

Mało energochłonna utylizacja zasolonych wód kopalnianych w zintegrowanym systemie membranowo – wyparnym

prof. dr hab. inż. Marian Turek
mgr inż. Ewa Laskowska
dr inż. Krzysztof Mitko
dr inż. Agata Jakóbk-Kolon
Politechnika Śląska,
Wydział Chemiczny

Low energy utilization of mine saline water in the integrated membrane-evaporative system

Streszczenie:

Przedstawiono rozwiązanie, w którym woda zasolona poddawana jest wstępnemu uzdatnieniu metodą nanofiltracji (NF) a następnie zateżaniu metodą wyparną lub w zintegrowanym układzie elektrodializa – odwrócona osmoza i dalszemu odparowaniu z krystalizacją chlorku sodu. Na przykładzie solanki z KWK Budryk wykazano, że uzysk soli, dzięki samemu zastosowaniu nanofiltracji, można zwiększyć z obecnej wartości 72,01% do 87,35%, a po dalszym usprawnieniu, polegającym na oczyszczaniu chemicznym, do 91,11% a nawet 99,1%. Wstępne uzdatnianie solanki metodą nanofiltracji, prowadzone w sposób opracowany przez Autorów w warunkach dużego przesylenia siarczanem wapnia z częściową recyrkulacją retentatu i kontrolowaną krystalizacją gipsu, daje możliwość zastosowania mało energochłonnych rozwiązań zateżania solanki. Na przykładzie solanki Budryk wykazano, że zużycie energii w procesie jej utylizacji można zmniejszyć z obecnych 888,7 kWh/t soli do 433,7-451,2 kWh/t soli, w przypadku zateżania solanki mało energochłonną metodą wyparną lub do 396,8 kWh/t soli w przypadku zateżania solanki w zintegrowanym układzie: elektrodializa – odwrócona osmoza. Proponowane rozwiązanie ma zostać przebadane w instalacji pilotowej w ramach projektu NANOS, finansowanego w programie TANGO2.

Słowa kluczowe: wody kopalniane, odsalanie, nanofiltracja

Keywords: mine waters, desalination, nanofiltration

Abstract:

The paper presents an integrated system, in which saline water is pre-treated with nanofiltration (NF), then concentrated with thermal method or with electro dialysis-reverse osmosis, followed by further evaporation with sodium chloride crystallization. Based on water from KWK Budryk coal mine, it was proved that salt recovery, thanks to nanofiltration alone, can be increased from current value of 72.01% to 87.35%, or up to 91.11% or 99.1% after further enhancement. Following Authors' developed procedure of nanofiltration pretreatment – operation at high calcium sulphate supersaturation with partial retentate recirculation and gypsum precipitation, makes the low energy consumption brine concentration possible. Based on Budryk brine, it was proved that energy consumption can be decreased from the current value of 888.7 kWh/t of salt to 433.7-451.2 kWh/t if the low energy consumption thermal method is applied or down to 396.8 kWh/t if the integrated electro dialysis-reverse osmosis system is applied. The proposed solution is to be verified in a pilot plant during the NANOS project funded in the TANGO2 programme.

1. Wprowadzenie

W świecie powstaje wiele zasolonych roztworów odpadowych, głównie solanek z odsalania tak zwanych wód słonawych (ang. brackish water) oraz wody morskiej, płynu zwrotnego ze szczelinowania łupków gazonośnych, a także innych uciążliwych ścieków przemysłowych. Utylizacja ścieków zasolonych jest energochłonna i kosztowna. W USA koszt utylizacji koncentratu z odsalania wód słonawych, w przypadku instalacji położonych w głębi ładu, stanowi 5-33% kosztów odsalania i szacowany jest na 0,26-0,32 USD/m³ wytwarzanej wody odsolonej lub na 308-380 USD/t soli zawartej w ściekach [13]. Ilość chlorku sodu, zawartego w wodach zasolonych odprowadzanych w Polsce do rzek, w tym w zasolonych wodach kopalnianych głównie z kopalń węgla kamiennego, ale również z KGHM, wynosi około 4 mln ton rocznie. Odprowadzanie tych wód do rzek stwarza

poważne problemy ekologiczne, a radykalne zmniejszenie zrzutu soli można uzyskać jedynie przez wytwarzanie z tych wód soli warzonej.

