

ОПИСАНИЕ
НА ИЗОБРЕТЕНИЕ
ПО ПАТЕНТ

ИНСТИТУТ ЗА ИЗОБРЕТЕНИЯ И РАЦИОНАЛИЗАЦИИ

(21) Регистров № 93110
(22) Заявено на 29.10.90
(23) Изложбен приоритет

Приоритетни данни

(31) 2494, 2588
(32) 30.10.89, 10.11.89
(33) АТ, АТ
(45) Отпечатано на 29.01.93
(46) Публикувано в бюл. № 1 на 15.01.93
(56) Цитирани информационни източници:
US 4216054
US 4080249
US 4372812

(61) Доп. към авт. №
(62) Разд. от рег. №

(73) Патентоприетател(и):
Lenzing AG, Lenzing (AT)

(72) Изобретател (и):
Herbert Sixta, Voecklabruck
Gerhard Goetzinger, Fistersdorf
Anton Hoeglinger, Timelkam
Peter Hendel
Wilfried Rueckl
Walter Peter, Voecklabruck
Friedrich Kurz
Alfred Schrittwieser
Manfred Schneeweisz
Voecklabruck (AT)

(89) № на документа
в страната-заявител:

(54) МЕТОД ЗА БЕЗХЛОРНО ИЗБЕЛВАНЕ НА ЦЕЛУЛОЗА

(57) По метода при интензивно разбъркване се смесват целулозна суспензия и съдържащ озон газ при температура от 15 до 80°C, за предпочитане от 40 до 70°C, при рН от 1 до 8, за предпочитане от 2 до 3. Съдържанието на озон в газа е от 20 до 300 г/м³, за предпочитане от 50 до 150 г/м³, като се използват до 2% мас., за предпочитане 0,05-0,5% мас. озон, отнесени към абсолютно сухата целулоза. За целулозна суспензия с концентрация от 3 до 20% мас., за предпочитане от 5 до 20% мас., по-специално от 7 до 15% мас., съдържащият озон газ се подава с налягане от 1.10⁵ до 15.10⁵ Н/м², за предпочитане от 1.1.10⁵ до 10.10⁵ Н/м².

5 претенции, 2 фигури

(54) МЕТОД ЗА БЕЗХЛОРНО ИЗБЕЛВАНЕ НА ЦЕЛУЛОЗА

Изобретението се отнася до метод за избелване на целулоза, по-специално на целулоза за изкуствени влакна, например целулоза от широколистна дървесина, с изходни капа-стойности от 15-1, предимно от 4-1, или на целулоза за хартиено производство, например целулоза от иглолистна дървесина с изходни капа-стойности до 30, предимно до 10, с помощта на озон, при който целулозна суспензия при температура от 15 до 80°C, предимно от 40 до 70°C, и при рН-стойност от 1 до 8, предимно 2-3, се довежда в контакт със съдържащ озон газ при интензивно разбъркване, респективно смесване, при което съдържащият озон газ съдържа от 20 до 300 г/м³, за предпочитане от 50 до 150 г/м³ озон, и при което се използват най-много 2 % мас., предимно 0,05-0,5 озон, отнесени към абсолютно суха целулоза.

Известни са два технологични метода за безхлорно избелване: висококонцентрационна (НС) и нискоконцентрационна (LC) технология.

Избелването с озон при НС - технологията се провежда при концентрации на веществата над 25%, най-често при 35 до 40 %.

Тъй като избелването с озон нормално не се провежда самостоятелно, а най-често в комбинация с други етапи на избелване и обичайното избелване се осъществява в толкова голям диапазон от концентрации на вещества, трябва да се инвестират скъпи съоръжения за обезводняване. Реакцията на озона с целулозата е двуфазна, която протича бързо и до край.

Освен разходите за съоръжения за обезводняване, недостатък е също нехомогенното и увреждащо целулозата разрушаване с озон в НС-диапазона, преди всичко при ниски изходни капа-стойности. Поради това в литературата се отклонява дори избелването с озон в НС-диапазона при капа-стойности под 10 /1, 2, 3/.

Уврежданията на целулозата се влошават още повече, ако целулозата преди избелване с озон в НС-диапазона е била вече избелвана с кислород.

Като алтернатива се предлага съгласно нивото на техниката само избелването с озон в LC-диапазона, за да не се използват съединения, които съдържат хлор и увреждат околната среда. В сравнение обаче с озонното избелване в НС-диапазона се използва повече озон, про-

веждането на метода е усложнено и е необходима много енергия за осъществяване на смесването. Освен това реакционните обеми са по-големи и регистрираните замърсяващи вещества в по-големи количества.

