

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 921305 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 921305

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21C 1/04
D21C 3/20
D21B 1/16

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 25.09.1990

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 25.03.1992

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 25.03.1992

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 13.06.2019

(86) Kansainvälinen hakemus - 25.09.1990 PCT/EP1990/001622
Internationell ansökan - International
application

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

28.09.1989 DE 3932347

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Stora Feldmühle AG, Feldmühleplatz 1, 40545 Düsseldorf, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Patt, Rudolf, Germany, SAKSA, (DE)

2 •Rachor, Georg, Germany, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Oy Jalo Ant-Wuorinen Ab, Iso Roobertinkatu 4 - 6 A, 00120 Helsinki

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

Menetelmä kemimekaanisen ja/tai kemitermomekaanisen massan valmistamisiksi

Förfarande för framställning av kemimekanisk och/eller kemitermomikani sk massa

Menetelmä kemimekaanisen ja/tai kemitermomekaanisen massan valmistamiseksi

5 Tämä keksintö koskee vaatimuksen 1 johdanto-osan mukaista menetelmää kemimekaanisen ja/tai kemitermomekaanisen massan valmistamiseksi lignoselluloosapitoisista raaka-aineista, kuten hakkeesta, lastuista, esikuidutetusta puusta tai sahajauhosta.

10 Mekaanisen massan valmistus jauhimissa mahdollistaa optimoiduissa oloissa paremman laadun kuin hioketuotannossa. Tällöin vaaditaan kuitenkin ennen kuidutusta puun lämpö- tai lämpö- ja kemiallinen käsittely. Tämän esikäsitteilyn tarkoituksena on ligniinin pehmentäminen, jolloin sen
15 energian tarve, joka tarvitaan kuitujen irrotukseen solusidoksista, pienenee, ja saadaan haluttuja murtokohtia primaariseinämän ja S1:n alueiden välille. Tuloksena olevat kuitupinnat ovat hiilihydraattirikkaita, ja näiden kuitujen pinnoilla on siten hyvät edellytykset keskinäiseen vetysiltasitoutumiseen. Lämpöesikäsitteilyssä käytetyt lämpötilat ovat alueella 125-150°C. Haluttu päämäärä ligniinin pehmittämiseksi saavutetaan jo muutaman minuutin käsittelyllä, mutta se ei saa olla niin pitkälle menevää, että se johtaisi kuitujen erottumiseen keskilamelien alueella, jolloin saataisiin kylläkin vahingoittumattomia kuituja, joiden pinta kuitenkin olisi varustettu hydrofobisella ligniinikerroksella. Suuremmilla lämpötiloilla tai pitemmällä käsittelyajalla olisi taas se haitta, että ligniinirakenne muuttuisi kondensaatioreaktioiden johdosta ja kuidut tummenisivat huomattavasti.
25
30

Puun sulfonoinnilla haluttujen murtokohtien alueella saavutetaan sen toivottu kuiduttuminen, estetään sen vaaleushäviöt ja synnytetään hydrofiilinen ligniini myöhemmän
35 kuitupinnan alueelle. Sulfonoinnin muuna positiivisena merkityksenä on pidettävä taipuisien kuitujen muodostumista.

Kuitujen erottamiseen puusolukosta tarvittavaa energiamäärää pienennetään puun lämpö- tai kemiallisella esikäsittelyllä. Laadultaan korkea-arvoisen kuitumassan valmistamiseksi paperin- ja kartonginvalmistusta varten on ne kuitenkin defibrilloitava edelleen mekaanisesti. Tällöin kuoritaan mekaanisella voimalla kuitujen pinnasta seinämäkerroksia tai fibrillejä, jolloin kuitujen ominaispinta kasvaa ja siten niiden sitoutumiskyky ja taipuisuus paranee. Tällaisia menetelmiä on kuvattu teoksessa "Pulp and Paper Manufacture, Volume 2, Mechanical Pulping, Tappi, Atlanta 1987".

