



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

Hotărârea de acordare a brevetului de invenție poate fi revocată
în termen de 6 luni de la data publicării

(21) Nr. cerere: **94-00871**

(22) Data de depozit: **25.11.92**

(30) Prioritate: **26.11.91 GB 9125044.9**

(41) Data publicării cererii:
BOPI nr.

(42) Data publicării hotărârii de acordare a brevetului:
30.01.96 BOPI nr. 1/96

(45) Data eliberării și publicării brevetului:
BOPI nr.

(61) Perfecționare la brevet:
Nr.

(62) Divizată din cererea:
Nr.

(86) Cerere internațională PCT:
Nr. **25.11.92 GB 92/02184**

(87) Publicare internațională:
Nr. **10.06.93 WO 93/11071**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
ZA-A 78-5962/81

(71) Solicitant: **Brunner Moud Company Limited, Northwich, Cheshire, GB**

(73) Titular: (71)

(72) Inventatori: **Richard Derek Anthony Woode, GB**

Mandatar: **ROMINVENT S.A., București, RO**

(54) **Procedeu de obținere a carbonaților de metale alcaline**

(57) **Rezumat:** Procedeu conform invenției prevede trecerea unei soluții / suspensii de clorură de metal alcalin și de bicarbonat de metal alcalin, metalul alcalin fiind, de preferință Na, printr-o rășină schimbătoare de ioni, care în mediul apos reține ionul Cl⁻ și are o bazicitate mai mare decât cea a ionului bicarbonat și mai mică decât cea a

suspensiei de lapte de var, rezultând o soluție / suspensie de carbonat de metal alcalin și, de preferință, de sodiu care se recuperează, iar rășina se regenerează periodic.

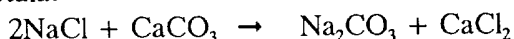
Revendicări: 9
Figuri: 1

RO 110457 B1

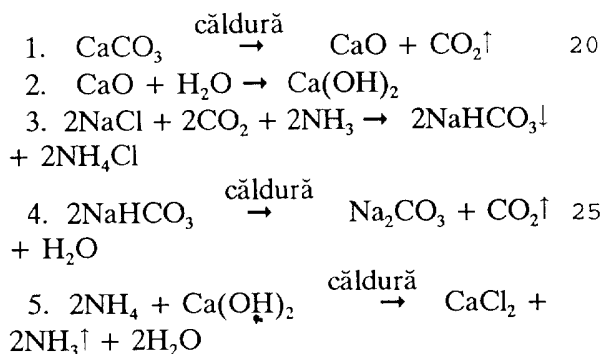


Prezenta invenție se referă la un procedeu de obținere a carbonaților de metal alcalin și, în principal, a carbonatului de sodiu.

Este cunoscut faptul că soda calcinată, denumire sub care este cunoscut carbonatul de sodiu, este obținută prin procedee de sinteză și din secviconarbați naturali. Multe din procedeele de sinteză curente de obținere a carbonatului de sodiu pot fi sinterizate prin următoarea reacție totală:



Această reacție nu are loc însă într-o singură etapă, procedeul de sinteză cel mai uzual (procedeul sodei amoniacale) cuprinde următoarea serie de reacție:



Amoniacul și jumătate din dioxidul de carbon sunt reciclate în proces, astfel încât reacția totală este cea stabilită mai sus. Clorura de sodiu, pentru reacția 3, este introdusă în proces, în general, sub formă de saramură saturată sau aproape saturată, obținută prin dizolvarea sării solide naturale în apă. Respectiva saramură trebuie purificată înainte de utilizare în proces, pentru a îndepărta ionii de magneziu și calciu care pot să precipite în timpul procesului sub formă de carbonați și pot să conducă la probleme de blocaj. Tehnica uzuală de purificare a saramurii constă în adăugarea carbonatului de sodiu și a hidroxidului de sodiu în saramură, pentru formarea precipitatelor de carbonat de calciu și de hidroxid de magneziu, care pot să fie îndepărtate. Carbonatul de sodiu folosit în această etapă poate să fie, în mod evident, o porțiune din cel produs în reacția 4.

Procedeul amoniacal de obținere a sodei prezintă o serie de dezavantaje, și anume:

Pentru ca reacțiile 4 și 5 să se poată

desfășura sunt necesare consumuri ridicate de energie (sub formă de căldură), astfel încât întregul produs devine energointensiv, cu toate eforturile foarte susținute de reutilizare a energiei termice. Consumurile de energie ale reacțiilor 4 și 5 constituie un avantaj deosebit, când se consideră că o parte din energie, este necesară direct sau indirect, pentru producerea acelei părți de carbonat de sodiu, necesară pentru purificarea saramurii.

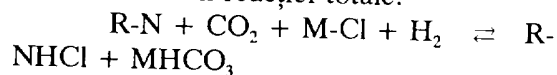
Un alt dezavantaj al procedurii amoniacale este randamentul în bicarbonat de sodiu al reacției, care nu depășește în general 80%, și separarea acestui bicarbonat de clorură de amoniu, rezultat de asemenea prin reacția 3, este costisitoare.

Se cunosc încercările de a depăși unele sau toate dezavantajele enumerate mai sus. De exemplu, în locul amoniacului au fost propuse ca purtător aminele, testându-se cele cu catenă mare. Aminele solubile pot să conducă la producții ridicate de intermediar-bicarbonat de sodiu insolubil care să necesite energii de separare mai scăzute, dar pierderile de amină în timpul procesului sunt totuși destul de costisitoare. Potențial aminele insolubile cu catenă lungă conduc la costuri de separare mai reduse (de exemplu prin gravitație) dar în practică, pierderile de amină sunt totuși prea ridicate, datorită problemelor legate de emulsionare și a solubilității semnificative (deși scăzute) a aminei în efluent. S-a încercat rezolvarea acestor probleme, prin folosirea sistemelor amină/solvent organic, dar pierderile de amină și solvent și de asemenea costurile de prelucrare a solventului sunt ridicate.

