

MINISTERUL EDUCATIEI SI INVATAMINTULUI
Institutul Politehnic "Traian Vuia" Timișoara
Facultatea de Tehnologie Chimică

Ing. Lidia Taubert

CONTRIBUTII LA TEHNOLOGIA OBTINERII
OXIDULUI DE MAGNEZIU DE PURITATE INAINTATA
DIN MATERII PRIME INDIGENE

Teză de doctorat

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA

Conducător științific :
Prof. Dr. Ing. Vasile Ceheci

- 1989 -

57.774
264 A

Exprim cele mai alese mulțumiri și întreaga mea
gratitudine tovarășului Prof.dr.ing. VASILE COCHECI ,
conducătorul științific al prezentei teze de doctorat,
pentru neobosită și valoroasă muncă de îndrumare des-
fășurată pe parcursul elaborării acestei lucrări.

Mulțumesc Conducerii Centrului de Chimie din
Timișoara, pentru condițiile bune asigurate în vederea
realizării lucrărilor din prezenta teză, cât și cole-
gilor - pentru colaborare.

Exprim deosebita mea considerație cadrelor di-
dactice de la Facultatea de Tehnologie Chimică, pen-
tru munca lor plină de competență și pasiune depusă
în vederea formării mele ca inginer.

Pentru efortul depus la transpunerea pe scară
industrială a tehnologiilor elaborate, mulțumesc
Conducerii Combinatului de Produse Sodice Ocna Mureș
și colectivului de la secția "Magnezită".

Adresez calde mulțumiri familiei mele.

C U P R I N S

	pag.
Cap.1. INTRODUCERE	5
Cap.2. STUDIU DE LITERATURA	9
2.1. Considerații asupra procedeelor de obținere a oxidului de magneziu	9
2.1.1. Procedece prin extracție cu dioxid de carbon	9
2.1.2. Procedece grefate pe industria sodei amoniacale	12
2.2. Considerații privind procesele implicate în procedeele de obținere a oxidului de magneziu	14
2.2.1. Descumpunerea termică a dolomitelor	15
2.2.2. Hidratarea dolomitelor calcinate	23
2.2.3. Extracția magneziului cu dioxid de carbon	26
2.2.4. Precipitarea carbonaților de magneziu	31
2.2.5. Cristalizarea sărurilor din soluție în prezența impurităților solubile	33
2.2.6. Decantarea și filtrarea hidroxidu- lui de magneziu	35
Cap.3. PARTEA EXPERIMENTALA	37
3.1. Materii prime și auxiliare	37
3.1.1. Dolomitele	37
3.1.2. Leștile de la filtre	38
3.1.3. Leștile finale	38
3.1.4. Carbonatul de magneziu tehnic	40
3.1.5. Dioxidul de carbon	40
3.1.6. Substanțele tensioactive	40

	pag.
3.1.7. Adjuvanți de coagulare-floculare	41
3.1.8. Agenți adsorbanti	41
3.2. Instalații experimentale	41
3.2.1. Instalația pentru calcinare	41
3.2.2. Instalația pentru carbonatare	42
3.2.3. Instalația pentru decarbonatare	45
3.2.4. Instalația pentru recuperarea amoniacului	46
3.2.5. Coloana cu stră filtrant	47
3.2.6. Centrifuga filtrantă	48
3.2.7. Filtrul "invers"	48
3.3. Mod de lucru	48
3.3.1. Calcinarea dolomitelor	48
3.3.2. Hidratarea dolomitelor calcinate	49
3.3.3. Carbonatarea suspensiilor pe bază de compuși de magneziu	50
3.3.4. Decarbonatarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$	51
3.3.5. Prepararea "apei de mare sintetice"	52
3.3.6. Purificarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$	53
3.3.7. Separarea particulelor solide din suspensie	54
3.3.8. Uscarea produselor	54
3.4. Metode de analiză și control	55
3.4.1. Analiza chimică	55
3.4.2. Determinarea rezistenței la compresiune	57
3.4.3. Determinarea porozității	57
3.4.4. Analiza termică	59
3.4.5. Analiza calitativă a fazelor cristaline	60
3.4.6. Analiza microscopică	62
3.4.7. Determinarea turbidității soluțiilor	63
Cap.4. CERCETARI PRIVIND CALCINAREA SI HIDRATAREA UNOR DOLOMITE INDIGENE	64
4.1. Dolomite semicalcinate	65
4.2. Dolomite complet decarbonatate	71

	pag.
Cap.5. CERCETARI PRIVIND EXTRACȚIA MAGNEZIULUI DIN DOLOMITE	77
5.1. Extracția cu dioxid de carbon	77
5.1.1. Solubilizarea magneziului la $Mg(HCO_3)_2$	78
5.1.2. Precipitarea și separarea carbonaților de magneziu	84
5.2. Extracția cu clorură de amoniu	96
5.2.1. Decantarea și filtrarea hidroxidului de magneziu	97
5.2.2. Solubilizarea magneziului la clorură de magneziu	102
Cap.6. OBTINEREA OXIDULUI DE MAGNEZIU DE PURITATE ÎNĂLȚĂ	109
6.1. Metoda de purificare cu mase adsorbante	109
6.2. Metoda de purificare prin solubilizare-precipitare	111
6.2.1. Metoda aplicată în procedeul prin extracție cu CO_2	111
6.2.2. Metoda aplicată în procedeele grefate pe industria sodiei amoniacale	112
Cap.7. PROCEDURE TEHNOLOGICE DE OBTINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU ELABORATE PE BAZA CERCETĂRIILOR EFECTUATE	115
7.1. Procedeu prin extracție cu dioxid de carbon	115
7.1.1. Procedeu din dolomite semicalcinat	116
7.1.2. Procedeu cu adăos de substanțe tensioactive	118
7.2. Procedeu grefat pe industria sodiei amoniacale	119
7.2.1. Procedeu grefat - varianta I.	119
7.2.2. Procedeu grefat - varianta II.	121

	pag.
7.3. Procedee privind obținerea oxidului de magneziu de puritate înaintată	123
CONCLUZII FINALE	130
BIBLIOGRAFIE	137

Capitelul 1

INTRODUCERE

Oxidul de magneziu este un produs întrebuințat pe scară largă la fabricarea cărămizilor refractare pentru căptușirea cuptoarelor de elaborare a oțelului și pentru cuptoarele de ciment, precum și ca material de umplutură pentru industria cauciucului, a maselor plastice și a hîrtiei. Un consumator mai exigent al oxidului de magneziu este industria farmaceutică, ale cărei pretenții privind puritatea oxidului de magneziu sînt depășite de industria electrotehnică.

Pe plan mondial, obținerea oxidului de magneziu are la bază resurse naturale, care se prezintă atât sub formă de săruri solide, cît și sub formă de săruri dizolvate, după cum se consemnează în studiul economic a lui Barkevsky.¹ Dintre sărurile solide conținînd magneziu, sînt citate, ca avînd importanță industrială pentru fabricarea magneziei, următoarele: magnezita $MgCO_3$, dolemita $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, carnalitul $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ și brucitul $Mg(OH)_2$. Dintre acestea însă doar carbonatul natural de magneziu (magnezita) poate fi considerat ca sursă principală - minereul cheie al magneziei în lume; dolemita, deși foarte răspîndită în natură, este încă puțin utilizată pentru producția magneziei datorită dificultăților tehnologice de separare: $CaCO_3 - MgCO_3$.

Sursele naturale în care magneziul se găsește sub formă

de săruri dizolvate sînt apa de mare, lacurile sărate și apele minerale. Apa de mare reprezintă de fapt cea mai importantă și inepuizabilă sursă de magnezie.

Analizînd resursele naturale de magnezie ale țării noastre, constatăm că dispunem, atît de săruri solide și anume dolomită, carnalit, brucit, cît și de apă de mare. Analiza mai atentă demonstrează însă că situația nu este favorabilă, deoarece, pe de o parte, apa de mare din zona litoralului românesc al Mării Negre are un conținut redus de magneziu și anume 0,8 - 1 g/l MgO, iar pe de altă parte, dispunem doar de săruri solide care, după cum am arătat mai sus, pe plan mondial sînt puțin folosite pentru obținerea magneziei. Astfel, de limita²⁻⁵ se găsește în cantități însemnate în săcămintele de la Hunedara, Voglebeni, Buru, Măgureni, Moneasa, Crăciuneasa, Grădina lui Niceară; carnalitul din săcămîntul de la Tazlău, va implica valorificarea concomitentă a magneziului și potasiului; brucitul, din munții Apuseni, nu este încă bine definit din punct de vedere geologic. Poate fi menționat și serpentinelul de la Tișevița-Plavișevița, dar fiind un silicat de magneziu este dificil de prelucrat.

Preocupările pentru obținerea oxidului de magneziu în țara noastră din materii prime indigene sînt destul de vechi. Astfel încă în anul 1950, Ana Apostolide⁶ a privit cercetările tehnice pentru prepararea oxidului de magneziu prin prisma aspectului economic, luînd în discuție cele mai importante procese tehnologice cercetate pînă în etapa menționată:

- procedeul din apă de mare prin precipitare cu lapte delomitic;

- procedeul din delomită prin precipitare cu CO_2 sub presiune;²

- procedeul din delomită grefat pe fabricarea sodei amoniacale;⁷

- procedeul din delomită prin metoda în două faze grefat în parte pe fabricarea sodei amoniacale;⁸

- procedeul din serpentină prin metoda electrochimică.⁹

Din analiza efectuată a rezultat că, pentru condițiile țării noastre, cele mai economice procedee de obținere a oxidului de magneziu sînt cele din delomite și anume în primul rînd cele grefate pe industria sodei amoniacale, urmate de procedeele prin extracție cu dioxid de carbon. În plus, procedeele cu dioxid de carbon au avantajul unității de sine stătătoare, pe cînd procedeul delomită-sodă poate să pună probleme de producție în procesul sodei amoniacale pe care este grefat.

Preocupările legate de găsirea unei variante fezabile de obținere a oxidului de magneziu au continuat, avînd în vedere cerințele mari ale economiei noastre naționale, care se evaluează la peste 200.000 t/an, în prezent fabricîndu-se doar 1.200 t/an produs tehnic și mici cantități de produs farmaceutic, la Combinatul de Produse Sodice Ocna Mureș.

Printre preocupările menționate se aliniază și contribuțiile aduse de un colectiv din cadrul Laboratorului de Chimie Anorganică de la Centrul de Chimie din Timișoara, unde s-au efectuat lucrările cuprinse în prezenta teză.

Teza de doctorat cuprinde contribuții la tehnologiile de obținere a oxidului de magneziu de puritate înaintată din materii prime indigene. Având în vedere considerentele economice, menționate mai sus, studiile întreprinse au fost îndreptate spre obținerea oxidului de magneziu din dolomite indigene, și anume atât prin extracție cu dioxid de carbon, cât și prin grefare pe industria sediilor amoniacale.

În centrul atenției noastre s-au situat probleme legate de obținerea oxidului de magneziu tehnic prin cele două categorii de procedee menționate, urmate de indicarea unor metode originale de purificare în scopul obținerii unui produs finit de puritate înaintată.

Teza de doctorat, bazată pe o selectivă examinare a studiilor publicate în literatura de specialitate și a rezultatelor proprii obținute (care sînt publicate, breveta-te sau aplicate în practica industrială) conține 7 capitole, 27 de tabele și 42 de figuri, însumînd 144 pagini dactilografiate.

Capitolul 2

STUDIU DE LITERATURA

Din literatura de specialitate s-au selectat, atât aspecte generale privind procedeele de obținere a oxidului de magneziu, cât și aspecte privind procesele care intervin în cadrul tehnologiilor menționate.

2.1. Considerații asupra procedeeilor de obținere a oxidului de magneziu

Dintre procedeele de obținere a oxidului de magneziu, ne limităm la cele care folosesc ca materii prime dolomitele, iar dintre acestea ne referim la cele care realizează extracția magneziului cu dioxid de carbon, pe de o parte, iar pe de altă parte, la cele grefate pe industria sodiei amoniacale.

2.1.1. Procedee prin extracție cu dioxid de carbon

Aceste procedee au la bază solubilizarea magneziului sub formă de bicarbonat de magneziu, permițând separarea acestuia față de carbonatul de calciu și celelalte impurități insolubile, sub formă de compuși de siliciu, aluminiu și fier.

Istoricul acestor procedee arată că, încă de la jumătatea secolului trecut, G. Lemoine¹⁰ a constatat că prin atacul dolomitei cu apă încărcată cu dioxid de carbon, carbonatul de magneziu se dizolvă mai rapid, decât carbonatul de calciu; când soluția este încălzită, precipită carbonatul de magneziu, iar dioxidul de carbon, care se eliberează poate

fi folosit din nou. G. Moressée¹¹ a constatat că atunci cînd dolomita calcinată este pulverizată și adusă în suspensie în apă, suspensie prin care este trecut dioxid de carbon, la presiunea de 5-6 atm, se dizolvă numai oxidul de magneziu. Extracția magneziei din dolomită cu acid carbonic a fost de asemenea cercetată de F. Findeisen¹² și H. L. Pattinson.^{13,14}

Obținerea oxidului de magneziu din dolomite, prin extracție cu dioxid de carbon¹⁵ este rezumată pe scurt în cele ce urmează. Dolomita ($MgCO_3 \cdot CaCO_3$) se calcinează în cuptoare rotative, sau amestecată cu cocs, în cuptoare verticale. Gazele de la calcinare sînt colectate și trecute prin scrubere spălătoare, pentru a fi folosite la carbonatare. Dolomita calcinată ($MgO \cdot CaO$) este stinsă cu apă și carbonată cu gazele de la carbonatare, la temperatură cît mai joasă și sub presiune. Din suspensia care rezultă, conținînd bicarbonat de magneziu în soluție, carbonat de calciu și alte impurități în formă de suspensie, se separă soluția limpede care este supusă unui tratament la cald, pentru precipitarea carbonatului bazic de magneziu.

Variante ale acestui procedeu elaborate ulterior^{16,17} operează pe flux continuu. Minereul calcinat este stins în tebe și apoi diluat cu apă sau cu filtrat de la separarea produsului finit. Suspensia diluată este pompată în una sau mai multe coloane de carbonatare compartimentate, unde se întilnește în contracurent cu gazele de la calcinare. După decantarea particulelor solide în îngroșătoare Dorr sau

utilaje similare, supernatantul este pompat prin filtre-presă pentru limpezire completă și este apoi trecut la fierbere prin injectare de abur. Ultima fază menționată, avînd loc la fierbere, este condusă frecvent în reactoare închise, deoarece precipitatul are tendința de a forma solzi grei pe suprafețele încălzite, producînd dificultăți la menținerea temperaturii constante într-o instalație continuă.

Unele modificări ale acestui procedeu¹⁸⁻¹⁹ vizează folosirea unei dolomite calcinate selectiv $MgO \cdot CaCO_3$, carbonatare la presiune atmosferică și decarbonatarea soluțiilor de bicarbonat de magneziu prin aerare, mai degrabă decît prin încălzire. În acest caz, precipită carbonatul normal $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, care ulterior este convertit fie în carbonat bazic, fie direct în oxid de magneziu. Soluția mămă rezultată de la separarea $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, conținînd încă o cantitate substanțială de magneziu, este recirculată la faza de diluare inițială, înainte de carbonatare. Randamentul relativ scăzut pe unitate de volum de soluție, în sistem, al acestui proces, impune pomparea și vehicularea unor volume mari de lichid, dar consumul de energie global este mai scăzut, decît în metoda de carbonatare sub presiune.

În țara noastră, la Combinatul de Produse Sodice Ocna-Mureș, se aplică o variantă românească²⁰ de obținere a oxidului de magneziu prin extracție cu dioxid de carbon, din dolomite indigene de proveniență Veglebeni; procedeul implică următoarele faze:

- calcinarea dolomitei la 1100 - 1200°C;
- stingerea dolomitei calcinate;
- carbonatarea laptelui dolomitic la $CaCO_3$ și $Mg(HCO_3)_2$;

- separarea CaCO_3 prin filtrare;
- decarbenatarea bicarbonatului de magneziu la carbonat de magneziu;
- separarea carbonatului de magneziu;
- calcinarea carbonatului de magneziu la oxid de magneziu;
- ambalarea în saci a oxidului de magneziu de puritate 96,5 - 97% MgO .

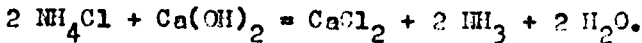
De asemenea, în țara noastră au existat preocupări privind obținerea oxidului de magneziu din dolomite semi-calcinote. Este cunoscut astfel un procedeu²¹ de obținere a oxidului de magneziu din dolomită, care implică calcinarea selectivă a acesteia la $750 - 850^\circ\text{C}$, măcinarea sub 0,15 mm, carbonatarea cu gaze sărace în dioxid de carbon ($12 - 40\% \text{CO}_2$) la presiune atmosferică, decantarea și filtrarea carbonatului de calciu, urmată de decarbenatarea soluției de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ la fierbere.

2.1.2. Procedee preluate de industria sodei amoniacale

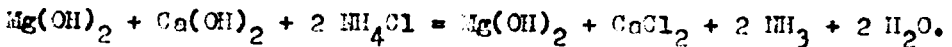
Aceste procedee rezolvă separarea Ca și Mg prin solubilizare cu clorură de amoniu. Extracția magneziului cu clorură de amoniu se poate realiza, atât din dolomitele semicalcinate, cât și din cele calcinate integral la oxizi. În cazul celor din urmă, este posibilă cuplarea obținerii oxidului de magneziu pe industria sodei amoniacale, în sensul că reacția dintre laptele dolomitic și clorura de amoniu poate avea loc, în faza de recuperare a amoniacului, din procesul de fabricare a sodei amoniacale.

După cum se știe, recuperarea amoniacului din legiile

de la filtre (în principal, clorură de amoniu) din industria sădii, se realizează în mod obișnuit cu ajutorul laptelui de var:^{22,23}



Dacă se urmărește cenoemitent și obținerea oxidului de magneziu, recuperarea amoniacului se poate realiza cu hidroxidul de calciu din laptele delomitico:²⁴



În cazul acestui procedeu,²⁵ dozarea laptelui delomitico trebuie să se facă în așa fel, încât să corespundă unui raport echivalent între $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și NH_4Cl , iar hidroxidul de magneziu să nu intre în reacție. După eliminarea amoniacului, suspensia de hidroxid de magneziu în soluție de clorură de calciu se concentrează în hidroxid de magneziu, se spală, se filtrează și se calcinează pînă la transformarea în oxid de magneziu.

Pentru obținerea prin această metodă a oxidului de magneziu, care satisface condițiile prevăzute pentru pulberi metalurgice, este necesar să se realizeze înobilarea laptelui delomitico de la care se pernește și să se lucreze fără exces de oxid de calciu.²⁶

În țara noastră, studiile inițiate de N. Mendelsohn,⁷ au dus la aplicarea temperatură (în anul 1951) a unui astfel de procedeu pe instalația industrială de la Combinatul de Produse Sădii Ocna Mureș, fazele tehnologice fiind următoarele:

- calcinarea delomitei la 1100-1200°C;

- stingerea delomitelor arse, respectiv obținerea laptelui delomitico;

- tratarea laptelui dolomitic cu clorura de amoniu, în faza de recuperare a amoniacului;

- decantarea suspensiilor rezultate din blasul celeanei de distilare a amoniacului și înlăturarea soluțiilor limpezi;

- spălarea suspensiilor îngroșate;

- calcinarea hidroxidului de magneziu pentru obținerea magneziei.

S-a obținut ca produs finit oxid de magneziu tehnic cu 90-92% MgO, alături de impurități de CaO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃.

Având în vedere puternica impurificare a oxidului de magneziu tehnic, obținut prin cuplare pe industria sodiei amoniacale, procedeele mai recente^{27,28} prevăd purificarea unui astfel de produs prin extracție cu dioxid de carbon, implicând deci solubilizarea prin carbonatare a oxidului de magneziu, urmată de decarbonatarea soluțiilor de bicarbonat de magneziu obținute. În exemplul menționat, carbonatarea decurge la 20°C, timp de 90 minute, la presiunea de 3,5 atm, rezultând o soluție de Mg(HCO₃)₂ de 27,2 g/l MgO, a cărei decarbonatare se realizează la 96°C.

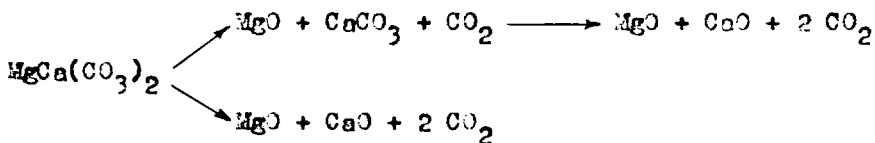
2.2. Considerații privind procesele implicate în procedeele de obținere a oxidului de magneziu

Ambele categorii de procedee de obținere a oxidului de magneziu din dolomite, menționate anterior și anume atât cele prin extracție cu dioxid de carbon, cât și cele grefate pe industria sodiei amoniacale - și pe care se va structura partea experimentală din prezenta teză - prezintă ca faze comune calcinarea și hidratarea dolomitelor, care urmează

a fi tratate în continuare. Sînt prezentate de asemenea aspecte privind extracția magneziului din dolomite, precum și aspecte privind cristalizarea din soluții în prezența impurităților solubile. În ultimul subcapitol sînt redată aspecte privind decantarea și filtrarea hidroxidului de magneziu.

2.2.1. Descompunerea termică a dolomitelor

Descompunerea termică a dolomitei poate avea loc pe două căi:^{29,30}



cea ce permite ca, în funcție de condițiile în care se desfășoară acest proces să se obțină, ca produse de ardere, dolomita semicalcinată ($\text{MgO} \cdot \text{CaCO}_3$) în urma decarbonatării parțiale sau selective, respectiv dolomita calcinată ($\text{MgO} \cdot \text{CaO}$) - la decarbonatarea totală.

Intr-un studiu asupra disocierii termice a dolomitei, Macarevici^{3,31} a semnalat că există o necoerdență a valorilor indicate de diferiți cercetători, arătînd că începutul descompunerii termice a carbonatului de magneziu este dat între 400 și 700°C, iar la descompunerea carbonatului de calciu temperatura corespunzătoare este cuprinsă între 875 și 980°C. Se consideră că aceste variații pot fi explicate prin influența mai multor factori fizici și chimici:

a) aparatura folosită³² pentru urmărirea mersului disocierii termice a carbonatilor; precizia măsurării temperaturii și a presiunii,³³ sau utilizarea diferitelor tipuri de termobalanță;

b) viteza de încălzire,³⁴ dacă se încălzește la aceeași temperatură timp îndelungat și, în acest din urmă caz, dacă temperatura este joasă sau ridicată;

c) modul de încălzire, în vid sau la presiune atmosferică;^{35,36} încălzirea în curent de aer, de CO_2 , de gaze inerte (N_2 , Ar);³⁶

d) natura mineralului cercetat, cristale mai mari sau mai mici;^{33,37} o structură mai compactă,³⁵ sau mai puțin compactă;³⁸ mărimea suprafeței granulelor, în cazul când intervine un fenomen de difuzie;^{39,40}

e) natura și proporția adăsurilor străine.⁴¹⁻⁴⁴

Utilizarea derivatografului (anul 1958),⁴⁵ asigură posibilitatea obținerii unor informații mai precise asupra disocierii termice a dolomitelor. Astfel derivatograma din figura 1 scete în evidență faptul că, pentru o probă în-

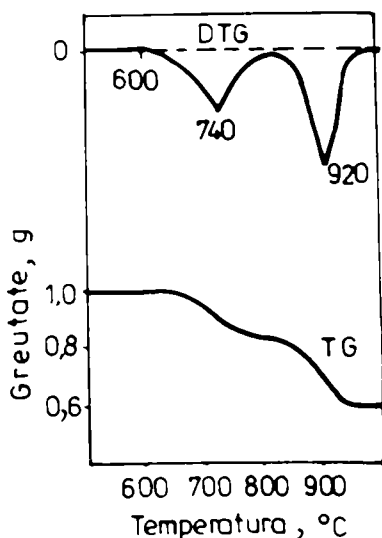


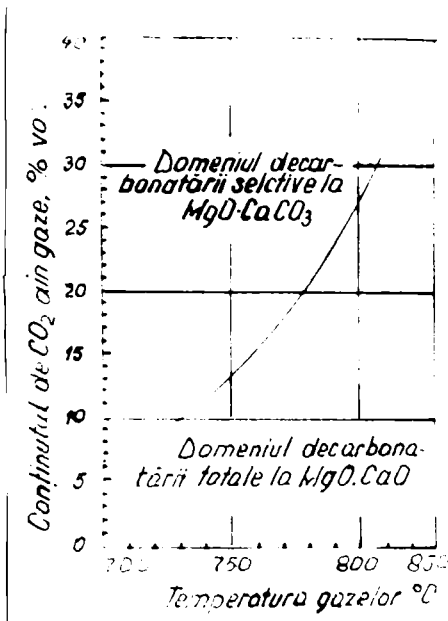
Fig.1. Curbele termice ale dolomitei

călzită în atmosferă de CO_2 , descompunerea carbonatului de magneziu din dolomită are loc cu un maxim la 740°C, iar a carbonatului de calciu la 920°C.⁴⁶

Referitor la condițiile în care are loc descompunerea termică a dolomitelor, cercetări mai recente²⁹ au arătat că, la presiuni parțiale de $\text{CO}_2 < 12$ torr, are

loc descompunerii într-o etapă, la CaO și MgO , la temperatura de 680°C . La presiuni mai ridicate, procesul are loc în două etape: a) în prima fază se obține din dolomită, oxidul de magneziu și carbonatul de calciu; b) în faza a doua, calcitul se descompune la temperaturi mai ridicate în oxid de calciu și CO_2 .

Pentru a delimita domeniul decarbonatării selective, față de cel al decarbonatării totale, cercetările lui Holl³⁶ au precizat condițiile decarbonatării dolomitei, care sînt corelate și exprimate științific prin diagrama prezentată în figura 2. Interpretarea acestei diagrame, furnizează o con-



cluzie importantă pentru realizarea practică a decarbonatării selective, în sensul că pentru reușita unei astfel de operații se impune recircularea gazului final cu CO_2 , în așa fel încît să se poată asigura minimum 13,5 vol. CO_2 la 750°C , iar la 800°C minimum 26,3 vol. CO_2 în curentul de gaz.

Mecanismul descompunerii termice a dolomitei este o problemă mult discutată, fapt pentru care Lange și Roesky⁴⁷ au rezumat meca-

Fig.2. Domeniul decarbonatării selective și totale a dolomitei

nișele propuse pentru descompunerea parțială a dolomitei în

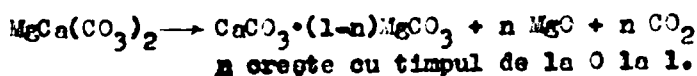
27. 274
264 A

prezent de CO_2 în următoarele trei grupe:

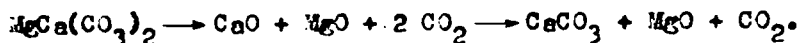
1. Disocierea în cei doi carbonați și descompunerea ulterioară a MgCO_3 :⁴⁸



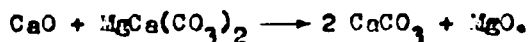
2. Formarea intermediară a unei soluții solide:⁴⁹



3a. Formarea primară a oxizilor și recarbonatarea ulterioară:⁵⁰⁻⁵²



3b. Formarea primară a oxizilor și reacția de schimb succesiv în stare solidă:⁵³



Wilsdorf și Haul⁵⁴ au sugerat formarea directă a CaCO_3 în rețea, iar mai târziu Lange și Roesky⁴⁷ au reexaminat procesul de descompunere prin tehnici de difracție a razelor X, la temperatură înaltă și au tras concluzia că este valabil mecanismul de recarbonatare.

Pe baza rezultatelor analizei de raze X și difracție electronică, într-o lucrare mai recentă, H. Hashimoto⁵⁵ sprijinind mecanismul de formare directă, menționează următoarele:

a) Chiar la temperaturi ridicate, la care CaCO_3 este instabil, se formează la începutul descompunerii CaCO_3 și nu CaO .

b) Distrugerea rețelei dolomitei decurge mai rapid decât eliberarea de CO_2 .

