



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **131003** (13) **C2**
(51) МПК
C05D 1/02 (2006.01)
C05D 1/04 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ
"УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ
ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2023 04626 (22) Дата подання заявки: 02.10.2023 (24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 09.07.2026 (41) Публікація відомостей про заявку: 02.04.2025, Бюл.№ 14 (46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 08.07.2026, Бюл.№ 27	(72) Винахідник(и): Костів Іван Юрійович (UA), Чумичкін Анатолій Станіславович (UA), Пасічник Вадим Євгенович (UA), Хацевич Ольга Мирославівна (UA), Держко Ольга Іванівна (UA), Садовий Юрій Віталійович (UA) (73) Володілець (володільці): Костів Іван Юрійович, вул. Винниченка, 10, кв. 45, м. Калуш, Івано-Франківська обл., 77304 (UA), Чумичкін Анатолій Станіславович, вул. Незалежності, 10-а, кв. 6, м. Івано-Франківськ, 76000 (UA), Пасічник Вадим Євгенович, вул. Переяславська, 10, кв. 15, м. Івано-Франківськ, 76000 (UA), Хацевич Ольга Мирославівна, вул. Лесі Українки, 1, кв. 143, м. Калуш, Івано-Франківська обл., 77300 (UA), Держко Ольга Іванівна, вул. Винниченка, 12, кв. 9, м. Калуш, Івано-Франківська обл., 77304 (UA), Садовий Юрій Віталійович, вул. Євшана, 15, кв. 61, м. Калуш, Івано-Франківська обл., 77300 (UA) (56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: СА 1217027 А, 27.01.1987 АЛЕКСАНДРОВ Г. П., ДУДНИК В. М., КІТИК В.І. Калушит - нове калійне добриво. Київ, АН УРСР. 1962. 90 с. UA 106392 C2, 26.08.2014 UA 113769 C2, 10.03.2017 RU 2655211 C1, 24.05.2018 SU 806665 A1, 23.02.1981 CN 104529563 A, 22.04.2015 CN 101921141 A, 22.12.2010 KR 102487238 B1, 12.01.2023
---	--

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ СУЛЬФАТНОГО КАЛІЙНО-КАЛЬЦІЄВОГО ДОБРИВА

(57) Реферат:

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, зокрема стосується технології одержання безхлоридного калійно-кальцієвого добрива на основі природної сировини. Спосіб включає змішування розчину калійно-натрієвих солей із натрію сульфатом, калію хлоридом, гіпсом, перемішування суспензії за температури 15-35 °С протягом 120-240 хв, відстоювання суспензії протягом 10-30 хв, декантування суспензії, фільтрування осаду, наступне його сушіння.

UA 131003 C2

Винахід належить до хімічної галузі промисловості, зокрема стосується технології одержання сульфатних калійно-магнієвих добрив, і може знайти застосування у виробництві сульфатних калійних і калійно-кальцієвих добрив на базі природної сировини хлоридно-сульфатного типу, гіпсу і інших матеріалів.

Відомий спосіб одержання сульфатних калійно-магнієвих добрив із полімінеральної калійно-магнієвої сировини, який включає її розчинення з одержанням насиченого розчину, його взаємодію з гіпсом, фільтрування осаду і сушіння продукту (див., напр., книгу авторів: Г.П. Алексанлров, В.М. Дудник, В.І. Кітик, Г.Д. Суржок. Калушит - нове калійне добриво. Київ, АН УРСР - 1962, с. 48-82), який за сукупністю ознак є близьким до заявлюваного способу.

Спільними ознаками аналога і способу, який заявляється, є взаємодія гіпсу і розчину, що містить калій і сульфати з одержанням подвійної калійно-кальцієвої солі - сингеніту.

Недоліком цього способу є низький вихід сульфатного добрива, необхідність виведення із процесу натрію хлориду шляхом випарювання частини розчинів, а також високі затрати енергоносіїв на нагрівання та охолодження розчинів.

