

Estudo do processo de separação e reaproveitamento dos subprodutos na produção de bicarbonato de sódio.

J. V. Petrauskas¹, S. H. B. Faria², W. M. Moreira²

¹Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil (pg404462@uem.br)

²Universidade Estadual de Maringá, Maringá, Brasil

Com o desenvolvimento de processos sustentáveis, o presente trabalho buscou estudar alternativas para a recuperação e o reaproveitamento da água mãe do processo de produção de bicarbonato de sódio por meio de simulações no Aspen Plus®. No presente trabalho, é proposto a utilização de um tanque Flash, seguido de um processo de evaporação, para a recuperação da água. Como resultado, identificou-se que para a recuperação da água do processo um único Flash seria suficiente e, o processo de evaporação não aumentou com o acréscimo de estágios.

Palavras-chave: Bicarbonato de sódio; Evaporação; Destilação; Simulação.

INTRODUÇÃO

O bicarbonato de sódio (NaHCO_3) é um sal inorgânico, branco e solúvel em água, possuindo um vasto número de aplicações, ele é utilizado na fabricação de produtos de limpeza e espumas plásticas, no branqueamento de papel, como aditivo na indústria de alimentos, como pó para extintores de incêndio, rações para animais, tratamento de água macia (Goharrizi e Abolpour, 2012).

Este produto é de grande interesse e demanda industrial, já que gera empregos em diferentes setores, vários estudos sobre suas rotas são realizados. Inúmeras rotas foram criadas e estudadas ao longo dos anos para a produção deste sal, dentre elas destaca-se a rota que utiliza o sulfato de sódio como matéria prima, rota esta que promove mitigação de CO_2 , além de possuir o sulfato de amônio como subproduto, que é um fertilizante de grande interesse comercial. (Kumar et al., 2013; Kresnyak, Halldorson, e Hantke 1998).

O primeiro a estudar o método de separação do bicarbonato de sódio foi Stiers (1970), mas assim como as rotas Leblanc e Solvay, o objetivo deste método era a produção do carbonato de sódio. Thompson e Hantke (1990) aperfeiçoaram o processo, no entanto não desenvolveram nenhum método de separação que auxiliasse na recuperação dos subprodutos formados. Kresnyak, Halldorson e Hantke (1998) apontaram dificuldades encontradas por esta rota, como por exemplo a formação do Sal de Glauber ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) caso a temperatura da reação não fosse ajustada de maneira adequada. Posteriormente, Bichel e Schaaf (2008) desenvolveram uma patente que apresentou um método comercialmente viável

com a finalidade de produzir o bicarbonato de sódio e o sulfato de amônio de uma solução contendo principalmente sulfato de sódio. Yoshi (2022), apresentou análises técnico-econômica desta rota, além de encontrar proporções ótimas de reagentes.

Existem várias patentes e estudos acerca da produção do bicarbonato de sódio via sulfato de sódio, entretanto há uma carência na literatura sobre a água-mãe deste processo, solução aquosa gerada ao final da etapa de cristalização do bicarbonato de sódio. Apenas Kresnyak, Halldorson e Hantke (1999) e Bichel e Schaaf (2008), mostraram preocupação com a água-mãe do processo e os sais que se formam dela, não havendo outras bibliografias que deem enfoque maior na água-mãe. Desta forma o presente trabalho tem como intuito verificar a possibilidade de recuperação de água desta solução, através dos processos de destilação flash e evaporação.

MATERIAL E MÉTODOS

Simulação do Processo

Para que haja recuperação da água, utiliza-se os processos de separação por evaporação, entretanto antes disto alguns componentes gasosos devem ser retirados para que não haja danificação nos evaporadores de múltiplos efeitos. Os componentes gasosos no primeiro momento serão retirados por um tanque Flash (“FLASH1”) onde haverá a separação dos componentes mais voláteis, mostrado na Figura 1. O flash utilizará vapor de média pressão como utilidade, com entrada 175°C, saída 174°C e pressão de 127 psia. As condições de operação do flash serão definidas a partir de análises de sensibilidade.

