

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 693 145 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
17.09.1997 Patentblatt 1997/38

(51) Int Cl.⁶: **D21C 11/00**, D21C 11/12,
D21C 11/06, D21C 3/02

(21) Anmeldenummer: **94912988.6**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/AT94/00038

(22) Anmeldetag: **31.03.1994**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 94/23124 (13.10.1994 Gazette 1994/23)

(54) VERFAHREN ZUR UMWANDLUNG VON NATRIUMSULFAT

PROCESS FOR CONVERTING SODIUM SULPHATE

PROCEDE DE CONVERSION DU SULFATE DE SODIUM

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE SE

(30) Priorität: **05.04.1993 AT 682/93**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
24.01.1996 Patentblatt 1996/04

(73) Patentinhaber: **AUSTRIAN ENERGY &
ENVIRONMENT SGP/WAAGNER-BIRO GmbH
A-1211 Wien (AT)**

(72) Erfinder:

- **BOBIK, Michael
A-8021 Graz (AT)**
- **CHYBIN, Dieter
A-8021 Graz (AT)**
- **GLASNER, Alfred
A-8021 Graz (AT)**
- **TAFERNER, Karin
A-8021 Graz (AT)**

(56) Entgegenhaltungen:

EP-A- 0 538 576 **US-A- 3 366 535**
US-A- 3 826 710 **US-A- 4 148 684**

EP 0 693 145 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Umwandlung von Natriumsulfit und Karbonat haltiger Ablauge mit Sulfat- und Thiosulfatverunreinigungen in Natriumsulfit und Natriumkarbonat haltige Kochlauge für ein Zellstoffaufschlußverfahren auf Na-Basis, wie z. B. Asam-, basisches oder saures Natriumsulfitverfahren.

Das ASAM-Verfahren (**A**lkalische **S**ulfit-Verfahren mit **A**nthrachinon- und **M**ethanolzusatz) ist eine Weiterentwicklung des bereits seit Jahrzehnten bekannten und in der Industrie angewendeten Neutral- oder Alkali-Sulfitverfahrens. Das eigentlich Neue am ASAM-Verfahren ist der Zusatz von Methanol zur Aufschlußlösung. Das ASAM-Verfahren hat im Vergleich zum Sulfit- und zum Sulfatverfahren den Vorteil, daß während des Aufschlusses keine gasförmigen Schwefelverbindungen auftreten und daß die Zellstoffe ohne Einsatz von chlorhaltigen Bleichmitteln auf höchste Weißgrade gebleicht werden. Da bei der Anwendung von chlorfreien Bleichmitteln sowohl im Aufschluß als auch in den verschiedenen Bleichstufen ausschließlich Natrium als Base vorliegt, können die anfallenden Bleichereiabwässer in der Zellstoffwäsche zusammen mit den Kochereiabläugen aufgearbeitet werden. Dabei kann das in verschiedenen Bleichstufen eingesetzte Alkali zurückgewonnen werden, und es besteht die Möglichkeit, den Wasserkreislauf der Fabrik weitestgehend zu schließen.

Die AT-B 351 359 offenbart die Entfernung von NaCl aus der Aufschlußflüssigkeit ohne Einbindung der festen Rückstände der Abgasreinigung.

Die EP-B1 223 821 offenbart ein Pyrolyseverfahren für die Ablauge, bei dem ein Teil der bei der Pyrolyse entstehenden brennbaren Bestandteile verbrannt werden und die anorganischen Rückstände im geschmolzenen Zustand anfallen und abgeschreckt werden. Auch hier werden die festen Rückstände aus der Abgasreinigung nicht in die Schmelze eingebracht.

Die EP-A1 538 576 offenbart die Karbonatisierung der Grünlauge mit CO₂-haltigem Gas, wie z. B. gereinigtes Abgas oder Gas oder der Kaustifizierung, wobei unter NaHCO₃ Bildung H₂S freigesetzt wird. Die Konzentration des H₂S wird durch den in diesen Gasen enthaltenen Stickstoff vermindert, wodurch die zu behandelnde Gasvolumina ansteigen, sodaß große Gasmengen dem Laugenkessel zugeführt bzw. in der H₂S-Muffel verbrannt werden müssen. Darüberhinaus führt die Umsetzung des gebildeten NaHCO₃ mit NaHS zu Na₂CO₃ und H₂S zu einem Anstieg des pH-Wertes und einer Minderung des H₂S Partialdruckes in der Lösung sowie in der Folge zu einem hohen Strippgasbedarf.

Die Erfindung hat es sich zur Aufgabe gestellt den Problemen zu begegnen und die Chemikalienrückgewinnung über den Kreislauf der Konvertierung der Ablauge hin zur Kochlauge zu schließen. Die Rückgewinnungsanlagen haben zwei Hauptfunktionen: Die Rückgewinnung der anorganischen Aufschlußchemikalien aus der Ablauge für die Bereitung der Kochlauge sowie die Nutzung der in der organischen Substanz enthaltenen Energie als Hochdruck-Dampf. Der Wert der rückgewonnenen Chemikalien übersteigt dabei den Wert der benötigten Dampfenergie.

