



(11) FREMLÆGGELSESSKRIFT 141450

DANMARK

(61) Int. Cl.³ D 21 C 3/06



(21) Ansøgning nr. 4259/75 (22) Indleveret den 23. sep. 1975

(23) Løbedag 23. sep. 1975

(44) Ansøgningen fremlagt og
fremlæggelseesskriftet offentliggjort den 17. mar. 1980

DIREKTORATET FOR
PATENT- OG VAREMÆRKEVÆSENEN

(30) Prioritet begæret fra den
24. sep. 1974, 2445523, DE

-
- (71) PWA PAPIERWERK WALDHOF-ASCHAFFENBURG AKTIENGESELLSCHAFT, Hess-Stras-
se 42, 8 Muenchen 2, DE.
- (72) Opfinder: Reinhold Schadler, Karlsbader Strasse 26, 875 Aschaffenburg,
DE.

- (74) Fuldmægtig under sagens behandling:
Ingeniørfirmaet Hofman-Bang & Boutard.

-
- (54) Fremgangsmåde til fremstilling af råcellulose efter sulfitmetoden.

Opfindelsen angår en fremgangsmåde til fremstilling af råcellulose, hvorved man i to trin oplukker træ i form af flis ved behandling med en kogesyre på basis af SO_2 og MgO eller CaO , idet kogesyrens sammensætning ændres mellem de to trin, hvorefter reaktionsblandingen efter endt kogning på i sig selv kendt måde oparbejdes til cellulose.

Ved sulfitoplukningen koges det afbarkede træ i form af flis med opløsninger af hydrogensulfit eller sulfit eller blandinger deraf, den såkaldte kogesyre. Alt efter om hydrogensulfitopløsningerne yderligere indeholder svovldioxid eller ej, betegner man fremgangsmåden som sur hydrogensulfitmetode (med overskydende SO_2) el-

ler kun som hydrogensulfitmetode (uden overskydende SO_2).

Som basisk komponent for sulfitterne kommer ved alle metoderne natrium eller ammonium på tale. Calcium anvendes kun ved den sure hydrogensulfitmetode, magnesium kun ved den sure hydrogensulfitmetode og ved hydrogensulfitmetoden, da der ved højere pH-værdier udfældes calcium- eller magnesiumsulfit.

Ved sulfitoplukning arbejder man overvejende diskontinuerligt, hvorved man foretager kogningen i store, f.eks. 225 m^3 rummende, cellulosekogere, som er udrustet med en recirkuleringsindretning til cirkulering af kogesyren. Opvarmningen foregår ved varmevekslere i recirkuleringsledningen eller direkte indledning af damp.

Ved den diskontinuerlige ettrinshydrogensulfitmetode arbejder man således, at man efter indføringen af flis og kogesyre i kogeren først sørger for en gennemvædning af flisen. Efter denne imprægnering forhøjer man temperaturen til højst 110°C og holder kogeren ved denne temperatur i 2-4 timer, hvilket også tjener til gennemvædning af flisen med kogesyre. Den ønskede oplukning foregår endelig ved en forhøjelse af temperaturen til 125 - 150°C .

To- eller flertrinsmetoden adskiller sig fra denne metode ved, at man gennemfører det egentlige kogetrin, altså den først ved højere temperaturer (over 110°C) stedfindende oplukning, i flere trin med forskellige pH-værdier. Hertil hører metoder, hvorved der først oplukkes under sure og derpå under mindre sure til basiske betingelser, og sådanne, hvorved der efter et basisk til neutralt trin sker en forhøjelse af surheden.

Endvidere kendes en metode, hvorved man begynder oplukningen med et neutralt eller svagt surt trin ($4\% \text{SO}_2$; 140°C), som i det væsentlige tjener sulfoneringen, og hertil slutter et surt trin ($5\% \text{SO}_2$; 132°C).

De kendte metoder har dog i praksis i forskellig henseende ikke været fuldstændigt tilfredsstillende med henblik på tidsforbruget ved oplukningen og kemikalieforbruget, og heller ikke med hensyn til de opnåelige celluloseegenskaber. Det er opfindelsens

formål at afhjælpe disse ulemper.

Dette opnås ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen, som er ejendommelig ved det i krav 1's kendetegnende del anførte. Herved underkastes flisen før kogningen en imprægnering med en kogesyre af relativt ringe surhed ved temperaturer på fra omkring 45 til omkring 90°C. Derpå forhøjes surheden ved indledning af SO₂, og kogningen gennemføres ved temperaturer på over 110°C.

Det har overraskende vist sig, at denne fremgangsmåde fører til cellulosekvaliteter, som er kendetegnet ved et lavere ligninindhold ved forholdsvis højere udbytte. Man opnår altså, at der ved den til de enkelte fremgangsmådetrin tilpassede reaktionsføring sker en selektiv fjernelse af ligninet, samtidig med at en hydrolyse eller anden nedbrydning af cellulose til hemicellulose i vid udstrækning undgås.

Fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemføres som nævnt således, at man behandler træ i form af flis i et første trin i et tidsrum på fra omkring 15 til omkring 90 minutter med en kogesyre (reaktionsvæske) af en beregnet sammensætning på under 5 vægt-% og mindst 2,5 vægt-% svovldioxid (SO₂) og et molforhold mellem SO₂ og MgO eller CaO på mellem 2:1 og 3,5:1 ved en temperatur på fra omkring 45 til omkring 90°C, derpå indsluser flydende SO₂, til kogesyrens samlede SO₂-indhold udgør fra omkring 6 til omkring 10 vægt-%, og i et andet trin fører oplukningen til ende ved hjælp af kogning ved temperaturer på over 110°C, samt oparbejder reaktionsblandingen på i sig selv kendt måde til cellulose.

