

(19)



(10) **LT 3269 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patento numeris: **3269**

(51) Int.Cl.⁵: **D21C 9/16**

(21) Paraiškos numeris: **IP444**

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

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1994 11 25**

(45) Patento paskelbimo data: **1995 05 25**

(60) SU duomenys: **SU 4830158, 1990 06 05**

(31,32,33) Prioritetas: **8902058, 1989 06 06, SE**
9001448, 1990 04 23, SE

(72) Išradėjas:

Per G. Lundgren, SE

Lillemor K. Holtinger, SE

Jiri J. Basta, SE

Marie R. Samuelsson, SE

(73) Patento 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:

Chemiškai delignifikuotos pulpos, turinčios lignoceliuliozės, balinimo būdas

(57) Referatas:

Pateiktas išradimas apima chemiškai delignifikuotą pulpą, turinčią lignoceliuliozės, balinimo būdą, kuriame norint padidinti apdorojimo peroksidiniu agentu stadijos efektyvumą, pulpą prieš peroksidinę stadiją apdoroja kompleksą sudarančiu agentu, taip, kad metalų pėdsakų kiekio pasiskirstymas pulpoje dėl apdorojimo kompleksą sudarančiu agentu pasikeičia, nesant sulfito, pH intervale nuo 3,1 iki 9,0 ir temperatūros intervale nuo 10°C iki 100°C, po ko sekančioje stadijoje apdorojimą peroksidiniu agentu atlieka pH intervale nuo 7 iki 13, ir nurodytą dviejų stadijų apdorojimą atlieka atsitiktinėje daugiastadijinio balinimo proceso, taikomo pulpai, stadijų sekos vietoje.

Siūlomas išradimas liečia pulpų, turinčių lignoceliuliozės, balinimo būdą, tam, kad būtų efektyvesnė apdorojimo peroksidu stadija, prieš peroksidinę stadiją apdoroja pulpą kompleksą sudarančiu agentu neutralioje aplinkoje ir prie padidintų temperatūrų, nesant sulfito, po to sekančioje stadijoje apdoroja junginiu, turinčiu peroksido, šarminėje aplinkoje.

Pulpos, turinčios, lignoceliuliozės, priskiriamos cheminėms pulpoms iš minkštos medienos ir/arba kietos medienos, kurių delignifikaciją atlieka sulfitiniu, sulfatiniu, sodos arba organosolventiniu būdais arba jų modifikacijomis. Prieš balinimą cheminiais reagentais, į kuriuos įeina chloras, pulpa gali būti delignifikuojama deguonies stadijoje.

Cheminių pulpų balinimą atlieka daugiausia balinimo agentais, į kuriuos įeina chloras, tokiais kaip pavyzdžiui, chloras, chloro dioksidas ir hipochloritas; dėl to susidaro balinimo proceso nutekamieji vandenys, sukeliantys koroziją, į kuriuos įeina chloridas, kuriuos sunku regeneruoti, dėl ko išmetamos nuodingos atliekos į supančią aplinką. Dabartiniu metu siekiama maksimaliai galimu laipsniu panaudoti balinimo agentus, turinčius mažą chloro kiekį arba visai jo neturinčius, tam, kad būtų sumažintos atliekos ir galima nutekamųjų vandenų regeneracija. Vienas iš tokio balinančio agento pavyzdžių yra deguonis, kurio panaudojimas paskutiniu metu auga. Naudojant pradinę deguonies - šarminę stadiją daugiastadijiniame balinimo procese, pavyzdžiui sulfatinės pulpos, darosi įmanoma sumažinti balinimo gamybą atliekas daugiau kaip per pusę, nes nutekamieji vandenys, turintys chloro, pasiduoda regeneracijai. Visgi po pradinės balinimo deguonimi stadijos, likęs pulpoje ligninas sudaro apie pusę kiekio, likusio po delignifikacijos virimo procese. Šį ligniną būtina,

išgauti iš pulpos toliau balinant balinimo agentais, į kuriuos įeina chloras.

5 Todėl egzistuoja tendencija įvairių stadijų prieš balinimą (t.y. pirminio apdirbimo stadijų) pagalba mažinti lignino kiekį, kuris turi būti pašalintas balinant agentu, į kurį įeina chloras.

10 Kiti balinančių agentų tipai tinkamesni regeneracijos požiūriu, turi peroksidus, pavyzdžiui neorganinius peroksidus, tokius kaip vandenilio peroksidas ir natrio peroksidas ir organinius peroksidus, tokius kaip acto perrūgštis. Praktiškai vandenilio peroksidas nėra kiek didesniu laipsniu naudojamas pradiniam lignino suma-

15 žinimui ir/arba ryškumo padidinimui daugiastadijinio balinimo proceso pirmoje stadijoje, dėl to, kad reiktų pridėti didelius vandenilio peroksido kiekius.

20 Tuo būdu apdorojant vandenilio peroksidu šarminėje aplinkoje, pasiekus lignino ištirpimo patenkinamą laipsnį, būtina pridėti didelius vandenilio peroksido kiekius, dėl to, kad taip apdorojant yra aukštas vandenilio peroksido skaidymosi laipsnis; dėl to žymiai padidėja cheminių reagentų suvartojimas. Apdorojant

25 vandenilio peroksidu rūgščioje aplinkoje, toks pats lignino tirpimo laipsnis kaip ir apdirbant šarminėje aplinkoje, gali būti pasiektas prie žymiai mažesnio vandenilio peroksido suvartojimo. Vienok, apdorojimas rūgščioje aplinkoje priveda prie žybaus pulpos klampumo sumažėjimo, t.y. vandenilio peroksido skaidymosi pro-

30 duktai prie žemų pH reikšmių atakuoja ne tik ligniną, bet taip pat ir celiuliozę, taip kad sutrumpėja angliavandenio grandinės ilgis, dėl ko pablogėja pulpos atsparumo charakteristikos. Dar daugiau, apdorojimas

35 labai rūgščioje aplinkoje nepatenkinamas, nes tada nusėda jau ištirpęs ligninas, derva pasidaro lipni ir

sunkiai tirpsta, atsiranda rūgščių nutekamųjų vandenų regeneracijos problemos.

