



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 15.04.80 (P. 223468)

Pierwszeństwo: 16.04.79 Stany
Zjednoczone Ameryki

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.81

Opis patentowy opublikowano: 31.12.1984

Int. Cl.³

D21C 9/14
D06L 3/08

Twórca wynalazku _____

Uprawniony z patentu: Erco Industries Limited, Islington (Kanada)

Sposób bielenia celulozowych materiałów włóknistych

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób bielenia celulozowych materiałów włóknistych.

Z opisu patentowego St. Zjedn. Am. nr 3 536 577 znane jest użycie wodnego roztworu dwutlenku chloru i chloru, w umiarkowanych temperaturach do 35°C, do efektywnego bielenia celulozowego materiału włóknistego, zwłaszcza pulpy drzewnej. W sposobie tym, dwutlenek chloru stanowi około 20—95% całkowitej, możliwej do wykorzystania ilości chloru z roztworu.

Stwierdzono także poprzednio, że własności pulpy bielonej tym sposobem można poprawić przez zastosowanie dwutlenku chloru, a następnie chloru zamiast mieszaniny obu tych substancji bez pośredniego przemywania pomiędzy etapami chemicznego bielenia, tak jak to przedstawiono w opisach patentowych St. Zjedn. Am. nr 3 433 702 oraz nr 3 501 374.

Niespodziewanie teraz stwierdzono, że wydajność delignifikacji bielonej pulpy ulega dalszej poprawie, jeżeli część chloru znajduje się razem z dwutlenkiem chloru w pierwszym etapie chemicznego bielenia.

Zgodnie z wynalazkiem, sposób bielenia celulozowego materiału włóknistego w zawiesinie wodnej przy użyciu dwutlenku chloru i chloru, w którym stosuje się roztwór dwutlenku chloru, a następnie, bez pośredniego etapu przemywania, chlor przy czym cały dwutlenek chloru stanowi około 20—90% całkowitej, możliwej do wykorzy-

2

stania ilości użytego chloru, polega na tym, że bielenie prowadzi się zasadniczo przy braku rozpuszczonych substancji organicznych i stosuje się wodny roztwór dwutlenku chloru zawierający chlor w ilości 6—10%, korzystnie 7—8%, możliwej do wykorzystania ilości chloru z roztworu.

W celu odróżnienia etapowego procesu chemicznego bielenia według wynalazku od poprzednio opisanych, zastosowanie wodnego roztworu dwutlenku chloru i chloru, a następnie, bez pośredniego przemywania, chloru, określa się terminem „seryjne bielenie”, natomiast sposób wcześniejszy, w którym po dwutlenku chloru stosuje się chlor, bez pośredniego przemywania określa się terminem „kolejne bielenie”.

Sposób bielenia według wynalazku daje się zastosować do jakiegokolwiek celulozowego materiału włóknistego, lecz zwłaszcza do bielenia pulpy drzewnej, korzystnie pulpy wytwarzanej sposobem siarczanowym, to znaczy pulpy drzewnej otrzymanej przez roztwarzanie wiórów drzewnych w ługu warzelnym, zawierającym wodorotlenek sodu i siarczki sodu jako czynne związki roztwarzające.

Substancje bielące, zgodnie z wynalazkiem korzystnie stosuje się seryjnie w pierwszym stadium wielostopniowego bielenia i operacji ekstrakcji substancją żrącą. Operację seryjnego bielenia można jednak przeprowadzić, na przykład po delignifikacji tlenowo-alkalicznej.

W stadium bielenia, w którym prowadzi się operację seryjnego bielenia według wynalazku, użytkowuje się w pierwszym jego etapie taką ilość dwutlenku chloru, która stanowi około 20—90%, korzystnie 30—75% całej, możliwej do wykorzystania ilości chloru, użytego w tym stadium.

Określenie „cała możliwa do wykorzystania ilość chloru” jest tu użyte w swym normalnym znaczeniu w dziedzinie bielenia i odnosi się do całkowitej zdolności bielącej zastosowanych chemikaliów bielących, przy czym dwutlenek chloru ma zdolność bielącą wynoszącą 2,63 zdolności bielącej chloru, w stosunku wagowym.

