

PRZEGLĄD PAPIERNICZY

The Polish Paper Review

MONTHLY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU PAPIERNICZEGO
ORAZ
STOWARZYSZENIA INŻYNIERÓW I TECHNIKÓW PRZEMYSŁU PAPIERNICZEGO
W POLSCE

Adres Redakcji: Łódź, ul. Gdańska 155 (Gmach Politechniki) tel. 168-71 Centralne Labor
Celulozowo-Papiernicze. — Adres Administracji: Łódź, ul. Więckowskiego 33, tel. 168-41

Editorial Office: Łódź (Poland) ul. Gdańska 155 Central Pulp and Paper
Laboratory. — Administrative Office: Łódź (Poland), ul. Więckowskiego 33

Nr 1

Styczeń 1947 January

Rok III

TREŚĆ	Str.	CONTENTS	Page
Inż. EMIL KRAUL Wyniki i zadania.	1	EMIL KRAUL Achievements and tasks of the Polish Paper Industry.	1
Mgr STEFAN MINC Kinetyka utleniania roztworu so- li sodowej ksantagenianu celulo- zy i wpływ utleniania na stopień polimeryzacji celulozy podczas dojrzwiania soli ksantagenianu celulozy (wiskozy).	2	STEFAN MINC Kinetics of the oxidization of so- dium cellulose xanthate and its influence on the polymerisation degree of cellulose during the ripening of viscose solution.	2
Inż. JANUSZ GOETZENDORF- GRABOWSKI Regeneracja ługów posiarczano- wych.	7	JANUSZ GOETZENDORF- GRABOWSKI Sulphate waste liquors recovery.	7
Dr JADWIGA MARCHLEWSKA- SZRAJEROWA Rzut oka na przemysł celulozo- wo-papierniczy w Anglii.	12	JADWIGA MARCHLEWSKA- SZRAJEROWA Review of the pulp & paper in- dustry in Great Britain.	12
Dr Inż. J. BURSZTYN O produkcji papieru wodood- pornego.	16	J. BURSZTYN Paper of high wet strength.	16
Przegląd Literatury Zastosowanie masy celulozowej i papieru do wyrobu plastyków. III		Review of Literature Application of pulp and paper to plastics production.	III

Cena egzemplarza zł 60

Od Redakcji

„Przegląd Papierniczy“ zamieszcza artykuły naukowe i popularne z zakresu zagadnień technicznych i gospodarczych, związanych z przemysłem celulozowo-papierniczym i pokrewnymi gałęziami przemysłu.

Odpowiedzialność za treść artykułów ponoszą sami autorzy, za słownictwo chemiczne i z zakresu technologii papiernictwa oraz maszynoznawstwa papierniczego odpowiada redakcja.

Nadesłane prace winny być w 2 egzemplarzach, pisane na maszynie z podwójnym odstępem i zaznaczeniem miejsc na umieszczenie rysunków.

Rysunki muszą być wykonane czarnym tuszem na białym papierze rysunkowym lub kalce.

Fotografie i reprodukcje fotograficzne winny być wykonane w kolorze czarnym na błyszczącym papierze.

Proste wzory i równania należy podawać pismem maszynowym. Wzory i równania, których nie da się zestawić przy pomocy prostych znaków drukarskich, winny być wykonane w formie oddzielnych rysunków.

Przypisy podane na końcu pracy winny zawierać początkową literę imienia i nazwisko autora cytowanej pracy, tytuł czasopisma, tom (podkreślony) początkową stronę pracy i rok wydawnictwa (w nawiasie).

Tytuły czasopism należy podawać według ogólnie przyjętych skrótów np. tytuły czasopism chemicznych według skrótów opracowanych przez American Chemical Society, przyjętych przez Polskie Towarzystwo Chemiczne i opublikowanych w Kalendarzu Chemicznym 1939 r.

Nadesłane prace winny być zaopatrzone w streszczenia w języku angielskim. W przypadku niemożności nadesłania przez autora streszczenia w języku angielskim należy załączyć streszczenie w języku polskim, tłumaczenia którego dokona na własną odpowiedzialność redakcja.

Artykuły drukowane w „Przeglądzie Papierniczym“ są honorowane.

Odbitki autorskie w ilości nie mniejszej niż 50 egzemplarzy autorzy mogą zamawiać na koszt własny.

Rękopisów redakcja nie zwraca.

Redaktor techniczny przyjmuje w poniedziałki, godz. 15—16.

Przegląd Papierniczy

Nr 1 (35)

Łódź, styczeń 1947

Rok III

Inż. EMIL KRAUL.

676 : 33

W y n i k i i z a d a n i a

Achievements and tasks of the Polish Paper Industry

Minał rok 1946; pierwszy rok Planu Odbudowy Gospodarczej. We wspaniałe dzieło Wielkiej Odbudowy i przemysł papierniczy wniósł swoją cegiełkę, zlepioną wspólnym, a mozolnym wysiłkiem rąk i umysłów wszystkich pracowników.

Jakie były osiągnięcia papiernictwa?

— Wyprodukowano 56.000 ton celulozy i 168.400 ton papieru i tektury, przy czym wykonanie planu w papierze wyniosło 98,4%, a w papierze gazetowym, celulozie natronowej i wacie celulozowej plan został przewyższony.

— W papierze przekroczono już produkcję przedwojenną na głowę mieszkańca (6,2 kg) i jakkolwiek jeszcze duże są braki w poszczególnych asortymentach, to przecież papiernicy mogą z dumą powiedzieć, że w Polsce, Kraju najbardziej zniszczonym w Europie, import papieru jest zbędny.

— Rozpoczęto eksport papieru wysyłając 1300 ton papieru gazetowego do Chin.

— Znacznie podwyższono produkcję sztandarowych wyrobów przemysłu przetwórczego, zbliżając się do zaspokojenia potrzeb najważniejszych odbiorców, jak Monopole, Przemysł Cementowy, Przemysł Włókienniczy i inne.

— Dostarczono dostateczne ilości papieru dla szeregu akcji specjalnych, jakimi dla przemysłu papierniczego były Referendum Ludowe, Wybory do Sejmu Ustawodawczego, akcja Przemysł Pracuje dla Wsi, czy akcja zeszytowa dla młodzieży szkolnej.

— W zakresie odbudowy uruchomiono fabryki w Kluczach, Warcie, Łomnicy, Działnicy, Różanach, Złotorii, część fabryki w Krapkowicach, oraz wiele maszyn i urządzeń w innych zakładach. Za inwestowano ponad 400 milionów złotych, podbudowując ten wysiłek utworzeniem Biura Odbudowy.

— Osiągnięto wreszcie skromne jeszcze, choć może najważniejsze dla przyszłości przemysłu papierniczego, wyniki w zakresie szkolnictwa i wydawnictw technicznych. A więc poza szeregiem zorganizowanych kursów pracuje już 5

gimnazjów przyfabrycznych, liceum papiernicze we Włocławku, oddział papierniczy na Politechnice Łódzkiej. Przygotowuje się do uruchomienia Centralne Laboratorium Celulozowo-Papiernicze. Usamodzielnia się „Przegląd Papierniczy”, a także poraz pierwszy w polskiej literaturze technicznej wydano w jednym roku kilka wydawnictw papierniczych.

Zadania, jakie przynosi rok 1947 są wielkie i trudniejsze, niż w roku ubiegłym, wzrosły jednak również i siły i doświadczenie w pracy zbiorowej. Zadania roku 1947 wynikają z Planu Odbudowy, a nieodzownym warunkiem ich wypełnienia jest wpojenie w każdego pracownika zasady nieustęplwej i wytrwałej pracy w ramach planów technicznych i finansowo-gospodarczych. Są to:

- Przekroczenie produkcji przedwojennej,
- likwidowanie importu celulozy papierniczej,
- podwyższenie eksportu co najmniej do 25.000 ton,
- zastosowanie słomy zbożowej jako surowca celulozowego oraz słomy konopnej i lnianej (kotonina) do wyrobu bibułek.

W dążeniu do wykonania postawionych zadań, w walce o wykonanie wg planu 220.000 ton papieru i 36.000 ton tektury mimo braków technicznych i surowcowych, mimo niedostatecznych jeszcze płac i zaopatrzenia pracowników, są pewne warunki, na których spełnienie najbaczniejszą wypadnie zwrócić uwagę.

Pierwszym z nich jest świadoma zespołowa praca wszystkich pracowników przemysłu w rozwiązywaniu trudności i w wykonaniu planu ilościowego i jakościowego. Ważną pomoc oddadzą tu Narady Techniczne i Wytwórcze oraz akcja prasy papierniczej.

Drugim pomnożeniem wysiłków produkcyjnych, gdyż zmniejszenie odpadków o każdą tonnę, wyprodukowanie każdej tonny ścieru, celulozy, czy papieru, uruchomienie maszyny o dzień wcześniej, czy staranna konserwacja urządzeń przybliży wykonanie planu.

Trzecim warunkiem jest konieczność znacznie większego, niż dotychczas nasilenia akcji kształcenia zawodowego na wszystkich szczeblach od robotnika do dyrektora i to wszystkimi sposobami, a więc przez doszkalanie przy pracy, na kursach, w szkołach, przez praktyki indywidualne w fabrykach i przez naukę własną.

Czwartym — utrwalenie stanu organizacyjnego przez umocnienie przedsiębiorstw, powstających na miejscu dawnych Zjednoczeń, oraz jasne sprecyzowanie ich uprawnień i obowiązków.

Piątym — ustalenie i zastosowanie najważniejszego użytkowania maszyn przez dobór asortymentów produkowanych dla każdej maszyny, a także przez ustalenie norm zużycia

surowców i materiałów oraz warunków zdawczo-odbiorczych wyrobów.

Ostatnim wreszcie, ale niemniej ważnym warunkiem jest szerokie rozwinięcie akcji oszczędnościowej i to przez oszczędność samą w zakresie technicznym, i administracyjno-finansowym, jak i przez wzrost wydajności pracy. Tylko wzrost wydajności pracy i oszczędzanie pozwalają na poprawę bytu pracowników i wzmoczenie tempa odbudowy.

Dwuletnie już doświadczenie w zbiorowej pracy przemysłowej oraz umiłowanie swego zawodu przez papierników daje gwarancję, że przemysł papierniczy postawione zadania i w tym roku wykona, przyczyniając się do Odbudowy Kraju i zaspokojenia potrzeb społeczeństwa.

Summary

In 1946 the first year of our rehabilitation, despite many difficulties, 56.000 tons of pulp and 168.400 tons of paper and boards were produced in Poland. The production of the sulphate pulp, cellulose, wadding and newsprint has exceeded the plans. The plan of the paper production was carried out in 98,4%. The quality of products, as compared with the year 1945 showed a great improvement. 1300 tons of newsprint were exported.

A large number of mills such as Klucze, Dziwnica, Warta, Krapkowice and many others were rebuilt at the expense of 400 millions złoty.

Principal tasks for the year 1947 are:

- a) to exceed our pre-war production (we must produce 220.000 tons of paper and 36.000 tons of board),
- b) to reduce pulp import,
- c) to export of 25.000 tons paper and boards.
- d) Application of straw and "cottonine" as raw material.

Whether this task will be fulfilled depends greatly on our enthusiasm which we have plenty, as well as on the improvements and the efficiency of the technique and organisation which are being discussed in this article.

Mgr. STEFAN MINC

541 : 677.46.021

Kinetyka utleniania roztworu soli sodowej ksantogenianu celulozy i wpływ utleniania na stopień polimeryzacji celulozy podczas dojrzewania soli sodowej ksantogenianu celulozy (wiskozy)

Kinetics of the oxidization of sodium cellulose xanthate and its influence on the polymerysation degree of cellulose during the ripening of viscose solution

Tematem niniejszej pracy będzie scharakteryzowanie kinetyki utleniania wiskozy podczas jej t. zw. dojrzewania i porównanie otrzymanych rezultatów z przebiegiem utleniania trójtlenku węgla i alkalicelulozy. Z porównania otrzymanych rezultatów postawiłem tezę, że podczas utleniania wiskozy jedynie utlenia się trójtlenek węgla i inne poboczne produkty działania dwusiarczku węgla na ług, sama zaś cząsteczka celulozy w ksantogenianie nie ulega utlenieniu w wiskozie. Sprawdzianem tego będzie oznaczenie lepkości regenerowanej celulozy z wiskozy

z przepuszczaniem tlenu przez wiskozę i bez przepuszczania tlenu. Proces depolimeryzacji celulozy w wiskozie o tyle jest ważnym w przemyśle otrzymywania sztucznego włókna wiskozowego, że jest on jednym z ważniejszych czynników regulujących wytrzymałość włókna, gdyż jak wiadomo z badań Marccka istnieje zależność między stopniem polimeryzacji a wytrzymałością włókna. W pracy niniejszej dowiodłem, że jedynie w procesie dojrzewania alkalicelulozy zachodzi zjawisko depolimeryzacji celulozy zaś w procesie dojrzewania wiskozy

depolimeryzacja nie zachodzi, a więc w procesie technologicznym otrzymywania sztucznego wiskozowego włókna stopień polimeryzacji celulozy regulujemy w pierwszym rzędzie podczas dojrzewania alkalicelulozy i ten proces najbardziej odbija się na wytrzymałości włókna prócz innych jak np. sama orientacja micell, którą już do pewnego stopnia regulujemy podczas samego formowania włókna, przy przedzeniu przez powiększanie napięcia włókna podczas przechodzenia jego na galetach.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

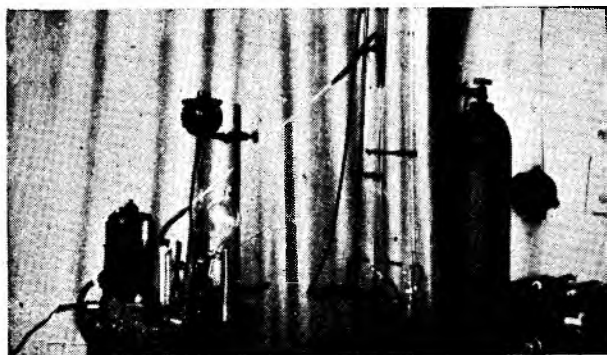
Opisanie aparatury

Kolba K z badaną substancją (roztwór alkalicelulozy, roztwór trójtłowęgla, wiskoza) znajduje się w termostacie Höplera H. Przez ręciowe zamknięcie przechodzi mieszadło (1), drugim otworem (2) kolba połączona jest z naczyniem połączonym, którego ramię A jest kalibrowane (biureta). Naczynie połączone wypełnione jest wodą destylowaną (do kreski O) uprzednio nasyconą tlenem. Ramię A, oraz kolbę (K) napełniamy wilgotnym tlenem. Przez otwór 3 kolbę napełniamy badaną substancją, puszcza mieszadło w ruch przy pomocy motoru M i rozpoczynamy obserwację. Z chwilą rozpoczęcia sorpcji tlenu przez substancję badaną w kolbie K zmniejsza się ciśnienie i poziom wody podnosi się w ramieniu A. Z odczytanych różnic poziomów wnioskujemy o wielkości sorpcji tlenu w oznaczonym przedziale czasu. Wielkości te sprowadzamy do warunków normalnych (0°, 760 mm.).

$$V_0 = \frac{V \cdot 273 (B - f)}{(273 - f) \cdot 760}$$

f — prężność pary wodnej w tem. t.

