**УДК 541. 123.7**

**О.М. Хацевич, І.Ю. Костів**
Прикарпатський національний університет імені В. Стефаника,
ДНДІ "Галургія", м. Калуш

# ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ КОНВЕРСІЇ ЛАНГБЕЙНІТУ І КІЗЕРИТУ З ХЛОРИДМАГНІЄВИМ РОЗЧИНОМ

*© Хацевич О.М., Костів І.Ю., 2005*

**Досліджено конверсію лангбейніту в хлоридмагнієвому розчині за різних концентрацій $MgCl_2$. Знайдено концентрацію, при якій спостерігається найвища константа швидкості процесу конверсії. Вивчено поведінку важкорозчинних мінералів (полігаліту і кізериту) в хлоридмагнієвому розчині. Отримані результати досліджень показують, що кізерит конвертує в каїніт, полігаліт з хлормагнієвим розчином не взаємодіє.**

**The process of conversion of langbeinite in solution of Magnesium chloride have researched in different concentrations of $MgCl_2$. The concentration, in wich have been the biggest constant of speed of the process of conversion, have found. The behaviour of difficult dissolving minerals (Po and Ki) in solution of Magnesium chloride have studied. The results of this research show, that kieserite converts into kainite, but poligalit – does not.**

**Постановка проблеми.** Одним із основних цінних компонентів полімінеральної калійної руди Прикарпаття є лангбейніт, вміст якого в руді становить до 30 мас. %. Та за галургійною схемою переробки полімінеральних руд ступінь витягу його досягає 18–22 % [1], решта залишається в нерозчиненому галіто-лангбейнітовому залишку і є відходом виробництва. Це веде до значних втрат цінних компонентів руди. Відомий спосіб шенітизації лангбейніту, витяг $K^+$ з руди за таким способом становить 80–82 %. Для шенітизації використовують близько 14 % води від маси руди [1]. При додаванні такої кількості води маса стає плинною, тому зволожування проводять у кілька прийомів. Цей процес є довготривалим (20–30 діб), утворення кристалогідратів супроводжується зв'язуванням вільної води і кристалізацією солей, тому маса твердіє, що вимагає додаткових затрат на перемішування. Розчинення шенітизованої руди супроводжується утворенням вторинного леоніту, який втрачається з глинистим залишком.

**Мета роботи** полягає у вивченні поведінки важкорозчинних компонентів полімінеральної руди в ХМР. Визначенні оптимальної концентрації $MgCl_2$ в ХМР, при якій найшвидше перебігає конверсія лангбейніту в каїніт.

Нами запропоновано [2] нову технологію переробки полімінеральної калійної руди Прикарпаття, яка полягає у конверсії важкорозчинного лангбейніту в легкорозчинний каїніт у присутності оборотних солей і хлоридмагнієвого розчину (ХМР). Процес конверсії описується рівнянням реакції:

$$K_2SO_4 \cdot 2MgSO_4 + KCl \cdot MgCl \cdot 6H_2O + 3\ H_2O = 3\ [KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3H_2O]. \quad (1)$$

Реакція відбувається у тому випадку, коли склад рідкої фази лежить у полі кристалізації каїніту, для цього використовували ХМР. Оборотний ХМР і карналіт утворюються на стадії випарювання надлишкових шенітових розчинів переробки полімінеральної калійної руди. На цій стадії можна регулювати концентрацію магній хлориду в розчині, тому потрібно було вивчити його взаємодію з лангбейнітом.

У лабораторних умовах вивчали процес конверсії природного лангбейніту з розчинами з різною концентрацією $MgCl_2$. Природний лангбейніт для досліджень відбирали в кар'єрі, подрібнювали до розміру менше 3 мм, відмивали водою від легкорозчинних солей, міжкристальну воду витісняли ацетоном, сушили при 50 °С в повітряному термостаті протягом одної доби і відділяли фракцію 1–3 мм. Підготовлена лангбейнітова руда мала склад (мас. %): $K^+$–18,33; $Mg^{2+}$ –11,40; $Na^+$ –



Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

0,45; Cl – 0,69; $SO_4^{2-}$ – 68,25; $H_2O$ – 0,82. (Мінеральний склад мас. % : лангбейніт – 97,27; кізерит – 0,97; галіт – 1,14; $H_2O$ – 0,62.) Для приготування ХМР концентрацій 20, 24, 27, 30, 32, 35 % $MgCl_2$ брали розчин складу, (мас. %) : $K^+$ – 1,21; $Mg^{2+}$ – 5,74; $Na^+$ – 0,67; Cl – 16,98; $SO_4^{2-}$ – 2,56; $H_2O$ – 72,84, (22,5 % $MgCl_2$) і кристалогідрат $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (ч.д.а). Лангбейніт і ХМР, попередньо нагріті до температури досліду, змішували в ексикаторах у масовому співвідношенні 1:1. Суміші поміщали в повітряні термостати за температури (50±1) °С і витримували протягом 240 годин, періодично перемішуючи та відбираючи проби через 24, 120, 240 год. Відібрані проби фільтрували на лійці Бюхнера, фільтрат стікав у попередньо зважену пробірку, а тверду фазу промивали від міжкристального розчину рафінованою рослинною олією та ацетоном і висушували при 50 °С. Рідку і тверду фази аналізували на вміст $K^+$, $Na^+$ – полуменево-фотометричним; $Ca^{2+}$, $Mg^{2+}$ – комплексонометричним; $Cl^-$ – меркуриметричним і $SO_4^{2-}$ – гравіметричним методами. Матеріальний баланс розраховавали на ПК методом розв'язання системи рівнянь за вмістом іонів у рідкій і твердій фазах. Мінеральний склад розраховували за відомим сольовим складом, використовуючи прийняту в галургії методику, ступінь конверсії (β) – за рівнянням (2):

$$\beta = 1 - \frac{m_{т.ф} \cdot (C_{Ka} \cdot 0{,}3858 + C_{Ki} \cdot 0{,}6941)}{100 \cdot 0{,}6944}, \qquad (2)$$

де $m_{т.ф}$ – маса твердої фази; $C_{Ka}$ – вміст каїніту, %; $C_{Ki}$ – вміст кізериту, %; 100 – наважка La; 0,6944 – вміст $SO_4^{2-}$ в лангбейніті; 0,3858 – вміст $SO_4^{2-}$ в каїніті; 0,6941 – вміст $SO_4^{2-}$ в кізериті.

Мінеральний склад твердих фаз подано в табл. 1.

*Таблиця 1*

**Мінеральний склад твердих фаз, отриманих при конверсії лангбейніту в ХМР, з різними концентраціями $MgCl_2$**

| $C_{MgCl2}$, % | t, год | La | Ka | $MgSO_4 \cdot xH_2O$ | Si | Ga | Kr | $H_2O$ | β |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 20 | 24 | 95,91 | – | 1,90 | – | 1,15 | – | 1,04 | 1,75 |
| | 120 | 94,95 | 1,49 | 2,29 | 0,25 | 1,02 | – | – | 2,80 |
| | 240 | 94,24 | 1,49 | 3,22 | 0,98 | ,07 | – | – | 3,64 |
| 24 | 24 | 90,51 | 3,99 | 3,00 | – | 1,53 | – | 0,97 | 9,9 |
| | 120 | 74,66 | 21,29 | 3,62 | 0,28 | 0,15 | – | – | 28,7 |
| | 240 | 53,37 | 38,74 | 5,78 | – | 0,26 | – | 1,85 | 37,1 |
| 27 | 24 | 81,34 | 13,79 | 3,10 | – | 1,19 | – | 0,58 | 15,3 |
| | 120 | 59,92 | 33,51 | 6,20 | – | 0,18 | – | 0,19 | 31,5 |
| | 240 | 44,70 | 45,86 | 7,27 | – | 0,06 | – | 2,11 | 39,7 |
| 30 | 24 | 67,94 | 25,99 | 4,17 | – | 1,53 | – | 0,37 | 20,9 |
| | 120 | 66,27 | 27,74 | 5,00 | 0,16 | 0,83 | – | – | 25,5 |
| | 240 | 49,93 | 41,48 | 6,94 | – | 0,69 | – | 0,96 | 36,2 |
| 32 | 24 | 72,5 | 20,0 | 5,3 | – | 1,50 | – | 0,7 | 18,4 |
| | 120 | 56,8 | 32,16 | 7,8 | – | 1,64 | – | 1,60 | 28,8 |
| | 240 | 46,79 | 34,67 | 12,05 | 3,87 | 1,25 | – | 1,37 | 32,5 |
| 35 | 24 | 50,21 | 34,21 | 13,58 | 0,9 | 1,10 | – | – | 38,9 |
| | 120 | 5,96 | 61,07 | 21,70 | – | 0,54 | 8,14 | 0,40 | 89,3 |
| | 240 | 2,94 | 61,45 | 20,13 | – | 0,37 | 12,11 | 3,00 | 92,5 |

*Примітка.* La – лангбейніт, Ka – каїніт, Si – сильвін, Ga – галіт, Kr – карналіт.

