

Mgr inż. ANTONINA DJĘBSKA-JONIECKA

**STUDIA NAD OTRZYMYWANIEM TLENKU MAGNEZU
WYSOKIEJ CZYSTOŚCI**

Praca została wykonana w Instytucie
Chemii i Technologii Nieorganicznej
Politechniki Śląskiej i przedstawiła
Radsie Wydziału Technologii i Inżynierii
Chemicznej w celu uzyskania
stopnia naukowego doktora.

Promotor:

Prof. dr h. inż. TADEUSZ PUKAS

Gliwice, 1972

13.0. Streszczenie

W ostatnich latach zagadnienie substancji wysokiej czystości stało się bardzo ważne ze względu na ich szerokie zastosowanie w różnych gałęziach nowoczesnej nauki i techniki.

Niniejsza praca jest poświęcona studiom nad otrzymywaniem tlenku magnezu wysokiej czystości. Z uwagi na swe cenne właściwości fizyczne i chemiczne tlenek magnezu jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych materiałów ogniotrwałych. Jest on także stosowany jako izolator elektryczny w technice wysokich temperatur. Ponadto znajduje zastosowanie do wytwarzania urządzeń półprzewodnikowych, do obwodów drukowanych, jako wzorzec w analizie spektralnej. Może być przydatny w badaniach naukowych np. w ceramice do badania procesów epickania lub służyć jako związek wyjściowy do otrzymywania innych preparatów magnezu wysokiej czystości. Ze względu na prostą budowę strukturalną MgO wysokiej czystości ma znaczenie jako substancja modelowa do badań w fizyce ciała stałego. Najważniejszą grupę zastosowań tlenku magnezu wysokiej czystości stanowi ceramika specjalna.

Pojęcie MgO wysokiej czystości nie jest ściśle zdefiniowane. W zależności od technicznego przeznaczenia mianem tlenku magnezu wysokiej czystości określa się preparaty o różnej sumarycznej zawartości zanieczyszczeń od kilku % do 10^{-4} %. W związku z zastosowaniem stawiane są różne wymagania odnośnie określonych właściwości tej substancji. Takie właściwości jak odporność na wysokie temperatury i korozję, przewodnictwo cieplne, dobra wytrzymałość mechaniczna, niski współczynnik

rozpuszczalności cieplnej, uszeregowano są między innymi odpowiednim stopniem czystości. Obecność nawet śladowych ilości zanieczyszczeń wpływa niekorzystnie na właściwości fizykochemiczne tlenku magnezu, np. może obniżyć temperaturę topnienia, pogorszyć właściwości izolacyjne.

W I części pracy po zaznajomieniu się z literaturą dotyczącą tematu omówiłam właściwości fizyczne i chemiczne MgO oraz wpływ na nie śladowych ilości zanieczyszczeń. Przedstawiłam ważniejsze zastosowania oraz przeanalizowałam krytycznie metody otrzymywania MgO wysokiej czystości i związane z tym wtórne zanieczyszczenia.

W celu otrzymania tlenku magnezu wysokiej czystości interesujące są trudno rozpuszczalne związki magnezu, które w wyniku rozkładu termicznego dają MgO i lotne produkty mało agresywne typu CO_2 i H_2O . Najczęściej towarzyszącym związkiem magnezu izomorficznym zanieczyszczeniem jest wapń. Preparaty czyste zawierają go około $3 \cdot 10^{-2} \%$. Przyczyną trudności przy oddzieleniu i oznaczeniu mikrośladów wapnia w solach magnezu jest podobieństwo charakteru chemicznego tych pierwiastków. Jako surowiec wyjściowy do otrzymywania tlenku magnezu wysokiej czystości wybrałam azotan magnezu, czysty, który zawierał $3 \cdot 10^{-2} \%$ Ca, $2,5 \cdot 10^{-2} \%$ Mn oraz śladowe ilości Fe, Ag, Pb, Ni, Co, Si, Na.

Głównym zadaniem było więc badanie efektywności różnych metod oczyszczania preparatów magnezu od wapnia, a następnie po wybraniu najskuteczniejszej metody przebadanie rozdzielu pozostałych zanieczyszczeń. W związku z tym wykonałam szereg prób oczyszczania soli magnezu od wapnia, stosując:

- a/ krystalizacja,
- b/ ekstrakcją mikrocząstek wapnia,
- c/ współstrącanie jonów wapnia przy częściowym wytrącaniu magnezu jako trudno rozpuszczalnego osadu spełniającego rolę kolektora,
- d/ wytrącanie magnezu w postaci trudno rozpuszczalnego osadu w obecności czynnika kompleksującego mikrocząstki wapnia.

Effekt oczyszczenia soli magnezu od wapnia i pozostałych zanieczyszczeń badanych metodą technikę promieniotwórczych z użyciem izotopów ^{45}Ca , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{63}Ni , ^{65}Zn , ^{90}Sr , ^{110m}Ag , ^{133}Ba , ^{22}Na . W metodzie tej unika się konieczności oddzielenia matrycy jak w większości innych metod analitycznych oraz wyklucza się możliwość wpływu wtórnych zanieczyszczeń. Usunięcie mikrocząstek wapnia kontrolowano również metodą spektrograficzną. Zależało to od stopnia wydzielenia magnezu.