Bardzo ważnym jest, ażeby mieszadło miało stałą liczbę obrotów podczas obserwacji, gdyż z zwiększeniem ilości obrotów powiększają się wartości sorpcji.



Rys. 1

Obserwacje prowadzone były w temperaturze $t=25^{\circ}\text{C}$ w termostacie. Celulozę brano zmieloną f. Dr. Feodor Schuchard Cell. Puriss. Pulv.

UTLENIANIE ROZTWORU KSANTOGENIANU (WISKOZY)

2 g celulozy zalewano $46,7\text{ cm}^3$ 18,2% ługu sodowego dodawano $2,7\text{ cm}^3$ dwusiarczku węgla. Ksantogenowano 3 godziny z wstrząsaniem do otrzymania homogenicznego roztworu, następnie oznaczono objętościowo sorbcję tlenu. Ogólna ilość pobranego tlenu i ilość pobranego tlenu w cm^3 na godzinę podano w tablicy 1.

TABLICA I.

Czas w godzinach od rozpoczęcia obserwacji	Objętość pobranego tlenu $V_0/760$	Ilość pobranego tlenu w $\text{cm}^3/\text{godz.}$	Ogólna ilość pobranego tlenu w cm^3
1	4,13	4,13	4,13
6	92,70	18,54	96,83
11	178,23	35,65	275,06
16	143,10	28,62	418,16
21	122,93	24,58	541,09
26	142,57	28,51	683,66
36	114,07	11,40	797,73
46	99,93	9,99	897,66
56	74,87	7,48	972,53
69	124,54	9,57	1097,07
79	146,13	14,61	1243,20
94	130,48	8,69	1373,68
106	100,32	8,36	1474,00
120	88,31	6,30	1562,31
130	41,16	4,11	1603,47
145	40,20	2,68	1643,67
160	45,45	3,02	1689,12
184	62,72	2,61	1751,84
208	43,84	1,82	1795,68
232	31,20	1,30	1826,88
256	21,76	0,90	1848,64
280	20,00	0,83	1868,64
304	16,64	0,69	1885,28
328	11,20	0,46	1896,48
352	8,80	0,36	1905,28
376	4,64	0,19	1909,92
400	8,80	0,36	1918,72
424	8,89	0,36	1927,61
448	4,16	0,17	1931,77
472	2,24	0,09	1934,01

UTLENIANIE ROZTWORU TRÓJTŁOWĘGLANU SODU

Do $46,7\text{ cm}^3$ 18,2% ługu sodowego dodano $2,7\text{ cm}^3$ dwusiarczku węgla i wstrząsano 3 godziny, następnie oznaczano objętościowo sorbcję tlenu. Ogólna ilość pobranego tlenu i ilość pobranego tlenu w cm^3 na godzinę podano w tablicy II.

TABLICA II

Czas w godzinach od rozpoczęcia obserwacji	Objętość pobranego tlenu $V_{0,760}$	Ilość tlenu w $\text{cm}^3/\text{g. dz.}$	Ogólna ilość pobranego tlenu w cm^3
5	136,50	27,30	136,50
12	122,68	17,52	259,18
18	77,20	12,85	336,38
24	70,15	11,69	406,53
30	65,16	10,85	471,69
40	125,62	12,56	597,31
46	88,90	14,81	686,21
52	75,27	12,54	761,48
64	140,33	11,69	901,81
76	126,10	10,50	1027,91
88	111,31	9,27	1139,22
100	115,86	9,65	1255,08
112	60,93	5,07	1316,01
124	50,24	4,19	1366,25
144	80,60	4,03	1446,85
168	65,61	2,73	1512,36
188	56,20	2,81	1568,56
208	42,04	2,10	1610,60
238	51,14	1,70	1661,74
262	25,07	1,04	1686,81
288	20,57	0,79	1707,38
312	13,00	0,58	1720,38
334	11,94	0,54	1732,32
380	16,94	0,36	1749,26
510	21,35	0,16	1770,61
525	6,92	0,46	1777,53
549	1,05	0,46	1778,58

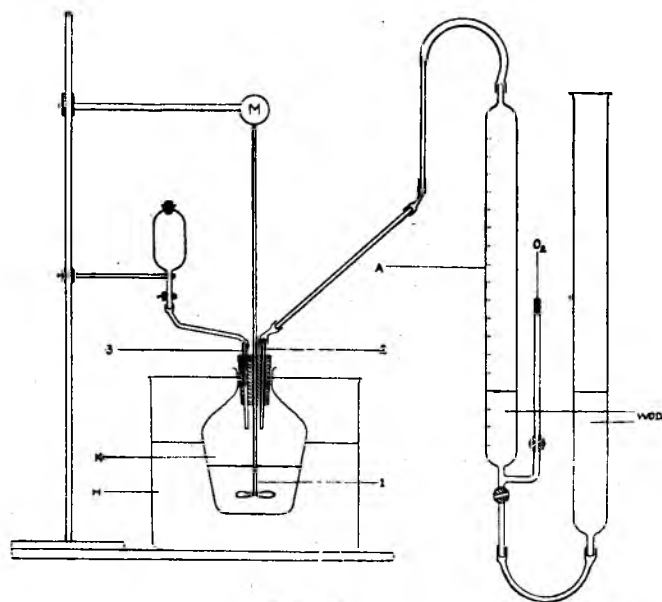
UTLENIANIE ALKALICELULOZY

2 g celulozy zalewano $46,7 \text{ cm}^3$ 18 2% łu sodowego i intensywnie wstrząsano 3 godziny, następnie oznaczano objętościowo sorbcję tlenu. Ogólna ilość pobranego tlenu i ilość pobranego tlenu w cm^3 na godzinę podano w tablicy III.

TABLICA III.

Czas w godzinach od rozpoczęcia obserwacji	Objętość pobranego tlenu	Ilość pobranego tlenu w $\text{cm}^3/\text{godz.}$	Ogólna ilość pobranego tlenu w cm^3
24	5,22	0,22	5,22
48	7,05	0,29	12,27
72	6,21	0,25	18,48
96	2,64	0,11	21,12
120	3,54	0,14	24,66
144	3,85	0,16	28,51
168	3,85	0,16	32,36
172	6,00	0,25	38,36
216	4,18	0,17	42,54
240	1,18	0,04	43,72
264	5,79	0,24	49,51
288	3,86	0,16	53,37
312	3,92	0,16	57,29
336	6,76	0,28	64,05

Porównyując krzywe szybkości pobierania tlenu, rys. 3 ($\text{cm}^3/\text{godz.}$) przez roztwór ksantogenu,



Rys. 2.

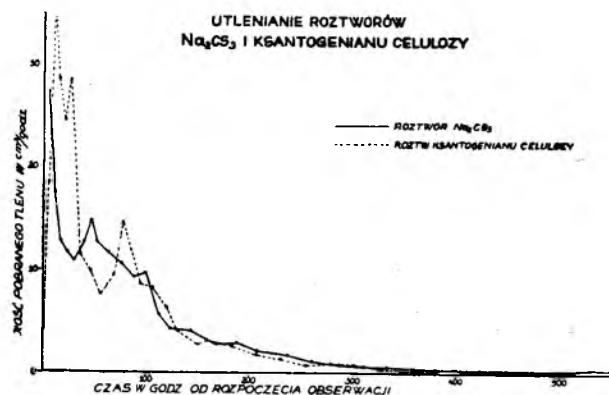
genianu celulozy (wiskozy) i roztwór trójtłowego sodu, dochodzimy do wniosku, że pobieranie tlenu przez trójtłowy z dużej początkowo wartości powoli opada, przy ksantogenu celulozy z małej początkowo wartości dochodzi do maximum i potem analogicznie do trójtłowego powoli opada. Ten przebieg odbija się także na lepkościach roztworów. Minimum lepkości osiąga się po 10–15 godzin, i w tym czasie osiąga się maximum pobierania tlenu. Dla scharakteryzowania lepkości roztworu ksantogenu celulozy, badano szybkość przepływu jego w wiskozymetrze Ostwalda i zmiany lepkości podano w sekundach — tablica IV.

TABLICA IV.

Czas po pierania tlenu w g d.	Ilość pobieranego tlenu w $\text{cm}^3/\text{godz.}$	Lepkość w sek.
1	4,13	560,2
6	18,54	521,0
11	35,65	481,2
16	28,62	508,8
21	24,58	520,6
26	28,51	512,6

W dalszym swym biegu, krzywe nakrywają się (rys. 3.) jak i zresztą to widać z rys. 4, przedstawiającego nam ogólną ilość pobranego tlenu przez roztwór ksantogenu celulozy i roztwór trójtłowego sodu, który w granicach błędu doświadczalnego dochodzi do ca. 50% przy najwyższym odchyleniu. Z tych danych można wysnuć wniosek, że cała ilość tlenu wchodzi w reakcję jedynie z trójtłowym i innymi produktami reakcji, a nie z samą cząsteczką celulozy, tym podstawowym komponentem.

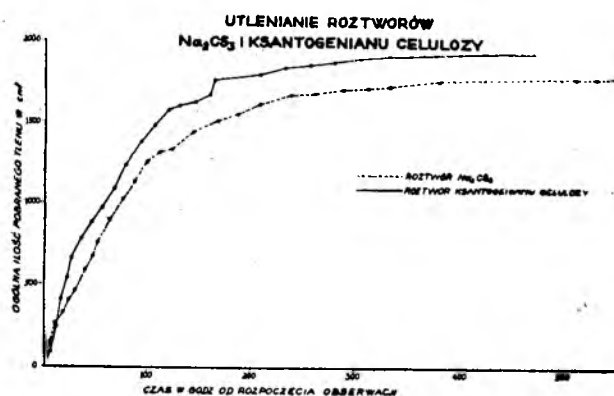
tem roztworu ksantogenu celulozy (wiskozy). Potwierdzeniem tej hipotezy były przeprowadzone przezemnie badania nad porównaniem



Rys. 3.

lepkości regenerowanej celulozy z roztworu ksantogenu celulozy z przepuszczaniem i bez przepuszczania tlenu przez niego.

Celulozę regenerowano z wiskozy metodą Jentgena. Wiskozę 2—3 gr suszymy przy 60—70° C., zanurzamy w skoncentrowanym roztworze soli kuchennej aż do odbarwienia, następnie



Rys. 4.

przenosimy do 20% roztworu kwasu solnego, po 5—10 minutach otrzymujemy regenerowaną celulozę — hydratocelulozę, która chemicznie różni się bardzo nieznacznie od pierwotnej, ale jest wyraźnie zmieniona pod względem fizycznym: jest, możnaby powiedzieć, bardziej luźna (większa powierzchnia), bardziej higroskopijna i lepiej adsorbuje barwniki. Otrzymaną hydratocelulozę suszymy przy 90—95° C.

Tak otrzymaną hydratocelulozę nitrowano mieszaniną kwasu azotowego o c. wł. 1,52 i kwasu siarkowego o c. wł. 1,84 w sposób następujący: Do 260 cm³ mieszaniny nitrującej dodawano małymi porcjami 10 gr wysuszonej hydratocelulozy i nitrowano 30 minut przy równoczesnym chłodzeniu lodem, następnie nitrowano 3 godziny przy pokojowej temperaturze. Po ukończeniu nitrowania, zlewamy nadmiar kwasów, odwirowujemy i przemywamy zimną wodą, do neutralnej reakcji. Około 50 — 60 godzin,

podgrzewamy z wodą ciągle zmienianą aż woda nie barwi lakmusa.

Następnie przemywamy 96% alkoholem etylowym i odparowywujemy go na łaźni wodnej, w dalszym ciągu przemywamy na zimno 96% alkoholem etylowym tak długo, aż odcisnięty alkohol nie barwi lakmusa i otrzymaną nitrocelulozę suszymy przy 70° C.

Tak przygotowaną nitroceluloza była rozpuszczona w octanie butylu. Miarą wielkości lepkości roztworu była szybkość przepływu jego (sek.) w wiskozymetrze Ostwalda. Przy przygotowaniu nitrocelulozy w octanie butylu kierowałem się tym, ażeby lepkość względna roztworu nie przewyższała wielkości równej 1,3, co osiągnięte było przy odpowiedniej koncentracji nitrocelulozy, przez którą rozumiałem według Staudingera ilość gramów nitrocelulozy w 100 cm³ rozpuszczalnika. Przez przygotowanie takiego roztworu, uzyskałem wymaganą przez Staudingera swobodę poruszania cząsteczek i proporcjonalność między koncentracją a lepkością roztworu.

Rezultaty podano w tablicy V i VI.

TABLICA V.

Lepkość roztworów nitrocelulozy, otrzymanej z regenerowanej hydratocelulozy z roztworu ksantogenu celulozy, przez który przepuszczano tlen. Rozpuszczalnik octan butylu o szybkości przepływu 244,4 sekundy. $t=25^{\circ}$ C.

Czas przepływu tlenu przez wiskozę w godz.	Koncentracja nitrocelulozy w gr./100 cm³	Czas przepływu roztworu nitrocelulozy w sek.	Lepkość wzgl. dna roztworu
60	0,291	291,6	1,19
120	0,185	274,0	1,12
180	0,288	291,6	1,19
240	0,264	288,4	1,18
300	0,268	284,6	1,16
360	0,298	301,6	1,23
400	0,274	280,2	1,14

Średnia 287,43 1,18

TABLICA VI

Lepkość roztworów nitrocelulozy, otrzymanej z regenerowanej hydratocelulozy z roztworu ksantogenu celulozy bez przepuszczania tlenu. Rozpuszczalnik octan butylu. Szybkość przepływu 244,4 sek.

Czas przepływu tlenu przez wiskozę w godz.	Koncentracja nitrocelulozy w gr./100 cm³	Czas przepływu roztworu nitrocelulozy w sek.	Lepkość wzgl. dna roztworu
60	0,284	291,8	1,18
120	0,296	292,4	1,19
180	0,278	283,8	1,16
240	0,280	286,2	1,17
300	0,296	300,8	1,23
360	0,270	274,8	1,12
400	0,248	250,4	1,02

Średnia 282,88 1,15

Jak wynika z danych tab. V i VI lepkość nitrocelulozy otrzymanej z regenerowanej celulozy z wiskozy nie ulega zmianie w czasie nawet, jeżeli przez wiskożę przepuszczamy tlen, a co zatym idzie, dane te potwierdzają tezę że cząsteczka celulozy podczas t. zw. dojrzewania wiskozy nie ulega depolimeryzacji, choć lepkość wiskozy ulega zmianie, co jest uwarunkowane reakcjami pobocznymi. Podczas zaś dojrzewania alkaliceleulozy, jak wykazali Lottermoser i Wultsch (Kolloid-Z. 83, 180 (1938) zachodzi wybitne zjawisko depolimeryzacji, tablica VII.

