



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 69134**

**C (45) Patenti myönnetty 10 12 1935
Patent beviljadt**

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ D 21 C 9/10

(21) Patentihakemus — Patentansöknng 811195

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 16.04.81

(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag 16.04.81

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig 08.11.81

**(44) Nähtäväksi panon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.08.85**

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 07.05.80

**Ruotsi-Sverige(SE) 8003407-7 Toteennäytetty-
Styrkt**

(71) Mo och Domsjö Aktiebolag, Box 500, S-89101 Örnköldsvik, Ruotsi-Sverige(SE)

**(72) Hans Olof Samuelson, Göteborg, Kjell Evert Abrahamsson, Göteborg,
Ruotsi-Sverige(SE)**

(74) Oy Kolster Ab

(54) Sellumassan happikaasuvalkaisuun liittyvä menetelmä - Förfarande vid syrgasblekning av cellulosamassa

(57) Tiivistelmä

Kemiallisen sellumassan happikaasuvalkaisuun pahimpana ongelmana on, että massan hiilihydraatit hajoavat pahoin ja kontrolloimattomasti viettäessä delignifiointi liian pitkälle, esim. poistetaan sellumassaan keiton jälkeen jääneestä ligniinimäärästä enemmän kuin n. puolet, läsnä olevasta magnesiumista huolimatta, joka on hiilihydraattien tunnettu suoja-aine. Hiilihydraattien muitakin suoja-aineita on ehdotettu, joiden avulla happikaasudelignifiointi voitaisiin viedä pidemmälle. Mutta useimmat näistä aineista eivät voimista magnesiumin vaikutusta. Käsiteltävänä oleva keksintö ratkaisee tämän ongelman ja koskee menetelmää, joka liittyy kemiallisen sellumassan happikaasudelignifiointiin neutraaloimisaineiden läsnäollessa, tunnettu siitä, että ennen happikaasudelignifiointia ja/tai sen aikana lisätään yhtä tai useampaa aromaattista diamiinia, mieluiten sellaisia, joiden molemmat aminoryhmät liittyvät aromaattiseen renkaaseen.

(57) Sammandrag

Det allvarligast problemet vid syrgasblekning av kemisk cellulosamassa är, att en svårartad och okontrollerad nedbrytning av kolhydraterna i massan äger rum om man driver delignifieringen för långt, exempelvis borttager mer än ungefär hälften av den i cellulosamassan efter kokningen kvarvarande ligninmängden, trots närvaro av magnesium, som är ett känt skyddsämne för kolhydraterna. Ytterligare skyddsämnen för kolhydraterna har föreslagits i avsikt att kunna driva syrgasdelignifieringen längre. De flesta av dessa ämnen har emellertid icke någon effekt, som är additiv till magnesiums effekt. Föreliggande uppfinning löser detta problem och avser ett förfarande vid syrgasdelignifiering av kemisk cellulosamassa i närvaro av neutralisationsmedel, som kännetecknas därav, att en eller flera aromatiska diaminer, företrädesvis sådana med båda aminogrupperna direkt bundna till en aromatisk ring, tillförens före och/eller under syrgasdelignifieringen.

Sellumassan happikaasuvalkaisuun liittyvä menetelmä

Käsiteltävänä oleva keksintö koskee menetelmää kemiallista tietä ja erityisesti alkalikeittämällä valmistetun sellumassan valkaisuun happikaasulla. On täysin mahdollista soveltaa keksintö esim. sulfiittimassaanakin. Esimerkkejä alkalisesti keitetyistä massoista ovat sulfaattimassa, polysyulfidimassa ja soodamassa. Soodamassalla tarkoitetaan massoja, jotka on keitetty natriumhydroksidi keittokemikaalina erilaisten lisäaineiden läsnäollessa. Esimerkkejä lisäaineista ovat redokskatalyytit kuten antrakinoni.

