

5. VÝROBA SULFITOVÝCH BUNIČIN

Buničina je vláknina vyrobená chemicky z rostlinných surovin obsahujících kromě celulózy ještě zbytky inkrustačních látek. Při výrobě buničiny působením vhodných chemikalií dochází k rozpuštění ligninu a ostatních celulózu doprovázejících látek.

Pro rozvoj výroby buničiny sulfitovým (kyselým) způsobem mají zásadní význam práce B.C.TILGHMANA (1866). První sulfitová celulózka byla na světě postavena v roce 1874 v Bergviku.

5.1 Surovina

Pro výrobu buničin se dříví dodává ve formě štěpek, dřevních odpadů (pilařské odřezky), celých kmenů, vlákninového rovnalaného dříví. V minulosti se převážně dodávalo převážně vlákninové rovnalané dříví ve tvaru kuláčů a štěpin, v současnosti převládají štěpky a dřevní odpad. Dřevní hmota jako taková je do celulózky dopravována vagony ČD a nákladními automobily. Vykládku dříví z vagonů zabezpečují hydraulické vykládací mechanismy.

Kuláče byly skladovány buď do řadových hranic vysokých 2-5 m a dlouhých až 50 m nebo do řadových hranic finského typu s překlady do výšky 6-14 m a délky do 150 m.

Pro výrobu buničiny sulfitovým způsobem musí být dříví odkorněno do bíla. O odkorňovačích bylo pojednáno ve stati 3.1. Pro sulfitový výrobní postup je vhodné dříví jehličnatých dřevin chudobných na pryskyřici (smrk, jedle) a dnes i dříví listnatých dřevin (osika). Není vhodná borovice pro svůj vysoký obsah pryskyřice, která se sulfitovou varnou kyselinou nerozpouští. Těžkostí způsobuje i nesprávně skladovaný a zatylovaný buk.

K výrobě štěpek jsou v celulózkách používány sekačky bubnové nebo diskové s navazujícím třídícím zařízením, jehož účelem je z vyrobených štěpek vytřídit nad- a podrozměrné frakce jakož i nežádoucí minerální či kovové příměsi. Největší snížení kvality buničiny vyrobené sulfitovým postupem způsobuje stlačení štěpek paralelně s osou vláken. Je proto zapotřebí udržovat naostřené nože na sekačkách, aby k tomuto stlačení nedocházelo.

Skladování štěpek musí být velmi pečlivé, aby v důsledku nevhodného skladování nedocházelo ke ztrátám. Z následků, které může způsobit nevhodná manipulace, je třeba uvést ztráty na dřevní hmotě, zbarvení dřeva, snížení hustoty (objemu) štěpek, zvýšení spotřeby varných roztoků, zhoršení mechanických a fyzikálních vlastností vyrobené buničiny. Hromady štěpek mají mít betonový základ, aby nedocházelo k znečištění štěpek mineráliemi. Na základě praktických zkušeností jsou upřednostňovány ploché hromady, vysoké 15-25 m. Při vrstvovité struktuře hromady vytvořené pneumatickou dopravou je hromada kompaktní a tím i dobře izolovaná. Velikost hromad volně skladovaných štěpek je omezená prakticky skladovací plochou a sypným úhlem 35°.

Přísun štěpek ze skládky do další technologie je možný několika způsoby, například buldozerem nebo kolovým nakladačem k hlubinnému zásobníku pokrytým ocelovým roš-

tem anebo kontinuálním odebíracím zařízením v betonovém žlabu pracujícím na principu frézy. K tomuto žlabu přisouvají štěpky buldozery či kolové velkoobjemové nakladače.

5.2 Sulfitové delignifikační postupy

Při sulfitové várce se jedná v podstatě o převedení ligninu do rozpustného stavu působením zásadité složky, například vápníku, hořčíku apod. Sulfitové delignifikační postupy se rozdělují na **kyselé, polokyselé, neutrální a alkalické**.

Kyselý delignifikační proces

Delignifikační varný roztok obsahuje $H_2SO_3 + XHSO_3$, tedy určité množství volné kyseliny siřičité. Počáteční pH je 1 – 2. Kationem byl původně vápenatý iont, který je dnes nahrazován lépe rozpustnými siřičitany s hořečnatým, sodným anebo amoniovým kationtem.

Polokyselý sulfitový proces

Ve varném roztoku jsou přítomny převážně hydrogensířičitanové ionty a tedy pH je v rozmezí 3-5. Jako kationt není možno použít vápenatý iont, ale jen hořečnatý, sodný nebo amoniový.

