

Patent dodatkowy
do patentu

Zgłoszono: 28.VIII.1968 (P. 128 818)

Pierwszeństwo: 29.VIII.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

Opublikowano: 16.II.1974

Kl. 121, 7/12

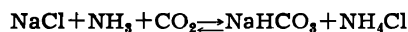
MKP C01d 7/12

Współtwórcy wynalazku: Heinz Buggisch, Hans-Peter Dust, Horst Dahl-
kötterWłaściciel patentu: Chemische Fabrik Kalk GmbH, Kolonia (Niemiecka
Republika Federalna)

Sposób wytwarzania węglanu sodowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania węglanu sodu amoniakalną metodą produkcji sody na drodze reakcji amoniakalnego roztworu chlorku sodu z dwutlenkiem węgla i następnego kalcynowania otrzymanego wodorowęglanu sodowego. W tej znanej reakcji ustala się równowaga odpowiadająca około 75% wydajności reakcji wymiany zachodzącej zgodnie z równaniem:



Z mieszaniny reakcyjnej wytrąca się wodorowęglan sodowy jako sól najmniej rozpuszczalna. Po zakończeniu reakcji rozdziela się mieszaninę reakcyjną, otrzymując stały wodorowęglan sodowy oraz przesącz zawierający chlorek amonowy, wodorowęglan amonowy i nie przereagowany chlorek sodowy. Wodorowęglan sodowy przemycza się wodą w celu usunięcia zawartego w nim chlorku amonowego i chlorku sodowego. Podczas przemyczania wodorowęglan sodowy częściowo się rozpuszcza, dostaje się do popłuczyn i razem z nimi do przesączu. W przesączu obecny jest chlorek amonowy, zatem wodorowęglan sodowy ponownie przechodzi w chlorek sodowy. Tę część chlorku sodowego traci się, gdyż przesyca, w celu odzyskania amoniaku i dwutlenku węgla, traktuje się najpierw parą wodną, a następnie zawieszają wodorotlenku wapniowego, przy czym wydzielają się opary zawierające amoniak, dwutlenek węgla i parę wodną, oraz otrzymuje się roz-

2

twór chlorku wapniowego zawierający pewne ilości chlorku sodowego. Obróbka tego roztworu i odzyskanie z niego czystego, ponownie nadającego się do użytku, chlorku sodowego jest zbyt kosztowna.

5 Poszukiwano zatem możliwości ograniczenia strat związanych z amoniakalną metodą produkcji sody. Stwierdzono, że podany wyżej warunek spełnia sposób wytwarzania węglanu sodowego amoniakalną metodą produkcji sody na drodze reakcji amoniakalnego roztworu chlorku sodu z dwutlenkiem węgla i następnego kalcynowania otrzymanego wodorowęglanu sodowego, który polega w sposobie według wynalazku na tym, że do rogu macierzystego, pozostałego po oddzieleniu wodorowęglanu sodowego, 15 wytworzonego w odrębnym procesie karbonizowania roztworu wodorotlenku sodu uzyskanego na drodze elektrolizy chlorku sodu, wprowadza się pary amoniaku i dwutlenku węgla wydzielające się w procesie produkcji sody amoniakalnej i uzupełnia taką ilością stałej soli kamiennej, aby powstał 20 roztwór zawierający 145 g Na_2O w litrze, po czym roztwór ten karbonizuje się w celu wytrącenia wodorowęglanu sodowego, który w znany sposób oddziela się, przemycza i przeprowadza w węglan sodowy na drodze kalcynacji.

25 Roztwór stosowany w sposobie według wynalazku jako roztwór wyjściowy w metodzie amoniakalnej produkcji sody po nasyceniu stałą solą kamienną klaruje się i przesącza, usuwając w ten sposób 30 nieczyszczenia pochodzące od stałej soli kamiennej.

Następnie oczyszczony roztwór karbonizuje się gazowym dwutlenkiem węgla, przy czym reakcję przeprowadza się w naczyniu stosowanym w znanej amoniakalnej metodzie produkcji sody. Podobnie jak w znanej amoniakalnej metodzie produkcji sody — około 73—75% obecnego w roztworze chlorku sodowego przechodzi w wyniku karbonizowania w wodorowęglan sodowy. Ponadto razem z wodorowęglanem sodowym powstałym z chlorku sodowego wytrąca się również 72—75% wodorowęglanu sodowego wprowadzonego z ługiem macierzystym, pochodzącym z odrębnego procesu karbonizacji wodorotlenku sodowego.

