(11) Número de Publicação: **PT 106209 A**

(51) Classificação Internacional:
C01D 7/10 (2006.01)

(12) **FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: **2012.03.14**

(30) Prioridade(s): **2011.12.20 US 61/578160**

(43) Data de publicação do pedido: **2013.06.20**

(45) Data e BPI da concessão: /

(73) Titular(es):
SOLVAY SA
33, RUE DU PRINCE ALBERT B-1050 BRUSSELS **BE**

(72) Inventor(es):
HUGO WALRAVENS **BE**
KURT ALLEN **US**
THOI-DAI CHAU **DE**
ALAIN VANDENDOREN **BE**

(74) Mandatário:
ELSA MARIA MARTINS BARREIROS AMARAL CANHÃO
RUA DO PATROCÍNIO 94 1399-019 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **PROCESSO PARA PRODUZIR BICARBONATO DE SÓDIO**

(57) Resumo:
PROCESSO PARA PRODUZIR BICARBONATO DE SÓDIO A PARTIR DE UMA CORRENTE (A) CONTENDO CARBONATO DE SÓDIO, UMA PARTE DA QUAL É PRODUZIDA POR UM CRISTALIZADOR DE CARBONATO DE SÓDIO, A REFERIDA CORRENTE (A) CONTENDO CARBONATO DE SÓDIO COMPREENDENDO, PELO MENOS, 2% EM PESO DE CLORETO DE SÓDIO E/OU SULFATO DE SÓDIO, QUE COMPREENDE OS SEGUINTES PASSOS: A) MISTURAR A CORRENTE (A) CONTENDO CARBONATO DE SÓDIO COM PARTE DE UMA CORRENTE (B) PARA PRODUZIR UMA CORRENTE (C), B) BICARBONATAR A CORRENTE (C) COM UM GÁS (D) COMPREENDENDO CO2 NUM DISPOSITIVO (1) DE CARBONATAÇÃO PARA PRODUZIR UMA SUSPENSÃO (E) AQUOSA COMPREENDENDO CRISTAIS (F), OS REFERIDOS CRISTAIS (F) COMPREENDENDO CRISTAISDE BICARBONATO DE SÓDIO, C) SEPARAR A SUSPENSÃO (E) AQUOSA DE MODO A OBTER CRISTAIS (F) COMPREENDENDO CRISTAIS DE BICARBONATO DE SÓDIO, POR UM LADO, E UMA ÁGUA-MÃE (G) AQUOSA, POR OUTRO COM UM DISPOSITIVO (2) DE SEPARAÇÃO, D) DESBICARBONATAR PARCIALMENTE A ÁGUA-MÃE (G) AQUOSA E REMOVER PARTE DA ÁGUA PARA OBTER A CORRENTE (B) E UM GÁS (H) OPCIONAL NUM DISPOSITIVO (3) DE DESBICARBONATAÇÃO, E) RECICLAR, PELO MENOS, PARTE DA CORRENTE (B) PARA O PASSO A), F) REMOVER O RESTANTE (I) DA CORRENTE (B) OU PARTE (J) DA ÁGUA-MÃE (G) AQUOSA PARA SER ADICIONALMENTE PROCESSADA.

RESUMO

"PROCESSO PARA PRODUZIR BICARBONATO DE SÓDIO"

Processo para produzir bicarbonato de sódio a partir de uma corrente (A) contendo carbonato de sódio, uma parte da qual é produzida por um cristalizador de carbonato de sódio, a referida corrente (A) contendo carbonato de sódio compreendendo, pelo menos, 2% em peso de cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio, que compreende os seguintes passos: a) misturar a corrente (A) contendo carbonato de sódio com parte de uma corrente (B) para produzir uma corrente (C), b) bicarbonatar a corrente (C) com um gás (D) compreendendo CO_2 num dispositivo (1) de carbonatação para produzir uma suspensão (E) aquosa compreendendo cristais (F), os referidos cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio, c) separar a suspensão (E) aquosa de modo a obter cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio, por um lado, e uma água-mãe (G) aquosa, por outro com um dispositivo (2) de separação, d) desbicarbonatar parcialmente a água-mãe (G) aquosa e remover parte da água para obter a corrente (B) e um gás (H) opcional num dispositivo (3) de desbicarbonatação, e) reciclar, pelo menos, parte da corrente (B) para o passo a), f) remover o restante (I) da corrente (B) ou parte (J) da água-mãe (G) aquosa para ser adicionalmente processada.

DESCRIÇÃO

"PROCESSO PARA PRODUZIR BICARBONATO DE SÓDIO"

CAMPO DA INVENÇÃO

A invenção refere-se a um processo para produzir bicarbonato de sódio a partir de uma corrente contendo carbonato de sódio, uma parte da qual é produzida por um cristalizador de carbonato de sódio, tal corrente contendo carbonato de sódio compreendendo carbonato de sódio e uma impureza hidrossolúvel, enquanto é minimizado um volume final de uma purga necessária aquando da produção de carbonato de sódio e também é minimizada a perda de carbonato de sódio associada com a referida purga.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

O carbonato de sódio (Na_2CO_3), ou soda calcinada, é um dos produtos alcalinos de maior volume produzido mundialmente, com uma produção total de 48 milhões de toneladas em 2008. O carbonato de sódio tem a sua maior utilização nas indústrias vidreiras, químicas e de detergentes, e também na indústria de produção de bicarbonato de sódio. Os principais processos para a produção de carbonato de sódio são o processo Solvay sintético de amoníaco, o processo do cloreto de amónio e os processos baseados em trona.

O minério de trona é um mineral que contém até 99% de sesquicarbonato de sódio ($Na_2CO_3.NaHCO_3.2H_2O$). A soda calcinada

baseada em trona é obtida a partir de depósitos minerais de trona em Green River (Wyoming), Turquia, China e Quénia, por técnicas convencionais de mineração subterrânea ou através de mineração de solução ou processamento de águas de lagoas. O carbonato de sódio baseado em trona de Wyoming compreende cerca de 90% da produção total de soda calcinada dos EUA.

Uma análise típica do minério de trona em Green River é como se segue:

TABELA 1

Constituinte	Percentagem em peso
Na_2CO_3	43,4
$NaHCO_3$	34,4
H_2O (humidade cristalina e livre)	15,4
NaCl	0,01
Na_2SO_4	0,01
Fe_2O_3	0,14
Insolúveis	6,3
Orgânicos	0,3

Os depósitos de trona contêm várias impurezas altamente solúveis, tais como halogenetos de metais alcalinos (cloreto de sódio, cloreto de potássio, fluoreto de sódio, etc.), sulfatos de metais alcalinos (sulfato de sódio, sulfato de potássio etc.), nitratos de metais alcalinos (nitrato de sódio, nitrato de potássio, etc.), boratos de metais alcalinos, fosfatos de metais alcalinos, etc. Essas impurezas altamente solúveis estão em várias proporções de acordo com a localização geográfica dos depósitos. Em particular, o cloreto de sódio e o sulfato de

sódio podem representar várias unidades de percentagem ou várias dezenas de unidades de percentagem do minério de trona de acordo com a localização geográfica.

Os depósitos de trona incluem também impurezas minerais ou orgânicas ligeiramente solúveis. Os exemplos de minerais ligeiramente solúveis são: silicatos, aluminatos, titanatos, vanadatos de metais alcalinos e alcalino-terrosos, compostos metálicos e sais. As impurezas orgânicas provêem de sedimentos orgânicos que foram capturados durante a formação dos depósitos e que frequentemente formam xistos betuminosos durante o envelhecimento geológico. As impurezas solúveis minerais e orgânicas podem também ser parcialmente formadas durante o processamento da trona na mina ou em operações à superfície. Em particular, os tratamentos térmicos, tal como calcinação, geralmente amplificam a quantidade de algumas impurezas solúveis, tal como silicatos de sódio, e sais de sódio de compostos orgânicos por saponificação térmica.

As outras impurezas minerais "insolúveis" ou muito ligeiramente hidrossolúveis encontradas na trona ou junto aos depósitos de trona são geralmente misturas de diferentes minerais, sendo os mais frequentes calcite, dolomite, pirsonite, zeolite, feldspato, minerais de argila, silicatos de alumínio/ferro e sulfato de cálcio.

