

Лекція 14.

Тема. Огляд перспективної природної сировини для отримання мінеральних добрив.

Мета. Розглянути поширені мінеральні породи (граніт, алуніт, нефелін, полігат) як перспективну сировину для отримання мінеральних добрив.

План

1. Алунітові руди, як сировина при отриманні калійних добрив.
2. Нефелінова порода та особливості її перероблення.
3. Використання граніту та польового шпату, як поширеної природної сировини.
4. Особливості перероблення полігалітової породи.

1. Алунітові руди, як сировина при отриманні калійних добрив

Родовища алунітових порід знаходяться в Китаї, США, Австрії, Індії, Мексиці, Аргентині, Італії, Ірані, Азербайджані, Росії. У Китаї та Азербайджані їх переробляють на глинозем. В Україні алуніти виявлені у трьох мінералогічних областях: Дніпровсько-Донецькій, Карпатсько-Кримській Український щит. Найпоширеніший він у Закарпатській області, де утворює родовища алунітових руд (30-40 % алуніту). Є сировиною для отримання алюмінію (з глинозему). Крім того, алуніт містить калій сульфат, який можна виділити як безхлоридне калійне добриво. Отже, алунітові породи потрібно переробляти комплексно з отриманням калійного добрива і глинозему.

Алуніт $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 4SO_4 \cdot 6H_2O$, або $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2Al_2O_3 \cdot 6H_2O$, або $K_2[Al_6(SO_4)_4(OH)_{12}]$. Алуніт - природний мінерал, що утворився у вулканічно-тектонічних зонах під дією гарячих водних розчинів сульфатної кислоти на алюмосилікати. Джерелом сульфатної кислоти були продукти гідролізу сульфідів, у першу чергу піриту, який знаходився у вулканічних породах. Калій, який входить до складу алуніту, міг перейти із глинистих мінералів під дією сульфатних розчинів. Тригональна або кубоподібна сингонія, густина - 2,60 кг/дм³. Під час нагрівання не плавиться. У воді не розчиняється. Розчиняється в розчинах кислот, а у воді - після прожарювання. Під час розчинення розтріскується. Мінерал має білий, рожевий з бурим відтінком колір. На кривих нагрівання чітко фіксовані два ендотермічні ефекти: перший - з максимумом за температури 530-600 °С, відповідає виділенню кристалізаційної води, другий - за температури 810-840 °С, зв'язаний з дисоціацією.

1.1. Коротка характеристика алунітових родовищ Закарпаття

У Закарпатській області попередньо розвідані два родовища алунітів – Біганське та Берегівське, розташованих одне від другого на відстані 20 км у Берегівському районі. Середній вміст алуніту в руді – 34,4 %. Алунітові руди - світло-сіра або забарвлена в бурі відтінки порода, пориста або навіть із порами, рідше щільна з раковистим зломом і вмістом алуніту не менше 20 %.

В залежності від кількісного співвідношення основних породоутворюючих мінералів виділяють близько 10 природних типів

алунітових руд, основні з яких кварцевий, каоліно-кварцевий, опаловий, каоліно-опаловий, каоліновий і жильний мономінеральний.

Середній мінеральний склад алунітової руди Закарпаття такий, мас. %: алуніт – 34,7; каолініт – 2,28; калієвий шпат – 11,36; рутил – 0,40; гематит – 1,03; опал – 10,00; барит – 1,91; кальцит – 0,20.

За технічними властивостями та мінеральним складом на Беганському родовищі виділяються три основні промислові типи руд:

1. Опалвмісні кварц-алунітові руди;
2. Кварц-алунітові руди;
3. Піритвмісні кварц-алунітові руди.

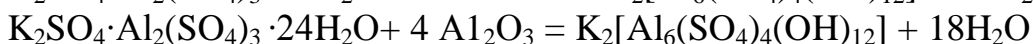
Одночасно з алунітовими породами у родовищі знаходяться каолінові породи, які на даний час використовують не раціонально. Каолінові породи Берегівського родовища відзначаються високою якістю, близьною і придатні для виготовлення високоякісних сортів фарфорових виробів, художньої кераміки. Використання їх для виробництва цементу нераціональне.

