

(19)



(10) **LT 3210 B**

(12)

PATENTO APRAŠYMAS

(11) Patent numeris: **3210**

(51) Int.Cl.⁵: **D21C 9/12,
D21C 9/16**

(21) Paraiškos numeris: **IP443**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 03 19**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 10 25**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 03 27**

(31,32,33) Prioritetas: **9001449-9, 1990 04 23, SE**

(72) Išradėjas:

**Jiri J. Basta, SE
Lillemor K. Holtinger, SE
Marie R. Samuelsson, SE
Per G. Lundgren, SE**

(73) Patent savininkas:

Eka Nobel AB, S-445 80 Bohus, SE

(74) Patentinis patikėtinis:

**Marius Jakulis-Jason, 3, A.A.A.Baltic Service Company, Rūdninkų g. 18/2-12, 2001
Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

Halogenpakeistų junginių kiekio atidirbusiame šarme sumažinimo būdas

(57) Referatas:

Išradimas priklauso chemiškai digėruotos celiuliozės, turinčios savo sudėtyje lignoceliuliozę, delignifikacijos ir išbalinimo, halogenais pakeistų junginių susidarymo ir išpylimo sumažinimo būdai, tuo pačiu išsaugant celiuliozės masės kokybę, kai paruošiamasis išbalinimas balinančiomis medžiagomis, turinčiomis savo sudėtyje halogenus, yra pakeičiamas tokiu apdorojimu, kurio pirmoje stadijoje, esant pH nuo 3,1 iki 9,0 ir padidinus temperatūrą, įvedamos kompleksus sudarančios medžiagos, o antroje stadijoje šarminėje aplinkoje panaudojamos medžiagos, turinčios savo sudėtyje peroksidą, po to atidirbęs šarmas iš galutinio išbalinimo stadijos yra recirkuliuojamas į pirmąją arba antrąją, nenaudojančias halogenų, išbalinimo stadijas.

Išradimas priklauso medžiagų, turinčių savo sudėtyje lignoceliuliozę, delignifikacijos ir išbalinimo, halogenais pakeistų junginių susidarymo ir jų išpylimo sumažinimo būdui, tuo pačiu išsaugant celiuliozės masės kokybę, kai paruošiamasis išbalinimas balinančiomis medžiagomis, turinčiomis savo sudėtyje halogenus, yra pakeičiamas apdorojimu, kurio pirmoje stadijoje, esant pH nuo 3,1 iki 9,0 ir pakėlus temperatūrą yra įvedamos kompleksus sudarančios medžiagos, ir antroje stadijoje, šarminėje aplinkoje, naudojamos medžiagos, turinčios savo sudėtyje peroksidą, po to atidirbęs šarmas iš galutinio išbalinimo medžiagomis, turinčiomis savo sudėtyje halogenus, stadijos yra recirkuliuojamas į pirmąją arba antrąją, neturinčią halogenų, paruošiamojo išbalinimo stadiją. Derinant žymiai mažesni balinimo medžiagų, turinčių savo sudėtyje halogenus, o ypač chlorą, panaudojimą ir atidirbusio šarmo, gauto iš tos stadijos, kurioje susidaro AOH (adsorbuojami organiniai halogenai), šiluminį apdorojimą, gaunami labai maži AOH kiekiai. Todėl po šių pradinių apdirbimo stadijų atidirbęs vanduo gali būti išpilamas tiesiai į priimtuvą.

Medžiagos, turinčios savo sudėtyje lignoceliuliozę, yra priskiriamas celiuliozei, kuri gaunama chemiškai apdorojant minkštą ir/arba kietą medieną, digertuotą sulfitiniu, sulfatiniu, sodos arba organozoliniu būdu arba modifikuojant ir/arba derinant šiuos būdus. Celiuliozę, prieš jos išbalinimą kompleksus sudarančiomis medžiagomis ir medžiagomis, kurių sudėtyje yra peroksidas, galima delignifikuoti deguonies stadijoje.

Yra žinoma, kad celiuliozės, gaunamos cheminio apdorojimo būdu gamyboje, aukšto baltumo laipsnio medienos drožlės yra virinamos tam, kad išsiskirtų medienos plaušai. Dalis lignino, jungiančio plaušus, virinimo metu yra suskaidoma ir pakeičiama taip, kad ji

galima būtų pašalinti tolygiai plaunant. Vienok, kad būtų pasiektas pakankamas baltumo laipsnis būtina pašalinti dalį lignino su baltumą bloginančiomis (chromoforo) grupėmis. To pasiekama celiuliozę delignifikuojant deguonimi, o po to ją išbalinant per kelias išbalinimo stadijas.