Duas importantes técnicas bem conhecidas na área técnica são utilizadas para recuperar minério de trona a partir de depósitos de minério de trona. A primeira técnica é uma mineração mecânica, também denominada mineração convencional, tal como uma operação por câmaras e pilares ou uma operação *longwall*. A segunda técnica é uma recuperação através de mineração de

solução em que a trona é dissolvida com água e recuperada como uma solução.

Entre as várias formas em que o carbonato de sódio pode ser recuperado a partir de minério de trona que contém outros sais e impurezas, a mais amplamente praticada é o denominado “processo de mono-hidrato”. Nesse processo, um minério de trona minerado é triturado, depois calcinado em carbonato de sódio bruto, depois lixiviado com água, a solução aquosa resultante é purificada e alimentada num cristalizador onde são cristalizados cristais puros de mono-hidrato de carbonato de sódio. Os cristais de mono-hidrato são separados a partir de água-mãe e depois secos em carbonato de sódio anidro. A maior parte da água-mãe é reciclada para o cristalizador. Contudo, as impurezas solúveis contidas no minério de trona, tendem a acumular-se no cristalizador. Para evitar a acumulação de impurezas, a água-mãe deve ser purgada. A água de purga que representa quantidades importantes para instalações industriais de mono-hidrato é habitualmente enviada para uma lagoa de evaporação, também denominada bacia de rejeitados. A quantidade significativa de alcali que está contida na água de purga é consequentemente perdida. Além disso, o armazenamento de grandes quantidades de águas de purga em lagoas de evaporação levanta problemas ambientais, por causa da escassa disponibilidade de novas áreas para armazenamento.

As variantes para produzir carbonato de sódio a partir de minério de trona, em particular quando é utilizada a mineração de solução, são:

- cristalização de sesquicarbonato de sódio refinado (sesqui) após evaporação da água, depois calcinação do sesqui de sódio em soda calcinada;

- ou alternativamente, decomposição térmica (com vapor) ou calcinação química (com soda cáustica) do bicarbonato de sódio dissolvido para transformá-lo em carbonato de sódio dissolvido, depois evaporação da água de modo a cristalizar mono-hidrato de carbonato de sódio puro.

Nessas variantes, as impurezas solúveis contidas no minério de trona tendem também a acumular-se nos cristalizadores de sesqui ou de mono-hidrato. Para evitar a acumulação de impurezas, as águas-mãe têm também de ser purgadas, levantando os mesmos problemas ambientais em lagoas de evaporação que o processo de mono-hidrato.

O bicarbonato de sódio ($NaHCO_3$), além do carbonato de sódio, é outro importante produto alcalino com uma vasta gama de aplicações, incluindo alimentação humana, alimentação animal, tratamento de gases de combustão e indústrias químicas. A produção de bicarbonato de sódio é actualmente quase inteiramente feita pela carbonatação de carbonato de sódio sólido ou de soluções aquosas de carbonato de sódio com CO_2 gasoso, produzido *in situ* nas fábricas de soda calcinada ou adquirido comercialmente.

Foram propostas várias alternativas técnicas para reduzir o volume de purga de fábricas de soda calcinada.

O documento US2003/0143149 divulga um processo para a recuperação de químicos à base de sódio a partir de correntes de carbonato de sódio, tais como reciclagens, purgas e correntes de efluentes, a partir de cristalizadores de carbonato de sódio, água de minas, água de lagoas de evaporação e depósitos de deca-hidrato de carbonato de sódio. O bicarbonato de sódio dessas correntes é parcialmente destruído por uma

descarbonização e a corrente resultante é alimentada principalmente de volta ao cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio, e o restante da corrente descarbonizada resultante é alimentado a um cristalizador de deca-hidrato de carbonato de sódio, a partir do qual o deca-hidrato purificado é recuperado e reciclado para o cristalizador de mono-hidrato e é rejeitada uma purga concentrada em impureza, tal como sulfato de sódio. Contudo o factor de redução da purga deste processo está limitado porque, quando é alcançada uma concentração elevada de impurezas, o carbonato de sódio e o sulfato de sódio formam sais mistos deca-hidratados. E se elevadas quantidades de sulfato de sódio forem recicladas de volta para o cristalizador de mono-hidrato de carbonato, estas produzem cristais de burkeite ($Na_2CO_3.2Na_2SO_4$) que são prejudiciais à qualidade de mono-hidrato de carbonato de sódio.

O documento US2004/0057892 divulga um processo para a produção de carbonato e bicarbonato de sódio, de acordo com o qual uma água de purga de um cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio é introduzida num cristalizador de deca-hidrato de carbonato de sódio e os cristais purificados de deca-hidrato são convertidos em bicarbonato de sódio. Foi observado que este processo não é eficiente quando o líquido de purga, dependendo da fonte de trona, contém níveis elevados de impurezas. Níveis elevados de cloreto de sódio no líquido de purga impedem uma cristalização suave do deca-hidrato de carbonato de sódio.

O documento US2926995 divulga um processo para produzir cristais de bicarbonato de sódio a partir de soluções de carbonato de sódio contendo cloreto de sódio de células electrolíticas de soda cáustica-cloreto.

O documento US7507388 divulga um processo para a produção de carbonato e bicarbonato de sódio a partir de uma solução pré-purificada compreendendo bicarbonato a qual é primeiro parcialmente descarbonizada e depois utilizada numa linha de bicarbonato de sódio e numa linha de mono-hidrato de carbonato de sódio. A corrente de purga do cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio é enviada para uma linha mista de deca-hidrato de carbonato de sódio e de sesquicarbonato de sódio em que o filtrado resultante é rejeitado como a purga final do processo, ou enviada após diluição para uma linha leve de soda calcinada compreendendo um passo de carbonatação intermédio de bicarbonato de sódio, o bicarbonato é separado do filtrado e este filtrado é também rejeitado como uma purga final. As quantidades totais divulgadas de purgas geradas são muito elevadas (1,28 t de purgas por tonelada de soda calcinada densa) e correspondem a percentagens em peso de 6 a 15 de carbonato de sódio purgado por tonelada de soda calcinada densa produzida.

O documento US2009/0291038 (Solvay) divulga um processo para a produção conjunta de cristais de bicarbonato de sódio e de carbonato de sódio, de acordo com o qual um pó sólido derivado de sesquicarbonato de sódio, tal como trona calcinada, é dissolvido em água, a solução aquosa resultante é introduzida num cristalizador, em que são produzidos cristais de carbonato de sódio e uma água-mãe, sendo parte da água-mãe removida do cristalizador (purga do cristalizador de carbonato de sódio) e carbonizada (carbonatada) para produzir cristais valiosos de bicarbonato de sódio e uma segunda água-mãe, sendo a segunda água-mãe opcionalmente descarbonizada (desbicarbonatada) e depois enviada para uma lagoa de armazenamento. Neste documento, é ensinado que a água-mãe utilizada para a cristalização de bicarbonato de sódio deve conter, de um modo preferido, pelo menos, 175 g/kg de carbonato de sódio e não mais de 60 g/kg de

cloreto de sódio e não mais de 20 g/kg de sulfato de sódio. Consequentemente, o nível de purga do alcali de sódio (carbonato ou bicarbonato) enviado para uma lagoa é reduzido comparativamente a um tratamento de deca-hidrato da purga, mas é ainda importante e representa volumes importantes enviados para lagoas.

O documento US2011/112298 divulga um método para prolongar a vida de bacias de rejeitados produzidas a partir de correntes de purga contendo carbonato de sódio, em que a corrente de purga é tratada com dióxido de carbono gasoso, semelhante ao processo do documento US2009/0291038, para produzir sesquicarbonato de sódio ou bicarbonato de sódio antes de ser introduzida na lagoa. O bicarbonato de sódio produzido pode ser recuperado antes da introdução da corrente de purga tratada em bacias de rejeitados ou recuperado após a sua deposição na lagoa. O documento não se refere à valorização adicional da purga aquosa obtida quando é recuperado bicarbonato de sódio.

