

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **190851**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **309427**

(51) Int.Cl.⁸
C01B 9/02

(22) Data zgłoszenia: **28.06.1995**

(54) **Sposób otrzymywania solanki z rozcieńczonego roztworu soli**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

06.01.1997 BUP 01/97

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

28.02.2006 WUP 02/06

(73) Uprawniony z patentu:

Politechnika Śląska, Gliwice, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

Marian Turek, Gliwice, PL

(74) Pełnomocnik:

Ziółkowska Urszula, Politechnika Śląska

(57) 1. Sposób otrzymywania solanki z rozcieńczonego roztworu soli, polegający na uzdatnianiu i następnie zatężaniu, **znamienny tym**, że w procesie uzdatniania przeprowadza się elektrodialityczne zatężanie rozcieńczonego roztworu soli za pomocą membran o mniejszej liczbie przenoszenia dla jonów wielowartościowych niż jednowartościowych, przy czym w procesie uzdatniania zmniejsza się stężenie jonów wapnia lub jonów siarczanowych w stosunku do stężenia soli w roztworze uzdatnionym tak, aby iloczyn stężeń jonów wapnia i jonów siarczanowych, wyrażonych w mol/dm³, miał wartość nie większą niż określoną wzorem:

$$x = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$$

gdzie:

x - iloczyn stężeń Ca²⁺ i SO₄²⁻,

C₁ - stężenie soli w uzdatnionym roztworze rozcieńczonym,

C₂ - stężenie soli w solance,

a następnie roztwór uzdatniony zatęża się do stężenia C₂ soli w solance.

PL 190851 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania solanki z rozcieńczonego roztworu soli.

Solanka, czyli roztwór chlorku sodu o stężeniu ok. 160-320 g/dm³, jest ważnym surowcem w przemyśle chemicznym oraz surowcem do produkcji soli warzonej. Solankę o stężeniu 300-315 g/dm³, tj. bliskim nasycenia, otrzymuje się najczęściej przez ługowanie podziemnych złóż soli. Solankę otrzymuje się także z roztworów rozcieńczonych, o stężeniu 1-130 g/dm³, np. z wody morskiej, z wód słonych jezior, czy roztworów odpadowych z przemysłu chemicznego lub wydobywczego. W przypadku otrzymywania solanki z roztworu rozcieńczonego roztwór uzdatnia się wstępnie w celu usunięcia zawiesiny i -niekiedy- niektórych zanieczyszczeń chemicznych a następnie zatężeza się go. Stosuje się zatężenie metodą wyparną lub membranową. Z metod membranowych stosowana jest najczęściej elektrodializa lub odwrócona osmoza. Duży udział w kosztach otrzymywania solanki z rozcieńczonego roztworu soli ma energia ze względu na dużą energochłonność procesów zatężania roztworów. Możliwość stosowania efektywnych, mało energochłonnych metod zatężania, np. wielorzutowego odparowania (ang. MSF), są ograniczone przez zanieczyszczenia występujące w roztworach soli. Największe problemy stwarzają jony wapnia i jony siarczanowe. W trakcie zatężania stężenie jonów Ca²⁺ i SO₄²⁻ wzrasta aż do przekroczenia iloczynu rozpuszczalności siarczanu wapnia. Następuje krystalizacja siarczanu wapnia i jego odkładanie się na ściankach aparatury, co utrudnia wymianę ciepła i uniemożliwia prowadzenie procesu.

Sposób według wynalazku polegający na uzdatnianiu metodą membranową lub chemiczną roztworu rozcieńczonego i jego zatężaniu, polega na tym, że w procesie uzdatniania zmniejsza się stężenie jonów wapnia lub jonów siarczanowych w stosunku do stężenia soli w roztworze uzdatnionym tak, aby iloczyn stężeń jonów wapnia i jonów siarczanowych, wyrażonych w mol/dm³, miał wartość nie większą niż określoną wzorem:

$$x = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$$

gdzie:

x- iloczyn stężeń Ca²⁺ i SO₄²⁻,

C₁ - stężenie soli w uzdatnionym roztworze rozcieńczonym,

C₂ - stężenie soli w solance

a następnie roztwór uzdatniony zatężeza się do stężenia C₂ soli w solance.

W procesie uzdatniania przeprowadza się elektrodialityczne zatężanie rozcieńczonego roztworu soli za pomocą membran o mniejszej liczbie przenoszenia dla jonów wielowartościowych niż jednowartościowych.

