



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



FI000118348B

(10) FI 118348 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

15.10.2007

(51) Kv.lk. - Int.kl.

D21C 3/22 (2006.01)
D21C 11/00 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

963448

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

03.09.1996

(24) Alkuperä - Löpdag

02.03.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivt offentlig

03.09.1996

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/US95/02719

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

04.03.1994 US 206496 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Beloit Technologies, Inc., Suite 512, 300 Delaware Avenue, Wilmington, DE 19801-1622, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Shin,Nam Hee, 82 Raymond Drive, Dalton, MA 01226, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud: Borenus & Co Oy Ab
Tallberginkatu 2 A, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Lämpötilan ja alkaliopanoksen vaikutus massan vaaleuteen
Inverkan av temperatur och alkalimatning på massans ljushet

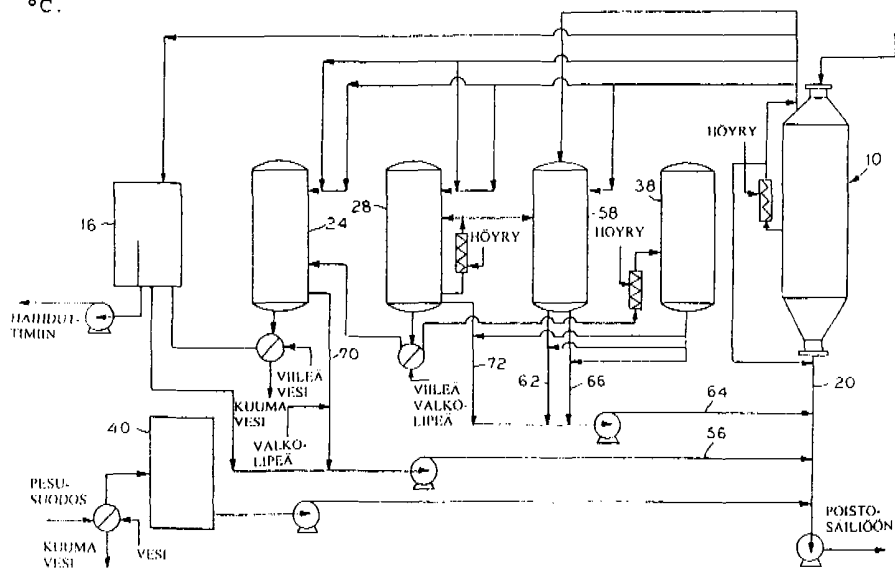
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI 923255 A, SU 1498857 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmässä massan vaaleuden parantamiseksi, jossa menetelmässä käytetään panoskeittoprosessin lämpimän täytön, kuumatäytön ja keittovaiheiden aikana lisätyn valkoliipeän kokonaispanoksen sekä keittovaiheen aikana käytettyjen pienten keittolämpötilojen yhdistelmää. Valkoliipeän suuri kokonaispanos on noin alueella 15 % AA - 35 % AA, keittolämpötilan ollessa noin alueella 150-168 °C.

Förfarande för att förbättra massans ljus-
het, i vilket förfarande man utnyttjar en
kombination av fördelad sammanlagd mängd
av vitlutstillsats under den varma påfyll-
ningen, den heta påfyllningen samt kok-
ningsstadiet i en satskokningsprocess och
låg kokningstemperatur under kokningssta-
diat. Den höga sammanlagda tillsatsen av
vitlut är mellan 15 och 35% AA, medan
kokningstemperaturen är mellan 150 och 168
°C.



Lämpötilan ja alkalipanoksen vaikutus massan vaaleuteen
Inverkan av temperatur och alkalimatning på massans ljushet

Esillä olevan keksinnön kohteena on menetelmä massan lopullisen vaaleuden parantamiseksi. Keksintö kohdistuu erityisemmin sekä keittolämpötilan että valkolipeäpanoksen muuttamiseen nopeaan syrjäyttävään kuumentamiseen perustuvassa keittojärjestelmässä.

Nopea syrjäyttävä kuumentaminen (Rapid Displacement Heating; "RDH") on vähän energiaa kuluttava panoskeittoprosessi sulfaattimassan tuottamiseksi. RDH-menetelmässä panoskeiton luontaiset edut yhdistetään jatkuvatoimisen keittokattilan tehokkaaseen energiankäyttöön käyttämällä jo keittäneestä keittokattilasta syrjäytetty jätemustalipeä uudestaan puulastujen esikäsittelemiseksi seuraavassa keitossa. Näin ollen sekä näiden jätelipeiden kemikaalit että niiden lämpö kierrätetään seuraavaan keittoon. Uusien puulastujen esikäsitteily seuraavassa keitossa alkaa lipeillä, joiden lämpötila on pienempi (noin 80-130 °C), ja jatkuu sitten lipeillä, joiden lämpötila on suurempi (noin 130-165 °C), ja jotka kuumentavat keittokattilan suurimpaan mahdolliseen lämpötilaan ennen lämpötilojen nostamista höyryllä lopulliseen keittolämpötilaan (170 °C).

RDH ja muut alkaliset keittoprosessit tuottavat massaa, joka on väriltään suhteellisen tummaa. Massan ja paperin monissa sovellutuksissa tarvitaan usein suurempaa kontrastia, joten massa on tavallisesti valkaistava suureen vaaleuteen valkoisen massan tuottamiseksi kirjoitus- ja painopapereita ja kartonkia varten. Massan väri syntyy raaka-aineen ligniinikomponentissa tapahtuvista muutoksista kuidutusprosessin aikana. Koska RDH-prosessissa käytetään suuria keittolämpötiloja ja laimeata mustalipeää, niin valitettavasti ongelmana on ollut huono valkaistavuus tavanomaisia ECF- ja TCF-valkaisuprosesseja käytettäessä. Suuret keittolämpötilat ja mustalipeän laimeus näyttävät nopeuttavan kondensaatioreaktioita, jotka johtavat

siihen, että ligniini kondensoituu ligniinin ja muiden puusta uuttuvien aineiden kanssa. Tämän seurauksena massan valkaistavuus heikkenee.

Näin ollen RDH-keittoprosessissa tarvitaan vaihtoehtoinen menetelmä tällaisten haitallisten sivureaktioiden välttämiseksi ja massan valkaistavuuden parantamiseksi.

Esillä olevassa keksinnössä saadaan aikaan menetelmä massan vaaleuden parantamiseksi. Esillä olevan keksinnön mukaisessa menetelmässä, joka perustuu nopeata syrjäyttävää kuumentamiskäyttävään panoskeittoprosessiin tehtyihin muutoksiin, yhdistetään vaiheet, joissa toisaalta valkolipeäliuosta [% aktiivista alkalisuutta (AA) tai tehollista alkalisuutta (EA)] tai NaOH:ta lisätään sekä lämpimään täyttövaiheeseen että alkuperäiseen kuumaan täyttövaiheeseen, sekä toisaalta keitetään puulastut lämpötiloissa, jotka ovat pienemmät kuin aikaisemmin panostyyppisessä toiminnassa käytetyt lämpötilat sellaisen massan tuottamiseksi, jonka massan valkaistavuus on parantunut. Niinpä alueella 15 % AA - 35 % AA olevaa kokonaisvalkolipeäpanosta lisätään lämpimään ja kuumaan vaiheeseen sekä keittövaiheeseen ennalta määrättyinä määrinä. Mikäli keksinnön toteutuksessa käytetään viileää tulppaa ("cool pad"), niin tällöin myös viileää valkolipeää lisätään viileän lipeän kerääjäästä vapautuvaan mustalipeään. Valkolipeää lisätään pääsääntöisesti panoskeittoprosessin jokaiseen vaiheeseen ennen varsinaista keittoa.

Lastujen keiton aikana keittokattilassa on läsnä valko- ja mustalipeää. Keittolämpötilat ovat pieniä, noin alueella 150-167 °C. Massan lopullinen vaaleus saadaan paremmaksi yhdistämällä valkolipeäpanos, jolla on suuri AA tai EA, pieneen keittolämpötilaan. Tämän seurauksena saastuttavien aineiden määrä ja valkaisukemikaalien kulutus pienenevät massatehtaan toiminnoissa.

Kuvio 1 esittää kaavamaisesti tämänhetkisessä RDH-keittojärjestelmässä käytettyä keittokattilaa ja siihen liittyviä laitteita.

Kukin kuvio 2A, 2B ja 2C esittää valkolipeän profiilia tai valkolipeän lisäämistä RDH-keittoprosessin eri vaiheissa. Kuviossa 2A käyrä A esittää valkolipeän pienen määrän lisäämistä lämpimän täyttötavan alussa. Käyrä B esittää keittovaihetta, ja siitä nähdään valkolipeän läsnäolo keittokattilassa lastujen varsinaisen keiton aikana.

Kuvio 2B esittää valkolipeän jatkuvaa lisäämistä mustalipeään RDH-keittoprosessin kussakin vaiheessa, alkaen lämpimästä täytöstä ja jatkuen kuumatäytön päättymiseen saakka. Kuviosta nähdään myös, että valkolipeää on myös läsnä keittokattilassa varsinaisen keiton aikana.

Kuvio 2C esittää valkolipeän jatkuvaa lisäämistä jokaisessa RDH-vaiheessa, mukaan lukien valkolipeän lisääminen syrjäytys-säiliöstä peräisin olevaan pesusuodokseen.

Kuvio 3 esittää vaiheen 3 RDH (Stage 3 RDH)-järjestelmää ilman valkolipeän lisäystä lämpimän ja kuumen täyttötavan aikana.

Kuvio 4 esittää vaiheen 3 RDH-järjestelmää, jossa valkolipeää lisätään lämpimän ja kuumen täyttötavan aikana.

Kuvio 5 esittää käyränä D1-kirkkauden riippuvuutta käytettävissä olevasta kokonaisklooripanoksesta (D100 + D1) RDH-massojen parhaassa tapauksessa ja perusviivatapauksessa. Käyrä A esittää RDH-massaa R3 (0,225 Kappa-tekijä). Käyrä B esittää RDH-massaa R4 (0,27 Kappa-tekijä). Käyrä C esittää RDH-massaa R7 (0,225 Kappa-tekijä). Käyrä D esittää RDH-massaa R8 (0,27 Kappa-tekijä).

Kuvio 5A esittää käyränä D1-vaaleuden riippuvuutta D1-klooridioksidipanoksesta. Käyrä A esittää RDH-massaa R3 (0,225 Kap-

pa-tekijä). Käyrä B esittää RDH-massaa R4 (0,27 Kappa-tekijä). Käyrä C esittää RDH-massaa R7 (0,225 Kappa-tekijä). Käyrä D esittää RDH-massaa R8 (0,27 Kappa-tekijä).

Kuvio 6 esittää D1-kirkkauden riippuvuutta D100- ja D1-vaiheissa käytettävissä olevasta kokonaisklooripanoksesta kaikissa niissä valkaisuissa, joissa Kappa-tekijä on 0,225. Käyrä A esittää RDH-massaa R3. Käyrä B esittää RDH-massaa R12. Käyrä C esittää RDH-massaa R7.

