



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 25.IX.1963 (P 102 621)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 2.XI.1965

Kl. 85b, 1/01

MKP C 02 b 5/06

UKD



Współtwórcy wynalazku: prof. mgr inż. Władysław Olczakowski, dr inż. Andrzej Włodarski, mgr inż. Ignacy Motyka, inż. Henryk Szczypa, inż. Stanisław Gisman, Jerzy Chrząszcz

Właściciel patentu: Główny Instytut Górnictwa, Katowice (Polska)

Sposób wydzielania z zasolonych wód soli kuchennej, siarczanu wapniowego i konwertowania słonej wody na wodę użytkową oraz urządzenie do stosowania tego sposobu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wydzielania z zasolonych wód kopalnianych, soli kuchennej i siarczanu wapniowego w postaci stałej przy jednoczesnym wytwarzaniu wody częściowo lub całkowicie zdemineralizowanej oraz urządzenie do stosowania tego sposobu.

Słone wody kopalniane, które odpompowują się na powierzchnię w procesie odwadniania kopalń, są zazwyczaj odprowadzane do rzek jako ścieki uciążliwe dla gospodarki wodami powierzchniowymi. Dotychczas nie wykorzystuje się tych silnie zmineralizowanych wód kopalnianych jako surowca do konwertowania wody dla celów użytkowych na przykład jako wody pitnej, ani też jako surowca do wytwarzania soli kuchennej. Skojarzenie bowiem procesów konwertowania wody i wytwarzania soli w oparciu o znane sposoby byłoby zupełnie nie opłacalne.

Znane są sposoby wytwarzania wody pitnej z zasolonych wód, lecz tylko z wód o nie dużym zmineralizowaniu, na przykład z wody morskiej. Molekularne zanieczyszczenia przetwarzanej wody są odprowadzane z instalacji jako ścieki przemysłowe, w których stężenie gipsu i soli kuchennej nie przekracza stanu nasycenia.

Do wytwarzania soli kuchennej stosuje się dotychczas solankę o stężeniu bliskim nasyceniu. Wprawdzie wykorzystuje się również solanki o mniejszym stężeniu, jednak przed nadaniem do instalacji wyparcej, solanki te sztucznie się zateża,

2

przez dosalanie w złożu albo też atmosferycznie w otwartych zbiornikach lub tężniach. W procesie tym następuje samoczynne wydzielenie z solanki CaSO_4 , który wytrąca się w postaci złożeń, mułu i kamienia w zbiornikach i na powierzchniach rozbryzgowych. Atmosferyczne zagęszczenie solanki jest możliwe w zasadzie tylko w krajach o klimacie tropikalnym, przy czym przy rozwiązaniu tym nie uzyskuje się wody użytkowej.

Sposób będący przedmiotem niniejszego wynalazku ma tę cechę i jednocześnie zaletę, że umożliwia wykorzystanie silnie zmineralizowanych wód kopalnianych jako surowca do skojarzonej produkcji soli kuchennej i wody użytkowej, za pomocą jednej wspólnej instalacji. Poza tym wynalazek umożliwia w opłacalnym stopniu otrzymywanie z wód kopalnianych o niskim i stale zmieniającym się stężeniu soli i zmieniającym się składzie chemicznym, od razu trzech produktów, wody pitnej, soli kuchennej i siarczanu wapnia w jednym w sposób ciągły prowadzonym procesie.

Sposób według wynalazku polega na tym, że zasoloną wodę wydobywaną z podziemi kopalni poddaje się najpierw wstępnej obróbce polegającej na utrzymaniu i na korygowaniu twardości wapniowej tak aby znajdujące się w solance siarczany występowały pod postacią CaSO_4 (gipsu). Siarczany znajdujące się w solance mogą być w tej postaci wytrącane na drodze termicznej. Tak przygotowaną solankę w pierwszym etapie podgrzewa się do tem-

peratury około 60 — 150° C, nasycą solą dla zwiększenia stężenia i wprowadza się do reaktora wytrącającego z niej i granulującego kryształki siarczanu wapnia.

Podgrzewanie solanki, może odbywać się jednak do każdej dowolnej temperatury, o ile będzie utrzymana stosownie do tej temperatury szybkość przepływu roztworu przez urządzenie, lub będzie wykonane urządzenie o odpowiedniej wielkości. W drugim etapie, solankę poddaje się dalszemu stężeniu (zagęszczaniu) i częściowej krystalizacji soli przez kolejne przeprowadzanie jej przez układ kilku rozprężaczy, z których z drugiej strony odprowadzane wypary i skondensowane w skraplaczach, stanowią już wodę pitną jako podstawowy produkt procesu.