TABLICA VII.

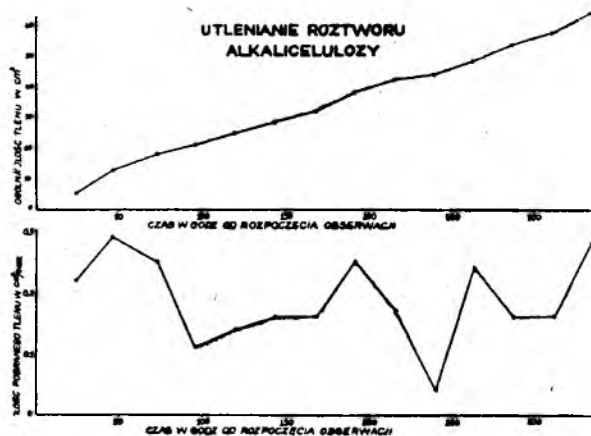
Czas dojrzewania w godz.	Stopień polimeryzacji
0	1170
8	950
29	448
39,5	382
48	346
52	336
60	314
74	296
96	266

Jak widać z rysunku 5 alkaliceleuloza utlenia się równomiernie i w wysokim stopniu.

Jak wiadomo na wytrzymałość włókna, sztucznego jedwabiu wpływa stopień polimeryzacji celulozy i jak wykazał Mark w pewnym przedziale istnieje proporcjonalność między wytrzymałością, a stopniem polimeryzacji surowca. (H. Mark, Wysokomolekularnyje sojedinienia T. 3, 1945. str. 43). A więc w produkcji sztucznego włókna wiskozowego, procesem odbijającym się na jego wytrzymałości jest proces dojrzewania alkaliceleulozy i podczas jego w pierwszym rzędzie regulujemy stopień polimeryzacji przez czas dojrzewania, a co zatym idzie wy-

trzymałość włókna, która zależy jeszcze od wielu innych czynników, jak na przykład samego sposobu przędzenia.

W zakończeniu pragnę dodać, że podczas prowadzenia badania utleniania ksantogenianu celulozy, nie zauważono koagulacji, z powodu ciągłego mieszania nie mógł powstać żel (tikotropja).



Rys. 5.

Proces utleniania prowadziłem, aż do odbarwienia ksantogenianu celulozy, który przybiera mleczny kolor. Także proces utleniania roztworu trójtowęglanu prowadziłem do odbarwienia roztworu.

W rezultacie utleniania w roztworze znalazłem węglan sodu, tiosiarczan, siarczan.

Badając hydratocelulozę na obecność oksycelulozy odczynnikiem Sziffa nie zauważyłem żadnych wybitnych różnic w zabarwieniu co by pozwoliło sądzić o jej obecności, badając odmytą alkaliceleulozę otrzymałem zabarwienie wybitnie małe, co pozwala sądzić o obecności oksycelulozy.

Summary

This monograph presents chemical processes which accompany the viscose manufacture, and particularly degradation processes, preceding the preparation of a viscose solution and also problems of the cellulose degradation, which is supposed to take place during the ripening of cellulose xanthate solution.

In the first stage of the reaction a degradation proceeds, which has undoubtedly a great effect on the fibre strength, though the author could not find any evidence for the cellulose degradation during the ripening of viscose solution.

The author's studies of the properties of the hydrocellulose, regenerated from a cellulose xanthate solution, prove that there is no relationship between the viscose ripeness and the

degradation process. The author has tried to demonstrate it by nitrifying the hydrocellulose, originating from viscose solutions of various ripeness, and by investigating the viscosity of thus obtained cellulose nitrate. He, therefore has, dissolved the samples of this cellulose nitrate in butyl acetate and established that the solutions thus obtained did not exhibit any obvious difference in their viscosity.

The quantitative estimation of the oxidation degree of sodium cellulose xanthate solution showed that sodium trithiocarbonate and other products of the reaction between carbon disulfide and sodium hydroxide are oxidized first and the cellulose molecule itself is not subject to oxidation in cellulose xanthate solution.

Regeneracja ługów posiarczanowych

Sulphate waste liquors recovery

Problem regeneracji ługów posiarczanowych datuje się od początków zastosowania procesu roztwarzania drewna sosnowego i słomy na celulozę, a więc od połowy zeszłego stulecia.

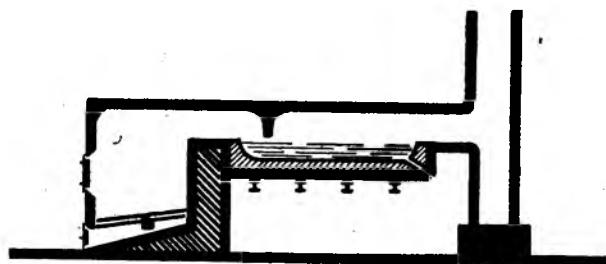
Sam proces roztwarzania polega na gotowaniu drewna w roztworze ługowym, przy czym zostają wypłukane z drewna te wszystkie substancje organiczne, które nie tworzą czystej celulozy. Te wypłuczki nazywamy w papiernictwie ługami czarnymi albo ługami posiarczanowymi. Składają się one z

- a) substancji organicznych,
- b) alkali,
- c) drobnych zanieczyszczeń mineralnych,
- d) wody.

W pierwszym okresie produkcji celulozy systemem alkalicznym chodziło przede wszystkim o to, żeby otrzymać z powrotem możliwie jak największe ilości alkali użytych do procesu gotowania drewna.

Ponieważ używanie czystego ługu sodowego do roztwarzania drewna jest nieekonomiczne, posługujemy się dzisiaj do tego celu prawie wyłącznie systemem siarczanowym, tzn. że ług przeznaczony do gotowania posiada poza czystym NaOH równocześnie większą ilość Na_2S (siarczku sodowego), który pochodzi z przemiany siarczanu sodowego Na_2SO_4 (sól glauberska) przy procesie regeneracji ługów w piecach topielnych i kaustyfikatorach.

Do tego celu używano pieców wanienkowych, do których spływał ług czarny podgrzewany w wyparkach do ok. 45% substancji suchych. W tych wannach wyparowywano ług czarny aż do zupełnej suchości, wypalając organiczne substancje. Pozostałość tworzyła tzw. popioły sodowe. Przy procesie czysto sodowym poddawano popiół kaustyfikacji, otrzymując roztwór sodowy jako ług świeży. Straty kompensowano dodatkiem czystej sody. Ażeby wyprażyć ług czarny, przed każdą wanną do wyprężania zbudowany był piec, opalany drewnem.



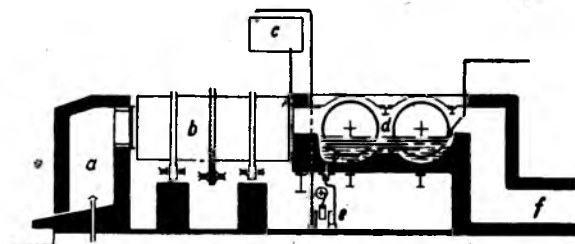
Szkic 1

Przy systemie siarczanowym dodawano do wani tych sól glauberską, otrzymując przez to

łatwopłynne wytopki, które wypływały z bocznych otworów wanny. Wytopki te poddawano kaustyfikacji, przy czym otrzymane z pieca Na_2CO_3 przez dodanie wapna palonego CaO podlegało przemianie na NaOH i CaCO_3 . CaCO_3 osiada w formie szlamu wapiennego w osadnikach i jako produkt uboczny wypada z procesu produkcyjnego. System ten, jak widzimy, aczkolwiek pozwalał na otrzymanie z powrotem alkali użytych do procesu gotowania, był jednak niewygodny i kosztowny. Niewygoda polegała na tym, że wyparki jako proces wstępny pracują systemem ciągłym, natomiast wanny musiały być okresowo napelniane. Wymagało to przejściowych zbiorników. Kosztowność polegała na dodatkowym paliwie, potrzebnym do wypalania.

Próbowano już wtedy w pewnym stopniu wykorzystać ciepło gazów spalinowych, włączając w system kominowy zbiorniki z wodą, którą podgrzewano.

Dopiero w końcu ubiegłego stulecia zmodyfikowano wyparowywanie ługów, przy czym starano się korzystać z ciepła zawartego w palnych substancjach organicznych ługów posar-



Szkic 2

czanowych. Problem ten rozwiązano jak na ówczesne czasy bardzo korzystnie, usuwając równocześnie dwa zasadnicze mankamenty poprzedniego systemu, a zatem zastosowano pracę ciągłą pieca i usunięto konieczność dodawania dodatkowo paliwa do spalania organicznych substancji i wytapiania ługów. System ten okazał się o tyle korzystny, że utrzymał się przez kilkadziesiąt lat i istnieje do dnia dzisiejszego w wielu fabrykach.

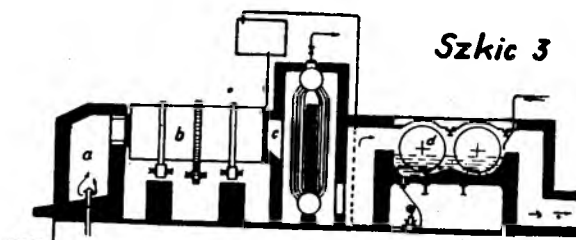
Cały agregat składa się z pieca topielnego (a), pieca obrotowego (b), zbiornika na ług podgrzewany (c), wanny z tarczami obrotowymi, tzn. piec tarczowy (d). Agregat ten pracuje w następujący sposób: ług czarny podgrzewany w wyparkach spływa do wanny, w której znajdują się dwie a czasem nawet trzy komplety tarcz obrotowych. Gazy spalinowe przechodząc

przez ten piec, podgrzewając ług czarny do około 55 — 60% substancji suchych. Efekt pracy tego pieca jest dosyć duży, ponieważ obrotowe korpusy tarczowe nabierają płynny ług czarny i przez to powiększają poważnie powierzchnię odparowania. Pompa (e) systemem ciągłym odbiera podgrzeczony ług i podaje go do zbiornika (c). Ze zbiornika tego spływa on również systemem ciągłym do pieca obrotowego, gdzie następuje zupełne odparowanie wody z ługu czarnego. Ług ten wypada w formie kruszywa z pieca obrotowego i zostaje podawany łopatami do pieca topielnego, gdzie następuje spalanie substancji organicznych. Potrzebną ilość tlenu do spalania dostarczają dysze powietrzne, których ciśnienie jest tak regulowane, aby równoważyć ciąg kominowy. Straty alkaliu kompensowane są dodawaniem soli glauberskiej do pieca topielnego. Otrzymane przez to łatwo płynne wytopki o składzie chemicznym Na_2CO_3 i Na_2S wypływają przez otwór w dolnej części pieca bezpośrednio do rozpuszczalnika, gdzie zostają rozpuszczone w wodzie i następnie przepompowane do kaustyfikatorów.

Zastosowanie tego systemu było bardzo poważnym krokiem naprzód, chociaż dalekim jeszcze od ideału. Przede wszystkim urządzenie to wykorzystuje bardzo nieekonomicznie ciepło zawarte w spalanych substancjach organicznych, poza tym sam piec topielny nie wytrzymuje mechanicznie tych wymogów, jakich się od niego żąda. Wymurowanie tych pieców, aczkolwiek najbardziej na wpływy temperatury i chemiczne odporne, nie wytrzymuje dłużej jak pół roku. Z tego też powodu agregatów tych nie można budować dostatecznie dużych, gdyż co pewien czas trzeba piec taki na kilka tygodni unieruchomić, co powoduje stratę produkcji. Piece te buduje się normalnie na produkcję od 15 — 20 ton celulozy. Powoduje to przy większych fabrykach całe baterie pieców. Instalacja droga i wymagająca dużych zabudowań. Urządzenie to wymaga licznej obsługi, która pracuje w bardzo zdrowotnie niekorzystnych warunkach.

Urządzenie to doznało z biegiem lat pewnych udoskonaleń przede wszystkim po stronie cieplnej. Zaczęto szanować wartość opałową części organicznych, zawartych w ługach posiarczanowych. Stwierdzono, że ilość kalorii zawartych w tej dotychczas bezproduktywnie spalanej substancji wynosi ok. 3800 kcal/kg, a zatem około 55% wartości opałowej węgla. O ile przyjmujemy, że tych substancji jest około 1,4 kg/kg celulozy, tzn. fabryka produkująca 80 ton celulozy posiada do dyspozycji około 61 ton węgla o wartości opałowej 7000 kcal, czyli akurat tyle, ile wynosi całkowite zapotrzebowanie cieplne fabryki. Ten jednak materiał opałowy ze względu na dużą zawartość wody nie umiano produktywnie wykorzystać. Przy wyżej wspomnianym systemie pieców obrotowych i tarczowych gazy spalnicze wychodzą z pieców z tem-

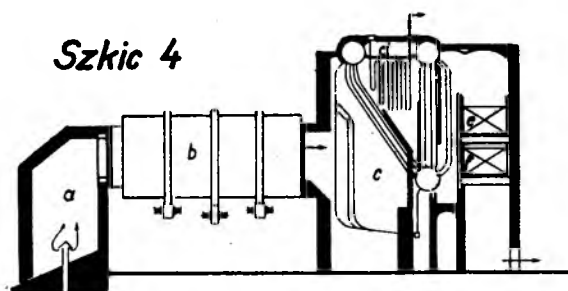
peraturą około 400° C. Starano się zatem to ciepło wykorzystać, budując odpowiednie kotły parowe. Ażeby efekt był wyższy i kocioł dawał parę o wyższym sprężeniu i przegrzaniu, wstawiono go między piec obrotowy i tarczowy.



Szkic 3

Wynik pracy takiego urządzenia był już dosyć wysoki. Temperatura gazów odlotowych nie przekraczała 150° C. Parę otrzymywano o ciśnieniu roboczym. Wydajność z kg celulozy około 1850 kcal, tzn. że 1850 kcal. można było produktywnie zużyć poza samym procesem odparowania ługów posiarczanowych. Jeżeli się jednak zważy, że wartość opałowa paliwa wynosi 5300 kcal/kg celulozy, efekt takiego pieca nie przekraczał 35%, co należy uważać za bardzo niedostateczny.

