

INSTITUTUL POLITEHNIC "TRAIAN VUIA"
TIMIȘOARA
FACULTATEA DE TEHNOLOGIE CHIMICĂ

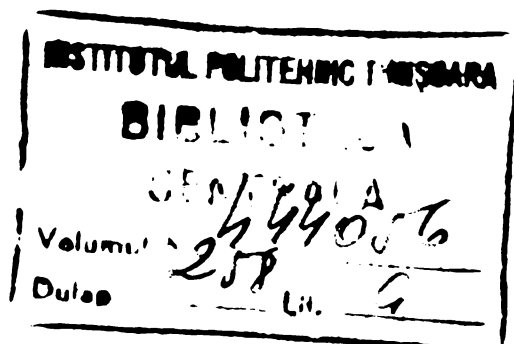
Ing. OLGA GOGU

STUDIUL OBTINERII COMBINAȚIILOR DE MAGNEZIU
DIN ARGENTINE

T E Z A

pentru obținerea titlului științific
de doctor inginer

BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
TIMIȘOARA



CONDUCĂTOR ȘTIINȚIFIC

ACAD. PROF. DR. DOC. CORIOLAN DRAGULEA

PROF. DR. LIG. VASILE COCHESCU

C U P R I N S

	<u>Page</u>
INTRODUCERE	1
I. <u>CONSIDERATII TEORETICE PRIVIND VALORIFICAREA</u>	
<u>SERPENTINELOR</u>	5
I.1. SERPENTINUL	5
I.1.1. Date mineralogice. Varietăți. Proprietăți fizice și chimice	5
I.1.2. Transformări termice	8
I.1.3. Starea de activitate chimică	11
I.2. ZACAMINTUL DE LA TISOVITA	19
I.3. VALORIFICAREA CHIMICA A SERPENTINELOR	22
I.3.1. Procedee de prelucrare a serpentinului	22
I.3.1.1. Extragerea magneziului prin tratate cu acizi	22
I.3.1.2. Extragerea magneziului cu săruri de amoniu	24
I.3.1.3. Procedee diverse	25
I.3.1.4. Extragerea nichelului	27
I.3.2. Considerații asupra prelucrării ser- pentinului indigen	27
I.3.3. Valorificarea complexă a serpentinelor..	32
I.3.3.1. Extragerea nichelului	32
I.3.3.2. Obținerea pământului de- colorant	33
I.4. Concluzii	35
II. <u>PARTEA EXPERIMENTALA</u>	37
II.1. CARACTERIZAREA MINERALULUI STUDIAT	37
II.2. PROCEDEE DE EXTRAGERE A MAGNEZIULUI DIN SERPENTINUL NECALCINAT	42
II.2.1. Incercări de solubilizare a magne- ziului cu acizi minerali	42
II.2.2. Obținerea unor compuși ai magneziu- lui din soluțiile rezultate prin tratate cu acizi a serpentinelor	46

II

	<u>Pag.</u>
II.2.2.1. Obținerea $MgCl_2 \cdot 6H_2O$	46
II.2.2.2. Obținerea $Mg(OH)_2$	47
II.2.2.3. Obținerea $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	55
II.2.2.3.1. Studiul precipitării magneziului din soluție acetică	55
II.2.2.3.2. Studiul formării și cristalizării $MgCO_3 \cdot 3H_2O$	67
II.3. EXTRAGȘREA MAGNEZIULUI DIN SERPENTINUL CALCINAT.	76
II.3.1. Extragșrea magneziului din serpentinul calcinat în mediul gazos staționar. Studiul echilibrului de dizolvare a magneziului cu soluție apoasă de CO_2	76
II.3.2. Extragșrea magneziului din serpentinul calcinat în cuptorul cu circulația liberă a aerului	84
II.3.3. Influența transformărilor cristalechimice asupra randamentului de extracție a magneziului din serpentin. Cauzele limitării randamentului	93
II.4. VALORI IONICE CA PĂRINTE DECOLORANT A REZIDULUI RĂȘAC, DUPĂ EXTRAGȘREA MAGNEZIULUI	102
II.4.1. Influența tratamentului termic al rezidului neactivat și activat asupra puterii decolorante	103
II.4.2. Influența proporției de reziduu decolorant asupra gradului de decolorare	107
II.5. VALORI IONICE A REZIDULUI RĂȘAC DUPĂ EXTRAGȘREA Mg CA ANIONI PENTRU CATIONI	108
XII. CONCLUZII GENERALE	118
BIBLIOGRAFIE	122

INTRODUCERE

Oxidul de magneziu este utilizat pe scară largă în numeroase ramuri ale industriei și în medicină.

Consumatorul principal de oxid de magneziu este industria materialelor refractare. Produsele refractare magnezitice au devenit indispensabile în fabricile moderne din industria ceramică, a cimentului și a sticlei, dar mai ales în siderurgie, în care, pentru elaborarea unei tone de oțel, sînt necesare circa 12 kg refractare magnezitice, constînd în principal din oxid de magneziu.

Oxidul de magneziu reprezintă sursa pentru fabricarea magneziului metalic, fie direct prin reducere termică, fie indirect prin intermediul clorurii de magneziu, prin procedeul electrolitic.

Cimentul Portland, utilizat în construcții, reprezintă un amestec de oxid și de clorură de magneziu.

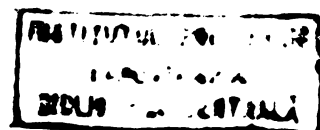
Oxidul de magneziu electrolitic pur este utilizat pentru fabricarea creuzetelor rezistente la temperaturi ridicate, iar în stare pulverizată servește pentru confecționarea elementelor electrice de încălzire.

Portimente de oxid de magneziu impure sînt folosite drept componente ale unor îngrășăminte mixte, magneziul fiind al cincilea în seria elementelor necesare pentru formarea clorofilii.

Oxidul de magneziu este materia primă pentru obținerea a numeroase săruri de magneziu.

Cantități considerabile sînt consumate în procesul purificării uleiului, ca agent de decolorare pentru solvenți.

Portimentele reactive de oxid de magneziu sînt utilizate ca agenți de neutralizare și acceleratori de vulcanizare, în fabricația cauciucului și a produselor de neopren. Tot în industria cauciucului, precum și a hîrtiei, oxidul de magneziu este folosit ca material de umplere.



Oxidul de magneziu este frecvent utilizat ca suport pentru catalizatori, utilizați în tehnologia organică.

Alingur, sau ca ingredient, sorturile pure de oxid de magneziu sînt utilizate în industria farmaceutică și cosmetică.

Din cele de mai sus reiese că oxidul de magneziu reprezintă un produs de mare importanță, atât prin diversitatea utilizărilor, cît și prin volumul în care este utilizat, în special în industria refractarelor.

În cadrul general al industrializării țării noastre, industria siderurgică, cea chimică, precum și cea a materialelor de construcții se află într-un puternic proces de dezvoltare,

Volumul mare al producției în continuă creștere, din aceste industrii implică un necesar ridicat de oxid de magneziu, utilizat în special (dar nu exclusiv) pentru fabricarea refractarelor specifice acestor ramuri ale industriei.

Pentru ilustrarea celor arătate, se dau mai jos unele date referitoare la cantitățile de oxid de magneziu utilizate în anul 1977 pentru fabricarea diferitelor tipuri de produse refractare:

- pentru refractare magnetice 60.000 tone
- pentru refractare magnetite-cromitice 50.000 tone
- pentru refractare cromo-magnetice 10.000 tone

Total: 120.000 tone

Dacă la aceste cifre se mai adaugă cantitățile de oxid de magneziu care vor fi prelucrate la noua fabrică de refractare de la Tulcea, se pot deduce ușor, atât proporțiile în care este folosit acest oxid precum și importanța sa, și aceasta numai pentru industria refractarelor.

În prezent întreaga cantitate de oxid de magneziu necesară diferitelor ramuri industriale se procură exclusiv din import.

Materia primă principală pentru fabricarea materialelor și produselor refractare cu conținut de oxid de magneziu este carbonatul de magneziu natural, magnezitul, care nu se găsește la noi în țară.

În literatură se indică mineralizația de magnezit de la Tisovița, în care însă magnezitul se găsește întin anestecat cu serpentin, al cărui produs de alterare este magnezitul /1/.

Alte materii prime utilizate pentru obținerea oxidului de magneziu sînt apa de mare și dolomitale, care au fost studiate sub acest raport, aștit în străinătate cît și la noi.

Deși primele încercări au fost întreprinse în țara noastră de multă vreme, întreaga cantitate de oxid de magneziu provine, așa cum s-a arătat mai sus, din import, implicînd importante eforturi de valutare.

O altă materie primă, care a fost cercetată în vederea extragerii oxidului de magneziu, este serpentinelul, care se găsește la noi în țară în zăcăminte importante.

Comparația între compoziția chimică a serpentinelului cu cea a dolomitelor (de asemenea răspîndite în țara noastră) permite o primă apreciere a avantajelor legate de utilizarea serpentinelor pentru extragerea oxidului de magneziu (tabelul 1).

Tabelul 1

Compoziția chimică a dolomitelor și serpentinelor din R.F.R./2/.

	Dolomite	Serpentine
MgO %	17-20	25-40
SiO ₂ %	1-3	28-35
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃ %	-	8-10
NiO %	-	0,20
Cr ₂ O ₃ %	-	sub 1
CaO %	29	sub 1
CO ₂ %	44	-
P.C. %	-	19,28

Din datele din tabel reiese că:

- conținutul în oxid de magneziu al serpentinelor este aproape dubla față de cel al dolomitelor;

- conținutul ridicat în SiO_2 al serpentinelor permite obținerea unui pământ decolorant, valorificabil;

- serpentinele conțin în cantități reduse și nichel, fapt care stă la baza unor studii în vederea extragerii acestui metal din serpentil.

În baza celor arătate mai sus, se apreciază că extragerea oxidului de magneziu din această rocă prezintă importanță, mai ales la noi în țară, unde avem importante zăcăminte din acest mineral.

I. CONSIDERAȚII TEORETICE PRIVIND VALORIFICAREA SERPENTINILOR

I.1. SERPENTINUL

I.1.1. Date mineralogice. Varietăți. Proprietăți fizice și chimice

Serpentinul corespunde formulei $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ sau

$$Mg_3[Si_4O_{10}]_2[OH]_2$$

Roca cu conținut predominant de serpentin se numește serpentinit și conține, alături de acesta din urmă, o serie de impurități dintre care cele mai frecvente sînt: Fe_2O_3 , FeO , Cr_2O_3 , NiO .

În literatură, atât la noi cît și în străinătate, termenul de serpentin este folosit atât pentru a desemna mineralul, cît și pentru roca care îl conține ca și componentă principală.

Serpentinele au luat naștere prin descompunerea hidrotermală a rocilor ultrabazice, în special a celor cu conținut de olivină.

Mineralul serpentin se prezintă sub forma a trei varietăți mineralogice:

- forma lamelară, foioasă - antigoritul;
- forma fibroasă - crisotilul;
- varietatea amorfă - serpafitul.

De cele mai multe ori serpentinele care n-au fost supuse unor efecturi tectonice sînt constituite din crisotil, în timp ce masele rocilor ale căror serpentinizarea a fost însoțită, sau urmată de importante dislocații sînt înlocuite prin antigorit.

Serpentinele cristaline se găsesc în natură sub aspecte, uneori foarte diferite, însă datele unor analize cu raze X, termodiferențiale, optice și chimice, au arătat că ele reprezintă fie crisotil, fie antigorit, fie un amestec natural, în proporții diferite, ale acestor două varietăți mineralogice /3/.

Stabilirea formulei structurale a serpentinului a întâmpinat dificultăți, legate de cele ale trasării unei limite nete între apa de adsorbție și cea de constituție. Ca urmare, serpentinului i-au fost atribuite, pe rînd, mai multe formule

structurile /4/. Astfel, s-a considerat mai întâi că serpentinelul este un ortosilicat cu o ramificație laterală de metasilicat (Vernadski), apoi că crisotilul are o structură în lanț de tip amfibolic (Barren și Bragg) și în sfârșit, că proprietăților crisotilului îi corespunde mai bine o structură stratificată (Barren, Aruja) /5,6/.

Astăzi, structura stratificată a celor două varietăți cristaline ale serpentinelului este unanim acceptată, deși ele prezintă anumite deosebiri structurale, constând în special, în modul diferit de dezvoltare în spațiu al rețelei cristaline /7/.

Rețeaua antigoritului este formată din foi elementare (pachete) dimorfice, de tipul caelicitului. Un strat este de brucit și este format din magneziu și hidroxili (2O OH ; 3Mg ; 3OH), cel de al doilea este format din silice (3O ; 2Si). Deosebirea față de caelinit constă în faptul că straturile de brucit din două foi elementare sînt dispuse față în față /8/, (fig.1). A mai fost propusă pentru antigorit și structura monoclinică /9/.

Brindley și Knorring au identificat o varietate ortorombică pe care au denumit-o ortoantigorit /10/.

Crisotilul derivă din antigorit prin înrulara foilor elementare sub formă de fibre goale în interior /11/. Trebuie menționat că unele date mai vechi indică procesul invers, arătîndu-se că crisotilul poate recristaliza în antigorit /12,13/.

Proprietățile celor două varietăți sînt în multe privințe asemănătoare.

În opoziție cu cele arătate mai sus, cu privire la existența a numai două varietăți cristaline în studii mai recente este descrisă și o a treia varietate cristalină de serpentin, lizarditul, format din cristale tabulare, cărora i se atribuie de asemenea o

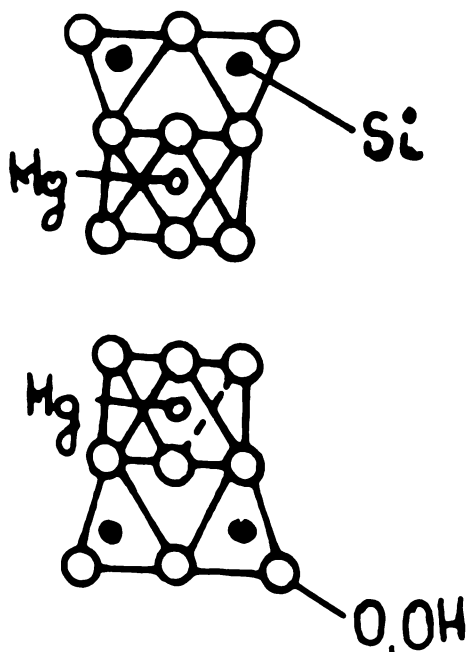


Fig.1. schema rețelei cristaline a antigoritului

mat din cristale tabulare, cărora i se atribuie de asemenea o

structură formată din foi elementare dimorfice dar care se deosebește de antigorit prin alți parametri ai celulei elementare /14,15/.

Serpentinitele sînt roci de culoare neagră verzui sau galbenă verzui, cu pete și dungi care le dau o carecare asemănare cu pielea de șarpe, de unde le vine și numele (serpentinus). Mineralul antigorit are culoare verde închisă, uneori brună verzui, crisotilul este cenușiu verzui, serpofitul este verde deschis cu nuanțe gălbui.

Există în literatura de specialitate un număr mare de date cu privire la proprietățile fizice, fără însă a se specifica totdeauna la care varietate mineralogică se referă. Mai jos redăm unele dintre ele, pentru care s-a făcut această precizare /8,16/.

Duritatea antigoritului este 3,5, cea a serpofitului 2, iar cea a crisotilului 2-3. Căldura specifică între 20-100°C este de 0,233 cal/g.grd pentru antigorit și 0,19 cal/g.grd pentru crisotil. Duritatea varietăților cristaline variază între 2,5-3 (Mohs), iar densitatea între 2,5-2,7 g/cm³.

Factorul varietăților serpentinelui le este comună o capacitate mare de adsorbție. Ele se colorează intens cu fuxină, albastru de metilen.

Indicele de refracție al antigoritului $n=1,56$. Clivajul este observabil numai pentru antigorit.

Compoziția chimică teoretică a mineralului serpentin este: MgO-43%, SiO₂-44,15%, H₂O-12,9%. Conținutul de apă al varietăților amare este mai ridicat ajungînd, de regulă, pînă la 17% H₂O.

În pulbere serpentinul în contact cu apa prezintă reacție alcalină. Este descompus încet de către apa ce conține bioxid de carbon. Prin tratare cu HCl gazos la 383-412°C, 1/3 din MgO trece în soluție. Cu HCl conc. sau H₂F₄, serpentinul se descompune cu formare de SiO₂. Prin încălzire cu NH₄Cl, numai o parte mică din MgO trece în soluție.

La calcinare la temperaturi peste 527°C se elimină cea mai mare parte din apa conținută de serpentin. Se specifică că pentru antigorit această eliminare are loc între 550-610°C /16/. Apa adsorbită se degajă la temperaturi mai joase, la 368°C.

Cedarea apei de constituție se face în două faze: prima

începe la 410°C , cea de a doua la 710°C . Prezența impurităților ca FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 duce la creșterea numărului de etape și la scăderea temperaturii la care începe eliminarea apei.

La creșterea temperaturii pînă la cea de topire, se produce descompunerea serpentinelui în olivină și enstatit.

Alcaliile, în concentrații pînă la 20%, nu atacă serpentinel.

I.1.2. Transformări termice

Transformările termice ale serpentinelui sînt de mare importanță practică, dat fiind că ele implică o modificare substanțială a proprietăților fizice și mai ales a celor chimice, cu consecințele corespunzătoare asupra comportării serpentinelui calcinat în cursul diferitelor tratamente efectuate cu scopul valorificării sale.

Serpentinel elimină apa de constituție la temperaturi cuprinse între 600 și 800°C , temperaturi dependente de natura sortului, respectiv compoziția chimică. Prin eliminarea apei se formează ortosilicatul de magneziu (forsterit) și dioxid de siliciu liber:



La creșterea temperaturii, dioxidul de siliciu reacționează cu o parte din ortosilicat, dînd metasilicatul de magneziu:



La temperaturi în jur de 1140°C , metasilicatul de magneziu se transformă în enstatit, care la 1260°C , trece într-o altă modificare, stabilă la temperaturi ridicate, protoenstatitul /17/. Acesta se topește la 1557°C cu formare de forsterit și de fază lichidă.

Dacă procesele care decurg la temperaturi mai ridicate sînt importante, sub raportul utilizării serpentinelor ca materii prime pentru fabricarea refractarelor forsteritice, cele care însoțesc deshidratarea prezintă un interes deosebit pentru valorificarea chimică a serpentinelor, ca urmare a faptului că ele condiționează creșterea activității chimice a acestui mineral (vezi pct. I.1.3).

Date extrem de utile cu privire la transformările termice ale serpentinelor sînt furnizate de analiza termică care permite, atît identificarea acestor minerale și a varietăților

lor mineralogice, cit și precizarea succesiunii și naturii fenomenelor care decurg la calcinare.

Curbele termodiferențiale și termogravimetrice ale varietăților cristaline ale serpentinelui, antigoritului și crisotilului, indică decurgerea efectului endoterm ($750-800^{\circ}\text{C}$) și a pierderii în greutate, care însoțesc eliminarea apei de constituție (fig.2 și 3)/18/.

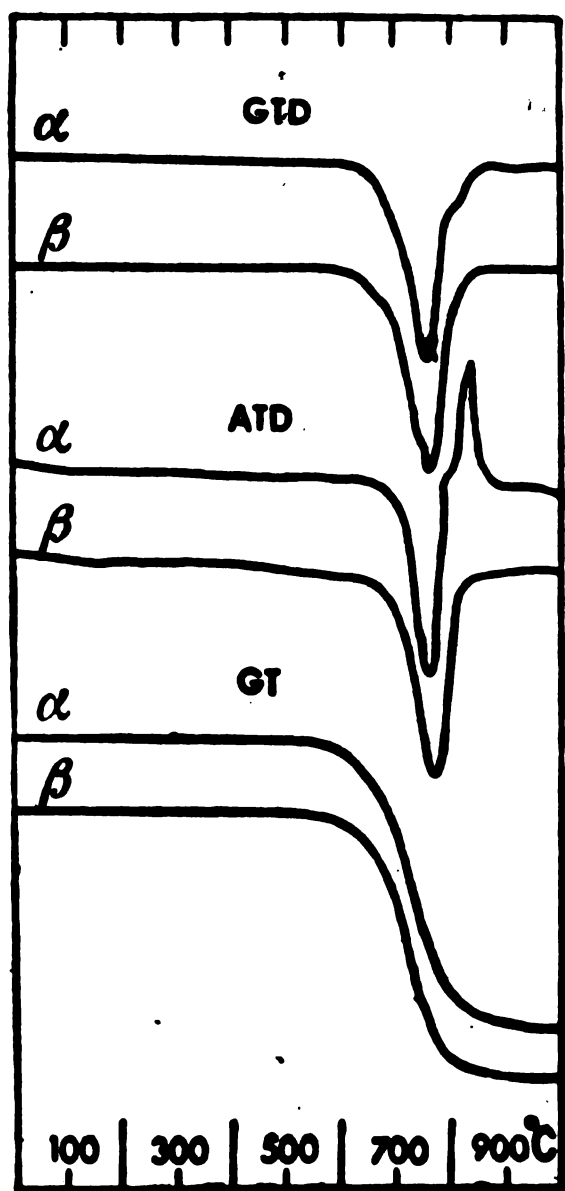


Fig.2 Curbele termice ale antigoritului α și β

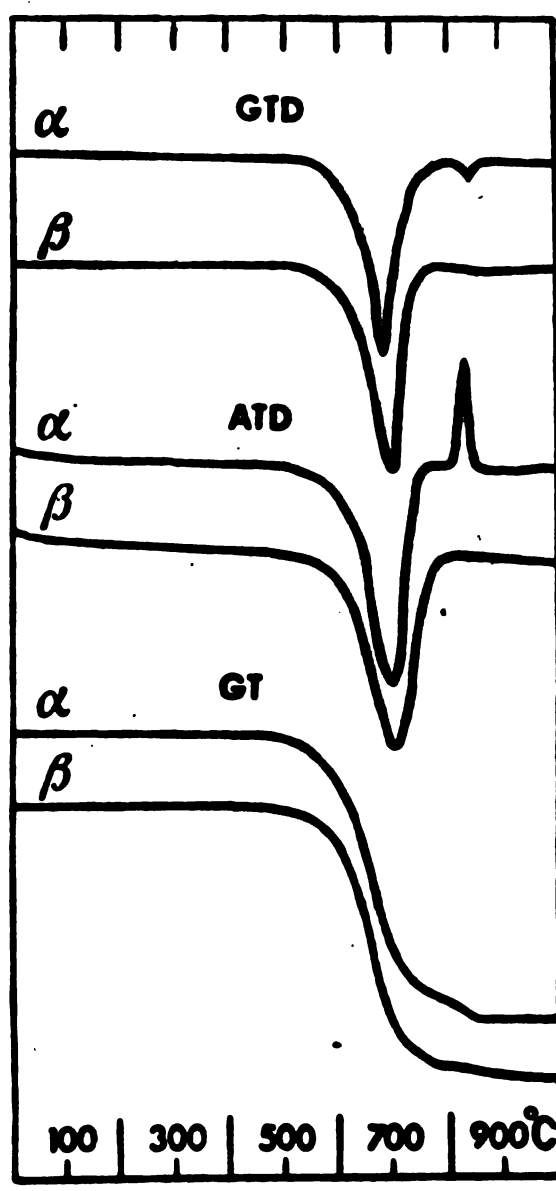


Fig.3 Curbele termice ale crisotilului α și β

Analiza termodiferențială scete în evidență atât la antigorit, cit și la crisotil existența a două forme diferite, dintre care una α prezintă la $800-840^{\circ}\text{C}$ un pronunțat efect exoterm, datorat trecerii rețelei desorganizate prin dehidroxilare

într-o nouă structură, cea a forsteritului. Forma β nu prezintă acest efect în domeniul de temperatură studiat (până la 1000°C).

Temperaturile indicate mai sus au valabilitate numai pentru probele prelevate dintr-un anumit zăcămint. Astfel, din studiile efectuate pe un număr mare de probe, provenite din diferite zăcămint, reiese că temperatura de deshidratare a serpentinelor variază mai puternic, decât cea a unor alte minerale, cum ar fi de exemplu caolinitul, în funcție de natura varietății mineralogice și de compoziția chimică (impurități) /19,20/.

În literatură /20/ se arată că valorile medii ale temperaturii caracteristice (de deshidratare)² pentru cele trei varietăți cristaline sînt:

antigorit - 700°C
crisotil - 664°C
lizardit - 635°C

Entalpia de deshidratare ΔH , variază și ea în funcție de natura varietății mineralogice după cum urmează:

antigorit: $\Delta H = 87,6 \text{ cal/g}$
crisotil: $\Delta H = 98,9 \text{ cal/g}$
lizardit: $\Delta H = 135 \text{ cal/g}$

S-a stabilit de asemenea o corelație între caracteristicile termice și conținutul de nichel, în sensul că prezența acestuia din urmă duce la creșterea temperaturii caracteristice și la descreșterea căldurii de deshidratare. Astfel, valoarea medie a temperaturii caracteristice pentru serpentine cu 1,5% Ni este 675°C , față de 649°C pentru serpentinele cu un conținut de nichel sub 0,1%.

Căldura de deshidratare variază, invers, de la 101 la 116 cal/g. Stabilitatea mai ridicată a serpentinelor cu nichel a fost demonstrată prin sinteza unor serpentine în care magneziul a fost substituit parțial cu nichel. Explicația fenomenului s-ar datara valorilor mai ridicate ale forțelor de legătură în-

²Temperatura caracteristică este definită ca temperatura în care tangenta la curbura maximă a curbei ATD intersectează linia de bază. Această temperatură este mai reproductibilă decât cea a picului și este considerată drept indicele cel mai precis al temperaturii la care începe deshidratarea.

tre straturi rezultând dintr-o proporție crescută a covalenței în legătură Ni-O față de cazul legăturii Mg-O.

Evaluarea influenței Fe^{2+} care, la calcinare, trece (extern) în Fe^{3+} , este greu de precizat din cauza dificultății defalcării proporției în care acest cation se găsește în structură, de cea în care este prezent în incluziuni.

1.1.3. Starea de activitate chimică

Serpentinul a fost considerat multă vreme drept un material inert față de acțiunea apei. Ca urmare a unor observații mai întâi întâmplătoare, apoi încadrate în cercetări sistematice, s-a constatat că serpentinul, chiar netratat termic, prezintă într-o măsură redusă proprietăți liante hidraulice, întărindu-se în contact cu apa sau cu unele soluții de săruri. După calcinare la anumite temperaturi, acest efect este evident denotând existența unei stări active. /21,22/.

În consecință cercetările efectuate în acest sens au avut ca obiect, chimismul apariției activității chimice a serpentinului, vizând mai ales utilizarea sa ca material liant. Aceste cercetări prezintă însă un mare interes în măsura în care oxidul de magneziu, puternic legat în rețeaua cristalină a serpentinului, poate fi extras mai ușor, fiind acesta din urmă se găsește într-o stare, chimic activă.

Primele lucrări efectuate în această direcție se datorează lui I. Ieroniatnicov (1933), Medvedev, Oganessian. Oganessian a obținut în 1940 un ciment de tip Iarel, prin amestecarea serpentinului (roca cu conținut predominant de serpentin) calcinat cu soluții de săruri de magneziu obținute și ele din aceeași rocă /5/.

Budnicov și Berejnoi au indicat posibilitatea obținerii unor materiale susceptibile să reacționeze cu apă și să se întărească, pornind de la presupunerea că la descompunerea termică a serpentinului se formează MgO și SiO_2 activi /23/.

Analiza chimică a unor probe de serpentin, arse la temperaturi situate în domeniul în care acesta devine chimic activ, au indicat însă un conținut maxim de oxid de magneziu liber de 2,35%, ceea ce arată că peste 90% din oxidul de magneziu din serpentinul studiat, se găsește în stare combinată /24/, fapt care

infirmă ipoteza mai sus formulată.

Cercetările cu privire la activarea unor roci, considerate anterior inerte, prin uscare urmată de o măcinare foarte fină au dus la constatarea existenței unei anumite activități, materializată prin proprietăți hidraulice la deșeurile de dunit și azbest conținând în principal serpentin. Jung a explicat apariția acestei activități prin recristalizarea parțială, care are loc la măcinarea fină a materialului. În ceea ce privește problema elucidării mecanismului apariției stării active la serpentinul tratat termic, ea a fost abordată într-un mod cu totul diferit în studiile întreprinse ulterior de același cercetător. Activitatea serpentinelui calcinat este atribuită unor modificări structurale, care se produc în special în domeniul de temperatură, corespunzător efectului endoterm al termogramelor serpentinelui, în care are loc eliminarea apei de constituție.

Considerarea globală a transformărilor termice ale serpentinelui, care trece la calcinare, după pierderea apei de constituție, în ortosilicat de magneziu (forsterit), nu este în măsură să lămurască mecanismul apariției stării active. Este necesară luarea în considerare a modificărilor structurale care survin la calcinare.

Pornind de la tipul de rețea stratificată a serpentinelui care prezintă analogie cu cea a caolinitului, a fost încercată explicarea apariției stării active a serpentinelui calcinat la temperatura efectului endoterm corespunzător domeniului de eliminare a apei de constituție, într-un mod asemănător cu cea a caolinitului.

O serie de autori au arătat că la calcinarea serpentinelui este posibilă apariția unor faze intermediare, care trec apoi în forsterit ($2MgO \cdot SiO_2$), fără a aduce însă precizări cu privire la activitatea lor, precum și la natura modificărilor structurale care duc la apariția acestora din urmă.

Existența unei faze intermediare, considerată drept cauza apariției stării active a fost stabilită de Koedlov-Petrosian în 1953, pe baza analizei termodinamice și a unor studii petrografice, roentgenografice, termografice și de pH /25, 26/. Același autor a studiat structura acestei faze, evidențiind legătura

între aceasta și urmă și activitatea chimică a serpentinelui calcinat /27,28/.

Mai târziu posibilitatea apariției unei faze metastabile la calcinarea serpentinelui a fost confirmată de Nelson și Roy /5/.

Plecînd de la analogia comportării termice a serpentinelui cu cea a caclinitului, precum și de la lucrările lui Belov și ale lui Kobaljiev /29,30/, Medlov-Petroscian atribuie apariția stării active care se manifestă la eliminarea aproape totală a apei de constituție, prin trecerea magneziului de la coordinația "normală" 6 la coordinația 4, considerînd astfel starea de activitate ca un caz particular legat de modificarea coordinației și de afinarea rețelei cristaline care se produce în consecință.

În legătură cu faptul că raportul razelor ionice în oxidul de magneziu este 0,59, coordinația 4 a magneziului, pentru care acest raport este 0,22 pînă la 0,46 nu poate reprezenta decît o stare temporară, nestabilă.

Această ipoteză și-a găsit o confirmare indirectă în lucrările lui Roy /31/ care a constatat că în sticle, magneziul are coordinația 4.

În figura 4 este redat mecanismul de trecere al rețelei stabile a serpentinelui în faza metastabilă, care se formează la eliminarea aproape totală a apei și apoi în cea stabilă a forsteritului (rețeaua olivinei).

Formarea fazei metastabile are loc ca urmare a eliminării aproape totale a ionilor hidroxil și ea își datorează activitatea ei coordinației 4 ("anormale") a magneziului, așa după cum reiese și din figura 4. Domeniul de temperatură în care se formează această fază, corespunde efectului endoterm de pe termogramă.

La ridicarea temperaturii se produce restructurarea definitivă a serpentinelui cu formare de forsterit, implicînd deplasarea atomilor de Si și a grupei OH așa după cum reiese din figura 4. Magneziul trece din nou la coordinația 6, ceea ce se exprimă și prin efectul exoterm de pe curba de încălzire (fig.2 și 3).

După Brindley și Luosman /15/ transformarea serpentinelui în forsterit, la calcinare, poate fi reprezentată după cum urmează:

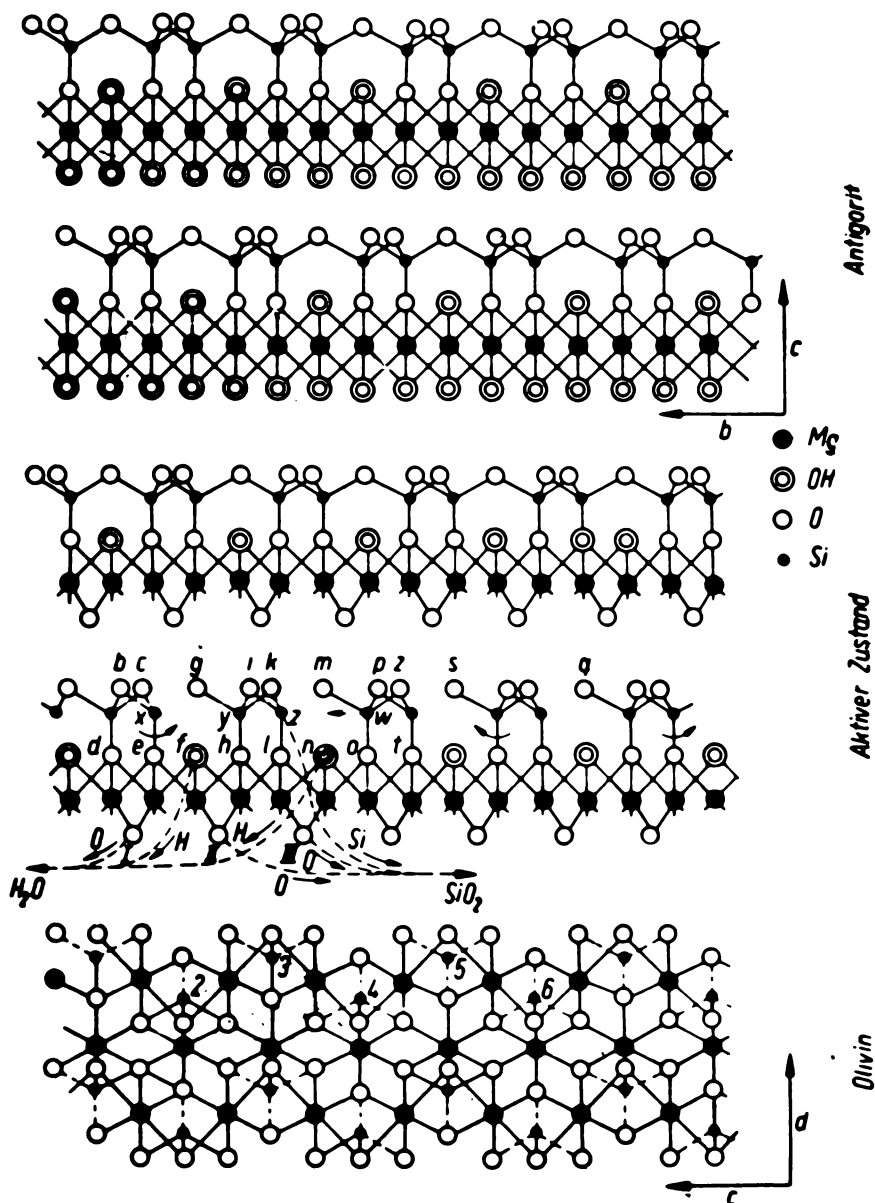
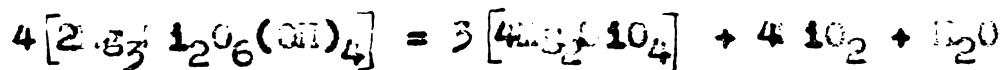


Fig.4 : chema deplasării atomilor în cursul calcinării serpentinelui /5/.

În figura 5 este prezentată mișcarea atomilor, când structura serpentinelui conținând 3 straturi de oxigeni - hidroxili pe foaia elementară se deformează, trecând în structura forsteritului, conținând 2 straturi de oxigeni într-o foaie elementară.

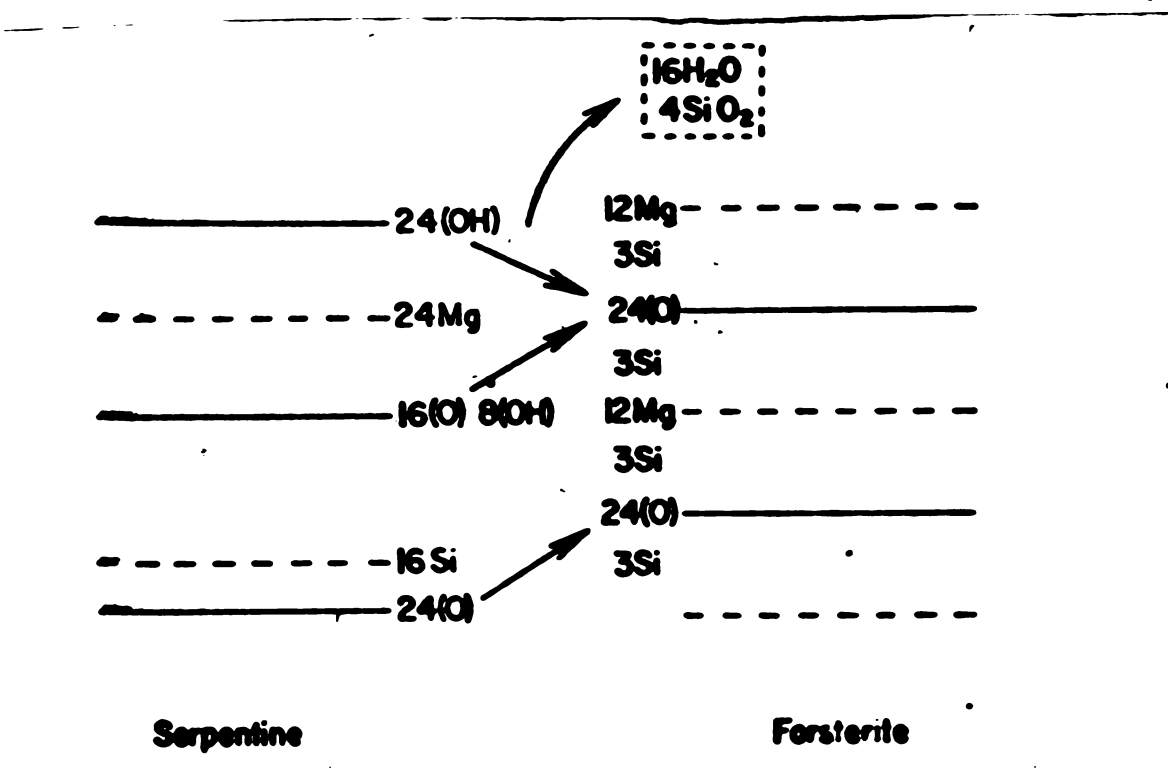


Fig.5 : chema transformării serpentin-forsterit. Numărul atomilor conținuți în 4 celule elementare ale serpentinelui și în 3 celule elementare ale forsteritului.

Rezultă că are loc o reorganizare importantă a părții Mg-O(OH) din serpentin în cursul deshidratării, însoțită de deformarea structurii stratificate a serpentinelui, în cea tridimensional coordonată a forsteritului. Se presupune că legăturile i-O din serpentin rămân în mare parte intacte, o parte din ele rupându-se din cauză că:

- tetraedrii legați continuu în serpentin cedează locul tetraedrilor separați din forsterit;
- o parte din SiO_2 este eliminat, conform cu reacția indicată anterior.

Autorii consideră că transformările menționate, implicând o reorganizare considerabilă a rețelei cristaline, nu se realizează direct, ci prin intermediul unei stări de trecere (transition stage) pe care o pun în evidență pe cale roentgenografică.

