

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 762641 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 762641

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 15.09.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 15.09.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 19.03.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

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

18.09.1975 CA 38377

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Pulp and Paper Research Institute of Canada, 570 St. John's Boulevard, Pointe Claire, Quebec H9R 3J9, KANADA, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Atack, Douglas, Canada, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä ultrakorkeasaantomassan tuottamiseksi

Förfarande för producering av massa med ultragott utbyte

PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE OF CANADA, 570 St. John's Boulevard,
Pointe Claire, Quebec, Kanada H9R 3J9

Menetelmä ultrakorkeasaantomassan tuottamiseksi - Förfarande för
producering av massa med synnerligen stort utbyte

Esillä oleva keksintö koskee sellutusmenetelmää ja tarkemmin sanottuna
kohdistuu ultrasuursaanto-sellutusmenetelmään.

Ennestään tunnetaan useita sellutusmenetelmiä, jotka yleisesti luokitellaan hiertomekaaniseksi sellutukseksi (RMP), kemimekaaniseksi sellutukseksi (CMP) ja lämpömekaaniseksi sellutukseksi (TMP). Esillä olevan keksinnön eräs aspekti kohdistuu kemimekaaniseen sellutukseen ja eräs toinen aspekti kemilämpömekaaniseen sellutukseen (CTMP).

Kemimekaaninen sellutus käsittää monia eri prosesseja kuten esimerkiksi bisulfiitti-, neutraalisulfiitti- ja soodaprosessit. Yleensä kutakin näistä prosesseista käytetään sille ominaisten sellutyypin valmistukseen; kukin prosessi kärsii myös omista haitoistaan.

Neutraalisulfiittiprosessia käytetään yleisesti sellujen valmistukseen lehtipuusta. Näillä selluilla on hyvä jäykkyys, mikä tekee ne sopiviksi aallotuskartonkia tai sen tapaista varten. Tätä prosessia ei yleensä käytetä painolaatuisiin paperituotteisiin käytettävien sellujen valmistukseen.

Bisulfiittiprosessi on verraten uusi prosessi ja sillä saadaan sellu-

ja, jotka ovat sopivia käytettäväksi sanomalehti-, hieno- ja tissue-papereihin. Periaatteessa bisulfiittiprosessissa käytetään keittoliipettä, jonka pH on välillä 4-6; puu keitetään 150-170°C lämpötilaan ajanjaksona, jonka pituus yleensä on 1-2 tuntia, ja lyhempi keitto silloin suoritetaan höyryfaasissa. Prosessi on energiasäästävyyteen, ja saadulla massalla on hyvät sidontaominaisuudet, niin että siitä saadaan painolaatuisia papereita, joiden opasiteetti on kohtalaisen kelvollinen.

Esillä olevan keksinnön laajan aspektin mukaan sellutusmenetelmässä, joka käsittää sen, että hakemuodossa olevalle havupuulle suoritetaan kemiallinen käsittely ja käsitelty hake sen jälkeen hierretään, saadaan aikaan se parannus, että käsittelyvaiheeseen sisältyy hakkeen käsittely happamalla sulfiitilla, jonka pH on noin 1,5:n ja noin 2,5:n välillä.

Keksinnön erään toisen aspektin mukaan saadaan aikaan sellutusmenetelmä, jolle tunnusmerkillistä on se, että havupuuhaketta käsitellään happamalla sulfiitilla, jonka pH on välillä 1,5-2,5, että mainittu hake pestään, ja että pestylle puuhakkeelle suoritetaan termomekaaninen hiertotoimitus.

Keksinnön mukaisen menetelmän sellutusvaiheessa käytetty havupuuhake käytetään tavanomaisen, puristetun puuhakkeen muodossa. Käsittely-nesteen puuhun tunkeutumisen jouduttamiseksi käytetään mieluummin liuska- tai hiutalemuotoista haketta. Termiä "hake" käytetään tässä kaikista näistä haketyypeistä.

