

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 761496 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 761496

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 27.05.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 27.05.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 31.12.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

30.06.1975 US 591572

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •International Paper Co, 220 East 42nd Street, New York, NY 10017, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Phillips, Richard B., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Lignoselluloosan happivalkaisu katalyytin läsnäollessa

Syreblekning av lignocellulosa i närvaro av en katalysator

INTERNATIONAL PAPER COMPANY, 220 East 42nd Street, New York,
New York 10017, USA

Jatkuva menetelmä lignoselluloosamassakuitujen delignifioimiseksi ja valkaisuiseksi - Kontinuerligt förvarande för delignifiering och blekning av lignocellulosafibrer.

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää lignoselluloosamassan valkaisuiseksi hapella alkalisisessä väliaineessa kaksiarvoisen mangaanisuoloan läsnäollessa, jossa ligniinin poistonopeus on entistä suurempi ja jossa samalla selluloosaosaa suojellaan liiallista viskositeetin alenemista vastaan.

Ligniininpoisto massasta alkalisilla molekulaarihapen liuoksilla, eli "happivalkaus", edustaa, niin kuin kaikki muutkin valkaistumenetelmät, kompromissitilannetta, jossa pyritään saavuttamaan mahdollisimman pitkälle menevä ligniinin poisto samalla pysyttäen selluloosakomponentin hapetusdegradaatio, so. molekyyliketjun lyheneminen mahdollisimman vähäisenä.

Happivalkauksen käyttö teollisuudessa on vuosikausia pysynyt vähäisenä, koska edellä mainittu kompromissi painottui raskaasti selluloosan degradaation puolelle. Niinpä, vaikka happi-alkali-72 valkaisulla päästiin tyydyttävään ligniinin poistoon

ovat yhdenmukaisesti olleet epätydyttävät. US-patenttijulkaisussa n:o 3 384 533 selitetty keksintö, havainto, että magnesiumyhdisteet pystyvät tietyssä määrin suojelemaan selluloosaa hapetusdegradaatiota vastaan, antoi virikkeen ensimmäisen kaupallisen happivalkaisujärjestelmän perustamiselle Enstra'ssa, Etelä-Afrikassa. Joskin muut tutkijat ovat aika ajoin todenneet, että muutkin maa-alkalimetallit kuin magnesium pystyvät tietyssä määrin suojelemaan selluloosaa, mitään niistä ei ole käytetty kaupallisesti. Itse asiassa ainoastaan Minor'in ja Sanyer'in lehdessä Journal of Polymer Science, Part C, n:o 36:73 (1971) julkaisema kaliumjodidimenetelmä antaa suojeleluasteen, joka on verrattavissa siihen, mihin päästään magnesiumilla tai magnesiumin komplekseilla.

Magnesiumin käyttö selluloosan suojeluyhdisteenä happivalkaisun aikana aiheuttaa joukon käytännön probleemoja. Vähäpäitöisin näistä probleemoista ei ole yhdisteen kalleus. Magnesiumin vaikutus kohdistuu spesifisesti selluloosaan eikä näytä vaikuttavan mitään siihen, miten nopeasti ja miten pitkälle ligniiniä voidaan poistaa happivalkaisun aikana. Magnesiumin käyttöön liittyy lisäksi probleemana sen taipumus aiheuttaa kerrostumia prosessikalustoon.

Tämän johdosta massan valkaisuuteollisuus on pyrkinyt löytämään uusia, entistä parempia menetelmiä happivalkaisun suorittamiseksi, mieluiten magnesiumyhdisteitä käyttämättä. Lisäaine, joka, paitsi että se voittoa tuottamatta suojelee selluloosaa, myös katalysoisi ligniinin poistoa, on näin ollen peräti toivottava. Askelta tähän suuntaan merkitsi US-patenttijulkaisu n:o 3 832 276, jossa selitetään alhaisessa sakeudessa tapahtuva happivalkaisuprosessi, jossa ei tarvitse käyttää selluloosan suoja-aineita. Tässä prosessissa alennetaan selluloosan degradaatiota alentamalla hydroksyyli-ionikonsentraatiota käyttämällä alhaista massan sakeutta ja reaktion aikana alenevaa hapen painetta.

Ligniinin poiston nopeutta suurentavia katalysaattoreita on julkaistu tähän mennessä varsin rajoitetusti. Minor ja Landucci ovat ilmoittaneet (katso International Pulp Bleaching Conference 1973, Vancouver, B.C., p. 83), että ligniinin poistonopeutta massasta happialkalilla voidaan suurentaa käyttämällä mangaania (muotoa ei mainittu). Esitettiin tuloksia, jotka osoittivat, että ligniinin poistumisnopeutta etelän mäntyhiokkeesta saatiin huomattavasti kiihdytetyksi lisäämällä

0,01 % mangaania (kantelukua ei mainittu), mutta sulfaattiselluun, joka alunperin sisälsi ligniiniä 7 %, vaikutus oli vähäpätöinen. Myöhemmässä Landuccin, Minorin ja Sanyerin julkaisussa (Fourth Canadian Wood Chemistry Symposium, 1973, Quebec, Canada, p. 71), jossa käsiteltiin mangaanin käyttöä ligniinin poiston kiihdyttämiseen etelän männystä, mainittiin, että "mangaanilla ei ole haitallista vaikutusta hiilihydraatteihin", todennäköisesti tarkoittaen, että massan viskositeetit olivat samanlaiset kuin mihin päästiin mangaania käyttämättä.

Mangaanin katalyyttinen vaikutus ligniinin poistoon ei ole vaikea käsittää, mutta se huomio, että se ei vaikuttanut viskositeettiin, on varsin yllättävä. Lukuisat tutkijat ovat varsin vakuuttavasti osoittaneet, että mangaanilla, samoin kuin monilla muilla transitiometalli-ioneilla on hyvin tuhoisa vaikutus selluloosan viskositeettiin happivalkaisussa. Esimerkiksi Eriksson ym. (Svensk Papperstidning, vol. 74 (22), marraskuu 1971, p. 757, on osoittanut, että 40 miljoonanosalla (ilmaistuna mangaanina, laskettuna massan painosta) mangaani(II)sulfaattia ei ollut paljonkaan vaikutusta puuvillalinterin, so. puhtaan selluloosan viskositeettiin happialkalikäsittelyn aikana, mutta että kun koe toistettiin siten, että läsnä oli 5 % ligniiniä (laskettuna massan painosta), joka oli fysikaalisesti lisätty seokseen, tapahtui tuhoisa puuvillalinterin viskositeetin aleneminen. Muiden raskaiden metallien kuten raudan ja kuparin todettiin käyttäytyvän samaan tapaan. Mangaanin läsnäolon välttäminen happovalkaisun aikana on teollisuudessa kriittisen tärkeätä. Myburgh esimerkiksi on ilmoittanut (TAPPI: vol. 57 (5), p. 131, 1974), että Enstran happivalkaisulaitos Etelä-Afrikassa vaatii, että valkaisematon massa on esipestävä hapolla raskaiden metallien pois liuottamiseksi ennen kuin massan syötetään happivalkaisureaktoriin. Myburgh mainitsee, että valkaisematon massa Enstrassa sisältää 120-100 miljoonanosaa mangaania, joka on alennettava alle 30 miljoonanosan, tai muuten metallilla "on katalyyttinen degradoiva vaikutus selluloosaan happivalkaisun aikana".