După Woodrow-Petrosian, Brindley și Zussman, o serie de

alți autori au elaborat schema asemănătoare de transformări termice ale serpentinelui, fără a lua însă în considerare existența unei faze intermediare, active, considerând că procesul de dehidratare al serpentinelui și cel de cristalizare a fersteritului decurg simultan. Se arată totuși că cele două procese pot fi separate în timp, dacă se lucrează cu pulberi foarte fine și dacă încălzirea este rapidă, fapt care indică posibilitatea existenței unei faze intermediare.

În mod curent procesul de dehidratare a silicaților (și printre ei și cel al serpentinelui al cărui stare activă este strins legată de procesul de dehidratare) a fost considerat un proces omogen, decurgând în mod uniform în cristal prin reacția a 2 hidroxili, pentru a produce apă și a lăsa un atom de oxigen rezidual.

Înilitudinea structurală a serpentinelui și a produsului său de dehidratare, fersteritul, poate fi, însă, explicată numai dacă se admite că aranjamentul, inițial compact, al atomilor de oxigen este menținut în cursul transformării.

Ball și Taylor au aplicat pentru dehidratarea serpentinelui conceptul reacțiilor eterogene, cu care s-au obținut succese considerabile în cazul procesului de dehidratare a hidroxizilor /32/. Autorii consideră că transformarea globală a compoziției serpentinelui are loc în limitele cristalelor individuale. Aceasta implică migrarea atomilor de Mg și a unei părți din cei de Si dinpre zonele exterioare ale cristalului spre interior, odată cu migrarea simultană a protonilor (și nu a hidroxizilor) spre zonele exterioare, unde ei se combină cu OH și sunt eliminați sub formă de apă.

Împachetarea atomilor de oxigen rămâne, deci, în esență intactă. Astfel fiind, transformarea serpentin - fersterit prezintă o deosebire semnificativă în distribuția atomilor de Si și de Mg în straturile situate între cele de oxigen rămase, în esență, nemodificate.

În serpentin atomii de Si și de Mg sînt separați. În fersterit ei sînt "amestecați" într-o împachetare aproximativ hexagonal compactă în echiurile rețelei de oxigen, în raportul de 2Mg pentru fiecare Si pe strat (fig.6).

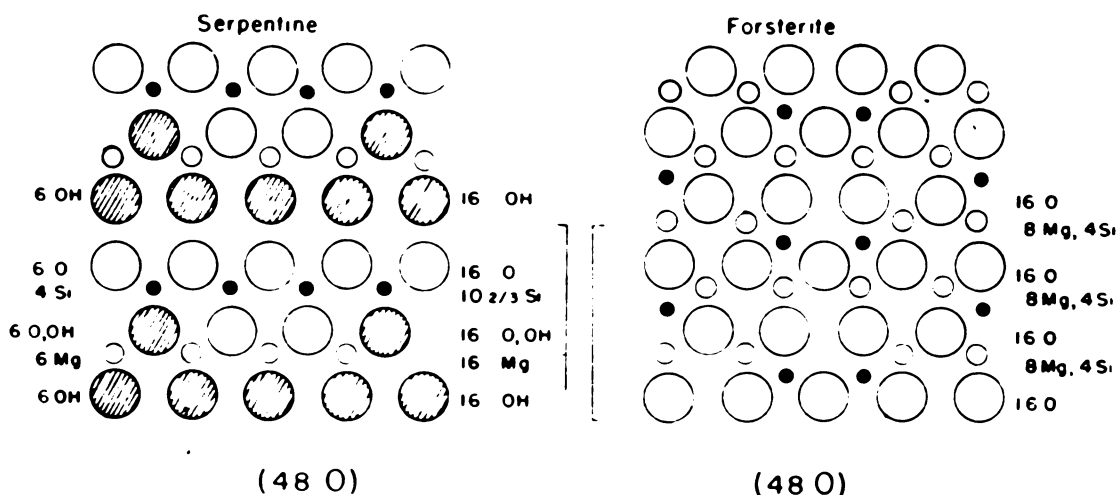


Fig.6 : Succesiunea straturilor de atomi în serpentin și în forsterit /33/.

Această distribuție poate fi ușor realizată prin migrarea atomilor de Si și de Mg. Din figura 6 reiese că în acest sens trebuie să se producă afluxul unor constituenți (Mg, Si) și eliminarea altora (H). Autorii citați mai sus /32/ consideră că, cistigul de Mg și de Si rezultă din necesitatea ocupării spațiului între straturile de oxigen rămase disponibile, prin migrarea spre exterior a atomilor de H și se realizează pe seama răririi lor în altă zonă.

Migrarea Mg și Si, precum și contramigrarea H este prezentată schematic în figura 7.

Spre deosebire de diversele ipoteze referitoare la cauza apariției stării active, respectiv la mecanismul transformărilor termice ale serpentinelui, tratate mai sus, Girgis atribuie activitatea unor minerale magneziene (serpentin, talco-magnezit), creșterii suprafeței specifice care însoțește deshidratarea lor în cursul tratamentului termic /34,35/. Lucrările autorului vizează în principal mărirea activității acestor minerale prin tehnica DHD (dehidroxilare-hidroxilare-dehidroxilare), prin care se realizează o creștere sensibilă a porozității și deci și a suprafeței specifice "interne" a materialului. Cu ocazia urmă-

444 056
208 G

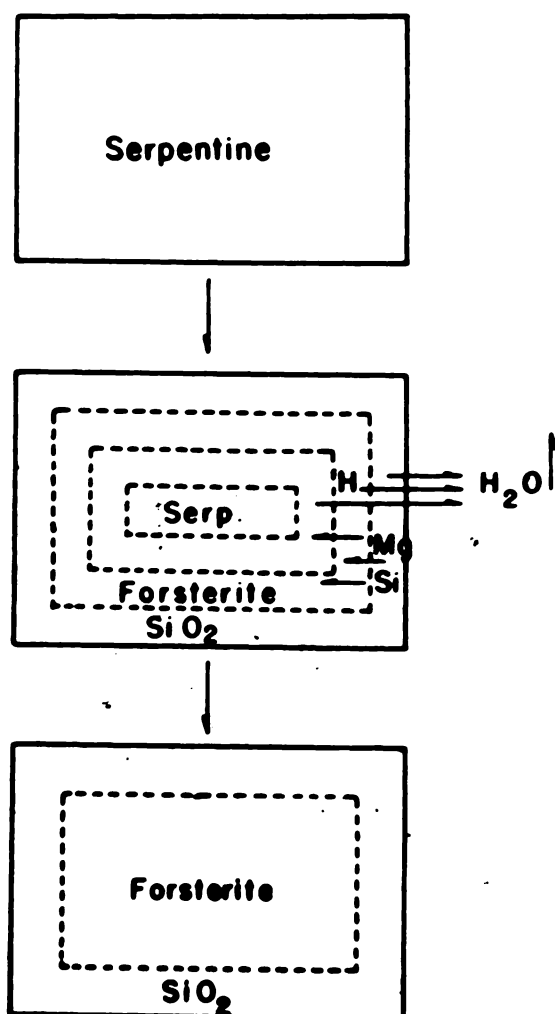


Fig.7 Reprezentarea schematică a mecanismului eterogen pentru transformarea serpentina - forsterit

ririi tuturor factorilor, susceptibili să mărească activitatea serpentinelui calcinat, abordează și transformările fazale care ar putea constitui baza activității chimice a acestui mineral.

Referindu-se la efectul endoterm de joasă temperatură, care apare pe termograma serpentinelui calcinat și rehidratat, el discută posibilitatea formării de apă liberă, preluând astfel într-o anumită formă ipoteza avansată de Budnicov, Uno și Kase, pe care însă o respinge în final, bazându-se mai ales pe absența liniilor caracteristice în spectrul IR.

În sprijinul ipotezei lui Girgis, pot fi ci-

tate și datele obținute de Djavashișvili /36/ din care rezultă că odată cu restructurarea la calcinare, a rețelei cristaline a serpentinelui, se produce o modificare corespunzătoare a proprietăților fizice printre care și duritatea și porozitatea.

Din sinteza datelor din literatură, prezentate mai sus, reiese că problema transformărilor termice ale serpentinelui este tratată în numeroase lucrări mai ales sub aspectul mecanismului formării ortosilicatelui (forsterit) după eliminarea apei de constituție. Dacă în această privință există, în general, concordanță în ipotezele formulate de diverși autori, problema importantă a apariției și mai ales a naturii fazei intermediare, metastabile, chimic activă, apare drept controversată. După Hedlov-Petresian și în parte și după Nelson și Key, faza activă care apare la calcinarea serpentinelui se datorează unei

structuri de trecere a rețelei acestuia din urmă în cea a forsteritului. După alții (Ono, Mase, Budnicov) ea s-ar datara oxidului de magneziu (și în parte și SiO_2) liber care s-ar forma într-o anumită etapă a transformării.

I.2. ZĂCĂMINTUL DE LA TISOVIȚA

Prin lucrările Comitetului Geologic s-a semnalat și explorat, încă din anul 1948 un important zăcămint de serpentin în Banatul de Sud, în perimetrul Orșova-Plavișevița-Mecita Mare-Liubetina. Zona serpentinelor orientată aproape nord-sud, are o lungime de mai mulți kilometri și o lățime de la câțiva metri până la o mie de metri. Serpentinele de aici s-au format pe seama descompunerii hidrotermale ale dunitelor /1/.

În literatură nu se găsesc date cu privire la rezervele de serpentin din acest zăcămint, care este însă caracterizat ca fiind foarte mari.

În diferitele lucrări au fost cercetate, sub diverse aspecte, materiale provenite din sectoare diferite ale zăcămintului, în special cel din jurul localității Tisovița.

Materialul extras din acest sector se prezintă sub 3 forme principale /37/:

- rocă de serpentin nealterat care este un material dur, de culoare verde închis;

- intercalații profunde și puternice de serpentin alterat; materialul este friabil, de culoare verzui-albă;

- vase și straturi subțiri de pulbere puternic alterată cu un conținut ridicat de carbonat de magneziu.

fenomenul de alterare a serpentinelor se manifestă prin iviri frecvente de magnezit, hidromagnezit și de limonit, și mai ales prin starea de friabilitate a rocii.

O. Maieru /38/ arată că procesul de alterare constituie un fenomen unic în țara noastră și se datorează vecinătății Dunării. Umiditatea ridicată a solului și a atmosferei a provocat "suprahidratarea" rocii printr-un proces de osmoză și prin pătrunderea apei prin fracturi și zone de slabă rezistență. Variațiile de temperatură, cu decese ire iarne, au provocat fisuri prin care circulația apei a fost mult ușurată. Acțiunea concomitentă a CO_2 a dus la formarea carbonatului de magneziu în pre-

porție de 12-20.5./39/.

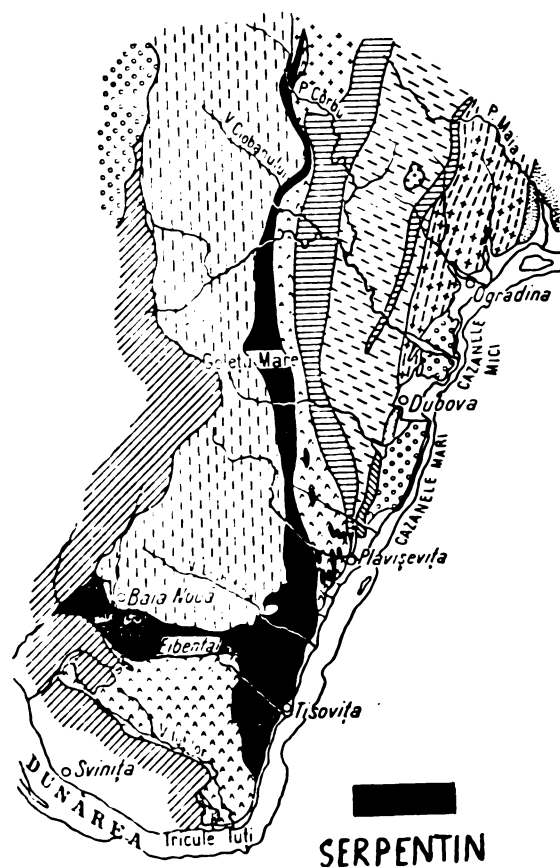


Fig.8 Amploarea zăcămintului
din districtul de Lud

Fenomenul de alterare a serpentinelui apare chiar la examenul macroscopic și cel microscopic al rocii. Se observă existența unei rețele de filonare și plaje de magnezit, talc, cuarț, limonit, clorit și mai rar, minerale secundare de nichel, cobalt, cupru.

După I. Popceanu /39/ compoziția mineralogică a materialului este cea din tabelul 2.

În ceea ce privește forma în care este prezent serpentinel, există concordanță în constatarea că dintre cele trei varietăți, forma predominantă este antigoritul.

Compoziția chimică indicată de o serie de

autori este dată în tabelul 3.

În ceea ce privește nichelul, care deși se găsește într-o proporție mai scăzută, decât în minereurile din care extragerea lui devine economică (cel puțin 0,7%), el prezintă importanță economică prin valorificarea complexă a serpentinelui. Într-unul din studiile menționate anterior /38/ se arată că, în serpentinel de Tisocița nichelul se găsește sub o altă formă, decât în restul serpentinelor din țară, datorită gradului de alterare a rocii, care a permis formarea unor minerale secundare, printre care și hidroxidul de nichel. De aceea extragerea lui este relativ comodă, hidroxidul de nichel fiind ușor solubil în acizi slabi sau diluați. Întrucât hidroxidul de nichel nu este cunoscut ca mineral în natură, autorul consideră că nichelul

este prezent într-o formă modificată a garnieritului (silicat hidratat de nichel și magneziu), prin substituirea ionilor de magneziu cu cei de nichel.

Tabelul 2

Compoziția mineralogică a serpentinelui de Tisovița (cifre medii informative).

Serpentin	70%
Hidromagnezit și magnezit	14%
Limonit și iădinașit	8%
Magnetit	4%
Olivin	3%
Pirotin, pentlandit, bravoit	
Piroxeni, cromit, brucit	1%

Tabelul 3

Compoziția chimică a unor probe din săcămintul de serpentin

Oxizi	Compoziția chimică %		
Elemente	37 ^a	38 ^a	39 ^a
MgO	38,62	35,07-43,00	39,4
SiO ₂	27,92	27,53-40,00	29,3
Fe ₂ O ₃	9,02	9,25-12,80	8,5
Al ₂ O ₃	2,24	0,65-2,65	1,9
CaO	-	0,40-1,25	0,2
Cr ₂ O ₃	-	0,35-0,71	0,3
P.C.	22,14	10,38-13,66	21,0
Ni		0,22-0,38	
Co		0,001-0,005	
Cu		0,01-0,02	
Mn		0,05-0,17	

^a Sursa bibliografică

Intr-un studiu amănunțit al compoziției mineralogice a serpentinelui din zona Valea Liubotina - Recița - Eșcovița, Petrulien și Busilă-teclaci /40/ nu au identificat acest mineral și consideră că nichelul nelegat sub formă de sulfuri este inclus în rețeaua serpentinelui prin substituirea magneziului ca urmare a valorilor foarte apropiate ale razelor ionice ale Mg^{2+} (0,75 Å) și Ni^{2+} (0,74 Å).

1.3. VALORIFICAREA CHIMICĂ A SERPENTINELOR

1.3.1. Procedee de prelucrare a serpentinelui

Alături de dolomite și de apa de mare, și serpentinele au fost studiate în calitate de material furnizor de compuși ai magneziului.

După cum reiese din literatură, majoritatea procedeelor studiate prevăd extragerea magneziului prin tratarea serpentinelor cu acizi sau cu săruri de amoniu.

1.3.1.1. Extragerea magneziului prin tratare cu acizi

În R.P. Polonă, Magaj a obținut un extract conținând 95-97% MgO și 2% CaO , prin tratarea serpentinelui cu acid azotic 44%, urmată de separarea fierului și a aluminiului prin precipitare cu carbonat de sodiu la $pH=7$, și de uscarea și calcinarea la $900^{\circ}C$ a carbonatului bazic de magneziu /41/.

Lot prin tratare cu acid a fost studiată extragerea magneziului, dintr-un serpentin din Gruzia (URSS) cu un conținut de 36,83% MgO /42/.

Condițiile de extragere, optime, au fost următoarele: măcinarea materialului până la mărimea granulelor de 0,8 mm; concentrația acidului azotic = 25-50%; temperatura $100-104^{\circ}C$; durata de solubilizare = 2 ore.

Reziduul a conținut 70-80% SiO_2 (circa 90% din stare activă), și care prin tratare cu $NaOH$ s-a obținut silicat de sodiu.

Hidroxidul de magneziu obținut după acest procedeu conține SiO_2 -0,02%; Fe_2O_3 -0,03%; CaO -0,21%; urme de nichel. Răndamentul de extragere a magneziului a fost de 90-95%.

După un brevet japonez, a fost obținut oxid de magneziu cu o puritate de peste 98% dintr-un serpentin calcinat la

690-710°C./43/.

Conform datelor din brevet, materialul calcinat se tratează, sub agitare cu HCl 20% la temperatura 100°C - temperatura de fierbere. Se adaugă acid azotic într-un raport molar $\text{FeO} : \text{HNO}_3 = 1 : 0,5-1,5$ și apoi ca agent de neutralizare, o sare de magneziu. Impuritățile de Fe, Al, Ca, Ni, Co precipită sub forma de hidroxizi. Amestecul se filtrează, separându-se substanțele insolubile și precipitatul de hidroxizi, iar soluția de MgCl_2 se concentrează. Cristalele care se depun se calcinează la MgO.

În cadrul unui alt studiu japonez /44/ un serpentin cu conținut de brucit, sub formă de suspensie în apă a fost tratat cu dioxid de carbon. Au fost determinate cantitățile de MgO, Fe_2O_3 , NiO și SiO_2 extrase. Solubilizarea a atins valoarea maximă după 1 oră. Întreaga cantitate de brucit a fost dizolvată. Au fost determinate, în continuare, solubilitățile componentelor menționate din serpentinul calcinat, la temperaturi cuprinse între 400 și 1000°C. S-a găsit că temperatura de calcinare optimă este de 650°C. La această temperatură s-au extras 30% din oxidul de magneziu conținut în serpentin.

Reziduul, rămas după tratarea serpentinului calcinat în suspensie apoasă cu CO_2 a constituit la rândul său obiectul unui studiu ulterior urmărind extragerea oxidului de magneziu și a silicei nesolubilizate /45/. În acest sens reziduul a fost tratat cu diferiți acizi anorganici. Temperatura de calcinare, optimă, s-a situat între 650-750°C. În cazul tratamentului cu acid sulfuric, tratamentul prealabil cu H_2CO_3 s-a dovedit util în sensul scăderii consumului de H_2SO_4 , necesar pentru dizolvarea oxidului de magneziu și a creșterii proporției de SiO_2 , dizolvat. La tratare cu HCl au fost obținute rezultate similare cu cele obținute cu H_2SO_4 . Tratamentul cu diverși acizi a arătat că ei dizolvă MgO și SiO_2 în următoarea ordine descrescândă: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{SO}_4 \sim \text{HNO}_3 > \text{HClO}_4 \gg \text{H}_3\text{PO}_4$. Dizolvarea decurge bine la 35°C.

Pe aceeași linie ca și lucrarea de mai sus se înscrie și cea în care s-a urmărit valorificarea SiO_2 activ, din reziduul rămas după tratarea cu acizi a serpentinului, sub formă de silicat de sodiu /46/. S-a constatat că materialul rămas după tratarea cu acizi, poate fi utilizat pentru obținerea silicatu-
lui de sodiu cu modul mai mare de 3, prin tratare cu NaOH la

105°C./42/.

Extragerea magneziului prin dizolvarea serpentinelui în acid sulfuric, urmată de electroliza soluției obținute face obiectul unui brevet norvegian /47/.

1.3.1.2. Extragerea magneziului cu săruri de amoniu

Plecând de la variația solubilității componentelor serpentinelui în diferite medii, în funcție de temperatura de calcinare, Meedlov-Petrosian și Borobiev au studiat posibilitatea extracției oxidului de magneziu cu o soluție de clorură de amoniu 10% /5/. Determinările efectuate pe mai multe sorturi de serpentin, calcinate la temperaturi și durate diferite, au dus la concluziile următoare:

- procesul de dizolvare devine apreciabil de-abia la temperaturi de calcinare peste 500°C, el se intensifică odată cu creșterea temperaturii, pînă la un maxim (specific fiecărui sort de serpentin studiat), după care scade brusc, fapt care concordă cu datele referitoare la formarea fersteritului ($2MgO \cdot 10_2$)

- prelungirea duratei de menținere a temperaturii maxime de la 1/2 la 2 ore duce la scăderea solubilității oxidului de magneziu;

- maximum de solubilitate pentru o durată mare este deplasat în domeniul temperaturilor mai joase.

Un alt studiu, avînd de asemenea ca obiect extragerea magneziului cu NH_4Cl /48/, prevede calcinarea serpentinelui, în prealabil fin măcinat, la 610-950°C și apoi tratarea cu soluții de NH_4Cl de concentrații diferite la temperatura lor de fierbere. -a constatat că temperatura de calcinare optimă este 730°C și că randamentul de extracție crește odată cu concentrația soluțiilor de NH_4Cl și cu gradul de dispersie a serpentinelui.

Prin analiza termo-diferențială, termogravimetrică și röntgenstructurală se evidențiază afinarea rețelei serpentinelui la deshidratare (calcinare).

Clorura de magneziu care trece în soluție este foarte pură. Nu s-a constatat prezența impurităților de Fe, Al, 10_2 .

Randamentul de extracție maxim a fost de 80% MgO.

A fost încercată extragerea magneziului și cu sulfat de amoniu /49/. În cursul calcinării, sulfatul de amoniu se descompune, la 290°C, cu formare de NH_4HSO_4 , care la temperatură mai

ridicată de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$. Amândoi produși reacționează cu serpentinul la $400-500^\circ\text{C}$. Se obține același compus care se formează și la încălzirea amestecului de sulfat de amoniu și sulfat de magneziu.

Materialul obținut la calcinarea serpentinului cu sulfat de amoniu este ușor solubil în apă.

S-a constatat că temperatura de calcinare cea mai potrivită pentru extracția magneziului este cea de 450°C , timp de 1-2 ore. Calcinarea la temperatură mai ridicată sau mai prelungită este fără efect.

Extragerea se face cu apă fierbinte timp de 0,5-1 oră. Separarea fierului de magneziu este dificilă. În schimb, SiO_2 poate fi separat în întregime.

După un brevet american, extracția magneziului din serpentină se face prin tratare cu sulfat acid de amoniu timp de 0,5-12 ore /50/. Se separă silica, iar în soluție trece fierul și magneziul. După filtrare soluția se tratează cu NH_4OH pentru precipitarea fierului la $\text{pH}=8,5$. În precipitat trec de asemenea nichelul și cromul. Precipitatul poate fi utilizat în metalurgie. Soluția se carbonatiază, ceea ce duce la separarea de $\text{Mg}(\text{OH})\text{CO}_3$. Soluția rămasă se evaporă și se descompune la 330°C în NH_3 și NH_4HF_2 , care se recirculă. Din sarea de magneziu se obține, prin calcinare, MgO și CO_2 .

După o altă variantă, serpentinului i se adaugă NH_4HF_2 în exces, se umectează, se granulează și se încălzește la 375°C . Produsul de reacție se diluează cu apă și din soluție se obțin hidroxidul de fier și carbonatul bazic de magneziu. SiO_2 rămâne în rezidul insolubil.

Plecându-se de la procedeul utilizat pentru extragerea oxidului de aluminiu din caolinuri, a fost propusă extragerea magneziului din serpentine prin topire cu sulfat de amoniu. Procedeul este însă afectat de pierderi mari de amoniac și de necesitatea concentrării, prin evaporare, a unui volum important de soluție. /51, 52/.

I.3.1.3. Procedee diverse

Pe o linie cu totul diferită de cea urmată în lucrările de mai sus se situează cercetările efectuate în vederea creșterii

rii conținutului de oxid de magneziu din serpentin, prin solubilizarea și extragerea bioxidului de siliciu /53/. Au fost studiate, în speță, condițiile optime de solubilizare a bioxidului de siliciu dintr-un serpentin cu un raport $MgO/SiO_2 = 0,95-1,02$, în vederea creșterii acestuia din urmă.

În vederea determinării temperaturii de calcinare (a serpentinelui) optime, care asigură solubilitatea maximă a SiO_2 , materialul a fost încălzit la diferite temperaturi. Extracția a fost efectuată cu o soluție de $NaOH$ 15g/litru timp de 2 ore, la presiunea normală și la $125^{\circ}C$, precum și la 3 atm și $133^{\circ}C$. După calcinare la $400^{\circ}C$, solubilitatea bioxidului de siliciu a fost de 7% indiferent de temperatura de extracție; s-a dizolvat numai SiO_2 -ul liber din serpentin. Odată cu creșterea temperaturii de calcinare, solubilitatea SiO_2 crește, în special, între 500 și $700^{\circ}C$ și apoi mai încet, până la $900^{\circ}C$. Solubilitatea maximă de 23% a fost realizată la $800^{\circ}C$. Solubilizarea sub presiune nu a dus la creșterea proporției de SiO_2 extras. Durata calcinării nu a avut influența asupra solubilității.

Raportul MgO/SiO_2 maxim poate fi obținut prin calcinare la $900^{\circ}C$ și extracția SiO_2 cu $NaOH$ 15%, și are valoarea egală cu 1,24 (pentru fersterit valoarea teoretică a acestui raport este 1,34).

A fost studiat de asemenea efectul tratării serpentinelui cu H_2SO_4 și HNO_3 asupra solubilității SiO_2 în alcalii. S-a constatat că acesta depinde numai de gradul de descompunere a silicatului de magneziu de către acid. La creșterea temperaturii tratamentului acid, de la cea normală la $125^{\circ}C$, solubilitatea SiO_2 crește de la 17% la 88% (pentru H_2SO_4) și la 96% (pentru HNO_3).

În cadrul unei alte cercetări a fost studiată influența condițiilor de calcinare și a presiunii parțiale a vaporilor de apă în atmosfera cuptorului, asupra solubilității oxidului de magneziu și a bioxidului de siliciu, dintr-un serpentin cu 38% MgO , 40,7% SiO_2 și 7,8% Fe_2O_3 /54/.

După calcinarea serpentinelui la $500-800^{\circ}C$ a fost determinat conținutul de MgO solubil în soluție de acid citric 2% și de SiO_2 solubil în HCl 0,5 n.

S-a stabilit că, în absența vaporilor de apă, temperatura de calcinare a serpentinelui la care se formează cantitatea ma-

xină de MgO solubil în acid citric 2% este 650-700°C. Prezența vaporilor de apă accelerează formarea forsteritului în MgO și SiO₂ amorf, care se separă la descompunerea serpentinelui. A fost determinată de asemenea și influența calcinării prelungite a presiunii parțiale a vaporilor de apă scăzută, asupra solubilității MgO în acid citric 2%.

I.3.1.4. Extragerea nichelului

Faptul că serpentinele conțin aproape întotdeauna, deși în proporții reduse, nichel, unele lucrări au vizat și extragerea acestuia.

Astfel Bakecevic și Krlesa au efectuat încercări în vederea extragerii nichelului dintr-un serpentin cu 33,6% MgO și 0,21% Ni, folosind săruri de Mg, Ca și NH₄⁺. Cele mai bune rezultate au fost obținute prin utilizarea NH₄HCO₃ în mediul amoniacal. Au fost stabilite proporțiile între NH₄HCO₃ și NH₃, durata de tratament, valoarea optimă a pH-ului, care asigură randamentul maxim de Ni /55/.

Menbus a studiat comportarea în jetul de plasmă de temperatură ridicată (3800-6000°K) a unui serpentin cu circa 0,25% Ni /56/. În intervalul de temperatură menționat are loc formarea din serpentin a unui spinel, care poate fi separat din produsele de reacție sub formă de fracțiune magnetică. În atmosferă de Ar, conținutul de Ni crește odată cu temperatura, până la 1,4% la 6000°K. În atmosferă reducătoare se observă dependența inversă. La 4200°K și la un conținut de hidrogen în argon de 5%, conținutul de Ni din fracțiunea magnetică atinge 2,3%, echivalând cu 50% din nichelul prezent în serpentin. Rezultate analoage se obțin cu carbon amestecat cu serpentin. La 5200°K și adăug de 5% carbon, proporția de Ni din fracțiunea magnetică crește până la 2%. În atmosferă neutră sau în absența carbonului, conținutul de Ni în spinel este considerabil mai mic (1,3%).

Reiese clar că în ambele lucrări citate nu s-au avut în vedere considerații legate de economicitatea procesului de extragere.

I.3.2. Considerații asupra prelucrării serpentinelui indigen

Creșterea necesarului de oxid și de săruri de magneziu a dus la noi în țară la cercetări vizând obținerea acestora

ținându-se seama de specificul materiilor prime cu conținut de magneziu, indigene. Intrucît carbonatul de magneziu natural, magnezitul, care în țările cu zăcăminte însemnate conținând această rocă, constituie materia primă principală, se găsește la noi numai în cantități nesemnificative, materiile prime luate în studiu au fost apa de mare, dolomitele și serpentinele.

Decarece în lucrarea de față, materia primă studiată este serpentinul, celelalte materii prime și lucrările efectuate asupra lor în țara noastră vor fi doar amintite.

A fost studiată obținerea oxidului de magneziu din:

- apa de mare prin precipitarea cu dolomit /57,58,59/;
- dolomit, prin metoda în două faze, grefat în parte pe procesul de fabricare a sodiei amoniacale /60,61,62,63/;
- dolomit cu CO_2 și apoi cu MgO /64/;
- dolomit cu CO_2 sub presiune de 5-6 atm /65/.

În afara acestor lucrări, în literatura de specialitate se mai găsesc scurte referiri și la alte studii, efectuate de G. Pacu și A. Kalman, N. Mendelsohn, A. Lupu, C. N. Ionescu ș.a., în cadrul unor institute de cercetări, lucrări nepublicate /66/.

Ținându-se seama de faptul că în R. S. R. se găsesc zăcăminte mari de serpentin /67/, interesul cercetărilor s-a îndreptat și spre această rocă, ca materie primă pentru obținerea oxidului și a sărurilor de magneziu.

În cele ce urmează se descriu principalele lucrări efectuate în această direcție.

Obținerea oxidului de magneziu din serpentin prin metoda electrochimică /68/.

Procedeu propus de O. Creangă constă în principiu în următoarele: serpentinul concasat, cernut și deferizat pe cale magnetică se tratează cu acid sulfuric 10%. Ilicea și sulfatul de calciu rămân ca precipitat, iar magneziul, nichelul, fierul, trec în soluție sub formă de sulfati. După filtrare, soluția se tratează cu hidroxid de magneziu, care precipită fierul trivalent și aluminiul. Se filtrează și se precipită a doua oară cu hidroxid de magneziu. În soluție rămâne numai sulfatul de magneziu. Precipitatul conținând nichelul se tratează cu o soluție de carbonat de amoniu, obținându-se carbonatul de nichel și apoi

oxidul de nichel. Soluția de sulfat de magneziu se supune electrolizei. Se obține hidroxid de magneziu, oxigen și hidrogen. Acidul sulfuric format reintră în circuit. Hidroxidul de magneziu se separă prin filtrare, se usucă și se calcinează până la oxid de magneziu.

În afara oxidului de magneziu procedeul permite obținerea unui pământ decolorant cu o mare putere de adsorbție și a unei fonte cu conținut de nichel.

Autorii arată că din 300 kg serpentin, se obțin 200 kg pământ decolorant și 100 kg oxid de magneziu.

În lucrare nu se specifică proveniența serpentinelui.

Obținerea oxidului de magneziu din serpentin prin tratare cu săruri de amoniu /51/.

Principiul metodei studiate de Iann și Totocescu constă în faptul că hidroxidul de magneziu deplasează, mai ales la cald, amoniacul din sărurile de amoniu; prin hidroliza silicaturii de magneziu ar putea avea loc același fenomen, având ca rezultat formarea sărurilor solubile de magneziu.

Extragerea magneziului a fost realizată prin tratarea la fierbere a serpentinelui calcinat, cu o soluție de sulfat de amoniu, în cantitate dublă față de cea teoretică necesară. Randamentul operației este de 70% și mai poate fi mărit cu 10% prin tratarea materialului cu soluții proaspete.

În soluțiile rezultate de la extragere se face precipitarea magneziului cu amoniac și dioxid de carbon. Carbonatul basic de magneziu obținut este cristalin și se filtrează ușor.

Randamentul de precipitare maxim este de 90% și se realizează atunci când:

- sînt prezenți 2 moli de carbonat de amoniu la 1 mol de sulfat de magneziu;
- soluția în care se face precipitarea este mai concentrată în amoniac și cel mult 50% din amoniacul total este neutralizat cu CO_2 ;
- precipitarea se face la temperatura de $40-60^\circ\text{C}$, cu frecarea intermitentă a pereților vasului în care se face precipitarea.

Intrusit frecarea pereților are, după cum arată autorii, o influență foarte importantă asupra randamentului de precipitare, ei propun, în acest sens, ca la scara industrială, operația

să se realizeze în tobe rotative în interiorul cărora alunecă cilindri cu dimensiuni corespunzătoare.

În lucrare se studiază și obținerea concomitentă a nichelului, precum și a rezidului rămas după extracția magneziului ca pământ decolorant.

Studiul a fost efectuat asupra unor serpentine notate cu Banat I și II și Cebes I și II.

Obținerea sulfatului de magneziu din serpentin /69,7c/

Siniarsky și Bărbulescu tratează serpentinul de Neștița Mare (jud. Caraș-Severin) calcinat, cu H_2SO_4 50%, la cald. După filtrare, excesul de acid s-a neutralizat cu serpentin calcinat, s-a diluat și s-a filtrat. În soluție a trecut sulfatul de magneziu, iar pe filtru a rămas gelul de silice împreună cu celelalte impurități. Din sulfatul de magneziu tratat cu carbonat de sodiu s-a obținut carbonatul de magneziu, iar prin calcinarea acestuia, oxid de magneziu.

Reziduul rămas pe filtru reprezintă un produs secundar cu o mare putere de adsorbție.

Încălzirea serpentinelor

Serpentinul de Tisovița a constituit și obiectul unor cercetări având ca scop îmbogățirea sa în oxid de magneziu și obținerea unui material cu utilizare, mai ales, în industria materialelor refractare.

Studiul efectuat de Solacelu și Dinescu /37/ se referă la un perimetru mai larg din sudul Banatului, incluzând și punctul Tisovița. Una din direcțiile în care a fost orientată lucrarea, a fost cea de elaborare a unui procedeu pentru îmbogățirea serpentinelor în oxid de magneziu, prin îndepărtarea oxidului de fier.

În acest scop s-a încercat:

a. separarea mecanică în vederea îndepărtării sterilului, fără valoare refractară;

b. separarea prin levigare cu apă, pentru îmbogățire în oxid de magneziu;

c. separarea magnetică, experimentată pe serpentin crud și pe serpentin calcinat reductor.

Prin procedeul (a) s-a obținut un material cu 52,9% MgO, iar după procedeul (c) conținutul de fier a scăzut la circa 4%.

Procedeul prin levigație s-a dovedit a fi de importanță redusă.

Serpentinul prelucrat după procedeul (a) și (c) constituie o materie primă utilizabilă pentru fabricarea refractarelor fersteritice.

Un alt studiu a fost efectuat în același scop de Dobrescu și Dina pe un material extras la Recița Mare, făcând parte din același zăcămint ca și Tisevița și prezentând o compoziție mineralogică și chimică apropiată de cea a serpentinelui extras din acest sector /71/.

Pentru obținerea concentratului magnezitic au fost încercate procedeele: concentrare pe bază de friabilitate, levigare și clasare hidrogravimetrică, separare în medii dense, zotaș, flotație ș.a. Au fost obținute concentrate cu 55-70% MgO. Prin separarea magnetică a concentratelor s-a redus conținutul de fier până la 1,5%. Sterilele rămase conțin 90% din nichelul prezent în minereul inițial.

Pe aceeași linie ca și lucrările de mai sus se situează și studiul efectuat la scară de laborator de F. Ropceana /39/. Prin prepararea mecanică și calcinare, au fost obținute din serpentinel de la Tisevița următoarele produse:

- un concentrat conținând 80% MgO, utilizabil pentru fabricarea xilolitului (material de construcție pe bază de ciment [are]);

- un concentrat fersteritic ($2MgO \cdot SiO_2$) cu un conținut de 53,5% MgO, utilizabil pentru fabricarea refractarelor fersteritice, fără adăug de oxid de magnezin.

Dintr-o tonă de serpentina brut s-au obținut 70 kg de concentrat magnezitic și 195 kg concentrat fersteritic.

Procedeele de extragere a magneziului, descrise mai sus, nu au fost încă aplicate, majoritatea fiind efectuate la scară de laborator și numai unele dintre ele ajungând în fază pilot.

Considerăm că această situație își găsește cauza în faptul că unele dintre procedee necesită instalații costisitoare, sau implică un consum ridicat de substanțe chimice cum ar fi amoniac, acid clorhidric, acid sulfuric.

Trebuie menționat că în această direcție a fost publicat și un studiu vizând eficacitatea economică a diferitelor procedee propuse /66/. În ciuda unor concluzii favorabile nici unul din procedeele amintite nu a fost asimilat pe scară industrială.

I.3.3. Valorificarea complexă a serpentinelor

Avându-se în vedere că realizarea procedeelor descrise anterior este legată de investiții și cheltuieli importante, s-a pus problema valorificării complexe a serpentinelor în general și a celor din zăcămintul din sudul Banatului în special. În acest sens, a fost studiată extragerea, alături de magneziu și a nichelului precum și obținerea, concomitent cu extragerea magneziului, a unui pământ decolorant.

I.3.3.1. Extragerea nichelului

Cu toate că nichelul este un element foarte căutat, extragerea lui nu se poate face economic, decât din minereuri cu conținut mai mare de 0,7% /40/.

Serpentinul de Tisovița conține circa 0,2% nichel și astfel extragerea lui nu ar deveni economică, decât cu condiția extragerii concomitente a oxidului de magneziu.

O serie de brevete străine, ca și unele încercări din țară (vezi mai jos) preconizează tratarea serpentinelor cu acid sulfuric și electroliza soluțiilor de sulfat de magneziu obținute. Rezultă hidroxid de magneziu, se regenerează acidul sulfuric și se poate separa nichelul. Consumul ridicat de curent electric, face procesul neeconomic chiar în țările unde curentul electric este ieftin /51/.

La noi în țară, A. Lupu a încercat obținerea nichelului din serpentin pe cale hidrometalurgică prin tratare cu amoniac și pe cale pirometalurgică prin topire în cuptor electric. În primul procedeu nu s-au obținut rezultate multumitoare, din cauza conținutului redus de nichel, cel de al doilea procedeu se poate realiza numai la un consum de energie mare și este neeconomic.

Studiind valorificarea pe cale electrochimică a serpentinelui, O. Creangă prevede și obținerea unor fonte cu nichel, respectiv a nichelului /68/. Prin separarea magnetică a serpentinelui fin măcinat se obțin 2 fracțiuni: una nemagnetică, reprezentând circa 80% din materialul inițial, utilizată pentru extragerea magneziului, cea de a doua, reprezentând 15% din materialul inițial, în care trece circa 20% din cantitatea totală din nichelul existent în serpentin. Această fracțiune, prelucrată în cupterul înalt, dă o fontă cu nichel. Fără separarea magnetică, nichelul se extrage din turtele obținute la filtrarea soluției, rezultate la tratarea serpentinelui calcinat cu H_2SO_4 , neutralizată cu serpentin sau hidroxid de magneziu. Turtele se prelucurează direct ca fontă cu nichel, sau chimic pentru extragerea nichelului.