Gennemførelsen af det første trin foregår i et tidsrum på 15-90 minutter, fortrinsvis 30-60 minutter, ved temperaturer på fra omkring 45 til omkring 90°C, fortrinsvis 55-80°C og især 70-80°C. En temperatur på omkring 75°C foretrækkes ganske særligt.

I det første trin ligger kogesyrens samlede SO₂-indhold på under 5 vægtpct., hvorved overgrænsen f.eks. kan ligge ved 4,9 eller 4,8 vægtpct. Undergrænsen for SO₂-koncentrationen udgør 2,5 vægtpct., fortrinsvis 2,9 vægtpct. En koncentration på omkring 4,0 vægtpct., f.eks. 3,8-4,2 vægtpct., SO₂ foretrækkes ganske særligt.

Betegnelsen "samlede SO_2 -indhold" betyder den samlede, ifølge beregning indeholdte SO_2 -mængde, uafhængigt af om svovldioxidet foreligger i kemisk bundet eller ikke-bundet form. I det første trin er det beregnede indhold af magnesiumoxid (MgO) eller calciumoxid (CaO) så stort, at molforholdet mellem total- SO_2 og MgO eller CaO er fra omkring 2:1 til omkring 3,5:1, fortrinsvis fra 2,4:1 til 3,3:1 og især fra 2,5:1 til 2,8:1. Dette svarer ved anvendelse af magnesiumbase til et vægtforhold mellem SO_2 og MgO på fra omkring 3,2:1 til omkring 5,6:1, fortrinsvis fra 3,8:1 til 5,2:1 og især fra 4,0:1 til 4,4:1. Ved anvendelse af calciumbase svarer dette til et vægtforhold mellem SO_2 og CaO på fra omkring 2,3:1 til omkring 4,0:1, fortrinsvis fra 2,7:1 til 3,7:1 og især fra 2,9:1 til 3,2:1.

De foreliggende tal betyder jordalkalimetaloxydkoncentrationer i kogesyren på fra omkring 0,4 til 2,2, fortrinsvis 0,5-1,8 og især 0,8-1,5 vægt pct.

De ovenfor angivne værdier for sammensætningen af kogesyre gælder for trævandindhold på fra omkring 40 til omkring 60 vægt pct. Hvis de angivne trævandmængder under- eller overskrides, så må den manglende eller overskydende vandmængde tages i betragtning ved, at sammensætningen af kogesyren forskydes mod henholdsvis lavere eller højere koncentrationer inden for de i krav 1 angivne grænser.

Efter afslutning af det første trin følger indslusningen af flydende SO_2 for at bringe det samlede SO_2 -indhold i kogesyren op på en værdi på fra omkring 6 til omkring 10 vægt pct., fortrinsvis 6-8 vægt pct., og især 6,5-7 vægt pct. SO_2 . Et samlet SO_2 -indhold på omkring 7 vægt pct. foretrækkes ganske særligt. Temperaturen ved indslusningen af det flydende SO_2 er ikke særlig kritisk. Fortrinsvis foregår indslusningen ved temperaturer på fra omkring 50 til omkring 110°C , især $60-90^\circ\text{C}$, hvorved en temperatur på omkring 75°C er særlig foretrukket.

SO_2 -kondenseringsanlæg er i princippet kendte. Af fordel er, at et vandindhold i svovldioxidet ikke virker forstyrrende, således at der i denne henseende ikke kræves nogen særlige forsigtighedsforanstaltninger.

Det spiller i sig selv ingen særlig rolle, på hvilket sted i kogerens indslusningen af det flydende SO_2 foregår, blot de ovennævnte betingelser med hensyn til SO_2 -koncentrationen er opfyldt. Fortrinsvis foregår indslusningen (som trykindslusning) over kogerens recirkuleringsledning, som tjener til recirkuleringen og eventuelt opvarmning af kogesyren.

Færdigkogningen af reaktionsblandingen foregår ved temperaturer på over 110°C , fortrinsvis 110 - 180°C og især 120 - 170°C , hvorved temperaturer på 130 - 150°C er særlig foretrukne. Til færdigkogningen kræves et tidsrum på fra omkring 1,5 til omkring 5 timer. Efter afslutning af færdigkogningen frigøres trykket i kogerens ved afgasning af dampfasen; SO_2 i afgasserne genvindes i form af flydende SO_2 . De hertil nødvendige foranstaltninger er kendt af fagmanden.

Oparbejdningen af reaktionsblandingen til cellulose foregår på i sig selv kendt måde; dette gælder ligeledes for eventuelle blegnings-, forædlingstrin o.s.v. Egnede fremgangsmåder er beskrevet i afsnittet "Zellstoff" i Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Band 18 (1967), side 751-792, især side 778-784, og den der citerede litteratur, hvortil der her skal henvises i fuldt omfang.

Den forbrugte kogesyre tilføres fortrinsvis et uddrivningsapparat til genvinding af flydende SO_2 .

