

DOI <https://doi.org/10.32782/2078-0877-2026-26-1-16>

УДК 66.047; 544.421

О. А. Новохат, канд. техн. наук, доцент

ORCID: 0000-0002-1198-6675

В. В. Філіпов, аспірант

ORCID: 0009-0000-5098-5539

Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

e-mail: novokhatoleh@gmail.com

КІНЕТИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ДЕГІДРАТАЦІЇ БІШОФІТУ ЗА ТЕРМОРАДІАЦІЙНОГО ПІДВЕДЕННЯ ТЕПЛОТИ

Анотація. У статті досліджено кінетику ізотермічної дегідратації кристалічного бішофіту ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) при температурах 70 °С, 90 °С, 100 °С та 110 °С із терморадіаційним нагріванням. На основі експериментальних даних зміни маси бішофіту під час дегідратації отримано графічні залежності зміни ступеня дегідратації та кількості молекул кристалізаційної води в гідраті хлориду магнію. Установлено наявність двох кінетичних стадій процесу, що відображають зміну механізму дегідратації. Розраховано константи швидкості стадій процесу та значення ефективної енергії активації. Отримані результати можуть бути використані для прогнозування швидкості дегідратації бішофіту в технологічних процесах.

Ключові слова: бішофіт, хлорид магнію, гідрат, дегідратація, інфрачервоне випромінювання.

Постановка проблеми. Кристалічний природний бішофіт може містити воду в різних видах: вільну, адсорбовану й у складі молекул у формі гідрату.

Для отримання товарного матеріалу бішофіт зазвичай висушують від вільної й частково адсорбційної вологи. Потім упаковують у герметичну поліетиленову тару та відправляють на реалізацію. Проте в результаті порушення герметичності пакування бішофіт може поглинути вологу з навколишнього середовища. Це призведе до злежування та грудкування подрібненого мінералу. Тому досить поширеною є практика часткового видалення кристалічної вологи до рівня тетрагідрату хлориду магнію.

Подальше зниження частки кристалізаційної води до рівня дигідрату чи безводного хлориду магнію більш доцільне при транспортуванні на великі відстані й у разі потреби саме безводної солі.

Тому є важливим знати кінетичні закономірності дегідратації природнього мінералу бішофіту в його гексагідратній формі. Це дасть змогу підібрати правильний тепловий режим процесу, контролювати ступінь дегідратації та поточну форму гідрату, отримуючи якісний продукт без зайвих масових втрат.

Одним зі способів підведення теплоти є терморадіаційний спосіб. Проте, як показав аналіз літературних джерел, дослідження цього способу як джерела теплового потоку під час дегідратації бішофіту недостатньо висвітлене.

Аналіз останніх досліджень. Існує багато праць, які описують процес зневоднення бішофіту. Зокрема, описується сушіння бішофіту як видалення вільної та адсорбційної вологи [1; 2; 3]. Проте в таких роботах не досліджено явище дегідратації бішофіту, а саме видалення води в кристалізаційній формі в гідратах хлориду магнію. Хоча варто зазначити, що інколи часткова контрольована дегідратація спеціально проводиться й під час сушіння [4].

Також представлені публікації з описом досліджень щодо дегідратації бішофіту. Найбільш поширеним способом підведення теплоти до матеріалу в таких роботах є кондуктивно-конвективні способи, зокрема із застосування печей [5; 6; 7; 8], рідше просто кондуктивним [9].



Окремим в роботах висвітлюється тематика керованого пригнічення гідролізу під час нагрівання бішофіту, під час якого утворюються гідроксохлориди магнію [7; 8].

Окрім хімічно-орієнтованих робіт, значна кількість літературних джерел описує використання бішофіту як матеріалу для акумулювання теплоти [10; 11; 12; 13].

Дослідження дегідратації бішофіту за допомогою терморадіаційного способу підведення теплоти майже відсутні. У наявній літературі також немає аналізу зміни структури гідрату в молекулі бішофіту [14]. Це ускладнює задавання чітких параметрів технологічного процесу дегідратації залежно від необхідного ступеня дегідратації бішофіту певної структури гідрату.