Под ниска концентрация (LC) при целулозата се разбират обикновено концентрации до 5 или 6%. При озонно избелване само при концентрации до 1 %, най-много 2%, могат да се постигнат приложими резултати.

Така в /4/ се претендира само за диапазон от концентрации до 0,7%. Диапазон от концентрации от такъв вид означава обаче високи изисквания за затворено водно стопанство и следователно допълнителни инвестиции. Изследва се LC-технологията системно за крафт-целулоза и при това се установява, че реакцията на озона с целулозата се задържа от две бариери: преминаването на озона от газовата фаза в течната фаза и преминаването на течната фаза към твърда фаза, т. е. към влакно. Минималната стойност на мощността за смесване от 11 kW/m³ е решаваща за втория преход.

Метод от посочения вече вид е познат от /5/. Енергията за осъществяване на разбъркването е най-много 18 kW/t целулозна суспензия. Големината на мехурчетата на газа, който съдържа озон, трябва да е най-много 3 мм. Във всички примери са описани само концентрации между 1 и 2%, става дума следователно за LC-метод. Претендира се за диапазон от концентрации до 10%; съгласно патентна претенция 6 се предпочитат концентрации под 3 %; явно при по-високи стойности могат да се постигнат само незадоволителни резултати.

Същото е в сила за описания в /6/ метод. При озонното избелване тук изцяло се говори за концентрации между 1 и 40%. В примерното изпълнение отново обаче се работи само в LC-диапазона, именно при концентрации от 1%. (Виж таблица 1 от това патентно описание). Този патент се занимава с многоетапен метод за избелване, в който при един или при повече етапи се използва озон, а не при самото озонно избелване.

Задачата на изобретението е да се създаде метод за избелване на целулозата в диапазона от средни концентрации (МС), при което процесът да протича при по-меки условия и да се получат по-добри резултати.

Тази задача се решава с метод за избелване на целулоза, според който целулозната

суспензия е с концентрация в % мас. от 3 до 20, предимно от 5 до 20, и по-специално от 7 до 15, и съдържащият озон газ, който се въвежда в целулозната суспензия, има налягане $1,1 \cdot 10^5$ до $10 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$.

Предимствата на диапазона от средни концентрации съгласно метода на изобретението е, че процесите протичат много по-лесно в сравнение с LC-методите, а от друга страна не са необходими съоръжения за обезводняване, както при HC-технологии. Чрез използване на налягане при едновременно интензивно бъркане, респективно смесване, се постигат добри резултати също и в MC-диапазона. Осъществява се хомогенна и успешна реакция на целулозата с озона. Необходимата енергия за смесване е по-малка, отколкото при LC-технологии. Реакцията на озона с целулозата протича при по-мек условия, отколкото при HC-технологии. Разрушаването на целулозата, измерено чрез вискозитета и чрез разпределение на степента на полимеризация, дори при много ниски капа-стойности, е значително по-малко в сравнение с HC-технологии и най-малко сравнимо с LC-технологии. Специфичният разход на озон (Оз-разхода за елиминирана капа-единица) е значително по-нисък, отколкото при LC-технологии. Наличните съоръжения могат сравнително лесно да се пренастроят: освен чрез pH-регулирано подкисляване (което би било необходимо също и при HC- и LC-технологии) де инвестира само за MC-помпа и за MC-смесител. Възможно е връщане на отпадъчни води и повторно използване на отпадните газове от реакцията с остатъчно озонно съдържание, така че методът работи без замърсяване на околната среда. Методът е много рентабилен.

Методът съгласно изобретението има друго предимство, когато се използва многостепенен метод за избелване на целулозата като озонен етап. Тъй като повечето от неизбелващите с озон етапи (например кислородно избелване) работят най-често в MC-диапазона, концентрацията на целулозата не трябва да се изменя между отделните етапи, така че цялостният метод става по-рентабилен.

Озонното избелване се провежда с налягане. При този метод целулозната суспензия в LC-диапазона (2,5-4,5% концентрация на вещество) се довежда интензивно до контакт със съдържащ озон газ под налягане. След това суспензията се обезводнява до концентрация от 10 до 30%, като тя се поддържа както по време на обезводняването, така и най-малко 20 мин след това при същото налягане и температура. Съгласно изобретението тогава протича странична реакция, която се дължи на контакта на LC-целулозата със съдържащия озон газ.

По метода съгласно изобретението MC-целулозата може да бъде третирана директно със съдържащ озон газ, доколкото същият е под налягане и едновременно интензивно се разбърква, респективно смесва. С това отпада необходимостта от разреждане и обезводняване на целулозната суспензия.