Ilość wodorowęglanu sodowego, jaką można w ten sposób otrzymać, zależy od ilości ługu macierzystego otrzymanego w procesie karbonizowania wodorotlenku sodowego. Większą ilość wodorowęglanu sodowego otrzymać można w razie potrzeby w znanej metodzie amoniakalnej produkcji sody. Korzystne jest zmieszanie amoniakalnego roztworu chlorku sodowego, przygotowanego do znanego procesu amoniakalnej produkcji sody, z roztworem otrzymanym z ługu macierzystego, zawierającego wodorowęglan sodowy oraz doprowadzoną do niego stałą sól kamienną i pary NH_3 i CO_2 , a następnie karbonizowanie otrzymanego roztworu. Stosunki ilościowe przy mieszaniu tych roztworów mogą być zupełnie dowolnie dobierane i zależą jedynie od ilości wodorowęglanu sodowego względnie sody, jakie należy wyprodukować. Otrzymaną w ten sposób mieszaninę karbonizuje się gazowym dwutlenkiem węgla w naczyniach reakcyjnych stosowanych zwykle w metodzie amoniakalnej produkcji sody, przy czym wytrąca się wodorowęglan sodowy. W sposobie według wynalazku ilość wytrąconego wodorowęglanu sodowego wynosi 73—75% w stosunku do użytej ilości chlorku sodowego i do ilości wodorowęglanu sodowego wprowadzonego wraz z ługiem macierzystym.

Po zakończeniu reakcji wymiany rozdziela się mieszaninę reakcyjną, otrzymaną jednym z wymienionych sposobów karbonizacji, przez odsączenie lub odwirowanie, lub ewentualnie stosując obie operacje łącznie. Placek filtracyjny zawierający wodorowęglan sodowy przemywa się normalnie wodą, usuwając z jego powierzchni chlorek amonowy, wodorowęglan amonowy oraz chlorek sodowy. W sposobie według wynalazku eliminuje się straty wodorowęglanu sodowego powstające w wyniku przemycania go wodą przez przemywanie NaHCO_3 ługiem macierzystym nasyconym wodorowęglanem sodowym, otrzymanym w odrębnym procesie karbonizacji wodorotlenku sodowego.

W tym przypadku ługiem macierzystym przemywa się najpierw wodorowęglan sodowy otrzymany jednym z opisanych sposobów i dopiero potem miesza się go z parami zawierającymi amoniak i dwutlenek węgla oraz z solą kamienną, a następnie karbonizuje.

Z mieszaniny reakcyjnej strącony wodorowęglan sodowy oddziela się przez odsączenie lub odwirowanie. Otrzymuje się przy tym przesącz zawierający chlorek amonowy, wodorowęglan amonowy i chlorek sodowy, oraz jako placek filtracyjny — wodorowęglan sodowy. Do przesączu wprowadza się w

znany sposób parą wodną oraz tlenek wapniowy i po reakcji wymiany destyluje. Wydzielające się pary, zawierające amoniak i dwutlenek węgla, ponownie wykorzystuje się w sposobie według wynalazku lub w znanej amoniakalnej metodzie produkcji sody. Wodorowęglan sodowy, wytrącony w postaci placzki filtracyjnej, przemywa się w sposobie według wynalazku ługiem macierzystym nasyconym wodorowęglanem sodowym, przy czym popłuczyny odbiera się oddzielnie, nie łącząc ich z wyżej opisanym głównym przesączem. Chlorek amonowy i chlorek sodowy wypłukują się z powierzchni placzki filtracyjnej, na której z kolei adsorbuje się nasycony roztwór wodorowęglanu sodowego. Popłuczyny zawierające wodorowęglan sodowy oraz wyparty z placzki filtracyjnej chlorek amonowy, chlorek sodowy i wodorowęglan amonowy miesza się z oparami zawierającymi amoniak i dwutlenek węgla oraz ze stałą solą kamienną, a następnie karbonizuje. Przemity wodorowęglan sodowy suszy się i kalcynuje w znany sposób, przeprowadzając go w sodę.

Korzyści odnoszone przez stosowanie sposobu według wynalazku w porównaniu ze znaną amoniakalną metodą produkcji sody dają się najlepiej zilustrować, jeżeli porównuje się stosowane ilości produktów wyjściowych i ilości produktów końcowych, otrzymanych w sposobie według wynalazku oraz znany sposóbem. Ilości te oblicza się w przeliczeniu na jedną tonę sody otrzymanej po kalcynacji wodorowęglanu sodowego. W obliczeniach uwzględnia się to, że reakcja otrzymywania wodorowęglanu sodowego z chlorku sodu metodą amoniakalną ze względu na ustalenie się równowagi zachodzi w 74%.