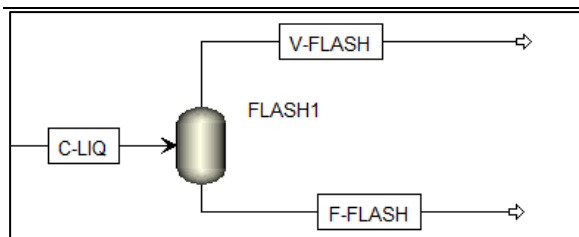


Figura 1. Representação de um Flash.

Será estudado a quantidade de Flashes necessários para a retirada de componentes gasosos indesejados para próximas etapas. Em seguida, ocorrerá a etapa de evaporação, adicionada posterior a corrente líquida da etapa de Flash. No software não há um modelo definido para a evaporação, assim esta operação unitária é montada por um trocador de calor (“T1”), onde irá acontecer o aquecimento da corrente, seguido de um tanque flash (“EVAP1”), onde haverá a separação das fases líquida e vapor. É possível ver o esquema de um evaporador na Figura 2. Assim como o flash, o evaporador utilizará vapor de média pressão como utilidade, com entrada 175°C, saída 174°C e pressão de 127 psia. As suas condições de operação serão definidas a partir de análises de sensibilidade.

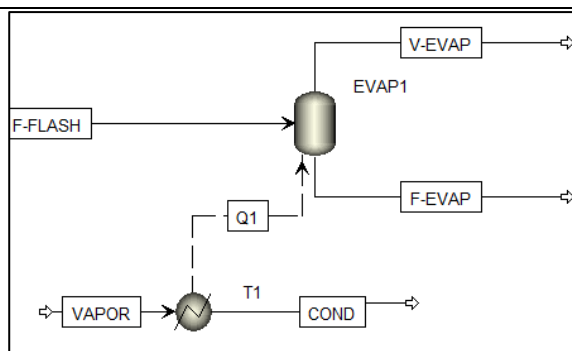
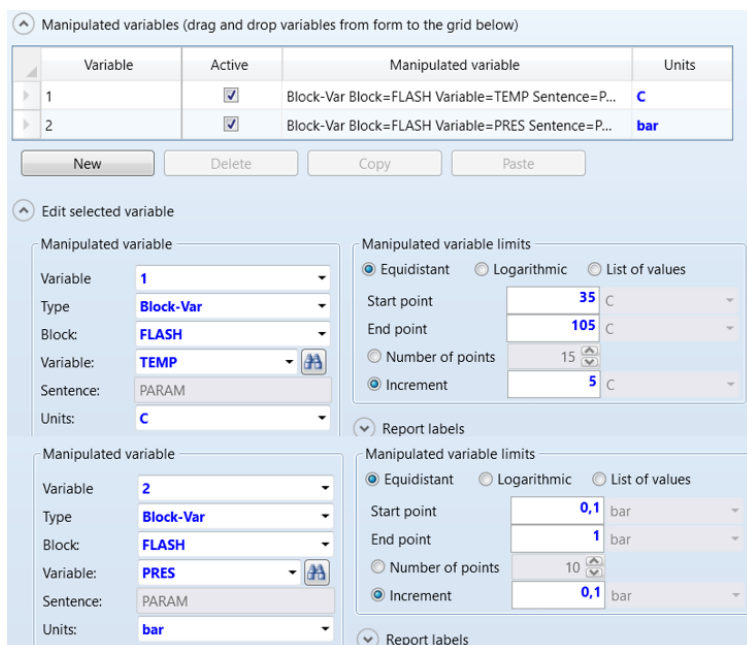


Figura 2. Representação de um evaporador.

A etapa de separação será estudada para os seguintes tipos de evaporadores: Evaporador simples, evaporador de dois efeitos, evaporador de três efeitos. Com o aumento do número de efeitos, será adicionado um trocador de calor seguido de um tanque flash, sendo a corrente de topo do tanque flash a alimentação para o próximo trocador de calor.

Análise de Sensibilidade

Para o estudo da etapa de destilação Flash. Foi definido que as variáveis manipuladas seriam a temperatura e a pressão do Flash, com a temperatura variando de 35°C a 105°C com incremento de 5°C, e a pressão variando de 0,1 a 1 bar com incremento de 0,1 bar, indicado na Figura 3.



