



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

70940

C (45) Patentti myönnetty
Patent myöntöno 27 10 1986

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ D 21 C 9/10

SUOMI—FINLAND

(FI)

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

(21) Patenttihakemus --- Patentansökning	793664
(22) Hakemispäivä --- Ansökningsdag	22.11.79
(23) Alkuperäisyys --- Giltighetsdag	22.11.79
(41) Tullut julkiseksi --- Blivit offentlig	23.05.81
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. --- Ansökan utlagd och utskriften publicerad	18.07.86
(86) Kv. hakemus --- Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus --- Begärd prioritet	

(71) Weyerhaeuser Company, Tacoma, Washington 98477, USA(US)

(72) Jozef Maria Bentvelzen, Sumner, Washington, Steven Leroy Bogart, Federal Way, Washington, Maharaj Krishna Gupta, Renton, Washington, William Thomas McKean, Seattle, Washington, Michael Dean Meredith, Federal Way, Washington, Louis Otto Torregrossa, Puyallup, Washington, USA(US)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Ligniinin poistaminen alhaista otsonipitoisuutta käyttäen -
Avlägsnande av lignin med användning av låg ozonhalt

Keksinnön kohteena on menetelmä selluloosakuitujen valkaisuun, joka käsittää seuraavat vaiheet: muodostetaan liete lisäämällä kuidut liuottimeen, lietteeseen johdetaan otsonipitoista kaasua, jolloin otsonia on läsnä 0,5 - 23 paino-%:n määrä laskettuna otsonipitoisen kaasun kokonaismäärästä, lietettä ja kaasua sekoitetaan.

Keksinnölle on tunnusomaista, että liuotin koostuu oleellisesti vedestä, jonka alku-pH-arvo on 2-8, että kuituja on läsnä lietteessä 0,017 - noin 0,7 %:n määrä laskettuna kaasua sisältämättömän uunikuivan lietteen kokonaispainosta, ja että lietteen ja kaasun sekoittamiseen käytetään sekoitus-

tehoa 0,05 - 26 kW:n määrä yhtä m³ kohden kaasulla käsiteltyä lietettä, jolloin otsonin siirtyminen helpottuu.

Historiallisesti puuhakkeen käsittely valkaistun kuidun muodostamiseksi on jaettu kahteen prosessiin, selluloosan keittoon ja valkaisuun. Viime aikoina ero näiden prosessien välillä on tullut vähemmän tarkaksi, ja sanat ovat muuttuneet enemmän ammattitermeiksi kuin kemiallisen prosessin kuvauksiksi. Taustan luomiseksi tälle keksinnölle nämä kaksi prosessia määritellään ja erotetaan toisistaan. Tässä olevat määritelmät perustuvat määritelmiin, jotka esiintyvät lukuisissa selluloosan keiton ja valkaisun käsi- kirjoissa ja erikoistutkielmissä.

Selluloosan keitto on puuhakkeen tai muun hienonnetun puuaineksen muuttamista kuidun muotoon. Kemiallisen selluloosan keitto vaatii hakkeen keittämistä liuoksessa kemikaalien kanssa, ja siihen kuuluu väriaineen, kuten puuhun liittyneen ligniinin osittainen poistaminen.

Valkaisu on selluloosakuitujen käsittely kuituihin liittyneen väriaineen poistamiseksi tai muuttamiseksi, jotta kuitu voi heijastaa valkoista valoa paremmin.

Yrityksiä valkaista selluloosakuituja otsonilla, itse asiassa ilmalla tai hapella, joka sisältää jonkinverran otsonia, on esiintynyt 1800-luvun loppupuolelta lähtien. Monia olosuhteita on kokeiltu, ja näistä on kehittynyt teoria, pääasiassa kokeilun tuloksena, parhaista olosuhteista selluloosan otsonoimiseksi.

Päätyön on suorittanut Doree v. 1912 ja 1913 Cunninghamin kanssa ja v. 1938 Healeyn kanssa; Brabender ym. v. 1949; Syracusen Yliopiston Osawa ja Schuerch ym. 1960-luvulla; Kanadan Selluloosa- ja Paperitutkimusinstituutin Liebergott ym. 1960- ja 1970-luvulla; ja Norjan Selluloosatutkimusinstituutin Soteland ym. 1960-luvulla ja 1970-luvun alussa.