Ennen kuin hake joutuu kemialliseen käsittelyvaiheeseen, sille suoritetaan tavanomainen höyryesikäsitteily ilman poistamiseksi siitä. Tämä vaihe on alalla tavanomainen, joten sitä ei ole syytä tässä käsitellä.

Keksinnön erään toisen aspektin mukaan hake upotetaan hapansulfiittiliuokseen ja kemiallinen käsittely suoritetaan nestefaasissa keittämällä seosta toivottu ajanjakso, kuten jäljempänä tarkemmin selitetään.

Keksinnön vielä erään aspektin mukaan hake upotetaan hapansulfiittiliuokseen ja kyllästetään täydellisesti, minkä jälkeen neste valutetaan pois ja kemiallinen käsittelyvaihe suoritetaan höyryfaasissa.

Siinä aspektissa, jonka mukaan hake käsitellään nestefaasissa, voidaan käyttää tavanomaista käsittelykalustoa. Prosessi voidaan suorittaa joko erä- tai jatkuvatoimisena prosessina. Kun käsittely tapahtuu nestefaasissa, hake mieluummin sekoitetaan hapansulfiittiliuokseen ja kemiallinen käsittely suoritetaan keittämällä hake niin, että loppulämpötila on vähintään 100°C ja mieluummin 110 ja 130°C välillä. Keiton kokonaislämmön nostoaika on vähintään 20 minuuttia ja mieluummin 20-90 minuuttia, jolloin keiton lämpötilan nousu on ohjelmoitu lineaarisesti niin, että se saavuttaa maksimin käsittelyjakson päättyessä.

Höryfaasissa keitettäessä hakkeen kyllästymisen edistyy nopeammin, ja niin ollen käsittely suoritetaan upottamalla hake hapansulfiittiliuokseen ja valuttamalla pois liika liuos kun hake on täysin kyllästynyt, minkä jälkeen kemiallinen käsittely suoritetaan höryfaasissa keittämällä hake niin, että loppulämpötila on vähintään 110°C ja mieluummin välillä $110-130^{\circ}\text{C}$. Keiton kokonaislämmön nostoaika on vähintään 10 minuuttia ja mieluummin 10-45 minuuttia, jolloin keiton lämpötila on ohjelmoitu nousemaan lineaarisesti niin, että se saavuttaa maksimin käsittelyjakson päättyessä.

Ensisijaisessa sovellutusmuodossa hake esihöyrytetään ilman poistamiseksi siitä ennen kuin se joutuu kemialliseen esikäsittelyvaiheeseen hapansulfiittiliuoksessa, jossa nesteen ja hakkeen välinen suhde mieluummin on 5:1 ja liuoksen pH on välillä 1,5-2,0.

Huomattakoon, että edellä selitettyä hapansulfiittiprosessia käytettäessä keiton lämpötila- ja aikaolosuhteet riippuvat toisistaan ja voivat olla jonkin verran edellä mainittuja lukemia suuremmat tai pienemmät riippuen pääasiassa hakkeen havupuulajista, hakkeen muodosta, so siitä onko se liuskamista, hiutalemaista tms, ja hapansulfiittiliuoksen koostumuksesta. Alhaisissa lämpötiloissa on mieluummin välitettävä kondensaatioreaktioiden mahdollisuutta. Korkeammassa lämpötiloissa puun ligniini saattaa muuttua "hauraaksi" aineeksi, mikä antaa massalle huonot ominaisuudet. Esillä olevan prosessin, joka tekee ligniinin viskoelastiseksi edellä mainituissa lämpötiloissa, on todettu tuottavan ominaisuuksiltaan erinomaisia massoja.

