

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **041989**

(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2022.12.22

(21) Номер заявки
202191819

(22) Дата подачи заявки
2020.01.27

(51) Int. Cl. **D21C 5/00** (2006.01)
D21C 9/00 (2006.01)
D21C 9/10 (2006.01)
D21C 9/147 (2006.01)
D21C 11/00 (2006.01)
D21H 11/12 (2006.01)

(54) НЕПРЕРЫВНЫЙ СПОСОБ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕЛЛЮЛОЗНОЙ МАССЫ ИЗ ТРАВЯНИСТЫХ СМЕСЕЙ

(31) P20190259A

(32) 2019.02.07

(33) HR

(43) 2021.11.10

(86) PCT/EP2020/051957

(87) WO 2020/160955 2020.08.13

(71)(72)(73) Заявитель, изобретатель и патентовладелец:

МИКУЛИЦ МАРИНКО (HR)

(74) Представитель:

Нюховский В.А. (RU)

(56) WO-A1-2017178849

US-A-4584076

WO-A1-9412720

US-A-5061343

CAPPELLETTO P. ET AL.: "Papermaking pulps from the fibrous fraction of Miscanthus x Giganteus", INDUSTRIAL CROPS AND PRODUCTS, ELSEVIER, NL, vol. 11, no. 2-3, 1 March 2000 (2000-03-01), pages 205-210, XP027370514, ISSN: 0926-6690 [retrieved on 2000-03-01] cited in the application the whole document

ZONGYUAN ZHU ET AL.: "Microwave assisted chemical pretreatment of Miscanthus under different temperature regimes", SUSTAINABLE CHEMICAL PROCESSES, BIOMED CENTRAL LTD, LONDON, UK, vol. 3, no. 1, 6 October 2015 (2015-10-06), page 15, XP021229443, ISSN: 2043-7129, DOI: 10.1186/S40508-015-0041-6 the whole document

WO-A1-0138607

(57) В изобретении раскрывается усовершенствованный непрерывный способ производства целлюлозы из травянистого сырья, включающий следующие этапы: (i) варка измельченного травянистого сырья в белом щелоке, содержащем 0,5-2,0 вес.% NaOH и 0,5-25,0 вес.% NaCl, при температуре 95-100°C; (ii) отбеливание коричневой целлюлозы в белом щелоке того же состава с кислородом (O₂) и хлором (Cl₂) при температуре 70-100°C с получением отбеленной целлюлозной массы; где, (iii) лигнин и другие побочные продукты разделяются непрерывным электролизом, где белый щелок регенерируется вместе с O₂ и Cl₂ с целью отбеливания, завершая способ. Использование измельчения сваренной целлюлозной массы, а также отделение черного щелока на стадиях варки и отбеливания позволяет эффективно обрабатывать травянистое сырье и коричневую целлюлозу. Способ обеспечивает переработку различного травяного сырья, такого как стебли и листья сорго или кукурузы.

041989 B1

041989 B1

Область техники

Изобретение относится к усовершенствованному способу производства целлюлозной массы для производства бумаги из травянистого сырья, такого как высушенная растительная масса из листьев и/или стеблей сорго (*Sorghum* разновидностей L.) или кукурузы (*Zea mays* L.).

Техническая проблема

Технической задачей, решаемой настоящим изобретением, является эффективное производство высококачественной целлюлозы для изготовления бумаги из травяного сырья, такого как сорго (*Sorghum* разновидность L.), которое включает эффективное решение следующих технологических деталей:

(i) подготовка сырья, похожего на траву, в мягких условиях реакции для максимального сохранения нативных целлюлозных волокон с удалением лигнина и других побочных продуктов путем их растворения в растворе переваривающих химикатов;

(ii) отбеливание коричневой целлюлозы; с таким раствором отбеливающих химикатов, который обеспечивает эффективное отбеливание в как можно более мягких условиях реакции для сохранения целлюлозных волокон; а также,

(iii) эффективное удаление черного щелока на стадии варки и из сточных вод на стадии отбеливания, что обеспечивает минимальное потребление химикатов и, следовательно, минимальное воздействие на окружающую среду.

Фаза варки дополнительно улучшается за счет использования свежеприготовленного или электролитически регенерированного белого щелока, который минимально содержит гидроксид натрия (NaOH; 0,5-2,0 вес.%) и хлорид натрия (NaCl; 0,5-2,0 вес.%).

Настоящее изобретение представляет собой первый непрерывный способ производства целлюлозы, который включает:

(i) экологически чистое отбеливание - технология с электрохимическим генерированием кислорода (O_2) и хлора (Cl_2) в присутствии гидроксида натрия (NaOH) и хлорида натрия (NaCl);

(ii) почти 100% регенерацию всех химикатов в способе;

(iii) эффективное электролитическое удаление лигнина и других нецеллюлозных выделений побочных продуктов из черного щелока на стадии варки и из сточных вод на стадии отбеливания; а также,

(iv) условия, которые полностью соответствуют общим критериям экологически чистых технологий.

Уровень техники

Производство целлюлозной массы для производства бумаги из возобновляемого, быстрорастущего и экономичного сырья имеет большое значение для современной бумажной промышленности. Классические способы, основанные на древесине в качестве исходного сырья, все больше и больше заменяются технологиями, которые полагаются на травянистое сырье, такое как мискантус (*Miscanthus x giganteus*, Andersson), сорго (виды *Sorghum*, Linne), солома различных злаков и т.д.; см., например, ссылку 1:

1) C. Cappelletto, F. Mongardini, B. Barberi, M. Sannibale, M. Brizzi, V. Pignatelli. Целлюлоза для изготовления бумаги из волокнистой фракции *Miscanthus x Giganteus*, Ind. Crops Prod. 11 (2000) 205-210.

В способах производства целлюлозной массы наиболее важной является фаза варки. Она включает варку измельченного лигноцеллюлозного материала в водном растворе подходящих химикатов. Известно большее количество различных способов варки лигноцеллюлозных материалов, которые обычно подразделяются по видам химикатов, которые используются в способе. Наиболее известные технологии основаны на следующих растворах:

(i) на основе серы: карбонат натрия (Na_2CO_3) и сульфит натрия (Na_2SO_3); гидроксид магния [$Mg(OH)_2$] и сульфит магния ($MgSO_3$); гидроксид аммония (NH_4OH) и сульфит аммония [$(NH_4)_2SO_3$]; гидрогенсульфит кальция [$Ca(HSO_3)_2$]; гидросульфит магния [$Mg(HSO_3)_2$]; гидроксид натрия (NaOH), сульфид натрия (Na_2S) и сульфат натрия (Na_2SO_4);

(ii) без серы: карбонат натрия (Na_2CO_3); гидроксид натрия (NaOH); а также,

(iii) на основе кислот, таких как азотная кислота (HNO_3).

Раствор химикатов для приготовления пищи обычно называют "белым щелоком" и представляет собой свежеприготовленный или регенерированный раствор химикатов для варки лигноцеллюлозного материала. Белый щелок помогает удалить нецеллюлозный материал, превращая его в раствор, в то время как относительно чистые волокна целлюлозы остаются взвешенными в этой жидкой фазе. Такая суспензия целлюлозы известна как целлюлозная масса.

Упомянутая, таким образом, жидкая фаза (супернатант), в которой волокна целлюлозы суспендированы после фазы варки, называется "черным щелоком" и содержит растворенные нецеллюлозные компоненты исходного лигноцеллюлозного сырья и избыток варочных химикатов. Таким образом, продукт способа варки представляет собой суспензию коричневых целлюлозных волокон в черном щелоке.

Что касается типа химии, которая используется в способе варки, все технологии, в которых не используются химические вещества на основе серы, имеют значительные преимущества как по технологическим, так и по экологическим причинам. Технологии, не содержащие серосодержащих химикатов, предохраняют технологическое оборудование от коррозии, а окружающую среду - от ненужного загрязнения и, по существу, не оказывают значительного негативного воздействия на окружающую среду.

Один из наиболее важных способов, который считается экологически чистым, основан на использовании гидроксида натрия (NaOH) в качестве ключевого химического вещества для приготовления белого щелока. Использование NaOH в качестве единственного химического вещества для переваривания лигноцеллюлозных материалов известно в данной области. Один из типичных способов основан на использовании 5% водного раствора NaOH, который используется в качестве белого щелока для варки травянистого сырья при температуре 90°C в течение нескольких часов; см. ссылку 2:

2) GB 770687; Способ получения целлюлозы; заявитель: Aschaffenburg Zellstoffwerke (Германия).

Фазу варки можно проводить с использованием микроволн (MW) для нагревания суспензии лигноцеллюлозного материала в белом щелоке. Например, Чжу и его коллеги описали способ предварительной обработки мискантуса (*Miscanthus x giganteus*, Andersson) с водным раствором NaOH при очень высоких температурах (130-200°C), при повышенном давлении, в течение 20 мин, с нагреванием на MW. Таким образом, предварительно обработанный мискантус давал значительно более высокий выход при катализируемом серной кислотой (H₂SO₄) гидролизе до глюкозы, которую впоследствии использовали в качестве исходного сырья для производства биоэтанола путем ферментации; см. ссылку 3:

3) Z. Zhu, DJ Macquartie, R. Simister, LD Gomez, SJ McQueen-Mason: Предварительная химическая обработка мискантуса в микроволновой печи при различных температурных режимах, *Sustain. Chem. Способ 3* (2015) DOI: 10.1186 /s40508-015-0041-6.

Хотя этот способ ориентирован на производство глюкозы из мискантуса, описанная предварительная обработка предполагает потенциальную возможность использования MW для приготовления мискантуса и другого травянистого сырья при производстве целлюлозной массы. Конечно, условия реакции, описанные в ссылке 3, очень жесткие и явно несовместимы с производством высококачественных целлюлозных волокон.