Найбільш близьким за технічною суттю до способу, який заявляється, є спосіб одержання добрива сульфату калію, який включає обробку калію хлориду і натрію сульфату водою або маточним розчином, додання до реагуючої суміші кальцію сульфату, перемішування суспензії і фільтрування утвореного осаду (див., напр., заявку Японії № 57-123880, кл. C05D 1/00).

Опубл. 2.08.1983 - Р.Ж. Хімія, 19 Л. № 20Л132 П - Прототип.

Недоліком цього способу є необхідність нагрівання розчинів для проведення реакції за температури 50-80 °С, виведення із процесу і випарювання частини розчину для уникнення нагромадження натрію хлориду, що призводить до втрат калію і сульфатів.

В основу винаходу поставлено задачу удосконалення способу одержання сульфатного калійно-кальцієвого добрива шляхом змішування розчину калійно-натрієвих солей із натрію сульфатом, калію хлоридом, гіпсом, перемішування суспензії, фільтрування осаду, його сушіння з одержанням продукту, який відрізняється тим, що перемішування суспензії здійснюють за температури 15-35 °С, після перемішування відстоюють суспензію протягом 10-30 хв для осідання кристалів натрію хлориду і декантують дрібнодисперсну суспензію перед її фільтруванням, а перемішування суспензії після додання гіпсу здійснюють протягом 120-240 хв. Оцінкою ефективності способу є залишкова концентрація домішок хлору у продукті, яка зумовлена повнотою конверсії калію хлориду у продукт.

Суттєвими ознаками винаходу, що забезпечують досягнення технічної задачі, є технологія, яка включає змішування розчину калійно-натрієвих солей із натрію сульфатом, калію хлоридом, гіпсом, перемішування суспензії, фільтрування осаду, його сушіння з одержанням продукту і відрізняється тим, що перемішування суспензії здійснюють за температури 15-35 °С, після перемішування відстоюють суспензію протягом 10-30 хв для осідання кристалів натрію хлориду і декантують дрібнодисперсну суспензію перед її фільтруванням, а перемішування суспензії після додання гіпсу здійснюють протягом 120-240 хв.

Ознаками цього способу, що співпадають із суттєвими ознаками відомого способу, є додання гіпсу у реагуючу суміш, що містить розчин, калію хлорид, натрію сульфат, перемішування суспензії, її фільтрування і сушіння продукту.

Відмінними ознаками винаходу, що заявляється, від прототипу є ті, що суспензію після додання гіпсу перемішують за температури 15-35 °С, після перемішування її відстоюють протягом 10-30 хвилин для осідання кристалів натрію хлориду, декантують дрібнодисперсну суспензію перед її фільтруванням, а перемішування суспензії після додання гіпсу здійснюють протягом 120-240 хв.

Ознаками, достатніми у всіх випадках, на які поширюється обсяг правової охорони, є те, що перемішування суспензії здійснюють за температури 15-35 °С, після перемішування відстоюють суспензію протягом 10-30 хв для осідання кристалів натрію хлориду і декантують дрібнодисперсну суспензію перед її фільтруванням.

Ознаками, що характеризують винахід у конкретних формах виконання, є ті, що перемішування суспензії після додання гіпсу здійснюють протягом 120-240 хв.

У результаті реакції конверсії утворюються дрібні кристали малорозчинного калійно-кальцієвого добрива і крупніші кристали натрію хлориду. Відділення кристалів натрію хлориду із реакційної суспензії дозволяє повністю повертати фільтрат після відділення продукту на стадію змішування реагентів і уникнути процесу випарювання частини розчину, що спрощує спосіб і дозволяє збільшити вихід продукту. Зворотний розчин після фільтрування продукту містить калію сульфат і хлорид, які сприяють реакції утворення і кристалізації продукту і збільшенню ступеня використання цінних компонентів сировини.

Як гіпс може служити помелений гіпс природний, після хімічних реакцій, у якому частинки утворюються дрібнодисперсні і забезпечують швидке протікання реакції синтезу калійно-кальцієвого добрива.

Вплив на процес температури наведений у таблиці 1.

5 Як видно із наведених даних, перемішування суспензії за температури менше за 15 °C призводить до підвищення вмісту хлору у продукті за рахунок неповного реагування калію хлориду, а збільшення її вище 35 °C на вміст хлору у продукті практично не впливає.

