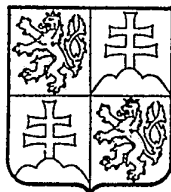


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

273 179

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
D 21 C 11/00

(21) PV 8687-86.A

(22) Přihlášeno 27 11 86

(23) Právo přednosti od 29 11 85 FI (85 4732)

(40) Zveřejněno 13 06 90

(45) Vydáno 03 01 92

(72) Autor vynálezu KIISKILÄ ERKKI, KARHULA;
VIRKOLA NILS-ERIK; HELSINKI (FI)

(73) Majitel patentu A. AHLSTRÖM CORPORATION; NOORMARKKU (FI)

(54) Způsob snižování viskozity černého louhu

(57) Současně se snížením viskozity se zlepšuje odpařivost černého louhu z várky sulfátové celulózy. Teplota černého louhu se zvýší nad teplotu várky, s výhodou na 170 až 190 °C po dobu 1 až 60 min. k rozštěpení makromolekulárních frakcí ligninu obsažených v louhu; Sirník sodný nebo jiné redukční činidla podporuje štěpení.

Vynález se týká způsobu snižování viskozity černého louhu a zlepšování jeho odpařitelnosti. Tento černý louh vzniká při várce sulfátové buničiny.

Když se zahušťuje sulfátový černý louh na vysoký obsah sušiny 60 až 75 %, jeho viskozita se rychle zvyšuje. Současně se znatelně zmenšuje jeho odpařitelnost, protože černý louh ulpívá na topných plochách, a tím zhoršuje přenos tepla z topných ploch do louhu, což má za následek sníženou účinnost odparky. Také může dojít k přehřátí teplosměnných ploch. Při vysokém obsahu sušiny se rychlost proudění například na teplosměnných plochách filmové odparky zmenšuje a nakonec zabrání lepkavý černý louh úplně průtoku odparkou.

Je výhodné odpařovat černý louh tak, aby měl pro další zpracování co nejvyšší obsah sušiny, spalné teplo louhu je potom vyšší, než spalné teplo mokrého louhu a objem páry generované v regeneračním kotli je příslušně vyšší.

Švédský pat. spis č. SE 84 00904 popisuje způsob snižování viskozity černého louhu za odparkou přímo před regeneračním kotlem oxidací louhu, takže louh se zavádí do regeneračního kotle s vysokým obsahem sušiny. Oxidační reakce, které se provádí přidáváním horlého oxidačního plynu, například vzduchu do černého louhu, zvyšuje teplotu louhu a způsobuje jeho lepší tekutost. Způsob však vyžaduje poměrně složité zařízení k rozvádění oxidačního plynu stejněměrně do louhu. Oxidace probíhá převážně těsně před regeneračním kotlem, kde se dosahuje zvýšení teploty louhu a usnadňuje se čerpání. Když se oxidace provádí během postupu před konečným odpařením, oxid uhlíčitý a organické kyseliny vznikající oxidační reakcí snižují hodnotu při louhu, což může mít za následek kondenzaci ligninu a může způsobit usazování značného množství materiálu na teplosměnných plochách.

Je známou skutečností, že viskozita černého louhu závisí na množství makromolekulárního ligninu v louhu. V dosavadních postupech se viskozita snižovala odstraňováním makromolekulární frakce. Finský pat. spis č. 66 035 popisuje způsob odstraňování organického materiálu, obsahujícího makromolekulární frakci, z odtahu celulózové várky. Podle tohoto způsobu se makromolekulární frakce odstraňuje ultrafiltrováním nebo srážením. Srážení se provádí oxidací odtahu, což podstatně snižuje jeho viskozitu. Způsob ultrafiltrace, kterým se odstraňuje makromolekulární frakce z odtahu, vyžaduje rozměrné a drahé zařízení. Také srážení vyžaduje složitý komplex zařízení. Přidávání chemických činidel do srážené fáze může nepříznivě ovlivnit chemickou rovnováhu celé soustavy. Při kontinuálním postupu je separace chemických látek problematická a nedá se jednoduše regulovat nebo měnit.

Účelem vynálezu je odstranit nebo alespoň zmenšit uvedené nevýhody a vypracovat způsob snižování viskozity černého louhu před konečným odpařením tak, aby nebylo třeba oddělovat různé frakce od louhu a potom je zpracovávat odděleně.

Způsob podle vynálezu spočívá v tom, že teplota černého louhu se zvýší nad teplotu várky, s výhodou na 170 °C až 190 °C, aby se rozštěpily makromolekulární frakce ligninu, po dobu 1 až 60 min.

Způsob podle vynálezu zajišťuje regulované snížení viskozity celého množství černého louhu z várky bez obtížné separace jednotlivých frakcí a bez velkých investičních nákladů, a to jak při odvařování buničiny po jednotlivých várkách, tak při kontinuálním způsobu.

Při aplikaci způsobu podle vynálezu lze zvýšit kapacitu existující odparky, a v novém odpařovacím zařízení mohou být topné plochy koncentrátoru menších rozměrů. Kromě toho lze výsledné množství sušiny v černém louhu zvětšit bez podstatné změny tlakových poměrů a přístroje, což zlepšuje využití spalovacího tepla. Když se zmenší odpor proti proudění, zlepší se čerpatelnost louhu a příkon čerpadla poklesne.

