



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OČEJEV

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

213345
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
D 21 C 3/02

(22) Přihlášeno 27 06 78

(21) (PV 4215-78)

(32) (31) (33) Právo přednosti od 30 06 77
(772042) Finsko

(40) Zveřejněno 31 08 81

(45) Vydáno 15 08 84

(72)

Autor vynálezu

HÖIJER ERKKI, LAPPEENRANTA (Finsko)

(73)

Majitel patentu

OY KAUKAS AB, LAPPEENRANTA (Finsko)

(54) Způsob přípravy chemické buničiny

1

Vynález se týká způsobu přípravy chemické buničiny s velmi vysokým obsahem α -celulózy s použitím kraftového procesu.

Chemická buničina s vysokým obsahem α -celulózy je potřebná pro výrobu rozpustné buničiny. Technicky přijatelná rozpustná buničina obsahuje alespoň 90 % hmotnostních α -celulózy.

V současné době se rozpustná buničina připravuje sulfitovou várkou. Vysokého obsahu α -celulózy v rozpustné buničině se dosáhne při bělení buničiny působením horké alkálie při vhodné koncentraci alkálie a vhodné teplotě.

Příprava rozpustné buničiny sulfitovým procesem je velmi drahá v důsledku nízkého výtěžku metody a obsahu extrahovaného materiálu v buničině. Sulfitové provozy jsou mimoto velmi staré a pro získání efektivnosti by vyžadovaly velké investice. Velmi drahé jsou při sulfitovém procesu mimo jiné roztoky na ochranu životního prostředí.

Při přípravě rozpustné buničiny známými způsoby se další složky buničiny rozpouštějí v mercerizačním roztoku, což snižuje výtěžek rozpustné buničiny a zabraňuje tvorbě vysoce kvalitní rozpouštěcí buničiny.

Ve světě stoupá poptávka po syntetických

2

vláknech, a tudíž také potřeba rozpustné buničiny.

Podle finského patentu č. 52 230 se vyrábí rozpustná buničina z nebělené surové buničiny odstraněním hemicelulóz pomocí alkalického roztoku, obsahujícího 4 až 13 proc. hydroxidu sodného, při teplotě 0 až 120 °C. Tento proces vyžaduje použití poměrně velkého množství alkálií (800 %, vztaženo na buničinu) a poměrně dlouhé doby várky (cca 230 min). Alkalická extrakce nemůže probíhat současně s bělením, poněvadž proces není schopen spotřebovat veškeré použité alkálie.

Předmětem vynálezu je způsob přípravy chemické buničiny s obsahem více než 90 proc. hmotnostních α -celulózy kraftovým procesem vařením dřevní suroviny, jako jsou piliny, v přítomnosti značného přebytku alkálií, jehož podstata spočívá v tom, že celkový obsah alkálií činí 20 až 40 % hmotnostních, výhodně 30 % hmotnostních, počítáno jako Na_2O na množství dřevní suroviny, a obsah sulfidů je 20 až 50 % hmotnostních, výhodně 30 až 40 % hmotnostních, počítáno na množství Na_2O , doba várky je 5 až 20 min, výhodně 10 min a teplota je 180 až 190 °C, přičemž větší část hemicelulózy se rozpustí, načež se získaná buničina bělí, výhodně s použitím bělicího roz-

toku, obsahujícího 5 až 10 % hmotnostních, výhodně 7 % hmotnostních alkálií, a kyslíčnicku chloričitého, chloru, hydroxidu sodného a peroxidu vodíku při teplotě 20 až 30 °C.

Způsob podle vynálezu je založen na přípravě rozpustné buničiny kraftovým procesem. Kraftová várka se provádí kontinuálně v přítomnosti značného přebytku alkálií.

Doba várky je velmi krátká a teplota dosti vysoká. Za těchto podmínek se během várky většina hemiceulózy a dalších látek ze dřeva rozpustí, což je s ohledem na buničinu pro výrobu papíru velmi nevýhodné, ale s ohledem na rozpouštějící se hmoty velmi žádoucí. Tímto rozpouštěním hemiceulózy se zvýší obsah α -celulózy přímo při várce na extrémně vysokou hodnotu (až 89 %). Při normálním kraftovém procesu je obsah α -celulózy asi 80 %. Jestliže při várce stoupne obsah α -celulózy, zlepši se reaktivita buničiny, což přispívá k přípravě vysoce kvalitní rozpustné celulózy z buničiny.

