

(11) Patent numeris: **3393**

(51) Int.Cl.⁵: **D21C 9/00**

(21) Paraiškos numeris: **IP754**

(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 4831464, 1990 10 29**

(31,32,33) Prioritetas: **2494/89, 1989 10 30, AT**
2588/89, 1989 11 10, AT

(72) Išradėjas:
Herbert Sixta, AT
Gerhard Goetzinger, AT
Oskar Hoeglinger, AT
Peter Hendel, AT
Wilfried Rueckl, AT
Walter Peter, AT
Friedrich Kurz, AT
Alfred Schrittwieser, AT
Manfred Schneeweisz, 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:
Celiuliozės balinimo būdas nenaudojant chloro

(57) Referatas:

Celiuliozės balinimo be chloro būdas priklauso celiuliozės perdirbimo technologijos sričiai. Balinimui naudojamas ozonas, kuris paduodamas į pašildytą iki 15-80 °C (geriausiai 40-70 °C) celiuliozės suspensiją, kurios pH 1-8

LT 3393 B

(geriausiai 2-3) sumaišant su dujomis ir intensyviai maišant. Naudojamas ozono dujų mišinio kiekis 20-300 g/m³ (geriausiai 50-150 g/m³). Ozono kiekis, skaičiuojant jį pagal absoliučiai sausą celiuliozę, yra 2 % nuo jos masės (geriausiai 0,05-0,5 %). Šiuo būdu balinant vidutinės koncentracijos celiuliozės suspensijos masę, celiuliozės koncentracija turi būti 3-20 % (geriausiai 7-15 %), ozono turinčios dujos paduodamos suslėgtos iki 1-15 barų (geriausiai 1,1-10 barų), o intensyviai reaguojančios masės sumaišymui ir maišymui naudojamas didelės šlyties jėgos maišiklis.

Išradimas priklauso celiuliozės perdirbimo technologijos sričiai ir gali būti naudojamas balinant lapuočių medienos celiuliozę, skirtą dirbtinių celiuliozinių pluoštų gamybai arba balinant spygliuočių medienos celiuliozę popieriaus gamybai.

Žinomi neteršiantys aplinkos celiuliozės balinimo nenaudojant chloro būdai. Balintą tais būdais celiuliozę galima naudoti popieriaus ar dirbtinio pluošto gamybai. Žinoma eilė patentų, kuriuose kaip aktyvus baliklio komponentas naudojamas ozonas. Jie skiriasi chemikalų koncentracijomis ir reakcijų sąlygomis. Šias žinomas technologijas pagal reakcijų masės konsistenciją (koncentraciją) galima suskirstyti į du būdus:

didelės konsistencijos (HC) būdas

mažos arba žemos konsistencijos (LC) būdas.

Balinant ozonu HC būdu kietosios masės koncentracija turi būti virš 25%. Dažniausiai tai yra 35-40 % koncentracijos reakcijos masė.

Balinimas ozonu paprastai derinamas su balinimu kitais preparatais, todėl naudojant didelę koncentraciją (HC) labai sunku pasiekti tolygų balinimą ir gerus kokybės rodiklius. Be to, reikia papildomų investicijų brangiems vandens pašalinimo įrenginiams. Ozonas su celiulioze reaguoja dviem stadijomis. Reakcija vyksta greitai ir iki galo. Šio būdo trūkumas be išlaidų vandens pašalinimo įrengimams yra tai, kad esant didelei celiuliozės koncentracijai į HC reakcijos zoną ozonas patenka ir pasiskirsto netolygiai, todėl reakcija, kuri vyksta greitai, nebus tolygi ir gali pažeisti celiuliozės struktūrą, ypač tada, kai pradinės Kapa reikšmės yra žemos. Kapa reikšmė (Kapa skaičius) -

tai lignino kiekį (kietumą) charakterizuojantis
 rodiklis. Tuo būdu jis charakterizuoja celiuliozės
 sugebėjimą balintis. Kiekvienai celiuliozės rūšiai šis
 rodiklis nustatomas atskirai. Kapa reikšmė - dimensijos
 5 neturintis rodiklis. Jis nustatomas standartiniu būdu
 pagal ISO 302-81 Pulps-determination of Kapa number.
 Literatūroje aptinkama nuomonė, kad negalima balinti
 ozonu HC būdu tuomet, jei Kapa reikšmės žemesnės negu
 10 [Lindholm C.-A. Effect of pulp consistency and pH in
 10 ozonbleaching (4 dalis); Paperi ja Pun-Paper and Timber,
 2/1989; Lindholm C.-A. Effect of pulp consistency and
 pH in ozonbleaching, (2 dalis); 1987; Int. Oxygen
 Delignification Conference, San Diego, 7-11 06 1987,
 Tezės, psl. 155; Lindholm C.-A. Effect of pulp
 15 consistency and pH in ozonbleaching (3 dalis); Nordic
 Pulp and Paper Research Journal, N 1 (1988)].

Celiuliozės struktūra dar labiau pažeidžiama, jeigu
 prieš balinant ozonu HC būdu balinama ir deguonimi.

20 Žinomas techninis sprendimas, kurio įgyvendinimui
 nereikia naudoti aplinkai kenksmingų junginių su chloru
 - balinimas ozonu LC būdu. Palyginus su balinimu HC
 būdu, šiuo atveju sunaudojamas didesnis ozono kiekis,
 25 reikia daugiau elektros energijos maišymui, techno-
 logija sudėtingesnė, reaguojančių medžiagų kiekiai
 didesni, todėl į aplinką patenka daugiau nešvarumų.