W innym rozwiązaniu rozcieńczony roztwór soli poddaje się nanofiltracji za pomocą membran o mniejszej przepuszczalności dla jonów wielowartościowych niż jednowartościowych.

W kolejnym rozwiązaniu rozcieńczony roztwór soli poddaje się nanofiltracji za pomocą membran zawierających kwasowe grupy jonogenne lub zasadowe grupy jonogenne.

W jeszcze innym rozwiązaniu w procesie uzdatniania usuwa się część jonów wapnia przez wytrącenie trudnorozpuszczalnej soli wapnia.

Dzięki temu, że w trakcie zatężania nie następuje krystalizacja gipsu w stopniu uniemożliwiającym prowadzenie procesu, stosować można efektywne metody zatężania, charakteryzujące się małym zużyciem energii.

P r z y k ł a d 1:

1 m³ rozcieńczonego roztworu soli o składzie (g/dm³):

Ca²⁺-0,313, Cl⁻-6,914, SO₄²⁻-0,399, HCO₃⁻-0,268 poddaje się elektrodializie z zastosowaniem membran o mniejszej liczbie przenoszenia dla jonów wielowartościowych niż jednowartościowych.

W wyniku elektrodializy otrzymuje się 0,8 m³ wody odsolonej o składzie (g/dm³):

Ca²⁺-0,176, Cl⁻-0,120, SO₄²⁻-0,474, HCO₃⁻-0,005 g/dm³ i 0,2 m³ koncentratu o składzie (g/dm³):

Ca²⁺-0,860, Cl⁻-34,09, SO₄²⁻-0,100, HCO₃⁻-1,14. Jony wodorowęglowe w koncentracji rozkładają się kwasem solnym przez co wzrasta stężenie jonów Cl⁻ do wartości 34,85 g/dm³. Iloczyn stężeń molowych Ca²⁺ i SO₄²⁻ w koncentracji wynosi 2,24 · 10⁻⁵ podczas gdy graniczna wartość iloczynu stężeń według wzoru (przy zatężaniu do stężenia 290 g/dm³) wynosi 1,23 · 10⁻⁴. Koncentrat zatężeza się metodą wielorzutowego odparowania do stężenia NaCl 290 g/dm³.

W uzyskanej solance wartości stężeń Ca^{2+} i SO_4^{2-} wynoszą odpowiednio (g/dm^3): 4,34 i 0,505 a iloczyn ich wartości molowych wynosi $5,7 \cdot 10^{-4}$ podczas gdy iloczyn rozpuszczalności CaSO_4 w tych warunkach, w temperaturze 100°C , wynosi $1,57 \cdot 10^{-3}$. Nie grozi więc krystalizacja CaSO_4 .

Przykład 2:

1 m^3 rozcieńczonego roztworu soli o składzie (g/dm^3):

Ca^{2+} -2,50, SO_4^{2-} -3,00, NaCl -110 poddaje się nanofiltracji. W wyniku procesu otrzymuje się $0,1 \text{ m}^3$ retentatu i $0,9 \text{ m}^3$ permeatu o składzie (g/dm^3):

Ca^{2+} -0,50, SO_4^{2-} -0,10, NaCl -106. Iloczyn stężeń molowych Ca^{2+} i SO_4^{2-} w permeacie wynosi $1,30 \cdot 10^{-5}$ podczas gdy graniczna wartość iloczynu stężeń według wzoru wynosi $3,74 \cdot 10^{-4}$ (przy zatężaniu do stężenia NaCl 300 g/dm^3). Permeat poddaje się zatężaniu. W uzyskanej solance wartości stężeń Ca^{2+} i SO_4^{2-} wynoszą odpowiednio (g/dm^3) 1,42 i 0,28 a iloczyn ich wartości molowych wynosi $1,03 \cdot 10^{-4}$.

Przykład 3:

1 m^3 rozcieńczonego roztworu soli jak w przykładzie 2 poddaje się dwustopniowej nanofiltracji. W stopniu pierwszym roztwór przechodzi przez moduł nanofiltracyjny wyposażony w membrany zawierające kwasowe grupy jonogenne. Z 1 m^3 roztworu otrzymuje się $0,94 \text{ m}^3$ permeatu o składzie (g/dm^3): Ca^{2+} -2,45, SO_4^{2-} -0,20, NaCl -108. Permeat ten w drugim stopniu przechodzi przez moduł wyposażony w membrany zawierające zasadowe grupy jonogenne. Otrzymuje $0,88 \text{ m}^3$ permeatu o składzie (g/dm^3): Ca -0,50, SO_4^{2-} -0,20, NaCl -106.

