



POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

62130

Patent dodatkowy
do patentu _____

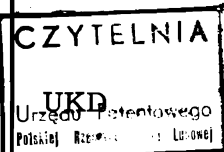
Kl. 85 b, 2/01

Zgłoszono: 04. I. 1969 (P 131 061)

Pierwszeństwo: _____

MKP C 02 b, 1/18

Opublikowano: 20. II. 1971



Współtwórcy wynalazku: Andrzej Juraszek, Ewa Lachert, Krzysztof Lipiński, Andrzej Stojda

Właściciel patentu: Centralne Laboratorium Kopalnych Surowców Chemicznych, Machów (Polska)

Sposób otrzymywania z wód zasolonych wody zdemineralizowanej oraz solanki przydatnej dla produkcji sody, chloru lub soli warzonej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania z wód zasolonych, zwłaszcza wód dołowych z kopalni węgla, wody zdemineralizowanej oraz solanki zateżonej, oczyszczonej, przydatnej dla produkcji sody, chloru lub soli warzonej.

Zagadnienie odsalania wód zasolonych pojawiło się głównie w związku z rozwojem przemysłu węglowego.

Przy wydobywaniu węgla z kopalń otrzymuje się jako uciążliwy odpad duże masy wód dołowych silnie zasolonych, odprowadzanych przeważnie bezpośrednio do rzek.

Według jednego ze znanych sposobów, woda zasolona jest poddawana korekcji składu tak, aby siarczany występowały jako siarczan wapnia, następnie woda ta jest podgrzewana, dosycana solą stałą i wprowadzona do aparatu, w którym następuje wytrącenie siarczanu wapnia w podwyższonej temperaturze.

Uwolniona od siarczanu wapnia solanka jest wprowadzana do komór rozprężeniowych, przy czym następuje częściowe odparowanie solanki i związana z tym krystalizacja w oddzielnym aparacie części chlorku sodowego, który stanowi produkt gotowy procesu po oddzieleniu go od solanki, przemyciu i wysuszeniu. Ciepło oparów z komór rozprężeniowych jest wyzyskane dla podgrzania solanki przed jej dosyceniem solą, przy czym kondensat stanowi produkt gotowy jako woda użyt-

2

kowa. Solanka po oddzieleniu od wykrystalizowanej soli warzonej przechodzi przez następny system komór rozprężeniowych do krystalizatora, w którym krystalizuje sól gorszej jakości, wykorzystywana następnie do dosycania wody zasolonej. Pozostała solanka jest zwracana do procesu.

Rozwiązanie to ma tę wadę, że chlorek sodowy zawarty w wodzie zasolonej może być utylizowany wyłącznie jako sól warzona. Proces nie przewiduje bowiem oczyszczania od jonów magnezu, co dyskwalifikowałoby solankę otrzymaną zamiast soli kuchennej. Wobec tego, że zapotrzebowanie na sól warzoną jest niewielkie, w przeciwieństwie do zapotrzebowania na solanki zateżone, przydatne dla przemysłu chemicznego, zastosowanie tego sposobu jest ograniczone do konwertowania niewielkiej części całej masy wód kopalnianych.

Inną wadą tego sposobu jest konieczność doprowadzenia do stechiometrycznego stosunku jonów wapnia i siarczanowych, co w przypadku nadmiaru wapnia powoduje kosztowne zużycie siarczanu sodu.

Inny znany sposób obróbki zasolonych wód polega na podgrzaniu wody zasolonej i potraktowaniu jej mlekiem wapiennym lub ługiem sodowym oraz roztworem siarczanu sodu, co powoduje strącanie jonów magnezu i znacznej części jonów wapnia. Oczyszczona w ten sposób woda zasolona jest zateżona do stężenia około 150 g NaCl/l i przesyłana do kopalni soli celem jej dosycenia w złożu solnym.

Dosycona solanka stanowi produkt gotowy procesu.

