



(10) **DE 10 2012 003 485 B3** 2013.06.20

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2012 003 485.7**
(22) Anmeldetag: **21.02.2012**
(43) Offenlegungstag: –
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **20.06.2013**

(51) Int Cl.: **C01D 7/10 (2012.01)**

Innerhalb von drei Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(30) Unionspriorität:
61/578,162 **20.12.2011** **US**

(73) Patentinhaber:
Solvay S.A., Brüssel/Bruxelles, BE

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538, München, DE

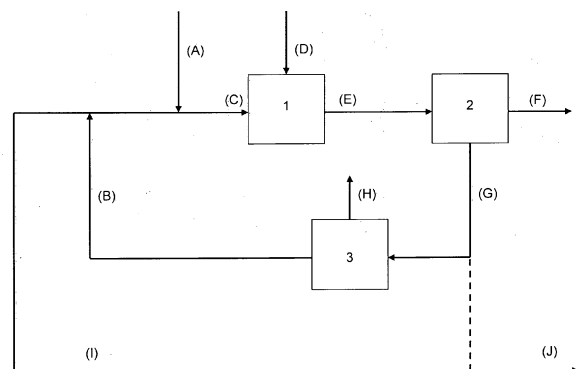
(72) Erfinder:
Walravens, Hugo, Meise, BE; Allen, Kurt, Green River, Wy., US; Chau, Thoi-Dai, 53545, Ockenfels, DE; Vandendoren, Alain, Brüssel, BE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:

US **7 507 388** **B2**
US **2010 / 0 066 153** **A1**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von Natriumbicarbonat**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zum Herstellen von Natriumbicarbonat aus einem natriumcarbonathaltigen Strom (A), der Natriumcarbonat und mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz bei einer Konzentration $C_i(A)$ umfasst, umfassend die folgenden Schritte: a) Mischen des natriumcarbonathaltigen Stroms (A) mit mindestens einem Teil eines Stroms (B) zum Herstellen eines Stroms (C), b) Bicarbonisieren des Stroms (C) mit einem Gas (D), umfassend CO_2 zum Herstellen einer wässrigen Suspension (E), umfassend Kristalle (F), die Natriumbicarbonatkristalle umfassen, c) Trennen der wässrigen Suspension (E) zum Erhalten der Kristalle (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle einerseits und eine wässrige Mutterlauge (G) andererseits, d) teilweise Debicarbonisieren mindestens eines Teils der wässrigen Mutterlauge (G) und Entfernen eines Teils des Wassers des mindestens einen Teils der Mutterlauge (G), um den Strom (B) mit mindestens einer Verunreinigung von wasserlöslichem Salz von Alkalimetall bei einer Konzentration $C_f(B)$ und ein optionales Gas (H) zu erhalten, e) Rückführen mindestens eines Teils des Stroms (B) zu Schritt a), sodass das Verhältnis der Konzentrationen $C_f(B)/C_i(A)$ der mindestens einen Verunreinigung von wasserlöslichem Salz von Alkalimetall mindestens: 1,4, vorteilhaft mindestens 2, vorteilhafter mindestens 4 und noch vorteilhafter 7 beträgt, und f) Entfernen des Restes (I) des Stroms (B) oder eines Restes (J) der wässrigen Mutterlauge (G) zum weiteren Verarbeiten.



Beschreibung

GEBIET DER ERFINDUNG

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Natriumbicarbonat aus einem natriumcarbonathaltigen Strom, der Natriumcarbonat und mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz umfasst, wobei gleichzeitig eine Endmenge einer Spülflüssigkeit, die zur Herstellung des Natriumbicarbonats benötigt wird, minimiert wird, sowie auch der mit der Spülflüssigkeit verbundene Verlust von alkalisches Natrium minimiert wird.

ALLGEMEINER STAND DER TECHNIK

[0002] Natriumbicarbonat (NaHCO_3) ist eine milde alkalische Verbindung für viele verschiedene Anwendungen, darunter Lebensmittel, Tierfutter, Rauchgasbehandlung und chemische Industrien. Laut Schätzungen betrug die weltweite Produktion von Natriumbicarbonat im Jahr 2008 2,8 Millionen Tonnen. Der Großteil der Produktion wird aus natürlichem und synthetischem Natriumcarbonat (Na_2CO_3) gewonnen. Die Natriumbicarbonatherstellung erfolgt hauptsächlich durch die Carbonisierung einer wässrigen Natriumcarbonatlösung mit gasförmigem CO_2 . Die wässrige Natriumcarbonatlösung kann aus gereinigtem Natriumcarbonat gelöst in Wasser oder aus einer teilweise decarbonisierten Aufschlämmung von rohem Natriumbicarbonat aus dem Solvay-Verfahren oder einer Natriumcarbonatlösung stammen, die einem Natriumcarbonat-Kristallisator entnommen wird, der mit Lösungen gespeist wird, die aus Trona- oder Nahcolit-Erzen gewonnen werden.

[0003] Wenn Natriumbicarbonat aus festem raffinierten Natriumcarbonat hergestellt ist, ist der Gehalt an Natriumcarbonat in Verunreinigungen wie wasserlöslichen Alkalimetallsalzen niedrig genug, sodass diese Verunreinigungen aus dem Natriumbicarbonatverfahren mit dem Natriumbicarbonat-Endprodukt effizient extrahiert werden können. Daher wird in dem entsprechenden Natriumbicarbonatverfahren keine spezifische Spülflüssigkeit solcher Verunreinigungen benötigt.

[0004] Wenn das Natriumbicarbonat jedoch aus Natriumcarbonatströmen entweder aus synthetischem Soda (Solvay-Verfahren oder das daraus abgeleitete Hou-Verfahren) oder aus Natursoda (Verfahren mit Trona oder Nahcolit) hergestellt ist, enthalten diese Natriumcarbonatströme höhere Mengen löslicher Verunreinigungen, und eine Spülflüssigkeit wird benötigt, um den Grad der Verunreinigungen in dem Natriumbicarbonatverfahren zu verringern. Diese Spülflüssigkeitsmengen sind im Allgemeinen groß und werden in das entsprechende Natriumcarbonatverfahren zurückgeführt oder in große Absetzbecken eingeleitet, wie in den Verfahren, die in US 7 507 388 B2 oder in US 2009/0291038 A1 oder in US 2011/0112298 A1 beschrieben sind.

[0005] Neben Natriumbicarbonat ist Natriumcarbonat, auch als Soda bezeichnet, mit einer Gesamtproduktion von 48 Millionen Tonnen im Jahr 2008 ein Alkali-Grundstoff, der weltweit in großen Mengen hergestellt und vor allem in der Glas-, Chemikalien, Reinigungsmittelindustrie und auch in der Industrie der Natriumbicarbonatproduktion verwendet wird. Die wichtigsten Verfahren für die Natriumcarbonat-Herstellung sind das Solvay-Ammoniaksyntheseverfahren, das Ammoniumchlorid-Verfahren (Hou-Verfahren), das aus dem Solvay-Verfahren abgeleitet ist, und das Trona-Verfahren.

[0006] Trona-Erz ist ein Mineral, das bis zu 99% Natriumsesquicarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) enthält. Soda auf Trona-Basis wird aus Trona-Erz-Ablagerungen des Green River (Wyoming), der Türkei, China und Kenia erhalten, entweder durch herkömmliche Untertagebergbautechniken, Untertagelaugung oder Seewasseraufbereitung. Das tronabasierte Natriumcarbonat aus Wyoming stellte ungefähr 90% der gesamten US-Sodaherstellung dar.

[0007] Eine typische Trona-Erz-Analyse aus dem Green River sieht wie folgt aus:

TABELLE 1

Bestandteil	Gewichtsprozent
Na_2CO_3	43,6
NaHCO_3	34,5
H_2O (kristallin und freie Feuchtigkeit)	15,4
NaCl	0,01

Na ₂ SO ₄	0,01
Fe ₂ O ₃	0,14
Schwebstoffe	6,3
Organische Stoffe	0,3

[0008] Trona-Ablagerungen enthalten verschiedene stark lösliche Verunreinigungen wie Alkalimetallhalogenide (Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Natriumfluorid...), Alkalimetallsulfate (Natriumsulfat, Kaliumsulfat...), Alkalimetallnitrate (Natriumnitrate, Kaliumnitrate...), Alkalimetallborate, Alkalimetallphosphate, usw. Diese stark löslichen Verunreinigungen finden sich zu unterschiedlichen Anteilen je nach geografischer Lage der Ablagerungen. Insbesondere können Natriumchlorid und Natriumsulfat mehrere Prozente oder mehrere zehn Prozente Trona-Erz repräsentieren, je nach geografischer Lage.

[0009] Trona-Ablagerungen weisen auch gering lösliche Mineralien oder organische Verunreinigungen auf. Beispiele von gering löslichen Mineralien sind: Alkalimetall und Erdalkalimetallsilicate, Aluminate, Titanate, Vanadate, metallische Verbindungen und Salze.

[0010] Die organischen Verunreinigungen stammen aus organischen Sedimenten, die während der Formation der Ablagerungen aufgenommen wurden und während der geologischen Alterung häufig Ölschiefer gebildet haben. Sowohl mineralische als auch organische lösliche Verunreinigungen können teilweise auch während der Trona-Verarbeitung untertage oder bei Arbeiten über Tage erzeugt werden. Insbesondere Wärmebehandlungen wie Kalzinierung verstärken im Allgemeinen die Menge einiger löslicher Verunreinigungen wie Natriumsilicate und Natriumsalze aus organischen Verbindungen durch thermische Verseifung.

[0011] Andere „nicht lösliche“ oder sehr gering wasserlösliche Mineralverunreinigungen, die in Trona- oder nahe Trona-Ablagerungen zu finden sind, sind im Allgemeinen Mischungen aus verschiedenen Mineralien, wobei die häufigsten Calcit, Dolomit, Pirssonit, Zeolith, Feldspat, Lehmmineralien, Eisen-/Aluminiumsilicate und Calciumsulfat sind.

[0012] Zwei im Stand der Technik gut bekannte Haupttechniken werden angewendet, um Trona-Erz aus Trona-Erz-Ablagerungen zu gewinnen. Die erste Technik ist eine mechanische Bergbautechnik, auch traditioneller Bergbau genannt, beispielsweise ein Schacht- oder Säulenplattenbetrieb oder ein Strebenbetrieb. Die zweite Technik ist die Rückgewinnung durch Untertagelaugung, wobei Trona in Wasser gelöst und als Lösung wiedergewonnen wird.