Sitä näennäistä ristiriitaa mikä vallitsee toisaalta Landuccin sen väitteen, että mangaanilla ei ollut mitään vaikutusta massan viskositeettiin ja toisaalta Erikssonin ja Myburghin sen väitteen välillä, että mangaanilla oli tuhoisa vaikutus massan viskositeettiin, sekaannuttaa vielä lisää Gilbert'in ym. julkaisu (TAPPI: vol. 56 (6), p. 95, 1973). Tässä julkaisussa osoitetaan, että happialkalivalkais-

taessa puuvillalinteriä kun rautaa oli läsnä pienin määrin, saatiin muuallakin havaittu degradaatiovaikutus. Mutta kun rautaa lisättiin 1000 miljoonasosan tasolle (massasta laskettuna) ei todettu enempää degradaatiota. Sen sijaan kun rautaa lisättiin edelleen niin paljon että sitä oli enemmän kuin 10^3 miljoonasosaa, todettiin huomattava massan viskositeetin nousu. Tekijät mainitsevat lisäksi, että samanlainen ilmiö havaittiin myös mangaanilla joskaan tuloksia ei esitetty. Tekijät eivät nähtävästi katsoneet tällä huomiolla olevan käytännöllisesti merkitystä, koska raskaat metalli-ionit rumentavat massan värin. He mainitsevat, että "massanäytteen oranssi väri on tietenkin ei-toivottava".

Niinpä esillä olevan keksinnön tarkoituksena on saada aikaan jatkuva menetelmä lignoselluloosamassakuitujen delignifioimiseksi ja valkaisuiseksi, jossa selluloosamassa käsitellään hapella alkalisessa väliaineessa kaksiarvoisen mangaanisuoian läsnäollessa ja keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, että lignoselluloosamassakuituliete, jonka sakeus on 1-30 % uunikuivan massan painosta laskettuna, saatetaan kosketukseen mangaanisulfaattiliuoksen kanssa, jonka pitoisuus on noin 0,27- noin 1,1 % uunikuivan massan painosta laskettuna, ja delignifioidaan selluloosamassa hapella alkalisessa väliaineessa PH-arvossa 10-13 mangaanisulfaatin hapettamiseksi mangaanioksidiksi, joka muodostaa suojaavan päällyksen massakuiduille, pestään selluloosamassa rikkihapolla mangaanioksidin pelkistämiseksi ja regeneroidaan mangaanisulfaatti, otetaan talteen regeneroitu mangaanisulfaatti ja palautetaan delignifioimisvaiheeseen.

Keksintöä kuvataan alla lähemmin viitaten oheiseen piirustukseen jossa

kuvio 1 on esillä olevaa keksintöä havainnollistava virtauskaavio, ja kuvio 2 on diagramma, joka esittää natriumhydroksidikonsentraation vaikutusta esillä olevan keksinnön mukaan valkaistun massan viskositeetin ja sen kappaluvun keskinäiseen riippuvuuteen.

On todettu, että lignoselluloosamassakuituja delignifikaattaessa ja valkaistaessa hapella alkalisisessa väliaineessa delignifikaationopeutta voidaan suurentaa samalla suojellen massaa liiallista viskositeetin alenemista vastaan, saattamalla lignoselluloosamassakuituliete kosketukseen jonkin vesiliukoisen kaksivalenssisen transitiometallin, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat mangaani(II)-, nikkeli(II)-, koboltti(II)- ja vanadiini(II)-ionit, jonkin vesiliukoisen suolan liuoksen kanssa, jonka konsentraatio on ainakin noin 0,27 % - noin 1,10 %, laskettuna abs. kuivan massan painosta. Nämä kaksivalenssiset metallisuolat toimivat sekä delignifikaation katalysaattoreina että suojeleaineina viskositeetin liiallista alenemista vastaan. Tämä oli peräti odottamatonta, koska, niin kuin aikaisemmin on mainittu, muut tutkijat ovat ilmoittaneet viskositeetin alenemista, mikä merkitsee liiallista selluloosan depolymeroitumista.

Esillä olevan keksinnön mukaan saadaan aikaan myös jatkuva menetelmä, jossa vesiliukoiset kaksivalenssisten metallien, jotka on valittu ryhmästä jonka muodostavat mangaani(II)-, nikkeli(II)-, koboltti(II)- ja vanadiini(II)-ionit, suolat toimivat sekä katalysaattoreina delignifikaation kiihdyttämiseksi että suoja-aineena viskositeetin liiallista alenemista vastaan happivalkaisun aikana alkalisisessa väliaineessa, ja jossa lisäksi saadaan aikaan metallisuolojen talteenotto, regeneraatio, takaisinkiertäminen ja uudelleen käyttö. Näin saadaan aikaan jatkuva menetelmä, joka tekee mahdolliseksi kyseessä olevan kaksivalenssisen transitiometallin suolan tehokkaan ja taloudellisen uudelleen käytön ja lisäksi poistaa ei-toivotun värityksen, joka vaikuttaisi haitallisesti valkoisuuteen ja häiritsisi myöhempiä valkaisuvaiheita.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan valkaisuamaton lignoselluloosamassakuituliete, jonka sakeus abs. kuivan massan painon mukaan laskettuna on alle noin 50 %, mieluummin noin 1-30 % ja mieluummin noin 1-10 %, saatetaan läheiseen kosketukseen jonkin kaksivalenssisen transitiometallin vesiliukoisen suolan kanssa ajanjaksoksi, joka on riittävän pitkä jotta mainittu kaksivalenssinen metalli ehtii tunkeutua massakuidun seinien läpi.

Joskin ensisijaisesti käytetään paperisellua tai liukosellua, joka on valmistettu sulfaattimenetelmällä, voidaan edullisesti käyttää myös muilla menetelmillä, kuten alkalisella sulfiitti-, neutraalilla

sulfiitti-, sooda- tai puolikemiallisella menetelmällä valmistettuja selluja. Edellä mainituissa sellutusmenetelmissä sellun valmistamiseen esillä olevan keksinnön mukaista menetelmää varten käytetty lignoselluloosa-aines voi vaihdella laajalti ja voi olla mm. lehtipuuta, havupuuta, bagassia jne.

