

## O BIELENÍ POLOCELULÓZ\*

I. SLÁVIK, V. MAŠURA

*Laboratórium pre výskum dreva a celulózy pri Ústave chemického technológie organických látok Slovenskej akadémie vied v Bratislave*

Polocelulózy sa v poslednom čase stávajú veľmi dôležitým činiteľom v riešení otázky surovinovej základne papiernického priemyslu. Výťažky, dosahované bežne pri spracovaní dreva, a to aj listnatého, polochemickým spôsobom, znamenajú zužitkovanie  $\frac{3}{4}$  drevnej hmoty na vlákna, oproti doterajšej výške max.  $\frac{1}{2}$  drevnej hmoty. Nechcem tu rozoberať, čo to znamená z hľadiska zásobovania nášho papiernického priemyslu drevnou surovinou, lebo o tom už odznali iné referáty. Jedinou námietkou proti takejto výrobe môže byť kvalita nebielených polocelulóz, ktorá ich dovoľuje použiť len v obmedzenom počte niektorých druhov papiera a lepenky.

Podstatné rozšírenie použitia polocelulóz je umožnené vybielením polocelulózy, ktorá sa dnes už v zahraničí robí vo veľkom rozsahu. Stručne tu zhrnieme doterajšie skúsenosti s takýmto bielením v cudzine.

Na bielenie sa používajú predovšetkým len polocelulózy z listnatého dreva, pripravené neutrálno-siričitanovým spôsobom. Nachádzame aj zmienku o bielení polocelulóz z ihličnatého dreva, varených bisulfitovým spôsobom [1], avšak bez bližších údajov o tom, či sa takéto bielenie robí vo veľkovýrobe. Bielenie alkalicky varených (sulfátových, príp. nátronových) polocelulóz nie je účelné, lebo obsahujú veľa lignínu v tmavo zafarbenej a ťažko vybieliteľnej forme.

Bielenie sa v podstate robí dvoma spôsobmi:

Čiastočne vybielenie bez úplného odstránenia lignínu jednostupňovými spôsobmi (peroxydmi alebo chlórnanmi pri pH nad 11).

Úplné vybielenie s odstránením lignínu viacstupňovým bielením chlórom a chlórnanmi so vsunutou alkalickou extrakciou.

Prvý spôsob dáva vyššie výťažky, avšak belosť pomerne nízku a mechanickú pevnosť oproti nebielenej prakticky nezmenenú. Druhý spôsob dáva síce nižšie výťažky, avšak dobrú belosť a zvýšenú mechanickú pevnosť.

Úplne vybielené polocelulózy z listnatého dreva vykazujú pevnosť rovnocennú s bielenou sulfítovou buničinou z ihličnatého dreva, pritom však je ich výťažok ešte vždy podstatne vyšší. Udávajú sa výťažky 50—60 % a. s. bielenej látky na a. s. drevo [2], čo by v prípade osiky znamenalo 220—260 kg a. s. látky z 1 m<sup>3</sup> dreva oproti max. 180 kg normálne odvarenej bielenej sulfítovej osikovej buničiny. Pri bukovom alebo brezovom dreve, ktoré majú vyššiu objemovú váhu, budú výsledky ešte priaznivejšie.

---

\* Prednesené na chemickom sjazde v Banskej Štiavnici v júli 1954.

Pri jednostupňovom bielení sa udávajú ešte vyššie výťažky, a to s chlórnanmi asi 95% a s peroxydmi 96—100% na nebielenú látku [3], takže tu by bolo možné dosiahnuť 70—75% polobielených vlákien na drevo, čo pri osike znamená 300—330 kg látky z 1 m<sup>3</sup> dreva.

