



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

Patent dodatkowy
do patentu nr _____

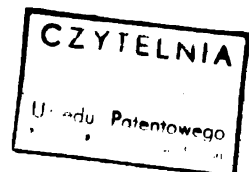
Int. Cl.³ D21C 3/02

Zgłoszono: 21.04.79 (P. 215083)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 15.12.80

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1984



Twórcy wynalazku: Halina Stupińska, Wacław Lichocki

Uprawniony z patentu: Instytut Celulozowo-Papierniczy,
Łódź (Polska)

Sposób wytwarzania niebielonej masy celulozowej siarczanowej

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania niebielonej masy celulozowej siarczanowej przez roztwarzanie drewna alkaliczną cieczą warzelną zawierającą siarczek sodowy i wielosiarczki sodowe.

W klasycznej metodzie siarczanowej podstawowym składnikiem ługu warzelnego, tzw. ługu siarczanowego, jest wodorotlenek sodowy wraz z pewną ilością węglanu sodowego oraz związków siarki. Związki siarki, których obecność wpływa korzystnie na wydajność celulozy, występują głównie pod postacią siarczku sodowego. Straty siarki i soli sodowych uzupełnia się podczas procesu przez dodawanie siarczanu lub siarczynu sodowego w układzie regeneracji chemikaliów. W metodzie siarczanowej zużycie związków siarki w przeliczeniu na siarkę wynosi 1,7–2,7 w odniesieniu do drewna. Osiąga się tą metodą wydajność masy celulozowej z drewna rzędu 46–48%. Metoda siarczanowa jest jedną z wielu alkalicznych metod roztwarzania drewna z udziałem związków siarki.

Dodawanie elementarnej siarki do alkalicznej cieczy warzelnej znane jest od dawna, m.in. z polskiego opisu patentowego nr 7916 oraz z książki J. Grabowskiego i T. Niwińskiego „Produkcja celulozy z drewna”, Wyd. Przem. Lekkiego i Spożywczego 1957 r. s. 95. W książce tej opisana jest metoda sodowa, w której do ługu sodowego dodaje się sproszkowaną siarkę. Powstaje przy tym siarczek i tiosiarczan sodowy. Siarczkowość ługu, czyli stosunek procentowy siarczku do zawartości alkaliów czynnych w ługu, wynosi tu ok. 5%.

Wiadomo, że dodatek związków siarki przyczynia się do łagodniejszego roztwarzania drewna, podnosi wydajność procesu, a otrzymana masa celulozowa ma lepsze własności wytrzymałościowe.

Duże możliwości podniesienia wydajności stwarza metoda wielosiarczkowa, w której roztwarzanie drewna prowadzi się ługiem zawierającym wszystkie składniki ługu siarczanowego oraz wielosiarczki sodowe. Przy tym ogólne zużycie związków siarki w tej metodzie w przeliczeniu na siarkę wynosi 2,7–7%.

Metoda ta umożliwia uzyskiwanie wydajności rzędu 48–54%. Jednak dwu lub nawet trzykrotny wzrost zużycia siarki narusza w znacznym stopniu bilans siarki i sodu w celulozowniach, a wprowadzenie tak znacznych ilości siarki do układu regeneracji chemikaliów powoduje wielokrotny wzrost ilości organicznych, złośliwych związków siarki emitowanych do atmosfery. Można

również wytwarzać ług wielosiarczkowy na drodze katalitycznego utlenienia siarczku sodowego, obecnego w siarczanowym ługu białym. Metoda ta wymaga jednak budowy specjalnej instalacji utleniającej oraz stosowania specjalnego katalizatora, co znacznie komplikuje i podraża proces otrzymywania masy celulozowej.

Celem wynalazku jest sposób modyfikacji procesu siarczanowego dla uzyskania wyższej wydajności masy celulozowej z drewna bez jednoczesnego zwiększania ilości siarki w układzie roztwarzania oraz bez potrzeby stosowania dodatkowych instalacji.

Cel ten osiągnięto w ten sposób, że zamiast uzupełniania strat soli sodowych siarczynem lub siarczanem sodowym, zastosowano dodawanie do cieczy warzelnej siarki elementarnej w specjalnie dobranych ilościach procentowych.

