



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 63447
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C(45) Patentti myönnetty 10.06.1983
Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ D 21 C 3/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökan	762168
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	29.07.76
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	29.07.76
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	05.02.77
(44) Nähtävöksiäminen ja kuul.julkaisuun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.02.83
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	04.08.75

USA(US) 601419

- (71) Eucatex S.A. Indústria e. Comércio, Av. Francisco Matarazzo, 584
São Paulo, São Paulo, Brasília-Brasilien(BR)
- (72) James Robert Roberts, Palatine, Illinois, USA(US)
- (74) Leitzinger Oy
- (54) Menetelmä korkeasaantoisen, kustannuksiltaan huokean selluloosamassan valmistamiseksi - Förfarande för framställning av cellulosamassa med högt utbyte och till låga kostnad

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään lignoselluloosamassan valmistamiseksi suurella saannolla pienin kustannuksin ensin mekaanisesti kuiduttamalla lignoselluloosaa höyryatmosfäärissä ja sen jälkeen keittämällä massa kalkin läsnäollessa.

Lignoselluloosan muuttaminen kuitumassoiksi on sofistista tekniikkaa, jolla toimitetaan teollisuudelle suuressa kaupallisessa mittakaavassa massatuotteita, mekaanisesti valmistetuista puuhiokemassoista puoli-kemiallisten massojen kautta täyskemiaallisiin selluloosamassoihin, joissa kuitupituudet säilyvät mitä suurimmassa määrin. Tästä huolimatta olisi edullista muuttaa lignoselluloosa nopeasti ja helposti, pienin kustannuksin korkeilla saannoilla kuitumassaksi, jonka jalostusaste on suurempi kuin mekaanisesti valmistetulla puuhiokkeella ja siten soveltuu käyttöihin, jotka eivät vaadi suurta kuitupituutta, mutta joihin mekaanisesti valmistetut massat ovat soveltumattomia.

Tällainen sovellutus on esimerkiksi hydratoitujen selluloosageelien

valmistus. Näillä geeleillä on monia käyttösovellutuksia, esimerkiksi liiman valmistuksessa. Nykyisin ne valmistetaan mekaanisesti jalostamalla selluloosakuituja vesipitoisessa väliaineessa, jossa selluloosaan liittyy hydraatiovettä muuttuen geeliksi. Puhtaasti mekaaniset massat, jotka voidaan valmistaa korkealla saannolla, eivät sovellu tällaiseen käyttöön. Sen johdosta käytetään selluloosageelin valmistuksessa raaka-aineina täyskemiaallisia massoja, joiden saanto lignoselluloosasta ainoastaan on noin 46 %.

Keksinnön tarkoituksena on aikaansaada menetelmä lignoselluloosan muuttamiseksi selluloosamassaksi, joka soveltuu käytettäväksi valmistettaessa hydratoituja selluloosageelejä, jolloin massa on valmistettu korkeilla saannoilla suuruusluokkaa 85 % tai enemmän laskettuna niiden valmistuksessa käytetyn lignoselluloosan kuivapainosta. Massatuotteiden tämän suuruusluokan saanto johtaa luonnollisesti hyvin huomattaviin säästöihin kustannuksissa. Se antaa tulokseksi myöskin puolähteen hyvin huomattavan säästön.

Tämän keksinnön vielä muina tarkoituksina edelleen on aikaansaada menetelmä selluloosamassojen valmistamiseksi korkealla saannolla ja alhaisin kustannuksin, joka menetelmä soveltuu käytettäväksi mitä erillaisimmille lignoselluloosapitoisille lähtöaineille ja joka menetelmä on helposti ja nopeasti toteutettavissa yksinkertaisissa verraten huokeissa laitteissa, mutta joka vaatii yksinkertaista huokeata kuidutuskemikaalia, jota on saatavissa yleisesti rajoittamattomissa määrissä ja jolle menetelmälle on tunnusomaista kohtuullinen tehon tarve sekä mahdollisimman pienet jätteen sijoitusongelmat, koska muodostuu mahdollisimman vähän jäteainetta.

