



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

215 899

(11) (B 1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 31 08 78
(21) PV 5644-78

(51) Int. Cl.³ D 21 C 3/00
D 21 C 3/08
C 01 D 5/14

(40) Zveřejněno 31 12 81
(45) Vydáno 15 07 84

(75)
Autor vynálezu

BRYCHTA MIROSLAV ing., ČESKÉ BUDĚJOVICE,
BEČKA LADISLAV ing., VĚTRNÍ,
VEJVODA JOSEF ing.,
ČERNOCH MILAN ing.,
JÍLEK PAVEL ing., PRAHA

(54) Způsob přípravy roztoku k získávání varné kyseliny pro výrobu buničiny kalcium-bisulfitovým způsobem

1

Vynález se týká způsobu přípravy roztoku k získávání varné kyseliny pro výrobu buničiny kalciumbisulfitovým způsobem a řeší zároveň problém využití odpadového materiálu.

Dosavadní způsoby získávání varné kyseliny kalciumbisulfitového způsobu výroby buničiny jsou založeny na reakci mezi kyslíčnickem siřičitým a uhličitánem vápenatým, při níž vzniká roztok kyselého siřičitanu vápenatého, z kterého se pak dále vyrábí varná kyselina. Pro přípravu roztoku kyselého siřičitanu vápenatého se používá kyslíčnick siřičitý, který se získává spalováním elementární síry nebo pražením pyritů, a dále uhličitan vápenatý, ať již ve formě přírodního vápence nebo jako kaustifikační kal. S ohledem na neregenerativní charakter kalciumbisulfitového způsobu výroby buničiny se spotřebují pro přípravu varné kyseliny značná množství vápence a zejména kyslíčnicku siřičitého, získávaného v převážné míře spalováním síry. Tím je příprava varné kyseliny značně nákladná.

Nevýhodu odstraňuje postup podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že suspenze z odsiřování spalín mokřým vápencovým nebo vápnovým způsobem, obsahující siřičitan vápenatý, síran vápenatý, uhličitan vápenatý a částečně i neodloučený popílek ze spalín, se zavádí do reaktoru společně s kyslíčnickem siřičitým, přičemž siřičitan vápenatý a uhličitan vápenatý reagují s kyslíčnickem siřičitým na kyselý siřičitan vápenatý, který je základní složkou pro přípravu varné kyseliny, přičemž inertní složky obsažené v nastříkované suspenzi, jako síran vápenatý a popílek resp. saze, se ze vzniklého roztoku oddělí sedimentací nebo filtrací, popřípadě sedimentací a filtrací.

Způsob přípravy roztoku k získávání varné kyseliny podle vynálezu nahrazuje vápenec kalem odpadajícím při odsiřování spalín vodní suspenzí vápence nebo vápna. Kal z odsiřování obsahuje siřičitan vápenatý, síran vápenatý, nezreagovaný uhličitan vápenatý a dále menší množství popílku či sazí ze spalovaného paliva, který se nepodařilo odloučit při mokřém chlazení spalín před absorbcí kysličníku siřičitého v odsiřovací technologii. Síra a vápník v odpadním kalu jako siřičitan vápenatý představují hodnotnou surovinu pro přípravu varné kyseliny. Použití této odpadové suroviny nahradí částečně kysličník siřičitý a rovněž uhličitan vápenatý.

Při reakci kysličníku siřičitého s kalem odpadajícím z odsiřování spalín vodní suspenzí vápence probíhají takto:

$$\text{CaSO}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$$

$$\text{CaCO}_3 + 2 \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{CO}_2$$

Vzniklý roztok kyselého siřičitanu vápenatého se zbavuje inertních látek jako je síran vápenatý, popílek, saze filtrací nebo sedimentací, popřípadě filtrací i sedimentací, a čirý roztok se dále použije pro výrobu varné kyseliny známým způsobem.

Využití kalu z odsiřování spalín vápencovou nebo vápnovou metodou vedle úspory na vstupních materiálech, tj. kysličníku siřičitém, uhličitanu vápenatém v provozu výroby buničiny má rovněž tu výhodu, že se využívá odpadní produkt, jehož ukládání může být za určitých podmínek obtížné a hygienicky závadné. Vedle prostorových nároků na skladování kalů může nastat průsak rozpustných složek kalu složištěm do podzemních vod, což je v místech s využíváním podzemních vod pro přípravu pitné vody nežádoucí a vyžaduje speciální opatření proti průsaku, vedoucí k snížení propustnosti skládek, snížení rozpustnosti kalů fixací a pod. Tam, kde je možné zavést tento způsob využití kalu z odsiřování spalín ve výrobě buničiny, tam lze hovořit o hospodárném využití tohoto odpadu a v případě úplného využití kalu v provozu celulozy pak lze hodnotit odsiřování spalín vápencovou metodou jako bezodpadovou technologii.

Příklad 1

Na obr. 1 je znázorněna výrobní linka pro výrobu tzv. věžové kyseliny, v podstatě roztoku kyselého siřičitanu vápenatého, z něžž se pak dále vyrábí varná kyselina. Linka sestává z pece 1 spojené se skrubrem 2 propojeným dále chladičem 3 s mokřým elektrofiltrem 4 a absorbérem 5.