On todettu, että edellä selitettyä hapansulfiittiprosessia käyttämällä puuhakkeen pehmenemislämpötila saadaan alennetuksi 10-20 Celsiusasteella. Tämän ansiosta hiertovaihe voidaan suorittaa käyttäen alem-

paa energian ominaiskulutusta, jolla saadaan lujempia massoja.

Termiä "ultrasuursaanto" käytetään tarkoittamaan niitä sellutusprosesseja, joissa saanto hierron jälkeen on yli 90 %. Yleisesti esillä olevan keksinnön mukaan saanto on 90 % ja 95 % välillä.

Tavanomaiset kemimekaaniset massat ovat yleensä olleet lujuudeltaan likimäärin 30 % parempia kuin hierretyt mekaaniset massat, samalla energian ominaiskulutuksella verrattuna. Toisin sanoen yhtä hyvän lujuuden pohjalla verrattuna hierretyt mekaaniset massat vaativat 25 % enemmän energiaa samojen lujuusominaisuuksien kehittämiseen massaan. Kemimekaanisten massojen opasiteetti on kuitenkin hiukan, nimittäin noin 2-3 % alhaisempi ja niiden saanto on noin 2 % alhaisempi kuin hierrettyjen mekaanisten massojen. Sen sijaan niiden kuituintegriteetti on parempi kuin hierrettyjen mekaanisten massojen.

Esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetuilla massoilla on korkeampi opasiteetti tietyssä katkaisupituudessa kuin bisulfiittimassoilla. Lisäetuna keksinnön mukaisella menetelmällä on se, että käsitelty puuhake voidaan hiertää ilmakehän paineeseen poistavassa hiertimessä ja että saadulla massalla on paremmat sidontaominaisuudet.

CTMP-prosessin mukaan valmistetuilla massoilla on merkitseviä etuja ennestään tunnetuilla tavoilla valmistettuihin massoihin verrattuna. Yleisesti kun TMP- ja CMP-prosesseilla valmistettuja massoja verrataan samalla energian ominaiskulutuksella, kemimekaanisten massojen sidonta on parempi, minkä johdosta siitä riippuvat ominaisuudet - s o puhkeamislujuus, katkeamispituus jne. - paranevat. Toisaalta kemimekaanisten massojen kuitupituus on suurempi, ja siten niiden ominaisuudet ovat paremmat repeämislujuuteen jne. nähden. Molemmissa tapauksissa ero on suuruusluokkaa 40 %.

CTMP-prosessilla esillä olevan keksinnön mukaan valmistetuilla massoilla voitetaan monia niistä varjopuolia, joita liittyy CMP- ja TMP-prosesseihin. CTMP-prosessilla valmistetuilla massoilla on suurempi katkeamispituus ja repeämislujuus kuin CNP- ja TMP-prosesseilla valmistetuilla massoilla. Lisäksi ne kehittävät suurpöyheän massan ominaisesti ilman hylkymassaa. Edelleen CTMP-prosessilla valmistetun massan valkoisuus on sellainen, että monissa käyttötarkoituksissa sii-

hen ei tarvitse käyttää kirkastusagensseja.

Vielä edelleen: hylkymassa on merkitsevä tekijä sellutustoimituksessa. Yleensä RMP-massoissa on hylkymassa 1-3 %, CMP-massoissa noin 0,3 % ja TMP-massoissa noin 0,6 %. Edellä hahmotetulla CTMP-prosessilla valmistetuissa massoissa on hylkymassaa suuruusluokkaa 0,1 %, joka on mitätön määrä.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavilla esimerkeillä:

Esimerkki 1

100 kg, abs kuivana laskettuna, höyryllä käsiteltyä mustakuusihaketta, joka oli liuskamaisessa muodossa, esikäsiteltiin hapansulfiittiliuoksella, jossa oli 5,0 % kokonais-SO₂, 3,4 % vapaata SO₂ ja 1,54 % sidottua SO₂. Liuoksen pH oli 1,7 ja reaktiolämpötila oli lineaarisesti ohjelmoitu niin, että se saavutti maksimiarvonsa 110°C 90 minuutissa. Näin käsitelty hake pestiin tämän jälkeen ja hierrettiin avopoistossa hiertimessä energian ominaiskulutustasolla 70 hevosvoimavuorokautta abs kuivaa massatonnaa kohti. Taulukossa I verrataan käsittelyn hierretyn hakkeen ominaisuuksia hierretyn käsittelemättömän hakkeen ominaisuuksiin.

