

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y

82469

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 17.01.1973 (P. 160305)

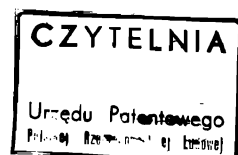
Pierwszeństwo: 17.01.1972
Stany Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 15.11.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.04.1976

MKP C01d 1/28

Int. Cl.²
C01D 1/28



Twórca wynalazku: _____

Uprawniony z patentu: Hooker Chemicals and Plastics Corporation, No-
wy Jork (Stany Zjednoczone Ameryki)

Sposób usuwania chloranu sodowego ze stężonego roztworu sody kaustycznej

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób usuwania chloranu sodowego ze stężonego wodnego roztworu sody kaustycznej przez poddawanie stężonego roztworu sody kaustycznej działaniu amoniaku dla usunięcia lub co najmniej znacznego zmniejszenia stężenia chloranu sodowego.

Sodę kaustyczną wytwarza się na skalę przemysłową drogą chemicznego rozkładu chlorku sodowego, przy czym otrzymuje się wodny roztwór wodorotlenku sodowego zawierający jako główne zanieczyszczenia chlorek sodowy i chloran sodowy. W celu otrzymania sody kaustycznej w postaci stałej roztwór zwykle odparowuje się w metalowej wyparce. Podczas tego procesu, jeżeli nie usunie się chloranu sodowego, atakuje on metalową powierzchnię urządzenia.

Znane sposoby polegające na dodawaniu różnych substancji rozkładających chloran sodowy są albo nieefektywne i kosztowne, lub też wprowadzają do stałego produktu — sody kaustycznej zanieczyszczenia takie jak siarczany lub węglany.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2889204 opisano sposób usuwania chloranu sodowego z sody kaustycznej za pomocą wodorotlenku sodowego. Wodorek sodowy jest nie tylko kosztowny, lecz również niebezpieczny dla obsługi i urządzeń przy stosowaniu w większych ilościach.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2790707 opisano sposób usuwania chlo-

2

ranu sodowego z wodnego roztworu wodorotlenku sodowego przy zastosowaniu siarczanu żelazowego. Proces ten musi być przeprowadzany w kilku oddzielnych etapach i jeżeli całe żelazo nie zostanie usunięte w postaci tlenku żelazowego, soda kaustyczna nabiera niepożądanego zabarwienia.

Proponowano również stosowanie innych związków takich jak skrobia, siarczyny sodowej, nikiel Raney'a i żywice jonitowe, lecz metody te były powolne, powodowały wprowadzenie zanieczyszczeń, były zbyt kosztowne, lub też wykazywały wszystkie te niedogodności.

W opisie patentowym Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2884309 proponowano ekstrahowanie rozcieńczonego wodnego roztworu sody kaustycznej ciekłym amoniakiem lub stężonym uwodnionym amoniakiem. Według tego sposobu następuje raczej odzyskanie, a nie rozkład chloranu a sam sposób wymaga dodatkowej aparatury i musi być prowadzony w układach dwufazowych. Taka metoda zwiększa koszty produkcji i stosowanie jej jest opłacalne tylko w bardzo dużych zakładach.

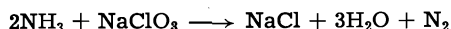
Celem wynalazku jest sposób usuwania chloranu sodowego ze stężonego wodnego roztworu sody kaustycznej, przy czym sposób ten jest prosty, ekonomiczny, szybki i nie powoduje wprowadzenia niepożądanych zanieczyszczeń do sody kaustycznej.

Przedmiotem wynalazku jest sposób, według którego stężony wodny roztwór sody kaustycznej pod-

daje się działaniu amoniaku, co powoduje usunięcie lub znaczne zmniejszenie zawartości chloranu sodowego metodą szybką i ekonomiczną.

