



**SUOMI—FINLAND**

**(FI)**

**Patentti- ja rekisterihallitus  
Patent- och registerstyrelsen**

[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU  
UTLÄGKNINGSSKRIFT** 60041

C (45) Patentti — Patent  
Patent meddelat

(51) Kv.lk.<sup>3</sup>/Int.Cl.<sup>3</sup> D 21 C 3/02

(21) Patentihakemus — Patentansökning	801628
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	21.05.80
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	21.05.80
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.07.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

- (71) A. Ahlström Osakeyhtiö, 29600 Noormarkku, Suomi-Finland(FI)  
(72) Nils-Erik Virkola, Helsinki, Soile Pihlajamäki, Espoo, Suomi-Finland(FI)  
(54) Menetelmä alkalisen sulfiittimassan valmistamiseksi - Förfarande för tillverkning av alkalisk sulfitmassa

Esillä oleva keksintö koskee erinomaiset lujuusominaisuudet omaavan alkalisen sulfiittimassan valmistusta ja erityisesti menetelmää, jossa peruskeittokemikaalina käytetään natriumsulfiittia, puskurikemikaalina natriumaluminaattia sekä lisäksi pieniä määriä antrakinia tai vastaavia yhdisteitä.

Valmistettaessa massaa selluloosapitoisista raaka-aineista, pyritään kemiallisiin reaktioin muuttamaan puun ligniini tai osia siitä keittonesteeseen liukenevaan muotoon. Puun ainesosien liuotus ei ole selektiivinen, vaan sellutusprosessissa tapahtuu ligniinin liukenemisen lisäksi myös osittaista puun hiilihydraattien purkautumista. Paperiselluloosan laatuominaisuudet riippuvat suurella määrällä sen sisältämien hemiselluloosien laadusta ja määrästä.

Nykyisessä tilanteessa yhteiskunnan vaatiessa yhä saasteettomampia tehtaita sulfaattimenetelmän edut on uudelleen punnittava. Menetelmän suurinta haittaa, sen epäorgaanisten ja orgaanisten sulfidiyhdisteiden aiheuttama epämiellyttävää hajua ja myrkyllisyyttä ei yrityksistä huolimatta ole pystytty poistamaan.

Vuosikymmenen ajan onkin kehitelty alkalisia sulfiittikeittomenetelmiä, joilla saavutetaan vähintään sulfaattimassan lujuusominaisuudet omaavia massoja käyttämättä sulfidia keittokemikaalina. Samalla on pyritty saannon parantamiseen. Ympäristönsuojelullisten ongelmien poistamisen lisäksi ihanteellisen massanvalmistusprosessin tulisi omata tehokas ja paljon yksinkertaisempi kemikaalien talteenottojärjestelmä kuin nykyiset prosessit turvallisuudesta tinkimättä.

Alkalisessa sulfiittimenetelmässä materiaali keitetään sulfidivapaassa alkalisessa liuoksessa keittolämpötilan vaihdellessa välillä 140 - 210°C ja kylmän lähtö-pH:n 10 - 13.5. Keittolämpötilassa pH on muutamaa yksikköä alhaisempi kuin 20°C:ssa. Alkalisen sulfiittikeiton keittotekijöistä pH:n vaikutus prosessin kulkuun ja massojen ominaisuuksiin on ratkaiseva. Esim. suomalaisessa patentissa 53331 todetaan repäisyjuuuden, taivutusvastuksen ja massan sisäisen viskositeetin pyrkivän suurenemaan pH:ta 6 korkeammassa kuumassa pH:n arvoissa. Edelleen ko. patentin mukaan veto- ja puhkaisulujuudella on maksimi kuuma-pH:ssa 8, mutta repäisyjuuus ei saavuta maksimia tutkitulla alueella (max kuuma-pH 9.5).

Puhtaan natriumsulfiittiseoksen ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) pH on noin 11.0 eikä sillä ole puskuroimiskykyä. On tunnettua, että lisäämällä keittoliuokseen puskurikemikaaleiksi natriumsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) tai natriumhydroksidia ( $\text{NaOH}$ ), voidaan alkalisen sulfiittikeiton aikana tapahtuvaa pH:n alenemistä pienentää.