Tätä työtä kuvaavat kirjallisuusviitteet ovat: Cunningham ja Doree, "Otsonin vaikutus selluloosaan", osa I, Puuvilla, ja osa II, Juti, The Journal of the Chemical Society, Vol. 101 (1912), siv. 497-512, ja osa III, Beechwood, The Journal of the Chemical Society, Vol. 103 (1913), siv. 677-689; Doree ja Healey, "Otsonin vaikutus selluloosaan ja modifioituun selluloosaan, "The Journal of the Textile Institute", maaliskuu 1938, siv. T27-T42; Brabender ym., US-patentti 2 466 633, 1949, "Menetelmä selluloosamassan valkaisemiseksi"; Pancirolli, "Sulfaattimassan valkaisukokeita otsonilla", Indi Carta (Milano), maaliskuu 1953, siv. 35-38; Osawa ja Schuerch, "Kaasumaisten reagenssien vaikutus selluloosamateriaaleihin, osa I", TAPPI (1963), Vol. 46, n:o 2, siv. 79-84; Schuerch "Selluloosan ja puun otsonointi", Journal of Polymer Science, osa C, n:o 2, 1963, siv. 79-95; Soteland (I), "Otsonin vaikutus neljän puuhiokelajin eräisiin ominaisuuksiin, osa I" Norsk Skogindustri, maaliskuu 1971, siv. 61-66; Secrist ja Singh, "Kraftmassan valkaisu II: Tutkielmia kemiallisten massojen otsonoinnista", TAPPI, Vol. 54, n:o 4, huhtikuu 1971, siv. 581-584; Liebergott "Paprizone-menetelmä puuhiokkeen vaaleuden ja lujuuden lisäämiseksi", Paper Trade Journal, 2. elokuuta 1971, siv. 28-29; Soteland (II) "Kemiallisten massojen valkaisu hapella ja otsonilla", Pulp and Paper Magazine of Canada, Vol. 75, n:o 4, huhtikuu 1974, siv. 91-96; ja Procter, "Korkean kappaluvun kraftmassojen otsonikäsittely", Pulp and Paper Magazine of Canada, Vol. 75, n:o 8, kesäkuu 1974, siv. 58-62.

Näistä julkaisuista voidaan havaita yksimielisyys. Tarvi-
taan suuria pitoisuuksia selluloosakuitujen, joko puuvillan tai

puuselluloosan, käsittelemiseksi otsonilla. Tarkat prosenttiluvut voivat hieman vaihdella, mutta ilmoitus siitä, että tarvitaan suuria pitoisuuksia, on kosotettu. Jonkinverran esiintyy epäselvyyttä, sillä luvut tarkoittavat joko kosteussisältöä - veden määrää kuiduissa- tai pitoisuutta - kuitujen määrää vedessä. Doreen artikkelit osoittavat, että puuvilla vaatii 50 % kosteussisällön hyväälle otsonoinnille. Procter osoittaa, että tämä on sama kuin 67 % pitoisuus. Brabender ilmoittaa, että puukuiduille tarvitaan 25-55 % pitoisuus. Tämän Osawa ja Schuerch myöhemmin muuttivat 30 - 45 % pitoisuuksiksi = 230-120 % kosteussisältö. Osawa ja Schuerch käyttivät sitten 100 % kosteussisältöä lukuisiin kokeisiin. Liebergott, käsitellessään mekaanista massaa, jossa kemiallinen reaktio otsonin kanssa ilmenee olevan erilainen kuin reaktio kemiallisen massan kanssa, käytti 15-60 % pitoisuuksia. Secrist ja Singh kokeilivat pitoisuuksia 40-80 %, pitäen edullisimpana 60 % arvoa. Procter huomauttaa, että 30-40 % pitoisuus puumassakuitujen kanssa on paras.

Vain muutamat ovat yrittäneet otsonoida alhaisilla pitoisuuksilla. Tuloksia ei pidetty menestyksellisinä, ja kokeilut palasivat suurempiin pitoisuuksiin yleisenä käytännön asiana.

Kolme artikkelia kuvailee työskentelyä alhaisella pitoisuudella.

