



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(19) **RU** (11) **2 500 688** (13) **C2**

(51) МПК
C08B 1/00 (2006.01)

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010112495/05, 01.04.2010

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.04.2010

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
03.04.2009 FI FI20095367

(43) Дата публикации заявки: 10.10.2011 Бюл. № 28

(45) Опубликовано: 10.12.2013 Бюл. № 34

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: RU 2349692 C2, 20.03.2009. US
2005/0155730, 21.07.2005. US 7504478 B2,
17.03.2009. WO 2004015195 A1, 19.02.2004.

Адрес для переписки:

197101, Санкт-Петербург, а/я 128, "АРС-
ПАТЕНТ", В.В.Дощечкиной

(72) Автор(ы):

**ВИНБЕРГ Кеннет (FI),
ВИРККАЛА Теро (FI),
ФАГЕРУДД Симон (FI),
ПИЕТИЛЯ Теуво (FI),
НОРДБЯК Кай (FI),
ВЕСТИН Свен (FI)**

(73) Патентообладатель(и):

ЮПМ-КИММЕНЕ ОЙЙ (FI)

**(54) СПОСОБ УДАЛЕНИЯ ЭКСТРАКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ЦЕЛЛЮЛОЗА, ПОЛУЧЕННАЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭТОГО СПОСОБА, И
ЕЕ ПРИМЕНЕНИЕ**

(57) Реферат:

Изобретение относится к производству целлюлозы, в частности к способу удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы. Способ включает получение варочного раствора добавлением мыльно-масляной смеси к варочному щелоку и нагревание целлюлозного материала в присутствии варочного раствора. При

удалении экстрактивных веществ в присутствии мыльно-масляной смеси получают обессмоленную целлюлозу. Изобретение обеспечивает снижение затрат энергии на переработку отходов для повторного использования, снижается концентрация смол, а выпадение их в осадок минимизируется, снижается расход серной кислоты. 4 н. и 15 з.п. ф-лы, 1 табл., 2 пр.

RU 2 500 688 C2

RU 2 500 688 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(12) ABSTRACT OF INVENTION(21)(22) Application: **2010112495/05, 01.04.2010**(24) Effective date for property rights:
01.04.2010

Priority:

(30) Convention priority:
03.04.2009 FI FI20095367(43) Application published: **10.10.2011 Bull. 28**(45) Date of publication: **10.12.2013 Bull. 34**

Mail address:

**197101, Sankt-Peterburg, a/ja 128, "ARS-
PATENT", V.V.Doshchechkinoj**

(72) Inventor(s):

**VINBERG Kennet (FI),
VIRKKALA Tero (FI),
FAGERUDD Simon (FI),
PIETILJa Teuvo (FI),
NORDBJaK Kaj (FI),
VESTIN Sven (FI)**

(73) Proprietor(s):

JuPM-KIMMENE OJJ (FI)**(54) METHOD OF REMOVING EXTRACTIVE SUBSTANCES WHEN PRODUCING CELLULOSE,
CELLULOSE OBTAINED USING SAID METHOD AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: method involves preparing acid liquor by adding a soap-oil mixture to pulping liquor and heating the cellulose material in the presence of the acid liquor. Resin-free cellulose is obtained when extractive substances are removed in the

presence of the soap-oil mixture.

EFFECT: low power consumption when processing wastes for recycling, low concentration of resins and minimising precipitation thereof, low consumption of sulphuric acid.

19 cl, 1 tbl, 2 ex

ОБЛАСТЬ ТЕХНИКИ

Настоящее изобретение относится к способу удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы, характеризующемуся нагреванием целлюлозного материала в присутствии варочного раствора, который получают путем добавления мыльно-масляной смеси к варочному щелоку. Изобретение предлагает варочный раствор для использования при производстве целлюлозы, содержащий белый щелок и мыльно-масляную смесь, а также обессмоленную целлюлозу, полученную путем удаления экстрактивных веществ в присутствии мыльно-масляной смеси. Изобретение также относится к применению мыльно-масляной смеси для обессмоливания, то есть для удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы.

Кроме того, настоящее изобретение относится к способу получения обессмоленной целлюлозы, характеризующемуся стадиями добавления целлюлозного материала в варочный котел, смешивания мыльно-масляной смеси с варочным щелоком и нагревания указанного целлюлозного материала в присутствии смеси мыльно-масляной смеси и варочного щелока.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Для превращения целлюлозного материала в отдельные целлюлозные волокна используют различные механические и химические процессы. Настоящее изобретение относится к химическим процессам, в которых волокна выделяют посредством химического разложения и растворения лигнина, связывающего волокна друг с другом.