Sposób według wynalazku polega na tym, że stężony wodny roztwór sody kaustycznej poddaje się działaniu amoniaku, a otrzymaną mieszaninę zatęża się utrzymując temperaturę wrzenia lub zbliżoną do wrzenia, aż stężenie wodorotlenku sodowego zwiększy się do co najmniej 90% wagowych, przy czym wydziela się sodę kaustyczną, która jest zasadniczo pozbawiona chloranu sodowego.

Reakcja amoniaku z chloranem sodu przebiega prawdopodobnie według równania:



Można więc stwierdzić, że do rozkładu 1000 ppm chloranu sodowego potrzeba około 320 ppm amoniaku. Korzystnie stosuje się dla usunięcia 1000 ppm chloranu sodowego ilość podwójną w stosunku do ilości stechiometrycznej, czyli około 640 ppm amoniaku. Należy zaznaczyć, że i produkty rozkładu powstałe podczas reakcji, tj. chlorek sodu, woda i azot są nieszkodliwe. Woda, azot i nadmiar amoniaku wyparowują łatwo z produktu podczas reakcji. Przez efektywne zmniejszenie zawartości chloranu sodowego w masie sody kaustycznej, zapobiega się, lub co najmniej znacznie zmniejsza korozję wyparki wykonanej z metalu, zwykle z niklu. Poza tym amoniak jest stosunkowo tani, dostępny i łatwy w użyciu, z tego więc względu sposób według wynalazku umożliwia szybki, prosty i łatwy rozkład i usunięcie chloranu z roztworów sody kaustycznej. Korzystny przebieg sposobu według wynalazku polega na tym, że stężony wodny roztwór sody kaustycznej zawierający około 70–75% wagowych wodorotlenku sodowego i około 50 ppm lub więcej chloranu sodowego ogrzewa się do temperatury wrzenia. Następnie dodaje się uwodniony amoniak, w ilości odpowiadającej co najmniej około 300 ppm, korzystnie około 600–1300 ppm NH_3 na 1000 ppm chloranu sodowego i mieszaninę utrzymuje w temperaturze wrzenia aż do stężenia sody żrącej wynoszącego więcej niż 90%, korzystnie 98–99%. Soda kaustyczna, która jest zasadniczo pozbawiona chloranu nadaje się pożądaną postać taką jak na przykład płatki, tabletki, preciki itp.

Amoniak można dodawać do gorącego roztworu sody kaustycznej w postaci gazowej, ciekłej lub roztworu wodnego. Najdogodniej dodaje się stężony amoniak w postaci roztworu wodnego, np. jako 28%-owy wodorotlenek amonowy.

Ilość stosowanego amoniaku można zmieniać w szerokich granicach. Jak wspomniano powyżej, stechiometria reakcji wykazuje, że potrzeba 320 ppm amoniaku na każde 1000 ppm chloranu sodowego. Korzystnie należy zastosować podwójną ilość w stosunku do ilości stechiometrycznej, czyli 640 ppm amoniaku do rozkładu 1000 ppm chloranu sodowego. Można zastosować również ilość większą, ale na ogół jest to zbędne. Można również użyć mniej amoniaku, czyli znacznie mniej niż około 300 ppm/1000 ppm NaClO_3 , lecz powoduje to odpowiednie zmniejszenie ilości usuniętego chloranu sodowego. Jeżeli stosuje się nadmiar

amoniaku zostanie on usunięty przez odparowanie podczas etapu zatężenia.

Dla uzyskania najlepszych wyników, amoniak dodaje się do wodnego roztworu sody kaustycznej o stężeniu około 70% lub wyższym. Można stosować również bardziej rozcieńczony roztwór o stężeniu około 40% lub wyższym, lecz stwierdzono, że wydajność reakcji zmniejsza się znacznie, jeżeli stężenie traktowanego roztworu jest mniejsze niż około 70% i konieczne jest wtedy wprowadzenie dodatkowych ilości amoniaku. Prawdopodobnie w bardziej rozcieńczonych roztworach amoniak wygotowuje się przed całkowitym przereagowaniem z chloranem sodowym, wobec tego korzystnie stosuje się kaustyk o stężeniu co najmniej 70% lub wyższym.

