

V mnohých prípadoch nemožno prevádzať tieto kvasenia vo veľkopriemyslovom rozsahu, lebo koncentrácia skvasiteľných cukrov je príliš nízka a aj prítomnosť niektorých látok škodí istým druhom mikroorganizmov.

Informatívne sme shrnuli možnosti zužitkovania sulfitových výluhov z celulózy kvasením pomocou rozličných mikroorganizmov. Keďže sa všetkými uvedenými procesmi nemení chemická podstata výluhu až na redukujúcu substanciu, možno po prevedení kvasení výluhy ďalej spracovávať alebo chemicky alebo mechanicky.

#### Literatúra:

Joergensen: Die Mikroorganismen der Gärungsindustrie. Parey, Berlin. 1909. — Glaubitz: Gärungsorganismen. Parey, Berlin 1932. — Woch. f. Pap. 78. 5, 1943. — DRP 6b. 1/02 729842 (1943). — Norský patent Kl. 6b—12. Nr. 59613. — DRP 635572 6b. 16—02. — Šebek: Chemie 3, 14 (1947).

### PREDNÁŠKY ZO SJAZDU SChS

## Viskózová celulóza, jej výroba a vlastnosti

IVAN SLÁVIK

Viskózová celulóza, t. j. celulóza pre výrobu umelých vlákien, alebo fólií viskózovým spôsobom, je jedným z dôležitých výrobkov nášho sektoru, tvoriac surovinu pre výrobu umelých vlákien, ktoré sú zasa surovinou pre náš textilný priemysel. Výroba viskózovej celulózy znamená teda jeden stupeň v zušľachtovacom procese, ktorý vychádza zo suroviny dreva a končí hotovými textilnými výrobkami, tkanými alebo pletenými.

Výroba umelých vlákien prekonala v posledných desaťročiach značný rozmach. Umelé vlákna prenikajú čím ďalej, tým viac na trhy a nahrádzajú vo veľkej miere prírodné vlákna.

Aby umelé vlákna i kvalitou mohli súťažiť s prírodnými, musí byť ich výroba na výške, čo je podmienené medzinám aj kvalitnou surovinou.

Pri zásobovaní nášho priemyslu umelého hodvábu celulózou stojíme teda pred úlohou nielen vyrábať dostatočné množstvo takejto celulózy, ale vyrábať ju v takej kvalite, ktorá umožní dosiahnuť najlepšie vlastnosti výrobku.

Množstvá, o ktoré ide, sú dosť značné. Už pri dnešnom stave závodov robí ročná spotreba viskózovej celulózy okolo 30 tisíc ton a podľa budovateľského plánu týchto závodov má stúpnuť v najbližších rokoch až na 50—55 tisíc ton. Na túto spotrebu

\*) Táto prednáška odznela na sjazde Spolku chemikov Slovákov, ktorý bol v Banskej Štiavnici 5. a 6. júla 1947.

sú v ČSR zatiaľ tri závody, ktoré takúto celulózu vyrábajú, a to Žilina a Solo na Slovensku a Vratimov v Sliezsku. Ich kapacita stačí na zaokrytie dnešnej potreby viskózovej celulózy a bude stačiť po uskutočnení niektorých investícií aj na krytie zvýšenej výroby umelých vlákien podľa budovateľského plánu. Nebude však potom stačiť ich kapacita na to, aby mohli časť viskózovej celulózy rezervovať i pre vývoz, čo je žiadúce na udržanie dnes už získaných zahraničných trhov. Určitým faktorom neistoty v tejto výrobe je otázka suroviny, a to vhodného ihličnatého dreva, ktorého je už dnes nedostatok. Na tomto poli budeme v budúcnosti zápasiť určite s väčšími ťažkosťami. Preto plánujeme v rámci ďalšej výstavby nášho priemyslového sektora zaviesť výrobu viskózovej celulózy z listnatého, a to hlavne z bukového dreva a pokračovať aj v spracovaní osikového dreva na viskózovú celulózu — pokiaľ bude tohoto dreva dostatok — čo náš závod v Žiline prevádzal už v značnej miere pred vojnou i za vojny. Na výrobu viskózovej celulózy z bukového dreva plánujeme stavbu nového závodu, ktorý by vyrábala ročne asi 25 tisíc ton tejto celulózy, k čomu by pristúpili dnešné závody s asi 40.000 tonami viskózovej celulózy, takže z tejto výroby — spolu 65.000 ton ročne — by sa javil prebytok okolo 10 tisíc ton pre vývoz.