[0013] Zu den verschiedenen Arten und Weisen, wie Natriumcarbonat aus Trona-Erz gewonnen werden kann, das andere Salze und Verunreinigungen enthält, zählt das am weitesten verbreitete so genannte „Monohydrat-Verfahren“. In dem Verfahren wird ein abgebautes Trona-Erz zerstoßen, dann zu rohem Natriumcarbonat kalzinieren, mit Wasser gelaugt und die resultierende Wasserlösung gereinigt und in einen Kristallisator eingeleitet, in dem die reinen Natriumcarbonat-Monohydrat-Kristalle kristallisiert werden. Die Monohydrat-Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt und dann zu wasserfreiem Natriumcarbonat getrocknet. Ein Großteil der Mutterlauge wird in den Kristallisator zurückgeführt. Dennoch tendieren die löslichen Verunreinigungen, die in dem Trona-Erz enthalten sind, dazu, sich in dem Kristallisator anzusammeln. Um die Bildung von Verunreinigungen zu verhindern, muss die Mutterlauge gespült werden. Die Spüllauge, die für industrielle Monohydrat-Anlagen erhebliche Mengen darstellt, wird üblicherweise in ein Verdampfungsbecken geleitet, das auch Absetzbecken genannt wird. Die bedeutende Menge Alkali, das in der Spüllauge enthalten ist, geht folglich verloren. Des Weiteren führt das Lager großer Mengen von Spüllauge in Verdampfungsbecken aufgrund der nur geringen Verfügbarkeit von neuen Lagerbereichen zu Umweltproblemen.

[0014] Varianten zum Herstellen von Natriumcarbonat aus Trona-Erz, insbesondere bei Verwendung der Untertagelaugung sind:

- entweder die Kristallisation von raffiniertem Natriumsesquicarbonat (Sesqui) nach dem Verdampfen von Wasser, dann Kalzinieren von Natriumsesqui zu Soda;
- oder alternativ die Wärmezersetzung (mit Dampf) oder chemisches Kalzinieren (mit kaustischer Soda) des gelösten Natriumbicarbonats zum Umwandeln davon in gelöstes Natriumcarbonat, dann Verdampfen des Wassers zum Kristallisieren zu einem reinen Natriumcarbonat-Monohydrat.

[0015] In diesen Varianten tendieren die löslichen Verunreinigungen, die in dem Trona-Erz enthalten sind, dazu, sich auch in dem Sesqui- oder Monohydrat-Kristallisatoren anzusammeln. Um die Bildung von Verun-

reinigungen zu vermeiden, müssen auch die Mutterlaugen gespült werden, was die gleichen Umweltprobleme in den Verdampfungsbecken wie in dem Monohydrat-Verfahren verursacht.

[0016] Verschiedene technische Alternativen wurden vorgeschlagen, um die Spülflüssigkeitsmenge aus den Soda-Anlagen zu reduzieren.

[0017] US 2003/0143149 A1 offenbart ein Verfahren zum Wiedergewinnen von natriumbasierten Chemikalien aus Natriumcarbonatströmen wie Spülflüssigkeiten und Abwasserströme unter Verwendung eines Natriumcarbonat-Decahydrat-Kristallisators, aus dem gereinigtes Decahydrat wiedergewonnen und zu einem Monohydrat-Kristallisor zurückgeführt wird und eine Spülflüssigkeit, die in einer Verunreinigung wie Natriumsulfat konzentriert ist, entsorgt wird. Dennoch ist der Spülflüssigkeitsreduktionsfaktor dieses Verfahrens beschränkt, da, wenn hohe Konzentrationen von Verunreinigungen erreicht werden, Natriumcarbonat und Natriumsulfat decahydrierte Mischsalze bilden. Wenn hohe Mengen von Natriumsulfat zum Carbonat-Monohydrat-Kristallisor zurückgeführt werden, erzeugen sie Burkeit-Kristalle ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$), die sich auf die Qualität des Natriumcarbonat-Monohydrats negativ auswirken.

[0018] Die US 2004/0057892 A1 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines Natriumcarbonats und -bicarbonats, in dem eine Spüllauge aus einem Monohydrat-Natriumcarbonat-Kristallisor in einen Natriumcarbonat-Decahydrat-Kristallisor eingeleitet wird und die gereinigten Decahydrat-Kristalle in Natriumbicarbonat umgewandelt werden. Es wurde beobachtet, dass dieses Verfahren nicht wirksam ist, wenn die Spüllauge je nach Trona-Quelle einen hohen Grad an Verunreinigungen enthält. Eine hohe Konzentration von Natriumchlorid in der Spüllauge verhindert die reibungslose Kristallisation von Natriumcarbonat-Decahydrat.

[0019] Die US 2 926 995 A offenbart ein Verfahren zum Herstellen von Natriumbicarbonatkristallen aus Natriumcarbonatlösungen enthaltend Natriumchlorid aus kaustischen Soda-Chlor-Elektrolysezellen.

[0020] Die US 7 507 388 B2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Natriumcarbonat und -bicarbonat aus einer vorgereinigten Lösung, umfassend Bicarbonat, das zunächst teilweise decarbonisiert wird und dann sowohl in einer Natriumbicarbonat-Anlage als auch in einer Natriumcarbonat-Monohydrat-Anlage verwendet wird. Der Spülstrom des Natriumcarbonat-Monohydrat-Kristallisators wird entweder in eine gemischte Natriumcarbonat-Decahydrat- und Natriumsesquicarbonat-Anlage geschickt, wobei das resultierende Filtrat als Endspülflüssigkeit des Verfahrens entsorgt wird oder nach der Verdünnung in eine Leichtsoda-Anlage, umfassend einen Zwischenschritt der Natriumbicarbonat-Carbonisierung geschickt wird, wobei das Bicarbonat von dem Filtrat getrennt und das Filtrat ebenfalls als Endspülflüssigkeit entsorgt wird. Die gelehrten Gesamtmengen der erzeugten Spülflüssigkeiten sind sehr hoch (1,28 t Spülflüssigkeit pro Tonne Schwersoda) und entsprechen 6 bis 15 Gewichtsprozent des gereinigten Natriumcarbonats pro Tonne hergestellter Schwersoda.

[0021] Die US 2009/0291038 A1 (Solvay) offenbart ein Verfahren zur gemeinsamen Herstellung von Natriumcarbonat- und Natriumbicarbonatkristallen, nach dem ein festes Pulver aus dem Natriumsesquicarbonat wie kalzinierte Trona in Wasser gelöst wird und die resultierende Wasserlösung in einen Kristallisor eingeleitet wird, wobei Natriumcarbonatkristalle und eine Mutterlauge hergestellt werden, wobei ein Teil der Mutterlauge aus dem Kristallisor entnommen wird (Spülflüssigkeit des Natriumcarbonat-Kristallisators) und carbonisiert (carboniert) wird, um wertvolle Natriumbicarbonatkristalle und eine zweite Mutterlauge herzustellen, wobei die zweite Mutterlauge optional decarbonisiert (decarboniert) wird und dann in ein Vorratsbecken gegeben wird. In diesem Dokument wird gelehrt, dass die für die Natriumbicarbonatkristallisation verwendete Mutterlauge vorzugsweise mindestens 175 g/kg Natriumcarbonat enthalten sollte und nicht mehr als 60 g/kg Natriumchlorid, und nicht mehr als 20 g/kg Natriumsulfat. Folglich ist der Spülflüssigkeitsgehalt von Natriumalkali (Carbonat oder Bicarbonat), das in ein Becken gegeben wird, im Vergleich zu einer Decahydrat-Behandlung der Spülflüssigkeit geringer, aber immer noch bedeutsam und stellt wichtige Mengen dar, die in die Becken gespeist werden. Darüber hinaus bildet die natriumbicarbonatreiche Endspülflüssigkeit in den Verdampfungsbecken einen Feststoff, der härter und weniger leicht zu sammeln und zu der Sodaanlage zurückzuführen ist, da er weniger Natriumcarbonat-Decahydrat-Kristalle umfasst, die leicht zu schmelzen sind, und mehr harte Natriumsesquicarbonat- und Natriumbicarbonatkristalle, die nicht schmelzen.

[0022] Die US 2011/112298 A1 offenbart ein Verfahren zum Verlängern der Lebenszeit von Absetzbecken aus Spülströmen, die Natriumcarbonat enthalten, wobei der Spülstrom mit gasförmigem Kohlendioxid behandelt wird, ähnlich wie in dem Verfahren der US 2009/0291038 A1, um Natriumbicarbonat oder Natriumsesquicarbonat herzustellen, bevor er in das Becken geleitet wird. Das hergestellte Natriumbicarbonat kann vor der Einleitung des behandelten Spülstroms in die Absetzbecken wiedergewonnen werden oder nach der Ablagerung in dem Becken wiedergewonnen werden. Das Dokument sagt nichts über die weitere Beurteilung der er-

haltenen wässrigen Spülflüssigkeit, wenn das Natriumbicarbonat wiedergewonnen wird. Darüber hinaus bildet die natriumbicarbonatreiche Endspülflüssigkeit, wie in dem Verfahren in US 2009/0291038 A1 beschrieben, in den Verdampfungsbecken einen Feststoff, der härter und weniger leicht zu sammeln und zu der Sodaanlage zurückzuführen ist, da er weniger Natriumcarbonat-Decahydrat-Kristalle umfasst, die leicht zu schmelzen sind, und mehr harte Natriumsesquicarbonat- und Natriumbicarbonatkristalle, die nicht schmelzen.

[0023] Dennoch besteht unter Berücksichtigung einer nachhaltigen Entwicklung immer noch ein Bedarf in der Natriumcarbonat- und -bicarbonatindustrie, die Spülflüssigkeitsmenge weiter zu reduzieren und den Alkaliverlust auf einfache Art und Weise zu reduzieren, ohne die Betriebsbedingungen der damit verknüpften Verfahren in irgendeiner Form zu beeinträchtigen.

KURZDARSTELLUNG DER ERFINDUNG

[0024] Dementsprechend betrifft die Erfindung ein Verfahren zum Herstellen von Natriumbicarbonat aus einem natriumcarbonathaltigen Strom (A), der Natriumcarbonat und mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz bei einer Konzentration $C_i(A)$ umfasst, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Mischen des natriumcarbonathaltigen Stroms (A) mit mindestens einem Teil eines Stroms (B) zum Herstellen eines Stroms (C),
- b) Bicarbonisieren des Stroms (C) mit einem Gas (D), umfassend CO_2 zum Herstellen einer wässrigen Suspension (E), umfassend Kristalle (F), die Natriumbicarbonatkristalle umfassen,
- c) Trennen der wässrigen Suspension (E) zum Erhalten von Kristallen (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle einerseits und eine wässrige Mutterlauge (G) andererseits,
- d) teilweise Debicarbonisieren mindestens eines Teils der wässrigen Mutterlauge (G) und Entfernen eines Teils des Wassers des mindestens einen Teils der Mutterlauge (G), um den Strom (B) mit mindestens einer Verunreinigung von wasserlöslichem Salz von Alkalimetall bei einer Konzentration $C_f(B)$ und ein optionales Gas (H) zu erhalten,
- e) Rückführen mindestens eines Teils des Stroms (B) zu Schritt a), sodass das Verhältnis der Konzentrationen $C_f(B)/C_i(A)$ der mindestens einen Verunreinigung von wasserlöslichem Salz von Alkalimetall mindestens: 1,4, vorteilhaft mindestens 2, vorteilhafter mindestens 4 und noch vorteilhafter 7 beträgt, und
- f) Entfernen des Restes (I) des Stroms (B) oder des Restes (J) der Mutterlauge (G) zum weiteren Verarbeiten.

[0025] Ein erster Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Menge des Alkaliverlustes in der Spülflüssigkeit eines Natriumbicarbonatverfahrens oder eines Natriumcarbonatverfahrens auf problemlose und kostengünstige Weise beträchtlich reduziert wird.

