

(19) C2 (11) 43893 (13) UA

(98) м. Київ, вул. Л. Первомайського, буд. 11, кв.45, 01021

(85) null

(74) Мошинська Ніна Миколаївна, (UA)

(45) [2002-01-15]

(43) [1999-06-07]

(24) 2002-01-15

(22) 1997-11-12

(12) null

(21) 97115448

(46) 2002-01-15

(86)

(30) 964810 1996-11-13 NO

(54) СПОСІБ ВИДАЛЕННЯ СУЛЬФАТУ З КОНЦЕНТРОВАНОГО РОЗЧИНУ ХЛОРИДУ МАГНІЮ

(56)

(71)

(72) NO Тор Торсен NO Тор Торсен NO Тор Торсен NO Пер Оскар Вій NO Пер Оскар Вій NO Пер Оскар Вій NO Оле Вер
нес NO Оле Вернес NO Оле Вернес NO Біргер Лангсет NO Біргер Лангсет NO Біргер Лангсет CA Карл Маркотте CA Карл
Маркотте CA Карл Маркотте

(73) NO NORCK ХЮДРО АСА NO NORCK ХЮДРО АСА NO NORCK HYDRO AS

Способ удаления сульфата из концентрированного раствора хлорида магния, в соответствии с которым раствор подвергают действию процесса нанофильтрации под высоким давлением, используя мембраны, имеющие, главным образом, отрицательный поверхностный заряд.

Спосіб видалення сульфату з концентрованого розчину хлориду магнію, згідно з яким розчин піддають дії процесу нанофільтрації під високим тиском, використовуючи мембрани, що мають, головним чином, негативний поверхневий заряд.

A method of removing sulfate from concentrated solution of magnesium chloride, according to which the solution is processed using nanofiltration under high pressure and membranes with essentially negative surface charge.

1. Спосіб видалення сульфату з концентрованого розчину хлориду магнію, який **відрізняється** тим, що розчин піддають дії процесу нанофільтрації високого тиску, який використовує мембрани, що мають, головним чином, негативний поверхневий заряд, внаслідок чого хлорид магнію та інші металічні хлориди проходять крізь мембрану, тоді як сульфат утримується.
2. Спосіб по п. 1, який **відрізняється** тим, що мембрани, які використовуються, є пористими полімерними нанофільтраційними мембранами.
3. Спосіб по п. 2, який **відрізняється** тим, що розмір пор знаходиться в діапазоні 0,5-2 нм.
4. Спосіб по будь-якому з пунктів 1 чи 2, який **відрізняється** тим, що сторона високого тиску мембран діє в діапазоні тиску від 30 до 60 бар, і сторону низького тиску підтримують при атмосферному тиску.
5. Спосіб по п. 1, який **відрізняється** тим, що концентрація хлориду магнію складає 250-550 г/л.
6. Спосіб по п. 1, який **відрізняється** тим, що температуру підтримують у діапазоні від 20 до 90°.
7. Спосіб по будь-якому з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що для послідовного видалення сульфату та інших забруднень використовують комплект послідовно з'єднаних мембранних модулів.
8. Спосіб по будь-якому з попередніх пунктів, який **відрізняється** тим, що мембрани промивають водою через регулярні проміжки часу.

Даний винахід відноситься до способу видалення сульфату з розчину хлориду магнію.

Електроліт для одержання металічного магнію з хлориду магнію включає певну суміш кількох металічних солей. Для оптимального виробництва металічного магнію шляхом електролізу дуже важливо забезпечити можливість регулювання вмісту як необхідних компонентів, так і домішок. Основною сировиною для електролітичного процесу є хлорид магнію, що не містить води, але з максимальним вмістом інших солей та домішок. Хлорид магнію одержують з розсолу хлориду магнію, який піддають декільком етапам очищення. Зараз ці відомі етапи очищення недостатньо знижують вміст сульфату, особливо в сировинних матеріалах, що мають більш високий вміст сульфату.