Помимо способа варки, еще одним важным этапом в производстве высококачественной целлюлозной массы является способ отбеливания. Наиболее известные системы отбеливания целлюлозы основаны на использовании химикатов на основе хлора, таких как гипохлорит натрия (NaOCl), хлор (Cl₂) в присутствии NaOH, диоксида хлора (ClO₂) или перекиси водорода (H₂O₂). Предпочтительно использование HO₂.

Например, в патенте США 2903326 описан способ отбеливания целлюлозной массы хлором (Cl₂), гипохлоритом натрия (NaOCl) или гипохлоритом кальция [Ca(OCl)₂] и гидроксидом натрия (NaOH) с добавлением хлората натрия (NaClO₃) при pH 2-7, предпочтительно при pH 5-7, при температуре 0-50°C; см. ссылку 4:

4) US 2,903,326; JB Heitman: Усовершенствованный способ отбеливания целлюлозной массы с использованием хлората; заявитель: Pennsalt Chemicals Corporation (США).

Хотя по экологическим причинам применение H₂O₂ является предпочтительным, некоторые окислители, которые формально основаны на хлоре, также приемлемы. Они не приводят к образованию хлорированных органических соединений, таких как хлороформ, которые являются нежелательными загрязнителями окружающей среды. Примером является диоксид хлора (ClO₂), который успешно используется в качестве окислителя при отбеливании целлюлозной массы. Диоксид хлора (ClO₂) обычно отдельно получают реакцией хлорита натрия (NaClO₂) и пероксида водорода (H₂O₂); затем из хлорита натрия (NaClO₂) и пероксида водорода (H₂O₂) в присутствии серной кислоты (H₂SO₄); или другими способами; например, см. ссылки 5 и 6:

5) GB 655056; Усовершенствования способа подавления образования диоксида хлора; заявитель: Tennants Consolidated Ltd (Великобритания);

6) US 5,366,714; ТД Бигаускас: Производство диоксида хлора на основе перекиси водорода; заявитель: Sterling Canada Inc. (CA).

Способы отбеливания целлюлозной массы диоксидом хлора (ClO₂), с дополнительными окислителями или без них, известны в данной области; например, см. ссылки 7 и 8:

7) US 2006201642 A1; Н.Х. Шин, П.Дж. О'Лири, О. Пикка: Методы обработки химической целлюлозной массы; заявитель: Andritz Inc. (США)

8) US 4421598; Д. У. Рив: Процедура отбеливания с использованием диоксида хлора и растворов хлора; заявитель: Ergo Industries Ltd (CA).

В качестве примера способа отбеливания на основе перекиси водорода (H₂O₂) здесь приводится документ

9) GB 681661, в котором раскрыто использование следующей системы отбеливания:

(a) 0,30-1,75 вес.% H₂O₂;

(b) 0,75-3,25 вес.% NaOH;

(c) 20-65 вес.% целлюлозной массы (в пересчете на сухое вещество); а также

(d) до 100% технологической воды;

где отбеливание проводят при температуре ниже 54,4°C.

Необязательно раствор силиката натрия (xNa₂O·ySiO₂) может использоваться в качестве стабилизатора перекиси водорода; см. ссылку 9: GB 681661 A; Обработка химической целлюлозы; заявитель: Vuf-

falo Electro-Chemical Co., Inc. (США).

В этом документе предлагается использовать комбинацию перекиси водорода (H_2O_2) и гидроксида натрия ($NaOH$) в качестве системы отбеливания целлюлозной массы в относительно мягких условиях реакции, ниже температуры $54,4^\circ C$.

Помимо обычного нагрева реактора для отбеливания целлюлозной массы, в данной области известно использование микроволн (MW) на этой стадии обработки целлюлозы; см. ссылку 10:

10) CA 2038651 A1; К.-Н. Закон: Способ и аппарат для отбеливания целлюлозы; заявитель: К.-Н. Закон, JL Valade (США)

Кроме того, Ло и его сотрудники раскрыли способ отбеливания целлюлозной массы, основанный на нагреве в микроволновом диапазоне с использованием комбинации пероксида водорода (H_2O_2) и гидроксида натрия ($NaOH$); см. ссылку 11:

11) KN Law, SG Luo, JL Valade: Характеристики перекисного отбеливания термомеханической целлюлозы, нагретой микроволновым излучением, J. Pulp Paper Sci. 19 (1993) J181-J-186.

Удаление лигнина и других побочных продуктов из черного щелока с использованием электролитического реактора (ячейки) известно из уровня техники. Типичным примером является технология, раскрытая Edel и соавторами, которая основана на электролизе черного щелока постоянным током (DC) между подходящими электродами. Лигнин выделяется в анодном отсеке, а в катодном отсеке гидроксид натрия регенерируется в виде белого щелока; см. ссылку 12:

12) US4584076A; Э. Эдель, Дж. Фекл, С. Грамбов, А. Хубер, Д. Вабнер: способ получения лигнина из его щелочных растворов; заявитель: MD Organically Zellst Umwelt Tec (Германия).

Mikulic описал непрерывный способ производства целлюлозной массы из различного травянистого сырья, предпочтительно мискантуса. (*Miscanthus x giganteus*, Andersson), где:

(i) смесь $NaOH$ (0,5-2,0 вес.%) и $NaCl$ (0,5-1,5 вес.%) применяли в качестве среды для варки при температуре $70-120^\circ C$ в течение 1,5-3 ч;

(ii) H_2O_2 (0,5-2,0 вес.%) использовали в качестве отбеливающего агента в присутствии силиката натрия ($xNa_2O \cdot ySiO_2$; 0,5-2,0 вес.%) при температуре $70-100^\circ C$ в течение 45 мин - 1,5 ч; где,

(iii) черный щелок перерабатывается электролизом в ячейке, катодное и анодное отделения которой разделены мембраной; который выполняется при условиях: i. напряжение от 3-30 В, предпочтительно 3-10 В; ii. плотность тока от 1-10 А/дм², предпочтительно 3-7 А/дм²; а также iii. температура $10-95^\circ C$;

при этом на катоде регенерируется водный гидроксид натрия ($NaOH$) с небольшим количеством остаточного хлорида натрия ($NaCl$) и выделяется водород (H_2), в то время как на аноде происходит выделение кислорода (O_2) и лигнина.

Насколько нам известно, этот документ представляет собой наиболее близкий уровень техники к настоящему изобретению, см. ссылку 13:

13) WO 2017/178849 A1; М. Микулиц: Непрерывный способ производства целлюлозной массы из травянистого сырья; заявитель: М. Микулиц.

По сравнению с способом, описанным в WO 2017/178849 A1, настоящее изобретение основано на:

(i) специальной системе последовательно подключенных устройств для следующих процессов:

(а) варка: первичный варочный котел - мельница (для измельчения/разделения на волокна) - сушитель (сепаратор) - вторичный варочный котел, а также,

(б) отбеливание: реактор первичного отбеливания - мельница (для измельчения/отделения волокон) - сушитель (сепаратор) - реактор вторичного отбеливания, который обеспечивает квазинепрерывный способ обработки и эффективное отделение черного щелока от фазы варки и отработанных химикатов от фазы отбеливания, а также добавление свежих химикатов для варки и отбеливания, что значительно повышает эффективность способа в относительно мягких условиях реакции, что впоследствии обеспечивает высокую степень сохранности целлюлозных волокон;

(ii) способ отбеливания коричневой целлюлозы смесью белого щелока, который содержит $NaOH$ (0,5-2,0 вес.%) и $NaCl$ (0,5-25,0 вес.%) и газовой смесью кислорода (O_2) и хлора (Cl_2) при температуре $70-100^\circ C$, которая создается в анодном отсеке электролизера; с осуществлением,

(iii) электролитического удаления лигнина из черного щелока фазы варки и отработанной жидкости из фазы отбеливания, поскольку электролитическая ячейка содержит электролитическую предварительную ячейку, которая не содержит мембраны между анодом и катодом, что повышает эффективность электролитической части способа и сводит к минимуму тенденцию к засорению мембраны внутри электролитической ячейки (7В), которая подключается ниже по потоку в способе, после указанной электролитической предварительной ячейки (7В).

Указанные ключевые усовершенствования обеспечивают более высокую эффективность способа и более высокое качество целлюлозной массы для производства бумаги из травянистого сырья, как описано в подробном описании изобретения.

