

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y 101672

**Patent dodatkowy
do patentu _____**

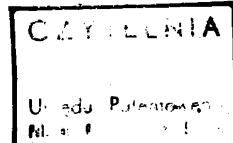
Zgłoszono: 16.04.75 (P. 179665)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.12.76

Opis patentowy opublikowano: 20.04.1979

**Int. Cl² . C01D 7/12
C01D 7/07**



**Twórcy wynalazku: Henryk Koneczny, Hanna Kawicka
Uprawniony z patentu: Uniwersytet Mikołaja Kopernika,
Toruń (Polska)**

Sposób wytwarzania ciężkiego węglanu sodowego

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania ciężkiego węglanu sodowego z katolitu i surowego bikarbonatu sodowego.

Znany i powszechnie stosowany w produkcji sposób wytwarzania ciężkiego węglanu sodowego polega na kalcynacji surowego bikarbonatu sodowego, uwodnieniu uzyskanej sody do monohydratu oraz suszeniu.

Znane są również z literatury patentowej sposoby wytwarzania ciężkiego węglanu sodowego polegające na zobojętnianiu wodorotlenku sodowego zawartego w katolicie za pomocą wodorowęglanu sodowego, trony ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) oraz dwutlenku węgla, stosowanych w różnych ilościach, a następnie krystalizacji monohydratu węglanu sodowego.

Na przykład według opisu patentowego francuskiego nr 1406531 wodorotlenek sodowy zawarty w katolicie zobojętnia się osadem surowego bikarbonatu sodowego w temperaturze powyżej 35°C , najkorzystniej jednak w temperaturze $80-90^\circ\text{C}$. Ta stosunkowo wysoka temperatura konieczna jest do zatężenia roztworu warunkującego krystalizację monohydratu sody z wydajnością 50%. Dalszy wzrost wydajności poprzez zwiększenie stężenia roztworu jest nieekonomiczny z powodu wysokich kosztów odparowywania oraz jednoczesnej krystalizacji monohydratu sody i chlorku sodowego.

Strącony z roztworu monohydrat sody filtruje się i przemycza stężonym roztworem węglanu sodowego, celem usunięcia ługu macierzystego, zawierającego głównie chlorek sodowy i węglan sodowy, a także w niewielkiej ilości ługu sodowy i amoniak. Wadą tego sposobu jest towarzysząca procesowi zobojętnienia krystalizacja monohydratu sody, wpływająca niekorzystnie na pełne zobojętnienie wodorotlenku sodowego, wskutek czego monohydrat zanieczyszczony jest bikarbonatem sodowym, pogarszając jakość sody ciężkiej.

Znany jest również z polskiego zgłoszenia patentowego nr P 141891 sposób wytwarzania ciężkiego węglanu sodowego, polegający na karbonizacji w temperaturze około 100°C dwutlenkiem węgla wodorotlenku sodowego zawartego w ługu poelektrolitycznym. Otrzymany w wyniku karbonizacji roztwór chłodzi się poniżej temperatury 32°C celem krystalizacji sody dziesięciowodnej. Pozostały po krystalizacji ługu macierzysty karbonizuje się ponownie, uzyskując wodorowęglan sodowy, który po oddzieleniu dołącza się do ługu poelektrolitycznego, natomiast roztwór po usunięciu węglanów i chloranów zwracany jest do procesu

elektrolizy. Proces ten jest nieekonomiczny, wymaga on bowiem wysokiej temperatury w trakcie karbonizacji i jej podwyższania w czasie dekarbonizacji oraz trzykrotnego obniżania podczas krystalizacji w celu zmniejszenia rozpuszczalności sody dziesięciowodnej, wodorowęglanu sodowego, a następnie węglanu wapniowego.

Żaden ze znanych sposobów nie pozwala na ekonomiczne wytwarzanie ciężkiego węglanu sodowego z większą wydajnością niż to wynika z ilości wodorotlenku sodowego zawartego w katolicie.

Celem wynalazku jest uniknięcie wyżej wymienionych wad i niedogodności. Dla osiągnięcia tego celu zostało wytyczone zadanie opracowania ekonomicznego sposobu wytwarzania ciężkiego węglanu sodowego z wysoką wydajnością przy jednocześnie dużej jednorodności kryształów.

W wyniku badań równowagowych układu $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ stwierdzono, że poniżej temperatury 35°C krystalizuje soda dziesięciowodna z wysoką wydajnością krystalizacji, wynoszącą w temperaturze około 0°C ponad 90%, określającą ilość wykrystalizowanej sody dziesięciowodnej do całkowitej ilości węglanu sodowego zawartego w roztworze. W temperaturze około 35°C w wyniku zobojętnienia otrzymuje się klarowny roztwór węglanu sodowego i chlorku sodowego, w którym węglan sodowy ma największą rozpuszczalność.

