



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 68681
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C (45) Patentti myönnetty 10 10 1985
Patent meddelat

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ D 21 C 9/10, 9/16

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patenttihakemus — Patentansökning	792115
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	04.07.79
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	04.07.79
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	22.03.80
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	28.06.85

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 21.09.78

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2841013.1 Toteennäytetty-
Styrkt

- (71) Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt 1,
Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Horst Krüger, Darmstadt, Wilhelm Berndt, Frankfurt,
Hans Ulrich Süß, Rodenbach, Saksan Liittotasavalta-
Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä selluloosan täysvalkaisua varten -
Förfarande för fullblekning av cellulosa

Tämä keksintö koskee uusempivaiheista, vähintään kolmivaiheis-
ta menetelmää selluloosan täysvalkaisua varten.

DE-OS 23 27 900 julkaisusta ja DE-PS 22 19 504 julkaisusta on
tunnettua valkaista selluloosaa käyttäen peroksideja.

Julkaisun DE-PS 22 19 504 mukaisessa menetelmässä, joka muodos-
tuu vaihesarjasta P-D-P, voi esiintyä huomattavia korroosiopulmia.

Esillä olevan keksinnön kohteena on monivaiheinen, vähintään
kolmivaiheinen menetelmä selluloosan täysvalkaisua varten, jolle
menetelmälle on tunnusomaista, että selluloosa, mahdollisesti mag-
nesiumsuoloilla ja/tai orgaanisilla kompleksinmuodostajilla ta-
pahtuneen esikäsittelyn jälkeen, ensimmäisessä vaiheessa valkaistaan
per-yhdisteellä, toisessa vaiheessa kloriitilla ja kolmannessa vai-
heessa per-yhdisteellä.

Vaikeasti valkaistavien selluloosien ollessa kysymyksessä tai
halutun polymerisaatioasteen asettelemiseksi voidaan edellisiin
vaiheisiin liittää muita tunnettuja valkaisuvaiheita.

Sellaisia valkaisu vaiheita on kuvattu Ullmann'in teoksessa Enzyklopädie der technischen Chemie, e.painos, 18 Band.s 778 (1967). Keksinnön mukaisen menetelmän toteuttaminen voidaan suorittaa esimerkiksi sellaisissa valkaisulaitteissa, joita on kuvattu edellämainitussa teoksessa 18.Band.sivu 755.

Eri valkaisu vaiheiden välillä voidaan tunnettuun tapaan suorittaa pesu vedellä. Keksinnön eräässä edullisessa suoritussuodossa voi kuitenkin pesu jäädä pois toisen ja kolmannen vaiheen välistä ilman että voitaisiin todeta haittaa tuotteen laadulle.

Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää kaikille tunnetuille selluloosalaaduille. Sellaisia selluloosia voivat olla merialtaiset havupuu- tai lehtipuusulfiittiselluloosat, kuten esimerkiksi kuusisulfiittiselluloosa tai pyökkisulfiittiselluloosa. Erityisen edullisesti voidaan keksinnön mukaista menetelmää käyttää valkaisemaan kuusipaperi- ja viskoosisulfiittiselluloosaa taikka pyökkisulfiitti-tekosilkkiselluloosaa. Sitä voidaan kuitenkin käyttää myös kaikkien pitkä- ja lyhytkuituisten selluloosien, kuten poppeli- ja koivuselluloosien valkaisuun.

Selluloosan esikäsitteily voidaan suorittaa vesiliuoksessa kuitumassan konsentraatilla 2-15 paino-% (laskettuna atroselluloosasta), edullisesti 3-5 paino-%. Tällöin voi lämpötila olla välillä 5-80°C, edullisesti välillä 5-20°C. Esikäsitteilyn kesto aika voi olla välillä 3-60 min, edullisesti välillä 5-10 min. Magnesiumsuolan konsentraatio voi olla 0,05 - 0,6 paino-%, edullisesti 0,1 - 0,4 paino-% (laskettuna atroselluloosasta ja $MgSO_4$:stä).