Jak wynika z tablicy, sposobem według wynalazku uzyskuje się oszczędność prawie 100 kg chlorku sodowego na 1 tonie sody. Z ługu macierzystego nasyconego wodorowęglanem sodowym, otrzymanego w procesie karbonizacji wodorotlenku sodowego, można ponadto odzyskać stały wodorowęglan sodowy w wymieniony, technicznie korzystny sposób bez wydatku energii na odparowanie.

P r z y k ł a d I. 0,4 m³ ługu macierzystego o zawartości 42 kg wodorowęglanu sodowego i temperaturze 20°C, otrzymanego w wyniku karbonizacji roztworu wodorotlenku sodowego i oddzielenia powstałego w tej reakcji wodorowęglanu sodowego, wprowadza się do absorbera zasilanego jednocześnie parami zawierającymi amoniak i dwutlenek węgla. Pary te otrzymuje się podczas destylacji przesączu pochodzącego z procesu amoniakalnej produkcji sody i zawierającego chlorek amonowy, wodorowęglan amonowy oraz chlorek sodowy, który traktuje się parą wodną i tlenkiem wapniowym. W absorberze ług macierzysty pochodzący z oddzielnego procesu karbonizacji roztworu wodorotlenku sodowego pochłania 40 kg amoniaku i 15 kg dwutlenku węgla. W roztworze otrzymanym tym sposobem rozpuszcza się 120 kg soli kamiennej, następnie roztwór przesącza się. Z kolei przesączony roztwór przenosi się do cylindrycznego naczynia reakcyjnego wyposażonego w króciec wlotowy dla gazu wzbogaconego w dwutlenek węgla i w króciec wylotowy dla gazu

Tablica

	Wsad	Karbonizacja i filtracja	Przemywanie	Kalcynowanie
Znany amoniakalny sposób produkcji sody	1 533 kG NaCl	1 629 kG NaHCO ₃ (odpowiadałoby 1 027 kG zanieczyszczonej sody)	Strata 44 kG NaHCO ₃	1 t sody
Sposób według wynalazku	1 438 kG NaCl oraz 42 kG NaHCO ₃ w ługu macierzystym pochodzącym z karbonizacji NaOH	1 558 kG NaHCO ₃ (odpowiadałoby 983 kG zanieczyszczonej sody)	27 kG NaHCO ₃ dodatkowo w wyniku przemywania ługiem macierzystym	1 t sody

zubożonego w dwutlenek węgla. Do roztworu znajdującego się w naczyniu reakcyjnym wprowadza się następnie 75 Nm³ gazu o zawartości 55% objętościowych dwutlenku węgla. Temperatura mieszaniny reakcyjnej nie może przekroczyć 65°C, korzystnie utrzymuje się temperaturę 63°C. Następnie mieszaninę reakcyjną chłodzi się do temperatury 25—30°C, korzystnie 28°C, i po zakończeniu reakcji wymiany sący się otrzymaną zawiesinę przez filtr obrotowy. Pozostałość na filtrze płucze się, biorąc w tym celu 90 l ługu macierzystego nasyconego wodorowęglanem sodowym, pochodzącego z odrębnego procesu karbonizacji wodorotlenku sodowego i następnie kalcynuje się, otrzymując 103 kG sody.

Przykład II. Sposób według wynalazku podany w przytoczonym przykładzie objaśnia dodatkowo schemat technologiczny.

Do absorbera wyposażonego w króciec wlotowy i króciec wylotowy dla substancji gazowych oraz w pasety i chłodnice wprowadza się odciek z płuczki gazowej, którą zasila się wodą w ilości 7,7 m³/godz. W celu przemycia gazu odpadkowego z procesu karbonizacji ponadto wprowadza się do absorbera 1,44 m³/godz. przesączonego ługu popłuczynowego, który otrzymuje się stosując ług macierzysty o zawartości 9,8% wodorowęglanu sodowego do płukania wodorowęglanu sodowego pochodzącego z wcześniejszego procesu. W rezultacie reakcji wymiany między wodorowęglanem sodowym i chlorkiem amonowym przesącz zawiera około 107 kG chlorku sodowego, 49 kG NH₄Cl, 29 kG NH₃ i 69 kG CO₂ oraz wodę. Do tego przesącza popłuczynowego wprowadza się pary NH₃ i CO₂, które wydzielają się podczas reakcji przesącza, otrzymanego w procesie oddzielania stałego NaHCO₃, z tlenkiem wapniowym dodawanym w ilości 1 290 kG/godz. i parą wodną. Przesącz ten zawiera, w przeliczeniu na godzinną zdolność przepustową, około 2 160 kG chlorku amonowego, 195 kG amoniaku, 330 kG dwutlenku węgla i 850 kG chlorku sodowego oraz wodę. Wskutek absorpcji par NH₃ i CO₂ w absorberze powstaje roztwór o zawartości 94 kG amoniaku/m³. W zbiorniku przystosowanym do rozpuszczania soli rozpuszcza się w tym roztworze sól kamienną, otrzymany roztwór zawiera 261 kG/m³ NaCl i 85 kG/m³ amoniaku.