Variable	Active	Manipulated variable	Units
1	☒	Block-Var Block=FLASH Variable=TEMP Sentence=P...	C
2	☒	Block-Var Block=FLASH Variable=PRES Sentence=P...	bar

Manipulated variable		Manipulated variable limits	
Variable	1	Equidistant	Start point: 35 C
Type	Block-Var	Logarithmic	End point: 105 C
Block	FLASH	List of values	Number of points: 15
Variable:	TEMP		Increment: 5 C
Sentence:	PARAM		
Units:	C		

Manipulated variable		Manipulated variable limits	
Variable	2	Equidistant	Start point: 0,1 bar
Type	Block-Var	Logarithmic	End point: 1 bar
Block	FLASH	List of values	Number of points: 10
Variable:	PRES		Increment: 0,1 bar
Sentence:	PARAM		
Units:	bar		

Figura 3. Configuração da análise de sensibilidade do flash para o Flash.

Para o modelo selecionado as variáveis de saída são as vazões mássicas de cada um dos componentes das correntes de saída do Flash “V-FLASH” e “L-FLASH”, verificando então a composição das duas

correntes, se todos os componentes desejados foram retirados na corrente gasosa e se é necessário a inserção de outro flash.

Para efeito de comparação foi inserido um segundo flash em sequência ao primeiro, e mais uma vez foi realizado outras análises de sensibilidade para o segundo flash. Nessas análises as variáveis manipuladas continuam sendo a temperatura e a pressão, no entanto são definidas para o segundo flash, com a temperatura variando de 35°C a 105°C com incremento de 5°C, e a pressão variando de 0,1 a 1 bar com incremento de 0,1 bar. Para o segundo flash, existem duas situações, a primeira com o segundo

flash em sequência do primeiro, Figura 4, e a segunda situação com o segundo flash trabalhando com reciclo ao primeiro flash, Figura 5.

Para encontrar as condições de operação adequadas, uma análise de sensibilidade será realizada no evaporador. Neste caso as variáveis manipuladas são a vazão de vapor que irá funcionar como utilidade, variando de 100 a 20000 kg/h, com 11 intervalos, e a pressão do evaporador variando de 0,1 a 1 Bar, com incremento de 0,1 Bar, como indicado na Figura 6.

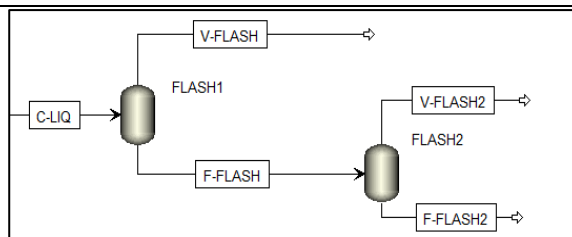


Figura 4. Representação flash em sequência.

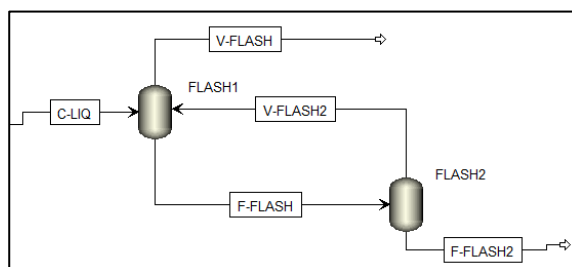


Figura 5. Representação flash em reciclo.

Manipulated variables (drag and drop variables from form to the grid below)

	Variable	Active	Manipulated variable	Units
1		☒	Stream-Var Stream=VAPOR Substream=MIXED Vari...	kg/hr
2		☒	Block-Var Block=EVAP1 Variable=PRES Sentence=P...	bar

New Delete Copy Paste

Edit selected variable

Manipulated variable

Variable: 1
Type: Stream-Var
Stream: VAPOR
Substream: MIXED
Variable: MASS-FLOW
Units: kg/hr

Manipulated variable limits

Equidistant ☒ Logarithmic ☐ List of values ☐

Start point: 100 kg/hr
End point: 2000 kg/hr
Number of points: 11
Increment: 190,000000 kg/hr

Report labels

Manipulated variable

Variable: 2
Type: Block-Var
Block: EVAP1
Variable: PRES
Sentence: PARAM
Units: bar

Manipulated variable limits

Equidistant ☒ Logarithmic ☐ List of values ☐

Start point: 0,1 bar
End point: 1 bar
Number of points: 10
Increment: 0,1 bar

Report labels

Figura 6. Configuração da análise de sensibilidade do evaporador.