Краткое описание сущности изобретения

Настоящее изобретение включает непрерывный способ производства целлюлозной массы из травянистого сырья с использованием электролитического способа для непрерывного выделения лигнина и дру-

гих побочных продуктов с одновременной регенерацией белого щелока и кислорода (O_2) и хлора (Cl_2), который выполняется в электролитической ячейке, состоящей из:

одной или нескольких электролитических предварительных ячеек, изготовленных из материала, инертного по отношению к химическому составу способа, в котором погружены катодный и анодный электроды, без мембраны между катодным и анодным отсеками;

одной или нескольких электролитических ячеек, изготовленных из материала, инертного по отношению к химическому составу способа, в котором погружены катодный и анодный электроды, где катодный отсек полностью отделен от анодного отсека с помощью пористой мембраны, которая обеспечивает электрический контакт анода и катода посредством ионного обмена, но предотвращает прохождение взвешенных органических молекул в электролите; где электролит после обработки в предварительных ячейках переносится в анодное отделение электролитических ячеек и, при необходимости, состав электролита модифицируется в ходе способа путем добавления свежего раствора хлорида натрия ($NaCl$) в предварительные ячейки; причем способ производства состоит из следующих этапов:

А) приготовление суспензии измельченного и обеспыленного травянистого сырья путем добавления белого щелока из катодного отсека электролитической ячейки в варочный котел, где травяное сырье подвергается варке при температуре 80-100°C в растворе белого щелока следующего состава:

(i) 0,50-2,00 вес.% $NaOH$;

(ii) $NaCl$;

поддерживая концентрацию травяного сырья на уровне 5-15, предпочтительно 8-12 вес.% сухого вещества, для получения стадии В;

В) квазинепрерывная варка и разделение, реализованные с помощью двух или более параллельных линий [первичный варочный котел - мельница - обезвоживающая установка - вторичный варочный котел] в течение 3-6 ч, где сырье со стадии А подготавливается и последовательно закачивается в две или более упомянутые параллельные линии таким образом, что на выходе из всех вторичных варочных котлов образуется непрерывный способ производства, с добавлением:

суспензии травянистого сырья в белом щелоке во время варки во всех первичных и вторичных варочных котлах поддерживается при температуре 95-100°C;

суспензии коричневой целлюлозы на уровне 8-12 вес.% сухого вещества на выходе из каждой пароварки подвергается измельчению в соответствующих мельницах и разделению в обезвоживающих установках, из которых часть черного щелока переносится в электролитическую предварительную ячейку, в то время как полученная таким образом концентрированная суспензия коричневой целлюлозы с примерно 30 вес.% сухого вещества поступает во вторичные варочные котлы с введением раствора белого щелока из катодного отсека ячеек, который образует суспензию примерно того же состава, что и суспензия в варочном котле стадии А;

С) квазинепрерывный комбинированный выход из всех вторичных варочных котлов с приготовленной суспензией коричневой целлюлозы переносится в смесительный сосуд и мельницу, в то время как разделение измельченной коричневой целлюлозы выполняется в осушителе, который концентрирует суспензию коричневой целлюлозы с 5-15 вес.% сухого вещества до содержания 27-33 вес.% сухого вещества, что сопровождается отделением черного щелока, который переносится в предварительную ячейку электролитической ячейки, в то время как для стадии D готовят концентрированную суспензию коричневой целлюлозы;

D) подготовка отбеливающей суспензии проводят в отбеливающем реакторе, в котором за исключением суспензии со стадии С регенерированный свежий белый щелок из катодного отделения электролитической ячейки; смесь кислорода (O_2) и хлора (Cl_2) в анодном отсеке электролитической ячейки; а также, необязательно, вводится перекись водорода (H_2O_2) или пероксид натрия (Na_2O_2), с получением отбеливающей суспензии с содержанием 5-15, предпочтительно 10 вес.% сухого вещества; и предварительный способ отбеливания коричневой целлюлозы со стадии С проводят при температуре 70-100°C для стадии E;

E) квазинепрерывный способ отбеливания реализуется через две или более параллельных линий [первичный реактор - мельница - осушитель - вторичный реактор] в течение 3-6 ч при температуре от 70 до 100°C, где сырье со стадии D готовится и последовательно закачивается в указанные две или больше параллельных линий таким образом, чтобы на выходе из всех вторичных реакторов получался непрерывный способ производства, причем первичный способ отбеливания осуществляется в первичных реакторах и где на выходе из первичных реакторов получается суспензия отбеленной целлюлозы с 8-12 вес.% сухого вещества, которая подвергается измельчению на соответствующих мельницах и разделению в осушителях, из которых часть отработанного раствора переносится в предварительную электролитическую ячейку, и такая концентрированная суспензия беленой целлюлозы с содержанием сухого вещества около 30 вес.% поступает во вторичные реакторы, с добавлением раствора белого щелока из катодного отсека ячеек, смеси кислорода (O_2) и хлора (Cl_2), которые выделяются в анодном отсеке электролитических ячеек; а также необязательно, пероксида водорода (H_2O_2) или пероксида натрия (Na_2O_2), с получением суспензии отбеленной целлюлозы с 8-12, предпочтительно 10 вес.% сухого вещества;

F) квазинепрерывный комбинированный выход из всех вторичных реакторах отбеливания со стадии E передается в смесительный сосуд и осушитель, сточные воды которого возвращаются обратно в предварительную ячейку электролитической ячейки, в то время как осушенная целлюлоза выходит из процесса в виде чистой белой целлюлозной массы при концентрации 48-55 вес.% сухого вещества, с максимальным содержанием лигнина 5 вес.% сухого вещества.

Непрерывный способ производства целлюлозной массы из травянистого сырья с использованием электролитического способа в соответствии с настоящим изобретением необязательно включает дальнейшую переработку белой целлюлозы со стадии F, которая включает дальнейшую сушку вязкой суспензии белой целлюлозы с 48-52 вес.% сухого вещества, что дает сухой порошок целлюлозы.

Ключевая, электролитическая часть непрерывного способа производства целлюлозной массы или сухого целлюлозного порошка из травянистого сырья выполняется при следующих условиях:

катод изготавливается из углеродистой или нержавеющей стали, а для анода используется графит или магнетит;

между электродами в электролитической ячейке и электродами в электролитической ячейке устанавливается напряжение постоянного тока от 1,5 до 20 В, предпочтительно от 3 до 6 В, при плотности тока от 1 до 10 А/дм², предпочтительно от 4 до 6 А/дм², при температуре ячейки 80-95°C;

электролиз в электролитической предварительной ячейке осуществляется путем введения черного щелока со всех линий стадии В, черного щелока со стадии С, части отработанного раствора со стадии Е и сточной воды со стадии F, при этом происходит выделение лигнина и других побочных продуктов, которые механически удаляются из верхней части раствора электролита, тогда как, раствор электролита из предварительной ячейки перекачивается в анодный отсек электролитической ячейки для дальнейшей обработки, в которой:

(i) на катоде регенерируют белый щелок следующего состава:

а) 0,50-2,00 вес.% гидроксида натрия (NaOH);

б) хлорид натрия (NaCl);

который распределяется в варочный котел на стадии А; вторичные варочные котлы на стадии В; в реактор отбеливания на стадии С; и во вторичные реакторы отбеливания на стадии D; и произведенный водород переносится в соответствующий резервуар для хранения;

(ii) на аноде газообразный кислород (O₂) и хлор (Cl₂) образуются и затем вводятся в реактор отбеливания на стадии С и во вторичные реакторы отбеливания на стадии Е, и где остальной лигнин и другие побочные продукты выделяются и механически отделяются от раствора электролита.

Особое значение имеет мембрана, которая физически отделяет катод от анодного отсека внутри электролитической ячейки. Она состоит из материала, выбранного из следующей группы: асбест, минеральная вата, гидратированный поргланецмент, продукт из каолина и силиката натрия, оксид алюминия (Al₂O₃), оксид титана (TiO₂), диоксид циркония (ZrO₂), полиэтилен (PE), полисульфон (PSU), поливинилпирролидон (PVP), поливинилхлорид (PVC), политетрафторэтилен (PTFE), поливинилиденфторид (PVDF), сульфированный политетрафторэтилен (SPTFE) или композиционные материалы, полученные из комбинаций этих материалов.

Предпочтительно мембрана электролитической ячейки изготовлена из композитного материала, состоящего из:

(i) диоксид циркония (ZrO₂); от 80 до 90, предпочтительно 85 вес.%; а также

(ii) полисульфон (PSU); от 10-20, предпочтительно 15 вес.%.
Рабочая концентрация хлорида натрия (NaCl) в белом щелоке составляет 0,50-25, предпочтительно 0,50-1,50 вес.%.

В качестве исходного сырья в настоящем способе можно использовать различное сырье, похожее на траву, предпочтительно сорго (виды Sorghum, Linne) и кукурузу (Zea mays, Linne).

Описание чертежей

Фиг. 1 - показана блок-схема непрерывного способа производства целлюлозы, который включает следующие этапы: А) подготовка суспензии травянистого сырья для варки; В) квазинепрерывная варка травянистого сырья; а также, С) дополнительная обработка коричневой целлюлозы.

Фиг. 2 - показана блок-схема непрерывного способа производства целлюлозы, который включает следующие этапы: D) приготовление суспензии коричневой целлюлозы для отбеливания; Е) квазинепрерывное отбеливание коричневой целлюлозы; а также F) окончательная обработка белой целлюлозы.

Фиг. 3-показана блок-схема непрерывного способа производства целлюлозы, который относится к фазе электролитической обработки черного щелока.

Подробное описание сущности изобретения

Настоящее изобретение относится к усовершенствованному способу производства целлюлозной массы, предназначенной для производства бумаги из травянистого сырья, такого как высушенные листья растений или стебли сорго (виды сорго Л.) или кукурузы (виды Zea Mays Л.). Такое сырье обычно содержит 30-50 вес.% целлюлозы, 18-30 вес.% гемицеллюлозы и 5-20 вес.% лигнина; см. ссылки 14 и 15:

14) С. Ververis, K. Georghiou, N. Christodoulakis, P. Santas, R. Santas. Размеры волокон, содержание лигнина и целлюлозы в различных растительных материалах и их пригодность для производства бумаги,

Industrial Crops Prod. 19 (2004) 245-254.

15) Б. Годен, Ф. Гизель, Р. Агниссенс, Т. Шмит, С. Гоффлот, С. Ламодьер, Г. Синнев, Ж.-П. Гоффарт, П.А. Герин, Д. Стилмант, Ж. Делькарт. Определение целлюлозы, гемицеллюлозы, лигнина и других лигноцеллюлозных культур, созданных при производстве биоэтанола, биотехнологии. Agron. Soc. Environ. 14 (2010) 549-560.