Відомо, що сульфат може бути видалено з таких розчинів шляхом додавання BaCl_2 , при цьому сульфат може бути відділено у вигляді осаду сульфату барію. Однак цей спосіб не може бути прийнято як промисловий через аспекти, що стосуються забруднення навколишнього середовища. Також може бути додано CaCl_2 та осаджено сульфат кальцію, але в цьому випадку необхідно ввести ще один технологічний етап для видалення надлишку кальцію, тому що вміст кальцію також потрібно підтримувати нижче певного рівня, та, крім цього, CaCl_2 не забезпечує одержання достатньо низького вмісту сульфату. Додавання CaCl_2 після додавання BaCl_2 , а не застосування одного лише CaCl_2 , загалом повинно знизити вміст сульфату до прийнятного рівня.

Відомий також спосіб, що включає здійснення швидкого нагрівання розчину MgCl_2 з утворенням ядер кізеріту та витримання одержаної суспензії при підвищених температурах в межах $100 - 140^\circ\text{C}$ протягом періоду часу, що достатній для відділення розсолу від кристалів кізеріту. Цей спосіб характеризується енергоспоживним етапом нагрівання та підтримання розсолу при високих температурах.

Метою даного винаходу є зниження вмісту сульфату в концентрованих розчинах (розсолі) хлориду магнію прийнятним для навколишнього середовища способом без додавання хімікалій або використання процесу з високим енергоспоживанням.

Ця та інші задачі та ознаки даного винаходу можуть бути розв'язані шляхом нового способу, який набуває очевидності з формули винаходу, що додається.

Далі винахід описується з посиланням на малюнки, що додаються, на яких:

Фіг.1 є схематичним зображенням дослідної установки для мембранного відділення сульфату.

Фіг.2A, B та 3A, B є графіками залежностей потоку через мембрану (щільності потоку) від тиску та відкидання сульфату від потоку через мембрану (щільності потоку) для різних типів мембран та різних робочих умов.

Фіг.4 є графіком залежності потоку через мембрану (щільності потоку) та відкидання сульфату від часу, зміщення промивання на певні проміжки часу.

Фіг.5 є графіком залежності потоку через мембрану (щільності потоку) від часу протягом випробувань дослідної мембранної установки (згорнуті у спіраль мембрани B006).

Фіг.6 зображує життєздатний варіант технологічної схеми з повномасштабною мембранною установкою.

Проблемами, що пов'язані з видаленням домішок з розсолів хлориду магнію, є висока концентрація MgCl_2 ($250 - 550\text{г/л}$) в поєднанні з підвищеними температурами в межах $20 - 90^\circ\text{C}$.

Отже, відома до цього часу (промислова) мембранна фільтрація не є реальною життєздатною альтернативою видалення сульфату з декількох причин. Реальні розчини є дуже специфічними відносно концентрації води, яка має бути дуже низькою для зменшення витрат на випарювання у наступному процесі виготовлення електроліту, що не містить води, для того, щоб нормальна гідратація іонів виявилась неможливою.

Крім того, специфічною метою у цьому випадку є видалення сульфату з концентрованого розчину, в якому серед твердих частинок, що розчинилися, переважають інші іони.

На основі вивчення нанофільтраційних мембран, що виготовлені для високого відводу мультивалентних аніонів, було розроблено та випробувано у масштабі лабораторної та дослідної заводської установки нову версію цього типу мембран, що вирішує проблеми, які пов'язані з високою концентрацією розсолу та високими температурами, шляхом адаптації мембран та оптимальних робочих умов процесу нанофільтрації.

Ефект відштовхування аніонів негативно зарядженими мембранами у дуже концентрованих розчинах, як правило, буде зменшуватися. Однак в реальних розчинах цей ефект є сприятливим для утримання сульфату. У розчинах з різним рівнем сумарно розчинених іонів найкращі мембрани для видалення сульфату також різні. Різні потоки через мембрану (або щільність потоку) будуть створювати змінні умови заряду на та поблизу поверхні мембрани, що будуть впливати на величину утримання та, відповідно, селективність сульфату та осмотичний зворотний тиск.

