



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 1.IV.1966 (P 113 822)

Pierwszeństwo: 2.IV.1965 Szwecja

Opublikowano: 16.II.1970

Kl. 39 a⁷, 5/00

MKP B 29 j

UKD

5/04

Właściciel patentu: Defibrator Aktiebolag, Sztokholm (Szwecja)

**Sposób półchemicznego i chemiczno-mechanicznego wytwarzania
masy włóknistej**

1

Wynalazek dotyczy sposobu półchemicznego i chemiczno mechanicznego wytwarzania masy włóknistej z lignocelulozy, zawierającej materiał roślinny, taki jak drewno liściaste i drewno miękkie, słoma, wyłoki trzciny cukrowej itp., którą można stosować samą lub w połączeniu z innym materiałem do wyrobu papieru, tektury, płyt pilśniowych i tym podobnych wyrobów.

Ze względu na światowe rygorystyczne przepisy dotyczące zanieczyszczenia wód, odzyskiwanie ługów i chemikaliów w związku z wytwarzaniem tego typu masy staje się coraz bardziej aktualne, zwłaszcza, że jest często pożądanym, ze względu na źródło surowca i transport, umieszczanie fabryk w pobliżu wód śródlądowych wrażliwych na zanieczyszczenia i oddalonych od linii wybrzeża.

Wytwarzanie tego rodzaju masy włóknistej zazwyczaj oparte jest na ogrzewaniu pod ciśnieniem materiału roślinnego z roztworem siarczynu sodowego, który oprócz siarczynu sodu może zawierać jeden lub więcej składników w postaci kwaśnego siarczynu sodowego, kwaśnego węglanu sodowego i węglanu sodowego. Odzyskiwanie tych produktów za pomocą sodowej metody gotowania jest stosunkowo skomplikowane i kosztowne i z tego względu mniej odpowiednie dla małych, a nawet średnich rozmiarów fabryk. Znaczna ilość sposobów odzyskiwania opiera się na redukcyjnym spalaniu ługu, zagęszczaniu przez odparowywanie podczas odzyskiwania tak zwanego stopu sody, który zasadniczo zawiera siarczyn sodowy i wę-

2

glan sodowy. Konwersja stopu sodowego w siarczyn sodowy stanowi najtrudniejsze stadium w procesie odzyskiwania.

Usuwanie ługu odpadowego osiąga się prościej amonową lub magnezową metodą gotowania za pomocą pary. W obu przypadkach, ług odpadowy można spalać za pomocą tlenu. Amonowe ługi odpadowe pozostawiają małą ilość popiołu roślinnego, a magnezowe ługi odpadowe dają popiół bogaty w tlenek magnezu. Ilość zanieczyszczeń w popiele roślinnym, nawet gdy jest zawracany do procesu, jest tak niska, że praktycznie nie ma znaczenia. Wadą sposobu gotowania z siarczynem amonowym jest przede wszystkim to, że nie wydaje się możliwym otrzymanie białej masy włóknistej, ponadto traci się zarówno amoniak jak i siarkę. Amoniak spala się do azotu, a siarka — do dwutlenku siarki, którego odzyskiwanie z gazów spalinowych przez przemywanie amoniakiem zwiększa trudności. Nie wydawało się, aby masy włókniste tego typu można było wytwarzać na bazie magnezu, chyba w minimalnym stopniu, z powodu trudności związanych z ograniczoną zdolnością siarczynu magnezu do rozpuszczania się w wodzie przy wartości pH około 4. Popiół zawierający tlenek magnezu można łatwo przeprowadzić w kwaśny siarczyn magnezu przez zmieszanie z dwutlenkiem siarki w wodnej zawieszynie. Można również odzyskiwać dwutlenek siarki z gazów spalinowych przez przemywanie wodną zawiesiną ze świeżego lub regenerowanego tlenu magnezu.

Rozpuszczalność siarczynu magnezu $\text{MgSO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ w zimnej wodzie wynosi w przybliżeniu 12,5 g/litr lub 0,059 g mola/litr. Ze względu na fakt, że materiał roślinny podczas impregnowania absorbuje 0,5–1,5 l/kg roztworu impregnującego nie można wprowadzić do drewna przy impregnowaniu siarczynem magnezowym wystarczającej ilości siarczynu, niezbędnej do przeprowadzenia procesu gotowania. Jednakże jest to możliwe przy impregnowaniu za pomocą kwaśnego siarczynu magnezu, rozpuszczalnego w wodzie przy wartości pH = 4 lub mniejszej.

