

Uniwersytet Mikołaja Kopernika
w Toruniu
Wydział Chemii
Katedra Technologii Chemicznej

mgr Adriana Jadwiga Wróbel-Kaszanek

Rozprawa doktorska
w dziedzinie nauk ścisłych i przyrodniczych
w dyscyplinie nauki chemiczne

Opracowanie założeń technologicznych krystalizacji
metawanadanu(V) amonu z odpadów zawierających
azotan(V) amonu

Promotor rozprawy
dr hab. Urszula Kielkowska, prof. UMK

Promotor pomocniczy
dr Sebastian Drużyński

Toruń 2025 r.

Development of technological assumptions for
the crystallization of ammonium metavanadate from
waste containing ammonium nitrate

„Pierwszego odkrycia badacz może dokonać sam, lecz im bardziej świat staje się skomplikowany, tym trudniej doprowadzić mu badania do końca bez uciekania się do współpracy z innymi.”

Aleksander Fleming

Składam serdeczne podziękowania
Promotorom
Pani Prof. Urszuli Kiełkowskiej,
Panu dr Sebastianowi Drużyńskiemu,
oraz
Panu Prof. Krzysztofowi Mazurkowi,
Pani dr Aleksandrze Szalli,
Panu dr. Marcinowi Cichoszowi,
Panu dr. Zbigniewowi Torskiemu,
Pani dr Annie Kujawskiej,
Panu mgr. Arturowi Borowskiemu
za cenne uwagi merytoryczne,
życzliwość, wszelaką pomoc
oraz poświęcony czas

Mojej Kochanej Babci Helence
(20.06.1942 – 24.05.2024)

SPIS TREŚCI

CZĘŚĆ TEORETYCZNA	- 6 -
1. WSTĘP.....	- 7 -
2. PRODUKCJA WĘGLANU SODU	- 8 -
3. METODA LEBLANCA	- 12 -
4. METODA SOLVAYA	- 13 -
4.1. Opis procesu produkcji	- 13 -
4.2. Odpady	- 17 -
4.3. Działania podejmowane przez wytwórców węglanu sodu w celu minimalizacji negatywnego wpływu na środowisko naturalne.....	- 21 -
5. KRÓTKI PRZEGLĄD BEZODPADOWYCH METOD PRODUKCJI WĘGLANU SODU.....	- 27 -
5.1. Metody jednoczesnej produkcji węglanu sodu oraz chlorku amonu	- 27 -
5.2. Metody jednoczesnej produkcji węglanu sodu oraz siarczanu(VI) amonu.....	- 34 -
5.3. Metody jednoczesnej produkcji węglanu sodu oraz chloru bądź chlorowodoru	- 40 -
6. CEL PRACY	- 50 -
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	- 51 -
7. STOSOWANE ODCZYNNIKI.....	- 52 -
8. APARATURA I METODYKA POMIARÓW	- 53 -
9. METODY ANALITYCZNE	- 56 -
9.1. Oznaczanie zawartości jonów potasu.....	- 56 -
9.2. Oznaczanie zawartości jonów metawanadanych(V)	- 58 -
9.3. Oznaczanie zawartości jonów amonowych.....	- 61 -
9.4. Oznaczanie zawartości jonów azotanowych(V)	- 63 -
9.5. Analiza rentgenograficzna	- 64 -
9.6. Analiza termograwimetryczna	- 65 -
10. OMÓWIENIE I ZESTAWIENIE WYNIKÓW	- 66 -
10.1. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 67 -
10.2. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 77 -
10.3. Izotermy rozpuszczalności układu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatury 293,15-323,15K	- 87 -
10.4. Założenia technologiczne krystalizacji metawanadanu(V) amonu z odpadów zawierających azotan(V) amonu	- 106 -
11. WNIOSKI	- 113 -
12. LITERATURA.....	- 116 -
13. STRESZCZENIE	- 124 -
14. WYKAZY	- 126 -
15. ZAŁĄCZNIKI	- 132 -

CZEŚĆ TEORETYCZNA

1. WSTĘP

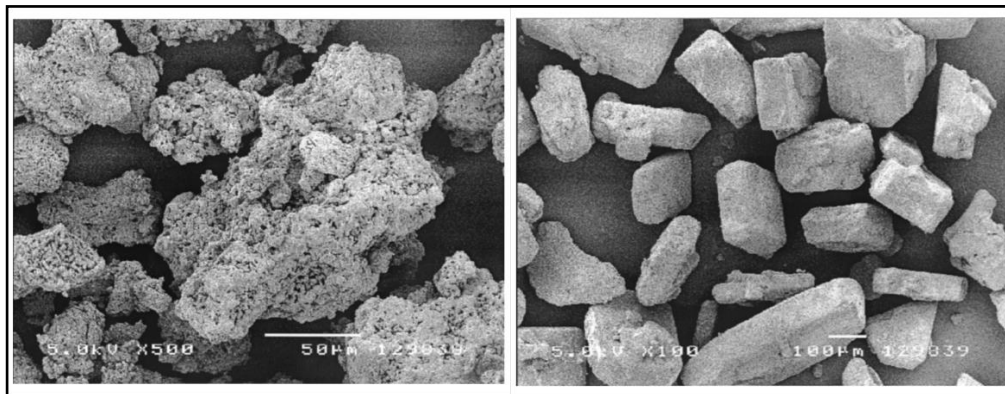
W obliczu postępujących zmian klimatycznych uzasadnionym staje się wprowadzanie coraz bardziej restrykcyjnych regulacji prawnych dotyczących instalacji przemysłowych, w celu ochrony wód i atmosfery. Przemysł sodowy jest zmuszony do wprowadzania modyfikacji w dotychczasowych metodach produkcji oraz do opracowywania efektywnych sposobów utylizacji i zagospodarowania produktów odpadowych. Równocześnie koniecznym jest poszukiwanie nowych, zeroemisyjnych metod produkcji.

Węglan sodu produkowany jest głównie metodą Solvaya, która generuje znaczące ilości odpadów i uznawana jest za jedną z najbardziej uciążliwych dla środowiska metod produkcji w przemyśle nieorganicznym. Alternatywę stanowią bezodpadowe metody produkcji takie jak Dual, Raudi oraz najnowsze koncepcje technologiczne jak jednoczesna produkcja sody kalcynowanej i siarczanu(VI) amonu, projekt CODA oraz produkcja szkła z zastosowaniem systemu CCU. Z powodzeniem do metod bezodpadowych zaliczyć można również metodę SCS, dzięki której w jednym kombinacie produkcyjnym uzyskuje się sodę kalcynowaną, gazowy chlor o wysokiej czystości oraz saletrę mieszaną. Niestety dalsze badania nad tą metodą produkcji wykazały obecność w ługu pofiltracyjnym niewielkich ilości jonów chlorkowych, które katalizują rozkład azotanu(V) amonu będącego drugim produktem reakcji karbonizacji. Istnieje realne zagrożenie wystąpienia niekontrolowanego wybuchu uzyskanej saletry mieszanej podczas procesu jej zatężania, magazynowania bądź transportu. Jednym z możliwych rozwiązań jest przekształcenie azotanu(V) amonu w metawanadan(V) amonu z wykorzystaniem metawanadanu(V) potasu. Dlatego część doświadczalna niniejszej pracy poświęcona jest opisowi badań zmierzającym do wyznaczenia założeń technologicznych krystalizacji metawanadanu(V) amonu z ługu pofiltracyjnego metody SCS produkcji sody.

2. PRODUKCJA WĘGLANU SODU

Węglan sodu, inaczej nazywany sodą kalcynowaną, jest białym bezwonny ciałem stałym rozpuszczalnym w wodzie oraz glicerolu, natomiast nierozpuszczalnym w propanonie [1]. Soda może krystalizować w temperaturze 295K w postaci natrytu, o wzorze Na_2CO_3 , którego kryształy należą do układu jednoskośnego oraz grupy przestrzennej C2/m, ulegając topnieniu w temperaturze 1124K [1], [2]. Hydraty tej soli to termonatryt $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, heptahydrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ lub natron $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Głównym minerałem nośnym wykorzystywanym do produkcji sody jest seskwikarbonat ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), którego najbogatsze pokłady zlokalizowane są w Stanach Zjednoczonych w stanie Wyoming w pobliżu Green River. Obejmują około 2600 km² z szacowanymi zasobami na poziomie 23 miliardów Mg [3], bądź nawet, jak podaje raport Mineral Commodity Summaries [4], aż 47 miliardów Mg. Dużo uboższe złoża trony położone są na terenie Turcji, Botswany i Meksyku [3], [5].

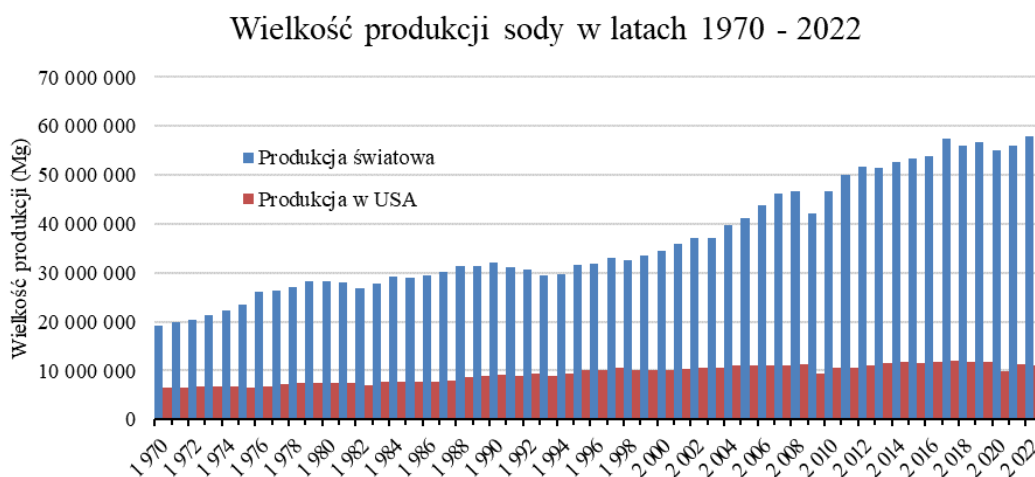
W handlu soda kalcynowana dostępna jest w postaci sody lekkiej o gęstości nasypowej wynoszącej 500-650 kg/m³ oraz sody ciężkiej charakteryzującej się gęstością nasypową większą niż 900 kg/m³ (Rysunek 1).



Rysunek 1. Obraz SEM; po lewej soda lekka (gęstość nasypowa równa 550 kg/m³), po prawej soda ciężka (gęstość nasypowa równa 1050 kg/m³) [6]

Węglan sodu stosowany jest w wielu sektorach chemii. W 2024 roku około 45% całkowitej ilości wyprodukowanego w USA Na_2CO_3 zostało przeznaczone do produkcji szkła opakowaniowego i płaskiego, 29% na produkcję chemikaliów, 7% na dystrybucję, 5% na produkcję chemii gospodarczej, 5% na odsiarczanie gazów spalinowych, 3% pochłonął przemysł papierniczy i celulozowy, 1% posłużyło do uzdatniania wody, a 9%

stanowiły inne zastosowania [4]. Ponadto soda kalcynowana jest niezbędna do produkcji takich związków jak: wodorowęglan sodu (NaHCO_3), trójpolifosforan sodu ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$), nadwęglan sodu ($2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$) czy siarczan(IV) sodu (Na_2SO_3) [4]. Tak szeroki wachlarz zastosowań oraz rosnąca liczba ludności, a tym samym rosnące zapotrzebowanie, przekłada się bezpośrednio na roczny wzrost światowej produkcji węglanu sodu, co przedstawiono na Wykresie 1.



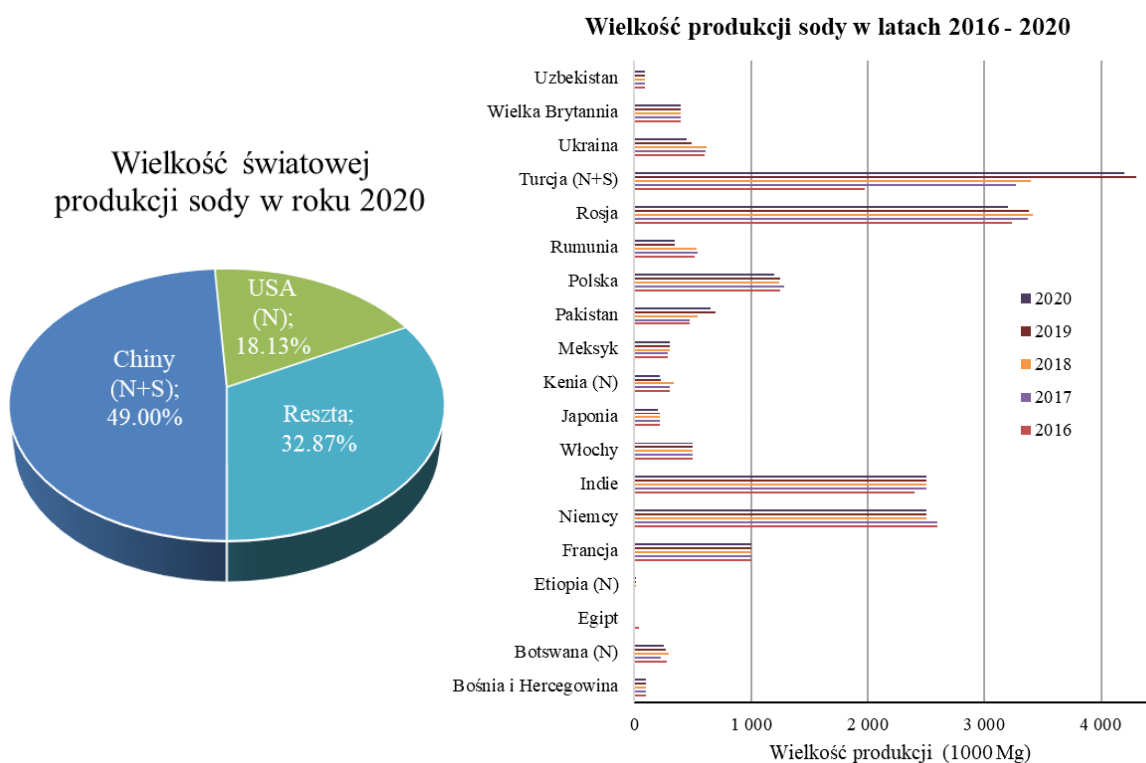
Wykres 1. Produkcja sody kalcynowanej na świecie, ze szczególnym uwzględnieniem udziału wielkości produkcji w USA, w latach 1970-2022 [7]

W roku 2022 wielkość światowej produkcji Na_2CO_3 wynosiła około $6,55 \cdot 10^7$ Mg, w roku 2023 około $6,88 \cdot 10^7$ Mg, a prognozowana wielkość przypadająca na rok 2024 wynosi $7,30 \cdot 10^7$ Mg. Globalny kryzys finansowy na rynku światowym, który miał miejsce w 2009 r., oraz pandemia COVID-19, wywarły istotny wpływ na wymiar produkcji sody, powodując jej chwilowy spadek. Obecnie osiągnięty został poziom sprzed pandemii, choć według prognoz może on ulegać nieznacznym fluktuacjom [4], [8].

Wybór metody produkcji jest ściśle uzależniony od dostępności na danym obszarze naturalnie występujących pokładów minerałów nośnych zawierających węglan sodu. W Stanach Zjednoczonych, ze względu na występowanie złóż trony bądź trony i halitu, stosowana jest metoda mineralna jednowodna bądź seskwiwęglanowa. W metodzie jednowodnej, szeroko stosowanej w przemyśle, pozyskany materiał poddaje się rozdrobnieniu, a następnie kalcynuje w temperaturze do 473K, z jednoczesnym uwolnieniem CO_2 oraz H_2O . W celu wyeliminowania z produktu finalnego naturalnie

występujących zanieczyszczeń produkt stały, po kalcynacji, ługuje się wodą, a następnie zateża i suszy, otrzymując $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [9]. Inne minerały węglanu sodu w formacji Green River posiadające przyszłościowy potencjał gospodarczy to między innymi dawsonit ($\text{NaAlCO}_3(\text{OH})_2$), eitelit ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$) oraz shortite ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{CaCO}_3$) [10].

Spośród 29 krajów produkujących sodę tylko 6 z nich (USA, Chiny, Botswana, Etiopia, Kenia, Turcja) stosuje metodę mineralną [10].



Wykres 2. Po lewej: procentowy udział Chin oraz USA w światowej wielkości produkcji sody w 2020 r. Po prawej: udział poszczególnych państw w produkcji sody w latach 2016-2020. N – metody oparte na naturalnych surowcach, S – metody syntetyczne.

Opracowanie własne na podstawie [7]

Około połowa światowej produkcji sody w roku 2020 przypada na Chiny (Wykres 2), gdzie stosowana jest zarówno metoda mineralna jak i metoda syntetyczna. Drugie miejsce zajmują Stany Zjednoczone, a kolejne przypadają w udziale Turcji, Rosji, Indiom oraz Niemcom. Polska uplasowała się na siódmym miejscu z wielkością produkcji sody kalcynowanej na poziomie około $1,2 \cdot 10^6$ Mg (Wykres 2).

W Polsce, ze względu na brak występowania naturalnych złóż minerałów zawierających węglan sodu, produkcja prowadzona jest metodą syntetyczną Solvaya. Drugim największym producentem sody w Europie, a jedynym w Polsce, jest CIECH Soda Polska Janikowo & Inowrocław (od czerwca 2024 r. Qemetica Soda Polska), o mocy produkcyjnej wynoszącej $1,45 \cdot 10^6$ Mg sody na rok. Wielkość produkcji osiągnięta przez fabryki Qemetica całkowicie zaspokaja krajowe zapotrzebowanie na ten produkt [11].

3. METODA LEBLANCA

Historycznie pierwszą przemysłową metodą produkcji węglanu sodu była metoda Leblanca [12], [13]. Proces ten składał się z kilku etapów. Pierwszym z nich było działanie kwasem siarkowym(VI) na sól kamienną w celu uzyskania siarczanu(VI) sodu w piecach ręcznych ogrzewanych przeponowo do temperatury 573K (Równanie 1).



Następnie Na_2SO_4 mieszano z węglem oraz węglanem wapnia w postaci kamienia wapiennego i prażono (około 1273K) używając pieców obrotowych i uzyskując węglan sodu, siarczek wapnia oraz tlenek węgla(IV) w dwuetapowej reakcji zgodnie z równaniami (2) i (3).

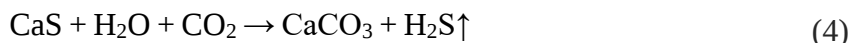


Stop sody i siarczku wapnia ługowano wodą i odparowywano w celu uzyskania sody krystalicznej $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$.

Metoda ta posiadała istotne mankamenty, które przyczyniły się do wyparcia jej przez aktualnie najbardziej rozpowszechnioną i stosowaną metodę Solvaya.

Pierwszy problem stanowiły zanieczyszczenia znajdujące się w soli kamiennej i przechodzące do roztworu siarczanu(VI) sodu. Kolejnym był wysoki koszt uzyskania produktu finalnego ze względu na konieczność stosowania dużych nakładów energetycznych niezbędnych do procesów wytwórczych. Reakcje przedstawione równaniami (2) oraz (3) są reakcjami endotermicznymi, co wiązało się z koniecznością spalania dodatkowych ilości mialu węglowego. Również etapy zatężania roztworu sody oraz jej kalcynacji wymagały znacznych nakładów energetycznych.

Kluczowy problem stanowiły uciążliwe odpady w postaci dużych ilości wydzielanego do atmosfery gazowego chlorowodoru oraz stałego siarczku wapnia składowanego na hałdach, z których, pod wpływem czynników atmosferycznych, wydzielał się siarkowodór (Równanie 4).

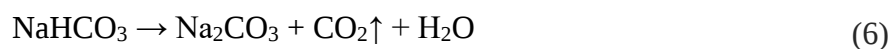


Wyprodukowanie 1 Mg sody metodą Leblanca generowała 0,75 Mg chlorowodoru oraz 2 Mg siarczku wapnia. Utylizację niebezpiecznych odpadów opracowano dopiero w drugiej połowie XIX wieku, kiedy to stosowano już na szeroką skalę bardziej ekonomiczną i wydajniejszą metodę Solvaya [12], [14], [15].

4. METODA SOLVAYA

4.1. Opis procesu produkcji

Ekonomiczna amoniakalna metoda otrzymywania sody, opracowana przez belgijskiego inżyniera Ernesta Solvaya w drugiej połowie XIX wieku, szybko zyskiwała na popularności, co przyczyniło się do zamknięcia ostatniej fabryki produkującej sodę metodą Leblanca w 1916 roku. Podstawę metody Solvay'a stanowią procesy chemiczne opisane równaniami (5) i (6).

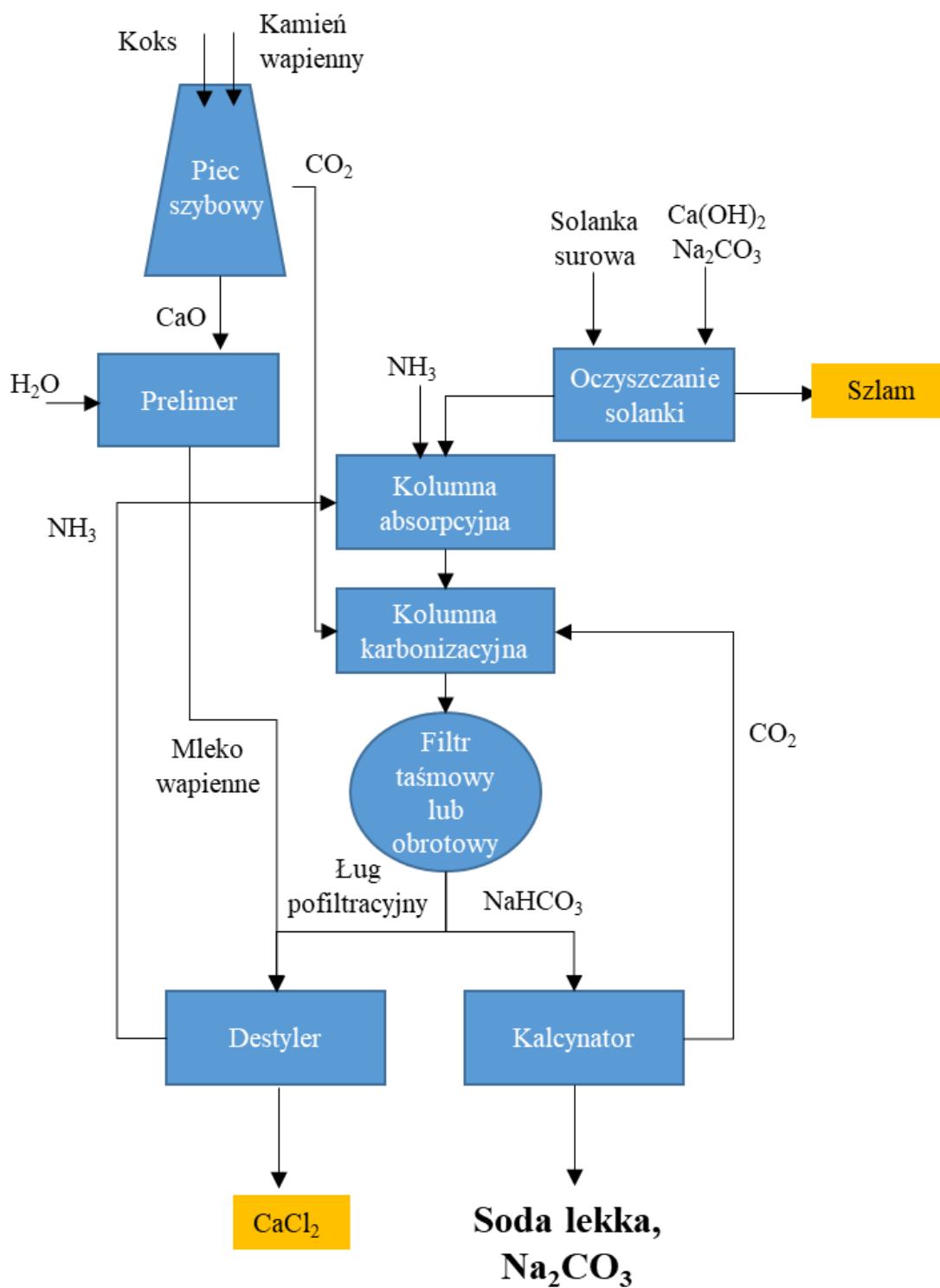


Podstawowymi surowcami tej metody są chlorek sodu oraz węglan wapnia, które są łatwo dostępne a ich rezerwy nieograniczone. Surowcami pomocniczymi są natomiast amoniak, stosowany w obiegu zamkniętym, oraz koks, służący do wypału kamienia wapiennego [14], [15], [16]. Schemat ideowy omawianego procesu przedstawia Rysunek 2.

Pierwszym etapem produkcji jest oczyszczanie solanki pozyskanej metodą otworową bądź komorową z zanieczyszczeń występujących w naturalnych złożach soli kamiennej. Zanieczyszczenia to głównie siarczany(VI) magnezu oraz wapnia. Związki te wywierają negatywny wpływ na proces produkcyjny, jak również na jakość produktu finalnego, dlatego muszą zostać usunięte z roztworu. W Tabeli 1 porównano skład dwóch surowych solanek: pierwsza pochodzi z okolic Inowrocławia [12], druga z kopalń zlokalizowanych w Austrii [17].

Tabela 1. Stężenie wybranych jonów zawartych w surowych solankach (mol/dm³)

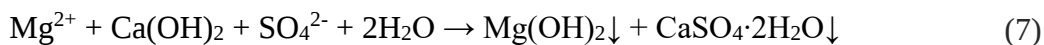
Jon	Inowrocław	Średni skład solanki z trzech kopalń – Austria
Cl ⁻	5,35	5,17
Mg ²⁺	0,0018	0,0617
Ca ²⁺	0,021	0,020
K ⁺	0,01	0,0636
SO ₄ ²⁻	0,03	0,09
HCO ₃ ⁻	0,002	0,002



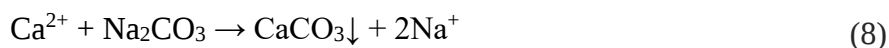
Rysunek 2. Schemat ideowy procesu Solvaya.

Opracowanie własne na podstawie [18]

W celu oczyszczenia solanki najczęściej stosuje się metodę sodowo-wapienną. Po wprowadzeniu do roztworu solanki mleka wapiennego zachodzi reakcja, którą można opisać równaniem (7).



W celu wyeliminowania z roztworu jonów wapnia dodawany jest roztwór sody kalcynowanej (Równanie 8).



Wytrącone osady, traktowane są jako odpad i oddzielane od ługu macierzystego w odstojnikach poprzez dekantację. Szybkość dekantacji jest zależna od stosunku stężenia jonów wapnia do jonów magnezu w solance surowej. Szybkość dekantacji rośnie wraz ze wzrostem wartości stosunku tych jonów. Wartość stosunku $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ równa bądź większa od jedności nie wpływa znacząco na kinetykę procesu dekantacji [18].

Drugim etapem procesu Solvaya jest nasycenie oczyszczonego roztworu solanki amoniakiem w kolumnie absorpcyjnej. Znaczny efekt cieplny towarzyszący absorpcji amoniaku w roztworze chlorku sodu powoduje wzrost prężności równowagowej, a tym samym spadek wartości potencjału absorpcji skutkujący zmniejszeniem szybkości omawianego procesu. Jednocześnie wraz z postępem absorpcji NH_3 w roztworze solanki obserwuje się wzrost objętości roztworu, skutkujący obniżeniem stężenia jonów chlorkowych w roztworze. Chcąc utrzymać możliwie najwyższe stężenie chlorku sodu, a jednocześnie zapobiec jego krystalizacji w roztworze, preferowane jest utrzymywanie stosunku molowego $\text{NH}_3:\text{NaCl}$ zawierającego się w przedziale od 1,08 do 1,12 oraz chłodzenie roztworu podczas nasycania [12], [18].

Niezbędny do karbonizacji tlenek węgla(IV) pozyskiwany jest z dwóch źródeł. Pierwsze źródło to termiczny rozkład kamienia wapiennego i spalanie koksu zachodzące w piecu szybowym w temperaturze 1273-1373K (Równania 9 i 10). Dzięki temu, że proces prowadzony jest w atmosferze powietrza uzyskuje się gaz o zawartości 40% CO_2 [18], [19].

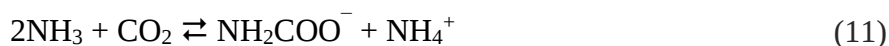


Temperatura oraz szybkość prowadzonego procesu jest zależna od uziarnienia wapienia, zawartości węglanu wapnia i magnezu jak również zanieczyszczeń w postaci tlenków krzemu, glinu oraz żelaza(III). Gazy odlotowe zawierające znaczne ilości zanieczyszczeń w postaci pyłu, w którego skład wchodzi: cząstki wapienia, koksu, popiołu, chlorek sodu

i chlorek potasu, są schładzane i oczyszczane w skrubkach a następnie oddzielane w elektrofiltrach. Uzyskany w piecu wapiennym CaO doprowadzany jest do preliera, gdzie po zmieszaniu z wodą o temperaturze 323-338K, otrzymujemy mleko wapienne wykorzystywane w dziale regeneracji amoniaku.

Drugim źródłem tlenku węgla(IV) jest węzeł kalcynacji wodorowęglanu sodu, gdzie uzyskuje się gaz o zawartości około 60-82% CO₂.

Solanka nasycona amoniakiem i częściowo tlenkiem węgla(IV) pompowana jest do zespołu kolumn karbonizacyjnych. W kolumnach zachodzi absorpcja tlenku węgla(IV) w roztworze, tworzenie krystalitów wodorowęglanu sodu oraz ich wzrost. Karbonizacja jest procesem wieloetapowym, wielofazowym, wieloskładnikowym, a jej przebieg jest tematem wielu badań i do dziś nie został w pełni wyjaśniony. Prawdopodobny przebieg z udziałem jonu karbaminianowego, jako nośnika CO₂ [20] z fazy gazowej do fazy ciekłej można opisać poniższymi równaniami reakcji (11)-(14).



Odpowiednie przesycenie roztworu tlenkiem węgla(IV) implikuje krystalizację wodorowęglanu sodu w wyniku reakcji wytworzonego wodorowęglanu amonu z chlorkiem sodu.

Wytrącony wodoroweglan sodu jest oddzielany i przemywany na filtrach próżniowych lub wirówkach w celu usunięcia ługu macierzystego. W kolejnym etapie osad kierowany jest do działu kalcynacji, gazy odlotowe przed zawróceniem do procesu karbonizacji poddaje się osuszaniu. Uzyskany stały węglan sodu trafia do magazynu, gdzie jest pakowany i dystrybuowany.

Ług pofiltracyjny zawiera głównie chlorek amonu (w ilości równomolowej do wytrąconego wodorowęglanu sodu) oraz chlorek sodu, wodoroweglan amonu i inne sole węglanowo-amonowe. Podczas ogrzewania ługu pofiltracyjnego w aparacie wieżowym następuje desorpcja wolnego amoniaku, rozkład termiczny wodorowęglanu amonu i pozostałych soli węglanowych z wytworzeniem amoniaku oraz tlenku węgla(IV). Pozostały w roztworze chlorek amonu poddaje się działaniu mleka wapiennego z wytworzeniem amoniaku i chlorku wapnia zgodnie z równaniem (15).



Amoniak zostaje zawrócony do procesu amonizacji, natomiast powstały CaCl_2 w ilości 112 kg/m^3 oraz nieprzereagowany NaCl 60 kg/m^3 (przypadające na 1 Mg wyprodukowanej sody) wraz z zanieczyszczeniami obecnymi w mleku wapiennym stanowią problematyczny odpad [15], [18]. Odpady te odprowadzane do rzek, jezior bądź na stawy osadowe negatywnie wpływają na stan środowiska naturalnego, powodując zasolenie i degradację gleb oraz wód gruntowych. Badania prowadzone przez okres 14 lat od zamknięcia fabryki deponującej odpady posodowe w pobliżu Ninemile Creek, jeziora Onondaga oraz rzeki Seneca w Nowym Yorku, wskazują na ciągłą obecność, jak również postępujący z czasem liniowy spadek stężenia jonów chlorkowych oraz amoniaku całkowitego w próbkach pochodzących ze zlokalizowanych na tym obszarze stawów osadowych [21].

4.2. Odpady

Wzrost światowej produkcji sody kalcynowanej, spowodowany wciąż rosnącą liczbą ludności a tym samym zwiększonym zapotrzebowaniem na Na_2CO_3 , implikuje wzrost ilości odpadów przemysłowych emitowanych w postaci gazów (pył zawieszony, CO_2 , NH_3 , CO , SO_x , NO_x , H_2S), cieczy (strumienie odpadowe z etapu destylacji, oczyszczania solanki, wody chłodnicze) oraz części stałych (drobnica kamienia wapiennego, grys z preliera).

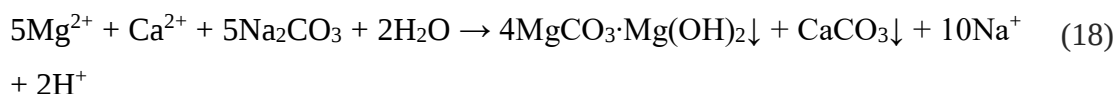
Rozwiązaniem problemu dużej ilości szlamu pochodzącego z działu oczyszczania solanki jest jego utylizacja i wykorzystanie jako wysokoprzyswajalnego dodatku mineralnego do pasz zwierzęcych w postaci wodorofosforanu wapnia i magnezu. Uzyskany osad filtruje się do uzyskania zawartości wody na poziomie 30% wagowych, a następnie poddaje reakcji z kwasem ortofosforowym(V) (Równania 16 i 17).



Uzyskany w ten sposób produkt stanowi wysokiej jakości suplement diety bogaty w mikroelementy i inne niezbędne zwierzętom składniki [22].

Innym rozwiązaniem problemu dotyczącego utylizacji wytworzonych na tym etapie odpadów stałych jest zastosowanie procesu Split-Precipitation, polegającego na zmianie kolejności stosowanych odczynników strącających. W pierwszym etapie

dodawany jest do roztworu solanki roztwór Na_2CO_3 , w wyniku czego wytrąca się węglan wapnia oraz hydroksywęglan magnezu wiążący 10% początkowej zawartości jonów magnezu w solance zgodnie z równaniem (18).



Następnie usuwana jest pozostała ilość jonów magnezowych poprzez dodanie ługu macierzystego zawierającego jony siarczanowe(VI) oraz wodorotlenek wapnia (Równanie 19).



Po każdym etapie oczyszczania osad jest oddzielany od roztworu poprzez sedymentację bądź filtrację. Ostatnim etapem jest rozpuszczenie osadów w wodzie i dokładne ich wymieszanie, co powoduje wytrącanie węglanu wapnia i uzyskanie siarczanu(VI) magnezu zgodnie z równaniem (20).



Zastosowanie tego procesu powoduje redukcję osadów o około 30% wagowych przy około 11% dodatkowym zużyciu węglanu sodu w porównaniu do standardowej metody sodowo-wapiennej [17], [23].

Kolejnym możliwym rozwiązaniem jest wykorzystanie szlamu po oczyszczaniu solanki, jako nawozu wapniowego do stosowania w neutralizacji gleb kwaśnych. Jednakże wymagania stawiane nawozom, takie jak: odpowiednia wilgotność (poniżej 28% wagowych), stężenie jonów chlorkowych (poniżej 1%), wysokie stężenia azotu, fosforu i potasu, poddają w wątpliwość możliwość zastosowania szlamu po oczyszczaniu solanki do tego celu [23].

Na 1 Mg wyprodukowanej sody przypada 8,5-10,7 m³ odpadowego płynu podestylacyjnego oraz 0,09-0,24 m³ fazy stałej [5], [24]. Te problematyczne odpady przepompowywane są na wielkopowierzchniowe głębokie stawy osadowe, gdzie klarowna ciecz znad osadu odprowadzana jest do zbiorników wodnych, rzek bądź mórz, natomiast części stałe tworzą „białe morza”. Zanieczyszczenia pod wpływem warunków atmosferycznych przedostają się do wód gruntowych i podziemnych, skutkując ich zasoleniem oraz alkalizacją. Erozyjne działanie wiatru na okresowo przesychające powierzchnie stawu powoduje pyłowe uciążliwości dotykające obszary bezpośrednio sąsiadujące. Z tego względu konieczna jest rekultywacja wyeksploatowanych stawów i niecek. „Białe morze” (Rysunek 3) zlokalizowane w pobliżu Janikowskich Zakładów

Sodowych obejmuje obszar około 164 ha, z czego obszar wyeksploatowany i zrekultywowany stanowi około 102 ha [25].



Rysunek 3. Obszar stawów osadowych zlokalizowanych w dolinie Kanału Noteckiego. Po lewej – widoczny obszar „białych mórz”, po prawej – zaznaczony na zielono obszar poddany rekultywacji (Mapy sporządzono 16.05.2024 r., przy pomocy programu Google Earth Pro, atrybucja danych nastąpiła 27.09.2016 r. lub później)

Badania przeprowadzone na próbkach dostarczonych łącznie z 18 odwiertów (głębokość od poziomu gruntu do 4 m) wykazały rosnące wartości procentowej zawartości chloru w suchej masie w zależności od głębokości z jakiej pobrano próbki. Najmniejsze wartości zasolenia złożyła notuje się dla próbek powierzchniowych czyli w warstwie 0-0,3 m, natomiast największe dla próbek pozyskanych z warstwy najgłębszej 3,8-4,0 m. Największa różnica stężenia wynosiła 14,17% (0,93% warstwa powierzchniowa, 15,10% warstwa 3,8-4,0 m głębokości) [26].

Według strategii trwałego i zrównoważonego rozwoju przyjętej w Polsce, jednym z elementów prawidłowego rozwoju gospodarczego jest obowiązek ochrony środowiska naturalnego. Strategia Unii Europejskiej dotycząca zapobiegania powstawaniu odpadów przemysłowych zawarta jest w dyrektywie IPPC (ang. Integrated Pollution Prevention and Control) mówiącej o zintegrowanym zapobieganiu zanieczyszczeniom oraz ich kontroli. We wspomnianym dokumencie określono jednaście wymagań stawianych instalacjom technicznym, bez których nie otrzymają one zezwolenia na uruchomienie. Jednym z kryteriów oceny jest stosowanie technologii niskoopadowych oraz określenie czasu potrzebnego na wdrożenie Best Available Technique (BAT). W dyrektywie Komisji Europejskiej BAT dotyczącej produkcji sody wyróżniono 13 wniosków. W Polsce dwoma podstawowymi dokumentami odnoszącymi się do zagospodarowania odpadów nieorganicznych pochodzących z przemysłu chemicznego są: Ustawa o odpadach z dnia 27.04.2001 r. oraz Ustawa Prawo ochrony środowiska z dnia

27.04.2021 r. [26]. Wprowadzane coraz bardziej restrykcyjne regulacje prawne dotyczące ochrony wód i atmosfery wymuszają konieczność prowadzenia prac nad modyfikacjami stosowanych do tej pory metod produkcji, utylizacji produktów odpadowych, jak również opracowaniem nowych zeroemisyjnych metod produkcji sody [9], [18]. Poniżej przedstawiono kilka przykładów kierunków aktualnie prowadzonych badań:

1. Udoskonalenia i modyfikacje istniejących metod produkcji:

- Wyniki badań wpływu instalacji dodatkowego absorbera amoniaku wskazują na uzyskanie wyższej wydajności, zmniejszenie ilości odpadów oraz zmniejszenie zużycia wody chłodzącej z jednoczesnym obniżeniem wymaganej ilości wprowadzanego substratu [27].
- Wprowadzenie dodatkowego strumienia solanki amoniakalnej o zasadowości bezpośredniej $6-8 \text{ mol/dm}^3$ skutkuje poprawą parametrów pracy kolumny karbonizacyjnej, zwiększenie wydajności procesu oraz uzyskanie lepszego jakościowo osadu przy jednoczesnej redukcji emisji tlenu węgla(IV) [20].
- Badania nad wieloetapowym procesem odsalania z jednoczesnym zastosowaniem zmodyfikowanego procesu Solvaya bazującym na tlenku wapnia (służącym do wychwytywania CO_2) oraz procesie elektrokoagulacji stosowanym w celu wychwytu jonów siarczanowych(VI) [28].
- Badania nad wychwytem CO_2 z gazu pokarbonizacyjnego w ciekłych strumieniach wodnego roztworu procesowego amoniaku oraz kondensatów z jednoczesnym zawróceniem otrzymanych strumieni do procesu produkcyjnego [29].
- Modyfikacja klasycznej metody produkcji poprzez zastąpienie amoniaku odpadem po produkcji cyklaminianu sodu w postaci 20% roztworu wodorotlenku amonu z równoczesnym zastosowaniem kolumny flotacyjnej piany służącej jako kolumna karbonizacyjna [30].

2. Zagospodarowanie bądź utylizacja odpadów poprodukcyjnych:

- Badanie wpływu wprowadzonych dodatków, zmian parametrów strącania CaCO_3 z dwóch strumieni odpadów posodowych na właściwości produktu finalnego [31], [32], [33].
- Badanie wpływu zanieczyszczeń odpadu gorzelniczego oraz stężenia tlenu węgla(IV) zawartego w gazach spalinowych na aglomerację, szybkość zarodkowania oraz wzrost wytrącanych kryształów CaCO_3 [34].

- Produkcja gipsu i półsolanki [35].
 - Produkcja cementu portlandzkiego, w którym substytutem wapienia jest odpadowy osad posodowy [36].
 - Odsiarczanie gazów spalinowych z elektrowni zakładowej [37].
 - Wykorzystanie odpadów gorzelnicznych jako adsorbentu do usuwania barwników anionowych z wody [38] jak również do produkcji węglanu wapnia i chlorowodoru w oparciu o technikę reaktywnej ekstrakcji i krystalizacji [39].
3. Poszukiwanie nowych oraz modyfikacja już istniejących koncepcji metod zeroemisyjnych.
- Proces Raudi [40].
 - Modelowanie procesu łączącego wychwyt CO_2 z produkcji szkła z otrzymywaniem NaHCO_3 oraz gazowych H_2 , Cl_2 w procesie elektrolizy chlorku sodu w jednym kombinacie produkcyjnym [41].
 - Badania i modelowanie procesu CODA (Carbon negative sODA ash) [42].
 - Udoskonalenia metody SCS.