Un alt procedeu cunoscut, descris în brevetul **ZA-A-785962**, prevede carbonatarea unei baze slabe (R - N), pentru a se obține $\text{R-NH}_2\text{CO}_3$ și aceasta este adusă în contact cu o soluție de clorură de sodiu (saramură), astfel încât bicarbonatul se obține conform următoarei reacții: $\text{R - NH}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{R - NHCl} + \text{NaHCO}_3$

Soluția de bicarbonat de sodiu produsă prin această reacție este ușor de recuperat din rășină (care poate să fie regenerată cu lapte de var), și ca urmare separarea costisitoare a $\text{NaHCO}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ asociată de reacția 3, din cadrul procesului amoniacal de obținere a sodei, poate să fie evitată.

Un proces similar este descris în articolul "Schimbul ionic în sinteze chimice", R. Kunin - Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 56, nr. 1, 1964, pag. 35-39. În acest articol este descris un proces care are loc conform reacției totale:



unde R-N este o rășină schimbătoare de ioni, iar M este un metal alcalin.

Se poate aprecia că, în acest procedeu, ca și în cel descris în ZA-A-785962, rășina este folosită ca un înlocuitor direct al amoniacului, în treapta de bicarbonatizare a procedurii amoniacale de obținere a sodei (conform reacției 3 de mai sus). Ambele procedee prezintă însă dezavantajul că tratamentul termic al bicarbonatului de sodiu este necesar în continuare, pentru obținerea carbonatului de sodiu (conform reacției 4 de mai sus).

Procedeul conform invenției înlătură aceste dezavantaje, prin aceea că prevede ca o soluție sau o suspensie de clorură de metal alcalin, care de preferință este sodiul, să fie trecută printr-o rășină solidă schimbătoare de ioni de tip predeterminat, care, în mediu apos, reține ionul clorură și are o bazicitate mai mare decât cea a ionului bicarbonat și mai mică decât cea a suspensiei de lapte de var, soluția apoasă sau suspensia de carbonat de metal alcalin fiind recuperată, iar rășina regenerată în mod periodic.

Invenția de față prezintă următoarele avantaje:

- procedeul permite obținerea carbonatului de metale alcaline cu randament ridicat;

- se elimină din proces fazele energointensive.

În cele ce urmează, invenția va fi prezentată în detaliu, cu referire și la figură, care reprezintă schema instalației folosite pentru aplicarea procedurii conform invenției.

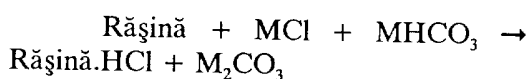
Conform invenției, se produce carbonatul de metal alcalin, prin trecerea unei soluții sau suspensii de clorură și bicarbonat de metal alcalin, printr-o rășină schimbătoare de ioni care, în mediu apos, reține ionul clor și care are o bazicitate mai mare decât cea a ionului bicarbonat, rezultând o soluție sau suspensie de carbonat de metal alcalin, care se

recuperează din rășină. Procedeul conform invenției se poate realiza, folosind clorura și bicarbonatul de metal alcalin sub formă de soluție apoasă, dar există posibilitatea folosirii a unuia dintre compuși (mai ales bicarbonatul) sau a ambilor, sub formă de suspensie apoasă. Convențional, termenul de soluție este folosit în textul descrierii cu referire la clorura metalului alcalin, referirile la bicarbonat sau la ionul clor, vor fi interpretate ca incluzând și suspensia (exceptând cazul când în text se indică altceva).

Carbonații metalelor alcaline pot să fie prezentați prin formula $M_2O \cdot x CO_2$. Dacă $x = 1$, atunci formula corespunde M_2CO_3 pur. Totuși x poate să fie mai mic sau mai mare ca 1. În primul caz, dacă $x < 1$, carbonatul este "bazic", iar în al doilea caz, dacă $x > 1$ carbonatul este "acid". Prezenta invenție, include de asemenea producerea unor astfel de carbonați acizi și bazici, și termenul de carbonat al metalului alcalin este interpretat în consecință. Ca urmare, formula M_2CO_3 , include și materiale acide sau bazice.

Un bicarbonat al metalului alcalin cu formula $MHCO_3$ corespunde la $x=2$. Astfel lichidul de alimentare a rășinii va avea, tipic, o valoare x până la 2. De preferat este ca lichidul inițial să fie astfel ales încât x să fie cuprins între 1,8 și 2. Produsul rezultat va avea o valoare a lui x mai scăzută, de obicei cuprinsă într 0,8 și 1,9.

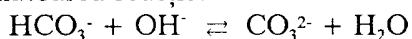
Procedeul conform invenției se aplică în principal la obținerea carbonatului de sodiu (din clorură și bicarbonat de sodiu), dar se poate aplica și la producerea carbonaților altor metale alcaline (de exemplu potasiu). Procedeul se bazează pe folosirea unei rășini, care în mediul apos al reacției, este capabilă să rețină ionii de clor și să aibă o bazicitate mai mare decât cea a ionului bicarbonat. Astfel procesul din cadrul procedurii conform invenției poate să fie reprezentat prin următoarea reacție totală:



unde M este un metal alcalin.

Apreciind că ecuația de mai sus reprezintă reacția generală, nu este de presupus că bicarbonatul reacționează direct cu rășina. În fapt, reacțiile cu rășina par să

cuprindă primar, hidroxil și ioni de clor. Rezultă deci, că în medii relativ concentrate de clorură în care este condus procesul prezentat și la concentrații relativ scăzute de carbonați/bicarbonați solubili, forma clorură a rășinii (și formele bazei libere), sunt preferate forme bicarbonate. Atât timp cât nu se urmărește un anumit mecanism particular al reacției, este de presupus că rășina bazică mărește pH-ul lichidului conținând formele bicarbonatate și că are loc următoarea reacție:



Această reacție este deplasată spre dreapta de ioni hidroxili generați de rășină. În consecință, ioni hidroxil continuă să fie eliberați, până în momentul în care rășina devine epuizată.

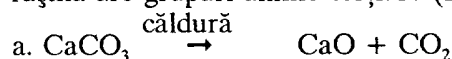
Deoarece rășina schimbătoare de ioni este un material polimeric solid și insolubil, soluția de carbonat de metal alcalin este ușor recuperabilă din rășină, fără nici un consum energetic. În plus, deoarece rășina poate să fie ușor separată de produs, toată clorura metalului alcalin poate virtual să fie convertită în produs. De altfel, reacția poate să fie efectuată la temperatura ambiantă, evitându-se astfel utilizarea căldurii pentru conversia bicarbonatului în carbonat (conform reacției 4 de mai sus).

