



C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 11 03 1989

(51) Kv.Ik./Int.Cl.⁴ D 21 C 11/00

SUOMI-FINLAND

(FI)	(21) Patentihakemus – Patentansökning	851230
	(22) Hakemispäivä – Ansökningsdag	27.03.85
Patentti- ja rekisterihallitus	(24) Alkupäivä – Giltighetsdag	27.03.85
Patent- och registerstyrelsen	(41) Tullut julkiseksi – Blivit offentlig	29.09.85
	(44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.05.89
	(86) Kv. hakemus – Int. ansökan	
	(32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet	28.03.84
	Ruotsi-Sverige(SE) 8401716-9 Toteennäytetty-Styrkt	

(71) Mo och Domsjö Aktiebolag, Örnsköldsvik, Ruotsi-Sverige(SE)

(72) Hans Olof Samuelson, Göteborg, Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Berggren Oy Ab

(54) Menetelmä typpioksidien valmistamiseksi -
Förfarande för framställning av kväveoxider

(57) Tiivistelmä

Selluloosamassan esikäsittelyssä typpioksidilla ja hapella, mitä seuraa alkalinen ligniininpoistovaihe, on typpioksidi kallein kemikaali. Tämän vuoksi on tavoittelemisen arvoista pienentää ulkoapain lisätyn typpioksidin tarvetta mahdollisimman paljon. Tämä keksintö myötävaikuttaa tämän ongelman ratkaisuun ja koskee menetelmää typpioksidien valmistamiseksi selluloosamassan valmistuksen yhteydessä, jossa syntyy orgaanista ainetta sisältävää jäteliipeä. Ellei talteensaatu jäteliipeä sisällä typpihappoa, sitä lisätään. Typpioksidien kehittyminen initioidaan suorittamalla ainakin yksi seuraavista toimenpiteistä: jäteliipeän lämmitys ja/tai veden haihdutus jäteliipeästä; vahvan hapon, typpihapon tai muun hapon lisäys jäteliipeään, ligniinin lisäys jäteliipeään, jäteliipeän saattaminen yhteyteen typpioksidin, edullisesti typpidioksidin kanssa. Tällä tavoin kehittynyt typpioksidi erotetaan jäteliipeästä.

(57) Sammandrag

Vid förbehandling av cellulosamassa med kväveoxid och syre efterföljt av ett alkaliskt delignifieringssteg är kväveoxiden den dyraste kemikalien. Därför är det eftersträfvansvärt att nedbringa behovet av extern tillförsel av kväveoxid så mycket som möjligt. Föreliggande uppfinning bidrar till att lösa detta problem och avser ett förfarande för framställning av kväveoxider i samband med framställning av cellulosamassa där organisk substans innehållande avlut uppkommer. Om den utvunna avluten icke innehåller salpetersyra tillföres sådan. Utvecklingen av kväveoxider initieras genom att minst en av följande åtgärder vidtages: uppvärmning av avluten och/eller avdunstning av vatten från avluten, tillförande av stark syra, salpetersyra eller annan syra, till avluten, tillförande av lignin till avluten, sammanbringande av avluten med kväveoxid, företrädesvis kvävedioxid. Den på detta sätt utvecklade kväveoxiden avskiljes från avluten.

Menetelmä typpioksidien valmistamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää typpioksidien valmistamiseksi orgaanisesta aineesta, joka sisältää selluloosamassan valmistuksesta peräisin olevia jätelipeitä. On edullista, että jätelipeät alusta alkaen sisältävät typpihappoa, ts. vetyioneja ja nitraattioneja. On kuitenkin täysin mahdollista käyttää hyväksi tavanomaisia selluloosamassan valmistuksesta peräisin olevia jätelipeitä, joihin lisätään typpihappoa. Erityisen sopivia lähtöaineita ovat jätelipeät, jotka ovat peräisin kemiallisesta selluloosamassasta, kuten sulfaatti-, polysulfidi-, natron- ja sulfiittimassasta, jota on esikäsitelty jossakin muodossa olevalla typpioksidilla ja hapella, ja jätelipeät, jotka ovat peräisin massasta, joka on mainitun esikäsitelyn jälkeen saatettu alkaliseen ligniinin poistoon. Myös yllämainittujen jätelipeiden seoksia voidaan edullisesti käyttää. Osittain hajotetusta lignoselluloosamateriaalista saatuja jätelipeitä voidaan myös käyttää.

Selluloosamassan esikäsitely esimerkiksi typpidioksidilla ja happikaasulla on osoittautunut tekevän mahdolliseksi pitemmälle viedyin alkalisen ligniininpoiston happikaasun läsnäollessa (happikaasuvalkaisu) kuin mikä on mahdollista massan suorassa happikaasuvalkaisussa ilman esikäsitelyä. Neljän prosentin NO_2 -panoksella laskettuna massan kuivapainosta esikäsitelyssä voidaan ligniinipitoisuutta (ilmoitettu kappalukuna) havupuusta saadussa sulfaattimassassa happikaasuvalkaisun jälkeen laskea arvosta 32 arvoon 8 ilman, että massan viskositeetti laskee alle $950 \text{ dm}^3/\text{kg}$, joka on alaraja, joka normaalisti hyväksytään happikaasuvalkaistulle massalle. Jos esikäsitely jätetään pois, saadaan sama massan viskositeetti jo, kun saavutetaan kappaluku 16.

Lisäetuja saavutetaan, jos typpidioksidin lisäksi massa syötetään typpihappoa esikäsitelyn aikana. Edullisissa olosuhteissa voidaan typpidioksidin panostus tällöin pienentää 2 %:iin massan

kuivapainosta laskettuna yllä kuvatun ligniininpoistovaikutuksen saavuttamiseksi. Myös nitraatin, kuten natriumnitraatin lisäys massaansa esikäsitteilyn aikana myötävaikuttaa pieneen typpidioksidikulutukseen.

Tästä huolimatta huomattavia määriä typpioksideja kuluu massan esikäsitteilyssä ennen ligniinin poistovaihetta. Typpioksideja valmistetaan tavallisesti polttamalla ammoniakkia happikaasulla tai ilmalla. Vaadittu typpioksidimäärä voidaan joko ostaa tai valmistaa paikan päällä massatehtaassa. Riippumatta tavasta, joka vaaditaan vaaditun typpioksidimäärän hankkimiseksi tämä kemikaalikus-tannus muodostaa rasituksen kuvatulle massan käsitteilylle.

