

Sergey F. Katyshev,
ScD, professor;
Ural Federal University

Aleksandr S. Molodykh,
post graduate
Ural Federal University

Evgeniya A. Nikonenko,
ScD, Associate Professor
Ural Federal University

Kirill G. Zemlyanoy,
ScD, Associate Professor
Ural Federal University

Examination of Processes and Thermolysis Thermohydrolysis $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$

Key words: *the thermal decomposition, thermal hydrolysis, nitrate magnesium, magnesium oxide.*

Annotation: *In this paper, a comparison of the mechanisms of thermal decomposition in air and superheated water vapor $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Found that the decomposition of water vapor accompanied by less energy. In this case, it is possible to capture nitrous gases and return leaching agent (nitric acid) at the initial stage of processing of raw materials - oxidized nickel ore. The final product of decomposition is magnesium oxide.*

При комплексной переработке окисленной никелевой руды Серовского месторождения (1) образуется шестиводный нитрат магния, из которого необходимо было получить оксид магния и регенерировать выщелачивающий агент (азотную кислоту). Для выбора способа решения поставленных задач был проведен сравнительный анализ термического разложения нитрата магния в атмосфере воздуха (термолиз) и в перегретых водяных парах (термогидролиз).

Термолиз исследуемого вещества проводили на дифференциально сканирующем калориметре STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH) по методике DIN 51004:1994. Скорость нагрева образца составляла 2,5 К/мин. Полученные данные представлены на рис.1.

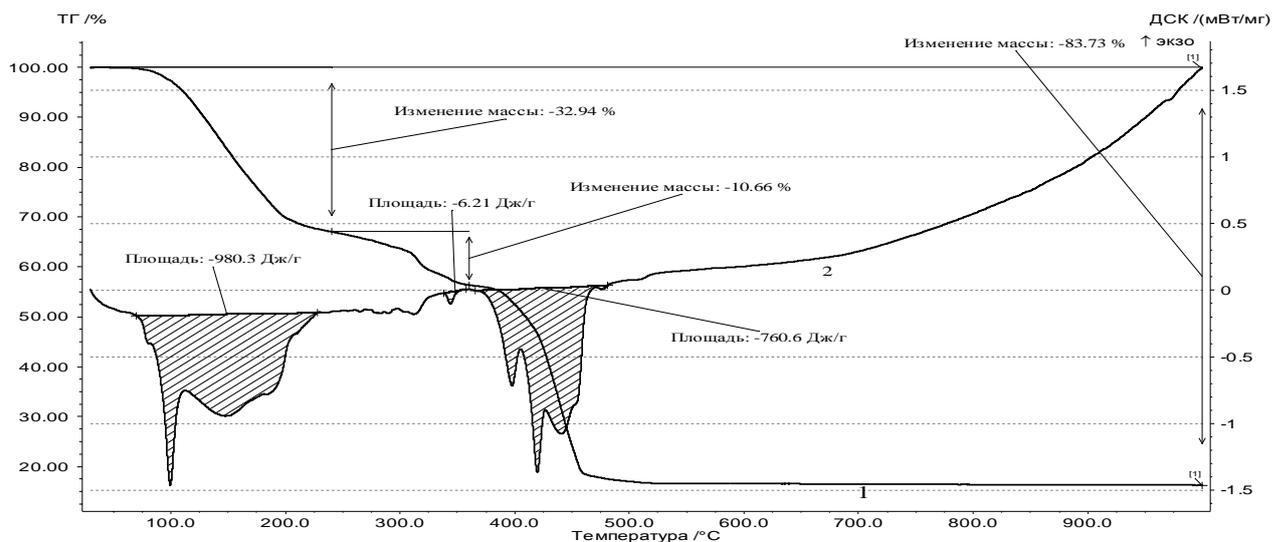


Рисунок 1 – Дериватограмма $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 1 – кривая потери массы (ТГ), 2 – кривая тепловых эффектов (ДТА).