[0026] Ein zweiter Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass diese für ein großes Spektrum löslicher Verunreinigungen und einen breiten Bereich an Konzentration von Verunreinigungen wirksam ist.

[0027] Ein dritter Vorteil des Verfahrens der vorliegenden Erfindung, der mit dem zweiten Vorteil verknüpft ist, besteht darin, dass es die Verwendung von Natriumcarbonatströmen entweder aus synthetischen Natriumcarbonatverfahren oder aus natürlichen Natriumcarbonatverfahren ermöglicht.

[0028] Ein vierter Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass das erhaltene technische Natriumbicarbonat weniger wasserlösliche Verunreinigungen enthält als das Natriumcarbonat, das unter den gleichen Bedingungen einer wasserlöslichen Konzentration von Verunreinigungen hergestellt worden wäre.

[0029] Ein fünfter Vorteil der vorliegenden Erfindung, der auch mit dem zweiten Vorteil verknüpft ist, besteht darin, dass diese ermöglicht, eine oder mehrere Trona-Ablagerungen mit unterschiedlichen Mengen an löslichen Verunreinigungen abzubauen, und gleichzeitig dazu in der Lage ist, die variierenden Mengen der Spülflüssigkeiten aus einer Soda- oder einer Natriumbicarbonat-Anlage mit dem gleichen Verfahren, wie in der vorliegenden Erfindung beschrieben, zu behandeln.

[0030] Ein sechster Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass eine endgültige Spülflüssigkeit (I) in Absetzbecken gespeist werden kann, die einen reduzierten Gehalt an Natriumbicarbonat aufweist und leichter wiederherzustellen und zu schmelzen ist, da sie weichere Decahydratkristalle und weniger harte Natriumsesquicarbonatkristalle bildet und so gegebenenfalls in einer Sodaanlage leichter wiederaufbereitet werden kann.

[0031] Ein siebter Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht in der Minimierung der Spülflüssigkeitsmenge, wobei das Verfahren entweder für das Trockenkochen der Spülflüssigkeit oder für sehr kleine Verdampfungsbecken oder zum erneuten Einspritzen der Spülflüssigkeit in die erschöpften Hohlräume vorbereitet wird.

[0032] Ein achter Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass eine Endspülflüssigkeit aus einem Sodaverfahren oder einem Natriumbicarbonatverfahren entfernt werden kann, die einen reduzierten Gehalt an alkalischem Natrium aufweist und reich an natürlichen Salzen wie Natriumchlorid oder -sulfat ist, die ursprünglich aus dem Meer stammen können und die nach Verdünnung wieder ins Meer zurückgeführt werden können.

[0033] Ein neunter Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Größe der Anlagen und die Höhe der entsprechenden Investitionen und Verarbeitungskosten eines weiteren Verfahrens des konzentrierten Stroms (I) (oder Stroms (L) oder Stroms (J)), bei dem ein Teil der konzentrierten Verunreinigungen entfernt oder aufgewertet oder entsorgt werden soll, verringert werden.

[0034] Ein zehnter Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht in der Möglichkeit der Reduzierung des Wasserverbrauchs für die Soda-Herstellung und/oder Natriumbicarbonat-Herstellung durch die Wiedergewinnung davon als Kondensate aus Verdampfern entweder zur Rückführung davon in eine kalzinierte Trona-Lauge oder in eine Trona-Untertagelaugung.

[0035] Ein elfter Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Herstellung von wertvollem technischen Natriumbicarbonat aus Natrium-Alkaliströmen, umfassend Verunreinigungen erhöht werden kann.

[0036] Ein zwölfter Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass das erhaltene technische Natriumbicarbonat trotz der hohen Konzentration an Verunreinigungen sehr gut für spezifische Verwendungen wie die Reduzierung von Rauchgasen geeignet ist.

KURZBESCHREIBUNG DER ZEICHNUNGEN

[0037] Es zeigen:

[0038] [Fig. 1](#): ein Flussdiagramm, das schematisch das Verfahren der vorliegenden Erfindung darstellt.

[0039] [Fig. 2](#): ein Flussdiagramm eines Verfahrens gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung.

[0040] Die unten zitierten Bezugszeichen und -buchstaben beziehen sich auf die beiliegenden Zeichnungen.

DEFINITIONEN

[0041] Für den Zweck der vorliegenden Beschreibung sollen bestimmte Begriffe die folgenden Bedeutungen besitzen.

[0042] Der Begriff „Spülflüssigkeit“ bezieht sich auf einen Strom, der aus einem Teil eines Verfahrens zur Einschränkung der Konzentration an Verunreinigungen in diesem Verfahren entnommen wird.

[0043] Der Begriff „Verunreinigung“ bezieht sich auf eine Verbindung, die nicht das herzustellende Natriumcarbonat und/oder Natriumbicarbonat ist.

[0044] Der Begriff „Löslichkeit“ bezieht sich auf die Wasserlöslichkeit einer Verbindung in einer wässrigen Lösung.

[0045] Der Begriff „Carbonisieren“ bezieht sich auf den Vorgang der Erhöhung der Menge an Carbonat insgesamt (Carbonat und Bicarbonat) eines Stroms.

[0046] Der Begriff „Decarbonisieren“ bezieht sich auf den Vorgang der Verringerung der Menge an Carbonat insgesamt (Carbonat und Bicarbonat) eines Stroms.

[0047] Der Begriff „Bicarbonisieren“ bezieht sich auf den Vorgang der Erhöhung der Menge an Bicarbonat eines Stroms.

[0048] Der Begriff „Decarbonisieren“ bezieht sich auf den Vorgang der Verringerung der Menge an Bicarbonat eines Stroms.

AUSFÜHRLICHE BESCHREIBUNG DER BEVORZUGTEN AUSFÜHRUNGSFORMEN

[0049] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen von Natriumbicarbonat aus einem natriumcarbonathaltigen Strom (A), der Natriumcarbonat und mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz bei einer Konzentration $C_i(A)$ umfasst, umfassend die folgenden Schritte:

- a) Mischen des natriumcarbonathaltigen Stroms (A) mit mindestens einem Teil eines Stroms (B) zum Herstellen eines Stroms (C),
- b) Bicarbonisieren des Stroms (C) mit einem Gas (D), umfassend CO_2 zum Herstellen einer wässrigen Suspension (E), umfassend Kristalle (F), die Natriumbicarbonatkristalle umfassen,
- c) Trennen der wässrigen Suspension (E) zum Erhalten von Kristallen (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle einerseits und eine wässrige Mutterlauge (G) andererseits,
- d) teilweise Decarbonisieren mindestens eines Teils der wässrigen Mutterlauge (G) und Entfernen eines Teils des Wassers des mindestens einen Teils der Mutterlauge (G), um den Strom (B) mit mindestens einer Verunreinigung von wasserlöslichem Salz von Alkalimetall bei einer Konzentration $C_f(B)$ und ein optionales Gas (H) zu erhalten,
- e) Rückführen mindestens eines Teils des Stroms (B) zu Schritt a), sodass das Verhältnis der Konzentrationen $C_f(B)/C_i(A)$ der mindestens einen Verunreinigung von wasserlöslichem Salz von Alkalimetall mindestens: 1,4, vorteilhaft mindestens 2, vorteilhafter mindestens 4 und noch vorteilhafter 7 beträgt, und
- f) Entfernen des Restes (I) des Stroms (B) oder des Restes (J) der Mutterlauge (G) zum weiteren Verarbeiten.

[0050] In der vorliegenden Erfindung ist die mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem löslichen Alkalimetallsalz im Allgemeinen ein anorganisches wasserlösliches Salz, das ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: Natriumfluorid, Natriumchlorid, Natriumbromid, Natriumiodid, Kaliumchlorid, Natriumsulfit, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumselenat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Natriumhypochlorit, Natriumchlorit, Natriumphosphat, Natriumaluminat, Natriumborat, Natriumsilicat, Natriumtitanat, Natriumvanadat und Kombinationen davon. Vorteilhafterweise ist das wasserlösliche Alkalimetallsalz ein wasserlösliches Natrium- oder Kaliumsalz, vorteilhafter ein wasserlösliches Natriumsalz.

[0051] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz Natriumchlorid (NaCl). Insbesondere hat sich das Verfahren sogar bei hohen Konzentrationen von Natriumchlorid bei mehreren zehn Gramm NaCl pro Kilogramm von Strom (B) als effizient erwiesen. Vorteilhaft beträgt die Konzentration $C_f(B)$ von Natriumchlorid vorteilhaft mindestens 130 g/kg, vorteilhafter mindestens 150 g/kg, noch vorteilhafter mindestens 170 g/kg. Die Konzentration $C_f(B)$ von Natriumchlorid (NaCl) beträgt im Allgemeinen höchstens 300 g/kg, vorzugsweise höchstens 260 g/kg, mehr bevorzugt höchstens 220 g/kg und noch mehr bevorzugt höchstens 180 g/kg.

[0052] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz Natriumsulfat (Na_2SO_4). In diesem Fall beträgt die Konzentration $C_f(B)$ von Natriumsulfat im Allgemeinen mindestens 20 g/kg, vorteilhaft mindestens 40 g/kg, vorteilhafter mindestens 80 g/kg, vorzugsweise mindestens 120 g/kg. Die Konzentration $C_f(B)$ von Natriumsulfat beträgt höchstens 200 g/kg, vorzugsweise höchstens 180 g/kg, mehr bevorzugt höchstens 160 g/kg.

[0053] Strom (A) kann auch mindestens eine andere Verunreinigung umfassen, die ausgewählt ist aus der Gruppe von teilweise wasserlöslichen Salzen von: Aluminium (Al), Silber (Ag), Arsen (As), Bismut (Bi), Cadmium (Cd), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Quecksilber (Hg), Molybdän (Mo), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Blei (Pb), Antimon (Sb), Zinn (Sn), Titan (Ti), Thallium (Tl), Zink (Zn), Vanadium (V) und Kombinationen davon. Die Konzentration bezogen auf das Gewicht in Strom (A) der entsprechenden oben erwähnten Elemente liegt im Allgemeinen im Bereich zwischen 1 ppb (part per billion = Teile pro Milliarde) bis 1000 ppm (part per million = Teile pro Million) des Elements bezogen auf das Gewicht von Strom (A). Häufiger liegen die Konzentrationen zwischen 0,1 bis 100 ppm. Solche Verunreinigungen von teilweise wasserlöslichen Salzen der oben erwähnten Elemente sind im Allgemeinen folgende: Carbonat oder Bicarbonat oder Hydroxid oder Chlorid oder Sulfat oder Nitrat oder Phosphat oder Aluminat oder Silicatesalze der entsprechenden Elemente.

[0054] Ferner hat sich das Verfahren der vorliegend beanspruchten Erfindung auch mit löslichem Alkalimetallsalz von organischen Verbindungen als effizient erwiesen, insbesondere mit löslichem Alkalimetallsalz kerogener organischer Stoffe (organische Stoffe in Ölschiefer werden als Kerogen bezeichnet). Wenn ein keroge-

ner organischer Stoff Mono-, Di- oder Mehrfach-Carbonsäuren umfasst, nimmt die Löslichkeit eines solchen organischen Stoffes zu und kann von wenigen zehn ppm bis zu mehreren Tausend ppm betragen. Daher ist die mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem löslichen Alkalimetallsalz in einer Ausführungsform des vorliegenden Verfahrens ein organisches lösliches Alkalimetallsalz. Alkohol, Ketone und Aldehydgruppen sind für eine höhere Löslichkeit der entsprechenden organischen Stoffe in einem wässrigen Natriumcarbonatstrom ebenfalls vorteilhaft.

