



FI000120652B

(12) **PATENTTIJULKAISU**
PATENTSKRIFT

(10) **FI 120652 B**

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.01.2010

(51) Kv.lk. - Int.kl.

D21C 9/14 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20031338

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag

18.09.2003

(24) Alkupäivä - Löpdag

19.02.2002

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

18.09.2003

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/SE2002/000287

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet

20.03.2001 SE 0100977 P

SUOMI – FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(73) Haltija - Innehavare

1 • Metso Paper, Inc., PL 1220, 00101 HELSINKI, SUOMI - FINLAND, (FI)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 • Näsholm, Ann-Sofi, Sundsvall, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä metalli-ioneja sisältävän massan loppuvalkaisemiseksi klooridioksidilla

Förfarande för slutblekning av massa innehållande metalljoner med klordioxid

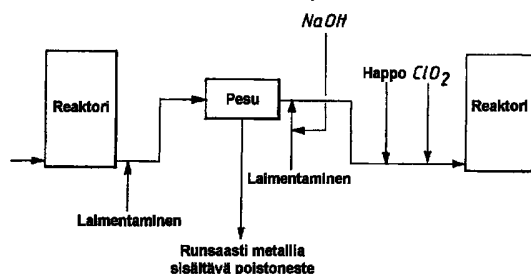
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

WO 91/17306 A1,
Papermaking Science and Technology, Book 6A, 2000, Johan Gullichsen et al: "Chemical pulping", Fabet Oy, PO Box 146, FIN-00171 Helsinki, Finland, pp A641-A645, A656-A657

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Esillä oleva keksintö koskee metalli-ioneja sisältävän sellun loppuvalkaisumenetelmää sellaisen sekvenssin jälkeen, jossa on ainoastaan aikaisiä valkaisu vaiheita ja mahdollisesti käsittely kompleksia muodostavalla aineella, jossa loppuvalkaisu sisältää kaksi klooridioksidivaihetta 8 - 20-prosenttiossa sellukonsentraatiossa ja pH-alueella 2,5 -4,5, jossa sellu ensimmäisten klooridioksidivaiheiden jälkeen pestään ja siitä poistetaan liuenneiden metalli-ionien poistamiseksi sellainen määrä vettä, että sen konsentraatioksi tulee 12-50 %, ja että selluun lisätään tämän jälkeen nopeaa uuttoa varten ja pH:n kohottamiseksi arvoon 8-14 alkalia, minkä jälkeen selluun lisätään happoa ja klooridioksidia ja tämä johdetaan toiseen klooridioksidivaiheeseen.

Uppfinningen gäller en slutblekningsprocess av massan innehållande metalljoner efter en sekvens innehållande endast alkaliska blekningssteg och möjligen behandling med en komplexbildare, där slutblekningen innehåller två klordioxidsteg vid massakonscentration av 8 - 20 % och pH 2,5 - 4,5, där massan efter det första klordioxidsteget tvättas och avvattnas till en koncentration av 12 - 50 % för att eliminera bortlösta metalljoner och att därefter till massan tillsätts alkali för att utföra en snabb extraktion med alkali och höjning av pH till 8-14, varefter till massan tillsätts syra och klordioxid och den leds till det andra klordioxidsteget.



Menetelmä metalli-ioneja sisältävän massan loppuvalkaisemiseksi klooridioksidilla - Förfarande för slutblekning av massa innehållande metalljoner med klordioxid

5 Keksinnön ala

- Esillä oleva keksintö koskee menetelmää loppuvalkaisun suorittamiseksi tehokkaasti ja taloudellisesti klooridioksidilla, jossa menetelmä koskee menetelmää metalli-ioneja sisältävän sellun loppuvalkaisemiseksi sellaisen ainoastaan alkalisia valkaisu-
10 vaihteita ja mahdollisesti kompleksia muodostavalla aineella suoritettavan käsittelyn sisältävän sekvenssin jälkeen, jossa loppuvalkaisu sisältää kaksi klooridioksidivaihetta, joiden välissä suoritetaan pesu ja alkaliuutto, jossa klooridioksidivaiheet suoritetaan 8 – 20-prosenttisessa sellukonsentraatiossa ja jossa pH on 2,5 – 4,5, jossa ensimmäisten klooridioksidivaiheiden jälkeen sellu pestään ja siitä poistetaan liuenneiden metalli-ionien poistamiseksi sellainen määrä vettä, että sen kon-
15 sentraatioksi tulee 12 – 50 %, ja että selluun lisätään tämän jälkeen uuttotarkoituksessa ja pH:n kohottamiseksi nopeasti arvoon 8 – 14 alkalia, minkä jälkeen selluun lisätään happoa ja klooridioksidia ja tämä johdetaan toiseen klooridioksidivaiheeseen.