Тепловые эффекты, определенные с помощью программного обеспечения NETZSCH имеют, соответственно, значения (Дж/г): -980,3; -6,21; -760,6, т.е. процесс разложения сопровождается поглощением тепла.

Согласно расчету по кривой убыли массы (рис.1, кривая 1) предполагаемые стадии процесса разложения приведены в таблице 1.

Таблица 1

Возможные реакции, протекающие при термическом разложении нитрата магния.

Номер	Реакция	Потеря массы (%)
1	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \xrightarrow{t} Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O + 2H_2O$	14,05
2	$Mg(NO_3)_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{t} Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O + 2H_2O$	28,1
3	$Mg(NO_3)_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{t} Mg(NO_3)_2 + 2H_2O$	42,14
4	$2Mg(NO_3)_2 \rightarrow 2MgO + 2NO_2 + O_2$	84,27

В общем виде термическое разложение гексагидрата нитрата магния до оксида магния в атмосфере воздуха может быть выражено суммарным уравнением (5):



Анализ продуктов разложения нитрата магния показал, что до 200°C происходит потеря молекул воды по реакциям 1 и 2 (табл.1). При температуре 410°C кристаллизационная вода удаляется полностью (реакция 3, табл.1). Дальнейшая потеря

массы соответствует реакции 4, окончание процесса наблюдается при температуре 460 – 480°C. Данные подтверждаются кривой убыли массы (ТГ) рис. 1.

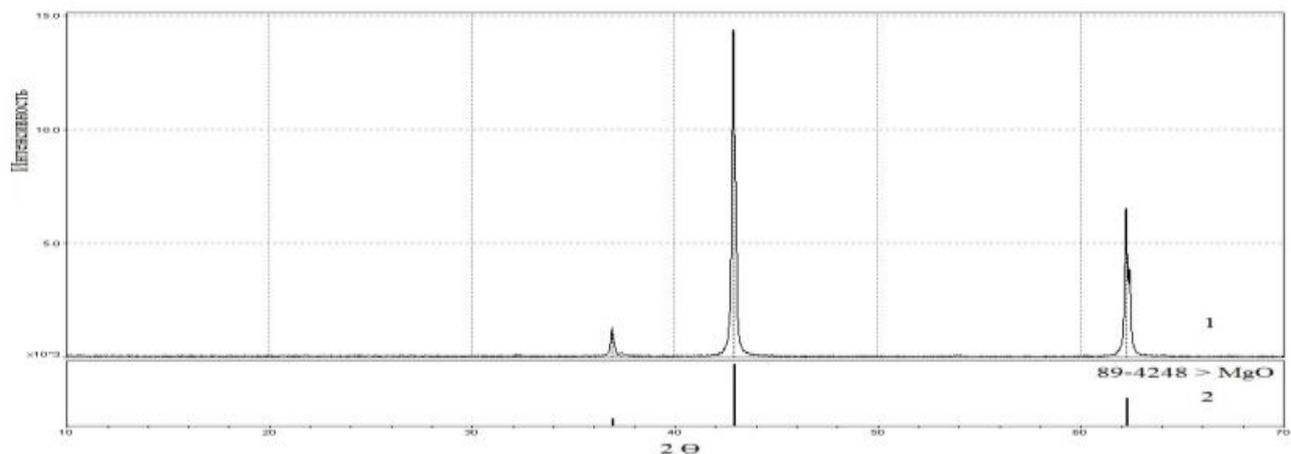


Рис.2. Рентгенограмма (1) и штрих рентгенограмма (2) продукта термического разложения $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученного при 500°C.

Согласно данным рентгенофазового анализа (рис.2) конечным продуктом термического разложения шестиводного нитрата магния является оксид магния, но на ИК спектре вещества, полученного при нагревании до 500°C, наблюдаются полосы поглощения 1453, 1379, 684 cm^{-1} . По-видимому, при нагревании на воздухе происходит неполное разложение нитрата магния.

