



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 62357
UTLÄGGNINGSSKRIFT

(45) Patentti myönnetty 10.12.1982

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ D 21 C 3/02

SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	845/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	19.03.73
(23) Alkuperä — Giltighetsdag	19.03.73
(41) Tullet julkiseksi — Blivit offentlig	26.09.73
(44) Nähtävöksiänon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.08.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	25.03.72
25.03.72 Japani-Japan(JP) 30184/72, 30185/72	

(71) Japan Pulp & Paper Research Institute, Inc., No. 7-5, Ginza 4-chome,
Chuo-ku, Tokyo, Japani-Japan(JP)

(72) Hiroshi Matsuura, Tokyo, Kyoichi Oku, Tokyo, Japani-Japan(JP)

(74) Ruska & Co

(54) Menetelmä kuitumassan valmistamiseksi - Förfarande för framställning av
fibermassa

Tämä keksintö koskee menetelmää kuitumassan valmistamiseksi siten, että kasvikuittuainetta käsitellään ammoniakilla tai ammoniumhydroksidilla sen rakenteen pehmittämiseksi ja sen jälkeen se jauhetaan mekaanisesti korotetussa lämpötilassa 50 - 200°C, jauhetusta aineesta poistetaan ligniini käsittelemällä sitä yhdellä tai useammalla seuraavista klooripohjaisista kemikaaleista: kloori, kloorimonoksidi, klooridioksidi, hypokloriitti, kloriitti tai kloraatti sekä alkalilla, joka on jokin seuraavista: ammoniakki, ammoniumhydroksidi, ammoniakin ja magnesiumhydroksidin seos tai ammoniumhydroksidin ja magnesiumhydroksidin seos, minkä jälkeen ligniinipoistovaiheen jäteliemestä otetaan talteen klooripohjaiset kemikaalit.

Paperimassan valmistusmenetelmät voidaan luokitella karkeasti kolmeen luokkaan: 1) mekaaninen menetelmä, missä kuitumassaa valmistetaan jauhamalla puuta mekaanisesti, 2) kemiallinen menetelmä, missä kuituinen massa otetaan talteen sen jälkeen, kun puuainetta on käsitelty sopivien kemikalien avulla puukuittuja yhteen sitovan ligniinin poistamiseksi, ja 3) puolikemiallinen menetelmä, missä käytetään lievää kemiallista käsittelyä yhdessä mekaanisen käsittelyn kanssa. Näistä sekä kemialliseen että puolikemialliseen menetelmään kuuluu vaihe, jossa puulastuista poistetaan ligniini käyttäen erilaisia keittoliemiä. Tämän vaiheen

tarkoituksena on saada puulastuissa kiinteässä faasissa oleva ligniini liukenevaksi keittoliemissä nestefaasissa olevien kemikalien vaikutuksesta. Toisin sanoen puusta poistetaan ligniini kiinteä-neste-reaktiolla. Tässä yhteydessä on tarpeen saada keittoliemi tunkeutumaan tasaisesti lastuihin, jotta saataisiin tasaista ja korkealuokkaista kuitumassaa yhdenmukaisella ligniinipoistoreaktiolla. Sen lisäksi, jotta taattaisiin keittoliemen tasainen tunkeutuminen lastuihin, tarvitaan määrätty tunkeutumisaika, jonka aikana liemi tunkeutuu riittävästi lastuihin, ennen kuin keittoliemi kuumennetaan keittolämpötilaan, jossa ligniininpoistoreaktio tapahtuu nopeasti. Itse asiassa on tavallista käyttää sulfaatti-, sulfiitti- ja puolikemiallisen menetelmän teollisissa sovellutuksissa pitkää tunkeutumisaikaa, joka kestää useista kymmenistä minuuteista useisiin tunteihin. Kuten tunnettua, tämä alentaa huomattavasti kuitumassan valmistuksen tuottavuutta. Mieleen tulee helposti, että käyttämällä pienikokoisia lastuja voidaan tällaisen pitkän tunkeutumisaajan haitat hyvin välttää. Nolan (TAPPI, Vol. 40, sivu 170 (1957), ja TAPPI, Vol. 51, sivu 78 (1968)) ja Kleinert (TAPPI, Vol. 49, sivu 53 (1963)) ovat kokeellisesti vahvistaneet pienikokoisten lastujen edut ja ehdottaneet nopeaa keittovaihetta käyttäen hienoja lastuja. Hienoista lastuista saaduissa kuiduissa esiintyy kuitenkin suuremmissa määrässä mekaanista vahingoittumista, mistä seuraa kuitumassan lujuuden aleneminen. Tämän ovat vahvistaneet Hartler et al (Svensk Papperstidn 63 : 279 (1960)) useilla tutkimuksilla. Täten ei aina ole edullista käyttää liian pientä lastukokoa ainoastaan tunkeutumisaajan lyhentämiseksi.

Useita tutkimuksia on suoritettu puun jauhamisesta kuumennetuissa olosuhteissa, mukaanluettuna perusteelliset tutkimukset, joita ovat suorittaneet Stone (TAPPI 38 : 449 ja 452 (1955)), Lagergren (Svensk Papperstidn 60 : 632 ja 664 (1957) ja Pulp and Paper Mag. Can. October 1958, sivu 217) jne. Näiden tutkimuksien mukaan on todettu, että 1) puun jauhamiseen vaadittu energia pienenee, kun puu jauhetaan korkeammissa lämpötiloissa, 2) jauhettaessa puuta korkeammissa lämpötiloissa puun murtuminen tapahtuu pääasiassa kuitujen välisissä kerroksissa, jotka pitävät kuituja yhdessä, ja siten itse kuitujen murtuminen vähenee. Tämä seuraa siitä, että välikerrokset muodostuvat pääasiassa ligniinistä ja tulevat pehmeämmiksi ja helpommin irtoaviksi korkeammissa lämpötiloissa. Tätä käytetään teollisesti hyväksi esim. 1) puun termisessä murskauskäsittelyssä valmistettaessa puukuitulevyä, ja 2) termisessä kuidutuskäsittelyssä valmistettaessa korkeasaantoista kuitumassaa, joka sisältää suuren määrän ligniiniä, esim. puuhioketta, kemiallis-