Som basiske komponenter i kogesyren tjener ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen calcium eller magnesium. Fremstillingen af kogesyren med magnesiumbase eller calciumbase er kendt af fagmanden. Ved magnesiumhydrogensulfitmetoden kan man tilføre det ved forbrænding af afgangsluden dannede magnesiumoxid til en genvinding, medens fremstillingen af kogesyren ved calciumhydrogensulfitmetoden i almindelighed foregår ud fra kalk (CaCO_3) og SO_2 . Egnede fremgangsmåder er beskrevet i afsnittet "Zellstoff", ibid., især side 761-764 og den der citerede litteratur, hvortil der her skal henvises i fuldt omfang.

I praksis aftrækkes en del af kogesyren fra kogeren før indslusningen af det flydende SO_2 , for at der står et damprum til rådighed for tryk-opbygningen ved temperaturer på over 110°C i det andet trin. Ved en koger med et rumindhold på 225m^3 aftrækkes f.eks. fra omkring 20 til omkring 50 m^3 , fortrinsvis omkring 30 m^3 , kogesyre før indslusningen af det flydende SO_2 .

I praksis er det nødvendigt før begyndelsen af det første trin, den såkaldte ankogning, at sørge for en bedst mulig gennemvædning af træet med kogesyre. Til gennemførelse af denne proces, betegnet som imprægnering, er forskellige fremgangsmåder kendt for fagmanden. Man kan bidrage til forbedring af imprægneringen ved flere hurtige trykstød, højt hydrostatisk tryk, dampning med vanddamp eller udpumpning. Herved fjernes luften fra træporerne, og den koldt indfyldte kogesyre suges hurtigt ind i flisen.

Et særlig godt resultat opnås ifølge opfindelsen ved, at flisen efter tilsætning af kogesyren og før gennemførelse af det første trin underkastes flere ganges kold trykimprægnering. Herved undgås med sikkerhed faren for såkaldt sortkogning (lignin-kondensation) i det andet trin af fremgangsmåden ifølge opfindelsen, hvad der ellers kunne forekomme i mange tilfælde, især ved store behandlingsmængder.

Til imprægneringstrinnet slutter sig det første trin (ankogning) under de førnævnte betingelser. Ved ankogningen bevirkes blandt andet en fuldstændig gennemførelse af imprægneringen.

I en foretrukken udførelsesform af fremgangsmåden ifølge opfindelsen foregår efter fyldningen af kogeren med flis og kogesyre en kold trykimprægnering ved omkring 4 at gennemført tre gange. Derefter opvarmes i 30-40 minutter til omkring 75°C . Efter at man har aftrukket $20-30\text{ m}^3$ kogesyre fra kogeren, forhøjes kogesyrens SO_2 -indhold ved indslusning af flydende SO_2 til omkring 7 %, hvorpå reaktionsblandingen færdigkoges ved $130-150^\circ\text{C}$. Oparbejdningen foregår på sædvanlig måde.

Bortset fra de allerede tidligere beskrevne fordele medfører fremgangsmåden ifølge opfindelsen den yderligere fordel, at den til oplukningen

nødvendige SO_2 -mængde sænkes ganske betydeligt, nemlig omkring 15 %. Dette er i højeste grad overraskende for en i industriel målestok gennemført fremgangsmåde.

Et yderligere overraskende teknisk moment ved den praktiske anvendelse af den beskrevne fremgangsmåde består i, at den hidtidige apparatkobling kan forenkles. I fig. 1 og 2 er vist arbejdsdiagrammer til gennemførelse af fremgangsmåden efter den kendte teknik med henholdsvis magnesium og calcium som base; ved proceduren med magnesiumbase (fig. 1) påfyldes kogeren (1) flis (A) og opfyldes med færdig kogesyre (B). Til opgasning med svovldioxid ved kogningens begyndelse og til afgasning ved kogningens afslutning indledes svovldioxid gennem forbindelsesledningen fra kogeren (1) til tryksyrestationen (2). Ved kogningens afslutning føres cellulosen (C) til vaskeren (3), hvorved tyndluden (D) anvendes til udskylningen af kogeren (1). Afgangsluden (E) når ind i inddampningsanlægget (4). Den frembragte tyklud (G) går ind i forbrændingskedlen (5), og kondensatet (H) ind i forrådstanken (6'). Asken (J) opberedes igen i genvindingsanlægget (6), eventuelt med frisk magnesiumhydroxid (K) fra tilberedningsanlægget (7), og samles i forrådstanken (8). Svovltabene udlignes ved forbrænding af svovl (L) til svovldioxid (M), som i forstærkningstårnet (10) tilsættes svagsyren (N), for at tilberede en kogesyre (O) i forrådstanken (11).

Ved udførelsen af den kendte fremgangsmåde med calcium som base ifølge fig. 2 bortfalder først regenerationsanlægget, da en genvinding af svovl med denne fremgangsmåde hidtil ikke er løst tilfredsstillende. Men den øvrige udførelse svarer til det ovenstående system.

I sammenligning dermed kan der ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ifølge fig. 3 og 4 gives afkald på tryksyrestationen, da der til oplukningen anvendes en svagt koncentreret reaktionsvæske i forbindelse med svovldioxid. Det er derved hensigtsmæssigt at anvende flydende svovldioxid. Dette tilføres da kogeren (1) direkte fra forrådstanken "flydende svovldioxid" (13). Fra denne koger tilbageføres det overskydende frie svovldioxid efter opfyldelse af den kemiske opgave til forrådstanken (13) over et svovldioxidkondenseringsanlæg (12).

