



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 61613

C Patentti myönnetty 10 09 1932
(45) Patent meddelat

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ A 23 K 1/12

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	751909
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	27.06.75
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	27.06.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	09.01.76
(44) Nähtävöispanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	08.07.74

Ruotsi-Sverige(SE) 7408979-9

- (71) Boliden Aktiebolag, Sturegatan 22, Stockholm, Ruotsi-Sverige(SE)
- (72) Gösta Bertil Lagerström, Glumslöv, Olof Arthur Mattsson, Viken, Ruotsi-Sverige(SE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Menetelmä lignoselluloosapitoisten aineiden rehuarvon lisäämiseksi -
Förfarande för ökning av fodervärdet av lignocellulosahaltiga material

Keksinnön kohteena on menetelmä lignoselluloosapitoisten aineiden, esimerkiksi olkien, rehuarvon lisäämiseksi saattamalla aine kosketukseen alkalisen nesteen, esimerkiksi natriumhydroksidin vesiliuoksen kanssa, edullisesti lisäten aineeseen eri ravintoaineita.

Oljilla tarkoitetaan tavallisesti korsia, jotka jäävät jäljelle kypsän sadon puimisesta. Olkia voidaan käyttää märehitijöiden rehuna, mutta rehuarvo on alhainen melko selvästä puumaisuudesta johtuen, ts. niiden selluloosa on ligniinin sisäänsä sulkema. Ligniini sulkee selluloosan sisäänsä ja estää selluloosaa hajottavia entsyymejä pötsin mikro-organismeista käyttämästä vaikutusvoimaansa. Tässä muodossa oljen pääasiallinen arvo on siinä, että se antaa rehumassalle rakenteen, joka on märehitijöille sopiva, edistäen siten pötsin normaalia toimintaa, mikä puolestaan vaikuttaa rehukonversion tehoon ja siten myös tuotannon taloudellisuuteen.

Seuraavassa taulukossa on esitetty analyysiarvoja joillekin eri tyyppisille oljille.

Kasvilaji	Tuhkapitoisuus %	Ligniini %	Selluloosa %	Pentosaanit %
Ohran olki	4	14	35	28
Kauran olki	5	15	37	29
Vehnän olki	3	17	39	29
Rukiin olki	4	18	40	27

Eläimet voivat käyttää hyväksi ainoastaan pienen murto-osan edellä esitettyistä arvoista, Tämä tarkoittaa, että oljilla on rajoitetut käyttömahdollisuudet. Ensi sijassa kasvavia ja vähätuottoisia märehtijöitä ruokitaan oljilla, sillä näillä eläimillä oljet voivat kattaa osan syöttötarpeesta, koska oljen arvo-osien sisältö on riittämätön tuotantoa varten. Sen tähden olkia nykyään useimmiten pidetään jätteenä ja ne poltetaan usein pellolla tai kynnetään maaperään. Polttaminen on valitettavaa, koska siten tuhoutuu valtavia rehumääriä, ja lisäksi muodostuu runsaasti savua, Varteenotettava on myös palovaara ympäristölle. Niinpä on erittäin toivottavaa huolehtia näistä rehuvaroista, joita on käytettävissä valtavat määrät koko maailmassa.

Selluloosan esiinsaamiseksi on välttämätöntä murtaa ainakin taiteaukkoja ligniiniin, niin että selluloosaa hajottavat entsyymit pötsin mikro-organismeista pääsevät vaikuttamaan selluloosaan. On tunnettua, että aukenemista saadaan aikaan käsittelemällä erilaisilla kemikaaleilla, kuten natriumhydroksidilla, ammoniakilla, natriumsulfidilla jne. Tavallisinta on natriumhydroksidin käyttö, koska tämä kemikaali on suhteellisen halpa, Arvokas rehuselluloosa voidaan tällä tavalla vapauttaa, mikä tarkoittaa, että alkalilla käsitelty olki sopii hyvin muodostamaan tietyn osan suurtuottoisten märehtijöiden rehusta, ts. eläimet alistetaan suurtuotannon vaatimukseen. Olkien alkalikäsittelytulokseen vaikuttavia tekijöitä ovat ensisijassa alkaliväkevyys, paine lämpötila ja reaktioaika.

Menetelmiä olkien käsittelemiseksi emäksellä tunnettiin jo 20. vuosisadan alussa ja tiettyä rehuselluloosan valmistusta oljista tapahtui sodan 1914-18 aikana, erityisesti Saksassa.

Näissä menetelmissä olkia keitettiin natriumhydroksidin liuoksessa, joskus korotetussa paineessa. Menetelmä ei tullut laajempaan käyttöön, koska se vaati kalliita laitoksia. Vuosien 1917-1919 aikana kehitettiin kuitenkin ns. Beckmann-menetelmä (Ernst Beckmann'in mukaan), jolla päästiin hyvään tulokseen olkien alkalikäsittelyssä yksinkertaisella ja halvalla tavalla. Tämän menetelmän mukaisesti olkia pidetään kylmässä, 1...2-% NaOH-liuoksessa 18-24 tuntia, minkä jälkeen ylimääräinen alkali pestään pois ve-

dellä. Tällä tavalla käsiteltyjä olkia sanotaan tavallisesti "alkaloiduiksi oljiksi" ("alkalized straw"). Vuoden 1940 jälkeen menetelmä on laajalti levinnyt Norjassa, missä myös on tehty joukko tutkimuksia alkalilla käsiteltyjen olkien rehuarvosta. On näytetty toteen, että on mahdollista alkalikäsittelyllä saada talteen fe-yksiköitä (rehuyksiköitä) 50:een asti 100 kg:aa kohti olkia. Verrattuna käsittelemättömiin olkiin tämä merkitsee 30 fe:n lisäystä. Käsiteltäessä alkalilla Beckmann-menetelmän mukaisesti olkien kykyä edistää hyvää pötsin toimintaa ylläpidetään sillä, että rehu-massa säilyttää sopivan rakenteen.