Condițiile în care este realizată descompunerea ter-

mică a dolomitelor sînt hotărîtoare pentru proprietățile produselor de ardere obținute, proprietăți de care depinde reactivitatea acestora. Dependența unor proprietăți ale produselor de descompunere termică de temperatură este redată sub formă grafică (fig.3) în lucrarea lui R. Haul.⁵⁶ Se remarcă

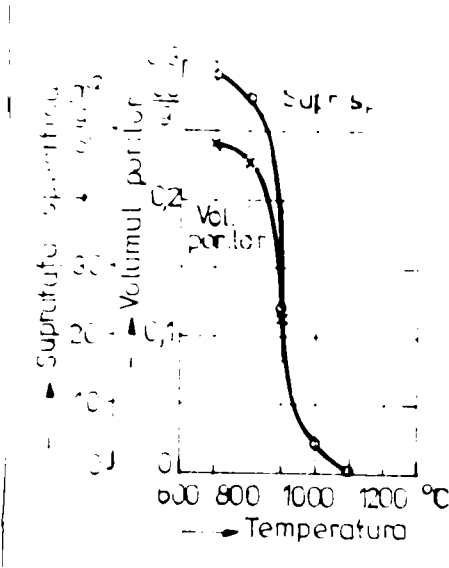


Fig.3. Dependența de temperatură a unor caracteristici structurale: 1.- suprafața specifică; 2.- volumul porilor.

încălzire.^{56,29}

Lucrări interesante au fost efectuate pentru stabilirea dimensiunilor granulare ale produselor de descompunere termică. Astfel H. Hashimoto⁵⁷ redă schimbarea dimensiunilor granelor în timp, la temperaturi constante, așa cum rezultă din figura 4. Cristalitele de MgO cresc în funcție de timp și temperatură. Cristalitele de $CaCO_3$ sînt relativ mari, chiar imediat după formarea lor și rămîn constante ca mărime, în timpul des-

variația pronunțată a suprafeței specifice și a volumului porilor, în domeniul de temperatură 800-1000°C. Suprafețele specifice și volumul porilor sînt mari la temperaturi de descompunere de 700-800°C, scăzînd brusc este 800°C și ajungînd la valori foarte mici la 1100°C. De asemenea trebuie menționat că ambele proprietăți sînt funcție de viteza de

compunerii dolomitei, exceptând seriile la temperaturi peste 812°C, unde descompunerea CaCO_3 cauzează o descreștere a mă-

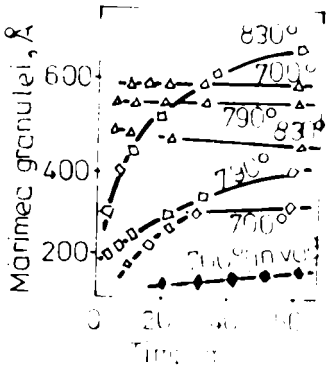


Fig. 4. Mărimea granulelor produșilor de descompunere funcție de timp.

- △, CaCO_3 (sub CO_2 , 20cmHg);
- ◇, MgO (sub CO_2 , 20cmHg);
- ◆, MgO (sub vacuum, 10^{-1} mmHg).

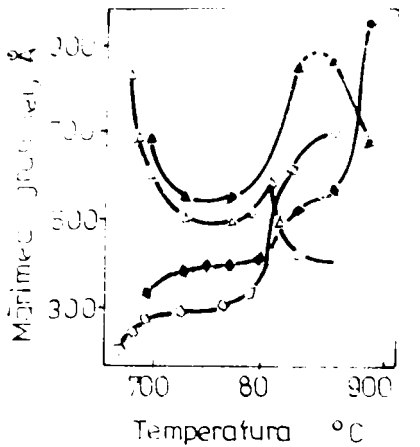


Fig. 5. Dimensiunile granulelor funcție de temperatura de calcinare (timp calcinare, 90 minute).

- ▲ CaCO_3 , ◆ $\text{MgO}(\text{CO}_2, 60\text{cmHg})$;
- △ CaCO_3 , ◇ $\text{MgO}(\text{CO}_2, 20\text{cmHg})$.

rimilor granulare în timp. În figura 5 sînt reprezentate dimensiunile granulelor de MgO și CaCO_3 în probe care au fost încălzite la diferite temperaturi timp de 90 minute sub presiuni de CO_2 de 20, respectiv 60 cm Hg. Cristalitele de MgO cresc cu temperatura, dar se observă paliere în domeniul de temperatură în care CaCO_3 este stabil. La temperaturi mai înalte, unde CaCO_3 este instabil, creșterea cristalitelor de MgO devine din nou remarcabilă. Se constată și un efect pozitiv al presiunii de CO_2 asupra dimensiunii granulelor.

În industrie, calcinarea dolomitelor se realizează în cuptoare verticale, cuptoare rotative și în cuptoare cu strat fluidizat.⁵⁸ În cuptoarele rotative coeficientul transferului de căldură este relativ mic, iar pe de altă

parte nu există suficientă experiență la folosirea cuptoarelor cu strat fluidizat pentru prăjirea dolomitei.

Pretențioasă este calcinarea controlată în domenii de temperatură mai scăzute, respectiv la temperatura corespunzătoare obținerii dolomitei semicalcinate. Nu sînt recomandabile în acest caz cuptoarele rotative cu flacără internă din cauza temperaturilor ridicate la suprafață, atinse în zona flăcării, fiind indicate cuptoarele rotative cu încălzire externă, construite din oțel inoxidabil rezistent la temperatură ridicată, sau cuptoarele pentru calcinarea minereurilor de tipul Nichols-Herreshoff.¹⁵

Unii autori au găsit totuși soluția pentru folosirea rațională a cuptoarelor rotative, cu ajutorul căroră cu un consum de căldură relativ scăzut se obține dolomita arsă caustică, cu un conținut redus de CaO. Eigen⁵⁹ recomandă spre exemplu un cuptor rotativ cu recircularea gazelor finale (figura 6),

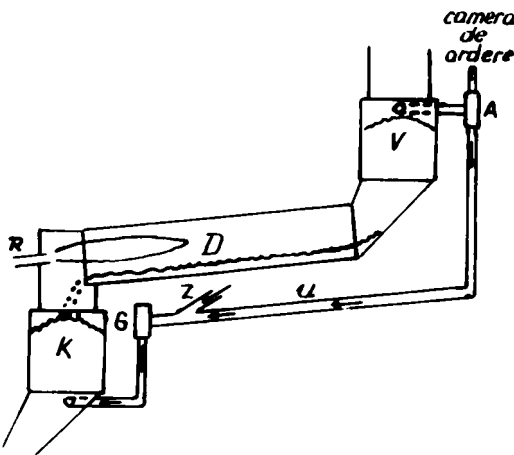


Fig.6. Cuptor rotativ cu recircularea gazelor finale: V-preîncălzitor; D-cuptor rotativ; K-răcitor; A,G,R-suflantă; U-tub pentru recircularea gazelor de evacuare; Z-tub de aspirare a aerului.

cu ajutorul căruia cu 325 kcal/kg $MgO \cdot CaCO_3$ se obține un produs calcinat selectiv cu MgO activ, pe cînd la cuptorul rotativ obișnuit, fără preîncălzitor se folosesc 1000 kcal/kg dolomită semicalcinată.

Cercetătorul bulgar Babacev⁶⁰ arată că pentru obținerea dolomitelor semicalcinate, arderea trebuie să aibă loc, pe de o parte, la temperatura cea mai scăzută, care asigură o descompunere maximă a carbonatului de magneziu, iar pe de altă parte, trebuie să aibă loc cît mai rapid, deoarece la o încălzire mai îndelungată, activitatea scade. La $750^{\circ}C$ și la o durată de 2-3 ore, pentru granule de 20-30 mm, se obțin rezultatele cele mai bune. Figura 7 prezintă schema unei instalații de obținere

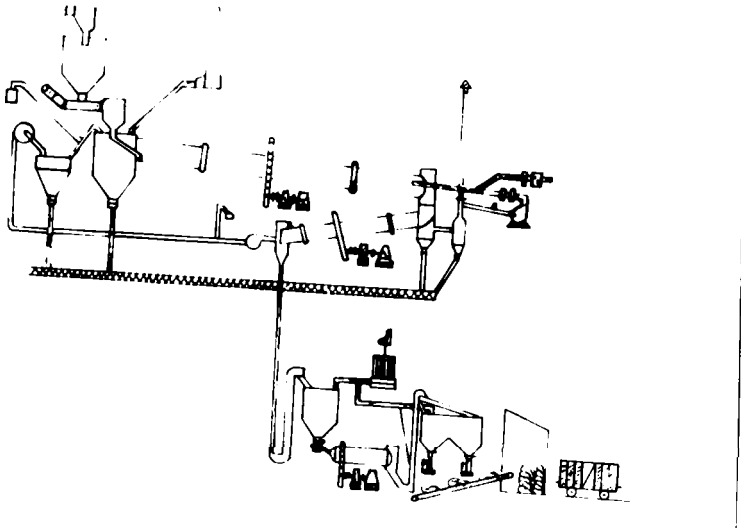


Fig.7. Schema unei instalații de obținere a dolomitei arse caustice

a dolomitei arse caustice: dolomita brută, rezultată din instalația de sortare cu o mărime granulară de 20-30 mm, trece peste o bandă rulantă într-un buncăr de dozare, de unde se introduce printr-un alimentator cu disc în cuptorul rotativ; dolomita arsă caustică cade într-un răcitor rotativ în care se insuflă gaze cu un ventilator, iar produsul răcit ajunge cu ajutorul unui elevator într-un buncăr, de unde este transportat la moară. Se remarcă faptul că un conținut constant de dioxid de carbon se asigură prin recircularea unei părți din gazele de ardere.

2.2.2. Hidratarea dolomitelor calcinate

Cei doi oxizi obținuți prin calcinarea dolomitelor, CaO și MgO , reacționează exoterm cu apa, rezultând așa-numitul lapte dolomitic.

Asupra hidratării oxizilor menționați au influență mai mulți factori,⁶¹ printre care pot fi menționați: compoziția chimică, temperatura de ardere, cantitatea de apă, temperatura sistemului și adăosurile chimice.

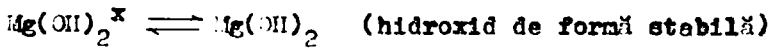
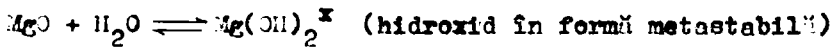
Oxidul de calciu fiind foarte reactiv, reacționează rapid cu apa, în timp ce oxidul de magneziu reacționează mai lent. Sub influența temperaturii și presiunii, hidratarea oxidului de magneziu poate fi accelerată.¹⁵

Laptele dolomitic, hidratat normal, constă din hidroxid de calciu și oxid de magneziu, alături de puțin hidroxid de magneziu. Prin hidratare în autoclavă, sub presiune, se poate produce un lapte dolomitic care este aproape complet hidratat. Se menționează¹⁵ că există anumite tipuri de dolomite moi, din care este posibil să se obțină un lapte

puternic hidratat, fără autoclavizare.

Pe baza celor arătate mai sus, se consideră că la prepararea laptelui dolomitic, trebuie acordată o atenție deosebită hidratării oxidului de magneziu, fapt pentru care ne referim în continuare pe scurt la sistemul $MgO-H_2O$.

Procesul de hidratare al oxidului de magneziu decurge în două etape:⁶²



Modificația metastabilă se prezintă sub forma unui gel. Ea trece repede în modificația stabilă de hidroxid de magneziu cu cristale fine, hexagonale. La 20°C, solubilitatea hidroxidului de magneziu metastabil este de peste 3 ori mai mare, decât cea a hidroxidului de magneziu stabil. Odată cu creșterea temperaturii, solubilitatea $Mg(OH)_2^x$ scade, tinzând către cea a hidroxidului de magneziu stabil⁶³ (fig.8), crescând totodată viteza sa de transformare în $Mg(OH)_2$ stabil. La tempera-

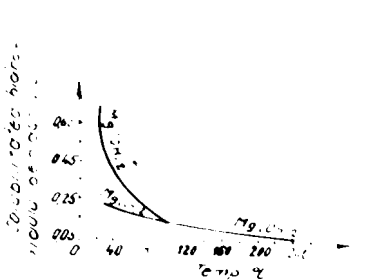


Fig.8. Variația solubilității hidroxidului de magneziu în apă, funcție de temperatură

turi peste 100°C hidroxidul de magneziu metastabil este practic inexistent.

Intrucât activitatea chimică a oxidului de magneziu este influențată substanțial de temperatura la care a fost obținut, viteza

interacției cu apa a oxidului de magneziu trebuie corelată

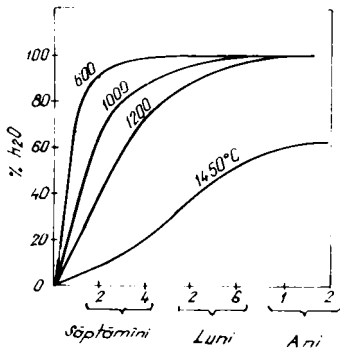


Fig.9. Viteza de hidratare a MgO, în funcție de temperatura de ardere

rezultat devine mai compact, astfel încât se observă o descreștere

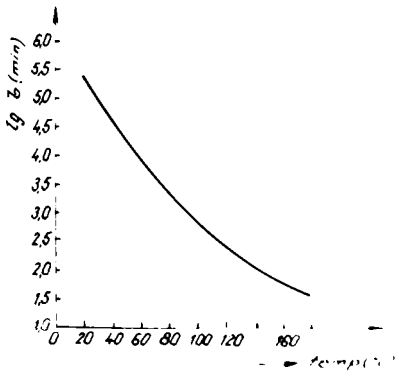


Fig.10. Variația timpului de hidratare a MgO (din dolomita arsă la 1000°C) în funcție de temperatură

cu structura și suprafața specifică a acestuia. Oxidul de magneziu, rezultat prin calcinarea hidroxidului sau a carbonatului de magneziu la 450-700°C, reacționează ușor cu apa, dacă este adus la o finete convenabilă. Cu ridicarea temperaturii de obținere, oxidul de magneziu re-

zultat devine mai compact, astfel încât se observă o descreștere însemnată a vitezei de hidratare.⁶⁴ Variația comportării față de apă a MgO obținut la diferite temperaturi este redată în figura 9.⁶⁵

Creșterea finetei de măcinare a oxidului de magneziu conduce la intensificarea interacției sale cu apa. Această constatare se face și în cazul ridicării temperaturii sistemului, îndeosebi

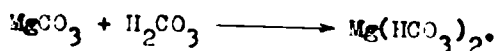
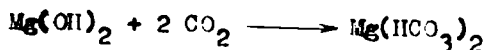
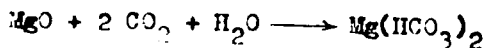
pînă la 100-130°C. Figura 10 conține datele referitoare la hidratarea MgO din dolomită arsă la temperatură apropiată de 100°C.⁶⁶

Hidratarea oxidului de magneziu în condiții de agitare puternică conduce la creșterea vitezei procesului, datorită⁶² evitării fenomenului de autofrinare și a intensificării trecerii Mg(OH)₂ metastabil în cel stabil, cu accelerarea fenomenelor de cristalizare.

2.2.3. Extracția magneziului cu dioxid de carbon

Numerose procedee de obținere a oxidului de magneziu au la bază separarea Ca de Mg, datorită solubilizării prin carbonatare a oxidului de magneziu la bicarbonat de magneziu, fie din dolomitele semicalcinate (MgO·CaCO₃), fie din dolomitele calcinate integral (MgO·CaO). De asemenea, se pot solubiliza prin carbonatare și carbonații de magneziu.

Soluții de bicarbonat de magneziu se pot forma, fie prin carbonatarea suspensiilor de oxizi sau hidroxizi, fie prin carbonatarea suspensiilor de carbonat de magneziu:⁶⁷



Solubilitatea oxidului de magneziu în apă saturată cu dioxid de carbon⁶⁹ este redată în figura 11.

S-a constatat⁶⁸ că prin extracția cu dioxid de carbon din suspensiile de oxid sau hidroxid de magneziu, obținute din magnezită sau dolomită calcinată, în anumite condiții, pot rezulta și soluții metastabile de bicarbonat de magneziu,

în care concentrația magneziului să fie mai mare, decât con-

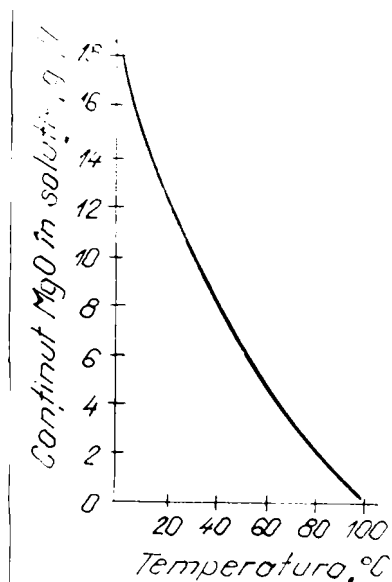


Fig.11. Solubilitatea MgO în apă saturată cu CO₂

centrația de echilibru.

Formarea soluției metastabile este favorizată de o proporție scăzută de solid, față de soluție, sau prin adaos de solid, cu o astfel de viteză încît să nu fie în exces față de cea cu care se absoarbe o cantitate echivalentă de dioxid de carbon. Soluția metastabilă depune prin precipitare carbonatul de magneziu trihidrat ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) la in-

terfața solid-lichid.

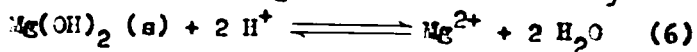
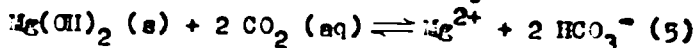
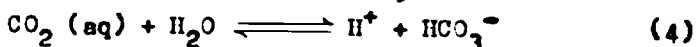
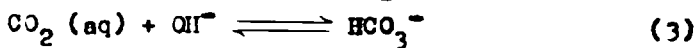
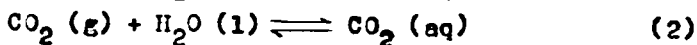
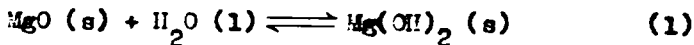
Soluțiile metastabile sînt foarte sensibile la ridicarea temperaturii. Stabilitatea lor descrește sensibil, dacă temperatura se ridică deasupra temperaturii normale a camerei.

Prin carbonatarea carbonatului de magneziu nu rezultă soluții metastabile de bicarbonat de magneziu.

În ce privește carbonatarea dolomitelor semicalcinate, se menționează că se observă o solubilizare mai avansată sub formă de bicarbonat de magneziu, la o durată scurtă de carbonatare.

În ce privește cinetica și mecanismul carbonatării suspensiilor de oxid de magneziu, Evans și St. Claire^{6B} au preconizat că, reacția principală în carbonatarea MgO este între CO₂ dizolvat și OH⁻ din soluție rezultat prin hidrata-

rea MgO. Acest mecanism nu este în acord cu cercetările ulterioare ale lui Smithson și Bakhshi^{67,70} asupra hidrării MgO și asupra carbonatării suspensiilor de oxizi de magneziu. Ei arată că, în primul rând, viteza de hidratare a MgO este de aprox. zece ori mai lentă, decât cea necesară pentru a furniza OH⁻, consumat în carbonatarea MgO și în al doilea rând, s-a ajuns la concluzia că etapa determinantă de viteză se produce la suprafața MgO și nu în faza fluidă. Reacțiile care pot avea loc în acest sistem sînt:⁶⁷



Reacția (1) este foarte rapidă, îndepărtarea ulterioară a Mg(OH)₂ fiind etapa lentă în hidratarea MgO. Aceasta înseamnă că, într-o suspensie apoasă, MgO va avea întotdeauna o suprafață acoperită cu Mg(OH)₂. Stratul de Mg(OH)₂ de la suprafață poate să reacționeze fie cu H⁺, fie cu CO₂(aq) (ec.5 și 6). Dacă H⁺ este produs prin hidratarea CO₂, disponibilitatea sa va depinde de viteza acestei reacții (ec.4). La valori ale pH-ului în jur de 10, predomină reacția (3), față de hidratarea CO₂. Dacă pH-ul scade, predomină reacția (4), în timp ce reacția (3) regresează pînă la o valoare de 7 sau mai puțin, hidratarea CO₂ devenind reacția predominantă. La carbonatarea MgO, pH-ul inițial al suspensiilor este de aprox. 10,8 și sca-

de de-a lungul reacției la o valoare cu puțin mai mare de 7, la terminarea reacției. Aceasta înseamnă că hidratarea CO_2 este o reacție minoră, pînă în apropierea sfîrșitului carbonatării MgO . De asemenea, se poate calcula, că și la maximum său (la valori de pH mai mici de 7), hidratarea CO_2 poate să furnizeze doar aprox. o jumătate din H^+ , necesari pentru a menține viteza observată de consum a MgO . De aceea, s-a tras concluzia că în timpul carbonatării MgO , reacția principală este între $\text{CO}_2(\text{aq})$ și stratul de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de la suprafața particulelor de MgO (sc.5).

Mecanismul carbonatării $\text{Mg}(\text{OH})_2$ a fost studiat și de Shukla,⁷¹ care a încercat să determine efectele vitezei de trecere a CO_2 și a agitării, cu scopul preparării soluțiilor suprasaturate de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$.

În vederea mării eficienței procesului de extracție cu dioxid de carbon a magneziului din dolomite și a stabilizării soluțiilor de bicarbonat de magneziu, unii autori realizează carbonatarea suspensiilor de dolomită calcinată în prezența unor adaosuri.

D. Totocescu⁷² a constatat că adăugarea, în proporție convenabilă, a unor substanțe care în constituția lor conțin grupări aminice, și care formează soluții tampon cu $\text{pH}=7,2$ determină, chiar la presiuni reduse ale CO_2 , o creștere substanțială a concentrației MgO în soluțiile de extracție, de ordinul 19-40 g MgO/l și chiar mai mult, concentrații echivalente sau care depășesc pe cele obținute prin procedeul Pattinson la presiuni ale CO_2 cuprinse între 6-30 atm. De asemenea, adăugarea acestor substanțe mărește stabilitatea soluțiilor față de temperatură, față de interacțiunea ioni-

lor de magneziu din soluție cu oxidul de magneziu din materia primă cu care sînt în contact, concentrația soluțiilor rămî-
nînd constantă sau chiar crescînd în prezența unui mare exces
de MgO din materia primă. Dintre compușii care conțin grupări
aminice se pot folosi aminoacizi, sărurile aminoacizilor, a-
mine sau sărurile aminice. În prezența acestor substanțe, în
soluțiile de extracție, pe lîngă bicarbonatul de magneziu se
pot forma și alți compuși de magneziu, sub formă de complecși,
în stare ionizată sau neionizată, care posedă însă proprie-
tăți asemănătoare cu bicarbonatul de magneziu.

În același scop, A. Bătcă⁷³⁻⁷⁶ a folosit ca agenți de
stabilizare proteine hidrolizate, clei sau collagen hidroliz-
at.

Prin folosirea combinată a proteinelor hidrolizate și a so-
luțiilor conținînd dioxid de carbon la 6 atm, concentrația
soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$ a fost sporită și randamentul total
de extragere al magneziului din dolomite a fost de 72%.

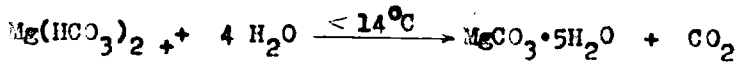
Precipitarea carbonatului basic de magneziu, în timpul ob-
ținerii oxidului de magneziu din dolomita calcinată, a fost
prevenită prin adăos de 1 parte clei la 7 părți dolomită.
Tratamentul cu dioxid de carbon al suspensiei și filtrarea
au fost conduse sub presiune de 6 atm.

După măcinarea dolomitei semicalcinate la $740 \pm 10^\circ C$, în
suspensia apoasă s-a introdus un stabilizator de collagen
hidrolizat, obținut ca deșeu la recuperarea materialelor,
consumate de la tîbăcirea pielii cu săruri bazice de crom.

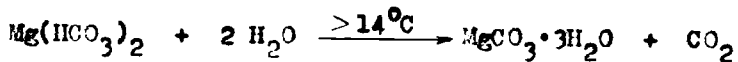
2.2.4. Precipitarea carbonatilor de magneziu

La încălzirea soluțiilor de bicarbonat de magneziu se degajă dioxid de carbon⁷⁷ și în funcție de condițiile de lucru, precipită următorii carbonați:^{67,78}

- carbonatul de magneziu pentahidrat, stabil între 0-14°C:



- carbonatul de magneziu trihidrat, stabil între 14-54,3°C:



- carbonatul bazic de magneziu, $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, stabil peste 54,3°C.

Temperatura de tranziție depinde de presiunea parțială a CO_2 .⁷⁹

În trecut,^{15,64} problema carbonaților de magneziu a fost mult dezbătută și controversată. Se menționa astfel că prin încălzirea unei soluții de bicarbonat de magneziu sau a unei suspensii de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, la o temperatură peste 50°C, rezultă în precipitat carbonat bazic de magneziu $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Conținutul de apă al acestui compus este de aprox. 6 molecule, dacă este precipitat la temperatura de fierbere și 5 molecule, dacă este uscat la 110-120°C. În literatură pot fi găsite numeroase referințe în legătură cu carbonații bazici de magneziu de diferite compoziții. Întrucât s-a arătat că de fapt conversia carbonatului normal decurge pe calea compusului $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ spre hidroxidul $\text{Mg}(\text{OH})_2$, dacă fierberea este continuată destul de mult, este verosimil ca cei mai mulți dintre compuşii citați să fi fost amestecuri de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ rezidual cu $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sau de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ cu $5\text{MgO} \cdot 4\text{CO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Un carbonat bazic, liber de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ poate fi obținut prin fierberea unei suspensii de $5\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ în

apă timp de 3 ore, sau prin fierberea unei soluții de bicarbonat de magneziu timp de 2-3 ore.

Cinetica formării carbonaților de magneziu este insuficient studiată, fiind influențată de importanți factori tehnologici. În acest sens, trebuie menționate lucrările lui B. Shukla și D. Datar⁸⁰ care s-au ocupat de cinetica cristalizării $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ dintr-o soluție de bicarbonat de magneziu, arătând că este o reacție de ordinul 2 și are o perioadă de inducție, precum și a lui Arav, Ponizovski și Kamenski,⁸¹ care s-au preocupat de cinetica formării carbonatului basic de magneziu, urmărind și influența condițiilor de reacție asupra dimensiunii cristalelor de carbonat basic de magneziu.

În ce privește formarea și cristalizarea carbonatului de magneziu trihidrat, din datele unui studiu microscopic și roentgenografic, efectuat din momentul precipitării și până la cristalizarea totală,⁸² se remarcă faptul că precipitatul inițial, deși are aspect amorf, conține totuși câțiva germeni cristalini de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, iar viteza de transformare a fazei amorse în fază cristalină crește cu ridicarea temperaturii și cu scăderea concentrației soluțiilor.

Decarbonatarea soluțiilor de bicarbonat de magneziu se realizează sub vacuum sau prin aerare.^{83,79} În procedeele mai moderne se aplică decarbonatarea prin agitarea mecanică a soluțiilor, utilizând un agitator tip turbină,^{71,84} temperatura recomandată fiind 40-50°C. O parte din dioxidul de carbon rezultă sub formă recuperabilă, iar după scăderea concentrației magneziului din soluțiile de bicarbonat de

magneziu sub 4 g/l MgO se poate începe insuflarea aerului prin soluție, gazul rezultat evacundu-se în atmosferă.⁸⁵ De asemenea, se poate realiza precipitarea carbonatului de magneziu sub acțiunea vibrațiilor ultrasonore, timp de 5-15 secunde.⁸⁶ Alți autori recomandă descompunerea soluției de bicarbonat de magneziu instantaneu, prin încălzirea acesteia pînă la 100°C, prin injectarea unui jet de aburi în camera de reacție, cînd în picăturile foarte mici ale soluției se formează particule cu dimensiuni medii de aprox. 2μ, avînd compoziția 5MgO·4CO₂·H₂O, adică 4MgCO₃·Mg(OH)₂.⁸⁵

În ce privește conversia carbonatului de magneziu trihidrat în carbonat bazic de magneziu, aceasta se poate realiza fie dintr-o suspensie apoasă, la temperaturi peste 55°C, fie prin încălzirea produsului uscat.^{87,88} În ambele cazuri s-a observat că transformarea MgCO₃·3H₂O decurge aparent, cu ajutorul fazei lichide, implicînd recristalizare din soluția apoasă. Se poate susține acest lucru, deoarece s-a constatat că MgCO₃·3H₂O uscat, încălzit la 100°C este destul de stabil, în timp ce în prezența a 1% H₂O, carbonatul pierde H₂O și CO₂, fiind convertit la 4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O (conversia este mai rapidă dacă este prezentă mai multă apă).

2.2.5. Cristalizarea sărurilor din soluție în prezența impurităților solubile

Prezența în soluție a unor cantități nefinsemnate de diferite impurități poate exercita o influență puternică asupra vitezei de creștere a unor fețe ale cristalului, asupra formei, culorii sale, etc.