Soteland käsitteli massaa 90 tilavuus-% asetoniliuoksessa 0,5 % pitoisuudella. Hän osoittaa, että alhaisella pitoisuudella massaa voidaan käsitellä vain orgaanisessa liuoksessa.

Pancirolli yritti sulfaattimassan otsonointia 2 % pitoisuudella. Se vaati kolme viiden tunnin käsittelyä, yhteensä 15 tuntia.

Schuerchin artikkelissa työstä alhaisella pitoisuudella, ja ilmoittaa, että otsonointi suoritettiin 0,1 % ja 1 % pitoisuuksilla. Schuerchin kuva 4 osoittaa, että 0,1 % pitoisuudella vaaleus, alkujaan 30, kasvoi 50 ja 60 välille kymmenessä minuutissa, 75 ja 80 välille puolessa tunnissa ja noin lukuihin 81-82 tunnissa. Kuitenkin 1 % pitoisuudella vaaleus kasvoi lukuun 60 tunnissa ja vaati kolme tuntia saavuttaakseen lopulta 80, vieläpä "voimakkaasti hämmentäen". Tästä hän päätteli, että täytyi käyttää orgaanisia aineita tai suurempia pitoisuuksia hyvän reaktion aikaansaamiseksi otsonilla.

Näitä ilmoituksia myötäilivät Liebergott, Sotelant ja Procter työssään ja artikkeleissaan. Kaikki huomasivat olevan mahdollonta saada nopeita, hyviä reaktioita otsonilla alhaisilla pitoisuuksilla.

Äskettäinen Oldshuen US-patentti n:o 3 966 542, myönnetty 29. kesäkuuta 1976, kuvaa monivaiheista kloorausjärjestelmää, mutta osoittaa, että järjestelmää voidaan käyttää otsonille. Tämä patentti ilmoittaa, että reaktioaika on riippumaton voimatasosta sen jälkeen, kun tietty kynnysvoimataso on saavutettu.

Oldshue mainitsee palstan 7 rivillä 9 nimenomaan 3,5 % pitoisuuden. Hänen voimatasonsa, taulukossa palstan 6 alaosassa, ovat 14,7-44,1 kW/378,5 litraa vastaten 38,8-116,5 kW/m³.

Missään aikaisemmassa kirjoituksessa ei kuvata otsonikäsittelyä alhaisen pitoisuuden vesiliuoksessa muitten käsittelyjen yhteydessä, sensijaan joukko artikkeleita kuvaa suuren pitoisuuden otsonikäsittelyä muitten massan käsittelyjen yhteydessä. Neljä näistä näyttää olevan yhteenkuuluvia. Nämä ovat Secrist ja Singh, supra; Sotelant (II), supra; Singhin kanadalainen patentti n:o 966 604, 1975, "Kraftmassan valkaisu- ja talteenottomenetelmä"; ja Rothenburg ym. "Happimassojen valkaisu otsonilla", TAPPI, Vol. 58, n:o 8, elokuu 1975, siv. 182-185.

Secrist ja Singh mainitsevat O₃DED sarjan - otsoni, klooridioksidi, natriumhydroksidiuuttaminen, klooridioksidi.

Sotelant (II) mainitsee joukon jaksoja. Näihin kuuluvat otsoni-peroksidi, otsoni-hypokloriitti, otsoni-otsoni, happi-otsoni, happi-otsoni-peroksidi, happi-otsoni-hypokloriitti, happi-otsoni-otsoni-peroksidi ja happi-otsoni-otsoni-hypokloriitti. Sotelant käsittelee massaansa rikkidioksidilla ja EDTA:lla ennen otsonikäsittelyä.

Singh mainitsee jaksot sulfaattiselluloosa-otsoni-natriumhydroksidiuuttaminen-peroksidi. Otsoni voi olla yhdessä, kahdessa tai kolmessa vaiheessa, pesun ollessa vaihtoehtoinen otsonivaiheitten välillä.

Rothenburg kuvaa jaksoja happi-otsoni, happi-otsoni-natriumhydroksidiuuttaminen-otsoni, happi-otsoni-peroksidi, happi-otsoni-etikkahappo, ja kraft-otsoni-natriumhydroksidiuuttaminen-otsoni.

Jälleen tulisi korostaa, että nämä otsonikäsittelyt olivat suuren pitoisuuden käsittelyjä, ja suuren pitoisuuden käsitte-

lyjen käyttö loi muita ongelmia, epävakaisia tuloksia ja heikkoja lujuusominaisuuksia.

