

XII 8

661 2,1

# TEORIE A PRAXE PŘI KAUSTIFIKACI SODY\*

ZDENĚK HOŠŤÁLEK

*Katedra těžké anorganické technologie na Vysoké škole chemicko-technologické v Praze*

## Úvod

Výroba louhu kaustifikací sody vápenným mlékem náleží ke starým technologickým postupům anorganické výroby. Dlouho byla jediným zdrojem draselného i sodného louhu. Je to též patrné z názvu kaustická soda, pod kterýmžto označením se dodnes uvádí lough ve světovém obchodě. V našem století je však tato výroba vytlačována modernějším postupem elektrolytickým. Tento způsob má některé výhody, které mu získávají dominantní postavení ve světovém průmyslu. Tyto výhody jsou hlavně: přímé zpracování sodné suroviny, t. j. chloridu sodného, a získávání cenných vedlejších produktů chloru a vodíku. Tak právě chlor se stává s rostoucím rozvojem výroby rozpouštědlem a umělých hmot dokonce hlavním a rozhodujícím činitelem v provozu elektrolysy.

V Československu jsou ve výrobě louhu poměry specifické. Pro lepší informaci připojuji několik statistických dat, pokud jsem je měl k dispozici. Pro údaje z SSSR a lidově demokratických států bylo nutno vzít odhady západního odborného tisku.

*Přehled světové výroby louhu*

Stát	Množství v t	% kaustifikačně	% svět. vyr.	kg na obyv.
USA	2 805 000	22	45,3	21,3
Británie	700 000	43	11,3	13,8
Francie	452 000	75	7,5	11,2
SSSR	420 000	?	6,8	2,1
Z. Německo	391 000	28	6,3	8,5
Japonsko	334 000	52	5,4	4,3
Itálie	204 000	74	3,3	4,5
NDR	188 000	20	3	1,1
Kanada	108 000	∅	1,7	9,4
ČSR	100 000	21	1,6	8,3
Švédsko	80 000	∅	1,3	1,2
Španělsko	75 000	84	1,2	2,7
Polsko	70 000	?	1,1	3
Rakousko	39 000	62	0,6	5,8
Holandsko	34 000	∅	0,5	3,7

Dále následují: Norsko 30 000 t, Argentina 28 000 t, Čína, Maďarsko, Rumunsko a Jugoslavie po 20 000 t, Finsko 19 000 t, Austrálie, Švýcarsko a Belgie po 15 000 t, Brazílie 14 000 t, Indie 11 000 t, Chile 8000 t, Formosa 7000 t, Egypt 5000 t, Mexiko 3000 t, Turecko, Portugalsko, Dánsko a Kolumbie po 2000 t, Řecko a Peru po 1000 t.

\* Prednesené na chemickom odbornom-politickom školení, ktoré bolo 5.—10. júla 1954 v Banskej Štiavnici.

Výroba sodného louhu na světě v roce 1951 byla celkem 6 200 000 tun, což je 2,8 kg na 1 osobu. Z tohoto množství bylo 32% vyrobeno kaustifikací.

Ze statistické tabulky vyplývá, že vyrábíme louhu značné množství (jsme na světě na desátém místě a počítáno na jednoho obyvatele dokonce na šestém místě), a to převážně způsobem elektrolytickým. Přesto při dalším zvyšování a intenzifikaci výroby louhu je nutno obrátit pozornost též na kaustifikační proces.

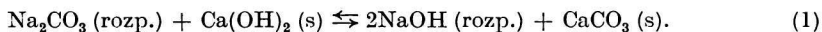
Další naše průmyslové odvětví, které provádí kaustifikaci ve velkém měřítku, je výroba sulfátové celulosy. Zde totiž slouží kaustifikace k regeneraci alkálií, které přicházejí ze spalovací pece v podobě uhličitanu a sirníku. Zmíněným postupem se opět převedou na potřebný roztok louhu a sirníku sodného. Kaustifikace v celulosovém průmyslu je zatím jedinou praktickou možností regenerace alkálií, a proto v posledním desetiletí převzal tento obor téměř veškerou iniciativu ve výzkumu a zdokonalování kaustifikačního procesu. Ačkoliv je zde průběh reakce komplikován přítomností dalších alkalických solí, přece hlavní zákonitosti jsou stejné. Také toto průmyslové odvětví bude u nás v nejbližší době podstatně rozšířeno. Proto jsem počal studovat tento výrobní proces. Také při vypírání fenolu při chemickém zpracování uhlí se používá louhový roztok, který se regeneruje kaustifikací. I tato výroba se u nás do budoucna značně rozšiřuje. Nyní obrátím pozornost hlavně na teoretické základy vlastního kaustifikačního procesu, ale mám v úmyslu prostudovat další úseky tohoto postupu a s dalšími pokusnými daty souhrnně je uveřejnit. (Proto zde neuvádím literární citace.) Vyplývající poznatky bude pak možno eventuálně aplikovat v našich provozech a tím pomoci tomuto úseku našeho chemického průmyslu.

