

(19)



(10) **LT 3392 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **3392**

(51) Int.Cl.⁵: **D21C 9/153**

(21) Paraiškos numeris: **IP753**

(22) Paraiškos padavimo data: **1993 07 02**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **1995 01 31**

(45) Patent paskelbimo data: **1995 08 25**

(60) SU duomenys: **SU 4894510, 1991 02 06**

(31,32,33) Prioritetas: **261/90, 1990 02 07, AT**

(72) Išradėjas:

Anton Hruscha, AT

Walter Peter, AT

Oskar Hoeglinger, AT

(73) Patent savininkas:

LENZING AKTIENGESELLSCHAFT, Werkstrasse, A-4860 Lenzing, AT

(74) Patentinis patikėtinis:

Nijolė Viktorija Mickevičienė, 11, Panerių g. 79a, 3026 Kaunas, LT

(54) Pavadinimas:

Celluliozės pluošto balinimo būdas nenaudojant chloro

(57) Referatas:

Celluliozinio pluošto balinimo būdas nenaudojant chloro, o aktyviuoju baliklio komponentu naudojant ozoną vykdomas trimis stadijomis. Pirmojoje stadijoje balina deguonimi arba deguonies ir vandenilio peroksido mišiniu, antrojoje padidintame slėgyje balina ozonu ir trečiojoje padidintoje temperatūroje balina vandenilio peroksidu. Po antrosios stadijos likusį nesureagavusį deguonį grąžina ir pilnai sunaudoja reakcijos palaikymui pirmojoje stadijoje. Likusius po reakcijos antrojoje stadijoje nutekamuosius vandenį, kurių pH dažniausiai mažesnis už 3, sunaudoja reaguojančios masės praskiedimui tarp pirmosios ir antrosios stadijų ir (arba) pelenų pašalinimui iš celluliozės po balinimo.

Išradimas priklauso celiuliozinio pluošto perdirbimo technologijos sričiai ir gali būti panaudojamas balinant medienos celiuliozinį pluoštą vietoje chloro naudojant ozoną.

5

Chloras yra nuodingos dujos, todėl naudojant chloro turinčius baliklius nuodingi chloro junginiai užteršia nutekamuosius vandenį ir jų negalima vėl panaudoti. Yra kuriami balinimo būdai nenaudojant chloro, o aktyviais baliklio komponentais panaudojant deguonį (O_2), vandenilio peroksidą (H_2O_2) arba ozoną (O_3) įvairiais santykiais ir įvairiose sąlygose taip, kad būtų pasiektas reikiamas baltumas, o aplinka neužsiterštų nuodingais chloro junginiais.

10

15

Yra žinomas spygliuočių celiuliozės balinimo būdas (US-PS 4216054) balikliais naudojant O_2 , H_2O_2 ir O_3 , tačiau pagal šią technologiją pasiekiamas neaukštas baltumo laipsnis - tik 74,6%.

20

Artimiausias žinomas techninis sprendimas aprašytas CA-PS 1103409. Balinimas vykdomas trimis stadijomis ozonu, o iš trečios stadijos nesureagavusių ozoną turinčių dujų mišinys gražinamas į pirmąją stadiją. Tokiu būdu ozonas sunaudojamas pilniau, tačiau nesureagavusių po pirmos stadijos dujų mišinys pakartotinai nenaudojamas.

25

30

Išradimo tikslas - žinomo technologijos proceso patobulinimas sumažinant reagentų ir energijos sąnaudas bei teršalų išmetimą į aplinką.

35

Žinomame trijų stadijų celiuliozinio pluošto balinimo būde, kuriame balinama aktyviuoju baliklio komponentu naudojant ozoną, pirmojoje (EOP) stadijoje balinant deguonimi (O_2) arba deguonies (O_2) ir vandenilio peroksido (H_2O_2) mišiniu, antrojoje (Z) stadijoje

padidintame slėgyje balinant ozonu (O_3), trečiojoje (P) stadijoje padidintoje temperatūroje balinant vandenilio peroksidu (H_2O_2), išradimo tikslas įgyvendinamas taip, kad po antrosios (Z) stadijos likęs oro deguonis
5 gražinamas ir pilnai sunaudojamas reakcijos palaikymui pirmojoje (EOP) stadijoje, o likusieji po reakcijos antrojoje (Z) stadijoje nutekamieji vandenys, kurių pH dažniausiai mažesnis už 3, sunaudojami reaguojančios masės praskiedimui tarp pirmosios ir antrosios stadijų
10 ir (arba) pelenų pašalinimui iš celiuliozės po balinimo.

