



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 29. 06. 78 (P. 208 012)

Pierwszeństwo: 30. 06. 77 Finlandia

Zgłoszenie ogłoszono: 12. 03. 79

Opis patentowy opublikowano: 31. 12. 1981

Int. Cl.² D21C 3/02



Twórca wynalazku: Erkki Höijer

Uprawniony z patentu: Oy Kaukas Ab, Lappeenranta (Finlandia)

**Sposób wytwarzania pulpy do przeróbki chemicznej
o bardzo wysokiej zawartości α -celulozy metodą siarczanową**

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania pulpy do przeróbki chemicznej o bardzo wysokiej zawartości α -celulozy metodą siarczanową.

Pulpa o wysokiej zawartości α -celulozy potrzebna jest do produkcji rozpuszczalnej pulpy. Zgodnie z wymaganiami stawianymi pulpie rozpuszczalnej powinna ona zawierać co najmniej 90% wagowych α -celulozy.

Pulpe rozpuszczalną otrzymuje się obecnie w procesie trawienia metodą siarczynową. Wysoką zawartość α -celulozy w pulpie rozpuszczalnej uzyskuje się podczas bielenia przez działanie na pulpe gorącym roztworem alkalicznym o odpowiednim stężeniu substancji alkalicznej, w odpowiedniej temperaturze.

Wytwarzanie pulpy rozpuszczalnej metodą siarczynową jest bardzo kosztowne, ponieważ wydajność tej metody jest niska, a zawartość celulozy w otrzymanej pulpie niewielka. Ponadto przemysł oparty na metodzie siarczynowej jest bardzo przestarzały, a doprowadzenie go do stanu opłacalności wymagałoby dokonania wielu inwestycji. Obok innych wad metoda siarczynowa ma i tę, że stosowane roztwory jako szkodliwe dla środowiska muszą być zubożniane w bardzo kosztowny sposób.

Podczas wytwarzania pulpy rozpuszczalnej znanymi metodami inne zawarte w pulpie substancje rozpuszczają się w roztworze merceryzacyjnym, co obniża wydajność pulpy rozpuszczalnej i uniemożliwia otrzymanie rozpuszczonej pulpy o wysokiej

2

jakości. Ponieważ światowe zapotrzebowanie na włókna syntetyczne rośnie, rośnie również potrzeba wytwarzania pulpy rozpuszczalnej.

Sposób według wynalazku polega na warzeniu surowca drzewnego, korzystnie trocin, w obecności 5 znacznego nadmiaru substancji alkalicznej, przy całkowitej zawartości alkaliów w przeliczeniu na Na_2O wynoszącej 20—40% wagowych, korzystnie 10 około 30% wagowych w stosunku do ilości surowca drzewnego, i przy zawartości siarczku w przeliczeniu na ilość substancji alkalicznej wyrażonej jako Na_2O wynoszącej 20—50% wagowych, korzystnie 15 30—40% wagowych, przy czym większość hemice-lulozy ulega rozpuszczeniu, a następnie na działaniu na otrzymaną pulpe roztworem bielącym o zawartości 5—10% wagowych substancji alkalicznej, w temperaturze 20—30°C w celu otrzymania pulpy do przeróbki chemicznej zawierającej co najmniej 20 90% wagowych α -celulozy.

Sposób według wynalazku oparty jest na metodzie siarczanowej produkcji pulpy rozpuszczalnej.

W procesie siarczanowym warzenie prowadzi się w sposób ciągły, w obecności znacznego nadmiaru substancji alkalicznej, czyli przy całkowitej zawartości alkaliów w przeliczeniu na Na_2O wynoszącej 25 około 30% wagowych w stosunku do ilości surowca drzewnego i przy siarczkowości, w przeliczeniu na ilość substancji alkalicznej wyrażonej jako Na_2O , wynoszącej 30—40% wagowych.

