

Даний винахід відноситься до способу приготування насиченого сольового розчину високої міри чистоти шляхом розчинення джерела солі, що містить забруднюючі солі лужні (лужноземельні) домішки, і до способу одержання високоякісної солі з вказаного насиченого сольового розчину.

У наш час більшість солей (переважно NaCl) одержують шляхом процесів упарювання, в яких сіль кристалізується з насиченого сольового розчину. Використання в такому процесі насиченого сольового розчину високої міри чистоти має різні переваги.

Вказаний насичений сольовий розчин звичайно видобувають розчиненням родовища кам'яної солі. У кам'яній солі, що звичайно утворюється в морському відкладенні, як найбільш значущі домішки містяться солі лужноземельних металів (таких як Ca, Mg і Sr) і солі калію. Типовими протиіонами є сульфат, хлорид і бромід. Разом з сульфатним іоном кальцій може бути присутнім у вигляді практично нерозчинної солі CaSO_4 (ангідрит) або/і у вигляді полігаліту $(\text{K}_2\text{Mg}_2\text{Ca}_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$.

Загальна кількість кальцію і сульфату в родовищі кам'яної солі залежить не тільки від виду родовища, але, і, наприклад, може змінюватися в залежності від глибини залягання солі, що видобувається. Кальцій звичайно присутній в кількості від 0,5 до 6 грам на кілограм, а сульфат - від 0,5 до 16 грам на кілограм. Видобуток розчиненням є способом, при якому добре розчинні солі можуть бути видобуті в певних ділянках родовища. Перевагою даного методу є те, що слабозрозчинні забруднюючі домішки, такі як ангідрит (CaSO_4) і гіпс ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), будуть частково залишатися в каверні родовища, що розробляється. Одержаний насичений сольовий розчин, однак, може бути насичений цими небажаними домішками. Без якої-небудь обробки солі лужних (лужноземельних) металів, що забруднюють сирий насичений сольовий розчин, одержаний з будь-якого вищезгаданого джерела, будуть викликати сильний накип в теплообміннику вакуумного кристалізатора NaCl. Накип сульфату кальцію, що складно видаляється, в деяких випадках буде забивати теплообмінник і порушувати теплообмін, результатом чого, зокрема, може бути забруднення солі, що утворюється, і збільшення енерговитрат технологічного процесу.

Насичений сольовий розчин високої міри чистоти також важливий для технологічних процесів, в яких сольові розчини використовуються як вихідні продукти, як, наприклад, в хімічній промисловості, наприклад, при виробництві хлору і хлоратів. Насичений сольовий розчин високої міри чистоти особливо необхідний для технологій, починаючи з технології конверсії з ртуті і діафрагм і закінчуючи більш екологічно чистими мембранними технологіями. Насичений сольовий розчин, що використовується в таких технологічних процесах, звичайно одержують шляхом розчинення джерела солі, яким може бути кам'яна сіль, сіль, одержана при процедурах упарювання, як описано вище, і/або сіль, одержана випаровуванням під сонцем, в тому числі озерна і морська сіль. Необхідно помітити, що морська сіль звичайно містить менше 0,5г/л CaSO_4 , що зумовлено тим, що CaSO_4 звичайно присутній у формі гіпсу, який і має обмежену розчинність.

Виявлено, що використання насиченого сольового розчину високої міри чистоти може бути важливе для цих галузей виробництва, оскільки воно зменшує енерговитрати і знижує утворення непотрібних відходів. Також, продукти, що утворюються в хімічній промисловості, можуть бути більш високоякісними, якщо при їх виробництві застосовувався насичений сольовий розчин високої міри чистоти.

Таким чином, робилася множина зусиль для поліпшення якості насиченого сольового розчину. Першим підходом в розв'язанні даної проблеми було використання високоочищеної солі, яку розчиняли з одержанням насиченого сольового розчину з поліпшеною якістю. Така високоочищена сіль може бути одержана за допомогою додавання затравочних кристалів або за допомогою застосування протинакипного засобу для запобігання відкладенню сульфату кальцію при кристалізації в ході одержання солі. [У патенті США №3155458], наприклад, описане додавання фосфату крохмалю в насичений сольовий розчин в процесі кристалізації за допомогою упарювання. Треба зазначити, що фосфат крохмалю поліпшує розчинність CaSO_4 , і таким чином запобігає утворенню накипу і дозволяє одержати сіль високої міри чистоти і низьким вмістом CaSO_4 .

Однак в такому процесі потрібне небажане відведення пари, насиченої CaSO_4 , і також необхідно, щоб насичений сольовий розчин переважно не містив бікарбонатів.