Sposób ten ma tę niedogodność, że dosycanie w złożu solnym podtężonej solanki zwiększa dwukrotnie ilość chlorku sodowego, który należy wykorzystać w przemyśle chemicznym. W przypadku, gdy ilość soli zawarta w wodach zasolonych, zrzu-
canych dotychczas do rzek jest w przybliżeniu
równa zapotrzebowaniu na sól, opisany sposób po-
zwoliłby na wykorzystanie jedynie połowy zasolo-
nych wód kopalnianych. Inną wadą tego sposobu
jest konieczność użycia kosztownego siarczanu so-
du, jak również to, że woda zasolona jest oczyszczana
od siarczanu wapnia przed jej zateżeniem, co
powoduje, że pozostały po oczyszczeniu siarczan
wapnia jest zateżany wraz z wodą zasoloną, tak,
że zateżona półsolanka jest niemal nasycona siar-
czanem wapnia i wymaga bardzo kosztownego
oczyszczania od siarczanów.

Celem wynalazku jest rozwiązanie problemu
ochrony wód powierzchniowych przed nadmiernym
zasoleniem zrzuconymi do rzek zasolonymi wodami
kopalnianymi z jednoczesnym wykorzystaniem za-
solonych wód jako surowca do uzyskania warto-
ściowych produktów: wody zdemineralizowanej,
solanki zateżonej — oczyszczonej oraz ewentualnie
jodu, bromu, siarczanu magnezu i kredy strą-
conej.

Zadaniem sposobu obróbki zasolonych wód ko-
palnianych według wynalazku jest wykorzystanie
możliwie dużej ilości wód zasolonych, przy czym
proces obróbki daje jako produkt końcowy solan-
kę nasyconą, oczyszczoną, nie zaś sól warzoną, ze
względu na strukturę zapotrzebowania na sól, jed-
nocześnie doprowadza do głębokiego oczyszczania,
zwłaszcza od jonów magnezu, wapnia i siarcza-
nowych i umożliwia wykorzystanie zanieczyszczeń
zawartych w wodach zasolonych np. magnezu, wa-
pnia, siarczanów, jodu i bromu dla polepszenia
ekonomiki procesu.

Według wynalazku zasolona woda jest najpierw
częściowo oczyszczona od jonów wapnia i magne-
zu w celu zabezpieczenia aparatów przed zarasta-
niem kamieniem kotłowym siarczanowym oraz
uzdatniania otrzymanej po zateżeniu solanki dla
potrzeb odbiorców. Oczyszczenie to prowadzi się
traktując wodę roztworem sody i wapnia z takim
wyliczeniem, aby pozostający w wodzie zasolonej
wapń nie zagrażał aparaturze zarastaniem kamie-
niem kotłowym siarczanowym, a pozostająca w wo-
dzie zasolonej molowa zawartość jonu magnezowe-
go nieco przewyższała molową zawartość jonu siar-
czanowego. Powstający przy oczyszczaniu osad wę-
glianu wapnia i wodorotlenku magnezu może być
użyty do produkcji zasadowego węglanu magnezu
znanymi metodami.

Następną operacją jest usunięcie z wody zaso-
lonej węglanów, przez zakwaszenie i odgazowa-
nie wody zasolonej pod próżnią. Operacja ta ma
na celu zabezpieczenie aparatury przed zarastaniem
kamieniem kotłowym węglanowym.

Po skorygowaniu pH, woda zasolona jest zate-
żana przez destylację do stanu bliskiego nasycenia
chlorkiem sodowym i siarczanem wapnia. W wy-

niku tej operacji otrzymuje się wodę zdeminerali-
zowaną jako produkt gotowy oraz solankę zateżoną.

Solankę zateżoną utlenia się gazowym chlorkiem,
wydmuchuje się powietrzem uwolniony jod, odzy-
skiwany następnie z mieszaniny gazowej przez re-
dukcję dwutlenkiem siarki i absorpcję w wodzie.
Solankę odjodowaną utlenia się ponownie chlorem
i wydmuchuje powietrzem uwolniony brom, odzy-
skiwany następnie z mieszaniny gazowej przez
jego redukcję dwutlenkiem siarki i absorpcję
w wodzie. Otrzymane roztwory kwasów jodowo-
dorowego i bromowodorowego oczyszcza się przez
destylację, przy czym oczyszczone kwasy jodowo-
dorowy i bromowodorowy stanowią produkty go-
towe procesu. Otrzymaną odjodowaną i odbromo-
waną solankę neutralizuje się dwutlenkiem siarki
i mlekiem wapiennym.