Contudo, existe ainda uma necessidade na indústria de bicarbonato e carbonato de sódio, tendo em consideração o desenvolvimento sustentado, de ser capaz de reduzir adicionalmente o volume de purga e reduzir a perda de alcali de forma simples, sem prejudicar as condições de funcionamento dos processos associados.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

Desta forma, a invenção refere-se a um processo para produzir bicarbonato de sódio a partir de uma corrente (A) contendo carbonato de sódio, parte da qual é produzida por um cristalizador de carbonato de sódio, a referida corrente (A)

contendo carbonato de sódio compreendendo carbonato de sódio e, pelo menos 2%, vantajosamente, pelo menos 3%, mais vantajosamente, pelo menos 4% em peso de cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio, que compreende os seguintes passos:

a) misturar a corrente (A) contendo carbonato de sódio com, pelo menos, uma parte de uma corrente (B) para produzir uma corrente (C),

b) bicarbonatar a corrente (C) com um gás (D) compreendendo CO_2 para produzir uma suspensão (E) aquosa compreendendo cristais (F), os referidos cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio,

c) separar a suspensão (E) aquosa de modo a obter cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio, por um lado, e uma água-mãe (G) aquosa, por outro,

d) desbicarbonatar parcialmente a água-mãe (G) aquosa e remover parte da água para obter a corrente (B) e um gás (H) opcional,

e) reciclar, pelo menos, uma parte da corrente (B) para o passo a), e

f) remover o restante (I) da corrente (B) ou uma parte (J) da água-mãe (G) aquosa para ser ainda processado.

Uma primeira vantagem da presente invenção é que reduz consideravelmente a quantidade de perda de alcali nas lagoas de evaporação (ou bacias de rejeitados) de um modo suave e barato.

Uma segunda vantagem da presente invenção é que é eficiente num vasto espectro de impurezas solúveis e numa vasta gama de concentrações de impurezas.

Uma terceira vantagem da presente invenção associada à segunda vantagem é que permite explorar um ou vários depósitos de trona com níveis diferentes de impurezas solúveis, enquanto é capaz de tratar os vários níveis das purgas de uma soda calcinada ou de uma fábrica de bicarbonato de sódio com o mesmo processo descrito na presente invenção.

Uma quarta vantagem da presente invenção é que permite minimizar o fluxo da purga, preparando o processo para cozedura a seco da purga ou para lagoas de evaporação muito pequenas ou para a re-introdução da purga em cavidades mineradas.

Uma quinta vantagem da presente invenção é que permite reduzir o consumo de água para a produção de soda calcinada e/ou para a produção de bicarbonato de sódio, ao recuperá-la como condensados a partir de evaporadores, para reciclá-la para uma lixiviação de trona calcinada ou para uma mineração de solução de trona.

Uma sexta vantagem da presente invenção é que permite aumentar a produção de bicarbonato de sódio técnico valioso a partir de correntes alcalinas de sódio compreendendo impurezas.

Uma sétima vantagem da presente invenção é que o bicarbonato de sódio técnico obtido contém menos impurezas hidrossolúveis do que o carbonato de sódio que seria produzido em condições equivalentes de concentração de impurezas hidrossolúveis.

Uma oitava vantagem da presente invenção é que o bicarbonato de sódio técnico obtido está bem adaptado para utilizações específicas, tal como a mitigação de gases de combustão, apesar da elevada concentração de impurezas.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

Figura 1: é um fluxograma que ilustra esquematicamente o processo da presente invenção.

Figura 2: é um fluxograma de um processo de acordo com uma forma de realização da presente invenção.

As letras e números de referência citados abaixo referem-se aos desenhos anexos.

DEFINIÇÕES

Para objectivos da presente descrição, determinados termos pretendem ter os seguintes significados.

O termo “purga” refere-se a uma corrente recolhida a partir de uma parte de um processo para limitar a concentração de impurezas neste processo.

O termo “impureza” refere-se a um composto diferente do carbonato de sódio e/ou do bicarbonato de sódio a ser produzido.

O termo “solubilidade” refere-se à solubilidade em água de um composto numa solução aquosa.

O termo “carbonatar” refere-se à acção de aumentar a quantidade total de carbonato (carbonato e bicarbonato) de uma corrente.

O termo “descarbonatar” refere-se à acção de diminuir a quantidade total de carbonato (carbonato e bicarbonato) de uma corrente.

O termo “bicarbonatar” refere-se à acção de aumentar a quantidade de bicarbonato de uma corrente.

O termo “desbicarbonatar” refere-se à acção de diminuir a quantidade de bicarbonato de uma corrente.

DESCRIÇÃO DETALHADA DAS FORMAS DE REALIZAÇÃO PREFERIDAS

A presente invenção refere-se a um processo para produzir bicarbonato de sódio a partir de uma corrente (A) contendo carbonato de sódio, uma parte da qual é produzida por um cristalizador de carbonato de sódio, a referida corrente (A) contendo carbonato de sódio compreendendo carbonato de sódio e, pelo menos 2%, vantajosamente, pelo menos 3%, mais vantajosamente, pelo menos 4% em peso de cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio, que compreende os seguintes passos:

a) misturar a corrente (A) contendo carbonato de sódio com, pelo menos, uma parte de uma corrente (B) para produzir uma corrente (C),

b) bicarbonatar a corrente (C) com um gás (D) compreendendo CO_2 para produzir uma suspensão (E) aquosa compreendendo

cristais (F), os referidos cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio,

c) separar a suspensão (E) aquosa de modo a obter cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio, por um lado, e uma água-mãe (G) aquosa, por outro,

d) desbicarbonatar parcialmente a água-mãe (G) aquosa e remover parte da água para obter a corrente (B) e um gás (H) opcional,

e) reciclar, pelo menos, uma parte da corrente (B) para o passo a), e

f) remover o restante (I) da corrente (B) ou parte (J) da água-mãe (G) aquosa para ser ainda processado.

A presente invenção refere-se também a um processo para a produção conjunta de cristais de carbonato e bicarbonato de sódio compreendendo num primeiro passo introduzir uma solução de carbonato de sódio compreendendo carbonato de sódio e, pelo menos, uma impureza consistindo em cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio num cristalizador de carbonato de sódio, produzir uma primeira suspensão aquosa compreendendo cristais de carbonato de sódio, submeter a primeira suspensão aquosa a uma separação, de modo a obter cristais compreendendo carbonato de sódio, por um lado, que são valorizados, e uma água-mãe por outro, sendo removida parte da água-mãe do cristalizador de carbonato de sódio para constituir a corrente (A) contendo carbonato de sódio para ser processada adicionalmente de acordo com a presente invenção em cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio.

Na presente invenção, o cristalizador de carbonato de sódio significa um cristalizador em que são produzidos cristais compreendendo carbonato de sódio. O cristalizador de carbonato de sódio é seleccionado do grupo consistindo de: um cristalizador de carbonato de sódio anidro, um cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio, um cristalizador de hepta-hidrato de carbonato de sódio, um cristalizador de deca-hidrato de carbonato de sódio, um cristalizador de sesquicarbonato de sódio, um cristalizador de wegscheiderite (sendo wegscheiderite $Na_2CO_3.3NaHCO_3$ também denominado decemite) e as suas combinações. Na presente invenção, o cristalizador de carbonato de sódio pode também ser um recipiente ou uma lagoa de evaporação ou bacia de rejeitados em que são formados cristais compreendendo compostos de carbonato de sódio.

Vantajosamente, o cristalizador de carbonato de sódio é um cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio ou um cristalizador de sesquicarbonato de sódio. Mais vantajosamente, o cristalizador de carbonato de sódio é um cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio.

A corrente (A) contendo carbonato de sódio pode ser qualquer corrente feita de um sólido, de uma suspensão de um sólido numa solução aquosa ou de uma solução aquosa, compreendendo carbonato de sódio, e adequada para alimentar um cristalizador de bicarbonato de sódio.

A corrente (A) contendo carbonato de sódio pode derivar parcial ou totalmente de trona ou nacolite. De um modo preferido, a corrente (A) contendo carbonato de sódio deriva parcial ou totalmente de trona. Na presente invenção a trona é geralmente processada por mineração convencional.

Vantajosamente, a trona pode ser também processada por mineração de solução.

A corrente (A) contendo carbonato de sódio pode também derivar, em parte ou na sua totalidade, de sólidos de bacias de rejeitados compreendendo carbonato de sódio. Isto pode ser particularmente vantajoso se os sólidos das bacias de rejeitados considerados forem ricos em silicatos e orgânicos, uma vez que os cristais de bicarbonato de sódio formados no passo b) irão apanhar a maioria da sílica presente na corrente (C), e isto pode melhorar a fluidez dos cristais (F).