Pokiaľ ide o kvalitatívne požiadavky výrobcov umelých vlákien na celulózu, treba uviesť toto: všetky naše závody vyrábali túto celulózu obvyklým, dnes už viac-menej zastaralým spôsobom, ktorý bol až do vojny bežným v Európe a nepodnikly za vojny nič, aby túto kvalitu zlepšili. Naproti tomu severské a americké celulóžky prekonal v posledných rokoch značný vývoj vo veci kvality tejto celulózy a dosiahli kvalitu oveľa lepšiu, vyhovujúcu požiadavkám výrobcov umelých vlákien. Stojíme teda dnes pred veľmi naliehavou úlohou: dosiahnuť tento vývoj zahraničných výrobcov, ak si chceme udržať nielen našich zahraničných, ale i domácich odberateľov.

Čo sa žiada dnes od dobrej viskózovej celulózy? Okrem starej požiadavky dobrého filtrovania a rovnomernosti pribudly v posledné roky ďalšie, a to: vyššia alfa celulóza (nad 90%) nízky extrakt (nižšie 0,3% éter), nízky popol (nižšie 0,1%), vysoká bieleosť, rovnomerné polymolekulárne složenie.

Naše závody nemôžu dnes splniť tieto požiadavky, kladené na viskózovú celulózu a musíme v nich previesť rozsiahle investície, aby sme dosiahli túto kvalitu.

Všetky žiadané vlastnosti súvisia jedna s druhou a docielením niektorej z nich automaticky sa docielia i niektoré ďalšie. Pokúsím sa krátko načrtnúť súvis týchto vlastností navzájom a ich súvis s výrobnými podmienkami.

Jedna z najdôležitejších požadovaných vlastností je dobrá filtrovateľnosť viskózy, pripravenej z viskózovej celulózy. O príčinách horšieho alebo lepšieho filtrovania sa z literatúry veľmi

málo dozvieme, preto zaoberali sme sa už sami dávnejšie s týmto problémom a môžeme povedať, že sme dosiahli určité výsledky, ktoré nám umožňujú usudzovať o podmienkach, potrebných pri výrobe takejto celulózy.

Na tomto probléme sa pracovalo už počas vojny v laboratóriách našich dnešných závodov Žilina a SÓLO. Z docielených výsledkov spomenieme prácu nášho Ing. Karlínskeho v závode SÓLO, ktorý sledoval množstvo a složenie zbytku, ktorý ostáva v nerozpustnej forme pri xantogenovaní celulózy. Tento nerozpustný zvyšok po oddelení môže byť skúšaný mikroskopicky a z jeho složenia možno usudzovať na príčinu, ktorá viedla k jeho vzniku, na druhej strane z jeho množstva možno usudzovať na filtračnú schopnosť príslušnej viskózy.

Tak zistil Ing. Karlínsky u jednej nebielenej celulózy v tomto zvyšku po vyfarbení metylenovou modrou pod mikroskopom toto:

Sväzky vláken spoludržiacich, na koncoch modro zafarbených, teda silne nabotnalých, uprostred zelených, teda málo nabotnalých, obsahujúcich ešte pravdepodobne lignín.

Dreňové lúče a úlomky vláken zeleno sfarbené, málo nabotnalé azda následkom prítomnej smoly.

