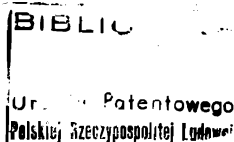


D27c M/12



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 47459

Kl. 55 b, 3/30
Kl. internat. D 21 c

Aktiebolaget Defibrator

Sztokholm, Szwecja

Sposób przeróbki stopu uzyskanego przez spalanie ługów pocelulozowych

Patent trwa od dnia 11 maja 1961 r.

Pierwszeństwo: 18 maja 1960 r. (Szwecja)

Zwykle stosowana metoda odzyskiwania chemikalii z ługów odpadowych pochodzących z roztwarzania drewna i innych surowców roślinnych za pomocą kwaśnych, obojętnych lub zasadowych roztworów siarczynu sodowego polega na tym, że ługi zagęszcza się i spala, a otrzymany po spalaniu stop przerabia na ług siarczynu sodowego o żądanym składzie. Wspomniany stop składa się zasadniczo z węglanu sodowego (sody) i siarczku sodowego, oprócz tego zawiera jeszcze mniejsze ilości siarczynu sodowego, siarczynu sodowego ($\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), tiosiarczynu sodowego, polisiiarczku sodowego i składniki nierozpuszczalne w wodzie, między innymi cząstki węgla. Najczęściej stosowany proces przeróbki polega na rozpuszczeniu stopu w wodzie i oczyszczaniu roztworu przez wytrącanie, sączenie itd., następnie traktowanie roztworu kwasem węglowym w celu przeprowadzenia węglanu i siarczku w kwaśny

węglan i odprowadzenie uwalniającego się siarkowodoru (karbonizacja), spalanie tego siarkowodoru do dwutlenku siarki i na reakcji roztworu lub zawiesiny kwaśnego węglanu z dwutlenkiem siarki prowadzącą do powstania roztworu siarczynu o żądanym składzie.

Dotychczas duże trudności sprawia, zwłaszcza przeprowadzenie stopnia drugiego, to jest karbonizacji. W dotychczas stosowanych sposobach obróbkę zaczyna się wychodząc z wodnego roztworu stopu, przy czym proces prowadzi się w takich warunkach stężenia i temperatury, że powstający kwaśny węglan sodowy wykryształizowuje z roztworu, podczas gdy w innych sposobach proces zaczyna się przy tak niskich stężeniach roztworu stopu i stosuje się tak wysoką temperaturę, że kwaśny węglan sodowy pozostaje w roztworze.

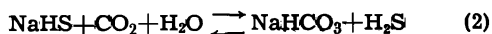
Okazało się, że węglan sodowy ma silne skłonności do wydzielania się przy krystaliza-

cji na powierzchniach naczyń reakcyjnych służących do karbonizacji. W związku z tym stosuje się dwa naczynia reakcyjne połączone równolegle, z których jedno służące do rozpuszczania wytrąconego osadu kwaśnego węglanu sodowego jest zawsze nieczynne.

W obydwu przypadkach, zwłaszcza jednak wtedy, kiedy pracuje się ze stosunkowo silnie rozcieńczonymi roztworami w wysokich temperaturach, do naczynia reakcyjnego konieczne jest doprowadzanie znacznego nadmiaru kwasu węglowego w celu dostatecznego odsiarkowania roztworu. Powodem tego jest to, że kwas węglowy jest niewiele mocniejszy od siarkowodoru (pierwsza stała dysocjacji elektrolitycznej w temperaturze 20°C wynosi $4,2 \cdot 10^{-7}$ względnie $9,1 \cdot 10^{-8}$) oraz to, że kwas węglowy znacznie słabiej rozpuszcza się w wodzie aniżeli siarkowodor. Na przykład w 100 g wody rozpuszcza się w temperaturze 20°C tylko 0,162 g kwasu węglowego i 0,385 siarkowodoru; w temperaturze 50°C odpowiednie wartości wynoszą 0,076 g i 0,188 g. Z tego względu jest rzeczą oczywistą, że rozkład kwaśnego siarczku sodowego powstałego według równania (1)