Іншим підходом в розв'язанні проблеми є видалення домішки з сирого насиченого сольового розчину за допомогою хімічної обробки вказаного насиченого сольового розчину. Приклад такої обробки описаний в існуючому більше 100 років [патенті Kaiserliches DE-115677], за яким для осадження гідроксиду магнію і гіпсу з сирого насиченого сольового розчину використовується гідратоване вапно.

Крім того, або замість цих способів, робилися спроби підвищення міри чистоти насиченого сольового розчину за допомогою зниження кількості домішок, таких як вищезгаданий ангідрит, гіпс і полігаліт (і/або їх стронцієві аналоги), які нерозчинні у вказаному насиченому сольовому розчині. Зменшення кількості домішок звичайно досягають шляхом додавання певних агентів у воду, що використовується в даному процесі, або шляхом змішування цих агентів з джерелом солі перед додаванням води (головним чином, для дисолверсів морської солі). Тут і далі такі агенти називаються «інгібітори».

[У патенті DD-115341] описано, що насичений сольовий розчин із зниженою кількістю CaSO_4 і MgSO_4 , зокрема, що використовується в процесі одержання кальцинованої соди, може бути одержаний додаванням кальцій лігнінсульфонату у воду, що використовується для одержання насиченого сольового розчину. Додавання кальцій лігнінсульфонату ніби знижує розчинність CaSO_4 і MgSO_4 .

[У патенті США №2906599] описане використання групи фосфатів, названих «поліфосфатами», включаючи гексаметафосфати, для зниження міри розчинності сульфату кальцію (ангідрит), що приводить до одержання насиченого сольового розчину зі зниженим вмістом сульфату і іонів кальцію. Було виявлено, що гексаметафосфати із зниженою концентрацією (тобто до 50 частин на мільйон в насиченому сольовому розчині) є найбільш ефективними агентами, а гексаметафосфат натрію є найбільш переважним інгібітором.

У цей час Jamestown Chemical Company Inc випускає інший тип інгібіторів під назвою (інгібітор розчинності сульфатів) SSI® 200. відповідно до технічних даних про безпеку речовини, речовина містить додецилбензолсульфонову кислоту, сірчану кислоту і фосфорну кислоту.

Даний винахід відноситься до нових композицій інгібіторів, їх застосування в процесі одержання

насиченого сольового розчину (високої міри чистоти) з джерела солі, а також застосування одержаного таким чином насиченого сольового розчину в процесах з мембранним електролізом.

Несподівано авторами було виявлено, що застосування конкретного поєднання сполук приводить до зниження рівня домішок, зокрема, сульфату кальцію, в насиченому сольовому розчині, що одержується шляхом розчинення джерела солі, в порівнянні з насиченим сольовим розчином, одержаним із застосуванням звичайних інгібіторів. Було показано зокрема, що вищезгадані речовини діють як інгібітори, якщо джерело солі забруднене ангідритом, гіпсом, полігалітом, еквівалентами цих сполук, що містять стронцій і/або глинисті мінерали.

Таким чином, даний винахід відноситься до способу одержання насиченого сольового розчину шляхом розчинення джерела солі, яке забруднене джерелом сульфатів лужноземельних металів, у воді, де ефективна кількість поєднання, принаймні, низько або високомолекулярних інгібіторів, що використовуються для зниження кількості сульфатів лужноземельних металів у вказаному насиченому сольовому розчині. Переважно, поєднання двох або декількох сполук є синергетичним для зниження кількості розчиненого сульфату лужноземельного металу. Переважно, інгібітори мають, принаймні, одну полярну групу і, принаймні, один неполярний сегмент в молекулі.

Було виявлено, що одержаний таким чином насичений сольовий розчин високої міри чистоти може використовуватися без додаткового очищення як при кристалізації солі з упарюванням, так і при хімічному виробництві. Однак, при необхідності, насичений сольовий розчин може бути додатково очищений звичайними способами хімічної обробки. Також, в методі кристалізації солі за допомогою упарювання більше не треба використовувати протинакипні засоби і/або спеціальні затравки кристалізації для запобігання осадженню CaSO_4 . Однак, при необхідності, протинакипні засоби і/або спеціальні затравки кристалізації можуть бути використані в поєднанні з насиченим сольовим розчином високої міри чистоти, одержаним даним способом, який, необов'язково, додатково очищається хімічною обробкою.

Крім того, було виявлено, що застосування інгібіторів за даним винаходом, приводить до системи із зменшеним піноутворенням - недолік, який часто спостерігається в звичайній системі, що містить сульфонати і тому подібне.