Neutrální sulfitový proces

Varný roztok obsahuje siřičitanové ionty v rozsahu pH = 8-9. Používá se varný roztok připravený ze směsi Na_2SO_3 a Na_2CO_3 zejména pro várku listnáčů, po které následuje mechanické rozvláknění (výroba polobuničin).

Alkalický sulfitový proces

Varný roztok kromě siřičitanu sodného Na_2SO_3 obsahuje alkálie v rozsahu pH = 10 a více. Tento postup zatím v ČR nebyl aplikován.

5.2.1 Varný roztok

Sulfitové vaření je v podstatě sulfonace ligninu, který se působením zásadité složky (vápníku, hořčíku aj.) stává rozpustným. Na přípravu varné sulfitové kyseliny jsou zapotřebí tyto suroviny:

- voda
- zdroj síry pro výrobu SO_2 (elementární síra, pyrit, plynárenská látka)
- zdroj kationtů (vápenec, MgO , NH_4OH , $NaOH$ anebo Na_2CO_3).

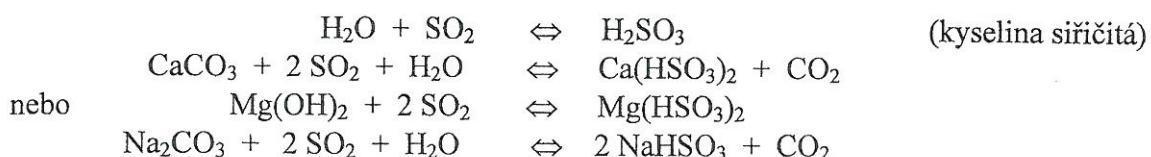
Prvním krokem při přípravě delignifikačního roztoku pro sulfitovou várku je výroba oxidu siřičitého spalováním síry v kyzových pecích podle chemické rovnice



Ke spálení 1 kg síry je teoreticky zapotřebí $4 m^3$ vzduchu teplého $20^\circ C$.

Pražné plyny se vedou přes pračky plynu za účelem odstranění prachu a škodlivého oxidu sírového.

Druhým krokem je absorbce vyčištěného a zchlazeného SO_2 vodou. Vodný roztok kyseliny siřičité reaguje se surovinami poskytujícími kationt:



Surová věžová kyselina je tedy směs hydrogensiřičitanu a vodného roztoku kyseliny siřičité. $[\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_3]$. Je to mírně zakalená kapalina, ze které se v klidu podle chemického složení vápence vylučují mechanické nečistoty : uhličitan vápenatý CaCO_3 , síran vápenatý $\text{Ca}(\text{SO}_4)_2$ a nerozpustný neutrální siřičitan vápenatý. Tato sraženina není při sulfitovém vaření žádoucí. Proto se kapalina odtékající z věže necházavá usazovat.

Surová věžová kyselina s vápenatým kationtem obvykle obsahuje:

- 2,9 - 3,6 % celkové kyseliny siřičité
- 1,6 - 2,2 % volné kyseliny siřičité
- 1,3 - 1,5 % vázané kyseliny siřičité
- 0,9 - 1,3 % CaO.

Poměr vázané kyseliny siřičité k celkovému obsahu kyseliny siřičité je 1 : 2,3 až 1 : 2,5. Obsah CaO se reguluje množstvím a teplotou vody.

Surová věžová kyselina se zesiluje oxidem siřičitým v regenerační stanici za současného ohřívání na teplotu 60-70°C. Oxid siřičitý obsahují vařákové plyny (tzv.odplyny) a též výluhy vypuštěné z vařáků po ukončení várky. Vařákové odplyny obsahují kromě SO_2 vodní páru, CO_2 , O_2 , N_2 , terpeny, furfural, metanol, kyselinu octovou a mravenčí.

