

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 771724 A7

**(12) JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **771724**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **31.05.1977**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **31.05.1977**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **02.12.1977**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

01.06.1976 JP 51-63997

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Toyo Pulp Co., Ltd., Tekko Building No. 8-2, 1-chome, Marunouchi, Chiyodaku, Tokyo, Japan, JAPAN, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Nagano, Tadashi, Japan, JAPAN, (JP)

2 • Miyao, Saisei, Japan, JAPAN, (JP)

3 • Takeda, Katsuhiko, Japan, JAPAN, (JP)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Alkaliselluloosan keittomenetelmä

Kokförfarande för alkalicellulosa

TOYO PULP CO., LTD., No. 8-2, 1-chome, Marunouchi, Chiyoda-ku,
Tokio, Japani

Alkaliselluloosan keittomenetelmä - Kokförfarande för alkalicellulosa

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään alkaliselluloosan keittämiseksi ja ligniinin poistamiseksi selluloosapitoisista aineista, jolloin selluloosapitoisia aineita keitetään alkalikeittoliipeällä, minkä lisäksi ligniini poistetaan hap^eöllä alkalisen vesipitoisen väliaineen läsnäollessa.

Alkalikeittoprosesseissa kuten sulfaattisellukeitossa, soodakeitossa ja sentapaisissa on tavanomaisesti ja kaupallisesti tähän asti käytetty menetelmää, jossa alkalikeitto ja pesu suoritetaan jatkuvasti samalla kun selluloosapitoisia aineita asteittaisesti siirretään yhdessä ainoassa pystysuoraa tyyppiä olevassa painereaktioastiassa sen yläosasta sen alaosaan tai alasosasta yläosaan. Tavallisissa alkalikeittoprosesseissa on kuitenkin ympäristön saastumiseen liittyviä ongelmia kuten jätevesisaasteet, pahanhajuiset kaasut jne.

Yleensä on nimittäin niin, että kun halutaan puolivalkaistua massaa, jonka heijastusvuus on noin 50-60 vihersuodatinta käytettäessä (550 m_u) tai haluttaessa useassa vaiheessa valkaistua massaa, jonka kirkkaus on 70 tai enemmän alkalikeitolla, saadaan ensiksi mainittu

tavallisesti valkaisuemalla yhdessä vaiheessa hypokloriitilla ja viimeksimainittu monivaiheisella valkaisukäsittelyllä käyttäen kloorityyppisiä kemikaaleja yhdessä alkaliluuton kanssa ja mitä tahansa näistä käsitellään keittovaiheesta erillisessä vaiheessa. Sen vuoksi näistä vaiheista poistettu jäteliipeä hylätään ja käsitellään jäteveden käsittelyvaiheessa, mutta koska on vaikeaa täysin käsitellä jäteliipeään liuenneita orgaanisia aineita, syntyy jätevesiongelmia.

Tapauksissa joissa keitto suoritetaan käyttäen sulfaattiliipeää alkalikeittoliipeänä, synnyttää pelkistävä rikki lisäksi pahanhajuisia kaasuja tavanomaisessa sulfaattikeittoprosessissa.

Tavanomaisessa alkalikeitossa ligniinin poistonopeus lisäksi tavallisesti hidastuu keiton loppuvaiheessa. Kun keittoa ylenmäärin edistetään korkealla alkalikonsentraatiolla nopeutuu hiilihydraattien liukeneminen, mikä johtaa massasaannon alenemiseen sekä massan heikkenemiseen. Lehtipuita keitetessä on soodakeittoa sen vuoksi tavallisesti pidetty sopimattomana ja sulfaattikeitossa on myös Kappalukua noin 20 pidetty ligniinin poiston rajana.

Prosessissa ligniinin poistamiseksi selluloosapitoisista aineista hapella alkalisen vesipitoisen väliaineen läsnäollessa on toisaalta ehdotettu ligniinin poistamista nk. lipeän syrjäytysprosessilla, kuten japanilaisessa hakemusjulkaisussa n:o 50-112501. Lipeän syrjäytysprosessissa liuotetaan happea ensin alkaliseen vesipitoiseen väliaineeseen reaktioastian ulkopuolella ja liuennutta happea sisältävä alkalinen väliaine saatetaan kosketukseen selluloosapitoisten aineiden kanssa reaktioastiassa ligniinin poistamiseksi selluloosapitoisista aineista hapettavasti. Ligniinin poistossa muodostunut jäteliipeä poistetaan astiasta samalla kun astiaan syötetään tuoretta vesipitoista väliainetta, joka sisältää liuennutta happea, jolloin jäteliipeän syrjäyttäminen liuennutta happea sisältävällä tuoreella alkalisella vesipitoisella väliaineella suoritetaan jatkuvatoimisesti ligniinin poiston aikana. Syöttämällä reaktioastiaan alkalista vesipitoista väliainetta, johon on etukäteen liuotettu happea, voidaan liuenneen hapen puute reaktioastiassa eliminoida ja ylläpitää jatkuva kosketus liuenneen hapen ja selluloosapitoisten aineiden välillä alkalisessa vesipitoisessa väliaineessa. Tällaisella jatkuvalla lipeän syrjäyttämällä voidaan orgaanisten happojen liukoiset suolat, joita muodostuu kun ligniiniä hajotetaan hapettavasti ja

jotka kerääntyvät alkalisen vesipitoisen väliaineen ja selluloosapitoisten aineiden rajapintaan, poistaa tästä rajapinnasta. Lipeän syrjäytysprosessissa reaktioaika on sen vuoksi huomattavasti lyhyempi kuin tavanomaisessa happi-alkaliprosessissa, jossa ligniinin poisto suoritetaan syöttämällä kaasumaista happea reaktioastiaan ja silti voidaan saada hyvänlaatuista massaa ja lisäksi voidaan ligniini poistaa hakkeen muodossa olevista selluloosapitoisista aineista. Lipeän syrjäytysprosessissa käytettyjen selluloosapitoisten aineiden konsistenssi määräytyy sille alueelle, jossa lipeän syrjäyttäminen voidaan helposti suorittaa, nimittäin alueelle jossa selluloosapitoisten aineiden agglomeraatio alkalisessa vesipitoisessa väliaineessa säilyttää muotonsa niin kuin se olisi matto tai kerros tai sen tapainen ilman mitään kaasumaista tilaa. Kuidutettuja selluloosapitoisia aineita käsiteltäessä se on yleensä edullisesti 5-15 paino-% selluloosapitoisten aineiden ja alkalisen vesipitoisen väliaineen seoksesta ja noin 10-20 % hakkeen muodossa oleville selluloosapitoisille aineille.

