

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

69 047

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 121, 7/00

Zgłoszono: 06.IX.1968 (P 128 934)

Pierwszeństwo: 06.IX.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C01d 7/00

Opublikowano: 20.XII.1973

Właściciel patentu: Chemische Fabrik Kalk GmbH, Kolonia (Niemiecka Republika Federalna)

Ciągły sposób wytwarzania węglanu sodowego

1

Przedmiotem wynalazku jest ciągły sposób wytwarzania węglanu sodowego przez nasycanie dwutlenkiem węgla ługu sodowego, w szczególności ługu sodowego otrzymanego w wyniku elektrolizy w elektrolizerze rtęciowym.

Znane są liczne sposoby wytwarzania sody, polegające na reakcji wymiany między ługiem sodowym lub roztworami zawierającymi wodorotlenek sodowy i dwutlenkiem węgla. Najczęściej procesy te prowadzi się dwustopowo, przy czym w I etapie ług sodowy nasycy się dwutlenkiem węgla a w oddzielnym etapie prowadzi się krystalizację otrzymanej soli.

Tak np. według opisu patentowego Niemieckiej Republiki Federalnej DAS nr 1 138 748 w pierwszym stadium roztwór zawierający wodorotlenek sodowy karbonizuje się dwutlenkiem węgla tak dalece, ażeby w otrzymanym roztworze, stężenie jednowodnego węglanu sodowego było niższe od stężenia, przy którym nastąpiłaby krystalizacja tej soli. Następnie w drugim stadium, tego procesu z otrzymanego roztworu wytrąca się ługiem sodowym $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ względnie Na_2CO_3 . Po oddzieleniu osadu węglanów, ług macierzysty zwraca się z powrotem do stopnia I, w którym również odparowuje się wodę wprowadzoną do obiegu wraz z ługiem sodowym.

Ponieważ zgodnie z założeniem proces ten powinien przebiegać bez doprowadzenia ciepła, konieczne jest stosowanie w nim roztworu zawierającego co najmniej 56% NaOH. Również według procesu podanego w opisie patentowym Niemieckiej Republiki Federalnej DAS nr 1 141 627 otrzymanie Na_2CO_3 z roztworu NaOH wymaga dwóch oddzielnych operacji technologicznych. Roztwór nasycony dwutlenkiem węgla, zawierający $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o stężeniu

2

poniżej punktu krystalizacji tej soli, odparowuje się w wyparce - krystalizatorze, doprowadzając jednocześnie roztwór zawierający wodorotlenek sodowy. W następnej operacji technologicznej roztwór ten nasycy się dwutlenkiem węgla w takim stopniu, ażeby nie nastąpiła krystalizacja jednowodzianu węglanu sodowego. Wymaga to zastosowania dostatecznie nawilgoconego gazu karbonizacyjnego, bądź też dodawania wody lub pary wodnej do wieży karbonizacyjnej, gdyż zawartość wody w karbonizowanym ługu odprowadzanym z wieży karbonizacyjnej musi być utrzymana na stałym poziomie. Przy takim sposobie postępowania należy więc do czynnika nasycającego dodać znaczną ilość pary, aby był on w podanym zakresie temperatur w odróżnieniu od ługu macierzystego nasycony wodą.

Według szwajcarskiego opisu patentowego nr 247 708 ług sodowy z elektrolizerów rtęciowych o zawartości 600–800 g wodorotlenku sodowego w litrze nasycy się dwutlenkiem węgla, dopóki zawartość wodorotlenku sodowego nie spadnie do 350–550 g/l. W celu wytrącenia utworzonego $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, roztwór oziębia się do temperatury 25°C. Po oddzieleniu sody otrzymuje się ług sodowy o zawartości 20–30 g Na_2CO_3 /l; który wykorzystuje się bez dalszej przeróbki. Opisanym sposobem można więc tylko część wyprodukowanego ługu sodowego przeprowadzić w sodę.

Trudności związanych z wytrąceniem węglanu sodowego unika się według innych znanych sposobów przez nasycanie ługu sodowego dwutlenkiem węgla aż do wykrystalizowania wodorowęglanu sodowego, który następnie przeprowadza się w sodę na drodze kalcynacji. W ten sposób wytrąca się wodorowęglan sodowy według opisu patentowego Niemieckiej

Republiki Federalnej nr 1 188 059, szwedzkiego opisu patentowego nr 88 181, szwajcarskiego opisu patentowego nr 253 010, brytyjskiego opisu patentowego nr 811 053 oraz opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2 383 674, 2 842 489 i 2 792 283.

Żaden ze znanych sposobów nie umożliwia całkowitego przeprowadzenia ługu sodowego w jednostopniowym procesie nasycania dwutlenkiem węgla w monohydrat węglanu sodowego, z którego po kalcynowaniu otrzymuje się gospodarczo przydatną ciężką sodę.