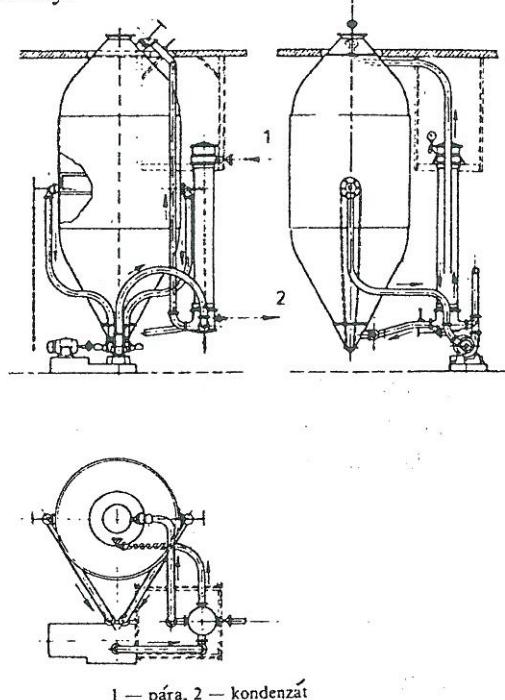
Varná kyselina s hořečnatým kationtem se připravuje takto: Surová věžová kyselina odcházející z prvního stupně (absorbční věže) se čerpadlem vhání do druhého stupně (zesilovací věže). Ztráty SO_2 se nahrazují plyným SO_2 . Kyselina se čiří přídavkem koagulačního činidla. Usazenina se smíchá se silně alkalickým filtrátem z bubnového filtru a dále čerpá na čistírnu odpadních vod. Vyčerpaná kyselina se ještě filtruje přes pískové filtry a odtud čerpá do várny do zásobníku kyseliny ve výrobě polokyselé bisulfitové buničiny (Magnefite) anebo se ještě zesiluje a čerpá do várny do zásobníku ve výrobě kyselé sulfitové buničiny. Dostatečná koncentrace SO_2 ve varné kyselině se dociluje zesilováním pomocí vysokotlakých nebo nízkotlakých plynů z várny.

Na 1 tunu nebělené sulfitové buničiny je zapotřebí cca 155 kg vápence při vápenatém kationtu a 120 kg síry anebo 18 kg MgO a 40 kg síry při hořečnatém kationtu.

5.2.2 Technika sulfitové várky

Základním článkem delignifikačního varného systému je varák.

Diskontinuální stacionární vařáky jsou vertikální ocelové tlakové nádoby o objemu 100-350 m³, zakončené horním víkem a dolním konusem, na nichž jsou připojena horní a dolní hrudla s příslušnými armaturami. Starší typy vařáků se vyráběly z nízkouhlíkové oceli pro tlaky 0,9-1,2 MPa a s kyselinovzdornou vyzdívkou. Později se začaly používat zlepštěné a antikorozní materiály.



Obr.č.22 – Schema diskontinuálního vařáku buničiny

Při plnění vařáku volným sypáním se dosáhne hustota naplnění štěpek cca 200 kg štěpek na m³, při plnění parním zařízením 210 až 260 kg/m³. Vzduch uvolněný ze štěpek je odváděn vzduchovým ventilem umístěným na hrdu vařáku.

Vařák se na teplotu várky ohřívá buď přímo, kdy je do něho přiváděna pára, anebo nepřímo vyhříváním varného roztoku, který nuceně cirkuluje přes výměník tepla, tzv. kalentor.

Po naplnění vařáku štěpkami se čerpadlem přes spodní část vařáku připouští varná kyselina. Dřevní štěpky mohou varnou kyselinu přijmout v množství 140-150 % své hmotnosti. Do vařáku se dávkuje tolik kyseliny, aby všechny štěpky byly v ní ponořeny. Varná kyselina se plní do vařáku při uzavřeném horním víku a otevřeném vzduchovém ventilu. Odstranění vzduchu ze štěpek má podstatný vliv na rychlosť pronikání varné kyseliny do nich. Průběh kyselé sulfitové várky lze rozdělit do těchto částí: zavářka – impregnace anebo penetrace – odtaž varné kyseliny (tato operace se někdy vynechává) – přestávka (dokonalé prosáknutí štěpek varnou kyselinou) – vyhřívání na konečnou teplotu – dovaráka – odplynění – vypouštění výluhu, případně praní ve vařáku – vyprázdnění vařáku.

Várka se řídí podle varné křivky, která představuje závislost teploty a tlaku várky na době várky. Při přímém vaření se používá pára o teplotě 210-220°C, aby se varná kyselina

zbytečně nezřeďovala. Při nepřímém ohřevu se teplota 110°C na výstupu dociluje nasycenou párou o tlaku 1 MPa. Potom následuje odtaž varné kyseliny, např. u kyselé sulfitové várky s hořecnatým kationtem, a impregnační přestávka. Po dokonalém prosáknutí štěpek varnou kyselinou následuje vyhřátí na konečnou teplotu. Aby se teplota mohla zvýšit na požadovanou hodnotu, je třeba z vařáku odplynit značnou část SO₂, který se uvolňuje z varné kyseliny. Postupuje se podle určitého grafikonu cyklickosti várky. Jeho dodržování, dodržení závazných předpisů, dob zavářek a odplynění vařáků má rozhodující význam ve výrobě buničiny. V současných celulózkách řídí várku počítač.

Co se týká vlivu teploty na výrobu papírenských buničin s vyšším obsahem žadoucích hemiceluloz, zejména glukomananu, doporučuje se nižší teplota (cca 135°C) a delší doba várky, zatímco pro bělitelné buničiny na výrobu celulózových vláken a derivátu vyšší teplota (140-145°C) s vyšším obsahem volné kyseliny siřičité. Tlak se udržuje v rozmezí 0,6-1 MPa.