mekaanista kuitumassaa, puolikemiallista kuitumassaa jne. Käytössä on usean tyyppisiä teollisessa mittakaavassa toimivia laitteistoja kuituisten kasvien termiseksi kuiduttamiseksi. Esimerkiksi Asplundin defibrööri on hyvin tunnettu. Asplundin defibröörin periaate ja sen kehittämisen yksityiskohdat selviävät Asplundin kirjoittamasta artikkelista (Svensk Papperstidn 56 : 550 (1953)). Siten on siis tunnettua, että kasvikuituaineen termistä jauhamiskäsittelyä voidaan soveltaa puukuitulevyjen lähtöaineen valmistuksessa ja kuitumassan valmistuksessa puuhiokkeen, kemiallis-mekaanisen kuitumassan, puolikemiallisen kuitumassan jne. saamiseksi. Toistaiseksi ei kuitenkaan ole tiedetty, voidaanko edellä kuvattua käsittelyä käyttää esikäsittelyssä, esim. kasvikuituaineen jauhatuksessa selluloosan raaka-ainetta valmistettaessa. On pikemminkin uskottu yleisesti, että tällaisen käsittelyn soveltaminen alentaisi suuresti saadun kuitumassan lujuutta.

Edelleen, selluloosan valmistuksessa syntynyt jäteliemi on tähän asti laskettu sellaisenaan vesistöön. Tämä aiheuttaa vakavan ympäristönsaastumisongelman jäteliemen sisältämien klooriyhdisteiden, alkalisten yhdisteiden, jne. vuoksi, joten on erittäin toivottavaa, että jäteliemi käsitellään sopivasti, jotta se saataisiin vaarattomaksi.

Tämän keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiassa tunnusomaista se, että ammoniakki otetaan talteen lisäämällä magnesiumhydroksidia jäteliemeen ennen sen polttoa.

Keksinnön tarkoituksena on saada aikaan kuitumassan valmistusmenetelmä, missä lähtöainetta esim. puuta tai muita kuituisia kasveja jauhetaan, sopivimmin kuumennetuissa olosuhteissa, ja sen jälkeen suoritetaan ligniinin poisto edullisesti klooriyhdisteiden ja ammoniakin avulla ja käyttökelpoiset kemialliset yhdisteet regeneroidaan kuitumassan valmistuksessa syntyneestä jäteliemestä, jolloin jäteliemi tehdään vaarattomaksi.

Keksinnön tarkoituksena on edelleen saada aikaan menetelmä klooriyhdisteiden ja ammoniakin regeneroimiseksi kuitumassan valmistuksessa poistuneesta jäteliemestä.

Tuloksena tutkimuksista koskien ligniinin poistoa puusta tai muista kasvikuituaineista käyttäen klooriyhdisteitä ja ammoniakkia keksijät havaitsivat, että kun puuta tai kasvikuituaineita on jauhettu, sopivimmin kuumennetuissa olosuhteissa, puussa tai kasvikuituaineissa oleva ligniini pehmenee ja kuidut irtoavat helposti välikerroksista, jolloin kuidut saadaan lähes vapaassa ja lujassa tilassa ja ligniinin poisto on helppoa ja tehokasta. Keksijät havaitsivat myös, että kun kuitumassan ainetta, esim. puuta tai kasvikuituaineita, käsitellään alkalisella yhdisteellä ennen jauhatusvaihetta kuumennetuissa olosuh-

teissa sen verran, että kuitumainen rakenne pehmenee, ligniinin poisto paranee edelleen tehokkaalla tavalla. Edelleen havaittiin, että kun ligniinin poistossa syntynyt jäteliemi väkevöidään ja poltetaan, jäteliemen sisältämä ammoniakki hajoaa, jolloin on mahdollista regeneroida klooriyhdiste tai -yhdisteet jäteliemestä. Toisaalta taas ammoniakki voidaan regeneroida jäteliemestä lisäämällä magnesiumoksidia tai magnesiumhydroksidia jäteliemeen ja käsittelemällä näin saatu liemi sopivalla tavalla.

Tämä keksintö perustuu edellä selostettuun havaintoon. Keksinnön mukaan saadaan aikaan menetelmä, jossa 1) kasvikuittuainetta jauhetaan mekaanisesti lämpötilassa, joka on sopivimmin välillä $50-250^{\circ}\text{C}$, ja jauhetusta aineesta poistetaan ligniini kuitumassan valmistusta varten käyttäen klooriyhdistettä ja ammoniakkia, tai 2) kasvikuittuainetta käsitellään alkalisella aineella sen kuituisen rakenteen turvottamiseksi ja pehmentämiseksi, kuituainetta jauhetaan mekaanisesti lämpötilassa, joka on sopivimmin välillä $50-250^{\circ}\text{C}$, ja näin jauhetusta aineesta poistetaan ligniini kuitumassan valmistusta varten klooriyhdisteen ja ammoniakin avulla; 3) ligniininpoistovaiheessa 1) tai 2) sekundäärisesti syntynyt jäteliemi väkevöidään ja poltetaan jäteliemen sisältämän ammoniakin hajoittamiseksi, ja jäteliemestä regeneroidaan klooriyhdiste, tai 4) jäteliemeen, joka on sekundäärisesti syntynyt ligniininpoistovaiheessa, lisätään magnesiumhydroksidia ja ammoniaki regeneroidaan jäteliemestä, ja sen jälkeen siitä regeneroidaan klooriyhdiste.

