

Tadeusz PIENIAŻEK *
Aurelia MILEWSKA *
Ewa MORDARSKA *

ROZKŁAD POLIHALITU WĘGLANEM MAGNEZOWYM

W pracy zawarto wyniki badań nad rozkładem polihalitu węglanem magnezowym i dolomitem w obecności dwutlenku węgla i kwasu siarkowego. Uzyskane roztwory poreakcyjne można wykorzystać do otrzymywania przez krystalizację czystego epsomitu ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), a przez wysalanie substancjami organicznymi mieszaniny epsomitu z szenitem ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$).

W celu wyżywienia rosnącego liczebnie społeczeństwa jest konieczne zapewnienie prawidłowych warunków wysokiej produkcji roślinnej, a przez to także zwierzęcej. Jest to możliwe między innymi poprzez nawożenie gleby wystarczającymi ilościami nawozów mineralnych, zawierających azot, fosfor i potas oraz wapń i magnez, dostarczanych do gleby w odpowiednich stosunkach, a także mikroelementów jak bor, miedź, cynk, mangan i innych (Zięba S.1986).

Jednym z głównych czynników ograniczających wysokie plonowanie gleb polskich jest nadmierne ich zakwaszenie, wywołane działaniem nieodpowiednich nawozów mineralnych, brakiem wapnia, opadami SO_2 pochodzącymi ze spalania węgla, a także z powodu niskiej zawartości magnezu.

Badania rolnicze wykazują, że magnez pobierają rośliny przez cały okres wegetacji, w ilości zależnej od gatunku rośliny oraz zasobności gleby w magnez przyswajalny. Zawartość magnezu przyswajalnego w glebach zależy w znacznym stopniu od skały pierwotnej, z której powstała gleba. Gleby utworzone z piasku odznaczają się niedużą zawartością magnezu; podobnie ubogie są gleby torfowe. Natomiast gleby powstałe z piasków

* Instytut Technologii Nieorganicznej i Nawozów Mineralnych Politechniki Wrocławskiej, 50-370 Wrocław

gliniastych i glin: czarnoziemy, szaroziemny i gleby kasztanowe posiadają znaczną ilość przyswajalnego magnezu. Jest on niezbędny roślinie do prawidłowego funkcjonowania procesów życiowych, aktywuje wiele enzymów wpływających między innymi na przemianę związków fosforowych biorących udział w syntezie węglowodanów, kwasów organicznych, białek i tłuszczów oraz wchodzi w znacznych ilościach w skład chlorofilu. Magnez wywiera istotny wpływ na jakość nasion i wykształcenie się owocu.

Badania nad zasobnością magnezu w glebach Polski wykazały, że około 25% to gleby o niskiej jego zawartości. Stąd wynika konieczność nawożenia związkami magnezowymi.

Rola wapnia w glebie jest również bardzo duża. Wapń decyduje o żyzności gleby oraz o wielu jej właściwościach fizycznych, chemicznych i biologicznych. Zawartość wapnia w glebie waha się od 0,1 do 1,5% i również zależy od skały macierzystej, z której powstała. Wapń występuje w glebie jako składnik minerałów, w postaci soli o różnej rozpuszczalności, w formie jonów Ca^{2+} oraz w związkach organicznych. Duże ilości wapnia stwierdza się przede wszystkim w zielonych częściach rośliny, zarówno w postaci związków mineralnych, jak i organicznych (Lityński T. 1982).

Stosowanie magnezu i wapnia w nawożeniu roślin nabiera coraz większego znaczenia. Spośród nawozów jedynie wapno magnezowe tlenkowe jest wytwarzane całkowicie z krajowych surowców (dolomity prażone). Polska posiada duży zasób surowców jak np. dolomity ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$), magnezyty (MgCO_3) oraz polihalit ($\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), nadających się do produkcji deficytowych nawozów magnezowo-wapniowych.

Odkrycie złóż polihalitu w Polsce spowodowało zainteresowanie się rolnictwa tym minerałem ze względu na możliwość otrzymania przede wszystkim siarczanów: potasu i magnezu oraz wapnia, najkorzystniej w formie tlenkowej lub węglanowej.

