

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **207135**

(21) Numer zgłoszenia: **388368**

(13) **B1**

(22) Data zgłoszenia: **30.04.2002**

(51) Int.Cl.
C02F 1/469 (2006.01)
B01D 61/44 (2006.01)

(62) Numer zgłoszenia, z którego nastąpiło wydzielenie:
353699

(54) **Sposób otrzymywania solanki oraz wody odsolonej z wody zasolonej**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:
03.11.2003 BUP 22/03

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:
30.11.2010 WUP 11/10

(73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:
MARIAN TUREK, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:
rzec. pat. Ziółkowska Urszula
Politechnika Śląska

PL 207135 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania solanki oraz wody odsolonej z wody zasolonej zwłaszcza wody morskiej.

Znany jest sposób otrzymywania stężonej solanki z wody zasolonej metodą elektrodializy. Sposób ten stosowany jest w kilku instalacjach japońskich do zatężania oceanicznej wody morskiej, o zasoleniu 35 g/dm^3 do stężenia ok. 200 g/dm^3 . Tak zatężona solanka (koncentrat z elektrodializy) poddawana jest następnie dalszemu zatężaniu metodą wyparną, aż do uzyskania soli warzonej. W procesie elektrodializy, obok stężonej solanki, uzyskuje się równocześnie częściowo odsoloną wodę morską (diluat z elektrodializy). Woda morska jest jednak odsalana zaledwie w 10 - 40%. Częściowo odsoloną wodę zrzuca się do morza. Woda ta mogłaby być dalej odsalana w celu otrzymania odsolonej wody użytkowej jednakże, z powodu stosowania w procesie zatężania wody morskiej elektrodializerów wyposażonych w membrany jonowymienne o mniejszej liczbie przenoszenia jonów wielowartościowych niż jednowartościowych, większość jonów wielowartościowych pozostaje w wodzie częściowo odsolonej, co bardzo utrudnia jej ewentualny przerób.

W technologii uzdatniania, w tym odsalania, wody stosuje się metody membranowe, m.in. nanofiltrację, odwróconą osmozę, elektrodializę, elektrodializę odwracalną, elektrodejonizację i in. oraz ich kombinację lub ich kombinacje z tzw. tradycyjnymi metodami uzdatniania (oczyszczanie chemiczne, koagulacja, flokulacja) oraz odsalania (metody wyparne, wymiana jonowa). Różne metody łączone są szeregowo tworząc tzw. układy zintegrowane lub równoległe (układy hybrydowe). Dzięki zastosowaniu kombinacji kilku metod każda z nich pracuje w optymalnym dla siebie zakresie zasolenia wody czy wielkości usuwanych cząstek, co sprawia, że układy zintegrowane i hybrydowe są bardzo efektywne tzn. jakość uzyskiwanej wody jest bardzo wysoka (np. brak trójhalometanów lub niewielka twardość, co jest bardzo istotne w przypadku wody spożywczej albo bardzo małe przewodnictwo elektryczne w przypadku wody ultraczystej dla przemysłu materiałów półprzewodnikowych lub dla energetyki czy farmacji) a koszt jednostkowy - niski. Ze względów ekologicznych istotne jest też, aby uzysk wody, czyli objętość wody użytkowej (produktu) w stosunku do objętości wody surowej, był duży a tym samym objętość roztworu odpadowego była mała. Przykładowo w rozwiązaniu wg patentu GB 2249307 w celu uzyskania wody ultraczystej stosuje się kombinację elektrodializy odwracalnej bądź elektrodejonizacji i odwróconej osmozy lub nanofiltracji oraz wymiany jonowej. Wg rozwiązania przedstawionego w patencie US 6187201 do otrzymywania wody ultraczystej stosuje się kombinację elektrodializy, z zastosowaniem membran o mniejszej liczbie przenoszenia jonów wielowartościowych niż jednowartościowych oraz odwróconej osmozy. Rozwiązania te dotyczą otrzymywania wody ultraczystej, której jednym z istotnych parametrów jest bardzo małe przewodnictwo czyli wymagana jest tzw. głęboka demineralizacja. Tak otrzymana woda nie nadaje się do celów spożywczych.

W sposobie według wynalazku otrzymuje się stężoną solankę metodą elektrodializy, szczególnie w celu jej dalszego zatężania metodą wyparną i otrzymania soli warzonej, z równoczesnym otrzymywaniem wody odsolonej o całkowitym stężeniu nie większym niż 2 g/dm^3 z wód zasolonych o stężeniu $10\text{-}120 \text{ g/dm}^3$ szczególnie z wody morskiej. Zaproponowano rozwiązanie służące otrzymywaniu wody użytkowej, spożywczej, z odpadowego roztworu, jakim jest woda częściowo odsolona a konkretnie diluat z procesu elektrodializy wody morskiej, z zastosowaniem membran o mniejszej liczbie przenoszenia jonów wielowartościowych niż jednowartościowych, aby w wytwarzanej stężonej solance, czyli w koncentracji z elektrodializy, przerabianej następnie na sól warzoną, stężenie jonów dwuwartościowych było małe gdyż obniżałyby one jakość soli otrzymywanej do celów przemysłowych. Ta częściowo odsolona woda, w której zawarte są jony dwuwartościowe obecne w surowej wodzie morskiej ma bardzo dużą twardość, przez co nie ma walorów użytkowych a jej ewentualne dalsze odsalanie, w celu uzyskania wody użytkowej, np. spożywczej, jest bardzo trudne, gdyż ze względu na duże stężenie jonów Ca^{2+} SO_4^{2-} i w trakcie odsalania grozi krystalizacja siarczanu wapnia w roztworze koncentratu i blokowania membran, w przypadku membranowych metod odsalania lub powierzchni wymiany ciepła w metodach wyparnych. Sposób według wynalazku polega na tym, że wodę częściowo odsoloną poddaje się nanofiltracji, w wyniku której otrzymuje się permeat o zmniejszonym stężeniu jonów wielowartościowych, który poddaje się następnie odsalaniu metodą elektrodializy lub odwróconej osmozy lub metodą wyparną. Zastosowanie nanofiltracji do uzdatniania wody częściowo odsolonej pozwala na otrzymywanie roztworu o zmniejszonym stężeniu jonów dwuwartościowych, który można poddać dalszemu odsalaniu bez ryzyka krystalizacji substancji trudnorozpuszczalnych. Daje to nie-