Konec várky se určuje zjištěním úbytku SO₂ a kolorimetrickým určením barvy výluhu. Po skončení várky se z vařáku uvolní veškerý plyn a látka se spolu s výluhem vypustí do látkové jámy. Zde se buničina propírá vodou a uvolní se z ní výluh. Jalové dno nádrže je z děrovaných šamotových dlaždiček, přes které protéká prací voda a výluh. Vysokotlaké odplyny se vedou do vysokotlakého zásobníku s tlakem cca 0,4 MPa, nízkotlaké odplyny do nízkotlakého zásobníku s tlakem cca 0,25 MPa.

Propaná a náležitě zředěná buničina se ve formě vodní suspense čerpá na hrubé třídění (koncentrace 2,5 %), čímž se odstraní suky, neprovařené části dřeva, hrubší nečistoty, a poté na jemné třídění na odstranění svazků vláken a jemného písku.

Vyčistěná nebělená buničina se čerpá dále do bělirny, na sušící stroj nebo přímo do papírny. Je-li určena k přepravě do jiných závodů, odvodňuje se na celulózovém stroji, suší se a ve formě kotoučů nebo archů balí.

V bělirně se buničina bělí, tj. zbavuje se zbytků ligninu a barevných látek, čímž se získává bělená buničina.

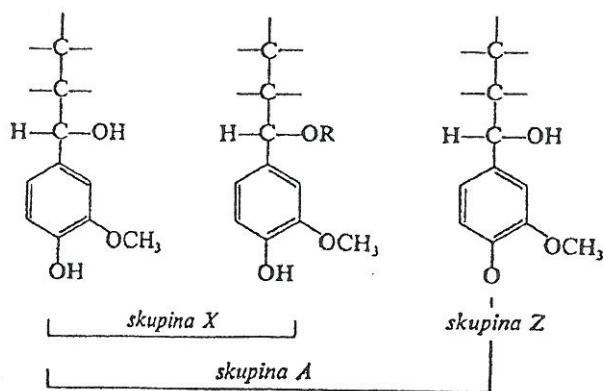
Zužitkování sulfitových výluhů

Sušina sulfitových výluhů se pohybuje v rozmezí 12 – 15 %, při zpracování buku cca 18%. Na 1 tunu buničiny připadá 4 až 5 m³ výluhů. Složení Ca-bisulfitových výluhů z várky jehličnatého dřeva je (% podíl z celkové sušiny výluhů): Lignosulfonové kyseliny 32%, extraktivní látky 3%, poly- a oligosacharidy 6 %, monosacharidy 23%,uronové kyseliny 1%, aldonové kyseliny 4%, sulfátované sacharidy 3%, kyselina octová 2%, metanol 1%, vápník 5%. Sulfitové výluhy je možno zužitkovat jako celek, přičemž se využívají pojivné vlastnosti ligninů (úpravy půdy, rud, výroba cementu, keramiky, briketace paliv, granulace hnojiv aj.) Izolované sulfitové ligniny z výluhů se dají využít jako dispergenty, emulgátory, koagulanty, srážecí činidla, na výrobu třísel, biocidních látek a retardérů hoření. Sacharidické složky sulfitových výluhů se zužitkovávají fermentací na výrobu etanolu a krmných bílkovin. Pentozové složky sulfitových výluhů se dají konvergovat na 2-furaldehyd.

5.2.3 Mechanismus sulfitové várky

Základním dějem při výrobě chemických buničin bez ohledu na použité chemikálie je odstranění ligninu, čímž se docílí oddělení jednotlivých vláknitých buněk dřevního pletiva. Tento děj se nazývá delignifikace. Je to složitý fyzikálně-chemický proces, jehož podstatou jsou reakce roztoku chemikálií s ligninem a ostatními složkami dřeva.

