

УДК 541.123.7

І.Ю. Костів, Я.І. Артус

Одержання кристалогідрату магній хлориду з хлоридмагнієвих розчинів калійного виробництва

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76018, Україна*

Робота присвячена вивченню процесу очищення магнійхлоридного розчину калійного виробництва від домішок хлоридів калію і натрію охолодженням освітленого розчину після відділення каїніту, а сульфатів – випарюванням з одержанням суспензії дрібнодисперсних сульфатних солей (кізериту, лангбейніту) у концентрованому розчині магній хлориду, охолодження якої призводить до кристалізації магній хлориду. За рахунок відмінностей розміру, будови та енергії кристалів сульфатних мінералів і кристалогідрату магній хлориду вони утворюють різні кристалічні фази і розділяються гідродинамічним методом. Суспензію дрібнодисперсних сульфатних мінералів повертають на кристалізацію каїніту, а згущений осад кристалогідрату магній хлориду фільтрують на центрифугі з одержанням готового продукту.

Ключові слова: магнійхлоридний розчин, випарювання, кристалізація, кізерит, каїніт, лангбейніт, калій хлорид, магній хлорид, натрій хлорид, гідросепарація.

I.Yu. Kostiv, Ya.I. Artus

Getting Hydrated Magnesium Chloride from Magnesiumchloride Solutions of Potassium Production

*Vasyl Stefanyk Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine*

The process of cleaning magnesiumchloride solution potash production from impurities of potassium chloride and sodium- cooled lighted solution after separation kainite have been studied and for the sulfates the evaporation to getting a suspension of finely dispersed sulfate salts (kizerite, langbeinite) in a concentrated solution of magnesium chloride, cooling, which leads to the crystallization of magnesium chloride. At the expence of differences in size, structure and energy of crystals of sulphate minerals and hydrated magnesium chloride different crystalline phases and separated by hydrodynamic method have been formed. The suspension of finely dispersed sulfate minerals have been returned on crystallization kainite and thickened sediment hydrated magnesium chloride has been filtered on a centrifuge to produce a finished product.

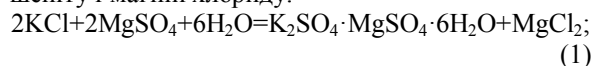
Key words: magnesiumchloride solution, evaporation, crystallization, kizerite, kainite, langbeinite, potassium chloride, magnesium chloride, sodium chloride, hydraulic separation.

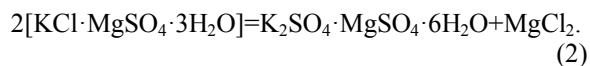
Стаття постуила до редакції 19.06.2013; прийнята до друку 30.09.2013.

Вступ

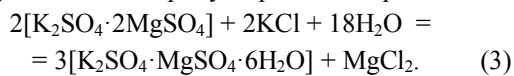
Виробництво сульфатних калійно-магнієвих добрив на базі полімінеральних калійних порід, які містять хлоридні калійні (сильвін KCl) і калійно-магнієві [каїніт $KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O$, карналіт

$(KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O)$] мінерали, пов'язане з їх розчиненням у циркуляційних розчинах і кристалізацією шеніту ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$). Ці процеси супроводжуються реакціями конверсії з утворенням шеніту і магній хлориду:





Гідратація малорозчинного лангбейніту в присутності калій хлориду протікає з утворенням шеніту та магній хлориду за рівнянням реакції:



Утворений у результаті реакції магній хлорид зменшує швидкість розчинення і розчинність мінералів. Тому, частину його у вигляді надлишкового шенітового розчину виводять із сульфатного циклу і з метою зменшення втрат цінних компонентів направляють на багатостадійне випарювання [1] з поверненням регенованих солей у технологічний процес.

