(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 970104 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 970104

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
D21C 9/16

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **29.06.1995**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **10.01.1997**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **10.03.1997**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **29.06.1995 PCT/US1995/008137**

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

11.07.1994 US 273539

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Beloit Technologies, Inc., Suite 512, 300 Delaware Avenue, Wilmington, DE 19801-1622, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •Pulp and Paper Research Institute of Canada, 570 St. John's Boulevard, Pointe Claire, Quebec H9R 3J9, KANADA, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Shackford, Lewis D., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
2 •Miller, William J., USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)
3 •Roy, Brian P., Canada, KANADA, (CA)
4 •Van Lierop, Barbara, Canada, KANADA, (CA)
5 •Berry, Richard M., Canada, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Boco IP Oy Ab, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Peroksidivalkaisujärjestelmä selluloosa- ja lignoselluloosamateriaalia varten

Peroxidblekningssystem för cellulosa- och lignocellulosamaterial

Peroksidiin perustuva valkaisuprosessi selluloosa- ja lignoselluloosamateriaalia varten
Peroxidblekningssystem för cellulosa- och lignocellulosamaterial

Keksinnön taustaa

Tämä keksintö liittyy yleisesti lignoselluloosamateriaalin valkaisuun massa- ja paperiteollisuudessa ja sen kohteena on erityisesti menetelmä, jonka avulla voidaan parantaa vetyperoksidia hyväksikäyttävän massan valkaisuprosessin suorituskykyä. Se on erityisen arvokas, kun sitä käytetään ilman klooriyhdisteitä valkaistujen massojen tuottamiseksi tarkoitetun valkaisuprosessin yhteydessä.

Voimistunut vaatimus poistaa klooratut yhdisteet massojen valkaisusta sekä vähentää niillä olevia, ympäristöön kohdistuvia haitallisia vaikutuksia on johtanut niinkutsuttujen "kloorittomien teknologioiden" hyökyyn. Kun klooriyhdisteet jätetään pois valkaisutapahtumasta, niin tällöin on tavanomaista käyttää korvaavana aineena vetyperoksidia, sillä vetyperoksidi oletetaan yleisesti ympäristölle ystävälliseksi aineeksi. Näin ollen, vetyperoksidin käytön lisääntyessä, alalla esiintyy voimakasta tarvetta kehittää tehokkaampia tapoja sen hyväksikäyttämiseksi, jotta valkaisu saataisiin pidetyksi mahdollisimman taloudellisena.

Vetyperoksidi on hapettava kemikaali, jota käytetään yleisesti mekaanisen, puolimekaanisen ja puolikemiallisen massan sekä uusiomassan vaalentamiseksi. Sitä käytetään myös kemiallisen massan valkaisussa helpottamaan ligniinin poistoa.

Kanadalaisessa tutkimuslaitoksessa Pulp & Paper Research Institute of Canada (PAPRICAN) on kehitetty useita uusia tapoja valkaista mekaanisia massoja. Näistä mielenkiintoinen on Liebergott:in et al. kuvaama, suuressa lämpötilassa toteutettava

peroksidijärjestelmä, koska siinä tavoitellaan samanlaista vaaleuden kehittymistä kuin tavanomaisissa, suureen sakeuteen perustuvissa valkaisujärjestelmissä, käyttäen kuitenkin keskimääräistä sakeutta (10-14 %). Tähän päästään nostamalla massan lämpötila noin arvoon 85 °C ja alentamalla pH:ta erona tavanomaisiin, suureen sakeuteen perustuviin peroksidijärjestelmiin. Tuloksena olevan nopean reaktion seurauksena viiveaika lyhenee tunneista minuuteiksi (15-30 minuuttia), eikä silikaattia tarvita peroksidiliuoksen stabiloimiseksi. Peroksidimäärä on suurin piirtein sama kuin tavanomaisissa järjestelmissä.

Samanaikaisesti vireillä olevassa G. Bottan:in hakemuksessa ehdotettu, suurta lämpötilaa käyttävä järjestelmä on tarkoitus toteuttaa alueella 85-95 °C olevassa lämpötilassa hyvin lyhyiden ajanjaksojen aikana. Kukaan ei ole vielä ehdottanut massan ylikuumentamista eikä peroksidivaiheen toteuttamista paineen alaisuudessa, lyhyitä viiveaikoja käyttäen, yli 100 °C:n lämpötilassa. Toivottavaa on saada massan viiveaika mahdollisimman lyhyeksi tarvittavien investointikustannusten minimoimiseksi, samalla kun vaaleus pysyy samanlaisena kuin mihin päästään hyvin pitkiä viiveaikoja käyttäen.

Dominique Lachenal Grenoblessa, Ranskassa, sijaitsevasta tutkimuslaitoksesta Centre Technique du Papier on ehdottanut jäännösperoksidin uudelleenaktivointia mekaanisten massojen valkaisussa käyttöä varten. Tässä kulumatta jääneen (jäännös-) peroksidin uudelleenaktivointi (ensimmäiseen reaktiovaiheeseen kuuluvan tornin jälkeen) on mahdollista nostamalla massasuspension alkalisuutta. Tavoitteena on välttää kalliit vedenpoistolaitteet, joita käytetään normaalisti valkaisutornin jälkeen jäännösperoksidin talteenottamiseksi ja sen kierrättämiseksi takaisin pisteeseen, jossa uutta peroksidia lisätään (tavallisesti sekoittimeen ennen valkaisutornia). Tämä ehdotus todetaan tärkeäksi, kun sitä verrataan tavanomaiseen kaksivaiheiseen, peroksidia käyttävään valkaisujärjestelmään, jossa tarvitaan kallis vedenpoistolaitteisto vaiheiden välissä.

Ensimmäisen vaiheen reaktio tapahtuu useiden tuntien aikana tavanomaisessa tornissa, 60 °C:ssa, ennen jäännösperoksidin uudelleenaktivointia. Sitten lipeää lisätään määrinä, jotka riippuvat useiden tuntien ajan 60 °C:ssa tapahtuneen reaktion jälkeen saadusta peroksidijäännöksestä.

Kemiallisten massojen tapauksessa vetyperoksidia on käytetty pääasiallisesti järjestelmissä, joissa sakeus on keskimääräinen, ja joissa edeltävästä vaiheesta saadusta massalietteestä poistetaan vettä sakeuttimessa tai pesuhollanterissa siten, että sakeudeksi saadaan noin 10-14 %. Peroksidiliuos lisätään tavanomaisesti yhdessä alkalin kanssa uudelleen sulputtavaan laitteeseen (sakeuttimen tai pesuhollanterin poisteeseen) tai ennen keskisakeustornia keskisakeuspumppuun tai -sekoittimeen.

Kun tavanomaisia, keskimääräisessä sakeudessa toteutettavia, peroksidia käyttäviä valkaisuvaiheita käytetään yksittäisenä vaiheena kemiallisten massojen valkaisemiseksi, niillä ei päästä riittävästi parantuneeseen vaaleuteen ja niiden on esitetty kuluttavan enemmän peroksidia ja niissä tarvitaan äärimmäisen pitkä viiveaika peroksidin kuluttamiseksi. Peroksidia on lisättävä useisiin torneihin selvempien, ligniiniä poistavien tai vaalentavien vaikutusten saavuttamiseksi.

Alalla on osoitettu, että suuressa sakeudessa toteutettavilla peroksidivaiheilla, joissa sakeus on enemmän kuin 25 %, päästään eroon monista tavanomaisiin, keskimääräisessä sakeudessa toteutettaviin, peroksidia käyttäviin valkaisuvaiheisiin liittyvistä rajoituksista. Niiden käyttöön liittyvänä haittana on kuitenkin se, että tällöin on käytettävä vettä poistavia laitteita, joiden avulla tämä poisteen suuri sakeus voidaan saavuttaa, niiden toiminta on monimutkaisempaa ja ne kuluttavat enemmän energiaa kuin keskimääräiseen sakeuteen perustuvat järjestelmät.

Kemiallisten massojen tapauksessa käytetään laajasti hapen lisäksi peroksidiin perustuvien hapettavien uuttovaiheiden

tehostamista massan valkaisun ensimmäisessä vaiheessa tarvittavan kloorimäärän pienentämiseksi. Tavanomaisessa Eop-menetelmässä (peroksidilla tehostettu hapettava uutto) käytetään tyypillisesti ylösvirtaus/alasvirtaus-torneja, siinä on käytettävä happikaasua ja se toimii tyypillisesti alueella 65-85 °C olevassa lämpötilassa.

Vetyperoksidia käytetään myös massan valkaisun viimeisissä vaiheissa hyvin vaalean, pysyvästi valkaistun massan saamiseksi. Vetyperoksidin käyttö massan valkaisussa on rajoittunut tyypillisesti käyttöön alle 90 °C olevissa lämpötiloissa, koska alalla on oletettu, että muussa tapauksessa peroksidi hajoaa, jolloin tuloksena on tämän valkaisevan kemikaalin hyvin huono hyödyntäminen, massan heikentynyt lujuus ja valkaisun epätaloudellisuus.

Viime aikoina alalla on ehdotettu vetyperoksidin käyttöä olosuhteissa, joissa lämpötila on suuri ja viiveaika on suhteellisen pitkä, keinona päästä massoihin, joiden vaaleus on hyvin suuri, kun käyttö tapahtuu tavanomaisen tai kloorittoman valkaisuprosessin lopussa. Tekniikan nykytason mukaisissa ratkaisuissa tarvittava viiveaika on 1-3 tuntia. Alalla on osoitettu, että paineistettu happi-peroksidi-järjestelmä voi parantaa vaaleutta pitkiä viiveaikoja käytettäessä siten, että massan vaaleus on parempi kuin mihin voitaisiin päästä käyttämällä tavanomaisia, ilmakehän paineessa peroksidilla toteutettavia valkaisuvaiheita. Toivottavaa on saada paineen alaisuudessa tarvittava viiveaika mahdollisimman lyhyeksi laitteistosta aiheutuvien investointikustannusten pitämiseksi pieninä. Esimerkiksi, tekniikan nykytason mukaisesti käyttö 100+ °C:n lämpötilassa 1-3 tunnin ajan on osoitettu laboratoriossa hyvin tehokkaaksi ajatellen peroksidiin perustuvassa valkaisuprosessissa tarvittavan ajan lyhentämistä. Näyttää kuitenkin siltä, ettei tämän prosessin taloudellisuus ole kovinkaan edullinen, koska 1-3 tunnin pituisen paineistetun peroksidivaiheen edellyttämät investoinnit ovat sangen suuret.

Tekniikan nykytason mukaiseen, tavanomaiseen, ilmakehän paineessa peroksidia käyttäen toteutettuun valkaisuvaiheeseen sekä tekniikan nykytason mukaiseen, paineistettua happea ja peroksidia käyttävään valkaisuvaiheeseen (PO) liittyvien alustavien tietojen mukaan mainitun tekniikan nykytason mukaiseen viivetorniin tarvittava investointi lasketaan seuraavalla tavalla, kun kysymyksessä on yksi ainoa vaihe, jonka kapasiteetti on noin 850 madtpd:

a. Paineistettu peroksiditorni, jossa viiveaika on 2 tuntia: $ 1 000 000

b. Ilmakehän paineessa toimiva, pitkään viiveaikaan perustuva tavanomainen vaihe
   1. 3 tunnin pituinen viiveaika: $ 300 000
   2. 6 tunnin pituinen viiveaika: $ 400 000
   3. 9 tunnin pituinen viiveaika: $ 550 000

Jotta tavanomaisella, ilmakehän paineessa peroksidin avulla toteutettavassa valkaisussa päästäisiin samankaltaiseen vaaleuteen, viiveajan on oltava yli 6 tuntia verrattun 1-3 tunnin pituiseen viiveaikaan tekniikan nykytason mukaisesti paineistettujen happi-peroksidi-järjestelmien tapauksessa. Ilmakehän paineessa toimiva torni olisi esimerkiksi mitoitettava siten, että viiveaika siinä olisi 8-10 tuntia, 2 tunnin pituiseen, paineistettuun happi-peroksidi-järjestelmään verrattuna samankaltaisten tulosten saavuttamiseksi.

Pelkästään Pohjois-Amerikassa on 350 valkaisulaitosta, ja jos kussakin laitoksessa tarvittaisiin vain yksi peroksidiin perustuva valkaisujärjestelmä, niin tällöin niihin tarvittavat teollisuuden investointikustannukset olisivat noin 200-350 miljoonaa dollaria. Yhä tiukentuvien ympäristösäännösten täyttämiseksi saattaa olla välttämätöntä, että kuhunkin laitokseen on asennettavat enemmän kuin yksi peroksidia käyttävä valkaisuvaihe, jolloin investointikustannukset voivat enemmän kuin kaksinkertaistua. Niinpä tekniikan nykytasoon liittyvän, hyvin

huomattavan haitan muodostavat nämä hyvin suuret investoinnit, jotka on tehtävä tekniikan nykytason mukaisen teknologian toteuttamiseksi.

Edellä on kuvattu rajoituksia, joiden tiedetään liittyvän eräisiin tämänhetkisiin, selluloosan ja lignoselluloosan valkaisuprosesseihin, ja edullista olisi saada aikaan vaihtoehto, jonka avulla voitaisiin päästä eroon yhdestä tai useammasta näistä haitoista. Näin ollen aikaan on saatu sopiva vaihtoehto, jolla on jäljempänä yksityiskohtaisemmin kuvatut piirteet.