Spotreba chlóru je pri neutrálno-siričitanových polocelulózach závislá od stupňa odvarenia, čiže od obsahu lignínu v látke. Tak Parsons a Lausman [3] udávajú pri trojstupňovom bielení tieto výsledky:

obsah lignínu v nebielenej látke v %	chlorácia % Cl <sub>2</sub>	dobielenie % aktív. Cl <sub>2</sub>	celková spotreba aktívneho Cl <sub>2</sub>	belosť v %
14,61	18,0	5,37	23,37	77,2
13,53	16,0	2,42	18,42	78,9
11,34	14,0	1,81	15,81	79,2
9,96	13,0	1,28	14,28	80,3
8,73	12,0	0,95	12,95	82,3
6,26	8,0	2,02	10,02	80,3

Pritom však je spotreba chlóru a belosť značne závislá aj od spôsobu alkalickéj extrakcie, o čom píše Trivedi, Kingsbury a Simmonds [4].

Pri jednostupňovom bielení chlórnanmi s klesajúcim obsahom lignínu stúpa belosť, keď bielime rovnakým množstvom chlóru [3]. Naproti tomu s peroxydmi je dosiahnutá belosť nezávislá od obsahu lignínu v látke a závisí len od druhu použitého dreva, alkality roztoku a množstva peroxydu, pričom optimum je pri 4% Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [3].

Na úplné vybielenie je výhodnejšie nižšie odvariť, pričom sa spotreba chlóru zníži, výťažok na drevo však ostane prakticky nezmenený.

#### *Experimentálna časť*

My sme sa v našej práci zamerali najmä na riešenie týchto otázok:

Či možno spotrebu chlóru, udávanú v literatúre, znížiť úpravou bieliaceho postupu.

Aké sú možnosti — s ohľadom na vývojový smer u nás, zameraný na výrobu bisulfitových polocelulóz — hospodárne bieliť bisulfitovú polocelulózu v porovnaní s bielením neutrálno-siričitanových polocelulóz.

Na zníženie spotreby chlóru sme vyskúšali tieto spôsoby:

a) Predbielenie chlórnanom pred chloráciou podľa Mc Millana a Sunnesona [5].

b) Alkalické pôsobenie pred chloráciou podľa Rysa [6].

c) Rozdelenie bieliaceho postupu na viac ako tri stupne.

d) Zvýšenie stupňa mletia pred bielením.

a) Predbielenie pred chloráciou podľa McMillana a Sunnessona sa môže urobiť ako samostatný stupeň, t. j. po skončení pôsobenia chlórnanu sa polocelulóza premyje a až potom sa chlórjuje, alebo sa k nej bez premývania pridá plynný chlór. Je prirodzené, že prvým spôsobom sa dosiahne vyššia belosť, lebo časť naoxydovaných lignínov sa premývaním odstráni a v ďalšom stupni sa chlór nepotrebuje na produkty, ktoré boli už v predošlom stupni prevedené do rozpustnej formy. Pri spôsobe bez medzipremývania dosiahnutá belosť závisí v značnej miere od toho, aký pomer chlóru vo forme chlórnanu a plynného chlóru sa použil. Dobré výsledky a súčasne dobrá belosť sa dosahujú pri pomere aktívneho chlóru v chlórnanu k plynnému chlóru asi 1 : 1. Zvýšenie belosti v porovnaní s klasickým trojstupňovým postupom je závislé od suroviny, druhu várky, stupňa odvarenia, a môže byť až 5% abs. belosti pri rovnakej spotrebe chlóru. Aj vplyv alkality je tu dôležitým činiteľom. Vyššia alkalita zvyšuje belosť a znižuje výťažok. O vplyve alkality v oxydačnom stupni povieme ďalej. Bez úpravy alkality v prvom oxydačnom stupni je výťažok rovnaký alebo o málo nižší ako pri klasickom postupe. Vplyv predbielenia vidieť z tohto porovnania:

	klasický postup		s predbielením	
	belosť %	výťažok %	belosť %	výťažok %
buková bisulfitová polocelulóza	66,6	74,0	77,4	74,0
smreková bisulfit. polocelulóza	51,3	80,2	70,2	76,6
smreková monosulfit. polocelulóza	35,5	93,0	44,9	88,0

