

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **037353**

(13) **B1**

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ**

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.03.16

(51) Int. Cl. **C01D 3/06** (2006.01)
C01D 5/00 (2006.01)
C01D 5/08 (2006.01)

(21) Номер заявки
201991436

(22) Дата подачи заявки
2017.11.22

(54) **СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА СУЛЬФАТА КАЛИЯ И ХЛОРИДА НАТРИЯ ИЗ
СТОЧНЫХ ВОД**

(31) **62/432,738; 201710316634.1**

(56) DE-C1-4340105
US-A-4215100
CN-U-205387520
US-A1-2016348310

(32) **2016.12.12; 2017.05.08**

(33) **US; CN**

(43) **2019.11.29**

(86) **PCT/US2017/063028**

(87) **WO 2018/111517 2018.06.21**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
**ВЕОЛИЯ УОТЕР ТЕКНОЛОДЖИЗ,
ИНК. (US)**

(72) Изобретатель:
**Бессене Себастьян (US), Фэн
Цзиньхай (SG), Рик Джеймс, Риттоф
Тимоти (US)**

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Описан способ производства сульфата калия с использованием источников сульфата натрия и хлорида калия. Способ включает процесс кристаллизации с образованием маточного раствора, содержащего сульфат, натрий и хлорид. Маточный раствор направляют в модуль изоляции анионов, где получают задержанный поток, или ретентат, обогащенный сульфатом, который рециркулируют и используют для производства сульфата калия. Кроме того, в модуле изоляции анионов образуется пермеат, обедненный сульфатом, но содержащий натрий и хлорид, его направляют в кристаллизатор хлорида натрия для производства хлорида натрия.

B1

037353

037353

B1

Область техники

Настоящее изобретение относится к системам и способам производства сульфата калия.

Уровень техники

Одной из трудностей в производстве сульфата калия является его осуществление рентабельным и эффективным образом. В этом смысле задача часто заключается в том, как провести рентабельную обработку остаточного(ых) раствора(ов) (таких как маточный раствор, образовавшийся в кристаллизаторе глазерита), полученного в процессе производства сульфата калия, чтобы достичь приемлемо высокого выхода. Использование охлаждающей кристаллизации или испарительной кристаллизации, иногда применяемых в производстве сульфата калия, требует большого количества энергии, что удорожает производство сульфата калия.

Имеется потребность в способе производства сульфата калия, дающем возможность проводить рентабельную обработку остаточных растворов, образующихся в процессе производства сульфата калия.

Сущность изобретения

Настоящее изобретение относится к способу производства сульфата калия и хлорида натрия из источников, содержащих сульфат натрия и хлорид калия. В процессе производства сульфата калия образуется остаточный раствор, такой как маточный раствор кристаллизатора глазерита. Для извлечения сульфата из остаточного раствора используют модуль изоляции анионов. Остаточный раствор направляют в модуль изоляции анионов и получают задержанный поток, или ретентат, и отфильтрованный поток, или пермеат. Задержанный поток, или ретентат, обогащен сульфатом. Отфильтрованный поток, или пермеат, (обедненный сульфатом) из модуля изоляции анионов направляют в кристаллизатор хлорида натрия, где получают кристаллы хлорида натрия. В одном из вариантов осуществления изобретения модуль изоляции анионов представляет собой наночастицу мембрану.

В одном из вариантов осуществления изобретения источник сульфата, такой как сульфат натрия, смешивают с раствором, содержащим калий, смесь подвергают процессу кристаллизации глазерита с получением кристаллов глазерита. Кристаллы глазерита направляют в реактор получения сульфата калия, где кристаллы глазерита смешивают с источником калия, таким как хлорид калия. Это приводит к осаждению и образованию кристаллов сульфата калия, которые отделяют от раствора. Маточный раствор, образовавшийся в кристаллизаторе глазерита, направляют в модуль изоляции анионов, такой как наночастицу мембранный модуль. В модуле изоляции анионов получают задержанный поток, или ретентат, обогащенный сульфатом. Отфильтрованный поток, или пермеат, образовавшийся в модуле изоляции анионов, содержит натрий и хлорид, его направляют в кристаллизатор хлорида натрия, где образуются кристаллы хлорида натрия.

Другой вариант осуществления изобретения относится к способу производства сульфата калия из потока отходов. Поток отходов концентрируют и получают рассол, который содержит натрий, хлорид и сульфат. Затем способ включает кристаллизацию мирабилита из рассола в кристаллизаторе мирабилита с получением кристаллов мирабилита и раствора кристаллизатора мирабилита. Кристаллы мирабилита отделяют от раствора кристаллизатора мирабилита. Затем способ включает смешивание кристаллов мирабилита с раствором, содержащим калий, в реакторе получения глазерита с получением кристаллов глазерита. Кристаллы глазерита отделяют от раствора. Затем, кристаллы глазерита направляют в реактор получения сульфата калия. Источник калия, такой как хлорид калия, смешивают с кристаллами глазерита в реакторе получения сульфата калия с получением кристаллов сульфата калия и раствора, содержащего калий. Кристаллы сульфата калия отделяют от раствора.

Описанный только что способ производства сульфата калия также включает фильтрацию раствора кристаллизатора мирабилита с получением отфильтрованного потока, или пермеата, и задержанного потока, или ретентата. Ретентат, или задержанный поток, обогащенный сульфатом, рециркулируют в кристаллизаторе мирабилита. Отфильтрованный поток, или пермеат, обедненный сульфатом, направляют в кристаллизатор хлорида натрия с получением кристаллов хлорида натрия.

Другие цели и преимущества настоящего изобретения станут понятны и очевидны по рассмотрению нижеследующего описания и прилагаемых чертежей, которые лишь поясняют изобретение.

Краткое описание чертежей

На фиг. 1 представлена схема способа производства сульфата калия.

На фиг. 2 представлена схема, поясняющая сходный способ производства сульфата калия, который, однако, также включает процесс солнечного выпаривания с целью кристаллизации хлорида натрия.

На фиг. 3 представлена схема, демонстрирующая способ производства сульфата калия, интегрированный в процесс производства поташа при горных работах.

На фиг. 4 представлена схема другого варианта осуществления интеграции способа производства сульфата калия в процесс производства поташа.

На фиг. 5 представлена схема другого альтернативного варианта осуществления способа производства кристаллов сульфата калия и хлорида натрия.

На фиг. 6 представлена схема способа производства кристаллов сульфата калия и хлорида натрия с использованием кристаллизатора мирабилита по потоку до реактора получения глазерита.

На фиг. 7 представлена схема способа производства сульфата калия и хлорида натрия, являющегося

вариантом осуществления, альтернативным способом, показанному на фиг. 6.

На фиг. 8 представлена схема процесса получения из угля химических продуктов или жидкого топлива, включающего обработку потока сточных вод процесса получения из угля химических продуктов или жидкого топлива и производство кристаллов сульфата калия и хлорида натрия.

На фиг. 9 представлена еще одна схема процесса получения из угля химических продуктов или жидкого топлива, включающего обработку потока сточных вод процесса получения из угля химических продуктов или жидкого топлива и производство кристаллов сульфата калия и хлорида натрия.

Фиг. 10 представляет собой фазовую диаграмму различных солей, которые могут быть извлечены при помощи описываемого способа.

Описание примерных вариантов осуществления изобретения

Настоящее изобретение относится к способу производства сульфата калия. Перед тем, как описывать конкретные варианты осуществления этого способа, было бы полезно дать краткий общий обзор процесса производства сульфата калия, являющегося предметом данного документа. Обеспечивают источник сульфата натрия. Источник сульфата натрия направляют в кристаллизатор глазерита. По потоку ниже кристаллизатора глазерита находится реактор получения сульфата калия. Обогащенный калием раствор направляют из реактора получения сульфата калия в кристаллизатор глазерита, где обогащенный калием раствор смешивают с источником сульфата натрия. В кристаллизаторе глазерита происходит кристаллизация глазерита и образование кристаллов глазерита и маточного раствора. Кристаллы глазерита отделяют от маточного раствора и направляют в находящийся ниже по потоку реактор получения сульфата калия. Источник хлорида калия направляют в реактор получения сульфата калия и смешивают с кристаллами глазерита. В результате в реакторе получения сульфата калия выпадают кристаллы сульфата калия. Кристаллы сульфата калия отделяют от раствора в реакторе получения сульфата калия.

