

## ZANÁŠENÍ ODPAREK NA ČERNÝ LOUH V SULFÁTOVÝCH CELULOSKÁCH

VÁCLAV KUBELKA ml.

*Výskumný ústav priemyslu celulózy v Bratislave*

7

Černý sulfátový louh, jak odpadá z vařáků nebo difuserů sulfátové celulosky obsahuje průměrně 15—20% sušiny a 80—85% vody. V tomto stavu je nevhodný pro spalování, které je podstatou regenerace chemikálií při sulfátovém způsobu vaření celulosy. Vysoký obsah vody znemožňuje spálení takového výluhu bez dodání tepla zvenčí.

Množství tepla potřebné k odstranění vody z tohoto řídkého roztoku je tak velké, že při vstříknutí řídkého louhu do topeniště se teplota plamene sníží pod bod zápalnosti organických látek černého louhu, t. j. pod 500—550° C. Za teplot nižších než je teplota zápalnosti hořlaviny probíhá oxydace organických látek — tedy hoření — velmi pomalu, tak že teplo při tom vyvinuté nestačí ke krytí tepelných ztrát, ohřátí reakčních zplodin atd., zkrátka plamen uhasne.

Tento zjev je možno si ověřit výpočtem: Výchřevnost sušiny černého louhu činí zhruba 3500 kcal/kg, tedy asi 525 kcal/kg louhu o koncentraci 15% sušiny. Teplo potřebné k odpaření vody přítomné ve výluhu činí zhruba 460 kcal. Získané teplo, t. j. asi 65 kcal ohřeje hmotu výluhu asi o 162° C při předpokládaném specifickém teple organické látky + vodní páry 0,4 kcal/kg. Dosažená teplota zhruba 262° C nestačí k zapálení další organické látky, a proto výluh nebude samovolně hořet.

Proto chceme-li, aby černý louh při regeneraci hořel sám bez přidávání tepla zvenčí, musíme jej zahustit na takovou koncentraci, při které hořením uvolněné teplo i po odpaření zbývající vody ohřeje veškeré látky v topeništi na teplotu vyšší, nežli je minimální teplota zápalnosti organických látek výluhu. V praxi bývá tato teplota kolem 1000—1200° C. Tím je dáno i minimální potřebné zahuštění černého louhu, které podle praktických poznatků má být asi 45% sušiny.

Zahuštění je nutno provést co nejekonomičtěji, tak aby nebylo nutno dodávat pro zahušťování žádné teplo z jiného zdroje, nežli je samotné spalování černého louhu. Normálním zahušťováním v jednom stupni by se uvedená tepelná bilance prakticky nezměnila, spotřeba tepla na zahuštění a zahřátí paliva na bod zápalnosti by byla vyšší nežli teplo získané spalováním. Proto je nutno odpařování provádět ve vícestupňových odparkách, kde se odpařovací efekt jednotlivých členů sečítá. Theoreticky by bylo možno jedním kilogramem páry odpařit tolik kilogramů vody, kolik členů by měla použitá odparka. V praxi se tento efekt různými ztrátami snižuje a rovněž počet členů odparky je omezen nutností určitého tepelného spádu mezi jednotlivými členy odparky.

Nejhojněji se používá v praxi odparek čtyřčlenných a šestičlenných. Výkon vícečlenné odparky, t. j. množství vody v kg, odpařené 1 kg normální páry, je uveden v tab. 1.

Tab. 1. Množství vody odpařené 1 kg páry jednočlenné až šestičlenné odparce

počet členů	kg vody/kg páry
1	0,9
2	1,76
3	2,50
4	3,23
5	4,05
6	4,8

Pro zahušťování černého sulfátového louhu se většinou používá vertikálních dlouhotrubkových odparek se „šplhající blankou“, které pro svůj výkon nabyly značného rozšíření ve všech odvětvích průmyslu. Tyto odparky, používané většinou v šestičlenu, jsou však poměrně citlivé na složení odpařované tekutiny. Velmi snadno se na jejich topném povrchu usazují těžce rozpustné látky a tvoří tak tepelně izolující vrstvu, která velmi znatelně snižuje přístup tepla stěnou odparky a tím i její výkon.

I v provozu odparek v sulfátových celuloskách se občas objevují závady působené usazováním vrstev pevných látek na stěnách odparkových trubek přesto, že černý louh obsahuje takřka jen dobře rozpustné sodné soli. Nános na stěnách trubek často velmi rychle narůstá až úplně uzavře otvor trubky a vyřadí ji tak zcela z provozu. Čištění takto ucpaných trubek, které je možné jen vyvrtáváním, je velmi pracné a nákladné a na dlouhou dobu vyřazuje čištěný člen odparky z provozu.

