

І.Ю. Костів, Я.І. Артус

## Фізико-хімічні основи добування бішофіту ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) з природних та техногенних магнійхлоридних розчинів

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

Робота присвячена вивченню властивостей сульфатних та хлоридних кристалічних фаз, які утворюються на кінцевій стадії перероблення концентрованого магнійхлоридного розчину калійного виробництва: дрібнодисперсних сульфатних солей (кізериту, епсоміту, лангбейніту) і хлоридної фази – карналіту, натрій хлориду, магній хлориду. За рахунок теоретично встановленої відмінності розміру, будови і ентальпії утворення кристалів сульфатних мінералів і кристалогідрату магній хлориду вони утворюють різні кристалічні фази, не поєднані між собою, що дає змогу їх розділення гідродинамічним методом.

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

I.Yu. Kostiv, Ya.I. Artus

## Physico-Chemical Basis of Getting Bishofite ( $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) from Natural and Technogenic Magnesiumchloride Solution

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

This paper studies the properties of sulfate and chloride crystalline phases which has been formed at the final stage of processing concentrated magnesiumchloride solution of potassium production: of finely dispersed sulfate salts (kizerite, epsomite, langbeinite) and chloride phases – carnallite, sodium chloride, magnesium chloride. At the expense of differences in theory established the size, structure and enthalpy of formation of sulfate minerals crystals and hydrated magnesium chloride they are formed different crystalline phases are not linked to each other, allowing their hydraulic separation method.

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

*Стаття постуила до редакції 19.07.2013; прийнята до друку 30.09.2013.*

### Вступ

Перероблення полімінеральних калійних руд супроводжується процесами розчинення хлоридних, сульфатних та хлоридно-сульфатних калійно-магнієвих мінералів у зворотних розчинах із отриманням насиченого за солями калію розчину. Охолодження його з метою виділення шеніту ( $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) супроводжується утворенням магній хлориду [1]. З метою запобігання його концентрування в шенітовому розчині частину його виводять із процесу на стадію регенерації солей, де виділяють натрій хлорид як супутній продукт, «штучний» каїніт – суміш натрій хлориду, калій хлориду, каїніту та інших сульфатних домішок, який повертають на стадію одержання

шеніту. Після відділення «штучного» каїніту залишається концентрований магнійхлоридний розчин із концентрацією  $\text{MgCl}_2$  25-27 мас. % і  $\text{SO}_4^{2-}$  до 3,5 % [2]. На 1 т полімінеральної калійної руди утворюється близько 0,25 т цього розчину, який має обмежене застосування. Відсутність економічно вигідної сфери збуту відхідного магнійхлоридного розчину є основною перешкодою для створення виробництв безхлоридних калійно-магнієвих добрив на базі полімінеральних калійних руд.

Раніше відхідні магнійхлоридні розчини використовували для добування карналіту ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) – сировини для електролітичного виробництва магнію [3]. Для цього магнійхлоридний розчин знесульфачують привізним розчином каль-

цій хлориду. В результаті реакції утворювався осад гіпсу, який фільтрували і викидали у відвал, а розчин продовжували випарювати для виділення суміші натрій хлориду, карналіту, гіпсу та інших домішок. Суспензію відстоювали, згущений осад фільтрували і через високий вміст у ньому гіпсу і кальцій хлориду в міжкристалній рідкій фазі його також викидали у відвал.

Отже, для зменшення втрат цінних компонентів і спрощення технології необхідно перероблення магнійхлоридних розчинів здійснювати без застосування кальцій хлориду для знесульфачування.

## I. Теоретична частина

Для виділення солей із магнійхлоридного розчину без застосування кальцій хлориду для осадження сульфат-йонів освітлений магнійхлоридний розчин, після стадії випарювання і відстоювання каїнітової суспензії, продовжують випарювати до концентрації в рідкій фазі 33-34 мас. %  $MgCl_2$  і охолоджують до 293-298 К для кристалізації натрій хлориду і карналіту. Суспензію відстоюють, згущений осад додають у суспензію «штучного» каїніту, а освітлений магнійхлоридний розчин із концентрацією до 4,0 % йонів  $SO_4^{2-}$  продовжують випарювати за підвищеної температури до концентрації в рідкій фазі 36-39 мас. %  $MgCl_2$  [4]. У результаті випарювання у тверду фазу кристалізується дрібнодисперсна фаза сульфатних солей: лангбейніту ( $K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4$ ); кізериту ( $MgSO_4 \cdot H_2O$ ) та ін. У відомих способах [5] її відділяють від гарячих в'язких висококонцентрованих розчинів шляхом фільтрування, відстоювання з наступним охолодженням освітленого розчину для кристалізації бішофіту. Процес відділення дрібнодисперсних сульфатних солей від в'язкого гарячого розчину дуже повільний і триває до 8 год.