Lipeän syrjäytysdelignifikaation suorittamiseksi tehokkaasti on edullista, että lävitse kulkevan alkalisen vesipitoisen väliaineen vastus on suhteellisen alhainen ja että alkalinen vesipitoinen väliaine tunkeutuu käsiteltävien selluloosapitoisten aineiden sisälle. Hakkeen muodossa olevia selluloosapitoisia aineita käsiteltäessä läpikulkevan väliaineen vastus on pienempi kuin kuidutetuilla selluloosapitoisilla aineilla, mutta on mahdollista, että väliaine voi kulkea hakkeiden välisten vakojen läpi ja poistua reaktioastiasta tunkeutumatta hakkeisiin. Siinä tapauksessa ei voi tapahtua tehokasta lipeän syrjäytysdelignifikaatiota.

Tämän keksinnön tarkoituksena on näin ollen aikaansaada alkalinkeittoprosessi, jossa tavanomaisessa alkalikeitossa esiintyvät epäkohdat, so. jätevesisaastutus ja pahanhajuisten kaasujen pääseminen ympäristöön on eliminoitu.

Keksinnön tarkoituksena on lisäksi aikaansaada prosessi ligniinin poistamiseksi selluloosapitoisista aineista, joka tehokkaasti voi edeltää selektiivistä ligniinin poistamista.

Keksinnön tarkoituksena on myös aikaansaada prosessi tehokkaan lipeän syrjäytysdelignifikaation suorittamiseksi, jossa hakkeen muodossa

olevia selluloosapitoisia aineita, kuten puuhaketta voidaan tehokkaasti delignifioida.

Keksinnön mukaan alkalikeitto ja selluloosapitoisten aineiden delignifikaatio suoritetaan yhdessä ainoassa pystysuoraa tyyppiä olevassa painereaktioastiassa, jossa on alkalinen keittovyöhyke, pesu-
— vyöhyke ja lipeän syrjäytysdelignifikaatiovyöhyke mainitussa järjestyksessä reaktioastian yläosasta sen alaosaan tai alasosasta yläosaan.

Lastun muodossa olevia selluloosapitoisia raaka-aineita, kuten puuhaketta ja alkalikeittoliipeä syötetään alkalikeittovyöhykkeeseen, jossa ne saatetaan keskenään kosketukseen selluloosapitoisten aineiden alkalikeittämiseksi.

Keitetyt selluloosapitoiset aineet siirretään reaktioastiassa alkalikeittovyöhykkeestä pesu-
— vyöhykkeeseen, jossa keitetyt selluloosapitoiset aineet pestään ja sen jälkeen pestyt selluloosapitoiset aineet siirretään reaktioastiassa pesu-
— vyöhykkeestä syrjäytysdelignifikaatiovyöhykkeeseen.

Toisaalta liuotetaan happea alkaliseen vesipitoiseen väliaineeseen reaktioastian ulkopuolella liuennutta happea sisältävän alkalisen vesipitoisen väliaineen valmistamiseksi etukäteen. Siten valmistettua liuennutta happea sisältävää alkalista vesipitoista väliainetta syötetään syrjäytysdelignifikaatiovyöhykkeeseen, jossa se saatetaan kosketukseen pestyjen selluloosapitoisten aineiden kanssa ligniinin poistamiseksi hapen avulla.

Osa delignifikaatiossa muodostuneesta jätelipästä poistetaan ligniininpoistovyöhykkeestä samalla kun liuennutta happea sisältävää tuoretta alkalista vesipitoista väliainetta syötetään ligniininpoistovyöhykkeeseen, jolloin jätelipeän korvaaminen liuennutta happea sisältävällä tuoreella alkalisella vesipitoisella väliaineella suoritetaan jatkuvasti delignifikaation aikana syrjäytysdelignifikaatiovyöhykkeessä.

Saadut ligniininistä vapaat selluloosapitoiset aineet poistetaan reaktioastiasta.

Lastujen muodossa olevat selluloosapitoiset raaka-aineet saatetaan siten altiiksi alkalikeitolle, pesulle ja syrjäytysdelignifikaatiolle, peräkkäin yhdessä ainoassa pystysuoraa tyyppiä olevassa paine-reaktioastiassa.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin viitaten oheiseen piirustukseen, joka esittää kaaviomaista pystykuvantoa keksinnön suositun suoritusmuodon toteuttamiseksi soveltuvasta laitteistosta.

Ligniinin tehokkaaksi poistamiseksi saattamalla alkalinen vesipitoinen väliaine, johon etukäteen on liuotettu happaa, kosketukseen lastujen muodossa olevien selluloosapitoisten aineiden, kuten puuhakkeen kanssa, lipeän jatkuvalla syrjäytysmenetelmällä, on todettu tarpeelliseksi käyttää selluloosapitoisten aineiden kohdalla konsistenssia, joka on noin 10-20 paino-% sellaisen ligniininpoistofaasin muodostamiseksi, joka käsittää selluloosapitoisten aineiden ja alkalisen vesipitoisen väliaineen aggregaation, jossa ei ole mitään kaasutilaa. Lipeän tehokkaaksi syrjäyttämiseksi on todettu välttämättömäksi, että sen läpi kulkevan alkalisen vesipitoisen väliaineen vastus on suhteellisen alhainen ja että alkalinen vesipitoinen väliaine tunkeutuu selluloosapitoisten aineiden sisään.

On tutkittu millainen ligniininpoistofaasi kykenee tehokkaasti poistamaan ligniiniä lastun muodossa olevista selluloosapitoisista aineista lipeän jatkuvatoimisessa syrjäytysmenetelmässä. Tällöin on havaittu, että kun ennakolta jossain määrin delignifioidut lastun muodossa olevat selluloosapitoiset aineet, jotka silti ovat lastun muodossa, jonkin verran puristetaan kokoon jatkuvan faasin muodostamiseksi, on mahdollista että liuennutta happaa sisältävä alkalinen vesipitoinen väliaine tunkeutuu ja kulkeutuu lastun muodossa olevien selluloosapitoisten aineiden sisään ja samalla läpikulkuvastus säilyy alhaisena. Tämän perusteella on suoritettu lisätutkimuksia ja havaittu, että sellaisten keitettyjen selluloosapitoisten aineiden jatkuva faasi, jotka on saatettu altiiksi alkalikeitolle ja sen jälkeen pesty yhdessä ainoassa pystysuoraa tyyppiä olevassa paine-reaktioastiassa tavanomaiseen tapaan ja jotka on asteittain siirretty astiassa, voivat muodostaa yllä selostetun reaktiofaasin, jolla on edullista suorittaa ligniininpoisto lipeää syrjäyttämällä. Esillä oleva keksintö on tehty yllämainittujen havaintojen pohjalta.