Ottaen huomioon, että typpioksidit, esimerkiksi NO_2 (N_2O_4) ovat kalliita kemikaaleja valmistuksessa ja että niiden kuljetus ja kä-sittely aiheuttaa tarkkoja varovaisuustoimenpiteitä, on toivotta-vaa, mikäli mahdollista, vähentää näiden kemikaalien ulkopuolista syöttöä.

Tämä keksintö ratkaisee tämän ongelman ja koskee menetelmää typ-pioksidien valmistamiseksi selluloosamassan valmistuksen yhtey-dessä, jossa esiintyy jäteliipeä sisältävää orgaanista ainetta, jolle menetelmälle on luonteenomaista, että ainakin osa jäteli-peästä, edullisesti väkevöinnin jälkeen saatetaan typpihapon läs-näollessa sellaiseen käsitteilyyn, että initioidaan autokatalyytti-nen prosessi niin, että läsnäolevat typpiyhdisteet hajoavat ja syntyy typpimonoksidia ja/tai typpidioksidia, jotka erotetaan kaa-sumuodossa jäteliipeästä.

Mitä tahansa jäteliipeä, joka sisältää orgaanista ainetta ja joka on saatu jostakin selluloosamassan valmistusprosessin vaiheesta, voidaan käyttää keksinnön mukaisessa menetelmässä, jäteliipeä, jos-ta lähdetään, voi olla typpihapoton tai sisältää typpihappoa. Edellisessä tapauksessa on typpihappoa lisättävä jäteliipeään, ennenkuin typpioksidien talteenotto voidaan aloittaa. Kemiallisen

massan, kuten sulfaattimassan ligniinin poistamiseksi on viime aikoina ehdotettu, että massa ennen ligniinin poistoa esikäsitellään typpimonoksidilla ja/tai typpidioksidilla ja happikaasulla. Tällaisesta esikäsittelevaiheesta saatu jäteliipeä on erityisen sopiva typpidioksidin valmistukseen tämän keksinnön mukaisesti. Yllä mainittu ligniinin poisto suoritetaan alkalilla ja mahdollisella lisäkemikaalilla, kuten peroksidilla. Erityisen hyvä ligniininpoisto saadaan, jos alkalin lisäksi käytetään happikaasua. Myös tällaisista alkalisista ligniininpoistovaiheista saadut jäteliipeät ovat keksinnön mukaisesti käyttökelpoisia. Yllä mainittujen jäteliipeiden seoksia esiintyy usein käytännössä, mikä käy ilmi alla esitetystä.

Kuvatussa massan ligniininpoistossa otetaan jäteliipeät talteen ja ajetaan ne tavallisesti vastavirtaan massaan nähden. Jäteliipeä voidaan työntää ulos esiinsyötetyssä massasuspensiosta useassa kohdassa. Nitraatti- ja vetyioneja (jotka yhdessä muodostavat typpihapon) tuotetaan suuria määriä esikäsittelevaiheessa samalla, kun orgaanisen aineen liukeneminen on vähäistä. Esimerkiksi sulfaattimassan ligniininpoistossa se nousee usein alle 1 %:in massan painosta. Kun tavoitellaan suurta typpioksidien tuotantoa tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä, on tärkeää, että käytetään mahdollisimman suuri osa tällaisesta esikäsittelevaiheesta saadusta jäteliipeästä.

Pienempiä määriä nitraattia tuotetaan myös tätä seuraavassa alkalisessa vaiheessa. Sitäpaitsi saadaan tämän vaiheen lipeän talteenoton yhteydessä käytännössä tietty nitraatin jäännös esikäsittelevaiheesta. Tietty osa, esimerkiksi vähintään 30 % alkalisen vaiheen orgaanisesta jäteliipeäaineesta otetaan talteen ja sekoitetaan esikäsittelevaiheesta saatuun jäteliipeään läntöaineeksi typpioksidien valmistukseen tämän keksinnön mukaisesti. Tähän orgaaniseen jäteliipeäaineeseen sisältyy mm. ligniini, joka sisältää nitro-ryhmiä. Myös muita typpipitoisia yhdisteitä voi esiintyä alkalisesta vaiheesta saadussa jäteliipeässä. Taloudellisista syistä ja

ympäristön huomioonottaen on esimerkiksi sulfaattimassan yllä kuvatun ligniinipoistomenetelmän käytössä edullista integroida keittöjätelipeen talteenotto esikäsittelyvaiheesta ja sitä seuraavasta alkalisesta vaiheesta saatujen jätelipeiden talteenottoon. Epätäydellisestä pesusta johtuvalla mukana kulkeutumisella siirtyy tällöin tietty määrä keittöjätelipeää ja siinä olevaa ligniiniä esikäsittelyvaiheeseen. Kun mukana kulkeutumisaste pidetään tietyissä rajoissa, tämä saa aikaan positiivisen vaikutuksen typpioksidien valmistukseen. Jos alkalisesta vaiheesta saatua jätelipeää käytetään ainakin osittain keittolipeen pääosan syrjäyttämiseen, myös alkalisesta vaiheesta saatua jätelipeää siirtyy mukana kulkeutumalla esikäsittelyvaiheeseen ja se myötävaikuttaa ligniinipitoisuuden kasvuun esikäsittelyvaiheesta saadussa jätelipeässä.

Jos orgaanisen aineen määrä jätelipeässä ylittää 1 %, on sopivaa väkevöidä jätelipeä ennenkuin sitä käytetään typpioksidien valmistukseen. Väkevöinti voi tapahtua osittaisella haihdutuksella, joka suoritetaan sellaisissa olosuhteissa, että typpioksidien muodostus on merkityksetöntä. Muita väkevöintimenetelmiä ovat veden pakastaminen ulos jätelipeästä ja membraanin käyttö.

Riippumatta siitä, käytetäänkö ulkoista väkevöintiä yllä esitettyjen menetelmien tai joidenkin muiden menetelmien mukaisesti vai ei, on sopivaa, että esikäsittelyvaiheesta saatu jätelipeä palautetaan tähän vaiheeseen niin, että mm. vetyionien ja nitraatti-ionien väkevyys kasvaa tässä vaiheessa verrattuna käsittelyyn, jossa mitään jätelipeen palautusta ei tapahdu. Niinikään on sopivaa, että sitä seuraavasta alkalisesta vaiheesta saatu jätelipeä palautetaan tähän vaiheeseen. Tämä myötävaikuttaa toivottuun ligniinipitoisuuden nostoon tässä vaiheessa ja syötetyn alkalin parempaan hyväksikäyttöön, mikä tuo mukanaan sen edun, että natriumionien ja ligniinin välinen suhde pienenee siinä jätelipeässä, jota alkalisesta vaiheesta suoralla syötöllä tai edullisesti epäsuorasti lipeen palautuksella ja mukana kulkeutumalla tullaan

käyttämään lähtöaineena typpioksidien valmistuksessa.