Keksinnön edut ja yksityiskohdat selviävät seuraavasta selityksestä ja oheisista piirustuksista, joissa

kuva 1 on kaaviollinen esitys jäteliemen käsittelyvaiheista klooriyhdisteen regeneroimiseksi jäteliemestä, ja

kuvat 2 ja 3 ovat kaaviollisia esityksiä jäteliemen käsittelyvaiheista sekä ammoniakin että klooriyhdisteen regeneroimiseksi.

Tämän keksinnön mukaisessa kuitumassan valmistuksessa käytetyt lähtöaineet voivat olla esimerkiksi erilaisia puu-, bambu- tai muita kasvikuittuaineita. Lähtöaine on lastujen muodossa, kun käytetään puuta, tai palasten muodossa, kun käytetään muita kasvikuittuaineita. Lastut tai palaset kuumentetaan, sopivimmin $50-250^{\circ}\text{C}$:een, vesihöyryn avulla, ja sen jälkeen ne jauhetaan mekaanisesti esim. painetyyppisellä raffinöörillä pitäen yllä lämpötilaa. Tässä yhteydessä lämpötila, jossa lastut tai palaset jauhetaan, on mielummin yli 50°C . Jos lämpötila on alle 50°C , jauhamiseen tarvitaan enemmän mekaanista energiaa, ja siten syntyy suuri määrä hienoja tai lyhyitä kuituja. Jos taas lämpötila on

yli 250°C, tulokseksi saadun kuitumassan saanto alenee. Keksijöiden suorittaman kokeilun mukaan saadaan erittäin hyviä tuloksia, kun jauhaminen suoritetaan lämpötilassa 100-200°C. Tätä selostetaan tarkemmin myöhemmin seuraavissa esimerkeissä. Jauhaminen suoritetaan yleensä käyttäen painetyypistä raffinööriä. Koska lähtöaineen sisältämä ligniini pehmenee kuumennetuissa olosuhteissa suoritettussa jauhatuskäsittelyssä, yksityisten kuitujen välissä oleva ligniini irtaantuu niistä helposti raffinöörin vaikutuksesta.

Tällöin lähtöaine voidaan muuttaa kuitumassaksi vahingoittamatta kuituja seuraavassa ligniininpoistovaiheessa, jossa käytetään klooriyhdistettä ja ammoniakkia.

Näin jauhetuille puulle tai muille kasvikuituaineille suoritetaan ligniinin poisto käyttäen klooriyhdistettä ja ammoniakkia, kuten edellä on selostettu, sekä valkaisu kuitumassan valmistusta varten.

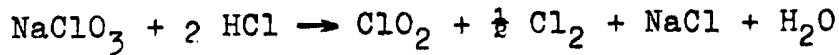
Tässä keksinnössä käytetty klooripohjainen aine voi olla esim. kloori, kloorimonoksidi, klooridioksidi, hypokloriitti, kloriitti, kloraatti, jne. ts. voidaan käyttää mitä tahansa tunnettua klooripohjaista ainetta, jota käytetään kuitumassan valmistuksessa ja valkaisussa. Sitä paitsi voidaan käyttää magnesiumhydroksidia yhdessä ammoniakin kanssa. Magnesiumhydroksidilla on se etu, että sitä voidaan myöhemmin käyttää tehokkaasti ammoniakin regeneroimiseen kuitumassan jäteliemestä.

Jotta ligniinin poisto ennen jauhamista suoritetaan tehokkaammin, lähtöaine käsitellään alkalisisissä olosuhteissa sen verran, että lähtöaineen sisäinen rakenne turpoaa ja pehmenee. Toisin sanoen, puulastut tai palaset muuta kasvikuituainetta saatetaan yhteyteen alkalisen faasin kanssa, jotta lastujen tai palasten sisäinen rakenne pehmenee. Sen jälkeen saadut lastut tai palaset jauhetaan kuumennetuissa olosuhteissa ja ligniini poistetaan klooriyhdisteen ja ammoniakin avulla, kuten edellä on selostettu. Alkalikäsittelyn etuna on se, että koska lastujen tai palasten sisäinen rakenne pehmenee alkalikäsittelyn vaikutuksesta ennen jauhamista kuumennetuissa olosuhteissa, jauhaminen voidaan suorittaa tehokkaammin, ja lähtöaineen sisältämien hiilihydraattien hydrolyysi estetään hyvin neutraloimalla alkalisella aineella orgaaniset hapot, joita syntyy lähtöaineesta jauhatuskäsittelyn korkeassa lämpötilassa. Toisin sanoen, kun lähtöaine esikäsitellään alkalisisissä olosuhteissa lähtöaineen sisäisen rakenteen turvottamiseksi ja pehmentämiseksi, vahingot, joita voi sattua jauhatusvaiheen aikana, vähenevät, joten kuitumassan laatu paranee. Sitä paitsi, orgaaniset hapot,

joita syntyy lähtöaineesta jauhatuksen aikana kuumennetuissa olosuhteissa, neutraloidaan alkalisella aineella, jolloin lähtöaineen sisältämien hiilihydraattien hydrolyysi estetään. Käytettyjä alkalisia aineita ovat esim. natriumhydroksidi (NaOH), natriumkarbonaatti (Na_2CO_3), natriumbikarbonaatti (NaHCO_3), ammoniakki (NH_3), ammoniumhydroksidi (NH_4OH), magnesiumoksidi (MgO), magnesiumhydroksidi ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) ja magnesiumkarbonaatti (MgCO_3). Näitä aineita voidaan käyttää yksin tai yhdistelmänä. Ammoniakki on näistä sopivin, koska se voidaan regeneroida myöhemmässä jäteliemen käsittelyssä, kuten myöhemmin selostetaan. Alkalisen yhdisteen määrä alkalikäsittelyssä ennen jauhamisvaihetta ei ole kriittillinen. Huomattakoon, että alkalikäsittelyn tulisi olla niin nopea ja lievä kuin mahdollista, koska lähtöaineen sisältämien kuitujen vahingoittumisaste pyrkii kasvamaan jauhamisvaiheen aikana liiallisen alkalikäsittelyn takia. Sitä paitsi, jotta estettäisiin lähtöaineen sisältämien hiilihydraattien hydrolyysi, on toivottavaa säätää alkalisen yhdisteen määrä siten, että käsittelyliuoksen pH-arvo jauhamisen jälkeen on neutraali tai lievästi alkalinen.

