

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68 932

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 121,7/00

Zgłoszono: 28.VIII.1968 (P 128 817)

Pierwszeństwo: 29.VIII.1967 Niemiecka
Republika
Federalna

MKP C01d 7/00

Opublikowano: 21.I.1974

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

Sposób otrzymywania kwaśnego węglanu sodowego

1

Kwaśny węglan sodowy otrzymuje się znanym sposobem przez wprowadzenie dwutlenku węgla lub mieszaniny gazów zawierających go do roztworów wodorotlenku sodowego. Wodorotlenek sodowy jest produktem ubocznym otrzymywanym w dużych ilościach w procesie elektrolitycznego wytwarzania chloru z roztworem chlorku sodu. W metodzie przeponowej uzyskuje się roztwór o zawartości 11–14% wagowych NaOH, a w metodzie amalgamatowej roztwór o zawartości 40–50% NaOH.

Pracując z rozcieńczonymi roztworami wodorotlenku sodowego wprowadza się do mieszaniny reakcyjnej duże ilości wody, w której pozostaje rozpuszczona odpowiednio duża ilość wytworzonego kwaśnego węglanu sodowego. W celu wydzielenia kwaśnego węglanu sodowego, ługi macierzyste odparowuje się, co zwiększa zużycie energii.

Aby wyeliminować odparowywanie należy według sposobu przytoczonego w szwedzkim opisie patentowym nr 88181 do roztworu wodorotlenku sodowego otrzymanego metodą przeponową, zawierającego 13% NaOH i 19% NaCl, dodać jeszcze chlorek sodowy. Tak otrzymany roztwór karbonizuje się, przy czym wytrąca się kwaśny węglan sodowy mało rozpuszczalny w roztworze zawierającym chlorek sodu, który oddziela się w znany sposób. Otrzymany filtrat zawierający chlorek sodu zostaje ponownie zawrócony do elektrolizy. Zawiera on jednak jeszcze duże ilości kwaśnego węglanu sodowego, który przez dodanie chlorku wapnia przeprowadza się w chlorek sodu i węglan wapnia. Prowadzi to do niekorzystnego zużycia dwutlenku węgla, który dopiero po termicznym rozkładzie wytrąconego węglanu wapnia może zawracać do procesu otrzymywania kwaśnego węglanu sodu.

2

W sposobie tym otrzymany kwaśny węglan sodu jest zanieczyszczony chlorkiem sodu.

Straty te muszą być uzupełnione przez dodanie stężonego, czystego roztworu wodorotlenku sodu, jak na przykład roztworu wodorotlenku sodu z elektrolizy chlorków alkalicznych w metodzie amalgamatowej. Przy karbonizowaniu tego rodzaju stężonego roztworu wodorotlenku sodowego tworzy się jednak bardzo szybko gęsta zawiesina, zawierająca jako substancje stałe kwaśny węglan sodu, węglan sodu i kryształy mieszane obu związków w najrozmaitszych układach. Ta mieszanina kryształów nie absorbuje więcej dwutlenku węgla, nie można więc przeprowadzić utworzonego węglanu sodowego w kwaśny węglan sodowy. Oprócz tego produkty karbonizacji można oddzielić od ługów macierzystych tylko przy podwyższonym koszcie technicznym.

Trudności tych unika się w sposobie według szwajcarskiego opisu patentowego nr 253010, w którym w przeciwieństwie do normalnych procesów przemysłowych, karbonizacji dwutlenkiem węgla poddaje się roztwór wodorotlenku sodu (odprowadzony z komór po elektrolizie chlorku sodu w metodzie amalgamatowej) o bardzo małym stężeniu NaOH. Wydzielający się przy tym kwaśny węglan sodowy w postaci dobrze odsączalnej, oddziela się od ługów macierzystych, które zwraca się do komór elektrolitycznych. Rozpuszczony w zwracanych ługach kwaśny węglan sodu reaguje z powstającym w tych komorach wodorotlenkiem sodu, dając węglan sodu. Następnie w trakcie karbonizacji, odprowadzany z komór elektrolit zawierający węglan sodu zostaje przeprowadzony w kwaśny węglan sodu. Wadą tego sposobu jest to, że roztwór odprowadzany z komór elektrolitycznych

musi być z powrotem do nich doprowadzany, a zmiana jego składu może pływać niekorzystnie na przebieg elektrolizy. Elektroliza musi być dlatego tak korygowana, żeby w każdym cyklu zachodziła tylko do zawartości 4–8% wodorotlenku sodu w roztworze, podczas gdy w metodzie amalgamato-

