



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ,
ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2008143244/12**, **27.03.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
27.03.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
31.03.2006 FI 20060313

(43) Дата публикации заявки: **10.05.2010** Бюл. № 13

(45) Опубликовано: **10.03.2011** Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 5352332 A**, **04.10.1994**. **WO 97/15713 A1**, **01.05.1997**. **WO 96/06976 A1**, **07.03.1996**. **WO 98/21400 A1**, **22.05.1998**. **WO 95/27100 A1**, **12.10.1995**. **RU 2152467 C1**, **10.07.2000**.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **31.10.2008**

(86) Заявка РСТ:
FI 2007/050167 (27.03.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/113380 (11.10.2007)

Адрес для переписки:
**129090, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", А.В.Мицу**

(72) Автор(ы):

**ВИЛЬППОНЕН Аки (FI),
ТИККА Пану (FI)**

(73) Патентообладатель(и):

**ОЙ ЛЯННЕН ТУТКИМУС-ВЕСТЕРН
РИСЕРЧ ИНК (FI)**

(54) СПОСОБ ОТБЕЛКИ ХИМИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(57) Реферат:

Изобретение относится к отбеливанию химической целлюлозы. Способ включает первую обработку диоксидом хлора (D) начальной отбелки и хелатирование (Q), проводимое в сочетании с ней, образуя вместе обработку DQ. Хелатирование проводится при pH от 2 до 7, при этом за указанной обработкой диоксидом хлора (D) и

хелатированием (Q) следует подщелачивающая обработка (N) целлюлозы, без промежуточный промывки между указанными обработками, для повышения pH целлюлозы от более 7 и до максимум 12 перед следующей стадией, которая является этапом промывки. Обеспечивается эффективность стадии отбелки. 16 з.п. ф-лы, 17 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY,
PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21)(22) Application: **2008143244/12, 27.03.2007**

(24) Effective date for property rights:
27.03.2007

Priority:

(30) Priority:
31.03.2006 FI 20060313

(43) Application published: **10.05.2010 Bull. 13**

(45) Date of publication: **10.03.2011 Bull. 7**

(85) Commencement of national phase: **31.10.2008**

(86) PCT application:
FI 2007/050167 (27.03.2007)

(87) PCT publication:
WO 2007/113380 (11.10.2007)

Mail address:

**129090, Moskva, ul.B.Spaskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
A.V.Mitsu**

(72) Inventor(s):

**VIL'PPONEN Aki (FI),
TIKKA Panu (FI)**

(73) Proprietor(s):

**OJ LJaNNEN TUTKIMUS-VESTERN RISERCh
INK (FI)**

(54) METHOD TO BLEACH CHEMICAL CELLULOSE

(57) Abstract:

FIELD: textile, paper.

SUBSTANCE: method includes the first treatment with chlorine dioxide (D) of initial bleaching and chelation (Q), carried out in combination with it, forming together DQ treatment. Chelation is carried out at pH from 2 to 7, at the same time specified treatment with chlorine dioxide

(D) and chelation (Q) is followed by alkalising treatment (N) of cellulose, without intermediate washing between specified treatments, to increase pH of cellulose from more than 7 and to maximum 12 prior to the next stage, which is the washing stage.

EFFECT: invention provides for efficiency of bleaching stage.

17 cl, 17 dwg

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к отбеливанию химической целлюлозы. Более конкретно, изобретение относится к начальной отбелке сульфатной целлюлозы, к последовательностям стадий отбелки и к относящимся к ним циклам фильтрата.

Указанная начальная отбелка включает хелатирование целлюлозы на стадии диоксида хлора начальной отбелки и последующее добавление щелочи до этапа промывки, следующего за указанной стадией.

Предпосылки создания изобретения

Отбелка сульфатной целлюлозы подразделяется на начальную и окончательную отбелку. На начальной отбелке удаляется большая часть лигнина, присутствующего в целлюлозе. При окончательной отбелке удаляется остаточный лигнин, все еще имеющийся в целлюлозе, а вызывающие потемнение целлюлозы красящие группы - хромофоры, превращаются в форму, не поглощающую свет.

Традиционно начальная отбелка состоит из двух стадий: стадии кислотной делигнификации, как стадия диоксида хлора D0, за которой идет этап промывки, и стадии щелочной экстракции E, которую часто усиливают кислородом и пероксидом (EOP) или одним из них (EO или EP). Между стадиями D0 и E целлюлозу промывают. На указанной первой стадии кислотной делигнификации удаляется основная часть металлов, присутствующих в целлюлозе, а также гексенуроновых кислот, которые съедают отбеливающие химикаты. Реакции диоксида хлора на стадии D0 являются быстрыми. Хотя дозировка активного агента на стадии D0 часто относительно высока, основная часть введенных химикатов расходуется за несколько секунд. Однако время пребывания на стадии D0 обычно составляет около 30 минут, чтобы гарантировать, что прореагируют все химикаты и чтобы получить как можно более низкое число Каппа после стадий D0 EOP.

Реакции диоксида хлора разрушают структуры лигнина. Часть лигнина удаляется на этапе промывки стадии D0, но существенная часть прореагировавшего лигнина будет преобразована в растворимую форму только на следующей щелочной стадии. Таким образом, фильтрат, полученный на стадии E, содержит заметное количество растворенного органического материала, а также хлора, связывающегося с лигнином на стадии D0.

Когда цикл стоков процесса отбелки является замкнутым, количество отводимых стоков стараются уменьшить, используя фильтраты в других процессах целлюлозного завода, в том числе для промывки небеленой целлюлозы. В связи с этим фильтраты, растворенный древесный материал и химикаты, присутствующие в фильтрате, проводятся на процесс извлечения химикатов. Фильтраты, полученные на стадии D0, содержат основную часть хлоридов, которые вредны для процесса извлечения. Поэтому были попытки в первую очередь извлечь и вернуть в процесс фильтраты, полученные с щелочной стадии отбелки. Однако и фильтраты с щелочной стадии, идущей после стадии D0, также содержат соединения хлора.

Если применяется пероксид, до стадии пероксида удаляют переходные металлы, такие как Mn, Fe и Cu, или снижают их содержание. Предпочтительный профиль металлов на стадии пероксида уменьшает распад отбеливающих ионов перекиси -ООН на кислородные радикалы. Таким образом, на пероксидной стадии можно достичь большего повышения степени белизны при меньшем расходе пероксида. Также, при данной обработке лучше сохраняется вязкость целлюлозы.

Достаточно кислая обработка удаляет металлы, но оптимально хелатирование проводится так, чтобы как можно эффективнее было удаление переходных металлов,

тогда как щелочноземельные металлы Mg и Ca, защищающие целлюлозу и уменьшающие разложение пероксида, должны оставаться в целлюлозе. Оптимальное значение pH при хелатировании составляет от 4 до 7. При более высоком pH удаление всех металлов будет ухудшаться, а при более низком pH будут также удалены защищающие щелочноземельные металлы.

Предшествующий уровень техники

При необходимости хелатирование обычно проводится на отдельной стадии. В патентных заявках WO 96/06976, WO 95/27100 и WO 98/21400 хелатирование представлено как проводимое в сочетании со стадией диоксида хлора, без промежуточной промывки.

В заявке WO 96/06976 описывается, что хелатирование проводится либо до добавления диоксида хлора, либо после него. Упоминается, что диапазон pH на стадии хелатирования составляет от 1,5 до 8, предпочтительно от 2 до 4. Согласно описанию заявки WO 95/27100, хелатирование проводится до, во время или после стадии диоксида хлора. Нужно стараться провести хелатирование в оптимальном диапазоне pH от 3 до 7, предпочтительно от 4 до 6.