У переважному втіленні даний винахід відноситься до способу одержання насиченого сольового розчину високої міри чистоти з джерела солі, в якому присутні ангідрит і/або полігаліт.

Необхідно помітити, що під терміном «сіль», який використовується в даному винаході, маються на увазі всі солі, в яких більше 25% за масою належить NaCl . Переважно, така сіль містить більше 50% за масою NaCl . Більш переважно, сіль містить більше 75% за масою NaCl , а сіль, що містить більше 90% за масою NaCl , є найбільш переважною. Сіль може бути сіллю, одержаною випаровуванням під сонцем (сіль, одержана шляхом упарювання води з насиченого сольового розчину сонячним теплом), кам'яною сіллю і/або підземним родовищем солі. Переважно, такі підземні родовища солі розробляють за допомогою видобутку розчиненням. Оскільки різні джерела солі дають сіль з різним вмістом, особливо що стосується домішок, звичайно їх треба оцінити на дію інгібіторів для оптимізування дії останніх.

Для поєднання сполук як інгібітору, і або відсутність, або наявність синергізму, легко і просто визначають, використовуючи наступний спосіб оцінки розчинності. Джерело солі дроблять до одержання частинок розміром від 0,1 до 1,5 см. Готують свіжий маточний розчин приблизно 1000 мг/л сполук(и) інгібітору і потрібну кількість цього маточного розчину (кількість, яку оцінюють) додають в 1-літрову скляну склянку, наповнену такою кількістю демінералізованої води, щоб загальний об'єм після додавання маточного розчину дорівнював 660 мл. Одночасно наповнюють склянку для експерименту, в який не додають інгібітор. Вміст скляної склянки перемішують магнітною мішалкою конічної форми з тефлоновим покриттям і розміром 50×9 мм [яка доступна від Aldrich Cat. No. Z28, 392-4] з швидкістю 200 об./хв. при нагріванні 20°C. У цей розчин додають 300 г подрібненого основного зразка і безперервно перемішують при 200 об./хв. Через 1 годину відбирають зразки насиченого сольового розчину. Для цього магнітну мішалку зупиняють і відбирають необхідну кількість зразка насиченого сольового розчину і фільтрують через фільтр з порами в 0,2 мікрон. Після цього відфільтрований зразок насиченого сольового розчину аналізують на кількість нерозчинених іонів Ca , Mg , K , Sr і/або SO_4 . Для того, щоб оцінити час дії інгібіторів, дослідження продовжують декілька днів, переважно, більше 5 днів. Для того, щоб запобігти розмиванню джерела солі, суміш не перемішують в цей період і беруть зразки один раз на день. Перед взяттям зразка суміш перемішують вручну одну хвилину, використовуючи скляну паличку, товщиною в 4 мм, для того, щоб водна фаза стала гомогенною. Дію інгібітору визначають як процент відношення концентрації іонів, що розглядається як зменшена, до концентрації у вихідному зразку.

Для, що спостерігається, була переважно така, що в порівнянні з контролем зменшення розчинення (в мекв/л) одного або декількох іонів лужного металу, іонів лужноземельних металів і/або сульфатного іона складало більше 20%, переважно, більше 30, ще більш переважно, більше 40%, навіть ще більш переважно, більше 50, і найбільш переважно, більше 70%. Якщо тривалість дії (через 5 днів) була незадовільна, бажано збільшити концентрацію сполуки інгібітору з великою молекулярною вагою і/або збільшити його молекулярну вагу. Якщо інгібування через 1 день було нижче, ніж було необхідно, тоді бажано збільшити кількість низькомолекулярної сполуки.

Кількість інгібіторів, що використовуються, залежить від якості джерела солі, якості води для одержання насиченого сольового розчину і типу агентів, що використовується. Звичайно, кількість кожного інгібітору була менше 0,1%, переважно, менше 0,05%, більш переважно, менше 0,02% за масою води, тоді як концентрація менше 0,01% кожної сполуки була найбільш переважною. У залежності від обставин, використовувалося більше або менше інгібіторів. Переважно, масове співвідношення низько - і високомолекулярних інгібіторів складало від 100:1 до 1:100. Більш переважно, масове співвідношення низько - і високомолекулярних інгібіторів складало від 20:1 до 1:20.

