

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 661.152.2
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-348-352>

Поступила в редакцию 23.12.2024
Received 23.12.2024

В. В. Шевчук, Т. Н. Поткина, А. А. Стромский

*Институт общей и неорганической химии Национальной академии наук Беларуси,
Минск, Беларусь*

ХОЛОДНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПОЛИГАЛИТА

Аннотация. Изучено выщелачивание прокаленного и отмытого от хлорида натрия полигалита водой и щелочами при температуре окружающей среды. Показано влияние времени контактирования и концентрации выщелачивающего раствора, соотношения полигалит : выщелачивающий раствор на извлечение составляющих полигалит солей в раствор. В результате холодного разложения полигалита происходит разделение прокаленного полигалита на осадок, содержащий сульфат калия в виде сингенита, и щелок, который в дальнейшем можно использовать для получения сульфата магния.

Ключевые слова: полигалитовые руды, выщелачивание, щелок, сульфат калия, сульфат магния

Для цитирования. Шевчук, В. В. Холодное растворение полигалита / В. В. Шевчук, Т. Н. Поткина, А. А. Стромский // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 4. – С. 348–352. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-348-352>

V. V. Shevchuk, T. N. Potkina, A. A. Stromskiy

Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus

COLD POLYHALITE DECOMPOSITION

Abstract. The leaching of calcined and washed with water and liquor polyhalite – free from sodium chloride – at ambient temperature is studied. The influence of contact time, leaching liquor concentration, and the ratio of polyhalite to leaching liquor on the extraction of salts constituting polyhalite into the solution is shown. It is shown that as a result of polyhalite cold decomposition, the calcined polyhalite is separated into a precipitate containing potassium sulfate in the form of syngenite and liquor, which can be used to obtain magnesium sulfate in the future.

Keywords: polyhalite ores, leaching, lye, potassium sulfate, magnesium sulfate

For citation. Shevchuk V. V., Potkina T. N., Stromskiy A. A. Cold polyhalite decomposition. *Vesti Natsyyanal'nai akademii nauk Belarusi. Seriya khimichnykh nauk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 4, pp. 348–352 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-4-348-352>

Введение. В настоящее время производство бесхлорных сульфатных удобрений является перспективным направлением в развитии промышленности минеральных удобрений. В последнее время наличие сульфатов считается основным требованием к комплексным удобрениям для сельскохозяйственных культур и пастбищ. Преимуществом таких удобрений является возможность использования их для растений, не переносящих хлор. К таким удобрениям относят сульфат калия и магния.

Одним из методов получения сульфатных удобрений является переработка полиминеральных руд. Для получения сульфатных удобрений могут быть использованы полигалитовые руды [1]. Впервые технология переработки полигалитсодержащей породы была разработана для таких пород Западно-Техасского соленосного бассейна [2]. Технология переработки полигалитовых руд заключается в прокаливании породы при температуре 500 °С для перевода полигалита в водорастворимую форму и в дальнейшем горячем выщелачивании (100 °С) прокаленной руды, при этом в раствор переходят сульфаты калия и магния, а гипс направляется в отвал. Известны способы разложения полигалита различными кислотами. Наиболее перспективной оказалась переработка полигалита азотной кислотой с получением азотно-магниевого удобрения [3, 4]. Нами ранее показана возможность разложения полигалитовой руды соляной кислотой [5], а также соляной кислотой в присутствии органических растворителей [6].

Целью работы является разложение полигалита без дополнительного нагрева на составляющие его соли для использования их в качестве сульфатных удобрений и исследование условий проведения этого процесса.

Материалы и методы исследований. Основой полигалитсодержащих пород является минерал полигалит ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$), в состав которого входят 28,91 % K_2SO_4 и 19,97 % $MgSO_4$, которые могут быть извлечены путем растворения с последующей кристаллизацией.

Для выщелачивания сульфата магния из полигалитовой руды была выбрана схема холодного разложения (температура окружающей среды). Исследования проводились на прокаленной, отмытой от галита полигалитовой руде следующего состава (табл. 1).