Настоящее изобретение включает непрерывный способ производства целлюлозной массы из травяного сырья с использованием электролитического способа для непрерывного электролитического выделения лигнина и других побочных продуктов с одновременным получением белого щелока и кислорода (O_2) и хлора (Cl_2)), где способ состоит из следующих этапов:

- А) подготовка суспензии травянистого сырья для варки;
- В) квазинепрерывная варка травянистого сырья;
- С) дополнительная обработка коричневой целлюлозы;
- Д) приготовление суспензии коричневой целлюлозы для отбеливания;
- Е) квазинепрерывное отбеливание коричневой целлюлозы;
- Ф) окончательная обработка белой целлюлозы; а также,
- Г) электролитическая обработка черным щелоком.

Эти технологические этапы непрерывного способа по настоящему изобретению включают следующие важные этапы:

- А) Приготовление суспензии травянистого сырья для варки.

Приготовление травяного сырья включает: (i) подача травяного сырья в виде тюков, которые транспортером (1) поступают в установку, (ii) при этом указанные тюки входят в резак для тюков (2), где тюки разрезаются на растительный материал приблизительного размера, который впоследствии направляется для (iii) измельчения в мельнице (3), которая служит для измельчения травянистого сырья до уровня мелких частиц, которые, (iv) удаления в пылеуловителе (4) примесей, таких как пыль, почва, природные силикаты и т.д.

В качестве исходного травянистого сырья в способе используются высушенные листья и/или стебли травянистых растений в виде продольных кусочков, длина которых составляет минимум 90% от 0,2 до 2 см. Содержание влаги в исходном сырье для травы обычно составляет менее 10, предпочтительно менее 5 вес.%.

Подготовленное таким образом сырье для травы поступает в варочный котел (5), где готовится суспензия для этапа варки.

В варочном котле (5) суспензия травяного сырья образуется из белого щелока, который подается по трубопроводу (6) из катодного отсека электролитической ячейки (7В), и травяного сырья. Полученная суспензия травяного сырья имеет следующий состав: а) 0,50-2,00 вес.; гидроксида натрия (NaOH); а также, (б) хлорид натрия (NaCl);

с концентрацией травянистого сырья на уровне 5-15, предпочтительно 8-12 вес.% от сухого вещества, которое подвергается тепловой обработке до температуры 80-100°C, а затем готово для стадии В.

Рабочая концентрация хлорида натрия (NaCl) в белом щелоке составляет 0,50-25,0, предпочтительно 0,50-1,50 вес.%.

Принципиальная схема приготовления суспензии травяного сырья для способа варки представлена на фиг. 1.

- В) Квазинепрерывная варка травянистого сырья.

Квазинепрерывная варка травянистого сырья и разделение отработанного черного щелока осуществляется с помощью двух или более параллельных линий, например N линий, [первичный варочный котел (8, 8',...) - мельница (9, 9',...) - осушитель/сепаратор (10, 10',...) - вторичный варочный котел (12, 12',...)] в течение 3-6 ч, где сырье со стадии А подготавливается и последовательно закачивается в указанные две или более параллельных линии посредством способа, которым продукция всех вторичных варочных котлов (12, 12',...) обеспечивает непрерывный способ производства, в котором

суспензия травянистого сырья в белом щелоке во время варки во всех первичных варочных котлах (8, 8',...) и вторичных варочных котлах (12, 12',...) поддерживается при температуре 95-100°C;

суспензия коричневой целлюлозы на уровне 8-12 вес.% сухого вещества на выходе из каждого первичного варочного котла (8, 8',...) подвергается измельчению в соответствующих мельницах (9, 9',...) и разделению в осушителях (10, 10',...), из которых часть черного щелока через коллектор (11, 11',...) переносится в электролитическую предварительную ячейку (7А), при этом получается концентрированная суспензия коричневой целлюлозы, содержащая около 30 вес.% сухого вещества, поступает во вторичные варочные котлы (12, 12',...) с введением раствора белого щелока из катодного отсека ячеек (7В) через коллектор (13, 13',...), что образует суспензию примерно того же состава, что и суспензия в варочном котле (5) стадии А; где

суспензия коричневой целлюлозы в свежем белом щелоке дополнительно подвергается варке во всех вторичных варочных котлах (12, 12',...) при температуре 95-100°C; тогда как

после завершения способа варки в каждой линии устройств [первичный варочный котел (8, 8',...) -

мельница (9, 9',...) - осушитель (10, 10',...) - вторичный варочный котел (12, 12',...), вареная суспензия коричневой целлюлозы поочередно переносится в смесительную емкость (14).

Другими словами, фаза варки травянистого сырья осуществляется тем, что суспензия, приготовленная в варочном котле (5), сначала перекачивается и обрабатывается в одной из линий устройств [первичный варочный котел (8) - мельница (9) - осушитель (10) - вторичный варочный котел (12)], а затем в следующей линии альтернативных устройств [первичный варочный котел (8') - мельница (9') - осушитель (10') - вторичный варочный котел (12')]. Суспензия сырья в виде травы в белом щелоке во время варки в варочных котлах (8) и (12) или (8') и (12') поддерживается при температуре 95-100°C. Количество параллельных линий [первичный варочный котел - мельница - обезвоживающая установка - вторичный варочный котел] может быть произвольным и регулируется для достижения квазинепрерывного способа.

Суспензия коричневой целлюлозы с содержанием сухого вещества около 10 вес.% на выходе из первичных варочных котлов (8, 8',...) подвергается измельчению/измельчению в мельницах (9, 9',...) и дальнейшей переработке в осушительных установках. (10, 10',...), которые снабжены ситами с размером пор 0,5-1,2 мм, в которых определенная часть черного щелока отделяется прессованием. Она содержит лигнин и другие побочные продукты и передается через коллектор (11, 11') в предварительную ячейку (7А) электролитической ячейки (7). Концентрированная суспензия коричневой целлюлозы с концентрацией около 30 вес.% сухого вещества направляется во вторичные варочные котлы (12, 12',...), в которые через коллектор (13, 13',...) добавляют свежий раствор белого щелока.

Из линии устройств [первичный варочный котел (8, 8',...) - мельница (9, 9',...) - осушитель (10, 10',...) - вторичный варочный котел (12, 12',...)] приготовленная суспензия коричневой целлюлозы выходит в смесительный сосуд (14). Когда смесительный сосуд (14) заполняется суспензией вареной целлюлозы из линии устройств [первичный варочный котел (8) - мельница (9) - обезвоживающая установка (10) - вторичный варочный котел (12)], содержимое немедленно перекачивается в мельницу. (15). После опорожнения всего содержимого суспензия вареной целлюлозы из линии дополнительных устройств [первичный варочный котел (8') - мельница (9') - осушитель (10') - вторичный варочный котел (12')] перекачивается в смесительный сосуд (14) и т.д. - все для того, чтобы получить непрерывный способ. В течение времени перекачивания суспензии коричневой целлюлозы из одной линии устройств [первичный варочный котел (8 дюймов) - мельница (9 дюймов) - осушитель (10 дюймов) - вторичный варочный котел (12 дюймов)], подготовка исходной смеси травянистого сырья происходит в варочном котле (5) для другой линии устройств [первичный варочный котел (8) - мельница (9) - осушитель (10) - вторичный варочный котел (12)]. Таким образом, способ выполняется попеременно между 1... N линиями устройств, как объяснено здесь, в этом коротком примере, из 1... 3 параллельных примеров, и достигается квазинепрерывный эффект. Как было сказано ранее, минимальное количество линий для приготовления пищи - две. Подготовка исходной суспензии травяного сырья происходит в варочном котле (5) для другой линии устройств [первичный варочный котел (8) - мельница (9) - осушитель (10) - вторичный варочный котел (12)]. Таким образом, способ выполняется попеременно между 1... N линиями устройств, как объяснено здесь, в этом коротком примере, из 1... 3 параллельных примеров, и достигает квазинепрерывный эффект. Как было сказано ранее, минимальное количество линий для приготовления пищи - две. Подготовка исходной суспензии травяного сырья происходит в варочном котле (5) для другой линии устройств [первичный варочный котел (8) - мельница (9) - осушитель (10) - вторичный варочный котел (12)]. Таким образом, способ выполняется попеременно между 1... N линиями устройств, как объяснено здесь, в этом коротком примере, из 1... 3 параллельных примеров, и достигает квазинепрерывного эффекта. Как было сказано ранее, минимальное количество линий для приготовления пищи - две.

Общее время варки травянистого сырья в белом щелоке, которое представляет собой время удерживания одной партии материала в каждой из линий устройств [первичный варочный котел (8, 8',...) - мельница (9, 9', ...) - осушитель (10, 10',...) - вторичный варочный котел (12, 12',...)] - 3-6 ч. Использование линейки указанных устройств [первичный варочный котел (8, 8',...)-мельница (9, 9',...)-осушитель (10, 10',...) - вторичный варочный котел (12, 12',...)] позволяет достигнуть эффекта, при котором травянистое сырье, не может попасть в смесительный сосуд (14), из которого сваренная (приготовленная) суспензия коричневой целлюлозы перекачивается дальше в мельницу (15).

Схематическая диаграмма квазинепрерывной варки суспензии травянистого сырья в течение всего способа показана на фиг. 1, где количество параллельных линий ограничено минимум двумя.

С) Дополнительная обработка коричневой целлюлозы.

Дополнительная обработка суспензии коричневой целлюлозы после варки осуществляется таким образом, что квазинепрерывный комбинированный выход из всех вторичных варочных котлов (12, 12',...) с приготовленной суспензией коричневой целлюлозы переносится в смесительный сосуд (14) и мельницу (15), где производится измельчение коричневой целлюлозы и разделение в осушителе (16), где суспензия коричневой целлюлозы с 5-15 вес.% сухого вещества концентрируется до содержания 27-33 вес.% сухого вещества, и этот способ сопровождается отделением черного щелока (17), который переносится в предварительную ячейку (7А) электролитической ячейки (7), в то время как концентрированную суспензию коричневой целлюлозы готовят для стадии D.

