



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 113204

(13) C2

(51) МПК

C01D 3/06 (2006.01)

C01D 3/08 (2006.01)

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки:	а 2014 11459	(72) Винахідник(и):	Майті Пратюш (IN), Гхош Пушпіто Кумар (IN), Гхара Крішна Канта (IN), Соланкі Ігнеш (IN), Брахмбхатт Харшад Раман (IN), Чунавала Ятін Рамеш (IN), Ерінгатоді Суреш (IN), Паул Парімал (IN)
(22) Дата подання заявки:	02.04.2013	(73) Власник(и):	КОНСІЛ ОФ САЙНТІФІК ЕНД ІНДАСТРІАЛ РЕСЬОРЧ, Anusandhan Bhawan, Rafi Marg, New Delhi 110 001, India (IN)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід:	26.12.2016	(74) Представник:	Трістан Дмитро Володимирович, реєстр. №399
(31) Номер попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	0606/DEL/2012	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:	WO 2007054953 A1, 18.05.2007 US 8182784 B2, 22.05.2012 DE 694480 C, 02.08.1940 WO 200802457 A1, 21.02.2008 US 7041268 B2, 09.05.2006 US 2617710 A, 11.11.1952 US 2710789 A, 14.06.1955
(32) Дата подання попередньої заявки відповідно до Паризької конвенції:	02.04.2012		
(33) Код держави-учасниці Паризької конвенції, до якої подано попередню заявку:	IN		
(41) Публікація відомостей про заявку:	25.12.2014, Бюл.№ 24		
(46) Публікація відомостей про видачу патенту:	26.12.2016, Бюл.№ 24		
(86) Номер та дата подання міжнародної заявки, поданої відповідно до Договору РСТ	PCT/IB2013/000582, 02.04.2013		

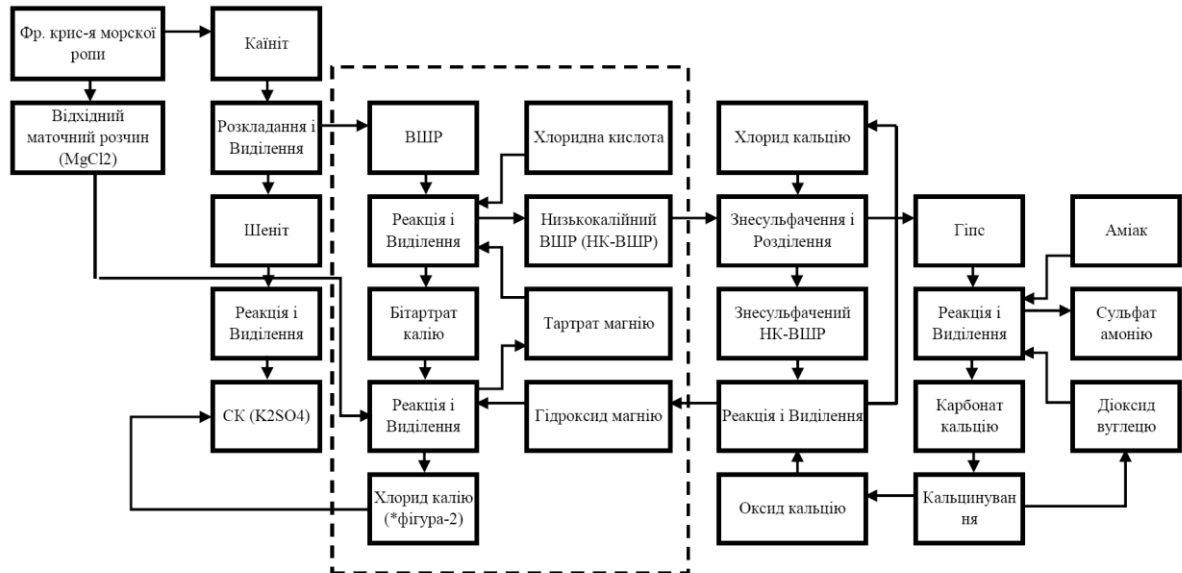
(54) СЕЛЕКТИВНА ЕКСТРАКЦІЯ ХЛОРИДУ КАЛІЮ З ВІДХІДНОГО ШЕНІТОВОГО РОЗЧИНУ З ВИКОРИСТАННЯМ ТАРТРАТНОЇ КИСЛОТИ ЯК БЕЗПЕЧНОГО М'ЯКОГО ЕКСТРАГЕНТА, ПРИДАТНОГО ДО РЕЦИРКУЛЯЦІЇ

(57) Реферат:

У даному винаході розкрито, що бітарtrat іон і зокрема L-бітарtrat, осаджує бітарtrat калію дуже ефективно з відхідного шенітового розчину (ВШР) з використанням екстрагенту приблизно на 90 %. Крім того, виявлено, що цей осад можна обробити гідроксидом магнію і хлоридом магнію, щоб виділити тарtrat магнію з вилученням приблизно 90 %, при одержанні насиченого розчину хлориду калію, що може бути використаний для реакції з шенітом, щоб отримати сульфат калію. Крім того, показано, що тарtrat магнію можна обробити відповідною кількістю водної HCl і додати в наступну партію ВШР, щоб виділити бітарtrat калію знову, що демонструє придатність екстрагенту до рециркуляції. Загальні втрати тарtrату протягом циклу становили приблизно 20 %, але розчинений тарtrat, що залишається в збідненому калієм ВШР і розчинах KCl, можна осадити у вигляді тарtrату кальцію, з якого тарtratна кислота можна вилучити відомими способами, що зменшить, тим самим втрату тарtratної кислоти на 1 кг KCl до < 5 г. Калійні солі, що мають у своєму складі інші аніони, такі як сульфат, нітрат, фосфат і карбонат, також можна отримати з виділеного бітарtrату калію.