Impregnowanie przy niskiej wartości pH daje szybkie i w wysokim stopniu siarkowanie ligniny, które pobudza uwolnienie ligniny w trakcie procesu gotowania. Z drugiej strony, ze względu na właściwości papiernicze masy włóknistej pożądane jest powstrzymanie hydrolitycznego rozkładu i uwolnienia składników hemicelulozowych przez prowadzenie procesu gotowania przy wartości pH powyżej 4. To również przeciwdziała rozkładowi wodorosiarczynu do tiosiarczanu, politionianów i związków siarczanowych, które również tworzą się w reakcji pomiędzy siarczynem i grupami redukującymi i utleniającymi, występującymi w materiale roślinnym. Reakcje te wywierają szkodliwy wpływ na ług warzelniczy, buforując jony siarczynowe, które wraz z hydrolitycznym rozpadem grup acetylowych i innych grup acylowych powodują stałe obniżanie się wartości pH podczas procesu gotowania. Wytwarzanie białej masy włóknistej wymaga mocniejszej impregnacji siarczynem i wysokiej zawartości resztkowej siarczynu przy zakończeniu procesu gotowania. Niedobór siarczynu daje w wyniku więcej lub mniej odbarwioną masę włóknistą.

O ile dla pewnych celów wymagane jest impregnowanie materiału roślinnego roztworem siarczynu o wartości pH=4 lub niższej, pożądane jest lub nawet konieczne podniesienie wartości pH w impregnowanym materiale przed lub przy rozpoczęciu procesu gotowania.

Proces prowadzony za pomocą siarczynu magnezu opracowano uwzględniając wyżej ustalony punkt widzenia i przez wprowadzenie nieznacznych modyfikacji zaadaptowano do wytwarzania brunatnych oraz białych typów masy włóknistej z różnych rodzajów materiału roślinnego. Proces ten polega na tym, że materiał roślinny impregnuje się w znany sposób, roztworem kwaśnego siarczynu magnezu, ogrzewa pod ciśnieniem do temperatury przekraczającej 100°C, korzystnie powyżej 150°C, dodaje podczas tego ewentualnie następnie rozpuszczalny w wodzie związek azotowy o działaniu zobojętniającym, przy czym zwiększa się wartość pH i poddaje procesowi mechanicznego rozwłóknienia i zmielenia, również znanymi sposobami.

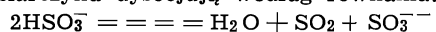
W pewnych przypadkach, z wielu powodów, które będą wyjaśnione niżej, korzystnie jest prowadzić impregnowanie roztworem, który oprócz kwaśnego siarczynu magnezu zawiera również kwaśny siarczyn amonu i/lub wolny dwutlenek siarki.

Zawartość siarczynu w ługu odpadowym, zwłaszcza w produkcji białych mas włóknistych, jest

tak wysoka, że korzystnie jest stosować ten sam ług, po oczyszczeniu do ponownego impregnowania i gotowania, w przypadku masy włóknistej co do której wymagania pod względem białości nie są tak wielkie, na przykład masy do wyrobu tekstury falistej. Ług warzelniczy oprócz substancji organicznych zawiera również różne ilości tiosiarczanu, politionianu, siarczanu i octanu magnezu i soli uzyskanych z reakcji z użytą w procesie zasadą azotową.

Amoniak, aminy, niektóre amidy i sole tych związków utworzone ze słabymi lub niezbyt mocnymi kwasami, można stosować jako zobojętniające związki azotowe. Z punktu widzenia ekonomicznego jednakże nie jest korzystne stosowanie innych substancji niż amoniak, siarczyn amonowy i mocznik (karbamid).

Gdy ogrzewa się materiał impregnowany roztworem kwaśnego siarczynu magnezu, jony kwaśnego siarczynu dysocjują według równania:



podczas migracji uwolnionego dwutlenku siarki w kierunku powierzchni impregnowanego materiału, gdzie zostaje zobojętnione za pomocą związku azotowego zastosowanego z kolei w procesie impregnowania. Wskutek tego wzrasta wartość pH wewnątrz materiału, która wywołuje wytrącanie się i gromadzenie się siarczynu magnezu (MgSO_3) w środkowych częściach tego materiału. W związku z uprzednio wspomnianym zmniejszaniem wartości pH i reakcji zużywających siarczyn, ilość wytrąconego osadu znowu się zmniejsza i możliwe jest nawet całkowite rozpuszczenie osadu w trakcie procesu gotowania.

