



(12) Patentskrift i
ändrad lydelse

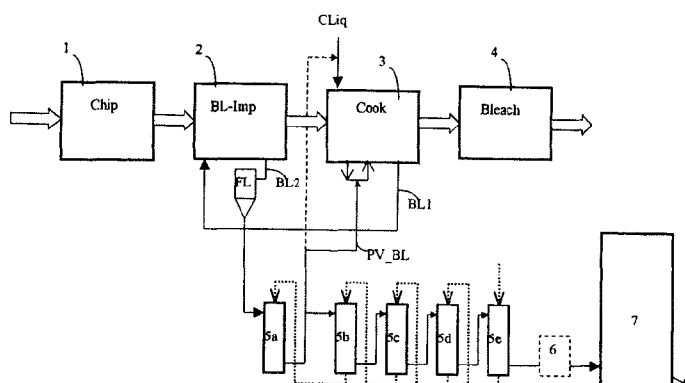
(10) SE 518 993 E

(21) Patentansökningsnummer: 0200189-9
(45) Patent meddelat: 2002-12-17
(41) Ansökan allmänt tillgänglig: 2002-12-17
(22) Patentansökan inkom: 2002-01-24
(24) Löpdag: 2002-01-24
(83) Deposition av mikroorganism: ---
(30) Prioritetsuppgifter: ---

(51) Internationell klass:
D21C 3/02 (2006.01)
D21C 7/14 (2006.01)

- (73) Patenthavare: Metso Paper Sweden AB, , 851 94 SUNDSVALL SE
(72) Uppfinnare: Mikael Lindström, Stockholm SE
Vidar Snekenes, Karlstad SE
(74) Ombud: Metso Paper Sweden AB, Box 1033, 651 15 Karlstad SE
(54) Benämning: Framställning av cellulosamassa genom kokning med en kokvätska innehållande förindunstad svartlut
(56) Anförda publikationer: US 5080755 A • US 1987214 A • WO 0011261 A • FI 991618 A • WO 9523256 A • WO 9425668 A • US 4944840 A • SE 453673 B • US 3414038 A • Aimo Konola, Musta-ja viherlipeäimeytyksen vaikutus kuitutuotteeseen ja regenerointiin, Uleåborgs universitet 1995
(47) Sammandrag:

Uppfinningen avser ett förfarande vid kokning av kemisk cellulosamassa där utgångsmaterialet, företrädesvis i form av flis, undergår en successiv temperaturhöjning mot koktemperatur under det att flisen först impregneras i en impregneringsvätska följt av kokning i en företrädesvis alkalisk kokvätska. Genom tillsättning av förindunstad svartlut till kokvätskan erhålles en förbättrad delignifieringsprocess där massan får förbättrade egenskaper med avseende på främst styrka/viskositet relativt aktuell delignifieringsgrad men även ökat utbyte. Förfarandet kan användas vid såväl kontinuerlig som satsvis kokning av cellulosamassa.



SAMMANDRAG

Uppfinningen avser ett förfarande vid kokning av kemisk cellulosamassa där utgångsmaterialet, företrädesvis i form av flis, undergår en successiv
5 temperaturhöjning mot koktemperatur under det att flisen först impregneras i en impregneringsvätska följt av kokning i en företrädesvis alkalisk kokvätska.
Genom tillsättning av förindunstad svartlut till kokvätskan, ~~antingen redan vid impregneringen eller vid efterföljande kokning~~ erhålles en förbättrad
delignifieringsprocess där massan får förbättrade egenskaper med avseende
10 på främst styrka/viskositet relativt aktuell delignifieringsgrad men även ökat utbyte.

Förfarandet kan användas vid såväl kontinuerlig som satsvis kokning av cellulosamassa.

15

20

(Fig. 2)

FÖRFARANDE VID TILLVERKNING AV CELLULOSAMASSA SAMT ANORDNING HÄRFÖR

- Föreliggande uppfinning avser ett förfarande för framställning av
5 cellulosamassa i enlighet med ingressen i krav 1.