[0055] Der natriumcarbonathaltige Strom (A) kann jeder beliebige Strom aus einem Feststoff, einer Suspension eines Feststoffes in einer wässrigen Lösung oder einer wässrigen Lösung, umfassend Natriumcarbonat sein, der zum Speisen eines Natriumbicarbonat-Kristallisators geeignet ist.

[0056] In einer ersten Variante des vorliegenden Verfahrens wird der natriumcarbonathaltige Strom (A) teilweise oder vollständig aus rohem Natriumbicarbonat aus einem synthetischen Sodaverfahren wie dem Solvay-Ammoniaksyntheseverfahren oder dem Hou-Ammoniumchloridverfahren gewonnen. Vorteilhaft ist der natriumcarbonathaltige Strom (A) eine wässrige Lösung, die teilweise oder vollständig aus einer teilweise decarbonisierten Aufschlämmung von rohem Natriumbicarbonat aus dem Solvay-Ammoniaksyntheseverfahren oder dem Hou-Ammoniumchloridverfahren gewonnen wird.

[0057] In einer zweiten Variante des vorliegenden Verfahrens wird der natriumcarbonathaltige Strom (A) teilweise oder vollständig aus Trona oder Nahocolit gewonnen. Vorzugsweise wird der natriumcarbonathaltige Strom (A) teilweise oder vollständig aus Trona gewonnen. In der vorliegenden Erfindung wird die Trona im Allgemeinen durch traditionellen Bergbau verarbeitet. Vorteilhaft kann die Trona auch durch Untertagelaugung verarbeitet werden. Wenn Trona durch Untertagelaugung verarbeitet wird, können wasserlösliche Alkalimetallsalze aufgrund von Sickerwasser in der Nähe benachbarter Erzsichten, die wasserlösliche Mineralien enthalten, in der Tat erhöht werden. Im Allgemeinen umfassen solche wasserlöslichen Mineralien insbesondere wasserlösliche Salze von Alkalimetallhalogenid (Fluoriden, Chloriden, Bromiden, Iodiden), Sulfaten, Boraten, Phosphaten, Aluminaten, Silicaten, Titanaten, Vanadaten. Dies macht die vorliegende Erfindung für die Herstellung von technischem Natriumbicarbonat aus durch Untertagelaugung verarbeiteter Trona besonders geeignet.

[0058] Der natriumcarbonathaltige Strom (A) kann auch teilweise oder vollständig aus Absetzbeckenfeststoffen, umfassend Natriumcarbonat gewonnen werden. Dies kann besonders vorteilhaft sein, wenn die berücksichtigten Absetzbeckenfeststoffe reich an Silicaten und organischen Stoffen sind, da die Natriumbicarbonatkristalle, die in Schritt b) gebildet werden, den Großteil des in dem Strom (C) vorhandenen Silicas und einen Teil der organischen Feststoffe aufnehmen, wodurch die Fließfähigkeit der Kristalle (F) verbessert wird.

[0059] In einer vorteilhaften Ausführungsform der ersten oder der zweiten Variante des vorliegenden Verfahrens ist der natriumcarbonathaltige Strom (A) eine wässrige Lösung (A'), die Natriumcarbonat umfasst.

[0060] In einer bestimmten Ausführungsform der ersten oder der zweiten Variante des vorliegenden Verfahrens wird Strom (A) aus einem Natriumcarbonat-Kristallisator entnommen. In der vorliegenden Erfindung bezieht sich der Natriumcarbonat-Kristallisator auf einen Kristallisator, in dem Kristalle, umfassend Natriumcarbonat erzeugt werden. Der Natriumcarbonat-Kristallisator ist ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus: einem wasserfreien Natriumcarbonat-Kristallisator, Monohydrat-Natriumcarbonat-Kristallisator, Heptahydrat-Natriumcarbonat-Kristallisator, Decahydrat-Natriumcarbonat-Kristallisator, Natriumsesquicarbonat-Kristallisator, einem Wegscheiderit-Kristallisator (wobei $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{NaHCO}_3$ auch als Decemit bezeichnet wird) und Kombination davon. Vorteilhaft ist Strom (A) eine wässrige Lösung (A'), die aus einem Natriumcarbonat-Kristallisator entnommen wird. Vorteilhafter ist die wässrige Lösung (A') eine Spülflüssigkeit aus einem Natriumcarbonat-Monohydrat-Kristallisator.

[0061] Daher betrifft die vorliegende Erfindung auch ein Verfahren für die gemeinsame Herstellung von Natriumcarbonat- und -bicarbonatkristallen, umfassend in einem ersten Schritt das Einleiten einer Natriumcarbonatlösung, umfassend Natriumcarbonat und mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem wasserlöslichen Alkalimetall-Salz in einen Natriumcarbonat-Kristallisator, Herstellen einer ersten wässrigen Suspension, umfassend Natriumcarbonatkristalle, Unterziehen der ersten wässrigen Suspension einer Trennung, um Kristalle zu erhalten, die einerseits Natriumcarbonat umfassen, die aufgewertet werden, und andererseits eine Mutterlauge, wobei ein Teil der Mutterlauge aus dem Natriumcarbonat-Kristallisator entnommen wird, um den natriumcarbonathaltigen Strom (A) zu bilden, der gemäß dem Verfahren zum Herstellen von Natriumbicarbonat des vorliegenden Verfahrens weiterverarbeitet wird.

[0062] In der obigen bestimmten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Natriumcarbonat-Kristallisator vorteilhaft mit einer Natriumcarbonatlösung zugeführt, die Natriumcarbonat und mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem löslichen Alkalimetallsalz bei einer Konzentration C_0 umfasst, wobei das Verhältnis der Konzentrationen $C_f(B)/C_0$ der mindestens einen Verunreinigung mindestens 14, vorteilhaft mindestens 30, vorteilhafter mindestens 60 und noch vorteilhafter mindestens 120 beträgt.

[0063] In der vorliegenden Erfindung kann der Natriumcarbonat-Kristallisator auch ein Behälter oder ein Verdampfungsbecken sein, wobei Kristalle, umfassend Natriumcarbonat-Verbindungen gebildet werden.

[0064] In einer besonderen Aus dieser am meisten bevorzugten Ausführungsform ist die wässrige Lösung (A') eine Spülflüssigkeit aus einem Natriumcarbonat-Monohydrat-Kristallisator in Kombination mit Absetzbeckenfeststoffen, die aus den Spülflüssigkeiten der Natriumcarbonat-Kristallisatoren gewonnen werden.

[0065] In einer anderen speziellen Ausführungsform der zweiten Variante der vorliegenden Erfindung ist das Verfahren der vorliegenden Erfindung gekoppelt mit dem Verfahren, das in der WO 2011/138005 A1 (Solvay) beschrieben ist, die hiermit durch Bezugnahme aufgenommen wird. In diesem Fall umfasst das Verfahren der vorliegenden Erfindung ferner:

k) Ablagern der Reste (I) von Strom (B) in einem Absetzbecken, wobei ein Teil des restlichen Natriumcarbonats in den Absetzbecken zu einer Feststoffmasse, umfassend Natriumcarbonat-Decahydrat kristallisiert und wobei eine konzentrierte Lösung (Q) gebildet wird, die Verunreinigungen ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Silicaten, Natriumchlorid, Natriumsulfat, organischen Stoffen und Kombinationen von zwei oder mehreren davon umfasst,

l) wahlweise Inkontaktbringen der Feststoffmasse mit einer Laugenlösung zum selektiven Auflösen mindestens eines Teils einer ersten Verunreinigung der in Kontakt gebrachten Masse in die Laugenlösung zum Bilden eines Sickerwassers und eines Laugenreststoffes, Sammeln des Laugenreststoffes, Auflösen mindestens eines Teils des Laugenreststoffes in einem wässrigen Medium zum Bilden einer Lauge; wahlweise Ausführen eines zweiten Schrittes zur Entfernung von Verunreinigungen, umfassend die Durchführung einer Magnesiumbehandlung zum Bilden einer behandelten Lauge, wobei die Behandlung umfasst: Zugabe einer Magnesium-Verbindung während der Auflösung des Laugenreststoffes oder Zugabe einer Magnesium-Verbindung zu der Lauge oder eines Teils davon nach der Lösung des Laugenreststoffes zum Bilden nicht wasserlöslicher Stoffe mit mindestens einem Teil einer zweiten Verunreinigung, und Führen der behandelten Lauge durch mindestens eine Trenneinheit zum Entfernen der nicht wasserlöslichen Stoffe und zum Erhalten einer gereinigten Lösung;

m) Bereitstellen der Feststoffmasse oder Lauge oder gereinigten Lösung als Ausgangsmaterial für ein Verfahren, das ein kristallines Produkt, umfassend Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, Natriumsulfit oder andere Derivate herstellt.

[0066] Der Rest (I) des Stromes (B) oder ein Teil (L) (wie in der Ausführungsform aus [Fig. 2](#) definiert) oder ein Teil (J) der Mutterlauge (G) werden in löslichen Salzen und anderen Verunreinigungen, die in dem natriumcarbonathaltigen Strom (A) vorhanden sind, konzentriert. Aus diesem Grund umfasst in einer weiteren Variante der vorliegenden Erfindung das Verfahren des Weiteren die folgenden Schritte:

n) Entsorgen des Rests (I) des Stroms (B) oder eines Teils (J) der Mutterlauge (G) oder Teil (L) der Lauge (K) in einem Untertagelaugungshohlraum oder einem erschöpften Hohlraum oder in einer Versenkung im Tiefbrunnen, oder

o) Rückführen des Rests (I) des Stroms (B) oder eines Teils (J) der Mutterlauge (G) oder eines Teils (L) der Lauge (K) in einen Untertagelaugungshohlraum oder einen erschöpften Hohlraum, und Wiedergewinnen einer wässrigen Natriumcarbonatlösung aus dem Untertagelaugungshohlraum oder aus dem erschöpften Hohlraum, wobei die wiedergewonnene wässrige Natriumcarbonatlösung Natriumchlorid und/oder Natriumsulfat umfasst mit einer Natriumchlorid- und/oder Natriumsulfatkonzentration, die geringer ist als die Konzentration von Natriumchlorid und/oder die Konzentration von Natriumsulfat in dem Rest (I) oder Teil (J) oder Teil (L).

[0067] Die Schritte n) oder o) sind besonders vorteilhaft, wenn der natriumcarbonathaltige Strom (A) teilweise oder vollständig aus Trona oder Nahcolit gewonnen wird, da so die Rückführung der löslichen Salze, die ursprünglich in dem Erz in dem Abbauhohlraum, der Mine oder dem Tiefbrunnen enthalten waren, möglich ist. Des Weiteren können die pH-Werte der Endspülungen über den Natriumbicarbonatgehalt gesteuert werden, da Natriumbicarbonat ein natürlicher pH-Puffer ist. Daher ist die Menge, die in einen solchen Hohlraum, Mine oder Tiefbrunnen zurückgeführt wird, sehr viel geringer als die Menge des ursprünglichen Erzes, das aus dem Hohlraum oder der Mine oder dem Tiefbrunnen gewonnen wurde.