Zastosowanie różnych metod utylizacji polihalitu pozwala otrzymać produkty w postaci czystych soli magnezowo-potasowych i w niektórych metodach wapnia w postaci CaO lub CaCO_3 (Bobrownicki W. 1969). Na uwagę zasługuje proces kalcynacji polihalitu w temperaturze ok. 400°C , który powoduje zmianę jego struktury mineralogicznej i zwiększa rozpuszczalność K_2SO_4 i MgSO_4 w wodzie.

Część doświadczalna

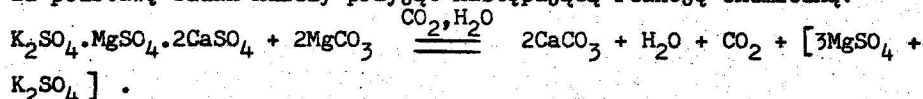
1. Cel pracy

Celem pracy było zbadanie reakcji pomiędzy polihalitem i wodorowęglanem magnezowym, w środowisku kwaśnym.

Źródłem tego związku mogłyby być krajowe dolomity i magnezyty. Magnez

zawarty w tych surowcach jest prawie niedostępny dla roślin, z powodu minimalnej rozpuszczalności w wodzie lub roztworze glebowym. Wg patentu K. Büchnera (Büchner K. 1930) możliwy jest odzysk potasu i magnezu z kalcynowanego polihalitu przez rozkład węglanem magnezowym w środowisku wodnym w obecności dwutlenku węgla.

Za podstawę badań należy przyjąć następującą reakcję chemiczną:



Wprowadzając do reakcji kwas siarkowy zamiast CO_2 uzyskuje się produkt stały w postaci siarczanu wapniowego.

2. Materiały i metody badań

W badaniach stosowano następujące surowce:

- polihalit kłodawski rozdrobniony do granulacji $\leq 0,2$ mm odmyty od NaCl, niekalcynowany o składzie:

K_2SO_4	-	22,1% mas.
MgSO_4	-	13,3% mas.
CaSO_4	-	55,3% mas.

oraz polihalit kalcynowany w czasie 0,5 h w temperaturze 400°C o składzie:

K_2SO_4	-	24,0% mas.
MgSO_4	-	14,5% mas.
CaSO_4	-	60,1% mas.

- magnezyt mielony z Braszowic k/Ząbkowic Śl.

MgO	-	42,70% mas.
CaO	-	5,66% mas.
CO_2	-	48,30% mas.

- dolomit mielony z Pisarzowic k/Kamiennej Góry

MgO	-	20,50% mas.
CaO	-	30,90% mas.
CO_2	-	5,90% mas.

cz. nierozp. w HCl - 5,90% mas.

- MgCO_3 cz. produkcji POCh Gliwice

- Gazowy CO_2 w butli stalowej z reduktorem.

Reakcję prowadzono w kolbach umieszczonych w termostacie z mieszadłem mechanicznym, wprowadzając do nich CO_2 . Otrzymane produkty reakcji określano metodami analizy chemicznej (Minczewski J. 1965).

Fazę stałą obserwowano za pomocą mikroskopu ze światłem spolaryzowanym

t. MIN-8 lub badano chemicznie.

3. Zestawienie i omówienie wyników uzyskanych w czasie wykonywania doświadczeń

3.1. Rozkład surowców wodą

3.1.1. Rozkład polihalitu wodą

Rozkład polihalitu kalcynowanego wodą jest całkowity. Do roztworu przechodzą siarczany potasowy i magnezowy. Jeśli proces przebiega poniżej temperatury 40°C to przy stężeniu K_2SO_4 w roztworze ok. $3\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$ istnieje możliwość utworzenia się stałego produktu: syngenitu $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Powoduje to obniżenie stężenia K_2SO_4 .

3.1.2. Rozkład magnezytu wodą

Próbie rozkładu magnezytu wodą przeprowadzono w 100°C w czasie 1 godziny przy stosunku fazy ciekłej do stałej L:S = 25:1, uzyskując rozkład w wysokości 0,46% całkowitej ilości MgO.