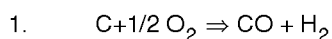
Die Erfindung löst die gestellte Aufgabe dadurch, daß die Ablauge in einem Laugenverbrennungskessel mit flüssigem Schlackenabzug und einer mehrstufigen Abgasreinigung mit Rückgewinnung der Natrium-Schwefelverbindungen verbrannt wird sowie die den Laugenkessel verlassenden Abgase zuerst trocken entstaubt und anschließend durch unterschiedliche Waschflüssigkeiten gewaschen werden, wobei die abgeschiedenen Stäube, insbesondere das abgeschiedene Na₂SO₄, mit der zu verbrennenden Lauge gemischt wird, und die flüssige Schlacke aus dem Laugenverbrennungskessel in Wasser gelöst wird und die gelösten Natriumverbindungen, insbesondere das gebildete Na₂S, durch Karbonatisierung mit einem Teil des gereinigten Abgases in NaHCO₃, Na₂CO₃ und NaHS umgewandelt wird, wobei die aus der Karbonatisierung abströmende H₂S und CO₂ haltige gelöste Schlacke (Grünlauge) mehrstufig bei steigendem Gesamtdruck und höherer Temperatur mit CO₂ und Wasserdampf gestrippt wird und nach jeder Strippstufe CO₂ bei Drücken >1 bar absorbiert wird und das verbleibende H₂S-Gas nach der Kondensation von Wasserdampf in einer H₂S-Muffel verbrannt wird. Weitere Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen 2 - 8 angegeben.

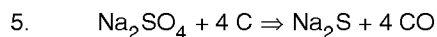
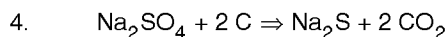
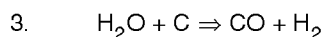
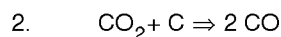
Die Erfindung ist in den angeschlossenen Figuren 1 bis 3 in Form von Schaltbildern beispielsweise dargestellt.

Figur 1 zeigt ein Gesamtschaltbild, Figur 2 und 3 jeweils ein Teilschaltbild.

In Fig. 1 wird die Ablauge (Schwarzlauge) aus der Eindampfanlage zusammen mit dem rückgeführten Natriumsulfat aus der basischen Rauchgaswäsche 5 und der Asche aus dem Elektrofilter 2 in einem Laugetank 7 angerührt und anschließend dem Laugenverbrennungskessel 1 zugeführt. In der bzw. nach der Rauchgaswäsche 5 kann bereits CaSO₄ als unlöslicher Schlamm ausgeschieden werden, wodurch die Ballaststoffe reduziert werden.

Die Ablauge wird mit abgeschiedenen Feststoffen in einem Laugetank 7 vermischt und analog dem Sulfatverfahren im Laugenverbrennungskessel 1 unter reduzierenden Bedingungen in einem Reduktionsbett verbrannt, die entstehende Schmelze aus dem Laugenbrennkammerboden abgezogen und die entstehenden Gase durch Zufuhr von Luft über Sekundär- und Tertiärluftdüsen verbrannt. Die dabei ablaufenden chemischen Reaktionen sind im wesentlichen folgende:



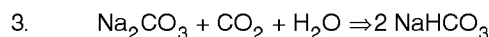
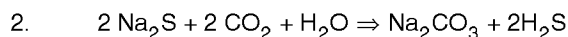
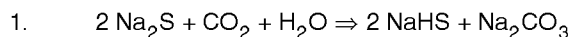


Diese Reaktionen laufen in der Reduktionszone ab, die CO hältigen Abgase werden durch Zufuhr von Luft zu CO₂ verbrannt. Es wird ein hoher Reduktionsgrad angestrebt, um den Anteil an Natriumsulfat klein zu halten. Bei der Laugenverbrennung konnte ein Reduktionsgrad von 90 % erreicht werden. Ein hoher Anteil des Laugenschwefels wird bei der Verbrennung zu SO₂ umgesetzt und somit freigesetzt. Die Schwefeleinbindung in das Schmelzbett ist in erster Linie abhängig von der Kesselbelastung sowie dem Natrium/Schwefelverhaltis und liegt in der Größenordnung von 65 % - 85 % für die ASAM Lauge.