5 Pagal Švedijos patentinę paraišką Nr. 420.430 klampumo sumažėjimo apdorojant vandenilio peroksidu rūgščioje aplinkoje galima išvengti, atliekant apdorojimą, esant kompleksą sudarančiam agentui, tokiam kaip, pavyzdžiui DTPA (dietilentriaminpentaacto rūgščiai) esant pH nuo 0,5 iki 3,0. Po šio apdorojimo be tarpinio perplovimo
10 stadijos seka šarminės ekstrakcijos ištirpinto lignino pašalinimui stadija.

Toliau, žinoma, kad metalo pėdsakus pašalina iš celiuliozinių pulpų, naudodami bendru natrio sulfito
15 (SO_2) šarminiame tirpale) ir DTPA veiksmus prieš apdorojimo peroksidu stadiją, žiūr. Gellertedt ir kt., Journal of Wood Chemistry and Technology 2(3), 231-250 (1982). Tuo metu susidaro DTPA kompleksai su atstatytu metalo jonu, šie kompleksai gali būti pašalinami iš
20 pulpos perplaunant, po to efektyviau galima apdoroti vandenilio peroksidu.

Mechaninėms pulpoms įtraukti į balinimo procesą pirminį apdorojimą kompleksą sudarančiais agentais, prieš
25 apdorojimą vandenilio peroksidu šarminėje aplinkoje yra įprasta, žiūr. pvz. Europos patentą Nr. 285.530, JAV patentą Nr.3.251.731 ir TSRS autorinį liudijimą Nr.903.429. Vienok, šiuo atveju tikslas yra tik pulpos balinimas, bet ne jos delignifikacija. Šiuo tikslu
30 vandenilio aktyvumą reguliuoja pridedami silikatų, pavyzdžiui, natrio silikato, taip kad sumažėja koncentracija būtent chromoforinių grupių. Silikato neįmaišymas balinimo kompozicijoje priveda prie to, kad mechaninė pulpa neįgauna geriausio ryškumo, jeigu ir
35 žymiai padidintų vandenilio peroksido kiekį, pavyzdžiui 50%, lyginant su įprastu kiekiu. Cheminėms pulpoms vengia įmaišyti silikatų, nes tai padidina cheminių

reagentų kainą be kokio nors teigiamo efekto, o taip pat daro neįmanomą paprastą nutekamųjų vandenų regeneraciją. Dar daugiau, cheminių pulpų atveju, ryškumo padidėjimą labai veikia pH pasikeitimas, 5 komplekso sudarymo stadijoje, tuo metu, kai apdorojant mechanines pulpas komplekso sudarymo agentais, tas nepastebima.

Delignifikuotai pulpai, turinčiai lignoceliuliozės, 10 pavyzdžiui sulfatinei pulpai iš minkštos medienos, daugiastadijiniame balinimo procese įprasta stadijų seka yra ši: D CH/D EDED (D - deguonies stadija, CH/D - stadija naudojant chlorą/chloro dioksida, E - šarminės ekstrakcijods stadija, D - stadija, naudojant chloro 15 dioksida) Tuo būdu, įvairių stadijų pirminio apdorojimo tikslas yra sumažinti lignino kiekį prieš pirmą stadiją su chloru, kas sumažina chloro poreikavimą ir sumažina POCH (POCH - pilnas organinis chloras) balinimo proceso nutekamuosiuose vandenyse. Kadangi į anksčiau 20 žinomus pirminio apdorojimo būdus įeina arba apdorojimo rūgščioje aplinkoje stadijos, arba priedų, netinkamų regeneracijos požiūriu, naudojimas apdorojant, yra ribota galimybė sukurti uždara sistemą balinimo gamyboje. Kad būtų nugalėtos, kylančios šiame 25 procese techninės problemos, reikia įrengti brangiai kainuojančius įrengimus.

Buvo aptariama galimybė sumažinti POCH, pakeičiant 30 įprastoje balinimo sekoje CH/D stadija D kadangi ši paskutinė charakterizuojama mažesniu nuodingų atliekų kiekiu, lyginant su stadija CH/D, nes eliminuojamas molekulinis chloras. Visgi šioje stadijoje reikia naudoti didelį chloro dioksido kiekį, kad būtų sumažintas lignino kiekis iki reikalaujamo žemo lygio 35 prieš po to sekančias balinimo proceso stadijas. Todėl šio išradimo tikslas yra nurodytos problemos sprendimas, modifikuojant balinimo proceso egzistuojančią

stadijų seką taip, kad būtų gautos įmanomai mažesnės POCH reikšmės, ir tuo pačiu gaunamas tokios pačios arba geresnės kokybės produktas.