Кроме этого, маточный раствор из кристаллизатора глазерита направляют в модуль изоляции анионов, такой как модуль нанофильтрации. В модуле изоляции анионов образуется задержанный поток, обогащенный сульфатом, и поток пермеата, обедненный сульфатом. Задержанный поток, обогащенный сульфатом, снова направляют в кристаллизатор глазерита и смешивают с источником сульфата натрия и обогащенным калием раствором из реактора получения сульфата калия. Кристаллы хлорида натрия получают из потока пермеата, обедненного сульфатом.

Что касается фиг. 1 и представленного на ней способа производства сульфата калия, источник сульфата натрия направляют в кристаллизатор 110 глазерита. Источник сульфата натрия может быть различным. В одном из примеров источник сульфата натрия может представлять собой просто кристаллы сульфата натрия или кристаллы сульфата натрия, полученные в процессе выше по потоку. В другом примере источник сульфата натрия представляет собой сырую или расплавленную Глауберову соль. В некоторых случаях источник сульфата натрия может представлять собой встречающиеся в природе Глауберовы соли, образовавшиеся в результате естественного выпаривания и/или охлаждения в соленых озерах. Как показано на фиг. 1, источник сульфат натрия также может представлять собой рассол или суспензию сульфата натрия.

Раствор (иногда именуемый раствор сульфата калия), обогащенный калием, направляют из находящегося ниже по потоку реактора 114 получения сульфата калия по линии 116 в кристаллизатор 110 глазерита. В кристаллизаторе 110 глазерита раствор сульфата калия смешивают с источником сульфата натрия. Если нужно, для выпаривания в кристаллизаторе 110 глазерита может быть использован пар. Обычно в одном из примеров способа кристаллизатор функционирует при температуре приблизительно 40-45°C. В результате образуются кристаллы глазерита, маточный раствор и потенциально конденсат. Любым из ряда известных способов разделения твердой и жидкой фаз кристаллы глазерита, образовавшиеся в кристаллизаторе 110 глазерита, отделяют от маточного раствора. Отделенные кристаллы по линии 112 направляют в реактор 114 получения сульфата калия.

Источник калия по линии 118 направляют в реактор 114 получения сульфата калия, где источник калия смешивают с кристаллами глазерита. Вообще степень чистоты источника, хлорида калия, может быть такой, как у выпускаемых серийно продуктов, от степени чистоты продуктов флотации до высокочистого хлорида калия или даже рассолов со значительным количеством примесей, таких как хлорид натрия, соединения кальция или магния или другие соединения, которые могут быть рециркулированы из существующих процессов или представлять собой потоки отходов или промывочные потоки. Как показано на фиг. 1, источник калия может представлять собой рассол или суспензию хлорида калия. Рассол хлорида калия может быть приготовлен с использованием для разбавления хлорида калия чистой воды или конденсата. В качестве альтернативы разбавленный раствор может быть получен как смесь чистой воды и любого маточного раствора, циркулирующего в системе. В последнем случае, смесь чистой воды и маточного раствора может быть подвергнута обработке, направленной на удаление солей жесткости (кальция и магния) в форме гидроксидов, карбонатов или сульфатов при помощи обычного смягчающего реагента, такого как известь, кальцинированная сода или каустическая сода.

В любом случае в способе, показанном на фиг. 1, источник калия по линии 118 направляют в реактор 114 получения сульфата калия и смешивают в нем с кристаллами глазерита. В результате сульфат калия осаждается из раствора, образуя кристаллы сульфата калия. Кристаллы сульфата калия отделяют

от раствора, получая, как показано на фиг. 1, сульфат калия (K_2SO_4). Можно заметить, что при введении источника сульфата натрия в кристаллизатор 110 глазерита может оказаться желательным ограничение концентрации натрия в реакторе получения сульфата калия путем поддержания концентрации натрия ниже предела его растворимости. Конечно, это облегчает осаждение сульфата калия из раствора в реакторе 114 получения сульфата калия. Можно заметить также, что источник калия может быть частично направлен в реактор получения глазерита, когда это необходимо для регулирования или запуска процесса.

Маточный раствор, полученный в кристаллизаторе 110 глазерита, направляют по линии 120 в модуль изоляции анионов. Функцией модуля изоляции анионов является задерживание сульфата и, в то же время, получение фильтрата или пермеата, который обеднен сульфатом и в данном конкретном случае может быть использован для производства кристаллов хлорида натрия. С этой целью могут быть использованы различные устройства изоляции анионов. В примерах, приводимых в настоящем документе, применяется модуль 122 нанофильтрации. Маточный раствор из кристаллизатора 110 глазерита направляют по линии 120 в модуль 122 нанофильтрации, где образуется задержанный поток и поток пермеата. Задержанный поток обогащен сульфатом, его по линии 124 рециркулируют в кристаллизатор 110 глазерита, где он преимущественно может быть использован для получения кристаллов глазерита. Поток 126 пермеата, как отмечено выше, обеднен сульфатом. В модуле 122 нанофильтрации ионы натрия и хлорида проходят сквозь мембраны и в конце концов поступают в кристаллизатор 128 хлорида натрия. Пермеат по линии 126 направляют в кристаллизатор 128 хлорида натрия, питаемый или приводимый в действие паром, где образуются кристаллы хлорида натрия, которые отделяют от маточного раствора, образующегося в кристаллизаторе 128 хлорида натрия. Кристаллизатор 128 хлорида натрия приводится в действие паром или системой MVR (с механической рекомпрессией пара) и в одном из примеров функционирует при температуре приблизительно 60-80°C. Маточный раствор, образовавшийся в кристаллизаторе 128, по линии 130 направляют в кристаллизатор 110 глазерита для последующей обработки.

На фиг. 2 показан другой способ производства сульфата калия из источников сульфата натрия и хлорида калия. В случае варианта осуществления изобретения, показанного на фиг. 2, по сравнению со способом, показанным на фиг. 1, кристаллизатор 128 хлорида натрия заменен на пруд, бассейн или устройство солнечного выпаривания. В данном способе для получения кристаллов хлорида натрия используют дешевый процесс солнечного выпаривания. В зависимости от географического положения пруд или бассейн, используемый для солнечного выпаривания, может испытывать большие сезонные колебания температуры. При переходе от лета к зиме может оказаться необходимой замена рассола, чтобы исключить отложение хлорида натрия, загрязненного дополнительной кристаллизацией других солей, особенно при низкой температуре.

В случае способа, показанного на фиг. 2, пермеат, или фильтрат, из модуля изоляции анионов по линии 126 направляют в пруд или бассейн солнечного выпаривания. Как описано в отношении способа, показанного на фиг. 1, пермеат обеднен сульфатом, но в данном случае содержит ионы натрия и хлорид-ионы. В процессе солнечного выпаривания в пруду или бассейне концентрация пермеата или фильтрата увеличивается, в результате чего хлорид натрия осаждается и кристаллизуется. Кристаллы хлорида натрия отделяют от пермеата или фильтрата любым из ряда известных способов разделения твердой и жидкой фаз. Концентрированный пермеат, или фильтрат, по линии 140 снова направляют в кристаллизатор 110 глазерита. В остальном способ, показанный на фиг. 2, аналогичен способу, показанному на фиг. 1.

В некоторых случаях со способом производства сульфата калия могут быть интегрированы родственные или другие процессы, являющиеся источником калия, при этом вторичная энергия, получаемая или выделяющаяся в одном из процессов, может быть использована в другом процессе с целью снижения энергозатрат. Примеры интегрированных процессов показаны на фиг. 3 и 4. Оба процесса, показанные на фиг. 3 и 4, основаны на соединении процесса производства сульфата калия и процесса производства поташа.

Как показано на фиг. 3, способ производства сульфата калия, аналогичный показанному на фиг. 1, интегрирован с процессом производства поташа, где используется рассол, получаемый при горных работах. Как показано на фиг. 3, рассол направляют в многоступенчатый испаритель 150 (multi-effect evaporator - MEE). В многоступенчатом испарителе 150 концентрация рассола увеличивается, в процессе испарения происходит кристаллизация и отделение от рассола хлорида натрия. Кристаллы хлорида натрия удаляют из концентрированного рассола, пока концентрация натрия и калия не приблизится к точке насыщения.

Затем концентрированный рассол направляют в сепаратор 152 твердой и жидкой фаз, расположенный по потоку ниже MEE 150. В сепараторе 152 твердой и жидкой фаз отделяют затравочные кристаллы сульфата кальция, в данном случае путем отстаивания.