Термин "квазинепрерывный комбинированный выход" относится к объединенному количеству всех

выпусков суспензии коричневой целлюлозы из каждой линии устройств для приготовления суспензии [первичный варочный котел (8, 8',...) - мельница (9, 9',...) - осушитель (10, 10',...) - вторичный варочный котел (12, 12',...)], где за счет чередования выходов сваренной суспензии коричневой целлюлозы с каждой из линий устройств достигается эффект непрерывности способа. Однако поскольку этот способ на самом деле не является непрерывным, вполне правильным будет термин "квазинепрерывный способ". Комбинированный выход со всех параллельных линий устройств [первичный варочный котел (8, 8',...) - мельница (9, 9',...) - осушитель (10, 10',...) - вторичный варочный котел (12, 12',...)] наиболее точно определяется как "квазинепрерывный комбинированный выход".

Принципиальная схема дополнительной обработки коричневой целлюлозы представлена на фиг. 1.

Д) Приготовление коричневой суспензии целлюлозы для отбеливания.

Приготовление отбеливающей суспензии осуществляется в отбеливающем реакторе (19), в котором помимо подвески со ступени С по трубопроводу (18):

регенерированный свежий белый щелок из катодного отсека электролитической ячейки (7В) по трубопроводу (20);

смесь кислорода (O_2) и хлора (Cl_2), охваченных анодным отсеком электролитической ячейки (7В) по трубопроводу (21); а также необязательно вводятся пероксид водорода (H_2O_2) или пероксид натрия (Na_2O_2) по трубопроводу (22), с получением отбеливающей суспензии с 5-15 вес.% сухого вещества, предпочтительно 10 вес.%, а предварительный способ отбеливания коричневой целлюлозы со стадии С выполняется при температуре 70-100°C для стадии Е.

Предпочтительно способ отбеливания проводят при температуре 70-80°C. В качестве необязательных дополнительных окислителей на этапе отбеливания коричневой целлюлозы можно использовать пероксид водорода (H_2O_2) или перекись натрия (Na_2O_2). В качестве источника пероксида водорода обычно используют коммерчески доступный раствор H_2O_2 с концентрацией около 3 вес.%. В случае Na_2O_2 ясно, что он дает эквимольную смесь $NaOH$ и H_2O_2 , которую в дальнейшем используют таким же образом в качестве дополнительного окислителя в способе отбеливания согласно настоящему изобретению.

Принципиальная схема фазы приготовления коричневой отбеливающей суспензии целлюлозы показана на фиг. 2.

Е) Квазинепрерывное отбеливание коричневой целлюлозы.

Квазинепрерывный способ отбеливания осуществляется с помощью двух или более параллельных линий [первичный реактор (23, 23',...) - мельница (24, 24',...) - осушитель (25, 25',...) - вторичный реактор (27, 27',...)] в течение 3-6 ч при температуре от 70 до 100°C, предпочтительно от 70-80°C, где сырье со стадии Д готовится и последовательно закачивается в указанные две или несколько параллельных линий способом что выход из всех вторичных реакторов (27, 27',...) обеспечивает непрерывный способ, где дальнейший способ отбеливания осуществляется в первичных реакторах (23, 23',...) и где на выходе из первичных реакторов (23, 23',...) суспензия отбеленной целлюлозы с содержанием 8-12 вес.% получается вещество, которое подвергается измельчению в соответствующих мельницах (24, 24',...) и отделению в осушителях (25, 25',...), из которых часть отработанного раствора (26, 26',...) переносится в электролитическую предварительную ячейку (7А), в то время как концентрированная суспензия отбеленной целлюлозы с примерно 30 вес.% сухого вещества поступает во вторичные реакторы (27, 27',...) с добавлением раствора белого щелока (28) из катодного отсека ячеек (7В) через коллектор (28, 28 смеси кислорода (O_2) и хлора (Cl_2) выделяются в анодном отсеке электролитических ячеек (7В) через коллектор (29, 29',...); а также, необязательно пероксида водорода (H_2O_2) или пероксида натрия (Na_2O_2) по трубопроводу (30, 30',...), с получением суспензии отбеленной целлюлозы с 8-12, предпочтительно 10 вес.% сухого вещества.

Другими словами, фаза квазинепрерывного отбеливания коричневой целлюлозы в растворе отбеливающих химикатов осуществляется путем приготовления суспензии коричневой целлюлозы в отбеливающем реакторе (19). Затем он передается в линию устройств [реактор первичного отбеливания (23, 23',...) - мельница (24, 24',...) - осушитель (25, 25',...) - реактор вторичного отбеливания (27, 27',...)], в котором способ отбеливания проводят при температуре 70-100°C, предпочтительно при температуре 70-80°C. В ходе этого способа коричневую целлюлозу отбеливают кислородом (O_2) и хлором (Cl_2) в присутствии гидроксида натрия ($NaOH$; 0,5-2,0 вес.%) и хлорида натрия ($NaCl$; 0,5-25,0 вес.%), образуя суспензию отбеленной целлюлозы, которую затем непрерывно переносят в смесительный сосуд (31).

После того, как все количество исходной суспензии коричневой целлюлозы, которая поступает в способ отбеливания, подается в линию устройств [реактор первичного отбеливания (23) - мельница (24) - осушитель (25) - реактор вторичного отбеливания (27)], а в реакторе (19) готовится новая партия суспензии коричневой целлюлозы, которую затем закачивают в параллельную линию устройств [реактор первичного отбеливания (23') - мельница (24') - осушитель (25') - реактор вторичного отбеливания (27')]. После того, как отбеливание партии в линии устройств [реактор первичного отбеливания (23) - мельница (24) - осушитель (25) - реактор вторичного отбеливания (27)] завершено, все содержимое из них перемещается через смесительную емкость (31) для дальнейшей обработки в осушителе (32). В смесительную емкость (31), далее отбеливающая суспензия целлюлозы из параллельной линии устройств [реактор пер-

вичного отбеливания (23') - мельница (24') - осушитель (25') - реактор вторичного отбеливания (27')]. Количество таких параллельных линий должно быть оптимальным для достижения квазинепрерывного способа производства.

Термин "квазинепрерывное отбеливание" используется потому, что он описывает этот способ отбеливания наиболее точно. Отбеливание в указанных параллельных линиях устройств [реактор первичного отбеливания (23, 23',...) - мельница (24, 24',...) - осушитель (25, 25',...) - реактор вторичного отбеливания (27, 27',...)] за счет периодического вывода отбеленной целлюлозы из каждой из указанных линий устройств, дает эффект непрерывного способа. Поскольку на самом деле это не непрерывный способ отбеливания, его наиболее точно называют "квазинепрерывным отбеливанием".

В качестве окислителя для отбеливания в настоящем изобретении используется газовая смесь кислорода (O_2) и хлора (Cl_2). Последний образуется электролитическим способом в анодном отсеке электролитической ячейки (7B), которая в основных условиях (0,5-2,0 вес.% NaOH) и в относительно мягких условиях реакции отбеливает коричневую целлюлозу. Относительное массовое соотношение O_2 и Cl_2 в этой смеси зависит от массового процентного содержания хлорида натрия (NaCl) в белом щелоке, которое может составлять 0,5-25,0 вес.%.

Принципиальная схема фазы квазинепрерывного отбеливания коричневой суспензии целлюлозы представлена на фиг. 2.

F) Окончательная обработка белой целлюлозы.

Окончательная обработка белой целлюлозы проводится таким образом, чтобы квазинепрерывный комбинированный выход из всех вторичных реакторов отбеливания (27, 27',...) со стадии E передавался в смесительный сосуд (31) и осушитель (32), где происходит слив отработанного раствора, содержащего химикаты, из отбеливателя, и упомянутые сточные воды возвращаются обратно в предварительную ячейку (7A) электролитической ячейки (7) по трубопроводу (33), в то время как слитая целлюлоза выходит в виде чистой белой целлюлозной массы, при концентрации 48-55 вес.% сухого вещества, с максимальным содержанием лигнина 5 вес.% сухого вещества.

Непрерывный способ производства целлюлозной массы из травянистого сырья с использованием электролитического способа в соответствии с настоящим изобретением необязательно включает дальнейшую переработку белой целлюлозы со стадии F, таким образом, чтобы вязкая суспензия белой целлюлозы была на уровне 48-52 вес.% сухого вещества, затем её сушат в сушилке (34), получая высушенный порошок целлюлозы.

Комбинированные выходы продукции:

черный щелок из фазы варки, который подается в электролизер (7) из осушителя (10, 10',...) через коллектор (11, 11',...);

остаточный черный щелок, который отделяется от коричневой суспензии целлюлозы после слива в осушитель (16) через трубопровод (17);

сточные воды способа отбеливания, которые отделяются в осушителе (25, 25',...) через коллектор (26, 26',...); а также, сточные воды от окончательной обработки белой целлюлозы из осушителя (32) по трубопроводу (33), смешиваются вместе и переносятся в предварительную ячейку (7A) электролитической ячейки (7), где выполняется электролитическая обработка черного щелока, фаза G.

Принципиальная схема окончательной обработки белой целлюлозы представлена на фиг. 2.

G) Электролитическая переработка черного щелока.

