

Винахід відноситься до способів переробки мінералізованих вод і може бути використаний для переробки стоків промислових підприємств, а також природних мінералізованих вод, основними домішками яких є хлорид і сульфат натрію.

Відомі способи комплексної переробки мінералізованих вод промислового і природного походження з використанням різних методів опріснення, дистиляції, виморожування, електродіалізу, зворотного осмосу, хімічної обробки при різних їхніх сполученнях і послідовностях технологічних операцій з отриманням опрісненої води, вилученням забруднень і доведенням їх до товарних продуктів. [1. Комплексна переробка мінералізованих вод, під ред. А.Т. Пилипенко, Київ, вид. «Наукова думка», 1984 р.]

Найбільш близьким по технологічній сутності і результату, що досягається, до винаходу, який заявляється, є спосіб переробки мінералізованих вод, що включає попереднє зм'якшення їх по  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$ , концентрування солей випарюванням з отриманням чистої води і розсолу, охолодження розсолу до  $-20^{\circ}\text{C}$  з вилученням сульфату натрію, повторне упарювання звільненого від сульфату натрію маточного розчину з вилученням хлориду натрію, в якому, з метою підвищення чистоти і ступеня вилучення сульфату і хлориду натрію, перед охолодженням доводять рН води до  $7,5\div 9,0$ , а співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  до 1: (3\*6). [2. А.С. СРСР № 1520012 А1, С02F1/04, 1989 р. бюл. № 41 - прототип].

Недоліком зазначеного способу є низька сортність сульфату і хлориду натрію через низьку концентрацію основної речовини і високого змісту домішки хлориду натрію  $0,2*1,2\%$  у товарному сульфаті натрію і домішки сульфату натрію  $0,2+0,5\%$  у товарному хлориді натрію, охолодження розсолу до температури  $-20^{\circ}\text{C}$  і донасичення до співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  1: (3\*6) витратно.

В основу винаходу поставлена задача підвищення сортності продуктів, які вилучаються, шляхом підвищення концентрації основної речовини і зниження домішок хлориду і сульфату натрію в товарних продуктах, а також зменшення витратності способу шляхом зниження ступеня донасичення упареного розсолу хлоридом натрію і підвищення температури кристалізації сульфату натрію.

Поставлена задача вирішується за рахунок того, що у способі переробки мінералізованої води, що включає попереднє зм'якшення води, концентрування солей з одержанням чистої води і розсолу, підлучення і донасичення останнього, його охолодження з виділенням кристалів сульфату натрію, повторне випарювання маточного розчину й охолодження з вилученням хлориду натрію, що залишився, відповідно до винаходу, розсіл донасичують хлоридом натрію до співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  1: (1,6\*2,0), кристалізацію сульфату натрію ведуть при температурі  $-8\div -10^{\circ}\text{C}$ . вилучені кристали промивають насиченим при  $40^{\circ}\text{C}$  розчином сульфату натрію при співвідношенні промивного розчину до сульфату натрію 1:1 з поверненням його в процес на кристалізацію, зі звільненого від сульфату натрію маточного розчину вилучають не більш 60% хлориду натрію, що промивають насиченим при  $20^{\circ}\text{C}$  розчином хлориду натрію при співвідношенні промивного розчину до хлориду натрію (0,5\*1): 1, а упарений розчин з рештою частини хлориду натрію разом із промивним розчином розділяють на три потоки: один потік рециркулюють на випарювання разом з матковим розчином, другий направляють на донасичення вихідного розсолу, третій Передають споживачеві у вигляді водного розчину; при збільшенні концентрації сульфату натрію в першому потоці до 70 г/л другий потік збільшують.

Запропонований спосіб переробки мінералізованої води дозволяє підвищити сортність сульфату і хлориду натрію, які вилучаються, за рахунок підвищення концентрації основної речовини і зниження домішок хлориду і сульфату натрію в товарних продуктах, знизити витратність способу за рахунок зниження співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  до 1: (1,6\*2,0) і проведення кристалізації сульфату натрію при температурі  $-8\div -10^{\circ}\text{C}$ .