Bei den O₂-Werten <1 % im Abgas tritt H₂S in höheren Konzentrationen auf, es ist daher eine effektive O₂-Regelung erforderlich um die H₂S Bildung klein zu halten. Die SO₂-Abscheidung erfolgt in einer mehrstufigen Wäsche, wobei das anfallende SO₂ zu 95 % mit Natriumsulfit in der 1. Waschstufe 4 ausgewaschen wird und als Produkt in Form von Natriumsulfit und Natriumbisulfit gewonnen wird. Die restliche Abscheidung SO₂-Abscheidung erfolgt in basischen Waschstufen 5 unter Verwendung von H₂O₂, wobei auch H₂S mit hohem Wirkungsgrad ausgewaschen wird.

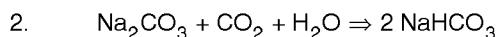
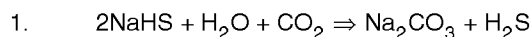
Die Schmelze wird in einem Behälter 6 mit H₂O und Kondensaten aus der Konvertierung gelöst, und dann einer Abschlämmung 8 unterworfen. Die Brüden der Schmelzlosereaktion werden dem Laugenverbrennungskessel 1 zugeführt.

Die Na₂-S, NaHS- und Na₂CO₃-hältige Grünlauge wird nach der Abschlämmung 8 in einer mehrstufigen Wäsche 9 mit CO₂-haltigem Kesselrauchgas vorkarbonisiert, wobei sich NaHCO₃ bildet. Folgende chemische Reaktionen laufen ab:



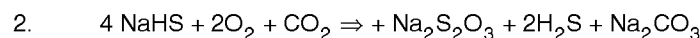
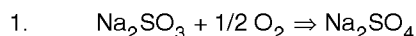
Diese CO₂-Absorption läuft bevorzugt bei höheren Drücken und niedriger Temperatur ab, wobei man druckseitig mit ca. 1050 - 1060 m bar begrenzt ist. Die untere Temperaturgrenze ist in der Löslichkeit von Natriumbikarbonat zu sehen und sollte im Bereich von 30° - 45° C liegen. Aufgrund von möglichen Belagsbildungsreaktionen, die Störungen durch das Ausfallen von Silikaten verursachen können, ist es sinnvoll diesen Apparat als mehrstufigen Wäscher auszuführen.

Die vorkarbonisierte Lauge wird mit CO₂-haltigem Abgas aus der SO₂-Wäsche 15 nach H₂S-Muffel 3 in der Karbonatisierung 10 weiter karbonatisiert. Folgende chemische Reaktionen laufen ab:



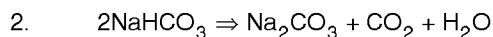
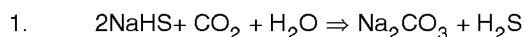
Diese CO₂-Absorption läuft wie bei der Vorkarbonisierung in der Wäsche 9 bei höheren Drücken und niedriger Temperatur ab und es ist sinnvoll, diesen Apparat mehrstufig auszuführen. Wird genug CO₂ aus der SO₂-Wäsche 15 nach dem Sättiger 14 zur Verfügung gestellt, so kann unter Umständen auf die Vorkarbonisierung verzichtet werden. Da der Restsauerstoffgehalt des Rauchgases nach der H₂S-Verbrennung in der Muffel 13 wesentlich niedriger liegt als beim Kesselrauchgas erfolgt eine geringere Oxidation in der Wäsche 15 vom Sulfit zum Sulfat bzw. vom Hydro-

gensulfit hin zum Thiosulfat. Auftretende mögliche Oxidationsvorgänge in der Lauge sind:



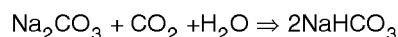
Der Thiosulfatgehalt in der Lauge stört den Kochprozeß im alkalischen Milieu nicht, er trägt jedoch zu einer unerwünschten Inaktivierung der Aufschlußchemikalien bei.

Eine sinnvolle Verfahrensführung der H₂S-Strippung machen eine Aufteilung der H₂S-Strippung 11 in mehrere Apparate (Fig. 2) notwendig. Da aufgrund der beiden simultan ablaufenden Desorptionsreaktionen Natriumkarbonat in der betreffenden Strippstufe gebildet wird, ist es daher nötig nach jeder Strippstufe eine Zwischenaufstärkung mit CO₂ durchzuführen, um das Karbonat wieder zum Bikarbonat überzuführen und damit den stofftransportbestimmenden H₂S-Partialdruck anzuheben. Dabei lauten die beiden Desorptionsreaktionen mit H₂S und CO₂ wie folgt:



Will man eine weitgehende H₂S-Strippung erreichen, muß der H₂S-Partialdruck in der Gasphase klein gehalten werden, wozu als Medium H₂O-Dampf und/oder CO₂ eingesetzt werden kann, wird vorteilhaft H₂O-Dampf eingesetzt. Da CO₂ nur im beschränkten Maße aus der Sulfitisierung eingesetzt werden kann, Es kann somit nach Kondensation des Wasserdampfes das H₂S hoch konzentriert für die Muffel 13 gewonnen werden. Wird die Strippung, im Gegensatz zu anderen Verfahren, ohne CO₂-Kreislaufrführung mit konzentrierten CO₂ durchgeführt, ist aufgrund des sehr ähnlichen Verhaltens der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffes eine Verfahrensführung ohne Spaltung von Bikarbonat bei der Strippung nicht möglich. Eine teilweise Spaltung des Bikarbonates fördert den Stoffübergang. Sinkt der Partialdruck des H₂S ab, wie das bei höheren Anteilen an Karbonat der Fall ist, so muß dieses Karbonat durch Umsetzung mit CO₂ in der nächsten Zwischenaufstärkung wieder zu Bikarbonat umgewandelt werden, um die Partialdruckverhältnisse wieder zu höheren H₂S-Partialdrücken zu verschieben. Diese Absorption und Desorption wird abwechselnd in mehreren Schritten geführt. Es kann dadurch nicht nur der Anteil CO₂ reduziert werden, es ergibt sich auch eine große Einsparung an Strippdampf und eine hohe H₂S Konzentration.

Die Reaktionen durch Absorption von CO₂ in der Aufstärkstufe von Karbonat zum Bikarbonat lautet wie folgt:



Diese CO₂-Absorption läuft bevorzugt bei höheren Drücken (>1 bar) und niedrigen Temperaturen ab. Will man das Kohlendioxyd bei höheren Temperaturen absorbieren sind spezifisch höhere Drücke erforderlich. Als CO₂-Quelle wird jene aus der Dekarbonatisierung 12 nach Kondensation des Dampfes und das der Sulfitisierung eingesetzt.

Die Zwischenaufstärkung mit CO₂ erfolgt unter erhöhtem Druck und steigender Temperatur. Der Druck wird über das geodätische Gefälle von Strippung zur Zwischenaufstärkung erzeugt, wobei der Ablauf von der vorherigen Strippung nach unten geführt wird. Die Absorption des Kohlendioxyds wird in hydraulischen Verdichtern 18, 19, 29, 21 (siehe Fig. 2 und 3) durchgeführt, um eine ausreichende Lösereaktion durch eine weitere Drucksteigerung (ca. 2 bar absolut) und hohe Verweilzeit des CO₂'s in der Flüssigkeit zu gewährleisten, wobei das CO₂-Gas und die Karbonat-, Bikarbonatlösung im Gegenstrom geführt werden (siehe Fig. 3).

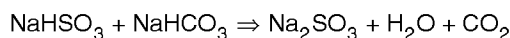
Die mit CO₂ gesättigte Bikarbonatlösung wird durch den niedrigen Druck der Strippstufe in diese hochgehoben und die weitere Strippung reduziert den Sulfidgehalt auf Werte kleiner lg/l. Die H₂S-Strippung wird in Glockenbodenkolonnen durchgeführt. Die notwendige Stufenzahl von mehr als 15 Böden je Strippstufe ergibt niedrige Apparatekosten.

Das hochkonzentrierte H₂S Gas aus den Strippstufen wird nach Abtrennung des Wasserdampfes im Kondensator 17 der H₂S Muffel 13 zugeführt. In dieser erfolgt die Verbrennung selbstgänglich und die freiwerdende Abwärme kann zur weiteren Überhitzung des im Laugenverbrennungskessel 1 erzeugten nur leicht überhitzten Sattdampfes genutzt

werden.

Aus dem NaHSO₄ der sauren Rauchgaswäsche nach dem Laugenverbrennungskessel 1 und der SO₂-Wäsche nach der H₂S Muffel wird in der Sulfitisierung 16 mit Bikarbonat aus der H₂S Strippung 11 Natriumsulfit erzeugt und das CO₂ in konzentrierter Form gewonnen.

5



Jener Anteil des Bikarbonates nach der H₂S-Strippung 11, welcher nicht in der Sulfitisierung 16 benötigt wird, wird der Dekarbonatisierung 12 nach Aufheizung auf 115° C zugeführt. Das CO₂-Dampfgemisch wird der H₂S-Strippung 11 zugeführt.

Nach diesen Verfahrensschritten steht als Produkt Natriumsulfit und Natriumkarbonat in Konzentration bis zu 2,7 mol Na/l aktiv für den Zellstoffaufschluß zur Verfügung.

Wird eine weitere Steigerung der Laugenstärke angestrebt, wie es zum Beispiel bei einer Vorimprägnierung erforderlich wäre, kann durch Kristallisation von Bikarbonat und Rückführung der Mutterlauge in den Schmelzlösebehälter und Lösen des Kristallisates in der Sulfitisierung eine höhere Laugenkonzentration erreicht werden. Nachteilig ist ein höherer Energiebedarf und zur Kühlung der Kristallisationsstufe ein höherer Kühlwasserbedarf.