Następną dalszą operacją jest podgrzewanie so-
lanki do temperatury około 180°C i potraktowanie
jej mlekiem wapiennym w takiej ilości, aby wy-
trącić całą zawartość magnezu w postaci wodo-
rotlenku, przy czym wobec pozostawienia po opi-
sanym poprzednio pierwszym oczyszczeniu ilości
magnezu przewyższającej molowo ilość siarczanów,
uzyskuje się wytrącanie siarczanu wapnia przy
nadmiarze jonów wapniowych. Prowadzi to do
głębokiego oczyszczania od jonów siarczanowych.

Solankę wraz z wytrąconymi częściowo osa-
dami wprowadza się do aparatu ciśnieniowego,
w którym następuje krystalizacja i sedimentacja
współwytrąconego osadu siarczanu wapnia i wo-
doro-
tlenku magnezu. Po oddzieleniu od solanki,
osad siarczanu wapnia i wodorotlenku magnezu
może być użyty bezpośrednio do produkcji siar-
czanu magnezu przez jego karbonizację, przepro-
wadzającą siarczan wapnia w węglan wapnia
a wodorotlenek magnezu w siarczan magnezu, na-
stępnie oddzielenie powstałego roztworu siarczanu
magnezu od osadów i następne zateżenie i krystali-
zację uwodnionego siarczanu magnezu, stanowiące-
go produkt gotowy. W przeciwieństwie do znanych
metod nie jest konieczna wstępna karbonizacja osa-
du, gdyż wskutek warunków współwytrącania
siarczanu wapnia i wodorotlenku magnezu otrzy-
muje się osad o dobrych własnościach filtracyj-
nych bez żadnych dodatkowych zabiegów.

Solanka oddzielona od osadu siarczanu wapnia
i wodorotlenku magnezu jest oczyszczona z resztek
wapnia przez wytrącenie go roztworem sody, przy
czym otrzymuje się kredę strącaną, stanowiącą
produkt końcowy po odmyciu jej i wysuszeniu.

Oczyszczona solanka stanowiąca produkt końco-
wy procesu, może być zastosowana do produkcji
sody, chloru lub soli warzonej.

Opisana metoda polegająca na wytrącaniu ma-
gnezu i wapnia w trzech etapach w odpowiednio
obliczonych ilościach daje szereg korzyści, pozwala
bowiem na szczególnie łatwą technologicznie i ko-
rzystną ekonomicznie produkcję uboczną kredy
strącanej, jodu i bromu.

Sposób według wynalazku pozwala również, jak
inne metody oczyszczania solanek na odzysk
magnezu ze szlamów powstających jako produkt
uboczny przy oczyszczaniu wstępnym solanki.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w poniższym przykładzie wykonania.

Do procesu jest kierowane 13.000 m³/dobę zasolonej wody kopalnianej o następującym składzie w g/l:

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁺⁺	CO ₃ ⁺⁺	J ⁻	Br ⁻
25	0,3	1,3	1,2	43	1,9	0,2	0,01	0,08

Do wody zasolonej dodaje się 19 t/dobę wapna palonego w postaci mleka wapiennego przyrządzonego na wodzie zasolonej oraz 74 t/dobę sody w roztworze 10% w oczyszczonej wodzie zasolonej.

Wydzielone osady wodorotlenku magnezu i węglanu wapnia oddziela się przed sedymentacją. Wstępnie oczyszczona woda kopalniana zawiera w g/l:

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁺⁺	CO ₃ ⁺⁺	J ⁻	Br ⁻
27	0,3	0,2	0,6	43	1,9	0,1	0,01	0,08

Do wstępnie oczyszczonej wody kopalnianej dodaje się 2,5 t/dobę kwasu siarkowego 98% przeprowadzając węglany w dwutlenek węgla, usuwany przez odparowanie pod próżnią. Następnie koryguje się pH wody zasolonej dodając 0,3 t/dobę ługu sodowego w 10% roztworze. Woda zasolona jest w następnej operacji zateżniana w baterii wyparnej, w której następuje odparowanie 10.000 m³/dobę wody zmineralizowanej, stanowiącej produkt gotowy procesu.

Pozostaje 3.000 m³/dobę solanki o składzie w g/l:

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁺⁺	CO ₃ ⁺⁺	J ⁻	Br ⁻
118	1,2	0,8	2,6	185	9,0	—	0,04	0,35

Otrzymaną solankę zakwasza się kwasem siarkowym w ilości 1 t/dobę, wysyca się gazowym chlorem w ilości 100 kg/dobę i podaje na wieżę z wypełnieniem, przez którą przeciąga się w przeciwnym kierunku powietrze w ilości 600.000 Nm³/dobę. Wobec podwyższonej do 60°C temperatury solanki powietrze wysyca się parami jodu. Po wyjściu z wieży powietrze z parami jodu jest traktowane gazowym dwutlenkiem siarki w ilości 60 kg/dobę.

