

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

64 276

Patent dodatkowy
do patentu

Kl. 55 b, 1/10

Zgłoszono: 20.I.1966 (P 112 561)

Pierwszeństwo: 25.I.1965 Wielka
Brytania

MKP D 21 c, 3/02

Opublikowano: 20.XII.1971

UKD

Twórca wynalazku: William Howard Rapson

Właściciel patentu: Electric Reduktion Company of Canada Ltd., To-
ronto (Kanada)

Sposób wytwarzania bielonej masy celulozowej

1

Wynalazek dotyczy wytwarzania bielonej, włóknistej masy celulozowej na drodze chemicznego roztwarzania włóknistego materiału metodą siarczanową lub sodową, w której materiał włóknisty warzy się z NaOH i/lub Na_2S , a zwłaszcza dotyczy wykorzystania związków chemicznych zawartych w odcieku ze stadium ekstrakcji kaustycznej, która następuje po pierwszym częściowym bieleniu masy celulozowej, za pomocą wodnego roztworu zawierającego chlor i/lub dwutlenek chloru.

W konwencjonalnej metodzie siarczanowej w celu otrzymania bielonego włóknistego materiału celulozowego, stosuje się jako włóknisty materiał zwłaszcza wióry z drewna, lecz także inne surowce, takie, jak trawy, słoma i wytloki trzciny cukrowej, przy czym materiał ogrzewa się w stadium wrzenia z białym ługiem, zawierającym siarczek sodowy i wodorotlenek sodowy dla rozpuszczenia hemiceluloz, ligniny i innych substancji organicznych dających się wyekstrahować. Następnie otrzymaną masę włóknistą oddziela się od powstałego czarnego ługu i przeprowadza do etapu bielenia, a czarny ług poddaje się regeneracji.

W stadium regeneracji czarny ług zagęszcza się przez odparowanie i stężoną ciecz spala w piecu otrzymując stop zawierający węglan sodowy i siarczek sodowy. Stop zadaje się (gasi) wodą w celu otrzymania surowego zielonego ługu, który następnie klaruje się, przy czym pozostałość, którą stanowią sole nierozpuszczalne kationów metalicz-

2

nych innych niż sodowy i potasowy, przemywa się. Oczyszczony ług poddaje się następnie kaustyfikacji za pomocą tlenku wapniowego w celu przeprowadzenia węglanu sodowego w wodorotlenek sodowy, przy czym wytrącony węglan wapniowy oddziela się w postaci szlamu, przemywa wodą i wypraża dla odzyskania tlenku wapniowego, służącego następnie do kaustyfikacji zielonego ługu.

Wody z przemycia pozostałości i szlamu, zazwyczaj stanowią wodę, którą zadaje się (gasi) stop, powstały w czasie prażenia ługu czarnego w piecu. Otrzymaną, oczyszczoną skaustyfikowaną ciecz, która stanowi biały ług zawraca się do stadium warzenia. W celu utrzymania odpowiedniego stężenia wodorotlenku sodowego i siarczku sodowego w ługu białym zawracanym do obiegu, dodaje się w stadium regeneracji do ługu czarnego przed jego wyprażeniem siarczan sodowy, zazwyczaj w postaci bezwodnego siarczanu sodowego.

W zmodyfikowanej metodzie siarczanowej ciecz warzelna, stosowana do wytwarzania włóknistego materiału celulozowego, zawiera zasadniczo tylko siarczek sodowy, a w etapie regeneracji ługu czarnego z ługu zielonego wydziela się węglan sodowy w celu wzbogacenia w siarczek sodowy roztworu, który zawraca się do obiegu dla przygotowania cieczy, stosowanej w stadium warzenia.

W metodzie sodowej ciecz warzelna, stosowana do wytwarzania włóknistego materiału celulozowe-

go, zawiera tylko wodorotlenek sodowy, przy czym pomija się dodawanie bezwodnego siarczanu sodowego w etapie regeneracji.

Oddzieloną w tych wszystkich procesach masę celulozową płucze się najpierw, a następnie częściowo bieli w pierwszym etapie bielenia wodnym roztworem zawierającym chlor, dwutlenek chloru lub obydwa te związki. Częściowo wybieloną masę w postaci ciągłej wilgotnej maty płucze się wodą, po czym roztwarza się ją ponownie w specjalnym urządzeniu do roztwarzania, miesza z wodorotlenkiem sodowym, poddaje działaniu pary w celu usunięcia barwnych zanieczyszczeń, takich, jak chlorowane związki ligniny, które powstały w pierwszym etapie bielenia. Wyługowaną masę ponownie płucze się w taki sam sposób i doprowadza do jednego lub kilku dalszych etapów bielenia, w których bielenie prowadzi się za pomocą podchlorynu lub korzystnie dwutlenku chloru.