UA 113204 C2

Підпис
Селективна екстракція KCl
з ВШР способом даного
винаходу



ФІГ. 1

Галузь винаходу

Цей винахід стосується безпечного та ефективного способу екстракції для вилучення майже насиченого розчину KCl, без домішок, що можна використовувати для виробництва сульфату калію (СК, SOP) і сульфату амонію, використовуючи маточний розчин, аміак і хлоридну кислоту як сировинні матеріали і застосовуючи тартратну кислоту як безпечний, м'який та селективний екстрагент, придатний до рециркуляції, для вилучення калію з проміжного технологічного потоку. Даний винахід, зокрема, усуває необхідність природного/сонячного випаровування проміжних потоків для вилучення хлориду калію і тому знижує залежність від сезонних коливань погоди і земельних ресурсів. Крім того, даний винахід забезпечує вигоди та переваги комплексного підходу до способу.

Рівень техніки

Калійвмісні водні розчини, тобто морська ропа, що залишається після добування звичайної солі шляхом випаровування морської води під дією сонячної енергії, є багатим джерелом цього елементу (вона містить 20-25 г/л хлориду калію). Аналогічно, природна ропа Великого Качого Ранну (Гуджарат, Індія) є постійним джерелом калію. Технології, засновані на випаровуванні, використовують випаровування ропи під дією сонячної енергії та потребують великої території, крім сприятливих кліматичних умов для безперервного виробництва калійвмісної сировини.

Можна зробити посилання на Патент США 7041268 від 9 травня 2006 року, власником якого є Ghosh P.K. et.al., в якому запропоновано комплексний спосіб добування сульфату калію (СК) з високосульфатного маточного розчину. Однак, цей спосіб залежить від випаровування проміжних потоків для виробництва хлориду калію, що необхідно за технологією. Це створює додаткові вимоги до (0,01 моль) і вологу тверду речовину, яку промивали 100 мл води, щоб отримати 102 мл промивної рідини [K = 4,4 % маса/об'єм (0,12 моль)] і 1 г промитої вологої твердої речовини, що містить 0,8 % (маса/об'єм) K (0,0 моль) і 7,66 % (маса/об'єм) Mg (0,42 моль).

Вищенаведені Приклади 5 і 6 показують спосіб вилучення майже насиченого розчину хлориду калію з бітартрату калію разом з отриманням твердого тартрату магнію. Ці приклади також показують, що L-тартрат магнію дає більш високе вилучення фільтрату, ніж DL-тартрат магнію і, отже, вихід KCl в концентрованому вигляді вище з першим.

Приклад 7

406 мл ВШР [K = 4,8 % маса/об'єм (0,5 моль), Na=5,7 % маса/об'єм (1,01 моль)] вводили в реакцію з 45,2 мл (0,45 моль) хлоридної кислоти і 10 г L-тартрату магнію [Mg=7,66 %, (0,41 моль)] з Прикладу 4 при перемішуванні протягом 41 години при температурі (25±1 °C). Кінцеве значення pH дорівнювало 1,5. Після фільтрації отриманої суспензії було одержано 465 мл фільтрату [K = 0,61 % маса/об'єм (0,07 моль); тартратна кислота = 1,42 % маса/об'єм (0,044 моль)] і вологу тверду речовину, яку промивали 50 мл води і сушили з отриманням 74 г продукту у вигляді L-бітартрату калію [K = 21,20 % (0,40 моль); Na=0,17 % (0,0055 моль); тартратна кислота = 7,8 % (0,6 моль)].

Приклад 7 показує спосіб повторного використання тартрату магнію в свіжій партії ВШР шляхом використання хлоридної кислоти для регенерації бітартрату і наступного осадження бітартрату калію з ВШР. Розрахований вихід бітартрату калію з тартрату магнію, що дорівнює 88 %, є таким же, як вихід продукту, отриманого в Прикладі 2.

Приклад 8

0, л збідненого калієм маточного розчину, що містить 1,6 % (маса/об'єм) залишкової тартратної кислоти вводили в реакцію з 2,4 г (0,024 моль) карбонату кальцію (чистота 100 %) і 1,2 г (0,007 моль) гіпсу, при перемішуванні протягом 1 години при температурі (25±1 °C). Вміст залишкової тартратної кислоти в маточному розчині зменшився до 0,086 % (маса/об'єм) з супутнім утворенням тартрату кальцію.

Великої площі землі, крім необхідності ефективної інтеграції підприємства і його роботи в польових умовах.

Селективна екстракція калію є практичною і реальною альтернативою вирішення вищевказаних проблем, що пов'язані з технологіями, заснованими на випаровуванні.

Можна зробити посилання на Патент США 2617710 від 11 листопада 1952 року, поданий Kielland J. et.al., в якому запропонований ефективний спосіб екстракції калію з розведеного розчину, наприклад, з морської води, з використанням дипікриламіну в якості екстрагенту. Однак, промислове впровадження цього способу викликає серйозні експлуатаційні та екологічні проблеми, що обумовлено небезпечними властивостями дипікриламіну.

Можна зробити посилання на Патент США 8182784 від 22 травня 2012 року, поданий Paul P. et.al., в якому запропонований ефективний спосіб екстракції калію з ВШР (SEL), збагаченого калієм проміжного потоку, що утворюється під час розкладання змішаної солі типу каїніту, як це

описано в Патенті США 7041268. у вигляді хлориду калію з використанням дипікриламіну в якості екстрагенту. Однак, у цьому випадку також промислове здійснення цього способу викликає серйозні експлуатаційні та екологічні проблеми, що обумовлено небезпечними властивостями дипікриламіну.

5 Таким чином, існує необхідність у розробці способу селективної екстракції калію з маточного розчину та інших К-вмісних водних розчинів з метою виробництва калійного добрива з використанням м'якого, екологічно безпечного екстрагенту, придатного до рециркуляції.