Зазначений ефект досягається за рахунок того, що на відміну від відомого способу режим кристалізації сульфату натрію забезпечує низький зміст сульфату натрію в маточній розчині, що сприяє зниженню домішки в продукційному хлориді натрію. Застосування промивання кристалів сульфату натрію насиченим при  $40^{\circ}\text{C}$  розчином сульфату натрію з однієї сторони дозволяє знизити ступінь донасичення упареного розсолу, що зменшує кількість солей, що циркулюють у системі, і дозволяє вести кристалізацію сульфату натрію при більш високих температурах, з іншої сторони підвищується основна речовина і зменшується домішка хлориду натрію у сульфаті натрію і далі в продукційному безводному сульфаті натрію, що досягається за рахунок кращої розчинності хлориду натрію чим сульфату натрію в зазначеному промивному розчині. Добір промивного розчину і передача його на кристалізацію сульфату натрію запобігає забрудненню маточного розчину і хлориду натрію домішками сульфату натрію. При цьому вилучення зі звільненого від сульфату натрію маточного розчину в одну стадію не всього хлориду натрію, а тільки його частини, промивання кристалів хлориду натрію насиченим при  $20^{\circ}\text{C}$  розчином хлориду натрію в співвідношенні розчину до хлориду натрію (0,5\*1):1. поділ розчину, що залишився, разом із промивним розчином на три потоки з регулюванням потоків у залежності від нагромадження домішок остаточно вирішують задачу чистоти товарного хлориду натрію і повноту утилізації мінералізованої води.

На кресленні зображена схема установки для здійснення пропонованого способу.

Схема включає: сушарку 1, центрифугу 2, відстійник 3, кристалізатор 4, випарний апарат 5, кристалізатор 6, відстійник 7, насос 8, плавилку 9, ємність 10, видаткову ємність 11, випарний апарат 12, кристалізатор 13, відстійник 14, центрифугу 15, ємність 16, сушарку 17, насоси 18, 19. теплообмінник 20.

Спосіб здійснюють у такий спосіб.

Підлягаючи обробці мінералізовану при зворотному осмосі воду попередньо зм'якшують по  $\text{Ca}^{2+}$  і  $\text{Mg}^{2+}$  шляхом декарбонізації з обробкою . вапном, содою і лугом і натрій-катіонування, упарюють або концентрують будь-яким відомим методом, наприклад, за допомогою мембранних технологій і через теплообмінник 20 направляють у видаткову ємність 11. У видатковій ємності підготовлений розсіл донасичують по хлориду натрію і насосом 18 направляють у кристалізатор 6. Отриману в кристалізаторі 6 суспензію сульфату натрію відстоюють у відстійнику 7 і віджимають на центрифугі 2. Кристали сульфату натрію промивають у центрифугі 2. промивний розчин повертають у видаткову ємність 11, а маточний розчин після відстійника 7 і після центрифуги 2 направляють у ємність 10.

Сульфат натрію розплавляють у плавилці 9 і насосом 8 у випарний апарат 5. Упарений сульфат натрію

кристалізують у кристалізаторі 4, відстоюють у відстійнику 3, віджимають на центрифугі 2, сушать на сушарці 1 і упаковують як товарний сульфат натрію. При необхідності сульфат натрію додатково промивають.

Маточний розчин з ємності 10 направляють для вилучення хлориду натрію у випарний апарат 12. Після упарювання хлорид натрію частково кристалізують у кристалізаторі 13, відстоюють у відстійнику 14, віджимають на центрифугі 15, сушать у сушарці 17 і упаковують як товарний хлорид ; натрію. Маточний розчин, що залишився, через ємність 16 розділяють на три потоки: перший потік рециркулюють на випарювання разом з маточним : розчином, отриманим після виділення хлориду натрію, другий потік подають до насичення вихідного розсолу у видатковій ємності 11, третій передають споживачеві у вигляді водного розчину. Приклади здійснення способу.

Приклад 1. Вихідна вода, що містить суміш мінералізованих стоків хімічного виробництва, шахтних вод і частково річкової води і мінералізується на установці зворотного осмосу з одержанням пермеату і концентрату із загальним солевмістом 8÷10г/л. Концентрат обробляють : вапном, содою, лугом і декарбонізують відстоюванням. Прояснену воду ; пропускають через натрій-катионітові фільтри й упарюють з одержанням 95% конденсату і 5% розсолу зі змістом 102 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  і 43г/л  $\text{NaCl}$ , упарений : розсіл прохолоджують, донасичують хлоридом натрію до співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  1:1,6 і прохолоджують до температури -10°C. Виділені кристали сульфату натрію промивають насиченим при 0°C розчином при співвідношенні промивного розчину до сульфату натрію 1:1. Промивний розчин направляють у процес на кристалізацію сульфату натрію. Сульфат натрію плавлять, упарюють, кристалізують безводний сульфат натрію, витягнуті кристали сульфату натрію після висушування аналізують за ДСТ 6318-68. Результати аналізу приведені в таблиці. Вихід сульфату натрію склав 37,25%.