Jo 1960-luvulla on patentoitu U.S. patentti 1 378 441, alkalinen sulfiittikeittomenetelmä, jossa puskurikemikaalina on käytetty natriumsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) optimiannostuksen massan ominaisuuksien suhteen ollessa 28 %  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  ja 12 %  $\text{Na}_2\text{S}$  NaOH:na uunikuivasta puusta laskettuna (Svensk Papperstidning 73(1970) 5, s. 122 - 133). Menetelmällä voidaan valmistaa sulfiittimassan lujuusominaisuudet omaavia massoja. Rejektimäärä on kuitenkin nelinkertainen vastaavaan sulfaattikeittoon verrattuna. Sulfidia keittokemikaalina käytettäessä muodostuu sulfaattiprosessin tavoin ympäristöhaitallisia rikkiyhdisteitä ja jostain syystä sulfidin epämiellyttävän hajun on todettu lisääntyvän, kun systeemissä on natriumsulfiittia ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Keiton kemikaaliannostus on kaksinkertainen sulfaattiin verrattuna,

joten erittäin tehokas pesu- ja talteenottosysteemi on tarpeen.

Menetelmä alkalisen sulfiittimassan valmistamiseksi natriumhydroksidin (NaOH) toimiessa natriumsulfiittiliemen pH-puskurina on selitetty kanadalaisessa patentissa 847,218. Näiden massojen lujuusominaisuudet ovat edellisen tavoin sulfaatin luokkaa ja lisäksi prosessi on hajuton. Menetelmän haittapuolia ovat:

- suuri kemikaalinkulutus keitossa (yli 10 % NaOH puusta sulfaattikeittoa enemmän), jota tosin antrakinonilisäyksellä voidaan pienentää
- hankala kemikaalien regenerointi
- alhainen delignifiointiaste
- alhainen saanto varsinkin havupuulla

Suomalaisessa patenttihakemuksessa 771744 on esitetty ns. neutraalisulfiittimenetelmä, jossa natriumsulfiittikeittoliemessä on puskurikemikaalina natriumkarbonaatti ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Keiton kylmä-pH < 10. Kuituuntuvien massojen saamiseksi prosessi vaatii antrakinonilisäyksen (Paperi ja Puu 61 (1979), s. 685 - 700). Prosesilla on todettu saavutettavan sulfaattimassan lujuusominaisuudet omaavia massoja repäisylujuutta lukuun ottamatta. Jauhettaessa repäisylujuus lisäksi heikkenee sulfaattimassaa nopeammin.

Tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada edellä esiin tulleiden prosessien tavoin natriumsulfiittia ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) peruskeittokemikaalina käyttävä massanvalmistusmenetelmä, jossa puskurikemikaalina käytetään natriumaluminaattia ( $\text{NaAlO}_2$ ). Kuituuntuvien massojen aikaansaamiseksi pieni antrakinoniannostus on lisäksi tarpeen.

Jo aikaisemmin on natriumaluminaattiliuosta yksistään käytetty keittokemikaalina (U.S. patentti 2 601 110). Myös tämän tutkimuksen yhteydessä on suoritettu natriumaluminaattikeittoja antrakinonilisäyksin ja verrattu niitä vastaaviin soodakeittoihin. Tulosten mukaan natriumaluminaattia käyttäen puu delignifioituu yhtä hyvin kuin natriumhydroksidilla keitetäessä, mikä oli odotettavissakin, koska natriumaluminaattiliemi toimii pääasiassa hydroksidilähteenä.

Paitsi keittokemikaalina natriumaluminaatin käyttö on tunnettu

jäteliemen hävityksessä ja kemikaalien talteenotossa (U.S. patentti 4, 035, 228). Patentin sisältämässä Sonoco-rumpu-uuni-pyrolyysiprosessissa alumiinihydroksidisakka suodatetaan pesusuotimilla pois keittoliuoksesta ja palautetaan uudelleen kiertoon talteenottimessa.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä natriumaluminaatin ( $\text{NaAlO}_2$ ) on havaittu pystyvän säilyttämään keiton pH paremmin tietyllä tasolla kuin muiden tunnettujen puskurikemikaalien (kaavio 1). Tutkimuksessa vertailukeittona on käytetty edellä kuvattua ns. neutraalisulfiittikeittoa. Natriumaluminaattiannostukset ovat vaihdelleet välillä 2 - 8 % NaOH:na puusta laskettuna oletetun optimiannostuksen sijaitessa näiden raja-arvojen välissä.