Balinant celiuliozę žema reaguojančios masės
 30 konsistencija (koncentracija) laikoma paprastai
 koncentracija iki 5 ar 6%. Naudojant balinimui ozoną,
 vienok, vyrauja vieninga nuomonė, kad tik esant
 konsistencijai ne didesnei negu 1% (maksimaliai iki 2%)
 galima pasiekti norimų rezultatų.

35 Štai JAV patente Nr. 4 216 054 nurodoma konsistencijos
 (koncentracijos) riba imtinai iki 0,7%. Norint atlikti

procesą prie tokios konsistencijos reikia papildomų kapitalinių idėjų uždaro vandens recirkuliacijos ciklo užtikrinimui. Šiame patente aprašyta LC technologija balinant kraft-celiuliozę. Nustatyta, kad celiuliozės ir ozono reakciją stabdo du barjerai: ozono perėjimas iš dujų į skystą fazę ir jo perėjimas iš skystos fazės į kietą (prie balinamos celiuliozės). Pagal šį patentą sumaišant minimalus sunaudojamas galingumas yra 11 kW/m^3 . Lemiamas yra antrasis perėjimas.

LC būdą apsaugo ir JAV patentas Nr. 4 080 249. Išradimo apibrėžties 5 punkte nurodyta, kad celiuliozės suspensijos sumaišymui dažniausiai sunaudojama ne daugiau kaip 18 kW/t elektros energijos. Dujų, turinčių ozono, burbuliukų dydis turi būti ne didesnis kaip 3 mm. Visuose išradimo pavyzdžiuose nurodytos 1-2% koncentracijos patvirtina, kad patentuojamas LC būdas. Matyt, siekiant išvengti konkurencijos, patente nurodytas koncentracijų diapazonas iki 10% imtinai, tačiau išradimo apibrėžties 6 punkte pirmenybė teikiama koncentracijai, žemesnei negu 3%. Manome, kad esant koncentracijai virš 3% galima gauti tik nepatenkinamus rezultatus.

Artimiausias žinomas techninis sprendimas paskelbtas JAV patente Nr. 4 372 812, kuriame balinant su ozonu nurodoma koncentracija nuo 1 iki 40%. Tačiau išradimo aprašyme pateiktuose pavyzdžiuose (1 lentelė) reakcija vykdoma tik LC diapazone, būtent esant masės koncentracijai 1%. Patente aprašytas daugiastadijinis balinimo būdas, tačiau ozonas vartojamas tik kai kuriose balinimo stadijose, o ne pilnai visoje technologinėje eigoje.

Išradimo tikslas yra su mažesnėmis investicijomis įrengimams, energijai, neteršiant aplinkos pagaminti

5 kokybišką balintą celiuliozę. Išradime keliamas
uždavinys žinomą būdą pritaikyti vidutinių
konsistencijų (koncentracijų) (MC) diapazonui ir
pasiekti geresnius rezultatus lyginant su reakcija LC
diapazone.

10 Tikslas įgyvendinamas tuo būdu, kad žinomame
celiuliozės balinimo būde balinant ozonu lapuočių
medienos celiuliozę dirbtinio pluošto gamybai, kurios
pradinės Kapa reikšmės 15-1, geriausiai 4-1, arba
balinant ozonu spygliuočių medienos celiuliozę
popieriaus gamybai, kurios pradinės Kapa reikšmės iki
30 imtinai, geriausiai iki 10, kuriame į pašildytą iki
15-80°C, geriausiai iki 40-70°C, celiuliozės suspensiją,
15 turinčią pH 1-8, geriausiai 2-3, intensyviai maišant ar
sumaišant paduodamas ozono dujų mišinys, turintis 20-
300 g/m³, geriausiai 50-150 g/m³, ozono skaičiuojant nuo
absoliučiai sausos celiuliozės masės, celiuliozės
suspensijos tankis reakcijos metu yra 3-20 masės %,
20 geriausiai 5-20 masės %, ypač 7-15 masės %, tikslo
užtikrinimui ozono turinčių dujų mišinį į celiuliozės
suspensiją paduoda padidintu, būtent, 1,1-15 barų,
geriausiai 1,1-10 barų slėgiu, o intensyviai sumaišymui
arba maišymui naudoja didelės šlyties jėgos "High-
25 shear" maišiklį.

Reakcijoje naudojamų dujų ir skysčio tūrių santykis yra
nuo 1+0,5 iki 1+8, geriausiai 1+1 - 1+6.

30 Ozono turinčių dujų suspaudimui naudojami atšaldomi
kompresoriai, geriausiai, siurbliai su vandeniniu
šaldymo kontūru.

35 Didelės šlyties jėgos maišikliai yra žinomi ir
naudojami įvairiems tikslams, pavyzdžiui, ruošiant dažų
dispersijas (DE patentas A - 406 430),
polivinilchloridinės dervos miltelius (US patentas A -

3 775 359), tirštas emulsijas (US patentas A - 3 635 834), o taip pat gaunat celiuliozės suspensiją (JP patentas A - 6 309 9389). Šios konstrukcijos įrenginio maišyklė turi iškilias tam tikrais atstumais pritvirtintas menteles, todėl visa masė yra ne trinama, o rūpestingai išmaišoma.