Teknikens Ståndpunkt

- Koktekniken har under flertalet decennier undergått betydande utveckling. Under 60-70 talet användes system där i allt väsentligt all kokvätska inklusive
10 vitlut satsades redan under förbehandlingen. Kokningen i kontinuerliga kokare skedde därefter i samma kokvätska ner genom kokaren för att därefter avdragas. Relativt höga alkalihalter etablerades i början av koket, för att tillräcklig alkalitet skall bibehållas genom hela koket. De höga alkalihalterna i
15 början på koket visade sig vara skadligt för massakvaliten, varför flera olika varianter föreslagits för dessa system. Dessa varianter inbegriper bland annat MCC (Modified continous cooking), ITC (ISO THERMAL COOKING) med samma koktemperatur genom hela kokaren och EMCC (Extended Modified Cooking).
- 20 Senare under 80-talet utvecklades svartlutsimpregneringen för såväl satsvis som kontinuerlig kokning där förbrukad kokvätska från koket återfördes för att utgöra del av impregneringsvätskan. Här kunde vitluten satsas i slutet på impregnering, eller i början på koket. Den förbrukade kokvätskan, d.v.s. svartluten, som drogs av från koket kunde då ha relativt högt restalkali, varpå
25 denna avdragna svartlut återfördes till impregneringen där huvuddelen av restalkalit konsumerades innan avdrag av förbrukad impregneringsvätska skickades till återvinningen (indunstning & sodapanna). Med denna teknik kunde lägre alkalihalt etableras i kokets början.
- Flera olika lösningar är kända där svartlut användes som impregneringsvätska
30 i en impregneringszon innan koket. I US 5.080.755 visas ett system med svartlut i inmatningen. I US 5.053.108 visas en variant där svartlut avdragen från kokaren återcirkuleras till högtryckskiken för att där bilda större del av behandlingsvätskan i överföringscirkulation till kokaren. I EP 477.059 visas en vidareutvecklad variant där vedflisen impregnerad med svartlut lyfts till

koktemperatur innan den huvudsakliga tillsättningen av vitluten. Dessa visar att mängder med olika förslag på processer studerats i syfte att förbättra massakvaliten samt utbytet under bibehållande av hög delignifierungsgrad i den efter koket tvättade massan.

5

En annan kokteknik som under 90-talet började marknadsföras av Andritz-Ahlstrom, och som går under benämningen LO-SOLIDS, innebär att man kontinuerligt avdrager kokvätska med hög halt av organiskt material och ersätter denna med ny eller behandlad kokvätska som har lägre halt av utlöst organiskt material (DOM/Dissolved Organic material). Dessa system straffas dock då kokprocessen ofta resulterar i lägre utbyte, orsakat av att man med det bortdragna organiska materialet såsom lignin även tappar kolhydrater, främst hemicellulosa.

10

15 Andra sätt att förbättra kokprocessen, både med avseende på utbyte och massakvalitet, använder tillsatser av polysulfid, AQ eller utlöst Xylan.

Utbytet är mycket betydelsefullt vid kokning då en höjning med en enda procent medför att en produktionsanläggning av normalstorlek på 1.500 ton/dygn ger ökad produktion om 15 ton, vilket med ett massapris på 700 USD/ADT, ger en ökad intäkt på 10.500 USD per dygn.

20

Uppfinningens syfte och ändamål

Under utvecklingen av kokeritekniken, främst för kontinuerliga kokare, så finns det idag två dominerande tekniker. Dels den så kallade LO-SOLIDS tekniken dels den av Kvaerner Pulping AB utvecklade COMPACT COOKING.

25

I COMPACT COOKING etableras mycket höga vätske-ved förhållanden i kokets första fasar med mycket stor mängd svartlut närvarande i kokvätskan.

30 Det har nu överraskande visat sig att det i direkt motsats till LO-SOLIDS principerna etableras en mycket gynnsam delignifiering under koket om det finns svartlut närvarande i kokvätskan. Man skall således inte som på LO-SOLIDS vis dra av kokvätska med hög halt utlöst organsikt material och ersätta denna vätska med kokvätska med lägre halt utlöst organiskt material.

Problemet istället blir att man tvärtemot vill öka andel utlöst organiskt material men ändå bibehålla övriga tillsatta vätskor, vitlut etc., i mängd och halt.