В концентрированный рассол добавляют точно определенное количество воды разбавления; концентрированный рассол вместе с водой разбавления охлаждают в многоступенчатом испарительном кристаллизаторе, на фигурах обозначенном как многоступенчатый испарительный кристаллизатор KCl 154. На различных ступенях многоступенчатого испарительного кристаллизатора KCl 154 образуется хлорид калия высокого качества и низкого качества. Остаточный холодный рассол, образовавшийся в многоступенчатом испарительном кристаллизаторе KCl 154, рециркулируют в MEE 150. Рециркуляцию холодно-

го рассола продолжают до тех пор, пока из-за накопления в нем примесей не потребуются выведение части холодного рассола для дополнительной обработки или для сброса надлежащим образом.

Кристаллы хлорида калия низкого качества, образовавшиеся на последней ступени многоступенчатого испарительного кристаллизатора КС1 154, используют в качестве источника калия в способе производства сульфата калия. Отметим, что кристаллы хлорида калия из многоступенчатого испарительного кристаллизатора КС1 154 по линии 156 направляют в блок, обозначенный на фиг. 3 "рассол или суспензия КС1". Таким образом, кристаллы хлорида калия, полученные в многоступенчатом испарительном кристаллизаторе КС1 154, в некоторых случаях составляют весь или по существу весь источник калия, необходимый для производства сульфата калия. В других случаях кристаллы хлорида калия, полученные в многоступенчатом испарительном кристаллизаторе КС1 154, могут просто дополнять источник калия, подаваемый в процесс производства сульфата калия извне.

Кроме этого, в процессе, представленном на фиг. 3, применена термическая интеграция. Поток отходов из МЕЕ 150 с температурой приблизительно 70°C может быть использован для приведения в действие кристаллизатора 128 хлорида натрия. Кроме того, этот поток отходов может быть использован в двух (или более) ступенчатой конфигурации для приведения в действие также кристаллизатора 110 глазерита или, по меньшей мере, в качестве дополнения к пару, подаваемому в кристаллизатор глазерита извне. Отметим показанную на фиг. 3 линию "Рекуперированный пар", идущую из кристаллизатора 128 хлорида натрия в кристаллизатор 110 глазерита.

Способ, показанный на фиг. 4, также представляет собой интегрированный процесс, включающий производство сульфата калия и поташа. Этот процесс во многих отношениях аналогичен процессу, показанному на фиг. 3. Однако имеется ряд отличий. Во-первых, кристаллизатор 128 хлорида натрия, имеющийся на фиг. 3, исключен. Во-вторых, пермеат, или фильтрат, модуля изоляции анионов или модуля 122 наночистоты по линии 200 направляют в МЕЕ 150. Как описано выше, МЕЕ 150 обеспечивает повышение концентрации рассола, получаемого при горных работах, и в данном случае получение кристаллов хлорида натрия, которые отделяют. В-третьих, поток отходов из МЕЕ 150 по линии 202 направляют в кристаллизатор 110 глазерита с целью приведения его в действие. В некоторых случаях вторичной энергии, поступающей из МЕЕ 150, может быть достаточно для осуществления процесса кристаллизации глазерита. В других случаях для работы кристаллизатора 110 глазерита может потребоваться подвод пара извне, тогда поток отходов из МЕЕ 150 просто дополняет этот подвод энергии и снижает энергозатраты. Наконец, холодный рассол (или какой-либо промежуточный рассол, образовавшийся в испарительном кристаллизаторе) из многоступенчатого испарительного кристаллизатора КС1 154 не только рециркулируют в МЕЕ 150, но часть его также направляют по линии 204 в кристаллизатор 110 глазерита.

На фиг. 5 показан другой альтернативный вариант производства сульфата калия, а также хлорида натрия, из потока сточных вод, содержащего натрий и сульфат. В зависимости от состава потока сточных вод, может оказаться выгодным (и оптимальным) использовать модуль мембранного разделения, такой как наночистотная (NF) мембрана 13, по потоку выше процесса повышения концентрации. Если такую наночистотную мембрану используют, может оказаться необходимым применение кристаллизатора мирабилита, что описано далее для других процессов. В частности, как показано на фиг. 5, поток сточных вод направляют в модуль мембранного разделения. В варианте осуществления изобретения, показанном на фиг. 5, применена наночистотная мембрана. Наночистотная мембрана позволяет получить задержанный поток и поток пермеата. Задержанный поток подают в модуль повышения концентрации, где происходит увеличение концентрации рассола. В результате получают первый поток рассола, или суспензию, который направляют в находящийся ниже по потоку реактор получения глазерита или кристаллизатор глазерита. Калийный раствор, поступающий с одной из последующих стадий, смешивают с первым потоком рассола, или суспензией, в реакторе получения глазерита с образованием кристаллов глазерита. В тех случаях, когда используют кристаллизатор глазерита, калийный раствор и первый поток рассола, или суспензию, смешивают в кристаллизаторе глазерита или в точке по потоку выше кристаллизатора глазерита. Кристаллы глазерита отделяют от калийного раствора и направляют в находящийся ниже по потоку реактор получения сульфата калия. В реактор получения сульфата калия подают источник калия и смешивают с кристаллами глазерита с образованием кристаллов сульфата калия. Могут быть использованы различные источники калия, однако в варианте осуществления способа, показанном на фиг. 5, источником калия является КС1. Образующиеся кристаллы сульфата калия отделяют от калийного раствора. Для обеспечения источника калия в реакторе получения глазерита или кристаллизаторе глазерита, в реактор получения глазерита или кристаллизатор глазерита направляют калийный раствор из реактора получения сульфата калия, который образует источник калия, используемый в процессе.

Когда в варианте осуществления способа, показанном на фиг. 5, используют реактор получения глазерита, калийный раствор из реактора получения глазерита направляют в кристаллизатор хлорида натрия, в котором получают кристаллы хлорида натрия. В кристаллизаторе хлорида натрия образуется маточный раствор, обедненный хлоридом натрия, этот маточный раствор рециркулируют в реактор получения глазерита. Когда в описываемых в настоящем документе процессах используют кристаллизатор глазерита, выгодно разместить модуль изоляции анионов между кристаллизатором глазерита и кристаллизатором хлорида натрия. Одним из примеров модуля изоляции анионов, как уже указано выше, явля-

ется модуль нанофильтрации. В любом случае, когда в варианте осуществления изобретения, показанном на фиг. 5, применяют кристаллизатор глазерита, калийный раствор, или концентрат, образующийся в кристаллизаторе глазерита, направляют в нанофильтрующий мембранный модуль, функционально включенный между кристаллизатором глазерита и кристаллизатором хлорида натрия. В модуле нанофильтрации или модуле изоляции анионов образуется задержанный поток, или ретентат, обогащенный сульфатом, который рециркулируют в реактор получения глазерита. В модуле нанофильтрации или модуле изоляции анионов образуется отфильтрованный поток, или пермеат, обычно обедненный сульфатом, который направляют в кристаллизатор хлорида натрия, где получают кристаллы хлорида натрия.

Поток пермеата, образовавшийся на нанофильтрующей мембране 13, также подвергают обработке с целью повышения концентрации. На фиг. 5 это показано как повышение концентрации рассола. При этом получают второй поток рассола. В одном из вариантов осуществления изобретения второй поток рассола направляют в кристаллизатор хлорида натрия, где получают кристаллы хлорида натрия, которые отделяют. Как один из вариантов маточный раствор, образовавшийся в реакторе получения глазерита, может быть направлен в тот же кристаллизатор хлорида натрия. Обычно раствор, подаваемый из реактора получения глазерита в кристаллизатор хлорида натрия, относительно обогащен хлоридом натрия, а раствор, возвращаемый из кристаллизатора хлорида натрия в реактор получения глазерита, обычно характеризуется пониженной концентрацией хлорида натрия.

На фиг. 6 показан другой способ обработки потока сточных вод, содержащего натрий и сульфат, в ходе которого получают сульфат калия и хлорид натрия. Сточные воды направляют в концентратор (такой как испаритель) 30. В концентраторе 30 сточные воды концентрируют до рассола, содержащего натрий, хлорид, сульфат, а также различные второстепенные компоненты, и получают конденсат. Конденсат может быть отведен. Рассол направляют в охлаждающий кристаллизатор 32 мирабилита. В нем рассол охлаждают и получают кристаллы мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) и маточный раствор мирабилита, частично обедненный сульфатом и частично обогащенный хлоридом.