Digeruotai celiuliozės masei, turinčiai savo sudėtyje lignoceliuliozę, pvz. kraftceliuliozei, gautai apdorojant spygliuočių medieną, tinkamiausia išbalinimo seka yra tokia: / C + D/ E₁ D E₂ D, kur /C + D/ = chloro/chloro dioksido stadija, E = šarminės ekstrakcijos stadija, D = chloro dioksido stadija, /C + D/ ir E₁ stadijos atitinka paruošiamojo išbalinimo stadijas. Seka D E₂ D vadinama galutiniu išbalinimu.

Jeigu pvz. daugiastadijiniame kraftceliuliozės išbalinime prieš paruošiamojo išbalinimo seką taikoma šarminė deguonies stadija tai išpilamą kiekį galima sumažinti daugiau negu 50% pradinio kiekio, nes po išbalinimo deguonimi atidirbęs šarmas, kurio sudėtyje nėra chloro, tampa gražintinu. Tačiau, po delignifikacijos deguonimi stadijas, likęs celiuliozės masėje ligninas sudaro pusę lignino, likusio po celiuliozės digravimo, ir kuris turi būti palaipsniui pašalintas iš celiuliozės masės. Šito pasiekama tolimesnėje išbalinimo eigoje.

Celiuliozė, gauta cheminio apdorojimo būdu, yra išbalinama balinančiomis medžiagomis, turinčiomis savo sudėtyje chlorą, kaip pavyzdžiui chloru, chloro dioksidu, hipochloritu. Todėl po išbalinimo susidaręs šarmas turi savo sudėtyje halogenais pakeistus junginius arba chloridus. Pastarųjų korozinis aktyvumas sudaro sunkumų išpilant išbalinimo fabriko atliekas, nes išpilamos atidirbusios medžiagos, kuriose yra halogenais pakeistų junginių, yra kenksmingos aplinkai. Todėl šiuo metu siekiama panaudoti kiek galint daugiau

grynų arba neturinčių chloro išbalinimo medžiagų, tam, kad būtų galima sumažinti išpilamų atidirbusių medžiagų kiekį ir įvykdyti atidirbusio šarmo regeneraciją. Tokios balinančios medžiagos yra peroksidai pvz.:
 5 neorganiniai peroksidai, tokie kaip vandenilio ir natrio peroksidas, ir organiniai peroksidai, tokie kaip acto perrūgštis. Todėl paruošiamajame išbalinime geriau tinka naudoti mažiau kenksmingas aplinkai balinančias medžiagas, tokias kaip vandenilio peroksidas. Tačiau
 10 pirmoje išbalinimo stadijoje, kurioje sumažinamas pradinis lignino kiekis ir/arba padidinamas baltumo laipsnis, vandenilio peroksidas mažai naudojamas, todėl, kad būtų sunaudojami labai dideli vandenilio peroksido kiekiai.

15 Siekiant patenkinamai suskaidyti ligniną šarminio apdorojimo peroksidu stadijoje, reikalingas didelis vandenilio peroksido kiekis, nes vandenilio peroksido skaidymosi laipsnis yra labai aukštas. Tai žymiai padidina cheminių medžiagų kaštus. Apdorojant vandenilio peroksidu rūgštinėje aplinkoje, yra gaunami tokie pat lignino suskaidymo rezultatai, kaip ir šarminėje aplinkoje, tačiau tam sunaudojama žymiai mažiau vandenilio peroksido. Tačiau rūgštinis apdorojimas iš
 20 esmės sumažina celiuliozės masės klampumą, nes vandenilio peroksido skaidymosi produktai, esant žemoms pH reikšmėms veikia ne tik ligniną, bet ir celiuliozę, dėl ko sutrumpėja angliavandenilio grandžių ilgis ir tuo pačiu pablogėja celiuliozės masės stiprumas.

30 Kai rūgštinis apdorojimas vandenilio peroksidu vykdomas dalyvaujant kompleksus sudarančioms medžiagoms pvz. DTPA (dietilentriaminpentaacto rūgštis), esant pH nuo 0,8 iki 3,0, šio klampumo mažėjimo galima išvengti (žr.
 35 Švedijos patentą Nr. 420 430). Po šios apdorojimo stadijos vykdoma šarminė ekstrakcija, kurios metu ligninas pašalinamas, nenaudojant tarpinio plovimo.