Pirmosios EOP stadijos reakcijos temperatūrą, naudojamo natrio šarmo NaOH kiekį ir O_2/H_2O_2 kiekių santykį
15 parenka taip, kad pastoviai vykstant naudojančiai deguonį reakcijai būtų kontroliuojamas deguonies kiekis, esantis po Z stadijos išeinančiame ore. Reakcijos temperatūra palaikoma $70-100^{\circ}C$ (geriausiai $75^{\circ}C$), NaOH koncentracija 2,5-5% nuo absoliučiai sausos
20 balintos celiuliozės masės, O_2 koncentracija O_2/H_2O_2 mišinyje būtų 50-100 masės %, o H_2O_2 koncentracija 0-50 masės %.

Antrojoje Z stadijoje naudojamas O_2/O_3 dujų mišinys,
25 maksimaliai turintis 10% O_3 , o reakcijos temperatūra palaikoma tarp 40 ir $70^{\circ}C$ (geriausiai $50-60^{\circ}C$).

Autorių nustatyta, kad siūlomam balinimo būdai būtina parinkti tokį technologinį režimą, pagal kurį Z
30 stadijoje likęs nsureagavęs deguonis su oru pastoviai būtų gražinamas į EOP stadiją reakcijos palaikymui. Tokio režimo dėka galima užtikrinti išradime aprašytą reagentų recirkuliaciją ir gauti laukiamą teigiamą efektą.

35 Parenkant patentuojamo būdo technologinius parametrus, būtina atkreipti dėmesį į eilę požymių. Pirmojoje EOP

stadijoje gali leistinose ribose mažėti celiuliozės Kapa reikšmė, todėl kartais balinimo būdą galima sutrumpinti tik apsiribojant balinimu ozonu (atliekant Z stadiją). Šioje stadijoje balinimas turi būti nestiprus, nes priešingu atveju bloginama celiuliozės kokybė. Sunaudojamo O_3 kiekis Z stadijoje reguliuojamas keičiant temperatūrą EOP stadijoje taip, kad į šią stadiją iš antrosios galima būtų sugrąžinti visą likusią nesureagavusių dujų kiekį. Norint į reaguojančią terpę paduoti nedidelį ozono kiekį, Z stadijoje reikia parinkti santykinai aukštą temperatūrą taip, kad energijos sąnaudos reaguojančios celiuliozės masės atšaldymui ir pakartotinam pašildymui tarp stadijų liktų nežymios. Reguluojant NaOH kiekį ir reakcijos temperatūrą aktyvacija EOP stadijoje vykdoma taip, kad visą likusią nesureagavusį Z stadijoje ozono kiekį galima būtų sugrąžinti į reakciją.

Pagal išradimą reagentų balansas tarp EOP ir Z stadijų lygus vienetui. Z stadiją galima laikyti žemos koncentracijos balinimo būdu (LC), kai kietoji fazė mažesnė negu 4%, arba vidutinės koncentracijos balinimo būdu (MC), kietajai fazei sudarant 5-20% (geriausiai 7-15%) (pagal A 2494/89). Antrasis variantas ypač tinkamas tuomet, kuomet kietosios fazės koncentracija EOP ir P stadijose yra vidutinė, nes tada pereinant iš EOP į Z stadiją reaguojančios masės nereikia skiesti, o pereinant iš Z į P stadiją nereikia koncentruoti, o kartais tik nežymiai koreguoti koncentraciją.

Įvairūs šio būdo technologiniai parametrai sudaro galimybes numatant EOP stadijai reikalingą deguonies kiekį įvertinti likusį jo kiekį ore po Z stadijos, kuris grąžinamas į reakcijos aplinką. Išradimo pranašumas tame, kad paduodamo NaOH temperatūrą ir O_2/H_2O_2 santykį EOP stadijoje reguliuoja taip, kad vykstant pastoviai reakcijai deguonies sunaudojimas

priklausytų nuo deguonies kiekio, likusio ore po reakcijos Z stadijoje.