В документе WO 98/21400 pH целлюлозы перед хелатированием повышают до значения >8,5. Щелочными условиями стремятся инактивировать остаточный диоксид хлора и осадить кальций на волокна. Однако использование диоксида хлора на стадии D0, с которой комбинируется хелатирование, ограничено количеством максимум 15 кг активного хлора на тонну абсолютно сухой целлюлозы, чтобы сохранить количество хлоридов малым и уменьшить недостатки, возникающие в результате извлечения фильтратов. «Абсолютно сухая» означает целлюлозу, высушенную при 105°C.

Сущность изобретения

Целью изобретения является стадия начальной отбелки нового типа. Согласно изобретению, хелатирование (Q) целлюлозы проводится в сочетании с первой стадией диоксида хлора (D) начальной отбелки, и после реакционной стадии в целлюлозу добавляется щелочь, чтобы нейтрализовать или подщелочить целлюлозу, что далее обозначается как стадия N. Между первой стадией D, с которой комбинируется хелатирование, и стадией N начальной отбелки целлюлозу не промывают. В этом контексте, последовательность этапов начальной отбелки согласно изобретению выражается как DQN.

Хелатирующий агент добавляют до или главным образом после обработки диоксидом хлора или между двумя обработками диоксидом хлора. В этом контексте, выражение DQ используется для стадии диоксида хлора, вместе с которой упомянутым выше образом проводится хелатирование, независимо от последовательности добавления агентов. Стадия хелатирования (Q) не отделена от стадии D0 промежуточным этапом промывки. Значение pH при хелатировании составляет от 2 до 7. Щелочь добавляют в целлюлозу после хелатирования и обработки диоксидом хлора на той же стадии, чтобы повысить pH целлюлозы от более 7 и максимум до 12 перед следующей стадией (промывкой), чтобы растворить органические вещества. Обработка согласно изобретению повышает эффективность последующих стадий отбелки, снижает расход отбеливающих химикатов, особенно на начальной отбелке, за исключением щелочи, и значительно повышает использование фильтратов, образованных на щелочной стадии, идущей за стадией DQN, в промывателях.

Когда диоксид хлора реагирует, компоненты целлюлозы, связывающие металлы, такие как группы гексенуриновых кислот, распадаются, облегчая таким образом

удаление металлов. Повышение pH после хелатирования не вредит удалению металлов на этапе промывки, идущем за указанной стадией, так как образующийся в результате хелат-металл комплекс является достаточно стабильным. Повышение pH до нейтрального или щелочного после хелатирования увеличивает количество растворенного органического материала, позволяя, таким образом, свободным ионам металла связываться с растворенными веществами, а не с волокнами.

Целью настоящего изобретения является улучшение удаления прореагировавших органических веществ на первой стадии диоксида хлора и уменьшение количества соединения хлора, переходящих на следующую стадию отбелки. Одновременно уменьшение содержания переходных металлов, имеющихся в целлюлозе, или по существу их удаление обеспечивается хелатированием целлюлозы в оптимальных условиях, что позволяет, таким образом, хелатировать максимально возможное количество переходных металлов (Mn, Fe и Cu), тогда как существенная часть щелочноземельных металлов (Mg, Ca) останется в целлюлозе. Таким образом, эффективность следующих стадий отбелки повысится, и будет повышено извлечение и применение фильтратов, получаемых на них, на других процессах варки целлюлозы, таких как промывка небеленой целлюлозы, и на других стадиях отбелки.

Благодаря способу согласно изобретению, на стадии D0 начальной отбелки может быть удалено большее количество растворенного материала и органических соединений хлора, чем на этапе промывки, идущем после кислотной стадии диоксида хлора, при этом одновременно сохраняется эффективное удаление переходных металлов. Хелатирование проводится в более выгодных условиях, чем в способе, описанном в WO 98/21400, и верхний предел количества диоксида хлора не ограничивается.

Подробное описание изобретения

Обработка DQN, к которой относится изобретение, проводится как первая обработка диоксидом хлора при отбелке. Хелатирующий агент добавляется до или главным образом после обработки диоксидом хлора или между двумя стадиями диоксида хлора. Обработка DQN может проводиться при обычной для стадии D0 консистенции (т.е. при консистенции от 1 до 40%). Температура обработки предпочтительно составляет от 50 до 100°C, более предпочтительно от 60 до 95°C, причем обработка становится более эффективной, когда температура повышается. Если добавление проводится после обработки диоксидом хлора, хелатирование может быть осуществлено, например, в трубе, соединяющей с промывателем, или в отдельном реакторе. Равным образом, добавление щелочи, которое должно проводиться в конце стадии DQN, может быть реализовано, например, в трубе, соединяющей с промывателем, или в отдельном реакторе.

В способе согласно изобретению, обработка диоксидом хлора на начальной отбелке может проводиться в условиях традиционной стадии D0. В способе согласно изобретению, время пребывания на стадии диоксида хлора стадии DQN составляет от 10 с до 120 мин, предпочтительно от 1 до 30 мин, наиболее предпочтительно от 1 до 15 мин; дозировка активного хлора (кг/т вс.ц.) составляет от 2 до 2,5 раз от числа Каппа или составляет от 10 до 60 кг активного хлора на тонну воздушно-сухой целлюлозы (что обозначается ниже как кг акт. Cl/т вс.ц.), предпочтительно от 15 до 60 кг акт. Cl/т вс.ц., наиболее предпочтительно от 20 до 50 кг акт. Cl/т вс.ц.; конечный pH составляет от 1 до 5, предпочтительно от 2 до 3,5, и консистенция составляет от 1 до 40%, предпочтительно от 3 до 12%. «Воздушно-сухая целлюлоза» в настоящем контексте означает целлюлозу, имеющую содержание сухих веществ 90%.

Температура предпочтительно находится в интервале от 50 до 100°C, в частности от 60 до 95°C. Этапы нейтрализации или подщелачивания проводятся после добавления диоксида хлора, и хелатирование снижает число Каппа и улучшает эффективность следующих стадий отбелки, снижая, таким образом, расход химикатов на отбелку. На первой стадии диоксида хлора отбелки при желании можно уменьшить дозировку химикатов. Если требуемая дозировка химикатов меньше, введенный диоксид хлора расходуется очень быстро, и уменьшается время пребывания, необходимое для обработки диоксидом хлора. Сниженная потребность в диоксиде хлора приводит к уменьшению необходимости подгонять pH на стадии Q, а также к уменьшению расхода щелочи на подщелачивание, следующее за обработкой DQ. На указанном этапе обработки D стадии DQN целлюлозу можно обрабатывать, в добавление к диоксиду хлора, также озоном, перуксусной кислотой или терпеном или их комбинацией.

Металлы, присутствующие в целлюлозе, находятся в растворенной ионной форме в достаточно кислых условиях, но выпадают в осадок, когда pH повышается. В качестве хелатирующего агента подходят, например, EDTA (этилендиаминтетрауксусная кислота) или ее соль или DTPA (диэтилентриаминпентауксусная кислота) или ее соль. Подходящая дозировка составляет от 0,1 до 3 кг/т вс.ц., в частности от 0,1 до 1 кг/т вс.ц. Хелатирование проводится в диапазоне pH предпочтительно от 2 до 7, в частности от 4 до 7, в результате чего могут быть хелатированы переходные металлы (например, Fe, Mn, Cu), но основная часть щелочноземельных металлов Mg и Ca останется в целлюлозе. Время пребывания на обработке хелатирующими агентами составляет от 10 с до 60 мин, предпочтительно от 1 до 10 мин.