Sposób według wynalazku umożliwia otrzymywanie czystego kwaśnego węglanu sodu przez reakcję wymiany między roztworem wodorotlenku sodu o zawartości ponad 40% wagowych NaOH, otrzymanym w procesie elektrolizy chlorku sodu, a dwutlenkiem węgla lub zawierającymi go gazami. Roztwór wodorotlenku sodu, rozcieńcza się przy tym do zawartości 8–15% wagowych NaOH za pomocą ługu macierzystego pozostałego po oddzieleniu stałego kwaśnego węglanu sodu, po czym do tego roztworu wprowadza się czysty CO_2 lub mieszaninę gazową zawierającą CO_2 , a utworzony kwaśny węgiel sodu oddziela się.

Dwutlenek węgla otrzymuje się na przykład przez wypalanie węglanu wapnia lub kalcynowanie kwaśnego węglanu wapnia. Można również stosować gazy zawierające CO_2 , które powstają przy wymywaniu od CO_2 mieszanin gazów stosowanych do syntez lub powstających przy spalaniu materiałów zawierających węgiel. Oprócz tego można również zastosować gaz ziemny zawierający CO_2 . Odpowiednie są również mieszaniny gazów zawierających CO_2 , otrzymywane w różnych procesach przemysłowych. Gaz zawierający dwutlenek węgla przed zastosowaniem oczyszcza się od pyłów, kwaśnych składników, aerozoli, itp. przez przemywanie roztworem kwaśnego węglanu sodu, a następnie metodą elektrostatyczną. Wysokoprocentowy gaz zawierający na przykład 90% dwutlenku węgla może być zmieszany z gazami obojętnymi, takimi jak azot lub tlen.

Sposób według wynalazku można przeprowadzać w reaktorze nadającym się jako karbonizator, na przykład w zamkniętym pionowym cylindrycznym aparacie, w którym przewidziane są króćce dolne doprowadzające gaz bogaty w dwutlenek węgla i króćce górne, odprowadzające gaz ubogi w CO_2 . Reaktor napełnia się roztworem wodorotlenku sodu, przy czym rozcieńczanie wodorotlenku sodu ługiem macierzystym (nasyconym kwaśnym węglanem sodu) pochodzącym z wcześniejszego stadium procesu prowadzi się albo wewnątrz albo na zewnątrz reaktora. Oba roztwory o temperaturze 20–30°C miesza się w takim stosunku, ażeby rozcieńczony, końcowy roztwór zawierał 8–15%, korzystnie 10–12% wagowych NaOH.

Nasycony roztwór kwaśnego węglanu sodowego w tej temperaturze zawiera 8,7–10,0% wagowych kwaśnego węglanu sodu. Tak więc do jednej części wagowej roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 45–55% wagowych NaOH dodaje się 2,3–5,5 części wagowych, korzystnie 3–4 części wagowych ługu macierzystego, otrzymując roztwór wodorotlenku sodu o żądanym stężeniu. Następnie do znajdującego się w reaktorze roztworu wodorotlenku sodu o stężeniu 8–15% wagowych NaOH o temperaturze samorzutnie ustalającej się podczas mieszania, wprowadza się dwutlenek węgla. Podczas doprowadzania CO_2 w procesie karbonizacji następuje podwyższenie temperatury mieszaniny reakcyjnej, którą to mieszaninę chłodzi się, utrzymując temperaturę reakcji 65–70°C. Pod koniec absorpcji dwutlenku węgla chłodzi się mieszaninę reakcyjną do temperatury 22–28°C, w której utworzony kwaśny węgiel sodu prawie całkowicie krystalizuje. Doprowadzanie dwutlenku węgla trwa tak długo, aż praktycznie ustanie absorpcja CO_2 w mieszaninie reakcyjnej.

Stwierdzono, że korzystne jest karbonizowanie roztworu

wodorotlenku sodu w wielu naczyniach połączonych szeregowo lub w kolumnach karbonizacyjnych jakie zazwyczaj stosuje się w metodzie otrzymywania sody amoniakalnej. Znane z tej metody połączenie reaktorów do karbonizowania według Honigmann'a okazało się bardzo odpowiednie również do tego rodzaju karbonizowania. Jeżeli połączy się trzy reaktory szeregowo, dwutlenek węgla wprowadza się najpierw do reaktora, w którym karbonizacja najdalej nastąpiła.