3.1.3. Rozkład dolomitu wodą

Wydażność rozkładu dolomitu wodą wynosi 0,04% MgO. Stosując 2%-wy kwas cytrynowy rozpuszczalność zwiększa się do 5% MgO.

3.2. Rozkład surowców dwutlenkiem węgla

3.2.1. Rozkład dolomitu dwutlenkiem węgla

Podczas nasycania zawiesiny wodnej dolomitu gazowym CO_2 w temperaturze 25°C przy L:S = 25:1, w czasie 1 godziny, stwierdzono, że 11,3% MgO i 3,5% CaO przechodzi do roztworu wodnego. Wyższy jest rozkład MgCO_3 .

3.2.2. Rozkład magnezytu dwutlenkiem węgla

Stopień rozkładu magnezytu przeprowadzony identycznie jak dolomitu wynosi 18,2% MgO.

3.2.3. Rozkład węglanu magnezowego dwutlenkiem węgla

Przez zawiesinę wodną MgCO_3 przepuszczano gazowy CO_2 w temperaturze 25°C , w czasie 4 godzin, kontrolując wytrącanie MgCO_3 . Po reakcji odfiltrowano nieprzereagowany MgCO_3 , uzyskując roztwór $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ o stężeniu $17,74\text{ g Mg}(\text{HCO}_3)_2/\text{dm}^3$.

3.3. Rozkład polihalitu wodorowęglanem magnezowym

W celu przeprowadzenia reakcji:

$$\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 + 2\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2 = 2\text{CaCO}_3 + 2\text{CO}_2 + [3\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}]$$

zastosowano roztwór $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ uzyskany w p.3.2.3 w temperaturze 40°C w czasie 1 godziny. W reakcji używano różne ilości $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ w stosunku

do zawartości CaSO_4 w polihalicie. Wyniki przedstawiono w tabeli 1.

Tabela 1

Rozkład polihalitu nasyconym roztworem wodorowęglanu magnezowego, w temp. 40°C , w czasie 1 godziny

Lp.	Rodzaj poli- halitu	Ilość $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ w stos. do CaSO_4 w polihalicie [%]	Stopień przej- ścia MgO do roztworu po- reakcyjnego	Stężenie MgSO_4 w roz- tworze [%]	Faza stała
1	niekalcyn.	100 (stech)	88,2	1,66	CaCO_3
2	—"	105	89,7	1,67	—"
3	—"	110	94,0	1,73	—"
4	—"	120	94,6	1,70	—"
5	kalcyn.	100	92,8	2,12	—"
6	—"	110	94,8	1,73	—"
7	—"	120	96,4	1,73	—"
8	—"	130	96,6	1,73	—"
9	—"	140	96,6	1,69	—"
10	—"	150	97,6	1,70	—"

Stopień przejścia MgO z polihalitu do roztworu jest wysoki. W fazie stałej dtwierdza się obecność CaCO_3 . Niskie stężenie MgSO_4 ok. 2% w roztworze poreakcyjnym jest spowodowane wysokim stosunkiem L:S, wynikającym ze stężenia $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ w roztworze do reakcji. Rodzaj użytego polihalitu: niekalcynowany i kalcynowany nie ma znaczenia w tej reakcji rozkładu.

3.4. Rozkład surowców kwasem siarkowym

W kolejnych doświadczeniach, do rozkładu surowców zawierających węglan magnezowy zastosowano H_2SO_4 , ponieważ użycie CO_2 dawało niskie wyniki rozkładu.

3.4.1. Rozkład dolomitu kwasem siarkowym

Rozkład dolomitu przeprowadzono w temperaturze 40°C , w czasie 1 godziny. Zastosowano 10%-wy nadmiar H_2SO_4 , przy stosunku L:S = 10:1. Po reakcji roztwór odfiltrowano i przemyto niewielką ilością wody. W roztworze oznaczono MgO wykazując, że do roztworu przeszło 75,3% MgO.