Кристаллы мирабилита отделяют от маточного раствора мирабилита и направляют в реактор 38 получения глазерита. В нем кристаллы мирабилита смешивают с источником калия. Кристаллы мирабилита вступают в реакцию с калием с образованием кристаллов глазерита ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$). Калий, смешиваемый с кристаллами мирабилита, может происходить из различных источников. Обогащенный калием раствор присутствует в находящемся ниже по потоку реакторе, который в данном случае представляет собой реактор 40 получения сульфата калия. Обогащенный калием раствор из реактора 40 получения сульфата калия рециркулируют в реактор 38 получения глазерита и смешивают с кристаллами мирабилита с образованием кристаллов глазерита и раствора, соответствующего, например, точке (G) на фазовой диаграмме, представленной на фиг. 9.

Кристаллы глазерита отделяют от маточного раствора реактора получения глазерита и направляют в реактор 40 получения сульфата калия. В реактор 40 получения сульфата калия добавляют источник калия, такой как хлорид калия (KCl), и проводят реакцию с кристаллами глазерита с образованием сульфата калия (K_2SO_4) и обогащенного калием раствора, который направляют из реактора 40 получения сульфата калия в реактор 38 получения глазерита. В одном из вариантов осуществления изобретения хлорид калия, добавляемый в реактор 40 получения сульфата калия, имеет форму пульпы или суспензии. В одном из примерных способов натрий и сульфат, вводимые в составе глазерита, поддерживают в растворенном состоянии путем ограничения концентрации натрия на уровне ниже концентрации насыщения глазерита, что показано как точка (P) на фазовой диаграмме, представленной на фиг. 9.

Отчасти благодаря рециркуляции обогащенного калием раствора из реактора 40 получения сульфата калия в реактор 38 получения глазерита, раствор в реакторе 38 глазерита может обогащаться ионами натрия и хлорид-ионами. Для снижения концентрации натрия и хлорида в растворе реактора получения глазерита раствор из реактора 38 получения глазерита направляют в испарительный кристаллизатор 36 хлорида натрия. В нем раствор, поступивший из реактора 38 получения глазерита, нагревают и получают кристаллы хлорида натрия. В процессе кристаллизации хлорида натрия образуется конденсат и маточный раствор. Маточный раствор, полученный в кристаллизаторе 36 хлорида натрия, обеднен натрием и хлоридом. Кристаллы хлорида натрия отделяют от раствора, образовавшегося в кристаллизаторе 36 хлорида натрия, раствор рециркулируют из кристаллизатора хлорида натрия в реактор 38 получения глазерита.

Между тем, раствор из кристаллизатора 32 мирабилита подвергают обработке в модуле изоляции анионов или модуле фильтрации. В одном из вариантов осуществления изобретения модуль фильтрации представляет собой модуль 34 нанофильтрации. В результате фильтрации раствора из кристаллизатора мирабилита в модуле фильтрации образуется поток пермеата и задержанный поток. Обычно в модуле 34 нанофильтрации задерживается сульфат, тогда как ионы натрия и хлорид-ионы проходят через модуль нанофильтрации. В способе, показанном на фиг. 6, задержанный поток рециркулируют в кристаллизатор 32 мирабилита, а поток пермеата из модуля фильтрации направляют в кристаллизатор 36 хлорида натрия. В значительном ряде вариантов применения маточный раствор кристаллизатора мирабилита содержит сульфат, натрий и хлорид, и даже другие примеси. Функцией модуля изоляции анионов или модуля 34 нанофильтрации является эффективное отделение сульфата от натрия, хлорида и других примесей с тем, чтобы эффективным образом использовать сульфат для производства сульфата калия. Так,

задержанный поток, или ретентат, модуля изоляции анионов обычно обогащен сульфатом, и его рециркулируют и используют для производства сульфата калия. Модуль изоляции анионов или модуль 34 нанофильтрации предпочтительно обеспечивает прохождение натрия и хлорида в поток пермеата, который направляют в кристаллизатор 36 хлорида натрия.

В некоторых вариантах осуществления изобретения из кристаллизатора мирабилита, и/или кристаллизатора хлорида натрия, и/или потока пермеата могут быть отведены дополнительные промывочные потоки, направляемые в конечный бессточный кристаллизатор (отходов). Таким образом, эти потоки могут быть обработаны для захоронения.

В приведенном выше описании варианта осуществления изобретения, показанного на фиг. 6, рассматривается использование реактора получения глазерита. В вариантах осуществления изобретения, показанных на фиг. 6, 7 и 8, как видно на чертежах, вместо реактора получения глазерита может быть использован кристаллизатор глазерита с целью получения кристаллов глазерита. Когда применяют кристаллизатор глазерита, во многих случаях является предпочтительным обеспечение наличия модуля изоляции анионов, такого как модуль нанофильтрации, между кристаллизатором глазерита и кристаллизатором хлорида натрия. Так, при применении модуля нанофильтрации калийный раствор или маточный раствор, полученный в кристаллизаторе глазерита, направляют в модуль нанофильтрации. В модуле нанофильтрации образуется задержанный поток, который рециркулируют в кристаллизатор глазерита, и поток пермеата, который направляют в кристаллизатор хлорида натрия, где образуются кристаллы хлорида натрия. Существенно, что задержанный поток, рециркулируемый в кристаллизатор глазерита, обогащен сульфатом, тогда как поток пермеата, направляемый в кристаллизатор хлорида натрия, как правило, обеднен сульфатом.

На фиг. 7 показан альтернативный способ, во многих отношениях подобный способу, показанному на фиг. 6. Имеются случаи, в которых целесообразно и выгодно наличие двух отдельных испарительных кристаллизаторов хлорида натрия. Это имеет место в варианте осуществления изобретения, представленном на фиг. 7. Этот способ включает два кристаллизатора 36 и 42 хлорида натрия. В зависимости от состава подвергаемых обработке сточных вод или рассола, в частности, если уделяется внимание отношению Cl/SO_4^{2-} и другим растворенным примесям и степени чистоты сульфата калия, может оказаться предпочтительным использование двух кристаллизаторов 36 и 42 хлорида натрия, как показано на фиг. 7.

В некоторых вариантах осуществления изобретения можно рассматривать использование модуля нанофильтрации между реактором 38 получения глазерита и кристаллизатором 42 хлорида натрия с целью повышения отношения Cl/SO_4^{2-} в потоке, поступающем в кристаллизатор хлорида натрия, для увеличения его эффективности подобно способу, поясняемому фиг. 1. Это также применимо между модулем 38 и 36 на фиг. 6.

Примерные способы, показанные на фиг. 1-7, могут быть встроены в методы обработки сточных вод, образующихся в различных процессах. Одним из типов сточных вод, которые могут быть подвергнуты обработке с использованием способов, показанных на фиг. 1-7, являются сточные воды процессов получения из угля химических продуктов или жидкого топлива. Пример процесса этого типа обработки показан на фиг. 8.

Обратимся к фиг. 8 и 9; в процессах получения из угля химических продуктов или жидкого топлива производят такие полезные продукты как, например, топлива и пластики. Обычно, в процессе 12 получения из угля химических продуктов или жидкого топлива осуществляют газификацию угля с образованием синтез-газа. В одном из примеров, газификация имеет место, когда пылевидный уголь и газообразный водород, а также рециркулированные полученные из угля жидкости, смешивают с катализатором, получая сырой газ. Это может осуществляться в условиях повышенного давления. Сырой газ затем может быть подвергнут переработке с получением искусственного бензина, дизельного топлива или других углеводородных продуктов. В одном из способов газопереработки сырой газ приводят в контакт с водой для охлаждения газа. Охлаждение позволяет получить продукт, содержащий газовую и жидкую фазы. От жидкой фазы может быть отделено масло, в результате чего образуются сточные воды газификации угля. После этого сточные воды могут быть подвергнуты обработке в суперкритических условиях, приведены в контакт с окислителями, такими как органические вещества и аммонийный азот, для получения синтез-газа. После газификации полученные продукты могут быть подвергнуты дополнительной обработке, например в соответствии с некоторыми способами косвенной переработки угля, после газификации синтез-газ используют в синтезе Фишера-Тропша, получая полезные продукты, а также пар и хвостовой газ, который может быть использован для выработки электроэнергии. В ходе получения из угля химических продуктов или жидкого топлива в различных точках процесса образуются сточные воды, которые содержат щелочные металлы (обычно, натрий), сульфат и хлорид. На стадии газификации сточные воды образуются вследствие использования воды для выведения шлака и зольной пыли из газификатора, очистки синтез-газа от твердых частиц и хлоридов и для обработки конденсата, образующегося при охлаждении синтез-газа. Обычно эти сточные воды содержат хлорид, аммиак, цианиды и зольную пыль. Сточные воды также образуются в ходе синтеза Фишера-Тропша, они обычно содержат окисленные углеводороды и токсичные металлы. В других способах проведения синтеза Фишера-Тропша могут образовываться сточные воды, содержащие органические соединения, цианиды, аммиак и фенольные загрязняющие

примеси. Хотя здесь приведены примеры переработки угля с целью получения химических продуктов или жидкого топлива, специалистам в данной области понятно, что описываемые способы могут быть использованы для обработки сточных вод любого процесса получения из угля химических продуктов или жидкого топлива или любых сточных вод, сточных рассолов или технологических рассолов других процессов, особенно обогащенных сульфатами рассолов, направляемых в стоки в соледобывающей промышленности.