Usazeniny, které se objevují při odpařování černého louhu na stěnách odparkových trubek, můžeme rozdělit na usazeniny organického původu a na usazeniny minerální — inkrusty v pravém slova smyslu.

Jednou ze složek černého louhu, která má značný sklon k usazování na stěnách odparkových trubek, je sulfátové mýdlo, které není dokonale rozpustné v černém louhu a často tvoří na stěnách odparkových trubek mastné lepkavé nánosy, které snižují výkon odparky až o 5—10%. Usazování sulfátového mýdla nastává obvykle v odparce tam, kde výluh dosahuje koncentrace 25—28% sušiny.

Potížím, působeným usazováním sulfátového mýdla, možno snadno zabránit zachycováním sulfátového mýdla po částečném zahuštění černého louhu. Závod získá tak značné množství dobře prodejného sulfátového mýdla a automaticky si zvýší výkon odparky o několik procent.

Potíže na odparkách působené sulfátovým mýdlem se objevují častěji jen ve starších závodech, kde se neprovádí jímání a zpracování mýdla. Moderněji zařízené závody tyto potíže obvykle neznačí.

V některých případech se tvoří na stěnách trubek i po odstranění sulfátového mýdla gumovité černé usazeniny organických látek. Jsou tvořeny organickými látkami černého louhu, které zahříváním pozvolna polymerisují a stávají se nerozpustnými, event. stykem s příliš teplými stěnami trubek karbonisují. Tyto organické usazeniny se objevují nejčastěji u odparek s vysokou teplotou topné páry (protitlakých a pod.). U normálních vakuových odparek, které se v sulfátkách nejčastěji používají, je tento druh usazenin poměrně řídký, pokud je postaráno o přívod vhodné páry pro vytápění odparky. V závodech, kde občas přichází na odparku přehřátá pára anebo pára o nestejně a silně kolísající teplotě, může se i tento druh usazenin stát vážným problémem.

Organické „přípečené,“ usazeniny je možno odstranit propíráním trubek odparky horkou vodou, propírání však musí být prováděno včas a dokonale. Zlepšením cirkulace louhu v odparkových trubkách (nucenou cirkulací), používáním nasycené páry k topení odparky a správnou obsluhou odpařovací stanice je obvykle možno tyto závady odstranit dokonale.

Při nevhodně vysoké teplotě páry ucpávají se občas odparkové trubky výplní, která má vyšší obsah minerálních látek než odpařovaný černý louh. Krystaly sodných solí tvoří jakousi mříž v zátce uspávající odparkovou trubku, a kolem této mříže jsou usazeny organické látky, eventuálně přímo černý louh, zahuštěný na vysoké procento sušiny. Tato výplň se tvoří tím, že se na stěnách trubek usazené minerální inkrusty změnou teploty nebo jiným zásahem uvolňují a padají v kusech napříč odparkových trubek a znemožňují nebo alespoň zmenšují cirkulaci louhu v trubce.

Černý louh při nedostatečné cirkulaci nabývá takové hustoty, že už vůbec není schopen pohybu a ucpává pak dokonale vnitřní otvor trubky. Rovněž těmto potížím je možno zabránit zásahem přímo v odpařovací stanici, zvýšením cirkulace louhu a pod.

Všeobecně vzato, tvorbu organických usazenin v odparkách je možno ovládnout úpravou provozu odparky. Jinak je tomu u usazenin čistě minerálních, které se tvoří z určitých solí přítomných v černém louhu a jejichž tvorba je podmíněna špatnou funkcí některého jiného úseku výroby, nikoliv přímo odpařovací stanice.

Minerální inkrusty, které se objevují v sulfátových odparkách, jsou působeny buď znečišťujícími látkami, které přicházejí do louhu z přidávaného síranu sodného, vápna, vytavováním vyzdívek tavných pecí a pod., jednak jsou působeny přímo v louhu přítomnými sodnými solemi, jako na př. síranem sodným.

Nejobtížnější pro provoz jsou inkrusty křemičitanové, které povlékají v podobě neobyčejně tvrdých sklovitých povlaků vnitřek trubek. Tyto povlaky mají velkou isolační schopnost a jsou tak tvrdé, že je většinou není možno odstranit ani vrtáním, stejně jako není možno odstranit je chemickou cestou. Tyto inkrusty jsou tvořeny z chemického hlediska hlinitokřemičitany sodnými se stálým poměrem  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  a s měnícím se obsahem sodíku.