Yhteenveto keksinnöstä

Esillä olevan keksinnön erään piirteen mukaisesti aikaan on saatu menetelmä vetyperoksidin käyttämiseksi selluloosa- ja lignoselluloosamassan valkaisussa, johon menetelmään kuuluvissa vaiheissa massan sakeus asetetaan alueelle 10-18 % ja massa johdetaan sekoittimeen, johon lisätään natriumhydroksidia massan pH-arvon nostamiseksi suuremmaksi kuin 8,5; vetyperoksidia lisätään määränä, joka on 0,5-5,0 % massan painosta; massa kuumennetaan yli 100 °C olevaan lämpötilaan samalla kun paine pidetään riittävänä massaliemen kiehumisen estämiseksi; massa johdetaan reaktoripylvään läpi sellaisella nopeudella, että reaktioajaksi pylväässä saadaan alle 45 minuuttia; massa jäähdytetään alle 100 °C olevaan lämpötilaan; massa laitetaan reaktiotorniin, jossa vallitsee ilmakehän paine, ja jossa reaktion annetaan edetä niin kauan, kunnes olennainen osa jäljellä olevasta vetyperoksidista on kulunut; ja massa poistetaan jatkokäsittelyä varten.

Keksinnön edellä esitetyt ja muut piirteet ilmenevät seuraavasta yksityiskohtaisesta kuvauksesta yhdessä liitteenä olevien piirustusten kanssa tarkasteltaessa.

Piirustusten lyhyt kuvaus

Kuvio 1 esittää esillä olevan keksinnön erästä edullista suo-

ritusmuotoa;
Kuvio 2 esittää esillä olevan keksinnön erästä toista edullista suoritusmuotoa;
Kuvio 3 esittää esillä olevan keksinnön erästä toista edullista suoritusmuotoa;
Kuvio 4 esittää esillä olevan keksinnön erästä toista edullista suoritusmuotoa;
Kuvio 5 esittää valkaisuvaihetta, joka käsittää esillä olevan keksinnön vielä erään muun edullisen suoritusmuodon;
Kuvio 6 esittää esillä olevaa keksintöä hyväksi käyttävän valkaisuprosessin erästä toista edullista suoritusmuotoa sovellettuna jo olemassa olevaan valkaisulaitokseen;
Kuvio 7 esittää esillä olevaa keksintöä hyväksi käyttävän valkaisuprosessin erästä toista edullista suoritusmuotoa, jossa jäännösperoksidi otetaan talteen tavanomaisten pesuhollantereiden avulla;
Kuvio 8 esittää esillä olevaa keksintöä hyväksi käyttävän valkaisuprosessin erästä toista edullista suoritusmuotoa, jossa jäännösperoksidi otetaan talteen puristimien avulla; ja
Kuvio 9 esittää esillä olevaa keksintöä hyväksi käyttävän valkaisuprosessin erästä toista edullista suoritusmuotoa, jossa jäännösperoksidi otetaan talteen toisella menetelmällä puristimien avulla.

Yksityiskohtainen kuvaus

Kuvioon 1 viitaten, massaa johdetaan tavanomaisesta pesuhollanterista tai sakeuttimesta putkea 10 pitkin sekoittimeen 100, johon lisätään putkea 15 pitkin höyryä massan kuumentamiseksi ja alkalia massan pH-arvon suurentamiseksi. Massaa kuumennetaan ja sen pH asetetaan arvoon, joka on enemmän kuin 8,5, edullisesti 9,5-10,5. Kuumennettu massa, jonka pH on asetettu sopivaksi, poistetaan sekoittimesta 100 putken 20 läpi ja johdetaan tavanomaiseen, keskimääräisessä sakeudessa toimivaan pumppuun 200, joka pumppaa massan putken 30 läpi sekoittimeen 300. Sekoittimeen 300 lisätään vetyperoksidiliuosta putken 35 läpi sellainen määrä, joka riittää takaamaan toivotulla taval-

la kehittyneen vaaleuden reaktion päättyessä. Peroksidia käyttävissä valkaisujärjestelmissä tavanomaisella tavalla, nytkin voidaan lisätä magnesiumyhdisteitä selluloosan viskositeetin suojaamiseksi sekä metallikompleksien muodostajia (kuten SiO_2:ta) ja/tai kelatoivia aineita (kuten EDTA:ta tai DTPA:ta) yhdessä alkaliliuoksen kanssa putkea 15 pitkin, ja peroksidiliuos lisätään putkea 35 pitkin tai erikseen putkea (putkia) 16 ja/tai 36 pitkin. Koska esillä olevan keksinnön mukaisesti massan lämpötilan on oltava enemmän kuin 100 °C, ja koska tällä hetkellä ei ole käytännnöllistä pumpata massaa tässä suuressa lämpötilassa, niin lämpötilan lopullinen nostaminen esimerkiksi alueelta 85-90 °C yli 100 °C oleviin arvoihin toteutetaan lisäämällä höyryä pumpun 200 ja sekoittimen 300 väliin putkea 37 pitkin.

Massa, joka on kuumennettu toivottuun reaktiolämpötilaan ja jonka pH on asetettu toivottuun arvoon, pumpataan putkea 40 pitkin ylösvirtausputkipylvääseen 400, joka on mitoitettu siten, että päästään toivottuun viiveaikaan reaktiota varten. Esillä olevan keksinnön mukaisesti tämä ylösvirtausputki on mitoitettu siten, että massan viiveajaksi saadaan 1-30 minuuttia, edullisesti 5-20 minuutia, minkä jälkeen massa poistetaan putkea 50 pitkin asianmukaista poistovälinettä 500 kuten venttiiliä kohden ja sitten putkea 60 pitkin myöhempiin pesu- ja valkaisuvaiheisiin. Koska massa valkaistaan yli 100 °C olevissa lämpötiloissa, niin saattaa olla toivottavaa alentaa tätä lämpötilaa massan äkillisen höyrystymisen ("flashing") estämiseksi, joten vettä tai muuta nestettä, jolla on alhaisempi lämpötila, voidaan johtaa laimentamista varten ylösvirtausputken huippuun putkea 70 pitkin. Alan asiantuntijalle on selvää, että tämä keksintö voidaan toteuttaa käyttäen ylösvirtausta, alasvirtausta, ylösvirtausta/alasvirtausta tai muita ratkaisuja reaktiossa toivotun viiveajan aikaansaamiseksi. Edelleen, alan asiantuntijalle on selvää, että olemassa on muita lisätapoja massan kuumentamiseksi ja jäähdyttämiseksi vastaavasti ennen reaktiota ja sen jälkeen. Tässä kuvauksessa esitetyillä yksityiskohdilla ei ole tarkoitus rajoittaa esillä olevaa kek-

sintöä, vaan ne esitetään edullisen suoritusmuodon havainnollistamiseksi.

Kuvio 2 esittää kaavamaisesti esillä olevan keksinnön toista edullista suoritusmuotoa, joka on muuten samanlainen kuin kuvion 1 esittämä suoritusmuoto, paitsi että siihen on lisätty alasvirtaustorni 600. Esillä olevan keksinnön mukaisesti ylösvirtausputki on mitoitettu siten, että massan viiveajaksi saadaan 1-30 minuuttia, edullisesti 5-20 minuuttia, minkä jälkeen massa johdetaan putkea 50 pitkin asianmukaista poistavaa välinettä 500 kuten venttiiliä kohden ja putkea 60 pitkin tavanomaiseen valkaisutorniin 600, joka on edullisesti sellainen, joka on jo asennettu massatehtaaseen ja jota voidaan käyttää uudestaan tässä uudessa valkaisuvaiheessa klooriin perustuvan valkaisuprosessin sijasta. Massa pidätetään tähän torniin vielä 1-5 tunniksi toivotussa reaktiolämpötilassa, massaan lisätyn vetyperoksidin olennaisen osan kuluttamiseksi. Koska massa valkaistaan pylväässä 400 yli 100 °C olevassa lämpötilassa, niin saattaa olla edullista alentaa tätä lämpötilaa massan äkillisen höyrystymisen ("flashing") estämiseksi. Esillä olevassa keksinnössä massaa voidaan jäähdyttää ennen sen poistamista ylösvirtausputkesta siten, ettei massan sisältämä neste haihdu äkillisesti. Tämä suoritusmuoto voi olla toivottava joissakin laitoksissa mahdollisten, ilmakehään joutuvien höyry- ja jäännöskemikaalipäästöjen rajoittamiseksi. Tämä voidaan toteuttaa lisäämällä viileämpää vettä tai nestettä massan laimentamiseksi putkea 70 pitkin. Esimerkiksi, kun massaa, jonka sakeus on 12 %, käsitellään ylösvirtauspylväässä 110 °C:n lämpötilassa, niin tällöin massan lämpötila saadan pienemmäksi kuin 100 °C, kun siihen lisätään 1,5-2,5 m^3/tonni massaa sellaista nestettä, jonka lämpötila on 50-60 °C, jolloin sakeus pienenee noin 10-prosenttiseksi sakeudeksi, mikä ei heikennä olennaisesti toisen reaktiovaiheen suorituskykyä. Erityisen toivottavaa saattaa olla säilyttää massan lämpötila arvossa, joka on suurin mahdollinen ilmakehän paineessa.

Esillä olevan keksinnön eräässä toisessa edullisessa suoritus-

muodossa, joka on esitetty kuviossa 3, massa johdetaan putkesta 60 torniin 600 ja sen paineen annetaan purkautua äkillisesti ilmakehän paineeseen. Alasvirtaustorniin sisäänmenevä massa on tällöin suurimmassa mahdollisessa lämpötilassaan, joka on esimerkiksi 98-100 °C, mikä edesauttaa peroksidin kulutusta reaktion toisessa vaiheessa. Edelleen äkillisesti muodostunut höyry johdetaan putkea 90 pitkin lämmönvaihtimeen. Tätä lämmönvaihdinta käytetään pesuhollanteriin johdettavan pesuveden esikuumentamiseksi ennen peroksidivaihetta, mikä vähentää sitä höyrymäärää, joka on johdettava vaiheeseen putkia 15 ja 37 pitkin. Tällä tavalla putkessa 101 olevan pesuveden lämpötila nousee ennen sen johtamista tavanomaiseen pesuhollanteriin putkea 110 pitkin.

Kuviossa 3 esitetty suoritusmuoto on samanlainen kuin kuviossa 2 siihen pisteeseen saakka, jossa massa poistetaan ylösvirtauspylväästä 400. Tässä tapauksessa poistettavaan massaan jää olennainen määrä jäännösperoksidia. Massa johdetaan putkea 50 pitkin asianmukaista sekoitusventtiiliä 500 kohden, jossa venttiilissä siihen lisätään ylimääräistä alkalia putkea 55 pitkin massan pH-arvon nostamiseksi suuremmaksi kuin 8,5, edullisesti alueelle 9,5-10,5 reaktion toista vaihetta varten.

Äkillisesti haihtumalla jäähtynyt massa johdetaan putkea 60 pitkin tavanomaiseen alasvirtaustorniin 600 reaktion toista vaihetta varten. Tämä tavanomainen alasvirtaustorni on mitoitettu siten, että olennainen osa jäljellä olevasta peroksidista kuluu, ja massa viipyy tornissa tyypillisesti 1-5 tuntia. Valkaistu massa poistetaan tornista 600 putkea 80 pitkin ja johdetaan muihin prosessivaiheisiin.

Venttiilin 500 tehtävänä on pienentää ylösvirtausputkesta 400 poistuvan massan painetta antamalla massassa läsnä olevan nesteen haihtua äkillisesti. Alkalia lisätään massaan juuri ennen venttiiliä, ja venttiilissä syntyneet pyörteet sekoittavat alkalin massaan. On selvää, että venttiilin tehtävä voidaan korvata olennaisesti millä tahansa muulla sekoituslait-

teella, joka asennetaan prosessin tähän pisteeseen.

Kuvio 4 esittää esillä olevan keksinnön erästä muuta edullista suoritusmuotoa, joka on samanlainen kuin kuviossa 3, lukuunottamatta massan aktivointia uudelleen sekoituslaitteessa 550. Tässä edullisessa suoritusmuodossa, esillä olevan keksinnön mukaisesti, ylösvirtausputki on mitoitettu siten, että massan viiveeaika siinä on 1-30 minuuttia, edullisesti 5-20 minuuttia, minkä jälkeen massa johdetaan putkea 50 pitkin sopivaan sekoitusvälineeseen 550, jossa jäännösperoksidi aktivoidaan uudelleen lisäämällä alkalia putkea 55 pitkin, minkä jälkeen massan annetaan höyrystyä äkillisesti ja tässä höyrystymisessä muodostunut höyry johdetaan putkea 90 pitkin lämmönvaihtimeen 700 putkesta 101 peräisin olevan veden esikuumentamiseksi suuremmassa lämpötilassa olevaksi vedeksi, joka johdetaan putkea 110 pitkin ja jota käytetään massan pesemiseksi ennen valkaisuvaihetta.

Kuvio 5 esittää kaavamaisesti valkaisuprosessia, jossa käytetään esillä olevaa keksintöä. Pesuhollanterista tai sakeuttimesta 10 peräisin olevaa massaa johdetaan putkea 11 pitkin ja syötetään edelleen sekoittimeen 20, jossa höyry ja/tai valkaisevia kemikaaleja lisätään putkea (putkia) 12 ja 13 pitkin massan kuumentamiseksi toivottuun reaktiolämpötilaan, sekä massan pH-arvon nostamiseksi toivottuun arvoon ensimmäistä peroksidikäsittelyä varten. Kuumennettu massa, jonka pH-arvoa on säädetty, johdetaan putkea 21 pitkin pumppuun 30 massan siirtämiseksi sekoittimeen 40. Koska massa kuuumennetaan yli 100 °C olevaan lämpötilaan, niin tavanomaista on käyttää höyryä lopullisen kuumentamisen toteuttamiseksi ennen sekoitinta, tyypillisesti putkea 34 pitkin. Lisäkemikaaleja kuten alkalia, peroksidia, kelatoivia aineita ja muita voidaan lisätä putkia 32 ja 33 pitkin ja sekoittaa homogeenisesti massaan ennen massan johtamista putkea 41 pitkin ensimmäiseen astiaan 50 peroksidireaktion toteuttamiseksi. Tämä peroksidireaktion astia 50 on mitoitettu siten, että viiveajaksi saadaan 1-30 minuuttia, edullisesti 5-20 minuuttia, ligniinin olennaiseksi

poistamiseksi ja/tai vaaleuden parantamiseksi ennen johtamista putkea 51 pitkin poistovälineeseen 52. Prosessin edullisia käyttökustannuksia ajatellen on suositeltavaa, ei kuitenkaan välttämätöntä, pestä massa ensimmäisen peroksidikäsittelyn jälkeen, ja mikäli tämä pesulaite ei ole paineistettu laite, niin tällöin on edullista jäähdyttää massa ennen sen poistamista ensimmäisen peroksidireaktion astiasta. Viileämpää laimennusnestettä voidaan lisätä tähän ensimmäisen peroksidireaktion astiaan 50 putkea 53 pitkin. Toivottavaa saattaa olla laimentaa massa ennen pumppua putkea 54 pitkin syötetyllä suodoksella, mikäli pesulaitteessa on käytettävä sakeudeltaan pientä massaa asianmukaiseen toimintaan pääsemiseksi.

