

Polochemické celulózy

O. PATOČKA

(Prednesené na doškolovacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Banskej Štiavnici r. 1950).

Celulózcová vlákna, s akou sme sa posiaľ najčastejšie stretávali, bola z najväčšej miery tzv. celulóza sulfitová — v pôvodnom stave farby jasnosivej — varená v kyslom síričitane vápenatom. Je to tzv. varenie kyslé.

Druhým nie menej dôležitým izolovaním vlákien je varenie alkalické, ktoré delíme na dva hlavné spôsoby, a to varenie v technickom líhu sódnom čiže nátronové, a sulfátové, kde okrem NaOH je ešte sírnik sódný a sóda ako vedľajšie produkty kaustifikácie.

Tieto celulózové vlákna majú farbu hnedú, typickú pre „kraftové“ papiere na balenie.

Výťažok týchto celulóz so zreteľom na absolútne suché drevo pohybuje sa v medziach od 42—48% a pre svoj nízky obsah lignínu a schopnosť ďalšieho chemického spracovania nazývame ich celulózami chemickými.

Zvyšujúcou sa spotrebou celulózovej suroviny — zvlášť pre jej ďalšie spracovanie na umelé vlákno — a temer súčasným zvýšením dopytu po najrôznejších druhoch papiera skoro v celej oblasti európskych krajín v povojnových rokoch, otázka rýchleho odčerpávania ihličnatých drev ako primérnej základiny pre túto surovinu sa stala skutočne závažnou.

Tu práve pre rýchle krytie potreby, zvlášť pri vlákne vhodnej pre výrobu rôznych papierových tovarov, boli hľadané suroviny nové, ktoré by tento nedostatok vyrovnali a viacmenej nahradili čoraz vzácnejšiu čistú celulózu ihličnatú.

Okrem už preskúšaných a osvedčených vlákien z niektorých rastlín jednoročných (slama, zemiaková vňať, trstina krovištná, slnečnicové lodyhy, saflór atď.), hlavná pozornosť sa venovala spracovaniu tvrdých i polotvrdých drev stromov listnatých, a to hlavne buku, hrabu, topoľu, osike, breze atď.

V snahe rýchleho získania novej suroviny hľadali a preskúšali sa mnohé a mnohé spôsoby zmäkčenia, resp. delignifikovania týchto drev, z ktorých nakoniec polochemické varenie v neutrálnom síričitane sódnom by bolo najvýhodnejšie a pre aplikovanie na prevádzkové meradlo najjednoduchšie. Získala sa tu nová surovina s výťažkom 55 až 85%, ďaleko prevyšujúca výťažky celulóz predošlých a pre svoje chemické konštanty pohybujúca sa medzi složením dreva a celulózou chemickou, nazvaná celulózou polochemickou.

Idúc k prvým počiatkom užitia síričitane sódného ako chemického prostriedku izolovania celulózového vlákna, dostaneme sa až k roku 1880, kedy už Cross a Bevan (1) uvádzali varenie celulózy v neutrálnej várke síričitane sódného ako jednu z hlavných

možných metód izolovania celulóзовého vlákna na priemyselnom základe.

Síričitan sódný má dve vlastnosti, ktoré až veľmi oprávňujú jeho používanie pri varení celulózy z dreva. Je to neutrálna soľ, ľahko rozpustná vo vode. Okrem toho má redukčné vlastnosti, ktoré nielen podporujú rozpustnosť necelulóзовých zložiek dreva, ale podporujú aj jeho stabilitu v komplexi reakcií pri varení celulózy. Hydrolýzou síričitanu sódného vo vode získavame hydroxyd sódný a kyselinu síričitú, ktoré patria medzi najdôležitejšie chemikálie, potrebné v celulóзовom priemysle. Pri zvýšenej teplote síričitan sódný tvorí lignosulfonáty. Okrem toho treba zdôrazniť, že táto chemikália môže reagovať s aldehydovými a ketónovými skupinami, prítomnými v niektorých polyuronidových hemicelulózach v dreva. Pri varení celulózy zo slamy a iných surovín s vysokým obsahom kremíka (jednoročné rastliny), síričitan sódný nerozpúšťa kremík, ako sa to stáva pri varení celulózy v alkalických várkach. Je preto pochopiteľné, že týmto spôsobom získame aj vyšší výťažok spotrebiteľnej celulózy s jedinečnými vlastnosťami pre výrobu papiera. Schacht v Nemecku tvrdil, že pomocou neutr. sulfitovej várky pri varení slamy dosiahol výťažok až o 15% vyšší než pri varení celulózy v kyslej sulfitovej várke.

