

ROZKLADNĀ DESTILĀCIA SULFĀTOVĚHO ĀIERNEHO VĚLUHU

V. KUBELKA ml., J. HOJNOŠ

Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave

*Vzťah rozkladnej destilácie vysušeného čierneho vĚluhu k regenerácii alkálii zo sulfátového varenia dreva*

Regeneračné agregáty, ktoré sú hlavnou súčasťou zariadení na získanie alkálií z odpadového čierneho vĚluhu v sulfátovej celulózke, sú v podstate rúrové parné kotly, kde okrem výroby pary zároveň prebieha chemický pochod výroby uhličitánu sodného a sírnika sodného zo sodných solí vo vĚluhu a z pridávaného síranu sodného. Výroba pary spaľovaním zahusteného vĚluhu ako paliva nie je teda hlavným procesom, aj keď značne prispieva k rentabilite celej prevádzky. Hlavnou požiadavkou je čo najdokonalejšia chemická výroba — príprava zmesi uhličitánu a sírnika sodného v tavenine popola.

Pri porovnaní s normálnym parným kotlom, ktorý má pracovať s čo najlepšou tepelnou účinnosťou, je z energetického hľadiska prevádzka kotla neekonomická, pretože tvorba  $\text{Na}_2\text{S}$  spotrebuje určité množstvo tepla a tak znižuje možný vyšší tepelný výkon kotla, čo je však nevyhnutným predpokladom úspešnej regenerácie alkálií. Vyžadujeme teda, aby pri spaľovaní vznikli produkty určitého zloženia a akosti. Tento druh spaľovania nazývame kvalitatívnym na rozdiel od spaľovania, pri ktorom hlavným, ba jediným účelom je totálnou oxydáciou paliva vyrobiť maximálne množstvo tepla. Toto spaľovanie nazývame kvantitatívnym [1].

Pri spaľovaní kvalitatívnom je potrebné na tvorbu sírnika zo síranu sodného dosiahnuť teplotu medzi 650—800 °C, aby začali reakcie prebiehať zľava doprava, čo vyplýva zo závislosti konštant reakčných rýchlostí od teploty [2]. V praxi bude táto teplota tvorby  $\text{Na}_2\text{S}$  nižšia, pretože rovnováha reakcií je posunovaná odnímaním plynného  $\text{CO}_2$ . Našími laboratórnymi pokusmi s čistými chemikáliami zistili sa tieto začiatočné teploty redukcie síranu sodného: uhlíkom z cukru 800 °C, drevným uhlím 750 °C, grafitom 870 °C a sadzami 750—800 °C. Rýchlosť reakcie pri teplotách technicky používaných nie je veľká. Pri redukcii čistého síranu sodného v ekvivalentnom pomere k uhlíku 3 : 1 sú potrebné 2—3 minúty na dosiahnutie stupňa redukcie 95 %. Pri teplote 1100 °C stačí na dosiahnutie 89 % redukcie 40 sekúnd. Pre správny priebeh redukcie je potrebná redukčná alebo aspoň neutrálna atmosféra s dostatočným množstvom redukovaďla, dostatočne vysoká teplota a reakčná doba. Z hľadiska tepelnej účinnosti je potrebný nadbytok vzduchu — oxydačná atmosféra, ktorá je potrebná na dostatočné vyhorenie organickej látky. Tieto protichodné požiadavky viedli ku konštrukcii regeneračného kotla so spaľovacím priestorom rozdeleným na dve pásma: redukčné, ktoré funguje ako plynový generátor, a oxydačné, v ktorom sa uvoľnené plyny spaľujú prídavkom sekundárneho vzduchu podobne ako v normálnych kúreniskách.