Numa forma de realização preferida, a corrente (A) contendo carbonato de sódio é uma solução aquosa (A') compreendendo carbonato de sódio. Numa forma de realização mais preferida, a solução aquosa (A') é uma purga de um cristalizador de carbonato de sódio. Numa forma de realização muito preferida, a solução aquosa (A') é uma purga de um cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio. Numa variante desta forma de realização muito preferida, a solução aquosa (A') é uma purga de um cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio em combinação com sólidos de bacias de rejeitados, derivadas de purgas de cristalizadores de carbonato de sódio.

Noutra variante desta forma de realização muito preferida, o processo da presente invenção é acoplado com o processo descrito no documento WO2011/138005A1 (Solvay Chemicals) que é aqui incorporado por referência. Neste caso, o processo da presente invenção compreende ainda:

k) depositar o restante (I) da corrente (B) numa bacia de rejeitados, em que parte do carbonato de sódio restante na bacia de rejeitados cristaliza numa massa sólida

compreendendo deca-hidrato de carbonato de sódio e em que é formada uma solução (Q) concentrada compreendendo impurezas seleccionadas do grupo consistindo em silicatos, cloreto de sódio, sulfato de sódio, matéria orgânica e as suas combinações de duas ou mais,

l) opcionalmente colocar em contacto a referida massa sólida com uma solução de lixiviação para dissolver selectivamente, pelo menos, uma porção de uma primeira impureza da massa colocada em contacto na solução de lixiviação para formar um lixiviante e um resíduo lixiviado, recolher o resíduo lixiviado, dissolver, pelo menos, uma porção do resíduo lixiviado num meio aquoso para formar um líquido; opcionalmente realizar um passo de remoção de segunda impureza compreendendo realizar um tratamento de magnésio para formar um líquido tratado, compreendendo o referido tratamento adicionar um composto de magnésio ao referido líquido durante a dissolução do resíduo lixiviado ou adicionar um composto de magnésio ao referido líquido ou a uma sua porção, após dissolução do resíduo lixiviado, de modo a formar um material insolúvel em água com, pelo menos, uma porção de uma segunda impureza, e passar o referido líquido tratado através de, pelo menos, uma unidade de separação para remover o material insolúvel em água e para obter uma solução purificada; e

m) proporcionar a referida massa sólida ou o referido líquido ou a referida solução purificada como uma matéria-prima a um processo que produz um produto cristalino compreendendo carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, sulfito de sódio ou outros derivados.

O restante (I) da corrente (B) ou a parte a (J) da água-mãe (G) são concentrados em sais solúveis e noutras impurezas presentes na corrente (A) contendo carbonato de sódio. Deste modo, numa outra variante da presente invenção, o processo compreende ainda, pelo menos, um dos seguintes passos:

n) rejeitar o restante (I) da corrente (B) ou uma parte (J) da água-mãe (G) numa cavidade de mineração de solução ou numa cavidade minerada ou numa injecção de poço profundo ou,

o) reciclar o restante (I) da corrente (B) ou uma parte (J) da água-mãe (G) ou a parte (L) do líquido (K) numa cavidade de mineração de solução ou numa cavidade minerada, e recuperar uma solução aquosa de carbonato de sódio da cavidade de mineração de solução ou da cavidade minerada, em que a solução aquosa de carbonato de sódio recuperada compreende cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio a uma concentração de cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio menor do que a concentração de cloreto de sódio e/ou a concentração de sulfato de sódio no restante (I) ou na parte (J) ou na parte (L).

Os passos n) ou o) são particularmente vantajosos quando a corrente (A) contendo carbonato de sódio deriva, em parte ou na sua totalidade, de trona ou nacolite, uma vez que permite reciclar os sais solúveis que estavam originalmente presentes no minério dentro da cavidade mineira, da mina ou do poço profundo. Além disso, o pH das purgas finais pode ser controlado por meio do teor de bicarbonato de sódio, uma vez que o bicarbonato de sódio é um tampão natural de pH. Assim, o volume que é reciclado nessa cavidade ou mina, ou poço profundo, é muito reduzido comparativamente ao volume do minério original extraído da cavidade ou da mina, ou do poço profundo.

Geralmente a corrente (A) contendo carbonato de sódio compreende, pelo menos, 15 porcento em peso de carbonato de sódio, expresso em sais solúveis secos. Vantajosamente, a corrente (A) compreende pelo menos 20, mais vantajosamente 24 porcento em peso de carbonato de sódio, expresso em sais solúveis secos.

A corrente (A) é vantajosamente seleccionada do grupo consistindo em correntes de purga e de reciclagem de cristalizadores de carbonato ou sesquicarbonato de sódio, correntes de água de mina, correntes aquosas salinas de lagoas de evaporação, água e depósitos do deca-hidrato de carbonato de sódio, e outras correntes efluentes e quaisquer suas combinações.

A corrente (A) compreende geralmente no máximo 98, vantajosamente no máximo 95, mais vantajosamente no máximo 85 porcento em peso de carbonato de sódio, expresso em sais solúveis secos. Quando a corrente (A) contendo carbonato de sódio é uma suspensão de um sólido numa solução aquosa, ou uma solução aquosa, esta compreende geralmente no máximo 99, vantajosamente no máximo 90, mais vantajosamente no máximo 80 porcento em peso de água. Isto permite limitar o número de reciclagens no ciclo de bicarbonato de sódio da presente invenção.

Se a corrente de carbonato de sódio derivar de uma corrente sólida ou for uma suspensão aquosa ou uma solução aquosa concentrada em carbonato de sódio, pode ser adicionada água (N) à corrente (A) contendo carbonato de sódio, de modo que a combinação da corrente (B) com a corrente (A) forma uma corrente (C) de alimentação adequada para formar cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio, quando

bicarbonatada. Em particular, a quantidade de água (N) é controlada de modo a limitar a densidade da suspensão de cristais (F) na suspensão (E) aquosa para geralmente no máximo 60% em peso, vantajosamente no máximo 50% em peso, de um modo preferido, no máximo 40% em peso, de um modo mais preferido no máximo 35% em peso. Sendo a densidade da suspensão de sólidos numa suspensão aquosa, a razão em peso do sólido descrito para a suspensão aquosa.

Na presente invenção, a corrente (A) compreende geralmente, pelo menos 2%, vantajosamente, pelo menos 3%, mais vantajosamente, pelo menos 4% em peso de cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio.

A corrente (A) pode conter um nível elevado de cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio. Embora vantajosamente, a concentração da corrente (A) em cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio deve estar limitada a um valor máximo de modo que a corrente (G), correspondendo à água-mãe do cristalizador de bicarbonato separada no passo c), tenha uma concentração no máximo de 26% (260 g/kg) em cloreto de sódio ou 20% (200 g/kg) em peso de sulfato de sódio, de modo a evitar atingir o limite da solubilidade em água de cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio na corrente (G). No caso da corrente (A) compreender cloreto de sódio e sulfato de sódio, as concentrações dessas duas impurezas na corrente (G), assinaladas respectivamente [NaCl](G) e $[Na_2SO_4](G)$ e expressas em g/kg, devem estar vantajosamente limitadas de acordo com a seguinte equação:

$$[NaCl](G)/1,3 + [Na_2SO_4](G) \leq 200 \text{ g/kg}$$

Também quando uma concentração significativa de outros sais muito hidrossolúveis com ião comum com iões sódio, ou cloreto,

ou sulfato, numa proporção quando acumulada de, pelo menos, 5% em peso da quantidade acumulada de cloreto de sódio e sulfato de sódio da corrente (A), essas concentrações salinas de impurezas deve ser adicionadas à soma das concentrações de cloreto de sódio e sulfato de sódio, e esta última soma deve ser mantida, de um modo preferido, no máximo a 20% (200 g/kg) em peso na corrente (G).

