



SUOMI—FINLAND

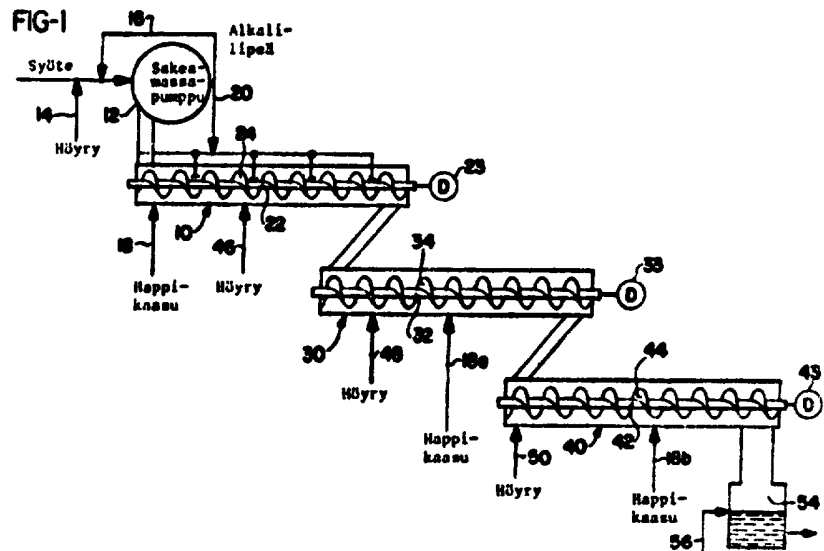
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

- C (45) Patentti myönnetty 12 08 1985
Patent meddelat
(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ D 21 C 9/10
- | | |
|---|----------|
| (21) Patentihakemus — Patentansökning | 803722 |
| (22) Hakemispäivä — Ansökningsdag | 01.12.80 |
| (23) Alkupäivä — Giltighetsdag | 01.12.80 |
| (41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig | 04.06.81 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 30.04.85 |
| (86) Kv. hakemus — Int. ansökan | |
| (32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet | 03.12.79 |
- USA(US) 099684 Toteennäytetty-Styrkt

- (71) The Black Clawson Company, 605 Clark Street, Middletown, Ohio 45042, USA(US)
- (72) Larry Derwood Markham, Middletown, Ohio, Henrik Jarl Eklund, Middletown, Ohio, USA(US)
- (74) Berggren Oy Ab
- (54) Laite ja menetelmä ligniinin poistamiseksi keskisakeasta massasta hapen avulla - Anordning och förfarande för delignifiering av massa av medelkonsistens med hjälp av syre
- (57) Tiivistelmä

Menetelmä ja laite jolla ligniiniä poistetaan keskisakeasta massasta hapen avulla useissa peräkkäisissä putkimaisissa reaktiovyöhykkeissä (10, 30, 40). Nopea ligniininpoisto aikaansaadaan sekoittamalla massaa kiertämällä säätöruuvia (22) ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä (10) yli 10 kierr/min, modifioimalla säätöruuvinsiivet (24) sekoituksen määrän kohottamiseksi tai näiden molempien yhdistelmällä. Primäärinen hapetus suoritetaan ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä (10) kun taas seuraavat vyöhykkeet (30, 40) aikaansaavat täydellisen ligniininpoistoreaktion vaatiman viiveajan. Sakeamassapumppua (12) käytetään massan syöttämiseksi ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen (10).



(57) Sammandrag

Förfarande och anordning för syredelignifikation av massa av medelkonsistens i en serie av rörformiga reaktionszoner (10, 30, 40). Snabb delignifikation åstadkommes genom att omröra massan medelst rotation av en reglerbar skruv (22) i den första reaktionszonen (10) med hastigheten över 10 rotationer per minut, varvid vingarna (24) av den inreglerbara skruven modifieras för att öka på omrörningsmängden eller en kombination av de två. Primär oxidering utförs i den första reaktionszonen (10) medan efterföljande zoner (30, 40) åstadkommer den retentionstid som behövs för att delignifieringsreaktionen skall fullbordas. En tjockmassapump (12) användes för att mata massan in i den första reaktionszonen (10).

Laite ja menetelmä ligniinin poistamiseksi keskisa-
keasta massasta hapen avulla

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään ligniinin poistami-
seksi massasta hapen läsnäollessa ja erityisesti mene-
telmään ligniinin poistamiseksi hapettamalla keskisa-
keaa massaa käyttäen putkimaisten reaktiovyöhykkeiden
sarjaa.

Tavanomaisissa menetelmissä kuitumaisten raaka-aineiden
kuiduttamiseksi kemiallisesti on aikaisemmin käytetty
rikkipitoisia yhdisteitä, kun taas tavanomaisissa val-
kaisuprosesseissa on käytetty klooripitoisia yhdisteitä.
Ympäristösuojelulliset näkökohdat ovat tänä päivänä
johtaneet siihen, että pyritään löytämään saasteettomia
prosesseja, joilla voidaan saada halutut massasaannot
ja -laadut. Paljon huoniota on omistettu hapen käytölle
yhdessä emäksisten kemikaalien kanssa ligniinin poista-
miseksi massasta.

