

URZĄD PATENTOWY

021c 3/26



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 26047.

Kl. 55 b, 1/20.

Francesco Carlo Palazzo

(Florencja, Włochy),

Cesar Bouvier

(Paryż, Francja),

Georges Fouche

(La Fleche, Francja)

i Edmond Seguin

(La Courbe le Lude, Francja).

Sposób wytwarzania celulozy z dowolnego materiału drzewiastego zawierającego celulozę.

Zgłoszono 18 sierpnia 1936 r.

Udzielono 31 grudnia 1937 r.

Pierwszeństwo: 19 sierpnia 1935 r. (Włochy).

Jak wiadomo, w dziedzinie przemysłu błonnikowego do dwóch klasycznych sposobów dwusiarczynowej przeróbki drzewa, a mianowicie sposobu Mitscherlicha i sposobu Ritтера - Kellnera, wprowadzono z biegiem czasu różne odmiany, zwłaszcza o ile chodzi o stężenie ługu dwusiarczynowego; pomiędzy te dwa sposoby, bardzo różniące się od siebie pod tym właśnie względem,

włączone zostały liczne inne sposoby, które właśnie ze względu na różne stopniowanie stężenia ługu pozwalają na osiąganie wszystkich możliwych stopni intensywności działania.

Sposób Mitscherlicha zajmuje przy tym do dziś dnia skrajne położenie w tej rozległej skali sposobów, opartych na działaniu dwusiarczynem; natomiast pierwotny spo-

sób Ritters-Kellnera został zdystansowany w tym sensie, że w urządzeniach bardziej nowoczesnych stosuje się przeważnie ługi, zawierające jeszcze większy odsetek wolnego bezwodnika kwasu siarkawego.

Poza tym, ponieważ różnice w stężeniu ługu, związane z kolei z innym sposobem

ogrzewania, pociągają za sobą znaczne różnice zarówno pod względem temperatury, jak i czasu trwania gotowania drzewa, przeto graniczne wartości stężenia ługu, temperatury i czasu trwania gotowania są w omawianych wyżej dwóch sposobach takie, jak to podano w następującej tabeli:

	Skład ługu		SO ₂ razem	Temperatura	Czas trwania gotowania
	SO ₂ związany	SO ₂ wolny			
Mitscherlich . .	1%	2%	3%	110–135°C	30–48 godzin
Ritter-Kellner . .	1–1,5%	3–3,5%	4–5%	125–140°C	15–20 godzin.

W innych odmianach szybkiego procesu Ritters-Kellnera zawartość wolnego bezwodnika kwasu siarkawego w ługu może wynosić do 7 — 7,5%, temperatura gotowania może dochodzić do najwyższej wartości 155 — 160°C, czas zaś gotowania może być skrócony do 8 godzin.

Z punktu widzenia niniejszego wynalazku interesująca jest ta okoliczność, że pomimo wszelkich zmian w porównaniu z dwoma pierwotnymi sposobami, jakie wprowadzano w przytoczone wyżej warunki stężenia ługu i czas gotowania, jeden czynnik zachowywany był zawsze niemal bez zmiany: jest nim mianowicie zawartość tlenku wapnia w ługu dwusiarczynowym, która wynosiła stale około 1%. W ługach o wyższym stopniu stężenia wolnego SO₂ zawartość ta może osiągać, jako swą najwyższą wartość, 1,5%; nigdy jednak nie spada poniżej 0,9%.

Ta podana wyżej zawartość tlenku wapnia uważana była dotychczas w podanych wyżej warunkach temperatury jako niezbędne minimum podczas procesów chemicznych, powodujących rozpuszczanie ligniny i zachodzących przy traktowaniu surowca dwusiarczynem, aby zapewnić otrzymanie produktu „czarnego”, to jest aby uniknąć „zżywicowania” całej masy w ługowniku, które zachodzi w sposób nieunik-