- 5 Šis išradimas priskiriamas apdorojimo būdui, kuriame pradinė delignifikacijos be chloro stadija gali būti iš esmės pagerinta be kokių nors papildomų sąnaudų arba kapitalinių idėjų. Ši apdorojimą atlieka per dvi stadijas: į pirmą stadiją įeina metalų pėdsakų turinio
- 10 pakeitimas pulpoje, apdorojant ją neutralioje aplinkoje padidintoje temperatūroje kompleksą sudarančiu agentu; į antrą stadiją įeina apdorojimas peroksidu šarminėje aplinkoje, be to šis dviejų stadijų apdorojimas yra toks balinimo būdas, kuris aplinkai kenkia žymiai
- 15 mažiau, dėl to, kad iš esmės sumažinamas reagentų, turinčių chloro, naudojimas.

- Tuo būdu išradimas yra pulpų, turinčių lignoceliuliozės, apdorojimo būdas pagal išradimo formulę. Pagal
- 20 pateikiamą išradimą šis balinimo būdas liečia būdą, įgalinantį efektyviau atlikti apdorojimą peroksidu, dėl to, kad prieš šią stadiją pulpą apdoroja kompleksą sudarančiu agentu, tuo būdu, apdorojant šiuo kompleksą sudarančiu agentu, keičia pulpoje metalo pėdsakų kiekį,
- 25 ir tai atlieka nesant sulfito, pH intervale nuo 3,1 iki 9,0 ir temperatūros nuo 10⁰C iki 100⁰C. Sekančioje stadijoje apdorojimą peroksido agentu atlieka pH intervale nuo 7 iki 13, be to nurodytą dviejų stadijų apdorojimą atlieka bet kokiam etape taikoma pulpai
- 30 balinimo stadijų seka.

- Būdą pagal pateikiamą išradimą tinkamiausia naudoti tokiam apdorojamos pulpos balinimui, kuriam į balinimo stadijų eigą įeina deguonies stadija. Apdorojimą pagal
- 35 pareiškiamą išradimą galima atlikti arba tuoj po pulpos delignifikacijos, t.y. prieš galimą deguonies stadiją,

arba po deguonies stadijos, pagal balinimo stadijų seką, kur įeina ši stadija.

5 Pagal pateikiamo išradimo būdą pirmą stadiją galima atlikti pH intervale nuo 4 iki 8, ypač gerai prie pH nuo 5 iki 8, tinkamiausia pH intervale nuo 5 iki 7, ypatingai tinka nuo 6 iki 7, o antrą stadiją - tinkamiausia pH intervale nuo 8 iki 12.

10 Į kompleksą sudarančius agentus įeina karboninė rūgštis, polikarboninės rūgštys, polikarboninės rūgštys, į kurias įeina azotas, tinkamiausia dietilentriaminpenta-
15 acto rūgštis (DTPA) arba etilendiamintetraacto rūgštis (EDTA), arba fosfonio rūgštys arba polifosfatai. Tinkamiausias peroksido reagentas yra vandenilio peroksidas arba vandenilio peroksidas + deguonis.

Apdorojimas pagal šį išradimą tinkamiausias, kai perplovimo stadija yra tarp dviejų apdorojimo stadijų,
20 kad prieš peroksidinę stadiją būtų pašalinti iš pulpos (jos suspensijos) kompleksiskai surišti metalai. Be to, po šio dviejų stadijų apdorojimo, pulpą galima galutinai išbalinti, kad būtų gautas reikaujamas ryškumas. Žinomose balinimo stadijų eigose į galutinį
25 balinimą įeina chloro ir chloro dioksido pakrovimas. Tokį pakrovimą galima pilnai arba dalinai eliminuoti iš balinimo proceso, su sąlyga, kad pulpa būtų apdorojama po deguonies stadijos pagal pareiškiamą išradimą, t.y. dviejų stadijų būdu.

30 Esant dviejų stadijų apdorojimui pagal šį išradimą, pirmą stadiją atlieka prie temperatūros nuo 10 iki 100°C, tinkamiau nuo 26 iki 100°C, labiau tinkama nuo 40 iki 90°C per laiką nuo 1 iki 360 min., tinkamiausia nuo
35 5 iki 60 min., o antrą stadiją atlieka prie temperatūros nuo 50 iki 130°C, tinkamiau nuo 50 iki 100°C,

labiausiai tinkama nuo 80 iki 100°C, per laiką nuo 5 iki 960 min., tinkamiausia nuo 60 iki 360 min.

5 Pulpos koncentracija gali sudaryti nuo 1 iki 40%,
tinkamiausia nuo 5 iki 15%. Tinkamiausiuose atlikimo
variantuose, į kuriuos įeina apdorojimas pirmojoje
stadijoje DTPA ir apdorojimas vandenilio peroksidu
antrojoje stadijoje, pirmą stadiją atlieka pakraudami
10 DTPA (100%) nuo 0,1 iki 10 kg/toną pulpos, tinkamiausia
nuo 0,5 iki 2,5 kg/toną, o antrą stadiją - pakraudami
vandenilio peroksido nuo 1 iki 10 kg/toną, tinkamiausia
nuo 5 iki 40 kg/toną. Apdorojimo sąlygas kiekvienai iš
dviejų stadijų parenka taip, kad gautų maksimalų
balinimo efektą kilogramui pakrauto peroksidinio
15 agento.

Pirmoje apdorojimo stadijoje pasiekia pH reikšmių
reikalingą lygį sieros rūgšties pagalba arba liekamo-
sios rūgšties iš reaktoriaus su chloro dioksidu, tuo
20 metu kaip antroje stadijoje pasiekia reikalingą pH lygį
pridedami į pulpą šarmo, arba skysčio, turinčio šarmo,
pavyzdžiui, natrio karbonato, natrio hidrokarbonato,
natrio hidrooksido arba parūgštinto balto skysčio.