Kysličník křemičitý, který je jednou z inkrustujících složek, je vždy v určité koncentraci přítomen v černém louhu. Dostává se doň v podobě minerálních látek ze dřeva, v podobě znečištěnin síranu sodného i vápna, vytavováním křemičité složky vyzdívkového materiálu tavných komor a pod. Jeho obsah v černém louhu je však do určité míry regulován při kaustifikaci, kdy jej vápno sráží v podobě křemičitanů vápenatých, které odchází pak spolu s  $\text{CaCO}_3$  v kaustifikačním kalu.

Kysličník hlinitý, který je druhou inkrustující složkou, dostává se do černého louhu stejným způsobem jako kysličník křemičitý. Hlavním jeho zdrojem však bývají vyzdívky tavných komor. Na rozdíl od  $\text{SiO}_2$  však jeho koncentrace v černém louhu neustále stoupá, neboť  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zůstává během celého cyklu v podobě rozpustných hlinitanů sodných a nesráží se při kaustifikaci přidávkou vápna. Z toho důvodu se také zanášení odparek křemičitanovými inkrusty objevuje mnohdy až po mnoha měsících provozu, kdy koncentrace kysličníku hlinitého stoupne na potřebnou výši. Čištění trubek zanešených křemičitanovými inkrusty je neobyčejně nesnadné, ne-li takřka nemožné. Jedinou pomocí bývá v mnohých případech výměna zanešených trubek.

Zabránit těmto inkrustacím je nesnadné. Nejlepších výsledků bylo dosaženo výměnou vyzdívkové hmoty tavných pecí. V poslední době hojně používaná vyzdívka chromitová neumožňuje prakticky hliník do taveniny, což omezuje nebezpečí těchto obtížných inkrustací na minimum.

Druhým typem inkrustů, které se na sulfátových odparekách objevují, jsou inkrusty vápenaté. Jsou tvořeny převážně uhličitanem vápenatým s příměsí organických látek. Vápenaté soli jsou zanášeny do černého louhu a tím do odparek z kaustifikace. Inkrusty se tvoří obvykle připoužitím přebytku vápna v kaustifikaci tím, že se rozpuštěný  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ve vařáku mění na méně rozpustný  $\text{CaCO}_3$ . Úpravou provozu kaustifikace je možno předejít tvorbě těchto inkrustů. Podmínkou je dobře sedimentovaný bílý louh, který neobsahuje přebytku vápno.

Odstranění vápenatých inkrustů ze zanešených trubek je možné vrtáním anebo vypíráním trubek kyselinou. U nerezových trubek je nejvhodnější kyselina dusičná nebo 2—4% kyselina solná. Pro normální železné odparkové trubky se velmi dobře osvědčuje 15—20% roztok kyselého síranu sodného. Tento roztok má dostatečnou rozpouštěcí schopnost pro uhličitan vápenatý,

nenapadá však odparkové trubky tak silně jako minerální kyseliny. Je možno ho připravit ze síranu sodného a kyseliny sírové a po upotřebení je možno jej opět spotřebovat v sulfátce.

Vápenaté inkrusty se objevují na sulfátových odparkách velmi zřídka, a to jen při dlouhotrvajících poruchách v provozu kaustifikace.

Velmi zajímavými s hlediska theoretického a v provozu sulfátek nejčastěji se vyskytujícími jsou vodorozpustné inkrusty. Tyto jsou tvořeny takřka výlučně sodnými solemi jako síran sodný, které mají při vyšších teplotách záporný koeficient rozpustnosti. Inkrusty v podobě hnědých tvrdých nánosů se usazují z počátku ve slabé vrstvě na stěnách trubek a snižují velmi citelně výkon odparky. Jejich růst je však tak rychlý, že někdy již po 1—3 týdnech provozu úplně uzavřou trubky odparky a tak ji vyřadí z provozu. Jakmile dojde k úplnému uzavření trubek, je možno tyto vyčistit už jen vrtáním, které je stejně nesnadné a namáhavé jako vrtání vápenatých inkrustů.

Zabránit těmto inkrustacím je možno theoreticky:

- a) snížením stupně zahuštění výluhu,
- b) snížením obsahu sodných solí,
- c) snížením teploty na odparce,
- d) snížením obsahu síranu sodného ve výluhu.