Użyte w opisie określenie „stadium bielenia” odnosi się do operacji bielenia pulpy, przeprowadzanej pomiędzy innymi rodzajami obróbki pulpy, zwykle operacjami przemysłu. Użyte w opisie określenie „etap bielenia” odnosi się do obróbki „bielenia” pulpy, dokonywanej w ramach stadium bielenia.

Zgodnie z wynalazkiem, pierwszy etap bielenia przeprowadza się przy użyciu wodnego roztworu dwutlenku chloru i chloru, zawierającego chlor w ilości 6—10% całkowitej, możliwej do wykorzystania ilości chloru. Wodny roztwór dwutlenku chloru i chloru, stosowany w pierwszym etapie bielenia, w ramach procesu seryjnego bielenia, zgodnie z wynalazkiem, korzystnie zawiera około 8—9 gramów na litr dwutlenku chloru i około 1,5—1,8 gramów na litr chloru.

Roztwory o takim stężeniu otrzymuje się z gazowych mieszanin dwutlenku chloru, chloru i pary, wytworzonych przez reakcję jonów chloranowych z jonami chlorkowymi w wodnym roztworze kwasu jako środowisku reakcji. Środowisko reakcji utrzymuje się w temperaturze wrzenia pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego.

Jeden sposób tego rodzaju przedstawiono w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 864 456 i jest on znany pod nazwą ERCO R 3 (znaki towarowe).

W sposobie tym chloran sodu redukuje się za pomocą dodanych jonów chlorkowych w obecności kwasu siarkowego, przy czym całkowita normalność kwasowa wynosi około 2—4,8. Sposób ten prowadzi się korzystnie w jednokomorowej strefie reakcyjnej w temperaturze około 55—85°C i pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego, wynoszącym około 106,66—399,97 hPa. Bezwodny, obojętny siarczan sodu wydzielają się ze środowiska reakcji jako stały produkt uboczny.

Przykładami innych sposobów wytwarzania dwutlenku chloru i chloru, które można stosować, są sposób ERCO R 5 (znaki towarowe), przedstawiony w kanadyjskim opisie patentowym nr 913 328 oraz w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 4 075 308, a także sposób ERCO R 6 (znaki towarowe), przedstawiony w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 3 929 974.

Zgodnie z tymi sposobami chloran sodu redukuje się za pomocą kwasu chlorowodorowego, dostarczającego wszystkich jonów chlorkowych i wszystkich jonów wodorowych, niezbędnych w tym procesie.

Inny sposób wytwarzania dwutlenku chloru i

chloru, który można zastosować do wytworzenia strumienia gazowego, z którego powstaje roztwór dwutlenku chloru i chloru jest to sposób ERCO R 7 (znaki towarowe), przedstawiony w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 4 086 329, w którym kwas siarkowy i kwas chlorowodorowy, stosowane do reakcji redukcji, wytwarza się na ogół wewnątrzśrodowiskowo, przez reakcję chloru z dwutlenkiem siarki i wodą.

Gazową mieszaninę dwutlenku chloru, chloru i pary, zwykle po ochłodzeniu, aby skroplić część pary, korzystnie do temperatury 15—55°C, kontaktuje się z ochłodzoną wodą, korzystnie o temperaturze 3—10°C, w celu rozpuszczenia całego, zawartego w tej mieszaninie dwutlenku chloru wraz z częścią chloru.

Roztwory dwutlenku chloru i chloru, utworzone w ten sposób i zawierające chlor w ilości 6—10% całej, możliwej do wykorzystania ilości chloru z roztworu, różnią się wyraźnie od roztworów dwutlenku chloru, otrzymanych innymi sposobami. W tych przypadkach, gdzie nie dodaje się jonów chlorkowych i tworzy się rzeczywiście czysty dwutlenek chloru, wodny roztwór zawiera chlor o nieznacznym stężeniu.

W tych procesach, gdzie dodaje się jony chlorkowe jako czynnik redukujący i powstaje chlor wraz z dwutlenkiem chloru, takich jak sposób ERCO R 2 (znaki towarowe), przedstawiony w opisie patentowym St. Zjedn. Am. nr 2 863 722, w którym stosuje się powietrze do rozcieńczania gazów, roztwór dwutlenku chloru, otrzymany za pomocą absorpcji w wodzie, zawiera pewną ilość rozpuszczonego chloru, lecz stężenie chloru jest znacznie niższe od stężenia w roztworze dwutlenku chloru i chloru, stosowanym zgodnie z wynalazkiem.