Įvairių paruošiamųjų apdorojimo stadijų tikslas - sumažinti lignino kiekį prieš pirmąją balinimo stadiją, kurioje naudojamas chloras ir todėl sumažinti chloro kiekį ir tuo pačiu sumažinti AOH kiekį, o taip pat ir TCCL (bendrą organinių junginių kiekį) atidirbusiame šarme. Keičiant būdą arba panaudojant deguonies ir azoto medžiagų derinius pagal taip vadinamą PPE CH - būdą galima sumažinti Kara skaičių (kuris yra lignino kiekio mato vienetas). Tačiau reikalingi dideli kapitaliniai idėjimai. AOH kiekį galima sumažinti įprastoje išbalinimo sekoje stadiją C + D pakeičiant į stadiją D. Šio pakeitimo dėka iš esmės sumažėja kenksmingų medžiagų išpylimas. Tačiau siekiant sumažinti lignino kiekį iki lygio, būtino išbalinimo sekos pradžioje, vienai tonai celiuliozės masės reikalingas didesnis chloro dioksido kiekis. Todėl, kad į žinomus paruošiamojo išbalinimo būdus (nenaudojant chloro) yra įtraukiamos apdorojimo rūgštimi stadijos arba netinkami regeneracijai priedai, galimybė gauti labiau uždaro ciklo fabrikinį išbalinimą yra ribota. Šių problemų sprendimui reikalingi brangiai kainuojantys įrengimai.

Šiuo išradimu siekiama žinomus išbalinimo sekos būdus modifikuoti taip, kad būtų gaunami mažesni AOH kiekiai, nepabloginant produkto kokybės.

Siūlomas išradimas priklauso tokiam apdorojimo būdui, kada pradinė, be halogenų delignifikacija ir išbalinimas naudojami tam, kad būtų pakeistas metalo pėdsakų profilis celiuliozės masėje, pasiektas efektyvesnis išbalinimas peroksidu ir sumažintas AOH (adsorbuojamų organinių halogenų) kiekis. Šis apdirbimas vykdomas pakeičiant metalo pėdsakų profilį (kiekvieno dalyvaujančio metalo būklę ir sudėtį) celiuliozės masėje, pirmoje stadijoje apdorojant kompleksus sudarančiomis

medžiagomis, esant pH nuo 3,1 iki 9,0, po to antroje stadijoje apdorojant peroksidu šarminėje aplinkoje ir trečioje stadijoje - recirkuliuojant atidirbusią po galutinio išbalinimo cheminėmis medžiagomis, turinčiomis savo sudėtyje halogenus, šarmą ir į vieną iš pirmųjų apdirbimo stadijų, kuriose, derinant pH, temperatūrą ir laiką, yra pasiekiamas žymus AOH, susidariusių galutinio išbalinimo stadijoje, suskaidymas. Naudojant šį būdą yra sumažinamas išpilamas atidirbusių medžiagų kiekis iš išbalinimo fabrikų, nes sumažinamas cheminių medžiagų, turinčių savo sudėtyje halogenus, kiekis, tuo pačiu išsaugoma celiuliozės masės kokybė, būtent, baltumo laipsnis, klampumas, Kara skaičius ir stiprumo savybės.

Siūlomas išradimas priklauso celiuliozės, turinčios savo sudėtyje lignoceliuliozę, apdorojimo būdui. Apdorojant siūlomu būdu celiuliozę, gautą cheminio apdorojimo būdu, sumažinamas halogenais pakeistų organinių medžiagų kiekis ir išpylimas, tuo pačiu išsaugomas baltumo laipsnis ir stiprumas, pakeičiant (C + D) ir E stadijas įprastoje paruošiamojo išbalinimo sekoje į pradinį apdorojimą kompleksus sudarančiomis medžiagomis, tuo pačiu pakeičiant metalų pėdsakų profilį, esant pH nuo 3,1 iki 9,0, 100-1000°C temperatūroje. Antroje stadijoje apdorojama medžiagomis, turinčiomis savo sudėtyje peroksida, esant pH nuo 7,0 iki 13,0, po ko atidirbęs šarmas yra recirkuliuojamas į pirmą arba antrą apdorojimo stadijas. Recirkuliavimas į halogenų neturinčią, apdorojimo kompleksus sudarančiomis medžiagomis stadiją arba į apdorojimo medžiagomis, turinčiomis savo sudėtyje peroksida, stadiją reiškia, kad susidaręs nedidelis AOH kiekis yra papildomai sumažinamas ekonomiškai naudingu būdu. Tikslingiausia, atidirbusią šarmą iš pirmos galutinio išbalinimo cheminėmis medžiagomis, turinčios savo sudėtyje halogenus,

stadijas recirkuliuoti į pirmą apdorojimo stadiją, nes šių stadijų apdirbimo būdo sąlygos labiausiai atitinka vieną kitai.

5 Siūlomas apdorojimo būdas geriausiai tinka tokiam celiuliozės masės apdorojimui, kai į delignifikaciją įtraukiama deguonies stadija. Apdorojant siūlomu būdu, apdorojimas kompleksus sudarančiomis medžiagomis ir medžiagomis, turinčiomis savo sudėtyje peroksidą, gali
10 būti atliekamas po celiuliozės masės digravimo arba po deguonies stadijos.