Что касается варианта осуществления изобретения, показанного на фиг. 8, сточные воды, образующиеся в процессе конверсии угля с целью получения химических продуктов или топлив, в некоторых вариантах осуществления изобретения направляют в процесс предварительной обработки или в процесс 18. В ходе предварительной обработки 18 удаляют различные загрязняющие примеси, для чего может быть использован один или несколько традиционных способов предварительной обработки. Например, предварительная обработка может включать регулирование pH, мембранную фильтрацию (например, фильтрацию через обратноосмотическую мембрану), ионный обмен, химическую обработку, такую как умягчение и/или осаждение с использованием химических реагентов, или их сочетание. Специалистам в данной области понятно, что в некоторых вариантах осуществления изобретения предварительную обработку не применяют, а в тех вариантах осуществления изобретения, где предварительную обработку используют, тип предварительной обработки может изменяться в зависимости от загрязняющих примесей, присутствующих в воде.

После предварительной обработки сточные воды направляют в концентратор 22. В концентраторе 22 удаляют воду и потенциально некоторые примеси, которые могут быть подвергнуты дальнейшей переработке или отведены. Между тем, концентрация оставшихся примесей увеличивается. Хотя при этом могут быть использованы различные типы концентраторов, в некоторых вариантах осуществления изобретения концентратор 22 представляет собой испаритель, продуктом которого является вода с повышенной концентрацией примесей. В других вариантах осуществления изобретения концентратор 22 может представлять собой обратноосмотический модуль, посредством которого получают пермеат и задержанный поток, содержащий воду с повышенной концентрацией примесей. В некоторых вариантах осуществления изобретения с использованием обратноосмотических модулей пермеат может быть рециркулирован в процесс получения из угля химических продуктов или топлив.

Типичный состав сточных вод на выходе концентратора 22 может включать, помимо прочего:

натрий (Na^+): 0,1-10%, чаще 5-10%;

сульфат (SO_4^{2-}): 0,1-10%, чаще 7-10%;

хлорид (Cl^-): 0,1-6%, чаще 3-6%;

другие компоненты, такие как оксид кремния, органические соединения, калий, нитрат, аммиак: 1-2%.

В некоторых вариантах осуществления изобретения концентрированные сточные воды из концентратора 22 направляют в процесс 26 удаления органических соединений. Для удаления органических соединений могут быть использованы различные способы, например фильтрация, адсорбция, химическая обработка, биологическая обработка. В одном из вариантов осуществления изобретения процесс 26 удаления органических соединений включает обработку концентрированных сточных вод активированным углем. Специалистам в данной области понятно, что удаление органических соединений является необязательным и его применение зависит от того, какие примеси присутствуют в сточных водах.

После удаления органических соединений сточные воды могут быть подвергнуты обработке в соответствии, например со способом, показанным на фиг. 6. В частности, сточные воды подвергают обработке в модуле 30 повышения концентрации рассола с целью удаления воды и потенциально летучих соединений в форме конденсата и получения концентрированного рассола. Концентрированный рассол из модуля 30 повышения концентрации рассола направляют в модуль 32 кристаллизации мирабилита, где его подвергают охладительной кристаллизации с получением кристаллов мирабилита. Затем, кристаллы мирабилита, образовавшиеся в модуле 32 кристаллизации мирабилита, отделяют от маточного раствора; сырые, расплавленные или растворенные кристаллы мирабилита направляют в реактор 38 получения глазерита. В реакторе 38 получения глазерита проводят реакцию между кристаллами мирабилита и обогащенным калием раствором с получением глазерита. Глазерит отделяют от раствора и направляют в реактор 40 получения сульфата калия. Там его смешивают с хлоридом калия. В результате реакции образуются кристаллы сульфата калия и обогащенный натрием и хлоридом промывочный поток. Кристаллы сульфата калия отделяют от обогащенного натрием и хлоридом промывочного потока. Промывочный поток возвращают в реактор 38 получения глазерита. Поскольку натрий и хлорид накапливаются в калийном растворе в реакторе получения глазерита, этот раствор направляют в кристаллизатор 36 хлорида натрия. Здесь хлорид натрия кристаллизуется, а оставшийся раствор, уже обедненный натрием и хлоридом, рециркулируют в реактор получения глазерита. Между тем, промывочный поток из кристаллизатора 32 мирабилита может быть отфильтрован в модуле 34 нанофильтрации, при этом, задержанный поток рециркулируют в кристаллизатор 32 мирабилита. Пермеат из модуля 34 нанофильтрации направляют в кристаллизатор 36 хлорида натрия или отдельный кристаллизатор хлорида натрия или частично сбрасывают. Иногда остаточный промывочный поток из кристаллизатора хлорида натрия может быть направлен в конечный кристаллизатор для дальнейшей обработки и выведения загрязняющих примесей. При этом, по-

мимо прочего, могут быть получены пользующиеся спросом сульфаты и хлориды, которые могут быть выставлены на продажу или использованы в других процессах.

При обработке сточных вод, образующихся в ходе конверсии угля, примерным способом, представленным на фиг. 8, а также другими описываемыми в настоящем документе способами, количество загрязняющих примесей, сбрасываемых в окружающую среду, существенно уменьшены. Вместо непродуктивного использования большого количества воды воду подвергают обработке и сбрасывают безопасным образом. Кроме того, описываемые способы обеспечивают получение из потока отходов полезных чистых солей, которые могут быть выставлены на продажу или использованы в других процессах. Эти способы позволяют оптимизировать извлечение солей и уменьшить эксплуатационные расходы и объем отходов.

Процесс конверсии угля в химические продукты или топлива, показанный на фиг. 8, может быть модифицирован путем включения одного из процессов, показанных на фиг. 1-4. Например, на фиг. 9 показан процесс получения из угля химических продуктов или топлив, в котором использован основной способ, представленный на фиг. 1 и описанный выше. То есть сточные воды, образующиеся в ходе конверсии угля в химические продукты или топлива, могут быть подвергнуты концентрированию с получением рассола, содержащего сульфат натрия. Этот рассол, содержащий сульфат натрия, может быть направлен в кристаллизатор 110 глазерита, показанный на фиг. 1-4, и представленные на этих фигурах способы могут быть применены для получения сульфата калия с использованием источников сульфата натрия и хлорида калия.

Хотя настоящие способы и процессы показаны и описаны достаточно подробно в отношении многих конкретных примерных вариантов их осуществления, специалистам в данной области следует понимать, что это описание не предусматривает ограничения способов или процессов этими вариантами осуществления, поскольку в описанных вариантах осуществления возможны различные модификации, изъятия или добавления, по сути не выходящие за рамки новизны и преимуществ описанного изобретения.

Пример.

В данном примере источник сульфата натрия и источник хлорида калия использовали для производства кристаллов сульфата калия и хлорида натрия в соответствии, например, со способом, показанным на фиг. 1.

Источник сульфата

Подача глауберовой соли	2,30	т/ч*
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	95,50	% вес.
NaCl	0,14	% вес.
CaSO ₄	0,03	% вес.
MgCl ₂	0,03	% вес.
Влага	4,30	% вес.

*Тонн в час

Источник калия

Подача KCl	1,1	т/ч*
KCl	95,00	% вес.
NaCl	3,70	% вес.
MgCl ₂	0,40	% вес.
CaSO ₄	0,40	% вес.
Нерастворимое	0,50	% вес.

