

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

68900

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono 24.V.1967 (P 120 745)

Pierwszeństwo: 25.V.1966 Finlandia

Opublikowano: 15.II.1974

Kl. 55b,3/20

MKP D21c 11/04

Współtwórcy wynalazku: Keijo Raimo Tapio Kiminki, Lauri Kaleri
Keskinen

Właściciel patentu: Oy Tampella AB, Heinola (Finlandia)

Sposób otrzymywania krystalicznego węgla sodu w procesie regeneracji ługu czarnego przy produkcji celulozy

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania krystalicznego węgla sodu w procesie regeneracji ługu czarnego przy produkcji celulozy jak również odzyskiwania siarki w postaci siarkowodoru i wykorzystania tych substancji do otrzymywania świeżego ługu warzelnego.

Znane jest wiele sposobów przetwarzania alkaliów i siarki z ługu zielonego w celu wykorzystania ich do wytwarzania ługu warzelnego.

We wszystkich tych sposobach ług zielony traktuje się w dwu lub więcej etapach dwutlenkiem węgla i/lub gazami zawierającymi dwutlenek węgla w celu uwolnienia siarki w postaci siarkowodoru i przemiany alkaliów w kwaśny węgiel.

Najbardziej efektywna pod względem technicznym i ekonomicznym jest metoda omówiona w fińskim opisie patentowym nr 27 478, która znajduje zastosowanie w większości alkalicznych sposobów produkcji celulozy i znana jest pod nazwą „Metoda Sivola”. W metodzie tej, sklarowany ług zielony poddawany jest najpierw prekarbonizacji gazem zawierającym dwutlenek węgla a następnie działaniu dwutlenku węgla. Ilość siarczków zawarta w roztworze po karbonizacji zależy od ilości użytego dwutlenku węgla. Metoda Sivola składa się z dwu etapów karbonizacji właściwej.

Charakterystycznymi cechami metody Sivola są: zastosowanie wieży Solway'a, gazometru będącego jednocześnie magazynem CO₂, reaktora i urządzenia w którym następuje rozkład kwaśnego węgla

2

sodu. Ponadto nie stosuje się tu zamkniętej cyrkulacji gazu a stężenie otrzymywanego H₂S jest rzędu 55—80%. Najczęściej stosuje się następujące warianty: pierwszy, w którym dwie trzecie siarki odprowadza się podczas karbonizacji w postaci siarkowodoru, tak więc większość odprowadzanej cieczy po karbonizacji zawiera kwaśny węgiel sodu jednocześnie w roztworze, w postaci krystalicznego szlamu i nierozłożonego kwaśnego siarczku sodu, Jeżeli mieszaninę tę wprowadzi się do urządzenia w którym następuje rozkład i ogrzewa w celu odparowania części wody, kwaśny węgiel sodu i kwaśny siarczek sodu reaguje dając węgiel sodu i siarkowodór, który odprowadza się z parą wodną. Część nadmiaru kwaśnego węgla rozkłada się także na węgiel i dwutlenek węgla. Ostatecznie otrzymuje się roztwór węgla sodu zawierający małe ilości siarczku, przy czym roztwór ten jest bardzo przydatny do otrzymywania chemikaliów warzelnych metodą półchemiczną obojętnego siarczynu.

W drugim wariantcie prawie cały siarczek usuwa się podczas karbonizacji, tak że ciecz otrzymana po karbonizacji zawiera głównie kwaśny węgiel sodu w postaci krystalicznego szlamu. Krystaliczny kwaśny węgiel sodu odsącza się od roztworu macierzystego i przemywa. Otrzymuje się alkalia wolne całkowicie od siarczku i tiosiarczanu, które są niezbędne do wytwarzania celulozy metodami siarczynowymi. Roztwór macierzysty może być zawró-

cony do aparatu do rozpuszczania lub może być stosowany w innych celach jak np. etap sodowy wielostopniowego warzenia.

Metoda ta jest technicznie wykonalna ale podstawową jej wadą jest wysoki koszt inwestycji z uwagi na dużą ilość etapów. W szczególności koszty inwestycji podnosi karbonizacja za pomocą dwutlenku węgla, dla której niezbędne są gazometry i kompresory. Stosowana do karbonizacji wieża typu Solvay'a jest również bardzo droga a ponadto wytwarzanie dwutlenku węgla wymaga dużej ilości ciepła, co dodatkowo podnosi wysoko koszty eksploatacji.

Metoda „Stora” omówiona w opracowaniu Tappilego 43 (1960) 702 podobna jest do metody Sivola ponieważ stosuje się karbonizację. Podobnie jak w poprzedniej metodzie najważniejszą wadą są wysokie koszty inwestycji i eksploatacji. Metoda „Mead” omówiona w opracowaniu Tappilego 43/1960/699 ogranicza się do odzysku chemikaliów warzelnych NSSC. Ponadto w metodzie tej występują trudności w związku z korozją i dużą ilością gazów do obróbki.

