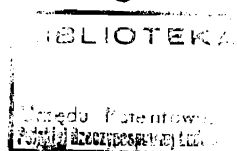


URZĄD PATENTOWY



C102 5/10



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 27515.

Kl. 10 b, 16/05.

Norsk Hydro - Elektrisk Kvaelfakteselskab
(Oslo, Norwegia).

C102 5/10

**Sposób przeprowadzania odpadkowego celulozowego ługu siarczynowego
w postać o dużej lepkości albo w postać stałą.**

Zgłoszono 17 lutego 1937 r.

Udzielono 29 października 1938 r.

Pierwszeństwo: 7 lipca 1936 r. dla zastrz. 1—5; 9 lipca 1936 r. dla zastrz. 6—7 (Norwegia).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu przeprowadzania odpadkowych celulozowych ługów siarczynowych w postać bardzo lepką albo w postać stałą w celu umożliwienia dalszej jej przeróbki np. na paliwo stałe.

Odpadkowy ług siarczynowy należy, w celu umożliwienia użytkowania go, odparować w mniejszym lub większym stopniu. Okazało się, że zagęszczanie takich ługów do większych stężeń (powyżej 55% substancji suchej) następuje z trudnością, gdyż stężony ług zarówno podczas odparowywa-

nia, jak i później podczas skoksowywania go wykazuje wyraźną skłonność do sklejan się i wydzielania pęcherzy.

Sposób według wynalazku niniejszego ma na celu usunięcie tych niedogodności.

Sposób według wynalazku polega na tym, że ług siarczynowy, odparowany do zawartości substancji suchej wynoszącej co najmniej 40%, a korzystnie 50 — 55%, poddaje się przez pewien czas działaniu ciepła w podwyższonej temperaturze i działaniu podwyższonego ciśnienia przez ogrzewanie go w autoklawie powyżej 100°C.

Skutkiem takiej obróbki jest zwiększenie lepkości ługu bez utraty dostrzegalnych ilości wody. Jeżeli ogrzewanie to trwa dostatecznie długo, to ług może przybrać postać pasty, a nawet postać stałą.

Sposób niniejszy można stosować do ługu odpadkowego dowolnego pochodzenia, otrzymywanego np. podczas zwykłego procesu przy użyciu dwusiarczynu wapniowego, jak również podczas procesu stosującego dwusiarczyn amonowy (Cross - Engelstad i podobne procesy).

Jeżeli np. 55%-owy odpadkowy ług dwusiarczyno-amonowy ogrzewa się w autoklawie przez 2 dni w temperaturze około 110°C, to ług ten przekształca się w stałą elastyczną i ciemno zabarwioną masę, która podczas tej obróbki nie straciła nic wody. Masa ta schnie szybko i łatwo na powietrzu tworząc materiał o szklistym wyglądzie powierzchni złomu, przy czym materiał ten podczas ogrzewania i koksowania nie skleja się ani nie tworzy pęcherzy.

Doświadczenia wykazały, że im wyższą stosuje się temperaturę, tym krótszego czasu trzeba na przekształcenie ługu w postać stałą, jeżeli jego stężenie wynosi 45%, a korzystnie jeszcze więcej. Przy mniejszym stężeniu nie otrzymuje się materiału stałego bez jednoczesnego stosowania bardzo wysokich temperatur, jednakże i tu lepkość znacznie wzrasta. Przy stężeniach od 50 — 55% materiału stałego można ług przeprowadzić w postać stałą przez ogrzewanie go w różnych temperaturach powyżej 100°C, np. około 110°C do 180°C. Osiąga się przy tym taki sam skutek podczas ogrzewania w temperaturze 155°C w ciągu 1 godziny, jak podczas ogrzewania w temperaturze 110°C w ciągu około 2 dni. Do ługu przed obróbką można dodawać materiału mniej lub bardziej odwodnionego z poprzednich ładunków. Można w ten sposób skrócić czas obróbki. Ług o 50%-wej zawartości substancji suchej zestalił się np. po ogrzewaniu w temperaturze 110°C w ciągu więcej niż

2 dni. Z dodatkiem 25 części materiału odwodnionego na 100 części ługu ten sam ług przy takiej samej obróbce zestalił się w ciągu około 20 godzin.