După procedeul propus de Ianu și Teteescu, ca urmare a unor studii de laborator, din serpentinul calcinat și răcit în atmosferă reducătoare, se extrage nichelul cu o soluție de amoniac și carbonat de amoniu /51/. După separarea carbonatului baze de nichel, se regenerează soluția de extracție, prin recircularea bicxidului de carbon și a amoniacului. Materialul rămas după tratamentul menționat servește pentru extragerea magneziului cu sulfat de amoniu. Randamentul de extracție a nichelului depășește 60% și se realizează la temperatura de $80^{\circ}C$. Se constată că soluțiile destinate extragerii nichelului dizolvă cantități variabile de magneziu, însă nu în măsură să afecteze sensibil randamentul total de extragere a acestuia din urmă.

Într-un alt studiu de laborator se descriu încercările de extracție a nichelului din serpentinele din sudul Banatului; se redau succint rezultatele conținute prin tratarea serpentinelui cu acizi diluați: citric, oxalic, tartric, carbonic, clorhidric, sulfuric și cu amoniac /38/. Cele mai mari randamente s-au obținut cu acid citric 10%, HCl 5% și H_2SO_4 5%, și au fost de, respectiv 57,80 și 73%. Nu se fac precizări cu privire la influența tratamentului asupra extragerii magneziului.

1.3.3.2. Obținerea pământului decolorant

Obținerea de pământuri decolorante reprezintă o problemă de mare importanță în conformitate cu utilizarea lor în industria petroliferă și în cea a uleiurilor vegetale.

Posibilitatea folosirii serpentinelor pentru acest scop a fost evidențiată pentru prima dată în țara noastră de Șt. Lupu în anul 1933. Au fost de asemenea efectuate încercări în acest sens de D. Teth (1950), F. Ropceanu (1951) și ing. Weiser. Lucrările respective nu sînt publicate.

În cadrul încercării de valorificare complexă a serpentinelor de la Reșița Mare, Finiansky și Bărbulescu au studiat posibilitatea utilizării materialului rămas după extragerea magneziului cu acid sulfuric, ca pământ decolorant /72/. Serpentina măcinată a fost calcinată la 650°C și tratată cu acid sulfuric cu densitatea 1,62 la fierbere. După filtrare la filtru-presă s-a obținut un material care, fără nici un tratament suplimentar, are bune proprietăți adsorbante. Pentru intensificarea acestor proprietăți a fost studiată activarea rezidului prin tratare cu HCl , H_2SO_4 și hidroxizi alcalini. Cele mai bune rezultate au fost obținute cu H_2SO_4 10%, luat în greutate egală cu de 3 ori cea a rezidului. Suspensia a fost menținută la fierbere timp de 2 ore, după care s-a adăugat o cantitate dublă de apă, s-a spălat prin decantare și adăugare de apă, pînă la dispariția acidului sulfuric. S-a obținut un material cu 78,6% SiO_2 , cu proprietăți adsorbante identice cu cele ale sondafinului.

În cadrul procedeului electrochimic de extragere a magneziului menționat la pct. 1.3.2 și 1.3.3.1., O. Crangă, obține un pământ decolorant, după următoarele faze de prelucrare a serpentinelor: concasare, măcinare, calcinare, extracția magneziului cu acid sulfuric, filtrare, spălare /68/.

Studii sistematice asupra rezidurilor rămase de la extragerea cu săruri de amoniu a magneziului din serpentina au fost efectuate de A. Ianu, D. Tetcoscu și Zinaida Ceșcoaru /73/. Din concluziile autorilor reiese că:

- rezidul, rămas după extragerea magneziului și nichelului din serpentina calcinată, poate servi, după spălare și uscare, ca pământ decolorant;

- prin levigarea rezidului rămas după tratarea materialului cu săruri de amoniu se obțin două fracțiuni: una grea (25-50%) care poate servi pentru extragerea fierului cu conținut de nichel și una ușoară (50-75%), cu calități de pământ decolorant egale cu cele ale sondafinului;

- prin tratarea reziduurilor cu acizi are loc o diminuare a proprietăților decolorante, ceea ce se explică de către autori prin acțiunea deshidratantă a acizilor și prin formarea de gel care duce la micșorarea suprafeței de adsorbție.

I.4. CONCLUZII

Rezumând cele arătate anterior, rezultă că având în vedere, atât volumul ridicat al necesarului de oxid de magneziu, cât și multiplele sale utilizări pe de o parte și faptul că numeroase țări, printre care și R.P. România nu dispun de zăcăminte de magnezit, au fost întreprinse cercetări în vederea extragerii acestui oxid și din alte surse naturale.

Au fost cercetate în acest sens alături de apa de mare și dolomite, și serpentinele, din care se găsesc zăcăminte bogate și în țara noastră.

Faptul că în serpentine se găsește și nichel a dus la cercetări în vederea extragerii acestuia din urmă.

Cu toate acestea din punct de vedere tehnic, rezultatele obținute în cursul cercetărilor au demonstrat posibilitatea extragerii atât a magneziului cât și a nichelului, procedeele respective nu au fost până acum asimilate în industrie. Considerăm că, așa cum s-a arătat anterior, aplicarea procedeelor propuse, implicând instalații complexe, respectiv un consum ridicat de reactivi, nu asigură rentabilitatea necesară.

Extragerea concomitentă a nichelului trebuie să ducă în principiu la creșterea eficacității economice a extragerii magneziului.

Trebuie arătat că minereurile care oferă posibilitatea unei extrageri economice a nichelului trebuie să conțină cel puțin 0,7% din acest metal, condiție care, nici pe departe nu este îndeplinită de serpentinele din țară. Zăcămintele din sudul Banatului au un conținut de circa 0,2% Ni. Rezultă deci că extragerea acestuia din urmă ar putea deveni rentabilă, numai prin cuplarea ei cu extragerea magneziului, care rămâne obiectivul principal al valorificării serpentinelor.

Luând în considerare faptul că, extragerea nichelului complică considerabil procesul de extragere al magneziului, într-o anumită măsură afectează și randamentul acestuia din urmă și că datorită conținutului redus de nichel în serpentine eficiența economică a extragerii sale, chiar cuplată cu cea a magneziului, este redusă, sîntem de părere că extragerea nichelului nu poate asigura creșterea randamentului economic al valorificării serpentinelui.

Pe de altă parte, unele cercetări au arătat posibilitatea utilizării reziduului, rămas după diverse tratamente efectuate în vederea extragerii magneziului, ca pământ decolorant. Intrucît acesta reprezintă un produs de mare importanță pentru industria petroliferă și cea a uleiurilor vegetale, și ținînd seama de faptul că valorificarea în acest sens a reziduului nu comportă o complicație sensibilă a procesului de valorificare a serpentinelui sub raportul extragerii magneziului, considerăm că el poate oferi soluția spre ieftinirea întregului proces de valorificare a serpentinelui.

II. PARTEA EXPERIMENTALA

II.1. CARACTERIZAREA MINERALULUI STUDIAT

Materialul necesar pentru efectuarea studiului a fost pus la dispoziția de către Inspectoratul Geologic Minier Târnova și provine din sectorul Tisovița.

Materialul a fost prelevat din stratul cel mai voluminos al săcămintului și reprezintă, conform datelor din literatură /37/, serpentin degradat.

Materialul este friabil, de culoare cenușie deschisă cu o ușoară nuanță verzui, cu incluziuni albe, mărunte.

Materialul, în cantitate de circa 200 kg, a fost măcinat pînă la trecerea completă prin sita de 236 ochiuri/cm² (0,4 mm) și redus prin metoda sferturilor pînă la circa 20 kg. Această cantitate a fost din nou măcinată pînă la trecerea completă prin sita cu 900 ochiuri/cm² (0,2 mm) și din ea au fost scoase prin prelevare din mai multe puncte, urmată de omogenizare, cantitatea necesară pentru fiecare serie de determinări sau operațiuni. Diferitele probe au fost măcinate suplimentar la diferite grade de finețe care se vor specifica la locul cuvenit.

Compoziția chimică

Analiza s-a efectuat asupra materialului trecut prin sita de 10.000 ochiuri/cm², uscat pînă la greutate constantă, prin desagregare alcalină, conform STAS 166/2 - 1972.

Compoziția chimică a materialului studiat a fost:

SiO ₂	29,93%	CaO	0,96%
MgO	37,15%	NiO	0,23%
Fe ₂ O ₃	8,47%	P.C.	19,43%
Al ₂ O ₃	3,89%		

Analiza termică diferențială

În figura 9 este redată derivatograma materialului obținută la derivatograful M.O.M. - Budapesta de tip L. Ardey - I. Paulik - I. Paulik.

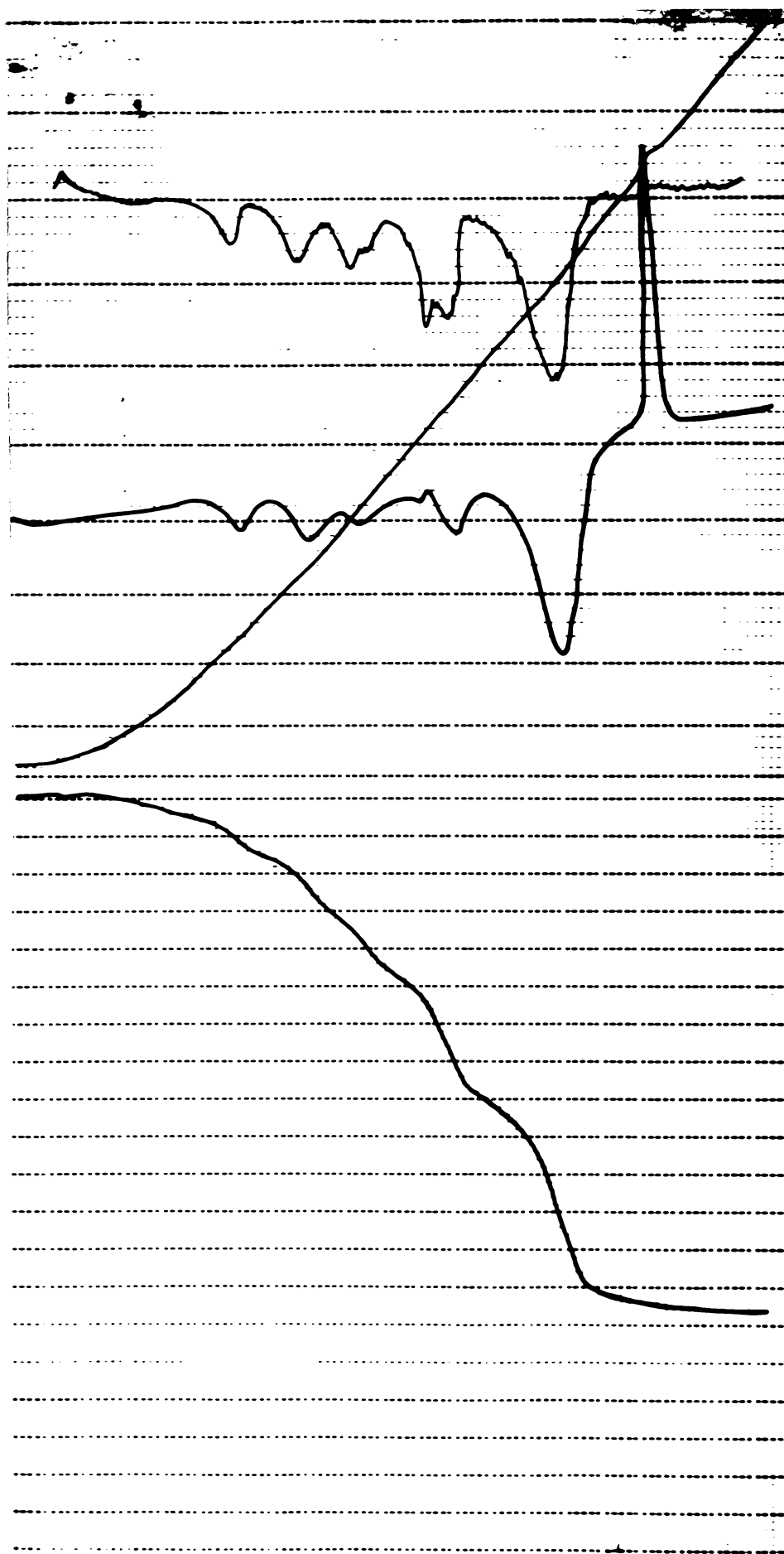


Fig.9 Derivatograma serpentinului de Miovița

INSTITUTUL GEOL. SI
PETROL. ROMANIA
BUCURESTI

Efectul endoterm de la 700°C și cel exoterm de la 840°C se situează în limitele de temperatură care, conform cu datele din literatură /18,26,34/ sînt caracteristice pentru serpentin.

În ceea ce privește natura variantei mineralogice a serpentinelui (cristil sau antigorit) se constată că, atît efectul endoterm de la 700°C , cît și cel exoterm de la 840°C corespunde temperaturilor indicate în literatura pentru cristil (efectul endoterm $650-750^{\circ}\text{C}$; efectul exoterm $800-840^{\circ}\text{C}$) /18/.

Pe de altă parte, trecerea efectului endoterm spre cel exoterm se face în cazul cristilului prin intermediul unui palier accentuat, care se extinde de-a lungul unei porțiuni însemnate a curbei ATD, în timp ce, în cazul antigoritului, această trecere se face direct, fără nici o porțiune orizontală /18/.

După cum rezultă din derivatograma materialului studiat (fig.9), trecerea de la efectul endoterm la cel exoterm prezintă o aplatizare ușoară a curbei ATD, perfect similară cu cea de pe curba prezentată de Nagy și Faust /3/ și Whittaker și Zussman /74/, obținută prin analiza termodiferențială a unui amestec de cristil și antigorit.

Serpentinul studiat reprezintă, deci, un amestec natural de cristil și antigorit, fapt care, conform cu datele din literatură, indică prezența, în proporții variabile, a ambelor specii cristaline în serpentin /75/.

Celălalte efecte termice (de temperaturi mai joase decât cele ale serpentinelui) trebuie atribuite componentei prezente în material sub forma incluziunilor albe, menționate mai sus. Ace excepție efectul endoterm de la 240°C al cărui apartenență nu a putut fi stabilită.

În vederea precizării naturii incluziunilor, din materialul inițial (nemărunțit), a fost izolat un număr de bulgărași care, după măcinare, au fost studiați la derivatograf.

Efectele endoterme de la 340° , 420° și 560°C corespund, atît cu cele de pe derivatograma serpentinelui din care au fost separate probele, cît și cu datele prezentate de Todor /18/ referitoare la hidromagnezitul cu formula $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Efectul exoterm care corespunde unei reorganizări structurale după prima etapă de eliminare a CO_2 este ușor deplasat înspre temperatură mai joasă, atît față de derivatograma serpentinelui

cît și față de indicația din /18/.

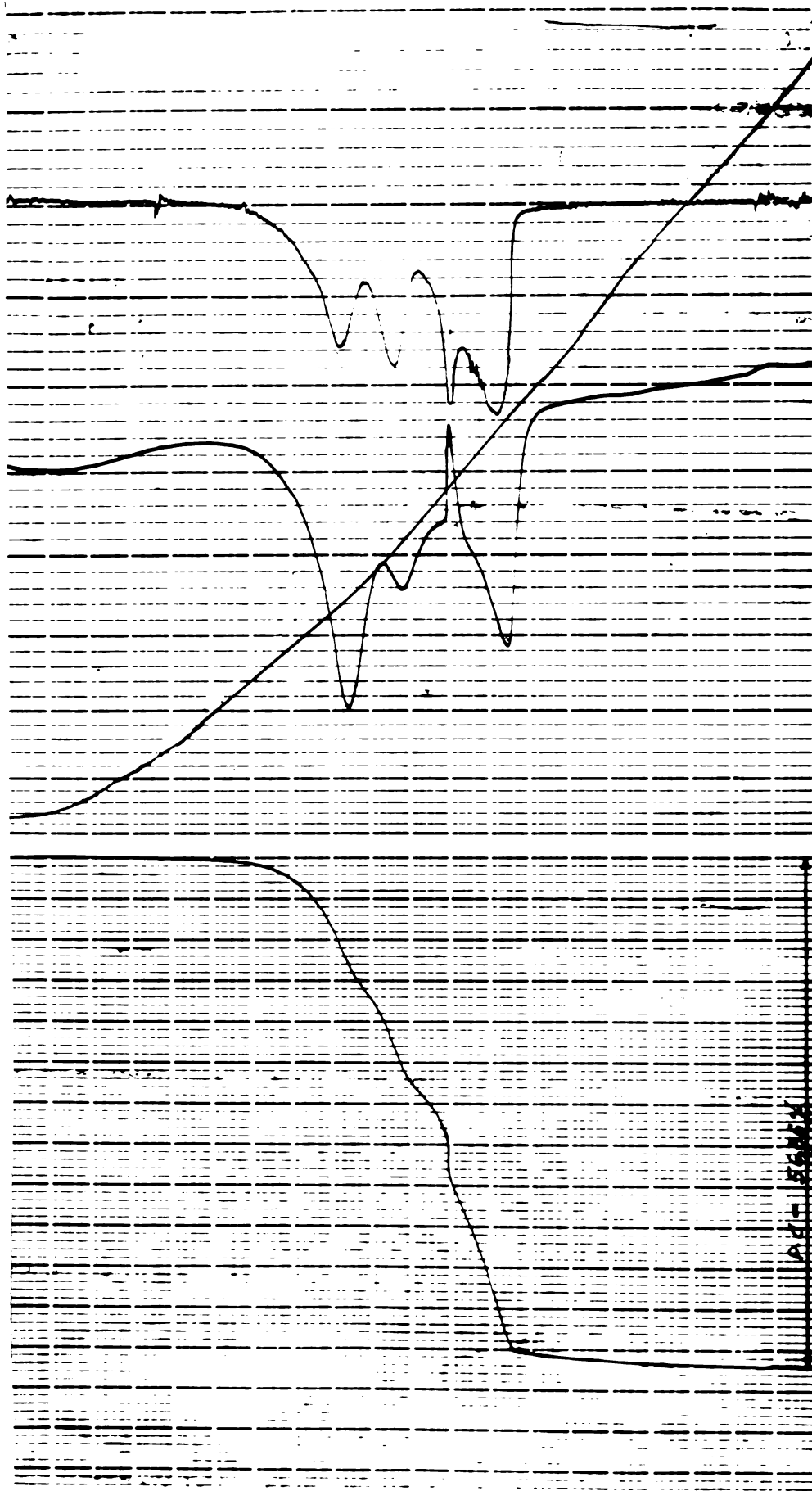


Fig.10 Derivatograma componentei albe
din serpentina

Pierdere la calcinare de 56,36% corespunde și ea cu cea indicată în literatură (56,50)/18/.

Din compararea termogramelor din fig.9 și fig.10, cu cele din literatură, rezultă deci că efectele termice sub 600°C trebuie atribuite hidromagnetului.

În vederea determinării proporției de hidromagnet, a fost dosat CO₂ din materialul inițial. Analiza s-a efectuat cu aparatul Geissler /76/. Proporția de CO₂ găsită este de 4,95%. Scăzând din ea cantitatea de CO₂ legată de CaO din material (0,75%) se găsește 4,20%.

Plecând de la cantitatea de 4,20% CO₂ disponibilă pentru hidromagnet și admitând formula teoretică de mai sus, se găsește un conținut de 11,11% hidromagnet în materialul studiat.

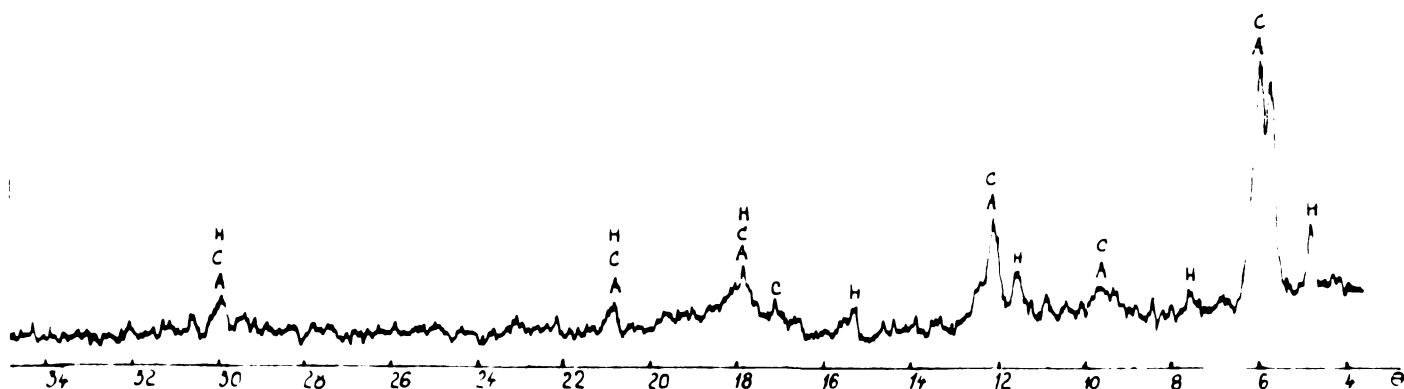


Fig.11 Roentgenograma serpentinitului studiat
C = crisetii; A = antigorit; H = hidromagnet

În roentgenograma serpentinitului din figura 11 se găsesc liniile principale ale antigoritului (A), crisetilului (C) și hidromagnetului (H), confirmând astfel datele ATD. Întrucât liniile principale ale antigoritului și cele ale crisetilului se confundă sau sînt foarte apropiate, precizarea variantei mineralogice a serpentinitului este dificilă. Datele din roentgenogramă confirmă concluziile rezultate din studiul derivatogramelor și anume că serpentinitul studiat reprezintă un amestec de crisetii și antigorit.

Analiza roentgenogramelor pune în evidență, alături de liniile caracteristice crisetilului și antigoritului și o linie

intensă la 7,52 Å. Conform celor constatate de Brindley și Zussman /15/, care au studiat roentgenografic cea de a treia varietate mineralogică a serpentinelui, lizarditul și la care se găsește linia de 7,52 Å se poate admite că și proba studiată în prezenta lucrare conține într-o anumită proporție și această varietate (celelalte linii ale lizarditului se suprapun peste liniile crisotilului și antigritului).

II.2. PROCEDEE DE EXTRAGERE A MAGNEZIULUI DIN SERPENTINUL NECALCINAT /77/

II.2.1. Încercări de solubilizare a magneziului cu acizi minerali

Scopul urmărit în prima fază a lucrării a constat în determinarea condițiilor optime de trecere în soluție a Mg^{2+} și a celorlalți cationi din serpentin. Aducerea în soluție a cationilor s-a făcut prin tratarea la cald cu soluție de HCl , H_2SO_4 , HNO_3 .

În acest scop s-a studiat influența:

- naturii acidului folosit pentru solubilizare;
- concentrația acizilor;
- durata tratamentului.

Modul de lucru

S-a lucrat cu materialul măcinat pînă la trecerea completă prin sita de 900 ochiuri/cm². Pentru dezagregarea s-au folosit HCl , H_2SO_4 și HNO_3 de diferite concentrații. După adăugarea acidului la probele cîntărite, acestea au fost încălzite un timp determinat pe baia de apă. Prin reacția dintre acid și serpentin, în aceste condiții, în soluție trec Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , rămînînd un reziduu fernet din SiO_2 și serpentin nereacționat.

Gradul de descompunere și recii s-a urmărit prin cantitatea de Mg^{2+} trecut în soluție. Dosarea Mg^{2+} s-a făcut pe cale complexometrică după metoda lui Schwarzenbach /78/, titrînd în mediu amoniacal ionul Mg^{2+} cu soluție e, ol m de complexon III după ce în prealabil ionii Fe^{3+} și Al^{3+} au fost precipitați și îndepățați din soluție.

Desagregarea cu HCl

A fost urmărită mai întâi influența concentrației acidului, tratându-se probele de material cu cantități de acid, stoechiometric calculate, pentru trecerea în soluție a componentelor, variindu-se concentrația acidului între 1 și 10 m. Probele au fost încălzite pe baia de apă timp de 1/2 și 1 oră. Rezultatele obținute sînt redate în diagrama din figura 12, în care pe ordonată sînt arătate cantitățile de MgO trecute în soluție, raportate la cantitatea de MgO conținută în rocă, iar pe abscisă concentrațiile acidului clorhidric.

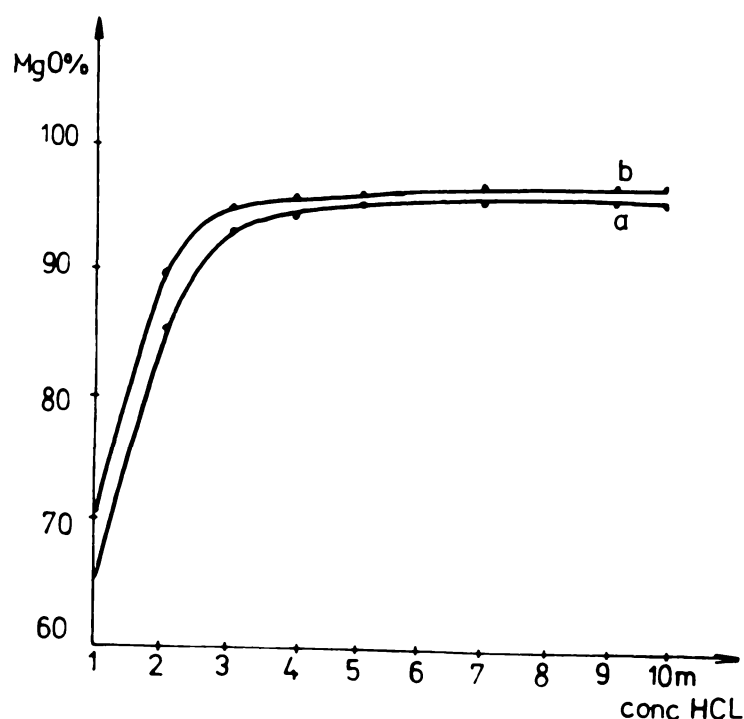


Fig.12 Randamentul de trecere în soluție a MgO în funcție de concentrația HCl folosită:

- a - după 1/2 oră de încălzire;
- b - după o oră de încălzire.

Din curbele prezentate rezultă că concentrația optimă a acidului clorhidric este cuprinsă între 3-5 molar. Pentru aceste concentrații după o oră de încălzire, în soluție se găsește 95-97% MgO conținut în rocă. La concentrații mai mici randamentul de trecere a magneziului în soluție este scăzut, în timp ce

pentru concentrații mai mari nu se constată decât o creștere neînsemnată a acestuia din urmă.

Prin compararea celor două curbe (a) și (b) din figura 12 rezultă că și timpul de contact influențează asupra cantității de MgO trecut în soluție, rezultate mai bune obținându-se la o încălzire timp de 1 oră față de cele obținute la 1/2 oră.

Pentru a obține date mai precise asupra dependenței de timp a cantității de MgO ce trece în soluție s-au făcut încercări cu HCl 3 M la timpi de încălzire cuprinși între 1/2-3 ore. Rezultatele sînt prezentate în diagrama din figura 13, în care pe ordonată s-a trecut % MgO trecut în soluție raportat la cantitatea de MgO conținută în rocă, iar pe abscisă timpul de încălzire.

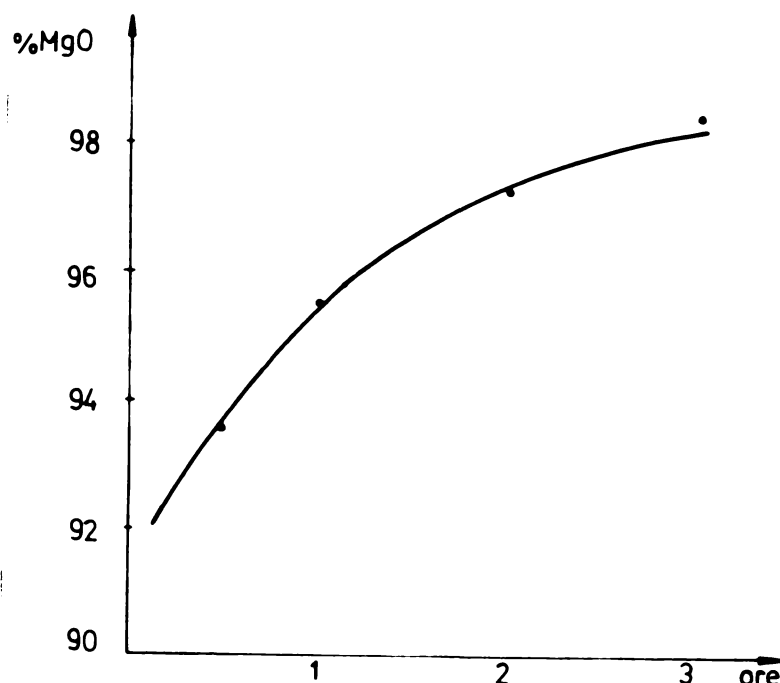


Fig.13 Dependența de timpul de încălzire a cantității de MgO trecut în soluție cu HCl 3 M.

Prin compararea datelor din figura 13, în care se arată cantitatea de oxid de magneziu trecută în soluție în funcție de timpul de reacție, rezultă că după o oră se găsește în soluție 95-96% din MgO total, pentru că după două ore randamentul să nu crească decât pînă la 96-97%. Menținerea timpului de o oră apare

drept cea mai justificată fiind asigurat un randament satisfăcător la un timp de tratament relativ redus.

Dezagregarea cu H_2SO_4

S-a studiat comportarea serpentinelui față de H_2SO_4 , în mod similar cu cazul acidului clorhidric. Probele cu serpentin au fost încălzite pe baia de apă și după filtrarea rezidului în soluțiile obținute s-a dozat Mg^{2+} în modul descris.

Din curbele reprezentate în figura 14 rezultă că acțiunea H_2SO_4 asupra serpentinelui este aproape identică cu cea a HCl. Astfel la folosirea de H_2SO_4 3 M se obține un randament egal cu 96%, atât pentru timpul de 1/2 oră cit și pentru 1 oră.

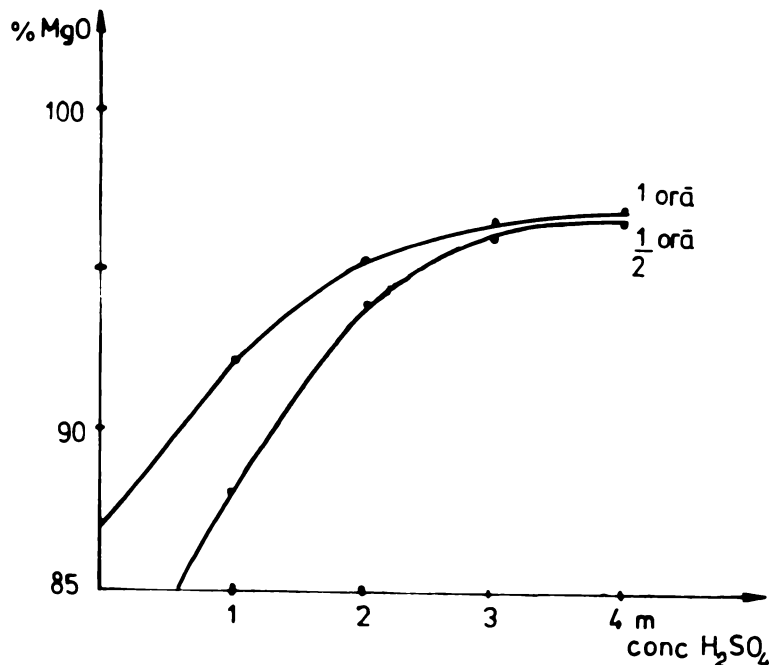


Fig.14 Randamentul de trecere în soluție a MgO în funcție de concentrația H_2SO_4 folosit.

S-au făcut încercări și cu HNO_3 de diferite concentrații, obținându-se aceleași rezultate ca și în cazul folosirii HCl sau H_2SO_4 .

Din cele arătate se constată că natura acidului folosit la dezagregare nu are influența asupra randamentului de trecere în soluție a magneziului.

Pentru obținerea combinațiilor magneziului din soluțiile obținute prin dezagregarea serpentinelui cu acizii amintiți, ioni de aluminiu, fier și nichel trebuie în prealabil îndepărtați din soluție. Aceasta se poate face în principiu prin două variante. În prima variantă îndepărtarea acestora din soluție se poate face - după oxidarea completă a Fe^{2+} la soluțiile clorhidrice și sulfurice prin precipitarea lor simultană cu dclonită arsă, ridicând pH-ul soluției până la 8,5-9. Amestocul de oxizi a celor trei metale poate fi folosit pentru obținerea unui aliaj Fe-Ni. În a doua variantă, aluminiu și fierul se pot precipita prin ridicarea pH-ului soluției până la 5-6 cu $MgCO_3$, sau eventual cu amoniac, urmând ca nichelul să fie separat din soluție printr-o metodă adecvată (precipitare, schimbători de ioni, etc). După îndepărtarea celor trei componente în soluție rămâne doar magneziul, impurificat cu cantități mici de calciu, provenit din roca inițială. Separarea Mg^{2+} din aceste soluții se poate face fie sub formă de săruri ale acizilor folosiți, fie sub formă de hidroxid de magneziu.

----- . -----

Din datele prezentate rezultă că serpentinel măcinat poate fi dezagregat cu soluții de HCl , H_2SO_4 și HNO_3 prin încălzire, cînd cationii roci trec în soluție, iar SiO_2 rămîne ca reziduu. Lucrînd cu soluții 3-5 molar de acizi în timp de o oră, în soluție trece 96-97% din MgO total.

II.2.2. Obținerea unor compusi ai magneziului din soluțiile rezultate prin tratare cu acizi a serpentinelui.

II.2.2.1. Obținerea $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ /77/.

Pentru obținerea $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ s-a procedat în felul următor: s-au pregătit mai multe probe a 100 grame serpentin, prima probă de serpentin s-a tratat cu cantitatea echivalentă de HCl de concentrație 5 M și s-a încălzit la $90^\circ C$ timp de o oră. Soluția filtrată (I) s-a adăugat la proba următoare de serpentin, încălzind din nou. Prin filtrare se obține soluția (II) cu un pH cuprins între 1-2. Reziduu rămas din a doua probă a fost

tratat din nou cu acid clorhidric, soluția obținută fiind din nou tratată cu serpentin ș.a.m.d.

S-a utilizat principiul contra curentului, acidul proaspăt infiltrând serpentinul parțial epuizat, iar serpentinul proaspăt fiind atacat cu acid parțial epuizat. În acest fel se asigură o utilizare mai rațională atât a serpentinului cât și a acidului.

Pentru îndepărtarea aluminiului, fierului și nichelului, s-a adăugat $MgCO_3$ în soluția (II) și în prezența acestuia la $60-70^\circ C$ s-a barbotat Cl_2 gazos. Precipitatul format de $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_3$ și $Ni(OH)_3$ s-a filtrat împreună cu excesul de $MgCO_3$. Soluția obținută cu o concentrație de 22% $MgCl_2$ se concentrează la jumătatea volumului astfel încât concentrația $MgCl_2$ să ajungă la aproximativ 40%, concentrație la care prin răcire, întreaga masă cristalizează sub formă de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$.

S-a obținut în acest mod o cantitate de 200 grame de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ în medie pe probă, cantitate care reprezintă echivalentul a 39 grame MgO provenit din serpentin prin dosagregare cu acid și din $MgCO_3$ adăugat pentru precipitarea Fe^{3+} , Al^{3+} și Ni^{3+} .

$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ obținută conține ca impuritate 0,8% $CaCl_2$. În produsul obținut, SiO_2 , Al^{3+} , Fe^{3+} sînt absenți.

Produsul poate constitui o materie primă pentru obținerea magneziului metalic prin deshidratare în etape /79,80/, urmată de electroliza sării topite /81,82,83,84/.

Una din utilizările principale ale clorurii de magneziu constă în prepararea cimenturilor magneziene de tip I. Acestea se compun din clorură și oxid de magneziu. Cimentul amestecat cu asbest sau fibre lemnoase dă după întărire un material pietros cu multiplele utilizări în construcții.

Clorura de magneziu se mai folosește pentru impregnarea lemnului, pentru materiale extincătoare /85/.

II.2.2.2. Obținerea $Mg(OH)_2$ /86/

Au fost utilizate soluțiile azotice, obținute prin tratarea materialului cu HNO_3 , această cale considerându-se avantajasă din punct de vedere economic, întrucît soluțiile rămase, după separarea Mg^{2+} cu NH_4OH , conțin NH_4NO_3 care poate fi recu-

perat integral prin evaporare și cristalizare, acidul azotic folosit la obținerea azetatului de amoniu prin neutralizare cu amoniac, urmînd în acest caz o cale mai lungă, în cadrul căreia pe lîngă azetat de amoniu se obține și MgO.

Datele din literatură /87,88/ arată că în soluții diluate precipitarea $Mg(OH)_2$ cu NH_4OH este incompletă și că randamentul de precipitare depinde de concentrație, de natura anionului sării de magneziu, cit și de timpul de ședere al precipitatului. Datele respective se referă la soluții de $MgCl_2$ și $MgSO_4$, în condiții în care cantitatea de NH_4OH era mai mică, decît cea stoechiometrică necesară pentru precipitarea integrală a magneziului. O observație interesantă se face în cadrul acestor lucrări și anume că în toate determinările cantitatea de $Mg(OH)_2$ precipitat, este mai mare decît cea calculată din legea maselor și că temperatura influențează în mică măsură randamentul de precipitare.

Precipitarea incompletă nu poate fi explicată numai prin solubilizarea $Mg(OH)_2$, în prezența sărurilor de amoniu, pe baza echilibrelor:



și conform cărora un exces de săruri de amoniu determină deplasarea echilibrului I spre stînga, în sensul solubilizării $Mg(OH)_2$.

Este foarte probabil că în soluțiile respective există și echilibre de complexare, al căror rezultat global duce la micșorarea solubilității $Mg(OH)_2$ /89/.

Precipitarea $Mg(OH)_2$ s-a făcut din soluții de $Mg(NO_3)_2$ de concentrații 1, 1,5 și 2 M, cu NH_4OH de concentrație 2,3 și 4 M. -au ales aceste concentrații mari în soluție, ținînd seama ca acestea să fie cît mai apropiate de concentrația soluțiilor obținute la descompunerea serpentinei și totodată să nu fie necesară prelucrarea unor cantități mari de soluție.

Randamentul de precipitare s-a urmărit în funcție de raportul de amestec NH_4OH/Mg^{2+} și în funcție de timpul de ședere al precipitatului. Toate determinările au fost efectuate la temperatura camerei (22-25°C). Cantitatea de magneziu precipitat a fost urmărită prin diferența dintre concentrația în magneziu a soluției inițiale și a filtratului. Ozarea Mg^{2+} s-a făcut pe cale complexometrică, după metoda lui Schwarzenbach /78/.

În ce privește raportul de concentrație al amestecurilor de precipitare, s-au efectuat trei serii de probe, folosindu-se pentru aceasta soluțiile de $Mg(NO_3)_2$, respectiv de NH_4OH cu concentrația arătată mai sus, care s-au amestecat în anumite proporții, în așa fel încât raporturile NH_4OH/Mg^{2+} din soluție să fie cuprinse între 2 și 4,8 - pentru unele probe s-a încercat și raportul 6,4. Nu s-a depășit raportul de 6,4 pentru motivul că la concentrațiile mari în magneziu a fost necesară o concentrație în NH_4OH greu de obținut, dată fiind volatilitatea acestuia.