### *Teoretické základy kaustifikace*

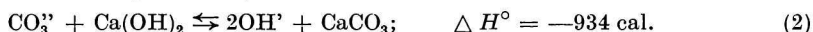
Jak známo, spočívá výroba kaustického louhu na následujícím postupu:

1. Příprava roztoku sody, ať již jejím rozpouštěním, nebo mokrou dekarbonisací bikarbonátu.
2. Vypálení vápence na vápno.
3. Vyhašení vápna na hydroxyd, ať roztokem sody, nebo returními vodami z výroby, eventuálně jejich směsí.
4. Provedení vlastní reakce.
5. Oddělení kalu vzniklého uhličitanu vápenatého z reakčního roztoku usazováním nebo filtrací, po případě kombinací obou.
6. Odpaření vzniklého zředěného louhu na obchodní produkt, buď tekutý, nebo pevný.

Podstatou vlastního kaustifikačního procesu je zvrtná reakce mezi roztokem sody a hydrátem vápenatým za vzniku louhu a uhličitanu vápenatého. Soda a vznikající louh se účastní reakce ve formě roztoku, kdežto používané koncentrace hydroxydu a uhličitanu vápenatého překračují jejich rozpustnosti, takže tyto látky vystupují při kaustifikaci jako tuhé fáze. Lze proto reakci vyjádřit rovnicí:



Protože jak u sody, tak i u louhu předpokládáme úplnou disociaci na ionty, můžeme kaustifikační pochod vystihnout též rovnicí:



Změna standardní volné energie této rovnice, platící pro teplotu 298,1° K, se může vypočíst ze známých hodnot molárních volných energií (potenciálů) jednotlivých složek podle vzorce:

$$\Delta G_{298,1}^\circ = 2\mu_{\text{OH}'}^\circ + \mu_{\text{CaCO}_3}^\circ - \mu_{\text{CO}_3''}^\circ - \mu_{\text{Ca}(\text{OH})_2}^\circ = -4420 \text{ cal.} \quad (3)$$

Potenciály pevných fází se vztahují na standardní stav čistých látek při tlaku 1 atm. a teplotě 298,1° K a potenciály hydroxylových a uhličitanových iontů na hypotetický ideální jejich stav v roztoku o koncentraci 1 gramiontu v 1000 g vody ( $m = 1$ ) při tlaku 1 atm. a teplotě 298,1° K. Poněvadž známe také změnu entropie reakce (2) ( $\Delta S^\circ = 11,662 \text{ cal/stupeň}$ ), můžeme za předpokladu, že se její hodnota s teplotou nemění, vypočíst změnu standardní volné energie při jiné teplotě použitím vzorce:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - \Delta S^\circ. \quad (4)$$

Tak na příklad pro teplotu 100 °C, t. j. 373,1° K vyplyne nám hodnota  $\Delta G_{373,1}^\circ = -5295 \text{ cal}$ . Nyní na základě známého vztahu:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -4,57T \log K \quad (5)$$

můžeme vypočíst pravou rovnovážnou konstantu  $K$ , jež přísluší pochodu (2). Tímto způsobem dostaneme pro teplotu 25° a 100 °C hodnoty:  $K_{298,1} \cong 1700$  a  $K_{373,1} \cong 1300$ .

Rovnovážnou konstantu reakce (2) můžeme vyjádřit též vztahem:

$$K = \frac{a_{\text{OH}'}^2 \cdot a_{\text{CaCO}_3}}{a_{\text{CO}_3''} \cdot a_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \quad (6)$$

Protože jsme standardní stav tuhých látek definovali právě jejich stavem ve formě čisté, tuhé látky při tlaku 1 atm. a teplotě soustavy, rovnají se jejich aktivity jedničkám. Tím se výraz (6) redukuje na tvar:

$$K = \frac{a_{\text{OH}'}^2}{a_{\text{CO}_3''}}. \quad (7)$$

Hybnou silou reakce (2) je větší aktivita vápníkových iontů v roztoku  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  než aktivita týchž iontů v  $\text{CaCO}_3$ . Na počátku reakce je aktivita vápníkových iontů vznikajících disociací rozpuštěného  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  poměrně veliká, poněvadž v roztoku je prozatím nízká aktivita hydroxylových iontů. Naproti tomu aktivita vápníkových iontů vzniklých disociací rozpuštěného uhličitanu je na počátku malá, neboť je snižována vysokou aktivitou uhličitanových iontů pocházejících z výchozí sody. Postupem reakce vzrůstá v roztoku aktivita hydroxylových iontů a klesá aktivita uhličitanových iontů; proto aktivita vápníkových iontů odpovídající disociaci  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  klesá a aktivita vápníkových iontů pocházejících z uhličitanu vápenatého se zvyšuje. Rovnováhy se dosáhne, až když aktivity vápníkových iontů z obou látek jsou stejně veliké.