Przebadano krystalizację azotanu magnezu z wody, ze stężonego kwasu azotowego, alkoholu metylowego oraz siarczanu magnezu z wody. Dane literaturowe wskazują na możliwość oddzielenia jonów magnezu od jonów wapnia ze względu na różnicę rozpuszczalności odpowiednich soli wapnia i magnezu w przypadku krystalizacji azotanu magnezu z metanolu i siarczanu magnezu z wody. Przy tym z częścią wykrystalizowanego siarczanu magnezu powinien wydzielić się trudniej rozpuszczalny siarczan wapnia. Doświadczenia wykazały, że krystalizacja azotanu i siarczanu magnezu pozwala tylko na częściowe usunięcie wapnia. Najlepiej wyniki uzyskano podczas wyosolenia azotanu magnezu stężonym HNO_3 , ponieważ 5% wapnia pozostało w wydzielonych

kryształach. Z uwagi na niską wydajność krystalizacji /60 %/ metoda ta jest mniej korzystna niż wytrącanie trudno rozpuszczalnych związków magnezu wobec czynników kompleksujących.

Ekstrakcja azotanu magnezu kwasem pikrolicynowym w cykloheksanonie przy $\text{pH} = 6$ i tetrakis(2-fluoroacetonem w metyloizobutyloketonie przy $\text{pH} = 5,5$ oraz $8,5$ nie pozwala na usunięcie mikrośladow wapnia.

W metodach oczyszczenia przez współtrącanie jako kolektor wydzielającym cząstki magnezu z roztworu azotanu magnezu. Stwierdzili, że z węglanem, pikrolicynianem, 8-hydroksychinolinianem magnezu wapi współtrąca się w znacznym stopniu i aby osiągnąć dostateczne oczyszczenie należałoby współtrącanie powtarzać wielokrotnie, co wiąże się z dużymi stratami magnezu. Jedynie dodatek kwasu salicylohydroksamowego jako związku tworzącego trwałe połączenia tylko z wapniem zwiększa ilość współtrąconego wapnia z 13 % przy użyciu do wytrącania samego węglanu, do 56 %.

Stwierdzili, że większość wapnia zawartego w roztworze azotanu magnezu wydziela się z wodorotlenkiem magnezu wytrącanym NaOH , szczawianem i węglanem magnezu. Natomiast przy użyciu czynników kompleksujących EDTA i DDTA wapi praktycznie całkowicie pozostaje w roztworze i nie współtrąca się z tymi osadami. Zastosowane odczynniki są korzystne dla selektywnego oddzielenia jonów wapnia od magnezu z powodu dużej różnicy trwałości odpowiednich kompleksów. Kompleksy wapniowe są znacznie trwalsze niż magnezowe. W obecnej pracy EDTA został po raz pierwszy zastosowany w preparatyce soli magnezu.

Wapń nie współstrąca się z osadem $Mg/ON/2$ nawet bez użycia kompleksantów jeżeli $Mg/ON/2$ wydzielany jest bardzo powoli za pomocą amoniaku sposobem podanym w pracy str. 55.

Wytrącanie $Mg/ON/2$ amoniakiem jest bardziej wskazane niż wodorotlenkiem sodu, ponieważ nie wprowadza się jonów Na^+ oraz dodatkowych zanieczyszczeń jak to zwykle zawiera $NaOH$ nawet o wysokim stopniu czystości.

Śród przeprowadzonych sposobów usunięcia mikrośladowych ilości wapnia z soli magnezu najskuteczniejsze jest wydzielanie magnezu w postaci trudno rozpuszczalnego osadu w obecności czynnika maskującego wapń. W przypadku jednak otrzymania $Mg/ON/2$ działaniem $NaOH$ uzyskuje się trudno osadzający się osad, a zastosowanie wydzielania szczawianu magnezu pociągałoby za sobą dodatkowe oczyszczenie szczawianu amonu.

Na podstawie oceny rezultatów przeprowadzonych badań wybrano jako najkorzystniejszą i najprostszą metodę oczyszczenia magnezu od śladowej ilości wapnia - wytrącanie węglanu magnezu z roztworu soli magnezu węglanem amonu wobec EDTA. W metodzie tej uzyskuje się oddzielenie od wapnia z równoczesnym wydzielaniem około 90 % magnezu. Otrzymany osad dobrze się osadza, a jego rozkład termiczny prowadzi do tlenku magnezu. Używany do produkcji węglanu magnezu węglan amonu i kwas szczawowy można łatwo uzyskać o wysokim stopniu czystości. Stosowany do maskowania wapnia EDTA tworzy bardzo trwałe kompleksy z wieloma metalami, co może również być korzystne przy usunięciu innych zanieczyszczeń. Metoda ta nie jest opisana w literaturze.