W trzecim etapie, stężoną solankę wprowadza się do reaktora, gdzie następuje krystalizacja czystej soli kuchennej pierwszej frakcji, stanowiącej drugi podstawowy produkt procesu. W czwartym etapie pokryształizacyjny roztwór poddaje się najpierw ponownemu zagęszczeniu w rozprężaczach, a potem wtórnej krystalizacji w reaktorze, skąd otrzymuje się z jednej strony gorszą frakcję soli którą kieruje się do nasycenia roztworu w pierwszym etapie procesu, a z drugiej strony otrzymuje się ługi pokryształiczne zawierające silnie stężony chlorek magnezu.

Opisany wyżej sposób wydzielania z zasolonych wód soli kuchennej i konwertowania tych wód na wodę pitną, użytkową jest opłacalny i tani w zastosowaniu dla wód słabo zasolonych, na przykład wód kopalnianych, które dotychczas ze względu na duże koszty procesu nie mogły być uzdatniane. Wynika to między innymi z tego, że proces jest ekonomicznie prowadzony przy minimalnych stratach ciepła i przy nie dużym jego zapotrzebowaniu. Podgrzewanie zasolonej wody przy wstępnej obróbce jak również w pierwszym etapie odbywa się przy wykorzystaniu ciepła z wyprodukowanej wody pitnej w drugim etapie i przy wykorzystaniu ciepła zawartego w końcowym roztworze pokryształizacyjnym który wprowadza się do ponownego obiegu w procesie krystalizacji siarczanu wapnia i soli kuchennej.

Wytrącanie siarczanu wapnia (gipsu) z roztworu, jakie dokonuje się w pierwszym etapie procesu, uzyskuje się dzięki doprowadzeniu wstępnie obrobionej solanki do temperatury około 60 — 150° C. Jak wykazały przeprowadzone doświadczenia, w tak podwyższonej temperaturze występuje zwiększone nasycenie roztworu solą zmniejszające krystalizację soli, a odwrotnie, występują korzystniejsze warunki do wydzielania się z roztworu siarczanu wapnia w postaci drobnych kryształków. Tak więc przy zwiększeniu temperatury solanki, sól jest dokładnie rozpuszczona i zabezpieczana przed krystalizacją, co pozwala na łatwe wyodrębnienie siarczanu wapnia, którego współczynnik rozpuszczalności maleje przy zwiększaniu temperatury solanki.

Wykorzystano to w sposobie według wynalazku do prowadzenia skojarzonego, jednego procesu pozwalającego na oddzielanie siarczanu wapnia, produkcję wody pitnej i jednocześnie na produkcję soli kuchennej. Pod wpływem ruchu turbolentnego

w jaki wprowadzona jest podgrzana solanka do reaktora w pierwszym etapie procesu, oddzielane kryształki siarczanu wapnia granulują się w duże ziarna dające się łatwo grawitacyjnie usunąć z tego reaktora.

Uwolniona z siarczanu wapnia solanka przechodząc do kolejnego drugiego etapu do rozprężaczy ulega zagęszczeniu. W każdym kolejnym rozprężaczu w których panuje coraz niższe ciśnienie zachodzi odparowanie wody. Ciśnienie i spadki temperatur w poszczególnych rozprężaczach wynoszą od kilku do kilkunastu stopni zależnie od liczby szeregowo połączonych rozprężaczy.

Powstała para wodna (wypary) jest odprowadzana z rozprężaczy do wymienników ciepła gdzie kondensując się w wodę pitną stanowiącą produkt procesu, podgrzewa jednocześnie pokryształizacyjny roztwór wprowadzony z powrotem do obiegu w procesie, zwłaszcza do pierwszego etapu tego procesu.

W koniecznych przypadkach, aby zabezpieczyć powierzchnię ogrzewalną wymienników ciepła przed narostami w postaci kamienia, można do zawracanej spowrotem pokryształizacyjnej solanki wprowadzać część solanki pobranej bezpośrednio z krystalizatora siarczanu wapnia. Znajdujące się w tej solance kryształki siarczanu wapnia przyjmując rolę zarodnika, granulują się z mulastymi drobinami siarczanu wapnia znajdującymi się w solance pokryształizacyjnej, nie dopuszczając w ten sposób do osiadania ich na powierzchniach ogrzewalnych wymienników.