[0068] Im Allgemeinen umfasst der natriumcarbonathaltige Strom (A) mindestens 15 Gewichtsprozent Natriumcarbonat, bezogen auf die trockenen löslichen Salze. Vorteilhaft umfasst Strom (A) mindestens: 20, vorteilhafter 24 Gewichtsprozent Natriumcarbonat, bezogen auf die trockenen löslichen Salze.

[0069] Der Strom (A) ist vorteilhaft ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Rückführungs- und Spülströmen aus Natriumcarbonat oder -sesquicarbonat-Kristallisatoren, Grubenwasserströmen, bitterwässrigen Verdampfungsbeckenströmen, Wasser und Natriumcarbonat-Decahydratablagerungen, anderen Abwasserströmen und Kombinationen davon.

[0070] Strom (A) umfasst im Allgemeinen höchstens: 98, vorteilhaft 95, vorteilhafter 85 Gewichtsprozent Natriumcarbonat, bezogen auf die trockenen löslichen Salze. Wenn der natriumcarbonathaltige Strom (A) eine Suspension eines Feststoffs in einer wässrigen Lösung oder eine wässrige Lösung ist, umfasst er im Allgemeinen höchstens: 99, vorteilhaft 90, vorteilhafter 80 Gewichtsprozent Wasser. Dies ermöglicht die Einschränkung der Anzahl der Rückführungen in den Natriumbicarbonatkreislauf der vorliegenden Erfindung.

[0071] Wenn der Natriumcarbonatstrom aus einem Feststoffstrom stammt, oder eine wässrige Suspension oder eine wässrige Lösung ist, die in einem Natriumcarbonat konzentriert ist, kann Wasser (N) zu dem natriumcarbonathaltigen Strom (A) gegeben werden, sodass die Kombination von Strom (B) mit Strom (A) einen Zulaufstrom (C) bildet, der geeignet ist, um Kristalle (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle durch Bicarbonisierung zu bilden. Insbesondere wird die Wassermenge (N) gesteuert, um die Suspensionsdichte von Kristallen (F) in der wässrigen Suspension (E) auf im Allgemeinen höchstens 60 Gew.-%, vorteilhaft auf höchstens 50 Gew.-%, vorzugsweise auf höchstens 40 Gew.-% und mehr bevorzugt auf höchstens 35 Gew.-% einzuschränken. Die Suspensionsdichte von Feststoffen in einer wässrigen Suspension ist das Gewichtsverhältnis des Feststoffes, der für die wässrige Suspension angegeben wurde.

[0072] In der vorliegenden Erfindung umfasst der Strom (A) mindestens 2 Gew.-%, vorteilhaft mindestens 3 Gew.-%, vorteilhafter mindestens 4 Gew.-% Natriumchlorid und/oder Natriumsulfat.

[0073] Strom (A) kann eine hohe Konzentration Natriumchlorid und/oder Natriumsulfat enthalten. Strom (A) kann eine hohe Konzentration Natriumchlorid und/oder Natriumsulfat enthalten. Dennoch sollte vorteilhaft die Konzentration des Stroms (A) an Natriumchlorid und/oder Natriumsulfat auf einen maximalen Wert eingeschränkt werden, sodass der Strom (G), der der Mutterlauge des Bicarbonat-Kristallisators entspricht, die in Schritt c) getrennt wurde, eine Konzentration von höchstens 26 Gew.-% (260 g/kg) in Natriumchlorid oder 20 Gew.-% (200 g/kg) in Natriumsulfat aufweist, um das Erreichen des Grenzwerts der Wasserlöslichkeit von Natriumchlorid und/oder Natriumsulfat in Strom (G) zu verhindern.

[0074] In dem Fall, dass Strom (A) sowohl Natriumchlorid als auch Natriumsulfat enthält, sollten die Konzentrationen dieser zwei Verunreinigungen in Strom (G), das heißt, jeweils $[\text{NaCl}](\text{G})$ und $[\text{Na}_2\text{SO}_4](\text{G})$, ausgedrückt in g/kg, vorteilhaft gemäß der folgenden Gleichung eingeschränkt werden:

$$[\text{NaCl}](\text{G})/1,3 + [\text{Na}_2\text{SO}_4](\text{G}) < 200 \text{ g/kg}$$

[0075] Auch bei einer erheblichen Konzentration anderer stark löslicher Salze mit gemeinsamem Ion mit Natrium oder Chlorid- oder Sulfat-Ionen und bei einem kumulierten Anteil von mindestens 5 Gew.-% der kumulierten Natriumchlorid- und Natriumsulfatmenge von Strom (A) sollten diese Konzentrationen an verunreinigten Salzen zu der Summe der Konzentrationen von Natriumchlorid und Natriumsulfat addiert werden, und diese spätere Summe sollte vorzugsweise bei höchstens 20 Gew.-% in Strom (G) gehalten werden.

[0076] In der vorliegenden Erfindung werden die Ströme (I) oder (J) (oder (L)) verwendet, um die wasserlösliche Alkalimetallsalz-Konzentration zu steuern, wie z. B. Natriumchlorid- oder Natriumsulfatkonzentrationen in der wässrigen Mutterlauge (G) während des Bicarbonisierungsschrittes b). Wenn der Durchfluss der Ströme (I) oder (J) (oder (L)) zunimmt, nimmt die Konzentration der wasserlöslichen Alkalimetallsalz-Konzentration(en) $C_i(\text{G})$ in dem Verfahrenskreislauf ab, und umgekehrt. Diese Durchflüsse können so eingestellt werden, dass bei der gewünschten Konzentration des wasserlöslichen Alkalimetallsalzes in der wässrigen Mutterlauge (G) oder in den Strömen (I) oder (J) (oder (L)) die Durchflüsse des gespülten wasserlöslichen Alkalimetallsalzes in den entsprechenden Strömen (I) oder (J) (oder (L)) gleich dem eintretenden Durchfluss von wasserlöslichem Alkalimetallsalz ist, das in das Verfahren eingeleitet wird (d. h. über die Ströme (A), (A'), (A'') und (A''')), abzüglich des Durchflusses von wasserlöslichem Alkalimetallsalz, das aus dem Verfahren mit den Kristallen (F) austritt.

[0077] Wenn der Strom (A) die wässrige Spülflüssigkeit eines Monohydrat-Kristallisators ist, beträgt die NaCl-Konzentration der Spülflüssigkeit im Allgemeinen höchstens 5 Gew.-% und die Na₂SO₄-Konzentration der Spülflüssigkeit höchstens 7 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der wässrigen Lösung. Tatsächlich kann ein klassischer MVR(mechanische Dampfkompression)-Kristallisator nicht bei NaCl-Konzentrationen betrieben werden, die signifikant höher als 2 bis 3% sind, ohne wasserfreies Natriumcarbonat zu kristallisieren, was zu Schwierigkeiten des Betriebsablaufes führt. Ein Monohydrat-Verdampfer-Kristallisator mit Dreifacheffekt wird bei niedrigeren Temperaturen betrieben und kann höhere Konzentrationen von NaCl verarbeiten, nämlich bis zu 4 bis 5%, in Abhängigkeit einer Reihe von Faktoren. Eine Na₂SO₄-Konzentration über 3 bis 7% bewirkt die Bildung von Burkeit-Kristallen (Na₂CO₃·2Na₂SO₄) gemäß der Kristallisatortemperatur (zwischen 40° bis 100°C).

[0078] Eine typische Natursodaanlage aus Trona weist eine Na₂CO₃-Zulaufkonzentration in der Lauge von 28 bis 30 Gew.-%, eine NaCl-Zulaufkonzentration von etwa 0,2% und/oder eine Na₂SO₄-Zulaufkonzentration von etwa 0,05 bis 0,2% auf, was bedeutet, dass eine herkömmliche Anlage des Standes der Technik, die einen Natriumcarbonat-Kristallisator umfasst, zwischen 10 und 20 Konzentrationszyklen arbeiten kann. Die Anzahl der Konzentrationszyklen liegt im Allgemeinen nahe dem Verhältnis von: der Endkonzentration zu der Zulaufkonzentration der löslichen Verunreinigung. Dies ist der derzeit häufigste Grund für Produktverluste, hohe Spülflüssigkeitsmengen und große Becken und Entsorgungsmengen in einer Natursodaanlage ohne Wiedergewinnung des wertvollen Alkalis. Die vorliegende Erfindung ermöglicht eine einfache und erhebliche Steigerung der Konzentrationszyklenzahl von 10 bis 20 Zyklen auf bis zu 75 Zyklen oder sogar noch mehr. Des Weiteren ermöglicht das vorliegende Verfahren die Verringerung des Energieverbrauchs und der damit in Zusammenhang stehenden Kosten, die bei der Natriumcarbonatherstellung insgesamt anfallen, wenn der Natriumcarbonatstrom (A) eine Spülflüssigkeit eines Natriumcarbonat-Kristallisators ist, weil die Spülflüssigkeit im Allgemeinen zwischen 2 bis 15% des Natriumcarbonatflusses ausmacht, der in den Natriumcarbonat-Kristallisator eintritt.

[0079] In der vorliegenden Erfindung kann die teilweise Debicarbonisierung der wässrigen Mutterlauge (G) und das Entfernen eines Teils des Wassers in Schritt d) durch jedes beliebige, im Stand der Technik bekannte Mittel durchgeführt werden. Die teilweise Debicarbonisierung und Entfernung eines Teils des Wassers kann in einem oder mehreren Schritten durchgeführt werden. Im Allgemeinen wird die Debicarbonisierung durch chemische Kalzinierung unter Verwendung kaustischer Soda zum Umwandeln eines Teils des Natriumbicarbonats aus der Lauge (G) in Natriumcarbonat durchgeführt, oder durch thermische Debicarbonisierung unter Verwendung von Dampf oder mithilfe eines Kessels zum thermischen Zersetzen eines Teils des Natriumbicarbonats in Natriumcarbonat, Wasser und CO₂. Die thermische Debicarbonisierung unter Verwendung von Dampf oder eines Kessels wird bevorzugt. Das Entfernen eines Teils des Wassers der Lauge (G) kann in einem Fallfilmverdampfer oder in einem Kessel oder in einem Zwangsumlaufverdampfer oder in einem Zwangsumlaufverdampfer-Kristallisator wie aus dem Stand der Technik bekannt durchgeführt werden.