4.3. Działania podejmowane przez wytwórców węglanu sodu w celu minimalizacji negatywnego wpływu na środowisko naturalne

SOLVAY

Firma Solvay stawia sobie za cel osiągnięcie neutralności pod względem emisji CO_2 do 2050 roku. Do 2030 roku emisja CO_2 ma zostać zredukowana do około 30% w porównaniu do wartości osiągniętych w roku 2021. Podejmowane działania obejmują większy udział odnawialnych źródeł energii, zwiększenie efektywności energetycznej z jednoczesnym stawianiem na innowacje procesowe. Istotną zmianą jest stopniowe odchodzenie od energetyki opartej na węglu z równoległym wprowadzaniem coraz większego udziału w procesach energii pozyskanej ze źródeł naturalnych. Pięć spośród siedmiu fabryk należących do konsorcjum do 2025 roku ma produkować sodę korzystając z energii niekopalnych. Jedną z nich jest fabryka sody kalcynowanej zlokalizowana w Rheinbergu w Niemczech, która ma szansę stać się pierwszą fabryką wykorzystującą głównie energię pozyskiwaną ze spalania biogazu. Biogaz służący jako paliwo do produkcji pary i energii elektrycznej uzyskiwany ma być w wyniku fermentacji biomasy

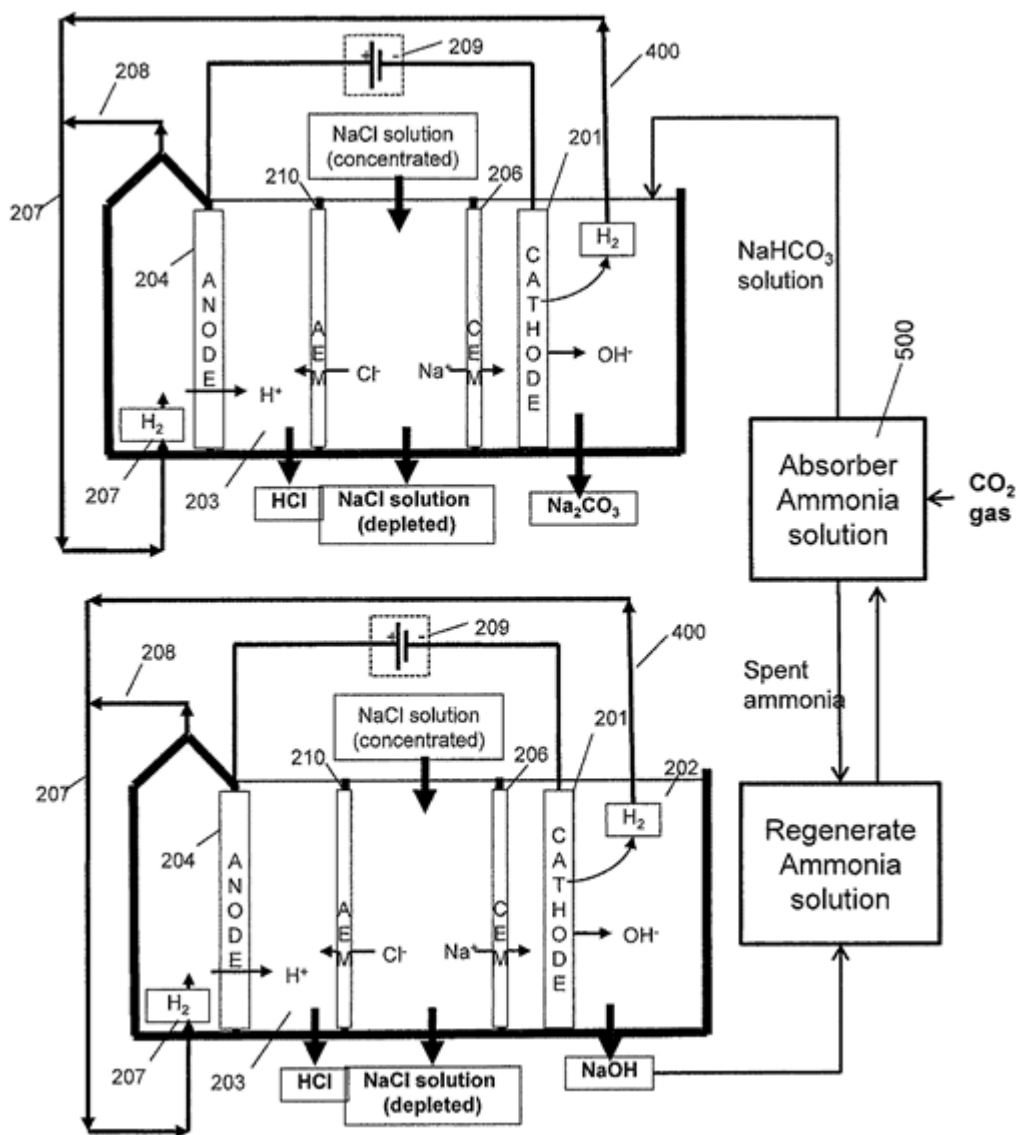
z surowców lokalnych, takich jak wióry drewniane z recyklingu, pozostałości przemysłowe i rozbiórkowe oraz odpady rolnicze. Natomiast fabryka sody kalcynowanej w Devnya w Bułgarii uruchomiła w 2022 roku kocioł współspalania zasilany w 30% biomasą pochodzącą z różnych źródeł, w tym pelletem z łusek słonecznika, osiągając tym samym zmniejszenie emisji CO₂ na poziomie 20% [44].

Kolejny projekt zakłada stworzenie magazynu energii sprężonego powietrza (Compressed Air Energy Storage – CAES) w Niemczech w kawernach solnych mogących pomieścić setki GWh przez długi czas, rozwiązując problem nieciągłości w pozyskiwaniu energii ze źródeł odnawialnych. Działanie takich magazynów oparte jest na zamianie nadwyżki energii w energię potencjalną dzięki wpompowywaniu sprężonego powietrza do kawern. Zmagazynowana energia w chwili zapotrzebowania będzie uwalniana poprzez rozprężenie powietrza przez turbinę [44].

W zakładzie w Dombasle we Francji został uruchomiony pilotażowy proces produkcji sody kalcynowanej – e.Solvay, który pozwoli na zmniejszenie: emisji CO₂ o 50%, zużycia energii i surowców takich jak woda, sól oraz wapień o 20% z jednoczesną eliminacją pozostałości wapienia [43]. Metoda ta jest połączeniem stosowanej przez firmę dotychczasowej metody produkcji sody z procesami elektrochemicznymi.

Jedną z zaproponowanych możliwości prowadzenia procesu jest pochłanianie tlenu węgla(IV) w roztworze amoniaku z wytworzeniem wodorowęglanu sodu, który poddany wstępnemu procesowi elektrochemicznemu pozwala uzyskać Na₂CO₃. Proces kalcynacji został zastąpiony modułem elektrochemicznym, a do regeneracji amoniaku zastosowano roztwór NaOH uzyskany z drugiego procesu elektrochemicznego [45].

Cały proces wytwórczy rozpoczyna się od absorpcji tlenu węgla(IV), (pochodzącego ze spalin wyemitowanych przez elektrownię, fabrykę cementu lub stali) w roztworze o temperaturze 305-310K zawierającym rozpuszczony amoniak oraz chlorek sodu. Celem zwiększenia powierzchni kontaktu pomiędzy fazami rozpatrywanych jest kilka wariantów absorpcji tlenu węgla(IV) w roztworze amoniaku, takich jak: zastosowanie kolumny barbotażowej, wieży natryskowej czy kolumny ze złożem. Uzyskany wodorowęglan sodu po filtracji kierowany jest do działu elektrochemicznego. Schemat przedstawiający połączenie dwóch zestawów elektrochemicznych został zaprezentowany na Rysunku 4.

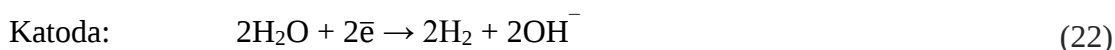


Rysunek 4. Schemat zestawów elektrochemicznych stosowanych w procesie e.Solvay.

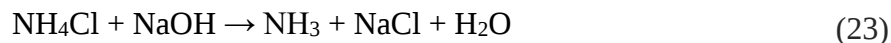
Wyjaśnienie symboli: 500 – absorber CO_2 , 400 – zestaw elektrochemiczny, 201 – katoda, 202 – katolit, 203 – anolit, 204 – anoda, 205 – roztwór alkaliczny, 206 – membrana kationowymienna, 207 oraz 208 – strumień H_2 , 209 – zasilanie, 210 – membrana anionowymienna [44]

Do przygotowania wodnego roztworu elektrolitu proponowane jest wykorzystanie np. wody morskiej, brackiej, solanek lub wody słodkiej. W razie konieczności akceptowalny poziom czystości wody stosowanej w układach elektrochemicznych zostanie osiągnięty poprzez jej odpowiednie oczyszczenie.

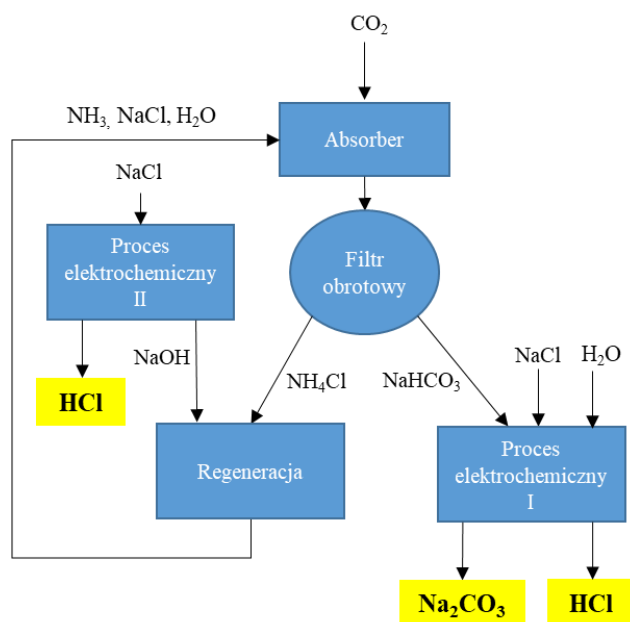
Ogniwo elektrochemiczne składa się z anody zanurzonej w anolicie, katody zanurzonej w katolicie oraz odpowiednich membran jonowymiennych. Do ogniwa elektrochemicznego wprowadza się roztwór soli (np. NaCl lub Na₂SO₄). Po przyłożeniu odpowiedniego napięcia (energia elektryczna pozyskiwana ze źródeł odnawialnych) do elektrod w układzie elektrochemicznym I, w katolicie wytwarzany jest węglan sodu, natomiast w układzie elektrochemicznym II wodorotlenek sodu. W zależności od rodzaju soli stanowiącej elektrolit protony utworzone na anodzie (Równanie 21) migrują do anolitu i łączą się z jonami chlorkowymi bądź siarczanowymi(VI) obecnymi w anolicie tworząc kwas solny lub siarkowy(VI). Jony wodorotlenkowe powstałe na katodzie (Równanie 22) migrują do katolitu celem wytworzenia roztworu alkalicznego, jakim może być wodorotlenek sodu niezbędny do regeneracji amoniaku. Natomiast wodór wytworzony na katodzie jest transportowany na anodę celem utlenienia go do protonów.



Uzyskany roztwór wodorotlenku łączy się z ługiem z filtracji bikarbonatu, którego głównym składnikiem jest chlorek amonu. Etap regeneracji amoniaku oraz odzysk chlorku sodu zachodzi zgodnie z równaniem (23).



Proces wytwarzania wodorowęglanu sodu według procesu e.Solvay przedstawiono na Rysunku 5 [44].



Rysunek 5. Schemat ideowy procesu e.Solvay. Opracowanie własne na podstawie [44]

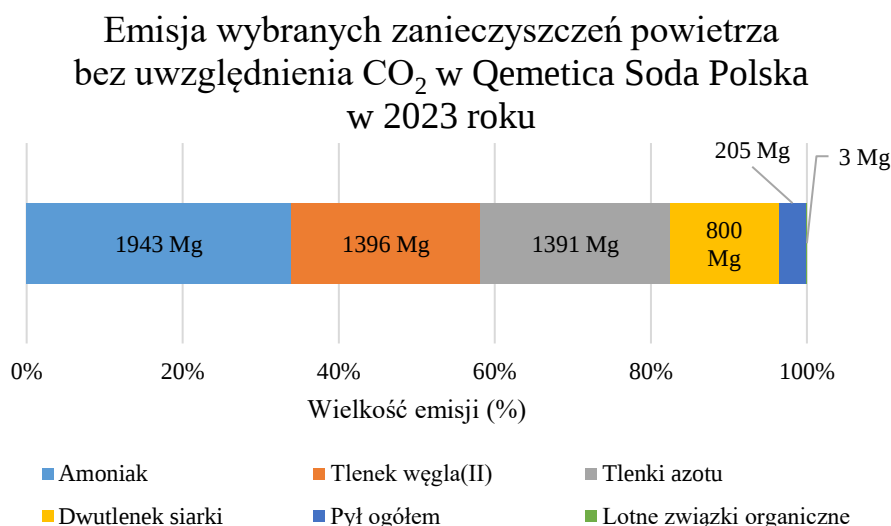
Ciech Soda Polska, Qemetica Soda Polska

Decyzja wykonawcza Komisji Unii Europejskiej z dnia 30 listopada 2021 roku dotycząca nowych konkluzji BAT przedstawia bardziej restrykcyjne normy dla emisji pyłu, tlenków siarki oraz tlenków azotu dla dużych obiektów energetycznych spalania [45].

12 marca 2024 roku Parlament Europejski przyjął dyrektywę w sprawie emisji przemysłowych (zintegrowane zapobieganie zanieczyszczeniom i ich kontrola) oraz dyrektywę w sprawie składowania odpadów [46].

Procesy produkcji sody kalcynowanej objęte są wymogami zawartymi w BREF LVIC (Large Volume Inorganic Chemicals) przyjętymi w sierpniu 2007 roku [47], a których rewizja jest aktualnie w toku.

W celu ograniczenia emisji zanieczyszczeń powietrza wykonano modernizację systemu odpylania w instalacjach monohydratu oraz pieców wapiennych w Zakładach Sodowych w Inowrocławiu, przywrócono do początkowej sprawności kotły oraz przeprowadzono remont elektrofiltrów z odtworzeniem palników niskoemisyjnych. Ograniczenie emisji zanieczyszczeń atmosfery jest osiągane poprzez ciągły monitoring i zastosowanie wysokosprawnych odpylaczy mokrych, cyklotronów, skrubarów, multicyklonów czy filtrów workowych. Wielkość i procentowy udział emisji wybranych zanieczyszczeń powietrza w zakładzie Qemetica Soda Polska w 2023 roku przedstawia Rysunek 6.



*Rysunek 6. Udział wybranych związków w emisji zanieczyszczeń w 2023 roku
w Qemetica Soda Polska w Inowrocławiu [48]*

Soda Ciech Polska zobowiązała się do:

- redukcji emisji gazów cieplarnianych o 33% do 2026 roku z zakresu emisji bezpośrednich i pośrednich w porównaniu z bazowym rokiem 2019,
- całkowitego wyeliminowania stosowania paliw kopalnych do produkcji energii do 2033 roku dążąc do osiągnięcia neutralności klimatycznej netto w roku 2040.

Źródłami emisji bezpośrednich jest produkcja energii elektrycznej i ciepłej niezbędnej do prowadzenia procesów produkcyjnych wynosząca w 2023 roku 1 360 306 Mg CO₂ jak również same procesy wytwórcze sody kalcynowanej i wodorowęglanu sodu na poziomie 345 069 Mg CO₂.

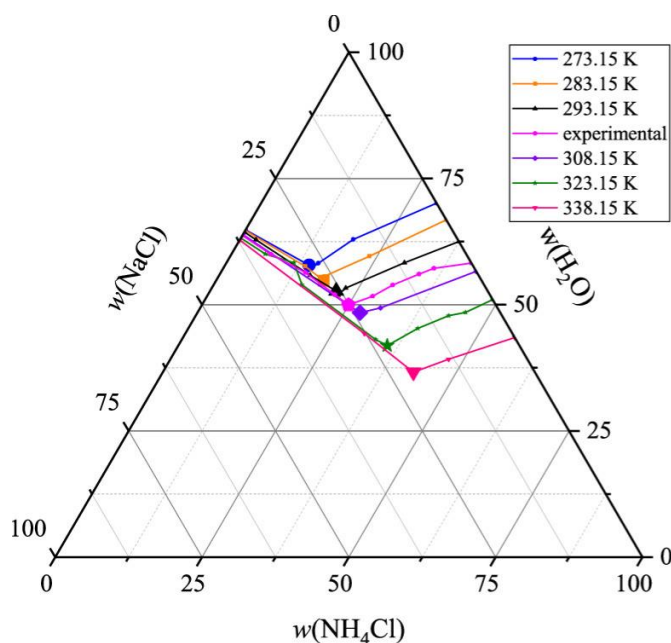
Podjęto prace badawcze we współpracy z firmami zewnętrznymi w celu opracowania najkorzystniejszych rozwiązań umożliwiających zwiększenie efektywności pracy systemów destylacyjnych oraz redukcję jonów chlorkowych z ługu klarowanego. Uwzględniając możliwości przestrzenne, aktualnie obowiązujące akty prawne, wymogi ekonomiczne i operacyjne. Poprawę jakości szlamu pochodzącego z oczyszczania solanki uzyskano przez zastosowanie flokulantów, co pozwoliło na obniżenie ilości zawiesiny w ściekach kierowanych do stawu klarująco-schładzającego w Janikowie [11], [48].

5. KRÓTKI PRZEGLĄD BEZODPADOWYCH METOD PRODUKCJI WĘGLANU SODU

5.1. Metody jednoczesnej produkcji węglanu sodu oraz chlorku amonu

Metoda Dual

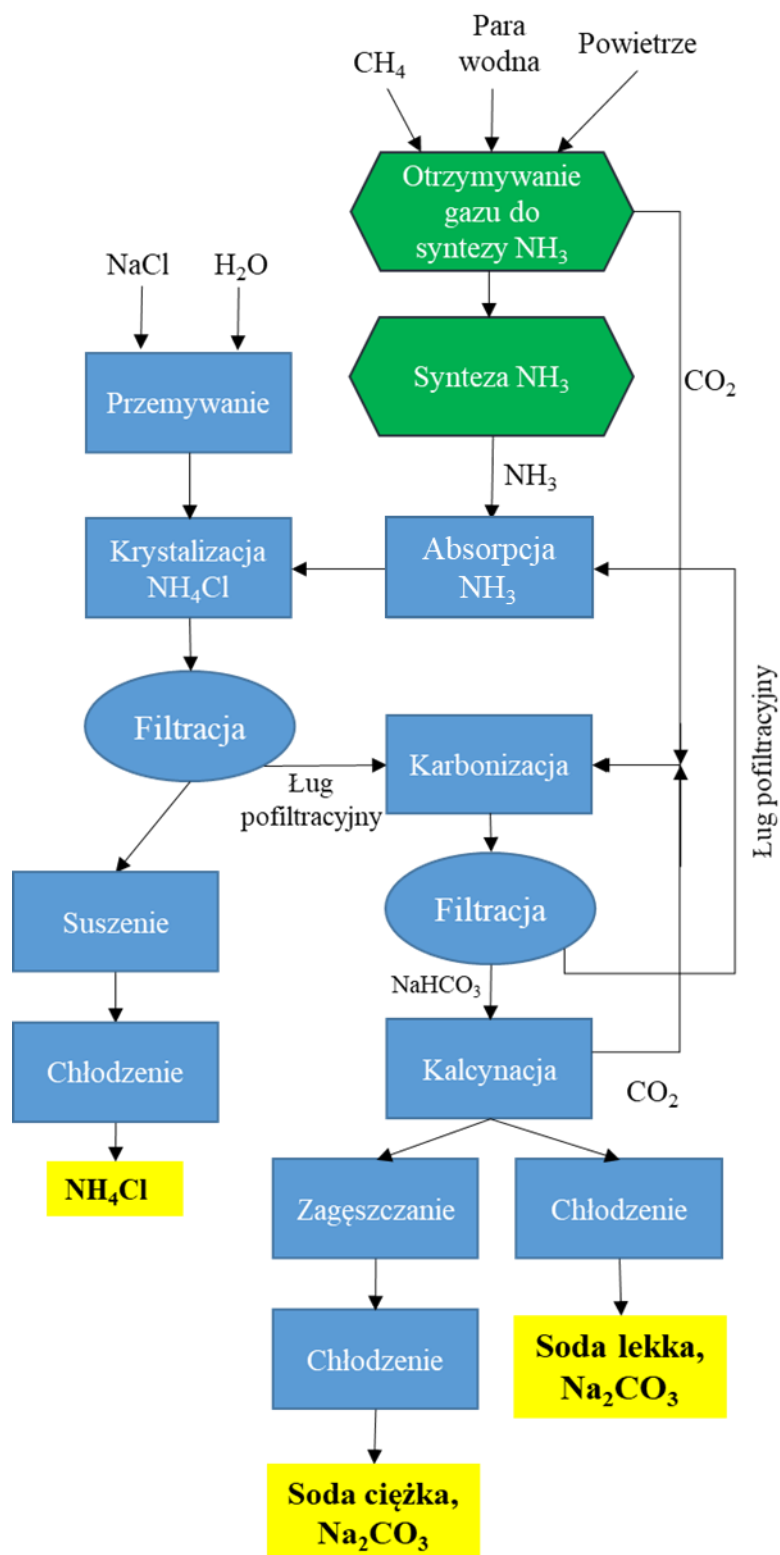
Jedną z szeroko stosowanych modyfikacji klasycznego procesu produkcji Na_2CO_3 jest metoda znana w Europie jako Dual Process, w Azji jako proces Hou, w Indiach jako „Sahujain proces” a Japończycy nazywają ją procesem AC. Twórcą tej metody był dr Debang Hou, który opracował w 1933 roku technologię produkcji sody kalcynowanej z jednoczesną produkcją chlorku amonu, służącego jako nawóz pod uprawy ryżu [18], [49]. Schemat ideowy procesu zaprezentowano na Rysunku 8. Wykorzystywany w procesie stały chlorek sodu musiał posiadać wysoką czystość ze względu na brak węzła oczyszczania solanki. Stały NaCl obmywany jest ługiem macierzystym pochodzącym z działu filtracji wodorowęglanu sodu, zawierającym chlorek sodu, chlorek amonu oraz pewną ilość węglanów. Ewentualne zanieczyszczenia pochodzące z rudy halitu były agregowane w wytrąconym salmiaku, który spełniał tamtejsze normy i mógł być stosowany jako nawóz. Główna modyfikacja procesu polega na eliminacji działu regeneracji amoniaku, przy jednoczesnym wysoleniu chlorku amonu z ługu pofiltracyjnego poprzez dodatek chlorku sodu przed procesem karbonizacji [50].



Rysunek 7. Wycinek politermy rozpuszczalności układu $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ [51]

Obecność niecałkowicie wydzielonego chlorku amonu w karbonizowanej solance powoduje spadek względnej wydajności procesu, spowodowanej obniżeniem stężenia chlorku sodu, jak również obniżenie bezwzględnej wydajności procesu karbonizacji względem jonu sodowego. Tlenek węgla(IV) niezbędny do karbonizacji pochodzi częściowo z działu kalcynacji, a częściowo z instalacji produkującej amoniak, co wymaga bliskiego umiejscowienia tych dwóch zakładów produkcyjnych. W ten sposób wyeliminowano energochłonny dział wypalania kamienia wapiennego stosowany w konwencjonalnej metodzie produkcji sody.

Istotne jest prowadzenie procesu w taki sposób, aby uzyskany stopień karbonizacji roztworu (R) utrzymywał się w przedziale 40,0-42,5%. Wzrost wartości R spowoduje jednoczesną krystalizację wodorowęglanu sodu oraz chlorku amonu przed procesem karbonizacji, w dziale krystalizacji salmiaku. Z tego punktu widzenia kluczowymi parametrami są: stężenie amoniaku, uzyskana wartość stopnia karbonizacji roztworu oraz czas i temperatura prowadzenia procesu krystalizacji [52].



Rysunek 8. Schemat ideowy Dual Process.

Opracowanie własne na podstawie [15], [50], [53]

Wady i zalety omawianej metody w porównaniu do metody Solvaya przedstawiono w Tabeli 2.

Tabela 2. Porównanie procesu produkcji węglanu sodu metodą Hou z procesem Solvaya

Zalety	Wady
• lepsze wykorzystanie chlorku sodu • brak odpadów • wytworzenie równomolowej ilości sody i salmiaku przy kosztach stanowiących około 1,4 kosztów wytworzenia samej sody	• większe zużycie energii elektrycznej o 3,96 MWh/Mg sody (Solvay 2,46-3,43 MWh/Mg sody) • soda oraz salmiak zawierają około 1,0-1,5% chlorku sodu

Metodę Hou możemy zaliczyć do procesów bezodpadowych jedynie przy założeniu znalezienia rynku zbytu dla tak dużej ilości chlorku amonu. W Azji produkt ten jest szeroko wykorzystywany jako nawóz pod uprawę ryżu, pszenicy, kukurydzy, trzciny cukrowej oraz pasz zielonych dla zwierząt [54].

Wyprodukowany NH_4Cl można przekształcić w użyteczne produkty, jak na przykład chlor i amoniak (stosunek 0,68:0,32) poprzez zastosowanie suchej katalizy. Innym rozwiązaniem jest uzyskanie nawozu fosforowo-amonowego oraz HCl z salmiaku [9], [18].

Metoda Raudi

Zeroemisyjną metodą produkcji sody kalcynowanej oraz chlorku amonu jest proces Raudi. Stanowi on modyfikację procesu Solvaya, w którym tlenek węgla(IV) niezbędny do karbonizacji pochodzi z destylarni trzciny cukrowej, natomiast amoniak powstaje dzięki zastosowaniu technologii enzymatycznej konwersji lignocelulozy zawartej w biomase trzciny cukrowej. W wyniku fermentacji soku pozyskanego z trzciny cukrowej otrzymujemy CO_2 , etanol paliwowy oraz biomasę. Tę ostatnią poddaje się zgazowaniu w efekcie, czego otrzymujemy amoniak oraz mieszaninę tlenku węgla(II) i wodoru, czyli syngaz [55].

Produkcja etanolu z trzciny cukrowej na dużą skalę ma miejsce w Brazylii. Surowiec do produkcji alkoholu składa się głównie z sacharozy, która stanowi 13,3%

wagowych. Natomiast 11,92% stanowią włókna (celuloza, hemiceluloza, lignina), 71,57% woda, 1,79% zanieczyszczenia, a pozostała część to piasek, minerały i cukry redukujące [56].

Produkcja bioetanolu pierwszej generacji (1G) z trzciny cukrowej opiera się na metodzie fermentacji soku cukrowego i/lub melasy w automatycznych destylarniach, jak również w zakładach powstałych w pobliżu cukrowni. 60-70% całkowitych kosztów produkcji brazylijskiego bioetanolu 1G stanowi koszt produktu, co można wytłumaczyć połączeniem korzystnych warunków meteoklimatycznych, wysokim stopniem fotosyntezy plonów trzciny cukrowej w przeliczeniu na hektar oraz blisko dziesięciopunktowym współczynnikiem energii odnawialnej (efektywny cykl życia od momentu uprawy do przetworzenia włącznie). Z $6,25 \cdot 10^8$ Mg trzciny cukrowej uzyskać można 19,6 miliarda litrów uwodnionego oraz 8,1 miliarda litrów bezwodnego etanolu. W konwencjonalnej metodzie produkcji bioetanolu z sacharozy otrzymuje się etanol, cukier krystaliczny oraz wytloki lignocelulozowe. Te ostatnie początkowo stanowiły paliwo stałe do uzyskania bioelektryczności, natomiast obecnie uznawane są za interesujący surowiec do produkcji bioetanolu drugiej generacji (2G) [57].

Proces Raudi integruje tradycyjny proces produkcji etanolu z nowym opatentowanym procesem zgazowania biomasy oraz procesem produkcji Na_2CO_3 i NH_4Cl .

Produkcja bioetanolu pierwszej generacji z trzciny cukrowej składa się z kilku etapów: transport i oczyszczanie trzciny cukrowej, ekstrakcja cukrów, obróbka uzyskanego soku, zagęszczenie i sterylizacja, dodatek drożdży, destylacja i odwodnienie alkoholu.

Dostarczany surowiec wprowadzany jest do systemu czyszczenia na sucho, gdzie około 79% zanieczyszczeń zostaje usuniętych. Następnie przeprowadza się ekstrakcję cukrów przy pomocy młynów, uzyskując sok z trzciny cukrowej kierowany do działu oczyszczania. Uzyskane wytloki transportowane są do komórki zajmującej się obróbką biomasy. Sok oczyszczony na sitach i hydrocyklonach poddawany jest obróbce chemicznej poprzez dodatek kwasu fosforowego(V) oraz wapna. W kolejnym etapie sok zostaje podgrzany i odsączaany w celu usunięcia zanieczyszczeń.

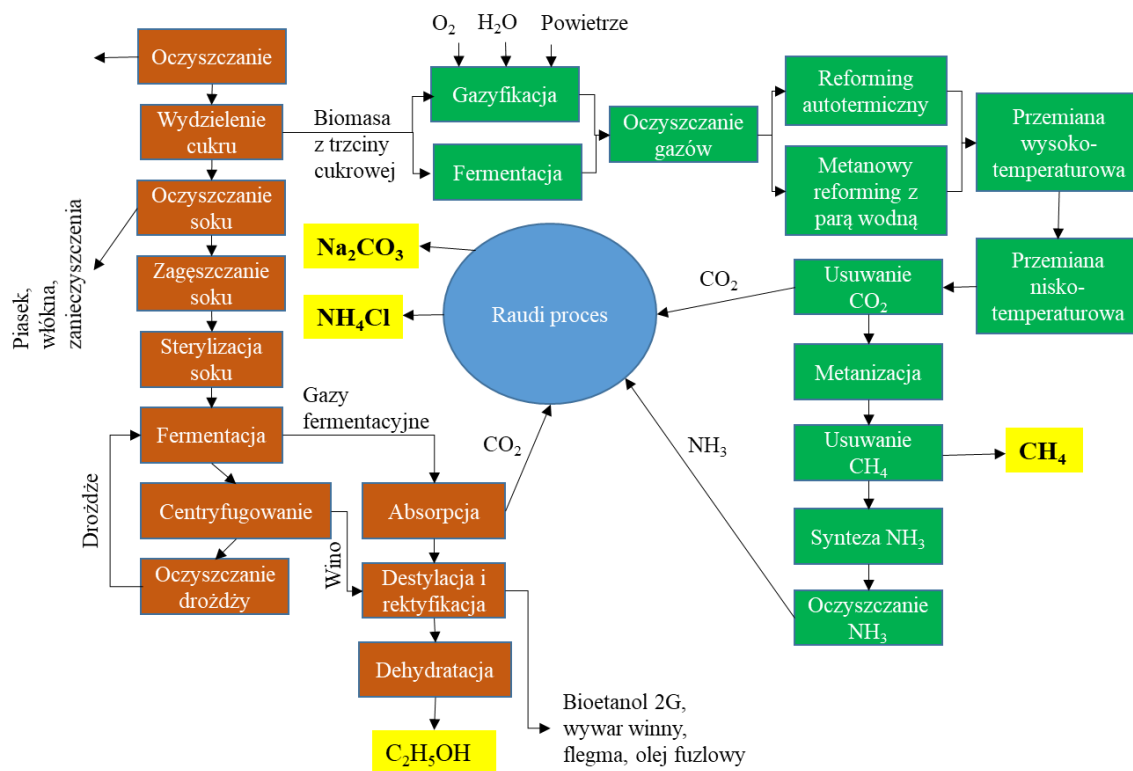
Klarowny sok z osadnika zawierający 15% wagowych substancji stałych, po ponownym ogrzaniu, zostaje rozdzielony na dwa strumienie, z czego jeden zostaje zagęszczony w 5-stopniowych wyparkach z efektem wielokrotnym do około 65%

wagowych sacharozy. Po zmieszaniu obu strumieni uzyskujemy sok o stężeniu około 22% wagowych sacharozy, który poddawany jest sterylizacji i schładzaniu do temperatury 301K. Do fermentorów wprowadza się wysterylizowany sok oraz strumień drożdży. Sacharoza zawarta w soku przekształcana jest w glukozę oraz fruktozę. Uzyskane cukry zużywane są przez drożdże wytwarzające bioetanol, tlenek węgla(IV) oraz alkohole wyższe, alkohole organiczne i inne produkty. Powstające gazy są zbierane i płukane w absorberze, natomiast wino zostaje odwirowane i mieszane z alkoholowymi roztworami z absorbera. W kolejnym etapie wino przepompowywane jest do kolumn destylacyjnych i rektyfikacyjnych [56].

Produkcja surowego gazu syntezowego odbywa się w gazyfikatorach fluidalnych stosujących ogrzane powietrze oraz biomasę jako paliwo. Wytworzony gaz syntezowy zawiera palną mieszaninę gazów o składzie: 48,9-61,1% N_2 , 14,0-21,4% CO , 14,2-17,5% CO_2 , 2,0-12,7% H_2 oraz 3,6-5,8% CH_4 [58].

Gaz ten jest poddawany procesowi oczyszczania w celu wyeliminowania cząstek stałych i zanieczyszczeń. Śladowe ilości metanu ulegają konwersji do wodoru i tlenu węgla(II) lub tlenu węgla(IV) i wody. Następnie gaz kierowany jest do reformera, gdzie wprowadza się sprężony i wstępnie podgrzany strumień powietrza celem uzyskania stosunku molowego H_2 do N_2 3:1, wymaganego w procesie syntezy amoniaku. Na schemacie (Rysunek 9) zaproponowano dwie różne technologie reformingu: reforming parowo-metanowy (doprowadzana jest jedynie para) oraz reforming autotermiczny (doprowadzana jest para i powietrze). W przypadku pierwszej technologii ciepło niezbędne do procesu dostarczane jest poprzez spalanie gazowego paliwa w wydzielonej komorze, natomiast w przypadku drugiej technologii na wlocie część węglowodorów zostaje spalona z tlenem. Ostatnim etapem oczyszczania gazu przed syntezą jest przepuszczenie go przez złożę z węglem aktywnym w celu wyeliminowania śladów tlenu węgla(II) oraz wilgoci. Gaz syntezowy wprowadzany jest wpierw do wysokociśnieniowej pętli amoniaku aby następnie przeprowadzić właściwą syntezę amoniaku z wodoru i azotu [58], [59].

W procesie Raudi jedynym surowcem kopalnym jest chlorek sodu, natomiast tlenek węgla(IV) oraz amoniak pochodzą z opisanych powyżej instalacji. Przebieg procesu produkcji sody tą metodą zaprezentowano na Rysunku 9.

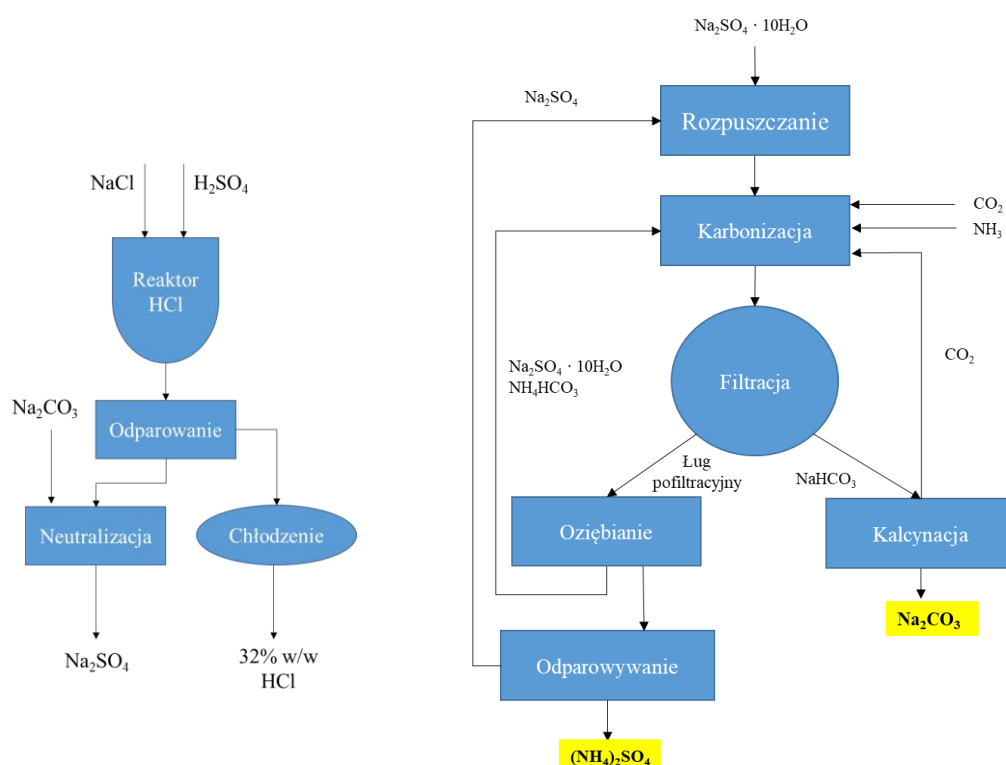
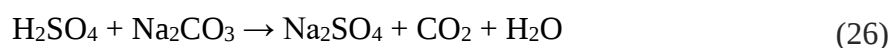
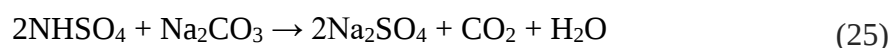


Rysunek 9. Schemat produkcji sody oraz innych produktów według procesu Raudi.

Opracowanie własne na podstawie [40], [56], [60]

5.2. Metody jednoczesnej produkcji węglanu sodu oraz siarczanu(VI) amonu

Schemat ideowy procesu produkcji węglanu sodu i siarczanu(VI) amonu zaprezentowano na Rysunku 10. W pierwszym etapie kwas siarkowy(VI) i chlorek sodu miesza się w reaktorze celem uzyskania kwasu chlorowodorowego oraz równomolowej ilości wodorosiarczanu(VI) sodu. Wydzielenie kwasu solnego z mieszaniny reakcyjnej następuje poprzez odparowanie roztworu z reaktora, ochłodzenie do temperatury 353-393K oraz absorpcję kwasu w wodzie. W ten sposób można uzyskać 28-32% roztwór kwasu solnego. Pozostałość zawierającą kwas siarkowy(VI) oraz wodorosiarczan(VI) sodu, po odparowaniu, traktuje się węglanem sodu. Proces ten zachodzi zgodnie z równaniami (24)-(26) [61].



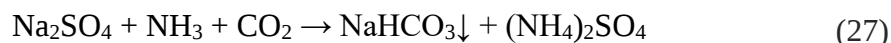
Rysunek 10. Po lewej: schemat ideowy produkcji siarczanu(VI) sodu i kwasu chlorowodorowego [62]. Po prawej: schemat ideowy procesu MSP [63].

Opracowanie własne

Założeniem technologicznym poczynionym w tej metodzie jest wykorzystanie jedynie czystych substancji, co eliminuje konieczność ich oczyszczania z równoległym ograniczeniem ilości wytworzonych odpadów.

Metodę MSP (Mirabilite – Solvay Process) produkcji sody z mirabilitu, minerału zawierającego $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, opracowano w Rosji opierając się na badaniach nad układem czteroskładnikowym $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Zaproponowano dwie możliwości prowadzenia procesu, z których bardziej ekonomicznie uzasadnione okazało się użycie roztworu składającego się z zawiesiny siarczanu(VI) sodu oraz kryształów tej soli niż użycie jedynie nasyconego roztworu Na_2SO_4 . W 288K stężenie molowe siarczanu(VI) sodu w roztworze pozostającym w równowadze z osadem tej soli wynosi około $4,2 \text{ mol/dm}^3$. Aby uzyskać wydajność procesu karbonizacji względem jonu sodowego prowadzonego w tej temperaturze wynoszącą 70,7%, stężenie jonów siarczanowych(VI) musi wynosić $13,2 \text{ mol/dm}^3$. Proces amonizacji i karbonizacji prowadzony z użyciem zawiesiny wymusza periodyczne prowadzenie tych procesów.

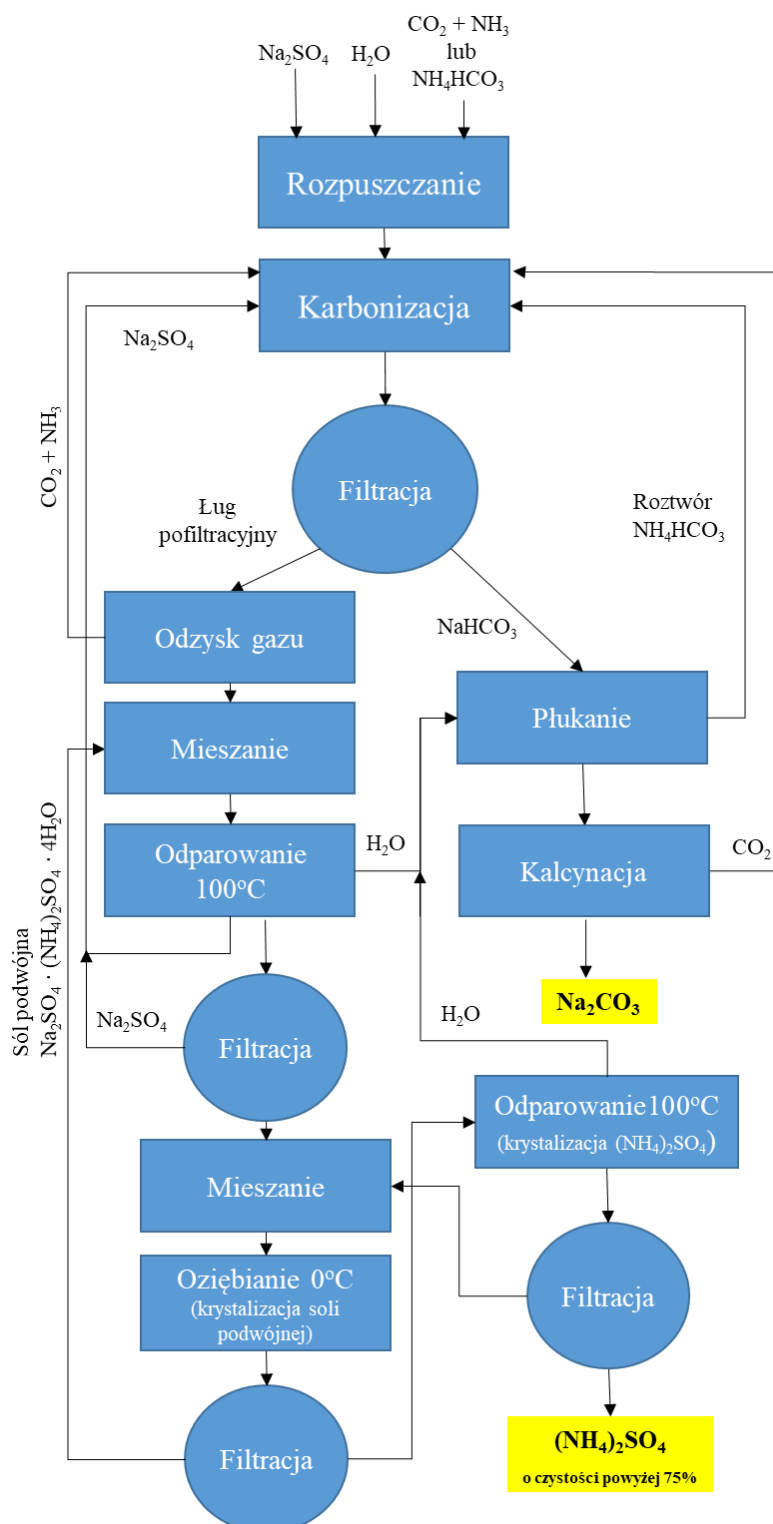
Siarczan(VI) sodu rozpuszcza się, a następnie poddaje karbonizacji z wytworzeniem NaHCO_3 zgodnie z równaniem (27).



Po oddzieleniu wytrąconego wodorowęglanu sodu, osad kierowany jest do działu kalcynacji, natomiast ług pofiltracyjny oziębia się do temperatury 263K. Roztwór siarczanu(VI) sodu zawracany jest do procesu rozpuszczania, natomiast pozyskany w ilości 1,25 Mg/Mg sody siarczan(VI) amonu może posłużyć jako nawóz [64]. Początkowe założenia pozwalały zaliczyć tę metodę produkcji do procesów bezodpadowych.

Trudność prowadzenia procesu w sposób okresowy może zostać rozwiązana poprzez rozpuszczenie siarczanu(VI) sodu w roztworze węglanu amonu bądź poprzez wprowadzenie stałego wodorowęglanu amonu do działu rozpuszczania (Rysunek 11) [65]. Badania przeprowadzone nad układem $\text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ wykazały obecność soli podwójnej o wzorze $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatury 293-333K [66], [67]. Sól ta zmienia znacząco wielkość pól krystalizacji soli w układzie czteroskładnikowym $\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, co skutkuje zaliczeniem jej roztworów do niekongruentnie nasyconych w temperaturze 273-288K oraz kongruentnie nasyconych w zakresie 298-313K. W temperaturze 333K nie obserwuje się pola

krystalizacji soli podwójnej, co ma kluczowe znaczenie dla oddzielenia jej w omawianym procesie produkcji.



Rysunek 11. Ogólny schemat ideowy ścieżki syntezy wodorowęglanu sodu z siarczanu(VI) sodu według patentu US Patent: 7393378.

Opracowanie własne na podstawie [65]

Uwzględniając powyższe badania zaproponowana w 2008 roku metoda produkcji wodorowęglanu sodu oraz siarczanu(VI) sodu opiera się na zastosowaniu unikalnej sekwencji jednostkowych operacji odparowania i wytrącania, skutkującej prawie całkowitym odzyskiem surowca [68].