Sposób wytwarzania ciężkiego węglanu sodowego z katolitu i surowego bikarbonatu sodowego według wynalazku polega na tym, że katolit zawierający wodorotlenek sodowy i chlorek sodowy, w korzystnym stosunku molowym 1 : 1, miesza się w temperaturze poniżej 35°C , korzystnie w temperaturze 33°C , z surowym bikarbonatem sodowym, celem przeprowadzenia reakcji zobojętnienia wodorotlenku sodowego. Otrzymany w wyniku zobojętnienia klarowny roztwór węglanu sodowego i chlorku sodowego oziębia się do temperatury $0^\circ\text{--}18^\circ\text{C}$, korzystnie do 0°C . Oziębianie powoduje krystalizację węglanu sodowego w postaci jednorodnych kryształów sody dziesięciowodnej. Strącone kryształy sody dziesięciowodnej filtruje się i przemycia roztworem węglanu sodowego celem usunięcia ługu macierzystego, a tym samym chlorku sodowego, a następnie suszy się w znany sposób otrzymując sodę ciężką.

Ług macierzysty z filtracji i przemycia osadu sody dziesięciowodnej, zawierający węglan sodowy i chlorek sodowy oraz nieznaczną ilość amoniaku, kierowany jest do procesu produkcyjnego sody metodą amoniakalną, w którym węglan sodowy i częściowo chlorek sodowy są przemieniane w wodorowęglan sodowy przez karbonizację dwutlenkiem węgla. Otrzymany bikarbonat surowy kierowany jest do opisanego wyżej procesu zobojętniania, zamykając w ten sposób cykl produkcji.

Sposób według wynalazku pozwala na ekonomiczne wytworzenie ciężkiego węglanu sodowego i niezatężonego katolitu oraz surowego bikarbonatu produkowanego w zwykłej instalacji do wytwarzania sody metodą amoniakalną. Umożliwia on uzyskanie wysokiej jednorodności kryształów sody dziesięciowodnej dzięki jej krystalizacji z klarownego roztworu węglanu sodowego i chlorku sodowego pozbawionego osadu wodorowęglanu sodowego.

W korzystnych warunkach chłodzenia uzyskuje się wydajność sody dziesięciowodnej przekraczającą 90%, dzięki optymalnej temperaturze prowadzenia procesu zobojętniania oraz krystalizacji, jak również przetwarzaniu na nią zarówno wodorotlenku sodowego oraz znacznej ilości surowego bikarbonatu sodowego.

Sposób według wynalazku nie ograniczając jego zakresu ochrony jest przedstawiony w przykładach jego wykonania.

Przykład I. Do reaktora zaopatrzonego w mieszałko i termometr wprowadza się 1 litr katolitu zawierającego 120 g NaOH i 175 g NaCl oraz 306 g osadu surowego bikarbonatu sodowego o składzie: 78% NaHCO_3 , 2% NH_4HCO_3 i 20% H_2O . Tak otrzymaną mieszaninę miesza się w temperaturze 33°C przez okres 10 minut aż do uzyskania klarownego roztworu węglanu sodowego i chlorku sodowego, a następnie oziębia się do temperatury 0°C . Wykrystalizowaną sodę dziesięciowodną filtruje się i przemycia 5% wodnym roztworem sody. Następnie przemity osad sody dziesięciowodnej ogrzewa się w temperaturze 108°C przy ciśnieniu atmosferycznym w celu odparowania wody i uzyskania monohydratu sody. Wytworzony monohydrat suszy się w temperaturze 180°C aż do uzyskania 286 g sody ciężkiej o ciężarze nasypowym $0,7\text{--}1,0\text{ g/cm}^3$ zawierającej 99,0% Na_2CO_3 i 0,7% NaCl.

Przykład II. Proces zobojętniania wodorotlenku sodowego zawartego w katolicie przeprowadza się identycznie jak w przykładzie I, a otrzymany roztwór oziębia się do temperatury 5°C . Otrzymany osad sody dziesięciowodnej poddaje się obróbce jak w przykładzie I, uzyskując 270 g sody ciężkiej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania ciężkiego węglanu sodowego z katolitu i surowego bikarbonatu sodowego, z n a m i e n n y t y m, że katolit zawierający wodorotlenek sodowy i chlorek sodowy, w stosunku molowym korzystnie 1 : 1, miesza się z surowym bikarbonatem sodowym w temperaturze poniżej 35°C , korzystnie 33°C , po czym mieszaninę oziębia się do temperatury $0^\circ\text{--}18^\circ\text{C}$, korzystnie 0°C , a wydzieloną sodę dziesięciowodną oddziela się i suszy w znany sposób.