Na presente invenção, as correntes (I) ou (J) (ou (L)) são utilizadas para controlar a concentração do sal hidrossolúvel de metal alcalino, tal como cloreto de sódio, ou as concentrações de sulfato de sódio, na água-mãe (G) aquosa durante o passo b) de bicarbonatação. Quando o fluxo de correntes (I) ou (J) (ou (L)) aumenta, a concentração da(s) concentração(ões) Ci(G) do(s) sal/sais hidrossolúvel(eis) do metal alcalino no ciclo do processo diminui/diminuem, e vice versa. Esses fluxos podem ser ajustados de modo que na concentração alvo do sal hidrossolúvel de metal alcalino na água-mãe aquosa (G), ou nas correntes (I) ou (J) (ou (L)), os fluxos do sal hidrossolúvel de metal alcalino purgado nas correspondentes correntes (I) ou (J) (ou (L)) igualem o fluxo de entrada do sal hidrossolúvel de metal alcalino que entra no processo (*i. e.*, através das correntes (A), (A'), (A'') e (A''')) menos o fluxo do sal hidrossolúvel de metal alcalino que sai do processo com os cristais (F).

Geralmente, quando a corrente (A) é a purga aquosa de um cristalizador de mono-hidrato, a concentração de NaCl da purga é no máximo 5% e a concentração de Na_2SO_4 da purga é no máximo 7%, expressa na solução aquosa em peso. De facto, um cristalizador clássico de MVR (Recompressão Mecânica de Vapor) não pode funcionar a níveis de NaCl significativamente mais altos do que 2-3% sem cristalizar o carbonato de sódio anidro, o que provoca dificuldades operacionais. O cristalizador de evaporador de

mono-hidrato dos efeitos triplos funciona a temperaturas baixas e pode aceitar concentrações elevadas de NaCl, até 4-5% dependendo de uma variedade de factores. Uma concentração de Na_2SO_4 acima de 3 a 7% induz a formação de cristais de burkeite ($Na_2CO_3.2Na_2SO_4$) de acordo com a temperatura do cristalizador (entre 40 a 100 °C).

Uma fábrica típica de soda calcinada natural de trona tem uma concentração de alimentação de Na_2CO_3 no líquido de 28 a 30% em peso, uma concentração de alimentação de NaCl de cerca de 0,2% e/ou uma concentração de alimentação de Na_2SO_4 de cerca de 0,05 a 0,2%, o que significa que uma fábrica tradicional na técnica anterior, compreendendo um cristalizador de carbonato de sódio, pode funcionar entre 10 e 20 ciclos de concentração. Este número de ciclos de concentração é geralmente próximo da razão da concentração final para a concentração de alimentação da impureza hidrossolúvel. Isto é o que, em última análise, impõe perda de produto, volumes de purga e o tamanho de lagoas e de eliminações numa fábrica de soda calcinada natural sem recuperação do alcali valioso. A presente invenção permite aumentar sensivelmente o ciclo de concentrações desde 10 a 20 ciclos até 75 ciclos e, mais ainda, de um modo simples. Além disso, o presente processo permite limitar o consumo de energia e de custos relacionados descritos para a produção total de carbonato de sódio, quando a corrente (A) de carbonato de sódio é uma purga de um cristalizador de carbonato de sódio, uma vez que a purga representa geralmente 2 a 15% do fluxo de carbonato de sódio que entra o cristalizador de carbonato de sódio.

Na presente invenção, a desbicarbonatação parcial da água-mãe (G) aquosa e a remoção de parte da água no passo d) podem ser realizadas por qualquer meio conhecido na técnica. A desbicarbonatação parcial e a remoção de parte da água podem ser

realizadas num único passo ou em vários passos. Geralmente a desbicarbonatação é realizada por calcinação química utilizando soda cáustica para transformar parte do bicarbonato de sódio do líquido (G) em carbonato de sódio, ou realizada por desbicarbonatação térmica utilizando vapor ou utilizando uma caldeira para decompor termicamente parte do bicarbonato de sódio em carbonato de sódio, água e CO_2. É preferida a desbicarbonatação térmica utilizando vapor ou uma caldeira. A remoção de parte da água do líquido (G) pode ser realizada num evaporador de película descendente, ou numa caldeira, ou num evaporador de circulação forçada, ou num cristalizador com evaporador de circulação forçada conhecido na técnica.

O processo da invenção utilizando um dispositivo de desbicarbonatação no passo d) é ilustrado na **figura 1** (Fig. 1). A corrente (A) contendo carbonato de sódio é misturada com parte de uma corrente (B) para produzir uma corrente (C). A corrente (C) é bicarbonatada com um gás (D) compreendendo CO_2 num dispositivo **1** de carbonatação para produzir uma suspensão (E) aquosa compreendendo cristais (F), os referidos cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio. A suspensão (E) é separada em cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio, por um lado, e uma água-mãe (G) aquosa, por outro, com um dispositivo **2** de separação. A água-mãe (G) aquosa é parcialmente desbicarbonatada e parte da água é removida para obter a corrente (B) e um gás (H) opcional compreendendo CO_2 num dispositivo **3** de desbicarbonatação. Deste modo, a corrente (B) é mais concentrada em teor de sal hidrossolúvel do que a corrente (G). Pelo menos parte da corrente (B) é reciclada para formar a corrente (C) quando é combinada com a corrente (A). O restante (I) da corrente (B) é removida do ciclo (que inclui os dispositivos 1, 2, 3) ou uma parte (J) da água-mãe (G) aquosa é removida para ser adicionalmente processada.

A **figura 2** é um fluxograma de um processo de acordo com uma forma de realização da presente invenção. Nesta forma de realização, a desbicarbonatação e a remoção de parte da água da corrente (G) são realizadas em dois passos e a reciclagem opcional de água e gás (H) de CO_2 é descrita nas linhas a tracejado. Nesta forma de realização, a corrente (A) contendo carbonato de sódio pode ser misturada com água (N) opcional para formar uma solução (A') aquosa compreendendo carbonato de sódio, e misturada com uma corrente (B) para produzir uma corrente (C). A corrente (C) é bicarbonatada com um gás (D) compreendendo CO_2 num dispositivo **1** de carbonatação para produzir uma suspensão (E) aquosa compreendendo cristais (F), os referidos cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio. A suspensão (E) é separada em cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio, por um lado, e uma água-mãe (G) aquosa, por outro, com um dispositivo **2** de separação. A água-mãe (G) aquosa é desbicarbonatada num dispositivo **3** de desbicarbonatação para produzir uma água-mãe (K) esgotada ou empobrecida em bicarbonato de sódio e um vapor (H) compreendendo dióxido de carbono, e a água-mãe (K) é parcialmente evaporada para remover parte da água num evaporador **4** para obter a corrente (B) e o vapor de água (P). A corrente (B) pode ser um líquido límpido ou uma pasta. Opcionalmente, uma parte ou a totalidade do vapor de água (P) pode ser reciclado para o dispositivo de desbicarbonatação **3** e injectado directamente, ou após recompressão de vapor, ou pode ser reciclado para o dispositivo de desbicarbonatação **3** como aquecimento indirecto por uma caldeira. Pelo menos parte da corrente (B) é reciclada para formar a corrente (C) quando é combinada com a corrente (A). O restante (I) da corrente (B) é removida do ciclo, e/ou uma parte (J) da água-mãe (G) aquosa é removida do ciclo, e/ou parte da água-mãe (K) é removida do ciclo para ser adicionalmente

processada. Essas correntes (I), (J), (L) são, de facto, úteis para controlar as concentrações do sal hidrossolúvel, tal como cloreto de sódio, na água-mãe aquosa durante o passo b) de bicarbonatação no dispositivo **1** de bicarbonatação.

Numa variante desta forma de realização, uma corrente (A'') contendo carbonato de sódio, tais como uma ou mais águas de mina, ou águas de bacias de rejeitados, ou águas diluídas, pode ser adicionada à água-mãe (K) esgotada ou empobrecida em bicarbonato de sódio, antes de a evaporar parcialmente para remover parte da água, de modo a obter a corrente (B). Isto permite evitar vantajosamente o limite de solubilidade em água do carbonato de sódio e/ou cloreto de sódio ou sulfato de sódio no evaporador **4**.

Noutra variante desta forma de realização, se uma corrente (A''') contendo carbonato de sódio, tais como uma ou mais águas de mina, ou águas de bacias de rejeitados, ou águas diluídas, tiver um teor de bicarbonato de sódio, ou um teor de água e um teor de bicarbonato de sódio, para ser primeiro diminuído antes de ser reciclado no dispositivo **1** de bicarbonatação, um ponto adequado para introduzir esta corrente A''' no processo é no dispositivo **3** de desbicarbonatação com a água-mãe (G) aquosa.