Pentru a urmări influența timpului de ședere al precipitatului asupra randamentului, s-au efectuat în paralel mai multe probe, care s-au filtrat la 2, 4, 8, 16 și 24 ore. Evitarea pierderilor de amoniac în timp s-a făcut, lucrându-se în vase închise.

În figura 15 sînt prezentate randamentele de precipitare ale magneziului în funcție de timpul de ședere al precipitatului, la diferite raporturi NH_4OH/Mg^{2+} folosite pentru soluțiile de $Mg(NO_3)_2$ 1 M și NH_4OH 2 M.

Curbele din figura 15 arată că folosirea unui amestec

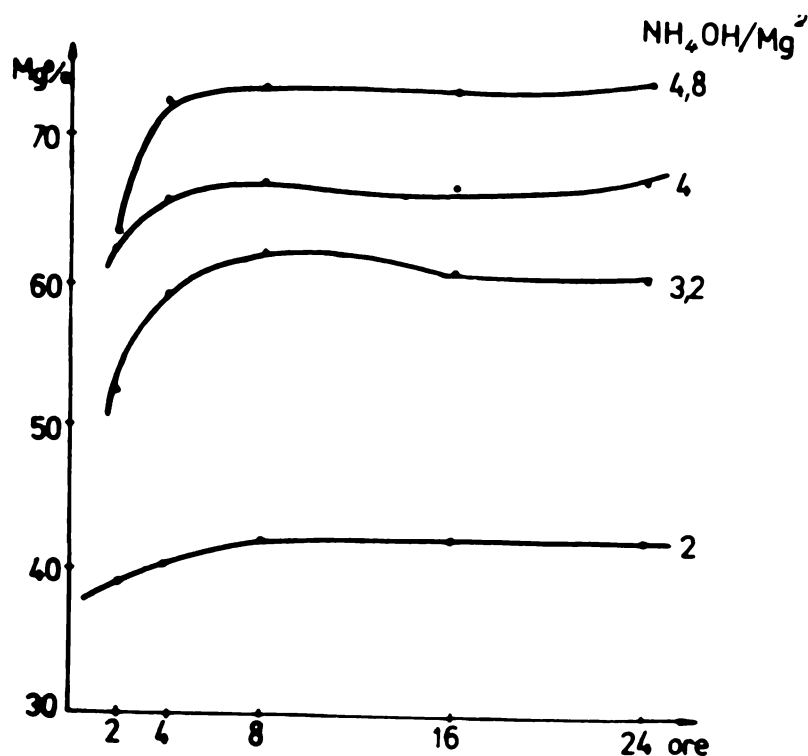


Fig.15

stoechiometric $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+} = 2$, asigură doar o precipitare parțială a magneziului, indiferent de timpul de reacție al precipitatului. De altfel timpul de reacție, influențează în mică măsură randamentul, astfel pînă la 8 ore se observă o creștere ușoară a acestuia, pentru ca la păstrare mai îndelungată, randamentul să rămână practic constant.

Excesul de NH_4OH adăugat, față de cantitatea stoechiometrică, determină o creștere progresivă a randamentului, deși valoarea acestuia - pentru concentrațiile folosite - nu depășește 75%, nici chiar la raportul de amestec de $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ egale cu 4,8.

În figura 16 s-au înfățișat datele obținute în aceleași condiții de precipitare, folosind însă soluții de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1,5 M și NH_4OH 3 M.

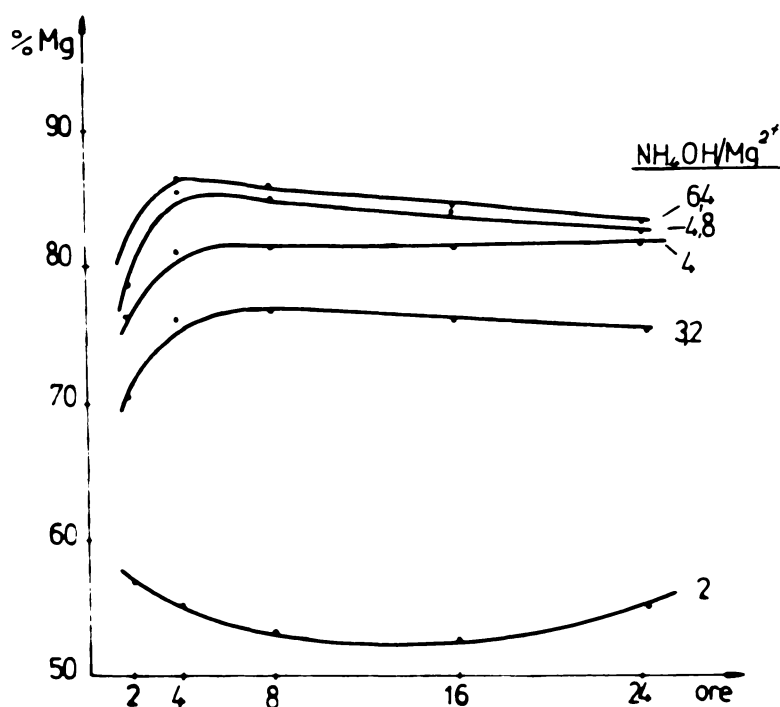


Fig.16

Curbele din figura 16 prezintă aceeași alură ca în figura 15 cu deosebire că randamentele de precipitare sînt mai mari pentru toate valorile folosite ale raportului de amestecare $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$, ceea ce denotă că randamentul crește cu concentrația în Mg^{2+} și NH_4OH din soluție.

Astfel dacă se iau în considerare valorile randamentului corespunzător raportului egal cu 4,8, cu excepția probei

la două ore, toate celelalte se găsesc la peste 80%, în timp ce aceleași probe din figura 15, unde s-au folosit soluții mai diluate, aveau randamente cuprinse între 70 și 75%.

La această serie, s-au făcut probe și pentru raporturi $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ egale cu 6,4, constatându-se însă o creștere mică a randamentului (86% față de 84% la raportul egal cu 4,8); creșterea cu aproximativ 2% a randamentului nu justifică folosirea excesului de NH_4OH .

În figura 17 sînt prezentate datele obținute cu soluțiile de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 2 M și NH_4OH 4 M.

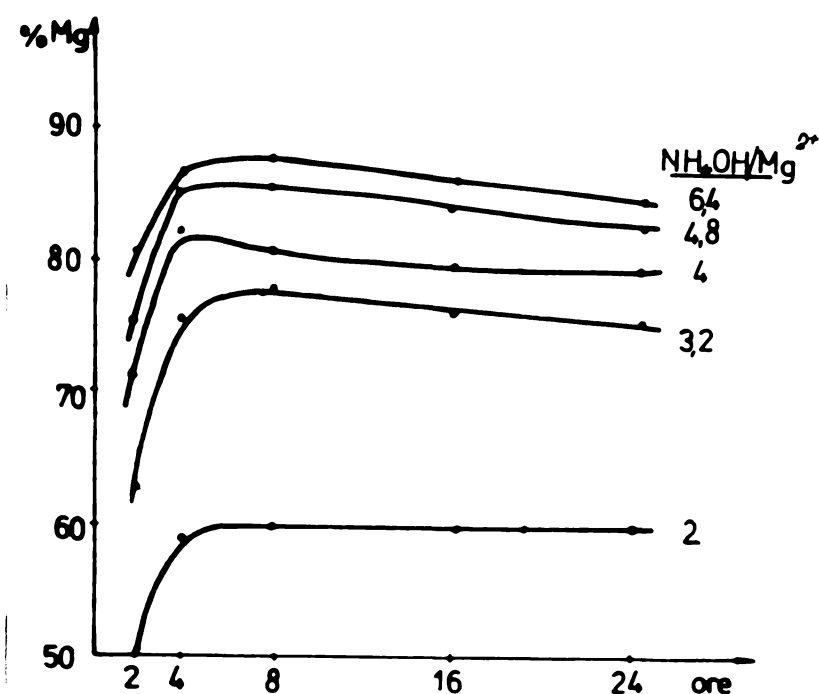


Fig.17

Din această diagramă se constată că observațiile generale făcute la celelalte două serii de încercări se mențin și la această serie. Randamentul este mai ridicat pentru fiecare probă, față de datele din figura 16, dar creșterea randamentului este practic neînsemnată.

Pentru a arăta mai intuitiv creșterea randamentului de precipitare, la toate cele trei serii de probe, în funcție de creșterea concentrației magneziului și amoniacului din soluțiile folosite, în figura 18 și 19 se înfățișează datele privitoare la randamentul în funcție de raportul $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ pentru cele

trei concentrații folosite. In figura 18 se prezintă datele obținute la un timp de ședere de 4 ore a precipitatului, iar in figura 19 la 8 ore, timpi la care randamentul are valorile cele mai mari.

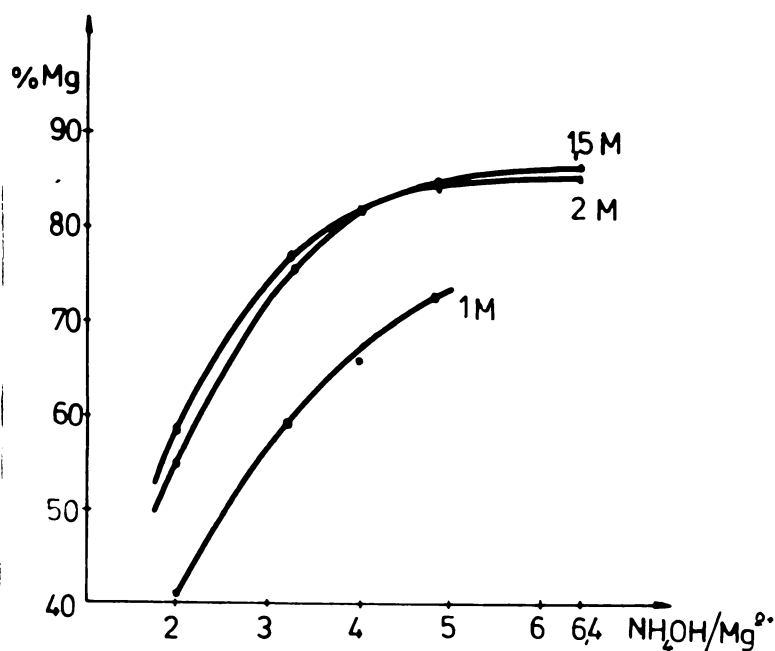


Fig.18

Curbele din figurile 18 și 19 arată că lucrând cu soluții de magneziu de concentrație 1 M, randamentele de precipitare se mențin scăzute, chiar și la exces mare de NH_4OH , atingând astfel, doar 72% pentru raportul $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ egal cu 4,8. In schimb lucrându-se cu soluții de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ de concentrație 1,5 și 2 M, randamentul depășește 80% începînd de la raportul de amestecare $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ egal cu 4, pentru ca la 4,8, randamentul să fie egal cu 84%. Randamentul maxim atins este de 86% pentru valori ale raportului $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ egale cu 6,4.

Se constată astfel că, cantitatea de magneziu precipitat din soluție, crește pe măsură ce crește cantitatea de NH_4OH adăugată soluției. De asemenea randamentul de precipitare crește cu concentrația ionilor Mg^{2+} din soluție. Creșterea randamentului de precipitare cu creșterea raportului $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ este mare pentru valori mici ale raportului, însă la valori mai mari tinde

spre o limită. Valorile limitelor depind însă de concentrația magneziului din soluție, valoarea fiind mai mică la concentrația 1 M față de soluția de concentrație 2 M în Mg^{2+} .

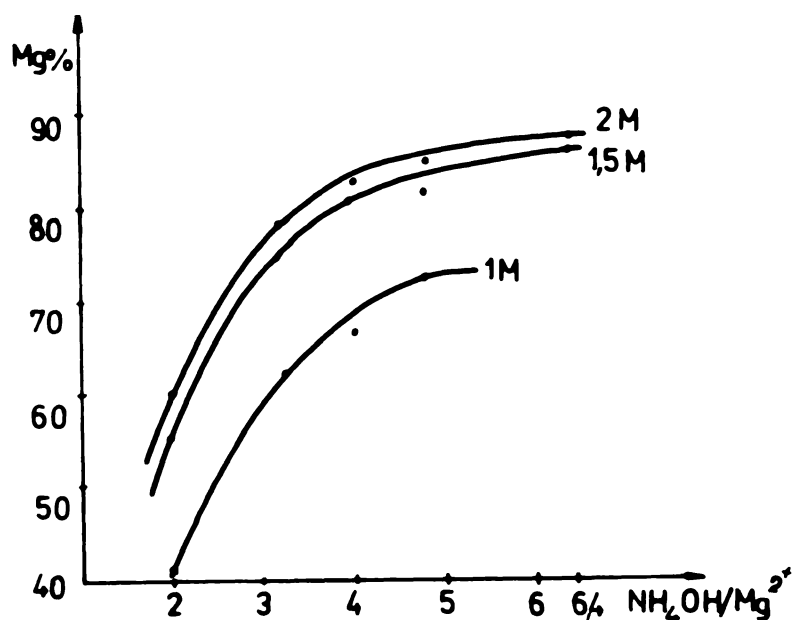


Fig.19

Se observă din figură că randamentul de precipitare a magneziului crește foarte puțin la valori a raportului NH_4OH/Mg^{2+} superioare lui 4,8, după cum creșterea randamentului este de asemenea foarte mică la trecerea de la soluția de concentrație 1,5 M la soluția de concentrație 2 M în Mg^{2+} .

În ceea ce privește filtrarea precipitatelor obținute, menționăm faptul că $Mg(OH)_2$ filtrează în general greu, dată fiind tendința acestuia de a forma precipitate gelatinoase și chiar suspensii coloidale, motiv pentru care se recomandă folosirea de substanțe coagulante.

În seriile de probe efectuate s-a luat fără adăsură, urmărindu-se comparativ modul de filtrare al diferitelor precipitate. Se constată astfel că cel mai bine filtrează probele după un timp de ședere de 2 ore și cel mai greu cele de la 24 de ore. Probele de 4 și 8 ore filtrează de asemenea relativ ușor, cu excepția celor la care s-a adăugat exces de NH_4OH , care filtrează mai greu.

Hidroxidul de magneziu obținut prin uscarea, la temperatura camerei, se prezintă ca o pulbere amorfă și nu este aglomerat. Efectuând termogramele produsului obținut se constată (figura 20) că acesta nu reține decât cantități foarte mici de apă (1-1,5%) pe care o pierde între 80 și 140°C.

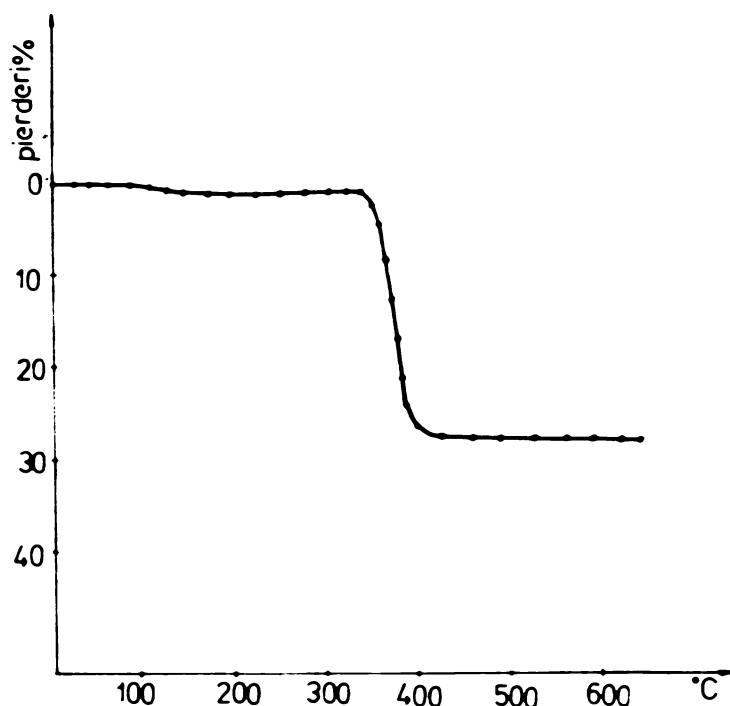


Fig.20

Descompunerea $Mg(OH)_2$, cu formare de MgO începe în jur de 350°C, pentru ca la 400°C deshidratarea să fie completă, reziduu a șărui pendere rămâne constantă peste 400°C, este format din MgO .

- . -

Datele prezentate arată că randamentul de precipitare crește cu concentrația ionilor Mg^{2+} din soluție. Concentrația optimă de precipitare este cuprinsă între 1,5 și 2 M în $Mg(NO_3)_2$.

Randamentul crește de asemenea cu creșterea raportului de amestecare NH_4OH/Mg^{2+} , randamente bune obținându-se pentru valori ale raportului de mai sus, cuprinse între 4 și 4,8. Raportul stoichiometric de amestec, egal cu 2, nu asigură decât un

randament scăzut de precipitare.

Timpu optim de păstrare a precipitatelor, atît în ce privește randamentul, cît și filtrarea acestora este cuprins între 4 și 8 ore.

$Mg(OH)_2$ obținut, se prezintă ca o pulbere amorfă, care reține, după uscare la temperatura camerei, doar mici cantități de apă. Se transformă în MgO între $350-400^{\circ}C$.

Ținînd seama de concentrația în magneziu a soluțiilor obținute la descompunerea serpentinei, a căror concentrație variază în jur de $1,4-1,8 M$ în $Mg(NO_3)_2$, ca și cele arătate mai sus, rezultă că soluțiile respective pot fi folosite direct la precipitarea magneziului, concentrația lor corespunzînd concentrației în magneziu, care asigură randamente maxime.

- . -

Hidroxidul de magneziu obținut, poate servi ca atare pentru prepararea cimentului (orel), a produselor refractare, a pietrelor artificiale. El poate fi utilizat pentru obținerea metalului sau a carbonatului de magneziu, este un coagulant pentru purificarea apelor de alimentare a cazanelor și poate fi utilizat în industria sticlei /90/. Ca urmare a temperaturii joase de descompunere (vezi fig.2c) poate servi pentru obținerea oxidului.

II.2.2.3. Obținerea $MgCO_3 \cdot 3H_2O$

II.2.2.3.1. Studiul precipitării magneziului din soluție azotică /91/.

În continuarea încercărilor de separare a magneziului din soluțiile azotice obținute la descompunerea serpentinei, în cele de mai jos sînt prezentate rezultatele obținute prin precipitarea magneziului cu amestecuri $NH_4OH + (NH_4)_2CO_3$.

În literatură sînt indicate metode de precipitare a magneziului, folosind bicarbonați, carbonați alcalini sau amestecuri de carbonați alcalini și KOH sau amestecuri ale acestora /92/ urmărindu-se în special combinațiile magneziului, care se formează cu aceste adausuri.

Carbonatul de amoniu, în general nu precipită magneziul din soluțiile diluate ale acestuia, datorită hidrolizei avansate a carbonatului de amoniu conform ecuației:



ca urmare a hidrolizei, în soluția de carbonat de amoniu, concentrația ionilor CO_3^{2-} este mică și insuficientă, pentru a determina precipitarea MgCO_3 , se observă că alături de CO_3^{2-} în soluție se mai găsesc în cantități apreciabile și ionii HCO_3^{2-} și NH_4^+ , precum și NH_4OH .

Aplicând echilibrului de hidroliză de mai sus, legea maselor, obținem:

$$\frac{[\text{NH}_4\text{OH}] [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{O}] [\text{CO}_3^{2-}] [\text{NH}_4^+]} = K$$

de unde se observă că în timp ce creșterea concentrației ionilor NH_4^+ acționează în sensul micșorării concentrației ionilor CO_3^{2-} , prezența unui exces de NH_4OH acționează în sensul micșorării concentrației ionilor HCO_3^{2-} și creșterii concentrației ionilor CO_3^{2-} , respectiv în sensul deplasării echilibrului de hidroliză de la dreapta la stînga.

În literatură se indică de fapt și folosirea $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sau amestecuri de $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, pentru obținerea unor carbonați bazici sau neutri de magneziu /79/, fără a se urmări însă proporția în care magneziul este precipitat.

Fiecînd de la aceste considerente am efectuat o serie de determinări ale randamentului de precipitare a magneziului, în funcție de concentrația acestuia din soluție, de raportul de amestecare $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ și $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$.

Deoarece precipitatul format în prima fază, se modifică în timp și aceasta modificare acționează asupra randamentului de separare a magneziului, s-a studiat și influența timpului de ședere a precipitatului asupra randamentului.

În afara unor probe preliminare efectuate la temperatura camerei, restul determinărilor s-au făcut la temperaturi controlate prin intermediul unui ultratermostat.

Randamentul s-a urmărit prin cantitatea de magneziu rămasă în soluția mămă, dozându-se Mg^{2+} pe cale complexometrică /78/.

Pentru a urmări influența concentrației magneziului, a raportului NH_4OH/Mg^{2+} și a raportului CO_3^{2-}/Mg^{2+} , din soluție asupra randamentului, s-au efectuat două serii de determinări folosind, în prima serie soluții de $Mg(NO_3)_2$ 1 M, $(NH_4)_2CO_3$ 1 M și NH_4OH 2 M, în a doua serie s-au folosit soluțiile aceluiași substanțe, însă de concentrație dublă. Rezultatele obținute sînt înfățișate în tabelul 4,5,6.

În privința raportului CO_3^{2-}/Mg^{2+} s-au folosit trei valori 1, 1,6 și 2, avîndu-se în vedere că prima valoare corespunde unui raport stoechiometric de precipitare, în timp ce ultima corespunde cantității duble de ioni CO_3^{2-} față de cea stoechiometrică necesară. Raportul NH_4OH/Mg^{2+} cu care s-a lucrat, s-a ales între trei valori cuprinse în jurul valorii unitare, avînd în vedere că alte valori mai mari sau mai mici nu pot avea influențe favorabile, dacă se are în vedere ecuația stoechiometrică globală.

Tabelul 4

Valorile randamentului de precipitare a magneziului din soluții de concentrație 1 M

Raportul CO_3^{2-}/Mg^{2+}	Raportul NH_4OH/Mg^{2+}	Randamentul de precipitare a magneziului %
1	0,8	70,30
1	1,2	79,40
1	1,6	83,45
1,6	0,8	71,95
1,6	1,2	79,50
1,6	1,6	84,40
2	0,8	74,65
2	1,2	80,00
2	1,6	84,55

În tabelul 4 sînt redată randamentele de precipitare ale magneziului, după un timp de 24 de ore, în funcție de rapor-

tul $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ și $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$, cu prima serie de soluții.

Din valorile redatăe în tabelul 4 se observă în primul rând, că randamentul crește sensibil pe măsură ce crește raportul $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$, în timp ce excesul de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ determină o creștere mai mică a acestuia. Această evoluție a randamentului la exces de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ este în concordanță cu unele date din literatură /16/, care arată că pentru o bună precipitare, concentrația ionilor CO_3^{2-} , din soluție, nu trebuie să depășească mult cantitatea stoechiometrică necesară formării carbonatului. Datele nu sînt însă în deplină concordanță cu alți autori /51/, care studiază precipitarea magneziului din soluții de sulfat de magneziu și amoniu și care constată că pentru o precipitare cît mai bună este necesar ca raportul $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ să fie egal cu doi.

În a doua serie de determinări ale cărei rezultate sînt prezentate în tabelul 5 s-au folosit soluții de concentrație dublă, față de cele din prima serie. Ținînd seama de rezultatele obținute în prima serie, unde randamentele de precipitare ale magneziului din soluție nu erau sensibil mai ridicate pentru raporturi $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ superioare valorii unitare, în această serie nu s-a mai lucrat cu raporturile supraunitare. Avînd însă în vedere posibilitatea formării, alături de carbonatul de magneziu trihidrat și a carbonaților basici dată fiind prezența NH_4OH în soluție alături raportului unitar în $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ s-a lucrat și cu valori a raportului, respectiv egală cu 0,8 și în mod excepțional cu valoarea 0,5. La această din urmă valoare determinările s-au rezumat doar pentru două raporturi $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$, date fiind rezultatele foarte slabe obținute, fapt care arată de altfel că posibilitatea formării carbonaților basici este foarte redusă, devenind posibilă doar la exces mare de NH_4OH .

Din datele redatăe în tabelul 5 se observă că la raporturi $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ subunitare, randamentele de precipitare sînt foarte mici, în timp ce raportul unitar asigură randamente ridicate, mai ales pentru raporturile $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ egale cu 1,2 și 1,6. Valorile mai mari ale randamentului, pentru această serie de determinare sînt explicate prin concentrația mai mare a soluțiilor folosite, fapt care arată că randamentul de precipitare crește sensibil, nu numai cu creșterea raportului $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$, ci și cu concentrația magneziului din soluție.

Tabelul 5

Valorile randamentului de precipitare a magneziului
in soluții de concentrație 2 M

Raportul $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$	Raportul $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$	Randamentul de precipitare a magneziului %
0,5	1,2	50,5
0,5	1,6	58,2
0,8	0,8	67,95
0,8	1,2	77,80
0,8	1,6	81,85
1	0,8	72,35
1	1,2	81,85
1	1,6	85,80

Pentru a arăta mai intuitiv și sintetic influența concentrației magneziului și a raportului $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ asupra randamentului de precipitare a magneziului, valorile acestei dependențe pentru raporturile $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ egale cu 1,2 și 1,6 sînt redată în tabelul 6. Datele se referă la soluții în care raportul $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ se menține unitar modificîndu-se doar concentrația molară a Mg^{2+} din soluție.

Tabelul 6

Valorile comparative ale randamentelor de precipitare a magneziului pentru cele două soluții de magneziu folosite

Raport $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}$	Conc. magneziului în soluție (moli/litru)	Randamentul de precipitare a magneziului %
1,2	0,4	79,40
1,6	0,4	83,45
1,2	0,8	81,85
1,6	0,8	85,80

Se observă că randamentul crește odată cu creșterea concentrației magneziului din soluție, însă această creștere nu este atât de însemnată, mai ales la probele la care s-a lucrat cu

exces de NH_4OH .

Din datele cuprinse în tabelele 4,5,6 rezultă că pentru a se obține randamente bune de precipitare a magneziului este nevoie de soluții concentrate în Mg^{2+} și de un raport $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ cuprins între 1,2 și 1,6 în ceea ce privește raportul $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ nu este necesar a se depăși valoarea unitară deoarece randamentele cresc puțin.

S-a observat că precipitatele de carbonat de magneziu formate în momentul amestecării soluțiilor, suferă modificări însemnate prin ședere, acestea trecând din precipitatele amorfe formate inițial, în cristale bine individualizate și de dimensiuni mari, ușor separabile din soluția mamă. Intrucât în probele preliminare precipitatele s-au filtrat după o ședere de 24 ore și uneori 48 ore s-a executat o serie de probe, cu scopul de a urmări, dacă timpul de ședere respectiv forma precipitatului modifică randamentul. Pentru a se urmări această influență asupra randamentului s-a lucrat cu soluții în care raportul $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ este egal cu 1 și un raport $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ egal cu 1,6. S-a lucrat cu aceste raporturi de amestec, pentru că încercările preliminare arată, că aceste raporturi asigură un randament optim de precipitare. Datele obținute sînt prezentate în figura 21, curba I reprezentînd randamentul în funcție de timp, pentru temperatura de 25°C , cu o soluție de magneziu de concentrație 1 M, iar curbele II, III și IV reprezintă randamentele la diferite temperaturi, cu soluții de magneziu de concentrație dublă 2 M.

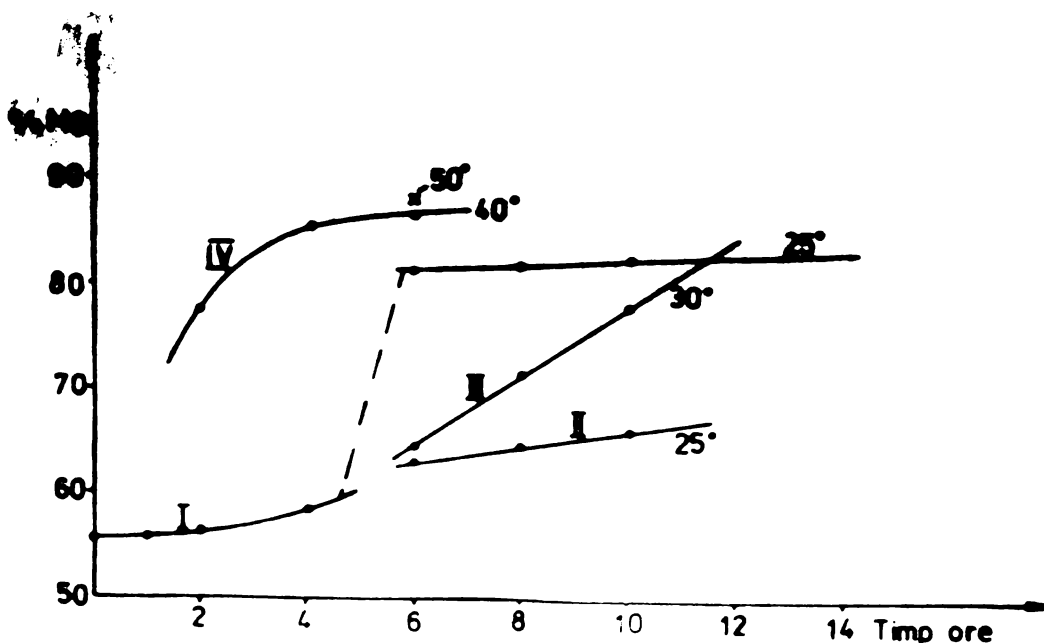


Fig.21

Din figura 21 se observă că la soluții de magneziu 1 M randamentul crește brusc între 4 și 6 ore, pentru ca în continuare să rămână practic constant. Creșterea bruscă a randamentului în intervalul arătat se explică prin cristalizarea ce se produce în acest interval. Încercând să se reproducă valorile randamentului la 6 ore și pentru soluția de magneziu de concentrație 2 M și 25°C se constată că acestea sînt mult mai mici (curba II = 63%). Mai mult, nici după 17 ore nu se observă o creștere apreciazabilă a randamentului. Lucrînd cu aceleași soluții la 30°C (curba III), la 6 ore randamentul se menține scăzut, observîndu-se o creștere la 8 și 17 ore. La 40°C (curba IV) după 6 ore se obține un randament egal cu 86,5%, care poate fi considerat maxim în condițiile date. Pentru această temperatură s-au făcut încercări și la 4 respectiv 2 ore, observîndu-se același randament ridicat la 4 ore, în schimb la 2 ore randamentul este mult mai mic (77,5%).

În diagramă este reprezentat și un punct separat (X), care arată randamentul obținut după 6 ore la 50°C. Deși cele 4 curbe sînt mult diferite una față de alta, comportarea probelor, arătată de aceste curbe este explicabilă dacă ținem seama de condițiile de lucru. Astfel curba I a fost obținută cu o soluție de magneziu de concentrație 1 M, iar celelalte cu soluții de concentrație dublă, fapt care determină comportarea constatată.

În soluții mai diluate (curba I) pentru o cristalizare completă sînt necesare 6 ore, timp care pentru soluțiile de concentrație dublă nu mai este suficient. Cristalizarea fiind determinată de viteza de difuzie a ionilor în mediul respectiv, concentrația mărită a soluției va micșora mult această viteză, mărind astfel timpul necesar cristalizării. La temperaturi mai ridicate, la care viteza de difuzie este mai mare, se observă că randamentul pentru același timp de cristalizare, crește cu creșterea temperaturii, astfel încît la 40°C randamentul atinge valoarea maximă după numai 4 ore, valoare care se menține constantă și pentru 6 ore.

În concluzie, dacă se lucrează cu soluții de magneziu de concentrație 1 M, pentru atingerea unui randament bun, sînt necesare 6 ore, la 25°C, în timp ce pentru soluții de magneziu de concentrație 2 M, pentru a nu prelungi timpul de ședere la

24 sau chiar 48 de ore, este necesar să se lucreze la 40°C , când randamentul maxim se atinge după 4 ore.

Pentru a se urmări influența temperaturii asupra randamentului, în figura 22 se reprezintă variația acestuia în funcție de temperatură, pentru un timp de cristalizare de 6 ore. Curba I redă valorile obținute cu soluții de magneziu 1 M și curba II cu concentrații 2 M.

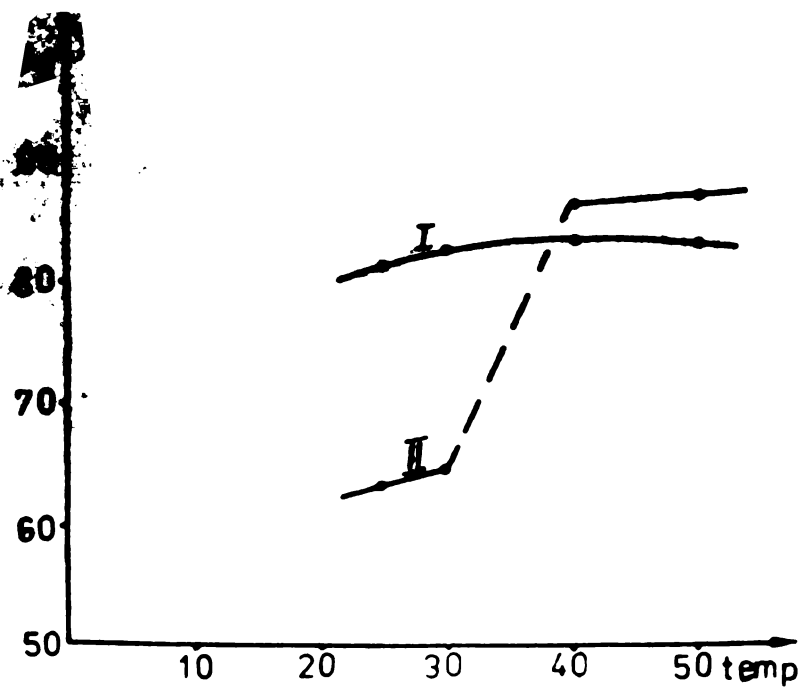


Fig.22

Se observă că la soluții de magneziu 1 M randamentul crește ușor cu ridicarea temperaturii, până la 40°C și rămâne constant și la 50°C . În schimb la soluții de magneziu 2 M (curba II) randamentul se modifică brusc între 30 și 40°C , modificare determinată de cristalizarea precipitatului. După cum reiese și din diagrama din figura 21, timpul de 6 ore nu este suficient pentru o cristalizare completă din aceste soluții, la temperaturi sub 40°C .

Trebuie remarcat că, creșterea randamentului în funcție de temperatură nu arată că este vorba de o creștere a acestuia pe seama mășării solubilității carbonatului de magneziu format. Mășirea randamentului este determinată de creșterea vitezei

de cristalizare cu ridicarea temperaturii, deci de considerente cinetice și nu termodinamice.

Ținând seama de faptul constatat anterior, că randamentul de precipitare crește cu raportul $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ și că este optim pentru raportul $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ egal cu 1, în final s-a executat o serie de probe pentru a se vedea care sînt valorile optime ale raportului $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$.

Datele acestei serii de determinări sînt înfățișate în figura 23, curba I reprezentînd variația randamentului, pentru o soluție de magneziu 1 M la temperatura de 25°C și 6 ore și curba II pentru o soluție de magneziu 2 M la 40°C , după 4 ore de cristalizare.

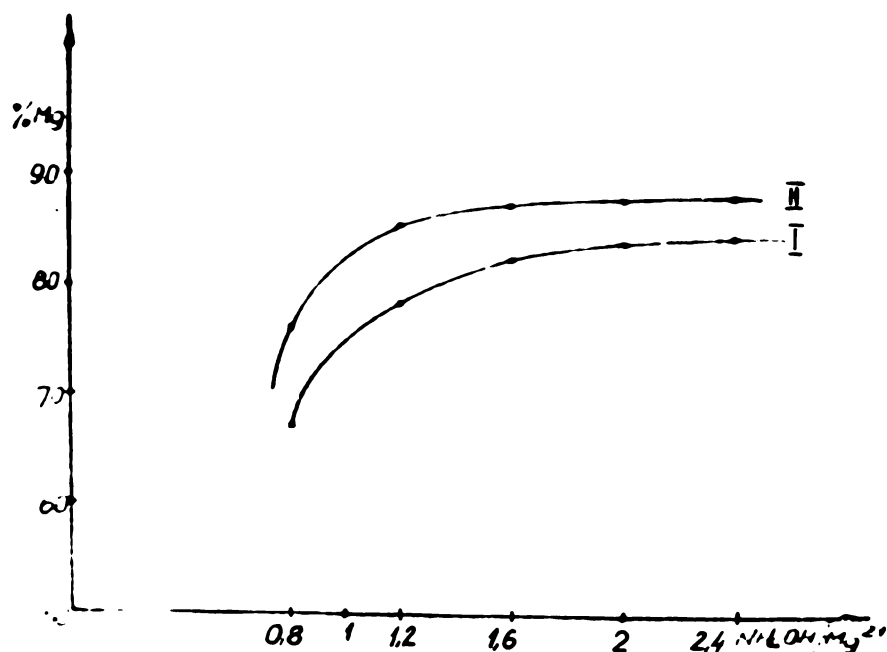


Fig.23

Datele figurii 23 confirmă observațiile preliminare cu privire la necesitatea ca raportul $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ să fie supraunitar, pentru a se obține randamente cît mai mari. La soluții mai diluate în magneziu, valoarea raportului de mai sus trebuie să fie cuprinsă între 1,6 și 2, în timp ce la soluțiile mai concentrate se obțin randamente tot așa de bune și la raporturi cuprinse între 1,2 și 1,6 (87,7% la 1,2 față de 87,3% la un raport egal cu 2).

Intrucît randamentul s-a calculat prin dozarea ionului Mg^{2+} , rîmas în soluțiile mîmă, în cele arătate pînă în prezent nu ne-am ocupat de forma în care magneziul este conținut în precipitat. Pentru a se vedea dacă precipitatul, respectiv cristalele separate, au o compoziție net definită și care este această compoziție s-au întreprins o serie de determinări analitice, microscopice, termogravimetrice și roentgenografice asupra cristalelor separate din soluție.

Datele obținute pe această cale arată că cristalele formate corespund compoziției chimice $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, adică din soluție a cristalizat carbonatul de magneziu trihidratat. Trebuie remarcat că datele din literatură referitoare la condițiile în care se poate forma trihidratul carbonatului de magneziu sînt contradictorii. Astfel unii autori /16/ arată că trihidratul se poate obține din săruri de magneziu și carbonat de amoniu, numai la temperatura camerei, între $30-40^{\circ}C$ s-ar obține carbonat bazic. Alți autori arată că trihidratul se obține prin ședere îndelungată, la temperatura camerei, din carbonații bazici de magneziu, care pot să precipite prin acțiunea carbonaților alcalini sau chiar de amoniu, asupra sărurilor de magneziu /51/.

Alte indicații arată că trihidratul se formează din soluții de bicarbonat de magneziu, obținute prin saturarea unei suspensii de $MgCO_3$ cu CO_2 , prin ședere îndelungată la $30-37^{\circ}C$ /93/, sau prin acțiunea amoniacului puternic carbonatate asupra sărurilor de magneziu /94/.