Vlákná silne nabotnalé, modro sfarbené, avšak predelené pozdĺž zúženým miestom („jednotky pozdĺžnej štruktúry“), kde cuticula ostala zrejme neporušená a zamedzila prístup rozpúšťajúcich chemikálií do vnútra vlákna. Táto cuticula zúžených miest sa vyskytuje i samostatne, takže zvyšok vlákna prešiel do roztoku. Z toho možno uzatvárať, že príčinou horšej filtrovateľnosti je nerovnomerné rozvarenie alebo tiež, že kúsky dreva boli nerovnomernej veľkosti, alebo nerovnomerne nasiakly varnou kyselinou, tiež snáď pre nedostatočnú cirkuláciu varákovvej kyseliny, alebo pre krátku dobu varenia.

Zbytky pokožky vláken poukazujú na nedostatočnú, kyslú hydrolýzu. I keď sa tento zvlášť charakteristický pokus vykonal, u nebielenej celulózy, podobný zjav — i keď v menšej miere — našiel sa i u celulózy bielenej, kde teda ani bielenie nevyrovnalo úplne chybu varenia.

O iných možnostiach príčin horšieho filtrovania najčastejšie sa tvrdí, že zvýšený popol toto filtrovanie značne zhoršuje (viď napr.: článok A. Marschall: Jentgens Kunstseide und Zellwolle č. 5, 1942).

Podľa našich skúseností však anorganické nerozpustné látky, pokiaľ nie sú v koloidnom stave (napr.  $\text{SiO}_2$ ), majú oveľa menší vplyv na filtrovanie, ako nabotnalé a nerozpustné vlákna celulózy.

Výška obsahu pentozanov, o ktorých sa často tvrdilo, že za príčinnú horšieho filtrovania, vlastne nie je príčinou samou, ale sprievodným zjavom, nakoľko poukazuje aj na nedostatočnú, kyslú hydrolýzu, ktorá má za následok zvyšky nerozpustnej cuticuly.

Smola, pokiaľ je prítomná vo väčšom množstve, môže tiež zapríčiniť horšie filtrovanie hlavne tým, že chráni dreňové lúče, hlavných to nositeľov smoly (čiastočne i popola) pred vplyvom chemikálií. Vytriedenie dreňových lúčov z celulózy však nemusí všeobecne znamenať zlepšenie filtrovania, ba naopak, môže ho za určitých okolností i zhoršiť. Súvisí toto s tzv. reaktivnosťou celulózy, pojmom to dosť neurčitým, ale podľa našich skúseností súvisiacim s odvarením celulózy. Dlhšie vlákna budú menej odvarené, teda menej porušené a budú mať skôr sklon zanechávať nerozpustné zvyšky pekožky, ako krátke, ktoré vznikly z častky drobením dlhších, následkom silnejšieho odvarenia. Zušľachtením, t. j. rozpustením hemicelulóz sódnym lúhom, do určitej miery možno vyrovnať tento nedostatok dlhých vlákien a je známou vecou, že zušľachtené celulózy dávajú čistú viskózu, prakticky prostú nerozpustených častočiek.

Aby sa teda docielilo dobré filtrovanie, treba sa pri výrobe celulózy postarať o toto: rovnomerné varenie štepín dreva, rovnomernej veľkosti, s primerane silnou kyselinou, po primerane dlhú dobu, zníženie popola a smoly, vytriedením dreňových lúčov a pôsobením sódného lúhu, čím sa súčasne docieli stúpnutie reaktivity.

Pôsobením sódného lúhu — alkalizáciou — stúpne aj obsah alfa celulózy, čo je jednou z ďalších dnešných požiadaviek na dobrú viskózovú celulózu. Vyšší obsah alfa poukazuje na zušľachtenie a tým docielenie všetkých tých vlastností, ktoré boli už spomenuté, ale tiež zaručuje spracovateľovi vyšší výťažok na vláknach, preto sa kladie pri posudzovaní celulózy na prvé miesto.

