

Wydano 11 marca 1941 r.

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 29617.

Kl. 126, 1/20
C01d, 1/20

Zakłady Solvay w Polsce
Spółka z ograniczoną odpowiedzialnością, Warszawa.

Sposób wytwarzania wodorotlenku sodowego.

Zgłoszono 17 grudnia 1936 r.

Udzielono 25 lutego 1941 r.

Pierwszeństwo: 18 grudnia 1935 r. (Francja).

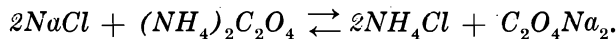
Przedmiotem wynalazku niniejszego jest kołowy sposób wytwarzania wodorotlenku sodowego z wodorotlenku wapnia i rozpuszczalnej soli sodowej, której reszta kwasowa tworzy z wapniem sól rozpuszczalną, np. chlorek sodowy, przy czym sól rozpuszczalną przeistacza się w szczawian sodowy, który przerabia się za pomocą wodorotlenku wapnia na wodorotlenek sodowy.

Znane są już sposoby oparte na użyciu rodnika szczawiowego (porównać Lunge, Handbuch der Soda-Industrie und ihre Nebenzweige, 3 wydanie, 3 tom 1909 —

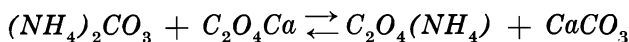
str. 209 i 210), a mianowicie polegające na użyciu szczawianu amonowego w procesie kołowym, w którym otrzymuje się chlorek amonowy i szczawian sodowy przez podwójną wymianę chlorku sodowego ze szczawianem amonowym, przy czym szczawian sodowy przerabia się na wodorotlenek sodowy za pomocą wapnia, a na chlorek amonowy działa się również wapniem w celu uwolnienia amoniaku, który przerabia się następnie na węglan amonowy za pomocą CO_2 , otrzymanego np. podczas wypalania kamienia wapiennego. Szczawianem wapnia, otrzymanym ze

szczawianu sodowego, działa się następnie na węglan amonowy otrzymując węglan wapnia w postaci szlamu, który się odrzuca, i szczawian amonowy, który wraca do obiegu.

Sposoby powyższe wymagają dwóch cząsteczek $Ca(OH)_2$ do wytworzenia dwóch cząsteczek $NaOH$ i nie dają pożądanych wyników wskutek odwracalności reakcji



Ponadto wydajność reakcji regeneracyjnej



jest minimalna i nie nadaje się do celów przemysłowych, ponieważ rozpuszczalność szczawianu wapnia w środowisku reakcji jest bardzo mała.

Znane są również sposoby oparte na użyciu szczawianów, w których resztę kwasową kwasu szczawiowego regeneruje się za pomocą kwasu siarkowego.

W sposobach tych stosuje się teoretycznie jedną cząsteczkę kwasu siarkowego do wytworzenia dwóch cząsteczek wodorotlenku sodu, aby jednak sposoby te nadawały się do celów przemysłowych stosuje się znaczny nadmiar kwasu siarkowego, a mianowicie przynajmniej trzy cząsteczki, w przeciwnym bowiem razie w osadzie $CaSO_4$ pozostaje duża ilość nierozłożonego C_2O_4Ca , którą się traci.

Sposób przeprowadzania procesu kołowego według wynalazku niniejszego nie posiada powyższych wad i pozwala na zaoszczędzenie wapna i kwasu.

W myśl wynalazku niniejszego sposób składa się z trzech zabiegów.

1. Do roztworu soli sodowej, zawierającego amoniak lub inną zasadę lotną, zachowującą się tak samo jak amoniak, wprowadza się szczawian metalu, którego metal tworzy z resztą kwasową soli sodowej oraz z lotną zasadą związek złożony, rozpuszczalny w roztworze, dzięki czemu

powstaje szczawian sodowy, który się wydziela i usuwa przez odsączenie.

2. Otrzymany szczawian sodowy przeobraża się za pomocą wodorotlenku wapnia otrzymując wodorotlenek sodu i szczawian wapnia.

