



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

196645

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 03 11 76

(21) (PV 7091-76)

(40) Zverejnené 31 07 79

(45) Vydáno 15 11 81

(51) Int. Cl.³

D 06 L 3/06

(75)

Autor vynálezu

SCHMIED Jozef ing. CSc., GAJDOŠ Ján ing., HAVRÁNEK Jaroslav ing.,
KUBELKA Václav dr. ing., BÜCHLER Pavol ing., KLANDUCH Jozef ing.,
Bratislava a NĚMEC Milan ing., Vratimov

(54) Spôsob uzatvoreného bielenia buničiny

1

Vynález sa týka spôsobu uzatvoreného bielenia buničiny, u ktorého sa rieši regenerácia bieliacich chemikálií a spaľovanie organických látok, rozpustených z buničiny v bieliacom procese. Vynález je použiteľný pre všetky typy nebielených buničín (sulfit, sulfát) a pre ľubovoľné zapojenie bieliacich stupňov. Podmienkou však je použitie chlóru alebo jeho zlúčenín v procese bielenia a použitie alkalického extrakcie.

Dostali známe systémy bielenia buničiny sú väčšinou otvorené, to znamená, že pracujú s čerstvými chemikáliami, ktoré sa po skončení bieliaceho procesu dostanú spoločne s vyextrahovanými organickými látkami do odpadových vôd, zatiaľ čo rozpustené organické látky spôsobujú biologickú a chemickú spotrebu kyslíka odpadových vôd, zreagované anorganické chemikálie, medzi ktorými prevažuje chlorid sodný, tvoria nežiadúcu soľnosť odpadových vôd. Pritom tieto chemikálie znamenajú veľkú ekonomickú stratu.

V porovnaní s bielením je výroba nebielenej buničiny omnoho pokročilejšia. Dokonalé regeneračné systémy umožňujú celkom uzatvoriť vodné okruhy. V modernej celulóze je teda otvorená bieliareň hlavným zdrojom závadných odpadových vôd. Bieliareň vyvoláva nutnosť stavať investične a pre-

2

vádzkovo nákladnú biologickú, prípadne i chemickú čistiareň odpadových vôd.

Preto sa hľadajú nové systémy, pri ktorých sa bieliareň integruje do vlastnej výroby nebielenej buničiny tak, že odpadové vody z bieliarne sa spätne používajú ako pracovná voda v práčkach nebielenej buničiny. Rozpustené látky z bieliarne sa takto dostávajú do regeneračného kotla celulózy, kde sa ich organický podiel spáli. Zlúčeniny chlóru sa potom z recyklu vylúčia vhodnými metódami. Tieto integrované systémy sú však náročné na konštrukčný materiál vzhľadom na korozívnosť recirkulujúcich chloridov a kladú veľké požiadavky na riadenie.

Nechýbajú ani návrhy na separátne odparovanie a spaľovanie odpadových vôd z bieliarne. Pretože bieliarne pracujú okrem chlóru a jeho zlúčenín tiež s hydroxidom sodným, pričom vzniká predovšetkým chlorid sodný, dochádza pri spaľovaní zahustených bieliarenských vôd k značným ťažkostiam. Hlavnou príčinou je nízky bod topenia chloridu sodného, ktorý je ešte ďalej znížený rôznymi nečistotami, predovšetkým síranom sodným. Táto nežiaduca zlúčenina vzniká pri oxidácii síry viazanej na lignín v nebielenej buničine. Pre znečistený chlorid sodný zo spaľovania odpadových vôd by sa aj ťažko hľadal odbyt.

Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené

spôsobom uzavretého bielenia buničiny podľa vynálezu, ktorého podstatou je zavedenie pomocného okruhu horčíka, ktorý slúži na regeneráciu amoniaku, používaného na alkalickú extrakciu buničiny namiesto hydroxidu sodného a na regeneráciu chlóru pri súčasnom zneškodnení odpadových organických látok spálením.