În ultimul timp la cristalizarea în masă se adaugă, în soluție, substanțe cu o activitate chimică specială - modifi-

catori - care favorizează obținerea unui produs macrocristalin.⁸⁹ Spre exemplu, conform unui brevet francez,⁹⁰ pentru obținerea oclorului de calciu cu granule mari, în soluție trebuie introduse de la $3 \cdot 10^{-3}$ pînă la $20 \cdot 10^{-3}$ kg/m³ substanțe superficial active (amine alifatice primare sau sărurile lor, alchil-sulfați sau alchil-sulfonați).

Introducerea în soluție a unor cantități reduse de adaosuri - modificatori - reprezintă o metodă de perspectivă pentru obținerea produselor cu cristale mari în operațiile de cristalizare în masă. Întrucît concentrația acestor adaosuri în soluție este de obicei foarte mică (sutimi sau mimi de procente), folosirea lor nu trebuie să exercite o influență sensibilă asupra obiectivelor de producție, cu atît mai mult cu cît într-o serie de cazuri substanțele, care se adaugă pot fi deșeurile ale altor fabricații. În același timp, obținerea cu ajutorul acestor adaosuri a unui produs cu granule mari, permite să se accelereze și să se ieftinească în mod substanțial efectuarea operațiilor tehnologice ulterioare ca centrifugarea, spălarea, uscarea.

Aplicarea largă a acestei metode este împiedicată de slaba sa rezolvare teoretică. Din acest motiv, alegerea modificatorilor corespunzători, precum și stabilirea concentrației lor efective în soluție cere organizarea unui mare număr de încercări și se transformă, de fapt, într-un studiu prin metoda aproximațiilor succesive.

În prezent nu există o părere unitară cu privire la influența modificatorilor asupra creșterii dimensiunii cristalelor în produs. În cazurile cele mai frec-

vente se presupune că adaosurile lărgesc domeniul stării metastabile, în urma cărui fapt este posibilă mărirea suprasaturăției soluției, astfel că viteza de creștere a cristalelor se mărește în mod substanțial fără formarea de noi germeni. Se consideră⁹¹ de asemenea că în prezența impurităților scade viteza de apariție a centrelor de cristalizare, datorită modificării tensiunii superficiale și a energiei de activare a procesului de formare a germeilor. Unii autori^{92,93} explică influența adaosurilor, prin micșorarea lucrului mecanic de formare a germeilor bidimensionali și prin mărirea corespunzătoare a vitezei de creștere a cristalelor.

S-a expus ipoteza⁹⁴ că prezența în soluție a substanțelor superficial active, capabile să se adsorbă pe fețele cristalului, favorizează formarea unor dislocații, ușurând și accelerând în mod substanțial creșterea cristalelor. De asemenea, nu este exclus ca impuritățile active să favorizeze scăderea gradului de hidratare a ionilor în soluție și să ușureze prin aceasta trecerea lor din stratul semiorganizat în rețeaua cristalină și, prin urmare, să mărească viteza de creștere a cristalelor.

2.2.6. Decantarea și filtrarea hidroxidului de magneziu

O etapă dificilă în unele tehnologii de obținere a oxidului de magneziu este filtrarea hidroxidului de magneziu.

Încă în anul 1943, într-un brevet⁹⁵ erau menționate următoarele:

- La precipitarea hidroxidului de magneziu din soluții de săruri de magneziu cu baze, se obțin precipitate care se filtrează foarte greu, dacă nu se aplică condiții de precipitare speciale. Filtrarea este influențată de mărirea vasului din

aparatura de precipitare, de forma agitatorului și viteza de agitare, de timpul de formare a $Mg(OH)_2$.

- Pentru realizarea unor randamente de filtrare bune se propune reducerea timpului dintre precipitarea și filtrarea hidroxidului de magneziu. În timpul precipitării și filtrării este necesară menținerea temperaturii între $60-80^{\circ}C$. Pentru atingerea unor durate extrem de scurte între precipitare și filtrare, se impune aplicarea unui procedeu de filtrare continuu.

F. Wolf și L. Eckert⁹⁶ consemnează faptul că hidroxidul de magneziu precipită sub forma unui precipitat gelatinos, fin, cristalin și greu filtrabil; particulele sînt lamelare, mărimea lor depinzînd de gradul de îmbătrînire și de condițiile de precipitare. Pentru mărirea vitezei de sedimentare și filtrare a hidroxidului de magneziu se recomandă adăosuri de natură anorganică și organică.

În suspensia de hidroxid de magneziu se pot adăuga unele substanțe anorganice (de exemplu $NaCl$, $CaCl_2$, $MgCl_2$),⁹⁷⁻⁹⁹ care se vor elimina ulterior prin spălare. Unele substanțe se pot regăsi în produsul finit, și anume cele care au rol favorabil asupra sinterizării oxidului de magneziu, cum ar fi SiO_2 , $Al(OH)_3$.⁹⁶

Se pare că substanțele cele mai eficiente pentru mărirea vitezei de sedimentare și filtrare a hidroxidului de magneziu sînt polielectrolizii,⁹⁶ cel mai utilizat fiind poliacrilamida parțial hidrolizată.^{100,101} Alți adjuvanți de coagulare-floculare sînt polifosfații, de genul hexametafosfatului de sodiu, sau tripolifosfatului de sodiu.^{102,103}

Capitolul 3

PARTEA EXPERIMENTALA

3.1. Materii prime si auxiliare

3.1.1. Dolomite

Materiile prime de bază folosite în cercetările noastre au fost dolomitele indigene, de proveniență Măgureni, Buru și Voşlobeni, a căror compoziție variază în limite destul de largi: 19-22% MgO, 29-32% CaO, 0,2-6,5% SiO₂, 0,2-1% (Al₂O₃+ Fe₂O₃), 43-47% P.C.

Variația compoziției chiar în cadrul aceluiași zăcămint este redată în tabelul 1 pentru dolomitele de proveniență

Tabelul 1

Compoziția dolomitelor de Voşlobeni

Conținut	minim,	maxim,
Compoziții	%	%
MgO	19,31	22,41
CaO	28,96	33,93
SiO ₂	0,26	3,91
Al ₂ O ₃	0,15	2,58
P.C.	43,94	47,23

Voşlobeni. Se remarcă o pronunțată variație a conținutului de impurități în general și a celui de silice în special.¹⁰⁴

3.1.2. Legiile de la filtre

In industria sodiei amoniacale, precum și in procedeele de obținere a oxidului de magneziu, grefate pe industria sodiei amoniacale, se realizează recuperarea amoniacului din legiile de la filtre.

Tabelul 2
Compoziția legiilor de la filtre

Compenenți	Conținut, g/l
Cl ⁻	129,40
NH ₄ ⁺ liber	21,65
NH ₄ ⁺ legat	38,25
Na ⁺	27,80

Legiile de la filtre, provenite din instalația industrială de la Combinatul de Produse Sodice Oana Mureș, au avut compoziția prezentată în tabelul 2.

3.1.3. Legiile finale

Legiile finale rezultate de la recuperarea amoniacului din industria sodiei amoniacale, cu ajutorul hidroxidului de calciu din laptele delemitic, sînt suspensii cu o compoziție complexă, conținînd stît compuși solubili - clorură de amoniu, hidroxid de amoniu, clorură de calciu, eventual puțină clorură de magneziu, cît și compuși greu solubili - oxid și hidroxid de magneziu, hidroxid de calciu, carbonat de calciu, oxizi de fier și de aluminiu, bioxid de siliciu, silicați.

Legiile finale rezultate din instalația pilot de la

Combinatul de Produse Sodice Ocna Mureș, au prezentat compoziția medie redată prin valorile înscrise în tabelul 3.

Tabelul 3

Compoziția leșiei finale

Compenenți	Conținut, g/l
Mg^{2+}	10,87
Ca^{2+}	18,29
Na^+	10,45
HI_4^+	0,23
Cl^+	44,68
SiO_2	0,28
$Al_2O_3+Fe_2O_3$	0,40

Compoziția suspensiilor de hidroxid de magneziu, după deversarea soluțiilor mură și spălarea îngreșatului, suspensii

Tabelul 4

Compoziția suspensiei de hidroxid de magneziu

Compenenți	Conținut, g
Mg^{2+}	4,68
Ca^{2+}	0,78
SiO_2	0,15
$Al_2O_3+Fe_2O_3$	0,27
Cl^-	0,02

care se purifică prin carbonatare, este redată în tabelul 4.

3.1.4. Carbonatul de magneziu tehnic

Carbonatul de magneziu tehnic, obținut la Combinatul de Produse Sodice Oana Mureș, care se supune purificării, conține ca impurități oxizi de fier și de aluminiu, compuși

Tabelul 5

Compoziția carbonatului de magneziu tehnic

Compenenți	Conținut, %
MgO	41,12
Fe ₂ O ₃ +Al ₂ O ₃	0,09
Ca	0,25
Si	0,15

cu calciu, compuși cu siliciu, așa cum reiese din tabelul 5.¹⁰⁴

3.1.5. Dioxidul de carbon

Ca sursă de dioxid de carbon, s-au folosit butelii de dioxid de carbon lichefiat, obținute de la Combinatul de Industrie Locală Timișoara, Unitatea "Apemin" Buziaș; produsul se încadrează în STAS 2962-68, avind o concentrație de 99% CO₂.

3.1.6. Substanțele tensioactive

La decarbonatarea soluțiilor de bicarbonat de magneziu, ca adaosuri modificatoare, se utilizează doi agenți de suprafață:¹⁰⁶

- Petrowet, un alchil-aril- sulfonat, produs S.U.A.-Petroleum
- Acvafil, produs anionic pe bază de alchil-naftalin-sulfonat, cu 30% substanță activă, fabricat de Intreprinderea de Detergenți Timișoara.

3.1.7. Adjuvanți de coagulare-floculare

Adjuvanții de coagulare-floculare din seria Polias sînt polimeri acrilici hidrosolubili pe bază de poliacrilamidă, cu masă moleculară ridicată, care se diferențiază între ei prin caracterul ionic, N 300 fiind neionic și următorii avînd caracter anionic care crește de la A 310 (slab anionic) la A 330 (puternic anionic). Sînt fabricați de Intreprinderea Chimică Rîșnov.

3.1.8. Agenti adsorbanti

Pentru metoda de purificare prin intermediul agenților adsorbanti¹⁰⁴ se utilizează oxid de aluminiu p.a. și respectiv hidroxid de aluminiu proaspăt precipitat din sulfat de aluminiu și hidroxid de sodiu p.a.

3.2. Instalații experimentale

Experimentările efectuate au fost realizate la scară de laborator, micropilot, precum și la scară pilot. În afară de aparatele existente care au fost considerate adecvate, au fost construite instalații experimentale corespunzătoare scopului urmărit.

3.2.1. Instalația pentru calcinare

În laborator, calcinarea dolomitelor s-a realizat în cuptor electric, VEB Elektro, R.D.G., cu mușă paralelipipedică și cu viteză de încălzire de 10°C/minut.

La scară pilot, calcinarea dolomitelor s-a realizat într-o instalație existentă la I.A.M.H. București-platforma Brănești, cuprinzînd buncăr de alimentare, dozator, buncăr de evacuare, cuptor rotativ cu următoarele caracteristici

tehnice: lungime 8m, diametru 0,68 m, înclinarea 23 cm/8m, turație 1 rot/55sec. Arsătorul de gaz metan este situat în camera de ardere plasată în partea opusă alimentării, circulația materialului și a gazelor fiind în contracurent. Temperatura este măsurată în două zone ale cuptorului, cu ajutorul unor termocuple situate în zona mediană (t_1) și finală (t_2). Fiecare termocuplu este legat la un milivoltmetru cu 6 poziții, al cărui cadran este etalonat în unități de temperatură.

3.2.2. Instalația pentru carbonatare

Pentru extracția magneziului prin carbonatare a fost proiectată și construită o instalație pilot metalică de laborator. Instalația pentru carbonatare¹⁰⁵ (fig.12) este compusă din coloană de carbonatare, butelie de dioxid de carbon, aparate de măsură și control, rezervor de suspensie, pompă de alimentare, filtru de uscare a gazelor, contor de gaze.

Coloana de carbonatare, prezentată schematic în figura 13, are un corp cilindric și este prevăzută la interior cu despărțituri parțiale sub formă de site (5) sudate oblic. În partea inferioară a coloanei se află dispozitivul de barbotare a gazelor (1), care este racordat la butelia de dioxid de carbon, intermediar fiind montat un sistem de reducere și reglare a presiunii, un ventil de reglare fină și un rotametrul. Coloana este echipată cu termometru introdus în teaca (4), cu manometrul racordat la ștuțul (9), precum și cu manta termoreglabilă (3), prin intermediul unui ultra-termostat (tip NEK Prüferätewerk Medingen, R.D.G.); ștuțul (10) este destinat alimentării mantalei cu apă, iar ștuțul (6) pentru evacuarea acesteia. Ștuțul (8) este pentru

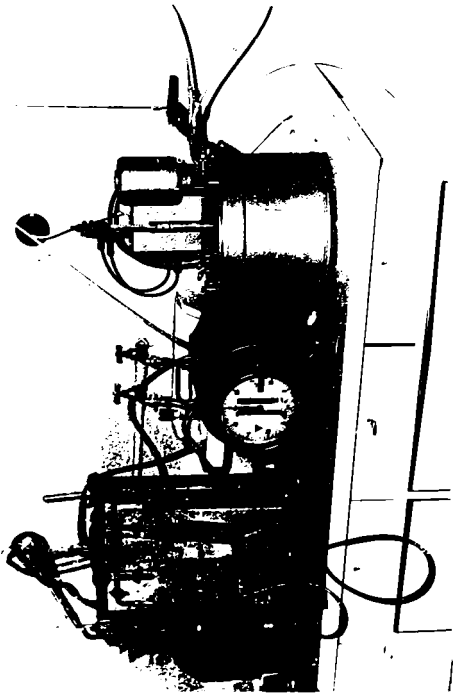
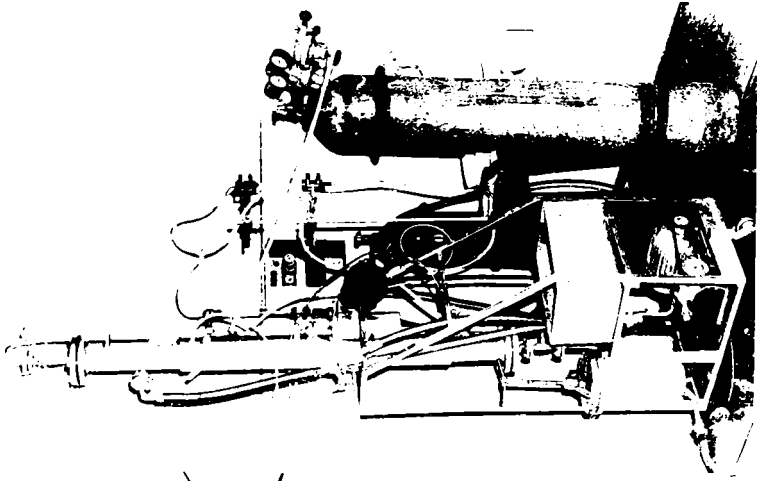


Fig.12. Instalația pentru
carbonatare

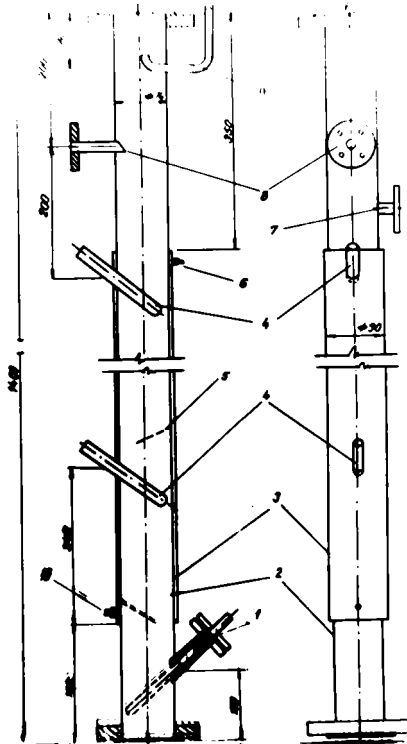


Fig.13. Coloana de carbonatare
1-dispozitiv de barbotare gaze;
2-corpul coloanei; 3-manta termo-
reglabilă; 4-teacă pentru termometru;
5-taler perforat; 6-ștuț de ieșire a
apei de termostatare; 7-visor;
8-ștuț de alimentare cu suspensie;
9-ștuț pentru manometru; 10-ștuț de
intrare a apei de termostatare.

alimentarea coloanei cu suspensie. Capacitatea coloanei este
de 6 litri.

3.2.3. Instalația pentru decarbonatare

Pentru decarbonatarea soluțiilor de bicarbonat de magneziu a fost construit un reactor metalic¹⁰⁶ cu capacitate de 7 litri, prevăzut cu agitator și cu manta termoreglabilă (fig.14). Pe capacul reactorului sînt prevăzute ștuțuri de alimentare a soluției, de introducere a aerului - prelungit în interior pînă în partea de jos pentru barbotare, de

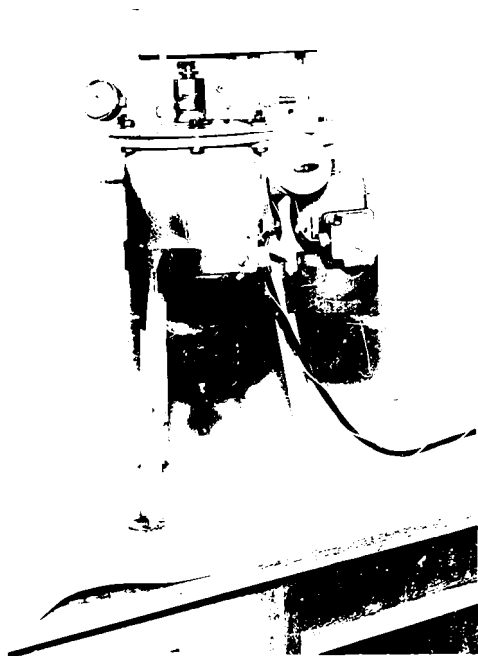


Fig.14. Instalația pentru decarbonatare

evacuare a gazelor, teacă pentru termometru. Tot pe capac este montată presetupa cu agitatorul, care este antrenat de un motor, fixat de vas printr-un sistem de prindere. Agitatorul cu palete verticale are diametrul de 65 mm și turația

de 1400 rot/min. In partea inferioară, reactorul este prevăzut cu un gtuț de golire.

Pentru agitarea sistemului prin aerare intensă, in locul agitatorului poate fi montată o pasetă de dispersie cu diametrul de 80 mm și tijă de 240 mm.

3.2.4. Instalația pentru recuperarea amoniacului

Pentru recuperarea amoniacului, pe seama reacției dintre clorura de amoniu și laptele dolomitic, s-a realizat o instalație in care să poată fi simulate condițiile din industria sodei amoniacale, instalație formată in principal, dintr-un amestecător și coloană de distilare.

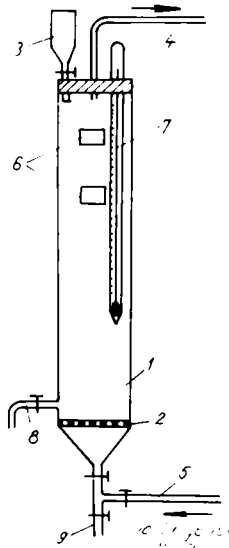


Fig.15. Coloană de distilare a amoniacului

Amestecătorul este un vas închis prevăzut cu agitator, etuș pentru alimentare cu suspensii și soluții, etuș pentru evacuarea vaporilor și a gazelor amoniacale. Acesta din urmă este legat la trompa de apă, pentru a crea un slab vid în aparat. Vasul este introdus în baia unui termostat.

Coloana de distilare a amoniacului (fig.15) este realizată sub forma unui aparat cu strat spumant, care lucrează fără recircularea lichidului. Coloana de distilare constă dintr-un cilindru de sticlă, cu diametrul de 60 mm și înălțimea de 600 mm, prevăzut în interior la partea inferioară cu un taler orizontal cu orificii (2); diametrul orificiilor este de 2 mm și pasul de 5 mm. La partea superioară, aparatul este prevăzut cu un racord (3), pentru alimentare cu leșie. În capul aparatului se găsește un tub (4) pentru evacuarea gazelor, iar în partea inferioară, sub zona sitei, se află un tub (5) pentru introducerea vaporilor de apă. Distilatorul este izolat cu azbest și are două vizoare (6) pentru supravegherea procesului. Temperatura este măsurată cu termometrul (7). Stuțul (8) este destinat pentru luarea probelor, iar etușul (9) - pentru evacuarea lichidului din coloană.

Instalația cuprinde un generator de laborator și o spirală pentru supraîncălzirea aburilor prin încălzire directă înainte de intrarea în coloană.

3.2.5. Coloana cu strat filtrant

Soluțiile de bicarbonat de magneziu supuse purificării au fost trecute printr-o coloană de sticlă¹⁰⁴ cu diametrul de 20 mm, în interiorul căreia se află un strat filtrant de oxid de aluminiu cu înălțimea de 100 mm.

3.2.6. Centrifuga filtrantă

Separarea carbonaților de magneziu de soluțiile mază s-a efectuat cu o centrifugă filtrantă, cu următoarele caracteristici ale tamburului: diametru 230 mm și înălțime 210 mm; în interiorul acestuia s-a introdus un sac de filtrare din pînă M 105, cu înălțimea de 120 mm. Turația de regim - 1400 rot/min.

3.2.7. Filtrul "invers"

Instalația de filtrare cu așa-zisul filtru "invers" este formată dintr-o pîlnie de alamă cu diametrul de 8 cm, pe placa filtrantă montîndu-se material filtrant - pînă de filtru tip M 105. Pîlnia este racordată, prin intermediul unui vas tampon, la o pompă de vid preliminar de 4 mc/h, tip P.V.P., I.P.A. București. La vasul tampon este racordat un vacometru pînă la -1 kgf/cm^2 .

3.3. Mod de lucru

Lucrările efectuate, la scară de laborator și la scară pilot, au fost realizate conform modului de lucru prezentat sintetic în cele de mai jos.

3.3.1. Calcinarea dolomitelor

Calcinarea dolomitelor s-a realizat în cuptorul de laborator menționat (cap.3.2.1.), în care s-au introdus granule de dolomită de diferite dimensiuni, în capsule sau creușete de porțelan. Semicalcinarea dolomitelor s-a realizat la temperatura de 750°C , respectiv 800°C , iar calcinarea integrală la oxizii corespunzători - la temperaturi de 900, 1000, 1100°C . Timpul de menținere la temperatura dorită a fost de 1 - 4 ore.

Pentru determinarea rezistențelor la compresiune, din dolomită brută au fost fasonate microepruvete sub formă de cuburi cu latura de 20 mm, care au fost calcinate la temperaturile menționate.

În instalația pilot existentă la I.A.M.H. București (cap.3.2.1.), a fost semicalcinată o tonă de dolomită de Voşlobeni, în cuptor rotativ. Întrucât cuptorul pilot era prea scurt, iar unghiul de înclinare prea mare în raport cu lungimea, s-a impus realizarea unei modificări, în sensul menținerii dolomitei în cuptor un timp mai îndelungat; în acest scop, s-a lucrat cu buncărul de descărcare plin, creîndu-se o sestre în cuptor, ceea ce a făcut ca funcționarea să fie discontinuă, dar să se poată asigura timpul dorit de staționare a materialului în cuptor, de aprox. 2-2,5 ore. Temperatura în zona mediană (t_1) a fost de 750°C , iar în zona finală (t_2) - de 800°C .

S-a determinat compoziția chimică a produselor de ardere a dolomitelor. De asemenea s-a stabilit rezistența la compresiune și porozitatea acestora.

3.3.2. Hidratarea dolomitelor calcinate

Hidratarea dolomitelor semicalcinate s-a realizat în timpul măcinării pe cale umedă, într-o moară cu bile din corindon, tip Fritsch-Pulverisette (R.F.Germania), în care s-au introdus cantități egale de material, bile și apă.

Hidratarea dolomitelor calcinate la temperaturile de 900° , 1000° , 1100°C , măcinate și sitate, s-a realizat, lucrînd într-un aparat de laborator, prevăzut cu agitare și situat în baie unui termostat; temperaturile de lucru au

foșt cuprinse între 50 și 100°C.^{1e7}

Pentru stabilirea randamentului de hidratare a MgO din laptele delomitic, s-au scos probe la intervale de 30, 60, 90 minute. Apa din probe a fost înlăturată prin filtrare sub vid, iar apoi probele au fost spălate cu acetonă. Pe cale termogravimetrică s-a determinat cantitatea de MgO, care prin hidratare trece în Mg(OH)₂ (MgO reacționat - MgO r.), iar prin analiză chimică s-a stabilit cantitatea de MgO prezent în proba inițială (MgO total - MgO t). Cu datele obținute s-a calculat randamentul de hidratare a MgO din laptele delomitic:

$$\eta = \frac{\text{MgO r}}{\text{MgO t}} \times 100$$

3.3.3. Carbonatarea suspensiilor pe bază de compuși de magneziu

Suspensia conținând compuși de magneziu se introduce într-un rezervor, de unde prin intermediul unei pompe, ajunge în coloana de carbonatare, pe la partea superioară a acesteia. Dioxidul de carbon debitat din butelie, trece printr-un sistem de reducere și reglare a presiunii, iar prin intermediul unui ventil cu ac intră apoi într-un rotametrul, care indică debitul; dioxidul de carbon intră în coloană printr-un ventil situat la baza acesteia. În drumul lor ascendent în coloană, gazele reacționează cu hidroxidul de magneziu care se solubilizează, iar excesul de dioxid de carbon pătrunde capul coloanei, trecând printr-un filtru de uscare a gazelor, iar apoi printr-un detentor, într-un contor de gaze, după care se elimină în exterior.^{1e4}

La evacuarea din coloană, soluțiile de Mg(HCO₃)₂ împreună cu impuritățile insolubile de CaCO₃, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃.

trec printr-un filtru fiind colectate soluțiile limpezi.

Mersul reacției s-a urmărit prin analiza în timp a conținutului de Mg^{2+} din soluții, pe cale complexometrică. De asemenea s-au dozat impuritățile de Ca, Fe, Si, prezente în astfel de soluții.

Intrucât procesul de carbonatare este aplicat în cadrul mai multor procedee cercetate în prezenta lucrare, menționăm mai jos natura suspensiilor, care au fost introduse în coloana de carbonatare.

În cazul procedurii de obținere a oxidului de magneziu din dolomite semicalcinate, în coloana de carbonatare se introduc suspensii de dolomită semicalcinată, cu concentrația de 10-15 g/l MgO .

În cazul procedurilor de obținere a oxidului de magneziu de puritate înaintată, prin metode de purificare prin solubilizare-precipitare sînt supuse solubilizării selective suspensiile de:

- carbonat de magneziu tehnic ce rezultă după faza de decarbonatare, în cadrul procedurii prin extracție cu dioxid de carbon;

- hidroxid de magneziu, ce rezultă după distilarea amoniacului, respectiv după reacția de dublu schimb, în cadrul procedurii grefat pe industria sodei amoniacale.

3.3.4. Decarbonatarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$

În decarbonatorul descris anterior (cap.3.2.4.), s-au introdus cîte 3 litri soluție de $Mg(HCO_3)_2$.

În manta a circulat apă, prin intermediul unui termostat, pentru a realiza temperaturile dorite.

S-au efectuat o serie de determinări la temperaturile de 40-50°C, respectiv 80-90°C, lucrînd cu agitatorul mecanic

la turația de 1400 rot/min. Desăvîrșirea procesului prin aerare s-a realizat prin barbotare de aer, debitat de un compresor.

Pentru antrenarea dioxidului de carbon, încă de la începutul procesului, în locul agitatorului mecanic a fost montată o pasetă de dispersie, prin care s-a barbotat aer cu un debit de 1000 l/h.

Pentru a realiza decarbonatarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$ în prezența substanțelor tensioactive, s-au preparat soluții apoase de Petrowet, respectiv de Acvafil, prin diluarea cu apă, sub agitare, a produselor comerciale menționate (cap. 3.1.6.). Soluțiile apoase ale acestor produse se dozează corespunzător, pentru a avea concentrația dorită în soluțiile de $Mg(HCO_3)_2$.

Mersul reacției s-a urmărit prin analiza în timp a conținutului de Mg^{2+} din soluții, pe cale complexometrică.

3.3.5. Prepararea "apei de mare sintetică"

Leșia de la filtre (cap.3.1.2.) din industria sodiei amoniacale, a fost supusă încălzirii în scopul eliminării amoniacului liber. După așa-zisa "mică distilare" s-a determinat conținutul de NH_4^+ legat/l, pentru ca pe baza analizei exacte a soluțiilor să se poată doza cantitatea necesară pentru fiecare determinare.

Amestecarea laptelui de var, respectiv a laptelui dolomitic cu leșia de la filtre se realizează în amestecător (cap.3.2.4.), unde se lucrează la temperatura de $95^{\circ}C$, sub agitare și sub un vid de 50 mm Hg.