Seuraavassa selostetaan klooriyhdisteen ja/tai ammoniakin regenerointivaihetta kuitumassan valmistuksessa syntyneestä jäteliemestä. Tämän keksinnön mukaan klooriyhdiste voidaan regeneroida edullisesti jäteliemestä väkevöimällä ja polttamalla jäteliemi sen sisältämän ammoniakin hajoittamiseksi. Regenerointimenetelmää selostetaan viitaten kuvaan 1. Kuva 1 esittää klooriyhdisteen regenerointimenetelmää jäteliemestä tämän keksinnön mukaisesti, jolloin kaikki ligniininpoistovaiheesta ja/tai valkaisuvaiheesta 1 poistettu jäteliemi siirretään jäteliemen väkevöintilaitteeseen 2 liemen väkevöimiseksi polttoon sopivaksi. Väkevöintilaitte 2 voi olla mikä tahansa tunnettu laitteisto, jossa käytetään esim. vastakkaisen osmoottisen paineen menetelmää, ioninvaihtohartsia, jne. tai tavallinen haihdutin. Sen jälkeen väkevöity liemi syötetään polttolaitteeseen 3, jossa se poltetaan. Polttolaitte on esim. tavallista regeneraattorikattilatyyppejä ja voi olla fluidoidulla alustalla varustettu reaktori, lämpökrakkausuuni, märkätyypinen polttouuni tai mikä tahansa muunlainen polttouuni. Kun käytetään märkätyypistä polttouunia polttolaitteena 3, väkevöintilaitte 2 voidaan jättää pois. Polttolaitteessa 3 jäteliemen sisältämät orgaaniset aineet poltetaan hiilihydroksidiksi ja vesihöyryksi, ja ammoniakki hajoaa typpikaasuksi ja vesihöyryksi. Klooriyhdiste muuttuu kloorivetyhapoksi. Saatu kaasuseos syötetään sen jälkeen kloorivetyhapon puhdistuslaitteeseen, missä kloorivetyhappokaasu tai kloorivetyhappoliuos otetaan talteen. Muut vaarattomat kaasut päästetään ilmaan. Näin talteenotettu kloorivetyhappo tai kloorivetyhappoliuos syötetään sen

jälkeen klooridioksidin valmistuslaitteeseen 5 klooridioksidin saamiseksi. Laite 5 on yhteydessä kloraatin elektrolysointilaitteeseen 6. Elektrolysointilaitteessa 6 syntynyt natriumkloraatti saatetaan reagoimaan kloorivetyhapon kanssa, jolloin saadaan ClO_2 ja Cl_2 sisältävä kaasuseos seuraavasti:



Saatu kaasuseos voidaan syöttää ligniininpoistovaiheeseen tai valkaisuvaiheeseen 1 uudelleenkäytettäväksi tai se voidaan syöttää klooridioksidin absorbointilaitteeseen (ei esitetty kuvassa) klooridioksidin ja kloorin ottamiseksi talteen erottamalla. Toisaalta osa tai kaikki kloorivetyhappokaasusta tai kloorivetyhappoliuoksesta, joka on regeneroitu kloorivetyhapon puhdistuslaitteessa 4, voidaan syöttää konversiolaitteeseen 7 sen muuttamiseksi klooriksi esim. Deacon-menetelmällä, Shell-menetelmällä tai Hoechst-Uhde-menetelmällä. Saatu kloori voidaan käyttää uudelleen kuitumassan valmistuksessa tai se voidaan ottaa talteen tarvittaessa.

Edelleen tämän keksinnön mukaan voidaan regeneroida ammoniakki lisäämällä magnesiumhydroksidia jäteliemeen, kuten on esitetty kuvassa 2. Kaikki ligniininpoistovaiheesta ja/tai valkaisuvaiheesta 8 saatu jäte-
liemi johdetaan höyrypuhdistuslaitteeseen 9, missä lisätään magnesiumhydroksidia sekoittaen samalla kun seokseen johdetaan höyryä. Tästä seuraa, että jäteliemen ammoniumsuola muuttuu ammoniakkikaasuksi. Ammoniakkikaasu otetaan talteen ja käytetään uudelleen syöttämällä kaasu ligniininpoistovaiheeseen ja/tai valkaisuvaiheeseen 8. Höyrypuhdistettu jäte-
liemi syötetään väkevöintilaitteeseen 10 samalla tavoin kuin selostettiin kuvan 1 yhteydessä, ja väkevöity liemi poltetaan polttolaitteessa 11. Tässä yhteydessä magnesium, joka on jäteliemessä höyrypuhdistuksen jälkeen, saatetaan reagoimaan jäteliemessä olevan kloorin kanssa, jolloin muodostuu magnesiumkloridia. Magnesiumkloridi poltetaan ja se hajoaa magnesiumoksidiksi ja kloorivetyhappokaasuksi. Kloorivetyhappokaasu regeneroidaan polttolaitteessa 11 kuten esitettiin kuvassa 1. Regeneroitu kloorivetyhappokaasu puhdistetaan ja muutetaan ClO_2 :ksi ja Cl_2 :ksi tai vain Cl_2 :ksi. Poltossa syntynyt magnesiumoksidi sammutetaan sumutinlaitteen 12 avulla, jolloin se muuttuu magnesiumhydroksidiksi. Magnesiumhydroksidi johdetaan höyrypuhdistuslaitteeseen 9 ammoniakin regeneroimiseksi. Toisin sanoen, ammoniakki kiertää uudelleen ligniininpoistovaiheen ja/tai valkaisuvaiheen 8, höyrypuhdistuslaitteen 9 ja ligniininpoistolaitteen 8 kautta, magnesiumoksidi kiertää uudelleen sammutuslaitteen 12, höyrypuhdistuslaitteen 9, väkevöintilaitteen 10 ja polttolaitteen 11 kautta sammutuslaitteeseen 12