Gdy oprócz wody pitnej i siarczanu wapnia, produktem procesu może być sól mająca większy stopień zanieczyszczenia, wówczas dla uproszczenia procesu, świeżą solankę po uprzednim podgrzaniu można wprowadzać częściowo lub całkowicie bezpośrednio do układu zagęszczającego, a do krystalizatora siarczanu wapnia można wprowadzać tylko solankę pokryształizacyjną. W tym przypadku, otrzymuje się tylko jedną frakcję soli bardziej zanieczyszczoną i to w ostatnim etapie procesu.

Urządzenie do stosowania powyższego sposobu jest zaopatrzone w krystalizator gipsu, w układ rozprężaczy oraz w krystalizatory soli, które są połączone pomiędzy sobą w rurociągami w zamknięty układ obiegowy solanki. Całość stanowi zwartą budowę, utrzymującą w układzie wymaganą w procesie równowagę cieplną, co pozwala na zmniejszenie do minimum zapotrzebowanie ciepła z zewnątrz i ekonomicznego prowadzenia opisanego wyżej sposobu.

Urządzenie według wynalazku jest uwidocznione schematycznie w przykładowym wykonaniu na rysunku.

Urządzenie składa się z wymienników ciepła 1 i 2 podgrzewających uprzednio przygotowaną świeżą solankę dostarczaną rurociągiem 3, z krystalizatora K siarczanu wapnia, do którego w pierwszym etapie procesu jest doprowadzana podgrzana solanka przez wymienniki ciepła 1 i 2, a rurociągiem 4 pokryształizacyjny roztwór solanki, z układu R1 zagęszczającego solankę uwolnioną od siarczanu wapnia w krystalizatorze K i odprowadzających rurociągami 5 parę wodną do wymienników ciepła 6 gdzie tworzy się kondensat stanowiący wodę pitną

odprowadzaną rurociągami P do ewentualnie gospodarczego wykorzystania, z krystalizacyjnego reaktora 7 do którego rurociągiem 8 doprowadza się zagęszczoną przez układ R1 solankę, przy czym rurociągiem 9 odprowadza się pokrystaliczną solankę, a rurociągiem 10 odprowadza się podstawową frakcję skryształizowanej soli kuchennej.

Z zagęszczającego układu R2 do którego jest wprowadzona rurociągiem 9 pokrystalizacyjna solanka w celu dalszego odprowadzenia wody i zagęszczenia, oraz z krystalizacyjnego reaktora 11, w którym doprowadzona rurociągiem 12 zagęszczona solanka poddana jest powtórnej krystalizacji, przy czym produktem tej krystalizacji jest druga frakcja soli zawierana rurociągiem 13 do nasycenia świeżej solanki w układzie krystalizatora K, ługi odprowadzane rurociągiem 14 zawierające stężony chlorek magnezu, oraz pokrystalizacyjna solanka, którą rurociągiem 4 wprowadza się do ponownego obiegu w procesie, do krystalizatora K. Pokrystalizacyjna solanka przepływająca rurociągiem 4 pobiera ciepło oddane przez kondensowaną parę doprowadzaną do wymienników ciepła 6, oraz jest dodatkowo podgrzewana w wymienniku 15 ciepłem dostarczonym z zewnątrz rurociągiem 16.

Krystalizator K siarczanu wapnia (gipsu) jest zaopatrzony w stożkowy sytnik 17 i reaktor 18, które są połączone pomiędzy sobą rurą 19. W sytniku 17 następuje dosycanie świeżej solanki drugą frakcją soli doprowadzoną rurociągiem 13 z ostatniego etapu procesu. Zwiększenie stężenia solanki ułatwia wytrącanie siarczanu wapnia w reaktorze 18.

Do reaktora 18 podobnie jak do reaktorów 7 i 11 jest dołączony zespół dysz 20 za pomocą których ciecz doprowadzona do tych reaktorów wprowadzana jest w ruch turbolentny. W reaktorze 18, z podgrzanej solanki wprowadzonej w ten ruch, wytrącają się i granulują kryształki siarczanu wapnia, które opadają grawitacyjnie do dołu i są wyprowadzane rurą 21 na zewnątrz. Świeża solanka doprowadzana do reaktora 18, jest z jednej strony podgrzana przez wymienniki ciepła a z drugiej strony solanką pokrystalizacyjną zawróconą do ponownego obiegu z ostatniego etapu procesu rurociągiem 4, która została uprzednio częściowo podgrzana przez wymienniki 6 a intensywnie została podgrzana przez wymiennik 15 energią cieplną doprowadzaną z zewnątrz rurociągiem 16.