Формулювання мети статті (постановка завдання). Терморадіаційний спосіб підведення теплоти досить поширений у зв'язку зі здатністю інфрачервоного випромінювання проникати вглиб матеріалу [15]. Для визначення доцільності застосування інфрачервоного випромінювання для дегідратації природного подрібненого бішофіту в початковій гексагідратній формі необхідно встановити кінетичні закономірності цього процесу. Їх аналіз дає змогу простежити динаміку стадій переходу гідратних форм під час дегідратації. У зв'язку з цим метою роботи є на основі експериментальних досліджень дегідратації бішофіту терморадіаційним способом отримати кінетичні залежності процесу, проаналізувати їх та оцінити доцільність застосування цього способу.

Основна частина. Для визначення кінетичних закономірностей першої стадії дегідратації шестиводного кристалічного бішофіту ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) застосовано дослідну сушильну установку [1]. Як джерело теплового потоку застосовано керамічний інфрачервоний випромінювач номінальною електричною потужністю 1 кВт та температурою робочої поверхні близько 600 °С. Дослідження виконувалося за допомогою термогравіметричного аналізу з безперервною фіксацією маси й температури поверхні кристалічного бішофіту. Регулювання теплового потоку реалізовувалося зміною відстані від робочої поверхні випромінювача до поверхні матеріалу. Усього застосовано чотири теплові режими зі значенням усталеної температури на поверхні бішофіту в 70 °С, 90 °С, 100 °С та 110 °С.

За дослідний матеріал використано попередньо висушений природній подрібнений кристалічний бішофіт (гексагідрат хлориду магнію). Середнє значення фракції становило 3 мм.

За експериментальними даними розраховано ступінь дегідратації як відношення кількості видаленої кристалізаційної води до її загальної кількості в гексагідраті хлориду магнію.

Графічні залежності зміни ступеня дегідратації кристалів сипучого бішофіту під час дегідратації показано на рисунку 1.

Аналіз кривих показує, що на початку процесу дегідратація найбільш інтенсивна з подальшим спаданням швидкості.

Висока початкова інтенсивність може бути пов'язана з видаленням залишкової адсорбційної вологи, на видалення якої необхідна менша кількість теплоти, ніж на видалення кристалізаційної води з молекул бішофіту.

Крім того, під час дегідратації кристалізаційна вода спочатку втрачається в поверхневих шарах кристалу, створюючи додатковий гідравлічний опір для подальшої її дифузії в більш глибоких шарах кристалів бішофіту.

Числові значення ступеня дегідратації наприкінці процесу показано в таблиці 1.

Для опису кінетики процесу застосовано рівняння Аврамі-Єрофєєва:

$$\alpha = 1 - e^{-k\tau}, \quad (1)$$

де α – ступінь дегідратації;

k – константа швидкості процесу, s^{-1} ;

n – показник механізму;

τ – час, с.

