

CO 1 d 5/14



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 43003

Kl. ~~12 i, 21~~

Institut für Zellstoff und Papier*)

12 d 5/14

Heidenau/Sachs., Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania obojętnego lub kwaśnego siarczynu sodowego przez bezpośrednie wprowadzanie dwutlenku siarki do zawierających siarczek sodowy roztworów pozostałości po spalaniu odpadowych ługów pocelulozowych

Patent trwa od dnia 30 września 1958 r.

Pierwszeństwo: 18 marca 1958 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna).

Przedmiotem wynalazku jest sposób traktowania gazami zawierającymi dwutlenek siarki wyprażonych pozostałości ługów odpadowych, zwanych w skróceniu stopami, albo ich roztworów, nazywanych zwykle ługami zielonymi, otrzymywanych zarówno przy wyrobie półcelulozy metodą obojętnego siarczynu, jak i przy wyrobie celulozy metodą kwaśnego siarczynu.

W obu wyżej wymienionych metodach wytwarzania celulozy otrzymuje się ługi zielone o jakościowo jednakowym składzie, natomiast różniące się każdorazowo zawartością głów-

nych związków chemicznych, to jest węglanu sodowego i siarczku sodowego.

Regeneracja ługów odpadowych ma więc za zadanie wytworzyć ze stopu roztwór składający się z obojętnego lub kwaśnego siarczynu sodowego. O tym, że zadanie to nie zostało dotychczas rozwiązane w zadowalający sposób, świadczy znikoma liczba urządzeń regenerujących na skalę przemysłową na całym świecie.

Główną trudność przy przerabianiu stopu stanowi to, że występujący obok węglanu sodowego siarczek sodowy tworzy przy zwykłym traktowaniu dwutlenkiem siarki duże ilości tiosiarczku sodowego, nie pożądanego przy wyrobie celulozy z uwagi na jego chemiczną bierność, a w większych ilościach nawet szkliwość.

*) Właściciel patentu oświadczył, że współtwórcami wynalazku są inż. Horst Schmidt i Günter Weigt.

Większość propozycji rozwiązania omawianego zagadnienia regeneracji opiera się przeto na uprzedniej przemianie siarczku sodowego w węglan sodowy za pomocą dwutlenku węgla i następującym dopiero po tym wprowadzaniu dwutlenku siarki. Takie rozwiązanie, mimo iż związane jest z małym ryzykiem, należy jednak uznać za drogę określoną.

O wiele rzadziej proponowane jest bezpośrednie wprowadzanie dwutlenku siarki do roztworu stopu.

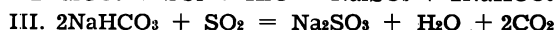
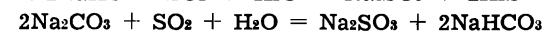
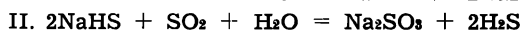
Szwedzkie zgłoszenie patentowe nr 7872—54 firmy Courtaulds Ltd, Londyn, przewiduje przeprowadzanie siarczynowania metodą wieżową i stwierdza, że można siarczynować przepuszczając dwutlenek siarki przez roztwór stopu w wieży w temperaturze bliskiej wrzenia, pod zmniejszonym ciśnieniem i w przeciwnym kierunku.

Należy jednak wyraźnie stwierdzić, że w tej metodzie powstają bardzo duże ilości tiosiarczczanu sodowego. Fakt ten potwierdzają autorzy amerykańscy (Whitney i inni TAPPI nr 7/1957), którzy ze swej strony opisaną zasadę pracy wieżowej zmieniają tak, że gazowy dwutlenek siarki i roztwór stopu prowadzą przez wieżę współprądowo. To może stanowić pewien postęp w stosunku do pierwszej propozycji, ale nadal wiąże się z dużym niebezpieczeństwem nadmiernego tworzenia się tiosiarczczanu.

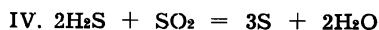
W przeciwieństwie do obu wspomnianych metod, wykorzystujących do silnego rozdrabniania roztworu wieże, zgodnie z wynalazkiem proponuje się inną drogę, a mianowicie rozdrabnianie gazu. Daje się to łatwo osiągnąć przez wtłaczanie lub wysysanie dwutlenku siarki do dowolnych objętości roztworu przez dysze, rurki włoskowate lub inne małe otwory o średnicy 0,3 do 0,5 mm. Konieczne jest przy tym prowadzenie reakcji w podwyższonej temperaturze i pod zmniejszonym ciśnieniem. Przy takim znacznym rozdrobnieniu gazu powstają roztwory, w których zawartość tiosiarczczanu sodowego rzadko przekracza 5% całkowitej zawartości soli. Inne środki ostrożności nie są zgodne z wynalazkiem wymagane. Można np. siarczynować 100%-ym dwutlenkiem siarki roztwory o dużym stężeniu soli, a nawet roztwory zawierające tylko siarczek sodu. Korzyści tych nie zapewnia żadna z wspomnianych wyżej metod. Przeciwnie, wynalazcy amerykańscy stwierdzają nawet, że aby siarczynowanie