První dva z uvedených způsobů jsou v praxi nepoužitelné, neboť by narušovaly celý provoz závodu a znamenaly by změnu technologického postupu. Rovněž třetí způsob je málo použitelný, ve většině případů by vyžadoval překonstruování odparky. Prakticky je tedy možno postupovat jen podle bodu třetího, t. j. zvýšit procento redukce upravou provozu regenerační pece nebo kotle a tím snížit obsah síranu sodného v černém louhu. Tyto zásahy, alespoň u starších typů redukčních pecí, jsou možné bez zvláštních nákladů,

Síranové inkrusty se neobjevují u nových typů regeneračních kotlů, u nichž se dosahuje takřka stále redukce vyšší než 90%.

Utvořené inkrusty, pokud zcela neuzavřely odparkové trubky, je možno poměrně snadno odstranit vyvařením vodou, anebo pokud to konstrukce odparky dovoluje, přepojením těles odparky tak, aby na zanesené těleso přicházel řídký výluh, který vodorozpustné inkrusty poměrně lehce odstraní.

V tab. 2 uvádíme složení těchto t. zv. síranových inkrustů.

Jak je z tabulky zřejmo, obsahují inkrusty jen malé procento organických látek a zcela nepatrné množství solí jiných kovů nežli Na. Inkrusty jsou ve vodě takřka dokonale rozpustné. V další tabulce je uvedena rozpustnost inkrustu ve vodě, kyselině a louhu sodném při normální teplotě i za varu.

Tab. 2. Složení inkrustů vyvrtaných z odparky černého louhu

	I	II	III
ztráta žíhaním	9,26%	7,63%	25,57%
SiO <sub>2</sub>	0,91%	0,32%	0,62%
R <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,18%	0,16%	0,96%
CaO	2,22%	0,66%	0,49%
MgO	—	0,03%	0,35%
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	68,70%	67,13%	52,60%

Tab. 3. Rozpustnost inkrustů (5 g na 100 ml rozpustidla)

rozpustidlo	rozpustnost při 20° C	při 100° C
dest. voda	97,92%	97,45%
N HCL	96,36%	98,01%
10% NaOH	98,78%	97,40%

V další tab. 4 uvádíme složení černého louhu, o němž bylo zjištěno, že tvoří síranové inkrusty a zároveň složení tohoto louhu po zahuštění na odparce.

Tab. 4. Složení černého louhu v g/l

	řidký louh	zahuštěný louh
sušina	175,08	624,52
NaOH	7,88	39,90
Na <sub>2</sub> S	4,85	13,36
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	16,95	57,60
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	1,59	6,26
Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,11	12,06
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	16,10	56,91

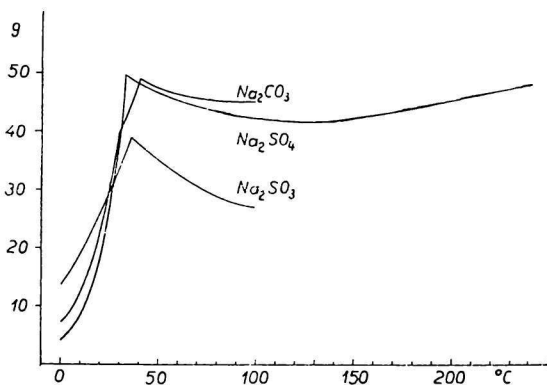
Koncentrace síranu sodného v zahuštěném černém louhu, který je síranem nasycen, jak je zřejmo z toho, že během odpařování usazoval síranové inkrusty, činí asi 57 g/l čili 4,5%.

Rozpustnost síranu sodného i ostatních solí přítomných v černém výluhu je uvedena v tab. 5. Samozřejmě se jedná o rozpustnosti v čisté vodě. Rozpustnosti solí, které mají v určitém rozmezí teplot záporný koeficient rozpustnosti v závislosti na teplotě, udává obr. 1.

Černý louh uvedeného složení obsahuje asi 4,5% síranu sodného, zatím co rozpustnost síranu sodného podle tab. 5 činí ještě při teplotě 100° C přes 40%. Louh není tedy zdaleka síranem nasycen a přesto již vylučuje síranové inkrusty při odpařování.

Tab. 5. Rozpustnost některých sodných solí ve vodě (g/100 ml rozpustidla)

teplota °C	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	Na <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>
0	4,86	96,82	11,6	13,74	50,60	7,00
5	6,08	99,23				8,90
10	8,92	101,03	15,46	19,16	59,61	12,08
15	13,07	105,23				16,43
20	18,90	108,83	18,27	26,22	70,05	22,15
25	27,95	113,23				29,36
30	40,92	118,43	22,72	35,30	82,85	39,22
32,48	49,72					
35	49,01	124,03				
40	48,30	128,83	28,34	37,19	102,78	48,87
50	46,60	144,84	31,46	34,79	164,29	47,49
60	45,32	157,64	39,11	32,65	191,96	46,43
70	44,18		44,18	30,63	223,27	
80	43,33	314,08	49,18	28,99	230,85	45,37
90	42,62			27,78		
100	42,19	338,88		26,98		45,16
110	42,05					
120	41,91	364,01				
130	41,91					
140	42,05	392,10				
160	42,76	424,11				
180	43,90	464,12				
190		496,12				
200	45,18					
220	46,31					
240	47,74					



Obr. 1. Závislost rozpustnosti síranu, uhličitanu a siřičitanu sodného na teplotě v g/100 ml rozpustidla.