b) Alkalické pôsobenie pred chloráciou podľa Rysa znižuje celkovú spotrebu chlóru za súčasného zníženia výťažku. Toto zníženie spotreby chlóru a výťažku je závislé od druhu použitého extrahovadla a podmienok extrakcie, ďalej od stupňa odvarenia a druhu suroviny. Pri použití NaOH ako extrahovadla sa dosiahne lepšia belosť zvýšením teploty (na 35 °C) a pri použití CaO bez zahrievania. Naše pokusy, ktoré sme robili pri vyššej teplote alkalizácie (35 °C) lúhom sodným, dosiahli o 2—3% vyššiu belosť oproti pokusom, kde sa alkalizácia robila pri izbovej teplote, pričom však výťažky boli o niečo nižšie. To poukazuje na to, že z hospodárskeho hľadiska je výhodnejšie alkalizovať bez ohrievania. Napr. smreková bisulfitová polocelulóza, bielená rovnakým množstvom chlóru pri extrakcii s 2,4% NaOH počas jednej hod., pri 35 °C dosiahla 80,7% belosti a 71,0% výťažok, pri 20 °C dosiahla 78,2% belosti a 71,0% výťažok.

Pri extrakcii s 3,3% vápna počas 1 hod. pri 35 °C dosiahla 70,0% belosť a 72,5% výťažok, počas 1,5 hod. pri 20 °C dosiahla 70,2% belosť a 72,5% výťažok.

Pri buku varenom kyslým siričitanom trojstupňovým bielením a extrakciou

2,4% NaOH počas 1 hod. pri 35 °C sa dosiahla 75,5% belosť a 72,8% výťažok, pri 20 °C sa dosiahla 72,6% belosť a 75,2% výťažok.

Tak pri smreku odvarenom bisulfitovým postupom na 65,0% výťažok alkalicným pôsobením pred chloráciou s 2,4% NaOH počítané na nebielenú polobuničinu pri 35 °C, zvýšila sa belosť o 8,6% abs. a strata o 2,4% v porovnaní s trojstupňovým postupom. Účinkom 3,3% vápna pri 20 °C sa zvýši belosť o 2,2% a strata o 1,0% oproti klasickému postupu. Zvýšenie množstva použitého vápna o 100%, t. j. na 6,6%, počítané na nebielenú látku, neprinieslo nijaké zvýšenie straty.

Rozdelením množstva 2,5% NaOH, použitého pri 35 °C v trojstupňovom postupe, na dva extrakčné stupne s pôsobením polovičného množstva (1,25%) pred chloráciou bez zahrievania, zvýši sa belosť až o 6,5% so zvýšením straty o 1,0%, pričom sa ušetrí tepelná energia, ktorá sa v prvom prípade použila na zohriatie látky na 35 °C.

c) Ďalšie zníženie chlóru je možné rozdelením bieliaceho postupu na viac ako tri stupne. Jednou takouto možnosťou bolo spomenuté predbielenie chlórnanom podľa McMillana a Sunnessona. Ďalšia možnosť zníženia celkovej spotreby chlóru je rozdelenie bieliaceho postupu na štyri, prípadne päť stupňov. V prvom prípade je to rozdelenie dobielky na dva stupne (označené ako predbielka a sama dobielka). V druhom prípade dvojnásobná chlorácia s odpovedajúcimi dvoma alkalizáciami a dobielenie.

Bielenie dvojnásobnou chloráciou je najúčinnnejším spôsobom zníženia spotreby chlóru. Pri tomto spôsobe sa ukazuje najviac potreba dobrého rozdelenia chlóru do jednotlivých stupňov; má teda byť také, aby sa chlór v oboch chloračných stupňoch pridával v dostatočnom množstve, aby sa na dobielku spotrebovaly max. 2% chlórnanu. To odpovedá asi spotrebe 100—150% chlóru, počítané na obsah lignínu pri prvej a 50—100% chlóru pri druhej chlorácii. Toto množstvo chlóru sa spotrebuje v prvých 5—15 min. V tejto fáze prebieha prevažne substitučná reakcia chlóru na lignín. Ak sa v chlorácii pokračuje, ďalší chlór nemá veľký vplyv na rozpúšťanie lignínu. Z polovice reagujúceho množstva chlóru vzniká HCl, ktorá veľmi znižuje pH, čím podporuje priebeh substitučnej reakcie. V dôsledku tvorby veľkého množstva HCl (napr. pri použití 10% chlóru, počítané na nebielenú látku pri 3% hustote, vzniká 0,15% HCl v roztoku) je potrebné nachlórovanú polocelulózu dôkladne preprať, aby sa čo najviac odstránili zvyšky HCl a vo vode rozpusteného nachlórovaného lignínu, aby v extrakčnom stupni nestúpila spotreba alkálií. Na dôkladné a rýchle premytie polocelulózy bude sa musieť použiť aspoň dvojstupňové prepieranie.