Straty starano się możliwie usunąć. Jako pierwsza nasuwa się myśl zastosowania wyższego odparowania w odparownikach próżnowych, gdyż odparowanie pod próżnią daje efekt daleko wyższy nawet w stosunku do odparowania bezpośredniego, jakim jest praca pieca rotacyjnego i tarczowego. Podniesiono zatem stopień odparowania w wypadach do 60% a nawet i wyżej. Sprawa początkowo natrafiała na poważne trudności, gdyż ług czarny o tak dużej koncentracji części organicznych jest bardzo złym przewodnikiem ciepła, zatem odparowanie musi się odbywać w stosunkowo wysokich temperaturach i dużych szybkościach przepływu. Z tą sprawą zdołano się jednak uporać i piec tarczowy stał się zbyteczny. Zmodyfikowano również sam kocioł, przystosowując go do najnowszych wymogów techniki budowy kotłów. Zastosowano przegrzewacz pary (d), jak również podgrzewanie wody (e) i powietrza (f).



Szkic 4

Bezsprzecznie, że również sam piec topielny uległ drobnej modyfikacji, nie mniej jednak utrzymał się w pierwotnej formie. Dotyczy to

CENTRALNY ZARZĄD Przemysłu Papierniczego	SUROWCE PODSTAWOWE	I/3G
	D R E W N O	1. 7. 1946 r.
	WYCIĄG ROZPUSZCZALNI- KAMI ORGANICZNYMI a) E T E R O W Y b) A L K O H O L O W Y	złożone do P. K. N. jako projekt normy

ZASADA TEORETYCZNA:

Rozpuszczalniki organiczne rozpuszczają w drewnie rozmaite jego składniki. Każdy z rozpuszczalników daje odmienne wyniki ze względu na rozpuszczanie całkowite lub częściowe innych substancji, jak żywice, tłuszcze, woski, mydła żywiczne, cukry i t. d. Dlatego mówi się raczej o takim czy innym „wyciągu”, zamiast mówić o zawartości żywic, zdając sobie sprawę, że dany „wyciąg” jest pojęciem czysto konwencjonalnym. Z tego też względu należy również ściśle przestrzegać warunków wykonania oznaczenia, a więc szybkości i czasu ekstrahowania, stosunku rozpuszczalnika do materiału ekstrahowanego i t. p.

Używając eteru jako rozpuszczalnika wyciąga się z drewna głównie żywice. Jeśli materiał wyekstrahowany eterem podda się ekstrakcji alkoholowej zostaje wyciągnięta z drewna żywica związana w postaci mydeł żywicznych, które są w eterze nierozpuszczalne.

Suma obydwu wyciągów daje pojęcie o całkowitej zawartości żywic w stanie wolnym (wyciąg eterowy) i związanym (wyciąg alkoholowy).

APARATURA I ODCZYNNIKI:

- 1 aparat Soxhlet'a z chłodnicą zwrotną i korbką na 250 cm³,
- 2 naczynka wagowe płaskie Ø 7 cm,
- 1 gilza ekstrakcyjna z bibuły,
- 1 gilza porowata szklana, Schott - Jena Nr. 3,
- 1 cylinder miarowy na 200 cm³,
- eter etylowy, świeżo przedystylowany, p. wrz. 36°C, c. wł. 15°C, 0,714
- alkohol etylowy 95—96%-owy, p. wrz. 78°C, c. wł. 15°C, 0,813
- 1 butelka na 5 litrów z brązowego szkła (na dnie której znajduje się 5 cm warstwa chlorku wapniowego) na zlewki eterowe.
- 1 butelka na 5 litrów z białego szkła (na dnie której znajduje się 5 cm warstwa chlorku wapniowego) na zlewki alkoholowe.

U W A G A:

Ponieważ eter po dłuższym staniu na świetle przechodzi częściowo w nadtlutki, wybuchające przy destylacji, należy go przechowywać w ciemnej butelce. Ponadto trzeba od czasu do czasu sprawdzić, czy nie ma nadtlutków za pomocą następującej reakcji: kilka cm³ eteru rozcieńczonego wodą zalać roztworem KJ ze skrobią. Jeżeli ukaże się niebieskie zabarwienie, wskazuje ono na obecność nadtlutków. Trzeba wówczas wyklócić całą ilość eteru z roztworem siarcznanu żelazawego, zawierającego kwas siarkowy, a następnie oddestylować oczyszczony eter, zbierając frakcję wrzącą 34—36°C.

PRZYGOTOWANIE PRÓBY:

Patrz metoda I/3C

WYKONANIE OZNACZENIA:

a) wyciąg eterowy:

Około 10 g średniej próbki, dobrze wymieszanych trocin i odważonych z dokładnością do 0,1 mg, umieścić w gilzie ekstrakcyjnej (odważyć w naczynku wagowym, przenieść do gilzy nad czarnym, glansowanym papierem, lekko ubijając w gilzie spłaszczonym końcem bagietki) i założyć u góry krążkiem bibuły do sączenia, gęsto podziurkowanej szpilką.

Jednocześnie oznaczać wilgotność trocin przez odważenie z dokładnością j. w. z tej samej próbki około 5 g do wysuszonego i zważonego naczynka wagowego, wysuszenie do stałej wagi w 105°C (5+1 godz.) i zważenie.

Gilzę ekstrakcyjną umieścić w aparacie Soxhlet'a i połączyć z kolbą na 250 cm³. Wlać przez aparat Soxhlet'a 200 cm³ świeżo przedstylowanego eteru połączyć aparat z chłodnicą zwrotną, sprawdzić szczelność połączeń i ogrzewać na grzejniku elektrycznym lub z kąpieli wodnej, ogrzewanej palnikiem gazowym, w ten sposób, by czas między dwoma następującymi po sobie przelewami wynosił około 10 minut.

Po 8 godzinach, licząc od chwili pierwszego przelewu, przerwać ekstrakcję dwukrotnie oddestylować z kolbki do aparatu ekstrakcyjnego i złąć przez boczny syfon do 5 litrowej butelki na zlewki eter nie zawierający już praktycznie biorąc składników rozpuszczonych z trocin.

Pozostałą w kolbce niewielką ilość eteru z rozpuszczonymi żywicami przesączyć ilościowo przez porowatą gilzę (Schott - Jena Nr. 3), celem oddzielenia od porwanych ewentualnie trocin, wprost do naczynka wagowego uprzednio wysuszonego i zważonego. Przemyc 2—3-krotnie 5 cm³ czystego eteru. Naczynko wagowe nakryć krążkiem bibuły do sączenia, podziurkowanej szpilką, postawić na łaźni wodnej aż do odparowania głównej ilości eteru, wysuszyć w ciągu 30 min. w suszarce w 105°C, wystudzić i zważyć.

O B L I C Z E N I E:

Procentową zawartość wyciągu eterowego oblicza się ze wzoru:

$$\% \text{ wyciąg eterowy} = \frac{100 \cdot a}{n \cdot s}$$

gdzie a = waga pozostałości bezwzględnie suchej po ekstrakcji eterowej

n = naważka powietrznosuchych trocin do ekstrakcji

s = procent bezwzględnie suchej substancji (met. Nr. I/3C)

Wyniki podawać z dokładnością do 0,01.

b) wyciąg alkoholowy:

Trociny wyekstrahowane eterem wysuszyć prądem zimnego powietrza za pomocą aparatu „Fön” i wyekstrahować w ciągu 8 godz. alkoholem, zachowując warunki identyczne jak przy wyciągu eterowym.

O B L I C Z E N I E:

Procentową zawartość wyciągu alkoholowego oblicza się ze wzoru:

$$\% \text{ wyciągu alkoholowego} = \frac{100 \cdot b}{n \cdot s}$$

gdzie b = waga bezwzględnie suchej pozostałości po ekstrakcji alkoholowej

n = naważka powietrznosuchych trocin do ekstrakcji

s = procent bezwzględnie suchej substancji (met. I/3C)

Wyniki podawać z dokładnością do 0,01.

L I T E R A T U R A:

R. Sieber, Die chemisch - technischen Untersuchungsmethoden der Zellstoff - und Papier - Industrie (1943)

CENTRALNY ZARZĄD Przemysłu Papierniczego	SUROWCE PODSTAWOWE	1/3 H
	D R E W N O	1. 7. 1946
	ZAWARTOŚĆ CELULOZY (met. CROSS'a i BEVAN'a)	złożone do P. K. N. jako projekt normy

ZASADA TEORETYCZNA:

Z pomiędzy wielu istniejących metod oznaczania zawartości celulozy w drewnie i innych surowcach celulozowych metoda Cross'a i Bevan'a daje wyniki najbardziej zbliżone do zawartości czystej celulozy. Pod tym ostatnim pojęciem należy rozumieć heksozany o wyższym stopniu polimeryzacji (odpowiadającym w przybliżeniu alfa-celulozie). Metoda polega na wyodrębnieniu z odpowiednio rozdrobnionego drewna czystej celulozy przez hydrolizę ligniny i hemiceluloz za pomocą chloru i następnie rozpuszczenie produktów hydrolizy przez działanie słabymi alkali. Materiał pozostały po kilkakrotnym traktowaniu w powyższy sposób zawiera nieznaczne tylko ilości pentozanów i mannanów oraz, praktycznie biorąc, całą czystą celulozę. Wszystkie lignina i większość hemiceluloz zostają rozpuszczone i usunięte.

APARATURA I ODCZYNNIKI:

- 1 sitko (3 oczka na cm bieżący)
- 1 „ (8 oczek „ „ „)
- 1 tygiel filtracyjny z dnem ze szkła porowatego (Schott 1 b G3)
- 1 „ „ „ „ „ (Schott 1 G3)
- 1 aparat Soxhlet'a
- 1 kolba ssawkowa na 1—2 l
- 1 tryskawka z wodą
- 1 zlewka na 250 cm³
- 1 zlewka na 100 cm³
- 1 bagietka szklana
- 1 eksykator z kranem w pokrywie i tubusem bocznym (bez chlorku wapniowego)
- 1 butla ze skroplonym chlorem, lub aparat Kippa do wytwarzania chloru z wapna chlorowanego i kwasu solnego technicznego, lub też ze stałego nadmanganianu potasowego i kwasu solnego technicznego,
- Alkohol 95—96°, p. wrz. 78°C, c. wł. 15°C 0,816—0,813
- Benzen ch. cz.
- 3% roztwór wodny dwutlenku siarki
- 2% „ „ siarczynu sodowego

PRZYGOTOWANIE PRÓBY:

Patrz metoda Nr. I/3 C

WYKONANIE OZNACZENIA:

Odważyć z dokładnością do 0.1 mg około 2 g trocin do tygla filtracyjnego (1 b G3) i jednocześnie ok. 2 g z dokładnością j. w. do naczynka wagowego celem oznaczenia suchości (przez suszenie w 105°C do stałej wagi, czyli w ciągu 5+1 godz.). Trociny w tyglu filtracyjnym wyekstrahować w ciągu 4 godzin mieszaniną alkoholu i benzenu w stosunku 1:2 (66 cm³, alkoholu i 132 cm³ benzenu). Po ekstrakcji odsączyć nadmiar rozpuszczalnika i przemyć trociny małymi porcjami zimnej wody, używając jej razem 200 cm³, a następnie 200 cm³ gorącej wody. Wilgotne trociny przenieść do zlewki na 250 cm³ za pomocą cienkiej bagietki szklanej, a tygiel filtracyjny z resztką trocin przyczepionych do ścianek wstawić do zlewki na 100 cm³. Obie zlewki wstawić do eksykatora i traktować chlorem gazowym przez przepuszczanie tego ostatniego przez eksykator.

Chlorować w ciągu 5 minut, licząc od momentu zetknięcia się chloru z trocinami, poczym wyjąć zlewki z eksykatora. Główną próbę zalać w zlewce 30 cm³ roztworu SO₂ do tygla zaś znajdującego się w drugiej zlewce wlać 20 cm³ tegoż roztworu. Zawartość zlewki (główna próba) przesączyć przez wspomniany tygiel i przemyć za pomocą 200 cm³ zimnej wody destylowanej. Masę z tygla przenieść znów do tej samej zlewki, zalać 100 cm³ świeżo przygotowanego roztworu siarczynu sodowego i ogrzewać w ciągu 30 minut przez zanurzenie do wrzącej łaźni wodnej. Odsączyć przez używany poprzednio tygiel i przemyć za pomocą 200 cm³ gorącej wody destylowanej. Wilgotne włókno przenieść do poprzednio używanej zlewki chlorować w ciągu 5 minut i powtórzyć wszystkie następne operacje.

Powtarzać chlorowania i następujące po nich ekstrakcje siarczynem tak długo, aż wyciąg siarczynowy pozostanie prawie bezbarwny. Następuje to przy drewnie z drzew liściastych po 3—5 chlorowaniach, przy iglastych po 5—7 chlorowaniach. Celem unieszkodliwienia w czasie całej operacji nie zużytego chloru połączyć szeregowo drugi eksykator z trocinami nieanalizowanymi, a tubus drugiego eksykatora połączyć z pompą wodną próżniową.

Po ostatnim chlorowaniu i ekstrakowaniu przesączyć masę przez tygiel poprzednio używany, przemyć za pomocą 200 cm³ gorącej wody destylowanej i masę przenieść ilościowo z tygla do zlewki poprzednio używanej. Resztki masy z tygla zebrać przy pomocy palca. Masę w zlewce zalać 200 cm³ wrzącej wody i wstawić na 30 minut do wrzącej kąpieli wodnej. Przesączyć przez zważony tygiel filtracyjny (1. G. 3), przemyć za pomocą 200 cm³ gorącej wody, a następnie 50 cm³ alkoholu i 50 cm³ eteru. Tygiel z otrzymaną celulozą wstawić do naczynka wagowego, wysuszyć do stałej wagi w temperaturze 105°C (5+1 godz.) wraz z uprzednio zważoną próbką na oznaczenie suchości i zważyć.

O B L I C Z E N I E:

Zawartość celulozy (Cross'a i Bevan'a) oblicza się wg. wzoru:

$$\% \text{ celulozy} = \frac{100 \cdot a}{n \cdot s}$$

gdzie a = waga absolutnie suchej otrzymanej z celuloży,

n = naważka powietrznosuchych trocin użytych do oznaczenia,

s = procent bezwzględnie suchej substancji, (wg. met. Nr. I/3C)

Wyniki podawać z dokładnością do 0,1%

L I T E R A T U R A:

Mark W. Bray i J. Wiertelak.

CENTRALNY ZARZĄD Przemysłu Papiernicze go Metody analityczne zalecane przez Centralne Laboratorium Celulozowo – Papiernicze	SUROWCE PODSTAWOWE	1/3J
	D R E W N O	1. 7. 1946
	W A G A 1 mp ZRĘBKÓW	złożone do P. K. N. jako projekt normy

ZASADA TEORETYCZNA:

Dla zorientowania się w przypuszczalnej wydajności masy celulozowej z pojemności warnika trzeba znać wagę 1 mp zrębków. Ta ostatnia zależy przede wszystkim od ciężaru objętościowego drewna, a oprócz tego od sposobu rąbania i t.d. Celem wyeliminowania wszystkich różnic, mogących powstać skutkiem samego sposobu wykonania oznaczenia, należy ściśle ustalić warunki, w których oznaczenie ma być przeprowadzone. W pierwszym rzędzie chodzi tu o jednakowy stan zrębków pod względem ubicia.