Практика кристалізації солей у виробництві калійно-магнієвих добрив показує, що, наприклад, домішки натрій хлориду не утворюють ізоморфних кристалів із шенітом, домішки дрібнодисперсних сульфатних солей на стадії випарювання і кристалізації натрій хлориду кристалізуються в різних кристалічних фазах, які чітко розрізняються візуально, розшаровуються і легко розділяються. На стадії кристалізації «штучного» каїніту виділяється суміш крупнокристалічного натрій хлориду і дрібнодисперсного каїніту, які також не утворюють ізоморфних фаз чи зрощених кристалів. Цю суміш у виробничому процесі розділяли гідродинамічним методом, відділений натрій хлорид повертали на стадію кристалізації натрій хлориду, а очищений дрібнодисперсний каїніт подавали у виробництво калійно-магнієвих добрив. Різні кристалічні фази утворювали солі також на стадії кристалізації карналіту.

Кристалізацію сульфатних і хлоридних солей у різних кристалічних модифікаціях з можливістю наступного їх розділення методом гідросепарації

можна очікувати також на стадії кристалізації бішофіту. Із концентрованих хлоридно-сульфатних розчинів під час випарювання і охолодження можуть кристалізуватись різні мінерали, які відрізняються між собою сингонією і розмірами кристалів, густиною, термодинамічними параметрами і енергією утворення кристалічної фази. Відмінність будови та енергії кристалів хлоридних і сульфатних мінералів спричиняє їх кристалізацію в різних кристалічних фазах, що робить можливим наступне розділення бішофіту і сульфатних домішок гідродинамічним методом. Осад бішофіту промивають освітленим концентрованим розчином  $MgCl_2$  для забезпечення вимог стандарту на технічний бішофіт і фільтрують на центрифугі.

Кристалічні фази, які виділяються із концентрованих магнійхлоридних розчинів, наближаються за будовою і властивостями до фаз, які утворилися в природних умовах.

Основні фізико-хімічні та термодинамічні показники властивостей мінералів, що кристалізуються з концентрованих магнійхлоридних розчинів, наведені в табл. 1.

Кристали галіту мають виключно кубічну сингонію. Сильвін знаходиться завжди в парагенезі з галітом, ангідритом, лангбейнітом, карналітом, утворюючи з ними кристалічнозернисті суміші. Є випадки зростання кристалів сильвіну з кристалами галіту, є включення кристалів сильвіну в галіті, є також включення кристалів галіту в сильвіні [9].

Кізерит утворює агрегати дрібних прозорих форм. Деякі з них – двійники, при цьому зустрічаються двійники прості і полісинтетичні. Деколи в агрегаті зерен кізериту відмічаються окремі призматичні кристали. Кізерит у вигляді правильних вrostків знаходиться у галіті, лангбейніті, шеніті. Крім того, в парагенезі з кізеритом відмічаються полігаліт, ангідрит, льовеїт, карналіт [9].

Лангбейніт найчастіше утворює зерна неправильної форми, рідше – тетрадричні кристали. Окремі кристали і зерна мають зональну будову. Однорідний на вигляд кристал виявляється побудованим з декількох зон, рівнобіжним граням росту – граням тетраедра [9].

Каїніт утворює зернисті кристали, в яких окремі зерна мають видовжену форму. Зерна видовжені рівнобіжно шаруватості сторін. Каїніт виділяється також у вигляді волокнистих утворень, які виповнюють тріщинки у вміщуючих породах. Кристали каїніту, які виступають у центральній частині лінзи, мають пластинчастий габітус. Каїніт часто знаходиться в галіті у вигляді включень правильної форми кристалів, що вказує на одночасне утворення цих двох мінералів. Відмічаються тісні парагенетичні співвідношення каїніту з галітом, сильвіном, лангбейнітом, полігалітом, з якими каїніт утворює кристалічно-зернисті маси.