Apdorojant siūlomu būdu, pirmoji stadija vykdoma esant pH nuo 4,0 iki 8,0, geriausiai nuo 5,0 iki 7,0, antra
15 stadija - geriausiai, esant pH nuo 8,0 iki 12,0.

Naudojamos kompleksus sudarančios medžiagos pagrindinai savo sudėtyje turi azotą turinčias polikarbonines rūgštis, atitinkamai dietilentriaminpentaacto rūgštį
20 /DTPA/, etilendiamintetraacto rūgštį /EDTA/, nitrilotriacto rūgštį /NTA/, geriausiai DTPA ir EDTA, polikarbonines rūgštis, geriausiai citrinos arba vyno rūgštį, fosfino rūgštis arba polifosfatus. Iš naudojamų medžiagų, kurių sudėtyje yra peroksidas, geriausiai
25 tinka vandenilio peroksidas arba vandenilio peroksido ir deguonies mišinys.

Siūlomame apdorojimo būde geriausia tarp dviejų apdorojimo stadijų įvesti perplovimo stadiją tam, kad
30 prieš peroksido stadiją iš celiuliozės masės suspensijos būtų pašalinti į kompleksus sujungti metalai.

Cheminės medžiagos, turinčios savo sudėtyje halogenus, yra chloro dariniai, kaip chloras, chloro dioksidas, šarminių metalų arba žemės šarminių metalų chloritai ir hipochloritai, bet tinka fluoro, bromo ir jodo
35

dariniai. Halogenais pakeistos organinės medžiagos priklauso suskaidytoms medienos molekulėms, kuriose halogenas įjungiamas į molekulę, apdorojant balinančiomis, turinčiomis savo sudėtyje halogenus, medžiagomis. Tokių organinių medžiagų pavyzdžiai yra celiuliozė, hemiceliuliozė, aromatiniai ir alifatiniai lignino likučiai. Halogenais pakeistų medžiagų pavyzdžiai yra chloruoti lignino likučiai, kurių aromatinės medžiagos yra labai sunkiai suskaidomos.

10

Galutinis išbalinimas gali būti atliktas chloru ir/arba chloro dioksidu naudojant vieną arba kelias stadijas, taip pat gali būti taikoma tarpinė ekstrakcijos stadija. Patogumo dėlei naudojamas tik techninis chloro dioksidas, todėl, kad šiuo atveju AOH kiekis, kuris susidaro 1 kg balinančių medžiagų, apskaičiuotų kaip aktyvus chloras, sudaro tik penktąją molekulinio chloro dalį. Techninis chloro dioksidas priklauso įprastu būdu gautam chloro dioksidui, nepridedant chloro iš šalies.

15

Kitaip sakant, chloro dioksido sudėtyje gali būti gavimo metu susidaręs chloras, ištirpintas absorbuojančiame vandenyje. Vienas iš pramoninio atitinkamo chloro kiekio gavimo pavyzdžių yra chlorato redukcija chloridu. Naudojant kitas redukuojančias chlorą medžiagas, pvz. sieros dioksidą, metilo alkoholi, gaunamas tik nedidelis chloro kiekis. Ypač tinkamas yra vanduo su chloro dioksidu, kuriame yra mažiau negu 0,6 g chloro/litrui.

25

30

Be to siūlomame būde atidirbęs šarmas iš vienos ar daugiau galutinių išbalinimo stadijų yra recirkuliuojamas į paruošiamąjį išbalinimą, kuriame nėra cheminių medžiagų, turinčių savo sudėtyje halogenų. Taip pat galima recirkuliuoti atidirbusį šarmą iš galutinių išbalinimo stadijų, kuriose yra rūgštis, pvz. iš stadijų su cheminėmis chloro medžiagomis į apdorojimo kompleksus sudarančiomis medžiagomis stadiją ir

35

atidirbęs šarmas iš galutinio išbalinimo šarminės ekstrakcijos stadijos į apdorojimo peroksidu stadiją. Pasirodo, kad temperatūros, pH ir apdorojimo kompleksus sudarančiomis medžiagomis ir medžiagomis, turinčiomis savo sudėtyje peroksida, laiko trukmės derinys geriausiai tinka siekiant sumažinti halogenais pakeistų medžiagų kiekį atidirbusiame šarme po galutinio išbalinimo stadijos. Todėl siūlomu būdu be žymių kapitalinių idėjų pasiekama kai kurių gamtos apsaugos privalumų.