Odciek ze stadium ekstrakcji kaustycznej częściowo bielonej masy celulozowej zawiera poza pozostałościami nieprzereagowanego wodorotlenku sodowego, sole sodowe nieorganicznych kwasów takich, jak węglan sodowy, siarczki sodowy, siarczany sodowy i chlorek sodowy, a także sole sodowe kwasów organicznych pochodzących z małej ilości substancji organicznych, wyekstrahowanych z częściowo wybielonej masy celulozowej w stadium ekstrakcji. Odciek ten zazwyczaj odrzuca się jako odpad, który zanieczyszcza wodociągi. W ten sposób traci się cenne związki chemiczne z całego procesu.

Rozważano możliwość odparowania odcieku, w celu odzyskania związków chemicznych dla ponownego użycia ich w procesie, na przykład dodanie go do czarnego ługu i w celu wykorzystania ciepła spalania substancji organicznych, lecz z powodu bardzo małego stężenia substancji stałych w odcieku, odparowanie i spalanie okazało się nieopłacalne i nie przeprowadzano ich na skalę przemysłową. Inną ewentualność stanowiło zagęszczenie odcieku metodą przemywania przeciwpłukowego, lecz potrzebne do tego urządzenie związane było z dużym nakładem kapitału, a technika prowadzenia procesu jest trudna do sterowania.

Według opisu brytyjskiego zgłoszenia patentowego nr 3131/65 odciek ten zagęszcza się przez zawrócenie co najmniej części odcieku na płukaną matę częściowo wybielonej masy celulozowej.

Obecnie stwierdzono, że odciek ze stadium ekstrakcji kaustycznej częściowo bielonej masy celulozowej nadaje się doskonale do stosowania jako środek do traktowania (gaszenia) stopu otrzymanego z wyprażania w piecu czarnego ługu w trakcie jego regeneracji. Aczkolwiek spodziewano się, że niektóre z substancji organicznych zawarte w odcieku spowodują pienienie w czasie procesu gaszenia, to jednak stwierdzono, że występuje bardzo małe pienienie, lub wcale go nie ma.

Sposób według wynalazku wytwarzania bielonej masy celulozowej metodą obejmującą w stadium warzenia ogrzewanie włóknistego materiału celulozowego w wodnym roztworze zawierającym wodorotlenek sodowy lub siarczki sodowy albo obydwa te związki, oddzielenie włóknistej masy celu-

lozowej z roztworu, doprowadzenie tego roztworu do etapu regeneracji, obejmującego odparowanie roztworu, spalanie zagęszczonego roztworu do wytworzenia stopu, rozpuszczenie stopu w wodzie i obróbkę otrzymanego w ten sposób roztworu w celu wytworzenia cieczy do ponownego wykorzystania w etapie warzenia, oraz doprowadzenie masy celulozowej do etapu bielenia, obejmującego częściowe bielenie masy celulozowej w pierwszym stopniu bielenia wodnym roztworem chloru lub dwutlenku chloru lub ich obydwóch, ekstrahowanie częściowo wybielonej masy celulozowej w stadium ekstrakcji gorącym wodnym roztworem wodorotlenku sodowego i dalsze bielenie masy celulozowej w co najmniej jeszcze jednym stopniu bielenia, polega na tym, że odciek ze stadium ekstrakcji kaustycznej częściowo bielonej masy celulozowej, stosuje się co najmniej częściowo jako środek do traktowania (gaszenia) i rozpuszczania stopu otrzymanego z wyprażenia ługu czarnego w piecu, w etapie jego regeneracji.

Stosując do traktowania (gaszenia) stopu, wyżej wymieniony odciek zamiast osadu i szlamu otrzymanych w etapie regeneracji ługu czarnego, w etapie regeneracji tego ługu dodaje się małe ilości wody lub nie dodaje się wody wcale, a substancje stałe rozpuszczone w odcieku odzyskuje się w zielonym ługu, następnie w ługu białym stosowanym do warzenia masy celulozowej.

Zgodnie z wynalazkiem odciek ze stadium ekstrakcji kaustycznej można stosować najpierw do przemywania pozostałości z oczyszczania kaustyfikowanego ługu zielonego w celu odzyskania z niego alkalii.