Aby ustalić wpływ EDTA jako czynnika maskującego odczyn było uprzednio przebadanie współstrącania śladów Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Ag, Na, Sr, Ba z samym węglanem magnezu. Stwierdziliśn doświadczalnie, że jony Ag^+ , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} tworzące w środowisku amoniakalnym trwałe połączenia kompleksowe chociaż ich węglany są trudniej rozpuszczalne niż węglan magnezu współstrącają się z nim w nieznacznym stopniu. Jony Na^+ praktycznie nie współstrącają się z węglanem magnezu na skutek dużej różnicy rozpuszczalności węglanu sodu i magnezu. Natomiast około 70 % jonów Fe^{3+} i Mn^{2+} , które tworzą w środowisku amoniakalnym trudno rozpuszczalne wodorotlenki wydziela się wraz z węglanem magnezu. Mimo, że węglany baru i strontu są podobnie jak węglan wapnia trudniej rozpuszczalne niż węglan magnezu, tylko 32 % jonów Ba^{2+} i 20 % Sr^{2+} współstrąca się z węglanem magnezu. Przyczyną należy szukać w znacznej różnicy wielkości promieni jonowych, gdyż Ba^{2+} i Sr^{2+} mają promienie jonowe dużo większe od Mg^{2+} , w związku z czym nie mieszczą się w sieci krystalicznej węglanu magnezu.

Wyniki doświadczeń wykazały, że w obecności EDTA badane zanieczyszczenia praktycznie nie współstrącają się z węglanem magnezu. Sposób ten może być więc przydatny do otrzymania spektralnie czystego węglanu magnezu. Zapropozowana metoda nie jest dotychczas znana w literaturze.

Dalsze moje badania dotyczyły współstrącania szeregu zanieczyszczeń z 8-hydroksychinolinianem magnezu. Ponieważ 8-hydroksychinoliniiany onewianych metali z wyjątkiem wapnia są trwałsze niż 8-hydroksychinolinian magnezu, to przez sto-

sowanie tego ostatniego w charakterze kolektora można całkowicie usunąć z roztworu soli magnezu jony Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , a częściowo Co^{2+} i Ag^+ . Natomiast tylko 8 5 wapnia współstrąca się z 8-hydroksychinolinianem magnezu. Współstrącanie z 8-hydroksychinolinianem magnezu zostało po raz pierwszy zastosowane w obecnej pracy do oczyszczania soli magnezu.

Na podstawie uzyskanych rezultatów opracowano sposób otrzymania tlenku magnezu wysokiej czystości. Proces ten składa się z dwóch etapów:

a/ otrzymanie węgla magnezu wysokiej czystości przez wydzielanie go z roztworu azotanu magnezu, chada, węglanem anionu w obecności czynnika maskującego mikrozanieczyszczenia EDTA,

b/ rozkład termiczny węgla magnezu.

Ponieważ węgiel magnezu tworzy rozliczne hydraty należało więc ustalić jego skład fazowy oraz przebieg rozkładu termicznego. Badania te wykonano za pomocą analizy rentgenowskiej i derywograficznej. Wykazano, że otrzymany węgiel jest węglanem magnezowo-anionowym $\text{MgCO}_3/\text{NH}_4/2\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, którego rozkład przebiega w dwóch stadiach. W zakresie temperatur 80 - 340°C wydzielą się całkowicie węgiel anionu i większość wody wg schematu:



Pozostałość stanowi węgiel magnezu, którego rozkład następuje w zakresie temperatur 340 - 560°C i powyżej 560°C rozpada do MgO jest całkowicie. Analiza rentgenograficzna produktu końcowego potwierdziła istnienie tylko jednej fazy, MgO .

Aby określić zawartość poszczególnych zanieczyszczeń w produktach pośrednich etapów i produkcji końcowym konieczne było opracowanie odpowiedniej metody analitycznej. Dla oznaczenia zawartości mikrośladów w solach magnezu adaptowałam metodę analizy spektralnej. Zbadalam kolejność destylacji zanieczyszczeń z osnowy MgO w łuku prądu stałego dla próbek mieszaných i niemieszanych z proszkiem grafitowym, a także wpływ sposobu przygotowania wzorców do analizy na intensywność linii spektralnych. Opracowaną metodą oznaczylam zawartość zanieczyszczeń w tlenku magnezu wysokiej czystości otrzymanym w pracy, w MgO spektralnie czystym firmy Johnson Matthey, w azotanie magnezu cz. i czda oraz w magnezie cz. i 99,8%. Metodą zaproponowaną w powyższej pracy można otrzymać tlenek magnezu wysokiej czystości o sumarycznej zawartości zanieczyszczeń 10 ppm.

Promotorowi Panu Profesorowi dr h.inż. Tadeuszowi Pukaczowi składam serdeczne podziękowanie za rady i cenne wskazówki udzielane mi podczas wykonywania pracy.

Panu doc.dr h. Ignacemu Strómskiemu, Kierownikowi Samodzielnej Pracowni Chemii i Radiochemii Instytutu Fizyki Jądrowej w Krakowie wyrażam serdeczne podziękowanie za umożliwienie mi wykonania pomiarów radiometrycznych.

Wyrażam również podziękowanie Panu Doktorowi Janowi Kulikowi za dyskusję nad pracą w czasie jej wykonywania i pisania.