25 Būdą pagal pateikiamą išradimą geriausia atlikti
nepridedant silikatų antrojoje apdorojimo stadijoje.

Pagrindinis skirtumas tarp pateikiamo išradimo ir
žinomo technikos lygio, kaip aukščiau parodyta (Gellers-
30 tedt straispnis Journal of Wood Chemistry and Techno-
logy) yra tas, kad nededa sulfito ir tuo būdu išvengia
papildomo cheminių reagentų įvedimo. Tuo būdu galima
supaprastinti proceso technologiją ir papiginti būdą, o
taip pat pasiekti gamybos ekologinių charakteristikų
35 pagerinimo. Kai būde naudoja SO₂, atkrenta galimybė
sukurti labiau uždara sistemą balinimo gamyboje, nes
toks panaudojimas priveda prie sieros kiekio padidėjimo

nutekamuosiuose vandenyse; tuo pat metu, kai nėra SO_2 galima sukurti žymiai uždaresnę sistemą, tuo būdu mažinant problemų, surištų su supančios aplinkos apsauga, kiekį. Tai vyksta dėl to, kad būdas pagal

5 pateikiamą išradimą leidžia atlikti regeneraciją kaip po pirmos stadijos (naudojant kompleksą sudaranti agentą), taip ir po antros stadijos (naudojant vandenilio peroksida), t.y. vėlesnėse daugiastadijinio balinimo proceso stadijose, palyginus su būdu,

10 naudojančiu SO_2 . Dar daugiau, jei uždaresnės sistemos sukūrimui būtina regeneruoti O_2 , tai procesui reikalingi papildomi įrengimai, pašalinantys O_2 iš pulpos tirpalo, kas jį daro sudėtingesniu ir brangesniu. Be to, prie tinkamiausio supančios gamtos atžvilgiu patei-

15 kiamo išradimo įgyvendinimo varianto, t.y. atliekant dviejų stadijų apdorojimą po pradinės deguonies stadijos, chloro dioksido pakrovimą priklausomai nuo reagentų, neturinčių chloro, kiekio procese ir nuo reikalaujamo galutinio ryškumo, galima sumažinti iki

20 tokio lygio, kad įmanoma atlikti regeneraciją po vienos ar kelių galutinės eigos DED stadijų, taip kad balinimo procesui galima sukurti beveik visai uždara sistemą.

Šiame išradimo atlikimo variante, kai apdorojimą

25 atlieka po daugiastadijinio balinimo proceso deguonies stadijos, dviejų stadijų apdorojimas duoda puikų efektą tirpinant ligniną, nes apdorota deguonimi pulpa jautresnė apdorojimui vandenilio peroksidu, sumažinančiam lignino kiekį ir/arba padidinančiam ryškumą. Tuo būdu, šis apdorojimas, naudojamas kartu su kompleksą sudarančiu agentu ir atliktos po deguonies stadijos, duoda tokius gerus rezultatus, kad aplinkos apsaugos požiūriu, galima realizuoti žymiai geresnį apdorojimą uždaresnės sistemos, skirtos daugiastadijinio balinimo

30 proceso atlikimui. Be to buvo bandyta padidinti nechlorinės delignifikacijos efektyvumą, naudojant daugiastadijinio balinimo proceso pradžioje dvi viena

35

po kitos sekančias deguonies stadijas. Vienok, buvo suprasta, kad po pradinio apdorojimo deguonimi sunku panaudoti pakartotiną apdorojimą deguonimi, pašalinti tokiems lignino kiekiams, kad būtų pateisinta aukšta
5 šios stadijos kaina.

Lyginant apdorojimo rezultatus, atliktus pagal Gellerštedto straipsnį su apdorojimo, atlikto pagal pateikiamą išradimą, rezultatais, buvo rasta, kad apdorojimas
10 pagal nurodytą būdą, atitinkanti žinomą technikos lygį, atveda prie pilnesnio visų metalų pėdsakų pašalinimo, tuomet, kaip apdorojimas pagal pateikiamą išradimą, pirmoje stadijoje atliekamas tik su kompleksu sudarančiu agentu, pridedamu neutralioje aplinkoje,
15 atveda prie žymaus metalų, pavyzdžiui, mangano, kurie labiausiai neigiamai veikia vandenilio peroksido skilimą, kiekio sumažėjimą. Tuo būdu, buvo rasta, kad pilnesnis metalų pėdsakų pašalinimas, atliekamas pagal Gellerštedto straipsnį, nėra būtinas efektyviai atlikti
20 stadiją, kurios metu naudojamas vandenilio peroksidas. Priešingai, nustatyti metalai, pavyzdžiui magnis, kartu su kitais faktoriais teigiamai veikia pulpos klampumą, ir dėl to tas faktas, kad šie metalai nėra pašalinami, yra privalomas. Tokiu būdu, žinomi būdai buvo skirti
25 vien tam, kad kiek galima labiau būtų sumažintas metalų kiekis, tuo metu, kaip pagal pateikiamą išradimą, metalų pėdsakų kiekių paskirstymo pasikeitimas, selektyviai pakeičiant jų turinį, turi žymiai teigiamesnę įtaką tolesniam apdorojimui vandenilio peroksidu. Dar
30 daugiau, nagrinėjant pulpos, gautos žinomu būdu, ir pulpos, gautos būdu pagal pateikiamą išradimą, kokybę, buvo rasta, kad supaprastintas būdas, atitinkantis pateikiamą išradimą, ir atliekamas reguliuojant pH duoda, priklausomai nuo vietos ir stadijų eigos,
35 geresnius arba tokius rezultatus pulpos klampumo ir kappo rodiklio (likusio lignino kiekio matas) atžvilgiu, o taip pat vandenilio peroksido sunaudojimo