Хелатирующий агент может добавляться до добавления диоксида хлора или, если диоксид хлора добавляют на нескольких стадиях, также между добавлениями ClO_2 , в частности, перед последним добавлением диоксида хлора. В этих случаях щелочь добавляют сразу после активной стадии диоксида хлора перед этапом промывки.

После стадии диоксида хлора и хелатирования в целлюлозу перед этапом промывки добавляют щелочь, чтобы нейтрализовать или подщелочить целлюлозу перед промывкой. В отличие от традиционной щелочной обработки, отделенной промывкой или вытеснением, подщелачивание согласно изобретению, проводимое до промывки, не ставит своей целью быть эффективной щелочной стадией, такой как вторая стадия EOP начальной отбелки, но достаточно также мягкой обработки. После добавления щелочи (N) на стадии DQN pH превышает 7. Указанный pH после добавления щелочи предпочтительно составляет не более 12, в частности в одном варианте осуществления, не более 10. Вообще, хорошие результаты получаются при значениях pH от 8 до 11. В одном варианте осуществления, указанный pH превышает 10, но не выше 12. Если pH больше 10, содержание органических соединений хлора (АОХ), образованных при обработке диоксидом хлора, начинает уменьшаться из-за их разложения, что приводит к уменьшению токсичности стоков, выводимых со стадии. Подходящая дозировка щелочи предпочтительно составляет от 1 до 20 кг щелочи в виде NaOH на тонну воздушно-сухой целлюлозы (кг NaOH/т вс.ц.), предпочтительно от 1 до 15 кг NaOH/т вс.ц. Эффективное время составляет от 5 с до 60 мин, предпочтительно от 40 сек до 15 мин, температура от 50°C до 100°C, предпочтительно от 60 до 95°C, и консистенция согласуется с предшествующей обработкой. Повышение pH и температуры или увеличение времени пребывания приведет к дальнейшему снижению числа Каппа, но соответственно возрастет и расход щелочи. В результате щелочной обработки, органический материал,

прореагировавший во время обработки диоксидом хлора, и связанный с ним хлорид растворяется из целлюлозы и удаляется на этапе промывки, следующем за стадией DQN. Таким образом, содержание растворенных веществ на следующей стадии отбелки, предпочтительно стадии EOP, будет уменьшаться, и ее эффективность
5 возрастет. Удаление металлов из целлюлозы не ухудшится, хотя pH целлюлозы повышается выше, чем оптимальное значение pH после добавления хелатирующего агента до промывки.

В качестве щелочи на стадии DQN можно использовать, в частности, гидроксид
10 натрия, или окисленный или неокисленный белый щелок, или любую их комбинацию. В частности, возможно использование белого щелока, так как на щелочной обработке стадии DQN не используется никаких окислителей.

Со стадии DQN процесса согласно изобретению получают фильтрат, содержащий
15 более высокую часть хлоридов и растворенных органических веществ, чем раньше, а также основную часть переходных металлов. Значение pH фильтрата предпочтительно выше 7 и не превышает 12, более предпочтительно составляет от 8 до 11. В одном варианте осуществления, указанный pH выше 7, но ниже 10. В другом варианте осуществления, pH фильтрата выше 10, но не превышает 12. Таким образом,
20 щелочной промывной фильтрат, полученный со стадии DQN, перед проведением его на утилизацию стоков, может быть также направлен в отдельную емкость для разложения органических соединений хлора. Фильтрат, удаляемый со следующего промывателя, предпочтительно с промывателя стадии EOP, содержит меньшее
25 количество хлоридов и растворенных органических веществ, чем фильтрат, получающийся на стадии EOP, идущей позже традиционной стадии D0. Более чистый фильтрат, содержащий меньшее количество хлоридов, лучше подходит для промывки или разбавления небеленой целлюлозы или для разных стадий отбелки.

Промыватель, соответствующий предшествующему уровню техники,
30 установленный после первой стадии D (D0) начальной отбелки, работает в кислых условиях. Фильтрат со стадии DQN является нейтральным или щелочным, что позволяет по-новому упорядочить фильтрационные циклы.

При применении белого щелока или окисленного белого щелока для
35 подщелачивания целлюлозы на стадии DQN, можно по-новому устанавливать соотношение Na/S на химическом цикле, и можно удалить посторонние вещества, присутствующие в белом щелоке, такие как Al, Cl, K и Si. Уменьшение расхода гидроксида натрия на стадии EOP снижает влияние натриевого баланса на установку, если фильтраты проводятся на извлечение через промывку небеленой целлюлозы.

40 Соединения, вызывающие осаждение, такие как CaC_2O_4 , CaCO_3 , BaSO_4 , а также соединения магния, будут осаждаться на волокна, когда pH повышается. Таким образом, уменьшается потребность в добавлении магния на стадии EOP. Осаждение карбоната кальция можно контролировать, ограничивая pH щелочной обработки, следующей за хелатированием, до значений ниже 10.

45 При применении начальной отбелки согласно изобретению, волокна целлюлозы, поступающие на начальную отбелку, получают химически, в частности сульфатной варкой. Целлюлоза поступает на начальную отбелку из промывателя небеленой целлюлозы, установленного после стадии варки или кислородной стадии.

50 После стадии DQN и последующей промывки целлюлозы может использоваться любая подходящая последовательность стадий отбелки, чтобы получить искомое значение конечной степени белизны целлюлозы.

Стадия DQN может также быть приспособлена к горячей обработке для удаления

гексенурановых кислот. Предпочтительной последовательностью стадий отбелки является последовательность, содержащая в качестве трех первых стадий A DQN EOP. Изобретение позволяет также получить полное отбеливание при малом расходе химикатов, используя короткую последовательность стадий отбелки, например, DQN PO. При применении стадии DQN согласно изобретению, другими предпочтительными последовательностями стадий отбелки являются, например, DQN EOP D1, DQN EOP D1 D2, DQN EOP D1 P, A DQN D1 P, DQN DP, DQN EOP P, DQN EOP Z P или DQN EOP P_x, где P_x означает кислотно-пероксидную стадию. Пробелы между стадиями указывают на этап промывки между ними.

Стадия EOP без повышения давления может также проводиться без кислорода, так что в настоящей заявке выражение EOP относится также к стадии EP без давления.

Описание фигур

Прилагаемые фиг.1-9 показывают несколько предпочтительных последовательностей стадий отбелки или их частей, а также их фильтратные циклы, при использовании последовательности DQN начальной отбелки согласно изобретению.

Фиг.1A-2B показывают несколько предпочтительных схем подключения промывочной воды для отбелки DQN EOP.

Фиг.3 показывает предпочтительную схему подключения промывочной воды для отбелки, начинающейся с последовательности DQN EOP D1.

Фиг.4 показывает предпочтительную схему подключения промывочной воды для отбелки DQN EOP D1 D2.

Фиг.5 и 6 показывают несколько предпочтительных схем подключения промывочной воды для отбелки DQN EOP D1 P.

Фиг.7A и 7B показывают несколько предпочтительных схем подключения промывочной воды для отбелки A DQN D1 P.

Фиг.8A и 8B показывают несколько предпочтительных схем подключения промывочной воды для отбелки DQN DP.