У лабораторній фільтраційній установці з встановленою впоперек потоку мембраною, яку виготовлено для проведення випробувань зворотного осмосу, нанофільтрації та ультрафільтрації, що допускають будь-які мембрани у вигляді плоского листа, було випробувано різні типи мембран. Установка може діяти при тисках аж до 69бар та при різноманітних витратах об'єму та гідродинамічних сітках течії (сітках фільтрації). Корисна площа мембрани складає $0,0155\text{м}^2$. Площа поперечного розрізу дослідної комірки складає $95,2 \cdot 10^{-3}\text{м}^2$ (ширина $95,2 \cdot 10^{-3}\text{м}$, висота $1,0 \cdot 10^{-3}\text{м}$). Розчин циркулює через мембранний блок за допомогою поршневого насоса, як показано на Фіг. 1.

Було випробувано кілька типів мембран, але тільки три з них виявились придатними для видалення сульфату з реального розсолу MgCl_2 . Ці три типи відомі під торговими марками (кодами): B006, B007 та MQ17, що постачаються фірмою Osmonics, США. Мембрани є пористими полімерними нанофільтраційними мембранами з середнім розміром пори $0,5 - 2\text{нм}$. Полімери містять сульфогрупи.

ПРИКЛАД 1

Тип мембрани	B006
Концентрація MgCl_2	340г/кг
Концентрація сульфату (сировина), (що виміряний як S)	40 - 50мг S/кг
Температура	70°C

Витрата	108 кг/год (лінійна швидкість 0,24м/с)
Тиск	10 - 60бар

На Фіг. 2А та В наведено результати у вигляді значень потоку через мембрану (щільності потоку) в залежності від прикладеного тиску та відкидання сульфату в залежності від потоку.

ПРИКЛАД 2

Тип мембрани	B007
Концентрація $MgCl_2$	340г/л
Концентрація сульфату (сировина), (що виміряний як S)	40 - 50мг S/кг
Температура	70°C
Витрата	108кг/год (лінійна швидкість 0,24 м/с)
Тиск	38 - 60бар

На Фіг. 3А та В наведено результати у вигляді значень потоку через мембрану (щільності потоку) в залежності від прикладеного тиску та відкидання сульфату в залежності від потоку через мембрану (щільності потоку).

ПРИКЛАД 3

Для підтримання щільності потоку через мембрану протягом всього часу може виявитися необхідним промивати мембрану через певні проміжки часу. Це залежить від фактичного типу мембрани, що використовується, концентрації та домішок. Як показано в наступному прикладі, можна працювати з мембранним блоком при встановленому середньому значенні щільності потоку через мембрану та постійному відкиданні сульфату за рахунок відповідної процедури промивання.

Тип мембрани	B006
Концентрація (реальний розсіл)	$MgCl_2$ 340г/л
Концентрація сульфату (сировина), (що виміряний як S)	35мг S/кг
Температура	70°C
Витрата	53кг/год (лінійна швидкість 0,12м/с)
Тиск	50бар

На Фіг. 4 наведено результати (щільність потоку через мембрану та відкидання сульфату в залежності від часу) випробувань протягом кількох годин зі зміщенням промивання на певні інтервали часу.

ПРИКЛАД 4

На додаток до лабораторних випробувань було проведено випробування дослідної заводської установки з використанням розсолу хлориду магнію.

Тип мембрани	B006, два 2,5 дюймових (6,35см) згорнутих у спіраль модулі в одній посудині високого тиску
Концентрація $MgCl_2$	314 + 13г/кг
Концентрація сульфату (що виміряний як S)	16 ± 1мг S/кг
Температура	70°C
Витрата	850кг/год
Тиск	50 бар

На Фіг.5 наведено графік залежності щільності потоку через мембрану від часу для одного з циклів випробувань. Як показали лабораторні випробування, щільність потоку через мембрану з часом зменшується, але, як видно з Фіг.5, також можна проводити мембранний процес таким чином (шляхом вибору типу мембрани, робочих умов), що щільність потоку через мембрану буде досить сталою величиною ($9 + 1 \text{ кг/м}^2 \text{ год}$), принаймні, протягом кількох днів. Через приблизно 140 годин течію розсолу було зупинено, та мембрани промивали водою протягом 20 хвилин. Це зразу призвело до більш високої величини щільності потоку через мембрану, але приблизно через 10 годин щільність потоку через мембрану знизилась до тої самої величини, що і перед промиванням. Оскільки здається, що відкидання сульфату зростає при зниженні щільності потоку через мембрану (постійного тиску), для визначення оптимальних робочих умов для даного типу мембрани використовували спосіб імітацій.