Jeżeli odpadkowy ług siarczynowy, potraktowany sposobem według wynalazku niniejszego, podda się skoksowaniu, to okazuje się, że koksowanie, praktycznie biorąc, zachodzi bez zwiększenia objętości masy, podczas gdy koksowanie ługu nie obrobionego wstępnie jest bardzo uciążliwe wskutek znacznego tworzenia się pęcherzy i wynikającego stąd wzrostu objętości (aż do kilkuset %).

Przeprowadzanie części zawartości substancji suchej odpadkowego ługu siarczynowego w postać stałą (wytwarzanie tak zwanego „węgla siarczynowego” sposobem Strehlenerta) jest już znane. W procesie tym postępowano w ten sposób, że odpadkowy ług siarczynowy ogrzewano w temperaturze 200 — 210°C pod ciśnieniem przy jednoczesnym utlenianiu ługu, przy czym następował całkowity rozkład kwasu ligno-sulfonowego. Prócz tego w procesie tym tylko część zawartości substancji suchej ługu przechodziła w stan stały. Podano np., że z ługu o zawartości 11,6% substancji suchej podczas powyższej obróbki w ciągu 35 minut powstawał strącony osad w ilości 60,9 g na litr ługu, to znaczy, że tylko nieco więcej niż 50% całkowitej zawartości substancji suchej przeprowadzano w postać stałą.

W przeciwieństwie do tego znanego sposobu według wynalazku niniejszego postępuje się w ten sposób, iż temperaturę utrzymuje się tak niską, że w ogóle nie może nastąpić znaczniejszy rozkład kwasu ligno-sulfonowego. Korzystnie pracuje się w temperaturach od około 110°C do około 155°C. Przy dostatecznie długo trwałym ogrzewaniu całej ilości ługu można albo całkowitą zawartość substancji suchej przeprowadzić w postać stałą, albo też przy zastosowaniu ługu mniej stężonego prze-

przewodząc go w masę mniej lub bardziej plastyczną.

Podczas obróbki odpadkowych ługów celulozowych z procesu stosującego dwusiarczyny amonu (procesu Cross-Engelstada oraz procesów pokrewnych) sposobem według wynalazku niniejszego okazało się celowym poddawanie koksowaniu mniej lub bardziej stałego i (korzystnie) wysuszonego produktu z ługu odpadkowego, przy czym koksowanie polega na ogrzewaniu tego produktu w retorcie z doprowadzaniem gazu obojętnego, powietrza albo pary wodnej.

W ten sposób otrzymuje się paliwo stałe, zawierające mniej siarki niż materiał wyjściowy, przy czym jednocześnie, biorąc praktycznie, cały amoniak z ługu odpadkowego oraz znaczna część kwasu siarkawego mogą być zregenerowane i ponownie zastosowane przy wytwarzaniu ługu przeznaczonego do przeróbki.

Przykład. Ług siarczynowy z procesu Cross-Engelstada, zawierający 50% substancji suchej, traktowano najpierw w ciągu godziny w temperaturze 155°C w autoklawie w wyżej opisany sposób, przy czym otrzymano produkt stały. Stałą masę wysuszono następnie w ciągu nocy na powietrzu i rozdrobniono na ziarna odpowiedniej wielkości. Analiza wykazała w masie 82% substancji suchej i 5,5% siarki, co odpowiada 6,7% w stosunku do substancji suchej.