Useat keksinnöt kohdistuvat esimerkiksi ligniinin pois-
tamiseen hapen avulla erittäin sakeista massoista (so.
20-30 %:n sakeus). Katso Eachus, TAPPI Volume 58, p.
151-154 (syyskuu 1975) sekä Hasvold, 1978 Internatio-
nal Sulfide Conference, Montreal, Kanada (syyskuu 13,
1978). Eräissä menetelmissä on ligniini poistettu hapen
avulla laimeista massoista (so. 1-5 %:n sakeus) tai
valkaisuprosesseissa. Katso Paper Trade Journal, p.
37-39 (heinäkuu 15, 1978).

Kummassakin menetelmässä on kuitenkin lukuisia epäkoh-
tia. Alhaisessa sakeudessa tapahtuva toiminta edellyt-
tää suurta reaktoritilavuutta hyväksyttävän viiveajan

aikaansaamiseksi massalle. Alhaisessa sakeudessa toimiminen vaatii myös paljon energiaa suurten massatila-
vuuksien pumppaukseen ja paljon höyryä kuluu reaktorissa olevan massan kuumennukseen. Jätelipeässä olevien liuenneiden kiintoaineiden alhainen pitoisuus korottaa lisäksi kemiallisten talteenotto-prosessien haihdutuskustannuksia. Suuressa sakeudessa tapahtuva toiminta edellyttää toisaalta tavallisesti erityisen vedenpoistolaitteiston korkeamman sakeuden aikaansaamiseksi. On myös tunnettua, että hapella toimivan ligniininpoistojärjestelmän käyttäminen sakeana voi johtaa massan ylikuumenemiseen eksotermisen ligniininpoistoreaktion johdosta, kuten myös massan hajoamiseen ja jopa massan palamiseen.

Ligniininpoisto massasta hapen avulla tavanomaisessa sakeudessa (so. 8-20 %:n sakeudessa) olisi edullista siinä suhteessa, että monet olemassa olevat tehdaslaitteet, massan pesu- ja sakeutuslaitteet mukaanluettuna, on suunniteltu toimimaan tällä sakeusalueella eikä mitään erityisiä laitteita tarvittaisi tämän alueen saavuttamiseen. US-patenttihakemuksessa 72 796 on käytetty sakeudeltaan tavanomaista järjestelmää ligniinin poistamiseksi massatehtaan jätteistä. Eräissä töissä on saatu tyydyttäviä tuloksia toimittaessa tavanomaisella sakeudella laboratoriomittakaavassa käyttäen pyöriviä autoklaaveja ilman mitään sisäpuolisia sekoituselimiä [katso esim. Annergren et al., 1979 Pulp Bleaching Conference, Toronto, Kanada, kesäkuu 11-14, 1979; Saukkonen et al., TAPPI Volume 58, p. 117 (1975); ja Chang et al., TAPPI Volume 56, p. 97 (1973)]. Tällaiset laitteistot eivät kuitenkaan sovellu täysmittakaavaiseen teolliseen toimintaan, jossa käsitellään suuria määriä massaa. Joissakin töissä on kohdattu vakavia ongelmia jopa pienessä laboratoriomittakaavassa. Eachus, TAPPI Volume 58, p. 151 (1975) esimerkiksi ilmoittaa,

että ligniininpoisto sakeudeltaan tavanomaisesta massasta hapen avulla ei ollut käytännöllistä, johtuen korkeasta emäskulutuksesta, hapen loppumisesta ja rajoituksesta ligniinin poistosta.

Chang et al., TAPPI Vol. 57, p. 123 (1974), totesi, että toiminta tavanomaisessa sakeudessa antoi huomattavasti alhaisemman ligniininpoistonopeuden kuin toiminta suuressa sakeudessa ja johti myös epätasaiseen ligniininpoistoon. Vaikka on ehdotettu, että nämä ongelmat voidaan voittaa käyttämällä korkeampia happipaineita reaktioastiassa, on tällaisten korkeampien paineiden käytöllä useita haittoja. Näihin kuuluu paksumpiseinäisen reaktioastian kalliimpi hinta, suuremmat vaikeudet syöttää massaa korkeampaan paineeseen ja lisääntynyt vaara kaasuvuotojen muodossa. Tavanomaisessa sakeudessa toimivia pystyputkihappireaktoreita on rakennettu koemielessä. [Katso Annergren et al., 1979 Pulp Bleaching Conference, Toronto, Kanada, kesäkuu 11-14, 1979, ja Kleppe et al., TAPPI Vol. 59, p. 77 (1976)]. Pystyputkirakenteissa on kuitenkin vakavia puutteita, kuten kaasun ja massan kanavoituminen tornissa ja nopeampikäytisen sekoittimen tarve hapen dispergoimiseksi massalietteeseen. Tällainen tehosekoitus voi johtaa massan hajoamiseen ja vaatii lisäksi huomattavan energiansyötön.

Voidaan näin ollen todeta, että alalla on tarve aikaansaada yksinkertainen ja tehokas prosessi sakeudeltaan tavanomaisen massan vapauttamiseksi ligniinistä hapen avulla, jolla vältetään ennestään tunnetuissa ratkaisuissa esiintyneet ongelmat.

Esillä oleva keksintö tyydyttää nämä tarpeet aikaansamalla menetelmä, jossa käytetään putkimaisia reaktiovyöhykkeitä, jotka aikaansaavat nopeita happi-ligniinin-

poistonopeuksia alhaisilla alkalipanoksilla, tasaisen ligniininpoiston ja korkean massalujuuden. Säätöruuvien käyttö reaktiovyöhykkeissä mahdollistaa sekä hyvän sekoituksen hapen ja sakeudeltaan tavanomaisen massan välillä että massan viiveajan säätämisen ligniininpoistoreaktion kussakin vaiheessa.