prowadziło do roztworów o małej zawartości tiosiarczczanu, należy pracować z możliwie małym całkowitym stężeniem soli i przy nieznanym ciśnieniu cząstkowym dwutlenku siarki. Zaś do otrzymania dobrych ługów o zawartości tiosiarczczanu sodowego poniżej 5%, zalecają oni specjalne siarczynowanie stopniowe, według tak zwanej zasady prądów krzyżowych, aby zapewnić możliwie krótką drogę gazu. Tego rodzaju obostrzenia nie mają zastosowania przy metodzie według wynalazku, toteż ma ona tę korzyść, że jest prosta.

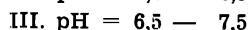
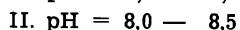
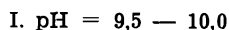
Chemicznie biorąc proces siarczynowania roztworu stopu zawierającego węglan sodowy i o wartości pH między 12 i 13 przedstawia się następująco:



Niepożądane reakcje uboczne, towarzyszące zwłaszcza fazom II i III, można w głównych zarysach przedstawić następującymi równaniami:



Należy podkreślić, że poszczególne fazy względnie stopnie nie są od siebie ściśle odgraniczone, lecz częściowo zazębiają się. Z tego też względu dane dotyczące wartości pH odnoszą się do pewnych warunków, w jakich wykonano próbę, ponieważ uwalniane gazy, a mianowicie siarkowodór i dwutlenek węgla, jak również kwaśne sole, to jest kwaśny węglan i kwaśny siarczek sodowy, dzięki swemu oddziaływaniu buforowemu czynią stosunki pH nie przejrzystymi. Podczas prób wykonywanych w związku z wynalazkiem stwierdzono następujące stopnie wartości pH:



Zgodnie z reakcjami IV, tiosiarczczan powstaje przeważnie w fazie pośredniej, a więc wtedy, gdy wytwarzający się siarkowodór może wchodzić w reakcję z doprowadzanym dwutlenkiem siarki.

W praktyce bezpośrednie siarczynowanie powinno więc odbywać się w takich warunkach, w których po pierwsze, wytwarzany siarkowodór jest natychmiast usuwany i po drugie, wprowadzany dwutlenek siarki styka się moż-

liwie w małym stopniu z siarkowodorem, względnie nie powoduje w pewnych miejscach nadmiernego zakwaszania.

Pierwszemu warunkowi czyni się zadość przez to, że roztwór utrzymuje się pod zmniejszonym ciśnieniem we wrzeniu, a drugi spełnia się zgodnie z wynalazkiem przez silne rozdrabnianie gazowego dwutlenku siarki, wprowadzanego do roztworu, podczas gdy w zna-

nych metodach wieżowych stosuje się nieznaczne stężenie dwutlenku siarki w fazie gazowej, co nie daje tak znacznego rozdrobnienia gazu. Dla osiągnięcia koniecznego stopnia rozdrobnienia stosuje się według wynalazku otwory o średnicy 0,3 — 0,5 mm.

W tabeli 1. podano zestawienie wyników, osiągniętych przy stosowaniu różnych metod siarczynowania.

TABELA 1.

Numer próby	Metoda	Warunki temp. w °C	pracy ciśn. w mm Hg	Uwagi	Ilość powstałego $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2$ w % do całkowitej zawartości soli	Uwagi	Zródło danych
1.	Courtaulds Ltd.	80—90	300—400	zasada wieży w przeciwnym kierunku	30—40	roztwór wyjściowy: 30% Na_2S 70% Na_2CO_3 100 g/l	próba własna
2.	Whitney i inni	90—100	750	zasada wieży we wspólnym kierunku	10—15	roztwór wyjściowy: 40% Na_2S 60% Na_2CO_3 47 g/l	TAPPI Nr 7/57
3.	według wynalazku (silne rozdrobnienie gazu)	około 80	około 100	proces periodyczny silne rozdrobnienie gazu	około 3	roztwór wyjściowy: 30% Na_2S 70% Na_2CO_3 100 g/l SO_2 8 l/godz.	próba własna
4.	próba porównawcza według wynalazku (silne rozdrobnienie gazu)	około 80	około 100	proces periodyczny silne rozdrobnienie gazu	3,4	roztwór wyjściowy: czysty roztwór Na_2S plus 4,6% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 80 g/l	próba własna
5.	próba porównawcza z metodą Whitney	około 80	około 100	proces periodyczny SO_2 doprowadzany przez dysze 1 mm	15,3	roztwór wyjściowy: czysty roztwór Na_2S plus 4,6% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 80 g/l SO_2 8 l/godz.	próba własna