Magnesiumsuolana voidaan käyttää: $MgSO_4$, $MgCl_2$, $Mg(NO_3)_2$. Mg EDTA (etyleenidiamiinitetraetikkahappo) taikka polykarbonihappojen magnesiumsuoloja. Sellaisia polykarbonihappoja kuvataan esimerkiksi julkaisuissa DE-OS 19 04 940. DE-OS 19 04 941 ja DE-OS 19 42 556.

Kompleksinmuodostajan konsentraatio esikäsitteilyliemessä voi olla 0,005 - 0,6 paino-%, edullisesti 0,1 - 0,3 paino-% (laskettuna atroselluloosasta). Kompleksinmuodostajana voidaan käyttää etyleenidiamiinietikkahappoa (EDTA). Na_5DTPA , polykarbonihappoja, kuten on kuvattu esimerkiksi julkaisuissa DE-OS 19 04 940 DE-OS 19 04 941 taikka DE-OS 19 42 556.

Ensimmäinen valkaisuvaihe voidaantoteuttaa per-yhdisteellä massatiheydellä 5-10 paino-%, edullisesti 8-12 paino-% (laskettuna atro selluloosta) vesiliuoksessa. Per-yhdisteenä voidaan tällöin käyttää orgaanista tai epäorgaanista per-oksidia, kuten vetyperoksidia, natriumperoksidia tai t-butyylhydroperoksidia. Eräässä edullisessa suoritumuodossa käytetään vetyperoksidia. Lämpötila voi ensimmäisessä valkaisuvaiheessa olla välillä 40-95°C, edullisesti välillä 50 - 75°C.

Ensimmäisen vaiheen kesto aika voi olla välillä 30-240 min. edullisesti välillä 60 - 180 min.

Per-yhdisteen konsentraatio voi olla 0,5 - 5 paino-%, edullisesti 0,8 - 1,2 paino-% (laskettuna atro selluloosasta ja 100 % H_2O_2).

Alkalin, edullisesti natriumhydroksidin konsentraatio voi olla 1,5 - 10 paino-%, edullisesti 2,0 - 4,0 paino-% (laskettuna atro selluloosasta ja 100 % NaOH).

Toisessa vaiheessa voidaan vesiliuoksessa kloriittina käyttää alkalikloriittiä, edullisesti natriumkloriittia. Toisen vaiheen massatiheys voi olla 5-15 paino-%, edullisesti 8-12 paino-% (laskettuna atro selluloosasta). Lämpötila voi olla 20-80°C, edullisesti 25-60°C. Toisen vaiheen estoaika voi olla välillä 30-240 min. edullisesti välillä 60-180 min. Alkalikloriitin konsentraatio voi olla 0,05 - 1,0 paino-%, edullisesti 0,1 - 0,3 paino-% (laskettuna atro selluloosasta ja 100 % natriumkloritista). pH-arvo toisessa vaiheessa voi olla 2,5 - 5,0, edullisesti 3,0 - 4 pH arvoa voidaan asettaa lisäämällä orgaanista happoa, esim. muurahais-happoa tai etikkahappoa taikka mineraalihappoa. Eräässä edullisessa suoritumuodossa käytetään salpietarihappoa (HNO_3).

Kolmas vaihe voidaan toteuttaa per-yhdisteellä vesiliuoksessa massatiheydellä 5-15 paino-%, edullisesti 8-12 paino-% (laskettuna atro selluloosasta). Per-yhdisteenä voidaan käyttää epäorgaanisia tai orgaanisia peroksideja, kuten esimerkiksi vetyperoksidia, natriumperoksidia tai t-butyylhydroperoksidia. Edullisesti voidaan per-yhdisteenä käyttää vetyperoksidia. Lämpötila voi olla 40 - 95°C, edullisesti 50 - 65°C. Kolmannen valkaisuvaiheen kesto aika voi olla 30-240 min. edullisesti 60-120 min. Per-yhdisteen, edullisesti vetyperoksidin konsentraatio voi olla 0,2-2,0 paino-% edullisesti 0,4 - 0,8 paino-% (laskettuna atro selluloosasta ja