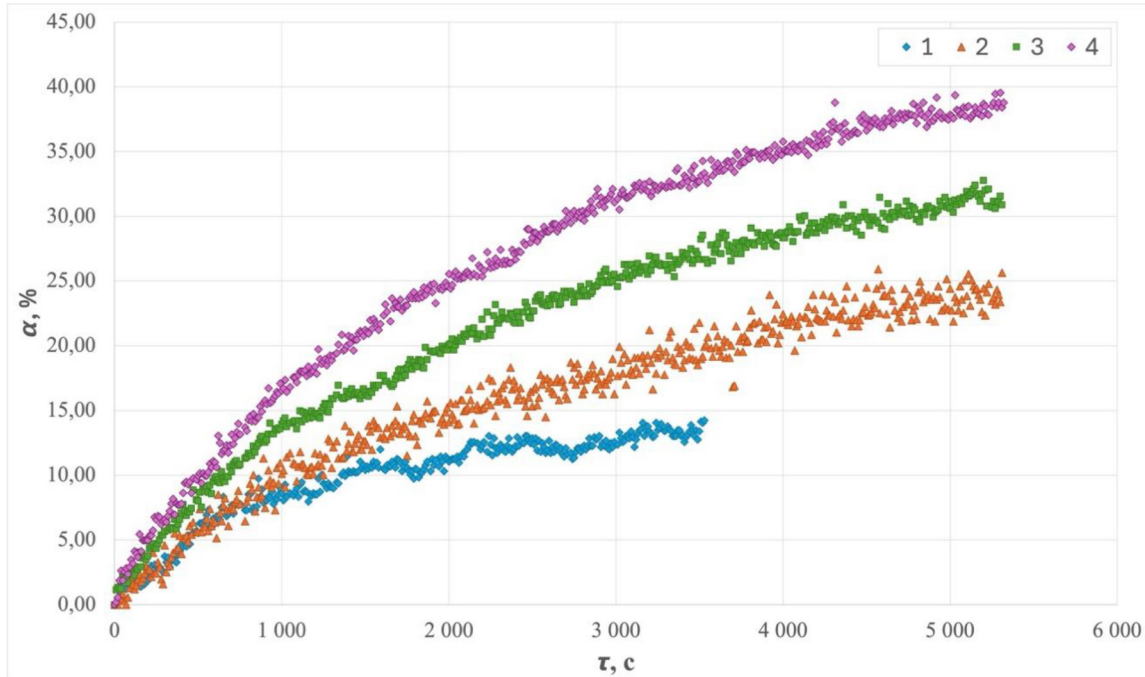


Рис. 1. Графічні залежності ступеня дегідратації α від часу τ :
1 – 70 °C; 2 – 90 °C; 3 – 100 °C; 4 – 110 °C

Таблиця 1

Залежність ступеня дегідратації від температури процесу

Температура поверхні бішофіту t , °C	Ступінь дегідратації α , %
70	14
90	24
100	32
110	39

Це рівняння лінеаризоване у вигляді

$$\ln(-\ln(1 - \alpha)) = n \ln \tau + \ln k. \quad (2)$$

Для визначення констант швидкості реакції побудовано графічні залежності (рисунки 2, 3, 4 та 5) у координатах $\ln(-\ln(1 - \alpha)) = f(\ln \tau)$.

Аналіз залежностей показав, що процес дегідратації бішофіту за цих умов проходить у два етапи, які більш чітко виражені за нижчих температур. На першому етапі відбувається прогрів матеріалу, остаточне видалення залишкової адсорбційної вологи й початок дегідратації. Швидкість процесу визначається переважно температурою та енергією розриву зв'язків між водою й кристалічною структурою.

У міру видалення води на поверхні формується шар частково дегідратованого матеріалу. Цей шар ускладнює дифузію води. У результаті процес поступово переходить до дифузійної другої стадії, коли швидкість визначається вже не стільки розривом хімічних зв'язків, скільки переміщенням молекул води всередині твердого матеріалу до поверхні.

Значення констант швидкостей за стадіями залежно від температурного впливу наведено в таблиці 2.

Спостерігається чітка тенденція, що швидкість першої стадії дегідратації в заданих часових межах вища, ніж у другій стадії, а швидкість однотипних стадій зростає зі збільшенням теплового потоку до бішофіту.