Hiokkeen valmistukseen verrattuna on energiantarve kaikissa hierteen valmistusmenetelmissä huomattavasti suurempi. Hiokemenetelmässä suunnataan kuidutusenergia juuri siihen puukerrokseen, joka on välittömästi hiomakiven pinnalla. Jauhatusmenetelmissä energiansiirto on summitaisempaa, koska sitä käytetään aineksen nopeuden kasvattamiseen, puukappaleiden hiertämiseen toisiaan ja kiekkoja vasten, partikkelien muokkaukseen sekä nestehiertoon. Hiokemenetelmässä suuntautuvat voimat aina poikittain kuitusuuntaan nähden, jossa puulla on vähäisempi lujuus. Koska hake ei jauhimessa kuitusuunnaltaan aina ole suuntautunut samansuuntaisesti keskipakovoiman kanssa, tarvitaan kuidutukseen suurempi energiamäärä. Lämpö- ja kemiallisella esikäsittelyllä voidaan tosin kuitujen irrottamiseen puusolukosta tarvittavan energian määrää pienentää, mutta enemmän tai vähemmän pitkälle defibrilloidun mekaanisen massan valmistukseen tarvittava kokonaisenergiämäärä ei sitä vastoin pienene, koska kuitu on esikäsittelyssä tullut taipuisammaksi ja voi välttyä jauhimen jauhatusosien vaikutukselta, jolloin haluttu defibrillointi tosin on mahdollista, mutta se vaatii kuitenkin enemmän kuormitus- ja kevennysvaiheita.

Jos korkealaatuiselle havupuuhiokkeelle tarvitaan noin 1500 kWh/t, on se TMP:lle noin 2000 ja CTMP:lle 2500

kWh/t.

Korkealaatuisen mekaanisen massan saamiseksi tarvitaan ligniinin sulfonointi, kuten edellä on mainittu. Tämä
5 tapahtuu tavallisesti lisäämällä natriumsulfiittia alkalisessa väliaineessa, koska samanaikaisesti tapahtuu myös kuitujen turpoaminen, mikä aikaansaa suotuisat olot seuraavalle kuidutukselle. Sulfonointireaktio tapahtuu tunnetusti myös happamalla pH-alueella, reaktio on sitä nopeampi mitä pienempi pH-arvo on. Alhaiset pH-arvot suosivat kuitenkin myös kilpailevia ligniinin kondensatioreaktioita. Sulfonyaatioasteeltaan korkeat lignosulfonyaattit ovat vesiliukoisia ja pienentävät siten kuitusaantoa. Toisaalta hapot huonontavat hiilihydraatteja,
15 depolymeroivat niitä ja johtavat kuitusidosten heikentymiseen.

Erityisesti CTMP-massojen suuri energiantarve rajoittaa niiden valmistuksen maihin, joissa energian hinta on
20 edullinen. Mekaanisen massan valmistuksen tuleva kehitys riippuu siten olennaisesti menetelmien energiantarpeesta. Energian käytön huomattava vähentäminen näyttää välttämättömältä.

25 Kehitettävän uuden, energiankäytön kannalta edullisen mekaanisen massan valmistusmenetelmän tehtävänä on siten löytää olot, jotka mahdollistavat halutun sulfonoinnin rajoitetussa laajuudessa, estävät ligniinin kondensaation, estävät saantohäviöt, ja vähentävät selvästi puun
30 kuidutukseen ja saatujen kuitujen defibrillointiin tarvittun energian määrää. Tällaisen menetelmän ympäristöystävällisyyden kannalta olisi lisäksi erittäin edullista, jos käytetyt esikäsittelemäkemikaalit voitaisiin kokonaan tai ainakin mahdollisimman tarkoin ottaa talteen. Tämä
35 tehtävä ratkaistaan vaatimuksen 1 tunnusmerkkiosan mukaisilla toimenpiteillä. Epäitsenäisissä vaatimuksissa on esitetty edullisia lisäsuoritusmuotoja.