Iloczyn stężeń molowych Ca^{2+} i SO_4^{2-} wpermeacie wynosi $2,60 \cdot 10^{-5}$ podczas gdy graniczna wartość iloczynu stężeń według wzoru wynosi $3,74 \cdot 10^{-4}$ (przy zatężaniu do stężenia NaCl 300 g/dm^3).

Przykład 4

Z 1 m^3 rozcieńczonego roztworu soli o składzie (g/dm^3): Ca^{2+} -1,40, SO_4^{2-} -2,50, NaCl -100 usuwa się jony wapnia przez strącanie węglanu wapnia za pomocą węglanu sodu. W roztworze uzdatnionym stężenie jonów wapnia wynosi $0,10 \text{ g/dm}^3$ a iloczyn stężeń molowych Ca^{2+} i SO_4^{2-} wynosi $6,50 \cdot 10^{-5}$ podczas gdy graniczna wartość iloczynu stężeń według wzoru wynosi $3,33 \cdot 10^{-4}$ (przy zatężaniu do stężenia NaCl 300 g/dm^3).

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania solanki z rozcieńczonego roztworu soli, polegający na uzdatnianiu i następnie zatężaniu, **znamienny tym**, że w procesie uzdatniania przeprowadza się elektrodialityczne zatężanie rozcieńczonego roztworu soli za pomocą membran o mniejszej liczbie przenoszenia dla jonów wielowartościowych niż jednowartościowych, przy czym w procesie uzdatniania zmniejsza się stężenie jonów wapnia lub jonów siarczanowych w stosunku do stężenia soli w roztworze uzdatnionym tak, aby iloczyn stężeń jonów wapnia i jonów siarczanowych, wyrażonych w mol/dm^3 , miał wartość nie większą niż określoną wzorem:

$$x = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$$

gdzie:

x - iloczyn stężeń Ca^{2+} i SO_4^{2-} ,

C_1 - stężenie soli w uzdatnionym roztworze rozcieńczonym,

C_2 - stężenie soli w solance,

a następnie roztwór uzdatniony zatęży się do stężenia C_2 soli w solance.

2. Sposób otrzymywania solanki z rozcieńczonego roztworu soli polegający na uzdatnianiu i następnie zatężaniu, **znamienny tym**, że rozcieńczony roztwór soli poddaje się nanofiltracji za pomocą membran o mniejszej przepuszczalności dla jonów wielowartościowych niż jednowartościowych, korzystnie zawierających kwasowe grupy jonogenne lub zasadowe grupy jonogenne, przy czym w procesie uzdatniania zmniejsza się stężenie jonów wapnia lub jonów siarczanowych w stosunku do stężenia soli w roztworze uzdatnionym tak, aby iloczyn stężeń jonów wapnia i jonów siarczanowych, wyrażonych w mol/dm^3 , miał wartość nie większą niż określoną wzorem:

$$x = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$$

gdzie:

x - iloczyn stężeń Ca^{2+} i SO_4^{2-} ,

C_1 - stężenie soli w uzdatnionym roztworze rozcieńczonym,

C_2 - stężenie soli w solance,

a następnie roztwór uzdatniony zatęża się do stężenia C_2 soli w solance.

3. Sposób otrzymywania solanki z rozcieńczonego roztworu soli polegający na uzdatnianiu i następnie zatężaniu, **znamienny tym**, że procesie uzdatniania usuwa się część jonów wapnia przez wytrącanie trudno rozpuszczalnej soli wapnia, przy czym w procesie uzdatniania zmniejsza się stężenie jonów wapnia w stosunku do stężenia soli w roztworze uzdatnionym tak, aby iloczyn stężeń jonów wapnia i jonów siarczanowych, wyrażonych w mol/dm^3 , miał wartość nie większą niż określoną wzorem:

$$x = \left(\frac{C_1}{C_2} \right)^2 \cdot 3 \cdot 10^{-3}$$

gdzie:

x - iloczyn stężeń Ca^{2+} i SO_4^{2-} ,

C_1 - stężenie soli w uzdatnionym roztworze rozcieńczonym,

C_2 - stężenie soli w solance,

a następnie roztwór uzdatniony zatęża się do stężenia C_2 soli w solance.