Z zestawienia wynika, że przy silnym rozdrobnieniu gazu (próba 3) osiąga się najlepszy wynik. Całkowicie negatywny jest rezultat siarczynowania według patentu Courtaulds (próba 1). Nieco lepszy wynik dała współprądowa metoda Whitney, a mianowicie tylko 10 — 15% tiosiarczanu sodowego (próba 2). Próby 2 i 3 nie są całkowicie porównywalne, toteż przeprowadzono próby 4 i 5, w których miano wykazać, że przy tych samych warunkach tem-

peratury, próżni i sposobie doprowadzania dwutlenku siarki, decyduje nie słabe doprowadzanie dwutlenku siarki, lecz przede wszystkim silne jego rozdrobnienie. Poza tym stosowano czysty roztwór siarczku, co odpowiada najbardziej niekorzystnym warunkom.

W próbie wykonanej sposobem według wynalazku stwierdzono wzrost zawartości tiosiarczanu o 3,4%, podczas gdy bez stosowania silnego rozdrobnienia gazu wzrost ten wyniósł

15,3%. Nie zaprzecza się przy tym, że przy wyjątkowo nikłym dopływie gazu, wynoszącym np. tylko 2 l/godz. zamiast 8 l/godzinę, wyniki mogłyby być jeszcze lepsze. Należy jednak podkreślić, że przez kapilarne rozdrabnianie można bezpiecznie znacznie powiększyć ilość wprowadzanego dwutlenku siarki, a tym samym skrócić czas trwania procesu.

Fakt, że proces siarczynowania przebiega w trzech fazach i że głównie druga z tych faz kryje w sobie niebezpieczeństwo powstawania tiosiarczuanu, pozwala na wyciągnięcie wniosku, iż wystarczy ustalone warunki procesu stosować tylko w jego drugiej fazie. W związku z tym, że sposób siarczynowania według wynalazku polega na wprowadzaniu do roztworu stopu gazowego dwutlenku siarki w

temperaturze 80 — 90°C i przy ciśnieniu 200 — 400 mm. Hg, można koszt tych zabiegów obniżyć, jeżeli nie będzie potrzeby prowadzić w tych warunkach I i III fazy procesu. Próby wykazały praktyczną możliwość prowadzenia siarczynowania w trzech fazach. W tabeli 2. podane są warunki siarczynowania prowadzonego w ten sposób, że omówione wyżej specjalne warunki procesu stosowano wyłącznie w jego drugiej fazie. W fazie pierwszej zastosowano jedynie pewne środki ostrożności, zmierzające do tego, aby doprowadzanie dwutlenku siarki na gorąco zachodziło podczas mieszania. Dane analityczne w tabeli 2 należy rozumieć odnośnie siarczku sodowego łącznie z kwaśnym siarczkiem oraz w przypadku węglanu — łącznie z kwaśnym węglanem sodowym.

TABELA 2.

Substancja badana	W a r u n k i p r ó b y				Skład procentowy roztworu				
	temp. w °C	ciśn. mm Hg	średnice kapilary w mm	wartość pH	Na ₂ S	Na ₂ S ₂ O ₃	Na ₂ SO ₃	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃
stop pierwotny	—	—	—	—	23,6	1,3	—	7,4	67,7
roztwór po pierwszej fazie	około 80	—	—	11,0	14,7	3,7	20,6	7,0	54,0
roztwór po drugiej fazie	około 60	około 100	około 0,3	9,0	—	2,89	62,4	6,0	28,7
roztwór po trzeciej fazie	około 50	—	—	7,0	—	4,24	75,7	6,44	13,6

Sposób według wynalazku może być wykonywany jako proces okresowy, półciągły lub ciągły. Te trzy możliwości opisane są poniżej w odniesieniu do rysunku, na którym fig. 1 przedstawia schemat pracy okresowej, fig. 2 — półciągłej, a fig. 3 — ciągłej.