Keksinnön mukaisesti syötetään massaa ensimmäiseen putkimaiseen reaktiovyöhykkeeseen, jossa se saatetaan alttiiksi primäärisellem hapetuskäsittelylle. Sakeamassapumppua käytetään massan syöttämiseksi reaktioastiaan. Sakeamassapumpun käytöllä vältetään kaasupainehäviö astiasta eikä se purista massaa vahingollisesti kokoon, niin että tasainen hapetus ja ligniininpoisto voi tapahtua.

Happea voidaan syöttää ligniininpoistojärjestelmään joko yhdestä syöttökohdasta tai monesta syöttökohdasta. Happikaasua syötetään tavallisesti reaktioastian alasivusta. Osittain kulutettua kaasua voidaan mahdollisesti poistaa ligniininpoistojärjestelmästä ilmakehään tai se voidaan ottaa talteen kierrätystä varten. Osittain käytetty kaasu voidaan lisäksi poistaa ja käyttää kalkkiuunin rikastamiseen, jäteveden käsittelyyn tai muihin sopiviin tarkoituksiin. Mahdolliset orgaaniset yhdisteet tai ligniininpoistoreaktiossa muodostunut hiilimonoksidi voidaan poistaa johtamalla kaasu katalysaattori-patjan läpi ennen uudestaan käyttöä.

Emäksisiä keittokemikaaleja syötetään myös ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen ligniininpoiston edistämiseksi. Esimerkkejä sellaisista emäksisistä kemikaaleista, jotka soveltuvat käytettäväksi esillä olevaa keksintöä sovellettaessa, ovat natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti, natriumboraattiyhdisteet, ammoniakki, hape-

tettu sulfaattivalkolipeä ja näiden seokset. Ainakin osa emäksisten kemikaalien kokonaispanoksesta lisätään edullisesti massaan ennen sen johtamista sakeamassasyöttöpumpun läpi ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen. Tämä varmistaa sen, että massalla on emäksinen pH, kun massa saapuu ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen ja voi- telee myös massaa helpottaen pumppausta. Kokonaispa- noksen lisäosa lisätään ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen yhdestä tai useammasta syöttökohdasta pitkin as- tian yläosaa. Magnesiumsulfaattia tai muita tunnettuja suojakemikaaleja tai katalyyttejä massan viskositeetin ja lujuuden säilyttämiseksi voidaan syöttää massaan joko ennen sakeamassasyöttöpumppua tai sen jälkeen.

Höyryä lisätään myös massaan ennen sen saapumista sa- keamassasyöttöpumppuun. Höyry edistää ylimääräilman ajamista ulos massasta ennen ligniininpoistoa. Lisähöy- ryä voidaan syöttää reaktioastiaan tarpeen mukaan halu- tun reaktiolämpötilan ylläpitämiseksi, vaikka eksoter- minen ligniinipoistoreaktio kehittää olennaisen osan lämmöntarpeesta.

Kun massaa syötetään ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen 8-20 %:n ja edullisesti 10-15 %:n sakeudessa sakeamassa- pumpun läpi, säätöruuvi sekoittaa massaa, happea ja emäksisen kemikaalin seosta. On havaittu, että säätöruuvi, joka ulottuu reaktiovyöhykkeen koko pituudelle, aikaan- saa tasaiselle ligniininpoistolle tarvittavan sekoituk- sen. Erilaisia muunnoksia voidaan ajatella säätöruuvien rakenteessa massan sekoituksen parantamiseksi. Ruuvira- kenteen muunnokset voivat käsittää leikattujen siipien, leikattujen ja poimutettujen siipien, taivutettujen siipien, nauhasiipien, melasiipien, meloilla varustet- tujen leikattujen siipien, meloilla varustettujen yhte- näisten siipien tai leikattujen ja poimutettujen siipien

käytön yhdessä melojen kanssa.

Lisäksi on havaittu, säätöruuvin pyörimisnopeuden säätämistä voidaan käyttää vaihtoehtona tai ruuvirakenteen muuntamisen ohella tasaisen ligniininpoiston aikaansaamiseksi. Tyydyttävä sekoitus saadaan ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä 10-200 kierr/min pyörimisnopeuksilla. Mitä nopeampi ruuvin pyörimisnopeus on sitä lyhyempi on massan viiveaika tietenkin ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä. Siten voidaan tasainen ligniininpoisto ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä aikaansaada esillä olevan keksinnön mukaisesti käyttämällä 10-200 kierr/min säätöruuvinopeuksia, muuntamalla ruuvin rakennetta tai näiden yhdistelmällä.

Olellainen osa ligniininpoistoa tapahtuu ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä, minkä jälkeen massan, hapen ja emäksisten kemikaalien seos johdetaan toiseen reaktiovyöhykkeeseen. Siinä seosta sekoitetaan paljon vähemmän voimakkaasti, so. käyttäen 0,5-5 kierr/min sekoitusnopeutta ja lisää ligniiniä poistuu. Sekoittamatonta pysytysuoraa astiaa voidaan mahdollisesti käyttää viimeisenä reaktiovyöhykkeenä.