В наиболее распространенном химическом процессе, крафт-процессе, целлюлозный материал (обычно щепу твердой древесины, мягкой древесины или их смесь) варят в присутствии щелочного варочного раствора, используемого для растворения лигнина. Варочным раствором обычно является белый щелок, основными активными компонентами которого являются натрия гидроксид и натрия сульфид. После варки образовавшуюся вываренную древесную массу отделяют от остального варочного раствора, известного под названием «черный щелок», посредством фильтрации с получением целлюлозы, называемой небеленой сульфатной целлюлозой или твердой целлюлозой (целлюлозные волокна, содержащие примерно 5% остаточного лигнина). Небеленую сульфатную целлюлозу промывают с целью удаления части растворенных органических веществ, после чего делигнифицируют дальше, осуществляя различные стадии беления.

Общеизвестно, что экстрактивные вещества из целлюлозного материала (т.е. биомассы) создают проблемы при производстве целлюлозы и бумаги, в частности, те количества экстрактивных веществ, которые остаются в волокнах после химической обработки и не удаляются в процессе варки, создают проблемы на более поздних стадиях производства целлюлозы и бумаги.

Экстрактивные вещества частично растворимы в воде и частично - в органических растворителях. В твердой древесине содержание экстрактивных веществ составляет примерно от 3 масс.% до 8 масс.%, а в мягкой древесине - примерно от 5 масс.% до 10 масс.%. Содержание экстрактивных веществ, растворимых в органических растворителях, в среднем составляет примерно от 2 масс.% до 10 масс.%, в зависимости от вида древесины. Во время крафт-варки большая часть экстрактивных веществ, например - смол, содержащихся в древесине, омыляется и выделяется в водный раствор. Экстрактивные вещества мягкой древесины выделяются довольно легко, тогда как экстрактивные вещества твердой древесины часто сохраняются из-за их низкой омыляемости. Содержание экстрактивных веществ в беленой березовой

целлюлозе обычно составляет от 0,3 масс.% до 1,0 масс.% на тонну целлюлозы воздушной сушки, но это зависит, например, от химических веществ, использованных для беления. Если в качестве отбеливающего средства используется озон, то содержание экстрактивных веществ может быть очень низким и составлять до 0,2 масс.% на тонну целлюлозы воздушной сушки.

Эти экстрактивные вещества, оставшиеся в волокнах, проходят через все стадии процесса, например - варку, промывку, фильтрование, кислородную делигнификацию и беление, что создает проблемы, например, в бумагоделательных машинах, поскольку экстрактивные вещества могут блокировать сита и прессовые сукна, а также могут снижать уровень белизны целлюлозы. Кроме того, экстрактивные вещества приводят к появлению загрязняющих частиц, так называемых липких загрязнений, или липких компонентов в бумажном полотне, особенно если в качестве сырья была использована твердая древесина, например - березовая. Целлюлоза с большим количеством частиц смолы может привести к таким дефектам бумаги, как разрывы, отверстия и пятна.

Были предложены различные подходы к удалению экстрактивных веществ при производстве целлюлозы. Четыре чаще всего используемых базовых подхода к удалению смол - это дисперсия, адсорбция, флокуляция и растворение. Дисперсионный подход состоит в стабилизации частиц смолы посредством добавления диспергаторов для предотвращения образования коллоидного раствора. Затем частицы смолы вымываются из системы. Адсорбционный подход состоит в адсорбции частиц смолы с использованием неорганических минеральных веществ. Адсорбированные смолы переносятся через системы в качестве части продукта. Флокуляционный подход состоит в флокуляции частиц смолы с использованием агентов, фиксирующих смолы. В данном случае частицы смолы удерживаются в продукте во время осушения целлюлозы.

В подходе, основанном на растворении, частицы смолы растворяют с помощью поверхностно-активных веществ, растворителей и комбинаций растворителей и поверхностно-активных веществ. Концентрация смол снижается, и осаждение смол минимизируется. На то, как экстрактивные вещества образуют анионы мыла, как они растворяются, и как они удаляют другие экстрактивные вещества, влияет скорость реакции, которая зависит от доступной реакционной поверхности. На скорости реакций влияют также концентрация, температура, щелочность и результирующий уровень омыления.

Часто можно избежать проблем с варкой твердой древесины за счет использования для растворения экстрактивных веществ сырого таллового масла. Смесь, называемую омыленным талловым маслом, то есть содержащую мыла смол и жирных кислот и нейтральный, то есть неомыляемый материал, образующуюся при варке мягкой древесины, можно отделить от черного щелока и использовать для получения сырого таллового масла. Однако применение серной кислоты для получения сырого таллового масла представляет собой постоянно возрастающую проблему на современных целлюлозных заводах.