Da arbejdsdiagrammerne forklarer sig selv, kan der gives afkald på beskrivelsen af yderligere enkeltheder.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede cellulosekvaliteter adskiller sig på fordelagtig måde fra de hidtil ifølge konventionelle fremgangsmåder fremstillede produkter:

Ifølge tabellerne 1 og 2 sammenlignes en ifølge den hidtil sædvanlige fremgangsmåde fremstillet bøge- og grancellulose med en under tilsvarende ydre betingelser ifølge opfindelsen fremstillet kvalitet (fremstillingen af cellulosen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er beskrevet i eksempel 1 og 2). Ved samme ligninindhold, som JN-tallet udviser, opnår man højere viskositeter og højere trægummiindhold samt en væsentligt lavere knastmængde. Ganske uventet er disse fordele endog forbundet med en udbytteforhøjelse. Medens der ved den hidtidige udførelsesmåde f.eks. kræves 6,19 rummeter bøgetræ til fremstilling af en ton cellulose, kræves der nu ifølge opfindelsen kun 5,76 rummeter.

Også med hensyn til de fysiske egenskaber viser den nye kvalitet sig de hidtidige sorter overlegen. Værdierne for bristefaktor og rivestyrke ligger tydeligt over de hidtidige talangivelser. Desuden opnås også en ønsket langsommere maleudvikling, som udtrykker sig i en forholdsvis højere rivelængde. Den gunstigere kemiske sammensætning af de ved den her beskrevne fremgangsmåde fremstillede celluloser, viser sig især også af blegebehovet. Medens den konventionelt fremstillede cellulose har et chlorforbrug på 9,26%, går dette som følge af den mere skånende og selektive ligninopløsning ifølge den her beskrevne fremgangsmåde ned på 6,28%, d.v.s. med en tredjedel. Forbruget af natriumhydroxid formindskes endnu stærkere, nemlig fra 4,10% til 2,38%.

Som ganske væsentlig fordel aflastes dermed vandbehovet i celluloseblegeriet, da der ikke kun kræves en ringere kemikaliemængde til at opnå en bestemt blegevirkning, men også en ringere mængde med hensyn til neutraliseringen af blegerispildevandet. Også i denne henseende forbedrer fremgangsmåden ifølge opfindelsen situationen på cellulosefremstillingens område.

nødvendige SO_2 -mængde sænkes ganske betydeligt, nemlig omkring 15 %. Dette er i højeste grad overraskende for en i industriel målestok gennemført fremgangsmåde.

Et yderligere overraskende teknisk moment ved den praktiske anvendelse af den beskrevne fremgangsmåde består i, at den hidtidige apparatkobling kan forenkles. I fig. 1 og 2 er vist arbejdsdiagrammer til gennemførelse af fremgangsmåden efter den kendte teknik med henholdsvis magnesium og calcium som base; ved proceduren med magnesiumbase (fig. 1) påfyldes kogerens (1) flis (A) og opfyldes med færdig kogesyre (B). Til opgasning med svovldioxid ved kogningens begyndelse og til afgasning ved kogningens afslutning indledes svovldioxid gennem forbindelsesledningen fra kogerens (1) til tryksyrestationen (2). Ved kogningens afslutning føres cellulosen (C) til vaskeren (3), hvorved tyndluden (D) anvendes til udskylningen af kogerens (1). Afgangsluden (E) når ind i inddampningsanlægget (4). Den frembragte tyklud (G) går ind i forbrændingskedlen (5), og kondensatet (H) ind i forrædstanken (6'). Asken (J) opberedes igen i genvindingsanlægget (6), eventuelt med frisk magnesiumhydroxid (K) fra tilberedningsanlægget (7), og samles i forrædstanken (8). Svovltabene udlignes ved forbrænding af svovl (L) til svovldioxid (M), som i forstærkningstårnet (10) tilsættes svagsyren (N), for at tilberede en kogesyre (O) i forrædstanken (11).

Ved udførelsen af den kendte fremgangsmåde med calcium som base ifølge fig. 2 bortfalder først regenerationsanlægget, da en genvinding af svovl med denne fremgangsmåde hidtil ikke er løst tilfredsstillende. Men den øvrige udførelse svarer til det ovenstående system.

I sammenligning dermed kan der ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen ifølge fig. 3 og 4 gives afkald på tryksyrestationen, da der til oplukningen anvendes en svagt koncentreret reaktionsvæske i forbindelse med svovldioxid. Det er derved hensigtsmæssigt at anvende flydende svovldioxid. Dette tilføres da kogerens (1) direkte fra forrædstanken "flydende svovldioxid" (13). Fra denne koger tilbageføres det overskydende frie svovldioxid efter opfyldelse af den kemiske opgave til forrædstanken (13) over et svovldioxidkondenseringsanlæg (12).

Da arbejdsdiagrammerne forklarer sig selv, kan der gives afkald på beskrivelsen af yderligere enkeltheder.

De ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen fremstillede cellulose-kvaliteter adskiller sig på fordelagtig måde fra de hidtil ifølge konventionelle fremgangsmåder fremstillede produkter:

Ifølge tabellerne 1 og 2 sammenlignes en ifølge den hidtil sædvanlige fremgangsmåde fremstillet bøge- og grancellulose med en under tilsvarende ydre betingelser ifølge opfindelsen fremstillet kvalitet (fremstillingen af cellulosen ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen er beskrevet i eksempel 1 og 2). Ved samme ligninindhold, som JN-tallet udviser, opnår man højere viskositeter og højere trægummiindhold samt en væsentligt lavere knastmængde. Ganske uventet er disse fordele endog forbundet med en udbytteforhøjelse. Medens der ved den hidtidige udførelsesmåde f.eks. kræves 6,19 rummeter bøgetræ til fremstilling af en ton cellulose, kræves der nu ifølge opfindelsen kun 5,76 rummeter.

Også med hensyn til de fysiske egenskaber viser den nye kvalitet sig de hidtidige sorter overlegen. Værdierne for bristefaktor og rivestyrke ligger tydeligt over de hidtidige talangivelser. Desuden opnås også en ønsket langsommere maleudvikling, som udtrykker sig i en forholdsvis højere rivelængde. Den gunstigere kemiske sammensætning af de ved den her beskrevne fremgangsmåde fremstillede celluloser, viser sig især også af blegebehovet. Medens den konventionelt fremstillede cellulose har et chlorforbrug på 9,26%, går dette som følge af den mere skånende og selektive ligninopløsning ifølge den her beskrevne fremgangsmåde ned på 6,28%, d.v.s. med en tredjedel. Forbruget af natriumhydroxid formindskes endnu stærkere, nemlig fra 4,10% til 2,38%.

Som ganske væsentlig fordel aflastes dermed vandbehovet i celluloseblegeriet, da der ikke kun kræves en ringere kemikaliemængde til at opnå en bestemt blegevirkning, men også en ringere mængde med hensyn til neutraliseringen af blegerispildevandet. Også i denne henseende forbedrer fremgangsmåden ifølge opfindelsen situationen på cellulosefremstillingens område.

TABEL 1

Karakteristiske egenskaber for cellulose af bøg

	Konventionel fremgangsmåde	Ifølge opfindelsen
1. Udbytte (rummeter/ton cellulose)	6,19	5,76
2. <u>Kemiske egenskaber</u>		
JN-tal (oplukningsgrad)	43	43
Viskositet, ubleget (mP) (1% 's opløsning i cuoxam ^{a)})	1293	1792
Trægummiindhold (%)	7,8	10,2
JN-tal ^{b)} for knaster + godt materiale	58	50
3. <u>Fysiske egenskaber</u>		
Afvandelighed efter 30 minutters malning i Jokro-mølle (^o SR) ^{c)}	57	54
Relativt bristetryk (kg/cm ²)	2,59	3,17
Rivestyrke (cm.g/cm)	99	108
Rivelængde (m)	6020	5930
Faktor ($\frac{\text{rivelængde (m)}}{\text{malegrad (°SR)}}$)	105,6	109,8
4. <u>Blegebehov</u>		
Chlorforbrug (%)	9,26	6,28
NaOH-forbrug (%)	4,10	2,38

a) Opløsning af kobber(II)-oxid i koncentreret ammoniakvand

b) JN = Johnsen-Noll-tal

c) SR = Schopper-Riegler

Medens disse resultater gælder for bøg som den vigtigste repræsentant i Mellemeuropa for cellulosefremstillingen ud fra løvtræ, får man absolut sammenlignelige værdier ved oplukning af gran som den mest typiske repræsentant for nåletræer. Ifølge de foreliggende resultater i tabel 2 må der her særligt fremhæves, at det lykkes at opnå en hvidhedsgrad på over 91%, uden at skade de mekaniske egenskaber eller forhøje blegemiddelbehovet. Desuden er den langsommere maleudvikling til nytte for anvendelsen i papirfabrikationen.

TABEL 2

Karakteristiske egenskaber for cellulose af gran

	Konventionel fremgangsmåde	Fremgangsmåde ifølge opfindelsen
1. <u>Udbytte</u> (rummeter/ton cellulose)	7,25	7,16
2. <u>Kemiske egenskaber</u>		
JN-tal ^{b)} (oplukningsgrad)	38	42
Viskositet, ubleget (mP) ^{a)} (1% 's opløsning i cuoxam ^{a)})	1543	1944
3. <u>Fysiske egenskaber</u>		
Afvandelighed efter 30 minutters malning i Jokro-mølle (°SR) ^{c)}	62	57
Rivestyrke (cm.g/cm ²)	123	133
Rivelængde (m)	7450	6970
Styrkefaktor ($\frac{\text{rivelængde (m)}}{\text{malegrad (°SR)}}$)	121	124
4. <u>Hvidhedsgrad</u> (%)	89,7	91,0

a) Opløsning af kobber(II)-oxid i koncentreret ammoniakvand

b) JN = Johnsen-Noll-tal

c) SR = Schopper-Riegler.

De følgende eksempler tjener til nærmere at belyse fremgangsmåden ifølge opfindelsen.

EKSEMPEL 1

Oplukning af bøg med calcium som base

100 500 kg bøgetræsflis med et trævandindhold på 45 vægt pct. fyldes i en koger på 225 m³ rumindhold og dampes under indfyldningen. Hertil sættes 125 m³ kogesyre, som indeholder 1,26 vægt pct. calciumoxid og 4 vægt pct. svovldioxid. Ved indledning af damp hæves temperaturen i løbet af 25 minutter fra 40 til 75°C. Denne temperatur opretholdes i 30 minutter. Efter aftrækning af 30 m³ kogesyre indføres flydende SO₂ i en sådan mængde, at SO₂-indholdet i den resterende kogesyre udgør 7 vægt pct. Herefter

forhøjes temperaturen ved indledning af damp til 135-138°C. Ved denne temperatur foregår færdigkogningen (1 time). Derefter afgasses det overskydende svovldioxid og tilbageføres over kondenseringsanlægget til syreforrådssystemet.