Tekniikan tausta

- 20 Sellun loppuvalkaisu suoritetaan tavallisesti klooridioksidilla, tätä kysymystä on käsitelty esimerkiksi julkaisussa SE 466 062. Useimmissa tapauksissa tämä tapahtuu kahdessa vaiheessa käyttämällä uuttovaihetta (E), joka on sellun tekeminen alkali-
seksi, ja/tai vaiheiden välissä olevaa pesua. Jos erillistä uuttovaihetta ei ole, niin ennen sellun pesua voidaan pH:n kohottamiseksi ensimmäisen klooridioksiditornin
25 loppupäässä suoritettavan laimentamisen aikana lisätä alkalia. Lyhyen alkalointi/neutralointivaiheen (n) tuloksena on seuraavassa klooridioksidivaiheessa suhteellisen tehokas valkaistuminen klooridioksidilla (tätä kysymystä on tarkasteltu esimerkiksi julkaisussa Papermaking Science and Technology, Book 6A, Chemical
Pulping, toim. J. Gullichsen ja H. Paulapuro, sivu A642). Kun klooridioksidilla val-
30 kaistuun selluun lisätään alkalia, niin tästä liukenee ligniiniä, joka kuluttaa valkaisu-
kemikaaleja ja johtaa lopullisen vaaleuden pienenemiseen mikäli sitä ei klooridioksidivaiheen jälkeen pestä pois. Tästä syystä kaksivaiheinen klooridioksidivalkaisu suoritetaan nykyisin käyttämällä vaiheiden välissä olevaa neutralointivaihetta sekvenssin D_n-pesu-D mukaisesti.
- 35 Lisäksi julkaisussa SE 98 000 797-4 kuvataan valkaisumenetelmää keitetyn ja happidelignifioidun sellun valmistamiseksi, jossa käytetään hyväksi lisättyä happo-

valkaisuvaihetta, jonka jälkeen seuraa pesuvaihe vielä matalammassa pH-arvossa kuin mitä siinä valkaisuvaiheessa, josta pesuvaiheesta suodos otetaan. Tässä on tarkoituksena saattaa vaikeasti liuotettavissa olevia yhdisteitä muodostavat metallit liukoiseen muotoon, jotta nämä voidaan pesuvaiheessa poistaa. Tämän mukaisesti voidaan kierron sulkemisastetta valkaisun jälkeen kohottaa.

Nykyisen tekniikan ongelmat

Samanaikaisesti kun valkaisulaitoksilla ollaan suorittamassa järjestelyjä kierron sulkemiseksi yhä tiukemmin vaatimuksin ja esivalkaisu suoritetaan edullisesti alkalisissa vaiheissa (esimerkiksi O, OO, (OP), (PO), (EO), (EOP)) ja kompleksia muodostavan aineen käyttöön perustuvassa vaiheessa (Q), lisääntyy metallien kulkeutuminen sellun mukana loppuvalkaisuun, koska näitä ei ole pesty pois missään happovaiheessa. Tämä johtaa saostumien vaaran lisääntymiseen, jos sellu otetaan happovaiheesta loppuvalkaisuun, joka tapahtuu klooridioksidivaiheessa, D-vaiheessa. Jos sellun valmistus tapahtuu alkalisissa valkaisuvaiheissa ja kompleksia muodostavaa ainetta sisältävässä vaiheessa ja loppuvalkaisu D-vaiheessa, niin metallit liukenevat ulos ympäröivään nesteeseen happamassa D-vaiheessa. Kun sellu tämän jälkeen tehdään alkaliseksi, niin sellususpensiossa vallitsevat olosuhteet käyvät suotuisiksi saostumille, mikä koskee ennen kaikkea kalsiumyhdisteitä. Esimerkki tällaisesta kalsiumyhdisteestä on kalsiumoksalaatti, joka voi muodostaa posliinimaisen saostuman, jota voi olla vaikeaa poistaa valmistuslaitteistosta. Milloin sellukonsentraatio on noin 10 – 15 %, niin tämä saa aikaan sellususpension pH:n asteittaisen muuttumisen, joka voi johtaa siihen, että pH yltää saostumille otolliselle alueelle (~ 4 - 9). Jos sellu ennen pH:n säätöä ja laimentamista voitaisiin saada kuiva-ainepitoisuudeltaan suureksi, kuiva-ainepitoisuus > 25 %, niin pH voitaisiin muuttaa nopeasti ja hyppäyksellisesti happamista olosuhteista emäksisiin olosuhteisiin ja näin menetellen voitaisiin välttyä saostumille otollisilta kriittisiltä olosuhteilta.