Вплив на процес тривалості відстоювання суспензії для відділення кристалів натрію хлориду наведений у таблиці 2

10

Таблиця 1

Показники	Прототип заявка Японії № 57-123880	Спосіб, який заявляється				
Температура, °C	50-80	10	15	25	35	45
Вміст хлору у добриві, %	9,7	12,37	9,58	8,02	6,37	6,20

Таблиця 2

Показники	Прототип заявка Японії № 57-123880	Спосіб, який заявляється				
Тривалість відстоювання суспензії, хв		5	10	20	30	40
Вміст хлору у добриві, %	9,7	11,64	9,02	7,33	6,29	5,83

Із наведених даних видно, що тривалість відстоювання суспензії менше 10 хв призводить до зростання вмісту хлору у продукті за рахунок недостатнього осідання кристалів натрію хлориду і перехід його у продукт, а збільшення тривалості більше 30 хв на вміст хлору у продукті практично не впливає.

15

Вплив на процес тривалості перемішування суспензії наведений у таблиці 3.

Таблиця 3

Показники	Прототип заявка Японії № 57-123880	Спосіб, який заявляється				
Температура, °C		60	120	180	240	300
Вміст хлору у добриві, %	9,7	12,05	9,75	6,94	6,15	6,06

Із наведених даних видно, що тривалість перемішування суспензії менше 120 хв призводить до зростання вмісту хлору у продукті за рахунок недостатнього реагування кристалів натрію хлориду і перехід його у продукт, а збільшення тривалості більше 240 хвилин на вміст хлору у продукті практично не впливає через повне реагування кристалів калію хлориду.

20

Спосіб здійснюють у такій послідовності. Змішують приготовлений штучно або оборотний розчин калійно-магнієвих солей із натрію сульфатом, калію хлоридом, після їх розчинення додають гіпс, перемішують суспензію за температури 15-35 °C, протягом 120-240 хв, відстоюють суспензію протягом 10-30 хв для осідання крупних кристалів натрію хлориду, дрібнодисперсну суспензію декантують, фільтрують, фільтрат повертають на змішування, а осад сушать з одержанням сульфатного калійно-кальцієвого добрива.

25

Приклади здійснення способу

Приклад 1. У реактор заливали 500 мл розчину густиною 1284 кг/м³ і складу, мас. %: 2,25 K⁺; 2,32 Mg²⁺; 0,14 Ca²⁺; 5,56 Na²⁺; 12,10 Cl⁻; 7,48 SO₄²⁻; 70,15 H₂O. За температури 15 °C і постійному перемішуванні добавили 50 г KCl, 107,1 г натрію сульфату 10-водного і 58 г гіпсу природного і помеленого до розміру меншого 0,5 мм. Суспензію перемішували 240 хв, після чого її відстоювали протягом 10 хв, декантували дрібнодисперсну суспензію і фільтрували. Отримали 198 г осаду складу, мас. %: K⁺ 10,68; Mg²⁺ 0,02; Ca²⁺ 4,87; Na⁺ 3,16; Cl⁻ 3,35; SO₄²⁻ 26,48; H₂O 51,54 і фільтрат, який повертається на змішування. Осад висушили за температури 150 °C. Отримали 104,2 г продукту із вмістом K⁺ 20,30 (K₂O 24,44 %); Ca²⁺ 9,26 %; Cl⁻ 6,37 %;

35

SO_4^{2-} 50,17 % (16,72 % S); H_2O 8,00 %. Витяжка калію із KCl у продукт становив 80,7 %.

Приклад 2. Взяли 500 мл розчину із прикладу/50 г KCl флотаційного, 108 г мірабіліту природного і 87 г фосфогіпсу. Перемішували суспензію 120 хв за температури 15 °C, після чого її відстояли протягом 30 хв, декантували дрібнодисперсну суспензію і фільтрували. Одержали 246,8 г вологого осаду складу, мас. %: K^+ 8,73; Mg^{2+} 1,03; Ca^{2+} 6,00; Na^{2+} 1,12; Cl^- 5,24; SO_4^{2-} 24,41;

H_2O 53,47. Осад висушили за температури 150 °C. Отримали 121,6 г продукту із вмістом K^+ 17,74 (K_2O 21,35 %); Ca^{2+} 12,19 %; Cl^- 9,22 %; SO_4^{2-} 49,59 % (16,53 % S); H_2O 7,83 %. Витяжка калію у добриво 81,8 %.