Keiton pH:n säilyvyyden lisäksi tämä menetelmä tarjoaa seuraavia etuja muihin edellä kuvattuihin prosesseihin verrattuna:

1. Menetelmä ei aiheuta ilman saastumista haihtuvilla rikki- ym. yhdisteillä.
2. Menetelmä ei vaadi monimutkaista soodakattila - kaustistamo - talteenottosysteemiä.
3. Menetelmän massat omaavat korkeimman keiton jälkeisen viskositeetin.
4. Menetelmän massojen lujuusominaisuudet, varsinkin repäisyjuus, ovat parhaimmat.
5. Menetelmällä saavutetaan sulfaattimassan lujuusominaisuudet omaavia massoja sulfaattia huomattavasti korkeammalla saannolla.

Seuraavat esimerkit havainnollistavat keksintöä.

#### Esimerkki 1 Neutraalisulfiittivertailukeitto

20 l pakkokierto-keittimeen, joka oli varustettu epäsuoralla lämmityksellä, asetettiin 3000 g abs. kuivaa rakoseuloilla seulottua mäntyhaketta (*Pinus silvestris*). Keittoon valittiin seulontajae 2 - 6 mm. Ilmakuivaa haketta esihöyrystettiin 15 min. Natriumsulfiittiliuos valmistettiin johtamalla rikkidioksidia natriumhydroksidiliuokseen, kunnes pH 11.3. Natriumkarbonaattiliuos valmistettiin liuottamalla kiinteää natriumkarbonaattia veteen. Natrium-

sulfiittiliuosta annosteltiin 20 %:a, -karbonaattia 4 %:a NaOH:na uunikuivasta puusta laskettuna sekä lisäksi antrakinia 0.2 % ja nestettä niin paljon, että neste-puu -suhteeksi saatiin 4:1. Lämpötila nostettiin 80°C:sta 170°C:een 95 minuutissa ja tätä lämpötilaa ylläpidettiin 250 min.

Massan peseydyttyä yli yön se lajiteltiin, lajiteltu massa jauhettiin Valley-jauhimella ja eri jauhatuspisteistä määriteltiin paperitekniset ominaisuudet.

#### Esimerkki 2. Natriumsulfiitti-aluminaattikeitto

Käyttäen samaa laitteistoa, puuraaka-ainetta ja natriumsulfiittiliuosta kuin esimerkissä 1, keittimeen annosteltiin 3000 g. abs. kuivaa haketta ilmakeivana, 20 % natriumsulfiittiliuosta, 4 % natriumaluminaattiliuosta NaOH:na uunikuivasta puusta laskettuna, 0.2 % antrakinia sekä nestettä niin paljon, että saatiin neste-puu -suhteeksi 4:1. Nosto- ja keittoaika kuten esimerkissä 1. Natriumaluminaattiliuos valmistettiin liuottamalla kiinteää natriumaluminaattijauhoa veteen ja määrittämällä suodatetusta kirkkaasta liuoksesta Na- ja Al-pitoisuudet AAS:llä. Käytetyn liuoksen Na/Al-suhde oli 2:9. Liuoksen tehollinen alkali määritettiin titraamalla suolahapolla potentiometrisesti pH:hon 11. Massa jatkokäsiteltiin kuten esimerkissä 1.

#### Esimerkki 3. Vertailusulfaattikeitto

Käyttäen edellisissä esimerkeissä mainittua laitetta ja selluloosamateriaalia, lisättiin 30 %:n sulfiditeetin omaavaa nestettä niin paljon, että saatiin 4:1 neste-puu -suhde ja 21 %:n aktiivi-alkaliannos uunikuivasta puusta laskettuna. Nostoaika ja keittolämpötila kuten edellisissä esimerkeissä, keittoaika 70 min ja antrakiniannos 0.25 %. Massa jatkokäsiteltiin kuten edellisissä esimerkeissä.