Pro praktické použití rovnice (7) vyjádříme aktivity součinem molality ( $m$ ) a aktivitních koeficientů ( $\gamma$ ):

$$K = \frac{m_{\text{OH}'}^2 \cdot \gamma_{\text{OH}'}}{m_{\text{CO}_3''} \cdot \gamma_{\text{CO}_3''}}, \quad (8)$$

čili:

$$K' = K \frac{\gamma_{\text{CO}_3''}}{\gamma_{\text{OH}'}} = \frac{m_{\text{OH}'}}{m_{\text{CO}_3''}}. \quad (9)$$

Pro vyhodnocení rovnice potřebovali bychom znát aktivitní koeficienty, jejichž hodnoty závisí netoliko na teplotě, ale i na daném složení roztoku. Bohužel tato data nám nejsou známa. Proto spojujeme aktivitní koeficienty a termodynamickou konstantu  $K$  v součin, jenž označujeme  $K'$ . Hodnota  $K'$ , kterou můžeme určit jen cestou experimentální, závisí na rozdíl od pravé termodynamické konstanty na okamžité koncentraci roztoku a s touto se i poněkud mění. Pokud však zmíněnou změnu hodnoty  $K'$  s koncentrací přehlédneme, můžeme alespoň kvalitativně z rovnice (9) odvodit vliv koncentrace výchozího roztoku sody na výtěžek ( $x$ ), kterým v tomto případě rozumíme poměr koncentrace hydroxylových iontů ke koncentraci všech alkalických iontů přítomných v roztoku. Protože z 1 molu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vznikají 2 gramionty  $\text{OH}'$  lze výtěžky kaustifikačního pochodu vyjádřit rovnicí:

$$x = \frac{m_{\text{OH}'}}{m_{\text{alk.}}} = \frac{m_{\text{OH}'}}{m_{\text{OH}'} + 2m_{\text{CO}_3''}}. \quad (10)$$

Úpravou tohoto vztahu a dosazením  $\frac{m_{\text{CO}_3''}}{m_{\text{OH}'}} = \frac{m_{\text{OH}'}}{K'}$  z rovnice (9) obdržíme:

$$x = \frac{1}{1 + \frac{2m_{\text{OH}'}}{K'}}. \quad (11)$$

Z této rovnice vyplývá, že při nízkých koncentracích vzniklého louhu jsou výtěžky vysoké, klesají však tím více, čím koncentrovanější lough chceme vyrábět.

Přebytek vápna, které je v reakční směsi v tuhé fázi, nemá pochopitelně vliv na rovnovážnou konstantu a tím na výtěžek.

Vliv teploty pro nepatrné tepelné zabarvení, jež je exotermické (2), jen nepatrně snižuje hodnotu rovnovážné konstanty při vyšších teplotách.

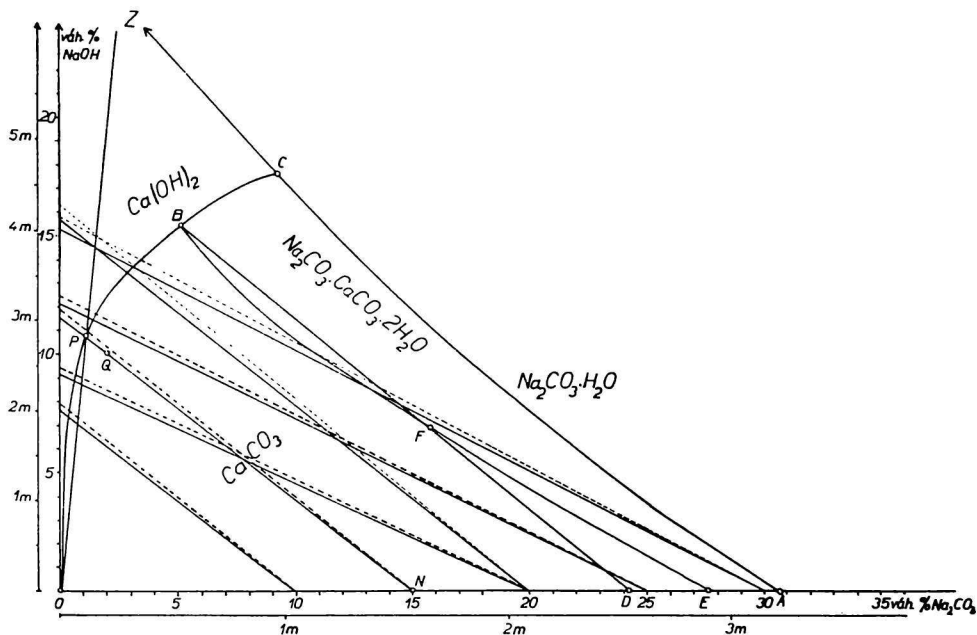
Pokud bychom chtěli uvažovat o průběhu reakce v pevné fázi, získáme vyčíslením změny standardní volné energie pro tento případ hodnoty  $\Delta G_{298,1}^{\circ} = + 10\,700$  cal a  $\Delta G_{373,1}^{\circ} \cong + 10\,000$  cal. Z toho je jasné, že kaustifikační reakce nemůže probíhat; naopak, nepřihlížíme-li k mizivé reakční rychlosti při uvažovaných teplotách 25 a 100 °C, bude z uhličitanu vápenatého a louhu vznikat soda a hydroxyd vápenatý. Stručně řečeno, kaustifikační reakce nemůže probíhat v pevné fázi.

