



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

(22) Přihlášeno 18 10 83
(21) PV 7622-83
(32) (31)(33) Právo přednosti od 20 10 82
(823587) Finsko

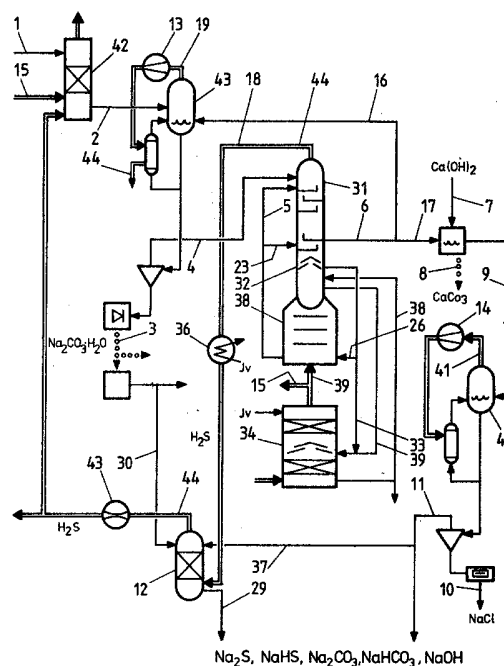
(40) Zveřejněno 18 12 86
(45) Vydáno 15 07 88

(51) Int. Cl.⁴
D 21 C 11/04

(72) Autor vynálezu RIMPI PERTTI KALEVI, TAMPERE (Finsko)
(73) Majitel patentu OY TAMPELLA Ab, TAMPERE (Finsko)

(54) Způsob regenerace chemických látek ze zeleného louhu obsahujícího chloridy

Řešení se týká způsobu regenerace chemických látek ze zeleného louhu obsahujícího chloridy, při kterém se zelený louh předběžně nauhličí pomocí kouřových plynů na hydrogensírník a sodu, hydrogensírník se odstraní z roztoku podrobeného předběžnému nauhličení ve formě sirovodíku, roztok obsahující chloridy a sodu se podrobí odpařovací krystalizaci za účelem oddělení sody v krystalické formě, a roztok obsahující chloridy se podrobí kaustifikaci a odpařovací krystalizaci za účelem oddělení chloridové soli z alkalického roztoku. Za účelem snížení úniku sirovodíku se vznikající sirovodík absorbuje do roztoku sody a/nebo alkalického roztoku za účelem přípravy roztoku vhodného k přípravě bílého louhu, přičemž sirovodík, který zůstal neabsorbován se vrací do fáze předběžného nauhličování, ve které se sirovodík absorbuje v podstatě úplně. Postupem podle uvedeného vynálezu je možno dosáhnout uzavřeného cyklu chemických látek, přičemž množství chloridů se v tomto cyklu nezvyšuje. Současně se uvedené chloridy regenerují a vrací se do fáze bělení.



Obr. 1

Vynález se týká způsobu regenerace chemických látek ze zeleného louhu obsahujícího chloridy. Konkrétně je možno uvést, že se vynález týká způsobu regenerace vyluhovacích a bělicích činidel, které se používají při výrobě papíru. Postup podle uvedeného vynálezu je možno zvláště použít v celulozkách, ve kterých se používá uzavřeného cyklu, ve kterém jsou přítomna tato bělicí chemická činidla. V tomto uzavřeném systému dochází ke koncentrování chloridů, které potom způsobují zvýšenou korozi zařízení, pokud se tyto chloridy nějakým způsobem neodstraňují z tohoto uzavřeného systému.

Cílem uvedeného vynálezu je proto vyvinout postup, při kterém by se regenerovaly tyto chemické látky, a zejména sirovodík, uhličitán sodný a chlorid sodný, ze zeleného louhu s obsahem chloridů, který byl získán spalováním černého louhu a roztoků obsahujících chloridy, získanými z postupu bělení.

Postup odstraňování chloridu sodného z uzavřeného systému sulfátové výroby celulozy je popisován například v patentu Spojených států amerických č. 3 698 995, 3 746 612 a 3 909 344. Účinnost těchto postupů je ale omezena, přičemž tyto postupy vyžadují velké množství páry na odpařování a nákladné investice.

V patentu Spojených států amerických č. 4 138 312 se popisuje postup regenerování uhličitánu sodného z odpadního louhu výroby sody, který obsahuje chloridy, přičemž uhličitán sodný vykrystaluje ve formě monohydrátu a v následné fázi je potom sycen kyslíčným uhličitým.

Vzhledem k výše uvedenému je cílem uvedeného vynálezu navrhnout postup regenerace chemických látek ze zeleného louhu, který obsahuje chloridy, a zvláště ze zeleného louhu, který byl získán spalováním černého louhu, vznikajícím při sulfátovém vyluhování, a bělicího roztoku s obsahem chloridů, přičemž tento postup by byl účinnější než předtím známé postupy z dosavadního stavu techniky.