Balinimo operacijos atliekamos nuosekliai, kartojant jas daug kartų, o jei yra būtina, tai balinimas derinamas su šarminė ekstrakcija. Šarminę ekstrakciją galima atlikti naudojant deguonį ir vandenilio peroksida. Šios reakcijos daugkartinį pakartojimą praktiškai atlieka dalį celiuliozės masės iš reaktoriaus pakartotinai gražinant į didelės šlyties jėgos maišiklį.

Gerų rezultatų pasiekama tada, kada prieš balinant ozonu celiuliozės suspensija veikiama deguonimi ir (arba) vandenilio peroksidu, pagal būtinybę galima naudoti šarmą su vandenilio peroksidu arba apdoroti šarmu ar vandenilio peroksidu po balinimo ozonu. Lygiagrečiai galima naudoti vandenilio peroksido ir deguonies mišinį. Po balinimo ozonu dar galima paveikti peroksidu arba ekstrahuoti šarmo tirpalu.

Tikslinga po balinimo ozonu susidariusių nutekamųjų vandenų filtratą dalinai gražinti į celiuliozės suspensiją prieš ją apdorojant ozono turinčiomis dujomis, o reikiamai pH reikšmei pasiekti kartu su nutekamųjų vandenų filtratu paduodamas rūgštis, pavyzdžiui, sieros rūgštis, tirpalas. Kadangi nutekamųjų vandenų filtratas yra rūgštus, todėl jį gražinant į celiuliozės suspensiją galima taupyti rūgštį, o iš kitos pusės, kadangi šis vanduo nepatenka į kanalizaciją, todėl neteršia aplinkos.

Balinant spygliuočių medienos celiuliozę, kurios Kapa reikšmės iki 30 (dažniausiai iki 10) pagal patentuojamą technologiją šis rodiklis tampa žemesnis negu 10 (atitinkamai mažiau 5).

5

Balinant lapuočių medienos celiuliozę, kurios pradinės Kapa reikšmės 15-1 (dažniausiai 4-1) patentuojamu būdu šis rodiklis sumažėja iki 12,0-0,5 (dažniausiai atitinkamai 1,5-0,5). Jei nebalintos celiuliozės baltumas yra 50-80% (dažniausiai 70-80%), tai po balinimo operacijų pagal išradimą šis rodiklis padidėja iki 65-90% (dažniausiai 75-90%).

Atliekant balinimą esant vidutinės konsistencijos celiuliozės suspensijai (MC būdas), palyginus su žemų konsistencijų (LC) būdu, naudojamas mažesnės technologinės talpos, o iš kitos pusės lyginant su HC būdu nereikia brangių vandens pašalinimo įrenginių, todėl siūlomu išradime būdu parenkamos optimalios įrenginių talpos.

Intensyviai maišant arba sumaišant ir kartu slegiant šiuo MC balinimo atveju nelauktai gaunamas teigiamas efektas: vyksta homogeniška, švelni, tačiau vis dėlto efektyvi celiuliozės reakcija su ozonu. Sumaišymui sunaudojamas mažesnis energijos kiekis, o ozono reakcija su celiulioze vyksta homogeniškiau negu balinant LC būdu. Išmatuotas pagal klampumą ir DP pasiskirstymą netgi esant labai žemoms Kapa reikšmėms celiuliozės makromolekulių struktūros pažeidimas aiškiai mažesnis negu HC balinimo atveju ir gali būti bent lyginamas su šiuo rodikliu, gaunamu balinant LC būdu. Lyginamasis ozono sunaudojimas (O_3 kiekis Kapa vienetai) aiškiai mažesnis negu LC atveju. Esamus technologinius įrenginius nesudėtinga rekonstruoti, nes be talpos rūgšties tirpalui, skirtam pH reguliavimui, kurio reikėtų ir LC bei HC balinimo būdams, siūlomu

atveju reikėtų kapitalinių sąnaudų MC siurblio ir MC maišytuvo sumontavimui.

5 Kadangi galima grąžinti į technologinį procesą nutekamuosius vandenį bei pakartotinai panaudoti turinčias ozono atidirbusias reakcijoje dujas, todėl šis būdas neteršia aplinkos.

10 Įvertinus reikalingos sumaišymui energijos ir ozono sąnaudas bei išlaidas technologiniams įrengimams akivaizdus šio būdo rentabilumas ir pranašumas.

15 Tolimesni patentuojamo būdo privalumai išryškėja vietoje vienastadijinio ozonavimo naudojant daugiastadijinį balinimo būdą. Kadangi daugumoje stadijų, kai balinimui nenaudojamas ozonas, o naudojamas kitas reagentas, pavyzdžiui, deguonis, dažniausiai balinimas vyksta MC srityje, todėl celiuliozės koncentracijos tarp atskirų technologinių stadijų nereikia kaip
20 kituose būduose keisti ir šis būdas yra rentabilėsnis.