Таблица 1. Состав прокаленной полигалитовой руды для исследований

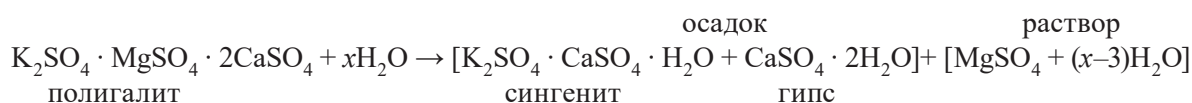
Table 1. Composition of calcined polyhalite ore for research

Состав	$MgSO_4$	K_2SO_4	$CaSO_4$	NaCl
Содержание, %	21,10	30,55	47,69	0,66

К навеске полигалита добавляли воду или выщелачивающий раствор при определенном соотношении и перемешивали при температуре окружающей среды в течение заданного времени. Полученную суспензию разделяли на жидкую и твердую фазы фильтрованием и проводили анализ на содержание ионов калия, магния и сульфат-ионов.

Результаты и их обсуждение. При растворении прокаленного полигалита холодной водой в раствор переходит сульфат магния, а сульфат калия в виде сингенита остается в осадке, который затем разлагается теплой водой, при этом сульфат калия переходит в раствор, а в осадке остается сульфат кальция.

Реакция прокаленного полигалита с водой представлена следующим образом:



Сульфат кальция можно рассматривать как реагент, с помощью которого сульфат калия удаляется в твердую фазу и тем самым отделяется от сульфата магния, который остается в растворе. Полигалит при разложении (растворении) выделяет 2 моля сульфата кальция и 1 моль сульфата калия, но при образовании сингенита только 1 моль сульфата кальция может объединяться с сульфатом калия. Второй моль сульфата кальция осаждается в виде гипса, смешиваясь с образовавшимся сингенитом. Образование сингенита в результате растворения полигалита является способом отделения сульфата магния от сульфатов калия и кальция.

При образовании сингенита из полигалита составляющие его соли проходят через фазу раствора. Следовательно, скорость образования сингенита зависит от скорости, при которой сульфат калия и сульфат кальция поступают в раствор при разложении полигалита, и от скорости, с которой эти компоненты удаляются из раствора в результате кристаллизации сингенита.

При растворении полигалита в воде в раствор переходят все три входящих в его состав сульфата: сульфат калия, сульфат магния и сульфат кальция. Равновесное содержание сульфата кальция в растворе минимально, поэтому он почти сразу начинает осаждаться в виде гипса – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Концентрации двух других сульфатов до некоторого момента (точка А на диаграмме равновесия, рисунок) продолжают увеличиваться эквимолярно. В точке А достигается равновесная концентрация сульфата калия относительно сингенита, который начинает осаждаться вместе с гипсом. Концентрация сульфата калия при этом составляет примерно 3,0 мас.% (при температуре 25 °С). Далее при растворении полигалита до точки В на диаграмме равновесия наблюдается увеличение содержания сульфата магния в растворе и накопление в твердой фазе гипса и сингенита. При этом концентрация сульфата калия в растворе уменьшается. В точке В достигается равновесие состава раствора относительно полигалита и процесс растворения заканчивается. При этом содержание сульфата калия в растворе составляет 2,8 мас.%, сульфата магния – 25,5 мас.%. На рисунке представлены более благоприятные условия равновесия, чем те,

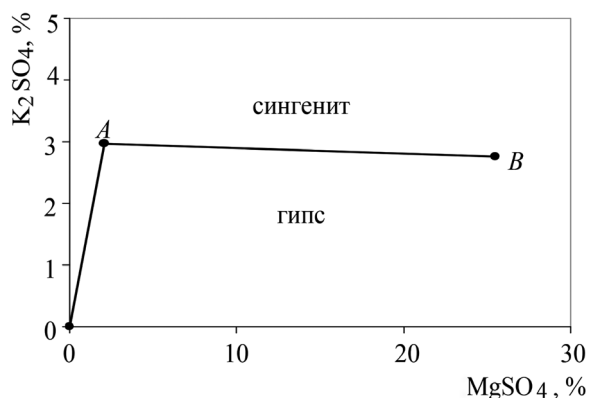


Диаграмма состояния системы
 $K_2SO_4-CaSO_4-MgSO_4-H_2O$ при 25 °C

State diagram of the $K_2SO_4-CaSO_4-MgSO_4-H_2O$ system
 at 25 °C

которые наблюдаются на практике. Количественные показатели процесса растворения полигалита в воде зависят от присутствия в растворе других солей, в частности хлорида натрия, а также от температуры.