100 kg:n olkia käsittelemiseksi alkalilla vaaditaan n. $2,2 \text{ m}^3$ säiliötilaa. Alkali-liuoksen tilavuus on n. 1000-1400 l ja NaOH:n määrä on n. 1,4 kg/100 l vettä. Alkalikäsittely suoritetaan ympäristön lämpötilassa ja siitä sekä myös alkalin väkevyydestä riippuen käsittelyaika vaihtelee, mutta on kuitenkin normaalisti 18-24 tuntia. Käsittelyn loputtua käytettyä alkalia, ns. mustalipeää, voidaan käyttää uudelleen laimentamisen jälkeen pesuvedellä ja korvaamalla kulutettu NaOH n. 8 kg:lla/100 kg olkia. Oljet menettävät n. 20 % kiintoainesisällöstään alkalikäsittelyssä. Suurin osa häviöstä rikastuu mustalipeään, joka sentähden tavallisesti on heitettävä pois muutaman käyttökerran jälkeen, että alkalikäsittelyn tulos ei huononisi.

Alkalikäsittelyn päätyttyä olki on vahvasti alkalinen. Ollakseen käyttökelpoinen rehuna on ylimääräinen alkali poistettava, mikä tehdään pesemällä. Tähän tarkoitukseen tarvitaan 3-4,5 m^3 vettä 100 kg:aa kohti olkia. Pieni osa pesuvesistä käytetään mustalipeän laimentamiseen. Pääosa siitä on kuitenkin heitettävä pois. Ylimääräinen alkali on myös ehdotettu neutraloitavaksi käyttäen happoa. Mitään käytännöllistä tai taloudellista menetelmää tämän suorittamiseksi maatilalla ei kuitenkaan ole kehitetty.

Alkalikäsittely Beckmann-menetelmän mukaisesti vaatii täten suuria vesimääriä, mikä suuresti rajoittaa menetelmän käyttökelpoisuutta. Jopa silloinkin kun vesilähteet ovat hyvät, on viime vuosina ollut välttämättöntä asettaa rajoituksia, tai kieltää olkien tällainen alkalikäsittely, sillä yleensä ei ole sallittua laskea viemäriin mustalipeää tai pesuvesiä, jotka alkalin ohella sisältävät orgaanisia aineita, jotka vastaavat n. 20 % käsittelemättömien olkien painosta. Oljesta hukkaanmenevistä aineista monilla on suuri ravintoarvo. Mm. suuri osa pentosaanisisällöstä menetetään.

Beckmann-menetelmällä saadaan tuote, jolla on huono pysyvyys, mikä tarkoittaa, että valmistuksen on tapahduttava rajoitetuissa määrissä kaikissa tilaisuuksissa. Tavallisesti ei valmisteta suurempia määriä kuin mitä voidaan kuluttaa muutamassa päivässä. Lisäksi käsiteltyjen olkien vesipitoisuus on suuri, mikä tekee pitkät kuljetukset mahdottomiksi. Sentähden laitos on hyvin pieni ja voi kattaa tarpeen ainoastaan hyvin rajoitetulla alueella.

Käyttämällä tanskalaista menetelmää, ns. FHI-menetelmää (Forskningsinstitut för Handels og Industriplanter), poistuu osa Beckmann-menetelmän haittoista.

Tässä menetelmässä, jota sanotaan "kuiva alkalikäsittelymenetelmäksi" oljet silputaan aluksi, minkä jälkeen lisätään 4,5-5 % NaOH (liuoksena) olkien määrän pohjalta laskettuna. Käsitelty silputut oljet siirretään kammiopuristimeen, jolloin oljet alemman vastineen oikealla muodolla saateetaan suurpaineen alaisiksi ja n. 100°C:een lämpötilaan. Lopullinen tuote saadaan "kokkareina", joiden rehuarvo on n. 60 fe/100 kg kuiva-ainetta. Tuote on varastointia kestävä ja sen valmistaminen tapahtuu ilman haittoja ympäristölle. Eräs haitta on kuitenkin, että käsittelyn seurauksena, päinvastoin kuin Beckmann-menetelmässä, tapahtuu olkien pitkälle menevää mekaanista hajoamista, mikä tekee lopullisen tuotteen vähemmän sopivaksi rakenteelliseksi rehuksi. Tällä tavalla oljet ovat menettäneet luonnolliset mahdollisuutensa vaikuttaa positiivisesti märehtijöiden rehun sulatuskykyyn.

Tanskalaista menetelmää on pidettävä teollisena jalostusprosessina oljelle, sikäli, että se vaatii laiteinvestointeja, kuten kuivaus- ja puristuslaitteistot. Prosessi on kuitenkin suunniteltu toteutettavaksi viherrehukuivaimissa, joilla on vapaata kapasiteettia puolen vuoden ajan talvella, jolloin investoinnit voidaan yleensä rajoittaa alkalikäsittely- ja puristuslaitteisiin. Verrattuna Beckmann-menetelmään, tulevat lisäksi suuret kustannukset kuljettamisesta ja kuivausenergiasta. Myös puristetussa tilassa oljilla on pieni tilavuuspaino, n. 100 - 150 kg/m³, minkä johdosta talous ei salli pitkiä kuljetusmatkoja. Maatiloille, jotka sijaitsevat hyvin etäällä laitoksesta, on menetelmä sentähden vähemmän houkutteleva.

Yhteenvetona aikaisemmista menetelmistä on niissä havaittu seuraavat haitat:

Beckmann-menetelmä

1. Suuri vedenkulutus.
2. Rehuarvojen häviöt mustalipeän ja pesuvesien mukana.
3. Suuri kemikaalien kulutus häviöistä mustalipeään ja pesuvesiin.
4. Jäännösluokset täytyy heittää pois, mikä ei ole hyväksyttävää ympäristön kannalta.