Добре відомо, що бітарtrat калію (винний камінь) має суттєво більш низьку розчинність, ніж бітарtrat натрію. Винний камінь, продукт винної галузі, звернув багато уваги, особливо щодо вилучення тарtratної кислоти і калійних солей.

10 Можна зробити посилання на патент США №. 957295, від 10 травня 1910 року, поданий Alberti A. et.al., в якому

Можна зробити посилання на патент США №, 3069230 від 18 грудня 1962 року, поданий Pescarolo B. et.al. в якому запропонований спосіб екстракції тарtratної кислоти і калію у вигляді чистого нітрату калію на холоді з тарtratної кислоти, без необхідності попереднього випадку неочищених продуктів тарtratної кислоти.

Вищевказані винаходи використовують винні осади (неочищений винний камінь - неочищений бітарtrat калію) як калійвмісний сировинний матеріал. Більш того, у вищезазначених патентах не застосовують рециркуляцію екстрагенту тобто, тарtratної кислоти.

Можна зробити посилання на статтю "Адаптація бітарtratного способу для оцінки вмісту калію в морській воді" ("Adaptation of the bitartrate method for the estimation of potassium in sea bitter"), Shukla, B. K. et.al.,

25 ([Http://www.csircentral.net/index.php/record/view/88029](http://www.csircentral.net/index.php/record/view/88029)), в якій запропонований спосіб оцінки вмісту калію в маточному розчині шляхом осадження калію у вигляді бітарtrату калію. Хоча цей спосіб був розроблений для аналізу, основними недоліками для практичного втілення нього способу є те, що він вимагає додавання метанолу/етанолу і гідротарtrату натрію, крім тарtratної кислоти для осадження бітарtrату калію.

Об'єкти винаходу

30 Основним об'єктом даного винаходу є безпечний та ефективний спосіб екстракції для вилучення майже насиченого розчину KCl, без домішок, з відхідного шенітового розчину (ВШР, SKL), що утворюється при розкладанні змішаної солі каїніта у шеніт, як описано в публікаціях попереднього рівня техніки, тим самим усуваючи необхідність у а) випаровуванні проміжного технологічного потоку, тобто ВШР і б) наступних операціях вилучення хлориду калію, а саме, збір продуктів випаровування, розкладання карналіту, гаряче вилуговування сирого хлориду калію та інше.

Іншим об'єктом є селективне осадження калію з ВШР, у вигляді бітарtrата калію, з високою ефективністю витягу.

40 Іншим об'єктом є використання тарtratної кислоти та її солей, у якості безпечного, м'якого екстрагенту, придатного до рециркуляції.

Іншим об'єктом є переважне використання оптично активних ізомерів тарtratної кислоти, щоб зменшити вміст домішок в бітарtratі калію і, щоб підвищити вилучення майже насиченого розчину KCl з твердого бітарtrату калію.

Іншим об'єктом є проведення основних етапів способу при кімнатній температурі.

45 Іншим об'єктом є створення майже насиченого розчину KCl шляхом реакції бітарtrату калію з гідроксидом магнію і хлоридом магнію.

Іншим об'єктом винаходу є повторне використання тарtrата магнію, отриманого при виробництві майже насиченого розчину KCl, в наступних циклах селективного осадження калію з ВШР.

50 Іншим об'єктом винаходу є селективно осадження калію зі збагачених калієм водних розчинів, в тому числі, але не обмежуючись ними, маточного розчину, екстрактів морських водоростей (*Carparhycus alvarezii*) та інших речовин, у вигляді бітарtrату калію.

Іншим об'єктом є зведення до мінімуму втрати тарtratної кислоти у збідненому калієм ВШР і промивних водах бітарtrату калію шляхом осадження його у вигляді тарtrату кальцію, використовуючи карбонат кальцію, хлорид кальцію, гіпс та інше.

55 Іншим об'єктом є зведення до мінімуму домішки тарtratної кислоти в майже насиченому розчині KCl шляхом осадження його у вигляді тарtrату кальцію, використовуючи хлорид кальцію, гіпс та інше.

Іншим об'єктом є повторне використання промивок тарtrату магнію в наступних партіях

виробництва майже насиченого розчину KCl для підвищення витягу хлориду калію в концентрованому вигляді.

Іншим об'єктом є використання відхідного, хлоридмагнійового маточного розчину, отриманого при повній кристалізації змішаної солі типу каїніт в ході випаровування морської ропи, разом з бітартратом калію і гідроксидом магнію, щоб отримати майже насичений розчин KCl.

Іншим об'єктом є використання збідненого калієм ВШР після вилучення залишкової тартратної кислоти для отримання гідроксиду магнію, який у свою чергу використовують у виробництві майже насиченого розчину KCl.

Іншим об'єктом є зведення до мінімуму необхідності у карбонаті кальцію, що надходить із зовнішніх джерел і використовується для вилучення залишкової тартратної кислоти з різних технологічних потоків, шляхом отримання його при комплексному виробництві сульфату амонію, крім СК.

Іншим об'єктом є виробництво добрив, що містять декілька поживних речовин, наприклад сульфат калію і сульфат амонію.

Іншим об'єктом є виробництво бажаних калійних солей, а саме, хлориду калію, сульфату калію, нітрату калію, фосфату калію, карбонату калію та інше, внаслідок взаємодії осажденного бітартрата калію з гідроксидом магнію або карбонатом магнію, і відповідних магнієвих солей.

Короткий опис креслень

На Фігурі 1 зображений удосконалений спосіб вилучення сульфату калію (СК) зі змішаної солі каїніту шляхом селективної екстракції хлориду калію з відхідного шенітового розчину з використанням тартратної кислоти в якості безпечного, м'якого екстрагента, придатного до рециркуляції. На Фігурі 2 зображений спосіб вилучення залишкової тартратної кислоти з проміжних потоків.