Massa pestään pesuhollanterissa 60 ja pesty massa johdetaan putkea 61 pitkin sekoittimeen 70. Toinen vaihe tässä edullisessa suoritusmuodossa on otsonivaihe, joka voidaan toteuttaa joko suuressa tai keskimääräisessä sakeudessa, mutta kuitenkin edullista on toteuttaa se käyttäen keskimääräistä sakeutta siten, että vaihe toteutetaan pesuhollanterin poisteen tavanomaisessa, alueella 10-14 % olevassa sakeudessa laitteistoon tarvittavien investointikustannusten pitämiseksi mahdollisimman pieninä. Kuten tekniikan nykytasolla tunnetaan, välttämätöntä on toimia alle 4 olevassa pH-arvossa optimaalisten tulosten saamiseksi tästä otsonivaiheesta. Niinpä ennen otsonivaihetta jotakin happoa kuten rikkihappoa voidaan lisätä putkea 53 pitkin ensimmäisen peroksidireaktion astiasta 50 poistuvaan massaan, suihkuttaen vettä putkea 56 pitkin ensimmäisen peroksidia pesevän pesulaitteen 60 päälle, pumppuun 70 putkea 62 pitkin johdettavaan syöttöön tai erilliseen sekoituslaitteeseen (ei esitetty). Happamoitettu massa pumpataan pumpulla 70 putkea 71 pitkin sekoittimeen 80, johon lisätään otsonikaasua putkea 72 pitkin. Massa johdetaan tämän otsonireaktion astiaan 90 ja sitä pidetään siinä jopa noin 10 minuuttia, jotta otsoni voisi kulua lähes täydellisesti loppuun. Massa johdetaan tästä otsonireaktion astiasta putkea 91 pitkin poistovälineeseen 92, joka voi muodostua venttiilistä, lukuisista venttiileistä tai mekaanisesta välineestä paineen alentamiseksi otsonireaktion

astiassa. Massa johdetaan putkea 93 pitkin kaasunerotuslaitteeseen 220, jossa kaasu erotetaan massasta ja johdetaan putkea 202 pitkin käsittelyyn ja/tai sen käyttämiseksi uudestaan tehtaassa. Massa, josta kaasut on poistettu, johdetaan putkea 102 pitkin pumppuun 210. Prosessin edullisten käyttökustannusten kannalta on suositeltavaa, ei kuitenkaan välttämätöntä, pestä massa otsonivaiheen jälkeen ennen seuraavaa valkaisuvaihetta. Saattaa olla toivottavaa laimentaa massa ennen pumppua putkea 103 pitkin syötettävällä suodoksella, mikäli pesulaitteen asianmukaiseen toimintaan pääsemiseksi siinä on käytettävä massaa, jonka sakeus on pieni. Massa johdetaan putkea 104 pitkin pesuhollanteriin 120, ja se pestään käyttäen putkea 115 pitkin johdettua vettä tai suodosta.

Massa johdetaan pesuhollanterista 120 putkea 121 pitkin ja se syötetään edelleen sekoittimeen, johon johdetaan höyryä ja/tai valkaisevia kemikaaleja putkia 122, 123 ja 124 pitkin massan kuumentamiseksi toivottuun reaktiolämpötilaan sekä massan pH:n nostamiseksi toivottuun arvoon ensimmäistä peroksidikäsittelyä varten. Kuumennettu massa, jonka pH-arvoa on säädetty, johdetaan putkea 131 pitkin pumppuun 140 massan siirtämiseksi putkea 141 pitkin sekoittimeen 150. Koska massa kuumennetaan noin 100 °C:n lämpötilaan, on tavanomaista lisätä höyryä lopullista kuumentamista varten ennen sekoitinta, tyypillisesti putkea 144 pitkin. Lisäkemikaaleja kuten alkalia, peroksidia, kelatoivia aineita ja muita voidaan lisätä putkia 142 ja 143 pitkin ja sekoittaa homogeenisesti massaan ennen massan johtamista putkea 151 pitkin toiseen peroksidireaktion astiaan 160. Tämä peroksidireaktion astia 160 on nytkin mitoitettu siten, että viiveajaksi saadaan 1-30 minuuttia, edullisesti 5-20 minuuttia, ligniinin olennaiseksi poistamiseksi ja/tai vaaleuden parantamiseksi ennen johtamista putkea 161 pitkin poistovälineeseen 152. Edullista on pestä massa tämän toisen peroksidikäsittelyn jälkeen; tämä ei ole kuitenkaan välttämätöntä, mikäli käytetään sellaista ylimääräistä valkaisuvaihetta, johon jäännösperoksidin ja/tai liuenneen orgaanisen aineen läsnäolo ei vaikuta olennaisesti. Mikäli tämä pesulaite ei ole paineistet-

tu laite, niin tällöin on edullista jäähdyttää massa ennen sen poistamista ensimmäisen peroksidireaktion astiasta. Massa voidaan laimentaa putkea 153 pitkin syötettävällä viileällä nesteellä toisen peroksidireaktion astiassa 160. Toivottavaa saattaa olla laimentaa massa ennen pumppua putkea 154 pitkin syötetyllä suodoksella, mikäli pesulaitteessa on käytettävä sakeudeltaan pientä massaa sen asianmukaiseen toimintaan pääsemiseksi. Sitten massa pestään pesulaitteessa 180 käyttäen putkea 156 pitkin johdettavaa vettä tai suodosta.

Kuvio 6 esittää kaavamaisesti valkaisuprosessia, jossa esillä olevaa keksintöä käytetään hyväksi jo olemassa olevassa valkaisulaitoksessa. Tällä hetkellä monissa valkaisulaitoksissa käytettävä tyypillinen prosessi on DcEoDED. Jo olemassa olevaa tavanomaista valkaisulaitosta voidaan muokata siten, että siinä voidaan käyttää hyvin taloudellisella tavalla esillä olevan keksinnön periatteita. Kuten kuviosta nähdään, lähes kaikkia jo olemassa olevia laitteita käytetään tässä muunnoksessa, ja muunnoksen aiheuttamat investoinnit voivat olla niinkin vähäisiä kuin kolme sekoitinta, kolme reaktioastiaa, otsonin tuottaja ja erilaisia putkia muutosten liittämiseksi jo olemassa oleviin laitteisiin. Eräissä tapauksissa saattaa olla välttämätöntä tehdä joitakin muutoksia jo olemassa olevien valkaisutornien, putkien ja muiden laitteiden materiaaleihin.

Tässä esimerkissä, kuten kuviossa 6 esitetään, jo olemassa olevaa klooraustornia ei voida käyttää uudessa valkaisuprosessissa, mutta sitä voidaan käyttää ylimääräisenä varastona tai muussa esikäsittelyssä ennen uutta valkaisulaitosta. Jo olemassa olevaa Eo-vaihetta käytetään kelatointivaiheena, jossa EDTA:ta, DTPA:ta tai muuta kelaattia lisätään, ja joka vaihe toteutetaan hallitussa pH-arvossa ja lämpötilassa, edullisesti pH-arvossa 5-7 ja alueella 10-60 °C olevassa lämpötilassa. Tavanomaisessa Eo-vaiheessa tyypillisesti käytetty, alueella 30-90 minuuttia oleva viiveaika sopii kelatointivaiheeseen.

Jo olemassa olevassa Eo-pesuhollanterissa toteutetun pesun jälkeen jo olemassa olevaa D1-vaihetta käytetään ensimmäisenä peroksidivaiheena (P1) ohjaamalla massa uuteen sekoittimeen, joka soveltuu peroksidin lisäämiseksi, lisäämällä sopiva reaktioastia ja johtamalla jo olemassa olevaan D1-torniin, joko jäännösperoksidi aktivoiden tai sitä aktivoimatta esillä olevan keksinnön mukaisesti. Ensimmäinen peroksidivaihe toteutetaan noin alueella 8,5-12,5 olevassa pH-arvossa, ja reaktion ensimmäisen osan aikana vallitsevan lämpötilan ollessa enemmän kuin 100 °C, edullisesti 105-120 °C, ja reaktioajan ollessa 1-30 minuuttia, edullisesti 5-20 minuuttia.

Jo olemassa olevassa D1-pesuhollanterissa toteutetun pesun jälkeen jo olemassa olevaa E-vaihetta käytetään otsonivaiheena johtamalla massa uuteen sekoittimeen, joka soveltuu otsonin lisäämiseksi, lisäämällä asianmukainen reaktioastia ja kaasuerotin ja johtamalla jo olemassa olevaan E-torniin. Tämä otsonivaihe toteutetaan alle 4, edullisesti alueella 2-4 olevassa pH-arvossa, alueella 30-70 °C, edullisesti alle 50 °C olevassa lämpötilassa, reaktioajan ollessa alle 10 minuuttia, edullisesti alle 5 minuuttia. Jo olemassa olevassa D2-pesuhollanterissa toteutetun pesun jälkeen jo olemassa olevaa D2-vaihetta käytetään toisena peroksidivaiheena (P2), johtamalla massa uuteen sekoittimeen, joka soveltuu peroksidin lisäämiseksi, lisäämällä asianmukainen reaktioastia ja johtamalla massa jo olemassa olevaan D2-torniin, jäännösperoksidi uudelleen aktivoiden tai aktivoimatta esillä olevan keksinnön mukaisesti. Tämä toinen peroksidivaihe toteutetaan noin alueella 8,5-12,5 olevassa pH-arvossa, reaktion ensimmäisen osan lämpötilan ollessa yli 100 °C, edullisesti 105-120 °C, ja reaktioajan ollessa 1-30 minuuttia, edullisesti 5-20 minuuttia.

Jo olemassa olevassa D2-pesuhollanterissa toteutetun pesun jälkeen massa voidaan johtaa myöhempiin jatkokäsittelyihin, mutta se on edullisesti täysin valkaistua massaa, joka siirretään valkaistun suurtiheysmassan varastotorniin.

Kuvio 7 esittää edullista menetelmää suodosten käyttämiseksi uudestaan QPZP-prosessissa. Huomattakoon, että esillä olevan keksinnön mukaisesti peroksidikäsittelyn jälkeen massassa on läsnä olennaisesti jäännösperoksidia, esimerkiksi normaalisti massaan lisätään 2,5 % peroksidia, mutta reaktiossa kuluva peroksidimäärä on tyypillisesti vähemmän kuin 1,5 % massasta. Koska peroksidi on suhteellisen kallis valkaisukemikaali, niin toivottavaa on ottaa tämä jäännös talteen sen käyttämiseksi uudestaan peroksidivaiheissa. Tähän päästään kierrättämällä peroksidivaiheen jälkeen toteutettavasta pesusta saatu suodos takaisin ennen peroksidivaihetta toteutettavaan pesutoimenpiteeseen kuviossa esitetyllä tavalla. Tyypilliset suodosvirrat on esitetty havainnollisuuden vuoksi kuviossa, esimerkiksi kun jokaisen pesuhollanterin poiston sakeus on 10 %, niin massassa-läsnä oleva suodosvirtaus on 9 kg nestettä/kg massaa. Kun laimennustekijä on 2, joka arvo on tyypillinen nykyisissä valkaisulaitoksissa, niin pesuveden virtaus kuhunkin pesuhollanteriin on 11 kg nestettä/kg massaa. Esillä olevan keksinnön mukaisesti suodos kierrätetään takaisin vastavirtaan valkaisulaitoksen läpi siten, että jäännösperoksidi lisätään massaan pesuhollanterissa, ja olennainen osa tästä jäännösperoksidista siirtyy sitten edelleen peroksidivaiheeseen. Niinpä tämän vaiheen peroksiditarve pienenee massan mukana siirtyneen määrän verran. Massan mukana siirtyneen jäännösperoksidin määrä riippuu pesuhollanterin syrjäytyssuhteesta (pesutehosta). Esimerkiksi, mikäli pesuhollanterin syrjäytyssuhde on 0,85, niin tällöin noin 60 % jäännösperoksidista saadaan talteen. Tämä sama periaate pätee peroksidivaiheissa käytetyn alkalin talteenottoon. Tämän suoritusmuodon mukaan tässä prosessissa käytetyn valkaisukemikaalin tarve saadaan olennaisesti pienemmäksi kierrättämällä suodoksia kuviossa 7 esitetyllä tavalla verrattuna muihin, kysymykseen tuleviin suodoksen kierrätysmahdollisuuksiin.