Tämä keksintö perustuu huomioon, että kun kuidutetaan mekaanisesti lignoselluloosaa höyryatmosfäärissä, kuten Asplundin kuiduttimessa, selluloosakuidut eroavat niitä sisältävästä puuaineksesta ja avautuvat sekä kuiduttuvat siten, että ne muuttuvat erikoisen alttiiksi verraten lievän kuidutusaineen kuidutusvaikutukselle suhteellisen lieviissä kuidutusolosuhteissa. Tämä johtaa 85 %:n tai suurempaan massasaantoon, joka massa on hyvin sopiva käytettäväksi esimerkiksi

hydratoitujen selluloosageelien valmistukseen.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että

- a) lignoselluloosa kuidutetaan mekaanisesti lignoselluloosakappaleita mekaanisesti hiomalla höyryatmosfäärissä paineissa noin $10 - 12 \text{ kg/cm}^2$ ja kyllästetyn höyryn vastaavissa lämpötiloissa ajan, joka on riittävä pienentämään lignoselluloosan kuitumaiseksi tuotteeksi, jolla on Clarkin luokituksen mukaan kuitukoko alle $10 \text{ \mu}$ plus 12 meshiä,
- b) sekoitetaan kuitumaisen tuotteen kanssa $1 - 20$ paino-% kuivien kuitujen painosta laskettuna kalkkia,
- c) vesipitoisen lignoselluloosamassan ja kalkin seoksen sakeus säädetään sakeuteen $10 - 25 \text{ \mu}$ ja
- d) kuituja keitetään kalkin läsnäollessa lopulliseen pH-arvoon $6 - 8$ höyryn paineissa noin $5 - 9 \text{ kg/cm}^2$ ja kyllästetyn höyryn vastaavissa lämpötiloissa $30 - 90$ minuuttia näihin lämpötiloihin ja $5 - 60$ minuuttia näissä lämpötiloissa, ja
- e) saadut keitetyt kuidut käsitellään mekaanisesti vesipitoisessa väliaineessa kunnes se on muuttunut hydratoituksi selluloosageeliksi.

Keiton päättymisen jälkeen massa on valmis käytettäväksi valittuihin tarkoituksiin ilman pesua.

Edellä esitettyä tarkastellaan yksityiskohtaisemmin:

Keksinnön mukainen menetelmä soveltuu hyvin erilaisille lignoselluloosapitoisille raaka-aineille. Niinpä se soveltuu erilaatuisille puille, erityisesti männylle, kuuselle, jalokuuselle, hemlokille, erilaisille lehtipuille ja eukalyptukselle. Se on myös käytettävissä sellaisille kasvijätetuotteille, kuten korsille, oljenkor-sille ja bagassille. Lukuunottamatta douglaskuusta ja muita paksu-

kuorisia puita, puuraaka-ainesta ei tarvitse ensin kuoria. Kuoren kohtuulliset määrät eivät haittaa menetelmää. Kuitenkin aines pitäisi pienentää lastuiksi, joiden koko on sopiva siihen tarkoitettuun laitteeseen käsittelyä varten.

Keksinnön mukaisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa lignoselluloosa kuidutetaan mekaanisesti höyryatmosfäärissä. Keksinnön mukainen mekaaninen kuidutusmenetelmä käsittää hiomis- eli hiertotoiminnan, jossa lignoselluloosa hiotaan levyjen välissä niin, että selluloosakuidut eroavat ligniinisideaineesta, johon ne ovat sitoutuneet, avataan ja fibriloidaan kuidut, niin että ne ovat herkkiä myöhemmälle kemialliselle käsittelylle.

Lignoselluloosan kuidutus voidaan sopivasti toteuttaa tunnetulla Asplundin-kuidutinlaitteella, jossa puulastuja hierretään levyjen välissä paineen alaisena säädettävässä höyry-ympäristössä.