Po várce se buničina vystaví při bělení působení chladné alkálie s použitím asi 7 proc. hmotnostních alkálie při teplotě asi 20 až 30 °C, tzn. při dosti nízkém obsahu alkálie a vysloveně při nízké teplotě. Změna obsahu alkálie má vliv na získaný obsah α -celulózy. Obsah α -celulózy v takto připravené buničině je alespoň 90 %, obvykle asi 92 %.

Výtěžek rozpustné buničiny připravené podle vynálezu je asi 37 %, počítáno na množství absolutně suchého dřeva, a buničina připravená tímto způsobem neobsahuje žádné extrahované materiály, jejichž přítomnost v rozpustné buničině je škodlivá.

Další běžné vlastnosti rozpustné buničiny se získají obměňováním různých faktorů při várce a bělení.

Normální obsah α -celulózy v bělené buničině, připravené kraftovým procesem, je asi 84 % hmotnostních.

Nejlepší surovinou jsou piliny vznikající při řezání dřeva, které byly dosud používány pro různé sekundární účely. V úvahu mohou přicházet rovněž další dřevní suroviny.

Podle vynálezu se z pilin nebo třísek za podmínek Bauerovy várky vyrábí chemická buničina, která má po várce velmi vysoký obsah α -celulózy, a konečný extrémně vysoký obsah α -celulózy se získá při bělení v prostředí chladné alkálie, přičemž obsah alkálie činí pouze 7 %. Získaný produkt může být použit jako takový jako surovina při rozpouštěcím procesu. Tento proces není ve srovnání se současnými způsoby přípravy rozpustné buničiny škodlivý vůči životnímu prostředí.

Příklad

Příprava chemické buničiny obsahující

více než 92 % hmotnostních α -celulózy, z pilin.

Při zkouškách se použijí piliny pocházející ze závodu Kaukas.

Várka:

celkové alkálie Na_2O 27 %

sulfidita Na_2O 30 %

Varná křivka

11 min 182 °C

číslo kappa asi 30

Varná kapalina se před přečerpáním do vařáku předeheje.

Poměr plnění:

dřevo : kapalina = 1 : 5

Várka se provádí v 50 l vařáku s použitím přímé páry.

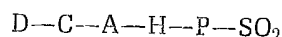
Po várce se buničina ve vařáku promyje, desintegruje v separátoru a nechá projít plochým sítem.

Množství dřeva v každé várce bylo 5 kg absolutně suchého dřeva.

Výsledky analýzy buničiny po várce jsou uvedeny v tabulce I.

Bělení:

Bělení se provádí s použitím bělicí kombinace



kde

D je předběžné působení kyslíčnicku chloričitého, prováděné v malém mísicím zařízení s použitím až poloviny množství chloru v celkovém chloračním stupni. Obsah chloru je 2,2 %, konsistence 2,5 % a teplota 20 °C.

C označuje působení chlorem při teplotě 20 °C, obsahu chloru 2,2 %, konsistenci 2 proc. a reakční době 35 min,

A označuje působení alkáliemi obsah NaOH 7,0 %, teplota 30 °C, konsistence 10 %, reakční doba 180 min, pH 11,0 až 11,3,

H označuje působení chlornanem; obsah aktivního chloru 1,8 %, teplota 40 °C, konsistence 10 %, reakční doba 180 min, pH 10,0 až 10,5; při H_1 i H_{11} se použije chlornanu,

P označuje působení peroxidem vodíku; obsah peroxidu vodíku 1,5 %, teplota 80 stupňů Celsia, konsistence 10 %, reakční doba 180 min, pH 10,0 až 10,5 a

SO_2 značí acidifikaci vodou obsahující kyslíčnick sířičitý, pH pod 4,5, teplota 20 stupňů Celsia, konsistence 3 %, reakční doba 15 min.

Množství buničiny při každém bělení bylo 1 kg absolutně suché buničiny.