Síra se spaluje se vzduchem v peci 1, plyny se ochlazují a částečně zbavují kysličníku siřičitého ve skrubru 2, dále se ochlazují v nepřímém chladiči 3 a v mokřém elektrofiltre 4 se zbavují mlhy kyseliny sírové. Plyny poté vstupují do absorbéru 5, v němž je obsažena keramická výplň a shora se nastříkuje kaustifikační kal nebo alternativně obsahuje absorbér kusový vápenec skrácený vodou. Vzniklý roztok, někdy nazývaný jako věžová kyselina, se použije jako základ pro výrobu varné kyseliny.

Při řešení podle vynálezu je k absorbéru 5 připojeno zařízení 6 pro sedimentaci a zařízení 7 pro filtraci. Příprava kysličníku siřičitého probíhá obdobně, do absorbéru 5 s keramickou výplní se nastříkuje místo kaustifikačního kalu odpadní kal z odsiřování spalín vápencovou suspenzí. Roztok opouštějící absorbér se podrobí sedimentaci v zařízení 6, dále se filtruje v zařízení 7, čímž se zbaví vyloučeného síranu vápenatého, popílku a sazí

a vede se dále rovněž do výroby kyseliny varné.

Pro řešení podle vynálezu lze využít libovolného typu absorpční kolony, např. bezvýplňové nebo patrové kolony se šterbinovými patry, s koulemi jako pohyblivou výplní na patrech apod.

Příklad 2

V závodě vyrábějícím buničinu kalciumbisulfitovým způsobem je instalován kotel spalující uhlí o výkonu $75 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ páry. Spaliny z kotle v množství $115\,000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a průměrné konc. kysličníku siřičitého $0,2 \%$ obj. se vedou do odsiřovací jednotky, kde se nejprve ochladí ve skrubru, současně se zbaví 98 až 99% popílku a vstupují do absorpce, která se provádí vodní suspenzí vápence s účinností 80% . Odsiřené spaliny se vedou do komína a zreagovaná suspenze se nastříkuje do absorberu, kde reaguje s kysličníkem siřičitým vzniklým spalováním síry. Průtokové množství kysličníku siřičitého v suspenzi je $527 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, složení kalu např. 50% siřičitanu vápenatého, 30% uhličitane vápenatého, 10% síranu vápenatého a 10% popílku v sušině. Siřičitan a uhličitan vápenatý se průchodem kolonou přemění na kyselý siřičitan vápenatý, vzniklý roztok se zbavuje balastních látek jako síranu vápenatého, popílku nejprve sedimentací a poté filtrací a vzniklý čirý filtrát se vede do přípravy varné kyseliny, zatímco sediment a filtrační koláč se přidává k popílku dopravovanému na složiště závodu. Celulozka produkující $68\,000 \text{ t}$ buničiny za rok spaluje hodinově 800 kg síry, což představuje $1\,600 \text{ kg}$ kysličníku siřičitého za hod. Úspora na spalování síry, pokud se nebere v úvahu síra vázaná na síran vápenatý, činí cca 420 kg kysličníku siřičitého za hod., tj. cca 25% .

Příklad 3

Spaliny z kotle o výkonu $75 \text{ t} \cdot \text{h}^{-1}$ páry - $115\,000 \text{ Nm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ a o průměrné koncentraci kysličníku siřičitého $0,2 \%$ obj. - jsou odsiřovány vodní suspenzí vápna s účinností 90% . Vyšší hodnota pH směrem do alkalické oblasti v absorberu a reakční nádrži odsiřovací technologie působí příznivě v tom směru, že je v maximální míře potlačena oxidace siřičitanového iontu na síranový a převážná část zachyceného kysličníku siřičitého je v suspenzi obsažena ve formě siřičitanu vápenatého. Příklad složení sušiny suspenze je 86% siřičitanu vápenatého, 4% síranu vápenatého, 4% kysličníku vápenatého a 5% popílku ze spalin. Množství zachyceného kysličníku siřičitého v suspenzi činí $591,5 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$, z nějž se cca 95% ($561 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$) nachází v suspenzi ve formě siřičitanu vápenatého, který lze využít pro výrobu varné kyseliny. Zcelkového množství zpracovaného kysličníku siřičitého $1\,600 \text{ kg} \cdot \text{h}^{-1}$ pro výrobu buničiny podle příkladu č. 2 lze tedy ušetřit cca 35% kysličníku siřičitého.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy roztoku k získávání varné kyseliny pro výrobu buničiny kalciumbisulfitovým způsobem, vyznačený tím, že suspenze z odsiřování spalin mokrým vápencovým nebo vápnovým způsobem, obsahující siřičitan vápenatý, síran vápenatý, uhličitan vápenatý a částečně i neodloučený popílek ze spalin, se zavádí do reaktoru společně s kysličníkem siřičitým, přičemž siřičitan vápenatý a uhličitan vápenatý reagují s kysličníkem siřičitým na kyselý siřičitan vápenatý, přičemž inertní složky obsažené v nastříkované suspenzi

zi, jako síran vápenatý a popílek, resp. saze, se ze vzniklého roztoku oddělí sedimentací nebo filtrací, popřípadě sedimentací a filtrací.

1 výkres

