



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU** 79359
UTLÄGGNINGSSKRIFT

C
(45) Patenti on annettu
Patentti on annettu 11.10.1989

(51) Kv.Ik.4/Int.Cl.4 D 21 C 7/12

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patenttihakemus - Patentansökning	880226
(22)	Hakemispäivä - Ansökningsdag	20.01.88
(24)	Alkupäivä - Giltighetsdag	20.01.88
(41)	Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	21.07.89
(44)	Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.89
(86)	Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31)	Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	

- (71) Kajaani Elektroniikka Oy, PL 177, 87101 Kajaani, Suomi-Finland(FI)
(72) Raimo Alen, Espoo, Timo Hartus, Espoo, Suomi-Finland(FI)
(74) Papula Rein Lahtela Oy
(54) Menetelmä ligniinin liukenemisen tarkkailemiseksi alkalisissa massa-
keitoissa - Förfarande för kontroll av ligninets upplösning vid
alkaliska massakok

(57) Tiivistelmä

Menetelmä puun tai muun kasvimateriaalin alkalisessa delignifioimisprosessissa, erityisesti sulfaatti- ja sooda-antrakinonikeitossa liukenevan ligniininjakeen pitoisuuden muuttumisen seuraamiseksi keiton kuluessa. Menetelmä perustuu ligniinin UV-absorptioon, jolloin keittoliemelle mitattavan UV-absorbanssin sekä erillisesti määritetyn, keittoprosessista, keittovaiheesta ja lähtömateriaalista olennaisesti riippuvan absorptiviteettiärvon perusteella voidaan laskea kussakin tapauksessa keittoliemen ligniinipitoisuus.

(57) SAMMANDRAG

Förfarande för övervakning av förändringen av halten av ligninfraktionen som upplöser sig vid en alkalisk delignifieringsprocess för ved eller annat växtmaterial, särskilt vid sulfat- och soda-antrakinonkokning, under förloppet av kokningen. Förfarandet grundar sig på ligninets UV-absorption, varvid koklutens ligninhalt i vart och ett fall kan uträknas på basis av UV-absorbansen, som mäts för kokluten, och ett skilt bestämt absorptivitetvärde, som är väsentligt beroende av kokningsprocessen, kokningsskedet och utgångsmaterialet.

MENETELMÄ LIGNIININ LIUKENEMISEN TARKKAILEMISEKSI ALKALISISSA
MASSAKEITOISSA - FÖRFARANDE FÖR KONTROLL AV LIGNINETS
UPPLÖSNING VID ALKALISKA MASSAKOK

5 Tämä keksintö kohdistuu menetelmään, joka soveltuu puun
alkalisessa delignifioinnissa, erityisesti sulfaattikeitossa
tapahtuvan ligniinin liukenemisen tarkkailemiseen. Menet-
telmä soveltuu sekä ns. eräkeittoihin että jatkuvatoimisiin
10 keittoprosesseihin ja sen avulla saatua puumateriaalin
delignifioitumiseen liittyvää informaatiota voidaan lisäksi
hyödyntää massan valkaisun sekä mustalipeän polton
yhteydessä.

15 Alkalisissa keittoprosesseissa poistetaan sellulosaakuituja
toisiinsa sitovaa raaka-ainepuun sisältämää ligniiniä
vahvasti alkalisissa olosuhteissa, jolloin myös samalla
tapahtuu puun polymeerisen hiilihydraattiaineksen,
selluloosan ja hemiselluloosien, osittaista ja keiton
20 kokonaissaantoa alentavaa pilkkoutumista alifaattisiksi
karboksyylihapoiksi (Sjöström, E., Wood Chemistry;
Fundamentals and Applications, Academic Press, New York,
1981). Jäteliemeen liuennut orgaaninen aines koostuu näin
paitsi ligniinin hajoamistuotteista myös mainituista
hiilihydraattien purkutuotteista sekä vähäisessä määrin
25 puun uuteaineista. Jäteliemen sisältämä ligniiniä on
puolestaan varsin heterogeeninen koostuen erisuuruisista
molekyyleistä, joista hiilihydraattien purkutuotteista
poiketen vain osa esiintyy monomeeriasteella (Marton, J. &
Marton, T., Tappi 47(1964)471; Gierer, J. & Lindberg, O.,
30 Acta Chem. Scand. B 34(3)(1980)161 ja Niemelä, K. & Sjöström,
E., Holzforschung 40(1986)361). Lisäksi esim. lehtipuuta
keitettäessä liukenee keittoliemeen vastaavaa havupuun-
ligniiniä keskimääräiseltä molekyylipainoltaan alhaisempaa
ligniiniainesta, jonka sisältämät fraktiot poikkeavat
35 osittain myös kemialliselta rakenteeltaan havupuuligniinin
purkutuotteista.