Schorning on kuvannut emäksetöntä sulfiittikeittoa metanolia käyttämällä selluloosan valmistuksessa viitteessä "Faserforschung und Textiltechnik 12, 487-494, 1957".

5 Tämä ratkaisutapa ei sen kuvatuista eduista huolimatta ole saanut käytännön sovellutuksia. Vaikka Schorningin menetelmä julkaistiin jo vuonna 1956, on selluloosan alkoholikeittoa menestyksekkäästi kokeiltu uudelleen vasta 70-luvun puolivälissä, kuten esim. julkaisusta DE-A-32 17
10 767 käy ilmi.

Schorningin esittämien tulosten avulla oli kaikkien suoritettujen kokeiden tarkoituksena löytää selluloosan keittokoostumus, jolla saataisiin mahdollisimman pitkälle delignifioitua selluloosaa liukoselluksi jatkojalostettavaksi. Saannot olivat siten hyviksi ilmoitetuissa kei-
15 toissa alueella 40-50 paino%. Saannoltaan suuremmat keitot hylättiin. Viitejulkaisusta ei löydy mainintaa, että tällaiset selluloosat voisivat soveltua myös paperinvalmistustarkoituksiin. Erityisesti puuttuvat sellaiset tie-
20 dot lujuskokeista, jotka yleensäkin mahdollistaisivat johtopäätökset tällaisen selluloosan soveltuvuudesta paperinvalmistukseen.

25 Jos valitaan lievemmat lämpötilaolot ja/tai lyhyemmät reaktioajat, voidaan ligniini yllättäen sulfonoida ilman suurempia saantohäviöitä, ja ilman, että syntyisi pelättyä kondensaatioreaktiota. Puun seuraavassa kuidutuksessa voidaan voimankäyttöä tällöin vähentää esikäsitteilyolois-
30 ta riippuen jopa noin 50%:lla, jolloin saatavalla mekaanisella massalla on erinomaiset teknilliset ominaisuudet. Tällöin valitaan ominaisjauhatustyö halutusta hienous- tai jauhatusasteesta riippuen alueelta 1200 - 1900 kWh/t.

35

Alifaattisesta alkoholista/vedestä/SO₂:sta muodostuvan happaman järjestelmän käyttö mahdollistaa sekä ligniinin

sulfonoinnin, jolloin alkoholi ottaa emäksen tehtävän, että myös alkoholin läsnäolosta johtuen imeytymisen parantumisen, kondensaatioreaktion ligniinissä estymisen ja hartsi- ja rasvahappojen liukenemisen. Alkoholi lisää lisäksi SO₂:n liukoisuutta veteen. Tämä järjestelmä toimii jo alle 100°C:n lämpötiloissa, mutta myös korkeampia lämpötiloja voidaan käyttää. Tällöin on kuitenkin huolehdittava siitä, että sulfonointi ulotetaan vain ligniinin pehmenemiseen asti halutuissa murtokohdissa kuitusidoksen primaariseinämän ja S1:n välissä. Pitemmälle etenevä sulfonointi aiheuttaa ligniinin liukenemisen johdosta saantohäviöitä ja kuitujen vahingoittumista.