Produkcja soli w Polsce wynosi w ostatnich latach 4-4,5 mln ton rocznie, z czego 1,0 mln ton soli warzonej [7]. Największymi producentami soli warzonej są: Grupa CIECH, zakład w Janikowie oraz Grupa ORLEN, zakład w Inowrocławiu. Sól warzona wytwarzana jest z solanki bliskiej nasycenia chlorkiem sodu (stężenie NaCl ok. 310 g/dm³) uzyskiwanej przez ługowanie pokładów soli. Solanka jest oczyszczana chemicznie z jonów wapnia i magnezu, a następnie kierowana do tzw. wyparki krystalizacyjnej. Stosuje się kilkudziesięcioletnie instalacje wyparne z podciśnieniem w ostatnim stopniu. Zużycie pary wynosi 0,4-0,5 t na tonę kondensatu, ponadto niezbędne jest ok. 0,25 kWh/t energii elektrycznej [10]. W Polsce pracuje jak dotąd jedna instalacja wytwarzająca sól warzoną z zasolonych wód kopalnianych, o wydajności 100 tys. ton rocznie [11]. W lipcu 2015 r. nastąpiło przejęcie tej instalacji, należącej dotąd do Zakładu Odsalania Dębieńsko Sp. z o.o., przez Przedsiębiorstwo Gospodarki Wodnej i Rekultywacji S.A. (PGWiR), będące w Grupie Jastrzębskiej Spółki Węglowej (JSW). Utylizacji poddawana jest tzw. woda miernie zasolona z kopalni „Budryk” oraz solanki kopalniane: z kopalni „Budryk” oraz z byłej kopalni „Dębieńsko”, której przerób zleca Spółka Restrukturyzacji Kopalń (SRK). Nie stosuje się oczyszczania chemicznego. Woda miernie zasolona poddawana jest wstępnemu zateżnieniu metodą odwróconej osmozy (RO). Następnie retentat z RO, wraz z pozostałymi solankami, poddawany jest zateżnieniu do stężenia NaCl ok. 290 g/dm³ w wyparce ze sprężaniem oparów (ang. vapour compression, VC); zużycie energii elektrycznej wynosi 44 kWh na tonę kondensatu. Solanka, o stężeniu NaCl 290 g/dm³, kierowana jest do wyparki krystalizacyjnej VC, w której zużycie energii elektrycznej wynosi 66 kWh na tonę kondensatu. Rozwiązania stosowane przez PGWiR są typowe dla przerobu ścieków silnie zasolonych; wg danych literaturowych do zateżnienia roztworów chlorku sodu do stężenia powyżej 250 g/dm³ stosowane są wyparki VC o zużyciu energii 39 kWh/m³ wody zasilającej, a w wyparkach krystalizacyjnych VC zużycie energii wynosi 52-66 kWh/m³ wody zasilającej [14]. W Kopalni Soli „Wieliczka”, w której z wycieków kopalnianych o zasoleniu 111,8 g/dm³ wytwarzana jest sól warzona, zużycie energii w wyparce VC wynosi 53,7 kWh/t kondensatu, a całkowite zużycie energii 78,3 kWh/m³ wycieków, co odpowiada zużyciu energii 827,7 kWh/t soli [8].

2. Utylizacja roztworów zasolonych

W świecie obserwuje się dążenie do opracowania bezodpadowych technologii zagospodarowania roztworów odpadowych, tzw. ZLD (ang. zero liquid discharge); w technologiach takich uzysk wody musiałby wynosić praktycznie 100%.

Uzysk (ang. recovery) w metodzie RO ograniczony jest przez ciśnienie osmotyczne retentatu oraz ryzyko krystalizacji substancji trudno rozpuszczalnych; jego wartość wynosi, w przypadku wody morskiej, 35-50%. W metodach wyparnych uzysk ograniczony jest przede wszystkim przez ryzyko krystalizacji substancji trudno rozpuszczalnych i wynosi 10-30%. Retentat z RO i koncentrat z metod wyparnych są zrzucane do morza, co stwarza poważne problemy ekologiczne, wynikające z lokalnego wzrostu stężenia soli i obecności substancji chemicznych stosowanych w celu zmniejszenia ryzyka krystalizacji substancji trudno rozpuszczalnych (antyskalantów), a w przypadku koncentratu z wyparek dodatkowo podwyższonej temperatury.

Proponowane są liczne metody zwiększenia uzysku w odwróconej osmozie: stosowanie antyskalantów; nowe konfiguracje odwróconej osmozy, jak odwrócona osmoza z odwróceniem przepływu (ang. flow reversal reverse osmosis) [12] czy odwrócona osmoza z odsalaniem w obiegu zamkniętym (ang. closed circuit desalination reverse osmosis) [3]; wytrącanie trudno rozpuszczalnych soli pomiędzy poszczególnymi stopniami RO [4]; stosowanie zaawansowanego przygotowania wstępnego [1]. W świecie obserwowane jest również zainteresowanie możliwością zwiększenia uzysku wody odsolonej w powiązaniu z wykorzystaniem retentatu (koncentratu) i jego dalszego przerobu w celu otrzymania solanki nasyconej lub soli warzonej [2].