Vylučování síranových inkrustů není způsobeno dosažením hranice rozpustnosti síranu ve vodě, nýbrž v prvé řadě vlivem přítomnosti ostatních sodných solí v roztoku, které snižují rozpustnost síranu v poměru, který je určován

koncentrací volných iontů sodíku v roztoku. Jaký vliv má přítomnost volných Na iontů v roztoku na rozpustnost síranu sodného, udává tab. 6.

Tab. 6. Vliv přítomnosti iontů sodíka na rozpustnost  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  v g/mol/1000 ml vody

přídavek iontů Na mol	rozpustnost $\text{Na}_2\text{SO}_4$ v mol při		
	20° C	50° C	110° C
0	1,33	3,28	2,96
0,1	1,152	3,239	2,769
0,2	1,008	2,917	2,596
0,3	0,8826	2,756	2,440
0,4	0,7866	2,610	2,297
0,5	0,7028	2,473	2,166
0,75	0,5431	2,176	1,884
1,0	0,4335	1,930	1,654
1,5	0,2932	1,546	1,300
2,0	0,2119	1,264	1,054
3,0	0,1255	0,8958	0,7302

Z tabulky je zřejmo, že přídavek sodných solí působí na rozpustnost síranu sodného velmi silně. Při koncentraci 23 g iontu Na v 1 litru klesá rozpustnost síranu asi na čtvrtinu původní hodnoty. Čísla v této tabulce jsou ovšem theoretická; neboť vyjadřují jen koncentraci volných Na iontů v roztoku. Snižování rozpustnosti solí o stejném kationtu je však vzájemné, takže smíšením roztoku dvou solí o stejném iontu sníží se v první řadě disociační stupeň obou solí. Koncentrace volných iontů v roztoku neodpovídá pak koncentraci solí. Proto podle této tabulky není možno prakticky stanovit rozpustnost síranu sodného v černém louhu známého složení.

Pro každý roztok, nasycený ionisovanou solí, platí pro určitou teplotu vztah:

$$[A] \times [B] = p,$$

kde  $p$  nazývá se produktem rozpustnosti. Podle tohoto vztahu, stoupá-li koncentrace iontu  $A$  (na př. přidáním jiné soli o společném iontu  $A$ ), klesá v roztoku úměrně koncentrace iontu  $B$ , tedy vlastně koncentrace původní soli. Jelikož se jedná o nasycený roztok, značí to, že po přidání soli o společném iontu část původní soli vypadne z roztoku. Produkt rozpustnosti soli pro každou teplotu je možno vypočítat z koncentrace soli v nasyceném roztoku za dané teploty.

Tyto vztahy platí přesně jen pro těžce rozpustné soli. Pro náš hrubý výpočet však zanedbáváme nepřesnosti působené velkou rozpustností  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  a použijeme tohoto postupu k přibližnému výpočtu rozpustnosti síranu sodného v černém louhu daného složení. V další tabulce je pro informaci uveden vypočtený produkt rozpustnosti síranu sodného při různých teplotách.



Pro zjednodušení výpočtu rozpustnosti síranu sodného budeme předpokládat, že všechny ostatní sodné soli jsou přítomny v černém louhu jen jako uhličitan sodný. Toto zjednodušení značně ulehčí výpočet a je přijatelné, neboť hlavní podíl anorganické složky černého louhu je tvořen právě uhličitanem sodným.