Tiesa, yra žinomas pagal Austrijos patentą Nr. 380496 celiuliozės balinimo ozonu padidintame slėgyje būdas, kuomet celiuliozės suspensija, kurios masės
25 koncentracija 2,5-4,5% (LC balinimo būdas) intensyviai padidintame (4 barai) slėgyje sumaišoma su ozono turinčiomis dujomis. Po to iš reakcijos masės pašalinamas vandens perteklius celiuliozės koncentraciją padidinant iki 10-30%. Vandens šalinimo
30 metu ir mažiausiai 20 min. po to celiuliozės masė išlaikoma tame pačiame slėgyje ir temperatūroje. Po to vyksta papildoma reakcija, kurią sąlygoja LC būdu balinant glaudus celiuliozės ir ozono turinčių dujų kontaktas.

35 Patentuojamame būde nustatyta, kad, balinant MC būdu, celiuliozę galima sėkmingai betarpiškai apdoroti ozono

turinčiomis dujomis, nes jos paduodamos padidintu slėgiu tuo pačiu metu intensyviai sumaišant ir maišant reakcijos masę. Dėl to nereikia celiuliozės suspensijos praskiesti, o po to šalinti vandens pertekliaus.

5

Patentuojamo išradimo celiuliozės balinimo nenaudojant chloro būdo technologinės schemos pavaizduotos Fig. 1a ir 1b.

10 Pagrindiniai technologiniai įrenginiai:

1 - celiuliozės suspensijos padavimo linija

2 - rūgšties, skirtos pH reguliavimui, padavimas

15

3 - MC siurblys

4 - MC didelės šlyties jėgos maišiklis

20

5 - reaktorius

6 - droselis

7 - dujų ozono mišinio padavimas

25

8 - kompresorius

9 - recirkuliacinė linija

30

10 - balinimo kolona

11 - atidirbusių dujų apdorojimo įrenginys

12 - skiedimui skirtas vanduo

35

13 - filtras plovimui

14 - rūgštaus filtrato linija

15 - filtrato gražinimas

5 16 - degazacijos įrenginys

Po pirmosios balinimo stadijos (pvz. balinimo deguonimi ar deguonies peroksido mišiniu) celiuliozės suspensija per padavimo liniją 1 paduodama balinimui ozonu. Rūgštus nutekamųjų vandenų filtratas, kuris lieka po balinimo ozonu stadijos, per 14 liniją paduodamas į celiuliozės suspensiją juo reguliuojant suspensijos koncentraciją ir pH. Papildomas pH koregavimui reikalingas rūgšties kiekis paduodamas vamzdžiu 2. MC siurbliu 3 celiuliozės suspensija nukreipiama į MC didelės šlyties jėgos maišiklį 4, į kurią taip pat per liniją 7 paduodamos kompresoriuje 8 suslėgtos ozono turinčios dujos. Suspensija ir dujų mišinys kruopščiai ir greitai sumaišomi. Reakcija vyksta padidintame slėgyje reaktoriuje 5, kuris turi vamzdžio formą. Reaktoriaus šone esanti recirkuliacijos linija 9, kurią sudaro vamzdis ir siurblys, skirta daugkartinei recirkuliacijai atlikti, kuri numatyta patentuojamame būde.

25 Dujomis apdorota celiuliozės suspensija patenka į įprastinę balinimo koloną 10. Tai nėra būtina pagal išradimą. Fig. 1a ir 1b šioje technologijos vietoje yra skirtumai, nes celiuliozės suspensija į šią koloną gali būti paduodama iš apačios į viršų (1a) arba iš viršaus į apačią (1b).

35 Paduodant celiuliozės suspensiją iš apačios į viršų (1a) ji per droselį 6 ar ji aplenkdamą į balinimo koloną patenka suslėgta ir čia dar gali vykti papildoma reakcija. Sureagavusios masės išėjimo zonoje slėgis sumažėja, o atidirbusios dujos išleidžiamos per liniją

11. Celiuliozės suspensija prie normalaus slėgio sumaišoma su vandeniu-skiedikliu ir patenka į praplovimo filtrą 13. Čia susidaręs nutekamųjų vandens filtratas gražinamas per liniją 15 į reakcijos pradžią 1.

Paduodant celiuliozės suspensiją iš viršaus žemyn (1b) išeinanti iš reaktoriaus 5 apdorota ozono turinčiomis dujomis celiuliozės suspensija per droselį 6 nukreipiama į degazacijos įrenginį 16, kuriame slėgis sumažinamas iki atmosferinio, o po to paduodama į balinimo koloną 10, kartu įpilant per 12 reikiama skiedimui vandens kiekį.

15 Netekusios dalies ozono atidirbusios dujos išeina per atidirbusių dujų apdorojimo įrenginį 11 (pavyzdžiui, ozono katalitinio arba terminio suskaldymo įrenginį), iš kurio išėjęs deguonis gali būti naudojamas balinimo deguonimi stadijoje. Deguonies perteklius valomas ir
20 gražinamas į ozono generatorių. Jei deguonis nesunaudojamas balinimo deguonimi stadijoje, tai jis valomas ir surenkamas tam skirtose talpose.

25 Nutekamųjų vandens ir atidirbusių dujų recirkuliacijos dėka galima, ypač esant aukštoms temperatūroms, sutaupyti tam tikrą kiekį energijos.

30 Reaktoriuje 5 ir balinimo kolonoje 10 celiuliozės suspensija visais atvejais išlaikoma ne ilgiau kaip 3 valandas, paprastai mažiau negu 1 val., geriausiai netgi mažiau kaip 5 min.