Luonteeltaan aromaattinen sekä lukuisista kromoforisista rakenteista koostuva ligniini jae absorboi voimakkaasti näkyvää valoa lyhytaaltoisempaa ultraviolettia(UV)säteilyä (Fengel, D. & Wegener, G, Wood; Chemistry, Ultrastructura, Reactions, Walter de Gruyter, Berlin, 1984). Analyyttisten ligniinipreparaattien ja teknisten ligniinien UV-spektrit ovat olennaiselta osin toistensa kaltaisia ja niissä on havaittavissa selvä absorptiomaksimi noin 205 nm:ssä sekä edellistä voimakkuudeltaan vähäisempi "olkapää" 280 nm:ssä. Ligniinille luonteenomaista UV-absorptiota voidaan hyödyntää määrittäessä ligniinipitoisuuksia keiton jälkeisestä mustalipeästä (Norrström, H., Svensk Papperstidn. 73(1970)619; Norrström, H. & Teder, A., Svensk Papperstidn. 74(1971)85; Nilsson, K., Norrström, H. & Teder, A., Svensk Papperstidn. 75(1972)733; Alén, R. & Sjöström, E., Paperi Puu 63(1981)5 ja Alén, R., Sjöström, E. & Vaskikari, P., Cellulose Chem. Technol. 19(1985)537). Tällöin ligniinipitoisuus lasketaan laimennetun liuosnäytteen UV-absorption ja vastaavan ligniiniabsorptiviteetin (ns. ekstinktiokerroin) mukaan soveltamalla Beer-Lambert-yhtälöä:

$$c = A/ab$$

(1)

missä A on absorbanssi, a absorptiviteetti (lg-lcm⁻¹), b näytekyvetin leveys (cm) ja c ligniiniliuoksen väkevyys (g l⁻¹).

Tässä keksinnössä on tehty uusi ja yllättävä havainto, nimittäin se, että ligniinin pitoisuusmäärityksen yhteydessä välttämätön absorptiviteetti-arvo kasvaa säännönmukaisesti delignifioitumisen kuluessa. Arvon todettiin riippuvan lisäksi olennaisesti sovellettavasta keittomenetelmästä (esim. sulfaattikeitto tai sooda-antrakinoni(AQ)keitto) sekä kulloinkin keittoon annostellun hakkeen laadusta (havu-

5 tai lehtipuuhake). Kyseisiä absorptiviteettiarvoja käyttäen voidaan siten seurata suhteellisen yksinkertaisesti ligniinin liukenemista keiton kuluessa. Kirjallisuudesta ei ole löydetty vastaavaa havaintoa absorptiviteetin säännön-
10 mukaisesta muuttumisesta keiton aikana. Myöskään keiton ohjaukseen liittyvässä patentissa (suom. pat. 71960) ei ole otettu huomioon tätä seikkaa, minkä vuoksi sen avulla ei voida suorittaa absorptiviteettien ligniinipitoisuuksien vertailua keiton kuluessa. Puumateriaalin delignifioitu-
15 miseen liittyvä informaatio on puolestaan oleellista keiton optimaalisen kokonaissuorituksen kannalta, mutta se edesauttaa myös mm. keittoa seuraavan valkaisuvaiheen ja keittokemikaalien regeneroinnin yhteydessä tehtävän mustalipeäpoltton optimointia sekä erilaisten paperi-
20 teollisuuden prosessivesien seuranta. Keksinnön pääasialliset tunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksista.