Aikaisemmin mainittu autokatalyyttinen prosessi typpioksidien valmistamiseksi typpiyhdisteitä sisältävästä jätelipeästä initioidaan ryhtymällä vähintään yhteen ja edullisesti vähintään kahteen seuraavista toimenpiteistä. Autokatalyyttisellä prosessilla tarkoitetaan prosessia, jossa syntyvä reaktiotuote kiihdyttää prosessin kulkua.

Jätelipeän lämmitys on yksinkertainen, halpa ja helposti hallittava toimenpide, jota normaalisti käytetään. Jätelipeän lämpötila voidaan nostaa epäsuoralla lämmityksellä lämmönvaihtimessa tai suoralla kaasumaisen lämmitysväliaineen, esimerkiksi vesihöyryn puhalluksella tai regenerointiperiaatteella, jossa jätelipeä saa kulkea esimerkiksi täytekappaleiden esilämmitetyn kerroksen läpi. Eräs vaihtoehtoinen toimenpide lämmitykseen on veden haihdutus jätelipeästä esimerkiksi haihduttimessa epäsuoralla lämmityksellä.

Toinen toimenpide on syöttää vahvaa happoa jätelipeään tai sen osaan. Erityisen sopiva happo on typpihappo. Hapon puhtausvaatimukset orgaanisen aineen suhteen ovat vähäiset ja esimerkiksi nitrauksesta saatavaa jätelipeää voidaan käyttää edullisesti. Typpi- ja rikkihapon seoksia voidaan myös käyttää samoin kuin pelkästään rikkihappoa, esimerkiksi jäterikkihappoa.

Jätelipeä, jota käytetään, sisältää tavallisesti suurempia tai pienempiä määriä ligniiniä. Optimaalisten ligniinimäärien saamiseksi jätelipeään saattaa olla välttämätöntä lisätä ligniiniä. Ligniini voidaan lisätä liuoksen muodossa tai lietteenä tai kiinteässä muodossa. Sulfaattiligniini lisätään sopivasti jauheen muodossa tai väkevöidyn mustalipeän muodossa, johon on edullisesti lisätty happoa sen pH-arvon alentamiseksi.

Vielä eräs toimenpide typpioksidien tehokkaan tuotannon ja samanaikaisesti pienentyneen vaaran saavuttamiseksi aavistamattoman pai-

neen nousun ja sitä seuraavan räjähdysvaaran suhteen on saattaa jäteliipeä kosketukseen typpioksidien, edullisesti typpidioksidin kanssa. Kaikki viisi lueteltua toimenpidettä toimivat kiihdyttämällä kemiallisia reaktioita autokatalyyttisessä prosessissa. Normaalisti suoritetaan ainakin kaksi näistä toimenpiteistä. Erityisen huomionarvoinen on se yllättävä vaikutus, joka saadaan saattamalla jäteliipeä kosketukseen typpioksidien kanssa. On nimittäin osoittautunut, että tämä toimenpide kiihdyttää suuressa määrin typpioksidien muodostusta. Sitäpaitsi mainittujen reaktioiden hallinta tulee helpommaksi. Tämä viimeksi kuvattu toimenpide on erityisen tärkeä keksinnön mukaisen menetelmän aloituksessa. Koska ennen aloitusta ei ole olemassa mitään itsekehittyntä typpioksidia, on siitä hankittava joko ostamalla tai omalla valmistuksella jossakin muussa massatehtaan kohdassa. Aloituksen yhteydessä panostetaan tietty määrä typpidioksidia reaktoriin. Kun autokatalyyttinen prosessi on päässyt hyvin käyntiin tai "on sytytetty", muodostuu jatkuvasti typpioksidia ja tällöin sovitetaan typpioksidin poisto reaktorista muodostuneen typpioksidimäärän suhteen siten, että tietyn väkevyyistä typpioksidia on aina kosketuksessa jäteliipeän kanssa.

Kuten aikaisemmin esitetystä ilmenee, on keksinnön mukaisen menetelmän tarkoituksena valmistaa typpioksidia. Typpioksidilla tai typpioksideilla tarkoitetaan typpimonoksidia NO, typpidioksidia NO₂ sekä näiden polymeerisiä muotoja ja kaksoismolekyylejä. Esimerkkejä tällaisista molekyyleistä ovat N₂O₄ ja N₂O₃, jolloin yksi mooli N₂O₄:a vastaa kahta moolia NO₂:a ja yksi mooli N₂O₃:a vastaa yhtä moolia NO:a ynnä yhtä moolia NO₂:a.

Typpioksidien kokonaisosapaineella tarkoitetaan näiden valenssitilojen typpioksidien osapaineiden summaa. Dityppioksidia N₂O, jonka pitäisi olla inertti lignoselluloosamateriaalin suhteen, ei laskea mukaan. Tähän saakka esitetystä ilmenee, että monet parametrit vaikuttavat autokatalyyttiseen prosessiin, joka johtaa suurien

typpioksidimäärien muodostumiseen. Ei ole olemassa mitään optimilämpötilaa, vetyioniväkevyyttä ja nitraattiväkevyyttä, joka antaa optimituloksen riippumatta muista parametreista ja systeemissä olevasta veden ja orgaanisen aineen (ligniinin) määrästä. Parametrit ovat toisistaan riippuvia ja vaikuttavat yhdessä typpioksidien muodostumiseen. Alla seuraa eri toimenpiteiden tai parametrien tarkempi erittely.

Mitä lämpötilaan tulee ei huoneenlämpötilassa saada mitään typpioksidien kehittymistä niissä olosuhteissa, jotka ovat käytännössä käyttökelpoisia. Helposti säädeltävä prosessi saadaan 40-50°C:n lämpötilassa, mutta edellytyksenä on, että jätelipeen pH-arvo on alhainen, ts. olennaisesti alle 2 ja että nitraattipitoisuus on suuri. Vaadittavaa happamuusastetta on usein vaikea saavuttaa ilman mineraalihapon lisäystä. Lämpötilavälillä 55-65°C saadaan selvästi nopeampi typpioksidien muodostus ja myös tällöin on pH-arvon oltava alhainen, esimerkiksi alle 1. Erityisen edulliset tulokset on saatu lämpötilavälillä 75-95°C. Lämpötilan lisäkohotus aiheuttaa sen, että reaktiot tapahtuvat nopeammin, erityisesti jos nitraatti-ionien pitoisuus on verrattain pieni, esimerkiksi 0,2 - 0,4 g-moolia/kg vettä. Lämpötilan yläraja on normaalisti 180°C riippuen korkean lämpötilan lämmitysväliaineen saatavuudesta ja koksaantumisvaarasta laitteistossa. Tämä ongelma pienenee laskettaessa lämpötilaa. Edullisesti sovellettavalla 160°C:n ylärajalla lämmitys voi tapahtua epäsuorasti tässä lämpötilassa olevalla höyryllä, jota on tavallisesti saatavilla selluloosamassatehtailla.