V dôsledku topochemickej reakcie lignínu s chlórrom je ďalšie chlórovanie lignínu, a tým jeho prevádzanie na rozpustnú formu možné len po odstránení chlór:lignínu alkalizáciou. Z hospodárskeho hľadiska sa ukazuje výhodnejšie

alkalizovať bez zahrievania pri súčasnom predĺžení alkalizačnej doby aspoň na 1,30 hod. Pri použití NaOH ako extrahovadla po dokonalom vypraní polocelulózy od HCl postačí koncentrácia 0,05 % NaOH v roztoku, čo je 1,2 % na nebielenú látku a pri použití CaO ako extrahovadla 3,0 % počítané na nebielenú polocelulózu. Ako vplýva jednostupňové, trojstupňové a päťstupňové bielenie pri rovnakej spotrebe chlóru na belosť a výťažok, vidieť z tohto príkladu: Smrek varený kyslým siričitanom na 65,0 % výťažok:

	belosť %	výťažok %
jednostupňove vybielený	61,4	83,4
trojstupňove vybielený	69,9	77,4
päťstupňove vybielený	80,7	71,3

Pri samom dobielení hrá dôležitú úlohu alkalita, preto:

a) *dobielenie pri vyššej alkalite* spôsobuje väčšiu stratu celulóзовého materiálu, vyššiu belosť, doba bielenia je dlhšia;

b) *dobielenie bez úpravy alkality* spôsobuje menšiu stratu ako bielenie pri vysokej alkalite, belosť pri rovnakej spotrebe chlóru je nižšia a doba bielenia kratšia. Aj pevnosť pre agresívne pôsobenie chlórnanu v neutrálnom bode bude nižšia. Inými slovami, vyššia alkalita znižuje spotrebu chlóru pri vyššej strate celulóзовého materiálu. Tak napr. pri topoli varenom kyslým siričitanom na 62,2 % výťažok, rovnako predbielenom dvojstupňovou chloráciou a dobielenom s 3 % chlórnanu dosiahne bez úpravy alkality belosť 72,3 %, výťažok 81,5 %; s úpravou alkality (1,4 % NaOH) belosť 76,4 %, výťažok 78,7 %.

To značí, že pri vyššej alkalite sa dosiahne až o 4 % vyššia belosť a skoro o 3 % väčšia strata ako bez úpravy alkality. Alkalita pri dobielení má veľký vplyv aj na mechanické vlastnosti polocelulózy. Spomínaný topoľ dosahuje pri tom istom stupni mletia (v °SR):

	tržná dĺžka v km	ťažnosť v %	pevnosť v pre- tlaku kg/cm <sup>2</sup>	pevnosť v ohybe
bez úpravy alkality	8,63	5,54	5,16	286
s úpravou alkality	9,40	4,14	5,53	312

Vzorka vybielená s úpravou alkality dosiahla skoro o 1 km väčšiu tržnú dĺžku a vyššiu pevnosť v pretlaku.

Čo sme povedali o dobielení, platí tým viac o jednostupňovom postupe. Tu alkalita bieliaceho prostredia veľmi ovplyvňuje spotrebu chlóru. Musí sa udržiavať na výške hodnoty pH nad 11, aj keď je známe, že čím vyššie je pH, tým nižší je výťažok. Jednostupňovým postupom sa dosahujú 80—90 % výťažky vzhľadom na nebielenú polocelulózu pri dosiahnutí 75 % belosti.

