



ÚRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

199637
(11) (B2)

(51) Int. Cl.³
D 21 C 3/02

(22) Přihlášeno 25 08 76
(21) (PV 5512-76)
(32) (31) (33) Právo přednosti od 26 08 75
(752400) Finsko
(40) Zveřejněno 31 10 79
(45) Vydáno 15 07 83

(72)
Autor vynálezu SIHTOLA HANNES prof., HELSINKI
a RANTANEN TATU, ESPOO (Finsko)
(73)
Majitel patentu OY KESKUSLABORATORIO-CENTRALLABORATORIUM Ab,
HELSINKI (Finsko)

(54) Způsob výroby chemické buničiny

1

Vynález se týká způsobu výroby chemické buničiny.

Současné postupy k výrobě chemické buničiny, to znamená buničiny vhodné pro další chemické zpracování, ze dřeva zahrnují vždy vaření a bělení. Vaření je přitom buď kyselé, to znamená sulfátová várka, nebo alkalické, kterému předchází předběžná hydrolýza, to znamená sulfátová várka s předhydrolýzou. Účelem kyselého zpracování je odstranění podstatné části chemice-lulóz obsažených ve dřevě. Často se chemice-lulózy odstraňují ještě přídatně alkalickým zpracováním prováděným v souvislosti s bělením; toto zpracování se provádí zředě-ným alkalickým roztokem, obvykle 1 až 4% louhem při teplotě 70 až 100 °C (tzv. horké alkalické zpracování), nebo 9 až 11% louhem při teplotě 25 až 40 °C (tak zvané stu-dené alkalické zpracování).

Alkalické zpracování, a to buď horké ne-bo studené, se provádí obvykle mezi před-běžným a koncovým bělením, přičemž pro konečné bělení se obecně používá kyslíč-ník chloriditý, chloran nebo peroxid. V ojedině-lých případech se provádí studené alkalíc-ké zpracování mezi vařením a bělením, při-čemž jako chemikálie slouží buď sodný louh, nebo případně bílý louh ze sulfátové výroby,

2

který obsahuje kromě hydroxidu sodného ještě siřník sodný.

Samotným alkalickým nebo sulfátovým va-řením a bělením nelze naproti tomu až do-sud vyrobit buničinu, která by se hodila pro další chemické zpracování, například na es-tery nebo ethery celulózy nebo na viskózo-vé výrobky.

Při výrobě derivátů celulózy, zejména vis-kózy a etherů celulózy, se však v poslední době dosáhlo pozoruhodných úspěchů, které podstatně rozšířily surovinovou základnu těchto postupů. Tak například způsobů vý-roby viskózy SINI, založený na tak zvané dvojité alkalizaci a popsáný v českosloven-ském patentu č. 182757 a ve finských paten-tech č. 41.543 a 41.544, se ukázalo tak efek-tivní, že se jeho pomocí dá z papírenské sul-fátové buničiny získat kroměobvyčejně kvali-tní viskóza. V důsledku velkého množství he-micelulóz, které jsou v takové buničině ob-saženy, však stoupá obsah hemicelulóz v cirkulačním alkalizačním louhu tak silně, že klesá mercerizační schopnost louhu a současně výkon máčecího lisu. Z tohoto dů-vodu přichází papírenská sulfátová buničina pro technický postup v úvahu pouze za před-pokladu, že se hemicelulózy vhodným způ-sobem odstraňují z alkalizačního louhu. Spo-jité odstraňování hemicelulóz lze například

samozřejmě provádět buď dialýzou, nebo srážením, způsobuje však značné investiční a provozní náklady. Samozřejmě je také možné odstraňovat hemicelulózy z buničiny horkým nebo studeným alkalickým zpracováním, prováděným v souvislosti s bělením, avšak v tomto případě přecházejí hemicelulózy do odpadních vod, které se pak musejí nákladně čistit.

Způsob podle vynálezu slouží k výrobě chemické buničiny, která se hodí zejména jako surovina pro zušlechťovací postupy pracující se dvojitou alkalizací, například pro zmíněný způsob výroby viskózy SINI. Při způsobu podle vynálezu se buničina získaná obvyklou sulfátovou várkou buď před bělením, nebo ve spojení s bělením podrobí studenému alkalickému zpracování. Z ekonomického hlediska je výhodné provádět toto zpracování mezi vařením a bělením.