No passo d) é produzido o gás (H) opcional e, numa forma de realização pelo menos, uma porção do referido gás (H) é utilizada com o gás (D) para bicarbonatar a corrente (C). De facto, o gás (H) compreende um teor elevado de CO_2 e o restante do seu teor é principalmente vapor (vapor de água) que pode ser reutilizado no passo b) sem condensação da água ou com condensação de água e remoção de água antes de ser introduzido na corrente (D) para controlar o balanço de água do presente

processo com a remoção de água através de remoção da corrente (I), (L), (J) e (P) do ciclo.

No presente processo, no passo b), o gás (D) é um gás compreendendo pelo menos 20, vantajosamente, pelo menos 30, mais vantajosamente, pelo menos 40%, ainda mais vantajosamente, pelo menos 80% em volume de CO_2, expresso em gás seco.

O passo b) de bicarbonatação é realizado a qualquer temperatura compatível com o domínio conhecido do bicarbonato de sódio. De um modo preferido, o passo b) de bicarbonatação é realizado a uma temperatura de, pelo menos 20 °C, vantajosamente, pelo menos 38 °C, mais vantajosamente, pelo menos 55 °C e, ainda mais vantajosamente, pelo menos 70 °C.

Uma temperatura demasiado alta pode ser prejudicial à absorção de CO_2 quando não realizada a pressão acima da pressão atmosférica. Deste modo, o passo b) de bicarbonatação é geralmente realizado a uma temperatura no máximo de 100 °C, vantajosamente no máximo de 90 °C, mais vantajosamente no máximo de 80 °C e, ainda mais vantajosamente, no máximo de 75 °C.

Na presente invenção, os cristais (F) obtidos no passo b) compreendem cristais de bicarbonato de sódio. Vantajosamente, o ponto operacional (concentrações da água-mãe de bicarbonato de sódio, de carbonato de sódio e de sais solúveis, tais como NaCl e Na_2SO_4) no passo de carbonatação deve ser controlado de modo que permaneça no domínio do bicarbonato de sódio do diagrama de solubilidade em água. Isto é conseguido fornecendo CO_2 suficiente no dispositivo de bicarbonatação de modo que a concentração de carbonato de sódio na água-mãe (G) do dispositivo de bicarbonatação seja menor que o limite da concentração de

carbonato de sódio à solubilidade do sesquicarbonato de sódio assinalada [Na_2CO_3](sesqui) à temperatura de funcionamento.

Se [X](G) representar as concentrações de sal solúvel expressas em g/kg de NaCl, ou Na_2SO_4, ou a soma das concentrações de NaCl e Na_2SO_4 se ambos os sais estiverem presentes, isto é geralmente conseguido entre 20° a 80 °C, quando a concentração de carbonato de sódio da água-mãe (G), assinalada [Na_2CO_3](G), for menor do que o seguinte valor (expresso em g/kg):

$$170 - 0{,}66\ [X](G)\ (g/kg)$$

Deve ser considerada uma margem de segurança de modo que a concentração de carbonato de sódio seja, de um modo preferido, no máximo este valor menos 5 g/kg, de um modo mais preferido, no máximo este valor menos 10 g/kg e, muito preferido, no máximo este valor menos 20 g/kg.

Isto permite a cristalização de principalmente bicarbonato de sódio. Depois, se os cristais (F) correspondentes forem separados a partir da sua água-mãe (G) que é concentrada em NaCl e/ou Na_2SO_4, e se opcionalmente os cristais obtidos forem lavados quando necessário para remover níveis elevados de água-mãe impregnada e sais hidrossolúveis, tais como NaCl ou Na_2SO_4, o teor de cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio é geralmente, pelo menos, 40% em peso ou, pelo menos, 50% em peso, de um modo preferido, pelo menos 60% em peso, de um modo mais preferido, pelo menos, 80% em peso e, de um modo muito preferido, pelo menos 90% em peso de bicarbonato de sódio. Os cristais (F) compreendem geralmente no máximo 50% em peso, ou no máximo 30% em peso, ou no máximo 20% em peso, de um modo preferido, no máximo 10% em peso, mais preferido no máximo 5% em

peso e, muito preferido, no máximo 3% em peso de carbonato de sódio.

O teor dos cristais (F) em sais hidrossolúveis, tais como cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio, é geralmente no máximo 10% em peso, de um modo preferido, no máximo 4% em peso, de um modo mais preferido, no máximo 1% em peso.

Relativamente à utilização final dos cristais (F) obtidos compreendendo cristais de bicarbonato de sódio, o processo da presente invenção pode ainda compreender:

g) opcionalmente lavar os cristais (F) compreendendo bicarbonato de sódio para produzir cristais opcionalmente lavados compreendendo bicarbonato de sódio,

h) secar os cristais opcionalmente lavados compreendendo bicarbonato de sódio.

Alternativamente, é possível calcinar, em parte ou parcialmente ou totalmente, o bicarbonato de sódio em vez de apenas secar os cristais no passo h).

Nesse caso, o processo de acordo com a presente invenção compreende ainda os passos de:

g) opcionalmente lavar os cristais de bicarbonato de sódio para produzir cristais opcionalmente lavados compreendendo bicarbonato de sódio, e

i) calcinar os cristais opcionalmente lavados compreendendo bicarbonato de sódio em cristais compreendendo carbonato de sódio.

Ao calcinar parcial ou totalmente o bicarbonato de sódio dos cristais no passo i), é produzido um gás (O) compreendendo dióxido de carbono. O dióxido de carbono e a água podem ser total ou parcialmente recuperados e reciclados para o passo de bicarbonatação.

Deste modo, o processo da presente invenção pode ainda compreender o passo:

j) recuperar, pelo menos, parte do gás (O) compreendendo dióxido de carbono e reciclá-lo para o passo b).

EXEMPLOS

Os seguintes exemplos pretendem apenas exemplificar a invenção e não pretendem limitar o âmbito da invenção reivindicada.

Exemplo 1

A Tabela 1 exemplifica um fluxograma de massa de uma forma de realização do processo da presente invenção como descrito na **Figura 2**, em que a principal impureza salina hidrossolúvel da corrente (A) de carbonato de sódio é cloreto de sódio.

Este exemplo mostra o forte interesse no caso em que a corrente (A) de carbonato de sódio é uma purga de um cristalizador de carbonato de sódio; o fluxo de massa da purga (I) final é 226 kg/h, valor esse que representa menos do um quarto do valor da purga (A) original a 1000 kg/h, e a perda de carbonato de sódio da purga (I) final é 27 kg/h, sendo assim

uma redução em massa de um factor de quase 9 comparativamente ao valor inicial de 242 kg/h de carbonato de sódio na purga (A) inicial, graças ao ciclo de reciclagem associado com um dispositivo de desbicarbonatação e um evaporador do presente processo.

Por comparação, o documento US2009/0291038 (Solvay) mostra no seu Exemplo 1 uma diminuição da perda de alcali de sódio na purga final de 60%, comparativamente a cerca de 90% do presente Exemplo 1, e uma redução de 10% do fluxo de massa da purga inicial comparativamente a cerca de 77% no presente Exemplo 1.

Exemplo 2

Neste exemplo, os mesmos dados da Tabela 1 podem ilustrar uma folha de fluxo de massa de uma forma de realização do processo da presente invenção como descrita na **Figura 2**, em que a principal impureza salina hidrossolúvel da corrente (A) de carbonato de sódio é sulfato de sódio (Na_2SO_4). Neste caso, os fluxos de massa de cloreto de sódio (NaCl) e as concentrações de cloreto de sódio (NaCl) devem ser interpretados, respectivamente, como fluxos de massa de Na_2SO_4 e concentrações de Na_2SO_4 em vez daquelas de NaCl.

Exemplo 3 a 7 (E0 a E6)

Nestes exemplos, foram utilizados equipamentos e condições operacionais semelhantes àqueles utilizados no Exemplo 1 do documento US2009/0291038 (Solvay), mas a bicarbonatação foi realizada em descontínuo, num reactor de 3 litros com agitação,

a 70 °C, com gás CO_2 a uma concentração de 100% em vol. seco e saturado com água, com uma hora do tempo de residência.

Os cristais obtidos foram filtrados, lavados com água e etanol, secos durante 24 horas à temperatura ambiente.