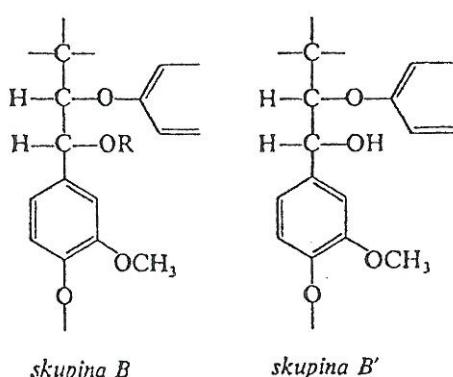
Schema struktury ligninu obsahuje různé fenylpropanové jednotky vázané vazbami C-C a C-O-C v libovolném uspořádání, ale v přibližně stejném procentuálním zastoupení. Hlavní reakcí při kyselém sulfitovém způsobu je výměna alifatické hydroxylové skupiny anebo eterové skupiny bočního řetězce na uhlíku, který je nejblíže jádru, sulfoskopinou SO_3H , a to v prostředí kyselém, neutrálním anebo slabě alkalickém. Po sulfonaci je žádoucí, aby lignin přešel do roztoku, což lze podpořit snížením pH anebo zvýšením teploty. Při tomto hydrolytickém procesu dochází k rozrušení vazeb mezi ligninem a sacharidickými komponenty dřeva. Existuje několik typů sulfonovatelných benzylalkoholových skupin v ligninu, které se podle schopnosti reakce se siřičitanem rozdělují následovně:



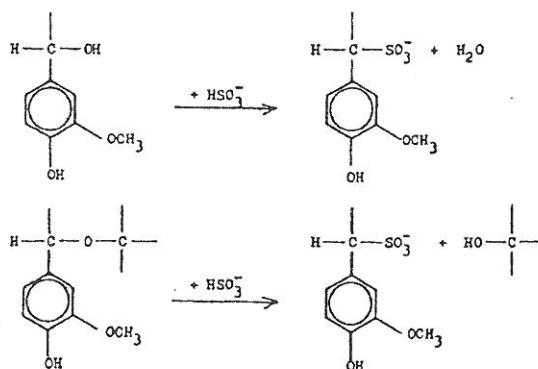
Skupina A se sulfonuje v kyselém, neutrálním anebo slabě alkalickém prostředí, přičemž při vyšším pH reaguje rychleji. Tato skupina se dělí na :

- skupinu X, která se lehce sulfonuje při pH=5-9 a při t=135°C a reaguje s Na_2S při t=100°C
 - skupinu Z, která se pomalu sulfonuje při pH=5-9 a nereaguje s Na_2S

Skupina B se sulfonuje pouze kyselým sulfitovým roztokem a reaguje v celé oblasti pH. Hydrolýzou se z ní vytvoří skupina B'.



Reakci hydrogensířičtanu s X- skupinami ligninu za vzniku lignosulfonové kyseliny lze schematicky znázornit takto:



Druhé schéma odpovídá sulfonaci se současnou hydrolyzou eterických vazeb. Tento proces se nazývá *sulfitolýza*. Je charakteristická pro B – skupiny ligninu a dochází k ní při rozpouštění kyseliny lignosulfonové, tj. ve druhé části várky.

Kondenzace ligninu

Po dobu sulfitové várky může lignin i polymerizovat a zůstat nerozpustný. Se zvyšováním acidity sulfitového výluku dochází ke kondenzaci ligninu. Při obyčejné sulfitové värce, která probíhá v kyselém prostředí, kondenzace ligninu značného rozsahu se může uskutečnit paralelně se základními reakcemi, tj. se sulfonací a vlastní delignifikací. Při kondenzaci ligninu v dřevě vzniká slabě sulfonovaný a málo rozpustný lignin. Ochranný efekt sulfonace se vysvětluje tak, že sulfonovaný lignin silně bobtná a jeho reakcí schopné skupiny jsou vzdálené, takže spolu nemohou reagovat (při obsahu síry 3%).

Při nízké koncentraci hydrogensířičtanu ve varné kyselině (anebo při úplném odstranění zásady) může v průběhu várky dojít ke kondenzaci, k tzv. černé värce, kdy prakticky veškerý lignin se nerozpustí, zůstane tuhý a štěpky získají černou barvu.

Ke kondenzaci ligninu může dojít i po přechodě kyseliny lignosulfonové do roztoku, zejména ke konci várky, kdy se spotřeboval hydrogensířičtan a zvýšila se kyselost varného roztoku, i když stupeň sulfonace je vysoký. Vysokomolekulární lignin se vysráží z roztoku na celulozovém vlákně a způsobí černou barvu buničiny.

5.3 Modifikované způsoby sulfitové várky

Nedostatky kalciumbisulfitového vaření buničiny (výběrové dřeviny, odkornění do bíla, nemožnost regenerace chemikalií, vznik sulfitových výluk) daly podněty k vývoji modifikací sulfitových způsobů, které odstraňují výše uvedená negativa, ale zachovávají výhody bisulfitového způsobu (vyšší bělost buničiny, lehčí bělitelnost).

Docílilo se toho použitím siřičitanů rozpustných zásad, a to sodíku, amónia a hořčíku. Díky těmto siřičitanům se várka může vést při pH = 4 a výše, což značně zmenšuje

hydrolytické účinky a zabraňuje kondenzaci. Mimo to se zlepšují pevnostní vlastnosti buničiny, další výhoda je možnost regenerace chemikálií.