Sellumassan delignifioiva happikaasuvalkaisu tapahtuu normaalisti seuraavalla tavalla. Keittoliipeän poistamisen jälkeen massa impregnoidaan natriumhydroksidilla ja käsitellään sitten happikaasulla paineessa ja lämpötilassa n. 100°C määrätyn ajan, joka on tavallisesti n. 30 minuuttia. Hiilihydraattien liiallisen pilkkoutumisen estämiseksi lisätään magnesiumyhdisteitä. Magnesiumyhdisteiden lisäksi on happikaasuvalkaisuun kompleksimuodostajiksi ehdotettu myös amiineja kuten trietanoliamiinia, etyleenidiamiinia ja määrättyjä aminometyleenifosfonihappoja. Tästä huolimatta voidaan delignifiointi suorittaa vain niin pitkälle, että massa keiton jälkeen jääneestä ligniinistä poistuu n. 50 %. Jos delignifiointia jatketaan pidemmälle pilkkoutuvat hiilihydraatit niin pahoin, että saadun massan lujuusominaisuudet huononevat merkittävästi. Käytettäessä esim. sulfaattimassaa, joka on tavallinen lähtöaine, happikaasuvalkaisu käynnistetään normaalisti ligniinipitoisuuden vastatessa kappalukua 30-40 ja sitä jatketaan niin pitkälle, että kappaluku on 15-20. Normaalisti jäännösligniini poistetaan käsittelemällä kloorilla, alkalilla ja klooridioksidilla.

On varsin tunnettua, että kloorikäsittely synnyttää kloorattuja aromaattisia aineita ja myös biologisesti rikastuvia kloorattuja aineita, jotka joutuvat mm. kaloihin, ja että nämä aineet eivät häviä jäteveden biologisessa puhdistuksessa. Eräät klooratut aineet ovat osoittautuneet mutageeneiksi. Siten valkaisimojen jätevedet kuuluvat pahimpiin ongelmajätteisiin valkaisu sellumassaa tuottavissa maissa.

Siten on luonnollista, että happikaasuvalkaisuun on pyritty löytämään lisäaineita, jotka joko olisivat parempia kuin magnesiumyhdisteet tai jotka magnesiumyhdisteiden kanssa parantaisivat tehoa. Monet ehdotetut lisäaineet, jotka ilman magnesiumyhdisteitä parantavat selektiivisyyttä (joka tässä määritellään viskositeetiksi happikaasuvalkaisun massan ligniinipitoisuuden ollessa määrätynlainen), ovat magnesiumyhdisteitä lisättäessä tehottomia. Esimerkki tällaisista aineista on trietanoliamiini, joka on rautayhdisteiden tehokas kompleksinmuodostaja. On lisäaineita, joiden muodostamat tuotteet ovat siksi haitallisia ympäristölle, että niitä ei voi käyttää. Magnesiumyhdisteiden kanssa käytettynä formaldehydi parantaa selektiivisyyttä, mutta happikaasureaktorissa syntyy vetykaasua ja räjähdysvaaran vuoksi on luovuttu formaldehydin käytöstä. Monissa tapauksissa eräät kompleksinmuodostajat vaikuttavat samansuuntaisesti magnesiumin kanssa. Kompleksinmuodostajan valinta riippuu olosuhteista yleensä ja kompleksinmuodostaja, joka joissakin tapauksissa on parantunut tehoa magnesiumin läsnäollessa on toisaalta esim. valkaisemattomien massojen yhteydessä huonontanut selektiivisyyttä.

Ongelmana on ollut löytää lisäaine, joka mahdollistaa pitkälle viedyn happikaasudelignifioinnin suojaamalla hiilihydraatteja ja lähinnä selluloosamolekyyliä happikaasuvalkaisussa tapahtuvalta depolymeroitumiselta. Mieluiten lisäaineen vaikutuksen muiden lisäaineiden kuten magnesiumyhdisteiden kanssa on oltava huo-

mattava ja se ei saa muodostua vakavaksi ympäristöhaitaksi tai synnyttää tuotteita, jotka muodostuvat vaaraksi sisäiselle tai ulkoiselle ympäristölle, tai olla esteenä valkaisu- ja/tai polttoainekäytölle polttoaineena.

5 Käsiteltävänä oleva keksintö on apuna näiden ongelmien ratkaisemiseksi ja koskee menetelmää, joka liittyy kemiallisesti keitetyn sellumassan happikaasudelignifiointiin neutraloimisaineiden läsnäollessa, tunnettu siitä, että ennen happikaasudelignifiointia ja/

10 tai sen aikana lisätään yhtä tai useampaa aromaattista diamiinia, mieluiten sellaisia, joissa molemmat aminoryhmät ovat suoraan liittyneet aromaattiseen renkaaseen.