Metoda „Rayonnier” omówiona w fińskich opisach patentowych nr nr 32 156, 33 828 i 33 829 różni się częściowo od poprzednich. W metodzie tej, ług zielony karbonizuje się pod ciśnieniem w celu otrzymania roztworu zawierającego kwaśny węglan sodu i kwaśny siarczek sodu. Roztwór ogrzewa się pod próżnią, kwaśny węglan i kwaśny siarczek przechodzą w węglan i siarkowodór, który odprowadza się z parą wodną. Po kilkakrotnym powtórzeniu karbonizacji pod ciśnieniem i rozkładu, praktycznie można przeprowadzić cały siarczek sodu znajdujący się w ługu zielonym w węglan sodu i siarkowodór. Metoda ta nie znalazła przemysłowego zastosowania wyłącznie z uwagi na duże zużycie ciepła i trudności napotykane przy konstruowaniu urządzeń i ponadto z uwagi na wielką ilość etapów niezbędnych w celu otrzymania dostatecznie czystych produktów.

Wspólną ujemną cechą wszystkich omówionych metod jest to, że otrzymany węglan sodu nie jest całkowicie czysty lecz zawiera tiosiarczan i siarczki. Podczas siarczynowania, siarczek reaguje z siarczynem i podnosi szkodliwą zawartość tiosiarczanów. Wyjątkiem jest wariant 2 wyżej opisanej metody Sivola, w którym otrzymano czysty krystaliczny węglan sodu, gdyż poddano go oddzielnemu przemysłowi.

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania krystalicznego węglanu sodu w procesie regeneracji ługu czarnego przy produkcji celulozy przez poddawanie sklarowanego zielonego ługu procesowi prekarbonizacji gazami zawierającymi dwutlenek węgla polegający na tym, że prekarbonizowany roztwór razem z dodanym kwaśnym węglanem sodu w takiej ilości aby cały siarczek sodu zawarty w roztworze przereagował na siarkowodór, odprowadzając się w wyparce w temperaturze 55–95°C oraz przy podciśnieniu 0,10–0,90 ata, przy czym część monohydratu węglanu sodu otrzymanego podczas odparowywania poddaje się karbonizacji gazami zawierającymi dwutlenek węgla otrzymując

kwaśny węglan sodu, który zwraca się do etapu odparowania.

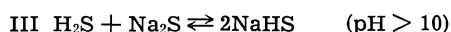
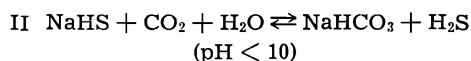
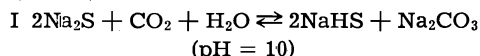
Sposób według wynalazku wykazuje następujące zalety w porównaniu z powyższymi znanymi metodami: ilość stopni operacyjnych jest mała, krystaliczny węglan sodu jest wolny od tiosiarczanu i siarczku, metoda jest przydatna dla wszystkich procesów warzenia opartych na alkaliach z włączeniem jedno- lub wielostopniowych warzeń poli-siarczko-siarczanowych, korzystny jest bilans ciepła mimo krystalizacji przez odparowanie, metoda jest łatwa w obsłudze, urządzenie jest proste i niedrogie, wymagane są niewielkie pomieszczenia.

Charakterystycznymi cechami wynalazku są: jednoczesna krystalizacja $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i odprowadzenie H_2S przy użyciu tej samej pary wodnej; nie jest wymagane użycie czystego CO_2 , SO_2 i innych gazów odpędzających; wyeliminowanie recyrkulacji CO_2 , uzyskanie bardzo wysokiego stężenia H_2S wynoszącego powyżej 95%. To, że otrzymuje się bardzo stężony H_2S nie zawierający innych gazów jest bardzo istotne ze względów ekonomicznych.

Sposób według wynalazku omówiony jest szczegółowo w oparciu o załączony rysunek.

Z kotła do regeneracji 1 gazy spalinowe odprowadzane są przewodem 4 a otrzymany stop wprowadza się do aparatu do rozpuszczania 2, do którego wprowadzono odpowiednią ilość wody.

Sklarowany zielony ług, który zawiera H_2O , Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_4 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ doprowadza się do prekarbonizacji w aparacie 3. Prekarbonizację prowadzi się za pomocą gazów spalinowych doprowadzonych przewodem 4, przy czym zachodzą następujące reakcje:



W aparacie 3 warunki reakcji są tak ustalone, aby dwutlenek węgla został całkowicie zaabsorbowany. W takim przypadku reakcja I przebiega całkowicie z lewa na prawo. W tym samym czasie zgodnie z reakcją II miejscowo uwalnia się siarkowodór.

Ostatecznie, gazy zawierające siarkowodór są przemylwane jeszcze nie przereagowanym roztworem siarczku przy czym zachodzi reakcja III i większość siarkowodoru zostaje związane w postaci kwaśnego siarczku. Warunki reakcji uzależnione są od wprowadzanej ilości roztworu siarczku i gazów zawierających dwutlenek węgla w ich wzajemnym stosunku i od wartości pH.