Изучено влияние времени контактирования и соотношения жидкое : твердое (Ж : Т) на разложение прокаленного полигалита водой (табл. 2). Как показали эксперименты, с увеличением времени выщелачивания концентрация сульфата магния в щелоче повышается, при этом концентрация сульфата калия уменьшается. При длительном времени растворения прокаленного полигалита холодной водой в раствор переходит сульфат магния, а сульфат калия в виде сингенита остается в осадке.

Т а б л и ц а 2. Влияние времени перемешивания и соотношения Ж : Т на степень разложения полигалита водой

Table 2. Influence of mixing time and L : S ratio on the degree of polyhalite decomposition with water

Время, мин	Ж : Т	Солевой состав, %			Извлечение, %			Сумма солей, %
		MgSO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	CaSO ₄	
15	2 : 1 3 : 1	5,99	3,37	0,17	37,63	15,65	0,44	9,53
		4,95	3,08	0,17	54,65	25,07	0,87	8,20
30	2 : 1 3 : 1	6,88	3,21	0,16	43,22	14,90	0,41	10,47
		5,74	3,01	0,17	63,37	24,50	0,87	8,99
60	2 : 1 3 : 1	7,48	3,16	0,14	46,99	14,67	0,36	10,87
		5,99	2,92	0,14	66,14	23,77	0,72	9,05
90	2 : 1 3 : 1	9,36	2,94	0,14	58,80	13,65	0,36	12,44
		6,34	2,72	0,14	70,00	22,14	0,72	9,20

Максимальное содержание сульфата кальция в растворе наблюдается в течение 15 мин от начала растворения, затем начинает уменьшаться и через час устанавливается постоянным. Такое поведение сульфата кальция в первые минуты растворения объясняется образованием пересыщенных растворов по отношению к гипсу. Затем наблюдается снижение концентрации ионов кальция и калия, что связано с образованием сингенита. Участие CaSO₄ в образовании сингенита замедляет процесс выщелачивания магния по причине низкой растворимости гипса и необходимости для всех образующихся соединений пройти через жидкую фазу. Концентрация сульфата кальция в растворе в течение всего процесса конверсии составляет 0,18–0,20 %. Этот факт оказывает существенное влияние на скорость образования сингенита.

При соотношении Ж : Т = 2 : 1 в течение 90 мин содержание сульфата магния в растворе составляет 9,36 % и в раствор извлекается 58,8 % сульфата магния, а при увеличении расхода воды для разложения полигалита этот показатель возрастает до 70,0 %, но содержание сульфата магния уменьшается до 6,3 %, а сульфата калия и особенно сульфата кальция – увеличивается. В результате получаются растворы, содержащие 6–9 % сульфата магния, 2,7–2,9 % сульфата калия с суммой растворенных солей 9–12 %. Для получения сульфата магния из таких щелоков путем кристаллизации необходимо выпаривать большое количество воды, что приводит к большим затратам энергии.

Для обеспечения более высокого содержания MgSO₄ в растворах выщелачивания без необходимости выпаривания больших количеств воды изучено выщелачивание сульфата магния из полигалита обратными растворами, полученными после промывки сингенито-гипсового осадка водой и содержащими сульфаты магния и калия с суммой солей 12–19 %.