ПРИКЛАД 5

Імітації проводили для повномасштабного мембранного процесу, у якому вміст сульфату зменшували від 60 до 20ppm (частин на мільйон) S. Одну з можливих технологічних схем процесу схематично зображено на Фіг.6, де 1, 2, 3, та 4 є блоками мембранних модулів, що з'єднані послідовно, з різною сумарною площею мембрани. Сировина надходить у блок попередньої фільтрації 5 для видалення твердих частинок перед тим, як встановлювалась температура у теплообміннику 6. З буферного резервуару 7 розсіл накачувався до робочого тиску 8 та змішувався з рециркульованим потоком з 2 перед тим, як він надходив на перший мембранний модуль 1. Концентрат з 1 змішувався з двома рециркульованими потоками перед тим, як він надходив у 2. Концентрат з 2 мав настільки високу концентрацію сульфату, що відбувалось осадження. Потік з гідроциклону 9, що не містив твердих частинок, накачувався до робочого тиску 10 та рециркулювався у 2. Продукт (пермеат), що пройшов через 2, проходив через невеликий буферний резервуар 11 та накачувався до робочого тиску 12, а відтак повертався в 1. З невеликого буферного резервуару 13 продукт (пермеат), що пройшов через 1, накачувався до робочого тиску 4 та змішувався з рециркульованим розсолем перед тим, як він надходив у 3. Концентрат з 3 рециркулювався в 2. Продукт (пермеат), що пройшов через 3, надходив до невеликого буферного резервуару 15 і далі накачувався до робочого тиску 16 та пропускався до останнього мембранного модуля 4. Концентрат з 4 рециркулювався у 3, тоді як продуктивний потік (пермеат), що пройшов через 4, є основним продуктивним потоком з установки для видалення сульфату.

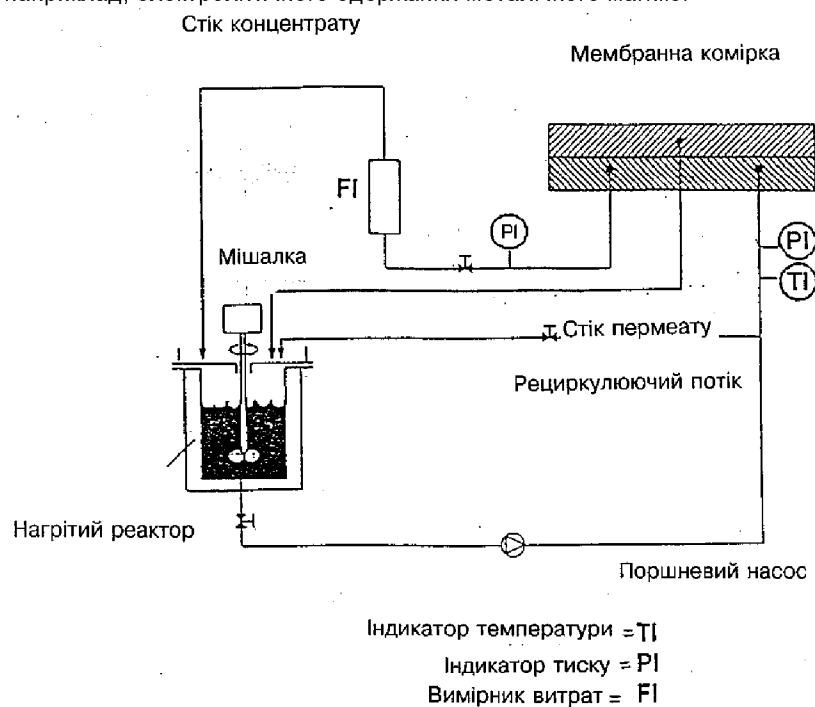
Як видно з Фіг.4, ефективність мембрани може знижуватись з часом. Для того, щоб запобігти цьому, мембрани повинні промиватись через регулярні проміжки часу, наприклад, 10 хвилин промивання через кожні три години.

