

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **201900492** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.01.29

(22) Дата подачи заявки
2019.07.25

(51) Int. Cl. **C01D 5/00** (2006.01)
B03B 7/00 (2006.01)
B03D 1/00 (2006.01)
C05D 1/00 (2006.01)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ

(96) 2019/ЕА/0072 (ВУ) 2019.07.25

(71) Заявитель:
**ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ "ИНСТИТУТ
ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ
АКАДЕМИИ НАУК" (ВУ); ООО "К-
ПОТАШ СЕРВИС" (RU)**

(72) Изобретатель:
**Шевчук Вячеслав Владимирович,
Крутько Николай Павлович,
Чередниченко Денис Викторович,
Воробьев Павел Дмитриевич,
Поткина Татьяна Николаевна (ВУ)**

(57) Изобретение относится к технологии совместной переработки полиминеральных калийных руд, содержащих карналлит, каинит, галит, кизерит, сильвин, полигалит, ангидрит и другие минералы, состоящие из солей калия, магния и натрия в сульфатной и хлоридной формах, и может быть использовано для получения сульфата калия. Задача, решаемая данным изобретением, заключается в расширении арсенала технических средств. Поставленная задача решается следующим образом: предложен способ получения сульфата калия, заключающийся в измельчении полиминеральной калийной руды, выделении галита методом флотации в головке процесса, обезвоживании калийного концентрата и разложении его карналлитовой составляющей на хлорид калия и раствор хлорида магния полигалитовым щелоком, полученным из полигалитовой руды, которую измельчают, удаляют галит отмывкой раствором хлорида натрия при соотношении жидкой фазы к твердой 1,3, прокаливают при температуре 530-570°C в течение 30 мин, прокаленную руду подвергают трехстадийному растворению в горячей воде при температуре 95°C при соотношении жидкой фазы к твердой 3,5 в течение 30 мин с выделением из суспензии путем фильтрации ангидритогипсового остатка и жидкой фазы - полигалитового щелока, полученный после разложения карналлита калийный концентрат растворяют в шенитовом, остаточном полигалитовом и сульфатном щелоках, воде при температуре 60-65°C и фильтрацией отделяют труднорастворимый кизерит, который температурной конверсией в жидкой фазе переводят в раствор сульфата магния, осуществляют синтез шенита в вакуумно-кристаллизационной установке, полученный шенит разлагают водой и выделенный сульфат калия сгущают, фильтруют, твердую фазу сушат и подвергают грануляции.

A1

201900492

201900492

A1

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУЛЬФАТА КАЛИЯ

Изобретение относится к технологии совместной переработки полиминеральных калийных руд, содержащих карналлит, каинит, галит, кизерит, сильвин, полигалит, ангидрит и другие минералы, состоящие из солей калия, магния и натрия в сульфатной и хлоридной формах, и может быть использовано для получения сульфата калия.

В течение последних 30-40 лет открыты ряд месторождений калийных руд, представленных полиминеральными калийными и полигалитовыми рудами (Кливленд-Поташ Великобритания, Очоа, Нью-Мехико США, Жилинское месторождение Казахстан, Шарлык РФ и др.). Для получения сульфата калия при переработки таких руд предлагаются технологии их отдельной переработки.

Известен способ переработки полиминеральной сульфатсодержащей калийной руды с содержанием калия в виде карналлита и каинита, заключающийся в том, что руду измельчают, галит методом флотации отделяют в голове процесса, калийный концентрат обезвоживают с последующим разложением его карналлитовой составляющей на хлорид калия и раствор хлорида магния 18-22% раствором хлорида магния в течение 0,5-1 часа при соотношении жидкое к карналлиту в концентрате 2,9-3,1 и отделением жидкой фазы, полученный после разложения карналлита калийный концентрат растворяют в шенитовом и сульфатном щелоках, воде при температуре 60-65 °С и фильтрацией отделяют труднорастворимый кизерит, который температурной конверсией в жидкой фазе переводят в раствор, осуществляют синтез шенита в вакуумно-кристаллизационной установке, полученный шенит разлагают водой и выделенный сульфат калия сгущают, фильтруют, сушат, при необходимости подвергают грануляции. [1]

К недостаткам способа относятся трудности, связанные с поддержанием в реакционной среде на стадии синтеза шенита весового соотношения хлорида калия к сульфату магния, равного 1,24, заключающиеся в необходимости проведения трудоемких операций купажирования руд с различным содержанием этих компонентов и если месторождение дефицитно по запасам сульфата магния, то это приводит к трудностям с его полным освоением.

