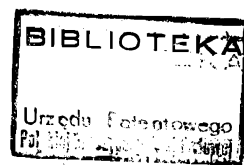


23 listopada 1931 r.

DZMC spz

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 14606.

Kl. 55 b 1.

Procédés Navarre
(Lyon, Francja).

Sposób wytwarzania celulozy z roślin i odpadków drzewnych.

Zgłoszono 26 października 1928 r.

Udzielono 26 września 1931 r.

W patencie Nr 12627 opisany jest sposób oczyszczania celulozy drzewnej, którego jedna faza polega na nieprzerwanym krążeniu ługu sodowego przez celulozę, przeznaczoną do oczyszczania. Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób wyrobu celulozy z roślin i odpadków, przy czym stosuje się również nieprzerwane krążenie ługu sodowego. Krążenie to odbywa się w specjalnych warunkach, stanowiących nowy sposób zastosowania alkaliów żrących do wytwarzania celulozy z roślin.

Sposób według wynalazku pozwala na zmniejszenie zużycia wodorotlenku sodowego i pary, na zwiększenie wydajności bardzo czystej celulozy białej, zdolnej do bezpośredniego zastosowania bez uprzedniego bielenia, np. do wyrobu papieru zwy-

kiego, a prócz tego jako pozostałość otrzymuje się przy użyciu nowego sposobu czarne ługi, odprowadzane automatycznie podczas przeróbki; są one bardzo stężone, dzięki czemu regeneracja wodorotlenku sodowego może się odbywać w warunkach bardzo ekonomicznych.

Rośliny, z których się wyciąga celulozę, zbudowane są głównie z celulozy (30 do 60%), substancji inkrustujących (30 do 60%), jak pektyna, śluz, lignina, suberyna i t. d. i z nieznacznych ilości węglanu wapnia, albuminoidów, glukozydów, alkaloidów i związków mineralnych. Niektóre substancje, znajdujące się obok celulozy w roślinach, są rozpuszczalne w wodzie. Po rozpuszczeniu łatwo ulegają działaniu wodorotlenku sodowego i zobojętniają go.

Substancje inkrustujące, nierozpuszczalne w wodzie, dają się przekształcić w rozpuszczalne pochodne sodowe. Łatwość tej przemiany zależy w znacznym stopniu od rodzaju substancji inkrustujących. Dla określonej substancji (np. ligniny) przemiana jest tem łatwiejsza, im większe jest stężenie ługu sodowego i im wyższa jest temperatura. Prócz tego stwierdzono, że rozpuszczone substancje organiczne przeciwdziałają rozpuszczaniu się substancji inkrustujących. Następuje tu stan równowagi tak, iż roztwór wodorotlenku w odpowiednim stężeniu okazuje się mniej aktywny, jeśli zawiera rozpuszczone substancje organiczne. Aktywność jego można zwiększyć, podnosząc temperaturę. Sole wapniowców łączą się z pewnymi substancjami inkrustującymi, dając związki nierozpuszczalne. Ponieważ przez działanie wodorotlenku sodowego wapniowce w tych solach nie ulegają podstawieniu, a zatem nadanie solom tym rozpuszczalności jest niemożliwe. Aby otrzymać celulozę czystą należy obróbkę alkaliczną prowadzić w nieobecności wapniowców.

Celulozy, uwolnione od substancji inkrustujących, można hydrolizować i rozkładać zapomocą alkaliów. Rozkład, który jest bardzo słaby na zimno, nawet przy znacznem stężeniu, powyżej 100°C jest bardzo gwałtowny, nawet przy stężeniach słabych. Przy 130°C roztwór np. 2%-owy może rozpuścić więcej niż połowę swej wagi celulozy w ciągu kilku godzin, a przy 80°C roztwór 2%-owy w obecności celulozy może stać kilka dni bez znaczniejszej zmiany. Substancje organiczne, rozpuszczone podczas obróbki alkaliczną, mocno się zabarwiają, zwłaszcza przy ogrzaniu do wyższych temperatur powyżej 100°C i zabarwiają one mocno celulozę (zwłaszcza zhydrolizowaną). Aby więc otrzymać po wyługowaniu celulozę białą, należy usuwać substancje organiczne w miarę ich tworzenia się i utrzymywać stopniowo