Para o modelo selecionado as variáveis de saída são as vazões mássicas dos componentes das correntes de fundo e topo do evaporador, além da quantidade energética necessária para essa troca de calor acontecer. Assim, será verificado, as condições de operação do evaporador, para que se obtenha quantidades significativas de água recuperada. Caso haja a necessidade de repetição desta análise, ela será refeita com valores de intervalos pertinentes.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Flash

A Tabela 1 ilustra o resultado da análise de sensibilidade para um flash. Para melhor visualização, é mostrado apenas pressões de 1 Bar.

Após o resultado da análise de sensibilidade, verificou-se que a partir dessas condições apenas dois

sais eram precipitados o sal 5, sulfato de amônio, e o sal 7, sulfato de sódio, dessa maneira os outros sais não estão demonstrados na Tabela 1. Esta primeira resposta é coerente com a literatura, Kresnyak, Halldorson e Hantke (1998) observaram que com a mudança de temperatura da água-mãe era possível a formação do sulfato de sódio e sulfato de amônio.

A partir desta análise observa-se que não há possibilidade da precipitação de bicarbonato de sódio, assim não houve preocupação em ultrapassar as temperaturas de sua decomposição, levando em

consideração apenas outros fatores, como por exemplo a retirada de componentes gasosos ou a recuperação de água.

Apesar de não estar identificado na Tabela 1, foi visto que a retirada de gases é dificultada em pressões a vácuo. Em pressão ambiente observa-se maior retirada de CO₂ trabalhando para a condição para temperatura de 90°C, em temperaturas maiores a condição de supersaturação acontece, ocorrendo a precipitação de sais, desta maneira, não se deve ultrapassar temperaturas próximas de 95°C.

Tabela 1. Resultado da análise de sensibilidade para um flash.

Topo				Fundo				
T (°C)	CO ₂ (kg/h)	NH ₃ (kg/h)	H ₂ O (kg/h)	Sal 5 (kg/h)	Sal 7 (kg/h)	CO ₂ (kg/h)	NH ₃ (kg/h)	H ₂ O (kg/h)
35	15,3242	0,00714	0,32082	0,32082	0	1,92091	1,49975	15,3242
40	26,5316	0,02283	0,741196	0,741196	0	1,99967	2,23766	26,5316
45	39,8917	0,06272	1,48072	1,48072	0	2,06787	3,30289	39,8917
50	55,7992	0,15898	2,746427	2,746427	0	2,12099	4,82819	55,7992
55	74,8096	0,38459	4,887909	4,887909	0	2,15246	6,99885	74,8096
60	97,7942	0,90858	8,529814	8,529814	0	2,1526	10,077	97,7942
65	126,296	2,14293	14,89384	14,89384	0	2,10697	14,4416	126,296
70	163,458	5,19319	26,72769	26,72769	0	1,99332	20,648	163,458
75	216,939	13,5504	51,69574	51,69574	0	1,77649	29,4426	216,939
80	309,014	40,6837	118,6282	118,6282	0	1,41031	40,6878	309,014
85	470,69	118,759	328,5547	328,5547	0	0,95664	45,0592	470,69
90	611,363	207,038	772,1607	772,1607	0	0,61862	33,1405	611,363
95	673,61	256,205	1629,855	1629,855	130,25	0,34372	16,3895	673,61
100	688,4	276,428	3824,726	3824,726	858,549	0,09565	3,02062	688,4

Tabela 2. Resultado da análise sensibilidade para 2 flashes em sequência.

Topo				Fundo				
T (°C)	CO ₂ (kg/h)	NH ₃ (kg/h)	H ₂ O (kg/h)	Sal 5 (kg/h)	Sal 7 (kg/h)	CO ₂ (kg/h)	NH ₃ (kg/h)	H ₂ O (kg/h)
60	73,92785	64,54791	718,0154	0	0	6,296488	4273,322	0,014469
65	77,88057	72,5591	4065,301	0	1187,152	0,162748	927,3767	0,000706
70	77,89002	72,72495	4992,682	510,6352	1587,693	0	0	0

Para verificar se há a possibilidade de maior retirada de dióxido de carbono, foi inserido um segundo flash operando com uma pressão de 1 bar, logo em seguida

do primeiro. O primeiro flash deve operar em uma temperatura que haja recuperação de componentes gasosos, no entanto não havendo precipitação, para

que não haja problema no funcionamento do segundo estágio. Assim utilizou-se as condições de operação para o primeiro flash de acordo a primeira análise de sensibilidade. A resposta da análise é mostrada na Tabela 2.