Alkalilla tavanomaisella tavalla pystysuoraa tyyppiä olevassa reaktioastiassa keitetyt lastunmuotoiset selluloosapitoiset aineet ovat nimittäin pehmenneetyssä ja delignifioidussa muodossa säilyttäen silti lastunmuotonsa. Vaikka tämän pehmeuden määrää on vaikeaa ilmaista numeerisesti, on mahdollista saada se noin 50 %:seksi tai alhaisemmaksi ilmaistuna seularejektien saantona, so. oksakohtien ja seulo-
tun massan välisenä suhteena. Ligniinin poiston, so. Kappaluvun suhteen on lisäksi mahdollista saada arvoksi keskimäärin noin 80 % tai pienempi lehtipuun ollessa kysymyksessä ja noin 50 tai alhaisemmaksi havupuiden ollessa kysymyksessä, joskin nämä arvot riippuvat puula-
jeista ja keitto-olosuhteista.

Alkalikeitolla siten pehmenneetyt selluloosapitoiset aineet siirretään välittömästi seuraavaan pesuvyöhykkeeseen samassa reaktioastias-
sa, jossa pesu on helposti suoritettavissa. Jos pesuaika on riittävä ja lämpötila pidetään 100°C:ssa tai korkeammassa, on mahdollista alentaa selluloosapitoisissa aineissa olevan lipeän COD-pitoisuutta pesun jälkeen arvoon noin 15 g/l tai alhaisemmaksi, kun COD-pitoi-
suus keiton jälkeen tavallisesti on yli 150 g/l.

Yhdessä ainoassa reaktioastiassa jatkuvatoimisesti keitetyt ja pes-
tyt selluloosapitoiset aineet ovat pehmenneetyssä muodossa ja säilyt-
tävät alkuperäisen lastumuotonsa jopa pesuvyöhykkeen loppupäässä
ja koska ne myös ovat astiassa olevien selluloosapitoisten aineiden
sopivalla tavalla kokoonpuristamina, ²muodostavat ne myös selluloosa-
pitoisten aineiden agglomeraation muodossa olevan jatkuvan faasin.

Mitä kokoonpuristumisen määrään tulee on pystysuoraa tyyppiä olevassa
painereaktioastiassa tavallisesti käytettyjen selluloosapitoisten
aineiden prosentuaalinen sullonta noin 150-210 kg/m³ ja sen katso-
taan olevan melkein vakio kautta koko keittovyöhykkeen ja pesuvyö-
hykkeen astiassa. Tämä prosentuaalinen sullonta on noin 14-20 paino-
% selluloosapitoisten aineiden konsistenssista, mikä vastaa selluloo-
sapitoisten aineiden haluttua konsistenssia kun ligniiniä poistetaan
lipeää syrjäyttämällä.

Esillä oleva keksintö perustuu sille, että samassa reaktioastiassa
jatkuvatoimisesti keitetyn ja pestyn selluloosapitoisen aineen olo-
tilaa, so. selluloosapitoisten aineiden agglomeraation jatkuvaa faa-
sia, joka on saatu pehmen²etämällä samalla kun lastumuoto on säily-

tetty, voidaan edullisesti käyttää sellaisenaan lipeää syrjäyttävänä ligniininpoistofaasina. Näin ollen on esillä olevassa keksinnössä välttämätöntä, että selluloosapitoisia aineita, joita asteittain siirretään pystysuorassa painereaktioastiassa alkalikeiton ja pesu-
toimitusten jälkeen, ei poisteta reaktioastiasta vaan saatetaan välittömästi alttiiksi ligniininpoistolle lipeää syrjäyttämällä samassa reaktioastiassa. Jos selluloosapitoiset aineet on jo poistettu reaktioastiasta ja syrjäytysdelignifikaatio tämän jälkeen suoritetaan erillisessä reaktioastiassa kuiduttuvat selluloosapitoiset aineet, jotka ovat pehmenneet mutta samalla säilyttäneet lastunmuotonsa, silloin kun ne poistetaan reaktioastiasta ja selluloosapitoisten aineiden agglomeraation jatkuva faasi hajoaa.

Keksinnön soveltamiseksi voidaan käyttää pystysuoraa vajontatyypistä painereaktioastiaa, kuten oheisessa piirustuksessa on kaaviomaisesti esitetty. Piirustuksessa tarkoittaa viitenumero 1 pystysuoraa vajontatyypistä painereaktioastiaa lastunmuotoisten selluloosaraaka-aineiden, kuten puuhakkeen saattamiseksi alttiiksi perättäin alkaliketolle, pesulle ja syrjäytysligniininpoistolle. Reaktioastia on olennaisesti sylinterimäinen, jolloin suhde sen pituuden ja halkaisijan välillä on noin 10:1. Selluloosapitoiset raaka-aineet syötetään reaktioastian 1 yläosasta olevasta syöttöosasta 2, vajoten astiassa alkalikeittovyöhykkeen a, pesuvyöhykkeen b ja syrjäytysligniininpoistovyöhykkeen c läpi ja poistetaan astian pohjassa olevasta poisto-osasta 3 pesuriin 4, jossa ne pestään vedellä selluloosapitoisten aineiden ligniininivapaan tuotteen aikaansaamiseksi. Alkalikeittolipeää, esim. sulfaattivalkolipeää sulfaattikeiton ollessa kysymyksessä, syötetään astian yläosassa olevasta syöttöosasta 5 ja virtaa alaspäin samaan suuntaan kuin selluloosapitoiset raaka-aineet, jolloin sulfaattikeittoa tapahtuu keittovyöhykkeessä a. Keittovyöhykkeen a alaosassa on sihti 6, jonka läpi saatua mustalipeää poistetaan sekä johdetaan putkessa 7 alkalin talteenottovaiheeseen.