Kuvio 6A esittää D1-vaaleuden riippuvuutta D1-vaiheen klooridioksidipanoksesta. Käyrä A esittää RDH-massaa R3 (0,225 Kappa-tekijä). Käyrä B esittää RDH-massaa R12 (0,225 Kappa-tekijä). Käyrä C esittää RDH-massaa R7 (0,225 Kappa-tekijä).

Kuvio 7 esittää D1-kirkkauden riippuvuutta D100- ja D1-vaiheissa käytettävissä olevasta kokonaisklooripanoksesta kaikissa niissä valkaisuissa, joissa Kappa-tekijä on 0,27. Käyrä A esittää RDH-massaa R4. Käyrä B esittää RDH-massaa R12. Käyrä C esittää RDH-massaa R8.

Kuvio 7A esittää D1-vaaleuden riippuvuutta D1-vaiheen klooridioksidipanoksesta. Käyrä A esittää RDH-massaa R4 (0,27 Kappa-tekijä). Käyrä B esittää RDH-massaa R12 (0,27 Kappa-tekijä). Käyrä C esittää RDH-massaa R8 (0,27 Kappa-tekijä).

Esillä olevassa keksinnössä saadaan aikaan menetelmä massan valkaistavuuden parantamiseksi, tämän menetelmän perustuessa puulastujen keittämiseksi tarkoitettussa, tunnetussa RDH-keittojärjestelmässä tehtyihin muutoksiin. Erityisemmin, tässä menetelmässä lisätään valkolipeäpanos RDH-keittojakson alusta alkaen ja jatkaen lisäystä menetelmään kuuluvaan lämpötilan korotusvaiheeseen saakka, jossa vaiheessa varsinainen keitto alkaa. Esillä olevan keksinnön mukainen menetelmä perustuu myös siihen, että varsinaisessa keitossa käytetään jokin verran pienempiä keittolämpötiloja RDH-kuidutusprosessissa tavallisesti käytettyihin keittolämpötiloihin verrattuna.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti noin alueella 15 % AA - 35 % AA oleva kokonaisvalkolipeäpanos jaetaan lämpimään mustalipeään, alkuperäiseen kuumaan mustalipeään ja keittovaiheisiin. Mahdollisesti käytetty viileä tulppa tai viileän lipeän kerääjä ottaa myös vastaan valkolipeäpanoksen. Tämän jakautuneen valkolipeäpanoksen käytön lisäksi esillä olevassa keksinnössä käytetään pienempiä keittolämpötiloja, jotka ovat noin alueella 150-167 °C. Tämän seurauksena saadaan massaa, jonka lopullinen vaaleus on parantunut millä tahansa valkaisukemikaalien yhdistelmällä toteutetun valkaisun jälkeen.

Tyypillisen RDH-keittojärjestelmän toiminnalliset vaiheet ovat seuraavat: (1) lastujen täyttö; (2) viileän mustalipeän täyttö; (3) lämpimän mustalipeän täyttö; (4) kuuman mustalipeän täyttö; (5) lämpötilan kohoaminen; (6) lämpötilan säilyttäminen; (7) syrjäytys; sekä (8) ulospumppaus. RDH-toiminnan peruseriaatteet on kuvattu US-patenttijulkaisussa 4 578 149 (myönnetty 25. maaliskuuta 1986), jonka sisältö liitetään kokonaisuudessaan oheen tällä viittauksella. Näin ollen RDH-toimenpiteiden yksityiskohtia tarkastellaan ainoastaan siinä määrin, että alan asiantuntija kykenee ymmärtämään ne RDH-keittojärjestelmään tehdyt muutokset, jotka johtavat ohessa kuvattuun, valkaistavaa laatua olevaan massaan.

Kuvio 1 esittää kaavamaisesti massan keitossa käytettyä RDH-tyyppistä laitteistoa. Selvää on, että tämä kuvio esittää keittolaitteen hyvin yleisiä piirteitä, ja että muutoksia ja muokkauksia tehdään tähän järjestelmään alla yksityiskohtaisemmin kuvattavalla tavalla. Ohessa esitetyistä kuvioista on jätetty pois kuvioden yksinkertaistamiseksi monia välineitä kuten mittareita, paineenalennusliitoksia, pumppuja ja venttiilejä. Kuvion 1 avulla havainnollistetaan tunnettua RDH-keittoprosessia, ja sillä pyritään helpottamaan tähän prosessiin esillä olevan keksinnön periaatteiden mukaisesti tehtyjen parannusten ymmärtämistä.

Kuvio 1 esittää keittokattilaa, jota merkitään numerolla 10, ja jonka tyyppistä laitetta käytetään yleensä puulastujen kemialliseksi keittämiseksi. Keittokattilassa 10 on katkaistu pohja 12. Sisäänmenoventtiili 14 säätelee erilaisten reaktiivisten liemien sisäänmenoa keittokattilaan 10. Keittokattilan 10 sisältö voidaan kuumentaa lopulliseen keittolämpötilaan pumppaamalla keittolientä lämmönvaihtimen läpi tai höryä sisäänpuhaltavalla välineellä, joka on kytketty keittokattilaan 10 venttiilin avulla säädetyn linjan välityksellä, vaikka kuviossa tätä ei esitetäkään.

Sen jälkeen, kun puulastut on lisätty keittokattilaan 10, viileän liemen kerääjästä (säiliö A) 16 saatavaa viileää mustalipeää (lämpötila noin 70-95 °C) pumpataan pumpulla 18 venttiilin 22 säätelemää linjaa 22 pitkin keittokattilan 10 pohjalle sisäänmenoventtiilin 14 läpi. Seuraavaksi lämpimän liemen kerääjästä 24 saatavaa lämmintä mustalipeää (lämpötila noin 90-150 °C) pumpataan pumpulla 18 venttiilin 22 läpi ja venttiilin 14 läpi keittokattilan 10 pohjalle. Tämän lämpimän liemen täytön aikana jonkin verran mustalipeää syrjäytyy keittokattilasta 10, ja se palautetaan sitten linjaa 26 pitkin viileän liemen kerääjään 16. Sitten kuumaa mustalipeää (lämpötila noin 150-168 °C) pumpataan kuuman liemen kerääjästä (säiliö C) 28 venttiilin 32 säätelemällä pumpulla 30 keittokattilan 10 pohjalle venttiilin 14 kautta. Tämän kuuman liemen täytön aikana mustalipeää syrjäytyy keittokattilasta 10 ja se palautetaan lämpimän liemen kerääjään 24 ja kuuman liemen kerääjään 28 vastaavasti linjoja 34 ja 36 pitkin. Kuuman liemen täytön keskivaiheilla kuuman valkolipeän kerääjässä 38 säilytettyä valkolipeää pumpataan ulos pumpulla 30 ja yhdistetään kuuman liemen kerääjästä 28 poistuvaan kuumaan mustalipeään, minkä jälkeen nämä yhdistetyt liemet kulkevat venttiilin 32 läpi ja edelleen keittokattilan 10 pohjalle.

Kuumatäytön päättymisen jälkeen keittokattilan 10 sisäänmeno- ja ulostuloventtiilit suljetaan ja lämpötilan korotusvaihe alkaa. Höryä ruiskutetaan keittokattilaan 10 ja lämpötila nos-

tetaan keittolämpötilaan, joka on keskimäärin noin 170 °C. Keittokattilan lämpötila pidetään suurin piirtein tässä lämpötilassa, kunnes puulastut ovat hajonneet, riippuen valkoliipeäpanoksesta ja H-tekijästä.

Keittovaiheen päättymisen jälkeen syrjäytyssäiliössä (säiliö D) 40 säilytettyä pesusuodosta (lämpötila noin 70-85 °C) pumpataan keittokattilaan 10 käyttäen pumpua 42 ja venttiiliä 44. Sisältö pestään ja keittokattila 10 jäädytetään. Kun pesusuodosta lisätään keittokattilaan 10, jäteliemet syrjäytyvät ja ne palautetaan lämpimän liemen kerääjään 24 ja kuuman liemen kerääjään 28 vastaavasti linjoja 46 ja 48 pitkin. Syrjäytysvaihe päättyy, kun kaikki pesusuodos on käytetty, suodosmäärän perustuessa pesuhollanterin laimennustekijään. Syrjäyttämisen päättymisen jälkeen keitetty massa pumpataan keittokattilasta 10 poistosäiliöön pumpulla 50.

Tämänhetkisessä RDH-keittojärjestelmässä käytetään arvoa 170 °C suurempia keittolämpötiloja nopeaan keittämiseen pääsemiseksi, mikä johtaa kondensaatioreaktioiden nopeutumiseen. Tuloksena ovat valkaistavuusongelmat, kun massaa käsitellään tavanomaisilla ECF- ja TCF-valkaisumenetelmillä. Esillä olevassa keksinnössä päästään eroon näistä ongelmista ja sen avulla massan valkaistavuus saadaan paremmaksi muokkaamalla puulastujen keittomenetelmää. Tässä parannetussa RDH-menetyksessä käytetään hyväksi suuremman alkalisuuden (tai valkoliipeäpanoksen) ja pienempien keittolämpötilojen yhdistelmää. Eri-tyisemmin, valkoliipeää lisätään lämpimän ja alkuperäisen kuumatäyttövaiheen aikana. Tämä on toisin kuin jo olemassa olevassa RDH-menetyksessä, jossa valkoliipeää lisätään ainoastaan kuumatäyttövaiheen keskivaiheilla. Edelleen, kun esillä olevassa keksinnössä käytetään viileää tulppaa, niin tällöin valkoliipeää lisätään viileän liemen kerääjästä (tai A-säiliöstä) poistuvaan viileään mustaliipeään. Näin ollen, RDH-keitto-
prosessin alusta lämpötilan korotusvaiheeseen saakka valkoliipeää lisätään kunkin vaiheen aikana mustaliipeään. Valkoliipeän lisäys jokaisessa vaiheessa, mitä kutsutaan myös valkoliipeän

profiiliksi, esitetään yksityiskohtaisemmin jäljempänä kuvioissa 2A, 2B ja 2C.

Kuviossa 2A käyrä A esittää valkolipeän pienen määrän lisäämistä lämpimän täytön alussa, kun lämmintä mustalipeää poistuu B-säiliöstä tai lämpimän liemen kerääjästä ja virtaa keittokattilaan. Valkolipeää voidaan myös lisätä A-säiliöön tai mahdollisesti käytettyyn viileään tulppaan. Kuumatäytön, joissa käytetään hyväksi kahta kuuman liemen kerääjää C1 ja C2, päätyttyä valkolipeän ja mustalipeän seos jää keittokattilaan. Käyrä B esittää keittovaihetta ja siitä nähdään valkolipeän läsnäolo keittokattilassa lastujen varsinaisen keiton aikana. Myös mustalipeää on läsnä keiton aikana.

Kuvio 2B esittää valkolipeän jatkuvaa lisäämistä mustalipeään keittoprosessin jokaisessa vaiheessa, alkaen lämpimästä täytöstä ja päättyen kuumaan täyttöön.

Kuvio 2C esittää valkolipeän jatkuvaa lisäämistä kaikissa vaiheissa, mukaan lukien valkolipeän lisääminen syrjäytyssäiliöstä peräisin olevaan pesusuodokseen.