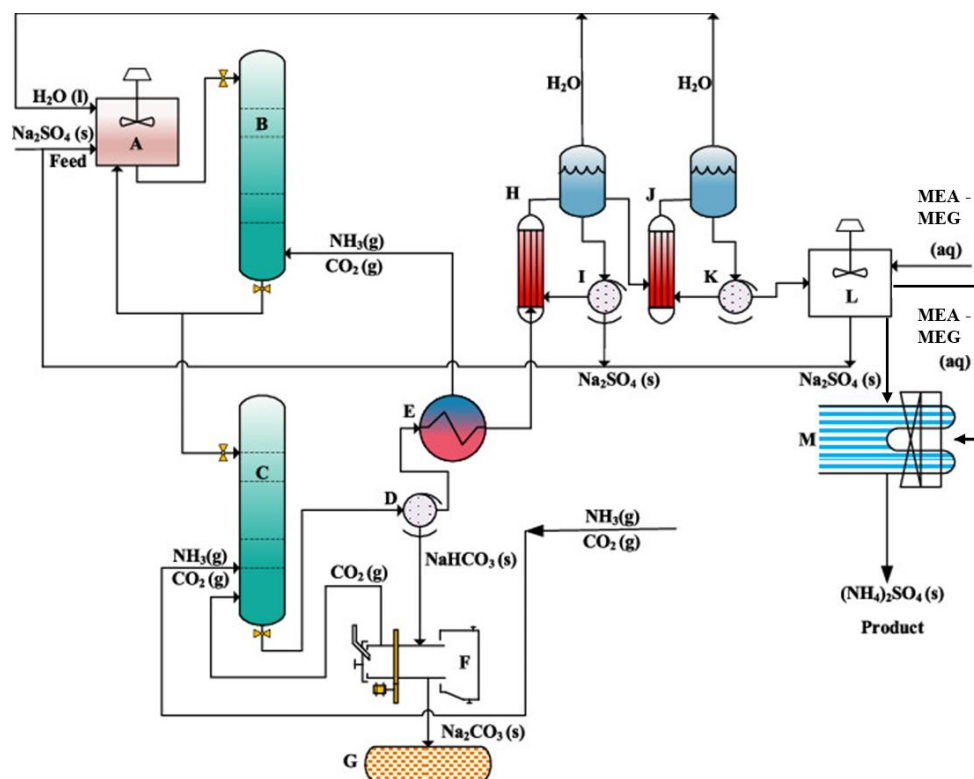
Eliminację energochłonnego i wieloetapowego procesu separacji Na_2SO_4 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w klasycznej wersji procesu MSP można uzyskać poprzez zastosowanie procesu krystalizacji. Dobór odpowiedniego (anty)rozpuszczalnika organicznego, mieszającego się z wodą, ma wpływ na skuteczność procesu rozdzielania. Wykazano, że wraz ze wzrostem stężenia 2-aminoetan-1-olu w roztworze, rozpuszczalność Na_2SO_4 gwałtownie spada, natomiast rozpuszczalność $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ stopniowo rośnie [69]. Poniżej zestawiono proponowane możliwości wysolenia siarczanu(VI) sodu:

- 50% roztwór MEA – zastosowanie tego roztworu w temperaturze 353K umożliwia całkowite oddzielenie Na_2SO_4 z filtratu, po oddzieleniu NaHCO_3 . Wadą tego rozpuszczalnika jest jego ciemnienie oraz degradacja w wysokiej temperaturze i wysokim stężeniu. Dodatkowo MEA rozkłada częściowo siarczan(VI) amonu z wydzielaniem amoniaku i wodorosiarczanu(VI) amonu (Równanie 28).



- MEA + MEG – dodatek glikolu monoetylenowego zastosowano w celu redukcji prężności par MEA w roztworze wodnym, przez co uzyskuje się zmniejszenie strat na skutek parowania podczas prowadzenia krystalizacji w podwyższonej temperaturze.

Proces, którego schemat ideowy zaprezentowany jest na Rysunku 12, pozwala na jednoczesne uzyskanie takich produktów jak: soda kalcynowana o gęstości nasypowej dochodzącej do wartości 1146 kg/m^3 , siarczan(VI) amonu oraz gips o wysokiej wytrzymałości.



Rysunek 12. Schemat technologiczny procesu wytwarzania sody w oparciu o krystalizację mieszanego antyrozpuszczalnika MEA-MEG: (A) mieszalnik, (B, C) wieża nasycająca, (D, I, K) filtr, (E) wymiennik ciepła, (F) piec do kalcynacji, (G) zbiornik produktu, (H, J) parownik, (L) reaktor do krystalizacji antyrozpuszczalnikami i (M) parownik chłodzony powietrzem.

Rysunek oryginalny z naniesionymi poprawkami [63]

Do reaktora A wprowadza się mirabilit ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) bądź termonatryt (Na_2SO_4) oraz wodę. Uzyskaną solankę amonizuje się i karbonizuje w wieżach B i C. Na ściankach wież częściowo osadza się wodorowęglan sodu, który rozpuszczany jest przez nowo wprowadzane porcje solanki. W celu oddzielenia wodorowęglanu od ługu macierzystego uzyskany szlam przepompowywany jest na filtr obrotowy (D). Osad kierowany jest do działu kalcynacji (F), skąd gazy zawierające amoniak, tlenek węgla(IV) oraz wodę zawracane są do wież karbonizacyjnych. Uzyskana soda trafia do magazynu (G). Ług macierzysty przez wymiennik ciepła (E) kierowany jest do parownika (H), gdzie krystalizuje siarczan(VI) sodu. Częściowo wytrącona sól zawracana jest do mieszalnika (A), zaś pozostały roztwór wodny, zawierający siarczan(VI) sodu i amonu, nasycany jest celem uzyskania stężeń tych soli odpowiadających punktowi eutonicznemu (odpowiednio 2,5 oraz 6,5 mol/kg H_2O) w 353K. Do reaktora (L) przepompowywany jest

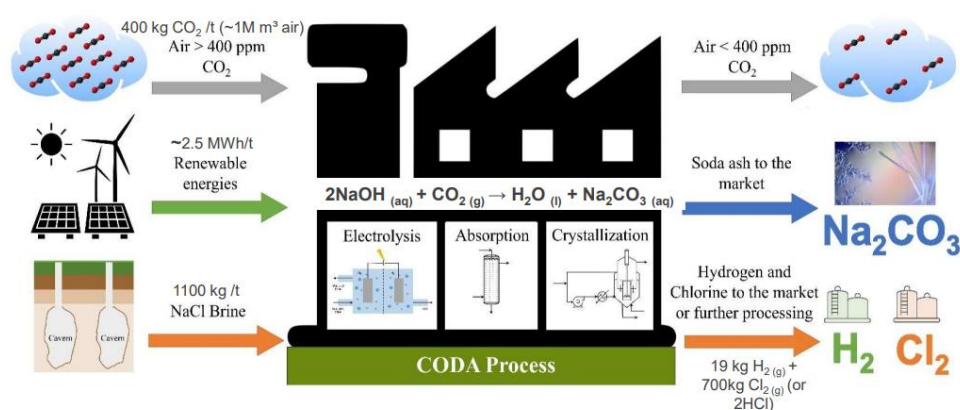
roztwór soli oraz dodawany antyrozpuszczalnik MEA-MEG (stosunek wagowy rozpuszczalników 50:50) do momentu osiągnięcia stosunku wagowego mieszaniny rozpuszczalników do wody 50:50. Wysolony Na_2SO_4 zawracany jest do reaktora A, natomiast pozostały $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ kierowany do parownika chłodzonego powietrzem, skąd uzyskana sól trafia do magazynu produktu. Z prostego bilansu materiałowego wynika, iż na $1 \cdot 10^6$ Mg wytworzonej sody potrzebne jest $1,34 \cdot 10^6$ Mg Na_2SO_4 ; $0,32 \cdot 10^6$ Mg NH_3 oraz $0,415 \cdot 10^6$ Mg CO_2 . Dodatkowo uzyskujemy użyteczny w rolnictwie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ w ilości $1,245 \cdot 10^6$ Mg. W omawianym procesie stosowane rozpuszczalniki krążą w obiegu zamkniętym [63].

Opisana koncepcja produkcyjna może z powodzeniem zostać zaliczana do zeroemisyjnych metod produkcji sody.

5.3. Metody jednoczesnej produkcji węglanu sodu oraz chloru bądź chlorowodoru

CODA

Projekt Carbon – negative soda ash (CODA) został stworzony w celu znalezienia alternatywnej, przyjaznej dla środowiska naturalnego metody produkcji sody zintegrowanej z zastosowaniem systemu DAC (direct air capture) oraz produkcją gazów H₂ oraz Cl₂ (Rysunek 13).



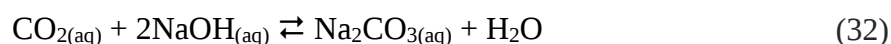
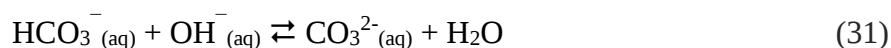
Rysunek 13. Główne założenia projektu CODA [70]

Projekt CODA łączy trzy procesy:

- wytwarzanie NaOH poprzez zastosowanie elektrolizy solanki NaCl przy wykorzystaniu energii odnawialnej,
- wychwytywanie CO₂ bezpośrednio z powietrza,
- bezwodną krystalizację Na₂CO₃.

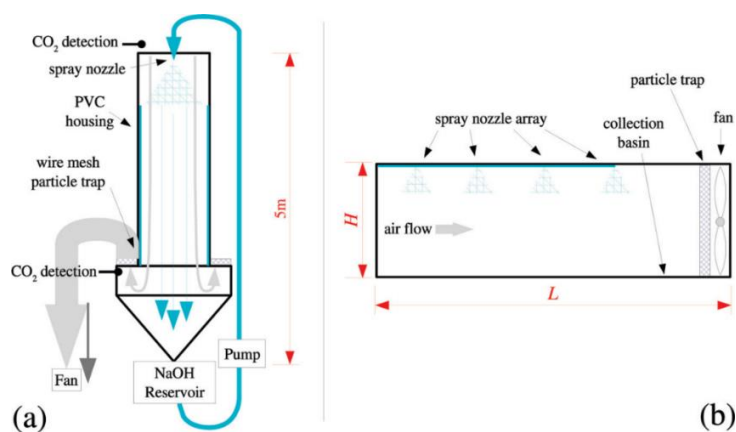
W klasycznym procesie Solvaya, CO₂ jest pozyskiwany w energochłonnej reakcji wypalania kamienia wapiennego, generując około 500 kg CO₂/Mg sody. W projekcie CODA wyeliminowano ten dział i zaplanowano wykorzystanie systemu wychwyty i utylizacji tlenku węgla(IV) z powietrza na poziomie około 400 kg CO₂/Mg sody [71]. Absorpcja CO₂ w wodnym roztworze NaOH zachodzi zgodnie z równaniami (29)-(32).





Gazowy CO_2 jest fizycznie absorbowany w roztworze i natychmiast reaguje z jonem wodorotlenkowym, tworząc jon wodorowęglanowy. Produkt reakcji (30) reaguje z jonem wodorotlenkowym tworząc jon węglanowy. Ostatnie równanie reakcji prezentuje sumaryczną reakcję zachodzącą w fazie ciekłej [42].

Do wychwytu CO_2 bezpośrednio z powietrza wykorzystuje się stycznik absorpcyjny. Dla wysokich stężeń tlenku węgla(IV) (10-100% objętościowych) istnieją styczniki rozpyłowe, reaktory wsadowe z iskrzeniem, suszarki rozpyłowe, styczniki membranowe oraz reaktory transportu powietrznego. Stężenie CO_2 w powietrzu wynosi około 0,0153-1,2% objętościowych, co wymaga zastosowania innej konstrukcji styczników [42]. Proponowane rozwiązania dla tego zakresu stężeń to duże wieże konwekcyjne, otwarte stojące baseny oraz wieże upakowane odpowiednimi materiałami pochłaniającymi CO_2 . Ze względu na tak duże rozcieńczenie gazu styczniki muszą posiadać znaczne pole przekroju poprzecznego. Jedną z propozycji jest stycznik rozpylonego NaOH [72]. Schemat budowy i metody działania prototypu stycznika i kanału przedstawia Rysunek 14.



Rysunek 14. a) Schemat prototypu stycznika. Atmosferyczny CO_2 jest pochłaniany w rozpylonym NaOH . Na wlocie i wylocie zainstalowano czujniki pomiaru stężenia CO_2 . Robocza wysokość na jakiej dochodziłoby do absorpcji równa jest 3,8 m, natomiast powierzchnia całkowita ścian 14 m^2 ; b) Schemat kanału stycznika. Wiele takich kanałów miałyby być ustawionych obok siebie zwiększając objętość wprowadzanego powietrza do wychwytu [72]

Przeprowadzone badania eksperymentalne oraz obliczenia modelowe dotyczące absorpcji CO_2 w roztworach $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, pozwoliły na wyznaczenie optymalnego stężenia NaOH , wynoszącego 6% masowych przy 0% masowych Na_2CO_3 , $T = 293\text{K}$ oraz 500 ppm CO_2 . Uzyskany współczynnik przenoszenia masy (K_{G,CO_2}) dla powyższych parametrów wynosi 3,06 mm/s i jest wykorzystany jako parametr do oceny efektywności procesu absorpcji. Zbadano wpływ stężeń NaOH , Na_2CO_3 oraz temperatury na wartość tego parametru. Wraz ze wzrostem stężenia NaOH wartość współczynnika przenoszenia znacząco spada. Wraz ze wzrostem stężenia węglanu sodu, zauważalny jest spadek szybkości pochłaniania tlenku węgla(IV), co tłumaczy się występowaniem w badanym układzie efektu wysalającego obu jonów. Jeżeli absorpcja CO_2 będzie zachodziła w roztworze nasyconym Na_2CO_3 , to obliczona wartość współczynnika przenoszenia masy zmniejszy się o połowę w stosunku do absorpcji w roztworze niezawierającym sodu. Wzrost temperatury poprawia wydajność procesu absorpcji [42].

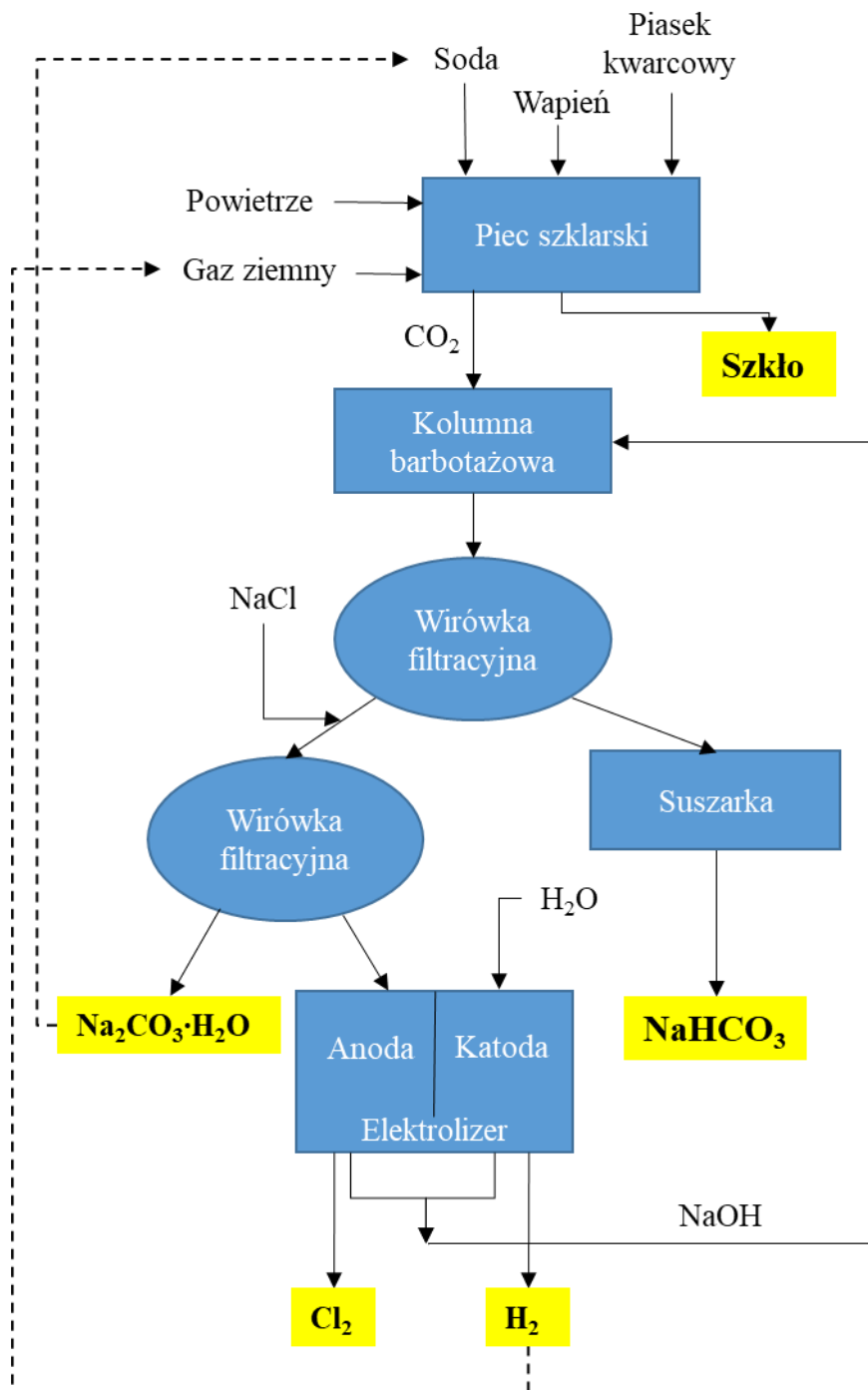
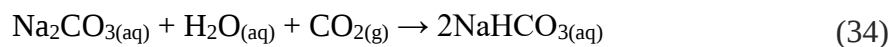
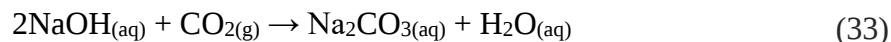
Produkcja szkła z systemem CCU

Blisko połowa ilości wyprodukowanego węglanu sodu wykorzystywana jest do produkcji szkła opakowaniowego oraz płaskiego. Przemysł szklarski generuje duże ilości CO_2 w energochłonnym ($>4\text{ GJ/Mg}$ szkła 1073-1923K) procesie stapiania surowców oraz podczas kalcynacji węglanu sodu.

Proponowane jest zintegrowanie procesów produkcji szkła, wodorowęglanu sodu oraz procesów chloroalkalicznych w celu zmniejszenia emisji tlenku węgla(IV) z jednoczesnym uzyskaniem cennych produktów (Rysunek 15).

Główne surowce: piasek kwarcowy (SiO_2), węglan sodu (źródło Na_2O) oraz wapień (źródło CaO), transportowane są do pieca szklarskiego i ogrzewane poprzez spalanie gazu ziemnego. W ten sposób uzyskuje się szkło oraz gaz bogaty w tlenek węgla(IV), który kolejno jest sprężany do ciśnienia 160 kPa, a następnie osuszany i schładzany do temperatury około 313K. Ochłodzony gaz wprowadzany do dolnej części kolumny pęcherzykowej styka się przeciwnie do kierunku strumienia zawierającym 12,5%_{mol} NaOH (pochodzącym z elektrolizy NaCl) oraz Na_2CO_3 w stosunku molowym 5:4 [41]. W wieży bąbelkowej zachodzą reakcje opisane równaniami (33) i (34). Obie

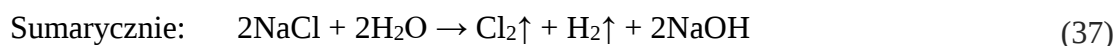
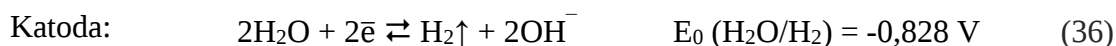
reakcje charakteryzują się ujemnymi wartościami energii swobodnej Gibbsa oraz standardowej entalpii reakcji i zachodzą w sposób spontaniczny z wydzielaniem ciepła.



Rysunek 15. Schemat ideowy procesu wytwarzania szkła z jednoczesnym wychwytywaniem i utylizacją tlenku węgla(IV). Opracowanie własne na podstawie [41]

W ten sposób zostaje związane około 98% tlenku węgla(IV) zawartego w gazach odlotowych pochodzących z procesu szklarskiego. Wodorowęglan sodu w postaci zawiesiny powstały na dnie kolumny bąbelkowej jest ochładzany do temperatury 313K i przepompowywany do wirówki filtrującej, a następnie suszarki śrubowej, gdzie uzyskany produkt, o czystości 99,5% wagowych, trafia do magazynu. Strumień cieczy powstały po odfiltrowaniu wodorowęglanu sodu, zawierający około 5%_{mol} roztwór węglanu sodu i wodorowęglanu sodu w stosunku 4:1 kierowany jest do wymiennika ciepła z kondensatorem. Uzyskany roztwór łączony jest ze strumieniem świeżej solanki NaCl, w wyniku czego wytrąca się Na₂CO₃ oraz NaHCO₃. Ciecz uzyskana po odfiltrowaniu soli transportowana jest do anod elektrolizera. Do katod natomiast podawane są, podgrzane do tej samej temperatury, zmieszane strumienie świeżej wody i kondensatu z wymiennika ciepła.

Proces elektrolizy solanki z wytworzeniem wodorotlenku sodu, chloru oraz wodoru wymaga teoretycznego napięcia 2,20 V, a reakcje zachodzące na katodzie i anodzie opisane są równaniami reakcji (35)-(37) [73].



Do przeprowadzenia elektrolizy solanki zastosować można ogniwo membranowe z zerową szczeliną o konfiguracji obejmującej kolektor prądu, pole przepływu od strony anody, anodę, membranę kationowymienną, katodę, pole przepływu po stronie katody oraz kolektor prądu. W celu zmniejszenia zużycia energii elektrycznej zastosowano membranę kationowymienną, która styka się z elektrodami, umożliwiając transfer jonów sodowych. Od zastosowanej membrany wymaga się dobrej stabilności chemicznej (wysokiej wytrzymałości na działanie mocnych zasad i kwasów), dużej wytrzymałości mechanicznej, jak również stabilnej pracy w temperaturach rzędu 353-363K. Materiałem spełniającym te kryteria jest kwas poliperfluorosulfonowy (PFSA) składający się z szkieletu politetrafluoroetyleny (PTFE), łańcuchów bocznych w postaci eterów winylowych zakończonych grupami kwasu sulfonowego [74].

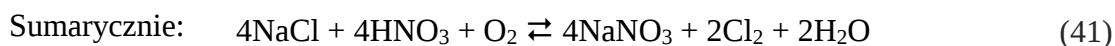
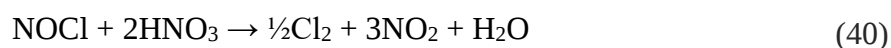
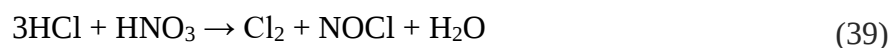
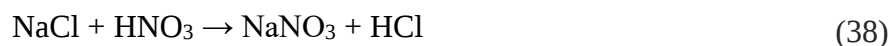
Gazowy chlor o czystości 99% uzyskany na anodach może być wykorzystany w syntezie organicznej, natomiast gazowy wodór o czystości 99% uzyskany na katodach może posłużyć do produkcji pary wodnej oraz w procesie topienia szkła.

Uzyskane roztwory z obu komór elektrolizera łączy się, ochładza do 313K i wprowadza do kolumny barbotażowej. Skład tego strumienia (nie uwzględniający w obliczeniach wody) wynosi około 75,35% wag. NaOH, 17,32% wag. CO₂ oraz 7,32% wag. Na₂CO₃·H₂O.

Dzięki opisanej powyżej metodzie można w sposób przyjazny dla środowiska uzyskać jednocześnie, szkło oraz koprodukty: wodorowęglan sodu, gazowy wodór oraz chlor [41].

Metoda SCS

Metoda SCS została wskazana przez ekspertów w badaniach ankietowych Delphi [9], jako interesująca i prośrodowiskowa alternatywa dla klasycznej metody produkcji sody. Schemat ideowy rozwiązania przedstawia Rysunek 16. W pierwszym etapie oczyszczoną solankę NaCl utlenia się stężonym kwasem azotowym(V). Uzyskany chlorek nitrozyłu utlenia się przy pomocy tlenu z powietrza do gazowego chloru oraz tlenku azotu(IV). Mieszanina kierowana jest do kolumny rektyfikacyjnej, w której uzyskuje się chlor o wysokiej czystości oraz NO₂, zawracany do obiegu celem wytworzenia stężonego kwasu azotowego(V) (Równania 38-41).



Metoda ta znalazła swoje zastosowanie w uruchomionej w 1936 roku w Hopewell (Stany Zjednoczone) fabryce produkującej azotan(V) sodu oraz chlor [75], [76].

Istnieją dwie drogi postępowania z powstałym roztworem zawierającym azotan(V) sodu oraz nieprzereagowane kwas azotowy(V) i chlorek sodu. W pierwszym wariantcie zakłada się prowadzenie procesu zatężania roztworu, w trakcie którego następuje krystalizacja azotanu(V) sodu. Uzyskane kryształy rozpuszcza się w wodzie oraz prowadzi wstępną absorpcję gazów pochodzących z węzła dekarbonizacji wodorowęglanu amonu. Wybór tego wariantu implikuje zwiększenie zużycia energii niezbędnej do odparowania kwasu oraz wody, jak również możliwe zanieczyszczenie uzyskanych kryształów saletry sodowej (NaNO₃) nieprzereagowanym NaCl.

W drugim wariantcie nieprzereagowany kwas azotowy(V) neutralizuje się ciekłym amoniakiem pochodzącym bezpośrednio z syntezy. Otrzymany roztwór azotanu(V) sodu i amonu, podobnie jak w wariantcie pierwszym, nasycza się CO_2 oraz NH_3 . Przeprowadzenie procesu tą ścieżką wiąże się ze zwiększeniem stężenia azotanu(V) amonu w ługu uzyskanym po filtracji bikarbonatu. Obecność saletry amonowej w strumieniu kierowanym do procesu absorpcji zwiększa rozpuszczalność NaHCO_3 , co w konsekwencji prowadzi do zmniejszenia wydajności procesu sodowego.

Kolejne etapy produkcji, czyli amonizacja roztworu, karbonizacja (Równanie 42), filtracja wodorowęglanu sodu i jego kalcynacja, są analogiczne do stosowanych w metodzie Solvaya [76].



Uzyskanie 100% stopnia karbonizacji roztworu z jednoczesną wydajnością procesu karbonizacji względem jonu sodowego na poziomie 81,2%, możliwe jest poprzez prowadzenie karbonizacji solanki o składzie: 191,24 g NaNO_3 /100 g H_2O oraz 27,08 g NH_3 /100 g H_2O w temperaturze 303,15K. W pierwotnych założeniach omawianej koncepcji, ług pofiltracyjny miał zostać poddany procesowi zatężania, a następnie krystalizacji uzyskanej saletry amonowo-sodowej do celów rolniczych [77]. Ług uzyskany po oddzieleniu bikarbonatu zawiera 56,1% wag. azotanu(V) amonu, 28,5% wag. wody, 10,4% wag. azotanu(V) sodu, 3,6% wag. wodorowęglanu sodu i 1,4% wag. chlorku sodu. Ze względu na obecność jonów chlorkowych istnieje realne zagrożenie niekontrolowanym wybuchem podczas procesu zatężania bądź krystalizacji nawozu mieszanego. Jony chlorkowe jako czynnik redukujący wpływają na silny, stabilny w temperaturze pokojowej, natomiast niestabilny w podwyższonej temperaturze utleniacz, jakim jest azotan(V) amonu, powodując jego katalityczny rozkład [78].

Azotan(V) amonu w stanie stałym w temperaturze 442K zaczyna się topić i rozkładać zgodnie z równaniami (43)-(48).

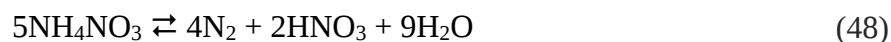
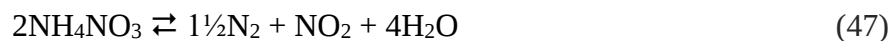


W temperaturze 473K rozkłada się z wytworzeniem wody oraz tlenku azotu(I).

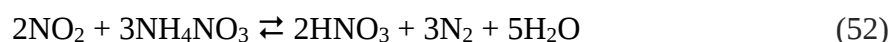
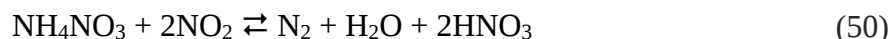


Natomiast w temperaturze powyżej 673K zachodzą następujące reakcje:





W warunkach uniemożliwiających szybką wymianę ciepła oraz masy mogą przebiegać następujące reakcje opisane równaniami (49)-(52) [79], [80], [81]:



Obecność azotanu(V) sodu nie ma znaczącego wpływu na mechanizm rozkładu azotanu(V) amonu. Produkty rozkładu mieszaniny saletry amonowo-sodowej są jakościowo identyczne jak przy rozkładzie czystego azotanu(V) amonu [82].

W metodzie SCS już na etapie zagęszczania ługu istnieje zagrożenie niekontrolowanym wybuchem mieszaniny pochodzącej z filtracji bikarbonatu. Reakcje rozkładu azotanu(V) amonu w obecności jonów chlorkowych oraz kwasu azotowego(V) zastosowane w metodzie niskotemperaturowego wytwarzania N_2O dostarczają nam informacji na temat procesów zachodzących w roztworach wodnych tych składników. Etapem limitującym szybkość rozkładu NH_4NO_3 w temperaturze powyżej 563K jest homoliza kwasu azotowego(V), której mechanizm opisano równaniami reakcji (53)-(55) [79], [80], [81].



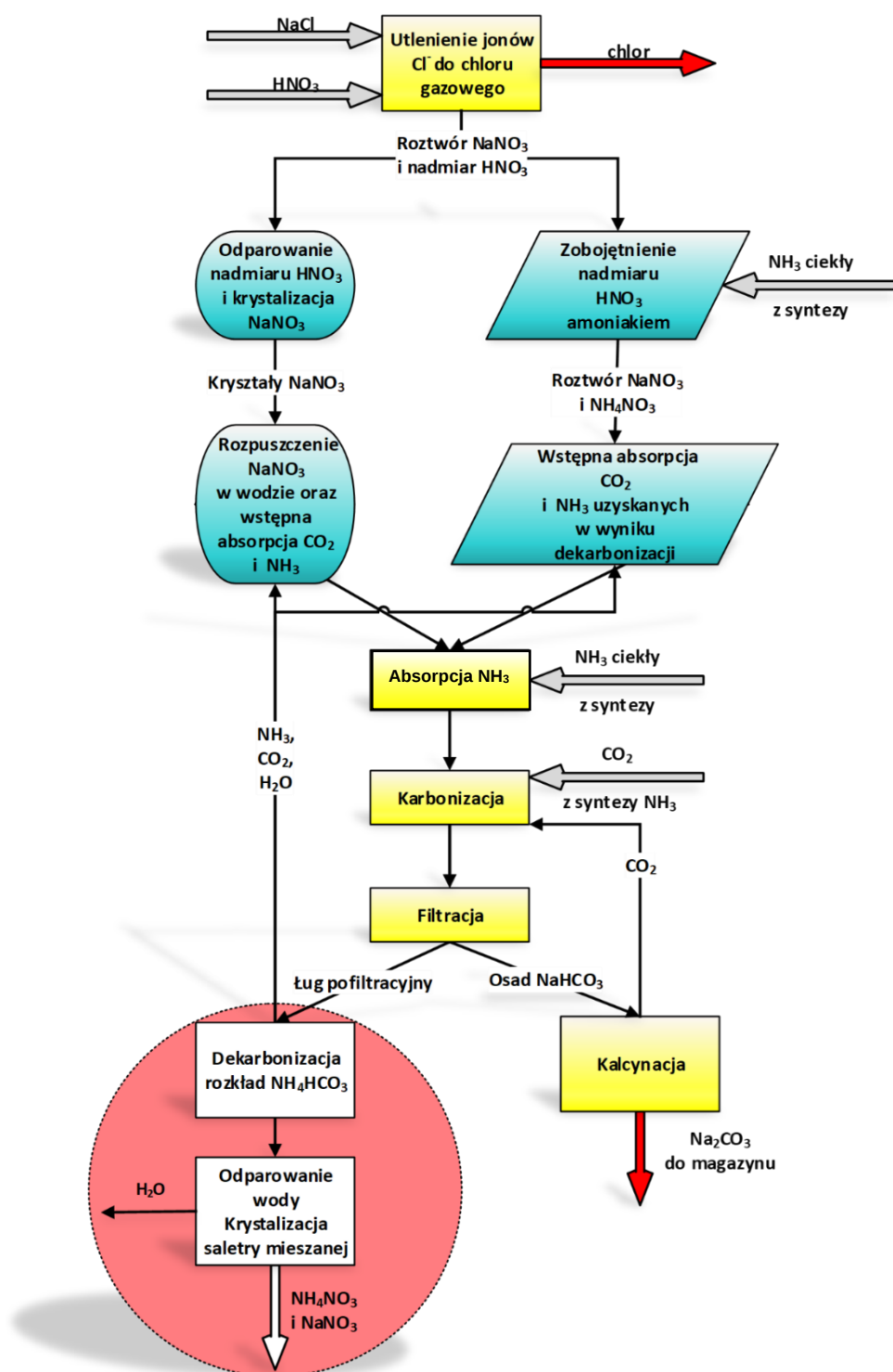
Badania wpływu obecności różnych zanieczyszczeń występujących podczas produkcji azotanu(V) amonu na mechanizm rozkładu stopionej soli wykazały katalityczny wpływ jonów chlorkowych. Szczególną rolę odgrywa chlor atomowy, którego mechanizm powstawania przedstawiają równania reakcji(56)-(58).



Chlor atomowy reaguje z NH_3 oraz NH_4^+ tworząc, obok chlorowodoru i chloru cząsteczkowego, bardzo reaktywne formy w postaci NH_3^+ oraz NH_2^+ . Dodatkowo badania

nad rozkładem azotanu(V) amonu z dodatkiem jonów chlorkowych w wodnych roztworach wykazały obecność NOCl. Związek ten wprowadzony do obojętnego roztworu azotanu(V) amonu powodował zmianę pH (odczyn kwaśny) poprzez hydrolizę bądź inne reakcje zachodzące podczas rozkładu [80].

Ze względu na opisany proces katalitycznego wpływu jonów chlorkowych na rozkład saletry amonowo-sodowej powinny być prowadzone badania mające na celu znalezienie alternatywnej metody utylizacji ługu pofiltracyjnego.



Rysunek 16. Schemat ideowy metody SCS z zaznaczeniem obszaru problemowego [75]

6. CEL PRACY

Głównym celem prowadzonych badań było wyznaczenie najkorzystniejszych warunków strącania metawanadanu(V) amonu na drodze reakcji podwójnej wymiany soli: metawanadanu(V) potasu oraz azotanu(V) amonu – będącego głównym składnikiem ługu pofiltracyjnego z metody SCS produkcji sody.

W tym celu wyznaczono szczegółowy przebieg politerm rozpuszczalności w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatury 293,15-323,15K. Wiedza ta umożliwiła wyznaczenie punktów potrójnych oraz linii rozgraniczających poszczególne płaszczyzny współkrystalizacji soli w rzucie ukośnym na płaszczyznę według Jänecke'go oraz maksymalną wydajność konwersji dla procesu przeprowadzanego w wytypowanej temperaturze.

W pierwszej kolejności prześledzono przebieg izoterm rozpuszczalności dla układów trójskładnikowych: $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, oraz uzupełniono brakujące dane doświadczalne dotyczące układów $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 293,15K, 303,15K, 313,15K oraz 323,15K. Wybór temperatury prowadzenia badań podyktowany był uwarunkowaniami metody SCS, w której ług po filtracji osiąga temperaturę z zakresu 298,15-303,15K.

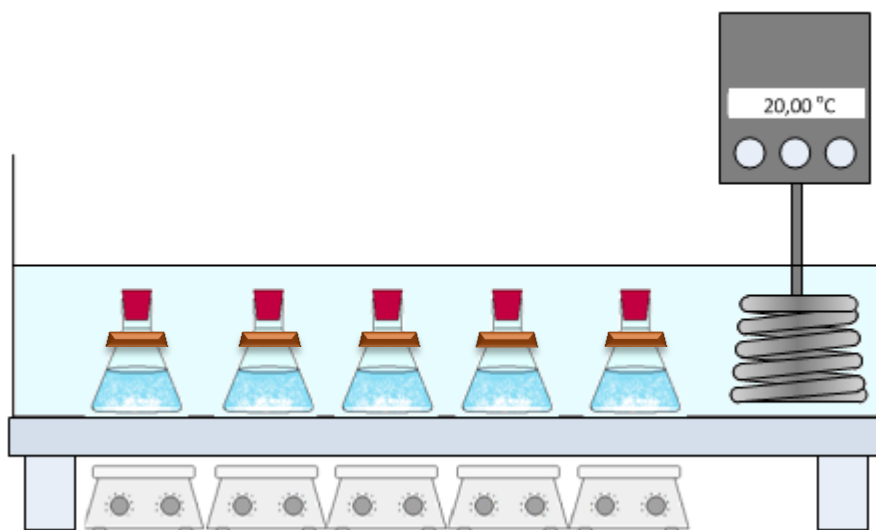
CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

7. STOSOWANE ODCZYNNIKI

- Azotan(V) amonu, NH_4NO_3 , cz.d.a., Chempur
- Azotan(V) potasu, KNO_3 , cz.d.a., Chempur
- Metawanadan(V) amonu, NH_4VO_3 , 99%, Aldrich Chemical Co. LTd.
- Metawanadan(V) potasu, KVO_3 , 99%, Fluka Chemica
- Formaldehyd, HCHO , cz.d.a., Chempur
- Wodorotlenek sodu, NaOH , cz.d.a., Stanlab
- Roztwór wzorcowy do analizy AAS $1000 \text{ mg K}^+/\text{dm}^3 \pm 4 \text{ mg}/\text{dm}^3$, Fluka
- Chlorek sodu, NaCl , cz.d.a., Chempur
- PAR (4-(2-pirydyłazo)rezorcynol), 98%, Merck
- Octan sodu, CH_3COONa , cz.d.a., Alchem
- Bezwodny kwas octowy, CH_3COOH , 99,8%, Alchem
- Tetrafenyloboran sodu, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BNa}$, $\geq 99,0\%$, Merck
- Aceton, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, cz.d.a., Alchem
- Kwas siarkowy(VI), H_2SO_4 , 98%, cz.d.a., POCH Gliwice
- Kwas solny, HCl , 37%, cz.d.a., POCH Gliwice
- Oranż metylowy, $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_3\text{NaO}_3\text{S}$, cz.d.a., POCH Gliwice
- Fenoloftaleina, $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$, cz., Alchem
- Nitron, $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$, 98%, Merck
- Woda dejonizowana

8. APARATURA I METODYKA POMIARÓW

Badania równowagowe nad układami trójskładnikowymi $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oraz układem czteroskładnikowym $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ prowadzono metodą izotermicznego nasycania roztworów w temperaturze 293,15K, 303,15K, 313,15K oraz 323,15K. W celu sporządzenia roztworów równowagowych, jako punkty startowe dla układów trójskładnikowych, wykorzystano nasycone roztwory odpowiednich czystych soli, do których dodawano wzrastające ilości drugiej soli, aż do uzyskania roztworów eutonicznych. Natomiast w przypadku układu czteroskładnikowego punktami początkowymi były roztwory eutoniczne, do których dodawano stopniowo rosnące ilości soli trzeciej, aż do uzyskania roztworów równowagowych nasyconych trzema solami. Uproszczony schemat wykorzystywanego zestawu aparaturowego został zaprezentowany na Rysunku 17.

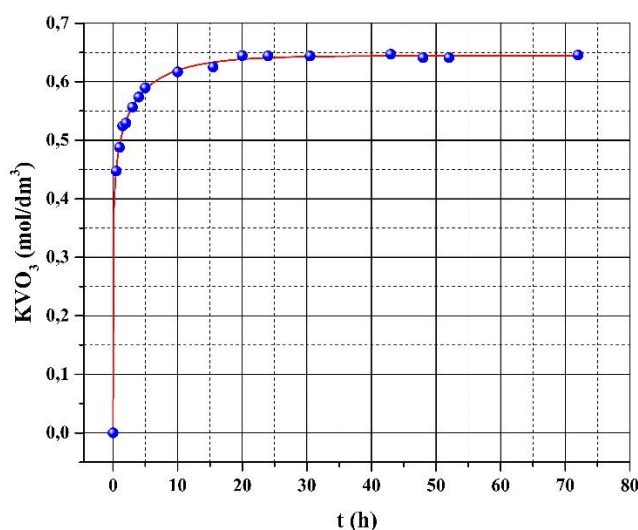


Rysunek 17. Uproszczony schemat zestawu aparaturowego służącego do izotermicznego nasycania roztworów w badanych układach

Podczas badań wykorzystano termostat wodny Polyscience MX – z regulacją temperatury $\pm 0,02\text{K}$. Temperatura kontrolowana była również termometrem elektronicznym z dokładnością $\pm 0,01\text{K}$.

W przypadku układów trójskładnikowych odważano odpowiednie masy poszczególnych soli (z czego jedna została użyta w nadmiarze w stosunku do jej rozpuszczalności w wodzie) w kolbach Erlenmeyera o pojemności 100 cm^3 . Następnie dodawano odpowiednie ilości wody dejonizowanej i zaopatrywano kolby w mieszadła magnetyczne, gumowe korki i obciążniki. Roztwory termostatowano oraz mieszało do

momentu osiągnięcia równowagi fazowej. Czas ustalania się równowagi fazowej badanego układu jest zależny od szybkości rozpuszczania się poszczególnych soli wchodzących w skład układu. Dla układu $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ stadium ograniczającym była szybkość rozpuszczania metawanadanu(V) potasu. Eksperymentalnie wyznaczony czas ustalania się równowagi dla tego układu wynosił 30 godzin, co zostało zaprezentowane na Wykresie 3. Wyznaczone parametry równania kinetycznego znajdują się w Załączniku 3.



Wykres 3. Kinetyka rozpuszczania metawanadanu(V) potasu w temperaturze 298,15K

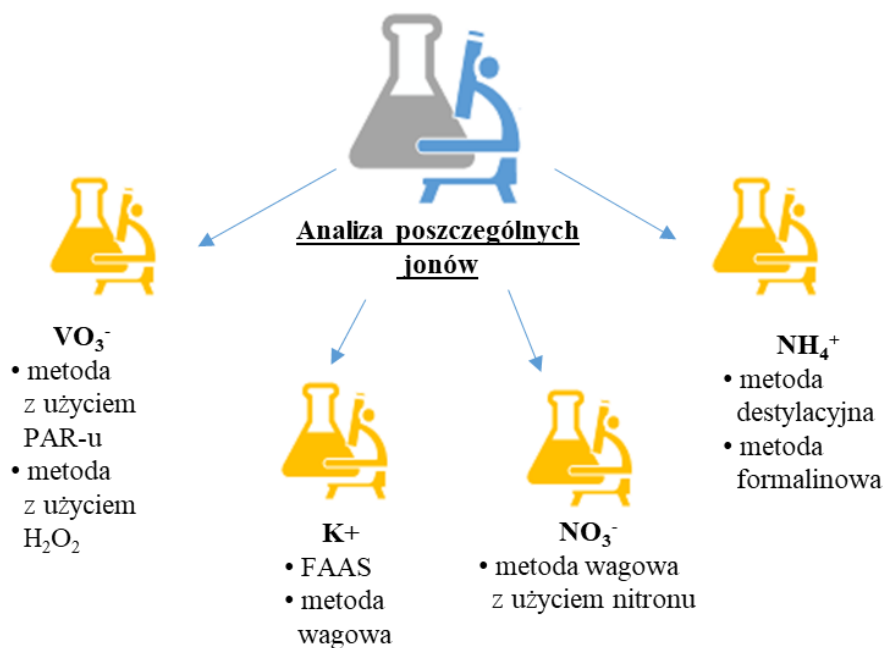
W przypadku drugiego układu trójskładnikowego czas ustalania się równowagi fazowej był równy 24 godziny, natomiast dla układu czteroskładnikowego czas ten wynosił około 200 h. Po ustaleniu się równowagi fazowej wyłączano mieszanie, a roztwory pozostawiano na 24 h w celu sedymentacji osadu. Próbkę klarownych roztworów pobierano do wcześniej wykalibrowanych piknometrów w celu wyznaczenia gęstości roztworów. Przed pobraniem próbek w wyższej temperaturze (303,15-323,15K) piknometry termostatowano w określonej temperaturze, aby zapobiec krystalizacji soli podczas pobierania. W kolejnym etapie zawartość piknometrów przenoszono ilościowo do kolb miarowych o pojemności 500 cm³, w których wytworzono wcześniej podciśnienie przy pomocy pompy próżniowej. Zestaw do ilościowego przenoszenia roztworu do kolb został zaprezentowany na Rysunku 18. Kolby dopełniano wodą

dejonizowaną do kreski i dokładnie mieszano. Uzyskany roztwór poddawano analizie chemicznej (Rysunek 19).



Rysunek 18. Zestaw do ilościowego przenoszenia zawartości piknometru do kolby

W przypadku niskiego stężenia jonów metawanadanowych(V) konieczne było pobranie dodatkowej próbki roztworu równowagowego za pomocą piknometru Ostwalda oraz przeniesienie jego zawartości ilościowo do kolby miarowej o pojemności 100 cm³. Skład roztworów równowagowych wyznaczano na podstawie analizy stężenia poszczególnych jonów, co zaprezentowano na Rysunku 19.



Rysunek 19. Schemat przeprowadzonych analiz chemicznych roztworów równowagowych

Fazę stałą oddzielano od roztworu równowagowego korzystając z kolby próżniowej oraz tygla szklanego o porowatości G4. Uzyskany osad poddawano analizie XRD celem potwierdzenia jego składu jakościowego.