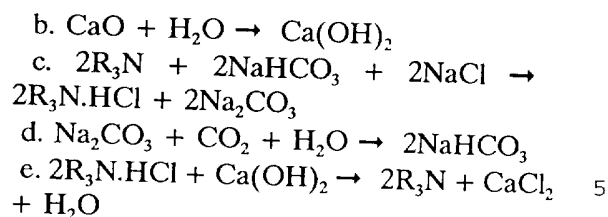
Este de preferat ca rășina schimbătoare de ioni, care se folosește să fie slab bazică, respectiv de preferință bazicitatea rășinii să fie dată de grupe amino care pot să fie primare și/sau secundare și/sau terțiare. Mai preferabil este ca respectiva rășină să fie o rășină acrilică reticulată. Deci rășinile utilizate de preferință în cadrul procedurii conform invenției, sunt rășinile acrilice cu structura reticulată cuprinzând grupări amino primare, secundare și/sau terțiare. Este de preferat ca rășina să nu includă, într-o cantitate semnificativă, grupări de amoniu cuaternar.

Rășina va deveni epuizată prin utilizare continuă și este de dorit să fie regenerată periodic. Respectiva rășină este capabilă să fie regenerată de ioni hidroxid și deci rășinile preferate au o bazicitate cuprinsă între cea a ionului bicarbonat și cea a ionului hidroxid. Convenabil ioni hidroxid pot să provină din suspensia de lapte de var. Pentru a putea fi regenerată de lapte de var, respectiva rășină utilizată în procesul de

producere a carbonatului de metal alcalin nu trebuie să rețină în proporție semnificativă ionii sulfat (care pot să fie prezenți în soluțiile de clorură și de bicarbonat ale metalului alcalin), deoarece acești ioni vor conduce la creșterea depozitelor de sulfat de calciu insolubil în timpul regenerării. Rășinile acrilice menționate mai sus, cu structura reticulată și cuprinzând grupe amino primare, secundare și/sau terțiare, îndeplinesc aceste prevederi. În timpul procesului de regenerare, trebuie în general asigurate condiții osmotice diferite, față de cele existente, atunci când rășina produce carbonat. Rășina trebuie să fie deci rezistentă la cicluri osmotice, respectiv la cele care au loc în timpul treptelor alternative de formare a carbonatului și de regenerare a rășinii. O rășină indicată să fie utilizată în cadrul prezentei invenții este rășina slab bazică, acrilică schimbătoare de ioni, Purolite A-835. Această rășină este indicată pentru utilizare în demineralizarea apei conținând materii organice și s-a stabilit că la puterile ionice relativ înalte, pentru care se aplică invenția, această rășină va efectua conversia necesară a bicarbonatului în carbonat, conversie în timpul căreia va reține în mod preferat ionii de clor. Alte tipuri de rășini care se pot utiliza în cadrul procedurii conform invenției includ Purolite A-845, Dianon WA 10, Amberlite IRA 67 și Amberlite IRA68.

Bicarbonatul de metal alcalin folosit ca materie primă în cadrul procedurii conform invenției poate să fie obținut convențional, prin reacția unei cantități din carbonatul de sodiu rezultat din proces, cu CO_2 , pentru a regenera soluția de bicarbonat care poate să fie trecută peste rășina schimbătoare de ioni, împreună cu soluția de clorură a metalului alcalin, pentru obținerea carbonatului respectiv. Bioxidul de carbon poate să fie obținut prin calcinarea carbonatului de calciu, caz în care, CaO rezultat va fi folosit pentru obținerea suspensiei de lapte de var, necesar pentru regenerarea rășinii. Este deci posibil să fie luat în considerare un proces total (ce se poate aplica la obținerea carbonatului de sodiu), operând în conformitate cu următoarele reacții, în care se consideră că rășina are grupări amino terțiare (R_3N).





În schema de mai sus, doar o porțiune din Na_2CO_3 , produs prin reacția *c* este trecut în reacția *d* pentru regenerarea NaHCO_3 .

Procedeul conform invenției, folosit pentru producerea soluției de carbonat de sodiu, poate fi aplicat avantajos în legătură cu procedeul amoniacal de obținere a sondei, pentru a asigura reactivul necesar purificării saramurei (de exemplu soluția de carbonat de sodiu). Astfel de soluții de carbonat de sodiu nu necesită purificarea pentru îndepărtarea ionilor de clor și/sau de sulfat înainte de utilizare la purificarea saramurii. Soluția de carbonat de sodiu poate de asemenea să fie utilizată și în alte domenii. De exemplu poate să fie utilizată la purificarea saramurii destinate producerii sării solide, sau la producerea clorului și a hidroxidului de sodiu.

Procedeul conform invenției se poate aplica de asemenea pentru obținerea carbonatului de sodiu. Pentru aceasta soluția de carbonat de sodiu rezultat din proces poate să fie evaporată până la sec.

Într-o altă alternativă, soluția de carbonat de sodiu poate să fie tratată cu bioxid de carbon, pentru precipitarea bicarbonatului de sodiu, care este apoi încălzit pentru producerea carbonatului de sodiu. Aceasta desigur nu este calea preferată de obținere a carbonatului de sodiu solid, dar în unele situații poate să fie calea cea mai economică. În unele cazuri, carbonatarea soluției de carbonat de sodiu este un proces prin care au putut să fie fabricați bicarbonatul de sodiu solid și secvicarbonatul de sodiu solid, aceste produse putând să fie comercializate ca atare. Conform unei alte alternative, soluția de carbonat de sodiu poate să fie răcită pentru precipitarea carbonatului de sodiu, sub formă de unu sau mai mulți hidrați ai săi, care, după separare, se supune deshidratării.

