

Warszawa, 16 marca 1938 r.

URZĄD PATENTOWY



D21C 11/00

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26045.

Kl. 55 b, 1/01.

Albert Elias Nielsen
(Oslo, Norwegia).

**Sposób sodowy, siarczanowy lub siarczynowy gotowania miazgi
drzewnej przy częściowym regenerowaniu ługów odpadkowych.**

Zgłoszono 8 lipca 1936 r.

Udzielono 31 grudnia 1937 r.

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobu regenerowania ługów przy gotowaniu miazgi drzewnej.

Regeneracja ługów według wynalazku niniejszego może być stosowana przy gotowaniu miazgi drzewnej sposobem sodowym, siarczanowym lub siarczynowym, szczególnie jednak nadaje się do zastosowania przy przeprowadzaniu sposobu siarczynowego.

Zużytkowanie ługu odpadkowego przy gotowaniu miazgi drzewnej jest zagadnieniem trudnym z tego względu, że ług ten zawiera bardzo wielką stosunkowo ilość wody, a wydzielanie składników czynnych, np. sody i soli wapniowych, z materiałów drzewnikowych, wyługowanych z drzewa, jest trudne i kosztowne, gdyż wymaga odparowania

wywiania rozcieńczonych cieczy. Z drugiej strony wylewanie tych ługów do rzek powoduje zatrucie wody rzecznej, wobec czego przeważnie jest zabronione obecnie.

Ług, używany do gotowania miazgi sposobem siarczanowym, zawiera głównie wodorotlenek sodowy z różnymi ilościami siarczynu sodowego, węglanu sodowego i siarczanu sodowego, a stężenie tego ługu wynosi zazwyczaj mniej więcej 19°Bé w temperaturze 60°C. Po użyciu, dzięki wodzie zawartej w wiórach drzewnych, ług posiada stężenie wynoszące tylko mniej więcej 14°Bé w temperaturze 90°C i zawiera około 820 kg wody oraz około 292 kg stałych substancji w 1 m³. Regeneracja takiego ługu polega zwykle na odparowywaniu go do

stężenia 30 — 33°Bé w temperaturze 90°C, np. w wyparnicach wielokrotnych, i wreszcie w tak zwanych wyparnicach tarczowych i piecach obrotowych, aż do otrzymania gęstej brzezki, którą po dodaniu sproszkowanego siarczanu sodowego praży się w piecach w celu spalania substancji organicznych. W tym zabiegu część siarczanów odtlenia się na siarczyny, a roztopiony produkt ostateczny, zawierający węglan sodowy, siarczyn sodowy i siarczan sodowy, po rozpuszczeniu w wodzie ługuje się przy pomocy wapna palonego w celu odzyskania pierwotnego ługu. Ciepło, wywiązujące się przy spalaniu substancji organicznej, wykorzystuje się zazwyczaj do wytwarzania pary potrzebnej do przeprowadzania tego zabiegu.

Przy przeprowadzaniu sposobu siarczynowego stosuje się zazwyczaj dwusiarczyn sodu lub wapnia łącznie z dwutlenkiem siarki, przy czym stężenie ługu na początku wynosi mniej więcej 5°Bé w temperaturze 20°C. Ług zawiera na ogół około 5% dwutlenku siarki, z którego tylko mniej więcej 1% znajduje się w stanie związanym, a w przypadku dwusiarczynu sodowego stężenie wapna wynosi około 0,875%.

Odzyskiwanie składników czynnych z ługu zawierającego dwusiarczyn wapnia wymaga znacznego stężenia ługu, co nie jest opłacalne, a wapno utrudnia stężenie. Powierzchnie grzejne wyparnic pokrywają się jednosiarczynem wapnia i krzemianem wapnia tak, iż oprócz kosztownego odparowywania ługu z siarczynem wapnia są znacznie trudniejsze do regeneracji.

Sposób według wynalazku niniejszego polega na jak największym możliwym stężeniu ługu podczas gotowania miazgi drzewnej sposobem sodowym, siarczanowym lub siarczynowym, przy czym sposób ten jest ekonomiczny i nie naraża na opisaną powyżej trudność.