9. METODY ANALITYCZNE

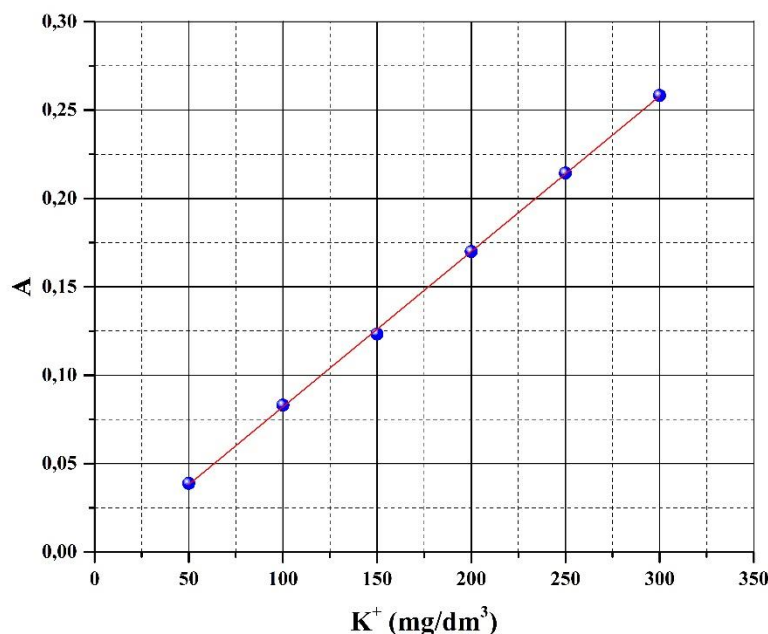
9.1. Oznaczanie zawartości jonów potasu

Jony potasu oznaczano wykorzystując płomieniową atomową spektrometrię absorpcyjną (F-AAS) oraz metodę wagową.

Metoda F-AAS oznaczania jonów potasu

F-AAS jest metodą wykorzystującą zjawisko absorpcji promieniowania elektromagnetycznego o charakterystycznej dla danego pierwiastka długości fali (widmo emisyjne) przez wolne atomy tego pierwiastka w stanie podstawowym. Próbka w postaci roztworu jest rozpylana w płomieniu, który w zależności od składu użytego gazu, może uzyskać temperaturę od 1973K do nawet 3373K. Podczas przebywania próbki w płomieniu, w pierwszej kolejności zostaje odparowany rozpuszczalnik, a następnie zachodzi dysocjacja termiczna. Wiązka promieniowania pochodząca z lampy wnekowej przechodzi przez płomień z rozpyloną próbką. Atomy w stanie podstawowym absorbują promieniowanie, co skutkuje zmniejszeniem intensywności wiązki pierwotnej. Wiązka promieniowania trafia kolejno do monochromatora, detektora, wzmacniacza oraz miernika, który przetwarza i wysyła dane do analizatora [83], [84].

Ilościowe oznaczanie jonów K^+ w badanych roztworach prowadzono przy użyciu spektrometru AAS SavantAA Sigma firmy GBC metodą krzywej wzorcowej w zakresie stężenia 5-50 mg K^+/dm^3 oraz 50-300 mg K^+/dm^3 . Wykorzystano płomień powietrzno-acetylenowy o przepływach odpowiednio 2 dm^3/min dla gazu palnego oraz 15 dm^3/min dla gazu utleniającego. Wyznaczone parametry równania krzywej wzorcowej (Wykres 4) znajdują się w Załączniku 2.



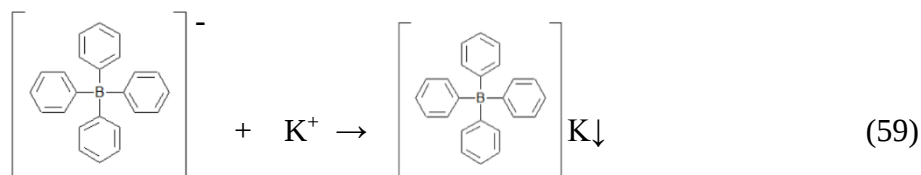
Wykres 4. Przykładowa krzywa wzorcowa do oznaczania jonów potasu metodą F-AAS

Wykonanie oznaczenia

Określoną objętość badanego roztworu równowagowego z kolby miarowej o pojemności 500 cm³ przenoszono do kolby miarowej o objętości 100, 200 lub 250 cm³. Następnie do kolby dodawano roztwór o stężeniu około 10000 mg Na⁺/dm³ w takiej ilości, by w kolbach uzyskać stężenie 1500 mg Na⁺/dm³, dopełniano wodą dejonizowaną do kreski i mieszano. Przed każdą nową analizą rejestrowano krzywą wzorcową, a następnie wykonywano kilkakrotne pomiary dla roztworów badanych. Na podstawie uzyskanych wyników oraz krzywej wzorcowej obliczano stężenie jonów K⁺ w badanej próbce. Względny błąd oznaczenia tą metodą nie przekraczał 3%.

Oznaczanie jonów potasu metodą wagową

Jony K⁺ oznaczano również wagowo poprzez strącanie tetrafenyloboranu potasu z kwaśnego roztworu tetrafenyloboranu sodu zgodnie z równaniem (59).



Dzięki zastosowaniu nadmiaru odczynnika strącającego oraz przeprowadzeniu reakcji w środowisku kwaśnym można otrzymać łatwy do sączenia biały grubokrystaliczny osad tetrafenyloboranu potasu $K[B(C_6H_5)_4]$. Tetrafenyloboran sodu tworzy również trudnorozpuszczalne związki z innymi jonami, między innymi z jonem amonowym. Dlatego amoniak należy usunąć z próbki przed strącaniem potasu.

Odczynniki

Odczynnik strącający – 1% roztwór tetrafenyloboranu sodu w roztworze NaOH o stężeniu $0,01 \text{ mol/dm}^3$.

Odczynnik do przemywania – 0,01% roztwór tetrafenyloboranu sodu w 0,003% kwasie octowym.

Wykonanie oznaczenia

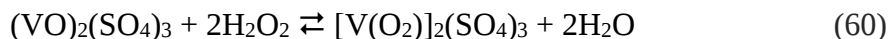
Określoną objętość rozcieńczonego roztworu równowagowego z kolby na 500 cm^3 odmierzano do zlewki o pojemności 50 cm^3 , zlewkę zaopatrzono w bagietkę, dodawano 5 cm^3 roztworu NaOH o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$, następnie ogrzewano na kuchence elektrycznej w celu wyeliminowania z próbki jonów amonowych. Następnie, mieszając intensywnie roztwór bagietką, dodawano 5 cm^3 HCl o stężeniu 2 mol/dm^3 oraz 25 cm^3 odczynnika strącającego. Próbki pozostawiano na 10 minut do ostygnięcia i dekantacji. Wytrącony osad sączono na szocie o gęstości G4 doprowadzonym do stałej masy. Strącony tetrafenyloboran potasu przemywano małymi porcjami odczynnika do przemywania, a następnie suszono do stałej masy w temperaturze 393 K . Względne odchylenie standardowe (RSD) nie przekraczało 2%.

9.2. Oznaczanie zawartości jonów metawanadanowych(V)

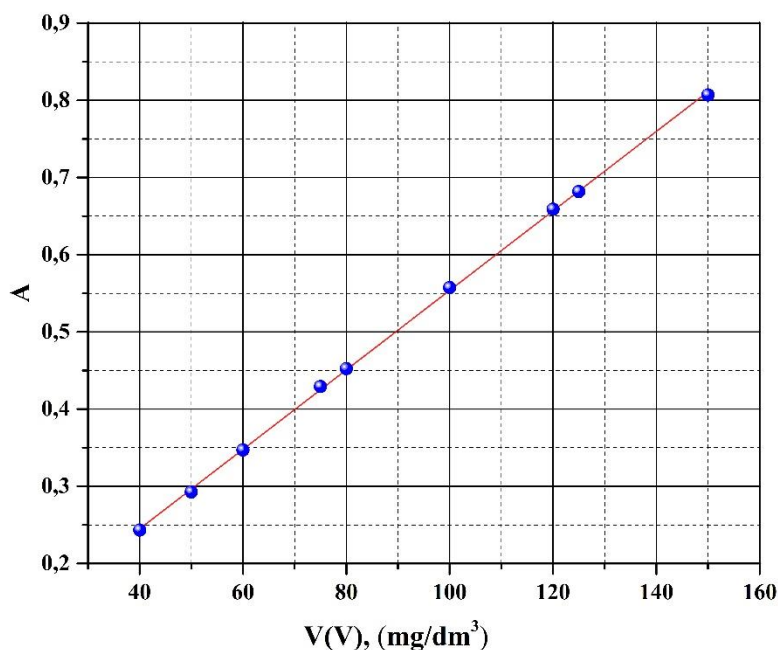
Jony metawanadanowe(V) oznaczano spektrofotometrycznie przy użyciu dwuwiązkowego spektrofotometru UV-Vis UVD – 3000 firmy LABOMED umożliwiającego prowadzenie badań w zakresie długości fali $190\text{--}1100 \text{ nm}$. Zawartość wanadu w roztworach równowagowych mieściła się w szerokim zakresie, dlatego do oznaczeń wykorzystano dwie metody spektrofotometryczne: metodę nadtlenkową oraz metodę z użyciem PAR-u.

Metoda nadtlenkowa

Jony wanadu w środowisku kwasu siarkowego(VI) (1:3) istnieją w formie jonów VO_2^+ . W obecności 3% wodnego roztworu H_2O_2 , wanad tworzy związki o ogólnych wzorach sumarycznych: $\text{V}(\text{O}_2)\text{X}_3$ i/lub $\text{V}(\text{O}_2)\text{X}_5^{2-}$, gdzie X jest jednowartościowym anionem. Reakcja ta przebiega równomolowo według równania reakcji (60).



Wytworzony trwały, czerwono-brunatny kompleks posiada maksimum absorpcji przy długości fali 450 nm, a jego molowy współczynnik absorpcji wynosi $300 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$, co świadczy o niskiej czułości tego oznaczenia [85]. Wyznaczone parametry równania krzywej wzorcowej (Wykres 5) znajdują się w Załączniku 2.



Wykres 5. Krzywa wzorcowa do oznaczania jonów wanadu metodą nadtlenkową

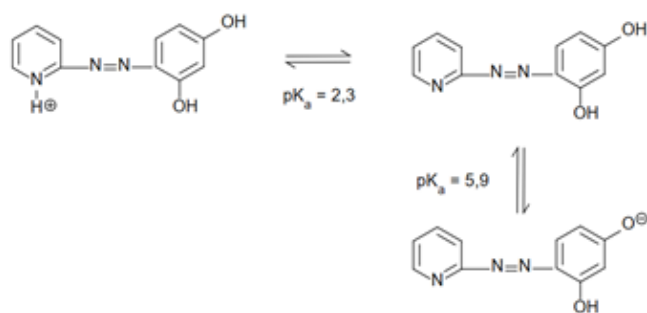
Wykonanie oznaczenia

Określoną objętość badanego rozcieńczonego roztworu równowagowego z kolby miarowej o pojemności 500 cm^3 odmierzano do kolby miarowej na 100 cm^3 . Następnie dodawano 2 cm^3 świeżo przygotowanego 3% roztworu nadtlenku wodoru oraz 20 cm^3 kwasu siarkowego(VI) (1:3). Kolby dopełniano wodą do kreski, mieszano i mierzono absorbancję przy długości fali 450 nm, stosując jako odnośnik roztwór o zerowym

stężeniu wanadu. Na podstawie uzyskanych wartości absorbancji i równania krzywej wzorcowej obliczano zawartości jonów VO_3^- w badanych roztworach. Błąd względny oznaczenia nie przekraczał 2,5%.

Metoda z użyciem PAR-u

Do oznaczania stężenia jonów VO_3^- poniżej wartości $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ zastosowano metodę z wykorzystaniem 4-(2-pirydylazo)rezorcynolu (PAR), który w pH 5-7 tworzy z jonami metawanadowymi(V) barwny kompleks przy maksimum absorpcji przypadającej na 550 nm oraz molowym współczynnikiem absorpcji wynoszącym $3,6 \cdot 10^4 \text{ dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$ [85]. PAR w roztworach wodnych ulega następującym etapom dysocjacji (Rysunek 20):



Rysunek 20. Formy 4-(2-pirydylazo)rezorcynolu w zależności od wartości pH [86]

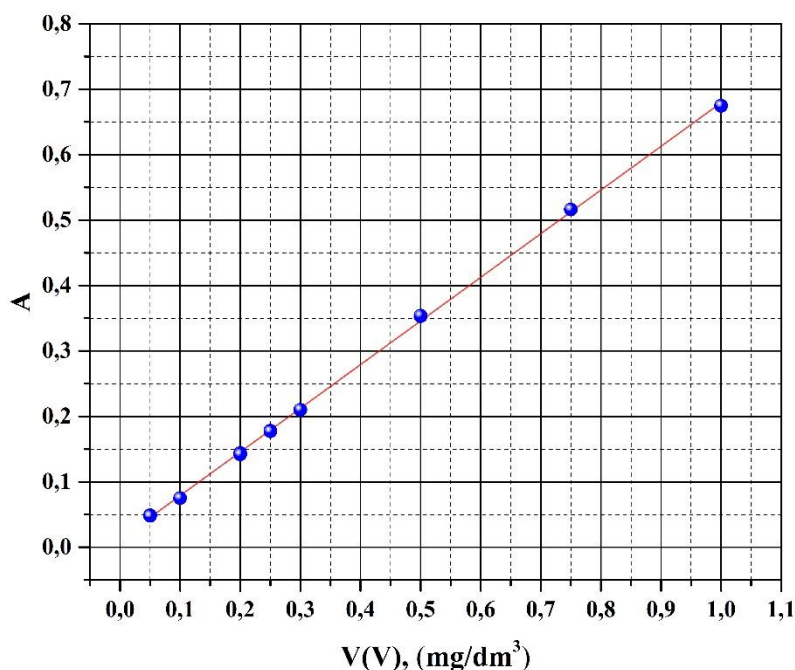
W zakresie pH 5,0-6,5 tworzy się kompleks $\text{V}(\text{VO}_3^-):\text{PAR}$ typu 1:1, osiągając maksymalne natężenia zabarwienia po 30 minutach i trwałe przez 2 godziny [85], [86].

Sporządzanie odczynników

Roztwór buforu octanowego sporządzano przez rozpuszczenie 240,0 g octanu sodu i 38,0 g bezwodnego kwasu octowego w 3 dm^3 wody dejonizowanej. Zmierzone pH buforu wynosiło 5,93.

0,1% roztwór PAR-u sporządzano poprzez rozpuszczenie w kolbie o pojemności 50 cm^3 ok. 0,05 g 4-(2-pirydylazo)rezorcynolu. Przed każdą analizą sporządzano świeży odczynnik kompleksujący.

Przygotowano również dwa roztwory podstawowe. Pierwszy o stężeniu 100 mg V/dm^3 poprzez rozpuszczenie w kolbie o pojemności 1 dm^3 0,2297 g metawanadanu(V) amonu. Natomiast drugi roztwór podstawowy przygotowano poprzez rozcieńczenie pierwszego uzyskując stężenie roztworu równe 10 mg V/dm^3 . Wyznaczone równanie regresji (Wykres 6) i dane statystyczne znaleźć można w Załączniku 2.



Wykres 6. Krzywa wzorcowa oznaczenia wanadu z użyciem PAR-u

Wykonanie oznaczenia

Określoną objętość rozcieńczonego roztworu równowagowego z kolby miarowej o pojemności 500 cm³ odmierzano do kolby miarowej na 100 cm³. Następnie do kolby dodawano 1 cm³ świeżo przygotowanego roztworu PAR-u oraz 5 cm³ buforu octanowego. Kolby dopełniano wodą dejonizowaną do kreski, mieszano i po upływie 30 minut mierzono absorbancję przy długości fali 550 nm, stosując jako odnośnik roztwór o zerowym stężeniu wanadu. Na podstawie uzyskanych wartości absorbancji i równania krzywej wzorcowej obliczano zawartości jonów VO₃⁻ w badanych roztworach. Względny procentowy błąd oznaczenia wynosił 2%.

9.3. Oznaczanie zawartości jonów amonowych

Jony NH₄⁺ w zależności od stężenia w roztworze były oznaczane metodą destylacyjną lub metodą formalinową Ronches'a.

Metoda destylacyjna

Jony amonowe oznaczano metodą destylacyjną wykorzystując w tym celu aparat Vapodest 30 firmy Gerhardt.



Rysunek 21. Mineralizator
Vapodest 30 firmy Gerhardt

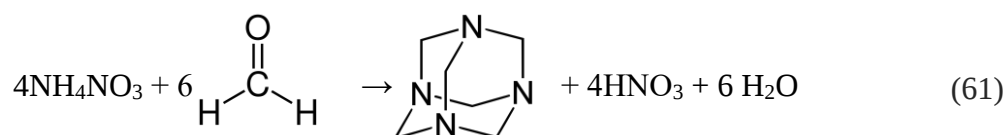
Jony NH_4^+ pod wpływem działania stężonego roztworu NaOH oraz wysokiej temperatury i pary wodnej zostają uwolnione w postaci amoniaku. Przedostający się do chłodnicy amoniak skrapla się zubożniając kwas znajdujący się w kolbie Erlenmeyera pełniącej funkcję odbieralnika. Nadmiar kwasu oznacza się mianowanym roztworem NaOH stosując jako wskaźnik mieszaninę czerwieni metylowej i błękitu metylenowego, znaną jako wskaźnik Tashiro.

Wykonanie oznaczenia

Określoną objętość badanego roztworu równowagowego z kolby miarowej o pojemności 500 cm^3 odmierzano do kolby destylacyjnej. Następnie do kolby Erlenmeyera wprowadzano określoną objętość mianowanego roztworu H_2SO_4 oraz kilka kropel wskaźnika Tashiro. Kolby łączono z mineralizatorem i rozpoczynano destylację. Po zakończeniu operacji nadmiar kwasu siarkowego(VI) w kolbie miareczkowano mianowanym roztworem NaOH do zmiany barwy z fioletoworóżowej na zieloną. Względny błąd oznaczenia wyrażony w procentach przyjmował wartości mniejsze bądź równe 3,5%.

Metoda formalinowa Ronchese'a

Dla próbek o małym stężeniu jonów NH_4^+ zastosowano metodę formalinową Ronchese'a. Opiera się ona na reakcji aldehydu mrówkowego z jonami amonowymi, w wyniku której powstaje 1,3,5,7-tetraazatricyklo[3.3.1.1^{3,7}]dekan (urotropina) oraz równomolowa ilość kwasu mineralnego zgodnie z równaniem (61). Powstały kwas miareczkuje się mianowanym roztworem NaOH wobec fenoloftaleiny [87].

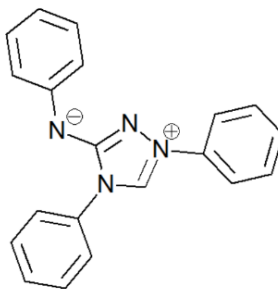


Wykonanie oznaczenia

Handlowy aldehyd mrówkowy zawiera niewielkie ilości kwasu mrówkowego, który należy w pierwszej kolejności zneutralizować. W tym celu odmierzano 5 cm³ formaldehydu do kolby Erlenmeyera, dodawano 2 krople fenoloftaleiny i zobojętniano domieszkę kwasu mrówkowego mianowanym roztworem zasady sodowej z biurety, do uzyskania lekko różowego zabarwienia. Następnie do kolby wprowadzano odpowiednią ilość rozcieńczonego roztworu równowagowego z kolby o pojemności 500 cm³ i miareczkowano mianowanym roztworem NaOH. Przebieg reakcji pod koniec miareczkowania jest powolny, dlatego ostatnie krople przed punktem końcowym miareczkowania dodawano powoli, intensywnie mieszając roztwór [87].

9.4. Oznaczanie zawartości jonów azotanowych(V)

Stężenie jonów NO₃⁻ oznaczano metodą wagową poprzez ich wytrącanie z 1,4-difenylo-3,5-(endofenyloimino)-4,5-dihydro-1,2,4-triazolem- nitronem (Rysunek 22).



Rysunek 22. Wzór strukturalny 1,4-difenylo-3,5-(endofenyloimino)-4,5-dihydro-1,2,4-triazolu

Wykonanie oznaczenia

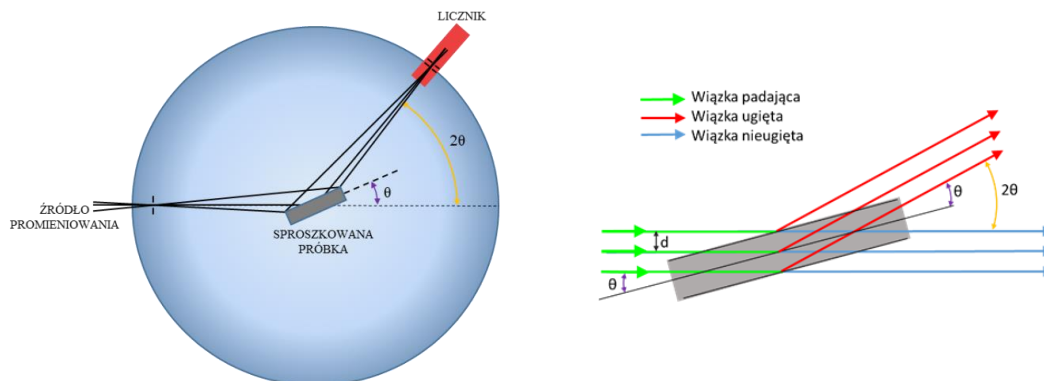
W pierwszej kolejności przygotowano roztwór nitronu. W tym celu do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ wprowadzano 10 g nitronu i dopełniano do kreski 5% roztworem kwasu octowego. Roztwór sączono na tyglu ze spiekim szklanym o gęstości G4.

Do zlewek o pojemności 50 cm³ odmierzano odpowiednie objętości roztworów równowagowych z kolby miarowej na 500 cm³, dodawano 1 cm³ lodowatego kwasu octowego i ogrzewano na łaźni wodnej do temperatury bliskiej temperaturze wrzenia. Następnie dodawano 10 cm³ odczynnika strącającego, całość mieszano i oziębiano utrzymując w temperaturze 273K przez 2 godziny. Po tym czasie wytrącony osad C₂₀H₁₆N₄HNO₃ sączono na wcześniej wysuszonych do stałej masy tyglach ze spiekami szklanym o porowatości G4. W kolejnym etapie osad przemywano 20 cm³ zimnego nasyconego roztworu azotanu(V) nitronu w kilku małych objętościach. Ostatnim etapem było trzykrotne przemycie uzyskanego osadu 3 cm³ lodowato zimnej wody dejonizowanej. Tygle z osadem suszono w temperaturze 378K do stałej masy, umieszczano na godzinę w eksykatorze szklanym i ważono [85]. Względny procentowy błąd oznaczenia był mniejszy niż 1,5 %.

9.5. Analiza rentgenograficzna

W celu potwierdzenia składu fazy stałej pozostającej w równowadze z roztworami nasyconymi przeprowadzono analizę rentgenograficzną próbek osadów metodą Debye'a-Scherrera-Hulla (DSH) (Rysunek 23). W metodzie tej stosuje się monochromatyczne promieniowanie X padające na polikrystaliczną postać badanej próbki. Krystalicity w próbce ułożone są statystycznie bezładnie względem kierunku padającej na nie wiązki promieniowania, dlatego zawsze znajdzie się płaszczyzna krystaliczna (hkl), dla której zostanie spełnione równanie Bragga (62) uzyskując refleks dla wartości kąta równej θ .

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (62)$$



Rysunek 23. Istota metody DSH (po lewej) oraz odbicie Bragga od rodziny płaszczyzn sieciowych (po prawej). Opracowanie własne na podstawie [88]

Wytworzona w lampie rentgenowskiej wiązka promieniowania, po przejściu przez zestaw szczelin, pada na sproszkowaną próbkę, gdzie ulega ugięciu. Powstały refleks trafia poprzez zestaw szczelin do licznika proporcjonalnego, scyntylacyjnego bądź półprzewodnikowego, gdzie układ elektroniczno-liczący zamienia go na impuls, który zostaje zarejestrowany. Polikrystaliczna płytka z próbką, umieszczona w osi goniometru, jest obracana wokół tej osi, przyjmując różne położenia katowe względem kierunku padania wiązki promieniowania rtg. W tym samym czasie detektor przesuwa się po okręgu pomiarowym z dwukrotnie większą szybkością kątową [89].

Fazy stałe oddzielano od roztworu na tyglu szklanym o dnie porowatym G4 a następnie przenoszono na szkiełko zegarkowe i suszono. Po wysuszeniu osad rozdrabniano w moździerz do uzyskania homogenicznego proszku. Tak przygotowaną próbkę poddawano analizie na dyfraktometrze firmy Philips X'Pert, z detektorem X'Celerator Scientific.

Uzyskane dyfraktogramy pozwoliły na identyfikację faz krystalicznych. Porównano uzyskane wykresy zależności natężenia wiązek ugiętych od kąta 2θ z dyfraktogramami czystych soli oraz dyfraktogramami wzorców zamieszczonymi w „Powder Diffraction Standards” [90].

9.6. Analiza termograwimetryczna

Analiza termograwimetryczna posłużyła do ustalenia składu fazy stałej w układzie azotan(V) amonu, azotan(V) potasu i woda w temperaturze 293,15K. Dzięki zastosowaniu tej metody uzyskuje się wykres zależności procentowej zmiany masy badanej próbki w funkcji zmiany temperatury. Do pomiarów masy stosowane są termowagi rejestrujące w sposób ciągły masę próbki podczas jej ogrzewania [83].

Analiza została przeprowadzona przy użyciu termoanalizatora SDT 650 firmy TA Instruments.

10. OMÓWIENIE I ZESTAWIENIE WYNIKÓW

10.1. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Dane eksperymentalne rozpuszczalności KVO_3 i KNO_3 w układzie $\text{KVO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ dla czterech wartości temperatury przedstawiono w Tabeli 3 [91]. Stężenia równowagowe soli wyrażono w mol/dm^3 oraz $\text{mol/kg H}_2\text{O}$, gęstość roztworów równowagowych w g/cm^3 . W tabeli zamieszczono także ułamki molowe metawanadanu(V) potasu (bez uwzględniania rozpuszczalnika) oraz skład faz stałych. Stężenie azotanu(V) potasu w roztworach równowagowych było obliczane z różnicy pomiędzy stężeniami jonów potasowych a metawanadanowych(V) zgodnie z równaniem (63)

$$[\text{KNO}_3] = [\text{K}^+] - [\text{VO}_3^-] \quad (63)$$

Ułamki molowe (bez uwzględniania rozpuszczalnika) obliczono zgodnie z równaniem (64).

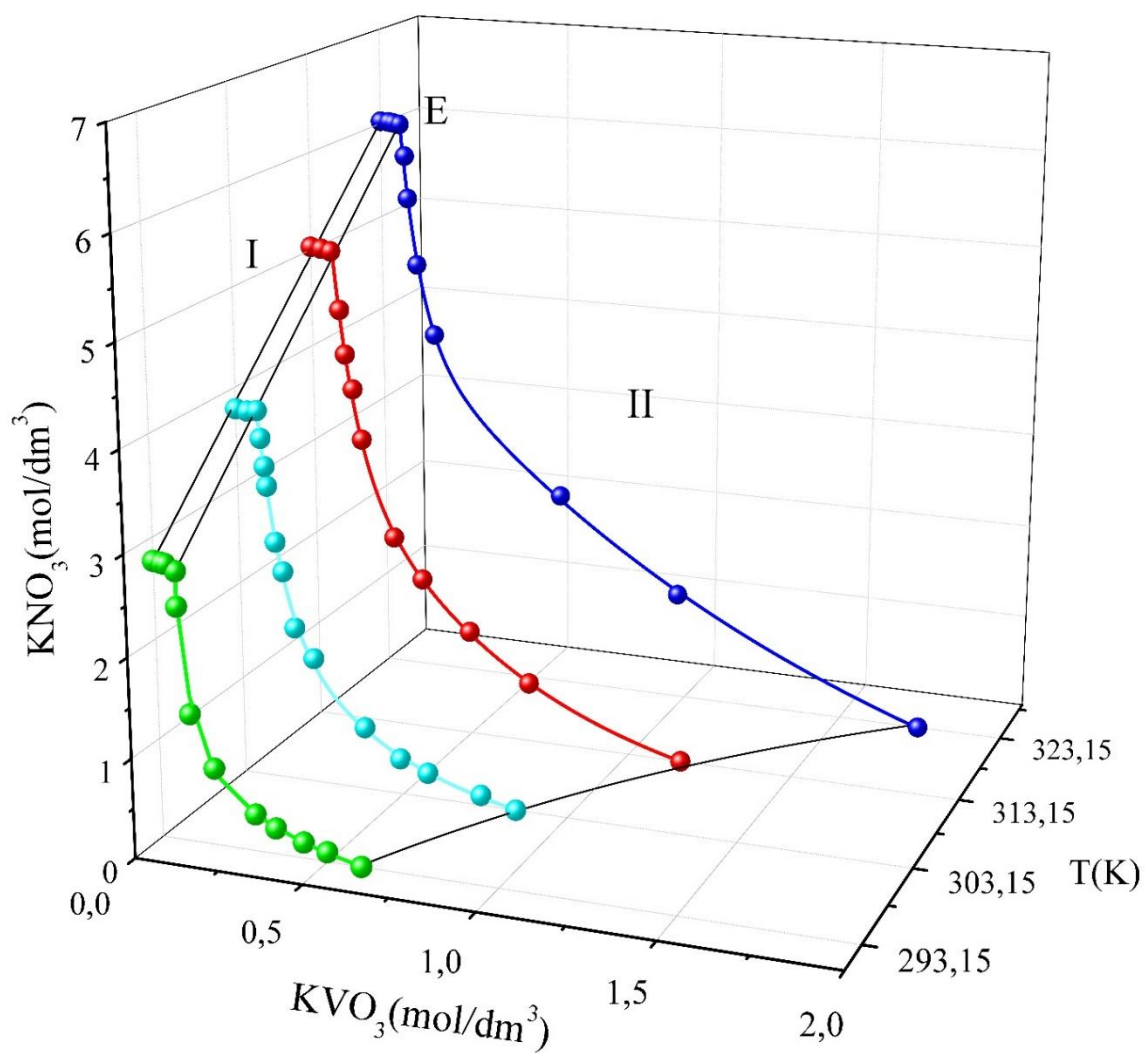
$$X_{\text{KNO}_3} = \frac{[\text{KNO}_3]}{[\text{KNO}_3] + [\text{KVO}_3]} \quad X_{\text{KVO}_3} = \frac{[\text{KVO}_3]}{[\text{KNO}_3] + [\text{KVO}_3]} \quad (64)$$

Dane zawarte w Tabeli 3 stanowiły podstawę do wykreślenia fragmentu politermy rozpuszczalności badanego układu przedstawionej na Wykresie 7 oraz Wykresie 8.

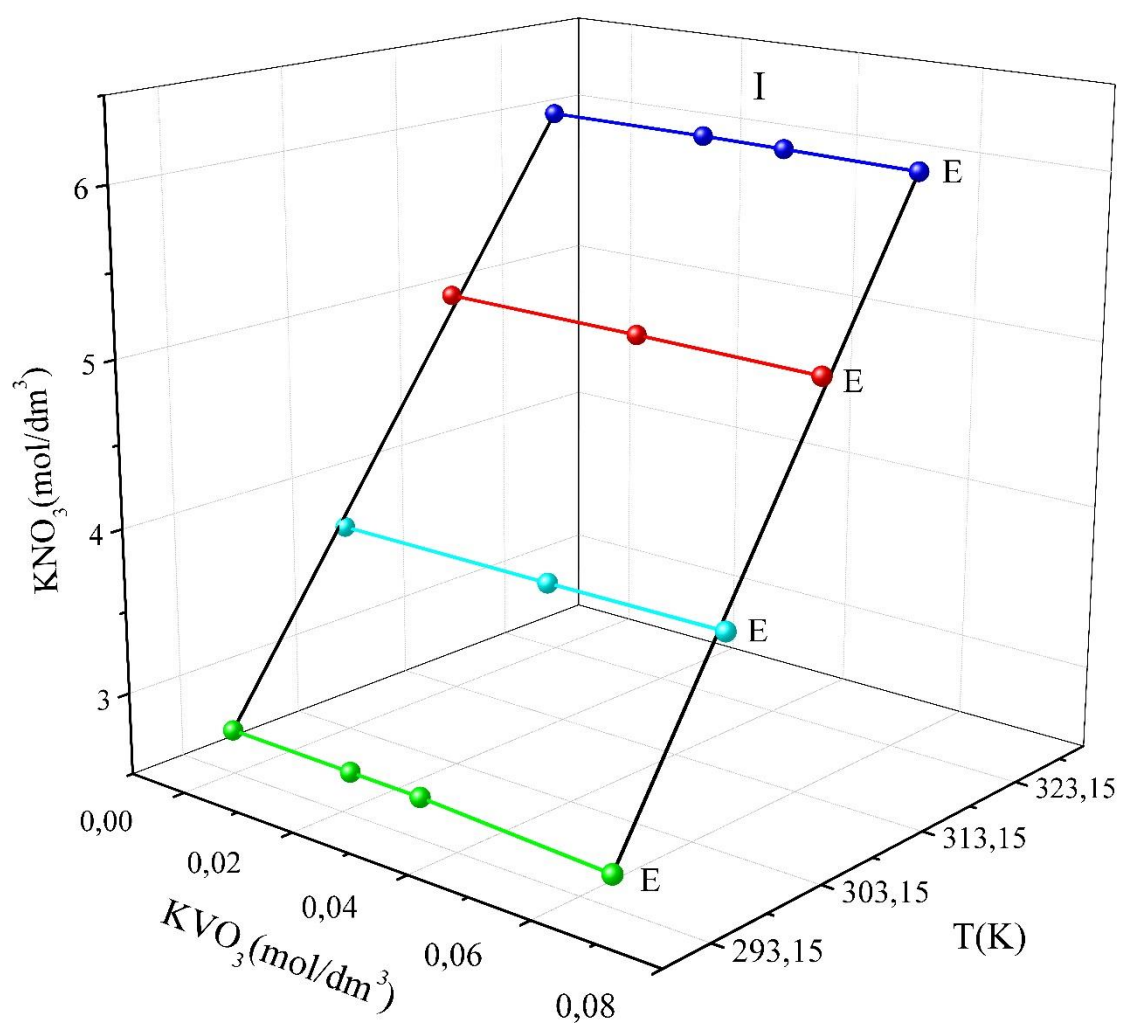
Tabela 3. Rozpuszczalność soli w układzie $KVO_3 + KNO_3 + H_2O$

Lp.	d (g/cm ³)	C (mol/dm ³)		C (mol/kg H ₂ O)		X	Skład fazy stałej
		KVO ₃	KNO ₃	KVO ₃	KNO ₃	KVO ₃	
T = 293,15K							
1	1,0604	0,606	0,000	0,620	0,000	1,000	KVO ₃
2	1,0540	0,499	0,095	0,515	0,098	0,864	KVO ₃
3	1,0501	0,429	0,156	0,445	0,161	0,761	KVO ₃
4	1,0480	0,347	0,257	0,361	0,266	0,626	KVO ₃
5	1,0477	0,287	0,368	0,308	0,382	0,486	KVO ₃
6	1,0626	0,165	0,771	0,181	0,829	0,271	KVO ₃
7	1,0849	0,095	1,286	0,114	1,414	0,114	KVO ₃
8	1,1436	0,065	2,343	0,075	2,806	0,039	KVO ₃
9 (E)	1,1679	0,065	2,692	0,074	3,121	0,024	KVO ₃ + KNO ₃
10	1,1676	0,034	2,751	0,038	3,124	0,023	KNO ₃
11	1,1671	0,022	2,758	0,024	3,119	0,012	KNO ₃
12	1,1670	0,000	2,767	0,000	3,129	0,000	KNO ₃
T = 303,15K							
1	1,0816	0,845	0,000	0,876	0,000	1,000	KVO ₃
2	1,0802	0,739	0,102	0,763	0,105	0,879	KVO ₃
3	1,0775	0,576	0,254	0,593	0,262	0,694	KVO ₃
4	1,0774	0,492	0,365	0,506	0,376	0,574	KVO ₃
5	1,0838	0,382	0,642	0,396	0,665	0,373	KVO ₃
6	1,1001	0,226	1,297	0,241	1,383	0,148	KVO ₃
7	1,1087	0,168	1,594	0,182	1,724	0,0955	KVO ₃
8	1,1349	0,135	2,164	0,150	2,411	0,059	KVO ₃
9	1,1578	0,113	2,4605	0,126	2,754	0,044	KVO ₃
10	1,1812	0,0905	3,027	0,105	3,509	0,029	KVO ₃
11	1,2007	0,085	3,225	0,098	3,737	0,026	KVO ₃
12	1,2174	0,074	3,508	0,087	4,115	0,021	KVO ₃
13 (E)	1,2226	0,065	3,785	0,078	4,555	0,017	KVO ₃ + KNO ₃
14	1,2195	0,036	3,781	0,043	4,520	0,010	KNO ₃
15	1,2171	0,000	3,783	0,000	4,532	0,000	KNO ₃

Lp.	d (g/cm ³)	C (mol/dm ³)		C (mol/kg H ₂ O)		X	Skład fazy stałej
		KVO ₃	KNO ₃	KVO ₃	KNO ₃	KVO ₃	
T = 313,15K							
1	1,1110	1,162	0,000	1,222	0,000	1,000	KVO ₃
2	1,1001	0,684	0,627	0,726	0,666	0,522	KVO ₃
3	1,1039	0,495	1,107	0,536	1,199	0,309	KVO ₃
4	1,1171	0,344	1,615	0,379	1,782	0,175	KVO ₃
5	1,1328	0,254	2,034	0,284	2,280	0,111	KVO ₃
6	1,1797	0,153	3,049	0,180	3,586	0,048	KVO ₃
7	1,2058	0,126	3,575	0,153	4,324	0,034	KVO ₃
8	1,2286	0,103	3,935	0,127	4,820	0,026	KVO ₃
9	1,2515	0,088	4,399	0,110	5,536	0,020	KVO ₃
10 (E)	1,2727	0,063	5,003	0,083	6,598	0,012	KVO ₃ + KNO ₃
11	1,2718	0,033	5,021	0,043	6,610	0,007	KNO ₃
12	1,2694	0,000	5,032	0,000	6,615	0,000	KNO ₃
T = 323,15K							
1	1,1560	1,746	0,000	1,908	0,000	1,000	KVO ₃
2	1,1406	0,975	1,146	1,095	1,287	0,460	KVO ₃
3	1,1624	0,589	2,100	0,679	2,418	0,219	KVO ₃
4	1,2178	0,172	3,748	0,210	4,597	0,044	KVO ₃
5	1,2527	0,115	4,501	0,147	5,758	0,025	KVO ₃
6	1,2874	0,086	5,215	0,116	6,971	0,016	KVO ₃
7	1,3174	0,078	5,670	0,107	7,731	0,014	KVO ₃
8 (E)	1,3298	0,062	6,005	0,087	8,410	0,010	KVO ₃ + KNO ₃
9	1,3286	0,040	6,018	0,056	8,422	0,007	KNO ₃
10	1,3259	0,027	6,024	0,037	8,447	0,004	KNO ₃
11	1,3210	0,000	6,025	0,000	8,465	0,000	KNO ₃



Wykres 7. Wycinek politermy rozpuszczalności w układzie $\text{KVO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
w zakresie temperatury 293,15-323,15K



Wykres 8. Izotermy rozpuszczalności dla roztworów nasyconych azotanem(V) potasu (gałąź I)

Zaprezentowane izotermy rozpuszczalności złożone są z dwóch gałęzi: jedna odpowiada roztworom nasyconym azotanem(V) potasu oraz druga nasyconym metawanadanem(V) potasu.

Wartości rozpuszczalności czystych soli rosną wraz ze wzrostem temperatury, a uzyskane dane wykazują dobrą korelację w porównaniu z danymi literaturowymi i zostały zaprezentowane w Tabeli 4.

Tabela 4. Porównanie uzyskanych rozpuszczalności KVO_3 oraz KNO_3 w zakresie temperatury 293,15-323,15K z danymi literaturowymi

Źródło	Rozpuszczalność (mol/kg H ₂ O)			
	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K
KVO_3				
Badania własne	0,6201	0,8758	1,221	1,908
[92], [93], [94]	0,616	0,8693	1,227	1,907
[95]	0,6172	0,8737	1,213	1,890
KNO_3				
Badania własne	3,13	4,53	6,62	8,46
[96]	3,08	4,41	6,70	–
[97]	–	4,51	6,22	–
[98]	3,16	4,51	6,22	8,32
[99]	3,1	4,5	6,1	–

Punkty eutoniczne (Wykres 7 oraz Wykres 8) zostały oznaczone jako (E) i odpowiadają roztworom nasyconym obiema solami.

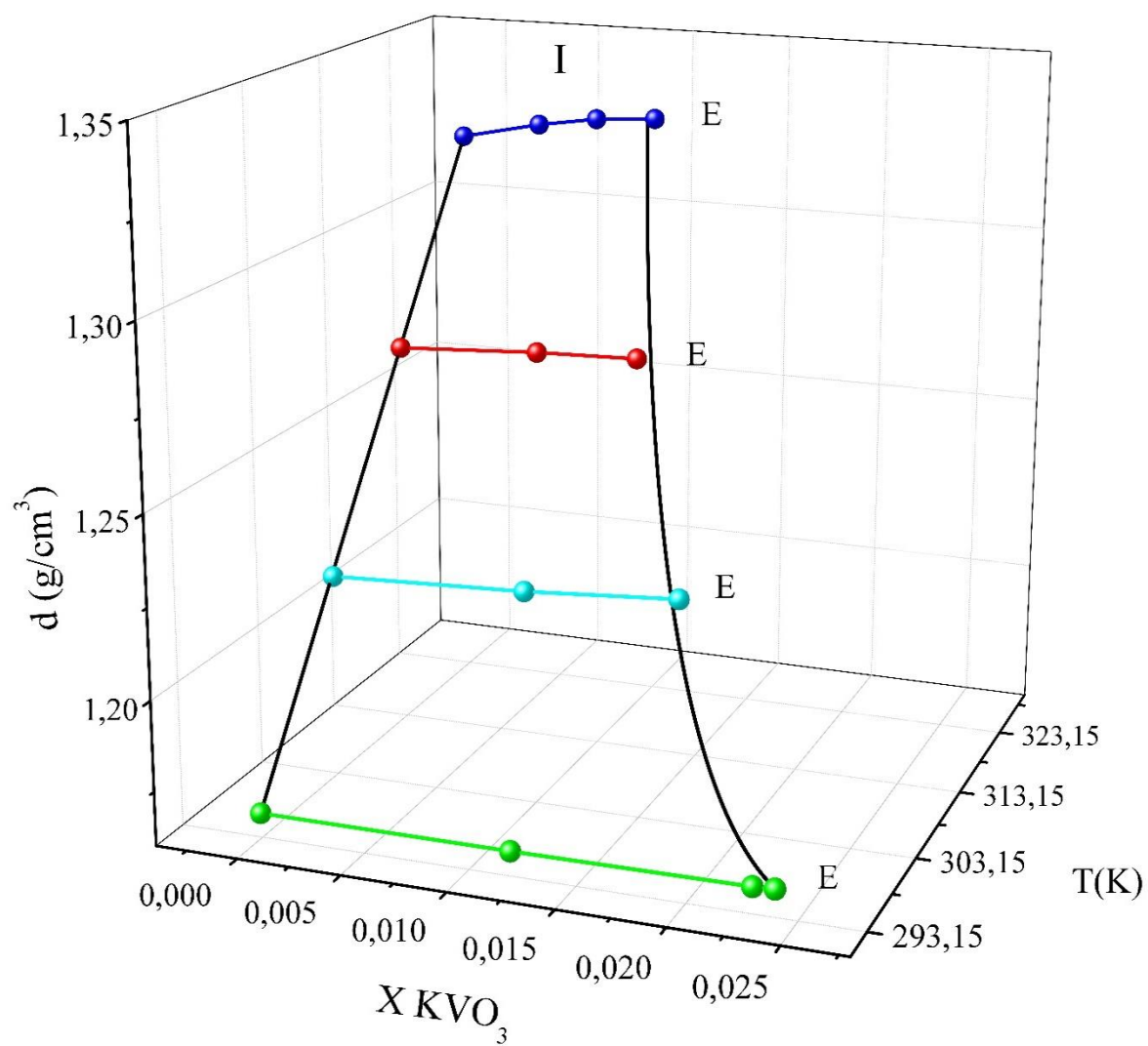
Przebieg gałęzi (I) izoterm rozpuszczalności jest prostoliniowy o praktycznie zerowym nachyleniu (Wykres 8). Stężenie azotanu(V) potasu pozostaje na stałym poziomie co świadczy o braku wysalającego wpływu metawanadanu(V) potasu na rozpuszczalność KNO_3 . Gałęzie (II) izoterm rozpuszczalności odpowiadają roztworom nasyconym metawanadanem(V) potasu. Ich hiperboliczny charakter jest spowodowany występowaniem silnego efektu wysalającego KNO_3 na KVO_3 . Efekt ten zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury.