Przyjęto oznaczać wagę mp zrębków w stanie luźno sypanym czyli zupełnie bez ubicia. Ponieważ dalej waga zależy od wilgotności zrębków, oznacza się zawsze wilgotność jednocześnie z wykonaniem oznaczenia wagi mp. i wynik przelicza się na absolutnie suche zrębki.

A P A R A T U R A:

Pudełko sześciennie o objętości 1/20 mp. (bok 171 mm wewnątrz).

WYKONANIE:

Nasypać bez ubijania lub wtrząsania pełne pudełko zrębków, nadmiar zsunąć za pomocą linijki. Zważyć wraz z pudełkiem (które uprzednio było zważone) na wadze kupieckiej.

Ważyc z dokładnością do 1 g. Jednocześnie pobrać dokładnie 100 g zrębków, wysuszyć do stałej wagi zważyć i wysuszyć (patrz met. Nr. I/3C).

O B L I C Z E N I E:

Wagę 1 mp zrębków oblicza się ze wzoru:

$$\text{Waga 1 mp zrębków} = 20 n \cdot s$$

gdzie n = waga bezwzględnie suchych zrębków zawartych w pudełku,

s = procent bezwzględnie suchej substancji (metoda Nr. I/3C).

Wyniki podawać z dokładnością do 10 kg.

L I T E R A T U R A:

F. Kollmann, Technologie des Holzes (Berlin Julius Springer 1936).

CENTRALNY ZARZĄD Przemysłu Papierniczego	SUROWCE PODSTAWOWE	1/3K
	D R E W N O	1. 7. 1946
	KLASYFIKACJA Z R Ę B K Ó W	złożone do P. K. N. jako projekt normy

ZASADA TEORETYCZNA:

W zależności od żadanego gatunku masy celulozowej stosuje się różne długości zrębków. Im krótsze zrębki, tym łatwiejsze przenikanie łągu w czasie wstępnego okresu warzenia, czyli tzw. nasycania (impregnacji) i tym równomierniejszą masę uzyskuje się. W praktyce stosuje się dwa rodzaje zrębków: 35 mm (do mas papierniczych) i 20 mm (do mas wiskozowych i w innych specjalnych wypadkach). Ponieważ zrębki nigdy nie zawierają 100% żądanej długości, a ponadto mają zawsze domieszkę trocin, wiórów i sęków, dzieli się je na klasy i określa procentowe udziały poszczególnych klas.

Im większy jest udział procentowy zrębków o właściwej długości, a mniejszy innych frakcji, tym lepiej funkcjonuje aparatura do rąbania i sortowania zrębków.

A P A R A T U R A:

1 sito o średnicy oczek 5 mm
1 sito o średnicy oczek 3 mm
1 sito o średnicy oczek 1,5 mm

ramka 70 x 25 x 7 cm (1-sze sito)
ramka 70 x 25 x 7 cm (2-gie sito)
ramka 70 x 25 x 7 cm (3-cie sito)

PRZYGOTOWANIE PRÓBY:

Pobrać średnią próbkę zrębków według ogólnych zasad pobierania prób, najlepiej w czasie sypania do warnika, w ilości około 1 kg.

W Y K O N A N I E:

Całość przesiał przez 1-sze sito. To, co przejdzie, przesiał przez 2-gie i następnie przez 3-cie sito. Pozostałość na 2-gim sicie nazywa się sztyftami, pozostałość na 3-cim sicie — grubymi trocinami, a to co przejdzie przez 3-cie sito — drobnymi trocinami.

Z tego, co pozostało na 1-szym sicie, wysortować ręcznie sęki, zrębki zmurszałe i dotknięte sinicą i określić przez ważenie na wadze kupieckiej ich procentowy udział. Dołączyć po zważeniu zrębki zmurszałe i dotknięte sinicą do zrębków zdrowych (wyłączając w ten sposób tylko sęki) i otrzymaną w ten sposób całość rozsortować na następujące klasy, mierząc długość poszczególnych zrębków od cięcia do cięcia i układając osobno każdą grupę:

Dla ZREBKÓW 35 mm

Znacznie za krótkie zębki poniżej 15 mm
za krótkie zębki 15—30 mm
właściwe zębki 30—40 mm
za długie zębki 40—55 mm
wióry powyżej 55 mm

Dla ZREBKÓW 20 mm

poniżej 15 mm
15—25 mm
25—40 mm
powyżej 40 mm

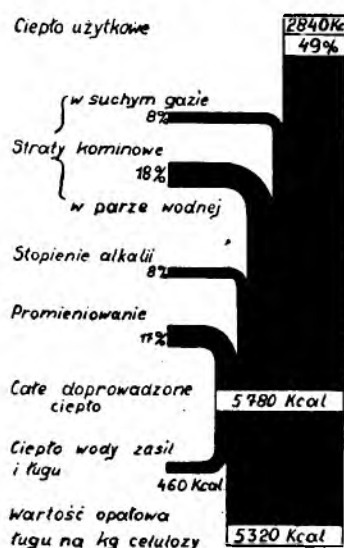
Zważyć na wadze kupieckiej wszystkie otrzymane w ten sposób grupy z dokładnością do 0,5 g.

O B L I C Z E N I E:

Obliczyć udział procentowy poszczególnych grup w stosunku do sumy wszystkich z nich.
Wyniki podać z dokładnością do 1%

również i pieca obrotowego. Parę użyteczną otrzymuje się w dowolnej temperaturze i przegrzaniu, przez co może być użyta do wysokoprężnych turbin. Wydajność około 2840 kcal/kg celulozy. Efekt całkowity osiągnął cyfrę 49%. Najmniej ekonomicznie pracuje piec topielny i rotacyjny, których nie można dostatecznie uchronić od strat przez promieniowanie oraz strat znajdujących się w odparowanej wodzie, która w formie kłębow pary opuszcza komin.

Szkic 5

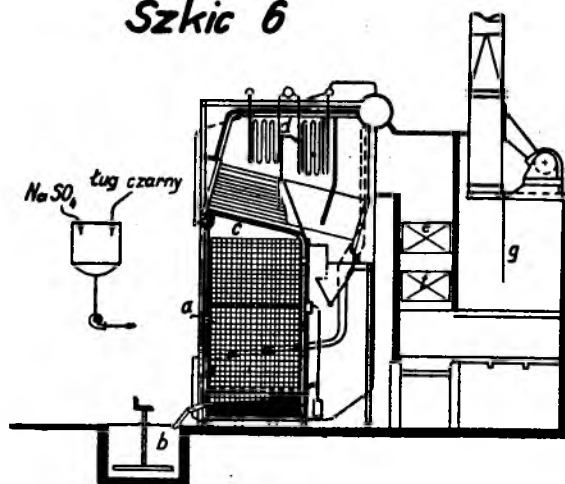


Przy analizie diagramu na szkicu 5 dochodzi się do wniosku, że strat w suchych gazach spalinyowych nie da się obniżyć w większym stopniu i ponieważ spalanie jest stosunkowo dobre, i temperatura gazów spalinyowych niska. Straty z powodu stopienia alkali nie da się również uniknąć, gdyż to właśnie jest zasadniczym celem pieca. Pozostają straty w odparowanej wodzie, która ucieka w formie pary kominem i straty promieniowania.

Wyżej podany stan przetrwał okres pierwszej wojny światowej. W ostatnich dwudziestu latach coraz bardziej zaostarzająca się walka konkurencyjna zmusiła fabryki produkujące celulozę sarszanową do możliwie jak najtańszych metod pracy, a co z tym związane jest, eliminowanie wszelkich strat cieplnych. Jak z wyżej przytoczonego diagramu wynika, najważniejsze straty w systemie spalania ługów posarszanowych pochodzą z promieniowania, tzn. z pieca topielnego i rotacyjnego. Początkowo nastrożono przebudowanie tej części pieca poważne trudności, ponieważ paliwo, w którym znajdowało się przeszło 40% wody nie chciało się w normalnym piecu palić, dalej żadna komora paleniskowa nie wytrzymała tych wy-mogów, jak i pod względem cieplnym i chemicznym od niej żądano.

Dopiero krótko przed ostatnią wojną Amerykanie sprawę tę rozwiązyali pozytywnie na skalę techniczną. Fabryka budowy kotłów Babcock buduje kocioł, który zewnętrznie zupełnie przypomina najnowocześniejsze sekcyjne kotły wysokoprężne.

Szkic 6



Jest to tzw. kocioł systemu Tomlinsona, który w bardzo wielu fabrykach obecnie pracuje. Ług czarny podgrzany do około 100° C. zostaje wstrzyknięty za pomocą dyszy (a) do komory paleniskowej. Dysza wykonuje ruch wahadkowy, opryskuje ściany ekranowanej komory paleniskowej. Tam następuje ostateczne odparowanie wody zawartej w ługu. Wyszuszony ług odpada na spód komory, gdzie następuje proces spalania przy pomocy wtłaczanego podgrzanego powietrza. Wytopione alkalia spływają otworem u dołu komory paleniskowej do rozpuszczalnika (b). Gazy spalinyowe przechodzą przez kocioł (c), przewężacz pary (d), przewężacz wody (e), przewężacz powietrza (f) i filtr elektryczny (g). Zastosowanie czyszczenia gazów w filtrze elektrycznym okazuje się konieczne, gdyż gazy spalinyowe przechodząc przez rozpylony w komorze paleniskowej ług, porywają duże ilości alkali, które w formie pyłu uchodziłyby przez komin. Straty alkali redukuje się w ten sposób do minimum. Komora paleniskowa tego kotła jest całkowicie ekranowana, tak że straty przez promieniowanie są znikome. Przez celowe wyzyskanie ciepła gazów odlotowych dla podgrzania ługu, wody i powietrza redukuje się również i te straty do najniższych granic.

Jak wynika ze szkicu Nr 7, wydajność tych kotłów wynosi 62%, czyli jest o 13% wyższa jak dawniejszych systemów. Dodatnia strona tego kotła tkwi również w bardzo uproszczonej obsłudze. Jednostki kotłowe wykonać można dowolnie duże, poza tym utrzymanie czyli koszty remontów praktycznie nie egzystują.

Wykorzystanie ciepła w formie otrzymanej wysokoprężnej pary wynosi około 3640 kcal

na kg wyprodukowanej celulozy, tzn. tyle ile fabryka celulozy na energię w formie pary i prądu elektrycznego potrzebuje. Jest to wyni-

Szkic 7

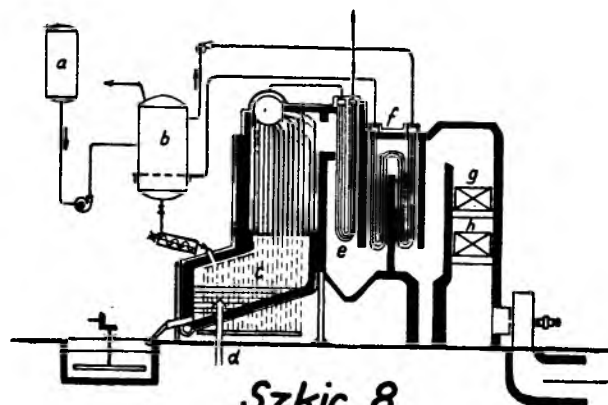


bardzo dodatni, gdyż wynika z niego, że fabryka celulozy sama pod względem energetycznym utrzymać się potrafi. To co wyżej podałem, nie jest fikcją, gdyż widziałem fabryki, które nie posiadają żadnej kotłowni poza piecem Tomlisona, który dostarcza wystarczającą ilość energii dla produkcji celulozy.

Pozytywne rezultaty tego systemu regeneracji ługów dały impuls do szeregu dalszych prac w kierunku usprawnienia w ruchu tych kotłów. Ogólnie znane kotły „La Mont” o przymusowym obiegu wody w ekranach dostosowano do spalania ługów posiarczanowych. Wykonuje takie kotły firma Combusting Engineering w Ameryce. Dalej Szwedzi w fabryce maszyn w Jönköping skonstruowali pewien typ kotła, polegający na podobnej zasadzie rozpylania zgęszczonego do 55% ługu siarczanowego w komorze paleniskowej, który się różni jedynie tym, że ług nie opryskuje ścian kotła, lecz zostaje rozpylony w kierunku pionowym a odparowanie następuje jedynie przez dokładne rozproszenie cząsteczek ługu w strumieniu gazów spalanych. Poza wyżej wymienionymi fabrykami maszyn, które rozpoczęły budowę takich kotłów, znane są jeszcze cały szereg pomysłów mniej lub więcej udatnych, które zostały zainstalowane na poszczególnych fabrykach celulozy siarczanowej. Wszystkie jednak kotły pracują mniej więcej tym samym systemem tzn. zgęszczony ług zostaje wtryskiwany w palenisko, gdzie następuje odparowanie resztek wody i spalanie substancji organicznych.

W końcu tego referatu chcę opisać jeszcze jeden system spalania ługów, który niewątpliwie jako rozwiązanie tego problemu wydaje się być najinteligentniejszy. Wszystkie wyżej wspomniane systemy spalania ługów posiarczanowych mają ten minus, że resztki wody tzn. od 40 do 50% zostają odparowane w komorze paleniskowej, przez co następuje znaczne obniżenie temperatury gazów, przy czym wytworzona para uchodzi kanałem kominowym. Straty są niewątpliwie w formie ciepła odparowania tej wody, które wynoszą około 600 kcal. na kg wody. Jak wynika ze szkiców Nr 7 i Nr 5 straty te wynoszą około 18% zawartego w materiale palnym ciepła czyli są bardzo poważne.

Otóż ta sprawa została bardzo pomysłowo rozwiązana przez dwóch inżynierów szwedzkich Bergströma i Trubeka w ten sposób, że tę ilość ciepła oddaje się do ruchu w formie pary produktywnej.