Näin keitetyt selluloosapitoiset aineet vajoavat välittömästi pesuvyöhykkeeseen b ja pestään pesuvyöhykkeen b alaosasta kohoavalla mustalipeällä vastavirtaan. Tätä mustalipeää poistetaan pesuvyöhykkeen b yläosassa olevan sihdin 8 läpi ja sitä voidaan syöttää takaisin astiaan keittovyöhykkeen a alaosasta kiertopumpun 9 avulla putken 10 ja syöttöputken 11 kautta.

Syrjäytysligniininpoistovyöhykkeessä c alkalista vesipitoista väliainetta, johon happia on etukäteen liuotettu, suihkutetaan jatkuvasti syöttöputken 12 läpi astiassa vajoaville selluloosapitoisille aineille ligniinin poistamiseksi selluloosapitoisten aineiden ollessa kosketuksessa liuennutta happia sisältävän alkalisen vesipitoisen väliaineen kanssa. Osa alkalisesta vesipitoisesta väliaineesta voi kohota pesuvyöhykkeeseen b, mutta suurin osa leviää säteettäisesti syöttöputkesta 12 vaakasuorasti pesuvyöhykkeestä b vajoavien selluloosapitoisten aineiden agglomeraatin jatkuvan faasin poikki. Ligniininpoistossa muodostunutta jäteliipeä poistetaan jatkuvasti sihdin 13 läpi ja samalla vyöhykkeeseen c suihkutetaan tai syötetään jatkuvasti putken 12 läpi lisää tuoretta alkalista vesipitoista väliainetta, joka sisältää liuennutta happia. Syrjäytysligniininpoistovyöhykkeessä c olevien selluloosapitoisten aineiden konsistenssi pidetään vakiona säätämällä putken 12 läpi syötetyn väliaineen ja sihdin 13 kautta poistetun jäteliipeän tilavuutta.

Sihdin 13 läpi poistettua alkalista vesipitoista jäteväliainetta johdetaan sen jälkeen kiertopumpun 14 kautta happiliuotussäiliöön 15, jossa happikaasua jälleen liuotetaan riittävästi alkaliseen vesipitoiseen jäteväliaineeseen ja lisäksi make-up-alkalia lisätään myös alkaliseen jäteväliaineeseen. Tällä tavoin uudistettu alkalinen jäteväliaine kierrätetään jälleen vyöhykkeeseen c putken 12 kautta. Tarvittaessa kuumennetaan poistettua alkalista väliainetta kuumennuslaitteella 16. Aivan kuten menetelmässä happikaasun liuottamiseksi alkaliseen vesipitoiseen väliaineeseen, voidaan käyttää tavanomaista kaasuneste-sekoituslaitetta, mutta on edullista valmistaa liuennutta happia sisältävä alkalinen vesipitoinen väliaine kylästettynä liuottamalla happikaasua etukäteen korkeammassa paineessa kuin tarvittava paine ja alentamalla painetta haluttuun paineeseen.

Selluloosapitoiset aineet joista näin ligniini on poistettu alkaliseen vesipitoiseen väliaineeseen liuotetulla hapolla vyöhykkeeseen c vajoavat edelleen ja saavuttavat astian alimmassa osassa olevan laimennusvyöhykkeen d, johon pesurista 4 johdettu pesusuodate syötetään putken 17 kautta ja selluloosapitoisia aineita laimennetaan ja poistetaan poisto-osasta 3.

Yllä oleva suoritusmuoto kohdistuu pystysuoraan vajontatyyppiseen käsittelyyn, mutta esillä olevassa keksinnössä voidaan myös käyttää nousutyyppistä käsittelyä.

Keksinnön mukainen alkalikeitto voidaan suorittaa samalla tavoin kuin tavanomainen alkalikeitto käyttäen pystysuoraa painereaktioastiaa. Selluloosapitoisten aineiden pehmeneminen ja ligniininpoisto on alkalikeitossa sovitettava siten, että selluloosapitoisten aineiden agglomeraatit muodostavat jatkuvan faasin, joka soveltuu ligniinin poistoon lipeää syrjäyttämällä. Kokeellisesti on vahvistettu, että on edullista suorittaa keitto siten, että rejektisaanto on korkeintaan 50 % ja Kappa-luku korkeintaan 80 lehtipuiden ollessa kysymyksessä ja korkeintaan 50 havupuiden ollessa kysymyksessä.

Selluloosapitoisten aineiden konsistenssi syrjäytysligniininpoistovyöhykkeessä on tavallisesti edullisesti noin 10-20 paino-% selluloosapitoisten aineiden ja alkalisen vesipitoisen väliaineen seoksesta, kuten yllä on selostettu. Edellä mainittua konsistenssialuetta ylläpidetään kuitenkin tavallisesti, kun selluloosapitoisia aineita, kuten puuhaketta kuidutetaan pystysuorassa painereaktioastiassa alkalikeittovyöhykkeen ja pesuwyöhykkeen läpi syrjäytysligniininpoistovyöhykkeeseen ja siten ne voidaan mainiosti välittömästi saattaa alttiiksi syrjäytysligniininpoistolle samassa reaktioastiassa. Liuenneella hapella suoritettu ligniininpoisto suoritetaan yleensä edullisesti 100-150°C:ssa, 5-20 kg/cm²:n paineessa ja alkalisen vesipitoisen väliaineen pH-arvossa 10-12. Mitä alkalisen vesipitoisen väliaineen laatuun tulee voidaan käyttää mitä tahansa alkalia, joka kykenee pitämään väliaineen pH:n ligniininpoiston aikana emäksisissä olosuhteissa, pH-arvossa 10-12, mutta tavallisesti on edullista käyttää natriumhydroksidia tai natriumkarbonaattia, koska näiden talteenotto on helppo eikä happi hapeta niitä helposti. Mitä vielä tulee liuennutta happea sisältävän alkalisen vesipitoisen väliaineen ja selluloosapitoisten aineiden kosketusaikaan on tämä, joskin se riippuu reaktiolämpötilasta, minuutin tai pidempi, edullisesti 2 minuuttia tai pidempi lämpötilan ollessa 130°C.

Mitä orgaanisen aineen pitoisuuteen, so. COD-pitoisuuteen reaktioväliaineessa tulee hapolla suoritettuna ligniininpoiston aikana, tulisi tämän väkevyyden olla mahdollisimman alhainen, edullisesti 20 g/l tai alhaisempi ettei liuennutta happea kuluisi muista syistä kuin ligniinin poistamiseksi ja ettei vesipitoisen väliaineen ja selluloosapitoisten aineiden välisen rajapinnan saastuminen häiritsisi ligniininpoistoa. Tästä syystä pesuwyöhyke on välttämätön alkalikeitto-

vyöhykkeen jälkeen esillä olevassa keksinnössä.