Z literárních údajů i z našich měření dále vyplývá, že reakční rychlost kaustifikační reakce je značná. Rozhodujícím kinetickým činitelem je zde rozpouštění  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , a nikoliv reakce sama. To zejména potvrzuje zkušenost, že intenzivním mícháním reakční směsi (na příklad turbomíchadlem) se reakční rychlost několiknásobně zvýší i při nízké teplotě. Vcelku možno říci, že během prvních 5 až 10 minut při teplotách v praxi používaných (80—100 °C) proběhne asi 75—90% veškeré reakce. Ale dosažení rovnovážného stavu trvá při 100 °C další hodinu, při 90 °C několik hodin, při 80 °C několik desítek hodin a při 70 °C několik dní.

Průběh reakce můžeme nejlépe studovat na připojeném diagramu. Ve své práci jsem použil způsobu zobrazení, který navrhl v roce 1913 ruský vědec P. P. Fedotjev. V tehdejší době neměl téměř žádná data, a proto většinu údajů musel odhadnout a diagram zakreslit pro 80 °C, ačkoliv se kaustifikace provádí většinou za teploty 100 °C. Fedotjevův diagram upadl téměř v zapomenutí, ačkoliv velmi názorně předvádí průběh a možnosti kaustifikační reakce. Doplnil jsem proto diagram na teplotu 100 °C a stanovil potřebná chybějící data.

Na ose pořadnic jsou nanesena jednak váhová procenta, jednak molalita uhličitanu sodného. (Analytická technika umožňuje totiž nejnázorněji a nejpresněji stanovit váhová množství jednotlivých složek.) Na ose úseček jsou stejně vyhodnocena váhová procenta a molality louhu. Bod *O* značí čistou vodu. Bod *A* představuje nasycený roztok sody a nezakreslený bod *Z* nasycený roztok louhu. Křivka *ACZ* je hranicí nasyceného roztoku různých poměrů sody a louhu a zobrazuje vlastně rozpustnost sody v různě koncentrovaném louhu. Body pro tuto křivku byly určeny ve čtyřech studiích v letech 1931 až 1953 převážně sovětskými badateli. Značí tudíž plocha za křivkou *ACZ* oblast koexistence pevného monohydrátu sody s nasyceným roztokem sody a různým množstvím louhu.

Čára *OBC* představuje t. zv. konversní křivku, která je matematicky vy-  
stižena rovnicí (9). Byla pokusně stanovena asi deseti autory. Do roku 1913  
byly uveřejněny práce čtyř německých autorů a to byla jediná přesnější data,  
která měl Fedotjev k dispozici. Křivka je souhrnem bodů, které značí složení  
roztoku po ustálení rovnovážného stavu při různých počátečních koncentra-  
cích výchozího roztoku sody. Podle výkladu o rovnovážné konstantě je zřejmé,



že se stoupající koncentrací louhu stoupá i množství nezreagované sody.  
Konversní křivka protíná hraniční křivku v bodě *C*, kde končí možnost reakce  
v roztoku a tím vůbec, protože víme, že v pevné fázi reakce probíhat nemůže.

Směr průběhu reakce je na obrázku naznačen šikmými přímkami, které  
spojují výchozí koncentrace sody se získanými koncentracemi resultujícího  
hydroxydu v případě, že by reakce probíhala nevratně a zreagovalo veškeré  
množství sody. Tak třeba vidíme, že z výchozího roztoku, který má 15%  
 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , získali bychom při úplné konversi roztok s 11,7%  $\text{NaOH}$ . Ve skuteč-  
nosti se ustálí rovnováha na průsečíku reakční přímky s konversní křivkou  
v bodě *P* a roztok bude mít 10,8%  $\text{NaOH}$  a 1,2%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . V praxi se ani tohoto  
rovnovážného bodu nedosáhne a reakce se přeruší tak asi v bodě *Q*. Roztok má  
potom složení 10,1%  $\text{NaOH}$  a 2% nezreagované sody. Čárkované reakční  
přímky znázorňují průběh reakce při použití páleného vápna místo hydrátu.

Vidíte, že spotřebou reakční vody se roztok koncentruje, ale zvláště při zředěných roztocích je tato změna nepatrná.