Amestecul de reacție se transvasează cantitativ în coloana de distilare; se realizează distilarea cu aburi a

amoniacului, temperatura în coloană fiind de 102°C.

În unele cazuri, pentru interpretarea cu mai multă ușurință a rezultatelor experimentale, pentru evitarea pierderilor la transvazarea masei de reacție din amestecător în coloana de distilare, s-a preferat introducerea reactanților preîncălziți direct în coloana preîncălzită. Acest mod de lucru este adecvat pentru determinările, care vizează stabilirea timpului necesar procesului de obținere a "apei de mare sintetică" și de distilare a amoniacului, în cazul în care se lucrează cu diferite raporturi CaO:MgO. Timpul total al procesului fiind timpul în care se desăvârșește, atât solubilizarea Ca(OH)₂ și Mg(OH)₂, cât și eliberarea cât mai completă a amoniacului din soluție, s-a impus urmărirea complexă a procesului, luând probe la intervale egale de timp și analizând soluțiile obținute, pentru a constata, atât creșterea cantității de MgO și CaO solubilizat, cât și scăderea cantității de NH₃, în aceeași unitate de soluție.

3.3.6. Purificarea soluțiilor de Mg(HCO₃)₂

Pentru reținerea componentelor nedorite din soluțiile de Mg(HCO₃)₂ pe mase adsorbante, ca mod de lucru s-au experimentat două variante, și anume:¹⁰⁵

- filtrarea soluției de bicarbonat de magneziu peste un strat filtrant de oxid de aluminiu cu înălțimea de 100 mm (cap.3.0.5.);

- tratarea soluției cu floccule de hidroxid de aluminiu, proaspăt precipitat (cap.3.1.8.), sub agitare, timp de 30 minute, urmată de separarea prin filtrare.

S-au dozat impuritățile de Si, Ca, Fe, din soluțiile de $Mg(HCO_3)_2$, prin citire la spectrofotometrul de absorbție atomică, urmărindu-se conținutul înainte și după purificare.

3.3.7. Separarea particulelor solide din suspensie

Separarea din suspensie a carbonaților de magneziu, rezultați prin procedeul de carbonatare, respectiv a hidroxizilor de magneziu din procedeele grefate, s-a efectuat după caz prin:

- centrifugare, pe o centrifugă cu ax vertical și material filtrant (cap.3.2.6.), durata de umplere fiind de 1 minut și de zvintare a turtei de 20 minute;
- filtrare pe un filtru Büchner, cu diametrul de 80 mm, la vid constant de $-0,5$ până la $-0,2$ kgf/cm^2 ;
- filtrare cu apă-zisul "filtru invers" (cap.3.2.7) la vid constant de $-0,6$ kgf/cm^2 , prin imersia pîlniei în suspensie timp de 1 minut și uscarea turtei pe pîlnie timp de 2 minute.

3.3.8. Uscarea produselor

Pentru eliminarea apei, probele au fost uscate într-o etuvă cu ventilator, tip I.T.N.-50, București, la $105^\circ C$, cu excepția probelor de $MgSO_3 \cdot 3H_2O$, care din cauza instabilității s-au uscat sub $70^\circ C$. Pentru astfel de probe s-a aplicat și uscarea cu alcool și ster, urmată de cîntărire pînă la greutate constantă.

3.4. Metode de analiză și control

De-a lungul lucrărilor efectuate, rezultatele cantitative, necesare pentru interpretarea fenomenelor cercetate s-au obținut pe baza analizei chimice a materiilor prime, a produselor intermediare și a produselor finite. De asemenea s-a apelat la alte tehnici de lucru, dintre care trebuie menționate determinările fizico-mecanice, analiza termică, analiza calitativă a fazelor cristaline, analiza microscopică.

3.4.1. Analiza chimică

În scopul cunoașterii compoziției materiilor prime, precum și al urmăririi aspectelor ce interesează în fiecare fază studiată, au fost alese din literatura de specialitate metode de lucru cunoscute, care au fost adaptate condițiilor specifice. Alegerea metodelor de analiză s-a făcut ținând seama de criteriul selectivității și exactității, completat în unele cazuri și de cel al rapidității.

Intrucât aproape fiecare fază de lucru, aduce cu sine condiții noi de existență a ionilor, metodele de analiză s-au adaptat corespunzător în vederea obținerii unor rezultate exacte.

În principiu metodele de dozare a ionilor sînt cele prezentate succint în continuare:

Pentru ionii de Ca^{2+} și Mg^{2+} s-a ales ca metodă de lucru titrarea complexometrică; s-a aplicat dozarea sumei celor doi ioni, la $\text{pH} \approx 10$, în mediu tamponat cu soluție de $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_3$, în prezență de eriocrom negru T, urmată de dozarea individuală a calciului sau magneziului, celălalt rezultînd prin diferență. Funcție de raportul cantitativ între Ca^{2+} și Mg^{2+} ,

s-a folosit una din metodele de dozare menționate mai jos:

In cazul în care în soluții predomină ionii de Ca^{2+} , acestia se determină complexometric, în mediu puternic alcalin ($\text{pH}=12$), folosind murexidul ca indicator.

In cazul în care ionii Ca^{2+} și Mg^{2+} sînt prezenți în soluție în cantități aproximativ egale, sau predomină cei de Mg^{2+} , calciul se precipită cu oxalat în prezența acetatului de amoniu.^{110,111} După filtrarea oxalatului de calciu, se titrează magneziul din filtrat în mediu amoniacal, în prezență de H_2O_2 (asigură un viraj net în prezența acidului oxalic în mic exces).

In cazul în care Ca^{2+} este prezent în soluție doar ca impuritate, acesta se citește la spectrofotometrul de absorbție atomică.

Se menționează că pentru determinarea CaO liber din delomitale semicalcinat, s-a realizat întâi solubilizarea prin metoda cu zahăr,¹⁰⁸ aplicîndu-se apoi, pentru dozarea calciului, metoda menționată mai înainte.

In ce privește dozarea ionilor NH_4^+ se menționează următoarele:

Pentru ionii de NH_4^+ , prezenți în soluție sub formă de NH_4Cl , s-a aplicat dozarea acidimetrică,¹⁰⁸ bazată pe reacția dintre sărurile de amoniu și aldehida formică.

Dacă proba conține NH_4^+ și sub formă de NH_4OH , se neutralizează în prealabil cu HCl în prezența metil-oranșului și apoi s e adaugă formaldehidă (care a fost neutralizată cu NaOH).

In ambele cazuri, deci atât pentru dozarea NH_4^+ legat, cît și pentru NH_4^+ total, în final se aplică titrarea cu NaOH , în prezența fenolftaleinei, pînă la slab roz.

Pentru dozarea ionilor Cl^- s-a ales metoda Mohr,¹⁰⁸ metodă volumetrică de titrare cu AgNO_3 , în mediu neutru sau slab alcalin, în prezența cromatului alcalin drept indicator.

Dozarea impurităților de SiO_2 , precum și a celor de Al^{3+} și Fe^{3+} s-a realizat pe cale gravimetrică¹¹²¹¹³ sau prin citire la spectrofotometrul de absorbție atomică.

Condițiile instrumentale de lucru pentru elementele urmărite la spectrofotometrul de absorbție atomică SP 1900, Pye Unicam, Anglia, sînt indicate în tabelul 6.

3.4.2. Determinarea rezistenței la compresiune

Încercarea la compresiune a dolomitelor a constat din supunerea la o încărcare progresivă, care crește uniform cu $5-20 \text{ kgf/cm}^2$ pe secundă, pînă la rupere, a epruvetelor cubice așezate cu două fețe în contact direct cu plăcile mașinii de încercat, astfel încît încărcarea să se exercite pe direcția axei principale a epruvetei. Microepruvetele sub formă de cuburi (1-20 mm) au fost fasonate din dolomite brute, care ulterior au fost supuse calcinării.¹⁰⁷ Metoda a fost adaptată după STAS 126-64, STAS 6200/5-71.

Valorile finale obținute reprezintă media aritmetică a valorilor parțiale stabilite la încercarea epruvetelor; valorile parțiale prezentînd abateri mai mari de $\pm 10\%$, față de valoarea medie aritmetică au fost eliminate din calculul mediei.

3.4.3. Determinarea porozității

Porozitatea dolomitelor calcinate s-a determinat conform STAS 125-75, pe material fragmentar rezultat din carieră, cu dimensiunile cuprinse între 20 și 30 mm.¹⁰⁷

Tabelul 6

Condițiile instrumentale de lucru la SAA - SP 1900 Pye Unicam

Elementul	Calciu	Fier	Aluminiu	Siliciu
Condiții de lucru				
Lungimea de undă (μm)	4,2,7	249,3	309,3	251,6
Lățimea fantei (mm)	0,15	0,20	0,20	0,20
Unghiul arzătorului	liniar	liniar	liniar	liniar
Tipul arzătorului	aer/C ₂ H ₂	aer/C ₂ H ₂	N ₂ /C ₂ H ₂	N ₂ /C ₂ H ₂
Înălțimea de observare (mm)	9	9 - 13	9	9
Debit aer (l·min ⁻¹)	4,5-5,5	4,5-5,5	-	-
Debit N ₂ O (l·min ⁻¹)	-	-	5,0-5,2	5,2-5,5
Debit C ₂ H ₂ (l·min ⁻¹)	1,2-1,3	1,3-1,5	5,0-5,2	5,2-5,5
Curentul lămpii (mA)	5	15	10	15
Perioada de integrare (s)	4	4	4	4
Bila de impact	←	→	montată	→

Porozitatea totală a materialului, respectiv raportul dintre volumul total al porilor și volumul său aparent, s-a calculat cu formula:

$$\rho \text{ porozitate totală} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho} \cdot 100$$

- densitatea materialului s-a determinat prin metoda piconometrului folosind toluen, eliminarea aerului fiind realizată prin metoda cu vid;

- densitatea aparentă rezultă din relația $\rho_a = \frac{m}{V_a}$

în care m - masa epruvetei uscate, iar

V_a - volumul aparent al materialului, reprezentînd volumul materialului inclusiv gelurile și porii, determinat prin cîntărire hidrestatică.

Valorile finale obținute reprezintă media aritmetică a două determinări paralele, care nu diferă între ele cu mai mult de 0,5%.

3.4.4. Analiza termică

Descompunerea termică a dolomitelor, respectiv descompunerea carbonaților de magneziu la oxid, precum și deshidratarea hidroxidului de magneziu a fost urmărită prin trasarea derivatogramelor la un derivatograf M.O.M. - R.P.Ungaria, lucrîndu-se în domeniul de temperatură 20 - 1200°C, timp de 100 minute, în curent de aer.

Derivatogramale redau analiza concomitentă a substanței, prin metoda analizei termice diferențiale (ATD), metoda termogravimetrică (TG) și termogravimetrică diferențială (DTG); prin compararea acestor curbe se mărește puterea de investigație a metodelor termice de analiză.⁴⁵

Rezultatele cantitative furnizate de analiza termogravi-

metrioidă a deshidratării $\text{Mg}(\text{OH})_2 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{MgO}$, etau la baza calculului randamentului de hidratare a oxidului de magneziu din laptele de omite (cap.3.3.2.). Cantitatea de oxid de magneziu, care prin hidratare s-a transformat în hidroxid (MgO r) se calculează pe baza cantității de apă de hidratare, citită de pe derivatogramă, ca pierdere în greutate în intervalul de temperatură 300-400°C. Cantitatea de MgO reacționat din 100 g pulbere oxizi ($\text{CaO}+\text{MgO}$) se obține cu formula:

$$\% \text{ MgO r} = \frac{2,24 \times A}{G_p} \cdot 100$$

în care A - cantitatea de apă corespunzătoare deshidratării,
 G_p - greutatea probei, după descompunerea termică finală.

Factorul 2,24 convertește pierderea de apă a $\text{Mg}(\text{OH})_2$ la cantitatea echivalentă de MgO.

3.4.5. Analiza calitativă a fazelor cristaline

Spectrele de difracție ale substanțelor pot fi folosite în analiza calitativă deoarece:¹¹⁴

- liniile de difracție ale razelor X, care traversează un material dovedesc combinațiile chimice din care este constituit materialul;
- suma liniilor, poziția lor și intensitățile acestora sînt parametrii ce constituie "figura de difracție" caracteristică pentru o substanță dată;
- fiecare substanță dintr-un amestec produce numai liniile sale de difracție independent de celelalte substanțe.

O analiză calitativă de faze cristaline, cu ajutorul spectrelor de difracție,⁴⁵ se bazează pe calcularea distanțelor

d pentru toate liniile (maximale) de difracție, apărute în spectrul amestecului policristalin și compararea lor cu valorile d date în literatură pentru faze cunoscute. O întrebuințare largă în acest sens are cartoteca ASTM (American Society for Testing Materials). Pe fișele din această cartotecă sînt trecute sub formă de tabel valorile d , pentru o substanță dată, intensitatea relativă a acestor linii (intensitatea exprimată în procente față de linia cea mai intensă) și indicii hkl ai liniilor.

Spectrele de difracție de raze X au fost obținute cu ajutorul unui generator TUE-362 echipat cu un difractometru HZG-3 cu contor proporțional și cu un sistem electronic de înregistrare pe hîrtie. S-a utilizat radiația $\text{CuK}\alpha$, respectiv $\text{CoK}\alpha$ filtrată cu un filtru de Ni, respectiv de Fe. Condițiile de lucru au fost:

- tub alimentat la 40 kV și 35 mA;
- viteza contorului : 0,5°/min.
- viteza hîrtiei : 60 mm/h;
- scala impulsurilor : $1,8 \times 10^5$ imp/min.;
- abaterea statistică : 1%.

Pentru identificarea fazelor cristaline, prezente în probe, s-au folosit următoarele fișe ASTM: ¹¹⁵ 11-78, dolomită; 5-820, oxid de magneziu; 20-669, $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 25-513, hidromagnetit $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$; 5-586, calcit; 4-777, oxid de calciu; 5-490, SiO_2 .

3.4.6. Analiza microscopică

Pentru a stabili anumite caracteristici cristaline ale probelor, respectiv pentru a observa forma și dimensiunile cristalelor, s-a apelat la tehnica microscopiei optice. Pe această cale, au fost obținute microfotografiile realizate prin expunerea probelor la un microscop MG-1, IOR, prevăzut cu aparat de fotografiat, mărirea totală fiind de 1426 x.

În scopul folosirii unei tehnici de lucru cu un grad de precizie mai înalt, probele cristaline au fost observate pe un microscop electronic prin transmisie, TESLA BS-540.

Condițiile de lucru au fost:

- tensiunea de accelerare, 80 kV;
- rezoluția maximă aproximativă, 7 Å;
- fotografierea a fost făcută pe plăci ORWO-EU 2, timpul de expunere fiind stabilit automat;

- treptele de mărire fixe, calibrate de firma producătoare. S-au folosit grile de cupru cu $\rho \approx 3,2$ mm și o densitate de ochiuri de 200 mesh. Suprafețele acestor grile au fost acoperite cu două pelicule: una plastică¹¹⁶ din FORMVAR și cealaltă din carbon.

Probele ce se prezentau sub formă solidă (pulberi) au fost preparate ca suspensii în apă distilată, obținându-se o dispersare suficient de bună a particulelor.

Din fiecare probă astfel obținută a fost recoltată, câte o picătură cu ajutorul unor tuburi capilare și depusă pe câte o grilă preparată în modul descris mai sus. Grilele au fost uscate la temperatura camerei timp de 24 ore. Astfel de probe prezintă un contrast bun și nu a fost necesară o contrastare suplimentară a lor.

3.4.7. Determinarea turbidității soluțiilor

Stabilirea dozei optime de agent de coagulare-floculare adăugat la suspensiile de hidroxid de magneziu s-a efectuat prin metoda Jar-test.

Turbiditatea soluțiilor s-a măsurat la un turbidimetru Lange și s-a exprimat convențional prin $^{\circ}\text{SiO}_2$.

Capitolul 4

CERCETARI PRIVIND CALCINAREA SI HIDRATAREA UNOR DOLOMITE INDIGENE

Extinderea tot mai mare a utilizării dolomitelor, ca materie primă pentru diferite ramuri industriale, a determinat inițierea unor ample lucrări de prospecțiuni și studii asupra zăcămintelor dolomitice din țara noastră. Astfel, sînt cunoscute caracteristicile, petrografia, compoziția mineralogică și chimică, precum și o serie de proprietăți fizico-mecanice ale principalelor dolomite indigene.⁴ S-au studiat, de asemenea, disocierea termică a dolomitei de Hunedoara^{3,0} și hidratarea dolomitei calcinate de Voşlobeni.

În cadrul lucrărilor efectuate în prezenta teză s-a realizat, atât descompunerea termică selectivă a dolomitelor, cît și calcinarea integrală la oxizi a dolomitelor provenind din zăcămintele de la Wigurenii, Buru și Voşlobeni, urmărindu-se stabilirea unor proprietăți fizico-mecanice ale produselor de ardere a dolomitelor și aspecte privind hidratarea acestora. În acest sens, s-au determinat rezistența mecanică și porozitatea produselor de ardere și s-au stabilit condițiile corespunzătoare unei hidratați înaintate a oxidului de magneziu din laptele dolomitic.^{1e7}

Cercetările efectuate în acest scop sînt prezentate în cele de mai jos, pe de o parte cu referire la dolomitele semicalcinate ($MgO \cdot CaCO_3$), iar pe de altă parte, cu privire la cele complet decarbonatate ($MgO \cdot CaO$).

4.1. Dolomite semicalcinate

După cum s-a menționat (cap.2.2.1.), descompunerea termică a dolomitelor poate fi condusă în așa fel, încât să se producă doar descompunerea termică a carbonatului de magneziu, obținându-se ca produse de ardere dolomitele semicalcinate, $MgO \cdot CaCO_3$.

Descompunerea termică a dolomitelor indigene este redată prin derivatograma din figura 16, care a fost obținută prin

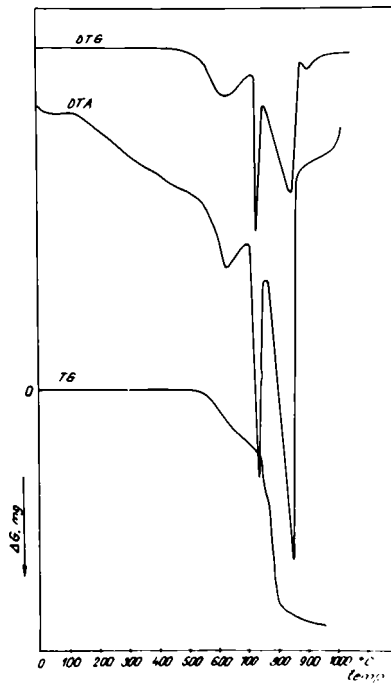


Fig.16. Derivatograma dolomitei de Voşlobeni

Încălzirea probelor în curent de aer; curbele termice scot în

evidență faptul că descompunerea carbonatului de magneziu are loc cu un maxim la 740°C , pierderea în greutate corespunzătoare fiind de 21,3%.

Semicalcinarea delomitelor indigene a fost realizată cu scopul stabilirii condițiilor, în care este posibilă realizarea unui astfel de proces, cu ajutorul utilajelor existente (cap.3.2.1.), în așa fel încât ulterior să se poată efectua caracterizarea produselor de ardere și să se stabilească comportarea acestora în alte faze de prelucrare.

Inițial, în cuptorul de laborator (cap.3.2.1.), s-a realizat semicalcinarea unor granule de delomită de Veglobeni de diferite dimensiuni (vezi tabel 7), la temperatura de 750°C , timp de 4 ore. Din valorile înscrise în tabelul 7, se remarcă faptul că, la un timp de calcinare de 4 ore, doar granulele de aprox. 45 mm (proba 4) au pierdut în greutate 21,68%, ceea ce reprezintă o pierdere în greutate comparabilă cu cea corespunzătoare descompunerii carbonatului de magneziu (21,3%) de pe termogramă (fig.16). Granulele mai mari au suferit o pierdere în greutate nesemnificativă, iar cele sub dimensiunea menționată au înregistrat valori de 24,5-26,0% ale pierderii în greutate, ceea ce conduce la concluzia că a început și descompunerea carbonatului de calciu la oxid de calciu. Oricum, cunoașterea pierderii în greutate în timpul calcinării este insuficientă, pentru a se forma o imagine asupra procesului care a avut loc, impunându-se analizarea produsului de ardere și în primul rând stabilirea conținutului de CaO liber.

Respectând indicațiile cercetătorului bulgar Babacev,⁶¹ care recomandă calcinarea unor granule de 20-30 mm timp de

Tabelul 7

Semicalcinarea dolomitei în cuptor electric
(temperatura, 750°C; timp, 4 ore)

Proba	Granulă dolomită brută		P.S.C., %
	Dimensiuni, mm	Greutate, g	
1.	19 x 23	26,05	26,00
2.	25 x 35	28,69	24,85
3.	40 x 32	175,00	24,50
4.	45 x 45	133,78	21,68
5.	65 x 80	418,00	1,91
6.	65 x 65	359,50	0,84
7.	70 x 120	579,00	1,55

2-3 ore (cap.2.2.1.), a fost urmărit procesul de descompunere al dolomitei în cuptorul electric de laborator, prin trasarea spectrelor de raze X ale produselor de ardere, funcție de timpul de calcinare (1-4 ore) și de temperatura de calcinare (750°C, respectiv 800°C). Figura 17 și 18, punând în evidență dispariția treptată a maximelor rețelei de dolomită și apariția liniilor rețelei de calcit și oxid de magneziu, respectiv a celor de oxid de calciu, contribuie la conturarea concluziilor privind stabilirea condițiilor optime pentru calcinarea unor granule de aprox. 20 mm, în cuptorul electric de laborator; se consideră că temperatura optimă este de 750°C, iar timpul corespunzător de menținere la această temperatură este de 120-150 minute, condiții în care rezultă dolomite semicalcinate cu un conținut foarte redus de CaO liber, compoziția unei dolomite astfel semicalcinate fiind: 28,33% MgO, 40,25% CaO total, 0,19% CaO liber, 30,90% P.C.

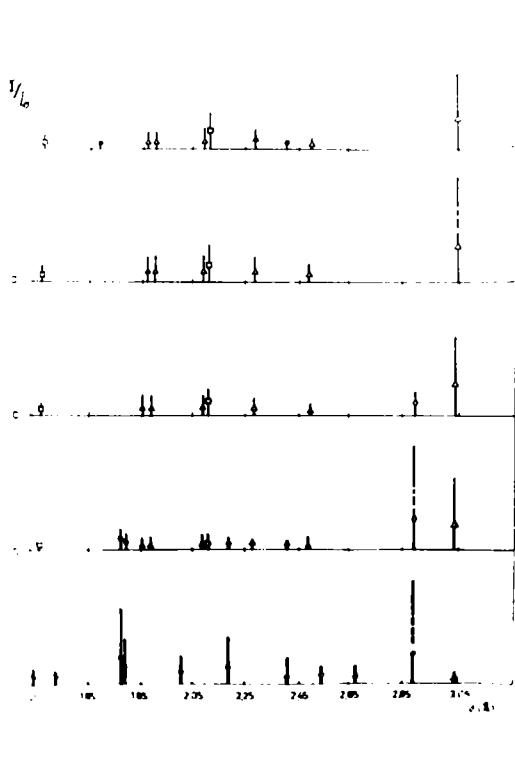


Fig.17. Semicalcinarea delomitei (granule 20 mm)
la 750°C, funcție de timpul de calcinare (b - 1 oră;
c - 2 ore; d - 2,5 ore; e - 4 ore)

○ - delomită; △ - CaCO₃; □ - MgO; ● - CaO

Calcinarea unei cantități de 1000 kg delomită în cup-
torul rotativ pilot (cap.3.2.1.), în care s-a urmărit asigu-
rarea condițiilor de lucru menționate mai sus, a permis se-
lectarea unor granule de produse de ardere de diferite dia-
metre, care au fost analizate, rezultatele fiind înscrise în
tabelul 8. Se remarcă faptul că asigurarea condițiilor de
temperatură, 750°C - în zona mediană a cuptorului și
800°C - în cea finală a acestuia, a corespuns semicalcinării

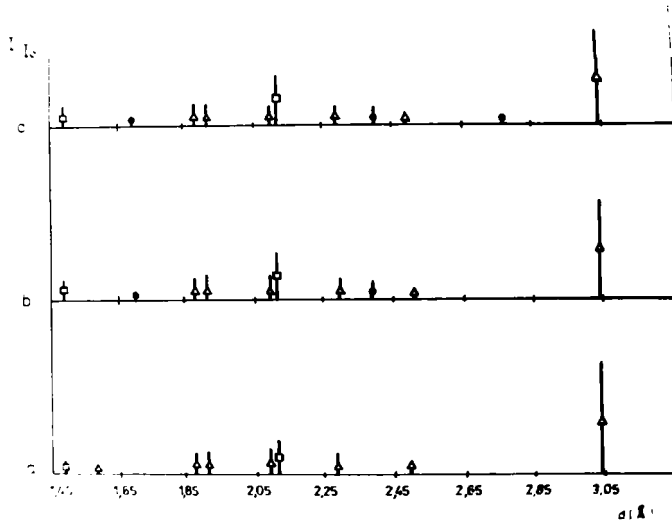


Fig. 18. Semicalcinarea dolomitei (granule 20 mm) la 800°C, funcție de timpul de calcinare (a-1 oră; b - 2 ore; c - 3 ore). Δ - CaCO_3 ; \square - MgO ; \bullet - CaO .

granulelor de 25 mm, acestea prezentînd un conținut de CaO liber de 1,2%, pentru granulele de dolomită mai mici (15, respectiv 10 mm), conținutul de CaO liber crescînd la 1,86, respectiv 2,85%.

Tabelul 8

Semicalcinarea dolomitelor în cuptorul rotativ pilot

Nr. crt.	Dimensiune granulă mm	Compoziție dolomită semicalcinată			
		MgO_t %	CaO_t %	CaO liber %	P.C. %
1.	10	29,71	40,66	2,85	28,60
2.	15	29,09	40,32	1,86	28,90
3.	25	29,05	39,89	1,20	30,10

Pentru a putea face anumite aprecieri asupra modului de comportare a dolomitelor semicalcinate, în faza tehnologică care urmează, și anume măcinarea, au fost stabilite rezistențele la compresiune ale produselor de ardere obținute în condițiile optime stabilite anterior. În acest scop, microepruvete sub formă de cuburi (l=20 mm), au fost calcinate la 750°C timp de 150 minute, efectuându-se apoi încercarea la compresiune a acestora (cap.3.4.2.). Valorile înscrise în tabelul 9, scot în evidență reducerea la jumătate

Tabelul 9

Rezistențele la compresiune ale dolomitelor de Voşlobeni

Proba nr.	Dolomită	Pierderi la calcinare, %	Rezistența la compresiune, kgf/cm ²
1.	brută	-	1195
2.	semicalcinată	22,92	588
3.	semicalcinată umedă	22,92	420

a rezistenței la compresiune a dolomitelor semicalcinate (588 kgf/cm²) față de cea a dolomitei brute (1195 kgf/cm²); rezistența la compresiune a dolomitei semicalcinate umectate (420 kgf/cm²) înregistrează o scădere substanțială față de valoarea menționată mai sus pentru produsul uscat, reprezentând doar o treime din valoarea respectivă a dolomitei brute. Aspectele discutate relevă faptul că dolomitele semicalcinate se vor măcina cu ușurință, recomandându-se măcinarea pe cale umedă a acestora.

Măcinarea umedă a granulelor de dolomită semicalcinată într-o moară de laborator cu bile din corindon, a confirmat

faptul că, într-un timp scurt de măcinare, s-a obținut un produs fin; dimensiunile inițiale ale particulelor fiind

Tabelul 10

Măcinarea umedă a dolomitelor semicalcinate concasate
(material:bile:apă = 1:1:1 ; timp = 30 minute)

Nr. probă	Dimensiuni granule	
	inițial mm	după măcinare mm
1.	1,25 - 2,50	< 0,1
2.	2,50 - 4,00	< 0,1
3.	4,00 -10,00	< 0,1

cele înscrise în tabelul 10, după măcinare, acestea s-au situat sub 0,1 mm.

4.2. Dolomite complet decarbonatate

S-a realizat calcinarea dolomitelor de proveniență Măgureni, Buru, Voşlobeni la 900°, 1000°, 1100°C, pentru a caracteriza produsele obținute sub aspectul rezistențelor la compresiune și al porozității. Cunoașterea valorilor rezistențelor la compresiune este importantă, în privința stabilirii utilajului în care se realizează calcinarea, iar valorile porozităților permit să se facă aprecieri asupra comportării acestora în faza tehnologică care urmează - hidratarea.

