



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **88280** (13) **U**
(51) МПК (2014.01)
C01D 3/04 (2006.01)
C01F 5/00

ДЕРЖАВНА СЛУЖБА
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2013 11217</p> <p>(22) Дата подання заявки: 20.09.2013</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права на корисну модель: 11.03.2014</p> <p>(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.03.2014, Бюл.№ 5</p>	<p>(72) Винахідник(и): Крижанівський Євстахій Іванович (UA), Полутренко Мирослава Степанівна (UA), Побережний Любомир Ярославович (UA), Долін Віктор Володимирович (UA)</p> <p>(73) Власник(и): ІВАНО-ФРАНКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ НАФТИ І ГАЗУ, вул. Карпатська, 15, м. Івано-Франківськ, 76019 (UA)</p>
---	--

(54) СПОСІБ ПЕРЕРОБЛЕННЯ РОЗСОЛІВ

(57) Реферат:

Спосіб перероблення розсолів, який полягає в послідовності технологічних операцій оброблення хімреагентами, причому запропонований спосіб реалізують в дві стадії, де на першій стадії з розсолу осаджують сульфати розчином барій хлориду при перемішуванні при кімнатній температурі, перевіряють повноту осадження і відділяють осад барій сульфату, який після досушування засипають в бункер і подають на стадію фасування, а на другій стадії до розсолу, звільненого від сульфатів, додають еквімолярну кількість розчину аргентум нітрату для повного осадження хлоридів, аргентум хлорид на фільтрі досушують і подають на стадію фасування, а рідку фазу, основними компонентами якої є нітрати калію, натрію, та магнію, розливають в ємності для подальшої реалізації як полімінеральне добриво.

UA 88280 U

Корисна модель належить до хімічної промисловості, зокрема до виробництва полімінеральних добрив та одержання хімічно чистих реактивів. За відсутністю економічно вигідної технології виробництва калійних добрив видобуток калійних солей в м. Калуш Івано-Франківської області давно зупинено. Прісна вода (снігові та дощові опади, води підземного водонаосного горизонту) заповнює Домбровський кар'єр і хвостосховища ДП "Калійний завод", розчиняючи поклади калійних солей (розвідані запаси, які лишилися в кар'єрі, становлять близько 32 млн. т) та вмщуючі породи і створюючи висококонцентровані розсоли. Кар'єр заповнюється і розлив розсолів загрожує екологічною катастрофою. Екологічна небезпека посилюється унаслідок аварійного стану технічних споруд кар'єру і хвостосховищ ДП "Калійний завод". У 2010 р. території міста Калуш та сіл Кропивник і Сівка-Калуська Калуського району Івано-Франківської області оголошено зоною надзвичайної екологічної ситуації. У 2013 році проблема загострилася через небезпеку витоку розсолів у р. Сівка внаслідок карстово-суфозійних процесів та руйнування північного борту Домбровського кар'єру, що може спричинити екологічну катастрофу в басейні р. Дністер, яка носитиме транскордонний характер. Механізм утворення соляних розсолів у Домбровському кар'єрі - це результат взаємодії прісної води з соленосними породами; їхній об'єм залежить від кількості опадів, обсягів розвантаження ґрунтового водонаосного горизонту, площі водозбору, тривалості контакту рідкої (водної) і твердої (сольової) фаз та дифузійно-конвекційних процесів, які відбуваються у тілі наповнення кар'єру. Наразі площа водозбору в межах дренажної траншеї кар'єру становить 180 га. При середній нормі атмосферних опадів 700 мм/рік і коефіцієнті водовіддачі 0,9, об'єм утворюваних розсолів лише внаслідок інфільтрації атмосферних опадів становить 1,1 млн. м на рік. У повеневий період водоприплив у північну ділянку збільшується до 3,5 разів, що зумовлює небезпеку забруднення підземного водонаосного горизонту, який використовується для питного водопостачання, витоку висококонцентрованих (до 400 г/л) розсолів з Домбровського кар'єру та надходження їх у поверхневі води. У зв'язку з цим, виникає проблема перероблення розсолів з метою недопущення транскордонної екологічної катастрофи загальнодержавного масштабу.