30 Czas warzenia surowca drzewnego jest bardzo

krótki, wynosi 10—20 minut, a temperatura jest raczej wysoka, wynosi 180—190°C. Podczas warzenia większość hemicelulozy i innych substancji zawartych w drewnie zostaje wylugowana, co jest bardzo niekorzystne przy wytwarzaniu masy papierowej, natomiast bardzo potrzebne przy produkcji mas rozpuszczalnych. Rozpuszczanie hemicelulozy powoduje wzrost zawartości α -celulozy, w wielu przypadkach do ekstremalnie wysokiego poziomu, nawet tak wysokiego jak 89%. W zwykłym procesie siarczanowym zawartość α -celulozy wynosi około 80%. Jeżeli zawartość α -celulozy podczas trawienia rośnie, to reaktywność takiej pulpy ulega poprawie, co przyczynia się do otrzymania z takiej pulpy produktu rozpuszczalnego o wysokiej jakości.

Po zakończeniu etapu trawienia pulpę poddaje się bieleniu zimnym roztworem alkalicznym zawierającym około 7% wagowych substancji alkalicznej, czyli raczej małe stężenie alkaliów, i w temperaturze 20—30°C, czyli niskiej. Zmiana stężenia alkaliów w roztworze bielącym wpływa na zawartość α -celulozy, którą otrzymuje się w procesie. Pulpą otrzymaną w ten sposób zawiera co najmniej 90%, a zwykle około 92% α -celulozy.

Wydajność pulpy rozpuszczalnej otrzymanej sposobem według wynalazku wynosi około 37% w przeliczeniu na ilość absolutnie suchego drewna, przy czym otrzymana w ten sposób pulpa nie zawiera żadnych substancji, które byłyby szkodliwe w masie celulozowej.

Inne zwykłe właściwości pulpy rozpuszczalnej uzyskuje się zmieniając różne parametry trawienia i bielenia. Zwykła zawartość α -celulozy w bielonej pulpie otrzymanej metodą siarczanową wynosi około 84% wagowych.

Najlepszym surowcem do procesu są trociny o-

trzymane podczas pilowania drewna, które jak dotąd używano do bardzo podrzędnych celów. W procesie można stosować również inne surowce drzewne.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku z pylistych trocin lub wiórów drzewnych otrzymuje się w warunkach trawienia trocin Bauera pulpę do przeróbki chemicznej o bardzo wysokiej zawartości α -celulozy po trawieniu, a następnie produkt końcowy o najwyższej zawartości α -celulozy podczas bielenia zimnym roztworem alkalicznym o zawartości tylko 7% substancji alkalicznej. Otrzymany produkt może być użyty jako taki jako surowiec w procesie rozpuszczania. Proces prowadzony sposobem według wynalazku nie jest szkodliwy dla środowiska w porównaniu do stosowanych obecnie metod wytwarzania rozpuszczalnej pulpy.

Przykład I. Wytwarzanie pulpy do przeróbki chemicznej o zawartości ponad 92% wagowych α -celulozy z trocin.

Trociny użyte do badań pochodziły z młyna Kaukas.

Warzenie.

Całkowita zawartość alkaliów Na_2O 27%

Siarczkowość Na_2O 30%

Krzywa warzenia.

11 min., 182°C, liczba kappa około 30.

Roztwór do warzenia ogrzano przed przetłoczeniem do warkana. Stosunek napełnienia drewno : roztwór = 1 : 5.

Warzenie prowadzono w warkniku o pojemności 50 l stosując do ogrzewania żywą parę. Po warzeniu pulpę płukano w warkniku, oddzielano w separatorze i odsiewano na płaskim sicie. Ilość drewna w każdym warkniku wynosiła 5 kg absolutnie suchego drewna. Wyniki analizy pulpy po warzeniu podane są w tablicy 1.

Tablica 1
Wyniki analizy pulp po warzeniu

Numer warzenia	Czas warzenia min.	Białość ISO, %	Liczba kappa	Lepkość dm^3/kg	CH_2Cl_2 — ekstrakt %	α % inkl. ligniny	Pulpa	Wydajność % Sortowanie
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	28,8	850	0,04	93,8	39,0	0,3

Bielenie.