Hapolla suoritettun ligniininpoiston määrä vaihtelee riippuen Kappa-luvusta alkalikeiton jälkeen, saadun massan käyttötarkoituksista ja hapella suoritettun ligniininpoiston olosuhteista. Yleensä tämä määrä merkitsee kuitenkin tavallisesti ainoastaan Kappa-luvun pienene-
misen noin 10-30 pistettä. Tällä alueella ligniinin poistoon käytetyn alkalisen vesipitoisen väliaineen määrä on korkeintaan 30 kertaa pestyjen selluloosapitoisten aineiden määrä ja ligniininpoistossa liukenevien orgaanisten aineiden pitoisuus on myös pieni. Siten on mahdollista kierrättää ja käyttää uudelleen alkalista vesipitoista väliainetta ligniininpoiston jälkeen hapen liuottamiseen tarvittavan alkalisen väliaineen osan tai suurimman osan kohdalla. Kokeellisesti on todettu, että esimerkiksi 130°C:n ligniininpoistolämpötilassa, 15 kg/cm²:n paineessa ja syrjäyttävän nesteen määrän ollessa 20 kertaa selluloospitoisten aineiden määrän pesun jälkeen, saadaan noin 20 pisteen aleneminen Kappa-luvussa.

Esillä oleva keksintö on parannus tavanomaisiin alkalikeittoprosesseihin nähden ja sillä saavutetaan seuraavat edut. Tavanomaiseen alkalikeittoon verrattuna massasaanto kohoaa ja silti saadaan korkealaatuista massaa. Alkalikeitossa ligniininpoistonopeus tavallisesti hidastuu keiton loppupuolella ja jos keitto suoritetaan liian korkeassa alkalipitoisuudessa nopeutuu hiilihydraattien liukeneminen, mikä johtaa massasaannon pienenemiseen sekä massalujuuksien heikkenemiseen, kuten yllä on selostettu. Koska esillä olevassa keksinnössä sen sijaan käytään happea, jolloin ligniininpoisto on paljon selektiivisempi, sen jälkeen kun alkalikeitto on edennyt sopivaan kohtaan, on massasaanto paljon suurempi kuin tavanomaisissa alkalikeitoissa ja silti syrjäytysligniininpoisto, jonka mukaan kuiduille aiheutuu vähän vahinkoa, suoritetaan alhaisessa alkalipitoisuudessa, jolloin saadaan erinomaisen hyvälaatuista massaa.

Lisäksi on mahdollista merkittävästi parantaa teollisuusympäristöä kuten jätevesisaastetta ja pahanhajuisten kaasujen pääsyä ympäristöön tavanomaisen alkalikeittoprosessin ollessa kysymyksessä. Jos nimittäin alkalikeitolla on valmistettava puolivalkaistua massaa, jonka heijastus on noin 50-60 vihreää suodinta (550 m_u) käyttäen tai monessa vaiheessa valkaistua massaa, jonka kirkkaus on vähintään 70, tarvitaan keittovaiheesta erillinen valkaisuvaihe ja on

vaikea täysin käsitellä orgaanisia aineita, jotka ovat liuenneet tällaisesta valkaisuvaiheesta tulevaan jäteveteen, mikä johtaa jäteveden saastumisongelmiin. Esillä olevan keksinnön mukaan suoritetaan syrjäytysdelinefikaatio hapella sen sijaan välittömästi alkalikeiton jälkeen yhdessä ainoassa painereaktioastiassa, jolloin Kappalukua voidaan pienentää noin 7-10 ja siten voidaan käyttämättä erillistä valkaisukäsittelyä aikaansaada puolivalkaistua massaa tai massaa, jonka Kappaluku vastaa monivaiheisen valkaisun edellisiä vaiheita. Siten valkaisuvaiheesta tulevasta liuenneista orgaanisista aineista johtuvaa jätevesisaasteongelmaa ei esiinny. Hapella ja epäorgaanisilla kemikaaleilla suoritettussa syrjäytysligniininpoistossa muodostuneita liuenneita orgaanisia aineita voidaan syöttää keittokemikaalien talteenottoon tavanomaisesti käytettyyn talteenottovaiheeseen, jossa aineet poltetaan ja kemikaalit otetaan talteen.

Keksinnön mukaan on myös mahdollista vähentää pelkistävän rikin aiheuttamien pahanhajuisten kaasujen leviämistä ympäristöön, mitä usein esiintyy tavanomaisessa sulfaattiprosessissa. Koska sulfaattikeiton jälkeen pestyt selluloosapitoiset aineet saatetaan alttiiksi ligniinin poistolle hapella samassa reaktioastiassa, suurin osa yhdessä selluloosapitoisten aineiden kanssa esiintyvistä pelkistävästä rikkiyhdisteistä hapettuu ja tulevat hajuttomiksi. Tällainen pelkistävien rikkiyhdisteiden hapettaminen suoritetaan pesunesteseen liuotetulla hapella oheisessa piirustuksessa esitetyssä pesu-
vyöhykkeessä b ja lisäksi on tarpeen vaatiessa myös mahdollista täydentää tämä hapetus liuottamalla happea laimennusvyöhykkeeseen d putkesta 17 syötettyyn veteen.

Koska alkalikeitto, pesu ja syrjäytysdelinefikaatio hapella suoritetaan yhdessä ainoassa pystysuoraa tyyppiä olevassa painereaktioastiassa käyttäen lastunmuotoisia selluloosapitoisia raaka-aineita voidaan, kuten edellisestä ilmenee, esillä olevan keksinnön mukaisesti selluloosapitoisten aineiden faasia, jota on alkalikeitetty ja pesty ja välittömästi sen jälkeen siirretty pehmenneen ja sopivalla tavalla kokoonpuristuneen lastunmuotonsa säilyttäneiden selluloosapitoisten aineiden agglomeraation muodostamiseksi, käyttää sellaisenaan syrjäytysligniininpoiston faasina, jolloin on mahdollista suorittaa tehokas nesteen syrjäytys ja ligniininpoisto.