Lujuusominaisuudet on mainittu lukuisissa patenteissa ja artikkeleissa.

Pancirolli huomauttaa sivulla 8:

"Kokeet osoittivat, että sulfaattiselluloosaa voidaan valkaista yksinomaan otsonilla, mutta seurauksena on huomattava aleneminen lopullisen selluloosan viskositeetissa, fysikaalisissa ja kemiallisissa ominaisuuksissa, kuten myös saannossa".

Tämä on myös kuvattu taulukossa, jossa otsonivalkaistun massan viskositeetti on 15-21 cP verrattuna kloorilla ja hypoklooriitilla valkaistun massan viskositeettiin 50 cP. Verrattaessa otsonivalkaistua selluloosaa saman vaaleuden omaavaan kloori/hypoklooriittivalkaistuun massaan olivat otsonikäsitellyn selluloosan katkeamispituus, puhkeamislujuus ja taittoluku alhaisemmat kuin kloori/hypoklooriittivalkaistun massan vastaavat arvot.

Katai ja Schuerch osoittavat sivulla 2695 artikkelissaan "Otsonin vaikutusmekanismi alfametyyyliglukosidiin ja selluloosamateriaaleihin" ledessä Journal of polymer Science, osa A1, Vol. 4, sivut 2683-2703 (1966), että viskositeetti vähenee suuresti kun massan vaaleus lisääntyy käsiteltäessä otsonilla.

Vaikka puuhiokemassojen lujuusominaisuudet tavallisesti lisääntyvät otsonikäsitteilyllä, johtuen sekä ligniinin että kuitujen pinnan modifioitumisesta, sallien paremman tarttumisen, kemialliset massat eivät näytä reagoivan samalla tavalla.

Secrist ja Singh kokeilivat kanadalaisia lehtipuulaatuja. Vaikka taulukot 1 ja 2 eivät osoita mitään eroa vertailu- ja otsonikäsitellyissä näytteissä, taulukot 4-6 näyttävät osoittavan, että kraftmassan O₃DED-jaksoilla on alhaisempi repäisylujuus kuin kraftmassan CEDED-jaksoilla. Sivulla 583 ilmoitetaan:

"Otsonoidun selluloosan repäisylujuus oli 10 % alhaisempi kuin tavanomaisella kuidulla molemmilla ilmoitetuilla jauhautumistasoilla. Sama suhde oli ilmeinen kun massoja verrattiin vakiokatkeamispiuustasoilla 7500 ja 11500. Kuidun tarttumisen ja repäisyenergian keskinäinen suhde voi selittää nämä havainnot".

Artikkeli myös osoittaa, ettei ole mitään suhdetta viskositeetin laskun ja lujuuden välillä.

Soteland (II) artikkeli esittää, että otsoni on paremminkin ligniininpoistoaine kuin valkaisuaine. Ensimmäisessä kappalees-

sa sivulla 93 hän huomauttaa:

"On ilmeistä, että happeen, otsoniin ja peroksidein perustuvat valkaisumenetelmät tuottavat massoja, joiden viskositeetti-arvot ovat paljon alle sen, mitä on yleistä tavallisilla massoilla.

"Secrist ja Singh ovat kuitenkin osoittaneet, että vaikka viskositeetti alenee jyrkästi otsonikäsittelyllä, kraft-massan lujuusominaisuuksiin ei ollut vakavaa vaikutusta. Tämän eukalyptus-kraftmassan repäisyindeksi on oleellisesti alentunut tällä valkaisukäsittelyllä. Repäisyindeksin lasku on liian vakava juuri tälle massalle happi/otsonivalkaisumenetelmän hyväksymiseksi sellaisena kuin se on esitetty tässä. Kuitenkin on painotettava, että tämä happi/otsonivalkaisuprosessi on yhä syntyvävaiheessaan ja parannuksia on odotettavissa".

Hän työskenteli myös kuusesta valmistetun natriumbisulfiittimassan kanssa, ja huomasi lujuusominaisuudet tyydyttävämmiksi. Repäisyindeksi aleni, mutta aleneminen oli melko pieni, eikä siksi estänyt hyväksymästä näitä valkaisumenetelmiä sulfiittimassoille. Hän sai saman, noin $700 \text{ cm}^3/\text{g}$ viskositeetin käyttämällä kaksivaiheista otsonia, otsoni + peroksidi tai happi + otsoni.