Gaz odlotowy z pierwszego reaktora zostaje skierowany do drugiego reaktora, który zawiera roztwór wodorotlenku sodowego mniej karbonizowany; gazy odlotowe z drugiego reaktora zostają skierowane do trzeciego reaktora, który zasilono świeżym roztworem wodorotlenku sodu i zawróconym ługiem macierzystym nasyconym kwaśnym węglanem sodu. Po zakończeniu karbonizacji pierwszy reaktor zostaje opróżniony. Przez przełączenie dopływu gazu poprzednio drugi reaktor staje się pierwszym od strony gazu, a poprzednio trzeci reaktor staje się drugim od strony gazu. Poprzednio pierwszy reaktor napełnia się świeżym roztworem wodorotlenku sodu i nasyconym roztworem kwaśnego węglanu sodu, i teraz przełącza jako trzeci reaktor. Kryształy kwaśnego węglanu sodu pozostające przy opróżnianiu reaktora na rurach chłodzących lub ścianach nie wpływają na przebieg procesu, ponieważ na początku następnego cyklu zostają rozpuszczone przez świeży roztwór wodorotlenku sodu.

Kwaśny węgiel sodu krystalizuje z mieszaniny reakcyjnej otrzymanej sposobem według wynalazku w postaci dobrze wykształconych kryształów, które łatwo oddziela się na przykład przez dekantację i następnie odwirowanie lub sączenie. Otrzymaną wilgotną wykryształizowaną sól bez przemywania suszy się bezpośrednio gorącym powietrzem o temperaturze około 150°C. W procesie karbonizowania sposobem według wynalazku na przykład 50%-owego ługu sodowego bez odparowywania wody z roztworu pozostałego po oddzieleniu NaHCO_3 wydajność w przeliczeniu na suchy i czysty kwaśny węgiel sodu wynosi nieoczekiwanie około 95–96% wydajności teoretycznej i zależy w pierwszym rzędzie od końcowej temperatury, do której chłodzi się mieszaninę reakcyjną. Otrzymuje się przy tym również nasycony, wodny roztwór kwaśnego węglanu sodu o stężeniu 9–10% wagowych NaHCO_3 stanowiący ług macierzysty. Jedną część tego roztworu stosuje się do rozcieńczania świeżego ługu sodowego, a drugą część można zastosować w innym procesie technicznym.

W sposobie według wynalazku eliminuje się odparowywanie wody wprowadzonej z roztworem wodorotlenku sodu, a wodę z wykryształizowanej soli usuwa się przez wirowanie, sączenie oraz w procesie suszenia. Korzystne jest również otrzymywanie w jednostopniowym procesie czystego kwaśnego węglanu sodowego, który zawiera poniżej 0,015% chlorku sodu, i tylko około 10⁻³% krzemionki, ziem alkalicznych i tlenku żelaza, przy prowadzeniu procesu w reaktorze odpornym na korozję, na przykład wykładanym stalą VA. W sposobie według wynalazku otrzymany kwaśny węgiel sodu bez dalszej obróbki może być bezpośrednio stosowany w przemyśle spożywczym lub farmaceutycznym.

Przykład. Trzy reaktory stalowe o pojemności 80 m³, zaopatrzone w przeciwkorozyjną wykładzinę ze stali nierdzewnej, rurowe urządzenie chłodzące oraz w króćce doprowadzające i odprowadzające dla cieczy i gazu, łączy się od strony doprowadzania gazu szeregowo w baterię reaktorów. Pierwszy reaktor napełnia się 7 m³ 50% ługu sodowego i 38 m³ ługu macierzystego stanowiącego 9,8% nasycony roztwór kwaśnego węglanu sodowego. Wskutek ciepła rozcieńczania początkowa temperatura 28°C obu roztworów