Ogólnie, rozpuszczone substancje stałe dodatkowo wprowadzone do etapu regeneracji ługu czarnego w sposobie według wynalazku wynoszą około 6% obciążenia własnego całego procesu, który wymaga słabego dodatkowego odparowania wody rzędu 6%. W ten sposób przy niewielkich dodatkowych kosztach eksploatacji można odzyskać z odcieku ze stadium ekstrakcji ługiem cenne związki chemiczne dla ponownego wykorzystania w procesie i jednocześnie uniknąć zanieczyszczenia wodociągów publicznych tymi związkami. Również ciepło spalania organicznych substancji z odcieku zostaje utrzymane w procesie.

Sposób według wynalazku jest korzystny zwłaszcza gdy stosuje się go w procesach wytwarzania masy celulozowej, w których pierwszy stopień bielenia przeprowadza się mieszaniną, w której znaczna część chloru zastąpiona została przez ClO_2 . Jeżeli pierwszy stopień bielenia przeprowadza się w całości lub głównie za pomocą Cl_2 , to w cieczy krążącej powstaną chlorki i obciążenie to może być nadmierne. Jeżeli znaczną część Cl_2 zastąpi się ClO_2 , to ilość pozostałości chlorkowych zostanie zmniejszona.

Wynalazek wyjaśniono tytułem przykładu na załączonym rysunku. Wióry z drewna warzy się w warku 1 w białym ługu zawierającym wodny roztwór wodorotlenku sodowego i siarczku sodowego. Po wygotowaniu wiórów drewna, mieszanina masy celulozowej przechodzi do rozdzielacza 2, w którym zostaje oddzielona od czarnego ługu,

który przechodzi do aparatu wyparnego 3, w którym zostaje zagęszczony. Do stężonego ługu czarnego dodaje się siarczan sodowy, a ciecz wypraża się w piecu 4. Otrzymany w ten sposób stop zawierający węglan sodowy i siarczek sodowy przechodzi do aparatu do rozpuszczania 5, gdzie jest traktowany (gaszony) wodą.

Powstały w ten sposób zielony ług przechodzi do odstoju 6 dla zielonego ługu, a otrzymany w nim po odstaniu osad przechodzi do płuczki 7. Oczyszczony zielony ług przechodzi następnie do kaustifikatora 8, w którym jest mieszany z wapnem palonym, a ciecz tam powstała przechodzi do odstoju 9, z którego wytrącony węglan wapniowy usuwa się w postaci szlamu i przeprowadza go do płuczki szlamu 10.

Oddzieloną w rozdzielaczu 2 włóknistą masę celulozową przemywa się wodą w płuczce 11, a następnie przeprowadza do pierwszego urządzenia do bielenia (chlorowania) 12, w którym zostaje częściowo bielona wodnym roztworem zawierającym Cl_2 , ClO_2 lub obydwa te związki. Z urządzenia do chlorowania 12 częściowo wybielona masa celulozowa przechodzi do płuczki 13, przez którą przechodzi na siatce drucianej obwodu bębna rotacyjnego 14 i płukana jest wodą doprowadzoną przewodem 15. Odciek z płuczki 13 odciągany jest przewodem 16 za pomocą pompy próżniowej (nie pokazanej na rysunku) do szczelnego zbiornika 17, a następnie do kanału ściekowego przewodem 18. Z płuczki 13 włóknista masa przechodzi do urządzenia 19 do roztwarzania, w którym mieszana jest z parą doprowadzaną przewodem 18a i z białym ługiem zwracanym do obiegu, z odstoju 9 przewodem 20. Reszta białego ługu z odstoju 9 przechodzi przewodem 21 do wurnika 1 do gotowania świeżych wiórów drewna. Gorąca mieszanina włóknistej masy celulozowej i białego ługu przechodzi następnie do zbiornika 22 ekstrakcji kaustycznej, w którym zanieczyszczenia zostają rozpuszczone, a mieszanina jest przepompowywana pompą 23 do płuczki 24, w której masa celulozowa w postaci maty na siatce drucianej obwodu bębna rotacyjnego 25 płukana jest wodą dopływającą przewodem 26. Odciek z płuczki 24 odciągany jest przewodem 27 za pomocą pompy próżniowej (nie pokazanej na rysunku) i przechodzi do szczelnego zbiornika 28, skąd przepompowywany jest pompą 28a, przy czym część jego zawraca się przewodami 29 i 30 na powierzchnię płukanej masy na bębnie 14 płuczki 13, a część przechodzi przewodami 31, 32 i 33 do płuczki 7 osadu oraz przewodami 31, 32 i 35 do płuczki 10 szlamu, a dalsza część, o ile to pożądaną, przechodzi przewodami 31, 34 i 36 do zagęszczacza szlamu 37.