FHI-menetelmä

1. Suuret energiakustannukset puristusta ja kuivausta varten.
2. Suuret kuljetuskustannukset.
3. Sopimaton pieniä tuotantoyksiköjä varten (maatilalaitokset) suurien investointikustannusten johdosta.
4. Rehu-rakenteen hajoaminen.

Nyt on yllättäen käynyt ilmi, että puuksi muuttuneiden ruohokasvien alkalikäsittely voidaan suorittaa yksinkertaisella ja halvalla tavalla

ilman mukana seuraavia alan aikaisempia haittoja. Tämän keksinnön mukaisesta menetelmästä ei ole seurauksena jäteliuoksia, minkä johdosta kemikaalien kulutus vähenee eikä aiheudu ongelmia ympäristölle. Ruohokasvin kuiva-aineen koko määrä jää lopulliseen tuotteeseen yhdessä koko lisätyn vesimäärän kanssa. Verrattuna Beckmann-menetelmään saadaan n 25 % suurempi kuiva-aineen saalis ja veden kulutus alenee n. 10 %:iin. Menetelmä on sopiva maatilaa varten ja voidaan helposti sovittaa eri suorituksille ja tuotantokyvyille ja sillä on hyvin pienet energia- ja kuljetusvaatimukset. Lisäksi menetelmällä saadaan rehu, jossa ruohokasvin alkuperäinen rakenne on säilynyt.

Keksinnön mukainen menetelmä perustuu mm. siihen, että lignoselluloosa-aineet, kun ne upotetaan alkaliliuokseen, jolla on sopiva väkevyys, tai ruiskutetaan sillä, absorboivat hyvin nopeasti sellaisen määrän liuosta, mikä vaaditaan hyvän alkaloimisvaikutuksen saamiseksi. Ylimääräisen alkalin annetaan sitten valua pois ja sitä käytetään uuden ainemäärän käsittelyyn absorboidun alkaliliuoksen korvaamisen jälkeen.

Kosketusaika käsiteltävän aineen ja koko alkaliliuoksen määrän välillä voidaan pitää niin lyhyenä, että ainoastaan pieni määrä orgaanista ainetta uuttuu. Tämä tosiasia yhdessä tosiasian kanssa, että absorboitunut liuos korvataan tuoreella liuoksella, tarkoittaa sitä, että alkaliliuos myös lukuisten käyttökertojen jälkeen saa hyvin pienen orgaanisten aineiden pitoisuuden. Niinmuodoin tässä prosessissa ei synny mustalipeää, joka olisi heitettävä pois.

Alkalikäsittelyn jälkeen aine on pysyvä ja sitä voidaan varastoida esimerkiksi sillossa tai irtonaisena lattialla. Tänä varastointiaikana, joka voi kestää muutamasta tunnista useampaan kuukauteen, tapahtuu alkaloimisreaktio. Riippuen varastoisajasta, jota teknisistä syistä pidetään edullisena, asetetaan alkaliväkevyys ja tietyissä tapauksissa myös alkaloimislämpötila sopiviksi antamaan haluttu alkaloimisvaikutus.

Tällä tavalla alkalilla käsiteltyä ainetta voidaan vain poikkeuksellisesti käyttää suoraan rehuna. Tavallisesti pH-arvo on liian korkea riittävän hyvää makua varten ja tämän johdosta tietty osa alkalilylimäärästä täytyy neutraloida. Tämän keksinnön menetelmä perustuu, edellä kuvatun upottamis- tai ruiskutusmenettelyn lisäksi, yllätyttävälle havainnolle, että aineella alkaloinnin jälkeen on huomattava kyky jälleen absorboida nesteitä. Tätä kykyä käytetään neutraloimisliuoksen syöttämiseen, mikä täten voidaan tehdä ilman että syntyy mitään jäteliuosta. Käytännössä täytyy kuitenkin lisätä jonkin verran absorboituvaa määrää suurempi määrä liuosta, muuten massaan ei saada tasaista pH-jakautumaa. Keksinnön mukaisessa menetelmässä neutralointi tapahtuu siten, että happoliuosta kierrätetään aineen läpi niin, että se jakautuu kautta massan jakolaitteen avulla ja saa valua

aineen läpi, jolloin valunut määrä palautetaan jakolaitteeseen. Tällä tavalla on käytettävä ainoastaan pieni määrä liuosta. Kierrätys kestää niin pitkän ajan, että saadaan suurelta sama pH kautta koko massan. Ylimääräisen liuoksen annetaan juosta pois ja absorboitanut liuos korvataan vedellä ja hapolla.

Alkalikäsittely sekä myös neutralointi voidaan suorittaa samalla tavalla ts. suihkuttamalla ja kierrättämällä. Tässä suoritustavassa menetelmä vaatii ainoastaan hyvin yksinkertaisen laitteiston, joka käsittää laitteen ruiskutusta ja kierrätystä, suojaamista varten, kuten kilven käsiteltävän aineen ympärille sekä varastoastiat liuoksia varten. Ottaen huomioon, että myös tämän suoritustavaston alkalimäärä vähenee, voidaan käyttää kuumaa alkalia ilman suuria kustannuksia. Tällä tavalla laitoksen tuotantokykyä voidaan merkittävästi lisätä alkalin nopean vaikutuksen ansiosta.

Jos valitaan alkalin upottaminen ruiskuttamisen asemasta, vaaditaan suurempi varastoastia alkalia varten sekä myös säiliö upotustoimitusta varten. Lisäksi tarvitaan nostolaite laskemaan aine upotussäiliöön ja nostamaan se siitä ylös. Upottaminen on yleensä kuitenkin nopeampi kuin ruiskuttaminen ja voi tämän johdosta antaa laitokselle suuremman tuotantokyvyn. Käsiteltäessä hyvin suuria ainemääriä lyhyin aikaväleihin saattaa jatkuva kastamis- tai ruiskutuslaite olla edullinen.

