



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 20.01.77 (P. 195436)

Pierwszeństwo: 22.01.76 Hiszpania

Zgłoszenie ogłoszono: 27.02.78

Opis patentowy opublikowano: 31.07.1980

Int. Cl.² C01D 3/18
C01D 3/14

CZYTELNIA

Urząd Patentowy
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Eduardo Diaz Nogueira, Jose Manuel Regife
Vega, Madryt (Hiszpania)

Sposób oczyszczania solanki

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób oczyszczania solanki na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami.

W procesie elektrolitycznego wytwarzania chloru i sody kaustycznej zarówno w elektrolizerach przeponowych jak i rtęciowych, jako elektrolit stosuje się roztwór chlorku sodu. Roztwór ten, zwany dalej solanką, sporządza się przez rozpuszczenie zwykłej soli stosowanej do celów przemysłowych. Zawsze przed poddaniem solanki elektrolizie należy usunąć z niej zanieczyszczenia, wprowadzone z solą.

W zależności od pochodzenia surowca (soli) zawartość zanieczyszczeń jest zmienna, ale zawsze znaczną ich część stanowią kationy wapnia i magnezu, oraz mniejsze ilości niektórych kationów ciężkich (żelaza, wanadu itd.).

Znane sposoby oczyszczania solanki z zawartych w niej zanieczyszczeń polegają na wytrącaniu tych zanieczyszczeń w postaci wodorotlenków lub węglanów np. w postaci $Mg(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $CaCO_3$ itd. przez dodanie do solanki wodorotlenku sodu i sody lub węglanu baru.

Wytrącone stałe osady mają bardzo małe rozmiary cząstek, są pół-koloidami i trudno je oddzielić. Dlatego w znanych sposobach oczyszczania solanki wytrącone ciała stałe oddziela się na drodze flokulacji, dekantacji i filtracji, prowadzących do otrzymania szlamowatej pozostałości.

Gdy solankę poddaje się elektrolizie w elektrolizerach rtęciowych, szlam powstający w operacji

2

oczyszczania solanki jest zanieczyszczony rtęcią, której obecność utrudnia usuwanie pozostałości po oczyszczaniu ze względu na zanieczyszczanie środowiska. Tak więc, w znanych sposobach oczyszczania solanki usuwa się zawarte w niej kationy, stanowiące zanieczyszczenia (Ca, Mg, Fe itd.) na drodze strącania, dekantacji i filtracji.

Sposób oczyszczania solanki według wynalazku polega na usuwaniu z niej zanieczyszczeń na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami. Solankę doprowadza się do zetknięcia z nie mieszącą się z nią fazą organiczną, co powoduje przejście zanieczyszczeń z solanki do fazy organicznej w etapie ekstrakcji, w którym otrzymuje się czystą solankę i fazę organiczną, zawierającą zanieczyszczenia. W następnym etapie, zwanym etapem powtórnej ekstrakcji, zanieczyszczenia te usuwa się z fazy organicznej, traktując ją kwasem. Otrzymuje się fazę organiczną, nadającą się do zawracania do etapu ekstrakcji. Zanieczyszczenia usuwa się z układu w postaci stężonego roztworu odpowiednich soli, zwykle w postaci roztworu chlorków wapnia, magnezu, żelaza itd., nie zawierającego rtęci.

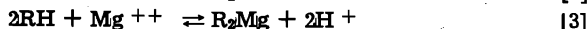
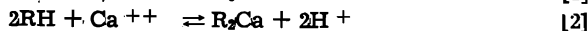
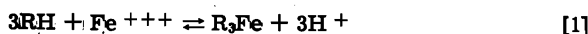
Uogólniając, sposób według wynalazku polega na ekstrahowaniu zanieczyszczeń z solanki i usuwaniu ich z procesu w postaci stężonego roztworu tych zanieczyszczeń. Osiąga się to w dwóch podstawowych etapach, ekstrakcji i powtórnej ekstrakcji, a faza organiczna służy jako pośredni nośnik.

Faza organiczna, stosowana w sposobie według wynalazku, składa się z trzech składników, z których tylko jeden jest składnikiem aktywnym, a pozostałe spełniają funkcję rozcieńczalnika i modyfikatora.

Rozcieńczalnik stanowi główny składnik fazy organicznej. Służy on jako nośnik i rozpuszczalnik składnika aktywnego. Stanowią go frakcje pochodzące z destylacji ropy naftowej, typu nafty lub oleju gazowego.