Esillä olevan keksinnön mukaista happi-ligniininpoistojärjestelmää voidaan käyttää ligniinin poistamiseen minkä tahansa tyyppisestä massasta mekaaniset massat, termomekaaniset massat, puolikemialliset- tai modifioidut mekaaniset massat, kemialliset massat ja hylkykuidut mukaanluettuna. Esillä olevan keksinnön mukaisesti voidaan ligniiniä poistaa myös ei-puukuiduista, kuten oljista, pellavasta ja bagassista. Reaktiolämpötila, emäsphanos, emäksisen kemikaalin tyyppi, hapen osapaine ja viiveaika riippuvat käsiteltävästä aineesta ja halutusta ligniininpoistoasteesta. Tavallisia lämpötiloja

68274

ovat 80-160°C, emäksisen kemikaalin panokset 1-60 % Na₂O:na laskettuna uunikuivasta aineesta ja hapen osapaineet 2,1-13,8 bar. Sopiviksi viiveajoiksi on havaittu 5-120 min.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on näin ollen aikaansaada tasainen ja nopea ligniininpoisto keskisaakeasta massasta samalla välttäen epätasaiseen ligniininpoistoon liittyvät ongelmat ja ennestään tunnetuissa ratkaisuisissa epäkohtina koetut hitaat reaktionopeudet.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin viitaten oheisiin piirustuksiin, joissa

kuvio 1 esittää kaaviomaista virtauskaaviota esillä olevan keksinnön kokonaisprosessista, ja kuviot 2a-2d esittävät erilaisia modifioituja ruuvisiipirakenteita, jotka on todettu hyviksi esillä olevaa keksintöä sovellettaessa.

Kuten kuvioista 1 nähdään, syötetään sakeudeltaan 8-20 %:sta ja edullisesti 10-15 %:sta massaa ensimmäiseen vaakasuoraan reaktioputkeen 10 sakeamassapumpulla 12. Kaltevia reaktioputkia voidaan myös käyttää, mutta kaltevuuskulma ei saa ylittää noin 45° massan kokoonpuristumisen ja veden poistumisen välttämiseksi massasta putken alapäässä, mikä häiritsisi hapen tasaista sekoittumista. Reaktioputkien tulee sen vuoksi olla olennaisesti vaakasuoria lukuunottamatta ensimmäistä reaktiovyöhykettä, joka johtuen suhteellisen lyhyestä viiveajasta, voi käsittää pystysuoran putken. Vaikka reaktioastia on esitetty olennaisesti sylinterimäisten reaktioputkien sarjana, voidaan lisäksi käyttää yhtä ainoaa astiaa, jossa on useita reaktiovyöhykkeitä tai ei-sylinterimäisiä putkia, kuten kaksoisruuvijärjestelmää.

Pumppu 12 voi olla Moyno-syrjäytyspumppu (progressing cavity pump), jota toimittaa Robbins & Myers, Inc., Springfield, Ohio. Pumppu 12 voi vaihtoehtoisesti olla Clove-rotor-pumppu, jota toimittaa Ingersoll-Rand Co:n Impco-jaosto, Nashua, New Hampshire, tai sakeamassapumppu, jota valmistaa Warren Pumps, Inc., Warren, Massachusetts.

On todettu, että nämä pumput kykenevät syöttämään massan reaktioputkeen putkessa vallitsevaa painetta vastaan puristamatta kovasti kokoon massaa ja ilman kaasuhäviöitä putkesta. Muut syöttölaitteet, kuten pyörivät venttiilit tai ruuvisyöttökuljettimet eivät ole käyttökelpoisia tässä keksinnössä. Pyörivä venttiili sallii olennaisen kaasutappion reaktioputkesta venttiiliösien pyörimisen johdosta, jotka vuorotellen ovat alttiina reaktorissa vallitsevalle korkealle happipaineelle ja sen jälkeen reaktorin ulkopuoliselle ilmakehän paineelle. Ruuvikuljettimen käyttö johtaa voimakkaaseen massan kokoonpuristumiseen ja veden poistumiseen siitä, niin että tehokas hapettuminen oikeassa sakeudessa ei voi tapahtua.

Ennen massan syöttämistä sakeamassapumppuun 12, voidaan höyryä suihkuttaa massaan putkesta 14. Höyry edistää ylimääräilman syrjäyttämistä massasta ja kohottaa myös hieman massan lämpötilaa. Lisäksi on edullista lisätä ainakin osa emäksisen aineen panoksen kokonaismäärästä ennen massan syöttämistä sakeamassapumppuun 12. Tämä emäksisen aineen lisäys voidaan suorittaa putken 16 kautta. Emäksisen aineen tehtävänä on voidella massa ja helpottaa pumppausta sekä varmistaa, että massalla on emäksinen pH, kun se saapuu reaktioputkeen 10. Vaihtoehtoisesti voidaan koko panos lisätä tässä kohdassa.

Emäksisen aineen kokonaispanos nousee yleisesti ottaen

noin 1-20 paino-%:iin Na_2O :na laskettuna raa'an kuitu-
materiaalin uunikuivasta painosta. Esimerkkejä esillä
olevassa keksinnössä käyttökelpoisista emäksistä aineis-
ta ovat natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti, natrium-
boraattiyhdisteet, ammoniakki, hapettunut sulfaattival-
kolipeä ja näiden seokset, joskin muita tunnettuja emäk-
sisiä keittolipeitä voidaan myös käyttää.