Speciellt vill man anrika kokvätskan på det organiskt material som påverkar
5 delignifieringen gynnsamt samt även till viss del medger ett ökat utbyte.

Den aktuella typen av önskad tillsats till kokvätskan finns idag redan på massabruken men då i indunstningen före återvinningen. Hittills har ingen
10 insett att en partiellt indunstad svartlut har en positiv effekt på koket, och att den partiellt indunstade svartluten skall återföras till koket från indunstningen.

Det huvudsakliga syftet med uppfinningen är att öka selektiviteten i koket genom att påskynda delignifieringen. Detta resulterar i att vid samma grad av delignifiering (kappatalsreduktion) erhålles förbättrad massakvalitet
15 (viskositet/massastyrka) och högre utbyte, alternativt att med samma massastyrka och utbyte erhålles en högre grad av delignifiering.

Uppfinningen medger även en positiv ökning av OH^- samt HS^- joner under koket, vilket på i sig känt sätt ger bättre selektivitet samt blekbarhet på och av
20 den producerade cellulosamassan.

Ett annat syfte är att med den förbättrade delignifieringseffekten under koket så kan man växla in detta till åtminstone en av följande fördelar;

- Mindre kontinuerliga kokare, dvs. billigare system för given
25 produktionsvolym (kortare uppehållstid);
- Ökad produktionskapacitet i både satsvis som kontinuerlig kokning, med bibehållen massakvalitet.
- Minskat behov av kokkemikalier(alkali), vilket ger lägre produktionskostnader.

30

Uppfinningen kan tillämpas på såväl ångfaskokare som hydrauliska kokare, med inverterad toppseparator såväl som nedåtmätande toppseparator samt typer utan toppseparator och kan användas vid tillverkning av cellulosamassa

enligt både sulfit och sulfatmetoden. Likaså kan såväl lövved, barrved, ettåriga växter (typ bagass etc.) mm. utgöra cellulosaråvaran.

Uppfinningen kan även tillämpas i satsvis kokning, så kallad batch-kokning, där flisen matas till ett kärl där sedan en sekvensbehandling med olika
 5 impregneringsvätskor och kokvätskor utföres på den i kärlet stillastående flisen.

Uppfinningen kan även tillämpas i kontinuerliga kokare, där tillsatsen av förindunstad svartlut tillföres kokvätskor som går i medström eller motström
 10 med flisen i koket, i kokets början, mitt eller i kokets slutfaser.

Ritningsförteckning

Figur 1, visar principiellt hur uppfinningen tillämpas i ett kokerisystem.

15 Detaljerad Beskrivning av föredragna utföringsformer

I figur 1 visas schematiskt ett kokerisystem med tillhörande återvinning av kokkemikalier. Flisen hanteras först i ett flishanteringssystem 1(Chip) där flisen företrädesvis kan förbasas med ånga för utdrivning av luft samt första uppvärmning av flisen. Här sker en först tillsättning av processvätska så att
 20 flisen uppblandas i en flis-vätske blandning.

I ett efterföljande impregneringssteg 2 (BL-Imp) tillsättes svartlut BL1 som avdragits från ett efterföljande koksteg. Svartluten kan tillsättas med flisen i början på impregneringssteget och medfölja flis i så kallad medströms-behandling, varefter svartluten dras av från impregneringskärlet. Denna
 25 svartlut BL2 har normalt en relativt låg alkalihalt om cirka 5-20 g/l, och kan efter en tryckavlastning i en cyklon/tryckavlastningskärl FL skickas till återvinningen. Tryckavlastningen sker normalt till en trycknivå ej överstigande 0,5 bars övertryck, och oftast i allt väsentligt vid atmosfäriskt tryck.

Kokprocessen sker vid förhöjt tryck, normalt 5-25 bars övertryck i kokaren och
 30 en föregående svartlutsimpregnering kan antingen vara trycksatt eller icke trycksatt.