За да се получат оптимални резултати е целесъобразно обемното съотношение газ/течност да бъде 1:0,5 - 1:8, за предпочитане 1:1 до 1:6.

За да се получат оптимални резултати е целесъобразно обемното съотношение газ/течност да бъде 1:0,5 - 1:8, за предпочитане 1:1 до 1:6.

За компримиране на съдържащия озон газ се използват предимно охладителни компресори, за предпочитане водни секционни помпи.

За интензивно разбъркване, респективно смесване се използват смесители с висока степен на разбъркване.

Високооборотните смесители са познати и понастоящем намират най-различно приложение, например за получаване на дисперсии за багрила, прах от PVC и полутвърди емулсии. Известно е също, че те се използват за получаване на суспензии от целулоза.

Един високооборотен смесител притежава плочи с издатини, които отстоят една от друга. Чрез това се осъществява не смятане, а фино смесване.

Целесъобразно е, когато методът се провежда много пъти един след друг, при което в даден случай между тях се провежда алкална екстракция. Алкалната екстракция може да се проведе с използването на кислород или пероксид. Такова многократно провеждане може на практика лесно да се осигури, като част от целулозата се отнема след реактора и се подаде още един път във високооборотния смесител, така че да се осъществи циркуляционен кръг.

Предпочита се методът да се проведе след кислородна и/или пероксидна екстракция, в даден случай последвана от алкален пероксиден етап, и/или след това следва пероксиден етап или алкална екстракция. При пероксидния етап може да се използва също кислород.

Целесъобразно е също, когато полученият при обработката с озон филтрат от отпа-

дъчните води се подава поне частично в целулозната суспензия, преди същата да се доведе до контакт със съдържащия озон газ, заедно с филтрат от отпадъчните води да се подава също необходимата за създаване на желаната рН-стойност киселина, в частност сярна киселина. Тъй като филтратът от отпадъчните води е кисел, може да се спести киселина; същевременно той намира целесъобразно приложение, тъй като не трябва да се отстранява, респективно да се оставя да замърсява околната среда.

Ако целулоза от иглолистна дървесина с изходни капа-стойности от 15 до 1, респективно от 4 до 1, се подложи на обработка по метода съгласно изобретението, се постигат капа-стойности от 12 до 0,5, респективно 1,5 до 0,5. Изходната белота от 50 до 80%, респективно 70-80%, се повишава най-малко с 65-90%, респективно 75-90%.

При метода съгласно изобретението може да се установи разпределението на молекулното тегло на целулозата на изкуствените влакна. Освен това чрез вариране на рН-стойността, използваното количество озон и температурата може да се получат необходимият за по-нататъшното приложение вискозитет, разпределение на степента на полимеризация и реакционна способност, измерени за филтъра.

Изобретението се пояснява с помощта на фиг. 1а и 1б по-подробно. Фигурите показват съоръжения, които са подходящи за провеждане на метода съгласно изобретението.

С 1 се обозначава подаването на целулоза за озонно избелване от предходен етап за избелване, като кислородно и/или прекисно избелване, с последваща алкална екстракция. Киселият филтрат от отпадните води 14, който се получава на края на етапа на озонното избелване, се подава в целулозната суспензия за регулиране на концентрацията и за използване на остатъчната киселинност. Едновременно с това се осъществява подаване 2 на киселина за регулиране на рН, което стабилизира рН-стойността. Чрез МС-помпа 3 се подава целулозната суспензия в МС-смесител 4, за предпочитане високооборотен смесител.

Съдържащият озон газ 7 се компримира в компресор 8 и се подава в МС-смесителя 4 под налягане. В МС-смесителя 4 се осъществява вътрешно бързо смесване на суспензията и съдържащия озон газ 7.

Сместа се отвежда по-нататък в реактор,

оформен като реакторна тръба 5, под налягане. В края на реакторната тръба 5 е предвидено устройство за рецикулация 9 (във форма на тръба и помпа) на реакционната смес за многократно подлагане на обработка на целулозната суспензия по метода съгласно изобретението.

На фиг. 1а и 1б е представено свързването на наситената с газ суспензия на целулоза към обичайна избелваща кула 10. Съгласно изобретението това не е наложително. При това има разлика между възходяща и низходяща избелваща кула. При възходящата кула (фиг. 1) намиращата се под налягане суспензия "газ-целулоза" се транспортира със или без дросел 6 в избелващата кула 10, където може да протече странична реакция. В областта на изпускане на веществото се осъществява редуциране на налягането и отпадният газ се отвежда през устройство за отвеждане. Освободената целулозна суспензия се смесва с вода за разреждане 12 и се подава от избелващата кула 10 към промишлен филтър 13. Отделеният при това филтрат 14 от отпадната вода се подава през устройството 15 за рецикулация към начално захранване на целулозата.