Приклад 3. Взяли 500 мл розчину із прикладу 1, 50 г KCl флотаційного, 108 г мірабіліту природного і 58 г розмеленого до розміру меншого 0,5 мм гіпсу природного. Перемішували суспензію 120 хв за температури 15 °C, після чого її відстояли протягом 20 хв, декантували дрібнодисперсну суспензію і фільтрували. Одержали 284 г вологого осаду складу, мас. %: K^+ 7,77; Mg^{2+} 1,18; Ca^{2+} 6,00; Na^+ 0,81; Cl^- 4,63; SO_4^{2-} 24,01; H_2O 55,60. Осад висушили за температури 150 °C. Отримали 137,0 г продукту із вмістом K^+ 16,01 (K_2O 19,36 %); Ca^{2+} 12,42 %; Cl^- 9,58 %; SO_4^{2-} 49,69 % (16,56 % S); H_2O 8,11 %. Витяжка калію в продукт 84,1 %.

Приклад 4. Взяли 500 мл розчину із прикладу 1, 50 г KCl флотаційного, 108 г мірабіліту природного і 58 г розмеленого до розміру меншого 0,5 мм гіпсу природного. Перемішували суспензію 240 хв за температури 25 °C, після чого її відстояли протягом 20 хв, декантували дрібнодисперсну суспензію і фільтрували. Одержали 288 г вологого осаду складу, мас. %: K^+ 7,23; Mg^{2+} 0,39; Ca^{2+} 4,93; Na^+ 1,63; Cl^- 3,37; SO_4^{2-} 21,08; H_2O 61,37. Осад висушили за температури 150 °C. Отримали 121,0 г продукту із вмістом K^+ 17,21 (K_2O 20,72 %); Ca^{2+} 11,73 %; Cl^- 8,02 %; SO_4^{2-} 51,88 95 (17,29 % S); H_2O 8,06 %. Витяжка калію в продукт 79,4 %.

Приклад 5. Взяли 500 мл розчину густиною 1242 кг/м³ і складу, мас. %: 2,68 K^+ ; 1,52 Mg^{2+} ; 0,03 Ca^{2+} ; 6,01 Na^+ ; 11,75 Cl^- ; 6,00 SO_4^{2-} ; 72,01 H_2O , добавили 50 г KCl флотаційного, 108 г мірабіліту природного і 58 г розмеленого до розміру меншого 0,5 мм гіпсу природного. Перемішували суспензію 180 хв за температури 35 °C, після чого її відстояли протягом 30 хв, декантували дрібнодисперсну суспензію і фільтрували під тиском 3 атм. Одержали 135 г вологого осаду складу, мас. %: K^+ 16,04; Mg^{2+} 0,05; Ca^{2+} 6,20; Na^+ 2,99; Cl^- 4,38; SO_4^{2-} 34,87; H_2O 35,47. Осад висушили за температури 150 °C. Отримали 94,6 г продукту із вмістом K^+ 22,88 (K_2O 27,55 %); Ca^{2+} 8,84 %; Cl^- 6,25 %; SO_4^{2-} 49,75 % (16,58 % S); H_2O 7,94 %. Витяжка калію в продукт 82,6 %.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб одержання сульфатного калійно-кальцієвого добрива, який включає змішування розчину калійно-натрієвих солей із натрію сульфатом, калію хлоридом, гіпсом, перемішування суспензії, фільтрування осаду, його сушіння з одержанням продукту, який **відрізняється** тим, що перемішування суспензії здійснюють за температури 15-35 °C, протягом 120-240 хвилин, після перемішування відстоюють суспензію протягом 10-30 хвилин для осідання кристалів натрію хлориду і декантують дрібнодисперсну суспензію перед її фільтруванням.