Сутність винаходу

Відповідно, у даному винаході запропонований безпечний і ефективний спосіб екстракції для вилучення майже насиченого розчину хлориду калію (KCl), без домішок, де зазначений спосіб включає наступні етапи

i. подача відхідного шенітового розчину (ВШР), що містить 4,0-5,5 % маса/об'єм K^+ , отриманого при розкладанні змішаної солі каїніту в шеніт відомим способом; обробка відхідного шенітового розчину, що містить 4,0-5,5 % маса/об'єм K^+ , отриманого на етапі (i), суб-стехіометричною кількістю тартратної кислоти, що напів-нейтралізована $Mg(O)_2$, щоб одержати бітартрат калію і збіднений калієм відхідний шенітовий розчин;

ii. виділення і промивання водою осажденного бітартрата калію, отриманого на етапі (ii);

iii. додавання промивок у збіднений калієм відхідний шенітовий розчин;

i. обробка бітартрата калію, отриманого на етапі (iii) стехіометричною кількістю $MgCl_2$ і $Mg(O)_2$ для перетворення його в тартрат магнію при звільненні калію в розчин у вигляді майже насиченого розчину хлориду калію;

промивання тартрата магнію, отриманого на етапі (i) окреме збереження промивок;

i. обробка K-збідненого відхідного шенітового розчину, отриманого на етапі (i) і розчину хлориду калію, отриманого на етапі (i), карбонатом кальцію і хлоридом кальцію для осаження залишкової тартратної кислоти у вигляді нерозчинного тартрата кальцію;

ii. додавання тартрата магнію, отриманого на етапі (i), у свіжу партію відхідного шенітового розчину (ВШР) разом зі стехіометричною кількістю водної HCl, щоб знову осадити бітартрат калію;

iii. додавання бітартрата калію, отриманого на етапі (iii), у промивки етапу (i) і додаткової кількості води, в міру необхідності, з подальшою обробкою $MgCl_2$ і $Mg(O)_2$ у стехіометричних кількостях, щоб знову осадити тартрат магнію та отримати знову майже насичений розчин хлориду калію KCl з наступною регенерацією тартратної кислоти з тартрата кальцію, отриманого на етапі (ii).

В іншому варіанті втілення даного винаходу використовують тартратну кислоту в рацемічній або оптично активній формі й переважно у формі L-ізомеру.

В іншому варіанті втілення даного винаходу використовують чисту тартратну кислоту або у вигляді солі.

В іншому варіанті втілення даного винаходу відхідний шенітовий розчин, що містить 4,0-5,5 % маса/об'єм K^+ обробляють суб-стехіометричною кількістю тартратної кислоти, що є напів-нейтралізованою $Mg(O)_2$, в температурному інтервалі від 20 до 5 °C.

В іншому варіанті втілення даного винаходу кількості L-тартратної кислоти і L-тартрата магнію, що були використані на етапах (ii) і (iii), відповідно. знаходились в інтервалі 85-95 % (мольних) від кількості K^+ у відхідному шенітовому розчині.

В іншому варіанті втілення даного винаходу екстракт морських водоростей з *Carparhycus alvarezi*, що містить 0-4,5 % маса/об'єм хлориду калію, використовують як альтернативу замість відхідного шенітового розчину, щоб отримати бітарtrat калію з аналогічною ефективністю.

В іншому варіанті втілення даного винаходу морську ропу використовують замість відхідного шенітового розчину, щоб отримати бітарtrat калію.

В іншому варіанті втілення даного винаходу вилучення L-бітартрата калію з морської ропи, що містить 25 % маса/об'єм KCl, становить лише 54-58 %, тобто, інші компоненти в розчині можуть мати глибокий вплив на вилучення, і тому склади ВШР і екстракту водоростей краще підходять для практичного застосування винаходу.

В іншому варіанті втілення даного винаходу вилучення бітартрата калію становить 85-95 % у розрахунку на моль відносно до L-тартратної кислоти і L-тартрата магнію, що використовують на етапах (ii) і (iii), відповідно.

В іншому варіанті втілення даного винаходу вилучення тартрата магнію відносно до бітартрата калію становить 85-95 % на етапі ().

В іншому варіанті втілення даного винаходу промивка тартрата магнію, що містить 7-9 % KCl у випадку L-тартратної кислоти і 14-16 % для DL-ізомеру тартратної кислоти, вказує на більш ефективне зневоднення суспензії після реакції етапу ().

В іншому варіанті втілення даного винаходу на етапі (ii) вміст залишкової тартратної кислоти зменшується до 200 400 м.ч.

В іншому варіанті втілення даного винаходу на етапі (i) відхідний маточний розчин, отриманий після вилучення змішаної солі каїніту використовують замість чистого $MgCl_2$.

В іншому варіанті втілення даного винаходу HCl і $MgO/Mg(O)_2$ то необхідні на етапах (ii), () і (iii) можуть бути отримані з $MgCl_2$ з використанням відомих способів, розкритих в попередньому рівні техніки.

В іншому варіанті втілення даного винаходу $Mg(O)_2$, необхідний на етапах (ii) і (), як альтернатива, може бути отриманий в рамках комплексних способів вилучення сульфату калію зі змішаної солі каїніту.

В іншому варіанті втілення даного винаходу карбонат кальцію, необхідний на етапі (ii), може бути отриманий в рамках комплексного виробництва сульфату калію і сульфату амонію зі змішаної солі каїніту.

У ще одному варіанті втілення даного винаходу сульфат калію, нітрат калію, фосфат калію або карбонат калію отримують на етапі () за допомогою сульфату магнію, нітрату магнію, фосфату магнію або карбонату магнію, відповідно, замість $MgCl_2$.

В іншому варіанті втілення даного винаходу з насиченого розчину хлориду калію виробляють сульфат калію за реакцією з шенітом.