25 Keksinnön mukaista menetelmää kehitettäessä jouduttiin määrittämään keiton kuluessa keittoliemeen liuenneen ligniini-jakeen absorptiviteetti. Se määritettiin kussakin tapauksessa lähtemällä puhdistetusta ja kuivatusta ligniiniaineesta, joka saostettiin mineraalilihapolla keiton kuluessa otetuista liuosnäytteistä. Arvo laskettiin edellä
30 mainitun Beer-Lambert-kaavan mukaisesti. Tässä yhteydessä esitetyt keittokokeet havu- ja lehtipuuhakkeelle tehtiin laboratoriomitassa. Menetelmän onnistumisen edellytyksenä on, että mustalipeän muiden aineosien (alifaattiset hapot ja uuteaineet) vaikutus on tulokseen mahdollisimman vähäinen. Tämän vuoksi on edullista tehdä määrittäminen 280 nm:ssä, jossa tehtyjen malliainekokeiden perusteella kyseisten hiili-
35 hydraatti- ja uuteainepohjaisten aineryhmien ei havaittu vaikuttavan käytännöllisesti katsoen lainkaan mittaus-
tulokseen. Alkalisissa keittomenetelmissä ei myöskään

synny happamissa sulfiittikeitoissa yleisesti muodostuvia hiilihydraattipohjaisia furfuraalijohdannaisia, jotka absorboivat merkittävästi UV-säteilyä 280 nm:ssä.

5 Saavutettujen tulosten perusteella kävi selvästi ilmi, että purkuligniinin absorptiviteetti kasvoi säännönmukaisesti keiton edetessä ja sen suuruus riippui keittomenetelmästä seuraavan järjestyksen mukaisesti: koivu/sooda-AQ < koivu/sulfaatti < mänty/sooda-AQ < mänty/sulfaatti.

10 Kyseisten ligniinien sisältämien metoksyyliryhmien (lohkeavat osittain keiton kuluessa) määrillä oli mitä ilmeisimmin suuri vaikutus arvojen keskinäiseen järjestykseen. Kävi myös ilmi, että mikäli absorptiviteettia tarkastellaan delignifioitumisen funktiona, sen kasvu voidaan jakaa

15 kolmeen, toisistaan selvästi erottuvaan vaiheeseen, jotka ovat todennäköisesti yhteydessä yleisesti tunnettuihin ja alkalisissa keitoissa havaittaviin delignifioitumis-

20 vaiheisiin (Axegård, P. & Wiken, J.-E., Svensk Papperstidn. 83(15)(1983)R178). Havainto osoitti myös yleisesti tunnetun tosiasian, että eri keittovaiheissa muodostuneiden ligniinijakeiden rakenteet eroavat merkittävästi toisistaan, mikä on seurausta lähinnä kyseisissä vaiheissa tapahtuvista erityyppisistä ligniinireaktioista.

25 Seuraavissa esimerkeissä valaistaan tarkemmin keksintöön kohdistuvaa menetelmää. Vaikka nämä esimerkit liittyvät mänty- ja koivuhakkeelle suoritettuihin sulfaatti- ja sooda-AQ-keittoihin, on itsestään selvää, että menetelmä on sovellettavissa myös muihin alkaliisiin keittoihin (esim.

30 sulfaatti-AQ-keitto) sekä muihin raaka-aineina käytettäviin puulajeihin (ja mahdollisesti myös muihin selluloosapitoisiin kasvimateriaaleihin), kun ensin kussakin tapauksessa määritetään absorptiviteetin muuttuminen keittajan suhteen. Lisäksi menetelmä on sovellettavissa keittoihin, joissa

puuraaka-aineena käytetään havu- ja lehtipuusta koostuvia hakeseoksia. Tällöin joudutaan tekemään absorptiviteetti-arvon määrittämiseksi vertailukeittoja käyttämällä vastaavia hakeseoksia. Arvo voidaan myös laskea likimääräisesti kussakin tapauksessa lähtemällä tunnetusta hakeseossuhteesta ja absorptiviteetti-arvotiedoista, jotka on saatu kyseisille hakkeille erillisesti suoritetuista keitoista.

Esimerkki 1

Mäntypuusta (Pinus sylvestris) valmistetulle hakkeelle tehtiin normaali sulfaatti- ja sooda-AQ-keitto seuraavissa olosuhteissa:

Tehollinen alkali:	22 % puusta
(NaOH:na)	
Sulfiditeetti:	30 %
AQ-lisäys:	0,2 % puusta
Neste/puu-suhde:	4 lkg ⁻¹

Lämpötilaa nostettiin tasaisella nopeudella 90 minuutin aikana 20 °C:sta 170 °C:een, minkä jälkeen keittoa jatkettiin maksimilämpötilassa (170 °C).

Keiton kuluessa otettiin tasaisin väliajoin jätelieminäyte (sekä sitä vastaava massanäyte), josta ligniini saostettiin 2 M suolahapolla (pH laskettiin alle arvon 2) ja erotettiin sentrifugoinnilla. Ligniinisakka pestiin huolellisesti happamalla vedellä (pH 2, 150 ml/g ligniiniä).