Liunneen orgaanisen materiaalin pitoisuutta alkuperäisessä kuumatäyttötoimenpiteessä (mustalipeää sisältävät C1- ja C2-säiliöt) verrattiin tilanteisiin, joissa lisättiin ja ei lisätty valkolipeää lämpimän ja kuuman täyttötoimenpiteen aikana. Kuvio 3 havainnollistaa vaiheen 3 RDH-järjestelmää, jossa ei lisätty lainkaan valkolipeää lämpimän ja kuumn täytön aikana. Ainoastaan lämmintä mustalipeää poistuu lämpimän liemen kerääjästä (B-säiliö) 24 ja se virtaa lämpimän täytön aikana linjaa 56 pitkin ja edelleen keittokatttilaan 10 johtavaan linjaan 20. Vaikka tämä RDH-järjestelmä käsittääkin kaksi kuuman liemen kerääjää 28 (C1-säiliö) ja 58 (C2-säiliö), vastaavasti, niin olemassa on kuitenkin RDH-kuidutusprosesseja, joissa käytetään vain yhtä kuuman liemen kerääjää. Kun esillä oleva keksintö toteutetaan käytännössä, niin valkolipeän profiloin-

tia voidaan soveltaa järjestelmiin mustalipeän kerääjien lukumäärästä riippumatta.

Kuten kuviosta 3 nähdään, alkuperäisen kuumatäytön aikana kuuma mustalipeä poistuu kuuman liemen kerääjistä 28 ja 58 vastaavasti linjoja 60 ja 62 pitkin, ja se virtaa keittokattilaan 10 linjoja 64 ja 20 pitkin. Kuumatäytön keskivaiheilla kuuman valkolipeän kerääjästä 38 saatava kuuma valkolipeä sekoittuu kuuman liemen kerääjästä 58 linjaa 66 pitkin poistuvaan kuumaan mustalipeään. Tämän jälkeen seos virtaa linjoja 64 ja 20 pitkin keittokattilaan 10.

Kuvio 4 esittää vaiheen 3 RDH-järjestelmää, jossa valkolipeää lisätään lämpimän ja kuuman täytön aikana. Ensiksi lämpimän täytön aikana valkolipeää lisätään lämpimän liemen kerääjästä 24 linjaa 70 pitkin poistuvaan lämpimään mustalipeään. Lämmin täyttö virtaa linjoja 56 ja 20 pitkin keittokattilaan 10. Tämän lämpimän täytön aikana voidaan käyttää joko viileää tai kuumaa valkolipeää. Alkuperäisen kuumatäytön aikana kuuman valkolipeän kerääjästä 38 saatava kuuma valkolipeä sekoitetaan kuuman liemen kerääjästä 28 linjaa 72 pitkin poistuvaan mustalipeään, ja se sekoitetaan edelleen toisesta kuuman liemen kerääjästä 58 linjoja 62 ja 66 pitkin poistuvaan mustalipeään. Tämä kuuman valkolipeän ja kuuman mustalipeän seos virtaa näistä kahdesta kuuman liemen kerääjästä 28 ja 58 linjoja 64 ja 20 pitkin keittokattilaan 10.

Tästä vertailusta saatiin seuraavat tulokset:

Ilman valkolipeän lisäystä lämpimässä ja kuumassa täyttötoimenpiteessä (kuvio 3)

Alkup. kuuma täyttötoimenpide	Kokonaisvirtaus, gal. (l)/keitto	Liennut orgaaninen aines, %
C1 mustalipeä	20799 (78724)	13,1
C2 mustalipeä	8709 (32964)	14,9

väkevyys pidetään alueella 1-18 g/l AA, voidaan tehostaa millä tahansa valkolipeän tai NaOH-liuoksen yhdistelmällä.

Seuraavilla esimerkeillä havainnollistetaan edelleen esillä olevan keksinnön edullisia suoritusmuotoja.

Kuten jäljempänä nähdään, taulukoissa 1, 1A, 2, 2A, 3 ja 3A esitetään kuidutustulokset ja useiden keittojen olosuhteet, joita käytettiin RDH-massojen valmistamiseksi myöhempiä valkaisuutkimuksia varten. Yhteenvedo kuidutustuloksista on esitetty taulukossa 3B.

Taulukko 1

RDH-kuidutuksen olosuhteet ja tulokset - "paras tapaus"

Keiton numero	R1	R1:n jälk.	R2	R2:n jälk.	R3	R3:n jälk.	R4	R4:n jälk.
H-tekijä	937		532		475		452	
AA (TAPPI) kuumaan täyttöön, %	16,0		16,0		16,0		16	
Sulfidi-suus, (TAPPI), % AA:sta	30,4		30		30,3		30,2	
Suurin lämpöt., °C	160		160		160		160	
Aika suurimpaan lämpötilaan, min	16		20		17		19	
Aika suurimmassa lämpötilassa, min	130		37		60		57	
Kappa, seulomaton	7,2		8,9		9,2		9,8	
Kappa, seulottu	7,1		8,2		8,8		9,3	

Kok.- saanto, %	46,3	47,3	48,2	1,7
Kok.- poiste, %	0,9	1,2	1,4	1,7
Seulottu saanto, %	45,4	46,1	46,8	46,9
Viskosi- teetti, 0,5% CED, cp	26	39	40,7	44,9

 Jäännös keiton jälkeen:

AA (Na ₂ O), g/L	28,2	31,6	32,9	31,6
EA (Na ₂ O), g/L	21,1	24,2	24,2	24,2
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	14,3	14,9	17,4	14,9
TTA (Na ₂ O), g/L				
Kiintoaine, %	14,8	15,9	16,7	16,8
Kiintoaine, g/L	161	173	183	185
Sulfidisuus, % AA:sta	51	47,1	52,9	47,1

 Kuuma täyttö:

Kuuman lipeän panos, L	18	18	18	18
Täyttö- aika, min	13	14	13	13
Lämpöt. °C				
Huippu	130	127	127	128
Pohja	145	141	141	141

Huippu	140	139	140	139
Pohja	141	141	144	143

 Kemialliset olosuhteet kerääjässä: (TAPPI)

AA (Na ₂ O), g/L	98	99,2	10,2	101,5
EA (Na ₂ O), g/L	83,1	84,3	85,8	86,2
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	-	-	-	-
TTA (Na ₂ O), g/L				
Sulfidisuus, % AA:sta	30,4	30	30,3	30,2

 Lastupanos & Lipeä:

Lastu- panos, g	3,700	3,500	3,500	3,500
Lastujen kosteus, %	37,3	37,3	37,3	37,3
O.D. kiinto- aines, %	62,7	62,7	62,7	62,7

 Lämmin täyttö:

Lämpimän lipeän panos, L	24,7	24	24	24
Ulostulo-pH, alussa	12,8	13,5	13,3	13,3
Lisäys- aika, min	15	15	15	15
Lämpötila, °C				
Huippu	100	104	102	100
Pohja	113	112	111	112



Kemialliset olosuhteet kerääjässä:

AA (Na ₂ O), g/L	23,6	16,4	26,4	17,7	25,7	19,2	28,5	21,1
EA (Na ₂ O), g/L	16,4	10,5	17,4	11,5	18	12,4	18,6	13,6
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	14,3	11,8	18	12,4	15,5	13,6	19,8	14,9
TTA (Na ₂ O), g/L	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfidisuus, % AA:sta	60,8	71,7	68,3	70,2	60,3	71	69,5	70,6
Kiintoaine, %	9	9,25	13,6	12,4	14,3	13,1	14,1	13,1
Kiintoaine, g/L	94,3	96,4	147	131	155	141	152	141
Kulunut aika yht., min*	40		31		34		33	

Syrjäytys:

Syrjäytys- tilavuus, L	32		32		32		32	
Lisäysaika, min	26		26		26		26	

Kemialliset olosuhteet kerääjässä: (TAPPI)

AA (Na ₂ O), g/L	9,5		10,1		9		10,1	
EA (Na ₂ O), g/L	9,5		10,1		9		10,1	
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	-		-		-		-	
TTA (Na ₂ O), g/L	-		-		-		-	
Sulfidisuus, % AA:sta	0		0		0		0	

* sisältää täyttöajan, ajan, joka kuluu 120 °C:n lämpötilaan lämmittämiseen, sekä ajan 120 °C:ssa lämpimän täytön jälkeen.

Taulukko 2
RDH-kuidutuksen olosuhteet ja tulokset - "perustapaus"

Keiton numero	R1	R1:n jälk.	R2	R2:n jälk.	R3	R3:n jälk.	R4	R4:n jälk.
H-tekijä	116,1		765		831		832	
AA (TAPPI) kuumaan täyttöön, %	10,0		10,0		10,0		10,0	
Sulfidi- suus, (TAPPI), % AA:sta	30,2		30,3		30,3		30,2	
Suurin lämpöt., °C	170		170		170		170	
Aika suu- rimpaan lämpötilaan, min	23		27		21		21	
Aika suu- rimmassa lämpöti- lassa, min	62		35		41		42	
Kappa, seulomaton	7,6		9,7		9,5		8,9	
Kappa, seulottu	7,2		9,1		8,9		8,8	
Kok.- saanto, %	47,3		48,3		48,6		49,1	
Kok.- poiste, %	1,1		1,6		1,7		1,4	
Seulottu saanto, %	46,2		46,7		46,9		47,7	
Viskosi- teetti, 0,5% CED, cp	19,5		33,2		33,3		32,2	

Jäännös keiton jälkeen:

AA (Na ₂ O), g/L	27,9	25,4	26	25,4
EA (Na ₂ O), g/L	19,2	18	17,4	17,4
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	17,4	14,9	17,4	16
TTA (Na ₂ O), g/L				
Kiintoaine, %	19	19,1	19,2	19,1
Kiintoaine, g/L	210	211	213	210
Sulfidisuus, % AA:sta	62,4	58,3	66,2	63

Kuuma täyttö:

Kuuman lipeän panos, L	18	18	18	18
Täyttö- aika, min	12	13	12	13
Lämpöt. °C				
Huippu	135	137	137	135
Pohja	153	153	154	155

Kemialliset olosuhteet kerääjässä:

AA (Na ₂ O), g/L	30,4	23,6	26	21,1	26,7	20,5	26,4	20,5
EA (Na ₂ O), g/L	22,3	16,2	18,6	14,3	18	13,6	18,3	13,6
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	16,1	14,9	14,9	13,6	17,4	13,6	16,1	13,6
TTA (Na ₂ O), g/L	-	-	-	-	-	-	-	-

Sulfidisuus, % AA:sta	53,3	63,6	56,9	64,5	65,2	67,3	61,4	67,3
Kiintoaine, %	16,7	17	17,2	17,1	17	17,3	17	16,9
Kiintoaine, g/L	183	185	189	187	187	189	186	184
Kulunut aika yht., min*	46		44		45		44	

* sisältää ajan, joka kuluu kuumentamiseen 155 °C:n lämpötilaan, ja ajan 155 °C:ssa kuuman mustalipeän alkuperäisen ruiskutuksen ja kuuman ML-VL-seoksen viimeisen lisäyksen jälkeen.