Коли установка знаходиться у режимі промивання, потік сировини повинен зберігатися у буферному резервуарі 1, при цьому продуктивний потік дорівнює нулю. Промивна вода зберігається у накопичувальному резервуарі 17 та подається у мембранну установку насосом 18.

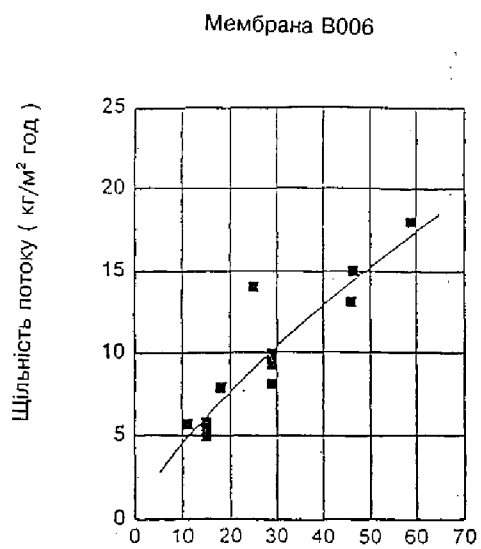
Потік сировини	30500кг/год (7800 годин на рік)
Концентрація $MgCl_2$	450г/кг
Концентрація сульфату (сировина), (що вимірюється як S)	60мг S/кг
Температура	70°C
Тиск	55 - 60бар
Продуктивний потік	35200 кг/год (6700 годин на рік)
Концентрація $MgCl_2$	
Концентрація сульфату (що вимірюється як S)	20мг S/кг
Потік концентрату	300кг/год (6700 годин на рік)
Концентрація $MgCl_2$	450г/кг
Концентрація сульфату(що вимірюється як S)	4,75мг S/кг (шлам)

Як показали приклади, можна застосовувати спеціально виготовлені або оброблені мембрани, які здатні відділяти компонент (и) сульфату від концентрованого розчину хлориду магнію при відносно високих температурах. В залежності від концентрації сульфату та ступеню видалення можна об'єднати кілька комплектів мембранних модулів для досягнення певного рівня концентрації сульфату у продукті при відносно невеликих втратах хлориду магнію.

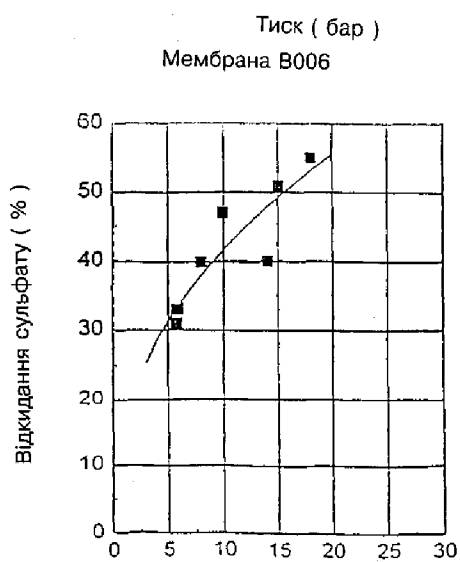
Результати також показали, що в такий же спосіб, як і для видалення сульфатів, можуть бути видалені і інші аніони, наприклад, фосфати, при цьому він буде створювати величезні переваги для наступного процесу, наприклад, електролітичного одержання металічного магнію.