Analiza składu roztworów eutonicznych wskazuje, że wraz ze wzrostem temperatury w roztworach tych wzrasta stężenie azotanu(V) potasu. Wzrost

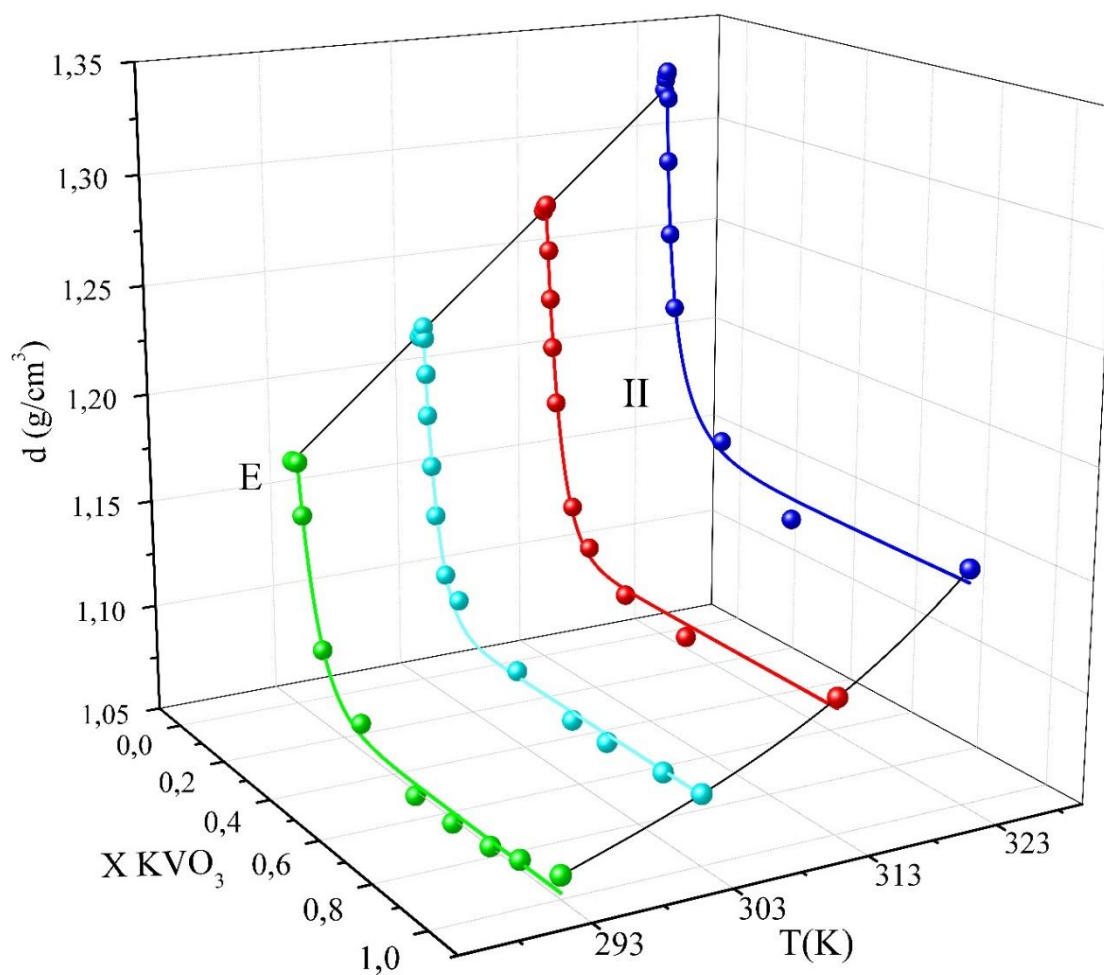
rozpuszczalności azotanu(V) potasu w roztworach eutonicznych jest analogiczny jak w roztworach czystej soli w związku z tym można wnioskować, iż zjawisko to jest powodowane przez wzrost temperatury a nie obecność jonów metawanadanych(V). Rozpuszczalność metawanadanu(V) potasu w roztworach eutonicznych natomiast pozostaje praktycznie stała i mieści się w zakresie 0,060-0,068 mol/dm³. Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi i oceną statystyczną znajduje się w Załączniku 3.

Możliwość tworzenia się nowej fazy stałej, soli podwójnych bądź związków addycyjnych w układzie sprawdzano wykorzystując wykres właściwość-skład np. gęstość roztworów równowagowych w funkcji stężenia jednego ze składników wyrażonego w ułamkach molowym. Kiedy tworzy się nowa faza stała, na wykresie pojawiają się punkty charakterystyczne w postaci załamania krzywej [100].

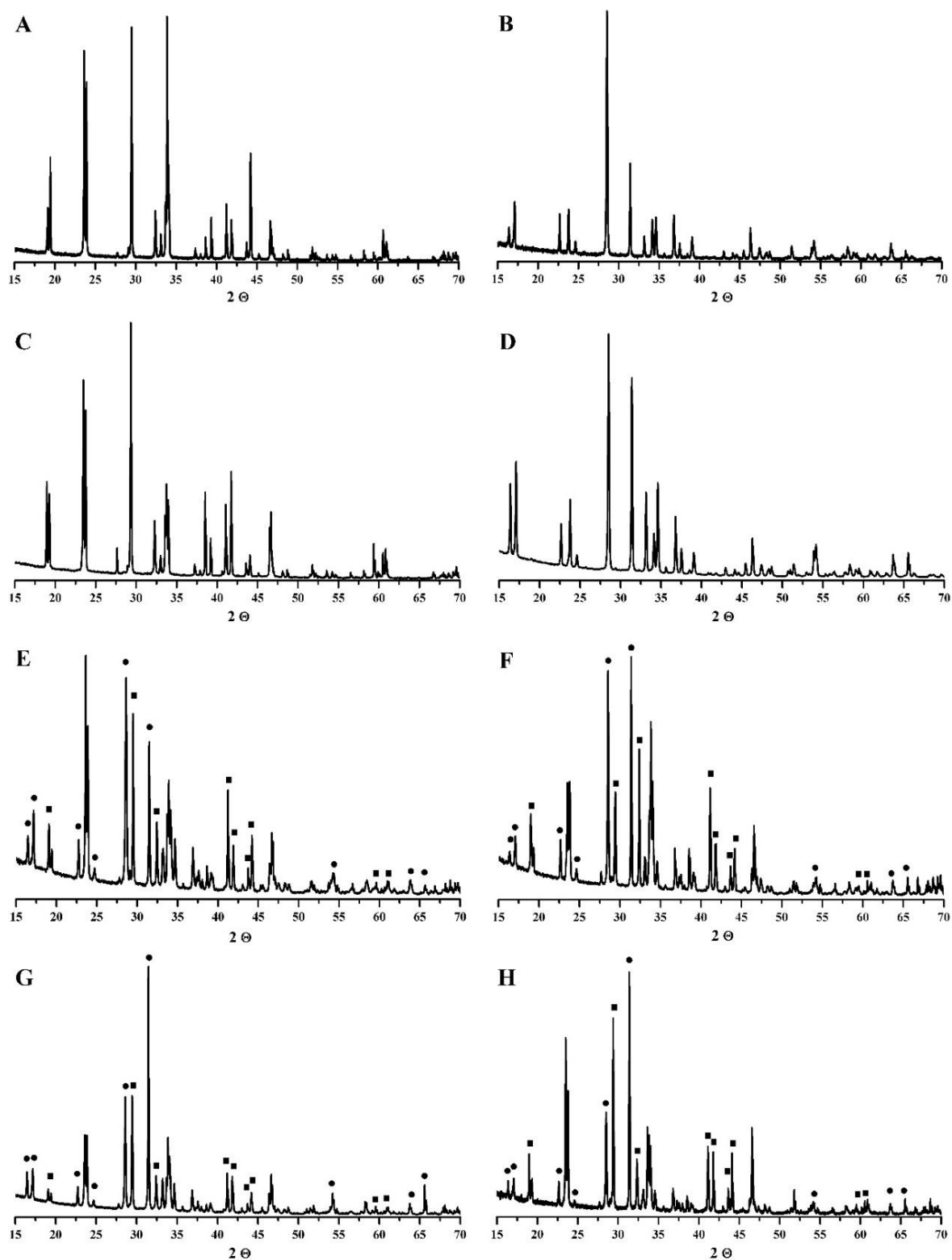
Bazując na danych zawartych w Tabeli 3: gęstości roztworów równowagowych oraz ułamkach molowych metawanadanu(V) potasu sporządzono wykresy dla poszczególnych gałęzi izoterm rozpuszczalności. Przebieg izoterm rozpuszczalności ujawnia jeden punkt nieciągłości funkcji odpowiadający roztworom eutonicznym pozostającym w równowadze z dwiema solami w fazie stałej. Rozpatrując przebieg poszczególnych gałęzi izoterm (I) (Wykres 9) oraz (II) (Wykres 10) zaobserwować można brak charakterystycznych punktów wskazujących na formowanie się nowych składników fazy stałej. Wnioski te potwierdzają wyniki analizy dyfrakcyjnej dla próbek faz stałych. Rysunek 24 potwierdza, że fazą stałą dla gałęzi (I) jest tylko KNO₃, a fazy stałe w punktach eutonicznych (dla analizowanej temperatury) zawierają obydwie sole. Ponadto dane dyfrakcyjne faz stałych dla gałęzi (II) składają się tylko z KVO₃.



Wykres 9. Zmiany gęstości roztworów równowagowych dla gałęzi (I) izoterm rozpuszczalności w zakresie temperatury 293,15-323,15K



Wykres 10. Zmiany gęstości roztworów równowagowych dla gałęzi (II) izoterm rozpuszczalności z zakresie temperatury 293,15-323,15K



Rysunek 24. Dyfraktogramy faz stałych: A) czysty KNO_3 ; B) czysty KVO_3 ; C) gałąź (I) nasycona KNO_3 ; D) gałąź (II) nasycona KVO_3 ; E) punkt eutoniczny w 293,15K; F) punkt eutoniczny w 303,15K; G) punkt eutoniczny w 313,15K; H) punkt eutoniczny w 323,15K;

● – KVO_3 ; ■ – KNO_3 [91]

10.2. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

Wyniki otrzymane na podstawie przeprowadzonych analiz chemicznych badanych roztworów równowagowych w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatury 293,15-323,15K zamieszczono w Tabeli 5 [101]. W poszczególnych kolumnach przedstawiono gęstość roztworów w g/cm^3 , stężenie poszczególnych soli w mol/dm^3 oraz $\text{mol/kg H}_2\text{O}$, ułamki molowe azotanu(V) potasu (bez uwzględniania rozpuszczalnika) oraz skład fazy stałej pozostającej w równowadze z roztworem nasyconym.

Ułamki molowe (bez uwzględniania rozpuszczalnika) obliczono analogicznie jak w przypadku układu $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Dane zawarte w Tabeli 5 były podstawą do wykreślenia fragmentu politermy rozpuszczalności badanego układu przedstawionej na Wykresie 11.

Tabela 5. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [101]

Lp.	d (g/cm ³)	C (mol/dm ³)		C (mol/kg H ₂ O)		X	Skład fazy stałej
		KNO ₃	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	
T = 293,15K							
1	1,3070	0,000	10,53	0,000	22,70	0,000	NH ₄ NO ₃
2	1,3141	0,287	10,35	0,628	22,67	0,027	NH ₄ NO ₃
3	1,3220	0,483	10,25	1,065	22,61	0,045	NH ₄ NO ₃
4 (E ₁)	1,3386	0,802	10,09	1,786	22,48	0,074	NH ₄ NO ₃ + K _x (NH ₄) _{1-x} NO ₃
5	1,3478	1,403	9,53	3,165	21,49	0,128	NH ₄ NO ₃ + K _x (NH ₄) _{1-x} NO ₃
6	1,3524	1,726	9,12	3,854	20,36	0,159	NH ₄ NO ₃ + K _x (NH ₄) _{1-x} NO ₃
7 (E ₂)	1,3668	2,210	8,67	4,917	19,30	0,203	NH ₄ NO ₃ + KNO ₃ + K _x (NH ₄) _{1-x} NO ₃
8	1,3501	2,250	7,93	4,614	16,27	0,221	KNO ₃
9	1,3222	2,282	6,85	4,199	12,60	0,250	KNO ₃
10	1,2770	2,305	4,91	3,542	7,544	0,320	KNO ₃
11	1,2496	2,366	3,95	3,405	5,679	0,375	KNO ₃
12	1,2220	2,404	2,92	3,226	3,915	0,452	KNO ₃
13	1,2121	2,442	2,54	3,204	3,328	0,491	KNO ₃
14	1,1984	2,469	2,05	3,148	2,615	0,546	KNO ₃
15	1,1881	2,540	1,41	3,105	1,728	0,643	KNO ₃
16	1,1698	2,683	0,74	3,195	0,880	0,784	KNO ₃
17	1,1670	2,767	0,00	3,129	0,000	1,000	KNO ₃
T = 303,15K							
1	1,3236	0,000	11,41	0,000	27,81	0,000	NH ₄ NO ₃
2	1,3331	0,327	11,15	0,804	27,39	0,029	NH ₄ NO ₃
3	1,3462	0,594	11,00	1,466	27,14	0,051	NH ₄ NO ₃
4	1,3561	0,944	10,73	2,350	26,71	0,081	NH ₄ NO ₃
5	1,3670	1,184	10,55	2,938	26,19	0,101	NH ₄ NO ₃
6	1,3769	1,571	10,25	3,947	25,75	0,133	NH ₄ NO ₃
7	1,3844	1,946	9,884	4,911	24,95	0,165	NH ₄ NO ₃

Lp.	d (g/cm ³)	C (mol/dm ³)		C (mol/kg H ₂ O)		X	Skład fazy stałej
		KNO ₃	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	
8 (E)	1,3800	2,440	9,347	6,335	24,27	0,207	NH₄NO₃ + KNO₃
9	1,3663	2,673	7,532	5,422	15,28	0,262	KNO ₃
10	1,3016	2,915	4,750	4,649	7,574	0,380	KNO ₃
11	1,2877	3,091	3,470	4,431	4,974	0,471	KNO ₃
12	1,2569	3,179	2,510	4,326	3,416	0,559	KNO ₃
13	1,2424	3,291	1,887	4,341	2,489	0,636	KNO ₃
14	1,2197	3,559	0,656	4,406	0,812	0,844	KNO ₃
15	1,2156	3,662	0,319	4,464	0,389	0,920	KNO ₃
16	1,2171	3,783	0,000	5,032	0,000	1,000	KNO ₃
T = 313,15K							
1	1,3375	0,000	12,26	0,000	34,37	0,000	NH ₄ NO ₃
2	1,3516	0,241	12,13	0,676	33,96	0,020	NH ₄ NO ₃
3	1,3553	0,526	11,82	1,478	33,25	0,043	NH ₄ NO ₃
4	1,3629	0,757	11,64	2,132	32,78	0,061	NH ₄ NO ₃
5	1,3714	1,024	11,40	2,886	32,13	0,082	NH ₄ NO ₃
6	1,3816	1,325	11,15	3,730	31,39	0,106	NH ₄ NO ₃
7	1,3945	1,686	10,85	4,736	30,48	0,135	NH ₄ NO ₃
8	1,3921	2,063	10,49	5,999	30,51	0,164	NH ₄ NO ₃
9 (E)	1,4061	2,741	9,8229	8,000	28,67	0,218	NH₄NO₃ + KNO₃
10	1,4206	3,039	8,749	7,351	21,16	0,258	KNO ₃
11	1,4054	3,141	8,001	7,026	17,90	0,282	KNO ₃
12	1,3987	3,625	5,945	6,512	10,68	0,379	KNO ₃
13	1,3528	3,990	3,890	6,252	6,095	0,506	KNO ₃
14	1,3236	4,770	0,889	6,191	1,154	0,843	KNO ₃
15	1,2694	5,032	0,000	6,615	0,000	1,000	KNO ₃
T = 323,15K							
1	1,3555	0,000	12,87	0,000	39,56	0,000	NH ₄ NO ₃
2	1,3715	0,496	12,44	1,518	38,09	0,038	NH ₄ NO ₃
3	1,3846	0,997	12,07	3,132	37,91	0,076	NH ₄ NO ₃
4	1,4001	1,511	11,58	4,718	36,15	0,115	NH ₄ NO ₃
5	1,4126	2,023	11,15	6,409	35,33	0,154	NH ₄ NO ₃
6	1,4322	2,522	10,80	8,064	34,52	0,189	NH ₄ NO ₃

Lp.	d (g/cm ³)	C (mol/dm ³)		C (mol/kg H ₂ O)		X	Skład fazy stałej
		KNO ₃	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	NH ₄ NO ₃	KNO ₃	
7 (E)	1,4364	3,089	10,16	9,951	32,73	0,233	NH ₄ NO ₃ + KNO ₃
8	1,4330	3,659	8,087	8,801	19,45	0,312	KNO ₃
9	1,4242	3,848	7,178	8,358	15,59	0,349	KNO ₃
10	1,4102	4,232	5,591	7,917	10,46	0,431	KNO ₃
11	1,3827	4,550	4,166	7,719	7,066	0,522	KNO ₃
12	1,3681	5,601	0,737	7,540	0,992	0,884	KNO ₃
13	1,3398	5,736	0,217	7,723	0,292	0,964	KNO ₃
14	1,3210	6,025	0,000	8,465	0,000	1,000	KNO ₃

Rozpuszczalność obu czystych soli wyraźnie rośnie wraz ze wzrostem temperatury. W Tabeli 6 zestawiono dane literaturowe rozpuszczalności azotanu(V) amonu w wodzie. Można zaobserwować znaczące różnice w wartościach rozpuszczalności tej soli uzyskane przez poszczególnych autorów. Szczególnie duże rozbieżności widoczne są dla temperatury 313,15K (2,68 mola/kg H₂O) oraz 323,15K, gdzie różnica sięga aż 3,94 mol/kg H₂O. Odchylenia wartości rozpuszczalności wynikają przede wszystkim z bardzo silnej zależności rozpuszczalności azotanu(V) amonu od temperatury. Nawet niewielka zmiana temperatury podczas pobierania roztworu powoduje jego krystalizację, a tym samym zmianę stężenia. Istotny wpływ na zaistniałe różnice mogła mieć także odmienna procedura pobierania próbek roztworów przez autorów. Maksymalny rozrzut wyników pomiędzy wartościami eksperymentalnymi a literaturowymi nie przekracza 10% wartości średniej dla rozpuszczalności w temperaturze 323,15K.

Tabela 6. Porównanie uzyskanych rozpuszczalności NH₄NO₃ w zakresie temperatury 293,15-323,15K z danymi literaturowymi

Źródło	Rozpuszczalność (mol/kg H ₂ O)			
	293,15K	303,15K	313,15K	323,15K
NH₄NO₃				
Badania własne	23,57	27,91	37,05	40,48
[102]	22,7	27,81	34,37	39,7
[99]	23,7	34,37	36,7	—
[103]	23,7	39,74	—	43,64

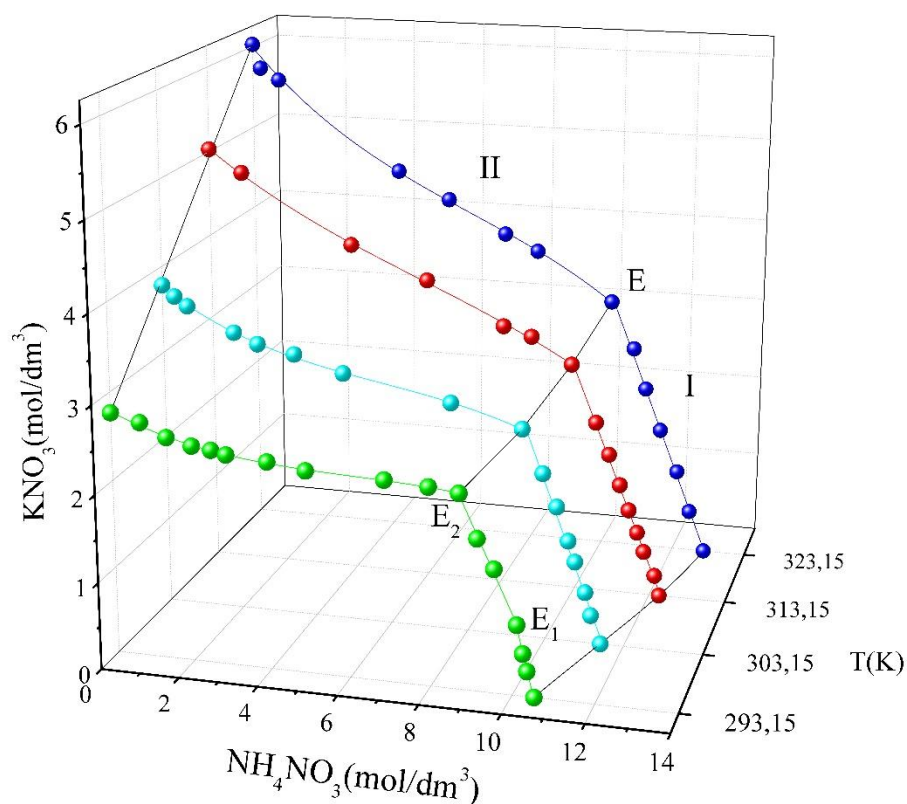
Zaprezentowane na Wykresie 11 izotermy rozpuszczalności uzyskane dla temperatury 303,15K, 313,15K i 323,15K badanego układu są złożone z dwóch gałęzi. Gałąź (I) rozpoczyna się w punkcie odpowiadającym nasycenemu roztworowi KNO₃, a kończy w punkcie eutonicznym pozostającym w równowadze z obiema soli w fazie stałej. Jak wynika z przeprowadzonych analiz chemicznych, przesuwając się po gałęzi (I) w stronę punktu E, rozpuszczalność KNO₃ nieznacznie rośnie. Przebieg gałęzi (I) świadczy o wsalającym wpływie azotanu(V) amonu na rozpuszczalność azotanu(V) potasu. Po przekroczeniu punktu eutonicznego punkty znajdujące się na krzywej gałęzi (II) odpowiadają roztworom nasycenym względem azotanu(V) amonu. Zgodnie

z przebiegiem gałęzi (II), obserwowany jest spadek rozpuszczalności azotanu(V) amonu w funkcji wzrastającego stężenia azotanu(V) potasu w roztworze.

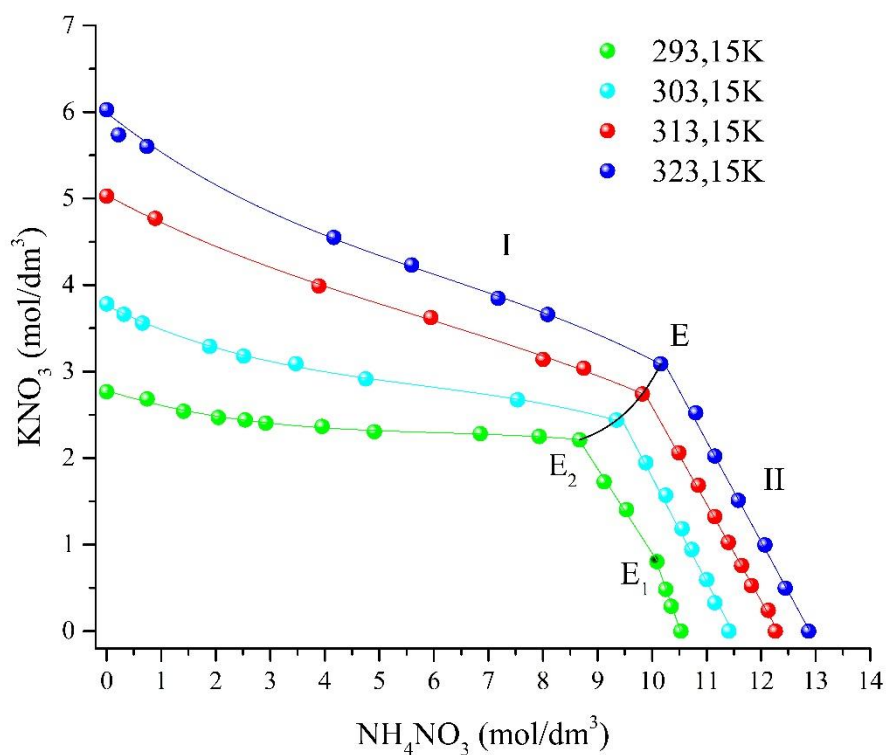
Dla temperatury 293,15K przebieg izotermy rozpuszczalności jest inny. Izoterma składa się z trzech gałęzi odpowiednio: (I) – roztwory równowagowe z fazą stałą w postaci azotanu(V) amonu. (II) – roztwory równowagowe z fazą stałą w postaci azotanu(V) potasu oraz odcinek między punktami E_1 i E_2 – roztwory równowagowe nasycone solą podwójną.

Analiza składu roztworów eutonicznych (E_2 dla 293,15K oraz E dla 303,15K, 313,15K, 323,15K) dla rosnących wartości temperatur wskazuje na liniowy wzrost stężenia azotanu(V) potasu oraz azotanu(V) amonu. Punkty te leżą na jednej krzywej, którą opisać można równaniem (65), gdzie stężenie wyrażone jest w mol/dm^3 .

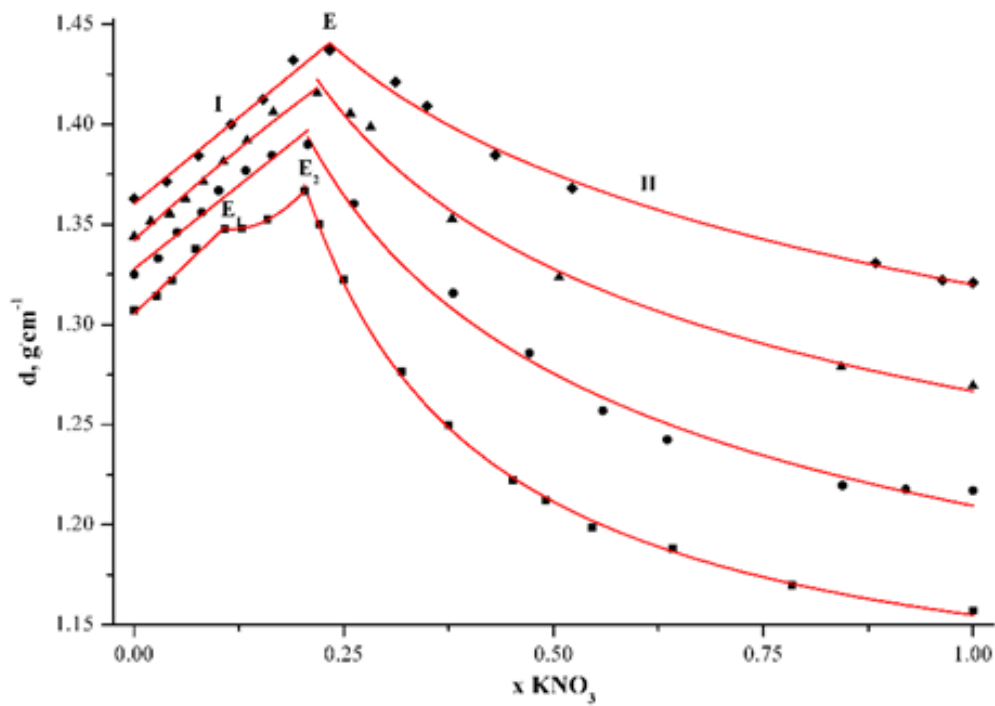
$$C_{\text{KNO}_3} = 2,0177 + (9,05 \cdot 10^{-6} \cdot e^{(1,1498 \cdot C_{\text{NH}_4\text{NO}_3})}) \quad R^2 = 0,9999 \quad (65)$$



Wykres 11. Wycinek politermy rozpuszczalności dla układu $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatury 293,15-323,15 K



Wykres 12. Wycinek politermy rozpuszczalności dla układu $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatury 293,15-323,15K w rzucie na płaszczyznę



Wykres 13. Wykres zależności gęstości badanych roztworów w funkcji ułamka molowego KNO_3 [102]

Analogicznie jak w przypadku poprzedniego układu, sporządzono wykres zależności zmian gęstości roztworów w funkcji ułamka molowego azotanu(V) potasu (Wykres 13), aby sprawdzić czy w badanym układzie nie tworzą się nowe fazy stałe. Wraz ze wzrostem temperatury roztwory nasycone względem KNO_3 wykazują liniowy wzrost zmian gęstości, natomiast gęstości roztworów nasyconych NH_4NO_3 maleją dynamicznie wraz z obniżaniem stężenia KNO_3 . Dla wykresów sporządzonych dla temperatur 303,15K, 313,15K oraz 323,15K występuje jeden punkt nieciągłości odpowiadający punktowi eutonicznemu pozostającemu w równowadze z azotanem(V) amonu i potasu w fazie stałej. W temperaturze 293,15 K obserwujemy dwa punkty nieciągłości funkcji, co świadczy o tworzeniu się nowej fazy stałej soli mieszanej KNO_3 oraz NH_4NO_3 . Porównanie uzyskanych wyników z danymi literaturowymi i ocena statystyczna znajduje się w Załączniku 3.

W celu potwierdzenia obecności nowej soli w układzie przeprowadzono także analizę rentgenograficzną (Rysunek 25). Analiza XRD potwierdziła występowanie nowej fazy stałej, której dyfraktogram zasadniczo różni się od tych zarejestrowanych dla czystych soli oraz ich mieszaniny.

W celu ustalenia składu ilościowego powstałej soli mieszanej przeprowadzono analizę chemiczną obejmującą wyznaczenie stężenia poszczególnych jonów w roztworze powstałym poprzez rozpuszczenie próbki analitycznej badanej fazy stałej. Uzyskany skład stechiometryczny roztworu stałego ma postać $\text{K}_{0,271}(\text{NH}_4)_{0,729}\text{NO}_3$.

Następnie obliczono objętość komórki elementarnej zgodnie z równaniem (66) dla zakresu ułamka molowego $X_{\text{NH}_4\text{NO}_3} = 0,667-0,933$ w fazie stałej [104]:

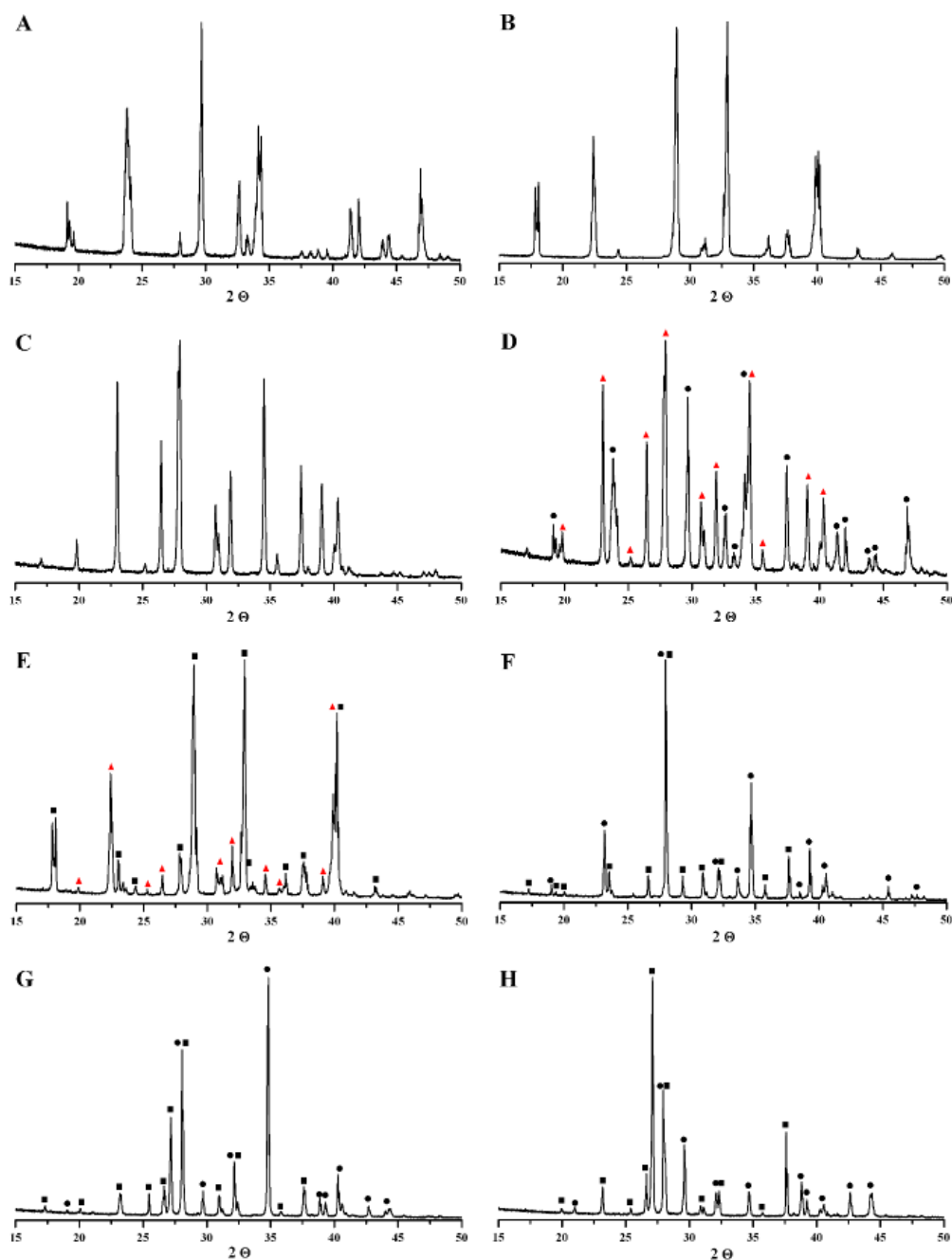
$$V = 35,6806 \cdot x_{\text{NH}_4\text{NO}_3} + 287,093 \quad (66)$$

gdzie:

V – objętość komórki elementarnej [$\text{\AA}^3$],

$x_{\text{NH}_4\text{NO}_3}$ – stężenie NH_4NO_3 uzyskane metodą chemiczną [ułamek molowy].

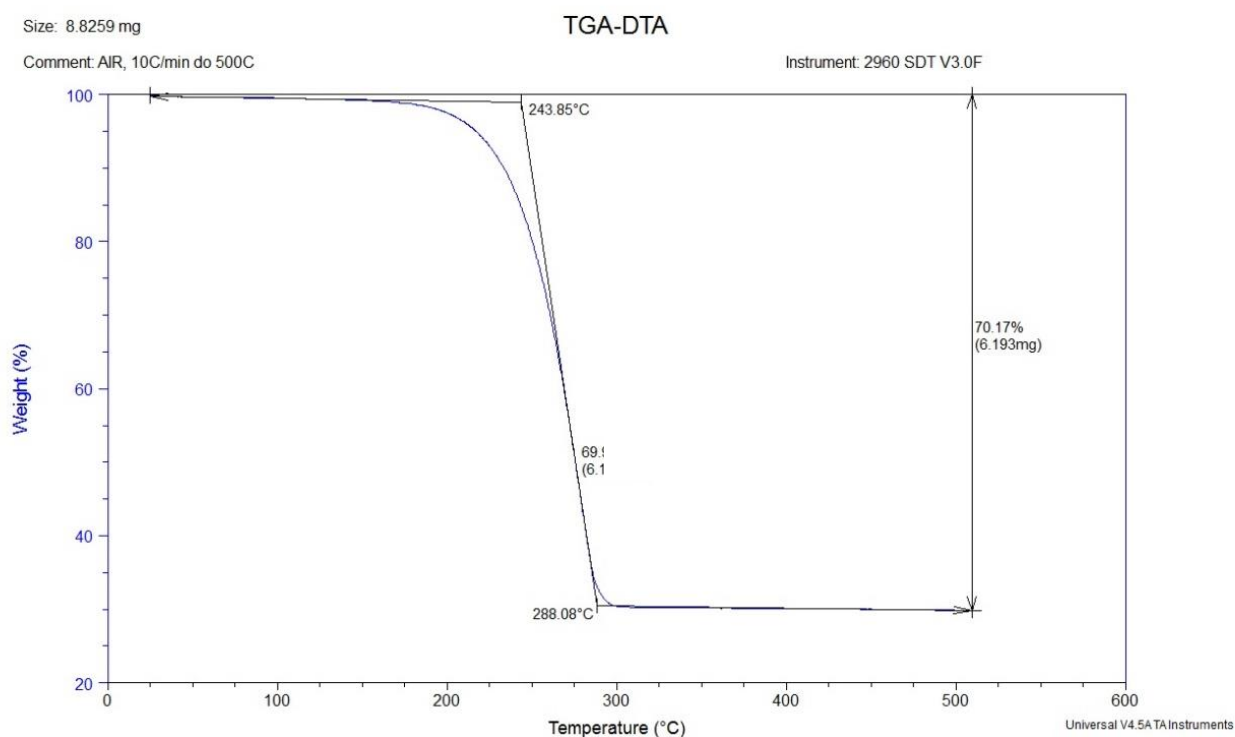
Wynik uzyskany dla badanej próbki soli mieszanej wyniósł $313,1 \text{ \AA}^3$ i mieści się w założonym przedziale od $310,8 \text{ \AA}^3$ do $319,9 \text{ \AA}^3$ dla fazy stałej o wzorze $\text{K}_{0,33}(\text{NH}_4)_{0,66}\text{NO}_3$ [104].



Rysunek 25. Dyfraktogramy faz stałych: (A) dla czystego KNO_3 ; (B) dla czystego NH_4NO_3 ; (C) próbka roztworu stałego w temperaturze 293,15K gałąź E_1 - E_2 ; (D) próbka E_2 roztworu stałego i KNO_3 w fazie stałej w temperaturze 293,15K; (E) próbka E_1 roztworu stałego i NH_4NO_3 w fazie stałej w temperaturze 293,15K; (F) dla punktu eutonicznego w temperaturze 303,15K; (G) dla punktu eutonicznego w temperaturze 313,15K; (H) dla punktu eutonicznego w temperaturze 323,15K.

●, KNO_3 ; ■, NH_4NO_3 ; ▲, roztwór stały KNO_3 oraz NH_4NO_3 [101]

Analizę termiczną przeprowadzono w zakresie temperatury 300,65-782,25K z szybkością grzania 10 K/min w atmosferze powietrza. Czysty azotan(V) amonu zaczyna rozkładać się w temperaturze około 443K a kończy przy około 563K w zależności od wielkości próbki [81]. Na podstawie zarejestrowanej krzywej TG (Rysunek 26) obliczono skład stechiometryczny próbki soli mieszanej o wzorze sumarycznym: $K_{0,252}(NH_4)_{0,748}NO_3$.



Rysunek 26. Krzywa termograwimetryczna rozkładu soli mieszanej utworzonej w badanym układzie w temperaturze 293,15K

10.3. Izotermy rozpuszczalności układu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatury 293,15-323,15K

Znajomość szczegółowego przebiegu izoterm rozpuszczalności w zakresie temperatury 293,15-323,15K układów trójskładnikowych o wspólnym jonie:



pozwoiliła na wyznaczenie punktów eutonicznych niezbędnych do konstrukcji wykresu dla czteroskładnikowego układu par soli wymiennych $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w rzucie ukośnym na płaszczyznę według Jänecke'go.

