



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 76384

C (45) *Patent No. 831449*
Patent No. 831449 10 10 88

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ D 21 C 3/02

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patenttihakemus – Patentansökning	831449
(22)	Hakemispäivä – Ansökningsdag	27.04.83
(23)	Alkupäivä – Giltighetsdag	27.04.83
(41)	Tullut julkiseksi – Blivit offentlig	29.10.83
(44)	Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.88
(86)	Kv. hakemus – Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet	28.04.82
Ruotsi-Sverige(SE)		8202665-9 Toteennäytetty-Styrkt

- (71) Sunds Defibrator Aktiebolag, Sundsvall, Ruotsi-Sverige(SE)
(72) Nils Josef Christoffer Hartler, Lidingö, Karl-Erik Lekander, Alingsås,
Lars Torsten Sjödin, Solna, Per Johan Mjöberg, Ekerö, Ruotsi-Sverige(SE)
(74) Berggren Oy Ab
(54) Sulfaattimassan valmistustapa - Sätt vid framställning av sulfatmassa

(57) Tiivistelmä

Keksinnön kohteena on muunneltu eräkeittotekniikka sellaisen sulfaattimassan valmistamiseksi, jolla on suuri ligniinipoistoaste tai normaali ligniinipoistoaste ja suurentunut massan viskositeetti. Keksinnön mukaisesti tämä tapahtuu nesteen yhden tai useampien syrjäytysten avulla keittimessä nesteellä, jolla on sama lämpötila kuin keittonesteellä mutta pienempi ligniinipitoisuus.

(57) Sammandrag

Uppfinningen avser en modifierad batchkokningsteknik för framställning av sulfatmassa med hög delignifieringsgrad eller med normal delignifieringsgrad med förhöjd massaviskositet. Enligt uppfinningen sker detta genom en eller flera förträngningar av vätskan i kokaren med vätska av samma temperatur som kokvätskan men med lägre ligninhalt.

Sulfaattimassan valmistustapa

Esillä olevan keksinnön kohteena on sulfaattimassan valmistustapa, tarkemmin sanottuna tapa saada aikaan massa, jolla on korkea ligniininpoistoaste, eräkeittimessä keittämällä.

Valmistettaessa sulfaattimassaa valkaisua varten keitto keskeytetään nykyään kappaluvun ollessa 30-35. Jatkuva ligniininpoisto keitossa kappalukualueelle 20-25 olisi mielenkiintoista esim. happikaasuvalkaisun vaihtoehtona poisteiden pienentämiseksi. Sulfaattikeiton pidennys aiheuttaa kuitenkin tiettyjä ongelmia ennen kaikkea massan saannon ja viskositeetin suhteen.

Suoritetut tutkimukset ovat osoittaneet, että kolme parametria ovat erityisen tärkeitä keiton aikana hyvien viskositeettiarvojen saamiseksi. Nämä parametrit ovat tehollisen alkalin, vetysulfidi-ionien ja liunneen ligniinin pitoisuusprofiilit. Suuren viskositeetin saavuttamiseksi on keiton aikana pyrittävä (1) pitämään tehollisen alkalin pitoisuus mahdollisimman pienenä ja tasaisena, (2) pitämään vetysulfidi-ionipitoisuus mahdollisimman suurena siirryttäessä alkufaasista bulkkifaasiin ja (3) pitämään liunneen ligniinin pitoisuus mahdollisimman pienenä keiton myöhempisiin osiin verrattuna.

Ensimmäinen kohta voidaan tietyssä määrin täyttää jaettujen valkolipeäpanostusten avulla keiton aikana. Toinen kohta on vaikeammin täytettävissä, koska valkolipeällä on tietty sulfiditeetti eikä sulfidipitoisuutta voida vaihdella riippumatta alkalipitoisuudesta. Kolmas kohta voidaan täyttää suorittamalla eräkeitossa keittonesteen vaihtoja ("keittonesteen palautuksia"), niin että liuennut ligniini tällä tavoin viedään keiton aiempiin vaiheisiin.