Осадки после выщелачивания сульфата магния из полигалита представлены в основном сингениом и гипсом с небольшими примесями вторичного полигалита (1,0–1,5 %). Сингенио-гипсовая смесь содержит значительное количество маточного раствора с высоким содержанием сульфата магния. Влажность таких осадков после фильтрации высокая – 35–40 %. Осадки загрязнены солями рассола, в основном сульфатом магния. Так как оставшийся сингенио-гипсовый осадок в дальнейшем подвергается горячей экстракции с целью извлечения из него сульфата калия, то необходимо тщательное удаление $MgSO_4$ из сингенио-гипсовой смеси для предотвращения потери K_2SO_4 в виде вторичного полигалита во время этого процесса. Для того чтобы избежать потерь, необходимо вымыть оставшийся в осадке сульфат магния водой и получить разбавленный раствор, который затем используется в качестве выщелачивающего раствора при следующей экстракции.

Изучено влияние концентрации выщелачивающего раствора и соотношения Ж : Т (табл. 3, 4) на выщелачивание сульфата магния из полигалита.

Т а б л и ц а 3. Влияние исходной концентрации выщелачивающего раствора при Ж : Т = 3 : 1 на состав получаемых продуктов

Table 3. Influence of the initial concentration of the leaching solution at L : S = 3 : 1 on the composition of the resulting products

Наименование	Солевой состав, %			Извлечение $MgSO_4$	Сумма солей, %
	$MgSO_4$	K_2SO_4	$CaSO_4$		
Растворяющий щелок	8,76	2,83	0,12		11,72
Раствор после выщелачивания	15,25	2,74	0,14	63,2	18,13
Растворяющий щелок	13,56	3,19	0,10		16,86
Раствор после выщелачивания	19,55	2,97	0,08	36,9	22,65
Растворяющий щелок	15,89	3,14	0,20		19,24
Раствор после выщелачивания	21,73	2,61	0,07	29,9	24,42

Т а б л и ц а 4. Влияние Ж : Т растворяющего щелока на состав получаемых продуктов

Table 4. Influence of L : S solvent liquor on the resulting products composition

Наименование	Ж : Т	Солевой состав, %			Извлечение $MgSO_4$	Сумма солей, %
		$MgSO_4$	K_2SO_4	$CaSO_4$		
Растворяющий щелок	2 : 1	13,56	3,19	0,10		16,86
Раствор после выщелачивания		22,37	2,81	0,07	59,21	25,31
Растворяющий щелок	3 : 1	13,56	3,19	0,10		16,86
Раствор после выщелачивания		19,55	2,97	0,08	36,9	22,65
Растворяющий щелок	4 : 1	13,56	3,19	0,10		16,86
Раствор после выщелачивания		18,12	2,65	0,12	49,40	20,89

Показано, что при использовании для разложения полигалита концентрированного рабочего раствора с увеличением его концентрации с 8,76 до 15,89 % по сульфату магния концентрация получаемого раствора по $MgSO_4$ увеличивается с 15,25 до 21,7 %. При этом содержание ионов калия в растворе почти одинаковое, не зависит от состава разлагающего щелока и составляет ~1,2–1,3 %. При увеличении Ж : Т до 4 : 1 (табл. 4) содержание сульфата магния уменьшается с 22,37 % при Ж : Т = 2 : 1 до 18,12 %. Соотношение щелок : полигалит равное 2 : 1 является достаточным для того, чтобы получить насыщенный щелок.

Заключение. Показано, что в процессе холодного выщелачивания полигалита сульфат магния извлекается в раствор с достаточно высокой селективностью. Щелок, полученный в результате разложения полигалита, по содержанию сульфата калия соответствует равновесной концентрации, а максимальная концентрация сульфата магния составляет 22 %. Щелок сульфата магния с концентрацией 17,5–22,5 % является исходным сырьем для получения твердого сульфата

магния в виде эпсомита и (или) других кристаллогидратов. Осадок, полученный после выщелачивания сульфата магния из полигалита, представляет собой сингенито-гипсовую смесь, которая может быть использована как в качестве удобрения пролонгированного действия, так и в качестве исходного сырья для получения сульфата калия.

