



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **120348** (13) **C2**

(51) МПК (2019.01)

C01D 3/00**C01D 7/12** (2006.01)**C01F 5/30** (2006.01)**C01F 11/24** (2006.01)**C01C 1/26** (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: а 2015 09442	(72) Винахідник(и): Білокінь Євген Миколайович (UA), Дульнєв Петро Георгійович (UA), Петроченко Валентин Георгійович (UA)
(22) Дата подання заявки: 01.10.2015	(73) Власник(и): Дульнєв Петро Георгійович, вул. Вірменська, 3, кв. 80, м. Київ-121, 02121 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 25.11.2019	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: UA 64246 U, 10.11.2011 UA 45276 C2, 10.11.2009 SU 1263628 A1, 15.10.1986 EA 200200429 A1, 31.10.2002 CN 103570041 A, 12.02.2014 CN 1046143 A, 17.10.1990 UZ 4526 C, 31.07.2012
(41) Публікація відомостей про заявку: 10.04.2017, Бюл.№ 7	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 25.11.2019, Бюл.№ 22	

(54) БЕЗВИДХОДНА ТЕХНОЛОГІЯ ПЕРЕРОБКИ РОЗСОЛІВ ПРИРОДНОГО І ТЕХНОГЕННОГО ПОХОДЖЕННЯ**(57) Реферат:**

Винахід належить до хімічної технології. Для переробки розсолів природного і техногенного походження здійснюють усереднення і освітлювання розсолу та рідинну, газову або змішану конверсію карбонату амонію із сполуками розсолу - магнію і кальцію, з отриманням карбонатів магнію і кальцію - в осаді, сульфату калію і амонію, солей натрію - в маточнику; розділення солей карбонату магнію та карбонату кальцію. Додають до розсолу хлорид калію з стехіометричним або з 15 %-им перевищенням над стехіометричним співвідношенням його до сульфату амонію з отриманням сульфату калію - в осаді і хлориду амонію з хлоридом натрію - в маточнику. Відділяють з маточника хлорид амонію - в осаді, хлорид натрію - в маточнику, та довипарюють розчин хлориду натрію. Здійснюють амонізацію та карбонізацію розчину хлориду натрію з отриманням суміші бікарбонату натрію з хлоридом амонію, осаджують при температурі 10 °C з розчину хлорид амонію та відділяють у маточнику бікарбонат натрію. Кальцинують при температурі 140-160 °C бікарбонат натрію до стану карбонату натрію та обробляють при 200-400 °C хлорид амонію з карбонатом магнію та карбонатом кальцію з отриманням товарного хлориду магнію та хлориду кальцію, газової суміші компонент карбонату амонію. Повертають карбонат амонію в голову процесу на первинну обробку розсолу та у виробництво соди кальцинованої. Винахід дозволяє переробляти на товарні продукти розсоли різного складу солей різної концентрації та утилізувати розсоли техногенного походження.

UA 120348 C2

Цей винахід належить до хімічної промисловості, зокрема до переробки розсолів природного походження, розсолів, утворених розбавленням породи для промислових цілей і розсолів, які є відходами виробництва.

Даний винахід є комплексним підходом для переробки широкої гами розсолів, обсяги яких неможливо оцінити, дає нову конфігурацію технологічних переділів, які дають нову технологічну та економічну якість.

Нова технологія є аналізом ряду патентів, новим результатом, який стосується переробки розсолів і бішофіту - природного розсолу: 55021 "Спосіб переробки бішофіту", 61372 "Спосіб переробки мінеральних солей", 67111 "Спосіб виділення хлориду магнію з розчинів бішофіту", 65313 "Спосіб переробки розсолів з отриманням добрив", 68977 "Спосіб отримання хлориду магнію безводного з неорганічних солей", 86852 "Спосіб переробки карналіту", 97542 "Спосіб переробки розсолів".

Ряд патентів стосується виробництва мінеральних добрив і є окремим випадком переробки розсолів: 45276 "Спосіб отримання безхлорного мінерального добрива", 54624 "Спосіб отримання магній-натрієвого добрива", 55025 "Спосіб отримання калій-магній-натрієвого добрива", 55026 "Спосіб отримання комплексного сульфатного добрива", 56967 "Спосіб отримання розчинного мінерального добрива", 57260 "Спосіб отримання нейтрального мінерального добрива", 57539 "Спосіб отримання мінеральних добрив і хлориду кальцію", 59063 "Спосіб отримання добрива на основі аддукту карбаміду", 59064 "Спосіб отримання мінеральних добрив в одну стадію", 60982 "Спосіб отримання магній-калієвого добрива", 68621 "Використання карбонатного способу виробництва мінеральних добрив для утилізації вуглекислого газу", 73647 "Спосіб отримання нітрит-нітрат-хлорид кальцію (ННХК-Бена)".

