

Изобретение относится к области переработки солевых смесей, а также природных и промышленных минерализованных вод.

К известным способам концентрирования и разделения компонентов солевых смесей относятся ионообменные способы. В частности, например, способ (Патент Германии №4027526, кл. C02F1/46, 1/42, B01D61/48, 1993), заключающийся в использовании ионообменников, селективных к определенному иону или определенной группе ионов, а также способ (Авт. св. СССР №1678771, кл. C02F1/42, 1991), заключающийся в пропускании морской воды через сорбционный материал в Na^+ -форме, концентрировании отработанного раствора, электрохимической обработке концентрата и десорбции целевых продуктов и способ селективного выделения кальция из морской воды (Авт. св. СССР №1766847, кл. C02F1/42, 1992) путем пропускания ее через сорбционный материал в Na -форме и регенерации последнего концентрированным раствором NaCl с одновременной десорбцией солей кальция.

К недостаткам ионообменных способов относятся подготовка специальных катионо- и анионообменных устройств, селективных к данному виду ионов, необходимость их регенерации, технологическая громоздкость оборудования.

Известны способы, основанные на использовании магнитного или электрического полей или их комбинации. В качестве примера можно привести способ (Авт. св. СССР №1680638, кл. C02F1/68, 1991), заключающийся в том, что минеральную воду омагничивают, подогревают в закрытом объеме, а затем подвергают испарению и фильтруют селективным методом с последующей сушкой концентрата, а также способ (Заявка Франции №2629447, кл. C02F1/48, 1990), заключающийся в совместном воздействии электрического и магнитного полей в сочетании с движением жидкости по спиральной траектории. Недостатками этих способов являются большие энергозатраты, связанные с реализацией необходимого для технологического процесса режима, а также сложная аппаратура.

Известны способы, основанные на методах испарения и кристаллизации, в частности способ (Заявка Германии №3926032, кл. C02F1/04, C23C18/00, 1992), заключающийся в первоначальном частичном испарении растворителя, кристаллизации сконцентрированного в результате испарения раствора и механическом отделении веществ друг от друга; способ (Авт. св. СССР №1585295, кл. C02F1/22, 1990), заключающийся в использовании ступенчатой кристаллизации и смешивании уже обогащенной суспензии с рассолом промежуточной концентрации; способ (Авт. св. СССР №1520012, кл. C02F1/04, 1990), заключающийся в выпаривании и охлаждении минерализованных вод, содержащих преимущественно сульфат и хлорид натрия, с выделением первоначально сульфата натрия, а при дальнейшем выпаривании и охлаждении - хлорида натрия. К недостаткам данных способов относятся большие производственные площади, громоздкое оборудование и большие энергетические затраты.

Известны также способы, в которых используются химические реагенты как органические, так и неорганические. К ним относятся: заявка Франции №2642744, кл. C02F1/00, C05B17/00, C04B7/42, 1991 - "Способ химического изменения состава маточных растворов, полученных из морской воды, а также их растворов и полученные в результате продукты", где для того, чтобы получить из маточных растворов с высокой концентрацией солей магния еще до кристаллизации из них хлорида калия жидкие растворимые удобрения, а также структурированный раствор для получения цемента на основе щелочноземельных металлов в них вводят по крайней мере одну неорганическую кислоту, один из растворимых кислых фосфатов и гидроксид аммония; патент США №4755303, кл. C02F1/52, 1989 - "Способ превращения рассолов в полезные продукты", где для превращения Fe^{2+} в Fe^{3+} добавляют окислитель, фосфорную кислоту и гидроксид натрия для достижения определенного значения pH. В результате из рассола выделяют фосфат кальция, гидроксид магния и оксид железа (III); заявка ФРГ №053607982, кл. C02F1/26, 11/00, 1/58, B01D11/04, 1988 - "Способ полного обессоливания воды", заключающийся в экстракции солесодержащей воды посредством практически не смешивающейся с водой органической жидкостью;

авт. св. СССР №1491815, кл. C02F1/62, G01N33/18, 1989 - "Способ концентрирования микроэлементов из морской воды для атомно-абсорбционного анализа"; патенты США №4585627, кл. C02F1/28, 1987 - "Способ концентрирования урана из морской воды", №4634533, кл. C02F1/52, 1987 - "Способ превращения солевых растворов в полезные продукты".

Недостатком этих способов является селективное действие химических реагентов на осаждение тех или иных целевых продуктов.

Известен способ, основанный на использовании флокулянтов для концентрирования промышленных сточных вод (Международная заявка №91/00249, кл. C02F11/14, B01D33/04, 1991), в котором для концентрирования и обезвоживания отстоя сточных вод к шламу-отстою добавляют флокулянт, превращая его в агрегированные частицы, которые вместе с надосадочной жидкостью поступают на фильтрацию. При этом происходит непрерывное концентрирование шлама и непрерывное обезвоживание осадка.

В качестве прототипа выбран способ концентрирования и разделения компонентов солевых смесей из морских рассолов (Комплексное использование соляных ресурсов Сиваша и Перекопских озер. - К.: Изд-во АН УССР, 1958. - С.137). А именно, в связи с тем, что при промышленном испарении морских вод выделяется большое количество смешанной соли состава 67 - 79% $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 21 - 23% NaCl , был предложен метод переработки указанной смешанной соли на сульфат натрия. Способ заключается в растворении сухой смешанной соли в морской воде, концентрировании рассола и в последующем охлаждении его до 0°C . При этом может выделяться до 20% мирабилита ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) от веса рассола. Использование данного метода ограничено ввиду того, что температурная зависимость растворимости сульфата натрия в воде аномальна, то есть, при повышении температуры проходит через максимум.