Фиг.9A-9C показывают несколько предпочтительных схем подключения промывочной воды для отбелки DQN EOP P.

На фигурах каждый прямоугольник, снабженный обозначением, отображающим соответствующую стадию отбелки, относится к промывателю, расположенному после указанной стадии. Стрелки, направленные к каждому промывателю, указывают на промывочную жидкость, входящую в промыватель, причем левая стрелка указывает на первую промывочную жидкость, а правая стрелка указывает на следующую промывочную жидкость. Стрелка, выходящая из промывателя, указывает на промывной фильтрат, отводимый с промывателя, причем фильтрат может быть единственной фракцией или может быть разделен на разные фракции, например, в данных примерах на две фракции. Первая промывочная жидкость из промывочных жидкостей, использующихся в промывателях, вытесняет жидкость, присутствующую в целлюлозе, при ее входе в промыватель, и эта жидкость проходит в емкость для фильтрата, а первая промывочная жидкость останется в целлюлозе. Эта первая промывочная жидкость вытесняется второй промывочной жидкостью, причем большая часть первой промывочной жидкости также поступит в емкость для фильтрата указанного промывателя. Вся или часть второй промывочной жидкости останется в целлюлозе, выходящей из промывателя. Когда промыватель является прессом, термин "первая промывочная жидкость" относится к реальной промывочной жидкости, а термин "вторая промывочная жидкость" относится к разбавлению за

промывателем. Также, когда используется другой тип промывателей, например фильтр или двухступенчатый промыватель, часть второй промывочной жидкости может использоваться для разбавления после промывателя.

На всех показанных фигурах фильтрат, выходящий из промывателя, может быть разделен на разные фракции в соответствии с их свойствами (например, в соответствии с количеством растворенного материала), и эти фракции проводятся в емкость для фильтрата, где они могут храниться отдельно и использоваться по отдельности. В этом случае концентрация фильтрата (например, количество растворенных веществ), отводимого с левой стороны емкости для фильтрата, показанной на фигурах под промывателем, выше, чем концентрация фильтрата, отводимого с правой стороны емкости для фильтрата, или стрелка, выходящая с левой стороны, указывает на жидкость, вытесненную из целлюлозы первой промывочной жидкостью, а стрелка, идущая с правой стороны, указывает на жидкость, вытесненную второй промывочной жидкостью. Промывочные фильтраты могут также храниться в емкости для фильтрата смешанными друг с другом, в этом случае выходящие потоки фильтрата имеют близкие свойства. В показанных предпочтительных вариантах реализации, целлюлоза промывается с использованием двух промывочных жидкостей. В показанных предпочтительных вариантах реализации, фильтрат, отбираемый из емкости для фильтрата, используется как промывочная жидкость в одном или двух промывателях, или он удаляется с процесса. Возможно также разделить количество промывочной воды и использовать фильтрат любым другим образом, подходящим для цели.

За исключением фиг.1-3, на всех фигурах показана полная последовательность используемых стадий отбелки. На приведенных фигурах стрелки, показывающие на промывочную жидкость, входящую в промыватель, но не выходящую из емкости для фильтрата, указывают на жидкость, поступающую извне отбелки. Это может быть, например, конденсат, деминерализованная вода или неочищенная вода сушилки. Варианты осуществления, показанные на фиг.1-3, могут описывать полную последовательность стадий отбелки, или промывочная жидкость, входящая в промыватель последней стадии, может также быть фильтратом из промывателя более поздней стадии отбелки, если в конце представленной последовательности стадий отбелки дополнительно были добавлены одна или более стадий отбелки.

Фиг.1А, 1В и 1С показывают несколько предпочтительных способов организации подключения промывочной воды для отбелки DQN EOP. На фиг.1А в качестве обеих промывочных жидкостей в промывателе EOP используется жидкость, поступающая извне отбелки. Первая фракция фильтрата, вытесненная из целлюлозы первой промывочной жидкостью в промывателе EOP, используется в качестве второй промывочной воды в промывателе DQN. Фракция, вытесненная второй промывочной жидкостью промывателя EOP, используется в качестве первой промывочной воды в промывателе небеленой целлюлозы. Вторая промывочная вода в промывателе небеленой целлюлозы и первая промывочная вода промывателя DQN являются жидкостями извне отбелки. Все промывные фильтраты из промывателя DQN проходят на очистку стоков. Можно также поменять местами первую и вторую промывочную воду, входящую в промыватель DQN (фиг.1В). В цикле согласно фиг.1С, фильтрат, выходящий с отбелки, используется в качестве последней промывочной жидкости в промывателе (промывателе небеленой целлюлозы), предшествующем отбелке, или для разбавления, но фильтраты с отбелки не проходят на процесс извлечения.

Фиг.2А и 2В показывают предпочтительный способ организации подключения

промывочной воды для отбелки DQN EOP, в котором количество стоков снижено еще больше. Первая фракция промывного фильтрата со стадии EOP направляется на промывку небеленой целлюлозы, а вторая фракция промывного фильтрата используется в качестве второй промывочной жидкости в промывателе DQN. Вторая фракция промывного фильтрата со стадии DQN используется как последний промывной фильтрат в промывателе, предшествующем отбелке, или для разбавления и остается в целлюлозе. Первая промывочная жидкость промывателя DQN является жидкостью, поступающей извне отбелки, а первый промывной фильтрат, вытесненный ею, поступает на очистку стоков. Вторым промывным фильтратом со стадии EOP также мог бы использоваться в качестве первой промывочной воды в промывателе DQN, при этом вторая промывочная вода промывателя DQN была бы жидкостью извне отбелки. В варианте осуществления согласно фиг.2B, вся промывочная вода стадии DQN является промывным фильтратом, выходящим со стадии EOP, а первая промывочная вода промывателя небеленой целлюлозы является жидкостью извне отбелки.

Фиг.3 показывает предпочтительный способ организации подключения промывочной воды для отбелки DQN EOP D1. За стадией D1 может, кроме того, следовать стадия отбелки, причем промывочная вода промывателя D1 или часть ее может поступать с любой из следующих стадий отбелки. Часть фильтрата (первая фракция) со стадии EOP используется как первая промывочная вода для небеленой целлюлозы. Часть фильтрата (первая фракция) со стадии D1 используется как последняя промывочная вода в промывателе, предшествующем отбелке, или для разбавления, и он останется в целлюлозе, что снизит потребность в подкислении на стадии DQN, позволяя, таким образом, использовать остаточный диоксид хлора стадии D1. Промывной фильтрат, удаленный из целлюлозы в промывателе DQN, поступает на очистку стоков. Здесь первой промывочной жидкостью промывателя DQN является вторая фракция промывного фильтрата с промывателя EOP, а вторая промывочная жидкость является жидкостью извне отбелки. В другом варианте осуществления, циклы фильтрационной воды такие, как показано на фиг.3, но промывочные воды, входящие в промыватель DQN, расположены в обратном порядке, т.е. в качестве первой промывочной воды промывателя DQN применяется жидкость извне отбелки, а в качестве второй промывочной воды используется второй промывной фильтрат с промывателя EOP.

Фиг.4 показывает предпочтительный способ организации цикла фильтратов для отбелки DQN EOP D1 D2. Промывочная вода и фильтраты располагаются, как в варианте осуществления согласно фиг.3, но первая и вторая промывочная вода промывателя D1 являются первым и вторым промывным фильтратом с промывателя D2. Первая и вторая промывочная вода промывателя DQN могут также располагаться в обратном порядке, как описано в связи согласно фиг.3.