Wartość pH można kontrolować automatycznie w sposób ciągły lub za pomocą pomiarów periodycznych, np. raz dziennie. Temperaturę utrzymuje się w granicach korzystnych dla reakcji, to znaczy 25–40°C.

Gazy wylotowe z etapu prekarbonizacji odprowadza się przewodem 5, a prekarbonizowany roztwór, zawierający H_2O , Na_2CO_3 , NaHS , NaHCO_3 , Na_2SO_4 i $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, wprowadza się do wyparki 6, gdzie ogrze-

wany jest np. za pomocą wymiennika ciepła, a H_2O i H_2S ulegają odparowaniu i są usuwane przy podciśnieniu. Substancje te odprowadza się przewodem 8 i poddaje dalszej obróbce otrzymując dwutlenek siarki na drodze spalania lub czystą siarkę na drodze utleniania.

Aby uzyskać odpowiedni w tym etapie (odprowadzany przewodem 7) krystaliczny węglan sodu w postaci monohydratu, należy utrzymywać temperaturę ekspansji w granicach $35-95^\circ\text{C}$ przy czym praktyczna dolna granica temperatury wynosi 55°C .

Część węglanu sodu odprowadzana przewodem 7 przedostaje się w postaci krystalicznej do urządzenia karbonizującego 9, gdzie rozpuszcza się dając stężony roztwór węglanu sodu, który w obiegu karbonizowany jest za pomocą gazów spalinowych doprowadzanych przewodem 4.

Reakcja chemiczna między prekarbonizowanym ługiem zielonym a kwaśnym węglanem sodu zachodzi jak podano poniżej



a produkty reakcji z tego etapu są usuwane jak wyżej omówiono.

Ilość kwaśnego węglanu sodu otrzymana w etapie prekarbonizacji w aparacie 3 jest niewystarczająca do reakcji z całą ilością siarczku i dlatego, aby cały siarczek przereagował na siarkowodór, do wyparki 6 lub znanym sposobem przed etapem odparowania wprowadza się kwaśny węglan sodu otrzymany w etapie karbonizacji w urządzeniu 9.

Czysty siarkowodór w postaci gazu oraz krystaliczny węglan sodu wolny od tiosiarczku i siarczku stosuje się następnie do wytwarzania ługu warzelnego lub do innych celów.

Przykład. Próbę przeprowadzono w doświadczalnym zakładzie produkcyjnym, do którego doprowadzono prekarbonizowany ług zielony przy wartości pH około 10 zgodnie z reakcjami I i II. Prekarbonizowany ług zielony wprowadzano w sposób ciągły do wyparki, utrzymując stały poziom.

Jednocześnie za pomocą przenośnika ślimakowego do wyparki wprowadzano szlam krystalicznego kwaśnego węglanu sodu w ilości odpowiadającej dokładnie ilości siarkowodoru zawartego w ługu

zielonym przy czym siarkowodór uwalniany był zgodnie z reakcją IV.

Wyparka pracowała w temperaturze 95°C i przy próżni 0,55 ata wytwarzanej przez pompę próżniową. Stężenie czynnego Na_2O w ługu macierzystym wynosiło w czasie próby 208 g/l, a stężenie siarkowodoru 1,05 mol/l. Ług zielony, zawierający 1,43 mol/l siarkowodoru wprowadzano do wyparki z szybkością 1 l/min.

Ilość doprowadzonego kwaśnego węglanu tak była ustalona, że siarczkowość ługu macierzystego pozostawała bez zmiany. H_2S wychodzący z komory był czysty i miał stężenie ponad 80%. Ponieważ w gazie nie było dwutlenku węgla stężenie H_2S w gazie można było podnieść do 100% (przy całkowitej szczelności urządzenia).

Z dołu wyparki odprowadzano węglan sodu w postaci monohydratu w ilości odpowiadającej ilości Na_2O doprowadzanego jako ług zielony i kwaśny węglan. Ług zielony dostarczał 154,6, a kwaśny węglan 44,5 g Na_2O na minutę. Otrzymywano więc na minutę 199,1 g węglanu w przeliczeniu na Na_2O . Jak podano wyżej, zawartość aktywnego Na_2O w ługu macierzystym była stała i wynosiła 208 g Na_2O na litr. Otrzymany węglan nie zawierał kwaśnego węglanu.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania krystalicznego węglanu sodu w procesie regeneracji ługu czarnego przy produkcji celulozy przez poddawanie sklarowanego zielonego ługu procesowi prekarbonizacji gazami zawierającymi dwutlenek węgla, **znamienny tym**, że prekarbonizowany roztwór razem z dodanym kwaśnym węglanem sodu w takiej ilości aby cały siarczek sodu zawarty w roztworze przereagował na siarkowodór, odparowuje się w wyparce w temperaturze $55-95^\circ\text{C}$ oraz przy podciśnieniu 0,10—0,90 ata.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że część monohydratu węglanu sodu otrzymanego podczas odparowywania poddaje się karbonizacji gazami zawierającymi dwutlenek węgla otrzymując kwaśny węglan sodu, który zawraca się do etapu odparowania.