Przez prowadzenie procesu impregnowania za pomocą roztworu kwaśnego siarczynu magnezu zawierającego kwaśny siarczyn amonowy możliwe jest, jeżeli pożądane jest otrzymanie na przykład białej masy włóknistej, utrzymanie wysokiego stężenia rozpuszczalnego siarczynu podczas całego procesu gotowania.

Stosowanie wolnego amoniaku jako czynnika zobojętniającego może powodować miejscami stosunkowo znaczne zwiększenie wartości pH, co może pomniejszać białosć masy włóknistej. W konsekwencji, gdy wytwarza się białą masę włóknistą z surowca, który ma dążność do zmiany zabarwienia w roztworze alkalicznym, może być bardziej korzystnym stosowanie siarczynu amonu, możliwe w mieszaninie z kwaśnym siarczynem amonu jako czynnikiem zobojętniającym.

Proces gotowania według wynalazku można prowadzić okresowo lub sposobem ciągłym w fazie pary oraz w fazie ciekłej. Szczególnie korzystny sposób polega na następujących stopniach operacyjnych:

nasycanie materiału roślinnego przez obróbkę parą;

impregnowanie poddawanego działaniu pary materiału roztworem siarczynu magnezu przez prasowanie naparowanego materiału mechanicznie i następnie rozprężanie w roztworze impregnującym pod jego powierzchnią i oddzielenie nadmiaru roztworu impregnującego, na przykład przez samoodwadnianie;

zasilanie imregnowanego materiału do wurnika, za pomocą obrotowego podajnika lub innego nie sprężającego urządzenia, połączonego obecnie (w czasie zasilania) lub uprzednio z obojętniającym związkiem azotowym, takim jak gazowy amoniak lub wodorotlenek amonowy, siarczyny amonu lub mocznikowe substancje;

gotowanie za pomocą bezpośredniej pary;

okresowe lub ciągle usuwanie materiału ogrzewanego pod ciśnieniem w celu rozdrobnienia wyładowywanego materiału przez rozwiłknienie i mielenie bezpośrednio z wyładowywaniem, albo w jednej lub kilku oddzielnych, kolejnych operacjach częściowo lub całkowicie eliminuje się ciśnienie, zmniejsza temperaturę i rozcieńczenie.

Materiał po obróbce parą wprowadza się poddając mechanicznemu sprężaniu do naczynia reakcyjnego za pomocą stożkowego ślimaka. Rozprężanie i absorpcja roztworu następuje w naczyniu umieszczonym w wurniku.

Materiał poddawany lub nie poddawany działaniu pary można również impregnować na zasadzie przenikania i/lub dyfuzji pod normalnym, zmniejszonym lub powiększonym ciśnieniem i normalnej

lub podwyższonej temperaturze. Impregnowany materiał załadowuje się do wurnika za pomocą obrotowego lub podobnego zasilacza.

Proces impregnacji można prowadzić również w próżni. Jeżeli sprawą nagłą jest odzyskiwanie chemikali i/lub usuwanie ługów odpadkowych, ze względu na zanieczyszczanie wód, ług odpadkowy oddziela się odparowuje i spala, po czym otrzymany popiół magnezowy zawraca do roztworu kwaśnego siarczyny przez traktowanie dwutlenkiem siarki.

Następujące badania przeprowadzone w laboratoryjnej półtechnicznej skali, wyjaśniają wyniki otrzymywane w procesie gotowania, prowadzonym sposobem według wynalazku.