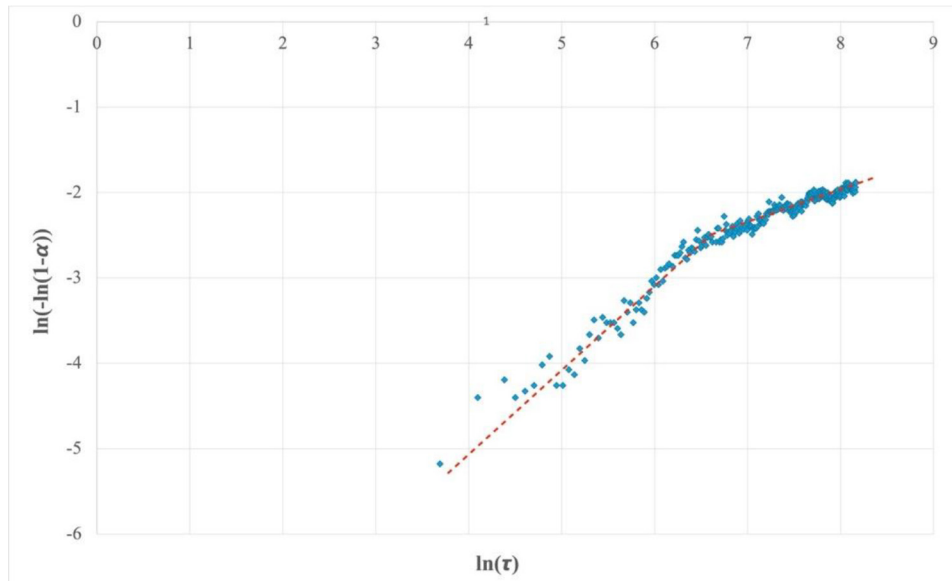


Рис. 2. Лінеаризація для температурного впливу в 70 °С

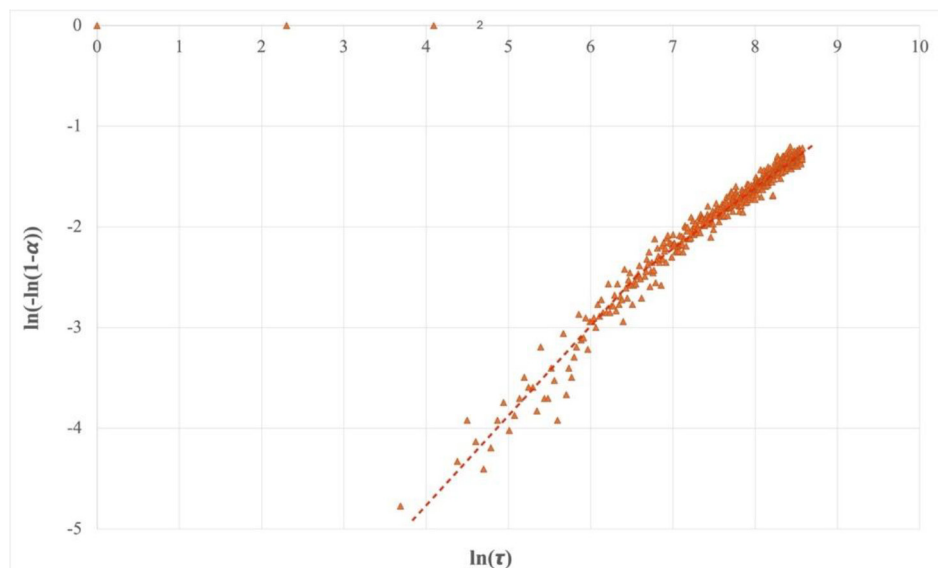


Рис. 3. Лінеаризація для температурного впливу в 90 °С

Крім того, з підвищенням температури різниця між константами швидкості окремих стадій зменшується. Це свідчить про зниження дифузійного впливу води на процес дегідратації завдяки вищій рушійній силі.

До того ж кількість молекул кристалізаційної води в бішофіті можна прямо визначити за формулою 3:

$$n = 6 \left(1 - \frac{\alpha}{100} \right), \quad (3)$$

де α – ступінь дегідратації бішофіту, %.

Неціле числове значення n означає поступовий перехід до нижчого типу гідрату в загальній масі хлориду магнію.

Також варто зауважити, що пентагідрат і тригідрат можуть існувати як проміжні, але менш стабільні фази, а моногідрат вважається умовно стабільним і схильним до термічного гідролізу.