100 % H_2O_2). Alkalikonsentraatio voi olla 0,5 - 3,0 paino-%, edullisesti 0,8 - 1,2 paino-% (laskettuna atro selluloosasta ja 100 % NaOH). Alkalina voidaan edullisesti käyttää natriumhydroksidia.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on se etu, että valkaisu vaiheiden: per-yhdiste, kloriitti ja per-yhdiste yhdistelmällä ja järjestyksellä sekä kloriitti-valkaisu vaiheen toteuttamisella pH-arvolla 3-5 on mahdollista pitää kloriitin määrä niin vähäisenä, että mitään mainittavia kloorimääriä ei mene poistovesijärjestelmään. Tämä merkitsee, että keksinnön mukainen menetelmä toimii lähes kloorittomasti.

Lopputuotteen valkeutta on parannettu tunnettujen menetelmien lopputuotteisiin verrattuna, minkä ohessa lisäksi saantia voidaan nostaa 2-3 %.

Edelleen voi toisen ja kolmannen valkaisu vaiheen välinen pesu jäädä pois, minkä johdosta saavutetaan parannettu lämpötalous.

Toisen vaiheen lämpötila voidaan laskea aina 20°C:een saakka mikä aiheuttaa huomattavaa vähenemistä korrosiopulmissa, joita voi esiintyä esimerkiksi julkaisun DE-PS 22 19 504 mukaisessa menetelmässä klooridioksidivaiheessa (D).

Seuraavassa selitetään keksinnön mukaista menetelmää lähemmin esitettyihin esimerkkeihin liittyen.

Esimerkki 1

Pyökkisulfiitti-tekosilkki-selluloosan valkaistu tekniikan tason mukaisesti

1. vaihe = 2,2 % Cl_2 1 tunti 3 % massatiheys 15°C
pesu
2. vaihe = 3,6 % NaOH 3 tuntia 10 % massatiheys 75°C
pesu
3. vaihe = 0,4 % aktiivinen kloori 4 tuntia massatiheys 10 % 40°C
pesu (Ca hypokloriitti)

Esimerkki 2

pyökkisulfiitti-tekosilkki-selluloosan valkaisu keksinnön mukaisesti

1. vaihe = 1,0 % H_2O_2 3 tuntia 10 % massatiheys 75°C
3,0 % NaOH

68681

pesu
2. vaihe 0,15 % NaClO_2 12 tuntia 10 % massatiheys 30°C
0,4 % HNO_3

ei pesua

3. vaihe = 0,4 % H_2O_2 2 tuntia 10 % massatiheys 65°C
1,0 % NaOH

Tulokset		esimerkki 1	esimerkki 2
Valkeus	valkaistuna	92,0	94,6
(Elrepho)			
Saanti	%	93,3	96,6
Δ -selluloosa	%	90,6	90,4
R 19	%	94,2	93,8
Viskositeetti (SKV)		178	214

Molemmat esimerkit osoittavat pyökkisulfiitti-tekosilkkiselluloosalle, että keksinnön mukaisella menetelmällä saadaan aikaan parempi valkaisu. 3,3 % suurempi selluloosansaanti saadaan lähes muuttumattomalla Δ -selluloosapitoisuudella. Vain hieman pienentynyt R 19-arvo osoittaa, että saannin kohoaminen pitkälti säilyy mäskäysalkaloiniissa (Maischalkalisierung, hienonnetun alkaliseluloosan jatkuvakäyntinen merserointi) ja viskoosinvalmistuksessa. Korkeampi viskositeetti osoittaa, että menetelmä sujuu kuituja äärimmäisen paljon säästään.

Kokonaisklooropanos tunnetussa, esimerkin 1 mukaisessa valkaissumenetelmässä oli, selluloosasta laskettuna, 2,6 %, keksinnön mukaisessa menetelmässä 0,06 %.

