



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **114636** (13) **C2**  
(51) МПК (2017.01)

**C01D 5/12** (2006.01)

**C01F 5/40** (2006.01)

**C05D 1/02** (2006.01)

**C05D 5/00**

МІНІСТЕРСТВО  
ЕКОНОМІЧНОГО  
РОЗВИТКУ І ТОРГІВЛІ  
УКРАЇНИ

## (12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **а 2015 02716**

(22) Дата подання заявки: **25.03.2015**

(24) Дата, з якої є чинними  
права на винахід: **10.07.2017**

(41) Публікація відомостей  
про заявку: **26.09.2016, Бюл.№ 18**

(46) Публікація відомостей  
про видачу патенту: **10.07.2017, Бюл.№ 13**

(72) Винахідник(и):

**Артус Ярослава Ігорівна (UA),  
Костів Іван Юрійович (UA),  
Держко Ольга Іванівна (UA)**

(73) Власник(и):

**Артус Ярослава Ігорівна,  
вул. Садова, 19, с. Підпечери,  
Тисменицький р-н, Івано-Франківська обл.,  
77441 (UA),  
Костів Іван Юрійович,  
вул. Винниченка, 10, кв. 45, м. Калуш, Івано-  
Франківська обл., 77300 (UA),  
Держко Ольга Іванівна,  
вул. Винниченка, 10, кв. 45, м. Калуш, Івано-  
Франківська обл., 77300 (UA)**

(56) Перелік документів, взятих до уваги  
експертизою:

UA 75809 C2, 15.05.2006

UA 84351 C2, 10.10.2008

SU 941288 A1, 07.07.1982

RU 2092436 C1, 10.10.1997

US 4533536 A, 06.08.1985

Хацевич О.М. Технологія переробки  
полімінеральної калійної руди з конверсією  
важкорозчинних мінералів у каїніт.

Кристалізація шеніту / О.М. Хацевич //

Вісник Прикарпатського університету імені  
В. Стефаника. Серія "Хімія". – 2009. – № 7.  
– С. 8-12

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ ШЕНІТУ З РОЗЧИНІВ ПЕРЕРОБЛЕННЯ ПОЛІМІНЕРАЛЬНИХ КАЛІЙНИХ РУД

(57) Реферат:

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, а саме технології перероблення полімінеральної калійної руди, і може бути використаний у виробництві безхлоридних калійних добрив. Спосіб включає розчинення руди, відділення нерозчиненого залишку, освітлення насиченого розчину, охолодження, кристалізацію і фільтрування шеніту, випарювання шенітового розчину і кристалізацію на першій стадії натрію хлориду і на другій стадії штучного каїніту, фільтрування осаду штучного каїніту, змішування насиченого розчину з відфільтрованим осадом штучного каїніту, суспензію перемішують протягом 2-10 хвилин за температури 60-80 °С, перед охолодженням відділяють від неї кристали розміром 0,10-0,20 мм, а охолоджену суспензію перед фільтруванням шеніту продовжують перемішувати протягом 30-120 хвилин. Застосування винаходу забезпечує підвищення чистоти продукту.

UA 114636 C2



Винахід належить до хімічної галузі промисловості і може використовуватися у виробництві безхлоридних калійних і калійно-магнієвих добрив на базі полімінеральних калійних руд хлоридно-сульфатного типу.

Відомий спосіб одержання шеніту із розчинів перероблення полімінеральних калійних руд, який включає виділення в тверду фазу натрію хлориду, подальше випарювання розчину в один ступінь під вакуумом, охолодження випареного розчину до кімнатної температури з кристалізацією суміші калійно-магнієвих солей і натрію хлориду, яку фільтрують і обробляють водним розчином ізопропілового спирту з вилученням у рідку фазу магнію хлориду і в тверду - суміші шеніту, натрію хлориду і калію хлориду, а остаточне випарювання розчину з кристалізацією бішофіту здійснюють відгонкою ізопропілового спирту (Див. напр., деклараційний патент України № UA 82330 U "Спосіб одержання калімагнезії і бішофіту з розчинів хлоридно-сульфатного типу" Опубл. 25.07.2013 р, Бюл. № 14).