Патенти опубліковані на офіційному сайті Укрпатенту <http://sips.gov.ua/ua/systems.html>.

Ряд технологічних пропозицій знаходиться на рівні заяв.

І у випадку переробки породи, і в разі переробки розсолів з виробництвом мінеральних добрив, мова йде про процеси, де обробляються розчинені солі.

У кожному разі, у всіх технологічних процесах йде перетворення природних і штучних комбінацій хлоридів, сульфатів і карбонатів солей магнію, кальцію, калію і натрію з іншими елементами в нові комбінації солей металів, які необхідні для їх використання як "зрілих товарів" - проміжної сировини промислової продукції та сільського господарства.

Головні технологічні завдання, які вирішуються при цьому безвідходність та енергозбереження.

Наведені патенти і патентні заявки містять елементи нової технології переробки розсолів, обґрунтовують здійсненність кожної ланки нового технологічного процесу в цілому.

Найбільш яскравим прикладом для застосування нової технології є місце екологічного лиха Домбровський кар'єр ДП "Завод калійних добрив" ВАТ Оріана м. Калуш Івано-Франківської області України.

Хімічний склад розсолу Домбровського кар'єру залежить від інтенсивності опадів, місця забору, глибини та інших факторів, що постійно змінюється. Для аналізу розрахунків потенційної можливості переробки розсолів у товарні продукти прийнятий орієнтовний склад розсолу Домбровського кар'єру, що містить (г/л):

NaCl-193,53; CaSO₄-2,92; MgSO₄-65,64; MgCl₂-16,42; KCl-47,47.

З розсолом саме цього складу авторами проводилися дослідні роботи 2001-2003 років.

Аналогом такого складу розсолу з відмінною концентрацією елементів, є розсоли, застосовувані для переробки в содовій і хлорній промисловостях.

Содова промисловість використовує розсоли, що містять (г/л):

NaCl-306-310; CaSO₄-3-5,51; MgSO₄-0,3-0,6; MgCl₂-0,2-4,75; KCl-4,77 (як виняток).

Хлорна промисловість застосовує розсоли, приготовані розбавленням кристалічної кухонної солі, в якій міститься (г/л):

NaCl-7,5; CaSO₄-0,4; MgSO₄-0,05-0,3; CaCl₂-0,05-0,2; н.в.-0,1-0,6; H₂O-5.

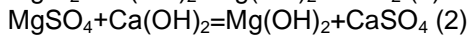
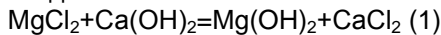
Ідеологія содової і хлорної технологій переробки розсолів полягає в отриманні кухонної солі, очищеної від солей магнію, кальцію.

Технологія очищення розсолів від солей магнію і кальцію вивчена і відпрацьована у промисловості. Існують наступні методи:

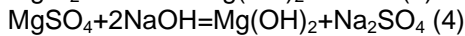
- 1) содово-каустичний;
- 2) вапняно-содовий (каустичний);
- 3) вапняно-сульфатний;

Перший метод характерний для хлорної промисловості, другий і третій - для содової промисловості.

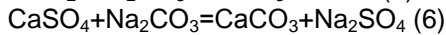
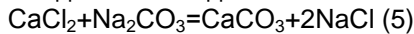
Приготовлені розсоли, содові і хлорні заводи очищають від солей магнію і кальцію відомим у світі содово-вапняним способом



і содово-каустичним способом



з подальшим видаленням солей кальцію содою



зі скиданням у шламонакопичувач одержаних відходів ($\text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{CaCO}_3$) - без їх утилізації, розділення й переробки.

Якісне осадження $\text{Mg}(\text{OH})_2$ вимагає введення необхідної кількості CaCO_3 .