Омыленное талловое масло также можно использовать для растворения смол. Омыленное талловое масло легко можно получить, например, из установки для испарения черного щелока в процессе варки мягкой древесины. Однако, обращение с омыленным талловым маслом, особенно его перекачивание, создает проблемы из-за недостаточного удаления воздуха и выраженных пенообразующих свойств омыленного таллового масла. Поэтому достигаемая точность дозирования невысока.

Кроме того, в качестве эффективных вспомогательных средств для удаления экстрактивных веществ можно использовать смоляные кислоты, но поскольку смоляные кислоты получают из сырого таллового масла путем дистилляции, то высоки издержки производства; кроме того, получение смоляных кислот может стать критической стадией для всего технологического процесса. Например, в публикации US 2006/0231791 описано вспомогательное средство для варки древесины, которое представляет собой смесь жирных кислот и смоляных кислот и/или их солей, полученную посредством дистилляции сырого таллового масла. В публикации FI 811605 описан омыленный черный щелок, который усилен добавлением омыленных смоляных кислот, но по существу не содержит омыленных жирных кислот.

В патентной заявке WO 2004/015195 описано использование алкилалкоксилатных поверхностно-активных веществ, способствующих смачиванию, эмульгированию и диспергированию смолистых материалов, входящих в структуру древесины. Другие предложенные способы предусматривали использование для адсорбции экстрактивных веществ черного щелока, полученного при варке древесины сосны, или талька. Кроме того, хорошо известно, что хранение сырьевых материалов в течение длительного времени (нескольких месяцев) снижает содержание экстрактивных веществ в древесном сырьевом материале.

Таким образом, по-прежнему сохраняется потребность в усовершенствовании средств, используемых в различных способах удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы, поскольку многие из используемых средств являются дорогими, и/или их трудно производить, использовать или дозировать. Настоящее изобретение предлагает эффективный способ удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы, не требующий переработки омыленного таллового масла в сырое талловое масло и далее, и поэтому исключаящий использование серной кислоты.

СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение относится к способу удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы. Способ включает в себя нагревание целлюлозного материала, например - древесной щепы, в присутствии варочного раствора, получаемого посредством добавления мыльно-масляной смеси к варочному щелоку. Настоящее изобретение также относится к варочному раствору для использования при производстве целлюлозы, состоящему из белого щелока и мыльно-масляной смеси.

Настоящее изобретение также относится к применению мыльно-масляной смеси для удаления смол. Цель изобретения состоит в том, чтобы предложить способ, не требующий использования таллового масла для удаления смол. Это предлагается за счет использования мыльно-масляной смеси на стадии варки в процессе производства целлюлозы.

Важным преимуществом настоящего изобретения является снижение необходимого количества серной кислоты по сравнению с использованием сырого таллового масла для удаления экстрактивных веществ в крафт-процессе.

Сырое талловое масло обычно получают в два этапа, а именно - путем первоначального подкисления омыленного таллового масла несеросодержащей кислотой, такой как диоксид углерода (угольная кислота), муравьиная кислота или уксусная кислота, и путем последующего подкисления с использованием серной кислоты. Необходимое количество серной кислоты является относительно большим, в типичном случае - от 180 до 250 кг кислоты на тонну таллового масла, и даже до 250-300 кг кислоты на тонну сырого таллового масла в периодических процессах. Кроме

того, поскольку сульфидность возрастает до нежелательного уровня, а сульфат натрия приходится удалять, то это увеличивает потери натрия, расходы на реагенты и расходы на электроэнергию для переработки отходов с целью их повторного использования. Кроме того, если в процессе варки целлюлозы добавляют сырое талловое масло, то оно снова омыляется до мыла, и в процессе варки потребляется большое количество щелочи, то есть тратятся относительно большие количества варочных реагентов (например, NaOH). Поэтому потребление серы в процессе выделения реагентов снижается, если вместо сырого таллового масла используется мыльно-масляная смесь.

Кроме того, особенно в тех случаях, когда производительность установки для производства таллового масла может стать критическим звеном процесса, т.е. если талловое масло производится на встроенной производственной установке, имеющей по меньшей мере две линии и производящей целлюлозу как из мягкой, так и твердой древесины, получение мыльно-масляной смеси вместо таллового масла прямо влияет на производительность. Это особенно относится к процессам гидродесульфуризационного (HDS) типа с гравитационным отделением сырого таллового масла от маточного раствора. Мыльно-масляную смесь легче производить, так как она является промежуточным продуктом.

Настоящее изобретение также относится к обессмоленной целлюлозе, полученной с использованием мыльно-масляной смеси для удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы. Способ включает в себя добавление мыльно-масляной смеси к варочному щелоку и нагревание целлюлозного материала, например - древесной щепы, в присутствии образующегося при этом варочного раствора. Бумага или картон, произведенные из полученной таким способом обессмоленной целлюлозы, также входят в объем настоящего изобретения.