Tämänkaltaisen esikäsitteilyn olennaisena etuna on se, että käytetyt kemikaalit voidaan yksinkertaisella tavalla ottaa talteen. Alkoholille tämä on mahdollista kvantitatiivisesti, kun taas SO₂:sta saadaan takaisin vain puun kanssa reagoimaton osuus. Tämä on merkittävä etu verrattuna emäspitoisiin, neutraaleihin tai alkalisiin sulfiittijärjestelmiin ja niiden monimutkaisiin talteenottoihin.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetty vesipitoinen keittoliuos sisältää 10 - 70 til.% alifaattisia veteen sekoittuvia alkoholeja ja 1,0 - 100,0 g/l rikkidioksidia. Keittoliuoksen pH-arvo on SO₂-pitoisuutta vastaten 1,0 - 2,0. Hake suspensoidaan tähän liuokseen, jolloin liuosuhteeksi valitaan 1:3 - 1:6, ts. 1 kg abs.kuivaa haketta suspensoidaan 3 - 6 kg:aan liuosta. Liuossuhteita valittaessa on otettava huomioon kulloinkin mitattu hakekos-teus, joka alentaa keittoliuoksen konsentraatiota. Keittoliuoksen sisältämä rikkidioksidimäärä riippuu alkoholin til.%-pitoisuudesta. Muita näkökohtia rikkidioksidikon-sentraation valinnalle ovat haluttu ligniinisulfonoinnin määrä suhteessa haluttuun saantoon, ja ligniinisulfonointiin valittu lämpötila ja aika. Kun hake on imeytetty keittoliuoksella, se kuumennetaan ligniinin sulfonoitumisreaktion käynnistämiseksi 50-170°C:seen. Imeytyksen

jälkeen yli jäänyt keittoliuos voidaan mahdollisesti poistaa, varsinkin silloin kun ligniinisulfonointi tapahtuu höyryfaasissa. Kuumennus voi tällöin tapahtua epäsuorasti kierrättämällä keittoliuos lämmönvaihtimen kautta tai suoraan höyryä johtamalla.

Loppulämpötila valitaan tällöin taas riippuen halutusta saannosta, keittoliuoksen konsentraatiosta ja keittoajasta. Lyhyillä keittoajoilla voidaan pyrkiä korkeampaan loppulämpötilaan ja päinvastoin. Jos loppulämpötilaksi valitaan yli 70°C, on reaktio suoritettava paineenpitävässä reaktioastiassa alkoholin ja rikkidioksidin ennakkoaikaisen poistumisen estämiseksi.

Ennaltavalitun loppulämpötilan saavuttamisen jälkeen ylläpidetään sitä 1 - 300 minuutin ajan. Alhaisilla loppulämpötiloilla vaaditaan pitemmät pitoajat ja päinvastoin, jälleen halutusta saannosta riippuen.

Pitoajan kuluttua voidaan ensin poistaa läsnäoleva alkoholin, vesihöyryn ja käyttämättömän SO₂-kaasun seos, ja johtaa se esim. kondensoinnilla tapahtuvaan jälleenkäsittelyyn. Nesteessä vielä läsnäoleva alkoholi ja rikkidioksidi voidaan myös höyrystää ja ottaa talteen paineenlaskulla tai höyrynpuhalluksella. Alkoholin ja käyttämättömän rikkidioksidin talteenotto voi kuitenkin tapahtua myös vasta kuidutuslaitteen jälkeen kytketyssä sinänsä tunnetussa lämmöntalteenottolaitoksessa, johon kuuluu kondensointivaihe.

Tämän jälkeen hake siirretään sinänsä tunnetulla kuljetuslaitteella sinänsä tunnettuun kuidutuslaitteeseen, kuten esim. kiekkojauhimeen, jossa se kuidutetaan mekaanisesti. Kuidutuslaitteen eteen voi mahdollisesti olla kytketty hakkeen pesulaite. Kuidutettavalle hakkeelle saavutetaan ennaltavalittu hienousaste läpäisymäärän aikayksikössä ja kiekkojauhimen ottoenergiämäärän yksiköis-

sä kWh/t kuitumassaa avulla.

Keittoliuoksessa käytettäväksi alkoholeiksi suositellaan suoraketjuisia tai haaraantuneita, yksin tai seoksina.