Seuraavassa selitetään eräkeittomenetelmien ehdotuksia, joissa käytetään yhtä ja kahta keittonesteen vaihtoa, jotta

voitaisiin keittää joko kappalukuun alueella 20-25 tai keittää kappalukuun alueella 30-35, jolloin viskositeettitaso on kohonnut.

Yksi nesteen vaihto

Kuviossa 1 esitetään yhtä nesteen vaihtoa käyttävän mallin periaatekaavio. Kuvio esittää eräkeiton vuokaaviota käyttäen keksinnön mukaista menetelmää. Kuvio esittää keittintä keittajakson eri momenteissa (1 - 5). Keiton alussa keittimeen panostetaan puuta ja valkolipeää sekä myös tietty määrä vahvaa lipeää (virtaus 1) vahvalipeäsäiliöstä. Kun keitto on suoritettu loppuun, tapahtuu puhallus puhallussäiliöön (momentti 5), josta massa pumpataan massan pesuun, jossa se pestään pesunesteellä (virtaus 7). Suodos kootaan suodossäiliöön, josta se pumpataan lämmönvaihtimen läpi ja lämpövaihdetaan vahvaa lipeää vastaan, joka viedään haihdutukseen. Näin lämmitetty suodos kootaan ns. laimealipeävaraajaan ja lämmitetään siellä vielä jokseenkin täyteen keittolämpötilaan. Tässä varaajassa tapahtuu lisäksi lipeän koostumuksen säätö lisäämällä keittovaiheeseen 2 tarkoitettua valkolipeää. Keksinnön mukaisesti keittovaiheen 1 läpi käyneen keittimen keittoneste syrjäytetään, momentissa 3 kuvion 1 mukaisesti, virtauksen 4 kautta syötettävällä laimealla lipeällä. Syrjäytetty mustalipeä poistetaan keittimestä johdon 3 kautta ja viedään vahvalipeävaraajaan. Syrjäytyksen jälkeen tapahtuu sitten keitto vaiheessa 2. Taulukossa 1 esitetään esimerkkeinä teoreettiset laskelmat neljää eri tapausta varten, joissa keittonesteen vaihdot tapahtuvat eri tilanteissa. Sekä vaiheen 1 että 2 aikana pidetään neste-puusuhte arvossa 4,0. Kaikissa laskelmaesimerkeissä on loppukappaluvun oletettu olevan 25.

Laskelmat perustuvat 1 tonniin puuta ja vaiheeseen 1 "panostetaan" tällöin n. 1 m³ puuvettä, 1,4 m³ valkolipeää (15 % teh. NaOH laskettuna puusta) ja 1,3 m³ vahvaa lipeää kierätetään uudelleen. Tietty valkolipeämäärä (n. 0,4 m³) panostetaan nesteen vaihdon yhteydessä alkalitarpeen kattamiseksi vaiheen 2 aikana.

Osan 1 aikana liukenee tietysti sitä suurempi määrä ligniiniä mitä pitemmän ajan keitto kestää (katso taulukkoa 1). Tämä vaikuttaa nesteen ligniinipitoisuuteen vaiheen 2 aikana, ja yllä esitetyn mukaisesti tämä on kriittinen parametri. Koska ligniinipitoisuus halutaan vaiheen 2 aikana pitää pienenä, täytyy vaihdon tapahtua keiton suhteellisen myöhäisessä vaiheessa. Samalla täytyy kuitenkin vaiheen 2 olla niin pitkä, että 3:n ajateltu syrjäytys 4:llä (katso kuviota 1) ehtii tapahtua kunnolla. Keittonesteen vaihdon lasketaan vaativan 30 minuutin ajan. Keittoaika vaiheen 2 aikana muodostuu suhteellisen lyhyeksi (n. 30 minuuttia). Tätä ajattelua perustana käyttäen lienee keittonesteen vaihto saannon ollessa n. 52 % sopiva (katso taulukkoa 1). Tällä saannolla on vaiheessa 2 suunnilleen 40 g ligniiniä/litra keittonestettä, eikä vaiheen 1 pidennys saantoon 50 % mainittavasti pienennä ligniinipitoisuutta vaiheen 2 aikana (taulukko 1). Lisäksi vaiheen 1 pidennys 50 %:n saantoon aiheuttaisi sen, että vaihe 2 muodostuisi liian lyhyeksi keittoajan kannalta.