Způsobem podle vynálezu se chemická buničina vyrábí alkalickým vařením bez předběžné hydrolýzy, přičemž surovina obsahující buničinu se alkalicky vaří (sulfátová várka) a bělení se provádí známým způsobem, přičemž z buničiny se před bělením odstraní hemicelulózy pomocí 4 až 13% roztoku hydroxidu sodného při teplotě 0 až 120 stupňů Celsia.

Zmíněný alkalický roztok může obsahovat přidavně kolísající množství sirníku sodného a organických látek, v první řadě hemicelulózy. Poměry, při kterých probíhá toto zpracování, se volí podle existujícího zařízení; hustota látky během zpracování je 1 až 20 %, s výhodou 2 až 10 %, teplota je 0 až 120 °C, s výhodou 30 až 60 °C a doba zpracování je 2 až 120 min., s výhodou 10 až 60 minut.

Po takovém alkalickém zpracování se buničina bělí známými způsoby, například kombinováním těchto ctupňů: chlorováním — alkálie — chlornan — kysličník chloričitý — alkálie — kysličník chloričitý.

Alkalické zpracování lze provádět četnými různými způsoby, například následujícím postupem:

Z látky získané spojitým nebo periodickým sulfátovým vařením se koncentrovaný horký černý louh známým způsobem vytěsňuje zředěným louhem. Potom se látka o hustotě asi 10 % vede kontinuálně pracujícím difuzorem zdola nahoru. V této souvislosti probíhá jedna nebo několik vytěšňovacích fází pomocí bílého louhu uvedeného na vhodnou teplotu. Počet vytěšňovacích fází se řídí podle žádaného stupně odstranění hemicelulóz a podle rychlosti proudění látky; kromě toho má na výsledek vliv i teplota zpracování. Každému vytěšňovacímu pracovnímu stupni může být přiřazen vlastní oddělený oběh louhu. Protože obsah hydroxidu sodného v cirkulujícím louhu neustále klesá, zatímco obsah hemicelulóz trvale stoupá, musí se část louhu z oběhu spojitě odebírat a nahrazovat čerstvým bílým louhem. Odváděný louh se vede do varného stupně, kde se

energie obsažených organických látek využívá při regeneraci sulfátových varných chemikálií.

Dále je možné zařadit jednotlivé fáze zpracování bílým louhem za sebou a pracovat v proudě tak, že nejčistší bílý louh proudí do posledního stupně difuzoru, zatímco z horního stupně odtéká louh s nejvyšším obsahem hemicelulóz a zavádí se buď úplně nebo částečně do varného stupně. I při tomto postupu lze koncentraci louhu mezi jednotlivými stupni zvyšovat přívodem čerstvého bílého louhu.

Po jednom nebo několika zpracováních bílým louhem se buničina známým způsobem pere protiproudem. Odstraněný louh se zhodnocuje způsobem vhodným pro celý postup. Vypraná buničina se pak běžnými způsoby bělí.

Je třeba uvést, že spotřeba chlóru k bělení se podstatně zmenší v důsledku zpracování bílým louhem. Obsah celulózy alfa v buničině, který je u obvyklé papírenské buničiny 84 až 86 %, se dá zvýšit zpracováním bílým louhem až na hodnotu 93 až 94 %, třeba toto velké zvýšení není vždycky nezbytné.

Zpracování bílým louhem lze provádět v periodicky pracujícím difuzoru. Jsou-li například upraveny tři pracovní stupně, musí zařízení obsahovat čtyři nádrže na louh, z nichž jedna slouží pro bílý louh a ostatní tři pro bílý louh obsahující hemicelulózy. Látkou přicházející z vařáku se po nahrazení koncentrovaného louhu zředěným louhem vede bílý louh z nádoby 4, který má nejvyšší koncentraci hemicelulóz. Přitom odtéká z difuzoru nejprve černý louh, který se buď odpaří, nebo vede do varného stupně. Za ním následuje bílý louh smíchaný s černým louhem, do něhož přešly další hemicelulózy z buničiny. Tento louh nebo jeho část se vede do varného stupně. Při částečném zavádění se zbývající část louhu vede zpátky do nádrže 4. V následujícím stupni se surovinou vede bílý louh z nádrže 3, který má menší obsah hemicelulóz než louh z nádrže 4. Louh prošlý surovinou se buď veškerý vede do nádrže 4, nebo částečně i do nádrže 3. Analogickým způsobem probíhá zpracování louhem z nádrže 2, a nakonec se vede surovinou čistý bílý louh z nádrže 1.