W typowych warunkach operacyjnych, różnice ciśnienia cząstkowego gazów w procesach powodują że wodny roztwór dwutlenku chloru z chlorem zawiera 8 gramów na litr dwutlenku chloru i 1,7 gramów na litr chloru w przypadku procesu R 3 lub procesów podobnych, natomiast wodny roztwór dwutlenku chloru i chloru zawiera 8 gramów na litr dwutlenku chloru i 0,5 gramów na litr chloru w przypadku procesu R 2.

Wzmianka o roztworach dwutlenku chloru, stosowanych we wcześniejszym sposobie kolejnego bielenia, zawierających małe ilości chloru, odnosi się do takich właśnie roztworów. Takie wcześniejsze „techniczne roztwory dwutlenku chloru” mogą zawierać więcej niż 10% wagowych chloru, co odpowiada ilości chloru, stanowiącej 4% możliwej do wykorzystania ilości chloru, aczkolwiek zgłaszający zdają sobie sprawę, że dane literaturowe dotyczą wartości tak wysokich, jak zawartość chloru wynosząca 5,7% możliwej do wykorzystania ilości chloru. Typowy roztwór zgodnie ze sposobem R 2 zawiera chlor w ilości około 2,3% możliwej do wykorzystania ilości chloru.

Różnica pomiędzy stężeniami chloru we wcześniejszych sposobach postępowania oraz w sposobie według wynalazku, wynika z różnic ciśnień cząstkowych dwutlenku chloru i chloru w stru-

mieniach gazowych, kontaktowanych z ochłodzoną wodą.

Stwierdzono, że jeżeli wodny roztwór dwutlenku chloru i chloru, zawierający chlor o stężeniu 6—10% całkowitej, możliwej do wykorzystania ilości chloru z roztworu, stosuje się w pierwszym etapie seryjnego stosowania związków bielących, przy rzeczywistym braku rozpuszczonej substancji organicznej, uzyskuje się poprawę delignifikacji bielonej pulpy w porównaniu z zastosowaniem wodnego roztworu dwutlenku chloru, w którym jakkolwiek obecny chlor stanowi mniej niż 5% całkowitej, możliwej do wykorzystania ilości chloru z roztworu, zgodnie z powyższymi rozważaniami.

W konwencjonalnych operacjach rozdrabniania pulpy, przemycia się pulpę w celu odmycia jej w stopniu tak dużym, jak to jest tylko możliwe, od zużytego ługu warzelnego, ażeby zmniejszyć do minimum stopień zużycia substancji bielących przez rozpuszczone zanieczyszczenia. Trochę czarnego ługu może występować, prowadząc do obecności rozpuszczonej substancji organicznej w zawieszinie pulpy.

Użyte w opisie określenie „rozpuszczona substancja organiczna” odnosi się do zużywającej chemikalia bielące organicznej substancji, rozpuszczonej w wodnej fazie zawiesziny pulpy i zawartość jej określa się w tzw. jednostkach całkowitego węgla organicznego (TOC).

Stężenie rozpuszczonej substancji organicznej ze źródła może wynosić do około 2% wagowych TOC na pulpę, chociaż nie przekracza ono zwykle 1% wagowego TOC na pulpę.

Sposób według wynalazku dotyczy bielenia pulpy w zawieszinie, która może zawierać takie ilości rozpuszczonej substancji organicznej.

Według wynalazku, korzystnie zawieszinę pulpy poddaje się pierwszemu etapowi bielenia za pomocą roztworu dwutlenku chloru i chloru w temperaturze około 35—75°C, zwłaszcza około 50—60°C. Pierwszy etap bielenia można przeprowadzić przy jakiegokolwiek żądanej kwasowej wartości pH, zwykle przy wartości pH zawiesziny pulpy w zakresie około 1—6.

Po okresie czasu wynoszącym od 5 sekund do 10 minut, zwykle od około 30 sekund do około 5 minut, który upłynął od zastosowania wodnego roztworu dwutlenku chloru i chloru, do zawiesziny pulpy dodaje się wodny roztwór chloru. Traktowanie chlorem można przeprowadzać przy jakiegokolwiek żądanej wartości kwasowej pH, zwykle przy pH zawiesziny pulpy wynoszącym około 0,7—3. Bielenie kontynuuje się w okresie czasu wynoszącym około 10—60 minut, przy temperaturze bielenia około 35—70°C.