I. Теоретична частина

1. На першій стадії випарюванням надлишкового шенітового розчину до концентрації у рідкій фазі Mg^{2+} 4,5 % виділяють натрій хлорид, на другій – до концентрації Mg^{2+} 6,3 – 6,8 % і SO_4^{2-} 1,8-3,5 – суміш натрій хлориду, калій хлориду, каїніту та інших сульфатних солей, яку відстоюють, фільтрують і під назвою «штучний каїніт» повертають у сульфатний цикл на стадію розчинення полімінеральної калійної руди або кристалізації шеніту. За подібною багатостадійною схемою з проміжним виділенням хлоридних і сульфатних солей переробляють розчини вилуговування кізерито-карналітових руд, хлоридно-сульфатних розсолів соляних озер. Після донасичення магній хлоридом оборотних солей і випарювання з виділенням натрій хлориду, їх піддають охолодженню до температури 268 – 279 К з виділенням епсоміту ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), наступному випарюванню і охолодженню для кристалізації осаду карналіту і натрій хлориду, після фільтрування якого одержують магнійхлоридний розчин із концентрацією 27,6-34,3% MgCl_2 , 1,4-1,6% SO_4^{2-} , 0,6-2,6% ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) [2]. Виділення сульфатних солей здійснюють також після випарювання розчину за температури до 408 К до концентрації 34 % MgCl_2 у вигляді кізериту [3] або після перемішування із затравкою – лангбейніту [4], які відділяють на центрифuzі і використовують для виробництва калій сульфату. Одержаний магнійхлоридний (каїнітовий) розчин із концентрацією SO_4^{2-} 2,2-3,5 % і більше у невеликій кількості знаходить застосування у хімічній промисловості, будівництві, гірничо-рудній галузі тощо.

2. За наявності магнієвого чи виробництва магнезійних продуктів його знесульфачують розчином кальцій хлориду, відстоюють і фільтрують осад гіпсу, знесульфачений розчин продовжують випарювати і охолоджують для повнішого виділення «штучного карналіту» – суміші гіпсу, хлориду натрію, хлориду калію і карналіту – з метою одержання розчину із концентрацією 34 % MgCl_2 ,

до 0,48 % ($\text{NaCl} + \text{KCl}$) і біля 0,03 % SO_4^{2-} [5], карналіту для електролітичного виробництва магнію або кристалічного бішофіту [6]. Очищення магнійхлоридного розчину від солей калію і натрію здійснюють шляхом випарювання, а від сульфатів – знесульфачування розчином кальцій хлориду [5, 7-9] або твердим CaO [10].

3. Під час знесульфачування відбувається розбавлення магнійхлоридного розчину водою реагента, втрачаються калій і сульфати розчину. Виведення сульфат-йонів під час знесульфачування розчину спричиняє кристалізацію вільного калій хлориду на стадії виділення штучного каїніту. Кристали калій хлориду за розмірами і формою подібні до кристалів натрій хлориду, тому штучний каїніт важко очищується від домішок натрій хлориду, через що на стадії кристалізації шеніту відбувається додаткове забруднення сульфатного добрива хлоридами. «Штучний карналіт» через наявність кальцій хлориду у міжкристальному розчині і дрібнодисперсного гіпсу не вдається використати ні на стадії випарювання і кристалізації каїніту, ні на стадії розчинення руди, тому він є відходом виробництва і разом із відходами гіпсу зумовлює втрати до 15 % калію і до 20 % SO_4^{2-} від їх кількості у насиченому розчині після стадії розчинення руди. Відсутність виробництва з утилізації хлоридмагнієвого розчину є основною перешкодою для створення потужного виробництва безхлоридних калійних і калійно-магнієвих добрив на базі полімінеральної калійної сировини Прикарпаття.

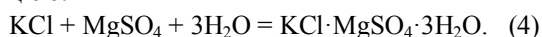
4. Магнійхлоридний розчин підприємства з перероблення полімінеральних калійних солей як товарний продукт має обмежене застосування через низьку концентрацію (25-27 %) MgCl_2 . Тому, його доцільно очищувати від домішок йонів K^+ , Na^+ і SO_4^{2-} і переробляти на кристалогідрат із концентрацією не менше 97 % $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, не більше 1,1 % SO_4^{2-} і до 0,8 % суми йонів $\text{K}^+ + \text{Na}^+$ [11].

Очищення магнійхлоридного розчину здійснюють безреагентним методом шляхом їх термічного очищення випарюванням до концентрації 38-41 % MgCl_2 за температури кипіння з наступним відстоюванням кристалів кізериту $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, галіту NaCl , карналіту $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і охолодженням рідкої фази до 293 – 323 К [12-17]. Відомо, що з підвищенням температури хлориди висолують сульфати, а з пониженням – сульфати висолують хлориди [18]. З наближенням до температури кипіння і з ростом концентрації хлоридів поле кристалізації лангбейніту збільшується [19]. Тому, для очищення від натрій хлориду і карналіту магнійхлоридний розчин випарюють до концентрації, яка відповідає насиченню MgCl_2 за температури 298 – 323 К, охолоджують випарений розчин, фільтрують кристали хлоридів і повторно випарюють фільтрат за температури 383 – 408 К до концентрації 36-42 % MgCl_2 , відділяють кристали хлоридів, охолоджують очищений розчин до 323-355 К, фільтрують і промивають осад. Одержують кри-

стали бішофіту із вмістом 45,2-45,4 % $MgCl_2$; 0,4-0,5 % $KCl + NaCl$; менше 0,005 % $MgSO_4$ [20]. Спосіб є складним у апаратурному оформленні, енергоємний, потребує двох стадій випарювання, охолодження і фільтрування. Відділення дрібнодисперсного осаду кізериту від гарячого в'язкого розчину є дуже повільним процесом.