Esimerkki 3

Kuusisulfiittiselluloosan valkaisu tekniikan tason mukaisesti

1. vaihe 4 % Cl_2 1 tunti 3 % massatiheys 15°C
pesu
2. vaihe 3,5 % NaOH 1 tunti 10 % massatiheys 70°C
pesu
3. vaihe 1,0 % aktiivista klooria 3 tuntia 10 % massatiheys 40°C
pesu
4. vaihe 1,0 % aktiivista klooria 3 tuntia 10 % massatiheys 40°C

Esimerkki 4

Kuusisulfiittiselluloosan (paperia varten) valkaisu keksinnön mukaisesti

- | | | | | |
|----------|--------------------------------|----------|------------------|------|
| 1. vaihe | 1,5 % H_2O_2
3,0 % NaOH | 1 tunti | 10 % massatiheys | 70°C |
| | pesu | | | |
| 2. vaihe | 0,4 % $NaClO_2$
0,5 % HNO | 3 tuntia | 10 % massatiheys | 50°C |
| | ei pesua | | | |
| 3. vaihe | 1,0 % H_2O_2 | 3 tuntia | 10 % massatiheys | 60°C |
| | pesu | | | |

Tulokset

	Esimerkki 3	Esimerkin 4 (keksintö)
valkeus valkaistuna	90,3	90,7
saanti %	92,5	93,1

Vähän korkeammalla valkeudella ja vähän paremmalla saannilla tulee poistoveden klooripitoisuus keksinnön mukaisella menetelmällä alennetuksi 6 prosentista 0,16 prosenttiin laskettuna panostetusta selluloosasta.

Esimerkki 5

Kuusisulfiittiselluloosan valkaisu keksinnön mukaisesti

Esikäsittelevaihe

- | | | | |
|----------------|------------------------------|------------------|-----------------------|
| 0,3 % $MgSO_4$ | 10 min | 5 % massatiheys | 15°C |
| paksuntaminen | | 10 % massatiheys | |
| 1. vaihe | 1,3 % H_2O_2
3,0 % NaOH | 1 tunti | 10 % massatiheys 70°C |
| | pesu | | |
| 2. vaihe | 0,4 % $NaClO_2$ | 3 tuntia | 10 % massatiheys 30°C |
| 3. vaihe | 1,0 % H_2O_2
1,5 % NaOH | 3 tuntia | 10 % massatiheys 60°C |

Valkaistu massa saavutti 91,0 valkeuden. Esikäsittelevällä $MgSO_4$:llä voitiin 1. vaiheen peroksidipanos vähentää 1,3 prosenttiin H_2O_2 .

Patenttivaatimukset:

1. Monivaiheinen, vähintään kolmivaiheinen menetelmä selluloosan valkaisuiseksi, t u n n e t t u siitä, että selluloosa mahdollisesti esikäsitteilyn jälkeen magnesiumsuoloilla ja/tai orgaanisilla kompleksinmuodostajilla ensimmäisessä vaiheessa käsitellään per-yhdisteellä, toisessa vaiheessa kloriitilla ja kolmannessa vaiheessa valkaistaan per-yhdisteellä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siihen on liitetty muita tunnettuja valkaisuvaiheita.

3. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valkaisuvaiheiden välissä pestään vedellä.

4. Patenttivaatimuksien 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pesua ei suoriteta vaiheiden 2 ja 3 välissä.

5. Patenttivaatimuksien 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että esikäsitteily tapahtuu.

massatiheydellä 2 - 15 % edullisesti 3 - 5 %
lämpötilassa 5 - 80°C, edullisesti 5 - 20°C
ajassa 5 - 60 min. edullisesti 5 - 10 min
Mg-suolapitoisuudella 0,05 - 0,6 % Mg-, edullisesti 0,1 - 0,4 %
vast. kompleksinmuodostajapitoisuudella 0,05 - 0,6 % edullisesti 0,1 - 0,3 %.

6. Patenttivaatimuksien 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä vaiheessa toimitaan seuraavasti, jolloin per-yhdisteenä käytetään vetyperoksidia:

massatiheys 5 - 20 % , edullisesti 8 - 12 %
lämpötila 40 - 95°C, edullisesti 50 - 75°C
aika 30 - 240 min. edullisesti 60 - 180 min
H₂O₂ 0,5 - 5 % , edullisesti 0,8 - 1,2 %
NaOH 1,5 - 10 % edullisesti 2,0 - 4,0 %.