Zgodnie z fig. 1 stop doprowadzony z pieca 1 rozpuszczony zostaje w mieszalniku 2, tworząc roztwór o całkowitej zawartości soli wynoszącej 100 — 150 g/l. Roztwór ten przepływa przewodem 3 do odstoju 4, gdzie osadzają się zanieczyszczenia. Zawartością jednego odstojnika napełnia się pierwszy reaktor 5, do którego pod ciśnieniem około 400 mm Hg i w temperaturze 80°C zasysa się do roztworu przez rurę rozdzielczą 6 o otworach 0,5 — 1 mm gazy zawierające dwutlenek siarki. Zasysanie prowadzi się aż do ustalenia się pH = 5 — 10, przy czym zachodzi wtedy przeważnie reakcja

I. W drugim reaktorze 7 należy przy silniejszym rozdrobnieniu gazu (otwory w rurze doprowadzającej gaz mają średnicę 0,3 — 0,5 mm) utrzymywać temperaturę, która przy odpowiednim ciśnieniu, wynoszącym 200 — 300 mm. Hg, zapewni wrzenie roztworu. Wartość PH powinna po ukończonym siarczynowaniu wynosić około 8. Zachodzą tu reakcje według równania II. Roztwór wypływający z reaktora 7 powinien być możliwie pozbawiony siarkowodoru. Może on być siarczynowany ostatecznie według równania III w każdym, dowolnym aparacie, np. w zwykłej wieży. Schemat przedstawiony na fig. 1 nie zawiera specjalnego aparatu dla trzeciej fazy, ponieważ ilustruje on układ, w którym połączono fazę II i III, to znaczy, że z drugiego reaktora wypływa już gotowy roztwór przewodem 11, który ewentualnie może prowadzić jeszcze do łapaczy 10.

Uwalniający się w drugiej fazie siarkowodor odsysa się za pomocą pompy próżniowej 9 i odprowadza przewodem 8 do spalania.

Na fig. 2 przedstawiającej proces półciągly, oznaczenia odpowiadają oznaczeniom z fig. 1. W tym przypadku reaktory 4 połączone są z wieżami, przy czym i tu pojemność reaktora odpowiada pojemności odstojnika. Reaktory wieżowe 5 i 7 zasila się w ten sposób, że odstany, ogrzany do temperatury około 80°C ług zielony spływa we współprądzie z gazem zawierającym dwutlenek siarki poprzez warstwy wypełniające 12 i gromadzi się w dolnym zbiorniku. Stosunek ilości ługu zielonego do dwutlenku siarki powinien być tak nastawiony, aby po przejściu części wieżowej osiągnąć pH równe 9,5 — 10,0. To odpowiada punktowi końcowemu pierwszej fazy. Po opróżnieniu odstojnika, względnie napełnieniu reaktora, przerywa się dopływ ługu i gazu i wytwarza w reaktorze zmniejszone ciśnienie, wynoszące 200 — 300 mm. Hg, jak również ogrzewa się ług. Następnie doprowadza się dwutlenek siarki, przy czym doprowadzanie odbywa się przez rurę rozdzielczą 13, umieszczoną w dolnym zbiorniku reaktora i zaopatrzoną w bardzo małe otwory. Próżnię i temperaturę nastawia się tak, by utrzymać roztwór w stanie wrzenia. Reakcja jest ukończona, gdy cała zawartość siarkowodoru zostanie usunięta, co zazwyczaj powinno mieć miejsce przy $\text{pH} = 8,0 - 8,5$. Dalej nie jest wymagana ani próżnia ani podwyższona temperatura i ostatecznie siarczynowanie można praktycznie przeprowadzać przy dowolnym dopływie dwutlenku siarki, np. przez pompowanie w obiegu i przy wykorzystywaniu obu przewodów doprowadzających dwutlenek siarki, jakie są w aparacie, po czym gotowy roztwór może być odpuszczony. Do dyspozycji są naprzemian dwa aparaty i gdy jeden z nich pracuje, to drugi jest opróżniany i napełniany. W ten sposób umożliwia się nieprzerwany tok pracy.

Zgodnie z wynalazkiem możliwy jest również ciągły proces siarczynowania, przedstawiony przykładowo w schemacie na fig. 3, przy czym oznaczenia nie podane na tej figurze są takie same, jak na fig. 1. Roztwór stopu ogrzany w podgrzewaczu 14 spływa stosunkowo cienką warstwą do komory 15 do siarczynowania, wykonanej tak, że dno jej posiada dysze 6 o odpowiedniej średnicy do zasysania gazowego dwutlenku siarki. W komorze utrzymywane jest ciśnienie 200 — 300 mm Hg, a wytwarzający się siarkowodor usuwa się w sposób ciągły przewodem 8. Stosunek ilości doprowadzanej cieczy i gazu powinien być tak dobrany, aby przy wylocie z aparatu wartość pH wynosiła 8,5 albo 7,0.