Po každém stupni bylo prováděno promývání desetinásobným množstvím vody.

Výsledky analýzy bělené buničiny jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka I

Výsledky analýzy buničiny po várce

Č. várky	Doba várky min	Jasnost ISO, %	Číslo kappa	Viskozita dm ³ /kg	CH ₂ Cl ₂ -extrakt, proc.	α % ligninu	Výtěžek % buničina	Výtěžek % síto
K 375	10	33,0	26,3	810	0,05	93,8	37,6	1,7
K 378	11	31,5	30,0	910	0,13	93,7	39,1	0,9
K 385	10	29,0	29,0	880	0,09	93,5	38,9	0,2
K 372	12	33,0	22,0	790	0,07	93,0	38,3	0,2
K 379	12	34,4	20,2	760	0,07	93,7	38,2	0,1
K 373	18	38,1	16,0	640	0,06	93,3	37,6	0,1
K 380	18	37,8	15,8	670	0,12	93,3	36,9	0,1
K 381	24	40,9	11,5	510	0,12	92,5	35,5	0,1
K 334	24	40,5	10,8	540	0,05	92,6	36,2	0,1
K 390	10	32,5	29,1	820	0,05	93,5	39,4	0,2
K 393	10	32,0	23,8	850	0,04	93,8	39,0	0,3

Tabulka II

Výsledky analýzy bělené buničiny

Bělený vzorek S77/č. várky	Stupeň A ob- sah NaOH, %	Teplota °C	Číslo kappa po várce	Jasnost ISO, %	Viskozita dm ³ /kg	α %	výtěžek bělení	Výtěžek % po- čítáno na dřevo
bělicí kombinace: D—C—A—H—P—SO ₂								
18/372	2,5	55	22,0	87,0	460	89,6	96,0	36,8
31/378	7,0	30	30,0	90,0	490	92,1	96,2	37,6
30/379	7,0	30	20,2	88,5	410	91,9	97,1	37,1
33/380	7,0	30	15,8	88,5	390	91,5	97,3	35,9
37/390	7,0	30	29,1	87,5		91,8	96,2	37,9
38/390	7,0	30	29,1	81,0	630	92,2	96,4	38,0
39/393	7,0	30	28,8	76,0	720	92,9	97,7	38,1
40/393	7,0	30	28,8	72,0	580	92,2	95,7	37,3
22/372	4,5	85	22,0	88,5	340	89,6	95,4	36,5
23/374	2,5	55	10,8	88,5	320	89,8	96,4	34,9
24/374	7,0	90	10,8	89,0	290	88,8	94,8	34,3
bělicí kombinace: C—A—H _I —H _{II} —D _I —A—D _{II} —SO ₂								
35/385	7,0	30	29,0	91,1	490	91,2	97,7	38,0
36/385	7,0	30	29,0	91,2	490	91,2	98,3	38,2

Srovnávací příklad

Příprava chemické buničiny z pilin s použitím diskontinuální várky.

Při zkouškách se použijí piliny z rámové pily ze závodu Kaukas.

Várka:

aktivní alkálie Na_2O 16 % na dřevo
sulfidita Na_2O 30 %

Varná křivka:

20 °C/30 min, 80 °C/120 min, 170 °C/70 min.

Při 170 °C číslo kappa asi 30.

Poměr plnění:

dřevo : kapalina = 1 : 4,5.

Množství dřeva na várku bylo 2 kg absolutně suchého dřeva.

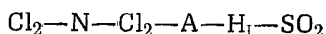
Po várce se buničina defibruje a nechá projít plochým sítem s deskou s otvory 0,25.

Výsledky analýzy buničiny po várce jsou uvedeny v tabulce III.

Bělení

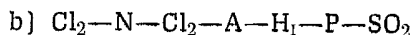
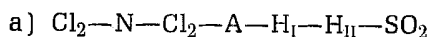
a) polobělení

bělicí kombinace:



b) plné bělení

bělicí kombinace:



Tabulka III

Výsledky analýzy buničiny z pilin

Č. várky	Číslo kappa	Viskozita cm^3/kg	CH_2Cl -extrakt proc.	Výtěžek % síto	buničina
K 1356	33,7	—	—	0,03	45,0
K 1357	35,1	—	—	0,03	45,1
K 1358	33,8	—	—	0,06	44,2
YK 1360	30,4	—	—	0,08	44,0
K 1361	31,8	—	—	0,06	44,4

Výše popsané várky [5] se spojí do jednoho vzorku a provádí se popsané bělení, přičemž každá použitá dávka odpovídá 1 kg absolutně suché buničiny.