Pri jednostupňovom bielení peroxydom sa dosahuje najpriaznivejší bieliaci účinok použitím 4% peroxydu sodného, počítaného na bielenú polocelulózu bez úpravy alkality kyselinou sírovou. Napr. bielenie buka, vareného bisulfitom na 80% výťažok, so 4% peroxydu sa vyrovná svojou belostou jednostupňovému chlórnanovému bieleniu za použitia 17% aktívneho chlóru, pričom sa dosiahne skoro o 10% vyšší výťažok, počítaný na drevo.

	belosť %	výťažok %
smreková polocelulóza bielená so 17% $\text{CaOCl}_2$	70,1	79,0
smreková polocelulóza bielená so 4% $\text{Na}_2\text{O}_2$	76,3	89,7

Výťažky peroxydového bielenia sa pohybujú v rozmedzí 87—95% na nebielenú polocelulózu.

Keďže sa pri polocelulóze vyžaduje čo najnižšia cena, rozdelenie bieliaceho postupu na viac ako 5 stupňov by nebolo účelné, lebo by vyžadovalo vysoké investície.

d) Pre prípravu bielených polocelulóz dôležitým ukazovateľom ich ďalšieho spracovania (bielenia, odvodňovania pri premývaní) je stupeň rozvláknenia. Rozvláknenie má byť také, aby stupeň mletia bol v zhode s dobrým odvodňovaním pri premývaní a % vytriedeného odpadu. Z hľadiska spotreby chlóru je dôležité, na aký stupeň mletia sa polocelulóza defibrovala, lebo spotreba chlóru je okrem stupňa odvarenia do určitej miery závislá aj od stupňa mletia, a to v takej miere, že zväzky vláken a triesok (ktoré prechádzajú štrbinami triediča o 0,25 mm) so zvyškami strednej lamely odolávajú účinkom chlóru až do konca bielenia, čím spôsobujú jednak zvýšenú spotrebu chlóru, jednak znehodnocujú konečný výrobok. Prakticky stačí taký stupeň mletia, aby boli jednotlivé vlákna od seba úplne separované. Stupeň mletia je závislý od stupňa odvarenia. Pri vysoko odvarených polocelulózach musí byť vyšší, pri nižšie odvarených, t. j. ľahšie separovateľných môže byť nižší. Pohybuje sa od 15—25 °SR.

Napr. buková bisulfitová polocelulóza odvarená na výťažok 76,2% a vybielená jednostupňovo s 20% chlóru pri rovnakej alkalite dáva:

Buková monosulfitová polocelulóza odvarená na 68,3% výťažok a trojstupňovo vybielená s rovnakým množstvom chlóru dáva:

	belosť %	výťažok %
pri 8,5 °SR	65,1	82,7
pri 17,0 °SR	69,9	84,2
pri 24,0 °SR	70,8	75,3

	belosť %	výťažok %
pri 12,0 °SR	67,6	79,5
pri 16,0 °SR	69,4	77,5
pri 19,5 °SR	74,3	73,5

Z toho všetkého vyplýva, že pre vysokoakostnú surovinu pre biele papiere je najvýhodnejšie polocelulózu dokonale defibrovať pomletím na 15—25 °SR a takúto bieliť päťstupňovým postupom, t. j. dvojnásobnou chloráciou. Zo surovín najvýhodnejší je topol pre vysokú belosť svojej nebielenej polocelulózy.

### *Mechanické vlastnosti polocelulóz*

Doposiaľ sme hovorili o bielení polocelulóz všeobecne, bez ich rozlíšenia podľa spôsobu prípravy. Pri pokusoch sme používali polocelulózy pripravené neutrálnym a kyslým sulfitovým spôsobom. O bielení posledného druhu nie sú v literatúre nijaké podrobné údaje. Vzhľadom na vývojový smer u nás sme pokladali za potrebné preskúmať možnosť hospodárneho bielenia bisulfitových polocelulóz a zistili sme asi toto:

Bisulfitovým spôsobom možno odvariť polocelulózu na obsah lignínu, rovnajúci sa alebo len málo prevyšujúci množstvo lignínu v neutrálno-sulfitových polocelulózach, odvarených na rovnaký výťažok.