On erityisen sopivaa, että käsittelyjakson aikana saadaan aikaan lämpötilan nousu. Tämä voi tapahtua yksinomaan reaktiolämmön perusteella, mutta määrätyissä tapauksissa saattaa olla välttämätöntä syöttää lämpöä toivotun lämpötilan nousun saavuttamiseksi.

Suuri vetyioniväkevyys jätelipeässä, joka vastaa esimerkiksi pH-arvoa alle 0,5, on suuri etu typpioksidien tehokkaalle tuotannolle,

ts. typpioksidien määrälle, joka saadaan irti tietystä jäteliipeän tilavuudesta. Sitäpaitsi suuri vetyioniväkevyys tekee mahdolliseksi, että voidaan käyttää suhtellisen matalaa lämpötilaa. Monien ligniinityyppien käytössä on osoittautunut, että typpioksidituotannosta tulee suuri lämpötilavälillä $65-100^{\circ}\text{C}$, jos jäteliipeän pH alittaa arvon 0,5. Vapaan typpihapon väkevyys ei saisi normaalisti olla yli 1 g/mol/kg jäteliipeää.

Myös suuri nitraattipitoisuus jäteliipeässä edistää typpioksidien tuotantoa. Nitraattipitoisuus voi olla välillä 0,2 - 5 g/mol/kg vettä. Sopiva pitoisuus on 0,4-4 g/mol/kg vettä ja etusijalla oleva alue on 0,5 - 3 g/mol/kg jäteliipeässä olevaa vettä. Käytännössä on sopivaa, että nitraatti-ioniväkevyys on suurempi kuin vetyioniväkevyys jäteliipeässä. Jos jo olemassa oleva nitraattimäärä jäteliipeässä on liian pieni, voidaan lisätä nitraattia syöttää typpihapon muodossa.

Kuten aikaisemmin huomautettiin syntyy typpioksideja yllä kuvattujen toimenpiteiden yhteisvaikutuksella. Näin ollen valinta voidaan suorittaa eri parametrien kohdalla esitettyjen arvojen välillä. Jos matalin lämpötila yhdistetään pienimpään vetyioniväkevyyteen, ts. suurimpaan pH-arvoon ja pienimpään nitraatti-ioniväkevyyteen, tulee typpioksidien tuotannosta mitätön. Jos sitävastoin valitaan suurimmat arvot kaikista näistä parametreista, tulee typpioksidien muodostuksesta niin nopea, että prosessia on vaikea hallita ja se voi johtaa räjähdysmäiseen reaktion kulkuun.

Typpioksidien suuren tuotannon saavuttamiseksi on useissa tapauksissa osoittautunut edulliseksi syöttää pieniä määriä happea prosessiin. On kuitenkin huomionarvoista, että syötetty happi esimerkiksi happikaasuvirran muodossa reaktorissa olevan jäteliipeän yli ei saisi kohota sellaiseen määrään, että alla esitetty kynnysarvo mitä tulee typpioksidien osapaineeseen jäteliipeän yläpuolisissa kaasufaasissa, alitetaan. Voidaan mainita koe, jossa muuten vakio-

olosuhteissa typpioksidien määrä pienenee vähintään 95 %:lla, kun nopea happikaasuvirta johdettiin rektorin läpi niin, että mainittu typpioksidien kynnsarvo jätelipeän yläpuolisessa kaasufaasissa alitettiin.

Keksinnön edullisen toteutusmuodon mukaisesti suoritetaan autokatalyyttinen prosessi jatkuvatoimisessa reaktorissa, johon jätelipeää johdetaan jatkuvasti tai jaksottaisesti ja josta käsiteltyä jätelipeää ja kehittyneitä typpioksideja johdetaan ulos prosessin kuluessa. Typpioksidien poisjohtamisnopeus valitaan sopivasti siten, että typpioksidien kokonaispaine kaasufaasissa on alla esitetyissä rajoissa. Reaktoriin on edullista syöttää ja siinä sekoittaa useita osavirtoja nestettä, joilla on eri vetyionien, nitraatti-ionien ja orgaanisen aineen pitoisuudet. On osoittautunut, että tällä tavoin voidaan kiihdyttää autokatalyyttistä prosessia ja lisätä typpioksidien saantoa verrattuna rinnakkaiskokeeseen, jossa osavirrat sekoitettiin astiassa ennen reaktoria ja lämmitettiin sen jälkeen aiottuun lämpötilaan. Ainakin yksi osavirroista voi kokonaan tai pääasiassa koostua jätelipeästä, joka on peräisin aikaisemmin mainitusta alkalisesta ligniininpoistovaiheesta massan esikäsittelyvaiheen jälkeen. Yksi osavirroista voi edullisesti koostua mineraalihakosta, esimerkiksi typpihakosta tai jätelipeästä, joka on poistettu aikaisemmin mainitusta massan esikäsittelyvaiheesta sillä tavoin, että sillä on suurempi vetyionien ja edullisesti myös nitraatti-ionien pitoisuus kuin loppuosalla reaktoriin syötetystä nesteestä. Tällä menettelyllä saadaan sen autokatalyyttisen prosessin "sytytys" jätelipeässä, joka sitten monistuu ja saa aikaan typpioksidien tehokkaan tuotannon.

Jotta saavutettaisiin keksinnön mukainen tehokas ja samanaikaisesti säädeltävä typpioksidien tuotanto, tulee typpioksidien kokonaispaineen kohota vähintään 0,02 MPa:iin sopivasti vähintään 0,05 MPa:iin ja edullisesti vähintään 0,08 MPa:iin. Mainitun osapaineen voidaan sallia nousta ilmakehän paineeseen, jolloin tietenkin

reaktorin on oltava rakennettu toimimaan ylipaineessa. Pienempää osapainetta kuin 1 MPa, sopivasti alle 0,6 MPa ja edullisesti alle 0,3 MPa pidetään etusijalla ottaen huomioon kustannukset, turvallisuuden ja typpioksidien saannon.