Jako modyfikator stosuje się ester alkilowy kwasu fosforowego, fosfinotlenek lub alkohol o długim łańcuchu alkilowym o ciężarze cząsteczkowym powyżej 100. Spełnia on w fazie organicznej funkcję drugorzędą, jego stężenie jest ograniczone a jego obecność w fazie organicznej ułatwia lub wspomaga rozdzielanie faz w etapach ekstrakcji.

Składnik aktywny fazy organicznej stanowi kwas alkilofosforowy o ciężarze cząsteczkowym powyżej 200, korzystnie kwas dwu-2-etyloheksylofosforowy, znany pod uproszczoną nazwą D2EHPA. Stanowi on rzeczywisty reagent fazy organicznej biorący udział w ekstrakcji. Kwas ten reaguje z zanieczyszczeniami i reakcje te są zasadniczymi reakcjami zachodzącymi w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku. Reakcje te można przedstawić następującymi równaniami, w których dla uproszczenia kwas dwu-2-etyloheksylofosforowy przedstawiono wzorem RH, a anion kwasu jako rodnik R, przy czym zarówno kwas o wzorze RH jak i rodnik R zawsze występują w fazie organicznej:



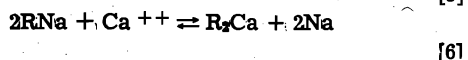
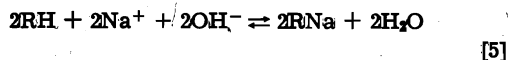
Ekstrahowanie każdego kationu zależy od pH roztworu a kolejność ekstrakcji jest następująca: $Fe > Ca \geq Mg$.

Dla całkowitego wyekstrahowania wszystkich zanieczyszczeń konieczne jest, aby reakcje [1], [2] i [3] przebiegały w kierunku z lewa na prawo, co osiąga się przez zobojętnianie powstających jonów wodorowych. Zobojętnianie to prowadzi się jednocześnie z operacją ekstrakcji lub poprzedzać ekstrakcję. W zasadzie obydwa te procesy są chemicznie równoważne, a różnice w ich prowadzeniu pokazano przykładowo niżej dla przypadku ekstrakcji wapnia.

Reakcja zobojętniania z jednoczesną ekstrakcją lub przy regulowanym pH przebiega następująco:

$$2RH + Ca^{++} + OH^- \rightleftharpoons R_2Ca + 2H_2O \quad [4]$$

Reakcja zobojętniania przed ekstrakcją przebiega następująco:



W pierwszym etapie kwas zobojętnia się sodą kaustyczną i w wyniku reakcji z solanką, następuje wymiana Na^+ na Ca^{++} . Suma reakcji [5] i [6] jest równoważna reakcji [4].

W każdym przypadku, aby można było ekstrahować zanieczyszczenia z solanki, należy zobojętniać

kwas powstający podczas ekstrakcji przez dodawanie do układu sody kaustycznej. Korzystnie prowadzi się ekstrakcję przy pH wynoszącym 4—9, co osiąga się przez dodawanie alkaliów, zwłaszcza sody kaustycznej.

Po wyekstrahowaniu zanieczyszczeń z solanki, następny etap procesu stanowi powtórna ekstrakcja, polegająca na przeniesieniu zanieczyszczeń, zawartych w fazie organicznej do fazy wodnej innej niż solanka. Osiąga się to, doprowadzając do zetknięcia fazy organicznej z silnym kwasem o odpowiednim stężeniu, korzystnie z kwasem solnym.

Reakcje zachodzące w etapie powtórnej ekstrakcji są reakcjami [1], [2] i [3], przebiegającymi od strony prawej do lewej. Następuje wówczas wymiana „zanieczyszczenia” kationowego na jon wodoru.

Zarówno operację ekstrakcji jak i powtórnej ekstrakcji można prowadzić w dowolnych urządzeniach do prowadzenia ekstrakcji rozpuszczalnikami, a korzystnie prowadzi się je w mieszalnikach-odstojnikach. Ten rodzaj urządzeń stosowano w podanych dalej przykładach.

Czas potrzebny na zmieszanie lub zetknięcie fazy organicznej z fazą wodną w celu osiągnięcia równowagi zależy od stężenia zanieczyszczeń w fazie organicznej i w fazie wodnej oraz od stopnia mieszania, nie przekracza on jednak 10 minut, korzystnie zaś 3 minut.

Rozdzielanie faz po ekstrakcji lub powtórnej ekstrakcji nie przedstawia żadnych trudności, jeśli faza organiczna zawiera odpowiedni modyfikator.

W czasie całego czasu trwania procesu utrzymuje się temperaturę 10—90°C.

Stężenie kwasu, korzystnie kwasu dwu-2-etyloheksylofosforowego w fazie organicznej wynosi 0,1—20% objętościowo/objętościowych a stężenie modyfikatora, zwłaszcza fosforanu trójbutylu, 0—15% objętościowo/objętościowych. Dobór odpowiednich stężeń zależy od rodzaju i stężenia zanieczyszczeń.