edellä mainitussa järjestyksessä. Magnesiumoksidia ammoniakkin regeneroimiseksi voidaan käyttää toistamiseen lisäämättä uutta magnesiumoksidia samalla kun ammoniakkin talteenottoaste on mahdollisimman suuri.

Kuva 3 esittää kaaviollisesti keksinnön toista sovellutusmuotoa, menetelmää kemikalien regeneroimiseksi jäteliemestä, kun kuitumassaa valmistetaan käsittelemällä lastuja tai kasvikuittuaineen palasia klooripohjaisella aineella sekä ammoniakilla ja magnesiumhydroksidilla ligniininpoistovaiheessa ja/tai valkaisuvaiheessa. Ligniininpoistovaiheesta ja/tai valkaisuvaiheesta 13 poistettu jäteliemi johdetaan höyrypuhdistuslaitteeseen 14. Liemeen sekoitetaan magnesiumhydroksidia samalla kun siihen johdetaan höyryä. Puhdistuslaitteessa 14 syntynyt ammoniakkikaasu johdetaan uudelleen ligniininpoistovaiheeseen ja/tai valkaisuvaiheeseen. Höyrypuhdistuksen jälkeen jäteliemi väkevöidään väkevöintilaitteessa 15 samoin kun selostettiin kuvan 2 yhteydessä. Väkevöity liemi poltetaan sen jälkeen polttolaitteessa 16, jolloin saadaan magnesiumoksidia. Saatu magnesiumoksidi sammutetaan sammutuslaitteessa 17, jolloin saadaan magnesiumhydroksidia. Näin saatu magnesiumhydroksidi käytetään uudelleen palauttamalla se sekä ligniininpoistovaiheeseen ja/tai valkaisuvaiheeseen 13 että höyrypuhdistuslaitteeseen 14. Polttolaitteessa 16 regeneroitu kloorivetyhappokaasu käsitellään samoin kuin on selostettu kuvan 1 yhteydessä.

Kuten edellä olevasta ilmenee, tämän keksinnön mukaisella menetelmällä on useita etuja, koska kuitumassaa voidaan valmistaa edullisesti käyttäen verrattain lieviä kemikaleja, esim. klooriyhdistettä ja ammoniakkia, ja koska kuitumassan valmistuksessa syntyneen jäteliemen kemialliset yhdisteet ovat helposti regeneroitavissa, jolloin jäteliemi ei sisällä mitään haitallisia kemikaleja, jotka aiheuttaisivat ympäristön saastumista.

Keksintöä selvennetään seuraavien esimerkkien avulla, joiden tarkoituksena ei suinkaan ole rajoittaa keksintöä.

Esimerkki 1

Japanilaisen pyökin lastuja esikuumennettiin höyryn avulla 50, 100, 150, 200 ja 250°C:ssa 3 min, ja näin kuumennetut lastut jauhettiin sen jälkeen painetyyppisen raffinöörin avulla pitäen yllä edellä mainittuja lämpötiloja. Vertailun vuoksi suoritettiin koe jauhamalla raaka-aineita huoneen lämpötilassa (25°C) ilman höyrytystä. Näin saaduille kuudelle erilaiselle jauhetulle raaka-aineelle suoritettiin kloorikäsittely ja ammoniakkikuuttamiskäsittely ligniinin poistamiseksi. Näin

käsitellyille lastuille suoritettiin lisäksi sen jälkeen natriumhypokloriittikäsittely, ammoniakkikäsittely ja klooridioksidikäsittely valkaistun kuitumassan saamiseksi. Kunkin vaiheen käsittelyolosuhteet on esitetty taulukossa 1 ja koetulokset kullekin valkaistulle kuitumassalle on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 1

	Kemikalin lisäys (% puun painosta)	Käsittely- lämpöti- la ($^{\circ}\text{C}$)	Käsittely- aika (min)	Lähtöai- neen sa- ntous (pai- no-%)
Ensimmäinen vaihe: kloorikäsittely	22	25	120	5
Toinen vaihe: ammoniakkikäsittely	18	70	60	10
Kolmas vaihe: Na-hypokloriittikäsittely ^{x)} 10		40	180	10
Neljäs vaihe: ammoniakkikäsittely	5	70	60	10
Viides vaihe: klooridioksidikäsittely	1.5	70	240	10

x) Huom. Lisätyn Na-hypokloriitin määrä on esitetty "käytettävissä olevana kloorina".

Taulukosta 2 nähdään, että kun lastujen jauhaminen suoritetaan korkeammissa lämpötiloissa, jauhamiseen vaadittu energia alenee ja saadun valkaistun kuitumassan lujuus paranee huomattavasti. Sitä paitsi valkaistun kuitumassan saanto paranee hieman kun jauhamislämpötila nousee. Joka tapauksessa kaikki kuitumassan saannot ovat yli 60 %, mikä osoittaa tämän keksinnön erinomaisuutta.