Докладний опис винаходу

У даному винаході запропонований безпечний і ефективний спосіб екстракції для вилучення майже насиченого розчину KCl, без домішок, з відхідного шенітового розчину (ВШР), отриманому при розкладанні змішаної солі каїніту в шеніт, як описано в публікаціях попереднього рівня техніки, такий спосіб включає (i) обробку ВШР, що містить 4,0 5,5 % маса/об'єм K^+ суб-стехіометричною кількістю тартратної кислоти, що напів-нейтралізована $Mg(O)_2$, при кімнатній температурі; (ii) виділення і промивання водою осажденного бітартрата калію; (iii) додавання промивок у збіднений калієм ВШР; (i) обробку бітартрата калію стехіометричною кількістю $MgCl_2$ і $Mg(O)_2$ Для перетворення його в тарtrat магнію при звільненні калію в розчин у вигляді майже насиченого розчину KCl; () промивання тартрата магнію і окреме збереження промивок; (i) обробку збідненого калієм ВШР, отриманого на етапі (iii) і розчину KCl, отриманого на етапі (i), карбонатом кальцію і хлоридом кальцію для осаження залишкової тартратної кислоти у вигляді нерозчинного тартрата кальцію; (ii) додавання тартрата магнію, отриманого на етапі (i), у свіжу партію ВШР разом зі стехіометричною кількістю водної HCl, щоб знову осадити бітарtrat калію; (iii) додавання бітартрата калію з етапу (ii) у промивки етапу () і додаткової кількості води, в міру необхідності, і обробка $MgCl_2$ і $Mg(O)_2$ У стехіометричних кількостях, щоб знову осадити тарtrat магнію та отримати знову майже насичений розчин KCl; (ix) регенерацію тартратної кислоти з тартрата кальцію, отриманого на етапі (i) за допомогою відомого способу попереднього рівня техніки; (x) взаємодію насиченого розчину KCl, отриманого вище, з шенітом з отриманням сульфату калію шляхом відомого способу попереднього рівня техніки.

Кімнатна температура знаходиться у інтервалі 24 26 °C.

Порівняно з DL-ізомером використання L-ізомеру тартратної кислоти дає більш високий витяг фільтрату в обох операціях при утворенні бітартрата калію і його наступному розкладанні з вивільненням KCl і при осаженні тартрата магнію.

Кількості L-тартратної кислоти і L-тартрату магнію, використовувані на етапах (i) і (ii), відповідно, становили 90 % (у розрахунку на моль) від кількості K^+ у ВШР.

Екстракт морських водоростей, що містить, 25 % маса/об'єм KCl, отриманого з *Carparhycus alvarezii*, був використаний замість ВШР, внаслідок чого ефективність осадження бітартрату калію становила 88 % у розрахунку на моль відносно L-тартратної кислоти.

Вихід L-бітартрату калію становив 55 % у розрахунку на моль відносно L-тартратної кислоти при використанні морської ропи, що містить, 25 % маса/об'єм KCl.

Вилучення бітартрату калію дорівнювало 88 % у розрахунку на моль відносно L-тартратної кислоти і L-тартрату магнію, що використовуються на етапах (i) і (ii), відповідно.

Вилучення L-тартрату магнію відносно бітартрату калію дорівнювало 88 % на етапі (i).

Вміст залишкової тартратної кислоти у збідненому калієм ВШР зменшився до нижче 0,0 м.ч. на етапі (i), і втрата тартратної кислоти на 1 кг отриманого KCl становила 4,28 г.

Залишкова тартратна кислота в розчині KCl залишається в маточному розчині під час реакції з шенітом для утворення СК.

Відхідний маточний розчин після вилучення змішаної солі каїніту може бути використаний замість чистого $MgCl_2$ на етапі (i).

HCl і $MgO/Mg(O)_2$, що необхідні на етапах (i), (i) і (ii) можуть бути отримані з $MgCl_2$ з використанням відомих способів, розкритих в публікаціях попереднього рівня техніки.

$Mg(O)_2$, що необхідний на етапах (i) і (i) може бути отриманий в рамках комплексних способів вилучення сульфату калію зі змішаної солі каїніту, відомих з публікацій попереднього рівня техніки.

Карбонат кальцію, необхідний на етапі (i) може бути отриманий з комплексного виробництва сульфату калію і сульфату амонію зі змішаної солі каїніту.

Інші солі калію, такі як сульфат, нітрат, фосфат, карбонат калію та інше можуть бути отримані на етапі (i) з використанням відповідних солей магнію замість $MgCl_2$.

Винахідницький рівень

i. Основним винахідницьким рівнем є виявлення того, що в той час як вилучення бітартрату калію є тільки помірним навіть для концентрованої ропи, що має, 5-4,0 % маса/об'єм KCl, це є незвичайно високою для конкретних досліджуваних систем, а саме ВШР і екстрактів водоростей, навіть якщо така екстракція здійснюється в умовах навколишнього середовища.

ii. Іншим винахідницьким рівнем є розкриття того, що бітартрат калію і тартрат магнію, виготовлені з DL (рацемічної) і L (оптично активної) тартратних кислот, не мають однакових властивостей і остання є кращим вибором для практичного застосування винаходу.

iii. Іншим винахідницьким рівнем є перетворення твердого бітартрату калію в твердий тартрат магнію в умовах навколишнього середовища з використанням м'яких хімічних реагентів, таких як $MgCl_2$ і $Mg(O)_2$, з супутнім утворенням майже насиченого розчину KCl.

i. Іншим винахідницьким рівнем є виявлення того, що насичений розчин KCl ідеально підходить для реакції з шенітом для утворення сульфату калію, тим самим усуваючи необхідність вилучення KCl у твердому вигляді.