Priebeh redukcie závisí od pomeru obsahu uhlíka k obsahu síranu sodného v čiernom lúhu prichádzajúcom do kúreniska. Zvyšok organickej látky po úniku prchavých látok tepelným rozkladom sa uplatňuje ako redukovač síranu sodného. Rozkladná destilácia vysušeného čierneho výluhu prebieha inak ako rozkladná destilácia dreva. Napríklad v dôsledku prítomných alkálií nemôže vzniknúť voľná kyselina octová, pretože octany sa rozkladajú na uhličitaný už pri teplote okolo 350 °C [7]. So zreteľom na získanie vedľajších produktov robil Rinmann [8] rozkladnú destiláciu vysušeného čierneho výluhu a získal značné množstvá metanolu, acetónu, metyletylketónu, vyššie ketóny, ľahké a ťažké oleje. Uvedené fakty sa síce týkajú priamo čierneho výluhu, neosvetľujú nám však pomery pri tepelnom rozklade čierneho lúhu z rôznych teplôt čo do množstva a výhrevnosti prchavej horľaviny a koxu z výluhu vznikajúceho. Preto sme sa pokúsili v práci pokusne získať tieto údaje o čiernom lúhu. Účelom práce bolo zistiť:

1. množstvo koxu v závislosti od teploty,
2. elementárne zloženie koxu,
3. straty uhlíka v prchavých látkach,
4. straty síry v prchavých látkach,
5. výhrevnosť koxu a prchavej horľaviny a jej závislosť od teploty rozkladnej destilácie.

### Pokusná časť

Na pokusy sme brali zahustený čierny lúh z prevádzky jednej domácej celulózky. Sušili a práškovali sme ho pri 110 °C. Zloženie lúhu:

popol	38,0 %
organické látky	62,0 %
NaOH + Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	9,8 % (ako Na <sub>2</sub> O)
Na <sub>2</sub> S	—
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,98 %
C	35,97 %
H	3,96 %
S	3,6 %

Rozkladná destilácia prebiehala v železnej vzduchotesne uzavretej retorte, do ktorej sa vkladal návažok sušiny v porcelánovom tégliku. Retorta mala elektricky vyhrievaný plášť, ktorý dovoľoval zahrievať až na 1000 °C. Veko retorty umožňovalo odvod plyných látok mosadznou trubicou, ktorá bola prostredníctvom Liebigovho chladiča pripojená na kondenzačnú nádobku. Neskondenzovateľné plyny sa z kondenzačnej nádoby viedli ďalej do kalibrovaného plynojem, kde bolo možné zmerať ich objem. Pri pokusoch sa rozkladná destilácia robila pri teplotách 230—950 °C, pričom bola retorta pri danej teplote udržiavaná vždy 45 minút.

Tab. 1 udáva destilačný zvyšok zistený pri jednotlivých teplotách. Súčasne sme merali objem neskondenzovateľných plynov vznikajúcich pri rozkladnej destilácii. Toto stanovenie sme kvôli informácii urobili iba v troch prípadoch, pretože za podmienok v kotle všetky oddestilované látky zostávajú až do svojho zhorenia v oxydačnej zóne v plynnej podobe a nie je teda z tohto hľadiska rozdiel medzi splodinami kondenzujúcimi a nekondenzujúcimi. Ako z tabuľky vidieť, percento destilačného zvyšku so stúpajúcou teplotou klesá veľmi pravidelne. Pri 950 °C bola váha destilačného zvyšku asi 2/3 váhy pôvodného vysušeného výluhu. Na prvý pohľad je to veľa, ale ak odpočítame anorganické látky, t. j. popol (38,0 %), dostaneme zo straty žihaniej organickej látky, ktoré sú v tabuľke

uvedené pre väčšiu názornosť po prepočítaní na pôvodný vysušený výluh. Množstvo neprchavej horľaviny získané takto z výluhu je v dobrom súlade s výsledkami rozkladnej destilácie lignínu, ktorý poskytuje 57 % koksu [6].

Zvyšky po tepelnom rozklade sme podrobili elementárnemu rozboru, stanoveniu uhlíka, vodíka a síry. Výsledky po prepočítaní na pôvodný výluh tak isto uvádzame v tab. 1.