Procter osoittaa kuvassa 1, että otsonikäsittely vähentää repäisylujuutta. Repäisylujuus on alhainen 30 % pitoisuudella, mutta korkeampi 15 % pitoisuudella, joka on alhaisin esitetty pitoisuus. Procter esittää, että nämä hiilihydraattireaktioita vastaavat arkin ominaisuudet muutetaan merkittävimmin, kun otsonoinnit suoritetaan 30-35 % välillä olevilla pitoisuuksilla, jolloin puhkaisulujuus, vetolujuus ja tiheys ovat suurimmillaan ja repäisyindeksi minimissään.

Kamaslimi ym. osoittavat kirjoituksessa "Kraftmassan otsonivalkaaisu". Ligniinikemian 19. japanilainen symposium, 1974, kuvassa 7, että repäisylujuus, puhkeamislujuus ja katkeamispituus vähenevät kun otsonin syöttö kasvaa.

Rothenburg ym. näyttävät osoittavan, että tulokset, käytettäessä suuren pitoisuuden otsonivalkaisua, eivät ole yhdenmukaiset.

Vaikka otsonia on tutkittu valkaisukemikaalina yli 70 vuoden ajan, sitä ei ole käytetty kaupallisesti sen käyttöön liittyvistä ongelmista johtuen. Kirjallisuus mainitsee, että on vaikeaa ellei mahdotonta valkaista massaa otsonilla alhaisilla massan pi-

toisuuksilla. Suuren pitoisuuden järjestelmiä on vaikea hallita, joten suuren pitoisuuden järjestelmästä saatu tuote ei ole tasais- ta tai yhtenäisesti samaa. Kuitenkin happi ja otsoni ilmenevät olevan ympäristömielessä terveempiä kuin klooripohjaiset valkaisu- kemikaalit ja on löydettävä keinoja käyttää niitä.

Keksijät, yrittäessään ymmärtää vaikeutta alhaisen pitoi- suuden massan järjestelmissä, huomasivat hämmästyksekseen, että oli mahdollista saavuttaa hyvä valkaisu otsonilla alhaisilla pi- toisuuksilla, jos otsoni sekoitettiin hyvin massan kanssa. He huo- masivat, että oli olemassa selvä käänne materiansiirtokertoimen muuttumisessa massan pitoisuuksilla 0,68-0,7 %. He vahvistivat ai- kaisemman tutkimuksen, joka osoitti, että kahdesta tekijästä, jotka määräävät nopeutta, jolla otsoni siirtyy kaasun muodosta kiinteäk- si kaasu-neste-kiintoainejärjestelmässä, kaksi on vallitsevia.

Ensimmäinen näistä tekijöistä on siirtyminen kaasufaasista nestefaasiin, ja toinen on siirtyminen nestefaasista kiinteään faasiin. Tässä yhteydessä ensimmäinen on otsonin siirtyminen raja- kerroksen läpi, joka on kuplan ja massalietenesteen välillä, ja toinen on otsonin siirtyminen rajakerroksen läpi massalietenesteen ja kuidun välillä.

He huomasivat, että rajoittava rajakerros riippuu tehon määrästä, joka käytetään kaasutetun massalietteen hajottamiseen. Otsonin siirtyminen kaasufaasista nestefaasiin on rajoittava teki- jä sekoitusenergian määrän ollessa alle noin 5 kW/m^3 kaasutettua massalietettä. Otsonin lisääntyvä läsnäolo nesteessä, kun teho nou- see arvosta noin 5 noin arvoon 10 kW/m^3 kaasutettua massalietettä osoittaa, että tämä on rajoittava alue, jossa sekä kaasu-neste ra- japinta että neste-kiintoainerajapinta ovat rajoittavia tekijöitä. Arvon 10 kW/m^3 kaasutettua massalietettä yläpuolella rajoittava tekijä on neste-kuiturajapinta. Tämä suhde pätee alhaisen pitoisuu- den massoille ja erikoisesti massoille, joiden pitoisuudet ovat alle 5 %. Koetulokset otettiin massan pitoisuuksille 1,4 prosent- tiin asti ja ekstrapoloitiin noin 5 prosenttiin saakka. Suhde pä- tee erikoisesti massapitoisuuksien alueella 0,017-0,77.