Kuvio 8 esittää toista edullista menetelmää suodosten käyttämiseksi uudestaan QPZP-prosessissa, joka menetelmä saattaa olla edullinen, mikäli valkaisulaitos on tarkoitus rakentaa

uudestaan, toisin sanoen käyttämättä jo olemassa olevia laitteita uudestaan tässä valkaisulaitoksessa. Kuviossa 8 on myös käytetty puristimia, jotka ovat edullisesti kaksi telaa käsittäviä peseviä puristimia ("Twin Roll Washing Presses"), joiden valmistaja on Ingersoll-Rand Company, sen sijaan, että käytettäisiin tavanomaisia tyhjöön tai paineeseen perustuvia pesuhollantereita tai tyhjöön tai paineeseen perustuvia säteispesureita. Tyypilliset suodosvirrat on esitetty kuviossa, kunkin puristimen poisteen sakeuden ollessa 33,3 %, ja massaan pidättyneen suodosvirran ollessa 2 kg nestettä/kg massaa. Kun laimennustekijä on 2, joka on tyypillinen arvo nykyisissä valkaisulaitoksissa, niin tällöin pesuveden virtaus kuhunkin pesuriin on 4 kg nestettä/kg massaa. Tässä tapauksessa suodosta käytetään puristimella toteutettavaan pesuun kuvion 7 yhteydessä kuvatun periaatteen kaltaisella tavalla. Lisäksi kuitenkin suodosta, joka sisältää olennaisesti jäännösperoksidia, käytetään myös puristimesta poistuvan massan laimentamiseksi 7 kg nestettä/kg massaa olevana määränä. Talteen saatu peroksidin määrä on samankaltainen kuin kuviossa 7 kuvatun tyhjöpesurin tapauksessa. Puristimesta talteen saadun suodoksen määrä riippuu puristimen syrjäytyssuhteesta (pesutehosta). Mikäli puristimen syrjäytyssuhde on 0,40, niin tällöin jäännösperoksidia saadaan yhteensä talteen noin 60 %. Tämä saattaa olla houkuttelevaa uuden laitoksen rakentamista ajatellen, koska puristimista aiheutuvat investointikustannukset ovat samankaltaiset kuin tavanomaisten tyhjö- tai painepesureiden tapauksessa. Tämän suoritusmuodon eräänä muuna lisäetuna on mahdollisuus käyttää suuressa sakeudessa toteutettavaa otsonivalkaisua eikä keskimääräisessä sakeudessa toteutettavaa otsonivalkaisua, mikäli asennetut pesulaitteet ovat puristimia. Tämä mahdollisuus vähentää valkaisussa tarvittavaa otsonimäärää ja se pienentää valkaisulaitoksen energiankulutusta.

Kuviossa 9 tavanomaisesta pesurista tai sakeuttimesta peräisin oleva massa johdetaan putkea 10 pitkin sekoittimeen 100, johon lisätään putkea 15 pitkin höyryä massan kuumentamiseksi ja/tai alkalia massan pH-arvon nostamiseksi. Massa kuumennetaan ja

sen pH asetetaan noin arvoon 11. Sitten tämä kuumennettu massa, jonka pH-arvoa on säädetty, poistetaan sekoittimesta 100 putkea 20 pitkin tavanomaiseen, keskimääräisessä sakeudessa toimivaan pumppuun 200, joka pumppaa massan putkea 30 pitkin sekoittimeen 300. Sekoittimeen 300 lisätään putkea 35 pitkin vetyperoksidiliuosta sellainen määrä, että massaan jää varmasti olennainen peroksidijäännös ensimmäisen reaktiovaiheen päätyttyä. Peroksidia käyttävissä valkaisujärjestelmissä tavanomaisella tavalla, nytkin voidaan lisätä magnesiumyhdisteitä selluloosan viskositeetin suojaamiseksi sekä metallikompleksien muodostajia {kuten silikaattia ja/tai kelatoivia aineita (kuten EDTA:ta tai DTPA:ta)} yhdessä alkaliliuoksen kanssa putkea 15 pitkin. Peroksidiliuos lisätään putkea 35 pitkin tai erikseen putkea (putkia) 16 ja/tai 36 pitkin. Koska esillä olevan keksinnön mukaisesti massan lämpötilan on oltava enemmän kuin 100 °C, ja koska tällä hetkellä ei ole käytännnöllistä pumpata massaa tässä suuressa lämpötilassa, niin lämpötilan lopullinen nostaminen esimerkiksi alueelta 85-90 °C yli 100 °C oleviin arvoihin toteutetaan lisäämällä höyryä pumpun 200 ja sekoittimen 300 väliin putkea 37 pitkin.

Massa, joka on kuumennettu toivottuun reaktiolämpötilaan ja jonka pH on asetettu toivottuun arvoon, pumpataan putkea 40 pitkin ylösvirtausputkeen 400, joka on mitoitettu siten, että ensimmäisessä reaktiovaiheessa päästään toivottuun viiveaikaan. Esillä olevan keksinnön mukaisesti tämä yösvirtausputki on mitoitettu siten, että massan viiveajaksi saadaan 5-30 minuuttia, edullisesti 5-20 minuuttia, minkä viiveajan jälkeen massalietteessä on läsnä olennainen peroksidijäännös. Massa johdetaan putkea 50 pitkin asianmukaiseen puristavaan välineeseen 560, jossa massan sakeus nostetaan noin arvosta 10 % noin arvoon 25 %. Suodos kierrätetään putken 55 läpi putkeen 30 ensimmäisessä reaktiovaiheessa kulumatta jääneen peroksidin osan talteenottamiseksi.

Massa johdetaan putkea 60 pitkin tavanomaiseen alasvirtaustorniin 600 toista reaktiovaihetta varten, joka vaihe toteutetaan

suuressa sakeudessa (25-30 %). Tämä tavanomainen alasvirtaustorni on mitoitettu siten, että olennainen osa jäljellä olevasta peroksidista kuluu, ja massa viipyy tässä tornissa tyypillisesti 1-5 tuntia. Valkaistu massa poistetaan tornista 600 putkea 80 pitkin myöhempiin prosessivaiheisiin.

Kuvioissa 1-6 kuvattuja pumppuja ja sekoittimia sekä poistavia välineitä ja muita vastaavia ei ole esitetty selkeyden vuoksi, samoin kuin ei myöskään lämmönvaihtimia, jotka ovat välttämättömiä lämpötilan pitämiseksi optimaalisena kussakin valkaisuvaiheessa. Lämpöä vaihtavia laitteita on sijoitettu valkaisulaitokseen hyvien laiteteknisten tapojen mukaisesti.

Alan asiantuntijalle on selvää, että tämä keksintö voidaan toteuttaa käyttämällä hyväksi ylösvirtausta, alasvirtausta, ylösvirtausta/alasvirtausta tai muita ratkaisuja reaktiossa toivottuun viiveaikaan pääsemiseksi. Alan asiantuntijalle on edelleen selvää, että olemassa on myös muita tapoja kuumentaa ja jäähdyttää massaa ennen reaktiota ja sen jälkeen, vastaavasti. Edelleen alan asiantuntijalle on selvää, että venttiili, jonka avulla painetta ylläpidetään ensimmäisen viiveajan aikana (ylösvirtausputkessa), voi sijaita joko ennen sekoituslaitetta tai sen jälkeen. Tässä kuvauksessa esitetyillä yksityiskohdilla ei ole tarkoitus rajoittaa tätä keksintöä, vaan ne on esitetty yksinomaan tämän suoritusmuodon havainnollistamiseksi.

Alan asiantuntijalle on myös selvää, että kelatovien aineiden tai metallikomplekseja muodostavien aineiden käyttö saattaa olla toivottavaa tai välttämätöntä esillä olevaan keksintöön liittyvien etujen saavuttamiseksi, ja tämän tyyppisten käsittelyjen lisääminen esillä olevaan keksintöön ei rajoita millään tavalla keksintöä. Esimerkkeinä voidaan mainita prosessien QP, QPQP, QPQZP, QPZQP, PZQP ja muiden vastaavien käyttö. Alan asiantuntijalle on edelleen selvää, että käsittely hapolla, erityisesti hyvin alhaisen pH-arvon, esimerkiksi alle 3 olevan pH-arvon saavuttamiseksi voi korvata monessa tapauk-

sessa kelatoivien aineiden käytön tämän tyyppisissä prosesseissa; niinpä happaman vaiheen lisääminen tai kelatoivan vaiheen korvaaminen happamalla vaiheella on samoin esillä olevan keksinnön mukaista.

Tätä teknologiaa, josta on alettu käyttää nimitystä "PAPEROXIDE"-menetelmä, voidaan soveltaa havupuista tai lehtipuista saatuihin selluloosa- tai lignoselluloosamateriaaleihin tai erilaisiin, muusta lähteestä kuin puusta peräisin oleviin, kemiallisen, mekaanisen, puolikemiallisen tai puolimekaanisen massan tai uusiokuitumassojen kuituihin. Näihin sovellutuksiin liittyvät edut osoitetaan seuraavissa esimerkeissä.

Tämän PAPEROXIDE-prosessin ensimmäisenä vaiheena on saattaa massa reagoimaan peroksidin kanssa alueella 8,5-12,5 olevassa pH-arvossa ja suuressa lämpötilassa (yli 100 °C) alle 30 minuutin, edullisesti 5-20 minuutin pituisen rajallisen ajanjakson ajan. Tärkeätä on toteuttaa tämä vaihe siten, ettei massaliete kontaminoidu metallilla. Seuraava esimerkki havainnollistaa tämän ensimmäisen vaiheen tulosta:

Esimerkki 1

Havupuusta saadun sulfaattisellun, jonka kappa-luku oli 27,2 näytteestä poistettiin ligniini hapen avulla (O-vaihe) siten, että kappa-luvuksi saatiin 1. Sitten tätä sellunäytettä käsiteltiin kelatointivaiheessa käyttäen 0,6 % EDTA:ta massasta laskien (Q-vaihe) noin 50 °C:ssa, viiveajan ollessa 30 minuuttia. Näytteestä poistettiin edelleen ligniiniä käyttäen tavanomaista vetyperoksidivaihetta (P) ja otsonivaihetta (Z), jolloin kappa-luvuksi saatiin 2,0, vaaleudeksi saatiin 77,9 % ISO ja viskositeetiksi saatiin 14,4 mPa, käyttäen taulukossa A esitettyjä olosuhteita ja kemikaalimääriä.

Taulukko A

Olosuhteet ja kemikaalimäärät OQPZ-vaiheissa

Vaihe	O	Q	P	Z
Aika, min	60	30	240	7
Lt., °C	100	50	90	23
Sakeus, %	10	2	10	40
Paine, psig	100	-	-	-
(paine, bar)	0,07			
Kemikaalit,	O_2,1% noin	EDTA,0,6%	H_2O_2,2,5%	O_3,0,5%
% uuni-kuivasta	NaOH,2,5%	H_2SO_4,->pH6	NaOH,2,5%	H_2SO_4,->pH2
sellusta	$MgSO_4$,0,5%		$MgSO_4$,0,05%	
			DTPA,0,2%	

Sellua (so. massaa) käsiteltiin edelleen paineistetussa peroksidivaiheessa tekniikan nykytason mukaisesti ja tätä vaihetta verrattiin tämän uuden menetelmän ensimmäiseen vaiheeseen:

Taulukko 1

Tekniikan nykytason mukaisen ja uudessa menetelmässä käytetyn paineistetun peroksidivaiheen vertaaminen

	Tekniikan nykytaso paineistettu	Uusi menetelmä I vaihe
Kulunut H_2O_2, % massasta	2,2	0,9
Loppu-pH	10,6	11,3
Aika, min	60	5
Lämpöt., °C	110	110
Vaaleus, % ISO	91,6	89,6
Viskositeetti, mPa	8,5	8,9

Näissä kaikissa tapauksissa käsitellyn massan sakeus oli 10 %, ja sitä pidettiin paineistettuna käyttäen hapikaasua 75 psig:n (noin 0,052 bar ylipainetta) paineessa. Valkaisussa käytettiin seuraavia kemikaaleja:

Taulukko 2
Taulukon 1 valkaisuolosuhteet

Kemikaali	Käytetty määrä, % massasta
H_2O_2	2,5
NaOH	2,75
$MgSO_4$	0,05
DTPA	0,2

Tästä nähdään, että esillä olevan keksinnön ensimmäisessä vaiheessa voidaan saada aikaan vaaleuden 85-prosenttinen paraneminen, vieläpä yllättäen viskositeettiin haitallisesti vaikuttamatta, ja huomattavasti pienemmällä peroksidikulutuksella, viiveajan ollessa hyvin lyhyt verrattuna tekniikan nykytasoon, jossa tarvitaan 1 tunti tai enemmän.

Vaikka tässä esimerkissä käytetäänkin happikaasua massan pitämiseksi paineistettuna, niin kuitenkaan esillä olevan keksinnön ensimmäisessä vaiheessa ei ole välttämätöntä saattaa massaa kosketukseen happikaasun kanssa. Tämä nähdään seuraavasta esimerkistä.