Geriausiai, kad atidirbusio vandens srautai iš pirmos ir antros apdorojimo stadijos būtų sumaišomi, prieš juos išpilant į priimtuvą. Atitinkami srautai prieš juos išpilant į priimtuvą yra sumaišomi ir laikomi bent 5 min. , o geriausiai nuo 5 iki 180 min. Ypač naudinga sumaišyti šiuos srautus kiek galint anksčiau, nes taip galima pasinaudoti aukšta temperatūra, kuri susidaro apdorojimo peroksidu stadijoje. Tai turi teigiamą įtaką mažinant AOH kiekį ir apdorojimo trukmę, kuri gali būti lemiamą, apdorojant didelius atidirbusio vandens kiekius.

Siūlomame būde pirmoji stadija yra vykdoma 1-360 min., geriausiai 5-60 min., 10-100°C, geriausiai 40-95°C temperatūroje, antroji stadija vykdoma 5-960 min., geriausiai 60-360 min. 50-130°C, geriausiai 60-100°C temperatūroje. Celiuliozės masės koncentracija gali būti 1-50% masės, geriausiai 5-30% masės. Tinkamiausiose variantuose naudojamas apdorojimas azotą turinčiomis polikarboninėmis rūgštimis pirmoje stadijoje ir vandenilio peroksidu - antroje stadijoje. Pirmą stadiją vykdoma pakraunant /100% produkto/ 0,1-10 kg/tonai celiuliozės masės, geriausiai 0,5-2,5 kg/tonai, o antra stadija pakraunant vandenilio peroksido 1-100 kg/tonai, geriausiai nuo 5-40 kg/tonai. Abiejose stadijose apdirbimo būdas yra reguliuojamas

taip, kad būtų gautas maksimalus išbalinimo poveikis 1 kg pakrautų medžiagų, turinčių savo sudėtyje peroksidą.

5 Pirmoje stadijoje pH dydį galima reguliuoti sieros rūgštimi arba liekamąja rūgštimi, gauta iš reaktoriaus su chloro dioksidu, tuo tarpu antroje stadijoje pH reguliuojamas į celiuliozės masę įdedant šarmo arba šarmo turintį skystį pvz.: natrio karbonato, rūgštaus natrio karbonato, natrio hidroksido arba oksiduoto balto šarmo.

15 Tame siūlomo būdo variante, kai išbalinimo sekoje apdorojimas peroksidu taikomas po deguonies stadijos, pasiekiami geri lignino suskaidymo rezultatai, nes deguonimi apdorota celiuliozės masė yra jautresnė apdorojimui peroksidu, kuris sumažina lignino kiekį ir/arba padidina baltumo laipsnį. Kai toks apdorojimas yra taikomas kombinuojant su kompleksus sudarančiomis medžiagomis ir vykdomas po deguonies stadijos, dėl labiau uždaro išbalinimo sekos ciklo yra gaunami geri rezultatai gamtos apsaugos atžvilgiu. Buvo bandoma vykdyti delignifikaciją be chloro, panaudojant dvi viena po kitos deguonies stadijas išbalinimo sekos pradžioje. Tačiau nustatyta, kad po pradinio apdorojimo 20 deguonimi, sunku panaudoti pakartotinį apdorojimą deguonimi, kurio metu būtų pašalinti tokie lignino kiekiai, kad pasiteisintų dideli kapitaliniai idėjimai šioje stadijoje.

30 Išradimo tikslas yra sumažinti AOH (adsorbuojamų organinių halogenų) išpylimą, tuo pačiu išsaugoti celiuliozės masės kokybę, paruošiamojo išbalinimo stadijoje panaudojant peroksidą ir laisvą deguonį, vietoj balinančių medžiagų, turinčių savo sudėtyje halogenus. Kad būtų gauti tokie pat rezultatai kai 35 ligninas pašalinamas peroksidu kaip ir atliekant šią operaciją chloro junginiais, reikalingas paruošiamasis

celiuliozės apdorojimas kompleksus sudarančiomis medžiagomis, esant pH 3,1-9,0. Tokiu būdu metalų profilio pėdsakai (kiekvieno esančio metalo būklė ir kiekis) celiuliozėje masėje gali būti pakeisti taip, kad peroksidas selektyviai suskaidytų ligniną, nepakeisdamas celiuliozės grandžių.

Jei anksčiau minėtuose būduose buvo siekiama kiek galint labiau sumažinti metalų kiekį, tai siūlomame būde buvo nustatyta, kad metalų pėdsakų profilis pakeistas selektyviniu būdu pakeičiant metalų būklę ir kiekį, turi teigiamą įtaką celiuliozės masės kokybei. Manoma, kad apdorojimas siūlomu būdu pirmoje stadijoje kompleksus sudarančiomis medžiagomis, esant pH nuo 3,1-9,0 reiškia, kad aktyvūs metalai, išsidėstę apie celiuliozės grandis yra kompleksiškai surišti, tuo tarpu atitinkami metalai, esantys betarpiškai arti lignino, lieka nepalieti. Tolesnio išbalinimo eigoje peroksidas yra suskaidomas šiais metalais ir reaguoja su arčiausiai esančia medžiaga, t. y. ligninu. Tokiu būdu nepaprastai pagerinamas delignifikacijos selektyvumas. Ypač kenksmingo celiuliozės skaidymui metalo pavyzdžiu gali būti manganas, tuo tarpu magnis gali turėti teigiamą įtaką celiuliozės masės klampumui ir dėl šios priežasties tikslinga nepašalinti kartu su kitais metalais.