He huomasivat myös että siirtyminen kasvaa otsonia kanta- van kaasun yli 60 m/h pintanopeuksilla. Kokeet suoritettiin koe- laitteiston ylärajalle 420 m/h asti. Ei näyttänyt olevan mitään

ylärajaa, vaikka reaktorin tyyppi muuttuu suuremmilla nopeuksilla. Voimantarve tulisi liian suureksi suuremmilla nopeuksilla, ja 1160 m/h näyttää olevan tämän vuoksi maksimi.

Koetuloksia hyväksikäyttäen laskettiin reaktioalueolosuhteet. Pitoisuus on 0,017- noin 0,7 %, optimin ollessa 0,18 %, jonka mukaan optimialue on 0,15- noin 0,7 %. Tämä pitoisuus on kuidun paino kuitu-vesimassalietteessä ja perustuu vain veden ja kuidun painoihin; so. kaasuttamattomaan massalietteeseen. Kaasutettuun massalietteeseen kohdistettu energia on 0,5-11 kW/m³ kaasutettua massalietettä, ja edullisesti 0,5-5 kW/m³ kaasutettua massalietettä. Otsonia kantavan kaasun pintanopeus on ainakin 60 m/h ja voi olla niin korkea kuin 1160 m/h. Vain energian tai pintanopeuden tarvitsee olla mainittujen rajojen sisäpuolella. Otsonin määrä, joka johdetaan materiaaliin, tulisi olla alueella 0,5-5 % uunikuidun kuidun painosta.

Voidaan käyttää jopa 25 vaihetta otsonin käsittelyssä.

Tämä järjestelmä tekee nyt mahdolliseksi otsonin kaupallisen käytön, koska järjestelmää voidaan käyttää ja saada tasainen tuote. On myös mahdollista saada aikaan suljettu tai osittain suljettu tehdas, jossa tuloksena olevilla sivutuotteilla tai päästöillä on paremmat ominaisuudet ympäristöä ajatellen kuin niillä, joita saadaan klooripohjaisilla kemikaaleilla.

Keksijät ovat huomanneet, että alalla tunnetut tavanomaiset maininnat otsonireaktioon vaadittavista pitoisuuksista eivät ole välttämällä oikeita, ja alalla tunnettuihin pitoisuuksiin ja menetelmiin liittyvät ongelmat eliminoidaan toimimalla vastoin alalla tunnettuja opetuksia. Käy ilmi silmäiltäessä taaksepäin, että alalla tunnetut tutkijat eivät ymmärtäneet järjestelmän luonetta ja havainnoivat ja mittasivat ilmiötä, jotka eivät olleet rajoittavia ja tulivat siten vääriin johtopäätelmiin koskien tekijöitä, jotka määrasivät reaktionopeuden ja parametrit, joilla reaktio oli toimiva.

Lähtöaine otsonivalkaisulle on kemiallinen massa ja on suunniteltu joukko käsittelyjaksoja alkaen sulfaatista tai kraftmassasta, sulfiitista tai soodakeitosta. Keitto voi tapahtua lisäaineiden kanssa tai ilman niitä. On edullista, että keittovaihetta seuraa happivalkaisu, joka voi olla joko alhaisen, alle 6 %; keskivoimakkaan, 6-15 % välillä; tai voimakkaan, yli 15 % pitoisuu-

den valkaisu. Happivalkaisu voi olla yksi- tai useampivaiheinen, ja monivaihemenetelmässä on mahdollista käyttää sekä alhaisen että suuren pitoisuuden happivalkaisua. Massan kappaluvun tulisi olla alle 16 happivalkaisun jälkeen ja 1-5 otsonivalkaisun jälkeen. Otsonivalkaisun jälkeen saattaa tulla lopullinen valkaisu jakso kuten klooridioksidi, vetyperoksidi, klooridioksidi - natriumhydroksiuuttaminen - klooridioksidijakso tai natriumhydroksidiuuttaminen, jota seuraa toinen alhaisen pitoisuuden otsonikäsittely.