atžvilgiu. Deguoniu išbalintos pulpos palyginamasis apdorojimas davė ekvivalentiškų rezultatus, tuo metu neišbalintos deguonimi pulpos palyginamasis apdorojimas davė geresnį rezultatą būdo pagal pateiktą išradimą atveju. Balinimo proceso tikslas yra žemas kappo rodiklis, kas reiškia mažą neištirpusio lignino kiekį ir aukštą pulpos ryškumo laipsnį. Be to tikslas yra didelis klampumas, kas reiškia, kad pulpa turi ilgas angliavadenio grandines, suteikiančias produktui didelį atsparumą, o taip pat žemą vandenilio peroksido išeigos lygį, kas duoda žemesnį apdorojimo savikainos lygį.

Išradimas ir jo privalumai toliau iliustruojami sekančiais pavyzdžiais, kurie pateikti tik dėl to, kad pailiustruotų išradimą, o ne apribotų jį.

1 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja įvairių pH reikšmių įtaką 1 stadijoje ir apdorojimui vandenilio peroksidu 2 stadijoje nebalintai deguonimi pulpai būde pagal šį išradimą, ir, palyginimui apdorojimui SO_2 (15 kg tonai pulpos) + DTPA 1 stadijoje. Kappo rodiklį, ryškumą ir klampumą pulpai nustatė standartiniais metodais SCAN, vandenilio peroksido išeigą išmatavo jodometrinio titravimu. Apdorojama pulpa susidėjo iš deguonimi neišbalintos sulfatinės minkštos medienos pulpos, kuri prieš apdorojimą turėjo kappo rodiklį 27,4 ir klampumą $1302 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

Apdorojimo sąlygos buvo šios:

1 stadija: 2 kg/toną DTPA; 90°C ; 60 min.; besikeičiantis pH.

2 stadija: 25 kg/toną vandenilio peroksido (H_2O_2);
90°C; 60 min.; galutinė reikšmė pH=10-11.

5 **I Lentelė**

	pH	Kappo rodiklis	Klampumas	Ryškumas	Sunaudota H_2O_2
	1 stadija	2 stadija	2 stadija	2 stadija (% ISO)	2 stadija (kg/toną)
SO ₂ +DTPA	6,9	16,5	1093	54,0	22,1
DTPA	6,9	16,7	1112	54,2	12,4
SO ₂ +DTPA	7,5	16,9	1057	48,4	25,0
DTPA	7,8	16,4	1112	52,7	22,4
SO ₂ +DTPA	4,8	17,8	1026	49,2	24,3

Kaip seka iš lentelės, apdorojimas dviem stadijom nebalintos deguonimi pulpos pagal pateikiamą išradimą, kai pirmoje stadijoje atlieka apdorojimą tik DTPA, toliau apdorojant vandenilio peroksidu duoda geresnius klampumo ir vandenilio peroksido išeigos rezultatus negu tos pačios pulpos apdorojimas pagal būdą iš ankstesnio technikos lygio, kuriame pirmoje stadijoje taip pat naudoja SO₂. Toliau aišku, kad geriausi rezultatai gauti, kai pH keičiasi nuo šiek tiek rūgštinio (4,8 pagal ankstesnį technikos lygį) iki neutralaus (6,5-7,0).

20 **2 PAVYZDYS**

Šis pavyzdys iliustruoja įvairių pH reikšmių įtaką 1 stadijoje apdorojimo vandenilio peroksidu efektyvumui 2 stadijoje deguoniu išbalintai pulpai būde pagal pateiktą išradimą ir, palyginimui apdorojant be DTPA pridėjimo 1 stadijoje ir apdorojant SO₂ (15 kg/tonai pulpos) + DTPA 1 stadijoje. Kappo rodiklis, klampumas ir pulpos ryškumas buvo nustatyti pagal standartinius

metodus SCAN, vandenilio peroksido išeigą matavo
jodometriniu titravimu. Apdorojama pulpa susidėjo iš
deguonim išbalintos sulfatinės minkštos medienos
pulpos, kuri iki apdorojimo turėjo Kappo rodiklį 19,4
5 ir klampumą 1006 dm³/kg.

Apdorojimo sąlygos buvo šios:

10 1 stadija: 2 kg/toną DTPA; 90°C; 60 min.;
besikeičiantis pH.

2 stadija: 15 kg/toną vandenilio peroksido (H₂O₂);
12 kg NaOH; 90°C; 60min.; pH=10,9-11,7.

15 **II Lentelė**

pH	Kappo rodiklis	Klampumas	Ryškumas	Sunaudota H ₂ O ₂
1 stadija	2 stadija	2 stadija	2 stadija (% ISO)	2 stadija (kg/toną)
2,8	14,2	931	44,6	15,0
4,1	13,8	902	47,6	14,9
5,8	13,4	948	57,5	8,3
6,9	13,5	952	58,0	7,8
6,9	13,4	938	57,7	7,1
7,7	13,4	938	57,7	9,6
8,3	13,7	933	56,1	10,0
8,6	13,7	928	55,5	11,2
6,1	15,3	910	41,7	15,0
(be DTPA)				
6,9	13,4	945	57,5	7,9
(su SO ₂ +DTPA)				

20 Kaip seka iš lentelės, apdorojimas vandenilio peroksidu
be ankstesnio apdorojimo DTPA duoda blogesnius rezul-
tatus, negu apdorojimas pagal pateikiamą išradimą.
Išbalintos deguonimi pulpos atveju apdorojimas vande-

nilio peroksidu, prieš kuri buvo apdorojama $\text{SO}_2 + \text{DTPA}$, duoda panašius rezultatus, kaip ir būdas pagal pateikiamą išradimą. Šiuo atveju pateikiamo išradimo privalumai yra ne gaunamo produkto kokybėje, bet nepavojingume supančiai aplinkai, kainoje ir proceso technologijoje, kaip nurodyta aukščiau.