Taulukko I

	<u>Käsitelty</u>	<u>Käsittelemätön</u>
Saanto %	93.7	95
Energian ominaiskulutus HV vrk/abs kuiva tonni	70	95
Freeness, ml	208	120
Pintapaino, g/m ²	59.5	57.4
Pöyheys, cm ³ /g	2.61	2.92
Puhkeamiskerroin	28.8	17.1
Repeämiskerroin	68	58
Katkeamispituus, m	4482	3552
Venymä, %	2.16	1.85
Sitkeysuku, g.cm	557	375
Märän rainan särkymistyö 19 % kiintoainepitoisuudessa, g.cm/cm ²	2.90	2.30
Valkoisuusaste 8-457 WS	53.2	56.2
Visuaalinen hyötysuhde 10-FMY/C WS	64.2	68.1
TAPPI-opasiteetti PC 10-FMY/C	94.1	95.6

	<u>Käsitelty</u>	<u>Käsittelemätön</u>
Hajaantumiskerroin cm^2/g 1-681	528	674
Absorbtiokerroin cm^2/g 1-681	20.62	19.77
Hylkymassa-% Sommerville	0.85	0.88
Luokitus R14	8.4	0.9
14/28	22.6	15.0
28/48	26.5	29.1
48/100	13.8	16.1
100/200	7.5	8.9
P-200	21.2	30.0

Niin kuin näkyy, huomattavasti yli 90 % saantoja saatiin, kun haketta käsiteltiin hapansulfiittiliuoksella ja lämmitettiin 110°C lämpötilaan 90 minuutissa. Hakkeen tarkastelu osoitti, että oli tapahtunut yhdenmukainen kyllästyminen.

Ultrasuursaantomassojen pöyheys- ja hajontakerroin-arvot olivat verrattavissa vertailunäytteenä käytetyn hiertomekaanisen massan arvoihin, ja lisäksi massat olivat merkitsevästi lujempia ja sisälsivät vähemmän hylkyainetta kuin vertailu-RMP siinäkin tapauksessa, että ne oli valmistettu käyttäen 25 % pienempää energian ominaiskulutusta.

Esimerkki 2

Tässä esimerkissä käytettiin koetehdasta, johon nähden viitataan J C W Evansin artikkeliin "New Pilot Plant Offers Extensive Facilities for Chip Refining", Pulp and Paper, 146 (October 1975).

Kylmää liuosta, jossa oli 16,3 kg natriumbisulfiittia 341 litrassa vettä, pumpattiin esijäähdytettyyn varaajaan; rikkidioksidia (6,8 kg) lisättiin bisulfiittiliuokseen yläpään läpi sisään pistettyä kuplitusputkea myöten. Kokonais-, vapaan ja sidotun rikkidioksidin pitoisuudet olivat 4,86, 3,42 ja vastaavasti 1,46 %.

Taulukossa II on esitetty esimerkin 2 sellutusolosuhteet.

Hake panostettiin keittimeen, jota oli esilämmitetty höyryllä 10 minuuttia 170°kPa paineessa. Keittimen sulkemisen jälkeen hake puhdistettiin kolme kertaa 239 kPa kyllästetyllä höyryllä 3 minuutin jaksoin. Käsittely-neste pumpattiin sitten keittimeen niin, että nesteen ja puun suhteeksi tuli 5:1, minkä jälkeen lämmitettiin epäsuorasti 110°C :een 90 minuutissa. Kun 110°C oli saavutettu, neste puskettiin. Käsitteli-

lyn hakkeen eriä hierrettiin energian ominaiskulutuksen erilaisilla tasoilla lämpömekaanisessa hiertojärjestelmässä ja avopoistohiertiesä.