Próbki rozdrobnionej masy ogrzewano w retorcie w ciągu 15 — 30 minut albo nieco dłużej w różnych temperaturach od 200 do 470°C, przy czym w celu ułatwienia odprowadzania gazów przepuszczano przez masę od dołu do góry nieco azotu. W poszczególnych doświadczeniach stosowano zamiast azotu powietrze, nasycone parą wodną w temperaturze 75°C. Odlociny odprowadzono do wody, którą poddano następnie analizie. Koks pozostały w retorcie również zanalizowano.

Doświadczenia wykazały, że podczas półgodzinnego ogrzewania masy rozdrobnionej w atmosferze azotu w temperaturach 270 — 370°C można było zregenerować powyżej 70% kwasu siarkawego i 95 — 99% amoniaku, a w temperaturze 600 — 800°C nawet 70 — 83% kwasu siarkawego i 99 — 99,7% amoniaku. Przy wykonywaniu tych doświadczeń z wprowadzaniem pewnej ilości powietrza zamiast azotu, przy czym część masy uległa spalaniu, wytwarzając ciepło potrzebne do odgazowania, okazało się, że po ogrzewaniu przez pół godziny w temperaturze 270 — 370°C zregenerowano 70 — 75% kwasu siarkawego i 99 — 99,5% amoniaku.

Podczas ogrzewania masy rozdrobnionej ulotniły się oprócz kwasu siarkawego i amoniaku również inne składniki, tak iż strata na wadze stałej masy stała się większa, niż suma ciężarów odpędzonego kwasu siarkawego i amoniaku. Strata na wadze wskutek spalania się części masy podczas wprowadzania powietrza wzrasta stosunkowo wraz ze wzrostem temperatury. W atmosferze azotu strata ta wynosiła 19% po półgodzinnym ogrzewaniu w temperaturze 200°C i wzrastała wraz ze wzrostem temperatury aż do 40% w temperaturze 370°C i powyżej 50% — w temperaturze 600 — 800°C. Podczas doprowadzania powietrza strata na wadze począwszy od 20% w temperaturze 200°C wzrosła do 70% w temperaturze 370°C. Wskutek tej straty na wadze masy koks pozostający w retorcie zawierał zwykle około 4% siarki.

Jak wynika z powyższego przykładu, można odzyskać powyższym sposobem, biorąc praktycznie, całkowitą ilość amoniaku i przeważną część kwasu siarkawego, zawartych w ługu.

Celowo postępuje się w ten sposób, że roztwór siarczyny amonowego, powstający z odpędzonego amoniaku i kwasu siarkawego, stosuje się jako ciecz chłonna kwas siarkawy, np. w wieży kwasowej. Skoro

ciecz ta osiągnie żądaną zawartość kwasu siarkawego (i amoniaku), staje się gotowa do użytku jako świeży ług.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób przeprowadzania odpadkowego celulozowego ługu siarczynowego w postać o dużej lepkości albo w postać stałą przez ogrzewanie go pod ciśnieniem w temperaturach powyżej 100°C , znamienne tym, że stosuje się ług odpadkowy o zawartości co najmniej 40%, a korzystnie 50 — 60% substancji suchej.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienne tym, że ług siarczynowy ogrzewa się w temperaturach między 105°C i 180°C .

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamienne tym, że otrzymaną pastowatą lub stałą masę poddaje się suszeniu.

4. Odmiana sposobu według zastrz. 1, 3, znamienne tym, że do ługu siarczyno-

wego, który ma być poddany ogrzewaniu pod ciśnieniem, doprowadza się materiał mniej lub bardziej odwodniony z poprzednich zabiegów.

5. Sposób według zastrz. 1 — 4, znamienne tym, że otrzymaną masę pastowatą albo stałą poddaje się procesowi koksowania.

6. Sposób według zastrz. 5, znamienne tym, że do masy pastowatej lub stałej doprowadza się podczas koksowania azot albo parę wodną.

7. Sposób według zastrz. 5 i 6, znamienne tym, że do masy pastowatej lub stałej doprowadza się podczas koksowania nieco powietrza.

Norsk Hydro - Elektrisk
Kvaelfabrikationselskab.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy

PLIOTER