Природний алуніт розкладається за температури 570-600 °С протягом 1,5-2,0 год., при цьому протікає реакція:



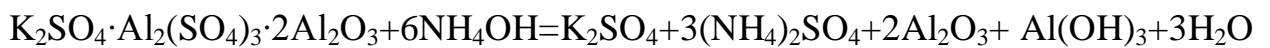
Температура випалення алуніту є одним із основних факторів процесу розкладу прожареного алуніту з отриманням калійного добрива. Стосовно складу речовину у випаленому алуніті, то немає єдиної позиції, існують різні дані щодо механізму розкладу природного алуніту. Рентгенофазний аналіз продуктів термічного випалення природного алуніту показує, що фаза алуніту з рефлексом $d/n = 2,98 \text{ \AA}$ починає зникати за температури 530 °С і повністю зникає за температури 600 °С. У зразках, прожарених за температури 650 °С протягом 60-120 хв., вода методами інструментального аналізу не виявлена. Таким чином, методами рентгенографічного аналізу продуктів прожарювання природного алуніту встановлено наявність прожарених алюмокалієвих галунів, беміту $AlO(OH)$, який за вищої температури переходить у рентгеноаморфну фазу гама-глинозему.

Від вибору температурного режиму процесу випалення алуніту залежить склад одержаного розчину під час розчинення водою. У розчин може переходити невелика кількість сульфатних солей (15-20 % від теоретично можливої кількості), а в осаді збільшується вміст калієвого алуніту за рахунок побічної реакції утворення калієвого алуніту із алюмокалієвого галуноу та беміту. Утворення алуніту підтверджується взаємодією в лабораторних умовах алюмокалієвого галуноу марки «Ч» і випаленого алюмокалієвого галуноу з бемітом і аморфним алюміній оксидом у водному середовищі під час кипіння.



1.2. Особливості перероблення алунітів Закарпаття

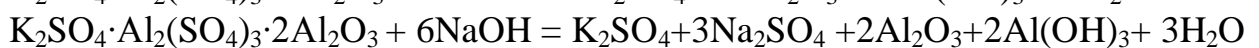
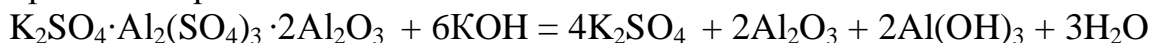
Взаємодія прожареного алуніту з розчином амоніаку протікає за рівнянням реакції:



Відмінності способів перероблення прожареного алуніту полягають у аміачному розчиненні. Гідроксид алюмінію залишають у нерозчиненому вигляді і викидають у відвал, або додатково розділяють $\text{Al}(\text{OH})_3$ і SiO_2 у присутності солей органічних кислот. Утворений розчин сульфатних солей амонію і калію фільтрують, фільтрат випарюють до концентрації солей 70-75 % і гранулюють, а глиноземний залишок переробляють на глинозем.

Прожарений алуніт складається із сульфатів калію, алюмінію і оксиду алюмінію. Частка розчинного у лужному середовищі алюміній оксиду становить 93-97 % від загальної його кількості. Отже прожарений алуніт може розчинятись у лужному середовищі з утворенням алюміній гідроксиду. Калій сульфат і алюміній сульфат є водорозчинними солями і під час контактування з водним розчином перейдуть у рідку фазу. Алюміній гідроксид є нерозчинною сполукою, добуток розчинності його за температури 25 °С становить $1,9 \cdot 10^{-33}$. Тому він залишається у твердій фазі разом із нерозчинним залишком вихідної руди. Розчинення прожареного алуніту розчином амоніаку зв'язане з амфотерними властивостями оксиду алюмінію. Прожарений алуніт розчиняється також у розчинах мінеральних кислот.

Для розкладу прожареного алуніту пропонується використання калій гідроксиду. Реакція взаємодії прожареного алуніту з калій гідроксидом протікає за рівнянням:



У результаті розкладу прожареного алуніту розчином натрію гідроксиду утворюється натрій сульфат, який може бути використаний у технології перероблення полімінеральних калійних руд для зв'язування надлишкового магій хлориду (що утворюється в результаті кристалізації шеніту). Отже, відпадає потреба відділення калійних добрив, після розчинення прожареного алуніту. Розчин фільтрують і відправляють на підприємство перероблення полімінеральної калійної руди, а нерозчинний осад на підприємство з виробництва глинозему – сировини алюмінію.

Отже, промислові поклади високоякісної алунітової руди, що є в Закарпатській області можна використовувати для виробництва добрив, та сполук алюмінію, які сьогодні в Україні не виробляються.