Оптимальним для витрати соди і лугу є (г/л): Na_2CO_3 -0,53; NaOH -0,2: що дозволяє отримати CaCO_3 =5 мг/л; $\text{Mg}(\text{OH})_2$ =0,0;

Вимоги до очищеного розсолу в содовій і хлорної промисловості відповідно:

NaCl -157-160; CaSO_4 -0,07; MgSO_4 -0,035; Na_2CO_3 -0,25-0,30; NaOH -0,02-0,08.

NaCl -310±5; CaSO_4 -0,17; MgSO_4 -0,005; Na_2CO_3 -0,35; NaOH -0,1.

Розсіл Домбровського кар'єру відрізняється великим вмістом магнієвих солей, наявністю хлориду калію і низькою концентрацією солей кальцію і високою концентрацією хлориду натрію. Відділення гідроксиду магнію і скидання її в шламонакопичувач з великою кількістю карбонату кальцію, значними витратами соди і вапняного молока - економічно невиправдано. Переробка розсолу Домбровського кар'єру вимагає іншого рішення.

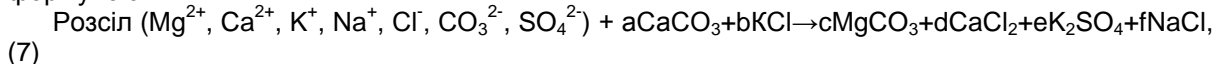
Автори пропонують нову технологію комплексної переробки розсолу.

Обробку розсолу вуглеамонійною сіллю з отриманням товарного карбонату магнію. Доповнення системи хлоридом калію з отриманням товарного сульфату калію. Доповнення системи крейдою або доломітом для виробництва 2-х товарних продуктів - хлориду кальцію і соди кальцинованої, поверненням вуглеамонійної солі в голову процесу, як технологічного посередника.

Економічна доцільність переробки розсолу Домбровського кар'єру за технологією авторів, крім виділення окремо солей магнію, калію і натрію, визначається ще переробкою отриманої кухонної солі в кальциновану соду.

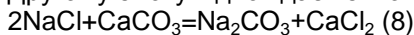
Умовно технологічний процес розділений на два технологічних блоки.

Першому блоку відповідає процес поділу розсолу, який можна теоретично описати формулою:



де a-f - кількісні коефіцієнти.

Другому блоку відповідає технологія отримання соди за реакцією:

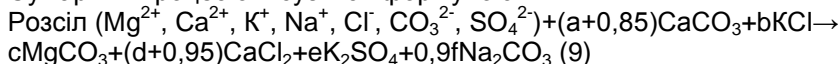


На 1 т хлориду натрію, 0,85 т карбонату кальцію отримують 0,9 т соди і 0,95 т хлориду кальцію. У нашому випадку ці показники будуть відкориговані коефіцієнтом f формули (1).

Всі ланки нового технологічного ланцюга давно відомі, десятиліттями використовувалися різними підприємствами різних галузей промисловості, але ніколи, ніким і ніде не використовувалися в описаному нижче поєднанні і порядку. Авторам про це не відомо.

Нове поєднання дає принципово нову якість.

Сумарний процес описується формулою



Сировина: крейда (доломіт, ...) і хлорид калію (та/або лужні метали).

Товар: карбонат магнію, сульфат калію (та/або лужних металів), хлорид кальцію, сода кальцинована.

І процес поділу солей, і процес виробництва соди, є аміачними. Аміак у цих процесах регенерується - знаходиться в обороті.

Технологія адаптується до змін концентрації елементів у складі розсолу.

Технологія відносно проста, може бути застосовна не тільки до розсолу Домбровського кар'єру, а й до інших аналогічних природного і техногенного походження.

1. Технологічний процес першого блока технологій - виділення солей магнію, кальцію і калію складаються з 6-ти основних технологічних переділів.

1.1. Усереднення і освітлення розсолу - відстійник.

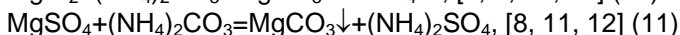
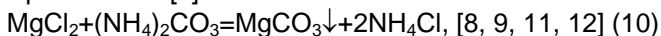
Розсіл з кар'єру і хвостосховищ подається у відстійник-освітлювач, де він усереднюється і в процесі повільного перемішування очищається від механічних домішок.

У відстійнику проводиться аналіз складу солей усередненого розсолу. Відповідно до аналізу проводиться коригування управління дозаторами і реакторами подальшого технологічного процесу.

Розсіл з відстійника - освітлювача і додаткова сировина (вуглеамонійна сіль) подаються в 1-й технологічний процес (переділ).