Список использованных источников

1. Вишняков, А. К. Полигалитовые породы – новое сырье для производства дефицитных сульфатных калийно-магниевых удобрений / А. К. Вишняков, Д. Р. Шакирзянова, В. И. Габрахманова // Разведка и охрана недр. – 2007. – № 11. – С. 29–33.
2. Konley, J. E. Potash salts from Texas – New Mexico polyhalite deposits / J. E. Konley, E. P. Patridge. – Washington, 1944. – 153 p.
3. Обогащение и переработка полигалитсодержащих пород на бесхлоридные удобрения / В. А. Хуснутдинов, А. К. Вишняков, Р. Х. Хузиахметов [и др.] // Вестник Казанского технологического университета. – 2010. – № 8. – С. 356–363.
4. Шакирзянова, Д. Р. Переработка полигалитсодержащих пород на комплексные бесхлоридные удобрения (на примере Шарлыкского проявления) : автореф. дис. ... канд. техн. наук : 05.17.01 / Шакирзянова Диляра Рафаиловна ; Казан. гос. технол. ун-т. – Казань, 2008. – 20 с.
5. Шевчук, В. В. Разложение полигалита соляной кислотой / В. В. Шевчук, Т. Н. Поткина, О. В. Сметанина // Вестні Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2021. – Т. 57, № 3. – С. 340–345. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-340-345>
6. Кислотное разложение труднорастворимых калийных руд с использованием органических растворителей / В. Е. Яворский, К. И. Блаживский, Т. В. Перекупко [и др.] // Неорганический синтез и промышленная неорганическая химия. – 2009. – № 5. – С. 767–771.

References

1. Vishnyakov A. K., Shakirzyanova D. R., Gabrakhmanova V. I. Polyhalite rocks – a new raw material for the production of scarce sulfate potassium-magnesium fertilizers. *Razvedka i ohrana nedr = Prospect and Protection of Mineral Resources*, 2007, no. 11, pp. 29–33 (in Russian).
2. Konley J. E., Patridge E. P. *Potash salts from Texas – New Mexico polyhalite deposits*. Washington, 1944. 153 p.
3. Khusnutdinov V. A., Vishnyakov A. K., Khuziahmetov R. Kh., Shakirzyanova D. R., Nizamova A. N. Enrichment and processing of polyhalite-containing rocks for chloride-free fertilizers. *Vestnic Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta = Herald Kazan Technological University*, 2010, no. 8, pp. 356–363 (in Russian).
4. Shakirzyanova D. R. *Processing of polyhalite-containing rocks for complex chloride-free fertilizers (on the example of the Sharlyk manifestation)*. Kazan, 2008. 20 p. (in Russian).
5. Shevchuk V. V., Potkina T. N., Smetanina O. V., Decomposition of polyhalite with hydrochloric acid. *Vestsi akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnych navuk = Proceedings of the Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 3, pp. 340–345 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-3-340-345>
6. Yavorsky V. E., Blazhevsky K. I., Perekupko T. V., Kostiv I. Yu., Maksimovich I. E. Acid decomposition of sparingly soluble potash ores using organic solvents. *Neorganicheskiy sintez i promyshlennaya nejrganicheskaya khimiya = Inorganic synthesis and industrial inorganic chemistry*, 2009, no. 5, pp. 767–771 (in Russian).

Информация об авторах

Шевчук Вячеслав Владимирович – член-корреспондент, доктор химических наук, заведующий лабораторией. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Поткина Татьяна Николаевна – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Стромский Александр Анатольевич – руководитель лаборатории. Горно-обогатительный центр ООО «ПротехЛаб» (8-я линия ВО, 83а, Санкт-Петербург, Россия). E-mail: aleksandr.stromsky@pte.eurochem.ru

Information about the authors

Shevchuk Viacheslav V. – Corresponding Member, Dr. Sc. (Chemistry), Head of the Laboratory. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: shevchukslava@rambler.ru

Potkina Tatyana N. – Ph. D. (Chemistry), Leading Researcher. Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: potkina@igic.bas-net.by

Stromskiy Aleksandr A. – Head of the Laboratory. Hurlurgy Mining and Processing Center ООО ProTechLab (83a, 8th line VO, St. Petersburg, Russia). E-mail: aleksandr.stromsky@pte.eurochem.ru