Виділений від сульфату натрію маточний розчин містить 192,3 г/л  $\text{NaCl}$  і 2,8г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Його впарюють у 2,5 рази, прохолоджують до 20°C і вилучають кристали, що випали,  $\text{NaCl}$  у кількості 60% від загальної кількості і хлориду натрію в маточному розчині. Вилучені кристали хлориду натрію промивають насиченим при 20°C розчином хлориду натрію при співвідношенні промивного розчину і солі 0,5:1. Вилучені кристали хлориду натрію після висушування аналізують за ДСТ 13830-91. Результати наведені в таблиці. Сіль, що залишилася у водному розчині,  $\text{NaCl}$  використовують для ; потреб пропонованого способу і для регенерації натрій-катионітових фільтрів.

Приклад 2. Аналогічно прикладу 1, розсіл донасичують хлоридом <sup>1</sup> натрію до співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  1:1,8, температура кристалізації сульфату натрію -9°C. Вихід сульфату натрію склав 96,9%. Виділений від сульфату натрію маточний розчин містить 188,8г/л  $\text{NaCl}$ , 3,5г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . виділені кристали  $\text{NaCl}$  промивають при співвідношенні промивного розчину до солі 0,75:1.

Приклад 3. Аналогічно прикладу 1 розсіл донасичують хлоридом натрію до співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  1:1, температура кристалізації сульфату натрію -8°C. Вихід сульфату натрію склав 96,5%. Виділений від ; сульфату натрію маточний розчин містить 219,9г/л  $\text{NaCl}$ , 8,6 г/л  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , : виділені кристали  $\text{NaCl}$  промивають при співвідношенні промивного розчину солі 1:1.

Приклад 4 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, розсіл донасичують ; хлоридом натрію до співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  1:1. Приклад 5 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, розсіл донасичують хлоридом натрію до співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  1:3.

Приклад 6 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, температура , кристалізації сульфату натрію -20°C.

Приклад 7 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, температура кристалізації сульфату натрію -5°C.

Приклад 8 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, промивання сульфату натрію ведуть при співвідношенні промивного розчину і сульфату : натрію 0,5:1.

Приклад 9 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, промивання ; сульфату натрію ведуть насиченим при - 20°C розчином сульфату натрію.

Приклад 10 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, промивання сульфату натрію ведуть дистильованою водою.

Приклад 11 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, виділені кристали хлориду натрію промивають при співвідношенні промивного розчину і солі 0,3:1.

Приклад 12 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, виділені кристали хлориду натрію промивають насиченим при 40°C розчином хлориду натрію.

Приклад 13 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, виділені кристали хлориду натрію промивають насиченим при 12°C хлоридом натрію.

Приклад 14 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, розпарювання відділеного від сульфату натрію маточного розчину ведуть у 4 рази з виділенням кристалів  $\text{NaCl}$  у кількості 80% від загальної кількості хлориду .натрію в маточному розчині.

Приклад 15 (контрольний). Аналогічно прикладу 2, вилучення хлориду ;натрію ведуть при вмісті сульфату натрію в маточному розчині 70 /л.

Приклад 16 (прототип). Аналогічно прикладу 2, розсіл донасичують :хлоридом натрію до співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  1:3, температура кристалізації сульфату натрію -20°C, pH 9,0, промивання сульфату натрію і хлориду натрію не ведуть.

Порівняльні дані, що свідчать про перевагу пропонованого способу в порівнянні з відомим, а також результати поза межних прикладів наведені в таблиці.

Як впливає з таблиці, вилучення солей сульфату і хлориду натрію з мінералізованих вод за пропонованим способом (приклади 1(3) у порівнянні з відомим (приклад 16) дозволяє зробити вилучення сульфату натрію вищого :Сорту з великим запасом по концентрації основної речовини 99,8-99,9% проти 99,3% за ДСТ 6318-68 і змістові домішки хлориду натрію 0,02-0,09% Шпроти 0.2% за ДСТ. У прикладі 16 в умовах заявника був отриманий І сорт ;сульфату натрію. З опису відомого способу (див. таблицю опису прототипу) :впливає, що вищий сорт сульфату натрію за відомим способом був отриманий лише в 2-х прикладах з 14. При цьому (приклади 1-3) витягнутий  $\text{NaCl}$  марки «екстра» у порівнянні з вищим сортом по відомому способі (приклад 16). З опису відомого способу (див. таблицю опису прототипу) впливає, то сіль

«екстра» отримана в 2-х прикладах з 14. Причому в пропонуваному способі ступінь донасиченого розпареного розсолу ведуть до співвідношення  $\text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{NaCl}$  до 1,0 : (1,6-2,0) у порівнянні з відомим 1 : (3-6) і кристалізацію сульфату натрію ведуть при температурі  $-8 \div -10^\circ\text{C}$  проти  $-20^\circ\text{C}$  за відомим способом.