Dále je na diagramu zakreslena čára *EB*, která byla získána na podkladě našich pokusů. Bylo totiž již dávno známo, že překročí-li výchozí koncentrace sody určitou hranici, nastane během reakce pokles celkové alkality a část sody zůstane pevně vázána v kalu vzniklého  $\text{CaCO}_3$ . Látka, která se tu tvoří, se nazývá pirssonit a má složení (při teplotách nad  $40^\circ\text{C}$ )  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; za podmínek vzniku je nerozpustná. Tvoří se podle reakce:



Jinými slovy, výrobce v tomto případě ztrácí v odpadním kalu část sody dané do výroby. Potom se však poznalo a Fedotjev byl první, kdo se pokusil doložit to teoreticky, že při používané koncentraci sodových roztoků (3 N neboli asi 14%) tvorba pirssonitu nehrozí. Proto bylo od sledování této otázky po několika stručných pracích upuštěno. Znalost vzniku pirssonitu má však význam při práci za nižších teplot, kdy se jeho tvorba projevuje i při nižších koncentracích sody, a při tak zvané dvojstupňové kaustifikaci. Zmíněná čára *EB* rozděluje tedy oblasti průběhu obou zmíněných reakcí (1) a (12). V oblasti *OEB* vzniká při kaustifikaci uhličitán vápenatý, v oblasti *EACB* potom pirssonit. Směr průběhu reakce (12) je ovšem jiný, neboť jednak klesá celková alkalita roztoku, jednak se roztok koncentruje úbytkem krystalové vody pirssonitu. Na grafu je tento průběh vyznačen reakčními přímkami s větším sklonem. Čárkované přímkou opět udávají průběh reakce při použití nehašeného vápna. V samotném bodě *E* je v rovnováze  $\text{CaCO}_3$ , pirssonit a 27,4% roztok sody.

Konečně budiž řečeno, že oblast *OCZ* je místem existence pevného  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  s roztokem sody a louhu.

Další výklad nám usnadní aplikace Gibbsova fázového pravidla. Jde zde o čtyřsložkový systém se složkami podléhajícími vzájemné chemické reakci. Jako složky zde vystupují voda, louh, soda a uhličitán vápenatý. Ostatní látky (hydroxyd vápenatý a pirssonit) nejsou nezávislými složkami, neboť jsou určeny rovnicemi (1) a (12). Otázku, za jakých podmínek mohou koexistovat jako samostatné fáze látky  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaCO}_3$ , pirssonit,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a roztok, zodpoví fázová rovnice:

$$F + V = S + 1. \quad (13)$$

Dosadíme-li za  $S = 4$  a  $F = 5$ , pak řešením vyplývá pro počet volností:

$$V = S - F + 1 = 4 - 5 + 1 = 0. \quad (14)$$

To znamená, že všech pět fází může existovat vedle sebe jen za určité koncentrace všech složek a teploty. Tato teplota je přibližně  $200^\circ\text{C}$ , při které body



50 8

# CHEMICKÉ ZVESTI



ROČNÍK VIII, ČÍSLO 9  
1954

SLOVENSKÁ AKADEMIA VIED, BRATISLAVA



*B* a *C* splynou v jeden. Zvolíme-li teplotu, čili vložíme-li do rovnice (13)  $V = 1$ , změní se maximální počet koexistujících fází na čtyři. Tak v bodě *B* bude v koexistenci  $\text{CaCO}_3$ , pirssonit,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  a roztok obsahující určité přesné množství  $\text{NaOH}$  a  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a nasycený zmíněnými pevnými fázemi. V bodě *C* je obdobně v rovnováze pirssonit,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a roztok opět určitého složení. Volíme-li teplotu a koncentraci jedné složky v roztoku ( $V = 2$ ), vyplývá z fázové rovnice, že za tohoto stavu mohou být v rovnováze pouze tři fáze. Geometrickým místem bodů těchto soustav jsou křivky *OB*, *BC*, *BE* atd. Na příklad na křivce *OB* je v rovnováze roztok s volitelným obsahem třeba louhu a pevné fáze  $\text{CaCO}_3$  a  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . V polích omezených jednotlivými křivkami můžeme volit teplotu a koncentraci dvou složek. Z fázového pravidla pro tento případ trivariantní rovnováhy vyplývá, že v soustavě mohou koexistovat pouze dvě fáze. Tak třeba v oblasti *OBE* roztok o proměnném obsahu sody a louhu a pevný  $\text{CaCO}_3$ .