При използването на низходяща кула (фиг. 1б) идващата от реакционната тръба 5 наситена с газ суспензия се подава през дросел 6 и след това се освобождава в съоръжение 16 за обезгазяване до атмосферно налягане. Изпускането на суспензията в избелващата кула 10 се осъществява също чрез добавяне на вода за разреждане 12. Отпадният газ с ниско съдържание на озон се направлява също през устройство за отвеждането му, например устройство за каталитично или термично разлагане на озон.

Отделеният в устройството 1 за отвеждане на отпадъчни газове кислород може да се използва в етап на кислородно избелване и излишъкът от кислород след съответни операции за пречистване да се подаде отново към производството на озон. Ако кислородът не се използва в етапа на кислородно избелване, след съответни операции за пречистване той може да се върне изцяло за повторна употреба.

Чрез съоръженията за рецикулация на отпадъчни води и на отпадъчни газове може да се реализира икономия на известно количество енергия, по-специално при високите температури на метода.

Времето за пребиваване на целулозната суспензия в реакционната тръба 5 и в избелва-

щата кула 10 възлиза във всеки случай на 3 часа, нормално обаче на 1 час, за предпочитане дори по-малко от 5 минути.

В следващите примери целулоза за изкуствени влакна от букова дървесина или целулоза за хартия от смърчова дървесина се подлагат на озонно избелване съгласно изобретението след обичайна, активирана с пероксид кислородна екстракция.

Пример 1. След активирана с пероксид кислородна екстракция целулозата има следните характеристики: капа (непромита) 2,1; капа (промита) 1,9; белота 76%; вискозитет 255 mP; химичен разход на кислород за отпадна вода 5 г/кг абсолютно суха целулоза.

Осъществява се озонно избелване със следните параметри: налягане $5,2 \cdot 10^5$ N/m²; концентрация на целулоза 10%; температура 47°C; рН-стойност 2,3; специфично количество на въвеждания озон 1,82 г Оз/кг; специфичен разход на озон 1,69 г/кг; концентрация на озон в пресния газ 76,8 мг/нл; концентрация на озон в отпадния газ 5,2 мг/нл; продължителност на реакцията 120 сек; време за смесване 20 сек; V_g/V_l 1/3,2 - при 5,2 бара; обороти на смесителя 1700 об/мин.

Избелената целулоза е със следните характеристики: капа-стойност 0,9; Δ капа-стойност 1,85; разход на озон/ Δ -капа-стойност 0,91; белота 83,5%; Δ -белота 7,5%; вискозитет 214 mP; Δ -вискозитет 41 mP.

Пример 2. Целулозата е със същите характеристики, както в пример 1, със следните изключения: капа-стойност на непромита целулоза 2,9.

Провежда се озонно избелване при следните параметри: налягане 5,0 бара; концентрация на вещество 9,5%; температура 50°C; рН-стойност 2,5; специфично количество въвеждан озон 1,60 г/кг; специфичен разход на озон 1,57 г/кг; концентрация на озон в пресния газ 79,7 мг/нл; концентрация на озон в отработения газ 1,3 мг/нл; продължителност на реакцията 120 сек; време за смесване 20 сек; V_g/V_l 1/2,6 - при $5 \cdot 10^5$ N/m²; обороти на смесителя 3200 об/мин.

Избелената целулоза е със следните характеристики: капа-стойност 1,25; Δ -капа-стойност 1,65; разход на озон/ Δ - капа-стойност 0,95; белота 82,5%; Δ -белота 6,5; вискозитет 227 mP; Δ -вискозитет 28 mP.

Пример 3. Целулозата е със следните характеристики: капа-стойност 1,9; вискозитет

255 mP; степен на белота 76%.

Провежда се озонно избелване при следните параметри: налягане $5 \cdot 10^5$ N/m²; концентрация на вещество 10%; температура 50°C; рН-стойност 5,0; Специфично количество подаван озон 1,5 г/кг; специфичен разход на озон 1,13 г/кг; концентрация на озон в пресния газ 78 мг/нл; концентрация на озон в отпадния газ 17 мг/нл; продължителност на реакцията 120 сек; време на смесване 120 сек; V_g/V_l 1/2,6 - при $5 \cdot 10^5$ N/m²; обороти на смесителя 3200 об/мин.

