NORGE [B] (11) **UTLEGNINGSSKRIFT** Nr. **131761**

(51) Int. Cl.[2] D 21 C 9/10
D 21 C 9/14

STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

(21) Patentsøknad nr. 3625/69
(22) Inngitt 10.09.69
(23) Løpedag 10.09.69
(41) Søknaden alment tilgjengelig fra 21.03.70
(44) Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 14.04.75
(30) Prioritet begjært fra: 20.09.68 Storbritannia, nr. 44904/68

(71)(73) CANADIAN INDUSTRIES LIMITED,
630 Dorchester Blvd. West,
Montreal 101, Quebec, Canada.

(72) ANDREWS, Douglas Haig, Beloeil Station, Beloeil,
MALLETT, Samuel Edward, Otterburn Heights, begge:
Quebec, Canada.

(74) Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll.

(54) Fremgangsmåte for blekning av lignocelluloseholdige masser.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for blekning av lignocelluloseholdig materiale.

Lignocelluloseholdig masse som er fremstilt etter sulfat- eller sulfittmetoden, er for mørk av farve for en rekke anvendelser og må således blekes. Mørkheten skyldes ligninbestanddelen i massen. Det er særlig nødvendig med blekning av sulfatmasse som inneholder en større del av restlignin enn sulfittmasse. Restligninet i sulfatmasse er også strukturelt mindre påvirket av kjemisk behandling. Vanligvis benytter man først klor ved blekning av lignocelluloseholdig masse, fulgt av ekstraksjon av den klorbehandlete masse med et alkali, slik som natriumhydroksyd. Disse behandlinger følges deretter av en eller flere oksydative

eller ekstraktive behandlinger. For sulfatmasse er det vanligvis nødvendig å anvende minst 5 trinn med vasking mellom hvert trinn for å fremstille en fullbleket masse. Sekvensen klorering - alkaliekstraksjon - klordioksyd - alkaliekstraksjon - klordioksyd, forkortet C-E-D-E-D, er en typisk teknisk prosess. Andre trinn som involverer hypokloritt- og alkalisk hydrogenperoksyd-trinn, er også benyttet. Det er mange modifikasjoner av klorblekningen, som hovedsakelig har til hensikt å øke blekegraden og redusere nedbygningen av massen på grunn av blekemidlet. Imidlertid benyttes alltid klor i den første behandling av massen. Klorblekningen har dessverre den ulempe at reaksjonen av klor med massen kan resultere i dannelse av kloraromatiske forbindelser som kan være et forurensningsproblem på grunn av disses giftighet og høye kjemiske oksygenbehov. Klor er imidlertid et foretrukket blekemiddel på grunn av at det er lett tilgjengelig og er relativt billig.

Det er kjent å bleke tremasse ved hjelp av blekesekvensen klorering og behandling med oksygen i alkalisk miljø. I US-PS 3 147 618 beskrives en masseblekeprosess hvor massen først behandles med klor og deretter i alkalisk miljø med oksygen ved atmosfæretrykk (C-O-). I henhold til FR-PS 1 404 605 utsettes tremasse for blekesekvensen klorering, behandling i alkalisk miljø med oksygen under trykk og behandling med klordioksyd (C-O-D).

Det har nå vist seg at klorblekning av lignocelluloseholdig masse kan forbedres ved en innledende behandling med surt klordioksyd, fulgt - uten mellomliggende vasking - av en behandling med klor og deretter behandling av den klorbehandlede masse i nærvær av alkalibase med gassformig oksygen ved overatmosfærisk trykk, idet reaksjonsproduktene deretter vaskes ut fra massen. Lignocelluloseholdig masse som er behandlet slik, kan blekes ytterligere til et høyt lyshetsnivå ved behandling med klordioksyd uten vesentlig nedbygning. Den nye fremgangsmåte for blekning reduserer det kjemiske oksygenbehov i det forurensede hovedavløp og gir minimale mengder av giftige kloraromatiske forbindelser.

Hovedhensikten med foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en blekeprosess som har et avløpsvann med lavt forurensningspotensial. Ytterligere hensikter med oppfinnelsen vil fremgå av beskrivelsen.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen for blekning av lignocelluloseholdig masse består av følgende arbeidstrinn:

(1) å behandle det lignocelluloseholdige materiale i vandig

suspensjon med et klorholdig reagens,

(2) å bringe det klorbehandlede lignocelluloseholdige materiale i alkalisk miljø i kontakt med oksygengass ved overatmosfærisk trykk, og

(3) å behandle det oksygenbehandlede lignocelluloseholdige materiale med klordioksyd,

og fremgangsmåten er karakterisert ved at behandlingen i henhold til trinn (1) omfatter en i og for seg kjent behandling med klordioksyd under sure betingelser, fulgt av behandling med klor uten mellomliggende vasking.