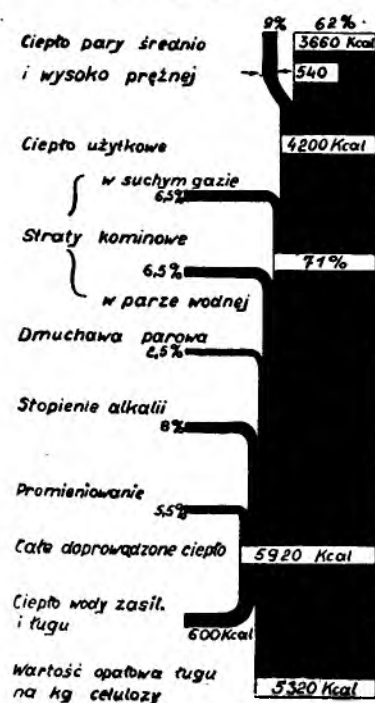


Szkic 8

Szemat tego urządzenia podaje szkic Nr 8. Do spalania części organicznych w ługach posiarczanowych służy kocioł, którego kształt obrazuje podany szkic. Ług o koncentracji ok. 50% tłoczy pompa ługowa ze zbiornika (a) do odparowacza (b). Odparowanie dokonuje przegrzana para o ciśnieniu 15 atm. i temperaturze 450°. Para krąży przymusowo między odparownikiem (b) i przegrzewaczem pary (f). Ciepło przegrzania służy dla odparowania resztek wody w ługu, tak iż wychodząca para z odparownika (b) jest parą nasyconą. W ten sposób z odparownika (b) zawsze więcej pary wychodzi jak wchodzi i to jako para nasycona o ciśnieniu 15 atm. Ilość dodatkowej pary wynosi tyle, ile w ługu zawartej jest wody. Parę o ciśnieniu 15 atm. można z powodzeniem użyć do produkcji celulozy. Para ta nie jest czysta, gdyż odparowany ług porywa ze sobą cząsteczki, zatem o ile nie będzie użyta bezpośrednio do gotowania czy wyparek, musi przechodzić przez wymiennik ciepła. Obieg pary, służącej do wyparowania resztek wody z ługu, jest zamknięty i z samym kotłem parowym nie ma nic wspólnego. W odparowaczu (b) w ogólnej części jest dysza, z której wytryskuje podgrzany do 90%/-

ług. Przez nagłe rozprężenie następuje dalsze odparowanie, tak iż części palne w formie proszku dostają się do ślimaka, który podaje je do pieca topielnego. Piec topielny połączony jest bezpośrednio z komorą paleniskową i dla zmniejszenia strat przez promieniowanie całkowicie ekranowany. Sam kocioł parowy posiada wszystkie te elementy, jak i nowoczesny wysokoprężny kocioł posiadać powinien, a więc przegrzewacz pary (e), podgrzewacz wody (g) i powietrza (h).

Szkic 9



Jak z bilansu cieplnego podanego na szkicu Nr 9 wynika, 71% ciepła można produktywnie wykorzystać przy spalaniu ługów posiarczanowych. Przyjmując 1400 kg substancji palnych na tonnę celulozy o wartości cieplnej 3800 kcal/kg, otrzymamy w formie pary

$1400 \times 3800 \times 0,71 = 3.780.000$ kcal/tonnę celulozy, przyjmując ciepłok pary wysokoprężnej 780—100 średnioprężnej 665—100

$$\frac{1400 \times 3800 \times 0,62}{650} = 4,85 \text{ kg P/kg celulozy}$$

$$\frac{1400 \times 3800 \times 0,09}{565} = 0,85 \text{ " " "}$$

łącznie 5,7 kg. pary

Jest to bezwzględnie wystarczająca ilość pary, aby dostarczyć całkowitą energię cieplną w formie prądu i pary dla produkcji celulozy. Przy dobrze cieplnie ustawionej fabryce powinien być jeszcze pewien nadmiar energii.

System ten zwany od pierwszych liter nazwisk konstruktorów „BT” ma poza innymi jeszcze tą dodatnią stronę, że nie wymaga ustawienia za kotłem filtra elektrycznego do gazów spalinyowych, ponieważ ług nie jest rozpylany w palenisku, lecz paliwo dostaje się do pieca w formie stałej. Straty alkali są minimalne w porównaniu z innymi systemami pieców.

My w Polsce posiadamy dwie fabryki celulozy siarczanowej i pracujemy według systemu uwidocznionego na szkicu Nr 2, a więc tak jak 50 lat temu pracowano. Krótko przed wojną Kalety zaciągnęły oferty od firmy Babcock na budowę kotła Tomlsona. Wojna przeszkodziła ustawieniu takiego kotła. Niemcy w czasie okupowania fabryk nie zrobili nic. Dzisiaj sprawa ta jest znowu aktualna tym bardziej, że urządzenia Kalet i tak muszą być odnowione. Również w Krapkowicach sprawa ustawienia takiego kotła jest konieczną, gdzie w związku z odbudową tej fabryki należy wkładać pieniądze w możliwie najekonomiczniejsze urządzenia. W przeliczeniu na miarę węglową należy przyjąć, że ilość zaoszczędzonego miana wynosi prawie tyle, ile zostanie wyprodukowane celulozy, a więc ponieważ w roku 1948 zamierzamy rocznie produkować 60,000 ton celulozy, znaczyłoby to, że już 1949 roku możemy zaoszczędzić przez modernizację urządzeń 55,000 ton paliwa, którymi w przeciągu 3 lat zapłacić możemy dokonane inwestycje w naszych fabrykach celulozy siarczanowej.

Summary

The article deals with the historic development of waste liquor recovery plants, used in the sulphate pulping process. The author emphasizes the economy of the process: originally wood was added to obtain alkalis from the black liquor, now — the heat, contained in

organic matter from the waste liquor, can be utilized in such a way, that not only alkalis are smelt, but also high pressure steam is produced with a heating value of 4000 Kcal. per ton of pulp.

Dr. JADWIGA MARCHLEWSKA-SZRAJEROWA.

661.713 : 676

Rzut oka na przemysł celulozowo-papierniczy w Anglii

Review of the pulp and paper industry in Great Britain

Angielski przemysł papierniczy powstał w oparciu o ogromny przemysł włókienniczy tzn. przez długi czas jedynym surowcem, używanym do wyrobu papieru były szmaty. Z powodu braku drewna Anglia była i jest krajem skazanym na import podstawowego surowca papierniczego — masy celulozowej, a także ścieru.

Włókien naturalnych (bawełna, len, juta, esparto) dostarczają kolonie, masę celulozową importuje się z Kanady, częściowo ze Szwecji (przede wszystkim masy siarczynowej).

W całej Anglii niema ani jednej fabryki masy celulozowej siarczynowej (nie licząc jednej małej fabryczki, przetwarzającej przez kilka miesięcy w roku odpadki tartaczne) ani siarczanej. Przed wojną 1939 r. jedynym surowcem, przetwarzanym w kraju było importowane esparto.

Warunki wojenne (przedewszystkiem trudności transportowe) sprawiły, że esparta nie było można wcale, albo prawie wcale, sprowadzić. Trzeba więc było postarać się o surowiec zastępczy. Jedynym surowcem roślinnym dostępnym w Anglii była i jest słoma. Gotowano ją w warnikach do warzenia esparto pod ciśnieniem 2 — 3 atmosfer z wodorotlenkiem sodowym i następnie bielono. Wydajność wynosi około 35%. Rozpoczęto więc badania nad bardziej wydajnym roztrawianiem słomy metodą Pomilio. Powstało towarzystwo „Cellulose Development Corporation LTD“, które wybudowało fabryczkę doświadczalną i laboratorium badawcze „Pilot Plant Research Laboratory“ pod Londynem (St. Paul's Cray, Orpington, Kent).

Masę celulozową otrzymuje się klasyczną metodą Pomilio przez gotowanie wstępne z NaOH i chlorowanie (jakoby w temp. 60°C) w wieżach z materiału ceramicznego, następnie masę chlorowaną wymywa się i poddaje dwustopniowemu bieleniu w 2 wieżach podchlorynem wapnowym. Wydajność wynosi jakoby 48%.

W stacji doświadczalnej przerabia się wszystkie gatunki słomy: z pszenicy, żyta, owsa, jęczmienia, zarówno suchą jak i wilgotną słomę. Przygotowaniu nie poświęca się wiele uwagi, siewki nie sortuje się wg. długości, obok długich źdźbeł bierze się zupełnie drobną siewkę, kolanek nie wykrusza się i nie oddziera. Maszynę przygotowawczą są niemieckie, tak samo bębny odwadniające, chloratory i wieże ceramiczne do bielenia angielskie. Masę po traktowaniu NaOH sortuje się i odsortowane części dołącza się do masy, traktowanej tylko NaOH, służy ona jako niebielona do wyrobu kartonu.

Wysortowaną, bardziej równomierną masę poddaje się chlorowaniu i bieleniu i jako taka zabiera ją pobliska papiernia Messrs. William Nash Limited.

Dotychczas Cellulose Development Corporation nie wybudowało żadnej fabryki w samej Anglii, natomiast w Afryce Południowej i Argentynie postawiło fabryki z produkcją dzienną 20 ton. Obecnie rozważa się we Francji projekt budowy celulozowni w Algierze przez Cellulose Development Corporation.

Jeśli chodzi o przemysł papierniczy w Anglii, to trzeba powiedzieć, że przemysł angielski jest naogół mało zmodernizowany, np. pracują jeszcze papiernice o szerokości 60 cm, budowane w drugiej połowie zeszłego stulecia. Pracuje jednak również, podobna największa maszyna na świecie, a mianowicie papiernica angielskiej budowy Wormsley, do produkcji papieru gazetowego o szerokości 6,5 m.

Z drugiej strony jakość papieru angielskiego jest znana wszystkim papiernikom. Na tą wysoką jakość składa się przede wszystkim najwyższa jakość surowców zasadniczych: b. pęczotowce sortowanych i oczyszczanych szmat.

Do wyrobu wyższych gatunków używa się z reguły tylko szmat, ewentualnie z dodatkiem esparta (obecnie nieraz słomy), do wyrobu papieru pakowego masy celulozowej siarczynowej. Świeższe jest zorganizowany zbiór makulatury, w czasie wojny 50% całkowitej produkcji papieru pokrywano z makulatury. Karton jest z reguły w 100% z makulatury, chyba, że robi się kartony wielowarstwowe, to wtedy jedna lub obie zewnętrzne strony są zrobione z masy celulozowej siarczynowej lub siarczanej (naturalnie importowanej).

Błędem byłoby, chcieć przenosić angielskie warunki stosowania makulatury do warunków polskich, makulatura angielska jest znacznie bardziej wartościowa i ma całkiem inne własności wytrzymałościowe niż makulatura polska, gdyż pochodzi ona z papieru wyższych klas. Gatunki angielskie papieru są z racji swoich surowców są wyższe niż gatunki polskie.

Jeśli chodzi o surowce pomocnicze, to Anglia importuje zarówno kałafonię jak wypełniacze (China Clay itd.) siarczan glinu (handlowa nazwa alun), tylko barwniki są wyrabiane w kraju.

Widzimy więc, że przemysł papierniczy zarówno pod względem surowców podstawowych jak i pomocniczych jest całkowicie skazany na import. Zupełnie inaczej przedstawia się przemysł maszynowy i materiałów pomocniczych. Papiernice są produkowane w Anglii, natomiast

maszyny wykończalni raczej importowano dotychczas z Niemiec, sita i filce doskonałej jakości są wyrabiane w Wielkiej Brytanii.

Jeśli chodzi o postępy w czasie wojny, to trzeba o podwyższenie jakości papieru i możliwości stosowania go we wszelkich warunkach atmosferycznych spowodowała szukanie nowych metod i nowych surowców pomocniczych, aby papier uczynić wodoodpornym. Zastosowanie żywicy dało pożądany wynik: papier zmoczony (deszczem, śniegiem, zanurzony nawet na kilka dni w wodzie) nie rozwłókni się, zachowuje strukturę papieru i zachowuje do 50% własności wytrzymałościowych w stanie suchym. Papier traktowany żywicami syntetycznymi spełnił swoją rolę w czasie wojny, jako doskonały materiał opakunkowy z jednej strony, z drugiej strony mapy strategiczne, sporządzone z takiego papieru ulegały zniszczeniu znacznie wolniej.

Podwyższenie gatunku papieru zezwoliło na nowe zastosowania go dla celów przemysłowych: np. może zastępować bawełnę filtracyjną w prasach filtracyjnych, jako znacznie tańszy. Przyczem ma tę zaletę w stosunku do dawniej zastępczo stosowanej masy celulozowej, że ma określoną wielkość por i że osad daje się zmywać strumieniem wody, w ten sposób przedłuża się używalność materiału filtracyjnego. Rzecz jasna, że zwykle sączki laboratoryjne, sporządzane z bibuły wodoodpornej przerywają się znacznie rzadziej, niż z bibuły nie traktowanej żywicami syntetycznymi. Podobnie sznurki tkaniny papierowej (w Finlandii robią nawet dywany) z papieru traktowanego syntetycznymi żywicami są znacznie trwalsze. W Szwecji myśli się nawet o sporządzaniu lin okrętowych z wodoodpornego papieru. Dodawanie żywicy syntetycznych do papieru, z którego wyrabia się prześcieradła, ręczniki, serwetki czy obrusy dało w Finlandii doskonałe wyniki, bowiem nasiąkają one wodą, a nie tracą przez dłuższy czas struktury papieru. Wreszcie cewki włókiennicze z papieru nasycanego żywicami syntetycznymi będą mniej chropowate i przez to odpowiednie w użyciu.

Krepowany papier wodoodporny (żywice dodaje się do kąpielii wbudowanej do maszyny krepującej) ma olbrzymie znaczenie w wielkim przemyśle nieorganicznym do wykładania beczek dla wytworów hygroskopijnych (sól kuchenna, sól glauberska, nawozy sztuczne itp.). Tak samo papier krepowany, wodoodporny, sklejały bitumina daje doskonałe worki dla produktów wielkiego przemysłu nieorganicznego, chociażby cementu.

Dodawanie żywicy syntetycznych do pergaminu maszynowego (greaseproof) powoduje powstawanie pergaminu bardzo podobnego w swoich właściwościach do pergaminu roślinnego. W Polsce w przeciwieństwie do Anglii jednak pergamin roślinny będzie zawsze tańszy ze względu na niską cenę kwasu siarkowego.

Dla Polski bardziej ciekawe od zastosowania wodoodpornego papieru są oszczędności, które daje ta metoda w surowcach zasadniczych i pomocniczych. Badania wykazały bowiem, że papier z dodatkiem żywicy syntetycznych nie tylko wykazuje większą wytrzymałość w stanie mokrym, ale i w stanie suchym, jak to wynika z tablicy III-ciej w następnym artykule I. Burzyna.

Co to znaczy praktycznie: że, aby otrzymać papier o samozerwalności średniej np. 6000 m trzeba wziąć 100% masy celulozowej określonego gatunku, albo tylko 90% tejże masy celulozowej i dodać 2% żywicy syntetycznej. Albo zamiast robić 70 gramowy papier bez dodatków żywicy, można zrobić 63-gramowy z dodatkiem żywicy. Daje to w tym wypadku nie tylko oszczędność włókna, ale również oszczędność na wadze, a więc na transporcie.

Jest oczywiście kwestją kalkulacji, czy tańszy będzie papier czysto celulozowy czy z dodatkiem żywicy syntetycznych. Ale jasne jest jedno, że w naszych warunkach braku masy celulozowej, oszczędzanie podstawowego surowca ma najwyższą wartość.