5 Nuoseklus balinimo procesas vyksta trimis EOP-Z-P stadijomis.

10 Jis pradedamas į celiuliozinio pluošto, NaOH ir H₂O₂ tirpalų mišinį paduodant iš Z stadijos atidirbusių dujų mišinį. Technologiniai parametrai parenkami taip, kad su celiulioze sureaguotų 50% paduoto deguonies kiekio ir susidarytų galimybė sumažinti šios celiuliozės Kapa rodiklio reikšmę. (Kapa reikšmė arba Kapa skaičius - rodiklis, kuris apibūdina lignino kiekį celiuliozėje, charakterizuojantį jos kietumą arba celiuliozės 15 sugebėjimą balintis. Šis rodiklis priklauso nuo medienos rūšies bei lignino pašalinimo būdo. Kapa reikšmė yra bevardis skaičius ir nustatomas pagal tarptautinį standartą ISO 302-81. (Pulps-determination of Kappa number). Jei Z stadijoje Kapa reikšmė 20 tikrinama ir yra 1,8-2,5, tai ji turi būti sumažinta iki 2,0. Pasiekus tokią Kapa reikšmę galima balinant celiuliozinį pluoštą apsiriboti dviem technologinėmis stadijomis - EOP ir Z. Balinant popieriaus pramonei skiriamą celiuliozę reikia sunaudoti žymiai daugiau 25 ozono negu balinant celiuliozę, skirtą celiulioziniam pluoštui.

Jeigu Z stadijoje technologinis procesas vykdomas LC būdu, tuomet sunaudojama 5-10% deguonies arba ozono. 30 Naudojant nedidelį ozono kiekį susidaro galimybės reakcijos temperatūrą palaikyti tarp 50-60°C, t.y. lyginant su temperatūriniu režimu pirmojoje EOP stadijoje matoma, kad reaguojančios masės temperatūra nekinta ir todėl nereikia papildomų energetinių sąnaudų 35 reakcijos masės šildymui.

Atidirbęs dujų mišinys ir vanduo pastoviai gražinami į reakcijos aplinką. Trečiojoje P stadijoje temperatūra palaikoma tose pačiose ribose, kaip ir antrojoje Z stadijoje, t.y. ji svyruoja tarp 60 ir 70°C, o vandenilio peroksido koncentracija turi būti žemesnė negu įprastinė.

Išradimas iliustruojamas pavyzdžiais.

10 1 pavyzdys

Išrūšiuotą nebalintą buko medienos celiuliozės štapelio pluoštą, kurio Kapa reikšmė 5,2, klampumas 24,5 mP ir baltumas pagal Elrafą 55,6%, balina trijų stadijų režimu pagal išradimo aprašymą (EOP-Z-P).

Pirmoji balinimo stadija - EOP.

Celiuliozės žaliava, kurios koncentracija reakcijos masėje 15%, esant reakcijos temperatūrai 75°C, balinama balikliu, sudarytu iš 3,3% NaOH (skaičiuojant absoliučiai sausai celiuliozei) ir 42% H₂O₂ (skaičiuojant H₂O₂+O₂ mišiniui). Reakcijai reikalingas tirpalas paruošiamas sumaišant 366 litrus 90 g/l koncentracijos NaOH tirpalo su 10,8 litro 50% H₂O₂ tirpalo. Paruoštas tirpalas paduodamas į vidutinio tankumo tirpalams skirtą siurblią. Tuo pat metu siurbliu per fritą iš Z stadijos paduodamas atidirbęs dujų mišinys, kurio 1 t absoliučiai sausos celiuliozės sunaudojama 5,5 m³. Vykstant reakcijai slėgis pakyla iki 7 barų (7.105 Pa). Jeigu dujų mišinyje yra apie 95% deguonies, tuomet 1 tonai celiuliozės bus sunaudojama 7,5 kg deguonies. Reaguojanti masė apdorojama vidutinio tankumo "High-Shear" maišiklyje, į kurią iš antrosios Z stadijos dar papildomai paduoda 5,5 m³ atidirbusio dujų mišinio. Po to ši masė per vamzdinį forreaktorį,

išlaikant ją čia 3 minutes, paduodama per viršų į balinimo bokštą. Reakcijos trukmė 2 val. 45 min.