Kromě toho je snahou regenerovat i další chemické sodné látky ve formě v podstatě zbavené chloridů, kterých by bylo možno po kaustifikaci použít k přípravě bílého louhu. Při postupu podle uvedeného vynálezu je možno oddělit chloridy v krystalické formě, jako například ve formě chloridu sodného, přičemž z těchto látek je potom možno snadno připravit nový bělicí roztok.

Kromě toho je možno při postupu podle uvedeného vynálezu regenerovat sirovodík, vzniklý z hydrogensirníku sodného, přítomného v zeleném louhu, s maximální možnou účinností, přičemž tuto látku je možno převést na sulfidové chemické sloučeniny, které jsou vhodné k přípravě bílého louhu.

Hlavní specifické znaky postupu podle uvedeného vynálezu jsou uvedeny v definici předmětu vynálezu.

Při postupu podle uvedeného vynálezu se zelený louh, který byl získán spalováním například černého louhu ze sulfátového vyluhování a bělicích roztoků, uvádí do kontaktu se spalovacími za účelem provedení předběžného nauhličení sirníku, přítomného v zeleném louhu, přičemž se získá sirovodík a soda.

Z roztoku předběžně nasyceného kyslíčným uhličitým se hydrogensirník odstraní ve formě sirovodíku, například postupem uvedeným ve finském patentu č. 54 946, při kterém se předem nauhličený roztok nechá regovat s hydrogenuhličitánem za vzniku uhličitánu sodného a sirovodíku, a tento sirovodík odstraní ve formě plynu.

Roztok obsahující chloridy a sodu získaná po oddělení sirovodíku se potom podrobí odpařovací krystalizaci za účelem oddělení sody v krystalické formě, přičemž takto získaný matečný louh je možno kaustifikovat a odpařit za účelem provedení krystalizace za účelem oddělení chloridu sodného a alkalického roztoku.

Při provádění postupu podle uvedeného vynálezu se sirovodík, získaný z výše uvedeného oddělování sirovodíku, absorbuje do výše uvedeného alkalického roztoku nebo do roztoku sody, připraveného z krystalického uhličitanu sodného, získaného z oddělování sirovodíku, za účelem získání roztoku, který byl vhodný pro přípravu bílého louhu.

Malé množství sirovodíku, které zůstane neabsorbováno, se podle uvedeného vynálezu vrací do fáze předběžného nauhličení, ve které se hodnota pH udržuje mnohem vyšší než v absorpčním zařízení, přičemž za těchto podmínek se sirovodík absorbuje v podstatě úplně a reaguje s uhličitanem sodným, přítomným v zeleném louhu, přičemž takto vzniká hydrogensulfid sodný a hydrogenuhličitan sodný. V postupu podle uvedeného vynálezu je možno minimalizovat únik sirovodíku a v ideálním případě je možno tyto ztráty zcela eliminovat.

V alternativním provedení postupu podle uvedeného vynálezu je možno jak roztoku sody tak alkalický roztok zavést do fáze absorpce sirovodíku.

Ve výhodném provedení postupu podle uvedeného vynálezu se krystalizace odpařováním provádí buďto úplně nebo přinejmenším částečně ještě předtím, než se roztok předem nauhličený zavádí do fáze separace sirovodíku.

V tomto provedení postupu podle vynálezu je možno většinu uhličitanu sodného oddělit již v místě před oddělováním sirovodíku před separační kolonou, přičemž tímto způsobem se množství roztoku a plynu, které se vede tímto zařízením, značně sníží.

Z tohoto důvodu je možno velikost separačního zařízení na oddělování sirovodíku a zařízení k provádění nauhličení a k mokrému čištění kouřových plynů, které je připojeno na toto separační zařízení, podstatně zmenšit, a tímto způsobem je tedy možno dosáhnout značných úspor týkajících se investičních nákladů.

V tomto provedení se veškerý roztok z fáze předběžného nauhličování a případně část roztoku z fáze oddělování sirovodíku, zavádí do zařízení k provedení krystalizace sody odpařením, přičemž z tohoto zařízení se takto získaný louh zavede do zařízení na oddělování sirovodíku.

Zahřívání roztoku, který je podroben odpařování za účelem provedení krystalizace, se provádí vhodným způsobem tak, že se tyto roztoky nepřímého teplovýmenného kontaktu s horkými plyny, přiváděnými z různých vedlejších postupů. V případě nutnosti je možno teplotu těchto plynných proudů zvýšit stlačením těchto plynů.

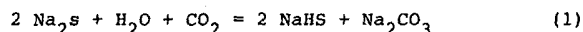
Tímto způsobem je možno například plyny, které vzniknou při provádění krystalizace odpařováním, stlačit a použít pro zahřátí roztoku, který je podrobován odpařovací krystalizaci, přičemž potom se získané nezkondenzované plyny nakonec spojí se sirovodíkem, který postupuje do absorpce sirovodíku.

Postup podle uvedeného vynálezu bude v dalším popsán detailněji s pomocí praktických příkladů provedení a připojených obrázků, ve kterých je na obr. 1, 2 a 3 v různých alternativách znázorněno průtokové schéma postupu podle uvedeného vynálezu.