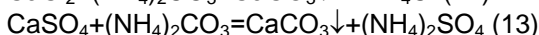
1.2. Виробництво карбонату магнію.

Особливість розсолу Домбровського кар'єру полягає в тому, що із з'єднань кальцію в ньому в якості малої домішки присутній тільки слабо розчинний сульфат кальцію. У реакторі відбувається реакція перетворення розчинених солей магнію в карбонат магнію, хлорид і сульфат амонію [1]



Процес осадження карбонату магнію був перевірений на реальному і модельному розчинах. Лабораторні результати показують повноту реакції більше 98 %, що обґрунтовує можливість промислового застосування способу і поліпшення ступеня осадження карбонату магнію. [8]

Оскільки наш винахід претендує на універсальність, то застосування його для переробки розсолів іншого походження, має передбачати обробку розсолу карбонатом амонію з утворенням карбонатів кальцію, які потім необхідно розділяти з карбонатом магнію. Ця операція відпрацьована промисловістю, принципового значення для представленої технології не має і тому не описується.



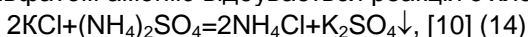
[2, арк. 1441, 1442; 3, арк. 148-151; 4, арк. 1250-1253]

У нашому випадку, карбонат магнію виводиться з технологічного переділу для доведення до товарного стану. За замовленням цей продукт може бути в межах підприємства перетворений в сульфат або хлорид магнію, очищений від домішки - солі кальцію.

Маточник переділу в складі утворених розчинів сульфату і хлориду амонію, солей калію і натрію надходить на подальшу обробку в наступний технологічний переділ.

1.3. Виробництво сульфату калію.

При осадженні карбонату магнію та його відділенні від розчину розсолу з утвореним сульфатом амонію відбувається реакція з хлоридом калію



Реакція проводиться відповідно до патенту ФРН № 873838 від 1953 року і описом, наведеним у літературі [3, с. 110; 5, с.с. 148-151].

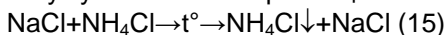
У відповідності з описом співвідношення реакції повинно бути стехіометричним або на 15 % більше стехіометричного (залежно від вибраної схеми), для чого в реактор за розрахунком додається додаткова сировина KCl.

Після осадження сульфату калію, який направляється на доведення його стану до товарного продукту, маточник у складі розчинених солей направляється в наступний технологічний переділ.

1.4. Розділення хлориду натрію і хлориду амонію.

При зниженні температури до 10 °C розчинність хлориду натрію на порядок вище розчинності хлориду амонію, який випадає в осад.

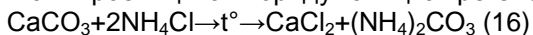
Маточник - розчин хлориду натрію подається в другий блок для виробництва соди кальцинованої, а осаджений хлорид амонію на реакцію з карбонатом кальцію для отримання товарного хлориду кальцію, суміші газів аміаку, вуглекислого газу і парів води, які подаються як на вхід - первинну обробку розсолу карбонатом амонію, так і на амонізацію і карбонізацію розсолу кухонної солі виробництва бікарбонату натрію.



1.5. Довипарка розчину NaCl.

Ця стадія проводиться для досягнення розчином хлориду натрію потрібної концентрації в колонах амонізації і карбонізації виробництва кальцинованої соди в другому технологічному блоці.

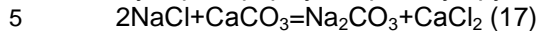
1.6. Виробництво хлориду кальцію і регенерація карбонату амонію.



Ця стадія є спільною для першого та другого блоку технологій, і описується нижче по тексту

2. Технологічні стадії другого блока технологій в залежності від вибраної схеми забезпечують безвідходне виробництва соди кальцинованої з розсолу кухонної солі, отриманого в першому блоці.

Сумарна формула процесу другого блока



Сировина другого технологічного блока: хлорид натрію (сіль кухонна) і карбонат кальцію (крейда, доломіт, ...).

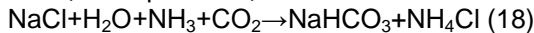
Товар другого технологічного блока: сода кальцинована, хлорид кальцію.

Спосіб виробництва - аміачний.

10 У другій блок надходить розчин (розсіл) хлориду натрію.

2.1. Амонізація і карбонізація.