Источник сульфата может быть подготовлен путем плавления Глауберовой соли (приблизительно, при 35-55°C) с использованием потока отходов кристаллизатора глазерита или кристаллизатора хлорида натрия. Раствор хлорида калия может быть подготовлен с использованием чистого конденсата. В качестве альтернативы может быть использована смесь чистой воды и маточного раствора. В этом альтернативном варианте примеси могут быть удалены из смеси путем доведения pH смеси до более чем 10, с целью осаждения солей жесткости (кальция и магния) в форме гидроксида, карбоната или сульфата. При этом в смесь может быть добавлен умягчающий реагент, такой как каустическая сода, кальцинированная сода или известь, с целью удаления солей жесткости. Расплавленную Глауберову соль подают в кристаллизатор глазерита и смешивают с рециркулируемым из модуля 122 наночистоты маточным раствором, а также с раствором калия, поступающим из находящегося ниже по потоку реактора получения сульфата калия. При этом обычно образуется приблизительно 1,3 т/ч кристаллов глазерита при 40-45°C. Маточный раствор, образующийся в реакторе получения глазерита, обычно содержит около 33,5% растворенных ионных компонентов, главным образом в форме хлоридов (30 г NaCl/100 г H₂O и 11,4 г KCl/100 г H₂O). Сульфаты в маточном растворе обычно составляют от примерно 2,4 г/100 г H₂O для солей калия до 6,4 г/100 г H₂O для солей натрия.

Маточный раствор, полученный в кристаллизаторе глазерита, насосом под давлением подают в модуль наночистоты с расходом приблизительно, от 15 до 30 т/ч, при этом пермеат составляет от 25 до

50%, рабочее давление обычно составляет от 15 до 40 бар абс. В этом же примере примерно от 0,4 до 1 т/ч воды разбавления добавляют в маточный раствор кристаллизатора глазерита, чтобы избежать насыщения вследствие градиента концентрации сульфата. В модуле нанофильтрации получают задержанный поток, в котором концентрация сульфата увеличена до примерно 3-10 г на 100 г H₂O, тогда как концентрация хлоридов затронута лишь незначительно из-за эффекта поляризации и эффекта Доннана в модуле нанофильтрации. Типичный поток пермеата, получаемый в модуле нанофильтрации, содержит менее 0,5 г накопленного сульфата на 100 г H₂O. Поток пермеата направляют в кристаллизатор хлорида натрия с расходом около 7 т/ч. На этой стадии типичное отношение натрия к калию составляет примерно от 2,5 до 2,7 и снижается до примерно 1,1-1,3 после кристаллизации примерно 0,9 т/ч NaCl при температуре в кристаллизаторе хлорида натрия от 60 до 80°C. Этот диапазон изменяется в зависимости от температуры, применяемой в кристаллизаторе хлорида натрия. Скорость испарения вообще достигает примерно 2,3-2,6 т на тонну производимого сульфата калия. Маточный раствор, получаемый в кристаллизаторе хлорида натрия и рециркулируемый в кристаллизатор глазерита, обычно содержит около 35,3% растворенных ионных компонентов, главным образом хлоридов (приблизительно 29,2 г NaCl/100 г H₂O и приблизительно 24,8 г KCl/100 г H₂O). Сульфаты в маточном растворе, образовавшемся в кристаллизаторе хлорида натрия, обычно составляют 0,8-1 г/100 г H₂O для солей калия и натрия.

Кристаллы глазерита в реакторе получения сульфата калия, работающего в качестве типичного примера при температуре от 25 до 35°C, преобразуются в сульфат калия. Расход воды разбавления может составлять 3-3,3 т/ч при условии получения по существу чистых кристаллов сульфата калия. Маточный раствор, образующийся в реакторе получения сульфата калия, рециркулируют с расходом примерно 4-4,4 т/ч в кристаллизатор глазерита, где индуцируется испарение примерно 1,5-1,9 т/ч на тонну производимого сульфата калия. Маточный раствор, образующийся в реакторе получения сульфата калия, обычно содержит около 32% растворенных ионных компонентов, главным образом в форме хлоридов (9 г NaCl/100 г H₂O и 25 г KCl/100 г H₂O). Сульфаты в маточном растворе, образовавшемся в реакторе получения сульфата калия, обычно составляют от 2,4 г/100 г H₂O для солей калия до 0,9 г/100 г H₂O для солей натрия.

В данном примере подразумевается, что производительность способа составляет около 1,25 т/ч сульфата калия со степенью чистоты примерно 50-52% в пересчете на оксид калия.

Настоящее изобретение, конечно, может быть реализовано иначе, нежели конкретно описано в настоящем документе, при этом не отступая от существенных отличительных особенностей изобретения. Представленные варианты осуществления изобретения следует рассматривать во всех отношениях как имеющие пояснительный, а не ограничительный характер; все изменения, соответствующие значению и диапазону эквивалентов прилагаемой формулы изобретения, считаются включенными в настоящий документ.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ производства сульфата калия, включающий стадии, на которых
 - направляют источник сульфата натрия в кристаллизатор глазерита;
 - направляют раствор, содержащий сульфат калия, из находящегося ниже по потоку реактора получения сульфата калия в кристаллизатор глазерита и смешивают раствор, содержащий сульфат калия, с источником сульфата натрия;
 - кристаллизуют глазерит в кристаллизаторе глазерита с получением кристаллов глазерита и маточного раствора;
 - отделяют кристаллы глазерита от маточного раствора;
 - направляют кристаллы глазерита в находящийся ниже по потоку реактор получения сульфата калия;
 - направляют источник хлорида калия в реактор получения сульфата калия и смешивают источник хлорида калия с кристаллами глазерита, осаждая кристаллы сульфата калия;
 - отделяют кристаллы сульфата калия от раствора, содержащего сульфат калия;
 - направляют маточный раствор из кристаллизатора глазерита в модуль нанофильтрации и получают задержанный поток, или ретентат, обогащенный сульфатом, и отфильтрованный поток, или пермеат, обедненный сульфатом;
 - рециркулируют задержанный поток, или ретентат, в кристаллизатор глазерита и соединяют задержанный поток, или ретентат, с источником сульфата натрия и раствором, содержащим сульфат калия, в кристаллизаторе глазерита;
 - направляют отфильтрованный поток, или пермеат, в кристаллизатор хлорида натрия и получают кристаллы хлорида натрия.
2. Способ по п.1, в котором сульфат калия получают в отсутствие процесса кристаллизации мирабилита по потоку выше кристаллизатора глазерита.
3. Способ по п.1, включающий обработку маточного раствора, образовавшегося в кристаллизаторе глазерита, до поступления этого маточного раствора в модуль изоляции анионов, при этом обработка направлена на снижение тенденции образования маточным раствором отложений или закупоривания

модуля изоляции анионов.

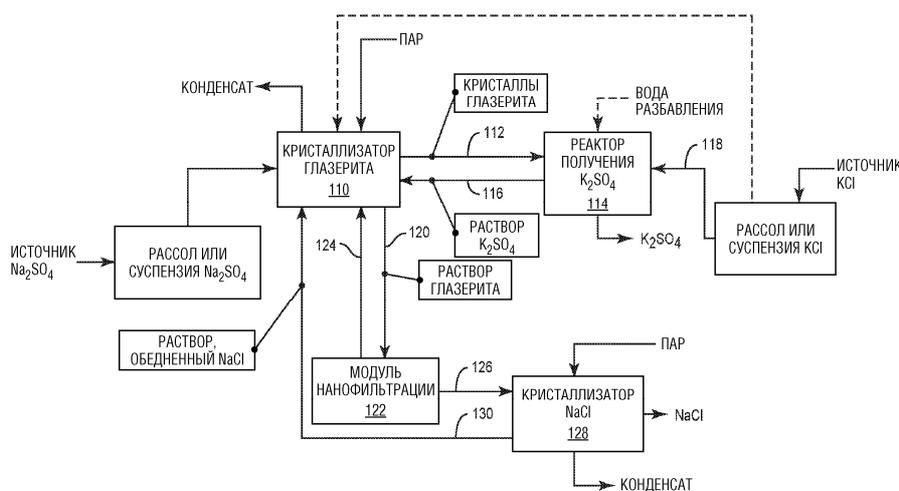
4. Способ по п.1, в котором источник сульфата натрия включает кристаллы сульфата натрия, или рассол сульфата натрия, или суспензию сульфата натрия; и

в котором источник хлорида калия включает кристаллы хлорида калия, или рассол хлорида калия, или суспензию хлорида калия.