Tabuľka 1

teplota tepelného rozkladu vysušeného čierneho výluhu °C	zvýšok po tepelnom rozklade, % pôvodného výluhu	vyvíjajúci sa plyn, l/100 g výluhu	organické látky zo straty žíhaním, % pôvodného výluhu	obsah uhlíka vo zvyšku, % pôvodného výluhu	obsah vodíka vo zvyšku, % pôvodného výluhu	obsah síry vo zvyšku, % pôvodného výluhu	spalné teplo zvyšku po tepelnom rozklade, prepočítané na pôvodný výluh cal	spalné teplo prchavých látok, prepočítané na pôvodný výluh cal
pôvodný výluh	100	—	62,0	35,97	3,96	3,6	3639,3	—
230	96,83	—	58,83	34,28	3,50	3,2	3397,0	242,3
260	93,08	10,6	55,08	—	—	3,2	—	—
300	86,22	—	48,22	29,45	2,18	3,1	2709,6	929,7
350	82,30	—	44,30	28,67	1,96	2,9	2655,9	983,4
400	80,76	—	42,76	27,43	2,12	2,8	2450,1	1189,2
450	75,71	—	37,71	25,40	1,33	2,5	2313,8	1325,5
500	73,61	—	35,61	24,62	0,96	2,3	2093,1	1546,2
600	—	16,0	—	23,35	0,77	2,3	—	—
700	72,66	—	34,66	22,10	0,52	1,8	1768,6	1870,7
900	72,28	—	34,28	21,84	0,54	—	—	—
950	66,99	18,8	28,99	19,72	0,53	1,8	1576,9	2062,4

Pri tepelnom rozklade je v destilačnom zvyšku pri vyšších teplotách obsah uhlíka najvyšší a obsah vodíka najnižší. Síra je vo výluhu jednak vo forme organických zlúčenín, jednak ako anorganická síra. Organicky viazaná síra odchádza spolu so splodinami rozkladnej destilácie, ako vidieť z poklesu celkovej síry v tabuľke; obsah síranu v pôvodnom vysušenom výluhu 7,98 %  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  odpovedá obsahu síry 1,8 %. Táto síra zostáva aj po tepelnom rozklade pri vyšších teplotách, zatiaľ čo ostatná organicky viazaná síra vyprchá so splodinami rozkladnej destilácie.

Pokles zvyšku po rozkladnej destilácii a množstvo jednotlivých prvkov počítané na ich pôvodné množstvo v porovnaní s množstvom popola, ktoré ostáva konštantné, sme naniesli na graf 1.

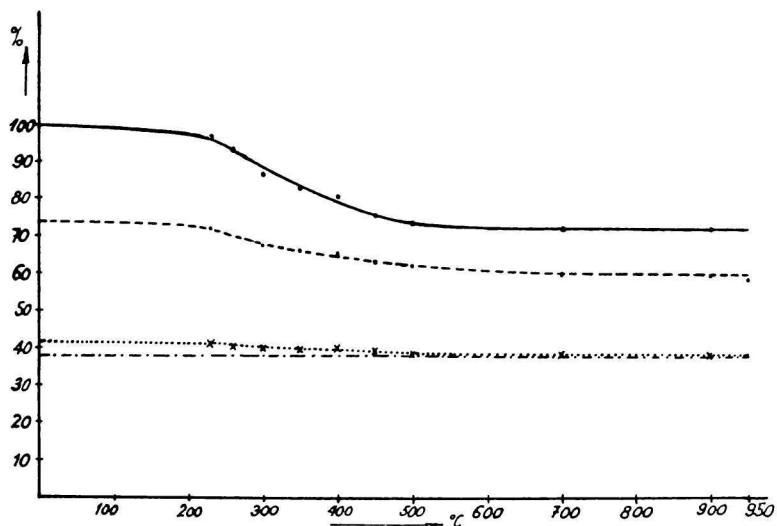
Po tepelnej stránke výsledky výhrevnosti uvedené v tabuľke ukazujú, že rozkladnou destiláciou tepelná hodnota destilačného zvyšku, počítaná na pôvodný vysušený výluh, klesá až asi na 40 %.

#### Zhodnotenie výsledkov

Obsah uhlíka v sušine výluhu na dne tavného kúreniska ostáva vysoký, asi 50 % pôvodnej hodnoty, hoci sušina ostáva dlhú dobu pri teplote 900 °C, takže stratí všetky prchavé látky. Ak počítame, že na redukciiu 1 kg síranu treba 0,338 kg uhlíka a že na

1 tonu celulózy získame 1250 kg sušiny čierneho lúhu s obsahom uhlíka 35,97 %, destilačný zvyšok vo výtavnom kúrenisku je schopný zredukovať 820 kg síranu na 1 tonu celulózy, čo je množstvo asi desaťkrát vyššie ako množstvo, ktoré prichádza do úvahy v praxi. Tento výpočet však platí iba z výluhu chemického hľadiska a neberie do úvahy uhlík potrebný ako palivo na udržanie teploty pri redukcii.