. Іншим винахідницьким рівнем є вилучення залишкової тартратної кислоти з розчинів шляхом осадження у вигляді дуже нерозчинного тартрату кальцію і подальшої регенерації тартратної кислоти з використанням відомого способу попереднього рівня техніки.

i. Іншим винахідницьким рівнем є виявлення того, що розкладання бітартрату калію можна здійснити таким способом, що дозволяє отримати багато солей калію, крім хлориду калію.

Наступні приклади наведені як ілюстрації і, отже, не повинні розглядатися як обмежуючі об'єм даного винаходу.

Приклад 1

1 л ВШР [K 4,8 % маса/об'єм (1,24 моль), Na 5,7 % маса/об'єм (2,48 моль)] вводили у реакцію з 167,12 г (1,11 моль) DL-тартратної кислоти і 2,5 г гідроксиду магнію (0,56 моль) при перемішуванні протягом 22 годин при температурі 25 ± 1 C. Кінцеве значення pH дорівнювало 1,0. Після фільтрації отриманої суспензії було одержано 810 мл фільтрату [K = 0,20 % маса/об'єм (0,04 моль)] і вологу тверду речовину, яку промивали 100 мл води і сушили з отриманням 291 г продукту з вмістом K 15,46 % і вмістом Na 0,59 %.

Приклад 2

Експеримент в прикладі 1 повторили, за винятком того, що DL-тартратну кислоту замінили на L-тартратну кислоту. Кінцеве значення pH дорівнювало 1.26. Одержано 910 мл фільтрату [K = 0,22 % маса/об'єм (0,05 моль), тартратна кислота = 2,8 % (маса/об'єм) (0,14 моль)] і 19 г твердої речовини, що містить 22 % K і 0,24 % Na. Вміст K практично відповідає очікуваному значенню 20,74 % K для бітартрата калію.

Вищеописані Приклади 1 і 2 ілюструють спосіб осадження калію з ВШР у вигляді бітартрата калію з нижчим утриманням маточного розчину, використовуючи комбінацію L-тартратної кислоти і $Mg(O)_2$. Дані Прикладу 2 додатково вказують, що залишковий тартрат у фільтраті становить тільки 12 % від введеної кількості навіть тоді, коли реакцію проводять при кімнатній температурі ($25 \pm 1^\circ C$). Крім того, виміряна вага (19 г) бітартрата калію добре збігається з вилученням, що дорівнює 88 %, для якого розраховане значення виходу дорівнює 184 г. Ці дані у поєднанні з даними, що стосуються відсотка К, показують задовільну чистоту продукту, невеликий розрив, можливо обумовлений присутністю поверхневих солей, що залишаються після промивки.

Приклад

500 мл ропи [К 1,7 % маса/об'єм (0,22 моль), Na, 4 % маса/об'єм (0,74 моль)] вводили у реакцію з 29,42 г (0,20 моль) L-тартратної кислоти і 5,72 г гідроксиду магнію (0,10 моль) при перемішуванні протягом 18 годин при температурі ($25 \pm 1^\circ C$). Кінцеве значення рН дорівнювало 0,7. Після фільтрації отриманої суспензії було одержано 505 мл фільтрату [К = 0,55 % маса/об'єм (0,07 моль)] і вологу тверду речовину, що додатково промивали 50 мл води і сушили з отриманням бітартрата калію [18,8 г; К 22,70 % (0,11 моль)].

Приклад 4

400 мл екстракту [К = 1,7 % маса/об'єм (0,18 моль)], одержаного з червоних морських водоростей (*Carpathicus alvarezii*, одержані з Mandaram, Tamilnadu), вводили в реакцію з 2,92 г (6 % маса/об'єм; 0,16 моль) L-тартратної кислоти і 4,65 г гідроксиду магнію (0,08 моль) при перемішуванні протягом 20 годин при температурі ($25 \pm 1^\circ C$). Кінцеве значення рН дорівнювало 2,78. Після фільтрації отриманої суспензії було одержано 50 мл фільтрату [К = 0,28 % маса/об'єм; тартратна кислота 0,72 % маса/об'єм] і бітартрат калію (26 г; вихід виділеного продукту 88 %).

Приклади 2-4 показують, що вилучення бітартрата калію з ВШР і екстракту морських водоростей *Carpathicus alvarezii* при кімнатній температурі є набагато більш ефективним, ніж з морської ропи (К ~ 1.7 % маса/ об'єм) (≥ 88 % проти 56 %), інші умови є аналогічними.

Приклад 5

94 г чистого DL-бітартрата калію [К = 20 % (0,48 моль)] вводили в реакцію з 24,71 г (0,26 моль) хлориду магнію і 14,6 г гідроксиду магнію (0,26 моль) в 150 мл води при перемішуванні протягом 17 годин при температурі ($25 \pm 1^\circ C$). Кінцеве значення рН дорівнювало 5,0. Після фільтрації отриманої суспензії було одержано 86 мл фільтрату [К = 11,24 % маса/об'єм (0,25 моль)] і вологу тверду речовину, яку промивали 100 мл води, щоб отримати 100 мл промивної рідини [К = 7,58 % маса/об'єм (0,19 моль)] і 154 г вологого тартрата магнію [К 0,46 % (0,02 моль)].

Приклад 6

94 г сухої твердої речовини, що містить в основному L-бітартрат калію, отриманої в Прикладі 2, обробляли 2,68 г (0,25 моль) хлориду магнію і 14,6 г гідроксиду магнію (0,26 моль) в 150 мл води при перемішуванні протягом 17 годин при температурі ($25 \pm 1^\circ C$). Кінцеве значення рН дорівнювало 8,2. Після фільтрації отриманої суспензії, було одержано 1 2 мл фільтрату [К = 12 % маса/об'єм (0,41 моль); Na=0,26 % маса/об'єм (0,015 моль); тартратна кислота = 1,48 % маса/об'єм];

Далі 0,1 л маточного розчину, збідненого тартратною кислотою, додатково вводили в реакцію з 0,5 г (0,005 моль) хлориду кальцію (чистота 100 %) і 10 мл води при перемішуванні протягом 1 години при температурі ($25 \pm 1^\circ C$). Після фільтрації отриманої суспензії було виявлено, що вміст тартратної кислоти у фільтраті додатково зменшився до 268 м.ч.