Reakcijai pasibaigus, celiuliozė iš tirpalo išskiriama panaudojant du būgninius filtrus ir sraigtinį presą. Būgniniuose filtruose celiuliozės praplovimui naudojamas iš sraigtinio preso išseinantys filtratas ($3,3 \text{ m}^3/\text{t}$ celiuliozės) ir kartu prieš srovę papildomai paduodama $3,3 \text{ m}^3$ švaraus vandens.

10

Šioje stadijoje organinių priemaišų kiekis celiuliozėje gali būti sumažintas iki 3 kg/l t celiuliozės. Po šios stadijos celiuliozės baltumas lygus $75,4\%$, klampumas $24,0 \text{ mP}$, Kapa reikšmė $1,89$.

15

Antroji balinimo stadija - Z

Išėjus už sraigtinio preso, celiuliozės masę praskiedžia iki 2% koncentracijos grįžtančiu iš vakuuminio būgninio filtro po Z stadijos vandeniu. Sieros rūgštimi koreguoja tirpalo rūgštingumą iki $\text{pH}=3$. Į žinomos firmos Banart (Wagner-Biro) ozoninio balinimo įrenginį cirkuliaciniu būdu per inžektorių paduodama turinti deguonies 2% koncentracijos celiuliozės suspensija ir per tą patį inžektorių palaipsniui paduodamas O_3 , kurio norma $1,45 \text{ g/kg}$ celiuliozės. O_3 koncentracija dujų mišinyje yra 8% , reakcijos temperatūra 51°C , trukmė 20 min . Po to celiuliozė vėl praplaunama ir prieš paskutinę filtraciją pelenu pašalinimui paduodamas rūgštus filtratas. Po šios stadijos pasiekiamas $78,3\%$ baltumas, klampumas $22,0 \text{ mP}$, Kapa reikšmė $0,97$.

25

30

Trečioji balinimo stadija - P

35

Trečioje balinimo stadijoje į 13% koncentracijos celiuliozės masę papildomai įpilama 4 kg NaOH ir 7 kg

50% H_2O_2 tirpalo vienai tonai celiuliozės. Reakcijos temperatūra $65^{\circ}C$, trukmė 4val. Po to balintos celiuliozės masė plaunama dviejuose vakuuminiuose būgniniuose filtruose, o prieš paduodant į antrąjį
5 filtrą, į pulpą papildomai įpilamas toks rūgštaus filtrato iš 2 stadijos kiekis, kad pelenų kiekis celiuliozėje sumažėtų iki 0,08%.

Pilnai balintos (gatavos) celiuliozės baltumas yra
10 89,7%, klampumas 21,8 mP, Kapa reikšmė 0,76.

2 ir 3 pavyzdžiai

Nepertraukiamas celiuliozės balinimas panaudojant
15 baliklį ozoną atliekamas laboratorinėmis sąlygomis.

Į 2% celiuliozės pulpą per inžektorių paduodamas deguonies ir ozono mišinys, o atidirbusios dujos esant padidintam slėgiui surenkamos į indą, suslegiamos ir
20 periodiškai paduodamos į autoklavą su maišikliu, kuriame atliekama pirmoji balinimo stadija EOP. Trečioji balinimo stadija P atliekama periodiniu būdu. Šių dviejų pavyzdžių technologiniai režimai bei celiuliozės charakteristikos pateikti 1 lentelėje.