Taulukko 2A

RDH-kuidutuksen olosuhteet ja tulokset - "perustapaus"

Keiton numero	R5	R5:n jälk.	R6	R6:n jälk.	R7	R7:n jälk.	R8	R8:n jälk.
Valko- lipeä:								
Valko- lipeän panos, L	3,47		3,45		3,46		3,47	
Kuuma M/V	5,4		7		5,6		5	
Lisäys- aika, min	9		9		9		9	
Lämpöt., °C								
Huippu	151		152		151		151	
Pohja	149		147		145		144	
Kemialliset olosuhteet kerääjässä: (TAPPI)								
AA (Na ₂ O), g/L	100,8		101,4		101,2		100,8	
EA (Na ₂ O), g/L	85,6		86		85,9		85,6	

Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	-	-	-	-
TTA (Na ₂ O), g/L	121,6	122,8	123,1	120,6
Sulfidisuus, % AA:sta	30,2	30,3	30,3	30,2

 Lastupanos & Lipeä:

Lastu- panos, g	3,500	3,500	3,500	3,500
Lastujen kosteus, %	37,3	37,3	37,3	37,3
O.D. kiinto- aines, %	62,7	62,7	62,7	62,7

 Lämmin täyttö:

Lämpimän lipeän panos, L	24,4	25	25,2	24
Ulostulo-pH, alussa	13,1	13,3	13,5	13,3
Lisäys- aika, min	15	15	15	15
Lämpötila, °C				
Huippu	109	109	106	106
Pohja	121	120	118	116

 Kemialliset olosuhteet kerääjässä: (TAPPI)

AA (Na ₂ O), g/L	28,1	19,2	27,9	18,6	26,7	19,2	26,7	19,7
EA (Na ₂ O), g/L	18,3	12,4	18	11,2	18	11,8	18,6	12,1
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	19,6	13,6	19,8	14,9	17,4	14,9	16,1	15,1
Sulfidisuus, % AA:sta	69,8	70,8	71	79,6	65,2	77,1	60,7	77,2

Kiintoaine, %	14,5	15,4	15	16	14,7	15,5	14,6	15,9
Kiintoaine, g/L	157	167	164	173	159	168	158	172
Kulunut aika yht., min*	35		33		31		30	

Syrjäytys:

Syrjäytys- tilavuus, L	32		32		32		32	
Lisäysaika, min	26		26		26		26	

Kemialliset olosuhteet kerääjässä:

AA (Na ₂ O), g/L	4,3		4,31		4,3		4,3	
EA (Na ₂ O), g/L	3,7		3,7		3,7		3,5	
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	1,24		1,24		1,24		1,74	
Sulfidisuus, % AA:sta	27,9		27,9		27,9		27,9	
Kiintoaine, %	9,7		10,6		10,4		10,3	
Kiintoaine, g/L	102		112		109		108	

* sisältää täyttöajan, ajan, joka kuluu 120 °C:n lämpötilaan lämmittämiseen, sekä ajan 120 °C:ssa lämpimän täytön jälkeen.

Taulukko 3

RDH-kuidutuksen olosuhteet ja tulokset - "parhaiten toteutettavissa oleva tapaus"

Keiton numero	R9	R9:n jälk.	R10	R10:n jälk.	R11	R11:n jälk.	R12	R12:n jälk.
H-tekijä	484		558		483		494	

AA (TAPPI) kuumaan täyttöön, %	18,9	16,0	16,0	16
Sulfidi- suus, (TAPPI), % AA:sta	30,6	30,2	29,8	30,4
Suurin lämpöt., °C	160	160	160	160
Aika suu- rimpaan lämpötilaan, min	20	20	18	16
Aika suu- rimmassa lämpöti- lassa, min	60	72	62	63
Kappa, seulomaton	9,1	8,9	9,6	10
Kappa, seulottu	8,1	8,5	9,2	9,3
Kok.- saanto, %	48,1	48,1	49,1	49,1
Kok.- poiste, %	1,1	1,2	1,5	1,3
Seulottu saanto, %	47	46,9	47,6	47,8
Viskosi- teetti, 0,5% CED, cp	33,5	33	39,3	32,1
Jäännös keiton jälkeen:				
AA (Na ₂ O), g/L	37,6	32,8	34,1	33,5
EA (Na ₂ O), g/L	28,6	25,3	25,9	25,3
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	17,9	15,2	16,4	16,4

Kiintoaine, %	18,8	19,1	19,2	19,3
Kiintoaine, g/L	210	212	215	214
Sulfidisuus, % AA:sta	47,9	45,7	48,1	49

 Kuuma täyttö:

Kuuman lipeän panos, L	18	18	18	18,7
Täyttö- aika, min	13	13	13	13
Lämpöt. °C				
Huippu	129	132	132	132
Pohja	145	147	147	145

 Kemialliset olosuhteet kerääjässä:

AA(Na ₂ O), g/L	27,8	25,9	27,3	25,3	27,1	24,6	26,5	23,4
EA (Na ₂ O), g/L	19,9	18,9	19,9	18,3	20,2	18,3	19,57	17
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	15,8	13,4	14,9	13,9	13,9	12,6	13,9	12,6
TTA (Na ₂ O), g/L	-	-	-	-	-	-	-	-
Sulfidisuus, % AA:sta	56,8	54,1	54,2	55,3	50,9	51,2	52,3	54,7
Kiintoaine, %	16,2	16,1	16,7	16,7	17	17,2	17,3	17
Kiintoaine, g/L	177	176	182	183	187	189	190	186
Kulunut aika yht., min*	42		42		42		39	

* sisältää ajan, joka kuluu kuumentamiseen 145 °C:n lämpötilaan, ja ajan 145 °C:ssa kuuman mustalipeän alkuperäisen ruiskutuksen ja kuuman ML-VL-seoksen viimeisen lisäyksen jälkeen.

Taulukko 3A

RDH-kuidutuksen olosuhteet ja tulokset - "parhaiten toteutettavissa oleva tapaus"

Keiton numero	R9	R9:n jälk. R10	R10:n jälk. R11	R11:n jälk. R12	R12:n jälk.
Valko- lipeä:					
Valko- lipeän panos, L	6,17	5,81	5,79		5,6
Kuuma M/V	4,8	5,2	5,0		6,4
Lisäys- aika, min	10	10	10		9
Lämpötila, °C					
Huippu	139	140	139		141
Pohja	139	145	140		144
Kemialliset olosuhteet kerääjässä: (TAPPI)					
AA (Na ₂ O), g/L	107,3	96,4	96,7		100
EA (Na ₂ O), g/L	90,8	81,8	82,3		84,8
TTA (Na ₂ O), g/L	125,8	115,6	117,8		120,9
Sulfidisuus, % AA:sta	30,6	30,2	29,8		30,4
Lastupanos & Lipeä:					
Lastu- panos, g	3,500	3,500	3,500		3,500
Lastujen kosteus, %	37,3	37,3	37,3		37,3
O.D. kiinto- aines, %	62,7	62,7	62,7		62,7

Lämmin täyttö:

Lämpimän lipeän panos, L	24,5	24,3	23,9	24,2
Ulostulo-pH, alussa	13,3	13,2	13,2	13
Lisäys- aika, min	15	15	15	15
Lämpötila, °C				
Huippu	108	106	104	108
Pohja	121	117	116	118

Kemialliset olosuhteet kerääjässä: (TAPPI)

AA(Na ₂ O), g/L	27,1	21,1	26,5	21,1	26,5	20,8	25,9	20,8
EA (Na ₂ O), g/L	20,5	14,5	18,9	14,1	18,3	13,3	17,7	13,3
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	13,3	13,3	15,2	14,1	16,4	15,2	16,4	15,2
Sulfidisuus, % AA:sta	48,7	62,6	57,4	66,4	61,9	72,1	63,3	72,1
Kiintoaine, %	14,3	14,9	14,8	15,8	15,6	16,1	15	15,6
Kiintoaine, g/L	155	161	162	171	170	176	163	170
Kulunut aika yht., min*	30		30		31		30	

Syrjäytys:

Syrjäytys- tilavuus, L	32	32	32	32
Lisäysaika, min	26	26	26	26



Kemialliset olosuhteet kerääjässä: (TAPPI)

AA (Na ₂ O), g/L	9,5	9,8	8,8	11,4
EA (Na ₂ O), g/L	8,2	9,2	8,2	10,7
Na ₂ S (Na ₂ O), g/L	2,5	1,3	1,3	1,3
Sulfidisuus, % AA:sta	31,7	13	14,6	13,1
Kiintoaine, %	10,3	10,6	11,2	-
Kiintoaine, g/L	109	112	118	-

* sisältää täyttöajan, ajan, joka kuluu 120 °C:n lämpötilaan lämmittämiseen, sekä ajan 120 °C:ssa lämpimän täytön jälkeen.

Taulukko 3B

YHTEENVETO KUIDUTUSTUTKIMUKSESTA

						Keiton numero				
Paras keitto: Uusi RDH-keittomenettely						R3	R4			
Peruskeitto: Vanha RDH-keittomenettely						R7	R8			
Parhaiten toteutettavissa oleva keitto: Muunnettu uusi RDH-keittomenettely						R12				
Keiton olosuhteet										
						R3	R4	R7	R8	R12
Lämmin täyttö										
EA (g/l)	18	18,6	18	18,6	17,7					
Na ₂ O:na										
Kiintoaine, %	14,3	14,1	14,7	14,6	15					

Kuuma täyttö					
EA (g/l) Na ₂ O	20	19,8	18	18,3	19,6
Kiintoaine, %	11,9	12,7	17	17	17,3
Keittovaihe					
AA-panos, %	16	16	10	10	16
H-tekijä	475	452	831	832	494
Suurin lämpöt., °C	160	160	170	170	160
Syrjäytys					
EA (g/l) Na ₂ O:na	9	10,1	3,7	3,5	10,7
Kiintoaine, %	0	0	10,4	10,3	10

Esimerkki 1

Seuraavat lopulliset massat valmistettiin valkaisututkimusta varten:

Tapaus	Keitto no.	Kappa	Vaaleus, TAPPI
"Paras"	R3	8,8	45,3
	R4	9,3	45,0
"Perus"	R7	8,9	40,6
	R8	8,8	41,3
"Parhaiten toteutettava"	R10	8,5	41,5
	R11	9,2	40,8
	R12	9,3	41,5

Viisi RDH-massaa (R3, R4, R7, R8 ja R12) valkaistiin käyttäen järjestystä (O) (D100) (EO) (D). Jokaisesta näistä viidestä RDH-massasta poistettiin kuitenkin ensin ligniini hapen avulla sekoitusreaktoreissa käyttäen alla taulukossa 4 esitettyjä olosuhteita.