Efter svartlutsimpregneringen överföres den behandlade flisen till koket (Cook) där kokvätska Cliq tillföres. Flisen kokas i koksteget vid en koktemperatur som ligger inom intervallet $150\pm 20^{\circ}\text{C}$, varefter cellulosamassan

överföres till ytterligare delignifiering samt blekning (Bleach), företrädesvis via en mellanliggande tvättning(ej visat).

Återvinningen består på konventionellt sett av ett antal indunstningssteg 5a-5e där den väsentligen tryckavlastade svartluten (BL2 efter att ha passerat FL) undergår en indunstning i flera steg från en ursprunglig torrhaltsnivå TS i svartluten (BL2) på 17-20%, till en nivå över 70-80%. Indunstningslinjen 5a-5e består av ett antal indunstningssteg, s.k. effekter, där svartluten strömmar igenom i följd, under det att uppvärmande ånga leds i motströmning mot svartlutsflödet. Normalt användes den färska och varmaste ångan i det indunstningssteget som behandlar svartluten med högst torrhalt, dvs. det sista steget sett i svartlutens strömningsflöde. Från varje indunstningssteg erhålles även avdrivna lättflyktiga ämnen, vilka omhändertages i speciella svaggashanteringssystem (icke visade) eller terpentinåtervinningssystem alternativt leds till andra steg för att där blandas in med det värmande mediet (ångan).

Som sista steg i indunstningen kan även ingå superkoncentratorer 6, innan den förbränns i en sodapanna 7. I sodapannan bildas en smälta vilken uttages i botten(indikerat i figur 1) och som efter en uppslamning till grönlut (icke visat) skickas till en kaustiseringsanläggning där vitluten återbildas.

Givetvis så kan det primära indunstningssteget till skillnad från det som visas i figur 1 utgöras av ett speciellt avsett indunstningssteg som endast indunstar den mängd svartlut som skall återföras till impregnering- eller koksteget. Ett sådant steg kan således placeras invid kokaren och behöver ej nödvändigtvis vara anordnat i anslutning till övriga indunstningssteg före sodapannan.

I enlighet med uppfinningen så uttages en del av den partiellt indunstade svartluten PV_BL från t.ex. det första steget 5a och leds tillbaka till koksteget. Som visas schematiskt i figuren så kan den förindunstade svartluten PV_BL tillföras till en kokarcirkulation där kokvätska avdrages från koket, normalt via silar i en kontinuerlig kokares vägg, och återföres till kokarens centrum via ett centrälör i höjd med silarna. På detta sätt kommer den förindunstade svartluten att utblandas med annan behandlingsvätska innan den tillföres

cellulosamaterialet inför dess kokning i aktuell delignifieringsfas. Vid en sådan tillsättning kan den förindunstade svartluten tillföras i en position i koket där bulkdelignifieringsfasen startar.

I ett alternativ så kan den förindunstade svartluten tillföras de kokvätskor CLiq som skall satsas till kokaren inför koket. Detta alternativ visas med streckmarkerade flödeslinjer. På detta sätt kan den förindunstade svartluten blandas med övriga kokvätskor innan tillförseln till kokaren, och i ett sådant tidigt skede att den förindunstade svartluten utgör del av kokvätskan redan med start från kokningens initiella delignifieringsfas.

Uppfinningen kan modifieras på ett flertal sätt inom ramen för patentkraven. Exempelvis kan uppfinningen även tillämpas i satsvis kokning av den flis som fyllts på kärlet sker enligt sekvensen;

- 1) Fyllning av kärlet med flis
- 2) Värmning av flisen med ånga
- 3) Värmning/impregnering med varm svartlut
- 4) Värmning/impregnering med het svartlut
- 5) Kokning med koklut
- 6) Tvättförträngning efter koket där den utdrivna kokvätskan lagras i tank för het svartlut;
- 7) Tvättförträngning efter föregående steg med tvättvätska där den först utdrivna vätskan lagras i tank för varm svartlut.

Tömning av den kokta och tvättade flisen.