Eksikaattorissa kuivattu ligniinisakka (kuiva-aine määritetty kuivamalla saostuma vakiopainoon 103 °C:ssa) liuotettiin tämän jälkeen 0,1 M natriumhydroksidiliuokseen siten, että UV-spektrofotometrillä (280 nm:ssä) mitattu absorbanssi asettui välille 0,3 - 0,8. Vertailuliuoksena

spektrofotometrisessä mittauksessa käytettiin 0,1 M natriumhydroksidiliuosta). Edellisten tietojen perusteella voitiin ligniinin absorptiviteetti-arvo laskea Beer-Lambert-lain mukaan (kuva 1).

Kuvassa 2 on esitetty absorptiviteetti delignifioitumisen funktiona. Tällöin lähtömateriaalin ligniinipitoisuus määritettiin gravimetrisesti rikkihapposaostuksen avulla (Jayme, G., Schempp, W. & Mahmud, S., Cellulose Chem. Technol. 1(1967)77), jolloin arvot on korjattu ottamalla huomioon hapotuksessa liukeneva ligniini (UV-spektrofotometrinen määrittäminen 205 nm:ssä, absorptiviteetti-arvo $147 \text{ lg}^{-1}\text{cm}^{-1}$). Pestyistä ja kuivatusta massanäytteistä määritettiin vastaava ligniinipitoisuus puolestaan ns. kloorilukuun perustuvan standardin SCAN-C 29:72 mukaan, jolloin ligniinipitoisuutta laskettaessa käytettiin kerrointa 0,899 (Kyrklund, B. & Strandell, G., Paperi Puu 51(1969)299).

Esimerkki 2

Koivupuusta (Betula verrucosa/Betula pubescens) valmistetulle hakkeelle tehtiin normaali sulfaatti- ja sooda-AQ-keitto seuraavissa olosuhteissa:

Tehollinen alkali:	20 % puusta
(NaOH:na)	
Sulfiditeetti:	30 %
AQ-lisäys:	0,15 % puusta
Neste/puu-suhde:	4 kg^{-1}

Lämpötilaa nostettiin tasaisella nopeudella 90 minuutin aikana 20 °C:sta 168 °C:een, minkä jälkeen keittoa jatkettiin maksimilämpötilassa (168 °C).

Absorptiviteetti-arvot määritettiin jätelieminäytteistä saostetuille ligniininäytteille esimerkin 1 mukaisesti ja tulokset on esitetty kuvassa 1. Kuvassa 2 on esitetty vastaavat absorptiviteetti-arvot delignifioitumisen funktiona.

S Puumateriaalin ja keitossa muodostuvien massojen ligniinipitoisuus määritettiin esimerkin 1 mukaisesti.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä kasvimateriaalin, erityisesti puun alkalisisissa delignifioitumisprosesseissa, erityisesti sulfaatti- ja sooda-antrakinonikeitossa liukenevan ligniini-jakeen pitoisuuden muuttumisen tarkkailemiseksi keiton kuluessa, jossa menetelmässä laimennetulle jäte-lieminäytteelle suoritetaan ultraviolettiabsorbanssimittaus, edullisesti aallonpituudella 280 nm, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä määrätään keittovaiheesta ja lähtömateriaalista olennaisesti riippuva absorptiviteettiarvo ja ligniinipitoisuus määrätään ultraviolettiabsorbanssin ja absorptiviteettiarvon avulla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pitoisuusmäärittäyksessä eri keittovaiheissa tarvittava ligniinin absorptiviteettiarvo määrätään ao. keittosovellutusta ja lähtömateriaaleja varten erillisesti määritetyistä ja keittovaiheesta riippuvista arvoista.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ligniinipitoisuus määritetään kuiva-ainepitoisuudeltaan vaihtelevista jäteliemistä, ja saatua pitoisuustietoa hyödynnetään keiton ohjauksessa ja/tai keittokemikaalien regeneroinnin yhteydessä tehtävän mustalipeäpolton ja keittoa seuraavan valkaisun yhteydessä tai erilaisten paperiteollisuuden prosessivesien seurannassa.