Lisäksi valmistettiin vertailua varten lämpömekaanisia ja avopoistohiertiesia massoja käsittelemättömästä hakkeesta erilaisilla hiertoenergian ominaiskulutustasolla.

Niin kuin voidaan nähdä, käytettiin neljää erilaista sellutusprosessia - RMP (hierretty käsittelemätön liuskamuotoinen hake ilmakehään poistavassa hiertimessä); CMO (hierretty keitetty liuskamainen hake ilmakehään poistavassa hiertimessä); TMP (käsittelemätön liuskamainen hake lämpömekaanisessa hiertojärjestelmässä); ja CTMP (hierretty keitetty liuskamainen hake lämpömekaanisessa hiertojärjestelmässä). Taulukko III esittää tässä esimerkissä saatujen massojen luonteenomaiset ominaisuudet.

Taulukko II

Ajorimerkki	SO ₂ -pitoisuus yhteensä vapaata sidottua (%)	(%)	SO ₂ :n kokonais- kulutus (% abs.k massasta)	Rikkiä (% abs.k. massasta)	Saanto keiton jälkeen (%)	Hierriin- tyyppi ensim. läpiajo toinen läpiajo	Yhteen- laskettu energia (MJ/kg)	EDTA (% abs.k. massasta)
RMP (1)	-	-	-	0.01	-	401	3.41	-
						401	5.38	-
						401	5.75	-
RMP (2)	-	-	-	-	-	401	4.18	-
						401	5.49	-
						401	6.22	-
CMP	4.86	3.40	1.40	0.40	96.7	401	2.77	-
						401	4.58	-
						401	5.37	-
						401	2.98	0.04
TMP	-	-	-	-	-	418	4.95	-
						401	4.55	-
						401	6.70	-
						401	7.29	-
						401	8.07	-
CTMP	4.85	3.44	1.41	0.40	91.6	418	3.66	0.007
						401	5.47	-
						401	6.13	-
						401	7.05	-

8

Taulukko III

7 MJ/kg energiaa kuluttaen hierrettyjen massojen ominaisuudet

Massatyyppi	Katkeamispietus (km)	Pöyheys (cm ³ /g)	Repeämiskerroin (mN·m ² /g)	Ominaisheijain- tumiskerroin (cm ² /g)	Hylkymassaa (%)	Valkoisuusaste (%)
RMP	3.3	2.9	5.6	580	2.2	59
CMP	4.6	2.6	6.8	530	0.2	63
TMP	3.4	3.0	9.7	560	0.6	61
CTMP	5.8	3.3	11.0	480	0.1	63

Tyypillisellä toimintaenergian ominaiskulutuksella 7 MJ/kg, CMP:n lujuusominaisuudet, mitattuina katkeamispituutena ja repeämiskertoimena, ovat noin 40 ja vastaavasti 20 % paremmat kuin RMP:n. Kääntäen CMP-massat, joiden lujuus on RMP:n lujuutta vastaava, tarvitsevat noin 20 % vähemmän ominaisenergiaa, ja veden läpäisy (Freeness) mittausten perusteella luovuttavat vetensä huomattavasti nopeammin. Niin kuin edellä on mainittu, CTMP-prosessin massoilla on useita merkitseviä etuja. Niiden ominaisuudet, verrattuina muiden suuraantomassojen ominaisuuksiin Canadian Standard Freenesissä 300 ml on esitetty taulukossa IV. Taulukossa bisulfiittia, neutraalisulfiittia, sulfiittia ja soodaa koskevat arvot ovat ne, jotka on saatu edellisistä kokeista.