Ключевой частью непрерывного способа производства целлюлозной массы или сухого целлюлозного порошка из травянистого сырья согласно настоящему изобретению является именно упомянутая непрерывная электролитическая обработка черного щелока, которую проводят в электролитической ячейке (7), состоящий из одной или нескольких электролитических предварительных ячеек (7A), изготовленных из инертного материала, в который погружены катодный и анодный электроды, без мембраны между катодным и анодным отсеками; одну или несколько электролитических ячеек (7B), изготовленных из инертного материала, в который погружены катодный и анодный электроды, где катодный отсек полностью отделен от анодного отсека с помощью пористой мембраны, которая обеспечивает электрический контакт анода и катода посредством ионного обмена, но предотвращает прохождение содержащихся взвешенных органических молекул в электролите;

где находится электролит, после обработки в предварительных ячейках (7A), переносимый в анодное отделение электролитических ячеек (7B), и, при необходимости, состав электролита изменяется в ходе способа путем добавления свежего раствора хлорида натрия (NaCl) в предварительных ячейках (7A); катод изготавливается из углеродистой стали или нержавеющей стали (AISI 304, 316, 321 и др.), а для анода используется графит или магнетит; где, между электродами в электролитической ячейке (7A) и электродами в электролитической ячейке (7B) устанавливается напряжение постоянного тока от 1,5 до 20 В, при плотности тока от 1 до 10 А/дм², при температуре ячейки 80-95°C; а также, электролиз в электролитической ячейке (7A) осуществляется путем введения черного щелока (11, 11',...) со стадии B, черного щелока (17) со стадии C, части отработанного раствора (26, 26',...) со стадии E и сточных вод (33) со стадии F, в которых происходит выделение лигнина и других побочных продуктов, которые механически удаляются из верхней части раствора электролита; где, раствор электролита из предварительной ячейки

(7А) закачивается в анодное отделение электролитической ячейки (7В) для дальнейшей обработки, при этом:

(i) на катоде регенерируют белый щелок следующего состава:

а) 0,50-2,00 вес.% NaOH;

б) NaCl; который распространяется на варочный котел (5) по трубопроводу (6) на стадии А; варочные котлы (12, 12',...) через коллектор (13, 13',...) на этапе В; реактор отбеливания (19) через трубопровод (20) на стадии С; а также, реакторы отбеливания (27, 27',...) через коллектор (28, 28',...) на этапе D; и образовавшийся водород переносится в резервуар для хранения водорода (39);

(ii) на аноде образуются газообразный кислород (O_2) и хлор (Cl_2), которые впоследствии вводятся в реактор отбеливания (19) через трубопровод (21) на стадии С; а также, реакторы отбеливания (27, 27',...) через коллектор (29, 29',...) на этапе Е; а также, при этом остальной лигнин и другие побочные продукты изолированы и механически отделены от верхней части раствора электролита.

Предпочтительно рабочее напряжение в электролитической ячейке составляет 3-6 В, а плотность тока поддерживается в пределах 4-6 А/дм².

Мембрана (М), которая физически отделяет катод от анодного отсека внутри электролитической ячейки (7В) имеет особое значение. Она состоит из материала, выбранного из следующей группы: асбест, минеральная вата, гидратированный портландцемент, продукт из каолина и силиката натрия, оксид алюминия (Al_2O_3), оксид титана (TiO_2), диоксид циркония (ZrO_2), полиэтилен (PE), полисульфон (PSU), поливинилпирролидон (PVP), поливинилхлорид (PVC), политетрафторэтилен (PTFE), поливинилиденфторид (PVDF), сульфированный политетрафторэтилен (SPTFE) или композиционные материалы, полученные из комбинаций этих материалов.

Предпочтительно мембрана (М) в электролитической ячейке (7В) изготовлена из композитного материала, состоящего из:

(i) диоксида циркония (ZrO_2); от 80 до 90, предпочтительно 85 вес.%; а также,

(ii) полисульфона (PSU); от 10-20, предпочтительно 15 вес.%.

Материал, инертный по отношению к химическому составу способа, из которого изготовлена электролитическая предварительная ячейка (7А) и электролитическая ячейка (7В), выбирается из группы, состоящей из пластмасс, таких как поливинилхлорид (ПВХ), политетрафторэтилен (PTFE), поливинилиденфторид (PVDF), полисульфон (PSU); или металлов, таких как обычная сталь, нержавеющая сталь (AISI 304, 316, 321 и другие) или алюминий, которые покрыты покрытиями или футеровками, устойчивыми к химическим веществам, участвующим в способе: полисульфон (PSU), поливинилпирролидон (PVP), поливинилхлорид (PVC), политетрафторэтилен (PTFE), поливинилиденфторид (PVDF), сульфированный политетрафторэтилен (SPTFE), полихлоропрен, их смесей и других полимеров.

Рабочая концентрация хлорида натрия (NaCl) в белом щелоке составляет 0,50-25,0, предпочтительно 0,50-1,50 вес.%.

Для необходимого регулирования содержания (весовых процентов) хлорида натрия (NaCl) в белом щелоке для способов варки и отбеливания свежий раствор хлорида натрия (NaCl) вводится по трубопроводу (38) в анодный отсек электролитической предварительной ячейки (7А) внутри электролитической ячейки (7). Этот раствор готовят в емкости для смешивания (35) путем добавления NaCl, который хранится в емкости для хранения (36), и очищенной воды из емкости для хранения (37).

Принципиальная схема электролитической части всего способа представлена на фиг. 3.

Оборудование основных варочных котлов и реакторов отбеливания.

Варочные котлы (5, 8, 8',...; 12, 12',...), реакторы отбеливания (19, 23, 23',...; 27, 27',...) и смесительные емкости (14, 31) оснащены смесительными элементами, обеспечивающими интенсивное перемешивание взвешенного материала со скоростью > 900 оборотов в минуту (об / мин).

Варочные котлы (5, 12, 12',...) и реакторы отбеливания (19, 27, 27',...) оснащены нагревательными рубашками, которые обеспечивают их нагрев до рабочей температуры.

Необязательно, варочные котлы (5, 12, 12',...) и реакторы отбеливания (19, 27, 27',...) вместо нагревательных рубашек оснащены магнетронами для альтернативного нагрева с помощью микроволн (MW). Микроволновый нагрев хорошо известен в уровне техники (см. например, ссылку 13, цитируемую ранее).

Кроме того, варочные котлы (5, 8, 8',...; 12, 12',...), реакторы отбеливания (19, 23, 23',...; 27, 27',...) и смесительные емкости (14, 31) опционально могут быть оснащены вибратором, который генерирует 10000-14000 колебаний в минуту для облегчения перемешивания; этот способ хорошо известен из уровня техники.

Исходное травянистое сырье.

В качестве исходного травянистого сырья в настоящем способе могут использоваться высушенные листья и/или стебли видов травянистых растений в форме продольных кусочков, доля которых по длине составляет минимум 90% от 0,2 до 2,0 см.

Виды травянистых растений выбраны из группы, состоящей из следующих: сорго (*Sorghum views*, Linne); кукуруза (*Zea mays*, Linne); мискантус (*Miscanthus x giganteus*, Andersson; сахарная свекла (*Saccharum officinarum*, Linne); пшеница (*Triticum vulgare*, Linne); конопля (*Cannabis sativa*, Linne); ячмень

(Horedum vulgare, Linne); овес (*Avena sativa*, Linne); лен обыкновенный (*Linum usitatissimum*, Linne); просо (*Panicum miliaceum*, Linne) и другие виды из рода *Panicum*; тритикале (x *Triticosecale*, Wittm. ex A. Camus); гречка (*Fagopyrum esculentum*, Moench); рис (*Oryza sativa*, Linne); трава альфа (*Stipa tenacissima*, Linne и *Lygeum spartum*, Linne); тростник (*Phragmites australis*, Adanson) и другие виды из рода *Phragmites*; жмых от переработки сахарного тростника; джут (*Corchorus olitorius*, Linne); бамбук (*Bambusoideae* spp., Linne) и их смеси.

Предпочтительно в качестве исходного сырья в настоящем способе используют сорго (виды *Sorghum*, Linne) и кукурузу (*Zea mays*, Linne).

Промышленная применимость

Как показано в подробном описании, настоящее изобретение включает непрерывный способ производства целлюлозы из сырья, похожего на траву, который основан на

(i) специальной системе последовательно подключенных устройств для следующих этапов:

а) варка: [первичный варочный котел (8, 8',...) - мельница 9, 9',...) - осушитель (10, 10',...) - вторичный варочный котел (12, 12',...)]]; а также,

б) отбеливание: [реактор первичного отбеливания (19, 19', ...) - мельница (24, 24',...) - осушитель (25, 25',...) - реактор вторичного отбеливания (27, 27, 27'',...)]];

который обеспечивает квазинепрерывный способ обработки и эффективное отделение черного щелока от фазы варки и отработанных химикатов от фазы отбеливания, а также добавление свежих химикатов для варки и отбеливания, что значительно увеличивает эффективность способа в относительно мягких условиях реакции, что впоследствии обеспечивает высокую степень сохранности целлюлозных волокон;

(ii) способ отбеливания коричневой целлюлозы с помощью электролитически генерируемого кислорода (O_2) в присутствии гидроксида натрия ($NaOH$; 0,5-2,0 вес.%) и хлорида натрия ($NaCl$; 0,5-25,0 вес.%), которые образуются в электролитической ячейке (7); а также,

(iii) электролитическое удаление лигнина;

а) из черного щелока фазы варки; а также

б) отработанная жидкость из фазы отбеливания;

таким образом, что электролитическая ячейка содержит электролитическую предварительную ячейку (7A), которая не содержит мембраны между анодом и катодом, что повышает эффективность электролитической части способа и сводит к минимуму тенденцию к засорению мембраны внутри электролитической ячейки (7B), которая подключается ниже по потоку от указанной предварительной электролитической ячейки (7A).