Избелената целулоза притежава следните характеристики: капа-стойност 1,1; Δ -капа-стойност 0,9; разход на озон/ Δ -капа-стойност 1,25; белота 82,0%; Δ -белота 6,0%; вискозитет 218 mP; Δ -вискозитет 37 mP.

Пример 4. Същата целулоза както в пример 3 се подлага на озонно избелване при следните параметри: налягане 5,0 бара; концентрация на вещество 10,7%; температура 23°C; рН-стойност 2,5; специфично количество подаван озон 1,6 г/кг; специфичен разход на озон 1,2 г/кг; продължителност на реакцията 120 сек; време на смесване 120 сек; концентрация на озон в пресния газ 83,2 мг/нл; концентрация на озон в отпадния газ 21 мг/нл; V_g/V_l 1/2,6 9 при $5 \cdot 10^5$ N/m²; обороти на смесителя 3200 об/мин.

Избелената целулоза е със следните характеристики: капа стойност 0,60; Δ -капа-стойност 1,3; разход на озон/ Δ -капа -стойност 0,91; белота 86,3%; Δ -белота 10,3%; вискозитет 228 mP; Δ -вискозитет 27 mP.

Разликите в свойствата на веществата между примери 3 и 4 се дължат изключително на променените рН-стойности и променените температури. рН-стойността е подходяща следователно за регулиране на вискозитета.

Следващите примери 5 и 6 се отнасят до целулоза от смърчова дървесина, предназначена за хартия. Използват се следните стандарти за изпитване на параметри на вещества:

Дължина на скъсване ONORM L 1114означение в м

Съпротивление на

спукване DIN 53 115означение в мНм/м

Вискозитет Zellcheming IV/30/62означение в мПас.10.

Пример 5. Суровината е със следните изходни характеристики: капа-стойност (Tappi os-76) 20,4; вискозитет 1500 мПас.10; степен на белота (по Елрефо) 49,7%; дължина на скъсване (24^{OSR}) 8900 м; дължина на скъсване (41^{OSR})

9200 м; съпротивление на спукване (24^0 SR) 1143 нНм/м; съпротивление на спукване (41^0 SR) 1010 нНм/м; здравина на пропукване (24^0 SR) 4,4 кг/см²; здравина на пропукване (41^0 SR) 4,2 кг/см².

SR = степен на раздробяване на масата Избелване.

Избелването се осъществява в следната последователност: ЕОР-Z₁-PE₁-Z₂-PE₂/ЕОР = активирана с пероксид алкална кислородна обработка; Z = озонно третиране; PE = алкално пероксидно третиране/.

а/ в МС-смесител за едно зареждане с целулоза се осъществява ЕОР-етап при следните условия: NaOH-подавано количество 2,0% абс.суха целулоза; H₂O₂-подавано количество 2,0% абс.суха целулоза; O₂-подаване 2 бара; концентрация 10%; продължителност на обработката 3 часа; температура 80⁰С.

Получават се следните параметри за целулозата: капа-стойност 6,6; степен на белота 75,5%; вискозитет 1498 мПас.10; дължина на скъсване 7800 м/24⁰ SR и 8300 м/37⁰ SR; съпротивление на спукване :810 мНм/м/24⁰SR/ 1057 мНм/м/37⁰SR; здравина на пропукване :3,3 кг/см²/24⁰SR/ и 3,5 кг/см²/37⁰SR.

С този предварително избелен чрез ЕОР материал се провежда следващата последователност от операции Z₁-PE₁-Z₂-PE₂ по три различни начина V₁, V₂ и V₃.

б/ озонен етап - 1/Z₁/

Параметрите на първото озонно избелване и характеристиките на целулозата след първото озонно избелване са, както следва:

Параметри	V ₁	V ₂	V ₃
Концентрация на вещество, (%)	8,5	8,2	9,0
Налягане, (бара)	5,6	5,6	5,6
Температура, (°C)	20	31	44
pH-стойност	2,5	2,5	2,5
Време за смесване, (сек)	15	15	120
Продължителност на реакцията, (сек)	120	120	120
Обороти на смесване за минута	3200	3200	1500
Спец. к-во подаван озон, (кг/т)	1,85	1,78	1,94
Специфичен разход на озон, (кг/т)	1,80	1,70	1,86
V ₁ Vg (при 5,6 бара)	3,1	2,87	2,61

Капа-стойност	4,9	4,5	4,0
Δ -Капа-стойност/разход на озон	0,94	1,2	1,40
Степен на белота, (%)	73,0	73,4	73,2
Вискозитет, (мПас.10)	1048	971	976