Zušľachtením stáva sa bielenie celulózy oveľa ľahším a rýchlejším, takže pri tých istých podmienkach sa získa značne vyššia belosť, zvlášť v priehľade. Súvisí teda i vyššia belosť s ostatnými vlastnosťami kvalitnej celulózy.

Vytriedením dreňových lúčov a úlomkov celulózy, ďalej rozpúšťaním hemicelulóz alkáliami odstránia sa aj najnižšie molekulárne frakcie celulózy a tým sa získa celulóza s rovnomernou polymolekularitou. Dodržaním všetkých vyše uvedených výrobných podmienok, docielime celulózu zlepšenú vo všetkých bodoch požiadaviek, ktoré sa dnes na ňu kladú.

Často sa vyskytuje názor, že spôsob sušenia je rozhodujúci pre filtračnú schopnosť celulózy a že sušenie na horúcich plochách sušiacich valcov zapríčiňuje tzv. rohovatenie a celulóza sa tým stáva menej reaktívnou.

Aby som zistil oprávnenosť tohoto názoru, stanovil som niekoľkokrát filtračnú schopnosť celulózy, sušenej jednak na valcoch sušiaceho stroja, jednak rovnakej celulózy, usušenej za chla-

du na vzduchu. Ani v jednom prípade sa mi nepodarila zistiť rozdiel medzi filtračnými schopnosťami oboch vzorkov.

Pri pokusoch, kde som celulózu vystavil po dlhšiu dobu teplotám nad  $100^{\circ}$ , zistil som, že takáto celulóza síce nasáva sódný kŕh pomalšie, čo robí dojem určitého rohovatenia, ale botná silnejšie a rozpúšťa sa po xantogenovaní veľmi ľahko a dáva čistejšie roztoky, ako pôvodná celulóza. Sušenie pri vysokej teplote môže mať však iný vplyv, a to i keď nepatrné odbúrание, čo by mohlo mať za následok zhoršenie vyrobených vlákien v ich mechanických a textilných vlastnostiach. Preto dosušovanie teplým vzduchom v sušiacich komorách treba predsa považovať pre viskózovú celulózu za výhodnejšie.

Je samozrejmé, že rovnomernosť je stále jednou najhlavnejšou podmienkou dobrej viskózovej celulózy, a to nielen rovnomernosť chemických vlastností rôznych várok alebo partii, ale aj rovnomernosť mechanického vypracovania, ako hrúbky hárkov, lisovania a sušiny.

Dodržanie takejto rovnomernosti vyžaduje najväčšiu opatrnosť pri výrobe, pričom dobrou pomocou môžu byť automatické regulátory.

Naším závädom chýbajú poväčšine ešte možnosti dodržať tieto podmienky a treba ich vybaviť týmito zariadeniami, pokiaľ ich ešte nemajú: modernými sekárňami dreva na docielenie rovnomerných štepín, luhárňami, umožňiacimi prípravu silných varných kyselín a ich predhrievanie, aby sa uľahčilo prenikanie kyseliny do štepín dreva, a tým uľahčilo rovnomerné odváranie dobrou cirkuláciou varnej kyseliny, taktiež na docielenie rovnomerného prevárania, triedením celulózy, umožňujúcim dobré prepieranie látky, prípadne s vytriedením krátkych vlákien, zušľachťovacím zariadením (alkalizáciou), ako jedným stupňom predbielky, dosušovaním celulózy teplým vzduchom, automatickým regulovaním hustoty a množstva prítoku na sušiaci stroj, prípadne aj automatickým regulovaním sušiny na konci stroja.

Tento náš program sme vo veľmi značnej miere zahrnuli do 2-ročného plánu našich slovenských závodov a i keď dlhé dodacie lehoty a iné ťažkosti nás azda do určitej miery zdržia, dúfame, že už do konca tohto roku urobíme aspoň malý krok dopredu v zlepšovaní našej kvality a že v r. 1949 ukončíme tento náš investičný program a dostaneme sa s kvalitou našej viskózovej celulózy na svetovú výšku.