Fig. 2 zeigt in einem Teilschaltbild die H₂S-Strippung 11, wobei in mehreren hydraulischen Verdichtern 18, 19, 20, 21 das CO₂ bei steigendem Druck und höherer Temperatur in Lösung und zur Reaktion gebracht wird, wobei zwischen den Strippstufen die Aufstärkung mit CO₂ bei einem Gesamtdruck von größer als einem Bar durchgeführt wird.

Zur weiteren Steigerung der Sulfatausschleusung wird in die Brennkammer des Laugenverbrennungskessels CaO bzw. Ca(OH)₂ eingeblasen, sodaß zusätzlich Gips erzeugt wird, der ungelöst als Schlamm in der zweiten Waschstufe 5 ausgeschieden wird, während die Na₂SO₄ Lösung der verbrennenden Ablauge zugemischt wird.

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Umwandlung von Natriumsulfit und Karbonat haltiger Ablauge mit Sulfat- und Thiosulfatverunreinigungen in Natriumsulfit und Natriumkarbonat haltige Koch lauge für ein Zellstoffaufschlußverfahren auf Na-Basis, wie z. B. Asam-, basisches oder saures Natriumsulfitverfahren, bei dem die Ablauge in einem Laugenverbrennungskessel mit flüssigem Schlackenabzug und einer mehrstufigen Abgasreinigung mit Rückgewinnung der Natrium-Schwefelverbindungen verbrannt wird sowie die den Laugenkessel verlassenden Abgase zuerst trocken entstaubt und anschließend durch unterschiedliche Waschflüssigkeiten gewaschen werden, wobei die abgeschiedenen Stäube, insbesondere das abgeschiedene Na₂SO₄, mit der zu verbrennenden Lauge gemischt wird, und die flüssige Schlacke aus dem Laugenverbrennungskessel in Wasser gelöst wird und die gelösten Natriumverbindungen, insbesondere das gebildete Na₂S, durch Karbonatisierung mit einem Teil des gereinigten Abgases in NaHCO₃, Na₂CO₃ und NaHS umgewandelt wird, wobei die aus der Karbonatisierung (10) abströmende H₂S und CO₂ haltige gelöste Schlacke (Grünlauge) mehrstufig bei steigendem Gesamtdruck und höherer Temperatur mit CO₂ und Wasserdampf gestrippt wird und nach jeder Strippstufe (11) CO₂ bei Drücken >1 bar absorbiert wird und das verbleibende H₂S-Gas nach der Kondensation von Wasserdampf in einer H₂S-Muffel (13) verbrannt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die trocken entstaubten SO₂- und H₂S-hältigen Abgase des Laugenverbrennungskessels zuerst bei einem pH 6 - 7 mit einer Na₂SO₃-Lösung unter Erzeugung von NaHSO₃ und die abströmenden noch geruchsintensiven H₂S und merkaptanhaltige Abgase in einer zweiten Waschstufe, insbesondere mit H₂O₂, bei einem pH > 7 unter Bildung von Na₂SO₄ gewaschen werden, welches wieder der Ablauge vor ihrer Verbrennung zugeführt wird und daß die NaHSO₃-Lösung von der ersten Abgaswaschstufe des Laugenverbrennungskessels in die SO₂-Wäsche nach der Muffel geführt wird, das gebildete Bisulfit dann mit den karbonisierten Natriumverbindungen bei pH > 6 gemischt wird, wobei das entstehende Na₂SO₃ für die Lauge sowie für die Waschflüssigkeit der ersten Waschstufe verwendet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gelösten Natriumverbindungen aus der Schmelze in mehreren Stufen durch CO₂-haltige Gase unter Freisetzung von H₂S gestrippt werden, wobei die letzte Strippstufe das CO₂ von einer an die Strippeinrichtung angeschlossenen Bikarbonatspaltung erhält, sodaß das Endprodukt nur geringe NaHCO₃- und H₂S-Verunreinigungen enthaltene Na₂CO₃ ist und für die Kaustifizierung zur Gewinnung von NaOH geeignet ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zwischen den Strippstufen eine Aufstärkung mit CO₂ zu Bikarbonat bei höherem Gesamtdruck (>1bar) durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Laugenkessel CaO , Ca(OH)_2 eingeblasen wird, welches mit dem SO_3 zu CaSO_4 reagiert und daß die anfallende Na_2SO_4 und CaSO_4 hältige Asche aus der Trok-
kenentstaubung mit den unreaktierten Kalziumverbindungen in der zweiten Waschstufe eingesetzt wird, die unlösliche Kalziumverbindung abgetrennt wird, und die konzentrierte NaOH , Na_2SO_4 Lösung in der zweiten Wasch-
stufe eingesetzt wird und die verbrauchte Waschlösung der zu verbrennenden Ablauge zugeführt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Flugasche aus dem Laugenverbrennungskessel in einem Elektrofilter abgeschieden und mit Wasser suspendiert wird und daß zur vollständigen Fällung des Calcium bei pH Werten >6 Natriumkarbonat in einem Klärer zugesetzt wird sowie die unlösliche Calciumverbindungen abgeschieden werden und die so gereinigte Natriumsulfatlösung wieder der Ablauge vor dem Mischtank zugeführt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die anfallende Flugasche in einem Elektrofilter abgeschieden und mit Wasser suspendiert wird und bei pH Werten >7 die Rauchgaswäsche mit Zusatz von H_2O_2 durchgeführt wird, worauf die unlöslichen Calciumverbindungen in Form von Gips und Kalk abgeschieden werden können und die so gereinigte Natriumsulfatlösung wieder der Ablauge vor dem Mischtank zugeführt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Kalkanteile in einer der basischen Waschstufe vorgeschalteten Rauchgaswäsche mit SO_2 zu Gips bei pH-Werten $>5,5$ umgesetzt werden, der gebildete Gips von der Natriumsulfatlösung abgetrennt und diese Lösung der Ablauge zugeführt wird.