в/ етап PE₁

Параметрите на първата алкална пероксидна обработка и характеристиките на целулозата след обработката са както следва:

Параметри	V ₁	V ₂	V ₃
NaOH-подавано количество, отнесено към абсолютно суха целулоза, (%)	1,0	1,0	1,0
H ₂ O ₂ -"/- Концентрация на вещество, (%)	0,7	0,7	0,7
Продължителност на обработката, (ч)	10	10	10
Температура, (°C)	2	2	2
Капа-стойност	65	65	65
Степен на белота, (%)	3,2	3,2	2,7
Вискозитет, (мПас.10)	83,5	84,3	85,2
	1047	981	972

г/ Параметрите на второто озонно избелване /Z₂/ и характеристиките на целулозата след второто озонно избелване са, както следва:

Параметри	V ₁	V ₂	V ₃
Концентрация, (%)	8	8	8
Налягане, (бара)	5,6	5,6	5,6
Температура, (°C)	21	33	45
pH-стойност	2,5	2,5	2,5
Време за смесване, (сек)	15	15	15
Продължителност на обработката, (сек)	120	120	120
Обороти на смесителя за минута	3200	1800	3200
Спец.кол-во подаван озон, (кг за тон)	2,70	2,38	2,34
Специфичен разход на озон, (кг за тон)	2,06	1,85	1,92
V ₁ Vg (при 5,6 бара)	2,5	2,6	2,5
Капа-стойност	1,24	1,19	1,19

Δ-Капа-стойност/ разход на озон	0,95	1,08	0,79
Степен на белота, (%)	82,3	83,9	83,5
Вискозитет, (мПас.10)	679	581	631

д/етап РЕ₂

Параметрите на втората алкална пероксидна обработка и характеристиките на целулозата след обработката са както следва:

Параметри	V ₁	V ₂	V ₃
NaOH-подавано количество (%, отнесени към абсолютно суха целулоза)	0,7	0,7	0,7
H ₂ O ₂ -подавано количество (%, отнесени към абсолютно суха целулоза)	0,5	0,5	0,5
Концентрация на вещество, (%)	10	10	10
Температура, (°C)	65	65	65
Капа-стойност	0,6	0,6	0,6
Степен на белота, (%)	90,6	90,0	90,0
Вискозитет, (мПас.10)	650	583	577
Дължина на скъсване /°SR/	7600/20/	7900/21/	7500/20/
/°SR/	8000/34/	8200/36/	8000/35/
Съпротивление на спукване /°SR/, мНм/м	1043/20/	1080/21/	1060/20/
/°SR/, мНм/м	1100/34/	1040/36/	1047/35/
Здравина на пропукване /°SR/, кг/см ²	3,13/20/	3,30/21/	3,27/20/
/°SR/, кг/см ²	3,50/34/	3,37/36/	3,43/35/

Якостните стойности съответстват на тези на стандартно избелена целулоза, въпреки извънредно високата степен на белота (над 90%) и ниските стойности на вискозитета. Под "стандартно избелване" се разбира последователността С-РЕ-Н-Н."С" означава хлорно избелване, а "Н" означава хипохлоритно избелване.

Пример 6. Същият суров материал както в пример 5 (сулфитна целулоза от смърчова дървесина за хартиено производство) се подла-

га на последователност за избелване от типа ЕОР-Z-РЕ при понижени изисквания по отношение на степента на белотата. Вариат условията (V₄, V₅) на крайното избелване (РЕ) с цел да се постигне степен на белота, по-висока от 85% при възможно най-високи якостни стойности.

а/ Избелващият етап ЕОР се провежда както в пример 5.

б/ озонно избелване (Z)

Параметрите на озонното избелване и характеристиките на целулозата са следните: концентрация на вещество, (%) 12; налягане, (бара) 0,2; температура, (°C) 24; рН-стойност 2,5; време за смесване, (сек) 15; продължителност на обработката, (сек) 120; обороти на смесителя за минута 1700; специфично количество подаван озон, (кг/тон) 2,62; специфичен разход на озон, (кг/тон) 2,37; V₁/V_g 2,56; капа-стойност 3,7; Δ -капа-стойност/разход на озон 1,22; вискозитет, (мПас.10) 771; степен на белота, (%) 75,7.

Пример 7. Крафтцелулоза от смърчова дървесина се подлага след обичайна кислородна екстракция на две различни последователности на избелване съгласно изобретението. След кислородната екстракция целулозата има следните характеристики: капа-стойност 16; белота, (%) 37,7; дължина на скъсване, (м) 10,5 км /17°SR/ 10,7 км/21°SR/; съпротивление на спукване 1666 мНм/м /17°SR/; 1620 мНм/м/21°SR/; съпротивителна здравина на спукване 7,42 кПам²/г/17°SR/ 7,13 кПам²/г/21°SR/.