Cu referire la figură, într-o coloană 1, umplută cu o rășină schimbătoare de ioni, 2, care reține ionii de clor, este alimentată o

soluție saturată sau aproape saturată de clorură de sodiu și soluție sau suspensie de bicarbonat de sodiu, produsă într-un carbonator 3. Rășina 2 are o bazicitate mai mare decât cea a ionului de bicarbonat, dar mai mică decât a suspensiei de hidroxid de calciu (lapte de var). Rășina 2 poate să fie de exemplu Purolite A-835. În coloana 1, rășina 2 realizează conversia clorurii de sodiu și a bicarbonatului de sodiu (prin mecanismul discutat mai sus) astfel încât eluatul din coloana 1 este o soluție de carbonat de sodiu, eventual conținând ioni de clor și/sau de sulfat. O porțiune de eluat este alimentată la partea superioară a carbonatorului 3, pe la baza căruia se introduce bioxid de carbon și carbonatul de sodiu este trecut în bicarbonat de sodiu, care așa cum s-a arătat se recirculă în coloana 1. Proporția de eluat din coloana 1, care este trecută în turnul de carbonatare 3, depinde de conversia procentuală (în coloana 1) a clorurii de sodiu și a bicarbonatului de sodiu în carbonat de sodiu. La un grad de conversie de 100% în carbonat, în coloana 1, (și presupunând tot o conversie de 100% în bicarbonat, în carbonatorul 3), o jumătate din cantitatea de carbonat de sodiu, produsă în coloana 1, va trebui trecută în carbonatorul 3. Cantitatea de carbonat trecută în carbonatul 3 va fi corespunzător mai mare, pentru o conversie mai scăzută în coloana 1. Porțiunea de eluat care nu este introdusă în carbonatul 3 este introdusă în faza de purificare a saramurii în cadrul procedeului amoniacal. Saramura purificată poate fi supusă prelucrării în procedeul amoniacal, pentru obținerea carbonatului de sodiu. Se poate aprecia că rășina 2 conținută în coloana 1 va deveni epuizată. Regenerarea rășinii se efectuează convențional, prin trecerea suspensiei de lapte de var, prin rășină, rezultând clorură de calciu. Suspensia de lapte de var se obține convențional, prin calcinarea carbonatului de calciu, rezultând bioxid de carbon (care se alimentează în carbonatorul 3) și var (CaO) care este stins pentru a se produce lapte de var. Evident, produșii de calcinare pot fi obținuți și din treapta de calcinare, existentă în procedeul amoniacal de producere a carbonatului de sodiu.

În cele ce urmează, se prezintă douăsprezece exemple de realizare a

procedeului conform invenției.

Exemplul 1. 2782,6 g rășină acrilică slab bazică tip gel, PUROLITE A845 se introduc într-o coloană cu diametrul de 76 mm. Respectiva rășină este constituită din particule cu mărimea de aproximativ 0,4 ... 1,5 mm. Rășina se prezintă sub formă de bază liberă. Rășina din coloană a fost spălată cu 9 litri saramură purificată, în condiții ambiante, prin introducerea saramurii la partea superioară a coloanei și căderea acesteia prin coloană datorită gravitației. La sfârșitul spălării cu saramură, soluția care iese din coloana are o concentrație de 5,265 N ioni de clor și 0,032 N alcalii. Aceasta corespunde unei soluții cu

conținut de 308 g/l clorură de sodiu și 1,696 g/l carbonat de sodiu. S-au introdus apoi continuu, la partea superioară a coloanei, cu un debit de 0,3 ... 0,4 l/minut, o soluție conținând clorură de sodiu și bicarbonat de sodiu, având temperatura de 30°C, plus o mică proporție de carbonat de sodiu. Compoziția soluției a fost următoarea: 303,9 g/l clorură de sodiu (ioni de clor = 5,195 N), 6,17 g/l oxid de calciu (alcalii = 0,199 N) și 7,72 g/l bioxid de carbon, raportul echivalenților $\text{CO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ fiind 1,76 și pH-ul soluției 7,45. Compoziția soluției care a ieșit din coloană este prezentată în tabelul 1 ce urmează.

Tabelul 1

Volum Soluție	pH	Normalitatea Alcalii	Normalitatea Ion clor	CO_2 g/l	Raport Echivalenți $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	Alcali Nou Generate (g NaOH)
1	10,00	0,302	5,06	6,53	0,98	4,17
1	10,05	0,356	5,13	7,56	0,97	6,14
1	10,13	0,366	5,09	7,58	0,94	6,59
1	10,15	0,366	5,13	7,68	0,95	6,53
1	10,15	0,364	5,12	7,59	0,95	6,47
1	10,15	0,366	5,13	7,93	0,98	6,53
1	10,14	0,366	5,13	7,82	0,97	6,53
1	10,12	0,366	5,12	7,84	0,97	6,54
1	9,98	0,364	5,12	7,81	0,98	7,47
1	9,91	0,364	5,11	7,59	0,95	6,48
1	9,88	0,364	5,12	7,56	0,94	6,47
10	9,05	0,348	5,14	7,59	0,99	58,21
13,1	8,12	0,272	5,155	7,63	1,28	37,61
10,25	7,81	0,224	5,195	7,78	1,58	9,87
17,45	7,72	0,208	5,185	7,67	1,68	6,31
15,85	7,50	0,200	5,195	7,55	1,72	0,61
						Total 181,53

În prima coloană a tabelului 1, "volumul soluției" este cantitatea în litri

preluată din coloană pentru scopuri analitice. "Alcalii nou generate" (ultima coloană a

tabelului 1), au fost calculate considerând efectele posibile de diluție în coloană,

utilizându-se următoarea formulă:

$$\text{Alcalii nou generate} = \left(AN_2 - \left(AN_1 \times \frac{CN_2 + AN_2}{CN_1 + AN_1} \right) \right) \times 40$$

unde:

- AN_1 este normalitatea în alcalii a soluției care intră în coloană,

- CN_1 este normalitatea în ioni clor a soluției care intră în coloană,

- AN_2 este normalitatea în alcalii a soluției care iese din coloană,

- CN_2 este normalitatea în ioni clor a soluției care iese din coloană.

Numărul 40 inclus în ecuația de mai sus este echivalentul gram al hidrogenului de sodiu.

