

URZĄD PATENTOWY w WARSZAWIE OPIS PATENTOWY

Nr 31927

Kl. 55 b, 3/10

Norsk Hydro-Elektrisk Kvaelfabrik, Oslo

D21c 11/02
Sposób obróbki odpadkowego ługu siarczynowego

Zgłoszono 17 sierpnia 1939

Udzielono 17 czerwca 1943

Pierwszeństwo: 23 sierpnia 1938 (Norwegia)

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu obróbki ługu odpadkowego, otrzymywanego przy gotowaniu materiału drzewnego w roztworach siarczynowych wapnia, sodu lub amonu. Po oczyszczeniu ługu sposobem według wynalazku nadaje się on do dalszej przeróbki, np. do wytwarzania substancji organicznych o właściwościach permutytu (organolitów), garbników albo do przeprowadzania w stan stały zawarty w nim substancji organicznych.

Sposób wykonywa się przeprowadzając ług odpadkowy przez warstwę zawierającego wodór wymiennika kationu, zdolnego do wymiany jonu wodorowego. W dalszym ciągu opisu substancja, posiadająca taką właściwość, będzie nazywana „kwaśnym wymiennikiem kationu”.

Wykryto, że kwaśne wymienniki kationu, zwłaszcza utworzone z samego ługu odpadkowego, mogą z łatwością wiązać z ługu odpadkowego większą część zasad takich, jak wapno, ług sodowy, amoniak, oddając mu jony wodorowe, dzięki czemu ług ten staje się bardziej kwaśny, niż był pierwotnie. Normalny ług wykazuje np. $p_H = 2,5-3$, natomiast ług, potraktowany odpowiednio wymiennikiem kationu, wykazuje p_H niższe niż 1.

Ług, obrobiony w ten sposób, można np. zobojętniać amoniakiem aż do odpowiedniego p_H , a następnie obrabiać dalej w celu otrzymania produktu o właściwościach garbnika. Produkt ten daje bardzo mało popiołu i wykazuje czystość, nieosiągalną dotychczas przy otrzymywaniu od-

powiednich produktów, wytwarzanych z odpadkowego ługu siarczynowego.

Ług odpadkowy, oczyszczony w opisanym sposobie, może być również użyty do wytwarzania wymiennika kationu przez odparowywanie do sucha, a następnie można go poddawać długotrwałemu ogrzewaniu w stosunkowo niskiej temperaturze, nie przekraczającej 130°C.

Suszenie może być dokonywane w próżni. Po wysuszeniu przeważna część substancji jest nierozpuszczalna w wodzie. Po wygotowaniu w wodzie, przy czym do roztworu przechodzą węglowodory, pozostaje substancja, która może łatwo wiązać zasady z surowego ługu odpadkowego i może oddawać te zasady, jeśli zostanie potraktowana rozcieńczonym kwasem siarkawym albo innymi rozcieńczonymi kwasami.

A zatem za pomocą tych wymienników kationów można w fabryce celulozy odzyskiwać zasady z ługu.

Wiadomo już, że ług odpadkowy, otrzymywany przy wytwarzaniu celulozy siarczynowej, można przeprowadzać w stan stały przez odparowywanie i ogrzewanie pod ciśnieniem. Dalej wiadomo, że przez dodawanie kwasu i ogrzewanie pod ciśnieniem można strącać zeń substancje organiczne. Zabiegi te, a zwłaszcza ostatni z nich, są bardzo kosztowne ze względu na konieczność odparowywania oraz ze względu na ilość potrzebnego do tego czasu. Ług odpadkowy, oczyszczony sposobem według wynalazku i wykazujący p_H równe 1 lub mniejsze, można przekształcić w postać stałą bez uprzedniego odparowywania albo też można go rozłożyć w taki sposób, iż praktycznie biorąc wszystkie substancje organiczne ulegają strąceniu, po czym można je oddzielić przez sączenie, otrzymując ciecz kwaśną i bezbarwną, którą można odprowadzać do kanału ściekowego. Oddzielony materiał stały, najlepiej po wysuszeniu, można stosować

jako opał albo jako środek nawozowy. Można go również stosować jako surowiec do wytwarzania węgla chłonnego, węgla elektrodowego i koksu, prawie zupełnie nie dającego popiołu..