Claims

1. Process for conversion of sodium sulfite and carbonate containing waste liquor with sulfate- and thiosulfate impurities in sodium sulfite and sodium carbonate containing boiling liquor for an Na-based cellulose hydrolysis process, for example asam, basic or acidic sodium sulfite process, in which the waste liquor is combusted in a liquor combustion vessel with liquid slag extraction and a multi-stage waste gas purification with recovery of sodium-sulfur compounds, and waste gases exiting the liquor vessel are first dusted dry and then washed by different washing liquids, and precipitated dusts, in particular precipitated Na_2SO_4 , is mixed with the liquor which is to be combusted, and the liquid slag from the liquor combustion vessel is dissolved in water and dissolved sodium compounds, in particular obtained Na_2S , are converted by carbonisation with a portion of the purified waste gas into NaHCO_3 , Na_2CO_3 and NaHS , and H_2S and CO_2 containing dissolved slag (green liquor) flowing off from carbonisation (10) is in multiple stages and with increasing overall pressure and increased temperature stripped with CO_2 and water vapour, and after each strip stage (11) CO_2 is absorbed at pressures >1 bar, and remaining H_2S -gas is combusted after condensation of water vapour in an H_2S muffle (13).
2. Process according to Claim 1, **characterised in that** dry dusted SO_2 and H_2S containing waste gases of the liquor combustion vessel are first washed at a pH 6 - 7 with an Na_2SO_3 solution whilst producing NaHSO_3 , and flowing off still smell-intensive H_2S and marcaptan containing waste gases in a second wash stage, in particular with H_2O_2 , at a pH >7 whilst forming Na_2SO_4 , which is re-introduced into the waste liquor prior to its combustion, and that the NaHSO_3 solution is ducted from the first waste gas wash stage of the liquor combustion vessel into the SO_2 wash after the muffle, established bisulfite is then mixed with the carbonised sodium compounds at pH >6 , and developing Na_2SF_3 is used for the liquor as well as for the wash liquid of the first wash stage.
3. Process according to Claim 1, **characterised in that** the dissolved sodium compounds are stripped from the melt in multiple stages by CO_2 containing gases whilst releasing H_2S , and the last strip stage is supplied CO_2 of a bicarbonate dissociation associated with a stripping device, so that the end product is Na_2CO_3 which contains only small amounts of NaHCO_3 and H_2S impurities and is thus suitable for caustification to obtain NaOH .
4. Process according to Claim 1, **characterised in that** a promotion with CO_2 to bicarbonate is carried out between strip stages at increased total pressure (>1 bar).
5. Process according to Claim 1, **characterised in that** CaO , Ca(OH)_2 is blown into the liquor vessel which react with SO_3 to CaSO_4 , and that accumulating Na_2SO_4 and CaSO_4 containing ash from dry dusting is utilised with unreacted calcium compounds in the second wash stage, the insoluble calcium compound is separated, and concentrated NaOH , Na_2SO_4 solution is used in the second wash stage, and spent wash solution is delivered to the waste liquor which is to be combusted.

6. Process according to Claim 5, **characterised in that** the flue ash from the liquor combustion vessel is separated in an electro-filter and suspended with water, and that for complete precipitation of the calcium at pH values >6 sodium carbonate is added in a clarifier and insoluble calcium compounds are separated and a thus purified sodium sulfate solution is re-introduced to the waste liquor prior to the mixing tank.
7. Process according to Claim 5, **characterised in that** developing flue ash is separated in an electro-filter and suspended with water, and at pH values >7 the flue gas wash is performed with an addition of H₂O₂, whereupon the insoluble calcium compounds can be separated in the form of gypsum and calcium and a thus purified sodium sulfate solution can be re-introduced to the waste liquor prior to the mixing tank.
8. Process according to Claim 7, **characterised in that** the calcium portions are converted at pH values >5.5 in a flue gas wash upstream of the basic wash stage with SO₂ to gypsum, and the obtained gypsum is separated from the sodium sulfate solution, and this solution is fed to the waste liquor.