Přepočítáním všech sodných solí řídkého louhu (jak je uvedeno v tab. 4) na  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  získáme roztok o složení 38,77 g/l  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 16,10 g/l  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Zahuštěním tohoto roztoku z původních 175 g/l na 640 g/l sušiny stoupne koncentrace síranu na 60 g/l a sodných solí přepočítaných na uhličitan na 141,8 g/l. Jelikož v černém louhu zahuštěném na 50% sušiny je jen polovice jeho váhy vody, v které se mohou soli rozpustit, zvýší se vlastně koncentrace na dvojnásobek. Molární koncentrace síranu sodného je tedy 0,845 mol/l a uhličitanu sodného 2,296 mol/l. Produkt rozpustnosti síranu vypočte se pak dle vztahu:

$$p = (2[\text{CO}_3] + 2[\text{SO}_4])^2 \cdot [\text{SO}_4]$$

a činí v tomto případě 33,35. Jak je zřejmo z tab. 7, je tento roztok při teplotách

Tab. Produkt rozpustnosti  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  při různých teplotách

teplota	produkt rozpustnosti
0	0,03999
10	0,2477
20	2,354
30	23,89
40	39,31
50	35,30
60	32,47
70	30,09
80	28,37
90	27,00
100	26,20
110	25,93
120	25,66
130	25,66
140	25,93

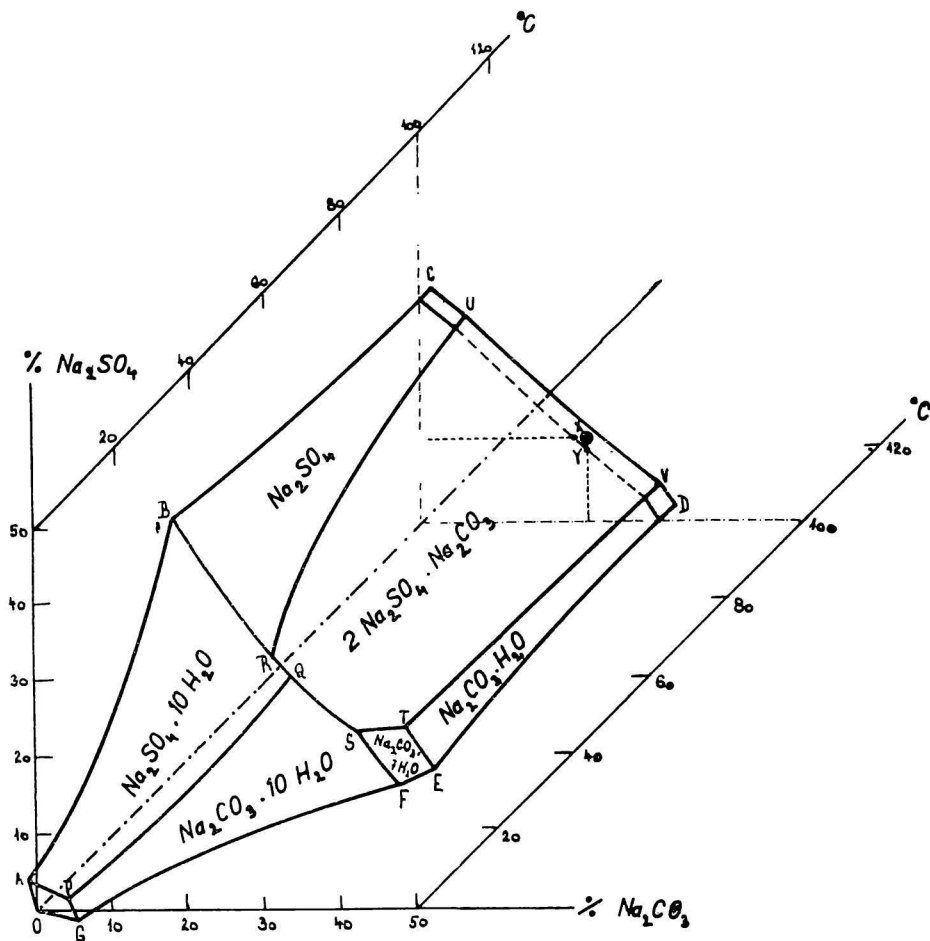
nad 50° C síranem přesycen. Prakticky to znamená, že jsou dány všechny předpoklady k tvoření síranových nánosů v trubkách odparek při zahušťování uvedeného černého louhu.

Předpokládáme-li, že teplota v posledním členu odparky nepřekročí 100° C, je možno tímto způsobem vypočítat maximálně přípustnou koncentraci  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  pro uvedený černý louh. Vypočtená koncentrace činí 0,720 mol  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ /l čili 51,0 g/l černého louhu s obsahem vody 50% anebo 13,95 g/l černého louhu

o obsahu sušiny 175 g/l. Hodnota tato odpovídá koncentraci 7,97%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na sušinu černého louhu. Tento výsledek zhruba souhlasí s hodnotami známými z praxe, podle nichž obsah síranu sodného nemá překročit 6% na sušinu černého louhu.

Co se týče složení inkrustu, tedy pevné fáze, která se vylučuje z nasyceného roztoku při zahřívání, můžeme si rovněž učinit určitý theoretický předpoklad.