Аналогічним чином, залишкова тартратна кислота в збідненому калієм ВШР з Прикладів 1 і 2, а також в розчині KCl в Прикладах 4 і 5, може бути вилучена у вигляді дуже нерозчинного тартрата кальцію і тартратна кислота може бути регенована з нього відомим способом попереднього рівня техніки.

Переваги винаходу

У даному винаході запропонований безпечний і ефективний процес екстракції для вилучення близько насиченого розчину KCl, без домішок, з відхідного шенітового розчину (ВШР), отриманого при розкладанні змішаної солі каїніт) в шеніт, як описано в попередньому рівні техніки, тим самим усуваючи необхідність у а) випаровуванні проміжного технологічного потоку, тобто ВШР і б) наступних операціях вилучення хлориду калію, а саме, збору продуктів випаровування, розкладанні карналіту, гаряче вилуговуванні сирого хлориду калію та інше. Основні переваги даного винаходу можуть бути зазначені наступним чином

і) порівняно з екстрагентом дипікриламином, що використовували раніше для вилучення KCl з ВШР, тартратна кислота є безпечним екстрагентом. Тартратна кислота та її солі

використовували в рацемічній або в оптично активній формах, і переважно у формі L-ізомеру, що є за доступною ціною і, в порівнянні з рацемічною сумішшю, показує більш високий витяг фільтрату і під час утворення бітартрату калію, і під час його подальшого розкладання зі звільненням KCl в розчин.

5 ii) У той час як повне розкладання калійної солі дипікриламіну в ході утворення KCl було складним, і потребувало другої оборобки нітратною кислотою, ці операції не потрібні у нинішній системі.

10 iii) У той час як вилучення бітартрату калію було відносно низьким для систем ропи, воно було значно більш ефективним для описаних композицій, а саме відхідного шенітового розчину (ВШР) і екстракту морських водоростей, особливо з L-тартратною кислотою.

i) Основні етапи способу, а саме утворювання бітартрату калію і його розкладання з регенерацією екстрагенту можна виконувати в умовах навколишнього середовища.

) Хімічні реагенти, такі як HCl, гідроксид магнію і хлорид магнію, необхідні у цьому способі, можна одержувати в рамках цього способу.

15 i) Оскільки відсутня необхідність фракційної кристалізації як засобу вилучення KCl з ВШР, все виробництво сульфату калію зі змішаної солі каїніту можна здійснювати через внутрішньозаводські операції.

20 ii) Втрати тартратної кислоти під час вилучення можуть бути усунені завдяки використанню тартрату кальцію, що має низьку розчинність, і подальшої регенерації тартратної кислоти з нього відомим способом.

iii) При використанні екстракту морських водоростей, що містять KCl, спосіб винаходу дозволяє збільшити його концентрацію до рівней насиченості без використання теплової енергії.

ix) Винахід дозволяє легко отримувати інші важливі солі калію.

25

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб екстракції для вилучення насиченого розчину KCl без домішок, який включає наступні етапи:

30 i) подача відхідного шенітового розчину (ВШР), що містить 4,0-5,5 % маса/об'єм K^+ , отриманого при розкладанні змішаної солі каїніту в шеніт,

ii) обробка відхідного шенітового розчину, що містить 4,0-5,5 % маса/об'єм K^+ , отриманого на етапі (i) субстехіометричною кількістю тартратної кислоти, що напівнейтралізована $Mg(OH)_2$, щоб одержати бітартрат калію і збіднений калієм відхідний шенітовий розчин,

35 iii) виділення і промивання водою осажденного бітартрату калію, отриманого на етапі (ii),

iv) додавання промивок у збіднений калієм ВШР,

v) обробка бітартрату калію, отриманого на етапі (iii), стехіометричною кількістю $MgCl_2$ і $Mg(OH)_2$ для перетворення його в тартрат магнію при звільненні калію в розчин у вигляді насиченого розчину хлориду калію,

40 vi) промивання тартрату магнію, отриманого на етапі (v), і окреме збереження промивок,

vii) обробка K-збідненого ВШР, отриманого на етапі (iv), і розчину хлориду калію, отриманого на етапі (v), карбонатом кальцію і хлоридом кальцію для осаження залишкової тартратної кислоти у вигляді нерозчинного тартрату кальцію,

45 viii) додавання тартрата магнію з етапу (v) у свіжу партію ВШР разом зі стехіометричною кількістю водної HCl, щоб знову осадити бітартрат калію,

ix) додавання бітартрата калію з етапу (viii) у промивки етапу (vi) і додаткової кількості води, в міру необхідності, з подальшою обробкою $MgCl_2$ і $Mg(OH)_2$ у стехіометричних кількостях, щоб знову осадити тартрат магнію та одержати знову насичений розчин хлориду калію KCl з подальшою регенерацією тартратної кислоти з тартрату кальцію, отриманого на етапі (vii).

50 2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі (ii) тартратна кислота знаходиться у рацемічній або оптично активній формі й переважно у формі L-ізомеру.