Drewson bol v roku 1900 prvý, ktorý používal síričitan sódný pri kombinovanom varení celulózy z dreva. Presiakol štiepky dreva roztekom síričitanu sódného, načo tieto varil spôsobom bisulfitovým. Podarilo sa mu lepšie presiaknutie štiepkov touto chemikáliou a tvrdil, že sa vyhol takto spáleniu štiepkov, čo predstavovalo v tých časoch veľmi páľčivý problém pri bisulfitovom postupe. Ako ďalšiu výhodu Drewson tiež uvádza elimináciu nepríjemného zápachu, zapríčineného kysličníkom síričitým v okolí tovarne.

Vývin úplnej delignifikácie celulózy na báze neutrálneho síričitanu sódného pokračoval ďalej a samému Drewsonovi sa roku 1914 podarilo zdokonaľiť tento postup varenia pri topoľových štiepkoch jednostupňovou várkou a takto získal celulózu výbornej akosti aj bielosti. Narazil však na páľčivý problém regenerovania výluhov, lebo bolo treba nájsť metódu na znovuzískavanie síričitanu sódného, aby výrobný proces mal zdravú hospodársku základňu. Do tohto problému zasiahli roku 1928 Bradley a McKeefe, ktorí po dôkladnom preštudovaní spôsobu regenerovania použitých chemikálií pri varení celulózy so síričitanom sódnym patentovali nový systém, avšak aj toto regenerovanie ukázalo sa po prevedení do normálnej prevádzky veľmi komplikované a obťažné.

Tešne pred vypuknutím druhej vojny — jedna z najväčších papierní vo Švédsku zostrojila zariadenie na uskutočnenie varenia so síričitanom sódnym. Všetky úvahy, skúšky a výskumné práce, venované neutrálnej sulfitovej várke, opodstatnily poznatok, že získaná celulóza vyrovná sa v pevnosti nebielenej sulfátovej celulóze a bielosťou nebielenej celulóze sulfitovej.

Je isté, že na prácach v tomto spôsobe varenia sa úspešne pokračovalo aj ďalej. Zaujímavé je však, že aj pri všetkých kladných skutočnostiach neutrálna várka so siričitanom sódnym na získanie úplne delignifikovanej celulózy nenašla posiaľ v európskych krajinách prenikajúce praktické použitie v širšom meradle.

Dôležitá a na najvyššiu mieru aktuálna do budúca je pre nás celulóza polochemická. Polochemická vlákna — lebo tiež polodelignifikovaná celulóza je vlastne vysokovýťažková vlákna z dreva, ktorá sa vyrába spracovaním drevných štepín s chemikáliou, aby sa zmäkčily pojdľá, načo mechanickým spôsobom vlákna od seba oddeľujeme.

Pri tomto chemicko-mechanickom postupe je siričitan sódny najvýznamnejšou chemikáliou. Až donedávna aplikácia tohto postupu bola obmedzená len na výrobu celulózy pre vlnitú, vložkovú a izolačnú lepenku a na niektoré druhy papierov na balenie. Avšak posľupom času sa tento spôsob výroby celulózy s vysokým výťažkom rýchlo udomácňuje, lebo umožňuje varenie celulózy aj z mnohých tvrdých drevín, s ďaleko väčšími možnosťami zúžitkovania a pri výťažkoch nižších aj s možnosťou vybielenia v rámci rentability konečného produktu. Aj varenie polochemických celulóz prešlo tiež svojím vývojom. Zpočiatku varily sa iba dreviny mäkké, aj to vo varákoch rotačných. Várny roztok obsahoval cca 170 g/l siričitanu sódneho a bol puferovaný sírnikom sódnym. Alkalita várneho lúhu bola pred várkou cca 11 pH a klesla po várke približne na pH 9 a ostala potom na tomto stupni až do ukončenia várky. Po skončení várky bola celulóza zväčša ešte vo forme nerozvarených štiepkov praná, defibrovaná a triedená.