Esimerkki 2

1 kg (absoluuttinen kuivapaino) samanlaista pyökkilastua kuin esimerkiksi 1 upotettiin 60 min:ksi 10 l:aan natriumhydroksidiin, jonka väkevyys oli 50 g/l, ja kuumennettiin 60°C :een. Sen jälkeen upotetut lastut poistettiin liuoksesta ja ylimäärä alkalista liuosta poistettiin lastuista. Sen jälkeen lastut kuumennettiin 130°C :een höyryn avulla ja niitä pidettiin tässä lämpötilassa 3 min. Näin kuumennetut lastut jauhettiin raffinoörin avulla pitäen yllä lämpötilaa. Vaadittu jauhatusenergia oli 240 kWh/tonnia lastuja. Jauhettujen aineiden saanto oli

Taulukko 2

	Näyte N:o					
	1	2	3	4	5	6
Lastujen jauhamisolosuhteet						
Jauhatuslämpötila (°C)	25	50	100	150	200	250
Jauhatusenergia (kWh/tonni kuitumassaa)	460	440	405	310	280	265
Hienokuitujen määrä ^{xx)} (paino-%)	18.5	16.8	11.4	4.6	3.1	2.8
Koetulokset						
Valkaistun kuitumassan saanto (paino-%)	65.3	65.3	65.2	64.5	63.2	62.7
Jauhamattoman kuitumassan vapaus (ml)	270	340	505	680	680	700
Jauhamattoman kuitumassan kirkkaus (% G.E.)	86.0	85.9	86.5	86.8	86.1	85.9
Repäisykerroin ^{xxx)}	79	84	96	110	107	110
Murtopituus ^{xxx)} (km)	5.7	6.0	6.7	7.8	7.6	7.5

xx) 1. Määrä (%), joka läpäisi 80 meshin seulan.

xxx) 2. Repäisykerroin ja murtopituus määritettiin paperiarkkien avulla, jotka oli muodostettu kuitumassasta, joka oli jauhettu 250 ml CS-vapauteen PFI-myllyllä.

89.6 % lähtölastujen painosta. Näin jauhetuille aineille suoritettiin kloorikäsittely (missä lisätyn kloorin määrä oli 21 paino-%) ja ammoniakikäsittely (missä ammoniakkin määrä oli 15 paino-%) ligniinin poistoa varten. Näin käsitellylle aineelle suoritettiin edelleen natriumhypokloriittikäsittely (missä käytettävissä oleva kloori sisältyi 8 paino-%:iin), natriumhydroksidikäsittely (missä lisätyn natriumhydroksidin määrä oli 4 paino-%) ja klooridioksidikäsittely (missä klooridioksidin määrä oli 1.2 paino-%), jolloin saatiin valkaistua kuitumassaa, jonka kirkkaus oli 86.5 % G.E. saannolla 61.8 % lähtölastujen painosta. Muut käsittelyolosuhteet kuin lisättyjen kemikalien määrät olivat samat kuin esimerkissä 1 käytetyt. Saatu valkaistu kuitumassa jauhettiin PFI-myllyllä, jolloin saatiin CS-vapaus 400 ml. Näin jauhetusta kuitumassasta tehtiin käsin arkkeja. Saatujen arkkien repäisykerroin oli 118 ja murtopituus 8.0 km. Koetuloksista nähdään, että kun lastut esikäsiteltiin natriumhydroksidilla, lastujen jauhamiseen vaadittu energia aleni ja samalla kuitumassan laatu parani.

Esimerkki 3

On tunnettua, että kun klooridioksidia käytetään yhdessä kloorin kans-

sa ensimmäisessä kloorausvaiheessa selluloosan, esim. sulfaattiselluloosan, valkaisuiseksi, kuitumassan viskositeetin aleneminen voidaan estää. Tällä esimerkillä osoitetaan klooridioksidin vaikutus, kun sitä on sekoitettu klooriin kloorausvaiheessa.

Lähtöaineena käytettiin esimerkin 1 näytteen 4 jauhattua ainetta. Aineelle suoritettiin ensimmäisen vaiheen kloorikäsittely ja toisen vaiheen ammoniakkikäsittely ligniinin poistamiseksi. Näin käsitellylle aineelle suoritettiin edelleen kolmannen vaiheen natriumhypokloriittikäsittely, neljännen vaiheen ammoniumhydroksidikäsittely ja viidennen vaiheen klooridioksidikäsittely. Tässä tapauksessa käytettiin samoja olosuhteita kuin esimerkissä 1, paitsi että Cl_2/ClO_2 -seosta käytettiin ensimmäisessä vaiheessa klooraukseen seuraavissa kuudessa suhteessa (käytettävissä oleva kloorina): 100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 ja 0/100. Saatujen kuudenlaisen kuitumassan ominaisuudet on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 3

	Näyte N:o					
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>
Ensimmäisessä vaiheessa						
Cl_2/ClO_2 -suhte	100/0	90/10	70/30	50/50	30/70	0/100
Koetulokset						
Kirkkaus (% G.E.)	86.8	87.0	87.6	88.1	80.0	88.9
Saanto (paino-%)	64.5	64.0	67.8	61.2	60.8	59.6
Polymerisaatioaste	1420	1600	1690	1810	1870	2210
Repäisykerroin ^{x)}	110	106	108	112	106	111
Murtopituus ^{x)} (km)	7.8	7.8	8.0	7.7	7.9	7.7

^{x)} Huom. Repäisykerroin ja murtopituus määritettiin kanadalaisessa standardivapaudessa (Canadian Standard Freeness) 400 ml (PFI-mylly).

Taulukosta 3 käy ilmi, että kun klooridioksidia sekoitetaan klooriin ensimmäisen vaiheen kloorauksessa, kuitumassojen kirkkaudet paranevat samoin kuin niiden polymerisaatioaste. Mitä tulee lujuuksiin, ei voida havaita merkittäviä eroja kuitumassoilla, jotka on käsitelty erilaisilla kloorin ja klooridioksidin sekoitussuhteilla.