Suuren määrän esim. olkea käsittely, sadonkorjuun jälkeen voi tietyissä tapauksissa tarjota suuria etuja. Huonoissa sadonkorjuolosuhteissa olkien kosteuspitoisuus voi olla niin suuri, että se estää varastoinnin korjatussa tilassa ilman että home iskisi niihin. Alkalikäsittelyn avulla saadaan varastointikelpoinen tuote, joka, kuten vaadittiin, voidaan neutraloida ja käyttää hyvälaatuisena rehuna. Yleensä neutralointiin tarvittava happomäärä vähenee varastointiajan pidentyessä.

Neutralointia ei tulisi suorittaa aikaisemmin kuin 3-5 päivää ennen käyttöä, sillä neutraloinnin jälkeen tuote on varastointikelpoinen ainoastaan rajoitetussa määrässä. Alle 5-10°C:n lämpötiloissa tuotetta voidaan kuitenkin varastoida useita viikkoja hajun tai maun pilaantumatta.

Neutralointi voidaan periaatteessa suorittaa millä tahansa hapolla. Taloudellisista syistä tulisi kuitenkin valita happo, joka samanaikaisesti rikastaa rehua. Tällaisia happoja ovat esimerkiksi etikkahappo, fosforihappo ja rikkihappo. Hapon määrä määräytyy lopulliseen tuotteeseen haluttavan pH-arvon ja alkaliylimäärän mukaan. Alkalimäärän ja muiden olosuhteiden säätäminen voidaan suorittaa helposti niin, että saadaan sekä haluttu alkaloimisvaikutuksen että seurauksena lisätystä happomäärästä haluttu, esimerkiksi fosforin ja rikin lisäys rehuun.

Alkalilla käsitellyn aineen kyky, senjälkeen kun alkali on antanut vaikutuksensa, absorboida tietty määrä liuosta, riippuu olennaisesti rakenteen avautumisesta ja alkalien aiheuttamasta turpoamisesta. Osittain absorptio-kyky on myös funktio pH:sta. Sen lisäksi, että tätä absorptiota käytetään hyväksi antamaan suljettu systeemi neutralointia varten, josta on edellä kuvatun kierrätysprosessin mukaisesti seurauksena tasainen pH-jakautuma tuotteessa, absorptiota tämän keksinnön menetelmässä voidaan samalla tavalla käyttää hyväksi mm. urean, melassin ja erilaisten suolojen, esimerkiksi suolojen, jotka sisältävät NH_4 , Ca, Mg, P, K, N, Cu, Co, Zn, Mn, Se, S ja J mukaantuomiseksi. Eläinten kyky käyttää hyväksi ureaa tai muita yksinkertaisia typpiyhdisteitä paranee suuresti, jos nämä aineet ovat tasaisesti jakautuneina suureen määrään rehua, jolla on sopiva energiasisältö. Tämän keksinnön menetelmällä saadaan, lignoselluloosapitoisen aineen alkaloinnin ja sen seurauksena käytettävissä olevan energiasisällön lisääntymisen ohella, myös yksinkertaisten typpiyhdisteiden tasainen jakautuminen ilman ylimääräistä työvaihetta.

On myös kuviteltavissa, että puristamahu, joka on peräisin vihreän rehun säilönnästä, ja joka usein muodostaa vaikeita ympäristöllisiä ongelmia maanviljelijälle, voidaan, valinnaisesti sen jälkeen, kun on lisätty haluttu määrä happoa ja/tai muita rehun täydennysaineita, syöttää alkaloituun aineeseen tällä tavalla.

Käsittelyä voidaan tietenkin soveltaa myös puimattomaan satoon. Sen johdosta, että jyvät silloin ovat mukana lopullisessa tuotteessa, saadaan merkittävä lisäys rehuarvoon ja energiasisältöön, mikä tekee mahdolliseksi samanaikaisesti tuoda mukaan lisätyn määrän yksinkertaisia typpiyhdisteitä.

Siinä tapauksessa, että halutaan saada käsitelty rehu, jonka alkalipitoisuus on pieni, on erityisen edullista suorittaa alkalikäsitely korotetussa lämpötilassa, minkä johdosta alkalipitoisuus voidaan pitää huomattavan alhaisella tasolla. Käsittely korotetussa lämpötilassa voidaan suorittaa sillä tavalla, että ainetta käsitellään alkalisella nesteellä, joka on esikuumennettu, nesteen alkulämpötilan ollessa edullisesti ainakin n. 35°C . Ylempi raja on tietenkin nesteen kiehumapiste. Etuja, jotka saavutetaan suorittamalla alkalikäsitely korotetussa lämpötilassa ovat mm. seuraavat;

- A. Käsittelystä korotetussa lämpötilassa on seurauksena pienentynyt kemikaalien kulutus, mikä on taloudellinen etu.
- B. Käsitelty aine saa alemman alkalipitoisuuden.
- C. Käsittelyaika lyhenee verrattuna käsittelyyn ympäristön lämpötilassa.

Keksinnön kohteena on myös laitteisto menetelmän toteuttamiseksi. Tämä laitteisto käsittelee periaatteessa ensimmäisen säiliön käsiteltävää ainetta varten, toisen säiliön alkalista nestettä varten ja kolmannen säiliön happo-

liuosta varten. Lisäksi laitteistoon kuuluu johtolaitteet, joiden kautta ensimmäinen säiliö vaihtoehtoisesti voidaan yhdistää toisen ja kolmannen säiliön kanssa. Nämä johtolaitteet sisältävät venttiilejä, niin että voidaan saada aikaan ensimmäinen yhteys alkalista nestettä varten ja toinen yhteys vastavasti happoliuosta varten, laitteiston sisältäessä edelleen vielä laitteet nesteen ja vastaavasti happoliuoksen kierrättämiseksi näissä yhteyksissä. Tämä kierrätyslaite on edullisesti pumppu,

Menetelmä on käyttökelpoinen lignoselluloosapitoisille aineille yleensä eikä rajoitu pelkästään olkiin,

Keksintöä kuvataan nyt lähemmin esimerkein, jotka käsittelevät olkien käsittelyä, johon kuuluu alkalikäsittely ja neutralointi ja ravintoliuoksen mukaantuominen. Oheisessa piirroksessa kuviot 1 ja 2 esittävät ko. tarkoitukseen sopivaa laitteistoa.