Uvažují-li se absolutní množství ligninových frakcí různé velikosti jako funkce parametrů várky v nátronové várce a sulfátové várce, dojde se k těmto závěrům: při nátronové várce se absolutní množství makromolekulárního ligninu na začátku zvětšuje a potom zůstává na konstantní hodnotě, při sulfátové várce se množství makromolekulárního ligninu ze

začátku zvyšuje, dosáhne maxima a potom se postupně zmenšuje, jak sirník štěpí lignin. Je to znázorněno v následující tabulce:

sulfi- dita %	doba vár- ky min	M %	10 000 g/kg sušiny	M %	5 000 g/kg sušiny
35	10	3	6,4	11	23,4
35	50	9	30,0	20	66,7
35	110	9	32,1	22	78,4
35	170	7	25,1	22	78,8
25	140	12	41,1	29	96,0
25	170	10	34,5	22	75,9
0	10	7	9,6	18	24,7
0	110	14	40,2	32	91,9
0	170	17	52,5	33	101,8

Při sulfiditě 35 % se makromolekulární frakce (M 10 000) obnášející 25,1 g/kg sušiny zmenšila po době vaření 170 min; po 110 min vaření frakce M obnášela 32,1 g/kg sušiny. Při sulfiditě 25 se množství makromolekulární frakce snižovalo s dobou. Když je sulfidita nulová, nedochází ke štěpení molekul ligninu. Aby se tedy dosáhlo dobrých výsledků, musí se zabránit oxidaci, aby síra zůstala ve formě sirníku.

Cím vyšší je sulfidita várky, tím intenzivnější je štěpení. Při normálním odvařování buničiny v rozmezí sulfidity 20 až 36 % je zbyvající množství sirníku přiměřené ke štěpení. Ke zvýšenému štěpicímu účinku lze v některých případech přidávat redukční činidlo, například síru nebo polysulfid.

Podle vynálezu bylo neočekávaně shledáno, že zvýšení teploty nad normální teplotu várky na 170 °C až 190 °C urychluje štěpení makromolekulárního ligninu do té míry; že pouze 1 až 5 minut ve zvýšené teplotě stačí ke snížení viskozity. Také bylo zjištěno, že sloučeniny vápníku a ligninu; tvořící úsady v odparce, se během tepelného zpracování rozpuštějí.

Jak bylo uvedeno, lze viskozitu snížit v samotném černém louhu bez přidávání chemických činidel a bez oddělování frakcí během várky nebo během odpařování jednoduchým zahříváním pod tlakem. Teplotu lze také zvýšit v oddělené cirkulační smyčce, která je připojena k varnému postupu; zejména při kontinuálních várkách. Ve všech případech lze zvolit nejekonomičtější způsob zahřívání, například přímé nebo nepřímé ohřívání párou nebo elektrický ohřev.

Přiloženy výkres znázorňuje vliv zahřívání na viskozitu černého louhu. Přitom je na ose úseče znázorněno procento sušiny a na ose pořadnic viskozita v log mPa.s.

Vzorky černého louhu, které měly obsah sušiny 65 %, 70 %, 75 % a 80 % byly zahřívány na teplotu 190 °C. Viskozita byla měřena před zahříváním, po 1 minutě, po 5 minutách a po 60 minutách. Po zahřívání trvajícím 60 minut se viskozita varného louhu s obsahem sušiny 70 až 73 % zmenšila na stejnou úroveň, jakou má viskozita nezpracovaného louhu s obsahem sušiny 65 %, což je normální obsah ve varném louhu.

Vliv dalšího zahřívání černého louhu na jeho viskozitu ukazují následující výsledky měření. Byl také uvažován vliv přidávání sirníku sodného Na₂S nebo hydroxidu sodného NaOH. Zkoušeným materiálem byl černý loup z várky systémem Kamyr, který měl obsah sušiny 71 %.

přidané chem. činidlo	doba zahřívání min	teplota °C	viskozita mPa.s
nezahříváný louh			200
-	1	190	76
-	60	190	40
Na ₂ S	60	120	158
Na ₂ S	60	190	32
NaOH	20	190	63
NaOH	60	190	52

Vliv zahřívání černého louhu na viskozitu je zcela zřejmý. Zahřátí na 120 °C viskozitu snižuje, ale zdaleka ne tak účinně, jako zahřátí na 190 °C. Zahřátí na 190 °C, trvající jedinou minutu, snižuje viskozitu z 200 mPa.s na 76 mPa.s. Přísada sirníku sodného má, jak se zdá, mírně snižující účinek na viskozitu, zatímco přísada hydroxidu sodného nemá žádný vliv. Způsob podle vynálezu, kterým se snižuje viskozita černého louhu, tedy zlepšuje odpařivost a čerpatelnost louhu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob snižování viskozity a zlepšování odpařivosti černého louhu z várky sulfátové buničiny; vyznačující se tím, že teplota černého louhu se zvýší nad teplotu várky a udržuje se na zvýšené hodnotě po dobu 1 až 60 minut, s výhodou 1 až 5 minut.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že teplota černého louhu se zvýší okamžitě po várce.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že teplota černého louhu se zvýší v cirkulační smyčce spojené s várkou.
4. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že teplota černého louhu se zvýší bezprostředně před konečným odpařením.
5. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že k černému louhu se přidá redukční činidlo jako je síra nebo polysulfid.
6. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 5, vyznačující se tím, že teplota černého louhu se zvýší na 170 °C až 190 °C.

1 výkres