Esimerkki 4

1 kg (uunikuiva paino) pyökkilastuja käsiteltiin siten, että niiden kosteussisältö oli 50 paino-%. Sen jälkeen ammoniakkikaasun annettiin

absorboitua lastuihin suhteessa 2.5 % lastujen uunikuivasta painosta lastujen puurakentaa turvottamiseksi. Sen jälkeen lastut kuumennettiin 150°C:een höyryn avulla, missä lämpötilassa ne jauhettiin käyttäen paineraffinööriä. Saadun jauhetun aineen saanto nousi 91.2 %:iin uunikuivien lastujen painosta. Jauhettulle aineelle suoritettiin 5-vaiheinen käsittely, so. käsittely klooripohjaisella aineella, uuttaminen ammoniakilla, käsittely klooripohjaisella aineella, uuttaminen ammoniakilla, käsittely klooripohjaisella aineella, taulukossa 4 esitetyissä käsittelyolosuhteissa. Tuloksena saatiin valkaistua kuitumassaa, jonka kirkkaus oli 88.3 % G.E. saannolla 66.1 % alkuperäisen kuivan kuitumassan painosta.

Taulukko 4

	1. vaihe ClO ₂	2. vaihe NH ₃	3. vaihe ClO ₂	4. vaihe NH ₃	5. vaihe ClO ₂
Kemikalin lisäys (% lastujen painosta)	10	6	3	1.5	1
Lämpötila (°C)	50	90	70	90	80
Aika (min)	60	10	180	10	180
Lähtöaineen sakeus (paino-%)	8	20	10	20	10

Esimerkki 5

Kaikki jäteliemet otettiin talteen jauhetun aineen pesun jälkeen kunkin vaiheen lopussa esimerkissä 4 (käsittely klooripohjaisella aineella, uuttaminen ammoniakilla, käsittely klooripohjaisella aineella, uuttaminen ammoniakilla, käsittely klooripohjaisella aineella). Näin talteen otetut jäteliemet sekoitettiin yhteen ja seos jaettiin sen jälkeen kahteen yhtä suureen osaan. Toiselle niistä suoritettiin seuraava koe.

Jäteliemen toinen osa väkevöitiin pyörivän haihduttajan avulla kiinteän aineen väkevyyteen 60 %. Näin väkevöity liemi poltettiin polttouunissa. Polttouunissa syntynyt polttokaasu johdettiin vesijäähdytyksellä varustettuun palautuslauhduttajaan kloorivetykaasun ja vesihöyryn kondensoimiseksi ja talteen ottamiseksi. Analyysitulokset osoittivat, että kondensoidussa nesteessä oli 33.7 g kloorivetyhappoa. Tämä merkitsi sitä, että noin 89 paino-% kloorista, joka käytettiin klooridioksidin muodossa kuitumassan valmistuksessa esimerkissä 4, saatiin talteen. Näin saatu kloorivetyhappoliuos väkevöitiin toistuvilla tislauks- ja kondensointivaiheilla, jolloin saatiin 32 %:nen kloorivety-

happoliuos. Väkevöityä kloorivetyhappoliuosta voitiin käyttää klooridioksidin kehittämiseen antamalla sen reagoida natriumkloraatin kanssa. Täten on ilmeistä, että tämän keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan regeneroida klooripohjainen aine, jota tarvitaan kuitumassan valmistuksessa. Käytetty ammoniakki hajosi jäteliemen poltossa typpikaasuksi ja vesihöyryksi, eikä sitä sen vuoksi voitu regeneroida. Ammoniakki poistuu kuitenkin ilmaan vaarattomassa muodossa, joten ei synny mitään ilman saastumisongelmaa.

Esimerkki 6

Esimerkin 5 jäteliemiseoksen toinen osa sekoitettiin 68 g:aan magnesiumhydroksidia (mikä vastaa kuitumassan valmistuksessa käytetyn ammoniakkin määrää). Sen jälkeen seos kuumennettiin höyryn avulla, jolloin siitä haihtui ammoniakkikaasua. Näin haihtunut ammoniakkikaasu jäähdytettiin ja kondensoitiin vesipitoisen ammoniakkin regeneroimiseksi. Analyysitulokset osoittivat, että ammoniakkiliuos sisälsi 36.4 g ammoniakkaa. Tämä merkitsi sitä, että noin 91 paino-% kuitumassan valmistuksessa käytetystä ammoniakista regeneroitiin. Sen jälkeen jäljellä oleva liuos väkevöitiin ja poltettiin samalla tavalla kuin esimerkissä 5, jolloin saatiin 67.7 g tuhkaa. Analyysitulokset osoittivat, että tuhka sisälsi 97.8 paino-% MgO ja loput $CaCl_2$. Tämä tuhka pestiin sen jälkeen vedellä $CaCl_2$:n liuottamiseksi pois. Näin pestyn tuhkaan lisättiin sopiva määrä vettä kuumentaen sitä samalla, jolloin MgO muuttui magnesiumhydroksidiksi. Saadun magnesiumhydroksidin määrä oli 67.5 g, joka oli yli 99 % ammoniakkin erottamiseen käytetyn magnesiumhydroksidin painosta.

Kloorivetyhappoliuos regeneroitiin väkevöimällä ja polttamalla jäteliemi samalla tavalla kuin esimerkissä 5. Analyysitulokset osoittivat, että liuos sisälsi 35.2 g kloorivetyhappoa. Tämä osoitti, että 95 % kuitumassan valmistukseen käytetyn kloorin painosta regeneroitiin. Tätä kloorivetyhappoliuosta voitiin käyttää klooridioksidin kehittämiseen samalla tavalla kuin esimerkissä 5 tai se voitiin muuttaa kloorikaasuksi Deacon-menetelmällä, Shell-menetelmällä tai Hoechts-Uhde-menetelmällä, jolloin kloorikaasu käytettiin kuitumassan valmistukseen.