Síran sodný ve směsi s uhličitanem sodným tvoří v pevné fázi tuhý roztok. Při vylučování krystalů z nasyceného roztoku těchto dvou solí při teplotě nad  $35^\circ\text{C}$  nevylučuje se síran a uhličitan v libovolném poměru, nýbrž v podobě



Obr. Závislost rozpustnosti směsi síranu a uhličitanu sodného ve vodě n teplotě.

tuhého roztoku  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ , a složení tekuté fáze se plynule mění až po určitou hraniční hodnotu. Na obr. 2 je uveden diagram rozpustnosti směsi síranu a uhličitanu sodného při různých teplotách. V grafu značí plocha ohraňovaná  $ABQP$  koncentrace a poměry, kdy se z nasyceného roztoku vylučuje  $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , plocha  $PQSFG$  označuje sféru vylučování krystalické sody —  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , plocha  $BCUP$  teploty a koncentrace, kdy se vylučuje bezvodý  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , plocha  $TVDE$  označuje sféru vylučování  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a konečně plocha  $RUVTSQ$  poměry, při nichž z nasyceného roztoku vypadává tuhý roztok  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ . V diagramu nakreslený bod  $X$  ukazuje složení černého louhu uvedeného v tab. 4 po přepočtení všech sodných solí na uhličitan sodný. Z polohy bodu  $X$ , který leží nad plochou označující nasycený roztok, je možno usuzovat, že uvedený černý louh je přesycen sodnými solemi a že tedy inklinuje k ukládání síranových inkrustů a že usazené inkrusty budou mít složení  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ , tedy asi 73%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  v anorganickém podílu. Tento předpoklad souhlasí velmi dobře s nálezem uvedeným v tab. 2. Bod  $Y$  v diagramu udává maximální přípustnou koncentraci síranu sodného v daném černém louhu. Podle grafického odečtení činí maximální přípustné množství síranu 7,61% na sušinu černého louhu. Tento výsledek souhlasí rovněž velmi dobře s vypočteným výsledkem i s praktickými poznatky.

Tato práce neměla být fyzikálně-chemickou studií o rozpustnostech síranu sodného, nýbrž měla za úkol dokázat, že na základě normálního chemického rozboru černého louhu je možno v provozu alespoň přibližně zjistit chování louhu na odparkách, což umožní předem provést účinná opatření, která zabrání snížení výkonu odparky způsobenému inkrustacemi, eventuálně i pracovnímu čištění.

Technická kontrola v sulfátce občasným úplným rozbohem černého louhu a výpočtem rozpustnosti síranu sodného v něm podle daného schématu se může přesvědčit o tom, zda nehrozí za okamžitého provozu nebezpečí inkrustací na odparce, a může včas, ještě dříve, nežli se potíže objeví v provozu odparky, učinit potřebná opatření.

## Souhrn

V provozu sulfátové odpařovací stanice se občas objevují potíže a závady, působené inkrustacemi. V práci jsou probrány jednotlivé druhy inkrustů, které se objevují na odparkách sulfátových černých louhů a probráno jejich složení, tvorba i zábrana proti nim a způsoby čištění.

Nejčastější formou inkrustů jsou usazeniny vodorozpustných látek, t. zv. inkrusty síranové. Tyto se vylučují z černého louhu vlivem snížení rozpustnosti síranu sodného, působeného přítomností jiných sodných solí, a vlivem zvyšová-

ní teploty, neboť  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  má záporný koeficient rozpustnosti. Tyto inkrusty jsou tvořeny obvykle tuhým roztokem  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ , který se vylučuje z roztoku nasyceného síranem a uhličitanem sodným za teplot nad  $35^\circ \text{C}$ . Je uveden hrubý způsob výpočtu i grafického zhodnocení, na základě něhož je možno pro každý černý louh určit jeho sklon k tvorbě síranových usazenin. Výpočet je možno provést na základě rozboru černého louhu, a to podle obsahu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Jako hraniční hodnota obsahu síranu sodného pro černý louh uvedeného složení a pro teplotu odparky  $100^\circ \text{C}$  je udáván obsah 7—8%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na sušinu výluhu. Pro praktickou potřebu, kdy je nutná určitá bezpečnost, je možno počítat s maximální přípustnou koncentrací asi 6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  na sušinu černého louhu.