P ř í k l a d 1

Postup podle tohoto příkladu provedení je znázorněn na obr. 1. Při tomto postupu se zelený louh 1 do reaktoru 42 v množství 40,4 m₃/h, přičemž tento zelený louh obsahoval uhličitan sodný Na₂CO₃ v množství 62,7 kmol/h, sirník sodný v množství 19,6 kmol/h, síran sodný Na₂SO₄ v množství 3,9 kmol/h a chlorid sodný NaCl v množství 10,4 kmol/h.

Předběžné nauhličení tohoto roztoku probíhalo v reaktoru 42 podle následující reakční rovnice:



příčemž při této reakci se spotřebovával kysličník uhličitý v množství $0,5 \cdot 19,6 \text{ kmol/h} = 9,8 \text{ kmol/h}$. K provedení tohoto předběžného nauhličení roztoku jsou potřebné spaliny 15, které se přivádí do této fáze předběžného nauhličení v množství $3 \text{ } 290 \text{ m}^3/\text{h}$, přičemž vstupní koncentrace kysličníku uhličitého v těchto kouřových plynech je 12,97 % a stupeň absorpce kysličníku uhličitého odpovídá 51,7 %.

Roztok 2 ze stupně předběžného nauhličování se odvádí z reaktoru 42 do krystalizátoru 43 k provedení krystalizace odpařením, do kterého se rovněž přivádí část roztoku 16, který se získá z první fáze oddělování sirovodíku, v množství $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$, přičemž tento roztok obsahuje uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství $2,3 \text{ kmol/h}$, hydrogenuhličitán sodný NaHCO_3 v množství $0,9 \text{ kmol/h}$, hydrosírník sodný NaHS v množství $0,15 \text{ kmol/h}$, chlorid sodný NaCl v množství $1,6 \text{ kmol/h}$ a síran sodný Na_2SO_4 v množství $0,03 \text{ kmol/h}$.

V tomto krystalizátoru 43 k provedení krystalizace odpařením, se odpaří voda 19 v množství $34,8 \text{ t/h}$, dále se oddělí krystaly uhličitánu sodného $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ v množství $63,6 \text{ kmol/h}$ a v krystalizátoru 3 se oddělí krystaly síranu sodného Na_2SO_4 v množství $3,7 \text{ kmol/h}$.

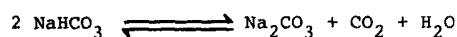
Takto získaný matečný louh 4 v množství $6,8 \text{ m}^3/\text{h}$, který obsahuje uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství $6,3 \text{ kmol/h}$, hydrogensírník sodný v množství $19,7 \text{ kmol/h}$ NaHS , síran sodný Na_2SO_4 v množství $0,2 \text{ kmol/h}$ a chlorid sodný NaCl v množství 12 kmol/h , se zavádí do první fáze 31 oddělování sirovodíku.

K oddělování sirovodíku podle následující reakce:



je zapotřebí hydrogenuhličitán, který se přivádí přívodem 5 do prvního stripovacího stupně 31 v množství $26,6 \text{ kmol/h}$, a současně s tím se přivádí uhličitán v množství $7,4 \text{ kmol/h}$.

Během provádění zpracování v tomto prvním stupni 31 oddělování sirovodíku se vylučuje sirovodík v množství $17,4 \text{ kmol/h}$ ze vstupujícího sulfidického roztoku 4. Při oddělování sirovodíku se hydrogenuhličitán spotřebovává nejenom podle výše uvedené základní reakce, při které vzniká sirovodík, ale rovněž i podle sekundární reakce:



což odpovídá množství hydrogenuhličitánu $1,8 \text{ kmol/h}$ spotřebovanému v této první fázi stripování.

Z tohoto prvního separačního stupně 31 pro oddělování sirovodíku, se odvádí roztok do druhého separačního stupně 32 pro oddělování sirovodíku v množství $9 \text{ m}^3/\text{h}$, přičemž tento roztok obsahuje uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství $17,6 \text{ kmol/h}$, hydrogenuhličitán sodný NaHCO_3 v množství $3,8 \text{ kmol/h}$, hydrogensírník sodný v množství $1,1 \text{ kmol/h}$, NaHS , síran sodný Na_2SO_4 v množství $0,2 \text{ kmol/h}$ a chlorid sodný v množství 12 kmol/h .

Z prvního separačního stupně je odváděn ze spodní části zůstávající sulfidický roztok 6, který je odváděn z tohoto prvního separačního stupně na oddělování sirovodíku v množství $9 \text{ m}^3/\text{h}$, přičemž tento roztok obsahuje uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství $17,1 \text{ kmol/h}$, hydrogenuhličitán sodný NaHCO_3 v množství $3,6 \text{ kmol/h}$, hydrogensírník sodný NaHS v množství $1,1 \text{ kmol/h}$, síran sodný Na_2SO_4 v množství $0,2 \text{ kmol/h}$ a chlorid sodný NaCl v množství 12 kmol/h , přičemž tento roztok se vede částečně jako proud 17 v množství $7,8 \text{ m}^3/\text{h}$ k provedení kaustifikace a částečně se odvádí jako proud 16 v množství $1,2 \text{ m}^3/\text{h}$ do krystalizátoru 43 k vykřystalování sody.