Para temperaturas menores de 55°C os dados apresentam status de erro no programa, possivelmente por não ocorrer a separação por destilação em ambos os Flash, pois como a temperatura do segundo Flash é menor que a do primeiro, a separação ocorria apenas no primeiro Flash. Desta maneira esses dados foram retirados da Tabela 2. Em aproximadamente 65 °C o sal 7 começa a precipitar, assim a temperatura de trabalho foi definida para 60°C.

Mesmo sem analisar o custo de implementação destes equipamentos é possível perceber que não é favorável a inserção de um segundo flash em sequência com o primeiro, pois houve um aumento de apenas 3,29% de retirada de dióxido de carbono.

Quando comparado os flashes em reciclo e em sequência é visto que há um aumento mínimo na retirada de CO₂, não havendo sentido de utilizar um segundo flash. Para verificar a possibilidade de maior retirada de CO₂, foi analisado novamente a adição de um segundo flash, no entanto trabalhando em reciclo com o primeiro Flash, como mostrado na Figura 5. O resultado da análise de sensibilidade é mostrado na Tabela 3.

Tabela 3. Resultado da análise de sensibilidade para 2 flashes em reciclo.

Topo				Fundo				
T (°C)	CO ₂ (kg/h)	NH ₃ (kg/h)	H ₂ O (kg/h)	Sal 5 (kg/h)	Sal 7 (kg/h)	CO ₂ (kg/h)	NH ₃ (kg/h)	H ₂ O (kg/h)
80	644,96	23,20	832,50	0	0	0,1806	28,1738	4919,4656
85	684,82	72,21	944,38	0	0	0,0711	12,0882	4818,9179
90	427,86	6650,48	657,39	0	1019,19	0,0037	0,4640	1439,5855
95	602,96	14841,80	884,89	510,63	1587,69	0	0	0
100	605,79	23763,29	899,37	510,63	1587,69	0	0	0

Quando um segundo flash é adicionado em reciclo ao primeiro pode-se ver que antes de ocorrer a precipitação de algum sal, é possível a retirada de 684,82 kg/h de CO₂, tendo assim um aumento de 3,28 % em relação a retirada de um único Flash.

Para a complementação deste estudo, foi analisado se diante a visão econômica faria sentido a adição de um segundo flash. Dessa forma, a Tabela 4 compara o custo de equipamento, instalação, quantidade de utilidade e seu preço, além dos diâmetros e volumes de cada um dos equipamentos simulados.

Tabela 4. Comparação entre os Flashes.

	1 Flash	2 Flashes em sequência		2 Flashes com reciclo	
		1º	2º	1º	2º
Custo de equipamento (USD)	19800	19800	20400	19800	20400
Custo de instalação (USD)	117000	118800	134500	118800	134500
Quantidade de vapor (kg/h)	993,127	616,906	2216,98	2216,98	168,89
Custo de vapor (\$/h)	4,44569	2,76156	9,92421	9,92421	0,756028
Diâmetro (m)	1,0668	1,0668	1,0668	1,0668	1,0668
Volume (L)	3269,2976	3269,2976	3269,2976	3269,2976	3269,2976

De acordo com a Tabela 4, pode-se perceber que a adição de um segundo flash em ambos os casos é praticamente igual ao primeiro quando visto em

relação ao seu tamanho, ou seja o custo de adição de um segundo flash não compensaria com a quantidade de CO₂ retirado. Além disto quando comparado entre

os flashes em sequência e com reciclo pode ver que há uma grande diminuição no uso de utilidade no

segundo arranjo, mas que não vale a pena pela quantidade de CO₂ retirado. Diante as análises de sensibilidade para a etapa de destilação Flash, pode-se observar que o aumento do número de flashes irá ocasionar em um aumento na retirada de CO₂, mas a adição deles não seria economicamente viável.