Маточник з поділу хлориду натрію і хлориду амонію - розчин хлориду натрію подається на амонізацію і карбонізацію класичним способом схеми Сольве



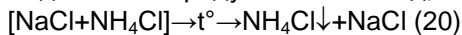
15 2.2. Кальцинація бікарбонату натрію з отриманням товарного карбонату кальцію (сода кальцинованої) проводиться при температурі 140-160 °C



2.3. Розділення бікарбонату натрію і хлориду амонію.

Розділення компонент реакції першого технологічного переділу другого блока проводиться:

20 1) або способом китайського вченого "Hou Debang's" [6] - при охолодженні розчину до 10 °C з випаданням хлориду амонію в осад;



2) або виправними [7, арк. 278, 279]

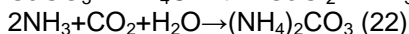
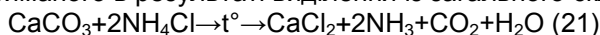
3) або висолюванням [7, арк. 278, 279]

25 Спосіб підбирається виходячи з завдання замовника на проектування.

2.4. Отримання хлориду кальцію.

Хлорид амонію не має широкого застосування, затребуваного на ринку, а тому в реакції з додатковою сировиною - крейдою (карбонатом кальцію) або карбонатом магнію, або їх суміші (доломітом) у наступному технологічному переділі переробляється в хлорид кальцію або магнію
30 або їх суміші та карбонат амонію, або його суміші газів (аміак, вуглекислий газ і пари води). Хлорид кальцію або магнію, або їх суміші - товарний продукт. Карбонат амонію, або його суміш газів - повертається в голову процесу на осадження карбонату магнію першого блоку, а також на амонізацію і карбонізацію кухонної солі другого блоку.

Крейда (карбонат кальцію та/або доломіт) піддається термічній обробці хлоридом амонію
35 при температурі близько 200-400 °C. У результаті реакції утворюється хлорид кальцію або магнію, або їх суміші та пари аміаку, вуглекислого газу і пари води [4]. Ця реакція використовується як для забезпечення замкнутості балансу по аміаку і вуглекислого газу реакцій очищення розсолу від солей магнію, кальцію і калію першого блока, так і безвідходного замкнутого процесу виробництва соди кальцинованої другого блока з хлориду натрію,
40 отриманого в результаті виділення із загального складу розсолу солей магнію, кальцію і калію.



Цей термічний процес дозволяє вуглеамонійну сіль (або її складових) використовувати в обороті.

45 Хлористий амоній при нагріванні не плавиться, а сублімується, дисоціюючи при цьому на аміак і хлористий водень. При 100 °C дисоціація стає помітною, при 350 °C сіль повністю розпадається на аміак і хлористий водень. Змінюється і температура сублімації хлористого амонію в залежності від зовнішнього тиску [4, арк. 108]

Ці два продукти при зниженні температури знову відтворюють хлорид амонію.

50 Дисоціація хлористого амонію на аміак і хлористий водень наштовхнула на ідею зв'язати хлористий водень в діапазоні температур від 200 °C і вище зі сполуками типу CaO , CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , MgCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, BaCO_3 і т.п.

Вивчення літератури авторами показало, що:

55 1. У 1956 році з'явилася робота [13, арк. 709-713] "Деякі особливості кінетика сухої регенерації аміаку крейдою і магнезитом", де автори проводили дослідження по регенерації аміаку в разі крейди при температурі 300 °C, у разі магнезиту - при 200 °C

2. У 1969 році в роботі [7, арк. 279] показано: "Для отримання газу хлору обпалений твердий хлористий амоній обробляють окисом магнію при температурі близько 350 °C. При цьому протікає реакція: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{MgO} = \text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ".

3. У 1972 році з'явилася робота [14] "Регенерація аміаку з NH_4Cl у содовому виробництві за допомогою карбонату кальцію", де автори вивчали процес регенерації аміаку при температурі 106°C .

4. У 1978 році з'явилася стаття [2, арк. 1441-1443] "Одержання із фосфогіпсу сульфату амонію, окису кальцію й концентрату рідкісноземельних елементів", де для виділення рідкісноземельних елементів із фосфогіпсу технічну окис кальцію обробляли насиченим розчином хлориду амонію при молярному співвідношенні $\text{NH}_4\text{Cl}:\text{CaO}=2,2$.