1) Použití hydrosiřičitanu amonného NH_4HSO_3

Tímto postupem je možno zpracovat nejenom smrk a topol, ale zejména borovici, která se vápenatou solí zpracovat nedá.

Varné činidlo se získá zavedením čpavku a oxidu uhličitého do vody. Doba várky je kratší, protože větší rozpustnost kyselého siřičitanu amonného způsobuje lepší prosakování štěpek. V důsledku sníženého obsahu SO_2 mohou být i varné teploty nižší. Varná kyselina neobsahuje kal a nezpůsobuje tak lehce inkrustaci zařízení. Získaná buničina se dobře pere, je čistější, méně odbouraná a vyznačuje se malým obsahem pryskyřice. I když má tmavší barvu než při použití vápenného kationtu, na její bělení není třeba více bělícího činidla. Regenerace chemikálií je dosti obtížná. Dusíkaté sulfitové výluhy je možno využívat jako hnojivo a nebo regenerovat NH_3 a SO_2 spalováním. To by však bylo možné jen v kombinaci se spalováním černého louhu z výroby sulfátové buničiny.

2) Použití hydrosiřičitanu sodného $NaHSO_3$

Tento způsob delignifikace je charakteristický přítomností HSO_3^- iontů a pH varného roztoku na počátku várky mezi 3 až 5, které se dále postupně snižuje.

Do výtěžku 45-50 % probíhá várka stejným způsobem jako u kyselého sulfitového způsobu, kromě konečné teploty, která je o $10^\circ C$ vyšší, protože polokyselý roztok má slabší varný účinek. Pevnostní vlastnosti buničiny jsou mnohem vyšší a v porovnání s kyselou buničinou má bělost cca o 25-50 % vyšší. Nevýhodou tohoto procesu je vyšší cena chemikálií, je však vyšší výtěžek, kvalitnější buničina.

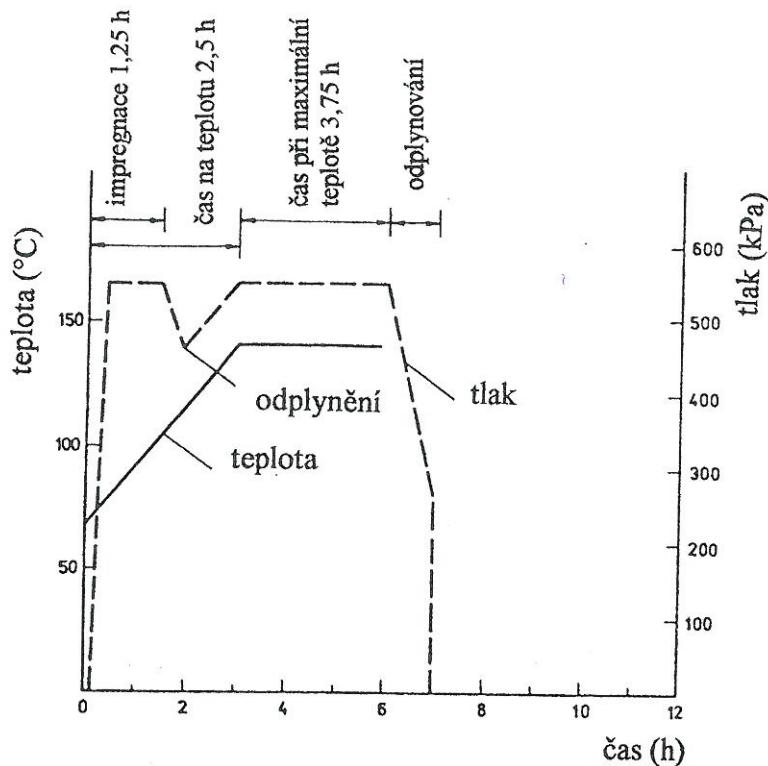
Tímto způsobem lze zpracovat i borovici, kdy várka probíhá ve dvou stupních. V prvním stupni se vaří s Na_2SO_3 při $pH=5-7$, ve druhém stupni s $NaHSO_3$ při $pH=1,5$. Získá se o 20 % buničiny více než sulfátovým způsobem, což znamená výtěžek počítaný na nebělenou buničinu až 60 % oproti 50 % při sulfátovém způsobu.

Regenerace chemikálií se provádí takto: Výluhy se odpařením zahustí a spalují. Zelený louh získaný z taveniny z regenerační pece se karbonizuje s CO_2 , čímž se uvolňuje H_2S . V reaktoru se mění H_2S na elementární síru, která se vede do spalovací pece a oxiduje na SO_2 . Tento reaguje s Na_2SO_3 a po dekarbonizaci dává $NaHSO_3$, který tvoří varný roztok.