В основу заявляемого изобретения поставлена задача усовершенствования способа концентрирования и разделения компонентов солевых смесей, так как достигается упрощение технологического процесса, увеличение коэффициентов разделения, повышение экологической безопасности, а также чистоты получаемых продуктов за счет исключения нагревания и перекристаллизации, требующих значительного расхода энергии.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе концентрирования и разделения компонентов солевой смеси, заключающемся в растворении сухой солевой смеси в солевом растворе, включающем те же соли, согласно настоящему изобретению, к сухой солевой смеси добавляют, по крайней мере, один раз раствор, насыщенный по одному из компонентов, входящих в ее состав, и выдерживают до достижения равновесия, выщелачивая в раствор компоненты, по которым он не насыщен, концентрируя тем самым его. При этом компонент, по которому исходный раствор был насыщен, частично или полностью выпадает в осадок.

Для дальнейшего повышения эффективности разделения компонентов солевой смеси и концентрирования рассола насыщение раствора одним из компонентов может быть произведено путем высаливания органическим растворителем.

Способ осуществляется следующим образом.

К сухой смеси солей добавляют насыщенный по одному из компонентов данной смеси раствор и выдерживают до достижения равновесия. При этом в рассол переходят компоненты солевой смеси, по которым он является ненасыщенным, а в осадок может выпадать весь или часть компонента, по которому данный раствор насыщен. Даже однократное выщелачивание приводит к значительному концентрированию рассола, а последовательное многоступенчатое выщелачивание позволяет увеличить коэффициенты разделения в несколько раз. Отделение маточного раствора позволяет разделить имеющуюся гетерогенную систему на чистый компонент и концентрированный солевой раствор. В свою очередь, полученный концентрированный рассол остается насыщенным по данному компоненту, являясь эффективным растворителем для последующих стадий извлечения ценных продуктов из сухой смеси солей.

Предлагается насыщенный по одному из компонентов раствор получать двумя способами - растворением одного из компонентов солевой смеси до насыщения либо путем высаливания органическим растворителем (Alfassi Z., Mosseri S. *AIChE J.*, 30, 1984, p.874 - 876; Fleishman W., Mersmann A. *Ind. Cryst.*, 84, Proc. 97th Symp., Amsterdam, 1984, p.165 - 170).

По второму способу насыщенный по одному из компонентов раствор может быть получен добавлением к раствору, близкому по концентрации к насыщению, незначительного количества высаливающего органического растворителя. При этом эффективность концентрирования и разделения по мере увеличения концентрации органического растворителя быстро возрастает, а дальнейшее его добавление практически не влияет на эффективность концентрирования и разделения. При первоначальном высаливании образуется насыщенный по одному из компонентов данной смеси раствор. После отделения этого насыщенного раствора последний используется одно- или многократно для выщелачивания одного или нескольких компонентов из других порций солевой смеси до достижения необходимой степени концентрирования или разделения.

Первый способ является более простым в исполнении, однако во втором случае совместное использование высаливания и выщелачивания позволяет достичь лучших результатов по концентрированию и разделению компонентов.

Пример 1. Полученный растворением водный насыщенный раствор хлористого натрия использовался для выщелачивания сухой смеси солей NaCl , KCl , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и MgSO_4 (исходное соотношение в весовых процентах магния к натрию β равно 0,131). Состояние равновесия достигалось двумя возможными путями: 10г солевой смеси выдерживали при комнатной температуре в течение 4 суток или при 50°C в течение трех часов. В обоих случаях, в осадок выпадала часть хлористого натрия из раствора, а раствор концентрировался солями магния и калия. При этом коэффициент разделения β в растворе увеличивался до значения: β^a - 0,312, β^b - 0,392.

Пример 2. При добавлении к раствору соли среднего состава морской воды, близкому к насыщению (по NaCl), ацетона (1/5 по объему) в осадок выпадает практически чистый хлорид натрия. При этом коэффициент разделения β в осадке изменяется с 0,131 до $3,18 \cdot 10^{-3}$, то есть довольно существенно. В отфильтрованном от NaCl исходном маточном растворе $\beta = 0,147$. Далее выдерживали 10г сухой солевой смеси с маточным раствором до достижения равновесия (4 часа). При этом в осадок выпадает часть растворенного хлористого натрия ($\beta = 4,18 \cdot 10^{-4}$), а в маточном растворе первой стадии выщелачивания β увеличивается до 0,187. Даже однократная обработка магнийсодержащей солевой смеси насыщенным по NaCl раствором в водно-ацетоновом растворителе приводит к выщелачиванию практически 95% магния. Пятикратное последовательное выщелачивание компонентов маточным раствором из сухой солевой смеси приводит к величине β : в остатке сухой соли β равен 0,020, а в маточном растворе - 2,827. То есть практически весь магний из сухой смеси (исходное значение β равно 0,131) уходит в раствор, последовательно концентрируя его, тогда как NaCl из раствора частично выпадает в осадок, что свидетельствует о достаточно эффективном разделении компонентов солевой смеси и концентрировании рассола.

Из представленных примеров видно, что предлагаемый способ концентрирования и разделения компонентов солевой смеси раствором, насыщенным по одному из компонентов данной смеси, позволяет в значительной мере упростить технологический процесс разделения компонентов, а, следовательно, и удешевить его, повысить его эффективность, решить проблемы охраны окружающей среды и получения чистых полезных продуктов из сырья высокоминерализованных природных и промышленных вод.

Данный способ является достаточно простым и, в то же время, универсальным по сравнению с известными, поскольку позволяет концентрировать рассол по нескольким компонентам сразу, выделяя при этом чистый продукт в осадок.