Указанные ключевые усовершенствования обеспечивают более высокую эффективность способа и более высокое качество целлюлозной массы для производства бумаги из травянистого сырья. Это изобретение эффективно решает все эти три ключевые проблемы, выявленные в технической проблеме. Следовательно, промышленная применимость изобретения не вызывает сомнений.

Позиции на чертежах:

1 - конвейер для подачи травянистого сырья в виде тюков;

2 - резак для тюков;

3 - мельница для скашивания травянистого сырья до мелко измельченных частей;

4 - пылеуловитель;

5 - варочный котел для приготовления суспензии измельченного травянистого сырья в белом щелоке;

6 - трубопровод для ввода белого щелока из катодного отсека электролизера (7B) в варочный котел (5);

7 - электролитическая ячейка, система из двух или более последовательно соединенных электролитических ячеек.

7A - блок электролитический предварительных ячеек, одна или несколько последовательно соединенных электролитических ячеек без мембраны (M);

7B - электролитическая ячейка, одна или несколько последовательно соединенных электролитических ячеек с мембраной (M);

8, 8' - первичный варочный котел;

9, 9' - мельница для фрезерования/измельчения целлюлозных волокон;

10, 10' - осушитель/сепаратор для удаления большей части черного щелока из суспензии коричневой целлюлозы, повышает концентрацию сухого вещества в суспензии с 8-12 до 27-33 вес.%.

11, 11' - коллектор, сливает часть черного щелока из осушителя (10) и (10') в электролитическую предварительную ячейку (7A);

12, 12' - вторичный варочный котел;

13, 13' - коллектор; для подачи белого щелока из катодного отделения электролизера (7B) в варочный котел (12) и (12').

14 - смесительная емкость;

15 - мельница для фрезерования/измельчения целлюлозных волокон;

16 - осушитель для удаления части черного щелока из суспензии коричневой целлюлозы, повышает концентрацию сухого вещества в суспензии с 8-12 до 27-33 вес.%.
 17 - трубопровод для отделения части черного щелока из осушителя (16) в электролитическую ячейку (7А);
 18 - трубопровод для переноса концентрированной суспензии коричневой целлюлозы с примерно 30 вес.% сухого вещества из осушителя (16) в отбеливающий реактор (19);
 19 - реактор отбеливания;
 20 - трубопровод для подачи белого щелока из катодного отсека электролизера (7В) в реактор отбеливания (19);
 21 - трубопровод для подачи газообразного кислорода (O_2) и хлора (Cl_2) из анодного отсека электролитической ячейки (7В) в реактор отбеливания (19);
 22 - трубопровод для подачи раствора пероксида водорода (H_2O_2) или пероксида натрия (Na_2O_2) в реактор отбеливания (19);
 23, 23' - реактор первичного отбеливания;
 24, 24' - мельница;
 25, 25' - осушитель;
 26, 26' - коллектор для удаления сточных вод из способа отбеливания из осушителя (25) и (25') в электролитическую предварительную ячейку (7А);
 27, 27' - реактор вторичного отбеливания;
 28, 28' - коллектор для добавления белого щелока из катодного отделения электролитической ячейки (7В) в реактор отбеливания (27) или (27');
 29, 29' - коллектор для транспортировки газообразного кислорода (O_2) и хлора (Cl_2) из анодного отсека электролитической ячейки (7В) в реакторы отбеливания (27) и (27');
 30, 30' - коллектор для подачи раствора пероксида водорода (H_2O_2) или пероксида натрия (Na_2O_2) в реакторы отбеливания (27) и (27');
 31 - смешительная емкость;
 32 - осушитель;
 33 - трубопровод для удаления отработанного раствора в способе отбеливания из осушителя (32) в электролитическую предварительную ячейку (7А);
 34 - осушитель;
 35 - смешительная емкость;
 36 - емкость для хранения хлорида натрия ($NaCl$);
 37 - резервуар для воды;
 38 - трубопровод для обязательного добавления свежего водного раствора хлорида натрия ($NaCl$) в электролитическую предварительную ячейку (7А);
 39 - бак для хранения водорода (H_2);
 М - мембрана внутри электролитической ячейки (7В), которая физически разделяет катодную и анодную камеры.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Непрерывный способ производства целлюлозной массы из травянистого сырья, такого как высушенная растительная масса из листьев и/или стеблей, с использованием электролитического способа для непрерывного электролитического разделения лигнина и других побочных продуктов с одновременным производством белого щелока и кислорода (O_2) и хлора (Cl_2), который осуществляется в электролитической ячейке (7), состоящей из

одной или нескольких электролитических предварительных ячеек (7А), сделанных из инертного материала, в который погружены катодный и анодный электроды, без мембраны между катодным и анодным отсеками;

одной или нескольких электролитических ячеек (7В), сделанных из инертного материала, в который погружены катодный и анодный электроды, где катодный отсек полностью отделен от анодного отсека с помощью пористой мембраны, которая обеспечивает электрический контакт анода и катода посредством ионного обмена, но предотвращает прохождение взвешенных органических молекул в электролите;

где электролит после обработки в предварительных ячейках (7А) переносится в анодное отделение электролитических ячеек (7В), и при необходимости состав электролита изменяется в ходе способа путем добавления свежего раствора хлорида ($NaCl$) в предварительные ячейки (7А);

отличающийся тем, что состоит из следующих этапов:

А) приготовление суспензии измельченного и обеспыленного травянистого сырья путем добавления белого щелока из катодного отсека электролитической ячейки (7В) в варочный котел (5), где травянистое сырье подвергается варке при температуре 80-100°C в растворе белого щелока следующего состава: (i) 0,50-2,00 вес.% $NaOH$; (ii) $NaCl$;

поддержание концентрации травянистого сырья на уровне 5-15, предпочтительно 8-12 вес.% сухого

вещества для получения стадии В;

В) квазинепрерывная варка и разделение, реализуемые с помощью двух или более параллельных линий, состоящих из следующих устройств: первичный варочный котел (8, 8'), мельница (9, 9'), осушитель (10, 10'), вторичный варочный котел (12, 12') в течение 3-6 ч, где сырье со стадии А подготавливается и последовательно закачивается в две или более упомянутых параллельных линии таким образом, что выход из варочных котлов (12, 12') представляет собой непрерывный способ производства, в котором суспензия травянистого сырья в белом щелоке во время варки во всех первичных варочных котлах (8, 8') и вторичных варочных котлах (12, 12') поддерживается при температуре 95-100°C;

суспензия коричневой целлюлозы с содержанием 8-12 вес.% сухого вещества на выходе из каждого первичного варочного котла (8, 8') подвергается измельчению на соответствующих мельницах (9, 9') и разделению в осушителях (10, 10'), из которых часть черного щелока (11) переводится в электролитическую обработку предварительной ячейки (7А), в то время как полученная таким образом концентрированная суспензия коричневой целлюлозы с примерно 30 вес.% сухого вещества поступает во вторичные варочные котлы (12, 12') с введением раствора белого щелока из катодного отсека ячеек (7В), что образует суспензию примерно того же состава, что и суспензия в варочном котле (5) стадии А;

С) квазинепрерывный комбинированный выход из всех вторичных варочных котлов (12, 12') с приготовленной суспензией коричневой целлюлозы переносится в смесительный сосуд (14) и мельницу (15) где разделение измельченной коричневой целлюлозы осуществляется в осушителе (16), который концентрирует суспензию коричневой целлюлозы с 5-15 вес.% сухого вещества до содержания 27-33 вес.% сухого вещества, что сопровождается отделением черного щелока (17), который переносится в предварительную ячейку (7А) электролитической ячейки (7), в то время как концентрированную суспензию коричневой целлюлозы готовят для стадии D;

D) подготовка отбеливающей суспензии осуществляется в реакторе (19), в котором кроме суспензии со стадии С) используют

регенерированный свежий белый щелок из катодного отделения электролитической ячейки (7В);

смесь кислорода (O_2) и хлора (Cl_2) в анодном отсеке электролитической ячейки (7В);

вводят с получением отбеливающей суспензии с содержанием 5-15, предпочтительно 10 вес.% сухого вещества; и предварительный способ отбеливания коричневой целлюлозы со стадии С проводят при температуре 70-100°C для стадии E;

E) квазинепрерывный способ отбеливания реализуется с помощью двух или более параллельных линий, состоящих из следующих устройств: первичный реактор (23, 23'), мельница (24, 24'), осушитель (25, 25'), вторичный реактор (27, 27'), в течение 3-6 ч при температуре 70-100°C, где сырье со стадии D подготавливается и последовательно закачивается в указанные две или более параллельные линии таким образом, чтобы выход продукции из всех вторичных реакторов (27, 27') составлял непрерывный способ производства; где первичный способ отбеливания осуществляется в первичных реакторах (23, 23') и где на выходе из первичных реакторов (23, 23') получается суспензия отбеленной целлюлозы с содержанием 8-12 вес.% сухого вещества, которое подвергается измельчению в соответствующих мельницах (24, 24') и отделению в осушителях (25, 25'), из которых часть отработанного раствора (26, 26') переносится в электролитическую предварительную ячейку (7А), в то время как концентрированная отбеливающая суспензия целлюлозы с примерно 30 вес.% сухого вещества поступает во вторичные реакторы (27, 27') с добавлением

раствора белого щелока (28) из катодного отсека ячеек (7В);

смеси кислорода (O_2) и хлора (Cl_2), выделившихся в анодном отсеке электролитических ячеек (7В);

с получением отбеливающей суспензии целлюлозы с 8-12, предпочтительно 10 вес.% сухого вещества;

F) квазинепрерывный комбинированный выход из всех вторичных реакторов отбеливания (27, 27') со стадии E передается в смесительный сосуд (31) и осушитель (32), сточные воды которых (33) возвращаются обратно в предварительную камеру (7А) электролитической ячейки (7), а осушенная целлюлоза выходит из способа в виде чистой белой целлюлозной массы с концентрацией 48-55 вес.% сухого вещества с максимальным содержанием лигнина 5 вес.% сухого вещества.