Produsul din parantezele interioare ale ecuației furnizează o valoare recalculată a normalității inițiale, bazate pe balanța de masă a sodiului și luându-se în considerare cauza de apă "extras" de rășină din soluție. Valorile AN_1 și AN_2 sunt obținute prin titrarea cu acid clorhidric a soluției inițiale și respectiv finale. Termenul de "alcalii nou generate" reprezintă cantitatea de NaOH, care este produsul efectiv generat de rășină, când aceasta este trecută în forma hidroclorică. Ionii de hidroxid generați reacționează imediat cu orice cantitate de bicarbonat prezentă în sistem, valoarea "alcalii nou generate" ilustrând eficiența rășinii în trecerea bicarbonatului în carbonat.

Cantitatea de rășină a fost calculată pentru a transforma clorura de sodiu din

saramură, la o echivalență de 6,52 g NaOH, pentru 100 g rășină (în condițiile de livrare). Coloana a fost apoi spălată cu 9 l saramură purificată, în condiții similare primei spălări. La sfârșitul acestei spălări, soluția evacuată din coloană avea un conținut de 5,32 N ioni de clor și 0,022 N alcalii. Coloana a fost spălată apoi cu 8 l apă demineralizată, prin introducerea acesteia la partea superioară a coloanei și lăsată să curgă prin gravitație. La sfârșitul spălării, soluției avea la ieșirea din coloană, sub 0,001 N exprimat atât în ioni de clor, cât și în alcalii. Rășina schimbătoare de ioni din coloană, a fost fluidizată prin recircularea apei de la baza coloanei, cu o viteză de aproximativ 0,5 l/min. S-au introdus în această recirculare 1,15 l suspensie de hidroxid de calciu (concentrație aproximativ 4N, respectiv 150 g Ca(OH)_2 /litru), care au fost trecuți prin patul de rășină timp de 30 minute. Soluția a fost apoi drenată din coloană și supusă analizei, după care, s-a introdus în coloană apă demineralizată care s-a recirculat câteva minute și apoi s-a drenat. Coloana a fost spălată cu apă demineralizată mai mult de două ori. Apa de spălare a fost analizată; rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 2 ce urmează.

Tabelul 2

Volum Soluție	pH	Normalitatea Alcalii	Normalitatea Ioni clor	Echivalent NaOH al ioni clor (gms)
9,15	11,19	0,051	0,3835	140,4
8,05	9,92	<0,001	0,095	30,6
20,00	9,79	<0,001	0,008	6,4
40,00	7,87	<0,001	0,005	8,0
				Total 185,4 g

Rezultă deci că rășina a fost regenerată în întregime prin acest tratament.

De fapt din calcul a rezultat o regenerare de 102%, ceea ce presupune o activitate a unor

locuri suplimentare, față de regenerarea anterioară.

Exemplul 2. S-a lucrat în aceleași condiții ca și în exemplul 1 (utilizând aceeași coloană cu rășină), cu singura diferență că s-au folosit volume de soluție ușor diferite, pentru a se obține epuizarea rășinii, iar volumele de saramură și apă de spălare s-au mărit ușor, pentru a se asigura prin aceasta spălarea. Soluția care a fost tratată cuprindea 5,29 N ioni clor, 0,176 N alcalii, 6,9 g/l CO_2 , un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,78$ și pH -ul de 7,35. Soluția s-a alimentat în coloană cu un debit de 0,5 ... 0,6 l/minut. Primii câțiva litri care au ieșit din coloană, de soluție, cuprindea 5,18 N ioni de clor, 0,334 N alcalii și un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,94$. Epuizarea coloanei a fost echivalentă unei capacități de 6,84 g NaOH/100 g rășină. Rășina a fost regenerată cu suspensie de hidroxid de calciu. Acest exemplu demonstrează că procesul poate să fie repetat pe aceeași rășină.

Exemplul 3. S-a lucrat în aceleași condiții ca în exemplul 2, cu următoarele excepții. Rășina schimbătoare de ioni a fost o rășină acrilică slab bazică tip gel, Dianon WA 120; greutatea de livrare a fost 1740 gms. Soluția care a fost tratată cuprindea 5,26 N ioni clor, 0,198 N alcalii, 7,74 g/l CO_2 , un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,78$ și un pH de 7,11. Soluția s-a alimentat în coloană cu debite de 0,22 la 0,67 litri/minut. Primii câțiva litri de soluție, care au părăsit coloana, cuprindeau 5,1 N ioni clor, 0,40 N alcalii, un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,95$. Epuizarea coloanei a fost echivalentă la o capacitate

de 8,41 g NaOH/100 g rășină. Rășina a fost regenerată printr-o primă introducere de clorură de calciu în coloană, astfel încât lichidul recirculat a avut 2,29 N ioni de clor. S-au introdus apoi 0,9 l suspensie de hidroxid de calciu, în curentul de recirculare, rezultând în final o soluție cuprinzând 2,35 N ioni de clor și având alcalinitatea totală (solubilă și insolubilă) de 0,032 N. Din volumele implicat, s-a calculat că 95% din rășină a fost regenerată. Din acest exemplu se poate vedea că rășina poate să fie regenerată în soluții tari de clorură de calciu. În acest mod nu este necesar ca volumele de efluent să fie foarte mari.

Exemplul 4. S-a lucrat în aceleași condiții ca și în exemplul 2, cu unele deosebiri, și anume. Rășina schimbătoare de ioni a fost o rășină acrilică slab bazică macroporoasă Purolite A835, cu greutatea de livrare de 2090 gms. Soluția supusă tratării a conținut 5,16 N ioni de clor, 0,182 N alcalii, 7,68 g/l CO_2 și a avut un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,92$ și respectiv un pH de 7,33. Soluția a fost alimentată în coloană, cu un debit variind între 0,6 și 3 litri/minut. Primii câțiva litri de soluție, care ies din coloană, au prezentat un conținut de ioni de clor 5,07 N, un conținut de alcalii 0,31 N și un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,99$. La epuizarea coloanei s-a obținut un echivalent de 110,1 g NaOH, ceea ce reprezintă 5,27 g NaOH/100 g rășină. Pentru treapta de regenerare, s-au folosit 0,73 l de suspensie de hidroxid de calciu (4N), respectiv 150 g/l. Rezultatele analizei efluenților și lichidelor de spălare sunt prezentate în tabelul 3 de mai jos.