Esimerkki 2

Havupuusta saadun sulfaattisellun, jonka kappa-luku oli 27,2 näytteestä poistettiin ligniini hapen avulla siten, että kappa-luvuksi saatiin 14. Sitten tätä sellunäytettä käsiteltiin kelatointivaiheessa käyttäen 0,6 % EDTA:ta massasta laskien noin 50 °C:ssa, viiveajan ollessa 30 minuuttia. Näytteestä poistettiin edelleen ligniiniä käyttäen tavanomaista vetyperoksidivaihetta ja otsonivaihetta, jolloin kappa-luvuksi saatiin 1,3 ja vaaleudeksi saatiin 81,8 % ISO. Sellua (so. massaa) käsiteltiin edelleen tavanomaisessa, ilmakehän paineessa toteutetussa peroksidivaiheessa sekä paineistetussa peroksidivaiheessa tekniikan nykytason mukaisesti ja näitä vaiheita verrattiin keksinnön mukaiseen ensimmäiseen vaiheeseen seuraavasti:

Taulukko 3

Tekniikan nykytason mukaisen tavanomaisen peroksidivaiheen ja paineistetun peroksidivaiheen vertaaminen sekä happikaasun käytön vaikutus

	Tekniikan nykytaso, tavanomainen	Tekniikan nykytaso paineistettu	Uusi menetelmä I vaihe
Kulunut H_2O_2, % massasta	1,84	1,91	1,07
Loppu-pH	11,2	11,0	11,4
Paine, bar	--	5,17	2,41
Hapen käyttö	ei	kyllä	ei
Höyrynpaine			2,41
Aika, min	240	60	5
Lämpötila, °C	90	110	110
Vaaleus, % ISO	93,3	93,6	92,6

Näissä kaikissa tapauksissa käsitellyn massan sakeus oli 10 % ja valkaisussa käytettiin seuraavia kemikaaleja:

Taulukko 4
Taulukon 3 valkaisuolosuhteet

Kemikaali	Käytetty määrä, % massasta
H_2O_2	2,5
NaOH	2,75
$MgSO_4$	0,05
DTPA	0,2

Tästä nähdään, että esillä olevan keksinnön ensimmäisessä vaiheessa voidaan päästä hyvin samankaltaisiin tuloksiin kuin tekniikan nykytason mukaisessa tavanomaisessa, pitkään viiveaikaan perustuvassa, ilmakehän paineessa tai korotetussa paineessa toteutetussa happi-peroksidi-vaiheessa. Toisin kuin tekniikan nykytason mukaisissa ratkaisuissa, nämä samankaltaiset tulokset voidaan saavuttaa käyttämättä happikaasua esillä olevan keksinnön ensimmäisessä vaiheessa. Tässä esimerkissä kuvatussa, esillä olevan keksinnön mukaisessa lyhyessä (viiveaika 5 minuuttia), suuressa lämpötilassa toteutetussa ensimmäisessä vaiheessa massalietteeseen kohdistettiin vain 110 °C:ssa-höyrynpainetta, joka oli 35 psig (noin 2,4 bar ylipainetta), kun taas tekniikan nykytason mukaisessa ratkaisussa on käytettävä happikaasua suuressa paineessa. Näiden esimerkkien perusteella ja esillä olevan keksinnön mukaisesti tekniikan nykytasoon nähden samankaltaisia tuloksia voidaan saavuttaa käyttämällä ainoastaan lyhyttä, suuressa lämpötilassa toteutettvaa vaihetta, mikä pienentää dramaattisesti peroksidiin perustuvan valkaisuteknologian toteuttamiseksi tarvittavia investointikustannuksia.

Esillä olevan keksinnön pääperiaatteena on päästä nopeaan ligniinin poistoon ja vaaleuden kehittymiseen suhteellisen lyhyessä ajassa, noin alueella 100-120 °C olevissa lämpötiloissa ja siten, että viiveaika pienessä reeaktiopylväässä on vähemmän kuin 30 minuuttia, minkä jälkeen massa johdetaan noin 1-5 tunniksi tavanomaiseen suureen pidätystorniin, jossa vallitsee ilmakehän paine, eli jossa lämpötila on vähemmän kuin noin 100 °C, pesemättä massaa näiden kahden vaiheen välissä. Tämän myöhemmän, 1-5 tunnin pituisen tavanomaisen viiveajan käyttö ilmakehän paineessa johtaa siihen, että vetyperoksidia kuluu edelleen, ja että vaaleus paraneen edelleen. Tämän ansiosta sisään tulevan massan vaaleus voi olla tämän esimerkin mukaisen massan vaaleutta pienempi.

Tämän peroksidivaiheen toteutusta voidaan parantaa edelleen yhdistämällä suuren lämpötilan ja lyhyen viiveajan periaate jäännösperoksidin uudelleenaktivointiin, minkä jälkeen toteutetaan tavanomainen käsittely valkaisutornissa. Mikäli jäännösperoksidin uudelleenaktivointia halutaan käyttää, niin tällöin peroksidiliuosta lisätään suurempina kuin riittävinä määrinä olennaisen peroksidijäännöksen läsnäolon takaamiseksi sen jälkeen, kun reaktion ensimmäinen vaihe on päättynyt, jossa ensimmäisessä vaiheessa käytetty viiveaika on 1-30 minuuttia, kuitenkin edullisesti 5-20 minuuttia, jolloin reaktion toisessa vaiheessa on varmasti läsnä jäännösperoksidia. Tätä yhdistelmää on kuvattu edelleen samanaikaisesti vireillä olevassa Bottan:in hakemuksessa.

Tätä keksintöä voidaan soveltaa jo olemassa olevien valkaisulaitosten muutoksiin ja/tai uusien valkaisulaitosten toteuttamiseen ECF- tai TCF-massojen tuottamiseksi. Valkaisulaitosten, joissa viiveaika on lyhyt, hyvin taloudellinen rakentaminen on mahdollista käyttämällä lyhyttä, suuressa lämpötilassa toteutettavaa peroksidivaihetta, johon on yhdistetty myöhempi pidätysvaihe tai ilman sitä sekä käyttämällä jäännösperoksidin uudelleenaktivointia tai ilman sitä sekä tavanomaisia valkaisukemikaaleja.

Esimerkiksi havupuusta saadusta sulfaattimassasta, josta ligniini on poistettu hapen avulla, ja jonka kappa-luku on aluksi noin 14, on mahdollista tuottaa TCF-massaa, jonka vaaleus on suuri, esimerkiksi yli 80 % ISO, käyttämällä kahta lyhyttä, suuressa lämpötilassa toteutettavaa peroksidivaihetta sekä niiden välissä käsittelyä otsonikaasulla. Tämän valkaisustrategian avulla koko valkaisutoimenpide saadaan toteutetuksi siten, että kokonaisviiveaika valkaisulaitoksessa on alle kaksi tuntia. Tavanomaiseen valkaisuteknologaan verrattuna pienistä valkaisureaktoreista johtuen tähän lähestymistapaan liittyvät investointikustannukset ovat tähänastista pienemmät verrattuna kaikkiin tämänhetkisiin lähestymistapoihin TCF-massojen valmistamiseksi. Tämä nähdään seuraavasta esimerkistä:

Esimerkki 3

Havupuusta saadun sulfaattisellun, jonka kappa-luku oli 25,7 näytteestä poistettiin ligniini hapen avulla siten, että kappa-luvuksi saatiin 13,6 ja viskositeetiksi 22,4 mPa. Sitten tätä sellunäytettä käsiteltiin kelatointivaiheessa käyttäen 0,6 % EDTA:ta massasta laskien noin 50 °C:ssa, viiveajan ollessa 30 minuuttia, mitä seurasi massan valkaisu P-Z-P-prosessin mukaisesti siten, että vaaleudeksi saatiin yli 85 % ISO. Esillä olevan keksinnön ensimmäisen osan mukaisesti nämä peroksidivaiheet toteutettiin käyttäen olosuhteita, joissa viiveaika oli lyhyt (5-15 minuuttia) ja lämpötila oli suuri (107-110 °C), kuitenkin siten, että näiden kahden peroksidivaiheen väliin lisättiin tavanomainen otsoniin perustuva valkaisuvaihe.

Valkaistun massan vaaleus on 82,3, 87,6 ja 91,0, kun kokonaisviiveaika näissä kahdessa peroksidivaiheessa on vastaavasti 10, 20 ja 25 minuuttia. Huomattakoon, että valkaistun massan kappa-luku on sangen pieni, esimerkiksi alle 3. Olemassa on nykyään lukuisia paperitehtaita, joissa käytetään massan TCF-valkaisua sekä aktiivisena valkaisevana kemikaalina vain peroksidia, ja nämä tehtaat tuottavat sellaisia täysin valkaistuja massoja, joilla on äärimmäisen suuri kappa-luku, esimerkiksi suurempi kuin 5, mikä on epätoivottavaa ajatellen erityisesti jälkikellertymistä tällaisista massoista tuotetussa paperissa. Esillä olevan keksinnön ensimmäisen osan käyttö yhdessä jo vakiintuneen, otsoniin perustuvan valkaisuteknologian kanssa on olennaisella tavalla edullista tämänhetkiseen kaupalliseen käytäntöön verrattuna tätä prosessia käyttämällä tuotetuista massoista valmistetun paperin laatua ajatellen.

Huomattakoon, että esillä oleva keksintö simuloitiin taulukossa 5 esitettyjä tietoja vastaavasti käyttäen happikaasua massaseoksen paineistamiseksi laboratoriossa toteutetun valkaisun aikana. Tämä on käytännöllinen menetelmä valkaisun simuloimi-

seksi laboratoriossa, jossa massan lämpötila pidetään suurempana kuin 100 °C. Taulukossa 2 esitettyjen tietojen perusteella hapen käyttö ei ole kuitenkaan välttämätöntä esillä olevassa keksinnössä, eikä sen tarpeellisuus ole odotettavaa kaupallisessa käytännössä esillä olevan keksinnön etujen saavuttamiseksi.

Tämän prosessin simulointi käsittää otsonivaiheen, joka toteutetaan laboratoriossa tapahtuvan simuloinnin kannalta tarkoituksenmukaisesti suuressa sakeudessa, eli noin 40 % sakeudessa; kuitenkin tiedetään, että kun otsonia käytetään massan suhteen laskien kohtuullisina annoksina, toisin sanoen vähemmän kuin noin 0,6 %, niin tällöin saavutetaan olennaisesti samat tulokset kuin käytettäessä otsonia keskimääräisessä sakeudessa, eli siis sakeudessa noin 10-14 %. Näin ollen esillä olevaa keksintöä ei ole tarkoitus rajoittaa suursakeusotsonin käyttöön, itse asiassa on edullista käyttää keskisakeusotsonia tehtaassa jo olemassa olevien laitteiden käyttämiseksi, joten tämä kuvataan edullisessa suoritusmuodossa.

Alan asiantuntijalle on selvää, että tämän keksinnön periaatetta eli kahta peroksidivaihetta ja niiden välissä olevaa hapanta vaihetta voidaan soveltaa myös siten, että käytetään muita tämänhetkisiä tai tulevia kemikaaleja, jotka toimivat edullisesti happamassa väliaineessa, jonka pH on siis vähemmän kuin noin 7. Esimerkkeinä muista vaiheiden välisistä käsittelyistä voidaan mainita peretikkahappo, Caron happo, erilaiset entsymaattiset käsittelyt sekä tätä tyyppiä olevien reagenssien yhdistelmät, näihin kuitenkaan rajoittumatta.

Huomattakoon edelleen, että tiettyjen massojen tapauksessa ei ehkä ole välttämätöntä toteuttaa näitä kumpaakin peroksidivaihetta esillä olevan keksinnön ensimmäisen osan mukaisesti, sillä tekniikan nykytason mukainen tavanomainen peroksidivaihe voidaan yhdistää yhteen sellaiseen peroksidin avulla toteutettuun valkaisuvaiheeseen, joka on esillä olevan keksinnön ensimmäisen osan mukainen, jolloin prosessi saattaa käsittää

yhden tai useampia vaiheiden välisiä käsittelyjä. Odotettavaa on, että useamman kuin kahden peroksidivaiheen sekä niiden välisten käsittelyjen käyttö voidaan myös katsoa esillä olevan keksinnön tehokkaaksi käytöksi. Tarkoitus ei ole, että esitetyt esimerkit, joissa on kuvattu vain yksi tai kaksi peroksidivaihetta, rajoittavat tätä keksintöä, vaikka taloudelliselta kannalta ajatellen onkin edullista rajoittaa näiden vaiheiden lukumäärää tarvittavien investointikustannusten pitämiseksi mahdollisimman pieninä.

Taulukko 5

P-Z-P-valkaisuprosessin arviointi uutta menetelmää käyttäen

	Uusi menetelmä				Tavanomainen
P_1-vaihe (paineistettu H_2O_2)					
H_2O_2, % massasta	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
H_2O_2, % kulutus	0,5	1,1	1,1	1,3	2,1
NaOH, % massasta	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
DTPA, % massasta	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$MgSO_4$, % massasta	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Kokonaisaika, min.	5	15	15	20	60
Lämpötila, °C	107	110	110	110	110
O_2-paine, bar	5,17	5,17	5,17	5,17	5,17
Sakeus, %	10	10	10	10	10
Loppu-pH	11,4	11,7	11,6	11,3	10,5
Kappa-luku	8,8	7,5	6,7	6,1	4,9
Vaaleus, % ISO	60,3	65,5	69,0	70,4	77,9
Z-vaihe (otsoni)					
O_3, % massasta	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
O_3, % kulutus	0,49	N.D.	N.D.	N.D.	N.D.
Kokonaisaika, min.	7	7	7	7	7
Lämpötila, °C	23	23	23	23	23
Sakeus, %	40	40	40	40	40
Loppu-pH	2,4	2,4	2,0	2,0	2,3
Kappa-luku	3,7	2,0	1,1	1,1	N.D.
Vaaleus, % ISO	70,6	76,5	80,8	79,8	85,7

	Uusi menetelmä				Tavanomainen
P_2-vaihe (paineistettu H_2O_2)					
H_2O_2, % massasta	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
H_2O_2, % kulutus	0,9	0,8	0,9	0,9	2,0
NaOH, % massasta	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
DTPA, % massasta	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
$MgSO_4$, % massasta	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Kokonaisaika, min.	5	5	10	5	60
Lämpötila, °C	108	110	110	109	110
O_2-paine, bar	5,17	5,17	5,17	5,17	5,17
Sakeus, %	10	10	10	10	10
Loppu-pH	11,3	11,1	11,4	11,6	10,6
Kappa-luku	2,0	N.D.	0,4	N.D.	N.D.
Vaaleus, % ISO	82,3	87,6	91,0	31,2	93,6

Edelleen esimerkkinä voidaan esittää, että jo olemassa olevan valkaisulaitoksen muokkaaminen siten, että jo olemassa olevia uuttotorneja sekä hypokloriittiin tai klooridioksidiin perustuvia valkaisutorneja käytetään myöhempänä pidättävänä vaiheena esillä olevan keksinnön mukaisen lyhyen, suuressa lämpötilassa peroksidin avulla toteutetun valkaisuvaiheen jälkeen pienentää valkaisuprosessin käyttökustannuksia aikaisempaan esimerkkiin verrattuna, ja tällöin jo olemassa olevaan valkaisulaitokseen tarvitaan mahdollisimman vähän uusia laitteita.