Очищення від хлоридів здійснюють шляхом розчинення $MgCl_2$ із проміжного осаду, рідку фазу випарюють під вакуумом за температури 385 K для виділення осаду карналіту і натрій хлориду, який повертають у технологічний процес, а потім за температури 393 K – для кристалізації кізериту. Дрібнодисперсну суспензію оброблюють розчином поліелектроліту для седиментації дрібнодисперсної фази кізериту, осад фільтрують, а рідку фазу охолоджують, відділяють суміш карналіту і натрій хлориду, яку повертають у технологічний процес, одержують магнійхлоридний розчин із концентрацією 36,6 % $MgCl_2$, 0,58 % ($NaCl + KCl$), 1,66 % $MgSO_4$ [21]. Одержаний розчин магній хлориду випарюють під вакуумом, охолоджують і фільтрують. Одержують кристали бішофіту складу, мас. %: 46,2 $MgCl_2$, 0,69 % ($NaCl + KCl$), 0,01 SO_4^{2-} і фільтрат складу (мас. %): 33,83 % $MgCl_2$, 0,52 % ($NaCl + KCl$), 1,35 % $MgSO_4$, який повертають у технологічний процес [22]. Отже, кристалізацію шестиводного магній хлориду у відомих способах здійснюють із освітленого магнійхлоридного розчину після відділення з нього крупнозернистих хлоридних солей натрію і калію і дрібнодисперсних солей – кізериту чи лангбейніту.

Повернення сульфатних солей у технологічний процес кристалізації штучного каїніту призводить до зв'язування калій хлориду в каїніт за реакцією:



Каїніт як дрібнодисперсна тверда фаза легко відділяється від натрій хлориду методом гідросепарації, тому на стадії конверсії і кристалізації шеніту не відбувається забруднення сульфатного добрива хлоридами штучного каїніту.

III. Експериментальна частина

1. Випарювання магнійхлоридних розчинів на стадії кристалізації каїніту супроводжується зростанням у рідкій фазі концентрації $MgCl_2$ до 25-27 % і зниженням сульфат-йонів до 1,8-3,5 %. Концентрація йонів SO_4^{2-} у випареному розчині зменшується із збільшенням температури випарювання в межах 323 – 383 K [23]. Після досягнення у рідкій фазі концентрації $MgCl_2$ 30 % концентрація сульфат-йонів починає повільно зростати [24]. Отже, випарювання розчинів на стадії кристалізації каїніту доцільно здійснювати із поверненням концентрованих розчинів для підтримання в апаратах концентрації твердої фази в суспензії на рівні 30-35 % до концентрації 1,8 % SO_4^{2-} , відстоювати із гарячої суспензії осад штучного каїніту,

який повертається в процес виробництва сульфату калію або калімагнезії, а освітлений розчин охолоджувати для кристалізації калій хлориду, натрій хлориду і карналіту, відділяти їх і повертати на стадію випарювання і кристалізації штучного каїніту. Охолоджений магнійхлоридний розчин із концентрацією $MgCl_2$ до 30 % використовується для одержання кристалічного бішофіту. Для цього його випарюють до концентрації $MgCl_2$ 38-39 % з одержанням суспензії дрібнодисперсних сульфатних солей (кізериту, лангбейніту) в концентрованому розчині магній хлориду. Охолодження її призводить до кристалізації шестиводного кристалогідрату магній хлориду. За рахунок відмінності розміру, будови і енергії кристалів сульфатних мінералів і кристалогідрату магній хлориду [25-28] вони кристалізуються окремо один від одного і розділяються гідродинамічним методом. Суспензію дрібнодисперсних сульфатних мінералів у концентрованому розчині магній хлориду повертають на випарювання і кристалізацію каїніту, а згущений осад кристалогідрату магній хлориду промивають освітленим магнійхлоридним розчином і фільтрують на центрифугу з одержанням готового продукту, який відповідає вимогам стандарту [11].

