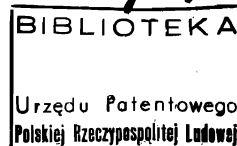


D21C 3/02



POLSKIEJ RZECZYPOSPOLITEJ LUDOWEJ OPIS PATENTOWY

Nr 47364

Kl. 55 b, 1/10
Kl. internat. D 21 c

VEB Filmfabrik Agfa Wolfen

Wolfen, Niemiecka Republika Demokratyczna

Sposób wytwarzania celulozy

Patent trwa od dnia 18 czerwca 1960 r.

Pierwszeństwo: 21 kwietnia 1960 r. (Niemiecka Republika Demokratyczna)

W opisach patentowych Niemieckiej Republiki Demokratycznej nr 7379 i 10984 podane są sposoby otrzymywania wysokowartościowej celulozy do wytwarzania papieru lub sztucznego jedwabiu, za pomocą alkalicznej obróbki roztwarzającej, a mianowicie bez wstępnej hydrolizy, w której dzięki dodatkowi hemieluloz lub siarczynu sodowego albo obydwu związków razem, unika się utlenienia występującego przy alkalicznym roztwarzaniu, a tym samym w wysokim stopniu wyklucza się depolimeryzację celulozy.

Przy prowadzeniu tych znanych sposobów okazało się, że wprowadzanie w pełni uzyskuje się pożądaną efekt, jednak buforujące działanie hemieluloz lub siarczynu sodowego powoduje zwolnienie procesu roztwarzania, a tym samym zmniejszenie wydajności urządzeń produkcyjnych.

Stwierdzono, że można tę wadę usunąć i osiągnąć wyższą jakość celulozy, jeżeli za-

stosuje się roztwarzanie ługiem sodowym, zawierającym hemieluloz, o siarczkowości 1 do 13%, korzystnie 4 do 10% w stosunku do całkowitej ilości alkaliów. Jako siarczkowość rozumie się ilość Na_2S w procentach wagowych w stosunku do NaOH . Przy stosowaniu takiej niskiej siarczkowości ługu zawierającego hemieluloz nie tylko krócej trwa proces roztwarzania lecz również osiąga się znacznie korzystniejszy stopień roztworzenia. Jeżeli zastosuje się do roztwarzania np. 18% NaOH w stosunku do zastosowania suchej substancji drzewnej, wówczas zawartość ługu można wyrazić następująco:

1		1
100	(1%) do	7,7 (13%)

Całkowita ilość zastosowanego ługu może wahać się między 13—20% w odniesieniu do drewna bezwzględnie suchego. Jako ług sodowy stosuje się korzystnie ług żółty otrzymywany w czasie marceryzacji przy wytwarzaniu włó-

kien ciętych, który przeciętnie zawiera 2–4% hemicelulozy. Ten ług można ewentualnie stosować do absorbowania siarkowodoru uwalnianego się w procesie przedzenia i w ten sposób doprowadzić go równocześnie do pożądanej siarczkowości.

Szczególnie korzystne jest, jeżeli w sposobie według wynalazku w celu zachowawczego traktowania celulozy utrzymuje się niskie stężenie ługu sodowego nie przekraczające jednak w żadnym razie 5%.

Sposób według wynalazku można prowadzić w układzie jednookresowym lub też dwuokresowym, przy czym w układzie dwuokresowym (nasylenie i gotowanie) osiąga się znacznie lepsze rozтворzenie ze względu na lepsze przesylenie masy materiału ługiem. Liczba nadmanganianowa tzw. liczba Björkmanna, która jest wskaźnikiem stopnia leży przeciętnie o 20 jednostek niżej. Ilość drzazg (niesortowanych kawałków drewna) jest bardzo mała i wynosi tylko $\frac{1}{3}$ w porównaniu z dotychczasowymi sposobami. Oprócz tego zostaje skrócony czas gotowania o 30–40%.