Для получения более чистого продукта и, возможно, уменьшения количества стадий разложения, был исследован процесс термогидролиза нитрата магния.

Термогидролиз $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ осуществляли на дифференциально сканирующем калориметре STA 449 F3 Jupiter (Netzsch-Geratebau GmbH) с подачей перегретого водяного пара. Измерения проводились при скорости нагрева 2,5 К/мин., масса образца составляла 34,7 мг. Полученные данные представлены на рисунке 3.

Первоначально до 150°C процесс проводили в атмосфере воздуха. При этом на ДТА (кривая 1, рис.3) наблюдается 2 эндоэффекта, при 90 и 150 °C. Первый эндоэффект обусловлен плавлением образца в своей кристаллизационной воде. Второй эндоэффект (при 150°C) сопровождается убылью массы образца. Расчет по ТГ показал, что убыль массы составляет приблизительно 26%, что соответствует удалению 4 молекул воды и образованию дигидрата нитрата магния.

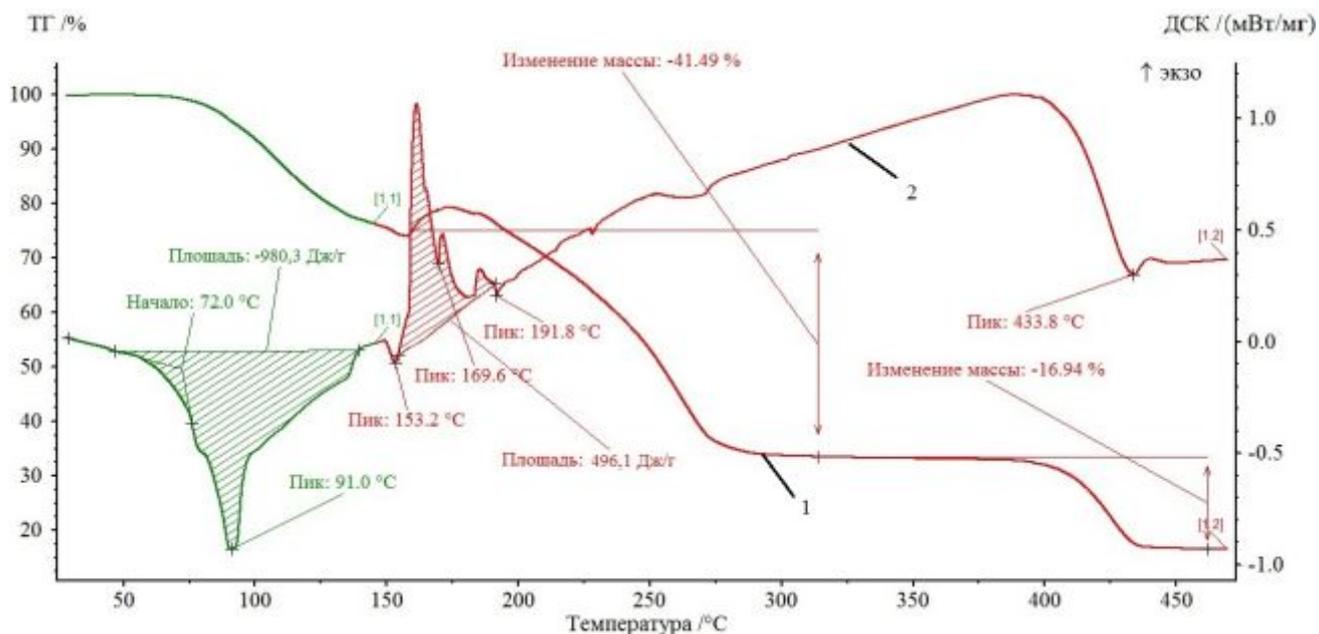
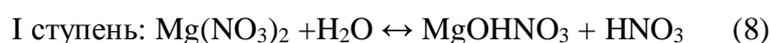


Рисунок 3. Определение величин тепловых эффектов и изменения массы при термическом гидролизе $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: 1 – кривая потери массы (ТГ); 2 – кривая тепловых эффектов (ДТА).