uwalniającą się celulozę w zetknięciu z roztworami alkalicznymi czystymi i jasnymi. Przy użyciu dotychczasowych sposobów rośliny przeznaczone do obróbki wprowadza się do autoklawu z określoną ilością wodorotlenku sodowego i wody (zwykle stosuje się 15 — 20% wodorotlenku dla roślin słabo drzewiastych, a dla drzewa 40% oraz 300—500% wody) poczem mieszaninę się ogrzewa przez pewien czas do określonej temperatury, zwykle między 120—160°C. W tych warunkach na początku obróbki na rośliny działa bardzo czysty i aktywny ług. Najprzód zostają zaatakowane części zewnętrzne okruców roślin, stykające się z bardzo stężonym i gorącym ługiem (następuje strata celulozy i zobojętnienie części ługu). Z drugiej strony substancje organiczne rozpuszczalne w wodzie zobojętniają część wodorotlenku, co stanowi jego czystą stratę, ponieważ prosta obróbka zapomocą wody byłaby wystarczająca do ich usunięcia. W ciągu procesu ług ubożeje w wodorotlenek i zawiera coraz więcej substancji organicznych. Występuje dążenie do wytworzenia stanu równowagi i wodorotlenek przestaje działać tem prędzej, im więcej jest najodporniejszych substancji inkrustujących, które najdłużej utrzymują się w połączeniu z celulozą. Aby uniknąć tego stanu równowagi trzeba pod koniec ługowania podnieść temperaturę lub zwiększyć ilość wodorotlenku, wprowadzonego na początku. W tych warunkach zaatakowana zostaje celuloza, ulegając silnemu zabarwieniu. Prócz tego obecność soli wapniowców uniemożliwia całkowite rozpuszczenie substancji niecelulozowych. Po obróbce celuloza jest nasyciona pozostałym czarnym ługiem. Oddzielenie tego ługu jest zawsze czynnością znużającą, powoduje znaczne straty i rozcieńczenie, skutkiem czego odzyskiwanie wodorotlenku sodowego jest niecałkowite i utrudnione.

Te rozmaite względy były bodźcem do

wynalezienia sposobu systematycznego ługowania, pozwalającego uniknąć wyżej wymienionych niedogodności. Według wynalazku na rośliny, a zatem na uwolnioną celulozę, działa się tylko roztworami rozcieńczonemi w temperaturze, znacznie niższej od temperatury dotychczas stosowanej, co w znacznej mierze zapobiega uszkodzeniu celulozy. Najprzód stosuje się ługi czarne, bardzo słabo alkaliczne, bardzo bogate w substancje organiczne, które to ługi nawet po całkowitem zobojętnieniu pochłaniają wymienione substancje organiczne, rozpuszczalne w wodzie.

Następnie stosuje się kolejno roztwory, coraz mniej bogate w substancje organiczne, tak żeby osiągnąć całkowitą hydrolizę celuloz złożonych, nawet przy słabych stężeniach i w niskich temperaturach, w jakich się pracuje. Ostateczne uwolnienie celulozy odbywa się zapomocą bezbarwnego roztworu wodorotlenku sodowego, dzięki czemu samą celulozę otrzymuje się również słabo zabarwioną. Zmniejsza się następnie do możliwych granic lub zupełnie usuwa sole wapniowców, aby uniknąć tworzenia się związków nierozpuszczalnych i zabarwionych. Podczas tych różnych stadiów ługowania wprowadza się tylko bardzo nieznaczne ilości wody, dzięki czemu odprowadzane czarne ługi są bardzo stężone. Wodorotlenek, wprowadzony do procesu, znajduje się całkowicie w ługach czarnych, dzięki czemu regeneracja jego może się odbywać w warunkach nadzwyczaj korzystnych. Obróbka odbywa się w szeregu identycznych warników lub kadzi, które mogą być jednocześnie autoklawami, w celu prowadzenia procesu pod ciśnieniem, albo też mogą być kadziami otwartymi zależnie od rodzaju obrabianych roślin. Kadzie te lub autoklawy tworzą zamknięty układ, jak to wyobrażono na załączonym rysunku.