În privința domeniului de temperatură în care se formează și este stabil trihidratul, date mai noi /95/ arată că acest domeniu este cuprins, pentru trihidrat în contact cu soluție saturată, între 14 și $54^{\circ}C$, fapt care este în deplină concordanță cu rezultatele obținute de noi.

Analiza chimică a cristalelor obținute corespunde de fiecare dată compoziției trihidratului: $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. În produsul analizat s-a dozat magneziul și bicarbidul de carbon; apa s-a determinat prin diferență. Valorile medii ale unor analize efectuate de noi sînt arătate în tabelul 7.

Tabelul 7

Compoziția chimică a $MgCO_3 \cdot 3H_2O$

	MgO	CO ₂	H ₂ O
Calculat	29	31,9	39,1
Găsit	28,7	31,4	39,9
	28,6	31,8	39,6
	28,8	31,7	39,5

Studiul microscopic al cristalelor s-a făcut în lumină naturală, în scopul stabilirii formei și dimensiunilor cristalelor obținute. Trihidratul formează cristale aciculare aparținând sistemului ortorombic cu $a:b:c = 0,645:1:0,4588 / 92,96,97/$. În figura 24 se prezintă microfotografia probelor de $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ obținute la $40^{\circ}C$, după 4 ore de cristalizare cu amestecul de $CO_3^{2-}/Mg^{2+} = 1$ și $MgCl/Mg^{2+} = 2$.

Microfotografia (150x) arată cristale bine individualizate de dimensiuni mari.

Studiul termogravimetric al cristalelor s-a făcut la termobalanță, cu o viteză liniară-constantă de $10^{\circ}/\text{minut}$.



Fig.24

Termograna unei probe este arătată în figura 25 unde pe ordonată este reprezentată greutatea probei în %, respectiv timpul în minute, iar pe abscisă temperatura.

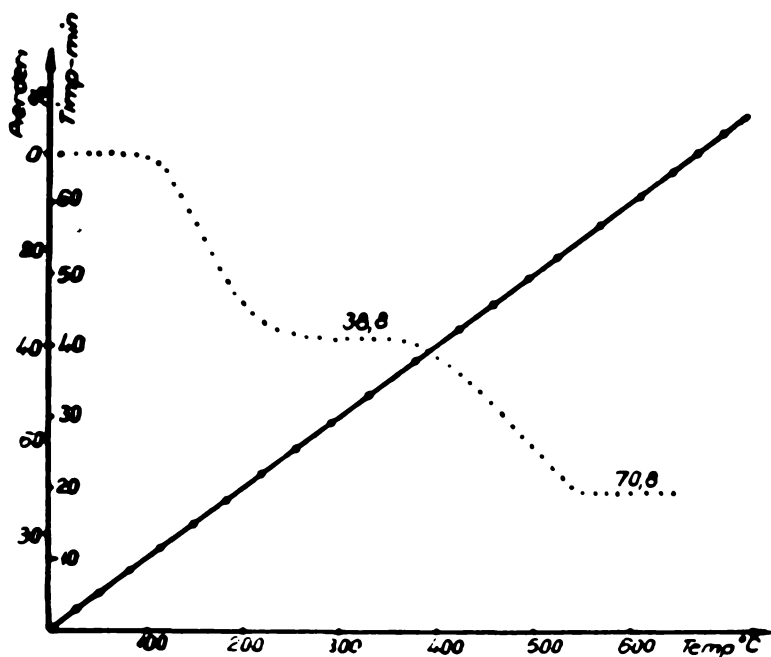


Fig.25

Din figura se observă că trihidratul începe să piardă apa de cristalizare în jur de 90°C , pentru ca la 250°C procesul de dehidratare să fie terminat. Până la această temperatură proba a suferit o pierdere de 38,8% în greutate - din calcul cele trei molecule de apă corespund la 39,1%. Carbonatul anhidru, MgCO_3 este stabil până la 370°C , după care începe să disocieze în $\text{MgO} + \text{CO}_2$, proces care în condițiile de lucru, este terminat la 550°C . Pierderea în greutate a substanței supuse descompunerii, până la palierul orizontal de la 550°C în sus, corespunde la 70,8% față de 71%, calculat pentru reziduul format din MgO .

Studiul roentgenografic al cristalelor obținute s-a făcut prin metoda pulberilor (Debye, cherrer). S-a utilizat un aparat TUR-4-60, fasciculul de raze X fiind obținut cu anod de fier (filtru de Mn), timp de expunere 3-4 ore.

S-au efectuat roentgenograme pentru probe obținute prin precipitare cu raporturi stoechiometrice $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Mg}^{2+}$, cu exces de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ precum și cu exces de magneziu. De asemenea s-au studiat și probe obținute la 25°C și 50°C cu cantități stoechio-

metrice. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3/\text{Mg}^{2+}$. Raportul $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ a fost supraunitar (1,2-2).

Toate probele cercetate prezintă aceleași linii și aceeași intensitate relativă, fapt care arată că nodurile rețelei sînt ocupate de aceleași particule și că distanțele interreticulare sînt identice.

În tabelul 8 sînt arătate comparativ, distanțele interreticulare pentru $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, din literatură /51,98/ și cele găsite experimental pentru două probe.

Tabelul 8

Valorile experimentale a distanțelor interreticulare a $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

d_{lit}	6,50	3,86	3,58	3,23	3,02	2,77	2,61	2,51	2,38	2,17	2,01	1,92	1,83
d_{exp}	6,41	3,87	3,54	3,18	2,98	2,75	2,60	2,49	2,39	2,20	2,02	1,96	1,84
R	6,42	3,85	3,55	3,21	3,00	2,74	2,59	2,48	2,37	2,19	2,02	1,94	1,85

Din datele expuse mai sus rezultă că precipitarea $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ cu amestec $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, din soluții optime, se face cu randamente cuprinse între 85-87%, dacă raportul $\text{CO}_3^{2-}/\text{Mg}^{2+}$ este cuprins între 1 și 1,2 iar raportul $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ între 1,2 și 1,6. $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ pierde apa de cristalizare între 90-250°C, iar descompunerea carbonatului anhidru are loc între 370 și 550°C.

II.2.2.3.2. Studiul formării și cristalizării $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ /99/

Problema formării carbonatului de magneziu trihidrat $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, mult dezbătută și controversată în literatura de specialitate mai veche /92,51,93,94/ a fost în bună măsură clarificată prin intermediul unor lucrări mai recente /95,100,101,102/. Astfel s-a arătat /92/ că prin precipitarea Mg^{2+} din soluție cu carbonați alcalini se formează alături de carbonatul trihidrat și un carbonat bazic, hidromagnezitul: $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Trihidratul se poate obține, prin decarbonatarea unei soluții de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Un factor important în procesul de formare al carbonatului trihidrat îl constituie temperatura de lucru /101,102/ care, în general, se arată că trebuie să fie cât mai scăzută. Afectuînd un studiu asupra sistemului binar

$\text{MgCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ianatieva O.K. și Resoncaia I. /95/ pun în evidență, în domeniul de temperatură 0 și 100°C , formarea a trei carbonați: $\text{MgCO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ stabil între 0 și 14°C , $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ stabil între 14 și $54,3^\circ\text{C}$ și $4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ stabil peste $54,3^\circ\text{C}$. Un alt studiu /100/ arată că se obține $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ prin decarbonatarea la temperaturi de $25-30^\circ\text{C}$ a unei soluții de $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ obținută la rândul său prin barbotarea unui curent de CO_2 într-o suspensie de carbonat de magneziu precipitat. Punctul de plecare l-a constituit o soluție de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1,25 M, respectiv de Na_2CO_3 de aceeași concentrație, care prin amestecare a dus la un precipitat în care alături de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ s-a identificat și hidroxmagnezitul.

În cadrul unor lucrări efectuate în scopul valorificării chimice a componentelor din serpentine /77, 91/ și redacte la punctul II.2.2.3.1., s-a arătat că prin precipitarea Mg^{2+} din soluție, cu un amestec de $\text{NH}_4\text{OH} + (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, în produsul de reacție se găsește numai $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ și că randamentul de separare al magneziului depinde și de timpul de ședere al precipitatului în soluția mamă, timp în care precipitatul, amorf inițial, trece în formă cristalină.

Ținând seama de aceste observații, s-a urmărit în cele ce urmează efectuarea unui studiu microscopic și roentgenografic asupra precipitatului, începând de la formarea lui și până la atingerea randamentului maxim de separare a magneziului din soluție.

Deoarece randamentul maxim și timpul în care valoarea acestuia este atinsă depinde de concentrația totală a ionilor reactanți, de raporturile $\text{Mg}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ și $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4\text{OH}$, ca și de temperatura de lucru, în cadrul lucrării au fost menținuți pe rând acești parametri constanți, la valorile optime găsite anterior /91/. S-a lucrat astfel cu două serii de precipitate obținute prin amestecarea unor soluții de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 1 M, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 1 M și NH_4OH 2 M, pentru prima serie și de concentrație dublă pentru a doua serie. Raporturile $\text{Mg}^{2+}/\text{CO}_3^{2-}$ și $\text{Mg}^{2+}/\text{NH}_4\text{OH}$ s-au luat egale cu 1 respectiv cu 0,5. Temperaturile menționate constante prin termostatare au fost pentru prima serie: $20, 25$ și 30°C , iar pentru a doua serie: $35, 40$ și 45°C . Probele s-au luat din oră în oră, urmărindu-se evoluția lor până la cristalizarea com-

pletă, care nu a depășit 10 ore. Examinarea precipitatului s-a făcut la microscop, în lumină naturală și polarizată și röntgenografic, folosind un aparat TUR-M-61, prevăzut cu un goniometru orizontal HZG-1 și un înregistrator liniar VAD-53.

Din examinarea fotografiilor obținute la microscop, pentru cele două serii de determinări studiate, se poate observa că, în timp, precipitatul inițial amorf, își schimbă structura formând cristale bine individualizate de $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Viteza de cristalizare depinde de temperatura mediului și de concentrația inițială a soluției. Astfel pentru seria de concentrație 1 M în ioni Mg^{2+} , cristalizarea este completă după 6 ore, pentru temperatura de 20°C , după 5 ore la 25°C și după 4 ore la 30°C .

La seria de determinări de concentrație 2 M, viteza de transformare a precipitatului este mult mai mică și anume la temperatura de 35°C cristalizarea devine vizibilă după 5 ore și este completă la 7 ore. La temperatura de 40°C cristalizarea începe după 3 ore și este completă după 4 ore, pentru ca la 45°C după 3 ore, cristalizarea să fie completă. Rezultă de aici că dublarea concentrațiilor soluției atrage după sine o scădere a vitezei de transformare a precipitatului de aproximativ 2 ori.

În lumina polarizată nu se disting forme cristaline decât la cristalizarea completă, de unde se deduce că cristalizarea începe din interior spre exteriorul particulelor, masa amorfă din exterior împiedicând punerea în evidență a formelor cristaline.

În figura 26 sînt redate fotografiile (300 x) luate din oră în oră, ale probelor seriei 1 M, la 25°C , unde se vede transformarea bruscă a precipitatului după 5 ore.

Același lucru se poate constata și pentru probele seriei de concentrație 2 M, la 45°C , probe la care cristalizarea este completă după 3 ore.

Datele röntgenografice ale probelor, confirmă - după cum era de așteptat - pe cele microscopice, însă mai arată și un detaliu în plus. În timp ce la microscop transformarea precipitatului sau formarea cristalelor apare ca o transformare continuă, determinările röntgenografice indică un regres al cristalizării înainte de cristalizarea totală. Astfel în figura 27 s-au reprezentat röntgenogramele obținute pentru probele serie 2 M, la



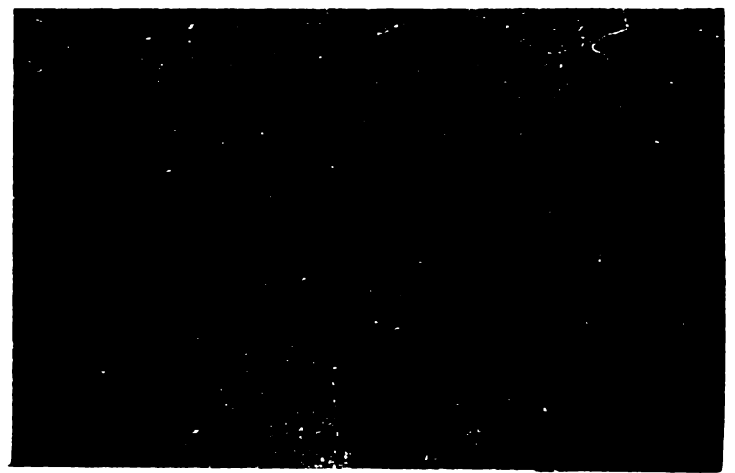
a)



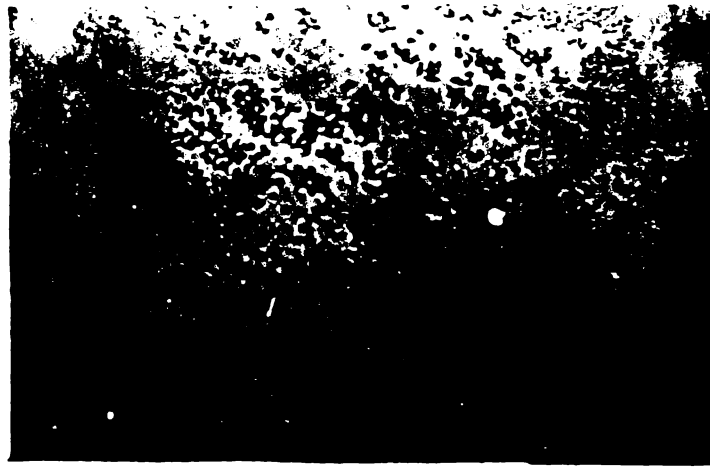
b



c.



d.



e.



f

Fig.26 Aspectul microscopic al probelor
seriei de cons.1 la:
a = imediat după precipitare;
b,c,d,e,f = după 1,2,...până la 5 ore

35°C; prima (0) corespunde unei probe luate imediat după precipitare, iar celelalte unor probe luate după 1 până la 6 ore.

Din examinarea roentgenogramelor din figura 27 observăm că precipitatul format inițial prezintă linia de 6,50 Å, a $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ de (intensitate maximă)/98/ bine conturată, ca și linia de la 3,86 Å (a doua ca intensitate). Liniiile corespunzătoare unghiurilor mai mari sînt mai difuze și nu pot fi puse clar în evidență. Acest lucru denotă că deși precipitatul se prezintă în ansamblu ca o masă amorfă, totuși germeni cristalini, corespunzînd $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ iau naștere încă de la începutul formării precipitatului. Prin lăsarrea precipitatului în soluție, după 3 ore se conturează și liniiile planelor reticulare mai puțin dense, liniiile planelor principale fiind nete și de intensitate mare.

Ceea ce atrage atenția și pare curios, este faptul că intensitatea liniilor, după ce crește cu timpul și atinge un maxim la 3 ore, scade, ajungînd la un minim după 5 ore, pentru ca la 6 ore liniiile să apară cu intensitățile maxime, care se mențin apoi constante. Comparînd aceste date cu cele de la microscop, trebuie menționat că, la microscop doar proba 6 arată cristale bine individualizate, corespunzînd $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Trebuie amintit că studiul precipitatului la microscop, în lumina polarizată nu pune în evidență forme cristaline decît în probele în care cristalizarea este completă, în probele finale. (Pentru a evita posibilitatea transformării probelor în prezența umidității, precipitatele separate au fost spălate și uscate imediat cu alcool etilic și eter etilic anhidru).

Din figurile 28 și 29 în care s-au reprezentat valorile intensității liniei de la 3,86 Å, în funcție de timp, se vede că toate probele au o comportare identică. Această comportare comună se manifestă prin prezența unui maxim intermediar, urmat de un minim pronunțat, înaintea cristalizării totale. Ceea ce diferă de la o probă la alta sînt pozițiile, în funcție de timp, a maximumului intermediar, a minimumului și a maximumului final. Timpul la care apar cele trei puncte depinde de concentrația soluției mame și de temperatura de lucru, atît diluția cit și ridicarea temperaturii acționînd în sensul reducerii timpului de apariție a fiecărui punct caracteristic.

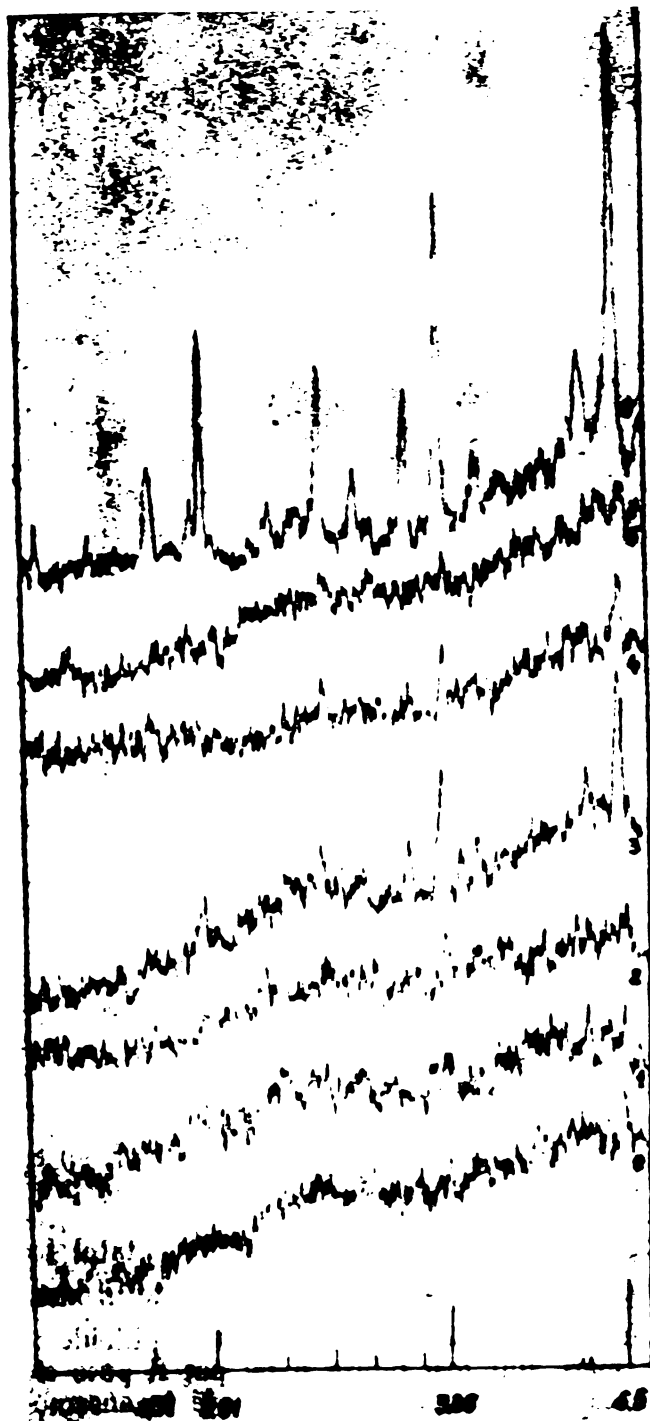


Fig.27 Debye-gramele probelor seriei de conc.2 %, la 35°C:

0 = imediat după precipitare; 1,2,3,4,5,6 = 1,2 până la 6 ore

Comparând rezultatele obținute la studiul variației randamentului /91/, cu datele microscopice și roentgenografice, găsim o foarte bună corelație între timpul în care se obține randamentul maxim de separare a magneziului din soluție și timpul în ce-

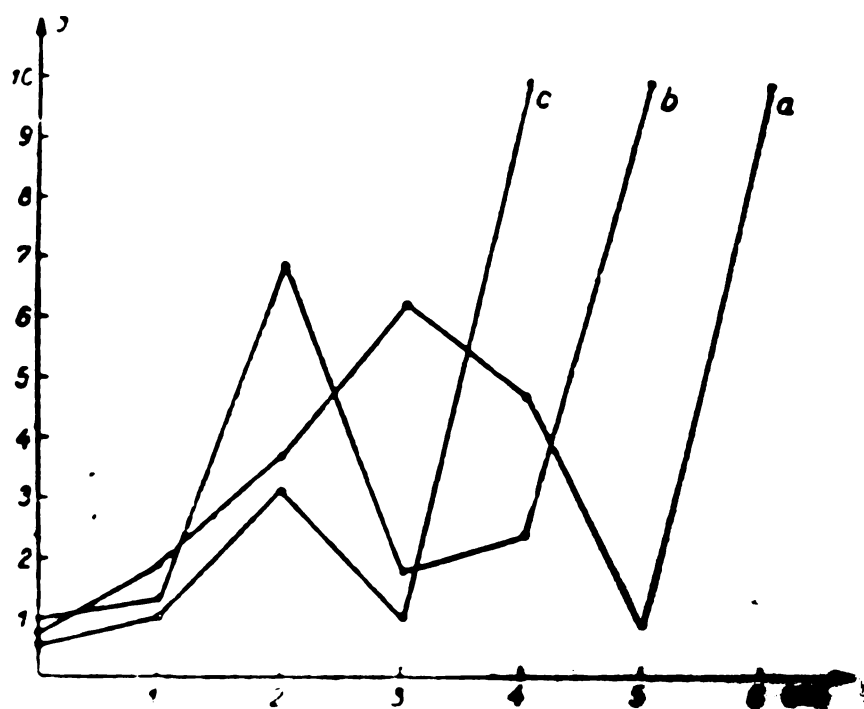


Fig.28 Modificarea intensității liniei de la 5,86 Å în funcție de timp, pentru probele seriei de conc.1 M:
a=20°C; b=25°C; c=30°C.

re are loc cristalizarea integrală a $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Bineînțeles că acest timp depinde de factorii arătați anterior, temperatura și difuzia avînd rolul principal în viteza de formare a cristalelor. Pentru a ilustra mai bine cele arătate mai sus s-a luat în discuție proba de la 25°C, din soluția de concentrație 1 M. Îndămintul de separare a Mg^{2+} din soluție, imediat după precipitare, este egal cu aproximativ 56% și pînă la 4 ore atinge abia 57% pentru că la 5-6 ore se crească brusc pînă la 81%.

În figura 26 - date microscopice - momentul cristalizării totale este localizat de asemenea între 4 și 5 ore, după cum și datele roentgenografice - figura 28 b - localizează cristalizarea totală tot între 4 și 5 ore. Discuția poate fi extinsă și la celelalte probe, cu aceleași concluzii.

Din cele arătate mai sus rezultă că la amestocarea soluțiilor se formează un precipitat anorf, care conține însă și germeni cristalini ai $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Acest precipitat se transformă în timp, în prezența soluției mame, dar întrucît analiza chimică

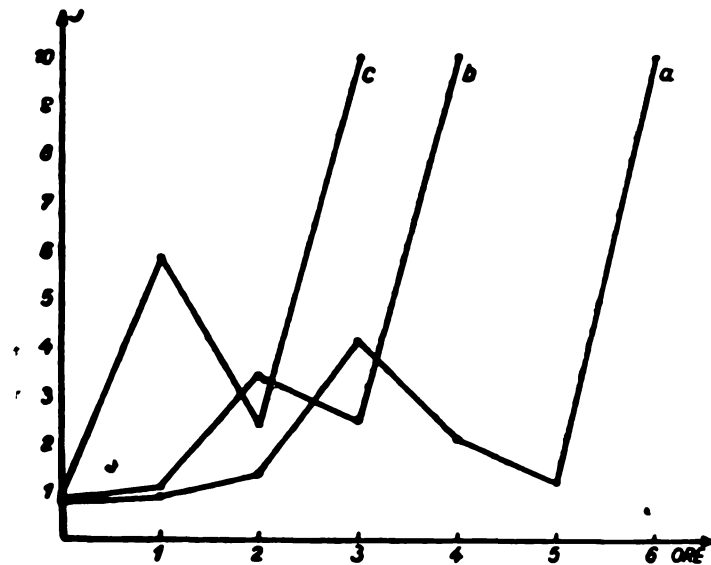


Fig.29 modificarea intensității liniei de la 3,86 Å în funcție de timp, pentru probele seriei de conc.2 M:
a = 35°C; b = 40°C; c = 45°C

și datele roentgenografice ale precipitatului, la precipitare și în cursul transformării corespund compoziției carbonatului trihidrat, transformarea acestuia se referă numai la o aranjare spațială a particulelor.

După cum s-a arătat compoziția chimică a precipitatului nu se modifică în timpul cristalizării, totuși faza solidă, amorfă, nu se găsește în echilibru termodinamic cu soluția, această după precipitare rămânând suprasaturată. Suprasaturarea soluției nu dispăre decât după cristalizarea totală a $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, când concentrația Mg^{2+} din soluție corespunde solubilității $MgCO_3 \cdot 3H_2O$.

Acest fenomen de suprasaturare a fost observat și în soluțiile obținute la barbotarea unui curent de CO_2 într-o suspensie de MgO sau $Mg(OH)_2$ /103/, ca formare de $Mg(HCO_3)_2$.

Dacă dependența constatată între viteza de cristalizare și temperatură, respectiv concentrația soluției arată o comportare normală, prezența minimelor în datele roentgenografice este mai dificil de explicat.

Se poate admite că în prima fază a cristalizării pînă

la primul maxim - are loc o restructurare a particulelor în interiorul masei de precipitat, timp în care cristalele nu sînt în contact cu soluția suprasaturată. În momentul în care, fie în urma cristalizării din masa precipitatului, fie datorită suprasaturării, în contact cu soluția apar fețe cristaline, în sistem se produce o cristalizare bruscă, determinată în primul rînd de suprasaturarea soluției. În continuare, formarea cristalelor este însoțită și de dizolvarea, respectiv recristalizarea microcristalitelor din masa de precipitat și a precipitatului încuși și probabil că la limita celor două procese de restructurare a precipitatului amorf și de cristalizare propriu-zisă să existe o etapă în care formele cristaline nu sînt suficient de bine formate, însoțit acest fapt să ducă la apariția minimele respective pe reontograme.

Mai trebuie remarcat că, în comparație cu cazul precipitării Mg^{2+} din soluție cu Na_2CO_3 , cînd alături de carbonatul trihidrat se formează și carbonat basic, hidromagnezitul, la precipitarea magneziului cu amestec de $(NH_4)_2CO_3 + NH_4OH$ în proporțiile arătate, nu se formează decît trihidratul $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, cauza constă în alcalinitatea mai scăzută a soluției în cazul de față, unde ionii NH_4^+ din soluție reduc concentrația ionilor OH^- , în timp ce la folosirea Na_2CO_3 datorită hidrolizei, concentrația ionilor OH^- este mai ridicată.

- . -

Studiul microscopic și reontografic efectuat asupra $MgCO_3 \cdot 3H_2O$, în condițiile menționate anterior, din momentul precipitării și pînă la cristalizarea totală, arată că precipitatul inițial are un aspect amorf, conține germeni cristalini ai $MgCO_3 \cdot 3H_2O$. Viteza de transformare a fazei amorfice în fază cristalină crește cu ridicarea temperaturii și cu scăderea concentrației soluției mame. Soluția, imediat după precipitare, rămîne suprasaturată și echilibrul între cele două faze soluția - solid se stabilește numai la formarea masei solide cristaline.

- . -

Carbonatul de magneziu trihidrat poate servi la obținerea oxidului de magneziu prin calcinare la 550°C (vezi fig.25).

Compusul prezintă de asemenea o importanță considerabilă pentru fabricarea carbonatului de potasiu, după procedeul Neustassfurt /104/.

II.3. EXTRAGEREA MAGNEZIULUI DIN SERPENTINUL CALCINAT

În cadrul capitolului II.2, au fost descrise lucrările efectuate în vederea obținerii unor săruri, respectiv a oxidului de magneziu, prin tratarea serpentinelui necalcinat cu acizi anorganici.

Datele din literatură arată că după calcinare la anumite temperaturi, serpentinele trec în urma eliminării apei de constituție, într-o stare activă în care oxidul de magneziu este mai slab legat în rețea /5,21-35/. Ca urmare, acesta din urmă poate fi extras cu o soluție apoasă saturată cu CO_2 /27,28,5/. Există studii din care reiese că, în anumite condiții, prin barbotarea CO_2 printr-o suspensie apoasă de MgO , se obțin soluții metastabile suprasaturate, care conțin $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, în cantitate aproape dublă decât cea corespunzătoare echilibrului /105/.

Plecând de la datele din literatură menționate, a fost întreprins un studiu referitor la posibilitatea și condițiile de extragere a oxidului de magneziu din serpentinul de la Tisovița, prin calcinarea prealabilă a acestuia, urmată de barbotare cu CO_2 în suspensie apoasă.

II.3.1. Extragerea magneziului din serpentinul calcinat în mediu gazos staționar. Studiul echilibrului de dizolvare a magneziului cu soluție apoasă de CO_2 /106/

Pe baza datelor analizei termice și a celor roentgenografice s-au stabilit, mai întâi, temperaturile la care au loc transformările de fază ale serpentinelui de Tisovița, precum și natura fazelor formate.

În continuare, se prezintă rezultatele obținute în urma interacțiunii CO_2 cu suspensia apoasă de serpentin calcinat.

După cum reiese din termograma din figura 9, între 600 și 800°C are loc eliminarea apei de constituție, maximul efectului termic situându-se la 700°C . Curba ATD prezintă, apoi, un efect

exoterm puternic la 840°C , care se datorează reorganizării structurii deshidratate în forsterit.

În figura 3e se dau rezultatele determinărilor roentgenografice efectuate asupra serpentinelui necalcinat, respectiv calcinat la temperaturi între 550 și 800°C , cu un palier de 3 ore. Tratatul termic a fost efectuat într-un cuptor de calcinare de laborator. Temperatura s-a măsurat cu un termocuplu Pt-Pt.Rh cu capătul cald introdus în pulbere și conectat de un milivoltmetru termoregulator. Durata de timp până la atingerea temperaturii maxime a variat între 45-90 minute. Determinările roentgenografice s-au efectuat prin metoda pulberilor, folosindu-se o cămașă cilindrică cu diametrul de 57,5 mm, într-un aparat TUR-M-61, prevăzut cu un goniometru orizontal HZG-1 și un înregistrator liniar de impulsuri VAD-53.

Pentru evidențierea mai clară a transformărilor urmărite, în prezentarea rezultatelor determinărilor roentgenografice, au fost trecute numai liniile caracteristice ale mineralului serpentin și a fazelor derivate din el, renunțându-se la liniile corespunzătoare celorlalte componente ale rocii, lipsite de importanță din punct de vedere al scopului urmărit aici.

Din figura 3e se observă că în timp ce proba calcinată la 550°C mai prezintă 3 din cele 6 linii caracteristice ale materialului necalcinat, la proba calcinată la 600°C există o singură linie ($2,51 \text{ \AA}$), care însă poate fi atribuită și forsteritului. Începând de la 650°C sînt bine conturate liniile forsteritului $1,75$; $2,46$; $2,51$; $2,76$ și $3,88 \text{ \AA}$. La 675°C apare și linia de la $2,26 \text{ \AA}$. Se constată deci existența unui domeniu de temperatură, $550-650^{\circ}\text{C}$, cînd serpentinelul, tratat termic în condițiile date, se găsește în stare predominant amorfă datorită pe de o parte descompunerii rețelei sale cristaline și pe de alta, faptului că producția de descompunere nu au încă formată o rețea nouă, care apare de-abia la 650°C . Comparînd datele derivatografice, cu cele care rezultă din roentgenogramă, se constată că în această din urmă temperatura de descompunere a rețelei serpentinelului, precum și cea de formare a rețelei sînt mai scăzute, decât cele citite în derivatogramă.

Aceasta se explică prin faptul că materialul, utilizat pentru determinările roentgenografice, a fost menținut de fiecă-

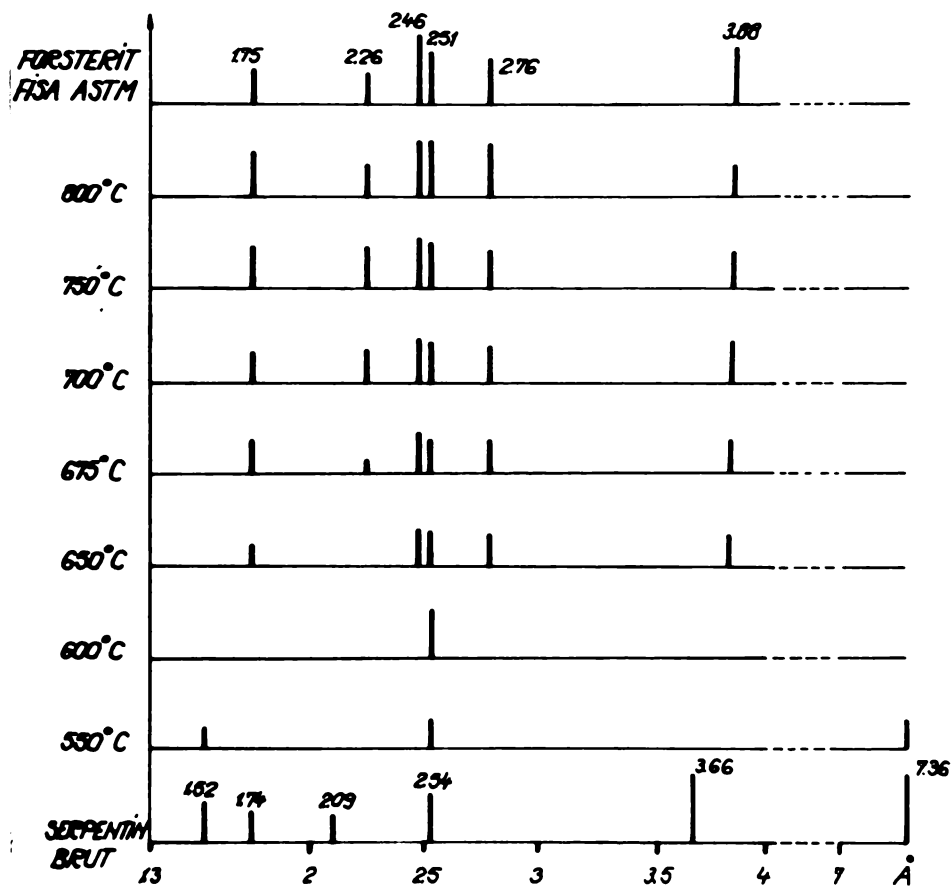


Fig.3o Transformările de fază în cursul calcinării serpentinelui la diferite temperaturi

re dată 3 ore la temperatura maximă respectivă, ceea ce a favorizat decurgerea transformărilor cristalochimice la temperaturi mai scăzute, decât cele specifice condițiilor determinărilor derivatografice ($10^{\circ}\text{C}/\text{minut}$ și fără palier).

Constatarea este confirmată și de unele date din literatură. Astfel după Brindley și Zussman /15/, liniile forsteritului apar la 600°C , la materialul calcinat la această temperatură, cu un palier de 12 ore.

Pe baza datelor prezentate mai sus și considerentelor aferente, s-a urmărit extracția oxidului de magneziu pe o serie de probe, încălzite timp de 3 ore la temperaturile: $550, 600, 650, 675, 700$ și 725°C , în condițiile arătate anterior.

Din probele cu o granulație corespunzătoare trecerii prin sita cu 900 ochiuri/cm² s-a obținut o suspensie apoasă cu 10 g/l în care s-a barbotat, la temperatura de 22°C, sub agitare continuă, un curent de CO₂, cu debitul de 1 litru/minut, timp de 0,25, 0,5, 1, 1,25, 2 și 3 ore.

Cantitatea de MgO trecută în soluție s-a urmărit prin dozarea acestuia, pe cale complexometrică /107/.

Rezultatele obținute, exprimate în procente MgO extras din cantitatea totală de MgO din serpentin, sînt prezentate în figura 31.

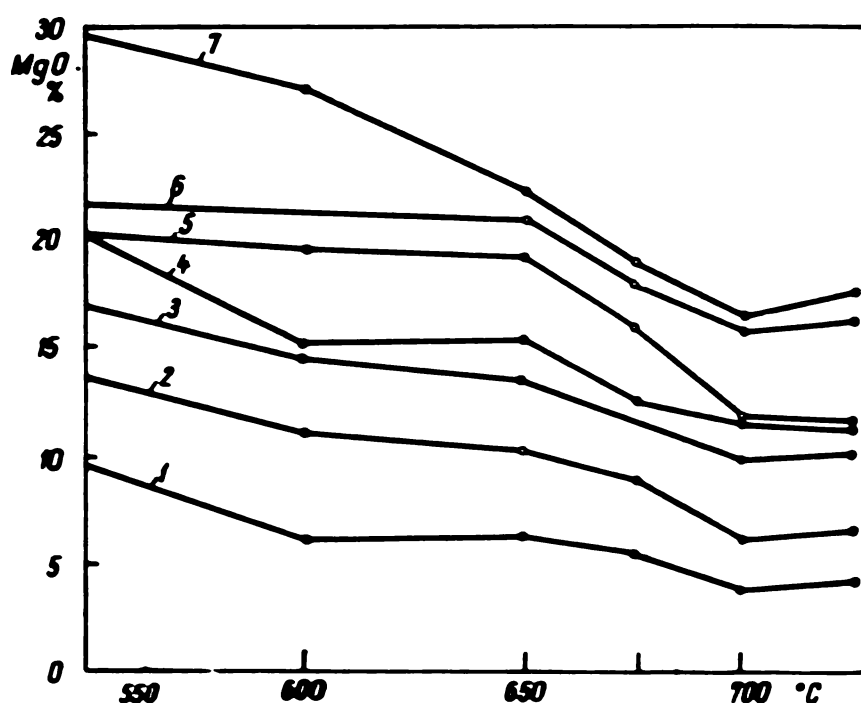


Fig.31 Cantitatea de magneziu dizolvată din materialul măcinat grosier

- 1 - 15 minute; 5 - 75 minute;
2 - 30 minute; 6 - 120 minute;
3 - 45 minute; 7 - 180 minute;
4 - 60 minute;

Randamentele de extracție, în condițiile arătate, sînt mici - nu depășesc 30% - și variază destul de puțin în funcție de temperatura la care s-au calcinat probele, crescînd cu regularitate însă cu timpul de barbotare al CO₂. Datele figurii 31 mai scot în evidență și faptul că valorile maxime de extracție se obține pentru probele calcinate la 550-600°C, deci inferioare

efectului endotermic maxim, care se găsește la 700°C .

Decarece cantitatea de MgO ce trece în soluție crește la toate probele cu mărirea timpului de barbotare al CO_2 , reiese că aceste cantități nu corespund stării de echilibru și ele depind, de viteza de trecere în soluție a MgO , de solubilizarea acestuia.

Pentru a mări viteza procesului se poate recurge la creșterea suprafeței interfazice, respectiv la mărirea gradului de dispersie al particulelor de serpentin, motiv pentru care s-au făcut încercări și pe o a doua serie de probe supuse la p mărirea umedă, până la trecerea completă prin sita cu 6400 ochiuri/ cm^2 . Calcinarea probelor s-a început cu temperatura de 500°C , întrucât la probele anterioare randamentul maxim corespundea probelor calcinate la 550°C , restul încercărilor s-a făcut la fel cu celelalte probe.

Valorile obținute pentru extracție sînt arătate în figura 32.