Zagospodarowanie odpadowych roztworów zasolonych wymaga rozwiązania dwóch zasadniczych problemów: konieczności operowania stężonymi roztworami soli oraz ryzyka skalingu, tj. blokowania membran osadami trudno rozpuszczalnych soli. Odwrócona osmoza, ze względu na konieczność stosowania ciśnienia wyższego niż ciśnienie osmotyczne odsalanego roztworu, nie nadaje się do obróbki roztworów o stężeniu ponad 70 g/dm^3 . Roztwory o tak dużym stężeniu, których dominującym składnikiem jest chlorek sodu, mogą być zatężane, aby wykorzystać zawartą w nich sól. Stężone roztwory chlorku sodu mogą być zagospodarowane (przez co można uniknąć zrzutu soli do środowiska) w formie solanki nasyconej lub soli warzonej. Solanka nasycona może być wykorzystana do produkcji węgla sodu (sody) metodą Solvaya (ok. 50 mln ton rocznie) lub do wytwarzania chloru i wodorotlenku sodu metodą diafragmową (metoda diafragmowa jest jedną z trzech metod stosowanych na świecie do wytwarzania chloru i wodorotlenku sodu). Zużycie soli w tym przemyśle wynosi ok. 90 mln ton rocznie (z czego ok. 14% w metodzie diafragmowej). Udział metody diafragmowej maleje, głównie na korzyść metody membranowej, w której surowcem jest stały chlorek sodu – najczęściej sól warzona wysokiej czystości. Sól warzona może być także wytwarzana z solanek odpadowych, przez dalsze zatężanie solanki nasyconej w wyparce krystalizacyjnej.

Sól warzona wytwarzana jest na świecie w skali ok. 270 mln ton rocznie. Wytwarzanie soli warzonej z solanek odpadowych jest znacznie trudniejsze niż z solanki nasyconej, otrzymywanej przez ługowanie pokładów soli. Solanki odpadowe mają z reguły mniejsze stężenie chlorku sodu (przykładowo: retentat RO ok. 70 g/dm^3 , a solanki kopalniane do 100 g/dm^3) a ponadto są najczęściej znacznie bardziej zanieczyszczone innymi związkami chemicznymi.

Jak wcześniej wspomniano, w Polsce w dużej skali wytwarza się sól warzoną z solanki uzyskiwanej przez ługowanie pokładów soli. Skład solanki SOLINO S.A. przedstawiono w tabeli 1. Dla porównania przedstawiono także skład solanki kopalnianej Budryk.

Jak widać, stężenie jonów wapnia, magnezu i siarczanu, które można traktować jako zanieczyszczenia solanki, jest znacznie większe (w przeliczeniu na chlorek sodu nawet wielokrotnie większe) w solance Budryk niż w solance SOLINO S.A. Oczyszczanie solanki (najczęściej jest ono przeprowadzane tzw. metodą ługowo-sodową) wymagałoby zużycia bardzo dużej ilości wodorotlenku i węgla sodu. Oczyszczanie byłoby także trudne z technicznego punktu widzenia, gdyż w przypadku dużego stężenia magnezu i niekorzystnego stosunku wapnia do magnezu (korzystna jest znaczna przewaga wapnia) szybkość sedymentacji wytrąconego osadu jak i szybkość filtracji jest mała a wilgotność osadu duża. Koszt oczyszczania byłby bardzo wysoki a wartość produktu, kredy strącanej, niewielka.

Skład solanek SOLINO S.A. [6] oraz Budryk [Przedsiębiorstwo Gospodarki Wodnej i Rekultywacji S.A., Zakład Odsalania Dębieńsko, inf. własna]

Tabela 1

Właściwości	Jednostka	SOLINO S.A.		Budryk
		Wymagania	Typowe własności	
NaCl	kg/m ³	min. 305,0	310,0	70,1
wapń	kg/m ³	maks. 1,0	0,308	1,10
magnez	kg/m ³	maks. 0,65	0,180	1,20
siarczan	kg/m ³	maks. 2,4	1,3	1,50
potas	kg/m ³	maks. 2,0	0,400	0,19

3. Wstępne uzdatnianie metodą nanofiltracji

Autorzy proponują usuwanie zanieczyszczeń solanki metodą membranową, konkretnie metodą nanofiltracji, w miejsce metody chemicznej.

Nanofiltracja badana jest w kilku ośrodkach w świecie jako metoda wstępnego przygotowania solanki. Przykładowo w pracy [1] przedstawiono układ nanofiltracja (NF)-odwrócona osmoza (RO). Uzysk w węźle NF wynosił 65%. W pracy [5] przedstawiono układ NF-RO-destylacja (MSF). Maksymalny uzysk w węźle NF wynosił 64%. W układzie nanofiltracja-odwrócona osmoza autorzy pracy [9] przebadali kilka rodzajów membran nanofiltracyjnych. Maksymalny uzysk w węźle NF wynosił 65%.

W cytowanych pracach uzysk wody w węźle NF nie przekroczył 65% i jest dalece niewystarczający do realizacji idei ZLD.