Taulukko IV

Kemimekaanisten massojen mekaaniset ominaisuudet C.S.F:ssä 300 ml.

Keittotyyppi	Hapansulfiitti CTMP	Bifulfiitti	Neutraali- sulfiitti	sulfiitti	sooda
Saanto (%)	96	87	87	89	90
Repeämiskerroin ($\text{mN} \cdot \text{m}^2/\text{g}$)	11.0	4.6	5.1	6.0	2.1
Katkeamispituus (km)	6.9	6.0	9.2	5.0	2.2
Pöyheys (cm^3/g)	2.90	1.87	1.63	2.23	2.16
Paino-opasiteetti (%)	92	90	NA	NA	95
Hylky (%)	0.2	2.4	3.9	12.5	NA

Ultrasuuraantomassat, jotka valmistetaan hiertämällä sekvestrausagenssin (EDTA) kanssa, vaativat puolta vähemmän natriumhydrosulfiittia samaan valkoisuusasteeseen pääsemiseksi kuin vastaavat mekaaniset massat. CMP kirkastetaan käyttäen vain 0,5 % natriumhydrosulfiittia abs. kuivasta massasta laskettuna optimi valkoisuusasteen 66,8 % saavuttamiseksi, sensijaan, että RMP tarvitsee kaksinkertaisen annoksen vastaavan valkoisuusasteen saavuttamiseksi.

CTMP valmistettuna EDTA:n kanssa antoi samoin optimituloksen 0,5 % natriumhydrosulfiittiannoksella abs. kuivasta massasta.

Tiivistelmänä edellä olevasta: CMP-massat, jotka on valmistettu edel-

lä käsiteltyllä hapansulfiittimenetelmällä, ovat likimäärin 40 % lu-
jempia kuin vastaava RMP, vesi poistuu niistä helpommin, niiden val-
koisuusaste on noin 4 pistettä korkeampi, niillä on 16 % pienempi ha-
jaantumiskerroin ja niiden opasiteetti on 1-3 pistettä alhaisempi vas-
taavalla energian ominaiskulutuksella. Kääntäen, vastaavassa lujuu-
dessa hiertoenergian ominaiskulutus massoilla, jotka on valmistettu
hapansulfiittiprosessilla on noin 20 % pienempi kuin RMP:lla.

Lisäksi keksinnön mukaiset massat ovat paremmin sitoutuneita kuin
vastaavat lämpömekaaniset massat ja niiden puhkeamiskerroin ja kat-
keamispituus ovat noin 40 % korkeammat. CTMP-prosessilla saadaan
massoja, joiden lujuudet, sekä katkeamispituus, että repeämislujuus,
ovat paremmat kuin RMP-, CMP-, tai TMP-massoilla ja verrattavissa
puolikemiallisten, 70 % saantoisten massojen lujuuksiin.

Huomattakoon, että edellä olevat esimerkit ovat pelkästään havain-
nollistavia ja että keksintöä eivät rajoita ne, vaan oheiset patent-
tivaatimukset.

Patenttivaatimukset

1. Sellutusmenetelmä, johon vaiheina kuuluu esihöyrytetyn havupuu-
hakkeen kemiallinen esikäsitteily nestefaasissa tai höyryfaasissa
ja sen jälkeen näin käsitellyn hakkeen hierto ilmakehän paineises-
sa ja/tai lämpömekaanisessa hiertojärjestelmässä, t u n n e t t u
siitä, että mainittu kemiallinen käsittely käsittää hakkeen keiton
hapansulfiitilla, jonka pH on 1,5:n ja 2,5:n välillä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen sellutusmenetelmä, t u n n e t t u
siitä, että loppukeittolämpötila on vähintään 100°C ja mieluummin
110°C:n ja 130°C:n välillä ja että keiton loppulämpötilaan saattami-
nen kestää vähintään 10 minuuttia, mieluummin 10-90 minuuttia.