Lignoselluloosan mekaaninen hiominen suoritetaan edullisesti kahdessa vaiheessa, jolloin lignoselluloosa kuidutetaan ensimmäisessä vaiheessa Clarkin luokituksen mukaiseen kuitukokoon alle 20 % plus 12 meshiä ja toisessa vaiheessa Clarkin luokituksen mukaan kuitukokoon, joka on alle 10 % plus 12 meshiä. Ensimmäisessä vaiheessa kiinteä lignoselluloosa muutetaan kuitutuotteeksi, jonka kiinteäainepitoisuus on noin 40 paino-% ja vesipitoisuus noin 60 paino-%. Vesi johdetaan pois lignoselluloosan luontaisesta vesisisällöstä samoin kuin höyryn kondensaatiosta, jota höyryä käytetään käsittelyaineena kuiduttimessa. Kuivien lastujen tapauksessa jokin määrä vettä lisätään kuiduttimeen.

Toisessa vaiheessa, joka suoritetaan edullisesti ilmakehän paineessa ja lämpötilassa Asplundin raffinöörissä. Raffinööri toimii ilmakehän paineessa, mutta riittävä määrä vettä johdetaan sisään, mistä on tuloksena vesipitoisen massan muodostuminen, joka sisältää esimerkiksi 20 paino-% kiinteitä aineita laskettuna kuivista kuiduista ja 80 % vettä.

Edellä selitetyn menetelmän toisessa päävaiheessa raffinööreistä saadut lignoselluloosakuidut käsitellään kalkilla säädettävissä ja verraten lievissä keitto-olosuhteissa, jotka ennalta on määrätty muuttamaan kuidut massaksi, jolla on halutut geelin valmistusominaisuudet, lignoselluloosan ylimäärin liukenematta, mikä takaa massatuotteen valmistuksen korkeilla saannoilla.

Sitten kuidut siirretään paperin valmistuksessa käytettyyn sopivan tyyppiseen keittokattilaan. Pallotyyppinen keittokattila on edullisin, koska tällaisessa keittokattilassa voidaan estää kuidutuskemikaalien epätasainen jakautuminen.

Ennen keittokattilan kuiduilla täyttämistä tai sen jälkeen kuituihin lisätään vettä niiden sakeuden säätämiseksi tasolle 10-25%. Sopivin sakeus on noin 18%.

Vaikka kalkkia voidaan lisätä kuituihin keittokattilassa, niin tästä voi olla seurauksena kuitujen liittyminen yhteen palloiksi tai huovaksi. Tämä ei ole toivottavaa, koska se on haitallista keittomenetelmän kannalta ja tekee erityisesti vaikeaksi massan tasaisen keiton.

Niinpä pidetään parempana lisätä kalkki kuidutuslaitteeseen sen toiminnan loppuvaiheissa, ts. raffinööriin. Se lisätään kalkkimaitona, ts. sammuttamattoman kalkin vesiliuoksena tai -suspensionä. Sen jälkeen raffinööri hajottaa kalkin kauttaaltaan massaan ja sekoittaa sen siten, että se on tasaisesti jaettu massan muodostamien kuitujen huopautumatta.

Kalkkia käytetään määrässä, joka laajasti sanoen tulee aikaansaamaan massan lignoselluloosasisällön halutun kuidutusasteen. Tarkemmin määriteltynä kalkkia sekoitetaan massan kanssa määrässä 1-20 paino-%, sopivimmin 5-15 paino-% kuivasta kiinteästä aineesta.

Koska eukalyptuspuun luontainen pH on noin 4 ja koska muunlajiset puut ovat myöskin luonteeltaan happamia, kalkilla on neutraloiva vaikutus puun happoihin ja se aikaansaa halutun emäksisyyden keittokattilassa. Tätä tarkoitusta varten on tärkeää aikaansaada tällainen pH keittopanoksen halutun kuidutuksen saavuttamiseksi. Jos lopullinen pH keiton jälkeen on alempi kuin noin pH 6, keittopanoksen kohtuullisessa toimintaolosuhteissa tulee ainoastaan osittain keitetyksi. Niinpä lopullisen pH:n pitäisi olla 6-8.

Sopivin lopullinen pH-arvo on 7.5.