Periaatteessa saattaisi riittää, että vain toinen

15 aminoryhmistä on liittynyt aromaattiseen renkaaseen ja toinen ei ole liittynyt näin. Kokeilluista aineista on ylivoimaisia tuloksia saatu aineilla, joiden molemmat aminoryhmät ovat liittyneet aromaattiseen renkaaseen ja mieluiten samaan aromaattiseen renkaaseen. Tällaisia aineita ovat fenyleenidiamiinit, jotka muodostavat keksinnön mukaisesti suositeltavan suoja-aineryhmän. Periaatteessa aromaattinen aine voi sisältää muitakin substituentteja, esim. hydroksyyli- ja/tai karboksyyli-ryhmiä, jotka ovat suoraan liittyneet joko

20 aromaattiseen ytimeen tai alifaattiseen sivuketjuun. Myös naftaleeniin tai enemmän kuin kaksi aromaattista ydintä sisältäviin hiilivetyihin pohjautuvat diamiinit voivat tulla kysymykseen. Esimerkkejä yllä kuvatun rakenteen omaavista aineista ovat diaminofenyylit, diaminobentsoehapot, diaminobentsyylialkoholit,

25 diaminofenolit ja diaminonaftolit. Tutkituissa olosuhteissa selvästi edullisia ovat fenyleenidiamiinit ja erityisesti sellaiset, joissa on primaarisia, so. substituoimattomia aminoryhmiä. N-metyloitujakin fe-

30

nyleenidiamiineja voidaan käyttää, mutta suurempia ja erityisesti hydrofobisia substituentteja sisältävillä fenyleenidiamiineilla tulokset ovat olleet kaukana optimistaan.

5 Fenyleenidiamiinien isomeereistä ortofenyleenidiamiini on suositeltava suoja-aine ja erityisesti käytettäessä suositeltavaa toteuttamismuotoa, jossa happikaasudelignifioinnin jäteliipeä palautetaan tähän prosessiin.

10 Aromaattisten diamiinien vaikutustapaa happikaasudelignifioinnissa ei ole pystytty selvittämään. Nykyään tiedetään, että magnesiumin lisäys johtaa metalliyhdisteiden vaarattomaksi tekemiseen, jotka pystyvät hajottamaan muodostunutta peroksidia ja synnyttämään
15 reaktiokykyisiä, hiilihydraatteja hajottavia välituotteita. Magnesiumsuolojen muitakin vaikutuksia on ehdotettu, mutta nämä teoriat eivät tunnu täysin päteviltä. Keksinnön mukaisilla diamiineilla näyttää olevan täysin erilainen vaikutustapa kuin magnesiumlisäyksillä, koska suuri yhteisvaikutus on saavutettavissa yllättävän
20 pienillä diamiinilisäyksillä. Happikaasuvalkaisuvaiheen valkaisujäteliipeiden ja poistolipeiden metalliyhdisteiden analyysi on osoittanut, että vaikutus liuenneiden metalliyhdisteiden määrään ei ole merkitsevä,
25 Tämä samoin kuin lisätyn aromaattisen diamiinin suoja-vaikutuksen ja määrän välinen täysin yllättävä yhteys osoittavat, että suojavaikutus ei johdu systeemissä olevien haitallisten metalliyhdisteiden kanssa muodostuvista liukoisista komplekseista.

30 Aromaattisen diamiinin lisäysmäärä on kriittinen. Täysin yllättäen on osoittautunut, että selektiivisyys paranee lisättäessä pieniä määriä, esim. 0,002 g/l, delignifioinnin nestefaasiin, kun selektiivisyyden kannalta on toisaalta täysin sopimatonta lisätä niinkin

paljon kuin 1 g/l. Sopiva lisäys on alueella 0,002 - 0,8 g/l. Lisäyksellä tarkoitetaan tässä vasta lisätyn (tuoreen) diamiinin määrää. Yläraja tulee kysymykseen lähinnä silloin, kun happikaasudelignifioinnin jäteli-
5 peää ei palauteta delignifiointiin. Suositeltavassa to-
teuttamismuodossa, jossa jätelipeää palautetaan, lisä-
ystä voidaan vähentää selektiivisyyden huonontumatta.
Siten prosessissa saavutetaan optimituloksia olosuhteis-
sa, jotka ovat taloudellisesti edullisia ja joissa li-
10 säykset ovat niin pieniä, että reaktiotuotteiden päästöt
voidaan pitää hyvin matalalla tasolla.