Część odcieku przechodząca przewodem 30, odciągana jest przewodami 30a i 30b od zbiornika 22 ekstrakcji ługiem i do płuczki 24. Przemyta masa włóknista z płuczki 24 przechodzi następnie do urządzenia do roztwarzania 38 i przepompowywana jest pompą 39 do płuczki 40, gdzie tworzy matę na siatce drucianej obwodu bębna obrotowego 41 i przemywana jest wodą z przewodu 15. Odciek odciągany z płuczki 40 za pomocą pompy próżniowej (nie pokazanej na rysunku) do szczelnego

zbiornika 42, częściowo odchodzi do kanału ściekowego przewodami 43 i 18, a częściowo zawracany jest przewodem 26 za pomocą pompy 44 do płuczki 24 jako woda do płukania masy celulozowej po jej ekstrakcji ługiem.

Woda do przemywania dopływająca przewodem 33 do płuczki 7 osadu przechodzi następnie przewodem 45 do płuczki 10 szlamu, a woda do przemywania dopływająca przewodem 36 do zagęszczacza szlamu 37 przechodzi następnie przewodem 46 do płuczki szlamu 10. Woda z przemywania, wypływająca z płuczki szlamu 10 przechodzi przewodem 47 do aparatu do rozpuszczania 5, gdzie używana jest do traktowania (gaszenia) i rozpuszczania stopu z pieca 4.

Szlam z płuczki 10 doprowadzany jest przewodem 48 do zagęszczacza szlamu 37, gdzie jest zagęszczany, a następnie przeprowadzany do pieca wapiennego 49, w którym szlam jest wyrażany w celu odzyskania tlenku wapniowego, który następnie zawraca się przewodem 50 do kaustifikatora 8 dla dalszej kaustyfikacji ługu zielonego. Z płuczki 40 wyekstrahowana masa celulozowa przechodzi do dalszych stopni bielenia dwutlenkiem chloru.

W celu ustalenia czy istnieją jakieś niedogodności w prowadzeniu procesu, w związku ze stosowaniem do gaszenia stopu z ługu czarnego odcieku ze stadium ekstrakcji kaustycznej częściowo bielonej masy celulozowej, przeprowadzono szereg prób laboratoryjnych opisanych w przytoczonych przykładach.

Przykład I. 29 g Na_2S , 22,7 g NaOH , 160 g Na_2CO_3 (odpowiednik stopu ze spalania zagęszczonego ługu czarnego) rozpuszcza się w jednym przypadku w zregenerowanej cieczy z ekstrakcji ługiem z celulozowni siarczanowej, a w drugim przypadku — w wodzie destylowanej do wytworzenia 1 litra roztworu będącego odpowiednikiem zielonego ługu w każdym przypadku.

200 ml każdego z tych roztworów zadaje się 22,4 g stałego wodorotlenku wapniowego, ogrzewa do temperatury 80°C i miesza w ciągu 2 godzin. Po zakończeniu mieszania obserwuje się prędkość osiadania. W obydwóch cieczach osiadanie nastąpiło zasadniczo z taką samą prędkością, co wskazuje na to, że substancje rozpuszczone w cieczy z ekstrakcji kaustycznej nie mają ujemnego wpływu na szybkość osiadania, co jest bardzo ważnym czynnikiem w celulozowniach, stosujących metodę kaustyfikacji.

W trakcie mieszania zaobserwowano, że mniej piany powstało nad roztworem zawierającym ciecz zregenerowaną z ekstrakcji kaustycznej, co wskazuje na to, że ciecz ta przy wykorzystywaniu jej do gaszenia stopu raczej zmniejszy niż zwiększy problem pienienia.

Klarowną ciecz dekantuje się z nad osiadłego szlamu, który przesącza się. Szybkość przesączania jest taka sama, co wskazuje na to, że ciecz z ekstrakcji kaustycznej nie wpływa ujemnie na szybkość przesączania szlamu.

Po przeprowadzeniu analizy przesącza stwierdzono, że w obu przypadkach taka sama część węglanu sodowego została przeprowadzona w wo-

dorotlenek sodowy, a mianowicie 81,4% z wodą destylowaną i 81,6% z cieczą — odciekiem z ekstrakcji kaustycznej, co wskazuje jeszcze na to, że substancje stałe znajdujące się w cieczy w ekstrakcji kaustycznej nie wpływają ujemnie na operację kaustyfikacji.