Настоящее изобретение также относится к способу получения обессмоленной целлюлозы, характеризующемуся стадиями добавления целлюлозного материала в варочный котел, смешивания мыльно-масляной смеси с варочным щелоком, нагревания вышеуказанного целлюлозного материала в присутствии смеси мыльно-масляной смеси и варочного щелока и, по выбору, промывания вываренной древесной массы (небеленой сульфатной целлюлозы) и/или проведения одной или более стадий беления с последующим получением обессмоленной целлюлозы.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее изобретение предлагает способ удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы, основанный на использовании мыльно-масляной смеси на стадии варки. За счет использования мыльно-масляной смеси для удаления смол концентрация смол снижается, а выпадение смол в осадок минимизируется. По сравнению с использованием сырого таллового масла снижается использование серной кислоты и затраты энергии на переработку отходов для повторного использования.

Термины, использованные в описании настоящего изобретения и в формуле изобретения, имеют значения, указанные ниже.

Термин «экстрактивные вещества» обозначает переменные количества компонентов, которые извлекаются из древесины или недревесных материалов посредством экстракции. Они растворимы в воде или органических растворителях. Наиболее распространенными группами экстрактивных веществ являются группа смоляных кислот, группа триглицеридов, группы стероловых эфиров и стеридовых эфиров; кроме того, экстрактивные вещества включают фенольные соединения, такие

как флавоноиды и лигнаны. Обычно древесные экстрактивные вещества представляют собой сложные смеси танинов, флавоноидов, стильбенов, смоляных и жирных кислот, восков, стеролов и простых Сахаров, и они создают эксплуатационные проблемы и проблемы с качеством в целлюлозно-бумажной промышленности.

Термин «смола» относится как к самим древесным экстрактивным веществам, так и к осадкам, которые образуют эти экстрактивные вещества в процессах варки и производства бумаги. Агломераты нерастворенных экстрактивных веществ являются липкими; они закупоривают проволочные сита и прессовые сукна и прилипают к прессам и сушильным цилиндрам машин для сушки целлюлозы и бумагоделательных машин.

Термин «целлюлозный материал» относится к недревесным и древесным целлюлозосодержащим материалам, используемым в качестве сырья для производства целлюлозы. Термин «древесина» или «сырьевая древесина для производства целлюлозы» относится к твердой древесине, к мягкой древесине и к их смесям. Примерами используемых сортов твердой и мягкой древесины являются береза, сосна, ель, осина, ольха, эвкалипт, акация, тополь, пихта, лиственница и гемлок.

Недревесными материалами, используемыми в качестве сырья для производства целлюлозы, являются, среди прочего, сельскохозяйственные отходы, сено и другие растительные вещества. Недревесными материалами могут быть солома, листья, кора, плоды, семена и цветки растений или, например, бамбук или сухие волокна сахарного тростника.

Термин «обессмоленная целлюлоза», используемый для целлюлозы, полученной согласно настоящему изобретению, относится к целлюлозе с низким содержанием смол, из которой удалены экстрактивные вещества. Термин «стадия обессмоливания» означает стадию, в ходе которой экстрактивные вещества удаляют из древесной массы.

Термин «мыльно-масляная смесь» используется для промежуточной формы таллового масла, которую получают в качестве промежуточного продукта при производстве таллового масла. Мыльно-масляную смесь получают из омыленного таллового масла путем его контакта с диоксидом углерода (или угольной кислотой) с получением смеси, состоящей из частично подкисленного мыла, бикарбоната натрия и воды. Можно также использовать муравьиную кислоту или уксусную кислоту. Мыльно-масляная смесь имеет рН, примерно равный 8.

Термин «активное количество» используется для обозначения того количества мыльно-масляной смеси, которого достаточно для удаления экстрактивных веществ до получения желаемого уровня экстрактивных веществ в промытой и отбеленной целлюлозе.

Термин «варочный щелок» относится к варочному реагенту, используемому для растворения лигнина. Например, во время крафт-процесса древесную щепу из твердой и/или мягкой древесины варят в присутствии щелочного варочного раствора, обычно - белого щелока, основными активными компонентами которого являются натрия гидроксид и натрия сульфид.

Термин «варочный раствор» относится к жидкой смеси, состоящей по меньшей мере из варочного щелока и мыльно-масляной смеси.

Термин «талловое масло» или «сырое талловое масло», также называемое жидкой канифолью, относится к обработанному кислотой мылу таллового масла, содержащему смолы, неомыляемые стеролы, смоляные кислоты (в основном - абиетиновую кислоту и ее изомеры), жирные кислоты (в основном, пальмитиновую

кислоту, олеиновую кислоту и линолевую кислоту), жирные спирты, некоторые стеролы и другие алкильные производные углеводов. Сырое талловое масло можно дистиллировать с получением талловой канифоли, талловых жирных кислот, дистиллированного таллового масла, концентрированного таллового масла и талловых смол.