Z drugiej strony przez dodawanie żywicy syntetycznych można zaoszczędzić żywicy naturalnych. Żywice syntetyczne same przez się nie kleją papieru, ale przez działanie wtórne (zmniejszanie pęcznienia celulozy) powodują zmniejszenie zużycia kleju żywicznego. W pewnych przypadkach nawet o jedną trzecią. Dają więc oszczędność b. ważnego surowca pomocniczego, jakim jest kalafonia, której w Polsce również w nadmiarze nie posiadamy.

Tak więc rozpoczęcie produkcji papieru wodoodpornego w Polsce powinno dać duże oszczędności surowcowe, dać podwyższenie gatunku papieru, a także ułatwić nam eksport np. papieru pakowego, który dotąd jest dość trudno wywozić.

B. ciekawe jest jeszcze pokrywanie gorszych gatunków papieru czy tektury dwustronnie warstwą papieru wodoodpornego — nadaje im się przez to znacznie większą wytrzymałość w stanie suchym i w stanie mokrym.

Z dziedziny oszczędności przeprowadzono ciekawe próby w czasie wojny nad zmniejszeniem zużycia siarczanu glinu w papierniach. Jak wiadomo zasadniczą rolę, jaką siarczan glinu powinien spełniać jest wytrącanie cząsteczek żywicy z kleju żywicznego na włóknie. Reakcja ta zachodzi tylko w środowisku kwaśnym.

Normalnie aby otrzymać pożądane pH około 5, wykorzystywało się wolny kwas i hydrolityczne właściwości siarczanu glinu można jednak każdym innym kwasem obniżyć pH do 5, a dodając siarczyn glinu w takim właśnie środowisku wywołać pożądany efekt klejenia papieru żywicą.

Doświadczenia na skalę przemysłową w papierniach angielskich wykazały, że przez zakwaszenie całej wody produkcyjnej do $\text{pH}=5,5$ i dodawanie wówczas siarczanu glinu do $\text{pH}=5,0$ daje doskonałe wyniki klejenia. Używa się więc siarczanu glinu znacznie mniej, wg. cen angielskich osiąga się mniej więcej piętnastokrotne potanie. Rzecz jasna, że zakwaszanie słynym kwasem nieorganicznym musi być prowadzone b. umiejętnie i pod stałą kontrolą laboratoryjną dodawać trzeba w kilku miejscach jednocześnie, by nie wywołać zniszczenia rurociągów przez korozję.

Przechodząc do specjalnych rodzajów produkcji, należy sygnalizować użycie nowej maszyny amerykańskiej budowy do klejenia powierzchniowego papieru Massey Coating (obecnie pierwszą taką maszynę buduje Szwecja). Maszyna jest wbudowana w normalną maszynę papierniczą i klei powierzchnię tylko papieru, ile papiernica wyrabia (można ją jednak wyłączać i produkować papier nieklejony powierzchniowo). Do klejenia nie używa się drogiej kaszany, tylko zwykłą skrobię i przez dodanie małych ilości żywic syntetycznych stabilizuje się skrobię i otrzymuje papier o wodoodpornej powierzchni, mniej wrażliwy na zmiany wilgotności i dający dobrą powierzchnię dla druku. Na takim papierze drukuje się największe magazyny amerykańskie, przyczem podstawę stanowi 70% miazgi drzewnej. W Anglii pracują obecnie 2 takie maszyny.

Do wyrobu papieru pakowego używa się emulsji bituminowych, dodawanych do holendrów, daje to papier nieprzemakalny, wyrabia się również także kartony (np. do pakowania granatów, naboju itp.). Wadą tej metody jest to, że emulsje bituminyne zalepią się i przy nieumiejętnym wymieszaniu w holendrze, lepi się do cylindrów papiernicy. W Ameryce taki karton nazywa się „Vi-board“.

Przechodząc do czystego przetwórstwa osiągnięto ładne wyniki przez zastosowanie ciągłego sposobu robienia pudełek okrągłych, przez spiralne nawijanie papieru. Używa się w tym celu maszyny wyrabianej w Ameryce i Anglii pod nazwą „Spirale winding machine“.

Bardzo duży jest rozwój wyrobów z papiermaché, choć w Anglii w czasie wojny nie miał on tego rozmachu co w Ameryce. Przez napajanie wyrobów z papiermaché sztucznymi żywicami uzyskuje się ich wodoodporność i wyrabia szereg przedmiotów codziennego użytku np. nowością są wanny do kąpieli niemowląt, pozatym wszelkie naczynia kuchenne, kubki itp. Również cewki włókiennicze produkuje się z papiermaché.

Przegląd nowości w przemyśle papierniczym nie byłby kompletny, gdyby nie wspomnieć o tych gałęziach, które pracują dla budownictwa. Zagadnienie budowy domów mieszkalnych w Anglii jest po wojnie, jak wiadomo, jednym z

najważniejszych zagadnień społecznych. Otóż przemysł papierniczy w dwojaki sposób przychodzi z pomocą:

1) przez wyrób płyt budowlanych „Wall board“ metodą Defibrator, istnieją w Anglii dwie fabryki, produkujące zarówno płyty budowlane jak i materiał do wyrobu mebli.

2) przez wyrób płyt tzw. „Plasterboard“, jest to zwykły karton, na który w wielkich fabrykach chemicznych nakłada się warstwę cementu i ten produkt w 1 m^2 płytach służy jako materiał budowlany.

Wielkie zainteresowanie budzą w Anglii szwedzkie płyty budowlane, sporządzane ze słomy tzw. „Stramit“. Poza Szwecją „Stramit“ jest wyrabiany na podstawie licencji w Kanadzie, Ameryce i Chinach. Produkcja jest niesłychanie prosta, wyrabia się je za pomocą jednej, jedynej maszyny, płyty są twarde jak drzewo, można je od razu tynkować (wymiar ich jest zwykle 1 m^2 , który waży 70 kg przy grubości 50 mm), z zewnątrz nakłada się karton i klei albuminą. Produkcja roczna jednej maszyny wynosi 150.000 m^2 płyt o grubości 50 mm przy zużyciu 25000 ton słomy, 90 ton papieru, zużycie siły 30 kWh rocznie.

W Anglii poważnie myśli się o instalowaniu takich maszyn po wszech, by wieś mogła się sama zaopatrywać w materiał budowlany. Znaczenie taniego materiału budowlanego dla odbudowy wsi i miast Polski nie trzeba chyba udowadniać, inicjatywa i wykonanie należą do przemysłu papierniczego, ale decyzję i polecenie wykonania prac należą do mierzających czynników.

Dla pełnego obrazu życia papierniczego w Anglii pozostaje do omówienia szkolnictwo zawodowe, prace badawcze i organizacje nauko-zawodowe.

Niższe szkolnictwo zawodowe nie istnieje, wyższe przy Uniwersytecie w Manchester. Istnieje tam wydział technologii „The Municipal College of Technology“ z oddziałem „Textile Chemistry“, który z kolei dzieli się na 2 działy: „Chemistry of Textiles“ i „Paper Manufacture“.

Można osiągnąć jak we wszystkich uniwersytetach angielskich trzy stopnie naukowe „Bachelor of Technical Science“, „Master of Technical Science“ i „Doctor of Philosophy“, przy czym doktoratu z papiernictwa nikt dotąd bodaj nie robił.

Związanie studiów papierniczych z włókienniczymi w Anglii ma swoje głębokie uzasadnienie surowcowe, wszak do niedawna jedynym a dziś jeszcze przeważającym surowcem papierniczym są włókna włókiennicze (bawełna, len, juta) i najważniejszą sprawą jest gruntowna znajomość surowców i ich oczyszczanie. Duży nacisk jest położony na chemię nieorganiczną, organiczną i przede wszystkim fizyczną i kolo-idów, ale stosunkowo słaby na chemię celulozy.

Przypominam, że chemia celulozy, a także technologia jest głównym przedmiotem nauczania w Politechnice w Sztokholmie i Darmstadt, po prostu jakie surowce papiernicze w danym kraju, takie przedmioty nauczania. Natomiast we wszystkich zwiedzanych przeze mnie ostatnio zagranicznych uczelniach panuje pogląd, że cała technologia papiernictwa musi być oparta o głębokie studia chemiczne.

W Manchesterze duży nacisk jest położony na laboratorium wytwórcze papieru, mieści się ono w bardzo ciasnej sali, ale zato jest bogato wyposażone. O ile laboratorium wytwórcze na skalę półprzemysłową jest bardzo celowo urządzone, o tyle laboratorium kontrolne jest bardzo małe, słabo wyposażone i to przeważnie w stary typ aparatów. Biblioteka jest bardzo skromna, polecane dzieła przeważnie w języku niemieckim. Brak nowoczesnej literatury angielskiej z dziedziny celulozy jest tem bardziej znamienny jako że podwaliny pod chemię celulozy dali w końcu zeszłego stulecia właśnie jako pierwsi Anglicy: Cross i Bevan.

Jeśli chodzi o prace badawcze nad papierem, to mają się one skoncentrować w Instytucie Celulozowo-Papierniczym, stworzonym w październiku 1946 roku, nieposiadającym jeszcze ani siedziby ani wyposażenia.

Prace nad celulozą (głównie jednak bawełną) prowadzi Shirley Institut w Manchesterze, gdzie pracuje najpoważniejszy obecnie badacz celulozy (nie masy celulozowej) dr Davidson, autor znanych prac nad normalizacją metody oznaczania lepkości celulozy w roztworach aminomiedziowych. Życie naukowo-zawodowe koncentruje się w The Technical Section of Paper

Makers Association of Great Britain and Ireland, czyli angielskim związku papierników, skupiającym raczej producentów niż techników. Sekcja techniczna wydaje nieco literatury, pracuje nad normalizacją. Rok rocznie odbywa się Zjazd, w październiku 1946 roku odbył się 52 Zjazd Ogólny w Manchesterze z głównym referatem, wygłoszonym przez Szweda Mr Gösta A. Hall pod tytułem „Szwedzki przemysł drzewny podczas pokoju i wojny“.

Reasumując wrażenia z pobytu w Anglii twierdzę, że na bardzo wysokim poziomie stoi „klasyczne papiernictwo“, opierające się na surowcach włókienniczych. Na tej podstawie rozbudowano prace badawcze, szkolnictwo. Jednak papiernictwo nowoczesne, oparte o masy celulozowe i całokształt wiedzy o celulozie daleko w tyle za przemysłem nietylko skandynawskim, amerykańskim, ale i niemieckim.

W naszych warunkach surowcowych doświadczenia angielskie nie wiele się zdadzą. To, co należy w Anglii studiować, to jest produkcja papieru uszlachetnionego (np. papiery wodoodporne, fotograficzne, niema natomiast produkcji papieru do dekalcomanii), przetwórstwo papiernicze i organizację zbioru makulatury.

Na zakończenie chciałbym wyrazić serdeczne podziękowanie za cenne informacje, zezwolenia zwiedzania laboratoriów badawczych pp. Bailly, kierownikowi działu papiernictwa w Uniwersytecie w Manchesterze, p. Franca's Bolam, sekretarzowi sekcji technicznej związku papierników Wielkiej Brytanii i Irlandii, dyrektorom i personelowi naukowo-technicznemu „Aero Research“, „Duxford, Cambridge, dalej „Cellulose Development Corporation Ltd.“ wreszcie „Messrs. William Nash Ltd“.

Summary

There is not a single pulp mill in Great Britain, the main raw materials the sulphite and sulphate pulp and most of the mechanical pulp are imported from Canada, Sweden, U. S. A. Before the last war esparto pulp was the only half-finished product produced in Great Britain. During the war, owing to the transport difficulties straw was cooked by the old sulphate process. To increase the yield the Cellulose Development Corporation Limited was founded and its "Pilot Plant Research Laboratory" introduced the classic "Pomilio" which is said to produce 48% pulp yield.

Great Britain produces best quality of paper but the mills are not as modern as in Canada, U. S. A., Sweden or Germany. Paper is made by the classic methods from the best raw materials, chiefly rags (cotton, jute, flax, manilla). Auxiliary materials such as wires and felts produced in England are of the best quality.

The organisation of waste-paper collection is a model one; during the war it has been supplying the papermaking-industry with 50% of all the raw materials. During last years production of wet resistant paper was developed in Great Britain on the base of synthetic resins, such as Melamine Formaldehyde or Urea Formaldehyde. Poland is very interested in this problem which will be especially studied here.

A new paper-making machine for massy coating was installed in England, which produces paper, containing 70% of mechanical pulp and 10% of synthetic resin and which is coated with starch. Such paper is very well suited for printing and is used by the American magazines.

Round paper boxes are made in England on spiral winding machines. Many objects such as kitchen utensils and spools for textile industry are produced from papier-maché.

The paper industry supplies also large quantities of building material such as wall boards (produced by the "Defibrator" method) and plasterboards. The production of building boards "Stramit" from pressed straw is of great interest. The Municipal College of Technology at the University of Manchester has a faculty of textile Chemistry with two sections: "Chemistry of Textile" and "Paper Manufacture" where a student can achieve scientific degrees of "Bachelor of Technical Science", "Master of Technical Science" or "Doctor of Philosophy".

The author expresses his words of thanks and gratitude for their hospitality and (generous and) valuable informations to the following persons: Mr. F. W. Bailley Assoc. M. S. T. A. R. I. C. lecturer in Paper Making in the University of Manchester and Mr. Francis Bolam, B. Sc. A. R. I. C. Secretary of Technical Section of Paper Makers Association of Great Britain and Ireland and also to the manager and technical staff of "Aero Research, Cellulosa Development Corporation Ltd" and "Messrs. William Nash Ltd."

Dr Inż. J. BURSZTYN

676.48

O produkcji papieru wodoodpornego

Paper of high wet strength

Doświadczenia ostatniej wojny wykazały, że papier jako materiał do pakowania nie nadaje się do użytku ani w krajach o wielkiej względnej wilgoci (Burma) ani nawet w transportach w krajach o umiarkowanej wilgoci jeżeli tenże papier jest narażony na działanie wilgoci (deszcz, śnieg, albo woda w najszerszym tego słowa znaczeniu).

Długo przed wojną pracownicy w dziedzinie przemysłu drzewnego a w szczególności dykty uświadomili sobie, że sklejanie drzewa zwierzęcymi klejami aczkolwiek dające zadawalniające wyniki dla suchego drzewa nie wystarczą, jeżeli drzewo klejone zwykłym w wodzie rozpuszczalnym klejem jest poddane działaniu wilgoci lub wody. Jeszcze we wczesnych latach 30-tych klejenie w przemyśle drzewnym przeszło ewolucję od klejenia klejami zwierzęcymi (stolarski, albuminowy, kazeinowy etc.) do klejenia syntetycznymi żywicami (fenolowa, mochnikowa, melaminowa) i sporządzanie tych nowoczesnych syntetycznych klejów umożliwiło w Anglii, Ameryce, Rosji i Niemczech budowę aeroplanów z drzewa a w przemyśle meblarskim dokonało pewnego rodzaju przewrotu w technice klejenia. Okazało się między innymi, że drzewo klejone żywicami syntetycznymi nie tylko jest odporne na działanie wody ale że drzewo w połączeniu z syntetycznymi klejami ma też o wiele większą wytrzymałość w stanie suchym. Te stwierdzenie wyłoniło problem bardziej oszczędnego używania drzewa. Jest elementarną wiadomością dla współczesnego inżyniera budowniczego, że wytrzymałość materiałów nie jest miarą absolutną, ale że stosunek wytrzymałości do wagi materiału jest miarą absolutną wytrzymałości.