Obsah alkálií v louzích v nádržích 1, 2, 3, 4 klesá a obsah hemicelulóz stoupá ve stejném pořadí. Podle potřeby lze koncentraci louhů v nádržích 2 až 4 zvyšovat přiváděním čerstvého bílého louhu. Na zpracování bílým louhem navazuje jako v předchozím případě praní buničiny v protiproudu a bělení.

Zpracování bílým louhem může také probíhat jako běžné filtrační promývání sulfátové buničiny s použitím sacích nebo tlakových filtrů.

Protože se spojitě pochody dají laboratorně těžko simulovat, odpovídají výsledky uvedené v následujících příkladech pokusům prováděným po vsázkách. Pokusy prováděné nespojitým způsobem dávají, jak známo, o-

becně horší výsledky než odpovídající spojité postupy.

Příklad 1

Z nebělené sulfátové buničiny vařené bez předhydrolýzy, se obsahem sušiny asi 30 % a číslem kappa rovným 28,6 byla odvážena množství, která odpovídala množství sušiny 300 g. Tyto vzorky buničiny byly rozpuštěny v bílém louhu s teplotou 30 °C nebo 50 °C tak, aby roztok měl hustotu 2,5 %, 5 % nebo 10 %. Bílý louh obsahoval 135 g/litr aktivních alkálií a měl sulfiditu 28 %. Doba zpracování bílým louhem v jednotlivých pokusech byla 10, 30 nebo 60 min. Potom byly ce-

lulózy vyprány, běleny za optimálních podmínek kombinací chlorováním, alkalického zpracování, zpracováním chlornanem, kyslíčnickem chloričitým, alkalickým zpracováním a zpracováním kyslíčnickem chloričitým, vylisovány na listy a vysušeny. Pak byly určovány ztráty vzniklé při zpracování bílým louhem a při bělení, celková spotřeba chlóru při bělení, viskozita bělené buničiny a číslo alfa. Na základě výsledků byl vypočten procentový výtěžek buničiny alfa z bělené buničiny vzhledem k nebělené buničině. Za účelem srovnání bylo také provedeno bělení bez zpracování bílým louhem. Výsledky jsou sestaveny v následující tabulce:

Tabulka 1

Pokus číslo	Zpracování bílým louhem hustota látky %	teplota °C	trvání min.	ztráta %	Bělení spotřeba chloru %	Ztráta %	Výtěžek % Bělená buničina	Viskozita CCA 16	Buničina alfa %	Výtěžek buničiny alfa %
1	2,5	30	10	11,2	7,5	4,5	84,8	28	92,7	78,6
2	2,5	30	30	10,0	7,8	6,0	84,6	27	92,1	77,9
3	5	50	60	9,8	7,3	3,8	86,8	27	92,6	80,8
4	10	30	10	6,2	8,8	5,2	89,0	22	90,9	80,8
5	10	50	10	6,0	8,7	5,0	89,3	26	89,7	80,1
6	—	—	—	—	9,8	7,1	92,9	63	85,3	79,2

Jak vyplývá z hodnot uvedených v tabulce, přešlo v souvislosti se zpracováním bílým louhem 6 až 11 % nebělené buničiny do roztoku. Při technickém a tedy nikoli laboratorním postupu se tyto rozpustěné látky, zejména organické, vedou společně s louhem do várky a v níž obsažená energie se využívá při regeneraci varných chemikálií. Spotřeba chlóru při bělení po předchozím zpracování bílým louhem kolísala mezi 7,3 a 8,8 %, ztráty při bělení mezi 3,8 a 6,0 %. Při bělení bez předchozího zpracování bílým louhem byla spotřeba chlóru 9,8 procenta a ztráty bělením 7,1 %. Obsah celulózy alfa v buničině zpracované bílým louhem kolísal mezi 89,7 a 92,7 %, zatímco v buničinách bělených bez předchozího zpracování bílým louhem se tento obsah pohyboval kolem 85 %. Kolísání výtěžku celulózy alfa v pokusné řadě bylo zcela nepatrné a nezávislé na tom, zda bylo nebo nebylo prováděno zpracování bílým louhem; Hodnoty ležely v mezích 77,9 a 80,8 %.