Термин «стадия варки» используется для обозначения нагревания целлюлозного материала в присутствии варочного раствора.

Термин «тонна» при использовании в описании и формуле изобретения обозначает метрическую тонну.

Цель настоящего изобретения состоит в предложении способа удаления экстрактивных веществ из целлюлозного материала, в котором на стадии варки к целлюлозной массе добавляют активное количество мыльно-масляной смеси. Целлюлозный материал нагревают в присутствии смеси варочного щелока и мыльно-масляной смеси. При этом снижается количество экстрактивных веществ, остающихся в целлюлозе до и после ее отбеливания.

Согласно настоящему изобретению мыльно-масляную смесь добавляют к варочному щелоку до осуществления контакта мыльно-масляной смеси с целлюлозным материалом. Повторное омыление мыльно-масляной смеси усиливается щелочным варочным раствором. В предпочтительном примере осуществления настоящего изобретения целлюлозным материалом является древесина, более предпочтительно - твердая древесина или смесь твердых видов древесины. Наиболее предпочтительно сырьевой древесиной для производства целлюлозы является березовая древесина или смесь березовой древесины и других видов твердой древесины. Древесная щепка или древесная масса могут быть также получены из березы, сосны, ели, осины, ольхи, эвкалипта, акации, тополя, пихты, лиственницы, гемлока и т.п.

Мыльно-масляную смесь, используемую в настоящем изобретении, в предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения получают посредством подкисления смыленного таллового масла диоксидом углерода. Используемое омыленное талловое масло получают, например, из черного щелока, полученного в процессе варки мягкой древесины. В предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения избыток свободного газообразного диоксида углерода удаляют посредством механической дегазации вышеуказанной мыльно-масляной смеси и/или посредством вакуумной обработки. Мыльно-масляную смесь дегазируют в промежуточном резервуаре после обработки диоксидом углерода, а затем нагревают с целью удаления избытка диоксида углерода. Обычно время выдержки составляет 15-30 минут, а температура 75-95°C. В типичном случае содержание диоксида углерода в используемой мыльно-масляной смеси меньше 1 масс.% (в пересчете на свободный объем газа в жидкости), более предпочтительно - меньше 0,5 масс.%, наиболее предпочтительно - меньше 0,2 масс.%. Преимуществом дегазации и низкого содержания диоксида углерода в мыльно-масляной смеси согласно настоящему изобретению является то, что за счет этого снижается или устраняется образование пены во время варки. Образование пены обычно обусловлено выделением свободного газообразного диоксида углерода. Кроме того, согласно одной из форм осуществления настоящего изобретения содержание воды в мыльно-масляной смеси составляет менее 30 масс.%, более предпочтительно - менее 20 масс.%, и наиболее предпочтительно - менее 10 масс.%, одновременно с тем, что содержание диоксида углерода меньше 1 масс.%, или независимо от этого.

В одной из предпочтительных форм осуществления настоящего изобретения получение целлюлозы представляет собой крафт-процесс, а жидкость, используемая для получения целлюлозы, представляет собой белый щелок, содержащий в качестве активных ингредиентов натрия гидроксид и натрия сульфид. Способ получения крафт-целлюлозы согласно настоящему изобретению включает в себя стадию обессмоливания с целью удаления экстрактивных веществ, в ходе которой древесную или недревесную массу приводят в контакт с варочным раствором, содержащим мыльно-масляную смесь и варочный щелок, например - белый щелок.

Для получения желаемого содержания экстрактивных веществ в промытой и отбеленной целлюлозе во время производства целлюлозы добавляют активное количество мыльно-масляной смеси. Количество мыльно-масляной смеси, которое является достаточным для удаления экстрактивных веществ в крафт-процессе, согласно одной из форм осуществления настоящего изобретения лежит в диапазоне от 10 кг до 40 кг, более предпочтительно - от 15 кг до 35 кг, наиболее предпочтительно - от 20 кг до 30 кг мыльно-масляной смеси на тонну целлюлозы воздушной сушки в процессе получения целлюлозы. Для березовой древесины количество экстрактивных веществ, остающихся в целлюлозе после отбеливания, предпочтительно составляет от 0,15 масс.% до 0,3 масс.%, более предпочтительно - менее 0,15%, наиболее предпочтительно - менее 0,1% на тонну целлюлозы воздушной сушки.

В предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения стадию обессмоливания осуществляют во время стадии варки в форме непрерывного или периодического процесса варки. Мыльно-масляную смесь предпочтительно добавляют на стадии импрегнирования и на стадии варки. Температура импрегнирования предпочтительно составляет 100°C-120°C, температура варки предпочтительно составляет 140-170°C, а давление предпочтительно лежит в диапазоне 4-8 бар. Варку предпочтительно проводят в течение 4 часов, более предпочтительно - в течение 2,5-3,5 часов.

Целлюлозу, произведенную согласно настоящему изобретению, можно использовать без дополнительной обработки, или ее можно пропустить через стадии промывки, делигнификации и/или беления. Целлюлоза может быть делигнифицирована или отбелена в процессах делигнификации или беления, в которых вообще не используется хлор (TCF) или не используется элементарный хлор (ECF). Делигнификация или белиение могут быть произведены с использованием озона, пероксида, надуксусной кислоты или подобных реагентов. В предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения в качестве отбеливающего средства во время беления или последовательности процессов беления используют по меньшей мере озон.

Настоящее изобретение также относится к варочному раствору для использования при производстве целлюлозы, который содержит белый щелок и мыльно-масляную смесь. Поскольку уровень щелочности белого щелока высок, то молекулы мыла теряют протоны, что приводит к улучшению повторного омыления. Это обуславливает более активную реакцию мыльно-масляной смеси. В типичном случае содержание диоксида углерода в используемой мыльно-масляной смеси меньше 1 масс.% (в пересчете на объем свободного газа в жидкости), более предпочтительно - меньше 0,5 масс.%, наиболее предпочтительно - меньше 0,2 масс.%. Одновременно с содержанием диоксида углерода, меньшим 1 масс. процента, или независимо от этого содержание воды в мыльно-масляной смеси может быть меньше 30 масс.%, более предпочтительно - меньше 20 масс.%, наиболее предпочтительно - меньше 10 масс.%.

Кроме того, согласно одной из форм осуществления настоящего изобретения получена обессмоленная целлюлоза посредством удаления экстрактивных веществ во время производства целлюлозы путем нагревания целлюлозного материала в присутствии варочного раствора, содержащего варочный щелок и мыльно-масляную смесь. В типичном случае содержание диоксида углерода в мыльно-масляной смеси снижено до значений, указанных выше. В предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения из обессмоленной целлюлозы, описанной выше, изготавливают бумагу или картон.

В настоящем изобретении мыльно-масляная смесь используется для удаления смол, то есть для удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы. Предпочтительно мыльно-масляную смесь получают посредством реакции омыленного таллового масла с карбоновой кислотой и/или диоксидом углерода.

Способ получения обессмоленной целлюлозы в типичном случае включает в себя стадии добавления целлюлозного материала в варочный котел, смешивания мыльно-масляной смеси с варочным щелоком и нагревания целлюлозного материала в присутствии смеси мыльно-масляной смеси и варочного щелока. В предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения способ дополнительно включает в себя одну или более стадий промывания вываренной древесной массы (небеленой целлюлозы), одну или более стадий делигнификации и/или беления и выделения обессмоленной целлюлозы.

В предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения дегазированную мыльно-масляную смесь получают посредством проведения реакции омыленного таллового масла с диоксидом углерода, удаления избытка диоксида углерода из мыльно-масляной смеси посредством дегазации мыльно-масляной смеси в промежуточном резервуаре и промежуточного нагревания мыльно-масляной смеси.

Варочным щелоком, используемым в предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения, является белый щелок. Используемым целлюлозным материалом предпочтительно является древесная масса, более предпочтительно - древесная масса, состоящая из твердой древесины или смеси различных видов твердой древесины. Активное количество добавляемой мыльно-масляной смеси или дегазированной мыльно-масляной смеси при производстве целлюлозы в типичном случае составляет от 10 до 40 кг, предпочтительно - от 15 до 35 кг, более предпочтительно - от 20 до 30 кг мыльно-масляной смеси на тонну целлюлозы воздушной сушки. В предпочтительной форме осуществления настоящего изобретения в качестве отбеливающего средства в одной или более стадий беления используется озон.

Ниже приведены примеры для дополнительной иллюстрации изобретения, не ограничивающие объем настоящего изобретения. На основании приведенного выше описания специалист в данной области техники сможет произвести много модификаций настоящего изобретения с целью обеспечения эффективного способа удаления смол при производстве целлюлозы.