2. Використання нефеліну

Основний компонент нефелінового концентрату - мінерал нефелін ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), вміст якого в складі нефелінового концентрату складає приблизно 75-80 %, тому далі вважатимемо, що нефелін - синонім нефелінового концентрату.

Відомий спосіб переробки нефеліну азотнокислим способом. Нефеліновий концентрат завантажують в попередньо нагріту азотну кислоту рівномірним дозуванням, відокремлюють фільтрацією розчин солей

нітратної кислоти від кремнієвого залишку. Розкладання нефеліну нітратною кислотою ведуть у присутності карбаміду, який беруть в кількості 0,20-0,45 % від маси нефеліну. Завантаження нефеліну, азотної кислоти і карбаміду проводять одночасно з витратою, що забезпечує концентрацію вільної азотної кислоти в кислотній пульпі не менше 0,5 %. Процес розкладання нефеліну ведуть при температурі 60-90 °С. Швидкість дозування реагентів регулюють таким чином, щоб час перебування пульпи в реакторі був 1-4 години. Отриману пульпу розділяють на розчин азотнокислих солей і кремнистий залишок і переробляють їх на товарні продукти. Цей спосіб переробки дозволяє підвищити ефективність процесу, знизити виділення оксидів азоту в газову фазу.

При азотнокислій обробці лужних алюмосилікатів з групи нефелінів: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ відбувається повне руйнування структури мінералів, перехід в розчин кислоторозчинних компонентів і кремнієвої кислоти, яка потім перетворюється в осад диоксиду кремнію, SiO_2 . Кінцевими продуктами реакції є азотнокислі солі алюмінію, натрію, калію і кремнієвий залишок. Кремнієвий залишок містить кремнезем і нерозчинний в кислоті мінерал. Поряд з алюмінієм в розчин переходить залізо, яке ізоморфно заміщує алюміній в структурі нефелінів.

За результатами цих досліджень розроблено метод одностадійного розкладання нефеліну. Суть методу полягає в тому, що для розкладання нефеліну використовують підігріту до 70-90 °С 25-50 % -ву нітратну кислоту. Завантаження нефеліну в нітратну кислоту ведуть зі швидкістю, при якій швидкість коагуляції, агломерації і осадження кремнезему вище швидкості виділення його при розкладанні нефеліну, при цьому загальна тривалість процесу повинна становити 4-5 годин. Введення «затравки» аморфного кремнезему дозволяє інтенсифікувати процес і скоротити його тривалість до 2,5-3 годин.

Найбільш близьким за технічною суттю і досягненням результату є спосіб перероблення нефеліну, що включає завантаження нефеліну в попередньо нагріту до 50-110 °С нітратну кислоту з концентрацією 30-56 % , рівномірним її дозуванням протягом 2-8 годин, відділення фільтрацією розчину нітратних солей від кремнієвого залишку. Недоліки способу азотнокислої переробки глиноземвмісної сировини за вище наведеним способом, полягають в наступному:

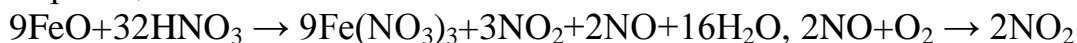
- розкладання нефеліну ведуть в періодичному режимі шляхом завантаження його в попередньо нагріту нітратну кислоту, що знижує продуктивність першої стадії процесу і, відповідно, всього процесу азотнокислої переробки нефеліну в цілому;

- при завантаженні нефеліну в азотну кислоту процеси коагуляції, агломерації і осадження кремнезему відбуваються під час відсутності «затравки», тому час дозування нефеліну становить 2-8 годин;

- дозування нефеліну в азотну кислоту, попередньо нагріту до температури 50-110 °С, збільшує швидкість окислювально-відновних реакцій

та інтенсивність виділення; утворюється нітроген оксиди в газовій фазі, при цьому способи припинення виділення нітроген оксидів відсутні.

Нітратна кислота є сильним окисником, а до складу нефелінового концентрату входять відновники, зокрема, ферум-іон з ступенем окиснення +2. При азотнокислій переробці нефеліну в результаті протікання окисно-відновних реакцій:



Йони Fe^{+2} окиснюються до Fe^{+3} , а азотна кислота відновлюється до оксидів азоту - NO_2 і NO .