Lipeänpalautus on tavallisesti tarpeen keksinnön
mukaisen menetelmän optimiselektiivisyyden saavuttami-
seksi sekä ohutmassa- että sakeamassavalkaisussa. Val-
15 kaisimon jätelipeä palautetaan edullisesti antamalla
sen syrjäyttää keittojätelipeän ja lisäämällä se keit-
tojätelipeän tultua lähes täysin pestyksi pois.

Verrattuna useimpiin aikaisemmin ehdotettuihin
suoja-aineisiin aromaattisten diamiinien suurena etuna
20 on, että ne vaikuttavat tehokkaasti myös lisättäessä
prosessiin yhtä tai useampaa magnesiumyhdistettä hiili-
hydraattien hajoamisen vähentämiseksi. Magnesiumyhdis-
teiden lisäysmäärät ovat aikaisemmin tunnetulla alueel-
la, esim. 0,02 - 0,5 %, laskettuna magnesiumina kuivak-
25 si ajatellun massan painosta, jolloin mukaan ei laske-
ta jätelipeän tai poistolipeän mukana kierrätettyä
magnesiumia. Edullisella tavalla voidaan käyttää magne-
siumkarbonaattia, magnesiumsulfaattia tai esim. jäteli-
peäaineksen kanssa muodostuvia komplekseja.

30 Lisättynä alkalina, so. neutraloimisaineena käy-
tetään tavallisesti natriumhydroksidia esim. hapetetun
valkolipeän muodossa. Voidaan myös käyttää natriumkar-
bonaattia ja/tai natriumvetykarbonaattia samoin kuin
magnesiumhydroksidia.

35 Keksinnön mukaisen menetelmän eräänä etuna on,
että se on sovellettavissa ilman erityislaitteiden
hankkimista lukuunottamatta varastosäiliötä ja annos-

telulaitetta. Lisäys voi esim. tapahtua magnesiumlisäyksen tai neutraloimisaineen lisäyksen yhteydessä. Ohutmassavalkaisussa tai vaihevalkaisussa voidaan injisoida happikaasudelignifioinnin kuluessa.

5 Menetelmä on sovellettavissa suoraan keitosta, esim. sulfaattikeitosta tuleviin massoihin. mutta myös eri tavoin esikäsiteltyihin ja keitettyihin massoihin. Esimerkki esikäsitelystä on käsittely hapolla kuten rikkihapokkeella ja/tai siirtymämetalliyhdisteiden kompleksinmuodostajilla kuten aminopolykarboksyylihapoilla ja/tai näiden happojen suoloilla kuten dietyleenitriamiinipentaetikkahapolla, jolloin lisäaineet ja niiden reaktiotuotteet poistetaan täysin tai osittain ennen happikaasudelignifiointia. On merkille
10 pantavaa, että siirtymämetallien kuten mangaanin yhdisteiden huolellisen uuton positiivinen vaikutus säilyy siinäkin tapauksessa, että suoja-aineina on käytetty sekä magnesiumyhdisteitä että aromaattisia diamiineja.

On myös yllättäen osoittautunut, että siirtymämetalliyhdisteiden kompleksinmuodostajien lisäys vaiheessa, jossa happikaasudelignifioinnissa on mukana sekä kompleksinmuodostajia että muodostuneita komplekseja, merkitsee yhteisvaikutusta aromaattisten diamini-
20 nienkanssa. Kompleksinmuodostajat, jotka kompleksoivat voimakkaasti mangaania ja huomattavasti heikommin magnesiumia, kuuluvat kompleksinmuodostajien suositeltavaan ryhmään, joka on mukana itse happikaasudelignifioinnin aikana. Lisäksi kompleksinmuodostaja ei saa hajota happikaasudelignifioinnin olosuhteissa. Esimerkki nämä ehdot täyttävästä kompleksinmuodostajasta on dietyleenitriamiinipentafosfonihappo (DTPMP). Edullisella tavalla voidaan käyttää muitakin aminometylenifosfonihappoja.
30