Cukry fermentujące, zawarte w ługu, zaleca się odzyskiwać przez fermentację w celu wytwarzania alkoholu albo w celu wytwarzania paszy zawierającej białka, gdyż w przeciwnym razie te substancje cukrowe zostałyby stracone. Taką obróbkę fermentacyjną wykonywa się przed obróbką kwaśnym wymiennikiem kationów. Poniżej podaje się kilka przykładów wykonywania sposobu zarówno jeśli chodzi o oczyszczanie, jak i o dalszą obróbkę oczyszczonego roztworu.

Przykład I. 390 cm³ ługu odpadkowego, otrzymywanego przy stosowaniu kwaśnego siarczynu amonowego sposobem Gross-Engelstada i zawierającego w 100 cm³ 11,5 g suchego materiału oraz 0,59 g NH_3 , przepuszczono przez 100 g wymiennika kationu, wytworzonego tak, jak podano w przykładzie II. Ług odpadkowy, pierwotnie wprowadzony (100 cm³), zawierał 0,00136 g NH_3 (100 cm³) oraz wykazywał p_H mniejsze niż 1; druga frakcja (100 cm³) zawierała 0,0034, trzecia frakcja (100 cm³) — 0,041, a czwarta frakcja (90 cm³) — 0,256 g NH_3 (100 cm³). Trzeciej z tych frakcji można było użyć bezpośrednio, jako materiału do wytwarzania kwaśnych wymienników kationów. Można ją było również ogrzewać pod ciśnieniem w celu strącenia substancji organicznych.

Czwartą frakcję można całkowicie uwolnić od amoniaku przez obróbkę świeżo wytworzonym kwaśnym wymiennikiem kationu i można ją następnie zużytkować tak, jak trzy pierwsze frakcje.

Po przemyciu wymiennika kationu wodą zastąpiono zawarty w nim amoniak wodorem przez potraktowanie wodą z dwutlenkiem siarki o zawartości SO_2 wyno-

szącej 3,6%. Okazało się, że przy dostatecznym nadmiarze wody zawierającej SO_2 udaje się odzyskać praktycznie biorąc cały amoniak, zawarty w roztworze, jako dwusiarczyn amonowy.

Należy zaznaczyć, że jeśli roztwory mają jednakowe aniony (jon siarczynowy lub dwusiarczynowy), to przemycanie czystą wodą pomiędzy stosowaniem obu roztworów jest zbyteczne.

Przykład II. W celu wytworzenia kwaśnego wymiennika kationu 2 litry amoniakalnego odpadkowego ługu siarczynowego, pozbawionego zawartej w nim zasady przez obróbkę kwaśnym wymiennikiem kationu, odparowano do sucha i ogrzewano dalej w ciągu 4—6 godzin w temperaturze 105—110°C. Wytworzoną substancję stałą rozdrobniono i wygotowano w wodzie, przy czym cukier i podobne substancje uległy rozpuszczeniu oraz powstał wymiennik zasady, którego skuteczność wynosi 116 mekv/g.

Przykład III. 1,6 l ługu odpadkowego o zawartości zasad, obniżonej przez obróbkę kwaśnym wymiennikiem kationu do 0,0034 g amoniaku w 100 cm³ ogrzewano w autoklawie w temperaturze 180—200°C w ciągu pół godziny. Otrzymano 830 cm³ bezbarwnego przesącza oraz 112 g absolutnie suchego materiału, co odpowiada 70 kg/m³ ługu odpadkowego i co stanowi 85% suchego materiału, zawartego w ługu odpadkowym.

Jeżeli stosuje się niższą temperaturę, to zabieg trwa dłużej, w wyższej zaś temperaturze, np. 220—230°C, można go skończyć w krótszym czasie.

Przy ogrzewaniu pod ciśnieniem zawartość SO_2 z cieczy odpadkowej można odzyskać wypuszczając ten gaz u góry autoklawu.

Kwaśną ciecz pozostałą po ogrzewaniu pod ciśnieniem można zużytkować do regeneracji organolitu, który wiązał zasady. Jeżeli pożądana jest obróbka pod ciśnie-

niem ługu odpadkowego, nie potraktowanego kwaśnym wymiennikiem kationu i wymagającego dodatku kwasu, to okazuje się, że strącanie substancji organicznej wymaga bardzo długiego czasu. Reakcja w tym przypadku przebiega w ciągu mniej więcej 2 godzin.