Koetulokset massoista on koottuna seuraavaan taulukkoon sekä kuvaajia paperiteknisistä ominaisuuksista kuvioihin 2, 3 ja 4.

Verrattaessa esimerkkien 1, 2 ja 3 tuloksia toisiinsa, voidaan havaita, että keksinnön mukaisella menetelmällä valmistetun massan lujuusominaisuudet ovat yhtä hyvät tai paremmat kuin samasta hakkeesta valmistetun natriumsulfiittikarbonaattimassan tai sulfaattimassan.

Taulukko: Natriumsulfiitti-aluminaatti- sekä vertailusulfiitti- ja sulfaattikeiton massojen ominaisuuksia

N:o	Keittoliuos, gNaOH		Kok. saanto, %	Kappa-Viskosit. CED	Jauh. aika, min	SR-luku	Tiheys Rep <sub>2</sub> ind.		Puhk ind. kPam <sup>2</sup> /g	Valon.s. Opasi-kerroin teettti m <sup>2</sup> /kg			
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>					mNm <sup>2</sup> /g	kPam <sup>2</sup> /g					
N	20	4	0.2	57.4	39.3	1275	0	13	354	13.7	1.23	27.7	97.3
							5	14	397	15.1	4.69	25.7	88.7
							15	15	500	14.9	5.97	22.4	87.7
							30	20	580	11.5	5.68	18.6	83.2
							45	41	646	9.9	7.08	15.9	81.7
							60	61	704	8.4	7.41	12.8	78.6
A	20	-	4	0.2	55.3	40.7	1478	0	11	394	1.17	25.9	98.5
							5	12	430	20.0	2.53	25.7	94.2
							15	13	506	17.3	4.03	22.4	92.3
							30	17	591	14.4	6.01	19.9	91.1
							45	31	643	11.9	6.92	17.8	90.1
							60	57	658	11.0	7.22	16.1	88.0
S	30	21	-	0.25	48.1	32.3	1125	0	14	533	2.21	-	-
							15	18	639	15.3	6.50	-	-
							30	24	677	13.3	8.05	-	-
							45	32	702	12.1	8.81	-	-
							60	44	724	11.4	9.20	-	-

Sulfitit. Akt.alk.

%

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä alkaalisen sulfiittimassan valmistamiseksi, jossa lignoselluloosa- ainetta keitetään natriumsulfiittia sisältävässä liuoksessa, t u n n e t t u siitä, että puskuriaineena käytetään natriumaluminaattia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natriumaluminaattimäärä NaOH:na laskettuna on 2 - 8 % puuhakkeen kuivapainosta.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natriumaluminaattimäärä NaOH:na laskettuna on noin 4 % puuhakkeen kuivapainosta.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että keitto suoritetaan antrakinonin tai vastaavan lisä- aineen läsnäollessa.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av alkalisk sulfitmassa, där lignocellulosamaterialet kokas i en lösning innehållande natriumsulfit, k ä n n e t e c k n a t därav, att natriumaluminat används som buffertämne.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att natriumaluminatmängden, räknat som NaOH på flisens torrsvikt, utgör 2 - 8 %.
3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att natriumaluminatmängden, räknat som NaOH på flisens torrsvikt, utgör 4 %.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att koket utförs i närvaro av antra-kinon eller motsvarande tillsatsämne.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patentijulkaisuja:-Patentskrifter: Saksan Liittotasavalta-Förbundsrepubliken Tyskland(DE) 68 115 (296-2).