Autorzy niniejszej pracy przebadali nanofiltrację jako metodę przygotowania wody do właściwego procesu odsalania w zintegrowanym systemie ultrafiltracja (UF) - nanofiltracja (NF) - odwrócona osmoza (RO) - metoda wyparna (MED) - krystalizacja. W systemie tym koncentrat z metody wyparnej poddawany jest dalszemu zateżaniu i oprócz wody odsolonej otrzymuje się sól warzoną. W proponowanym systemie konieczne jest prowadzenie NF przy dużym strumieniu i dużym uzysku permeatu. Warunki takie uzyskano dzięki zastosowaniu modułu membranowego wyposażonego w oryginalną przekładkę dystansującą zapewniającą duży współczynnik wnikania masy przy małych oporach przepływu. Przekładka ta charakteryzuje się ponadto małą wariancją rozkładu czasu przebywania dzięki czemu możliwa jest praca w warunkach przesycenia siarczanem wapnia, bez stosowania inhibitorów krystalizacji. Wykazano, że proces nanofiltracji można prowadzić w sposób stabilny przy uzysku wody wynoszącym 84,4%. Przy tym uzysku względne nasycenie siarczanem wapnia w retencie z NF wynosiło 4,8 a odpowiadający mu czas indukcji nukleacji - 53,5 s [15]. Permeat z NF poddaje się następnie odsalaniu metodą RO, z której retentat zateżany jest metodą wyparną do stanu bliskiego nasycenia chlorkiem sodu. Ponieważ NF usuwa większą część siarczanu i wapnia, w węźle wyparnym nie grozi krystalizacja siarczanu wapnia, dzięki czemu możliwe jest zastosowanie mało energochłonnego, wielostopniowego systemu wyparnego; przyjęto zastosowanie systemu multiple-effect distillation (MED).

4. Wskaźniki instalacji

W tabeli 2 przedstawiono wskaźniki technologii stosowanej w instalacji Przedsiębiorstwa Gospodarki Wodnej i Rekultywacji S.A., Zakład Odsalania Dębieńsko (technologia ZOD). Wskaźniki przedstawiono na przykładzie jednej z przerabianych solanek a mianowicie tzw. solanki Budryk o TDS (ang. total dissolved salts – całkowite zasolenie) 70,989 kg/m³.

Wskaźniki technologii ZOD [Przedsiębiorstwo Gospodarki Wodnej i Rekultywacji S.A., Zakład Odsalania Dębieńsko, inf. własna]

Tabela 2

Nadawa (Budryk)			Solanka nasycona			Ługi pokryształizacyjne		
Cl ⁻	42,500	kg/m ³	Cl ⁻	184,5	kg/m ³	Cl ⁻	184,5	kg/m ³
Ca ²⁺	1,100	kg/m ³	Ca ²⁺	2,840	kg/m ³	Ca ²⁺	7,236	kg/m ³
Mg ²⁺	1,200	kg/m ³	Mg ²⁺	5,209	kg/m ³	Mg ²⁺	18,705	kg/m ³
SO ₄ ²⁻	1,500	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	2,193	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	0,769	kg/m ³
Na ⁺	24,689	kg/m ³	Na ⁺	107,629	kg/m ³	Na ⁺	107,629	kg/m ³
TDS	70,989	kg/m ³	TDS	308,423	kg/m ³	TDS	318,840	kg/m ³
V	1,000	m ³	V	0,230	m ³	V	0,064	m ³
Ilość soli w 1 m ³ nadawy					70,06 kg			
Ilość soli uzyskiwana z 1 m ³ nadawy					50,45 kg			
Ilość soli pozostająca w ługach					27,99%			
Zużycie energii w wyparce					44 kWh/m ³ destylatu, 671,5 kWh/t soli			
Zużycie energii w wyparce krystalizacyjnej					66 kWh/m ³ destylatu, 217,2 kWh/t soli			
Łączne zużycie energii w wyparce i wyparce krystalizacyjnej: 888,7 kWh/t soli								

W trakcie zateżania solanki do stanu bliskiego nasycenia chlorkiem sodu oraz w trakcie dalszego zateżania w wyparce krystalizacyjnej, następuje krystalizacja siarczanu wapnia. Uzysk wody, a tym samym również soli, ograniczony jest sumaryczną wartością stężenia kationów wapnia i magnezu w ługach pokryształizacyjnych, która w przeliczeniu na ich chlorki nie powinna przekraczać 8%. Uzysk soli wynosi 72,01%.

W celu zwiększenia uzysku Autorzy proponują wstępne przygotowanie solanki z zastosowaniem oryginalnego rozwiązania dwustopniowej nanofiltracji z krystalizacją dwuwodnego siarczanu wapnia (gipsu) z retentatu i cyrkulacją części retentatu. W trakcie zateżania tak przygotowanej solanki nie grozi krystalizacja siarczanu wapnia (również w wyparce krystalizacyjnej), w związku z czym można zastosować wyparkę, oraz wyparkę krystalizacyjną, o małym zużyciu energii. Przyjęto zastosowanie mało energochłonnego systemu wyparnego MED o jednostkowym zużyciu energii 12,5 kWh/m³ (jest to zużycie obejmujące zużycie 1,8 kWh/m³ energii elektrycznej do pompowania roztworów i zużycie pary, której koszt odpowiada wartości 10,7 kWh/m³ energii elektrycznej). W przypadku wody o stosunkowo małym stężeniu soli (do ok. 50 g/dm³) odparowanie poprzedzone może być wstępnym zateżaniem metodą odwróconej osmozy. Ponieważ zastosowanie mało energochłonnego systemu wyparnego wymaga dostępu do taniej pary opcjonalnie permeat z NF może być zateżany w zintegrowanym układzie: elektrodializa – odwrócona osmoza.