Przykład II. W laboratoryjnej celulozowni porównywano próbkę zielonego ługu z celulozowni z próbką ługu zielonego wytworzonego przez rozpuszczenie stopu w cieczy, w której 70% objętościowych słabych popłuczyn zastąpiono cieczą — odciekiem z ekstrakcji kaustycznej, pobraną z tej samej celulozowni, przy czym obydwa roztwory miały takie same stężenia wynoszące od 180 — 190 gramów na litr. Po kaustyfikacji w ciągu 1 godziny w temperaturze 93—100°C w trakcie nieprzerwanego mieszania z wapnem palonym pobranym z pieca celulozowni, w ilości z 6%-owym nadmiarem zapotrzebowania stechiometrycznego, co zbliżone jest możliwie najbardziej do ilości nadmiaru wapna palonego stosowanego normalnie w celulozowni, stwierdzono, że ług biały otrzymany przy zastosowaniu odcieku z ekstrakcji ługiem osiada trochę szybciej niż otrzymany znanym sposobem.

Wydaźność kaustyfikacji, to jest procentowa przemiana soli sodowych w wodorotlenek sodowy była o 1—4% wyższa przy zastosowaniu ługu zielonego utworzonego przy zastosowaniu odcieku z ekstrakcji ługiem, a szlam odsączony od ługu zawierającego odciek z tej ekstrakcji powodował szybsze przenikanie przez niego wody przemysłowej, co wskazuje na jego łatwiejsze przesączanie, a także szybsze osiadanie.

Ponowne wypalanie szlamu wapiennego otrzymanego przy zastosowaniu cieczy z ekstrakcji ługiem w laboratoryjnym piecu mufowym w temperaturze 900°C wykazuje trochę więcej strat wskutek prażenia niż należałoby się spodziewać, ponieważ zawiera on trochę substancji organicznych lecz obydwa szlamy wapienne wykazują małe spiekanie się, co wskazuje, że nie występują żadne dodatkowe trudności przy wypalaniu szlamu wapiennego wytwarzanego z zastosowaniem sposobu według wynalazku.

Znaczna różnica w wynikach występowała wtedy, gdy dodano jedynie stechiometryczną ilość wapna palonego do ługu zielonego otrzymanego z zastosowaniem odcieku z ekstrakcji kaustycznej. Otrzymany w przykładzie I, szlam był wówczas lekko żółtawo-brunatny, a ciecz przesączona była ciemno brązowa, natomiast analiza wykazała, że

tylko węglan sodowy został przeprowadzony w wodorotlenek sodowy, a zabarwione sole kwasów organicznych pozostały w przesączu.

Gdy zastosowano nadmiar wapna palonego jak w przykładzie II, to szlam był ciemno brązowy, ciecz przesączona była koloru o wiele jaśniejszego brązowawo-pomarańczowego, co wskazywało na to, że zabarwione sole sodowe kwasów organicznych zostały także przeprowadzone w wodorotlenek sodowy, a zabarwione sole wapniowe kwasów organicznych pozostały w przesączu.

Te ostatnie obserwacje świadczą o elastyczności procesu, w którym sole sodowe kwasów organicznych można albo wytrącić ze szlamiem wapiennym i spalić w piecu wapiennym, albo można pozostawić w roztworze, aby przeszły z ługiem białym do wurnika i aparatu wyparnego i do regeneracji chemicznej.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania bielonej masy celulozowej przez ogrzewanie włóknistego materiału celulozowego w wodnym roztworze zawierającym wodorotlenek sodowy lub siarczek sodowy albo obydwa te związki, oddzielenie włóknistej masy celulozowej od powstałego ługu czarnego, odparowanie ługu czarnego, wyprażenie go na stop, rozpuszczenie stopu w wodzie i obróbkę otrzymanego zielonego ługu w celu wytworzenia cieczy dla ponownego wykorzystania w etapie warzenia oraz przez bielenie otrzymanej masy celulozowej obejmującego częściowe bielenie masy celulozowej w pierwszym stopniu bielenia za pomocą wodnego roztworu chloru lub dwutlenku chloru albo obydwoch tych związków, ekstrahowanie częściowo wybielonej masy celulozowej za pomocą gorącego roztworu wodnego wodorotlenku sodowego i dalsze bielenie masy celulozowej w co najmniej jeszcze jednym stopniu bielenia, **znamienny tym**, że odciek ze stadium ekstrakcji kaustycznej częściowo wybielonej masy celulozowej stosuje się jako środek do traktowania i rozpuszczania stopu powstałego z wyprażania w piecu zagęszczanego czarnego ługu w etapie jego regeneracji.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odciek ze stadium ekstrakcji kaustycznej przed traktowaniem nim stopu powstałego ze spalania w piecu zagęszczanego czarnego ługu, stosuje się do przemylwania pozostałości i/lub szlamu otrzymywanych z klarowania ługu zielonego.