Oparbejdningen af reaktionsblandingen til cellulose foregår på sædvanlig måde ved vaskning i kogeren, trinvis vask i vasker-anlægget o.s.v..

EKSEMPEL 2

Oplukning af gran med calcium som base

62 500 kg grantræsflis med et trævandindhold på 40% indfyldes under dampning i en koger på 225 m³ rumindhold. Hertil sættes 130 m³ kogesyre, som indeholder 1,06 vægt pct. calciumoxid og 3,8 vægt pct. svovldioxid. Ved indledning af damp forhøjes temperaturen i løbet af 10 minutter fra 40 til 75°C. Denne temperatur opretholdes i 30 minutter. Efter aftrækning af 50 m³ kogesyre fra kogeren indføres flydende svovldioxid i en sådan mængde, at SO₂-indholdet i den resterende kogesyre udgør 7 vægt pct. Derefter opvarmes kogerindholdet i 2 timer til 140-142°C. Oparbejdningen foregår ifølge eksempel 1.

EKSEMPEL 3

Oplukning af bøg med magnesium som base

97 000 kg bøgetræsflis med et trævandindhold på 40% indføres ved hjælp af et dampfødte fyldeapparat i en koger på 225 m³ rumindhold. Der anvendes 130 m³ kogesyre, som indeholder 1,2 vægt pct. magnesiumoxid og 4 vægt pct. svovldioxid. Ved indføring af damp forhøjes temperaturen i kogeren i løbet af 25 minutter fra 40 til 75°C. Denne temperatur opretholdes i 40 minutter. Efter aftrækning af 35 m³ kogesyre indføres flydende svovldioxid i en sådan mængde, at SO₂-koncentrationen i den resterende kogesyre udgør omkring 7%. Derpå forhøjes temperaturen ved indledning af damp til 140-142°C. Denne temperatur opretholdes i 1,25 timer. Den yderligere oparbejdning foregår ifølge eksempel 1.

EKSEMPEL 4Oplukning af gran med magnesium som base

53 500 kg grantræsflis med et trævandindhold på 40% indføres ved hjælp af et fyldeapparat under dampning i en koger på 225 m³ rumindhold. Hertil sættes 120 m³ kogesyre, som indeholder 0,8 vægt-pct. magnesiumoxid og 4,0 vægt-pct. svovldioxid. Efter at man har forhøjet temperaturen til 75°C, opretholdes denne temperatur i 30 minutter. Derefter aftrækkes 30 m³ kogesyre fra kogerens, og der indledes flydende svovldioxid til et SO₂-indhold i den resterende kogesyre på omkring 7 vægt-pct. Derpå forhøjes temperaturen til 136-140°C og holdes i 1,5 timer ved denne værdi. Den yderligere oparbejdning foregår ifølge eksempel 1.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåde til fremstilling af råcellulose, hvorved man i to trin oplukker træ i form af flis ved behandling med en kogesyre på basis af SO₂ og MgO eller CaO, idet kogesyrens sammensætning ændres mellem de to trin, hvorefter reaktionsblandingen efter endt kogning på i sig selv kendt måde oparbejdes til cellulose, k e n d e t e g n e t ved, at man behandler træ i form af flis i et første trin i løbet af 15-90 minutter med en kogesyre med en beregnet sammensætning på under 5 vægt-% og mindst 2,5 vægt-% SO₂ og et molforhold mellem SO₂ og MgO eller CaO på fra omkring 2:1 til omkring 3,5:1 ved en temperatur på 45-90°C, derpå indfører flydende SO₂, indtil det samlede SO₂-indhold i kogesyren udgør fra omkring 6 til omkring 10 vægt-%, og i et andet trin fører oplukningen til ende ved kogning ved temperaturer på over 110°C.

2. Fremgangsmåde ifølge krav 1, k e n d e t e g n e t ved, at flisen efter tilsætning af kogesyren og før gennemførelse af det første trin underkastes flere gange kold trykimprægnering.

Fremdragne publikationer:

FIG.1

Kendt fremgangsmåde med magnesium

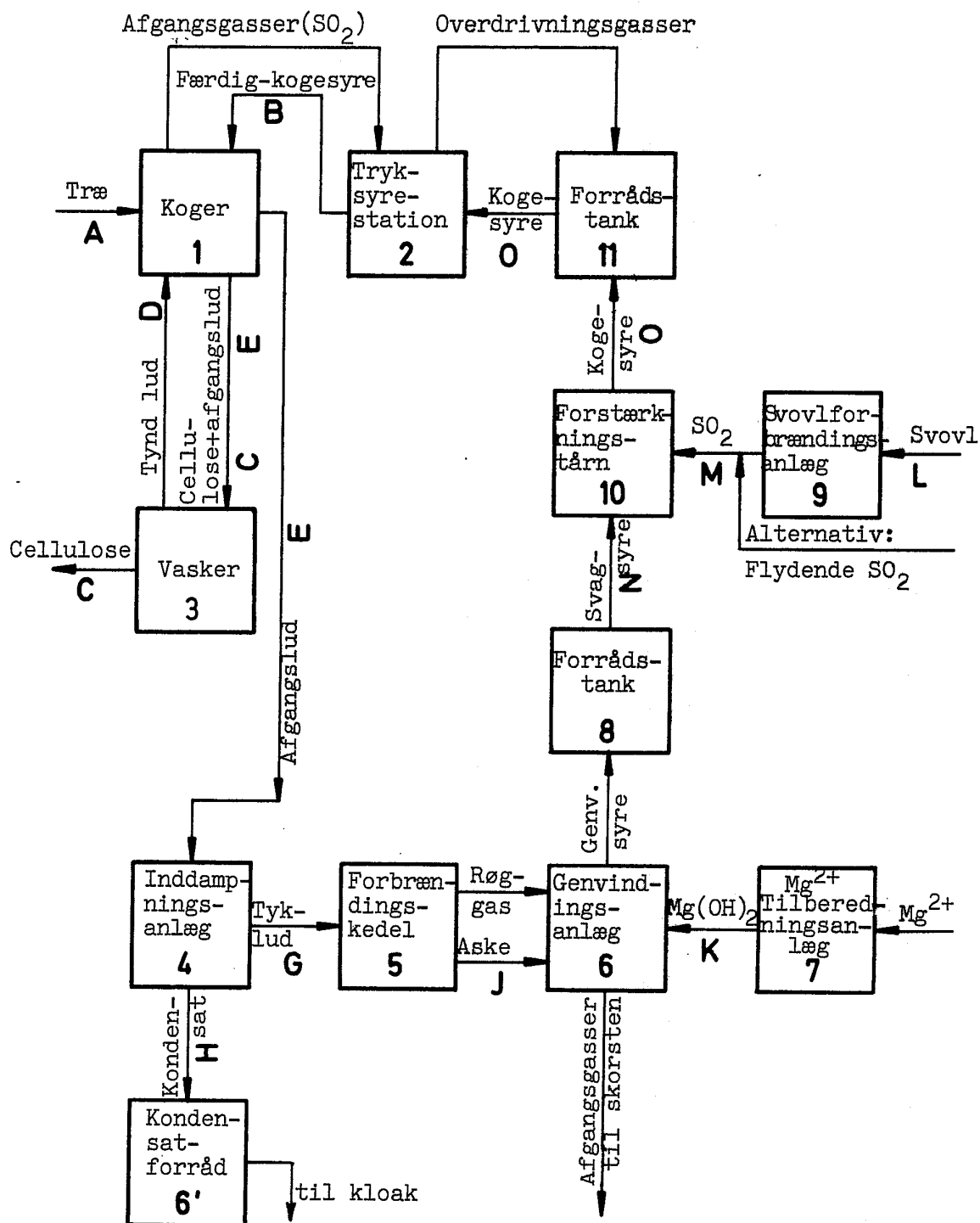


FIG. 2

Kendt fremgangsmåde med calcium

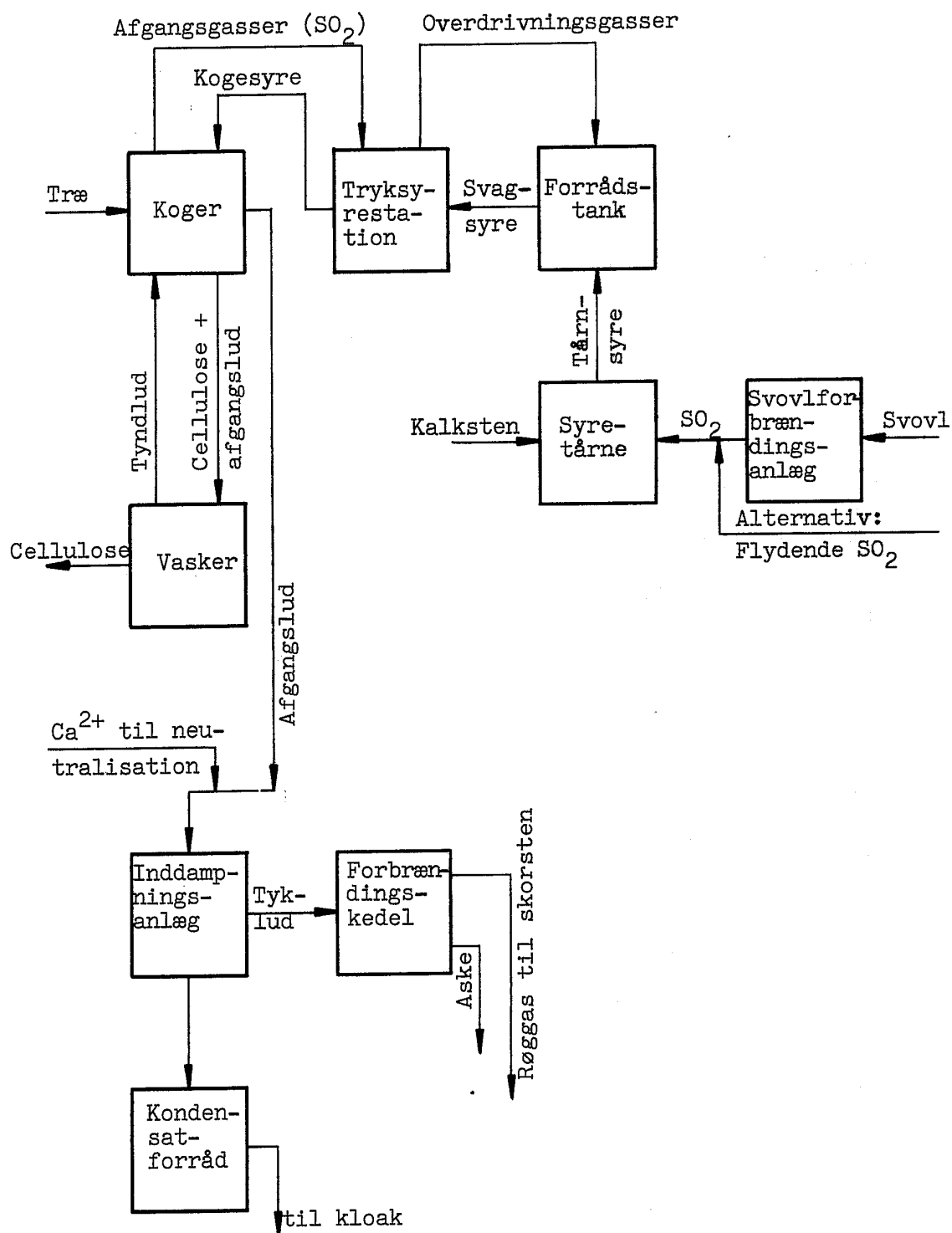