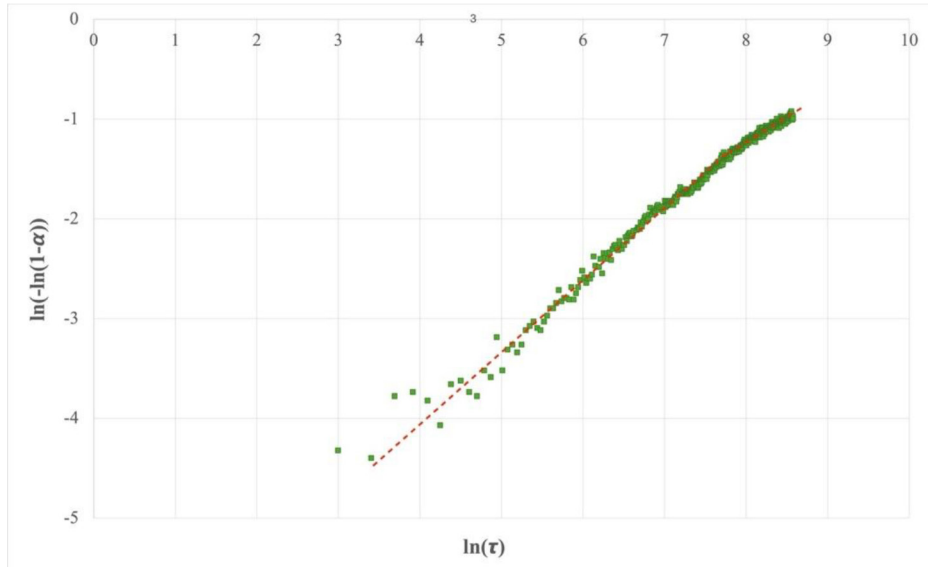


Рис. 4. Лінеаризація для температурного впливу в 100 °С

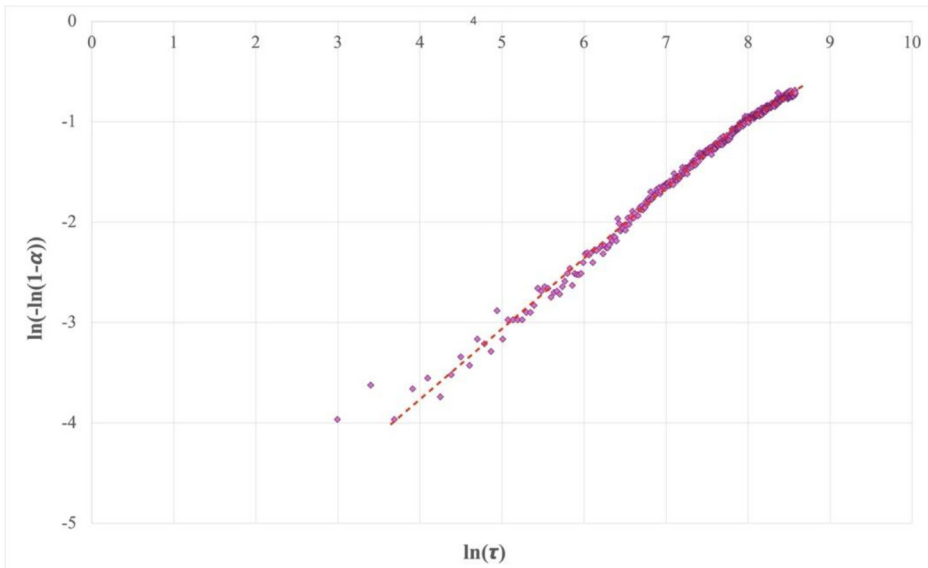


Рис. 5. Лінеаризація для температурного впливу в 110 °С

Таблиця 2

Константи швидкостей дегідратації за різних температур процесу

T	k_1, c^{-1}	k_2, c^{-1}	k_1/k_2
70 °C	$4,38 \cdot 10^{-5}$	$1,73 \cdot 10^{-5}$	2,5
90 °C	$5,18 \cdot 10^{-5}$	$2,12 \cdot 10^{-5}$	2,4
100 °C	$5,39 \cdot 10^{-5}$	$2,22 \cdot 10^{-5}$	2,4
110 °C	$8,21 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$	1,9

Теоретична кількість молекул кристалізаційної води в бішофіті згідно з поточним ступенем дегідратації показано в таблиці 3.

Таблиця 3

Значення ступеня дегідратації при переході форми гідрату

Назва	Формула	Ступінь дегідратації α , %
Гексагідрат хлориду магнію	$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	0
Пентагідрат хлориду магнію	$MgCl_2 \cdot 5H_2O$	16,67
Тетрагідрат хлориду магнію	$MgCl_2 \cdot 4H_2O$	33,33
Тригідрат хлориду магнію	$MgCl_2 \cdot 3H_2O$	50
Дигідрат хлориду магнію	$MgCl_2 \cdot 2H_2O$	66,67
Моногідрат хлориду магнію	$MgCl_2 \cdot H_2O$	83,33
Хлорид магнію (безводний)	$MgCl_2$	100

Кінетику переходу форм гідрату хлориду магнію (бішофіту) зображено на рисунку 6.