Koska lisäksi ligniiniä erittäin selektiivisesti poistava happi reagoi alkalilla etukäteen sopivassa määrin keitettyjen selluloosapitoisten aineiden kanssa, voidaan saada alkalimassa, jolla on alhaisempi Kappajuku ja korkeampi laatu kuin pelkästään tavanomaisella alkalikeitolla saaduilla massoilla ja erittäin tehokkaasti. Koska tällä tavoin voidaan saada massaa, jolla on alhainen Kappajuku, voidaan alkalikeiton jälkeen tähän asti välttämätön kloorityyppisillä kemikaaleilla suoritettu valkaisuvaihe jättää pois ja lisäksi ratkaista valkaisuvaiheen jäteveden aiheuttama jätevesisaasteongelma. Lisäksi voidaan estää sulfaattilipeää käyttäen suoritettun alkalikeiton aikana muodostuneesta pelkistävästä rikistä johtuva pahanhajuisten kaasujen leviäminen ympäristöön hapettamalla pelkistävä rikki syrjäytysligniinipoistossa käytetyllä hapella.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin esimerkkien avulla.

Esimerkki 1

300 g täysin kuivia radiata-mäntylastuja suljettiin 3 litran vetoiseen autoklaaviin ja keitettiin sulfaattikeittolipeällä, jonka sulfiditeetti oli 31 % 170°C:n lämpötilassa lisättyjen kemikaalien määrän ollessa 19 % (natriumoksidi), neste/puu suhteessa 5 ja viiveajan ollessa 60 min korkeimmassa lämpötilassa. Useiden kokeiden perusteella oli seulotun massan saanto 47,7 %, oksasaanto oli 1,0 % ja Kappajuku 39,1.

Todellisen pystysuoraa tyyppiä olevaan reaktioastian sisäpuolella olevien lastujen prosentuaalisen sulloutumisen simuloimiseksi avattiin autoklaavin yläosa kerran sulfaattikeiton jälkeen ja siinä olevat lastut puristettiin, ottamatta niitä ulos, ylhäältäpäin siten sulfaattikeitettyjen lastujen sullomiseksi arvoon 175 kg/m³ (mikä vastaa noin 16,5 paino-% selluloosapitoisten aineiden sakeutena ilmaistuna). Sen jälkeen autoklaavi suljettiin jälleen ja keitetyt lastut pestiin johtamalla 4 litraa kuumaa vettä 130°C:ssa niiden läpi autoklaavin alaosasta tunnin ajan. Usean kokeen perusteella siten pestyjen keitettyjen lastujen sisältämän lipeän COD oli 10,8 g/l.

Toisaalta johdettiin happikaasua jatkuvasti natriumhydroksidiliuoksen läpi, jonka pitoisuus oli 1,0 g/l natriumoksidina 15 minuuttia, lämpötilassa 130°C ja paineessa 15 kg/cm² hapen liuotussäiliössä,

tarpeeksi liuennutta happea sisältävän alkalisen vesipitoisen väliaineen valmistamiseksi siinä. Kokeita toistamalla laskettiin yllä mainituissa olosuhteissa liuenneen hapen määrä ilmakehään päästetyn kaasutilavuuden perusteella ja tällöin todettiin arvoksi noin 400 ppm.

Tätä alkalista vesipitoista väliainetta, joka sisälsi liuennutta happea, johdettiin jatkuvasti autoklaavin sisäosan läpi, jossa paine oli etukäteen nostettu noin 15 kg/an/cm² pienellä määrällä happea ja joka sisälsi pestyt lastut. Vesipitoisen väliaineen kulkuaika lastujen läpi määritettiin 5 minuutiksi 130°C:ssa. Siten johdetun natriumhydroksidiliuoksen määrä oli 3 litraa, mikä vastasi noin 20-kertaista määrää pestyjä lastuja. Tässä tapauksessa oli syrjäytetyn ja poistetun vesipitoisen väliaineen pH-arvo 11,0 eikä mitään natriumsulfidia havaittu.

Siten saadun massan saanto ja Kappa-luku ja PFI-myllyllä 400 ml:n C.S.F. rasvaisuuteen jauhetun massan lujuustestiarvo on esitetty taulukossa 1.

Samanaikaisesti suoritettiin sulfaattikeitto samalla tavoin ja samoissa olosuhteissa kuin yllä on selostettu, paitsi että kemikaalilisäys oli 22 % (natriumoksidina) eikä 19 %. Saadut tulokset on myös esitetty vertailun vuoksi taulukossa 1.

Taulukko 1

	Prosentiaalisen saanton aineen perusteella		Massan Kappa-luku	Eri lujuudet jauhautumiseen ollessa 400 ml C.S.F.		
	Seulottu massa	Oksia		Katkeamis-pituus, km	Puhkaisulujuuden mittaluku	Repäisyjuuden mittaluku
Keksinnön mukainen menetelmä	45,3	0,3	22,0	7,4	6,0	205
Sulfaattikeitto-prosessi	44,2	0,4	21,4	7,2	5,9	213

Kuten taulukosta 1 nähdään kohosi keksinnön mukaisella menetelmällä saadun massan saanto noin yhdellä prosentilla vaikka Kappa-luku

oli olennaisesti sama, mikä osoittaa, että alkalimassan tuotanto ja ligniininpoisto oli tehokasta. Saadulla tuotteella oli myös olennaisesti samat lujuudet kuin sulfaattikeittoprosessilla saatiin. Koska syrjäytysdelignifikaatiovaiheesta poistunut vesipitoinen jäteväliaine ei sisältänyt natriumsulfidia, on ilmeistä, että pelkistävä rikki oli lisäksi hapettunut.

Esimerkki 2

330 g täysin kuivia tasmanialaisen eukalyptuspuun lastuja suljettiin 3 litran vetoiseen autoklaaviin ja soodakeitto suoritettiin 100 % natriumhydroksidia sisältävällä soodakeittolipeällä 170°C:ssa ja 21 %:n kemikaalilisäyksellä (natriumoksidina), neste/puu-suhteella 4 ja viiveajalla 60 min suurimmassa lämpötilassa. Usean kokeen perusteella oli saadun seulotun massan saanto 46,8 %, oksasaanto 0,3 % ja Kappaf-luku 19,2.