Карналіт утворює агрегати зерен, що тісно зростаються між собою. Форма зерен неправильна,

Фізико-хімічні та термодинамічні властивості мінералів

Речовина	Формула	Густи-на, кг/дм <sup>3</sup>	Синго-нія криста-лу	ΔН криста-лізації, кДж/ моль	Термодинамічні параметри		
					ΔН, кДж/ моль	ΔS, кДж/ моль · К	ΔG, кДж/ моль
Натрій хлорид	NaCl	1,9329-1,9699	Кубічна	+3,89	-411 [6]	+72 [6]	-384 [6]
Калій хлорид	KCl	1,92-1,99	Кубічна	+18,33	-437 [6]	+82 [6]	-409 [6]
Лангбейніт	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ·2MgSO <sub>4</sub>	2,825	Тетра-едрична	-20,89	-4127,35 [7]	-	-
Кізерит	MgSO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	2,57	Моно-клінна	-185,5	-1440,1	-	-
Епсоміт	MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	1,677	Ромбічна	+199,6	-3388 [6]	+370 [6]	-2870 [6]
Гексагідрат	MgSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,75	Триго-нальна	+157,4	-2824 [6]	+348,34 [8]	-2400 [6]
Карналіт	KCl·MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,618-1,647	Ромбіч-на	+724,8	-2945 [8]	-	-
Бішофіт	MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	1,592	Моно-клінна	+605,4	-2500 [6]	+366 [6]	-2115 [6]

відмічаються паралельні двійники, рідше такі, що перетинаються. Розмір зерен становить від 0,1 до 1,5 мм.

У природній сировині калійні та некалійні мінерали перебувають у різних кристалічних фазах, що дає змогу після подрібнення отримувати калійні добрива флотоційним [10] або електростатичним методом [10] із сильвінітової руди, кізерит і сильвін – із кізеритових і карналітових хартзальців [10].

Теоретично розраховували енергію утворення кристалів солей та мінералів, які можуть кристалізуватись із концентрованих магнійхлоридних розчинів. Її можна визначити як різницю ентальпії утворення кристалічної речовини і ентальпії утворення йонів. Вона дорівнює теплоті розчинення цієї речовини. Величина з протилежним знаком «-ΔН<sub>p</sub>» і буде енергією утворення кристалічної фази:

$$\Delta H_k = \Delta H(K^+) + \Delta H(A^-) + \Delta H_p, \quad (1)$$

де ΔН<sub>k</sub> – ентальпія утворення йонного кристалу;  
ΔН<sub>p</sub> – теплота розчинення;  
ΔН(K<sup>+</sup>), ΔН(A<sup>-</sup>) – ентальпія утворення катйону та аніону з простих речовин у стандартних умовах:

$$\Delta H_{kLa} = 2K^+ + SO_4^{2-} + 2Mg^{2+} + 2SO_4^{2-} + \Delta H_{pLa}; \quad (2)$$

$$-4127,35 = 2 \cdot (-251,21) - 907,3 + 2 \cdot (-461,96) + 2 \cdot (-907,3) + \Delta H_{pLa}; \quad (3)$$

$$\Delta H_{pLa} = + 20,89 \text{ кДж/моль}; \quad (4)$$

$$\Delta H_{kKi} = Mg^{2+} + SO_4^{2-} + OH^- + \Delta H_{pKi}; \quad (5)$$

$$-1440,1 = -461,96 - 907,3 - 259,94 + \Delta H_{pKi}; \quad (6)$$

$$\Delta H_{pKi} = +185,5 \text{ кДж/моль}; \quad (7)$$

$$\Delta H_{kBi} = Mg^{2+} + 2Cl^- + 6OH^- + \Delta H_{pBi}; \quad (8)$$

$$-2503,19 = -461,96 - 2 \cdot 167,456 - 6 \cdot 259,94 + \Delta H_{pBi}; \quad (9)$$

$$\Delta H_{pBi} = -605,45 \text{ кДж/моль}; \quad (10)$$

$$\Delta H_{kGa} = Na^+ + Cl^- + \Delta H_{pGa}; \quad (11)$$

$$-411 = -239,655 - 167,456 + \Delta H_{pGa}; \quad (12)$$

$$\Delta H_{pGa} = -3,89 \text{ кДж/моль}; \quad (13)$$

$$\Delta H_{kSi} = K^+ + Cl^- + \Delta H_{pSi}; \quad (14)$$

$$-437 = -251,21 - 167,456 + \Delta H_{pSi}; \quad (15)$$

$$\Delta H_{pSi} = -18,33 \text{ кДж/моль}; \quad (16)$$

Енергія утворення кристалічної фази дорівнює енергії у формі теплоти розчинення з протилежним знаком.