Każdy z tych aparatów zawiera następujące części.

1. Kadź 1; od dna tej kadzi prowadzi rura 2, wznosząca się wzdłuż ścianek aż do góry, i wylot jej może się otwierać wprost w powietrzu w razie gotowania w otwartym naczyniu. Na rurze tej umieszczony jest zawór spustowy 3. Kadź zaopatrzona jest w dodatkowe dziurkowane dno 4, nie przepuszczające włókien i filtrujące jedynie ciecz, w której jest zawieszona substancja, przeznaczona do obróbki. Powyżej tego dna znajduje się właz 5 do usuwania celulozy.

2. Pompę 6, wprawiającą ługi w krążenie. Wsysa ona ciecz do rury 2 w określonym miejscu 7, które w kadzi stanowi granicę dolną dla poziomu cieczy, poniżej którego nie może ona opaść. Rura odprowadzająca tej pompy kończy się w ogrzewaczu 8, regulowanym zależnie od temperatury, jaką się chce utrzymać w krążącym płynie. Ogrzewacz zasilany jest parą z przewodów 30. Przy wyjściu z tego ogrzewacza w miejscu 9 znajduje się urządzenie, umożliwiające bez obawy zmieszania przesyłanie cieczy do przewodów wypustowych 10 (jeśli ług jest wyczerpany) lub też do kadzi, z której ciecz ta pochodzi, aby w ten sposób wytworzyć obieg zamknięty, lub do następnej kadzi przez przewód 12. Na rysunku oznaczono poprostu na każdym przewodzie kurek, lecz oczywiście możnaby w tym celu zastosować krany wielodrożne. Na przewodzie 12 znajduje się przelew 13, umożliwiający ewentualne zawracanie ługu do kadzi, z której ług ten pochodzi; przelew ten ogranicza w kadzi następnej poziom górny, którego płyn nie powinien przekroczyć. Przez napełnienie tych przewodów poziom cieczy ustala się we wszystkich kadziach.

Obróbkę na tych urządzeniach można przeprowadzać według jednego z podanych poniżej sposobów.

A. Jedną z kadzi, którą uprzednio opróżniono, ładuje się. Następną kadź, w której papka została całkowicie obrobiona, opróżnia się i płocze. Druga następna kadź,

której zawartość również została całkowicie przerobiona, jest przemywana zwykłą wodą. We wszystkich innych kadziach przeprowadza się obróbkę, a zawarte w nich ługi krążą w obiegu zamkniętym.