Избелването се осъществява от една страна с помощта на последователността Z₁-ЕО-Z₂-Р и от друга страна с помощта на последователността Z₁-ЕОР-Z₂-Р. (Z = озонна обработка, ЕО = алкална кислородна обработка, ЕОР = активирана с пероксид алкална кислородна обработка, Р = пероксидна обработка).

а/ Озонните обработки (Z₁ и Z₂) се провеждат при следните условия: концентрация на вещество 10 %; налягане 8 /Z₁·10⁵ N/m²; 7 /Z₂·10⁵ N/m²; температура 50°C; рН-стойност 2; време за смесване /сек/ 2; продължителност на обработката 120 сек; обороти на смесителя 3200 об/мин; концентрация на озона 100 г/м³; специфично количество подаван озон 4 кг/тон абсолютно суха целулоза/Z₁/; разход на озон 95%; V₁/V_g 1,69/Z₁/; 1,96 /Z₂/.

б/ етапите ЕО и ЕОР се провеждат при

следните условия: концентрация на вещество 12 %; температура 90°C; NaOH-използвано количество 2,0%; използван пероксид 0,5-3%;

в/ Обработката с пероксид (P) се провежда при следните условия: концентрация на вещество 12%; температура 70-80°C; подавана NaOH 0,5-2,5%; подаван пероксид 0,5-2%.

Целулозата след всеки отделен етап съответно има следните свойства.

Параметри	Z ₁ -EO-Z ₂ -P	Z ₁ -EOP-Z ₂ -P	10
след Z ₁			
Капа-стойност	12	12	
Белота	41	41	
преди Z ₂			
Капа-стойност	7	6	15
Белота	62	65	
след Z ₂			
Капа-стойност	4	3,5	
Белота	78	80	
след P, (напълно избелена)			20
белота	85%	87%	
дължина на скъсване, (км)	9,8/15 ⁰ SR/ 10,9/23 ⁰ SR/	9,7/15 ⁰ SR/ 10,6/22 ⁰ SR/	25
Относителна здравина на пропукване			
кПа м ² /г	7,0/15 ⁰ SR/ 7,5/23 ⁰ SR/	7,4/15 ⁰ SR/ 7,6/22 ⁰ SR/	
Съпротивление на спукване			30
мНм/м	1816/15 ⁰ SR/ 1580/23 ⁰ SR/	1780/15 ⁰ SR/ 1610/22 ⁰ SR/	

Пример 8. (Сравнителен). За сравнение с пример 7, същата целулоза се подлага на хлорно избелване с последователност на избелване Z₁-EO-Z₂-D. ("D" означава избелване с хлорен двуокис).

Условията на метода за етапа Z₁, етапа EO и етапа Z₂ са идентични с тези от пример 7. Реакционните условия в етапа D са както следва: концентрация 10-12%; температура 70°C; активен хлор 1%.

След всеки отделен етап целулозата има съответно следните свойства:

Параметри	Z ₁ -EO-Z ₂ -D	45
след Z ₁		
Капа-стойност	12	
белота	41	
преди Z ₂		
Капа-стойност	7	50
белота	62	

след Z₂

Капа-стойност 4
Белота 78

след D (пълно избелване)

Белота 89

Дължина на скъсване, (км) 9,8/15⁰SR/, 11,0/24⁰SR/
Относителна

здравина на пропукване, (кПа м²/г) 7,2/15⁰SR/, 7,5/24⁰SR/

Съпротивление на спукване, (мНм/м) 1820/15⁰SR/, 1520/22⁰SR/

От примери 7 и 8 следва, че при якостните свойства няма разлика между неизбелената и избелената с хлор целулоза от една страна и избелената без хлор съгласно изобретението целулоза от друга.