Хоча у винахідників немає наміру обмежити себе наступною теорією, ймовірно, що такі прекрасні і переважно синергетичні властивості комбінації сполуки зумовлені:

- i) швидким покриттям поверхні джерела лужноземельного металу сполукою з найбільш низькою

молекулярною масою;

ii) більш швидким покриттям поверхні джерела кальцію стадії i) інгібітором з найбільшою молекулярною масою (в порівнянні зі швидкістю покриття непокритого джерела лужноземельного металу),

iii) відносно швидкою десорбцією інгібітору з найбільш низькою молекулярною масою і

iv) майже повною відсутністю десорбції будь-якого інгібітору з найбільшою молекулярною масою і

v) взаємодією низькомолекулярного інгібітору з аполлярною ділянкою(ами) високомолекулярних інгібіторів.

Незважаючи на те, що поєднання інгібіторів не оптимізоване, заявники вважають за краще використати сполуку з молекулярною масою менше 1000, більш переважно, менше 800, ще більш переважно, менше 600, навіть ще більш переважно менше 500 і, найбільш переважно, менше 400 дальтон, в поєднанні з інгібітором, що має більш високу молекулярну масу в порівнянні з масою низькомолекулярної сполуки, переважно, з молекулярною масою, принаймні, 500, більш переважно, принаймні, 600, ще більш переважно, більше 800, навіть ще більш переважно, більше 1000, і найбільш переважно більше 1250 дальтон. В залежності від структури високомолекулярного інгібітору він може мати дуже високу молекулярну масу, до декількох мільйонів дальтон, за умови, щоб продукт залишався розчинним у воді або міг бути диспергований у воді, наприклад, аж до бі-шарів, в яких полярні функціональні групи взаємодіють з молекулами води. Високомолекулярною або низькомолекулярною сполукою інгібітору може бути будь-яка сполука, яка відповідає бажаному процесу інгібування при дослідженні, описаному вище. Відповідні високомолекулярні сполуки включають лігносульфати, фосфоліпіди, гідролізовані фосфоліпіди, поліакрилати, а також різні сполуки, з необов'язково заміщеним, лінійним або розгалуженим алкільним скелетом, який містить сульфатні, сульфатні, фосфітні, фосфонатні, фосфатні і/або карбоксильні функціональні групи, і які включають менш переважні сполуки, відомі як флокулянти. Для досягнення найкращих інгібуючих властивостей, переважно, щоб такі сполуки включали, принаймні три, більш переважно, два неполярних алкільних ланцюги на одну полярну функціональну групу. Переважно, молекулярна маса низькомолекулярного інгібітору приблизно (+/-20% за масою) дорівнює молекулярній масі однієї з аполлярних частин високомолекулярної речовини. Хоча інгібітори можуть містити дві або більше етоксид- і/або пропоксигруп, що повторюються, переважно, щоб в молекулі інгібітору було присутнім менше 20, переважно менше 10, більш переважно, менше 5, і, найбільш переважно, менше 3 етоксид- і/або пропоксигруп.

Незважаючи на те, що можуть бути використані інгібітори з різних джерел і різні їх поєднання, переважно використати екологічно чисті інгібітори. Більш конкретно, переважно використати інгібітори, які присутні в біомембранах (мембрани організмів, що зустрічаються в природі). Як правило, такі інгібітори з біомембран є дуже хорошими високомолекулярними інгібіторами, і тому переважно використовуються як високомолекулярний компонент в поєднанні із сполукою з низькою молекулярною вагою. Оскільки вони діють як (високомолекулярні) інгібітори, переважним є використання фосфоліпідів, одержаних з біомембран, і/або гідролізованих фосфоліпідів.

Як поєднання сполук-інгібіторів можна використати фосфоліпідну суміш, що містить фосфоліпіди як з низькою, так і з високою молекулярною вагою. Така суміш є особливо переважною, якщо таку суміш одержують з природного джерела за одну стадію.

У найбільш переважному варіанті втілення, високомолекулярний інгібітор являє собою високомолекулярний фосфоліпід, одержаний з дріжджових клітин, зокрема, з хлібопекарних дріжджових клітин. Такі дріжджові клітини можуть бути культивовані безпосередньо в розчині. Якщо в насиченому сольовому розчині можливий вміст низьких рівнів цукру або іншого субстрату, то у воду, де розчиняється сіль, можна додати невелику кількість дріжджів і цукор (або будь-якого іншого субстрату, придатного для дріжджів), і, таким чином, дріжджі культивуються безпосередньо перед розчиненням солі.

У найбільш переважному варіанті втілення, низькомолекулярна сполука вибрана з групи, що включає:

- сульфонати алкілбензолу, де алкільні групи можуть бути лінійними або розгалуженими,
- фосфати, переважно поліфосфати, в тому числі поліфосфати лужних металів і поліфосфати амонію, які є водорозчинними,
- етоксильовані сполуки з однією або декількома сульфідними, сульфатними, сульфатними, фосфітними, фосфонатними, фосфатними і/або карбоксильними групами і/або
- C₂-C₄₀ алкільні групи, переважно C₂-C₂₀ алкільні групи, з однією або декількома сульфідними, сульфатними, сульфатними, фосфітними, фосфонатними, фосфатними і/або карбоксильними групами, такі як поліакрилові кислоти.