Be to siūlomas būdas užtikrina geresnę arba nepakitusią celiuliozės masės kokybę. Išbalinimo būdo tikslai yra šie:

žemas Kara skaičius, reiškiantis mažą lignino kiekį;

aukštas celiuliozės baltumo laipsnis;

aukštas klampumas, reiškiantis, kad celiuliozė sudaro ilgos angliavandenilio grandys, leidžiančios gauti stipresnį produktą;

- 5 mažesnės peroksido sąnaudos, leidžiančios sumažinti apdorojimo kainą.

Siūlomame būde yra pakeisti visi šie tikslai, kas yra aiškiai matoma 1 pavyzdyje. Tokiu būdu, žemas Kara skaičius ir mažos peroksido sąnaudos, o taip pat 10 aukštas baltumo laipsnis ir klampumas yra gaunamas apdorojant kompleksus sudarančiomis medžiagomis, esant pH 3,1-9,0 ir tolimesniu šarminiu išbalinimu, panaudojant peroksidą. Be to, recirkuliuojant atidirbusį 15 šarmą iš naudojančių halogenus balinimo stadijų, gaunama aukšta celiuliozės masės kokybė ir žymiai mažesni atidirbusio vandens srautai iš išbalinimo fabrikų.

20 Siūlomą apdorojimo būdą ir jo privalumus iliustruoja žemiau pateikti pavyzdžiai, kurie skirti tik šio būdo iliustravimui, bet ne jo apribojimui. Procentai ir dalys pateikti išradimo aprašyme, išradimo apibrėžtyje ir pavyzdžiuose yra masės, išskyrus atskirai aptartus 25 atvejus.

1 Pavyzdys

Delignifikuota deguonimi kraftceliuliozė, gauta iš 30 spygliuočių medienos, buvo apdorota siūlomu būdu. Pirmoje stadijoje vienai tonai celiuliozės masės apdoroti naudojama 2 kg kompleksus sudarančių medžiagų /EDTA/. Apdorojimas vykdomas 60min., 90°C temperatūroje. Prieš apdorojimą Kara skaičius ir klampumas 35 atitinkamai buvo 16,9 ir 1040 dm³/kg. Eksperimentuose pirmoje stadijoje pH buvo keičiamas tarp 1,6 ir 10,8. Antroje stadijoje vienai tonai celiuliozės masės buvo

5 pakrauta 15 kg peroksido. Apdorojimo trukmė 240 min., esant pH 1,0 90⁰C temperatūroje. Kara skaičiui, klampumui ir baltumo laipsniui nustatyti buvo naudojamas Skandinavijos Standartų metodas, o vandenilio peroksido sąnaudos buvo matuojamos jodometrinio titravimo būdu. Žemiau lentelėje pateikiami gauti rezultatai.

1 LENTELE

10

pH	Kara. skaičius	Klampumas	Baltumo laipsnis	H ₂ O ₂ sąnaudos
1 stadija	2 stadija	2 stadija /dm ³ /kg/	2 stadija/% IGO/	2 stadija /kg/tonai/
10,8	11,3	922	45,1	15,0
9,1	9,8	929	56,4	15,0
7,7	9,0	944	61,9	13,0
6,7	8,8	948	63,3	11,3
6,5	8,6	950	63,6	11,1
6,1	8,3	944	66,1	8,8
5,8	8,5	942	64,0	11,0
4,9	8,5	954	64,0	10,4
3,8	9,0	959	61,7	12,2
2,3	10,8	947	46,2	15,0
1,8	10,6	939	47,0	15,0
1,6	10,4	919	48,2	15,0

15 Kaip matoma iš lentelės duomenų, svarbiausia yra tai, kad pirmoje stadijoje apdorojimas vykdomas kompleksus sudarančiomis medžiagomis tokiose pH ribose, kad būtų pasiektas maksimalus Kara skaičius ir peroksido sąnaudų sumažinimas, taip pat baltumo laipsnio padidinimas. Selektyvumas, išreikštas kaip klampumas prie lyginamojo Kara skaičiaus yra didesnis, kada naudojamos kompleksus sudarančios medžiagos. Tai teisinga visose ištirtose pH

20 ribose.