Tabelul 3

Volum litri	pH	Normalitate ioni clor	Normalitate alcalii	Echivalent NaOH	
				Regenerat	Total prez.
9,5	11,3	0,261	0,018	99,2	106,0
0,15	11,35	0,055	0,010	0,3	0,41
2,0	10,68	0,056	0,006	4,5	5,0
8,0	10,5	0,009	0,002	2,9	3,5
16,0	10,35	0,002	0,001	1,3	1,3
Total				108,2	116,2

Conform rezultatelor obținute, regenerarea rășinii a reprezentat 98,3% din capacitate. Din hidroxidul de calciu prezent, 92,6% a fost folosit pentru regenerarea rășinii, 6,8% au fost prezenți în efluentul de clorură de calciu și 0,6% reprezintă pierderi posibile (în carbonat). De asemenea, din datele de mai sus rezultă că foarte puțin (sau deloc) carbonat este antrenat în treapta de regenerare.

Exemplul 5. S-a lucrat în aceleași condiții ca și în exemplul 2, dar cu următoarele diferențe:

- Rășina schimbătoare de ioni folosită a fost o rășină acrilică slab bazică de tip Amberlite IRA (68); greutatea de livrare a fost de 3328 gms. Soluția supusă tratării a cuprins 5,18 N ioni de clor, 0,184 N alcalii, 7,64 g/l CO_2 și a prezentat un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,89$ și un $\text{pH} = 7,02$. Soluția a conținut de asemenea 3,70 g/l SO_4^{2-} , soluția fiind alimentată în coloană cu un debit de aproximativ 1 l/minut. Ca și în cazul celorlalte rășini, primii câțiva litri au avut un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,98$. Al noulea litru al soluției a conținut 5,08 N ioni de clor, 0,334 N alcalii un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,08$ și un conținut de 3,71 g/l SO_4^{2-} . Epuizarea coloanei a fost echivalentă la 7,49 g NaOH/100 g rășină. Acest rezultat ilustrează faptul că sulfatul rămâne în saramură și nu trece în treapta de regenerare.

Exemplul 6. S-a lucrat în aceleași condiții ca în exemplul 2, cu unele defirențe, și anume:

- Rășina schimbătoare de ioni

folosită a fost o rășină acrilică slan bazică microporoasă Purolite A830; greutatea de livrare a fost de 2085 gms. Soluția de tratat a conținut 5,18 N ioni de clor, 0,154 N alcalii, 6,38 g/l CO_2 și un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,88$, și respectiv un $\text{pH} = 6,78$. Soluția a fost alimentată în coloană cu un debit de 0,5 ... 2,0 l/minut. Primii câțiva litri de produs obținut aveau 5,08 N ioni de clor, 0,285 N alcalii și un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,93$. Epuizarea coloanei a fost echivalentă cu 4,93 g NaOH/100 g rășină.

Exemplul 7. S-a lucrat în aceleași condiții ca în exemplul 2, cu unele diferențe, și anume:

- Rășina schimbătoare de ioni folosită a fost o rășină acrilică slab bazică tip gel Amberlite IRA 67; greutatea de livrare a fost 300 gms. Soluția supusă tratării a cuprins 5,21 N ioni de clor, 0,18 N alcalii, 6,28 g/l CO_2 și a prezentat un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 1,59$ și respectiv un $\text{pH} = 7,9$. Soluția a fost alimentată în coloană cu un debit de aproximativ 0,6 l/minut. Primii câțiva litri de soluție produsă în coloană prezentau 5,07 N ioni de clor, 0,302 N alcalii și un raport al echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0,94$. Epuizarea coloanei a fost ehivalentă cu 8,52 g NaOH/100 g rășină.

Exemplul 8. Acest exemplu ilustrează tehnica preliminară de evaluare folosită, pentru a determina care rășini pot să fie utilizate în cadrul procesului. Rezultatele din tabelul 4 ce urmează sunt obținute pentru diverse rășini acrilice slab bazice.

Tabelul 4

Tipul Rășinii		Dianon WA10	Amberlite IRA68	Amberlite IRA68	Amberlite IRA67	Purolite A830	Purolite A835
Saramura purificată	Normalit.- ioni clor	5,21	5,30	5,16	5,22	5,30	5,32
	Normalit.- Alcalii	0,02	0,02	0,03	-	0,02	0,03
	$\text{SO}_4 = \text{g/litru}$	3,71	3,77	3,74	3,74	3,75	3,70
Soluție Produsă	Normalit.- ioni clor	5,15	5,04	5,12	-	5,30	5,20
	Normalit.- Alcalii	0,226	0,20	0,24	-	0,170	0,20
	$\text{CO}_2 \text{ g/litru}$	7,92	8,44	9,08	-	5,19	7,51
	Raport - Echiv. $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$	1,59	1,92	1,72	-	1,39	1,71
	$\text{SO}_4 = \text{g/litru}$	3,72	3,71	3,76	3,76	3,77	3,77
	g NaOH/ - 100 g rășină	8,01	7,20	8,40	-	5,83	6,70
Regenerare cu $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Normalit.- ioni clor	0,253	-	-	-	-	-
	$\text{SO}_4 = \text{g/litru}$	-	-	-	0,16	-	-
	Echiv. g - NaOH Regen./100 g rășină	8,16	-	-	-	-	-

Exemplul demonstrează efectivitatea reacției urmărite, efectivitatea regenerării cu lapte de var (pentru o rășină) și soarta sulfatului din saramură.