3.4.2. Rozkład magnezytu kwasem siarkowym

Rozkład magnezytu przeprowadzony jak w wypadku dolomitu wynosi 69,5% MgO.

3.4.3. Rozkład węglanu magnezowego kwasem siarkowym

Rozkład węglanu magnezowego kwasem siarkowym jest całkowity.

3.4.4. Rozkład polihalitu i dolomitu kwasem siarkowym.

Na polihalit z dodatkiem dolomitu podziałano kwasem siarkowym. Ilość dolomitu tak dobierano, aby węglan magnezowy zawarty w dolomicie wchodził w reakcję z siarczanem wapniowym polihalitu, a dodatek kwasu siarkowego obliczano, biorąc za podstawę ilość stechiometryczną, potrzebną do rozkładu dolomitu.

Odfiltrowano roztwór od osadu i ustalono jego skład chemiczny. Wyniki zestawiono w tabeli 2. Na podstawie ilości MgO w podstawowym roztworze poreakcyjnym stwierdzono, że roztwór jest bogatszy w MgO, gdy w reakcji z polihalitem bierze udział większa ilość kwasu siarkowego i dolomitu. Fazę stałą stanowi nierozłożony dolomit i siarczan wapniowy.

Tabela 2

Rozkład polihalitu niekalcynowanego i kalcynowanego dolomitem w obecności kwasu siarkowego w temperaturze 40°C

Lp.	Stos. L:S	Rodz. polihal.	Ilość H ₂ SO ₄ w stos. do ilości dolom.	Rozkładany surowiec	Skład r-ru poreakcyjnego w [%]				W r-rze podst. wykorzyst. MgO [%]	Faza stała
					H ₂ SO ₄	K ₂ O	CaO	MgO		
1	3:1	niekal	25%	Polihalit + 110% dolomitu	-	1,14	0,16	1,95	36,0	Dolomit + CaSO ₄ ·2H ₂ O
2	2:1	-"	25%		-	1,82	0,27	2,89	32,6	
3	3:1	kalc.	25%		-	1,38	0,17	2,31	40,8	
4	2:1	kalc.	25%		-	1,91	0,16	1,93	33,0	
5	2:1	-"	20%		8,9	1,76	1,12	4,6	54,4	
6	2:1	-"	25%		10,55	2,27	1,42	5,22	57,8	
7	2:1	kalc.	30%		37,02	2,21	1,38	5,08	56,9	

Roztwory wg tabeli 2 lp. 5-7 ponownie użyto do rozkładu nowych porcji polihalitu oraz polihalitu i dolomitu w celu wzbogacenia ich w MgSO₄ i K₂SO₄.

Powstały nowe roztwory o wyższej zawartości MgSO₄ i K₂SO₄ oraz zmniejszonej ilości H₂SO₄. Składy chemiczne tych roztworów przytoczono w tabeli 3.

Tabela 3

Składy chemiczne roztworów stężonych do krystalizacji soli siarczanowych magnezowo-potasowych

Lp.	Skład chemiczny roztworu [%]			
	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ O
1	21,3	7,6	8,4	62,7
2	19,4	5,1	10,3	65,2
3	18,0	7,3	12,1	62,6

3.5. Wykorzystanie roztworów poreakcyjnych do otrzymywania siarczanu magnezowego

3.5.1. Krystalizacja soli siarczanowych magnezowo-potasowych przez odparowanie roztworów

Dokładnie odważone porcje roztworów wg tabeli 3 ogrzewano w temperaturze 90°C do pojawienia się kryształów. Następnie roztwory schłodzono i po oddzieleniu fazy stałej zanalizowano osad. W tabeli 4 przedstawiono skład chemiczny roztworów po krystalizacji fazy stałej. Fazę stałą stanowi MgSO₄·7H₂O, który krystalizuje z wydajnością od 66,8 do 76% w przeliczeniu na MgSO₄.