Наиболее систематические исследования различных способов переработки полигалитовых руд выполнены в США в 30-40-х годах на

основе керновых проб. Были разработаны несколько базовых технологий, которые отражены в патентных источниках и литературе.

Компания ICP проводила активные работы по разработке технологий переработки полигалитовых руд. К работам привлекались компании Veolia и Metso.

Известен способ получения сульфата калия путем переработки полигалитовых руд, включающий дробление и рассев руды, отмывку галита от полигалита, прокалку полигалита, растворение прокаленного полигалита, фильтрацию полученной пульпы и отделение гипсо-ангидритового остатка, выпарку раствора и получение осадка лангбейнита, который затем охлаждают. При охлаждении щелока выкристаллизовывается сульфат калия. Соотношение между лангбейнитом и сульфатом калия составляет 3:1. Остаточный щелок используют в качестве жидкого калийного удобрения [2].

В известном способе перед выщелачиванием прокаленный полигалит проходит стадию охлаждения, перед стадией получения сульфата калия щелок проходит дополнительную стадию очистки с целью повышения качества продукта и предотвращения осаждения на поверхностях теплообмена кальцийсодержащих минералов. Технология не предусматривает выпарки щелока сульфата магния. Богатый сульфатом магния щелок предполагается сбрасывать в рассолохранилища, в которых будет происходить естественное испарение воды с осаждением эпсомита. Полигалит и солевая система, образующаяся при растворении полигалита, имеют ряд особенностей, которые следует учитывать в процессах переработки, а именно:

низкая скорость растворения руды, обусловленная физико-химическими особенностями минерала и образованием двухводного гипса на поверхности частиц руды, который замедляет процесс диффузии растворителя к поверхности руды;

низкая предельная растворимость сульфата калия в присутствии сульфата кальция, обусловленная образованием двойной соли – сингенита ($K_2SO_4 \cdot CaSO_4 \cdot H_2O$).

Указанные особенности приводят к низкой эффективности выщелачивания и, следовательно, получению низкоконцентрированных щелоков, получение из которых товарных продуктов требует выпарки большого количества воды. Значительные количества сульфата калия при этом теряются с остаточным гипсом.

Способов совместной переработки полиминеральных и полигалитовых руд, прототипа, не обнаружено.

Задача, решаемая данным изобретением, заключается в расширении арсенала технических средств.

Поставленная задача решается следующим образом. Предложен способ получения сульфата калия, заключающийся в измельчении полиминеральной калийной руды, отделение галита методом флотации в голове процесса, обезвоживания полученного калийного концентрата и разложения его карналлитовой составляющей на хлорид калия и раствор хлорида магния полигалитовым щелоком, полученным из полигалитовой руды, которую измельчают, удаляют галит отмывкой раствором хлорида натрия при соотношении жидкой фазы к твердой 1,3, прокаливают при температуре 530-570⁰С в течении 30 мин, прокаленную руду подвергают трехстадийному растворению в горячей воде при температуре 95⁰ С при соотношении жидкой фазы к твердой 3,5 в течении 30 мин с выделением из суспензии путем фильтрации ангидрито-гипсового остатка и жидкой фазы – полигалитового щелока, полученный после разложения карналлита калийный концентрат растворяют в шенитовом, остаточном полигалитовом и сульфатном щелоках, воде при температуре 60-65⁰ С и фильтрацией отделяют труднорастворимый кизерит, который температурной конверсией в жидкой фазе переводят в раствор сульфата магния, осуществляют синтез шенита в вакуумно-кристаллизационной установке, полученный шенит разлагают водой и выделенный сульфат калия сгущают, фильтруют, твердую фазу сушат и подвергают грануляции.

Суммарное весовое соотношение хлорида калия и сульфата магния в полиминеральной и полигалитовой рудах должно быть 1,16-1,24.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом.

Пр и м е р №1 осуществления способа.

Берут 654 г полиминеральной калийной руды (руда, промпродукты, искусственный карналлит) состава: галит -38,8%, сульфат магния – 7,6%, хлорид магния – 16,4%, хлорид калия – 15,4%, сульфат кальция – 0,8%, вода – остальное. Руду дробят, а затем измельчают до класса крупности – 0,5 мм, готовят суспензию в 30%-ном растворе хлорида магния при соотношении Ж:Т=4 и рН=3,5 и во флотационной машине проводят выделение галита с использованием в качестве собирателя алкилморфолина Армофлот 619 в солевой форме при расходе 260 г/т. В хвостах остается после фильтрации 416 г. кека калийного концентрата с содержанием галита 3% и жидкой фазы 10%. Калийный концентрат объединяют с искусственным карналлитом после выпарки избыточного карналлитового щелока разложения карналлита руды