Vybielenie takýchto polocelulóz je možné tak jednostupňovými spôsobmi, ako aj vo viacerých stupňoch, podobne ako pri neutrálno-sulfitových polocelulózach. Spotreba chlóru bola pri našich pokusoch v niekoľkých prípadoch o niečo vyššia ako pri neutrálno-sulfitových polocelulózach, avšak niektoré pokusy dávali rovnocenné výsledky. Výťažok po bielení sa zdá o niečo nižší oproti neutrálno-sulfitovej polocelulóze. Podarilo sa nám však vybieliť na belosť 77% bisulfitové polocelulózy z buka a topoľa s výťažkom okolo 50% na drevo, pri spotrebe chlóru 14—16%. Tieto výťažky sú také, že vysoko vyvážia zvýšenú spotrebu chlóru. Napr. z 1 m<sup>3</sup> bukového dreva získame výrobou polocelulózy min. 300 kg bielených vláken oproti max. 200 kg pri normálne odvarenej celulóze. Spotreba chlóru bude pri prvej polocelulóze síce vyššia asi o 12%, vyváži ju ale jej vysoký výťažok.

Pevnosti polocelulóz varených bisulfitovým viacstupňovým spôsobom oproti neutrálno-sulfitovým polocelulózam sú tieto:

	tržná dĺžka v km	ťažnosť v %	pevnosť v pretlaku kg/cm <sup>2</sup>	pevnosť v ohybe
buková bisulfitová polocelulóza	7,2—10,2	4,1—6,1	4,8—6,3	204—982
priemerne	8,55	5,3	5,39	464
buková monosulfit. polocelulóza	8,6—10,6	4,4—7,2	5,6—7,2	269—1332
priemerne	9,4	5,9	6,1	739
smreková bisulfit. polocelulóza	10,0—11,7	4,9—6,9	7,4—8,0	658—2264
priemerne	11,0	5,96	7,6	1355
smreková monosulfit. polocelulóza	10,5—14,2	4,5—6,2	7,2—10,4	400—1680
priemerne	11,9	5,5	8,7	847
topoľová bisulfit. polocelulóza	8,1—9,4	3,8—5,4	4,0—5,5	87—286
priemerne	8,7	4,4	4,8	195
topoľová monosulfit. polocelulóza	9,7	6,2	6,2	679



Pevnosti polocelulóz bielených jednostupňovým postupom sa ukazujú takéto:

buková bisulfit. polocelulóza	7,7—8,8	4,5—5,5	4,3—5,2	21—280
priemerne	8,1	5,0	4,9	171
buková monosulfit. polocelulóza	8,4	4,0	4,3	107
smreková bisulfit. polocelulóza	9,4—9,9	4,2—4,8	5,7—6,2	203—651
priemerne	9,6	4,5	5,9	427
smreková monosulfit. polocelulóza	10,4	3,5	5,7	678
topoľová bisulfit. polocelulóza	9,2	4,0	4,7	17
topoľová monosulfit. polocelulóza	7,0	3,5	3,0	—

Pevnosti polocelulóz bielených peroxydom sú tieto:

buková bisulfit. polocelulóza	7,4—8,7	3,6—5,1	4,2—4,9	27—346
priemerne	8,0	4,3	4,5	187
topoľová bisulfit. polocelulóza	8,7	4,3	4,9	—

### Súhrn

V článku sa preberá bielenie polocelulóz z buka, smreka a topoľa, varených kyslým a neutrálno-sulfitovým postupom. Ďalej sa porovnáva kyslý a neutrálno-sulfitový postup a najvýhodnejší bieliaci postup.

Najvýhodnejšou surovinou sú listnáče pre nízku spotrebu chlóru a vysoký výťažok; z nich najvýhodnejší je topoľ pre vysokú belosť nebielenej celulózy. Z hľadiska hospodárenia s bieliacimi činidlami odporúčame polocelulózu určenú na bielenie uvariť na nižší výťažok asi 70—75% pri buku a topole, 65—70% pri smreku, pričom zníženie výťažku z várky nezapríčiní patričný pokles vo výťažku bielenej vlákny. Medzi polocelulózami varenými bisulfitovým a monosulfitovým postupom niet podstatného rozdielu, obe sú v obsahu lignínu, v spotrebe chlóru a vo výťažku asi rovnocenné. Na spotrebu chlóru má značný vplyv stupeň defibrácie. Najlepšie rozvláknená polocelulóza je pri 15—25 °SR (stupeň podľa Schopper—Rieglera).