Такий діапазон температур обґрунтовується тим, що магнієві з'єднання з хлоридом амонію дозволяють регенерувати аміак і вуглекислий газ при менших температурах, ніж кальцієві сполуки.

Імовірність реалізації підтверджується серією лабораторних дослідів для вибору оптимального режиму зазначених реакцій, на основі яких визначилися норми технологічного режиму

1. Мольне співвідношення (CaCO_3 ; MgCO_3 ; $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$; CaO ; MgO ; $\text{Ca}(\text{OH})_2$; $\text{Mg}(\text{OH})_2$): $\text{NH}_4\text{Cl} = (1-1,3):1$

2. Подрібнення суміші менше $0,20\text{ мм}$.

3. Температура обробки суміші зазначених з'єднань від 200 до 400°C

4. Час обробки від 26 до 120 хвилин.

Приклад 1.

При нагріванні ретельно перемішаних 117 г NH_4Cl з 110 г CaCO_3 (взяли на 10% більше стехіометричного) протягом години прогрівали в колбі 250 мл . при температурі до 400°C , отримали сухий порошок, розчинили, відфільтрували, осад упарили і отримали $110,2\text{ гр}$. порошку, проаналізували і переконалися, що це хлорид кальцію.

Аналогічно провели експеримент з MgCO_3 , доломітом $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$, CaO , сухим гідроокисом кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з домішкою NaCl і теж переконалися, що таким чином можна отримувати відповідні хлориди цих сполук з домішкою NaCl .

Приклад 2:

Змішали 60 г прожареної пушонки CaO (негашеного вапна) з 107 г NH_4Cl , ретельно перемішали, помістили в колбу 250 мл . і при перемішуванні нагріли на плитці до 360°C . Вже при 135°C побачили, що підвищується тиск. Через годину реакція закінчилася при витримці 360°C , в колбі залишився білий порошок. Після відповідної обробки та аналізу переконалися, що це хлорид кальцію в кількості $110,3\text{ г}$ - Менше теоретичного 111 г .

Аналогічні досліди провели з CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, MgO , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgCO_3 , K_2O , KOH , K_2CO_3 , KHCO_3 , NaOH , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , і теж переконалися, що таким способом можна отримати хлориди кальцію, магнію, калію, натрію, або їх з'єднання при використанні сумішей, а в газовій фазі отримати аміак або суміш аміаку і вуглекислого газу. При цьому реакція з іоном натрію, має оборотний характер і є основою содового виробництва. Теоретичне припущення щодо використання доломіту $\text{CaCO}_3\cdot\text{MgCO}_3$ як сировини для переробки хлористого амонію підтвердилося експериментально. Таким чином, конкретне завдання переробки хлориду амонію методом спікання було доведено. Це забезпечує отримання безвідходної технології виробництва содових продуктів. Термічна обробка хлористого амонію з сполуками або сумішами оксидів, гідроокисів, карбонатів кальцію, магнію дозволяє отримати аміак, вуглекислий газ або їх суміш, товарні продукти - хлориди кальцію, магнію, кальцію та/або їх суміші.

При цьому, тиск насичених парів над поверхнею реакційної суміші впливає на швидкість і температуру реакції, але не має визначального характеру.

Таким чином, технічно проблема вирішується (Патент 60371) обробкою хлориду амонію оксидами, гідрооксидами і карбонатами 1-й і 2-ї груп третього і 4-го періодів періодичної таблиці елементів Д.І. Менделєєва.

Таким чином, ми показали, що працездатність нової технології, цілком обґрунтована і здійсненна.

Нова технологія переробки розсолів природного і техногенного походження, в т.ч. і Домбровського кар'єру дає можливість:

- зробити процес утилізації розсолів техногенного походження економічно вигідним процесом;

- ліквідувати загрозу екологічної катастрофи європейського масштабу не залученням для цього коштів з бюджету держави, а використанням дешевих кредитних коштів;

- відпрацювати технологічні прийоми для застосування технології до переробки розсолів природного (бішофіту та ін.) та інших розсолів техногенного походження.

Такий економічно вигідний підхід дає підставу для використання практично необмеженої сировинної бази, відкриття нового ринку і перерозподілу старого ринку неорганічних солей.