Keksinnön mukaista menetelmää sovellettaessa on

yllättäen osoittautunut, että toisaalta on lisättävä vähän aromaattisia diamiineja ja toisaalta on myös kompleksinmuodostajien lisäyksen oltava kohtuullinen optimiselektiivisyyden saavuttamiseksi. Lisäksi optimiselektiivisyys edellyttää magnesiumin lisäämistä suoja-
5 aineena. Lisättäessä esim. 0,2 % magnesiumia massan kuivapainosta laskettuna ovat määrät 0,2 % DTPMP:tä massan kuivapainosta laskettuna ja 0,05 g/l ortofenyleeni-
10 diamiinia parantaneet merkitsevästi enemmän selektiivisyyttä kuin delignifioitaessa samoissa olosuhteissa ilman DTPMP-lisäystä. Mutta lisättäessä DTPMP:n määrää 2 %:iin selektiivisyys oli huonompi kuin sokeakokeessa ilman DTPMP:tä. Magnesiumin määrää vähennettäessä on myös kompleksinmuodostajan määrää vähennettävä. Kokeet
15 ovat osoittaneet, että kompleksinmuodostajan lisäys on sovitettava siten, että happikaasudelignifiointiin joutuva massa tai massasuspensio sisältää ainakin jonkin verran valkaisunesteen liukenemattomia, mutta laimeaan happoon liukenevia magnesiumyhdisteitä, esim. magnesium-
20 hydroksidia. Liukenemattomien, mutta 0,1-m suolahappoon huoneenlämpötilassa liukenevien magnesiumyhdisteiden määrän on oltava vähintään 0,03 paino-% laskettuna magnesiumiksi kuivaksi ajatellun sellumassan painosta.

Happikaasuvalkaisu voidaan suorittaa massansa-
25 keudella 1-40 %, sopivasti 8-35 % ja mieluiten 27-34 %. Alkalilisäyksen kokonaismäärä voi olla 1-10 % laskettuna natriumhydroksidiksi massan painosta. Erittäin edulliseksi on osoittautunut käyttää happikaasuvaiheessa pientä alkalimäärää, esim. 1,5 tai enintään 3 % NaOH:ta,
30 ja palauttaa happikaasujätelipeää happikaasuvaiheeseen. Erityisen sopivaa on käyttää normaalia pidempää happikaasukäsittelyaikaa, esim. 60-500 minuuttia, sopivasti 90-300 minuuttia ja mieluiten 90-180 minuuttia. Happikaasuvaiheen käsittelylämpötila on 90-135°C, sopivasti
35 100-130°C ja mieluiten 100-115°C.

Keksintö on mahdollistanut massan ligniinipitoisuuden (kappaluvun) huomattavan alentamisen lisäämällä pieni määrä suoja-aineita, jotka eivät ole erityisen kalliita. Lisäyksenpienuuden ansiosta kustannukset jäävät varsin kohtuullisiksi ja erityisesti tämä koskee tapauksia, joissa ei tarvita ylimääräisiä suodattimia, puristimia tai reaktioastioita, vaan kemikaalit voidaan annostella suoraan nykyään käytettävien prosessien yhteydessä. Lipeä poltetaan, jolloin poltto voidaan suoraan yhdistää keittojätelipeän polttoon.

Koska massaon happikaasudelignifioinnin jälkeen jäävän ligniinin määrä on vähäinen, massan loppuvalkaisuun tarvittavien valkaisuaineiden määrä on paljon pienempi kuin nykyään käytetyssä happikaasudelignifiointitekniikassa. Siten menetelmä vähentää resipientin jätevesikuormitusta ja kalliiden ja energiaa vaativien valkaisu- kemikaalien kulutusta.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on suoritettu joukko kokeita ja näiden suoritustapa ja saadut tulokset ilmenevät alla olevista toteuttamisesimerkeistä.

Esimerkit 1-4

Käyttäen sakeudeltaan 1 %:ista massaa ja 0,05-m natriumhydroksidia suoritettiin laboratoriotornissa ohutmassavalkaisu 106°C:ssa ja happikaasupaineessa 0,8 MPa (absoluutti) lisäten vakioasti magnesiumsulfaattia, joka vastasi 0,05 g magnesiumia litrassa. Kokeissa aromaattisilla diamiineilla näitä lisättiin 0,2 g/l. Massa oli havupuusta ja lähinnä männystä saatua valkaisuamatonta teknistä sulfaattimassaa. Kappaluku oli 32. Valkaisu-aikaa vaihdeltiin ja määritettiin ominaisviskositeetti massan kappaluvun funktiona. Kappalukuja 9 ja 13 vastaavat interpoloidut arvot ilmenevät taulukosta 1.