Tultuaan syötetyksi reaktioputkeen 10 joutuu massa alt-
tiiksi primäärисelle hapetuskäsittelylle. Happikaasua
syötetään reaktioputkeen 10 putkesta 18. Vaihtoehtoi-
sesti voidaan happea syöttää useasta kohdasta putken 10
pituudelta. Tavallisesti järjestelmässä ylläpidetty
hapen osapaine on noin 2,1 - 13,8 bar.

Käytettyä kaasua voidaan poistaa järjestelmästä ilmake-
hään. Vaihtoehtoisesti se voidaan ottaa talteen palau-
tettavaksi reaktioputkiin tai voidaan se käyttää muihin
tarkoituksiin, kuten kalkkiuunin rikastukseen tai jäte-
veden käsittelyyn. Mitkä tahansa ligniininpoistoreaktion
aikana kehittyneet orgaaniset höyryt tai hiilimonoksidit
voidaan poistaa johtamalla kaasu katalysaattoripatjan
läpi.

Primäärinen hapetus suoritetaan sekoittamalla massa,
happi ja emäksinen lipeä, jota syötetään putkesta 20
ja suihkutetaan massalle pitkin putken pituutta. Lisää-
mällä emäksistä lipeää asteittain putken pituudelta
eikä kaikkea yhdellä kertaa, kuten on tavanomaista sa-
keamassan (so. 20-30 %:n sakeus) happi-ligniininpois-
tossa, saavutetaan parempi massan viskositeetti ja lu-
juus. Toinen emäksisen lipeän asteittaiseen lisäykseen
liittyvä etu on, että eksoterminen ligniininpoistoreak-
tio on helpommin säädettävissä ja paikallisen ylikuume-
nemisen vaara pienenee.

Tyydyttävä sekoitus voidaan aikaansaada joko pyörittämällä säätöruuvia 22 käyttölaitteella 23 nopeudella, joka on yli 10 kierr/min (edullisesti 10-200 kierr/min), modifioimalla ruuvin siipiä tai näiden kahden yhdistelmällä. Primäärinen hapetus on tavallisesti saatettu loppuun 20 sekunnissa - 10 minuutissa ja edullisesti 1-5 minuutissa. Kuten kuviosta 1 nähdään, voi ruuvilla 22 olla yhtenäinen kierukkamainen siipimuoto 24. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää modifioutuja siipimuotoja, kuten leikattuja siipiä, leikattuja ja poimutettuja siipiä, taivutettuja siipiä, nauhasiipiä, melasiipiä, meloilla varustettuja leikattuja siipiä tai meloilla varustettuja yhtenäisiä siipiä. Yhtenäiset siipimuodot ovat edullisia, johtuen niiden paremmasta mekaanisesta lujuudesta verrattuna nauhasiipiin. Tyydyttävä sekoitus voidaan vaihtoehtoisesti aikaansaada modifioimalla ainoastaan osa ruuvisiivestä primäärisessä hapetusvyöhykkeessä yhdessä ainoassa reaktioastiassa.

Kuten kuviosta 2a nähdään, voidaan leikatuilla siivillä 24a varustettua ruuvia 22a käyttää keksintöä sovellettaessa. Kuvio 2b esittää ruuvia 22b, jossa on leikatut ja taivutetut siivet 24b. Kuvio 2c esittää ruuvia 22c, jossa on leikatut siivet 24 yhdessä melojen 26c kanssa. Lopuksi kuvio 2d esittää ruuvia 22d, jossa on yhtenäiset siivet 24d yhdessä melojen 26d kanssa.

Nämä vaihtoehtoiset siipimuodot aikaansaavat suuremman sekoitusasteen, kun massa etenee reaktioputken pituutta pitkin, kuin tavanomainen yhtenäinen siipiruuvi. Joissakin tapauksissa tämä parannettu sekoitusvaikutus riittää näin ollen aikaansaamaan tasaisen, nopean ligniininpoiston ilman että ruuvia tarvitsisi nopeasti pyörittää. Joissakin tapauksissa, joissa tarvitsee poistaa paljon ligniiniä, kuten esimerkiksi 50 kappalukuyksikön aleneminen, voidaan tarvita modifioidun ruuvisi-

pimuodon yhdistelmää sekä ensimmäisessä että sitä seuraavissa reaktioputkissa yhdessä suuren pyörimisnopeuden kanssa ensimmäisessä reaktioputkessa.

Kun primäärinen happikäsittely suoritetaan kuljetinruuvilla 22 ensimmäisessä reaktioputkessa 10, 10-200:lla kierroksella/min, voi olla tarpeen käyttää yhtä tai useampaa lisäreaktioputkea riittävän viiveajan aikaansaamiseksi järjestelmässä, niin että ligniininpoistoreaktio voi edetä haluttuun kappa-lukuun. Kuten kuvios-
ta 1 nähdään, ovat nämä jälkimmäiset reaktioputket 30 ja 40 rakenteellisesti samanlaisia ensimmäisen reaktioputken kanssa. Sopivat käyttöelimet 33 ja 43 pyörittävät ruuveja 32 ja 42 siivillä 34 ja 44.