Недоліком цього способу є те, що як калімагнезію одержують суміш шеніту, натрію хлориду і калію хлориду з домішками ізопропілового спирту, для кристалізації бішофіту випарюють воду і ізопропіловий спирт, що збільшує енергетичні затрати і затрати на обладнання, використання ізопропілового спирту ускладнює спосіб через зростання небезпеки виробництва,

Відомий також спосіб одержання шеніту з полімінеральної калійної руди, який включає її розчинення в шенітовому розчині, кристалізацію шеніту з отриманого насиченого розчину, випарювання надлишкового шенітового розчину з кристалізацією натрію хлориду і його фільтрування, повторне випарювання розчину і кристалізацію каїніту, його відстоювання, фільтрування і розчинення в шенітовому розчині, додавання отриманого розчину до насиченого розчину перед кристалізацією шеніту (Див. А.С. СРСР № 911877 кл. C01D 1/04 від 27.06.76 - прототип).

Недоліками цього способу також є низька чистота продукту, великі об'єми отриманого насиченого розчину, складність через існування окремої стадії розчинення каїніту.

Задачею винаходу є підвищення чистоти продукту, спрощення способу шляхом зменшення числа стадій.

Поставлена задача вирішується тим, що полімінеральну калійну руду розчиняють, відділяють нерозчинений залишок, освітлюють насичений розчин, змішують його з компонентами штучного каїніту, охолоджують, кристалізують шеніт і фільтрують його, випарюють шенітовий розчин і кристалізують на першій стадії натрію хлорид і на другій стадії штучний каїніт, його фільтрують і повертають його компоненти на змішування з насиченим розчином, на змішування з насиченим розчином подають осад штучного каїніту, суспензію перемішують протягом 2-10 хвилин за температури 60-80 °С, перед охолодженням відділяють від неї кристали розміром більше 0,10-0,20 мм, а охолоджену суспензію перед фільтруванням шеніту продовжують перемішувати протягом 30-120 хвилин. Відділені кристали розміром 0,10-0,20 мм добавляють у шенітовий розчин на першу стадію випарювання.

Суттєвими ознаками винаходу, що забезпечують досягнення мети, є технологія, яка включає розчинення полімінеральної калійної руди, відділення нерозчиненого залишку, освітлення насиченого розчину, змішування його з компонентами штучного каїніту, охолодження, кристалізацію шеніту і його фільтрування, випарювання шенітового розчину і кристалізацію на першій стадії натрію хлориду і на другій стадії штучного каїніту, його фільтрування і повернення його компонентів на змішування з насиченим розчином у вигляді осаду штучного каїніту, суспензію перемішують протягом 2-10 хвилин за температури 60-80 °С, перед охолодженням відділяють від неї кристали розміром 0,10-0,20 мм, а охолоджену суспензію перед фільтруванням шеніту продовжують перемішувати протягом 30-120. Відділені кристали розміром 0,10-0,20 мм добавляють у шенітовий розчин на першу стадію випарювання.

Ознаками цього способу, що співпадають із суттєвими ознаками відомого способу є розчинення полімінеральної калійної руди, відділення нерозчиненого залишку, освітлення насиченого розчину, змішування його з компонентами штучного каїніту, охолодження, кристалізацію шеніту і його фільтрування, випарювання шенітового розчину і кристалізацію на першій стадії натрію хлориду і на другій стадії штучного каїніту, його фільтрування і повернення його компонентів на змішування з насиченим розчином.