Stabilirea rezistențelor la compresiune ale produselor de ardere a dolomitelor de cele trei proveniențe (tabelul 11), indică faptul că rezistențele la compresiune (R) ale produselor de ardere ale dolomitelor, provenind din zăcămintele de la Măgureni (M), Buru (B) și Voşlobeni (V) cresc în ordinea $R_M < R_B < R_V$.^{107,117} Pe baza acestor date se desprinde

concluzia că dolomitele menționate pot fi calcinate în cuptoare verticale, pretindu-se mai bine cele de proveniență Buru și Voşlobeni, acestea prezentînd valori

Tabelul 11

Rezistențele la compresiune ale dolomitelor calcinate

Proveniența	Pierderi la calcinare, %	Rezistența la compresiune, kgf/cm ²
Măgureni	46,70	107
Buru	46,84	190
Voşlobeni	46,81	210

apropiate, și anume 190, respectiv 210 kgf/cm², superioare celor de Măgureni, care prezintă valoarea medie de 107 kgf/cm². Toate valorile menționate depășesc rezistența minimă necesară pentru a se evita prăbușirea materialului în cuptor, și anume 82 kgf/cm².

Preluarea în continuare implică prepararea lapte-
lui dolomitic, prin stingerea cu apă caldă a oxizilor
(CaO·MgO), resultați prin decarbonatarea completă a dolo-
mitelor.

În general, în industrie, prepararea lapte-
mitic se realizează prin analogie cu stingerea varului,
cu apă la 50 - 60°C, sub agitare. În realitate, în acest
caz, fiind vorba nu numai de hidratarea oxidului de calciu,
ci și de cea a oxidului de magneziu, situația se complică
necesitînd uneori chiar autoclavizare, după cum arată li-
teratura de specialitate.¹⁵ În consecință, am considerat

că, pentru dolomitele indigene de proveniențele indicate, Măgureni, Buru și Voșlobeni, studiul trebuie continuat prin stabilirea condițiilor de hidratare a dolomitelor decarbonatate la $\text{CaO} \cdot \text{MgO}$.

Inițial, am încercat să facem aprecieri asupra comportării la hidratare a dolomitelor de proveniențele menționate, pe baza stabilirii porozității produselor de ardere, având în vedere faptul că aceasta este o proprietate, care poate fi corelată cu reactivitatea chimică. Valorile înscrise în tabelul 12, variind între 51,31 - 53,82% porozitate totală, comparate cu ale varului calcinat în condiții moderate, 55%,¹⁵ ne-au condus la ideea că hidratarea acestor dolomite calcinate ar trebui să se realizeze fără să fie necesare condiții prea energice.

Tabelul 12

Porozitatea dolomitelor calcinate, %

Proveniența	Temperatura, °C		
	900	1000	1100
Măgureni	51,31	53,82	53,73
Buru	52,50	53,17	53,11
Voșlobeni	52,16	52,72	52,81

Pentru verificarea acestei ipoteze, s-a urmărit comportarea la hidratare a dolomitelor de Voșlobeni, la temperaturi până la 100°C. Figura 19 redă gradele de hidratare ale oxidului de magneziu din dolomitele calcinate la 1000°C și hidratare timp de 30 minute, la temperaturi cuprinse între 50° și 100°C ; se remarcă creșterea gradului de hidratare a oxidului

de magneziu din dolomita calcinată de la 58% - când hidratarea a fost condusă la 50°C, la 75-80% - când temperatura

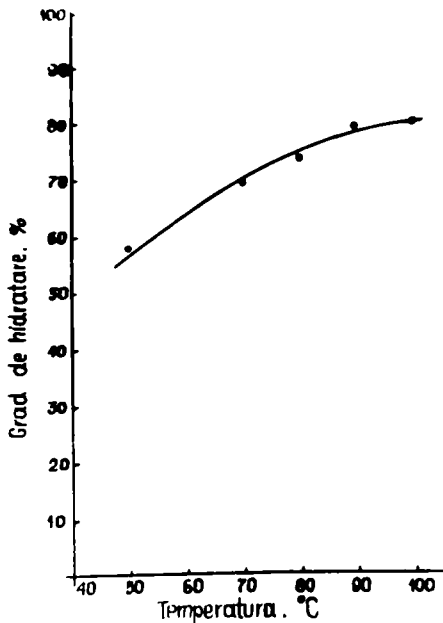


Fig.19. Hidratarea MgO din dolomita calcinată, funcție de temperatura de hidratare (timp, 30 minute)

de hidratare a fost de 80-100°C. Figura 20, prezentând viteza de hidratare la temperatura de 80°C a MgO din dolomita calcinată la trei temperaturi diferite, pune în evidență obținerea unor grade de hidratare de aprox. 80%, într-un timp, care este invers proporțional cu temperatura de calcinare: 30 minute pentru dolomitele calcinate la 900°C, 60 minute - pentru cele calcinate la 1000°C și 90 minute - pentru cele calcinate la

1100°C.

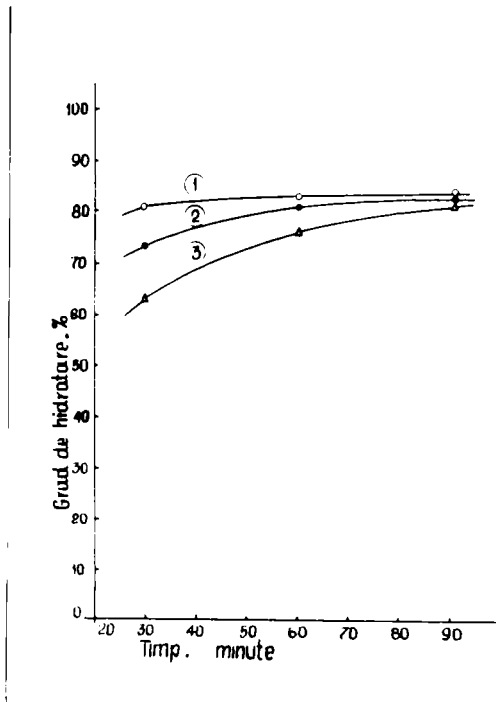


Fig. 20. Viteza de hidratare a MgO (80°C),
funcție de temperatura de calcinare a dolomitelor (1 - 900°C; 2 - 1000°C; 3 - 1100°C)

Cîteva valori medii ale randamentelor de hidratare a MgO, funcție de proveniența dolomitelor, sînt sintetizate în

Tabelul 13

Hidratarea MgO din dolomitele calcinate la 1000°C

Proveniența	Temperatură, °C	Timp, min.	Randament, %
Măgureni	80	60	83,32
Buru	80	60	81,83
Voglobeni	80	60	80,97

tabelul 13. Se constată că prin stingerea cu apă a delomitelor calcinate, s-a realizat o bună hidratare a oxidului de magneziu, obținându-se randamente de hidratare în jur de 80%, lucrând la 80-100°C.^{107,117}

În concluzie, în cadrul cercetărilor efectuate s-a realizat calcinarea și hidratarea unor delomite indigene, provenind din săcămintele de la Măgureni, Buru și Voşlobeni.

Calcinarea delomitelor a urmat două căi, și anume atât varianta descompunerii termice selective la $MgO \cdot CaCO_3$, cât și cea a calcinării integrale, la $MgO \cdot CaO$. Calcinarea granulelor de delomită de diferite dimensiuni, funcție de temperatura și timpul de calcinare, a fost efectuată atât la scară de laborator, cât și într-o instalație pilot cu cuptor rotativ.

Dintre proprietățile fizico-mecanice ale delomitelor, au fost stabilite rezistențele la compresiune ale delomitei brute, a celor semicalcinate și a celor complet decarbonatate, precum și porozitatea pentru cele din urmă.

Hidratarea delomitelor complet decarbonatate, a permis stabilirea condițiilor de obținere a unui lapte delomitic puternic hidratat.

Capitolul 5

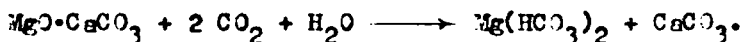
CERCETARI PRIVIND EXTRACTIA MAGNEZIULUI DIN DOLOMITE

După cum s-a arătat în capitolul 1, utilizarea restrînsă a dolomitei pentru producerea magneziei, este determinată de dificultățile întîmpinate la separarea Ca de Mg.

Separarea pe cale chimică a magneziului, față de celelalte componente dolomitice implică solubilizarea selectivă, care se poate realiza prin extracție cu dioxid de carbon, respectiv prin extracție cu clorură de amoniu.

5.1. Extracția cu dioxid de carbon

Extracția cu CO_2 a magneziului din dolomitele calcinate are la bază separarea Ca de Mg, prin solubilizarea MgO la $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, carbonatul de calciu rămînd alături de celelalte impurități din dolomite. Pentru dolomitele semicalcinate, procesul în ansamblu decurge conform reacției:



Din soluțiile de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, precipită carbonații de magneziu, și anume $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ între 14 și 54,3°C, respectiv carbonatul bazic de magneziu - la temperaturi superioare (cap.2.2.4).

5.1.1. Solubilizarea magneziului la $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

Literatura de specialitate corelează viteza de carbonatare a suspensiilor de oxid de magneziu cu viteza de agitare, debitul de CO_2 , concentrația în MgO a suspensiei și tempera-

tura de reacție.⁶⁷

Prezentul studiu, a urmărit inițial, stabilirea parametrilor optimi la carbonatarea unor suspensii de oxid de magneziu, în instalația de carbonatare descrisă (cap.3.2.2), care permite să se urmărească influența presiunii asupra solubilizării oxidului de magneziu, alături de ceilalți parametri menționați anterior, și anume temperatura de reacție, debitul de CO_2 și concentrația în MgO a suspensiei.

Influența presiunii și a temperaturii asupra solubilizării oxidului de magneziu, a fost urmărită, lucrând la debit constant de alimentare cu dioxid de carbon de 100 l/h. S-au obținut rezultatele care sînt redată sintetic de curbele din figura 21. Se pune astfel în evidență presiunea optimă de

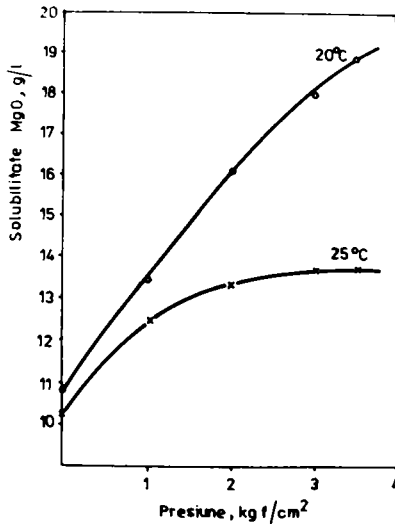


Fig.21. Influența presiunii și a temperaturii asupra solubilizării MgO (debit CO_2 , 100 l/h)

3,5 kgf/cm², respectiv temperatura de 20°C. In aceste condiții s-au obținut soluții de Mg(HCO₃)₂, avind concentrația de 18,85 g/l MgO, în timp ce creșterea temperaturii la 25°C a dus la scăderea solubilității oxidului de magneziu la 13,76 g/l MgO.

Randamentul de utilizare a dioxidului de carbon crește concomitent cu creșterea presiunii, ajungind să fie de 68% la presiunea de 3,5 kgf/cm² (fig.22), când debitul de alimentare cu dioxid de carbon este cel menționat anterior, de 100 l/h.

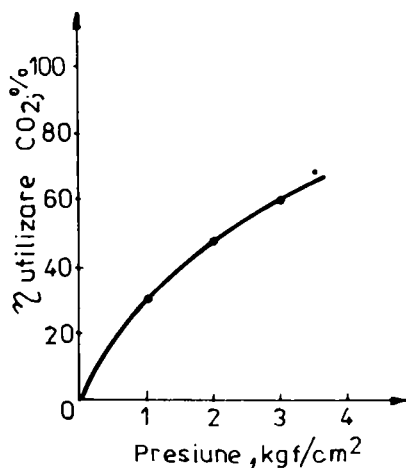


Fig.22. Randamentul de utilizare a CO₂, funcție de presiune (debit CO₂, 100 l/h)

La o anumită concentrație inițială a suspensiilor, timpul de carbonatare scade cu mărirea debitului gazelor de carbonatare, după cum rezultă din figura 23. Astfel pentru suspensii avind concentrația inițială de 20 g/l MgO, timpul de carbonatare a scăzut de la 80 minute, când s-a lucrat cu debitul de 100 l/h CO₂, la 60 minute - pentru

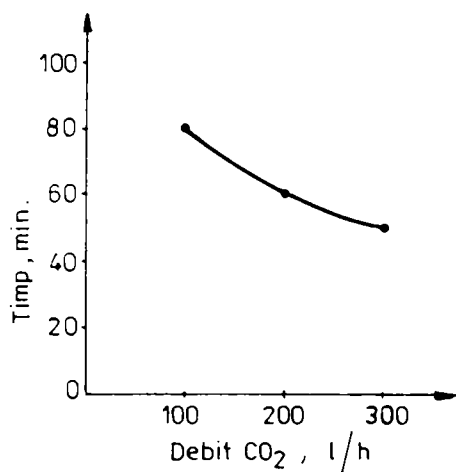


Fig.23. Influența debitului de CO₂ asupra timpului de carbonatare (concentrația suspensiei, 20 g/l MgO; presiune, 3,5 kgf/cm²)

pentru 200 l/h CO₂ și respectiv la 50 minute pentru debitul de 300 l/h CO₂.

Lucrind în condițiile optime deduse anterior, și anume temperatură de 20°C, presiune de 3,5 kgf/cm², debit de 300 l/h CO₂, s-au efectuat și încercări de obținere a unor soluții suprasaturate, metastabile de bicarbonat de magneziu. În acest scop, concentrația inițială în MgO

a suspensiilor a fost mărită succesiv de la 21 la 35 g/l MgO, după cum rezultă din tabelul 14; paralel cu ridicarea con-

Tabelul 14

Carbonatarea suspensiilor de MgO
(temperatura, 20°C; presiune, 3,5 kgf/cm²; debit CO₂, 300 l/h)

Nr. experiment	Concentrație suspensie, g/l MgO	Timp carbonatare, min.	Concentrație soluție, g/l MgO	Randament extracție, %
1.	21,70	45	20,31	93,59
2.	23,79	50	22,17	93,19
3.	25,82	60	24,87	96,32
4.	30,60	75	28,40	92,81
5.	33,80	75	29,58	87,51
6.	35,00	80	29,82	85,20

concentrației suspensiilor, durata procesului de carbonatare a crescut de la 45 la 80 minute. În urma procesului de carbonatare, s-au obținut soluții de bicarbonat de magneziu cu concentrația de 20-30 g/l MgO, randamentele de extracție ale magneziului fiind cuprinse între 96,32 și 85,20%; randamente de extracție maxime, de peste 90%, s-au înregistrat în cazul suspensiilor având concentrații inițiale de pînă la 30 g/l MgO, în timp ce la depășirea acestor concentrații, s-a constatat regresarea randamentelor de extracție a magneziului, datorită precipitării carbonatului de magneziu din sistem.

Procesul de carbonatare, a fost aplicat pentru extracția magneziului din dolomite semicalcinate (vezi cap.4.1.). La extracția magneziului din suspensiile de dolomită semicalcinată, trebuie să se țină seama de faptul că, alături de componenta utilă - MgO - care se solubilizează, există cantități apreciabile de balast - CaCO₃, care în timpul procesului de carbonatare trebuie să fie menținut în suspensie - prin barbotarea gazelor; raportul masic al celor două componente, CaCO₃:MgO, este aproximativ 3:1.

Tabelul 15

Extracția magneziului din dolomite semicalcinate
(20°C; 1 kgf/cm²; 100 l/h CO₂; 60 minute)

Nr. probă	Suspensie, g/l MgO	Soluție Mg(HCO ₃) ₂		Randament extracție Mg, %
		g/l MgO	g/l Ca	
1.	10,75	10,04	0,039	93,30
2.	12,46	11,34	0,049	91,01
3.	13,50	12,24	0,055	90,66

Tabelul 15 cuprinde rezultatele obținute la carbonatarea suspensiilor de dolomită semicalcinată, de proveniență Voşlobeni, adoptând ca parametri de lucru temperatură de 20°C, presiunea de 1 kgf/cm² și debitul de 100 l/h CO₂; concentrația inițială a suspensiilor de dolomită semicalcinată a variat între 35-53 g/l solid, respectiv 10-15g/l MgO. Se remarcă o bună solubilizare a oxidului de magneziu din sistem, randamentele de extracție fiind de peste 90%, iar concentrația soluțiilor de bicarbonat de magneziu peste 10 g/l MgO.

Efectuarea determinărilor în coloana de carbonatare, fără a aplica termostatarea, caz în care temperatura se ridică pînă la 23-23,5°C, pune în evidență scăderea randamentelor de extracție a MgO din suspensiile de dolomită semicalcinată, așa cum rezultă din tabelul 16, randamentul

Tabelul 16

Extracția magneziului din dolomite semicalcinate
(1 kgf/cm²; 100 l/h CO₂; 60 minute)

Nr. probă	Condiții carbonatare		Concentrație soluție extracție, g/l MgO	Randament extracție, %
	Conc. susp., g/l MgO	Temp., °C		
1.	10	23,5-19,7	7,95	79,50
2.	13	23 -21,5	10,58	81,38
3.	15	23 - 19,5	11,42	76,13

maxim fiind în jur de 80%, corespunzător unei concentrații inițiale a suspensiilor de 10-13 g/l MgO, respectiv 35-46 g/l dolomită semicalcinată.

Procesul de solubilizare a magneziului din suspensiile

menționate în tabelul 16, este redat prin curbele din figura 24.

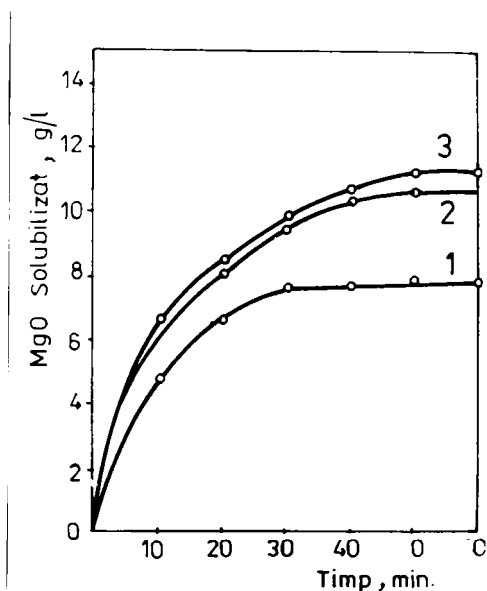


Fig.24. Solubilizarea MgO din suspensii de delomită semicalcinată (proba 1, 2 și 3 din tabelul 16)

Creșterea randamentului de extracție a magneziului din suspensiile de delomită semicalcinată, se poate realiza prin mărirea debitului gazelor de carbonatare și a presiunii în coloană. Lucrîndu un debit de alimentare a gazelor de 300 l/h CO₂ și la presiunea de 3 kgf/cm², la carbonatarea unor suspensii de delomită semicalcinată de 53 g/l, respectiv 15 g/l MgO, timpul de carbonatare s-a redus la 30 minute, concomitent cu creșterea randamentului la 95%. Creșterea nesemnificativă a randamentului de extracție a magneziului, din suspensiile de delomită semicalcinată (față de datele prezentate în tabelul 15 - proba 3), nu justifică aplicarea acestor

parametri de lucru.

Se recomandă deci ca, la carbonatarea suspensiilor de dolomită semicalcinată, în coloana de carbonatare menționată, parametrii de lucru să fie: concentrație suspensie, 10-15 g/l MgO; temperatură, 20°C; debit CO₂, 100 l/h; presiune, 1 kgf/cm².

În concluzie, carbonatarea suspensiilor conținând compuși de magneziu, realizată în instalația metalică construită special în acest scop, în condiții variabile de temperatură (20-25°C), presiune (1-3,5 kgf/cm²), debit CO₂ (100-300 l/h), a condus la randamente mari de extracție a magneziului (~ 90%), concomitent cu randamente acceptabile de utilizare a dioxidului de carbon (până la 68%).

5.1.2. Precipitarea și separarea carbonatilor de magneziu

Realizarea practică, în scopuri productive, a precipitării carbonatilor din soluții de bicarbonat de magneziu trebuie corelată și cu operațiile tehnologice ulterioare, respectiv separarea carbonatilor față de soluțiile mure și uscarea turtelor obținute. În acest sens, este important ca, după separarea carbonatilor de magneziu, umiditatea turtelor obținute să fie cât mai redusă. S-a urmărit astfel optimizarea fazelor de decarbonatare și separare, adoptând ca tehnici de lucru decarbonatarea soluțiilor de bicarbonat de magneziu prin agitare mecanică intensă, respectiv prin aerare intensă, precum și decarbonatarea acestor soluții, în prezența unor substanțe tensioactive.¹⁰⁶ După cum s-a arătat (cap.2.2.5.), substanțele superficial active, uti-

lizate în cantități reduse (de ordinul $n \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3$)⁸⁹ induc obținerea unor precipitate ușor filtrabile, datorită interferenței în mecanismul de formare și creștere a particulelor cristaline în mediul de reacție.

Decarbonatarea soluțiilor de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ cu scopul precipitării carbonaților de magneziu prin agitare mecanică intensă și desăvîrșirea procesului prin aerare, urmărită prin scăderea concentrației MgO în soluțiile mumă este redată în figura 25, curba *a* fiind obținută la 40°C , iar curba *b* la 80°C . Prin linia continuă este figurată decarbonatarea soluțiilor prin agitare mecanică intensă, respectiv prin linia întreruptă - desăvîrșirea procesului prin aerare.

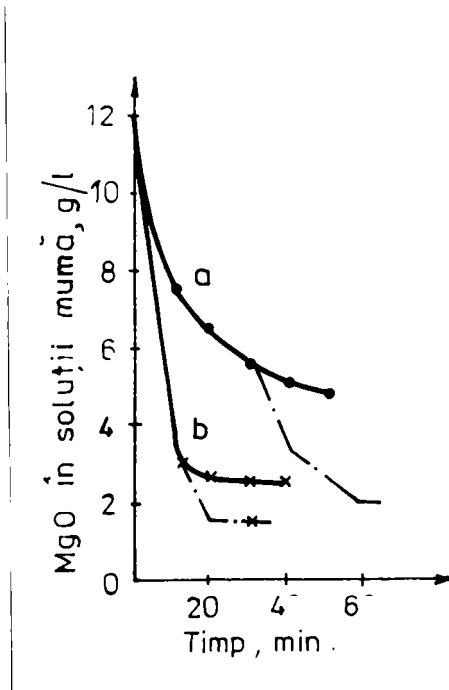


Fig.25. Viteza de decarbonatare a soluțiilor de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ prin agitare mecanică + aerare: curba *a* la 40°C și *b* la 80°C .

Rezultă că probesul în care se formează carbonatul basic de magneziu, cu un conținut de 41% MgO - curba **b**, este considerabil mai rapid, realizându-se în 30 minute, în comparație cu cel în care rezultă trihidratul carbonatului de magneziu cu 29% MgO, curba **a**, care atinge același grad de formare, în 60 minute. Temperatura este deci un factor care mărește viteza reacției de decarbonatare cu favorizarea formării carbonatului basic de magneziu.

Din comparația care se face însă între umiditățile celor doi carbonați, separați de soluțiile mamă, prin centrifugare, în condiții identice, se constată că trihidratul $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ reține o cantitate de apă mult mai mică și anume 50%, decât carbonatul basic de magneziu, 85%, după cum este consemnat în tabelul 17, experimentele 1 și 2.

Se apreciază astfel că datorită avantajelor pe care le implică din punct de vedere energetic obținerea $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ este indicat să se realizeze faza de decarbonatare la temperaturi de 40-50°C, chiar în condițiile unui timp de reacție mai lung.

Un alt parametru studiat a fost modul de agitare, corelat în special cu particularitatea reacției eterogene, de decarbonatare. În acest caz, o posibilitate de antrenare, de la începutul reacției, a dioxidului de carbon rezultat, poate constitui un avantaj așa cum a rezultat și din figura 25, în care desăvîrșirea prin aerare a condus la deplasarea echilibrului în sensul dorit. Totodată se apreciază că o agitare relativ mai blîndă, ar putea favoriza formarea unor particule cristaline de dimensiuni mai mari, cu impli-

Tabelul 17

Precipitarea și separarea carbonaților de magneziu

Expe- ri- ment nr.	Decarbonatare				Separare		Uscare					
	Tem- pera- tura °C	Ardere		Adăos în sol. g/l	Utilaj	Umidi- tate	Tempe- ratura °C	Produs finit		Fig nr.		
		me- canică	serare					l/h	rot/ min		gO	Formă cristalină
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	80	1400	300	-	-		85	105	41,15	0,70	0,70	27
2	50	1400	300	-	-		50	70	29,15	2,80	0,35	28
3	50	1400	300	-	-		50	190	42,34			
4	50	-	1000	-	-		40	70	29,13	5,60	1,22	29
5	50	-	1000	Petrowet	0,1		20	70	29,08			
6	50	-	1000	Acvafil	0,1		18	70	29,11	9,11	1,75	30
7	40	+	+	-	-		65	70	30,45	3,15	0,52	31
8	40	+	+	Acvafil	0,015		43	70	30,45	5,60	1,05	32

cații avantajoase asupra fazei de separare.

În acest scop, experimentele redată în figura 26 au realizat procesul de decarbonatere, în condiții de agitare exclusiv prin barbotare intensă de aer (debit 1000 l/h), la temperaturi care favorizează formarea trihidratului, și anume 40°, respectiv 50°C. Rezultă că se obține același grad de conversie în timp mai îndelungat, decât în cazul agitării mecanice. Umiditățile corespunzătoare ale turtelor de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ separate în acest caz (de 40%), comparate cu cele ale turtelor de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ obținut în decarbonator cu agitare mecanică și separate în condiții identice (50% umiditate), sînt redată în tabelul 17, experimentele 4 și 2.

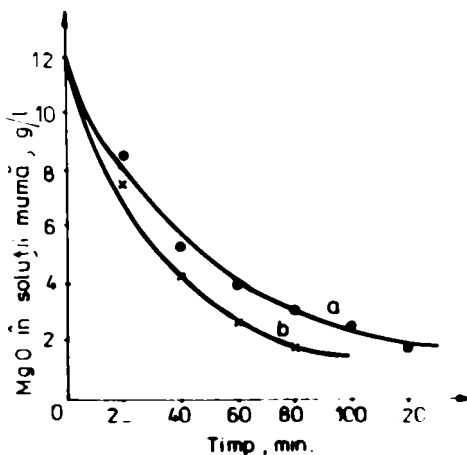


Fig.26. Viteza de decarbonatere a soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$ prin aerare: curba a la 40°C și b la 50°C.

Se consideră că o scădere cu încă 10% a umidității face

avantajoasă aplicarea aerării ca mijloc de agitare a mediului de reacție, chiar în condițiile unui timp de conversie mai îndelungat.

Cu scopul reducerii și mai înaintate a umidității turtelor de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ s-a trecut în continuare la experimentarea, în condițiile aplicării parametrilor optimi stabiliți anterior, a unor adaosuri cu proprietăți tensioactive în soluțiile de $Mg(HCO_3)_2$ din care precipită carbonații. S-au utilizat două produse și anume: produsul de import Petrowet, respectiv produsul indigen Acvafil, adăugate în proporții de 0,01-0,1 g/l în soluțiile de $Mg(HCO_3)_2$.¹⁰⁶

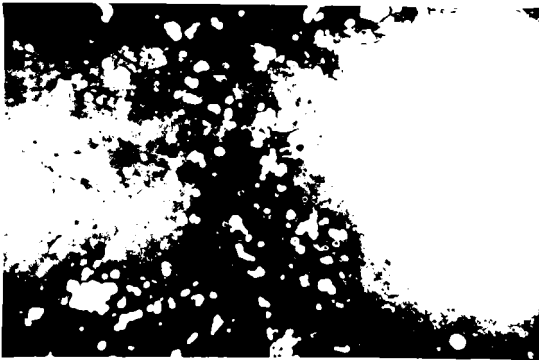
Umiditatea turtelor obținute după separare a marcat o scădere la jumătate, față de proba martor (fără agent tensioactiv, 40% umiditate), fiind de 20% în prezență de Petrowet și de 18% în prezență de Acvafil (vezi tabel 17, experimentele 5 și 6). S-a observat, de asemenea, că precipitatul nu s-a depus pe pereți, împiedicând astfel formarea de cruste, fapt foarte apreciat în timpul exploatării industriale.

În ce privește aspectul precipitatului de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, obținut în prezența adaosului ameliorant, acesta este afinat, mai puțin aglomerat decât al probei martor. Acest fapt se traduce prin implicații avantajoase în ce privește consumul energetic la faza de uscare.