35 Išradimas iliustruojamas įvairiais būdo panaudojimo pavyzdžiais. Technologinio proceso stadijos žymimos taip:

EOP - pirmoji balinimo stadija deguonimi O_2 arba deguonies O_2 ir vandenilio peroksido H_2O_2 mišiniu;

Z - antroji balinimo stadija ozonu O_3 ;

5

PE - trečioji balinimo stadija vandenilio peroksidu H_2O_2 ir šarmu;

P - balinimas peroksidu;

10

EO - balinimas deguonimi su šarmu.

1-4 pavyzdžiai

15 Bandymai atliekami balinant lapuočių medienos celiuliozę, iš kurios gaunamas pluoštas knygų popieriaus gamybai. Balinimas pradedamas pirmojoje EOP stadijoje apdorojant celiuliozę pagal žinomą technologiją deguonies ir vandenilio peroksido mišiniu. Po to ji
20 balinama patentuojamu būdu. Visi technologiniai parametrai, pradinės ir balintos celiuliozės charakteristikos pateiktos 1 lentelėje. 3 ir 4 pavyzdžiuose balintos celiuliozės skirtingus rodiklius reikia aiškinti tuo, kad reakcija vyko skirtingose
25 temperatūrose ir esant skirtingoms pH reikšmėms. Todėl iš to seka išvada, kad pH rodiklis gali charakterizuoti klampumą.

Tolimesni bandymai atliekami balinant sulfitinę
30 spygliuočių medienos celiuliozę, naudojamą popieriaus gamyboje.

Celiuliozės savybės nustatytos šiais metodais:

35 Trūkimo ilgis, m - ONORM 1-1114

Pasipriešinimas lūžimui WRA, mNm/m - DIN 53115

Klumpumas, mP.10 - Zellcheming IV/30/62

Bandyams naudojama žaliava su tokiais rodikliais:

5

Kapa reikšmė (Tappi 2300S-76)	20,4
Klumpumas, mP.10	1500
Baltumas (Elreplo), %	49,7
trūkimo ilgis (24 o SR), m	8900
trūkimo ilgis (41 o SR), m	9200
pasipriešinimas lūžimui (24oSR), mNm/m	1143
pasipriešinimas lūžimui (41oSR), mNm/m	1010
pasipriešinimas išspaudimui (24oSR), kg/cm ²	- 4,4
pasipriešinimas išspaudimui (41oSR), kg/cm ²	- 4,2

1 lentelė

10 Lapuočių celiuliozės balinimo technologiniai režimai ir celiuliozės charakteristikos

Rodikliai	Pavyzdžiai			
	1	2	3	4
Pradinė celiuliozė				
Kapa reikšmė (neplautos)	2,1	2,9		
Kapa reikšmė (plautos)	1,9	1,9	1,9	1,9
baltumas, % (Elrepho)	76	76	76	76
klumpumas, mP	255	255	255	255
nutekamojo vandens CSB				
g/kg abs.sausos cel.	5	5		
Balinimo parametrai				
slėgis, barai	5,2	5,0	5,0	5,0
masės koncentracija, %	10	9,5	10	10,7
temperatūra °C	47	50	50	23
pH	2,3	2,5	5,0	2,5

1 lentelės tęsinys

Rodikliai	Pavyzdžiai			
	1	2	3	4
O ₃ sąnaudos, g/kg	1,82	1,60	1,50	1,60
O ₃ faktinės sąnaudos, g/kg	1,69	1,57	1,13	1,2
O ₃ konc. paduodamose dujose mg/norm.l	76,8	79,7	78	83,2
O ₃ konc.atidirbusiose dujose, mg/norm.l	5,2	1,3	17	21
reakcijos trukmė, s	120	120	120	120
sumaišymo trukmė, s	20	20	120	120
g/V ₁	1/3,2 (5,2 baro)	1/2,6 (5 barų)	1/2,6 (prie 5 barų)	1/2,6 (5 barų)
didelės šlyties jėgos mai- šiklio apsisukimai, aps./min.	1700	3200	3200	3200
Balinta celiuliozė				
Kapa reikšmė	0,9	1,25	1,1	0,60
abs. Kapa paklaida	1,85	1,65	0,9	1,3
O ₃ sąnaudos (abs. Kapa paklaidai)	0,91	0,95	1,25	0,91
baltumas, %	83,5	82,5	82	86,3
absoliuti baltumo paklaida	7,5	6,5	6,0	10,3
klampumas, mP	214	227	218	228
abs. klampumo paklaida	41	28	37	27

5 pavyzdys

5

Balinimas atliktas šia operacijų seka:

EOP-Z₁-PE₁-Z₂-PE₂

10

a) EOP balinimo stadija vykdoma didelės šlyties jėgos maišiklyje šiuo režimu:

NaOH sąnaudos absoliučiai sausai cel., %	2
H ₂ O ₂ sąnaudos abs. sausai cel., %	2

O ₂ slėgis, barai	2
suspensijos koncentracija, %	10
reakcijos trukmė, val.	3
temperatūra, °C	80

Gaunamos celiuliozės rodikliai

Kapa reikšmė	6,6
baltumas, %	75,5
klampumas, mP.10	1498
trūkimo ilgis (24oSR),m	7800
trūkimo ilgis (37oSR),m	8300
pasipriešinimas lūžimui (24oSR), mNm/m	810
pasipriešinimas lūžimui (37oSR), mNm/m	1057
pasipriešinimas išspaudimui (24oSR), kg/cm ²	3,3
pasipriešinimas išspaudimui (37oSR), kg/cm ²	3,5

- 5 Ši balinta celiuliozė toliau balinama pagal Z₁-PE₁-Z₂-PE₂ seką. Atliekami trys skirtingi bandymai, kurių žymėjimas V₁, V₂ ir V₃, t.y. šiame pavyzdyje parodyta, kaip balinimo operacijos atliekamos kartojant jas. 2 lentelėje yra balintos celiuliozės rodikliai ir visų
- 10 stadijų režimai.