Відомий спосіб переробки розсолів шляхом відділення магнієвих сполук у лужному середовищі, відділення цих сполук та переробки їх на магнієві солі, упарювання маточнику до 70-85 %, відділення хлориду натрію, обробка одержаного маточнику магнієвими солями для відділення сполук калію в осад, подальша обробка маточнику нітратом амонію та відділенням хлоридом натрію з одержанням нітрату натрію, сульфату натрію, та хлориду амонію; останній після відокремлення від інших солей шляхом упарювання змішують з карбонатом кальцію, одержану суміш обробляють при температурі 340-350 °С та одержують хлорид кальцію і суміш газів: аміак та діоксид вуглецю, частину якої використовують для відділення сполук магнію, а частину - для обробки нітрату натрію з одержанням бікарбонату натрію та аміачної селітри. Проте даний спосіб є високо енергоємним на стадії упарювання та багатостадійним, що призводить до ускладнення технологічного процесу та зменшення енергоефективності виробництва. Серед інших недоліків варто також відмітити використання значної кількості хімічних реагентів [Пат. України № 97542].

Відомий також спосіб переробки розсолів з отриманням добрив шляхом очистки розсолів озер, морів, океанів від солей магнію та кальцію вапняно-содовим способом, який полягає в тому, що після очистки розсолу від солей магнію та кальцію до отриманого осаду додають карбамід і отримують комплексне мінеральне добриво, або осад, обробляють сірчаною кислотою з отриманням гіпсу та добрива - сульфату магнію, а далі упарюють очищений розсіл на 50-70 % і отриманий концентрат солей обробляють аміачною селітрою з отриманням нітратів калію та натрію, хлориду амонію і у цю суміш додають карбамід для утворення з хлоридом амонію аддукту - мінерального добрива, який, у сумі з отриманими нітратами, утворює комплексне мінеральне добриво, яке можна використати як товар, або посилити це мінеральне добриво додатком раніше отриманого комплексного добрива. Основними недоліками даного способу є багатостадійність, використання прекурсорів та значна енерговитратність стадії упарювання. Іншим недоліком даного способу є використання товарного продукту - нітратного добрива, яким є аміачна селітра для отримання нітратів натрію та калію, які в подальшому використовуються для одержання комплексного мінерального добрива, що є економічно неефективним [Пат. України № 65313].

Найбільш близьким до запропонованого способу є спосіб переробки розсолів мінеральних солей, що полягає в послідовності технологічних операцій: обробка розсолу вапняним молоком з висадженням гідроксиду магнію і сульфату кальцію; їх відділення від маточника; обробка сірчаною кислотою і розділення; обробка маточника карбонатом натрію з висадженням карбонату кальцію і його відділенням; обробка маточника нітратом амонію з висадженням хлориду амонію і його відділенням, поетапне випарювання з маточника хлориду натрію, нітрату

калію, сульфату натрію та їх розділення [Пат. України № 61372]. Даний спосіб містить низку недоліків, а саме використання прекурсорів, значну енергоємність стадії випарювання, багатостадійність, яка тягне за собою значні виробничі втрати. Даний спосіб через свою витратність є економічно недоцільним для промислової переробки розсолів.

5 Задача, яка ставилася при розробці корисної моделі полягає в розробці нового способу перероблення розсолів, який би забезпечив високу енергоефективність при мінімальних енерговитратах шляхом проведення двостадійного процесу перероблення розсолів, де перша стадія включає осадження сульфатів з їх подальшим відділенням, а друга стадія - осадження хлоридів з їх подальшим відділенням.

10 Запропоновано спосіб перероблення розсолів, який реалізується в дві стадії, згідно з яким, на першій стадії з розсолу осаджують сульфати розчином барій хлориду при перемішуванні при кімнатній температурі, перевіряють повноту осадження і відділяють осад барій сульфату, який після досушування засипають в бункер і подають на стадію фасування; на другій стадії до розсолу, звільненого від сульфатів, додають еквімолярну кількість розчину аргентум нітрату для повного осадження хлоридів, аргентум хлорид на фільтрі досушують і подають на стадію фасування, а рідку фазу, основними компонентами якої є нітрата калію, натрію, та магнію, розливають в ємності для подальшої реалізації як полімінеральне добриво. Отримані барій сульфат та аргентум хлорид можуть реалізовуватися як хімічно чисті реактиви.