Kosketusaika kaasufaasin ja jätelipeän välillä ei saa olla liian pitkä. Tällöin saadaan nimittäin pienentynyt typpioksidien saanto. Tämä riippuu luultavasti pääasiassa siitä, että typpioksidit reagoivat ligniinin kanssa. Optimiaika riippuu muista parametreista käsittelyvaiheen aikana. Korkeassa lämpötilassa, esimerkiksi 120°C:ssa on tärkeää, että kaasu johdetaan nopeasti pois.

Typpimonoksidin ja typpidioksidin jakautuminen typpioksideja sisältävässä kaasuseoksessa, joka otetaan ulos reaktorista, riippuu siitä, syötetäänkö happea reaktoriin vai ei ja kun happea syötetään, mikä on keksinnön edullinen toteutusmuoto, missä määrin niin tehdään. Jos käytetään pientä ylimäärää happikaasua, koostuvat poistettut typpioksidit yli 90-mooliprosenttisesti (typeksi laskettuna) typpidioksidista. Tästä on etua autokatalyyttiselle prosessille ja luultavasti myös tietyille reaktioille, jotka tapahtuvat autokatalyyttisen prosessin edistyessä sekä kun tätä talteensaatua typpioksidia pitäisi käyttää esimerkiksi massan esikäsittelyssä ennen alkalista ligniininpoistovaihetta.

Ei ole kuitenkaan välttämätöntä lisätä happea reaktoriin, jotta typpioksideja kehittyisi. Sen vahvistavat kokeet, joissa reaktori vedettiin tyhjööön, täytettiin typpikaasulla ja vedettiin jälleen tyhjööön. Typpioksidituotanto initioitiin voimakkaalla jätelipeän lämpötilan nostolla (90°C:een ja sen yli). Tällaisella reaktion kululla muodostuneen typpimonoksidin määrä on suurempi kuin muodostuneen typpidioksidin määrä. Typpimonoksidi muutetaan tunnetulla tavalla typpidioksidiksi hapettamalla happikaasulla käyttöpaikalla.

Autokatalyyttinen prosessi aiheuttaa eksotermisiä reaktioita, jotka johtavat lämpötilan nousuun, jos prosessi saa tapahtua adiabaatti-

sessä reaktorissa. Siinä tapauksessa, että lipeä lämmitetään reaktioiden initioimiseksi, jotka saavat aikaan typpioksideja, tulee lämmityksen tapahtua lämpötilaan, joka on useita asteita esimerkiksi vähintään 5°C alempi kuin korkein lämpötila typpioksidien valmistuksen aikana. Lämpötilan nousu tulee erityisen suureksi keksinnön edullisessa toteutusmuodossa, kun happea on läsnä reaktorissa. Tällöin on sopivaa ohjata käsittelyä niin, että saadaan orgaanisen materiaalin, kuten ligniinin tietty märkäpoltto. Nämä rektorit, jotka johtavat lämpötilan nousuun, voivat initioida tai myötävaikuttaa typpioksidien valmistuksen initiointiin siitä jätelipeästä, joka johdetaan reaktoriin. Sekä lämmönkehitykseen perustuva lämpötilan nousu, että sekoitus typpioksideja sisältävällä kaasufaasilla myötävaikuttaa tässä tapauksessa käsittelyn tehoon. Optimiolosuhteet typpioksidin valmistukselle määrää kuitenkin pääasiassa jätelipeän kokoonpano, jonka puolestaan määrää suurelta osin lipeän talteenottotapa.

Prosessin aikana tapahtuva lämpötilan nousu merkitsee, että lämpöä voidaan ottaa talteen, Tällöin reaktoritilaa ja/tai jätelipeää jäähdytetään, mikä saa aikaan prosessin paremman säätelyn. Jäähdytyslaitteisto on käyttökelpoinen myös räjähdysvaaran eliminoimiseen.

Orgaanisen aineen pitoisuudella jätelipeässä ja erityisesti ligniinin pitoisuudella jätelipeässä jo alusta alkaen tai säädettynä erilisellä lisäyksellä, on yllättäen osoittautunut olevan optimi. Tämä optimi on tietyssä määrin riippuvainen muista parametreista, kuten lämpötilasta reaktorissa ja nitraatti-ionien ja vetyionien pitoisuuksista jätelipeässä, kuten myös ligniinin luonteesta, esimerkiksi mistä puulajista ja mistä keittomenetelmästä se tulee. Normaalisti ligniinin ja veden välinen painosuhte jätelipeässä on välillä 0,0001 - 1,0, sopivasti 0,005 - 0,80 ja edullisesti 0,02 - 0,40.

Reaktorista puretaan typpioksideja, jotka otetaan talteen johonkin

käyttöön, ja reagoi nutta jätelipeää. Tämä jätelipeä sekoitetaan mukaan siinä esikäsitte lyvaiheessa, jossa massa an lisätään esimerkiksi typpidioksidia ja happea. Se voidaan myös sekoittaa mukaan niissä pesuoperaatioissa, joihin ryhdytään mainittujen esikäsitte lyvaiheiden yhteydessä. Molemmissa tapauksissa palautetaan automaattisesti osa jätelipeästä autokatalyyttiseen prosessiin typpioksidien valmistamiseksi täydennyksen jälkeen uudella syötetyllä jätelipeällä ja typpihapolla. On myös mahdollista palauttaa osa reagoineesta jätelipeästä suoraan prosessiin. Suljetussa prosessissa osa tästä jätelipeästä saatetaan polttoon.

Typpioksidit, jotka valmistetaan keksinnön mukaisesti, ovat halpoja valmistaa ja niitä voidaan käyttää mihin tahansa tarkoitukseen, jossa typpioksidien käyttöä vaaditaan.

Erityisen hyvä kokonaistaloudellisuus saavutetaan, jos näitä typpioksideja käytetään massan esikäsitte lyssä esimerkiksi typpioksidilla ja hapella, jota esikäsitte lyä seuraa alkalinen ligniiniinpoistovaihe. Taloudellisuuden paraneminen piilee siinä, että esikäsitte lyn kallein kemikaali, typpidioksidi voidaan suureksi osaksi saada talteen keksinnön mukaisella menetelmällä. Jos typpihapon hinta moolia kohti tyy peä laskettuna on olennaisesti alempi kuin ostetulla tai (ammoniakista) itse valmistetulla dityppitetetraoksidilla (jota normaalisti syötetään massa an typpidioksidin sijasta) voidaan itse edullisesti tuottaa kaikki vaadittu typpidioksidi keksinnön mukaisella menetelmällä. Tämä on erityisen houkuttelevaa paikkakunnilla, joilla jätetyppihappoa on saatavissa.