Według niniejszego wynalazku sodowy, siarczanowy lub siarczynowy sposób goto-

wania miazgi, przy którym odbywa się regeneracja i ponowne użytkowanie ługów z poprzednich obróbek, jest znamieny tym, że ługi najpierw odparowuje się a następnie uzupełnia się ilości składników czynnych do wartości w przybliżeniu tej samej, co w ługu pierwotnym (np. przez dodanie zasady i swobodnego dwutlenku siarki w sposobie siarczynowym), przy czym odparowywanie doprowadza się najlepiej do tego stopnia, że po dodaniu składników czynnych stężenie tych składników w roztworze jest zasadniczo takie samo, jak w roztworze pierwotnym. Odnowione w ten sposób ługi, zawierające drzewnikowe składniki drzewa z poprzedniego gotowania, zostają użyte z powrotem do gotowania miazgi.

Ługi po wytrawieniu mogą być według wynalazku ustawicznie odnawiane przez odparowywanie i ponowne uzupełnianie ilości składników działających, po czym mogą być używane ponownie, dopóki stężenie składników drzewnikowych jest wystarczające, aby umożliwić ekonomiczne stosowanie cieczy do innych celów (np. do wyprażania i odzyskiwania rozpuszczonych soli), po czym część takiej cieczy zostaje usunięta z obiegu, a pozostała część zostaje zregenerowana.

Przy przeprowadzaniu sposobu, w którym stosuje się siarczyn wapnia, składniki czynne mogą być dodawane przez przepuszczanie gazowego dwutlenku siarki przez ług i wprowadzanie doń wapna (np. w postaci stężonego mleka wapiennego). Ilość dwutlenku siarki i wapna, dodanych w ten sposób, dobiera się najlepiej tak, aby zachodziło jak najdokładniejsze uzupełnienie tych ilości siarki i wapnia, które wstąpiły w związek z materiałem drzewnikowym tworząc sól wapniową kwasu ligno-sulfonowego, która jest rozpuszczalna w cieczy. W wyniku wciąż powtarzanego odnawiania w sposób opisany wyżej ługu wytrawiającego ciężar właściwy ługu stale

wzrasta. Gdy ług posiada ciężar właściwy odpowiadający mniej więcej 25°Bé w temperaturze 90°C , to wytrawianie odbywa się przy mniejszym pobieraniu ciepła, a ług, w ten sposób otrzymany, ma stężenie odpowiednie do wspomnianego wyżej usuwania części cieczy.

Mniejsza, usunięta część ługu może być przepuszczona do urządzenia regenerującego, które w przypadku użycia ługów siarczynowych jest podobne do urządzenia, stosowanego przy przeprowadzeniu sposobu sodowego, z tą różnicą, że przy użyciu siarczynu wapnia ług przy odparowywaniu daje osad stały (czarny popiół) zamiast materiału stopionego. Czarny popiół praży się, a sole zawarte w nim odzyskuje się znanymi sposobami.

Większa część stężonego ługu zostaje jednak użyta do dalszego gotowania miazgi po dodaniu koniecznej ilości gazowego dwutlenku siarki i wapna, które może być dodane bądź do całej ilości cieczy, używanej w ten sposób ponownie, bądź też połowa cieczy odpadkowej może być najpierw zmieszana z nowymi wiórkami w warniku, a do drugiej połowy dodaje się dwutlenku siarki i wapna przed wprowadzeniem jej do warnika.

Wynalazek jest opisany poniżej bardziej szczegółowo w odniesieniu do przypadku użycia dwusiarczynu wapnia, jako składnika czynnego.

Przy rozpoczynaniu gotowania miazgi do warnika z mlekiem wapiennym wprowadza się od samego początku zwykły roztwór dwusiarczynu wapnia o stężeniu 5°Bé w temperaturze 20°C , zawierający dwusiarczyn wapnia i wolny dwutlenek siarki. Po każdym gotowaniu ług stężeja się w specjalnie wysokoprężnych wyparnikach wraz z wypłuczynami z rozdzielników lub warników. Para otrzymana w tym okresie zabiegu zostaje użyta do pośredniego lub bezpośredniego podgrzewania ługu.

Gdy po kilku wytrawianiach ług zawie-

ra pożądane stężenie materiałów stałych, np. 500 g suchych materiałów stałych na litr ługu przy stężeniu 28°Bé i 15°C , to trzeba tylko utrzymać takie stężenie od jednego gotowania do drugiego. Przyjawszy, że zawartość wody w wiórach drzewnych wynosi mniej więcej 40%, należy odparować tonnę wody na tonnę miazgi z ługu, który zawiera jeszcze wypłuczyny. Tak stężony ług przepuszcza się najpierw do naczynia zbiorczego. Jedna część tej cieczy przeprowadza się do urządzenia do regenerowania składników czynnych, drugą część wprowadza się do następnego z kolei warnika wypełnionego wiórami drzewnymi.