Koska otsonia on käytetty useantyyppisen mekaanisen massan käsittelyyn (hieko, hierre ja termomekaaninen), on ajateltu, että alhaisen pitoisuuden otsonikäsittelyä voitaisiin käyttää näille materiaaleille.

Tässä mainitut kokeet suoritettiin kuuselle, joka on yksi vaikeammin valkaistavista puulajeista. Näistä kokeista voitaneen päätellä, että tätä järjestelmää voidaan käyttää havu- ja lehtipuihin, joita normaalisti käytetään massaksi.

On löydetty myös yleinen menetelmä säätää kaasumaisen kemikaalin materiansiirtymistä kemialliselle puumassalietteelle, joka on valmistettu havupuusta. Pintakaasun nopeus V_s tulisi pitää alueella 30-420 m/h ja sekoitusenergia P_g/V kaasutettuun massalietteeseen alueella 0,15-2,6 kW/m³ kaasutettua massalietettä.

Materiansiirtokerroin K_g a voidaan silloin pitää alueella 0,01-0,35 säätämällä pitoisuutta, pintanopeutta ja sekoitusenergiaa, joka kohdistetaan kaasutettuun massalietteeseen, seuraavan suhteen mukaan:

$$K_g a = 0,374 (0,103-0,112 C_s) V_s^{0,48} \sqrt{P_g/V}^{0,375}$$

kun pitoisuus on alueella 0,15-0,68 %.

Materiansiirtokerroin voidaan pitää alueella noin 0,008- noin 0,01 vaihtelemalla samoja kolmea muuttujaa seuraavan suhteen mukaan

$$K_g a = 0,34 (0,0315-0,00643 C_s) V_s^{0,48} \sqrt{P_g/V}^{0,375}$$

kun pitoisuus on alueella 0,68- noin 4,9 %.

Uskotaan, että näitä kaavoja voidaan soveltaa lukuisiin pysyviin kaasuihin kuten happi, otsoni, kloori, klooridioksidi, kloorimonoksidi, rikkidioksidi ja typpidioksidi.

Piirustuksessa on käyrä, joka osoittaa pitoisuuden suhdetta materiansiirtoon.

Massaa mitataan normaalisti sekä sen ligniinin poistamisasteen että sen lujuuden suhteen.

Kaksi normaalimenetelmää ligniinin poistamisasteen mittaamiseksi ovat kappaluku ja KVK-luku. Molemmat ovat permanganaattikokeen variaatioita.

Normaali permanganaattikoe antaa permanganaattiluvun, joka on kuutiosenttimetrien lukumäärä 0,1-norm. kaliumpermanganaattiliuosta jonka yksi gramma uunikuivaa massaa kuluttaa määrätyissä olosuhteissa.

Kappaluku on samanlainen kuin permanganaattiluku, mutta mitataan huolellisesti valvotuissa olosuhteissa ja korjataan ekvivalentiksi 50 % kulutuksen kanssa permanganaattiliuosta kosketuksessa näytteen kanssa. Se voi antaa massojen ligniinin poistamisasteen laajemmalla alueella kuin permanganaattiluku.

KVK-luku on taas permanganaattikoe, ja se suoritetaan seuraavasti:

1. Valmista massaliete viidestä käsinpuristetusta grammasta massaa 600 ml dekantterilasissa ja poista kaikki tikut.

2. Muodosta käsiarkki 12,5 cm Buckner-suppilossa pesten 500 ml lisämäärällä vettä. Poista suodatinpaperi massasta.

3. Kuivaa käsiarkkia 5 min ajan 99-104°C lämpötilassa.

4. Poista käsiarkki ja punnitse 0,426 g. Tämä tulisi suorittaa noin 45 sek vakioajassa vakiookosteuden varmistamiseksi, koska kuiva massa absorboi enemmän kosteutta.

5. Valmista massaliete punnitusta massanäyte 1 litran dekantterilasissa, joka sisältää 700 ml 25°C vesijohtovettä.

6. Lisää 25 ml 4-norm. rikkihappoa ja 25 ml 0,1000-norm. kaliumpermanganaattia. Käynnistä kello permanganaattilisäyksen alkaessa.