niony, jeżeli zawartość wapnia w ługu jest niedostateczna. Pod tym względem nic przeto nie uległo zmianie w wielkim przemyśle błonnikowym, nawet w urządzeniach bardziej nowoczesnych. Ponieważ Tilghmann bezskutecznie próbował gotować drzewo w kwasie siarkawym, nie zawierającym zasady, przeto nic nie upoważniało w istocie do przypuszczenia, że można w znacznym stopniu zmniejszyć zawartość zasady, stosowaną pospolicie w najróżniejszych ługach dwusiarczynowych; doświadczenia w przemyśle wskazywały na odwrót na to, że musi być zachowane zawsze pewne minimum zasady, które w przypadku użycia wapnia wynosi właśnie mniej więcej 0,9 — 1%.

W przeciwieństwie jednak do tego szereg dokonanych systematycznych doświadczeń dowodzi z całą ścisłością pewnego faktu, bardzo doniosłego pod względem technologicznym, a mianowicie, że minimum zasady, uważane za niezbędne przy stosowaniu jakiegokolwiek przemysłowego sposobu obróbki dwusiarczynowej, jest po prostu zależne od temperatury gotowania i że minimum to jest tym mniejsze, im niższa jest temperatura traktowania surowca ługiem dwusiarczynowym, tak iż w razie zastosowania temperatur niższych, niż najniższe temperatury, stosowane według spo-

sobu Mitscherlicha, to znaczy temperatur niższych, niż 110°C , ilość zasady może być zmniejszona dość znacznie bez jakichkolwiek ujemnych skutków, np. aż do 0,13% w przypadku stosowania tlenku sodu.

Oczywiście w tych warunkach gotowania, tak bardzo różnych od warunków stosowanych dotychczas w przemyśle, nawet procesy hydrolityczne, które winnyby prowadzić do rozpadania się tkanki drzewnej i do wydzielenia zdrewniałych włókien celulozy, mają pod niektórymi względami inny przebieg, zwłaszcza o ile chodzi o działanie na ligninę. Podczas gdy hydroliza, o ile chodzi o ciała półbłonnikowe (heksosany, pentosany, pektyny), przebiega mniej więcej tak, jak w sposobach używanych w przemyśle do dziś dnia, to działanie na ciała ligninowe jest w przeciwieństwie do powyższego wyraźnie inne, zarówno pod względem jakościowym jak i ilościowym: pod względem ilościowym — ponieważ pewna część tych substancji pozostaje odporna na działanie ługu, pod względem jakościowym zaś — ponieważ część tych ciał, która ulega temu działaniu i zostaje wydzielona, nie wchodzi w żadne związki z kwasem siarkawym.

Wobec innego przebiegu gotowania drzewa, poddanego przeróbce w temperaturach stosunkowo niskich (niższych, niż w sposobie Mitscherlicha) przy zastosowaniu roztworów kwasu siarkawego, zawierających nie więcej niż 0,13 — 0,15% tlenku sodu, należało ustalić w drodze dalszych systematycznych badań doświadczalnych warunki, w jakich przy znacznym wydzielaniu ciał ligninowych, otrzymywanym zresztą w ciągu stosunkowo krótkiego czasu ilość bezwodnika siarkawego, biorącego udział w ewentualnych połączeniach z ciałami ligninowymi, pozostaje jeszcze nieznaczna, a wskutek tego ilość bezwodnika wolnego, który można odzyskać z powrotem jako taki po zakończeniu procesu, jest odpowiednio powiększona. W istocie ustalono też w

drodze doświadczalnej, że traktując materiał zawierający błonnik ługiem, zawierającym około 6% wolnego bezwodnika siarkawego oraz 0,13 — 0,15% tlenku sodu, i stosując temperatury 105° — 106°C można w ciągu 8 — 18 godzin wydzielić stosunkowo znaczną ilość procentową ciał ligninowych niemal zupełnie bez strat bezwodnika.