Найповільнішою стадією процесу конверсії є розчинення лангбейніту в ХМР. Вона відбувається за механізмом "стиснення кулі". Кінетика процесу конверсії, як і більшість топохімічних реакцій, описується рівнянням Єрофєєва [3]:

$$\beta = 1 - \exp(-k \cdot t^n), \qquad (3)$$

де β – ступінь конверсії, n – порядок реакції.



Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Прологарифмувавши рівняння (3), отримаємо :

$$n \cdot lgt = lg\ 1/k + lg\ [-ln(1-\beta)]. \quad (4)$$

Конверсія лангбейніту в каїніт у координатах lg [–ln(1–β)] – lgt описується прямими лініями (рис. 1). Логарифм константи швидкості процесу конверсії дорівнює кутовому коефіцієнту (b) у рівнянні прямої. В табл. 2 подано значення lg k і k при різних концентраціях ХМР.

*Таблиця 2*

**Значення констант швидкості реакції конверсії при різних концентраціях *$MgCl_2$* в ХМР**

| C($MgCl_2$), % | lgk | k |
|---|---|---|
| 20 | -2,195 | 0,006 |
| 24 | -1,875 | 0,013 |
| 27 | -1,451 | 0,035 |
| 30 | -1,005 | 0,099 |
| 32 | -1,060 | 0,089 |
| 35 | -1,265 | 0,047 |

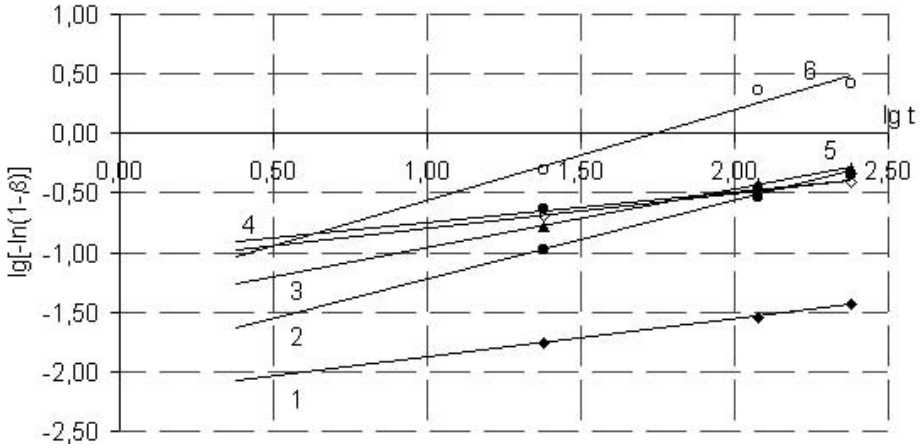


*Рис. 1. Визначення константи швидкості (k) реакції конверсії лангбейніту в ХМР при різних концентраціях $MgCl_2$, %:*
*1 – 20; 2 – 24; 3 – 27; 4 – 30; 5 – 32; 6 – 35*

На рис. 2 зображено залежність константи швидкості реакції конверсії лангбейніту в ХМР від концентрації $MgCl_2$. З рисунка видно, що при концентрації 24 % швидкість реакції низька і константа дорівнює 0,013, при 27 % – 0,035, а максимум припадає на концентрацію 30 %, при якій k = 0,099, при подальшому зростанні концентрації $MgCl_2$ в розчині до 35 % константа швидкості знижується до 0,047. Це можна пояснити зменшенням активності води, а відповідно зменшенням ступеня дисоціації $MgCl_2$ в концентрованих розчинах.

ХМР служить середовищем для перебігу реакції конверсії лангбейніту і після того, коли прореагує $MgCl_2$ розчину, починає розчинятися $MgCl_2$ твердої фази карналіту. Отже, важливо знати концентрацію $MgCl_2$, яка досягається при розчиненні карналіту. Тому досліджували процес розчинення карналіту за 20 і 50 °С у воді. Результати експерименту зображено на рис. 3, з якого видно, що найвища концентрація (26,4 %) $MgCl_2$ у розчині досягається при 50 °С за 10 хв. Тому для конверсії лангбейніту потрібно використовувати випарений до концентрації більше 30 % $MgCl_2$. У такому розчині карналіт не розчинятиметься. Концентрація $MgCl_2$ в розчині під час конверсії лангбейніту поступово зменшуватиметься і проходитиме через значення (30 % $MgCl_2$), яке відповідає найбільшій константі швидкості реакції, після чого знижуватиметься до 26,4 % $MgCl_2$, коли починає розчинятися $MgCl_2$ карналіту.



Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

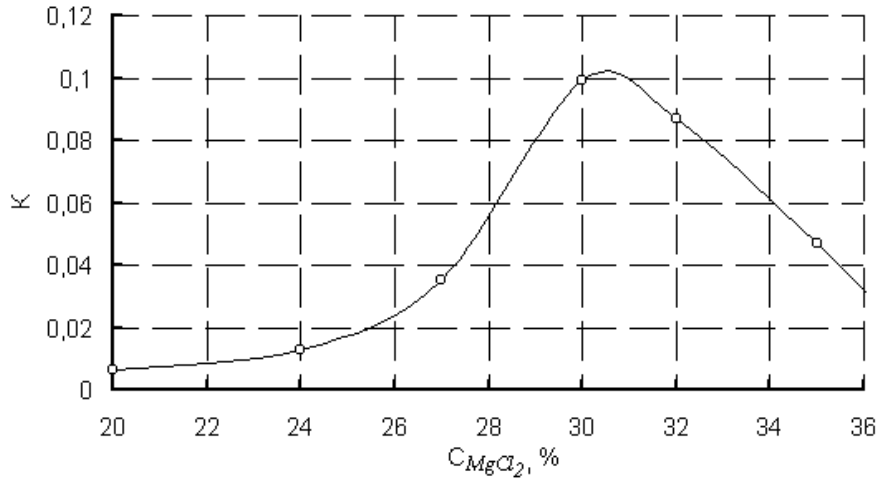


*Рис. 2. Залежність констант швидкості процесу конверсії лангбейніту в ХМР від концентрації $MgCl_2$*

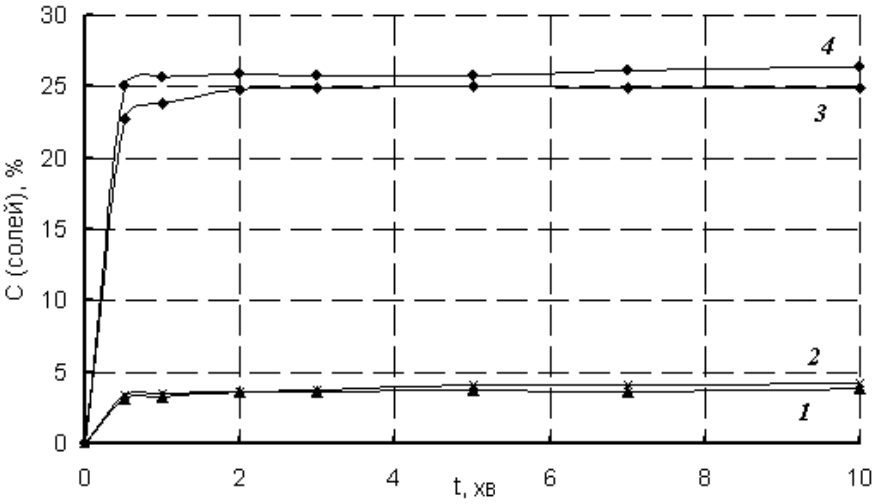


*Рис. 3. Зміна концентрацій солей при розчиненні карналіту у воді: 1 – KCl (20 °C); 2 – KCl (50 °C); 3 – $MgCl_2$ (20 °C); 4 – $MgCl_2$ (50 °C)*

До складу полімінеральних руд Прикарпаття входять, крім лангбейніту, такі важкорозчинні мінерали, як полігаліт (близько 5 %), та кізерит (10 %) [1]. Важливо знати їх поведінку при конверсії лангбейніту. Тому вивчали вплив хлоридмагнієвого розчину на процес їх конверсії у каїніт. Для дослідження використовували кізеритову та полігалітову породи, відмиті від легкорозчинних солей. Полігалітова мала склад, мас. %: $K^+$ – 12,00; $Mg^{2+}$ – 3,42; $Ca^{2+}$ – 14,09; $Na^+$ – 0,12; $SO_4^2$ – 61,45; Cl – 0,65; $H_2O$ – 5,69; н.з. – 2,58. Або мінеральний склад, мас. % : ангідрит – 9,54; полігаліт – 84,82; сильвін – 0,98; галіт – 0,30; $H_2O$ – 0,62; н.з. – 2,58. Іонний склад кізеритової породи, мас. %: $K^+$ – 9,12; $Mg^{2+}$ – 13,28; $Ca^{2+}$ – 0,8; $Na^+$ – 0,19; $SO_4^2$ – 64,94; Cl – 0,78; $H_2O$ – 8,72; н.з. – 2,17. Мінеральний склад, мас. % : ангідрит – 0,54; полігаліт – 4,81; лангбейніт – 42,2; кізерит – 46,35; сильвін – 1,03; галіт – 0,48; $H_2O$ – 2,42; н.з. – 2,17.