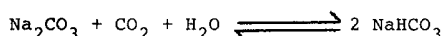
Do druhého separačního stupně 32 na oddělování sirovodíku se přivádí hydrogenuhlíčan prostřednictvím proudu 23 v množství 3,4 kmol/h a uhlíčan v množství 0,9 kmol/h. V tomto druhém separačním stupni na oddělování sirovodíku se spotřebovává hydrogenuhlíčan v množství 3,2 kmol/h.

Sirovodík, který se oddělí v tomto druhém separačním stupni 32 na oddělování sirovodíku, se vede do první stripovací fáze 31, ze které se odvádí společně se sirovodíkem v proudu 18, který je oddělen v prvním stripovacím stupni, přičemž celkový spojený proud sirovodíku v množství 18,4 kmol/h se odvádí do kondenzátoru 36, ve kterém zkondenzuje voda, a takto získaný plyn je možno využít pro nejrůznější účely, například je možno jej spalovat na kysličník siřičitý SO_2 a potom tento plyn zavádět do Clausova zařízení, nebo je možno tento plyn absorbovat do roztoku, který obsahuje uhlíčan sodný, hydroxid sodný a/nebo sirník sodný.

V provedení podle tohoto příkladu se sirovodíkový plyn 18 absorbuje v absorberu 12 do roztoku hydroxidu sodného, přiváděného potrubím 37 a připravovaného v tomto postupu podle vynálezu, přičemž tento roztok obsahuje hydroxid sodný NaOH v množství 30 kmol/h, uhlíčan sodný Na_2CO_3 v množství 2 kmol/h, sirník sodný Na_2S v množství 1 kmol/h, síran sodný Na_2SO_4 v množství 0,2 kmol/h a chlorid sodný v množství 1,4 kmol/h.

Plyny odváděné potrubím 44 z absorberu 12 na absorpci sirovodíku, se zavádějí do reaktoru 42 k předběžnému nauhličení prostřednictvím čerpadla 43, pomocí kterého se provozní tlak v separačních zónách 31, 32 na oddělování sirovodíku a ve stupni absorpce sirovodíku v absorberu 12 upravuje na požadovanou hodnotu.

Hydrogenuhlíčan 5, 23, který je zapotřebí ve fázi oddělování sirovodíku, se připraví z kysličníku uhlíkatého přítomného v kouřových plynech v průběhu provádění karbonizace 38 podle následující reakce:



Z roztoku, který se odvádí ze druhého stupně 32 pro oddělování sirovodíku, se odvádí proud 26 k provedení karbonizace (za použití uhlíčitanu sodného Na_2CO_3 v množství 21,5 kmol/h a hydrogenuhlíčitanu sodného NaHCO_3 v množství 3,8 kmol/h), přičemž během této fáze je tento roztok zpracováván kouřovými plyny 39 v množství 58 310 m³/h, které obsahují kysličník uhlíčitý o koncentraci 12,97 %.

Během provádění karbonizace 38 při absorpční účinnosti 3,8 % se kysličník uhlíčitý absorbuje v množství 13,2 kmol/h, což odpovídá tvorbě hydrogenuhlíčitanu 2 . 13,2 kmol/h = 26,4 kmol/h, přičemž celkové množství hydrogenuhlíčitanu zaváděné do prvního stupně 31 a do druhého stupně 32 separace sirovodíku odpovídá množství 30,1 kmol/h a množství uhlíčitanu odpovídá 8,3 kmol/h.

Část roztoku 33 (obsahující uhlíčan sodný Na_2CO_3 v množství 0,6 kmol/h a hydrogenuhlíčan sodný v množství 0,2 kmol NaHCO_3 /h), se ze druhého stupně 32 na oddělování sirovodíku odvádí a používá se k promývání kouřových plynů v pračce 34 za účelem odstranění kysličníku siřičitého (v množství 0,6 kmol/h), který je přítomen v kouřových plynech.

Roztok 35, který je odváděn z této pračky, a který obsahuje siřičitan sodný Na_2SO_3 v množství 0,6 kmol/h a hydrogenuhlíčan sodný NaHCO_3 v množství 0,2 kmol/h, je možno použít pro jednotlivé účely, pro které se používají tyto chemické látky, nebo je možno tento roztok vrátet například do cirkulace chemických látek v celulóze jako zpracovávací chemické činidla.