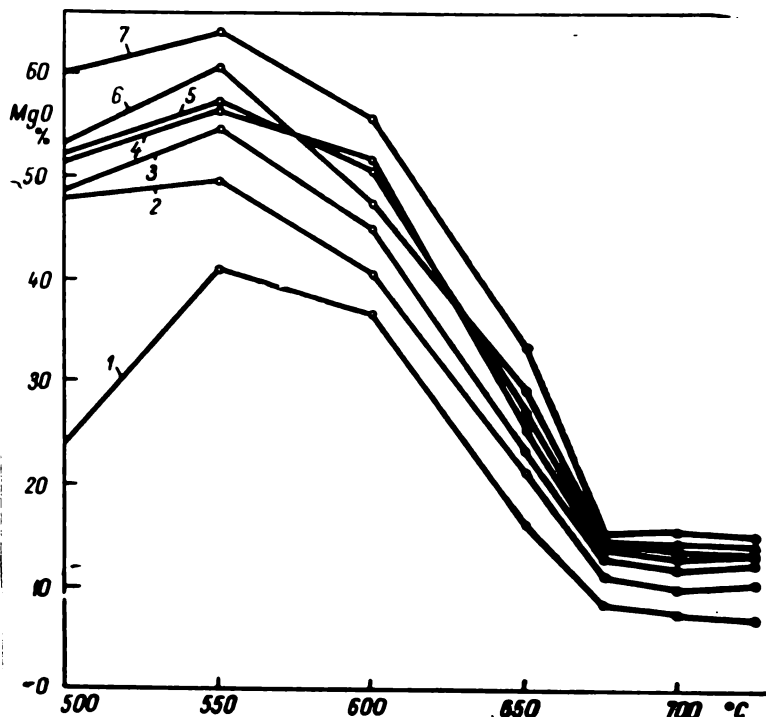


Fig. 32 Cantitatea de magneziu dizolvată din materialul măcinat fin

- | | |
|----------------|-----------------|
| 1 - 15 minute; | 5 - 75 minute; |
| 2 - 30 minute; | 6 - 120 minute; |
| 3 - 45 minute; | 7 - 180 minute; |
| 4 - 60 minute; | |

Spore deosebire de probele anterioare, la cele prezentate în figura 32, cantitatea de MgO extrasă variază foarte mult cu temperatura la care au fost calcinate. Se constată că aceasta este valabil între 500 și 675°C, peste această temperatură apropiată de efectul endoterm maxim, cantitatea extrasă, practic, nu variază cu temperatura. De altfel, calcinarea peste 650°C duce la obținerea unor probe în care cantitatea de MgO extrasă este mică și nu prezintă importanță practică.

În domeniul cuprins între 500 și 675°C, randamentul prezintă valori maxime pentru probele calcinate la 550°C, peste și sub această temperatură, cantitățile extrase sînt mai mici. Timpul de barbotare cu CO₂ modifică și la aceste probe, cantitatea de MgO extrasă, însă în măsură mult mai mică, decît la probele anterioare, astfel la probele de 550°C, după 1/2 oră de extragere 49,8% după o oră - 56,4%, după 2 ore - 60,55% și după 3 ore - 63,95%, care este și cantitatea maximă extrasă, în condițiile arătate.

Ținînd seama de faptul că viteza de trecere în soluție a oxidului de magneziu este maximă la începutul procesului, cînd soluția este diluată, în scopul reducerii timpului de barbotare cu CO₂, s-au efectuat o serie de probe, calcinate tot la 550°C, în care extracția s-a făcut în două etape. Astfel la prima probă s-a barbotat CO₂ timp de 30 minute, cînd în soluție a trecut 51,5% din MgO. După decantarea soluției, reziduul a fost tratat din nou cu o soluție proaspătă, tot timp de 30 minute, cînd s-a mai extras 9,82% MgO.

Acestei soluții i s-a adăugat o probă de serpentin proaspăt și după 30 minute soluția a conținut o cantitate de MgO, ce corespundea la 61,32%, deci a extras încă 51,5% din oxidul de magneziu al ultimei probe de serpentin. Valorile respective s-au reprodus bine pe mai multe serii de probe. Deși cantitatea de MgO extrasă după o oră - două extracții - depășește cantitatea extrasă anterior într-o singură extracție, nu este avantajos să se lucreze în etape, diferența extrasă nu justifică operațiile suplimentare.

Din cele de mai sus se desprinde faptul important că solubilizarea MgO, aflat la suprafața granulelor de serpentin, se face relativ rapid, indiferent dacă soluția mai conține sau nu

oxid de magneziu dizolvat. De aici reiese că soluția nu este saturată cu MgO nici la randamentul obținut după 3 ore de barbotare.

Reprezentarea grafică a creșterii cantității de MgO extras din serpentin în funcție de timp, pentru probele calcinate la 550°C din figura 33 (1 - proba grosieră și 2 - proba fină)

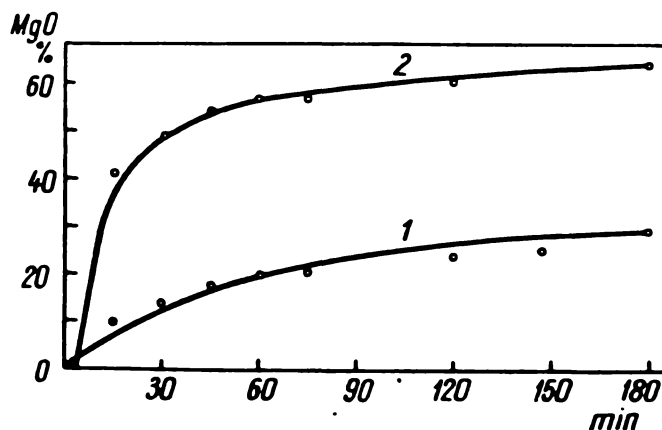


Fig.33 Cantitatea de magneziu dizolvată prin extracție în etape
1 - proba măcinată grosier;
2 - proba măcinată fin.

arată că în primele faze ale extracției trece în soluție cantitatea maximă de MgO. Creșterea timpului de extracție duce în toate cazurile - așa după cum s-a mai arătat - la o creștere mai lentă a conținutului în magneziu din soluție, deoarece după dizolvarea oxidului de magneziu superficial, creșterea concentrației soluției are loc pe seama magneziului difuzat din straturile interioare ale particulelor, știut fiind că viteza de difuzie prin faza solidă este în general mică. Acest fapt explică și diferențele mari la extracție constatate la cele două granulații ale probelor.

Constatarea că soluțiile nu sînt saturate cu MgO este în acord cu datele din literatură [163], care arată că la temperatura de 20-25°C soluțiile saturate cu CO₂, la presiunea atmosferică, conțin 9-10 g MgO/litru. Soluțiile obținute în cazul de față, nu depășesc 2,8 g MgO/litru, în cazul cel mai favorabil.

Soluțiile saturate cu CO₂ conțin magneziul sub formă de Mg(HCO₃)₂. Prin încălzirea ușoară a acestora timp de 2-3 ore,

între 25-30°C, excesul de CO₂ se elimină și bicarbonatul de magneziu trece în carbonatul trihidrat care precipită imediat ca atare, în urma stabilirii echilibrului dintre soluție și carbonatul trihidrat. După separarea cristalelor din soluția mamă, care mai conține 0,12 g MgO/litru - corespunzător solubilității carbonatului trihidrat - aceasta se trimite din nou în circuitul de extracție.

Cantitatea de serpentin, de 10 g/litru soluție, a fost luată în mod arbitrar, căutînd ca MgO dizolvat în condițiile de lucru să nu depășească concentrația limită corespunzătoare la 9-10 g MgO/litru (ținînd seama că serpentinul calcinat conține aproximativ 44% MgO). Pentru a verifica limitele concentrației suspensiei, între care cantitatea extrasă de MgO se menține constantă, s-au efectuat o serie de extracții, cu probe calcinate la 550°C, în care s-a barbotat CO₂ timp de 30 minute și în care s-a modificat numai cantitatea de serpentin. S-a lucrat astfel cu probe ce conțineau cantități cuprinse între 2,50 și 50 g serpentin la litru de soluție. Din datele obținute, reiese că între 10 și 30 g/litru, se obțin randamente de extracție practic constante - 51,7% - sub 10 g/litru valorile sînt cu 2-3 unități superioare, iar peste 30 g/litru valorile scad cu regularitate, pentru că la 50 g/litru să se extragă numai 37,91%. Este evident că la suspensiile ce depășesc 30 g/litru, soluțiile de Mg(HCO₃)₂ sînt saturate și scăderea randamentului de extracție este determinată de limita de solubilitate a bicarbonatului.

- . -

Din cele arătate reiese că acțiunea unei soluții apoase de CO₂ asupra unor probe de serpentin, fin măcinate și calcinate timp de 3 ore la 550°C, duce la extracția a 60% din magneziul conținut, dacă barbotarea CO₂ are loc timp de 2 ore. Ținînd seama de faptul că operațiile sînt simple și nu necesită reactivi costisitori sau corozivi, iar produsul obținut MgCO₃·3H₂O are o puritate înaintată și prin simplă calcinare duce la MgO, reiese că metoda este avantajoasă din punct de vedere economic.

II.5.2. Extragerea magneziului din serpentinul calcinat în cuptorul cu circulație liberă a aerului /108/

La punctul II.3.1. a fost determinată evoluția randamentului de extracție a oxidului de magneziu din serpentin în funcție de temperatura de calcinare a acestuia din urmă.

Condițiile de tratament termic s-au caracterizat după cum s-a văzut, prin următoarele:

- starea pulverulentă a materialului;
- menținerea temperaturii maxime timp de 3 ore;
- calcinarea în cuptorul de laborator, care datorită construcției lui (o singură deschidere obturată cu un capac) nu permite decât o circulație redusă a aerului.

Există date în literatură din care rezultă importanța considerabilă pe care o prezintă condițiile tratamentului termic, altele decât temperatura, asupra transformărilor termice ale serpentinului. Importanța acestora din urmă derivă din influența lor determinantă asupra randamentului de extracție a oxidului de magneziu.

După Hisao și colab./54/, vaporii de apă rezultați prin dehidroxilare, la calcinarea serpentinului, exercită o acțiune catalitică asupra formării forsteritului din producția de descompunere a serpentinului.

Aste de presupus că, în condițiile menționate anterior de calcinare, care favorizând acumularea vaporilor de apă în spațiul de lucru al cuptorului, accelerează formarea forsteritului, reprezintă un factor, care acționează în sensul limitării randamentului de extracție a MgO , legat puternic în rețea.

Pe de altă parte, Brindley, Achar și Shay arată că efectul presiunii parțiale a vaporilor de apă din mediul ambiant nu va deveni neglijabil, dacă presiunea nu se reduce la valori mai mici de 0,1 mm col.Hg. Realizarea acestei presiuni de vapori joase, în interiorul unei pulberi, din care se degajă vapori de apă la dehidroxilare este, după acești autori, aproape imposibilă. Pentru creșterea vitezei de dehidroxilare este deci necesară aducerea materialului pulverulent în formă de "corpuri mici, slab compactizate" ceea ce permite evacuarea rapidă a vaporilor de apă rezultați prin dehidroxilare /109/.

Prin realizarea acestei condiții este de așteptat o în-

cetinare a formării forsteritului și deci creșterea corespunzătoare a randamentului de extracție a magneziului din serpentinel calcinat.

În baza datelor și considerațiilor de mai sus a fost efectuată o nouă serie de încercări, în condiții de tratament termic, modificate față de cele de la punctul II.3.1., după cum urmează.

a. Serpentinul a fost măcinat, pînă la un grad de dispersie corespunzător reziduului de 2,5% pe sita de 0071. Din acest material s-a presat la 200 daN/cm^2 brichete cu diametrul de 35 mm și grosimea de 10 mm, care au fost apoi uscate la 110°C .

Presarea s-a făcut la presiunea amintită, luîndu-se în considerare pe de o parte necesitatea obținerii unor probe cu porozitate mare și pe de altă parte, de realizarea unei rezistențe mecanice satisfăcătoare.

b. Tratamentul termic a fost efectuat într-un cuptor electric tubular ușor înclinat, care asigură o circulație liberă a aerului și deci evacuarea rapidă a vaporilor de apă formați prin dehidroxilarea serpentinelui.

Aste de menționat că atât aducerea materialului sub formă de brichete, cît și utilizarea cuptorului tubular, apropie condițiile de lucru de cele specifice cuptorului rotativ în care s-ar putea realiza calcinarea materialului în condiții industriale.

c. Temperatura maximă de tratament a fost menținută de-a lungul unor durate de timp de la 1-15 ore, brichetele fiind introduse în cuptorul adus în prealabil la temperatura de regim. Tratamentul termic s-a efectuat la $550, 600, 650, 700$ și 750°C .

Brichetele calcinate au fost măcinate pînă la trecerea, integrală prin sita 02. Extracția magneziului s-a efectuat prin barbotarea suspensiei apoase a materialului calcinat, cu CO_2 în condițiile arătate anterior /106/. Durata barbotării a fost în toate cazurile de 4 ore, determinări preliminare arătînd că prelungirea barbotării peste această durată nu duce la creșterea randamentului de extracție. Valearea acestuia din urmă s-a determinat prin titrarea complexometrică a magneziului din soluție.

În vederea obținerii unor date comparabile, cantitatea

de MgO extras s-a raportat la conținutul total de MgO din ser-
pentinul netratat termic, care corespunde cu 37,15%.

Pentru a se raporta corect valoarea MgO extras, la MgO
total, existent în proba necalcinată s-au supus analizei ATC pro-
ba necalcinată, cât și proba calcinată în condițiile de lucru. Di-
ferențele între pierderile la analiza ATG a celor două probe re-
prezintă pierderea la tratamentul termic al probei. Ca exemplu
în figurile 34 și 35 se prezintă curbele obținute pentru proba
netratată și respectiv pentru o probă calcinată la 550°C, timp
de o oră.

Datele care s-au obținut cu probele tratate termic la
cele cinci temperaturi, arătate mai sus, se prezintă în tabelul 9.
În coloanele 1 și 2 sînt redată, temperatura și durata de trata-
ment. Coloana 3 conține pierderile procentuale ale probei, iar în
coloana 4 se prezintă greutatea probei rămase, exprimată tot în
procente. În coloanele 5 și 6 se prezintă datele cu privire la
MgO extras și anume în prima coloană figurează MgO exprimat în
procente față de materialul necalcinat, iar în ultima coloană
figurează cantitatea de MgO extras, raportată la MgO total exis-
tent în serpentinul netratat.

Pentru compararea randamentelor la diferite temperaturi
și durate de tratament, datele din coloana 6 a tabelului 9 se
prezintă sub formă grafică în figura 36.

Din valorile referitoare la variația randamentului de
extracție a MgO în funcție de temperatura și durata tratametu-
lui termic al serpentinului, așa cum se prezintă din curbele fi-
gurii 36, se desprind o serie de concluzii.

Randamentul maxim la fiecare temperatură crește pînă la
650°C, după care scade ușor.

Durata de tratament termic exercită asupra randametu-
lui de extracție o influență dependentă de temperatură.

Curbele figurii 36 arată că durata optimă se scurtează
odată cu ridicarea temperaturii. Astfel, în timp ce la 550°C a-
ceastă durată corespunde la 10 ore, la 650°C ea se ridică la 4
ore, iar la 700°C ajunge la 2 ore.

Se observă deci că randamentul maxim se realizează la
durate de timp, cu atît mai mici cu cît temperatura de tratament
este mai ridicată.

Este interesant de observat că la 750°C, randamentul ma-

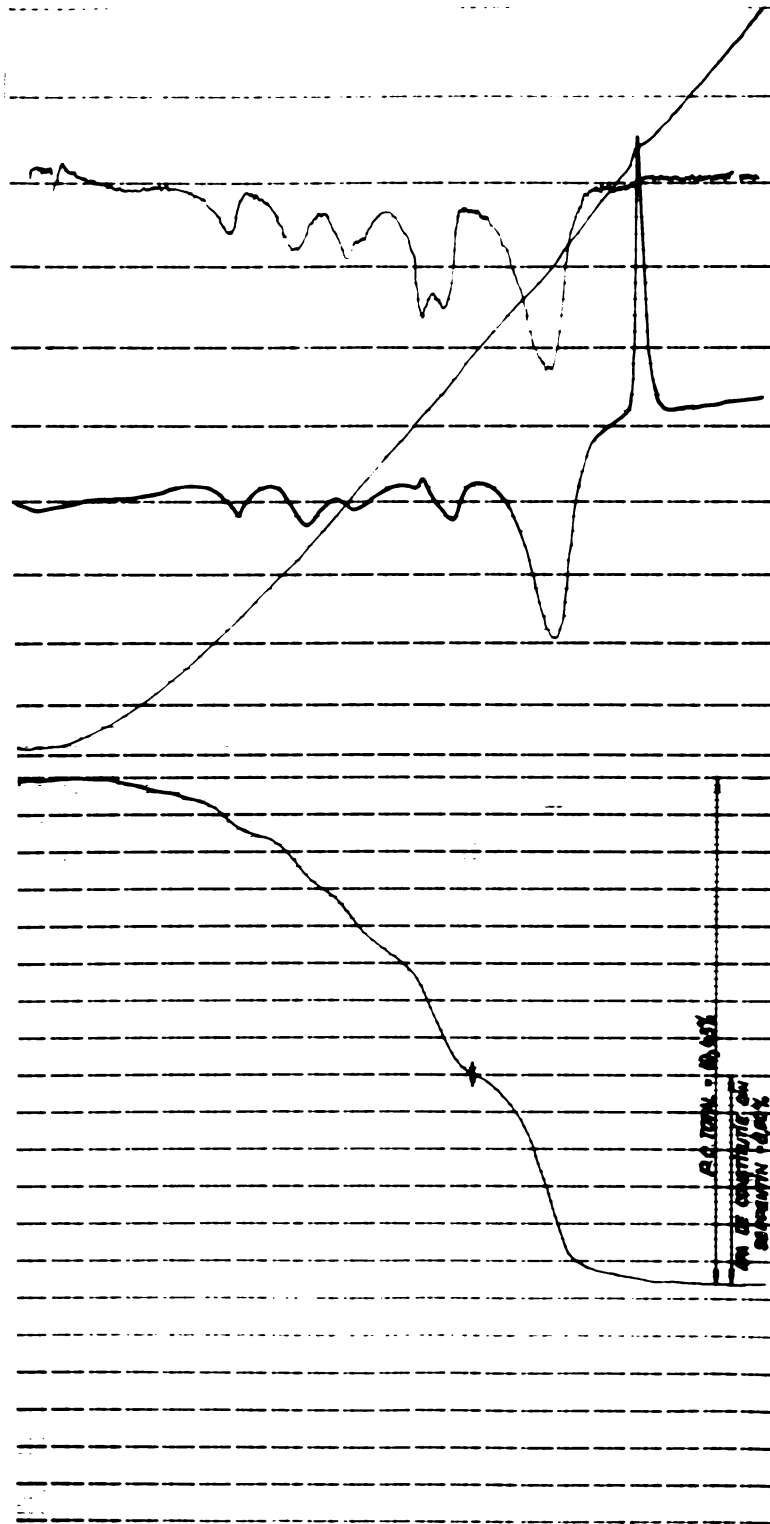


Fig.34 Derivatograma serpentinelui necalcinat

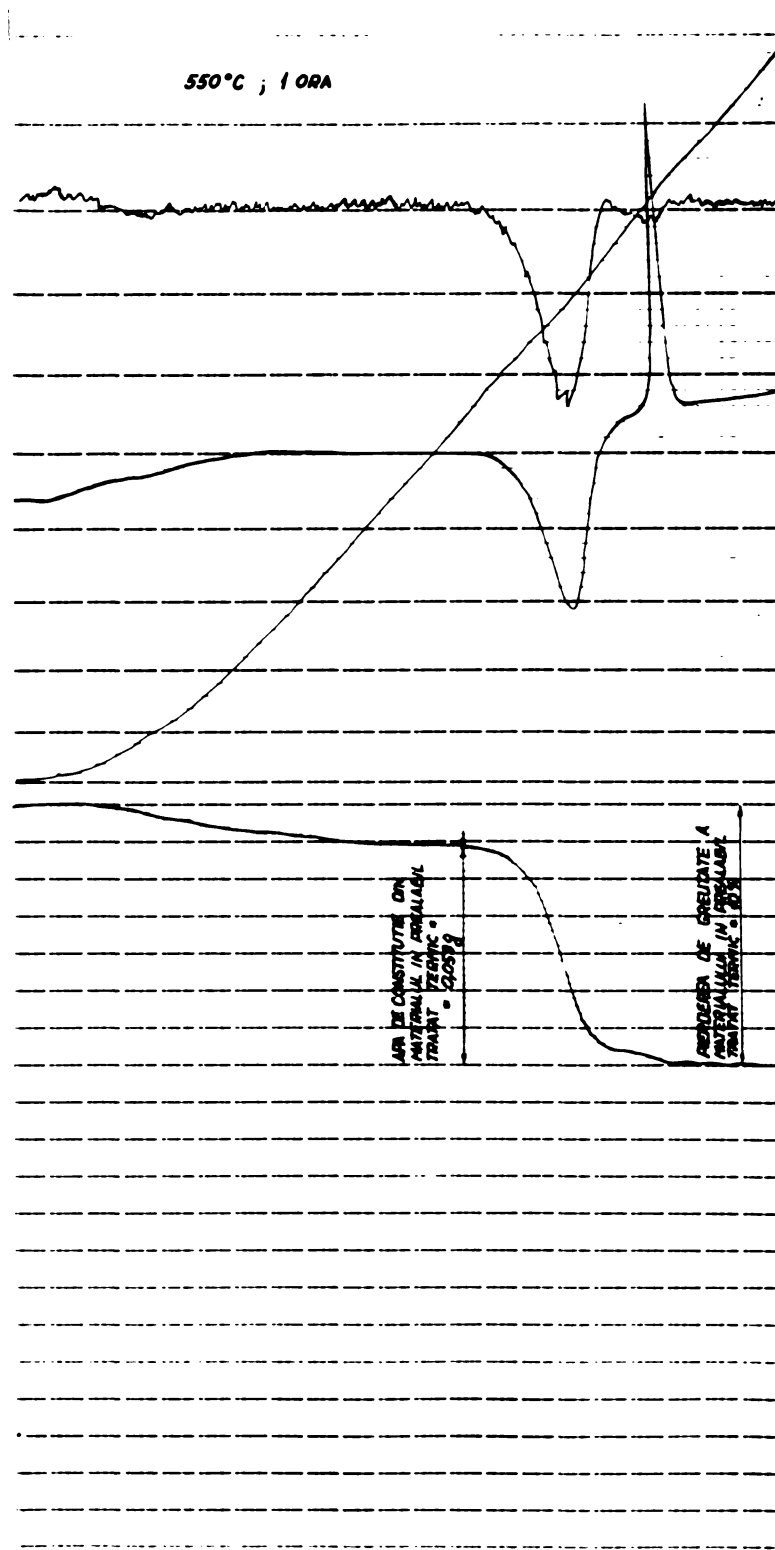


Fig.35 Derivatograma serpentinelui calcinat
la 550°C timp de 1 ora

Tabelul 9

Variația randamentului de extracție a MgO în funcție de temperatura și de durata tratamentului termic a serpentinului

Temperatura	Durata tratamentului termic	Pierderi în greutate după tratamentul termic	Greutatea probei după tratamentul termic	Cantitatea de MgO extrasă față de proba necalcinată	Randamentul de extracție a MgO față de MgO din proba necalcinată
°C	ore	%	%	%	%
1	2	3	4	5	6
550	1	9,43	90,57	9,78	26,32
	2	10,00	90,00	10,62	28,59
	3	9,86	90,14	11,36	30,58
	4	10,86	89,14	12,66	34,08
	5	11,14	88,66	13,65	36,74
	6	12,00	88,00	14,96	40,27
	8	12,86	87,14	17,60	47,48
	10	13,72	86,28	18,12	48,76
	15	13,72	86,38	18,46	49,69
600	1	12,00	88,00	16,37	44,06
	3	14,43	85,57	20,37	54,83
	6	16,14	83,86	25,05	67,43
	8	16,57	83,43	26,20	70,52
	10	17,14	82,86	26,02	70,04
	12	16,86	83,14	25,77	69,37
	15	17,00	83,00	25,07	67,47
650	1	16,43	83,57	24,24	65,25
	2	17,29	82,71	25,31	68,13
	3	17,57	82,43	25,62	68,96
	4	17,43	82,57	26,59	71,57
	6	17,00	83,00	26,06	70,15
	10	17,14	82,86	26,02	70,04
	12	17,29	82,71	25,61	69,02

Tabelul 9 (continuare)

1	2	3	4	5	6
700	0,5	17,14	82,86	24,69	66,46
	1	17,43	82,57	24,94	67,13
	2	17,29	82,71	25,64	69,02
	3	17,72	82,28	25,09	67,54
	5	17,72	82,28	24,91	67,05
	8	17,57	82,43	23,95	64,48
	12	17,72	82,28	23,20	62,45
	750	0,25	17,29	82,71	23,99
0,5		17,86	82,14	23,16	62,35
1		18,14	81,86	21,12	56,35
2		18,00	82,00	19,53	52,57
3		18,29	81,71	17,16	46,19
5		18,29	81,71	14,22	38,27
8		18,43	81,57	10,53	28,36

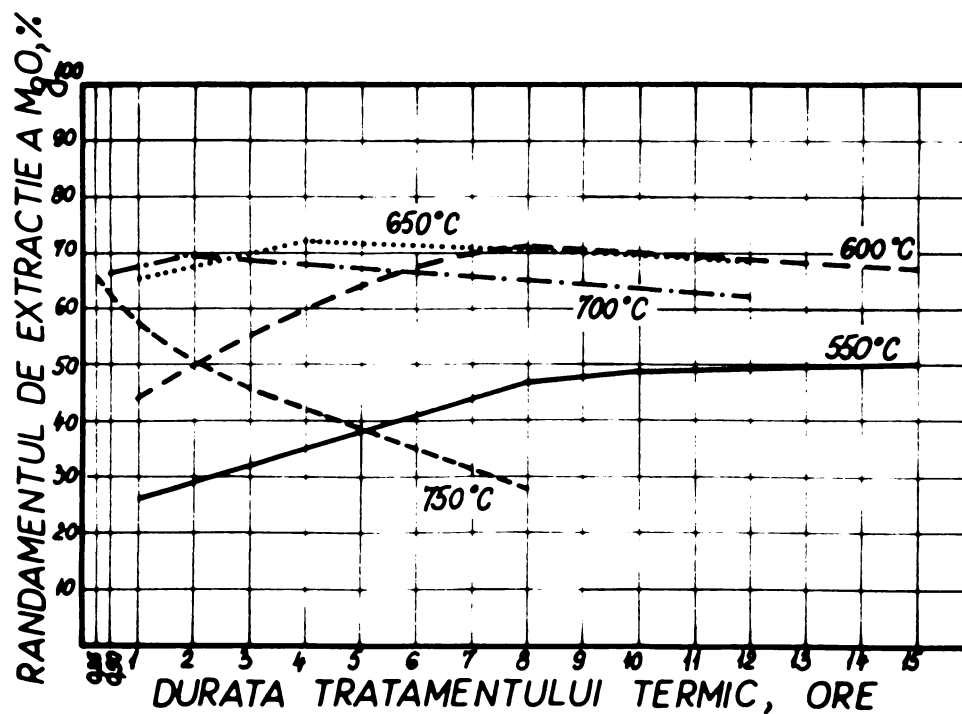


Fig. 36 Variația randamentului de extracție a MgO în funcție de temperatura și de durata tratamentului termic a serpentinelui.

xim de extracție se obține după 15 minute de tratament termic, încălzirea în continuare determinând scăderi pronunțate ale randamentului de extracție. Explicația acestei comportări rezidă în restructurarea forsteritică a serpentinelui, restructurare care la această temperatură are loc cu o viteză mult mai mare.

Randamentul maxim realizat în această serie de încercări corespunde la 71,57%, aplicând un tratament termic la 650°C, timp de 4 ore. Sensibile apropiate sînt și randamentele de 70,52% (8 ore la 600°C) și 67% (2 ore la 700°C).

- . -

În vederea comparării valorilor randamentului de extracție caracteristice celor două variante studiate (în cuptor fără și cu circulație a aerului), se prezintă în tabelul 10 datele obținute la diferite temperaturi, la aceeași durată de tratament termic (3 ore) așa după cum reies din figura 32, respectiv din tabelul 9.

Din datele tabelului 10 rezultă că la calcinarea în condițiile circulației libere a aerului, specifice cuptorului tubular, randamentul la 550°C este mai mic, decît cel realizat în cuptorul închis. La 600°C el devine aproximativ egal, iar la temperaturi mai ridicate este mult mai mare.

Pentru verificare, și în vederea înlăturării unei eventuale erori, a fost repetată determinarea randamentului obținut la 550°C în cuptorul închis. Valoarea găsită (63,57%) confirmă valabilitatea valorii trecute în tabel (63,95%).

Explicația faptului că la 550°C s-a realizat în cuptorul închis un randament, relativ ridicat, cu mult superior celui obținut în cuptorul deschis, trebuie căutată în aceea că valorile temperaturilor la care s-au efectuat tratamentele termice respective au fost obținute în condiții de măsurare, care diferă între ele, fiind specifice fiecărei variante studiate în parte.

Astfel, la calcinare în cuptorul închis, capătul termocuplului a fost introdus în centrul creuzetului conținînd materialul aflat sub formă de pulbere. Ținînd seama de condițiile de transmitere a căldurii printr-un material pulverulent, trebuie admis că statul superficial al materialului s-a aflat, atît în

cursul creșterii temperaturii, cît și într-o bună parte din durata palierului, la o temperatură superioară celei măsurate în centrul materialului.

Tabelul 10

Valorile comparative ale randamentelor de extracție a MgO a celor două variante de calcinare

Temperatura de tratament °C	Randamentul de extracție, %	
	în cuptorul închis	în cuptorul tubular
550	63,95	30,58
600	55,71	54,83
650	32,81	68,96
700	15,16	67,54
725	14,03	-
750	-	46,19

La tratamentul termic al brichetelor, capătul termocuplului a fost plasat imediat lângă material, măsurînd astfel temperatura mediului și mai puțin a materialului, acesta din urmă găsindu-se o anumită parte din timpul afectat palierului, la o temperatură inferioară celei măsurate.

La cele arătate se mai adaugă și faptul că materialul pulverulent a fost introdus în cuptorul închis, la rece, astfel că timpul de menținere a temperaturii maxime i se mai adaugă și o anumită durată de timp în care materialul s-a aflat la temperaturi apropiate de cea a palierului (durata de atingere a acestuia din urmă variînd între 45 și 90 minute).

Neconcordanța semnalată mai sus se explică deci prin următoarele:

- materialul din cuptorul închis a fost expus de-a lungul unei părți din palier, unei temperaturi mai ridicate, decît cea măsurată, în timp ce în cuptorul deschis situația este inversă;

- durata de încălzire, exact 3 ore în cuptorul deschis (brichetele fiind introduse în cuptorul în prealabil încălzit

la temperatura de regim), a fost mai mare în cuptorul închis, materialul fiind introdus în el la rece.

Raționamentul expus este desigur valabil și pentru toate celelalte temperaturi de tratament.

Din cele arătate mai sus rezultă că valorile randamentului găsite în condițiile tratamentului termic în cuptorul închis trebuie raportate la temperaturi mai ridicate, decât cele măsurate în condițiile menționate și indicate în tabel.

În ciuda rezervelor referitoare la nesuprapunerea temperaturilor de tratament și a randamentelor corespunzătoare, comparația datelor obținute în cele două variante prezintă interes întrucât indică calea spre obținerea randamentului maxim.

Acesta este de 71,57% (la 650°C, 4 ore) în cuptorul deschis față de 63,95%, în cuptorul închis (550°C, 3 ore, în condițiile de măsurare a temperaturii menționate).

În consecință, se recomandă tratamentul termic și serpentinului în condițiile unei circulații libere a aerului.

Pledează pentru această variantă de asemenea și faptul, că în acest caz, condițiile de calcinare sînt apropiate de cele ale unui cuptor rotativ industrial, care permite realizarea tratamentului termic în proces continuu.

II.3.3. Influența transformărilor cristalochimice asupra randamentului de extracție a magneziului din serpentin. Cauzele limitării randamentului /110/

Evoluția randamentului de extracție a magneziului din serpentin în funcție de temperatura și durata tratamentului termic, așa cum reiese din cele arătate la punctul II.3.2., prezintă două aspecte:

- stabilizarea randamentului la o valoare maximă de circa 72%;

- realizarea randamentului maxim în condițiile în care, după cum reiese din derivatogramă materialului calcinat la 650°C timp de 4 ore (vezi figura 37), apa de constituție din mineralul serpentin nu este încă total eliminată și deci, rețeaua cristalină a acestuia nu este încă total descompusă.

- Considerăm că ambele aspecte menționate trebuie puse

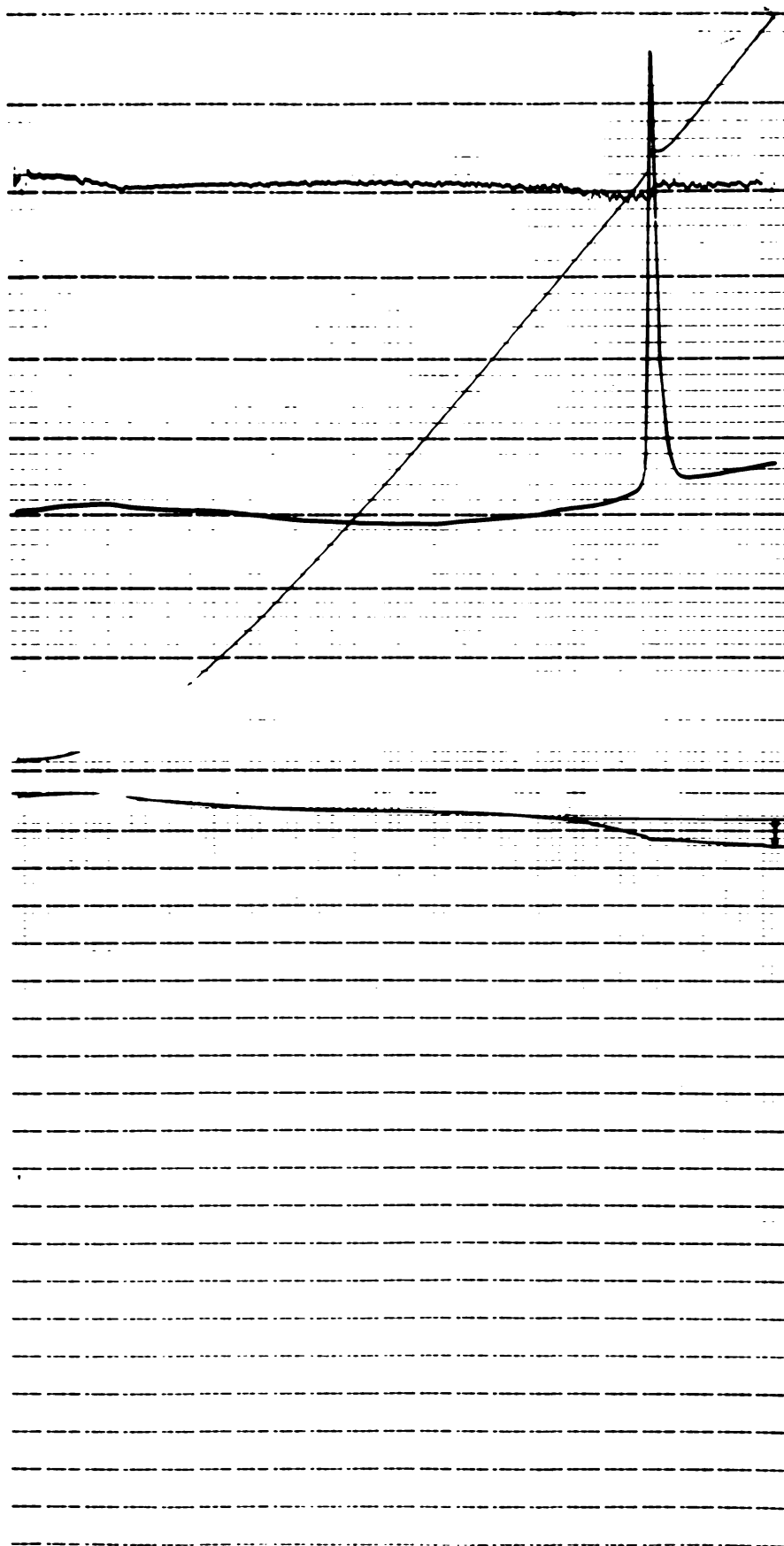


Fig.37 Derivatograma serpentinelui calcinat
la 650°C timp de 4 ore

în legătură cu faptul că procesul de descompunere, la încălzire, a rețelei serpentinelui este urmat foarte repede și în parte însoțit de cel de formare a forsteritului.

Având în vedere faptul că în ambele specii minerale magneziul este insolubil în apă saturată cu CO_2 , suprapunerea parțială a acestor două procese cu efect opus, trebuie să ducă la limitarea randamentului.

Scopul lucrărilor redată mai jos a constat în stabilirea unei corelații între evoluția randamentului și a stabilizării sale la valcarea menționată, pe de o parte, și procesele cristalo-chimice care au loc în materialul studiat, pe de alta.

Comparând derivatograma serpentinelui necalcinat din figura 34, cu cea a materialului calcinat în prealabil timp de 1 oră la 550°C figura 35, se constată că pe curba DTA a probei calcinate nu există, decît un singur efect endoterm și anume acela, care conform cu datele din literatură [18, 34] corespunde eliminării apei de constituție din mineralul serpentin (denumit mai departe "serpentin"). După cum reiese din aceeași derivatogramă, toți constituenții materialului, care conțin componente volatile (H_2O , CO_2), respectiv hidromagnezitul, carbonatul de calciu și hidroxizii de aluminiu și fier, nu mai provoacă apariția pînă la descompunerea serpentinelui, a nici unui efect termic, ceea ce indică descompunerea lor după 1 oră de tratament termic la 550°C .

Defalcînd pe curba TG din derivatograma materialului necalcinat (figura 34) pierderea de greutate corespunzătoare eliminării apei de constituție din serpentin, se calculează o cantitate care reprezintă 8% din greutatea materialului brut, valoare care constituie baza pentru calculele privitoare la gradul de descompunere al serpentinelui.

Considerînd că eliminarea apei de constituție din serpentin este însoțită de descompunerea rețelei cristaline a acestuia din urmă, primul proces poate servi drept măsură celui de al doilea, în sensul că gradul de descompunere al rețelei este cu atît mai mare cu cît proporția de apă de constituție eliminată în cursul tratamentului termic este mai ridicată, respectiv, cu cît proporția de apă de constituție reziduală (rămasă în

serpentin după tratamentul termic) este mai scăzută.

Pentru ilustrarea modului de calcul, se prezintă datele din tabelul 11, care se referă la materialul calcinat între 1-15 ore la 550°C.

Tabelul 11

Gradul de descompunere a rețelei serpentinului în funcție de durata tratamentului termic la temperatura de 550°C

Durata tratamentului termic ore	Apa de constituție		Gradul de descompunere a rețelei serpentinului $\frac{100 - 3x}{8}$ %
	rămasă în mineralul serpentin %	eliminată prin tratament termic %	
1	7,66	0,34	4,25
2	7,18	0,82	10,25
3	6,92	1,08	13,50
4	6,46	1,54	19,25
5	5,82	2,18	27,25
6	5,38	2,63	32,81
8	4,50	3,50	43,75
10	3,95	4,05	50,63
15	3,95	4,05	50,63

Similar cu probele obținute la temperatura de 550°C și timpuri variabili de tratament termic, s-au efectuat tratamente și la temperaturile de 600°, 650°, 700° și 750°C, la durate cuprinse între 1 și 15 ore. Pentru calculul apei de constituție eliminate, în condițiile date, s-au utilizat derivatele efectuate pentru fiecare temperatură și durată de tratament termic.