Następuje redukcja jodu do jodowodoru, który jest absorbowany w następnej wieży i oddzielany od powstającego kwasu siarkowego przez destylację. Kwas siarkowy powstający w ilości 90 kg/dobę używany jest do zakwaszania następnych porcji solanki, a kwas jodowodorowy, powstający w ilości 90 kg/dobę stanowi produkt gotowy do procesu. Odjodowana solanka zawiera jeszcze 0,01 g/l jodu, którego nie odzyskuje się.

Odjodowaną solankę wysyca się ponownie gazowym chlorem w ilości 500 kg/dobę i podobnie

jak w procesie odjodowania uwalnia się brom z solanki powietrzem zużywając 800.000 m³/dobę powietrza.

Pary bromu w powietrzu redukuje się gazowym dwutlenkiem siarki w ilości 660 kg/dobę, a powstający kwas siarkowy i bromowodorowy absorbuje się i rozdziela przez destylację otrzymując 900 kg/dobę kwasu bromowodorowego, stanowiącego produkt gotowy procesu. Powstający w ilości 1000 kg/dobę kwas siarkowy zawraca się do procesu.

W odbromowanej solance redukuje się pozostałe utleniacze tj. wolny brom i chlor gazowym dwutlenkiem siarki w ilości 100 kg/dobę. Solanka ta ma następujący skład w g/l:

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁺⁺	CO ₃ ⁺⁺	J ⁻	Br ⁻
118	1,2	0,8	2,6	185	9,0	—	0,01	0,06

Solankę tę podgrzewa się do temperatury 185°C i traktuje mlekiem wapiennym przyrządzonym z wapna palonego w ilości 22 t/dobę, po czym wprowadza do aparatu, w którym następuje krystalizacja i sedymentacja wytrąconych wodorotlenku magnezu i siarczanu wapnia. Wydzielony osad kieruje się do produkcji siarczanu magnezu przez wysycenie go w temperaturze 90°C dwutlenkiem węgla w ilości 12 t/dobę co przeprowadza siarczan wapnia w węglan wapnia a wodorotlenek magnezu w siarczan magnezu.

Roztwór siarczanu magnezu zateża się przez odparowanie i krystalizuje otrzymując 50 t/dobę uwodnionego siarczanu magnezu będącego gotowym produktem. Oczyszczona od osadów solanka przechodzi przez wymiennik ciepła, w którym ogrzewa solankę odbromowaną.

Skład solanki w g/l po oczyszczeniu jest następujący:

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁺⁺	J ⁻	Br ⁻
118	1,2	1,8	—	185	0,8	0,01	0,06

Do solanki dodaje się 15 t/dobę sody w roztworze, otrzymując 14 t/dobę kredy strąconej, która po odmyciu od solanki i wysuszeniu stanowi produkt gotowy procesu. Oczyszczona od wapnia solanka stanowi produkt gotowy procesu. Jej skład w g/l jest następujący:

Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	Cl ⁻	SO ₄ ⁺⁺	J ⁻	Br ⁻
120	1,2	—	—	185	0,8	0,01	0,06

Solanka ta może służyć jako surowiec do produkcji sody, chloru lub soli warzonej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania z wód zasolonych wody zdemineralizowanej oraz solanki przydatnej dla produkcji sody, chloru lub soli warzonej **znamienny tym**, że usuwa się z wody zasolonej część jonów wapnia i magnezu przez ich wytrącanie roztworem sody i wapnia, następnie zatęża się przez destylację częściowo oczyszczoną wodę zasoloną do stanu bliskiego nasycenia, po czym podgrzewa do

temperatury 140° do 200°C, zadaje się mlekiem wapiennym w ilości stechiometrycznej w stosunku do zawartości jonów magnezu i krystalizuje wspólnie wytrącone osady wodorotlenku magnezu i siarczanu wapnia, oddzielone następnie od solanki przez sedymentację i filtrację i wykorzystywane do produkcji siarczanu magnezu, przy czym z oczyszczonej solanki odzyskuje się jod, brom i kredę strącaną znanymi metodami.