Průběh reakce s počáteční koncentrací sody do 23% je jasný. Přidáním hydrátu vápenatého k roztoku sody (třeba v bodě *N*) nastane chemická reakce, protože v oblasti *OEB* je hydrát nestabilní a změní se na karbonát, který v této oblasti může existovat. To se děje tak dlouho, až buď veškerý hydrát zreaguje, nebo, je-li ho přebytek, až složení roztoku měnící se po přímce *NQP* dosáhne bodu *P*. Zde může koexistovat s roztokem v pevné fázi jak uhličitan, tak i hydroxyd vápenatý. Reakce se zastaví a jakýkoliv další přírůstek hydrátu nebo karbonátu vápenatého na věci nic nezmění. Podrobíme-li kaustifikaci roztok, který obsahuje 24,2% sody (bod *D*), počne reakce probíhat jako v prvním případě, až dosáhne bodu *F*. Zde se počne tvořit pirssonit podle rovnice (12), celková alkalita roztoku počne klesat, reakce projde po křivce *FB* do místa největšího vychýlení a odtud dále za současného rozkladu vzniklého pirssonitu do bodu *B*. Zde se právě rozloží veškerý přechodně utvořený pirssonit a roztok dosáhne původní celkové alkality. Proto počáteční koncentrace sody 24,2% je nejvyšší koncentrací, při které ještě nenastanou ztráty alkálií tvorbou pirssonitu, ovšem při neměnné teplotě 100 °C. Koncentrovanější výchozí roztoky dají konečný louh odpovídající opět bodu *B*, ale část sody, o kterou byl výchozí roztok koncentrovanější než 24,2%, nachází se v kalu ve formě pirssonitu. Přidáme-li do reakční směsi, jejíž složení odpovídá bodu *B*, přebytek monohydrátu sody, nastane reakce mezi touto sodou, která v bodě *B* nemůže existovat, a uhličitanem vápenatým za tvorby pirssonitu. Po skončení reakce, je-li přítomen ještě hydrát vápenatý, počne probíhat další kaustifikace po křivce *BC*, až roztok dosáhne složení odpovídající bodu *C*. Toto je nejvyšší možná koncentrace louhu, které možno za dané teploty docílit.

Konečně si všimněme na diagramu, jak působí kal, jestliže se strhne při

usazování do čirého roztoku, který jde do odparek. Pochod isothermního odpařování je na diagramu znázorněn přímkou procházející bodem  $O$  a na příklad bodem  $P$ , který odpovídá vyrobenému a k odpařování jdoucímu louhu. Je jasné, že odpařováním se roztok dostane vždy do oblasti  $OCZ$ . Ale tady případně stržený  $\text{CaCO}_3$  nemůže existovat, a proto se všecken přemění podle vratné reakce (1) na hydroxyd vápenatý, čímž spotřebuje ekvivalentní množství vyrobeného louhu.

Na základě těchto poznatků je možno sestavit fázový diagram za libovolné teploty a pro kteroukoliv alkálii tak, že se analyticky sleduje průběh reakce v různých koncentrovaných roztocích uhličitanu. K přesnému stanovení kteréhokoliv bodu v diagramu stačí určit koncentraci hydroxydu a uhličitanu alkalického. Na závadu je zde jen rychlý průběh kaustifikační reakce zvláště v prvních minutách.

Rozhodl jsem se proto provádět kaustifikaci tím způsobem, že se hydrát vápenatý přidává do reakční nádoby po částech a po skončení reakce se stanoví složení roztoku. Tímto jednoduchým způsobem je možno reakci libovolně řídit a z průběhu pak vykonstruovat diagram. Zároveň navrhuji tento postup k rychlému a přesnému stanovení aktivního  $\text{CaO}$  v páleném vápně, v práškovém hydrátu a vápenném mléce, což zpřesní přejímací normy pro hodnocení těchto surovin v chemickém průmyslu.

Princip stanovení spočívá v jednohodinovém vaření 2 — 3 N roztoku sody o známém titru s přesně odváženým množstvím vzorku, jehož se vzhledem k použité sodě vezme jen 30—50% teoretického množství. Pracuje se pod zpětným chladičem za neustálého míchání. Veškerý reakce schopný  $\text{CaO}$  se tak přemění na  $\text{CaCO}_3$  a tím uvolní ekvivalentní množství  $\text{NaOH}$ . Po ochlazení se z čirého roztoku pipetuje podíl a titrací podle Winklera nebo Wardera se stanoví tento  $\text{NaOH}$ . Při analýze vápenného mléka se musí stanovit též celková alkalita v konečném roztoku, aby bylo možno vzít ohled na zředění způsobené přidanou vodou.

### *Kaustifikace v provozu*

Při praktickém provádění kaustifikace se vyskytuje mnoho vlivů, které určují průběh a kvalitu výroby. Všechny tyto faktory jsou vzájemně propojeny a je obtížné stanovit přesně vliv toho kterého na výrobní proces. Znamená to totiž, že při zkoumání jednoho vlivu musí být pokusy uspořádány tak, aby všechny ostatní (a je známo asi 20 faktorů) zůstaly konstantní. Tím je možno vysvětlit, proč práce jednotlivých autorů mají tak rozdílné výsledky a obsahují protichůdná tvrzení. Zmíním se alespoň o nejdůležitějších z těchto vlivů.