Фиг.5 показывает предпочтительный способ организации цикла фильтратов для отбелки DQN EOP D1 P. Фильтрационные воды с промывателя небеленой целлюлозы, а также с промывателями стадий DQN, EOP и D1 упорядочены, как в варианте осуществления согласно фиг.3, как и промывочная вода промывателя EOP и промывателя небеленой целлюлозы. Первая промывочная вода промывателя D1 является жидкостью извне отбелки, но его вторая промывочная вода является второй фракцией промывного фильтрата с промывателя P. Первая фракция промывного фильтрата с промывателя P используется как вторая промывочная вода для промывателя DQN. В другом варианте осуществления, промывочные воды

промывателя DQN расположены в обратном порядке, т.е. его первая промывочная вода поступает с промывателя Р (первая фракция промывного фильтрата), а его вторая промывочная вода поступает с промывателя EOP (вторая фракция промывного фильтрата).

Фиг.6 показывает другой предпочтительный порядок организации схемы подсоединения фильтратов и промывочной воды для отбелки DQN EOP D1 Р. Потоки промывочной воды и фильтрата распределены, как показано на фиг.3, но в качестве первой промывочной воды промывателя EOP используется первая фракция промывного фильтрата с промывателя Р, а в качестве второй промывочной воды промывателя D1 используется вторая фракция промывного фильтрата с промывателя Р. В другом предпочтительном варианте реализации, промывочные воды промывателя DQN расположены в порядке, обратном показанному на фиг.6, т.е. его первая промывочная вода поступает с промывателя EOP (вторая фракция промывного фильтрата), а его вторая промывочная вода поступает с промывателя Р (первая фракция промывного фильтрата).

Фиг.7А и 7В показывают несколько предпочтительных способов организации цикла фильтратов для отбелки А DQN D1 Р, включающей отдельную стадию А. В варианте осуществления согласно фиг.7А, вся фильтратационная вода с промывателя стадии А проходит на очистку стоков, а в качестве второй промывочной воды стадии А используется первая фракция промывного фильтрата с промывателя DQN. В отличие от варианта осуществления согласно фиг.7А, в варианте осуществления согласно фиг.7В, вторая промывочная вода с промывателя стадии А заменяется на жидкость извне отбелки, а первая фракция фильтрата с промывателя DQN поступает на очистку стоков. Вариант осуществления согласно фиг.7В можно также изменить так, чтобы поменять местами первую и вторую промывочную воду стадии А, т.е. первая промывочная вода стадии А будет жидкостью извне отбелки. Вариант осуществления согласно фиг.7В также можно было бы модифицировать так, чтобы вместо жидкости извне отбелки в качестве второй промывочной воды в промывателе стадии А использовать вторую фракцию промывного фильтрата с промывателя DQN, причем вторая фракция фильтрата с промывателя стадии А используется в качестве второй промывочной воды в промывателе небеленой целлюлозы. Еще одна модификация варианта осуществления согласно фиг.7В состоит в проведении всего промывного фильтрата, выходящего с промывателя DQN, на очистку стоков. Таким образом, вторая фракция промывного фильтрата с промывателя D1 используется как вторая промывочная вода в промывателе стадии А, а в качестве первой промывочной воды в промывателе А используется жидкость извне отбелки.

Фиг.8А и 8В показывают несколько предпочтительных способов организации подключения фильтратов и промывочной воды для отбелки DQN DP. При использовании последовательности DQN DP количество образующихся стоков особенно мало по сравнению с отбелкой по предшествующему уровню техники. Первая фракция промывного фильтрата с промывателя стадии DP используется как первая (на фигуре не показано) или как вторая промывочная вода для промывателя DQN, а вторая фракция промывного фильтрата с промывателя DP используется как первая промывочная вода для небеленой целлюлозы. В качестве других промывочных вод применяется жидкость извне отбелки. Промывной фильтрат с промывателя DQN поступает на очистку стоков. Вариант осуществления согласно фиг.8А можно также модифицировать так, чтобы вторая фракция промывного фильтрата с промывателя DQN использовалась как вторая промывочная вода в

промывателе небеленой целлюлозы вместо жидкости извне отбелки. Благодаря такому варианту осуществления можно получить меньшее количество стоков. В конфигурации согласно фиг.8В, фильтраты с отбелки не используются для промывки небеленой целлюлозы.

5 Фиг.9А-9С показывают несколько предпочтительных способов организации схемы подключения промывочной воды для отбелки DQN EOP P, в которых количество полученных стоков мало. Вариант осуществления согласно фиг.9А может быть модифицирован так, чтобы поменять местами первую и вторую промывочную воду в 10 промывателе DQN. В варианте осуществления согласно фиг.9В, промывной фильтрат с промывателей как стадии P, так и EOP используется в качестве промывочной воды в промывателе, предшествующем каждой стадии. Первая фракция промывного фильтрата с промывателя DQN поступает на очистку стоков, а второй промывной фильтрат используется как вторая промывочная вода в промывателе небеленой 15 целлюлозы. В конфигурации согласно фиг.9С и промывочная вода с промывателя небеленой целлюлозы, поступающая с промывателей стадий отбелки, и первая промывочная вода промывателя EOP являются жидкостями извне отбелки. В цикле промывочной воды и фильтратов согласно фиг.9В и 9С, количество образующихся 20 стоков с отбелки по-прежнему пониженное. Фильтрат со стадии DQN можно было бы целиком провести на очистку стоков, и вместо указанного фильтрата в промывателе небеленой целлюлозы можно было использовать жидкость извне отбелки.

Пример 1

В лабораторных экспериментах сульфатную целлюлозу из мягкой древесины, 25 имеющую число Каппа 25,0, степень белизны 30% по ISO и вязкость 1280 мл/г (SCAN), подвергали начальной отбелке DQN согласно изобретению, с последующей стадией EOP (DQN EOP), и как образец для сравнения (эталон) - начальной отбелке D0 EOP. Обе последовательности осуществляли при температуре 65°C, используя две 30 разных дозировки ClO₂ (число Каппа 1 и 2). Температура стадии EOP составляла 85°C, время пребывания на всех обработках было 60 мин. Длительность реакции ClO₂ была установлена в 30 мин. Конечный pH стадии D составлял от 2 до 3. При следующей за этим обработке DQN pH целлюлозы устанавливали на 5 добавлением щелочи и в 35 целлюлозу добавляли хелатирующий агент (время реакции 5 мин), после чего проводили добавление щелочи (N), вследствие чего pH смеси повышалось до 8 и 11. Продолжительность реакции щелочи была 5 мин. При хелатировании и при добавлении щелочи температура составляла около 50°C. Таблица 1 показывает дозировки используемых химикатов, расход щелочи на стадии DQN и свойства 40 целлюлозы, определенные после обработок D0 или DQN, а также после всей начальной отбелки.

Обработка DQN снижала число Каппа после стадии EOP примерно на одну единицу и улучшала степень белизны целлюлозы (по ISO) после стадии EOP на 4,5-93 единиц по сравнению с эталонной последовательностью D0 EOP при числе Каппа 2. Влияние 45 обработки DQN на вязкость целлюлозы было несущественным по сравнению с падением числа Каппа.