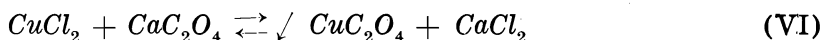
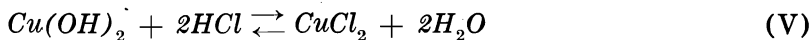
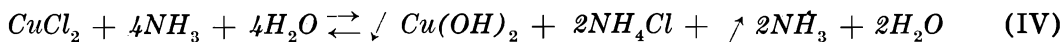
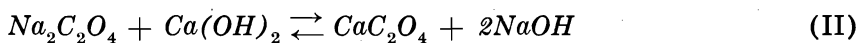
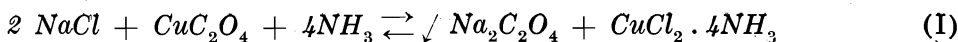
3. Na szczawian wapnia działa się przesączem, otrzymanym w pierwszym zabiegu, odzyskując lotną zasadę, jak również wyjściowy szczawian metalu, a wytworzoną sól wapnia usuwa się przez odsączenie.

Szczawiany niektórych metali mogą wiązać chemicznie część zasady lotnej z rozpuszczalną solą metalu, otrzymaną wskutek wytworzenia się szczawianu sodowego. W tym przypadku najlepiej jest oddestylowywać lotną zasadę przez wprowadzanie pary wodnej.

W razie użycia jako metalu pomocniczego np. miedzi otrzymuje się zasadowy chlorek miedzi i roztwór chlorku amonowego. Zasadowy chlorek miedzi zobojętnia się kwasem, który tworzy z wapniem sól rozpuszczalną, po czym na obojętną sól miedzi działa się szczawianem wapnia.

W reakcjach powyższych można użyć szczawianów rozmaitych metali, a w szczególności szczawianu miedzi, cynku, niklu.

Przebieg reakcji chemicznych jest następujący.



Przykład. 138 części wagowych suchego szczawianu miedzi $2(\text{CuC}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}$ daje się 385 częściami wagowymi 26%-owej solanki, przy czym przez roztwór ten przepuszcza się amoniak gazowy, aż do chwili wchłonięcia go w ilości 88 części wagowych, utrzymując temperaturę poniżej 50°C . Podczas wchłaniania amoniaku roztwór gęstnieje, wobec czego musi być mieszany. W miarę postępowania reakcji mieszanina zabarwia się coraz silniej na niebiesko i strąca się krystaliczny szczawian sodowy. Sączenie osadu przeprowadza się po ochłodzeniu do 15°C , po czym otrzymany szczawian sodowy przemywa się możliwie jak najmniejszą ilością wody w celu możliwie całkowitego usunięcia niebieskiego zabarwienia spowodowanego obecnością amoniakalnego chlorku miedzi.

Przesącz i wodę użytą do przemywania wynoszące razem około 1 150 części wagowych, ogrzewa się parą wodną do chwili praktycznie biorąc całkowitego ulotnienia się amoniaku i wydzielenia soli miedzi w postaci zielononiebieskawej substancji stałej. Otrzymuje się wtedy pozostałość wynoszącą około 600 części wagowych. Po jej odstaniu dekantuje się ciecz możliwie jak najdokładniej. Otrzymaną masę stałą rozpuszcza się w około 106 częściach 32%-owego kwasu solnego, a po całkowitym rozpuszczeniu tej masy do roztworu dodaje się wilgotnego szczawianu wapnia,

otrzymanego ze szczawianu sodowego i wapnia, w ilości odpowiadającej 126 częściom wagowym. Po stwierdzeniu, że roztwór zawiera praktycznie biorąc całą ilość wapnia, ochładza się go i odsącza, a otrzymany stały szczawian miedzi przemywa się do chwili stwierdzenia, że woda przemywająca nie zawiera już chloru, po czym sól tę suszy się lub przechowuje w stanie wilgotnym aż do ponownego użycia.

Szczawian sodowy, otrzymany w pierwszym zabiegu przeróbki, można wysuszyć lub przechowywać w stanie wilgotnym w postaci ciasta. Wydajność w stanie suchym wynosi 109 części wagowych.