Celkové množství páry 5 t/h, které je potřebné k oddělení sirovodíku, se dodá například expandováním cirkulačního roztoku, který se odvádí z fáze promývání kouřových plynů v pračce

34. Cirkulační roztok 38 z fáze promývání vstupuje do fáze, ve které se provádí expandování, v množství $46,8 \text{ m}^3/\text{h}$ a o teplotě 64°C . Tento cirkulační roztok se expanduje na tlak separační sekce pro oddělování sirovodíku, odpovídající teplotě 58°C .

Při této expanzi se uvolní pára v množství 5 t/h o teplotě 58°C , která se použije na oddělování sirovodíku, a proud 39 v množství $463 \text{ m}^3/\text{h}$ se vrací o teplotě 58°C do fáze promývání do pračky 34.

Cirkulační roztok z promývacího stupně se ohřeje, přičemž ochlazuje kouřové plyny z teploty $67,1^\circ\text{C}$ na teplotu $61,6^\circ\text{C}$.

Roztok 17 v množství $7,8 \text{ m}^3/\text{h}$, který se vede z prvního stupně 31 na oddělování sirovodíku, k provedení kaustifikace, obsahuje uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství $14,8 \text{ kmol/h}$, hydrogenuhličitán sodný NaHCO_3 v množství $2,7 \text{ kmol/h}$, hydrogensirník sodný NaHS v množství 1 kmol/h , síran sodný Na_2SO_4 v množství $0,2 \text{ kmol/h}$ a chlorid sodný NaCl v množství $10,4 \text{ kmol/h}$, přičemž tento roztok se zpracovává hydroxidem vápenatým přiváděným potrubím 7, za vzniku uhličitánu vápenatého CaCO_3 ve formě sraženiny 8, která se oddělí, a zbývající roztok 9, který obsahuje hydroxid sodný v množství 30 kmol/h NaOH , uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství 2 kmol/h , sirník sodný Na_2S v množství 1 kmol/h , síran sodný Na_2SO_4 v množství $0,2 \text{ kmol/h}$ a chlorid sodný NaCl v množství $10,4 \text{ kmol/h}$, se zavádí do krystalizátoru 40 k provedení krystalizace odpařením, ve kterém se odpaří voda 41 v množství $5,8 \text{ t/h}$, přičemž se oddělí krystaly chloridu sodného 10 v množství 9 kmol/h .

Matečný louh 11, který obsahuje hydroxid sodný NaOH v množství 30 kmol/h , uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství 2 kmol/h , sirník sodný Na_2S v množství 1 kmol/h , síran sodný Na_2SO_4 v množství $0,2 \text{ kmol/h}$ a chlorid sodný NaCl v množství $1,4 \text{ kmol/h}$, je možno použít pro různé účely.

V provedení podle tohoto příkladu je tento matečný louh odváděn do absorberu 12 k absorpci sirovodíku.

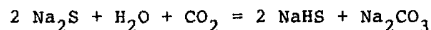
Rovněž je možné zavádět do absorberu 12 k absorpci sirovodíku roztok sody 30 oddělený po krystalizaci, přičemž sulfidita roztoku 29, který odchází z absorberu 12 pro absorpci sirovodíku, se upraví na vhodnou hodnotu. Jestliže se s proudem 30 přivádí uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství $64,3 \text{ kmol/h}$ a síran sodný Na_2SO_4 v množství $3,7 \text{ kmol/h}$, potom jsou pro proud 29 například hodnoty: sirník sodný Na_2S $13,5 \text{ kmol/h}$, hydrogensirník sodný NaHS $4,9 \text{ kmol/h}$, uhličitán sodný Na_2CO_3 $66,3 \text{ kmol/h}$, síran sodný Na_2SO_4 $3,9 \text{ kmol/h}$, a chlorid sodný NaCl $1,4 \text{ kmol/h}$.

Tento proud roztoku 29 je možno zavést jako proud obsahující malou koncentraci chloridů například zpět do celulozky jako recykl chemických činidel, do kaustifikačního zařízení.

P ř í k l a d 2

Podle tohoto příkladu provedení se zelený louh 1 v množství $40,4 \text{ m}^3/\text{h}$, který obsahuje uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství $62,7 \text{ kmol/h}$, sirník sodný Na_2S v množství $19,6 \text{ kmol/h}$, síran sodný Na_2SO_4 v množství $3,9 \text{ kmol/h}$ a chlorid sodný NaCl v množství $10,4 \text{ kmol/h}$, zpracovává v postupu, který je schematicky znázorněn na obr. 2.

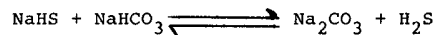
Tento roztok je nejdříve předběžně nauhličován v reaktoru 42, přičemž při reakci:



se spotřebovává kyslíčník uhličitý v množství $0,5 \cdot 19,6 \text{ kmol/h} = 9,8 \text{ kmol/h}$. Pro provádění tohoto předběžného nauhličení je potřeba kouřových plynů v množství $3 \text{ 290 m}^3/\text{h}$, přičemž vstupní koncentrace kyslíčníku uhličitého odpovídá $12,97\%$ a stupeň absorpce kyslíčníku uhličitého je $51,7\%$.