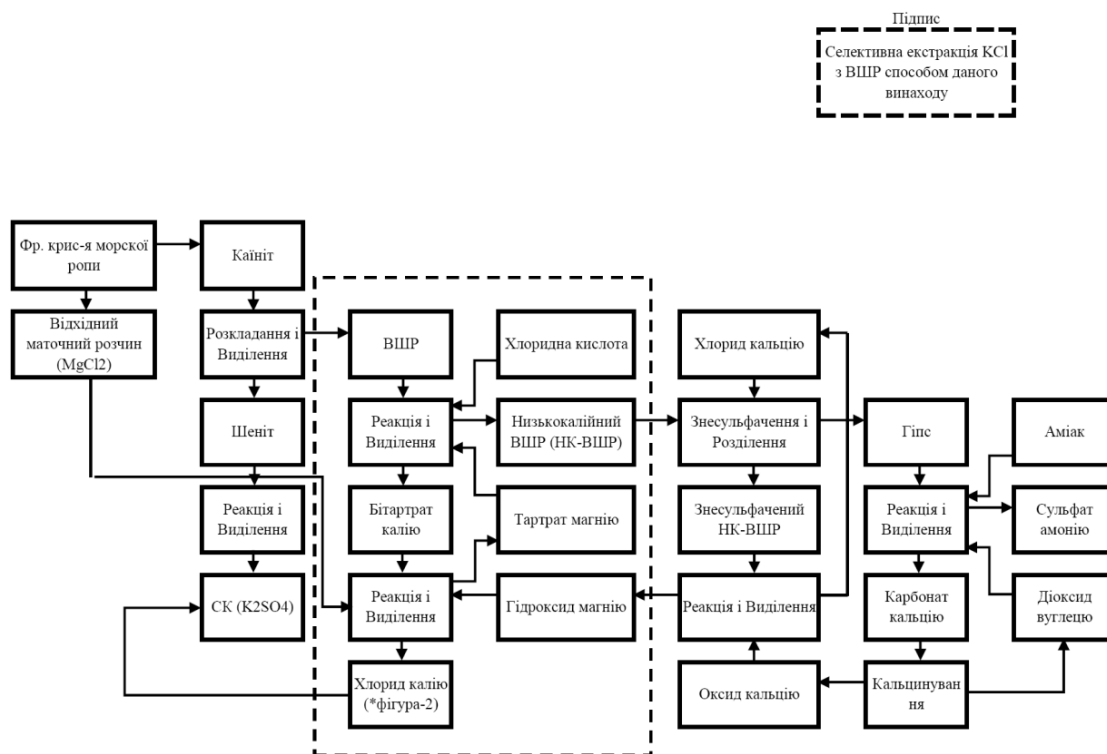
3. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі (ii) тартратна кислота знаходиться у чистому вигляді.

55 4. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі (ii) тартратна кислота знаходиться у вигляді солі.

5. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі (ii) ВШР, що містить 4,0-5,5 % маса/об'єм K^+ , обробляють субстехіометричною кількістю тартратної кислоти, що напівнейтралізована $Mg(OH)_2$, при температурі в інтервалі від 20 до 35 °C.

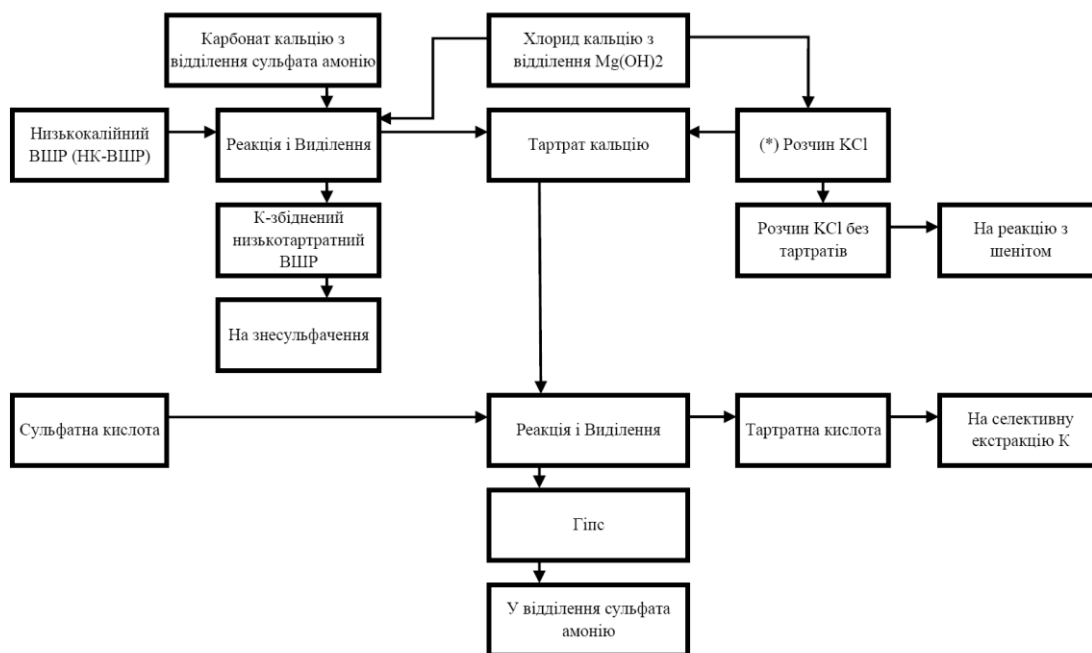
60 6. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що кількості L-тартратної кислоти, що використовують на етапі (ii), знаходяться в інтервалі 85-95 % у розрахунку на моль від кількості K^+ у ВШР.

7. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що вилучення бітартрату калію становить 85-95 % у розрахунку на моль відносно L-тартратної кислоти, що використовують на етапі (ii).
8. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що вилучення тартрату магнію відносно бітартрату калію становить 85-95 % на етапі (v).
- 5 9. Спосіб за п. 2, який **відрізняється** тим, що виконують промивку тартрату магнію, що містить 7-9 % KCl у випадку L-тартратної кислоти і 14-16 % для DL-ізомеру тартратної кислоти.
10. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що на етапі (vii) вміст залишкової тартратної кислоти зменшується до 200-400 м. ч.



ФІГ. 1

Спосіб вилучення залишкової тартратної кислоти з проміжних потоків



ФІГ. 2

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Державна служба інтелектуальної власності України, вул. Василя Липківського, 45, м. Київ, МСП, 03680, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601