Mainittu läheinen kosketus sellun ja metallin välille saadaan tehokkaasti aikaan käyttämällä metalliyhdisteen liuosta, joka helposti pystyy tunkeutumaan sellukuitujen seinien läpi. Mieluimmin käytetään kaksivalenssisten mangaani-, nikkeli-, koboltti- ja vanadiini-ionien sulfaatti-, asetaatti- ja karbonaattisuoloja, koska nämä anionit sopivat yhteen sellutehtaan talteenottojärjestelmän kanssa. Erityisen sopivaa on käyttää mangaani(II)sulfaattia ottaen huomioon ne erinomaiset tulokset, jotka sitä käytettäessä on saavutettu delignifikaation nopeuteen ja laajuuteen nähden ja samalla mitä yllättävimmän viskositeetin liiallisen alenemisen estämiseen nähden, joka viskositeetin aleneminen ilmaisee sitä depolymeroitumisen eli degradaation asetta, jonka valkaisuprosessi on aiheuttanut.

Huomattakoon, että vaikka tässä selityksessä tämän jälkeen käytetään vain sanontoja "mangaani(II)sulfaatti" ja mangaani" kun puhutaan kaksivalenssisista keksinnön mukaisista transitiometallisuoloista ja -ioneista, näin tehdään pelkästään esityksen lyhyiden ja selvyiden vuoksi, ja huomattakoon lisäksi että kun näitä sanontoja käytetään, niiden tarkoitetaan koskevan myös kaksivalenssisten nikkeli-, koboltti- ja vanadiini-ionien vesiliukoisia suoloja, itse ioneja, sekä kaksivalenssisen mangaani-ionin muita vesiliukoisia suoloja.

Kaksivalenssinen mangaani-ioni toimii sekä delignifikaation katalysaattorina että selluloosan viskositeetin suojeleaineena. On todettu, että jotta kaksiarvoinen mangaani-ioni tehokkaasti toimisi näissä molemmissa tehtävissään, sen konsentraation on oltava noin 0,27 - noin 1,0 % laskettuna abs. kuivan sellun painosta. Alle 0,27 % konsentraatioissa on todettu, että itse asiassa selluloosan degradaatio katalysoituu, viskositeetin alenemisena mitattuna, kun taas 1,10 % suuremmissa konsentraatioissa ei saavuteta lisäetuja viskositeetin suojelussa eikä delignifikaation kiihdyttämistä. Yli 1,10 % konsentraatioilla ei tosin ole mitään haitallista vaikutusta viskositeetin eikä delignifikaation nopeuteen, mutta liiallisen mangaanisulfaattimäärien käyttö aiheuttaa taloudellista tappiota. Sopivin kaksivalenssisen mangaani-ionin konsentraatio on noin 0,55 % laskettuna abs. kuivasta

massasta, koska maksimiedut saavutetaan tässä konsentraatiossa.

Sellun vesiliete, jonka sakeus on laimentunut siihen mangaanisulfaattiliuosta lisättäessä, laimennetaan sitten edelleen nestevirralla, joka sisältää sekä natriumhydroksidia että liuotettua ja huolellisesti hajotettua happea. Viimeksimainittu liuos on valmistettu erikseen sekoittamalla toisiinsa happea ja natriumhydroksidia sekoituslaitteessa, mikä varmistaa sen, että happi jakaantuu ja hajaantuu tehokkaasti ja varmistaa myös tyydyttävän reaktion kaksivalenssisen mangaani-ionin kanssa, sekä hyöyryä halutun reaktiolämpötilan saavuttamiseksi.

Happipitoisen lipeävirran tullessa kosketukseen mangaani-ioneja sisältävän sellulietteen kanssa se on sekoitettava tähän. Tämä voidaan tehdä erillisessä sekoitusastiassa tai se voi tapahtua pienessä pääreaktorin osastossa.

Happipitoinen neste sisältää alkalia siinä määrin, että se nostaa sellulietteen pH:n välille 10-13, mieluummin vähintään arvoon pH 11, ja happea käytetään 9-13,5 kg sellutonnin kohti.

Mangaani-ioni, jonka valenssi on +2, hapettuu korkeampivalenssiseen tilaan sen jälkeen kun suojaava mangaani(II)hydroksidipääällyste on saostumalla kerrostunut sellukuitujen pintaan. Mangaani-ionien saostuminen ja hapetus tapahtuu vasta sen jälkeen kun selluliete on tullut kosketukseen happipitoisen alkaliliuoksen kanssa. Alkalina voidaan käyttää erilaisia alkalisia aineita kuten natriumkarbonaattia, natriumhydroksidia, ammoniakkaa, sulfaattitehtaan valkolipeää jne, mutta mieluummin tähän tarkoitukseen käytetään natriumhydroksidia.

Sitten tämä happipitoinen, alkalinen selluliete johdetaan reaktioastiaan. Tämä astia voi olla iso suurpainereaktori, joka on varustettu sekoitus- eli hämmennyslaitteella, tai sellainen alavirtaustorni, jota käytetään lipeävuuttoon sellun valkaisimossa, tai sellainen ylösvirtaustorni, jota käytetään klooraukseen sellun valkaisimossa. Ne edut, jotka ovat saavutettavissa käyttämällä ylösvirtaustornia valkaistaessa sellua, jonka sakeus on alle 10 %, on selitetty US-patenttijulkaisussa n:o 3 832 276. Keksinnön mukainen menetelmä ei kuitenkaan ole rajoitettu toimimaan alhaisissa massan sakeuksissa, vaan sekä korkeita että alhaisia massan sakeuksia voidaan edullisesti käyttää.

Kun keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään isoa suurpainereaktoria, niin reaktorissa olevaan massalietteeseen lisätään 9-13,5 g liuotettua ja hienojakoisesti dispergoitua happea sellutonnin kohti, sekä natriumhydroksidia noin 1 g:sta noin 20 g:aan, mieluummin noin 2 g:sta noin 4 g:aan litraa kohti. Reaktorin sisältöä, jonka pH on 11 ja 13 välillä, mieluummin 12, lämmitetään noin 80 - noin 130°C, mieluummin noin 95 - noin 105°C lämpötilassa ja 0,07 - 2,1 MPa, mieluummin 1.05 MPa paineessa noin 1 minuutista noin 60 minuuttiin, mieluummin noin 4 minuutista noin 10 minuuttiin.