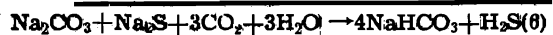
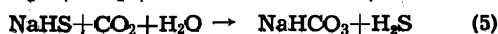
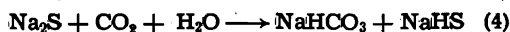
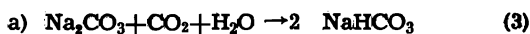
postępuje dalej według równania



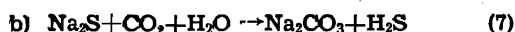
przy czym odprowadzenie uwolnionego z roztworu reakcyjnego siarkowodoru nastręcza trudności.

Celem niniejszego wynalazku jest uniknięcie wymienionych trudności występujących przy karbonizacji roztworu sody topionej.

Według wynalazku osiąga się to dzięki temu, że doprowadzaną ilość wody i temperaturę reakcji reguluje się względem siebie tak, aby składniki soli znajdowały się w mieszaninie reakcyjnej w przeważającej części w stanie stałym, częściowo uwodnionym. Reakcję przy tym można prowadzić albo poprzez stopnie reakcji (3) — (5) do kwaśnego węglanu:



albo według reakcji (7) do węglanu sodowego, przy czym reakcji ulega siarczek



Zakłada się przy tym, że stop składa się z węglanu sodowego i siarczku sodowego w ilościach równocząsteczkowych. W czasie reakcji według obydwu możliwości (równanie 3—7) podczas karbonizacji zostaje związana woda oprócz kwasu węglowego.

W czasie reakcji według równań (3—5) temperatura musi być utrzymana tak nisko, ażeby kwaśny węglan nie dysocjował, to znaczy nie może ona przekroczyć 50—60°C.

W czasie reakcji według równania (7) w przeciwnieństwie do tego temperatura powinna być tak wysoka, ażeby kwaśny węglan dysocjował całkowicie, to znaczy temperatura musi wynosić co najmniej 90—100°C. Reakcję, jak jest samo przez się zrozumiałe, można również przeprowadzić w temperaturach pośrednich, przy czym otrzymany produkt reakcji zawiera zarówno kwaśny węglan jak też węglan.

Stosując składniki soli, przeważnie w stanie stałym, karbonizacja oraz odprowadzanie siarkowodoru przebiega szybko i całkowicie, co można by przypisać następującym okolicznościom:

Składniki stopu, zwłaszcza siarczek sodowy, pochłaniają wodę w czasie powstawania związków siarkowodorowych. Kwaśny siarczek sodowy i wodorotlenek sodowy, które powstają przez hydrolizę siarczku sodowego według równania (1) są silnie higroskopijne i w związku z tym tworzą na powierzchni kryształów wilgotną warstwę ługu macierzystego. Z powodu wysokiego stężenia soli, tworzący się węglan stopniowo wykrystalizowuje, co przyczynia się w wysokim stopniu do przesunięcia równowagi reakcji (2) na prawo. Względna moc i rozpuszczalność w wodzie kwasu węglowego i siarkowodoru podczas pracy w wysokich stężeniach ma znacznie mniejsze znaczenie aniżeli podczas pracy w silnie rozcieńczonych roztworach. Przebieg reakcji ustala się na podstawie bezwzględnej i względnej rozpuszczalności kwaśnego węglanu sodowego w stosunku do składników siarczkowych.