Расход щелочи на стадии N составлял около 30% от дозировки активного хлора на обработке диоксидом хлора, если pH поднимали до 8 при обработке N, и около 40% от дозировки активного хлора, если pH повышали до 11. Конечный pH на обработке 50 диоксидом хлора составлял от 2 до 2,5. Обработка DQN снижает расход щелочи на стадии EOP по сравнению со стадией EOP позднее обработки D0. Полный расход щелочи при последовательности DQN EOP был на 1-10 кг/абс.с.т выше, чем при

эталонной последовательности D0 EOP.

Остаточный пероксид (в таблице не указан) на стадии EOP (DQN, число Каппа 2, pH после добавления щелочи 10,7) составлял 4 кг H_2O_2 /абс.с.т, когда дозировка пероксида была 6 кг H_2O_2 /т вс.ц., т.е. хелатирование было эффективным, хотя pH повышалось до щелочного после добавления ДТРА. Обработка согласно изобретению позволяет получить улучшенную степень белизны целлюлозы и снизить число Каппа на стадии EOP.

		Таблица 1					
		Число Каппа 1			Число Каппа 2		
		kf1, эталон	kf1, DQN 8	kf1, DQN 11	kf1, эталон	kf1, DQN 8	kf1, DQN 11
ClO_2	кг акт. Cl/т вс.ц.	25	25	25	50	50	50
ДРТА	кг/т вс.ц.	-	1	1	-	1	1
	pH в конце добавления	-	7,9	10,8	-	7,8	10,7
Добавление щелочи							
Щелочь, содержащая NaOH	кг/т вс.ц.	-	8,6	13,2	-	14,5	19,8
Число Каппа после стадии		-	15	14,1	-	9,3	8,4
EOP, O_2							
NaOH	кг/т вс.ц.	25	17	15	25	17	15
H_2O_2	кг/т вс.ц.	6	6	6	6	6	6
число Каппа		7,5	6,9	6,4	4,2	3,3	3,1
Вязкость	мл/г	1182	1168	1160	1150	1143	1147
Степень белизны	% по ISO	51,2	52,5	56,6	58,8	63,3	68,1
конечный pH		11,48	11,74	10,83	11,84	11,96	11,23
Полный расход NaOH	кг/т вс.ц.	25	25,6	28,2	25	31,5	34,8

При использовании числа Каппа 2 беленую целлюлозу (эталонная целлюлоза и целлюлоза по изобретению) подвергали, кроме того, окончательной отбелке, используя последовательность DnD. На первой стадии D (D1) окончательной отбелки дозировка ClO_2 составляла 15 кг акт. Cl/т вс.ц., а на второй стадии D (D2) окончательной отбелки использовалось 5 кг акт. Cl/т вс.ц. Фиг.10 показывает степень белизны этих трех образцов на стадиях D1 и D2 в соответствии с полным расходом активного хлора. Для целлюлозы, обработанной согласно изобретению, указанный расход был примерно на 5 кг/т вс.ц. ниже, чем у эталонной целлюлозы с той же степенью белизны, а полная степень белизны (>88% по ISO) была получена только с целлюлозой, прошедшей через стадию DQN.

Пример 2

Сульфатную целлюлозу, полученную из эвкалипта, делигнифицировали кислородом, и было получено число Каппа 11,6. Эту целлюлозу подвергали обработке DQN согласно изобретению, с последующей стадией EOP (DQN EOP), а в качестве эталона использовали отбелку DN EOP и D0 EOP.

Дозировка активного хлора на стадии D составляла 20 кг/т вс.ц., температура 90°C, время пребывания 90 мин и конечный pH 3,7. Конечный pH щелочной обработки был 10,8, длительность обработки составляла от 5 до 10 мин, температура 60°C и консистенция 3%. Хелатирование проводилось при pH 6, в качестве хелатирующего агента использовался ДТРА в дозировке 1 кг/т вс.ц. Условия отбелки и измеренные свойства целлюлозы указаны в таблице 2.

Таблица 2

	Эталон	DON	DQN
Стадия D			
ClO ₂ , кг акт. Cl/т вс.ц.	20	20	20
ДТРА, кг/т вс.ц.			1
NaOH, кг/т вс.ц.	0	8,0	8,0
Конечный pH	3,7	10,8	10,8
Каппа	5,0	4,9	4,7
Стадия EOP			
NaOH, кг/т	12	7	7
H ₂ O ₂ , кг/т	6	6	6
Остаточный H ₂ O ₂ , кг/т	0	0,2	2,0
Каппа	4,0	4,0	3,9
Степень белизны, % по ISO	85,2	85,7	87,7

15 Стадия D эффективно удалила лигнин. Число Каппа на следующей стадии EOP снизилось всего примерно на одну единицу, из чего можно заключить, что целлюлоза все еще содержала большое количество групп гексенурановых кислот, которые не были удалены при щелочной обработке.

20 Хелатированная целлюлоза имела самый низкий расход пероксида, что свидетельствует от эффективности удаления металлов на стадии DQN, хотя после хелатирования pH целлюлозы повышался до щелочного перед промывкой.

Формула изобретения

25 1. Способ отбелки химической целлюлозы, включающий первую обработку диоксидом хлора (D) начальной отбелки и хелатирование (Q), проводимое в сочетании с ней, отличающийся тем, что хелатирование проводят при pH от 2 до 7, при этом за указанной обработкой диоксидом хлора (D) и хелатированием (Q) следует подщелачивающая обработка (N) целлюлозы без промежуточный промывки между 30 указанными обработками для повышения pH целлюлозы от более 7 до максимум 12 перед следующей стадией, которая является этапом промывки.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что хелатирующий агент добавляют после диоксида хлора.

35 3. Способ по п.1, отличающийся тем, что хелатирующий агент добавляют перед диоксидом хлора.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что диоксид хлора добавляют двумя порциями, а хелатирующий агент добавляют между этими двумя добавлениями диоксида хлора.

40 5. Способ по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что на стадии N дозировка щелочи составляет от 1 до 20 кг щелочи в виде NaOH/т вс.ц.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что на стадии N длительность обработки составляет от 5 с до 60 мин.

45 7. Способ по п.1, отличающийся тем, что на указанной обработке диоксидом хлора целлюлозу обрабатывают, помимо диоксида хлора, также озоном, перуксусной кислотой, или терпеном, или их комбинацией.

8. Способ по п.1, отличающийся тем, что для подщелачивания целлюлозы используют гидроксид натрия, белый щелок, окисленный белый щелок или любую их 50 комбинацию.

9. Способ по п.1, отличающийся тем, что стадия, следующая за стадией промывки после стадии DQN, является стадией EOP.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что на обработке N pH целлюлозы

повышают до значения от более 10 и до 12.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что фильтрат, получившийся в промывателе стадии DQN, до проведения его на очистку стоков подают в емкость.

5 12. Способ по п.1, отличающийся тем, что при обработке N стадии DQN pH целлюлозы повышают до значения от более 7 до менее 10.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что фильтрат, полученный на промывателе стадии DQN, до проведения его на очистку стоков направляют в емкость.

10 14. Способ по п.13, отличающийся тем, что в указанной емкости pH фильтрата доводят до значения от более 10 и до 12.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что горячую кислотную обработку для удаления групп гексенуриновых кислот проводят в сочетании со стадией диоксида хлора.

15 16. Способ по п.15, отличающийся тем, что первыми тремя стадиями отбелики являются A DQN EOP.

17. Способ по п.1, отличающийся тем, что вся последовательность стадий отбеливания представляет собой последовательность DQN DP.