Todellisen pystysuoraa tyyppiä olevan reaktioastian sisällä olevien lastujen prosentuaalisen sulloutumisen simuloimiseksi avattiin autoklaavin yläosa kerran soodakeiton jälkeen ja siinä olevat lastut puristettiin kokoon, ottamatta niitä ulos, ylhäältä soodakeittolastujen sullomiseksi 200 kg/cm³:in (mikä vastaa noin 18,7 paino-% selluloosapitoisten aineiden sakeudesta). Sen jälkeen autoklaavi suljettiin jälleen ja keitetyt lastut pestiin johtamalla 5 litraa kuumaa 130°C:sta vettä niiden läpi autoklaavin yläosasta tunnin ajan. Usean kokeen perusteella siten pestyjen keitettyjen lastujen sisältämän nesteen COD oli 9,6 g/l. Välittömästi kuumalla vedellä suoritettun pesun jälkeen johdettiin riittävästi liuennutta happea sisältävä natriumkarbonaattiliuos, joka oli etukäteen valmistettu samalla menetelmällä kuin esimerkissä 1, autoklaavin sisäosan läpi samalla tavalla kuin esimerkissä 1 15 kg/cm²:n paineessa, 130°C:n lämpötilassa ja liuoksen läpikulkuajan ollessa 5 min. Siten johdetun natriumkarbonaattiliuoksen määrä oli 2,3 litraa, mikä vastasi noin 15-kertaista pestyjen lastujen määrää. Tässä tapauksessa syrjäytetyn ja poistetun vesipitoisen väliaineen pH-arvo oli 10,8. Siten saadun seulotun massan saanto oli 45,8 %, oksasaanto oli 0 % ja Kappaf-luku 7,2.

Esimerkki 3

Monivaiheinen valkaisu suoritettiin esimerkissä 2 saadulla soodamassalla (Kappaf-luku 19,2) ja esillä olevan keksinnön mukaisella mene-

telmällä saadulla massalla (Kappaleluku 7,2). Monivaiheisen valkaisuolosuhteet on esitetty taulukossa 2 ja valkaisujen tulokset sekä PFI-jauhatuslaitteella 400 ml:n C.S.F. rasvaisuuteen jauhetulla massalla saadut lujousteestiärvot on esitetty taulukossa 3.

Taulukko 2

	Valkaisu- olosuhteet	Kloori (C)	Natrium- hydrok- sidi (E ₁)	Natrium- hypoklo- riitti (H)	Natrium- hydrok- sidi (E ₂)	Kloori- dioksidi (D)
Keksinnön mukainen prosessi	Lisätty määrä, * massasta laskettuna, %	-	-	2,5	1,0	1,0
	Lämpötila, °C	-	-	40	60	70
	Aika, min	-	-	90	120	180
Sooda-prosessi	Lisätty määrä, * massasta laskettuna, %	3,0	1,2	2,0	1,0	1,0
	Lämpötila, °C	20	60	40	60	70
	Aika, min	60	120	90	120	180

* hyötykloorin perusteella.

Taulukko 3

	Kirk- kaus, %	Saanto, %	COD pois- tetussa lipeässä, g/100 g massaa	Eri lujuuksia jauhautumisasteen ollessa 400 ml C.S.F.		
				Katkeamis- pituus, km	Puhkaisu- lujuuden mittaluku	Repäisy- lujuuden mittaluku
Keksinnön mu- kainen mene- telmä	85,6	96,4	4,7	6,2	4,2	106
Sooda- pro- sessi	85,9	93,2	9,3	5,5	3,9	110

Kun keksinnön mukaisella menetelmällä saatua massaa valkaistiin voitiin, kuten taulukosta 3 ilmenee, poistettuun lipeään liuenneiden ainesosien määrää vähentää noin 50 %:in tavanomaisella keitto-prosessilla saatuu massaan nähden. Keksinnön mukaisella prosessilla saatiin lisäksi, siitä huolimatta, että monivaiheisessa valkaisu-
sussa vaiheet (C) ja (E₁) oli otettu pois, olennaisesti sama kirkkaus kuin suorittamalla monivaihevalkaisu (C), (E₁), (H), (E₂) ja (D) soodaprosessissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosapitoisten aineiden alkalikeittämiseksi käyttäen pystysuoraa tyyppiä olevaa painereaktioastiaa, jossa on alkalikeittovyöhyke ja pesuvyöhyke järjestyksessä reaktioastian päästä päähän, jolloin selluloosapitoisia raaka-aineita ja alkalikeittolipäettä syötetään alkalikeittovyöhykkeeseen, jossa ne saatetaan kosketukseen keskenään selluloosapitoisten raaka-aineiden alkalikeittämiseksi ja reaktioastiassa alkalikeittovyöhykkeestä pesuvyöhykkeeseen siirretyt keitetyt selluloosapitoiset aineet pestään, t u n n e t t u siitä, että reaktioastiassa on nesteen syrjäytys- ja ligniininpoistovyöhyke pesuvyöhykkeen jälkeen alkalikeitettujen selluloosapitoisten aineiden delignifioimiseksi ja liuennutta happea sisältävää alkalista vesipitoista väliainetta syötetään nesteen syrjäytys- ja ligniininpoistovyöhykkeeseen, jolloin mainittu happi on etukäteen liuotettu alkaliseen vesipitoiseen väliaineeseen reaktioastian ulkopuolella, liuennutta happea sisältävä alkalinen vesipitoinen väliaine saatetaan kosketukseen reaktioastiassa pesuvyöhykkeestä ligniininpoistovyöhykkeeseen siirrettyjen pestyjen selluloosapitoisten aineiden kanssa ligniinin poistamiseksi näistä hapettavasti, osa ligniininpoistossa muodostuneesta jätelipeästä poistetaan jatkuvasti ligniininpoistovyöhykkeestä samalla kun liuennutta happea sisältävää tuoretta alkalista vesipitoista väliainetta syötetään jatkuvasti ligniininpoistovyöhykkeeseen, jolloin jätelipeää jatkuvasti syrjäytetään liuennutta happea sisältävällä tuoreella alkalisella vesipitoisella väliaineella ligniininpoiston aikana nesteen syrjäytys- ja ligniininpoistovyöhykkeessä ja näin delignifioidut selluloosapitoiset aineet poistetaan reaktioastiasta.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalikeittovyöhykkeessä käytetty alkalikeittolipeä on sulfaattikeittolipeä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalikeittovyöhykkeessä käytetty alkalikeittolipeä on soodakeittolipeä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalinen vesipitoinen väliaine, johon happea on liuotettu, on natriumhydroksidiliuos ja/tai natriumkarbonaattiliuos.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että keitettyjen selluloosapitoisten aineiden pesu suoritetaan nesteen syrjäytys- ja ligniininpoistovyöhykkeeseen syötetyllä alkalisella vesipitoisella väliaineella, jolloin keitetty selluloosapitoiset aineet siirretään ligniininpoistovyöhykkeeseen pesua varten tarkoitetun alkalisen vesipitoisen väliaineen tullessa ligniininpoistovyöhykkeestä ja poistetaan reaktioastiasta pesuvyöhykkeen alkuosassa, jolloin pesua suoritetaan jatkuvatoimisesti.