W tabeli 3 przedstawiono wskaźniki węzła nanofiltracji w technologii proponowanej przez Autorów. Do obliczeń wskaźników węzła nanofiltracji przyjęto współczynniki retencji uzyskane przez Autorów w warunkach laboratoryjnych na roztworach rzeczywistych: $R_{Cl^-} = 10,0\%$, $R_{Mg^{2+}} = 80,0\%$, $R_{Ca^{2+}} = 70,0\%$, $R_{SO_4^{2-}} = 95,0\%$. Zużycie energii w procesie nanofiltracji obliczono wg metodyki przedstawionej w [17]. Uzysk wody w węźle nanofiltracji wynosi 96,0%, masa wydzielonego gipsu: 2,25 kg, a strata soli, spowodowana koniecznością wyprowadzania części (4,0%) retentatu wynosi 5,13%. Zużycie energii w węźle NF wynosi 4,88 kWh/m³ permeatu.

Wskaźniki węzła nanofiltracji [opracowanie własne]

Tabela 3

Nadawa (Budryk)			Permeat			Retentat		
Cl ⁻	42,500	kg/m ³	Cl ⁻	40,759	kg/m ³	Cl ⁻	88,834	kg/m ³
Ca ²⁺	1,100	kg/m ³	Ca ²⁺	0,227	kg/m ³	Ca ²⁺	9,474	kg/m ³
Mg ²⁺	1,200	kg/m ³	Mg ²⁺	0,269	kg/m ³	Mg ²⁺	24,885	kg/m ³
SO ₄ ²⁻	1,500	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	0,004	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	6,328	kg/m ³
Na ⁺	24,689	kg/m ³	Na ⁺	25,634	kg/m ³	Na ⁺	1,996	kg/m ³
TDS	70,989	kg/m ³	TDS	66,893	kg/m ³	TDS	131,517	kg/m ³
V	1,000	m ³	V	0,960	m ³	V	0,038	m ³

W tabeli 4 przedstawiono wskaźniki węzła wyparnego i krystalizacji soli w technologii proponowanej przez Autorów. W ługach pokryształacyjnych pozostaje 7,52% soli, a całkowity uzysk soli (z uwzględnieniem strat w węźle nanofiltracji) wynosi 87,35%.

Wskaźniki węzła wyparnego i krystalizacji soli [opracowanie własne]

Tabela 4

Nadawa (permeat NF)			Solanka nasycona			Ługi pokryształacyjne		
Cl ⁻	40,759	kg/m ³	Cl ⁻	188,0	kg/m ³	Cl ⁻	188,0	kg/m ³
Ca ²⁺	0,227	kg/m ³	Ca ²⁺	1,045	kg/m ³	Ca ²⁺	12,673	kg/m ³
Mg ²⁺	0,269	kg/m ³	Mg ²⁺	1,239	kg/m ³	Mg ²⁺	15,023	kg/m ³
SO ₄ ²⁻	0,004	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	0,020	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	0,239	kg/m ³
Na ⁺	25,634	kg/m ³	Na ⁺	118,234	kg/m ³	Na ⁺	118,234	kg/m ³
TDS	66,893	kg/m ³	TDS	308,539	kg/m ³	TDS	320,300	kg/m ³
V	0,960	m ³	V	0,208	m ³	V	0,017	m ³
Zużycie energii w węźle NF					4,88 kWh/m ³ permeatu, 79,2 kWh/t soli			
Zużycie energii w wyparce					12,5 kWh/m ³ destylatu ^{*)} , 158,9 kWh/t soli			
Zużycie energii w wyparce krystalizacyjnej					66 kWh/m ³ destylatu, 213,1 kWh/t soli			
Łączne zużycie energii w węźle NF, wyparce i wyparce krystalizacyjnej: 451,2 kWh/t soli								

^{*)} - przyjęto, że dzięki uniknięciu krystalizacji CaSO₄ możliwe będzie zastosowanie mało energochłonnego systemu wyparnego o jednostkowym zużyciu energii 12,5 kWh/m³