B. Do kadzi, w której obróbka tylko co się skończyła, doprowadza się przez przewód 14 strumień wody, pozbawiony soli wapniowców. Ta oczyszczona woda wypiera równą objętość rozcieńczonego ługu, którą się usuwa zapomocą pompy i przesyła do następnej kadzi. Ta następna kadź zawiera substancję, którą należy poddać ostatniej fazie oczyszczania; doprowadza się do niej ług jasny, wspomniany powyżej, oraz przez przewód 15 roztwór wodorotlenku sodowego, ściśle dawkowany, zgodnie z tem, co będzie powiedziane poniżej, w ilości niezbędnej dla przerabianej substancji. Ciecz, wypartą w ten sposób przez ług jasny i roztwór wodorotlenku sodowego, odciąga pompa obiegowa i przesyła do kadzi następnej i dalej w ten sam sposób z jednej do drugiej. Wszystkie inne kadzie i ich pompy są jednocześnie umieszczone w tem samym położeniu i ich ługi, kolejno wypierane, krążą z poprzedniej kadzi do następnej; przytem wzbogacają się one coraz bardziej w substancje rozpuszczalne i barwne. Czarny ług, odciągnięty z ostatniej kadzi przez pompę, usuwa się przez przewód 10. Ług ten obiegił całkowity cykl krążenia i można go uważać za wyczerpany. Materiał, władowany do kadzi, pozostaje w nich nieruchomo w ciągu całej obróbki. Dzięki krążeniu, nadanemu cieczy, w której się znajduje, wkrótce ponad materiałem tworzy się warstwa cieczy odpowiedniej grubości, zapewniająca równomierność obróbki. Krążenie odbywa się przez kolejne wypieranie cieczy poprzez całą warstwę masy, zawartą w kadzi. Przez działanie ogrzewaczy krążące ługi doprowadza się do temperatury stałej, którą w razie życzenia można utrzymywać. Najlepiej jest utrzymywać w każdej

kadzi temperaturę 70—95°C dla roślin mało drzewiastych (słomy, alfy i t. d.), obrabianych na wolnem powietrzu, zaś materiały z roślin drzewiastych, jak drzewo, należy obrabiać pod ciśnieniem, zmieniając temperaturę zależnie od rodzaju drzewa, np. dla zwykłego drzewa stosuje się temperaturę 130°C. Odprowadzane wyczerpane ługi zawierają substancje, dające się odzyskać, oraz pewną ilość ciepła, którą można wyzyskać w celu przygotowania ługów. Ługi te łączą się w kanale zbiorczym, w którym kończą się wyloty różnych przewodów. Po skończonej obróbce alkaliczami uskutecznia się przemywanie, oparte na tej samej zasadzie wypierania cieczy. Ilość kadzi określona jest z jednej strony przez czas trwania wytrawiania materiału w ługu alkalicznym, z drugiej przez czas, niezbędny do ładowania i opróżniania kadzi; ten przeciąg czasu określa czas, w ciągu którego przeprowadza się obróbkę według sposobu, opisanego w punkcie A. W rzeczywistości kadź, świeżo naładowana materiałem, gotowa jest do opróżnienia dopiero po przejściu przez nią ługów krążących w poprzednich kadziach; każdy z tych kolejnych ługów jest coraz mniej obciążony materiałami rozpuszczonemi, niż poprzedni, a ostatni ług jest zupełnie świeży. W ten sposób każda z kadzi staje się po kolei gotowa do opróżnienia i gotowa do następnego ładowania. Fazy A i B, omówione powyżej następują po sobie kolejno bez przerwy. Opróżnianie odbywa się przez otwory czopowe 5 zapomocą strumienia wody pod ciśnieniem. Porwana papka zbiera się w kolektorze (rurze zbiorczej), który ją prowadzi do aparatów bielących, jeśli to jest potrzebne.

Do tego zespołu kadzi przyłączone są aparaty niezbędne do przygotowywania ługów i wody; aparaty te są następujące.

1. Szereg zbiorników dekantacyjnych 20 do oczyszczania wody. Sole wapniowców strąca się na zimno zapomocą bardzo

małej ilości wodorotlenku sodowego (około 0,1% ciężaru cieczy).

2. Zbiorniki rozdzielcze 23 do wody, w których zbiera się woda, zdekantowana przez przewody 22. Aparat rozdzielczy 24 przesyła wodę do kadzi przez przewody 14.

3. Zbiornik rozdzielczy 25 do roztworu ługu sodowego, do którego doprowadza się oczyszczoną wodę i określoną ilość wodorotlenku sodowego przez przewód 22. Aparat rozdzielczy 26 połączony jest z poprzednim zbiornikiem rozdzielczym 24 i doprowadza do przewodów 15 z całą dokładnością niezbędną objętość roztworu alkalicznego, odpowiadającą ciężarowi materiału, przeznaczonego do obróbki. Ilość wprowadzonego w ten sposób wodorotlenku sodowego wynosi 12 — 15% ciężaru materiałów mało drzewiastych.