Sposób według wynalazku jest bliżej wyjaśniony w następujących przykładach, które nie ograniczają zakresu wynalazku.

Przykład I. W niklowym kotle ogrzewa się do temperatury wrzenia 2300 części wagowych wodnego roztworu sody kaustycznej, zawierający 69,3% NaOH i około 2100 ppm chloranu sodowego. Do wrzącego kaustyku dodaje się 5,1 części wagowych 29% roztworu wodnego amoniaku, co odpowiada około 643 ppm NH_3 .

Mieszaninę utrzymuje się w temperaturze wrzenia w ciągu około 4 godzin, usuwając wodę aż stężenie sody kaustycznej zwiększy się do 99%. Próbkę produktu zbadano metodą absorpcji atomowej i stwierdzono, że zawartość niklu wynosi 69 ppm (średnia z dwóch próbek). Ten eksperyment powtórzono bez żadnych dodatków, jak również z dodatkiem 800 ppm sacharozy na 2700 ppm chloranu sodowego (około 300 ppm sacharozy/1000 ppm NaClO_3). W pierwszym przypadku stwierdzono, że soda kaustyczna zawiera 196 ppm Ni. W drugim przypadku, gdy dodano sacharozę soda kaustyczna zawierała 78 ppm Ni. Poza tym produkt był zanieczyszczony węglanem sodu.

Przykład II. Postępuje się jak w przykładzie I, z tą różnicą, że kocioł nikłowy poddano kąpielii trawiącej i oczyszczono z wszystkich tlenków. Zastosowano stężony, wodny roztwór sody kaustycznej, zawierający około 3200 ppm chloranu sodowego zamiast około 2700 ppm, oraz 29% roztwór wodny amoniaku, który dostarczył 640 ppm NH_3 , czyli 200 ppm NH_3 /1000 ppm NaClO_3 . Traktowany roztwór kaustyku zawierał 127 ppm Ni. Podobnie jak w przykładzie I proces powtórzono bez dodatku i z dodatkiem sacharozy (250 ppm/1000 ppm NaClO_3).

W pierwszym przypadku zawartość niklu w produkcie wynosiła 138 ppm, zaś w drugim przypadku 135 ppm. Wyniki te wskazują na wyższą wydajność amoniaku przy zastosowaniu go na poziomie około 300 ppm lub więcej jako reagentu powodującego rozkład chloranu sodowego w stężonym wodnym roztworze sody kaustycznej. Jak podano w przykładzie I zawartość niklu w produkcie jest około 13% mniejsza niż w produkcie z dodatkiem sacharozy traktowanym amoniakiem i około 200% mniejsza niż roztwór sody kaustycznej zatężony bez dodatków. Jak wynika z przykładu II mniejsze stężenie amoniaku np. 200 ppm

nie było bardziej efektywne, niż niewprowadzenie dodatków lub dodanie sacharozy.

Ujawniony przebieg procesu umożliwi fachowcom dokonanie różnych jego modyfikacji, które jeśli nie wykrócą poza zakres określony zastrzeżeniami mieszczą się w obrębie wynalazku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób usuwania chloranu sodowego ze stężonego roztworu sody kaustycznej, **znamienny tym**, że stężony roztwór sody kaustycznej zawierający co najmniej około 70% wodorotlenku sodowego i zanieczyszczającą ilość chloranu sodowego, poddaje się działaniu amoniaku, następnie mieszaninę utrzymuje się w temperaturze wrzenia aż do zwięks-

szenia stężenia sody kaustycznej do około 90% wagowych.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór wodny amoniaku.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że amoniak dodaje się w ilości około 300—1300 ppm na 1000 ppm chloranu sodowego zawartego w sodzie kaustycznej.

4. Sposób według zastrz. 3, **znamienny tym**, że amoniak dodaje się w ilości 640 ppm na 1000 ppm chloranu sodowego zawartego w sodzie kaustycznej.

5. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że sodę kaustyczną utrzymuje się w temperaturze wrzenia aż do zwiększenia stężenia do około 98—99% wagowych.