3 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja įvairių pH reikšmių 1 stadijoje įtaką apdorojimo vandenilio peroksidu efektyvumui 2 stadijoje išbalintai deguoni pulpai būde pagal pateiktą išradimą. Pulpos Kappo rodiklį, klampumą ir ryškumą nustatė standartiniais metodais SCAN; vandenilio peroksido išėigą matavo jodometriniu titravimu. Apdorojama pulpa susidėjo iš deguonim išbalintos sulfatinės minkštos medienos pulpos, kuri iki apdorojimo turėjo Kappo rodiklį 16,9, klampumą 1040 dm^3/kg ir ryškumą 33,4 % ISO.

Apdorojimo sąlygos buvo šios:

1 stadija: 2 kg/toną EDTA; 90°C ; 60 min.; besikeičiantis pH.

2 stadija: 15 kg/toną vandenilio peroksido (H_2O_2); 90°C ; 240 min.; galutinė reikšmė pH=19.

Gauti rezultatai parodyti žemiau sekančioje lentelėje.

III Lentelė

pH	Kappo rodiklis	Klampumas	Ryškusumas	Sunaudota H ₂ O ₂
1 stadija	2 stadija	2 stadija	2 stadija (% ISO)	2 stadija (kg/toną)
10,8	11,3	922	45,1	15,0
9,1	9,80	929	56,4	15,0
7,7	9,00	944	61,9	13,0
6,7	8,76	948	63,3	11,3
6,5	8,57	950	63,6	11,1
6,1	8,26	944	66,1	8,8
5,8	8,53	942	64,0	11,0
4,9	8,52	954	64,0	10,4
3,8	8,97	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

5 Kaip seka iš lentelės, svarbu, kad apdorojimas 2 stadijoje būtų atliekamas prie pH reikšmių, atitinkančių pateiktą išradimą; tuo atveju pasiekiamas maksimalus Kappo rodiklio ir vandenilio peroksido išeigos sumažėjimas, o taip pat maksimalus ryškumo padidėjimas. Selektyvumas, išreikštas kaip klampumas prie konkrečios Kappo rodiklio reikšmės, aukščiau, kai 1 stadijoje naudojamas kompleksą sudarantis agentas. Tai yra teisinga nepriklausomai nuo pH reikšmės, jei tik ji yra intervale, atitinkančiame pateiktą išradimą.

15 4 PAVYZDYS

Šis pavyzdys parodo perplovimo stadijos tarp pirmos ir antros apdorojimo stadijų įtaką.

Išbalintą deguonimi sulfatinę pulpą su klampumu 1068 dm³/kg ir Kappo rodikliu 18,1 apdorojo per dvi stadijas pagal pateikiamą išradimą sekančiomis sąlygomis:

5 1 stadija: DTPA 2 kg/toną; pH=6,9; temperatūra 90°C; laikas 1 valanda.

10 2 stadija: vandenilio peroksidas (H₂O₂) - 15 kg/toną; NaOH - 15 kg/toną; pH = 11-11,9; temperatūra 90°C; laikas 4 valandos.

Gauti rezultatai pateikiami žemiau lentelėje, į kurią palyginimui įtrauktas apdorojimas be pirmos stadijos

15

IV Lentelė

Apdorojimas	Kappo rodiklis	Klampus	Sunaudota H ₂ O ₂
	po 2 stadijos	po 2 stadijos	(kg/toną)
Be 1 stadijos	13	900	15
Be perplovimo	13,3	967	15
Su perplovimu	10,2	1010	10

20 Kaip seka iš lentelės, geriausius rezultatus gauna tuo atveju, kai tarp dviejų apdorojimo stadijų pagal pateikiamą išradimą atlieka perplovimą. Tai, kokia forma egzistuoja metalų pėdsakų kiekiai - laisva arba kompleksiskai surišta - neturi didelės įtakos Kappo rodikliui ir vandenilio išėigai, bet klampus yra didesnis, kai yra kompleksų susidarymas. Jei kompleksiskai surištus metalus pašalina perplaudami prieš apdorojimą vandenilio peroksidu, tai klampus padidėja dar daugiau, ir, be to, sumažėja Kappo rodiklis ir vandenilio peroksido išėiga.

30

5 PAVYZDYS

5 Metalų kiekį toje pačioje pulpoje, kaip ir 2 pavyzdyje (su klampumu $1006 \text{ dm}^3/\text{kg}$ ir Kappo rodikliu 19,4) matavo po apdorojimo pagal pareiškiamo būdo pirmą stadiją; apdorojo DTPA, kiekis buvo 2 kg/toną prie 90°C 60 min. prie dviejų skirtingų pH reikšmių, būtent 4,3 ir 6,2. Gauti rezultatai pateikti žemiau esančioje lentelėje.