Taulukko 4

Olosuhteet hapen avulla toteutetussa ligniinin poistossa

	Paras tapaus		Perustapaus		Parhaiten toteutettavissa oleva tapaus
Näyte	R3	R4	R7	R8	R12
Laji	Aspen	Aspen	Aspen	Aspen	Aspen
Keittotapa	RDH	RDH	RDH	RDH	RDH
Kappa	8,8	9,2	8,9	8,8	9,3
Viskositeetti, mPa.s	40,7	44,9	33,3	32,2	32,1
Valkaisematon vaaleus, %	45,3	45	40,6	41,3	41,5

O-vaihe: 95 psig, 99 °C, pit. 12%

NaOH, %	2	2	2	2	2
O ₂ aika, min	60	60	60	60	60
lopullinen pH	12,8	12,9	12,5	12,5	12,3
Kappa	4,7	5,2	4,7	4,5	5
Viskositeetti, mPa.s	14,4	13,8	12,6	13,6	12,5
Kappatekijän pieneneminen, %	46,6	43,5	47,2	48,9	50
Saantoraaka-aineesta, %	95,2	95,8	94,3	98,8	94,4

Valkaisututkimuksia varten 0,225 olevaa Kappa-tekijää käyttäen laskettiin klooridioksidipanos D100-vaiheessa massojen R3, R7 ja R12 tapauksessa. 0,27 olevaa Kappa-tekijää käytettiin massojen R4, R8 ja R12 tapauksessa. Alla olevissa taulukoissa 5-10 on esitetty (D100)(Eo)(D)-valkaisuolosuhteet sekä tulokset, jotka saatiin näistä keitoista saaduilla, hapen avulla ligniinittömiksi tehdyillä massoilla. Klooridioksidiliuoksen pitoisuutta muutettiin 0,92 olevan tekijän verran, millä kompensoitiin klooridioksidin häviöt täytettäessä reaktoreita ja polyeteenipusseja valkaisuun aikana.

Taulukko 5

Optimaalisen RDH-massan (O) (D100) (Eo)D-valkaisu

Kappatekijä=0,225

Näyte	R3
Laji	Aspen
Keittotapa	RDH
O ₂ -massa, Kappa	4,7
Viskositeetti, mPa.s	14,4

D-100-vaihe: 30 min, 68 °C, pit. 4,2%

Klooraustekijä	0,23
ClO ₂ , käytettävissä olevana Cl ₂ :na*	1,06
Todellinen ClO ₂ , käytettävissä olevana Cl ₂ :na	1,15
Korvautuminen, %	100
H ₂ SO ₄ , %	1,5
Lopullinen pH	2
Jäännös, g/L käytettävissä olevaa Cl ₂ :a	0,14

E0-vaihe: 60 min, 74 °C, pit. 10%

NaOH, %	0,8
O ₂ -paine, psig	25
O ₂ -aika, min	15
Lopullinen pH	12,4
K No. (25 Ml)	2,3
Viskositeetti, mPa.s	13,7
Saanto raaka-aineesta, %	93,5

D-vaihe: 74 °C, 210 min, pit. 10%

Näyte no.	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
ClO2 ClO2:na, %*	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	0,9	1,1
Todellinen ClO2, % ClO2	0,11	0,33	0,54	0,76	0,98	1,2	0,98	1,2
NaOH, %	0	0	0,09	0,16	0,25	0,3	0,33	0,42
H2SO4, %	0,1	0,05	0	0	0	0	0	0
Lopullinen pH	4,1	3,4	3,3	3	2,9	2,6	3,6	3,7
Jäännös muo- dossa ClO2, %	0,02	0,01	0,01	0,02	0,02	0,02	0	0
Vaaleus, %ISO	89,7	90,4	91,2	91,5	91,6	92	91,1	91,3
Viskosi- teetti, mPa.s	13,1	-	-	11,2	-	-	-	9,2

* Todellinen ClO2-pit. x 0,92

Taulukko 6

Optimaalisen RDH-massan (O) (D100) (Eo)D-valkaisu

Kappatekijä=0,27

Näyte	R4
Laji	Aspen
Keittotapa	RDH
O2-massa, Kappa	5,2
Viskositeetti, mPa.s	13,8
D-100-vaihe: 30 min, 68 °C, pit. 4,2%	
Klooraustekijä	0,27
ClO2, käytettävissä olevana Cl2:na*	1,4
Todellinen ClO2, käytet- tävissä olevana Cl2:na	1,53
Korvautuminen, %	100
H2SO4, %	2
Lopullinen pH	1,9
Jäännös, g/L käytettä- vissä olevaa Cl2:a	0,09

E0-vaihe: 60 min, 74 °C, pit. 10%

NaOH, %	0,8
O2-paine, psig	25
O2-aika, min	15
Lopullinen pH	12,5
K No. (25 Ml)	2
Viskositeetti, mPa.s	13,3
Saanto raaka-aineesta, %	92,8

D-vaihe: 74 °C, 210 min, pit. 10%

Näyte no.	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8
ClO2 ClO2:na, %*	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	0,9	1,1
Todellinen ClO2, % ClO2	0,11	0,33	0,54	0,76	0,98	1,2	0,98	1,2
NaOH, %	0	0	0,09	0,16	0,25	0,3	0,33	0,42
H2SO4, %	0,1	0,05	0	0	0	0	0	0
Lopullinen pH	4,3	3,4	3,4	3,2	2,8	2,7	3,7	3,5
Jäännös muo- dossa ClO2, %	0,01	0,01	0,01	0,02	0,01	0,01	0	0
Vaaleus, %ISO	89,8	90,5	91,2	91,5	91,8	91,8	91,4	91,5
Viskositeetti	12,5	-	-	11,6	-	-	-	9,8

* Todellinen ClO2-pit. x 0,92

Taulukko 7

Perus-RDH-massan (O) (D100) (Eo)D-valkaisu

Kappatekijä=0,225

Näyte	R7
Laji	Aspen
Keittotapa	RDH
O2-massa, Kappa	4,5
Viskositeetti, mPa.s	13,6

D-100-vaihe: 30 min, 68 °C, pit. 4,2%

Klooraustekijä	0,23
ClO2, käytettävissä olevana Cl ₂ :na*	1,01

Todellinen ClO ₂ , käytettyävissä olevana Cl ₂ :na	1,1
Korvautuminen, %	100
H ₂ SO ₄ , %	2
Lopullinen pH	2,7
Jäännös, g/L käytettävissä olevaa Cl ₂ :a	0,01

E0-vaihe: 60 min, 74 °C, pit. 10%

NaOH, %	0,8
O ₂ -paine, psig	25
O ₂ -aika, min	15
Lopullinen pH	12,3
K No. (25 Ml)	2,3
Viskositeetti, mPa.s	13,3
Saanto raaka-aineesta, %	97

D-vaihe: 74 °C, 210 min, pit. 10%

Näyte no.	#1	#2	#3	#4	#5	#6
ClO ₂ ClO ₂ :na, % *	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
Todellinen ClO ₂ , % ClO ₂	0,11	0,33	0,54	0,76	0,98	1,2
NaOH, %	0	0	0,08	0,2	0,33	0,42
H ₂ SO ₄ , %	0,1	0,05	0	0	0	0
Lopullinen pH	4	3,5	3,4	3,4	3,4	3,8
Jäännös muodossa ClO ₂ , %	0	0	0	0	0	0
Vaaleus, %ISO	87,6	88,7	89,7	90,3	90,3	90,6
Viskositeetti	12,6	-	-	11,4	-	9,6

* Todellinen ClO₂-pit. x 0,92

Taulukko 8

Perus-RDH-massan (O) (D100) (Eo)D-valkaisu

Kappatekijä=0,27

Näyte	R8
Laji	Aspen
Keittotapa	RDH

O₂-massa, Kappa 4,7
 Viskositeetti, mPa.s 12,6

(D-100)-vaihe: 30 min, 68 °C, pit. 4,2%

Klooraustekijä 0,27
 ClO₂, käytettävissä 1,27
 olevana Cl₂:na*
 Todellinen ClO₂, käytet- 1,38
 tävissä olevana Cl₂:na
 Korvautuminen, % 100
 H₂SO₄, % 2
 Lopullinen pH 1,9
 Jäännös, g/L käytettä- 0,07
 vissä olevaa Cl₂:a

E0-vaihe: 60 min, 74 °C, pit. 10%

NaOH, % 0,8
 O₂-paine, psig 25
 O₂-aika, min 15
 Lopullinen pH 12,2
 K No. (25 Ml) 2,1
 Viskositeetti, mPa.s 12,6
 Saanto raaka-aineesta, % 94,2

D-vaihe: 74 °C, 210 min, pit. 10%

Näyte no.	#1	#2	#3	#4	#5	#6
ClO ₂ ClO ₂ :na, %*	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
Todellinen ClO ₂ , % ClO ₂	0,11	0,33	0,54	0,76	0,98	1,2
NaOH, %	0	0	0,08	0,2	0,33	0,42
H ₂ SO ₄ , %	0,1	0,05	0	0	0	0
Lopullinen pH	3,6	3,1	3,1	3,1	3,2	3,6
Jäännös muo- dossa ClO ₂ , %	0	0	0	0	0	0
Vaaleus, %ISO	87	88,7	89,3	90,1	90,5	90,5
Viskositeetti, mPa.s	12,2	-	-	11,2	-	9,5

* Todellinen ClO₂-pit. x 0,92

Vaaleus, %ISO	88,9	90	90,8	91	91,6	91,8
Viskositeetti	11,9	-	-	10,5	-	9,4

* Todellinen ClO₂-pit. x 0,92

Taulukko 10

Parhaiten toteutettavissa olevan RDH-massan (O) (D100) (Eo) D-
valkaisu

Kappatekijä=0,27

Näyte	R12
Laji	Aspen
Keittotapa	RDH
O ₂ -massa, Kappa	5
Viskositeetti, mPa.s	12,5

D-100-vaihe: 30 min, 68 °C, pit. 4,2%

Klooraustekijä	0,03
ClO ₂ , käytettävissä olevana Cl ₂ :na*	1,35
Todellinen ClO ₂ , käytettävissä olevana Cl ₂ :na	1,47
Korvautuminen, %	100
H ₂ SO ₄ , %	2
Lopullinen pH	2,3
Jäännös, g/L käytettävissä olevaa Cl ₂ :a	0,08

E0-vaihe: 60 min, 74 °C, pit. 10%

NaOH, %	0,8
O ₂ -paine, psig	25
O ₂ -aika, min	15
Lopullinen pH	12,6
K No. (25 Ml)	2,2
Viskositeetti, mPa.s	12,2
Saanto raaka-aineesta, %	-

D-vaihe: 74 °C, 210 min, pit. 10%

Näyte no.	#1	#2	#3	#4	#5	#6
ClO ₂ ClO ₂ :na, %	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
Todellinen ClO ₂ , % ClO ₂	0,11	0,33	0,54	0,76	0,98	1,2
NaOH, %	0	0	0,08	0,2	0,33	0,42

H2SO4, %	0,1	0,05	0	0	0	0
Lopullinen pH	3,9	3,4	3,3	3,3	3,3	3,3
Jäännös muo- dossa ClO2, %	0,01	0,01	0,01	0,01	0	0,01
Vaaleus, %ISO	88,9	90	90,8	91,1	91,5	91,8
Viskositeetti, 12,4 mPa.s		-	-	10,7	-	9,5

* Todellinen ClO2-pit. x 0,92

Kuten kuvioista 5 ja 5A nähdään, suuremman Kappa-tekijän käyttö ei näyttänyt vähentävän D1-vaiheessa klooridioksidin tarvetta. Parasta tapausta edustavat RDH-massat (R3 ja R4) tuottivat 1,5-2 pistettä suuremman vaaleuden kuin perustapauksta vastaavat RDH-massat (R7 ja R8) ekvivalentteja klooridioksidipainoksia käytettäessä.

Kuvioista 6 ja 6A nähdään, että parhaiten toteutettavissa olevaa tapausta vastaavalla RDH-massalla (R12) saavutettu vaaleus oli keskimääräinen eli parasta tapausta vastaavan RDH-massan (R3) ja perustapauksta vastaavan RDH-massan (R7) vaaleuksien välissä.