Aikaisemmin tunnetulla tavalla säästää typpioksideja massan esikäsitte lyssä typpidioksidilla ja hapolla lisäämällä typpihappoa, on se haitta, että saadaan massassa olevien hiilihydraattien pitkälle menevä hapan hydrolyysi niissä olosuhteissa, joissa saavutetaan radikaali typpioksidin säästö. Keksinnön mukaisesti valmistettujen typpioksidien käytöllä voidaan pysyvällä taloudellisuudella ja monessa tapauksessa pienemmin kustannuksin pitää massan esi-

käsittelyn aikana läsnä olevan typpihapon väkevyys niin matalalla tasolla, että massassa olevien hiilihydraattien depolymeroituminen esikäsittelyn aikana vähenee voimakkaasti. Tämä saa aikaan tuotetun massan huomattavan laadun paranemisen.

Siinä tapauksessa, että typpioksidit valmistetaan tehtaan puitteissa polttamalla ammoniakkia, muodostuu typpihappoa sivutuotteena. Tätä happoa voidaan edullisesti käyttää jätelipeän hapottamiseen keksinnön mukaisesti ja se toimii muodostuvien typpioksidien lähteenä.

Siinä tapauksessa, että ulkoisten typpioksidien tarve ratkaistaan ostamalla ulkoa, johtaa keksintö siihen, että kuljetettavien typpioksidien määrä pienenee. Kaikissa olosuhteissa on keksinnön mukainen menetelmä ympäristön kannalta positiivinen ajatellen sitä, että eri jätelipeiden käsittelyn yhteydessä uloslaskettu typpioksidien määrä pidetään alhaisena.

Kuten aikaisemmin esitettiin, pidetään etusijalla valmistaa typpioksidit keksinnön mukaisessa menetelmässä jatkuvalla prosessilla. Eri toimenpiteiden vaikutuksen valaisemiseksi typpioksidien valmistukseen jätelipeästä on tehty joukko koeajoja, joita selostetaan alla toteutusesimerkkien muodossa. Laboratoriossa ei kuitenkaan ole ollut mahdollista aikaansaada laitteistoa typpioksidien jatkuvaan valmistukseen vaan kokeet on tehty panoksittain lasilaitteistossa, joka on varustettu laitteilla, jotka ovat tehneet kvantitatiiviset mittaukset mahdollisiksi.

Esimerkki 1

Alla selostettujen kokeiden tarkoituksena oli muun muassa tutkia sopivia suhteita jätelipeässä olevan ligniinin, typpihapon ja natriumnitraatin välillä.

Jätelipeä otettiin sulfaattimassasta, jota oli esikäsitelty typpi-

dioksidin, happikaasun, typpihapon ja natriumnitraatin läsnäollessa. Vapaan typpihapon väkevyys (määritetty titraamalla natriumhydroksidilla pH-arvoon 3,5) oli 0,7 g-moolia/kg jäteliipeää. Kokonaisnitraattiväkevyys oli 1,6 g-moolia/kg jäteliipeää.

Ligniini saatiin mustalipeän (ts. hakkeen sulfaattikeitosta saadun jäteliipeän) ja happikaasulla valkaistun massan jäteliipeän seoksesta senjälkeen, kun sitä oli esikäsitelty typpidioksidilla ja happikaasulla. Ligniini saostettiin tästä jäteliipeäseoksesta hapotuksella. Koska ligniini oli puhdas alkalista, voitiin eri ligniini-määrien vaikutusta tutkia ilman, että kokonaisnitraatin ja vapaan typpihapon välistä suhdetta muutettiin. Saostetun ligniinin kuiva-ainepitoisuus oli 94 %.

Kokeet suoritettiin 300 ml:n lasireaktorissa, joka sisälsi 50 ml lasikuulia, joiden halkaisija oli 3 mm. Jokaisessa kokeessa panostettiin 15 g jäteliipeää, kun taas ligniinin määrää vaihdeltiin sen mukaisesti kuin alla olevasta taulukosta 1 ilmenee. Jäteliipeän ja ligniiniin syötön jälkeen reaktori vedettiin tyhjään ja senjälkeen reaktori saatettiin pyörimään vesihauteessa, jonka lämpötila oli jonkin verran korkeampi kuin toivottu reaktiolämpötila. Kun toivottu lämpötila oli saavutettu reaktorissa, siihen syötettiin 50 ml huoneenlämpötilassa olevaa happikaasua. Reaktioaika laskettiin tästä hetkestä.

Pieniä kaasunäytteitä otettiin ulos 5, 15 ja 30 minuutin reaktioajan jälkeen typpidioksidipitoisuuden määrittämiseksi. Saavutetut tulokset käyvät ilmi taulukosta 1.

Taulukko 1

Koe	Lämpö- tila °C	Ligniini- määrä g	NO ₂ kaasufaasissa, til. -%		
			5 min.	15 min.	30 min.
1	66	0	< 0,1	< 0,1	< 0,1
a	66	1	3	9	7
b	66	2,5	12	50	35
c	66	5	12	80	50
d	66	10	10	45	25
e	39	10	< 0,1	1	1

Koetta 1 ei ole tehty keksinnön mukaisen menetelmän mukaisesti, vaan koskee vesiliuosta, jolla on sama typpihapon ja natriumnitraatin pitoisuus kuin muissa kokeissa, mutta ilman lingiinilisäystä. Kuten ilmenee, lähes mitään typpidioksidia ei ole kehittynyt. Keksinnön mukaisissa kokeissa, siis kokeissa a-e on kehittynyt merkittäviä määriä typpidioksidia paitsi kokeessa e, jossa on käytetty aivan liian matalaa lämpötilaa, 39°C. Optimi typpidioksidin muodostus saatiin seoksella, jossa oli 15 g jätelipeää ja 5 g ligniiniä, koe c. Kuten ilmenee on myös olemassa optimi mitä tulee reaktioaikaan. Näissä kokeissa osoitti 15 minuutin reaktioaika antavan suurimman typpidioksidituotannon. Mitä tulee muodostuneen typpimonoksidin ja typpidioksidin jakautumiseen, osoittautui, että kokeissa b, c ja d typpimonoksidin pitoisuus kohosi 1-2 tilavuusprosenttiin. Muissa kokeissa oli typpimonoksidin pitoisuus 0,2 til.-% tai sen alle. Kaasufaasista 15 minuutin kuluttua talteensaadun typpidioksidin määrä kohosi kokeessa c n. 70 mol.-%:iin laskettuna pannotetun typpihapon määrästä. Merkityksettömästi pienempi arvo saatiin 12 minuutin kuluttua, kun taas ajan pidentäminen 30 minuuttiin huononsi talteenottoa merkittävästi.