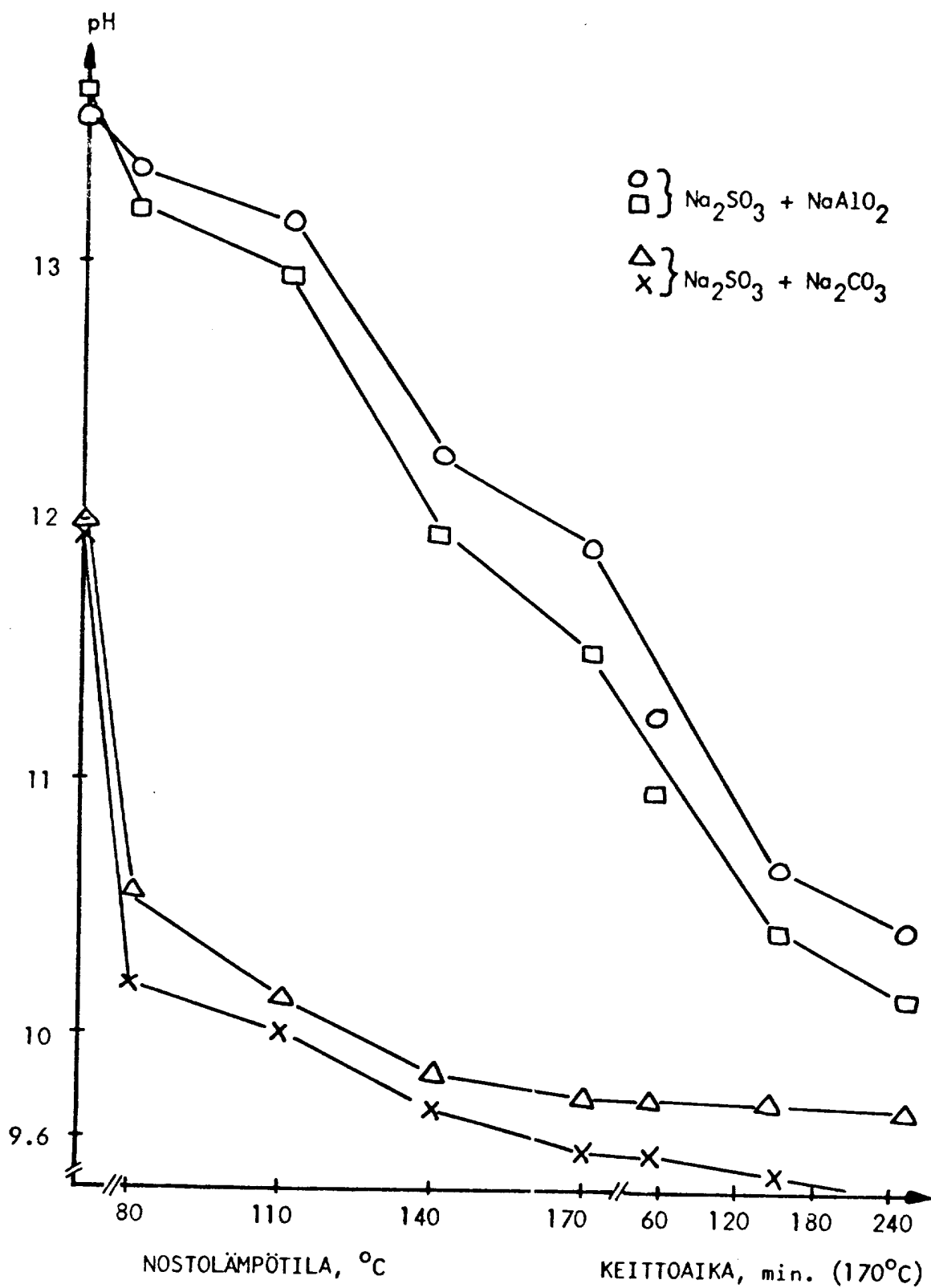


FIG. 1