25

4 pavyzdys

Iš 1 pavyzdžio po I balinimo stadijos paimta celiuliozė toliau buvo balinta laboratorijoje. Paimtosios masės koncentracija spaudžiant presu padidinama iki 20%, o po
30 to sieros rūgšties tirpalu praskiedžiama iki 11% tuo pat metu koreguojant tirpalo pH iki 2,9. "High-Shear" maišiklyje suspensija homogenizuojama, o po to į reakcijos masę paduodamas suslėgtas deguonies-ozono
35 dujų mišinys. Maišoma 15 s, reakcijos trukmė 180 s, temperatūra $50^{\circ}C$, slėgis 5,1 baro ($5,1 \cdot 10^5$ Pa), santykinio ozono koncentracija 1,50 g ir jo sąnaudos

1,4 g vienam absoliučiai sausos balintos celiuliozės kilogramui. Technologiniai režimai ir celiuliozės charakteristikos pateikti 2 lentelėje.

5 5 ir 6 pavyzdžiai

Bandymų alikimo sąlygos analogiškos kaip ir 2 ir 3 pavyzdžiuose, o duomenys yra 1 lentelėje.

10 7 ir 8 pavyzdžiai

Bandymai atliekami kaip 4 pavyzdyje, o duomenys yra 2 lentelėje.

15 1 lentelė

Celiuliozės balinimo laboratorijoje duomenys

Rodiklis	Pavyzdžiai			
	2	3	5	6
Žaliava - buko celiuliozės pluoštas				
baltumas, %	52,8	58,3	54,2	54,2
klampumas, mP	26,4	23,9	27,0	27,0
Kapa reikšmė	8,05	5,85	6,45	6,45
α -celiuliozės kiekis, %	89,4	89,6	89,2	89,2
I balinimo stadija - EOP				
temperatūra, °C	85	73	97	80
NaOH kiekis kg/t abs. sausos balintos cel.	40	30	43	45
NaOH konc. % nuo "-"	4,0	3,8	4,3	4,5
O ₂ kiekis, kg/t "-"	18	12	19	10
H ₂ O ₂ kiekis, kg/t "-"	6,3	5,0	2 (110%)	10 (110%)
H ₂ O ₂ koncentracija (H ₂ O ₂ +O ₂) mišinyje, %	26	29	9,5	50
reakcijos trukmė, val.	3	3	3	3
suspensijos koncentracija, %	14	14	14	14

1 lentelės tęsinys

Rodiklis	Pavyzdžiai			
	2	3	5	6
Celiuliozės charakteristika po EOP stadijos				
baltumas, %	74,2	75,1	72,1	76,8
klampumas (TAPPI), mP	25,2	22,8	23,9	26,1
Kapa reikšmė	2,2	2,4	2,8	2,3
II balinimo stadija - Z				
temperatūra, °C	50	50	50	50
pH	2,8	2,8	2,8	2,8
O ₃ kiekis, kg/t	1,85	1,3	2,0	1,1
O ₃ koncentracija dujų mišinyje, %	8	8	8	8
suspensijos koncentracija, %	2	2	2	2
Celiuliozės charakteristika po II stadijos				
klampumas, mP	22,8	21,4	22,4	25,3
Kapa reikšmė	0,85	1,1	1,1	1,3
III balinimo stadija - P				
temperatūra, °C	64	66	66	68
NaOH kiekis, %	0,35	0,6	0,6	0,8
H ₂ O ₂ kiekis, %	0,35	0,6	0,6	0,8
reakcijos trukmė, val.	4	4	4	4
suspensijos koncentracija, %	13	13	13	13
Gatavos celiuliozės charakteristika				
baltumas, %	90,1	89,8	90,3	89,4
klampumas, mP	22,2	20,9	21,3	24,8
Kapa reikšmė	0,70	0,70	0,75	0,90
α-celiuliozės kiekis, %	90,8	90,8	90,7	91,1