Оксиди азоту з реакційної маси виділяються в газову фазу, що може привести до погіршення екологічних показників виробництва та згрози умов праці персоналу. Для забезпечення екологічної безпеки виробництва на стадії розкладання нефеліну азотною кислотою потрібне вловлювання та очищення оксидів азоту з газової фази реакторів. Зниження ступеня виділення оксидів азоту в газову фазу при розкладанні нефеліну азотною кислотою дозволяє зменшити навантаження на очисне устаткування, зменшити об'єм апаратів, підвищити ступінь очищення газових викидів.

Запропонована нова технологія переробки нефеліну з високою продуктивністю і ефективністю процесу азотнокислої переробки, що може бути використана в процесах комплексної азотнокислої переробки глиноземовмісної сировини з отриманням калійних добрив. Для досягнення названого технічного результату в запропонованому способі переробки нефеліну, який включає в себе завантаження реагентів в реактор при рівномірному дозуванні нефеліну і перемішуванні, розкладання нефеліну азотною кислотою при підвищеній температурі з утворенням азотнокислої пульпи, вивантаження пульпи і відділення розчину азотнокислих солей від кременистого залишку, при цьому переробку нефеліну ведуть у безперервному режимі в присутності карбаміду, який беруть в кількості 0,20-0,45 % від маси нефеліну. Завантаження нефеліну, карбаміду і азотної кислоти або її суміші зі зворотними розчинами ведуть одночасно роздільними потоками з витратою нефеліну і азотної кислоти, що забезпечує концентрацію вільної азотної кислоти в азотнокислу пульпу не менше 0,5 %. Процес розкладання нефеліну ведуть при температурі 60-90 °С. У процесі розкладання нефеліну час перебування пульпи в реакторі складає 1-4 години, концентрація кременистого залишку в азотнокислій пульпі підтримується в межах 7-14%.

Розкладання нефеліну проводять в одному реакторі або в каскаді реакторів. Експериментально встановлено, що вміст відновлювачів у нефеліні, зокрема, заліза, ступінь окислення якого +2, змінюється в межах від 0,3 до 1,2 % в перерахунку на FeO . Для даного діапазону концентрацій заліза зі ступенем окиснення (+2) кількість карбаміду, необхідна для пригнічення виділення нітроген оксидів за рахунок окисно-відновної реакції за участю Fe^{+2} , складає 0,20-0,45 % від завантаження нефеліну.

Для переробки нефеліну в безперервному режимі всі реагенти: нефелін, карбамід, нітратну кислоту завантажують в реактор одночасно розділеними

потоками, вивантаження одержаної азотнокислої пульпи проводять безперервно. Переробка нефеліну в безперервному режимі дозволяє збільшити продуктивність обладнання на стадії розкладання сировини за рахунок зміни режиму завантаження реагентів, при цьому виключаються операції, які виконуються в періодичному процесі: підготовка (промивка) реактора, завантаження попередньо нагрітої азотної кислоти, витримка реакційної маси після закінчення дозування нефеліна, вивантаження пульпи з реактора. Умова отримання кремнезему із задовільними фільтраційними властивостями - підтримання температури азотнокислої пульпи в межах 60-90 °С за рахунок екзотермічності хімічних реакцій, що протікають при розкладанні нефеліну. Підвищення температури пульпи або її зниження не є технологічне, тому що вимагає додаткових енергетичних витрат.

Концентрацію азотної кислоти, яку дозують в реактор, регулюють в межах 30-45 % шляхом змішування свіжої азотної кислоти з масовою часткою HNO_3 не менше 57% зі зворотними розчинами з наступних стадій процесу. Отже, технологічні потоки, що містять нітратну кислоту і вимагають утилізації, повертають на стадію розкладання нефеліну. Частка поворотної нітратної кислоти може скласти 80 %, необхідної для розкладання нефеліну, що дозволяє знизити видатковий коефіцієнт кислоти і покращити економічні показники роботи виробництва. Розкладання нефеліну проводять в одному реакторі або в каскаді реакторів. Використання каскаду реакторів дозволяє зменшити об'єми при збереженні високої продуктивності за найважливішою першою стадією процесу переробки нефеліну.