Trinn (1) utføres altså under sure betingelser. Massen kan vaskes ved avslutningen av trinn (1), hvilket vil redusere mengden av alkalibase som er nødvendig i trinn (2). I trinn (2) er det fordelaktig å anvende magnesiumkarbonat eller magnesiumoksyd i tilknytning til alkalibasen under oksygenbehandlingen, men anvendelsen av disse reagenser er valgfri. Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan betegnes (DC)-O-D.

Etter avslutningen av de to trinn delignifiseres den lignocelluloseholdige masse i en høyere grad enn i de tilsvarende trinn i prosessen C-O-D, som angitt ved det lavere permanganantall. Ved fullførelsen av det tredje trinn i fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen er nedbygningen, hvilket indikeres av massens viskositet, lavere for samme lyshetsnivå enn ved fullførelsen av det tredje trinn i prosessen C-O-D. Ved avslutningen av tredje trinn har massen en lyshet med lav tilbakegang, i området 1,0-2,0.

Etter tredje trinns behandling med klordioksyd kan massen utsettes for ytterligere bleketrinn, f.eks. kaustikekstraksjon og videre behandling med klordioksyd.

Mengden av klor som anvendes i trinn (1) kan reduseres til 50 % av sin konvensjonelle verdi (f.eks. 2 til 3 %), og når sekvensen (DC)-O-D følges av E-D mens de kjemiske konsentrasjoner ellers er de samme, vil lyshetsnivået være det samme, og lyshetsstabiliteten vil være meget bedre i forhold til den konvensjonelle prosess som anvender større klormengde. De høye lyshetsnivåer kan oppnås samtidig med at man fremdeles opprettholder et lavt nivå av massenedbygning (for eksempel viskositeter på 15-25).

Når fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen anvendes for blekning av sulfatmasse, er typiske driftsbetingelser som følger:

Sulfatmasse i vandig suspensjon ved 3 til 7 % konsistens behandles ved omgivelsestemperatur med en mindre mengde surt klordiok-

syd og behandles deretter, uten mellomliggende vasking, med 2 til 8 % klor i en oppholdstid på 10 til 60 minutter. Prosentangivelsene er vektprosent basert på ovnstørket masse. Den maksimale mengde klor står i et visst forhold til lignininnholdet i den ublekede masse og vil normalt ikke overskride klornivået som benyttes ved konvensjonell blekning.

Den klorbehandlede masse kan eventuelt vaskes med vann. Dersom den vaskes, behandles massen med 2 til 3 % natriumhydroksyd og eventuelt med 1 % magnesiumkarbonat eller magnesiumoksyd. Dersom den ikke vaskes, behandles massen med tilstrekkelig hydroksyd for å nøytralisere surheten og også for å gi et overskudd på 2 % natriumhydroksyd. Eventuelt kan det tilsettes 1 % magnesiumkarbonat og magnesiumoksyd. Å utelate vasketrinnet er mulig når det anvendes lave nivåer av klor i det første klortrinnet. Utelatelsen av vasketrinnet har den fordel at man unngår et forurensende avløpsvann ved dette trinn i prosessen. Den alkaliske masse oppvarmes (fortrinnsvis) ved en konsentrasjon på 3 til 12 % ved et oksygentrykk på 3,5 kg/cm^2 under røring i en autoklav til maksimum 130^{o}C i 2 til 3 minutter. Man holder en temperatur på 130^{o}C og et trykk på 3,5 kg/cm^2 oksygen i 10 minutter.

Massens permanganattall ved slutten av oksygenbehandlingen vil være avhengig av den mengde klor som er anvendt i det første klortrinn. Ved det klornivå som anvendes ved den konvensjonelle prosess C-E-,gir (DC)-O-modifikasjonen masse med permanganattall i området 0,5 til 1,5. Med ca. 40 til 50 % av det normale klornivå får man permanganattall i området 3,0 til 4,5.

Den oksygenbehandlede masse vaskes med vann for å fjerne kjemikalier og reaksjonsprodukter. Den vaskede massen i 12 % konsentrasjon behandles med 1 % klordioksyd ved 80^{o}C i 3 timer.