Podmínky bělení:

Cl_2 : teplota 20 °C, konsistence 2 %, reakční doba 30 min, pH na konci stupně asi 2,0.

N: přívod NaOH 23 kg/h, teplota 45 °C, konsistence 2 %, reakční doba 20 min, pH 10,5 až 11,3.

II Cl_2 : teplota 20 °C, konsistence 6 %, reakční doba 45 min, pH na konci stupně 2,2.

A: přívod NaOH 15 kg/h, teplota 50 °C, konsistence 10 %, reakční doba 120 min, pH na konci stupně asi 11,3.

H_I : teplota při polobělení 27 °C při čísle kappa 20, 30 °C při čísle kappa 33, při plném bělení při obou tvrdostech 45 °C, konsistence 8 %, reakční doba 120 min, pH 10,0 až 10,5.

H_II : teplota 45 °C, konsistence 8 %, reakční doba 120 min, pH 10,0 až 10,5.

promývání EDTA: přívod EDTA 2 kg/h, teplota 45 °C, konsistence 3 %, reakční doba 15 min, pH 9,5 až 10,0.

P: teplota 60 °C, konsistence 10 %, reakční doba 120 min, pH 9,0 až 10,0. Aditiva křemičitan sodný 50 kg/h (41° Bé) a $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ 1,0 kg/h.

SO_2 : acidifikace vodou obsahující kyslík siřičitý (pH pod 4,5), teplota asi 20 °C, konsistence 3 %, reakční doba 15 min.

Výsledky analýzy bělené buničiny jsou uvedeny v tabulce IV.

Tabulka IV

Výsledky analýzy bělené buničiny

Č. bělení	Číslo kappa nebelené buničiny	Jasnost SCAN, proc.	Žloutnutí jasnosti %	PC KCL	Viskozita cm ³ /g	CH ₂ Cl ₂ -extrakt, proc.	ω %	Výtěžek % výtěžek bělení	počítáno na dřevo
Neproseté piliny									
bělicí kombinace:	polobělení	Cl ₂ -N-Cl ₂ -A-H _I -SO ₂							
S6738	33,0	78,0	70,0	3,37	830	0,03	86,6	96,0	42,7
bělicí kombinace:	Cl ₂ -N-Cl ₂ -A-H _I -H _{II} -SO ₂								
S6739	33,0	86,5	78,1	2,01	590	0,00	86,5	93,9	41,8
bělicí kombinace:	Cl ₂ -N-Cl ₂ -A-H _I -P-SO ₂								
S6740	33,0	86,5	78,7	1,83	710	0,00	85,9	92,7	41,8

PREDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy chemické buničiny s obsahem více než 90 % hmotnostních α -celulózy kraftovým procesem vařením dřevní suroviny, jako jsou piliny, v přítomnosti značného přebytku alkálií, vyznačující se tím, že celkový obsah alkálií činí 20 až 40 proc. hmotnostních, výhodně 30 % hmotnostních, počítáno jako Na_2O na množství dřevní suroviny, a obsah sulfidů je 20 až 50 % hmotnostních, výhodně 30 až 40 % hmotnostních, počítáno na množství Na_2O , doba várky je 5 až 20 min, výhodně 10 min a teplota je 180 až 190 °C, přičemž větší

část hemicelulózy se rozpustí, načež se získaná buničina bělí, výhodně s použitím bělicího roztoku, obsahujícího 5 až 10 % hmotnostních, výhodně 7 % hmotnostních alkálií, a kyslíčnicku chloričitého, chloru, hydroxidu sodného a peroxidu vodíku při teplotě 20 až 30 °C.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že při působení kyslíčnicku chloričitého se použije chloru v množství rovnajícím se až polovině celkového množství chloru v chloračním stupni, a že na buničinu se působí chlorem ve dvou stupních.