10 **V Lentelė**

Metalas (m.d.)	Be apdorojimo	Po apdorojimo prie pH 4,3	Po apdorojimo prie pH 6,2
Fe	20	13	13
Mn	80	19	7,5
Cu	0,6	0,5	0,5
Mg	350	160	300

15 Kaip seka iš lentelės, apdorojant kompleksą sudarančiu agentu, vyksta žymus mangano kiekio sumažėjimas, reikia pažymėti, kad manganas labiausiai kenkia apdorojimo vandenilio peroksidu stadijoje. Be to, magnio kiekis labai nesikeičia prie aukštesnės pH reikšmės, kas gerai veikia toliau sekančią apdorojimo sąlygą. Mangano buvimas teikia neigiamą, o magnio buvimas - teigiamą
20 įtaką sekančiai apdorojimo vandenilio peroksidu stadijai.

6 PAVYZDYS

25 Šis pavyzdys iliustruoja skirtumą tarp lignino mažėjimo, veikiant deguoniui ir vandenilio peroksidui, atitinkamai apdorotą deguonimi pulpą su Kappo rodikliu 19,4 ir klampumu $1006 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

30 Apdorojimo vandenilio peroksidu sąlygos:

1 stadija: 2 kg/toną DTPA (100 %); 90°C; 60 min.

2 stadija: pH apie 11; 90°C; besikeičiantis laikas
ir besikeičiantis vandenilio peroksido
pakrovimas.

5

VI Lentelė

pH	Pakrovimas H ₂ O ₂	Kappo rodiklis	Klampumas	Sunaudota H ₂ O ₂	Laikas
1 stadija	2 stadija (kg/toną)	2 stadija	2 stadija	2 stadija (kg/toną)	2 stadija (valandų)
4,0	15	13,8	910	14,8	1
7,0	15	13,5	952	7,8	1
7,0	15	10,4	940	10,3	4
6,9	25	8,7	932	15,2	4

10 Apdorojimo deguonimi sąlygos laboratorijoje:

1 stadija: kaip nurodyta anksčiau.

2 stadija: pH=11,5-12; 90°C; 60 min.

15

VII Lentelė

Kappo rodiklis	Klampumas	Parcialinis slėgis O ₂
		(MPa)
16,6	946	0,2
16,6	953	0,3
16,5	951	0,5
16,4*	961	0,5

* (pirminis apdorojimas DTPA).

20

Kaip seka iš VI lentelės, esant užduotam vandenilio peroksido pakrovimo lygiui, be chloro gali būti pasiektas delignifikacijos lygis 30-46 %. Esant

didesniam pakrovimui, galima pasiekti didesnio delignifikacijos lygio (55 % prie 25 kg H₂O₂/toną).

5 Iš VII lentelės seka, kad be chloro galima pasiekti delignifikacijos laipsnį 15 %, bet šis lygis negali būti padidintas, naudojant didelius O₂ kiekius, kadangi deguonies parcialinio slėgio padidėjimas nuo 0,2 iki 0,5 MPa neveda prie tolesnio Kappo rodiklio sumažėjimo. Tarpinė apdorojimo DTPA stadija neturi teigiamos įtakos delignifikacijai prie tolesnio apdorojimo deguonimi.

10

7 PAVYZDYS

Šis pavyzdys iliustruoja būdo pagal pateikiamą išradimą 15 privalumus aplinkos apsaugos atžvilgiu, būtent, tą aplinkybę, kad didinant delignifikacijos be chloro laipsnį prieš stadiją, kai naudojamas chloras/chloro dioksidas, galima žymiai sumažinti adsorbuoto organinio halogeno (AOH) kiekį ir chloridų kiekį nutekamuosiuose 20 balinimo pramonės vandenyse, t. y. pagerinti tuos parametrus, kurie didele dalimi veikia galimybę sukurti uždara sistemą balinimo gamyboje. Žemiau pateikiama lentelė iliustruoja palyginimą tarp įprastos stadijų sekos, atitinkančios žinomą technikos lygį, t. y. D 25 CH/D EP₍₄₎ DEP₍₁₎ D ir būdo pagal pateikiamą išradimą, t. y. D stadija. Stadija 2 CH/D EP₍₄₎ D, kur EP₍₄₎ ir EP₍₁₎ reiškia šarminės ekstrakcijos stadijas, sustiprintos 4 kg ir 1 kg atitinkamai, vandenilio peroksido tonai pulpos. Likę sutrumpinimai pateikti 4 psl. Pulpa 30 identiška tai, kuri buvo panaudota 2 pavyzdyje ir turi Kappo rodiklį 19,4 po delignifikacijos ir 10,2 po apdorojimo pagal pateikiamą išradimą.

Sulfitinė pulpa prieš apdorojimą turėjo Kappo rodiklį 8,6 ir ryškumą 57 % ISO.

Minkštos medienos pulpų apdorojimo sąlygos:

5

1 stadija: 2 kg/toną EDTA; 60 min., pH=6.

2 stadija: 90⁰C; 240 min.; pH=11; besikeičiantys vandenilio peroksido (H₂O₂) kiekiai.

10

IX Lentelė

Pakrovimas H ₂ O ₂	Klampumas	Ryškumas
2 stadija (kg/toną)	2 stadija (dm ³ /kg)	2 stadija (% ISO)
15	1006	66,3
20	997	69,2
25	968	71,6

Kietos medienos pulpų apdorojimo sąlygos:

15

1 stadija: 2 kg/toną EDTA; 90⁰C; 60 min.; pH=4,6.

2 stadija: 90⁰C; 240 min.; pH=11; besikeičiantys vandenilio peroksido (H₂O₂) kiekiai.