Datele obținute, referitoare la gradul de descompunere al rețelei, în condițiile de lucru arătate sînt reprezentate în diagramele figurii 38.

Decarece scopul acestei lucrări a constat în corelarea randamentului de extracție al MgO cu gradul de descompunere al rețelei cristaline a serpentinului (curba întreruptă) în aceeași

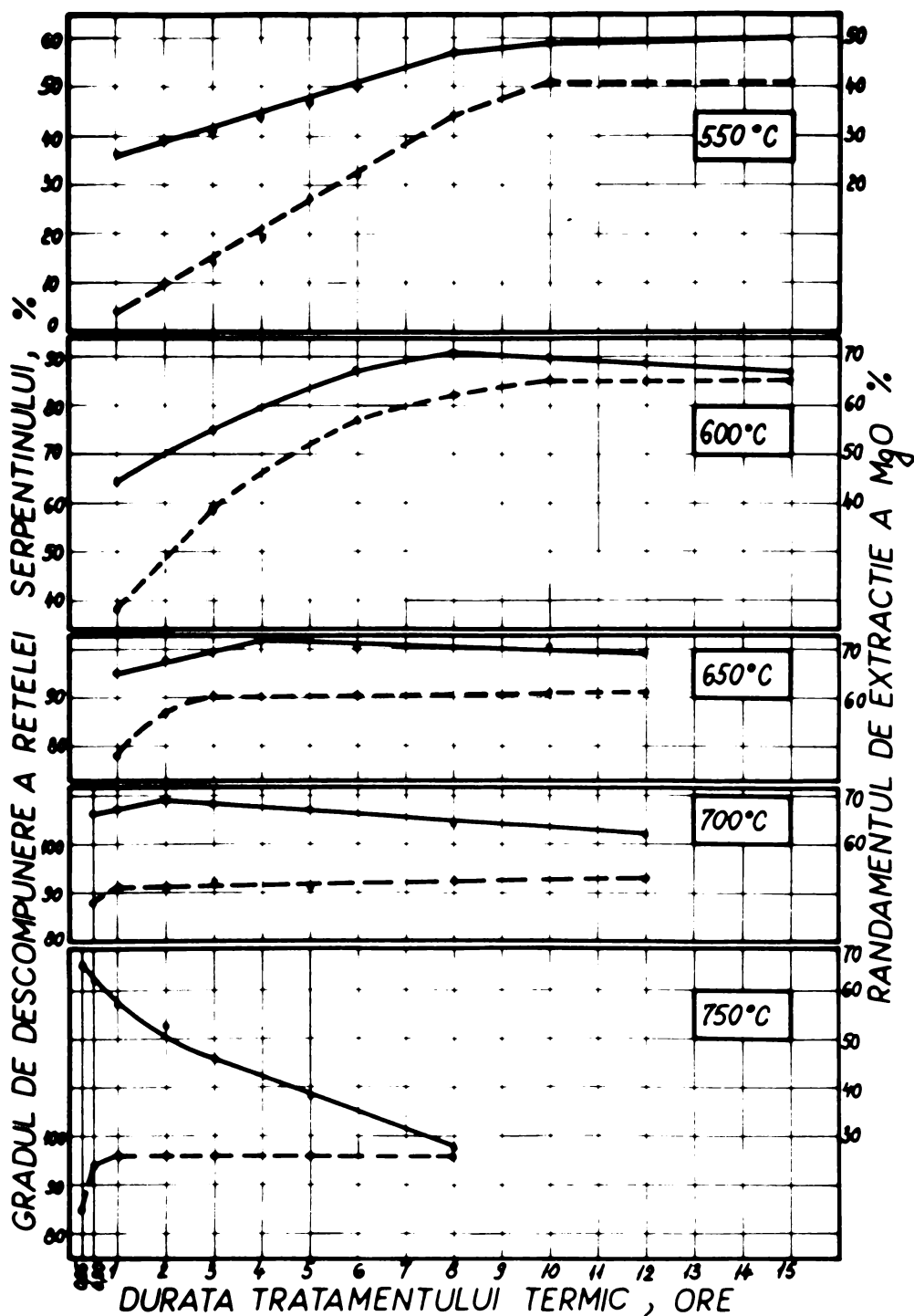


Fig.38

figură, pentru fiecare temperatură, s-a reprezentat (curba plină) și variația acestui randament.

Valorile randamentelor de extracție folosite în figura

38 corespund datelor obținute și reprezentate în figura 36 de la pct.II.3.2.

Din analiza datelor reprezentate în figura 38 referitoare atât la variația randamentului de extracție și mai ales la corelarea acestuia cu gradul de descompunere al rețelei cristaline a serpentinelui, rezultă câteva observații importante.

La temperatura de 550°C , atât gradul de descompunere al rețelei cristaline, cât și randamentul de extracție al magneziului cresc cu durata tratamentului termic. Această creștere are loc însă numai pînă la 10 ore, după care ambele valori rămân practic constante.

Comparînd însă cele două valori obținute după 1 oră de tratament și anume 4,25%, pentru gradul de descompunere și 26,32% pentru randamentul de extracție, se observă o disproporție între acestea, mai ales dacă se au în vedere valorile obținute la timpuri mai mari de tratament termic. Explicația acestei diferențe rezidă în prezența hidromagnezitului în materialul brut, componenta care se descompune total în prima oră de calcinare la această temperatură și care contribuie în proporția corespunzătoare la cantitatea de MgO extras.

Prin prelungirea tratamentului termic crește gradul de descompunere al rețelei și creșterea randamentului de extracție are loc doar pe seama MgO eliberat din rețea, și cele două curbe sînt practic paralele.

Limitarea creșterii celor doi parametri pînă la 10 ore arată pe de o parte corelația ce există între aceștia, pe de altă parte însă, această limitare arată că temperatura este insuficientă, pentru o distrugere mai avansată a edificiului cristalin.

La temperaturile de 600° , 650° și 700°C , alura crescătoare a celor două curbe, în prima parte a timpului de încălzire, se menține.

Se observă că atât gradul de descompunere, cât și randamentul de extracție se caracterizează, pînă la atingerea maximelelor curbelor respective, prin valori mai ridicate la timpuri comparabili. Dacă se urmărește randamentul de extracție al MgO pentru cele trei temperaturi se observă că aceasta ajunge la un maxim după care prezintă o scădere ușoară.

Timpul corespunzător poziției maximului, ca și valoarea acestuia depinde de temperatura de lucru. Astfel timpul la care se atinge acest randament maxim (69,02%) este minim (2 ore) pentru 700°C, în timp ce la valoarea maximă a randamentului de extracție (72,57%) pentru 650°C se ajunge abia după 4 ore.

Comparând, pentru cele trei temperaturi, randamentul de extracție cu gradul de descompunere a rețelei se observă că la 600°C, randamentul de extracție, după atingerea maximului scade ușor, în timp ce gradul de descompunere continuă să crească puțin. La 650° și 700°C, gradul de descompunere ajunge la o valoare constantă, dependentă de temperatura de lucru, în timp ce randamentul de extracție scade după atingerea maximului, scăderea fiind mai pronunțată la temperatura de 700°C.

Evoluția descrisă a randamentului arată că, după anumite durate de tratament, care sînt cu atît mai reduse cu cît temperatura este mai ridicată, în material au loc restructurări în urma sărării o parte din magneziu este integrată în noua rețea cristalină, din care nu mai poate fi extras în condițiile arătate.

Prelungirea tratamentului termic la 750°C de la 15 minute la o oră duce la creșterea gradului de descompunere cu 11%, în timp ce randamentul scade cu 8%. După 1 oră de tratament la această temperatură, gradul de descompunere atinge maximul său de 95,64% după care, la prelungirea tratamentului, rămîne constant, în timp ce randamentul de extracție scade în continuare pînă la 28% după 8 ore.

Cele menționate mai sus arată în mod evident, că în cursul tratamentului termic, concomitent cu distrugerea rețelei cristaline a serpentinelui are loc și un proces de restructurare cristalină, de formare a unei rețele, fenomen ce poate fi pus în evidență prin studiul roentgenografic al probelor.

Studiul roentgenografic al materialului tratat termic la temperaturile și duratele de timp menționate anterior, a evidențiat următoarele.

La 550°C (figura 39) se constată existența tuturor liniilor principale ale serpentinelui și absența totală a fersteritului. La această temperatură limitarea randamentului se datorează deci exclusiv gradului redus de descompunere a rețelei serpentinelui, care conform cu figura 42, rămîne intactă în proporție de

circa 49%. La 600°C roentgenogramele probelor după 8 și 15 ore de tratament, nu diferă prea mult între ele, deși la ultima se constată totuși o ușoară intensificare a liniei specifice forsteritului ($d=2,46$), comportare în acord cu scăderea remarcată a randamentului de extracție.

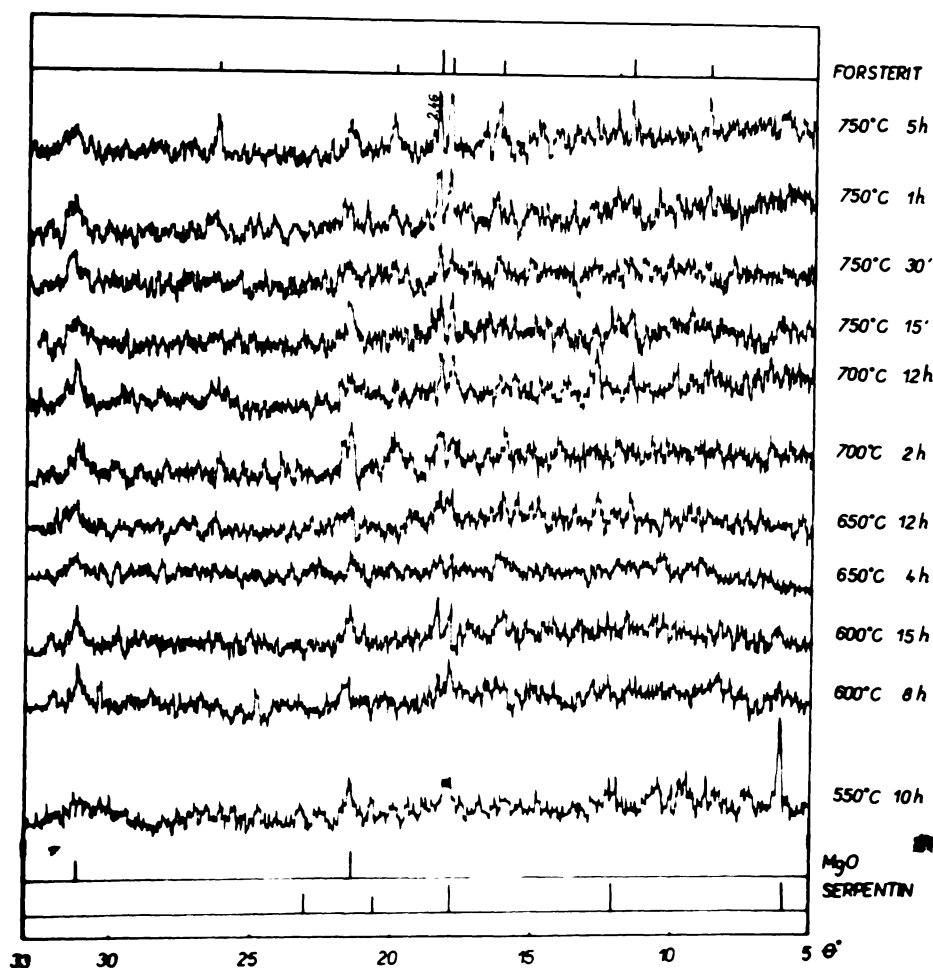


Fig.39 Tranformări cristalochimice la diferite temperaturi și durate de tratament

O comportare similară se constată și la roentgenogramele probelor, corespunzătoare temperaturii de 650°C , unde la proba de 12 ore se evidențiază nu numai o creștere a intensității liniei principale a forsteritului, ci și apariția liniilor secundare, comportarea de asemenea în acord cu variația randamentului de extracție la proba de 12 ore față de cea de la 4 ore.

Procesul de dispariție a liniilor serpentinelui și de

aparitiie a celor corespunzătoare forsteritului este și mai evident la temperatura de 700°C . Totodată și influența timpului de tratament este mai mare la această temperatură, astfel că după două ore de tratament liniile forsteritului sînt mai intense, decît la probele după 4 ore la 650°C .

Corepunzător cu creșterea gradului de cristalizare după 12 ore, la 700°C , se constată și scăderea pronunțată a randamentului de extracție a MgO .

La 750°C liniile serpentinelui sînt absente pe roentgenogram, chiar după o durată de tratament de 15 minute. În schimb prezența forsteritului este mult accentuată prin creșterea intensității tuturor liniilor sale, creștere favorizată mult și de timpul de tratament¹¹. Restructurarea intensă a rețelei cristaline în timp, la temperatura dată explică scăderea pronunțată a randamentului de extracție a MgO .

Din datele prezentate mai sus rezultă că atât descompunerea serpentinelui, cît și formarea forsteritului încep la temperaturi mai joase, decît cele indicate de efectele termice (800°C) de pe curbele ATD.

Aceasta corespunde și cu alte indicații din literatură /111, 112/, care arată că formarea forsteritului începe de la 600°C . Diferențele de temperatură se explică prin faptul că încălzirea la ATD are loc cu viteza dată, iar factorul timp nu poate fi neglijat în transformarea respectivă, care la temperatură staționară începe la valori mai scăzute ale acesteia. Totodată mai reiese că formarea rețelei forsteritului are loc concomitent cu distrugerea rețelei serpentinelui, deci temperaturile de descompunere ale uneia se suprapun cu cele de formare a celeilalte.

Avînd în vedere că magneziul nu poate fi extras din suspensie apasă prin barbotare cu CO_2 nici din rețeaua serpentinelui-

¹¹ Trebuie menționat că între datele din roentgenograma din figura 39 și cea din figura 30 există unele deosebiri în ceea ce privește gradul de descompunere al serpentinelui și intensitatea formării forsteritului. Aceste deosebiri rezultă, evident, din duratele de tratament termic diferite și anume: 3 ore pentru toate temperaturile în cazul roentgenogramei din figura 30 și durate variînd între 15 minute și 15 ore în cel al roentgenogramei din figura 39.

lui și nici din cea a forsteritului, reiese pe de o parte că alături de cele două faze cristaline existente în cursul tratamentului termic coexistă și faza amorfă rezultată prin distrugerea serpentinelui și netransformată încă în forsterit. Pe de altă parte, proporția în care această fază amorfă coexistă în materialul tratat, determină și în același timp limitează gradul de extracție al magneziului.

Influențele arătate ale temperaturii și ale timpului de tratament termic asupra randamentului trebuie astfel considerate ca reprezentând un factor determinant al ponderii fazei amorse.

II.4. VALORIFICAREA CA PĂMÎNT DECOLORANT A REZIDUULUI RĂMAS DUPĂ EXTRAGEREA MAGNEZIULUI /113/.

Avînd în vedere importanța și marile cereri referitoare la pămînturi decolorante, în special în industria uleiurilor minerale și vegetale, s-a studiat posibilitatea utilizării, în acest scop, a reziduului rămas după extragerea magneziului prin solubilizare cu soluția apoasă de CO_2 .

Formarea, în cursul tratamentului termic al serpentinelui, a unei faze intermediare cu reactivitate chimică mărită, urmată de separarea, prin solubilizare a magneziului, duce la formarea unei cantități de silice cu o mare capacitate de adsorbție. Pe de altă parte, modificările texturale rezultate prin separarea magneziului se manifestă prin creșterea porozității materialului, respectiv creșterea suprafeței de adsorbție.

Procesele descrise conferă, deci, reziduului rămas după extragerea magneziului, proprietățile specifice pămînturilor decolorante.

Pe această bază au fost efectuate la noi numeroase cercetări asupra unor serpentine din diverse săcăminte din țară.

Unele cercetări au fost publicate /68, 72, 73/, altele, fiind efectuate în cadrul unor institute de cercetări departamentale, sînt amintite în literatură doar sub forma unor referiri sumare.

Nu a fost studiată pînă acum utilizarea reziduului, rămas după extragerea magneziului din serpentinel calcinat, cu soluția apoasă de CO_2 .

Studiul prezintă interes întrucît rezultatele obținute pot contribui la creșterea eficienței economice a procesului de

extragere a magneziului, prin obținerea unui produs cu utilizare largă în industrie.

II.4.1. Influenta tratamentului termic al reziduului neactivat și activat asupra puterii sale decolorante

În vederea obținerii datelor necesare pentru stabilirea temperaturii optime de tratament termic al reziduului, rămas după extragerea magneziului luat ca atare, precum și a celui activat cu HCl, respectiv cu H_2SO_4 , au fost efectuate o serie de încercări.

Activarea cu HCl s-a efectuat conform cu prevederile STAS 7431-66, prin fierberea materialului trecut prin sita O2, cu HCl 33% plus cantitatea dublă de apă, într-un Erlenmayer cu refrigerent ascendent, timp de 3 ore, urmată de filtrare, spălare cu apă, până la atingerea neutralității, și uscare la $110^\circ C$.

În lipsa unor prevederi standardizate referitoare la activarea cu H_2SO_4 ne-am ghidat după metoda aplicată de unii dintre autorii citați mai sus /72/. Reziduul a fost tratat la fierbere cu H_2SO_4 10%, în proporția, reziduu: H_2SO_4 = 1:3. După 2 ore de fierbere s-a adăugat cantitatea dublă de apă, continuându-se fierberea încă 1 oră. s-a filtrat, după care, reziduul de pe filtru s-a spălat până la dispariția ionului SO_4^{2-} . Materialul s-a uscat la $110^\circ C$.

După tratamentul termic efectuat la temperaturile prezentate în tabelul 12, materialele au fost trecute prin sita O2 pentru desfacerea cocolcașelor formate în cursul încălzirii. Determinările au fost efectuate pe ulei nerafinat 412 fracțiunea IV, în prealabil, degudronat cu H_2SO_4 în conformitate cu prevederile STAS 1932-69.

Decolorarea uleiului s-a făcut prin agitare cu proba de material decolorant în condițiile și cantitățile prevăzute în standardul menționat.

În vederea determinării puterii decolorante a materialelor s-au măsurat (luându-se ca probă de referință apa distilată):

- extincția uleiului nedecolorat (E_p);
- extincția uleiului decolorat cu materialul studiat (E_p);
- extincția uleiului decolorat cu sondafin ca etalon (E_p).

Măsurătorile au fost efectuate cu un spectrofotometru SPEKOL tip Carl Zeiss Jena, în lumină monocromatică verde, cu lungimea de undă de 550 nm.

Cu valorile extincției s-a calculat puterea decolorantă, folosindu-se relația:

$$\frac{E_n - E_p}{E_n - E_0} \cdot 100$$

Tabelul 12

Variația puterii de decolorare în funcție de temperatura tratamentului termic

Temperatura de tratament °C	Puterea decolorantă, %		
	Reziduu neactivat	Activat cu HCl	Activat cu H ₂ SO ₄
110	100	118	139
150	93	111	111
200	71	111	118
250	71	110	120
300	95	100	120
350	100	100	120
400	100	100	120
450	120	100	125

Din datele din tabel se observă că puterea decolorantă variază de la o categorie de material la alta, după cum la fiecare categorie aceasta variază și cu temperatura.

Din punct de vedere practic, prezintă interes faptul că probele uscate la 110°C au capacitate maximă de adsorbție, deci încălzirea la temperaturi superioare pe lângă faptul că nu duce la variații mari ale puterii de decolorare, determină o scădere a acesteia. O creștere sensibilă a acestei proprietăți se constată la probele activate cu acid sulfuric, unde pentru 110°C puterea decolorantă este egală cu 139 față de 100 la reziduu neactivat a, cărui putere decolorantă este identică cu cea a sondefinului.

Pentru explicarea variației puterii decolorante cu temperatura de calcinare a probelor, asupra probelor neactivate s-au efectuat și determinări termogravimetrice. În figura 40 sînt reprezentate curbele ATG, ATD și TG pentru reziduu neactivat și

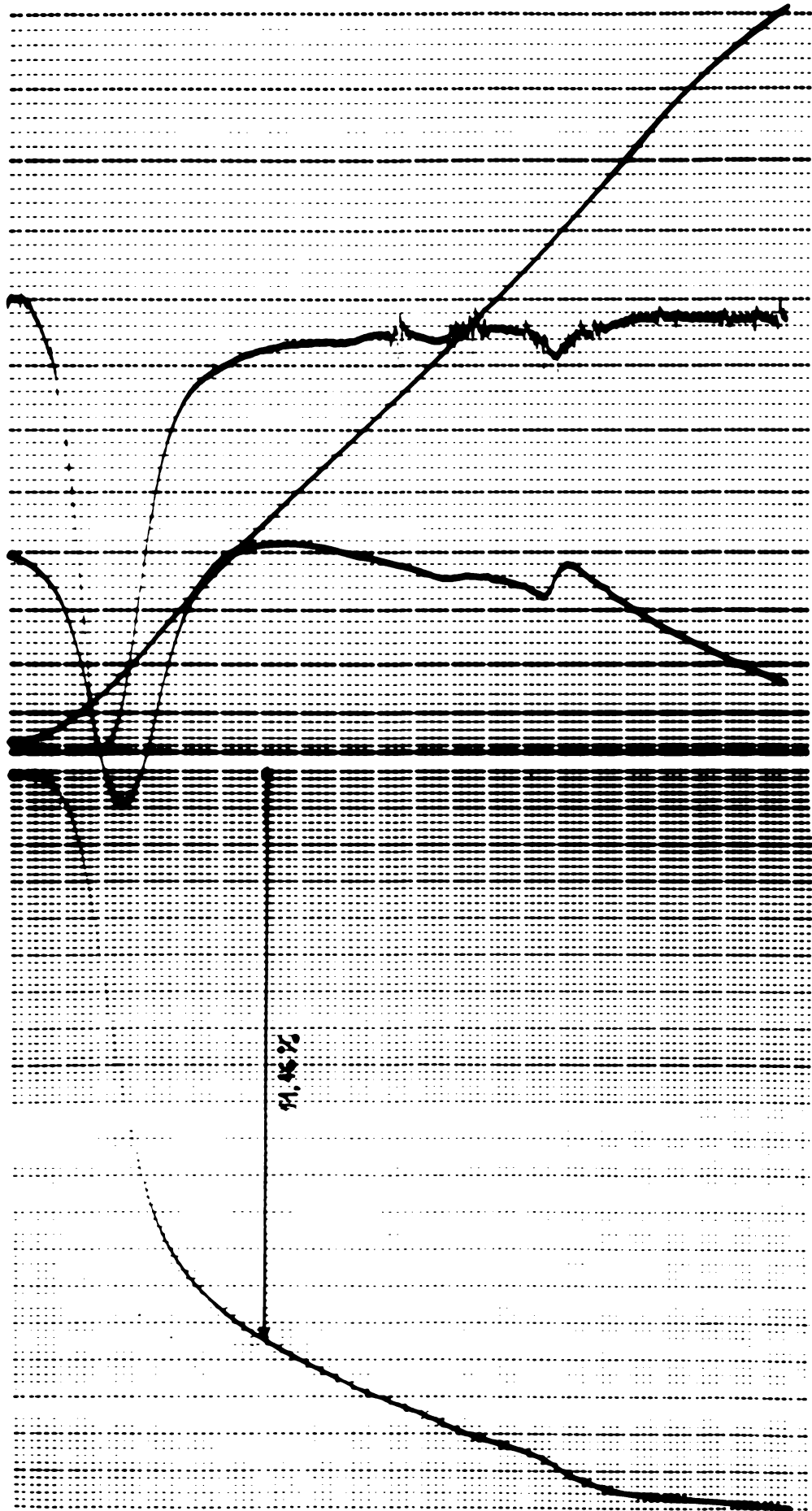


Fig.40 Derivatograma rezidualui neactivat

și uscat la 110°C .

Curba TG arată că apa reținută se pierde în intervalul $100-450^{\circ}\text{C}$, de unde reiese că toate probele supuse tratamentului termic sub această temperatură mai conțin încă apa adsorbită.

Cantitatea totală de apă eliminată între 100 și 450°C corespunde la $11,16\%$.

În derivatogramă se evidențiază două efecte endoterme și unul exoterm.

Efectul exoterm corespunde formării forsteritului, din serpentinel rămas parțial nedescompus, în cursul primei calcinări la 650°C .

Primul efect endoterm, cu maximum la 180°C corespunde eliminării apei adsorbite, iar cel de al doilea, apei hidroxilice din serpentinel rămas nedescompus.

Corelând variația puterii decolorante cu datele din derivatograma rezidului (fig. 4c), se observă că scăderea puterii decolorante coincide cu eliminarea apei adsorbite. Această comportare este în contradicție cu faptul că puterea de decolorare a pământurilor depinde, alături de gradul lor de dispersie și de valoarea "suprafeței interne" active, care crește odată cu eliminarea apei de adsorbție și a celei zeolitice, fenomen care duce la eliberarea unor noi sectoare active. Astfel tratamentul cunoscut sub denumirea DHD (deshidratare-hidratare-deshidratare), aplicat în vederea creșterii capacității de adsorbție a unor talcuri și argile, se bazează tocmai pe formarea unor structuri, mai afinate, cu suprafață internă de adsorbție crescută /35/.

Necorecordanța rezultatelor obținute cu considerentele expuse mai sus se pot explica prin modificările structurale specifice ale rezidului, concomitent cu creșterea temperaturii și respectiv, eliminarea apei.

În baza rezultatelor prezentate și ținând cont de necesitatea aplicării unor procedee simple și economice, este recomandabilă utilizarea ca pământ decolorant a rezidului neactivat, sau a celui activat cu H_2SO_4 uscat la 110°C , cu o putere de decolorare egală, respectiv cu 39% mai ridicată decât cea a son-dafinului.

II.4.2. Influența proporției de reziduu decolorant asupra gradului de decolorare

Procesul de decolorare a Țleiurilor cu pămînt decolorant se bazează în esență pe adsorbție. Aceasta fiind un fenomen de echilibru, gradul de decolorare crește odată cu proporția de adsorbant, însă numai pînă la o anumită limită, după care orice cantitate suplimentară de adsorbant nu mai provoacă creșterea gradului de decolorare.

În vederea stabilirii cantității optime de pămînt decolorant, care trebuie adăugată Țleiului s-au efectuat o serie de determinări necesare pentru trasarea curbelor de decolorare, care exprimă variația gradului de decolorare în funcție de cantitatea de decolorant. După cum reiese din literatură [73,114] și din figura 41, curbele au o alură ascendentă pînă la atingerea

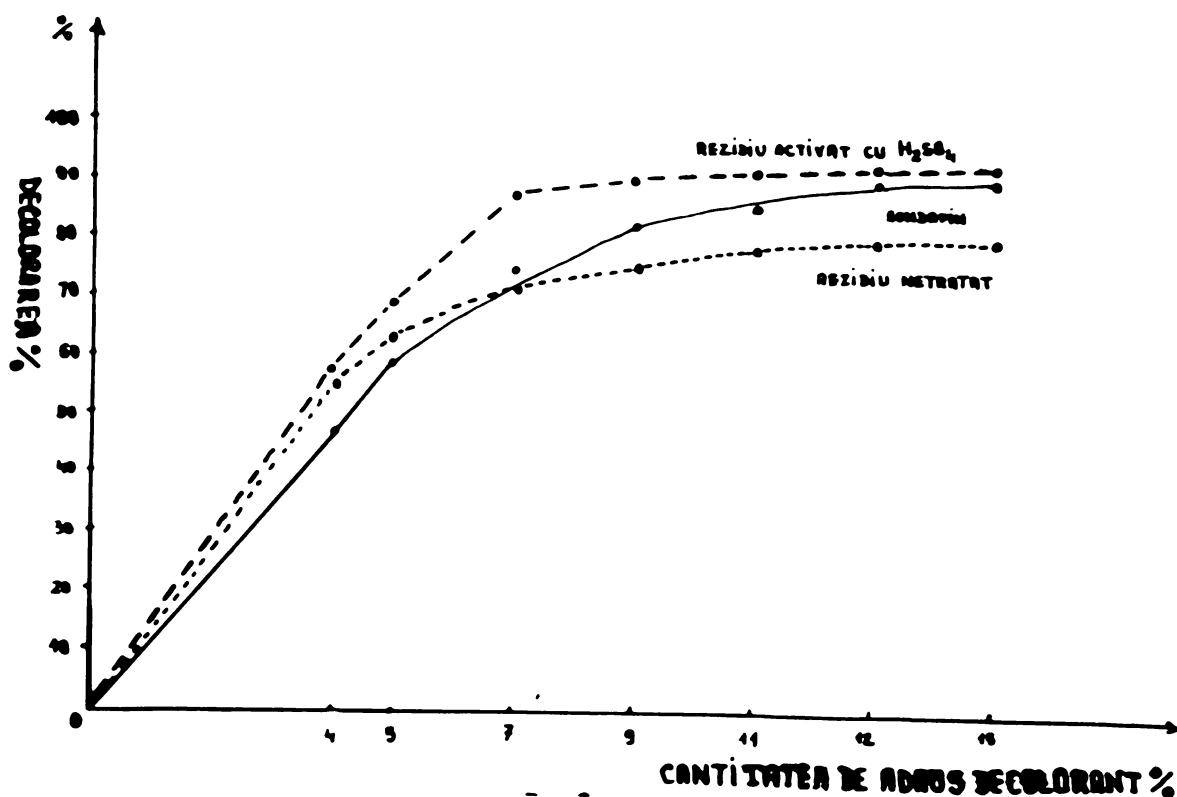


Fig.41 Variația gradului de decolorare a rezidului în funcție de cantitatea adăugată

punctului critic de adsorbție, care reprezintă proporția de decolorant dincolo de care nu se mai constată o creștere sensibilă a gradului de decolorare.

În figura 41 se dau curbele de decolorare construite pentru sondafin, reziduu neactivat, reziduu activat cu H_2SO_4 . Ultimele două materiale au fost în prealabil uscate la $110^{\circ}C$ timp de 2 ore.

Determinarea gradului de decolorare s-a făcut după metoda descrisă la pct. II.4.1.

Din datele din figura 41 rezultă că punctul critic pentru sondafin și reziduu neactivat corespunde unui adaos de 13% (raportat la greutatea uleiului), iar pentru reziduu activat cu acid sulfuric, unui adaos de 7%.

Valoarea punctului critic găsită pentru sondafin este apropiată de valorile din literatură (12%) /114/, și mai ridicată decât cea determinată de Ianu și colab. (10%) /73/, ceea ce se poate explica prin variația calității sondafinului folosit la intervale mari de timp (1952, 1957, 1979).

Atrage atenția valoarea redusă a punctului critic a reziduuului activat cu acid sulfuric, care utilizat în proporție de 7% produce același grad de decolorare ca și sondafinul luat în proporție de 13%.

II.5. VALORIFICAREA REZIDUULUI RAMAS DUPA EXTRAGEREA MAGNEZIULUI, CA ADEORBANT PENTRU CATIONI /115/

Între primii schimbători de ioni anorganici, utilizați încă de la începutul secolului, se numără și o grupă de silicați cu structură stratificată. Silicații stratificați se caracterizează printr-o compoziție chimică complexă și proprietăți fizice condiționate de particularitățile structurii lor cristaline. Astfel de cele mai multe ori tetraedrii SiO_4 se înlocuiesc cu tetraedrii AlO_4 , însă substituția unui ion Si^{4+} cu Al^{3+} duce la creșterea sarcinii negative a anionului, din care cauză părțile exterioare ale pachetului devin necompensate. Pentru neutralizarea sarcinii negative, în spațiile dintre pachete ale structurii cristaline, intră cationi mari monovalenți precum și molecule de apă.

La substituirea în radicalul anionic a 2 ioni Si^{4+} cu 2 ioni Al^{3+} , sarcina negativă crește până la doi și în acest caz ea poate fi neutralizată cu cationi bivalenți. Grupei silicaților stratificați îi aparțin minerale diferite ca compoziție și proprietăți, ca de exemplu: talcul, mica, serpentinel, caclinitul, montmorilonitul și altele, formate în natură în condiții diferite /116, 117/.

La rândul lor și serpentinele alcătuiesc o grupă de minerale diferite, a căror compoziție diferă puțin de formula generală $\text{H}_4\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_9$ /74, 118/. Substituția Si^{4+} prin Al^{3+} sau a Mg^{2+} cu Fe^{2+} , Fe^{3+} sau chiar cu Al^{3+} determină apariția unor structuri isomorfe /119/. Aceste substituții duc la apariția unor sarcini electrice necompensate pe suprafața mineralului, care astfel prezintă proprietatea de a adsorbi cationi și chiar anioni, atunci când vine în contact cu soluții ale acestora. Fixarea anionilor are loc pe suprafețele de ruptură a silicaților cu structură stratificată. Capacitatea de fixare a ionilor poate crește mult, dacă mineralele sînt supuse unor tratamente termice și chimice.

Cercetătorii sovietici /120, 121/ au utilizat un serpentin natural de Krasnodar pentru adsorbția ionilor de cupru, nichel, mangan, cobalt, etc., din apele reziduale industriale, confirmînd capacitatea de adsorbție a mineralului respectiv, chiar în stare naturală. Aceiași autori constată că probele calcinate prezintă o capacitate de adsorbție mărită, care atinge o valoare maximă pentru probele calcinate la 600°C .

În cadrul preocupărilor privind valorificarea rezidului rămas de la extracția magneziului din serpentin, s-au făcut încercări de adsorbție a unor ioni din soluții apoase.

În cele ce urmează se prezintă rezultatele studiului întreprins cu privire la capacitatea rezidului de a fixa ioni Cu^{2+} și Ni^{2+} din soluție.

Medul de lemn

Rezidul solid rămas s-a uscat la 110°C și s-a folosit ca atare la adsorbția ionilor Cu^{2+} și Ni^{2+} .

Soluțiile ionilor metalici conțineau Ni^{2+} sub formă de NiCl_2 cu concentrația de 1 mg Ni^{2+} /ml, respectiv Cu^{2+} ca CuSO_4 cu aceeași concentrație, adică 1 mg Cu^{2+} /ml.

Soluțiile apoase ale Ni^{2+} sau Cu^{2+} și final soluțiile ce conțineau ambii ioni, au fost tratate cu adsorbantul solid. Pentru asigurarea unui contact intim al soluției cu adsorbantul, acesta s-a menținut în suspensie, prin agitare, timpul de contact variind între 1-4 ore. Procesul s-a condus la temperatura mediului ambiant. După filtrarea suspensiei, în filtrat s-a determinat conținutul în ioni metalici, concentrația fiind determinată, prin adsorbție atomică cu un aparat Carl Zeiss-Jena, model AAS-1.

În cadrul studiului s-a urmărit influența raportului fazelor, a timpului de contact și a concentrației asupra gradului de adsorbție a fiecărui ion în parte. În final s-a urmărit și gradul de adsorbție al celor doi ioni dintr-o soluție ce conținea atât Cu^{2+} cât și Ni^{2+} în concentrații variabile.

Rezultate obținute și discuția lor

Adsorbția ionilor Cu^{2+} . Pentru adsorbția cuprului s-au utilizat probe de adsorbant solid și soluțiile ce conțineau 1 mg Cu^{2+} /ml, care s-au introdus în fiole și s-au menținut sub agitare. S-a urmărit astfel influența timpului de contact și a raportului dintre fazele soluție și solid asupra cantității de ioni fixați pe suprafața solidului. În scopul arătat, s-au utilizat raporturile: 20, 40, 60, 80 și 100 volume soluție la 1 gram de adsorbant.

Rezultatele obținute sînt prezentate în figura 42, unde pe abscisă este redat timpul de contact, iar pe ordonată cantitatea de cupru extrasă din soluție (în %).

Analizînd datele figurii 42 se observă, în primul rînd, că la proba ce conține 20 ml soluție la 1 gram de adsorbant, cuprul este adsorbit integral după 2 ore. Pe măsură ce volumul soluției crește, cantitatea de cupru adsorbită crește de asemenea, deși proceputual, față de conținutul întregii cantități a soluției scade.

Din curbele reprezentate mai rezultă că echilibrul de adsorbție se atinge abia după 4 ore de agitare, cantitatea maximă de cupru ce poate fi fixată de 1 gram de adsorbant corespunde la 50,2 mg și se adsorbe după 4 ore, atât la un raport al fazelor 80/1 cât și 100/1, de unde reiese că limita maximă a raportului fazelor nu trebuie să depășească valoarea 80/1.

Dacă se urmărește cantitatea de cupru extrasă - respec-

tiv rămasă în soluție atunci, evident, rezultatele sînt cu atît

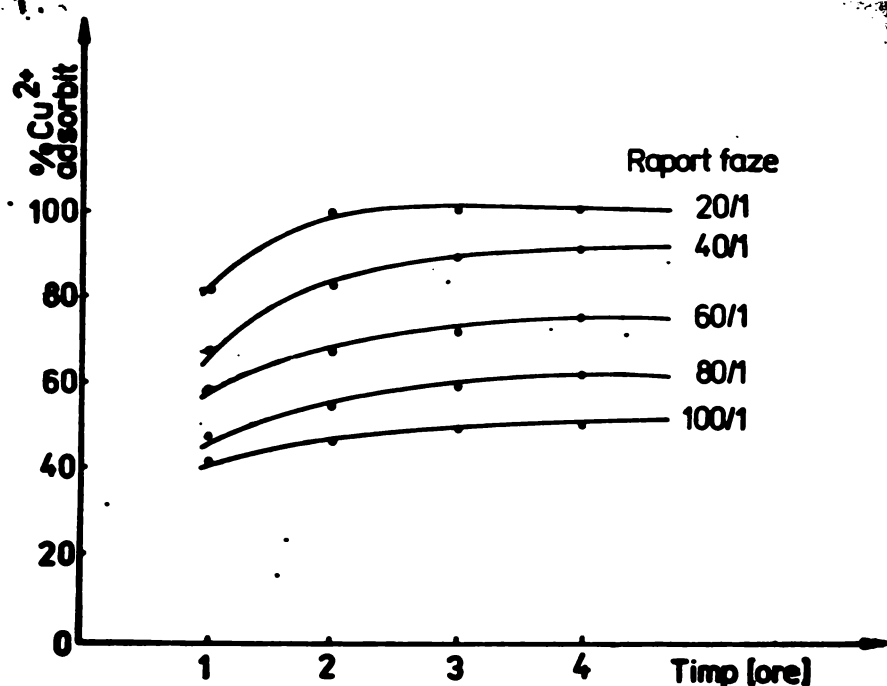


Fig.42 Cantitatea de cupru adsorbită din soluție în funcție de timp, la raperturi diferite ale fazelor soluție/solid.

mai bune cu sînt raportul fazelor are o valoare mai mică. Astfel datele figurii arată că după 4 ore se extrag proporțiile:

Raportul: ml soluție/gram adsorbant = 100/1 80/1 60/1 40/1 20/1
% Cu^{2+} extras = 50,2 62,8 75,3 91,4 100

În figura 43 se arată dependența cantității de cupru (mg Cu^{2+} /gram) adsorbită în funcție de raportul celor două faze în contact, după un timp de agitare de 3 ore.

Curba obținută în figura 43 are aspectul unei izoterme clasice de adsorbție, deși cantitățile adsorbite nu reprezintă valori la echilibru.