W warunkach, uznanych na podstawie doświadczeń jako najkorzystniejsze pod względem gospodarczym w znaczeniu oszczędności ciepła i oszczędności odczynników, bezwodnik siarkawy działa wyraźnie jako czynnik hydrolizujący i to nie tylko w stosunku do żelów ciał półbłonnikowych, które działają w tkance drzewnej jako środki adhezyjne w stosunku do włókien i utrzymują je w stanie aglutynacji, ale też i w stosunku do niektórych składników samej ligniny, które mogą być w rzeczywistości wydzielone bez najmniejszego zużycia bezwodnika siarkawego. Okazało się to nie tylko w sposób zupełnie oczywisty pośrednio, w drodze pomiaru straty masy przerabianej substancji, która to strata jest znacznie wyższa, niż można było tego oczekiwać na podstawie prostego wydzielania ciał półbłonnikowych, ale też i bezpośrednio na podstawie ilości chloru, pochłanianego przez przerabianą substancję, która to ilość jest w rzeczywistości znacznie mniejsza, niż ilość, która byłaby pochłaniana przez surowiec zawierający celulozę.

Te dane faktyczne, potwierdzone dokładnie przez doświadczenia, stanowią przeto pod względem technicznym i gospodarczym mocną podstawę sposobu według wynalazku, który pozwala na zastosowanie z całkowitym powodzeniem traktowania chlorem również i drzewa, i to nawet drzewa, zawierającego bardzo duży odsetek ligniny; sposób ten polecany był już niejednokrotnie, jednakże, pomimo iż był on przedmiotem bardzo usilnych badań, najróżniej-

szych w swych odmianach, trzeba było zeń zawsze rezygnować, ponieważ nie można było znaleźć dlań możliwości zastosowania w praktyce ze względu na ogromne zużycie chloru, jakiego wymaga drzewo; zużycie, które miało charakter zupełnie prohibicyjny.

W rzeczywistości też jedyną dziedzinę, w której oddrzewianie ciał, zawierających błonnik, przez traktowanie chlorem znalazło z powodzeniem zastosowanie przemysłowe, jest przeróbka ciał o małym stopniu zdrzewienia, jak np. słomy różnych zbóż i innych jednorocznych roślin rolniczych; jednakże nawet według jedynego sposobu traktowania chlorem, który może uchodzić dziś za całkowicie opracowany pod względem przemysłowym, a mianowicie według sposobu Pomilio'a (traktowanie chlorem gazowym), zużycie chloru bynajmniej nie jest nieznaczne, skoro w zastosowaniu do ciał, które w celu zmniejszenia tego zużycia poddane były uprzednio traktowaniu alkalicznemu, wymagającemu nie mniej, niż 21 kg wodorotlenku sodu na każde 100 kg celulozy suszonej na powietrzu, wynosi ono przeciętnie 28 kg chloru na 100 kg celulozy suszonej na powietrzu.

To proste rozważanie wystarczyłoby już samo do wykazania w sposób zupełnie oczywisty, jak doniosłe znaczenie pod względem technicznym i ekonomicznym posiada sposób według wynalazku, który odznaczając się bardzo niewielkim zużyciem węgla-
nu sodu i bezwodnika kwasu siarkawego oraz równie nieznacznym zużyciem pary pozwala na zmniejszenie w tak znacznym stopniu zużycia chloru, a mianowicie na zmniejszenie tego zużycia poniżej zużycia przy zwykłej przeróbce słomy, i to nawet w zastosowaniu do przeróbki drzewa bardzo bogatego w ligninę, np. drzew iglastych, a w szczególności drzew rodziny sosny (zawierających 30% i więcej ligniny) lub drzewa twardego drzew liściastych, np. kasztana. Tak np. zużycie chloru przy prze-

róbce sosny morskiej z Landes (Francja) nie osiąga nawet 17% bielonego błonnika, przy czym wydajność bielonego błonnika jest nie niższa, niż 40% surowca (również suszonego na powietrzu). W razie przeróbki niektórych drzew liściastych, jak np. drzewa, znanego we Francji pod nazwą „ailante“, zużycie chloru obniża się w tak znacznym stopniu, iż wynosi ono zaledwie 7% celulozy bielonej, przy jednoczesnym zachowaniu doskonałej wydajności gotowego produktu, przekraczającej nawet 44% drzewa.