Pidetään todennäköisenä, mutta ei täysin varmana, - joten se esitetään tässä vain postulaattina, - että viipymisaikana reaktorissa tapahtuu kolme erillistä ja erilaista kilpailevaa hapetusreaktiota. Nämä reaktiot ovat mangaani-ionin hapetus, ligniinin hapetus ja selluloosan hapetus. Mangaani(II)-ioni hapettuu mangaani(III) hydroksidiksi, jonka oletetaan olevan se aktiivinen yhdiste, joka suojelee selluloosan viskositeettia ja katalysoi delignifikaationopeutta. Lisäksi on todennäköistä, että tämä hapettunut metalli yhtyy alkalien kanssa ja spesifisesti ohjaa sen vaikutuksen ligniiniin, koska koe tulokset osoittavat, että delignifikaationopeus riippuu alkalikonsentraatiosta. Odottamatta on todettu, että mangaanin käyttö tekee mahdolliseksi käyttää pienempiä natriumhydroksidin konsentraatioita sellaisen delignifikaatioasteen saavuttamiseksi, joka tavallisesti voitaisiin saavuttaa vain paljon korkeammalla natriumhydroksidin konsentraatioilla ilman mangaania.

Reaktorin poistokohdasta hapella valkaistu sellu putoaa pesuriin, esim. alipainesuotimeen, jossa sellumatto pestään tuoreella vedellä ja jäännösalkali suodatetaan ja kierrätetään takaisin valkaisujärjestelmään. Pesun aikana mangaanihöytelö jää sellukuitumattoon.

Koska massaan sorboitunut mangaani-ioni antaa sille voimakkaan värityksen, joka sekä alentaa valkoisuutta että häiritsee myöhempiä valkaisuvaiheita, se poistetaan tehokkaasti pesemällä sellumatto suotimessa jollakin hapolla, johon mangaani on liukoinen. Tämä voidaan suorittaa tehokkaasti pH:ssa noin 2 ja lämpötilassa, joka on noin huoneen lämpötilasta noin 50°C:een. Vaikka mieluummin käytetään rikkihapoketta, muitakin happoja kuten rikki-, kloorivety- tai etikkahappoa voidaan käyttää.

Sellumatto, josta kationi nyt on poistettu, voidaan haluttaessa valkaista jälkivaiheissa korkeampaan valkoisuuteen käyttäen tavanomaisia valkaisuvaihesarjoja kuten CEHDED, CEDED, CEHD tai DED.

Sellumaton pesu rikkihapokkeella pesurissa pelkistää mangaani(III)-ionin mangaani(II)-ioniksi ja regeneroi mangaani(II)sulfaatin, joka otetaan talteen toisen pesurin suodoksesta ja kierrätetään takaisin, käytettäväksi uudelleen uuden valkaisuamattoman massan kanssa. Täten saadaan aikaan täydellinen, jatkuva ja taloudellinen prosessi mangaani(II)sulfaatin käyttöä, regeneraatiota, talteenottoa, kierrätystä ja uudelleenkäyttöä varten.

Niin kuin piirustuksen kuviosta 1, joka esittää erästä menetelmän sovellutusmuotoa ja siihen käytettävää kalustoa, näkyy, halutun saakeata valkaisuamattomasta massalietetystä ja mangaani(II)sulfaattiliuosta syötetään suursakeus-varastokyyppiin 1. Mangaani(II)sulfaattiliuos on sopivimmin regeneroitua mangaani(II)sulfaattiliuosta, jota kierrätetään takaisin virtana 2. Takaisin kierrätetty mangaani(II)sulfaatti syötetään siten, että se saadaan taloudellisesti uudelleen käytetyksi jatkuvalla tavalla.

Laimennuksen jälkeen suursakeussäiliössä ja kun mangaani(II)sulfaatti on tunkeutunut valkaisuamattoman lignoselluloosamassan kuituseinien läpi, massaliete ja mangaani(II)sulfaattiliemi pumpataan virtana 3 sekoittimeen 4.

Tätä sekoitinta käytetään massalietteen lyhytaikaiseen esikäsittelyyn liuotetulla ja perusteellisesti dispergoidulla hapella ja tuoreella natriumhydroksidilla paineessa. Tuoretta natriumhydroksidia (NaOH) pumpataan ja syötetään virtana 5 höyryn ja hapen sekoittimeen 6, jossa seoksen, so. natriumhydroksidin, hapen ja liuenneiden orgaanisten aineiden lämpötila nostetaan 104°C $\rightarrow$ 110°C :een, minkä jälkeen seos pumpataan virtana 7 sekoittimeen 4.

Massa ja liemi poistuvat sitten sekoittimesta 4 ja syötetään virtana 8 reaktoriin 9, joka, kuten aikaisemmin on mainittu, voi olla joko suurpainereaktori, ylösvirtaustorni, jollaista käytetään klooraukseen valkaisimossa, tai alavirtaustorni. Liuotettua ja perusteellisesti dispergoitua happea ja alkalia syötetään reaktoriin, jossa lignoselluloosamassan hapettuminen tapahtuu korotetussa paineessa ja lämpö-

tilassa. Viipymisaika reaktorissa vaihtelee riippuen sellutyypistä, käytetystä alkalimäärästä ja käytetyistä paineen ja lämpötilan arvoista.

Happipitoinen massa, joka kuljettaa mukanaan Na_2SO_4 ja Mn_2O_3 , kulkee sitten virtana 10 pesurille 11, jossa sellumatto pestään tuoreella vedellä saattaen Na_2SO_4 , NaOH ja orgaaniset natriumsuolat siirtymään suodokseen, virtaan 12, joka kerätään pesurin säiliöön 13. Suurin osa edellä mainittuja aineita sisältävästä suodoksesta pumpataan sihti-osaston sakeuttimille tai ruskean massan pesureille virtana 14 ja pienempi osa siitä johdetaan virtana 14' pesurille 11 ja toinen pienempi osa kierrätetään takaisin happivalkaisujärjestelmään virtana 5.

Pesty sellumatto, joka sisältää jäännöksen mukana kulkeneesta Mn_2O_3 :sta, siirretään sitten virtana 15 toiselle pesurille 16, jossa sellumatto pestään hapolla pH:ssa noin 2. Happopesu pelkistää sorboidun mangaanin takaisin sen alkuperäiseen +2-valenssitilaan, ja se poistuu pesurilta 16 mangaani(II)sulfaattisuodoksena, virtana 17, pesurin säiliöön 18.

Säiliöstä 18 lähtevä virta 19, joka sisältää pääasiassa mangaani(II)-sulfaattia, voidaan osaksi johtaa virtana 20 massan sakeuden laimentamiseen pesurin 11 poistopuolella. Pääosa virrasta 19 jatkaa matkaansa virtana 2, jonka mukana mangaani(II)sulfaatti kierrätetään takaisin käytettäväksi uudelleen tuoreen valkaisemattoman massan kanssa suursakeussäiliössä 1.