2. Непрерывный способ производства целлюлозной массы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по п.1, в котором пероксид водорода (H_2O_2) или пероксид натрия (Na_2O_2) добавляется на этапе D) при подготовке отбеливающей суспензии.

3. Непрерывный способ производства целлюлозной массы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по п.1, в котором в котором пероксид водорода (H_2O_2) или пероксид натрия (Na_2O_2) добавляется на этапе E) при подготовке отбеливающей суспензии.

4. Непрерывный способ производства целлюлозной массы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по п.1, в котором белую целлюлозу со стадии F дополнительно сушат в сушилке (34) с получением сухого порошка целлюлозы.

5. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по любому из предыдущих пунктов, в

котором

катод изготовлен из углеродистой или нержавеющей стали, а для анода используется графит или магнетит;

между электродами в электролитической ячейке (7А) и электродами в электролитической ячейке (7В) устанавливается напряжение постоянного тока от 1,5 до 20 В, при плотности тока от 1 до 10 А/дм², при температуре ячейки от 80 до 95°С;

электролиз в электролитической ячейке (7А) осуществляется путем введения черного щелока (11, 11') со стадии В, черного щелока (17) со стадии С, части отработанного раствора (26, 26') со стадии Е и сточных вод (33) со стадии F, в которых происходит выделение лигнина и других побочных продуктов, которые механически удаляются из верхней части раствора электролита;

раствор электролита из предварительной ячейки (7А) закачивается в анодное отделение электролитической ячейки (7В) для дальнейшей обработки, в которой:

(i) на катоде регенерируют белый щелок следующего состава:

(а) 0,50-2,00 вес.% NaOH;

(б) NaCl;

который распределяется в варочный котел (5) на стадии А, в варочные котлы (12, 12') на стадии В, в реактор отбеливания (19) на стадии С; и в реакторы отбеливания (27, 27') на стадии D по п.1; и образовавшийся водород переносится в резервуар для хранения водорода (39);

(ii) на аноде газообразный кислород (O₂) и хлор (Cl₂) образуются и затем вводятся в реактор отбеливания (19) на стадии С и в реакторы отбеливания (27, 27') на стадии Е по п.1, и при этом остальной лигнин и другие побочные продукты изолированы и механически отделены от верхней части раствора электролита.

6. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по любому из предыдущих пунктов, в котором концентрация хлорида натрия (NaCl) в белом щелоке составляет 0,50-25,0 вес.%.

7. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по п.4, в котором концентрация хлорида натрия (NaCl) в белом щелоке составляет 0,50-1,5 вес.%.

8. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по любому из предыдущих пунктов, где исходное травянистое сырье находится в форме продольных кусков, доля которых по длине составляет минимум 90% от 0,2 до 2,0 см и состоит из высушенных листьев и стеблей растений, выбранных из группы, состоящей из следующих видов: сорго (виды сорго, Linne); кукуруза (*Zea mays*, Linne); мискантус (*Miscanthus x giganteus*, Andersson); сахарная свекла (*Saccharum officinarum*, Linne); пшеница (*Triticum vulgare*, Linne); конопля (*Cannabis sativa*, Linne); ячмень (*Horedum vulgare*, Linne); овес (*Avena sativa*, Linne); лен обыкновенный (*Linum usitatissimum*, Linne); просо (*Panicum miliaceum*, Linne) и другие виды из рода *Panicum*; *tritiale* (*x Triticosecale*, Wittm. бывший А. Камю); гречка (*Fagopyrum esculentum*, Moench); рис (*Oryza sativa*, Linne); трава эспарто (*Stipa tenacissima*, Linne и *Lygeum spartum*, Linne); тростник (*Phragmites australis*, Adanson) и другие виды из рода *Phragmites*; жом от переработки сахарного тростника; джут (*Corchorus olitorius*, Linne); бамбук (*Bambusoideae* spp., Linne); и их смеси.

9. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травянистого сырья с использованием электролитического способа, по любому из предыдущих пунктов, где в качестве исходного травянистого сырья используют сорго (виды сорго, Linne) и кукурузу (*Zea mays*, Linne).

10. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травяного сырья с использованием электролитического способа по любому из предыдущих пунктов, в котором:

(i) варочные котлы (5, 8, 8'; 12, 12'), реакторы отбеливания (19, 23, 23', 27, 27') и емкости для смешивания (14, 31) оснащены смесительными элементами, позволяющими интенсивно перемешивать взвешенный материал со скоростью более 900 об/мин, а также

(ii) варочные котлы (5, 12, 12') и реакторы отбеливания (19, 27, 27') оборудованы нагревательными кожухами, которые обеспечивают их нагрев до рабочей температуры.

11. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по п.10, отличающийся тем, что варочные котлы (5, 12, 12') и отбеливающие реакторы (19, 27, 27') вместо нагревательных рубашек оснащены магнетронами для альтернативного нагрева с помощью микроволн.

12. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травяного сырья с использованием электролитического способа по любому из предыдущих пунктов, в котором

(i) варочные котлы (5, 8, 8', 12, 12'),

(ii) реакторы отбеливания (19, 23, 23', 27, 27') и

(iii) смесительные ёмкости (14, 31)

дополнительно оснащены вибратором для облегчения перемешивания, который генерирует 10000-14000 колебаний в минуту.

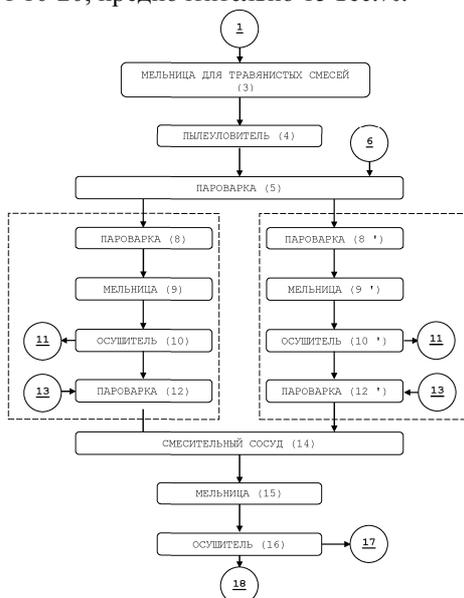
13. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по любому из предыдущих пунктов, в котором способ отбеливания проводят при температуре от 70 до 80°C.

14. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по любому из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что способ электролитического разделения лигнина и других побочных продуктов и одновременной регенерации белого ликера проводят при напряжении от 3-6 В и плотности тока от 4-6 А/дм².

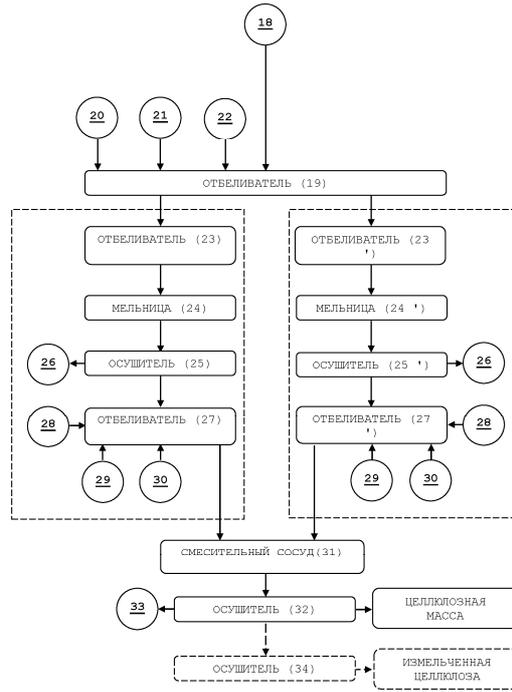
15. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по любому из предыдущих пунктов, в котором мембрана в электролитической ячейке (7В) изготовлена из материала, выбранного из группы состоящей из асбеста, минеральной ваты, гидратированного портландцемента, продукта каолина и силиката натрия, оксида алюминия (Al₂O₃), диоксида титана (TiO₂), диоксида циркония (ZrO₂), полиэтилена (PE), полисульфона (PSU), поливинилпирролидона (PVP), поливинилхлорида (PVC), политетрафторэтилена (PTFE), поливинилиденфторида (PVDF), сульфированного политетрафторэтилена (SPTFE) или композиционных материалов, полученных из комбинаций этих материалов.

16. Непрерывный способ производства целлюлозной массы или сухого порошка целлюлозы из травянистого сырья с использованием электролитического способа по п.15, в котором мембрана в электролитической ячейке (7В) изготовлена из материала, выбранного из

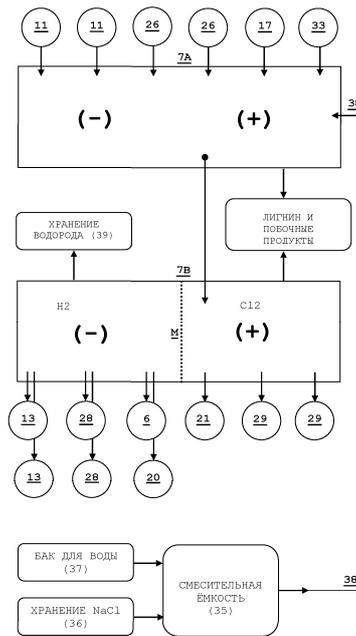
- (i) диоксида циркония (ZrO₂) - от 80 до 90, предпочтительно 85 вес.%; а также,
- (ii) полисульфона (PSU) - от 10-20, предпочтительно 15 вес.%.



Фиг. 1



Фиг. 2



Фиг. 3