2 lentelė

Spygliuočių celiuliozės balinimo režimai ir rodikliai

15

Rodiklis	Bandymai				
	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅
Z ₁ stadija					
Masės koncentracija, %	8,5	8,2	9,0	12	12
Slėgis, barai	5,6	5,6	5,6	6,2	6,2
temperatūra, °C	20	31	44	24	24
pH	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
sumaišymo trukmė, s	15	15	15	15	15
reakcijos trukmė, s	120	120	120	120	120

2 lentelės tęsinys

Rodiklis	Bandymai				
	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅
maišiklio apsisukimų skaičius, aps./min.	3200	3200	1500	1700	1700
O ₃ sąnaudos, kg/t	1,85	1,78	1,94	2,62	2,62
O ₃ faktinės sąnaudos, kg/t	1,80	1,70	1,86	2,37	2,37
V ₁ /V _g (5,6 baro slėgyje)	3,1	2,87	2,61	2,56	2,56
Celiuliozės rodikliai					
Kapa reikšmė	4,9	4,5	4,0	3,7	3,7
O ₃ sąnaudos abs. Kapa paklaidai	0,94	1,20	1,40	1,22	1,22
baltumas, %	73	73,4	73,2	75,7	75,7
klampumas, mP.10	1048	971	976	771	771
PE ₁ stadija					
NaOH naudingos sąnaudos (abs. sausai cel.), %	1,0	1,0	1,0	2,5	2,5
H ₂ O ₂ "-", %	0,7	0,7	0,7	1,5	1,5
masės koncentracija, %	10	10	10	10	10
reakcijos trukmė. val.	2	2	2	3	3
temperatūra, °C	65	65	65	65	65
Celiuliozės rodikliai					
Kapa reikšmė	3,2	3,2	2,7		
baltumas, %	83,5	84,3	85,2		
klampumas, mP.10	1047	981	972		
Z ₂ stadija					
masės koncentracija, %	8	8	8		
slėgis, barai	5,6	5,6	5,6		
temperatūra, °C	21	33	45		
pH	2,5	2,5	2,5		
sumaišymo trukmė, s	15	15	15		
reakcijos trukmė, s	120	120	120		
maišiklio apsisukimų sk., aps./min.	3200	1800	3200		
O ₃ sąnaudos, kg/t	2,7	2,38	2,34		
O ₃ faktinės sąnaudos, kg/t	2,06	1,85	1,91		
V ₁ /V _g (5,6 baro slėgyje)	2,5	2,6	2,5		

2 lentelės tęsinys

Rodiklis	Bandymai				
	V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅
Celiuliozės rodikliai					
Kapa reikšmė	1,24	1,19	1,19		
O ₃ sąnaudos abs. Kapa paklaidai	0,95	1,08	0,79		
baltumas, %	82,3	83,9	83,5		
klampumas, mP.10	679	581	671		
PE ₂ stadija					
NaOH naudingos					
sąnaudos/abs.sausai cel., %	0,7	0,7	0,7		
H ₂ O ₂ -"- , %	0,5	0,5	0,5		
masės koncentracija, %	10	10	10		
temperatūra, °C	65	65	65		
Gatavos celiuliozės rodikliai					
Kapa reikšmė	0,6	0,6	0,6	2,0	1,6
baltumas, %	90,6	90,6	90,0	86,2	87,0
klampumas, mP.10	650	583	577	904	714
trūkimo ilgis (oSR), m	7600	7900	7500	7900	7500
	(20)	(21)	(20)	(23)	(21)
trūkimo ilgis (oSR), m	8000	8200	8000	8200	8100
	(34)	(36)	(35)	(34)	(35)
pasipriešinimas lūžimui	1043(	1080	1060	1020	1030
(oSR) mNm/m	20)	(21)	(20)	(23)	(21)
pasipriešinimas lūžimui	1100	1040	1047	-	-
(oSR) mNm/m	(34)	(36)	(35)		
pasipriešinimas išspaudimui	3,13	3,30	3,27	3,4	3,3
(OP), kg/cm ²	(20)	(21)	(20)	(23)	(21)
pasipriešinimas išspaudimui	3,50	3,37	3,43		
(OP), kg/cm ²	(34)	(36)	(35)		

6 pavyzdys

5 Ta pati kaip 5 pavyzdyje sulfitinė spygliuočių medienos celiuliozė skirta popieriaus gamybai, balinama EOP-Z-PE stadijų seka. Šiuo atveju keliama mažesni reikalavimai baltumui (virš 85%), nes stengiamasi nesumažinti celiuliozės stiprumo rodiklių.

10 EOP stadijos technologiniai parametrai tie patys, kaip 5 pavyzdyje.

15 Z stadija atliekama vieną kartą, o po jos sekanti PE stadija taip pat nekartojama. Visi šio bandymo duomenys pateikti 2 lentelės 5 ir 6 stulpeliuose.