Ruueja pyöritetään edullisesti nopeudella alle 5 kierr/min pidempien viiveaikojen aikaansaamiseksi. Putkilla 30 ja 40 on lisäksi suuremmat halkaisijat kuin putkella 10 massan nopeammasta kulkemisesta putken 10 läpi johtuvan suuremman massatilavuuden vastaanottamiseksi. Kyseisten reaktioputkien suhteellinen koko on helposti laskettavissa niissä olevien ruuvien suhteellisten pyörimisnopeuksien perusteella. Järjestelmää käytetään edullisesti niin, että kutakin reaktioputkea käytetään noin 70 %:n kapasiteetilla. Happea voidaan lisätä reaktioputkiin 30 ja 40 putkien 18a ja 18b kautta. Loppureaktioastiana voidaan mahdollisesti käyttää sekoittamatonta pystysuoraa putkea (ei esitetty). Massan kokonaisviiveajat järjestelmässä vaihtelevat riippuen massan luonteesta ja tilasta ja siitä ligniininpoistoasteesta, joka halutaan saavuttaa. 5-120 minuutin viiveajat ovat osoittaneet tyydyttäväiksi.

Höyryä suihkutetaan yhdestä tai useammasta kohdasta järjestelmään lämpötilan pitämiseksi reaktioputkissa 80-160°C:n lämpötila-alueella. Kuten kuvioista 1 nähdään,

suihkutetaan höyryä putkkista 46, 48 ja 50 putkiin 10, 30 ja 40.

Päätetyn ligniininpoistoreaktion jälkeen johdetaan massa kylmäpuhallusalueeseen 54, jossa se saatetaan kosketukseen putkesta 56 tulevan laimennuslipeän kanssa. Massa poistetaan käyttäen tavanomaista puhalluspyyhkäisy-poistolaitetta (blow wiper discharger).

Esillä olevan keksinnön mukaista happi-ligniininpoistojärjestelmää voidaan käyttää minkä tahansa tyyppiseen massaan, kuten mekaaniseen massaan, termomekaaniseen massaan, puolikemialliseen tai modifioituun mekaaniseen massaan, kemialliseen massaan ja jätekuituun. Sitä voidaan myös käyttää muihin kuituihin kuin puukuituihin, kuten esimerkiksi olkeen, bagassiin tai pellavaan.

Keksintöä selostetaan alla lähemmin esimerkkien avulla.

Esimerkki I

Valkaisemattoman havupuun sulfaattimassan näytettä, jonka kappa-luku oli 31,0, delignifioitiin käyttäen happia ja alkalia 3,0 paino-% NaOH uunikuivasta massasta laskettuna. Massa asetettiin vaakasuoraan putkihappireaktoriin samanlaisessa kokoonpuristetussa muodossa kuin massalla on, kun se poistetaan sakeamassapumpusta. Massan pitoisuus oli 10 % kiintoaineita, kokonaisreaktiopaine oli 7,7 ata ja massan kokonaisreaktioaika hapen kanssa oli 15 min 110°C:ssa. Kolme erillistä ajoa suoritettiin yllä olevissa olosuhteissa ja ilman sekoitusta ajossa 1-A. Ajossa 1-B massaa sekoitettiin esillä olevan keksinnön mukaisella modifioidulla ruuvirakenteella, nimittäin vaakasuoralla akselilla, jossa oli reaktorin läpi ulottuvia meloja ja joka kiertyi yhden kierroksen minuutissa. Ajossa 1-C sekoitettiin massaa ajon 1-B akselilla ja meloilla 20 kierr/min

ensimmäisten 2 minuutin aikana ja kierroksen minuutissa reaktion jäljellä olevien 13 minuutin aikana. Tulokset on annettu alla olevassa taulukossa I.

Taulukko I

	<u>Kappa-luku</u>	<u>Muutos kappa-luvussa</u>	<u>Loppu-pH</u>
Lähtömassa	31,0	-	-
Ajo 1-A	25,7	5,3	12,0
Ajo 1-B	22,2	8,8	11,7
Ajo 1-C	21,0	10,0	11,6

Esillä olevan keksinnön mukaisella prosessilla saadaan, kuten nähdään, erinomaisia tuloksia jo suhteellisen lyhyillä reaktioajoilla ja suhteellisen pienillä ligniinipoistomenetelmillä.

Esimerkki II

Puhdistetun lehtipuusulfiittimassan näytettä, jonka sihdattu kappa-luku oli 70,5, delignifioitiin käyttäen happea ja 10,0 paino-%:n NaOH alkaliannosta uunikuivasta massasta laskettuna. Massa asetettiin vaakasuoraan putkihappireaktoriin yhtä kokoonpuristuneessa muodossa kuin massalla on, kun se poistetaan sakeamassapumpusta. Massan sakeus oli 15 % kiintoaineita. Ligniininpoistoreaktio suoritettiin 20 min ajan lämpötilassa 120°C ja kokonaispaineessa 10,5 ata. Ajossa 2-A massaa ei sekoitettu. Ajossa 2-B irroteltiin massaa käsin ennen sen sovittamista reaktoriin. Ajossa 2-C irrotettiin massaa käsin ja sitä sekoitettiin koko reaktion aikana esillä olevan keksinnön mukaisella modifioidulla ruuvimuodolla, nimittäin vaakasuoralla akselilla varustettuna meloilla, joka pyöri kierroksen minuutissa. Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa II.

Taulukko II

	<u>Kappa- luku</u>	<u>Muutos kappa- luvussa</u>	<u>Saanto (%)</u>
Lähtömassa	70,5	-	-
Ajo 2-A	43,0	27,5	76,3
Ajo 2-B	32,3	38,2	80,6
Ajo 2-C	20,5	50,0	76,6

Tämä esimerkki osoittaa miten tärkeää on irrotella massaa primäärisen hapetuksen antamiseksi ja osoittaa, että massan sekoitus käyttäen hidasta akselia varustettuna sekoituselimillä, lisää suuresti ligniininpoistonepeutta.