Erästä esillä olevan keksinnön odottamatonta etua havainnollistaa oheisen piirustuksen kuvio 2. Tämä kuvio on diagramma, jossa on esitetty massan viskositeetin Kappa-luvun keskinäinen riippuvuus sarjassa ajoja natriumhydroksidin vaikutuksen osoittamiseksi eri konsentraatioissa, nimittäin 2, 4, 6 ja 8 g/l, ilman mangaani(II)sulfaattia ja käytettäessä 0,55 % mangaani(II)sulfaattia. Kuvio 2 on graafinen esitys niistä tuloksista, jotka on kerätty jäljempänä olevaan taulukoon II ja jotka perustuvat jäljempänä esitettäviin esimerkkeihin 14-21.

Viskositeetti on eräs tapa mitata massanäytteen selluloosan keskimääräinen polymerisaatioaste, so. selluloosan keskimääräinen ketjunpituus. Tällöin viskositeettiarvojen aleneminen edustaa valkaisuproses-

sin aiheuttaman depolymerisaation eli degradaation määrää. Liiallista degradaatiota on syytä välttää, koska se aiheuttaa huonot fysikaaliset ominaisuudet massasta tehdylle paperille.

Kappaluvun määrää sellunäytteen kuluttama kaliumpermanganaattimäärä ja se on eräs näytteessä jäljellä olevan ligniinin mittaustapa. Mitä korkeampi Kappaluku on, sitä vähemmän valkaistu ja delignifioitu massa on. Vertaamalla ennen valkaisua ja sen jälkeen otettujen näytteiden Kappalukuja saadaan määritetyksi tapahtuneen delignifikaation aste.

Niinkuin kuviota 2 tarkastelemalla selviää, niin, kun natriumhydroksidikonsentraatio suurennetaan 2:sta 8 g:aan/l, esiintyy, kuten odottaa saattaa, sekä Kappaluvun että viskositeetin aleneminen. Tämä aleneminen on kuitenkin, yllättävästi, paljon vähemmän raju silloin, kun mangaania on läsnä, ja joka ikisessä tapauksessa jossa mangaania on läsnä, viskositeetti tietyllä Kappaluvulla on huomattavasti suurempi. Vielä tärkeämpää on ehkä se, että se määrä natriumhydroksidia, joka tarvitaan tietyn Kappaluvun saavuttamiseen on pienempi silloin kun mangaania on läsnä. Tämä vähentää prosessissa tarvittavan natriumhydroksidin määrää ja niin ollen myös huomattavasti prosessin kustannuksia.

Esillä olevan keksinnön luonteen selvittämiseksi tarkemmin esitetään seuraavat keksintöä havainnollistavat esimerkit. Huomattakoon kuitenkin, että näin tehdään pelkästään esimerkkimielessä ja että tarkoituksena ei ole täten rajoittaa keksinnön aluetta, jonka oheiset patenttivaatimukset määrittelevät.

Esimerkit 1 - 13

115 g abs. kuivana laskettuna valkaisematonta Etelän lehtipuusellua laimennettiin vedellä niin, että saatiin 1,5 litraa sellulietettä, mikä vastaa 1 % sakeutta. Tämä massaliete pantiin sitten Parr-reaktorin reaktiokammioon. Esimerkeissä 1-7 käytettiin liukolaatuista sellua ja esimerkeissä 8-13 käytettiin paperilaatuista sellua. Liukosellun valkoisuus oli 43,1, permanganaattiluku 8,5 ja viskositeetti 37,8. Paperisellun valkoisuus oli 26,1, Kappaluku 19,0 ja viskositeetti 42,3.

Massalietteeseen lisättiin sitten mangaani(II)sulfaattia liuoksena ne määrät jotka on esitetty jäljempänä taulukossa I. Tämän jälkeen

lisättiin sitten niin paljon natriumhydroksidia, että saatiin 2 g/l liuos. Mangaanisulfaattia ja natriumhydroksidia lisättäessä massa-lietteeseen tätä hämmennettiin varovasti liuoksen pysyttämiseksi mahdollisimman homogeenisena.

Painehämmennyspää sovitettiin sitten reaktiokammion päälle ja koko yksikkö suljettiin tiiviisti. Reaktori pantiin sitten lämmitysvaipan sisään ja lämmitettiin hitaasti 95°C loppulämpötilaan. Lämpötilaa nostettaessa hämmennettiin hitaasti ja tasaisesti. Kun loppulämpötila oli saavutettu, syötettiin 0,3 MPa paineista happea. Hapen syötön aikana käytettiin suurinta mahdollista sekoitusnopeutta, joka oli likimäärin 2000 kierr/min. Kun nopeata sekoitusta 0,3 MPa hapen painetta oli jatkunut yksi minuutti, sekoitus lopetettiin ja reaktori poistettiin lämmitysvaipasta. Hapen painetta ylläpidettiin vielä 9 minuuttia, minkä jälkeen paine alennettiin vähätellen, 7 kPa minuuttia kohti, mihin siis kului 40 minuuttia. Kun paine oli kokonaan poistettu, massa poistettiin, pestiin, suodatettiin ja tehtiin arkeiksi.

Massa-arkit laimennettiin 5 % sakeuteen rikkihapokkeella pH:ssa 2 ja pantiin muovipusseihin, joita pidettiin vakiolämpötilassa, 49°C :ssa haluttaessa puoli tuntia.

Massa pestiin sitten vedellä, suodatettiin ja kuivatettiin, ja valkaisuus, Kappaluku ja viskositeetti mitattiin. Tulokset on kerätty seuraavaan taulukkoon I.

TAULUKKO I

Esimerkki n:o	Sellu- tyyppi	PPM Mn laskettuna mooleina 10 ⁶ gram- maa abs. kuivaa sellua kohti	Valkoisuus, % Elrepho	TAPPI 25 ml perman- ganaattiluku	Viskositeetti cP, 1/2 % CED
1 (valkaise- maton sel- lu)	Liuko- sella	-	38,5	8,1	29,3
2		0	55,2	3,4	13,6
3		0	54,6	3,3	15,0
4		50	55,9	3,2	20,8
5		100	57,5	2,6	19,1
6		100	57,9	2,7	22,0
7		200	56,4	3,9	20,3
Esimerkki n:o	Sellu- tyyppi	PPM Mn laskettuna mooleina 10 ⁶ gram- maa abs. kuivaa sellua kohti	Valkoisuus, % Elrepho	Kappaluku	Viskositeetti cP, 1/2 % CED
8 (valkaise- maton sel- lu)	Paperi- sella	-	28,7	17,0	34,0
9		0	38,9	11,6	31,3
10		5	39,8	11,4	24,5
11		50	39,9	11,2	29,9
12		100	41,2	11,1	28,5
13		200	42,7	10,2	30,2

Taulukossa I esitetyssä koesarjassa sekä delignifikaation katalyyssi että viskositeetin suojaus käyvät ilmi molemmilla massatyypeillä. Viskositeetin suojaus todettiin, kun mangaania käytettiin 50 ppm tai enemmän.