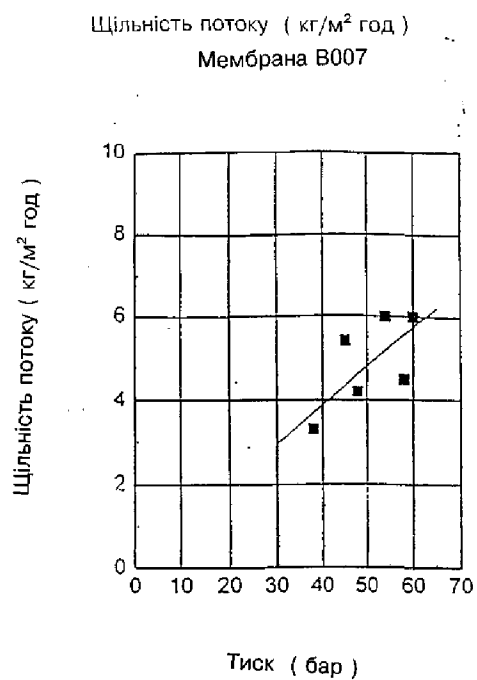
Фіг. 1



Фіг. 2А

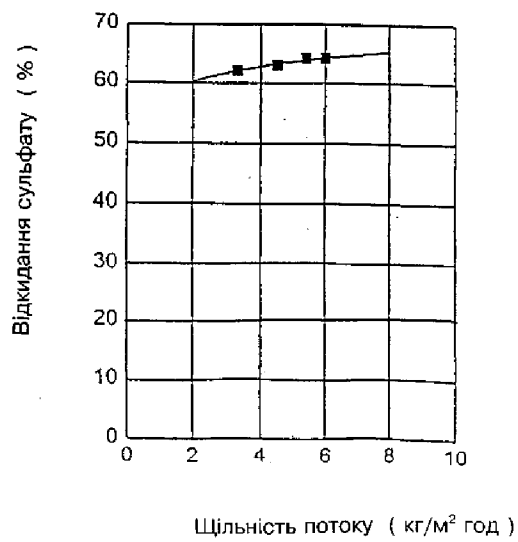


Фіг. 2В



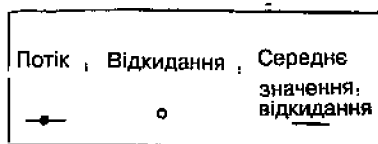
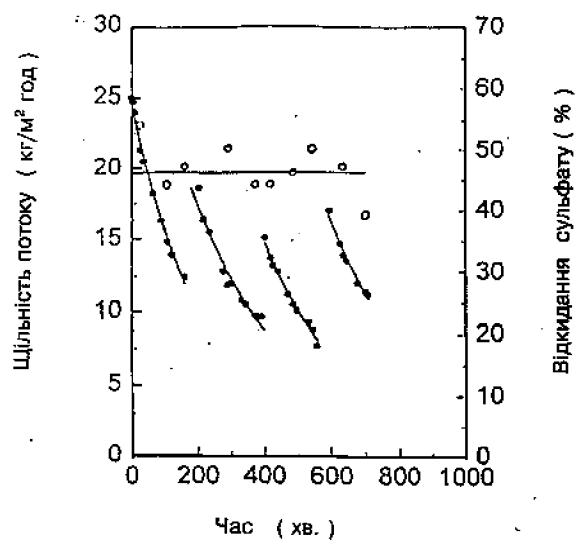
Фіг. 3А