ОПИСАНИЕ ПРИМЕРОВ ОСУЩЕСТВЛЕНИЯ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Сравнительный пример 1

Обессмоленная целлюлоза, полученная с использованием таллового масла

Древесную березовую щепу (90 BDt/час) загружали в варочный котел с паровой фазой непрерывного действия с резервуаром для предварительной импрегнирования. Древесную щепу обрабатывали паром в течение 10 минут при давлении 1,5 бара и температуре 120°C. Затем материал импрегнировали раствором для пропитки (белый

щелок 6% EA/BDt + черный щелок в соотношении L/W 4,5 в течение 30 минут при 120°C), после чего пропитанный материал варили в щелочном варочном растворе, состоявшем из белого щелока (15% EA/BDt древесины + черный щелок в соотношении L/W 4,5) и 25 кг сырого таллового масла на тонну целлюлозы воздушной сушки (скандинавского качества, кислотное число 150 мг/кг) при температуре варки, равной 115°C/145°C, и давлении, равном 8 бар/4 бар, в две стадии. Варка продолжалась в общей сложности в течение 5 часов.

Полученную вываренную древесную целлюлозу отделили от черного щелока путем фильтрации, и целлюлозные волокна (то есть небеленую целлюлозу) промыли водой, выполнив 6 стадий промывки в сонаправленных потоках для удаления растворимых экстрактивных веществ. Древесную целлюлозу пропустили через сито, после чего была проведена последовательность стадий беления O/O - A - ZD - Eop - D - Ep, где O/O - обработка озоном, A - обработка кислотой, ZD - обработка озоном, усиленная ClO₂, Eop - обработка NaOH, усиленная O₂ и Na₂O₂, B - обработка ClO₂ и Ep - обработка NaOH, усиленная Na₂O₂.

Количество экстрактивных веществ в целлюлозе после беления составило 0,20-0,35 масс.% на тонну высушенной на воздухе целлюлозы. При поступлении на стадию беления количество экстрактивных веществ составляло примерно 0,6 масс.%.

Пример 2

Обессмоленная целлюлоза, полученная с использованием мыльно-масляной смеси.

Показана схема последовательности технологических операций в процессе получения обессмоленной целлюлозы. Процесс включает в себя обработку мыльно-масляной смеси в промежуточном резервуаре. Мыльно-масляную смесь получали путем стандартного подкисления омыленного таллового масла диоксидом углерода. Дегазацию мыльно-масляной смеси осуществляли посредством предварительного нагревания мыльно-масляной смеси в течение 30 минут при 85°C с целью удаления избытка диоксида углерода.

Древесную березовую щепу (90 BDt/час) загружали в варочный котел с паровой фазой непрерывного действия с резервуаром для предварительной импрегнирования. Древесную щепу обрабатывали паром в течение 10 минут при давлении 1,5 бара и температуре 120°C. Затем материал импрегнировали раствором для пропитки (белый щелок 5,5% EA/BDt + черный щелок в соотношении L/W 4,5) в течение 30 минут при 120°C), после чего пропитанный материал варили в щелочном варочном растворе, состоявшем из белого щелока (15% EA/BDt древесины + черный щелок в соотношении L/W 4,5) и 25 кг дегазированной мыльно-масляной смеси (содержание воды около 20%) на тонну целлюлозы воздушной сушки при температуре варки, равной 115°C/145°C, и давлении, равном 8 бар/4 бар, в две стадии. Варка продолжалась в общей сложности в течение 5 часов.

Полученную вываренную древесную целлюлозу отделили от черного щелока путем фильтрации, и целлюлозные волокна (то есть небеленую целлюлозу) промыли водой, выполнив 6 стадий промывки в сонаправленных потоках для удаления растворимых экстрактивных веществ. Древесную целлюлозу пропустили через сито, после чего была проведена последовательность стадий беления, а именно - O/O - A - ZD - Eop - D - Ep.

В этой обессмоленной целлюлозе количество экстрактивных веществ после беления составило 0,20-0,35 масс.% на тонну высушенной на воздухе целлюлозы (ADt). При поступлении на стадию беления количество экстрактивных веществ составляло примерно 0,6 масс.%.

Производство березовой целлюлозы согласно Примерам 1 и 2 сопоставлено в Таблице 1. Для двух процессов сравнили количество реагентов, их обратное выделение и энергию, необходимую для производства, а также расход таллового масла и мыльно-масляной смеси для производства 300.000 тонн в год березовой целлюлозы воздушной сушки.

Таблица 1		
	Использование таллового масла при варке березовой древесины	Использование мыльно-масляной смеси при варке березовой древесины
Доза таллового масла/мыльно-масляной смеси, кг/ADt	25	25
Выход березовой целлюлозы, ADt/год	300.000	300.000
CO ₂ , кг/т сырого таллового масла	70	70
H ₂ SO ₄ , кг/т сырого таллового масла	150	0
Отходы Na ₂ SO ₃ , т/год	1630	0
Потери энергии в восстановительном бойлере, ГДж (гигаджоулей)/год	6900	0
Белый щелок, %TF/BDt древесины	21	20,5

ADt = тонна целлюлозы воздушной сушки; BDt = тонна абсолютно сухой целлюлозы.