Rășina schimbătoare de ioni, variind între 100 și 200 g (a fost livrată în stare umedă), a fost cântărită și apoi pretrată cu o soluție 5% hidroxid de sodiu, pentru a avea certitudinea că rășina este în formă de bază liberă, care a fost apoi spălată cu apă demineralizată. Rășina a fost drenată de apa de suprafață și spălată cu cel puțin 2 ml de saramură purificată per gram de rășină, pentru a dizloca apa. Rășina a fost apoi amestecată cu aproximativ 9 ml saramură, per gram rășină și tratată cu CO₂, în condiții ambiante, agitându-se amestecul timp de 90 minute. Soluția a fost drenată din rășină și supusă analizei. Rășina a fost spălată cu mai multă saramură, pentru a îndepărta reacțanții și apoi spălată cu apă, pentru a îndepărta saramura, până la reducerea ionilor de clor din apa de spălare la cantități neglijabile. Rășina a fost apoi agitată cu cantități în exces de suspensie de hidroxid de calciu, timp de până la 90 minute. Suspensia a fost filtrată și filtratul supus analizei, pentru a determina cantitatea de ioni de clor

recuperată din rășină. S-au testat rășinile acrilice slab bazice prezentate în tabelul 4, în care sunt înscrise rezultatele obținute.

Deși acest exemplu nu are legătură cu invenția, el reprezintă un test inițial de alegere, pentru a identifica rășinile care pot să fie utilizate în cadrul procedurii conform invenției. Dacă rășina nu funcționează în condițiile de pH relativ scăzut existent în text, (de exemplu între 7 și 9), rășina nu mai este indicată să fie utilizată în cadrul invenției.

Exemplul 9. Acest exemplu ilustrează tehnica de evaluare pentru utilizarea rășinilor slab bazice, cu bază stiren. Procedura experimentală a fost efectuată ca în exemplul 8. S-au folosit rășini slab bazice schimbătoare de ioni, pe bază de copolimer stiren-divinilbenzen. Rășinile prezentate în tabelul 5 ce urmează se prezintă ca fiind foarte slab bazice și numai o mică proporție din capacitatea lor potențială de schimb ionic este utilizabilă în cadrul invenției. Asemenea rășini, slab bazice, au o proporție de bază puternică, prezentă, și aceasta nu poate să fie în mod normal regenerată de prezența laptelui de var.

Tabelul 5

Tipul Rășinii		Lewatit MP62	Dowex 66	Purolite A107	Amberlite IRA94	Amberlite 93SP	Amberlyst A21
Saramură Purificată	Normalit.-Ioni clor	5,28	5,28	5,38	5,35	5,33	5,32
	Normalit.-Alcalii	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Alcalii regenerat. În spălare cu saramură g NaOH/100 g rășină		0,12	0,86	0,24	-	0,61	0,45
Soluție Produsă	Normalit.-Ioni clor	5,28	5,28	5,38	5,03	5,19	5,27
	Normalit.-Alcalii	0,02	0,008	0,012	0,03	0,01	0,04
	Alcalii CO ₂ - g/litru	-	0,22	0,35	-	0,41	1,20
	Raport - Echiv CO ₂ /Na ₂ O	-	1,25	1,33	-	1,86	1,36
	g NaOH/ - 100 g rășină	0,80	0,32	0,48	1,69	0,37	1,68
Total g NaOH/100 g rășină		0,92	1,18	0,72	21,69	0,98	2,13
Regene-rare cu Ca(OH) ₂	Normalit.- Ioni Clor	0,063	0,027	-	0,148	-	0,081
	Echiv. - NaOH Regen./100 g rășină	0,92	0,75	-	1,86	-	1,65

Exemplul 10. Acest exemplu ilustrează tehnica preliminară folosită pentru evaluarea utilizării rășinilor schimbătoare de ioni puternic bazice pe bază de stiren. Aproximativ 300 gms de rășină schimbătoare de ioni 5 puternic bazică, cântărită umedă, după trecerea sa în forma OH^- , au fost amestecate în compoziții ambiante cu 0,3 litri de saramură purificată. Probele de soluție au fost analizate la fiecare 10 minute până la obținerea unor 10 rezultate constante. Rășina a fost apoi filtrată și spălată cu apă, pentru a îndepărta ionii de clor existenți. Rășina a fost apoi contactată cu 0,35 l suspensie de hidroxid de calciu, aproximativ 2,5 N (93,75 g/l) și amestecată în 15 condiții ambiante. S-au preluat probe, la fiecare 10 minute, până când analiza a devenit constantă. Dacă regenerarea a fost incompletă, s-a adăugat mai multă suspensie de hidroxid de calciu și s-a repetat agitarea și preluarea 20 probelor. S-a obținut în acest mod o oarecare extra regenerare. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 6 ce urmează.

Exemplul 11. 200 grame de rășină slab bazică PUROLITE A845, cântărite în 25

forma de livrare a rășinii, au fost introduse într-o coloană cu diametrul de 25 mm. Rășina a fost prespălată cu o soluție în exces conținând 5% hidroxid de sodiu, pentru a asigura trecerea rășinii în forma de bază liberă. Rășina a fost apoi spălată cu 400 ml soluție conținând 294,5 g KCl per litru (3,95 N Cl⁻). Coloana a fost apoi alimentată cu un debit de 20 ml/minut, în condiții ambiante, cu o soluție conținând 262,2 g KCl per litru (3,52 N ioni clor) și 39,24 g per litru bicarbonat de potasiu (0,392 N alcalii). Soluția care părăsește coloana a fost analizată la fiecare 200 ml, rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 7 ce urmează.

Exemplul 12. S-a lucrat în condițiile din exemplul 11, cu excepția faptului că soluția de alimentare a coloanei a avut următoarea compoziție: 246 g KCl per litru (3,30 N ioni Cl⁻), 48,04 g K_2O per litru (1,029 N alcalii) și 40,50 g CO_2 per litru; raportul echivalenților $\text{CO}_2/\text{K}_2\text{O}$ a fost egal cu 1,80. Soluția care părăsește coloana a fost analizată la fiecare 100 ml; rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 8 ce urmează.