Конверсія кізериту проходить за рівнянням реакції (4):

$$MgSO_4 \cdot H_2O + KCl + 2H_20 \rightarrow KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\, H_2O. \quad (5)$$

ХМР також служить середовищем для кристалізації каїніту.

У кізеритовій породі присутній також лангбейніт, тому треба розрахували витрату магній хлориду і на його конверсію, що відбувається за реакцією (6):

$$2MgSO_4 \cdot K_2SO_4 + KCl + MgCl_2 = 3KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\, H_2O. \quad (6)$$



Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

Методика проведення експерименту була аналогічна експериментам із лангбейнітом. Для конверсії брали 375 г кізеритової породи, 696 г ХМР і 122 г KCl.

Ступені конверсії кізериту розраховано за формулою:

$$\beta=1 - \frac{m_{т.ф} \cdot C_{Ki}}{m_р \cdot 0{,}4635}, \qquad (7)$$

де $m_{т.ф}$ – маса твердої фази ; $C_{Ki}$ – вміст кізериту; $m_р$ – маса руди, взятої для експерименту; 0,4635 – вміст кізериту в руді.

Як видно з рис. 4 (крива 2) ступінь конверсії кізериту з часом зростає і за 3 доби становить 23,1 %, за 10 діб – 63,6 %, а потім не міняється. Результати проведених досліджень підтверджують перебіг процесу конверсії кізериту в каїніт, у присутності ХМР.

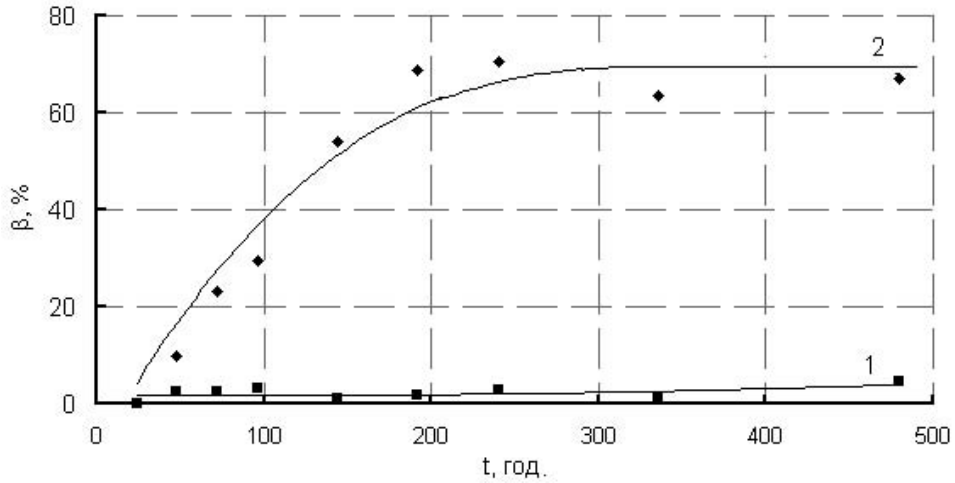


*Рис. 4. Зміна ступеня конверсії (β):*
*1 – полігаліту; 2 – кізериту з часом*

Досліджували також поведінку полігалітової породи в середовищі ХМР. Процес конверсії може відбуватися за реакцією :

$$K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O + 4H_2O + MgCl_2 = 2[KCl \cdot MgSO_4 \cdot 3\,H_2O] + 2CaSO_4\,. \qquad (8)$$

За рівнянням (8) розрахували потрібну кількість ХМР. Для експерименту брали 900 г полігалітової породи і 538 г ХМР.