5

Jotta varmistettaisiin täydellinen ja menetelmätekniillisesti yksinkertainen alkoholin talteenotto ligniinisulfonoinnin jälkeen, ovat sellaiset alkoholit suositeltavia, joiden kiehumispiste normaalipaineessa on alle 100°C. Näitä alkoholeja ovat metanoli, etanoli, propanoli, isopropanoli sekä tertiaarinen butyylialkoholi. Sen hyvän saatavuuden ja edullisen hinnan vuoksi on metanoli suositeltava.

10

15 Veden ja alkoholin välinen seossuhde voi vaihdella laajoissa rajoissa, suositeltavasti valitaan kuitenkin alkoholin määräksi 20-50 til.%, erityisesti 20-40 til.%.

20

Koska ligniinisulfonoinnin nopeus riippuu rikkidioksidikonsentraatiosta, ovat suuret konsentraatiot sinänsä edullisia. Ne voivat kuitenkin korkeissa lämpötiloissa johtaa pitoaikoina epäedullisiin saantohäviöihin, ja siten 5 - 40 g/l on suositeltava rikkidioksidipitoisuus keittoliuokselle.

25

Pitoajan ilmoitettu loppulämpötila-alue voidaan sopuisuudessa viipymääjan ja keittoliuoksen konsentraation kanssa valita vapaasti annettujen rajojen sisällä. Korkeammat lämpötilat vaativat kuitenkin lisälämpökustannuksia sekä ylimääräisiä rakenteellisia toimenpiteitä reaktioastiassa näin syntyvän paineen johdosta. Sen vuoksi on suositeltavaa kuumentaa hakkeen sisältävä keittoliuos 80-120°C:n lämpötilaan. Jos käytetään alkoholia, jonka kiehumispiste on lähellä 100°C, valitaan lämpötilaksi 100-120°C.

30

35 Pitoaikaan loppulämpötilassa vaikuttaa toisaalta saantoste ja toisaalta reaktioastian tilavuus suhteessa käsi-

teltävän keittoliuoksen ja hakkeen massavirtaan. Tällöin erityisesti jatkuvissa menetelmissä on pitoaika loppulämpötilassa suositeltavasti 2-120 minuuttia.

5 Jos kemitermomekaanisen massan valmistuksessa alkoholi-ve-
 si-rikkidioksidiliuoksella imeyttämällä halutaan yhdistää
 energian vähennyksen mahdollisuus erittäin säästävään
 kuidutukseen, voidaan ennen varsinaista imeytysvaihetta
 sijoittaa käsittely, jossa hake esikäsitellään alkoholin
 10 vesiliuoksella, joka sisältää neutraalia tai alkalista
 natriumyhdistettä.

Tällaisena natriumyhdisteenä voi olla natriumsulfiitti
 ja/tai natriumhydroksidi ja/tai natriumkarbonaatti, jol-
 15 loin liuoksen kokonaisalkalikonsentraatio on suositelta-
 vasti 1 - 10 g/l NaOH:na laskettuna.

Näiden natriumyhdisteiden tarkoituksena on puskuroida
 varsinaisessa ligniinin sulfonoitumisreaktiossa pitoajan
 20 loppulämpötilassa kuluessa puusta lähtevät orgaaniset
 hapot, kuten muurahais- ja etikkahapot, estää liian al-
 haisesta pH-arvosta johtuva ligniinikondensaatio ja edis-
 tää puun turpoamista. Natriumyhdisteiden lisäyksen lisä-
 etuna on kuidutettavan hakkeen vaaleuden säilyminen, eri-
 25 tyisesti natriumsulfiittia lisättäessä.

Hakkeen käsittely natriumyhdistettä sisältävällä vesi-
 liuoksella voidaan suorittaa myös ligniinisulfonoitumis-
 reaktion jälkeen reaktioastiassa ja sen jälkeen kun alko-
 30 holi ja rikkidioksidikaasu on poistettu jäljelle jäänees-
 tä keittoliuoksesta. Tällöin hakkeesta erotetaan ensin
 jäljelle jäänyt keittoliuos sinänsä tunnettuja laitteita
 käyttämällä, ja sen jälkeen se jälkikäsitellään nat-
 riumyhdistettä sisältävällä liuoksella 20-150°C:n lämpö-
 35 tilassa. Liuos, joka sisältää 1-10 g/l natriumsulfiittia,
 natriumhydroksidia tai natriumkarbonaattia, NaOH:na las-
 kettuna, on suositeltava. Tällä tavalla on myös mahdol-

lista vaikuttaa positiivisesti saatavan mekaanisen massan paperiteknillisiin ominaisuuksiin.