Uzyskane dane eksperymentalne przedstawiono w Tabelach 7-10. Zaprezentowano w nich gęstości roztworów równowagowych w g/cm^3 , stężenia jonów amonu, potasu, metawanadanowych(V), azotanowych(V) w mol/dm^3 , jak również skład fazy stałej dla poszczególnych roztworów. Stężenie jonów azotanowych(V) w roztworach równowagowych obliczono na podstawie stężenia pozostałych jonów w roztworze zgodnie z równaniem (67):

$$[\text{NO}_3^-] = [\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+] - [\text{VO}_3^-] \quad (67)$$

W celu sprawdzenia poprawności obliczeń dla niektórych próbek roztworów równowagowych przeprowadzono oznaczenie stężenia jonów azotanowych(V) metodą wagową poprzez wytrącanie z nitronem. Wartości ułamków molowych jonów metawanadanowych(V) oraz potasowych posłużyły do wykreślenia izoterm rozpuszczalności dla układu par soli wymiennych. Wartości ułamków molowych obliczone zostały zgodnie z równaniami (68) bez uwzględniania w obliczeniach ilości rozpuszczalnika.

$$X_{\text{K}^+} = \frac{[\text{K}^+]}{[\text{K}^+] + [\text{NH}_4^+]} \quad X_{\text{VO}_3^-} = \frac{[\text{NO}_3^-]}{[\text{NO}_3^-] + [\text{VO}_3^-]} \quad (68)$$

Tabela 7. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$
dla temperatury 293,15K [77]

d (g/cm ³)		C (mol/dm ³)				X		Skład fazy stałej
		K ⁺	NH ₄ ⁺	VO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	VO ₃ ⁻	
Krzywa E ₁ -P _{2A}								
1,305 ⁽⁷⁾	E ₁	0,000	10,531	1,6·10 ⁻⁵	10,531	0,000	2·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3146		0,272	10,866	2,4·10 ⁻⁵	11,138	0,024	2·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3231		0,469	10,699	3,6·10 ⁻⁵	11,168	0,042	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3281		0,667	10,500	3,8·10 ⁻⁵	11,167	0,060	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3442		1,159	10,145	2,2·10 ⁻⁵	11,303	0,103	2·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3410	P _{2A}	1,260	9,959	3,1·10 ⁻⁵	11,219	0,112	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃ ·2NH ₄ NO ₃
Krzywa P _{2A} -P _{2B}								
1,3410	P _{2A}	1,260	9,959	3,1·10 ⁻⁵	11,219	0,112	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃ ·2NH ₄ NO ₃
1,3637	P _{2B}	1,942	8,816	3,3·10 ⁻⁵	10,758	0,181	3·10 ⁻⁶	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃ ·2NH ₄ NO ₃
Krzywa E _{2A} -P _{2A}								
1,3380 ⁽²⁰⁾	E _{2A}	0,802	10,09	0,0·10 ⁻⁵	10,895	0,073	0·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , KNO ₃ ·2NH ₄ NO ₃
1,3410	P _{2A}	1,260	9,959	3,1·10 ⁻⁵	11,219	0,112	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃ ·2NH ₄ NO ₃
Krzywa E _{2B} -P _{2B}								
1,3673 ⁽²⁰⁾	E _{2B}	2,210	8,670	0,0·10 ⁻⁵	10,883	0,233	0·10 ⁻⁶	KNO ₃ , KNO ₃ ·2NH ₄ NO ₃
1,3637	P _{2B}	1,942	8,816	3,3·10 ⁻⁵	10,758	0,181	3·10 ⁻⁶	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃ ·2NH ₄ NO ₃
Krzywa P _{2B} -P ₁								
1,3637	P _{2B}	1,942	8,816	3,3·10 ⁻⁵	10,758	0,181	3·10 ⁻⁶	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃ ·2NH ₄ NO ₃
1,2181		2,312	2,769	1,05·10 ⁻⁴	5,080	0,455	2,1·10 ⁻⁵	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,1872		2,396	1,652	3,42·10 ⁻⁴	4,047	0,592	8,4·10 ⁻⁵	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,1752		2,466	0,938	1,44·10 ⁻³	3,403	0,724	4,2·10 ⁻⁵	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,1728		2,507	0,644	3,52·10 ⁻³	3,147	0,796	1,12·10 ⁻³	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

d (g/cm ³)	C (mol/dm ³)				X		Skład fazy stałej
	K ⁺	NH ₄ ⁺	VO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	VO ₃ ⁻	
1,1702	2,504	0,561	6,37·10 ⁻³	3,059	0,817	2,08·10 ⁻³	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,1664	2,698	0,249	4,03·10 ⁻²	2,907	0,915	1,37·10 ⁻²	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,1700 P ₁	2,746	0,068	5,30·10 ⁻²	2,761	0,976	1,91·10 ⁻²	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
Krzywa E₃-P₁							
1,1679 ⁽⁹⁾ E ₃	2,935	0,000	0,0655	2,869	1,000	0,022	KNO ₃ , KVO ₃
1,1663	2,6305	0,012	0,0559	2,586	0,996	0,021	KNO ₃ , KVO ₃
1,1667	2,598	0,011	0,0521	2,557	0,996	0,020	KNO ₃ , KVO ₃
1,1651	2,690	0,014	0,0530	2,651	0,995	0,020	KNO ₃ , KVO ₃
1,1700 P ₁	2,746	0,068	0,0538	2,761	0,976	0,019	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
Krzywa E₄-P₁							
1,064 ⁽¹⁰⁾ E ₄	0,569	0,097	0,6660	0,000	0,854	1,000	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,0587	0,685	0,118	0,3846	0,418	0,853	0,479	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,0719	0,818	0,132	0,2263	0,723	0,862	0,238	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,0884	0,933	0,138	0,1530	0,918	0,871	0,143	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,1043	1,341	0,143	0,1099	1,374	0,903	0,070	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,1259	1,727	0,120	0,0812	1,766	0,935	0,044	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,1700 P ₁	2,746	0,068	0,0538	2,761	0,976	0,019	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃

Tabela 8. Rozpuszczalność soli w układzie $NH_4NO_3 + KVO_3 + NH_4VO_3 + KNO_3 + H_2O$
dla temperatury 303,15K

d (g/cm³)		C (mol/dm³)				X		Skład fazy stałej
		K ⁺	NH ₄ ⁺	VO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	VO ₃ ⁻	K ⁺	
Krzywa E ₁ -P ₂								
1,325 ⁽⁷⁾	E ₁	0,000	11,425	2,3·10 ⁻⁵	11,425	2·10 ⁻⁶	0,000	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3347		0,059	11,430	3,8·10 ⁻⁵	11,489	3·10 ⁻⁶	0,005	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3338		0,118	11,310	4,0·10 ⁻⁵	11,428	3·10 ⁻⁶	0,010	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3219		0,577	10,910	3,4·10 ⁻⁵	11,487	3·10 ⁻⁶	0,050	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3426		0,656	11,030	4,2·10 ⁻⁵	11,686	3·10 ⁻⁶	0,056	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3432		0,750	10,990	3,7·10 ⁻⁵	11,740	3·10 ⁻⁶	0,064	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3860	P ₂	1,086	7,889	3,8·10 ⁻⁵	8,975	4·10 ⁻⁶	0,121	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃
Krzywa E ₂ -P ₂								
1,380 ⁽²⁰⁾	E ₂	2,536	9,270	0,0·10 ⁻⁵	11,805	0·10 ⁻⁶	0,215	NH ₄ NO ₃ , KNO ₃
1,3860	P ₂	1,086	7,889	3,8·10 ⁻⁵	8,9751	4·10 ⁻⁶	0,121	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃
Krzywa P ₁ -P ₂								
1,2221	P ₁	3,167	0,064	6,08·10 ⁻²	3,171	1,88·10 ⁻²	0,980	NH ₄ NO ₃ ,NH ₄ VO ₃ , KNO ₃
1,2290		3,085	0,090	5,18·10 ⁻²	3,124	1,63·10 ⁻²	0,969	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2303		3,085	0,100	5,10·10 ⁻²	3,096	1,62·10 ⁻²	0,968	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2298		3,080	0,102	3,96·10 ⁻²	3,127	1,25·10 ⁻²	0,950	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2300		3,059	0,161	1,70·10 ⁻²	3,334	5,07·10 ⁻³	0,897	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2339		3,059	0,352	8,14·10 ⁻³	3,557	2,28·10 ⁻³	0,846	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2384		2,999	0,546	5,69·10 ⁻³	3,604	1,58·10 ⁻³	0,814	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2474		2,919	0,669	9,19·10 ⁻⁴	4,153	2,21·10 ⁻⁴	0,679	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2511		2,833	1,341	4,48·10 ⁻⁴	4,699	1,06·10 ⁻⁴	0,609	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2643		2,665	1,710	1,56·10 ⁻⁴	5,235	3,0·10 ⁻⁵	0,466	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2715		2,441	2,795	1,16·10 ⁻⁴	5,421	2,2·10 ⁻⁵	0,438	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2788		2,374	3,047	9,2·10 ⁻⁵	5,873	1,6·10 ⁻⁵	0,376	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3860	P ₂	1,086	7,889	3,8·10 ⁻⁵	8,975	4·10 ⁻⁶	0,121	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
Krzywa E ₃ -P ₁								

d (g/cm ³)		C (mol/dm ³)				X		Skład fazy stałej
		K ⁺	NH ₄ ⁺	VO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	VO ₃ ⁻	K ⁺	
1,2225 ⁽⁹⁾	E ₃	3,850	0,000	0,065	3,785	0,017	1,000	KNO ₃ , KVO ₃
1,2226		3,604	0,021	0,065	3,560	0,018	0,994	KNO ₃ , KVO ₃
1,2226		3,310	0,039	0,062	3,286	0,019	0,988	KNO ₃ , KVO ₃
1,2223		3,289	0,047	0,062	3,274	0,019	0,986	KNO ₃ , KVO ₃
1,2221	P ₁	3,167	0,064	0,061	3,171	0,019	0,980	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
Krzywa E₄-P₁								
1.083 ⁽¹⁰⁾	E ₄	0,778	0,144	0,922	0,000	1,000	0,844	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1.0704		0,821	0,143	0,706	0,259	0,731	0,851	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1.0772		0,826	0,143	0,503	0,466	0,519	0,853	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1.0961		1,083	0,141	0,149	1,075	0,122	0,885	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1.1195		2,225	0,124	0,081	2,268	0,034	0,947	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,1363		3,399	0,117	0,071	3,445	0,020	0,967	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,2221	P ₁	3,167	0,064	0,061	3,1706	0,019	0,980	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃

Tabela 9. Rozpuszczalność soli w układzie $NH_4NO_3 + KVO_3 + NH_4VO_3 + KNO_3 + H_2O$
dla temperatury 313,15K [77]

d (g/cm³)		C (mol/dm³)				X		Skład fazy stałej
		K ⁺	NH ₄ ⁺	VO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	VO ₃ ⁻	
Krzywa E ₁ -P ₂								
1,343 ⁽⁷⁾	E ₁	0,000	12,307	3,3·10 ⁻⁵	12,307	0,000	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3528		0,236	12,381	3,7·10 ⁻⁵	12,618	0,019	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3619		0,486	11,915	4,7·10 ⁻⁵	12,401	0,039	4·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3681		0,618	11,649	7,1·10 ⁻⁵	12,266	0,050	6·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3758		0,928	11,390	4,9·10 ⁻⁵	12,319	0,075	4·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3827		1,091	11,170	4,2·10 ⁻⁵	12,262	0,089	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,4019	P ₂	1,749	10,525	5,1·10 ⁻⁵	12,274	0,142	4·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃
Krzywa E ₂ -P ₂								
1,412 ⁽²⁰⁾	E ₂	2,741	9,822	0,0·10 ⁻⁵	12,639	0,218	0·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , KNO ₃
1,4019	P ₂	1,749	10,525	5,1·10 ⁻⁵	12,274	0,142	4·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃
Krzywa P ₁ -P ₂								
1,4019	P ₂	1,749	10,525	5,1·10 ⁻⁵	12,274	0,142	4·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃
1,3440		3,457	5,151	2,05·10 ⁻⁴	8,608	0,402	2,4·10 ⁻⁵	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3261		3,619	4,112	2,55·10 ⁻⁴	7,731	0,468	3,3·10 ⁻⁵	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3080		3,955	2,976	4,51·10 ⁻⁴	6,931	0,571	6,5·10 ⁻⁵	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2856		4,106	1,726	1,21·10 ⁻³	5,831	0,704	2,07·10 ⁻⁴	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2847		3,905	1,399	1,64·10 ⁻³	5,302	0,736	3,09·10 ⁻⁴	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2819		3,992	1,049	5,15·10 ⁻³	5,036	0,792	1,02·10 ⁻³	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2822		4,004	0,799	8,68·10 ⁻³	4,794	0,834	1,81·10 ⁻³	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2782		4,094	0,432	2,07·10 ⁻²	4,505	0,905	4,46·10 ⁻³	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2791		4,084	0,224	3,62·10 ⁻²	4,272	0,948	8,40·10 ⁻³	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,2794	P ₁	4,118	0,054	0,063	4,109	0,987	0,015	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
Krzywa E ₃ -P ₁								
1,2727 ⁽⁹⁾	E ₃	5,063	0,000	0,063	5,001	1,000	0,012	KNO ₃ , KVO ₃
1,2737		4,502	0,052	0,06	4,493	0,989	0,013	KNO ₃ , KVO ₃
1,2731		4,447	0,012	0,058	4,493	0,997	0,013	KNO ₃ , KVO ₃

d (g/cm ³)		C (mol/dm ³)				X		Skład fazy stałej
		K ⁺	NH ₄ ⁺	VO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	VO ₃ ⁻	
1,2771		4,416	0,024	0,059	4,482	0,995	0,013	KNO ₃ , KVO ₃
1,2794	P ₁	4,118	0,054	0,063	4,109	0,987	0,015	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
Krzywa E₄-P₁								
1,12 ⁽¹⁰⁾	E ₄	1,085	0,222	1,307	0,000	0,83	1,000	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,0979		1,023	0,200	0,979	0,238	0,836	0,804	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,0999		1,102	0,218	0,746	0,574	0,835	0,565	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,1001		1,330	0,259	0,523	1,066	0,837	0,329	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,1452		2,152	0,250	0,235	2,117	0,896	0,119	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,1723		2,677	0,211	0,164	2,723	0,927	0,057	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,2037		3,154	0,195	0,122	3,226	0,942	0,037	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,2777		4,694	0,172	0,132	4,734	0,965	0,027	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,2794	P ₁	4,118	0,054	0,063	4,109	0,987	0,015	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃

Tabela 10. Rozpuszczalność soli w układzie $NH_4NO_3 + KVO_3 + NH_4VO_3 + KNO_3 + H_2O$ dla temperatury 323,15K

d (g/cm ³)		C (mol/dm ³)				X		Skład fazy stałej
		K ⁺	NH ₄ ⁺	VO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	VO ₃ ⁻	
Krzywa E ₁ -P ₂								
1,362 ⁽⁷⁾	E ₁	0,000	12,949	4,2·10 ⁻⁵	12,949	0,000	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3348		0,269	12,275	4,6·10 ⁻⁵	12,544	0,0215	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3384		0,419	12,179	3,8·10 ⁻⁵	12,598	0,0332	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3488		0,746	12,009	5,4·10 ⁻⁵	12,754	0,0585	4·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3671		1,080	11,949	4,0·10 ⁻⁵	13,029	0,0829	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,4258		1,999	11,909	4,7·10 ⁻⁵	13,908	0,1438	3·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,4443	P ₂	2,312	11,870	5,3·10 ⁻⁵	14,183	0,1630	4·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃
Krzywa E ₂ -P ₂								
1,412 ⁽²⁰⁾	E ₂	3,089	10,160	0,0·10 ⁻⁵	13,249	0,233	0·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , KNO ₃
1,4443	P ₂	2,312	11,870	5,3·10 ⁻⁵	14,183	0,163	4·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KNO ₃
Krzywa P ₁ -P ₂								
1,4443	P ₂	2,312	11,870	5,3·10 ⁻⁵	14,183	0,163	4·10 ⁻⁶	NH ₄ NO ₃ ,NH ₄ VO ₃ , KNO ₃
1,4064		2,565	4,612	8,47·10 ⁻⁵	7,177	0,357	1,2·10 ⁻⁵	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3759		3,966	4,033	2,14·10 ⁻⁴	7,999	0,496	2,7·10 ⁻⁵	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3669		4,143	2,821	9,10·10 ⁻⁴	6,963	0,595	1,3·10 ⁻⁵	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3569		4,276	1,199	4,17·10 ⁻³	5,471	0,781	7,6·10 ⁻⁴	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3552		4,316	0,990	6,77·10 ⁻³	5,299	0,813	1,3·10 ⁻⁴	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3516		4,449	0,773	1,17·10 ⁻²	5,210	0,852	2,2·10 ⁻³	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3464		4,615	0,362	2,86·10 ⁻²	4,948	0,927	5,75·10 ⁻³	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3397		4,899	0,113	5,39·10 ⁻²	4,958	0,977	1,07·10 ⁻³	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃
1,3375	P ₁	4,997	0,048	7,04·10 ⁻²	4,975	0,990	1,39·10 ⁻²	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
Krzywa E ₃ -P ₁								
1,3298 ⁽⁹⁾	E ₃	6,065	0,000	0,062	6,003	1,000	0,0102	KNO ₃ , KVO ₃
1,3310		5,857	0,010	0,060	5,807	0,998	0,0103	KNO ₃ , KVO ₃
1,3320		5,720	0,027	0,063	5,684	0,995	0,0110	KNO ₃ , KVO ₃

d (g/cm ³)		C (mol/dm ³)				X		Skład fazy stałej
		K ⁺	NH ₄ ⁺	VO ₃ ⁻	NO ₃ ⁻	K ⁺	VO ₃ ⁻	
1,3342		5,374	0,030	0,063	5,340	0,994	0,0117	KNO ₃ , KVO ₃
1,3359		5,182	0,030	0,069	5,143	0,994	0,0132	KNO ₃ , KVO ₃
1,3375	P ₁	4,997	0,048	0,070	4,975	0,990	0,0139	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
Krzywa E₄-P₁								
1,66 ⁽¹⁰⁾	E ₄	1,543	0,341	1,884	0,000	0,819	1,000	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,6236		1,545	0,339	1,770	0,114	0,820	0,939	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,6022		1,547	0,322	0,978	0,891	0,828	0,523	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,5569		1,539	0,253	0,317	1,474	0,859	0,177	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,5325		2,155	0,230	0,148	2,236	0,904	0,062	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,3769		4,165	0,124	0,075	4,214	0,971	0,018	NH ₄ VO ₃ , KVO ₃
1,3375	P ₁	4,997	0,048	0,070	4,975	0,990	0,014	KNO ₃ , NH ₄ VO ₃ , KVO ₃

Na podstawie obliczonych ułamków molowych jonów potasowych oraz metawanadanych(V) (Tabele 7-10) wykreślono izotermy pięcioskładnikowego układu par soli wymiennych $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ czterech temperatur odpowiednio: 293,15K – Wykres 14, 303,15K – Wykres 15, 313,15K – Wykres 16, 323,15K – Wykres 17. Naroża kwadratu reprezentują roztwory nasycone odpowiednimi czystymi solami, natomiast boki kwadratu odpowiadają układom trójskładnikowym soli o wspólnym jonie. Roztwory oznaczone jako E są punktami eutonicznymi odpowiednich układów trójskładnikowych:

- E_1 : $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [102],
- E_{2A} , E_{2B} (293,15K) oraz E_2 (313,15K): $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [101],
- E_3 : $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [91],
- E_4 : $\text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [92].

Punkty P_1 oraz P_2 , (303,15-323,15K) P_{2A} (293,15K), P_{2B} (293,15K) reprezentują skład roztworów pozostających w równowadze z trzema solami. Występowanie w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 293,15K soli mieszanej implikuje otrzymanie trzech punktów potrójnych na wykresie izotermy układu czteroskładnikowego dla tej temperatury. Dlatego wykres ten zostanie omówiony osobno w rozdziale 10.3.1.

10.3.1. Izoterma rozpuszczalności układu

$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 293,15K

Roztwory reprezentowane przez punkty potrójne, pozostają w równowadze z następującymi solami w fazie stałej:

- punkt P_{2A} : azotan(V) amonu, sól mieszana oraz metawanadan(V) amonu,
- punkt P_{2B} : azotan(V) potasu, sól mieszana oraz metawanadan(V) amonu,
- punkt P_1 : metawanadan(V) amonu, azotan(V) potasu oraz metawanadan(V) potasu.

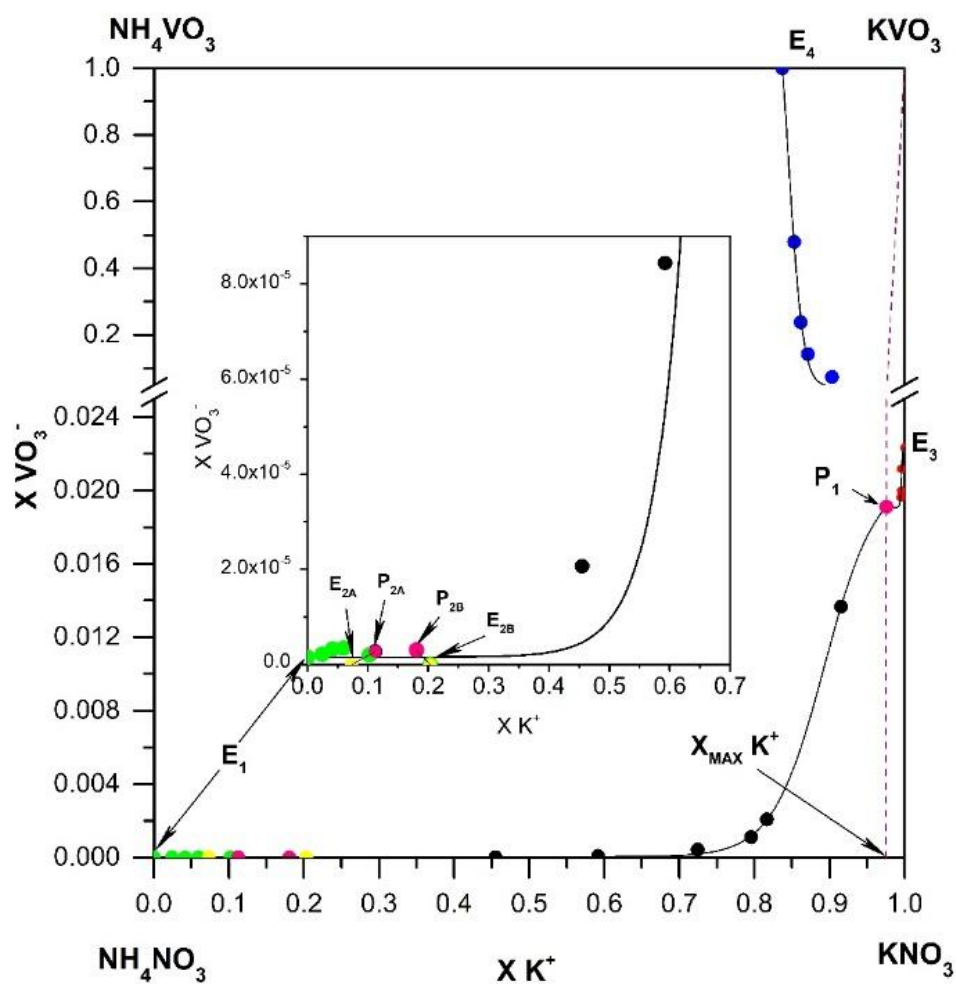
Punkty znajdujące się w polu trójkąta, którego naroża stanowią roztwory czystych soli NH_4VO_3 , NH_4NO_3 oraz KNO_3 wykazują identyczny skład jakościowy. Skład fazy stałej reprezentowanej przez punkt P_1 oraz roztworu nad nim nie jest jakościowo identyczny, co czyni go roztworem niekongruentnie nasyconym. Natomiast punkty P_{2A} oraz P_{2B} są roztworami kongruentnie nasyconymi, ponieważ skład fazy stałej i roztworu jest identyczny. Izoterma znajdująca się na Wykresie 14 dla temperatury 293,15K została podzielona siedmioma krzywymi reprezentującymi roztwory nasycone dwiema solami pozostającymi w równowadze z nimi w fazie stałej.

Krzywa E_1 - P_{2A} , odpowiada roztworom pozostającym w równowadze z azotanem(V) amonu oraz metawanadanem(V) amonu w fazie stałej. Krzywą E_{2A} - P_{2A} reprezentują punkty nasycone azotanem(V) amonu oraz solą mieszaną w fazie stałej, natomiast krzywą E_{2B} - P_{2B} punkty nasycone azotanem(V) potasu oraz solą mieszaną w fazie stałej. Krzywa P_{2A} - P_{2B} odzwierciedla roztwory nasycone solą podwójną o wzorze $\text{KNO}_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3$ oraz metawanadanem(V) amonu w fazie stałej. Krzywa łącząca punkty potrójne P_1 - P_{2B} przedstawia roztwory nasycone przez parę soli trwałych w badanym układzie: metawanadan(V) amonu oraz azotan(V) potasu. Krzywa E_3 - P_1 rozgranicza pola krystalizacji azotanu(V) potasu oraz metawanadanu(V) potasu, co implikuje występowanie tych soli w fazie stałej roztworów znajdujących się na omawianej krzywej. Krzywa E_4 - P_1 reprezentuje punkty nasycone metawanadanem(V) amonu oraz metawanadanem(V) potasu.

Na wykresie wyróżnić można pięć płaszczyzn krystalizacji poszczególnych składników układu. Największe pole krystalizacji ograniczone punktami: E_1 , P_{2A} , P_{2B} , P_1 , E_4 oraz narożem wykresu wykazuje NH_4VO_3 , co świadczy o jego najniższej rozpuszczalności spośród wszystkich składników układu. Malejący szereg wartości

poszczególnych pól krystalizacji przedstawia się następująco: $KVO_3 > KNO_3 > NH_4NO_3 >$ sól mieszana. Parę soli trwałych w badanym układzie soli wymiennych tworzą NH_4VO_3 oraz KNO_3 , ze względu na występowanie wspólnej granicy pól krystalizacji tych soli.

Proste wyznaczające maksymalne wartości wydajności procesu konwersji w badanej temperaturze zostały oznaczone na wykresach liniami przerywanymi. Linia wyprowadzona z wierzchołka oznaczonego jako KVO_3 , przechodząc przez punkt P_1 , przecina oś odciętych wyznaczając wartość ułamka molowego jonów potasowych $X_{MAX K^+}$. Maksymalna wartość wydajności reakcji konwersji jest równa wyznaczonej wartości ułamka molowego jonów potasowych pomnożonej przez 100%. Dla temperatury 293,15K wartość ta jest równa 97,53%.



Wykres 14. Rozpuszczalność soli $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3$ w wodzie dla temperatury 293,15K [77]

10.3.2. Izotermy rozpuszczalności układu **$\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 303,15K, 313,15K, 323,15K**

Zgodnie z regułą van't Hoffa parę soli trwałych czteroskładnikowego układu par soli wymiennych stanowi ta, która wykazuje niższą wartość iloczynów z rozpuszczalności soli dla odpowiedniej temperatury. Dla badanego układu iloczyny z rozpuszczalności par soli wymiennych dla poszczególniej temperatury zaprezentowano w Tabeli 11.

Tabela 11. Wartości iloczynów z rozpuszczalności dla par soli wymiennych

Para soli zwrotnych	Iloczyny rozpuszczalności		
	30,153K	313,15K	323,15K
NH_4NO_3 i KVO_3	24,4	45,3	77,2
NH_4VO_3 i KNO_3	0,34	0,70	1,26

Najniższą wartość iloczynu z rozpuszczalności w przypadku wszystkich analizowanych wartości temperatury ma para soli: metawanadan(V) amonu i azotan(V) potasu. Obliczenia potwierdzają, że para ta jest trwała w badanym układzie.

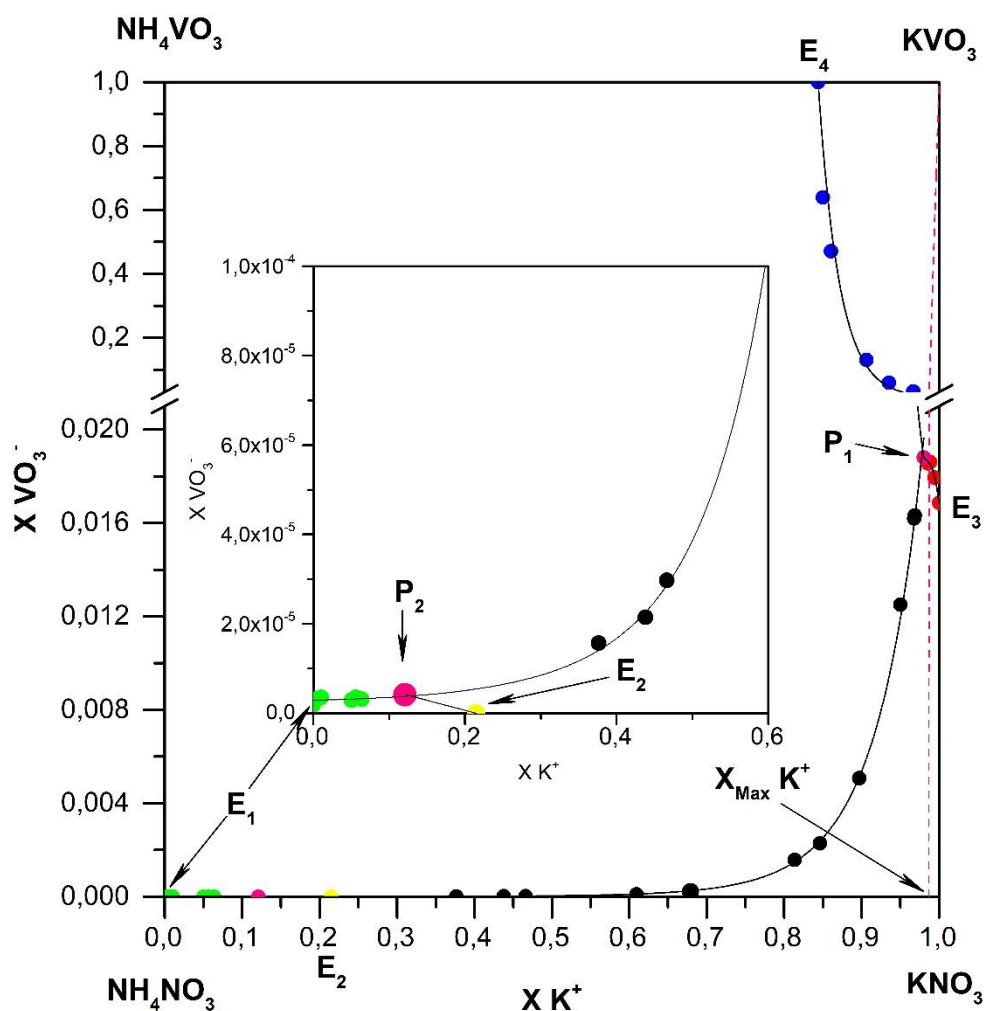
W punkcie P_1 roztwór znajduje się w równowadze z trzema solami w fazie stałej: NH_4VO_3 , KVO_3 , KNO_3 , natomiast w punkcie P_2 z NH_4VO_3 , NH_4NO_3 , KNO_3 . Skład roztworu odpowiadający punktowi P_2 jest identyczny ze składem fazy stałej, co świadczy o tym, że roztwór jest kongruentnie nasycony. Roztwór reprezentowany przez punkt P_1 jest niekongruentnie nasycony.

Na izotermach przedstawionych na Wykresach 15, 16, 17 wyróżnić można pięć gałęzi rozgraniczających płaszczyzny krystalizacji poszczególnych soli. Skład fazy stałej roztworów znajdujących się na tych krzywych pozostaje w równowadze z solami, których pola ograniczają. Krzywa E_1 - P_2 oddziela pola krystalizacji metawanadanu(V) amonu od azotanu(V) amonu. Krzywa E_2 - P_2 rozdziela pola krystalizacji azotanu(V) amonu od azotanu(V) potasu, natomiast krzywa E_3 - P_1 oddziela pola krystalizacji KNO_3 i KVO_3 .

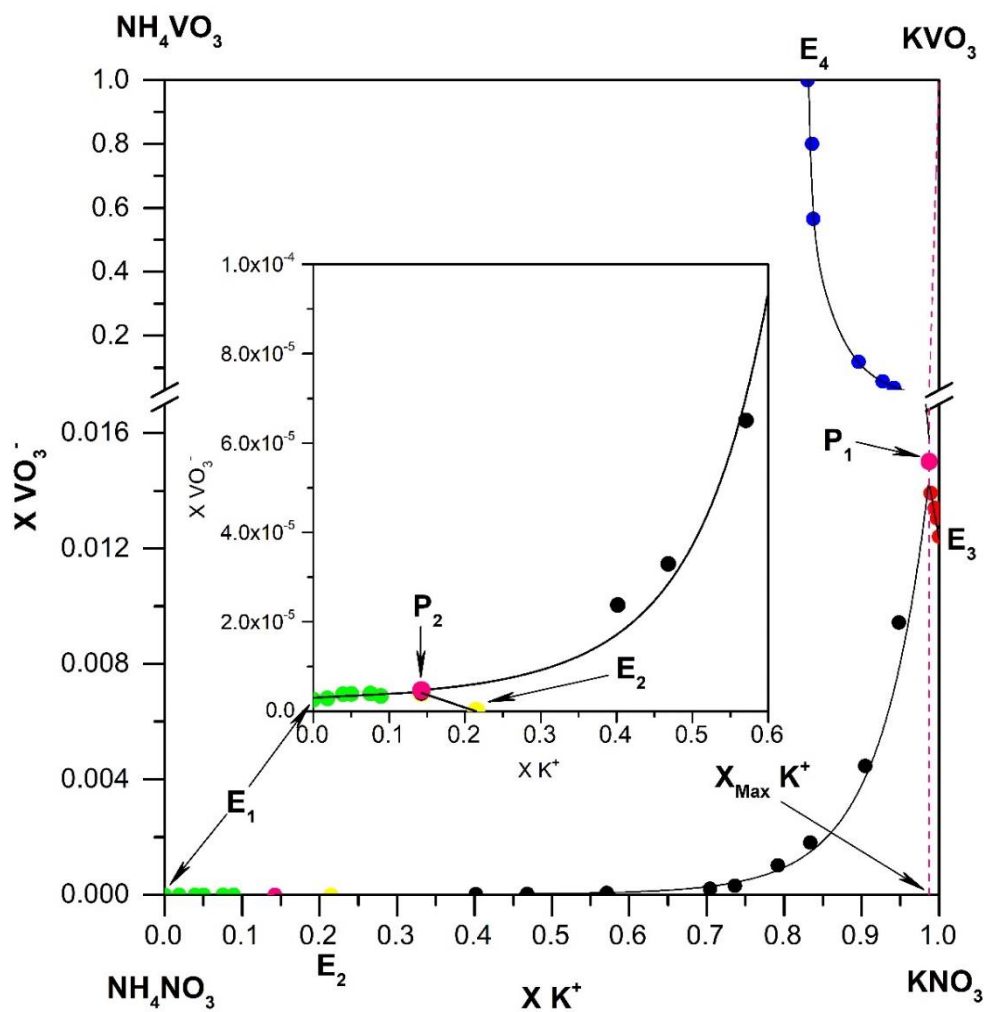
Krzywa P_1 - P_2 oddziela pola krystalizacji należących do stabilnej w układzie pary soli trwałych. Obszar krystalizacji azotanu(V) potasu oraz metawanadanu(V) amonu oddziela krzywa E_4 - P_1 .

Na wykresach izoterm wyróżnić można cztery pola krystalizacji poszczególnych składników układu. Największe pole krystalizacji ograniczone punktami E_1 , P_2 , P_1 , E_4 oraz narożem wykresu wykazuje NH_4VO_3 , co świadczy o jego najniższej rozpuszczalności wśród wszystkich składników układu. Malejący szereg wartości poszczególnych pól krystalizacji wykazują odpowiednio $KVO_3 > KNO_3 > NH_4NO_3$. Parę soli trwałych w badanym układzie soli wymiennych tworzą NH_4VO_3 oraz KNO_3 , ze względu na występowanie wspólnej granicy pól krystalizacji tych soli.

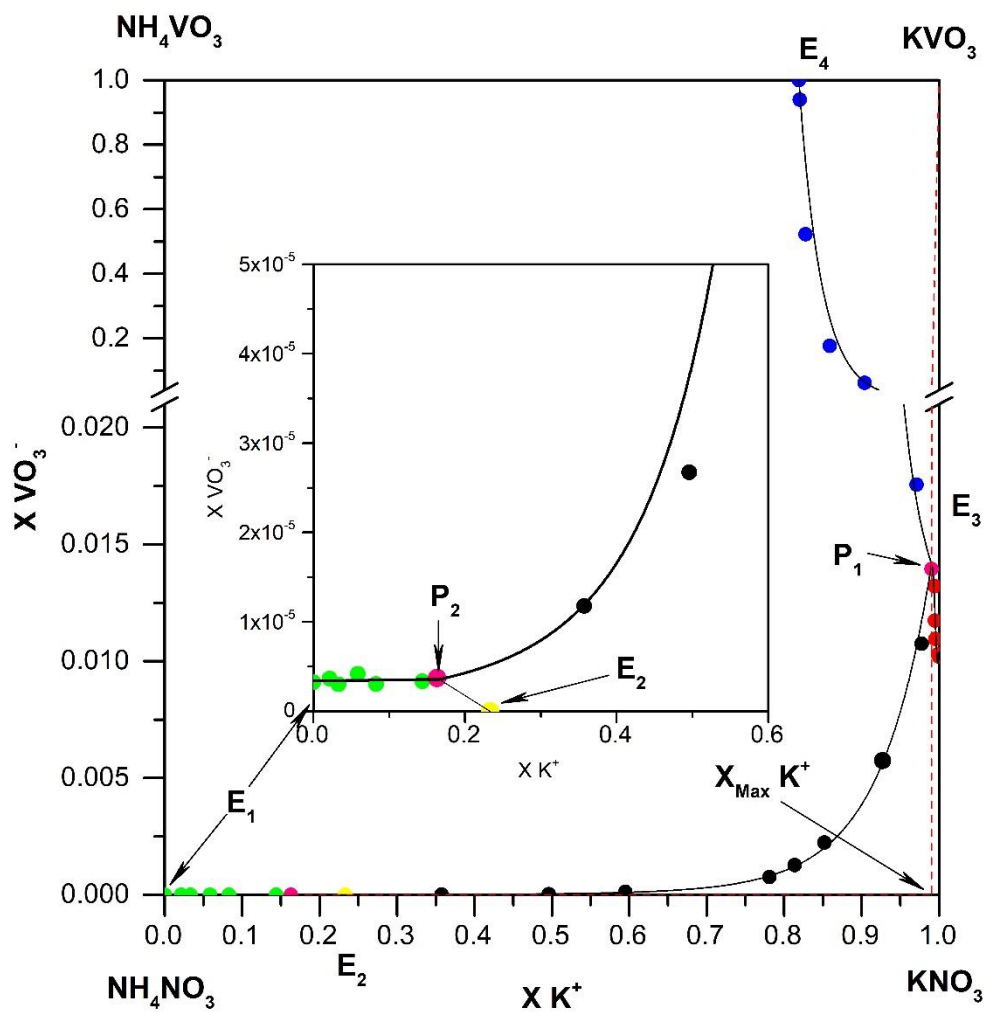
Maksymalna wartość wydajności reakcji konwersji jest równa wyznaczonej wartości ułamka molowego jonów potasowych pomnożonej przez 100%. Dla temperatur 303,15K, 313,15K, 323,15K wartości wydajności wynoszą odpowiednio: 97,97%, 98,69%, 99,03%. Analiza rentgenograficzna faz stałych dla punktów odpowiadających na wykresach punktem potrójnym potwierdziła ich skład jakościowy, co zaprezentowano na Rysunku 27.



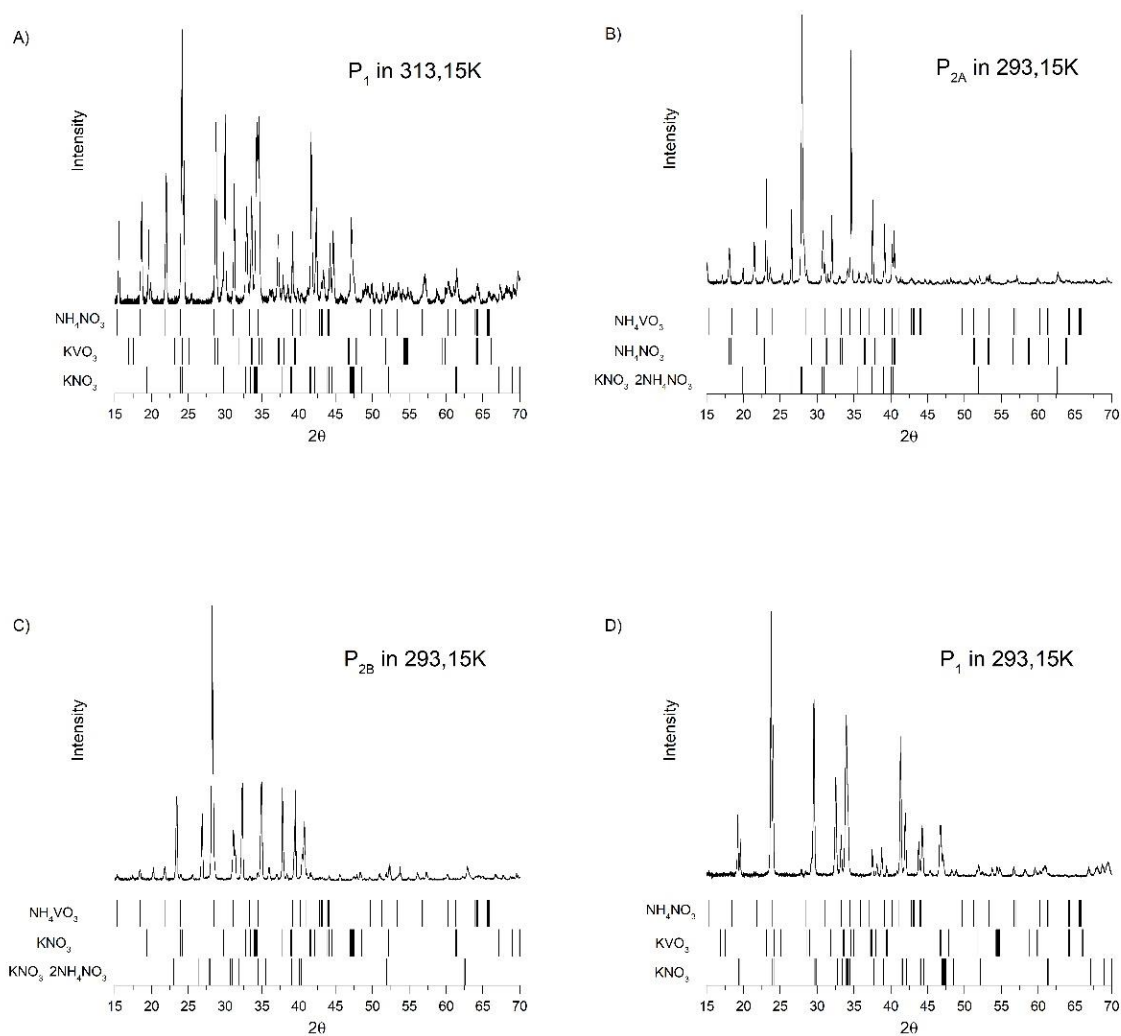
Wykres 15. Rozpuszczalność soli $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3$ w wodzie dla temperatury $303,15\text{K}$



Wykres 16. Rozpuszczalność soli $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3$ w wodzie dla temperatury 313,15K [77]



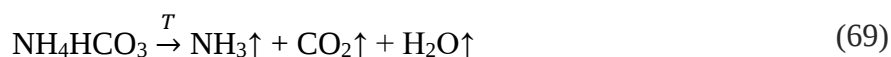
Wykres 17. Rozpuszczalność soli $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3$ w wodzie dla temperatury $323,15\text{K}$



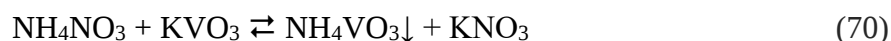
Rysunek 27. Dyfraktogramy dla fazy stałej: (A) faza stała dla punktu P_1 w 313,15K, (B) faza stała dla punktu P_{2A} w 293,15K, (C) faza stała dla punktu P_{2B} w 293,15 K oraz (D) faza stała dla punktu P_1 w 293,15K [77]

10.4. Założenia technologiczne krystalizacji metawanadanu(V) amonu z odpadów zawierających azotan(V) amonu

W metodzie Soda–Chlor–Saletra ług pozostający po filtracji NaHCO_3 zawiera (w przeliczeniu na suchą masę) około: 78,5% wag. azotanu(V) amonu, 14,5% wag. azotanu(V) sodu, 5,0% wag. wodorowęglanu amonu oraz około 2,0% wag. nieprzereagowanego chlorku sodu. Pierwszym etapem technologicznym jest dekarbonizacja termiczna ($\sim 333\text{K}$) wodorowęglanu amonu (Równanie 69), w wyniku której otrzymujemy strumień gazów zawierający amoniak, tlenek węgla(IV) oraz parę wodną. Gazy wchodzące w skład tego strumienia mogą zostać zawrócone do wstępnej amonizacji solanki.



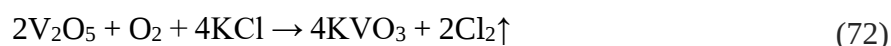
Następnie przeprowadza się proces konwersji azotanu(V) amonu do metawanadanu(V) amonu, przy pomocy metawanadanu(V) potasu, zgodnie z równaniem reakcji (70).



Osad trudno rozpuszczalnego metawanadanu(V) amonu zostaje odfiltrowany oraz skierowany do procesu kalcynacji w temperaturze początkowej 328K , przy której rozpoczyna się jego rozkład a kończy w 503K . Szybkość procesu jest zależna od szybkości usuwania otrzymanych produktów ze strefy prowadzonej reakcji (Równanie 71).



Powstające w wyniku kalcynacji gazy kierowane są do węzła wstępnej amonizacji solanki. Niewielkie ilości V_2O_4 oraz V_2O_3 , powstałe wskutek utlenienia amoniaku, mogą zostać utlenione do tlenku wanadu(V) dodatkową porcją tlenu [105]. Uzyskany tlenek wanadu(V) stanowi jeden z substratów do produkcji metawanadanu(V) potasu (Równanie 72).



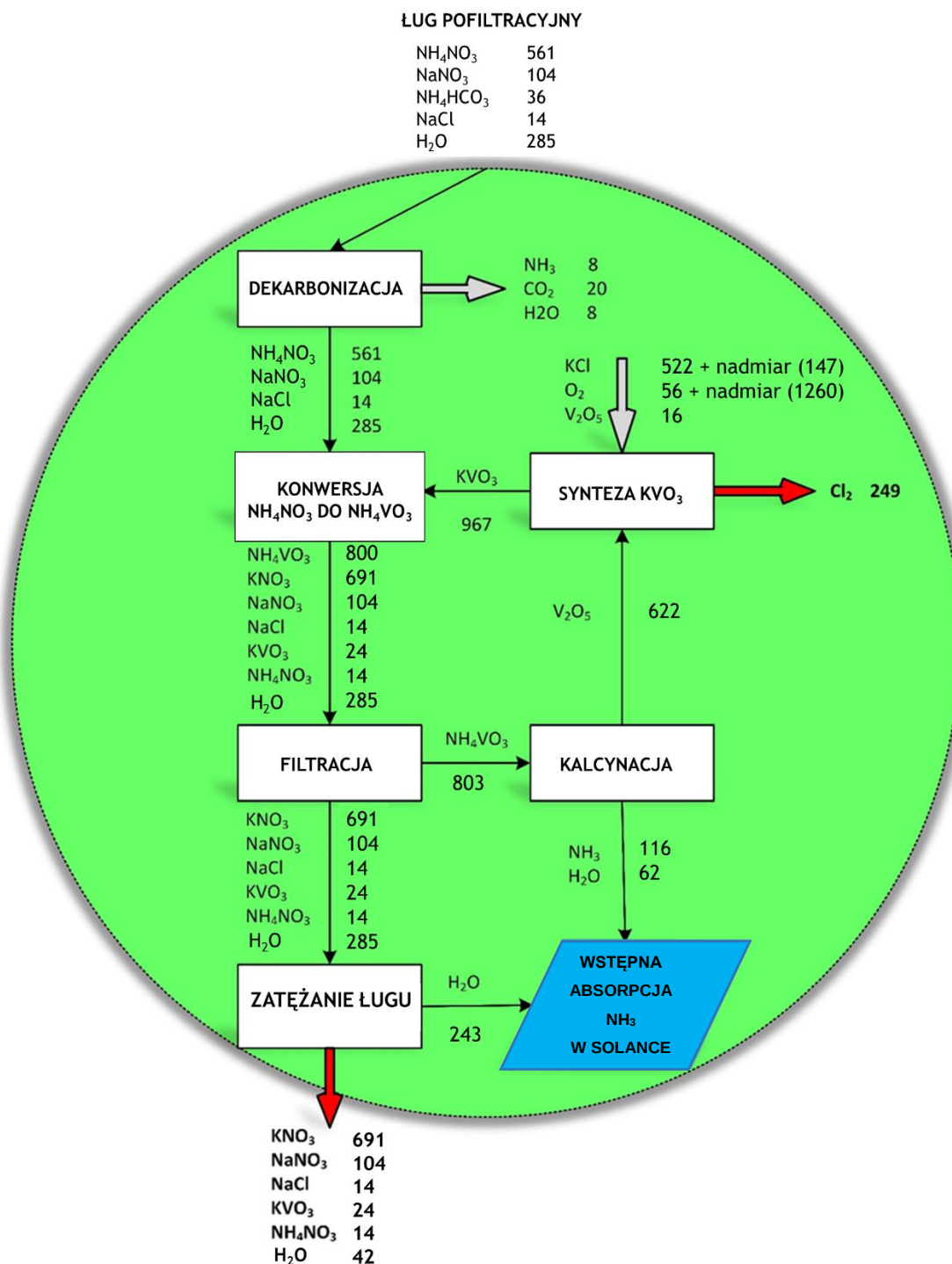
Tym sposobem wanad w przedstawionym procesie utylizacji ługu pofiltracyjnego krąży w obiegu zamkniętym. Niewielkie straty procesowe związków wanadu (maksymalnie 2,6% wag. dla procesu precypitacji prowadzonego w $293,15\text{K}$) można pozyskać ze zużytego katalizatora wanadowego wykorzystywanego w procesie produkcji kwasu siarkowego(VI) metodą kontaktową. Możliwe jest bezpośrednie zastosowanie odpadowego katalizatora wanadowego do syntezy KVO_3 bez wcześniejszego

wydzielenia V_2O_5 bądź wydzielenie go z masy katalizatora na drodze ekstrakcji z późniejszym procesem rozdzielania [106].