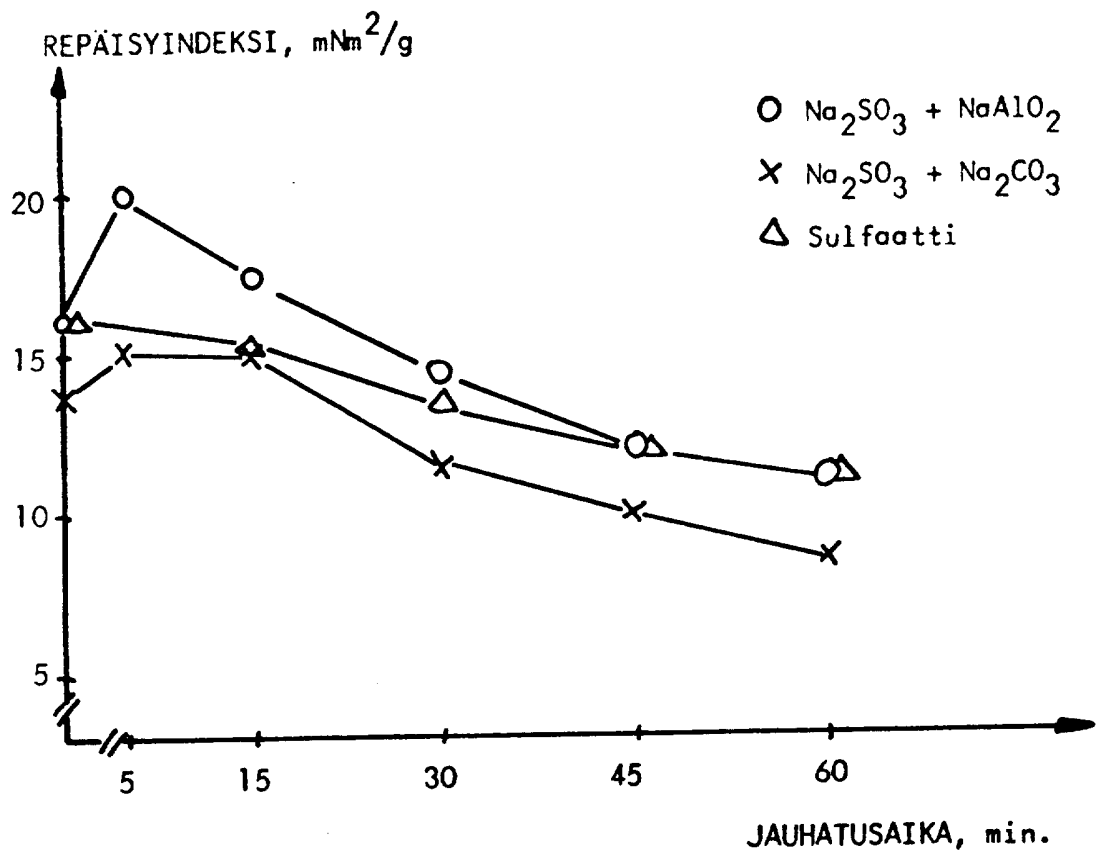


FIG. 2

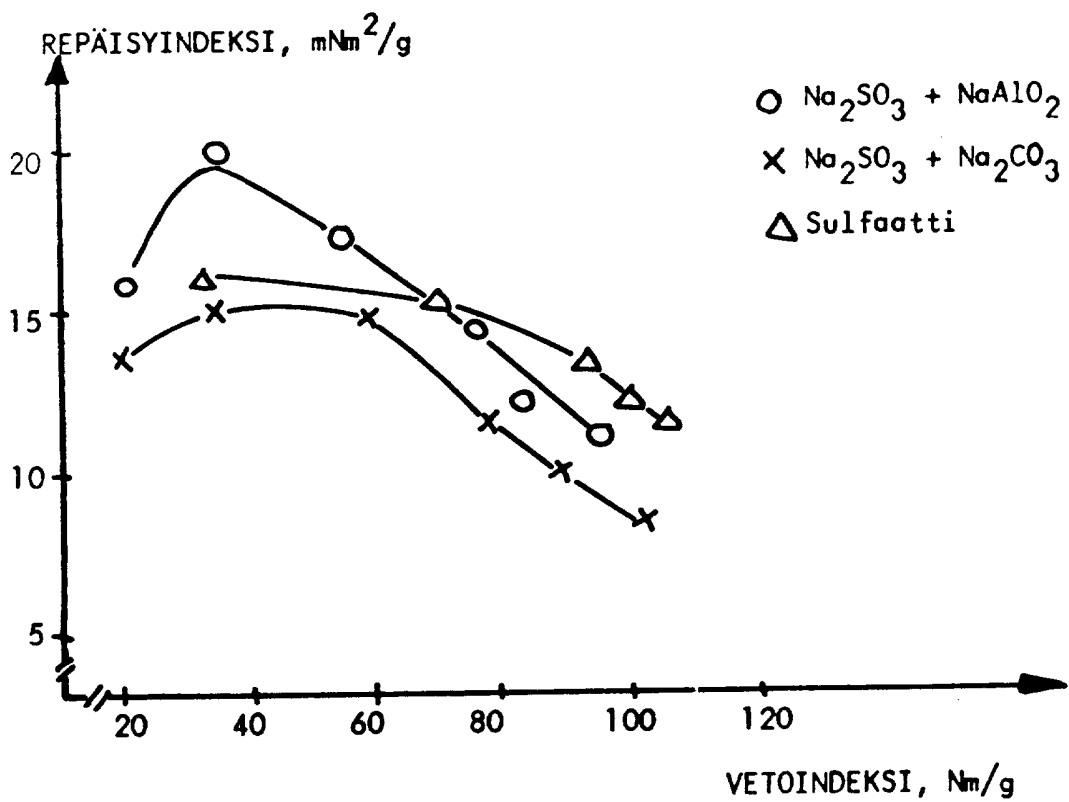