Do bielenia stosuje się następującą kombinację bielącą: D — C — A — H — P — SO_2 , w której D oznacza wstępne działanie dwutlenkiem chloru prowadzone w małym mieszalniku przy użyciu chloru

w ilości do 1/2 ilości chloru użytej w całym etapie chlorowania. Zawartość chloru wynosiła 2,2%, stężenie 2,5%, a temperatura 20°C; C oznacza działanie chlorem w temperaturze 20°C przy zawartości chloru 2,2%, stężeniu 2% i czasie reakcji 35 minut:

A oznacza działanie roztworem alkalicznym przy zawartości NaOH 7,0%, temperaturze 30°C, stężeniu 10%, czasie reakcji 180 min. i wartości pH 11,0 do 11,3; H oznacza działanie chlorem przy zawartości chloru 1,8%, temperaturze 40°C, stężeniu 10%, czasie reakcji 180 min. i wartości pH 10,0–10,5; P oznacza działanie nadtlakiem wodoru przy stężeniu nadtlaku wodoru 1,5%, temperaturze 80°C, stężeniu 10%, czasie reakcji 180 min. i wartości pH 10,0 do 10,5; SO₂ oznacza zakwaszenie wodą z SO₂ o wartości pH poniżej 4,5, w temperaturze 20°C, stężeniu 3% i czasie reakcji 15 min.

Ilość pulpy w każdym bieleniu wynosiła 1 kg absolutnie suchej pulpy do przeróbki chemicznej. Po każdym etapie pulpę płukano dziesięciokrotną ilością wody.

Wyniki analizy bielonej pulpy podane są w tabelicy 2.

Przykład II (porównawczy). Wytwarzanie pulpy do przeróbki chemicznej z trocin w okresowym procesie trawienia.

Trocin użyte do badań pochodziły z młyna Kaukas.

Warzenie.

Czynne alkalia Na₂O 16% w przeliczeniu na drewno
Siarczkowość Na₂O 30%

Krzywa warzenia.

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

W temperaturze 170°C liczba kappa wynosi około 30.

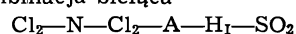
Stosunek napełnienia drewno : roztwór = 1 : 4,5.

Ilość drewna na szarżę wynosiła 2 kg absolutnie suchego drewna. Po warzeniu pulpę rozwłókniono i odsiano na płaskim sicie o powierzchni otworów 0,25. Wyniki analizy pulpy po warzeniu podane są w tabelicy 3.

Bielenie.

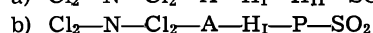
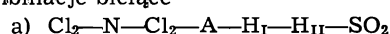
a) Poddzielanie

Kombinacja bieląca



b) Pełne bielenie

Kombinacje bielące



Tablica 2
Wyniki analizy pulp bielonych

Bielony S77-) Numer warzenia K	Etap A Zawartość NaOH, %	Tempe- ratura °C	Liczba kappa po warzeniu	Białość ISO, %	Lepkość dm³/kg	α %	Wydajność, %	
							Wydajność bielenia	W przeli- czeniu na drewno
Kombinacja bieląca: 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	
Kombinacja bieląca: 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

Tablica 3
Wyniki analizy pulpy z pylistych trocin

Numer warzenia	Liczba kappa	Lepkość cm ³ /kg	Ekstrakt CH ₂ Cl %	Wydajność, %	
				Sortowanie	Pulpa
K 1356	33,7	—	—	0,03	45,0
K 1357	35,1	—	—	0,03	45,1
K 1358	33,8	—	—	0,06	44,2
K 1360	30,4	—	—	0,08	44,0
K 1361	31,8	—	—	0,06	44,4

Tablica 4
Wyniki analizy pulp bielonych

Numer bielenia	Liczba kappa pulpy niebielonej	Białość SCAN, %	$\frac{\text{Żółtość}}{\text{Białość}} \%$	PC KCL	Lepkość cm ³ /g	Ekstrakt CH ₂ Cl ₂ — %	α %	Wydajność, %	
								Wydajność bielenia	W przeliczeniu na drewno
Nie przesiewane trociny pyliste									
Kombinacja bieląca: podbielenie 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
Kombinacja bieląca: 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
Kombinacja bieląca: 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

Powyższe szarże warzenia (5) połączone w jedną próbkę i opisane wyżej bielenia prowadzono z każdą z nich stosując 1 kg absolutnie suchej pulpy.