Tipul Rășinii	Dowex SBR	Amberlite IRA400	Dowex 2	Amberlyst A26	Amberlite IRA910	Amberlite IRA410	Dowex 2IK	Amberlite IRA458
Saramură inițială	Ioni Clor, N	5,22	5,22	5,22	5,22	5,22	5,22	5,22
	Alcalii, N	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Saramură rezultată	Ioni clor, N	2,62	3,36	2,50	2,96	3,40	2,76	3,07
	Alcalii, N	1,175	0,57	0,83	0,67	0,865	1,08	1,01
	g NaOH/100 g rășină	6,00	3,78	4,69	3,58	4,08	4,76	4,02
Regenerare 1	Ioni clor, N	0,063	0,192	0,039	0,160	0,156	0,059	0,076
	Total Alcalii, N	2,20	1,86	2,36	1,72	2,10	2,48	2,32
	Echiv. g NaOH/100 g Rășină	0,98	1,60	0,17	0,80	0,95	0,22	0,29
Regenerare 2	Ioni clor, N	0,046	0,109	0,037	0,128	0,087	0,044	0,047
	Total Alcalii, N	2,10	2,21	2,18	2,08	2,40	2,68	2,60
	Echiv. g NaOH/100 g rășină	1,51	1,91	0,45	1,09	1,20	0,46	0,48

Tabelul 7

Numărul Probei	Normalitate Alcalii	Normalitate Ioni clor	CO ₂ g/litru	Echivalenți CO ₂ /K ₂ O	g KOH produs de rășină
1	0,620	3,41	13,6	1,00	2,42
2	0,610	3,46	16,0	1,19	2,26
3	0,580	3,41	16,8	1,52	2,02
4	0,565	3,42	16,7	1,34	1,86
5	0,520	3,47	16,2	1,42	1,35
6	0,500	3,44	16,8	1,53	1,18
7	0,475	3,46	17,2	1,65	0,90
8	0,455	3,46	17,4	1,74	0,70
9	0,440	3,47	17,1	1,77	0,54
10	0,425	3,48	16,8	1,80	0,38
11	0,415	3,50	17,7	1,94	0,28
12	0,410	3,51	17,9	1,98	0,19
13	0,405	3,52	17,7	1,99	0,13
14	0,400	3,52	17,5	1,99	0,08
15	0,400	3,53	17,5	1,99	0,07
TOTAL KOH obținut = 14,36 g					

KOH obținut total/100 g rășină = 7,18

Tabelul 8

Numărul Probei	Normalitate Alcalii	Normalitate Ioni clor	CO ₂ g/litru	Echivalenți CO ₂ /K ₂ O	g KOH produs de rășină
1	1,18	3,22	27,3	1,05	0,79
2	1,36	3,18	33,3	1,11	1,61
3	1,26	3,21	33,8	1,22	1,15
4	1,16	3,25	38,0	1,49	0,67
5	1,16	3,25	39,7	1,56	0,67
6	1,18	3,20	45,3	1,74	0,82
7	1,26	3,19	43,1	1,55	1,17
8	1,20	3,22	44,4	1,68	0,88
9	1,24	3,18	39,6	1,45	1,10
Total KOH obținut = 8,86 g					

Total KOH obținut/100 g rășină = 4,43 g, dar rășina nu a ajuns încă la punctul de epuizare.

Revendicări

1. Procedeu de obținere a carbonaților de metal alcalin, prin carbonatarea unei soluții sau suspensii de clorură de metal alcalin, **caracterizat prin aceea că** se trece o soluție sau o suspensie de clorură de metal alcalin și de bicarbonat de metal alcalin, metalul alcalin fiind de preferință sodiul, printr-o rășină solidă schimbătoare de ioni, de tip predeterminat, care în mediul apos reține ionul clorură și are o bazicitate mai mare decât cea a ionului bicarbonat și mai mică decât cea a suspensiei de lapte de var, soluția sau suspensia apoasă de carbonat de metal alcalin ce rezultă fiind recuperată și rășina regenerată în mod periodic.

2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se trece prin rășina schimbătoare de ioni soluția/suspensia de clorură și bicarbonat alcalin, de preferință de sodiu, purificată corespunzător și având un conținut de ioni de clor cuprins între 5,16 și 5,30 N, de alcalii cuprinse între 0,150 și 0,200 N, de CO_2 între 6,28 și 7,47 g/l, raportul echivalenților $\text{CO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ cuprins între 1,59 și 1,95, o valoare pH cuprinsă între 6,7 și 8,0.

3. Procedeu conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** soluția sau suspensia de clorură și bicarbonat de metal alcalin este alimentată în sistem cu un debit de 0,3...3 l/minut.

4. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** se folosește pentru schimb ionic, o rășină acrilică cu structură reticulată, a cărei bazicitate este asigurată de grupări amino primare și/sau secundare și/sau terțiare.

5. Procedeu, conform revendicărilor 1 și 4, **caracterizat prin aceea că** rășinile folosite pentru schimb ionic nu rețin ionul sulfat, ce poate să fie prezent în soluția/suspensia inițială, supusă tratării.

6. Procedeu conform revendicărilor 1, 4 și 5, **caracterizat prin aceea că** rășinile folosite pentru schimb ionic sunt alese dintre tipurile Dianon WA 10, Amberlite IRA68, Amberlite IRA67, Purolite A830, Purolite A835, Purolite A845.

7. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** soluția sau suspensia de carbonat de sodiu, obținută prin schimb ionic, poate să fie folosită la purificarea saramurii.

8. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** saramura purificată în condițiile din revendicarea 7 poate să fie dirijată spre fazele de obținere a sodei prin procesul amoniacal.

9. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, pentru obținerea carbonatului de sodiu, include următoarele trepte:

- încălzirea carbonatului de calciu pentru a genera CaO și CO_2 ,

- tratarea CaO rezultat în prima treaptă cu apă, pentru obținerea suspensiei de lapte de var,

- trecerea unei soluții sau suspensii de clorură de sodiu și bicarbonat de sodiu, prin rășina schimbătoare de ioni solidă, care în mediu apos reține ionii de clor și are o bazicitate mai mare decât a ionului bicarbonat, dar mai mică decât cea a suspensiei de lapte de var și recuperarea unei suspensii sau soluții apoase de carbonat de sodiu din rășină, urmată de,

- tratarea unei porțiuni din suspensia de carbonat de sodiu cu CO_2 rezultat în prima treaptă a procedului, pentru obținerea bicarbonatului de sodiu, care este dirijat în treapta a treia a procedului,

- regenerarea periodică a rășinii schimbătoare de ioni, cu lapte de var rezultat în treapta a doua a procesului.

Președintele comisiei de examinare: **ing. Barbu Mara**

Examinator: **ing. Panin Elena**