oczekiwany efekt równoczesnego otrzymywania czystej, stężonej solanki oraz wody odsolonej o walorach wody użytkowej, co pozwala na obniżenie jednostkowych kosztów produkcji wody odsolonej.

P r z y k ł a d:

Na rysunku przedstawiono rozkład strumieni i skład roztworów w procesie nanofiltracji, zastosowanej do uzdatniania wody częściowo odsolonej metodą elektrodializy.

1 m³ wody morskiej oceanicznej, o całkowitym zasoleniu 35 g/dm³ i składzie (g/dm³): Ca²⁺ - 0,41; Mg²⁺ - 1,48; Cl⁻ - 19,32; SO₄²⁺ - 2,71; poddaje się elektrodializie, stosując przeciwprądowy przepływ roztworów, w elektrodializerze wyposażonym w membrany jonowymienne o mniejszej liczbie przeniesienia jonów wielowartościowych niż jednowartościowych (membrany anionowymienne ACS, firmy Tokuyama Co., o liczbie przenieszenia jonów Cl⁻ 0,98 i liczbie przenieszenia jonów SO₄²⁺ 0,02 oraz membrany kationowymienne CMS, firmy Tokuyama Co., o liczbie przenieszenia jonów Na⁺ 0,9 i liczbie przenieszenia jonów Ca²⁺ i Mg²⁺ 0,1) uzyskując 0,26 m³ solanki (koncentratu z elektrodializy) o zasoleniu 105 g/dm³ i składzie (g/dm³): Ca²⁺ - 0,49; Mg²⁺ - 2,10; Cl⁻ - 62,22; SO₄²⁻ - 2,51 i 0,76 m³ wody częściowo odsolonej (diluatu z elektrodializy) o składzie (g/dm³): Ca²⁺ - 0,38; Mg²⁺ - 1,26; Cl⁻ - 4,08; SO₄²⁻ - 2,78. Stopień nasycenia wody częściowo odsolonej siarczanem wapnia wynosi 0,57. Wodę tę odsala się następnie metodą odwróconej osmozy przy uzysku wody odsolonej (permeat z odwróconej osmozy) zaledwie 33%, gdyż zwiększenie uzysku groziłoby krystalizacją siarczanu wapnia w retentacie z odwróconej osmozy. Sumaryczny uzysk wody użytkowej w układzie: elektrodializa - odwrócona osmoza wynosi więc zaledwie 24%. W rozwiązaniu wg wynalazku wodę częściowo odsoloną poddaje się nanofiltracji, przy ciśnieniu 15 atm, stosując membranę KOCH TFC-SR2 o współczynnikach retencji jonów Ca²⁺, Mg²⁺, SO₄²⁻ i Cl⁻ odpowiednio (%): 70, 85, 95 i 10, uzyskując permeat o składzie (g/dm³): Ca²⁺ - 0,18; Mg²⁺ - 0,34; Cl⁻ - 3,90; SO₄²⁻ - 0,27. Stopień nasycenia tego roztworu siarczanem wapnia wynosi 0,04. Ten roztwór odsala się następnie metodą odwróconej osmozy. Dzięki zmniejszeniu iloczynu stężeń jonów wapnia i siarczanu, a tym samym zmniejszeniu ryzyka krystalizacji siarczanu wapnia w retentacie z odwróconej osmozy, uzysk wody odsolonej (permeatu z odwróconej osmozy) wynosi 90% a sumaryczny uzysk wody użytkowej w układzie: elektrodializa - nanofiltracja - odwrócona osmoza wynosi aż 55%.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania stężonej solanki z równoczesnym otrzymywaniem wody odsolonej o całkowitym stężeniu nie większym niż 2 g/dm³ z wód zasolonych o stężeniu 10-120 g/dm³ szczególnie z wody morskiej, polegający na zateżaniu wody wejściowej metodą elektrodializy z zastosowaniem elektrodializera wyposażonego w membrany jonowymienne o mniejszej liczbie przenieszenia jonów wielowartościowych niż jednowartościowych z równoczesnym częściowym odsalaniem tej wody a następnie dalszym jej odsalaniem do stężenia nie większego niż 2 g/dm³, **znamienny tym**, że wodę częściowo odsoloną poddaje się nanofiltracji, w wyniku której otrzymuje się permeat o zmniejszonym stężeniu jonów wielowartościowych, który poddaje się następnie odsalaniu metodą elektrodializy lub odwróconej osmozy lub metodą wyparną.

Rysunek