(53 г.) и разлагают карналлитовую составляющую полигалитовым щелоком (196,8 г.) состава соли сульфатов калия и магния – 15,9%, галит – 12%, вода – остальное. Полигалитовый щелок (538 г.) получают путем трехстадийного растворения в горячей воде с температурой 95⁰С при соотношении Ж:Т=3,5 в течение 30 минут 168 г. полигалитовой руды состава 3,5% галита, 94,5% полигалита и ангидрит -остальное, отмытой от галита раствором хлорида натрия при соотношении Ж:Т=1,3 и прокаленной при температуре 550⁰С в *течение 15 минут*. Процесс разложения карналлита обогащенной руды (416+53 г.) полигалитовым щелоком (196,8 г.) осуществляют при отношении Т:Ж=1: 0,58 при температуре 40⁰С и времени разложения 30 мин. Полученный после разложения карналлита калийный концентрат (190 г.) растворяют в смеси шенитового (533 г.) и остаточного полигалитового (341 г.) щелоков (расход не регламентируется), получают насыщенный щелок (1051 г.) и отфильтрованный нерастворившийся остаток – преимущественно кизерит (13,6 г.). Кизерит растворяют в воде при *температуре 75⁰С в течение 3 час* с получением 23 г. раствора сульфата магния плотностью 1350 кг/м³. Этот раствор, сульфатный щелок стадии получения сульфата калия (992 г.), искусственный каинит стадии регенерации избыточного шенитового щелока (200 г.) и насыщенный щелок (1051 г.) подают на синтез шенита в ВКУ. Выкристаллизовавшийся шенит отфильтровывают на вакуумном фильтре, осадок (629,4 г.) растворяют в воде при температуре 48⁰С при соотношении Ж:Т=0,96, охлаждают суспензию до 20⁰С и отфильтровывают твердую фазу – сульфат калия на вакуумном фильтре, выход которого составляет 137 г, содержание сульфата калия в продукте – 98,2%, извлечение калийных минералов из руды составляет 90%. Избыточные растворы после операций синтеза шенита (шенитовый – третья часть) и разложения карналлита (карналлитовый – третья часть) подвергают нагреву, выпарке и охлаждению под вакуумом. На первой стадии выпаривают избыточный шенитовый раствор (105⁰С) с выделением при охлаждении солей шенита и искусственного каинита, которые направляют на стадию получения шенита. Остаточный после выпаривания раствор соединяют с карналлитовым щелоком, подвергают выпариванию (115⁰С) с охлаждением под вакуумом – вторая стадия выпаривания – с выделением в осадок галита и карналлита, который отправляют на операцию флотационного выделения галита. Оставшуюся жидкую фазу выпаривают и охлаждают – третья стадия выпаривания – с выделением в осадок бишофита, являющегося конечным продуктом.

Примеры осуществления способа №2-5 переработки полиминеральных калийных руд аналогичны примеру №1. Результаты опытов осуществления

способа переработки полиминеральных калийных руд по предлагаемому решению приведены в таблице.

Параметры процесса	Количественные показатели по примерам					
	1	2	3	4	5	
Весовое соотношение $KCl:MgSO_4$ в руде	1,16	1,24	1,20	1,14	1,26	
Параметры подготовки полигалитовой руды:						
Отмывка от галита раствором галита при Ж:Т	1,3	1,3	1,3	1,32	1,28	
Время прокали полигалита, мин	15	15	15	20	10	
Температура прокали, °С	550	530	570	580	520	
Параметры получения полигалитового щелока:						
Температура, °С	95	95	100	90	101	
Ж:Т	3,5	3,5	3,5	3,6	3,4	
Время растворения ПГ руды, мин	30	30	30	25	35	
Параметры операции разложения карналлита:						
Температура, °С	40	35	30	45	25	
соотношение Ж:Т	1:0,58	1:0,52	1:0,65	1:0,5	1:0,70	
время разложения, мин	30	25	35	20	40	
содержание K_2SO_4 в конечном продукте, %	97,2	97,3	98,1	94,9	94,8	95,6
Извлечение сульфатов калия и магния из полигалит.руды, %	92	93	92,4	89,1	88,7	91

Объем переработки руд для выработки 1 млн.т. сульфата калия (на 95%), млн.тонн: полиминеральной полигалитовой	4,618 1,186
Снижение количества операций по переработке полигалитовой руды	6

При осуществлении предлагаемого способа переработки полиминеральных калийных руд достигается увеличение извлечения калийных и магниевых минералов из полигалитовой руды с 64 % до 90-92 %, упрощается схема переработки полигалитовой руды до стадии получения полигалитового щелока с исключением операции концентрирования щелоков выпаркой (до 6 операций), появляется возможность стабилизации процесса синтеза сульфата калия из полиминеральной карналлитсодержащей калийной руды с дефицитом сульфата магния в ее составе за счет использования сульфата магния полигалитовой руды. Продукты получают высокой степени чистоты – содержание сульфата калия достигает 96-98% с высоким выходом. Уменьшается объем переработки полиминеральной руды на синтез сульфата калия.