Kokeita on tehty myös 90°C:n reaktiolämpötilassa 0,5, 1,0, 4 ja 8 gramman ligniinilisäyksillä. Kaasufaasin voimakas värjäytyminen punaiseksi todettiin jonkin minuutin kuluttua. Jo alle 5 minuutin

reaktioajan kuluttua syntyi lähinnä typpioksidien niin korkea yli-
paine lasireaktoriin, että syntyi vuoto. Turvallisuussyistä ei
kokeita suoritettu korkeammassa lämpötilassa. Johtopäätös, joka
kokeista voidaan vetää lämpötilojen suhteen on, että kohotettu läm-
pötila käsittelyvaiheessa saa aikaan typpioksidien muodostuksen
huomattavasti kasvaneen nopeuden. Sitäpaitsi kokeet osoittavat,
että reaktioajan tulee olla suhtellisen lyhyt ja että pieni lignii-
nipitoisuus on riittävä suhteellisen korkeassa lämpötilassa.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 koe c, joka antoi parhaan tuloksen, asetettiin pohjak-
si joukolle kokeita. Yllä kuvattua laitteistoa käytettiin myös
näissä kokeissa. 5 g ligniiniä ja 15 g jätelipectä sekoitettiin.
Lämpötila oli 66°C. Happikaasua syötettiin reaktoriin ja 15 minu-
tin reaktioajan kuluttua kaasusta otettiin näytteitä ja muodostunut
typpidioksidin määrä määritettiin. Saavutetut tulokset ilmenevät
taulukosta 2.

Taulukko 2

Koe	HNO ₃ -määrä gmol/kg jätelipectä	Kokonaisnitraatin määrä gmol/kg jätelipectä	NO ₂ kaasufaasissa tilavuus -%
c	0,7	1,6	80
f	0,7	1,1	15
g	0,7	0,75	3
h	0,35	1,25	5

Eri kokeiden vertailun helpottamiseksi on esimerkin 1 koe c otettu
myös mukaan tähän taulukkoon.

Kuten ilmenee, edistää kasvava kokonaisnitraattimäärä typpihapon
vakiomäärällä jätelipectä voimakkaasti typpioksidien tuotantoa.
Kokonaisnitraattiväkevyyden jätelipectä tulee näinollen olla huo-
mattavasti suurempi kuin vapaan typpihapon väkevyys.

Sekä typpihapon väkevyyden että kokonaisnitraatin pienentäminen johtaa hyvin vaatimattomaan typpioksidien tuotantoon. On kuitenkin mahdollista saada myös tällaisissa olosuhteissa suuri typpioksidien pitoisuus kaasufaasiin. Kun lämpötilaa koetta h muistuttavassa ko-
keessa nostettiin 90°C :een, saatiin voimakas kaasunmuodostus, joka johti kaasufaasin värjäytymiseen punaiseksi, ylipaineeseen ja sitä seuraavaan vuotoon lasireaktorista.

Esimerkki 3

Suoritettiin koe samassa reaktorissa, jota käytettiin aikaisemmin kuvatuissa kokeissa, tarkoituksena simuloida keksinnön sitä to-
teutusmuotoa, jossa lämpötilaa nostetaan käsittelyn jatkuessa. Lämpötilaa muutettiin portaittain ja muodostuneet typpioksidit poistettiin happikaasuvirran mukana. Käytännössä voidaan myös tyh-
jään vetoa tai ylipaineeseen perustuvaa poisjohtamista käyttää hap-
pikaasun kulutuksen vähentämiseksi tai mahdollisesti eliminoimi-
seksi.

Jätelipeä, ligniinin määrä ja vapaan typpihapon ja nitraatin pitoi-
suudet olivat samat kuin kokeessa c. Aloituslämpötila oli 55°C . Olosuhteiden simuloimiseksi jatkuvatoimisessa reaktorissa, jossa typpioksideja kehittyi jatkuvasti, lisättiin 0,5 g typpidioksidia 100 g:aa kohti ligniiniä hetkellä, jolloin lämpötila kohosi 55°C :een. Välittömästi tämän jälkeen syötettiin happikaasua niin, että saavutettiin ilmakehän paine. 10 minuutin kuluttua johdettiin happikaasuvirtaa, joka oli esilämmitetty tähän lämpötilaan, 5 mi-
nuutin ajan reaktorin läpi. Virtausnopeus oli 100 ml/min. huoneen-
lämpötilassa mitattuna. Lämpötila nostettiin tämän jälkeen 2 mi-
nuutissa 66°C :een ja pidettiin tässä lämpötilassa 5 minuuttia, jol-
loin tähän lämpötilaan lämmitettyä happikaasua saatettiin samalla
nopeudella kulkemaan reaktorin läpi 5 minuutin ajan. Lämpötila
nostettiin sitten 3 minuutissa 85°C :een ja pidettiin siinä 10 mi-
nuuttia. Muodostuneita typpioksideja poistettiin heikolla happi-
kaasuvirtauksella, 30 ml/min. reaktorista koko reaktiojakson ajan
 85°C :ssa. Tämän jälkeen reaktori jäähdytettiin ja happikaasuvirtaa

100 ml/min. puhallettiin reaktorin läpi 5 minuutin ajan jäljellä olevien typpioksidien syrjäyttämiseksi.

Typpioksidien syrjäyttämiseen käytetty happikaasu sai kulkea pe-supullojen läpi, jotka sisälsivät natriumhydroksidia ja vetyperoksidia. Kehittyneet typpioksidit muuttuivat tällöin typpihapoksi. Tämä määritettiin titraamalla takaisin suolahapolla, jolloin hiilidioksidi, jotka muodostuu suuria määriä, poistettiin keittämällä. Ekvivalenttipisteenä käytettiin pH-arvoa 5.

Koe osoitti, että typpimonoksidin ja typpidioksidin saanto tässä tapauksessa oli 92 % laskettuna mooliprosentteina vapaan typpiha-pon ynnä typpidioksidin panostetusta moolimäärästä. Koe osoittaa, että käsittelyaikana kohoava lämpötila saa aikaan, että typpioksideja voidaan saada talteen suurella saannolla. On sopivaa, että muodostuneita typpioksideja poistetaan sitä mukaa reaktorista. Tämä on erityisen tärkeää keksinnön edullisessa toteutusmuodossa, jossa happikaasu johdetaan reaktoriin.