Kuvioista 7 ja 7A nähdään, että parhaiten toteutettavissa olevaa tapausta vastaavalla RDH-massalla (R12) saavutettu vaaleus oli keskimääräinen eli parasta tapausta vastaavan RDH-massan (R4) ja perustapauksta vastaavan RDH-massan (R8) vaaleuksien välissä.

Alla olevaan taulukkoon 11 on koottu tulokset, jotka saatiin massan valkaisuutkimuksista. Massat, joiden valkaisuaminen oli helpointa, olivat parasta tapausta vastaavia massoja. Kaikkein vaikeimmin valkaistavia olivat perustapauksen massat, ja parhaiten toteutettavissa olevan tapauksen valkaistavuus oli näiden kahden luokan välissä. Tuloksista nähtiin, että suuri alkalisuus (valkolipeän lisääminen lämpimään ja kuumaan täyttöön sekä keittovaiheeseen, AA-panos alueella 15-35 % AA)

yhdistettynä pieneen keittolämpötilaan (noin 150-167 °C) parantaa massan valkaistavuutta ja näin ollen massan lopullista vaaleutta. Huomattakoon, että mustalipeän väkevyys RDH-keiton aikana tulisi säilyttää.

Taulukko 11

YHTEENVETO VALKAISUTUTKIMUKSESTA

Keiton numero		
Paras keitto: Uusi RDH-keittomenettely	R3	R4
Peruskeitto: Vanha RDH-keittomenettely	R7	R8
Parhaiten toteutettavissa oleva keitto: Muunnettu uusi RDH-keittomenettely	R12	

Valkaisun tulokset

Kappa-tekijä 0,225 D:ssä (100% ClO₂-korvautuminen)

Lopullinen vaaleus, %ISO

	ClO ₂ -panos viimeisessä D-vaiheessa, %					
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
R3 (Paras keitto)	89,7	90,4	91,2	91,5	91,6	92
R12 (Parh. tot. oleva)	88,9	90	90,8	91	91,6	91,8
R7 (Perus)	87,6	88,7	89,7	90,3	90,3	90,6

Kappa-tekijä

0,27 D:ssä (100% ClO₂-korvautuminen)

Lopullinen vaaleus, %ISO

	ClO ₂ -panos viimeisessä D-vaiheessa, %					
	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1
R4 (Paras keitto)	89,8	90,5	91,2	91,5	91,8	91,8
R12 (Parh. tot. oleva)	88,9	90	90,8	91,1	91,5	91,8
R8 (Perus)	87	88,7	89,3	90,1	90,5	90,5

Selvää on, että ohessa kuvattuihin, tällä hetkellä edullisena pidettyihin suorituserityihin voidaan tehdä alan asiantuntijalle ilmeisiä muutoksia ja muokkauksia. Nämä muutokset ja muokkaukset voidaan tehdä esillä olevan keksinnön hengestä ja tavoitteista poikkeamatta ja saavutettujen etujen kärsimättä. Näin ollen liitteenä olevien patenttivaatimusten on tarkoitus kattaa nämä muutokset ja muokkaukset.



Patenttivaatimukset

1. Panoskeittoprosessi, jossa käytetään nopeaa syrjäyttävää kuumentamista ligniinittömäksi tehdyn massan tuottamiseksi, jossa prosessissa jäteliipeä, jota on syntynyt keittokattilassa (10) keittoliipeän avulla tapahtuneen selluloosamateriaalin keittämisen seurauksena, syrjäytetään ja kerätään kerääjiin (24, 28, 58) kuumana mustaliipeänä ja lämpimänä mustaliipeänä tämän jäteliipeän sisältämän lämmön säilyttämiseksi ja käyttämiseksi toisen selluloosamateriaalierän kuumentamiseksi lämmintä mustaliipeää ja kuumaa mustaliipeää syrjäyttävää tyyppiä olevissa esikäsitteilyissä aina kuumempien jäteliipeiden avulla ennen keittoa, **tunnettu** siitä, että:

valkoliipeää lisätään lämpimään mustaliipeään lämpimällä mustaliipeällä toteutetun esikäsitteilyn aikana ja kuumaan mustaliipeään kuumalla mustaliipeällä toteutettujen esikäsitteilyvaiheiden aikana ja keittoliipeään hajotusprosessin keittovaiheen aikana, valkoliipeän hajautetusti lisätyn kokonaispanoksen ollessa välillä noin 15 %:sta aktiivista alkalisuutta 35 %:iin aktiivista alkalisuutta; ja

keittoliipeän lämpötila nostetaan noin 150-167 °C:een keittovaihetta varten.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että valkoliipeäliuosta lisätään lämpimään mustaliipeään (lämpötila välillä 90-150 °C) sekä kuumaan mustaliipeään (lämpötila välillä 150-167 °C) ennalta määrättyinä määrinä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että valkoliipeää lisätään viilleään mustaliipeään (lämpötila välillä 70 °C ja 90 °C) ja että selluloosamateriaalia

esikäsitellään tällä viileällä mustalipeällä, johon on lisätty valkolipeää, ennen esikäsitteilyä lämpimällä mustalipeällä.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että valkolipeän edullinen kokonaispanos on $> 20 \% \text{ AA}$.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen prosessi, **tunnettu** siitä, että edullinen keittolämpötila on välillä $155 \text{ }^{\circ}\text{C} - 167 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

6. Menetelmä valkaistavan massan tuottamiseksi patenttivaatimuksen 1 mukaisella prosessilla, tämän menetelmän käsittäessä vaiheet, joissa:

- (a) haketta laitetaan keittokattilaan (10);
- (b) haketta esikäsitellään lämpimän mustalipeän ja valkolipeän seoksella, jonka lämpötila on keittolämpötilaa pienempi;
- (c) seos syrjäytetään keittokattilasta (10) vähintään yhdellä kuumen mustalipeän ja kuumen valkolipeän seoksella;
- (d) keittokattilan (10) lämpötila nostetaan keittolämpötilaan;
- (e) lämpötilaa ylläpidetään kunnes hake on hajonnut;
- (f) keittokattilan (10) sisältö syrjäytetään massan pesusta saadulla suodosnesteellä; ja
- (g) keittokattilan (10) sisältö tyhjennetään kohdistamalla keittokattilan (10) sisätilaan kaasunpaine tai pumppaamalla sisältö ulos.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että siihen kuuluu vaihe, jossa haketta esikäsitellään

viileän mustalipeän ja valkolipeän (tai NaOH-liuoksen) seoksella ennen lämpimällä mustalipeällä toteutettavaa esikäsitelyvaihetta.

8. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käytetyn valkolipeän kokonaispanos on yhteensä välillä 15 %:sta AA 35 %:een AA.

9. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että siihen kuuluu vaihe, jossa syrjäytetään keittokattilan (10) sisältö pesusuodoksen ja valkolipeän (tai NaOH-liuoksen) millä tahansa yhdistelmällä.

9
2
6
5
0

9
2
6
5
0

Patentkrav

1. Satsvis kokningsprocess av den typ som använder snabb förträngningsuppvärmning för att framställa delignifierad massa, vid vilken avlut som erhållits i en kokare (10) såsom följd av kokning av en massa av cellulosamaterial med kokvätska förträngs och samlas i ackumulatorer (24, 28, 58) såsom het svartlut och såsom varm svartlut för att bevara och använda avlutens värme för att förbehandla en annan massa av cellulosamaterial vid förbehandlings- och till den heta svartluten under hetsvartlutsbehandlingsstegen och till kokvätskan under kokningssteget vid kokningsprocessen, varvid den totala tillsatta vitluten har en fördelad fyllning mellan ca. 15 och ca. 35% aktiv alkalinitet; och att kokvätskans temperatur ökas till 150-167° C för kokningssteget.

2. Process enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d a v, att vitluten tillsättes till den varma svartluten (temperatur av 90-150° C) och till den heta svartluten (temperatur av 150-167° C) i en förutbestämd mängd.

3. Process enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d a v, att vitlut tillsättes till en kall svartlut (temperatur av 70-90° C), och att massan av cellulosamaterial förbehandlas med den kalla svartluten med tillsatt vitlut före varmsvartlutsförbehandlingen.

4. Process enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d a v, att den föredragna totala vitlutssatsen är > 20 % AA.

5. Process enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a d a v, att det föredragna koktemperaturområdet är 155-167° C.

6. Sätt att framställa massa av blekbar kvalitet genom processen enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t a v, att det inbegriper stegen:

- a) att fylla vedflis i kokaren (10);
- b) att förbehandla flisen med en blandning av varm svartlut och vit lut under koktemperatur;
- c) att förtränga blandningen från kokaren (10) med åtminstone en blandning av en het svartlut och het vitlut;
- d) att öka kokarens (10) temperatur till koktemperaturen;
- e) att upprätthålla denna temperatur tills flisen är kokad;
- f) att förtränga kokarens (10) innehåll med ett vätskefiltrat som erhålls från massatvättning;
och
- g) att tömma kokarens (10) innehåll genom applicering av gstryck på kokarens (10) inre eller genom utpumpning.

h)

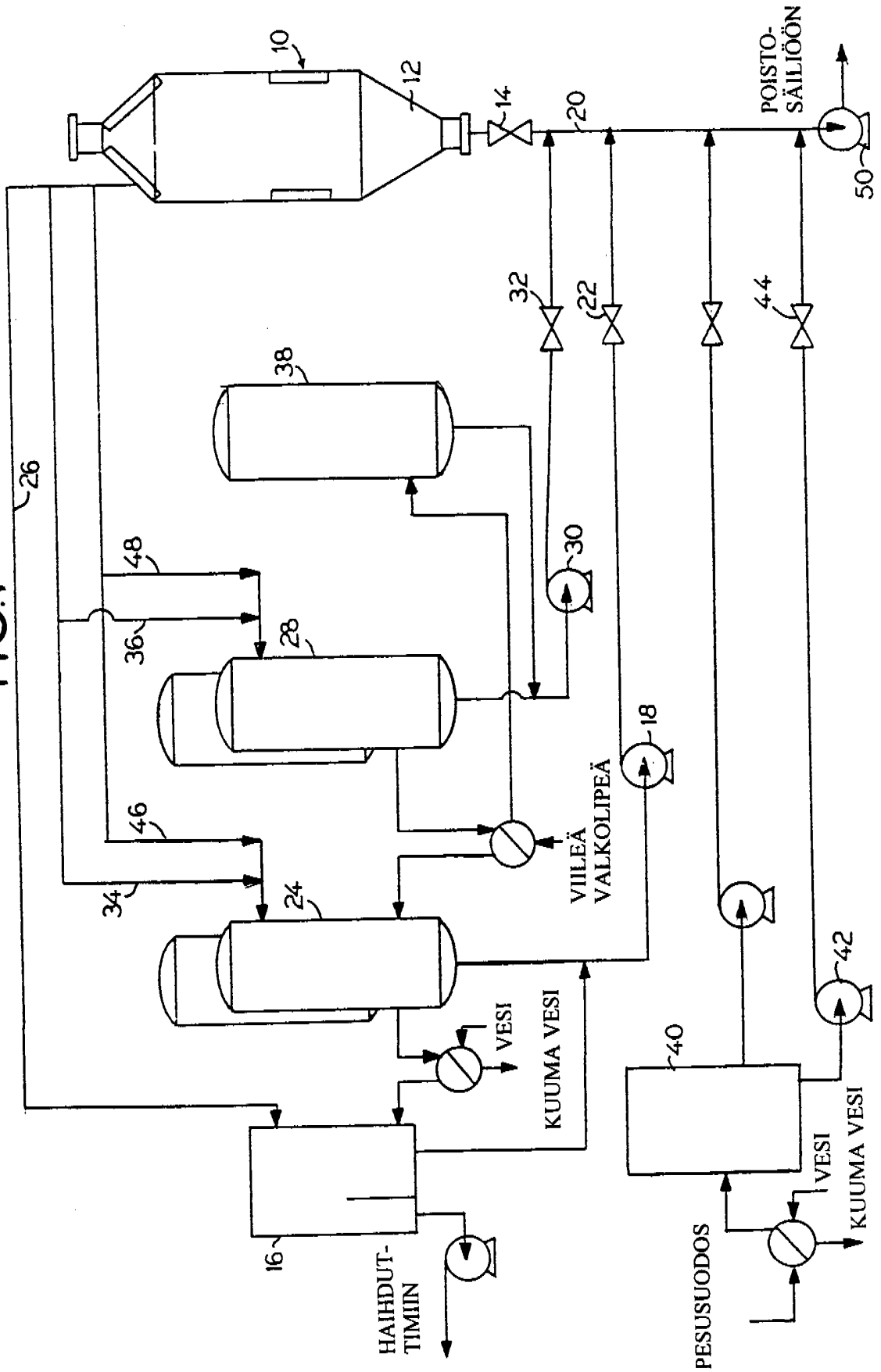
7. Sätt enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t a v, att det inkluderar steget att förbehandla flisen med en blandning av kall svartlut och vitlut (eller NaOH-lösning) före förbehandlingssteget med varm svartlut.