Методика проведення експерименту аналогічна попереднім дослідам з кізеритовою породою. За матеріальними балансами і мінеральним складом твердих фаз за формулою (9) розрахували ступінь конверсії полігаліту:

$$\beta=1 - \frac{m_{т.ф} \cdot C_{Po}}{m_р \cdot 0{,}8482}, \qquad (9)$$

де де $m_{т.ф}$ – маса твердої фази; $C_{Po}$ – вміст полігаліту; $m_р$– маса полігалітової руди, взята для експерименту; 0,8482 – вміст полігаліту в руді.

На рис. 4 лінія ступеня конверсії полігаліту (крива 1) подана прямою, майже паралельною осі абсцис, що свідчить про відсутність процесу конверсії полігаліту. Це пояснюється тим, що поверхня частинок полігаліту покривається щільною плівкою двоводного гіпсу, що перешкоджає проникненню KCl і $MgCl_2$ до його поверхні. Отже, полігаліт під час конверсії залишається без змін і як важкорозчинний мінерал втрачається під час переробки полімінеральної руди з нерозчинним залишком.

**Висновок.** Одержані результати дали змогу визначити оптимальну концентрацію $MgCl_2$ в розчині для конверсії лангбейніту в каїніт, дослідити перебіг реакції конверсії кізериту в каїніт та



Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua

відсутність взаємодії полігаліту з ХМР і можуть бути використані в технології переробки полімінеральних калійних руд Прикарпаття.

*1. Грабовенко В.А. Производство бесхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с. 2. Хацевич О.М., Костів І.Ю. Переробка полімінеральних калійних руд Прикарпаття з конверсією лангбейніту в каїніт // Вісн. ЧДТУ. – 2004. – № 3. – С. 145–148. 3. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Фзическая химия. – М.:Высшая школа, 1988. – 496 с.*

**УДК 541.181**

**І.М. Кріп, М.А. Фетісова**
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра загальної хімії

# МОДИФІКУВАННЯ БЕНТОНІТОВИХ ГЛИН РІДКИМИ ВІДХОДАМИ ХЛОРИДУ МІДІ

*© Кріп І.М., Фетісова М.А., 2005*

**Синтезовано зразки фероціаніду міді на глинистій матриці, досліджено хімічні реакції, які відбуваються під час обробки бентонітової глини розчином хлориду міді, встановлено можливість синтезу фероціанідів інших металів.**

**Ferrocyanide containing samples on clay matrix have been synthesized, the chemichal reactions accompanying the process of bentonite clays treatment by copper chloride have been explored; possibility of ferrocyanide of other metals synthesis has been established.**

**Стан проблеми.** Існуючі технології переробки рідких металовмісних відходів є матеріало- та енергоємними і, як правило, не застосовуються для масової утилізації наявних відходів. На території багатьох областей України на складах у закритих ємностях зберігаються значні кількості металомістких відходів. Більшість таких нагромаджувачів споруджені без належного інженерного захисту і становлять загрозу навколишньому середовищу. Обсяг знешкодження та утилізації відходів становить приблизно 0,5–2 % від їх кількості. Так, у Львівській області кількість утилізованих відходів гальванічних виробництв становить приблизно 0,6 т/рік, тоді як на складах зберігається 140 т [1]. Отже, гостро постає проблема розробки технології утилізації цього типу відходів.

Рідкі металомісткі відходи є цінною сировиною для модифікування бентонітових глин з метою покращання їх сорбційних властивостей. Отримані продукти можуть застосовуватися як сорбційні матеріали. Проте під час використання природних глинистих мінералів вартість сорбційних матеріалів є достатньо високою.

На Яворівському ДГХП "Сірка" на території Язівського родовища наявні відвали карбонатовмісних бентонітових глин, що займають значні площі родючих ґрунтів. Запаси бентонітових глин в районі становлять 1 млрд. тонн. Такі глини з успіхом можуть застосовуватися для утилізації рідких металовмісних відходів з одночасним синтезом сорбційних матеріалів.

**Аналіз останніх досліджень та публікацій.** Бентонітові глини мають високу гідрофільність [3]. При об'ємному контакті бентоніту з водою вона проникає в міжшаровий простір монтморилоніту, гідратує його поверхню і обмінні катіони, що викликає набухання мінералу. При обмеженні простору для вільного розбухання у присутності води утворюється щільний гель, який перешкоджає подальшому проникненню вологи.

Відомо [2], що в результаті кислотної активації глин відбувається зниження вмісту карбонатів кальцію та магнію та збільшується кількість дефектів у кристалічній структурі монтморилоніту і за рахунок цього збільшується питома поверхня.



Lviv Polytechnic National University Institutional Repository http://ena.lp.edu.ua