Lyshetsnivået man når ved slutten av klordioksydbehandlingen, er avhengig av anvendt klor i første bleketrinn. Når klornivået er det samme som for delserien C-E-D, gir (DC)-O-D-modifikasjonen lyshetsnivåer i nærheten av 90 med meget lav tilbakegang. Når man anvender mindre klor, under ellers uforandrede betingelser, vil lysheten være lavere og det er nødvendig med ytterligere bleketrinn. Til og med de høyeste lyshetsverdier kan oppnåes mens man ennå beholder masseviskositeten i det akseptable område av 15 til 20.

Alkalibasen som anvendes i annet trinn, vil normalt være natriumhydroksyd. Imidlertid kan kaliumhydroksyd, natrium- eller

kaliumkarbonat eller kalsiumhydroksyd være egnet. Magnesiumkarbonat som eventuelt anvendes i annet trinn hjelper til med å forsinke nedbygningen av den lignocelluloseholdige masse. Ammoniakk kan benyttes i trinn (1) for å forsinke nedbygningen av massen.

Behandlingen av alkalisk lignocelluloseholdig masse med oksygen utføres i en beholder ved et trykk i området fra 2,1 til 14,1 kg/cm^2. Massen holdes under røring ved en temperatur på 100 til 200°C i løpet av oksygenbehandlingen som varer i 10 til 30 minutter. Den lignocelluloseholdige masse blandes med vann, og dette gir en konsentrasjon på 3 til 12 %.

Som et alternativ til tilsetningen av rent oksygen, kan luft benyttes ved et ekvivalent trykk, dvs. ved et fire ganger så stort trykk som for oksygen. Tilsetningen kan dessuten gjøres i ekstraksjonstrinnet i en kjemisk bundet form, som tillater utvikling i nascerende form ved behandlingen, f.eks. som metallperoksyder.

Det er innlysende at behandlingsbetingelsene må tilpasses typen av lignocelluloseholdig masse for å oppnå optimal behandling. Ved begynnelsen av oksygenbehandlingen, avhengig av den trykkbeholder som anvendes, kan det være passende å forvarme beholderen til mindre enn maksimalt oksygentrykk.

Når man behandler lignocelluloseholdig masse med oksygengass, er det foretrukket å behandle massen med en alkalisk forbindelse, underkaste den alkaliske masse oksygen under trykk og deretter bringe reaksjonsblandingen til reaksjonstemperaturen. Denne serie har vist seg å gi mindre nedbygning av den lignocelluloseholdige masse enn om massen oppvarmes før oksygentilsetningen.

I beskrivelsen er lyshet, permanganattall og viskositet, tall som karakteriserer massen, oppnådd ved hjelp av følgende standard analysemetoder.

Lyshet : - TAPPI Standard T217m, 218m

Permanganattall: - TAPPI Standard T214m

Viskositet : - TAPPI Standard T230sm (0,5f)

Tilbakegang i lyshet er reduksjonen i lyshetsenheter etter oppvarmning av lyshetsarket ved 105°C i 1 time.

Oppfinnelsen er belyst med de følgende eksempler.

131761

Eksempel 1 (Til sammenligning)

En sulfatmasse fremstilt fra nåletrær (hovedsakelig furu og balsamgran) og som har et permanganattall på 18,4, ble bleket i fire separate trinn. Den første klorbehandlingen ble utført som følger: 52,5 g (ovnstørre) porsjoner av masse ble vasket med to 4 liters porsjoner vann og deretter klorert ved 3 % konsentrasjon i 10 minutter ved romtemperatur med forskjellige klorkonsentrasjoner. I løpet av kloreringen ble massen omrørt mekanisk. Massen ble deretter vasket med vann. Vasket masse ble så revet opp i en "Waring blender" ved ca. 3 % konsentrasjon og redusert til 7 % konsentrasjon på en filtertrakt. 3 % natriumhydroksyd og 1,0 % magnesiumkarbonat ble deretter tilsatt massen i løpet av 3 minutter under kraftig røring for hånd. Natriumhydroksyd og 1,0% magnesiumkarbonat ble deretter tilsatt til den klorbehandlede masse ved 7 % konsentrasjon i løpet av en 3 minutters periode under kraftig røring for hånd. Oksygenbehandlingen ble utført ved 11,3 kg/cm^2 trykk ved forvarming ved 6,4 kg/cm^2 trykk; i fire av blekeseriene ble det benyttet et tredje bleketrinn med klordioksyd. Analysetallene for blekeseriene er vist i tabell I.