W etapie powtórnej ekstrakcji stosuje się dowolne kwasy nieorganiczne, korzystnie roztwory 1—13 molowego kwasu solnego.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony na rysunku, który przedstawia schemat procesu oczyszczania solanki według wynalazku oraz w poniższych przykładach wykonania.

Przykład I. W przykładzie tym przedstawiono wpływ stężenia kwasu dwu-2-etyloheksylofosforowego na oczyszczanie solanki.

Solankę o następującym składzie: NaCl — 305 g, Ca — 140 mg/l, Mg — 69 mg/l, Fe — 10 mg/l doprowadza się do zetknięcia z trzema fazami organicznymi o stężeniu D2EHPA wynoszącym 2, 5 i 20%. Podczas ekstrakcji reguluje się wartość pH solanki, dodając sodę kaustyczną tak, że po ekstrakcji pH wynosi 6—6,5. Otrzymuje się solankę o następującej zawartości zanieczyszczeń:

Przykład II. Przykład ten pokazuje, że obecność w fazie organicznej jako modyfikatora fosforanu trójbutylu wywiera nieznaczny wpływ na wyniki ekstrakcji, natomiast znacznie skraca czas, potrzebny na rozdzielanie faz po ekstrakcji.

Próba nr	Faza orga- niczna % D2EHPA (objętościo- wo/objętościo- wy)	Zawartość zanieczyszczeń w solance po ekstrakcji mg/l		
		Ca	Mg	Fe
1	2	16	15	1
2	5	8	9	1
3	20	5	4	1

Solanka, oczyszczana w pojedynczym etapie ekstrakcji, ma następujący skład: NaCl — 296 g/l, Ca — 140 mg/l, Mg — 150 mg/l, Fe — 2 mg/l. Solankę tę doprowadza się do zetknięcia z fazami organicznymi w stosunku objętościowym 1:1 w temperaturze 40°C i miesza w ciągu 10 minut.

Podczas ekstrakowania dodaje się sodę kaustyczną tak, aby pH solanki po ekstrakcji wynosiło 6,5–7,0. Mierzy się czas, potrzebny do rozdzielania faz i oznacza zawartość zanieczyszczeń w otrzymanej oczyszczonej solance, otrzymując następujące wyniki:

Próba nr	Skład fazy organicznej % objętościo- wo/objętościo- wy		Czas roz- dzie- la- nia faz, sek.	Zawartość zanieczyszczeń w solance mg/l		
	D2EHPA	TBP*		Mg	Ca	Fe
1	5	0	110	34	8	1
2	5	2	70	36	6	1

* TBP oznacza fosforan trójbutylu

Przykład III. Przykład ten przedstawia możliwość powtórnej ekstrakcji zanieczyszczeń, wyekstrahowanych z solanki, z fazy organicznej przez zetknięcie jej z kwasem.

Fazę organiczną o następującym składzie:

D2EHPA	20% objętościowo/objętościowych
Fosforan trójbutylu	0,5% objętościowo/objętościowych
Olej gazowy	97,5% objętościowo/objętościowych
Ca	450 mg/l
Mg	200 mg/l
Fe	2 mg/l

poddaje się procesowi powtórnej ekstrakcji 4 molarnym roztworem kwasu solnego, prowadzonej w temperaturze 30°C przy stosunku fazy organicznej do roztworu kwasu wynoszącym 50, w dwuetapowym procesie prowadzonym przeciwnieprądowo. Otrzymuje się w ten sposób oczyszczoną fazę organiczną i zawierający zanieczyszczenia roztwór kwasu solnego.

Otrzymane fazy zawierają następującą ilość zanieczyszczeń:

faza organiczna:

Ca — 4 mg/l, Mg — 6 mg/l, Fe — 1 mg/l

wodny roztwór:

Ca — 23 g/l, Mg — 9,6 g/l, Fe — 0,1 g/l,
kwas solny [30 g/l

Przykład IV. Przykład ten podaje wyniki, uzyskane w procesie oczyszczania solanki, prowadzonym w sposób ciągły w instalacji półtechnicznej. Schematycznie przebieg tego procesu przedstawiono na rysunku, na którym etap ekstrakcji (czterostopniowej) oznaczono symbolem I, etap powtórnej ekstrakcji (dwustopniowej) oznaczano symbolem II a faza organiczna i faza wodna przepływają w przeciwnieprądzie, zaś poszczególne strumienie oznaczono cyframi arabskimi.