Skład uwodnionych składników soli oraz ich rozpuszczalność posiada duże znaczenie dla oceny tego, w jakich warunkach mieszanina reakcyjna będzie występowała przeważnie w stanie stałym. Siarczek sodowy krystalizuje poniżej 48,9°C z 9 cząsteczkami wody krystalizacyjnej, a między 48,9 i 90°C tylko z 5,5 cząsteczkami wody. Utworzony wodzian rozkłada się stopnio-

wo ze wzrostem temperatury, jednak stan całkowitego rozkładu osiąga się dopiero w dość wysokiej temperaturze. Kwaśny siarczek sodowy, jak wyżej wspomniano, jest wybitnie higroskopijny. Węglan sodowy krystalizuje w temperaturach do 32° C z 10 cząsteczkami wody krystalizacyjnej, między 32—107°C tylko z jedną cząsteczką, a powyżej 107°C jest bezwodny. Kwaśny węglan sodowy nie tworzy wędzianu. Oprócz tego jest on dużo trudniej rozpuszczalny w wodzie, aniżeli uprzednio wymienione sole.

Stop składający się z równocząsteczkowych ilości siarczku sodowego i węglanu sodowego może zatem związać poniżej 32°C — 1,89 części wody krystalizacyjnej przy zachowaniu stanu stałego. W temperaturze między 32—49°C wiąże 1,12 części wagowych, między 49—95° — 0,72 części wagowych, a między 95—107°C — ilość stopniowo malejącą. W temperaturze 107°C następuje gwałtowny spadek ilości wody, ponieważ węglan sodowy w tej temperaturze traci ostatnią cząsteczkę wody krystalizacyjnej.

W czasie reakcji stopu z kwasem węglowym z wytworzeniem kwaśnego węglanu sodowego według równania (6) zużywa się 0,15 części wagowych wody na każdą część wagową stopu, a w czasie reakcji z wytworzeniem węglanu sodowego według równania (7) 0,10 części wagowych. W czasie karbonizacji uwodnionego stopu uwalnia się stopniowo podczas tworzenia się kwaśnego węglanu sodowego, to znaczy w temperaturach poniżej 50—60°C cała woda krystalizacyjna, za wyjątkiem tej, którą zużyto do reakcji według równania (6). W wyższych temperaturach do 107°C węglan sodowy obecny od początku i powstały w czasie karbonizacji wiąże cząsteczkę wody krystalizacyjnej. Powyżej 107°C otrzymuje się produkt reakcji nie zawierający wody krystalizacyjnej.

Z powyższych danych wynika, że na ogół nie jest możliwe przeprowadzenie karbonizacji ze składnikami soli tylko w stanie stałym, lecz że podczas karbonizacji zawsze obecna jest pewna ilość wolnej wody w postaci ługu macierzystego. Jest to pożądane dla przebiegu reakcji. Ilość ta nie może być jednak zbyt duża, ażeby nie opóźniać wykrystalizowanie powstałego węglanu. Zwłaszcza w czasie ciągłej karbonizacji przeciwprądzie pożądane jest ze względu na szybkość reakcji, ażeby składniki soli znajdowały się w przeważającej części, to znaczy wię-

cej niż połowa, w stanie stałym, bezwodnym albo w stanie uwodnionym.

Z obliczeń wynika, że w czasie karbonizacji można doprowadzić korzystnie następujące przybliżone ilości wody bez obawy, że mieszanina soli będzie zbyt mokra przy:

30°C :	2,5	cz. wag.	wody	na	1	cz. wagową	stopu
40°C :	1,7	„	„	„	„	„	„
60°C :	1,2	„	„	„	„	„	„
100°C :	1,1	„	„	„	„	„	„

Szczególnie korzystne warunki pracy otrzymuje się w zakresie temperatur między 40—70°C, z ilością 1,7—0,8 części wagowych wody na 1 część wagową stopu. W innym zakresie temperatur między 70—120°C proces korzystnie prowadzi się w obecności 1,2—0,3 części wagowych wody na 1 część wagową stopu.