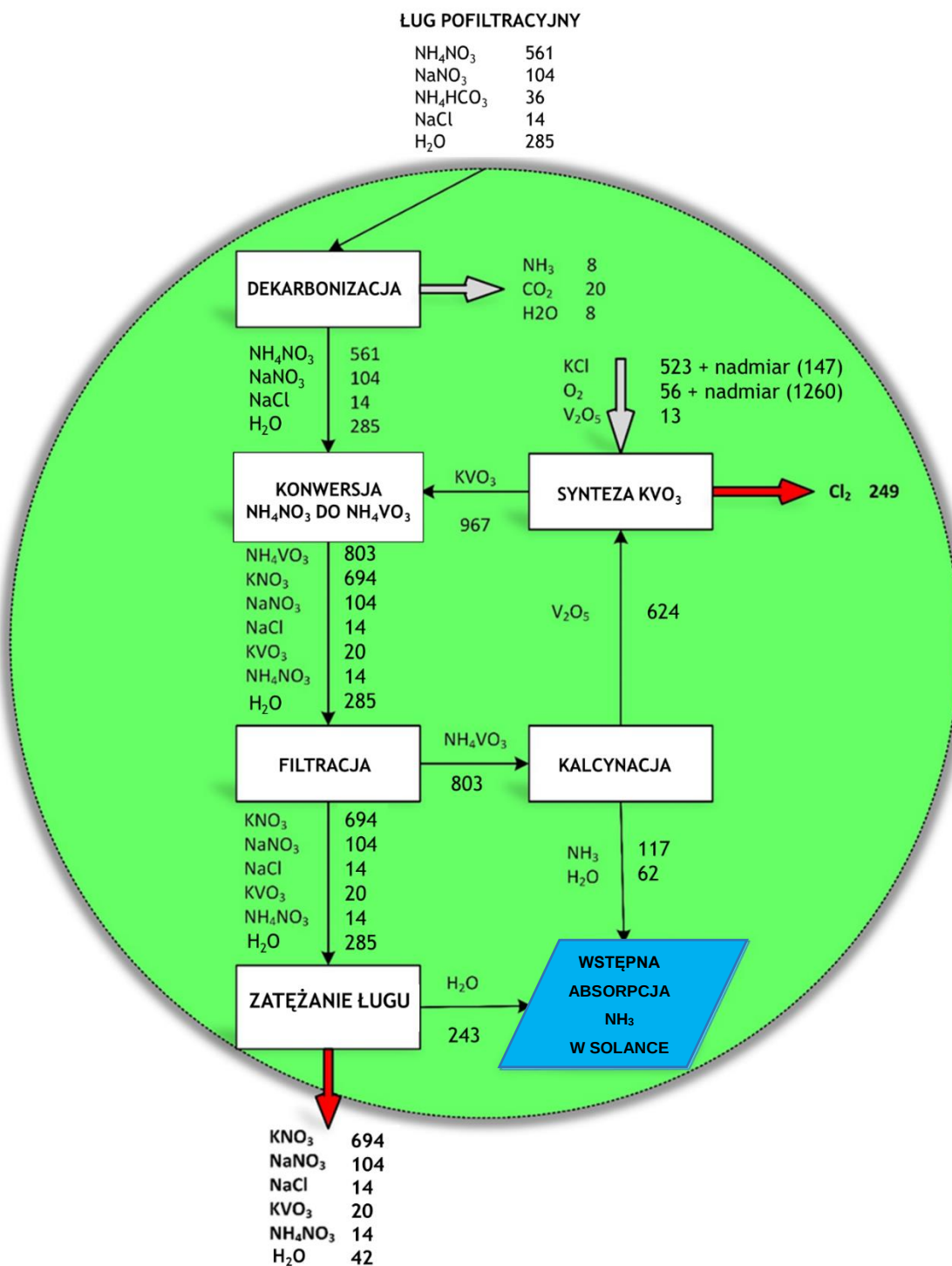
Korzystając z wyznaczonych maksymalnych wartości wydajności procesu konwersji azotanu(V) amonu do metawanadanu(V) amonu dla poszczególnej temperatury, przeprowadzono szereg obliczeń w celu sporządzenia bilansu materiałowego utylizacji ługu uzyskanego po odfiltrowaniu stałego wodorowęglanu sodu od ługu macierzystego w metodzie SCS (Rysunki 28-31).

Przy obliczeniach wykorzystano następujące założenia bilansowe:

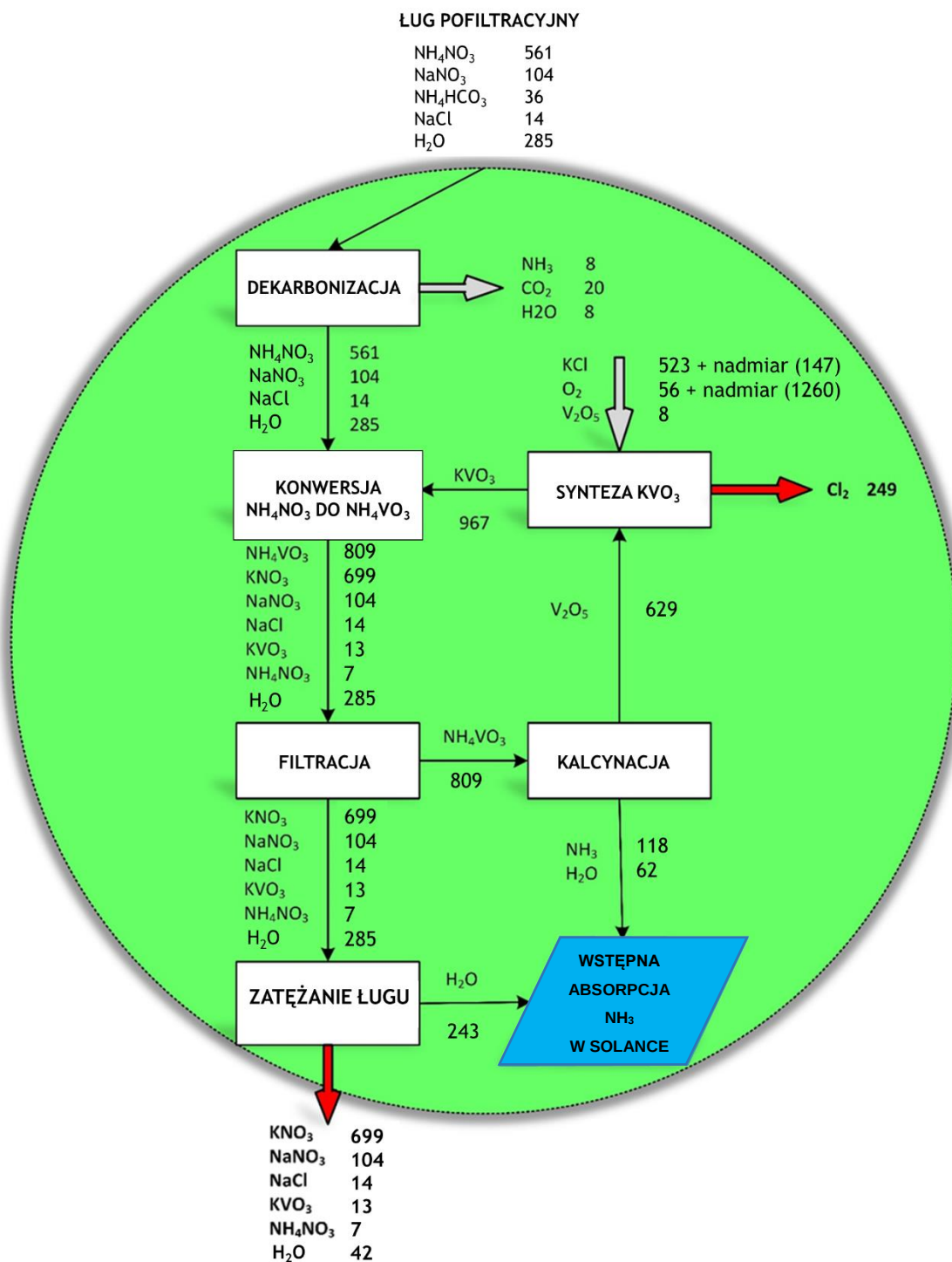
- masa ługu po filtracji wodorowęglanu sodu była równa 1 Mg,
- syntezę metawanadanu(V) potasu prowadzono z udziałem tlenu z powietrza przez 4 godziny w temperaturze 873K z 50% nadmiarem KCl oraz 50-krotnym nadmiarem O_2 w stosunku do liczby moli użytego do reakcji tlenku wanadu(V) [107],
- w celu podniesienia wydajności syntezy do mieszaniny reakcyjnej wprowadza się piasek kwarcowy o średnicy ziaren w zakresie 0,250-0,355 mm w ilości równej 100% masy mieszaniny reakcyjnej [108],
- wydajność procesu syntezy KVO_3 w wyżej wymienionych warunkach wynosiła 89,08% [107],
- nieprzereagowane substraty procesu syntezy metawanadanu(V) potasu zostają zawrócone i ponownie wykorzystane do syntezy,
- 100% ilość uzyskanego podczas syntezy KVO_3 kierowana jest do procesu konwersji azotanu(V) amonu do metawanadanu(V) amonu,
- nie uwzględniono odparowania bądź utraty części wody na poszczególnych etapach procesu technologicznego,
- brak znaczącego wpływu NaCl na zmiany rozpuszczalności $NaNO_3$ w całym zakresie temperatury [109],
- brak wpływu $NaNO_3$ na wydajność prowadzonego procesu konwersji,
- wilgotność uzyskanej saletry mieszanej wynosiła 5%,
- dokładność bilansu jest równa ± 1 kg.



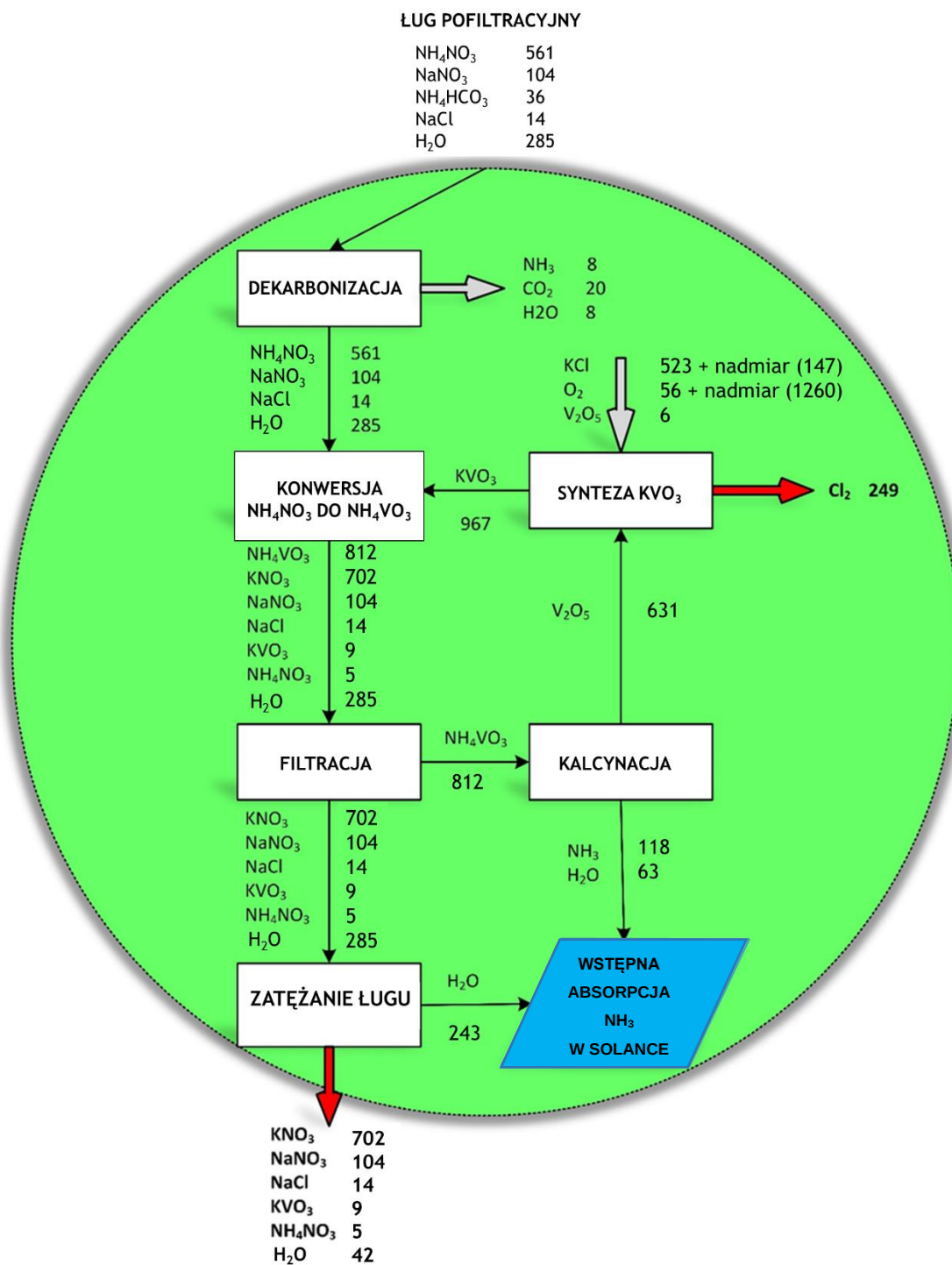
Rysunek 28. Bilans materiałowy utylizacji ługu pofiltracyjnego z metody SCS sporządzony dla temperatury 293,15K



Rysunek 29. Bilans materiałowy utylizacji ługu pofiltracyjnego z metody SCS sporządzony dla temperatury 303,15K



Rysunek 30. Bilans materiałowy utylizacji ługu pofiltracyjnego z metody SCS sporządzony dla temperatury 313,15K [77]



Rysunek 31. Bilans materiałowy utylizacji ługu pofiltracyjnego z metody SCS
sporządzony dla temperatury 323,15K

Wydajność procesu konwersji azotanu(V) amonu do metawanadanu(V) amonu jest wysoka i rośnie wraz ze wzrostem temperatury prowadzonego procesu, wynosząc odpowiednio 97,53%, 97,97%, 98,69%, 99,03% dla temperatury 293,15K, 303,15K, 313,15K oraz 323,15K. Uzasadnieniem uzyskania wysokich wartości wydajności procesu jest między innymi występowanie silnego efektu wysalającego KNO_3 na KVO_3 oraz około pięciokrotnie wyższe wartości rozpuszczalności metawanadanu(V) potasu w stosunku do metawanadanu(V) amonu w punktach eutonicznych. Po procesie filtracji i zateżania otrzymuje się mieszaninę soli w których 78-80% stanowi azotan(V) potasu natomiast 12% azotan(V) sodu. Wraz ze wzrostem temperatury prowadzenia procesu konwersji, zmniejsza się masa uzyskanego produktu finalnego z 889 kg dla 293,15K do 876 kg dla 323,15K. Zawartość metawanadanu(V) potasu, stanowiąca zanieczyszczenie uzyskanej mieszaniny soli, waha się w zależności od temperatury od 1,1% dla 323,15K do 2,7% dla 293,15K. Skład procentowy składników (w przeliczeniu na suchą masę) poszczególnych strumieni wychodzących z węzła zateżania ługu zaprezentowano w Tabeli 12.

Tabela 12. Wartości % wag. poszczególnych składników (bez uwzględniania w obliczeniach wody) zawartych w ługu po procesie zateżania dla różnych temperatur prowadzenia procesu konwersji azotanu(V) amonu do metawanadanu(V) amonu

Skład	Temperatura (K)			
	293,15	303,15	313,15	323,15
KNO_3	81,6	82,0	83,5	84,3
NaNO_3	12,3	12,3	12,4	12,4
NaCl	1,7	1,7	1,7	1,7
KVO_3	2,8	2,4	1,6	1,1
NH_4NO_3	1,7	1,7	0,8	0,6

11. WNIOSKI

W ramach przeprowadzonych badań wyznaczono izotermę rozpuszczalności dla układów trójskładnikowych $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ i układu czteroskładnikowego $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze: 293,15K, 303,15K, 313,15K, 323,15K oraz określono skład jakościowy faz stałych pozostających w równowadze z roztworami. Uzyskane dane pozwoliły na opracowanie warunków utylizacji ługu pofiltracyjnego z metody Soda–Chlor–Saletra oraz sporządzenie bilansu materiałowego.

Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych można stwierdzić, że:

Układ $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

- Wyznaczone izotermę rozpuszczalności składają się z dwóch gałęzi (I) i (II). Fazę stałą dla gałęzi (I) izoterm stanowi azotan(V) potasu, natomiast roztwory reprezentowane przez gałęzie (II) izoterm pozostają w równowadze z metawanadanem(V) potasu w fazie stałej.
- Przebieg gałęzi (I) izoterm jest prostoliniowy w kierunku punktów eutonicznych natomiast gałęzie (II) wykazują hiperboliczny przebieg, co jest związane z silnym efektem wysalającym KNO_3 na KVO_3 .
- Hiperboliczny charakter gałęzi (II) niekorzystnie wpływa na kinetykę reakcji konwersji azotanu(V) amonu do metawanadanu(V) amonu. W miarę postępu reakcji konwersji rosnące stężenie azotanu(V) potasu powoduje zmniejszenie rozpuszczalności metawanadanu(V) potasu, a tym samym spowalnia kinetykę reakcji.
- Każda z izoterm posiada jeden punkt charakterystyczny, którym jest punkt eutoniczny. W roztworze reprezentowanym przez ten punkt w równowadze z fazą ciekłą znajdują się dwie fazy stałe – azotan(V) potasu oraz metawanadan(V) potasu.
- Analiza składu roztworów eutonicznych wskazuje, że wraz ze wzrostem temperatury rośnie stężenie azotanu(V) potasu, natomiast stężenie metawanadanu(V) potasu pozostaje praktycznie stałe.
- Na podstawie wykreślonych zależności gęstości roztworów równowagowych od ułamka molowego metawanadanu(V) potasu oraz wyników analiz XRD fazy stałej

stwierdzić można, iż w badanym zakresie temperatury w układzie w fazie stałej nie tworzą się sole złożone ani hydraty soli.

Układ $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

- Na wykresie izotermy dla temperatury 293,15K obserwujemy trzy gałęzie. Roztwory równowagowe pozostają w równowadze z (A) NH_4NO_3 , (B) solą podwójną, (C) KNO_3 w fazie stałej.
- Dla temperatury 303,15-323,15K wyznaczone izoterm rozpuszczalności składają się z dwóch gałęzi (I) i (II). Fazę stałą dla gałęzi (I) izoterm stanowi azotan(V) amonu, natomiast roztwory reprezentowane przez gałęzie (II) izoterm pozostają w równowadze z azotanem(V) potasu w fazie stałej.
- Przebieg gałęzi (I) izoterm jest prostoliniowy w kierunku punktów eutonicznych i zauważyć można występowanie efektu wysalającego KNO_3 na NH_4NO_3 .
- Gałęzie (II) wykazują wzrastający przebieg, co jest związane z występowaniem wsalającego wpływu NH_4NO_3 na rozpuszczalność KNO_3 .
- Prostoliniowy charakter gałęzi (II) niekorzystnie wpływa na kinetykę reakcji konwersji azotanu(V) amonu do metawanadanu(V) amonu. W miarę postępu reakcji konwersji rosnące stężenie azotanu(V) potasu powoduje zmniejszenie rozpuszczalności azotanu(V) amonu, a tym samym spowalnia kinetykę reakcji.
- Każda z izoterm dla temperatury 303,15-323,15K posiada jeden punkt eutoniczny, w którym, w równowadze z fazą ciekłą znajdują się dwie fazy stałe – azotan(V) potasu oraz azotan(V) amonu.
- Wraz ze wzrostem temperatury rośnie stężenie azotanu(V) potasu oraz azotanu(V) amonu w roztworach eutonicznych.
- Na podstawie wykreślonych zależności gęstości roztworów równowagowych od ułamka molowego azotanu(V) potasu stwierdzić można, iż w temperaturze 293,15K w badanym układzie w fazie stałej tworzy się sol złożona.
- Skład nowo powstałej fazy stałej o wzorze $\text{K}_{0,33}(\text{NH}_4)_{0,66}\text{NO}_3$ został potwierdzony poprzez analizę TG, XRD oraz analizę chemiczną.

Izotermy rozpuszczalności układu $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$

- Na izotermach w zakresie temperatury 303,15-323,15K wyróżnić możemy pięć gałęzi rozgraniczających płaszczyzny krystalizacji poszczególnych soli, natomiast dla temperatury 293,15K jest ich siedem.
- Największe pole krystalizacji wykazuje NH_4VO_3 , co świadczy o jego najniższej rozpuszczalności spośród wszystkich soli występujących w badanym układzie.
- Parę soli trwałych w badanym układzie soli wymiennych tworzą NH_4VO_3 oraz KNO_3 ze względu na występowanie wspólnej granicy pól krystalizacji tych soli.
- Maksymalna wartość wydajności reakcji konwersji jest równa odpowiednio: 97,97%, 98,69%, 99,03% dla temperatury 303,15K, 313,15K, 323,15K.

Założenia technologiczne krystalizacji metawanadanu(V) amonu z odpadów zawierających azotan(V) amonu:

- Prowadzenie konwersji azotanu(V) amonu do metawanadanu(V) amonu w temperaturze 323,15K pozwoli na uzyskanie najwyższej z wyznaczonych wydajności. Wynosi ona 99,03%.
- Jak wynika z przeprowadzonych obliczeń i wykonanego bilansu materiałowego w temperaturze 323,15K, straty tlenu wanadu(V) niezbędnego do prowadzenia procesu syntezy KVO_3 , wynoszą jedynie 6 kg przy spełnieniu wszystkich założeń bilansowych.
- Zawartość metawanadanu(V) potasu w produkcie finalnym wynosi 1,1% dla konwersji prowadzonej w 323,15K.
- Ze względu na obecność metawanadanu(V) potasu w produkcie, mieszanina soli nie może zostać bezpośrednio wykorzystana do celów rolniczych. Niezbędne zatem jest wprowadzenie operacji rozdzielania soli wanadanowej poprzez wprowadzenie etapu krystalizacji frakcyjnej, procesu strącania z odpowiednim nadmiarem azotanu(V) amonu lub procesu rozdzielania z zastosowaniem krystalizacji organicznej z odpowiednim rozpuszczalnikiem mieszającym się z wodą.

12. LITERATURA

- [1] „Karta charakterystyki bezwodnego węglanu sodu.” Dostęp: 30 listopad 2023. [Online]. Dostępne na: http://chempur.pl/pliki/karty_charakterystyk/sodu_weglan_bezwodny.pdf
 - [2] M. Dusek, G. Chapuis, M. Meyer, V. Petricek, Sodium carbonate revisited, *Acta crystallographica. Section B, Structural science*, 59, 337–352, 2003, doi: 10.1107/S0108768103009017.
 - [3] O. Ozdemir, A. Jain, V. Gupta, X. Wang, J. Miller, Evaluation of flotation technology for the trona industry, *Minerals Engineering*, 23, 1, 1–9 2010, doi: 10.1016/j.mineng.2009.08.006.
 - [4] U. S. G. Survey, „A Report Mineral commodity summaries 2024”. doi: 10.3133/mcs2024.
 - [5] M. Cichosz, B. Igliński, R. Buczkowski, P. Rzymyszkiewicz, Rozwój i stan przemysłu sodowego na świecie z uwzględnieniem rozwiązań przyjaznych dla środowiska, *Przemysł Chemiczny*, 97, 3, 319–325, 2018, doi: 10.15199/62.2018.3.2.
 - [6] H. Oosterhof, G.-J. Witkamp, G. Rosmalen, Evaporative crystallization of anhydrous sodium carbonate at atmospheric conditions, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 47, 2220–2225, 2001, doi: 10.1002/aic.690471009.
 - [7] „Soda Ash Statistics and Information, U.S. Geological Survey.” Dostęp: 30 listopad 2023. [Online]. Dostępne na: <https://www.usgs.gov/centers/national-minerals-information-center/soda-ash-statistics-and-information>
 - [8] U. S. G. Survey, „A Report Mineral commodity summaries 2023”. doi: 10.3133/mcs2023.
 - [9] B. Cichy, *Odpady nieorganiczne przemysłu chemicznego - foresight technologiczny: projekt WND-POIG.01.01.01-00-009/09: raport końcowy*. Gliwice: Instytut Nawozów Sztucznych. Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN”, 2012.
 - [10] „Sodium Carbonate Resources of the Green River Formation”, Open-File Report, 1997.
 - [11] „Raport niefinansowy grupy CIECH Polska 2022”. Dostęp: 12 maj 2024. [Online]. Dostępne na: https://ciechgroup.com/fileadmin/ZWZ/20230525/PL/7._Raport_Niefinansowy_2022.pdf
 - [12] E. Bortel, H. Koneczny, *Zarys technologii chemicznej*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1992.
 - [13] J. Wisniak, Sodium Carbonate – From Natural Sources to Leblanc and Back, *Indian Journal of Chemical Technology*, 10, 99–112, 2003.
 - [14] J. Kępiński, *Technologia chemiczna nieorganiczna*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 1964.
 - [15] H. Koneczny, *Podstawy technologii chemicznej*. Uniwersytet Mikołaja Kopernika w Toruniu, 1973. Dostęp: 25 czerwiec 2024.
 - [16] J. Molenda, *Technologia chemiczna*. Warszawa: Państwowe Wydawnictwo Szkolnictwa Zawodowego, 1988.
 - [17] G. Steinhäuser, Cleaner production in the Solvay Process: general strategies and recent developments, *Journal of Cleaner Production*, 16, 7, 833–841, 2008, doi: 10.1016/j.jclepro.2007.04.005.
-

-
- [18] A. Bukowski, *Soda i produkty towarzyszące: praca zbiorowa*. Poradnik Inżyniera i Technika. Warszawa: Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 1978.
- [19] H. Koneczny, *Podstawy technologii chemicznej dla studentów IV roku chemii*. Toruń: Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 1970.
- [20] M. Cichosz, U. Kielkowska, K. Skowron, Ł. Kiedzik, S. Łazarski, M. Szkudlarek, B. Kowalska, D. Żurawski, Changes in synthetic Soda Ash production and its consequences for the environment, *Materials*, 15, 14, 1–22, 2022, doi: 10.3390/ma15144828.
- [21] D. A. Matthews, S. W. Effler, Decreases in pollutant loading from residual Soda Ash production waste, *Water, Air, & Soil Pollution*, 146, 1, 55–73, 2003, doi: 10.1023/A:1023912626260
- [22] T. Kasikowski, R. Buczkowski, E. Lemanowska, Cleaner production in the ammonia–soda industry: an ecological and economic study, *Journal of Environmental Management*, 73, 4, 339–356, 2004, doi: 10.1016/j.jenvman.2004.08.001.
- [23] G. Steinhauser, Split-precipitation – An ecological alternative in the purification of crude sodium chloride brine, *BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 8, 150, 283–286, 2005, doi: 10.1007/BF03165166.
- [24] „Integrated Pollution Prevention and Control, Reference Document on Best Available Techniques for the Manufacture of Large Volume Inorganic Chemicals - Solids and Others industry ,Dated October 2006”. Dostęp: 12 maj 2024. [Online]. Dostępne na: <https://circabc.europa.eu/ui/group/6e55c617-a04a-4244-9a59-19382de29990/library/b4fa0e0d-7c00-4298-a216-15a5d99903f2/details>
- [25] J. Siuta, „Rekultywacyjna efektywność osadów ściekowych na składowisku odpadów posodowych w Janikowie”, *Inżynieria Ekologiczna*, 36, 98–118, 2014, doi: 10.12912/2081139X.07.
- [26] G. Schroeder i P. Grzesiak, *Środowisko i przemysł.*, t. IV. Cursiva, 2013.
- [27] M. Cichosz, U. Kielkowska, S. Łazarski, Ł. Kiedzik, M. Szkudlarek, K. Skowron, B. Kowalska, D. Żurawski, Influence of ammonia concentration on Solvay Soda process parameters and associated environmental and energetic effects, *Energies*, 15, 22, 1–19, 2022, doi: 10.3390/en15228370.
- [28] A. F. Mohammad, A. A.-H. Mourad, A. H. Al-Marzouqi, M. H. El-Naas, B. Van der Bruggen, M. H. Al-Marzouqi, Multistage modified Solvay process based on calcium oxide for carbon dioxide capture and reject brine desalination, *Separation and Purification Technology*, 328, 2024, doi: 10.1016/j.seppur.2023.125000.
- [29] A. Krótki, T. Spietz, Sz. Dobras, T. Chwoła, A. Tatarczuk, D. Żórawski, K. Skowron, Ł. Kiedzik, B. Kowalska, D. Skrzyniecki, Initial carbon capture pilot study in Solvay soda ash process”, *Chemical Engineering Research and Design*, 205, 174–187, 2024, doi: 10.1016/j.cherd.2024.03.033.
- [30] S. Sudibyo, S. Suharto, S. A. A. Rarasati, Y. R. Wulandari, S. Shintawati, F. S. Rohman, Optimization of sodium bicarbonate production from ammonium hydroxide using a froth flotation column”, *Chemical Engineering & Technology*, 45, 11, 1952–1959, 2022, doi: 10.1002/ceat.202200060.
- [31] N. M. Farrag, R. A. Bayoumi, T. A. Mohamed, Factorial analysis of nano-precipitated calcium carbonate via a carbonation route using Solvay wastewater, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering*, 6, 100236, 2022, doi: 10.1016/j.cscee.2022.100236.
-

-
- [32] R. A. Bayoumi, T. S. Ahmed, A. Soliman, I. M. Ismail, Nano calcium carbonate production utilizing Solvay-Process industrial wastewater and carbon dioxide, *Key Engineering Materials*, 821, 350–358, 2019, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.821.350.
- [33] N. Czaplicka, D. Konopacka-Łyskawa, P. Lewandowska, M. Łapiński, R. Bray, Influence of selected CO₂ absorption promoters on the characteristics of calcium carbonate particles produced by carbonation of the post-distillation liquid from the Solvay process, *Powder Technology*, 391, 432–441, 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2021.06.042.
- [34] A. Alamdari, A. Alamdari, D. Mowla, Kinetics of calcium carbonate precipitation through CO₂ absorption from flue gas into distiller waste of soda ash plant, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 20, 5, 3480–3486, 2014, doi: 10.1016/j.jiec.2013.12.038.
- [35] T. Kasikowski, R. Buczkowski, B. Dejewski, K. Peszyńska-Białczyk, E. Lemanowska, B. Igliński, Utilization of distiller waste from ammonia-soda processing, *Journal of Cleaner Production*, 12, 7, 759–769, 2004, doi: 10.1016/S0959-6526(03)00120-3.
- [36] Q. Wang, X. Lyu, Q. Liu, X. Liu, W. Zhou, Recycle of soda waste sludge as the limestone material for Portland cement: Chemical composition, physical properties and hydration mechanism, *Construction and Building Materials*, 422, 135790, 2024, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2024.135790.
- [37] T. Kasikowski, R. Buczkowski, M. Cichosz, E. Lemanowska, Combined distiller waste utilisation and combustion gases desulphurisation method: The case study of soda-ash industry, *Resources, Conservation and Recycling*, 51, 3, 665–690, 2007, doi: 10.1016/j.resconrec.2006.11.009.
- [38] S. Şener, Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies, *Chemical Engineering Journal*, 138, 1, 207–214, 2008, doi: 10.1016/j.cej.2007.06.035.
- [39] Y. Li, X. Song, G. Chen, Z. Sun, Y. Xu, J. Yu, Preparation of calcium carbonate and hydrogen chloride from distiller waste based on reactive extraction–crystallization process, *Chemical Engineering Journal*, 278, 55–61, 2015, doi: 10.1016/j.cej.2014.12.058.
- [40] „Production of Soda Ash and Nitrogen Fertilizers using Raudi technology. CDM: Proposed new methodology. Meth Panel recommendation to the Executive Board. (Version 03.1)”. Dostęp: 12 czerwiec 2024. [Online]. Dostępne na: <https://cdm.unfccc.int/UserManagement/FileStorage/XSM8DNKIBV34E2HOA179UQY6JWTZLP#page=92.00>.
- [41] B. Caudle, S. Taniguchi, T. T. H. Nguyen, S. Kataoka, Integrating carbon capture and utilization into the glass industry: Economic analysis of emissions reduction through CO₂ mineralization, *Journal of Cleaner Production*, 416, 137846, 2023, doi: 10.1016/j.jclepro.2023.137846.
- [42] S. Ghaffari, M. F. Gutierrez, A. Seidel-Morgenstern, H. Lorenz, P. Schulze, Sodium hydroxide-based CO₂ direct air capture for Soda Ash production—fundamentals for process engineering, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 62, 19, 7566–7579, 2023, doi: 10.1021/acs.iecr.3c00357.
- [43] „Annual integrated report SOLVAY 2023”. [Online]. Dostępne na: <https://www.solvay.com/en/investors/financial-reporting/annual-reports>
-

-
- [44] R. Shipchandler, B. K. L. Pun, M. J. Weiss, „Systems and methods for soda ash production”, US20120298522A1, 29 listopad 2012 Dostęp: 12 czerwiec 2024. [Online]. Dostępne na: <https://patents.google.com/patent/US20120298522A1/en>
- [45] Decyzja wykonawcza Komisji (UE) 2021/2326 z dnia 30 listopada 2021 r. ustanawiająca konkluzje dotyczące najlepszych dostępnych technik (BAT) w odniesieniu do dużych obiektów energetycznego spalania zgodnie z dyrektywą Parlamentu Europejskiego i Rady 2010/75/UE (notyfikowana jako dokument nr C(2021) 8580) (Tekst mający znaczenie dla EOG), t. 469. 2021. Dostęp: 17 czerwiec 2024. [Online]. Dostępne na: http://data.europa.eu/eli/dec_impl/2021/2326/oj/pol
- [46] „Teksty przyjęte - Dyrektywa w sprawie emisji przemysłowych - Wtorek, 12 marca 2024 r.” Dostęp: 17 czerwiec 2024. [Online]. Dostępne na: https://www.europarl.europa.eu/doceo/document/TA-9-2024-0123_PL.html
- [47] „Zintegrowane Zapobieganie Zanieczyszczeniom i ich Kontrola, Dokument referencyjny na temat najlepszych dostępnych technik dla produkcji, Przemysł chemikaliów nieorganicznych produkowanych w dużych ilościach – substancji stałych i innych”. październik 2006. Dostęp: 17 czerwiec 2024. [Online]. Dostępne na: <https://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/large-volume-inorganic-chemicals-solids-and-others-industry>
- [48] „Raport zrównoważonego rozwoju 2023 spółka Qemetica.” [Online]. Dostępne na: <https://qemetica.com/zrownowazony-rozwoj>
- [49] Q. Zhuang, B. Clements, Y. Li, From ammonium bicarbonate fertilizer production process to power plant CO₂ capture, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 10, 56–63, 2012, doi: 10.1016/j.ijggc.2012.05.019.
- [50] K. Wagialla, I. Al-Mutaz, M. E. El-Dahshan, The manufacture of soda ash in the Arabian Gulf, *International Journal of Production Economics*, 27, 145–153, 1992, doi: 10.1016/0925-5273(92)90007-T.
- [51] M. Ding, Y. Zhang, B. Yu, Y. Ren, Solid–Liquid Phase Equilibria of NaCl–NH₄Cl–MgCl₂–H₂O and Its Subsystems NaCl–NH₄Cl–H₂O and NaCl–MgCl₂–H₂O at T = 303.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66, 6, 2576–2586, 2021, doi: 10.1021/acs.jced.1c00179.
- [52] H. Koneczny, „Wysalanie NH₄Cl z ługu pofiltracyjnego w procesie otrzymywania sody”, *Przemysł Chemiczny*, 49/10, 582–585, 1970.
- [53] H. Koneczny, *Otrzymywanie NaHCO₃ i NH₄Cl przy produkcji sody metodą Solvaya*. w Rozprawy / Uniwersytet Mikołaja Kopernika. Toruń: UMK, 1991.
- [54] M. Trypuć, *Badanie równowagi układów NaCl–NH₃–CO₂–H₂O, NaNO₃–NH₃–CO₂–H₂O, KCl–NH₃–CO₂–H₂O, KNO₃–NH₃–CO₂–H₂O w obecności mocznika, w punkcie potrójnym P₁*. Praca Habilitacyjna, Uniwersytet Mikołaja Kopernika. Toruń: Wydawnictwo UMK, 1974.
- [55] L. Bonfim-Rocha, A. B. Silva, S. H. B. De Faria, M. F. Vieira, M. De Souza, Production of sodium bicarbonate from CO₂ reuse processes: a brief review, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 18, 1, 20180318, 2019, doi: 10.1515/ijcre-2018-0318.
- [56] M. Modesto, S. A. Nebra, R. Zemp, *Improving the Ethanol Production From Sugar Cane Biomass*, 2006. doi: 10.1115/ESDA2006-95685.
- [57] S. Macrelli, J. Mogensen, G. Zacchi, Techno-economic evaluation of 2nd generation bioethanol production from sugar cane bagasse and leaves integrated with the sugar-based ethanol process, *Biotechnology for Biofuels*, 5, 22, 2012, doi: 10.1186/1754-6834-5-22.
-

-
- [58] J. S. Cardoso, V. Silva, J. A. M. Chavando, D. Eusébio, M. J. Hall, M. Costa, Small-Scale biomass gasification for green ammonia production in Portugal: A techno-economic study, *Energy Fuels*, 35, 17, 13847–13862, 2021, doi: 10.1021/acs.energyfuels.1c01928.
- [59] A. Sánchez, M. Martín, P. Vega, Biomass based sustainable ammonia production: digestion vs gasification, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering Journal*, 7, 11, 9995–10007, 2019, doi: 10.1021/acssuschemeng.9b01158.
- [60] M. Martín, A. Sánchez, Biomass pathways to produce green ammonia and urea, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 47, 100933, 2024, doi: 10.1016/j.cogsc.2024.100933.
- [61] J. Cabello-Fuentes, „Process for the production of hydrochloric acid and neutralized sulfates”, US6676917B2, 13 styczeń 2004 Dostęp: 18 maj 2024. [Online]. Dostępne na: <https://patents.google.com/patent/US6676917B2/en>
- [62] S. Kumar, A. Kalita, R. Uppaluri, Economic feasibility study of sodium bicarbonate and soda ash production from Na_2SO_4 , *International Journal of Engineering Research & Technology*, 2, 1, 21–40, 2013.
- [63] B. Li, E. Asselin, Z. Li, New process for Na_2CO_3 production from Na_2SO_4 based on modeling the Na_2SO_4 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ –MEA–MEG– H_2O System, *ACS Omega*, 9, 1, 1265–1277, 2024, doi: 10.1021/acsomega.3c07533.
- [64] A. P. Bielopolski, *Proizvodstvo sody i sulfata ammonia iz mirabilita*. Moskwa-Leningrad: Trudy NIUIF-u, 1970.
- [65] J. Bichel, S. Schaaf, „Method for recovering purified sodium bicarbonate and ammonium sulfate”, US7393378B2, 1 lipiec 2008 Dostęp: 15 maj 2024. [Online]. Dostępne na: <https://patents.google.com/patent/US7393378B2/en>
- [66] L. A. Cisternas, C. M. Vásquez, R. E. Swaney, On the design of crystallization-based separation processes: Review and extension, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 52, 5, 1754–1769, 2006, doi: 10.1002/aic.10768.
- [67] D. Li, R. Fan, X. Guo, S. Yang, Z. Zhang, Phase equilibria in the aqueous ternary system $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ at $T = (303.15 \text{ and } 313.15) \text{ K}$ and $p = 0.1 \text{ MPa}$, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 63, 3, 635–641, 2018, doi: 10.1021/acs.jced.7b00847.
- [68] L. Bonfim-Rocha, A. Silva, S. Faria, M. Vieira, M. Souza, Production of sodium bicarbonate from CO_2 reuse processes: A brief review”, *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 18, 20180318, 2019, doi: 10.1515/ijcre-2018-0318.
- [69] B. Li, X. Zhang, Z. Li, Phase diagram for the Na_2SO_4 – $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ –MEA– H_2O system at elevated temperature”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 66, 8, 3012–3019, 2021, doi: 10.1021/acs.jced.1c00133.
- [70] „Materiały konferencyjne. 1. Statuskonferenz von KlimPro-Industrie. 26-27.04.2023, Berlin, Prezentacja CODA - Entwicklung eines umweltfreundlichen Verfahrens zur Herstellung von Soda Dr. Peter Schulze, Max-Planck-Institut für Dynamik komplexer technischer Systeme.” Dostęp: 5 czerwiec 2024. [Online]. Dostępne na: https://reinventklimpro.de/Veranstaltungen/1_+Statuskonferenz+von+KlimPro_Industrie-p-220.html
- [71] M. F. Gutierrez, P. Schulze, A. Seidel-Morgenstern, H. Lorenz, „Parametric study of the reactive absorption of CO_2 for soda ash production”, *Computer Aided Chemical Engineering*, t. 52, A. C. Kokossis, M. C. Georgiadis, i E. Pistikopoulos,
-

- Red., w 33 European Symposium on Computer Aided Process Engineering, vol. 52., Elsevier, 2023, s. 2935–2940. doi: 10.1016/B978-0-443-15274-0.50467-4.
- [72] J. K. Stolaroff, D. W. Keith, G. V. Lowry, Carbon dioxide capture from atmospheric air using sodium hydroxide spray”, *Environmental Science & Technology*, 42, 8, 2728–2735, 2008, doi: 10.1021/es702607w.
- [73] J. H. Lee, J. H. Lee, I. K. Park, C. H. Lee, Techno-economic and environmental evaluation of CO₂ mineralization technology based on bench-scale experiments, *Journal of CO₂ Utilization*, 26, 522–536, 2018, doi: 10.1016/j.jcou.2018.06.007.
- [74] K. Scott, „10 - Microbial fuel cells: transformation of wastes into clean energy”, w *Membranes for Clean and Renewable Power Applications*, A. Gugliuzza i A. Basile, Red., Woodhead Publishing, 2014, 266–300. doi: 10.1533/9780857098658.4.266.
- [75] E. Pischinger, *Badania nad nową metodą otrzymywania sody: wykonane w latach 1968-1969 w Katedrze Technologii Chemicznej Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu*. Toruń: UMK w Toruniu, 1969.
- [76] M. Trypuć, S. Drużyński, Investigation of the solubility in the NaVO₃–NaNO₃–H₂O System, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46, 9, 2688–2692, 2007, doi: 10.1021/ie0614125.
- [77] A. Wróbel-Kaszanek, S. Drużyński, U. Kiełkowska, K. Mazurek, Solubility testing of the five-component KNO₃ + NH₄NO₃ + KVO₃ + NH₄VO₃ + H₂O System at temperatures of 293.15 and 313.15 K”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 69, 4, 1731–1739, 2024, doi: 10.1021/acs.jced.3c00663.
- [78] A. Kołaczkowski, *Spontaniczny Rozkład Azotanu Amonu*. Prace Naukowe Instytutu Technologii Nieorganicznej Politechniki Wrocławskiej, seria Monografie, Wrocław, 1980.
- [79] J. C. Oxley, J. L. Smith, E. Rogers, M. Yu, Ammonium nitrate: thermal stability and explosivity modifiers, *Thermochimica Acta*, 384, 1, 23–45, 2002, doi: 10.1016/S0040-6031(01)00775-4.
- [80] A. Biskupski, A. Myka, A. Zdunek, A. Kołaczkowski, J. J. Sas, Zagrożenie bezpieczeństwa i straty produkcyjne w procesach wytwarzania stopu azotanu(V) amonu. Cz. 2, Wpływ zanieczyszczeń, *Przemysł Chemiczny*, 93, 7, 2014, doi: 10.12916/przemchem.2014.1189.
- [81] L.-Q. Gong, J.-J. Jiang, J. Gong, Y. Pan, J.-C. Jiang, Experimental and numerical simulation study on thermal decomposition model of ammonium nitrate, *Process Safety and Environmental Protection*, 171, 717–725, 2023, doi: 10.1016/j.psep.2023.01.044.
- [82] W. Bobrownicki, A. Biskupski, A. Kołaczkowski, On the thermal decomposition of ammonium-sodium nitrate, *Applied Chemistry*, 21, 3–18, 1977.
- [83] W. Szczepaniak, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, 4. wyd. Warszawa: PWN, 2002.
- [84] G. W. Ewing, *Metody instrumentalne w analizie chemicznej*, 3. wyd. Warszawa: PWN, 1980.
- [85] W. J. Williams, *Oznaczanie anionów*, Warszawa: PWN, 1985.
- [86] M. J. C. Taylor, G. D. Marshall, S. J. S. Williams, J. F. van Staden, C. Saling, The determination of vanadium(V) in the presence of vanadium(IV) using 4-(2-pyridylazo)resorcinol in a flow-injection manifold, *Analytica Chimica Acta*, 329, 3, 275–284, 1996, doi: 10.1016/0003-2670(96)00123-7.