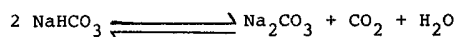
Takto získaný předem nauhličený roztok 2 se vede do prvního stupně 31 pro oddělování sirovodíku.

Při oddělování sirovodíku podle následující reakce:



je potřeba hydrogenuhlíčan, který se zavádí do procesu jako proud 5 do prvního stripovacího stupně 31 v množství 26,6 kmol/h, přičemž společně s tímto proudem se přivádí uhličitan v množství 7,4 kmol/h.

Během provádění zpracovávání v prvním stupni 31 pro oddělování sirovodíku, se odděluje sirovodík v množství 18,1 kmol/h ze sulfidického vstupního roztoku 2. Při oddělování sirovodíku se hydrogenuhlíčan spotřebovává nejenom v důsledku proběhnutí výše uvedené základní reakce, při které vzniká sirovodík, ale rovněž i v důsledku reakce:



což odpovídá spotřebě hydrogenuhlíchanu v prvním stripovacím stupni 1,9 kmol/h.

Z prvního separačního stupně 31 na oddělování sirovodíku, se odvádí roztok, který se vede do druhého separačního stupně 32 na oddělování sirovodíku, přičemž množství tohoto roztoku odpovídá 10,8 m³/h, a tento roztok obsahuje uhličitan sodný Na₂CO₃ v množství 20,7 kmol/h, hydrogenuhlíčan sodný NaHCO₃ v množství 1,3 kmol/h, hydrogensírník sodný v množství 0,3 kmol/h, síran sodný Na₂SO₄ v množství 1 kmol/h a chlorid sodný NaCl v množství 2,8 kmol/h.

Zbývající sulfidický roztok, který je odváděn z první separační fáze 31 k oddělování sirovodíku jako proud 6 v množství 40,6 m³/h obsahuje uhličitan sodný Na₂CO₃ v množství 78,5 kmol/h, hydrogenuhlíčan sodný v množství 5,2 kmol/h NaHCO₃, hydrogensírník sodný NaHS v množství 1,1 kmol/h, síran sodný Na₂SO₄ v množství 3,7 kmol/h a chlorid sodný NaCl v množství 10,4 kmol/h, a tento roztok se vede do krystalizátoru 43 k provedení krystalizace odpařením, přičemž se získá soda.

Část hydrogenuhlíchanu se převede na uhličitan převedením části kaustifikačního roztoku 52 v množství 1,1 m³/h, který obsahuje uhličitan sodný v množství 0,3 kmol Na₂CO₃/h, hydroxid sodný NaOH v množství 4,2 kmol/h, sírník sodný Na₂S v množství 0,1 kmol/h, chlorid sodný NaCl v množství 1,5 kmol/h a síran sodný Na₂SO₄ v množství 0,03 kmol/h, do krystalizátoru 43 k provedení krystalizace odpařením za vzniku sody.

V odpařovacím krystalizátoru 43 se odpaří voda 19 v množství 35 t/h, přičemž se získají krystaly uhličitanu sodného Na₂CO₃ · H₂O, které se oddělí v množství 63,6 kmol/h a krystaly síranu sodného Na₂SO₄ v množství 3,7 kmol/h, které se oddělí v krystalizátoru 3.

Matečný louh 4 v množství 6,7 m³/h, který obsahuje uhličitan sodný Na₂CO₃ v množství 19,5 kmol/h, hydrogensírník sodný NaHS v množství 1,1 kmol/h, hydrogenuhlíčan sodný NaHCO₃ v množství 0,9 kmol/h, síran sodný Na₂SO₄ v množství 0,2 kmol/h a chlorid sodný v množství 11,9 kmolNaCl/h, se vede do fáze kaustifikace 53.

Do druhé separační fáze 32 k oddělování sirovodíku se přidává hydrogenuhlíčan 23 v množství 0,6 kmol/h a uhličitan v množství 0,2 kmol/h. Během provádění postupu ve druhém separačním stupni 32 pro oddělování sirovodíku se spotřebovává hydrogenuhlíčan v množství 1 kmol/h.

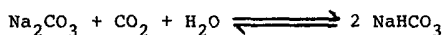
Sirovodík, který se oddělí během provádění postupu ve druhém separačním stupni 32 pro oddělování sirovodíku, postupuje do prvního stripovacího stupně 31, ze kterého se odvádí

společně se sirovodíkem z tohoto prvního separačního stupně 31 jako spojený proud 18 v celkovém množství 18,4 kmol/h sirovodíku, přičemž z tohoto spojeného proudu se odstraní voda z kondenzováním v kondenzátoru 36, přičemž takto získaný sirovodíkový plyn 54 je možno použít pro nejrůznější účely, například ke spalování na kysličník siřičitý, který se potom zavádí do Clausova zařízení, nebo je možno tento plyn absorbovat do roztoku, který obsahuje uhličitán sodný a/nebo hydroxid sodný a/nebo sirník sodný.