Tabell I

Forsøk	A	B	C	D	E
Anvendt klor i trinn 1	6,0 %	5,0 %	6,0 %	5,0 %	6,0 %
Anvendt natriumhydroksyd i trinn 2	3,0 %	3,0 %	3,0 %	3,0 %	3,0 %
Temperatur ved oksygenbehandling	147°C	144°C	140°C	140°C	135°C
Forvarmningstid (minutter)	14	12	12	10	8
Oksygenbehandling ved 11,2 kg/cm^2 (minutter)	20	10	10	5	5
Permanganattall, etter trinn 2	1,0	1,8	1,5	1,7	2,4
Viskositet etter trinn 2, cp.	11,8	15,8	15,9	18,3	17,9
Klordioksyd anvendt i trinn 3		1,0	1,0	1,0	1,0
Lyshet etter trinn 3		90,7	90,45	90,0	90,3
Tilbakegang i lyshet etter trinn 3		1,7	1,75	2,1	1,9
Viskositet etter trinn 3 (cP)		13,3	13,4	15,4	15,3

Eksempel 2

Sulfatmasse fremstilt av nåletrær (hovedsakelig furu og balsamgran) og som har et permanganattall på 18,4 ble bleket i en 3-trinns blekeserie som anvender klordioksyd og klor etter hverandre i første trinn.

1. To 52,5 grams (ovnstørre) masseprøver ved 3 % konsentrasjon ble behandlet ved romtemperatur først med sur klordioksydoppløsning (0,4 g, 0,48 g), etterfulgt etter 30 sekunder av klor uten mellomvask (1,62 g, 1,89 g) som tilsvarer henholdsvis 5 % og 6 % klor. Prøvene ble vasket med to 3 liters porsjoner vann og oppdelt i 17,5 grams (ovnstørre) porsjoner.

2. Til hver av de seks 17,5 g porsjonene ble tilsatt 3 % natriumhydroksyd og 1 % magnesiumkarbonat. Hver porsjon ble plassert i en autoklav og forvarmet 1 til 4 minutter ved 6,4 kg/cm^2 oksygentrykk, etterfulgt av 11,3 kg/cm^2 oksygentrykk i 10 minutter ved forskjellige temperaturer. Massen ble deretter vasket og permanganattallet og viskositeten ble bestemt.

3. Massen ble ved 12 % konsentrasjon behandlet i 3 timer med 0,6 % klordioksyd ved 70°C. Massen ble deretter vasket. Før lyshetsmålingen ble utført, ble massen behandlet med svoveldioksyd. Tilbakegang i lyshet og viskositet ble også målt. Analysetallene for blekeseriene er vist i tabell II.

Tabell II

Forsøk	A	B	C	D	E	F
Anvendt klorinnholdende forbindelse i trinn 1 (som klorekvivalent)	5,0%	6,0%	5,0%	6,0%	5,0%	6,0%
Temperatur ved oksygenbehandling	130°C	130°C	120°C	120°C	110°C	110°C
Permanganattall etter trinn 2	1,3	1,2	1,2	1,1	1,4	1,3
Viskositet etter trinn 2 (cp)	21,7	21,4	22,0	21,4	22,9	22,6
Lyshet etter trinn 3	90,4	89,8	90,4	90,5	90,0	90,0
Tilbakegang etter trinn 3	2,0	1,9	1,9	1,6	1,9	1,8
Viskositet etter trinn 3 (cp)	19,5	19,0	19,7	18,6	19,9	20,2

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte for blekning av lignocelluloseholdig materiale, som omfatter følgende arbeidstrinn:

(1) å behandle det lignocelluloseholdige materiale i vandig suspensjon med et klorholdig reagens,

(2) å bringe det klorbehandlede lignocelluloseholdige materiale i alkalisk miljø i kontakt med oksygengass ved overatmosfærisk trykk, og

(3) å behandle det oksygenbehandlede lignocelluloseholdige materiale med klordioksyd,

k a r a k t e r i s e r t ved at behandlingen i henhold til trinn (1) omfatter en i og for seg kjent behandling med klordioksyd under sure betingelser, fulgt av behandling med klor uten mellomliggende vasking.

2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t ved at lignocellulosematerialet i trinn (1) i vandig suspensjon ved en konsentrasjon på 3 til 7 % behandles ved omgivelsestemperatur med en mindre mengde klordioksyd fulgt av klor, idet de klorholdige reagenser har en klorekvivalent på 2 til 8 vekt% av massen, i et tidsrom av 10 til 60 minutter.

(56) Anførte publikasjoner:

Norsk patent nr. 66332, 107171
Fransk patent nr. 1489262, 1404605
Svensk patent nr. 101127
US patent nr. 3061504, 1860432, 2147618
Tappi Monograph Series No. 27 s. 136-138