3. Використання граніту і польового шпату як поширеної природної сировини

Граніти - це глибинні магматичні породи. Структура гранітів кристалічна, іноді порфіроподібна. Колір – сірий, червоний, рідше зелений. Густина граніту 2700 кг/м³. Граніти представляють інтерес, як джерело польово-шпатової сировини, містять менше 5 % кольорових металів до 10 % K_2O і 2-3 % Na_2O . З таких гранітів отримують кварц-польово-шпатовий концентрат для виробництва безколірного скла, фаянсу та фарфору. Граніти не можна подряпати склом, цвяхом або іншим залізним предметом на відміну від мармуру. В залежності від кількості кварцу і польових шпатів, твердість граніту може бути від 5,5 до 7 за шкалою Мооса. На граніти звичайні органічні кислоти (оцтова або лимонна) не впливають, на відміну від мармуру.

Близько 60 % породи становить польовий шпат ортоклаз і плагіоклаз, 20-30 % припадає на кварц, а все інше - біотит, мусковіт, іноді рогова обманка. Різні види граніту – сієніти, діорити, габро, лабрадорити, моноцити, гранітогнейси й інші утворилися на значній глибині внаслідок виверження магми і її накопичення в порожнині земної кори. Результатом її повільного вистигання під тиском товщі землі й стали породи, що мають яскраво виражену кристалічну структуру. За величиною зерен структура граніту розділяється на дрібнозернисту (до 2 мм), середньозернисту (від 2 до

5 мм) і грубозернисту (більше 5 мм). Розміри зерна прямо впливають на характеристики каменю: чим дрібніше зерно, тим вища міцність і атмосферостійкість породи. Колір породи рожевий, червоний, сірий, чорний – залежить від фарбування польового шпату, а блискучі іскорки, що надають граніту особливу привабливість, є вкрапленнями слюди.

Польові шпати розділяють на 3 групи:

- калієво-натрієві (лужні – ортоклази, мікроклін та ін.),
- кальцієво-натрієві (плагіоклази),
- калієво-барієві або гіалофани (дуже рідкісні).

Ортоклази — калієві польові шпати складу $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Зустрічаються у вигляді кристалів, іноді дуже великих, але в основному у вигляді дрібнозернистих мас. Непрозорі, мають скляний або перламутровий блиск. *Альбіто-натрієві* польові шпати — складу $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Зустрічаються у вигляді дрібнозернистих мас. Прозоріші, ніж ортоклази.

За вмістом SiO_2 їх поділяють на кислі (№ 0-30), середні (№ 30-50) і основні (№ 50-100). У підгрупі лужних польових шпатів найпоширенішими є ортоклаз і мікроклін. Обидва мінерали мають однаковий склад $K[AlSi_3O_8]$ і відрізняються лише сингонією: ортоклаз моноклінної, а мікроклін — триклінної сингонії. Закономірні проростання ортоклазу або мікрокліну альбітом називають пертитом, а проростання плагіоклазу ортоклазом або мікрокліном — антипертитом. До плагіоклазів належать бітовніт, лабрадор.

З усіх польових шпатів найбільший промисловий інтерес становлять лужні. В Україні майже 2/3 загального видобутку польово-шпатової сировини використовується в скляній промисловості і близько 1/3 в керамічній.

Усі родовища польовошпатової сировини можна поділити на три групи:

- Гранітні і частково лужні пегматити.
- Польовошпатові вивержені гірські породи неpegматитового характеру.
- Польовошпатові піски. Пегматити є комплексними родовищами, і польовий шпат видобувається з них як спеціально, так і попутно.

Найбільшими родовищами гранітних пегматитів є родовища в РФ (Карелія, Урал, Прибайкалля, Східний Сибір, Забайкалля, Далекий Схід), Швеції, Норвегії, США та інших країнах. Нефелінові пегматити відомі на Уралі (Вишневогорське родовище та ін.). Великі родовища гранітних пегматитів є в Україні (Єлисеївське, Зелена Могила).

Калієвий польовий шпат – ортоклаз $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$. Зустрічається у вигляді кристалів дрібнозернистих мас. Непрозорий, має характерний скляний або перламутровий блиск, можуть бути зафарбовані в сірий, білий, жовтий та червоний кольори. Густина польових шпатів 2500-2760 $кг/м^3$, твердість 6, міцність на стиск 120-170 МПа (значно менша за міцність кварцу). Легко вивітрюється, тобто стійкість проти механічного і хімічного вивітрювання незначна. Польові шпати плавляться при температурах 1170-1550°C.