Відмінними ознаками способу, що заявляються, від прототипу є те, що на змішування з насиченим розчином подають осад штучного каїніту, суспензію перемішують протягом 2-10 хвилин за температури 60-80 С, перед охолодженням відділяють від неї кристали розміром 0,10-0,20 мм, а охолоджену суспензію перед фільтруванням шеніту продовжують перемішувати протягом 30-120 хвилин. Відділені кристали розміром 0,10-0,20 мм добавляють у шенітовий розчин на першу стадію випарювання.

Ознаками, достатніми у всіх випадках, на які поширюється обсяг правової охорони, є ті, що на змішування з насиченим розчином подають осад штучного каїніту, суспензію перемішують протягом 2-10 хвилин за температури 60-80 °С, перед охолодженням відділяють від неї кристали розміром 0,10-0,250мм, а охолоджену суспензію перед фільтруванням шеніту продовжують перемішувати протягом 30-120 хвилин.

Ознаки, які характеризують винахід у конкретних формах виконання є те, що відділені кристали розміром 0,10-0,20 мм добавляють у шенітовий розчин на першу стадію випарювання.

Нові технічні властивості винаходу досягаються за рахунок параметрів технологічного режиму, зміни послідовності технологічних операцій, добавлення прийому гідродинамічного розділення більших за розміром кристалів натрію хлориду та дрібнодисперсних кристалів штучного каїніту.

Спрощення процесу досягається за рахунок відсутності стадії окремого розчинення штучного каїніту і зменшення об'ємів розчинів на кристалізацію шеніту.

В процесі змішування насиченого розчину з осадом штучного каїніту відбувається часткове його розчинення з виселенням натрію хлориду, утворюється суспензія, тверда фаза якої складається з більших кристалів натрію хлориду, який відділяють, і дрібнодисперсної фази каїніту, який під час охолодження суспензії і її тривалого перемішування конвертує в шеніт. Це призводить до зменшення об'єму насиченого розчину, збільшення вмісту в охолодженій суспензії шеніту і підвищення його чистоти.

Вплив температури перемішування насиченого розчину і осаду каїніту на вирішення задачі способу показаний у табл. 1.

Таблиця 1

Показники	Температура, °С					
	Прототип А.С. 911877	Спосіб, що заявляється				
		55	60	70	80	90
Вміст NaCl у шеніті, %	7,5	2,85	2,61	1,48	1,54	2,26
Витяг у шеніт K <sup>+</sup> , %	71-74	59,5	71,8	83,3	82,5	80,3

Як видно з наведених даних, зменшення температури змішування менше 60 °С призводить до суттєвого зниження витягу калію в шеніт за рахунок кристалізації солей калію і виділення їх із натрію хлоридом. Збільшення температури вище 80 °С на витяг цінних компонентів руди суттєво не впливає, крім того, призводить до збільшення вмісту натрію хлориду в шеніті і до перевитрат тепла.

Вплив часу перемішування суспензії перед відділенням кристалів розміром більшим 0,10-0,20 мм на вирішення задачі способу показаний у табл. 2.

Таблиця 2

Показники	Час перемішування, хв					
	Прототип А.С.911877	Спосіб, що заявляється				
		1	2	6	10	14
Витяг у шеніт K <sup>+</sup> , %	71-74	70,4	78,0	83,3	83,8	84,1

Як видно з наведених даних, зменшення тривалості перемішування менше 2 хв приводить до зменшення витягу калію в шеніт, а збільшення її вище 10 хв на витяг калію практично не впливає.

Вплив розміру кристалів, які відділяють перед охолодженням суспензії і кристалізацією шеніту, на вирішення задачі способу показаний у табл. 3.

Таблиця 3

Показники	Розмір кристалів солі, які відділяються, мм					
	Найближчий аналог SU 911877	Спосіб, що заявляється				
		0,07	0,10	0,15	0,20	0,25
Вміст NaCl у шеніті, %	7,5	1,5	1,8	2,7	6,8	7,7
Витяг у шеніт $K^+$ , %	71-74	58,2	71,0	82,8	83,0	83,8

Як видно з наведених даних, зменшення розміру кристалів, які відділяють перед охолодженням і кристалізацією шеніту, менше 0,10 мм призводить до зменшення витягу калію в шеніт, а на вміст натрію хлориду в шеніті суттєво не впливає, а збільшення її вище 0,20 мм призводить до збільшення вмісту натрію хлориду в шеніті і на витяг калію в шеніт практично не впливає.