Warunki bielenia.

Cl₂: Temperatura 20°C, stężenie 2%, czas reakcji 30 min. i wartość pH pod koniec etapu około 2,0.

N: Zasilanie NaOH 23 kg/godz., temperatura 45°C, stężenie 2%, czas reakcji 20 min. i wartość pH 10,5—11,3.

II Cl₂: Temperatura 20°C, stężenie 6%, czas reakcji 45 min. i wartość pH pod koniec etapu około 2,2.

A: Zasilanie NaOH 15 kg/godz., temperatura 50°C, stężenie 10%, czas reakcji 120 min. i wartość pH pod koniec etapu 11,3.

H_I: Temperatura podbielenia 27°C przy liczbie kappa 20, temperatura 30°C przy liczbie kappa 33, w etapie pełnego bielenia przy obu twardościach 45°C, stężenie 8%, czas reakcji 120 min. i wartość pH 10,0—10,5.

H_{II}: Temperatura 45°C, stężenie 8%, czas reakcji 120 min. i wartość pH 10,0—10,5.

Mycie EDTA: Zasilanie EDTA 2 kg/godz., temperatura 45°C, stężenie 3%, czas reakcji 15 min. i wartość pH 9,5—10,0.

P: Temperatura 60°C, stężenie 10%, czas reakcji 120 min. i wartość pH 9,0—10,0. Dodatki: krzemian sodu 50 kg/godz. (Bé 41°) i MgSO₄·7H₂O 1,0 kg/godz.

SO₂: Zakwaszenie wodą z SO₂ do wartości pH poniżej 4,5, temperatura około 20°C, stężenie 3% i czas reakcji 15 min.

Wyniki analizy bielonej pulpy podane są w tab. 4.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania pulpy do przeróbki che-

micznej o bardzo wysokiej zawartości α-celulozy metodą siarczanową, **znamienny tym**, że surowiec drzewny, korzystnie trociny, warzy się w obecności znacznego nadmiaru substancji alkalicznej, przy całkowitej zawartości alkaliów w przeliczeniu na Na₂O wynoszącej 20—40% wagowych, korzystnie około 30% wagowych w stosunku do ilości surowca drzewnego, i przy zawartości siarczku w przeliczeniu na ilość substancji alkalicznej wyrażonej jako Na₂O wynoszącej 20—50% wagowych, korzystnie 30—40% wagowych, przy czym większość hemice-lulozy ulega rozpuszczeniu, a następnie na otrzy-maną pulpę działa się roztworem bielącym o za-wartości 5—10% wagowych substancji alkalicznej, w temperaturze 20—30°C, i otrzymuje się pulpę do przeróbki chemicznej zawierającą co najmniej 90% wagowych α-celulozy.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że surowiec drzewny warzy się 5—20 minut, korzystnie około 10 minut, w temperaturze 180—190°C.

3. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że podczas dalszej obróbki na pulpę działa się roz-tworem bielącym o zawartości 7% wagowych sub-stancji alkalicznej.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że do dalszej obróbki pulpy stosuje się dwutlenek chloru, chlor, wodorotlenek sodu, nadtlenek wodo-ru i kwas siarkowy.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że do obróbki dwutlenkiem chloru stosuje się chlor w ilości dochodzącej do około 1/2 całkowitej ilości chloru użytej w etapie chlorowania, przy czym na pulpę działa się chlorem w dwóch etapach.