Zawracanie solanki pokrystalizacyjnej spowrotem do pierwszego etapu procesu przez rurociąg 4, ma na celu z jednej strony wykorzystanie ciepła odpadowego z kondensacji wody pitnej w wymiennikach ciepła 6 i odprowadzenie tego ciepła z powrotem na potrzeby procesu, a z drugiej strony ma na celu powtórne poddanie tej solanki działaniu procesu dla dalszego wyodrębnienia istniejącej jeszcze soli i mulistych drobin siarczanu wapnia. Te muliste drobin siarczanu wapnia, które nie dały się wyodrębnić w pierwszym obiegu w procesie, mogły by teraz osiadać w postaci narostów i kamienia na powierzchniach ogrzewalnych wymienników ciepła 6 i 15, co byłoby kłopotliwe, podrażałoby koszty remontu i konserwacji urządzenia i powodowało by niepożądane przerwy w procesie.

Aby temu zapobiec, zgodnie z wynalazkiem roz-

wiązano to w ten sposób, że rurą M połączono krystalizujący siarczan wapnia reaktor 18 z rurociągiem 4 przed wejściem pokrystalizacyjnej solanki do wymienników ciepła 6 i 15. Jak już omówiono to w sposobie według wynalazku, pobrane z reaktora 18 większe kryształki siarczanu wapnia, przyjmując rolę zarodnika, granulują się z mulistymi śladowymi drobinami siarczanu wapnia znajdującymi się w solance pokrystalizacyjnej, aby później wprowadzone do krystalizatora K zostały łatwo wytrącone w reaktorze 18 i skierowane na zewnątrz rurą 21.

Zagęszczający solankę układ R1 stanowi zespół połączonych ze sobą szeregowo rurociągami 23 rozprężaczy 22 dowolnej konstrukcji. W przykładowym wykonaniu pokazanym na rysunku, każdy rozprężacz 22 jest wyposażony w system rozbryzgowy wykonany w ten sposób, że uzyskuje się wyrównanie natężenia przestrzeni parowej z której w znany sposób inąd sposób, zanieczyszczenia gazowe są usuwane urządzeniami próżniowymi lub pompami 27.

System rozbryzgowy cechują małe opory przepływu, które stwarzają najlepsze warunki do odparowania wody z małą zawartością soli. Przepływ solanki przez rozprężacze 22 może zachodzić grawitacyjnie, przy użyciu pomp lub specjalnych podajników 24. Natomiast zagęszczający solankę układ R2 stanowi rozprężacz 25 z podwójnym systemem rozbryzgowym, połączony ze skraplaczem 26 pary.

Dla uproszczenia prowadzenia procesu, zwłaszcza gdy sól stanowiąca jeden z produktów procesu przeznaczona jest do takiego wykorzystania, że dopuszczalny jest większy stopień zanieczyszczenia, wówczas zamiast dwóch frakcji soli to jest soli kuchennej otrzymywanej z reaktora 7 i soli otrzymywanej z reaktora 11 i kierowanej rurociągiem 13 spowrotem do krystalizatora K, można wytwarzać tylko jedną frakcję soli.

W tym celu do rurociągu 3 doprowadzającego świeżą uprzednio podgrzaną solankę jest dołączony rurociąg N, którym można tę solankę kierować częściowo lub całkowicie, bezpośrednio do zagęszczającego solankę układu R1. Wówczas reaktor 7 przejmie częściowo rolę krystalizatora siarczanu wapnia, a rolę krystalizatora jedynej frakcji soli przejmie reaktor 11. Całkowite i ostateczne wytrącenie siarczanu wapnia, może nastąpić dalej w reaktorze 18, do którego w opisany wyżej sposób solanka pokrystalizacyjna jest wprowadzona spowrotem do obiegu w procesie, po przejściu przez wymienniki ciepła 6 i 15.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wydzielania z zasolonych wód soli kuchennej, siarczanu wapniowego i konwertowania słonej wody na wodę użytkową, **znamienny tym**, że zasoloną wodę poddaje się najpierw wstępnej obróbce polegającej na utrzymaniu stałego jednakowego stężenia i na korygowaniu twardości wapniowej tak, aby znajdujące się w solance siarczyny występowały pod postacią CaSO_4 a następnie w pierwszym etapie roztwór podgrzewa się, nasycza solą dla zwiększenia stężenia