Stosując proces dwuokresowy w pierwszym okresie masę materiału drzewnego nasycza się odpowiednią ilością ługu, aż do chwili przesylenia ługiem całego ładunku drewna aż do jego środka. W drugim okresie tego procesu w celu obniżenia stężenia ługu dodaje się do masy materiału gorącej wody, wówczas środek masy zawiera wyższe stężenie NaOH, aniżeli jej powierzchnia. Oznacza to, że rozтворzanie następuje od środka masy w kierunku do powierzchni, a nie jak w dotychczas przyjętych sposobach od powierzchni w kierunku do środka. W wyniku tego otrzymuje się znacznie równomierniejsze rozтворzenie, a tym samym uzyskuje się wysoko jednorodną celulozę. Jeżeli mianowicie rozтворzanie następuje od powierzchni w kierunku do środka, wówczas naturalnie powierzchnia masy materiału jest szybciej rozтворzana. W związku z tym nie można uniknąć wytwarzania się na powierzchni znacznych ilości nisko spolimeryzowanej celulozy zanim środek masy zostanie rozтворzony. Tej wady, która decyduje o równomierności diagramu długości łańcucha unika się w wysokim stopniu w sposobie dwuokresowym.

Wydajność przy delignifikacji w obydwu układach okresowych według wynalazku jest wyraźnie wyższa aniżeli w sposobach opisanych w wyżej podanych opisach patentowych.

Stosując proces jednookresowy masę materiału nasycza się przez kilka godzin w podwyższonej temperaturze ługiem sodowym, zawierającym siarczek o całkowitej zawartości alkaliów wynoszącej około 4%, a następnie z tym samym ługiem gotuje się.

W przeciwieństwie do tego w układzie dwuokresowym materiał nasycza się tak długo za pomocą ługu sodowego o wyższym stężeniu zawierającego siarczek, również w podwyższonej temperaturze, aż wykaże potrzebną do rozтворzenia ilość NaOH i Na_2S . Wtedy ług spuszcza się i można go po doprowadzeniu do pierwotnego stężenia stosować do następnego nasycania. Następnie nasyczoną krajankę zadaje się taką ilością ogrzanej do około 95°C wody, że w przybliżeniu ustalają się takie same stężenia jak w sposobie jednofazowym. Gotowanie następuje również w takich samych temperaturach i przy takich samych ciśnieniach. Jeżeli więc pozwalają na to warunki przemysłowe stosuje się korzystnie sposób dwuokresowy.

Przykład I. (Układ jednookresowy). Do kotła warzelnego o pojemności użytkowej 28 l wprowadza się 5396 g wilgotnych (= 4500 g bezwzględnie suchych) wiórków świerkowych o długości włókna 15–25 mm, wytwarza się próżnię 670–700 torów, następnie nasycza ługiem rozтворzającym o temperaturze 95°C o następującym składzie: 3,8% całkowita zawartość alkaliów, 3,3% — czysty NaOH, 0,42% — Na_2S . W stosunku do zastosowanej ilości substancji drzewnej bezwzględnie suchej wypada 18% całkowitej ilości alkaliów, z tego 10% Na_2S . Stosunek drewna bezwzględnie suchego w kg do ilości litrów ługu warzelnego wynosi 1:4,75 (łącznie z wodą zawartą w drewnie). Temperatura drewna po dodaniu ługu wynosi 90°C. Temperaturę tę utrzymuje się przez 3 godziny przy ciągłym przepompowywaniu ługu. Wiórki są przesycone wówczas praktycznie aż do środka masy jak to wykazują próbki pobrane z kotła warzelnego. Po 3 godzinach nasycania ogrzewa się następnie równomiernie w ciągu 4 godzin do 165°C i pod ciśnieniem 6,7 atm. Gotowanie przebiega w tej temperaturze w ciągu 10 godzin. Następnie zawartość kotła odgazuje się i spuszcza ług, a materiał celulozowy podlega sortowaniu. Zawiera on jeszcze około 1,5% całkowitej zawartości alkaliów, przy czym nie stwierdza się w nim obecności Na_2S .

Wydajność sortowanego materiału celulozowego po wrzeniu wynosi 47%, stopień rozтворzenia wyrażony liczbą nadmanganianową — 90.

lepkość — 900 mp. Ilość nie rozтворzonych gałązek i drzazg wynosi 0,6%.

Długość samozrywająca w m 10250
podwójne zginania 3200 przy 50 °SR

Otrzymana celuloza papiernicza posiada więc dobrą jakość i odpowiada najwyższemu wymaganiom.

Przykład II. (Układ dwuokresowy). Do kotła warzelnego (jak w przykładzie I) wprowadza się 5725 g wiórków sosnowych o zawartości suchej substancji 78,6% (4500 g bezwzględnie suchej masy). Następnie wytwarza się próżnię i wprowadza 20,15 l ługu nasycającego o temperaturze 95 °C, zawierającego 8,4% całkowitej zawartości alkaliów, z tego 7,76% czystego NaOH i 0,74% Na₂S, oraz 1,6% hemiceluloz. Wiórki nasycą się przez 3 godziny w temperaturze 80 °C przy stałym przepompowywaniu ługu. Po zakończeniu nasycania spuszcza się ług o stężeniu: 6,64% całkowitej zawartości alkaliów, w tym 5,68% czystego NaOH i 0,40% Na₂S.