Esimerkki III

Esimerkin II massaa delignifioitiin samoissa reaktioolosuhteissa (10 % NaOH, 120°C, 20 min, 10,5 ata) paitsi että massan sakeus oli 25 % eikä 15 %. Massaa eroteltiin ennen sen sovittamista reaktioon, mutta mitään sekoitusta ei käytetty ajon aikana. Tulokset on annettu alla olevassa taulukossa III.

Taulukko III

	<u>Kappa- luku</u>	<u>Saanto (%)</u>	<u>Viskositeetti (cps)</u>
Lähtömassa	70,5	-	-
Ajo 2-C	20,5	76,6	17,2
Ajo 3	17,6	76,2	11,4

Kuten nähdään, voidaan päinvastoin kuin aikaisemmin, aikaansaada hyvin korkea happi-ligniininpoistonopeus, mikä ilmenee vastaavista kappa-luvuista, tavanomaisella sakeudella käyttäen esillä olevan keksinnön mukaista prosessia. Lisäksi voidaan esillä olevan keksinnön mukaisella prosessilla aikaansaada delignifioitu massa, jolla on entistä parempi viskositeetti. Koska massan viskositeetti on karkea mitta massan lujuudesta, viittaa korkeampi viskositeetti korkeampaan massalujuuteen.

Esimerkki IV

Aaltopahvileikkujätteidien uudestaan lietettyä näytettä, jonka kappa-luku oli 87,3 ja Photovolt-kirkkaus 13, delignifioitiin käyttäen happea ja emästä seuraavissa reaktio-olosuhteissa: 12,0 % massasakeus, 15,0 % paino-% NaOH-annos uunikuivasta massasta laskettuna, 120°C, kokonaispaine 7,7 ata ja 15 min reaktioaika. Ensimmäisessä ajossa (ajo 4-A) massaa irroteltiin käsin ennen sen sovittamista reaktoriin, mutta massaa ei sekoitettu reaktion aikana. Ajo 4-B suoritettiin samoissa reaktio-olosuhteissa, paitsi että massaa sekoitettiin käyttäen keksinnön mukaista modifioitua ruuvirakennetta, nimittäin vaakasuoraa akselia varustettuna meloilla, joka kääntyi 3 kierr/min koko reaktion aikana. Ajo 4-C suoritettiin samoissa reaktio-olosuhteissa, paitsi että massaa sekoitettiin käyttäen vaakasuoraa akselia varustettuna meloilla, joka kääntyi 20 kierr/min ensimmäisten 2 minuutin aikana ja sen jälkeen 3 kierr/min reaktion jäljellä olevien 13 minuutin aikana. Tulokset on annettu alla olevassa taulukossa IV.

Taulukko IV

	<u>Kappa-luku</u>	<u>Kirkkaus</u>
Lähtömassa	87,3	13
Ajo 4-A	69,1	13
Ajo 4-B	58,2	14
Ajo 4-C	54,6	17

Kuten nähdään, johtaa esillä olevan keksinnön käyttäminen suurempaan ligniininpoistoasteeseen ja kirkaampaan massaan.

68274

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä ligniinin poistamiseksi jatkuvasti hapen avulla keskisakeasta massasta, t u n n e t t u siitä, että massaa, jonka sakeus on 8-20 %, ja emäksisiä aineita syötetään ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen (10), että happea (18) lisätään ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen (10) massan delignifioimiseksi, että massan, hapen ja emäksisten aineiden seosta sekoitetaan ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä ruuvilla (22), jota käytetään nopeudella 10-200 kierr/min ja että seos johdetaan yhteen tai useampaan seuraavaan, olennaisesti vaakasuoraan reaktiovyöhykkeeseen (30, 40) ja massaa pidetään mainituissa yhdessä tai useammassa reaktiovyöhykkeessä niin kauan, että lisää ligniiniä poistuu samalla kun massa sekoitetaan ruuvilla (32, 42) nopeudella 0,5-5 kierr/min.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ruuvit (22, 32, 42) ulottuvat yli reaktiovyöhykkeiden (10, 30, 40) koko pituuden ja että niissä on siivet (24, 34, 44), joita on modifioitu seoksen parantamiseksi vyöhykkeissä.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktiovyöhykkeiden (10, 30, 40) lämpötila pidetään noin 80-160°C:ssa ja hapen osapaine ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä (10) on 2,1-13,8 baaria.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massan sakeus on 10-15 %.
5. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että emäksiset aineet syötetään ensimmäisen reaktiovyöhykkeen (10) yläosaan, pitkin sen pituutta olevissa kohdissa.
6. Jonkin edellisistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että seos johdetaan lisävaiheessa sekoittamattomaan pystysuoraan pidätyskolonniin ligniininpoiston saattamiseksi loppuun.