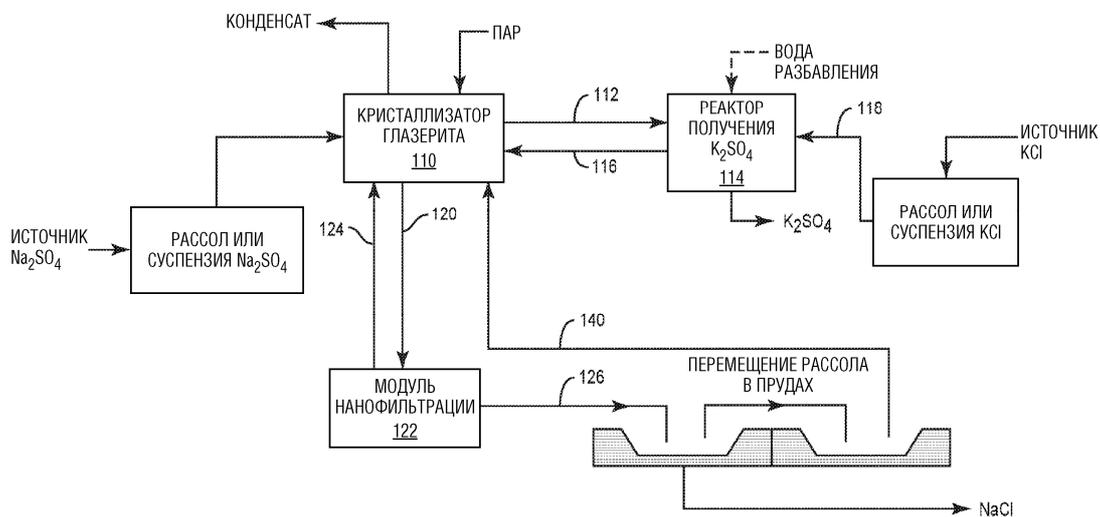
5. Способ по п.1, в котором источник сульфата натрия представляет собой Глауберову соль, и способ включает плавление Глауберовой соли и направление расплавленной Глауберовой соли в кристаллизатор глазерита.

6. Способ по п.1, в котором хлорид калия смешивают со смесью воды и одного или нескольких растворов, образовавшихся в данном процессе, при этом способ включает обработку этой смеси, направленную на умягчение, вследствие которой в смеси снижается содержание солей жесткости.

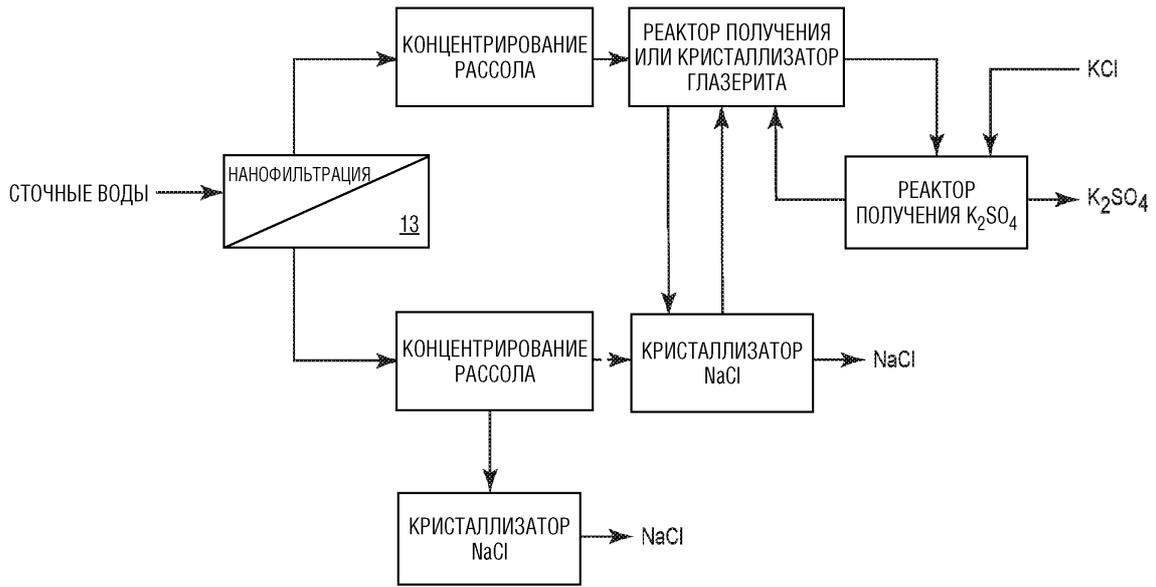
7. Способ по п.1, в котором кристаллизатор хлорида натрия включает пруд, бассейн или иное устройство солнечного выпаривания, и способ включает направление потока пермеата из модуля изоляции анионов в пруд, бассейн или устройство солнечного выпаривания.