Jeżeli karbonizację prowadzi się w przeciwprądzie za pomocą czystego kwasu węglowego, wówczas można otrzymać jako produkt końcowy czysty siarkowodór i czysty kwaśny węglan sodowy i (lub) węglan sodowy. Jeżeli stosuje się rozcieńczony kwas węglowy zanieczyszczony na przykład powietrzem, jak gaz spalinyowy, otrzymuje się wówczas mieszaninę siarkowodoru i azotu. Jednak i w tym przypadku nie trzeba stosować nadmiaru kwasu węglowego.

Karbonizację i odsiarkowanie według wynalazku można łączyć ze spalaniem uwodnionego siarkowodoru na dwutlenek siarki i z zastępowaniem dwutlenku siarki do siarczynowania uzyskanego kwaśnego węglanu lub węglanu na siarczyny i (lub) hydrosulfit, które ze swej strony mogą występować w jednym ze stopni przeróbki ługu odpadowego.

Przykład I. 100 g zmielonego bezwodnego stopu o zawartości siarczku około 50% moliowych miesza się dokładnie z 80 g wody. Z tego uwodnionego stopu utworzona warstwa o wysokości 50 cm w rurze o średnicy 20 mm, którą to rurę utrzymywano przez ogrzewanie jej płaszcza w temperaturze 50°C. Kwas węglowy wprowadzono do dolnej części rury z prędkością około 2 l/minutę. W rurze został on całkowicie zaabsorbowany i wkrótce z górnej części rury reakcyjnej zaczął uchodzić czysty siarkowodór. Dopiero kiedy więcej niż połowa siarczku zawartego w stopie uległa karbonizacji zaczął pojawiać się w siarkowodorze dwutlenek siarki. W dolnej części rury można było przy tym zaobserwować całkowite odsiarkowanie.

Przykład II. Przeprowadzono takie same doświadczenie jak w przykładzie I, jednak w temperaturze 100°C. W przypadku tym kwas węglowy zaczął przechodzić przez złożę reakcyjne dopiero wtedy, kiedy jedna trzecia siarczku zawartego w stopie została skarbonizowana. Odsiarkowanie w dolnej części rury było przy tym prawie całkowite.

Przykład III. Przeprowadzono takie same doświadczenie jak w przykładzie I przy zastosowaniu kwasu węglowego rozcieńczonego do 80% objętościowych. Z chwilą kiedy 1/3 siarczku zawartego w stopie została skarbonizowana pojawił się w reakcji w gazie odlotowym kwas węglowy. Sól w dolnej części rury była przy tym również całkowicie wolna od siarczku.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób przeróbki stopu otrzymanego przez spalanie ługów pocelulozowych, zawierających sól i siarkę oraz przez karbonizację i odsiarkowywanie za pomocą kwasu węglowego i wody, znamieny tym, że przemianę stopu w kwaśny węglan sodowy i węglan sodowy prowadzi się w zakresie temperatur 40—120°C, w obecności najwyżej 1,7 części wagowych wody na 1 część wagową stopu tak,

iż składniki soli znajdują się w mieszaninie reakcyjnej w przeważającej części w stanie stałym, częściowo uwodnionym.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces prowadzi się w zakresie temperatur 40—70°C, w obecności 1,7—0,8 części wagowych wody na 1 część wagową stopu, przy czym reakcję prowadzi się zasadniczo do otrzymania kwaśnego węglanu sodowego.
3. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że proces prowadzi się w zakresie temperatur 70—120°C, w obecności 1,2—0,3 części wagowych wody na 1 część wagową stopu, przy czym reakcję prowadzi się zasadniczo do otrzymania węglanu sodowego.
4. Sposób według zastrz. 1—3, znamieny tym, że na stop po karbonizacji i odsiarkowaniu działa się dwutlenkiem siarki otrzymanym przez spalanie siarkowodoru, wydzielającego się w czasie karbonizacji, w celu przeprowadzenia obojętnego lub kwaśnego węglanu sodowego w siarczyn sodowy lub w hydro-sulfit.

Aktiebolaget Defibrator

Zastępca: mgr inż. Adolf Towpik
rzecznik patentowy