Patenttivaatimus

Menetelmä kuitumassan valmistamiseksi siten, että kasvikuittuainetta käsitellään ammoniakilla tai ammoniumhydroksidilla sen rakenteen pehmittämiseksi ja sen jälkeen se jauhetaan mekaanisesti koro-
tetussa lämpötilassa 50 - 200°C, jauhetusta aineesta poistetaan ligniini käsittelemällä sitä yhdellä tai useammalla seuraavista klooripohjaisista kemikaleista: kloori, kloorimonoksidi, klooridioksidi, hypokloriitti, kloriitti tai kloraatti sekä alkalilla, joka on jokin seuraavista: ammoniakki, ammoniumhydroksidi, ammoniakin ja magnesiumhydroksidin seos tai ammoniumhydroksidin ja magnesiumhydroksidin seos, minkä jälkeen ligniinipoistovaiheen jäte-
liemestä otetaan talteen klooripohjaiset kemikalit, t u n n e t t u siitä, että ammoniakki otetaan talteen lisäämällä magnesiumhydroksidia jäte-
liemeen ennen sen polttoa.

Patentkrav

Förfarande för framställning av en fibermassa sålunda, att växtfibermaterial behandlas med ammoniak eller ammoniumhydroxid för att uppmjuka dess struktur och därefter malas det mekaniskt i en förhöjd temperatur om 50 - 200°C, från det malda materialet avlägsnas ligninet genom behandling med en eller flera av följande klorbaserade kemikalier: klor, klormonoxid, klordioxid, hypoklorit, klorit eller klorat samt med alkali, som är någon av följande: ammoniak, ammoniumhydroxid, en blandning av ammoniak och magnesiumhydroxid eller en blandning av ammoniumhydroxid och magnesiumhydroxid, varefter av ligninavlägsningsskedets restlut tillvaratages de klorbaserade kemikalierna, k ä n n e c k n a t därav, att ammoniaken tillvaratages genom att tillsätta magnesiumhydroxid till restluten innan den förbrännes.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 1694/72, 548/73 (D 21 c).

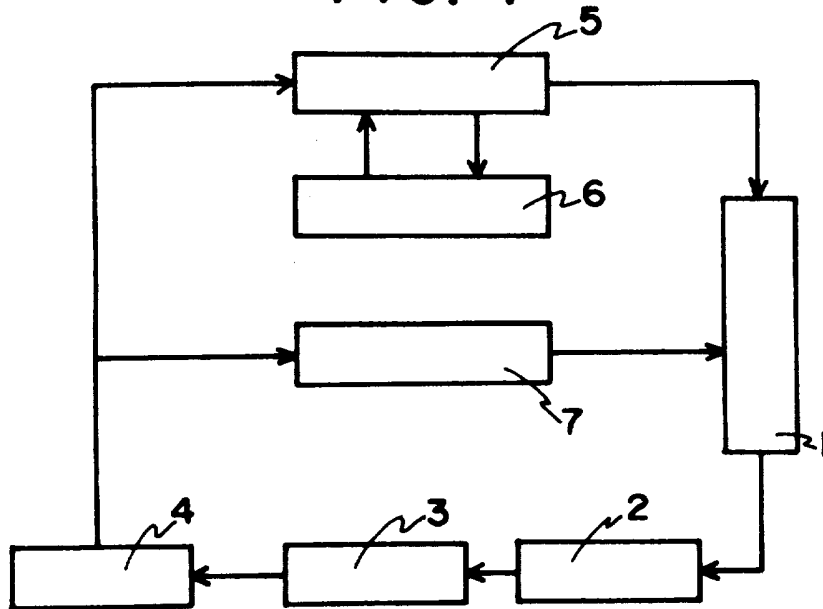
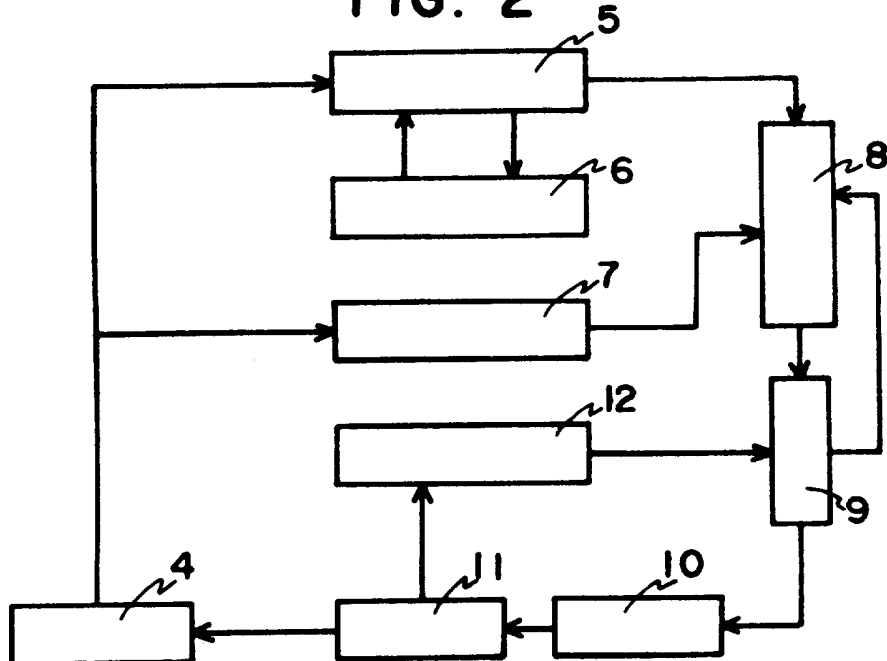
FIG. 1**FIG. 2**

FIG. 3