Мембрана B007

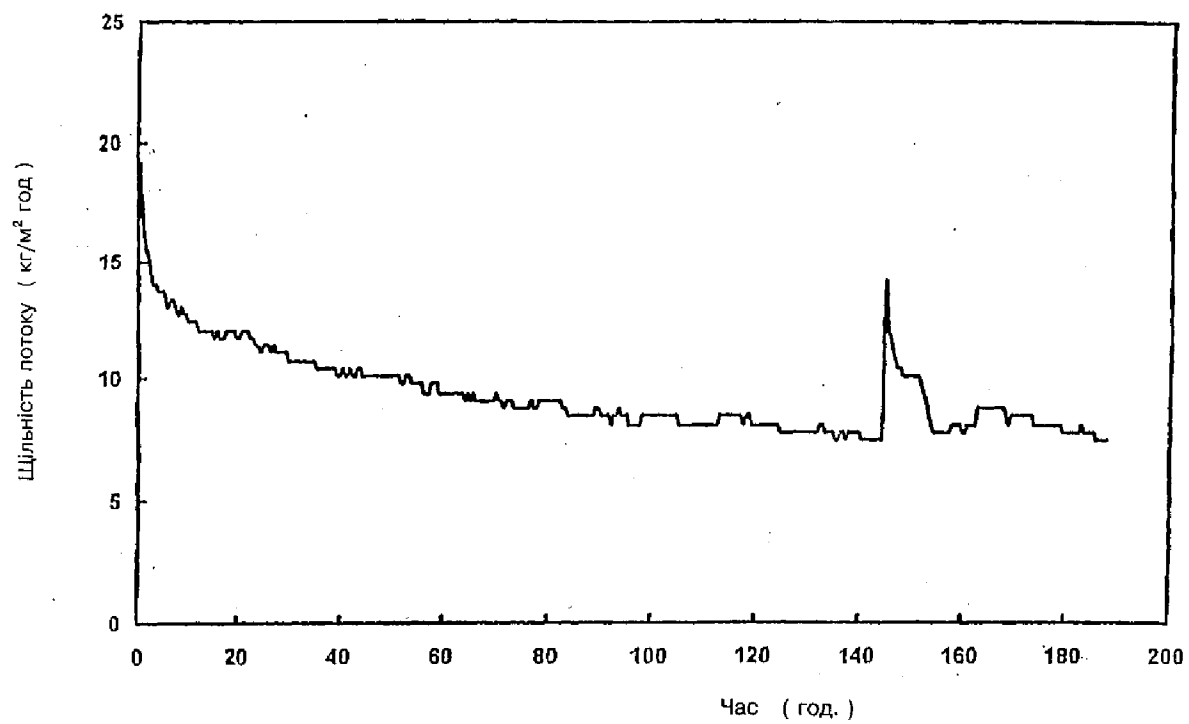


Фіг. 3В

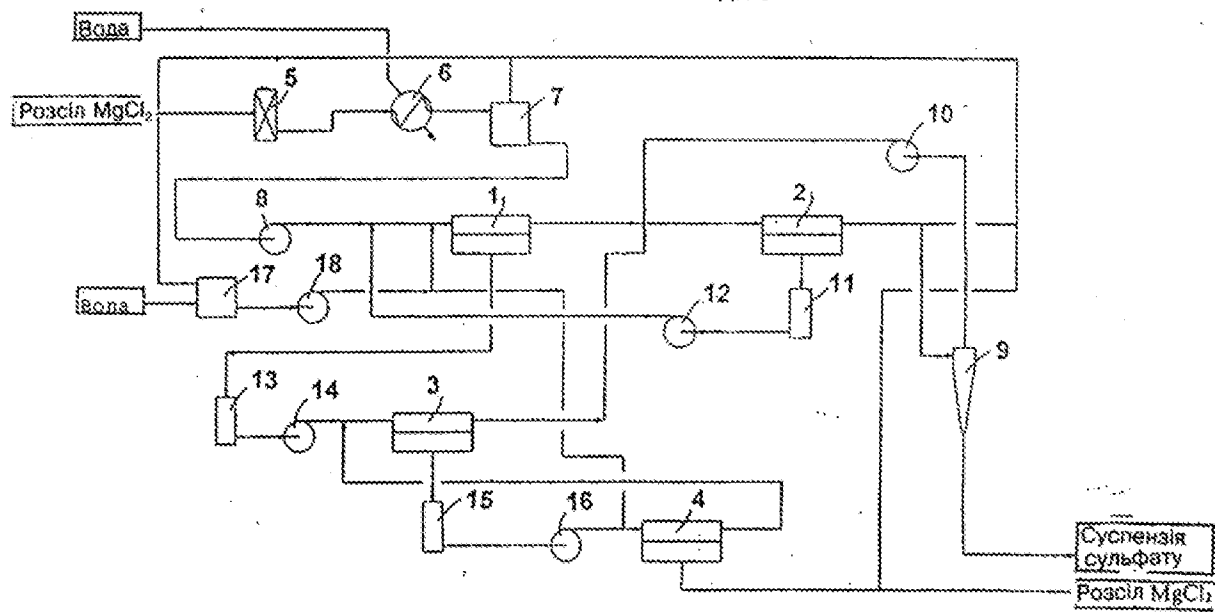
Мембрана B006



Фіг. 4



Фіг. 5



Фіг. 6