Sposób według wynalazku dotyczy procesu, w którym przez jednostopniowe nasycanie ługu sodowego dwutlenkiem węgla otrzymuje się węglan sodowy w postaci grubokrystalicznego monohydratu węglanu sodowego (który stanowi substrat przy produkcji ciężkiej sody) lub bezwodnego węglanu sodowego.

W sposobie według wynalazku węglan sodowy otrzymuje się w reakcji wymiany między wodnym roztworem wodorotlenku sodowego i gazami zawierającymi dwutlenek węgla. W sposobie tym do nasycanego roztworu węglanu sodowego wprowadza się 20–60%-owy, korzystnie 45–50%-owy wodny roztwór wodorotlenku sodowego oraz gaz zawierający dwutlenek węgla w takim stosunku ilościowym, aby mieszanina reakcyjna zawierała nadmiar do 25% wagowych, korzystnie 2–8% wagowych, wolnego wodorotlenku sodowego, mieszanie reakcyjne doprowadza się do takiej temperatury, aby różnica między ciśnieniami cząstkowymi pary wodnej w gazie zawierającym dwutlenek węgla i w mieszaninie reakcyjnej była wystarczająca do odprowadzenia w postaci pary wraz z gazami odpadkowymi całkowitej ilości wody wprowadzonej razem z ługiem sodowym, powstającą zawiesinę kryształów odprowadza się w sposób ciągły z mieszaniny reakcyjnej, z zawiesiny oddziela się krystaliczny węglan sodowy, a ług macierzysty zwraca się do mieszaniny reakcyjnej.

Temperaturę mieszaniny reakcyjnej reguluje się przez odpowiedni dobór temperatury wprowadzonego gazu z dwutlenkiem węgla oraz temperatury ługu sodowego, bądź też przez ogrzewanie przeponowe, przy czym ustala się temperaturę, w której wraz z gazami odpadkowymi usuwanymi ze środowiska reakcji odpędza się również wodę wprowadzoną do mieszaniny reakcyjnej wraz z ługiem sodowym.

W sposobie według wynalazku pęcherzyki gazu zawierającego dwutlenek węgla, unosząc się w mieszaninie reakcyjnej, tak długo nasyca się parą wodną, aż praktycznie ustali się w gazie to samo ciśnienie cząstkowe pary wodnej co w mieszaninie reakcyjnej. W przypadku występowania dużej ilości gazu odpadkowego, np. gdy stosuje się gaz ubogi pod względem zawartości dwutlenku węgla, jak spaliny, należy odpowiednio zachować mniejszą różnicę ciśnień cząstkowych pary wodnej aniżeli wtedy, gdy stosuje się gaz bogaty w dwutlenek węgla o stosunkowo niskim udziale gazu odpadkowego. Wymaganą temperaturę, która odpowiada określonemu ciśnieniu cząstkowemu pary wodnej nad nasycanym roztworem węglanu sodowego, znaleźć można np. w *Dans Lax "Taschenbuch für Chemiker und Physiker"* na stronie 895.

W praktyce z podanej wyżej lub innej odpowiedniej tablicy określa się dla wybranego ciśnienia cząstkowego pary wodnej odpowiedni zakres temperatury. W granicach tego zakresu ustala się drogą prostych prób dokładną temperaturę, stanowiącą temperaturę, w której zwierciadło cieczy w reaktorze utrzymuje się na stałym poziomie.

Gdy natomiast sposobem według wynalazku zamierza się otrzymać węglan sodowy-monohydrat, to temperaturę mie-

szaniny reakcyjnej należy tak wyregulować, aby leżała w granicach między temperaturą 35°C i temperaturą, w której monohydrat w zależności od ilości NaOH w roztworze przechodzi w bezwodny węglan.

Najbardziej celowe jest prowadzenie reakcji w mieszalniku z przeponowym ogrzewaniem, na przykład w dyspergatorze do którego przez odpowiednie urządzenie, wmontowane w dnie naczynia, wprowadza się gaz z dwutlenkiem węgla w postaci bardzo drobnych pęcherzyków. Jako gazy zawierające dwutlenek węgla stosuje się przede wszystkim gazy spalinowe, jak również 40–60%-owy kwas węglowy, który stosuje się zazwyczaj w konwencjonalnym procesie produkcji sody metodą Solvay'a, wreszcie inne gazy techniczne zawierające CO₂.

Jako ług sodowy stosuje się korzystnie 45–50%-owy ług z elektrolizera rtęciowego. Można także przerabiać odprowadzany ług z elektrolizera przeponowego, pod warunkiem, że nieznaczna zawartość współstrąconego chlorku sodowego nie przeszkadza w dalszej przeróbce sody otrzymanej sposobem według wynalazku. Zanieczyszczenia nagromadzone w ługu macierzystym można usunąć w razie potrzeby, oddzielając część ługu macierzystego i oddzielnie ją przerabiając. Na podstawie założonej prężności pary wodnej w mieszaninie reakcyjnej, można dowolnie regulować wytrącanie jednowodnego węglanu sodowego lub też bezwodnego węglanu sodowego, dobierając odpowiednio stężenia wolnego ługu sodowego w mieszaninie reakcyjnej i odpowiedni zakres temperatury.