Okazało się, że przy reakcji strącania jest rzeczą obojętną, czy użyty roztwór został wytworzony przez permutyzację ługu odpadkowego, otrzymanego po obróbce materiału drzewnego roztworem dwusiarczyny sodowego, potasowego, czy też amonowego. Wszystkie te ługi odpadkowe, po usunięciu z nich zasady za pomocą kwaśnego wymiennika kationu, są praktycznie biorąc identyczne.

Przykład IV. Ług odpadkowy, otrzymany przy obróbce materiału drzewnego dwusiarczynem sodowym albo wapniowym, obrabia się kwaśnym wymiennikiem kationu, po czym dodaje się ilość amoniaku odpowiadającą ilości usuwanych zasad.

Do obróbki tej można stosować również wymiennik kationu, zawierający wymienialne jony amonowe, przy czym zawartość wyżej wspomnianych zasad w tym ługu odpadkowym zostaje zastąpiona amoniakiem bez konieczności późniejszego dodawania amoniaku.

Następnie ciecz odparowuje się, aby otrzymać gęsty wyciąg albo substancję stałą, którą można przerobić na proszek, przy czym wyciąg albo proszek należy do typu otrzymywanych w procesie stosującym ług odpadkowy po kwaśnym siarczynie amonowym, to znaczy, że zawiera on mało popiołu, a dzięki zawartości azotu jest bardzo odpowiedni jako garbnik.

Wszystkie te zabiegi można wykonywać w temperaturach zwykłych albo wyższych. W ostatnio podanym przypadku do oczyszczania ługu i do wytwarzania garbników (przykład I i IV) można stosować bezpośrednio gorący odpadkowy ług siar-

czynowy (o temperaturze 60—70°, a nawet 90°C).

Jak wynika z powyższego opisu, sposób według wynalazku pozwala na całkowite zużytkowywanie odpadkowego ługu siarczynowego z fabryk celulozy siarczynowej, a jednocześnie sposób ten umożliwia odzyskiwanie zasad, ponieważ wymiennik kationu, nasycony zasadami, traktuje się rozcieńczonym kwasem siarkowym, który zastępuje jego zasady jonami wodorowymi, po czym roztwór stosuje się do obróbki materiału drzewnego, a kwaśny wymiennik kationu może ponownie wiązać zasady ługu odpadkowego.

Fakt, że wymiennik kationu można wytwarzać w urządzeniu do gotowania miazgi drzewnej, czyni sposób według wynalazku łatwym do zastosowania w przemyśle.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób obróbki odpadkowego ługu siarczynowego, znamieny tym, że odpadkowy ług siarczynowy po uprzednim usunięciu zawartych w nim cukrów za pomocą fermentacji albo bez usuwania cukrów obrabia się kwaśnym wymiennikiem kationu (organolitem) w celu uwolnienia go od większej części zawartych w nim zasad.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że użyty wymiennik kationu (organolit) regeneruje się przez potraktowanie wodnym roztworem SO_2 , przy czym powstaje kwaśny roztwór dwusiarczynu, którego można używać do obróbki miazgi drzewnej.

3. Sposób według zastrz. 3, znamieny

tym, że ług odpadkowy, potraktowany organolitem, ogrzewa się pod ciśnieniem bez uprzedniego odparowywania, przy czym główna część substancji organicznej strąca się w postaci stałej, która następnie zostaje oddzielona od cieczy.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamieny tym, że zawartość SO_2 z ługu odzyskuje się wypuszczając gaz wywiązany podczas ogrzewania pod ciśnieniem.

5. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do obróbki odpadkowego ługu zawierającego wapń albo sól, znamieny tym, że ług odpadkowy traktuje się wymiennikiem kationu, zawierającym wymienialne jony amonowe (np. organolitem) i potraktowanym uprzednio roztworem amoniaku albo soli amonowej, przy czym zawartość wyżej wspomnianych zasad w ługu odpadkowym zostaje zastąpiona amoniakiem.

6. Sposób według zastrz. 1, w zastosowaniu do obróbki ługu odpadkowego, zawierającego zasady różne od amoniaku, znamieny tym, że ług odpadkowy, pozabawiony swych zasad przez potraktowanie organolitem, przekształca się w amoniakalny ług odpadkowy przez traktowanie amoniakiem.

7. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że do obróbki siarczynowego ługu odpadkowego stosuje się kwaśny wymiennik kationu, wytworzony z siarczynowego ługu odpadkowego, uwolnionego od zawartych w nim zasad.

Norsk Hydro - Elektrisk
Kvaelfaktieselskab
Zastępca: M. Skrzypkowski
rzecznik patentowy