FIG. 3

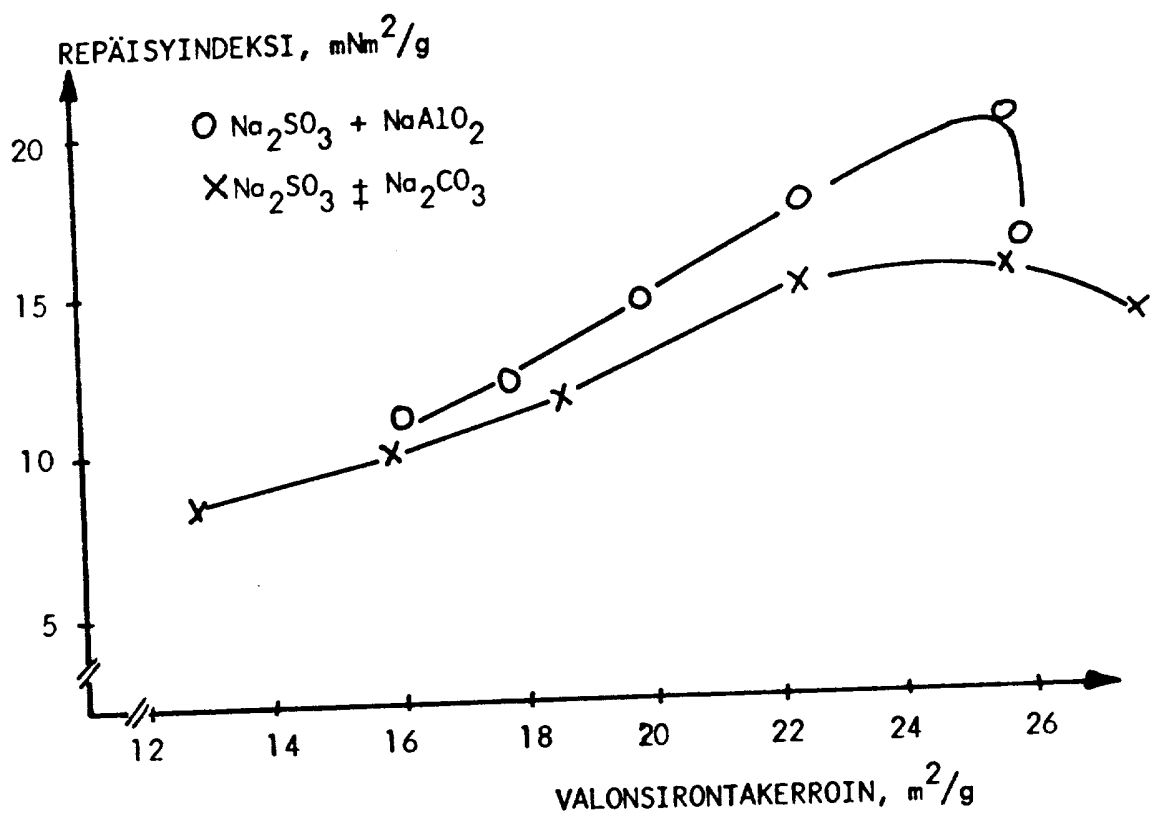


FIG. 4