Поза межні приклади показують, що зниження ступеня донасичують 1:1 (приклад 4) або її збільшення до 1:3 (приклад 3), зниження температури кристалізації сульфату натрію до  $-20^\circ\text{C}$  (приклад 6) або її підвищення до  $-5^\circ\text{C}$  (приклад 7). зниження співвідношення промивного розчину і сульфату натрію до 0,5:1 (приклад 6), використання для промивання сульфату натрію насиченого при  $20^\circ\text{C}$  сульфату натрію (приклад 9) або дистильованої води (приклад 10), зменшення співвідношення промивного розчину і хлориду натрію до 0,3:1 (приклад 12) або використання для промивання насичених при  $40^\circ\text{C}$  и при  $12^\circ\text{C}$  розчинів хлориду натрію (приклади 12 і 13) вилучення в одну стадію 80%  $\text{NaCl}$  (приклад 14) і використання для кристалізації хлориду натрію маточного розчину з концентрацією сульфату натрію 70 г/л приводить до погіршення сортності сульфату або хлориду натрію по концентрації основної речовини і вмісту домішок.

Таблиця

Приклади №№ п/п	Розпарювання					Виділення сульфату натрію				Виділення хлориду натрію				
	с/в вихідної води г/л	Розпарений розсід				t°C	Промивання	Аналіз солі		Аналіз маточника		Промивання	Аналіз солі	
		Na <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> г/л	NaCl г/л	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : NaCl	pH			Конц. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %	Вміст. домішки NaCl, %	NaCl г/л	Na <sub>2</sub> S O <sub>4</sub> г/л		Конц. NaCl %	Вміст. домішки Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> %
1	10	102	43	1 : 1,6	9,8	-10	Нас. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t 40°C, 1:1	99,9	0,02	192,3	2,8	Нас. NaCl t 20°C, 0,5:1	99,6	0,12
2	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-9	-/-	99,8	0,05	188,8	3,5	Нас. NaCl t 20°C, 0,75:1	99,7	0,08
3	10	102	43	1 : 2,0	9,8	-8	-/-	99,8	0,09	219,9	8,6	Нас. NaCl t 20°C, 1:1	99,7	0,06
4	10	102	43	1 : 1	9,8	-9	-/-	98,2	0,3	210	13,1	-/-	98,1	0,7
5	10	102	43	1 : 3	9,8	-9	-/-	99,6	0,2	194,1	4,8	-/-	99,5	0,2
6	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-20	-/-	99,7	0,2	189,0	6,7	-/-	99,4	0,3
7	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-5	-/-	99,0	0,51	165,7	35,5	-/-	99,0	0,16
8	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-9	Нас. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t 40°C, 0,5:1	96,4	1,1	180,0	9,2	-/-	99,5	0,3
9	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-9	Нас. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t 20°C, 1:1	97,4	0,35	185	8,6	-/-	99,2	0,5
10	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-9	Дист. вода t 20°C	90,4	7,5	190,1	11,6	-/-	99,0	0,7
11	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-9	Нас. Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> t 40°C, 1:1	99,7	0,1	193,4	9,0	Нас. NaCl t 20°C, 0,3:1	99,4	0,3
12	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-9	-/-	99,7	0,08	195,0	8,1	Нас. NaCl t 40°C, 0,3:1	99,2	0,4
13	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-9	-/-	99,6	0,12	197,0	10,2	Нас. NaCl t 12°C, 0,3:1	99,0	0,3
14	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-9	-/-	99,5	0,15	180,7	9,4	-/-	98,8	0,5
15	10	102	43	1 : 1,8	9,8	-9	-/-	99,8	0,1	204,1	70,0	-/-	98,7	0,7
16	10	102	43	1 : 3	9,0	-20	-	98,0	1,0	190,2	47,5	-	98,6	0,35