Kun tarkastellaan ligniinipitoisuusprofiilia esimerkissä, jossa nesteen vaihto tapahtuu 52 %:n saannolla, on ligniinipitoisuus keiton alkaessa n. 20 g/l ja osan 1 aikana se kohoaa arvoon n. 80 g/l, kun syrjäytys (vaihto) alkaa. Vaiheen 2 aikana lopuksi on keskimääräinen pitoisuus sitten n. 45 g ligniiniä/litra keittonestettä.

Alkalipitoisuus ei keiton aikana vaihtelee yhtä suuren välin puitteissa kuin normaalissa eräkeitossa. Alkukeittolipeän alkalipitoisuus tulee olemaan n. 30 g/l (alkukulutuksen jälkeen). Vaiheen 1 pääosan aikana pitoisuus tulee olemaan välillä 10 ja 15 g/l, jäämääalkalin ollessa nesteen vaihdon aikana n. 6 g/l tehollista alkalia. Osan 2 aikana alkalipitoisuus tulee aluksi olemaan n. 15 g/l ja jäämääalkali lopussa on n. 6 g/l.

Kolmas parametri, joka on tärkeä pidennetyssä keitossa, on

sulfidi-ionipitoisuus ja sulfiditeetti. Periaatteessa tulee pyrkiä mahdollisimman suureen sulfiditeettiin. Tämä merkitsee tasoa mieluiten 40 %, mikä nykyään on realistinen sulfiditeetti nykyaikaisessa tehtaassa.

Kaksi nesteen vaihtoa

Vaihtoehtoisesti voidaan ajatella muunneltua eräkeittoa, jossa on kaksi nesteen vaihtoa. Tällöin saadaan prosessiteknisesti mutkikkaampi järjestelmä, mutta samalla voidaan nesteessä pitää vielä pienempiä ligniinipitoisuuksia keiton myöhemmän osan aikana kuin vain yhtä vaihtoa käytettäessä. Ennen kaikkea saadaan vaiheessa 3 huomattavasti pienempi ligniinipitoisuus. Kuvio 2 havainnollistaa tätä prosessia toisen periaatteen mukaisesti kuin kuvio 1. Keittoprosessia kuvaa suorakulmainen prosessilohko ja ligniinin poisto tapahtuu ylhäältä alaspäin lohkoissa keittovaiheen 1 mukana, syrjäytys 1, keittovaihe 2, syrjäytys 2 ja lopuksi keittovaihe 2. Sen jälkeen massa puhalletaan puhallussäiliöön, josta se otetaan pesuun. Nesteen viennit eri säiliöiden välillä ja syrjäytyksissä käyvät myös selville kuviosta.

Sulfiditeetin tulee aivan kuten yhden nesteen vaihdon kohdalla olla mahdollisimman suuri, esim. 40 %.

Ligniinpitoisuuksien laskelmat tätä tapausta varten on esitetty taulukossa 2.

Keksintö ei tietysti rajoitu esitettyihin suoritusmuotoihin, vaan sitä voidaan muunnella keksinnön ajatuksen puitteissa.

76384

Taulukko 1. Lasketut ligniinipitoisuudet keiton eri vaiheissa muunnellussa, yhtä keittonesteen vaihtoa käyttävässä eräkeitossa. Laskelmat perustuvat pesunesteen syöttöön $4,75 \text{ m}^3$ massatonna kohti ja massan kuivapitoisuuteen pesun jälkeen 33 %. Neste-puusuhte pidetään laskelmissa arvossa $4,0 \text{ m}^3/\text{t}$.

Saanto (% puusta)		Ligniinipitoisuudet (g/l)					
Vaiheen 1 loppu	Vaiheen 2 loppu	Vahvalipeä	Laimea lipeä	Vaiheen 1 alku	Vaiheen 1 loppu	Vaiheen 2 alku	Vaiheen 2 loppu
55	47	59,0	43,0	19,2	68,7	48,2	63,5
54	47	59,1	39,9	19,2	70,7	46,0	59,0
53	47	59,2	37,1	19,2	72,6	43,9	54,8
52	47	59,3	34,1	19,3	74,6	41,7	50,4
51	47	59,4	31,3	19,3	76,4	39,6	46,3
50	47	59,5	30,0	19,3	77,3	38,6	44,3

Taulukko 2. Lasketut ligniinipitoisuudet keiton eri vaiheissa muunnellussa, kahta keittonesteen vaihtoa käyttävässä eräkeitossa. Laskelmat perustuvat samoihin tietoihin kuin taulukossa 1.

