

(19) DANMARK



PATENTDIREKTORATET
KØBENHAVN

(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 155192 B



(21) Patentansøgning nr.: 2311/82

(51) Int.Cl.⁴ D 21 C 3/02

(22) Indleveringsdag: 21 maj 1982

(24) Løbedag: 21 sep 1981

(41) Alm. tilgængelig: 21 maj 1982

(44) Fremlagt: 27 feb 1989

(86) International ansøgning nr.: PCT/SE81/00273

(86) International indleveringsdag: 21 sep 1981

(85) Videreførelsesdag: 21 maj 1982

(30) Prioritet: 22 sep 1980 IT 24818/80

(71) Ansøger: *SUNDS DEFIBRATOR AB; Box 27073; 102 51 Stockholm, SE

(72) Opfinder: Franco *Nardi; SE

(74) Fuldmægtig: Internationalt Patent-Bureau

(54) Fremgangsmåde til fremstilling af cellulosemasser

(56) Fremdragne publikationer .

DE freml. skrift nr. 2302232, 2333742
SE freml. skrift nr. 373896, 374769, 394299, 407816
US pat. nr. 3769152, 4045279
Andre publikationer. Tappi, bind 61, nr. 8
(aug 78) side 37-40

(57) Sammendrag:

2311-82

Fremgangsmåde til fremstilling af cellulosemasse ud fra vegetabilsk celluloseholdigt fibermateriale såsom nåletræs-, løvtræsved, halm, bagasse og lignende, idet fibermaterialet behandles i adskillige trin. I et første trin imprægneres fibermaterialet med en natriumhydroxidopløsning, hvori materialet gennemvædes og delvis sønderdeles ved mekanisk forarbejdning. I et andet trin presses overskydende alkalioopløsning ud i en sådan grad, at natriumhydroxidindholdet i den rå cellulosemasse beløber sig til mindst 15 kg pr. BD ton cellulosemasse. I et tredje trin underkastes cellulosemassematerialet yderligere sønderdeling under tilføring af en natriumcarbonatopløsning, således at der opnås en pumpbar cellulosemassesuspension med et natriumcarbonatindhold på 150-400 kg pr. BD ton cellulosemasse. I et fjerde trin underkastes cellulosemassesuspensionen en kogningsproces ved en temperatur på mindst 100°C i 1-4 timer og under omrøring og oxygentilførsel, hvorpå den kogte cellulosemasse vaskes.

DK 155192 B

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af cellulosemasse ud fra vegetabilsk lignocelluloseholdigt fibermateriale, f.eks. nåletræsved, halm og bagasse.

- 5 Traditionelle fremgangsmåder til fremstilling af cellulosemasse, (se f.eks. US-A-3769152, US-A-4045279 og US-A-3691008) og især sulfatprocessen, der anvendes til at fremstille næsten al kemisk masse på verdensmarkedet, har betydelige ulemper. Således kræves der,
10 for at frembringe en ensartet fordeling af reaktionsmidler i udgangs- eller råmaterialet og derved god delignificering i kogesystemet, anlæg med reaktionskar under tryk med stort rumfang og cirkulation af betydelige mængder væsker, der opvarmes med varmevekslere.
15 Sådanne anlæg er yderst kostbare. Den opnåede cellulosemasse er vanskelig at blege, hvorfor meget komplekse og yderst kostbare blegeanlæg bliver nødvendige til behandling af massen. Endvidere forårsager kognings- og blegningsprocessen forurening af luft og vand, hvilket
20 er uacceptabelt. Derfor er interne behandlingsanlæg, såsom forbrændings- og kemiske genudvindingsanlæg og eksterne behandlingsanlæg, såsom vandrensningsbassiner nødvendige for at bringe udslippene til acceptabelt niveau, hvilket kræver høje initialinvesteringsudgifter,
25 hvilket igen medfører store produktionsenheder. Luft- og vandforurening skyldes i det væsentlige anvendelse af kemiske reaktanter, der indeholder svovl og chlor samt chlorderivater, de sidstnævnte i store mængder, på grund af, at cellulosemassen som nævnt er vanskelig
30 at blege. Tilstedeværelsen af svovl frembringer blandt andet den karakteristiske dårlige lugt fra anlæg, der arbejder med sulfatprocessen.