2. Для досліджень брали 1800 см³ магнійхлоридного розчину переробки полімінеральних калійних руд складу (мас. %): K^+ 0,72; Mg^{2+} 7,07; Ca^{2+} 0,16; Na^+ 0,64; Cl^- 21,42; SO_4^{2-} 1,54; H_2O 68,45. В ізотермічних умовах під розрідженням за постійного перемішування і температури $355 \pm 0,5$ K випарювали 475 см³ води. Отримали суспензію із крупнокристалічних хлоридних солей, які відстоювали від суспензії дрібнодисперсних сульфатних солей у концентрованому розчині складу (мас. %): рідка фаза – K^+ 0,16; Mg^{2+} 8,98; Na^+ 0,08; Ca^{2+} 0,07; Cl^- 24,54; SO_4^{2-} 2,13; H_2O 64,04; тверда фаза – K^+ 10,35; Mg^{2+} 8,57; Ca^{2+} 0,14; Na^+ 4,73; Cl^- 41,59; SO_4^{2-} 0,46; H_2O 34,16. Дрібнодисперсну суспензію декантували і охолоджували до температури 293 K за постійного перемішування. Під час цього процесу кристалізувався осад шестиводного магній хлориду. Після охолодження суспензію відстоювали, візуально спостерігали за утворенням двох шарів осаду: верхнього – дрібнозернистих сульфатних солей і нижнього – з більшими розмірами кристалів – шестиводного магній хлориду. Розчин із дрібнозернистими кристалами декантували, а нижній шар осаду фільтрували під розрідженням. Одержали вологий осад складу (мас. %): K^+ 0,45; Mg^{2+} 10,96; Ca^{2+} 0,10; Na^+ 0,26; Cl^- 32,66; SO_4^{2-} 0,56; H_2O 55,01.

III. Результати та обговорення

У результаті випарювання хлоридмагнієвого розчину переробки полімінеральних калійних руд до концентрації в рідкій фазі 36 % $MgCl_2$ у тверду фазу кристалізуються крупнокристалічні хлориди

калію і натрію, а також карналіт і дрібнодисперсна фаза сульфатних солей. Крупнокристалічна фаза хлоридних солей легко відділяється відстоюванням і декантуванням. Дрібнодисперсна фаза сульфатних солей під час охолодження не є центрами кристалізації шестиводного магній хлориду через відмінність будови та енергії кристалів. Тому, після охолодження і кристалізації шестиводного магній хлориду, відстоювання суспензії і її декантування дрібнодисперсна сульфатна фаза відділяється разом із концентрованим магнійхлоридним розчином, а осад після додаткового промивання освітленим розчином магній хлориду і фільтрування містить не менше 97 % $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ і відповідає вимогам стандарту на технічний бішофіт.

Висновки

1. Випарювання надлишкових магнійхлоридних розчинів калійного виробництва і кристаліза-

ція шестиводного магній хлориду в суспензії дрібнодисперсних сульфатних солей з наступним відділенням методом гідросепарації дрібнодисперсних сульфатних солей від кристалогідрату магній хлориду дає змогу одержати кристалічний бішофіт як товарний продукт, повністю повернути сульфати на виробництво сульфату калію і калімагнезії і забезпечити комплексну переробку полімінеральних калійних руд за відсутності виробництва з утилізації магнійхлоридних відходів.

2. Повернення сульфатних солей на стадію кристалізації каїніту призводить до зв'язування калій хлориду в каїніт, який легко відділяється від натрій хлориду методом гідросепарації, в результаті чого сульфатні добрива менше забруднюються домішками хлоридів.

3. Спосіб може знайти застосування також під час переробки розчинів природнього бішофіту, а також нагромаджених розчинів калійних рудників Прикарпаття.