Saanto (%)			Ligniinipitoisuudet (g/l)					
Vaiheen 1 lopussa	Vaiheen 2 lopussa	Vaiheen 3 lopussa	Vahvalipeä	Keski- lipeä	Laimea- lipeä	Vaiheen 1 aikana	Vaiheen 2 aikana	Vaiheen 3 aikana
58	52	47	59,3	52,0	32,9	21-64	50-62	36-43

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä suuren ligniininpoistoasteen omaavan sulfaattimassan valmistamiseksi lignoselluloosa-aineesta eräkeittimessä, **tunnettu** siitä, että ainetta keitetään ensimmäisessä keittovaiheessa keittonesteellä, joka sisältää valkolipeää ja vahvalipeää, jolloin muodostuu nestettä, jolla on korkeampi ligniinipitoisuus, että tätä nestettä ensimmäisen keittovaiheen jälkeen syrjäytetään syrjäytysnesteellä, jolla on alempi ligniinipitoisuus ja pääasiallisesti sama lämpötila kuin keittolämpötila, että ainetta tämän jälkeen keitetään toisessa keittovaiheessa, jolloin muodostuu nestettä, jolla on toinen ligniinipitoisuus, että keitolla valmistettua massaa pestään, jolloin pesusta saatua suodosta sekoitetaan valkolipeän kanssa ja käytetään syrjäytysnesteenä keittovaiheiden välillä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** ainoastaan kahdesta keittovaiheesta yhdellä nesteen vaihdolla niiden välillä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** vähintään kahdesta nesteenvaihdosta, jolloin viimeisessä nesteenvaihdossa käytetään pesemölipeää, joka lämmönvaihdolla on nostettu keittimen lämpötilaan, viimeistä edellisessä nesteenvaihdossa käytetään viimeisestä nesteenvaihdosta peräisin olevaa syrjäytettyä nestettä jne. jatkuvalle nestevirtaukselle ja jaksottaisella vuorottelulla eri keittimien välillä riippuen niiden sijainnista keittosyklissä.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av sulfatmassa med hög delignifieringsgrad från lignocellulosamaterial i batchkokare, **kännetecknat** av att materialet kokas i en första kokfas med en kokvätska innehållande vitlut och starklut, varvid en vätska med ett högre lignininnehåll bildas, att denna vätska efter den första kokfasen förträngs med en förträngningsväts-

ka med lägre lignininnehåll och med i huvudsak samma temperatur som koktemperaturen, att materialet därefter kokas i en andra kokfas, varvid en vätska med ett andra lignininnehåll bildas, att den genom kokningen framställda massan tvättas varvid filtratet från tvättningen blandas med vitlut och används som förträngningsvätska mellan kokfaserna.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av enbart två kokfaser med ett vätskebyte däremellan.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av åtminstone två vätskebyten, varvid vid sista vätskebytet används tvätterilut som värmeväxlats till kokartemperatur, vid näst sista vätskebytet används förträngd vätska från sista vätskebytet etc. med kontinuerligt vätskeflöde och periodisk växling mellan de olika kokarna beroende på deras position i kokcykeln.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 29 715 (D 21 C 3/02), 19 160 (D 21 C 3/26). Ruotsi-Sverige(SE) 343 619 (D 21 C 3/24).