Kuten odottaa saattoi, massa tuli yhä tummemmaksi ja varsin vastenmielisen väriseksi. Saattamalla massa kosketukseen rikkihapokeliuoksen kanssa pH:ssa 2 mangaanin aiheuttama väritys saatiin poistetuksi.

Esimerkit 14 - 21

15 g abs. kuivana laskettuna valkaisuamatonta Etelän paperilaatuista lehtipuusellua, jonka Kappaluku oli 17,0 ja viskositeetti 42,3, laimennettiin vedellä niin, että saatiin 1,5 litraa massalietettä mikä vastaa 1 % sakeutta. Massaliete pantiin sitten Parr-reaktorin reaktiokammioon.

Massalietteen lisättiin sitten mangaani(II)sulfaattia taulukossa II esitetyt prosenttimäärät. Tämän jälkeen lisättiin natriumhydroksidia taulukossa II esitetyin konsentraatioin. Läsäoleva natriumhydroksidi on laskettu myös prosentteina abs. kuivasta sellusta. Mangaanisulfaattia ja natriumhydroksidia massalietteen lisättäessä tätä hämmennettiin varovasti liuoksen pysyttämiseksi mahdollisimman homogeenisena.

Painehämmennyspää sovitettiin sitten paikalleen reaktiokammion päälle ja koko yksikkö suljettiin tiiviisti. Reaktori pantiin lämmitysvaipan sisään ja lämmitettiin hitaasti loppulämpötilaan 95°C. Lämpötilaa nostettaessa hämmennettiin hitaasti ja tasaisesti. Kun loppulämpötila oli saavutettu, johdettiin sisään happea 0,3 MPa paineessa. Tänä aikana käytettiin suurinta mahdollista hämmennysnopeutta, joka oli likimäärin 2000 kierr/min. Kun nopeata sekoitusta ja 0,3 MPa hapen painetta oli yhtä aikaa kestänyt 1 minuutti, hämmennys lopetettiin ja reaktori poistettiin lämmitysvaipasta. Hapen painetta ylläpidettiin 9 minuuttia, minkä jälkeen paine alennettiin vähitellen vauhdilla 7 kPa/min, mikä siis kesti 40 minuuttia. Kun paine oli kokonaan poistettu, massa poistettiin, pestiin, suodatettiin ja muodostettiin arkeiksi.

Massa-arkit laimennettiin 5 % sakeuteen rikkihapokkeella pH:ssa 2 ja pantiin muovipusseihin, joita pidettiin vakio- 49°C :ssa puoli tuntia.

Sitten massa pestiin vedellä, suodatettiin ja kuivatettiin ja sen valkoisuus, Kappaluku ja viskositeetti mitattiin.

TAULUKKO II

Esimerk- ki n:o	% Mn (Mn:a abs. kui- vasta massasta laskettuna)	NaOH g/l	% NaOH abs. kuivasta massas- ta laskettuna	Valkoi- suus	Kappa- luku	Viskositeetti cp, 1/2 %
14	0 %	2 g/l	20,0	38,5	11,8	28,1
15	0 %	4 g/l	40,0	45,6	9,9	24,0
16	0 %	6 g/l	60,0	44,8	10,8	22,5
17	0 %	8 g/l	80,0	46,2	10,5	20,0
18	0,55 %	2 g/l	20,0	41,2	11,1	28,5
19	0,55 %	4 g/l	40,0	46,4	8,8	26,3
20	0,55 %	6 g/l	60,0	47,7	9,3	23,1
21	0,55 %	8 g/l	80,0	48,0	9,1	22,8

Taulukosta II näkyy, että Kappaluvun ja viskositeetin aleneminen natriumhydroksidikonsentraatiota suurennettaessa on vähäisempää silloin kun mangaania on läsnä. Huomattakoon, että kaikissa tapauksissa tiettyä Kappalukua vastaava viskositeetti tällöin on suurempi. Mikä ehkä on vielä tärkeämpää, se natriumhydroksidin määrä, joka on tarpeen tietyn Kappaluvun saavuttamiseen, on pienempi silloin kun mangaania on läsnä. Tämä alentaa reaktioon tarvittavan natriumhydroksidin aiheuttamaa kustannusta.

Voidaan todeta, että yhdistelmä 2 g/l natriumhydroksidia ja 0,55 % mangaania antoi melkein yhtä hyvän delignifikaation kuin 4 g/l natriumhydroksidia ilman mangaania, mutta mangaanilla suojatun ajon viskositeetti oli paljon parempi kuin vertailuajon. Mangaanista on myös se etu, että se alentaa natriumhydroksidihäviöitä massan pesussa. Jos happivalkaistun massan pesuun on käytettävissä vain yksi pesuri, toiminta 4 g/l NaOH-konsentraatiolla johtaa noin 15,7 kg natriumhydroksidihäviöön, kun häviö sen sijaan on vain noin 7,6 kg kun mangaania käytetään yhdistelmänä 2 g/l:n kanssa natriumhydroksidia.

Esimerkit 22 - 23

1100 g abs. kuivana laskettuna, valkaisematonta "helposti valkenevaa" lehtipuu-sulfaattisellua, paperilaatua, jonka valkoisuus oli 19,8, Kappaluku 13,5 ja viskositeetti 18,7, laimennettiin vedellä 36 litraksi massalietettä, mikä vastaa massan sakeutta 3 %. Massaliete

pantiin sitten Pfaudler-reaktorin reaktiokammioon.

Tähän massalietteeeseen lisättiin sitten mangaani(II)sulfaattia liuoksena sellaisin määrin kuin jäljempänä on esitetty taulukossa III. Tämän jälkeen lisättiin sitten natriumhydroksidia sellaisin määrin kuin jäljempänä on esitetty taulukossa III. Mangaanisulfaattia ja natriumhydroksidia massalietteeeseen lisättäessä tätä hämmennettiin varovasti liuoksen pysyttämiseksi mahdollisimman homogeenisena.

Reaktori lämmitettiin sitten hitaasti 95°C loppulämpötilaan. Lämpötilaa nostettaessa hämmennettiin hitaasti ja tasaisesti. Kun loppulämpötila oli saavutettu, painehapetta johdettiin sisään 0,7 MPa paineessa. Tänä aikana käytettiin suurinta mahdollista hämmennysnopeutta, mikä oli likimäärin 300 kierr/min. Kun yhdistettyä sekoitusta ja 0,7 MPa hapen painetta oli kestänyt 2 minuuttia, sekoitus lopetettiin ja hapen paine alennettiin arvoon 0,3 MPa. Sen jälkeen paine alennettiin 0,3 MPa:sta MPa:han hitaasti 40 minuutissa, eli 7 kPa/min. Kun paine oli täysin poistettu, massa poistettiin, pestiin vedellä, suodatettiin ja muodostettiin arkeiksi.