7. Laite ligniinin poistamiseksi jatkuvasti hapen avulla keskisakeasta massasta, t u n n e t t u ensimmäisestä putkimaisesta reaktiovyöhykkeestä (10), jossa on astia tai pari astiaa, joissa on ruuvikuljetin massan (22, 23) sekoittamiseksi, elimiä (18) happikaasun syöttämiseksi reaktiovyöhykkeeseen, elimiä (20) emäksisten kemikaalien syöttämiseksi reaktiovyöhykkeeseen ja pumppuelimiä (12) massan syöttämiseksi 8-20 %:n sakeudessa reaktiovyöhykkeeseen, vähintään yksi seuraava olennaisesti vaakasuora putkimainen reaktiovyöhyke (30, 40), jossa on ruuvikuljetin (32, 42) massan sekoittamiseksi, ja elimiä osittain ligniinistä vapautetun massan siirtämiseksi ensimmäisestä reaktiovyöhykkeestä mainittuun vähintään yhteen seuraavaan reaktiovyöhykkeeseen.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen laite, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä oleva ruuvikuljetin (22) ulottuu yli vyöhykkeen pituuden ja että ruuvikuljettimessa on ruuvisiipi (24a, 24b, 24c) jota on modifioitu vyöhykkeessä olevan sekoituksen parantamiseksi.
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen laite, t u n n e t t u useista ruuvikuljettimen akseliin kiinnitetyistä meloista (26d), jotka ulottuvat säteittäisesti ulospäin ruuvikuljettimen akselista.
10. Menetelmä ligniinin poistamiseksi jatkuvasti hapen avulla keskisakeasta massasta, t u n n e t t u siitä, että massaa syötetään 8-20 %:n sakeudessa yhdessä emäksisten aineiden kanssa ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen (10), happea lisätään (18) ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen ligniinin poistamiseksi massasta, massan, hapen ja emäksisten aineiden seos sekoitetaan ruuvikuljettimella (22), joka ulottuu yli vyöhykkeen pituuden ja jossa on modifioituja siipiä (24a, 24b, 24c) ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä (10) tapahtuvan sekoituksen parantamiseksi ja seos johdetaan yhteen tai useampaan seuraavaan sekoitettuun, olennaisesti vaakasuoraan reaktiovyöhykkeeseen (30, 40) riittävän pitkäksi aikaa jotta lisää ligniiniä poistuu.

68274

Patentkrav

1. Förfarande för kontinuerlig syredelignifiering av massa av mediumkoncentration, k ä n n e t e c k n a t av att massa med en koncentration av 8-20 % och alkaliska ämnen införes i en första reaktionszon (10), att syre (18) tillföres den första reaktionszonen (10) för delignifiering av massan, att blandningen av massa, syre och alkaliska ämnen omröres i den första reaktionszonen med en skruv (22), som drivs med 10-200 rpm, och att blandningen ledes till en eller flera efterföljande, väsentligen horisontella reaktionszoner (30, 40) och massan kvarhålls i nämnda en eller flera zoner under en tillräckligt lång tid för att ytterligare delignifiering skall ske, samtidigt som massan omröres med en skruv (32, 42) som arbetar med 0,5-5 rpm.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att skruvarna (22, 32, 42) sträcker sig över reaktionszonernas (10, 30, 40) hela längd och har vingar (24, 34, 44) som modifierats för förbättrande av blandningen i zonerna.
3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att temperaturen i reaktionszonerna (10, 30, 40) vidmakthålles mellan ca 80°C och 160°C och syrets partialtryck i den första reaktionszonen (10) är 2,1-13,8 bar.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t av att massans koncentration är 10-15 %.
5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att de alkaliska ämnena införes vid toppen av den första reaktionszonen (10) i punkter utmed zonens längd.
6. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t av att blandningen i ett ytterligare steg ledes till en icke omröres, vertikal uppehållskolonn för fullbordande av delignifieringen.

7. Apparat för kontinuerlig syredelignifiering av massa av mediumkoncentration, k ä n n e t e c k n a d av en första turbulär reaktionszon (10), innefattande ett kärl eller par av kärl med en skruvtransportör (22) för omrörning av massan (22, 23), medel (18) för införande av syrgas i reaktionszonen, medel (20) för införande av alkaliska kemikalier i reaktionszonen, och pumporgan (12) för införande av massa med 8-20 % koncentration i reaktionszonen, åtminstone en efterföljande, väsentligen horisontell, turbulär reaktionszon (30, 40), innehållande en skruvtransportör (32, 42) för omrörning av massan, och medel för överförande av partiellt delignifierad massa från den första reaktionszonen till nämnda åtminstone ena efterföljande reaktionszon.
8. Apparat enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a d av att skruvtransportören (22) i den första reaktionszonen sträcker sig över zonens längd och har en skruvvinge (24a, 24b, 24c) som har modifierats för förbättring av blandningen i zonen.
9. Apparat enligt patentkravet 8, k ä n n e t e c k n a d av ett flertal paddlar (26d), som är fästa på och sträcker sig radiellt utåt från skruvtransportörens axel.
10. Sätt för kontinuerlig syredelignifiering av massa av mediumkoncentration, k ä n n e t e c k n a t av att massa med en koncentration av 8-20 % och alkaliska ämnen införes i en första reaktionszon (10), att syre (18) tillsättes den första reaktionszonen för delignifiering av massan, att blandningen av massa, syre och alkaliska ämnen omröres i den första reaktionszonen med en skruvtransportör (22), som sträcker sig över längden av zonen och som har modifierade vingar (24a, 24b, 24c) för förbättring av blandningen i den första reaktionszonen (10), och att blandningen ledes till en eller flera efterföljande, omrörda, väsentligen horisontella reaktionszoner (30, 40) under en tid som är tillräcklig för att ytterligare delignifiering skall ske.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