Co się tyczy właściwości celulozy otrzymanej za pomocą nowego sposobu według wynalazku, według którego to sposobu po specjalnym gotowaniu w opisanym powyżej ługu przerabiany materiał poddaje się traktowaniu chlorem, to należy dodać, że celuloza, otrzymywana w ten sposób, bez względu na rodzaj materiału wyjściowego daje się nadzwyczaj łatwo bielić we wszystkich wypadkach. Bielenie to trwa bardzo niedługo (2 — 3 godzin) nawet w zwykłej temperaturze i w zupełnej nieobecności kwasów, tak iż otrzymuje się w ten sposób gotowy produkt, w którym pomimo bardzo wysokiego stopnia białości wskaźnik miedziowy (według Wenzla) nie osiąga nawet liczby 2.

Inne właściwości, jak zawartość α - celulozy i półcelulozy, zawartość popiołu i t. d., są również zupełnie normalne i odpowiadają całkowicie najlepszym gatunkom celulozy bielonej, otrzymywanej z takich samych gatunków drzewa za pomocą innych sposobów; należy również nadmienić, że celuloza, otrzymywana z różnych gatunków drzewa za pomocą sposobu według wynalazku, nawet z drzew liściastych, nadaje się bardzo dobrze do uszlachetniania w wysokim stopniu, tak iż można z niej otrzymywać produkty chemiczne, które można nawet porównywać z produktami bawełnianymi, najstaranniej oczyszczonymi i bielonymi.

Dalsza ważna zaleta sposobu według wynalazku polega na tym, że daje się on łatwo dostosowywać do przerabiania najróżniejszych ciał zawierających celulozę, a więc nie tylko roślin jednorocznych, ale też i najróżniejszych zawierających drzewnik gatunków drzew iglastych i liściastych oraz drzew, które bądź z powodu młodego wieku, bądź też z przyczyny samej natury gatunku, są słabo zdrewnione, a także i wszystkich innych, które na odwrót posiadają dużą zawartość ligniny. Hydroliza przebiega, o ile chodzi o ciała półbłonnikowe, pentosany i pektyny, można powiedzieć z tą samą szybkością, niezależnie od rodzaju przerabianego surowca, podczas gdy szybkość, z jaką ulegają działaniu różne składniki ligniny oraz sam stopień tego działania mogą się dość znacznie różnić przy użyciu poszczególnych ciał zdrewnionych, co w przypadku traktowania chlorem ujawnia się jako różnica w stopniu pochłaniania tego odczynnika; jednakże nawet najwyższe wartości tego zużycia pozostają zawsze stosunkowo niskie.

Zastosowanie sposobu według wynalazku nie stawia specjalnych wymagań pod względem aparatury, tak iż fabryka, zaopatrzona w odpowiednie urządzenia do gotowania dwusiarczynowego i elektrolizy chlorku sodu, może być dostosowana z największą łatwością do pracy sposobem według wynalazku.

Przerabiany materiał, wprowadzony do ługownika w zwykły sposób i posiadający zwykły stopień rozdrobnienia, poddawany jest najpierw w ciągu pewnego czasu w ługowniku, najlepiej typu cyrkulacyjnego i odpowiednio odizolowanym cieplnie, działaniu strumienia pary, po czym całą masę szybko się oziębia przez wprowadzanie zimnej wody krążącej wewnątrz masy. Po usunięciu tej wody do ługownika wprowadza się ług, którego skład ostateczny musi być dobrany tak, aby w ługowniku po zekłnięciu się ługu z przerabianym materia-

łem, który uważa się za suchy, otrzymać ciecz, zawierającą około 6% bezwodnika kwasu siarkawego i 0,13 do 0,15% tlenu sodu. Aby osiągnąć ten wynik, wystarcza zazwyczaj posiadać na początku ług zawierający około 9% SO_2 ; stężenie to można bardzo łatwo osiągnąć w zwykłych wieżach, o ile temperatura wody nie przekracza 20°C . Co do tlenu sodu, to wprowadza się go w podanej wyżej ilości w ten sposób, że do ługu pierwotnego wprowadza się równoważną ilość węglanu sodu.