Całkowitą ilość możliwego do wykorzystania chloru dostarcza się do pulpy w pierwszym i drugim etapie bielenia, w obu postaciach, jako dwutlenek chloru i chlor, zwykle stanowi ona 2—10% wagowych pulpy.

Podczas drugiego etapu seryjnego bielenia według wynalazku, w którym stosuje się zwykle sam chlor, można dodać do chloru niewielkie ilości dwutlenku chloru. Powoduje to uzyskanie dobrze

znanego efektu zabezpieczającego pulpę przed skutkami przechlorowania chlorem.

Proces bielenia według wynalazku można wykonywać w warunkach jakiegokolwiek żądanej konsystencji, takich, jakie rutynowo stosuje się przy bieleniu, na ogół 2—6% (wagowo) pulpy, oraz takich, jakie stosuje się w tak zwanych obróbkach konsystencji środowiska, na ogół 6—16% (wagowo) pulpy.

Jak już wyżej wspomniano, stadium seryjnego bielenia realizuje się korzystnie jako pierwsze stadium operacji wielostopniowego bielenia na skalę przemysłową. Kiedy stadium takiego seryjnego bielenia zostaje zakończone, pulpę przemycia się, następnie ewentualnie poddaje ekstrakcji żrącą substancją, ponownie przemycia, i poddaje jednokrotnemu lub kilkukrotnemu bieleniu i operacjom ekstrakcji żrącą substancją w celu osiągnięcia żądanej jasności i czystości pulpy. Taką ekstrakcję substancją żrącą prowadzi się zwykle przy użyciu wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, a dodatkowe bielenie można przeprowadzić przy użyciu środka bielącego takiego, jak dwutlenek chloru, chlor, podchloryn, nadtlenek oraz ich kombinacje.

Na przykład, po początkowym stadium seryjnego bielenia, pulpę można poddać kolejnym operacjom o symbolu EDED, w którym E oznacza stadium ekstrakcji żrącą substancją, a D oznacza stadium bielenia przy zastosowaniu wodnego roztworu dwutlenku chloru, z przemycaniem międzyoperacyjnym po każdym stadium chemicznej obróbki. Warunki w takich następujących po sobie stadiach są warunkami konwencjonalnymi. Operacje tego typu można także przeprowadzać zgodnie ze sposobem przedstawionym w kanadyjskim opisie patentowym nr 783 483, w którym etap przemycania można pominąć.

Wynalazek ilustrują poniższe przykłady oraz załączony rysunek, na którym fig. 1 przedstawia wykres zmiany wartości liczby Kappa E_1 pulpy w zależności od zawartości chloru w wodnym roztworze dwutlenku chloru i chloru, stosowanym w procesie seryjnego chemicznego bielenia przy różnych poziomach rozpuszczonej substancji organicznej, a fig. 2 przedstawia podobne jak fig. 1 zmiany dla różnego, równoważnego poziomu Cl_2 w etapie bielenia.

Przykład I. Pulpę drzewną o liczbie Kappa 34,2, liczbie K 23,4 i lepkości 28,8 cps bielono w seriach doświadczeń przy użyciu 7,6% równoważnego chloru w stosunku do masy pulpy o konsystencji 3,5% i w temperaturze 60°C, następnie przemycano, ekstrahowano substancją żrącą, stosując 3% NaOH w stosunku do masy pulpy o konsystencji 12% w ciągu 2 godzin i w temperaturze 70°C, i ponownie przemycano. W każdym przypadku liczbę Kappa oznaczano zaraz po obróbce. Dwutlenek chloru i chlor stosowano w etapie bielenia w ilości odpowiadającej 70% całkowitej, możliwej do wykorzystania ilości chloru, wprowadzonej z dwutlenkiem chloru oraz 30% całkowitej, możliwej do wykorzystania ilości chloru, wprowadzonej z chlorem.

Serie doświadczeń obejmowały próby przepro-

wadzone przy braku rozpuszczonego węgla organicznego oraz próby przeprowadzone w obecności rozpuszczonego węgla organicznego o różnych wartościach TOC w % w stosunku do masy pulpy.