8. Sätt enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t a v, att den totala använda vitluten har en total styrka av 15-35 % AA.

9. Sätt enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t a v, att det inkluderar steget att förtränga kokarens (10) innehåll med vilken kombination som helst av tvättfiltrat och vitlut (eller NaOH-lösning).



FIG.1



2 / 7

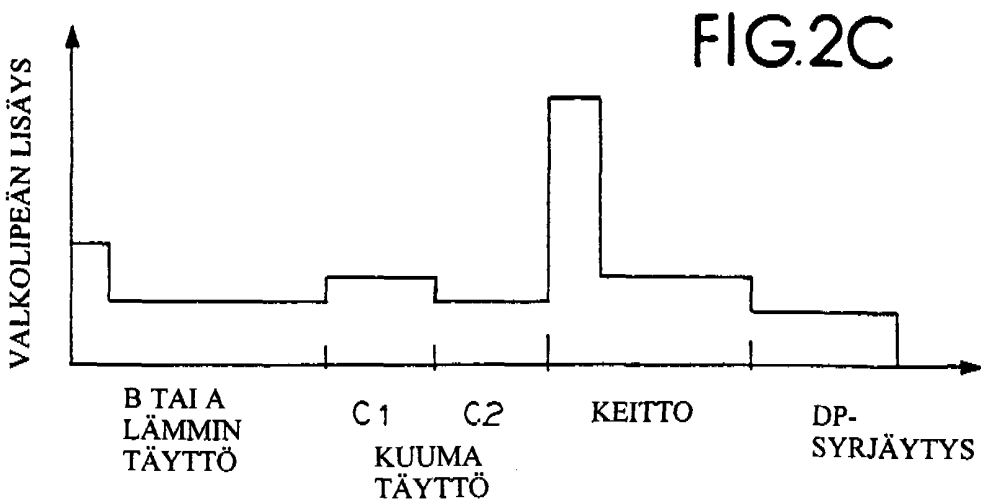
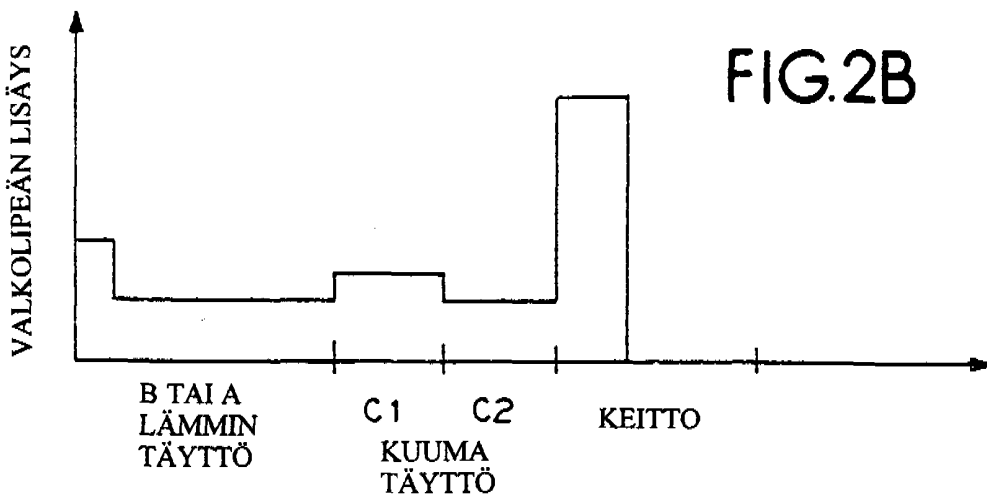
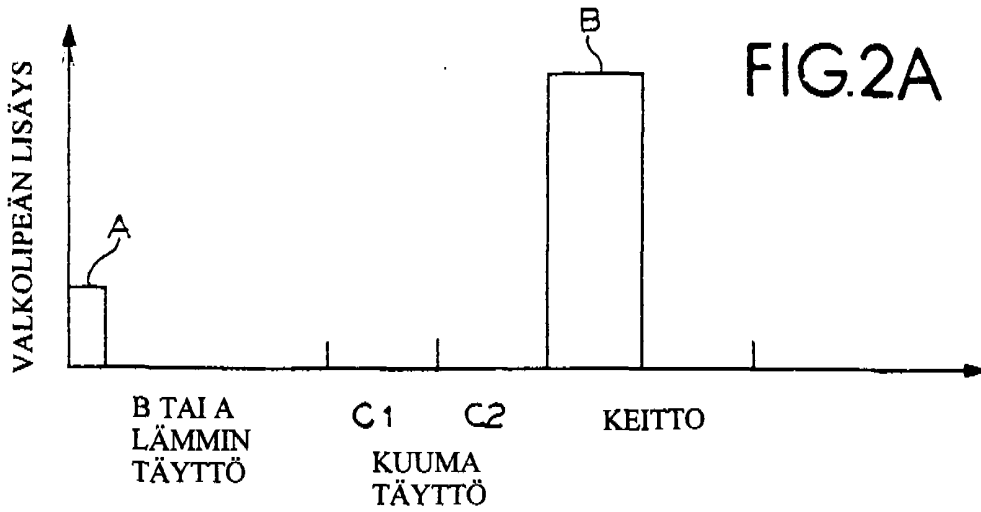
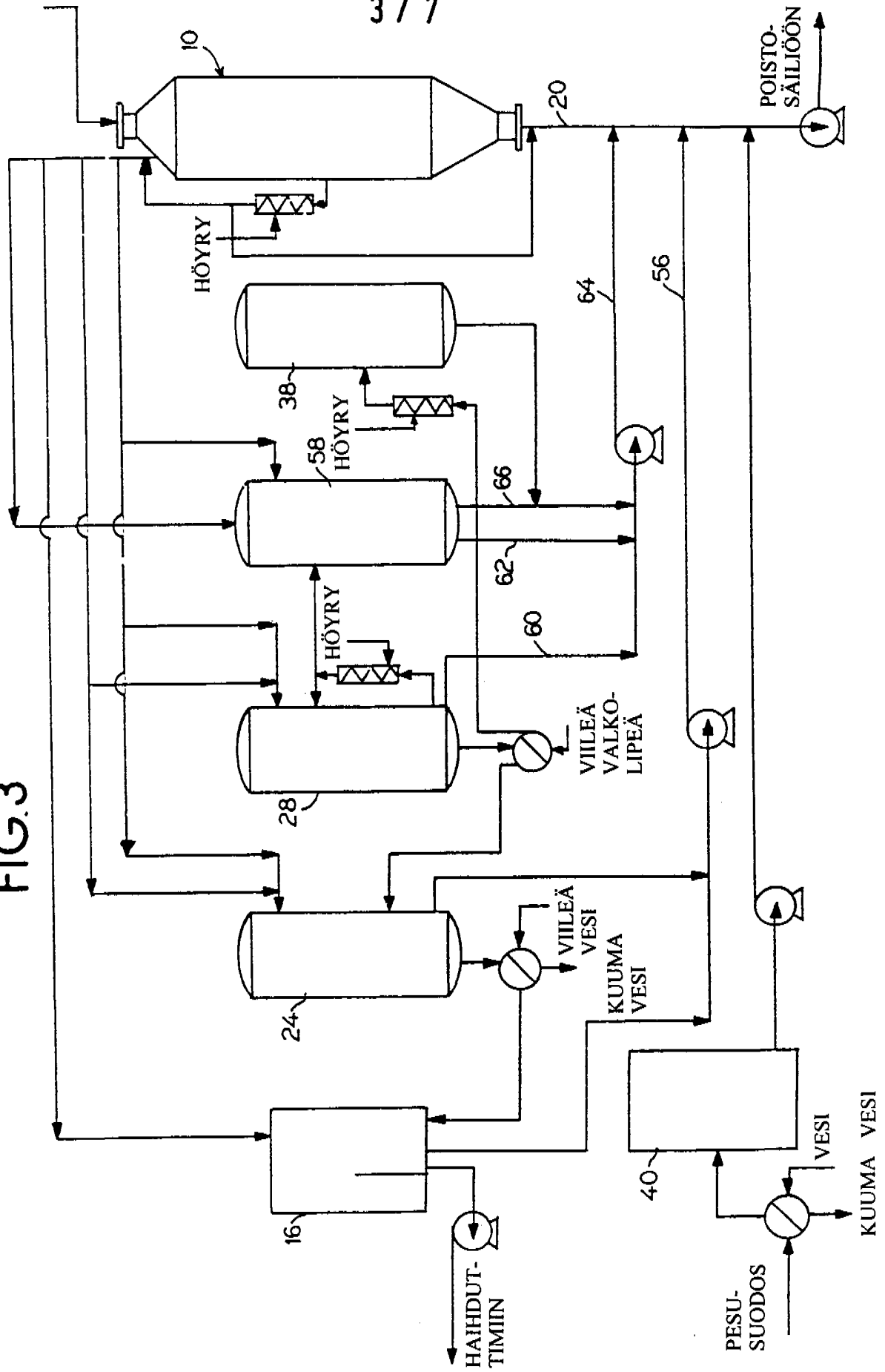


