



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

204962
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
D 21 C 11/04

(22) Přihlášeno 23 05 67
(21) (PV 3748-67)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 25 05 66
(1370/66) Finsko
(40) Zveřejněno 31 07 80
(45) Vydáno 15 12 83

(72) (73)
Autor vynálezu
a současně
majitel patentu

KIMINKI KEIJO RAIMO TAPIO a KESKINEN LAURI KALEVI ing.,
HEINOLA (Finsko)

(54) Způsob regenerace chemikálií z odpadních louhů při výrobě buničiny

1

Vynález se týká způsobu regenerace chemikálií z odpadních louhů při výrobě buničiny.

Jsou již známy četné způsoby k převádění alkálií a síry ze zeleného louhu na chemikálie vhodné pro přípravu nového varného roztoku. Ve většině těchto způsobů se zelený louh zpracovává ve dvou nebo v několika stupních zaváděním oxidu uhličitýho a/nebo plynu obsahujícího oxid uhličitý, aby se síra uvolnila ve formě sirovodíku a aby se alkálie převedly na hydrogenuhličitan.

V současné době je jak technicky tak ekonomicky nejvýspělejší způsob Sivola podle finského patentu číslo 27 478, kterého lze použít v případě výroby buničiny natrovným způsobem. Při způsobu Sivola se vyčerený zelený louh nejprve sytí plynem obsahujícím oxid uhličitý a pak ve druhém stupni se sytí přímo oxidem uhličitým. Obsah siřníku ve zpracovaném roztoku po sycení oxidem uhličitým závisí na množství spotřebovaného oxidu uhličitýho.

Způsob lze provádět například tak, že se oxid uhličitý zavádí v takovém množství, aby se například dvě třetiny obsažené síry přeměnily na sirovodík, přičemž tekutina, odváděná po sycení oxidem uhličitým obsahuje hlavně hydrogenuhličitanu alkalického

2

kovu v roztoku i ve formě kaše a nerozložený hydrogensulfid alkalického kovu. Když se tato směs vede do reakční nádoby, kde se zahřívá k odpaření části vody, reaguje vzájemně hydrogenuhličitan a hydrogensulfid alkalického kovu, přičemž vzniká uhličitán alkalického kovu a sirovodík, který uniká současně s vodní párou. Část nadbytečného hydrogenuhličitanu se také rozkládá na uhličitán a oxid uhličitý. Konečným produktem je roztok uhličitanu alkalického kovu obsahující nepatrné množství sulfidu s tohoto roztoku lze použít pro přípravu chemikálií pro výrobu neutrální sulfitové polochemické buničiny.

Způsob Sivola se však může provádět také tak, že se oxid uhličitý zavádí až do odstranění prakticky veškerého sulfidu, přičemž vzniklá tekutina obsahuje zejména hydrogenuhličitan alkalického kovu jak v roztoku tak ve formě krystalové kaše. Krystalický hydrogenuhličitan alkalického kovu se oddělí od matečného louhu filtrací a promytím. Tím se získá alkálie zcela zbavená sulfidu a thiosíranu a lze jí použít například pro výrobu buničiny sulfitovým způsobem. Matečný louh se může zavádět přes dělicí kolonu zpět do rozpouštěcí nádoby nebo se ho může používat k jiným účelům,

náprříklad pro natronový stupeň při několikasupňové várce.

Způsob Sivola je technicky účinný. Jeho největší nevýhodou jsou však vysoké investiční náklady, způsobené tím, že jde o proces několikasupňový. Náklady zvyšuje především zavádění oxidu uhličitého, pro které je třeba zabudovat plynoměr a kompresory. Solveyova věž, používaná pro zavádění oxidu uhličitého, je velmi drahá. Výroba potřebného oxidu uhličitého spotřebovává teplo, čímž se zvyšují provozní náklady.

Z ostatních metod se způsob Stora (TAPPI 43, 1960, 702) se zřetelem na zavádění oxidu uhličitého podobá způsobu Sivola a i při něm jsou omezujícím činitelem jeho použití vysoké investiční a provozní náklady.

Použití způsobu Mead (TAPPI 43, 1960, 699) je omezeno pouze na získání chemikálií pro výrobu neutrální sulfítové polochemické buničiny (NSSC) a dochází při něm ke značné korozi zařízení.

Při způsobu podle čs. patentu číslo 89859 se při výrobě celulózy neutrálním siřičitanem sodným regenerují chemikálie z odpadních louhů oxidem uhličitým tak, že se roztok taveniny sytí plynem obsahujícím 8 až 18 % oxidu uhličitého za teploty 20 až 40 °C a za atmosférického tlaku tak dlouho, až vznikne natriumhydrogensulfid a uhličitán sodný se přemění na hydrogenuhličitán sodný z 30 až 70 % a pak se o sobě známým způsobem vyvaří sirovodík, přičemž se s výhodou absorpce oxidu uhličitého provádí v dvoudílné koloně, do jejíhož spodního dílu se přivádí čerstvý roztok a do parního dílu se zavádí odsířený roztok z vyvařovací kolony.