Термін поліфосфат включає в себе метафосфати, такі як гексаметафосфат (Na₃PO₃)₆, триполіфосфати (Na₅P₃O₁₀), тетрафосфати (Na₆P₄O₁₃), пірофосфати, такі як Na₄P₂O₇ і Na₂H₂P₂O₇, а також різні комплексні фосфати, які звичайно одержують із сполук ортофосфорної кислоти шляхом молекулярної дегідратації, і суміші двох або декількох цих фосфатів.

Зазначено, що на ефективність інгібітору (інгібіторної суміші) може негативно впливати присутність домішок у воді, в якій відбувається розчинення солі, таких як біоматеріали і/або глинисті мінерали, і/або присутність таких домішок в сольовому родовищі. Вважають, що така проблема виникає через адсорбцію інгібітору (або його частини) (або суміші) на поверхні таких біоматеріалів і/або глинистих мінеральних домішок. Зрозуміло, видалення домішок з води шляхом фільтрації або з солі шляхом твердофазного розділення до розчинення солі може бути виходом з даного ускладнення. Однак, зазначено, що до інгібіторної суміші можна також додати компонент, який спеціально адсорбується на біоматеріалі і/або глинистих мінеральних домішках. Таким чином, запобігається адсорбція інгібітору на цих домішках і, таким чином, підвищується ефективність інгібітору (інгібіторної суміші).

Експеримент

Низькомолекулярні інгібітори:

- SDBS (додецилбензолсульфонат натрію) = Marion® ARL від фірми Condea Chemie
- Na-пірофосфат = пірофосфат натрію від фірми J.T.Baker Високомолекулярні інгібітори:
- Na-лігносульфонат = Darvan® 2 від фірми Vanderbilt

- Дріжджі DSM = висушені неактивні хлібопекарні дріжджі від фірми DSM
 - Хлібопекарні дріжджі = активні дріжджі, що використовуються на хлібо заводах = високомолекулярний інгібітор.

Приклади 1-3 і порівняльні приклади А-С

Центральну частину сольового рудника Akzo Nobel в Штаді (Німеччина), піддавали вищеописаному способу розчинення, одночасно оцінюючи різні інгібітори. Через 1 і 4 дні визначали кількість розчиненого Ca і SO₄ (мг-екв/л) і розраховували середню ефективність (ефект.). Результати представлені у наступній таблиці.

Приклад	Інгібітор, що використовується	Ca	SO ₄	Ефект.	Ca	SO ₄	Ефект.
		Через один день			Через чотири дні		
A	Без інгібітору	41	41	Н.з.	51	51	Н.з.
B	Хлібопекарні дріжджі (30м.д.)	36	36	12%	46	46	10%
C	Хлібопекарні дріжджі (30м.д.)+Ма-лігносульфонат (30м.д.)	37	38	9%	45	46	11%
1	Хлібопекарні дріжджі (3м.д.)+SDBS (30м.д.)	19	19	54%	22	22	57%
2	Na-лігносульфонат (30м.д.) + SDBS (30м.д.)	27	27	34%	30	31	40%
3	Хлібопекарні дріжджі (30м.д.)+Na-пірофосфат (30м.д.)+	23	23	44%	29	30	42%

Н.з. - не суттєве значення

Аналогічно оцінювали центральну частину сольового рудника Akzo Nobel в Delfzijl, і результат був наступний:

Приклад	Інгібітор, що використовується	Ca	SO ₄	Ефект.	Ca	SO ₄	Ефект.
		Через два дні			Через чотири дні		
D	Без інгібітору	28	71	Н.з.	39	95	Н.з.
E	Хлібопекарні дріжджі (30м.д.)	27	63	9%	29	89	12%
F	Na-лігносульфонат (30м.д.)	35	75	<0%	38	90	4%
G	SDBS (30м.д.)	20	48	31%	32	63	29%
4	Хлібопекарні дріжджі (30м.д.)+SDBS (30м.д.)	17	32	51%	20	39	56%

Очевидно, що поєднання високомолекулярного і низькомолекулярного інгібітору успішно скорочує кількість розчинених іонів Ca і SO₄. Крім того, зразки тільки з SDBS показали значне небажане спінення в порівнянні із зразками, в яких використовувалися інгібітори за даним винаходом.