Fysikální vlastnosti vápna podle jeho původu a struktury a způsobu pálení silně ovlivňují chod výroby a je třeba toto neopominout, má-li závod možnost výběru. Co se týče chemického složení, nejlépe se osvědčují vápna s obsahem 70—90% aktivního CaO a s méně než 3% MgO. Důležitým činitelem je způsob hašení vápna. Bylo dokázáno, že při reakci vznikající uhličitán nevytváří se v roztoku z krystalisačních center, ale vzniká přímo na povrchu částic hydroxydu vápenatého, aniž by se tyto částičky rozpadly nebo změnil tvar. Proto je velikost zrna do reakce vstupujícího hydrátu v přímé závislosti se vznikajícím zrnem uhličitánu. Přímou řečeno, z hrubozrnného hydrátu vznikne hrubozrnný karbonát. Ten se rychle usazuje a dobře promývá, ale svým menším povrchem snižuje rychlost kaustifikace. Velikost zrna hydrátu je nejvíce ovlivněna množstvím vody použité k hašení. Zásadně hašení na sucho dává hrubozrnnější hydráty, než hašení přebytkem vody přímo na mléko. Během samotné kaustifikace rychlé a dlouhé míchání zrychluje průběh a zvyšuje stupeň konverse, ale snižuje velikost zrna vznikajícího uhličitánu vápenatého.

Důležitým a mnohokrát zjišťovaným faktorem je přebytek vápna. Je jisté, že přebytek zvyšuje reakční rychlost, ale zvyšuje zároveň množství odpadajícího kalu a tím i ztráty alkálií. Na stupeň konverse podle většiny autorů i našich pokusů vliv nemá, což je v soulase s dříve uvedenou teorií. Jedině J. N. Nepenin zjistil ve svých pokusech vliv přebytku vápna na stupeň konverse. Tento efekt se pokusil vysvětlit reakcí v pevné fázi. Z důvodů uvedených v teoretickém výkladě nutno toto tvrzení považovat za nesprávné.

Zvláštní pozornosti zasluhuje usazování kalu. Usazovací a filtrační stanice bývá většinou úzkým profilem výroby louhu, a proto jakékoliv poruchy v chodu tohoto úseku se projeví na celé výrobě. Také zde pro značný počet ovlivnění není dosud ve všech věcech jasno. Nutné je usazováký tepelně izolovat, protože již pokles teploty o více než 6 °C způsobuje víření kalu konvenčním prouděním. Stejně působí i nestejná hustota přitékajícího louhu. Kolísající obsah pevné fáze narušuje chod kontinuálních usazováků, čímž se snadno dostane kal až do čirého přetoku.

Zhodnocení práce víceúrovňových a protiproudých usazováků by zde vyžadovalo mnoho času. Protože se jich u nás zatím používá jen zcela výjimečně, nebudu se o nich zmiňovat.

### *Kaustifikační aparatury*

Zařízení pro výrobu kaustického louhu prošlo značným vývojem. Moderní kontinuální provozy, pokud jsou popisovány v zahraniční literatuře, pracují asi tímto způsobem: Vápno buď práškové (pracuje-li závod s regeneračním pálením kalů) nebo zrněné, ještě z pece teplé, se dává do malého vertikálního

hydrátoru. Zde se rozmíchá rychle rotujícím míchadlem s odměřovaným roztokem sody. Používá se jen malého přebytku vápna. Rozmíchaná směs přetéká do klasifikátoru, kde se oddělí nedopal a mechanické nečistoty. Odpad se vždy promývá vodou. Vyčištěná směs se čerpá rotačním čerpadlem do serie tří kaustifikátorů, tepelně izolovaných, kde se dokončí reakce. Rotačních kaustifikátorů se již nepoužívá. Jejich hlavním nedostatkem je spotřeba energie pro otáčení celého bubnu a pro neustálé zdvihání celého obsahu. Zreagovaná směs vtéká potom do usazovacích tanků. Přímá filtrace rotačními vakuovými filtry není popisována, neboť je nákladnější. Pro usazování a následující promývání kalu se používá výhradně etážových Dorrových usazováků v rozličném zapojení a velikostech. Rotační filtr slouží jen v konečném stupni oddělení kalu, zvláště v závodech, které kal znovu vypalují na vápno, protože takto získají kal s minimálním obsahem vlhkosti. Celé zařízení je výškově rozmístěno tak, že se vystačí se 2 až 3 čerpadly, t. j. první čerpá směs z klasifikátoru do prvního kaustifikačního kotle, druhé usazený kal z čerpacího usazováku do protiproudého promývacího usazováku a případně třetí dopravuje kal ještě na rotační filtr. Kontrolní vybavení takového provozu se skládá z automatického registrátoru teploty vstupního roztoku sody a nátoky do prvního kaustifikátoru, z průtokoměrů pro vstupní roztok, pro všechny promývací vody a pro louh odcházející do odpark, a z kontrolérů otáčení hrabel ve všech usazovacích.

U nás zatím takové zařízení v provozu nemáme, ale nové závody na výrobu sulfátové celulosy budují kaustifikační stanice s přihlédnutím k uváděným zařízením. Jak tyto nové provozy, tak i stávající budou nutně vyžadovat zvýšení úrovně technologického pochodu. Kaustifikační výroby patří v tomto ohledu k našim nejhůře vybaveným a kontrolovaným provozům. Zmenšení ztrát, vznikajících třeba z nemožnosti sestavení i jen základní látkové bilance, jistě v krátké době nahradí případnou investici.