Taulukko 1

Koe	Lisäaine	Ominaisviskositeetti dm^3/kg kappaluvun ollessa	
		9	13
5	0-koe 0	890	960
	1 o-fenyleenidiamiini	955	1025
	2 N,N-dimetyyli-p-fenyleenidiamiini	950	1000
10	3 N,N ¹ -di-sek.-butyyli-p-fenyleenidiamiini	915	960
	4 valkaisujätelipeää kokeesta 1	930	990

Kuten taulukosta ilmenee paras selektiivisyys saavutettiin substituomattomalla ortofenyleenidiamiinilla. Parannus kontrollikokeeseen verrattuna, jossa oli lisätty pelkästään magnesiumia, oli suurempi kuin mitä magnesiumlisäys normaalisti aiheuttaa. Massa voidaan siis valkaista kappalukuun alle 9 viskositeetin laskematta alle 950. Menetelmä mahdollistaa delignifioinnin kappalukuun alle 8 ilman valmistetun paperin merkittävää lujuuden vähenemistä. Huomattava parannus saavutettiin myös p-fenyleenidiamiinilla, jonka toisessa aminoryhmässä on kaksi metyyliiryhmää. Vaikutus oli selvästi pienempi liitettäessä sekundaarisia butyyliiryhmiä kumpaankin aminoryhmään.

Esimerkin 1 kokeista saatua valkaisujätelipeää käytettiin ilman uutta amiinilisäystä, mutta lisäten natriumhydroksidia siten, että valkaisu tapahtui hie-
man nopeammin kuin kontrollikokeessa, mikä sinänsä alentaa selektiivisyyttä. Kuten taulukosta ilmenee selektiivisyys tästä huolimatta parani selvästi kontrollikokeeseen verrattuna. Ilmeisesti delignifioinnista, jossa lisättiin aromaattisia diamiineja, tuleva jätelipeä sisältää yhdisteitä, jotka suojaavat massan hiili-

hydraatteja hajoamiselta. Tämä merkitsee yhtäjaksoises-
sa tuotannossa sitä, että lisäysmäärää voidaan vähentää.
Vastaavat kokeet bentsyyliamiinilla, nitrobentseenillä
ja dimetyyliaminobentsaldehydillä tuottivat suunnilleen
5 samoja tuloksia kuin nollakoe.

Esimerkit 5-9

Tehtiin kokeita toisella sulfaattimassalla, joka
oli eri tyyppiä kuin esimerkeissä 1-4. Sen viskositeet-
ti oli 1170 dm³/kg ja kappaluku hieman suurempi eli
10 34. Näissä kokeissa lisättiin 0,2 g/l substituoimatto-
mien fenyleenidiamiinien kutakin kolmea isomeeriä. Muu-
ten kontrollikoe ja kokeet fenyleenidiamiineilla suori-
tettiin yllä kuvatulla tavalla.

Taulukko 2

Koe	Lisäaine	Ominaisviskositeetti dm ³ /kg kappaluvun ol- lessa	
		9	13
20	0-koe	0	
	5	o-fenyleenidiamiini	870 930
	6	p-fenyleenidiamiini	905 960
	7	m-fenyleenidiamiini	905 960
25	8	valkaisujätelipeä	920 970
	9	dietyleenitriamiinipenta- metyleenifosfonihappo (DTPMP)	890 950

Kuten taulukosta 2 ilmenee diamiinilisäyksellä
30 saatiin tätäkin massaa käytettäessä huomattava vaikutus,
mutta verrattaessa samalla kappaluvulla viskositeetti
sekä kontrollikokeessa että diamiinilisäyskokeissa oli
huonompi kuin yllä kuvatuissa kokeissa. Syy tähän on
tuntematon.

Suoritettiin vielä lisäkoe (koe 8). Tässä kokeessa valkaisuunesteenä oli happikaasuvalkaisusta saatu valkaisu-jätelipeä, massan sakeus oli 2 % ja lisäaineena käytettiin 0,4 g/l ortofenyleenidiamiinia. Lipeää tehostettiin natriumhydroksidilla ja muita lisäyksiä ei tehty. Tässä kokeessa selektiivisyys oli parempi kuin yhdessäkään aikaisemmassa kokeessa. Tämä osoittaa, että valkaisu-jätelipsä ortofenyleenidiamiinin läsnäollessa suojaa hiilihydraatteja tehokkaasti hajoamiselta. Stationaarisessa tuotannossa, jossa palautetaan happikaasudelignifioinnin jätelipeää, voidaan vähentää aromaattisten diamiinien lisäysmäärää ja silti saavuttaa parantunut selektiivisyys. Määrätty suojavaikutus saavutettiin myös keksintöön kuulumattomalla DTPMP:llä, mutta vaikutus oli pienempi kuin keksinnön mukaisilla diamiineilla.