Urządzenie do ługowania służy do tego:

1. żeby przez materiał przeznaczony do obróbki pod ciśnieniem przewyższającym 1 atm albo na wolnym powietrzu kolejno przechodziły zależnie od rodzaju tego materiału

a. ługi czarne bardzo obciążone substancjami organicznymi i ubogie w czynny wodorotlenek sodowy,

b. ługi, w których zawartość czynnego wodorotlenku sodowego wzrasta, a zawartość substancji organicznych się obniża,

c. ługi sodowe czyste i rozcieńczone,

d. oczyszczana woda, pozbawiona wodorotlenku sodowego,

dzięki temu materiał całkowicie obrobiony wychodzi z tej samej kadzi, do której został początkowo wprowadzony, nie podlegając przenoszeniu ani żadnym działaniom mechanicznym podczas obróbki,

2. żeby nie mieć żadnej straty ługu skutkiem wymywania, ponieważ roztwory alkaliczne są całkowicie wypierane a następnie stosowane w następnych kadziach,

3. żeby czarne ługi, które przeszły ko-

lejno przez wszystkie kadzie, były bogate w substancje organiczne i zawierały cały wodorotlenek, biorący udział w procesie; wyciąg suchy z tych ługów dosięga 25 do 30%.

Sposób według wynalazku wykazuje następujące zalety:

1. otrzymuje się celulozę bardzo jasną, którą bez bielenia można stosować do wyrobu zwykłego papieru,

2. wydajność zwiększa się prawie o 10% w porównaniu z wydajnością zwykłych sposobów,

3. zmniejsza się zużycie wodorotlenku sodowego i pary,

4. otrzymuje się bardzo stężone ługi czarne, zawierające cały wodorotlenek sodowy, użyty do obróbki, oraz wszystkie substancje organiczne rozpuszczone; odzyskiwanie wodorotlenku odbywa się więc w warunkach bardzo ekonomicznych.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania celulozy z roślin i odpadków drzewnych, znamieny tem, że materiały, przeznaczone do obróbki, poddaje się kolejnemu działaniu gorących ługów sodowych, przeznaczonych do usunięcia zeń substancji niecelulozowych, najprzód działając ługami czarnymi, bardzo bogatymi w substancje organiczne i bardzo słabo alkalicznymi, zaś następnie ługami, zawierającymi coraz mniej substancji organicznych, a coraz więcej wodorotlenku sodowego, i ostatecznie obrabia się celulozę zapomocą zupełnie bezbarwnego roztworu, przyczem obróbkę prowadzi się pod ciśnieniem atmosferycznym, jeżeli się przerabia rośliny takie, jak słoma, alfa i t. d., lub w naczyniu zamkniętem, jeżeli obrabia się drzewo.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że temperaturę użytych ługów zmienia się zależnie od rodzaju obrabianych materiałów i wynosi ona 70—95°C przy obróbce

na wolnem powietrzu roślin mało drzewiastych.

3. Urządzenie do wykonywania sposobu według zastrz. 1, znamienne tem, że składa się z szeregu aparatów, z których każdy zawiera otwartą kadź lub zamknięty autoklaw o dodatkowem dziurkowaniem dnie, przepuszczającym jedynie ciecz, pompę, wprawiającą ługi w obieg, ogrzewacz,

przez który przepływa ług po wyjściu z autoklawu i przyrząd do wprawiania ługu w obieg w celu usunięcia go lub przesłania do następnej kadzi lub do odprowadzenia go do kadzi, z której ług ten wychodzi.

Procédés Navarre.

Zastępca: I. Myszczyński,
rzecznik patentowy.