Vyskúšali sme tieto možnosti zníženia spotreby chlóru udávanej v literatúre:

- predbielenie chlórnanom pred chloráciou podľa McMillana a Sunnessona,
- alkalické pôsobenie pred chloráciou podľa Rysa,
- rozdelenie bieliaceho postupu na viac ako tri stupne,
- zvýšenie stupňa mletia pred bielením.

Všetky štyri spôsoby vedú ku zníženiu celkovej spotreby chlóru.

Najvhodnejšia surovina pre akostné bielenie papiera sa získa päťstupňovým bielením, t. j. dvojnásobnou chloráciou pri dokonalom rozvláknení a triedení nebielenej celulózy.



## ОБ ОТБЕЛИВАНИИ ГЕМИЦЕЛЛЮЛОЗ

И. СЛАВИК, В. МАШУРА

*Словацкая Академия Наук, Институт химической технологии органических соединений, Исследовательская лаборатория химии древесины, Братислава*

### Выводы

Разобрано отбеливание полуклетчаток из бука, ели и тополя получаемых кислотой и нейтрально-сульфитной варкой.

Наиболее выгодным сырьём оказались лиственные деревья из-за низкого расхода хлора и высокого выхода. Из лиственных деревьев выгоднее всего является тополь из-за высокой белизны его неотбеленной гемицеллюлозы. С точки зрения экономии отбеливающих веществ рекомендуется вести варку отбеливаемой гемицеллюлозы до пониженного выхода, т. е. приблизительно до 70—75 % у бука и тополя и 65—70 % у ели. При этом понижение выхода варки не вызывает соответствующее понижение выхода отбеленного волокнистого материала. Существенная разница между гемицеллюлозами получаемыми бисульфитным и моносульфитным способами не наблюдается. С точки зрения содержания лигнина, затраты хлора и выхода они равноценны. На расход хлора оказывает значительное влияние степень дефибрирования. Полуклетчатка является лучше всего дефибрированной при 15—25 °ШР (градусы Шоппер—Риглера).

Испытаны следующие возможности понижения затраты хлора (по литературным данным):

а) Предварительное отбеливание с применением гипохлорита перед хлорацией по методу МакМиллана и Сэннесона.

б) Действие щёлочи перед хлорацией по методу Риса.

в) Разделение процесса отбеливания на более трех степеней.

г) Повышение степени помола перед отбеливанием.

Все четыре метода приводят к понижению общего расхода хлора.

Лучшее сырьё для доброкачественной белой бумаги получается пятиступенным отбеливанием, т. е. двойной хлорацией при совершенном дефибрировании и сортировке неотбеленной гемицеллюлозы.

## ÜBER DAS BLEICHEN VON HALBZELLULOSEN

I. SLÁVIK, V. MAŠURA

*Laboratorium für Holz- und Zelluloseforschung am Institut für chemische Technologie organischer Stoffe der Slowakischen Akademie der Wissenschaften in Bratislava*

### Zusammenfassung

In dem Artikel wird das Bleichen von Halbzellulosen aus Buchen-, Fichten- und Pappelholz behandelt, welche nach saurem oder neutralem Sulfitverfahren gekocht wurden. Weiters wird das saure mit dem neutralen Sulfitverfahren verglichen, ebenso der vorteilhafteste Bleichprozess.

Der vorteilhafteste Rohstoff sind Laubhölzer infolge ihres niedrigen Chlorbedarfes und der hohen Ausbeute; unter ihnen ist am vorteilhaftesten die Pappel, weil deren ungleichlicher Halbzellstoff ausserordentlich weiss ist. Vom wirtschaftlichen Gesichtspunkt aus empfehlen wir den zum Bleichen bestimmten Halbzellstoff — mit Rücksicht auf ein wirtschaftliches Umgehen mit Bleichmitteln — auf niedrige Ausbeuten zu kochen, u. zw. bei Buche und Pappel bis 70—75%, bei Fichte 65—70%, wobei die Ausbeuteverminderung aus dem Kocher keineswegs ein entsprechendes Absinken der Ausbeute an gebleichter Faser bewirkt. Ein wesentlicher Unterschied der nach dem Bisulfit- oder dem Monosulfitverfahren gekochten Halbzellstoffe besteht nicht: beide sind hinsichtlich des Lignin-gehaltes, des Chlorverbrauches und der Ausbeute annähernd gleichwertig. Auf den Chlorverbrauch hat der Defibrationsgrad einen bedeutenden Einfluss. Der beste durch Zerfasern gemahlener Halbzellstoff ist bei 15—25 °SR (Grade nach Schopper—Riegler).