Keksinnön yhteenveto

Esillä olevassa keksinnössä on yllä olevat ongelmat ratkaistu sen perusteella, että siinä on saatu aikaan menetelmä, joka minimoi saostumien muodostumisen vaaran kaksivaiheisessa klooridioksidivalkaisussa, jossa vaiheiden välissä on lyhyt alkaliuutto, jossa sellususpensio tehdään alkaliseksi sellun pesun sisältävän vedenpoistovaiheen jälkeen, jossa pois liunneet metallit erotetaan pesu-/vedenpoistolaitteistossa. Pesu-/vedenpoistotoimenpiteet suoritetaan edullisesti pesu-/vedenpoistopuristimessa. Toisin sanoen sekvenssi alkalisen esivalkaisun jälkeen on: D-vedenpoisto (mukaan lukien pesu) - nD. Tämän keksinnön lisäetuna on se, että siinä kuluu vä-

hemmän alkalia, koska suuressa sellukonsentraatiossa on alkaliseksi tehtävä aikaisempaa pienempi nestemäärä. Lisäksi voidaan välttyä pH-gradienteilta, koska laimentaminen alkalisella suodoksella suoritetaan sellun sakeuden ollessa olennaisesti kohtalaisen suuri, edullisesti suuri.

- 5 Esillä oleva keksintö koskee menetelmää metalli-ioneja sisältävän sellun loppuvalkaisemiseksi sellaisen pelkästään alkalisia uuttovaiheita ja mahdollisesti kompleksia muodostavalla aineella suoritettun käsittelyn sisältävän sekvenssin jälkeen, jossa loppuvalkaisu sisältää kaksi klooridioksidivaihetta, joissa sellukonsentraatio on 8 – 20 % ja pH 2,5 – 4,5, jossa vaiheiden välillä käytetään pesua ja alkaliuuttoa, jossa
- 10 sellu ensimmäisen klooridioksidivaiheen jälkeen pestään ja siitä poistetaan poistuliuenneiden metalli-ionien poistamiseksi niin paljon vettä, että tämän konsentraatioksi tulee 12 – 50 %, ja että selluun lisätään tämän jälkeen tämän uuttamista varten ja pH:n kohottamiseksi nopeasti alueelle 8 – 14 alkalia, minkä jälkeen selluun lisätään happoa ja klooridioksidia ja johdetaan toiseen klooridioksidivaiheeseen.

15 **Keksinnön yksityiskohtainen selitys**

Ilmaisun ”sellu” on tarkoitus sisältää esillä olevassa selityksessä edullisesti sellu, joka voi olla havupuusellua tai lehtipuusellua tai näiden seosta. Sellua saadaan vapauttamalla kuidut kemiallisesti; tämä voi esimerkiksi olla valkaistua sellua, joka on peräisin sekä pehmeästä puusta (havupuusta) että kovasta puusta (lehtipuusta).

- 20 Ilmaisun ”happo” on tarkoitus sisältää esillä olevassa selityksessä happo, joka voidaan valita ryhmästä, joka koostuu rikkihaposta, suolahaposta, typpihaposta, rikki-dioksidista, etikkahaposta tai hiilihaposta tai näiden yhdistelmästä.

- Muita kemikaaleja, joita voidaan käyttää klooridioksidivalkaisun yhteydessä, ovat otsoni, vetyperoksidi, hypokloriitti tai alkali. Jos sellun sakeus on suuri, niin otsoni
- 25 voi olla edullista.

- Esillä olevan keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti sellusta poistetaan ensimmäisen klooridioksidivaiheen jälkeen sellainen määrä vettä, että tämän konsentraatioksi tulee 25 – 50 %, edullisesti 30 – 40 %.