2 Pavyzdys

Delignifikuota kraftceliuliozė, gauta iš spygliuočių medienos, kurios Kara skaičius iki apdorojimo siūlomą būdu buvo 16,9, buvo apdorota pagal tokią išbalinimo seką: stadija 1, stadija 2, Do, ER, D₁. 1 stadija atitinka apdirbimą kompleksus sudarančiomis medžiagomis, 2 stadija - šarminį apdorojimą peroksidu, Do ir D₁ atitinkamai pirmą ir antrą apdorojimą techniniu chloro dioksidu, ir stadija ER - peroksidu sustiprintą ekstrakcijos stadiją. Chloro dioksido ir vandenilio peroksido įkrova buvo atitinkamai 35 kg/tonai celiuliozės ir 4 kg/tonai celiuliozės. Galutinis baltumo laipsnis ir galutinis klampumas atitinkamai buvo 89% IGO ir 978 dm³/kg. Atidirbęs šarmas, turintis savo sudėtyje 0,35 AOH/tonai celiuliozės po Do stadijos iš perplovimo filtro recirkuliuotas į 1 stadiją. Temperatūra 1 stadijoje buvo keičiama nuo 50⁰ iki 90⁰C. Be to buvo tiriamas sumaišyto atidirbusio šarmo iš 1 ir 2 stadijos valomasis poveikis. Apdorojimo 1 stadijoje trukmė visada buvo 30 min. Eksperimente, kurio metu buvo sumaišomas atidirbęs šarmas iš 1 ir 2 stadijos, po sumaišymo, trukmė buvo padidinta apie 15 min., tokia trukmė yra įprasta neutralizavimo bokšte. Halogenais pakeistų organinių medžiagų kiekis, išreikštų kaip AOH /adsorbuojami organiniai halogenai/ buvo nustatytas pagal SCAN - 9:89. Bandinys parūgštinamas azoto rūgštimi ir organinės sudėtinės dalys periodiškai adsorbuojamos aktyvuota anglimi. Vandenilis kvarco vamzdyje sudeginamas su chloru 1000⁰C temperatūroje. Taip gauta chloro vandenilio rūgštis yra absorbuojama elektrolitinėje suspensijoje ir nustatoma mikrokulonometrinio titravimo būdu.

Kadangi pagal priimtus įstatymus AOH kiekis yra apskaičiuojamas kaip AOH kiekis/tonai celiuliozės masės bandymo duomenys buvo perskaičiuoti padauginant AOH

mg/ltr atidirbusio vandens iš atidirbusio vandens
litru/tonai celiuliozės masės.

Rezultatai pateikiami žemiau duotoje lentelėje.

5

II LENTELĖ

	Temperatūra 1 stadijoje, °C	AOH kiekis		pH recirkuliuojamame vandenyje
		kg/tonai	sumaži- nimo%	
Po D ₀	-	0,35	-	apie 3
Po 1 stadijos	50	0,24	31,4	apie 5-6
Po 1 stadijos	70	0,09	74,3	apie 5-6
Po 1 stadijos	90	0,05	85,7	apie 5-6
Po 1 stadijos + 2 stadijos /90°C/	90	0,03	91,4	apie 10

10 Darant bandymus gamykloje su ta pačia celiuliozės mase
ir naudojant tokią pat išbalinimo seką buvo gauti tokie
rezultatai:

III LENTELĖ

	Temperatūra stadijoje, °C	AOH kiekis	
		kg/tonai	sumažinimo %
Po D ₀	-	0,383	-
Po 1 stadijos	55	0,185	47,0

15

Kaip matyti iš II lentelės duomenų AOH kiekis
atidirbusiame vandenyje sumažėja daugiau negu 50%, kai
temperatūra 1 stadijoje aukštesnė negu 60°C. Kadangi
šis dydis yra mažas, įvertinant, kad jis yra lygus 0,35
20 kg/tonai celiuliozės masės po D₀ stadijos, AOH išpylimo

atžvilgiu gauname beveik visai uždaro ciklo imonę. Tai ypač teisinga tuo atveju, kai atidirbęs vanduo iš 1 ir 2 stadijos yra sumaišomas, kas leidžia AOH kiekį sumažinti 40% palyginus su gautu 1 stadijoje rezultatu, kai temperatūra 90°C. Be to šis būdas yra labai ekonomiškasis, dėl galimybės panaudoti turimus išbalinimo fabrikų įrengimus. Tokiu būdu pH iki išpylimo į priimtuvą gali būti dalinai arba visai nereguliuojamas, nes pH atidirbusiame vandenyje iš 1 ir/arba 2 stadijų yra aukštesnis negu atidirbusiame šarme iš Do stadijos.