63447

Keittopanosta keitetään siksi, kunnes massa on kehittynyt sen halutut ominaisuudet. Tavallisesti massaa keitetään höyryn paineessa noin $5-9 \text{ kg/cm}^2$ ja kyllästetyn höyryn vastaavissa lämpötiloissa siksi, kunnes haluttu lopullinen pH on saavutettu, esimerkiksi pH ei alle 6, sopivimmin pH noin 7.5. Keittoajat ovat 30-90 minuuttia mainittuun lämpötilaan ja 5-60 minuuttia tässä lämpötilassa. Tyypillisessä tapauksessa, käyttäen eukalyptusmassalietettä sakeudessa 18%, panosta keitetään höyryn paineessa noin 7 kg/cm^2 ja lämpötilassa 164°C keittoajan ollessa yksi tunti tähän lämpötilaan ja 15-40 minuuttia tässä lämpötilassa.

Keiton päättyessä keittoastia puhalletaan ja panos siirretään tavalliseen kuiduttimeen. Sitä pidetään kuiduttimessa riittävän pitkä aika kuitupaakkujen hajottamiseksi ja yksityisten kuitujen avaamiseksi sekä erottamiseksi ja näin tasaisen massan aikaansaamiseksi.

Sen jälkeen tarvittaessa massa pestään ja ilmakuivataan haluttaessa varastoimista ja kuljetusta varten. Kuten edellä olevasta huomataan, tämän keksinnön peruspiirteenä on se, että massan ei tarvitse olla kuivattu, millä vältetään jäteaineen sijoitusongelma. Useimmissa tapauksissa myöskin pesuvaihe voidaan jättää pois.

Menetelmän mukaan valmistettu lopputuote on tasiasta selluloosamassaa, joka on valmistettu saannoilla suuruusluokkaa 85%. Sitä voidaan käyttää välittömästi erilaisiin lopputarkoituksiin, kuten esimerkiksi hydratoidun selluloosageelituotteen valmistukseen.

Esimerkit

Keksinnön mukaista menetelmää havainnollistavat seuraavat esimerkit:

Esimerkki 1

Tämä esimerkki havainnollistaa tyypillistä menetelmää keksinnön mukaisen prosessin toteuttamiseksi.

1000 kg eukalyptuspuun lastuja, joiden pH oli 4.2, syötettiin

Asplundin kuiduttimeen, joka toimi höyryn paineessa noin 11 kg/cm^2 ja lämpötilassa 183°C . Lastut kuidutettiin Clarkin luokituksen mukaan kuitukokoon alle 20% plus 12 meshiä, jolloin tulokseksi saatiin kuitumuodostuma, joka sisälsi 40% kiinteää ainetta ja 60% vettä.

Nämä kuidut syötettiin Asplundin raffinööriin, joka toimi ilmakehän paineessa ja lämpötilassa 60°C . Kalkkimaitosuspensio, joka sisälsi 10% kiinteää kalkkia lisätyn vesimäärän kanssa, johdettiin raffinööriin suhteessa 10% kalkkikiinteäainetta yksikköä kohti massan sisältämien puukuitujen kuivapainoa. Raffinööristä poistettujen kuitujen koko oli 10% plus 12 meshiä. Kuidut poistettiin raffinööristä massalietteenä, joka sisälsi 20% kuituja ja 80% vettä, jolloin ylimääräistä vettä oli johdettu kalkkimaidon mukana.

Raffinööristä poistetun massan ja kalkin saatu seos syötettiin sellaiseen pallotyyppiseen keittokattilaan, jota käytetään puun keittoon kemikaalien kanssa.

Keittokattilassa massan sakeus säädettiin arvoon 18%. Se saatettiin höyryn keittovaikutuksen alaiseksi paineessa noin 7 kg/cm^2 ja lämpötilassa 164°C käyttäen keittoaikaa yksi tunti mainittuun lämpötilaan ja 15 minuuttia tässä lämpötilassa, minä aikana pH aleni arvoon 7.5.

Keittojakson päättyessä keittokattilaa puhallettiin ja tuote hydra-kuidutettiin. Lopullisen tuotteen saanto oli 85% selluloosamassaa, joka oli käyttökelpoista ilman lisäkäsittelyä sen erilaisiin loppukäyttöihin, joihin kuuluu sen muuttaminen hydratoiduiksi selluloosageelituotteiksi jauhamalla vesipitoisessa väliaineessa.