Вплив тривалості перемішування суспензії каїніту на вирішення задачі способу показаний у табл. 4.

Таблиця 4

Показники	Тривалість перемішування суспензії, хв					
	Найближчий аналог	Спосіб, що заявляється				
		15	30	75	120	150
Вміст СГ у шеніті, %	2,95	3,Н	2,85	2,31	1,66	1,60

З наведених даних видно, що зменшення тривалості перемішування суспензії менше 30 хв призводить до збільшення вмісту СГ у шеніті за рахунок того, що каїніт твердої фази суспензії недостатньо конвертує в шеніт і в продукті міститься не проконвертований хлоридний мінерал, а збільшення її вище 120 хв на вміст СГ у шеніті практично не впливає, але призводить до збільшення затрат на перемішування суспензії.

Приклади здійснення способу

Приклад 1:

5250 г насиченого розчину, отриманого після розчинення полімінеральної калійної руди в сольовому розчині за температури 70 °С, який мав склад (мас. %):  $K^+$  5,34;  $Mg^{2+}$  3,46;  $Na^+$  4,30;  $Cl^-$  15,68;  $SO_4^{2-}$  7,97;  $H_2O$  63,25 нагріли до температури 80 °С і добавили до нього 525 г штучного каїніту складу (мас. %):  $K^+$  15,68;  $Mg^{2+}$  4,37;  $Na^+$  8,04;  $Cl^-$  25,40;  $SO_4^{2-}$  18,92;  $H_2O$  27,59. Отриману суспензію перемішували за температури 80 °С протягом 2 хв і відділили кристали солі розміром більше 0,10 мм. Отримали 307 г осаду забрудненої солі складу (мас. %):  $K^+$  7,55;  $Mg^{2+}$  3,33;  $Na^+$  17,37;  $Cl^-$  29,79;  $SO_4^{2-}$  18,38;  $H_2O$  23,58 і 5468 г насиченого розчину з дрібнодисперсними кристалами каїніту, до якої добавили 380 г води і охолодили до температури 20 °С. Охолоджену суспензію продовжували перемішувати протягом 30 хв. Осад фільтрували, отримали 1146 г осаду шеніту, склад якого без промивання (мас. %):  $K^+$  17,53;  $Mg^{2+}$  5,63;  $Na^+$  0,69;  $Cl^-$  2,85;  $SO_4^{2-}$  40,58;  $H_2O$  32,72 і шенітовий розчин складу (мас. %):  $K^+$  3,83;  $Mg^{2+}$  3,13;  $Na^+$  3,99;  $Cl^-$  15,45;  $SO_4^{2-}$  4,49;  $H_2O$  69,11, який випарювали для отримання штучного каїніту. Вміст натрію хлориду в шеніті у перерахунку на суху речовину становить 2,61 %, витяг калію із насиченого розчину у шеніт становить 71,7 %.

Приклад 2:

4220 г насиченого розчину із прикладу 1 нагріли до температури 70 °С і добавили до нього 422 г штучного каїніту із прикладу 1. Отриману суспензію перемішували за температури 70 °С протягом 6 хв і відділили кристали солі розміром більше 0,15 мм. Отримали 217 г осаду забрудненої солі складу (мас. %):  $K^+$  5,08;  $Mg^{2+}$  3,02;  $Na^+$  24,02;  $Cl^-$  42,29;  $SO_4^{2-}$  11,06;  $H_2O$  14,53 і 4425 г насиченого розчину з дрібнодисперсними кристалами каїніту, до якої добавили 310 г води і охолодили до температури 20 °С. Охолоджену суспензію продовжували перемішувати протягом 75 хв. Осад фільтрували, отримали 963 г осаду шеніту, склад якого без промивання (мас. %):  $K^+$  19,49;  $Mg^{2+}$  5,30;  $Na^+$  0,60;  $Cl^-$  2,31;  $SO_4^{2-}$  38,12;  $H_2O$  34,18 і шенітовий розчин складу (мас. %):  $K^+$  3,74;  $Mg^{2+}$  3,31;  $Na^+$  4,07;  $Cl^-$  15,52;  $SO_4^{2-}$  5,16;  $H_2O$  68,20, який випарювали для отримання штучного каїніту. Вміст натрію хлориду в шеніті у перерахунку на суху речовину становить 1,48 %, витяг калію із насиченого розчину у шеніт становить 83,3 %.

## Приклад 3:

4304 г насиченого розчину, отриманого в процесі розчинення полі мінеральної калійної руди в розчиняючому сольовому розчині за температури 70 °С, склад якого (мас. %):  $K^+$  5,36;  $Mg^{2+}$  3,34;  $Na^+$  4,44;  $Cl^-$  15,69;  $SO_4^{2-}$  7,82;  $H_2O$  63,35 і нагріли до температури 60 °С і добавили до нього 430 г штучного каїніту складу (мас. %):  $K^+$  16,27;  $Mg^{2+}$  5,10;  $Na^+$  8,24;  $Cl^-$  29,60;  $SO_4^{2-}$  17,26;  $H_2O$  23,53. Отриману суспензію перемішували за температури 60 °С протягом 10 хв і відділили кристали солі розміром більше 0,20 мм. Отримали 164 г осаду забрудненої солі складу (мас. %):  $K^+$  3,22;  $Mg^{2+}$  1,87;  $Na^+$  28,11;  $Cl^-$  46,98;  $SO_4^{2-}$  6,45;  $H_2O$  13,37 і 4570 г насиченого розчину з дрібнодисперсними кристалами каїніту, до якої добавили 320 г води і охолодили до температури 20 °С. Охолоджену суспензію продовжували перемішувати протягом 120 хв. Осад фільтрували, отримали 957 г осаду шеніту, склад якого без промивання (мас. %):  $K^+$  19,82;  $Mg^{2+}$  5,26;  $Na^+$  0,42;  $Cl^-$  1,66;  $SO_4^{2-}$  38,66;  $H_2O$  34,18 і шенітовий розчин складу (мас. %):  $K^+$  3,57;  $Mg^{2+}$  3,18;  $Na^+$  4,24;  $Cl^-$  15,60;  $SO_4^{2-}$  4,69;  $H_2O$  68,72, який випарювали для отримання штучного каїніту. Вміст натрію хлориду в шеніті у перерахунку на суху речовину становить 1,54 %, витяг калію із насиченого розчину у шеніт становить 82,5 %.

## ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

1. Спосіб одержання шеніту із полімінеральної калійної руди, який включає її розчинення, відділення нерозчиненого залишку, освітлення насиченого розчину, охолодження, кристалізацію і фільтрування шеніту, випарювання шенітового розчину і кристалізацію на першій стадії натрію хлориду і на другій стадії штучного каїніту, фільтрування осаду штучного каїніту, який **відрізняється** тим, що насичений розчин змішують з відфільтрованим осадом штучного каїніту, утворену суспензію перемішують протягом 2-10 хвилин за температури 60-80 °С, перед охолодженням відділяють від неї кристали розміром 0,10-0,20 мм, а охолоджену суспензію перед фільтруванням шеніту продовжують перемішувати протягом 30-120 хвилин.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що відділені кристали розміром 0,10-0,20 мм добавляють у шенітовий розчин перед випарюванням.

---

Комп'ютерна верстка А. Крулевський

---

Міністерство економічного розвитку і торгівлі України, вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

---

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

---