[0080] Das Verfahren der Erfindung ist in [Fig. 1 \(Fig. 1\)](#) dargestellt. Der natriumcarbonathaltige Strom (A) wird mit einem Teil eines Stroms (B) zum Herstellen eines Stroms (C) gemischt. Der Strom (C) wird mit einem Gas (D), umfassend CO₂ in einer Carbonisierungsvorrichtung **1** bicarbonisiert, um eine wässrige Suspension (E), umfassend Kristalle (F) herzustellen, wobei die Kristalle (F) Natriumbicarbonatkristalle umfassen. Die Suspension (E) wird in Kristalle (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle einerseits und eine wässrige Mutterlauge (G) andererseits mit einer Trennvorrichtung **2** getrennt. Die wässrige Mutterlauge (G) wird teilweise debicarbonisiert und ein Teil des Wassers wird entfernt, um den Strom (B) und ein optionales Gas (H), umfassend CO₂ in einem Debicarbonator **3** zu erhalten. Daher ist Strom (B) in Bezug auf den Gehalt von wasserlöslichem Salz konzentrierter als in Strom (G). Mindestens ein Teil des Stroms (B) wird zurückgeführt, um den Strom (C) in Kombination mit Strom (A) zu bilden. Der Rest (I) des Stroms (B) wird aus dem Kreislauf entfernt oder ein Teil (J) der wässrigen Mutterlauge (G) wird entfernt, um weiter verarbeitet zu werden.

[0081] [Fig. 2](#) ist ein Flussdiagramm eines Verfahrens gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung. In dieser Ausführungsform werden die Debicarbonisierung und die Entfernung eines Teils des Wassers aus Strom (G) in zwei Schritten durchgeführt und optionale Rückführungen von Wasser und CO₂-Gas (H) sind in gepunkteten Linien dargestellt. In dieser Ausführungsform kann der natriumcarbonathaltige Strom (A) mit optionalem Wasser (N), um eine wässrige Lösung (A'), umfassend Natriumcarbonat zu bilden, und mit einem Strom (B) gemischt werden, um einen Strom (C) herzustellen. Der Strom (C) wird mit einem Gas (D), umfassend CO₂ in einer Carbonisierungsvorrichtung **1** bicarbonisiert, um eine wässrige Suspension (E), umfassend Kristalle (F) herzustellen, wobei die Kristalle (F) Natriumbicarbonatkristalle umfassen. Die Suspension (E) wird in Kristalle (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle einerseits und eine wässrige Mutterlauge (G) andererseits mittels einer Trennvorrichtung **2** getrennt. Die wässrige Mutterlauge (G) wird in einem Debicarbonator

nator **3** debicarbonisiert, um eine Mutterlauge (K), die abgereichert oder mager an Natriumbicarbonat ist, und einen Dampf (H), umfassend Kohlendioxid herzustellen, und die Mutterlauge (K) wird teilweise verdampft, um einen Teil des Wassers in einem Verdampfer **4** zu entfernen, um den Strom (B) und den Wasserdampf (P) zu erhalten. Der Strom (B) kann eine klare Flüssigkeit oder eine Aufschlämmung sein. Wahlweise kann ein Teil des oder der gesamte Wasserdampf (P) in den Debicarbonator zurückgeführt werden und direkt oder nach der Dampfreakompression eingespritzt werden oder er kann als indirekte Erwärmung durch einen Kessel in den Debicarbonator zurückgeführt werden. Mindestens ein Teil des konzentrierten Stroms (B) wird zurückgeführt, um den Strom (C) in Kombination mit Strom (A) zu bilden. Der Rest (I) des Stroms (B) wird aus dem Kreislauf entnommen und/oder ein Teil (J) der wässrigen Mutterlauge (G) wird aus dem Kreislauf entnommen und/oder ein Teil der Mutterlauge (K) wird aus dem Kreislauf entnommen, um weiterverarbeitet zu werden. Diese Ströme (I), (J), (L) sind tatsächlich nützlich, um die mindestens eine Verunreinigung bestehend aus wasserlöslichen Alkalisalz-Konzentration(en) in der wässrigen Mutterlauge während des Bicarbonisierungsschrittes b) in dem Bicarbonator **1** zu steuern.

[0082] In einer Variante dieser Ausführungsform kann ein natriumcarbonathaltiger Strom (A'') wie Grubenwasser oder Absetzbeckenwasser oder verdünntes Wasser zu der Mutterlauge (K) gegeben werden, die abgereichert oder mager an Natriumbicarbonat ist, bevor diese teilweise verdampft wird, um einen Teil des Wassers zu entfernen, um den konzentrierten Strom (B) zu erhalten. Dies kann vorteilhaft sein, um die Löslichkeit von Natriumcarbonat und/oder dem wasserlöslichen Alkalimetallsalz in dem Verdampfer einzuschränken.

[0083] Wenn in einer weiteren Variante dieser Ausführungsform ein natriumcarbonathaltiger Strom (A''') wie Grubenwasser, Absetzbeckenwasser oder verdünntes Wasser einen Natriumbicarbonatgehalt oder einen Wassergehalt und einen Natriumbicarbonatgehalt aufweist, der zunächst verringert werden muss, bevor er in den Bicarbonator zurückgeführt wird, dann ist der Debicarbonator **3** mit der wässrigen Mutterlauge G eine angemessene Stelle zur Einleitung dieses Stroms in dem Verfahren.

[0084] Wahlweise wird in der Ausführungsform, die in [Fig. 2](#) dargestellt ist, das Gas (H) teilweise zur Bicarbonisierung von Strom (C) mit dem Gas (D) verwendet.

[0085] Tatsächlich umfasst das Gas (H) einen hohen Gehalt an CO₂ und der Rest ist hauptsächlich Dampf (Wasserdampf), der in Schritt b) ohne Wasserkondensation oder mit Wasserkondensation und Wasserentfernung erneut verwendet werden kann, bevor er in den Strom (D) eingeleitet wird, um den Wasserhaushalt des vorliegenden Verfahrens mit der Wasserentfernung aus Strom (F), (I), (L), (J) (P) und der Wasserzuleitung insgesamt aus Strom (A), (A'), (A''), (A''') zu steuern.

[0086] In dem vorliegenden Verfahren ist das Gas (D) in Schritt b) ein Gas, das mindestens Folgendes umfasst: 20, vorteilhaft 30, vorteilhafter 40, noch vorteilhafter 80 Vol.-% CO₂, bezogen auf Trockengas.

[0087] Der Bicarbonisierungsschritt b) wird bei jeder beliebigen Temperatur durchgeführt, die mit dem bekannten Bereich für Natriumbicarbonat vereinbar ist. Vorzugsweise wird er bei einer Temperatur von mindestens: 20°C, vorteilhaft 38°C, vorteilhafter 55°C und noch vorteilhafter 70°C durchgeführt.

[0088] Eine zu hohe Temperatur kann für die CO₂-Absorption nachteilig sein, wenn sie nicht bei einem Druck über atmosphärischem Druck betrieben wird. Daher wird der Bicarbonisierungsschritt b) im Allgemeinen bei einer Temperatur von höchstens: 100°C, vorteilhaft 90°C, vorteilhafter 80°C und noch vorteilhafter 75°C durchgeführt.

[0089] In der vorliegenden Erfindung umfassen die Kristalle (F), die in Schritt b) erhalten wurden, Natriumbicarbonatkristalle. Vorteilhaft sollte der Betriebspunkt (Mutterlaugenkonzentrationen von Natriumbicarbonat, Natriumcarbonat und wasserlöslichen Alkalimetallsalz(en) wie NaCl und Na₂SO₄) in dem Carbonisierungsschritt so gesteuert werden, dass er in dem Natriumbicarbonatbereich des Wasserlöslichkeitsdiagramms verbleibt. Dies wird durch Bereitstellung von ausreichend CO₂ in dem Bicarbonator erreicht, sodass die Natriumcarbonatkonzentration in der Bicarbonator-Mutterlauge (G) bei Betriebstemperatur geringer ist als der Grenzwert für die Natriumcarbonatkonzentration bei der Natriumsesquicarbonatlöslichkeit, angegeben als [Na₂CO₃](sesqui).

[0090] Wenn [X](G) für die löslichen Salzkonzentrationen ausgedrückt in g/kg von NaCl oder von Na₂SO₄ steht oder für die Summe von NaCl und Na₂SO₄-Konzentrationen, falls beide Salze vorhanden sind, wird dies im Allgemeinen zwischen 20° bis 80°C erreicht, wenn die Natriumcarbonatkonzentration der Mutterlauge (G), angegeben als [Na₂CO₃](G), geringer als der folgende Wert (ausgedrückt in g(kg) ist:

170 – 0,66 [X](G)(g/kg)

[0091] Ein Sicherheitsbereich sollte in Betracht gezogen werden, sodass die Natriumcarbonatkonzentration vorzugsweise höchstens dieser Wert minus 5 g/kg ist, mehr bevorzugt höchstens dieser Wert minus 10 g/kg und am meisten bevorzugt höchstens dieser Wert minus 20 g/kg.

[0092] Dadurch wird die Kristallisation hauptsächlich von Natriumbicarbonat ermöglicht. Wenn die entsprechenden Kristalle dann von ihrer Mutterlauge (G) getrennt werden, die in NaCl und/oder Na₂SO₄ konzentriert ist, und wenn wahlweise die erhaltenen Kristalle bei Bedarf gewaschen werden, um hohe Mengen von imprägnierender Mutterlauge und wasserlöslichen Salzen wie NaCl und Na₂SO₄ zu entfernen, beträgt der Gehalt der Kristalle (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle im Allgemeinen mindestens 40 Gew.-% oder mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 60 Gew.-%, mehr bevorzugt mindestens 80 Gew.-% und am meisten bevorzugt mindestens 90 Gew.-% Natriumbicarbonat. Die Kristalle (F) umfassen im Allgemeinen höchstens 50 Gew.-%, oder höchstens 30 Gew.-%, oder höchstens 20 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 10 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 5 Gew.-% und am meisten bevorzugt höchstens 3 Gew.-% Natriumcarbonat.

[0093] Der Gehalt an Kristallen (F) in löslichen Salzen wie Natriumchlorid und/oder Natriumsulfat beträgt im Allgemeinen höchstens 10 Gew.-%, vorzugsweise höchstens 4 Gew.-%, mehr bevorzugt höchstens 1 Gew.-%.

[0094] Bezüglich der Endverwendung der erhaltenen Kristalle (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung ferner umfassen:

- g) wahlweise Waschen der Kristalle (F), umfassend Natriumbicarbonat zum Herstellen von wahlweise gewaschenen Kristallen, umfassend Natriumbicarbonat,
- h) Trocknen der wahlweise gewaschenen Kristalle, umfassend Natriumbicarbonat.

[0095] Als Alternative ist es möglich, das Natriumbicarbonat teilweise oder vollständig zu kalzinieren und die Kristalle nicht nur zu trocknen. In diesem Fall umfasst das Verfahren gemäß der vorliegenden Erfindung ferner die folgenden Schritte:

- g) wahlweise Waschen der Natriumbicarbonatkristalle zum Herstellen von wahlweise gewaschenen Kristallen, umfassend Natriumbicarbonat, und
- i) Kalzinieren der wahlweise gewaschenen Kristalle, umfassend Natriumbicarbonat zu Kristallen, umfassend Natriumcarbonat.

[0096] Beim teilweisen oder vollständigen Kalzinieren des Natriumbicarbonats der Kristalle in Schritt i), wird ein Gas (O), umfassend Kohlendioxid erzeugt. Das Kohlendioxid und das Wasser können vollständig oder teilweise wiedergewonnen und in den Bicarbonisierungsschritt zurückgeführt werden. Aus diesem Grund kann das Verfahren der vorliegenden Erfindung ferner den folgenden Schritt umfassen:

- j) Wiedergewinnen mindestens eines Teils des Gases (O), umfassend Kohlendioxid und Rückführung davon zu Schritt b).