Tabela 4

Skład chemiczny roztworów po krystalizacji MgSO₄·7H₂O

Lp.	Skład chemiczny roztworu [%] po krystalizacji				Faza stała	Stopień krystaliz. MgSO ₄ [%]
	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ O		
1	17,6	18,0	21,0	43,4	MgSO ₄ ·7H ₂ O	66,8
2	14,9	12,5	25,4	47,2	MgSO ₄ ·7H ₂ O	68,9
3	11,3	19,0	27,8	41,9	MgSO ₄ ·7H ₂ O	76,0

3.5.2. Wysalanie soli siarczanowych magnezowo-potasowych z roztworów za pomocą rozpuszczalników organicznych

Do wysalania zastosowano takie rozpuszczalniki organiczne jak metanol i etanol. O doborze tych rozpuszczalników decyduje fakt, że są one dostępne, stosunkowo tanie i dają się regenerować. Do krystalizatorów wprowadzane znane ilości roztworów i różne ilości odpowiedniego czynnika

wysalającego. Powstałe kryształy odsączono pod próżnią, wysuszono i zważono, a następnie analizowano. Ilość wprowadzanego rozpuszczalnika wyrażano w postaci ułamka wagowego, a następnie wynik przedstawiono w % :

$$x = \frac{m_{\text{alk}}}{m_{\text{alk}} + m_{\text{MgSO}_4} + m_{\text{K}_2\text{SO}_4} + m_{\text{H}_2\text{SO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot 100$$

uł.wag.

$$y = \frac{\frac{m_{\text{alk}}}{M_{\text{alk}}}}{\frac{m}{M_{\text{alk}}} + \frac{m}{M_{\text{MgSO}_4}} + \frac{m}{M_{\text{K}_2\text{SO}_4}} + \frac{m}{M_{\text{H}_2\text{SO}_4}} + \frac{m}{M_{\text{H}_2\text{O}}}}$$

uł.mol

m - masa g

M - masa molowa

Wyniki dla metanolu zestawiono w tabeli 5, a dla etanolu w tabeli 6.

Tabela 5

Wysalanie metanolem

Lp.	R-r	Uł.wag. metano- lu [%]	Uł.mol. metano- lu [%]	Skład chemiczny osadu [%]			Stop.wysolenia [%]	
				MgSO ₄	K ₂ SO ₄	H ₂ O	MgSO ₄	K ₂ SO ₄
1	1	23,35	0,2	40,6	17,5	41,9	21,1	25,5
2	1	42,23	0,375	39,2	19,4	41,4	31,0	43,2
3	1	54,92	0,5	42,3	18,5	39,2	37,6	46,8
4	2	23,35	0,192	42,0	16,0	42,0	22,6	32,8
5	2	37,86	0,323	39,1	18,4	42,5	28,6	51,3
6	2	42,23	0,364	38,1	18,5	43,4	29,6	54,5
7	3	37,86	0,317	37,5	18,7	43,8	20,4	25,2
8	3	60,36	0,537	38,7	19,8	41,5	18,4	23,0
9	3	64,63	0,582	40,5	17,5	42,0	18,2	19,4

Stwierdzono, że metanol powoduje wysalanie dobrze wykształconych, dobrze filtrujących się kryształów K₂SO₄·MgSO₄·6H₂O i MgSO₄·7H₂O, a etanol wysala źle filtrujące się, drobne kryształy MgSO₄·7H₂O. W obu wypadkach kryształy zawierają ok. 2% H₂SO₄, który pochodzi z roztworu przyczepnego.

Tabela 6

Wysalanie etanolem

Lp.	R-r	Uł. wag. C_2H_5OH [%]	Uł. mol C_2H_5OH [%]	Skład chemiczny osadu [%]		Stopień wysolenia $MgSO_4$ [%]
				$MgSO_4$	H_2O	
1	1	13,17	0,08	49,9	50,1	56,7
2	1	19,35	0,122	45,9	54,1	91,0
3	1	26,69	0,172	45,8	54,2	100,0
4	2	13,17	0,076	45,7	54,3	61,2
5	2	15,40	0,090	50,3	49,7	71,7
6	2	19,35	0,117	50,5	49,5	99,8
7	3	10,82	0,06	47,7	52,3	56,1
8	3	19,35	0,144	43,2	56,8	96,7
9	3	23,28	0,138	43,9	56,1	100