Сировинна база гранітоїдів УЩ визначається як родовищами, що розробляються, так родовищами із прогнозними ресурсами цього

декоративного каміння. В Україні (на 2018 р.) налічувалось 71 родовище гранітоїдів із запасами за категорією А+В 99,3 млн. м³, які розробляються як декоративне каміння (рис.1). Із них гранітів 61 родовище із запасами 90,5 млн. м³ (за категорією А+В), граносієнітів – 1 (запаси за категорією А+В – 1,4 млн. м³), гранодіоритів – 3 (запаси за категорією А+В – 4,7 млн. м³), чарнокітів – 2 (запаси за категорією А+В – 1,6 млн. м³), кварцевих сієнітів – 2 (запаси за категорією А+В – 1,1 млн. м³).

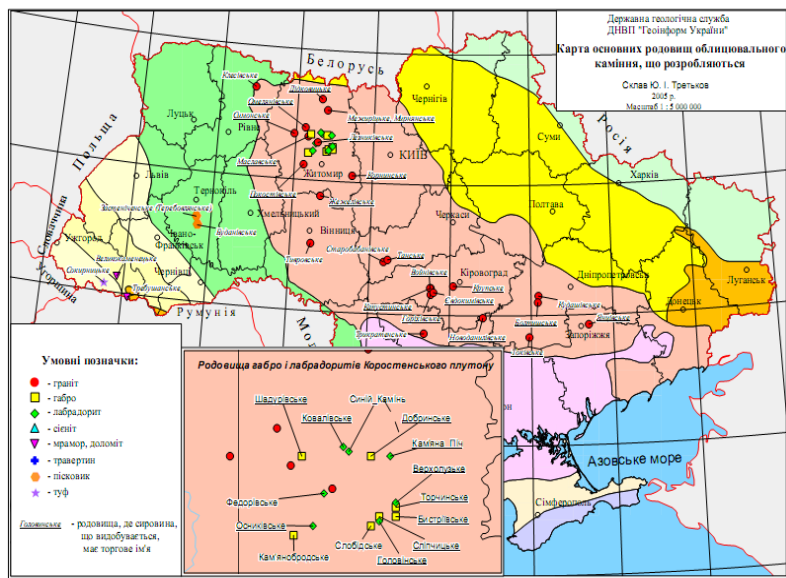


Рис. 1. Карта-схема розташування родовищ гранітоїдів.

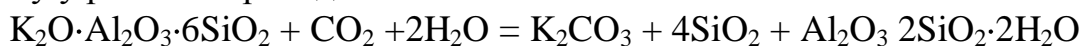
В адміністративному відношенні родовища гранітоїдів знаходяться у таких областях (із запасами у м³):

- Вінницька обл. – гранітів 4 родовища (6,8 млн.);
- Дніпропетровська обл. - гранітів 4 родовища (15,9 млн.);
- Донецька обл. – граніт 2 родовища (0,9 млн.), граносієніт 1 родовище (1,4 млн.), сієніт кварцовий (0,6 млн.);
- Житомирська обл. – граніт 24 родовища (20 млн.), гранодіорит 3 родовища (4,7 млн.), сієніт кварцовий 1 родовище (0,5 млн.);
- Запорізька обл. – граніт 2 родовища (5,9 млн.), монцоніт 1 родовище (30 тис.);
- Київська обл. – граніт 1 родовище (80 тис.);
- Кіровоградська обл. – граніт 9 родовищ (13,6 млн.), чарнокіт 2 родовища (1,55 млн.);
- Миколаївська обл. – граніт 8 родовищ (17,6 млн.);
- Рівненська обл. - граніт 3 родовища (2,4 млн.);
- Черкаська обл. - граніт 4 родовища (7 млн.).

Пропонується переробляти польовий шпат такими способами:

- температура спікання руди 1000-1200 С,
- розчинення руди у воді насиченій вуглекислим газом,

Якщо розчинення прожареного ортоклазу відбувається за схемою, то при цьому у розчин переходить тільки калій:



Отже, як видно з таблиці в концентраті польового шпату є до 8,26 % K_2O , які варто вилучати в калійне добриво, щоб не втрачати як відходи.

Таблиця 1

**Хімічний склад продуктів та відходів збагачення
кварц-польовошпатового концентрату**

Матеріал	Хімічний склад, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	в.п.п.
Польовошпатовий концентрат (ПШК)	67,99	18,13	0,10	0,04	0,64	0,21	8,26	3,95	0,52
Кварц-польовошпатовий концентрат (КПШК)	70,56	16,87	0,13	0,04	0,73	0,21	6,79	4,11	0,42
Кварцовий продукт	83,44	9,59	0,11	0,03	0,7	0,17	2,21	3,26	0,41
Відход збагачення	74,50	14,26	0,74	0,08	0,45	0,25	4,40	4,47	0,75

4. Особливості перероблення полігалітової породи.