-
- [87] M. Struszyński, *Analiza ilościowa i techniczna*, Trzecie., t. I. Warszawa: PWN, 1957.
- [88] M. Van Meerssche, J. Feneau-Dupont, *Krystalografia i chemia strukturalna*. Warszawa: PWN, 1984.
- [89] Z. Bojarski, *Krystalografia: podręcznik wspomagany komputerowo*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 2001.
- [90] „Joint Committee on Powder Diffraction Standards Powder Diffraction File 1976, USA.”
- [91] A. Wróbel, S. Drużyński, U. Kielkowska, Solid liquid equilibria studies in the $\text{KVO}_3\text{--KNO}_3\text{--H}_2\text{O}$ system in the temperature range 293.15–323.15 K”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 62, 11, 3802–3806, 2017, doi: 10.1021/acs.jced.7b00507.
- [92] M. Trypuć, D. Stefanowicz, Solubility in the $\text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ System”, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 42, 6, 1140–1144, 1997.
- [93] K. Mazurek, Investigations on the solubility in the $\text{KVO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ System from 293.15 K to 323.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 58, 4, 980–985, 2013, doi: 10.1021/je3012748.
- [94] M. Trypuć, K. Białowicz, K. Mazurek, Solubility in the $\text{KVO}_3\text{--KCl--H}_2\text{O}$ System from 293 to 323 K, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 41, 17, 4174–4177, 2002, doi: 10.1021/ie011004v.
- [95] M. Trypuć, U. Kielkowska, Solubility diagram for the system $\text{KHCO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ at 293–323 K”, *Fluid Phase Equilibria*, 213, 1, 81–88, 2003, doi: 10.1016/S0378-3812(03)00204-8.
- [96] E. Korin, L. Soifer, Phase diagram for the system $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in the temperature range 10°C to 40°C, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 42, 3, 508–510, 1997, doi: 10.1021/je9603436.
- [97] J. W. Mullin, *Crystallization (4th Edition)*. Dostęp: 19 czerwiec 2023. [Online]. Dostępne na: <http://archive.org/details/Crystallization4thEdition>
- [98] O. Söhnel, P. Novotný, *Densities of aqueous solutions of inorganic substances*. w Physical sciences data, no. 22. Amsterdam ; New York : New York: Elsevier; Distribution for the U.S.A. and Canada, Elsevier Science Pub. Co, 1985.
- [99] J. Speight, *Lange’s Handbook of Chemistry, Seventeenth Edition*. McGraw Hill LLC, 2016.
- [100] H. Koneczny, *Roztwory soli w przedstawieniu graficznym*. Toruń: UMK, 1959.
- [101] A. Wróbel-Kaszanek, S. Drużyński, U. Kielkowska, K. Mazurek, Equilibrium study in the $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ system at temperatures from 293.15 to 323.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64, 2, 784–790, 2019, doi: 10.1021/acs.jced.8b01052.
- [102] M. Trypuć, S. Drużyński, Investigation of mutual solubility in the $\text{NH}_4\text{VO}_3\text{--NH}_4\text{NO}_3\text{--H}_2\text{O}$ system, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48, 10, 5058–5063, 2009, doi: 10.1021/ie801341j.
- [103] M. Broul, J. Nývlt, O. Söhnel, *Solubility in Inorganic Two-component Systems*. Elsevier, 1981.
- [104] B. Dejewski, *Roztwory stałe krystalizujące w układach sole nieorganiczne-woda w warunkach równowagi fazowej*. Toruń: Wydawnictwo Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu, 1996.
- [105] M. Trypuć, Wądanowa metoda wytwarzania K_2CO_3 , *Przemysł Chemiczny*, 82, 8–9, 870–871, 2003.
-

- [106] U. Kielkowska, K. Białowicz, K. Mazurek, M. Trypuć, Ekstrakcja wanadu(V) z mieszaniny po syntezie metawanadanu(V) potasu, *Przemysł Chemiczny*, 89, 2, 174–177, 2010.
- [107] M. Trypuć, K. Białowicz, U. Kielkowska, Z. Torski, K. Mazurek, Synthesis of KVO_3 from KCl and V_2O_5 in presence of oxygen, *Polish Journal of Chemical Technology*, 3, 1, 2001.
- [108] M. Trypuć, K. Białowicz, U. Kielkowska, Z. Torski, K. Mazurek, Synthesis of KVO_3 from KCl and V_2O_5 in presence of oxygen, *Polish Journal of Chemical Technology*, 3, 1, 33–34, 2001.
- [109] J. Cao, M. Ding, Y. Ren, Solid–Liquid equilibria for $(NaNO_3 + NaCl + H_2O)$ and $(NaNO_3 + Na_2CO_3 + H_2O)$ systems at 313.15 K, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 64, 3, 884–894, 2019, doi: 10.1021/acs.jced.8b00415.

13. STRESZCZENIE

Dysertacja podzielona jest na dwie części. Pierwszą stanowi część teoretyczna w której, przybliżono krótko charakterystykę węglańu sodu oraz wielkość jego produkcji z podziałem na poszczególne kraje oraz metody. W kolejnych dwóch rozdziałach omówiono pierwszą, historycznie ważną metodę Leblanca, a następnie zaprezentowano najbardziej rozpowszechnioną metodę Solvaya, ze szczególnym uwzględnieniem aspektów środowiskowych. Kolejny rozdział stanowi krótki przegląd bezodpadowych metod produkcji węglańu sodu. W rozdziale tym znalazły się metody stosowane na skalę przemysłową, jak również różne koncepcje metod zeroemisyjnych produkcji sody. Ostatnią omawianą metodą prośrodowiskową jest metoda SCS, która ma swoich zwolenników wśród 72 ekspertów uczestniczących w badaniach delfickich prowadzonych w ramach projektu „Odpady nieorganiczne przemysłu chemicznego – foresight technologiczny”, którego raport końcowy ukazał się w 2012 roku. Metoda ta zakłada stworzenie kombinatu produkującego jednocześnie chlor, sodę oraz saletrę mieszaną. Niestety, ze względu na zawartość w ługu pofiltracyjnym nieprzeragowanego chlorku sodu w ilości około 2% wagowych, w przeliczeniu na suchą masę, istnieje realne zagrożenie wystąpienia niekontrolowanego rozkładu uzyskanej saletry mieszanej.

Stosowane odczynniki, aparatura oraz metody analityczne rozpoczęły drugą część pracy – część doświadczalną. Następnie przedstawiono wyniki badań nad układami trójskładnikowymi $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w zakresie temperatury 293,15-323,15K celem wyznaczenia stężenia poszczególnych soli w punktach eutonicznych. Uzyskane dane umożliwiły badania nad układem pięcioskładnikowym $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ w tym samym zakresie temperatury. Uzyskane dane eksperymentalne zestawione w tabelach pozwoliły na wykreślenie rzutów ukośnych na płaszczyznę według Jänecke’go oraz wyznaczenie maksymalnych stopni konwersji dla badanego zakresu temperatur. Na koniec przedstawiono w postaci graficznej wyniki obliczeń bilansu materiałowego, a całość przeprowadzonych badań podsumowano we wnioskach.

ABSTRACT

The dissertation is divided into two parts. The first is the theoretical part in which the characteristics of sodium carbonate and its production volume by country and method are briefly introduced. The next two chapters discuss the first, historically important Leblanc method, followed by a presentation of the most widespread Solvay method, with particular emphasis on environmental aspects. The next chapter is a brief overview of waste-free sodium carbonate production methods. The chapter includes methods used on an industrial scale, as well as the various concepts of zero-waste methods for soda production. The last pro-environmental method discussed is the SCS method, which has its advocates among the 72 experts participating in the Delphi study conducted as part of the project led „Odpady nieorganiczne przemysłu chemicznego – foresight technologiczny”, the final report of which was published in 2012. The method envisages the creation of a combine producing chlorine, soda and mixed saltpeter simultaneously. Unfortunately, due to the content of unconverted sodium chloride in the filtration liquor at about 2% by weight, on a dry weight basis, there is a real danger of uncontrolled decomposition of the mixed saltpeter obtained during the concentration, crystallisation, storage or transport stages. One possible solution is the conversion of ammonium nitrate to ammonium metavanadate by double exchange using potassium metavanadate. The reagents, apparatus and analytical methods used started the second part of the work, the experimental part. The results of studies on the ternary systems $\text{KNO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ and $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in the temperature range 293,15-323,15K were then presented to determine the concentration of the individual salts at eutonic points. The data obtained enabled studies on the five-component system $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in the same temperature range. The experimental data obtained, tabulated, allowed the plotting of diagonal projections on the plane according to Jänecke and the determination of the maximum conversion degrees for the temperature range studied. Finally, the results of the material balance calculations are presented graphically, and the entire study is summarised in conclusions.

14. WYKAZY

WYKAZ RYSUNKÓW

Rysunek 1. Obraz SEM; po lewej soda lekka (gęstość nasypowa równa 550 kg/m ³), po prawej soda ciężka (gęstość nasypowa równa 1050 kg/m ³) [6]	- 8 -
Rysunek 2. Schemat ideowy procesu Solvaya.....	- 14 -
Rysunek 3. Obszar stawów osadowych zlokalizowanych w dolinie Kanału Noteckiego. Po lewej – widoczny obszar „białych mórz”, po prawej – zaznaczony na zielono obszar poddany rekultywacji (Mapy sporządzono 16.05.2024 r., przy pomocy programu Google Earth Pro, atrybucja danych nastąpiła 27.09.2016 r. lub później)	- 19 -
Rysunek 4. Schemat zestawów elektrochemicznych stosowanych w procesie e.Solvay. Wyjaśnienie symboli: 500 – absorber CO ₂ , 400 – zestaw elektrochemiczny, 201 – katoda, 202 – katolit, 203 – anolit, 204 – anoda, 205 – roztwór alkaliczny, 206 – membrana kationowymienna, 207 oraz 208 – strumienie H ₂ , 209 – zasilanie, 210 – membrana anionowymienna [44]	- 23 -
Rysunek 5. Schemat ideowy procesu e.Solvay. Opracowanie własne na podstawie [44].....	- 24 -
Rysunek 6. Udział wybranych związków w emisji zanieczyszczeń w 2023 roku w Qemetica Soda Polska w Inowrocławiu [48].....	- 25 -
Rysunek 7. Wycinek politermy rozpuszczalności układu NH ₄ Cl + NaCl + H ₂ O [51].....	- 27 -
Rysunek 8. Schemat ideowy Dual Process. Opracowanie własne na podstawie [15], [50], [53].....	- 29 -
Rysunek 9. Schemat produkcji sody oraz innych produktów według procesu Raudi. Opracowanie własne na podstawie [40], [56], [60]	- 33 -
Rysunek 10. Po lewej: schemat ideowy produkcji siarczanu(VI) sodu i kwasu chlorowodorowego [62]. Po prawej: schemat ideowy procesu MSP [63].	- 34 -
Rysunek 11. Ogólny schemat ideowy ścieżki syntezy wodorowęglanu sodu z siarczanu(VI) sodu według patentu US Patent: 7393378. Opracowanie własne na podstawie [65].....	- 36 -

Rysunek 12. Schemat technologiczny procesu wytwarzania sody w oparciu o krystalizację mieszanego antyrozpuszczalnika MEA-MEG: (A) mieszalnik, (B, C) wieża nasycająca, (D, I, K) filtr, (E) wymiennik ciepła, (F) piec do kalcynacji, (G) zbiornik produktu, (H, J) parownik, (L) reaktor do krystalizacji antyrozpuszczalnikami i (M) parownik chłodzony powietrzem.	- 38 -
Rysunek 13. Główne założenia projektu CODA [70]	- 40 -
Rysunek 14. a) Schemat prototypu stycznego. Atmosferyczny CO ₂ jest pochłaniany w rozpylonym NaOH. Na wlocie i wylocie zainstalowano czujniki pomiaru stężenia CO ₂ . Robocza wysokość na jakiej dochodziłoby do absorpcji równa jest 3,8 m, natomiast powierzchnia całkowita ścian 14 m ² ; b) Schemat kanału stycznego. Wiele takich kanałów miałoby być ustawionych obok siebie zwiększając objętość wprowadzanego powietrza do wychwyty [72]	- 41 -
Rysunek 15. Schemat ideowy procesu wytwarzania szkła z jednoczesnym wychwytywaniem i utylizacją tlenku węgla(IV). Opracowanie własne na podstawie [41].....	- 43 -
Rysunek 16. Schemat ideowy metody SCS z zaznaczeniem obszaru problemowego [75].....	- 49 -
Rysunek 17. Uproszczony schemat zestawu aparaturowego służącego do izotermicznego nasycania roztworów w badanych układach.....	- 53 -
Rysunek 18. Zestaw do ilościowego przenoszenia zawartości piknomietru do kolby-	- 55 -
Rysunek 19. Schemat przeprowadzonych analiz chemicznych roztworów równowagowych.....	- 55 -
Rysunek 20. Formy 4-(2-pirydylo)rezorcynolu w zależności od wartości pH [86].....	- 60 -
Rysunek 21. Mineralizator Vapodest 30 firmy Gerhardt.....	- 62 -
Rysunek 22. Wzór strukturalny 1,4-difenylo-3,5-(endofenyloimino)-4,5-dihydro-1,2,4-triazolu	- 63 -
Rysunek 23. Istota metody DSH (po lewej) oraz odbicie Bragga od rodziny płaszczyzn sieciowych (po prawej). Opracowanie własne na podstawie [88].....	- 64 -

- Rysunek 24.** Dyfraktogramy faz stałych: A) czysty KNO_3 ; B) czysty KVO_3 ; C) gałąź (I) nasycona KNO_3 ; D) gałąź (II) nasycona KVO_3 ; E) punkt eutoniczny w 293,15K; F) punkt eutoniczny w 303,15K; G) punkt eutoniczny w 313,15K; H) punkt eutoniczny w 323,15K; ● – KVO_3 ; ■ – KNO_3 [91]..... - 76 -
- Rysunek 25.** Dyfraktogramy faz stałych: (A) dla czystego KNO_3 ; (B) dla czystego NH_4NO_3 ; (C) próbka roztworu stałego w temperaturze 293,15K gałąź E_1 - E_2 ; (D) próbka E_2 roztworu stałego i KNO_3 w fazie stałej w temperaturze 293,15K; (E) próbka E_1 roztworu stałego i NH_4NO_3 w fazie stałej w temperaturze 293,15K; (F) dla punktu eutonicznego w temperaturze 303,15K; (G) dla punktu eutonicznego w temperaturze 313,15K; (H) dla punktu eutonicznego w temperaturze 323,15K. ●, KNO_3 ; ■, NH_4NO_3 ; ▲, roztwór stały KNO_3 oraz NH_4NO_3 [101]..... - 85 -
- Rysunek 26.** Krzywa termogravimetryczna rozkładu soli mieszanej utworzonej w badanym układzie w temperaturze 293,15K..... - 86 -
- Rysunek 27.** Dyfraktogramy dla fazy stałej: (A) faza stała dla punktu P_1 w 313,15K, (B) faza stała dla punktu P_{2A} w 293,15K, (C) faza stała dla punktu P_{2B} w 293,15 K oraz (D) faza stała dla punktu P_1 w 293,15K [77] - 105 -
- Rysunek 28.** Bilans materiałowy utylizacji ługu pofiltracyjnego z metody SCS sporządzony dla temperatury 293,15K - 108 -
- Rysunek 29.** Bilans materiałowy utylizacji ługu pofiltracyjnego z metody SCS sporządzony dla temperatury 303,15K - 109 -
- Rysunek 30.** Bilans materiałowy utylizacji ługu pofiltracyjnego z metody SCS sporządzony dla temperatury 313,15K [77] - 110 -
- Rysunek 31.** Bilans materiałowy utylizacji ługu pofiltracyjnego z metody SCS sporządzony dla temperatury 323,15K - 111 -

WYKAZ TABEL

Tabela 1. Stężenie wybranych jonów zawartych w surowych solankach (mol/dm^3)- 13 -	
Tabela 2. Porównanie procesu produkcji węglanu sodu metodą Hou z procesem Solvaya	- 30 -
Tabela 3. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{KVO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	- 68 -
Tabela 4. Porównanie uzyskanych rozpuszczalności KVO_3 oraz KNO_3 w zakresie temperatury 293,15-323,15K z danymi literaturowymi	- 72 -
Tabela 5. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ [101]	- 78 -
Tabela 6. Porównanie uzyskanych rozpuszczalności NH_4NO_3 w zakresie temperatury 293,15-323,15K z danymi literaturowymi.....	- 81 -
Tabela 7. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ dla temperatury 293,15K [77].....	- 88 -
Tabela 8. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ dla temperatury 303,15K	- 90 -
Tabela 9. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ dla temperatury 313,15K [77].....	- 92 -
Tabela 10. Rozpuszczalność soli w układzie $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ dla temperatury 323,15K	- 94 -
Tabela 11. Wartości iloczynów z rozpuszczalności dla par soli wymiennych	- 100 -
Tabela 12. Wartości % wag. poszczególnych składników (bez uwzględniania w obliczeniach wody) zawartych w ługu po procesie zateżzania dla różnych temperatur prowadzenia procesu konwersji azotanu(V) amonu do metawanadanu(V) amonu	- 112 -

WYKAZ WYKRESÓW

Wykres 1. Produkcja sody kalcynowanej na świecie, ze szczególnym uwzględnieniem udziału wielkości produkcji w USA, w latach 1970-2022 [7].....	- 9 -
Wykres 2. Po lewej: procentowy udział Chin oraz USA w światowej wielkości produkcji sody w 2020 r. Po prawej: udział poszczególnych państw w produkcji sody w latach 2016-2020. N – metody oparte na naturalnych surowcach, S – metody syntetyczne. Opracowanie własne na podstawie [7]	- 10 -
Wykres 3. Kinetyka rozpuszczania metawanadanu(V) potasu w temperaturze 298,15K.....	- 54 -
Wykres 4. Przykładowa krzywa wzorcowa do oznaczania jonów potasu metodą F-AAS.....	- 57 -
Wykres 5. Krzywa wzorcowa do oznaczania jonów wanadu metodą nadtlenukową.	- 59 -
Wykres 6. Krzywa wzorcowa oznaczenia wanadu z użyciem PAR-u	- 61 -
Wykres 7. Wycinek politermy rozpuszczalności w układzie $KVO_3 + KNO_3 + H_2O$ w zakresie temperatury 293,15-323,15K.....	- 70 -
Wykres 8. Izoterm rozpuszczalności dla roztworów nasyconych azotanem(V) potasu (gałąź I).....	- 71 -
Wykres 9. Zmiany gęstości roztworów równowagowych dla gałęzi (I) izoterm rozpuszczalności w zakresie temperatury 293,15-323,15K.....	- 74 -
Wykres 10. Zmiany gęstości roztworów równowagowych dla gałęzi (II) izoterm rozpuszczalności z zakresie temperatury 293,15-323,15K.....	- 75 -
Wykres 11. Wycinek politermy rozpuszczalności dla układu $KNO_3 + NH_4NO_3 + H_2O$ w zakresie temperatury 293,15-323,15 K.....	- 82 -
Wykres 12. Wycinek politermy rozpuszczalności dla układu $KNO_3 + NH_4NO_3 + H_2O$ w zakresie temperatury 293,15-323,15K w rzucie na płaszczyznę	- 83 -
Wykres 13. Wykres zależności gęstości badanych roztworów w funkcji ułamka molowego KNO_3 [102].....	- 83 -

Wykres 14. Rozpuszczalność soli $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3$ w wodzie dla temperatury 293,15K [77]..... - 99 -

Wykres 15. Rozpuszczalność soli $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3$ w wodzie dla temperatury 303,15K - 102 -

Wykres 16. Rozpuszczalność soli $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3$ w wodzie dla temperatury 313,15K [77]..... - 103 -

Wykres 17. Rozpuszczalność soli $\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{KVO}_3$ w wodzie dla temperatury 323,15K - 104 -

15. ZAŁĄCZNIKI

ZAŁĄCZNIK 1

Kinetyka rozpuszczania KVO_3 w temperaturze 298,15K

Zgodnie z teorią rozpuszczania dyfuzyjnego ciała stałego na powierzchni substancji rozpuszczanej szybko osiągnięte jest stężenie nasycenia. Zakładając intensywny ruch faz wymieniających między sobą masę można przyjąć powstawanie nieruchomej warstewki granicznej o grubości, δ w której następuje spadek stężenia substancji rozpuszczanej. A strumień masy substancji rozpuszczanej, uwzględniając I prawo Ficka można opisać równaniem (73).

$$N_A = -D \frac{\partial C_A}{\partial x} = \frac{D}{\delta} (C_{An} - C_{A1}) = k(C_{An} - C_{A1}) \quad (73)$$

gdzie:

N_A – gęstość strumienia masy substancji A ($\text{kg/m}^2 \cdot \text{s}$),

D – kinetyczny współczynnik dyfuzji ($\text{m}^2 \cdot \text{s}$),

C_A – stężenie objętościowo-masowe (kg/m^3),

x – ułamek molowy składnika A (kmol/kmol),

δ – grubość warstewki granicznej (m),

C_{An} – stężenie nasycenia składnika A (kg/m^3),

C_{A1} – stężenie składnika A w rdzeniu płynu (kg/m^3),

k – współczynnik wnikania masy w fazie ciekłej ($\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}$).

Zgodnie z modelem warstewkowym szybkość procesu rozpuszczania można zdefiniować równaniem (74).

$$\frac{\partial C_{A1}}{\partial t} = k^* A D \left(\frac{C_{An} - C_{A1}}{\delta} \right) \quad (74)$$

gdzie:

t – czas (s),

k^* – współczynnik szybkości procesu rozpuszczania,

A – powierzchnia kryształów (m^2).

Niedogodnością modelu warstewkowego jest brak możliwości bezpośredniego wyznaczenia współczynnika wnikania masy z zależności (k), ponieważ koniecznym byłoby wyznaczenie bezpośredniej grubości warstewki granicznej δ . Problem stanowi również określenie powierzchni kryształów (A), rozmiaru ziaren oraz masy

rozpuszczanej substancji. W związku z tym założyć można, że powierzchnia kryształów jest funkcją różnicy ($C_{An} - C_{A1}$) zgodnie z równaniem (75).

$$A = A_{k-e} + b(C_{An} - C_{A1})^{nt} \quad (75)$$

gdzie:

A_{k-e} – powierzchnia kryształów nierozpuszczonych.

Podstawiając równanie (75) do równania (74) uzyskuje się uproszczone równanie (76) opisujące kinetykę rozpuszczania.

$$\frac{\partial C_{A1}}{\partial t} = k' [A_{k-e} + b(C_{An} - C_{A1})^{nt}] D \left(\frac{C_{An} - C_{A1}}{\delta} \right) \approx k(C_{An} - C_{A1})^{nt} \quad (76)$$

Po scałkowaniu uzyskuje się liniową postać równania kinetycznego (77).

$$(C_{An} - C_{A1})^{1-n} = C_{An}^{1-n} + (n-1)kt \quad (77)$$

Tabela 13. Zmiana stężenia KVO_3 w czasie

t (h)	C KVO_3 (mol/dm ³)
0	0
0,5	0,4473
1	0,4877
1,5	0,5243
2	0,5292
3	0,5564
4	0,5738
5	0,5896
15,5	0,6251
20	0,6447
24	0,6440
30,5	0,6440
43	0,6500
44	0,6515
48	0,6409
52	0,6409
72	0,6455

Tabela 14. Wyznaczone parametry uzyskane dane dla kinetyki rozpuszczania KVO_3 w temperaturze 298,15K

Parametr	Wartość
N	3,597
k (mol/dm ³ ·h)	24,65
C _{An} obliczone (mol/dm ³)	0,694
C _{An} doświadczalna (mol/dm ³)	0,645

Literatura

- G. A. Aksielrud, A. D. Mołczanow, *Rozpuszczanie ciała stałego*, WNT, 1981, Warszawa.
- R. Petrus, G. A. Aksielrud, J. Gumnicki, W. Piątkowski, *Wymiana masy w układzie ciało stałe-ciecz*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, 1998, Rzeszów.
- M. Trypuć, K. Mazurek, U. Kiełkowska, K. Białowicz, *Kinetyka rozpuszczania w układach trójskładnikowych: sole wanadu(V)-mocznik-woda*, *Przemysł Chemiczny*, 85, 874-876, 2006.

ZAŁĄCZNIK 2

Tabela 15. Parametry i analiza statystyczna równań krzywych wzorcowych stosowanych podczas wyznaczania stężeń wybranych składników roztworów równowagowych

Parametr	Oznaczenie K ⁺ FAAS	Oznaczenie V(V) metoda z PAR	Oznaczenie V(V) metoda z H ₂ O ₂
Liczba punktów pomiarowych	6	8	9
Nachylenie prostej	0,000879	0.6669	0,00515
Błąd standardowy S _a	8·10 ⁻⁶	0.0051	3,0·10 ⁻⁵
Wyraz wolny	-0,0058	0.0127	0,0390
Błąd standardowy S _b	0,0014	0.0026	0,0030
χ^2	3·10 ⁻⁶	2,3·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁵
Współczynnik determinacji R ²	0,9997	0,9996	0,9998
Błąd standardowy S _y	1,0·10 ⁻⁵	1,23·10 ⁻⁴	7,3·10 ⁻⁵

Literatura:

- Pod redakcją P. Konieczka, J. Namieśnik, *Ocena i kontrola jakości wyników pomiarów analitycznych*, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2017.

ZAŁĄCZNIK 3

Porównanie uzyskanych wyników eksperymentalnych z danymi literaturowymi **dotyczącymi rozpuszczalności soli: KVO_3 , KNO_3 i NH_4NO_3**

Zależność rozpuszczalności czystych soli od temperatury opisać można równaniem wielomianu drugiego stopnia (Równanie 77).

$$Y(T) = A + BT + CT^2 \quad (77)$$

gdzie:

Y – rozpuszczalność danej soli (mol/kg H_2O),

A, B, C – parametry krzywej hiperbolicznej,

T – temperatura (K).

Wyznaczone parametry równań uzyskanych dla wyników własnych i literaturowych zostały przedstawione w Tabeli 16. W Tabeli 17 porównano wyniki obliczeń rozpuszczalności czystych soli z wynikami eksperymentalnymi i literaturowymi.

Tabela 16. Zestawienie uzyskanych wartości parametrów krzywej hiperbolicznej oraz współczynnika regresji w zależności od zastosowanego zbioru danych

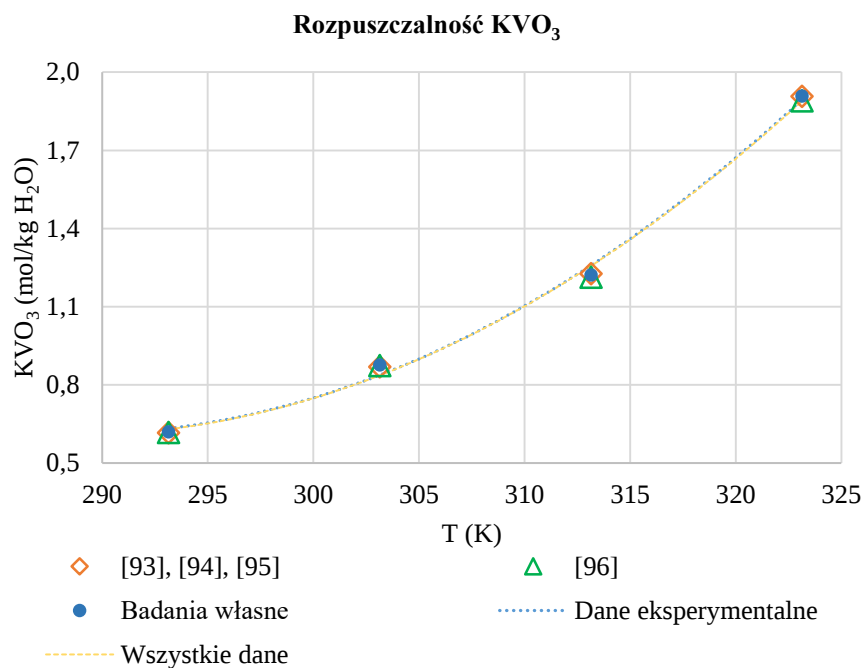
Dane	A	B	C	R ²
KVO_3 – badania własne	90,40752	-0,62223	0,00107825	0,99999
KVO_3 – wszystkie dane	89,21968	-0,61444	0,00106542	0,99999
KNO_3 – badania własne	54,28604	-0,49713	0,00110	0,99194
KNO_3 – wszystkie dane	109,2548	-0,85205	0,00166155	0,99999
NH_4NO_3 – badania własne	-416,9982	2,31428	-0,002278	0,99992
NH_4NO_3 – wszystkie dane*	-470,757	2,6637	-0,003342405	0,99993

*odrzucono punkt $T=303,15K$, $Y=39,74$ mol/kg H_2O

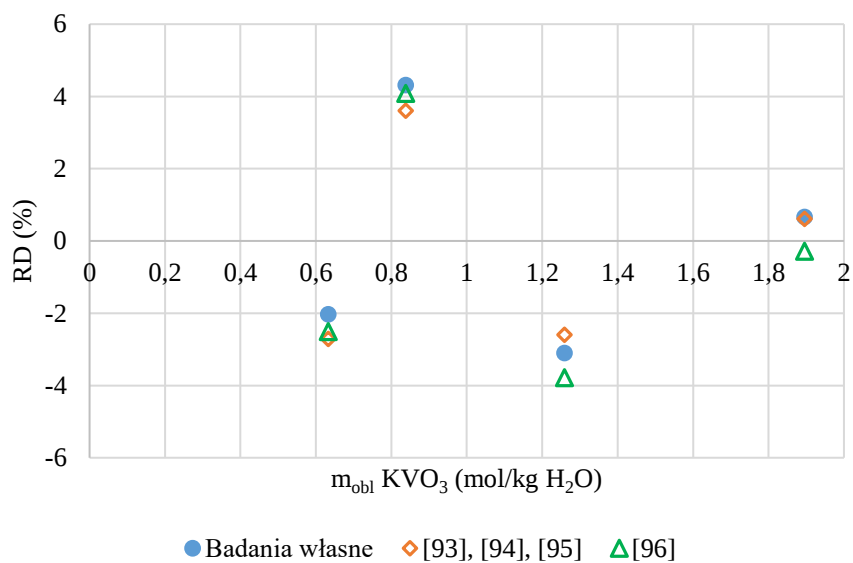
Tabela 17. Zestawienie wartości rozpuszczalności KVO_3 , KNO_3 oraz NH_4NO_3 w wodzie.
Wartość m_{obl} obliczono na podstawie równania regresji, której zbiorem danych wyjściowych były dane eksperymentalne

Temperatura (K)	293,15		303,15		313,15		323,15	
Źródło	m (mol/kg H ₂ O)	RD* (%)	m (mol/kg H ₂ O)	RD* (%)	m (mol/kg H ₂ O)	RD* (%)	m (mol/kg H ₂ O)	RD* (%)
KVO₃								
m_{obl} (mol/kg H ₂ O)	0,63269		0,83799		1,25888		1,89535	
Badania własne	0,6201	-2,03	0,8758	4,32	1,221	-3,10	1,908	0,66
[93], [94], [95]	0,616	-2,71	0,8693	3,60	1,227	-2,60	1,907	0,61
[96]	0,6172	-2,51	0,8737	4,09	1,213	-3,78	1,89	-0,28
KNO₃								
m_{obl} (mol/kg H ₂ O)	3,0833		4,67034		6,47852		8,50785	
Badania własne	3,13	1,49	4,53	-3,10	6,62	2,14	8,46	-0,57
[97]	3,08	-0,11	4,41	-5,90	6,7	3,31	–	–
[98]	–	–	4,51	-3,56	6,22	-4,16	–	–
[99]	3,16	2,43	4,51	-3,56	6,22	-4,16	8,32	-2,26
[100]	3,1	0,54	4,5	-3,79	6,1	-6,21	–	–
NH₄NO₃								
m_{obl} (mol/kg H ₂ O)	22,91774		29,51047		35,54811		41,03066	
Badania własne	23,57	2,77	27,91	-5,73	37,05	4,05	40,48	-1,36
[103]	22,7	-0,96	27,81	-6,11	34,37	-3,43	39,7	-3,35
[100]	23,7	3,30	34,37	14,14	36,7	3,14	–	–
[104]	23,7	3,30	39,74	25,74	–	–	43,64	5,98

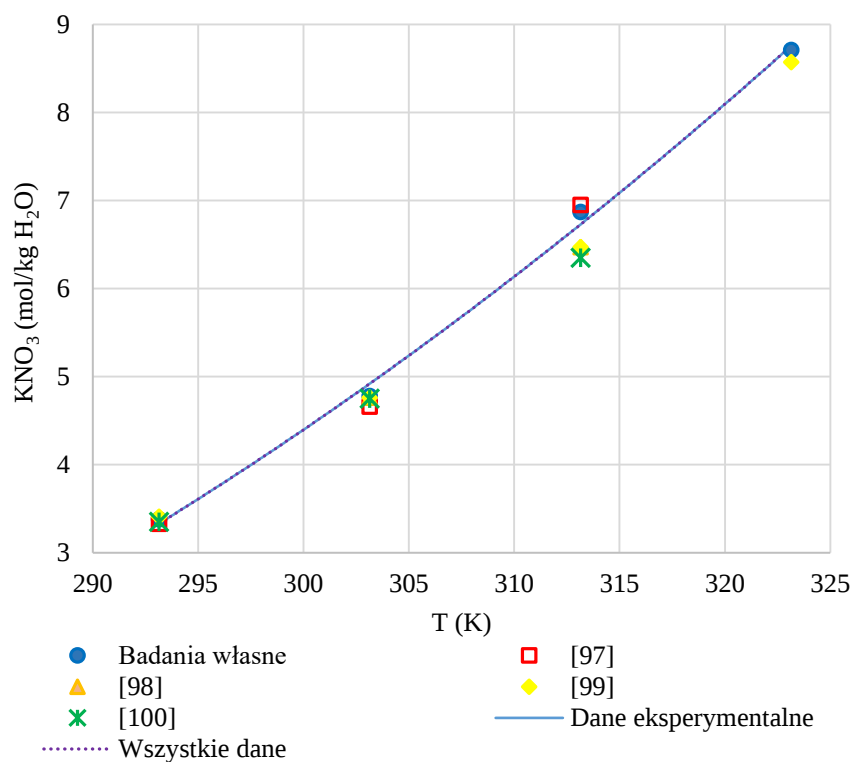
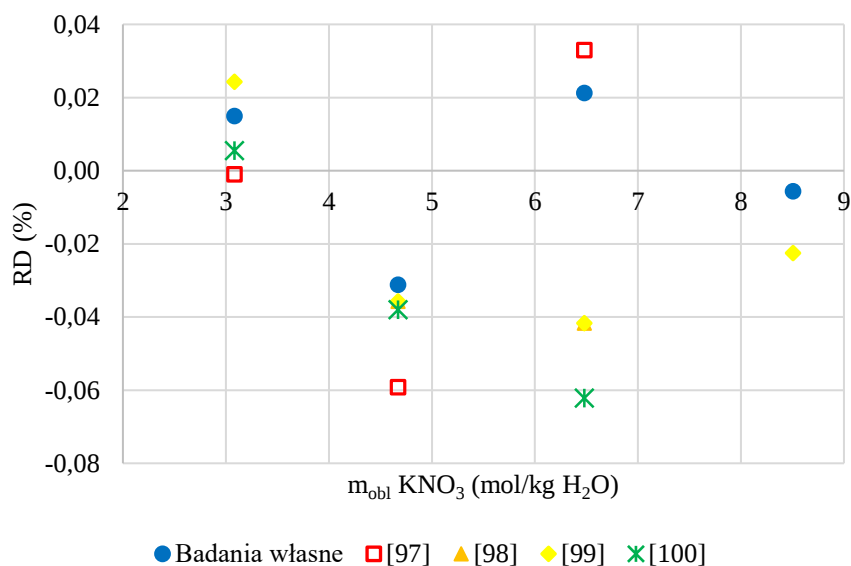
*RD=((m- m_{obl})/m)*100%



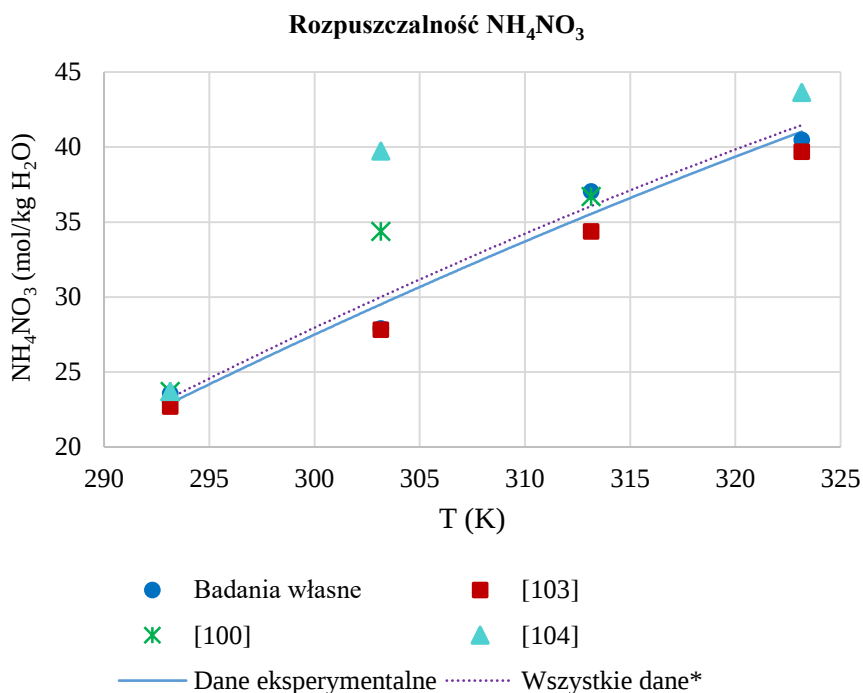
Wykres 17. Wykres zależności rozpuszczalności KVO_3 w wodzie od temperatury



Wykres 18. Względne odchylenie ($RD = (m_{exp} - m_{obl})/m_{exp} * 100\%$) danych eksperymentalnych rozpuszczalności KVO_3 w wodzie od wartości rozpuszczalności obliczonej na podstawie równania korelacji dopasowania danych z badań własnych

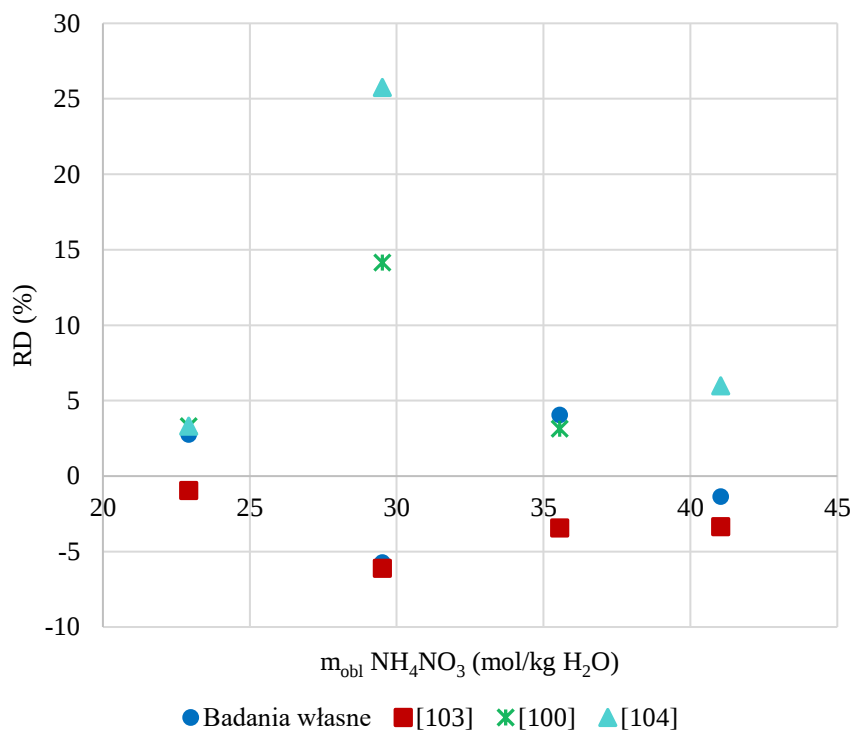
Rozpuszczalność KNO_3 Wykres 19. Zależność rozpuszczalności KNO_3 w wodzie od temperatury

Wykres 20. Względne odchylenie ($RD = (m_{exp} - m_{obl})/m_{exp} * 100\%$) danych eksperymentalnych rozpuszczalności KNO_3 w wodzie od wartości rozpuszczalności obliczonej na podstawie równania korelacji dopasowania danych z badań własnych



Wykres 21. Zależność rozpuszczalności NH_4NO_3 w wodzie od temperatury

Dopasowanie krzywej do wszystkich danych z wyjątkiem punktu $T=303,15\text{K}$, $Y=39,74$ mol/kg H_2O .



Wykres 22. Względne odchylenie ($RD = (m_{\text{exp}} - m_{\text{obl}})/m_{\text{exp}} * 100\%$) danych eksperymentalnych rozpuszczalności NH_4NO_3 w wodzie od wartości rozpuszczalności obliczonej na podstawie równania korelacji dopasowania danych z badań własnych

Publikacje związane z tematyką pracy doktorskiej:

1. A. Wróbel-Kaszanek, S. Drużyński, U. Kielkowska, K. Mazurek, Solubility Testing of the Five-Component $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{KVO}_3 + \text{NH}_4\text{VO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ System at Temperatures of 293.15 and 313.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 69, 4, 1731-1739, **2024**. DOI:10.1021/acs.jced.3c00663
2. A. Wróbel-Kaszanek, S. Drużyński, U. Kielkowska, K. Mazurek, Equilibrium study in the $\text{KNO}_3 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ system at temperatures from 293.15 to 323.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64, 2, 784-790, **2019**. DOI:10.1021/acs.jced.8b01052
3. A. Wróbel, S. Drużyński S., U. Kielkowska, Solid liquid equilibria studies in the $\text{KVO}_3\text{-KNO}_3\text{-H}_2\text{O}$ system in the temperature range 293.15-323.15 K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 62, 11, 3802-3806, **2017**. DOI:10.1021/acs.jced.7b00507

Pozostałe publikacje:

1. K. Mazurek, S. Drużyński, U. Kielkowska, A. Wróbel-Kaszanek, B. Igliński, M. Cichosz, The application of pyrolysis biochar obtained from waste rapeseed cake to remove copper from industrial wastewater: an overview, *Energies*, 17, 2, 1-16, **2024**. DOI:10.3390/en17020498
2. S. Drużyński, K. Mazurek, U. Kielkowska, A. Wróbel-Kaszanek, B. Igliński, Physicochemical properties and application of silica-doped biochar composites as efficient sorbents of copper from tap water, *Materials*, 16, 7, 1-16, **2023**. DOI:10.3390/ma16072794
3. K. Mazurek, S. Drużyński, U. Kielkowska, A. Węgrzynowicz, A. Nowak, Z. Wzorek, A. Wróbel-Kaszanek, Municipal sewage sludge as a source for obtaining efficient biosorbents: analysis of pyrolysis products and adsorption tests, *Materials*, 16, 7, 1-24, **2023**. DOI:10.3390/ma16072648
4. K. Mazurek, E. Weidner, S. Drużyński, F. Ciesielczyk, U. Kielkowska, A. Wróbel-Kaszanek, T. Jesionowski, Lanthanum enriched $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ hybrid material with tailored physicochemical properties dedicated to separation of lithium and cobalt(II) raising from the hydrometallurgical stage of the recycling process of lithium-ion batteries, *Hydrometallurgy*, 197, 1-14, **2020**. DOI:10.1016/j.hydromet.2020.105448

5. S. Drużyński, A. Wróbel-Kaszanek, K. Mazurek, U. Kielkowska, Studies on mutual solubility of salts in the $\text{NH}_4\text{HCO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ system, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64, 8, 3457-3464, **2019**. DOI:10.1021/acs.jced.9b00255
6. K. Mazurek, S. Drużyński, U. Kielkowska, A. Wróbel-Kaszanek, Solubility, density, and viscosity data for the $\text{KVO}_3 + \text{Fe(VO}_3)_3 + \text{H}_2\text{O}$ system from (293.15 to 323.15) K, *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64, 9, 4084-4094, **2019**. DOI:10.1021/acs.jced.9b00449
7. K. Mazurek, P. Grzesiak, S. Drużyński, U. Kielkowska, A. Wróbel, A. Szalla, Method of utilization of the spent vanadium catalyst, *Polish Journal of Chemical Technology*, 20, 3, 1-7, **2018**. DOI:10.2478/pjct-2018-0031
8. S. Drużyński, K. Mazurek, U. Kielkowska, A. Szalla, A. Wróbel, Solubility in the reciprocal quaternary $\text{K}^+\text{-Na}^+\text{-SO}_4^{2-}\text{-VO}_3^-\text{-H}_2\text{O}$ system at (293.15 and 313.15) K, *Fluid Phase Equilibria*, 404, 75-80, **2015**. DOI:10.1016/j.fluid.2015.06.036