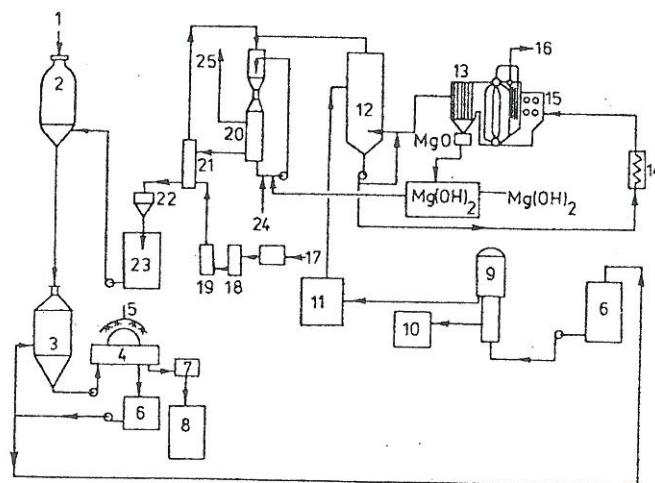
3) Použití hydrosiřičitanu hořečnatého $Mg(HSO_3)_2$

Tímto kyselým sulfitovým hořečnatým způsobem možno vyrábět buničiny s různými výtěžky a vlastnostmi. Delignifikační roztok obsahuje prakticky jen bisulfitové ionty. Várka se provádí ve velkokapacitních stacionárních vařácích s přímým nebo nepřímým ohřevem při tlaku, teplotě a při celkové koncentraci kyseliny siřičité ve varné kyselině, jako u kyselého sulfitového procesu. Příklad varné křivky pro kyselou sulfitovou hořečnatou várku je na obr.č.23, schema výroby hořečnaté bisulfitové buničiny na obr.č.24.

Sířičitan hořečnatý netvoří nánosy na odpařovacích tělesech. Zpětné získání chemikalií nečiní problémy, neboť při spalování výluhů vzniká SO_2 a MgO , které v konečné fázi vytvářejí $\text{Mg}(\text{HSO}_3)_2$. Běžné ztráty Mg se doplňují přísadou MgSO_4 před spalováním lounů.



Obr.č.23 – Varná křivka pro kyselou Mg sulfitovou várku



Obr.č.24 – Schema výroby Mg bisulfitové buničiny

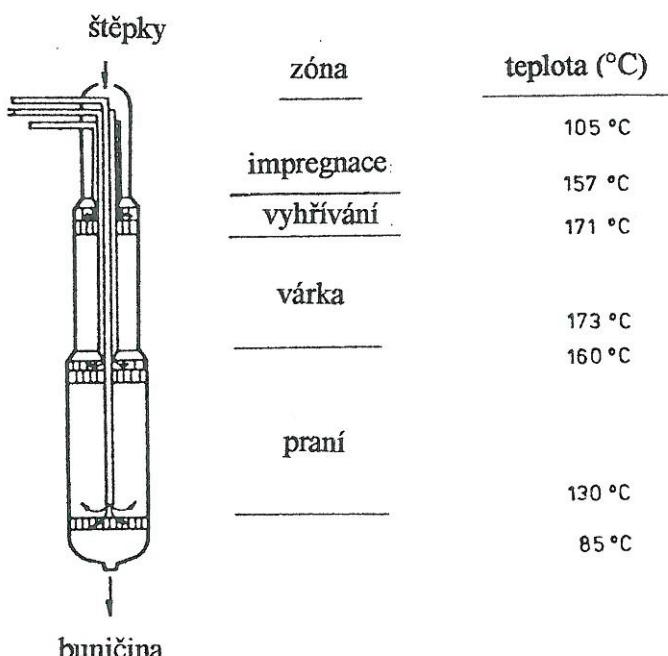
1-štěpky, 2-vařák, 3-vyfukovací nádrž, 4-trojstupňová pračka, 5-horká voda, 6-slabý červený výluh, 7-třídiče, 8-nebělená buničina, 9-vícestupňová odparka, 10-kondenzát, 11-zahuštěný červený výluh, 12-přímá odparka, 13-mechanický odlučovač prachu, 14-ohříváč louhu, 15-regenerační kotel, 16-pára, 17-síra, 18-sírová pec, 19-chladič plynu, 20-absorpce, 21-zesilovací věž, 22-filtr, 23-zásobník varné kyseliny, 24-voda, 25-odvětrání

Varný cyklus polokyselé sulfitové várky s hořečnatým kationem může mít například tento průběh:

Plnění štěpek	60 min.	Dovářka	90 min.
Plnění varnou kyselinou	45 min.	Odplynování	60 min.
Nepřímé vyhřívání z 50 na 125°C	90 min.	Vytěšňování výluhu	45 min.
Přestávka na odtah a impregnaci	30 min.	Vyprazdňování	30 min.
Nepřímé vyhřívání na 160°C	90 min.		
Celkem			540 min.