Puferovanie sírnikom sódnym sa rýchlo nahradilo kyslým uhličitanom sódnym. Opäť sa užil rotačný varák s várnym roztokom, obsahujúcim cca 60—80 g/l siričitanu sódneho a 25—30 g/l kyslého uhličitanu sódneho. Po presiaknutí štiepkov chemikáliou na 7—15% na váhu dreva zvýšila sa teplota na 150—160° C a udržovala sa podľa želaného výťažku a akosti užitého dreva a iných činiteľov asi 5 hod. Možno získať až 85% výťažok zmäknutých štiepkov, ktoré sa potom v diskovom rafinéri rozvlákňovali a vlákna ďalej triedila.

Ďalším spôsobom bolo varenie v neutrálnom siričitane sódnom, ktorý na počiatku varenia mal pH hodnotu 8,0—8,5, ktorá za várky klesla približne na hodnotu neutrálnu, t. j. 7,2—7,3 pH.

Varené boly štiepky o dĺžke cca 12—20 cm a lúh pozostával z technických surovín siričitanu sódneho a uhličitanu (kyslého). Várka sa previedla v dvoch štádiách. Najprv sa štiepky vo varáku za atmosférického tlaku 30 min. parily. Potom sa parené štiepky pri 120° C v pripravenom várnem roztoku impregnovaly 1 hod. a potom tekutina, ktorá nenasiakla, bola vypustená a nastalo vlastné varenie cca 3 hod. pri 170° C. Štiepky čiastočne alebo úplne zmäknuté sa potom rozvlákňovali na diskovom rafinéri.

Pokusy s tvrdými drevinami ukázaly tiež slušné výsledky a preto aj u nás zvlášť buku, hrabu, osike, breze, resp. topoľu sa v tomto smere venovala veľká pozornosť.

Podobným spôsobom sa varily aj celé kláty tvrdého dreva, ktorým sa na nasiaknutie várnym roztokom pomohlo vákuom vo varáku po 30 min. (4). Po vypustení nevsiaknutého líhu sa kláty varily 6 hodín pri 150° C a po tomto brúsily na normálnej drevobruske, mlely a triedily.

Presnejším popisom polochemických várok, či už s ohľadom na výťažok alebo možnosť vybielenia, zaoberá sa Robert S. Aries (3). Rozlišuje polochemicкую sulfátovú várku na lepenku s výťažkom cca 64,2%, neutr. — sulfit. polochemicкую celulózu na lepenku s výťažkom 76% a zvlášť pre nás zaujímavú várku bieliteľnej neutrál. sulfit. celulózy pre papier s výťažkom 62,4%.

Pokiaľ varenie neutrál. sulfit. polochemických celulóz sa u nás usmerní len na várky s vysokým výťažkom, bude sa musieť počítať iba s nižšími bielosťami hotových výrobkov. Keďže však akost tohto typu celulózy dovoľuje rýchle razantné mletie v porovnávaní k celulóзам sulfitovým a sulfátovým, otvára sa tu výhodnejšia cesta pre výrobu pergamínov, pergamenovej náhrady, papierov voskovacích, téglíkových, potravinárskych a na voskované vnútorné obaly.

Kombinácia krátko a dlho vláknitej celulózy pre svoju výhodnú pevnosť sa dá použiť pre zvlášť silné lepenky vlnité a hladké a na rôzne druhy papierov obalových a na izolačné a krycie lepenky. S prímiesou asi 20% bielenej dlhovlákennej celulózy sulfitovej je tu opäť možnosť výroby papierov rotačných.

Literatúra:

1. K. R. Mudrock: Paper Trade Journal, jan. 23, 51—52 (1947).
2. J. M. Govern, E. L. Keller: Pulp & Paper 9, 93—100 (1949).
3. R. S. Aries: Fibre Containers 5, 38—50, (1949).
4. State College of Forestry: Paper Mill News 73, 12—70 (1950).

Mletie polochemickej celulózy

N. KARLINSKÝ

(Prednesené na doškolovacom kurze ROH pre vyššie kádre technické v Banskej Štiavnici r. 1950).

Zásadný rozdiel medzi obyčajnou celulóžou a celulóžou polochemickou (alebo polocelulóžou) spočíva v tom, že polochemicкая celulóza obsahuje viacej lignínu a hemicelulózu než normálna technická celulóza. V spojitosti s tým je značne vyšší aj výťažok polocelulózy z dreva, a to 65 až 75% oproti 46—49% pri celulóze nor-