Suoritettiin vastaavia kokeita, joissa lämpötilaa eri tasoilla laskettiin 10°C:lla. Tällöin saanto pieneni 75 %:iin eikä parantunut, kun reaktioaikaa pidennettiin. Syy tähän näytti olevan, että tämä suosi muiden typpiyhdisteiden, kuten nitroligniinin muodostumista.

Kokeet haponkestävää terästä olevassa paineastiassa vahvistavat, että lämpötilan nosto esimerkiksi 120°C:een ei aikaansaa vain sitä, että reaktioaikaa voidaan lyhentää, vaan myös, että typpioksidien saantoa voidaan parantaa. Korkeassa lämpötilassa on erityisen tärkeää, että muodostunut typpidioksidi poistetaan nopeasti. Kaasufaasissa olevien typpioksidien osapaine voidaan edullisesti valita alemmaksi korkeassa lämpötilassa kuin matalassa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä typpioksidien valmistamiseksi selluloosamassan valmistuksen yhteydessä, jossa syntyy orgaanista ainetta sisältävää jätelipeää, tunnettu siitä, että ainakin osa jätelipeästä, typpihapon läsnäollessa saatetaan sellaiseen käsittelyyn, että autokatalyyttinen prosessi aikaansaadaan suorittamalla vähintään yksi ja edullisesti vähintään kaksi seuraavista toimenpiteistä:

- a) jätelipeän lämmitys ja/tai veden haihdutus jätelipeästä,
 - b) vahvan hapon syöttäminen jätelipeään,
 - c) ligniinin syöttäminen jätelipeään,
 - d) jätelipeän yhteensaattaminen typpioksidin, edullisesti typpidioksidin kanssa,
- johtaen siihen, että läsnä olevat typpiyhdisteet hajoavat ja aikaansaavat typpimonoksidia ja/tai typpidioksidia, jotka erotetaan kaasumuodossa jätelipeästä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että autokatalyyttinen prosessi suoritetaan lämpötilavälillä 40-180 °C, sopivasti 55-170 °C ja edullisesti välillä 65-160 °C ja edullisesti käsittelyajan aikana kohoavassa lämpötilassa.

3. Patenttivaatimusten 1-2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jätelipeän pH-arvo autokatalyyttisen prosessin alussa saatetaan alle arvon 2, sopivasti alle 1:n ja edullisesti alle arvon 0,5.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jätelipeän nitraattipitoisuus autokatalyyttisen prosessin alussa säädetään siten, että se kohoaa arvoon 0,2-5, sopivasti arvoon 0,4-4 ja edullisesti arvoon 0,5-3 g/mol/kg jätelipeässä olevaa vettä.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ligniiniä keittojätelipeästä saadun ligniinikoncentraatin muodossa ja/tai keittojätelipeää lisätään tai se muodostaa osan jätelipeästä.
6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ligniinin ja veden välinen painosuhde jätelipeässä saatetaan välille 0,001-1,0, sopivasti välille 0,005-0,80 ja edullisesti välille 0,02-0,40.
7. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että autokatalyyttinen prosessi suoritetaan jatkuva-toimisessa reaktorissa, johon jätelipeää syötetään jaksottaisesti tai jatkuvasti ja josta käsiteltyä jätelipeää ja kehittyntä typpimonoksidia ja typpidioksidia johdetaan pois sellaisella nopeudella, että kaasufaasissa olevien typpioksidien kokonaisosapaine kohoaa vähintään arvoon 0,02 MPa, sopivasti vähintään arvoon 0,05 MPa ja edullisesti vähintään arvoon 0,08 MPa.
8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kaksi tai useampaa sellaisen nesteen osavirtaa, jolla on eri lämpötila ja/tai vetyionien, nitraatti-ionien ja orgaanisen aineen pitoisuudet sekoitetaan keskenään reaktorissa.
9. Patenttivaatimusten 1-8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lisätään happea.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av kväveoxider i samband med framställning av cellulosamassa där organisk substans innehållande avlut uppkommer, kännetecknat av att åtminstone en del av avluten i närvaro av salpetersyra utsättes för en sådan behandling, att en autokatalytisk process åstadkommes genom att minst en, företrädesvis minst två, av följande åt-

gärder vidtages;

a) uppvärmning av avluten och/eller avdunstning av vatten från avluten,

b) tillförande av stark syra till avluten,

c) tillförande av lignin till avluten,

d) sammanbringande av avluten med kväveoxid, företrädesvis kvävedioxid,

ledande till att närvarande kväveföreningar sönderdelas och ger upphov till kvävemoxid och/eller kvävedioxid, vilka i gasform avskiljes från avluten.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att den autokatalytiska processen utföres inom temperaturintervallet 40-180 °C, lämpligen 55-170 °C, företrädesvis 65-160 °C och företrädesvis vid en med behandlingstiden ökande temperatur.

3. Förfarande enligt patentkraven 1-2, **kännetecknat** av att pH-värdet hos avluten vid den autokatalytiska processens början bringas att understiga 2, lämpligen 1, företrädesvis 0,5.

4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att nitrathalten i avluten vid den autokatalytiska processens början regleras så, att den uppgår till 0,2-5, lämpligen 0,4-4, företrädesvis 0,5-3 gmoler per kg vatten i avluten.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att lignin i form av ligninkoncentrat från kokavlut och/eller kokavlut tillföres eller utgör en del av avluten.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att viktförhållandet lignin:vatten i avluten bringas att ligga inom intervallet 0,001-1,0, lämpligen 0,005-0,80, företrädesvis 0,02-0,40.

7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, **kännetecknat** av att den autokatalytiska processen utföres i en kontinuerligt arbetande reaktor i vilken avluten införes intermittent eller kontinuerligt och från vilken behandlad avlut och utvecklad kvävemoxid och kvävedioxid avledes med sådan hastighet, att totala partialtrycket av kväveoxiderna i gasfasen uppgår till minst 0,02 MPa, lämpligen minst 0,05 MPa, företrädesvis minst 0,08 MPa.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, **kännetecknat** av att två eller flera delströmmar av vätska, som har olika temperatur och/eller halter av vätejoner, nitratjoner och organisk substans, blandas i reaktorn.

9. Förfarande enligt patentkraven 1-8, **kännetecknat** av att syre tillföres.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia:-Offentliga finska patentansökningar: 822259 (D 21 C 9/10).

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 715 268 (D 21 C 3/16).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer:

L. Andersson, O. Samuelsson, Generation of nitrogen oxides during treatment of lignin with nitrate solutions, Svensk Papperstidning, nro 18, 1984, p. R 154-157.