Przykład I. (Biała masa włóknista, wydajność 82%). 600 g wiórów brzożowych absolutnie suchych nasycano parą w ciągu 15 minut, sprasowano w prasie hydraulicznej do 140 kg/cm² i rozprężono w temperaturze 60°C w 5000 ml roztworu z kwaśnego siarczanu magnezu, zawierającego 32,2 g (0,80 mola) MgO/litr o wartości pH = 4,0. Po 30 minutach roztwór nie zaabsorbowany przez wióry usunięto. Zaabsorbowane zostało 1000 ml roz-

Tablica

Przykład	I			II			III			IV		
MgO g/kg abs. suchego drewna	53,6			20,7			17,3			23,2		
S g/kg abs. suchego drewna	85,5			33,0			27,5			55,2		
NH ₃ g/kg abs. suchego drewna	7,3			3,6			7,2			12,2 3)		
Czas gotowania w minutach	20,0			15			28			20		
Temperatura gotowania w °C	170,00			170			170			170		
pH po rozwłóknieniu	4,65			4,4			4,0			4,5		
Wydajność masy w %	82,1			87,9			75,3			80,5		
Wyniki badania papieru:												
Stopień czystości, S.R.°	44,50	20	30	63	1)	20	33,5	48	2)	31	59	
CSF ml	252,0	557	352	123	1)	530	327	193	2)	380	150	
Masa, cm ³ g	1,29	1,87	1,60	1,27		1,60	1,38	1,29		1,56	1,1	
Rozernanie, procent Mullen'a	46,0	14	24	42		22	37	43		29	42	
Długość zrywająca w metrach	7300	4973	5079	7772		5376	6841	7035		6644	8111	
Wydłużenie w %	4,00	2,3	2,9	4,3		3,2	4,0	4,2		3,2	4,3	
Współczynnik rozrywania	78,0	64	78	73		77	75	65		70	68	
Wytrzymałość na podwójne skład./800g/g	201,0	6	18	234		27	63	139		35	211	
CMT na gorąco funty	45,0	33	50	49	70	48	60	69	71	58	54	
CMT kondycjon. funty	64,0	34	47	70	66	43	48	55	63	47	58	
Wybielenie w %	56,0	52	52	49	50	46	46	44	46	61	57	
Matowość	187,0			214		239	245	209		270	228	

1) 25% S. R. 20 + 75% S. R. 63

2) 25% S. R. 20 + 75% S. R. 48

3) W tym 4,9 g jako kwaśny siarczyny amonowy w procesie impregnowania i 7,3 g po impregnacji jako 5-molowy stężony amoniak.

tworu. Jest to niezwykle duża ilość, spowodowana tym, że wióry były o stosunkowo wysokim stopniu rozdrobnienia. Ilość zaabsorbowanego roztworu na 1 kg suchych wiórów wynosiła 1,67 litra, w tym ilość MgO stanowiła 1,14 mola/kg, co odpowiada 4,60%. Wióry umieszczono w laboratoryjnym rozwiłkniaczu (defibratorze) i zalano 50 ml 5-molowym roztworem wodorotlenku amonu = 0,42 mola/kg suchego drewna = 0,71% i ogrzewano bezpośrednio parą w ciągu 20 minut do temperatury $170^{\circ}C$ (7,2 atmosfery). Rozwiłkniacz oziębiono przepuszczając przez płaszc zimną wodę aż temperatura w masie osiągnęła nieco mniej niż $100^{\circ}C$, podczas rozwiłkniania masy, w ciągu 30 minut. Po 5, 10 i 18 minutach postępującego rozwiłkniania, wartość pH masy wynosiła 5,3, 5,2, 4,8 i 4,65. Po przemyciu masy włóknistej wydajność wynosiła 82%. Masę włóknistą oczyszczano w tartarowym rafinerze i wytwarzano arkusze papieru. Wyniki doświadczalne podane są w tablicy.

Przykład II. (Masa włóknista typu falistego, o wysokiej wydajności 88%).

700 g absolutnie suchych wiórów brzożowych impregnowano jak w przykładzie I, stosując roztwór kwaśnego siarczynu magnezu zawierający 16,4 g lub 0,41 mola MgO /litr i wartości $pH = 4,0$. Wióry były grubsze i tylko 1,9 litra roztworu zostało zaabsorbowane na 1 kg suchego drewna, co odpowiada 0,53 mola 1 kg suchego drewna lub 2,15%. 30 mlf/mol stężonego amoniaku = 0,21 mola/1 kg suchego drewna = 0,36% wiano na impregnowane wióry. Gotowanie prowadzone w ciągu 15 minut w temperaturze $170^{\circ}C$. Rozwiłkniacz następnie oziębiono jak w przykładzie I. Po 5 i 10 minutach i po rozwiłknieniu wartość pH masy włóknistej wynosiła 5,40, 4,85 i 4,40. Wydajność wynosiła 88%. Wyniki badań arkuszy papieru wyprodukowanych z masy włóknistej podane są w tablicy.