Esimerkki 4

Havupuusta saadun sulfaattisellun, jonka kappa-luku oli 25,7 näytteestä poistettiin ligniini hapen avulla siten, että kappa-luvuksi saatiin 13,6. Sitten tätä sellunäytettä käsiteltiin kelatointivaiheessa käyttäen 0,6 % EDTA:ta massasta laskien noin 50 °C:ssa, viiveajan ollessa 30 minuuttia, mitä seurasi massan valkaisu P1-Z-P2-prosessin mukaisesti siten, että vaaleudeksi saatiin yli 85 % ISO. Esillä olevan keksinnön mukaisesti nämä peroksidivaiheet toteutettiin käyttäen olosuhteita,

joissa viiveaika oli lyhyt (5-15 minuuttia) ja lämpötila oli suuri (107-110 °C), kuitenkin siten, että näiden kummakin lyhyen, suuressa lämpötilassa toteutetun peroksidivaiheen jälkeen seurasi pidätysjakso ilmakehän paineessa, yhdistettynä näiden kahden peroksidivaiheen väliseen, tavanomaiseen, otsoniin perustuvaan valkaisuvaiheeseen.

Taulukosta 6 nähdään, että esillä olevan keksinnön mukaisesti, ilmakehän paineessa tapahtuvan pidätysvaiheen lisääminen lyhyen, suuressa lämpötilassa toteutetun, esillä olevan keksinnön mukaisen ensimmäisen vaiheen jälkeen johtaa tuloksiin, jotka ovat samankaltaisia kuin ne, joihin päästään tekniikan nykytason mukaisesti käyttämällä 1-3 tunnin pituista paineen alaista pidätystä kussakin vaiheessa sekä samaa peroksidiannostusta massasta laskien. Tämä on erityisen toivottavaa, koska monissa massatehtaissa jo olemassa olevia valkaisutorneja voidaan käyttää uudestaan myöhempää pidättämistä varten, jolloin tarvittavat investointikustannukset ovat mahdollisimman pienet. Kuten aikaisemmin on kuvattu, 1-3 tunnin pituista pidättämistä varten tarkoitetusta paineastiasta aiheutuvat investointikustannukset ovat suhteellisen suuret, ja edelleen oletetaan, että siinäkin tapauksessa, että on välttämätöntä rakentaa uusi astia ilmakehän paineessa tapahtuvaa 1-5 tunnin pituista pidätystä varten tämä uusi astia ilmakehän paineessa tapahtuvaa pidättämistä varten yhdistettynä astiaan, jossa toteutetaan lyhyt (5-15 min) pidätys suuressa lämpötilassa, on edelleen taloudellisesti sangen edullinen tässä uudessa valkaisuprosessissa verrattuna tekniikan nykytason edellyttämiin investointikustannuksiin. Esillä olevan keksinnön mukaisesti, kun prosessiin lisätään lyhyt (5-20 minuuttia) ylösvirtausputki, joka yhdistetään tässä valkaisulaitoksessa jo olemassa olevan valkaisutornin käyttöön vielä 1-4 tunnin ajaksi, niin tällöin peroksidiin perustuvan valkaisuvaiheen aiheuttamat investointikustannukset putoavat noin 250 000 dollariin tai sen alle, tai Pohjois-Amerikassa jo olemassa olevien 350 tehtaan kokonaiskustannukset ovat noin 90 miljoonaa dollaria. Tekniikan nyky-

tasoon verrattuna tällöin säästetään 130-430 miljoonaa dollaria.

Taulukko 6

Esillä olevaa keksintöä soveltavan PZP-valkaisuprosessin, arviointi, jossa prosessissa kummankin P-vaiheen ensimmäisessä osassa käytetään lyhyttä aikaa ja lämpötilaa ja kummankin P-vaiheen toisessa osassa käytetään pitkää viiveaikaa ja alhaisempaa lämpötilaa

	Yksi osa: 15 min.	Kaksi osaa: 15+250 min.	Yksi osa: 60 min.
P_1-vaiheen osat			
H_2O_2, % massasta	2,5	2,5	2,5
H_2O_2, % kulutus	1,1	2,1	1,1
NaOH, % massasta	2,5	2,5	2,5
$MgSO_4$, % massasta	0,05	0,05	0,05
DTPA, % massasta	0,2	0,2	0,2
Sakeus, %	10	10	10
Kokonaisaika, min.	15	225	60
1. osa	15	15	60
2. osa	--	240	--
Lämpötila, °C			
1. osa	110	110	110
2. osa	--	90	--
O_2-paine, bar (vain 1. osa)	5,17	5,17	5,17
Loppu-pH	11,6	11,1	10,5
Kappa-luku	6,7	5,2	4,9
Viskositeetti, mPa	18,2	76,6	77,9
ISO vaaleus, %	69,0	76,6	77,9

Z-vaihe			
O_3, % massasta	0,5	0,5	0,5
Sakeus, %	40	40	40
Kokonaisaika, min.	7	7	7
Lämpötila, °C	23	23	23
Loppu-pH	2,0	2,0	2,3
Kappa-luku	1,1	NA	--
Viskositeetti, mPa	12,3	11,0	14,7
ISO vaaleus, %	80,8	84,6	85,7
P_2-vaiheen osat			
H_2O_2, % massasta	2,5	2,5	2,5
H_2O_2, % kulutus	0,9	2,3	2,0
NaOH, % massasta	2,5	2,5	2,5
$MgSO_4$, % massasta	0,25	0,25	0,25
DTPA, % massasta	0,2	0,2	0,2
Sakeus, %	10	10	10
Kokonaisaika, min.	10	250	60
1. osa	10	10	60
2. osa	--	240	--
Lämpötila, °C			
1. osa	110	110	110
2. osa	--	90	--
O_2-paine, bar			
1. osa	5,17	5,17	5,17
Loppu-pH	11,4	11,4	10,6
Kappa-luku	NA	NA	NA
Viskositeetti, mPa	10,9	9,5	8,7
ISO vaaleus, %	91,0	93,4	93,6

Esitettyjen tulosten avulla on tarkoitus mitata muutaman edullisen suoritusmuodon suorituskyky, ei kuitenkaan rajoittaa esillä olevaa keksintöä. Alan asiantuntijalle on selvää, että

tämä keksintö voidaan toteuttaa käytännössä monella eri tavalla sen tarjoamien etujen saavuttamiseksi. Eräitä esimerkkejä on esitetty tähän seikan havainnollistamiseksi, mutta näillä esimerkeillä ei haluta millään tavalla rajoittaa esillä olevaa keksintöä. Seuraavassa luettelossa on esitetty eräitä pisteitä, joissa esillä olevaa keksintöä eli "PAPEROXIDE"-prosessia voidaan käyttää jo olemassa olevissa tai uusissa valkaisulaitoksissa:

1. Ligniinin poistamiseksi ennen valkaisulaitosta.
2. Lopulliseksi valkaisemiseksi valkaisulaitoksen lopussa.
3. Jo olemassa olevan vaiheen korvaamiseksi valkaisulaitoksessa.
4. Jo olemassa olevan vaiheen muokkaamiseksi, jotta päästäisiin parempaan suorituskykyyn tai jotta valkaisulaitoksessa voitaisiin vähentää klooriyhdisteiden käyttöä.
5. Esikäsittelynä ennen muuta valkaisuvaihetta.
6. Mikä tahansa edellä esitetyistä, käyttäen useampia kuin yhtä uutta tai muokattua vaihetta.
7. Useampi kuin yksi uusi vaihe yhdistettynä yhteen tai useampaan vaiheiden väliseen käsittelyyn.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä vetyperoksidin käyttämiseksi puumassan sekä muiden selluloosa- ja lignoselluloosapitoisten kuitumateriaalien valkaisussa, t u n n e t t u siitä, että menetelmä käsittää vaiheet, joissa:
- massan sakeus asetetaan alueelle 8-18 %;
-alkalia lisätään massan pH-arvon nostamiseksi suuremmaksi kuin 9,5;
- vetyperoksidia lisätään siten, että jäännösperoksidia on läsnä ensimmäisen reaktoripylvään läpikulun jälkeen;
- massa kuumennetaan yli 100 °C olevaan lämpötilaan pitäen samalla paine riittävänä massaliemen kiehumisen estämiseksi;
- massa johdetaan reaktoripylvään läpi sellaisella nopeudella, että reaktioajaksi tässä pylväässä saadaan alle 45 minuuttia;
- massa jäähdytetään alle 100 °C olevaan lämpötilaan;
- alkalia lisätään massan pH-arvon saamiseksi suuremmaksi kuin 9,0;
- massa laitetaan reaktiotorniin, jossa vallitsee ilmakehän paine, ja jossa reaktion annetaan edetä 1-5 tuntia, kunnes olennainen osa jäännösvetyperoksidista on kulunut; ja
- massa poistetaan jatkokäsittelyä varten.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalia lisätään riittävästi massan pH-arvon saamiseksi alueelle 9,5-11,5, rajat mukaan lukien, ensimmäisessä alkalin lisäysvaiheessa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massa johdetaan reaktoripylvään läpi sellaisella nopeudella, että reaktioajaksi tässä pylväässä saadaan 5-20 minuuttia.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheessa, jossa vetyperoksidia lisätään siten, että jäännösperoksidia on läsnä ensimmäisen reaktoripylvään läpikulun jälkeen, lisätään vetyperoksidia alueella 0,5-5,0 %

olevana määränä, uunikuivan massan painosta laskien.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jäännösvetyperoksidi aktivoidaan uudelleen lisäämällä riittävästi alkalia siten, että massan pH saadaan suuremmaksi kuin 9,5.

6. Kolmivaiheinen valkaisuprosessi selluloosa- ja lignoselluloosamateriaaleja varten, t u n n e t t u siitä, että prosessi käsittää toimenpiteet, joissa:

massaa käsitellään ensimmäisessä valkaisuvaiheessa vetyperoksidilla, tämän ensimmäisen vaiheen käsittelyn käsittäessä toimenpiteet, joissa:
- massan sakeus asetetaan alueelle 8-18 % ja alkalia ja vetyperoksidia lisätään massan pH:n saamiseksi vähintään arvoon 9,5 ja massan vetyperoksidipitoisuuden saamiseksi alueelle 0,5-5,0 % uunikuivan massan painosta laskien;
- massa kuumennetaan yli 100 °C olevaan lämpötilaan pitäen samalla paine riittävänä massaliemen kiehumisen estämiseksi;
- massa johdetaan paineistettuna reaktoripylvään läpi sellaisella nopeudella, että reaktioajaksi tässä pylväässä saadaan alle 45 minuuttia;
- massa jäähdytetään, ja
- tämä jäähdytetty massa johdetaan pesuhollanteriin, jossa olennainen osa kulumatta jääneistä valkaisevista kemikaaleista ja liuenneesta materiaalista poistetaan massasta, ja jossa massan sakeus asetetaan tarvittaessa valkaisevan käsittelyvaiheen kannalta edulliseen arvoon;

massaa käsitellään toisessa valkaisuvaiheessa, joka toinen valkaisuvaihe käsittää toimenpiteet, joissa:
- happoa tai alkalia lisätään riittävästi massan pH:n asettamiseksi valkaisevalle kemikaalille edulliseen arvoon;
- massa johdetaan sekoittimeen, jossa massaan sekoitetaan toista valkaisevaa kemikaalia;
- massa johdetaan sekoittimesta reaktioastiaan, jossa massaa

pidetään sellaisen ajanjakson ajan, että lisätyn kemikaalin olennainen osa voi kulua;
- massa johdetaan reaktioastiasta pesuhollanteriin, jossa olennainen osa kulumatta jääneistä valkaisevista kemikaaleista ja liuenneesta materiaalista poistetaan massasta, ja jossa massan sakeus asetetaan tarvittaessa alueelle 8-18 %; ja;

massaa käsitellään kolmannessa valkaisuvaiheessa, joka kolmas valkaisuvaihe käsittää ne kaikki samat toimenpiteet, jotka on esitetty ensimmäisessä, vetyperoksidia käyttäen toteutettavassa valkaisevassa käsittelyvaiheessa massan sakeuden asettamisen jälkeen.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että toisessa valkaisuvaiheessa
-riittävästi happoa lisätään massan pH:n asettamiseksi alle 4 olevaan arvoon, ja että toimenpide massan johtamiseksi sekoittimeen käsittää otsonikaasun lisäämisen asianmukaisessa kantokaasussa, jotka kaasut sekoitetaan massaan; ja
- massa johdetaan sekoittimesta otsonireaktion astiaan, jossa massaa pidetään korkeintaan 10 minuuttia siten, että olennaisesti koko otsoni ehtii kulua, minkä jälkeen massa johdetaan tästä otsonireaktion astiasta pesuhollanteriin, jossa olennainen osa kulumatta jääneistä valkaisevista kemikaaleista ja liuenneesta orgaanisesta materiaalista poistetaan massasta, ja jossa massan sakeus asetetaan tarvittaessa alueelle 8-18 % kolmatta käsittelyvaihetta varten.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätty otsonimäärä on alueella 0,1-2,0 % uunikuivan massan painosta.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että otsoniin perustuva valkaisuvaihe toteutetaan alueella 8-18 % olevassa sakeudessa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lisätty otsonimäärä on alueella 0,2-1,0 % uunikuivan massan painosta.

11. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään useampia kuin yhtä otsonikäsittelyyn perustuvaa vaihetta pesemättä massaa vaiheiden välillä.

12. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ylimääräisiä valkaisevia toimenpiteitä toteutetaan ensimmäisen peroksidikäsittelyn ja toisen peroksidikäsittelyn välissä.

13. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
- sisään tulevan massan sakeus asetetaan suuremmaksi kuin 20 %;
- poistettavasta massasta poistetaan vettä siten, että sakeus saadaan suuremmaksi kuin 20 %; ja
- valkaisuvaiheen jälkeen seuraavasta, vettä poistavasta toimenpiteestä saatavaa suodosta käytetään sisään tulevan massan laimentamiseksi, jolloin olennainen osa jäännösvetyperoksidista saadaan talteen.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
- tästä vaiheesta poistuva massa johdetaan reaktiotorniin ja reaktion annetaan edetä pituudeltaan 30 minuutista 3 tuntiin olevan ajanjakson ajan, kunnes olennainen osa jäännösperoksidista on kulunut.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että
- alkalia lisätään jäännösvetyperoksidin aktivoimiseksi uudestaan ennen massan johtamista tähän reaktiotorniin.

16. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massa jäähdytetään ennen sen johtamista tähän reaktiotorniin.

10-03-97 97010

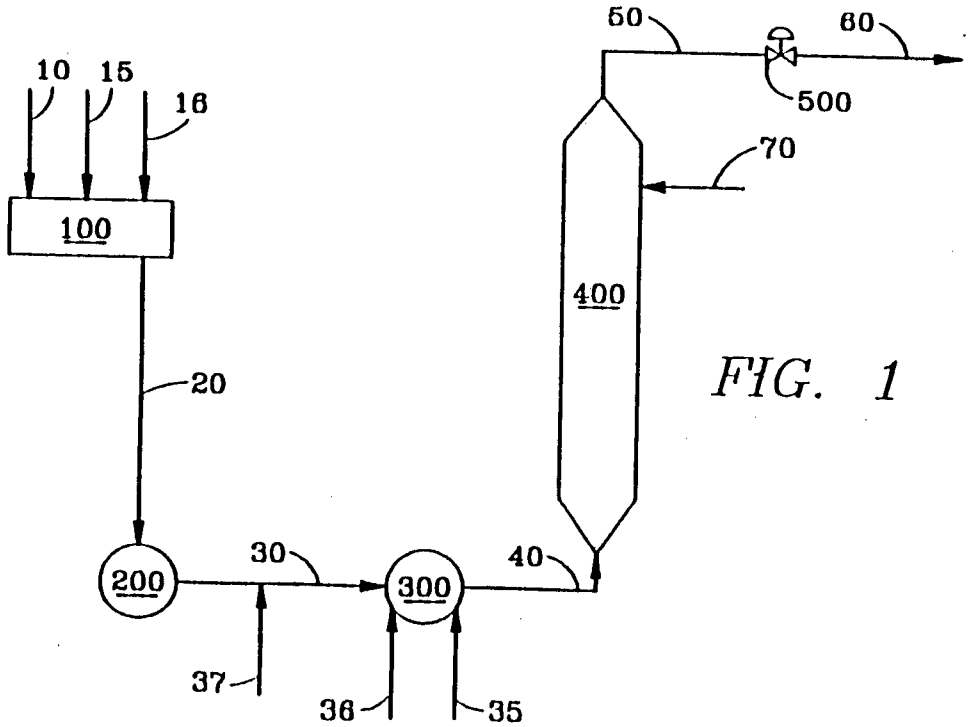


FIG. 1

FIG. 2

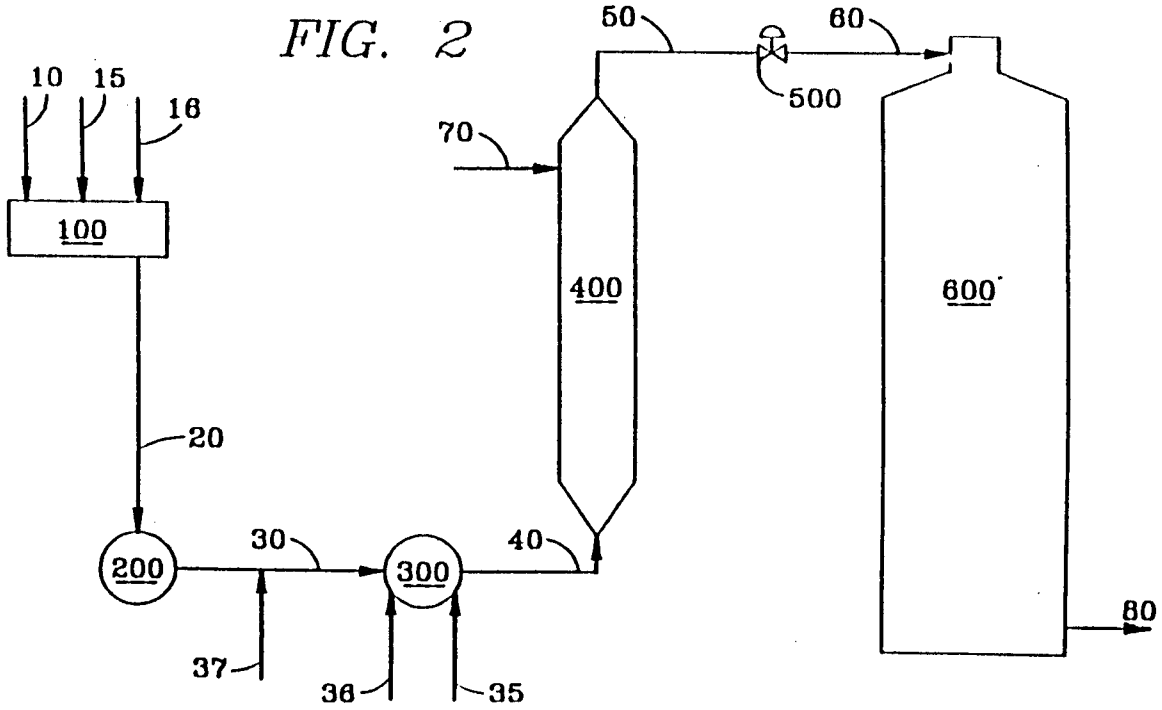


FIG. 3

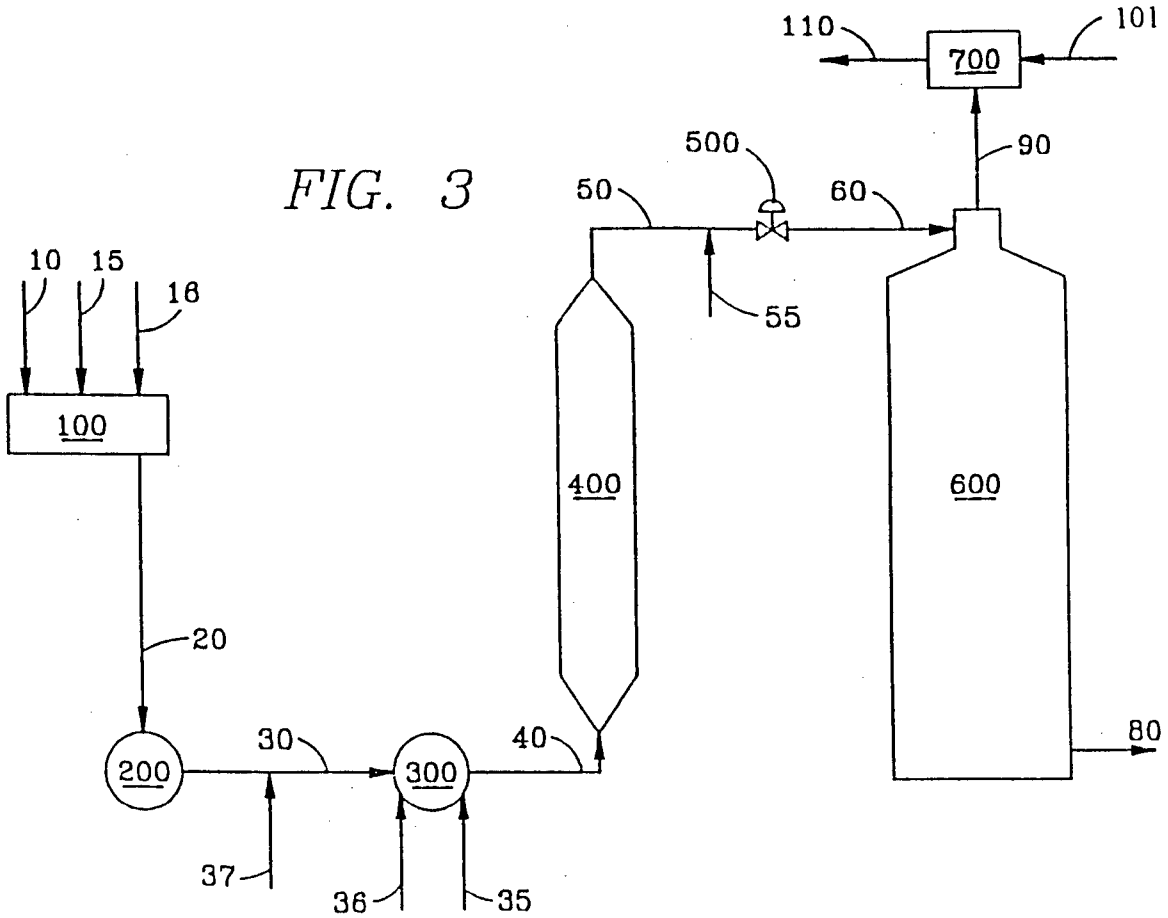
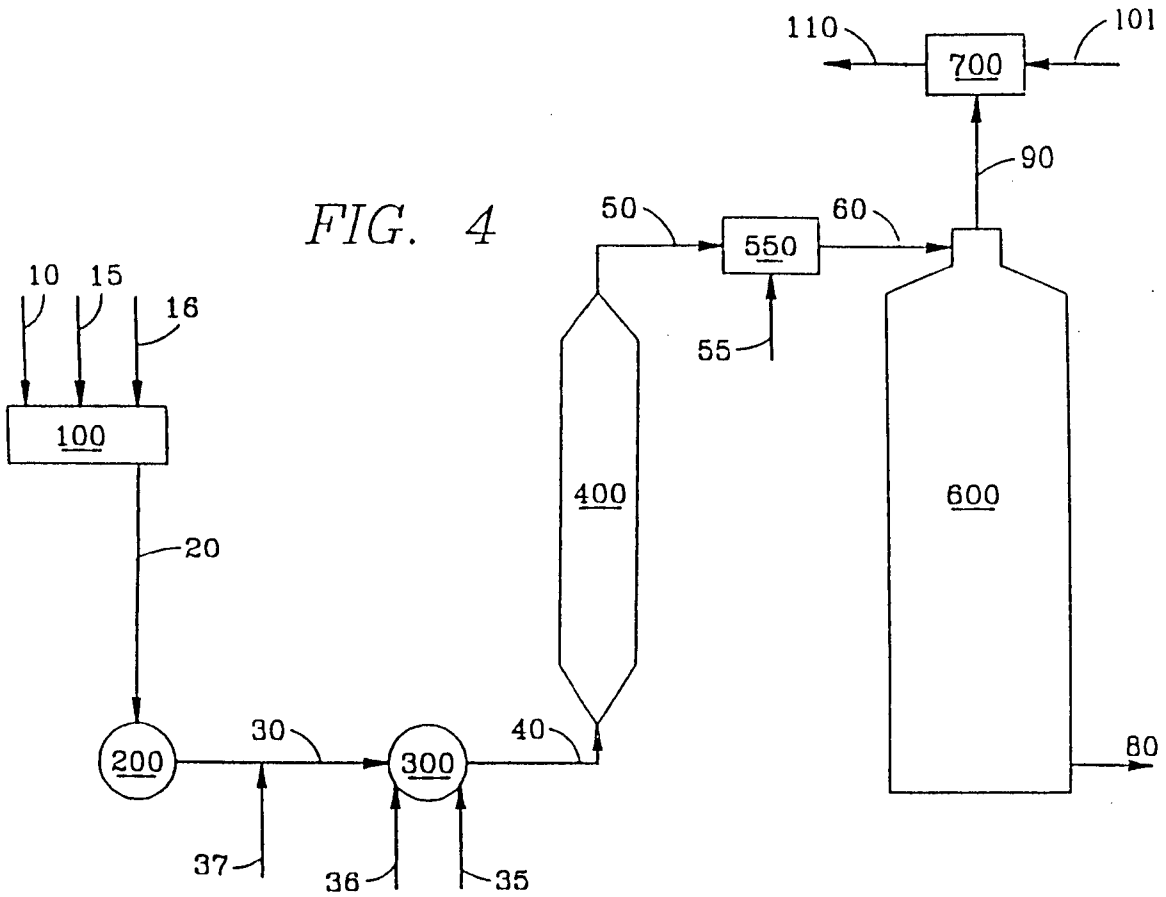