Література

1. В.А. Грабовенко, Производство бесхлорных калийных удобрений (Химия, Ленинград, 1980).
2. Pat. DDR. N 211776. Cl. C01 D 306, C01 F 5/40. Verfahren zur Verarbeitung kompliziert zusammengesetzter Mineralsalzlösungen. H. Scherzberg, G. Döring, W. Ulrich, H. Georgi, u.a. Veröffentlicht 25.07.84.
3. Pat. BRD. N 3028386. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten, wäßrigen Magnesiumchloridlösungen. W. Krieger. Veröffentlicht 25.02.82.
4. Pat. BRD. N 2513947. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Aufbereitung von NaCl-gesättigten, KCl, $MgCl_2$, $MgSO_4$ - enthaltender Lösungtn zur Gewinnung einer an $MgCl_2$ hochkonzentrierten Lösung. G. Buden, D. Kunze, W. Otto, I. Steingart. Veröffentlicht 25.02.82.
5. Pat. BRD. N 2613288. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Magnesiumchloridlösungen. D. Kunze. Veröffentlicht 03.11.77.
6. Пат. України № 84298. Кл. C01 F5/00. І.Ю. Костів, О.Я. Іванюк. Опубл. 27.08.2007, бюл. № 13.
7. А.Д. Пельш, Справочник по растворимости солевых систем. Т. 2, книга первая, вторая (Химия, Ленинград, 1975).
8. И.Д. Соколов, Переработка природных солей и рассолов. Справочник (Химия, Ленинград, 1985).
9. В.И. Щеголев, О.А. Лебедев, Электролитическое получение магния (Руда и металлы, Москва, 2002).
10. Pat. BRD. N 2613289. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Herstellung von hochkonzentrierten Magnesiumchloridlösungen. D. Kunze, S. Kirchner. Veröffentlicht 06.10.77.
11. ГОСТ 7759-73. Магний хлористый технический (бишофит). Технические условия (Издательство стандартов, Москва, 1986).
12. В.И. Ермошенко, Технология бишофита с термической очисткой хлормagneиевых рассолов. Автореф. дис. канд. техн. наук. (Технол. ин-т, Ленинград, 1983).
13. Pat. USA No 3642455. Kl. C01F 5/00. Process for recovering low sulfate bischofite. B.J. Hahn, R.M.-E. Reise, W.R. Raschke. Patented 15.02.1972.
14. Pat. USA No 3679376. Kl. C01F 5/30, C01 F5/40. Process for removing sulfate from magnesium chloride brines contaminated therewith. H.G. Flint, U. E.G. Neltzel. Patented 25.07.1972.
15. Pat. DDR. N 244739. Cl. C01D 3/06; C01F 5/40. Verfahren zur thermischen entsulfatisierung von Carnallitsole./ Schübl H, Schwalm V, Georgie H. u a. Veröffentlicht 15.04.87.
16. Pat. DDR. N 244740. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Herstellung reiner konzentrierter Magnesiumchloridsole / H. Scherzberg, G. Döring, W. Ulrich, I. Fitz. Veröffentlicht 15.04.87.
17. Pat. DDR. N 244741. Cl. C01 F 5/30. Verfahren zur Entsulfatisierung bei der Herstellung konzentrierter $MgCl_2$ -Lösungen/ H. Schübl, V. Schwalm, H. Georgi u.a. Veröffentlicht 15.04.87.
18. Л. Солиев, Я.Г. Горощенко, М.А. Горникова, Н.М. Патриляк, Ж. прикл. Химии, 63 (7), 1579 (1990).
19. Ю.М. Тимошенко, Физико-химическое исследование водносолевых систем морского типа при температурах кипения их насыщенных растворов. Автореф. дис канд. хим. наук (Казань, 1971).
20. А.С. СССР № 963954, Кл. C01F 5/30. Способ выделения бишофита из хлормagneиевых растворов / В.И. Ермошенко, Е.Е. Фроловский, А.Б. Здановский – Опубл. 07.10.82. Бюл. № 37.

21. Pat. BRR. N 3345347. Cl. C01 F 530. Verfahren zur Herstellung einer hochkonzentrierten $MgCl_2$ -Produktlösung. A. Stenger, W. Watzke, H. Ring. Veröffentlicht 20.02.86.
22. Pat. DDR. N 71900. Cl. C01 F 540. Verfahren zur Herstellung von sulfatarmen Bischofit ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$). B. Hahn, W. Raschke, R. Reise. Veröffentlicht 05.04.70.
23. И.Ю. Костів, Журнал прикладной химии, 63 (1), 3 (1990).
24. І.Ю. Костів, Хімічна промисловість України, 2, 50 (1995).
25. В.Н. Кондратьев, Л. В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, и др., Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону (Наука, Москва, 1974).
26. С.К. Лазаренко, М.П. Габінет, О.П. Сливко, Мінералогія осадових утворень Прикарпаття (Вид-во Львів. ун-ту, Львів, 1962).
27. У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др., Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник (Атомиздат, Москва, 1965).
28. Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко, Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ (Химия, Москва, 1987).

Костів Іван Юрійович – кандидат технічних наук, доцент кафедри органічної та аналітичної хімії.
Артус Ярослава Ігорівна – аспірант кафедри органічної та аналітичної хімії.