Pozornosti zasluhuje také rozvoj usazovací techniky v cizině. Nepřehlédneme-li k vlastním zařízením, je nutné aplikovat rychle alespoň poznatky teoretické, laboratorní a kontrolní. Tak třeba použitelná data pro provoz a konstrukci usazováků se získají v laboratoři jen měřením usazovací rychlosti ve válcích o minimální světlosti 5 cm a výšce 60—70 cm. Tyto zákonitosti jsou známé třináct let, ale u nás se většinou provádí toto měření ve válcích 250 ml a někde i ve 100 ml.

### *Závěr*

Závěrem bych chtěl zdůraznit, že vlivy a závislosti, o kterých jsem se zmínil, musíme hodnotit jedině na basi hospodářské. Všechny je nutno převést na společné ekonomické měřítko a jen na tomto základě rozhodnout, které zařízení a jaký postup je nejvýhodnější. Víím, že za současného stavu je to těžké,

ale to neznamena, že to nejde, že to nemůžeme dělat. Vyrábíme velké množství louhu vysoké kvality. Musíme však vyrábět hospodárněji. To je jediná cesta vpřed. Uvědomme si, že 1 kg sodného louhu má na zahraničních trzích hodnotu asi 0,50 Kčs. Za tuto cenu i my do ciziny prodáváme. Na našem domácím trhu stojí asi 1,65 Kčs. A jestliže při výrobě ušetříme jen jediný haléř na 1 kg, pak to při naší nynější produkci znamená 1 000 000 Kčs! Ušetřit tyto „haléře“ můžeme jen dokonalým ovládním výrobního procesu, znalostí všech vlivů a řízením provozů s ohledem na nejvyšší hospodárnost procesu.

Na konec chci poděkovat za zájem prof. dr. Regnerovi, který zvláště termodynamickou část této práce přepracoval a přepočtl podle posledních dat. Dále děkuji ing. Papežovi za spolupráci při řešení některých těchto problémů.

### Souhrn

Úvodem je podán přehled výroby louhu na světě a význam kaustifikačního procesu v ČSR. V teoretických základech je podrobně rozvedena a vyčíslena termodynamická zákonitost procesu a jeho reakční rychlost. Dále jsou podrobně vysvětleny různé zjevy a vlivy na průběh reakce na základě fázového pravidla s použitím vlastního diagramu, který byl po prvé sestrojen pro teplotu 100 °C. Na těchto poznacích je založena i navrhovaná metoda na stanovení aktivního vápna. Stručně jsou zhodnoceny nejdůležitější vlivy při práci v provozu a podán popis moderního zařízení. Závěrem je zdůrazněn rozhodující vliv hospodárnosti tohoto procesu.

## ТЕОРИЯ И ПРАКТИКА В ПРОЦЕССЕ КАУСТИФИКАЦИИ СОДЫ

ЗДЕНЕК ГОШТЯЛЕК

*Кафедра тяжелой неорганической технологии при Высшем химическотехнологическом учебном заведении в Праге*

### Выводы

В введении дан обзор производства щелочи в мире и значение каустификационного процесса в Чехословакии. В теоретических основах подробно разобрана и вычислена термодинамическая законность процесса и кинетика реакции. Далее подробно объяснены различные явления и влияния на течение реакции на основании правила фаз, причем автор приводит собственную диаграмму, впервые составленную для температуры 100°. На основании этих данных создан и предлагаемый метод определения активной извести. Кратко указано значение самых важных влияний в заводской практике и дано описание новейшего оборудования. В заключении подчеркивается значение экономичности этого процесса.

## THEORIE UND PRAXIS DER SODAKAUSTIFIKATION

ZDENĚK HOŠTÁLEK

*Lehrstuhl für schweranorganische Technologie der Chemisch-technologischen Hochschule,  
Prag*

### Zusammenfassung

Als Einführung wird eine Übersicht der Weltlaugenproduktion gegeben und die Bedeutung des Kaustifikationsverfahrens in der Tschechoslowakischen Republik erwähnt. In dem Abschnitt der theoretischen Grundlagen ist die thermodynamische Gesetzmässigkeit und die Reaktionsgeschwindigkeit des Prozesses ausführlich behandelt und rechnerisch verfolgt worden. Weiter werden verschiedene Erscheinungen und Einflüsse auf den Reaktionsverlauf auf der Grundlage der Phasenregel unter Anwendung von eigenem (für die Temperatur von 100 °C erstmalig konstruiertem) Diagramm eingehend erklärt. Auf diesen Erkenntnissen fusst auch die vorgeschlagene Methode zur Bestimmung von aktivem Kalk. In Kürze werden die wichtigsten, bei der Arbeit im Betrieb vorkommenden Einflüsse bewertet und eine moderne Anlage beschrieben. Im Schlusswort ist die ausschlaggebende Bedeutung der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens betont worden.