Далее в реакционную камеру подавались водяные пары с температурой 150°C . На ДТА появляются несколько экзоэффектов (165 , 175 , 190°C). На ТГ наблюдается прибыль массы. Экзоэффекты можно, по-видимому, объяснить процессом гидратации, который сопровождается увеличением массы образца (рис 3, кривая 2).

При температуре выше 175°C происходит процесс термогидролиза, который можно выразить следующими уравнениями реакций:



Поскольку процесс диссоциации воды является эндотермическим, а температура водяных паров составляет 150°C , то диссоциация воды усиливается и, возможно, протекание гидролиза по второй ступени (9).

Рентгенограмма продукта термогидролиза ($t = 175^\circ\text{C}$) приведена на рис.4. Установлено присутствие фазы $\text{Mg}_3(\text{OH})_4(\text{NO}_3)_2$, которую можно представить как сумму двух веществ $2\text{MgOHNO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2$. В ИК спектре (рисунок 5) наличие OH – групп подтверждает полоса поглощения $\nu(\text{OH}) - 3606 \text{ см}^{-1}$.

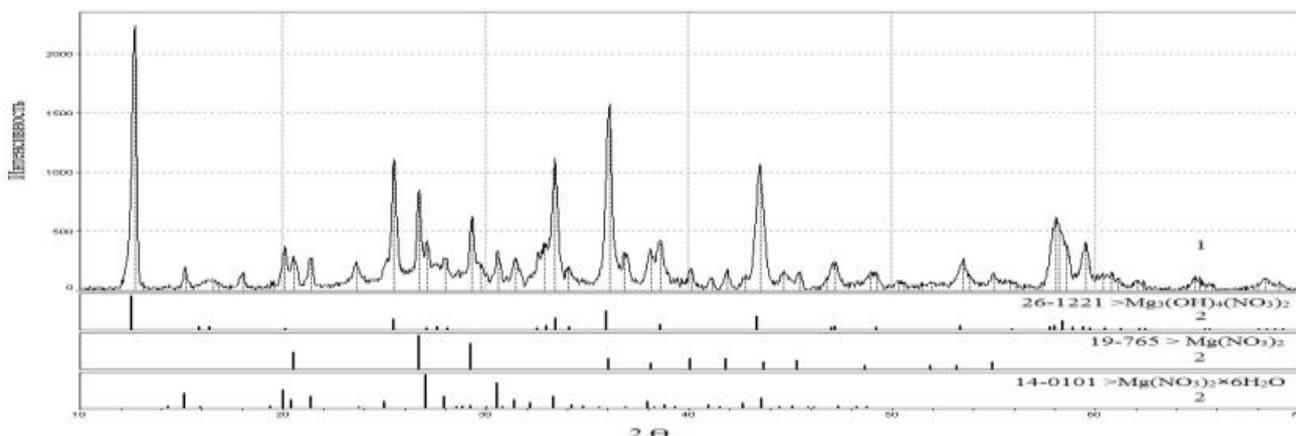


Рисунок 4. Рентгенограмма (1) и штрих рентгенограммы (2) предполагаемых продуктов термогидролиза $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 175°C .

В интервале температур $300\text{--}390^\circ\text{C}$ существует устойчивая фаза, так как на кривой ТГ наблюдается горизонтальная площадка. Возможно, также одновременное присутствие гидроксонитрата и гидроксида магния, но в другом их соотношении.