20 Пропонований спосіб дає змогу вирішити поставлену задачу шляхом вилучення енергоємної стадії випарювання, мінімізацію виробничих витрат шляхом зменшення технологічних стадій з п'яти до двох та вилучення з технологічного процесу прекурсорів.

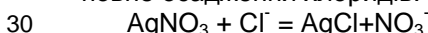
Етапи запропонованого способу включають дві стадії:

1. Обробка розсолу розчином барій хлориду при перемішуванні протягом 10 хв. при кімнатній температурі. Під час цієї стадії проходить осадження сульфатів.



Після перевірки повноти осадження одержаний осад барій сульфату відділяють, і після досушування передають на стадію фасування.

2. Обробка рідкої фази зі стадії 1 розчином аргентум нітрату. Під час цієї стадії проходить повне осадження хлоридів.



Отриманий аргентум хлорид після сушки подають на стадію фасування.

Рідка фаза, основними компонентами якої є KNO_3 , $NaNO_3$ та $Mg(NO_3)_2$ розливають в ємності для подальшої реалізації як полімінеральне добриво.

35 Автори провели лабораторну перевірку нового способу перероблення розсолів наступного складу:

Таблиця

Варіації хімічного складу розсолів протягом 1968-2008 рр.

одиниці	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻
г•дм ⁻³	<u>48,7 – 78,2</u> 63,0	<u>12,0 – 43,0</u> 21,3	<u>7,83 – 27,4</u> 15,8	<u>13,25 – 113</u> 45,8	<u>86,9 – 170</u> 131
М•дм ⁻³	<u>2,1 – 3,4</u> 2,7	<u>0,31 – 1,1</u> 0,55	<u>0,33 – 1,1</u> 0,66	<u>0,14 – 1,2</u> 0,48	<u>2,5 – 4,8</u> 3,7

1. У розсіл об'ємом 100 мл додали 100 мл розчину BaCl₂ концентрацією 0,48 моль/л. Маса осаду BaSO₄ після відділення і просушування становила 11,2 г.

40 2. У рідку фазу зі стадії 1 додали 100 мл розчину AgNO₃ концентрацією 4,66 моль/л. Маса осаду AgCl після відділення і просушування становила 66,87 г. Отримана рідка фаза об'ємом 220 мл містить (моль/л): NO₃⁻ - 2,19; Mg²⁺ - 0,3; K⁺ - 0,2 та Na⁺ - 1,23.

45 Корисна модель містить принципово нові, з хімічної точки зору, стадії енергоощадного технологічного процесу перероблення розсолів, промислова придатність якої експериментально підтверджена в лабораторних умовах.

Джерела інформації:

1. Долін В.В., Яковлев Є.О., Кузьменко Е.Д., Бараненко Б.Т. Прогнозування екогідрогеохімічної ситуації при затопленні Домбровського кар'єру калійних руд // Екологічна безпека та збалансоване ресурсокористування, № 1, 2010. - С. 74-87.

50 2. Позин М.Е. Технология минеральных солей. - Химия: Ленинградское отд., часть первая, 1975. - 791 с.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

- 5 Спосіб перероблення розсолів, який полягає в послідовності технологічних операцій оброблення хімреагентами, який **відрізняється** тим, що запропонований спосіб реалізують в дві стадії, де на першій стадії з розсолу осаджують сульфати розчином барій хлориду при перемішуванні при кімнатній температурі, перевіряють повноту осадження і відділяють осад барій сульфату, який після досушування засипають в бункер і подають на стадію фасування, а на другій стадії до розсолу, звільненого від сульфатів, додають еквімолярну кількість розчину аргентум нітрату для повного осадження хлоридів, аргентум хлорид на фільтрі досушують і подають на стадію фасування, а рідку фазу, основними компонентами якої є нітрати калію, натрію, та магнію, розливають в ємності для подальшої реалізації як полімінеральне добриво.
- 10

Комп'ютерна верстка І. Скворцова

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

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