A Tabela 2 apresenta os resultados da análise das águas-mãe iniciais e finais dos cristais obtidos, da densidade da suspensão (peso sólido reportado ao peso da suspensão) e também da distribuição de tamanho de partícula dos cristais obtidos.

Se a divulgação de qualquer patente, pedidos de patente e publicações que são aqui incorporados por referência estiverem em conflito com a presente descrição ao ponto de poderem tornar um termo confuso, a presente descrição deverá tomar precedência.

Tabela 1: Exemplo 1 – Fluxograma do balanço de massa.

Corrente	(A)=(A')	(A'')	(B)	(C)	(D)	(E)	(F)	(G)	(H)	(I)	(K)	(O) Se calcinado
Fase	líq.	líq.	líq.	líq.	gás	pasta	sól.	líq.	gás	líq.	líq.	gás
Fluxo (kg/h)	1000	500	1477	1751	94	1845	345	1500	28	226	1472	127
Líquido												
$NaHCO_3$	7	7	56	54		68		68		9	50	
Na_2CO_3	121	121	176	270		44		44		27	55	
NaCl	20	20	255	236		236		236		39	236	
H_2O	353	353	990	1192		1154		1154		151	1132	
Líquido Total	500	500	1477	1751		1500		1500		226	1472	
Fracção de massa (g/kg)												
$NaHCO_3$	13	13	38	31		45		45		38		
Na_2CO_3	242	242	119	154		29		29		119		
NaCl	39	39	173	134		157		157		173		
H_2O	706	706	670	681		769		769		670		
Sólido												
Fluxo (kg/h)												
$NaHCO_3$						345	345					
Na_2CO_3						0	0					
Sólido Total						345	345					
Gás												
Fluxo (kg/h)												
H_2O					0				23			37
CO_2					94				5			90
Gás Total					94				28			127

Tabela 2 - Condições operacionais e análise química e física dos cristais obtidos dos Exemplos 3 a 7 (referenciados respectivamente E0, E2, E3, E6).

Ref. de Ensaio	N°	E0	E2	E3	E6
Temperatura	°C	70	70	70	70
Tempo de residência	h	1	1	1	1
Água-mãe inicial					
$NaHCO_3$	g/kg	79	54	44	45
Na_2CO_3	g/kg	49	52	52	50
NaCl	g/kg	136	144	153	75
Na_2SO_4	g/kg	-	-	-	75
H_2O	g/kg	736	750	751	755
Total	g/kg	1000	1000	1000	1000
Água-mãe final					
$NaHCO_3$	g/kg	50	48	45	62
Na_2CO_3	g/kg	11	20	10	17
NaCl	g/kg	146	153	165	78
Na_2SO_4	g/kg	-	-	-	77
H_2O	g/kg	793	779	780	766
Total	g/kg	1000	1000	1000	1000
Sólido seco final					
$NaHCO_3$	g/kg	942	915	908	906
Na_2CO_3	g/kg	29	38	41	38
NaCl	g/kg	9	30	42	8
Na_2SO_4	g/kg	-	-	-	8
H_2O	g/kg	20	17	9	40
Densidade da suspensão	% em peso	6,9	6,3	6,5	4,7
Dist. do tamanho de partícula					
d10	µm	121	41	39	50
d50	µm	376	129	125	126
d90	µm	678	280	415	566

Lisboa, 14 de Março de 2012

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produzir bicarbonato de sódio a partir de uma corrente (A) contendo carbonato de sódio, uma parte da qual é produzida por um cristalizador de carbonato de sódio, a referida corrente (A) contendo carbonato de sódio compreendendo carbonato de sódio e, pelo menos 2%, vantajosamente, pelo menos 3%, mais vantajosamente, pelo menos 4% em peso de cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio, caracterizado por o referido processo compreender os seguintes passos:

   a) misturar a corrente (A) contendo carbonato de sódio com, pelo menos, uma parte de uma corrente (B) para produzir uma corrente (C),

   b) bicarbonatar a corrente (C) com um gás (D) compreendendo CO_2 para produzir uma suspensão (E) aquosa compreendendo cristais (F), os referidos cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio,

   c) separar a suspensão (E) aquosa de modo a obter cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio, por um lado, e uma água-mãe (G) aquosa, por outro,

   d) desbicarbonatar parcialmente a água-mãe (G) aquosa e remover parte da água para obter a corrente (B) e um gás (H) opcional,

e) reciclar, pelo menos, uma parte da corrente (B) para o passo a), e

f) remover o restante (I) da corrente (B) ou uma parte (J) da água-mãe (G) aquosa para ser ainda processado.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o cristalizador de carbonato de sódio ser seleccionado do grupo consistindo de: um cristalizador de carbonato de sódio anidro, um cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio, um cristalizador de hepta-hidrato de carbonato de sódio, um cristalizador de deca-hidrato de carbonato de sódio, um cristalizador de sesquicarbonato de sódio, um cristalizador de wegscheiderite e quaisquer suas combinações; vantajosamente, o cristalizador de carbonato de sódio é um cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio.

3. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o carbonato de sódio da corrente (A) contendo carbonato de sódio ser derivado parcial ou totalmente de trona.

4. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o carbonato de sódio da corrente (A) contendo carbonato de sódio ser derivado parcial ou totalmente de trona processada por mineração convencional.

5. Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o carbonato de sódio da corrente (A) contendo carbonato de sódio ser derivado parcial ou totalmente de trona processada por mineração de solução.

6. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a corrente (A) contendo carbonato de sódio ser derivada parcial ou totalmente de sólidos de bacias de rejeitados compreendendo carbonato de sódio.

7. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por a corrente (A) contendo carbonato de sódio ser uma solução (A') aquosa compreendendo carbonato de sódio.

8. Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por a solução (A') aquosa ser uma purga do cristalizador de mono-hidrato de carbonato de sódio.

9. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por no passo d) o gás (H) opcional ser um gás compreendendo, pelo menos 20, vantajosamente, pelo menos 30, mais vantajosamente, pelo menos 40, ainda mais vantajosamente, pelo menos 80% em volume de CO_2, expresso em gás seco.

10. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por no passo d) ser produzido o gás (H) opcional e em que, pelo menos, uma porção do referido gás (H) é utilizada com o gás (D) para bicarbonatar a corrente (C).

11. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por o passo b) ser realizado a uma temperatura de, pelo menos 20 °C, vantajosamente, pelo menos 38 °C, mais vantajosamente, pelo menos 55 °C e, ainda mais vantajosamente, pelo menos 70 °C.

12. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por compreender ainda:

g) opcionalmente lavar os cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio para produzir cristais opcionalmente lavados compreendendo bicarbonato de sódio, e

h) secar os cristais de bicarbonato de sódio opcionalmente lavados.

13. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por compreender ainda:

g) opcionalmente lavar os cristais (F) compreendendo cristais de bicarbonato de sódio para produzir cristais opcionalmente lavados compreendendo bicarbonato de sódio, e

i) calcinar os cristais opcionalmente lavados compreendendo bicarbonato de sódio em cristais compreendendo carbonato de sódio.

14. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por o gás (O) compreendendo dióxido de carbono ser produzido durante o passo i) de calcinação e por o processo compreender ainda:

j) recuperar, pelo menos, uma parte do gás (O) compreendendo dióxido de carbono e reciclá-lo para o passo b).

15. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por no passo d) a água-mãe (G) aquosa ser desbicarbonatada num dispositivo de desbicarbonatação para produzir uma água-mãe esgotada ou empobrecida em bicarbonato de sódio (K) e um vapor (H) compreendendo dióxido de carbono, e por a água-mãe esgotada ou empobrecida em bicarbonato de sódio (K) ser parcialmente evaporada para remover parte da água de modo a obter a corrente (B), compreendendo ainda opcionalmente reciclar, pelo menos, parte do vapor (H) compreendendo dióxido de carbono no passo b).

16. Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por compreender ainda adicionar uma corrente (A'') contendo carbonato de sódio a uma água-mãe esgotada em bicarbonato de sódio (K), antes de a evaporar parcialmente para remover parte da água para obter a corrente (B).

17. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por compreender ainda:

k) depositar o restante (I) da corrente (B) numa bacia de rejeitados, em que parte do carbonato de sódio restante na bacia de rejeitados cristaliza numa massa sólida compreendendo deca-hidrato de carbonato de sódio e em que é formada uma solução (Q) concentrada compreendendo impurezas seleccionadas do grupo consistindo em silicatos, cloreto de sódio, sulfato de sódio, matéria orgânica e as suas combinações de duas ou mais,

l) opcionalmente colocar em contacto a referida massa sólida com uma solução de lixiviação para dissolver selectivamente, pelo menos, uma porção de uma primeira

impureza da massa colocada em contacto na solução de lixiviação para formar um lixiviante e um resíduo lixiviado, recolher o resíduo lixiviado, dissolver, pelo menos, uma porção do resíduo lixiviado num meio aquoso para formar um líquido; opcionalmente realizar um passo de remoção de segunda impureza compreendendo realizar um tratamento de magnésio para formar um líquido tratado, compreendendo o referido tratamento adicionar um composto de magnésio ao referido líquido durante a dissolução do resíduo lixiviado ou adicionar um composto de magnésio ao referido líquido ou a uma sua porção, após dissolução do resíduo lixiviado, de modo a formar um material insolúvel em água com, pelo menos, uma porção de uma segunda impureza, e passar o referido líquido tratado através de, pelo menos, uma unidade de separação para remover o material insolúvel em água e para obter uma solução purificada; e

m) proporcionar a referida massa sólida ou o referido líquido ou a referida solução purificada como uma matéria-prima a um processo que produz um produto cristalino compreendendo carbonato de sódio, bicarbonato de sódio, sulfito de sódio ou outros derivados.

18. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado por compreender ainda:

n) rejeitar o restante (I) da corrente (B) ou uma parte (J) da água-mãe (G) ou parte (L) do líquido (K) numa cavidade de mineração de solução ou numa cavidade minerada ou numa injecção de poço profundo.

19. Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 17, caracterizado por compreender ainda:

o) reciclar o restante (I) da corrente (B) ou uma parte (J) da água-mãe (G) ou parte (L) do líquido (K) numa cavidade de mineração de solução ou numa cavidade minerada, e recuperar uma solução aquosa de carbonato de sódio da cavidade de mineração de solução ou da cavidade minerada, em que a solução aquosa de carbonato de sódio recuperada compreende cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio a uma concentração de cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio menor do que a concentração de cloreto de sódio e/ou a concentração de sulfato de sódio no restante (I) ou na parte (J) ou na parte (L).

20. Processo para a produção conjunta de cristais de carbonato e bicarbonato de sódio, caracterizado por compreender, num primeiro passo, introduzir uma solução de carbonato de sódio compreendendo carbonato de sódio e, pelo menos, uma impureza consistindo em cloreto de sódio e/ou sulfato de sódio num cristalizador de carbonato de sódio, produzir uma primeira suspensão aquosa compreendendo cristais de carbonato de sódio, submeter a primeira suspensão aquosa a uma separação, de modo a obter cristais compreendendo carbonato de sódio, por um lado, que são valorizados, e uma água-mãe por outro, sendo removida parte da água-mãe do cristalizador de carbonato de sódio para constituir a corrente (A) contendo carbonato de sódio para ser processada adicionalmente de acordo com o processo para produzir bicarbonato de sódio de qualquer uma das reivindicações anteriores.

Lisboa, 2 de Julho de 2012

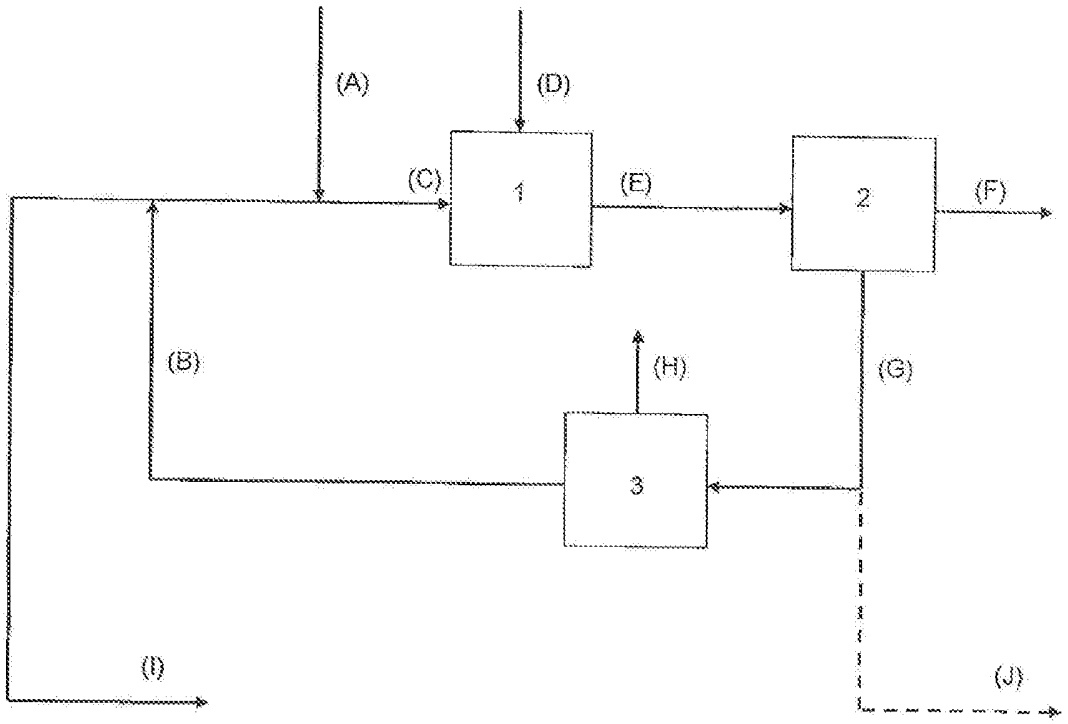


Fig. 1

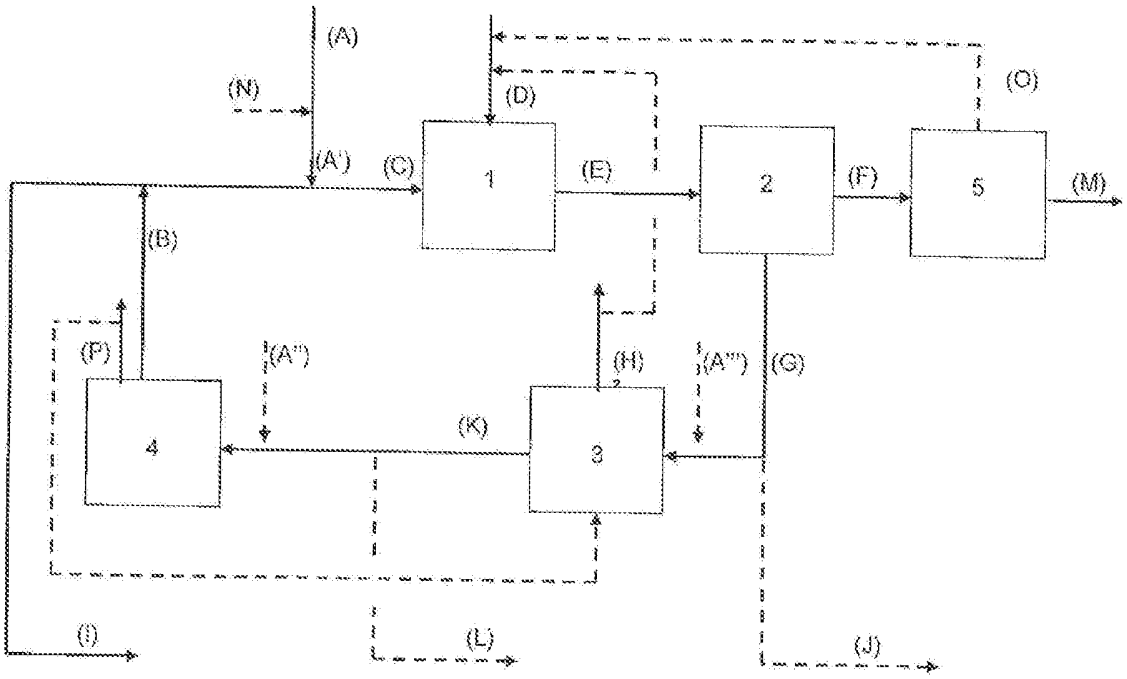


Fig. 2