- De nævnte ulemper medfører også stort energiforbrug på grund af anlæggene til imprægnering af
35 råmaterialet med kokekemikalier, til cellulosemasseblegning, til genudvinding af kemikalier og til miljøbeskyttelse.

Hovedformålet med opfindelsen er at angive en

fremgangsmåde til fremstilling af cellulosemasser, ved hvilken håndteringen af kemikalierne simplificeres, således at de ovennævnte ulemper undgås. Et andet formål med opfindelsen er ved den simplificerede håndtering af kemikalier at opnå lavere investeringsomkostninger, hvilket resulterer i, at også mindre anlæg bliver profiterbare, hvilket tillader installering af anlæg nærmere ved råmaterialekilderne med en deraf følgende reduktion af transportomkostninger, hvilket også
10 involverer et i almindelighed udvidet sortiment af rå- eller udgangsmaterialer.

Et tredje formål med opfindelsen er i denne forbindelse at muliggøre en udvidet anvendelse af ikke traditionelle råmaterialer til fremstilling af cellulose-
15 masser såsom grønsnit, dvs. kviste, grene, buske og underbevoksning samt lavkvalitetstræ, især fra nåletræs- ved som resultat af forskellige udtyndings- og rensnings- operationer, endvidere landbrugsaffald, såsom hvede-, rishalm og bagasse, men også f.eks. bananstængler,
20 sojabønne- og kokosnøddeskaller, endvidere også andre etårige vækster, der mere dyrkes for deres fiberindhold end for deres næringsværdi, såsom bomuld, hør, kenaf, men også vilde etårige vækster såsom visse græsarter og rørarter og endelig også spild fra traditionelle træ-
25 forarbejdningsindustrier i form af savmøllespild og især spild fra tropiske træarter med meget høj massefylde, og som derfor er vanskelige at behandle med konventionelle processer til cellulosemassefremstilling, og spild fra traditionel træmasseindustri i form af
30 kvæstsigteaffald og visse typer fiberslam.

Disse formål opnås ved at tilvejebringe en fremgangsmåde til fremstilling af cellulosemasse ud fra vegetabilsk lignocelluloseholdigt fibermateriale, såsom nåletræs- og løvtræsved, halm, bagasse og lig-
35 nende, hvilken fremgangsmåde er ejendommelig ved, at fibermaterialet underkastes en sekvens af behandlingstrin, ved hvilke fibermaterialet i trin 1 imprægneres med en opløs-

ning af natriumhydroxid, hvori materialet gennemvædes i et tidsrum på fra 15-45 minutter ved en temperatur på mellem 50° og 110°C og samtidig delvis sønderdeles ved mekanisk forarbejdning, at overskydende alkaliopløsning
5 i trin 2 afpresses fibermaterialet, indtil tørstofindholdet af det behandlede materiale beløber sig til 22-55% og at dets natriumhydroxidindhold beløber sig til mindst 15 kg pr. ton behandlet materiale beregnet som tørstof (BD ton behandlet materiale), at fibermaterialet i trin
10 3 underkastes yderligere sønderdeling under tilføring af en natriumcarbonatopløsning, således at der opnås en pumpbar materialesuspension med et natriumcarbonatindhold på 150-400 kr. pr. BD ton behandlet materiale, at den behandlede materialesuspension i trin 4 underkastes
15 en kogningsproces i en reaktor under tryk, ved en temperatur på mindst 110°C i 1-4 timer og under omrøring og tilførsel af oxygen, hvorefter den kogte cellulosemasse vaskes.

Før imprægneringen med natriumhydroxid kan fiber-
20 materialet vaskes og samtidig præsønderdeles. Den endelige behandlede cellulosemasse kan bleges på kendt vis ved hjælp af ozon, idet ozonen (O_3) fremstilles ud fra oxygengas (O_2) i ozonaggregater, og at oxygengassen efter blegningen renses for ozonrester, ved at blive ført
25 gennem et kullag i nærværelse af vand, og derefter returneres til processen

Anvendelsen ifølge opfindelsen af andre kemiske reaktanter end svovl og forbindelser og kompositioner deraf med natrium i alkaliske omgivelser, molekylært
30 chlor og derudover en betydelig reduktion af anvendelsen af chlorderivater, resulterer i en reduktion af forurening af omgivelserne. Således kan blandt andet problemet med dårlig lugt praktisk taget elimineres ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen. Anvendelsen af de foreslåede kemiske
35 reaktanter muliggør simplificering af anlæggene til genudvinding af kemikalier og varme og sikrer også fremstilling af kemiske træmasser, der let kan bleges, hvilket gør blegningsanlæggene mindre komplicerede og

mindre kapitalintensive. Ifølge opfindelsen er det muligt udover kemiske træmasser også at fremstille cellulosemasser af den såkaldte kemi-mekaniske og halv-kemiske type.