## ЗАНОШЕНИЕ ВЫПАРОК ДЛЯ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА В СУЛЬФАТНЫХ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ЗАВОДАХ

ВАЦЛАВ КУБЕЛКА

Научно-исследовательский институт целлюлозной промышленности,  
Братислава

### Выводы

В производстве сульфатной выпарной станции появляются временами затруднения и препятствия, вызванные инкрустациями. В работе рассматриваются отдельные сорта накипей, образующихся на выпарках для сульфатных чёрных щёлоков. Разобраны их состав, образование, защита против них и способы очистки.

Чаще всего встречаются накипи веществ растворимых в воде; это — сульфатные накипи. Они выделяются из чёрного щёлока вследствие понижения растворимости сернокислого натрия, которое вызвано присутствием других солей натрия и повышением температуры, так как температурный коэффициент растворимости  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  отрицательный. Рассматриваемые накипи составляет чаще всего твёрдый раствор  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ , который осаждается из раствора, насыщенного сернокислым натрием и углекислым натрием при температуре свыше  $35^\circ$ . Приводятся способ приблизительного вычисления и метод графической оценки, на основании которых возможно определять склонность любого чёрного щёлока к образованию сульфатных накипей. Расчет возможно производить на основании анализа чёрного щёлока, именно по содержанию  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Предельное содержание сернокислого натрия для чёрного щёлока данного состава и для температуры выпарки  $100^\circ$  — дано значением 7—8%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от сухого вещества щёлока. Для практических целей можно считать максимальной допустимой концентрацией содержание около 6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  от сухого вещества чёрного щёлока.

Получено в редакции 21-го апреля 1954 г.

# INKRUSTIERUNG DER SCHWARZLAUGEKOCHER IN DEN BETRIEBEN DER HERSTELLUNG VON SULFATZELLSTOFF

VÁCLAV KUBELKA jr.

Forschungsinstitut für Zellulose in Bratislava

## Zusammenfassung

Im Betriebe der Sulfatkocherstation machen sich öfters Schwierigkeiten und Mängel bemerkbar, die durch Inkrustierungen der Kocher verursacht werden. In der vorliegenden Arbeit werden die einzelnen Arten der Inkrustierungen behandelt, die sich an den Kochern der Sulfatschwarzlaugen bemerkbar machen, ferner werden die Zusammensetzung dieser Inkrustierungen, deren Bildung, deren Verhütung und die Art und Weise ihrer Entfernung besprochen.

Die häufigste Art der Inkrustierung sind Abscheidungen wasserlöslicher Stoffe, die sogen. Sulfatinkrustierungen. Diese scheiden sich aus der Schwarzlauge unter dem Einfluss der Erniedrigung der Löslichkeit des Natriumsulfats aus, verursacht durch die Anwesenheit anderer Natriumsalze und durch die Temperaturerhöhung, denn  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  besitzt einen negativen Löslichkeitskoeffizienten. Diese Inkrustierungen sind üblicherweise gebildet aus einer zähen Lösung  $2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ , welche sich abscheidet aus einer mit Natriumsulfat und Natriumkarbonat gesättigten Lösung bei Temperaturen über  $35^\circ \text{C}$ . Es wird ein annäherndes Verfahren der Berechnung und graphischen Bewertung angeführt, auf Grund dessen es möglich ist, für jede Schwarzlauge die Neigung zur Bildung von Sulfatabscheidungen zu bestimmen. Diese Berechnung kann durchgeführt werden auf der Basis einer Analyse der Schwarzlauge, und zwar nach dem Gehalt an  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Als Grenzwert des Gehaltes an Natriumsulfat für Schwarzlauge der angeführten Zusammensetzung und für eine Temperatur des Kochers von  $100^\circ \text{C}$  wird ein Gehalt von 7—8%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  auf den Trockengehalt der Ablauge angegeben. Für den praktischen Gebrauch, wo eine gewisse Sicherheit erforderlich ist, kann man mit einer maximalen zulässigen Konzentration von cca 6%  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , auf den Trockengehalt der Schwarzlauge rechnen.

In die Redaktion eingelangt den 21. IV 1954

## LITERATURA

1. Brdička R., *Základy fyzikální chemie*, Praha 1952.
2. Stephenson J. N., *Preparation and Treatment of Wood Pulp I*, London 1952.
3. Kasatkin A. G., *Základní pochody a přístroje chemické technologie*, Praha 1952.
4. Hougen O. A., Watson K. M., *Chemical Process Principles*, London 1950.
5. *International Critical Tables*, 1935.
6. Hall W. J., TAPPI, č. 3, 127 (1953).

Došlo do redakcie 21. IV 1954

## OPRAVA.

Chem. zvesti V, str. 326, termín 24, riadok 4, namiesto čiastky víru má byť čiastky *zín*...