Horčíkový okruh začína prípravou hydroxidu horečnatého, ktorého suspenzia sa uvádza do styku s horúcimi odpadovými vodami z bieliarne. Pri neutralizácii týchto kyslých bielaenských vôd vytláča hydroxid horečnatý amoniak z amónnych solí. Regenerovaný amoniak sa vracia do alkalických extrakčných stupňov bieliarne. Horčíkový okruh, ktorý teraz obsahuje chlorid horečnatý a rozpustené organické látky, sa vedie na zahusťovanie, ktoré umožňuje pyrolýzu roztoku. Zahusťovanie sa dá previesť napríklad v mnohostupňovej kontaktnej odparke (multi-flash), alebo hyperfiltráciou (reverzná osmóza). Zahustený roztok prichádza do pyrolýzy, kde vyhoria organické látky, ktoré sa rozpustia z buničiny počas bieliaceho procesu, pričom na ne viazaný chlór sa mení na chlór vodík. Chlorid horečnatý sa pri reakcii s vodnými parami známou reakciou rozkladá na kyslíčnik horečnatý a chlór vodík. Tepelný deficit pyrolýzy sa kryje olejom na kúrenie alebo plynom. Síran horečnatý, ktorý je v zahustenom roztoku obsiahnutý v dôsledku oxidácie síry, viazanej na lignín v buničine, sa pri pyrolýze redukuje na kyslíčnik siričitý a horečnatý. Kyslíčnik horečnatý z pyrolýzy uzatvára horčíkový okruh vstupom do prípravy hydroxidu horečnatého, kde sa hydratuje pri teplote 90 až 95 °C.

Dymové plyny z pyrolýzy sa kondenzujú, pričom vzniká koncentrovaný roztok kyseliny soľnej. Nežiadúci kyslíčnik siričitý sa v kyseline soľnej nerozpúšťa a odchádza z dymovými plynmi, napr. do absorpčného systému kyslíčnika siričitého celulózky. Kyselina soľná sa používa na priamu výrobu bieliacich chemikálií. Kyslíčnik chlórčitý pre bielenie sa získa známou reakciou kyseliny soľnej s chlorečnanom sodným. Elementárny chlór sa z chlór vodíku vyrobí katalytickou oxidáciou. Takto sa teda uzavrie okruh chlóru v bieliarni.

Malé straty chlóru a horčíka, ku ktorým dochádza netesnosťou výrobného zariadenia alebo absorpciou na buničinu, sa môžu súčasne kryť lacným odpadovým chloridom horečnatým. Táto látka sa dávkuje do zahustených odpadových vôd pred vstupom do pyrolýzy.

Pevné nečistoty sa z uzavretého systému bieliarne oddeľujú po neutralizácii odpadových vôd hydroxidom horečnatým. Rozpustené nečistoty, ako napr. sodné a draselné soli, sírany, sa z okruhu oddeľujú praním kyslíčnika horečnatého pred vstupom do hydratacie.

Uzatvorením bieliarne podľa vynálezu sa celulózka rozdelí na dva samostatné uzavreté cykly. Prvý cyklus tvorí výroba nebielenej buničiny s regeneráciou delignifikačných chemikálií, druhý cyklus bieliareň s regeneráciou bieliacich chemikálií. Výhodou tohto spôsobu je, že bieliareň neohrozuje zariadenie ani prácu strojov vo výrobe nebielenej celulózky a nestažuje riadenie celulózky. Uzavretá bieliareň naopak tlmi poruchy v prani nebielenej buničiny a likviduje nevypraté organické látky z varne spolu s látkami, rozpustenými z buničiny v priebehu bieliaceho procesu. Z celulózky teda neodchádzajú žiadne odpadové vody, ktoré by vyžadovali biologické alebo chemické čistenie.

Regenerácia bieliacich chemikálií podľa vynálezu zabraňuje plytvaniu drahými surovinami a súčasne zbavuje celulózku problému soľnosti odpadových vôd, ktorý u existujúcich závodov na výrobu bielenej buničiny je neriešiteľný, aj keď prevádzkujú biologické a chemické čistenie.

Výhodou spôsobu uzavretého bielenia podľa vynálezu je aj krytie strát chlóru a horčíka odpadovým chloridom horečnatým. Veľké množstvo tejto látky zostáva ako obtiažny odpad po výrobe chloridu draselného z karnalitu. Rozpustené nečistoty, ktoré spreievajú odpadový chlorid horečnatý, sa z uzavretého systému bieliarne ľahko odlúčia v práčke kyslíčnika horečnatého.

Na pripojenom výkrese je znázornený príklad prúdovej schémy uzatvorenej bieliarne podľa vynálezu. Bielenie je päťstupňové s poradím stupňov C E D E D.

Buničina **B** z triediarne nebielenej buničiny vstupuje do koncového pracovného lisu 1 a odtiaľ do reaktoru 2, kde sa spracováva plynným chlórrom z výroby chlóru a kyslíčnika chlórčitého 15. Nachlôrovaná buničina z reaktora 2 sa perie v pracovnom lise 3 vodou, ktorá sem prichádza z filtra 7 za chlórdioxidovým stupňom 6. Buničina ďalej vstupuje do extraktoru 4, kde sa spracováva amoniakom z regenerácie amoniaku 8. Extrakt sa od buničiny oddeľuje v pracovnom lise 5, do ktorého vstupuje voda, z druhého extrakčného stupňa E2. Buničina potom postupuje do prvého chlórdioxidového stupňa 6 a odtiaľ cez prací filter 7 do ďalších stupňov bieliarne, t. j. do druhého extrakčného a druhého chlórdioxidového stupňa (na výkrese neznázornené).

