

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

54039

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 14. III. 1966 (P 113 491)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 25. IX. 1967

Kl. 12 I, 3/68

MKP C 01 d 3/08

UKD 661.424/426

Twórca wynalazku: mgr Krzysztof Lipiński

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

Sposób otrzymywania solanki z zasolonych wód

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania solanki stosowanej do ługowania złoża solnego z równoczesnym otrzymywaniem wody zdemineralizowanej nadającej się do celów spożywczych i przemysłowych, z zasolonych wód pochodzących z kopalń rud, węgla kamiennego i brunatnego oraz z zakładów przemysłu chemicznego.

Zasolone wody, występujące w znacznych ilościach, np. w okęgach wydobywania rud oraz węgla kamiennego i brunatnego, oraz w zakładach przemysłu chemicznego stanowią uciążliwy produkt, który ze względu na zawartość w nich jonów Na^+ , Mg^{++} , Ca^{++} , Cl^- i SO_4^{--} nie można odprowadzać do naturalnych zbiorników wód, jak rzeki i jeziora.

Sposób według wynalazku umożliwia dzięki odpowiedniemu fizyko-chemicznemu przerobowi tych wód, zastosowanie ich w sposób ekonomiczny w kopalniach soli do ługowania złoża solnego i otrzymywania na tej drodze solanki stanowiącej surowiec do produkcji soli warzonej, sodu lub chloru. Dotychczas do ługowania złoża soli stosuje się wodę lub ługi obiegowe.

Stwierdzono, że przerób wód zasolonych przebiega w sposób korzystny, przy łącznej zawartości w nich jonów Cl^- i SO_4^{--} powyżej 30 g/l zwłaszcza 40—60 g/l. W przypadku wód zasolonych bardziej rozcieńczonych należy je więc zatężyć jedną z metod stosowanych do demineralizacji wód, np. na drodze elektrodializy, wymrażania, ekstrakcji, destylacji na wyparkach lub otrzymywania kryształów

2

uwodnionych. Przy procesie tym otrzymuje się jednocześnie wodę zdemineralizowaną nadającą się do celów spożywczych i przemysłowych.

Z wód zasolonych o pożądanej zawartości jonów Cl^- i SO_4^{--} otrzymuje się sposobem według wynalazku wodę nadającą się dla celów spożywczych i dla przemysłu oraz solankę pozbawioną jonów Mg^{++} , Ca^{++} i SO_4^{--} i zawierającą 120—200 g NaCl/l , korzystnie 150 g NaCl/l , którą skierowuje się do ługowania złoża soli kamiennej, lub soli odpadowej.

Sposobem według wynalazku wody zasolone o pożądanej zawartości jonów Cl^- i SO_4^{--} poddaje się dalszej obróbce w celu usunięcia jonów Mg^{++} , Ca^{++} i SO_4^{--} i zatężenia tych wód do zawartości 120—200 g NaCl/litr korzystnie 150 g NaCl/litr .

Sposobem według wynalazku wody zasolone zawierające ponad 30 g jonów Cl^- i SO_4^{--} na liter ogrzewa się w autoklawie do temperatury 120—190°C, najkorzystniej do temperatury 180°C, zadaje się roztworem Ca(OH)_2 lub NaOH i roztworem NaSO_4 , w ilości potrzebnej do wytrącenia jonów Mg^{++} i Ca^{++} utrzymując tę temperaturę w przeciągu około 30 minut.

W tych warunkach następuje wytrącenie grubo-kryształicznego, łatwo odsączalnego osadu Mg(OH)_2 i CaSO_4 , który w tej temperaturze jest praktycznie nierozpuszczalny w roztworze NaCl . Po odsączeniu powstałego osadu gorący roztwór NaCl przekazuje się na wyparkę, najlepiej wielostopniową, w której

odparowuje się około 30–80% wody, mającej zastosowanie do celów spożywczych lub przemysłowych i otrzymuje się czystą solankę, zawierającą około 150 g NaCl/litr. Solankę tę skierowuje się do kopalni do ługowania złoża solnego.

W przypadku jeżeli zasolone wody zawierają jony K^+ , korzystna jest odmiana sposobu polegająca na ogrzaniu w autoklawie do $180^\circ C$ samych wód zasolonych, bez dodatku odczynników strącających. Następnie wtedy wytrącenie $CaSO_4$, który odsąca się a przesącz zadaje roztworem fosforanu sodowego lub kwasu fosforowego i amoniaku w ilości potrzebnej do wytrącenia jonów magnezu i potasu w postaci fosforanu magnezowo-potasowego lub fosforanu magnezowo-potasowo-amonowego, stanowiących cenne nawozy. Po przesączeniu zagęszcza się przesącz do zawartości 120–200 g, korzystnie 150 g NaCl/litr i skierowuje do kopalni soli.