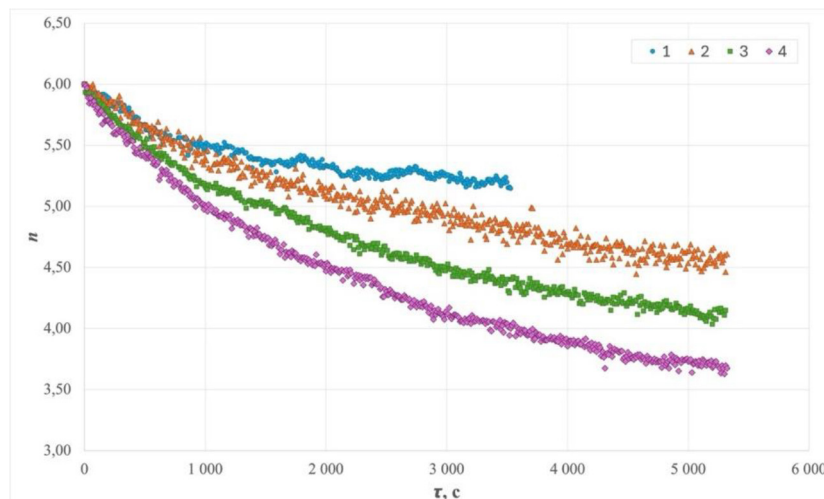


Рис. 6. Поточна кількість молекул води в гідраті:
1 – 70 °C; 2 – 90 °C; 3 – 100 °C; 4 – 110 °C

Очевидно, що збільшення температурного впливу пришвидшує процес гідратації й дає можливість отримати гідрати більш низьких порядків.

За недостатнього температурного впливу швидкість дегідратації прямує до нуля без наступного пониження ступеня гідрату хлориду магнію. Так, за температури у 70 °C гексагідрат переходить у пентагідрат без подальшого переходу в тетрагідрат; за температур і 90 °C, і 100 °C є можливість отримати тетрагідрат. Якщо продовжувати процес дегідратації, увесь об'єм бішофіту дегідратує й у подальшому можна отримати гідрат більш низького порядку (тригідрат).

Кінцеві середні значення кількості молекул кристалічної води в молекулах бішофіту, згідно з наведеними графічними залежностями, подано в таблиці 4.

Отже, за наведений час дегідратації за температури 70 °C кристали сипучого бішофіту складаються з гексагідрату й пентагідрату; за температурних впливів у 90 °C та 100 °C – пентагідрату й тетрагідрату; за температури 110 °C сипучий бішофіт є сумішшю тетрагідрату й тригідрату хлориду магнію.

Оскільки пентагідрат хлориду магнію є досить нестійкою формою, досить поширеним є проведення дегідратації бішофіту до отримання саме тетрагідрату. При цьому бішофіт є достатньо зневоднений і на молекулярному рівні, має стабільну хімічну молекулярну форму, а загальні втрати маси бішофіту є меншими порівняно з отриманням гідратів нижчих порядків.

Таблиця 4

Експериментальне кінцеве значення кількості молекул води в солі

Температура впливу, °С	Кількість молекул води в бішофіті	Склад сипучого бішофіту
70	5,15	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
90	4,54	$\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
100	4,12	$\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
110	3,67	$\text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ та $\text{MgCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

На початку дегідратації бішофіту можна спостерігати, що навіть за вищого температурного впливу перехід до гідратів нижчих порядків (зокрема тригідрату й нижче) відбувається через деякий проміжок часу. Це дає змогу застосувати дегідратацію в декілька ступенів. На початку для швидкого прогріву й інтенсивності процесу дегідратації застосувати високотемпературний вплив у попередньо визначених температурних і часових межах. Коли ж структура бішофіту перейде до необхідного рівня гідрату – зменшити температурний вплив для мінімізації подальшого переходу, але для досягнення поточної структури бішофіту в усьому його об'ємі.