podwyższa się samorzutnie do temperatury około 42°C. Następnie do tego napełnionego reaktora wprowadza się, oczyszczoną przez przemywanie wodą, roztworem kwaśnego węgla sodowego i elektrostatycznie, mieszaninę gazową zawierającą 55% CO₂ i 45% gazów obojętnych. Gaz odlotowy z pierwszego reaktora przepływa przez początkowo nienapełniony reaktor drugi i trzeci i jest odprowadzany na zewnątrz. Doprowadzanie dwutlenku węgla utrzymuje się z taką szybkością, aby całkowita karbonizacja wysycanego wodorotlenku sodowego wymagała około 9 godzinnego okresu trwania reakcji. W tym celu dla jednego reaktora niezbędne jest doprowadzenie 5,9 t dwutlenku węgla, co oznacza zdolność przerobową równą 655 kg dwutlenku węgla na godzinę. Po 3 godzinnej reakcji temperatura w reaktorze samorzutnie podwyższa się do temperatury 62°C, i wówczas strumień gazów odprowadzany z pierwszego reaktora przepuszcza się przez reaktor drugi, który uprzednio napełnia się także 11% roztworem wodorotlenku sodowego. Ponieważ od tej chwili niezbędne jest doprowadzanie dwutlenku węgla dla dwóch napełnionych reaktorów, zatem godzinna zdolność przerobowa dwutlenku węgla zostaje zwiększona dwukrotnie, osiągając wartość 1310 kg. Z chwilą osiągnięcia w pierwszym reaktorze temperatury 65–70°C włącza się chłodzenie wodne tego reaktora, w celu utrzymania tej temperatury w reaktorze. Po dalszych 3 godzinach reakcji podłącza się trzeci reaktor, który uprzednio napełnia się roztworem wodorotlenku sodu, a zdolność przerobowa dwutlenku węgla w tym momencie zostaje zwiększona i osiąga końcową wartość 1965 kg na godzinę. W reaktorze pierwszym przy zakończeniu procesu temperaturę w reaktorze obniża się do końcowej temperatury 28°C. W pozostałych reaktorach w odpowiednich momentach reakcji utrzymuje się temperaturę analogiczną jak w pierwszym reaktorze.

Całkowicie skarbonizowaną i ochłodzoną zawieszinę kwaśnego węgla sodowego zawartą po 9 godzinnej reakcji w pierwszym reaktorze przetłacza się pod ciśnieniem sprężonych gazów do pojemnika zbiorowego. Po opróżnieniu pierwszego reaktora z zawiesziny poreakcyjnej, strumień dwutlenku węgla zostaje skierowany tak, aby drugi reaktor był najpierw zasilany tym gazem, a wówczas gaz odlotowy z tego reaktora odprowadza się do reaktora trzeciego, który w tym mo-

mentcie jest podłączony jako drugi od miejsca doprowadzenia dwutlenku węgla. Z tego ostatniego reaktora pozostały gaz odlotowy wypuszcza się w powietrze. Kryształy, otrzymane w zawieszinie odprowadzonej z pierwszego reaktora, oddziela się od ługu macierzystego na drodze odwirowania. Wilgotne kryształy zawierające około 9% wagowych wody suszy się w strumieniu gorącego powietrza o temperaturze 150°C. Otrzymuje się 10550 kg suszonego kwaśnego węgla sodowego. Z otrzymanego po odwirowaniu kryształów ługu macierzystego nasyconego kwaśnym węglanem sodowym, zwraca się 38 m³ tego ługu w celu rozcieńczenia nowego wsadu przeznaczonego do karbonizacji. Pozostałe 4650 kg 4,2 m³ tego ługu macierzystego odprowadza się do innego procesu.

38 m³ roztworu kwaśnego węgla sodowego, przeznaczonego do rozcieńczania nowego wsadu w najbliższym cyklu procesu karbonizacji, zwraca się do pierwszego reaktora, miesza z 7 m³ ługu sodowego i ponownie poddaje karbonizacji, przy czym gaz odlotowy z ostatniego reaktora doprowadza się do pierwszego reaktora, który w tym momencie jest podłączony jako trzeci od miejsca doprowadzenia dwutlenku węgla. Dalsze postępowanie w tej postaci wykonania sposobu według wynalazku polega na tym, że po 3 godzinnym cyklu pracy reaktory odpowiednio przełącza się i co 3 godziny jeden z reaktorów opróżnia się z zawiesziny poreakcyjnej i ponownie napełnia nowym wsadem.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania kwaśnego węgla sodowego na drodze reakcji dwutlenku węgla lub zawierających go gazów z roztworem wodorotlenku sodu, otrzymanym w procesie elektrolizy chlorku sodowego i zawierającym powyżej 40% wagowych NaOH, znamienny tym, że roztwór wodorotlenku sodowego rozcieńcza się do zawartości 8–15% wagowych NaOH za pomocą ługu macierzystego pozostałego po wyodrębnieniu kwaśnego węgla sodowego, po czym do otrzymanego roztworu wprowadza się czysty dwutlenek węgla lub zawierającą go mieszaninę gazów, a wytworzony kwaśny węglan sodu wyodrębnia się w znany sposób.