Szczawian wapniowy, otrzymany przez reakcję podwójnej wymiany szczawianu sodowego z wapnem, stosuje się do przeróbki soli metalu otrzymanej po odpędzeniu amoniaku.

Przesącz otrzymany po oddzieleniu szczawianu wapnia stęża, się do chwili osiągnięcia zawartości wodorotlenku sodowego wynoszącej do 40% wagowych, po czym pozwala się roztworowi ostygnąć i odstać do chwili całkowitego wydzielenia się szczawianu sodowego, który może być jeszcze obecny.

Produkt ostateczny otrzymuje się przez odcedzanie, odwirowywanie lub odsączanie przez warstwę węgla lub tkaniny z metalu Monela.

Zakwaszanie kwasem solnym można

wykonać przed wprowadzeniem szczawianu wapnia lub po wprowadzeniu go. Można również usunąć amoniak przed wprowadzeniem szczawianu lub po nim albo wprowadzić szczawian wapnia po częściowym tylko usunięciu amoniaku.

W przypadku użycia szczawianu miedzi sposób według wynalazku składa się z trzech następujących czynności:

1. przygotowywania szczawianu sodowego,
2. przerabiania szczawianu sodowego na wodorotlenek sodowy i szczawian wapnia,
3. regeneracji szczawianu miedzi, jako materiału wyjściowego.

Zamiast szczawianu miedzi można użyć innych szczawianów metali, dobranych tak:

1. aby rozpuszczały się w wyjściowym roztworze w obecności lotnej substancji zasadowej,
2. aby sole rozpuszczalne metali tych szczawianów można było oddzielić bądź chemicznie, bądź fizycznie od użytej lotnej substancji zasadowej w celu odzyskania jej w kołowym procesie i ponownego jej użycia,
3. aby rozpuszczalne sole tych metali mogły reagować przez podwójną wymianę ze szczawianem wapnia,
4. aby regeneracja wyjściowego szczawianu metalu doprowadzona była do końca w obecności kwasu, którego sól wapniowa jest rozpuszczalna.

Zamiast chlorku sodowego, jako wyjściowej soli sodowej można użyć innej soli sodowej, jak np. azotanu, pod warunkiem, że reszta kwasowa tej soli będzie tworzyła z wapniem sól rozpuszczalną.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania wodorotlenku

sodowego w procesie kołowym z wodorotlenku wapnia i rozpuszczalnej soli sodowej, której reszta kwasowa tworzy z wapniem sól rozpuszczalną, np. chlorku sodowego, przy czym sól ta zostaje przetworzona na szczawian sodowy, a następnie pod działaniem wodorotlenku wapnia — na wodorotlenek sodu, znamienny tym, że do roztworu wyjściowej soli sodowej zawierającej amoniak lub inną lotną substancję zasadową, zachowującą się tak samo jak amoniak, wprowadza się szczawian metalu, którego metal tworzy z resztą kwasową soli sodowej oraz z lotną zasadą związek zespólny, rozpuszczalny w roztworze, wydzielony szczawian sodowy odsącza się i przerabia za pomocą wodorotlenku wapnia na wodorotlenek sodu i szczawian wapnia, a następnie na uzyskany szczawian wapnia działa się przesączem z pierwszego okresu przeróbki, odpędza lotną zasadę, wyjściowy zaś szczawian metalu oddziela się od wytworzonej soli wapniowej przez odsączanie.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako szczawian metalu stosuje się szczawian miedzi.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienny tym, że przesącz, otrzymany w pierwszym okresie procesu, zobojętnia się jeszcze przed reakcją ze szczawianem wapnia kwasem solnym lub innym, którego sól wapniowa jest rozpuszczalna.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamienny tym, że zobojętnianie przeprowadza się w chwili, gdy część zasady lotnej została już odzyskana.

Zakłady Solvay w Polsce
Spółka z ograniczoną
odpowiedzialnością.
Zastępca: inż. W. Tymowski,
rzecznik patentowy.