FIG. 3

Frengangsmåde ifølge opfindelsen med Mg og
flydende SO_2

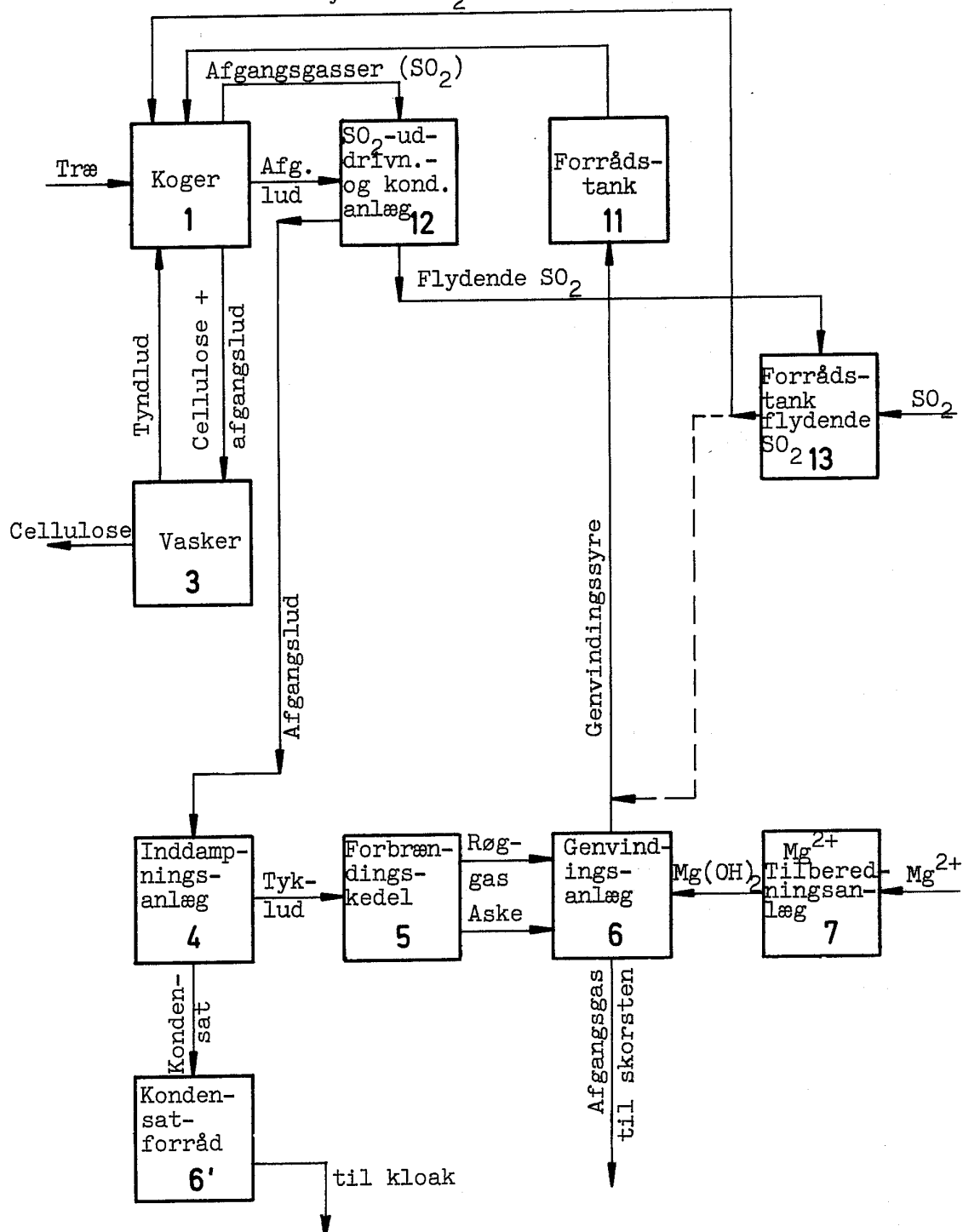


FIG. 4

Frengangsmåde ifølge opfindelsen med Ca og flydende SO_2