Sposób wytwarzania według wynalazku siarczanowej masy celulozowej niebielonej polega na tym, że do cieczy warzelnej o temperaturze nie niższej niż 80°C dodaje się siarkę elementarną w ilości 0,1–2,6% w odniesieniu do drewna, w zależności od wyjściowej siarczkowości ługu białego.

Siarka może być dodawana do ługu białego w zbiorniku magazynowym lub do cieczy warzelnej w warniku. Ponieważ dodawanie siarki powinno odbywać się przy mieszaniu, w przypadku dodawania do zbiornika magazynowego, zbiornik ten powinien być wyposażony w urządzenie mieszające. Jeżeli dodaje się siarkę wprost do warnika, ulega ona samoistnie wymieszaniu dzięki cyrkulacyjnemu ruchowi cieczy warzelnej.

Jako ciecz uzupełniającą do założonego modułu roztwarzania stosuje się, tak jak w klasycznym procesie siarczanowym, ług powarzelny. Również warunki gotowania i instalacja są takie same w klasycznym procesie siarczanowym.

Dzięki specjalnie dobranym procentowym ilościom siarki w stosunku do drewna, stwarza się najbardziej korzystny stosunek siarczków do wielosiarczków w cieczy warzelnej, co powoduje spotęgowanie ich działania stabilizującego na węglowodany. Stwierdzono, że przy zastosowaniu tych właśnie określonych ilości siarki elementarnej można osiągnąć wydajność 51–52%. Przy tym ten nieoczekiwany duży wzrost wydajności masy nie zachodzi kosztem zwiększenia ilości siarki w układzie roztwarzania i co za tym idzie, nie powoduje dodatkowych emisji do atmosfery, przez co nie jest bardziej uciążliwy dla otoczenia od klasycznego procesu siarczanowego.

Uzyskana masa odpowiada wymaganiom stawianym masom stosowanym na papiery produkowane zwykle z mas celulozowych siarczanowych. Może być przerabiana w stanie niebielonym lub może być poddawana dalszej obróbce przez bielenie.

Przykład. Zagęszczany w wyparkach ług powarzelny spala się w kotle sodowym, a następnie, otrzymany w zwykły sposób, stosowany w celulozowniach siarczanowych ług zielony, poddaje się kaustyzacji i klarowaniu. Ług biały posiada zawartość alkaliów czynnych 100–110 g, w przeliczeniu na NaOH, a siarczkowość 10%.

Do takiego ługu dodaje się siarkę w ilości około 7 kg/m^3 , co odpowiada około 1,5% w odniesieniu do drewna. Następnie do warnika wypełnionego zrębkami wprowadza się tak przygotowany ług warzelny w ilości odpowiadającej założonemu zużyciu alkaliów 20% w odniesieniu do drewna oraz ług powarzelny w ilości odpowiadającej założonemu modułowi gotowania 3,5. Zawartość warnika ogrzewa się do temperatury 170°C w czasie 110 minut, a następnie utrzymuje się tę temperaturę przez 80 minut.

Uzyskana masa celulozowa o wydajności 51% w odniesieniu do drewna i stopnia roztworzenia około 38 jednostek liczby Kappa wykazuje następujące własności przy 30°SR :

Czas mielenia do 30°SR	52 minuty
Samorozerwalność	10500 m
Przepuklenie	$78,5\text{ N/cm}^2$
Przedarcie	1,02 N

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania niebielonej masy celulozowej siarczanowej przez roztwarzanie drewna alkaliczną cieczą warzelną zawierającą siarczek sodowy i wielosiarczki sodowe, w którym do cieczy warzelnej dodaje się siarkę elementarną, **znamienny tym**, że do cieczy warzelnej o

temperaturze nie niższej od 80°C dodaje się siarkę elementarną w ilości 0,1–2,6% w odniesieniu do drewna, w zależności od wyjściowej siarczkowości ługu białego.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że siarkę dodaje się do ługu białego w zbiorniku magazynowym.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że siarkę dodaje się do cieczy warzelnej znajdującej się w warniku.