Pe lângă aceste avantaje semnalate, apare ca un factor nedorit spumarea mediului de reacție. Din această cauză, la verificarea procedului la scară industrială, adaosul de Acvafil în soluțiile de $Mg(HCO_3)_2$ a fost redus la 0,015 g/l. Separarea carbonaților de magneziu, față de soluțiile mureș s-a realizat pe filtru rotativ, obținându-se turte cu un

conținut de umiditate de 65% pentru proba martor și de 43%, în cazul folosirii adaosului de substanță tensioactivă (tabel 17, experimentele 7 și 8).

Corelările dintre parametrii tehnologici și umiditatea turtelor, prezentate sintetic în tabelul 17, sînt completate, cu caracteristicile macrocristaline ale probelor cercetate, redate în același tabel. Dimensiunile medii ale carbonaților au rezultat pe baza măsurătorilor efectuate asupra cristalelor prezentate în microfotografiile 27a-31a, rezultate prin expunere la microscopul IOR (cap.3.4.6.), indicîndu-se concomitent gradul de mărire (x). Se remarcă faptul că, în cazul precipitării carbonatului de magneziu trihidrat, schimbarea metodei de lucru, respectiv înlocui-

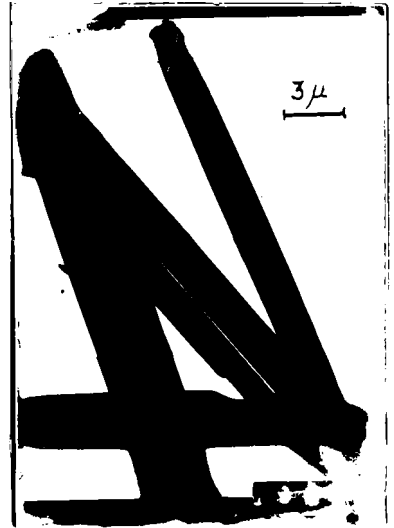


a) 1426 x



b) 12.000 x

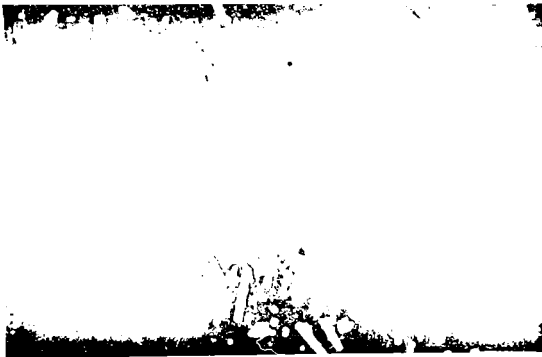
Fig.27. Microfotografii ale carbonaților bazici de magneziu (proba 1)



a) 1426 x

b) 3400 x

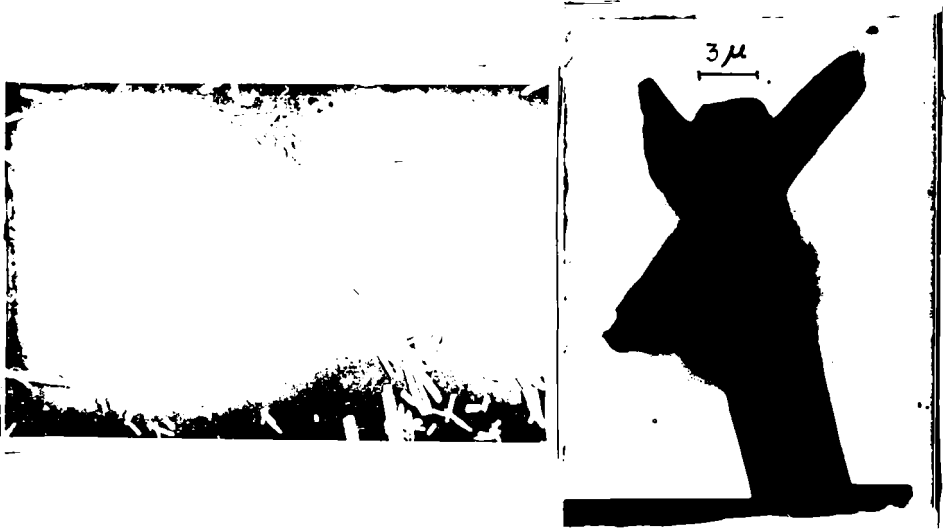
Fig.28. Microfotografii ale $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (proba 2)



a) 1426 x

b) 3400 x

Fig.29. Microfotografii ale $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (proba 4)

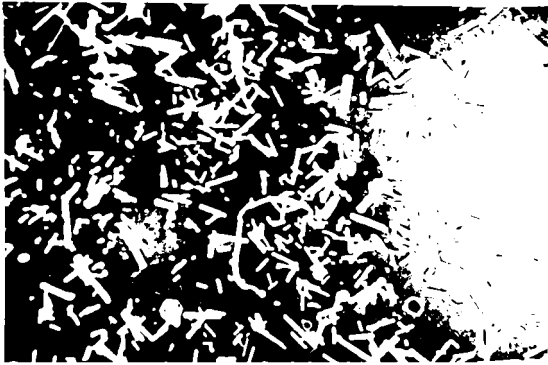


a) 1426 x

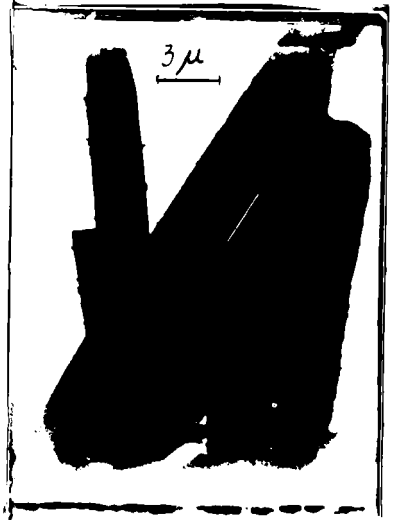
b) 3400 x

Fig.30. Microfotografii ale $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (proba 6)

rea agitării mecanice prin aerare (probele 2 și 4) și apoi introducerea agentului tensioactiv (probele 4 și 6), este însoțită de creșterea dimensiunilor cristalelor aciculare și anume, atât a lungimilor (L) de la 2,8μ la 5,6μ și respectiv la 9,11 μ cât și a lățimilor (l) de la 0,35 μ la 1,22 μ și respectiv la 1,75 μ; creșterea dimensiunilor cristalelor aciculare implică întrucâtva modificarea formei cristalelor prin reducerea raportului L:l de la 8 la 4,5. Ambele aspecte, deci creșterea dimensiunii cristalelor aciculare și scăderea raportului L:l favorizează filtrarea acestora și obținerea unor turte cu umiditate mai redusă, scăderea corespunzătoare a umidității turtelor fiind de la 50% la 40% și respectiv 20%.

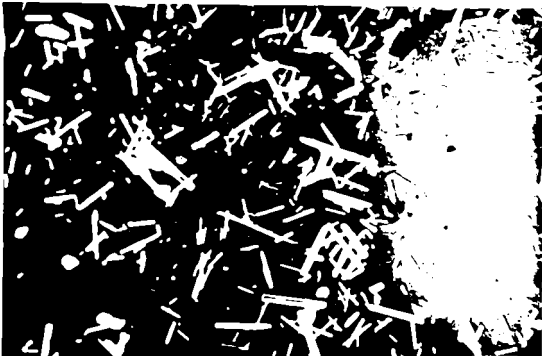


a) 1426 x

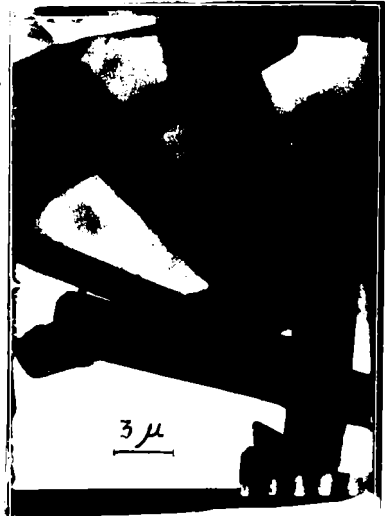


b) 3400 x

Fig.31. Microfotografii ale $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ din instalația industrială (proba 7)



a) 1426 x



b) 3400 x

Fig.32. Microfotografii ale $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ din instalația industrială, în prezență de Acvafil (proba 8)

Prin expunerea aceluiași probe la microscopul electronic (cap.3.4.6.) s-au obținut microfotografiile notate cu h din aceeași serie (figurile 27b-32b). Cu ajutorul difractometrului (cap.3.4.5.) au fost trasate și spectrele de raze X ale celor două produse, $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (fig.33) și carbonat basic de magneziu (fig.34). Apelindu-se la aceste tehnici cu înalt grad de precizie, s-a constatat că probele de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ sînt foarte bine cristalizate, cristalele

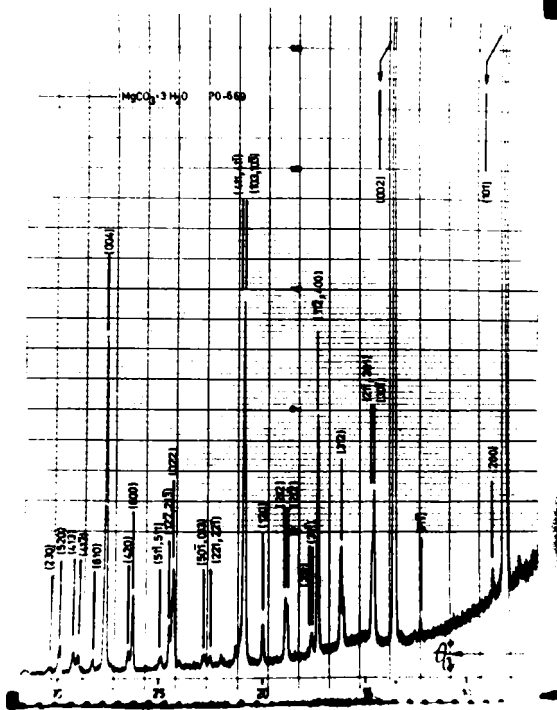


Fig.33. Diagrama de difracție de raze X a $MgCO_3 \cdot 3H_2O$

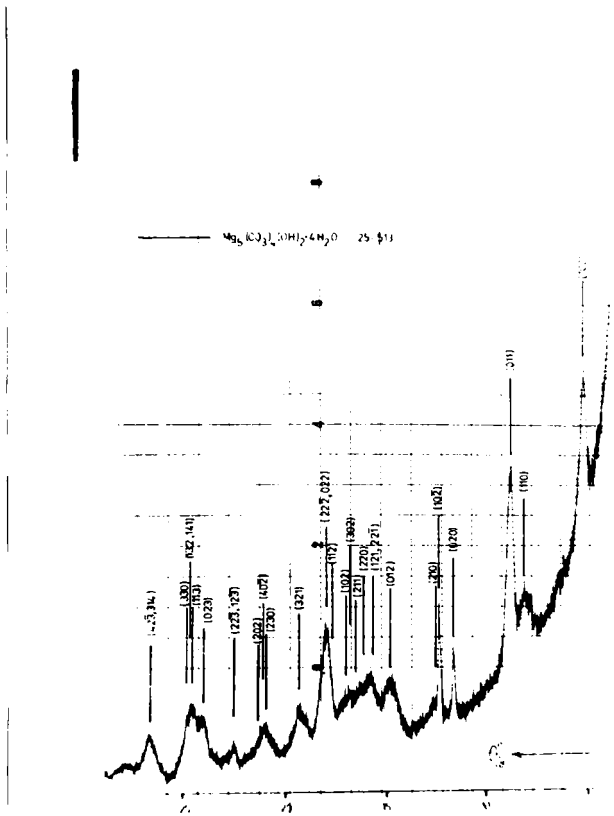


Fig.34. Diagrama de difracție de raze X a carbonatului basic de magneziu

aciculare avind dimensiunile cuprinse între limitele $10 \mu \leq L \leq 50 \mu$ și $1 \mu \leq l \leq 5 \mu$. Probele de carbonat basic de magneziu conțin o cantitate mare de fază amorfă și prezintă o tendință pronunțată de aglomerare a cristalelor; cristalele au dimensiuni mult mai mici decit ale $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Aceste aspecte menționate, privind prezența în mare măsură a fazei amorse și dimensiunile mult mai mici ale cristalelor de carbonat basic de magneziu, se corelează direct cu umiditatea mult mai mare (85%) a turtelor de carbonat basic de magneziu

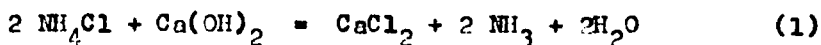
decît a celor de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ (50%) separate în aceleași condiții.

În concluzie, pe baza studiului efectuat, s-a constatat că umiditatea turtelor de carbonat de magneziu este 85% pentru carbonatul basic de magneziu și 50% pentru $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, separat în aceleași condiții față de soluțiile mamă. Umiditatea celor din urmă este redusă la 40% prin înlocuirea agitării mecanice cu aerare intensă la faza de decarbonatare și în continuare la 20% prin utilizarea, în aceeași fază a unor adaesuri de agenți tensioactivi de suprafață, în proporție de 0,01-0,1 g/l în soluțiile de $Mg(HCO_3)_2$.

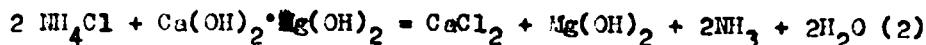
5.2. Extractia cu clorură de amoniu

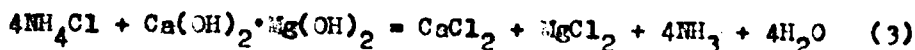
În cazul procedeelor grefate pe industria sodiei amoniacale, obținerea oxidului de magneziu se realizează prin tehnologii cuprinzînd faze comune cu industria sodiei, grefarea producîndu-se la faza de recuperare a amoniacului.

Recuperarea amoniacului din leșile de la filtre (în principal, clorură de amoniu) din industria sodiei, se realizează, în mod obișnuit, cu ajutorul laptelui de var:



Dacă se urmărește concomitent și obținerea oxidului de magneziu, recuperarea amoniacului se poate realiza cu ajutorul hidroxidului de calciu din laptele dolomit (2), sau a ambelor componente ale acestuia (3):





În primul caz, (reacția 2), hidroxidul de magneziu rezultat prin hidratarea oxidului de magneziu din dolomita calcinată se prelucurează la produs finit.

În cel de al doilea caz (reacția 3) se observă că hidroxidul de magneziu, rezultat prin hidratarea oxidului de magneziu, se solubilizează la clorură de magneziu, soluțiile obținute fiind considerate așa-zisă "apă de mare sintetică" (întrucât conțin clorură de magneziu, clorură de calciu, clorură de sodiu).^{104,105} Din aceste soluții separarea calciului de magneziu se realizează prin precipitarea componentei magneziene cu lapte de var sau lapte dolomitic.

5.2.1. Decantarea și filtrarea hidroxidului de magneziu

După cele arătate mai sus, în cazul recuperării amoniacului cu hidroxid de calciu din laptele dolomitic, conform reacției 2, rezultă hidroxid de magneziu, obținut prin hidratarea oxidului de magneziu din dolomita calcinată, care se prelucurează la produs finit.

În cadrul prelucrării care se realizează, trebuie efectuată decantarea și filtrarea hidroxidului de magneziu rezultat din blazul coloanei de distilare. Decantarea și în special filtrarea hidroxidului de magneziu, este o fază dificilă în unele tehnologii de obținere a oxidului de magneziu (cap.2.2.6).

Lucrările¹¹⁸ efectuate în acest scop au vizat, pe de o parte, găsirea unui flocculant indigen, corespunzător pentru decantarea rapidă a hidroxidului de magneziu din sistem, iar pe de altă parte, filtrarea în condiții optime a aglomerate-

lor formate.

In acest scop, au fost prelucrate legiile finale (cap.3.1.2.) și respectiv suspensiile de hidroxid de magneziu spălat (după deversarea soluțiilor mure de clorură de calciu); concentrația în solid a acestora este de aprox. 10-15 g/l MgO. S-au aplicat adjuvanți de coagulare-floculare din seria Polias, sub formă de soluție apoasă 0,1%.

Adaosul adjuvanților de coagulare-floculare în suspensiile de hidroxid de magneziu, determină aglomerarea particulelor sub formă de flocule, care decantează rapid. Efectul optim al decantării aglomeratelor de hidroxid de magneziu s-a obținut în cazul utilizării adjuvantului Polias 330, după cum rezultă din figura 35. Reducerea

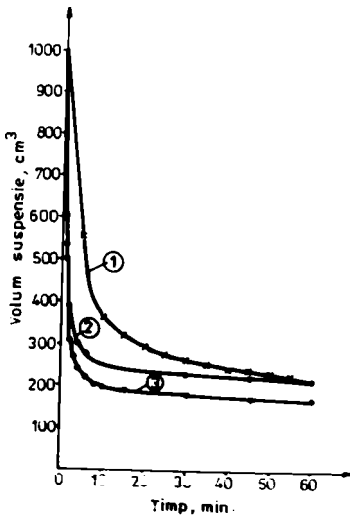


Fig.35. Decantarea $Mg(OH)_2$ în prezența adjuvanților de floculare: 1) probă martor; 2) probă cu Polias 320, 2‰; 3) probă cu Polias 330, 2‰.

adaosului de adjuvant de coagulare-floculare este însoțită de creșterea volumului sedimentului și a timpului de decantare, după cum rezultă din figura 36.

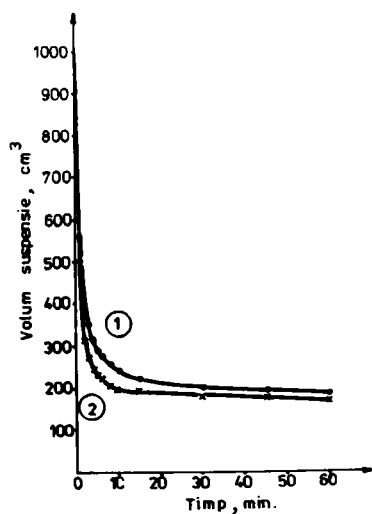


Fig.36. Decantarea $Mg(OH)_2$, funcție de concentrația de Polias 330: 1) 1‰; 2) 2‰.

Pentru stabilirea dozei optime de adjuvant de coagulare-floculare în suspensiile de hidroxid de magneziu, s-a aplicat determinarea turbidității soluțiilor mură, după un timp de decantare de 30 minute. Doza de Polias 330 adăugată a fost de 0,2 - 1‰ față de oxidul de magneziu, respectiv 2 - 10 mg/l; turbiditatea corespunzătoare a soluțiilor mură, după decantarea hidroxidului de magneziu aglomerat este reprezentată în figura 37. Se observă că la adaosul unor doze de 0,25 - 1‰ Polias 330 în suspensiile de hidroxid de magneziu, efectul obținut este comparabil, sub aspectul turbidității soluțiilor mură, care este de aprox. $20^{\circ}SiO_2$. Insuficient s-a dovedit

a fi adaosul de $0,150$ față de produsul solid, respectiv 1 mg/l , când opalescența soluțiilor a suferit saltul la 60°SiO_2 .

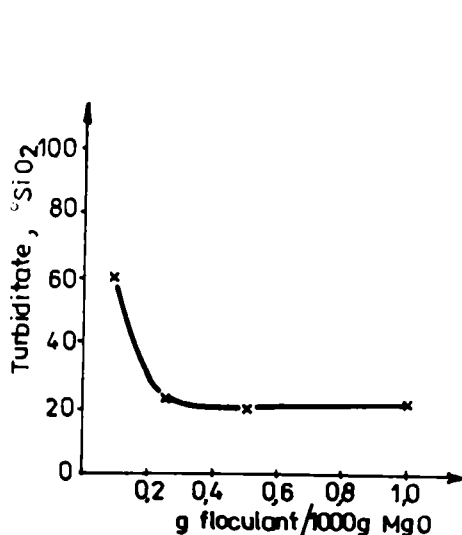


Fig.37. Turbiditatea soluțiilor mură, după decantarea $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Filtrarea suspensiilor de hidroxid de magneziu a fost efectuată, în diferite condiții de lucru, privind concentrația suspensiilor ($80\text{--}140 \text{ g/l MgO}$), temperatura sistemului ($20\text{--}70^\circ\text{C}$), adaosul adjuvanților de coagulare-floculare (Polias 330). Filtrările au fost efectuate cu ajutorul așa-numitului filtru "invers" (cap.3.2.7.).

Tabelul 18 reflectă creșterea productivității la filtrare corespunzător modificării condițiilor de lucru. Creșterea concentrației suspensiei de hidroxid de magneziu de la 80 la 140 g/l MgO , aduce cu sine o importantă mărire a productivității, practic dublarea acesteia, de la aprox. 50 la $100 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$ (experimentele 1 și 2). Ridicarea temperaturii sistemului (experimentele 3 și 5) produce un efect deosebit, în special în cazul aglomeratelor de hidroxid de

magneziu, obținute prin adăosul adjuvantului de coagulare-floculare Polias 330. În cazul limitei superioare a concentrației suspensiilor menționată anterior, productivitatea la filtrare s-a mărit de 2,5 ori, ajungând la peste $250 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$.

Tabelul 18

Filtrarea hidroxidului de magneziu cu filtru "invers"
 $A=5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$; $p=0,6 \text{ at}$; $t_{\text{imp}}=1 \text{ min (imersie)} + 2 \text{ min (uscare)}$

Nr. crt	Decantare	Filtrare				
	Floculant	Conc. susp.	Temp.	Grosime strat	Umiditate	Productivitate
	%	g/l MgO	°C	mm	%	$\text{kg/m}^2 \cdot \text{h}$
1	-	80	20	2	53,8	49,94
2	-	140	20	4	54,4	100,38
3	-	140	70	6	55,0	140,59
4	1	140	20	4	59,0	104,30
5	1	140	70	9	60,6	252,18

În ce privește caracterizarea hidroxizilor de magneziu de care ne-am ocupat, trebuie menționat faptul că în toate probele s-a pus în evidență o mică cantitate de fază amorfă, alături de fragmente cristaline și de cristale bine formate, relevându-se o distribuție neuniformă, atât a dimensiunilor cât și a formei cristalelor; cristalinitatea a fost de peste 70%, iar diametrul mediu al cristalitelor de $\sim 470 \text{ \AA}$.

În concluzie, pentru decantarea hidroxidului de magneziu se recomandă adjuvanți de coagulare-floculare indigeni, din seria Polias, agentul optim fiind considerat produsul Polias 330. Acesta se adaugă în proporție de 0,25-1%, față

de oxidul de magneziu din sistem. Timpul afectat procesului de decantare, trebuie să asigure obținerea unor suspensii cât mai concentrate în substanță solidă, având în vedere implicațiile directe ale acestui aspect asupra productivității la filtrare.

Se recomandă ca filtrarea aglomeratelor de hidroxid de magneziu, să se realizeze la temperaturi de 40-70°C, având în vedere creșterea evidentă a productivității la filtrare paralel cu ridicarea temperaturii sistemului.

5.2.2. Solubilizarea magneziului la clorură de magneziu

Condiția care se impune în cazul recuperării amoniacului cu ajutorul celor două componente ale laptelui dolomitic, conform reacției 3, prezentată anterior, cu scopul obținerii soluțiilor de clorură de magneziu, este ca procesul să fie condus în așa fel încât să nu perturbe industria sodei amoniacale.

Cantitatea echivalentă de hidroxid, corespunzător recuperării amoniacului din clorura de amoniu, a fost asigurată prin amestecuri de hidroxid de calciu și magneziu, obținute prin dozarea concomitentă a laptelui de var și a laptelui dolomitic.

Componenta magneziană a provenit din lapte dolomitic stins în două variante:

1.- în condițiile în care se realizează, obișnuit, în industrie stingerea varului, deci cu apă de 50-60°C, sub agitare, timp de 30 minute;

2.- în condițiile stabilite experimental pentru hidra-

tarea , aproape completă a dolomitelor indigene (vezi cap.4.2), și anume temperatură în jur de 100°C, timp de cel puțin 60 minute.

În primul rând a fost urmărită comportarea, în reacția cu clorura de amoniu, a laptelui dolomitic stins conform variantei 1, cu apă de 50-60°C, când doar parțial oxidul de magneziu s-a hidratat la hidroxid de magneziu (vezi cap.4.2, fig.19). Prin dozarea laptelui de var și a laptelui dolomitic s-a realizat în sistem un raport CaO:MgO de 6:1 (tabelul 19) și ulterior de 2,5:1 (tabelul 20).

Tabelul 19

Solubilizarea Ca(OH)₂, MgO și eliberarea NH₃
(82,98 g/l Cl⁻ ; CaO:MgO = 6:1)

Proba nr.	Timp, min.	Compoziția soluțiilor, g/l		
		CaO solubilizat	MgO solubilizat	NH ₃ liber
1	10	32,88	0,05	5,00
2	20	33,38	1,59	2,44
3	30	33,55	3,07	0,71
4	40	33,61	4,01	0,55
5	50	33,63	5,01	0,45
6	60	33,84	5,03	0,20

Din datele cuprinse în cele două tabele se constată că:

- solubilizarea Ca(OH)₂ decurge destul de rapid, astfel că după 15-20 minute, calciul a trecut aproape integral în soluție (proba 2 - tabel 19 și 20);

- solubilizarea componentei magneziene, hidratată normal, decurge destul de lent, fiind necesare aprox. 50 minute pentru

Tabelul 20

Solubilizarea $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO și eliberarea NH_3
(80,54 g/l Cl^- ; $\text{CaO}:\text{MgO}=2,5:1$)

Proba nr.	Timp, min.	Compoziția soluțiilor, g/l		
		CaO solubilizat	MgO solubilizat	NH_3 liber
1	15	24,84	1,49	2,57
2	30	26,98	3,25	2,28
3	45	27,14	5,85	1,31
4	60	27,16	7,03	0,19
5	75	27,26	8,09	0,19
6	90	27,42	8,42	0,16

trecerea în soluție a 5 g/l MgO (proba 5 - tabel 19), respectiv 90 minute - pentru 8,5 g/l MgO (proba 6 - tabel 20);

- eliminarea cât mai completă a amoniacului din sistem, decurge în paralel cu procesul de solubilizare a componentei magneziene (proba 5 și 6 din tabel 19, proba 6 - tabel 20).

Tabelul 21

Solubilizarea $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ și eliberarea NH_3
(90,3 g/l Cl^- ; $\text{CaO}:\text{MgO} = 2,5:1$)

Proba nr.	Timp, min.	Compoziția soluțiilor, g/l		
		CaO solubilizat	MgO solubilizat	NH_3 liber
1	10	29,45	3,42	1,98
2	20	30,65	8,47	0,41
3	30	30,65	9,11	0,26
4	40	30,65	9,55	0,19
5	50	30,65	9,57	0,19
6	60	30,72	9,62	0,18

Urmărirea procesului, în ansamblu, de solubilizare a Ca(OH)_2 și a Mg(OH)_2 din laptele dolomitic puternic hidratat (varianta 2), în paralel cu eliminarea amoniacului din sistem, este redată în tabelele 21 și 22, pentru două rapoarte între cei doi oxizi, și anume $\text{CaO:MgO} = 2,5:1$ (provenind din lapte dolomitic și lapte de var), respectiv $1,5:1$ (provenind din lapte dolomitic).

Tabelul 22

Solubilizarea Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 și eliberarea NH_3
(79,43 g/l Cl^- ; $\text{CaO:MgO} = 1,5:1$)

Proba nr.	Timp, min.	Compoziția soluțiilor, g/l		
		CaO solubilizat	MgO solubilizat	NH_3 liber
1	10	18,89	3,05	1,32
2	20	18,92	7,45	0,68
3	30	19,24	10,08	0,59
4	40	19,71	11,68	0,31
5	50	19,82	11,86	0,16
6	60	19,99	11,96	0,13

Pe baza datelor prezentate în ultimele două tabele se remarcă următoarele:

- Solubilizarea componentei magneziene, puternic hidratată, are loc destul de rapid, astfel încât în 30 minute pot trece în soluție 9-10 g/l MgO (proba 3 - tabel 21 și 22); în 40-50 minute, se pot solubiliza aproape 12 g/l MgO (proba 4 și 5 - tabel 22).

- Cele două procese, solubilizarea componentei magneziene și eliminarea cât mai completă a amoniacului din sistem, se desăvârșesc în paralel (proba 3 și 4 - tabel 21,

proba 4 și 5 - tabel 22); în consecință, timpul total al procesului poate fi considerat 30-35 minute, când raportul $\text{CaO}:\text{MgO}$ este 2,5:1 (tabel 21), respectiv 40-45 minute, când raportul $\text{CaO}:\text{MgO}$ este 1,5:1 (tabel 22).

Figura 38 redă viteza de solubilizare a componentei magneziene din laptele dolomitic, cu clorura de amoniu din leșia de la filtre în cele două situații prezentate mai sus, implicând lapte dolomitic în condițiile menționate ^{preparat} (variante 1 și 2).