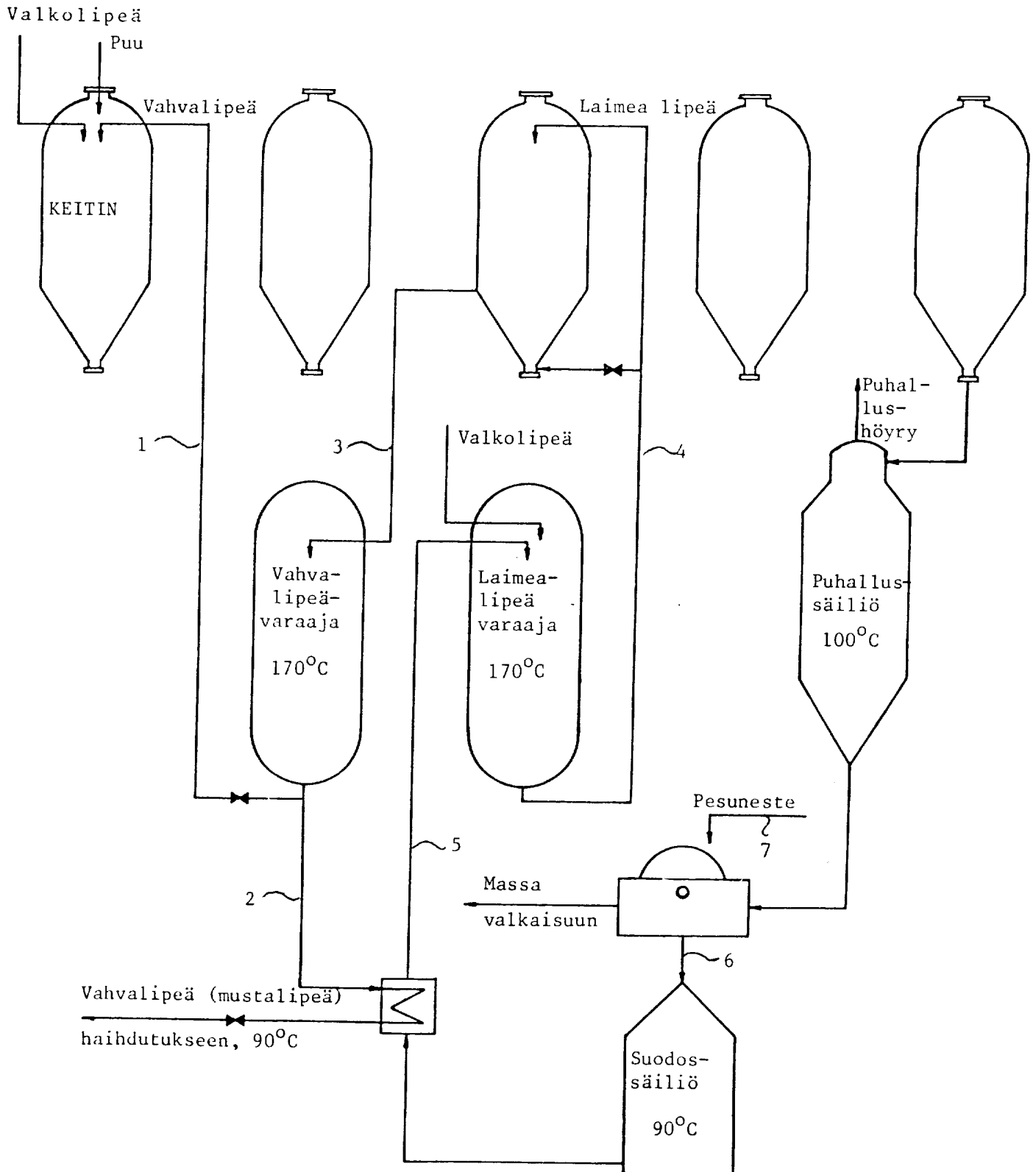
Momentti 1:
Hakkeen täyttö
ja
lipeän panostus