Evaporador Simples

Assim como no Flash, não há formação de outros sais sem ser o sal 5 e o sal 7. Foi realizado uma primeira

análise variando a vazão de vapor e a pressão do evaporador. De acordo com a resposta foi visto que para maiores quantidades de água retirada a temperatura do evaporador deve ser muito alta, fazendo com que os sais formados se degradem. Assim, optou-se por trabalhar no vácuo, com pressão de 0,1 Bar, para que o equipamento conseguisse funcionar de maneira adequada.

Uma segunda análise de sensibilidade foi realizada, no intuito de verificar a vazão de vapor necessária. A resposta pode ser vista na Tabela 5.

Tabela 5. Resultado da análise de sensibilidade para 1 evaporador

Vapor utilidade (kg/h)	Vapor topo (kg/h)	Água fundo (kg/h)	T do Evaporador (°C)	Sal 5 (kg/h)	Sal 7 (kg/h)	Água retirada (%)
1350	1453,051	3577,828	47,29001	0	0	28,53407
1360	1461,471	3569,414	47,30508	0	0	28,70213
1370	1469,863	3561,027	47,31478	0	3,444941	28,86966
1380	1478,254	3552,641	47,32405	0	7,132835	29,03716

De acordo com a Tabela 5, é possível perceber que é possível retirar 1461,47 kg/h de água da água mãe, utilizando aproximadamente 1360 kg/h de vapor. Caso a temperatura do evaporador aumente, começará a ocorrer a precipitação do sal 7, caracterizando um evaporador cristalizador.

Queda de Pressão

As quedas de pressão para evaporadores de múltiplos efeitos podem ser vistos na Tabela 6, tendo que a pressão de vapor da utilidade é de 9,78 bar e a pressão do último evaporador de 0,62 bar.

É possível realizar a simulação dos evaporadores de dois e três efeitos, a partir dos valores de pressão de cada estágio, mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Pressão para cada efeito dos evaporadores

Efeito	Estágios		
	1	2	3
1	0,1	4,94	6,55
2	-	0,1	3,32
3	-	-	0,1

Evaporadores de Múltiplos Efeitos

A Tabela 7 mostra o resultado da análise de sensibilidade para o evaporador de 2 efeitos enquanto a Tabela 8 ilustra o resultado da análise de sensibilidade para o evaporador de 3 efeitos.

Tabela 7. Resultado da análise de sensibilidade para o evaporador de 2 efeitos.

Vapor utilidade (kg/h)	Vapor topo (kg/h)	Água fundo (kg/h)	T do primeiro efeito (°C)	T do segundo efeito (°C)	Sal 7 (kg/h)	Água retirada (%)
100	426,0769	4600,199	98,7687	44,62754	0	8,11253
205	506,8554	4520,612	107,9284	45,02209	0	9,702248
310	589,544	4438,809	116,9384	45,37671	0	11,33624
415	673,7282	4355,28	125,7573	45,69406	0	13,00472
520	651,2163	4369,622	132,8195	45,7718	0	12,71822
625	847,0751	4145,56	136,9955	46,72729	0	17,1938

730	990,6457	3958,692	140,239	47,37288	0	20,92643
835	1073,849	3819,492	142,8292	47,79781	0	23,7069
940	1159,761	3667,217	144,8764	48,15915	0	26,74855
1045	1243,738	3508,744	146,474	48,41547	35,76821	29,914
1150	1325,445	3346,532	147,7197	48,57908	106,6716	33,15412

Tabela 8. Resultado da análise de sensibilidade para o evaporador de 3 efeitos.

Vapor utilidade (kg/h)	Água fundo (kg/h)	T do primeiro efeito (°C)	T do segundo efeito (°C)	T do terceiro efeito (°C)	Sal 7 (kg/h)	Água retirada (%)
100	4598,11	98,75	98,79	98,79	0	8,15
205	4518,50	107,91	107,95	107,95	0	9,74
310	4436,67	116,92	116,96	116,96	0	11,38
380	4368,51	122,83	121,14	121,14	0	12,74
415	4330,61	125,74	122,43	122,43	0	13,50
520	4168,62	134,33	125,54	125,54	0	16,73
625	4028,42	141,23	128,62	128,62	0	19,53
730	3838,38	145,80	132,20	132,20	0	23,33
835	3600,13	149,48	134,99	134,99	0	28,09
940	3350,23	152,41	136,78	136,78	103,77	33,08
1045	3163,02	154,68	137,77	137,77	185,35	36,82
1150	2930,80	156,42	138,52	138,52	286,38	41,46

Para um evaporador de 2 efeitos percebe-se que antes de ocorrer a precipitação de algum sal, é possível a retirada de 26,74% de água, utilizando 940 kg/h de vapor saturado. Enquanto para um evaporador de 3 efeitos a vazão de vapor de entrada necessária é de 835 kg/h, já que após essa vazão há a formação do sulfato de sódio. Nesta condição é possível a retirada de 28,09% de água da solução.