Revendications

- Procédé pour la conversion de lessive résiduaire contenant du sulfite de sodium et du carbonate, et présentant des impuretés de sulfate et de thiosulfate, en lessive contenant du sulfite de sodium et du carbonate de sodium pour un procédé de digestion de la pâte à base de Na, tel que par exemple le procédé ASAM, le procédé basique ou acide au sulfite de sodium, dans lequel on soumet la lessive résiduaire à une combustion dans une cuve de combustion de la lessive avec évacuation liquide des scories et épuration des gaz d'échappement en plusieurs étapes avec récupération des composés de sodium-soufre, les gaz d'échappement quittant la cuve de lessivage étant d'abord soumis à un dépoussiérage à sec et étant ensuite lavés en utilisant différents liquides de lavage, dans lequel les poussières précipitées, en particulier le Na₂SO₄ précipité, sont mélangées avec la lessive qui doit être soumise à une combustion, les scories liquides provenant de la cuve de combustion de la lessive sont dissoutes dans de l'eau et les composés de sodium dissous, en particulier le Na₂S obtenu, sont transformés par carbonatation avec une partie des gaz d'échappement épurés en NaHCO₃, en Na₂CO₃ et en NaHS, dans lequel les scories dissoutes (lessive verte) contenant du H₂S et du CO₂ s'écoulant de la carbonatation (10) sont soumises à une réextraction en plusieurs étapes dans du CO₂ et de la vapeur d'eau sous une pression totale croissante et à une température supérieure, le CO₂ étant absorbé après chaque étape de réextraction (11) sous des pressions > 1 bar, et le gaz H₂S qui subsiste étant soumis à une combustion dans un moufle (13) pour le H₂S après la condensation de la vapeur d'eau.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on lave dans un premier temps les gaz d'échappement contenant du SO₂ et du H₂S provenant de la cuve de combustion de la lessive et qui ont été soumis à un dépoussiérage à sec, d'abord à un pH de 6-7 avec une solution de Na₂SO₃ pour obtenir du NaHSO₃, et dans une seconde étape de lavage, les gaz d'échappement qui s'écoulent contenant du H₂S et des mercaptans et dégagent encore une forte odeur, en particulier avec H₂O₂, à un pH > 7, avec formation de Na₂SO₄ qui est réalimenté à la lessive résiduaire avant sa combustion, et en ce que la solution de NaHSO₃ est guidée depuis la première étape de lavage des gaz d'échappement de la cuve de combustion de la lessive dans les eaux de lavage contenant le SO₂ après le moufle, on mélange ensuite le bisulfite obtenu avec les composés de sodium carbonisés à un pH > 6, le Na₂SO₃ qui se forme étant utilisé pour la lessive, ainsi que pour le liquide de lavage de la première étape de lavage.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on soumet à une réextraction les composés de sodium dissous provenant de la masse fondue, en plusieurs étapes, via des gaz contenant du CO₂ avec libération de H₂S, la dernière étape de réextraction obtenant le CO₂ à partir d'une scission du bicarbonate raccordée au mécanisme de réextraction, si bien que le produit final est du Na₂SO₃ ne contenant plus que des impuretés minimales de NaHCO₃ et de H₂S, et est approprié pour la caustification pour l'obtention de NaOH.
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que, entre les étapes de réextraction, on procède à un renforcement avec du CO₂ pour obtenir du bicarbonate sous une pression totale supérieure (> 1 bar).
- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on insuffle dans la cuve de lessivage du CaO, du Ca(OH)₂ qui réagit avec le SO₃ pour former du CaSO₄ et en ce qu'on met en oeuvre dans la seconde étape de lavage les scories que l'on obtient, contenant du Na₂SO₄ et du CaSO₄ provenant du dépoussiérage à sec, avec les composés de calcium n'ayant pas réagi, on sépare le composé de calcium insoluble, on met en oeuvre la solution de NaOH, Na₂SO₄ concentrée dans la seconde étape de lavage et on achemine la solution de lavage consommée à la lessive

résiduaire qui doit être soumise à une combustion.