20

X Lentelė

H ₂ O ₂ pakrovimas	Klampumas	Ryškumas
2 stadija (kg/toną)	2 stadija (dm ³ /kg)	2 stadija (% ISO)
10	1040	73,5
15	1031	77,0
20	1022	79,8
25	1005	80,4

Sulfitinės pulpos apdorojimo sąlygos:

25

1 stadija: 2 kg/toną EDTA; 50⁰C; 45 min.; pH=5,0.

2 stadija: 80°C; 120 min.; pH=10,8; besikeičiantys vandenilio peroksido (H₂O₂) kiekiai.

5 **XI Lentelė**

H ₂ O ₂ pakrovimas	Ryškus
2 stadija (kg/toną)	2 stadija (% ISO)
2	64
5	74
10	81
15	85
22	87

10 Kaip seka iš lentelės, apdorojant pagal pateikiamą išradimą be tolesnio galutinio balinimo galima gauti dalinai išbalintas pulpas, kurių ryškus apytikriai lygus 70, 80 ir 85 % ISO atitinkamai minkštos medienos pulpai, kietos medienos pulpai ir sulfitinei pulpai. Tie rezultatai gaunami balinimo procese, kur nebėra problemos, surištos su AOH atsiradimu ir
15 išmetimu.

20 Dviejų stadijų apdorojimą pagal pateikiamą išradimą pirmos apdorojimo stadijos dėka palankiai pakeičia metalų pėdsakų kiekių pasiskirstymas pulpoje (5 pavyzdys), taip, kad darosi įmanoma sekančioje stadijoje naudoti vandenilio peroksida, didinant delignifikacijos be chloro dalį, ypač jei tarp dviejų apdorojimo stadijų atlieka praplovimą (4 pavyzdys). Lyginant su žinomu technikos lygiu pasiekama: ekologiniai
25 privalumai, technologinio proceso patobulinimas, savi- kainos sumažėjimas, ir, priklausomai nuo vietos daugiastadijinio balinimo proceso eigoje, aukštesnė (1 pavyzdys) arba tokia pati (2 pavyzdys) pulpos kokybė. Toliau, kas liečia pirminį pulpos išbalinimą deguonimi,
30 tai parametrai, chrakterizuojantys nutekamuosius

- vandenį iš ekologinės pusės, gali būti žymiai pagerinti iki tokio lygio, kad darosi įmanoma balinimo gamybos remuose sukurti iš esmės uždara sistemą (7 pavyzdys). Sumažinus reikalavimus ryškumui nuo 90% ISO lygio iki 70-80% ISO, darosi įmanoma pilnai pašalinti AOH susidarymą ir išmetimą (8 pavyzdys). Peroksido vandenilio stadijos palyginimas su kita deguonies stadija (8 pavyzdys) parodo, kad apdorota deguonimi susmulkinta pulpa jautresnė apdorojimui vandenilio peroksidu, negu vėlesniam apdorojimui deguonimi, kaip delignifikacijos, taip ir ryškumo padidėjimo požiūriu.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Chemiškai delignifikuotos pulpos, turinčios ligno-
celiuliozės, balinimo būdas, kuriame didina apdorojimo
5 peroksidiniu agentu aktyvumą, apdorodami pulpą prieš
peroksidinę stadiją kompleksą sudarančiu agentu, b e -
s i s k i r i a n t i s tuo, kad metalų pėdsakų kiekio
pasiskirstymą pulpojekeičia apdorodami kompleksą
sudarančiu agentu, nesant sulfito, pH intervale nuo 3.1
10 iki 9.0 nuo 40⁰C iki 100⁰C temperatūros intervale, o po
to sekančią apdorojimo peroksidiniu agentu stadiją pH
intervale nuo 7 iki 13, ir nurodytą dviejų stadijų
apdorojimą atlieka atsitiktinėje daugiastadijinio
balinimo proceso, taikomo pulpai, stadijų sekos vietoje.
15
2. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i n t i s tuo,
kad i taikomą pulpą balinimo stadijų seką įeina
deguonies stadija.
- 20 3. Būdas pagal 2 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad dviejų stadijų apdorojimą atlieka po deguonies
stadijos.
4. Būdas pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s
25 tuo, kad pirmą apdorojimo stadiją atlieka pH intervale
nuo 4 iki 8.
5. Būdas pagal 4 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad pirmą apdorojimo stadiją atlieka pH intervale
30 nuo 6 iki 7.
6. Būdas pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad tarp nurodytų dviejų stadijų apdorojimo yra
tarpinė perplovimo stadija.
35
7. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad kompleksą sudarančiu agentu yra azotą turinti

polikarboksilinė rūgštis, arba fosfonio rūgštis arba polifosfatas.

- 5 8. Būdas pagal 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad kompleksą sudarančių agentu yra dietilen-
triaminopentaacto rūgštis arba etilendiaminotetraacto
rūgštis.
- 10 9. Būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s
tuo, kad peroksidiniu agentu yra vandenilio peroksidas
arba vandenilio peroksidas + deguonis.
- 15 10. Būdas pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad po dviejų apdorojimo stadijų atlieka
galutinį pulpos balinimą, gaunant reikiamą ryškumą.
- 20 11. Būdas pagal 1-10 punktus b e s i s k i r i a n -
t i s tuo, kad pirmą iš dviejų apdorojimo stadijų
atlieka nuo 40⁰C iki 100⁰C temperatūroje per 1-360 min.
laikotarpį, ir tuo, kad antrą stadiją atlieka nuo 50⁰C
iki 130⁰C temperatūroje per 5-960 min. laikotarpį, o
apdorojamos pulpos koncentracija yra nuo 1 iki 40 masių
%.