4. Omówienie wyników badań

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można wyciągnąć następujące wnioski:

- wodorowęglan magnezowy w roztworze powoduje prawie całkowity rozkład polihalitu kalcynowanego i niekalcynowanego (tabela 1)
- zaletą procesu rozkładu polihalitu wodorowęglanem magnezowym jest otrzymywanie w efekcie dwóch produktów: stałego węglanu wapniowego oraz roztworu zawierającego siarczany magnezu i potasu. Wadą procesu jest niskie stężenie w roztworze wymienionych siarczanów,
- przy zastosowaniu dwutlenku węgla jest również możliwy rozkład polihalitu minerałami zawierającymi $MgCO_3$ (dolomit, magnezyt), jednak wydajność tej reakcji nie jest zadowalająca i wynosi 53,6% MgO dla dolomitu i 61,7% dla magnezytu,
- zastosowanie dodatku kwasu siarkowego do rozkładu polihalitu dolomitem zwiększa stężenie siarczanu magnezu w roztworze poreakcyjnym do 5,22% w przeliczeniu na MgO (tabela 2), a po zawróceniu do ponownego rozkładu zawartość siarczanu magnezu warasta do 7,14% MgO (tabela 3),
- użycie dolomitu i magnezytu w procesie rozkładu polihalitu w obecności kwasu siarkowego, stwarza możliwość wykorzystania tych surowców jako dodatkowego źródła rozpuszczalnych soli magnezowych,
- za optymalne warunki rozkładu polihalitu dolomitem i magnezytem w obecności kwasu siarkowego przyjęto temperaturę $40^{\circ}C$ i stosunek fazy ciekłej do stałej $L:S = 2:1$ lub $3:1$,

- przez odparowanie i schłodzenie roztworu poreakcyjnego uzyskuje się $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomit) z wydajnością ok. 80%, a przez wysalanie metanolem można otrzymać mieszaninę $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$ (szenitu) i $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ (epsomitu) o składzie 2 mole epsomitu na 1 mol szenitu, co daje zawartość składników nawozowych 13,5% MgO i 10,5% K_2O , natomiast etanol wysala $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, który zawiera 16,4% MgO,
- metanol wysala dobrze filtrujący się osad, a etanol epsomit w postaci drobnych kryształów.

5. Literatura

- 1 Bobrownicki W., Pieniążek T. Technologia soli potasowych, WNT Warszawa 1969
- 2 Bächner K. US Patent 1854687 August 9, 1930
- 3 Lityński T., Jurkowska H. Żyzność gleby i odżywianie się roślin, PWN Warszawa 1982
- 4 Minczewski J., Marczenko Z. Chemia analityczna, PWN Warszawa 1965
- 5 Zięba S. Materiały Zjazdu Naukowego PTChem i SITPChem, Opole 1986

ABSTRACT

Pieniążek T., Milewska A., Mordarska E., 1988. Decomposition of polyhalite with magnesium carbonate. Physicochem. Probl. Miner. Process., 20; 77-87 (polish text).

The results of the research work on the polyhalite decomposition by means of magnesium carbonate, magnesite and dolomite in the presence of carbon dioxide and sulphuric acid are presented.

The following obtained post-reaction solutions can be used in preparation: pure epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) by crystallization; mixture of the epsomite with schoenite by salting-out by means of organic substances.

Содержание

Т.Пеня́жек, А.Милевска, Э.Мордарска. 1988. Распад полигалита углекислым магнием. Физикохимические вопросы обогащения, 20; 77-87.

В работе заключены результаты исследований над распадом полигали-

та углекислым магнием, магнезитом и доломитом, в присутствии двуокиси углерода и серной кислоты.

Извлеченные пореакционные растворы можно использовать для получения: путем кристаллизации чистого эпсомита ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$), а в течение высушивания в присутствии органических веществ смеси эпсомита и шенита ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 6H_2O$).