5 Keksinnön menetelmää voidaan käyttää myös mekaanisesti jo kuidutettuihin massoihin, kuten esim. hiokkeen valmistuksessa syntyvään silppuun.

Seuraavaksi keksinnön mukaista menetelmää selitetään suoritus-esimerkeillä.

10

Esimerkki 1

Kuusihaketta käsitellään 120°C:ssa 10 minuuttia 40:60 til.-%:n metanoli-vesiseoksella, joka sisältää 1,5 g/l SO₂. Liuossuhde on 1:4. Käsittelyajan jälkeen metanoli ja 15 käyttämätön SO₂ kaasufaasissa otetaan talteen, ja puu kuidutetaan jauhimessa. 70°SR:ään jauhatettaessa on jauhatuksenrgian tarve vain 1400 kWh/t, kun taas 25 g/l:lla Na₂SO₃:a esikäsitelty kuusihake vaatii saman jauhatusasteen saavuttamiseksi 2500 kWh/t. Energiansäästö on siten 44%.

20

Saanto oli 95%, massalla oli seuraavat tekniset arvot:

	katkeamispituus	3260 m
	repäisylujuus (Brecht/Imset)	1,04 J/m
	bulkki	2,30 cm ³ /g
25	hajaheijastuskerroin	
	SCAN C27:69	42,5 m ² /kg

Esimerkki 2

30 Kuusihaketta käsitellään ensin 15 min 100°C:ssa metanoli-vesiseoksella, joka sisältää 5 g/l Na₂SO₃, sitten lisätään SO₂:n 50,0 g/l vesiliuosta ja keitetään 60 minuuttia 100°C:ssa. Liuossuhde on SO₂:n lisäyksen jälkeen 1:4. Kaasumaisten keittokemikaalien talteenoton jälkeen hake 35 kuidutetaan jauhimessa jauhatusasteeseen 70°SR. Energiantarve on 1850 kWh/t, mikä merkitsee standardi-CTMP:hen verrattuna 26% säästöä.

Saanto oli 96%, massalla oli seuraavat tekniset arvot
70°SR:ssä:

	katkeamispituus	4320 m
5	repäisylujuus (Brecht/Imset)	1,23 J/m
	bulkki	2,22 cm ³ /g
	hajaheijastuskerroin	
	SCAN C27:69	46,7 m ² /kg

10 Esimerkki 3

Jauhimessa ilman esikäsitteilyä jauhatusteeseen 15°SR kuidutettua puumassaa käsitellään 10 minuuttia 100°C:ssa esimerkin 1 mukaisella metanoli/vesi/SO₂-liuoksella, ja jauhetaan sitten edelleen Jokro-jauhimessa standardioloissa. Jauhatusteeseen 70°SR saavuttamiseksi tarvitaan 6750 kierrosta. Käsittelemätön referenssimassa vaati jauhatusteeseen 63°SR saavuttamiseksi 15750 kierrosta.

20 Esimerkki 4

Kuusihaketta käsitellään 100°C:ssa 60 minuuttia 30:70 til.:%:n metanoli-vesiseoksella, joka sisältää 50 g/l SO₂. Käsitteilyajan jälkeen metanoli ja käyttämätön SO₂ otetaan talteen, ja hake kuidutetaan jauhimessa. Jauhatusteeseen 77°SR saavuttamiseksi tarvitaan 1390 kWh/t.