Kuvion 1 mukainen laitteisto käsittää säiliön 1 (joka voi olla avonainen) olkia varten, säiliön 2 alkaliliuosta varten ja säiliön 3 neutraloimisainetta ja ravintoliuosta varten, pumpun 4 ja jakolaitteen 5. Säiliöt 1, 2 ja 3 on varustettu pohjapoistoaukoilla, jotka kaikki venttiilien kautta vaihtoehtoisesti voidaan kytkeä pumpun imupuolelle. Pumpun 4 avulla voidaan liuos säiliöstä 2 ja säiliöstä 3 siirtää säiliöön 1 jakolaitteen 5 läpi.

Olkien käsittelyä varten oljet siirretään säiliöön 1 irtonaisessa muodossa tai paalien muodossa, Pumpun 4 avulla alkaliliuos säiliöstä 2 pannaan kiertämään säiliön 1 läpi jakolaitteen kautta. Kiertoa ylläpidetään niin pitkän ajan, että oljet liottuvat alkaliliuoksessa. Ylimääräinen liuos valutetaan pois ja palautetaan sitten säiliöön 2. Olkien annetaan sitten reagoida absorboituneen alkaliliuoksen kanssa niin pitkän ajan, kuin vaaditaan halutun alkaloimistuloksen saamiseksi. Tämä voi tapahtua joko säiliössä 1 tai toisessa varastopaikassa.

Tällä tavalla käsiteltyihin ja säiliöön 1 sijoitettuihin olkiin syötetään sitten liuosta säiliöstä 3 ylimääräisen alkalin neutraloimiseksi ja eri ravintoaineiden tuomiseksi siihen liuotetussa tilassa. Liuoksen annetaan kiertää olkien läpi niin pitkän ajan, että saavutetaan tasainen ravintoaineiden jakautuminen ja/tai suurelta sama pH koko olkimassaan. Ylimääräinen liuos valutetaan pois ja palautetaan sitten säiliöön 3. Kulutetut kemikaalit ja neste säiliöissä 2 ja 3 korvataan ja sekoitetaan vastaavien jäännösluosten kanssa kiertopumppausta käyttäen.

Kuvion 2 laitteistoa käytetään, kun halutaan täydellisesti upottaa oljet alkaliliuokseen.

Kuvion 2 mukainen laitteisto poikkeaa kuvion 1 laitteistosta ainoastaan siinä, että säiliö 1 on korvattu suljetulla säiliöllä 6. Säiliö 8 alkaliliuosta varten on edullisesti sijoitettu siten, että sen koko sisältö voidaan siirtää säiliöön 6 itsestään valuttamalla pohja-aukon kautta. Vaihtoehtoisesti liuos voidaan siirtää säiliöön 6 ylhäältä päin pumpun avulla.

Alkalikäsittelyssä oljet pannaan säiliöön 6, edullisesti verkkokorissa, jossa on lukittu kansi. Alkaliliuosta syötetään säiliöstä 8 sellainen määrä, että oljet ovat täydellisesti liossa liuksessa. Olkien annetaan sitten absorboida liuosta riittävän pitkän ajan. Ylimääräinen alkaliliuos pumpataan takaisin säiliöön 8. Jatkokäsittely, alkalointi, ylimääräisen alkalin neutralointi ja mahdollisesti ravintoliuoksen mukaantuonti ja uusien liuosten valmistus on samanlainen kuin kuvion 1 yhteydessä esitetyssä menetelmässä.

Esimerkki 1

Säiliöön 1 (ks. kuvio 1) joka oli varustettu pohjapoistoaukolla, pantiin 4 olkipaalia, joista kunkin mitat olivat n. 35 x 45 x 90 cm, niiden kokonaispainon ollessa 39,7 kg. Säiliöön 2 pantiin 157 l kuumaa vettä ja 5,1 kg 47-% NaOH-liuosta, jolloin saatiin liuos, joka sisälsi 15 g NaOH/l ja jonka lämpötila oli 68°C. Pumpun 4 avulla alkaliliuosta syötettiin täyskartiosuuttimeen 5 ja jaettiin oljille. Työpaine oli 1,7 kg/cm² ja virtaus suuttimen läpi 18 l/min. Säiliön 2 tyhjennettyä alkaliliuosta kerrätettiin 2 tuntia. Lämpötila olkipaalien sisustassa oli silloin 41°C. Alkaliliuoksen ylimäärää valutettiin 14 tuntia ja pumpattiin sitten takaisin säiliöön 2. Tilavuus oli 71 l. Näytteen analyysi antoi kuiva-ainepitoisuudeksi 48,6 g/l ja NaOH-pitoisuudeksi 8,6 g/l. Olkien lämpötila oli 31°C.

Sitten happoliuosta pumpattiin säiliöstä 3 ja kierrätettiin samalla tavalla kuin alkaliliuosta 2 tuntia. Liuoksella oli tällöin seuraava koostumus:

79 kg vettä

880 g H_3PO_4

245 g NaOH

200 g H_2SO_4

2600 g ureaa

1600 g $CaCl_2 \cdot 2H_2O$

52 g pienten alkuainemäärien seosta, jossa on 16,4 % $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, 0,8 % $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, 45,4 % $ZnSO_4 \cdot H_2O$, 16,4 % $MnSO_4 \cdot H_2O$, 0,4 % $Ca(JO_3)_2 \cdot H_2O$ ja 20,6 % MgO.