BEISPIELE

[0097] Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung nur beispielhaft darstellen und schränken den Schutzbereich der beanspruchten Erfindung in keiner Weise ein.

Beispiel 1

[0098] Tabelle 1 zeigt beispielhaft ein Massenflussdiagramm einer Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung, wie in [Fig. 2](#) beschrieben, wobei der Großteil der löslichen Salzverunreinigung des Natriumcarbonatstroms (A) Natriumchlorid ist.

[0099] Dieses Beispiel zeigt das starke Interesse in dem Fall, in dem der Natriumcarbonatstrom (A) eine Spülflüssigkeit aus einem Natriumcarbonat-Kristallisator ist: der Massendurchfluss der Endspülflüssigkeit (1) beträgt 226 kg/Std, wobei der Wert weniger als ein Viertel des Wertes der ursprünglichen Spülflüssigkeit (A) mit 1000 kg/Std darstellt, und der Verlust von Natriumcarbonat aus der Endspülflüssigkeit (1) beträgt 27 kg/Std, also eine Reduzierung der Masse um einen Faktor von fast 9 im Vergleich zu dem anfänglichen Wert von 242 kg/Std Natriumcarbonat in der anfänglichen Spülflüssigkeit (A), dank des Rückführungskreislaufs, der in dem vorliegenden Verfahren mit einem Debicarbonator und einem Verdampfer verbunden ist.

[0100] Zum Vergleich aus dem Stand der Technik zeigt die US 2009/0291038 A1 (Solvay) in Beispiel 1 dieses Dokuments eine Verringerung des Natriumalkali-Verlusts in der Endspülflüssigkeit von 60%, im Vergleich zu etwa 90% im vorliegenden Beispiel, und eine Verringerung von 10% des Massendurchflusses der anfänglichen Spülflüssigkeit im Vergleich zu etwa 77% in dem vorliegenden Beispiel.

Beispiel 2

[0101] In diesem Beispiel können die gleichen Daten in Tabelle 1 ein Massenflussdiagramm einer Ausführungsform des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wie in [Fig. 2](#) beschrieben darstellen, wobei der Großteil der löslichen Salzverunreinigung des Natriumcarbonatstroms (A) Natriumsulfat (Na_2SO_4) ist. In diesem Fall sollten die Natriumchlorid (NaCl)-Massendurchflüsse und Natriumchlorid (NaCl)-Konzentrationen jeweils als Na_2SO_4 -Massendurchflüsse und Na_2SO_4 -Konzentrationen und nicht als diejenigen von NaCl interpretiert werden.

Beispiel 3 bis 7 (E0 bis E6)

[0102] In diesen Beispielen wurden eine ähnliche Ausrüstung und Betriebsbedingungen wie in Beispiel 1 von US 2009/0291038 A1 (Solvay) verwendet, aber die Bicarbonisierung wurde in Chargen in einem 3-Liter-Rührreaktor bei 70°C , mit CO_2 -Gas bei 100 Vol.-% Trockenkonzentration, mit Wasser gesättigt und mit einstündiger Verweilzeit durchgeführt.

[0103] Die erhaltenen Kristalle wurden gefiltert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und 24 Stunden lang bei Umgebungstemperatur getrocknet.

[0104] Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der Analyse der Anfangs- und Endmutterlaugen, der erhaltenen Kristalle, der Dichte der Suspension (Feststoffgewicht, das für das Suspensionsgewicht angegeben ist) sowie ferner die Teilchengrößenverteilung der erhaltenen Kristalle.

[0105] Sollte die Offenbarung irgendeines Patentes, Patentanmeldungen und Veröffentlichungen, die hier durch Bezugnahme aufgenommen wurden, mit der vorliegenden Beschreibung derart in Konflikt stehen, dass ein Begriff unklar werden könnte, ist die vorliegende Beschreibung als vorrangig anzusehen.

Stream	(A)	(A'')	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(K)	(O) falls kalziniert
Phase	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Gas	Aufschlammung	Feststoff	Flüssigkeit	Gas	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Gas
Durchfluss (kg/Std)	1000	500	1477	1751	94	1845	345	1500	28	226	1472	127
Flüssigkeit	13	7	56	54		68		68		9	50	
NaHCO ₃	242	121	176	270		44		44		27	55	
Na ₂ CO ₃	39	20	255	236		236		236		39	236	
NaCl	706	353	990	1192		1154		1154		151	1132	
H ₂ O	1000	500	1477	1751		1500		1500		226	1472	
Flüssigkeit gesamt												
Massenfraction (g/kg)												
NaHCO ₃	13	13	38	31		45		45		38		
Na ₂ CO ₃	242	242	119	154		29		29		119		
NaCl	39	39	173	134		157		157		173		
H ₂ O	706	706	670	681		769		769		670		
Feststoff												
Flow (kg/h)												
NaHCO ₃						345		345				
Na ₂ CO ₃						0		0				
Feststoff gesamt						345		345				
Gas												
Durchfluss (kg/Std)					0				23			37
H ₂ O					94				5			90
CO ₂					94				28			127
Gas gesamt					94							

Tabelle 1: Beispiel 1 - Flussdiagramm für das Massengleichgewicht

Ref.-Versuch	#	E0	E2	E3	E6
Temperatur Verweilzeit	°C	70	70	70	70
	Std	1	1	1	1
Anfängliche Mutterlauge					
NaHCO ₃	g/kg	79	54	44	45
Na ₂ CO ₃	g/kg	49	52	52	50
NaCl	g/kg	136	144	153	75

Na ₂ SO ₄	g/kg			-	75
H ₂ O	g/kg	736	750	751	755
Gesamt	g/kg	1000	1000	1000	1000
Endmutterlauge					
NaHCO ₃	g/kg	50	48	45	62
Na ₂ CO ₃	g/kg	11	20	10	17
NaCl	g/kg	146	153	165	78
Na ₂ SO ₄	g/kg			-	77
H ₂ O	g/kg	793	779	780	766
Gesamt	g/kg	1000	1000	1000	1000
Getrockneter Endfeststoff					
NaHCO ₃	g/kg	942	915	908	906
Na ₂ CO ₃	g/kg	29	38	41	38
NaCl	g/kg	9	30	42	8
Na ₂ SO ₄	g/kg			-	8
H ₂ O	g/kg	20	17	9	40
Suspensionsdichte	Gew.-%	6,9	6,3	6,5	4,7
Teilchengrößenvert.					
d ₁₀	um	121	41	39	50
d ₅₀	um	376	129	125	126
d ₉₀	um	678	280	415	566

[0106] Tabelle 2 – Betriebsbedingungen, und chemische und physikalische Analyse der erhaltenen Kristalle aus Beispiel 3 bis 7 (entsprechend bezeichnet mit E0, E2, E3, E6).

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen von Natriumbicarbonat aus einem natriumcarbonathaltigen Strom (A), der Natriumcarbonat und mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz bei einer Konzentration $C_i(A)$ umfasst, umfassend die folgenden Schritte:

- Mischen des natriumcarbonathaltigen Stroms (A) mit mindestens einem Teil eines Stroms (B) zum Herstellen eines Stroms (C),
- Bicarbonisieren des Stroms (C) mit einem Gas (D), umfassend CO₂ zum Herstellen einer wässrigen Suspension (E), umfassend Kristalle (F), die Natriumbicarbonatkristalle umfassen,
- Trennen der wässrigen Suspension (E) zum Erhalten von Kristallen (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle einerseits und eine wässrige Mutterlauge (G) andererseits,
- teilweise Debicarbonisieren mindestens eines Teils der wässrigen Mutterlauge (G) und Entfernen eines Teils des Wassers des mindestens einen Teils der Mutterlauge (G), um den Strom (B) mit mindestens einer Verunreinigung von wasserlöslichem Salz von Alkalimetall bei einer Konzentration $C_i(B)$ und ein optionales Gas (H) zu erhalten,
- Rückführen mindestens eines Teils des Stroms (B) zu Schritt a), sodass das Verhältnis der Konzentrationen $C_i(B)/C_i(A)$ der mindestens einen Verunreinigung von wasserlöslichem Salz von Alkalimetall mindestens: 1,4, vorteilhaft mindestens 2, vorteilhafter mindestens 4 und noch vorteilhafter 7 beträgt, und
- Entfernen des Restes (I) des Stroms (B) oder des Restes (J) der Mutterlauge (G) zum weiteren Verarbeiten.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die mindestens eine Verunreinigung, die aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz besteht, ein anorganisches wasserlösliches Salz ist, das ausgewählt ist aus: Natriumfluorid, Natriumchlorid, Natriumbromid, Natriumiodid, Kaliumchlorid, Natriumsulfit, Natriumsulfat, Kaliumsulfat, Natriumselenat, Natriumnitrit, Natriumnitrat, Natriumhypochlorit, Natriumchlorit, Natriumphosphat, Natriumaluminat, Natriumborat, Natriumsilicat, Natriumtitanat, Natriumvanadat und Kombinationen davon.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei das wasserlösliche Alkalimetallsalz ein wasserlösliches Natrium- oder Kaliumsalz, vorteilhaft ein wasserlösliches Natriumsalz ist.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Strom (A) auch mindestens eine andere Verunreinigung umfasst, die ausgewählt ist aus teilweise wasserlöslichen Salzen von Aluminium (Al), Silber (Ag), Arsen (As), Bismut (Bi), Kadmium (Cd), Kobalt (Co), Chrom (Cr), Kupfer (Cu), Eisen (Fe), Quecksilber (Hg), Molybdän (Mo), Mangan (Mn), Nickel (Ni), Blei (Pb), Antimon (Sb), Zinn (Sn), Titan (Ti), Tellur (Tl), Zink (Zn), Vanadium (V) und Kombinationen davon.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine der mindestens einen Verunreinigung, die aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz besteht, ein organisches wasserlösliches Alkalimetallsalz ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine der mindestens einen Verunreinigung, die aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz besteht, Natriumchlorid (NaCl) ist.
7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei die Konzentration $C_f(B)$ von Natriumchlorid mindestens 130 g/kg beträgt.
8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei eine der mindestens einen Verunreinigung, die aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz besteht, Natriumsulfat Na_2SO_4 ist.
9. Verfahren nach Anspruch 8, wobei die Konzentration $C_f(B)$ von Natriumsulfat (Na_2SO_4) mindestens 20 g/kg, vorteilhaft mindestens 40 g/kg, vorteilhafter mindestens 80 g/kg, vorzugsweise mindestens 120 g/kg beträgt.
10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Strom (A) aus einem Natriumcarbonat-Kristallisator entnommen wird, der ausgewählt ist aus der Gruppe, bestehend aus: einem wasserfreien Natriumcarbonat-Kristallisator, einem Natriumcarbonat-Monohydrat-Kristallisator, einem Natriumcarbonat-Heptahydrat-Kristallisator, einem Natriumcarbonat-Decahydrat-Kristallisator, einem Natrium-Sesquicarbonat-Kristallisator, einem Wegscheiderit-Kristallisator und Kombinationen davon; wobei der Natriumcarbonat-Kristallisator vorteilhaft ein Natriumcarbonat-Monohydrat-Kristallisator ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, wobei der Natriumcarbonat-Kristallisator mit einer Natriumcarbonatlösung zugeführt wird, die Natriumcarbonat und mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz bei einer Konzentration C_0 umfasst und wobei das Verhältnis der Konzentrationen $C_f(B)/C_0$ der mindestens einen Verunreinigung mindestens 14, vorteilhaft mindestens 30, vorteilhafter mindestens 60 und noch vorteilhafter mindestens 120 beträgt.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Natriumcarbonat aus dem Strom (A) teilweise oder vollständig aus Trona gewonnen wird, die durch mechanischen Bergbau oder Untertageaufbereitung wiedergewonnen wird.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Strom (A) teilweise oder vollständig aus Absetzbeckfeststoffen, umfassend Natriumcarbonat gewonnen wird.
14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Strom (A) eine wässrige Lösung ist, die Natriumcarbonat umfasst, wobei der Strom (A) vorteilhaft eine Spülflüssigkeit aus einem Natriumcarbonat-Monohydrat-Kristallisator ist.
15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei in Schritt d) das optionale Gas (H) ein Gas ist, das bezogen auf Trockengas mindestens 20, vorteilhaft mindestens 30, vorteilhafter mindestens 40, noch vorteilhafter mindestens 80 Vol.-% CO_2 umfasst.
16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Schritt b) bei einer Temperatur von mindestens 20°C, vorteilhaft von mindestens 38°C, vorteilhafter von mindestens 55°C und noch vorteilhafter von mindestens 70°C ausgeführt wird.
17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend:
- g) wahlweise Waschen der Kristalle (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle zum Herstellen von wahlweise gewaschenen Kristallen,
 - h) Trocknen der Kristalle (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle oder die wahlweise gewaschenen Kristalle.

18. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend:

- g) wahlweise Waschen der Kristalle (F), umfassend Natriumbicarbonatkristalle zum Herstellen von wahlweise gewaschenen Kristallen,
- i) Kalzinieren der Kristalle (F), die Natriumbicarbonatkristalle oder die wahlweise gewaschenen Kristalle umfassen, in kalzinierte Kristalle, die Natriumcarbonat umfassen.

19. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, ferner umfassend:

- k) Rückführen des Restes des Stroms (B) in einem Untertagelaugungshohlraum oder
- l) Entsorgen des Restes des Stroms (B) in einem erschöpften Hohlraum oder erschöpften Mine oder in einer Versenkung im Tiefbrunnen.

20. Verfahren für die gemeinsame Herstellung von Natriumcarbonat- und -bicarbonatkristallen, umfassend in einem ersten Schritt das Einleiten einer Natriumcarbonatlösung, umfassend Natriumcarbonat und mindestens eine Verunreinigung bestehend aus einem wasserlöslichen Alkalimetallsalz in einen Natriumcarbonat-Kristallisator, Herstellen einer ersten wässrigen Suspension, umfassend Natriumcarbonatkristalle, Unterziehen der ersten wässrigen Suspension einer Trennung, um Kristalle zu erhalten, die einerseits Natriumcarbonat umfassen, die aufgewertet werden, und andererseits eine Mutterlauge, wobei ein Teil der Mutterlauge aus dem Natriumcarbonat-Kristallisator entnommen wird, um den natriumcarbonathaltigen Strom (A) zu bilden, der gemäß dem Verfahren zum Herstellen von Natriumbicarbonat nach einem der vorhergehenden Ansprüche weiterverarbeitet wird.

Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

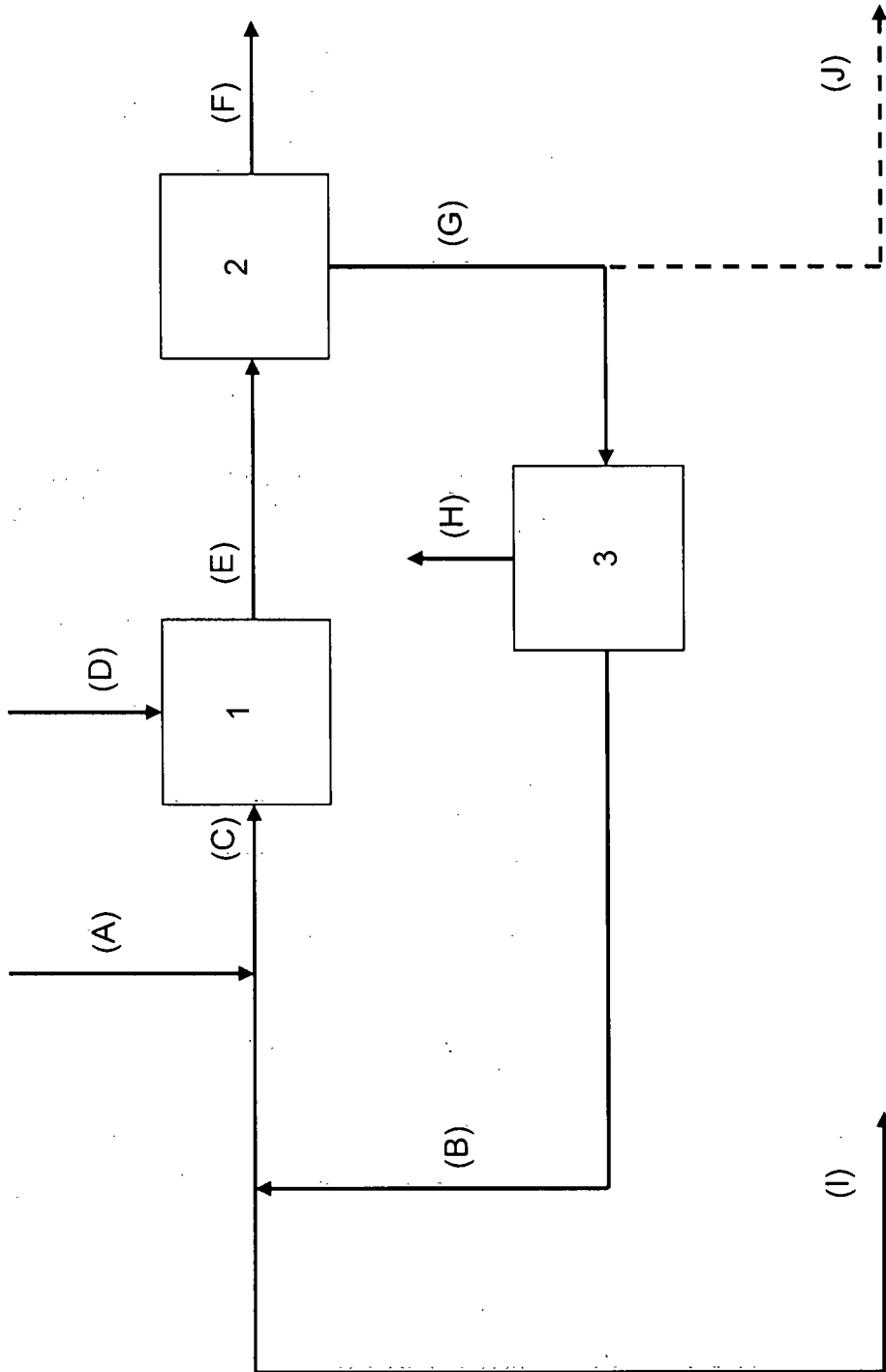


Fig. 1

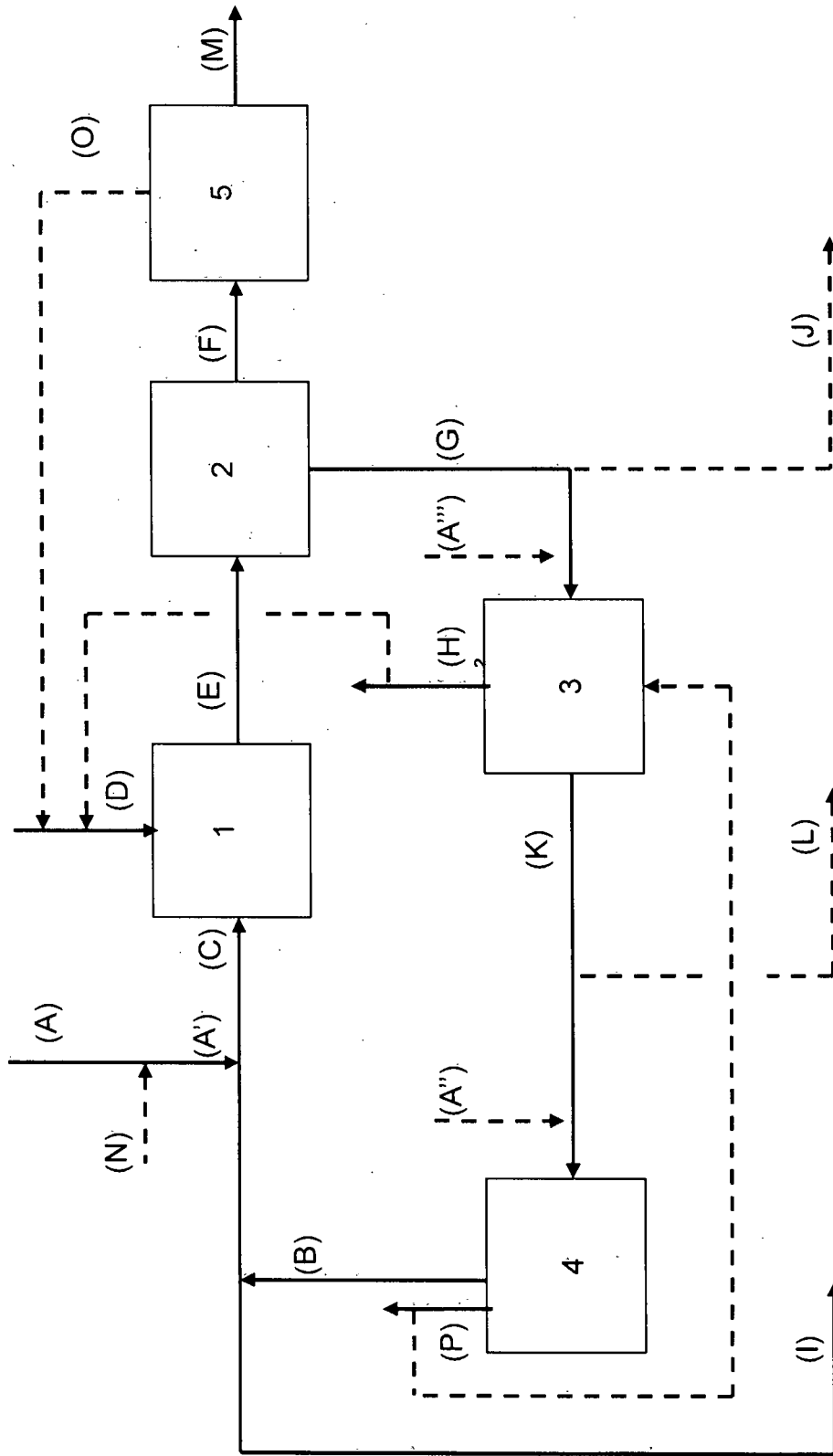


Fig. 2