- 5 Ifølge opfindelsen anvendes natriumcarbonat som reaktant. Reaktiviteten af det nævnte salt vides at være ringe over for lignin, men også over for de celluloseholdige komponenter og cellulosen og i hvert tilfælde mindre end reaktiviteten af det tilsvarende hydroxid.
- 10 Derfor aktiveres carbonatet i trin 3, efter at en første delignificering er gennemført, ved hjælp af natriumhydroxid i trin 1, hvor flisimprægneringen finder sted, i mængder svarende til de nødvendige, for at erstatte tabet af procesreaktanter.
- 15 Mængden varierer alt efter råmaterialer og slutprodukter mellem 15 og 30 kg hydroxid pr. BDT (bone dry ton) behandlet fibermateriale.

Til aktiveringen anvendes også O_2 og eventuelt andre oxidationsmidler (peroxider) i trin 3, hvor arbejdsstryk, temperatur og O_2 -mængde varieres inden for meget brede grænser (10-20 bar, 110-150°C og 6-14% O_2) alt efter råmateriale og ønskede slutprodukter. Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er derfor ejendommelig ved anvendelse af carbonat som alkalisk salt direkte

25 i delignificeringsprocessen (trin 3).

Der er blevet opnået meget god delignificering (kappa-tal mellem 15 og 8) med den ovenfor beskrevne fremgangsmåde samtidigt med viskositetsniveauer, der var høje nok til, efter den efterfølgende blegningsproces,

30 at sikre gode holdbarhedsegenskaber hos papirmassen samt en klarhed på ca. 50 % Scan, der umuligt kan opnås med nogen kendt alkaliprocess.

Karakteristisk for fremgangsmåden ifølge opfindelsen er også, at den giver cellulosemasser med lavt

35 ekstraktivt indhold og med høj renhed på trods af anvendelsen af lavkvalitetsråmateriale, der f.eks. indeholder bark. Dette skyldes det faktum, at oxygengas

i alkalisk medium reagerer specifikt med bark og fiberbundter, der er vanskelige at delignificere ved sædvanlige processer.

Disse egenskaber ved cellulosemasserne og især den høje klarhed muliggør meget simplificerede blegningsbehandlinger i sammenligning med sædvanlige processer. Især kræves ikke chlorbehandling af cellulosemassen.

I den følgende tabel angives eksempler for forløb og resultater ved blegning af en cellulosemasse fremstillet ud fra hvedehalm ved behandling ifølge opfindelsen:

Sekvens	Kemikalieforbrug som % af BD-produkt	Klarhed % Scan
D	0,5 - 0,75	70 - 75
15 P	2	70 - 72
D/E/P	0,5/1,5/1 - 1,5	80
D/E/D	1/1,5/0,5	85 - 88
O ₃	0,3 - 0,4	85 - 90
O ₃ /E/P	0,3/1,5/1,5	90 - 92

20 D = chlordioxid

P = hydrogenperoxid

E = alkalivask (forbrug udtrykt som NaOH ækvivalent)

O₃ = ozon.

25 Som det fremgår af denne tabel, er cellulosemasser fremstillet ifølge opfindelsen yderst blegbare med ozon, hvilket giver et antal fordele. Ozonblanding udføres i et enkelt trin ved atmosfæretryk. Investerings- og energiomkostninger ved ozonblegning er mindre end for
30 andre sammenlignelige processer. Produktionsomkostningerne for ozon og chlordioxid er på samme niveau med dagens teknik, energiforbruget er 10 kWh pr. kg ozon, forudsat at ozonaggregaterne tilføres oxygen, i sammenligning med 12-14 kWh pr. kg chlordioxid ud fra natriumchlorat.
35 Afløbet fra ozonblegningstrinnet kan føres til sortludsinddampning og forbrænding, hvorfor forurening af

omgivelserne reduceres til et minimum.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen er også ejendommelig ved muligheden af at anvende O_2 (fugtigt og ikke rent), der resulterer fra ozonblegningsbehandlingen.