Ług ten doprowadza się do pierwotnego stężenia i można go bez regeneracji stosować do ponownego nasycania.

Spuszcza się 13,16 l ługu nasycającego o całkowitej zawartości alkaliów 6,64%. Otrzymuje się przy tym następujący wynik:

Całkowita ilość zastosowanego ługu	21,375 = 1710 g NaOH
spuszczono	13,16 = 874 g NaOH
pozostało w drewnie	= 836 g NaOH

W stosunku do zastosowanej ilości substancji drzewnej bezwzględnie suchej wynosi to 18,6% całkowitej zawartości alkaliów, z tego 6,0% Na₂S.

Nasycony materiał drzewny zawiera teraz tyle siarczku alkalicznego ile właśnie potrzeba do rozтворzenia. Spuszczoną ilość ługu nasycającego, mianowicie 13,16 l uzupełnia się teraz wodą ogrzaną do 95 °C tak, że wytwarza się znowu pierwotny stosunek kąpieli 1:4,75 i w ciągu 4 godzin ogrzewa się do temperatury 165 °C i następnie gotuje w tej temperaturze przez 6 godzin.

Dalsza przeróbka jak w przykładzie I. Ług zawiera jeszcze 1,3% całkowitej zawartości alkaliów i jest wolny od Na₂S.

Wydańność sortowanego materiału po warzeniu wynosi 44,5%, ilość nierozтворzonych gałązek i drzazg 0,1%. Liczba nadmanganianowa wynosi 76, lepkość 640 mp, długość samorozrywająca i podwójne zginanie wykazują w przybliżeniu ten sam rząd wielkości jak w przykładzie I.

Sposób dwuokresowy daje tę korzyść, że w pierwszym okresie można stosować stężony ług sodowy (7–9%) przez co zostaje znacznie zwiększona zdolność przenikania ługu do środka masy wiórków, również dużych i zawierających gałązki. Potwierdza to znacznie mniejsza ilość nierozтворzonych drzazg. Przy stosowaniu tego procesu rozтворzanie przebiega więc bardziej równomiernie.

Sortowany materiał po warzeniu poddaje się wstępnie w celu otrzymania celulozy włókienniczej normalnemu chlorowaniu i wybieleniu, ewentualnie nawet uszlachetnianiu w celu podwyższenia zawartości α — celulozy do 96%. W przypadku celulozy papierniczej w zależności od celu jej zastosowania sortowany produkt można przerabiać w stanie niebielonym względnie bielonym lub chlorowanym i bielonym. Uszlachetnienie celulozy jest konieczne tylko w przypadku wytwarzania wysoko wartościowych gatunków papieru.

Sposób według wynalazku nadaje się więc do wytwarzania różnych odmian celulozy papierniczej, jak też celulozy włókienniczej o wszystkich możliwych stopniach jakości. Należy podkreślić jeszcze, że w sposobie tym można osiągnąć znacznie wyższy stopień wybielenia. Zaleca ta jest szczególnie ważna, ponieważ jak wiadomo celuloza siarczanowa bieli się bardzo trudno.

Jak jest samo przez się zrozumiałe sposób według wynalazku można stosować do wszystkich gatunków drewna, jak też do roślin jednorocznych.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania wysokowartościowej celulozy papierniczej i włókienniczej z drewna lub jednorocznych roślin za pomocą alkalicznego rozтворzania z zastosowaniem ługu sodowego zawierającego hemicelulozę, bez wstępnej hydrolizy, znamieny tym, że rozтворzanie przeprowadza się w ciągu 6–10 godzin pod ciśnieniem 6,7 atmosfer i w temperaturze do 165 °C, za pomocą ługu sodowego, zawierającego hemicelulozę o siarczkowości 1–13% najkorzystniej 4–10% w odniesieniu do całkowitej ilości alkaliów, przy czym ilość ta wynosi 13–20% w odniesieniu do bezwodnego materiału wyjściowego, zawierającego celulozę, a przy rozтворzaniu stężenie ługu sodowego wynosi najwyżej 5%.

VEB Filmfabrik Agfa Wolfen
Zastępca: mgr Józef Kamiński
rzecznik patentowy.