Проте цей спосіб вимагає чіткого керування з постійним моніторингом температури поверхні кристалів сипучого бішофіту, а також його перемішування для рівномірного температурного впливу.

Необхідно також зазначити, що багатоступінчастий температурний вплив на кристалічний бішофіт може бути доцільним для отримання гідратів найнижчих порядків і навіть безводного хлориду магнію, адже при досягненні ступеня дегідратації приблизно 50 % з отриманням тригідрату за подальшої високотемпературної дегідратації можливий гідроліз хлориду магнію. У результаті цього можуть утворюватися небажані гідроксид магнію та хлороводень.

Висновки. У роботі досліджено процес дегідратації бішофіту при температурах 70–110 °С з використанням лабораторної установки терморадіаційного типу. За результатами вимірювання зміни маси зразка в часі побудовано залежності ступеня дегідратації та кількості молекул кристалізаційної води від часу.

Показано, що зі зростанням температури процес відбувається швидше, а тривалість дегідратації зменшується. Аналіз графіків свідчить про стадійний характер процесу. Лінеаризація даних у координатах Аврамі-Єрофєєва дала змогу виділити дві ділянки, що відповідають різним умовам перебігу дегідратації: на початку процес визначається переважно температурним впливом, а на пізній стадії зростає роль внутрішнього опору перенесенню вологи.

Для кожної температури визначено константи швидкості окремих стадій. Отримані результати підтверджують, що дегідратація бішофіту є багатостадійним процесом, швидкість якого залежить як від температури, так і від зміни структури матеріалу під час нагрівання.

Кінетичні закономірності дегідратації бішофіту в гексагідратній формі терморадіаційним способом підведення теплоти подібні до інших способів, зокрема конвекційного. Особливості проведення процесу більшою мірою залежать від кількості підведеної теплоти, а не способу. Це твердження є правильним за умови виконання інших умов подібності, зокрема інтенсивності відведення утвореної пари над шаром бішофіту й ефективності оновлення площі поверхні з теплоносієм або випромінюванням.

Список використаних джерел

1. Марчевський В. М., Новохат О. А., Філіпов В. В. Кінетичні закономірності сушіння бішофіту інфрачервоним випромінюванням. *Праці Таврійського державного агротехнологічного університету імені Дмитра Моторного*. 2025. № 25(1). С. 21–29. DOI: <https://doi.org/10.32782/2078-0877-2025-25-1-3>
2. Du W., Sun Z., Lu G., Yu J. CFD aided design of integrated spray pyrolysis furnace for liquid ore exploitation. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 2017. Vol. 122. P. 245–257. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.09.007>