PATENTKRAV

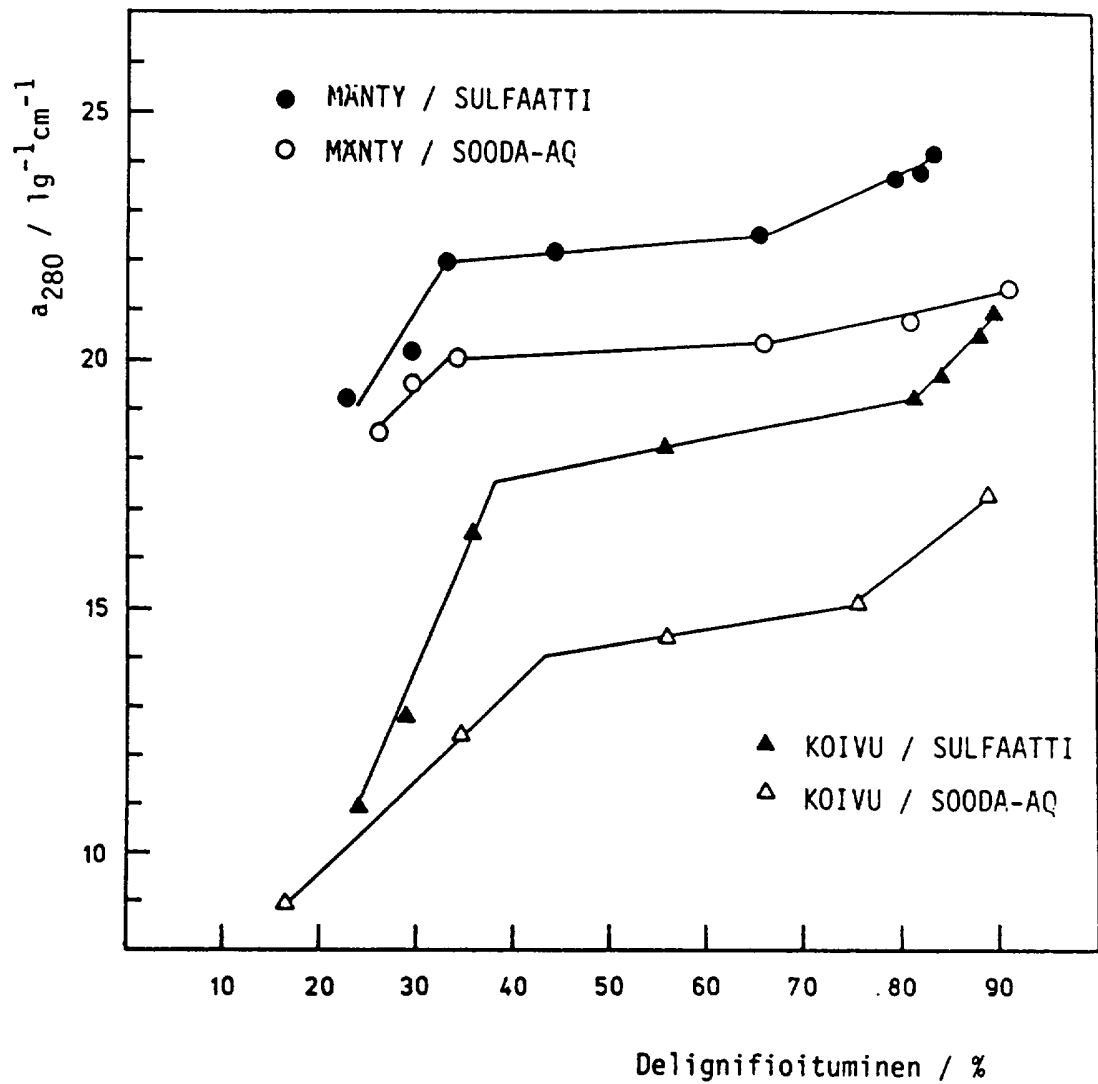
1. Förfarande för kontroll av förändringen av halten av ligninfraktionen som upplöser sig vid alkaliska delignifieringsprocessen för växtmaterial, särskilt ved, i synnerhet vid sulfat- och soda-antrakinonkokning under förloppet av kokningen, vid vilket förfarande en ultraviolettabsorbansmätning, fördelaktigt med våglängden 280 mm, utförs på ett utspätt prov av avluten, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett absorptivitetsvärde som är väsentligt beroende av kokningsskedet och utgångsmaterialet bestäms vid förfarandet och ligninhalten bestäms med hjälp av ultraviolettabsorbansen och absorptivitetsvärdet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ligninabsorptivitetsvärdet som behövs vid haltbestämningen i olika kokningsskeden bestäms med för föreliggande kokningstillämpning och utgångsmaterial skilt bestämda och av kokningsskedet beroende värden.