FIG.3



5 / 7

FIG. 5

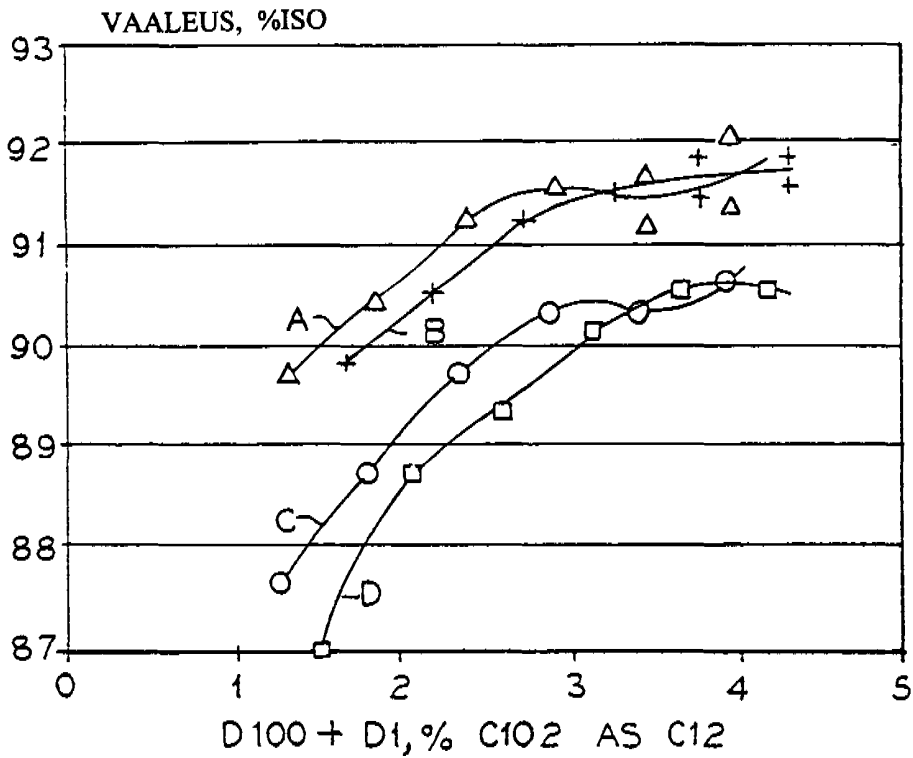


FIG. 5A

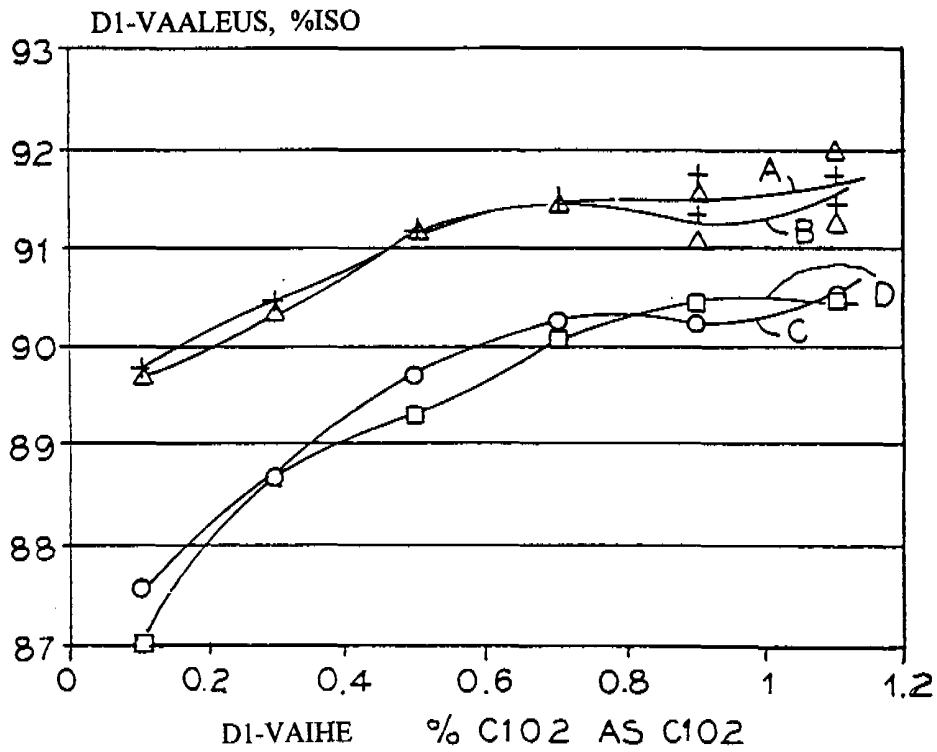


FIG. 6

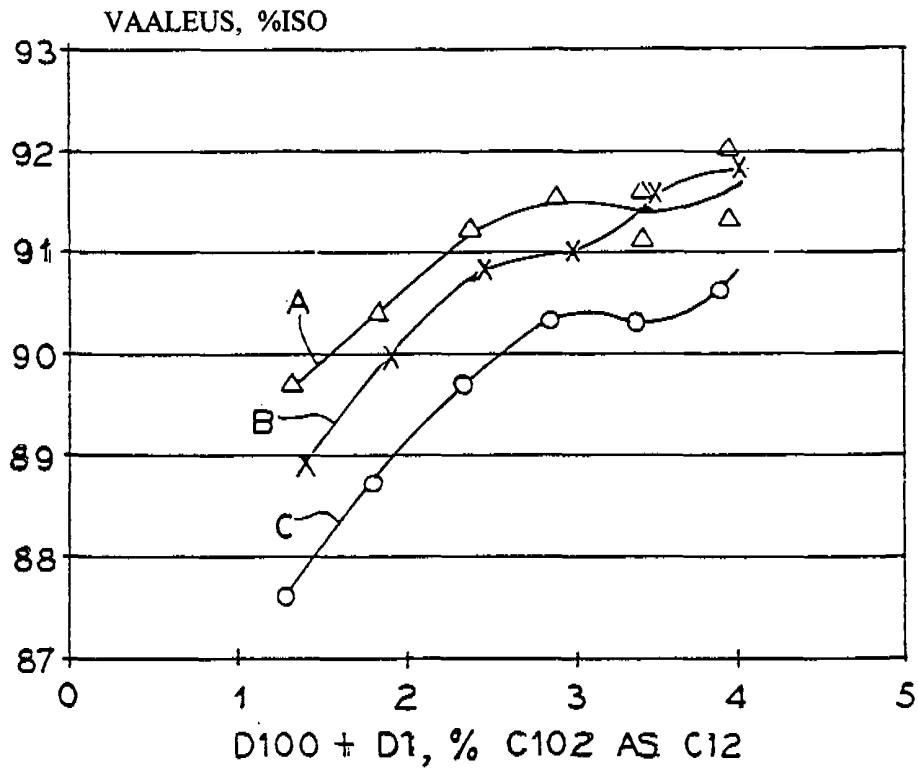


FIG. 6A

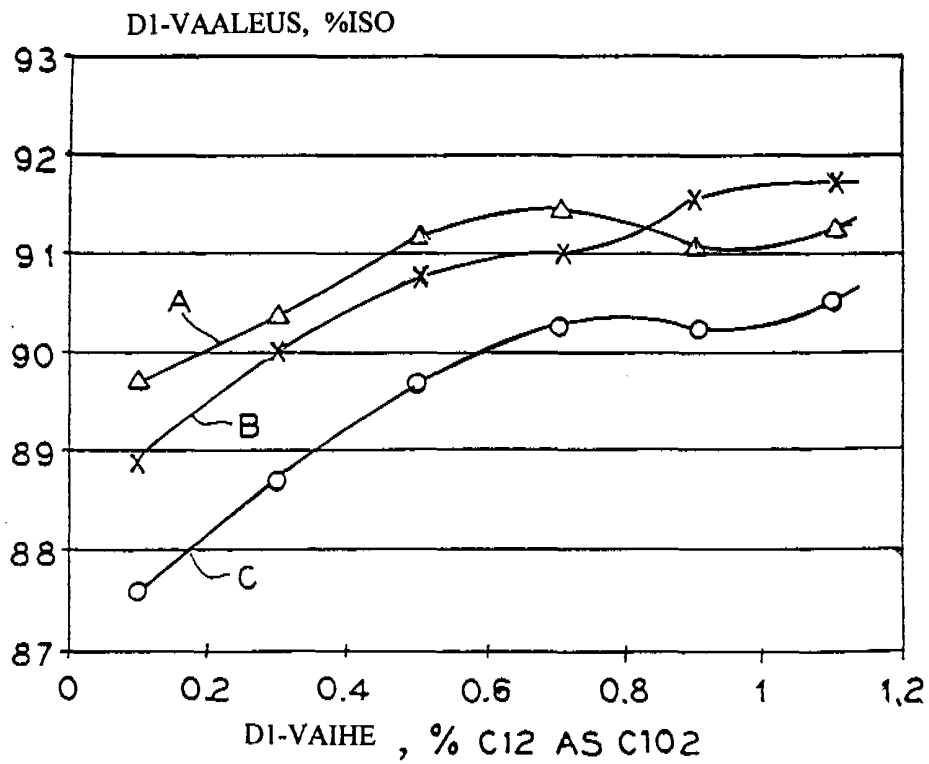


FIG. 7

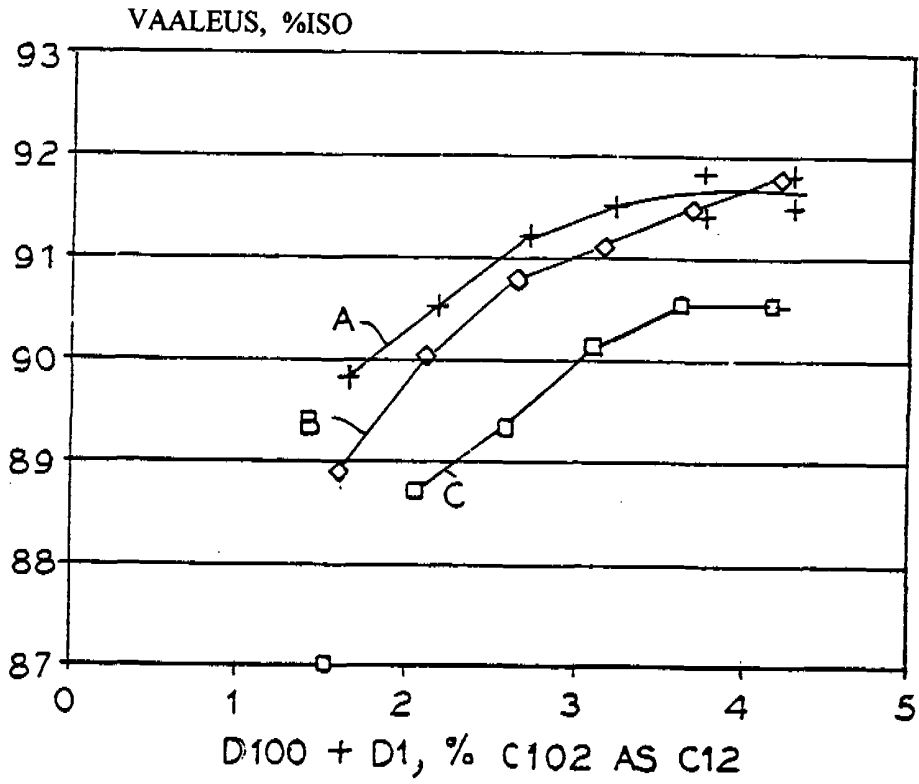


FIG. 7A