Výhody polokyselého sulfitového způsobu s hořečnatým kationem jsou:

- a) Šetrné působení varného roztoku na dřevo, což se projevuje zejména u várky listnatých dřevin, takže je možno docílit pevnostních vlastností buničiny jako u sulfáto-vých buničin
- b) Menší obsah neprovarků, protože ionty Mg^{2+} jsou pohyblivější v porovnání s ionty Ca^{2+} a v důsledku toho se sníží acidita ve středu štěpek
- c) Vyšší rychlosť várky, protože je možno zvýšit teplotu nad 135°C
- d) Na várku je možno použít i dřevo borovice, protože v rozsahu pH 2,5-5,0 reaguje velmi pomalu s přítomnými fenoly (např. pinosylvinem)
- e) Varný proces i praní je možno kontinualizovat, například použitím vařáku typu „Kamyr“ se šikmým horním separátorem a kontinuální difuzní pračkou.



Obr.č.25 – Schema kontinuálního vařáku „Kamyr“ s příslušnými zónami a režimem

Určitou modifikaci představuje polykyselý způsob *Magnefite*, který pracuje bez přebytku SO₂. Varný roztok má pH 3,5-5. Po krátké době, cca po 30 min. várky v kontinuálním vařáku za teploty 180°C je delignifikace ukončena. Takto je možno zpracovat jak jehličnatou, tak i listnatou dřevní hmotu. Získává se nebělená buničina o výtěžku 61 – 63 %.

Způsob *Debbay* uskutečňuje delignifikaci kyselinou dusičnou. Působí se studenou 42 % HNO₃ na drobnější štěpky, zejména bukové, za normálního tlaku a teploty v nádrži s míchadlem, přičemž dochází k nitraci ligninu. Vzniklý nitrolignin se po promytí štěpek rozpouští 1 % roztokem NaOH. Zůstávající buničina se promývá a třídí. Výtěžek je cca 50 %. Výhodou tohoto postupu je uskutečnění delignifikace při nízké teplotě a tlaku, nevýhodou je vysoká cena HNO₃.

6. VÝROBA BUNIČIN ALKALCKÝMI PROCESY

Nejstarším alkalickým delignifikačním procesem je natronový varný postup. První závod v Royersfordu v Pensylvánii v roce 1860 používal na delignifikaci 5,5 % roztok NaOH, a to při teplotě 150°C. Natronový proces byl velmi rychle nahrazen sulfátovým varným procesem.

Nepříjemně zapáchající sirné exhaláty a jejich spálením vznikající oxid siřičitý z regenerace sulfátových výluh mají za důsledek snahu v budoucnosti nahradit současný sulfátový proces bezsirnou natronovou technologií s přídavkem speciálních chemikálií anebo alkalicko-kyslíkovou delignifikací.

6.1 SULFÁTOVÝ ZPŮSOB VÝROBY BUNIČIN

Sulfátovým procesem rozumíme delignifikaci rostlinného materiálu, nejčastěji dřevních štěpek, ve varném louhu, který je směs bílého louhu z kaustifikace a slabého černého pracího výluhu z praní nebělené buničiny.

6.1.1 Dřevní surovina

Na výrobu sulfátové buničiny jsou vhodné všechny druhy jehličnanů včetně borovice, listnáčů i ostatních lignocelulózových materiálů. Sulfátový proces je ze všech delignifikačních postupů totiž nejméně citlivý na druh a kvalitu dříví. Ty složky dřeva, které přejdou spolu s ligninem, hemicelulózami, pryskyřičnými složkami, kůrou apod., do výluhu se v regeneračním kotli spálí, a poskytují tak energii ve formě tepla a potřebný uhlík na redukci chemikálií při jejich regeneraci.

Platí dále, že čím více se dřeva rozvaří v průběhu várky, tím více se na druhé straně sníží výtěžek buničiny. Co se týče velikosti štěpek, nadměrně velké štěpky a uzly zapříčinují více neprovarků a spotřebuje se i více chemikálií. „Hřebíky“, tj. štěpky velikosti tloušťky a šířky zápalky, a piliny snižují výtěž a kvalitu buničiny, ale obohacují zase výluh o organickou sušinu, což je výhodné při jejich regeneraci spalováním.