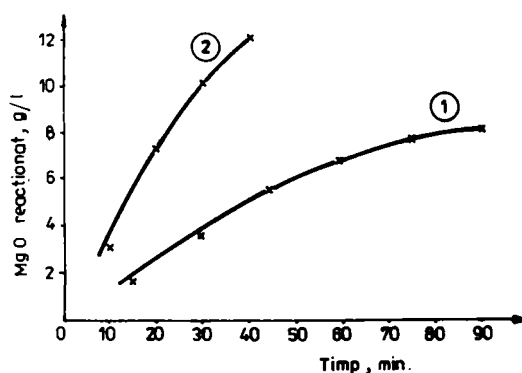


Fig. 38. Viteza de solubilizare a MgO în reacția cu NH_4Cl : 1- MgO din lapte dolomitic stins normal; 2- MgO din lapte dolomitic puternic hidratat.

Selectarea condițiilor optime de recuperare a amoniacului și obținere a soluțiilor cu clorură de magneziu, în așa fel încât să fie satisfăcută condiția inițială, de a nu perturba industria sodei amoniacale, se realizează prin comparație cu proba martor (tabel 23) - recuperarea amoniacului cu lapte de var, în instalația de laborator. Se consideră urmă-

Tabelul 23

Solubilizarea $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și eliberarea NH_3
(concentrația soluției 86,52 g/l Cl^-)

Proba nr.	Timp, min.	Compoziția soluțiilor, g/l	
		CaO solubilizat	NH_3 liber
1	5	41,20	1,77
2	10	43,32	1,04
3	15	43,45	0,96
4	20	43,54	0,73
5	25	43,64	0,55
6	30	43,03	0,44

tearele:

- Timpul afectat procesului de solubilizare a hidroxi-
silor, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ și $\text{Mg}(\text{OH})_2$, și de eliminare a amoniacului,
trebuie să coincidă cu timpul, în care se produce solubili-
zarea hidroxidului de calciu și desăvârșirea distilării ame-
niacului la proba martor (30 minute - tabel 23).

- În condițiile menționate (30 minute - în instalația
de laborator) se pot solubiliza 3 g/l MgO din laptele delo-
mitic stins normal, respectiv 9 g/l MgO din laptele delomi-
tic puternic hidratat (fig.38).

- Solubilizarea maximă menționată (9 g/l MgO) se reali-
zează când se lucrează cu un amestec de lapte de var și lapte
delomitic puternic hidratat, în așa fel încât raportul $\text{CaO}:\text{MgO}$
să fie de 2,5:1.

Ca urmare a lucrărilor efectuate, se ajunge la conclu-
sia că, este posibilă recuperarea amoniacului și obținerea

concomitentă a unor soluții cu clorură de magneziu, fără a produce perturbări în industria sodei amoniacale. Se recomandă să se lucreze cu un amestec de lapte de var și lapte dolomitic puternic hidratat,¹¹⁹ raportul optim CaO:MgO fiind 2,5:1. În aceste condiții, leșile finale, care rezultă din blasul celoarei de distilare, conțin ~9 g/l MgO solubilizat la clorură de magneziu.

Capitolul 6

OBTINEREA OXIDULUI DE MAGNEZIU DE PURITATE ÎNĂLȚĂ

Gradul de puritate al produselor obținute prin procedeele tehnologice menționate, depinzând prioritar de calitatea materiei prime de bază, nu este corespunzător pentru unele domenii de utilizare. În aceste cazuri este oportună găsirea unor căi de purificare, prevăzute a se include ca faze suplimentare în procesele tehnologice existente. În acest scop, ne-am propus să obținem carbonat și oxid de magneziu de puritate avansată, prin introducerea unor faze de purificare în procedeele de fabricație menționate, cele de extracție cu dioxid de carbon și cele grefate pe industria sodei amoniacale, care conduc obișnuit la produse de calitate medie.

S-au adoptat, în esență, două căi de purificare și anume, una prin reținerea componentelor nederivate pe mase adsorbante și a doua prin introducerea unui ciclu de purificare, cuprinzând solubilizarea selectivă a compusului de magneziu, separarea impurităților insolubile și final precipitarea ionului Mg^{2+} . 104.105

6.1. Metoda de purificare cu mase adsorbante

Metoda de purificare cu mase adsorbante se aplică în cazul procedeelelor de extracție cu dioxid de carbon, pentru purificarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$.

Intrucât purificarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$, obținute prin carbonatarea laptelui delomitico de proveniență Voşlobeni,

visa îndeosebi desilicierea acestora, pentru îndepărtarea silicii, s-au ales compuși pe bază de aluminiu; pH-ul soluțiilor de bicarbonat de magneziu (pH=7-7,5), coincide cu domeniul în care flocculele de hidroxid de aluminiu produc desilicierea (pH=5,5-7,5), pH-ul optim fiind 7,2-7,5.¹²⁰⁻¹²³

Ca efect al purificării acestor soluții, prin cele două metode cu agenți adsorbanti indicați (cap.3.3.6.) și anume strat filtrant de oxid de aluminiu, respectiv flocculele de hidroxid de aluminiu, s-a constatat că siliciul a fost adsorbit practic total, iar celelalte impurități au rămas concomitent, după cum rezultă din tabelul 24.

Tabelul 24

Compoziția soluțiilor de bicarbonat de magneziu înainte și după purificare prin mase adsorbante

Soluția	Concentrație, g/l			
	Mg	Si	Ca	Fe
inițială	3,344	0,048	0,046	$0,53 \cdot 10^{-3}$
filtrată peste Al_2O_3	3,340	-	0,008	$0,09 \cdot 10^{-3}$
tratată cu $Al(OH)_3$, filtrată	3,190	-	0,010	$0,33 \cdot 10^{-3}$

Din aceste soluții, după precipitarea carbonaților de magneziu, în cursul procesului de decarbonatare, separarea prin filtrare a precipitatului și uscare, s-a obținut un produs finit, carbonat de magneziu de puritate înaintată, având următoarea compoziție: 40,32% MgO , 0,01-0,06% Ca , 0,001-0,003% Fe , fără siliciu.¹²⁴

6.2. Metoda de purificare prin solubilizare-precipitare

Această metodă se aplică, atât în cazul procedeelor prin extracție cu dioxid de carbon, cât și în cele grefate pe industria sodei amoniacale, pentru purificarea carbonatului de magneziu tehnic, respectiv a oxidului de magneziu tehnic, prin introducerea unui ciclu de purificare, cuprinzând solubilizarea selectivă a compusului de magneziu, separarea impurităților insolubile și final precipitarea ionului Mg^{2+} . 104,105

6.2.1. Metoda aplicată în procedeul prin extracție cu CO_2

Ciclul de purificare a carbonatului de magneziu tehnic (cap.3.1.4) cuprinde solubilizarea selectivă la $Mg(HCO_3)_2$, separarea impurităților insolubile, urmată de precipitarea carbonaților de magneziu (cap.5.1.2).

Tabelul 25

Solubilizarea prin carbonatare a carbonatului de magneziu (debit CO_2 , 200 l/h; timp, 60 minute)

Probă nr.	Condiții carbonatare			Soluție filtrată, g/l MgO
	Conc. susp. g/l MgO	Presiune, kgf/cm ²	Temperatură, °C	
1	10	1	22-19	6,50
2	10	2	23-19	7,42
3	8	2	22-19	6,86
4	7	1	23-19	5,82

Față de diferitele condiții de lucru, realizate în celuloana de carbonatare (cap.3.2.2), pentru solubilizarea carbo-

natului de magneziu tehnic și prezentate în tabelul 25, s-au definit drept parametrii optimi pentru faza de carbonatare, temperatura 20°C, presiunea 2 kgf/cm², debitul de CO₂ 200 l/h și timpul 60 minute. În acest caz se obțin, pornind de la suspensii de aprox. 8 g/l MgO, soluții de Mg(HCO₃)₂ în jur de 7 g/l MgO.

Tabelul 26

Compoziția carbonatului de magneziu, înainte și după purificare prin solubilizare-reprecipitare

Carbonat de magneziu	MgO, %	Ca, %	Fe, %	Si, %
tehnic	41,12	0,250	0,016	0,15
purificat	41,32	0,045	0,003	-

Aceste soluții, după separarea impurităților, supuse fazei de decarbonatare, realizată în condiții de agitare mecanică cu 1400 rot/min, la temperaturi în jur de 20°C, cunoscând după filtrare la produsul finit, carbonat de magneziu de puritate înaintată a cărei compoziție este menționată în tabelul 26, în comparație cu cea a carbonatului tehnic supus purificării.¹²⁵

6.2.2. Metoda aplicată în procedeele grefate pe industria sodiei amoniacale

Ciclul de purificare a suspensiilor de hidroxid de magneziu, cuprinde solubilizarea selectivă la Mg(HCO₃)₂, prin carbonatare (cap.5.1.1), separarea impurităților insolubile, urmată de decarbonatarea soluțiilor (cap.5.1.2) cu scopul

precipitării produsului purificat. Impurificarea pronunțată cu hidroxid de calciu a suspensiilor de la recuperarea amoniacului (cap.3.1.3 - tabel 4), a impus stabilirea condițiilor de lucru, care conduc la scăderea conținutului de calciu în produsul finit.

Rezultatele unor experimente realizate cu suspensii de oxid de magneziu puternic impurificate cu hidroxid de calciu, cu concentrații variabile (20-26 g/l MgO și 1-2,2 g/l CaO), în condițiile parametrilor optimi la faza de carbonatare (3,5 kgf/cm², 20°C, 60 minute și debit variabil de CO₂) și la faza de decarbonatare (temperatura 50°C și agitare 1400 rot/min), sînt redată sintetic în tabelul 27.

Tabelul 27

Purificarea MgO tehnic prin solubilizare-reprecipitare

Probă nr.	Carbonatare			Compoziție soluții filtrate		Compoziție produs filtrat	
	Compoziție suspensie		Debit l/h CO ₂	g/l MgO	g/l CaO	%MgO	%CaO
	g/l MgO	g/l CaO					
1	20,30	1,11	100	18,98	0,05	99,20	0,32
2	21,60	1,12	200	20,31	0,10	98,97	0,48
3	26,57	1,17	300	24,17	0,21	98,58	0,85
4	21,66	2,18	300	18,75	0,40	97,98	1,45

În ce privește puritatea produselor finite obținute prin această metodă, se remarcă faptul că o creștere a debitului de CO₂, favorabilă solubilizării oxidului de magneziu duce în același timp și la o solubilizare mai avansată a oxidului de calciu, transpunându-se în impurificarea nedorită a produsului finit cu ioni de Ca²⁺. Se recomandă astfel un debit de

100 l/h CO₂, în instalația pilot metalică descrisă în cap.3.2.2.

În condițiile de lucru alese, conținutul în CaO al produsului finit obținut poate să fie de ~10 ori mai mic, decât al produsului tehnic supus purificării. Pentru pretenții deosebite, ciclul carbonatare-decarbonatare poate fi repetat.

În concluzie, pe baza cercetărilor efectuate, se recomandă metode de purificare, cu scopul obținerii carbonatului și oxidului de magneziu de puritate înaintată, prin introducerea unor faze de purificare în procedeele de extracție cu dioxid de carbon și cele grefate pe industria sodiei amoniacale.

În cazul procedeelor prin extracție cu dioxid de carbon, pentru purificarea soluțiilor de Mg(HCO₃)₂, se recomandă reținerea componentelor nedorite pe mase adsorbante, prin filtrare peste un strat de oxid de aluminiu, sau tratarea soluției cu floccule de hidroxid de aluminiu.

Pentru purificarea carbonatului de magneziu tehnic, respectiv a oxidului de magneziu tehnic, se recomandă un ciclu de purificare, cuprinsînd solubilizarea selectivă - prin carbonatare - a compusului de magneziu, separarea impurităților insolubile, urmată de precipitarea carbonatilor de magneziu.

Capitolul 7

PROCEDEE TEHNOLOGICE DE OBTINERE A OXIDULUI DE MAGNEZIU ELABORATE PE BAZA CERCETĂRILOR EFECTUATE

Cercetările, prezentate în capitolele anterioare, au fost efectuate cu scopul furnizării datelor, necesare elaborării unor procese tehnologice de obținere a oxidului de magneziu din materii prime indigene, vizînd în final fabricarea unor produse de puritate înaintată.

7.1. Procedee prin extracție cu dioxid de carbon

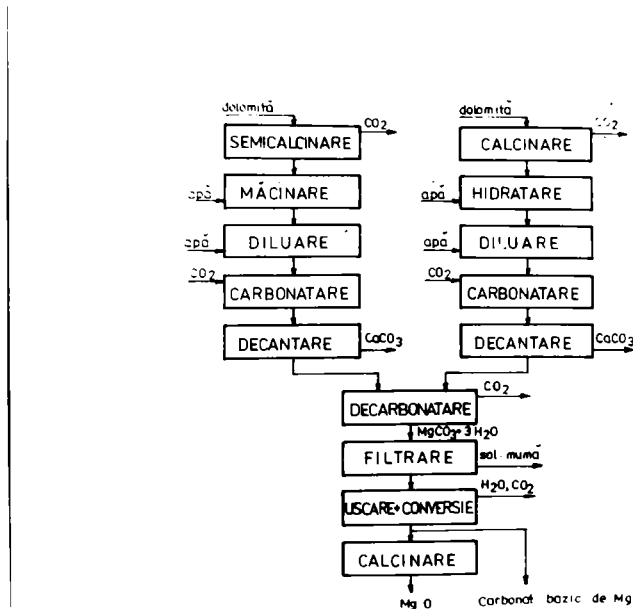


Fig.39. Flux tehnologic pentru obținerea carbonatilor și oxidului de magneziu

Procedeele de obținere a oxidului de magneziu tehnic prin extracție cu dioxid de carbon din dolomite semicalcinate și respectiv calcinate interral, sînt redată sintetic prin fluxurile tehnologice din figura 39.

Sinteza parametrilor de lucru, recomandați a fi asigurați la fazele figurate pe schemă, este redată în cele ce urmează.

7.1.1. Procedeu din dolomite semicalcinate

Descompunerea termică selectivă a dolomitelor este important să se realizeze, în condiții care să asigure calcinarea uniformă a acestora, scop cărui a îi corespunde cup-torul rotativ, în care se pot introduce granule de dolomită de 10-20 mm. Temperatura de lucru, pentru calcinarea dolomitelor de Voşlebeni, trebuie menținută, în limite destul de restrînse, 750-770°C.¹²⁶

Măcinarea dolomitelor semicalcinate se realizează cu ușurință, pe cale umedă (cap.4.1.).

Carbonatarea suspensiilor de dolomită semicalcinată măcinată se poate realiza, potrivit parametrilor de lucru menționați mai jos:

- concentrația suspensiei, 37-53 g/l dolomită semicalcinate (10-15 g/l MgO)
- temperatura 20°C
- presiunea 1 kgf/cm².

Separarea carbonatului de calciu, față de soluțiile de bicarbonat de magneziu, se realizează prin decantare, cînd are loc depunerea rapidă a particulelor solide de carbonat de calciu.

Decarbonatarea soluțiilor de bicarbonat de magneziu se poate realiza, prin barbotare intensă de aer la temperatura de 40-50°C, când precipită $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Parametrii de lucru pot varia în limitele:

- concentrația soluției 10-15 g/l MgO ;
- debit aer 1000 l/h;
- temperatura 40-50°C.

Separarea carbonaților de magneziu, de soluțiile mureș se realizează prin filtrare.

Transformarea $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ la carbonat basic de magneziu are loc prin încălzire la 150-190°C.

Calcinarea la oxid de magneziu a carbonaților se face la 600-800°C.

Avantajele economice ale procedurii propus, față de procedeul aplicat la C.P.S.O.M. (cap.2.1.1.), implicând calcinarea integrală în cuptoare verticale, au fost puse în evidență printr-un studiu de oportunitate întocmit de I.A.M.N.-Proiectare. S-a constatat că tehnologia propusă, având la bază semicalcinarea dolomitei, permite reducerea consumului specific de gaz metan de la 2221 m³/t MgO la 576 m³/t MgO și a celui de energie electrică de la 4,76 Mwh/t la 3,325 Mwh/t.

I.A.M.N.-Proiectare a elaborat și documentația de proiectare, pentru instalația de semicalcinare, realizând proiectul de execuție al unui cuptor rotativ.

Una din fazele cercetate și propuse pentru tehnologia descrisă mai sus, și anume separarea carbonatului de calciu de soluțiile de bicarbonat de magneziu prin decantare, a fost preluată de Combinatul de Produse Sodice Oana Mureș și aplicată în cadrul procedurii existent de obținere a oxidului de

magneziu prin extracție cu dioxid de carbon din delomite calcinate (cap.2.1.1.). Înlocuind filtrarea anevoioasă pe filtre Kelly, se realizează în prezent importante economii de pânză de filtru, acid clorhidric, precum și reducerea cheltuielilor pentru reparații.

7.1.2. Procedeu cu adaos de substanțe tensioactive

În cadrul oricărui proces tehnologic în care se prelucurează soluții de bicarbonat de magnezium, se poate realiza, decarbenatarea acestora, cu scopul precipitării carbonatului de magnezium, în prezența unei substanțe tensioactive pe bază de alchil-naftalin-sulfonat¹²⁷ (produsul indigen poartă denumirea comercială de Acvafil).

Decarbenatarea în prezență de Acvafil nu complică tehnologia, modificarea constând doar în pregătirea soluției apoase de Acvafil și dozarea acesteia spre a fi introdusă în soluțiile de bicarbonat de magnezium. Se introduce cantitatea necesară, în așa fel, încât concentrația de Acvafil, în soluțiile de bicarbonat de magnezium, să fie de 0,015 g/l (cap.5.1.2).

Decarbenatarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$ în prezență de Acvafil se realizează în condiții de agitare blândă. Ca atare, se recomandă următorii parametri optimi:

- concentrația soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$. 5-25 g/l MgO
- temperatura 40-50°C
- aerare intensă
- agitare mecanică lentă
- adaos Acvafil 0,015 g/l.

Utilizarea Acvafilului la decarbenatarea soluțiilor

de $Mg(HCO_3)_2$ prezintă următoarele avantaje:

- diminuarea depunerii crustelor de carbonați de magneziu;
- mărirea vitezei de filtrare a carbonatului de magneziu precipitat;
- reducerea umidității turtelor de carbonat de magneziu trihidrat (cap.5.1.2);
- reducerea consumurilor energetice la uscarea produsului.

Procedeul de obținere a carbonatului și oxidului de magneziu, implicând adăos de substanțe tensioactive la decarbenatarea soluțiilor de bicarbonat de magneziu, s-a aplicat experimental pe instalația industrială de obținere a produselor de magneziu de la Combinatul de Produse Sodice Ocna - Mureș în anul 1983 și a funcționat temporar, pe aceeași instalație în anul 1986.

7.2. Procedeul grefat pe industria sodei amoniacale

Procedeele de obținere a oxidului de magneziu prin grefare pe industria sodei amoniacale, implicând recuperarea amoniacului din industria sodei cu ajutorul hidroxidului de calciu din laptele dolomit (varianta I.), respectiv a hidroxidului de calciu și a celui de magneziu din laptele dolomit (varianta II.), sînt redată sintetic prin fluxurile tehnologice din figura 40.

7.2.1. Procedeul grefat - varianta I.

În cadrul procedeeului de obținere a oxidului de magneziu, grefat pe industria sodei amoniacale, folosind hidroxidul de calciu din laptele dolomit, reprezentat schematic în figura 40 - varianta I., ne-am ocupat de optimizarea fazei

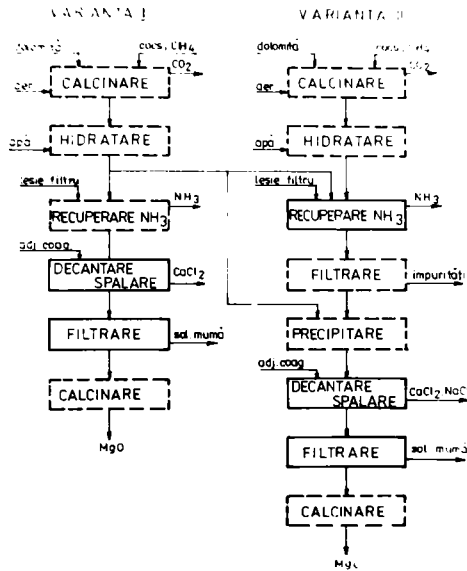


Fig.40. Tehnologii de obținere a oxidului de magneziu grefate pe industria sodiei americale

de decantare și filtrare a hidroxidului de magneziu, rezultat prin hidratarea oxidului de magneziu din dolomita calcinată.

În scopul măririi vitezei de decantare și de filtrare a hidroxidului de magneziu din suspensiile de la distilat, se recomandă aglomerarea acestuia prin utilizarea unor adjuvanți de coagulare indigeni din seria Polias¹¹⁸ (conferă cap.5.2.1.).

Parametrii optimi la faza de decantare sînt:

- concentrația inițială a suspensiei . 10-15 g/l MgO;
- agent de coagulare-floculare Polias 330;
- concentrația soluției de Polias 0,1 %;
- concentrația agentului de floculare
față de substanța solidă din suspensie, 1 %.

Parametrii optimi la faza de filtrare sînt:

- concentrația inițială a suspensiei . 140 g/l MgO;
- temperatura 40-50°C.

7.2.2. Procedeu grefat - varianta II.

În cadrul procedurii de obținere a oxidului de magneziu, grefat pe industria sodei amoniacale, folosind hidroxidul de calciu și cel de magneziu din laptele dolomitico, reprezentat schematic în figura 40 - varianta II., ne-am ocupat de stabilirea condițiilor de obținere a așa-zisei "ape de mare sintetice".

Procedeu recomandat, utilizînd la recuperarea amoniacului un amestec de lapte de var și lapte dolomitico puternic hidratat (cap.5.2.2), nu afectează fabricarea sodei, deoarece laptele de var se înlocuiește cu lapte dolomitico, doar într-o proporție, încît hidroxidul de magneziu să reacționeze cu clorura de amoniu, în timpul trecerii amestecului de reacție prin instalația de distilare; raportul optim CaO:MgO este 2,5 : 1. 115

Precipitarea hidroxidului de magneziu, din soluțiile rezultate din blasul coloanei de distilare a amoniacului - apă de mare sintetico - se realizează, fie prin tratare cu lapte de var, fie prin tratare cu lapte dolomitico.

La decantarea hidroxidului de magneziu precipitat se recomandă adăosul adjuvantului de coagulare-floculare indigen Polias 330 (cap.7.2.1).

La filtrarea hidroxidului de magneziu aglomerat, se mențin recomandările făcute anterior (cap.7.2.1.), privind filtrarea la o temperatură superioară mediului ambiant (40-50°C).

Tehnologia propusă implică valorificarea superioară a fazei de recuperare din industria sodei amoniacale, realizându-se concomitent recuperarea amoniacului și obținerea soluțiilor necesare pentru fabricarea oxidului de magneziu.

Tehnologia propusă prezintă o serie de avantaje față de obținerea oxidului de magneziu din apa Mării Negre, avantaje care pornesc de la diferența accentuată între concentrațiile soluțiilor de clorură de magneziu în cele două cazuri; 9 g/l MgO solubilizat în procedeul propus, reprezintă o concentrație net superioară față de conținutul de numai 0,8 - 1 g/l MgO al Mării Negre (cap.1). Pompajul unor cantități mai reduse de soluții, precum și volumul mai redus al aparatelor de reacție și de decantare, sînt avantaje evidente, care rezultă din aspectul menționat, pe lângă avantajul lipsei prizei marine.

7.3. Procedee privind obținerea oxidului de magneziu de puritate înaintată

Rezultatele cercetărilor prezentate în capitolul 6 pot fi aplicate în cadrul tehnologiilor de obținere a oxidului de magneziu de puritate înaintată, redată sintetic în figurile 41 și 42.

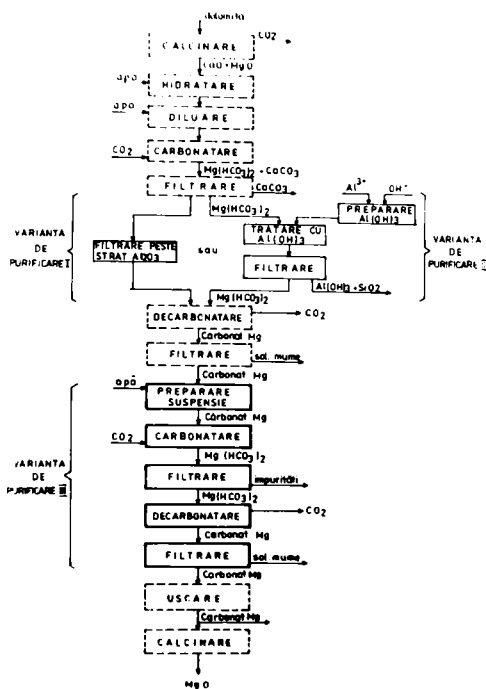


Fig.41. Procedee de obținere a oxidului de magneziu prin extracție cu dioxid de carbon

Procedul de extracție cu dioxid de carbon, poate fi regăsit în figura 41, trasat cu linie întreruptă, în schema de flux tehnologic de ansamblu, alături de fazele de purificare propuse în prezenta cercetare, în trei variante, trasate cu linie continuă. Varianta de purificare I., respectiv varianta de purificare II., redau fazele de purificare, propuse a fi intercalate în procesul tehnologic de obținere a oxidului de magneziu, prin extracție cu dioxid de carbon, cu scopul purificării soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$ prin metoda cu mase adsorbante.¹²⁴ Varianta de purificare III. cuprinde fazele implicite pentru purificarea carbonatului de magneziu tehnic, prin metoda de purificare prin solubilizare-precipitare.¹²⁵

Variantele de purificare propuse constau în:

- filtrarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$ peste un strat filtrant de oxid de aluminiu (varianta I);
- tratarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$ cu floccule de hidroxid de aluminiu, proaspăt preparat, urmată de filtrare (varianta II.);
- carbonatarea suspensiilor de carbonat de magneziu tehnic, filtrarea soluțiilor pentru separarea impurităților insolubile, decarbonatarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$ cu scopul precipitării carbonaților de magneziu (varianta III).

Pentru ultima variantă (varianta III.) se recomandă următorii parametri optimi la faza de carbonatare (a) și decarbonatare (b):

- a) - concentrația suspensiei de carbonat de magneziu 8 g/l (g);
- temperatura 20°C;
- presiunea 2 kgf/cm²;

- b) - concentrația soluției de $Mg(HCO_3)_2$. . . 7 g/l MgO
- temperatura 40-50°C
- aerare intensă
- agitare mecanică lentă.

In figura 42 este prezentat modul de obținere a oxidului de magneziu, prin două variante de procedee grefate pe industria sodiei amoniacale (linie întreruptă), incluzând și fazele propuse (linie continuă), cu scopul obținerii unui

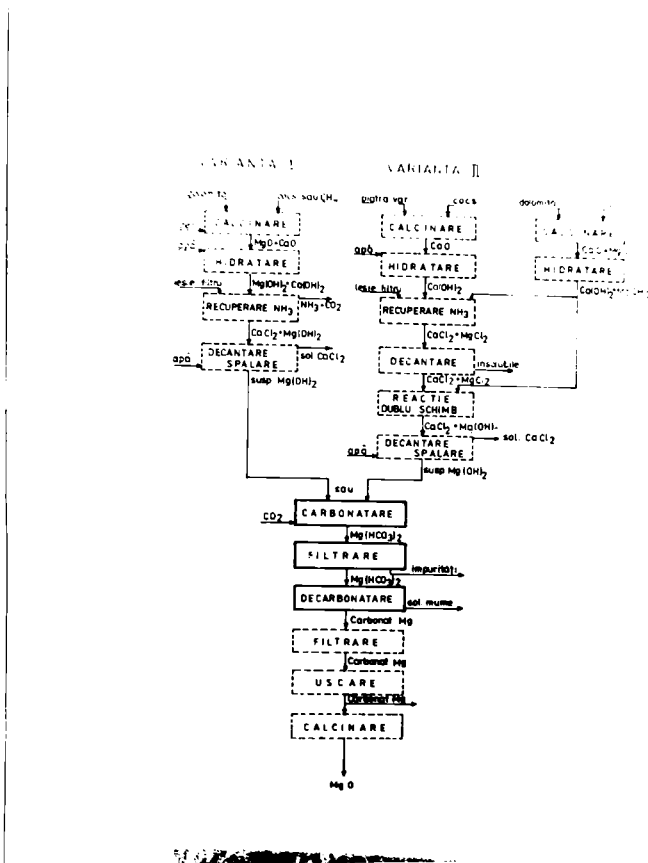


Fig.42. Procedee de obținere a oxidului de magneziu prin grefare pe industria sodiei amoniacale

produs finit pur. Cele două variante (cap.7.2) se referă la modul de dezare a clorurii de amoniu în reacția cu laptele dolomitic, în faza de recuperare a amoniacului, care se poate realiza astfel, încît clorura de amoniu să reacționeze fie numai cu hidroxidul de calciu (varianta I), fie cu ambele componente ale laptelui dolomitic (varianta II). Suspensiile de hidroxid de magneziu obținute prin varianta I, respectiv II. ale procedurii greșit pe industria sodei amoniacale pot fi purificate prin metoda implicînd solubilizare - precipitare, figurată cu linie continuă, în schema de flux din figura 42.