I denna typ av kokningssekvens så kan den förindunstade svartluten satsas till den koklut som tillsättes flisen i steg 5 ovan. Som alternativ så kan ett modifierat impregneringsteg enligt 4 ovan användas, där den förindunstade svartluten satsas till den heta svartluten som tillföres i steg 4, alternativt att som avslutning på steg 4 genomflöda kärlet med förindunstad svartlut, eller en blandning med förindunstad svartlut och het svartlut, för utdrivning av resterande mängd het svartlut som ej berikats med förindunstad svartlut.

Som ett ytterligare alternativ kan den förindunstade svartluten satsas till kokningen under det att steg 5 startats, varvid den förindunstade svartluten införes i en kokarcirkulation för uppblandning med den kokvätska som står under cirkulation i kärlet under kokningen.

I enlighet med uppfinningen så utgöres den förindunstade svartluten av en värmebehandlad svartlut som har en torrhalt (TS) som överstiger den torrhaltnivå som kan erhållas i den svartlut som dras från processen och därefter tryckavlastas. Detta motsvarar den svartlut som i figur 1 benämnes BL2 och som därefter tryckavlastas i åtminstone ett tryckavlastningskärl, FL i figur 1. Normalt kan torrhalten TS i denna vätska ligga runt 17-20%, och i enlighet med uppfinningen skall torrhalten TS på den förindunstade svartluten höjas minst 10% från denna nivå till 27-30%.

- 10 Redan vid denna måttliga höjning på torrhalten erhålles en förbättrad effekt på delignifieringsprocessen under koket. Företrädesvis indunstas svartluten ytterligare till en torrhalt på minst 30-40%, och helst minst 50%.

Ju högre torrhalt desto mindre påverkas det optimala vätske-ved förhållandet i koket under det att nödvändiga satsningar av andra kokvätskor ej behöver

- 15 reduceras.

Svartluten som enligt uppfinningen förindunstas kan utgöras av trycksatt svartlut som ~~dragits direkt från kokaren eller som dras indirekt via en svartlutsimpregnering, vilken kan vara antingen trycksatt eller väsentligen atmosfärisk, och därefter förindunstas.~~ Svartluten kan även utgöras av sådan svartlut som passerat en så kallad reboiler, där svartluten först användes för att generera ånga, innan den på uppfinningsenligt sätt förindunstas.

- 20 Med en torrhalt på 27-30% erfordras normalt dubbelt så mycket återförd förindunstad svartlut som om torrhalten vore runt 60% för likartade förhållanden i koket i övrigt.

25

De mängder som är aktuella för återföring till koket är beroende på

- aktuell torrhalt på den förindunstade svartluten,
- aktuellt vätske-ved förhållande under koket,
- mängden svartlut som medföljer flisen från en föregående svartlutsimpregnering,
- 30 • aktuell råvara (lövved, barrved, ett-åriga växter, eukalyptus m.m.)
- nödvändig satsning av vitlut och dess alkalikoncentration
- vilka andra typer av kokkemikalier som tillsättes.

Med vätske-ved förhållanden i koket i de lägre området runt 3-3,5:1, dvs. 3 till 3,5 kbm vätska på varje kbm flis bör mängden förindunstad svartlut med 40%-ig torrhalt ligga över minst 5% av totala vätskemängden, vilket motsvarar en minsta tillsatt mängd av förindunstad svartlut om cirka 0.15-0.175 kbm, räknat per kbm flis, för att en påtaglig effekt på delignifiering skall uppnås.

Med högre vätske-ved förhållanden i koket i området från 7:1 och upp mot 8:1 kan krävas som mest en motsvarande ökning av minsta tillsatt mängd av förindunstad svartlut om cirka 0.35-0.40 kbm, räknat per kbm flis, för att en påtaglig effekt på delignifiering skall uppnås. Om det ökade vätske-ved förhållandet i kokzonen etableras genom intern cirkulation av kokvätska, så blir erforderlig ökning för erhållande av effekt på delignifieringen mindre.

Det räcker således med relativt måttliga mängder av återförd förindunstad svartlut, vilket i normalfallet uppgår till enstaka procent av den totala vätskemängden i koket.

I ett kok där kokprocessen etableras med mycket låga andel restsvarlut från impregneringen, kan så mycket som 20-40% av den totala vätskemängden utgöras av förindunstad svartlut.