Kierrätyksen lopettamisen jälkeen ylimäärää valutettiin 2 tuntia ja pumpattiin sitten takaisin säiliöön 3. Mitattu tilavuus oli 43 l. Sen jälkeen kun oli lisätty 440 g H_3PO_4 , 100 g H_2SO_4 , 1300 g ureaa, 800 g $CaCl_2 \cdot H_2O$ ja 26 g pienten alkuainemäärien seosta, liuos laimennettiin 80 l:ksi vedellä.

Oljet olivat hyvin alkaloituneet, toisin sanoen nivelet olivat hyvin pehmeitä ja helposti murskautuvia. Eri paikoista otetut näytteet osoittivat pH-vaihteluita välillä 7,5 - 8,9. Loppuunkäsitteltyt oljet painoivat 167 kg.

47-% NaOH-liuosta ja vettä lisättiin jäljelle jääneeseen liuokseen säiliössä 2 antamaan 160 l liuosta, jossa on 15 g NaOH/l.

Menettely toistettiin 4 kertaa, käyttäen jäännösluoksia edellisestä käsittelystä laimennuksen ja kulutettujen aineiden lisäämisen jälkeen. Valutetun alkaliliuoksen kuiva-ainepitoisuus viidessä käsittelyssä oli

käsittely 1	48,6 g/l
" 2	50,6 "
" 3	55,2 "
" 4	58,0 "
" 5	60,2 "

Näytteitä otettiin loppuunkäsitteltyjen olkien ylä-, keski- ja pohjakerroksista viidenneistä käsittelystä. Analyysi antoi seuraavat tulokset:

	Pintakerros		Keskikerros		Pohjakerros	
	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2	Näyte 1	Näyte 2
P ₂ O ₅ %	1,2	1,4	1,2	1,1	1,1	1,3
Ca %	0,70	0,73	0,65	0,71	0,67	0,65
Cu µg/g	44	46	51	44	38	42
Zn "	110	96	120	193	100	96
N %	2,1	2,0	2,2	1,9	2,1	1,9

Neutraloimisliuoksen näytteitä varastoitiin huoneen lämpötilassa alkuna ilmalle 3 viikkoa. Hajussa ei voitu havaita muutoksia.

Esimerkki 2

Kori 7, jonka pohja, seinät ja kansi olivat teräslankaa, laskettiin säiliöön 6 (ks. kuvio 2). Kori sisälsi 4 olkipaalia, joiden yhteispaino oli 40,7 kg. Kori ankkuroitiin säiliöön, minkä jälkeen 900 l:n NaOH-liuosta, joka sisälsi 15 g NaOH/l, annettiin virrata säiliöstä 8, joka sijaitsi korkeammalla tasolla, tähän alla olevaan säiliöön. Liuoksen lämpötila oli 15°C. 30 minuuttia sen jälkeen, kun koko olkimassa oli peittynyt liuoksella, pumpattiin ylimäärä takaisin säiliöön 8. 15 minuutin kuluttua kori nostettiin, sijoitettiin lattialle ja peitettiin suojapeitteellä. Säiliöön 6 oli kerääntynyt vielä 15 l liuosta, joka pumpattiin ylös säiliöön 8. Liuos säiliössä 8 oli vain lievästi värjäytynyt liuennneen orgaanisen aineen vaikutuksesta. 24 tunnin jälkeen 18°C:ssa oljet olivat hyvin alkaloituneet ja laskettiin säiliöön 6.

80 l liuosta, joka sisälsi $690 \text{ g H}_3\text{PO}_4$, valmistettiin säiliössä 3. Liuosta kierrätettiin kuten esimerkissä 1 kahden tunnin ajan ja nesteen annettiin valua oljista 1 tunti. Jäljelle jääneen liuoksen tilavuus oli 50 l ja $\text{pH} = 9,1$. Sen jälkeen kun oli lisätty $690 \text{ g H}_3\text{PO}_4$, liuos laimennettiin 80 l:ksi.

Loppuunkäsitellyt oljet painoivat 171 kg. pH vaihteli olkimassan eri osissa välillä 9,3 - 9,9.

Kulutettu alkaliliuos korvattiin ja menettely toistettiin. Yhteensä viiden käytön jälkeen orgaanisen aineen pitoisuus alkaliliuoksessa oli 1,8 g/l.

Esimerkki 3

Olkia käsiteltiin liuoksella, joka sisälsi 15 g NaOH /l 15 minuutin ajan samalla tavalla kuin esimerkissä 2. Välittömästi käsittelyn jälkeen oljet siirrettiin ulos ja suojattiin suojapeitteellä. Ulkolämpötila vaihteli -5 ja $+7^\circ\text{C}$: välillä testin aikana, joka kesti 125 päivää. 7 päivän jälkeen olkien katsottiin olevan hyvin alkaloituneita. Näytteitä otettiin eri aikoina pH -määrittäystä varten.

<u>Päiviä alkalikäsitteilyn jälkeen</u>	<u>pH</u>
22	11,3
52	11,2
81	11,0
125	10,8

Neutraloimistesti suoritettiin 125 päivän kuluttua. 380 g olkia käsiteltiin 300 ml:lla liuosta, joka sisälsi 1,12 g H_3PO_4 , toistuvasti pesuin Büchner-suppilolla. Valuneen liuoksen tilavuus oli muuttumaton 140 ml kolmannen pesun jälkeen. Jäljelle jääneeseen liuokseen lisättiin 1,12 g H_3PO_4 ja liuos laimennettiin 300 ml:ksi. Uusi erä olkia pestiin tällä liuoksella. Jäljelle jääneen liuoksen tilavuus oli 145 ml. Koe toistettiin vielä kolme kertaa. Jäännösluosten kuiva-ainepitoisuus ja pestyjen olkien pH mitattiin:

Jäännösluos			
Pesutesti n:o	Tilavuus ml	% kuiva-ain.	pH oljissa pesun jälkeen
1.	140	2,0	9,5
2.	145	3,1	9,7
3.	150	3,3	9,6
4.	145	3,6	9,7
5.	145	3,6	9,8