Momentti 2:
Keittovaihe 1

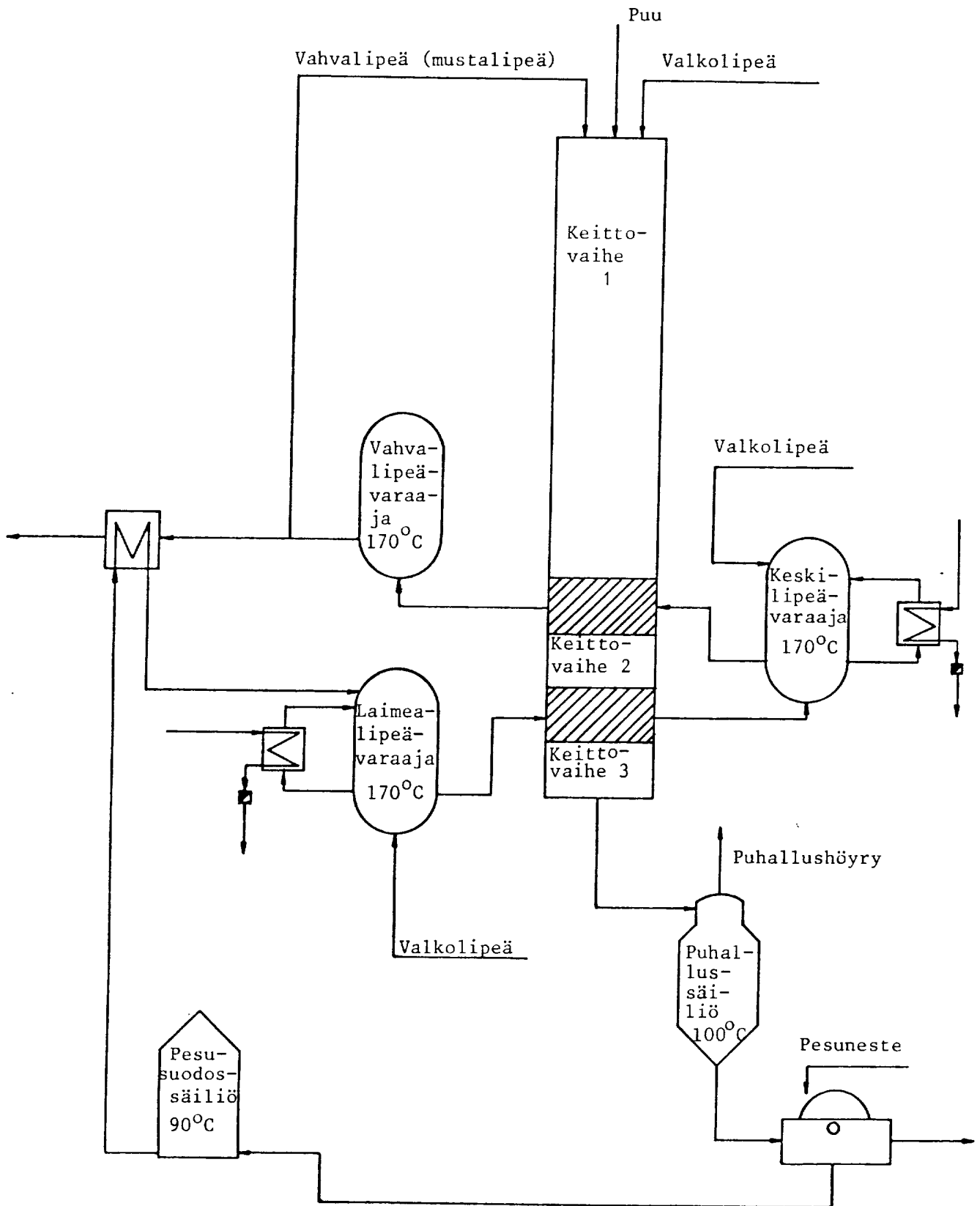
Momentti 3:
(Vahvalipeän)
syrjäytys

Momentti 4:
Keittovaihe 2

Momentti 5:
Puhallus



Kuvio 1. Yhtä nesteen vaihtoa (yhtä keittoliipeän syrjäytystä) käyttävän eräkeiton periaatekaavio ligniinin poiston korotettua selektiivisyyttä varten. Kaavio esittää keitintä, jossa on keittojakson viisi eri momenttia.



Kuvio 2. Kahta nesteen vaihtoa (keittolipeän syrjäytystä) käyttävän erä-keiton periaatekaavio ligniinin poiston suurempaa selektiivisyyttä varten. Kaavio havainnollistaa suorakulmaisen lohkon läpi keittojakson eri momentteja. Lisäksi siitä käyvät selville prosessin nestevirtaukset samoin kuin sopivat säiliöt (varaajat).