Pentru obținerea cantităților de cupru adsorbite la echilibru în funcție de concentrația soluției, s-au preparat soluții ce conțin cantități variabile de cupru - între 0,1 și 5 mg/ml - care s-au adus în contact cu adsorbantul timp de 4 ore - timpul necesar stabilirii echilibrului - la un raport al fazelor egal cu 80/1.

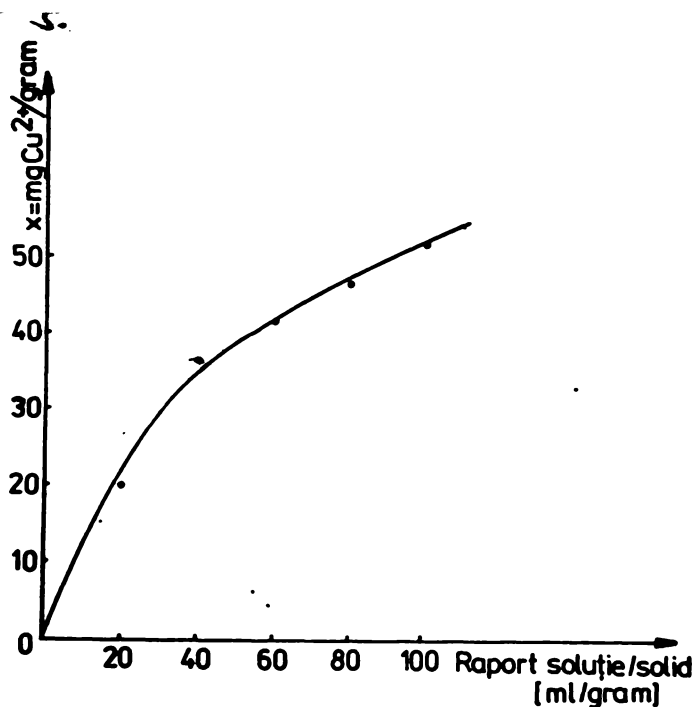


Fig.43 Cantitatea de cupru adsorbită după 3 ore, în funcție de raportul fazelor: soluție/solid

Rezultatele obținute s-au reprezentat în figura 46, în coordonatele: $\ln x = f(\ln c)$ cu scopul de a verifica dacă datele obținute respectă ecuația Freundlich:

$$x = \alpha \cdot c^{1/n}$$

și implicit - prin liniarizarea ecuației - în vederea stabilirii celor două constante α și $1/n$. În figura 46, x reprezintă mg Cu²⁺/gram adsorbant iar c - concentrația la echilibru, se exprimă în mg Cu²⁺/100 ml soluție.

Dreapta obținută în figura 46 arată că adsorbția cuprului pe rezidualul utilizat se încadrează într-o izotermă descrisă de ecuația Freundlich. Din datele reprezentării grafice s-au calculat cele două constante ale ecuației, obținând: $\alpha = 24,53$ și $1/n = 0,208$, încât pentru adsorbția ionilor Cu²⁺ - în limitele concentrației studiate - putem scrie ecuația:

$$x = 24,53 \cdot c^{0,208}$$

unde c și x au semnificația arătată.

Adsorbția ionilor Ni^{2+} . În vederea studiului adsorbției ionilor Ni^{2+} s-a lucrat în condiții identice cu cele descrise în cazul ionilor de Cu^{2+} .

Rezultatele obținute cu privire la cantitatea de nichel (%) extrasă în timp, în funcție de raportul fazelor sînt redată în figura 44.

Datele figurii 44 sînt în evidență, în primul rînd, o capacitate de adsorbție mai redusă, decît cea constatată pentru cupru. Astfel cantitatea maximă reținută după 4 ore, corespunde la 23,6 mg Ni^{2+} /gram, la un raport al fazelor egal cu 100/1. Valoare foarte apropiată se obține și la un raport egal cu 80/1. Similar și proporția procentuală extrasă la diferite raporturi ale fazelor este mai redusă, încît după 4 ore se obțin următoarele proporții:

Raportul: ml soluție/gram adsorbant =	100/1	80/1	60/1	40/1	20/1
% Ni^{2+} extras	= 23,6	28,0	34,3	49,6	70,8

Capacitatea mai redusă de adsorbție față de ioni Ni^{2+} se observă și din datele figurii 45, în care se reprezintă cantitatea de Ni^{2+} (mg) adsorbită de 1 gram, de adsorbant, în funcție de raportul fazelor, la un timp de 3 ore.

Curba isotermă obținută caracterizează o capacitate de adsorbție mai redusă - aproximativ doar 40% față de cupru.

Datele obținute cu privire la adsorbția de echilibru în funcție de concentrație - obținute în condiții similare cu cele pentru cupru - sînt reprezentate de asemenea în figura 46, în aceleași coordonate.

Ca și în cazul cuprului și pentru ioni Ni^{2+} se obține o dreaptă de pantă însă mai mare ($1/n = 0,46$), dar cu o ordonată la origine mult mai mică ($\alpha = 5,05$). Cu cele două constante astfel obținute, ecuația Freundlich pentru adsorbția ionilor Ni^{2+} , ia forma:

$$x = 5,05 \cdot c^{0,46}$$

Ecuația obținută confirmă constatarea anterioară conform căreia, la concentrații mai mici, adsorbția nichelului este mai redusă decît cea a cuprului (factorul preexponențial de ~ 5 ori mai mic), însă exponentul concentrației mai mare arată că prin creșterea concentrației din soluție, adsorbția nichelu-

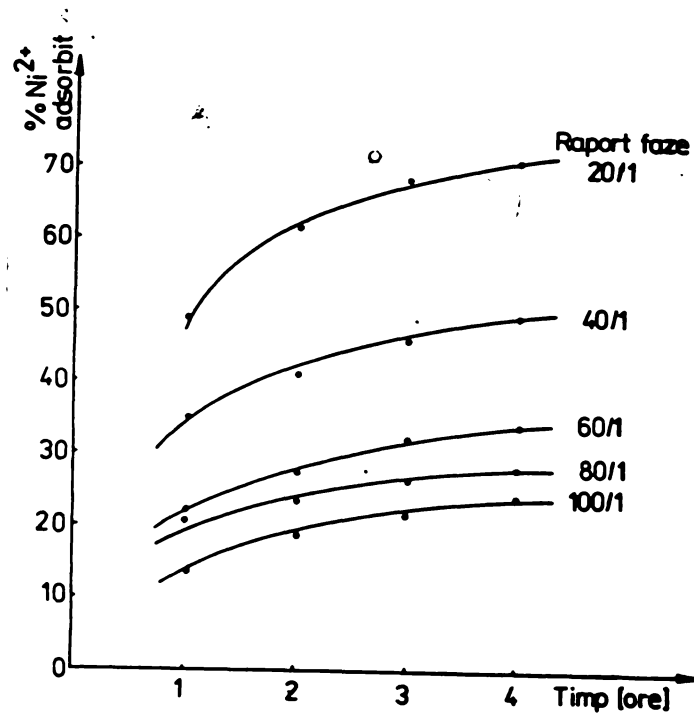


Fig.44 Cantitatea de nichel adsorbită din soluție în funcție de timp la raporturi diferite ale fazelor soluție/solid

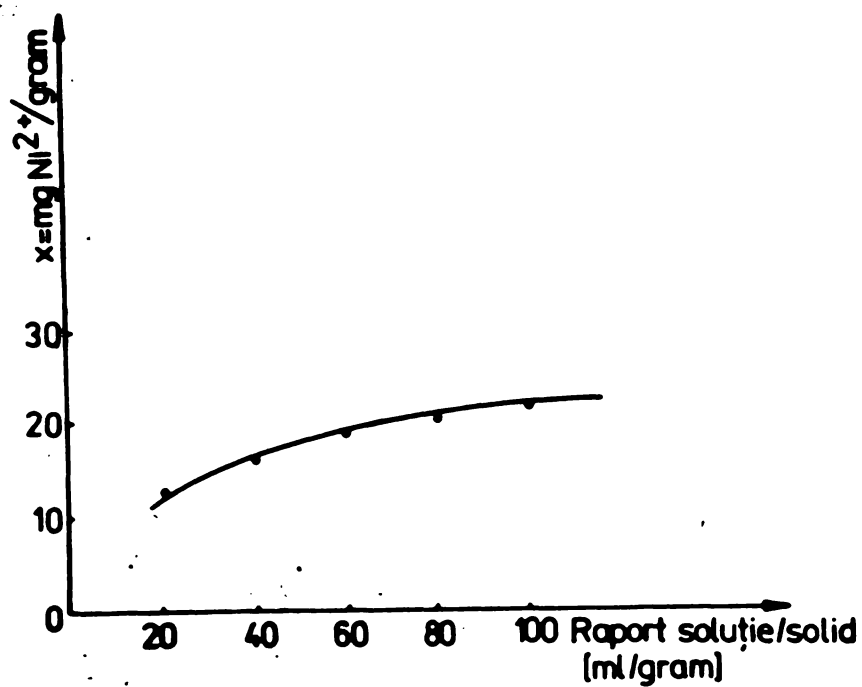
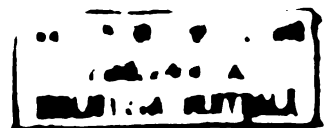


Fig.45 Cantitatea de nichel adsorbită după 3 ore în funcție de raportul fazelor soluție/solid



lui crește mai repede decât cea a cuprului - fapt care se observă și din dreptele figurii 46.

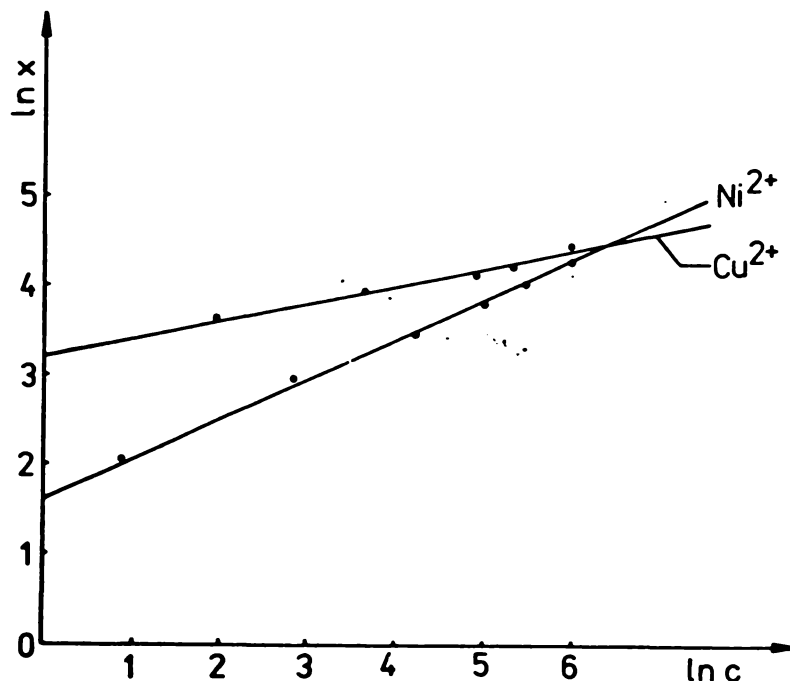


Fig.46 Dependența $\ln x = f(\ln c)$ pentru adsorbția separată a ionilor Cu^{2+} și Ni^{2+} din soluție

Adsorbția simultană a celor doi ioni Cu^{2+} și Ni^{2+}

Deoarece foarte adesea apele industriale conțin atât ioni Cu^{2+} cât și Ni^{2+} , în continuare s-a studiat adsorbția simultană a celor doi ioni aflați împreună în soluție. În special s-a urmărit stabilirea formei ecuației Freundlich în cazul dat, cu scopul de a se constata influența reciprocă a adsorbției fiecăruia din cei doi ioni.

Pentru obținerea datelor necesare reprezentării grafice a formei liniare a ecuației Freundlich, s-au folosit soluții ce conțineau cei doi ioni în amestec egal cu 1 mg/ml, la un raport al fazelor egal cu 80/1 și timp de agitare egal cu 4 ore. S-a lucrat cu șase serii de soluții de concentrație constantă pentru suma celor doi ioni, dar variabilă în sens invers pentru fiecare. Raportul de concentrație $\text{Cu}^{2+}/\text{Ni}^{2+}$, în cele șase serii, a variat între 2/1 și 0,25/1.

Datele obținute la adsorbția simultană a celor doi ioni sînt reprezentate în figura 47, în coordonate $\ln x = f(\ln c)$.

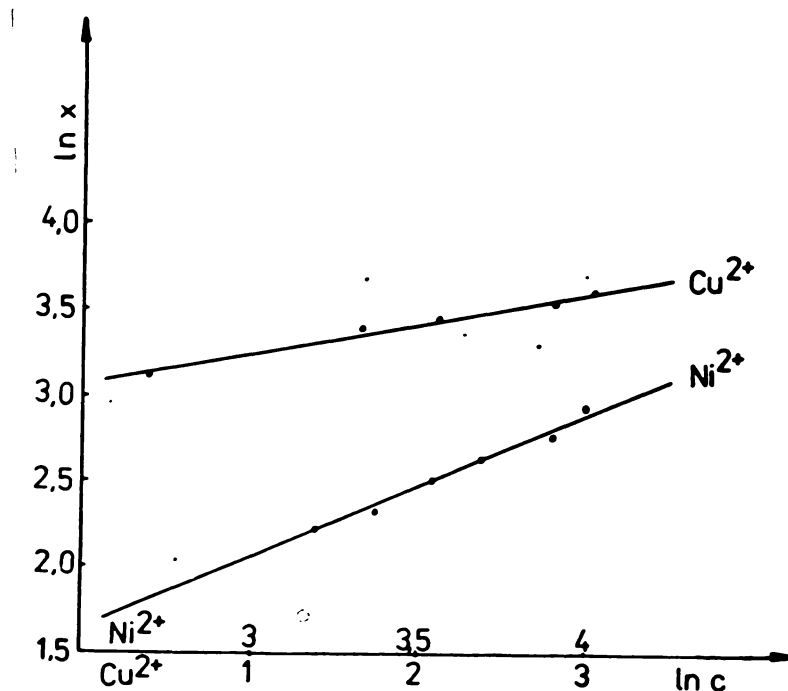


Fig.47 Dependența $\ln x = f(\ln c)$ pentru adsorbția simultană a ionilor Cu^{2+} și Ni^{2+} din soluție.

Datele figurii 47 arată că și în amestec, cei doi ioni prezintă aproximativ aceeași capacitate de adsorbție relativă, adică cuprul se adsorbe în proporție mai mare decât nichelul. Constantele ecuației Freundlich se modifică - evident - însă mai puțin pentru Cu^{2+} și mai mult la adsorbția ionilor Ni^{2+} . Astfel ecuația Freundlich pentru adsorbția simultană devine:

$$x = 22,2 \cdot c^{0,15} \quad \text{pentru } \text{Cu}^{2+}$$

și

$$x = 0,67 \cdot c^{0,85} \quad \text{pentru } \text{Ni}^{2+}$$

Cele două ecuații arată că în prezența Ni^{2+} creșterea adsorbției Cu^{2+} cu concentrația este mai mică decât în absența Ni^{2+} (exponent 0,15 față de 0,2), în schimb la concentrații mici adsorbția nichelului este mult mai redusă, fiind mult deranjată de prezența ionilor Cu^{2+} (factor preexponențial egal cu 0,67 față de 5,05 în absența cuprului). În schimb adsorbția ionilor

Ni^{2+} crește cu concentrația mai repede, decât în absența ionilor Cu^{2+} (exponent 0,85 față de 0,46).

Rezultă astfel că ionii Cu^{2+} reduc adsorbția ionilor Ni^{2+} în măsură mult mai mare, decât o face prezența ionilor Ni^{2+} pentru adsorbția ionilor Cu^{2+} . Comportarea respectivă rezultă în mod normal din capacitățile de adsorbție diferite, ale celor doi ioni, care la rândul lor par să fie determinate de diferența razelor ionice ($\text{Cu}^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$ iar $\text{Ni}^{2+} = 0,78 \text{ \AA}$), întrucât entalpia de hidratare este identică pentru cei doi ioni (2120 KJ).

În concluzie, rezultă că rezidul utilizat prezintă capacitate de fixare a ionilor Cu^{2+} și Ni^{2+} din soluții apoase, capacitate mai bună pentru primul ion (50,2 mg/gram) și mai slabă pentru al doilea (23,6 mg/gram). La adsorbția simultană a celor doi ioni, fixarea ionilor Cu^{2+} este practic nederanjată de prezența ionilor Ni^{2+} , în schimb adsorbția nichelului este redusă de prezența ionilor Cu^{2+} .

III. CONCLUZII GENERALE

Studiul chimic, termic diferențial și termogravimetric al serpentinelui din ocurența Tisovița a arătat că principala componentă a rocii este mineralul serpentin, alături de care se găsește în proporție mai redusă hidromagnezitul.

Impuritățile sînt reprezentate prin compuși ai fierului, aluminiului, calciului și nichelului.

În vederea valorificării acestui material au fost efectuate cercetări care s-au axat pe trei linii principale:

I. Extragerea magneziului din materialul necalcinat

II. Extragerea magneziului din materialul calcinat

III. Valorificarea reziduului rămas după extragerea magneziului ca pământ decolorant și ca adsorbant pentru cationii Cu^{2+} și Ni^{2+} .

I. Extragerea magneziului din materialul necalcinat

1. Încercările de solubilizare a serpentinelui cu acizii minerali (HCl , H_2SO_4 , HNO_3) au dus la următoarele concluzii:

a. serpentinelui în stare fin dispersată la încălzire poate fi dezagregat cu ușurință cu acizii menționați;

b. randamentele de extracție maxime, în cazul acizilor menționați s-au realizat în cazul concentrației de 3-5 M la o durată de tratament de 1 oră și au fost de 96-97% din cantitatea totală din material.

2. Din soluțiile clorhidrice după separarea Al^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{3+} utilizînd principiul contracurențului, din 100 g material s-a obținut o cantitate de 200 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ceea ce echivalează cu 39 g MgO . Clorura de magneziu obținută are puritate peste 99%, putînd fi utilizată pentru obținerea magneziului metalic, pentru prepararea cimenturilor de tip I și II, pentru impregnarea lemnului, pentru materiale extinctoare.

3. Din soluția azotică magneziul a fost precipitat cu NH_4OH sub formă de hidroxid.

a. Randamentul de precipitare crește odată cu concentrația magneziului din soluție și cu valoarea raportului $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$.

Astfel pentru soluțiile cu concentrația magneziului de 1,5-2 M sînd valoarea raportului $\text{NH}_4\text{OH}/\text{Mg}^{2+}$ variază între 4-4,8 randamentul este de 80-86%.

b. Din hidroxid s-a obținut prin calcinare la 350-400°C oxidul de magneziu. Hidroxidul de magneziu poate servi pentru prepararea magneziului sau a carbonatului de magneziu.

4. Din soluția azotică s-a studiat și condițiile de obținere a $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ prin precipitare cu un amestec de $NH_4OH + (NH_3)_2CO_3$.

a. Randamentele optime cuprinse între 85-87% se realizează pentru valori ale raportului CO_3^{2-}/Mg^{2+} cuprinse între 1-1,2 precum și în cazul valorilor raportului NH_4OH/Mg^{2+} cuprinse între 1,2 și 1,6.

Studiul termogravimetric arată că $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ începe să piardă apa de cristalizare în jur de 90°C și devine anhidru la 250°C.

La temperaturi între 370° și 550°C carbonatul anhidru se descompune în $MgO + CO_2$.

c. Complementar s-a urmărit studiul condițiilor cristalizării $MgCO_3 \cdot 3H_2O$ din momentul precipitării până la cel al cristalizării totale.

d. Carbonatul de magneziu trihidrat poate servi la obținerea MgO prin calcinare la 550°C. El prezintă de asemenea interes pentru fabricarea carbonatului de potasiu după procedeul Neustassfurt.

II. Extragerea magneziului din materialul calcinat

1. La baza acestor încercări stă faptul că serpentinelul calcinat la anumite temperaturi trece în cursul reorganizării rețelei sale cristaline (serpentin → forsterit) printr-o fază cu reactivitate chimică crescută care permite solubilizarea magneziului cu soluție apoasă de CO_2 .

a. S-a studiat evoluția randamentului maxim de extracție în funcție de condițiile de calcinare (temperatură și durată).

b. Prin analiza termică și roentgenografică a materialului calcinat la diferite temperaturi, 550-800°C, s-a stabilit domeniul de temperatură, în limitele căruia magneziul devine solubil în soluția de CO_2 .

c. Randamentul de extracție, în cazul tratamentului termic într-un cuptor cu mediu gazos staționar, a fost maxim de 63,95% și de 71,54% în cazul calcinării în cuptor cu circulație liberă a aerului.

d.S-a stabilit corelația dintre evoluția randamentului pe de o parte și procesele cristalochimice care au loc în timpul calcinării serpentinelui.

III. Valorificarea rezidului rămas după extragerea magneziului ca pământ decolorant și ca adsorbant pentru cationii Cu^{2+} și Ni^{2+}

a. Reziduul rezultat după extragerea magneziului din suspensie apoasă prin barbotare cu CO_2 după uscare la 110°C are o putere de decolorare de 100% în raport cu sondafinul. În cazul când acesta este activat cu HCl randamentul este de 110% respectiv 139% după activare cu H_2SO_4 în raport cu sondafinul.

b. În ceea ce privește utilizarea rezidului ca adsorbant de ioni, s-a studiat capacitatea de fixare a acestuia față de ioni Cu^{2+} și Ni^{2+} din soluții apoase. Studiul a urmărit atât adsorbția separată cât și simultană a celor doi ioni.

- . -

Aprecierea comparativă, atât sub raportul metodelor aplicate, cât și al rezultatelor obținute, a lucrărilor efectuate în vederea extragerii magneziului din serpentinul de la Ttsevița, justifică alegerea procedurii de extragere, care constă în calcinarea serpentinelui urmată de solubilizarea magneziului, prin barbotare de CO_2 prin suspensia apoasă a materialului calcinat. Trebuie menționat că serpentinul, fiind friabil, poate fi introdus în cuptorul de calcinare, după o singură operațiune de mărunțire (concasare) fără măcinare și brichetare.

Operația de calcinare se poate efectua într-un cuptor rotativ, în care materialul și mediul gazos se deplasează în sens contrar, creându-se astfel condiții optime de evacuare a vaporilor de apă rezultați prin deshidratarea serpentinelui și care exercită acțiunea negativă semnalată în lucrare.

Ținându-se seama de faptul că, calcinarea se efectuează la temperatură moderată de 650°C , care nu implică un consum ridicat de combustibil, se poate aprecia, în final, că aplicarea procedurii propusă este avantajoasă.

Posibilitatea utilizării rezidului rămas după extragerea magneziului, ca pământ decolorant și ca adsorbant pentru

ionii de Cu^{2+} și Ni^{2+} din soluții apoase, contribuie substanțial la eficiența procedurii, mai ales dacă se ține seama de faptul, că neglijând pierderile tehnologice inerente procesului tehnologic, din 100 kg serpentin necalcinat se pot obține circa 63,12 kg reziduu.

BIBLIOGRAFIE

- /1/. Brana V., Zăcămintele nemetalifere din România, Ed. Tehnică
București, 1967.
- /2/. Banciu G.A., Rev. Chim. N. S., 1955, nr. 9, pg. 497
- /3/. Nagy B., Faust G.T., Amer. Mineral., 1956, /41/, nr. 11-12, pg. 817
- /4/. Gmelin L., Handbuch der Anorg. Chem. Verlag Chemie, 1937,
Magnesium, Teil A, pg. 102
- /5/. Moedlov-Petrosian O.P., Vorobiev J.L., Silikatt, 1960, nr. 10,
pg. 466
- /6/. Aruja L., Mineral. Mag., 1945, nr. 138, pg. 65
- /7/. Brindley G.V., Amer. Mineral., 1954, /39/, pg. 391
- /8/. Betekhtin A.G., Lehrbuch der speziell. Mineralogie, VEB Deutsch.
Verl. G. Grundstoffind., Leipzig, 1964
- /9/. Midgley H.G., Mineral. Mag., 1951, /29/, pg. 526
- /10/. Brindley G.V., Knorring O., Amer. Mineral., 1954, /39/, pg. 794
- /11/. Warders I., Kienov S., Feuerfestkunde, Springer-Verlag, Berlin
(Göttingen) Heidelberg, 1960
- /12/. Sobolev N.D., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1945, /50/, pg. 455, in Chem.
Abstr., 1950, /44/, 5282 f.
- /13/. Hess H.H., Smith R.J., Dengo G., Amer. Mineral., 1952 /37/,
pg. 68
- /14/. Wilks F.J., Whittaker M.J.W., Can. Mineral., 1975, nr. 3, pg. 227.
in Ref. J. 19 AB, Obsc. Vopr. Min. i Is. Him.,
nr. 5, pg. 78, Ref. 58456
- /15/. Brindley G.V., Zussman J., Amer. Mineral., 1957, /42/, nr. 7-8,
pg. 461
- /16/. Gmelin L., Handbuch der Anorg. Chem. Verlag Chemie, Berlin
1938, Magnesium, Teil B, 1st. nr. 27
- /17/. Forster W.H., J. Amer. Ceram. Soc., 1951, /34/, pg. 255
- /18/. Todor N.O., Analiza tehnică a mineralelor, Ed. Tehnică,
București, 1972
- /19/. Moedlov-Petrosian O.P., Ogneup. 1950, nr. 9, p. 406

- /20/. Weber J.N., Greer R.T., Amer. Mineral., 1965, /50/, nr. 3-4,
pg. 450
- /21/. Budnicov P.P., Mcedlov-Petrosian O.P., Dokl. Akad. Nauk. SSSR,
1950, /73/, nr. 3, pg. 539
- /22/. Estropov K.F., Toropov N.A., Himia kremenâ i fiziceskaia
himia silikatoev, Promstroizdat, Moskva,
1947, pg. 252
- /23/. Budnicov P.P., Berejnoi A.S., Reakții v tverdom sostoianii,
Promstroizdat, Moskva, 1949
- /24/. Mcedlov-Petrosian O.P., Dokl. Akad. Nauk. SSSR, 1950, /74/, nr. 4
pg. 799
- /25/. Mcedlov-Petrosian O.P., J. Fiz. Him., 1950, /24/, nr. 11, pg. 1299
- /26/. Mcedlov-Petrosian O.P., Ogneup., 1956, nr. 15, pg. 406
- /27/. Mcedlov-Petrosian O.P., Dokl. Akad. Nauk., SSSR, 1951, /78/,
nr. 3, pg. 557
- /28/. Mcedlov-Petrosian O.P., Dokl. Akad. Nauk., SSSR, 1952, /87/,
nr. 9, pg. 449
- /29/. Belov N.W., Izv. Akad. Nauk. SSSR, Fiz., 1946, /10/, nr. 4, pg. 380
- /30/. Belov N.W., Izv. Akad. Nauk., SSSR, Geol., 1949, nr. 6, pg. 39
- /31/. Roy R., J. Amer. Chem. Soc., 1950, /72/, nr. 7, pg. 3307
- /32/. Ball M.C., Taylor H.F.W., Mineral. Mag., 1963, /33/, iunie,
pg. 467
- /33/. Johns W.D., Amer. Ceram. Bull., 1965, nr. 9, pg. 682
- /34/. Girgis By.B.S. and Girgis L.G., J. Appl. Chem., 1969, /19/,
pg. 292
- /35/. Girgis By.B.S., Trans. and J. Brit. Ceram. Soc., 1975, /74/, nr. 4,
pg. 135
- /36/. Djavâhişvili H.G., Seobsc. A.N. Gruz., SSSR, 1969, /53/, nr. 2,
pg. 349, în Ref. J. Him., 19 M. Silikatn.
Mat., 1969, 16 /II/, pg. 2, ref. 16 M. 15
- /37/. Solacelu E., Dinescu R., Anal. Acad. RPR, Seria Mat. iz. Chim.
1950, /III/ Mem. 26, pg. 593
- /38/. Maieru O., Rev. Minier., 1959, /10/, nr. 1, pg. 35
- /39/. Popoanu F., Rev. Minier., 1965, /16/, nr. 8, pg. 336
- /40/. Petruțian N., Busilă-Stațelaci I., Bul. tiinț. lect. tiinț.
Biol. Agrom. Geol. Geogr., 1954, /VI/, nr. 3
pg. 871

- /41/. Magaj W., Przem. Chem., 1962, nr. 5, pg. 257
- /42/. Gaprindasvili V.N., Gogiciadse L.K., Soobs. Akad. Nauk. Gruz. SSSR, 1965, /38/, nr. 2, pg. 295
- /43/. Pat. Jap. publ. 25.05, 1968, din. Ref. J. Him., 1969, 19L, Tehn. neorg. vescestv., nr. 14, pg. 11, ref. 14 L 8718
- /44/. Ciaki Sakamoto, Kogyo Kagakizasshi, 1959 /62/, nr. 12, pg. 1823, in Chem. Abstr, 1964 /61/, nr. 3, 17 Ind. Inorg. Chem. pg. 2756 f.
- /45/. Ciaki Sakamoto, Kogyo Kagakizasshi, 1962 /65/, nr. 2, pg. 157. in Chem. Abstr., 1964 /61/, nr. 3, 17, Ind. Inorg. Chem. pg. 2757 g
- /46/. Gaprindasvili V.N., Achvlediani L.M., Soobs. Akad. Nauk. Gruz. SSSR, 1965, /40/, nr. 3, pg. 645
- /47/. Norske Solwerker A.S., Brevet norvegian, 1921, nr. 39564
- /48/. Yamada Tamotu și colab. J. Chem. Soc. Jap. Industr. Chem. Sec., 1968, nr. 10, pg. 1615. in Ref. J. Him., 1969, nr. 15, 19 ABV Neorg. Him., pg. 163, ref. 15 B 1251
- /49/. Tanaka și colab., Muroran Kogyo Daigaku Kenkyu Hokoku, 1967 /1/, nr. 6, pg. 253 in Chem. Abstr., 1969, /70/, nr. 20, sectia 54, pg. 153, ref. 89829 t ref. 89830 m
- /50/. Brevet SUA, nr. 3338667/1967 in Ref. J., 1969, nr. 4, 19 L Tehn. Neorg. Vescestv., pg. 17 ref 41-151 P
- /51/. Ianu A., Toteescu D., Studii și Cerc. Chim., 1955 /III/, nr. 1-2, pg. 33
- /52/. Mazel V.A., Proizvodstvo gliozema Metalurgizdat, Leningrad 1950, pg. 400
- /53/. Achvlediani L.M., Gaprindasvili V.N., Soobs. Akad. Nauk. Gruz. SSSR, 1967 /46/, nr. 3, pg. 619
- /54/. Konne Hisao, colab., J. Chem. Soc. Jap. Industr. Chem. Sec., 1968, /71/, nr. 9, pg. 1463 in Ref. J. Him., 1969, 19 I Obşcie Voprosi himiceskoi tehnologii, nr. 11, pg. 23, ref. 11 1 177
- /55/. Bakcevic V., Krleza F., Kem. u. Ind., 1966 /15/, nr. 11, pg. 713, in Ref. J. Him., 1967, 19 I Obşcie voprosi himiceskoi tehnologii, nr. 17, pg. 15, ref. 17 1 1e8
- /56/. Menbus P., Can. J. Chem. Engl., 1973 /55/, nr. 4, pg. 440 in Ref.

- J. Min., 1974, 19, L. Tehn. Geogr. Veceestv.
nr. 4, pg. 19, ref. 4 L 117
- /157/. Corban S., Rev. Chim., 1961 /12/, nr. 11, pg. 641
- /158/. Ionescu T.D., Braniski A., Rev. Roum. Metall., 1962 /VII/, nr. 2,
pg. 141
- /159/. Ionescu T.D., Braniski A., Rev. Chim., 1961 /12/, nr. 6, pg. 376
- /160/. Sinianski V., Hirsch V., Rev. Chim., 1951 /2/, nr. 2, pg. 14
- /161/. Sinianski V., Hirsch V., Rev. Chim., 1954, /5/, nr. 5, pg. 196
- /162/. Totosescu D., Bul. tiint. Acad. RPR, Lectiunea de stiinta teh-
nica si chimica 1953 /7/ nr. 1-4, ianua-
rie-decembrie, pg. 129
- /163/. Budnicov P.P., Sbornik naucno-issledovatel'skih rabot po
stroitel'nim materialam, Promstroizdat,
Moskva, 1957, pg. 147.
- /164/. Ianu A., Dinescu A., Cerbu A., Rev. Chim., 1960 /11/, nr. 4,
pg. 198
- /165/. Macarovici C., Louby E., Rev. Chim., 1951 /2/, nr. 8, pg. 12
- /166/. Apostolide A., Rev. Chim., 1955 /6/, nr. 8, pg. 425
- /167/. Gross G., Dinescu A., 1950, Rev. Chim. N. I. nr. 2
- /168/. Creangă G., Rev. Chim., 1956 /7/, nr. 6, pg. 349
- /169/. Siniansky V., Bărbulescu S., Rev. Chim., 1951 /2/, nr. 4, pg. 14
- /170/. Siniansky V., Bărbulescu S., Rev. Chim., 1951 /2/, nr. 4, pg. 19
- /171/. Dobrescu L., Dima S., Rev. Min., 1961 /12/, nr. 7, pg. 304
- /172/. Siniansky V., Gergel L., Rev. Chim., 1951, /2/, nr. 8, pg. 19
- /173/. Ianu A., Totosescu D., Coșocaru Zinaida, Rev. Chim., 1957 /8/,
nr. 3, pg. 154
- /174/. Whittaker E.J., Zussman J., Mineral. Mag., 1956 /31/, pg. 107
- /175/. Nagy B., Batest F., American Mineral., 1952 /37/, pg. 1055
- /176/. Berl-Lange Chemisch-technische Untersuchungs-Methoden
Berlin Verlag Julius Springer, 1932,
Band III, pg. 620
- /177/. Acad. Drăgulescu C., Tribunescu P., Olga Gogu, Bul. tiintific
si Tehnic, IPT, 1964, /9/, 25 fasc. 1, pg. 29
- /178/. Schwarzenbach G., Achermann H., Helv. Chem. Acta., 1947, /20/,
pg. 1798
- /179/. Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, Verlag Chemie
Berlin, 1939, Teil B, 1. Aufl. nr. 27
- /180/. Savinkova M.I., Tsvet. metalli, 1953, /36/, nr. 4, pg. 61

- /81/. Tafel V., Lehrbuch der Metallhüttenkunde S. Hirzel Verlagsbuchhandlung Leipzig, 1954 vol. II, pg. 427
- /82/. Born G., Chem. Techn., 1958, /10/, nr. 3, pg. 137
- /83/. Ivanov A. I., Doklady Akad. Nauk. SSSR, 1952 /86/, nr. 3, p. 539
- /84/. Mujjavlev K. D., Lebedev O. A., Tvetn. metalli, 1960, /3/, nr. 5, pg. 89
- /85/. Kirk R. E., Othmar D. F., Encyclopedia of Chemical Technology the Interscience Encyclopedia Inc. New-York, 1952, /8/, pg. 603
- /86/. Drăgulescu C., Olga Gogu, Tribunesca P., Bul. Științ. și Tehnic al IPT, 1966, /11/, 25, fasc. 1, pg. 81
- /87/. Gallin G., Anal. de Chimie., 1946, /1/, pg. 277
- /88/. Dher I., Z. An. Chem., 1926 /153/, pg. 323.
- /89/. Fredholm H., Z. An. Chem., 1934, /218/, pg. 169
- /90/. Pascal P., Traite de Chimie Mineral, Ed. Masson, Paris, 1932, /VII/
- /91/. Drăgulescu C., Olga Gogu, Tribunesca P., Bul. Științ. și Tehnic al IPT, 1966 /11/, 25, fasc. 2, pg. 437
- /92/. Menzel H., Brühner A., Zt. für Electrochem., 1930, /36/, pg. 63
- /93/. Lewy W., Ann. de Chim., 1937, /VII/, pg. 145
- /94/. Lucas G., C. R., 1949, /229/, pg. 1026.
- /95/. Ianatieva O. K., Rasovskaia I. S., J. Neorg. Him., 1961, /VI/, pg. 1424
- /96/. Pascal P., Nouveau traite de Chimie Mineral, Ed. Masson, Paris, 1958, /IV/, pg. 232
- /97/. Menzel H., Zt. für Electrochem., 1930, /36/, pg. 188
- /98/. Mirkin L. I., Spravochnik po roentgenostrukturnom analizu polikristalov, Gos. Izd. Fiz. Matem. Lit., Moskva, 1961, pg. 492
- /99/. Drăgulescu C., Tribunesca P., Olga Gogu, Bul. Științ. și Tehnic al IPT, 1970 /15/, 29, fasc. 1, pg. 15
- /100/. Bender M., Sprague R. S., Journal Inorg. Chem., 1965, t. 27, pg. 1872
- /101/. Atoda T., J. Sci. Research. Inst. Tokio, 1954, Z. 48
- /102/. Dell R. M., Weller A., Trans. Farad. Soc., 1959, /55/, pg. 2203
- /103/. Evans R. L., Clair W. St., Industrial and Engineering Chemistry, 1949, /41/, 12, pg. 2814

- /104/. Ullmanns Encyclopedie der Technischen Chemie Urban
Schwarzenberg, München-Berlin, 1930, /12/,
pg.120
- /105/. Kline W., J. Amer. Chem. Soc., 1929, /51/, pg.2093
- /106/. Drăgulescu C., Tribunescu P., Olga Gogu, Revue Roumaine de
Chimie, 1972, /12/, 9, pg.1517
- /107/. Mitrănescu Maria, Curs de Chimie Analitică Cantitativă,
1979, Litografia IPTVT
- /108/. Olga Gogu, Tribunescu P., Bul. Științ. și Tehnic al IPT, 1979
/24/, 38, fasc.2, pg.19
- /109/. Brindley G.W., Narahary Achar B.H., Sharp J.H., Amer. Mineral.,
1967, /52/, pg.1697.
- /110/. Olga Gogu, Tribunescu P., Bul. Științ. și Tehnic al IPT, 1980,
fasc.1 (sub tipar)
- /111/. Brindley G.W., Zussman J., Amer. Mineral., 1959, /44/, pg.185
- /112/. Pampuch Roman, Spitskaryag, 1970, /22/, pg.257
- /113/. Tribunescu P., Olga Gogu, Bul. Științ. și Tehnic al IPT, 1981,
fasc.2 (sub tipar).
- /114/. Ababi V., Silvian S., Galgociu T., Rev. Chim. ASIT, 1952, nr.1-2,
pg.14
- /115/. Cechevi V., Tribunescu P., Olga Gogu, Bul. Științ. și Tehnic
al IPT 1982, fasc 1 (sub tipar)
- /116/. Fedoseev A.D., Grigoreva L.F., Makarova T.A., Veloknistie
silikatî, Izd. Nauka, Moskva, 1966, Leningrad
- /117/. Anflett C.I., Neorganicheskie Ioniti, Izd. Mir, Moskva, 1966
- /118/. Whittaker E.J.W., Zussman J. Amer. Mineral., 1958, /43/, pg.917
- /119/. Gillery F., Amer. Mineral., 1959, /44/, pg.143
- /120/. Dîbina P.V., Gerasimenko B.D., Izvestia ucebnih zavedeni
Himia i Himičeskaja Tehnologija, 1974
/XVII/, (9), pg.1371
- /121/. Dîbina P.V., Gerasimenko B.D., Patent U.S., nr.254.082/
7.XI.1968