7 pavyzdys

20 Bandymas atliekamas balinant sulfitinę spygliuočių medienos celiuliozę popieriaus pramonei.

Pirmiausia ji buvo balinta įprastiniu būdu panaudojant deguonį. Celiuliozės rodikliai po šios stadijos šie:

Kapa reikšmė	16
Baltumas, %	37,7
Trūkimo ilgis (o SR), m	10500 (17)
Trūkimo ilgis (o SR), m	10700 (21)
Pasipriešinimas lūžimui, mNm/m	1666 (17)
Pasipriešinimas lūžimui, mNm/m	1620 (21)

25 Sekančios balinimo stadijos atliekamos E₁-EO-Z₂-P arba Z₁-EOP-Z₂-P seka. Balinimo ozonu (Z₁ ir Z₂) režimas:

18

masės koncentracija, %	10
slėgis, barai	8 (Z ₁), 7 (Z ₂)
temperatūra, °C	50
pH	2
sumaišymo trukmė, s	2
reakcijos trukmė, s	120
maišiklio apsisukimų sk., aps./min.	3200
ozono koncentracija, g/Nm ³	100
ozono lyg.naudingos sąnaudos, kg/t	4 ACB (Z ₁)
ozono suvartojimas, %	95
V ₁ /V _g	1,69 (Z ₁), 1,96 Z ₂)

Balinimo deguonimi su šarmu (EO) arba deguonies ir peroksido mišiniu su šarmu (EOP) režimas:

masės koncentracija, %	12
temperatūra, °C	90
NaOH sąnaudos, %	0,5-2,5
H ₂ O ₂ sąnaudos, %	0,5-2,0

5

Celiuliozės savybės po šių stadijų yra šios:

Rodiklis	Z ₁ -EO-Z ₂ -P	Z ₁ -EOP-Z ₂ -P
Po Z ₁ stadijos		
Kapa reikšmė	12	12
baltumas, %	41	41
Prieš Z ₂ stadiją		
Kapa reikšmė	7	6

LT 3393 B

	19	
baltumas, %	62	65
Po Z ₂ stadijos		
Kapa reikšmė	4	3,5
baltumas, %	78	80

Balintos celiuliozės (po P stadijos) rodikliai:

baltumas, %	85	87
trūkimo ilgis, m	980 (15)	970 (15)
trūkimo ilgis, m	1090 (23)	1060 (22)
pasipriešinimas		
lūžimui, mNm/m	1816 (15)	1780 (15)
pasipriešinimas		
lūžimui, mNm/m	1580 (23)	1610 (22)

8 pavyzdys (palyginamasis)

5

Bandyamas atliekamas balinant sulfitinę spygliuočių medienos celiuliozę (kaip 7 pavyzdyje) žinomą būdu naudojant aktyviuoju komponentu chlorą pagal Z₁-EO-Z₂-D seką (D - balinimas chloro dioksidu).

10

Balinimo stadijų Z₁, EO ir Z₂ režimai tie patys, kaip 7 pavyzdyje.

Balinimo chloru D stadijos režimas:

masės koncentracija, %	10-12
temperatūra, °C	70
aktyvaus chloro kiekis, %	1

Celiuliozės charakteristikos po atskirų stadijų buvo:

15

Po Z ₁ stadijos	
Kapa reikšmė	12
baltumas, %	41

Iki Z_2 stadijos

Kapa reikšmė 7

baltumas, % 62

Po Z_2 stadijos

Kapa reikšmė 4

baltumas, % 78

Balintos celiuliozės (po visų stadijų) rodikliai:

baltumas, % 89

trūkimo ilgis, m 980 (15)

trūkimo ilgis, m 1100 (24)

pasipriešinimas lūžimui, mNm/m 1820 (15)

pasipriešinimas lūžimui, mNm/m 1520 (22)

- 5 Balinant celiulioze patentuojamu būdu be chloro ir reguliuojant celiuliozės suspensijos koncentraciją vidutinėse ribose (MC būdas) sutaupoma energija, nes nereikia papildomai didinti temperatūros, skiesti ir koncentruoti reaguojančios masės ir t.t., be to, galima dirbti naudojant mažesnio tūrio įrengimus. Pagrindinis
- 10 celiuliozės kokybės rodiklis ir išradimo tikslas - baltumas - naudojant šį būdą yra ne mažesnis kaip 87% (6 pav.), o papildomai balinant ozonu galima pasiekti net 90% baltumą. Palyginus su balinimu panaudojant chlorą (8 pav.) šis rodiklis ne blogesnis, o aplinka
- 15 neužteršiama nuodingais chloro junginiais. Celiuliozės klampumas lieka žemas, o stiprumo ir kietumo rodikliai išlieka nesumažėję lyginant su balinimo būdu panaudojant chloro junginius.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Celiuliozės balinimo būdas nenaudojant chloro balinant ozonu lapuočių medienos celiuliozę dirbtinio pluošto gamybai, kurios pradinės Kapa reikšmės 15-1 (geriausiai 4-1) arba balinant ozonu spygliuočių medienos celiuliozę popieriaus gamybai, kurios pradinės Kapa reikšmės iki 30 imtinai (geriausiai iki 10), kuriame į pašildytą iki 15-80°C (geriausiai iki 40-70°C) celiuliozės suspensiją, turinčią pH 1-8 (geriausiai 2-3), intensyviai maišant paduodamas 20-300 g/m³ (geriausiai 50-150 g/m³) turintis ne daugiau kaip 2 % (geriausiai 0,05-0,5 %) nuo absoliučiai sausos celiuliozės masės ozono dujų mišinys, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad celiuliozės suspensijos koncentraciją reakcijos metu palaiko 3-20 % (geriausiai 5-20 %, ypač 7-15 %), ozono turinčių dujų mišinį į celiuliozės suspensiją paduoda suslėgtą iki 1-15 barų (geriausiai 1,1-10 barų), o intensyviam sumaišymui ir maišymui naudoja didelės šlyties jėgos maišiklius.