5 Industrielle ozonaggregater giver, når de tilføres oxygen, en gasblanding, hvor ozonindholdet er 2,5 - 2,7 vol%, idet resten er oxygen. Efter brug af ozonen ved omsætning i blegningsprocessen kan oxygen recirkuleres til trin 3. Gasblandingen, der kommer fra blegningstrinnet, føres her
10 gennem en ozonrenser i form af et kullag i nærværelse af vand for at forhindre carbonhydratnedbrydning, der er særlig alvorlig ved den anvendte høje reaktortemperatur, endog når blot spor af ozon er til stede.

Enhver fremgangsmåde til genudvinding af kemikalier
15 og varme medfører nødvendigvis forbrænding, for det meste efter koncentrering ved inddampning, til et tørstofindhold på 50 - 60 % af sortlud opsamlet fra massevasken under og/eller efter delignificeringsprocessen. Sortlud indeholder de uorganiske kemikalier, der blev anvendt
20 til delignificeringen, kemikalier, der i lille udstrækning findes som frie reaktanter og for det meste i kombination med salte af organiske syrer, alkalilignin og andre forbindelser af til tider meget kompliceret struktur og dannende ikke-celluloseholdige trækompone-
25 ter.

Forbrænding af sortlud frigør carbondioxid (CO_2) og derfor genudvindes alkalisaltene som carbonater i en svovlfri fremgangsmåde. Konventionelt omdannes carbonatet til hydroxid for at genetablere aktiviteten og
30 delignificeringskapaciteten af alkalien, hvilken procedure udføres i såkaldte kaustiseringsanlæg, hvilket medfører høje investeringsomkostninger, højt energiforbrug og forårsager betydelige miljøpåvirkninger. Den direkte anvendelse af carbonat i delignificeringsprocessen ifølge
35 opfindelsen fjerner således kaustiseringstrinnet og dets ufordelagtige virkninger.

P A T E N T K R A V

1. Fremgangsmåde til fremstilling af cellulosemasse ud fra vegetabilsk lignocelluloseholdigt fibermateriale, såsom nåletræs- og løvtræsved, halm, bagasse og lignende, k e n d e t e g n e t ved, at fibermaterialet underkastes en sekvens af behandlingstrin, ved hvilke fibermaterialet i trin 1 imprægneres med en opløsning af natriumhydroxid, hvori materialet gennemvædes i et tidsrum på fra 15-45 minutter ved en temperatur på mellem 50^o og 110^oC og samtidig delvis sønderdeles ved mekanisk forarbejdning, at overskydende alkaliopløsning i trin 2 afpresses fibermaterialet, indtil tørstofindholdet af det behandlede materiale beløber sig til 20-55% og at dets natriumhydroxidindhold beløber sig til mindst 15 kg pr. ton behandlet materiale, beregnet som tørstof (BD ton behandlet materiale), at fibermaterialet i trin 3 underkastes yderligere sønderdeling under tilføring af en natriumcarbonatopløsning, således at der opnås en pumpbar materialesuspension med et natriumcarbonatindhold på 150-400 kg pr. BD ton behandlet materiale, at den behandlede materialsuspension i trin 4 underkastes en kogningsproces i en reaktor under tryk, ved en temperatur på mindst 110^oC i 1-4 timer og under omrøring og tilførsel af oxygen, hvorefter den kogte cellulosemasse vaskes.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at fibermaterialet inden imprægneringen med natriumhydroxid vaskes, idet materialet samtidigt præ-sønderdeles.

3. Fremgangsmåde ifølge krav 1 eller 2, k e n d e t e g n e t ved, at den endelige behandlede cellulosemasse på kendt vis bleges ved hjælp af ozon, idet ozonen (O₃) fremstilles ud fra oxygengas (O₂) i ozonaggregater, og at oxygengassen efter blegningen renses for ozonrester, ved at blive ført gennem et kullag i nærværelse af vand, og derefter returneres til processen.