- Esillä olevan keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti klooridioksidivaihe suoritetaan 8 – 15-prosenttisessa, edullisesti 10 – 12-prosenttisessa sellukonsentraatiossa.
- 30

Käytettävä klooridioksidi on edullisesti vesiliuoksen muodossa. Lisäksi valkaisu suoritetaan edullisesti happamassa ympäristössä pH-arvosta 2,5 pH-arvoon 4,5.

- 5 Esillä olevan keksinnön edullisessa suoritusmuodossa menetelmässä käytettävä pH:n nopea kohottaminen alkaliuuton aikana tehdään siten, että pH nousee arvoihin 8 – 14, edullisesti 9 – 12, ja se nousee edullisimmin pH-arvoihin 9 – 11.

- 10 Esillä olevan keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti sisäänmenevä sellu on sakeudeltaan keskitasoa (sellukonsentraatio on tavallisesti 8 – 20 %; niin kutsuttu MC-sellu) ja sellu, josta vesi on klooridioksidia käyttäen suoritettavan ensimmäisen loppuvalkaisu vaiheen jälkeen poistettu, on sakeudeltaan vahvaa (sellukonsentraatio on tavallisesti 25 – 50-prosenttinen; niin kutsuttu HC-sellu).

- 15 Esillä olevan keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti sellu ensimmäisen klooridioksidivaiheen jälkeen laimennetaan ja sille suoritetaan vedenpoisto, johon sisältyy sellun pesu, jolloin sellusta saadaan pois metalleja runsaasti sisältävää happoa, minkä jälkeen sellu laimennetaan alkaloidulla suodoksella niin, että pH ennen klooridioksidin ja hapon lisäämistä selluun toista klooridioksidivaihetta varten nousee arvoon > 8, edullisesti pH-arvosta 8 pH-arvoon 14.

Esillä olevan keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti hapon ja klooridioksidin lisäys ennen toista klooridioksidivaihetta suoritetaan 15 sekunnista 5 minuuttiin, edullisesti 30 sekunnista 2 minuuttiin, alkalin lisäyksen jälkeen.

- 20 Esillä olevan keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti käsittely kompleksia muodostavalla aineella ennen loppuvalkaisua on suoritettu pH-alueella 4,5 – 10, edullisesti pH-alueella 4,5 – 7.

- 25 Esillä olevan keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti sellun konsentrointi suoritetaan tässä menetelmässä pesuun ja vedenpoistoon tarkoitettussa laitteessa esimerkiksi käyttämällä pesupuristinta tai puristinta, edullisesti pesupuristinta tai vedenpoistopuristinta. Sellun kuljettamiseen (siirtämiseen) reaktorista toiseen käytetään edullisesti vielä yhtä pumppua tai vastaavaa laitetta.

- 30 Esillä olevaa keksintöä kuvataan yksityiskohtaisemmin käyttämällä hyväksi kuvioita ja esimerkkiä ja näiden on katsottava ainoastaan kuvaavan eikä millään tavoin rajoittavan keksintöä, sellaisena kuin tämä esitetään oheen liitetyissä patenttivaihtimuksissa.

Kuvion selitykset

Kuvio 1 esittää periaateluonnosta, jossa tämän keksinnön mukaista menetelmää kuvataan sellaisen järjestelmän muodossa, joka on tarkoitettu klooridioksidia käyttäen suoritettavaan loppuvalkaisuun, jossa mainittua menetelmää voidaan käyttää.

5 Esimerkki

Kuten kuvioista 1 voidaan havaita, voidaan esillä olevan keksinnön mukaista loppuvalkaisumenetelmää käyttää menetellen seuraavasti:

- Sellu, joka on valkaistu alkalisissa valkaisuvaiheissa ja jota on käsitelty kompleksia muodostavalla aineella, kuljetetaan ensimmäiseen klooridioksidi (ClO_2) -reaktoriin, minkä jälkeen sellu laimennetaan ja pestään. (Sellun lähtö-pH voi olla 8 – 12). Tämä pesu voidaan suorittaa käyttäen edellä olevassa selityksessä olevan kuvauksen mukaista väkevöintilaitetta käyttäen edullisesti pesupuristinta tai vedenpoistopuristinta. Sellun pesun aikana poistetaan sellusta tullut metalleja runsaasti sisältävä liuos. Tässä vaiheessa sellun sakeus on olennaisesti kohtalaisen suuri, edullisesti suuri.
- 15 Tämän jälkeen sellu laimennetaan nopeasti aikaisempaan sakeuteen laimentamalla natriumhydroksidia (NaOH) sisältävällä nesteellä, jolloin saadaan aikaan nopea alkaliuutto. pH:n säätöön käytettävä happo ja ClO_2 lisätään samalla kun sellu siirretään sellun loppuvalkaisuvaiheeseen sisältyvään toiseen reaktoriin.