Po osiągnięciu temperatury 105° — 106°C , co uskutecznia się przez ogrzewanie pośrednie, temperaturę tę należy utrzymywać bez zmiany przez cały czas gotowania; przy końcu procesu obniża się ostrożnie ciśnienie przez odzyskiwanie w odpowiedniej wieży lub w innym aparacie pochłaniającym niemal całej ilości zastosowanego bezwodnika kwasu siarkawego. Takie odzyskiwanie bezwodnika, które nie wymaga żadnych specjalnych urządzeń, jest związane zaledwie z bardzo nieznacznymi stratami, jak to można przewidzieć na podstawie obserwacji manometru, który podczas całego zabiegu gotowania poczynając od chwili, w której osiągnięta zostaje podana wyżej temperatura 105 — 106°C , wskazuje niemal stałe ciśnienie, wynoszące około 6 atmosfer i wahające się w granicach, nie przekraczających 0,1 — 0,2 atm.

Po odzyskaniu bezwodnika siarkawego półprodukt (po poddaniu go odpowiedniemu przemyciu w samym ługowniku) przeprowadza się w stan papki za pomocą zwykłych środków mechanicznych, po czym wprowadza go się w krążenie w kolumnie holenderskiej ze zwykłym stężeniem od 5 — 8% i poddaje go tu podczas tego krążenia działaniu chloru gazowego, wtłaczanego do wnętrza papki przez odpowiednią dmuchawę w miejscu, w którym papka jest wprowadzana w ruch za pomocą odpowiedniego narządu napędowego; wprowadzanie gazu trwa oczywiście tak długo, aż chlor,

rozpuszczony w cieczy, przestanie być pochłaniany przez substancję błonnikową.

Produkt otrzymany przez chlorowanie przemywa się następnie wodą, po czym ciągle w tej samej kolumnie holenderskiej ogrzewa go się w ciągu jednej godziny do temperatury 65 — 75°C, po uprzednim dodaniu do cieczy potrzebnej ilości węgla i siarczynu sodu w takiej ilości, aby otrzymać stężenie każdej z tych soli, wynoszące około 0,25%. W końcu otrzymaną celulozę przemywa się wodą, aż do chwili otrzymania reakcji, praktycznie biorąc obojętnej, bez względu na to, czy celuloza ma być stosowana w stanie surowym, czy też poddana w tej samej kolumnie holenderskiej bieleniu za pomocą podchlorynu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania celulozy z dowolnego materiału drzewiastego, zawierającego celulozę, znamienny tym, że materiał obrabia się w temperaturze 105 — 106°C w ciągu 8 — 18 godzin ługiem zawierającym około 6% wolnego bezwodnika kwasu siarkowego oraz taką ilość dwusiarczynu sodu, która odpowiada 0,13 — 0,15% tlenu sodu.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że papkę, otrzymaną z surowca przez zwykłe traktowanie go środkami mechanicznymi, poddaje się podczas jej krążenia w kolumnie przy stężeniu 5 — 8% działaniu prądu chloru gazowego, wprowadzane go do papki w miejscu, w którym jest ona wprawiana w ruch za pomocą odpowiednie go narządu napędowego, przy czym wprowadzanie wspomnianego gazu uskutecznia się tak długo, aż rozpuszczony chlor przestanie być pochłaniany przez materiał błonnikowy.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że chlorowany produkt przemywa się najpierw wodą, to jest przed bieleniem go za pomocą podchlorynu, następnie ogrzewa się w tej samej kolumnie do temperatury 65 — 75°C w ciągu jednej godziny z dodatkiem bardzo rozcieńczonego roztworu węgla i siarczynu sodu, a w końcu przemywa aż do odczynu obojętnego.

Francesco Carlo Palazzo.
Cesar Bouvier.
Georges Fouche.
Edmond Seguin.
Zastępca: Inż. Cz. Raczyński,
rzecznik patentowy.