Uma resposta importante é obtida pelas análises de sensibilidade para os evaporadores é de que não há quantidades subjacentes de bicarbonato de sódio para serem precipitados, existe apenas a possibilidade de formação de sulfato de sódio e sulfato de amônio. No entanto, o sulfato de sódio se encontra em maior concentração na solução, além de não haver possibilidade de precipitação do sulfato de amônio sem contaminação do sulfato de sódio. Assim há duas hipóteses, a primeira de não se ser vantajoso precipitar o sulfato de sódio, já que ele é um reagente do processo, e teria que ser dissolvido novamente para entrar no processo, a segunda hipótese é a precipitação

e retirada do sulfato de sódio em um primeiro equipamento, para verificar se há a possibilidade de precipitação de sulfato de amônio com maior grau de pureza.

CONCLUSÃO

A etapa de destilação foi realizada para um único Flash e dois Flashes, em sequência e em reciclo. Foi visto que um único Flash retirava 27,27% de CO₂ da solução de água mãe, enquanto os Flashes em sequência e em reciclo retiravam 30,57% e 30,55% respectivamente. Foi verificado o valor para adição destes equipamentos e a quantidade de utilidade utilizada, observando que a inserção de um novo equipamento traria mais gastos sem aumento significativo nas retiradas de gases, definindo assim, que não haveria sentido a utilização de mais equipamentos de Flash.

A evaporação foi feita por meio de evaporador simples e evaporador de 2 e 3 efeitos. Para isso utilizou-se o vapor saturado a 179°C e vapor superaquecido a 179°C e 1 Bar como utilidade. A partir das análises de

sensibilidade foi definido que o evaporador deve-se operar a vácuo para maior retirada de água, com pressão de 0,1 Bar. Os 6 casos foram comparados e verificou-se com um evaporador simples com vapor saturado é possível a retirada de 28,7% de água, este mesmo equipamento em vapor superaquecido retirava 28,4% de água com uso de menos utilidade. Quando comparado em relação a adição de efeitos é visto que não há aumento significativo na retirada de água. Ao final do estudo infere-se que é possível a recuperação de água para que ela seja reciclada ao processo. No entanto, essa água possui certo grau de impurezas na sua composição, como a amônia e dióxido de carbono, além de recuperação muito baixa.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

REFERÊNCIAS

- BICHEL, J.; SCHAAF, S. **Method for Recovering Purified Sodium Bicarbonate and Ammonium Sulfate**. v. 2, n. 12, 2008.
- GOHARRIZI, A.S., ABOLPOUR, B., 2012. **Estimation of sodium bicarbonate crystal size distributions in a steady-state bubble column reactor**. Research on Chemical Intermediates 38, 1389–1401.
- KRESNYAK, S., J. HALLDORSON, HANTKE, M. 1998. **“Method for Production of Sodium Bicarbonate, Sodium Carbonate and Ammonium Sulfate from Sodium Sulfate.”** Patent No. US/1998/5,830,422.
- KUMAR, S., KALITA, A., UPPALURI, R., 2013. **Economic feasibility study of sodium bicarbonate and soda ash production from Na₂SO₄**. International Journal of Engineering Researcher and Science & Technology 2, 21-40.
- STIERS, E. L. 1970. **“Method of Making Sodium Carbonate.”** Patent No. US/1970/3,493,329.
- THOMPSON, J. S., HANTKE, M. 1990. **“Process for Producing Sodium Carbonate and Ammonium Sulfate from Sodium Sulphate.”** Patent No. CA/1997/2,032,627.
- YOSHI, H. C. M. et al. **Multi-criteria assessment of sodium bicarbonate optimized production through CO₂ utilization strategies**. Journal of Cleaner Production, v. 349, p. 131419, 2022.