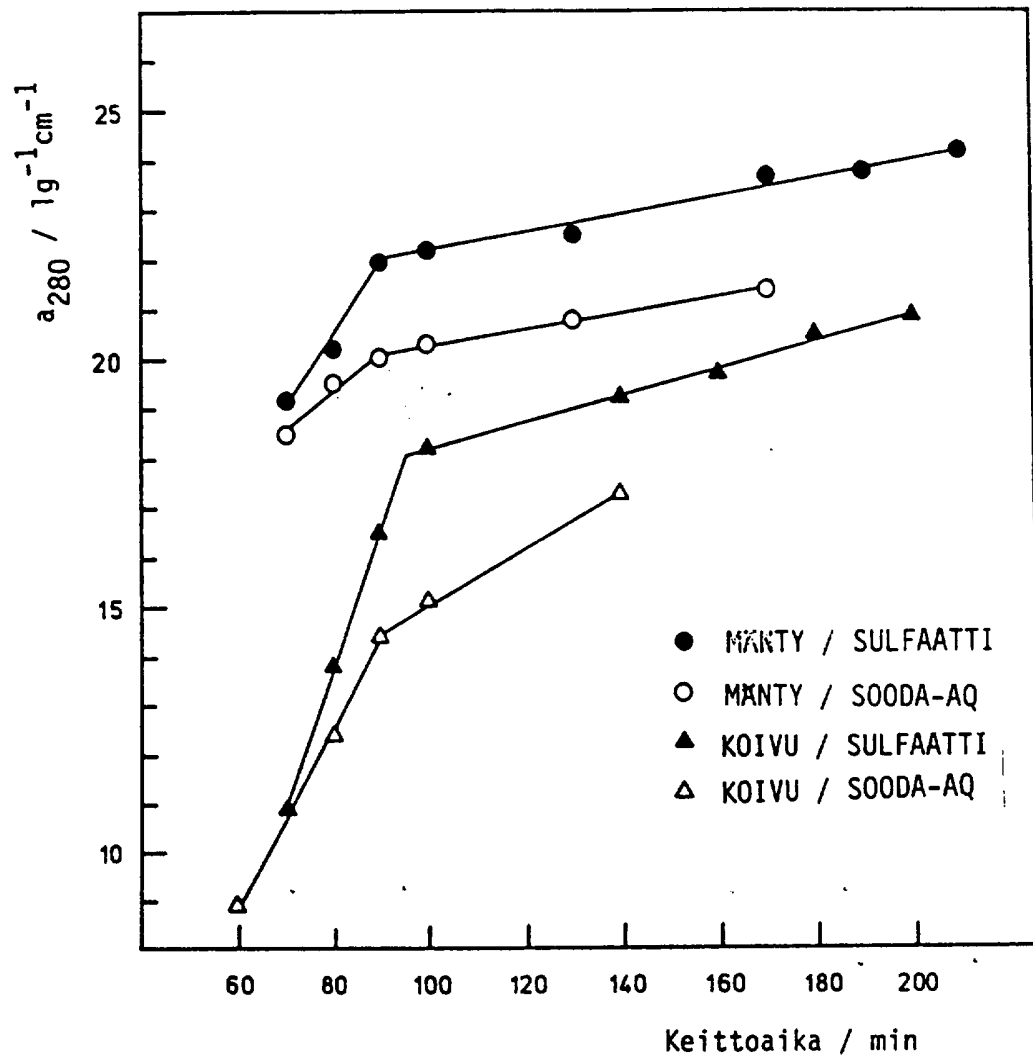
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ligninhalten bestäms för avlut med varierande torrsubstanshalt och den erhållna informationen om halten utnyttjas vid styrningen av kokningen och/eller i samband med den förbränning av svartlut som utförs i samband med regenerering av kokningskemikalier och den efter kokningen följande blekningen eller vid övervakningen av olika processvatten inom pappersindustrin.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 71 960 (D 21 C 7/12).



Kuva 2. Eristettyjen ligniinifraktioiden absorptiviteetti (a_{280}) esitetty delignifioitumisen funktiona.



Kuva 1. Keiton kuluessa eristettyjen ligniinifraktioiden absorptiviteetin (a ; määritetty 280 nm:ssä) muuttuminen.