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että nesteen syrjäytys- ja ligniininpoistovyöhykkeestä poistettua jätelipeää regeneroidaan liuottamalla siihen jälleen happea ja lisää alkalia ja että siten regeneroitu jätelipeä palautetaan ligniininpoistovyöhykkeeseen käytettäväksi liuennutta happea sisältävänä tuoreena alkalisenä vesipitoisena väliaineena.

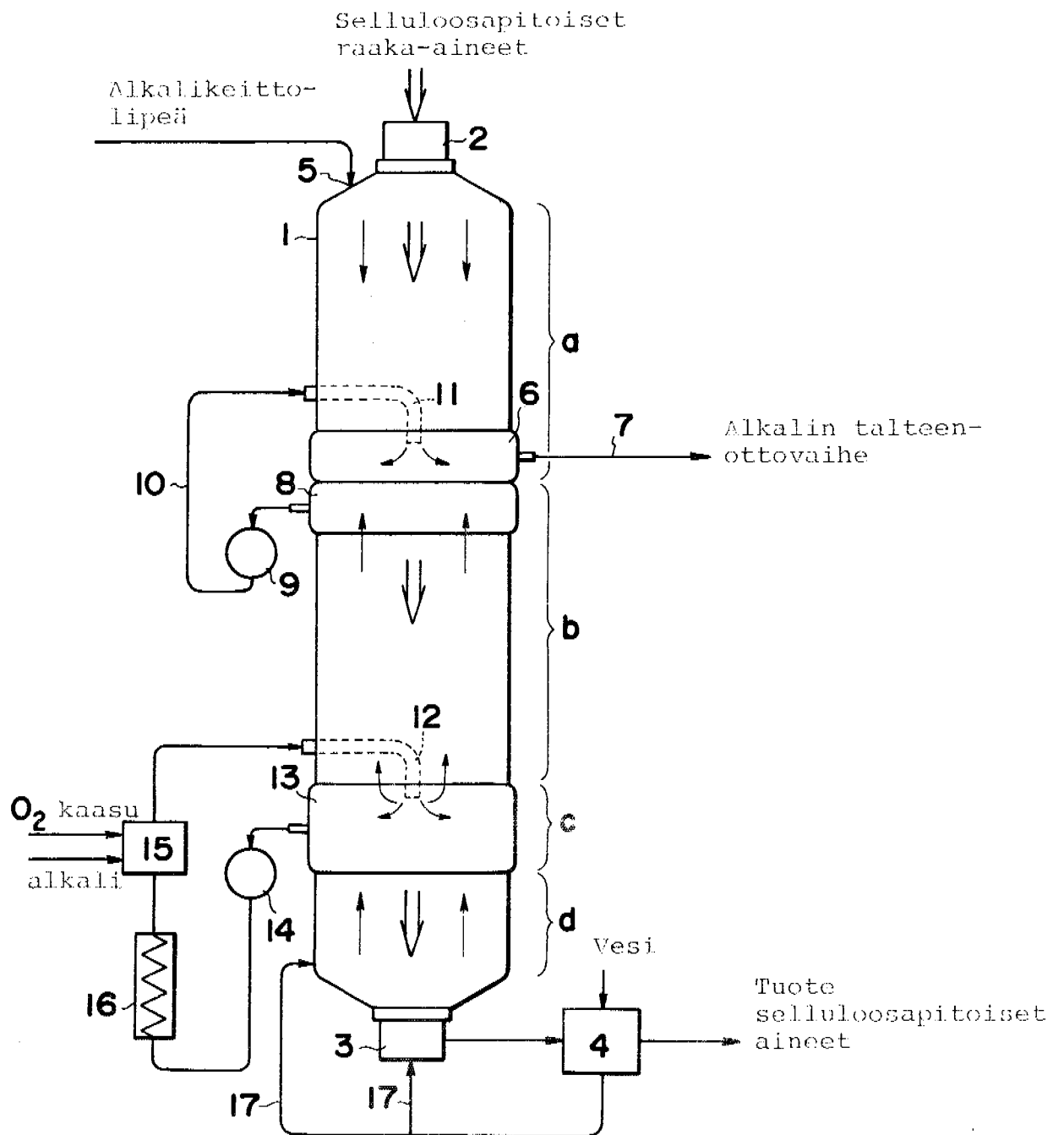
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosapitoisten raaka-aineiden alkalikeitto alkalikeittovyöhykkeessä suoritetaan, niin että Kappa~~l~~luvuksi saadaan korkeintaan 80 lehtipuiden kohdalla ja korkeintaan 50 havupuiden kohdalla ja että ligniiniä poistetaan keitetyistä selluloosapitoisista aineista niin paljon, että Kappa~~l~~luku alenee noin 10-30 pistettä.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioastiassa on laimennusvyöhyke nesteen syrjäytys- ja ligniininpoistovyöhykkeen perässä, jolloin delignifioidut selluloosapitoiset aineet siirretään laimennusvyöhykkeeseen, jossa ne laimennetaan vedellä ja sen jälkeen siten laimennetut selluloosapitoiset aineet poistetaan reaktioastiasta.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalikeittovyöhyke, pesuvyöhyke ja nesteen syrjäytys- ja ligniininpoistovyöhyke ovat reaktioastiassa mainitussa järjestyksessä reaktioastian yläosasta sen alaosaan, jolloin reaktioastiaan syötettyjä selluloosapitoisia aineita siirretään alaspäin reaktioastian yläosasta sen alaosaan.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalikeittovyöhyke, pesuvyöhyke ja nesteen syrjäytys-

ja ligniininpoistovyöhyke ovat reaktioastiassa mainitussa järjestyksessä reaktioastian alaosasta sen yläosaan, jolloin selluloosapitoisia aineita siirretään reaktioastiassa ylöspäin sen alaosasta sen yläosaan.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland K 56710 (0210 3/02)

Iso-Britannia - Storbritannien

Norja - Norge

Ranska - Frankrike

Ruotsi - Sverige

Saksa - BRD - Tyskland

Sveitsi - Schweiz

Tanska - Danmark

USA

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.