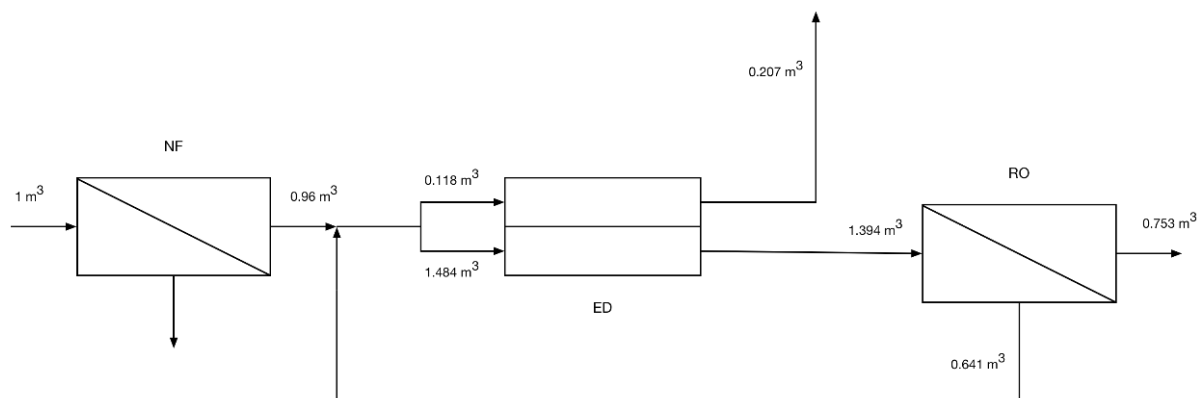
Ponieważ w proponowanej technologii, dzięki zastosowaniu nanofiltracji, stężenie jonów wapnia i magnezu w solance nasyconej jest małe, w stosunku do występującego w technologii ZOD, jony te mogą zostać usunięte metodą ługowo-sodową przy stosunkowo małym zużyciu odczynników. Wskaźniki dla takiego przypadku przedstawiono w tabeli 5. W ługach pokryształacyjnych pozostaje 0,88% soli, a całkowity uzysk soli (z uwzględnieniem strat w węźle nanofiltracji) wynosi 91,11%.

Wskaźniki węzła wyparnego i krystalizacji soli; oczyszczanie solanki nasyconej
[opracowanie własne]

Tabela 5

Nadawa (permeat NF)			Solanka nasycona			Ługi pokryształacyjne		
Cl ⁻	40,759	kg/m ³	Cl ⁻	188,0	kg/m ³	Cl ⁻	188,0	kg/m ³
Ca ²⁺	0,227	kg/m ³	Ca ²⁺	0,005	kg/m ³	Ca ²⁺	0,461	kg/m ³
Mg ²⁺	0,269	kg/m ³	Mg ²⁺	0,002	kg/m ³	Mg ²⁺	0,231	kg/m ³
SO ₄ ²⁻	0,004	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	0,020	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	1,970	kg/m ³
Na ⁺	25,634	kg/m ³	Na ⁺	118,234	kg/m ³	Na ⁺	118,234	kg/m ³
TDS ^{*)}	66,893	kg/m ³	TDS ^{*)}	306,261	kg/m ³	TDS ^{*)}	320,300	kg/m ³
V	0,960	m ³	V	0,208	m ³	V	0,002	m ³
Zużycie energii w węźle NF					4,88 kWh/m ³ permeatu, 73,4 kWh/t soli			
Zużycie energii w wyparce					12,5 kWh/m ³ destylatu, 147,3 kWh/t soli			
Zużycie energii w wyparce krystalizacyjnej					66 kWh/m ³ destylatu, 213,0 kWh/t soli			
Łączne zużycie energii w węźle NF, wyparce i wyparce krystalizacyjnej: 433,7 kWh/t soli								

Jak wcześniej wspomniano, opcjonalnie permeat z NF może być zateżany w zintegrowanym układzie: elektrodializa – odwrócona osmoza. Schemat tego rozwiązania przedstawiono na rysunku 1.



Rys.1. Schemat zateżania permeatu z NF w zintegrowanym układzie: elektrodializa – odwrócona osmoza [opracowanie własne]

Wskaźniki węzła RO przedstawiono w tabeli 6. Do obliczeń wskaźników węzła RO przyjęto współczynniki retencji odpowiadające zastosowaniu membran do odsalania wody morskiej: $R_{Cl^-} = 99,22\%$, $R_{Mg^{2+}} = 99,90\%$, $R_{Ca^{2+}} = 99,85\%$, $R_{SO_4^{2-}} = 99,72\%$ [16]. Zużycie energii w procesie odwróconej osmozy obliczono wg metodyki przedstawionej w [17]. Wskaźniki węzła ED przedstawiono w tabeli 7. Do obliczeń wskaźników węzła ED przyjęto

zużycie energii wynoszące 110 kWh/t soli przeniesionej przez membrany, uzyskane przez Autorów w warunkach laboratoryjnych w elektrodializerze własnej konstrukcji.