Příklad 2

Z buničin 1, 3, 5, 6 z tabulky v příkladu 1 byla vyrobena viskóza zmíněným postupem SINI za následujících podmínek:

I. alkalizace:

21% sodný louh s obsahem hemicelulóz 4,3 procenta, teplotou 50 °C, hustotou 4 %, trvání 20 min.

II. odlisování:

lisovací poměr 2,8.

Tabulka 2

Vzorek č.	Ztráty máčením		Výtěžek %	Viskozita sec	K _w	DP	Celkový výtěžek %
	I %	II %					
1	7,8	4,5	87,4	56	—	217	74,1
3	6,9	7,5	86,8	50	620	211	75,3
5	—	—	—	38	680	—	—
6	13,4	7,8	80,0	67	—	—	74,3
viskózová buničina	6,3	8,1	—	50	650	—	—

Výsledky shrnuté v tabulce 22 ukazují, že při výrobě viskózy zmíněným postupem SINI z buničin získaných způsobem podle vynálezu jsou ztráty máčením stejné řádové veli-

Předzrání:

Teplota 44 °C, trvání 20 hodin.

II. alkalizace:

12% sodný louh s obsahem hemicelulóz 2,6 procenta, s teplotou 35 °C, hustotou látky 4 procenta, trvání 10 min.

II. odlisování:

lisovací poměr 2,6.

Sulfidace:

24% sirouhlík přepočteno na hmotnost buničiny, alkalické buničiny, teplota 32 °C, trvání 60 minut.

Rozpuštění:

teplota 20 °C, trvání 4 hodiny.

Viskóza:

4,5 % NaOH, 10 % celulózy.

Při pokusech byly určovány ztráty máčením při obou alkalizacích, výtěžek buničiny z hotové viskózy, viskozita a filtrovatelnost (K_w) viskózy a hodnota DP vysrážené buničiny. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 2. Dále je v tabulce uveden procentový výtěžek celulózy schopné srážení, vztažený na nebělenou buničinu.

Ke srovnání byly provedeny odpovídající pokusy i s viskózovou buničinou, která měla obsah buničiny alfa přibližně 90,5 %.

kosti jako u komerční chemické buničiny, a že filtrovatelnost této viskózy je stejně dobrá jako u viskózy z chemické buničiny.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby chemické buničiny alkalickým vařením bez předhydrolýzy, přičemž surovina obsahující buničinu se alkalicky vaří (sulfátová várka) a bělí, vyznačený tím, že z buničiny se před bělením při teplotě 0 až 120 °C alkalickým roztokem obsahujícím 4 až 13 % hydroxidu sodného odstraní hemicelulózy.

2. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že jako alkalického roztoku se použije bílého louhu pro sulfátovou várku.

3. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že alkalický roztok obsahuje hemicelulózy.

4. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že alkalické zpracování se provádí v jednom

až čtyřech stupních, přičemž při práci ve více než jednom stupni se pro první stupeň použije roztoku s nejmenším obsahem hydroxidu sodného a nejvyšším obsahem hemicelulózy a pro poslední stupeň roztoku s nejvyšším obsahem hydroxidu sodného a nejnižším obsahem hemicelulózy.

5. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že hustota látky při alkalickém zpracování je 1 až 20 %, s výhodou 2 až 10 %.

6. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že alkalické zpracování se provádí při teplotě 0 až 120 °C, s výhodou při 30 až 60 °C.

7. Způsob podle bodu 1, vyznačený tím, že doba jednotlivých zpracování je 2 až 120 minut, s výhodou 10 až 60 minut.