Z chemického hľadiska je teda uhlík v destilačnom zvyšku v nadbytku a netreba mať obavy, že by mohol byť obsah uhlíka prudkým sušením alebo iným nevhodným zákrokom znížený pod potrebnú hodnotu. Iné sú však pomery po stránke tepelnej. Uhlík prítomný vo výluhu musí vystačiť aj na zahriatie tavného priestoru na potrebnú teplotu, čo vyža-



Graf 1. Úbytok zložiek v destilačnom zvyšku po rozkladnej destilácii sulfátového výluhu v závislosti od teploty.

- zvyšok po rozkladnej destilácii
- - - - - uhlík v organickej látke
- . . . . . vodík v organickej látke
- · - · - · popol

duje prevažnú časť jeho množstva. Preto nedostatok uhlíka sa v čiernom lúhu prejaví primárne znížením teploty v tavnom priestore a nie znížením stupňa redukcie. Toto sa objaví až sekundárne, ak sa pokúsime zvýšiť teplotu kúreniska zvýšeným prídavkom primárneho vzduchu, ktorý potom môže spôsobovať vyhorenie uhlíka do takej miery, že sa to prejaví aj znížením redukčného stupňa.

Z hľadiska tepelno-technického vidíme, že zariadenie redukčnej zóny musí byť také, aby umožňovalo do určitej miery (na povrchu) priame vyhorenie uhlíka z vrstvy taveniny, pretože podiel uhlíka je vyšší ako jeho spotreba pri redukčných reakciách. Splynenie uhlíka má pokiaľ možno prebehnúť podľa rovnice  $2C + O_2 = 2CO$ , čím získame horľavý plyn CO, ktorý možno dokonale spáliť v oxydačnej zóne kúreniska a tak spalovacie teplo dokonale využiť. V prípade, že by uhlík nemohol vyhoriť vo výtavnom kúrenisku, dostával by sa v podobe nerozpustných látok do taveniny a do zeleného lúhu, čo by viedlo k poruchám prevádzky.

Teoreticky ideálny predpoklad, že tavný priestor pôsobí len ako plynový generátor, v ktorom celé spaľovanie pozostáva iba zo spaľovania plynných zložiek nad vlastnou tuhú látkou čierneho lúhu, a že všetok fixný uhlík je spotrebovávaný iba redukčnými reakciami, nie je teda v praxi dosiahnuteľný, pretože by mal za následok vysoké percento nespáleného a nevyužitého uhlíka, ktorý by sa strácal z kúreniska spolu s taveninou a znižoval by parný výkon kotla asi o 30 %, aj keby sa vhodnou konštrukciou podarilo v tavnom priestore udržať dostatočnú teplotu.

Vyhorevanie uhlíka priamo z tuhej látky je teda nevyhnutné, avšak iba v obmedzenej miere, ktorá je určovaná jednak teplotou povrchovej vrstvy (hrozí rozklad solí), jednak množstvom uhlíka potrebného na redukciiu síranu.

### Сúhrn

Za účelom posúdenia, či koks vzniknutý tepelným rozkladom vysušeného čierneho výluhu v redukčnej zóne regeneračného agregátu pri výrobe sulfátovej celulózy postačí na redukciiu pridaného síranu sodného, bola pokusne vykonaná rozkladná destilácia vysušeného sulfátového čierneho výluhu z jedného nášho závodu. Pri teplote 950 °C vyprchá asi 33 % množstva pôvodnej vzorky, t. j. asi 53 % prítomných organických látok. Zvyšok po rozkladnej destilácii obsahuje asi 55 % z pôvodne prítomného uhlíka a iba 14 % z pôvodne prítomného vodíka. Všetka síra organicky viazaná odchádza pri tepelnom rozklade v podobe prchavých splodín; destilačný zvyšok obsahuje iba síru, ktorá bola vo výluhu v podobe anorganických solí. Z celkovej tepelnej hodnoty na prchavé sploidy pripadá viac ako polovica.