V provedení podle tohoto příkladu se sirovodíkový plyn 54 absorbuje v absorbéru 12 do roztoku hydroxidu sodného, který se získává v tomto postupu podle uvedeného vynálezu, a který se přivádí prostřednictvím proudu 37, přičemž tento roztok obsahuje hydroxid sodný NaOH v množství 30 kmol/h, uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství 2 kmol/h, sirník sodný Na_2S v množství 1 kmol/h, síran sodný Na_2SO_4 v množství 0,2 kmol/h a chlorid sodný NaCl v množství 1,4 kmol/h.

Plyny 44 vystupující z absorbéru 12 pro absorpci sirovodíku se vedou do reaktoru 42 kde probíhá předběžné nauhličení za pomoci vakuového čerpadla 51, pomocí kterého se provozní tlaky v separačních stupních 31 a 32 pro oddělování sirovodíku a ve fázi absorpce sirovodíku upravují požadovaným způsobem.

Hydrogenuhlíčan, který je zapotřebí k oddělení sirovodíku se připraví z kysličníku uhličitého, který je přítomen v kouřových plynech, během provádění karbonizace ve stupni 38 podle následující rovnice:



Z roztoku, který se odvádí z druhého separačního stupně 32 pro oddělování sirovodíku, se odděluje proud 26 který obsahuje uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství 21,6 kmol/h a hydrogenuhlíčan sodný NaHCO_3 v množství 1,3 kmol/h, a tento proud se vede do fáze karbonizace 38, ve které probíhá nauhličení zpracováváním s kouřovými plyny 39, které se přivádějí v množství 26 000 m³/h, a které obsahují kysličník uhličitý v množství 12,97 %.

Ve stupni karbonizace 38 se při absorpční účinnosti 8,75 % absorbuje kysličník uhličitý v množství 13,2 kmol/h, což odpovídá získání hydrogenuhlíchanu v množství 2 . 13,2 kmol/h = 26,4 kmol/h, přičemž množství hydrogenuhlíchanu přiváděného do prvního separačního stupně 31 a do druhého separačního stupně 32 odpovídá 27,6 kmol/h a množství uhličitánu je 7,7 kmol/h.

Část roztoku 33 obsahující 0,65 kmol Na_2CO_3 /h a hydrogenuhlíčan sodný v množství 0,1 kmol NaHCO_3 /h ze druhého separačního stupně 32 k oddělování sirovodíku se vede do pračky 34, ve které se promývají kouřové plyny za účelem odstranění kysličníku siřičitého v množství 0,6 kmol/h, který je přítomen v kouřových plynech.

Roztok 35, který se odvádí z tohoto promývání a obsahují siřičitán sodný Na_2SO_3 v množství 0,6 kmol/h a hydrogenuhlíčan sodný NaHCO_3 v množství 0,2 kmol/h, je možno použít pro jednotlivé účely pro které se používá uvedených látek, nebo je možno tento roztok vracet do celulozky ve formě recyklovaného proudu jako zpracovávací chemické činidlo.

Pára, která je potřebná k oddělování sirovodíku, se přivádí ve formě proudu 19 v množství 35 t/h, která se oddělí z krystalizátoru 43.

Roztok 4, který se zavádí do kaustifikace, se zpracovává hydroxidem vápenatým 7, přičemž takto vzniklý uhličitán vápenatý CaCO_3 se jako sraženina 8 odstraní. Roztok 9, který se odvádí z této fáze, obsahuje hydroxid sodný NaOH v množství 30 kmol/h, uhličitán sodný Na_2CO_3 množství 2 kmol/h, sirník sodný Na_2S v množství 1 kmol/h, síran sodný Na_2SO_4 v množství 0,2 kmol/h a chlorid sodný NaCl v množství 10,4 kmol/h, přičemž tento roztok se vede do krystalizátoru 40 k provedení krystalizace odpařením.

V tomto krystalizátoru se odpaří voda 41 v množství 5,8 t/h, získají se krystaly chloridu sodného NaCl, které se oddělí v množství 9 kmol/h jako podíl 10. Matečný louh 11, který obsahuje hydroxid sodný NaOH v množství 30 kmol/h, uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství 2 kmol/h, siřník sodný Na_2S v množství 1 kmol/h, síran sodný Na_2SO_4 v množství 0,2 kmol/h a chlorid sodný NaCl v množství 1,4 kmol/h, může být použit pro nějrůznější účely.

V provedení podle tohoto příkladu se tento roztok vede do absorběru 12 k absorpci sirovodíku.

Kromě toho je možno do absorběru 12 zavádět roztok sody 30, který se oddělí krystalizací, k absorpci sirovodíku, přičemž sulfidita roztoku 29, který se uvdává z absorběru po absorpci sirovodíku, se upraví na vhodnou hodnotu. Jestliže se například přivádí s proudem 30 uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství 64,3 kmol/h a síran sodný Na_2SO_4 v množství 3,7 kmol/h, potom hodnoty pro proud 29 budou například: siřník sodný Na_2S v množství 13,5 kmol/h, hydrogen-siřník sodný NaHS v množství 4,9 kmol/h, uhličitán sodný Na_2CO_3 v množství 66,3 kmol/h, síran sodný Na_2SO_4 v množství 3,9 kmol/h a chlorid sodný NaCl v množství 1,4 kmol/h, a tento roztok jako produkt s nízkou koncentrací chloridů je možno vracet například do celulozky jako recyklovaný proud obsahující chemická činidla do fáze kaustifikace.