20

25

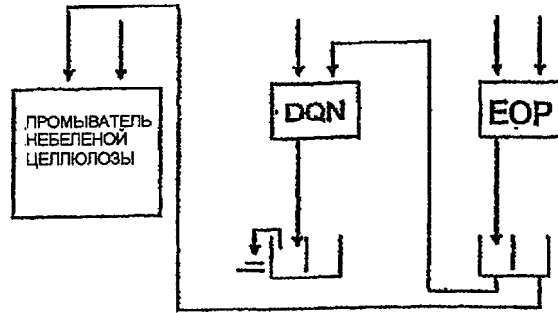
30

35

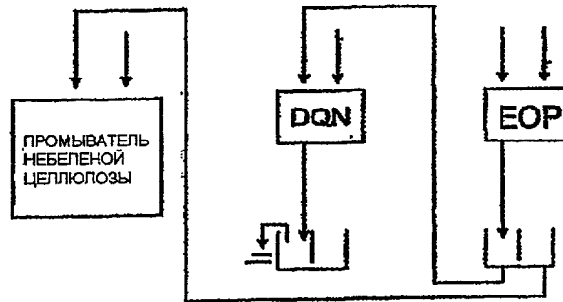
40

45

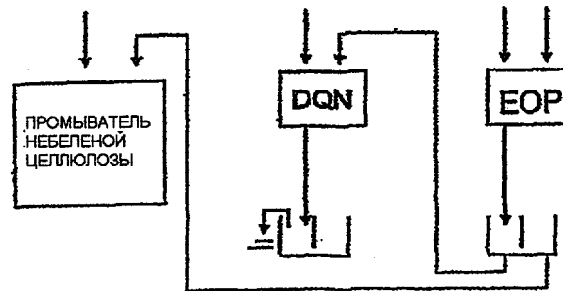
50



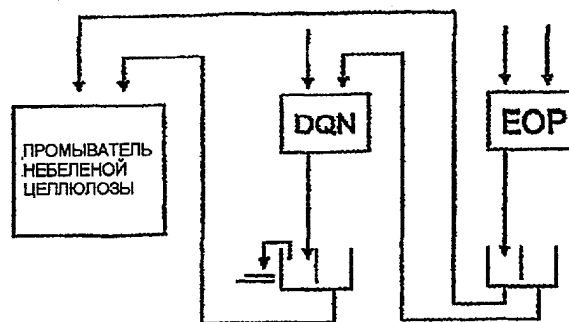
ФИГ.1А



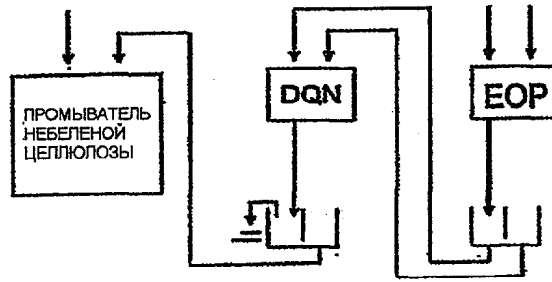
ФИГ.1В



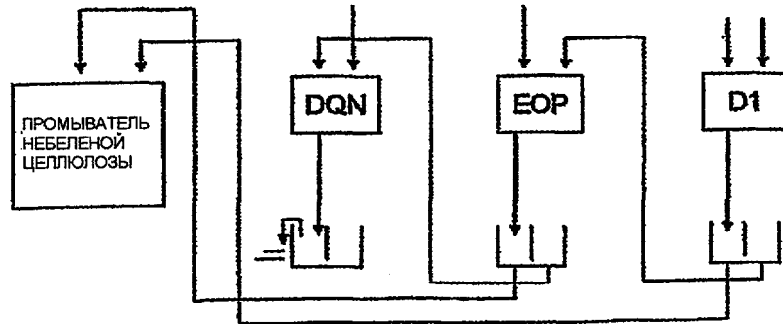
ФИГ.1С



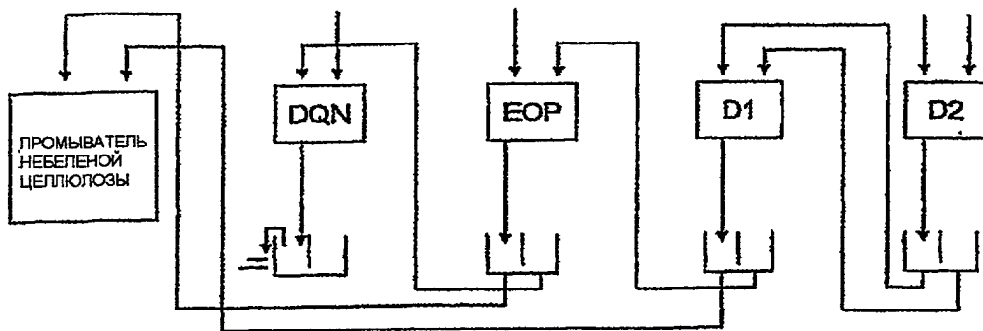
ФИГ.2А



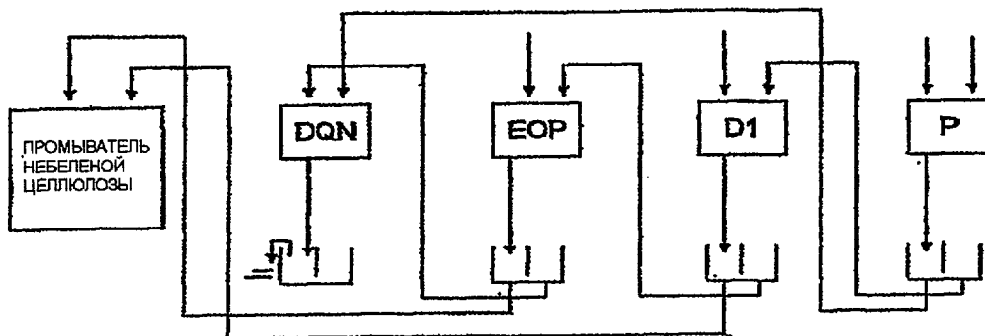
ФИГ.2В



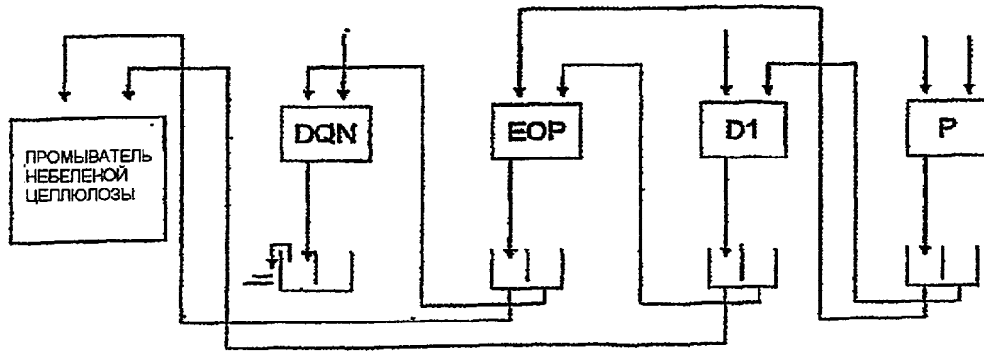