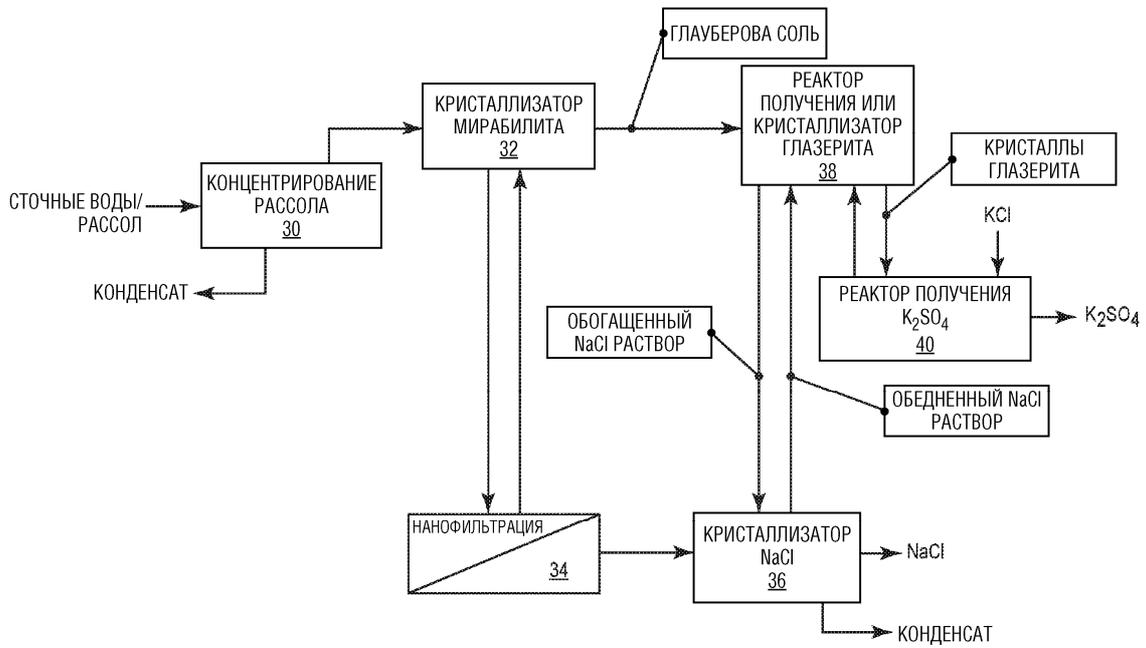
Фиг. 1



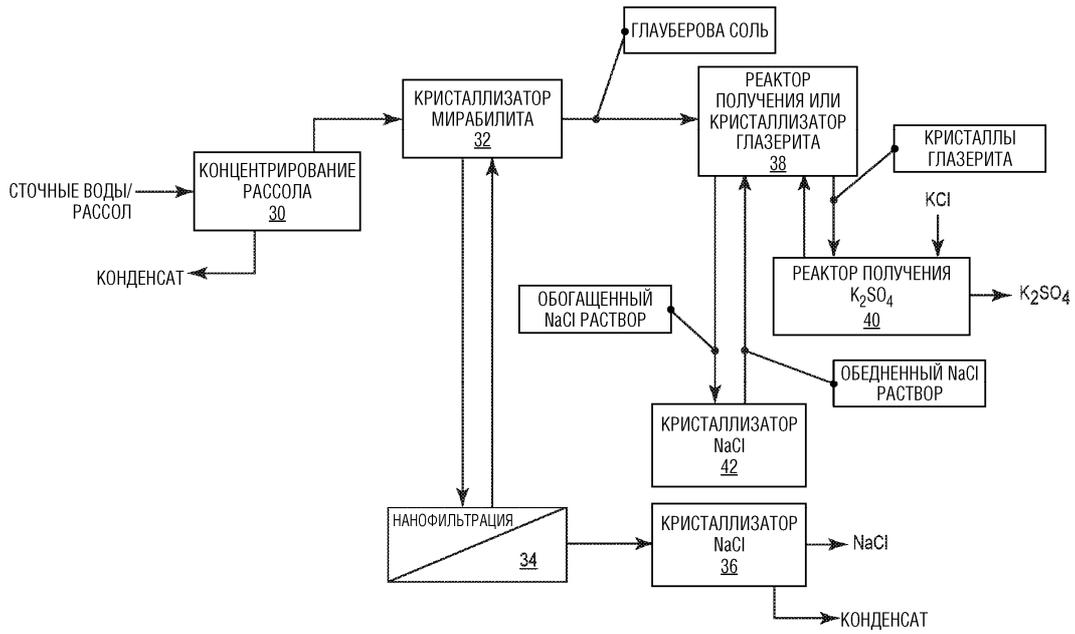
Фиг. 2



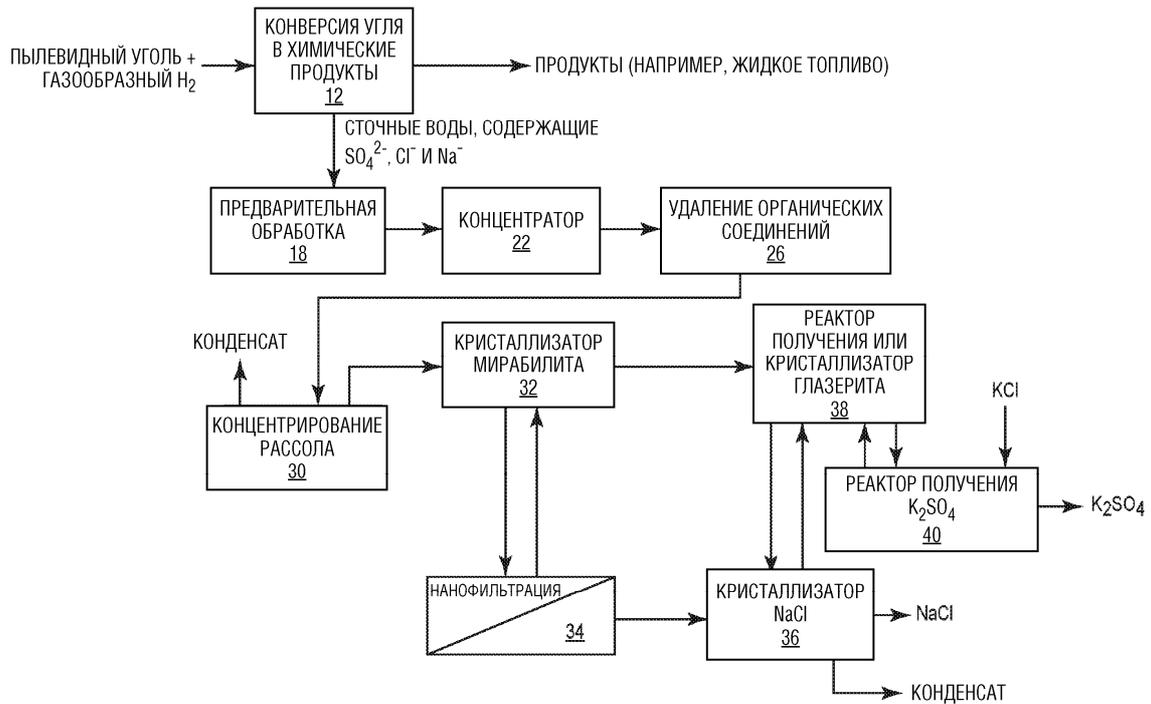
Фиг. 5



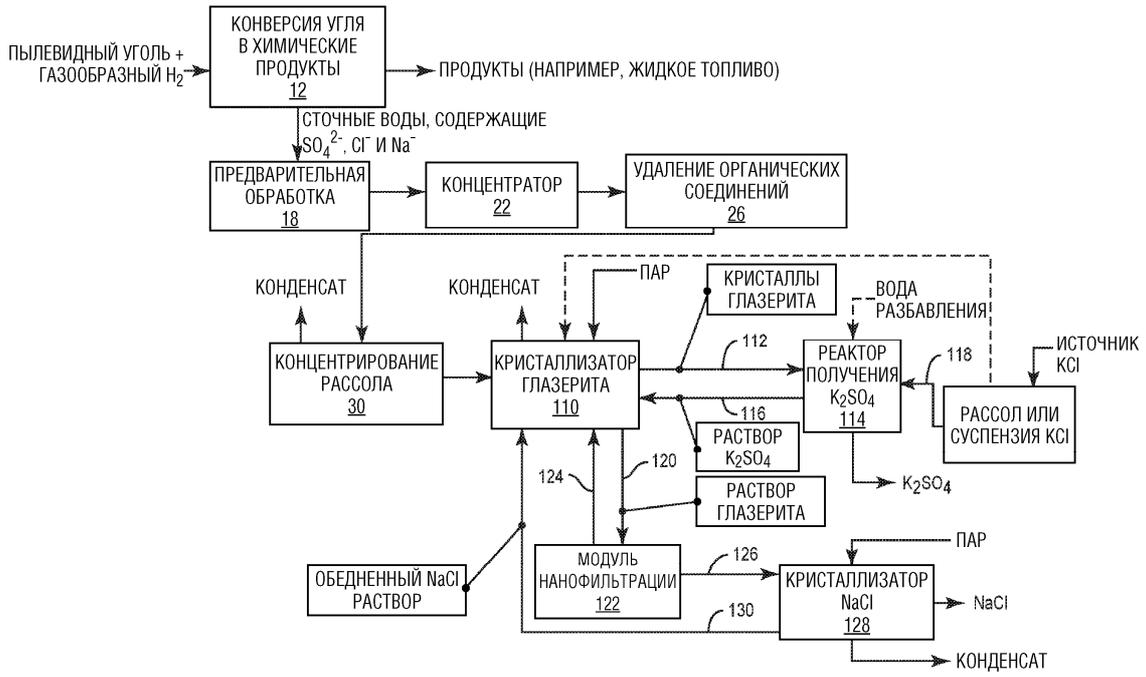
Фиг. 6



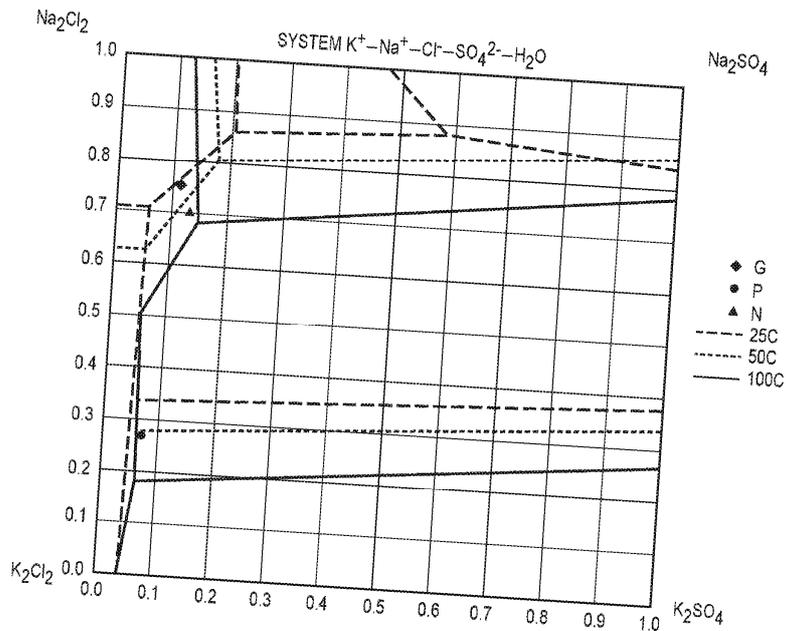
Фиг. 7



Фиг. 8



Фиг. 9



Фиг. 10



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2