Es wurden folgende Möglichkeiten der Verringerung des Chlorbedarfes, der in der Literatur angeführt ist, ausprobiert:

- a) Vorbleichen mit Hypochlorit vor der Chlorierung nach McMillan und Sunneson.
- b) Alkalische Einwirkung vor der Chlorierung nach Rys.
- c) Die Aufteilung des Bleichprozesses auf mehr als drei Stufen.
- d) Die Erhöhung des Grades des Mahlens vor dem Bleichen.

Alle vier Verfahren führen zu einer Verminderung des Gesamtbedarfes an Chlor.

Den vorteilhaftesten Rohstoff für weisse Qualitätspapiere gewinnt man durch ein fünfstufiges Bleichen, d. i. zweimalige Chlorierung bei vollkommener Zerfaserung und Sortierung des ungebleichten Halbzellstoffes.

## LITERATÚRA

1. Converse C. W., *Bleached Semichemical Pulp* III, Pap. Mill News 76, 12, 60 a 77 (1953).
2. Björkvist K. J., Gustafsson S., Jorgensen L., *The Removal of Lignin and Carbohydrates During Bleaching of Semichemical Pulps*, Pulp and Paper Magazine of Canada 55, 2, 68—72 (1954).
3. Parsons S. R., Lausman H. J., *Bleaching of Neutral Semichemical Pulp* III, Tappi 34, 3, 97—102 (1951).
4. Trivedi S. A., Kingsbury R. M., Simmonds F. A., *Extraction Treatments in Bleaching Aspen Neutral Sulphite Semichemical Pulp* I, The Paper Industry and Paper World 30, 1443—1453 (1948).
5. Häggglund E., *Chemistry of Wood*, Academic Press Inc. Publishers, New York 1951, 510.
6. Rys L., *Studie o bělení sulfitové celulosy*, Praha 1930.

## K OTÁZKE IZOLÁCIE HEMICELULÓZ

A. PIKLER, M. JAMBRICH, A. BAJZOVÁ

*Katedra chemickej technológie dreva a umelých vláken SVŠT v Bratislave*

Pri výrobe umelých vláken viskóзовým spôsobom stretávame sa s odpadovou látkou zvanou hemicelulózy. Hemicelulózami nazývame všetky komponenty, ktoré pri mercerizácii prechádzajú do lúhu sodného (17,5%). V technickej celulóze pre výrobu umelých vláken sa nachádzajú v množstve 8,5—11,5% a predstavujú okrem menšieho množstva celulózu sprevádzajúcich prírodných látok, polysacharidov: manózy, fruktózy, xylózy a pod., tiež i zmes produktov deštrukcie. Tieto sa odlišujú od celulózy menšou dĺžkou reťazca, väčšou rozpustnosťou v alkalických roztokoch. Iné sacharidy, napr. pentózany, sa líšia od celulózy aj svojím chemickým zložením.

Pri samej výrobe hemicelulózy majú vplyv na technologický proces. Zvýšený obsah hemicelulózy v namáčacom lúhu je jednou z príčin nerovnomerného namáčania [2, 3]. Pri sulfidácii nám zvýšené množstvo hemicelulózy znižuje rýchlosť difúzie sírouhlika k vláknám alkaliceľulózy, čo sa prejavuje na rýchlosti tvorby xantogenátu [5]. Ďalší priamy vplyv obsahu hemicelulózy možno pozorovať pri filtrácii viskózy. V hotovom výrobku nám môžu zmeniť pevnosť a ťažnosť.