Způsob Rayonier (finský patent č. 32 156, 33 882 a 33 829) se od popsaných způsobů jen poněkud liší. Oxid uhličitý se do zeleného louhu zavádí pod tlakem, přičemž vzniká roztok obsahující hydrogenuhličitán alkalického kovu a hydrogensulfid alkalického kovu. Zahříváním tohoto roztoku za tlaku nižšího, než je tlak okolí, reaguje hydrogenuhličitán a hydrogensulfid alkalického kovu za vzniku uhličitanu a sirovodíku, který uniká s vodní párou. Několikanásobným opakováním tlakového zavádění oxidu uhličitého a zahřívání lze prakticky všechny sulfid alkalického kovu, obsažený v zeleném louhu, přeměnit na uhličitán alkalického kovu a na sirovodík. Tento postup však nebyl prakticky využit pro obtíže při konstrukci aparatury a pro vysokou spotřebu tepla.

Všechny popsané způsoby mají společný nedostatek, že se uhličitán alkalického kovu nezíská nikdy v čisté formě a vždy obsahuje thiosíran a sulfidy, přičemž sulfidy při reakci se siřičitanem při výrobě sulfítové buničiny ještě zvyšují škodlivý vliv thiosíranu. Jedinou výjimkou je shora popsaný druhý případ provedení způsobu Sivola, kdy se získají čisté krystaly hydrogenuhličitanu

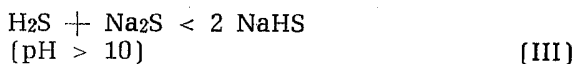
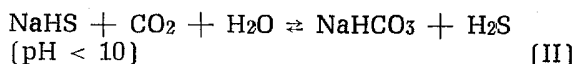
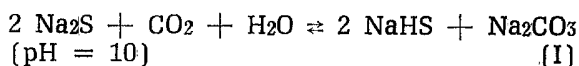
alkalického kovu při oddělení prání těchto krystalů.

Způsobem podle vynálezu se dosáhne ve srovnání se způsoby známými ze stavu techniky značných výhod. Počet jednotlivých pracovních fází je malý, krystaly uhličitanu alkalického kovu jsou prosty thiosíranu a sulfidu, postup sám je použitelný pro všechny alkalické várky včetně várky sulfátové za přísady polysulfidů, jeho tepelná bilance je dobrá i přes nutnost odpařování při krystalizaci, způsob se snadno provádí, požadované zařízení je jednoduché a levné a potřebuje málo místa.

Vynález se týká způsobu regenerace chemikálií z odpadních louhů při výrobě buničiny, při kterém se do zeleného louhu předběžně zavádí plyn obsahující oxid uhličitý při hodnotě pH 10 a při teplotě 25 až 40 °C, který je vyznačený tím, že se ze zeleného louhu, do kterého byl předběžně uváděn plyn obsahující oxid uhličitý, vypuzují při teplotě maximálně 95 °C sloučeniny síry a do 20 až 30 % monohydrátu uhličitanu sodného, vzniklého v krystalické formě při odplynování, se zavádí plyn obsahující oxid uhličitý a při tom vzniklý natriumhydrogenuhličitánem se vrací zpět do zeleného louhu, do kterého byl předběžně zaváděn plyn obsahující oxid uhličitý.

Způsob podle vynálezu je podrobně vysvětlen pomocí výkresu, kde je postup podle vynálezu znázorněn schematicky. Na obr. je číslicí 1 označena nádoba pro získání sody, z níž potrubím 4 unikají odpadní plyny a vzniklá tavenina se vede do rozpouštěcí nádoby 2, do které se vnáší vhodné množství vody.

Vyčištěný zelený louh, který obsahuje vodu, uhličitán sodný, sulfid sodný, síran sodný a thiosíran sodný, se vede do nádoby 3, do které se zavádějí spalné plyny potrubím 4, přičemž probíhají tyto reakce:



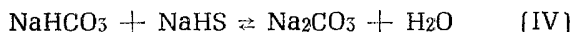
Přitom se reakční podmínky upravují zpočátku tak, aby absorpce oxidu uhličitého byla co nejdokonalejší, přičemž reakce I probíhá plně zleva do prava. Současně se podle reakce II uvolňuje místně sirovodík. Nakonec se promyje plyn obsahující sirovodík nezreagovaným roztokem sulfidu, přičemž probíhá reakce III a velká část sirovodíku se reabsorbuje za vzniku hydrogensulfidu.

Reakční podmínky se nejúčelněji upravují řízením množství použitého roztoku sulfidu a plynu obsahujícího oxid uhličitý ve

správném vzájemném poměru a kontrolou hodnoty pH. Popřípadě se proces reguluje automaticky na základě kontinuálního měření hodnoty pH. V praxi se však ukázalo, že celý postup lze uspokojivě řídit na základě méně častého měření hodnoty pH, například při měření hodnoty pH jednou denně. Teplota musí být udržována v rozmezí příznivém pro reakci a je s výhodou 25 až 40 °C.