Massa-arkit laimennettiin 5 % sakeuteen rikkihapokkeella pH:ssa 2 ja pantiin muovipusseihin, joita pidettiin vakiolämpötilaisessa hauteessa 49°C:ssa puoli tuntia.

Sitten massa pestiin vedellä, suodatettiin ja kuivatettiin ja sen valkoisuus, Kappaluku ja viskositeetti mitattiin.

TAULUKKO III

Esimerkki n:o	Hämmennys-aika 0,7 MPa paineessa, min	% Mn (Mn:a abs. kuivasta massasta laskettuna)	NaOH g/l	% NaOH abs. kuivasta massasta laskettuna	Kappaluku	Viskositeetti cp 1/2% CED
22	2,0	0	4,0	13,3 %	7,5	14,0
23	2,0	0,55	2,0	6,7 %	7,9	17,2

Taulukossa III esitetyt tulokset osoittivat, että mangaanin käyttö teki mahdolliseksi natriumhydroksidimäärän pienentämisen 13,3 %:sta (abs. kuivasta massasta laskettuna) 6,7 %:iin (abs. kuivasta massasta laskettuna), samalla saavuttaen parempi massan viskositeetti käytännöllisesti katsoen samalla Kappaluvulla.

Ne sanonnat ja ilmaistu joita tässä on käytetty, on tarkoitettu selittäviksi eikä rajoittaviksi, eikä näiden sanontojen ja ilmaisujen käytöllä ole tarkoitettu sulkea pois mitään esitettyjen ja selitettyjen piirteiden ekvivalentteja tai niiden osia, vaan huomautetaan, että monenlaiset modifikaatiot ovat mahdollisia patenttivaatimuksissa määritellyn keksinnön puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä lignoselluloosamassakuitujen delignifioimiseksi ja valkaisuiseksi hapella alkalisessa väliaineessa, t u n n e t t u siitä, että lignoselluloosamassakuituliete saatetaan kosketukseen jonkin kaksivalenssisen transitiometallin, joka on mangaani, nikkeli, koboltti tai vanadiini, vesiliukoisen suolan liuoksen kanssa, jonka konsentraatio on noin 0,27 %:sta noin 1,10%:iin abs. kuivan massan painosta laskettuna, että massa delignifioidaan hapella alkalisessa väliaineessa samalla saostaen massakuiduille viskositeettia suojaava, hapetetuista kaksivalenssisistä transitiometalli-ioneista koostuva päällyste, ja että massa sen jälkeen mieluummin pestään jollakin hapolla.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massalietteen sakeus on noin 1 %:sta noin 30 %:iin abs. kuivan massan painosta laskettuna.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu vesiliukoinen kaksivalenssinen transitiometallisuola on mangaani(II)sulfaatti.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan jatkuvatoimisesti, että massa, ennen sen pesua hapolla, pestään vedellä, ja että kaksivalenssinen transitiometallisuola regeneroidaan happopesusta ja kierrätetään takaisin.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalinen väliaine on natriumhydroksidi, jonka konsentraatio on noin 1 g/l:sta noin 20 g/l:aan.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että delignifiointi suoritetaan pH:ssa, joka on noin 10:n ja noin 13:n välillä.

Patenttivaatimukset

1. Jatkuva menetelmä lignosellulossamassakuitujen delignifioimiseksi ja valkaisuiseksi, jossa selluloosamassa käsitellään hapella alkalisisessa väliaineessa kaksiarvoisen mangaanisuoian läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että lignoselluloosamassakuituliete, jonka sakeus on 1-30 % uunikuivan massan painosta laskettuna, saateetaan kosketukseen mangaanisulfaattiliuoksen kanssa, jonka pitoisuus on noin 0,27- noin 1,1 % uunikuivan massan painosta laskettuna, ja delignifioidaan selluloosamassa hapella alkalisisessa väliaineessa PH-arvossa 10-13 mangaanisulfaatin hapettamiseksi mangaanioksidiksi, joka muodostaa suojaavan päällyksen massakuiduille, pestään selluloosamassa rikkihapolla mangaanioksidin pelkistämiseksi ja regeneroidaan mangaanisulfaatti, otetaan talteen regeneroitu mangaanisulfaatti ja palautetaan delignifioimisvaiheeseen.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mangaanisulfaatin pitoisuus liuoksessa on noin 0,55 % uunikuivan massan painosta laskettuna.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se suoritetaan jatkuvatoimisesti ja että selluloosamassaa delignifioimisen jälkeen pestään vedellä, hapotetaan rikkihapokkeella ja kaksiarvoinen mangaani-ioni regeneroidaan happopesunesteestä ja palautetaan.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalinen väliaine on natriumhydroksidi, jonka pitoisuus on noin 1-20 g/l.

Patentkrav

1. Kontinuerligt förfarande för delignifiering och blekning av lignocellulosamassafibrer, där massan behandlas med syre i ett alkaliskt medium, vid närvaro av ett tvåvärt mangansalt, k ä n n e t e c k n a t av att en uppslamning av lignocellulosamassafibrer med en konsistens av 1-30 % räknat på vikten av ugnstorkad massa, bringas i kontakt med en lösning av mangansulfat med en koncentration av cirka 0,27- cirka 1,1% räknat på vikten av ugnstorkad massa, massan delignifieras med syre i ett alkaliskt medium vid ett PH-värde av 10-13 för oxidering av mangansulfatet till manganodix som bildar en skyddande beläggning på massafibrerna, massan tvättas med svavelsyra för reducering av mangansulfatet och regenerering av mangansulfatet, det regenererade mangansulfatet tages till vara och återföres till delignifieringsskedet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att concentrationen av mangansulfatet i lösningen 0,55 %, räknat på vikten av ugnstorkad massa.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att det utföres kontinuerligt och att massan, efter delignifieringen tvättas med vatten, surgöres med svavelsyra och de tvåvärda manganjonerna regenereras från syratvättlösningen och cirkuleras.

4. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att det alkaliska mediet är natriumhydroxid med en koncentration av cirka 1-20 g/l.