Przykład III. (Masa włóknista typu falistego, o niskiej wydajności 75,3%).

Te same ilości drewna impregnowano tym samym roztworem, jak w przykładzie II. Dodano podwójną ilość 5-molowego amoniaku. Zaabsorbowana ilość $MgO = 0,43$ mola/1 kg suchego drewna = 1,73%. Amoniak = 0,42 mola/1 kg suchego drewna = 0,72%. Gotowanie prowadzono w ciągu 26 minut w temperaturze $170^{\circ}C$. Oziębianie, rozwiłknianie itd., prowadzono jak w przykładzie I, wartość pH po 10 i 15 minutach i rozwiłknieniu = 4,5, 4,35 i 4,0. Wydajność masy włóknistej 75,3%.

Badania przeprowadzono na arkuszach papieru wytworzonych z tej masy włóknistej podane są w tablicy.

Przykład IV. (Biała masa włóknista, wydajność 80,5%).

700 g świeżych wiórów brzożowych, absolutnie suchych nasycono parą i impregnowano tak jak w przykładzie 1, roztworem siarczynu magnezowo-amonowego, zawierającym 0,60 mola = 24,2 g MgO i 0,3 mola = 5,1 g NH_3 na 1 litr, wartość

$pH = 4,0$. Drewno absorboowało 0,96 litra, to znaczy 23,2 MgO i 55,2 g siarki na 1 kg suchego drewna. Impregnowane drewno traktowano w rozwiłkniaczu 75 ml 5-molowego stężonego amoniaku = 7,3 g NH_3 /kg suchego drewna. Całą ilość użytego $NH_3 = 13,2$ g/kg bezwzględnie suchego drewna. Gotowanie prowadzono w ciągu 30 minut w temperaturze $170^{\circ}C$. Oziębianie i rozwiłknianie prowadzono jak w przykładzie I. Wartość pH po 10 minutach i rozwiłknieniu = 4,95 i 4,5. Wydajność masy wynosiła 80,5%.

Próby wykonane na papierze wytworzonym z tej masy podane są w tablicy 1.

- 1) 25% S. R. 20 + 75% S. R. 63
- 2) 25% S. R. 20 + 75% S. R. 48
- 3) W tym 4,9 g jako kwaśny siarczyn amonowy w procesie impregnowania i 7,3 g po impregnacji jako 5-molowy stężony amoniak.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania półchemicznego i chemiczno-mechanicznego masy włóknistej z roślinnego, zawierającego lignocelulozę, materiału do wyrobu papieru, tektury, płyt pilśniowych i podobnych wyrobów, **znamienny tym**, że materiał impregnuje się roztworem kwaśnego siarczynu sodowego, ogrzewa pod ciśnieniem i następnie rozpuszczalnym w wodzie związkiem azotu, o właściwościach zobojętniających, podnoszących wartość pH i poddaje mechanicznemu rozwiłknienu i/lub mieleniu w sposób znany.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór kwaśnego siarczynu magnezu, zawierający oprócz kwaśnego siarczynu magnezu kwaśny siarczyn amonowy i/lub wolny dwutlenek siarki.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór kwaśnego siarczynu magnezu składający się z zawracanego ługu odpadkowego, który regeneruje się z kwaśnym siarczynem magnezowym lub z kwaśnym siarczynem amonowym i dwutlenkiem siarki.

4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że jako zobojętniający związek azotowy stosuje się amoniak, aminę, amidek lub sole tych zasad ze słabym lub nieco mocniejszym kwasem takim jak kwas węglowy, dwutlenek siarki i kwas octowy.

5. Sposób według zastrz. 1—4, **znamienny tym**, że stosuje się jako zobojętniający związek azotowy gazowy amoniak lub stężony roztwór amoniaku, siarczynu amonowy, najkorzystniej w mieszaninie z kwaśnym siarczynem amonowym lub substancjami takimi jak mocznik, karbamid.

6. Sposób według zastrz. 1—5, **znamienny tym**, że ogrzewanie pod ciśnieniem impregnowanego materiału prowadzi się w fazie parowej, przy czym stosunek suchego materiału do cieczy jest wyższy od 1:4, korzystnie 1:3.