Полігалітові руди (зокрема Жилянського родовища калійних солей становлять 84 % всіх їх запасів) і складаються, в основному, з полігаліту ($K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot 2CaSO_4 \cdot 2H_2O$) (67 %) і галіту (NaCl) (28%). У незначних кількостях присутні також ангідрит, кізерит та глинисті шлами.

За технологічною схемою переробки полігалітової руди, після відмивання галіту холодною водою і прожарювання при температурі 500 °С полігаліт розчиняють в оборотних розчинах при 100 °С. Насичений розчин охолоджують до 12 °С для кристалізації сульфату калію. Сульфатний розчин випарюють і охолоджують. Викристалізований при цьому шеніт подають на стадію кристалізації калій сульфату, а шенітовий розчин скидають.

За іншим варіантом технологічної схеми Дж. Конлея і Е. Патриджа насичений розчин, отриманий при розчиненні прожареного полігаліту, контактує протягом 1,5 год. при активному перемішуванні з гіпсом. При цьому відбувається кристалізація сингеніту ($CaSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot H_2O$), який після сушіння містить до 25 % K_2O і може служити безхлорним калійним добривом.

Розроблені також варіанти переробки полігаліту на сульфат калію з введенням в процес хлориду калію для конверсії магній сульфату, який міститься в полігаліті. Також відомий спосіб переробки полігаліту на калімагнезію.

У монографії Позіна зазначається, що внаслідок складності запропонованих технологічних схем і несприятливих техніко-економічних показників їх використання, промислова переробка полігалітових руд до теперішнього часу не проводиться.

Запропоновані в останні роки способи переробки полігалітів, засновані на обробці їх фосфорною кислотою і розкладанні суміші фосфатної породи з полігалітом азотною кислотою, а також способи одержання із полігалітів плавлених і конденсованих фосфатів технологічно складні для реалізації.

Проведені дослідження дозволили розробити спосіб отримання з полігаліту безбаластних азотно-калійно-магнієвих добрив. Цей спосіб полягає в азотно-кислотному розкладанні відмитого від хлориду натрію полігаліту, знесульфачення суспензії, фільтрування і відмивання гіпсу та зневоднення маточного розчину з отриманням добрива наступного масового складу (%) : KNO_3 - 50,92, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - 37,52, CaSO_4 , - 1,93, NaCl — 0,31, H_2O крист. - 9,32; в перерахунку на поживні елементи: K_2O - 23,68, MgO - 10,19, N - 14,38; сума поживних елементів -48,25.

Таблиця 2

Залежність степеня розкладання полігаліту від масової частки азотної кислоти в розчин, що подається на стадію розкладання

№	W азотної кислоти, %	Ступінь розкладання полігаліта, %		Відношення P:T
		по K^+	по Mg^{2+}	
1	0,00	60,34	59,38	10,00:1
2	5,00	99,28	94,15	8,88:1
3	11,00	98,37	98,83	4,04:1
4	15,95	77,98	79,53	2,78:1
5	21,00	68,81	65,32	2,11:1
6	30,00	54,33	52,05	1,48:1
7	40,00	42,96	45,03	1,11:1

Експериментальні дані показують, що з підвищенням розмірів помелу ступінь розкладання полігаліту зменшується. Ця зміна стає відчутною лише при збільшенні розмірів зерен більше 1 мм.

Отже, вище розглянуто спосіб отримання азотно-калійно-магнієве добриво такого масового складу (%) :

KNO_3 — 50,92; $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ — 37,52; CaSO_4 , — 1,93; NaCl — 0,31; $\text{H}_2\text{O}_{\text{крист.}}$ — 9,32. Співвідношення N: K_2O : MgO в добриві практично постійне і дорівнює 1:1,7 : 0,3.