Esimerkit 10-14

Magnesiumsulfaattivesiliuos, johon oli lisätty vaihtelevia määriä ortofenyleenidiamiinia, sekoitettiin huoneenlämpötilassa vaivauskoneen avulla delignifioitavaan, havupuusta, kähinnä männystä valmistettuun valkaisu-mattomaan sulfaattimassaan, jonka kappaluku oli 32,1 ja viskositeetti 1130 dm³/kg. Viiden minuutin kuluttua mukaan sekoitettiin natriumhydroksidiliuos. Massan sakeus oli 4,5 %. Ortogenyleenidiamiinin lisäys vaihteli alueella 0 - 4 g/l laskettuna systeemin kokonaisvesimäärästä. Magnesiumsulfaatin lisäys pidettiin vakiona ja sen määrä oli samalla tavoin laskettuna 0,22 g magnesiumia litrassa. Massa eristettiin suodattamalla ja puristettiin siten, että massan pitoisuus suodatinkakussa oli 30 %. Natriumhydroksidin määrä oli 2 % kuivaksi ajatellun massan painosta.

Massakakku hajotettiin ja happikaasuvalkaistiin paineessa 0,8 MPa ja lämpötilassa 112°C vaihtelevia aikoja siten, että saatiin erilaisia kappalukuja omaavia

massoja. Määritettiin ominaisviskositeetti kappaluvun funktiona ja interpoloidut arvot kappaluvulla 11 menevät taulukosta 3.

Taulukko 3

5	Koe	Ortofenyleenidiamiinin lisäysmäärä g/l	Ominaisviskositeetti kappaluvun ollessa 11
	0-koe	0	870
	10	0,04	920
10	11	0,1	935
	12	0,2	930
	13	0,8	925
15	14	4,0	890

Kuten taulukosta 3 ilmenee o-fenyleenidiamiinilla on huomattava suojavaikutus sakeamassavalkaisussakin suuren magnesiumyhdistemäärän läsnäollessa. Selektiivisyys parani voimakkaasti jo lisättäessä sellumassaan tarttuneeseen liuokseen määrä, joka yllä kuvattulla tavalla laskettuna oli 0,04 g/l. Käytetyissä olosuhteissa optimivaikutus saavutettiin lisäysmäärällä 0,1 g/l, mutta vaikutus huononi määrän kasvaessa. Samalla tavoin suoritettussa kokeessa, jossa käytettiin samaa massaa ja lisättiin 4 g/l o-fenyleenidiamiinia, ivskositeetti laski kappaluvulla 11 arvoon 890 dm³/kg, so. arvoon, joka oli vain 20 yksikköä suurempi kuin kontrollikokeessa, jonka ainoa lisäys oli magnesiumsulfaatti. Lisäyksellä 4 g/l tarvittiin 2,5 tuntia kappaluvun 11 saavuttamiseksi ja käsiteltäessä happikaasulla 45 minuuttia kappaluku 11 saavutettiin määrällä 0,1 g/l. Ottamatta huomioon lisäysaineen hintaa o-fenyleenidiamiinin suureen lisäykseen liittyy siis selviä haittoja.

Suoritettiin kokeita toisella, yllä kuvatun tyyppisellä massalla, jonka kappaluku oli 29,0, jolloin magneisumlisäyksen määrä vähennettiin viidennekseen. Selektiivisyys parani selvästi niinkin pienellä lisäysmäärällä kuin 0,01 g o-fenyleenidiamiinia litrassa, mutta vaikutus ei ollut merkitsevä lisäyksen ollessa 0,002 g/l kokeissa, jotka suoritettiin saman kaavion mukaan palauttamatta valkaisujätelipeää. Palauttamalla valkaisujätelipeää happikaasudelignifioitiin vaikutus oli positiivinen näinkin pienellä lisäysmäärällä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä, joka liittyy kemiallisesti keitetyn sellumassan happikaasudelignifiointiin neutraloimisaineiden läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että ennen happikaasudelignifiointia ja/tai sen aikana lisätään yhtä tai useampaa aromaattista diamiinia, mieluiten sellaisia, joiden molemmat aminoryhmät liittyvät suoraan aromaattiseen renkaaseen.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että diamiinit kuuluvat ryhmään, jonka muodostavat fenyleenidiamiinit, mieluiten primaarisia, so. substituoimattomia aminoryhmiä sisältävät fenyleenidiamiinit.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että diamiini on ortofenyleenidiamiini.

4. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että diamiinin lisäysmäärä delignifioinnissa läsnä olevassa nestefaasissa on alle 1 g, sopivasti 0,002 - 0,8 ja mieluiten 0,01 - 2 g litrassa.

5. Patenttivaatimuksien 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happikaasudelignifioinnin jäätelipeää palautetaan tähän prosessiin.

6. Patenttivaatimuksien 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että prosessiin lisätään yhtä tai useampaa magnesiumyhdistettä.

7. Patenttivaatimuksien 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sellumassaa käsitellään ennen happikaasudelignifiointia hapolla kuten rikkihapokkeella ja/tai siirtymämetalliyhdisteiden kompleksimuodostajilla kuten dietyyleenitriamiinipentaetikka-hapolla ja että nämä lisäykset poistetaan täysin tai osaksi ennen happikaasudelignifiointia.

8. Patenttivaatimuksien 1-7 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että happikaasudelignifoinnis-
sa on läsnä yksi tai useampi siirtymämetalliyhdistei-
den kompleksinmuodostaja, esim. dietyleenitriamiini-
5 pentafosfonihappo.

9. Patenttivaatimuksien 8 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että kompleksinmuodostajien li-
säys sovitetaan siten, että happikaasudelignifiointiin
tuleva massa tai massasuspensio sisältää vähintään
10 0,03 paino-% liukenemattomia, mutta 0,1-m suolahap-
poon liukenevia magnesiumyhdisteitä laskettuna mag-
nesiumiksi kuivaksi ajatellun sellumassan painosta.

Patentkrav

1. Förfarande vid syrgasdelignifiering av kemiskt uppsluten cellulosamassa i närvaro av neutralisationsmedel,
5 k ä n n e t e c k n a t därav, att en eller flera aromatiska diaminer, företrädesvis sådana med båda aminogrupperna direkt bundna till en aromatisk ring, tillföres före och/eller under syrgasdelignifieringen.
2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t
10 därav, att diaminerna tillhör gruppen fenylendiaminer, företrädesvis fenylendiaminer med primära, d.v.s. osubsti- tuerade, aminogrupper.
3. Förfarande enligt krav 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att diaminen utgöres av ortofenylendiamin.
- 15 4. Förfarande enligt krav 1-3, k ä n n e t e c k - n a t därav, att mängden tillförd diamin understiger 1, och utgör lämpligen 0,002-0,8, företrädesvis 0,01-0,2 gram per liter i den under delignifieringen närvarande vätske- fasen.
- 20 5. Förfarande enligt krav 1-4, k ä n n e t e c k - n a t därav, att avlut från syrgasdelignifieringen åter- föres till denna.
6. Förfarande enligt krav 1-5, k ä n n e t e c k - n a t därav, att en eller flera magnesiumföreningar till-
25 föres processen.
7. Förfarande enligt krav 1-6, k ä n n e t e c k - n a t därav, att cellulosamassan före syrgasdelignifieringen behandlas med syra, t.ex. svavelsyrlighet och/eller komplex- bildare för övergångsmetallföreningar, såsom dietylentriamin-
30 pentaättiksyra, och att dessa tillsatser helt eller delvis avlägsnas före syrgasdelignifieringen.
8. Förfarande enligt krav 1-7, k ä n n e t e c k - n a t därav, att en eller flera komplexbildare för föreningar av övergångsmetaller, t.ex. dietylentriaminpentaosfosonsyra,
35 finns närvarande under syrgasdelignifieringen.

9. Förfarande enligt krav 8, k ä n n e t e c k -
n a t därav, att tillsatsen av komplexbildare anpassas så,
att i den till syrgasdelignifieringen ingående massan res-
pektive massasuspensionen innehåller minst 0,03 viktprocent
5 olösta, men i 0,1 M saltsyra lösliga, magnesiumföreningar
räknat som magnesium på den torrtänkta cellulosamassans
vikt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patent-
ansökningar: 791681, 783336.

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Suomi-Finland(FI) 52 877.

Muita julkaisuja:-Andra publikationer: Kubes et al., Sulfur-free
Delignification, Tappi, vol. 61 (1978), nro. 8, p. 46-50.