Stosuje się fazę organiczną o następującym składzie:

kwas dwu-2-etyloheksylofosforowy	1% objętościowo/objętościowy
fosforan trójbutylu	1% objętościowo/objętościowy
olej gazowy	0,25% objętościowo/objętościowy
	98,75% objętościowo/objętościowych

W celu regulowania pH podczas ekstrakcji stosuje się roztwór sody kaustycznej o stężeniu 20 g/l.

W poniższym zestawieniu przedstawiono kolejność, wydajności i składy zasadniczych strumieni, przedstawionych na rysunku i oznaczonych tam cyframi arabskimi.

Sym- bol na rys.	Rodzaj materiału	Wy- daj- ność ml/ /min	Skład w mg/l		
			Ca	Mg	Fe
1	zanieczyszczona solanka (300 g/l NaCl)	750	145	20	1
2	oczyszczona solanka	750	3	3	1
3	roztwór sody	23	—	—	—
4	faza organiczna	525	1	1	1
5	faza organiczna zawierająca zanieczyszczenia	525	205	23	1
6	kwas do powtórnej ekstrakcji	6	—	—	—
7	ekstrakt wodny	6	18000	2200	100

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób oczyszczania solanki na drodze ekstrakcji rozpuszczalnikami, **znamienny tym**, że ekstrakcję prowadzi się w dwóch etapach, przy czym w pierwszym etapie ekstrakcji solanki fazą organiczną zawierającą jako składnik aktywny kwas alkilofosforowy usuwa się z solanki zanieczyszczenia takie jak wapń, magnez i żelazo, otrzymując oczyszczoną solankę i fazę organiczną zawierającą zanieczyszczenia, a w drugim etapie, stanowiącym etap powtórnej ekstrakcji, fazę organiczną ekstrahuje się wodnym roztworem kwasu,

przenosząc zanieczyszczenia z fazy organicznej do wodnego roztworu kwasu nieorganicznego otrzymując fazę organiczną pozbawioną zanieczyszczeń, zdolną do zwracania do etapu ekstrakcji i wodny roztwór kwasu zawierający kationy pierwotnie zanieczyszczające solankę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do ekstrakcji stosuje się fazę organiczną, składającą się z kwasu alkilofosforowego o ciężarze cząsteczkowym powyżej 200, modyfikatora stanowiącego ester alkilowy kwasu fosforowego, fosfinotlenek lub alkohol tłuszczowy o ciężarze cząsteczkowym ponad 100 i rozcieńczalnika, stanowiącego mieszaninę węglowodorów zwłaszcza typu nafty lub oleju gazowego.

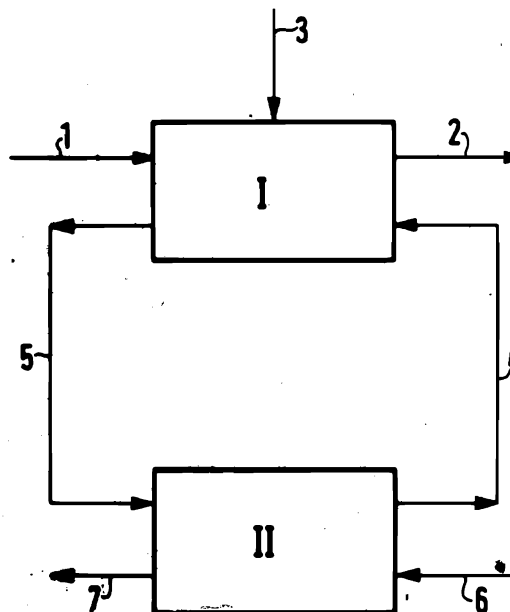
3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że stosuje się fazę organiczną, w której stężenie kwasu alkilofosforowego, korzystnie kwasu

dwu-2-etyloheksylofosforowego wynosi 0,1 — 20% objętościowo/objętościowych a stężenie ewentualnie zawartego w niej modyfikatora, korzystnie fosforanu trójbutylu, wynosi do 15% objętościowo/objętościowych, przy czym stężenia te zależą od zanieczyszczeń zawartych w solance.

4. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że podczas ekstrakcji reguluje się wartość pH roztworu w granicach 4—9, dodając alkalia, korzystnie sodę kaustyczną.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że fazę organiczną zawierającą zanieczyszczenia poddaje się powtórnej ekstrakcji roztworem silnego kwasu, korzystnie 1—13 molowego kwasu solnego.

6. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że zobojętnia się kwas alkilofosforowy zawarty w fazie organicznej, dodając alkalia pomiędzy etapem ekstrakcji a etapem powtórnej ekstrakcji.



CZYTELNIA

Urzędu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej (Londyńskiej)