Stężanie ługu można przeprowadzać w urządzeniu przedstawionym schematycznie na rysunku. Miazgę i ług przeprowadza się z jednego z warników *I*, *II* lub *III* do rozdzielacza 1. Ług wypłukuje się z miazgi najpierw słabym ługiem, doprowadzanym przewodem 2 z poprzedniego warnika, a następnie gorącą wodą, doprowadzaną przewodem 3. Stężony ług otrzymany po wypłukaniu przetłacza się do zbiornika ługowego 4, z którego odprowadza się go do wyparnic *C*, *D*₁ i *D*₂. Zamiast tego ług można przetłaczać przez podgrzewacz *B* do jednego z warników świeżo naładowanych. Cyframi 5 i 6 oznaczono pompy. Zazwyczaj ług przetłacza się do wyparnic i przepuszcza do zbiornika 7 stężonego ługu. Jeżeli, jak przedstawiono na rysunku, stosuje się wyparnicę wysokoprężną *C* połączoną z przewodem do pary 8 oraz z dwiema wyparnicami niskoprężnymi *D*₁ i *D*₂, to ług ze zbiornika 4 tłoczy się najpierw do wyparnicy wysokoprężnej *C*, a następnie do wyparnic niskoprężnych *D*₁ i *D*₂. Ług z wyparnicy niskoprężnej *D*₁ przechodzi przewodem 9 do wyparnicy *D*₂, a para z tej wyparnicy przechodzi przewodem 10 do sprężarki 11. Para odlotowa z wyparnicy *C* może być więc przepuszczana przez sprężarkę do zbiornika pary 12. Z tego zbiornika para wysokoprężna przechodzi do

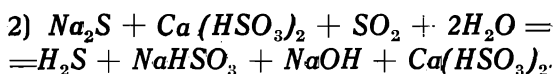
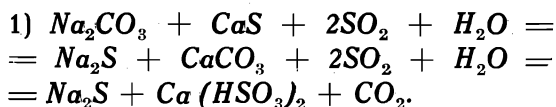
podgrzewacza *B* lub też para odlotowa z wyparnicy wysokoprężnej *C* zostaje użyta bez sprężania do pośredniego lub bezpośredniego podgrzewania łągu. Dzięki temu, że podgrzewanie łągu wymaga podwójnej ilości pary na tonnę miazgi, korzystne może być stężanie w wyparnicach *C*, *D*₁ i *D*₂ tej części cieczy odpadkowej, która jest przepuszczana ze zbiornika 7 przez przewód 13 do urządzenia regeneracyjnego, przy czym w tym przypadku ilość soli w tej części łągu, jaka osiada po stężeniu, wystarcza, aby całą masę skrzepła po ochłodzeniu. Para odlotowa z urządzenia do odzyskiwania soli może być użyta do ogrzewania podgrzewacza *B*, który może być również zasilany parą wysokoprężną przez przewód 14, przy czym piece obrotowe, stosowane zazwyczaj do przeprowadzania regeneracji, mogą być niepotrzebne, a ciepło gazów odlotowych zostaje wyzyskane w oszczędzaczu. Liczbą 15 oznaczono przewód prowadzący do oddziału kwasowego.

Zamiast roztworu dwusiarczynu wapnia można stosować, jako łąg roztwór dwusiarczynu sodowego lub roztwór mieszaniny dwusiarczynu sodu i wapnia.

Zaletę użycia soli sodowych do gotowania miazgi stanowi, że otrzymuje się włókna dobrej jakości, zato otrzymany materiał jest brunatny i wobec tego wymaga następnie bielienia. O ile natomiast stosuje się łąg zawierający sole wapniowe, to otrzymany materiał ma ładny kolor, lecz zato składniki drzewnikowe nie są całkowicie wyługowane. Stosując odpowiednie połączenie soli sodowych i wapniowych można otrzymać łąg, który łączy zalety obu soli i daje dobre włókna wybielone lub łatwo ulegające bielieniu.

Przebieg odzyskiwania soli z łągu odprowadzonego na bok zależy od temperatury, w jakiej odbywa się prażenie, tak samo, jak przy przeprowadzaniu sposobu siarczanowo-sodowego, przy czym siarczan sodowy przetwarza się przez prażenie z wę-

głem na siarczek sodowy Na_2S , a siarczan wapnia przetwarza się na siarczek wapnia CaS . W przypadku wytrawiania węglanem sodu (Na_2CO_3) siarczek wapnia zostaje przetworzony na siarczek sodowy i węglan wapnia ($CaCO_3$). Jeżeli do tej cieczy dodać gazowego SO_2 , to zachodzą następujące reakcje.