Uppfinningen är dock inte entydigt bestämd av de mängder som recirkuleras då som tidigare sagts andra processparametrar under koket kan påverka erforderlig mängd, samt vilken typ av cellulosamassa (lövved / barrved / ettåriga växter m.m.) som kokas.

Uppfinningen är baserad på principen att i direkt motsats till andra kokmetoder återföra utlöst organiskt material till kokprocessen, vilket utlöst organsikt material anrikats genom att det först undergått substantiell indunstning i syfte att öka torrhalten i svartluten. Således ökar koncentrationen på det organiska materialet vilket överraskande visat sig påverka delignifierings-processen gynnsamt samt bidrager till att öka utbytet genom att främst hemicellulosa i den förindunstade svartluten kan återutfällas på cellulosafibrerna.

Väsentligt är att för erhållande av bästa effekt bör den förindunstade svartluten närvara under huvuddelen av bulkdelignifieringsfasen, mer än 50% av flisens uppehållstid i bulkdelignifieringsfasen, och företrädesvis redan vid den initiella delignifieringsfasen.

Den återförda förindunstade luten kan ytterligare värmebehandlas i ett separat steg och/eller mekaniskt urskilja vissa fraktioner samt justeras med avseende på andra kemikaliehalter.

PATENTKRAV

1. Förfarande för framställning av cellulosamassa, där man i flera steg behandlar ett utgångsmaterial, företrädesvis huggen vedflis, i olika
5 behandlingssteg vid successivt ökande temperatur, med åtminstone ett steg där utgångsmaterialet i åtminstone en impregneringsvätska med svartlut avdraget från kokningens delignifieringsfaser behandlas vid en första impregneringstemperatur följt av kokning medelst åtminstone en kokvätska, företrädesvis en alkalisk kokvätska, vid en andra
10 koktemperatur, vilken koktemperatur ligger inom intervallet $150\pm 20^{\circ}\text{C}$, varvid utgångsmaterialet undergår ett flertal delignifieringsfaser
k ä n n e t e c k n a t av att åtminstone en del av kokvätskan under en av kokningens delignifieringsfaser utgöres av svartlut som avdragits från impregneringssteget och sedan förindunstas, vilken förindunstad svartlut
15 tillsatts utgångsmaterialet inför aktuell delignifieringsfas, och att den förindunstade svartluten som tillsättes inför koket har en torrhalt (TS) som ligger minst 10% över den torrhaltnivå som kan erhållas i den svartlut som dras från impregneringen och därefter tryckavlastas.
- 20 2. Förfarande enligt krav 1 k ä n n e t e c k n a t av att den förindunstade svartlut som tillsättes inför koket har en torrhalt (TS) överstigande 30%, och företrädesvis överstigande 40%.
3. Förfarande enligt krav 2 k ä n n e t e c k n a t av att den förindunstade
25 svartlut som tillsättes inför koket har en torrhalt (TS) överstigande 50%.
4. Förfarande enligt krav 3 k ä n n e t e c k n a t av att den förindunstade svartluten utblandas med annan behandlingsvätska innan den tillföres cellulosamaterialet inför dess kokning i aktuell delignifieringsfas.
- 30 5. Förfarande enligt något av föregående krav k ä n n e t e c k n a t av att svartluten som erhållits från impregneringssteget först tryckavlastas i åtminstone en tryckavlastningstank ner till ett tryck på svartluten ej överstigande 0,5 bars övertryck, varefter den tryckavlastade svartluten

indunstas i ett åtminstone ett primärt indunstningssteg i vilket svartluten uppvärms under avdrivning av lättflyktiga substanser från svartluten vilket resulterar i efter indunstningen erhållen indunstad svartlut med högre torrhalt.

5

6. Förfarande enligt krav 5 k ä n n e t e c k n a t av att aktuella primära indunstningssteg ingår i en återvinningsanläggning av svartlut, där aktuella primära indunstningssteg som användes för att öka torrhalten i svartluten innan dess återföring till koksteget utgöres av första stegen i en
10 indunstningslinje med flera indunstningssteg, och från vilka primära indunstningssteg en delmängd av förindunstad svartlut från den totala mängden svartlut som behandlats i primära indunstningssteg uttages för återföring till koksteget, och från vilken indunstningslinje slutligen erhålles en högindunstad svartlut vilken därefter förbrännes i en sodapanna för
15 återvinning av alkali genom erhållande av smälta som därefter blandas till grönlut.