Патентни претенции

1. Метод за безхлорно избелване на целулоза, по-специално на целулоза за изкуствени влакна, от широколистна дървесина с изходни капа-стойности от 15-1, за предпочитане 4-1, или на целулоза за хартия, например целулоза от иглолистна дървесина с изходни капа-стойности до 30, за предпочитане до 10, с озон, при който целулозата суспензия се довежда в контакт при температура от 15 до 80°C, за предпочитане при 40 до 70°C, и при pH-стойности от 1 до 8, за предпочитане 2-3, със съдържащ озон газ при интензивно разбъркване, респективно смесване, при което газът съдържа от 20 до 300 г/м³, за предпочитане от 50 до 150 г/м³ озон, и при който се използват най-много 2 % мас. "за предпочитане 0,05-0,5 % мас. озон, отнесени към абсолютно сухата целулоза, характеризира се с това, че към целулозна суспензия с концентрация от 3 до 20 % мас., за предпочитане от 5 до 20 % мас., по-специално от 7 до 15 % мас. се прибавя съдържащ озон газ с налягане от 1 до 15.10⁵ N/м² за предпочитане 1,1.10⁵ N/м² до 10.10⁵ N/м², при интензивно смесване и разбъркване и че полученият при обработката с озон филтрат от отпадните води се въвежда в целулозна суспензия, преди същата да се смеси със съдържащия озон газ, при което заедно с филтрат от отпадните води се подава също и необходимата за постигането на желаната pH-стойност киселина, по-специално сярна киселина.

2. Метод съгласно претенция 1, характеризиращ се с това, че обемното съотношение газ: течност възлиза на 1:0,5 - 1:8, за предпочитане 1:1 - 1:6.

3. Метод съгласно претенции 1 и 2, характеризиращ се с това, че за сгъстяване на съдържащия озон газ се използват охладителни компресори, за предпочитане водни помпи.

4. Метод съгласно претенции от 1 до 3, характеризиращ се с това, че за интензивно разбъркване, респективно смесване, се използва високооборотен смесител.

5. Метод съгласно претенции 1 до 4, характеризиращ се с това, че се провежда многократно.

Приложение: 2 фигури

Литература

1. Lindholm C.A. "Effekt of pilp consistency and pH in ozonbleaching", part 4, Paperi ja Puu-Paper and Timber 2/1989.

2. Lindholm C.A., "Effekt of pulp consistency and pH in ozonbleaching.", Part 2, 1987 Int. Oxygen Delignification Conference San Diego, June 7-11, 1987, Proceedings, p.155.

3. Lindholm C.A. "Effekt of pulp consistency and pH in ozonbleaching", Part 3, Nordic pulp and paper Research Journal, No. 1/1988.

4. US 4216054.

5. US 4080249.

6. US 4 372812.

Издание на Института за изобретения и рационализации
София - 1156, бул. "Г. М. Димитров" № 52-Б

Експерт: Е. Смокова

Редактор: Р. Николова

Пор. № 35515.

Тираж: 70

Fig. 1a

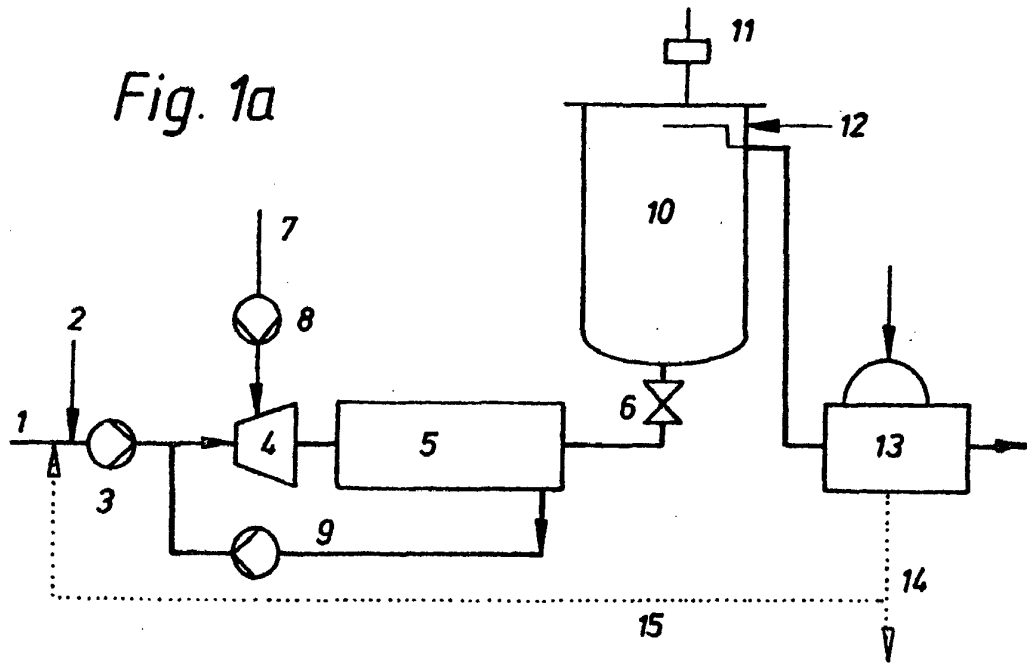


Fig. 1b