25

Saanto oli 92%, massalla oli seuraavat tekniset arvot:

	katkeamispituus	4070 m
	repäisylujuus (Brecht/Imset)	0,96 J/m
	bulkki	2,03 cm ³ /g
30	hajaheijastuskerroin	
	SCAN C27:69	39,9 m ² /kg

35 Esimerkki 5

Kuusihaketta höyrytetään 20 minuuttia ja lisätään 50:50 til.:%:n metanoli-vesiseokseen, joka sisältää 100 g/l SO₂. 30 minuutin imeytysajan jälkeen poistetaan ylimääräinen

nestemäärä. Tällä tavalla imeytetty hake käsitellään kuiduttimessa 150°C:lla kuumalla höyryllä 5 minuuttia, ja kuidutetaan sitten paineessa. Jauhatusasteen 68°SR saavuttamiseksi tarvitaan jauhatusenergia 1510 kWh/t.

5

Valmistetulla massalla oli seuraavat tekniset ominaisuudet:

	katkeamispituus	4130 m
	repäisylujuus (Brecht/Imset)	1,02 J/m
10	bulkki	2,28 cm ³ /g
	hajaheijastuskerroin	
	SCAN C27:69	41,5 m ² /kg

Esimerkki 6

15 Suoritettiin vielä koekeitto keksinnön mukaisesti metanoli/SO₂-liuoksella, joka sisälsi 70 til.% metanolia ja 23 g/l SO₂, 160°C:n lämpötilassa, keiton kestoajan ollessa 8 min. Tämä hake kuidutettiin sitten kiekkojauhimesta.

20 Paperiteknillisten mittausten tulokset on esitetty taulukossa 1 keittoparameterineen.

Vertailuesimerkit 7 ja 8

25 Vertailua varten suoritettiin Schorningin mukaiset keitot kuusihakkeella ja metanoli/SO₂-liuoksella, joka sisälsi 50 til.% metanolia ja 55 g/l SO₂, 130°C:n lämpötilassa, kestoajan ollessa 205 min, esimerkki 7, ja 300 min, esimerkki 8.

30 Schorning-kokeissa saanto, vaaleusaste, katkeamispituus ja repäisylujuus ovat yllättävän alhaisia. Tällainen kuitumassa on paperinvalmistukseen täysin sopimatonta. Myöskin erittäin korkea tikkupitoisuus - Schorningin mukaan olisi massan pitänyt olla tikkuvapaata - estää sen käytön

35 paperinvalmistukseen.

Taulukko 1

		6	7	8
	Esimerkki			
	Lämpötila	°C	160	130
5	Keittoaika	min	8	205
	SO ₂ -lisäys	%/l	2,3	5,5
		%/abs.kuiva	13,9	33,0
	Metanoliolosuus	til.%	70	50
	Alku-pH-arvo	-	1,1	1,0
10	Saanto	%	92,5	43,5
	Tikkupitoisuus	%	0,8	13,1
	Tikkuvapaa saanto	%	91,5	30,4
	Vaaleusaste	%ISO	61,6	22,8
	Jäännösligniini	%	22,2	7,8
15	Kappaluku	-	148	51,7
	Rajaviskositeetti	dm ³ /kg	-	544
	Jauhatusaste	SR	70	20
	Katkeamispituus	km	4480	1970
	Puhkaisulujuus	kPa	-	50
20	Repäisylujuus	cN	70,2	13,2

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä paperin, pahvin ja kartongin valmistukseen tarkoitettun kemimekaanisen ja/tai kemitermomekaanisen massan valmistamiseksi lignoselluloosapitoisista raaka-
5 aineista, johon menetelmään kuuluu vaiheet, joissa lignoselluloosapitoiset raaka-aineet hienonnetaan, lajitellaan ja homogenoidaan mekaanisesti, raaka-aineet imeytetään keittoliuksella ja keitetään, massa kuidutetaan yhdessä tai useammassa rinnakkain- tai peräkkäinkytketys-
10 ssa kuidutuslaitteessa ja saatu kuitumassa lajitellaan, jolle menetelmälle on **tunnusomaista** seuraavien tunnusmerkkien yhdistelmä:

- 15 a) lignoselluloosapitoisten raaka-aineiden yhdistäminen vesipitoisen happaman keittoliuksen kanssa, jonka pH-arvo on 1,0 - 2,0, ja joka sisältää:
 - aa) 10 - 70 til.% alifaattisia veteen sekoitettavia alkoholeja,
 - ab) 1,0 - 100 g/l rikkidioksidia,
- 20 b) ligniinisulfonoimisreaktion aloittaminen kuumentamalla a):sta saatu seos 50 - 170°C:n välillä olevaan lämpötilaan,
- c) tämän loppulämpötilan ylläpitäminen 1 - 300 minuuttia kestävässä aikana,
- 25 d) alkoholin ja käyttämättömän rikkidioksidin poistaminen ja talteenotto,
- e) lignoselluloosapitoisen raaka-aineen kuidutus sinänsä tunnetuissa kuidutuslaitteissa ennaltavalittuun hienousasteeseen ennaltamäärätyllä ominaisjauhatusyöllä,
30 joka on alueella 1200 - 1900 kWh/t kuitumassaa.

2. Vaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että keittoliuos sisältää suoraketjuisia tai haaraantuneita alkoholeja.

35

3. Vaatimuksien 1 ja 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että alkoholien kiehumispiste on normaalipaineessa

alle 100°C.

4. Jonkin vaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että keittoliuos sisältää 20 - 50 til.% alifaattisia veteen sekoittuvia alkoholeja.
- 5
5. Jonkin vaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että keittoliuos sisältää 20 - 40 til.% alifaattisia veteen sekoittuvia alkoholeja.
- 10
6. Jonkin vaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että keittoliuos sisältää 5 - 40 g/l liuotettua SO₂:ta.
- 15
7. Jonkin vaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että keittoliuoksen ja lignoselluloosapitoisen raaka-aineen seos kuumennetaan 70 - 120°C:n lämpötilaan.
- 20
8. Jonkin vaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että keittoliuoksen ja lignoselluloosapitoisen raaka-aineen seos kuumennetaan 70 - 100°C:n lämpötilaan.
- 25
9. Jonkin vaatimuksen 1-8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että loppulämpötila ylläpidetään 2 - 120 minuuttia kestävän ajan.
- 30
10. Jonkin vaatimuksen 1-9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lignoselluloosapitoinen raaka-aine ennen sekoitusta keittoliuoksen kanssa esikäsitellään vielä liuoksella, joka sisältää veteen sekoitettavaa alifaattista alkoholia ja/tai vettä ja neutraalia ja/tai alkalista natriumyhdistettä.
- 35
11. Vaatimuksen 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esikäsitelyliuos sisältää natriumsulfiittia ja/tai natriumhydroksidia ja/tai natriumkarbonaattia kokonaisalkalimääränä 1 - 10 g/l, NaOH:na laskettuna.

12. Jonkin vaatimuksen 1-11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lignoselluloosapitoinen raaka-aine erotetaan alkoholin ja SO₂-kaasun poiston jälkeen jäljelle jääneestä keittoliuoksesta ja jälkikäsitellään neutraalin tai alkalisen natriumyhdisteen vesiliuoksella 20 - 150°C:n lämpötilassa.
13. Vaatimuksen 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lignoselluloosapitoisen aineen jälkikäsitteilyliuos sisältää natriumsulfiittia, natriumhydroksidia tai natriumkarbonaattia kokonaisalkalimääränä 1 - 10 g/l, NaOH:na laskettuna.
14. Jonkin vaatimuksen 1-13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lignoselluloosapitoinen raaka-aine esikuidutetaan mekaanisesti raakamassaksi ennen yhdistämistä keittoliuoksen kanssa.