110
700
101
500
90
50
60
10
15
16
55
100
400
600
20
30
40
80
200
300
37
36
35

FIG. 4


110
101
700
90
50
550
60
55
10
15
16
100
400
600
20
200
30
300
40
80
37
36
35

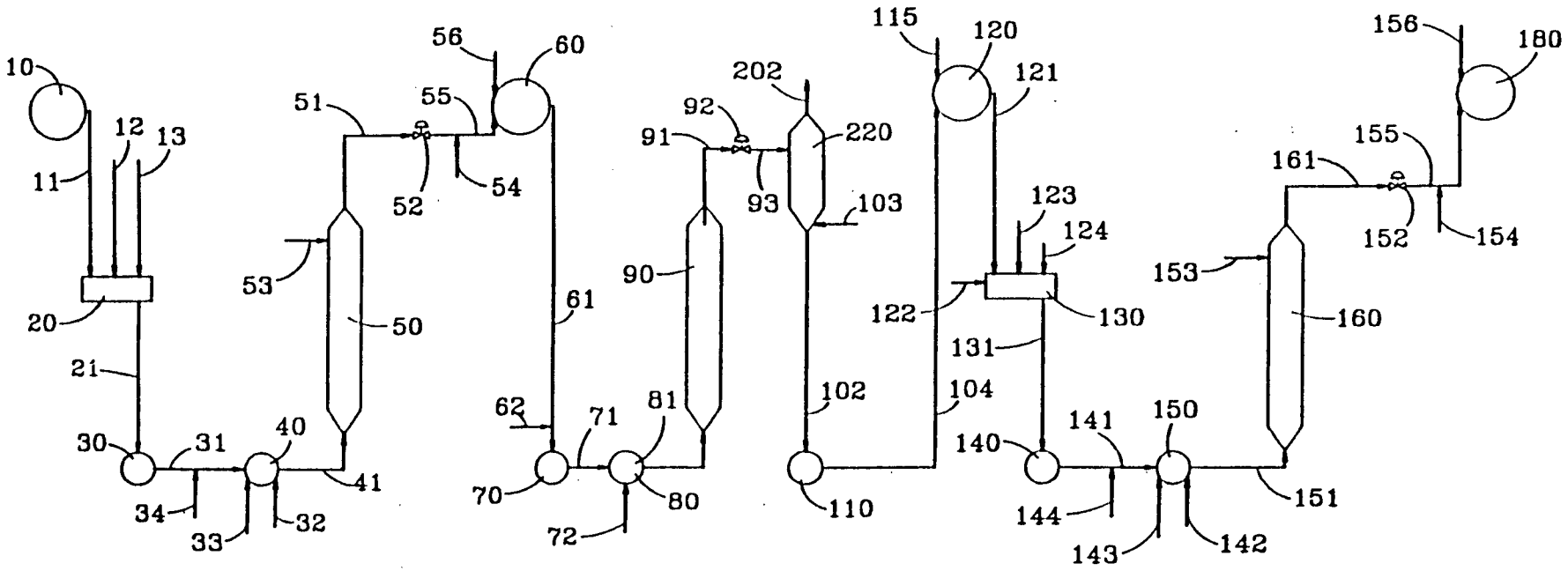

10
11
12
13
20
21
30
31
34
33
32
40
41
50
51
52
53
54
55
56
60
61
62
70
71
72
80
81
90
91
92
93
202
220
103
102
110
115
120
121
122
123
124
130
131
104
140
141
144
143
142
150
151
160
153
152
154
155
156
161
180

FIG. 5

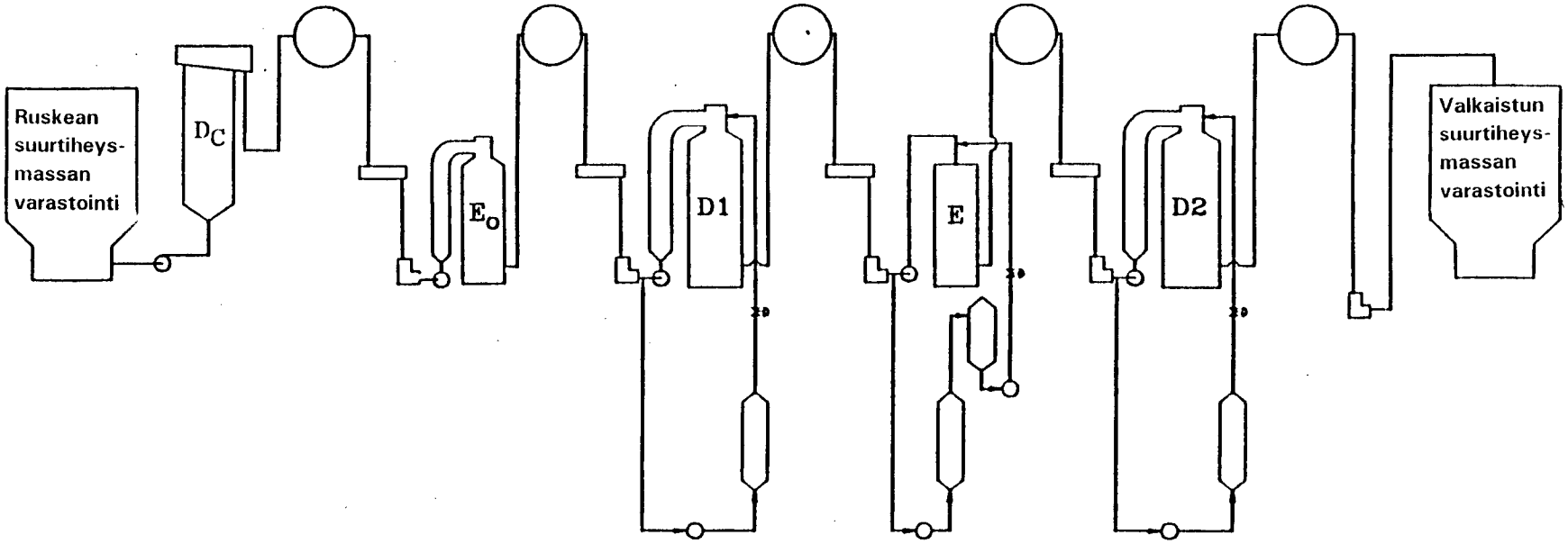

Ruskean suurtiheys-massan varastointi
D_C
E_o
D1
E
D2
Valkaistun suurtiheys-massan varastointi

FIG. 6

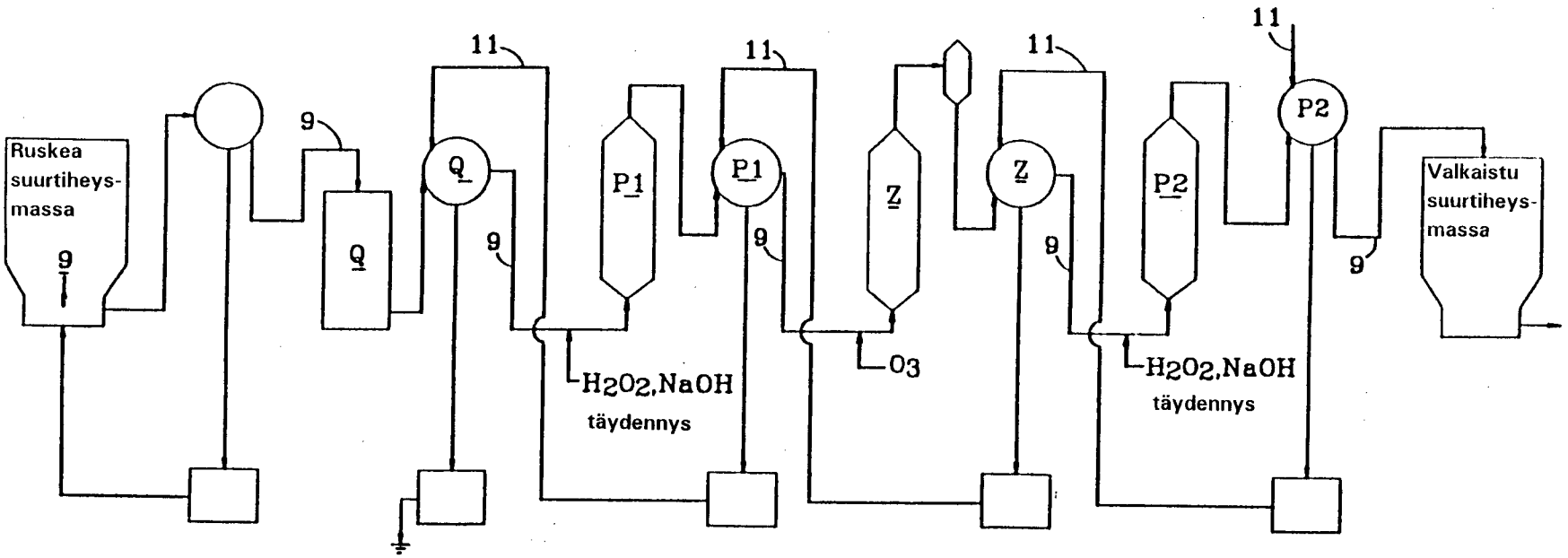

Ruskea
suurtiheys-
massa
9
9
Q
Q
11
9
P1
11
P1
9
Z
11
Z
9
P2
11
P2
9
Valkaistu
suurtiheys-
massa
H2O2,NaOH
täydennys
O3
H2O2,NaOH
täydennys

FIG. 7

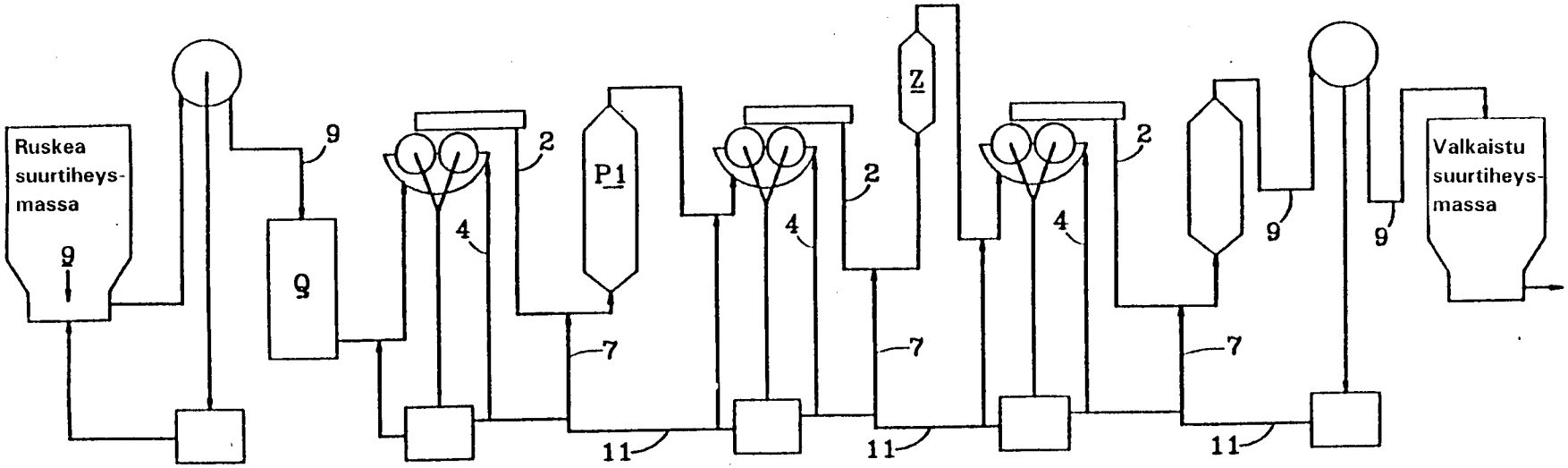

Ruskea
suurtiheys-
massa
9
9
2
4
P1
Z
7
11
Valkaistu
suurtiheys-
massa

FIG. 8

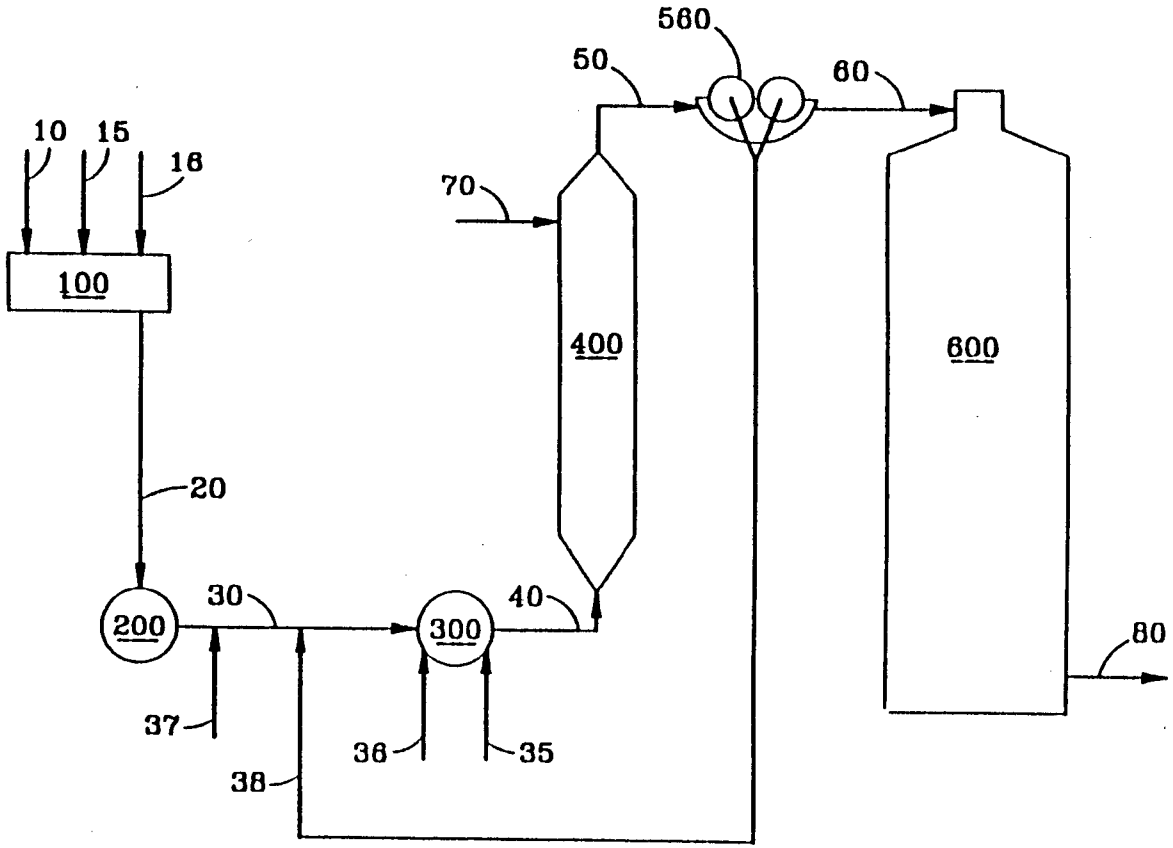


FIG. 9

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS **TUTKIMUSRAPORTTI**
Patentti- ja innovaatiolinja

PATENTTIHAKEMUS NRO	**LUOKITUS**
970104	

TUTKITTU AINEISTO
Patenttijulkaisukokoelma (FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US), tutkitut luokat
Tiedonhaut ja muu aineisto

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	**Julkaisun tunnistetiedot**	**Koskee vaatimuksia**
	EP-A 285530	

*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna
Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este

Päiväys	**Tutkija**