- i wprowadza do reaktora wytrącającego z roztworu i granulującego kryształki siarczanu wapnia stanowiący pierwszy produkt procesu, w drugim etapie solankę poddaje się dalszemu zagęszczaniu i wstępnej krystalizacji przez kolejne przeprowadzenie jej przez układ zagęszczający rozprężaczy, z których z drugiej strony odchodzą para wodna skondensowana dalej w wymiennikach ciepła, daje wodę pitną stanowiącą drugi produkt procesu, w trzecim etapie stężoną solankę wprowadza się do krystalizacyjnego reaktora, gdzie tworzy się czysta sól kuchenna stanowiąca trzeci kolejny produkt procesu, w czwartym etapie pokrystalizacyjny roztwór poddaje się najpierw ponownemu zagęszczeniu a potem wtórnej krystalizacji w reaktorze, skąd otrzymuje się z jednej strony drugą gorszą frakcję soli, a z drugiej strony otrzymuje się ługi pokryształiczne zawierające stężony chlorek magnezu oraz pokrystalizacyjną solankę, którą wprowadza się spowrotem do obiegu w procesie po uprzednim podgrzaniu w wymiennikach ciepła.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do podgrzewania solanki w pierwszym etapie procesu stosuje się pokrystalizacyjną solankę podgrzaną wymiennikami ciepła, w których oddaje swoje ciepło kondensująca się para wodna tworząca wodę pitną.
 3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że drugą frakcję soli otrzymywaną w czwartym etapie procesu, wprowadza się spowrotem do solanki przed wytrąceniem z tej solanki siarczanu wapnia w pierwszym etapie procesu.
 4. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 3, **znamienna tym**, że do pokrystalizacyjnej solanki kierowanej spowrotem do obiegu w procesie, przed jej podgrzaniem wprowadza się część solanki jako zarodnika, pobranej bezpośrednio z krystalizatora siarczanu wapnia.
 5. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 4, **znamienna tym**, że świeżą solankę po uprzednim podgrzaniu wprowadza się bezpośrednio do układu zagęszczającego.
 6. Urządzenie do stosowania sposobu według zastrz.

- 1 — 5, **znamiennie tym**, że składa się z wymienników ciepła (1, 2) podgrzewających świeżą solankę, z krystalizatora (K) do wyodrębniania siarczanu wapnia, do którego w pierwszym etapie procesu jest doprowadzana podgrzana solanka rurociągiem (3) a rurociągiem (4) pokrystalizacyjny roztwór solanki, z zagęszczającego solankę układu (R1) i odprowadzającego parę wodną do układu wymienników (6) gdzie skrapla się woda pitna, z krystalizacyjnego reaktora (7) do którego doprowadza się zagęszczoną przez poprzedni układ (R1) solankę, a rurociągiem (10) odprowadza się skrystalizowaną sól kuchenną, z drugiego zagęszczającego układu (R2), do którego jest wprowadzona rurociągiem (9) z reaktora (7) pokrystalizacyjna solanka do dalszego odprowadzenia wody i zagęszczenia, oraz z krystalizacyjnego reaktora (11), w którym doprowadzona rurociągiem (12) zagęszczona solanka poddawana jest powtórnej krystalizacji.
7. Urządzenie według zastrz. 6, **znamiennie tym**, że krystalizator (K) siarczanu wapnia jest zaopatrzony w stożkowy sytnik (17) i reaktor (18) połączone ze sobą rurą (19), przy czym rura (19) jest łączona poprzez sytnik (17) z rurociągiem (4) doprowadzającym do krystalizatora (K) podgrzaną w wymiennikach (6, 15) pokrystalizacyjną solankę z reaktora (11), a sytnik (17) rurociągiem (13) doprowadzającym drugą frakcję soli z reaktora (11).
 8. Odmiana urządzenia według zastrz. 6 i 7, **znamienna tym**, że reaktor (18) jest połączony rurociągiem (M) z rurociągiem (4) przed wejściem pokrystalizacyjnej solanki do wymienników ciepła (6, 15), przez który to rurociąg wprowadza się pobrane z reaktora (18) kryształki siarczanu wapnia jako zarodniki do skoagulowania z mulistymi śladowymi drobinami siarczanu wapnia.
 9. Odmiana urządzenia według zastrz. 6 — 8, **znamienna tym**, że rurociąg (3) doprowadzający świeżą solankę jest połączony rurociągiem (N) bezpośrednio z zagęszczającym solankę układem (R1).