Po odsączeniu, roztwór wprowadza się z szybkością 12,63 m³/godz. do cylindrycznych karbonizatorów wyposażonych w króciec wlotowy dla gazu wzbogaconego w CO₂ i króciec wylotowy dla gazuubożonego w dwutlenek węgla, a także zaopatrzonych w urządzenia chłodnicze.

Do karbonizowania wprowadza się 1 930 Nm³ gazu o zawartości 55% objętościowych dwutlenku węgla na godzinę. Gaz odpadkowy wprowadza się do płuczki gazowej i płucze wodą w ilości 7,7 m³/godz., przygotowując w ten sposób gaz do kolejnego procesu. Gdy podczas karbonizowania mieszanina reakcyjna osiągnie temperaturę 65°C, chłodzi się ją wodą. Po zakończeniu karbonizowania zawiesinę wodorowęglanu sodowego odsącza się, płucze i odwirowuje. Otrzymuje się około 10,9 m³/godz. przesącza, który wprowadza się do destylatora, gdzie wydzielają się pary potrzebne do kolejnej fazy procesu. Placiek filtracyjny płucze się ługiem macierzystym, pochodzącym z procesu karbonizowania wodorotlenku sodowego, stosując w tym celu 1,44 m³/godz. tego ługu, popłuczyny odprowadza się do absorbera, gdzie wykorzystuje się je w następnej fazie procesu. Przemyty wodorowęglan sodowy kalcynuje się, otrzymując 2,22 t sody i 95% gazowego dwutlenku węgla na godzinę. Uzyskany dwutlenek węgla łącznie z dwutlenkiem węgla otrzymanym przez prażenie wapienia z koksem stosuje się do zasilania karbonizatora. Tlenek wapniowy wprowadza się do destylatora, zamykając tym samym cykl.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania węglanu sodowego amoniakalną metodą produkcji sody, na drodze reakcji amoniakalnego roztworu chlorku sodu z dwutlenkiem węgla i następnego kalcynowania otrzymanego wodorowęglanu sodowego, **znamienny tym**, że do ługu macierzystego pozostałego po oddzieleniu wodorowęglanu sodowego, wytworzonego w odrębnym procesie karbonizowania roztworu wodorotlenku sodu uzyskanego na drodze elektrolizy chlorku sodu, wprowadza się pary amoniaku i dwutlenku węgla wydzielające się w procesie produkcji sody amoniakalnej i uzupełnia taką ilością stałej soli kamien-

nej, aby powstał roztwór zawierający 145 g Na_2O w litrze, po czym roztwór ten karbonizuje się w celu wytrącenia wodorowęglanu sodowego, który w znany sposób oddziela się, przemycia i przeprowadza w węglan sodowy na drodze kalcynacji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że do ługu macierzystego wprowadza się taką ilość par amoniaku i dwutlenku węgla oraz stałej soli kamiennej, aby otrzymany roztwór zawierał około 0,5 g NH_3 na 1 g Na_2O .

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że roztwór otrzymany przez wprowadzenie do ługu macierzystego par amoniaku i dwutlenku węgla oraz stałej soli kamiennej miesza się z amoniakalnym roztworem soli kamiennej stosowanym jako substrat

w znanej amoniakalnej metodzie produkcji sody, po czym otrzymany roztwór karbonizuje się, a wytrącony wodorowęglan sodowy oddziela się i kalcynuje w znany sposób.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że wytrącony i oddzielony wodorowęglan sodowy przed kalcynowaniem przemycia się ługiem macierzystym, pozostałym po oddzieleniu wodorowęglanu sodowego otrzymanego w odrębnym procesie karbonizowania roztworu wodorotlenku sodu uzyskanego na drodze elektrolizy chlorku sodu, po czym roztwór z przemycia po wprowadzeniu do niego par amoniaku i dwutlenku węgla oraz stałej soli kamiennej karbonizuje się, a wydzielony wodorowęglan oddziela się i kalcynuje w znany sposób.