Сравнение показывает, что за счет использования мыльно-масляной смеси вместо таллового масла можно добиться значительных преимуществ. Это связано с экономией реагентов, то есть не требуется относительно больших объемов серной кислоты, необходимых для получения сырого таллового масла; кроме того, потребляется меньше белого щелока из-за меньшей кислотности мыльно-масляной смеси. рН сырого таллового масла обычно порядка 4 или несколько ниже, тогда как рН мыльно-масляной смеси обычно примерно равен 8, и поэтому требуется меньше щелочного варочного раствора. При нейтрализации мыльно-масляной смеси расходуется всего 0,03 кг щелочи (NaOH) на кг мыльно-масляной смеси в процессе омыления и доведения рН до 12,5, тогда как при использовании сырого таллового масла расходуется 0,1 кг щелочи на кг таллового масла.

Кроме того, использование серной кислоты приводит к расходам на переработку отходов сульфата натрия, что увеличивает потери натрия. Кроме того, преобразование сульфата в сульфид в процессе переработки отходов является эндотермическим процессом, и в восстановительном бойлере потребляется большое количество энергии, что приводит к потерям энергии. При использовании мыльно-масляной смеси можно избежать необходимости переработки отходов сульфата натрия.

Настоящее изобретение было описано в данной заявке со ссылкой на конкретные формы осуществления. Тем не менее, специалистам в данной области техники должно быть очевидно, что процесс (или процессы) может варьировать в рамках формулы изобретения.

Формула изобретения

1. Способ удаления экстрактивных веществ при производстве целлюлозы, включающий стадии:

- а) добавления мыльно-масляной смеси к варочному щелоку с получением варочного раствора, и
- б) нагревания целлюлозного материала в присутствии вышеуказанного варочного раствора.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что мыльно-масляную смесь получают посредством реакции омыленного таллового масла с диоксидом углерода.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что избыток диоксида углерода из мыльно-масляной смеси удаляют посредством дегазации мыльно-масляной смеси
5 механическим способом и/или путем вакуумной обработки.

4. Способ по п.2, отличающийся тем, что для удаления избытка диоксида углерода из мыльно-масляной смеси используют промежуточное нагревание.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что содержание диоксида
10 углерода в мыльно-масляной смеси составляет менее 1 мас.%, более предпочтительно - менее 0,5 мас% и наиболее предпочтительно - менее 0,2 мас.%.

6. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что содержание воды в мыльно-масляной смеси составляет менее 30 мас%, более предпочтительно - менее 20 мас.%, и наиболее предпочтительно - менее 10 мас.%.

15 7. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что указанное получение целлюлозы является крафт-процессом, а указанный варочный щелок является белым щелоком.

8. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что целлюлозным материалом
20 является древесина, более предпочтительно - твердая древесина или смесь различных видов твердой древесины.

9. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что указанная древесная масса является березовой древесиной или смесью березовой древесины и других видов
твердой древесины.

25 10. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что во время указанного производства целлюлозы добавляют активное количество мыльно-масляной смеси.

11. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что во время указанного
30 производства целлюлозы добавляют от 10 до 40 кг, более предпочтительно - от 15 до 35 кг, наиболее предпочтительно - от 20 до 30 кг мыльно-масляной смеси на тонну целлюлозы воздушной сушки.

12. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что для делигнификации и/или
беления используют озон.

35 13. Варочный раствор для использования при производстве целлюлозы, отличающийся тем, что он содержит белый щелок и мыльно-масляную смесь.

14. Варочный раствор по п.13, отличающийся тем, что вышеуказанную мыльно-масляную смесь получают посредством реакции омыленного таллового масла с
диоксидом углерода.

40 15. Варочный раствор по любому из пп.13 или 14, отличающийся тем, что содержание диоксида углерода в мыльно-масляной смеси менее 1 мас.%, более предпочтительно - менее 0,5 мас.% и наиболее предпочтительно - менее 0,2 мас.%.

16. Варочный раствор по любому из пп.13 или 14, отличающийся тем, что
45 содержание воды в мыльно-масляной смеси менее 30 мас.%, более предпочтительно - менее 20 мас.% и наиболее предпочтительно - менее 10 мас.%.

17. Обессмоленная целлюлоза, полученная способом по п.1.

18. Применение мыльно-масляной смеси для удаления экстрактивных веществ при
производстве целлюлозы.

50 19. Применение по п.18, отличающееся тем, что содержание диоксида углерода в мыльно-масляной смеси составляет менее 1 мас.%, более предпочтительно - менее 0,5 мас.% и наиболее предпочтительно - менее 0,2 мас.%.