## II. Результати та обговорення

Попередні дослідження процесу випарювання концентрованого хлоридно-сульфатного розчину перероблення полімінеральних калійних руд і наступного охолодження випареної суспензії показують, що згущений осад відстоюної суспензії утворює два різні шари. Крупнокристалічна фаза – хлориди калію і натрію (а також карналіт) утворюють нижній шар, а дрібнодисперсна фаза сульфатних солей – кізерит, лангбейніт, гексагідрат, епсоміт – верхній. Крупнокристалічна фаза хлоридних солей легко відділяється відстоюванням і декантуванням.

З літературних даних і результатів теоретичних розрахунків видно, що сульфатні солі і бішофіт відрізняються за фізичними властивостями, будовою кристалів і енергіями утворення кристалічної фази. Так, кізерит і лангбейніт кристалізуються у вигляді дрібнодисперсних кристалів відповідно моноклінної та тетраедричної сингонії, які повільно осідають у в'язкому концентрованому розчині. Бішофіт виділяється у вигляді більших за розмірами кристалів моноклінної сингонії. Крім того, ентальпія утворення кристалічної фази лангбейніту (-20,89 кДж/моль) і кізериту (-185,5 кДж/моль) значно відрізняється від ентальпії утворення кристалів бішофіту (+605,4 кДж/моль). У процесі охолодження і кристалізації бішофіту можлива гідратація кізериту з утворенням гексагідриту і епсоміту, які мають відповідно тригональну і ромбічну сингонії, що відмінні від кристалів бішофіту, і мають інші значення ентальпії утворення кристалів. Це підтверджує утворення твердих фаз різної природи і дає підставу очікувати утворення різних кристалічних фаз, не поєднаних між собою. Хлоридні і сульфатні мінерали мають різні розміри і густину, тому під час відстоювання вони розшаровуються. Дрібнодисперсна фаза сульфатних солей під час охолодження не є центром 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 бішофіту додатковим промиванням освітленим розчином магній хлориду і фільтруванням очищують від залишків дрібнодисперсної сульфатної фази.

## Висновки

**1. Випарювання надлишкових** хлоридно-сульфатних розчинів калійного виробництва і кристалізація із випареної суспензії шестиводного магній хлориду (бішофіту) в присутності дрібнодисперсних сульфатних солей призводить до утворення кристалів різної природи, які відрізняються фізичними властивостями, будовою і енергіями утворення кристалів, що дає підставу очікувати їх кристалізацію у розшарованих кристалічних фазах, не з'єднаних між собою.

**2. Дрібнодисперсна сульфатна фаза** перебуває тривалий час у завішеному стані в концентрованому магнійхлоридному розчині, а шестиводний кристалогідрат із більшими розмірами кристалів утворює нижній шар згущеного осаду, що дає змогу їх розділення методами декантування чи гідросепарації.

## Література

1. В.А. Грабовенко, Производство бесхлорных калийных удобрений (Химия, Ленинград, 1980).
2. І.Ю. Костів, Хімічна промисловість України, 2, 50 (1995).
3. В.И. Щеголев, О.А. Лебедев, Электролитическое получение магния (Руда и металлы, Москва, 2002).
4. В.И. Ермошенко, Технология бишофита с термической очисткой хлормагниевого рассола. Автореф. дис. канд. техн. наук. (Ленинград, 1983).
5. А.С. СССР № 963954, Кл.СО1F 5/30. Способ выделения бишофита из хлормагниевого раствора / В.И. Ермошенко, Е.Е. Фроловский, А.Б. Здановский – Оpubл. 07.10.82. Бюл. - № 37.
6. В.Н. Кондратьев, Л. В. Гурвич, Г.В. Карачевцев, и др., Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и юродство к электрону (Наука, Москва, 1974).
7. У.Д. Верятин, В.П. Маширев, Н.Г. Рябцев и др., Термодинамические свойства неорганических веществ. Справочник (Атомиздат, Москва, 1965).
8. Р.А. Лидин, Л.Л. Андреева, В.А. Молочко, Справочник по неорганической химии (Химия, Москва, 1987).
9. Є.К. Лазаренко, М.П. Габінет, О.П. Сливко, Мінералогія осадочних утворень Прикарпаття (Вид-во Львів. ун-ту, Львів, 1962).
10. О.Д. Кашкаров, И.Д. Соколов, Технология калийных удобрений (Химия, Ленинград, 1978).

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