Используемая литература:

1. Евразийский патент № 030375, опубл. 2018.07.31
2. Пат. 8802048 US B2. опубл. 12.08.14

Формула изобретения

Способ получения сульфата калия, заключающийся в измельчении полиминеральной калийной руды, выделения галита методом флотации в голове процесса, обезвоживания калийного концентрата и разложения его карналлитовой составляющей на хлорид калия и раствор хлорида магния полигалитовым щелоком, полученным из полигалитовой руды, которую измельчают, удаляют галит отмывкой раствором хлорида натрия при соотношении жидкой фазы к твердой 1,3, прокаливают при температуре 530-570⁰С в течении 30 мин, прокаленную руду подвергают трехстадийному растворению в горячей воде при температуре 95⁰ С при соотношении жидкой фазы к твердой 3,5 в течении 30 мин с выделением из суспензии путем фильтрации ангидрито-гипсового остатка и жидкой фазы – полигалитового щелока, полученный после разложения карналлита калийный концентрат растворяют в шенитовом, остаточном полигалитовом и сульфатном щелоках, воде при температуре 60-65⁰ С и фильтрацией отделяют труднорастворимый кизерит, который температурной конверсией в жидкой фазе переводят в раствор сульфата магния, осуществляют синтез шенита в вакуумно-кристаллизационной установке, полученный шенит разлагают водой и выделенный сульфат калия сгущают, фильтруют, твердую фазу сушат и подвергают грануляции.

ОТЧЕТ О ПАТЕНТНОМ ПОИСКЕ
(статья 15(3) ЕАПК и правило 42 Патентной инструкции к ЕАПК)

Номер евразийской заявки:

201900492

А. КЛАССИФИКАЦИЯ ПРЕДМЕТА ИЗОБРЕТЕНИЯ:

C01D 5/00 (2006.01)

B03B 7/00 (2006.01)

B03D 1/00 (2006.01)

C05D 1/00 (2006.01)

Согласно Международной патентной классификации (МПК)

Б. ОБЛАСТЬ ПОИСКА:

Просмотренная документация (система классификации и индексы МПК)

C05D 1/00, C01D 5/00, B03B 7/00, B03D 1/00

Электронная база данных, использовавшаяся при поиске (название базы и, если, возможно, используемые поисковые термины)

В. ДОКУМЕНТЫ, СЧИТАЮЩИЕСЯ РЕЛЕВАНТНЫМИ

Категория*	Ссылки на документы с указанием, где это возможно, релевантных частей	Относится к пункту №
A	EA 030375 B1 (ГОСУДАРСТВЕННОЕ НАУЧНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ "ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК, ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "К-ПОТАШ СЕРВИС") 31.07.2018	1
A	US 8802048 B2 (INTERCONTINENTAL POTASH CORP.) 12.08.2014	1
A	RU 2566414 C1 (ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ "ЗУМК-ИНЖИНИРИНГ") 27.10.2015	1

☐ последующие документы указаны в продолжении

* Особые категории ссылочных документов:

«А» - документ, определяющий общий уровень техники

«D» - документ, приведенный в евразийской заявке

«E» - более ранний документ, но опубликованный на дату подачи евразийской заявки или после нее

«O» - документ, относящийся к устному раскрытию, экспонированию и т.д.

"P" - документ, опубликованный до даты подачи евразийской заявки, но после даты испрашиваемого приоритета"

«Т» - более поздний документ, опубликованный после даты приоритета и приведенный для понимания изобретения

«Х» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий новизну или изобретательский уровень, взятый в отдельности

«У» - документ, имеющий наиболее близкое отношение к предмету поиска, порочащий изобретательский уровень в сочетании с другими документами той же категории

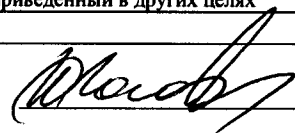
«&» - документ, являющийся патентом-аналогом

«L» - документ, приведенный в других целях

Дата проведения патентного поиска: **25/03/2020**

Уполномоченное лицо:

Начальник Управления экспертизы



Д.Ю. Рогожин