1. Menetelmä korkeasaantoisen, kustannuksiltaan huokean selluloosamassan valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että
- a) lignoselluloosaa kuidutetaan mekaanisesti lignoselluloosakappaleita mekaanisesti hiomalla höyryatmosfäärissä paineissa noin 10 - 12 kg/cm² ja kyllästetyn höyryn vastaavissa lämpötiloissa ajan, joka on riittävä pienentämään lignoselluloosan kuitumaiseksi tuotteeksi, jolla on Clarkin luokituksen mukaan kuitukoko alle 10 % plus 12 meshiä,
 - b) sekoitetaan kuitumaisen tuotteen kanssa 1 - 20 paino-% kuivien kuitujen painosta laskettuna kalkkia,
 - c) vesipitoisen lignoselluloosamassan ja kalkin seoksen sakeus säädetään sakeuteen 10 - 25 % ja
 - d) kuituja keitetään kalkin läsnäollessa lopulliseen pH-arvoon 6 - 8 höyryn paineissa noin 5 - 9 kg/cm² ja kyllästetyn höyryn vastaavissa lämpötiloissa 30 - 90 minuuttia näihin lämpötiloihin ja 5 - 60 minuuttia näissä lämpötiloissa, ja
 - e) saadut keitetyt kuidut käsitellään mekaanisesti vesipitoisessa väliaineessa kunnes se on muuttunut hydratoiduksi selluloosageeliksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lignoselluloosa kuidutetaan ensimmäisessä vaiheessa Clarkin luokituksen mukaiseen kuitukokoon alle 20 % plus 12 meshiä ja toisessa vaiheessa Clarkin luokituksen mukaan kuitukokoon, joka on alle 10 % plus 12 meshiä.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kuidut sekoitetaan 5 - 15 paino-% kalkin kanssa laskettuna kuivista kuiduista.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että keitettyjä kuituja hydrakuidutetaan riittävän pitkän ajan kuitupaakkujen hajottamiseksi ja massan komponenttikuitujen avaamiseksi ja erottamiseksi.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lignoselluloosa on puuta.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalkkia lisätään kalkkimaidon muodossa.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä että kalkki sekoitetaan kuitutuotteen kanssa kuidutusvaiheen loppuvaiheessa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av cellulosamassa med högt utbyte och till låga kostnader, k ä n n e t e c k n a t därav, att

- a) lignocellulosa defibreras mekaniskt genom att mekaniskt slipa lignocellulosastycken i ångatmosfär vid ett tryck av ca 10 - 12 kg/cm² och vid temperaturer motsvarande den mättade ångan en tid, som är tillräcklig för att förminska lignocellulosan till en fiberaktig produkt med en fiberstorlek enligt Clarks klassificering på under 10 % plus 12 mesh,
- b) till den fiberaktiga produkten blandas 1 - 20 vikt-% kalk räknat på de torra fibernas vikt,
- c) blandningen av den vattenhaltiga lignocellulosamassan och kalk har en koncentration på 10 - 25 % och
- d) fibrerna kokas i närvaro av kalk till ett slutligt pH-värde av 6 - 8 vid ett ångtryck av ca 5 - 9 kg/cm² och vid temperaturer motsvarande den mättade ångan i 30 - 90 minuter till dessa temperaturer och i 5 - 60 minuter vid dessa temperaturer, och
- e) de erhållna kokade fibrerna behandlas mekaniskt i ett vattenhaltigt medium tills det omvandlats till en hydraterad cellulosagel.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att lignocellulosa defibreras i ett första steg till en fiberstorlek enligt Clarks klassificering på under 20 % plus 12 mesh och i ett andra steg till en fiberstorlek enligt Clarks klassificering på under 10 % plus 12 mesh.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att fibrerna blandas med 5 - 15 vikt-% kalk baserat på torra fibrer.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kokade fibrer hydrodefibreras under en tillräckligt lång tid för sönderdelning av fiberklumpar och för öppning

och separering av komponentfibrerna.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att lignocellulosan är trä.

6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kalk tillsätts i form av kalkmjölk.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att kalk blandas med fiberprodukten i slutskedet av defibreringssteget.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 2 454 532 (162-23).