7. Förfarande enligt krav 5 k ä n n e t e c k n a t av att det primära indunstningssteget utgöres av ett speciellt dedicerat indunstningssteg som
20 endast indunstar den mängd svartlut som skall återföras till koksteget.

8. Förfarande enligt något av föregående krav k ä n n e t e c k n a t av att förindunstad svartlut tillsätts till kokvätskan varvid denna förindunstade svartlut närvarar under åtminstone en del av den initiella
25 delignifieringsfasen av koket.

9. Förfarande enligt krav 8 k ä n n e t e c k n a t av att förindunstad svartlut tillsätts till kokvätskan varvid denna förindunstade svartlut närvarar under mer än 50% av bulkdelignifieringsfasen av koket.

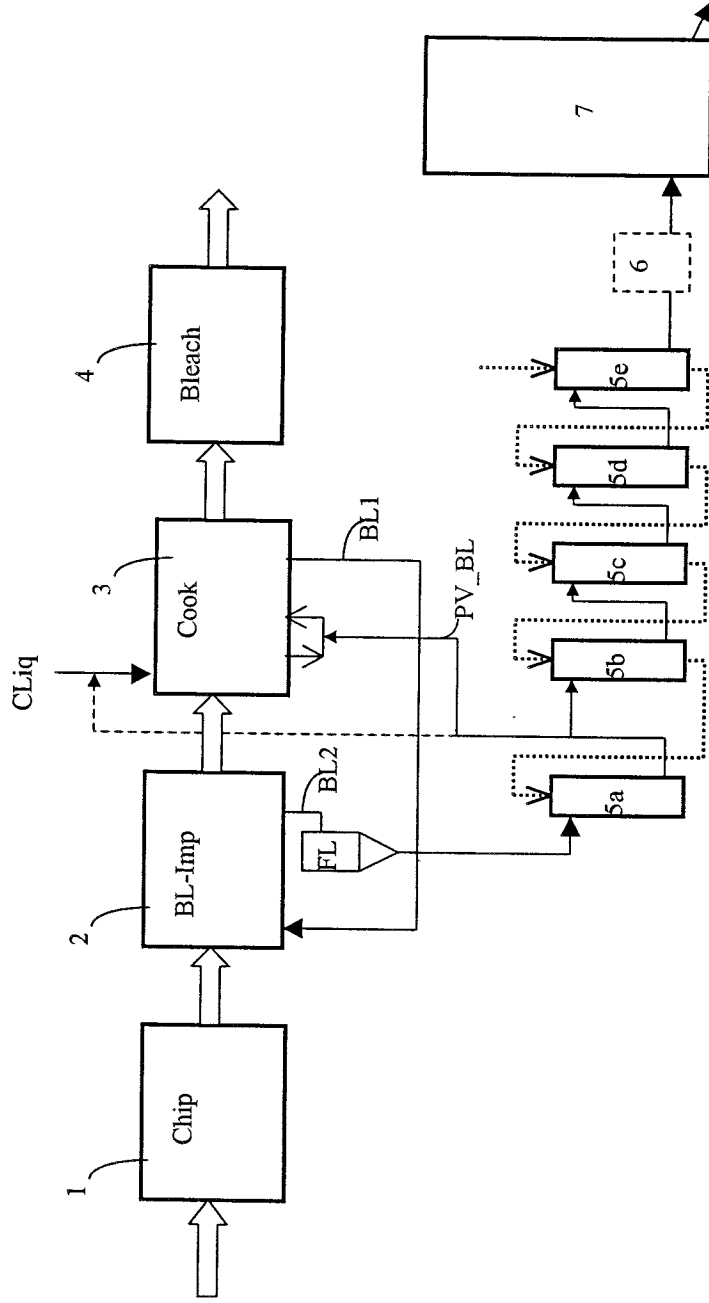


FIG.1