7. Patenttivaatimuksien 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toisessa vaiheessa toimitaan seuraavasti, jolloin kloriittina käytetään natriumkloriittia:

massatiheys 5 - 15 % , edullisesti 8 - 12 %
lämpötila 20 - 80°C, edullisesti 25 - 60°C

aika 30 - 240 min. edullisesti 60 - 180 min.

natriumkloriittia 0,05 - 1,0 , edullisesti 0,1 - 0,3

pH-alku, 2,5 - 5,0, edullisesti 3,5 - 4

8. Patenttivaatimuksien 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t -
t u siitä, että kolmannessa vaiheessa toimitaan seuraavasti, jol-
loin per-yhdisteenä käytetään vetyperoksidia:

massatiheys 5 - 15 %, edullisesti 8 - 12 %

lämpötila 40 - 95°C, edullisesti 50 - 65°C

aika 30 - 240 min, edullisesti 60 - 120 min

H₂O₂ 0,2 - 2,0 % edullisesti 0,4 - 0,8 %

NaOH 0,5 - 3,0 % edullisesti 0,8 - 1,2 %.

Patentkrav:

1. Flerstegs-, åtminstone trestegsförfarande för blekning av cellulosa, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosan, eventuellt efter en förbehandling med magnesiumsalter och/eller organiska komplexbildare i första steget behandlas med en perforening, i andra steget med klorit och bleks i tredje steget med en perforening.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ytterligare kända blekningssteg ansluts.

3. Förfarande enligt patentkraven 1-2, k ä n n e t e c k n a t därav, att man mellan blekningsstegen tvättar med vatten.

4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att en tvättning ej företages mellan stegen 2 och 3.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att förbehandlingen sker med en massakonsistens av 2-15 %, företrädesvis 3-5 %, temperatur av 5-80°C, företrädesvis 5-20°C, tid av 5-60 minuter, företrädesvis 5-10 minuter Mg-salt motsvarande 0,05-0,06 % Mg, företrädesvis 0,1-0,4 %, och en komplexbildare av 0,05-0,6 % Mg, företrädesvis 0,1-0,3 %.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att i första steget arbetas såsom följer, varvid som perforening används väteperoxid:

en massakonsistens av 5-20 %, företrädesvis 8-12 %, en temperatur av 40-95°C, företrädesvis 50-75°C en tid av 30-240 minuter, företrädesvis 60-180 minuter, H₂O₂ % av 0,5 - 5 %, företrädesvis 0,8 - 1,2 %, och NaOH av 1,5 - 10 %, företrädesvis 2,0 - 4,0.

7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att i andra steget arbetas såsom följer, varvid som klorit används natriumklorit

massakonsisten 5-15 %, företrädesvis 8-12 % temperatur 20-80°C, företrädesvis 25 - 60°C tid av 30-240 minuter, företrädesvis 60 - 180 minuter natriumklorit 0,05 - 1,0 företrädesvis 0,1 - 0,3 utgångs-Ph 2,5 - 5,0, företrädesvis 3,5 - 4.

8. Förfanrade enligt patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t
 därav, att man i treje stget arbetar såsom följer, vardit som
 perförening används väteperoxid,
 massakonsistens 5-15 %, företrädesvis 8 - 12 %,
 tempeartur 40 - 95°C, företrädesvis 50 - 65°C,
 tid av 30 - 240 minuter, företrädesvis 60 - 120 minuter
 H_2O_2 % av 0,2 - 2,0 %, företrädesvis 0,4 - 0,8 %,
 NaOH av 0,5 - 3,0 %, företrädesvis 0,8 - 1,2 %.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 59 274 (D 21 C 9/16).
 USA(US) 2 494 542 (162-67).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer: McEven, R., L., et al., Hydrogen
 Peroxide Bleaching of Chemical and Mechanical pulps, New Developments
 and Process Applications, Tappi, vol. 34 (1951), nro 5, p. 193-201.