Esimerkki 4

Kolmea 500 g:n olkinäytettä käsiteltiin kutakin seuraavalla tavalla:

- A. Olkinäyte upotettiin 1,5 % NaOH:n vesiliuokseen huoneen lämpötilassa 18 tunniksi, mitä seurasi valutus ja pesu vedellä sellaisissa määrissä, että käsiteltyjen olkien pH oli pienempi kuin 11, veden poislasku ja kuivaaminen tapahtui tuuletetussa vetokaapissa 65°C:ssa 24 tunnin aikana (Beckmann-menetelmä).
- B. Olkinäyte upotettiin 1-% NaOH:n vesiliuokseen huoneen lämpötilassa 30 minuutiksi, veden poisvaluttaminen ja varastointi tapahtuivat muovipussissa (haihtumisen välttämiseksi) huoneen lämpötilassa 4 päivän aikana. Sitten näyte jaettiin kahdeksi yhtä suureksi osaksi. Toista osaa huuhdeltiin vedellä ja kuivattiin kuten kohdassa A edellä. Toinen näyte siirrettiin lasiin ja neutraloitiin pH arvoon 8,5 johtamalla CO₂-kaasua, näytteen kuivaamisen tapahtuessa samoin kuin edellä kohdassa A.
- C. Olkinäyte upotettiin 1-% NaOH:n vesiliuokseen 40°C:ssa. Kuivaus ja varastointi tapahtuivat muovipussissa (haihtumisen välttämiseksi) 24 tunnin aikana 40°C:ssa. Näyte jaettiin kahdeksi yhtä suureksi osaksi, jotka käsiteltiin kuten kohdassa B.

Lisäksi suoritettiin käsittely suuressa mittakaavassa seuraavalla tavalla: n. 60 Kg olkia samasta erästä, jota käytettiin kokeissa A, B ja C, käsiteltiin esimerkin 2 mukaisesti, mutta 1300 l:lla NaOH-liuosta, joka sisälsi 10 g NaOH/l ja jonka lämpötila oli 55°C. Neutraloiminen suoritettiin 110 l:lla liuosta, joka sisälsi 900 g P₂O₅ H₃PO₄:nä. Menettely toistettiin 8 kertaa. Jokaisen kerran jälkeen kulutetut määrät natriumhydroksidia ja vettä korvattiin alkaliliuokseen. 900 g P₂O₅ H₃PO₄:nä lisättiin happoliuokseen ja kulutettu vesimäärä korvattiin jokaisen käyttökerran jälkeen. Liuoksia käytettiin sitten seuraavassa käsittelyssä. Kahdeksannesta kokeesta otettiin edustava alkalikäsitelty ja neutraloitu olkinäyte ja kuivattiin 65°C:ssa tuuletetussa vetokaapissa.

Näin saaduissa neljässä näytteessä ja edustavassa käsittelemättömän oljen näytteessä määritettiin sulava orgaaninen aine in vitro (lasissa) VOS-menetelmän mukaisesti (den Braver, E.J. ja Erikson, S. 1967. "Determination of energy in grass hay by in vitro methods" Lantbr.höghsk.Annlr 33, 761-765). Tulokset näistä määrittelyksistä sekä lasketut saannot, laskettuina kilogrammoina kuivattua tuotetta/100 kg syötettyjä kuivia olkia, ja laskettuna kilogrammoina VOS/100 kg syötettyjä kuivia olkia, on esitetty seuraavassa taulukossa:

Käsittelytapa	Kuivatun näytteen koostumus orgaanista ainetta	Tuhkaa	VOS ^{x)}	Saanto 100 kg kohti käsittelemättömiä olkia	
	%	%	%	kg kuiva- tuotetta (kg)	VOS ^{x)} (kg)
Käsittelemättömät oljet	96,7	3,3	42	100	41
A:n mukaisesti (Beckmann-menetelmä)	94,9	5,1	68	80	52
B:n mukaisesti, vedellä huuhdeltu	95,3	4,7	69	83	55
C:n mukaisesti, vedellä huuhdeltu	94,2	5,8	70	88	58
B:n mukaisesti, CO ₂ -neutralointi	90,1	9,9	79	102	73
C:n mukaisesti, CO ₂ -neutralointi	89,8	10,2	76	107	73
Suuressa mittakaavassa, H ₃ PO ₄ -neutralointi	89,8	10,2	78	104	73

x) pötsinesteeseen liukoinen orgaaninen aine.