Za normálneho chodu regeneračného kotla obsahuje tavný priestor oveľa viac uhlíka, ako treba na redukciiu síranu sodného. Rozhodujúcou spotrebou uhlíka v tavnom priestore je teda spotreba na spálenie pre udržanie vysokej teploty redukčnej zóny.

## СУХАЯ ДЕСТИЛЛЯЦИЯ СУЛЬФАТОВОГО ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА

В. КУВЕЛКА мл., Я. ХОЙНОШ

Исследовательский институт целлюлозной промышленности в Братиславе

### Выводы

Для того, чтобы убедиться, будет ли достаточным кокс, полученный температурным разложением высушенного черного щелока в восстановительной зоне регенерационного агрегата при выработке сульфатной целлюлозы, к восстановлению приданного сернокислого натрия, были проведены опыты сухой дистилляции высушенного сульфатного черного щелока в одном из наших заводов. При температуре 950 °C улетучивается около 33 % количества первоначальной пробы, т. е. приблизительно 53 % присутствующих органических веществ. Остатки после сухой дистилляции содержат около 55 % первоначально присутствующего углерода и 14 % водорода. Вся сера, которая вязана в органической форме, исчезает при температурном разложении в форме улетучивающихся соединений — остаток после

дестилляции содержит только серу, которая была в щелоче в форме неорганических солей. Из общего температурного количества летучие вещества содержат больше половины.

При нормальном ходе регенерационного котла содержит таящее пространство гораздо больше углерода, чем его требуется к восстановлению серонокислого натрия. Окончательная потребность углерода в плавильном пространстве является поэтому потребностью к сжиганию и к поддержанию высшей температуры в восстановительной зоне.

Поступило в редакцию 8. XI. 1954

## TROCKENE DESTILLATION VON SULFATSCHWARZLAUGE

V. KUBELKA jr., J. HOJNOŠ

Forschungsinstitut für die Zelluloseindustrie in Bratislava

### Zusammenfassung

Zwecks Beurteilung, ob der Koks, der durch Wärmezzerfall getrockneter Schwarzlauge in der Reduktionszone des Regenerationsaggregates bei der Erzeugung von Sulfatzellulose entsteht, zur Reduktion des beigefügten Natriumsulfates genügt, wurden in einem unserer Betriebe Versuche der trockenen Destillation trockener Sulfatschwarzlauge durchgeführt. Bei einer Temperatur um 950 °C verflüchtigen sich ungefähr 33 % der Menge des ursprünglichen Musters, d. i. etwa 53 % der anwesenden organischen Stoffe. Der Rückstand nach der trockenen Destillation enthält ca. 55 % des ursprünglich vorhandenen Kohlenstoffs und nur 14 % des ursprünglich vorhandenen Wasserstoffs. Der gesamte organischgebundene Schwefel geht beim Wärmezzerfall in Form flüchtiger Produkte ab — der Destillationsrückstand enthält nur jenen Schwefel, welcher in der Ablauge in Form anorganischer Salze vorhanden war. Von dem gesamten Wärmewert enthalten die flüchtigen Bestandteile mehr als die Hälfte.

Bei normalem Gang des Regenerationskessels enthält der Schmelzraum weitaus mehr Kohlenstoff, als für die Reduktion des Natriumsulfats erforderlich ist. Der entscheidende Verbrauch an Kohlenstoff im Schmelzraum ist demnach der Verbrauch als Brennstoff zur Aufrechterhaltung der hohen Temperatur der Reduktionszone.

In die Redaktion eingelangt den 8. XI. 1954

### LITERATÚRA

1. Votoupal J., *Sborník zo sjazdu chemikov v Banskej Štiavnici*, Bratislava 1955.
2. Kubelka V. ml., Votoupal J., *Regenerácia v sulfátových celulózkach*, Chem. Zvesti (v tlači).
3. Hägglund E., Tuominen M., Lindblom K., *Wochenblatt Papierfabrikation* 62, 23A, 47 (1931).
4. Kürschner K., *Chemie dřeva*, Bratislava 1952, 83.

Došlo do redakcie 8. XI. 1954