Serie doświadczeń obejmowały również próby użycia wodnego roztworu zawierającego cały dwutlenek chloru, a następnie jedną minutę po jego zastosowaniu, seryjnego stosowania całego chloru w etapie bielenia bez pośredniego przemycania, a także próby użycia wyjściowego wodnego roztworu dwutlenku chloru i chloru, zawierającego cały dwutlenek chloru i część chloru, w rozmaitych stosunkach, a następnie jedną minutę po jego zastosowaniu, reszty chloru bez pośredniego przemycania.

Wyniki serii doświadczeń zostały przedstawione graficznie na wykresie, jako zależność liczby Kappa E_1 od zawartości Cl_2 w roztworze ClO_2 dla różnych wartości TOC w %, a wykres przedstawia fig. 1. Jak można odczytać z wyników przedstawionych na fig. 1, wydajność delignifikacji pulpy, którą charakteryzuje liczba Kappa, ulega poprawie, zależnej od zawartości chloru w wodnym roztworze dwutlenku chloru i chloru i od procentowej zawartości TOC w pulpie, w porównaniu z początkowym zastosowaniem wodnego roztworu dwutlenku chloru i chloru.

Poprawa wydajności jest największa przy 0% TOC, a praktycznie nie ma jej przy 3% TOC. Polepszenie wydajności osiąga się w zakresie 6—10% całkowitej, możliwej do wykorzystania ilości chloru dostarczanej przez chlor w wodnym roztworze dwutlenku chloru i chloru.

Przykład II. Sposób postępowania z przykładu I powtórzono z tą tylko różnicą, że serie doświadczeń przeprowadzono przy procentowej wartości TOC tylko przy równoważnej zawartości chloru wynoszącej 6,2% w stosunku do masy pulpy. Uzyskane wyniki dla Kappa E_1 przedstawiono graficznie na fig. 2. Wyniki przedstawione na fig. 2 potwierdzają korzystne wyniki przedstawione na fig. 1.

Podsumowując można stwierdzić, że sposób według wynalazku pozwala na stosowanie seryjnie związków bielących przy braku znacznych ilości rozpuszczonych substancji organicznych, w którym poprawioną wydajność delignifikacji można osiągnąć dzięki obecności małych, rozpuszczonych

ilości chloru w roztworze dwutlenku chloru. Modyfikacje sposobem według wynalazku są możliwe.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób bielenia celulozowych materiałów włóknistych w zawiesinie wodnej przy użyciu dwutlenku chloru i chloru, w którym stosuje się roztwór dwutlenku chloru, a następnie bez pośredniego etapu przemycania, chlor i przy czym dwutlenek chloru stanowi około 20—90% całkowitej, możliwej do wykorzystania, użytej ilości chloru, **znamienny tym**, że bielenie prowadzi się zasadniczo przy braku rozpuszczonych substancji organicznych i stosuje się wodny roztwór dwutlenku chloru zawierający chlor w ilości 6—10% możliwej do wykorzystania ilości chloru z tego roztworu.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że pierwszy i drugi etap bielenia prowadzi się w temperaturze około 35—70°C.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że bielenie prowadzi się w temperaturze około 50—65°C.

4. Sposób według zastrz. 1 albo 2, **znamienny tym**, że drugi etap bielenia przy użyciu chloru zaczyna się 5 sekund do około 10 minut po rozpoczęciu pierwszego etapu bielenia, a całkowity czas bielenia w pierwszym i drugim etapie wynosi od około 10 do około 60 minut.

5. Sposób według zastrz. 4, **znamienny tym**, że drugi etap bielenia zaczyna się 30 sekund do około 5 minut po rozpoczęciu pierwszego etapu bielenia.

6. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się wodny roztwór dwutlenku chloru zawierający chlor w ilości 7—8% możliwej do wykorzystania ilości chloru z tego roztworu.

7. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się dwutlenek chloru stanowiący 30—75% całkowitej, możliwej do wykorzystania ilości chloru użytej w pierwszym i drugim etapie bielenia.

8. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie bielenia stosuje się roztwór dwutlenku chloru i chloru mający stężenie około 8—9 g/l dwutlenku chloru i około 1,5—1,8 g/l chloru.