Taulukosta käy selvästi ilmi, että tämän keksinnön menetelmän seurauksena saadaan saantoon n. 40 %:n parannus VOS:n suhteen verrattuna Beckmann-menetelmään.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä lignoselluloosapitoisten aineiden, esimerkiksi olkien, rehuarvon lisäämiseksi saattamalla aine kosketukseen alkalisen nesteen, esimerkiksi natriumhydroksidin vesiliuoksen kanssa, edullisesti lisäten aineeseen eri ravintoaineita, t u n n e t t u siitä, että alkalisen nesteen, johon lignoselluloosapitoinen aine on upotettu tai jota on ruiskutettu tämän aineen päälle ylimäärin, annetaan juosta pois mainitusta aineesta välittömästi senjälkeen, kun aine on täysin kostunut, ja että senjälkeen lisätään kosteaan aineeseen happoliuosta ja mahdollisesti ravintoaineliuosta ei-toivotun alkaliylimäärän neutraloimiseksi, jolloin liuosta syötetään sellainen määrä, joka vastaa vähintään aineen jäljellä olevaa absorptiokykyä, kun materiaalista on alkalinen neste valunut pois.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että happoliuos ja ravintoaineliuos ruiskutetaan lignoselluloosapitoiselle aineelle, ja liuoksen annetaan valua sen lävitse, jolloin poistuvat liuosmäärät pannaan uudelleen kiertoon ja ruiskutetaan lignoselluloosapitoiselle aineelle, ja että happoliuoksen ja ravintoaineliuoksen kiertoa tällä tavoin ylläpidetään niin pitkän aikaa, että saadaan olennaisen tasainen lisättyjen aineiden jakautuminen lignoselluloosapitoisessa materiaalisissa.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä olkien käsittelymiseksi, t u n n e t t u siitä, että alkaloimisreaktion, pääasiallisesti muiden nesteiden kuin absorboidun nesteen poissaollessa sekä riippumatta lähtöaineesta ja lämpötilasta, annetaan jatkua, kunnes olkien nivelet ovat pehmentyneet.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että syötetyt ravintoliuokset koostuvat liuoksista, jotka sisältävät erikseen tai sekoitettuina yksinkertaisia tyypiyhdisteitä, esimerkiksi ureaa, sekä fosforihappoa, rikkihappoa, propionihappoa, melassia ja tyypiltään tavanomaista mineraalirehun metallisuoloja, esimerkiksi alkuaineiden Ca, Mg; Cu, Co, Zn, J ja Se yhdisteitä.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalikäsittely suoritetaan puimattomalle sadolle, ts. korsille, joissa on tähkiä.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalinen neste käsittää natriumhydroksidiliuoksen, jonka väkevyys on ainakin 4 g NaOH/l liuosta, edullisesti ainakin 8 g NaOH/l liuosta.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalikäsittely suoritetaan korotetussa lämpötilassa.

Patentkrav:

1. Förfarande för ökning av fodervärdet av lignocellulosahaltiga material, till exempel halm, genom att bringa materialet i kontakt med en alkalisk vätska, till exempel en vattenlösning av natriumhydroxid, företrädesvis under tillsättning av olika näringssubstanser till materialet, k ä n n e t e c k n a t därav, att man låter den alkaliska vätskan i vilken det lignocellulosahaltiga materialet har nedsänkts eller vilken har påsprutats materialet i överskott, rinna av från det nämnda materialet omedelbart efter det att materialet blivit genomdränkt, och att man därefter tillsätter det våta materialet en syralösning och möjligen en näringslösning för neutralisering av det ej-önskvärda överskottet av alkali, varvid lösningen matas i en sådan mängd att den motsvarar åtminstone den kvarstående absorptionskapaciteten av materialet efter avrinningen av den alkaliska vätskan.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att syralösningen och näringslösningen påsprutas det lignocellulosahaltiga materialet, och lösningen får rinna genom detsamma, varvid de avgående lösningsmängderna återföres i kretsloppet och påsprutas det lignocellulosahaltiga materialet, och att syralösningens och näringslösningens cirkulation upprätthålls på detta sätt under en så lång tid, att en väsentligen jämn fördelning av de tillsatta ämnena i det lignocellulosahaltiga materialet erhålles.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2 för behandling av halm, k ä n n e t e c k n a t därav, att man fortsätter med alkaliseringsreaktionen, huvudsakligen i frånvaro av andra vätskor än den absorberade och oberoende av utgångsmaterialet och temperaturen, tills ledknutarna av halmen har mjuknats.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att de matade näringslösningarna består av lösningar som separat eller i blandning innehåller enkla kväveföreningar, till exempel urea samt fosforsyra, svavelsyra, propionsyra, melass och i mineralfoder av sedvanliga typer ingående metallsalter, till exempel föreningar av grundämnena Ca, Mg, Cu, Co, Zn, Mn, J och Se.

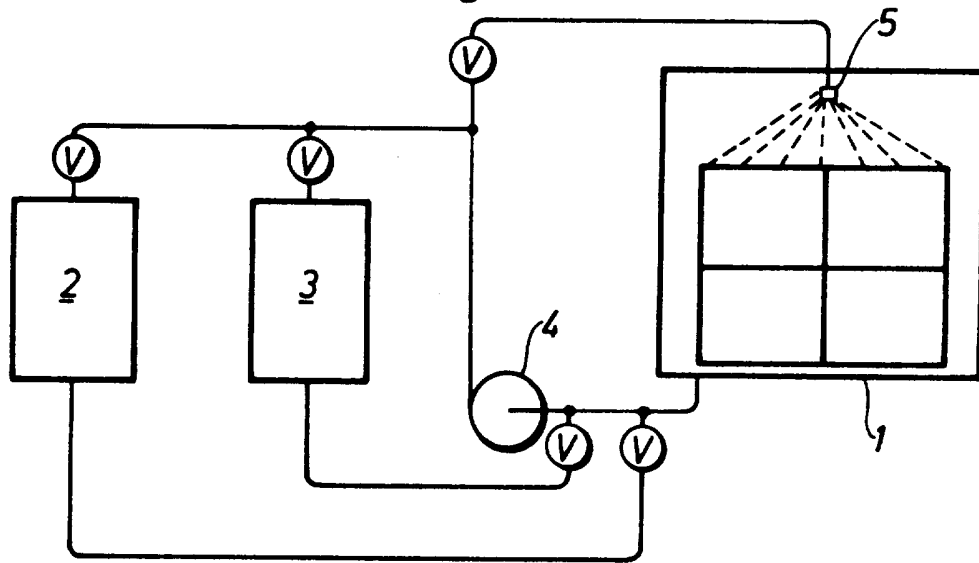
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att man genomför alkalibehandlingen på otröskad skörd, dvs. på stjälkar med ax.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den alkaliska vätskan består av en natriumhydroxidlösning med en koncentration av minst 4 g NaOH/l lösning, företrädesvis minst 8 g NaOH/l lösning.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att man genomför alkalibehandling vid höjd temperatur.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 7463 (A 23 k 1/12), 23 874 (A 23 k 1/12). Norja-Norge(NO) 88 556 (53 g 4/01), 88 557 (53 g 4/01).

Fig.1*Fig.2*