- 5 **6.** Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que les cendres volantes provenant de la cuve de combustion de la lessive précipitent dans un électrofiltre et sont mises en suspension dans de l'eau, et en ce qu'on ajoute du carbonate de sodium dans un clarificateur à des valeurs de pH > 6 pour la précipitation complète du calcium et on précipite les composés du calcium insolubles, et on achemine à nouveau à la lessive résiduaire avant la cuve de mélange la solution de sulfate de sodium ainsi purifiée.
- 10 **7.** Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on précipite dans un électrofiltre les cendres volantes obtenues et on les met en suspension dans de l'eau, et on effectue le lavage des gaz de fumée à des valeurs de pH supérieures à 7 avec addition de H₂O₂, après quoi, on peut précipiter les composés du calcium insolubles sous forme de gypse et de chaux, et on achemine la solution de sulfate de sodium ainsi purifiée à nouveau à la lessive résiduaire avant la cuve de mélange.
- 15 **8.** Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce qu'on fait réagir avec du SO₂ les fractions de chaux dans une étape de lavage des gaz de fumée montée en amont de l'étape de lavage basique pour obtenir du gypse à des valeurs de pH supérieures à 5,5, on sépare de la solution de sulfate de sodium le gypse qui s'est formé et on achemine cette solution à la lessive résiduaire.

20

25

30

35

40

45

50

55

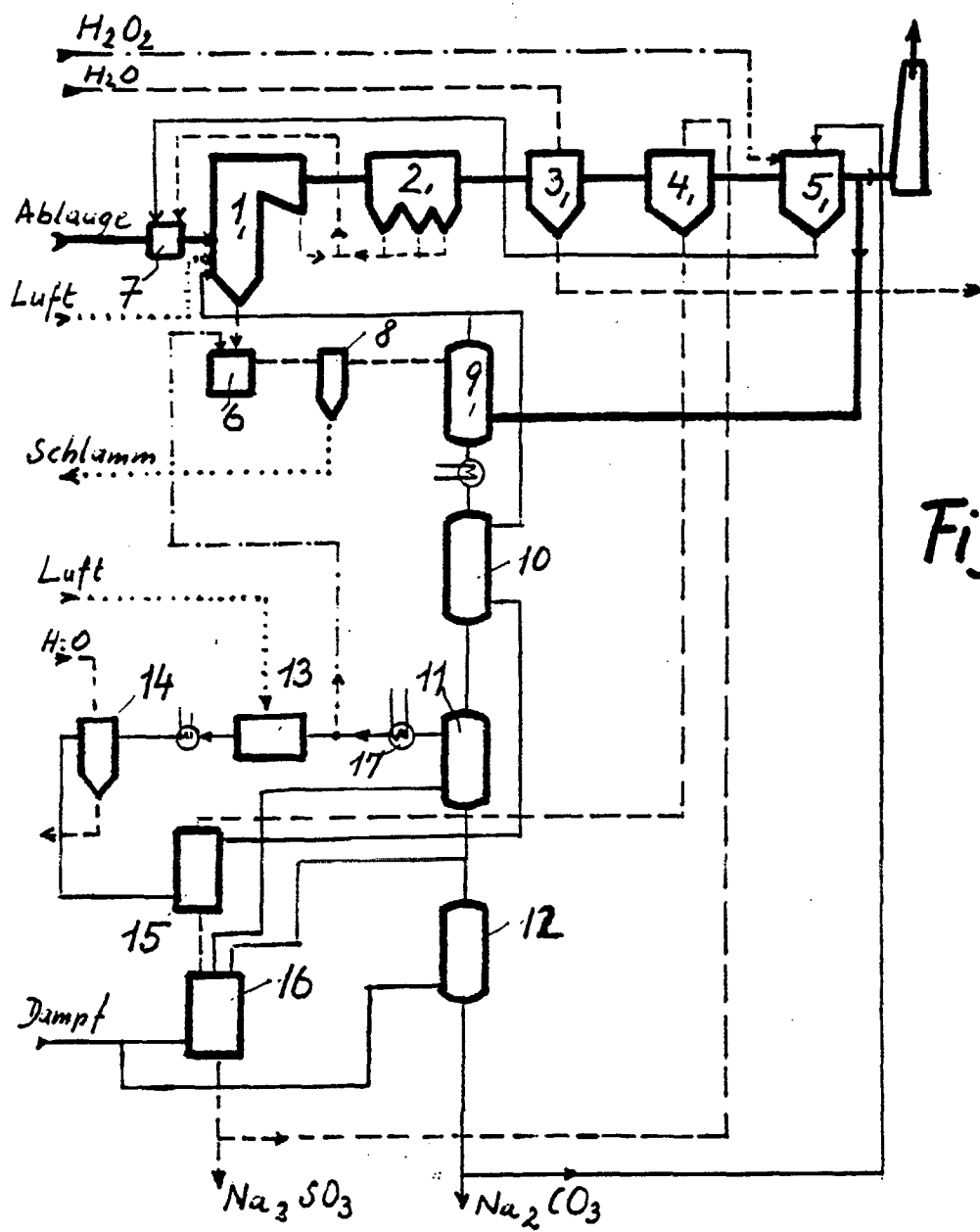


Fig. 1