P ř í k l a d 3

Postup podle tohoto příkladu provedení, který je znázorněn na obr. 3 je v podstatě stejný jako postup na obr. 2 s tím rozdílem, že pára 19 odváděná z prvního krystalizačního stupně 43 se odvádí do separačních stupňů 32 a 31 k oddělení sirovodíku. Matečný louh 4 se odvádí do druhého stupně 60 k vykrytalování sody, přičemž tato soda 3 a 61, získaná v těchto stupních se použije ke vhodnému účelu. Matečný louh se odvádí do kaustifikace 53.

Teplo, které je potřebné k provedení krystalizace ve stupni 43 se dodá prostřednictvím tepelného výměníku 70 z cirkulačního roztoku 38, který se sem zavádí z pračky kouřových plynů. Z krystalizačního stupně 43 se ochlazený cirkulační roztok 38 vede do tepelného výměníku 71, prostřednictvím kterého poskytuje teplo potřebné k provedení krystalizace ve stupni 60. Dále teplo, které je potřebné k provedení chloridové krystalizace 40 se odebere z cirkulačního roztoku 38 pomocí tepelného výměníku 72, přičemž ochlazený cirkulační roztok 38 se vrací do pračky na kouřové plyny, ve které ochladí kouřové plyny, přičemž se sám prostřednictvím těchto plynů ohěje.

Tlak ve krystalizačních stupních se upraví tak, že provozní tlak je nejvyšší ve stupni 43 a nejnižší ve stupni 40. Všechny uvedené stupně pracují za nízkého tlaku.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

1. Způsob regenerace chemických látek ze zeleného louhu obsahujícího chloridy, při kterém se tento louh uvádí do styku s kouřovými plyny za účelem provedení předběžného nauhliěení siřníku, který je přítomen v zeleném louhu, na hydrogensiřník a sodu, dále se odstraní hydrogensiřník z předběžně nauhliěeného roztoku ve formě sirovodíku tak, že se předem nauhliěený roztok uvede do reakce s hydrogenuhliěitanem, dále se provede odpařovací krystalizace roztoku obsahujícího chloridy a sodu za účelem oddělení sody v krystalické formě, a dále se provede kaustifikace a odpařovací krystalizace roztoku obsahujícího chloridy za účelem oddělení chloridové soli z alkalického roztoku, vyznačující se tím, že sirovodík, získaný ve fázi oddělování sirovodíku, se absorbuje do roztoku sody a/nebo alkalického roztoku za účelem získání roztoku vhodného k přípravě bílého louhu, přičemž sirovodík, který zůstává neabsorbován se vede do stupně předběžného nauhliěení.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že roztok z fáze předběžného nauhličení se podrobí odpařovací krystalizaci společně s částí roztoku ze separačního stupně sirovodíku, a matečný louh se vede do separačního stupně sirovodíku.

3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že plyny, které vzniknou při odpařovací krystalizaci, se stlačí a takto získané horké plyny se použijí ke zvýšení teploty roztoku, který je podroben odpařovací krystalizaci.

4. Způsob podle bodů 3, vyznačující se tím, že nezkondenzované plyny získané ze zahřívání roztoku podrobeném odpařovací krystalizaci, se spojí se sirovodíkovým plynem ze separačního stupně pro oddělování sirovodíku.

5. Způsob podle některého z předchozích bodů, vyznačující se tím, že sirovodíkové plyny získané ze separačního stupně pro oddělování sirovodíku, se stlačí a použijí pro zvýšení teploty roztoku podrobeném odpařovací krystalizaci, předtím než se uvedené sirovodíkové plyny zavedou do absorpčního stupně k absorpci sirovodíku.

6. Způsob podle některého z předchozích bodů, vyznačující se tím, že oddělování sirovodíku se provádí ve dvou stupních, přičemž sirovodík a roztok, který je podroben kaustifikaci buďto částečně nebo zcela, se odvádí z prvního stupně, a roztok sody, ze kterého je přinejmenším část nauhličena za použití kouřových plynů k získání hydrogenuhličitanového roztoku, se získá ze druhého stupně, a hydrogenuhličitanový roztok se přivádí do obou separačních stupňů k oddělování sirovodíku.

7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že roztok, který obsahuje chloridy a sodu, se podrobí odpařovací krystalizaci ve dvou stupních a roztoky, které se podrobují odpařovací krystalizaci se zahřejí nepřímým způsobem prostřednictvím cirkulačního roztoku, který se zahřeje v pračce kouřovými plyny, které se používají pro předběžné nauhličení.