FIG. 1

Valkaisematon sellu Happivalkaisujärjestelmä, jossa katalyysaattorina käytetään mangaani(II) sulfaattia

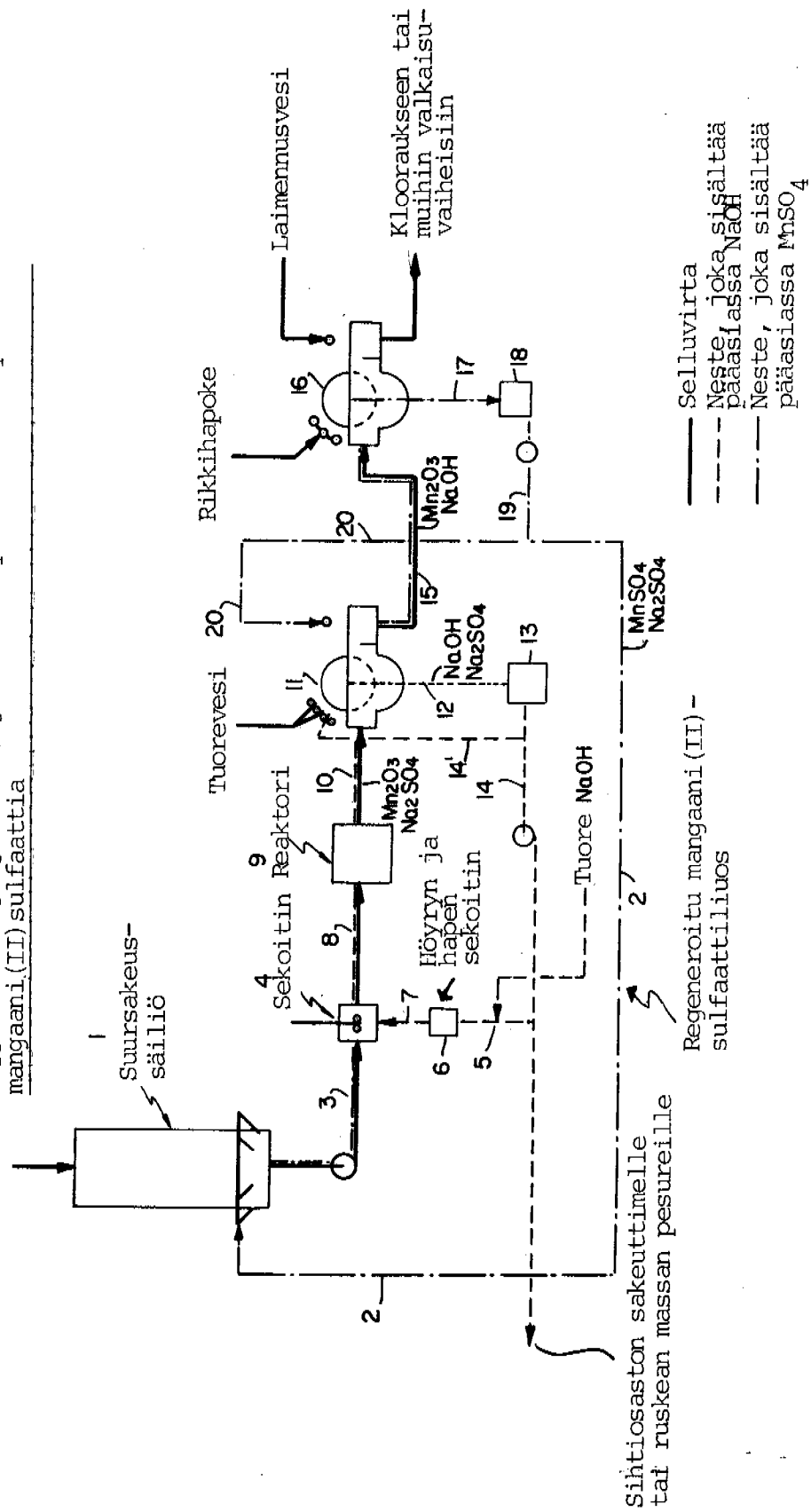
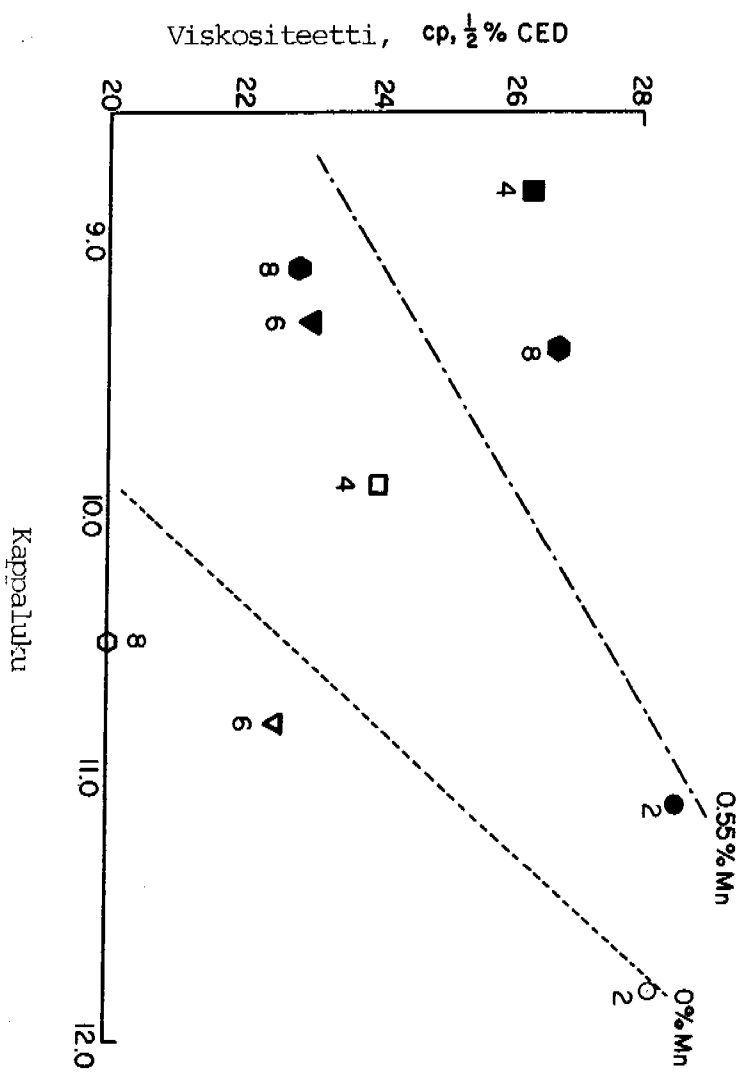


FIG. 2

Natriumhydroksidikonsentraation vaikutus Kappaluun ja viskositeetin riippuvuuteen



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

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

FI H 750635 (D 21 C 3/02)

CH

DE

DK

FR

GB

NO

SE

US P 3'763'224 (D 21 C 9/10)

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

EP

WO

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Gilbert et al. "Mechanism of Magnesium Retardation of
Cellulose Degradation During Oxygen Bleaching", Tappi,
Vol. 56 (1973), No. 6, pp 95-99.

25/6-84 (PR)

Allekirjoitus