Doboru odpowiedniego stężenia wodorotlenku sodowego dokonuje się z diagramu trójskładnikowego układu wodawęglan sodowy-wodorotlenek sodowy, opisanego np. w publikacji Z. Hostaleka, *Chem. Listy* 50(1956), str. 716–720, układ NaOH–Na₂CO₃–H₂O. Dozowanie ługu sodowego oraz gazu zawierającego dwutlenek węgla należy tak wyregulować, aby zapobiec możliwości wykrywania Na₂CO₃·nH₂O. W celu uzyskania grubokrystalicznego jednowodnego węglanu sodowego zaleca się utrzymać nadmiar wodorotlenku sodowego, korzystnie w granicach 2–8%, lecz nadmiar ten, w zależności od temperatury, nie może przekraczać stężenia, powyżej którego trwałym związkiem w osadzie jest bezwodny węglan sodowy. Aby utrzymać wprost bezwodną sodę stosuje się – według wspomnianej publikacji Z. Hostaleka, zwłaszcza rys. 3, str. 719 – wyższe stężenie wolnego ługu macierzystego.

Osadzony w wieży karbonizacyjnej węglan sodowy odciąga się w postaci krystalicznej zawiesiny, następnie oddziela z niej węglan sodowy-monohydrat lub bezwodny węglan sodowy, np. przez odwirowanie, wreszcie odprowadza ług macierzysty z powrotem do mieszaniny reakcyjnej. Otrzymany jednowodzien można przemyć, a po kalcynowaniu daje on ciężką sodę o wymaganych własnościach.

Przykład. Dyspergator o pojemności użytecznej 350 l, zaopatrzony w mieszadło, zawiera 300 kg roztworu sody nasycanej w temperaturze 70°C (31% Na₂CO₃). Przez roztwór przepuszcza się 82 Nm³/godz. spalin zawierających 12% objętościowych CO₂, spaliny przemyte wstępnie w skruberze roztworem NaHCO₃ i doprowadzone do temperatury 20°C. Jednocześnie dodaje się 44 kg/godzinę 50%-owego ługu sodowego. Aby utrzymać w dyspergatorze stały poziom cieczy nastawia się przeponowe ogrzewanie mieszaniny na temperaturę około 72°C.

Zawartość wolnego NaOH w roztworze wzrasta w ciągu 1 godziny do 2% i następnie utrzymuje się na niezmiennym poziomie. Po upływie 2 godzin odciąga się z dna dyspergatora 100 kg/godzinę zawiesiny krystalicznej, którą z kolei od-

wirowuje się. Otrzymuje się średnio 36,5 kG/godz. odwirowanego wilgotnego $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ o zawartości wilgoci 2,5 kG/godzinę co odpowiada niemal ilościowej wydajności.

Zaabsorbowany powierzchniowo ług macierzysty usuwa się, przemywając $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ czystym roztworem sody, nasyconym w temperaturze 70°C , w ilości 2,5 kG/godzinę zaś połączone przesącze odprowadza się z powrotem do dyspergatora. Przemyty $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ suszy się w temperaturze 200°C , przeprowadzając go w bezwodny Na_2CO_3 ; otrzymano znakomitą ciężką sodę o ciężarze nasypowym od 1,1 do 1,2 kG/l.

Zastrzeżenia patentowe

1. Ciągły sposób wytwarzania węglanu sodowego na drodze reakcji wodnego roztworu wodorotlenku sodowego z gazami zawierającymi dwutlenek węgla, znamienny tym, że do nasyconego roztworu węglanu sodowego wprowadza się

20–60%-owy, korzystnie 45–50%-owy wodny roztwór wodorotlenku sodowego oraz gaz zawierający dwutlenek węgla w takim stosunku ilościowym, aby mieszanina reakcyjna zawierała nadmiar do 25% wagowych, korzystnie 2–8% wagowych wolnego wodorotlenku sodowego, mieszaninę reakcyjną doprowadza się do takiej temperatury, aby różnica między ciśnieniami cząstkowymi pary wodnej w gazie zawierającym dwutlenek węgla i w mieszaninie reakcyjnej była wystarczająca do odprowadzania w postaci pary wraz z gazami odpadkowymi całkowitej ilości wody wprowadzanej razem z ługiem sodowym, powstającą zawiesinę usuwa się w ciągły sposób z mieszaniny reakcyjnej, z zawiesiny tej oddziela się krystaliczny węglan sodowy, a ług macierzysty zwraca się do mieszaniny reakcyjnej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że jako wodny roztwór wodorotlenku sodowego stosuje się ług sodowy otrzymany na drodze elektrolizy w elektrolizerze rtęciowym.