Be to aukštesnė temperatūra 1 stadijoje teigiamai veikia lignino kiekį celiuliozės masėje po 2 stadijos. Kraftceliuliozė, kurios Kara skaičius iki išbalinimo buvo, lygus 21,0, po 2 stadijos Kara skaičius pasiekia 12,5, kai temperatūra 1 stadijoje 50°C. Kai temperatūra 1 stadijoje 90°C, Kara skaičius yra lygus 12, kas rodo nemenką delignifikacijos padidėjimą nuo 41 iki 43%.

20 3 pavyzdys

Palyginimo tikslu 2 pavyzdyje panaudota celiuliozės masė buvo išbalinta žinomu būdu. Balinimo seka žinomu ir siūlomam būdu buvo atitinkamai O /C + D/ ER D ER ir C 1 stadija 2 stadija D ER D.Choro dioksido kiekis, paskaičiuoto kaip aktyvus chloras atitinkamai stadijoje /C + D/ buvo 50 ir 100%

Gauti rezultatai pateikti IV lentelėje.

IV LENTELĖ

Paruošiamasis apdorojimas taikant 1 stadiją	Ne	Ne	Taip
% D stadijoje /C + D/	50	100	100
Chloras /kg/tonai/:	14	0	0
ClO ₂ * /kg/tonai/:	33	78	35
Galutinis klampumas /dm ³ /kg/:	882	891	948
Galutinis baltumo laipsnis /% IGO/	90,1	90,1	90,3
Viso AOH /kg/tonai/:	2,3	0,95	0,03

* Visas ClO₂ išbalinimo sekoje /kaip aktyvus chloras/.

5

Kaip matome iš lentelės duomenų siūlomas būdas leidžia gauti celiuliozę, kurios galutinis baltumo laipsnis yra toks pat kaip ir taikant įprastą išbalinimo būdą. Tačiau balinant siūlomu būdu AOH kiekis atidirbusiame vandenyje sudaro tik 3% AOH kiekio, susidariusio balinant įprastu, palankiu aplinkinei gamtai, būdu, kai panaudojamas tik chloro dioksidas. Bendras AOH kiekis buvo gautas lygus 0,03 kg/tonai celiuliozės, kada atidirbęs šarmas iš 1 ir 2 stadijų buvo sumaišomas 90⁰C temperatūroje /žr. III lentelę 2 pavyzdyje/.

10

15

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Halogenais pakeistų organinių junginių, susidariusių atidirbusiame po chemiškai digeruotos, savo sudėtyje
5 turinčios lignoceliuliozė, celiuliozės masės delignifikavimo ir išbalinimo, šarme sumažinimo būdas, kai pirmojoje stadijoje celiuliozės masę apdoroja kompleksus sudarančiomis medžiagomis, esant pH nuo 3,1 iki 9,0, 10^0 - 100^0 C temperatūroje, tuo pačiu pakeičia
10 metalo pėdsakų profilį celiuliozėje, o antrojoje stadijoje celiuliozės masę apdoroja junginiais, turinčiais savo sudėtyje peroksida, esant pH nuo 7,0 iki 13,0, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad siekiant sumažinti halogenais pakeistų organinių
15 junginių kieki atidirbusiame šarme, trečiojoje stadijoje celiuliozės masę balina medžiagomis, turinčiomis savo sudėtyje halogenus, iš šios išbalinimo stadijos atidirbusį šarmą recirkuliuoja į pirmąją arba antrąją stadiją.
20
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad atidirbusį šarmą iš balinimo stadijų, kuriose yra halogenai recirkuliuoja į pirmąją apdorojimo stadiją.
25
3. Būdas pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad balinančios medžiagos, turinčios halogenus, savo sudėtyje turi techninį chloro dioksida.
30
4. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad minėtą apdorojimą vykdo po deguonies stadijos.
35
5. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pirmąją apdorojimo stadiją vykdo esant pH nuo 4,0 iki 8,0.

6. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad po apdorojimo kompleksus sudarančiomis medžiagomis celiuliozės masę perplauna.
- 5 7. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad kompleksus sudarančios medžiagos yra dietilen-triaminpentaacto rūgštis /DTPA/ arba etilen-diamintetraacto rūgštis /EDTA/.
- 10 8. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad junginiai, turintys savo sudėtyje peroksida, yra vandenilio peroksidas arba vandenilio peroksido ir deguonies mišinys.
- 15 9. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad atidirbusį šarmą po pirmosios ir antrosios stadijų sumaišo ir laiko nuo 5 iki 180 min. iki išpylimo į priimtuvą.
- 20 10. Būdas pagal 1 - 9 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pirmąją stadiją vykdo nuo 1 iki 360 min. 40⁰ - 90⁰C temperatūroje ir antrąją stadiją vykdo nuo 5 iki 960 min., 50⁰ - 130⁰C temperatūroje, tuo pačiu apdorojamos celiuliozės masės koncentracija yra nuo 1
25 iki 50 masės %.