Oczywiście element przedstawiony na fig. 3 może być łączony z innymi podobnymi, tworząc baterię.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania obojętnego lub kwaśnego siarczynu sodowego z zawierających siarczek sodowy roztworów pozostałości po spalaniu odpadowych ługów pocelulozowych przez wprowadzanie do nich, pod zmniejszonym ciśnieniem i w temperaturze bliskiej wrzenia roztworu, silnie rozdrobnionego dwutlenku siarki, znamienny tym, że możliwie najbardziej rozdrobniony dwutlenek siarki wprowadza się przez układ dysz lub kapilar, których poszczególne otwory, oddalone od siebie co najmniej o 1 cm, mają średnicę nie większą niż 0,5 mm.
2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że przy prowadzeniu procesu w trzech fazach, jedynie w drugiej fazie stosuje się rozdrabnianie dwutlenku siarki za pomocą układu kapilar lub dysz.

Institut für Zellstoff
und Papier

Zastępca: mgr inż. Jerzy Hanke
rzecznik patentowy

Fig. 1

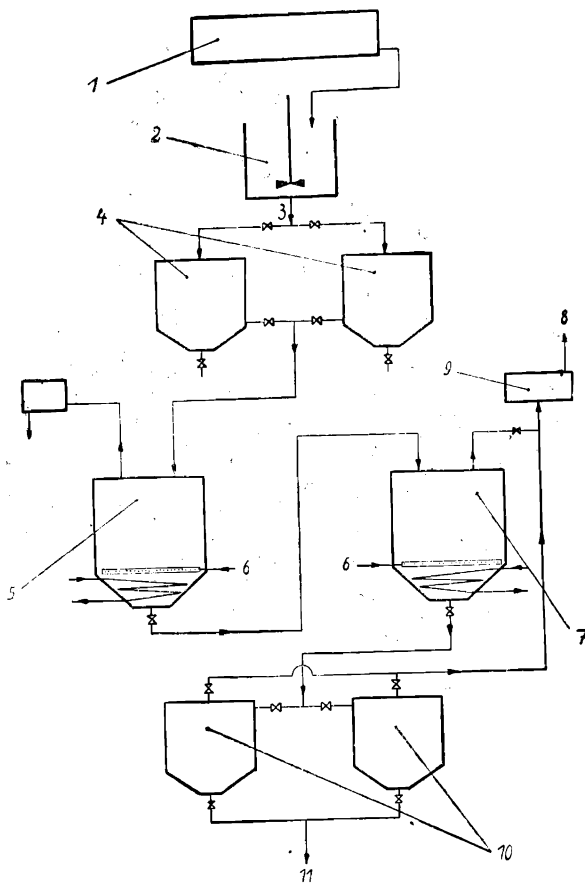


Fig. 2

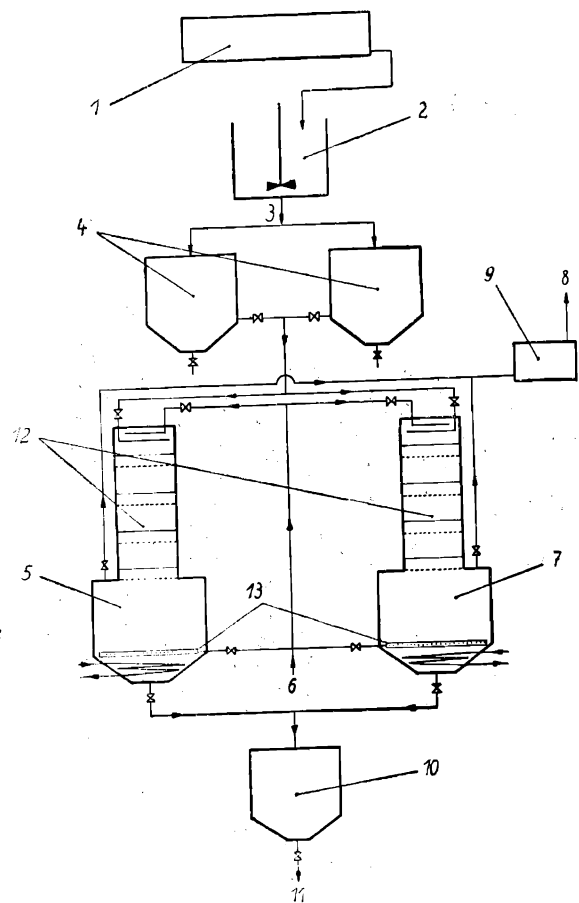


Fig. 3