Należy zaznaczyć, że zamiast soli sodowych i wapniowych można stosować odpowiednie sole innych potasowców lub wapniowców, np. roztwór siarczynu amonowego łącznie z roztworem dwusiarczynu magnezowego. Sposób przeprowadza się tak samo, jak podano powyżej.

Oprócz względów oszczędnościowych użycie łągu po odparowaniu do sporządzania łągu wytrawiającego posiada inne zalety, spośród których można wymienić odzyskiwanie pewnych składników, np. żywicy, terpenów, alkoholu metylowego, cymenu i octanów, które ulegają destylacji wraz z parą. Stwierdzono przy pomocy dokładnych analiz, że przez odparowywanie łągu zawartość żywicy zostaje obniżona do mniej więcej 0,05%, co jest bardzo ważne przy wytwarzaniu bielonej miazgi z drzewa bez uprzedniego suszenia. Ponadto przy przeprowadzaniu sposobu siarczynowego tak samo, jak przy przeprowadzaniu sposobów sodowego i siarczanowego, postępując w sposób opisany wyżej można uniknąć zużycia paliwa przy wytwarzaniu pary niezbędnej do przeprowadzania sposobu, co łącznie z innymi zabiegami wymaga zużycia 800 — 1000 kg węgla na tonnę miazgi.

Poniżej podany jest przykład przeprowadzania sposobu według wynalazku w za-

stosowaniu do regeneracji i zużytkowania ługu odpadkowego.

Przykład. Po pewnej liczbie wytrawień i stężeń oraz ponownym zużytkowaniu ługu posiada on stężenie mniej więcej 28°Bé.

Wirnik posiada pojemność około 168 m³ i może zmieścić 13,5 tonn miazgi, a wióry, z których wytwarza się miazgę, zawierają 45% wody, przy czym otrzymuje się 148 m³ ługu, który zawiera wypłuczyny z rozdzielnika. Przed rozcieńczeniem wypłuczynami ług posiadał stężenie mniej więcej 24°Bé w temperaturze 70°C i ciężar właściwy 1,190. Po dodaniu wypłuczyn ciężar właściwy ługu zmniejszył się do 1,175. Z tego ługu odparowuje się 13,5 m³ wody, tak iż ciężar właściwy osiąga wartość 1,175 — 1,190. Z pozostałych 134,5 m³ ługu po stężeniu przeznaczają się 110 m³ na przygotowanie nowego ługu wytrawiającego, a pozostałe 24,5 m³ mogą być wycofane z obiegu i zużytkowane w znany sposób przez prażenie w celu odzyskania składników organicznych i nieorganicznych. Ilość 24,5 m³ tego stężonego ługu zawiera pewną ilość substancji drzewnikowych i półbłonnikowych, co odpowiada zawartości tych substancji w warniku przy pracy dawnymi sposobami bez stężania i ponownego zużytkowania ługu. Większą ilość ługu, który wraca do obiegu w przypadku zastosowania sposobu, w którym stosuje się dwusiarczyn wapnia, zadaje się mlekiem wapiennym w ilości 5 m³ o stężeniu 26°Bé (o ciężarze właściwym 1,22), po czym wprowadza się gazowy dwutlenek siarki, aż w cie-

czy znajdzie się 5% SO₂ (4% w stanie wolnym i 1% w stanie związanym). Ciecz ta jest wówczas gotowa do wyługowywania. Należy zaznaczyć, że w podobny sposób można otrzymywać z ługu ług wytrawiający, zawierający dwusiarczyn sodu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób sodowy, siarczanowy lub siarczynowy gotowania miazgi drzewnej przy częściowym regenerowaniu ługów odpadkowych, znamieny tym, że ługi po użyciu ich do gotowania stężą się najpierw przez odparowywanie, a następnie dodaje do nich taką ilość składników czynnych, aby ich zawartość odpowiadała ich zawartości w pierwotnie użytym ługu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tym, że odparowywanie i regenerację ługu powtarza się dopóty, aż stężenie składników drzewnikowych w ługu będzie tak duże, iż z ługu będzie można odzyskiwać rozpuszczone sole, po czym część tego ługu wycofuje się z obiegu i wydziela z niej rozpuszczone składniki.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tym, że część ługu, wycofaną z obiegu, spala się, a wytworzone ciepło zużywa się na wytwarzanie pary stosowanej do ogrzewania ługów.

Albert Elias Nielsen.

Zastępca: K. Czempiński,
rzecznik patentowy.