Z nádoby 3 se plyny odvádějí potrubím 5 a roztok, který obsahuje vodu, uhličitán sodný, hydrogensulfid sodný, hydrogenuhličitán sodný, síran sodný a thiosíran sodný, se zavádí do odparky 6, kde se z roztoku, předeřátého například ve výměníku tepla, uvolňují za sníženého tlaku vodní pára a sirovodík, které se odvádějí potrubím 8 pro další zpracování sirovodíku. Aby se ve formě monohydrátu získal uhličitán sodný, který se v této fázi odvádí potrubím 7, musí být teplota při odplynování pod 95 °C.

Část uhličitánu sodného, který se odvádí potrubím 7, se vede ve formě krystalů do jednotky 9, kde se rozpouští na koncentrovaný roztok sody, do kterého se zavádějí spalné plyny potrubím 4. Vznikající krystaly hydrogenuhličitánu sodného se zavádějí do odparky 6. Odstraňování sulfidu z roztoku ve formě sirovodíku probíhá podle následující reakce:



Množství hydrogenuhličitánu sodného, vznikajícího v nádobě 3, nestačí k odstranění veškerého sulfidu. Proto se určité množství hydrogenuhličitánu sodného, získaného v jednotce 9, přidává do odparky 6, aby se odstranil veškerý sulfid ve formě sirovodíku.

Potom se použije téměř 100 % sirovodíku a uhličitánu sodného, prostého thiosíranu a sulfidu, k přípravě varného roztoku nebo k jiným účelům o sobě známými způsoby.

Během odplynování v odparce 6 se kontinuálně nebo přerušovaně odebírá určitá část roztoku a závaží se zpět do nádoby pro získání sody 1 pro omezení množství hro-

madícího se thiosíranu v odplynovacím stupni.

Příklad

Pokus byl prováděn v poloprovozním zařízení, do kterého se zavádí zelený louh předběžně zpracovaný zaváděním spalných plynů při hodnotě pH 10 podle reakcí I a II.

Takto zpracovaný zelený louh se zavádí kontinuálně do odparky, takže hladina v odparce zůstává konstantní. Současně se do odparky přivádí suspenze krystalického hydrogenuhličitánu sodného pomocí regulovatelného šnekového dopravníku tak, aby jeho množství kvantitativně odpovídalo hydrogensulfidu zbylému v zeleném louhu. Výsledkem těchto reakcí je uvolňování sirovodíku podle rovnice IV.

Teplota v odparce je 95 °C a podtlaku 0,045 mPa se dosahuje vývěvou odparky. Koncentrace oxidu sodného je 208 g/litr a hydrogensulfidu 1,05 mol/litr. Zelený louh, zaváděný do odparky, v množství 1 litr/min, obsahuje 1,43 mol/litr hydrogensulfidu. Odpovídající hydrogenuhličitán se upravuje tak, aby sulfidita matečného louhu byla konstantní. Sirovodík uniká ze zařízení o čistotě 80 %, poněvadž je však plyn prost oxidu uhličitého, je možno koncentraci sirovodíku dobrým utěsněním aparatury zvýšit téměř na 100 %.

Ze dna odparky se odvádí uhličitán sodný ve formě krystalického monohydrátu v množství, které odpovídá množství zavedeného oxidu sodného v zeleném louhu a v hydrogenuhličitánu. Oxidu sodného se v zeleném louhu zavádí 154,6 g/min a ve formě hydrogenuhličitánu 44,5 g/min. Celkové množství získaného uhličitánu, vyjádřené jako oxid sodný, je tedy 199,5 g/min. Aktivní koncentrace oxidu sodného v matečném louhu je konstantní a odpovídá 208 g/l. Odebíraný uhličitán je prostý hydrogenuhličitánu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob regenerace chemikálií z odpadních louhů při výrobě buničiny, při kterém se do zeleného louhu předběžně zavádí plyn obsahující oxid uhličitý při hodnotě pH 10 a při teplotě 25 až 40 °C, vyznačený tím, že se ze zeleného louhu, do kterého byl předběžně zaváděn plyn obsahující oxid uhličitý, vypuzují při teplotě maximálně 95 °C sloučeniny síry a do 20 až 30 % monohydrátu uhličitánu sodného, vzniklého v krysta-

lické formě při odplynování, se zavádí plyn obsahující oxid uhličitý a při tom vzniklý natriumhydrogenuhličitán se vrací zpět do zeleného louhu, do kterého byl předběžně zaveden plyn obsahující oxid uhličitý a ze kterého se vypuzují sloučeniny síry.

2. Způsob podle bodu 1 vyznačený tím, že se část odplynovaného roztoku odvádí za snižování obsahu hromadícího se thiosíranu.

1 list výkresů