Wskaźniki węzła RO [opracowanie własne]

Tabela 6

Nadawa			Permeat			Retentat		
Cl ⁻	20,089	kg/m ³	Cl ⁻	0,157	kg/m ³	Cl ⁻	43,487	kg/m ³
Ca ²⁺	0,267	kg/m ³	Ca ²⁺	0,000	kg/m ³	Ca ²⁺	0,580	kg/m ³
Mg ²⁺	0,618	kg/m ³	Mg ²⁺	0,001	kg/m ³	Mg ²⁺	1,343	kg/m ³
SO ₄ ²⁻	0,009	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	0,000	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	0,019	kg/m ³
Na ⁺	11,527	kg/m ³	Na ⁺	0,100	kg/m ³	Na ⁺	24,942	kg/m ³
TDS	32,510	kg/m ³	TDS	0,258	kg/m ³	TDS	70,372	kg/m ³
V	1,394	m ³	V	0,753	m ³	V	0,641	m ³

Wskaźniki węzła ED-RO [opracowanie własne]

Tabela 7

Nadawa (1,484 m ³ do komór diluatu i 0,118 m ³ do komór koncentratu)			Diluat			Koncentrat		
Cl ⁻	41,852	kg/m ³	Cl ⁻	20,089	kg/m ³	Cl ⁻	188,098	kg/m ³
Ca ²⁺	0,368	kg/m ³	Ca ²⁺	0,267	kg/m ³	Ca ²⁺	1,048	kg/m ³
Mg ²⁺	0,699	kg/m ³	Mg ²⁺	0,618	kg/m ³	Mg ²⁺	1,241	kg/m ³
SO ₄ ²⁻	0,010	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	0,009	kg/m ³	SO ₄ ²⁻	0,020	kg/m ³
Na ⁺	25,357	kg/m ³	Na ⁺	11,527	kg/m ³	Na ⁺	118,292	kg/m ³
TDS	68,286	kg/m ³	TDS	32,510	kg/m ³	TDS	308,699	kg/m ³
V	1,602	m ³	V	1,394	m ³	V	0,207	m ³
Zużycie energii w węźle NF					4,88 kWh/m ³ permeatu, 59,4 kWh/t soli			
Zużycie energii w węźle RO-ED					8,00 kWh/m ³ nadawy, 128,5 kWh/t soli			
Zużycie energii w wyparce krystalizacyjnej					66 kWh/m ³ destylatu 208,9 kWh/t soli			
Łączne zużycie energii w węźle NF, węźle RO-ED oraz wyparce krystalizacyjnej: 396,8 kWh/t soli								

Ponieważ przemysł materiałów ogniotrwałych jest zainteresowany możliwością wytwarzania tzw. syntetycznego tlenku magnezu, otrzymywanego przez prażenie wodorotlenku magnezu wytrącanego z wód zasolonych, można przeprowadzać wytrącanie wodorotlenku magnezu z retentatu NF prażonym dolomitom, a następnie wytrącanie wapnia węglanem sodu. Otrzymywano by w ten sposób solankę pozbawioną wapnia i magnezu, którą można zawrócić. Uzysk soli wyniósłby 99,1%. Zawracanie solanki pozbawionej wapnia i magnezu nie powinno wpłynąć w istotny sposób na zużycie energii.

5. Podsumowanie

Proponowane przez Autorów rozwiązanie nanofiltracji umożliwia przeprowadzanie wstępnego uzdatniania wody przy bardzo dużym jej uzysku. W przypadku zastosowania tego rozwiązania do uzdatniania solanki kopalnianej, w procesie wytwarzania z niej soli warzonej, daje to możliwość realizacji technologii mało odpadowej. Na przykładzie solanki z KWK Budryk, należącej do Jastrzębskiej Spółki Węglowej wykazano, że uzysk soli, dzięki samemu zastosowaniu nanofiltracji, można zwiększyć z obecnej wartości 72,01% do 87,35% a po dalszym usprawnieniu do 91,11% a nawet 99,1%. Wstępne uzdatnianie solanki metodą nanofiltracji, prowadzone w sposób opracowany przez Autorów w warunkach dużego przesylenia siarczanem wapnia z częściową recyrkulacją retentatu i kontrolowaną krystalizacją gipsu daje możliwość zastosowania mało energochłonnych rozwiązań zateżania solanki. Na przykładzie solanki Budryk wykazano, że zużycie energii w procesie jej utylizacji można zmniejszyć z obecnych 888,7 kWh/t soli do 433,7-451,2 kWh/t soli, w przypadku zateżania solanki mało energochłonną metodą wyparną lub do 396,8 kWh/t soli w przypadku zateżania solanki w zintegrowanym układzie: elektrodializa – odwrócona osmoza.

Proponowane rozwiązanie ma zostać przebadane w instalacji pilotowej w ramach projektu NANOS, finansowanego w programie TANGO2.