2 lentelė

Celiuliozės, balintos kombinuotu būdu duomenys

Rodiklis	Pavyzdžiai		
	4	7	8
Celiuliozė (iš 1 pav. po EOP stadijos)			
baltumas, %	75,4	75,4	75,4
klampumas, mP	24,0	24,0	24,0
Kapa reikšmė	1,89	1,89	1,89
II balinimo stadija - Z			
temperatūra, °C	50	50	50
O ₃ norma g/kg abs. sausos balintos cel.			
	1,50	1,50	1,50
O ₃ sąnaudos g/kg -"-	1,40	1,46	1,25
O ₃ slėgis, barai	5,1	5,1	5,1
maišymo trukmė, s	15	15	15
reakcijos trukmė, s	180	180	180
Celiuliozės charakteristika po II stadijos			
baltumas, %	80,4	82,6	79,9
klampumas, mP	21,4	20,8	22,3
Kapa reikšmė	0,82	0,82	0,98
III balinimo stadija - P			
temperatūra, °C	64	64	50
NaOH kiekis, %	0,38	0,33	0,45
H ₂ O ₂ kiekis, %	0,38	0,33	0,45
reakcijos trukmė, val.	4	4	4
suspensijos koncentracija, %			
	64	64	50
Gatavos celiuliozės rodikliai			
baltumas, %	90,0	90,9	90,1
klampumas, mP	20,8	20,0	20,9
Kapa reikšmė	0,72	0,68	0,72

Gatavos celiuliozės kokybės rodiklius, esančius pirmoje ir antroje lentelėse, palyginus su baltumu, kuris pasiekiamas balinant pagal žinomą technologiją (US-PS 5 4216054) ir lygus 74,6% matome, kad, balinant celiuliozę patentuojamu būdu, jos baltumas yra nuo 90,0 iki 91,1 %, t.y. jos baltumas padidėja apie 20%. Reguliuojant technologinio režimo temperatūrą tarp atskirų stadijų, suspensijos koncentraciją sutaupomi 10 papildomi energetiniai resursai, o grąžinant recirkuliacijai į reakcijos aplinką nesureagavusį deguonį, ozoną bei filtratą taupomi chemikalai bei neteršiama aplinka.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Celiuliozinio pluošto balinimo būdas nenaudojant chloro aktyviuoju baliklio komponentu naudojant ozoną, pirmojoje (EOP) stadijoje balinant deguonimi arba deguonies ir vandenilio peroksido mišiniu, antrojoje (%) stadijoje padidintame slėgyje balinant ozonu ir trečiojoje (P) stadijoje padidintoje temperatūroje balinant vandenilio peroksidu b e s i s k i r i a n -
10 t i s tuo, kad po antrosios (Z) stadijos likusį ore deguonį grąžina ir pilnai sunaudoja reakcijos palaikymui pirmojoje (EOP) stadijoje, o likusiuosius po reakcijos antrojoje (Z) stadijoje nutekamuosius vandenį, kurių pH dažniausiai mažesnis už 3, sunaudoja
15 reaguojančios masės praskiedimui tarp pirmosios ir antrosios stadijų ir (arba) pelenų pašalinimui iš celiuliozės po balinimo.

2. Celiuliozinio pluošto balinimo būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pirmosios (EOP) stadijos temperatūrą, naudojamo natrio šarmo kiekį bei vandenilio peroksido ir deguonies kiekių santykį parenka taip, kad pastoviai vykstant naudojančiai deguonį reakcijai būtų kontroliuojamas ir įvertinamas deguonies kiekis, esantis ore, išseinančiame po
25 antrosios (Z) stadijos.

3. Celiuliozinio pluošto balinimo būdas pagal 1 ir 2 punktus b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pirmosios stadijos reakcijos temperatūra yra 70-100⁰C (geriausiai 75⁰C).

4. Celiuliozinio pluošto balinimo būdas pagal 1 - 3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad pirmojoje stadijoje naudojamo natrio šarmo koncentracija yra 2,5-5 %, skaičiuojant nuo absoliučiai sausos celiuliozės masės.

5. Celiuliozinio pluošto balinimo būdas pagal 1-4
punktus b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad deguonies
koncentracija deguonies - vandenilio peroksido mišinyje
5 yra 50-100 %, o vandenilio peroksido koncentracija -
0-50 masės %.

6. Celiuliozinio pluošto balinimo būdas pagal 1-5
punktus b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad antrojoje
10 (Z) stadijoje naudojamas deguonies - ozono dujų mišinys
maksimaliai turi 10 % ozono pagal dujų masę.

7. Celiuliozinio pluošto balinimo būdas pagal 1-6
punktus b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad antrosios
15 (Z) stadijos reakcijos temperatūra yra 40-70°C,
geriausiai 50-60°C.