2. Celiuliozės balinimo būdas pagal 1 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad reakcijoje naudojamų dujų ir skysčio tūrių santykis yra nuo 1:0,5 iki 1:8 (geriausiai 1:1-1:6).

3. Celiuliozės balinimo būdas pagal 1 ir 2 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad ozono turinčių dujų suslėgimui naudoja šaldančius kompresorius, geriausiai siurblius su vandens šaldymo kontūru.

4. Celiuliozės balinimo būdas pagal 1-3 punktus, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad balinimo operacijas atlieka nuosekliai, kartojant jas daug kartų, be to balinimą galima derinti su šarmine ekstrakcija.

5. Celiuliozės balinimo būdas pagal 1-4 punktus, b e -
s i s k i r i a n t i s tuo, kad jį atlieka po
balinimo deguonimi, deguonies-vandenilio peroksido
mišiniu arba vandenilio peroksido - šarmo mišiniu.

5

6. Celiuliozės balinimo būdas pagal 1-5 punktus b e -
s i s k i r i a n t i s tuo, kad po balinimo ozonu
veikia vandenilio peroksidu arba ekstrahuoja šarmo
tirpalu.

10

7. Celiuliozės balinimo būdas pagal 1-6 punktus, b e -
s i s k i r i a n t i s tuo, kad susidariusį
nutekamųjų vandenų filtratą dalinai grąžina į
celiuliozės suspensiją prieš ją apdorojant ozono
15 turinčiomis dujomis, o reikiamam pH pasiekti kartu su
nutekamųjų vandenų filtratu paduoda rūgštis,
pavyzdžiui, sieros rūgštis, tirpalą.

Fig. 1a

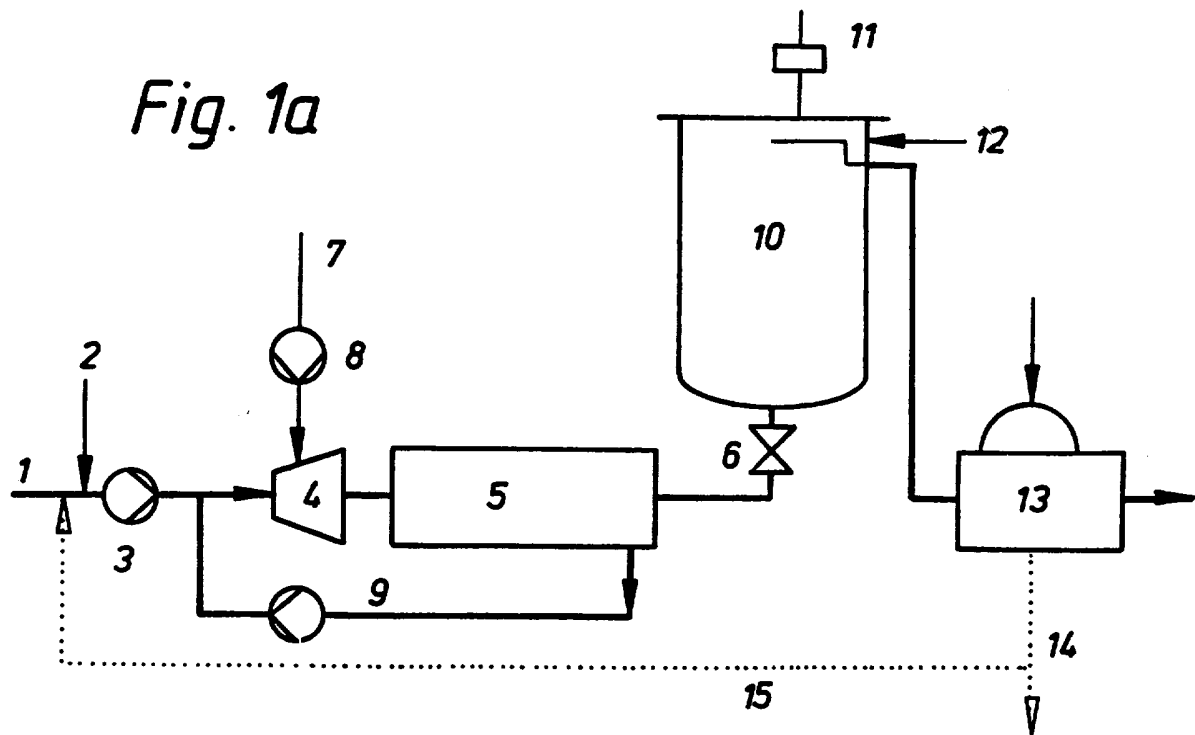


Fig. 1b