Ten zmieniony stosunek w kryterium oszczędzania używalności pewnych materiałów dla pewnych celów zmienił zastosowanie drzewa jako podstawowego materiału budowlanego. Niezależnie od postępów technicznych poczynionych w używaniu drzewa jako materiału budowlanego postępy poczynione w oszczędności drzewa

szczególnie w krajach, które drzewa mają mało, zasługują na szczególną uwagę. Postęp w dziedzinie stosowania syntetycznych żywic do przemysłu drzewnego nie mógł przejść bez śladu w przemyśle papierniczym. Doświadczenie zdobyte podczas lądowania wojsk amerykańskich w północnej Afryce w roku 1943 gdzie prawie połowa zapasów została zniszczona przez wodę morską głównie dlatego, że papier i karton nie były wodoodporne, odkryły z nagłą wyrazistością to co meblarze odkryli w stosunku do klejów drzewnych dawno temu i co było jasnym dla każdego używającego papier od wielu lat. Odkryli to, że najpopularniejszy materiał pakowy ochrania od wszystkiego tylko nie od wody. Nie chroni o tego co stanowi 4/5 globu ziemskiego i atmosfery...

Ta oczywista prawda nie była całkiem nowa. Już wiele lat przed ostatnią wojną produkowało się pewne gatunki wodoodpornego papieru. Roślinny pergamin, którego głównym celem jest odporność dla tłuszczów okazał się wcale odpornym na wodę jeszcze wiele lat przed pierwszą wojną światową. Badania autora wykazały, że pergamin roślinny ma po tygodniu zanurzenia w wodzie wciąż jeszcze często połowę samorozwalności, którą ma w stanie suchym. Głównie odporność na wodę sprawia wciąż jeszcze, że Duńczycy wolą do pakowania masła a Anglicy do pakowania margaryny używać raczej pergaminu roślinnego niż greasproof.

Bierze się to stąd, że masło czy margaryna jest emulsją tłuszczu w wodzie a nie tłuszczem i że działanie wody w tej emulsji sprawia, że greasproof często rozpada się pod działaniem wody z emulsji, podczas kiedy pergamin roślinny jest odporny na działanie wody.

Uświadomienie sobie tego, że papier aby mógł spełniać swoje zadanie jako materiał do pakowania musi być wodoodpornym nie było jak widzimy całkiem nowym. Co było nowym to wojenna konieczność zrobienia wodoodpornego papieru.

(d. c. n.)

Wydawnictwa Centralnego Laboratorium Celulozowo-Papierniczego

Inż. Ignacy Morawiec — Elementarny Kurs technologii papiernictwa. Wydanie drugie poprawione	Cena zł 200.—
Krótki kurs chemii i technologii dla laborantów papierniczych (z rycinami)	" " 250.—
Celuloza siarczanowa. Spolszczył i przystosował inż. Marian Gallas	" " 50.—
Makulatura (odpadki papierowe) jako surowiec papierniczy. Spolszczył i przystosował inż. Marian Gallas	" " 60.—

Do nabycia w Centralnym Laboratorium Celulozowo-Papierniczym Łódź, ul. Gdańska 155 (gmach Politechniki)
Telefon 168-71.

PRZEGLĄD LITERATURY

ZASTOSOWANIE MASY CELULOZOWEJ I PAPIERU DO WYROBU PLASTYKÓW.

(Donald T. Jackson: „Some Application of Pulp and Paper in the Plastics Industry“ Pap. Tr. Journ. Nr 26, 1945 — skrócone tłumaczenie wg „Bumażnaja Promyslenost“ Nr. 5 — 6, 1946).

W ciągu ostatnich lat okazało się, że przemysł mas plastycznych może stać się poważnym odbiorcą produkcji papierniczej.

Szereg zakładów papierniczych rozpoczął produkcję specjalnej masy celulozowej i papieru dla przemysłu plastyków, a niektóre zakłady zorganizowały nawet własne oddziały dla produkcji gotowych mas plastycznych.

Z drugiej strony — niektórzy producenci żywic i plastyków uruchomili własne zakłady papiernicze.

Pierwszy bodziec do odkrycia nowych możliwości zastosowania masy celulozowej i papieru dała konieczność znalezienia środków zastępczych dla niektórych metali, spowodowana trudnościami ekonomiki wojennej.

Kombinacja żywicy (masy plastyczne) i włókna użytkowana była do celów produkcji wojennej a także dla zaspokojenia potrzeb ludności.

W przemyśle plastyków masa celulozowa znalazła dotychczas trojaki zastosowanie:

a) Włókno celulozowe jako surowiec wyjściowy dla otrzymywania drogą przeróbki chemicznej materiałów termoplastycznych w rodzaju nitro- i acetylocelulozy (również etylo- i metylocelulozy).

b) Włókno celulozowe, jako wypełniacz, podlegający intensywnemu wymieszaniu z syntetycznymi żywicami.

c) Pokrycie lub nasycenie włókna żywicami, dla nadania specjalnych własności papierom pakowym i in.

Zaporobowanie celulozy jako surowca wyjściowego do produkcji chemicznej dla wyrobu plastyków było stosunkowo niewielkie i wynosiło około 30.000 ton amerykańskich rocznie (1 t amerykańska = 907,18 kg).

Uszlachetniona masa celulozowa, o stosunkowo wysokiej zawartości α — celulozy oraz oczyszczony linters bawełniany — stanowią prawie uniwersalne wypełniacze dla wyrobu plastyków celulozowych. Włókno

celulozowe używane bywa głównie jako wypełniacz w mniej więcej równych częściach wagowych przy wyrobie mas mącznikowych i melaminowych, w skład których wchodzi żywica i wypełniacz, α celuloza ulepsza i podnosi trwałość barwy gotowego produktu. Z tego względu wymagany jest wysoki stopień oczyszczenia (uszlachetnienia), białość, własności absorbcyjne i jednorodność masy. Moc uszlachetnionej celulozy, o wysokiej zawartości α — celulozy uwarunkuje mechaniczną trwałość gotowych produktów, która jest dla nich szczególnie ważną.

Prasowane masy celulozowe, w których żywica ściśle powiązana jest z włóknem stancją produkty znane już stosunkowo od dawna. Lata wojny przyniosły tu jednak szereg innowacji i ulepszeń (ukłpszona technika próżniowa).

Ważniejszym zastosowaniem papieru dla wyrobu plastyków jest użycie papieru jako osnowy dla plastyków warstwowych-laminatów.

Pierwszy laminat fenolowy wyprodukowano już w roku 1909. Obok pierwotnych zastosowań dla celów elektrotechnicznych i wyrobu drobnych części, znaleziono dla laminatów papierowych szereg nowych możliwości zastosowania.

Jako osnowy zaczęto używać różnych materiałów włóknistych, jak azbest, włókno szklane itp.

Pierwszą i zasadniczą czynnością przy wyrobie laminatów jest uszlachetnienie np. przez nasycenie papieru (lub innej osnowy) żywicą (najczęściej fenolową, mącznikową i melaminową) w określonym stosunku, przy zachowaniu odpowiednich warunków fizyko-chemicznych.

Możliwe są tu cztery sposoby produkcji: „mokry”, „suchy”, nanoszenie powierzchniowe i rozpylanie.

Przy laminatach papierowych najczęściej stosowany jest sposób „mokry”. Taśma papierowa przechodzi przez wannę z żywicą, w roztworze alkoholowym, wodnym lub in. rozpuszczalnika. W szczególnym przypadku może to być naturalna żywica.

Nasycony papier przechodzi do suszarki, gdzie ułatwia się rozpuszczalnik. Konieczna jest przy tym stała kontrola jego lotności. W wypadku zbliżonej temperatury gorącej żywicy z temperaturą kondensacji — otrzymuje się braki. Zbyt duża lotność rozpuszczalnika

daje tzw. produkty gąbczaste. Zbyt niska jego lotność jest również niepożądana, świadczy bowiem o tym, że żywica zaczęła się kondensować i dlatego nie jest w stanie zabezpieczyć dobrej ciekłości i należytego powiązania warstw plastyka.

Przy sposobie „suchym” warstwa papieru przechodząc nad gorącą płytą lub wałem pokrywa się rozpuszczoną, ciekłą żywicą. Papier powlekany wymaga niezbyt silnego suszenia i kontrola lotności rozpuszczalnika nie jest tu tak ściśle przestrzegana.

Odchyleniem tej metody jest pokrycie papieru naturalną, ciekłą żywicą, której siłą wiążącą przy podgrzaniu obniża się na tyle, że łatwo wsiaka w papier. Papier pokryty w ten sposób, po wysuszeniu układa się warstwami dla prasowania laminatu, lub nawija się dla wyrobu rur i wałów.

Sposoby nanoszenia powierzchniowego i rozpylania są stosunkowo mało stosowane przy wyrobie laminatów tego typu. Szersze zastosowanie znalazły one przy wyrobie specjalnych papierów pakowych itd.

Dzięki swym właściwościom chłonnym, papier szmaciany najwcześniej zastosowany został do nasycania żywicami. Równocześnie jednak produkowano całkiem zadawalające gatunki papieru z celulozy siarczanowej (uszlachetnionej i zwykłej). Papier, produkowany z celulozy siarczanowej, zarówno niebielonej jak bielonej mało jest dotychczas używany do wyrobu plastyków, głównie ze względu na niedostateczną zdolność chłonną. Zastosowanie znalazły natomiast papiery z masy długowłóknistej z zawartością szalu, lnu, włókna szklanego itp.

Od papieru wymaga się przede wszystkim dobrej nasiąkliwości; poza tym wskazana jest jednorodność grubości, zwartości, wagi i dostateczna trwałość zarówno w stanie suchym jak i wilgotnym. Niektórym specjalnym gatunkom papieru stawiane są dodatkowe wymagania np. dla papierów przeznaczonych do celów elektrotechnicznych — nieobecność soli przewodzących itp.

Celem utrzymania ze zżywicowanego papieru gotowego produktu, stosuje się formowanie, prasowanie lub laminowanie różnymi sposobami, drogą których z nasączonych żywicą warstw papieru otrzymuje się jednolity produkt.

Pierwotnie stosowano dla wszystkich termoplastów fenolowych wysokie ciśnienie, rzędu 70 — 140 kg/cm² i więcej. Ostatnie osiągnięcia w rozwoju techniki prasowania mas plastycznych przy stosunkowo niskim ciśnieniu (18—21 kg/cm²) znacznie rozszerzyły zakres zastosowania laminatów.

Forest Products Laboratory podaje o odkryciu nowego sposobu nasycania papieru odznaczającego się stosunkowo dużą wytrzymałością na zerwanie. Pewne ilości takiego papieru, wyprodukowanego pod nazwą „Papreg” zostały zużyte w ostatnich latach dla celów gospodarki wojennej.

Laminaty te odznaczają się wyjątkową odpornością na zerwanie, ale ich wytrzymałość na przebicie, ściskanie i uderzanie dynamiczne jest stosunkowo niska.

Ta ostatnia wada właściwa jest w ogóle wszystkim laminatom papierowym i stanowi przeszkodę w ich zastosowaniu do celów konstrukcyjnych.

Wojna postawiła zadanie znalezienia obok dotychczasowych (elektrotechnika, wyrób rur, wałów, płyt i wyrobów formowanych) — szeregu nowych zastosowań i stworzenia nowych produktów na bazie laminatów.

Poważnym odbiorcą laminatów papierowych był przemysł lotniczy, używający ich do wyrobu drzwi, skrzynek do materiałów lotniczych, zapasowych zbiorników itp. Obok innych zalet podkreślono tu znaczne obniżenie wagi samolotu (192 kg na każdą maszynę Martin Mars).

Inny przykład zastosowania wspomnianych laminatów stanowią rury dla próbných wierceń naftowych.

Kombinacja dykty z laminatem papierowym polepsza wygląd zewnętrzny wyrobu, podnosi jego wartość i odporność na działanie wody i ognia.

Wyroby takie były szeroko stosowane w czasie ubiegłej wojny.

Laminaty dekoracyjne znano jeszcze przed wojną (obicia ścian, drzwi itp.). Wielki postęp w przemyśle żywic syntetycznych, szczególnie wyrób przezroczystych melamin — otwiera i w tej dziedzinie nowe możliwości zastosowania np. w budownictwie mieszkaniowym, meblarstwie itp. Szczególną uwagę zwraca się na możliwości kombinacji: laminat melaminowydykta.

Można przyjąć za pewne, że zapotrzebowanie przemysłu lotniczego na plastyki będzie stale wzrastać ze względu na znaczne oszczędności, jakie daje ich zastosowanie. Według danych amerykańskich, każdy zbędny kilogram wagi samolotu oznacza bowiem stratę ok. 200 dolarów.

Również w dziedzinie budownictwa mieszkaniowego i dekoracji wnętrz, wyroby z papieru i włókna oraz laminaty znajdują coraz szersze zastosowanie. Ich główne zalety stanowią: lekkość, prostota wykonania, trwałość i stosunkowo niska cena.

Z tych względów przewiduje się, że kombinacje tektury i plastyków odegrają poważniejszą rolę w rozwiązaniu zagadnienia powojennego budownictwa mieszkaniowego.

Ref. W. S.

Do numeru niniejszego dołączono

„METODY ANALITYCZNE ZALECANE
PRZEZ CENTRALNE LABORATORIUM
CELULOZOWO-PAPIERNICZE“

(w liczbie 4

Warunki prenumeraty: rocznie zł 720.—, półrocznie zł 360.—. Ceny ogłoszeń: Cała str. zł 20 000.—, 1/2 str. zł 10 000.—, 1/4 str. zł 5 000.—, 1/8 str. zł 3 000.—, wiersz milimetrowy szerokości 1 szpalty zł 30.—.

Komiteta Redakcyjny: inż. Julian Bartnicki, inż. Marian Gallas, dyr. Stefan Libiszowski, dr Jadwiga Marchlewska-Szrajerowa, inż. Kazimierz Sarnecki (redaktor techniczny), Wacław de Tournelle, Józef Zalewski, mgr Wacław Zuchniewicz

Wydawca: Centralny Zarząd Przemysłu Papierniczego

D—011561 Zakłady Graficzne J. K. Bananowskiego dzierżawca Związek Rewizyjny Spółdzielni R. P. w Łodzi