Przykład I. 10.000 cm^3 zasolonej wody, zawierającej w litrze Cl^- — 64,5 g, SO_4^{2-} — 2,3 g, Mg^{++} — 1,01 g, Ca^{++} — 1,13 g i Na^+ — 43,3 g zadano 180 cm^3 mleka wapiennego o stężeniu 15% $Ca(OH)_2$ oraz 290 cm^3 roztworu soli glauberskiej o stężeniu 20% Na_2SO_4 . Po ogrzewaniu w autoklawie w przeciągu 30 minut w temperaturze $180^\circ C$ przesączono otrzymaną zawiesinę na filtrze piankowym i zatężono na wyparce, otrzymując 3.500 cm^3 wody destylowanej i 6.750 cm^3 solanki, zawierającej w litrze 157 g NaCl. Po ostudzeniu solankę przepuszczono przez naczynie wypełnione kawałkami soli kamiennej i otrzymano 6.700 cm^3 solanki zawierającej w litrze: Cl^- — 185 g, SO_4^{2-} — 31 g; Mg^{++} — 0,33 Ca^{++} — 1,3 g i Na^+ — 122 g.

Przykład II. 10.000 cm^3 zasolonej wody zawierającej w litrze: Cl^- — 45,0 g; SO_4^{2-} — 3,3 g; Mg^{++} — 2,4 g; Ca^{++} — 1,4 g; K^+ — 5,6 g i Na^+ — 22,3 g, podgrzewano w autoklawie w temperaturze $180^\circ C$ przez 30 minut i następnie przesączano na filtrze piankowym.

Otrzymany przesącz zadano 33 cm^3 roztworu Na_2HPO_4 o stężeniu 50% i wytrącony osad odsą-

czano na filtrze piankowym a przesącz zatężano na wyparce otrzymując 5.400 cm^3 wody destylowanej i 4.600 cm^3 solanki zawierającej w litrze 160 g NaCl. Po ostudzeniu solankę przepuszczano przez naczynie wypełnione kawałkami soli kamiennej i otrzymano 4.550 cm^3 solanki zawierającej w litrze: Cl^- — 185 g; SO_4^{2-} — 3,1 g; Mg^{++} — 0,2 g; Ca^{++} — 0,6 g; K^+ — 0,1 g; Na^+ — 123 g.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania solanki z zasolonych wód, pochodzących z kopalń rud, węgla kamiennego lub brunatnego albo z zakładów przemysłu chemicznego, **znamienny tym**, że ewentualnie zagęszczone zasolone wody o zawartości powyżej 30 g/litr łącznej zawartości jonów Cl^- i SO_4^{2-} , korzystnie 40–60 g/litr zadaje się roztworem $Ca(OH)_2$ lub NaOH i roztworem Na_2SO_4 w ilości potrzebnej do wytrącenia jonów Mg^{++} i Ca^{++} , ogrzewa w przeciągu około 30 minut w reaktorze w temperaturze 120 – $190^\circ C$ najkorzystniej w temperaturze $180^\circ C$, następnie odsąca a przesącz zagęszcza w wyparce do zawartości około 120–200 g NaCl/litr solanki, korzystnie 150 g/l i skierowuje do ługowania złoża solnego lub soli odpadowej.
2. Odmiana sposobu według zastrz. 1, **znamienna tym**, że zasolone wody zawierające jony K^+ ogrzewa się w reaktorze do temperatury 120 – $190^\circ C$ korzystnie do temperatury $180^\circ C$ w ciągu około 30 minut, odsąca wytrącony osad $CaSO_4$, zadaje przesącz roztworem fosforanu sodowego lub kwasu fosforowego i amoniaku w ilości potrzebnej do wytrącenia jonów Mg^{++} i Ca^{++} w postaci fosforanu potasowo-magnezowego lub fosforanu magnezowo-potasowo-amonowego, odsąca wytrącone fosforany a przesącz zagęszcza w wyparce do zawartości 120–200 g korzystnie 150 g NaCl/litr solanki i skierowuje do ługowania złoża solnego lub soli odpadowej.