Parametri pentru fazele propuse, carbonatarea suspensiilor de hidroxid de magneziu (a) și decarbonatarea soluțiilor de bicarbonat de magneziu (b) sînt:

- a) - concentrația suspensiei de $Mg(OH)_2$. . . 10 g/l MgO
- temperatura 20°C
- presiune 1 kgf/cm²
- b) - concentrația soluției de $Mg(HCO_3)_2$. . . 10 g/l MgO
- temperatura 40-50°C
- aerare intensă
- agitare mecanică lentă.

Se apreciază că metoda de purificare a hidroxidului de magneziu prin solubilizare - precipitare, prezentată mai sus, poate fi generalizată, pentru purificarea oxidului și hidroxidului de magneziu tehnic, obținut și prin alte tehnologii. În acest sens, pot fi menționate alte procedee de care ne-am preocupat, și anume procedeul de obținere a oxidului de magneziu din apă de mare,¹²⁸ precum și cel de obținere a acestuia din serpentinit.^{129,130}

În prezent, în țara noastră, din anul 1983, la Combinatul de Produse Sodice Oana Mureș, se aplică pe instalația industrială de obținere a produșilor de magneziu farmaceutici (carbonat și oxid de magneziu), purificarea carbonatului de magneziu tehnic prin carbonatare - filtrare - decarbonatare.

Calitatea superioară a produselor obținute prin aplicarea acestei tehnologii, le face să depășească pretențiile impuse pentru scopuri farmaceutice, ajungând să fie corespunzătoare și pentru uz electronic. În acest domeniu, se utilizează la IPEE Electroargeș - Curtea de Argeș, înlocuind cu succes produsul similar de import.

În concluzie, pe baza cercetărilor efectuate au fost elaborate procedee tehnologice de obținere a oxidului de magneziu, atât prin extracție cu dioxid de carbon, cât și prin extracție cu clorură de amoniu.

Procedeele de obținere a oxidului de magneziu prin extracție cu dioxid de carbon recomandă descompunerea termică selectivă a dolomitelor, având în vedere importantele reduceri de consumuri energetice (gaz metan și energie electrică).

Separarea carbonatului de calciu, de soluțiile de bicarbonat de magneziu reprezintă o fază tehnologică importantă, în cadrul procedeelelor de obținere a oxidului de magneziu prin extracție cu dioxid de carbon. Decantarea propusă înlocuiește cu succes filtrarea, care produce o strangulare a procesului tehnologic.

Se recomandă ca, în cadrul oricărui proces tehnologic, în care se prelucrează soluții de $Mg(HCO_3)_2$, decarbonatarea acestora cu scopul precipitării $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, să se realizeze

în prezența unei substanțe tensioactive pe bază de alchil-naftalin-sulfonat, care favorizează reducerea umidității turtelor.

În cadrul procedeelor prin extracție cu clorură de amoniu, din leșile de la filtre din industria sodei amoniacale, se recomandă decantarea și filtrarea în prezența adjuvanților de coagulare-floculare indigeni. De asemenea, s-au stabilit condițiile de obținere a așă-sisei "ape de mare sintetice", recomandând utilizarea laptelui delomitric puternic hidratat și raportul optim $\text{CaO}:\text{MgO}$, care permite recuperarea amoniacului și obținerea concomitentă a soluțiilor cu clorură de magneziu, fără a produce perturbări în industria sodei amoniacale.

Pentru obținerea oxidului de magneziu de puritate înaintată se recomandă introducerea unor faze de purificare suplimentare în procesele tehnologice menționate, atât în cele de extracție cu dioxid de carbon, cât și în cele de extracție cu clorură de amoniu.

Pentru purificarea soluțiilor de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ se recomandă două variante de purificare, pentru reținerea impurităților pe mase adsorbante, fiind propuse fazele de purificare, care să fie intercalate în procesul tehnologic de obținere a oxidului de magneziu prin extracție cu dioxid de carbon.

Pentru purificarea produselor tehnice (carbonat de magneziu - din procedeul prin extracție cu dioxid de carbon, respectiv oxid de magneziu - din procedeele prin extracție cu clorură de amoniu), se recomandă un ciclu de purificare, cuprinzând solubilizarea selectivă a compus-

lui de magneziu, separarea impurităților insolubile, precipitarea carbonaților de magneziu.

Procedeele elaborate au la bază materii prime indigene, dolomite de Voșlobeni, Buru, Măgureni și recomandă introducerea în procesul de fabricație a oxidului de magneziu, a produselor auxiliare indigene Acvafil și Polias.

Din cadrul procedeelelor propuse, următoarele aspecte au ajuns să fie aplicate pe instalația industrială de la Combinatul de Produse Sodice Ocna Mureș:

- Decarbonatarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$ în prezență de Acvafil a funcționat în 1986.

- În 1988 a fost montat un decantor pentru separarea carbonatului de calciu precipitat, de soluțiile de $Mg(HCO_3)_2$, realizându-se importante economii prin înlocuirea filtrelor Kelly.

- Purificarea carbonatului de magneziu tehnic, din 1983, conduce la obținerea unui produs care și-a lărgit sfera de aplicabilitate, prin utilizarea sa nu numai pentru scopuri farmaceutice, ci și pentru uz electronic (la IPEE Electro-argheș - Curtea de Argeș, realizându-se asimilarea acestui produs, care anterior era achiziționat din import).

CONCLUZII FINALE

Prezenta lucrare euprinde o serie de contribuții privind obținerea oxidului de magneziu din dolomite indigene, prin procedee de extracție cu dioxid de carbon și prin procedee grefate pe industria sedi amoniacale.

Cercetările întreprinse la scară de laborator, micro-pilot și pilot, atât în instalații existente, cât și în instalații proiectate și construite, pentru realizarea obiectivelor propuse, au condus la concluziile redată sintetic în cele ce urmează.

1. Studiul calcinării dolomitelor indigene și caracterizarea fizico-mecanică a acestor dolomite calcinate în cele două variante - prin descompunere termică selectivă la $MgO \cdot CaCO_3$ și prin descompunere integrală la $MgO \cdot CaO$ - a contribuit la alegerea unor soluții tehnologice, privind prelucrarea acestora.

1.1. Rezistența la compresiune a dolomitelor de Voşlobeni, semicalcinate, umectate (420 kgf/cm^2), mai mică decât a produselor uscate (588 kgf/cm^2) indică măcinarea pe cale umedă a acestora.

1.2. Rezistența la compresiune a dolomitelor complet decarbonatate, de proveniență: Măgureni (107 kgf/cm^2), Buru (190 kgf/cm^2) și Voşlobeni (210 kgf/cm^2), relevă posibilitatea calcinării unor astfel de dolomite în cuptoare

verticale, fiind satisfăcută condiția evitării prăbușirii materialului în cuptor.

1.3. Valorile ridicate ale porozității dolomitelor complet decarbonatate (51-53%), ca expresie a reactivității chimice, s-au corelat cu posibilitatea hidratării puternice a acestora.

Cercetările întreprinse au dovedit că hidratarea dolomitelor indigene, complet decarbonatate, conduce la prepararea unui lapte dolomitic puternic hidratat (grad de hidratare al oxidului de magneziu în jur de 80%), lucrînd la temperaturi pînă la 100°C, fără a fi necesară autoclavizarea, indicată în literatură în unele cazuri.

2. Carbonatarea suspensiilor conținînd compuși de magneziu - dolomite semicalcinate, suspensii de oxid de magneziu impurificate cu oxid de calciu, carbonat de magneziu tehnic, s-a realizat într-o instalație metalică construită special în acest scop, în condiții variabile de temperatură (20-25°C), presiune (1-3,5 kgf/cm²), debit CO₂ (100-300 l/h), conducînd la randamente mari de extracție a magneziului (90%), concomitent cu randamente acceptabile de utilizare a dioxidului de carbon (pînă la 68%).

3. Precipitarea carbonaților de magneziu, studiată în corelație cu separarea acestora de soluțiile mure, a relevat faptul că parametrii de lucru (temperatura, sistemul de agitare, adăosul unor substanțe tensioactive) la decarbonatarea soluțiilor de Mg(HCO₃)₂, condiționează umiditatea turtelor obținute.

3.1. Umiditatea turtelor de carbonat de magneziu este de 85% pentru carbonatul basic de magneziu, obținut prin

precipitare la 80-90°C și 50% pentru carbonatul de magneziu trihidrat, precipitat la 40-50°C. Umiditatea celui din urmă este redusă la 40%, prin înlocuirea agitării mecanice cu aerare intensă și în continuare la 20% prin adăesul agentului tensioactiv, pe bază de alchil-naftalin-sulfonat (produsul indigen Acvafil), în soluțiile de $Mg(HCO_3)_2$.

3.2. Caracteristicile cristaline ale carbonaților de magneziu, sînt în acord cu corelările dintre parametrii tehnologici și umiditatea turtelor. Carbonatul basic de magneziu conține o cantitate mare de fază amorfă și prezintă o tendință pronunțată de aglomerare a cristalelor de dimensiuni mici, în timp ce probele de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ sînt foarte bine cristalizate, cristalele aciculare avînd lungimea (L) și lățimea (l) cuprinse în limitele $10 \mu \leq L \leq 50 \mu$ și $1 \mu \leq l \leq 5 \mu$.

4. Studiile efectuate de noi, privind decantarea hidroxidului de magneziu, după recuperarea amoniacului din leșile de la filtre din industria sodiei cu ajutorul hidroxidului de calciu din laptele dolomitico, ne permite să recomandăm utilizarea adjuvanților de coagulare-floculare indigeni, din seria Polias (poliacrilamide parțial hidrolizate), agentul optim fiind produsul Polias 330. Adăesul acestuia în proporție de 0,25-1% față de oxidul de magneziu, în suspensii cu concentrația de aprox. 10 g/l MgO , asigură decantarea rapidă a aglomeratelor formate.

5. Recuperarea amoniacului, din leșile de la filtre din industria sodiei, cu ajutorul ambelor componente ale laptelui dolomitico, în cadrul cercetărilor noastre, a condus la obținerea unor soluții - considerate "apă de mare

sintetică" - cu un conținut de clorură de magneziu pînă la 9 g/l MgO, concentrație ridicată în comparație cu apa săracă în magneziu a Mării Negre (1 g/l MgO).

5.1. Experimentările efectuate au relevat că viteza de solubilizare a componentei magneziene din laptele dolomitic este funcție de gradul de hidratare al oxidului de magneziu, astfel încît indicăm utilizarea laptelui dolomitic puternic hidratat, pentru obținerea unor soluții cu conținut ridicat de clorură de magneziu.

5.2. Pe baza studiilor realizate s-a constatat că, utilizarea unui amestec de lapte de var și lapte dolomitic puternic hidratat, asigurînd un raport CaO:MgO de 2,5:1, permite recuperarea optimă a amoniacului, concomitent cu obținerea soluțiilor de clorură de magneziu, fără perturbarea proceselor din industria sodei.

6. În scopul obținerii unui produs finit de puritate înaintată, prin cercetările întreprinse am elaborat două căi de purificare, avînd ca efect reducerea accentuată a conținutului de silice, fier, calciu, și care să poată fi incluse ca faze suplimentare în procedeele de obținere a oxidului de magneziu.

6.1. Pentru purificarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$, am preconizat reținerea componentelor nedorite pe mase adsorbante, și amume strat filtrant de oxid de aluminiu, respectiv floccule de hidroxid de aluminiu.

6.2. Pentru purificarea carbonatului de magneziu tehnic, respectiv a oxidului de magneziu tehnic, cercetările au fost orientate spre introducerea unui ciclu, cuprinzînd

solubilizarea selectivă a compusului de magneziu prin carbonatare, separarea impurităților insolubile prin filtrare și precipitarea ionului Mg^{2+} prin decarbonatare.

Pe baza cercetărilor noastre au fost elaborate următoarele procese tehnologice originale de obținere a oxidului de magneziu:

1. Procedeu de extracție a magneziului cu dioxid de carbon din dolomite semicalcinate, implicând decantarea carbonatului de calciu din soluțiile de $Mg(HCO_3)_2$ și decarbonatarea acestora la $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. (Brevet RSR nr. 87190)

2. Procedeu de extracție a magneziului cu dioxid de carbon, utilizând adăosul agentului tensioactiv indigen, Acvafil, la decarbonatarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$. (Brevet RSR nr. 87634)

3. Procedeu grefat pe industria sodei amoniacale, având la bază recuperarea amoniacului cu ajutorul hidroxidului de calciu din laptele dolomitic, implicând decantarea și filtrarea hidroxidului de magneziu, în prezența adjuvanților de coagulare-floculare indigeni din seria Polias.

4. Procedeu grefat pe industria sodei amoniacale, având la bază recuperarea amoniacului cu ajutorul hidroxidului de calciu și a celui de magneziu din laptele dolomitic puternic hidratat. (Brevet RSR nr. 72912)

5. Procedeu de obținere a oxidului de magneziu de puritate înaltă, care implică:

5.1. Filtrarea soluțiilor de $Mg(HCO_3)_2$ din procesele de extracție a magneziului cu dioxid de carbon,

peste strat filtrant de oxid de aluminiu, respectiv tratarea cu floccule de hidroxid de aluminiu. (Brevet RSR nr. 81087)

5.2. Introducerea ciclului de purificare, prin solubilizare - filtrare - precipitare, a carbonatului de magneziu tehnic din procedeele de extracție a magneziului cu dioxid de carbon. (Brevet RSR nr. 85737)

5.3. Introducerea ciclului de purificare, prin solubilizare - filtrare - precipitare, a oxidului și hidroxidului de magneziu tehnic din procedeele grefate pe industria sodiei amoniacale.

Se remarcă faptul că această metodă de purificare se poate aplica și în cazul procedeele de obținere a oxidului de magneziu din apă de mare (Brevet RSR nr. 90075) și din serpentinit (Brevet RSR nr. 81088).

Valorificarea rezultatelor cercetărilor noastre s-a concretizat în următoarele:

1. Transpunerea pe scară pilot a descompunerii termice selective a dolomitelor de Voşlobeni, prin calcinare în cuptor rotativ, la temperatura de 750°C , obținându-se un produs semicalcinat cu un conținut redus de CaO liber.

2. Asigurarea documentației tehnice pentru proiectarea unei instalații de semicalcinare a dolomitelor și pentru realizarea proiectului de execuție al unui cuptor rotativ.

3. Aplicarea, pe scară industrială, la Combinatul de Produse Sodice Jena Mureș, a 3 tehnologii.

3.1. Decarbonatarea soluțiilor de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ în prezența agentului tensioactiv Acvafil (0,015 g/l), conducând la reducerea umidității turtelor de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ de la 65% la 43%

(la filtrarea pe filtrul rotativ industrial), confirmă eficiența cercetărilor efectuate și contribuie la reducerea consumurilor energetice la uscarea produsului. Constatarea privind diminuarea depunerii crustelor pe instalația industrială, este deosebit de prețioasă pentru exploatarea acesteia.

3.2. Separarea prin decantare a carbonatului de calciu de soluțiile de $Mg(HCO_3)_2$, în cadrul procedurii existent de extracție a magneziului ou dioxid de carbon din dolomite complet decarbonatate, înlocuiește filtrarea anevoioasă pe filtre Kelly, realizându-se în prezent importante economii, de aproximativ 1.400.000 lei/an.

3.3. Introducerea ciclului de purificare a carbonatului de magneziu tehnic prin solubilizare - filtrare - precipitare, în fabricația industrială curentă a produselor farmaceutice, conduce la obținerea unor produse finite superioare celor rezultate prin vechea tehnologie, datorită desilicierii practic totale și reducerii mai pronunțate a conținutului de fier și calciu, realizându-se până în prezent o producție de 200 tone.

Datorită înaltului grad de puritate, carbonatul de magneziu astfel obținut se utilizează în prezent și pentru uz electronic, la IPSE Electrochargeș - Curtea de Argeș, realizându-se economii valutare, de aproximativ 400.000 lei valută, prin înlocuirea produsului similar care anterior era achiziționat din import.

BIBLIOGRAFIE

1. Barkevsky C., Chim. Ind., 97 (1), 1967, p.129
2. Macarevici C., Lauby E., Rev. Chim. (București), II. (8), 1951, p.12
3. Macarevici C., Băscceanu M., Rev. Chim. (București), 2 (4), 1958, p.207
4. Barne V., "Zăcămintele nemetalifere din România", Ed. Tehnică, București, 1967
5. Hints M., Păcurar D., Rev. Chim. (București), 28 (7), 1977, p.688
6. Apostolide A., Rev. Chim. (București), VI (8), 1955, p.425
7. Mendelsohn N., Proces tehnologic pentru obținerea magneziei din dolomită, ICECHIM București, 1951
8. Siniarsky V., Bărbulescu E., Bîrlogeanu C., Rev. Chim. (București), V (5), 1954, p.196
9. Creangă O., Rev. Chim. (București), 6, 1956, p.349
10. Lemoine G., Bull. Soc. d'Enc., 20 (2), 1879, p.362
11. Merassé G., Ann. Soc. Géol. Belg., 37, 1910, p.151
12. Findeisen F., "Polyt. Notisblatt", 81, 1860
13. Pattinson H. L., Chem. News, 1863, 8, p.128
14. Brevet Brit. 9102, 1841
15. Kirk E. R., Othmer F. D., "Encyclopedia of Chemical Technology", The Interscience Encyclopedia, New York, 1952, vol.8
16. Brevet S.U.A. 1.864.063, 1931
17. Brevet S.U.A. 1.900.235, 1932

18. Minakata L., *Afinidad*, 25, 1948, p.529
19. Brevet Italia 455.709, 1950
20. x x x C.P.S.O.M. - Regulament de fabricație săruri de magneziu
21. Brevet R.S.R. 42.326, 1958
22. Petcu I., Dumitriu N., "Tehnologia sodiei și a produselor sodice", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1960
23. Iovu M., "Industria chimică", Ed. Didactică și Pedagogică, 1972
24. Pozin M., "Tehnologia mineralnii solei", Izd. Himia, Leningrad, 1974, vol.I.
25. Avery J., Evans R., *Chem. Met. Eng.*, 52 (4), 1945, p.94
26. Mihailov F. K., *Trudf NIOHIM*, 11, 1958, p.5
27. Brevet U.R.S.S. 320450, 1972
28. Brevet U.R.S.S. 389.016, 1873
29. Kröger H., Helmrich H., Schügerl K., *Chem. Ind. Tech.*, 51 (8), 1979, p.826
30. x x x *Ullmans Encyklopädie der Technischen Chemie*, Urban & Schwarzenberg, Berlin, 1960
31. Macarovici C., Lauby E., *Studii și cercetări științifice*, II. (1-2), 1951, p.60
32. Garnett C., *Mineral. Magazin*, 20, 1923, p.54
33. Bretsznajder S., *Roczniki Chem.*, 12, 1932, p.799
34. Whiting G., Turner W., *J. Soc. Glass. Technol.*, 14, 1930, p.403
35. Potapenko S., *J. Prikladnoi Himii*, 5, 1932, p.693
36. Nell W., *Angew. Chem.*, 62, 1950, p.567
37. Arvid-Hedvall J., *Z. f. Anorg. Chem.*, 98, 1916, p.47
38. Hüttig G., Kappel H., *Angew. Chem.*, 53, 1940, p.57

39. Slomin C., Z. Elektrochem., 36, 1930, p.439
40. Furnas C., Ind. Eng. Chem., 23, 1931, p.554
41. Srebrov B., Kolloid. Z., 71, 1935, p.293
42. Srebrov B., Kolloid. Z., 76, 1936, p.149
43. Budnikov P., Bobrovnik D., J. Prikladnoi Himii, 11, 1938, p.1151
44. Tormod F., J. Physik. Chem., 59, 1955, p.152
45. Becherescu D., Cristea V., Menessy I., "Metode fizice în chimia silicaților", Ed. Stiințifică și Enciclopedică, București, 1977
46. Erdey L., "Theorie und Praxis der Gravimetrischen Analyse", Akademiai Kiadó, Budapest, 1964, vol.II.
47. Lange P. A., Roesky W., Ber. Deut. Keram. Ges., 41, 1964, p.497
48. Kallauner O., Chem. Z., 37, 1913, p.1317
49. Gel'd P.V., Esin O. A., J. Appl. Chem. USSR, 22, 1949, p.240
50. Britton H., Gregg S., Winsor G., Trans. Faraday Soc., 48, 1951, p.63
51. Lehmann H., Miller K., Tonind. Ztg., 84, 1960, p.200
52. Flood H., Kong. Nor. Vidensk. Selek. Forh., 22, 1949, p.188
53. Hedvall J., Geol. Foeren. Toerh. Stockholm, 47, 1925, p.73
54. Wilsdorf H., Haul R., Nature, 167, 1951, p.945
55. Hashimoto H., Komaki E., Hayashi F., Uematsu J., J. Solid State Chem., 11 (2), 1980, p.181
56. Haul R., Zement-Kalk-Gyps, 12 (2), 1959, p.69
57. Hashimoto H., Ozawa E., Miyagi F., Kogyo Kagaku Zasshi, 63, 1960, p.780
58. Pohl G., Zement-Kalk-Gyps, 9 (6), 1956, p.275

59. Eigen H., Zement-Kalk-Gyps, 8 (2), 1955, p.44
60. Babacev G., Kassabova M., Zement-Kalk-Gyps, 58 (7), 1969, p.312
61. Pischinger E., Kaminski S., Cement-Wapno-Gips, 4, 1963, p.73
62. Teoreanu I., Moldovan V., Georgescu M., Muntean M., Puri A., "Bazele fizico-chimice ale întăririi lianților anorganici", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1971
63. Teoreanu I., "Tehnologia lianților și betoanelor", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1967
64. Pascal P., "Nouveau Traité de Chimie Minerale", Masson et C^{ie} Editeurs, Paris, 1958, vol. IV.
65. Jung V., "Bazele tehnologiei lianților", Ed. Stat pentru Arhitectură și Construcții, București, 1954
66. Wells L., Taylor K., N.B.S. Res. J., 19 (2), 1937
67. Smithson G., Bakhshi N., Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., 12 (1), 1973, p.99
68. Evans R., Ind. Eng. Chem., 41 (12), 1949, p.2814
69. Pozin M., "Tehnologia mineralinelor soale", Izd. Himia, Leningrad, 1970, vol.I.
70. Smithson G., Bakhshi N., Can. J. Chem. Eng., 47, 1969, p.508
71. Shukla B., Datar D., Ind. J. Appl. Chem., 34, 1971, p.125
72. Brevet R.S.R., 51.085, 1968
73. Brevet R.S.R. 62.710, 1977
74. Bătoacă A., Dima V., Bul. I. P. București, 41 (3), 1979, p.73
75. Brevet R.S.R. 66.637, 1979
76. Bătoacă A., Serban L., Bul. I. P. București, 42 (1), 1980, p.67
77. x x x Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 27 (B, 2), p.320

78. Ianatieva O., Rasonakia I., J. Neorg. Him., VI., 1961, p.1424
79. Kirk E., Othmer F., "Encyclopedia of Chemical Technology", The Interscience Encyclopedia, New York, 1981, vol.14
80. Shukla B., Datar D., Ind. J. Appl. Chem., 35 (1-3), 1972, p.30
81. Arav R., Ponizovskii A., Kamenskii A., Khim. Khim. Tekhnol., 12 (2), 1969, p.178
82. Drăgulescu G., Tribunescu P., Gogu O., Bul. St. Tehn. I. P. Timișoara, 15 (1), 1970, p.15
83. Brevet S.U.A. 3.402.017, 1965
84. Mathes F., Wehner G., "Anorganisch-technische Verfahren", VEB Deutscher Verlag für Grundstoff-industrie, Leipzig, 1964
85. Murotani S., Bull. Soc. Salt Sci. Japan, 10 (6), 1956, p.278
86. Brevet R.S.R. 51.085, 1968
87. Arav R., Chubar E., Issled. v. Obl. Khim. i Teknol. Mineraln. Solei i Okislov., Akad. Nauk SSSR, 24, 1965, p.8
88. Arav R., Ukr. Khim. Zh., 32 (5), 1966, p.521
89. Matusevici L., "Cristalizarea din soluții în industria chimică", Ed. Tehnică, București, 1971
90. Brevet Franța 65.544, 1956
91. Kamenetskaja D.S., "Rest kristallov", Izd. AN SSSR, 1957, vol.I.
92. Knake O., Stranski I., Z. Elektrochim., 60, 1956, p.816
93. Sears G., J. Chem. Phys., 29 (5), 1958, p.1045
94. Matusevici L., Blinov N., J. Prikladnoi Himii, 38 (4), 1965, p.721

95. Brevet Germania 35.971, 1943
96. Wolf F., Eckert L., Chem Tech., 23 (3), 1971, p.169
97. Stavrov S.N., Todionash V. D., Khim. Prem. Ukr., 1, 1970, p.6
98. Brevet S.U.A. 3.127.241
99. Arai Y., Nippon Kagaku Kaishi, 3, 1972, p.547
100. Brevet R.D.G. 106.268, 1972
101. Brevet S.U.A. 4.314.985, 1982
102. Brevet R.D.G. 138.305, 1979
103. Maeng I. J., Chang I. S., Doehan Hwahak Hwoejee, 9 (1), 1965, p.49
104. Coșeci V., Taubert L., Policec S., Mișoș M., A III.-a Sesiune de Comunicări Științifice a I.A.M.N., București, 1985
105. Coșeci V., Policec S., Taubert L., Bul. St. Tehn. I. P. Timișoara, 32 (46), 1987, p.85
106. Coșeci V., Policec S., Taubert L., Mișoș M., Bul. St. Tehn. I. P. Timișoara, 33 (47), 1988, p.
107. Craiu C., Policec S., Menessy I., Taubert L., Rev. Chim. (București), 30 (2), 1979, p.187
108. Liteanu C., "Chimie analitică cantitativă. Volumetrie.", Ed. Didactică și Pedagogică, București, 1962
109. Schwarzenbach G., Flashka H., "Die komplexometrische Titration", Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, 1965
110. Welcher F.J., "The Analytical Uses of Ethylenediamine Tetracetic Acid", D. Van Nostrand Company Inc., New Jersey, 1957
111. Pribil R., "Complexonii în chimia analitică", Ed. Tehnică, București, 1961
112. Mitrănescu M., "Curs de chimie analitică cantitativă", Ed. I. P. Timișoara, 1955

113. Mîndru I., Ceacăreanu D. M., "Chimia colorizilor și suprafețelor. Metode experimentale", Ed. Tehnică, București, 1976
114. Ciomărtan D., "Metode fizice de analiză în chimia analitică", Centrul de Documentare al Industriei Chimice și Petroliere, București, 1970, vol.5
115. Kaelbe F. E., "Handbook of X-ray for Diffraction, Emission, Absorption and Microscopy", Mc Graw Hill Co., New York, 1967
116. Kay D. H., "Techniques for Electron Microscopy", Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1965
117. Policec S., Taubert L., Comunicare la cel de Al II-lea Simpozion de inginerie a proceselor chimice, Piatra-Neamț, 1978
118. Cochechi V., Taubert L., Policec S., Medeleanu M., Sera M., Kohn D., Miloș M., Comunicare la cel de Al III-lea Congres Național de Chimie, București, 1988, Rezumat în vol.II., p.379
119. Craiu C., Policec S., Taubert L., Brevet R.S.R. 72.912, 1979
120. Cochechi V., "Bazele tehnologiei chimice", I.P. Timișoara, 1979, vol.II.
121. Kulski L. A., "Chimia și tehnologia în prelucrarea apei", Moscova, 1954
122. Ionescu T., "Tehnologie chimică", I. P. București, 1952
123. Yokoyama T., Nakasato T., Tarutani T., Bull. Chem. Soc. Jap., 53 (4), 1980, p.850
124. Policec S., Taubert L., Miloș M., Brevet R.S.R. 81.987, 1982
125. Policec S., Taubert L., Brevet R.S.R. 85.737, 1984
126. Policec S., Taubert L., Brevet R.S.R. 87,190, 1985
127. Policec S., Taubert L., Miloș M., Brevet R.S.R. 87.634, 1985

128. Policec S., Taubert L., Milos M., Brevet R.S.R.
90.075, 1986
129. Potop P., Sipos L., Creangă L., Păunescu Gh.,
Policec S., Taubert L., Comunicare la Congresul
Național de Chimie, București, 1978, Rezumat în
vol.II., p.231
130. Craiu C., Policec S., Taubert L., Brevet R.S.R.
81.088, 1982