Джерела інформації:

1. Везер В., "Щелочи", ОНТИ Госхимтехиздат, Ленинградское отд., 1934 г., 312 с.
2. Журнал прикладной химии т. LI, №7, 1978 г. с. 1441-1443 (с.с. 1441, 1443 - обработка сульфата кальция хлористым аммонием).
3. Клевке В.А., Поляков Н.Н., Арсеньева Л.З. Технология азотных удобрений. Издание второе, переработанное, Госнаучтехиздательство химлитературы. М.: - 1956.-289 с, (с. 110 - получение хлористого аммония обменным разложением хлоридов с солями аммония; с.с. 148-151 -производство сульфата аммония из гипса).
4. Позин М.Е., "Технология минеральных солей", Химия, Ленинградское отделение, Часть II, 1974, 794-1555 с. (с.с. 1250-1253 - получение сульфата аммония из гипса).
5. Позин М.Е., "Технология минеральных солей", Химия, Ленинградское отделение, Часть I, 1970, 792 с. (с.с. 179, 186 - сульфат калия может быть получен так же из стехиометрической смеси хлористого калия и сульфата аммония. Пат. ФРГ 873838, 1953).
6. http://ru.wikipedia.org/wiki/Карбонат_натрия. Выдержка о способе "Hou Debang's".
7. Шокин И.Н., Крашенинников С.А., "Технология кальцинированной соды и очищенного карбоната натрия", Москва, Высшая школа, 1969 г., 323 с. (с.с. 278, 279 - выпаривание или высаливание хлористого аммония из фильтровой жидкости), (с.с. 169-172, 279).
8. http://ru.wikipedia.org/wiki/Карбонат_аммония. Карбонат аммония может рассматриваться как источник карбонат-ионов и в перспективе может применяться, например, для осаждения солей магния для отделения его от солей калия.
9. <http://ru-patent.info/20/95-99/2097326.html>. Способ получения оксида магния. Патент Российской Федерации 2100276.
10. <http://vwww.ceri-mines.org/docuinent/27symposium/papers/ma09-4resheidat.pdf>. 27th Oil Shale Symposium Colorado School of Mines 15-17 October, 2007. P. 2, 4. Musa Resheidatl, AH Al-Shyoukhl, and Mohammad Khair Al-Nawasrah2 Jordan University of Science & Technology, Irbid, Jordan National Resources Authority, Amman, Jordan.
11. Клевке В.А., Поляков Н.Н., "Технология азотных удобрений. Издание второе, Госнаучтехиздательство химлитературы. М.: - 1963.-392 с, (с. 161 - использование водных растворов карбоната аммония в некоторых солевых производствах для удаления из растворов ионов щелочноземельных металлов.).
12. Позин М.Е., "Технология минеральных солей", Химия, Ленинградское отделение, Часть I, 1970, 792 с. (с. 299 - рапу обрабатывают одновременно аммиаком и двуокисью углерода при 50 °С...).
13. Журнал прикладной химии № 5, 1956 г., (с. 709-713).
14. Труды МХТИ им. Д.И. Менделеева, вып. 69, 1972 г., с. 43-47.

ФОРМУЛА ВІНАХОДУ

Спосіб переробки розсолів природного і техногенного походження, який складається з послідовності операцій над розсолом: усереднення і освітлювання розсолу; рідинної, газової або змішаної конверсії карбонату амонію із сполуками розсолу - магнію і кальцію, з отриманням карбонатів магнію і кальцію - в осаді, сульфату калію і амонію, солей натрію - в маточнику; розділення солей карбонату магнію та карбонату кальцію; додавання до розсолу хлориду калію зі стехіометричним або з 15 %-им перевищенням над стехіометричним співвідношенням його до сульфату амонію з отриманням сульфату калію - в осаді і хлориду амонію з хлоридом натрію - в маточнику; відділення з маточника хлориду амонію - в осаді, хлориду натрію - в маточнику; довипарювання розчину хлориду натрію; амонізація та карбонізація розчину хлориду натрію з отриманням суміші бікарбонату натрію з хлоридом амонію; осадження при температурі 10 °С з розчину хлориду амонію та відділення у маточнику бікарбонату натрію; кальцинація при температурі 140-160 °С бікарбонату натрію до стану карбонату натрію; термічна обробка при 200-400 °С хлориду амонію з карбонатом магнію та карбонатом кальцію з отриманням товарного хлориду магнію та хлориду кальцію, газової суміші компонент карбонату амонію; повернення карбонату амонію в голову процесу на первинну обробку розсолу та у виробництво соди кальцинованої.

Комп'ютерна верстка А. Крижанівський

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

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