**Projekt finansowany przez Narodowe Centrum Badań i Rozwoju
w ramach Wspólnego Przedsięwzięcia TANGO,
nr umowy TANGO2/340568/NCBR/2017**

Literatura

- [1] Al-Hajouri A.A., Al-Amoudi A.S., Mohammed Farooque A.: Long term experience in the operation of nanofiltration pretreatment unit for seawater desalination at SWCC SWRO plant. *Desalination and Water Treatment* (online). 2013, vol. 51, s. 1861-1873. (13 marca 2018). <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2012.718135>
- [2] Casas S., Aladjem C., Cortina J.L., Larrotcha E., Cremades L.V.: Seawater reverse osmosis brines as a new salt source for the chlor-alkali industry: integration of NaCl concentration by electrodialysis. *Solvent Extraction and Ion Exchange* (online). 2012, vol. 30, s. 322–332. (14 marca 2018). <http://dx.doi.org/10.1080/07366299.2012.686849>
- [3] Efraty A., Barak R.N., Gal Z.: Closed circuit desalination — A new low energy high recovery technology without energy recovery. *Desalination and Water Treatment* (online). 2011, vol. 31, s. 95-101. (14 marca 2018). <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2011.2402>
- [4] Gabelich C.J., Williams M.D., Rahardianto A., Franklin J.C., Cohen Y.: High-recovery reverse osmosis desalination using intermediate chemical demineralization. *Journal of Membrane Science* (online). 2007, vol. 301, s. 131–141. (14 marca 2018). <http://dx.doi.org/10.1016/j.memsci.2007.06.007>
- [5] Hamed O.A., Hassan A.M., Al-Shail K., Farooque M.A.: Performance analysis of a trihybrid NF/RO/MSF desalination plant. *Desalination and Water Treatment* (online). 2009, vol. 1, s. 215-222. (13 marca 2018). <http://dx.doi.org/10.5004/dwt.2009.113>
- [6] <http://www.solino.pl/PL/NaszaOferta/PrzemyslChemiczny/Strony/Solanka-przemyslowa.aspx> (12 stycznia 2018)

- [7] <https://ciechgroup.com/relacje-inwestorskie/informacje-rynkowe/segment-sodowy/sol-warzona/> (13 stycznia 2018)
- [8] <https://www.kopalniawieliczka.eu/pl/kopalnia-soli/ochrona-srodowiska> (28 lutego 2018)
- [9] Kaya C., Sert G., Kabay N., Arda M., Yüksel M., Egemen Ö.: Pre-treatment with nanofiltration (NF) in seawater desalination - preliminary integrated membrane tests in Urla, Turkey. *Desalination* (online). 2015, vol. 369 s. 10-17. (13 marca 2018). <http://dx.doi.org/10.1016/j.desal.2015.04.029>
- [10] MOKROSZ Sp. z o.o., inf. własna
- [11] Piecha J., Klimek R.: Zakład Odsalania przy kopalni „Dębieńsko” - bezodpadowa utylizacja zasolonych wód kopalnianych. *Wiadomości Górnicze* 1998, nr 9, s. 379-384
- [12] Pomerantz N., Ladizhansky Y., Korin E., Waisman M., Daltrophe N., Gilron J.: Prevention of Scaling of Reverse Osmosis Membranes by “Zeroing” the Elapsed Nucleation Time. Part I. Calcium Sulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research* (online). 2006, vol. 45, s. 2008–2016. (14 marca 2018). <http://dx.doi.org/10.1021/ie051040k>
- [13] Reverse Osmosis Treatment of Central Arizona Project Water for the City of Tucson, Desal R&D Report, 2004, nr 36. Phoenix: US Department of the Interior, Bureau of Reclamation, 2004
- [14] Tong T., Elimelech M.: The Global Rise of Zero Liquid Discharge for Wastewater Management: Drivers, Technologies, and Future Directions. *Environmental Science & Technology* (online). 2018, vol. 50 s. 6846–6855. (13 marca 2018). <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.est.6b01000>
- [15] Turek M., Mitko K., Laskowska E., Chorążewska M., Piotrowski K., Jakóbiak-Kolon A., Dydo P.: Energy consumption and gypsum scaling assessment in hybrid nanofiltration-reverse osmosis-electrodialysis system. *Chemical Engineering & Technology* (online). 2018, vol. 41, s. 392-400. (13 marca 2018). <http://dx.doi.org/10.1002/ceat.201700371>
- [16] Voutchkov N.: Introduction to Reverse Osmosis Desalination (online), (13 marca 2018). <http://www.suncam.com/authors/110Voutchkov/053.pdf>
- [17] Wilf M.: Fundamentals of RO-NF technology. W: Proceedings of International Conference on Desalination Costing, Limassol, Cypr, 6-8 grudnia 2004 r.

Czy wiesz, że

...pomimo ciągłego rozwoju energetyki opartej na źródłach odnawialnych, w chwili obecnej 73% energii elektrycznej w Indiach pochodzi ze spalania węgla. Prognozy do roku 2040 dla tego kraju przewidują nawet podwojenie ilości energii elektrycznej wytwarzanej w elektrowniach węglowych. Rząd Indii planuje intensywny wzrost krajowego wydobycia węgla, mając jednocześnie świadomość, że własne górnictwo nie będzie w stanie sprostać przyszłemu zapotrzebowaniu ze strony energetyki i metalurgii. W latach 2016- 2017 wyprodukowano 598 mln t tego surowca. W ciągu najbliższego dziesięciolecia Indie zmuszone będą do znacznego zwiększenia importu węgla energetycznego, a zwłaszcza koksowego.

World Coal 2018 nr 1 s.10-14