- 20 Keksintö ei luonnollisesti rajoitu esitettyyn suoritusmuotoon, vaan sitä voidaan muunnella keksinnön hengen puitteissa.



Patenttivaatimukset

1. Menetelmä metalli-ioneja sisältävän sellun loppuvalkaisemiseksi sellaisen pelkästään alkalisia valkaisuvaiheita ja mahdollisesti kompleksia muodostavalla aineella suoritettavan käsittelyn sisältävän sekvenssin jälkeen, jossa loppuvalkaisu sisältää
5 kaksi klooridioksidivaihetta 8 – 20-prosenttisessa sellukonsentraatiossa ja pH:ssa, joka on 2,5 – 4,5, **tunnettu** siitä, että sellu ensimmäisen klooridioksidivaiheen jälkeen pestään ja siitä poistetaan poisliuenneiden metalli-ionien poistamiseksi niin paljon vettä, että sellun konsentraatioksi tulee 12 – 50 %, ja että selluun lisätään tämän jälkeen alkalia uuttamista varten ja pH:n kohottamiseksi nopeasti arvoon 8 –
10 14, minkä jälkeen selluun lisätään happoa ja klooridioksidia ja se johdetaan toiseen klooridioksidivaiheeseen, jossa sellusta poistetaan ensimmäisen klooridioksidivaiheen jälkeen sellainen määrä vettä, että sen konsentraatioksi tulee 25 – 50 %.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sellusta poistetaan ensimmäisen klooridioksidivaiheen jälkeen sellainen määrä vettä, että sen
15 konsentraatioksi tulee 30 – 40 %.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että pH:n nopea kohottaminen suoritetaan siten, että pH-arvoksi saadaan 9 – 12, edullisesti 9 – 11.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sellu on kemiallista massaa.
- 20 5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hapon ja klooridioksidin lisääminen ennen toista klooridioksidivaihetta suoritetaan 15 sekunnista 5 minuuttiin, edullisesti 30 sekunnista 2 minuuttiin, alkalilisäyksen jälkeen.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käsittely kompleksia muodostavalla aineella on suoritettu pH-arvossa, joka on välillä 4,5 –
25 10, edullisesti 4,5 – 7.

Patentkrav

1. Förfarande för slutblekning av massa innehållande metalljoner efter en sekvens innefattande enbart alkaliska bleksteg och eventuellt behandling med komplexbildare, varvid slutblekningen innefattar två klordioxidsteg vid en massakoncentration av 8-20% och pH 2,5-4,5, **kännetecknat av** att massan efter det första klordioxidsteget tvättas och avvattnas till en koncentration av 12-50% för avlägsnande av utlösta metalljoner, och att alkali därefter tillsätts till massan för extraktion och snabb höjning av pH till 8-14, varefter massan tillförs syra och klordioxid och införs i det andra klordioxidsteget, i vilket massan efter det första klordioxidsteget avvattnat till en koncentration 25-50%.
2. Förfarande enligt krav 1 **kännetecknat av** att massan efter det första klordioxidsteget avvattnas till en koncentration 30-40%.
3. Förfarande enligt krav 1 **kännetecknat av** att den snabba höjningen av pH sker till pH 9-12, företrädesvis pH 9-11.
4. Förfarande enligt krav 1 **kännetecknat av** att massan är kemisk massa.
5. Förfarande enligt krav 1 **kännetecknat av** att syra- och klordioxidtillsatsen före det andra klordioxidsteget görs 15 sekunder till 5 minuter, företrädesvis 30 sekunder till 2 minuter efter alkalitillsatsen.
6. Förfarande enligt krav 1 **kännetecknat av** att behandlingen med komplexbildare skett i ett pH intervall från 4,5 till 10, företrädesvis från 4,5 till 7.

Fig. 1