ФИГ.3



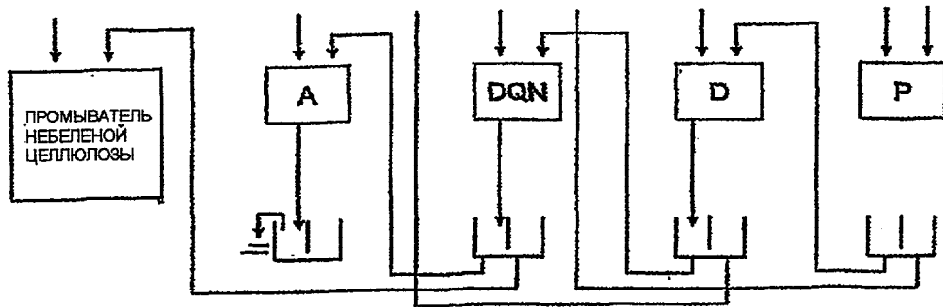
ФИГ.4



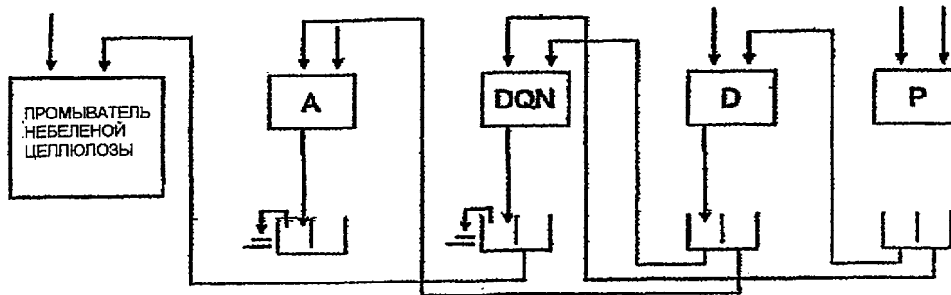
ФИГ.5



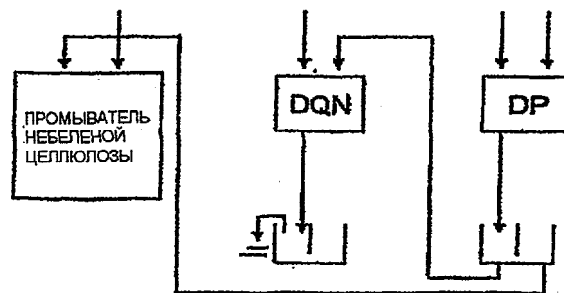
ФИГ.6



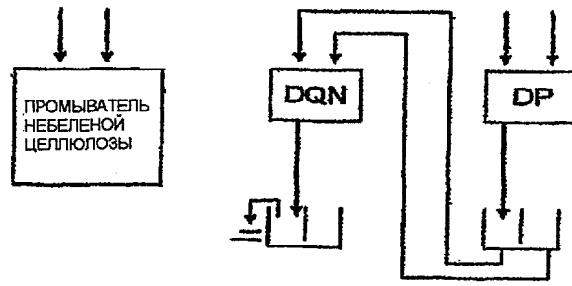
ФИГ.7А



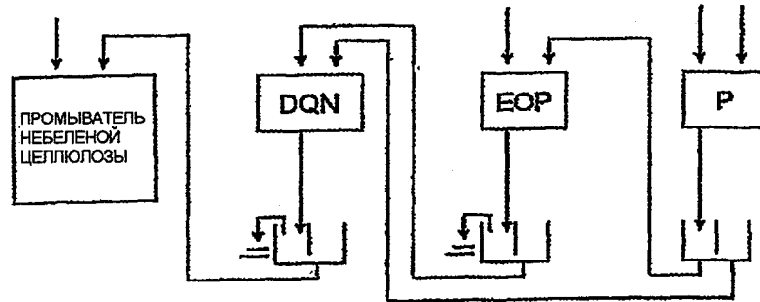
ФИГ.7В



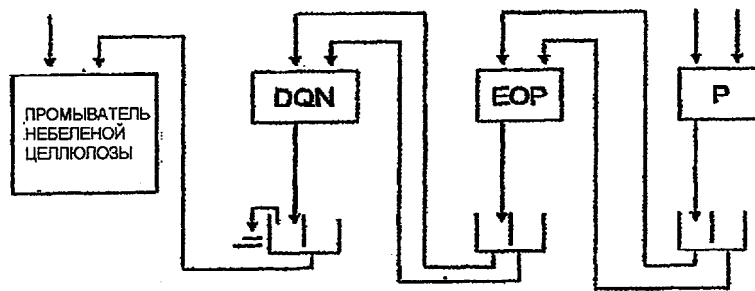
ФИГ.8А



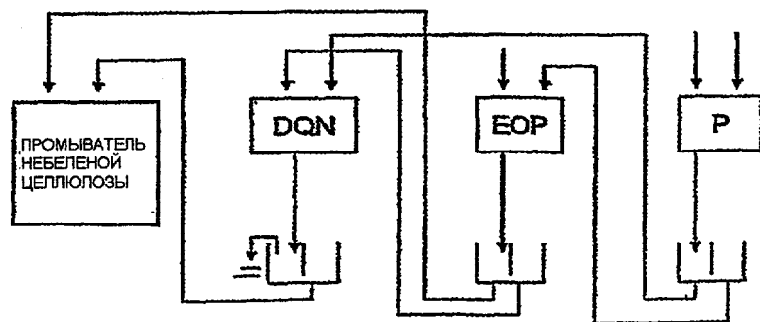
ФИГ.8В



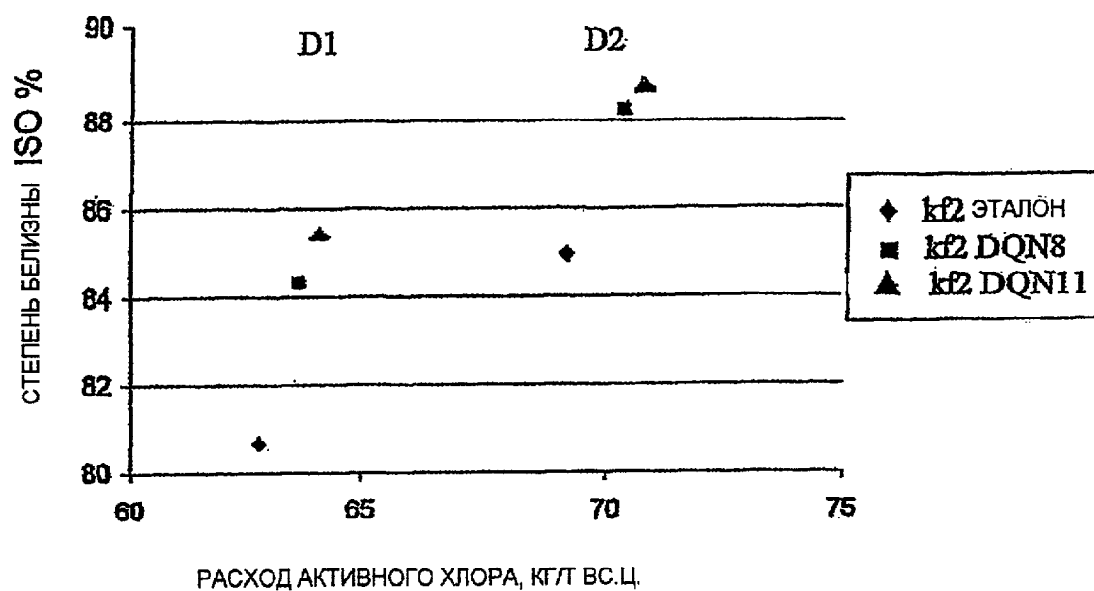
ФИГ.9А



ФИГ.9В



ФИГ.9С



ФИГ.10