

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **040130**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.04.22

(21) Номер заявки
201900492

(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

(43) **2021.01.31**

(96) **2019/EA/0072 (BY) 2019.07.25**

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

(56) EA-B1-030375
US-B2-8802048
RU-C1-2566414

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

(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, 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 530-570°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 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 60-65°C с получением насыщенного щелока и фильтрацией отделяют труднорастворимый кизерит, который температурной конверсией в жидкой фазе переводят в раствор сульфата магния, осуществляют синтез шенита в вакумно-кристаллизационной установке, полученный шенит разлагают водой и выделенный сульфат калия сгущают, фильтруют, твердую фазу сушат и подвергают грануляции, где в вакумно-кристаллизационную установку подают насыщенный щелок и раствор сульфата магния, сульфатный щелок получают на стадии получения сульфата калия, а шенитовый щелок получают на стадии синтеза шенита.

B1**040130****040130****B1**

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, Жиланское месторождение Казахстан, Шарлык РФ и др.). Для получения сульфата калия при переработке таких руд предлагаются технологии их раздельной 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 ч при соотношении жидкое к карналлиту в концентрате 2,9-3,1 и отделением жидкой фазы полученный после разложения карналлита калийный концентрат растворяют в шенистом и сульфатном щелоках, воде при температуре 60-65°C 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 гг. 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, выделении галита методом флотации в голове 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 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 60-65°C с получением насыщенного щелока и фильтрацией отделяют труднорастворимый кизерит, который температурной конверсией в жидкой фазе переводят в раствор сульфата магния, осуществляют синтез шенита в вакуумно-кристаллизационной установке (ВКУ), полученный шенит разлагают водой и выделенный сульфат калия сгущают, фильтруют, твердую фазу сушат и подвергают грануляции, где в вакуумно-кристаллизационную установку подают насыщенный щелок и раствор сульфата магния, сульфатный щелок получают на стадии получения сульфата калия, а шенитовый щелок получают на стадии синтеза шенита.

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

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом.

Пример № 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 pH 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 95°C при соотношении Ж:Т=3,5 в течение 30 мин 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 550°C в течение 15 мин. Процесс разложения карналлита обогащенной руды (416+53 г) полигалитовым щелоком (196,8 г) осуществляют при отношении Т:Ж=1:0,58 при температуре 40°C 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 75°C в течение 3 ч 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 48°C при соотношении Ж:Т=0,96, охлаждают суспензию до 20°C 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 (105°C) 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 (115°C) 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 прокалки полигалита, мин	15	15	15	20	10	
Температура прокалки, °C	550	530	570	580	520	
Параметры получения полигалитового щелока: Температура, °C Ж:Т	95 3,5 30	95 3,5 30	100 3,5 30	90 3,6 25	101 3,4 35	
Время растворения ПП руды, мин						
Параметры операции разложения карналлита: Температура, °C соотношение Ж:Т время разложения, мин	40 1:0,58 30	35 1:0,52 25	30 1:0,65 35	45 1:0,5 20	25 1:0,70 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 получаются 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 И8 В2, 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 530-570°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 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 60-65°C с получением насыщенного щелока 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, где в вакуумно-кристаллизационную установку подают насыщенный щелок и раствор сульфата магния, сульфатный щелок получают на стадии получения сульфата калия, а шенитовый щелок получают на стадии синтеза шенита.



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

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