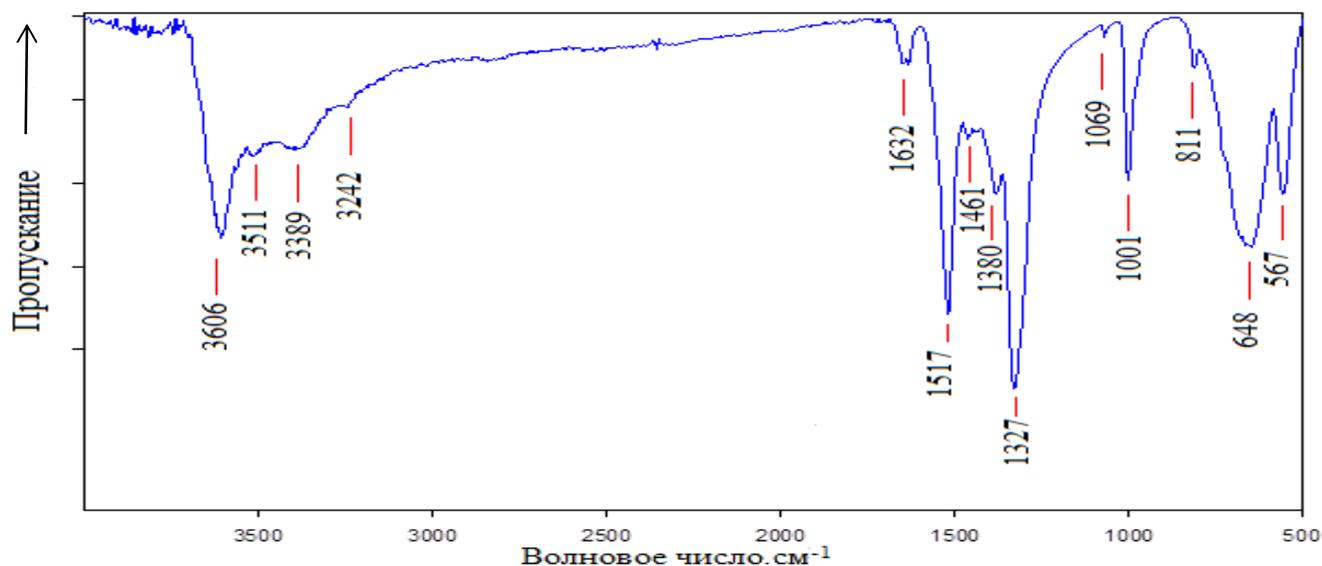


Рисунок 5 – ИК спектры продуктов термогидролиза $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при 175°C

Рентгенограмма вещества, полученного при 500°C , соответствует чистому оксиду магния. Фазовая чистота полученного MgO устанавливалась путем сравнения рентгенограммы образца с данными картотеки порошковых PDF2 (Powder diffraction file, ICDD, США)

Тепловые эффекты, определенные с помощью программного обеспечения NETZSCH, имеют, соответственно, значения (Дж/г): $-980,3$ и $496,1$, т.е. процесс разложения сопровождается поглощением и выделением тепла. Следовательно, при термогидролизе на получение оксида магния из нитрата магния требуется меньше энергии.

При термогидролизе образуются азотная кислота, нитрозные газы (NO, NO₂ и др.) и кислород, которые улавливаются, охлаждаются с помощью обратного холодильника и собираются в колбе – приемнике. В дальнейшем полученная азотная кислота возвращается на начальную стадию выщелачивания исходного сырья.

Выводы

Таким образом, сравнение полученных данных по термическому разложению шестиводного нитрата магния в атмосфере воздуха и в паровоздушной среде (термогидролиз) показало разный механизм разложения. Термогидролиз протекает через образование основной соли или гидроксида магния, а при разложении на воздухе данные соединения методами рентгенофазового анализа и ИК спектроскопии в продуктах разложения не были обнаружены. Разложение шестиводного нитрата магния в перегретом водяном паре сопровождается меньшими затратами энергии.

Кроме того, в процессе термогидролиза удалось произвести улавливание нитрозных газов и возвращение выщелачивающего агента (азотной кислоты) в исходный процесс разложения сырья. В данном случае решается также экологическая проблема.

References:

1. *Patent № 2532871 RU Method for processing oxidized nickel ores: Kalinichenko II, Vaytner VV, Molodykh AS, Shubin VN.; appl. 23.04.2013; publ. 09.12.2014.*