Таблиця 3

Розмір зерен, мм	Степунь витягнутих корисних компонентів у рідку фазу	
	по K^+	по Mg^{2+}
Від -3 до +2	83,95	84,28
Від -2 до +1	84,93	90,23
Від -1 до +0,5	98,37	98,83
Від -0,5 до +0,25	99,08	95,98
-0,25	98,67	92,09
-0,2	88,98	86,8

Розроблена технологічна схема, що дозволяє отримувати при переробці полігаліту добриво із заданим співвідношенням корисних компонентів. За цією схемою подрібнений і відмитий від хлориду натрію полігаліт взаємодіє з азотною кислотою в присутності нітрату кальцію. Нітрат кальцію беруть в кількості, необхідній для повного зв'язування сульфат-іонів, які містяться в полігаліті. Азотну кислоту беруть в кількості, необхідній для отримання в готовому продукті заданого співвідношення N: K_2O , але концентрація її в суспензії повинна становити не менше 7-8 %. Утворену суспензію нейтралізують амоніаком до рН = 6-7 і фільтрують. Гіпс після промивання скидають, а нітратний розчин спільно з міцними промивними водами сушать для отримання готового продукту.

Комплексні добрива, що містять азот, калій, магній і фосфор (NPKMg-добриво), можна отримувати з полігаліту, наприклад, термічним розкладанням його фосфорною кислотою при 1000-1100 °С. Істотним недоліком цього способу є необхідність високої температури, що вимагає великих енергозатрат і призводить до труднощів в апаратурному оформленні процесу і виборі конструкційних матеріалів.

Описаний спосіб одержання NPKMg-добрив шляхом розкладання полігаліту фосфорною кислотою при 25 °С з наступною обробкою отриманої суспензії 25 % розчином аміаку і сушкою продукту при 70 °С. Однак цим способом неможливо отримувати безбаластне добриво, так як вміст в полігаліті кальцію і сульфат-іон повністю переходять у продукт.

Найбільш вдалий спосіб отримання NPKMg -добрива з полігалітів, ґрунтується на розкладанні полігаліту фосфорною кислотою. Утворений при цьому гіпс відокремлюють, а фільтрат і промивні води амонізують з отриманням готового продукту. Недолік цього методу полягає в низькому ступені вилучення з полігаліту в розчин корисних компонентів. Так, при збільшенні витрат фосфорної кислоти до 200 % від стехіометричного вмісту ступінь вилучення в розчин корисних компонентів становить лише 50,2 %.

Розроблено принципово новий метод отримання комплексного добрива, який полягає в тому, що взаємодія полігаліту з фосфорною кислотою проводиться у присутності нітрату кальцію. Останній беруть у кількості, необхідній для зв'язування в гіпс сульфат-іона, що міститься у мінеральній сировині, після чого гіпс відокремлюють, а отриманий розчин

обробляють аміаком і зневоднюють з отриманням готового продукту. Використання на стадії розкладання полігаліту фосфорною кислотою нітрату кальцію дозволяє отримати безбаластне NPKMg - добриво із заданим співвідношенням поживних речовин і підвищити ступінь розкладання полігаліту з 50,2 до 97,5 %. Задане співвідношення $K_2O:P_2O_5:MgO$ досягається за рахунок зміни співвідношення полігаліту і фосфорної кислоти, причому ступінь розкладання мінеральної сировини практично не змінюється. Вміст азоту в комплексному добриві, а також його фізіологічна кислотність регулюються за рахунок зміни ступеня амонізації суспензії — збільшення витрат аміаку підвищує частки азоту в добриві та його фізіологічну лужність.

Отримані NPKMg- добрива містять 42,13 % поживних речовин (12,66% K, 3,99% Mg, 14,57% N, 10,91% P) з співвідношенням $K_2O:N:P_2O_5:MgO = 1,0:0,96:1,64:0,44$. Ступінь вилучення корисних компонентів у продукт складає по K_2O — 97,5 %, по P_2O_5 — 98,8 %, по азоту — 99,2 %.

Література

1. Загальна хімічна технологія: Підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. – 552 с.
2. Загальна хімічна технологія: промислові хіміко-технологічні процеси: навч. посіб. / С.В. Іванов, Н.М. Манчук, П.С. Борсук. — К.: Вид-во Нац. авіац. ун-ту «НАУ-друк», 2010. —280 с.
3. Галургия. Теория и практика. Под ред. И.Д. Соколова. - Л.: Химия, 1983.- 342 с.
4. Грабовенко В.А. Производство безхлорных калийных удобрений. – Л.: Химия, 1980. – 256 с.
5. Лунькова Ю.Н. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд / Ю.Н. Лунькова, Н.В. Хабер. – К.: Техника, 1980. – 158 с.