Extrakcia v prvom i druhom extrakčnom stupni sa prevádza amoniakom. Amoniak sa regeneruje zo spojeného extraktu, ktorý odchádza z pracovného lisu 5 do regenerácie amoniaku 8. Regenerácia amoniaku sa prevádza hydroxidom horečnatým, ktorý sa pripravuje v hydratacii kyslíčnika horečnatého 13. Hydroxid horečnatý sa privádza do regenerácie amoniaku 8 v nadbytku, aby vypudenie amoniaku z alkalického extraktu bolo čo najvyššie. Amoniak z bavená zmes z regenerá-

cie **8** sa mieša s kyslým roztokom z prácieho lisu **3**. Nadbytočný hydroxid horečnatý neutralizuje pevné zložky včítane voľnej kyseliny sírovej. Pevné nečistoty **pev** sa oddelia z neutralizovaného roztoku v separátore **9**. Vyčistený roztok zo separátoru **9** prichádza do mnohostupňovej kontaktnej odparky **10**, kde sa zahusťí na 30%, a odtiaľ do pyrolýzy **11**. Kondenzát **kond** z odparky **10** sa používa jednak na pranie kysličníka horečnatého, ktorý prichádza z pyrolýzy **11** na práci filter **12**, a jednak na pranie buničiny z posledného stupňa bieliarne (na výkrese nevyznačené). Kondenzát sa vyvára už v systéme odparky **10**, pričom sa uvoľňujú prchavé organické látky **tek**, ktoré sa vedú do regeneračného kotla celulózky, kde sa spália. Na pracom filtri **12** sa extrahujú zo surového kysličníka horečnatého rozpustné nečistoty **rozp**, predovšetkým síran a chlorid sodný i draselný.

Okruh horčíka je na výkrese vyznačený silnými čarami.

Dymové plyny z pyrolýzy **11** idú do kondenzácie HCl **14**, kde vzniká koncentrovaná kyselina solná, zatiaľčo dymové plyny s obsahom kysličníka siričitého odchádzajú do absorpcie kysličníka siričitého v celulózke. Kyselina solná sa vedie do výroby chlóru a kysličníka chloričitého **15**. V tejto výrobe sa získava plynný chlór pre reaktor **2** katalytickou oxidáciou chlorovodíku. Kysličník chloričitý pre obidva chlórdioxidové stupne sa pripravuje reakciou kyseliny soľnej s roztokom chlorečnanu sodného. Reakciou vznikajúci chlorid sodný sa znova oxiduje na chlorečnan v elektrolýze **16**.

Straty amoniaku sa kryjú kvapalným amoniakom, dodávaným do bieliarne v cisternách. Straty chlóru a horčíka sa kryjú odpadovým chloridom horečnatým z výroby chloridu draselného z karnalitu. Odpadový chlorid horečnatý prichádza do bieliarne vo forme 30% roztoku v cisternách.

PREDMET VYNÁLEZU

1. Spôsob uzatvoreného bielenia buničiny s regeneráciou bieliacich chemikálií a so spaľovaním rozpustených organických látok sa vyznačuje tým, že v systéme bieliarne sa zavádza pomocný horčíkový okruh, ktorý pozostáva z neutralizácie odpadových bieliarenských vôd a vytesnenia amoniaku z nich hydroxidom horečnatým za teplôt 60—90 °C, ďalej zo zahustení a z pyrolýzy neutralizovaných bieliarenských vôd, pri ktorej sa rozpustené organické látky spália a neutralizáciou vzniknutý chlorid horečnatý sa známou reakciou rozloží na kysličník horečnatý a chlorovodík, pričom kysličník horečnatý sa

po hydratácii na hydroxid horečnatý recykluje do neutralizácie bieliarenských vôd a chlorovodík sa použije na výrobu chlóru a chlórdioxidu známymi reakciami.

2. Spôsob uzatvoreného bielenia buničiny podľa bodu 1 sa vyznačuje tým, že straty chlóru a horčíka sa súčasne kryjú odpadovým chloridom horečnatým, ktorý sa dávkuje do pyrolýzy a tam sa rozkladá na MgO a HCl.

3. Spôsob uzatvoreného bielenia buničiny podľa bodu 1 sa vyznačuje tým, že nežiadúce sprievodné nečistoty sa z horčíkového okruhu odstránia praním kysličníka horečnatého z pyrolýzy vodou.