3. Xu H., Cheng D., Zhao L., Yu Y., Dong H. Single bischofite precursor droplet evaporation: Modeling and simulation covering the effects of decomposition reactions and environmental variables. *International Journal of Thermal Sciences*. 2025. Vol. 208. Article 109527. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2024.109527>
4. Xuyong Liu, Xiangmei Cui. Research Progress in Dehydration Technology of Bischofite for Preparing Anhydrous Magnesium Chloride. *Proceedings of the 2016 5th International Conference on Civil, Architectural and Hydraulic Engineering (ICCAHE)*. 2016. P. 261–267. DOI: <https://doi.org/10.2991/iccahe-16.2016.45>
5. Xu, Jiaying & Li, T.X. & Yan, Taisen & Chao, Jingwei & Wang, Ruzhu. Dehydration kinetics and thermodynamics of magnesium chloride hexahydrate for thermal energy storage. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2020. Vol. 219. Article 110819. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110819> Get rights and content
6. Huang Q., Lu G., Wang J., Yu J. Thermal decomposition mechanisms of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $\text{MgCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2011. Vol. 91, Iss. 1. P. 159–164. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2011.02.005>
7. Zhang Z., Lu X., Wang T., Yan Y., Pan F. The dehydration of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O-KCl-NH}_4\text{Cl}$ system. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2014. Vol. 110. P. 248–253. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.09.009>
8. Zhang Z., Lu X., Yan Y., Wang T. The dehydration of $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ by inhibition of hydrolysis and conversion of hydrolysate. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 2019. Vol. 138. P. 114–119. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2018.12.014>
9. K. Sugimoto, R. E. Dinnebier and J. C. Hanson. Structures of three dehydration products of bischofite from in situ synchrotron powder diffraction data ($\text{MgCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n = 1, 2, 4$). *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 2007. № 63. P. 235–242. DOI: <https://doi.org/10.1107/S0108768107002558>
10. Ushak S., Gutierrez A., Galleguillos H., Fernandez A. G., Cabeza L. F., Grágeda M. Thermophysical characterization of a by-product from the non-metallic industry as inorganic PCM. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2015. Vol. 132. P. 385–391. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.08.042>
11. Whiting G. T., Grondin D., Stosic D., Bennici S., Auroux A. Zeolite- MgCl_2 composites as potential long-term heat storage materials: Influence of zeolite properties on heats of water sorption. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2014. Vol. 128. P. 289–295. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2014.05.016>
12. Palacios A. P. A., Navarro M. E., Barreneche C., Ding Y. Water sorption-based thermochemical storage materials: A review from material candidates to manufacturing routes. *Frontiers in Thermal Engineering*. 2022. Vol. 2. Article 1003863. DOI: <https://doi.org/10.3389/fther.2022.1003863>
13. Yan T., Zhang H. A critical review of salt hydrates as thermochemical sorption heat storage materials: *Thermophysical properties and reaction kinetics*. *Solar Energy*. 2022. Vol. 242. P. 157–183. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solener.2022.07.002>
14. Марчевський В. М., Улітько Р. М., Галстян А. С. Дегідратація кристалічного бішофіту. *Вісник Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»*. Серія «Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження». 2012. № 1(9). С. 34–36.
15. Karvatskii, A., Marchevsky, V., Novokhat, O. Numerical modeling of physical fields in the process of drying of paper for corrugating by the infrared radiation. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2017. № 2(5 (86)). P. 14–22. DOI: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.96741>

Дата першого надходження статті до видання: 23.01.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 15.02.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 28.04.2026

Стаття поширюється на умовах ліцензії відкритого доступу (CC BY 4.0)



**O. Novokhat, V. Filipov***National Technical University of Ukraine "Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute"***KINETIC REGULARITIES OF BISCHOFITE DEHYDRATION
UNDER THERMORADIATIVE HEAT SUPPLY*****Summary***

This paper reports an experimental study of the isothermal dehydration kinetics of natural crushed bischofite in its initial hexahydrate form, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, under thermoradiative (infrared) heating. The objective was to determine kinetic regularities and to evaluate whether lower hydrates can be obtained in a controlled way in a bulk bed. Experiments were performed on a laboratory thermogravimetric setup with a ceramic IR emitter (≈ 1 kW). The heat flux was controlled by changing the emitter–bed distance. Steady surface temperatures of 70, 90, 100, and 110 °C were maintained. Continuous mass measurements were used to calculate the dehydration degree, $\alpha(\tau)$, and the current number of crystallization-water molecules in the hydrate, $n(\tau)$.

Raising the temperature accelerated dehydration and increased the final dehydration degree within the same process time from 14 % (70 °C) to 39 % (110 °C). This corresponds to a transition from a hexahydrate–pentahydrate mixture to a tetrahydrate–trihydrate mixture. Linearization of the experimental data with the Avrami–Erofeev equation revealed two kinetic stages. The stages are more pronounced at lower temperatures. Rate constants for stage 1 and stage 2 (k_1 , k_2) were determined for each regime. The ratio k_1/k_2 was 1.9–2.5 and decreased with temperature. Effective activation energies were estimated from the temperature dependence of the rate constants. The stage behavior is attributed to a change in the controlling factors. Early on, the process is governed mainly by heat input and bond breaking between water and the crystal lattice. Later, internal mass-transfer resistance becomes important due to a partially dehydrated layer that hinders diffusion of water from the crystal interior. The obtained kinetic parameters can support selection of temperature-time modes for partial dehydration (e.g., to tetrahydrate) and prediction of process rates under technological conditions.

Keywords: bischofite, magnesium chloride, hydrate, dehydration, infrared radiation.