7. Pysäytä reaktio tasan 5 min kuluttua lisäämällä 10 ml 5-prosenttista kaliumjodidiliuosta.

8. Titraa 0,1000-norm. natriumtiosulfaatin kanssa. Lisää tärkkelysindikaattoria lähellä titrauksen loppumista, kun liuos

tulee oljen väriseksi. Loppukohta on silloin, kun sininen väri katoaa.

Koetta suoritettaessa tiosulfaatin ensimmäinen erä tulisi lisätä niin nopeasti kuin mahdollista vapaan jodin vapautumisen estämiseksi. Titrauksen loppuosa suoritetaan tipoittein, kunnes sininen väri häviää. Titraus tulisi suorittaa loppuun mahdollisimman nopeasti liuoksen palautumisen estämiseksi.

KVK-luku tarkoittaa kg-määrää klooria, joka tarvitaan valkaisemaan 100 kg ilmakeivää massaa 20°C lämpötilassa, yhdessä teoreettisessa valkaisuvaiheessa, ja vastaa kulutettua ml-määrää kaliumpermanganaattia, joka on määrätty vähentämällä kulutetun tiosulfaatin ml-määrä lisätyn kaliumpermanganaatin ml-määrästä. Edellämämainitussa kokeessa KVK-luku on 11,3, lisätyn kaliumpermanganaatin ml-määrä miinus kulutetun tiosulfaatin ml-määrä. Tämän hakemuksen esimerkeissä KVK-luku määrättiin kemikaalikäsittelyn jälkeen (loppu-KVK).

Monet muuttujat vaikuttavat kokeeseen, mutta tärkeimpiä ovat näytteen paino, reaktiolämpötila ja reaktioaika.

Muutamissa valkaisuesimerkeissä lisätyn kloorin määrä ilmaistaan prosenttina KVK-luvusta eli prosenttina kloorin kokonais-kg-määrästä, joka tarvitaan täysin valkaisemaan massa 20°C lämpötilassa, yhdessä teoreettisessa valkaisuvaiheessa, KVK-kokeen määräämänä.

Näissä testeissä massanäytteet jauhettiin PFI-koneessa annetun kierrosmäärän (kierr.) ajan ja määrättiin jauhautumisaste, tiheys, puhkeamisindeksi, repäisyindeksi ja katkeamispituus. Massan jauhautumisaste, Canadian Standard Freeness (CSF) määrättiin TAPPI standardin T 227 M-58 mukaan, joka on korjattu elokuussa 1958. Puhkeamisindeksi on numeroarvo, joka saadaan jakamalla puhkaisulujuus g/cm^2 arkin neliöpainolla g/m^2 , ja se määrättiin TAPPI standardikokeella T 220 M-60, joka on 1960 korjattu kokeilustandardi. Tätä koetta käytettiin myös määrättäessä repäisyindeksi. Repäisyindeksi on numeroarvo ja sama kuin 100 e/r, jossa e on voima grammoissa, joka tarvitaan repäisemään yksittäinen arkki ja r arkin paino pinta-alayksikköä kohti, g/m^2 . Taittoluku, katkeamispituus metreissä ja tiheys g/cm^3 määrättiin TAPPI normikokeen T 220 OS-71 mukaan; ja opasiteetti, normiprosenttina, määrättiin

TAPPI normikokeen T 425 OS-75 mukaan. Eräs tekijä on lujuusindeksi - tässä määritettynä 1 % puhkeamisindeksin ja repäisyindeksitulosta.

Muun esimerkeissä ja taulukoissa käytetyn terminologian määrittely on seuraavanlainen:

Pitoisuus:

(Pit.) Kuidun määrä massalietteessä ilmaistuna uunikuivan kuidun kokonaispainon ja liuoksen prosenttimääränä.

Syötetty määrä:

(Syöt.m.) Massalietteeseen syötetyn kemikaalin määrä ilmaistuna joko uunikuivan kuidun painon prosenttimääränä massalietteessä tai tilavuutena kuutiosenttimetreinä.

Kulutettu määrä:

(Kul.m.) Kuidun kanssa reagoivan kemikaalin määrä ilmaistuna uunikuivan kuidun painon prosenttimääränä massalietteessä, määritettynä siten, että massalietteeseen syötetystä määrästä vähennetään massalietteessä vielä olevan kemikaalin määrä, liikamäärä.

Liikamäärä:

Kemikaalin määrä, joka ei reagoi kuidun kanssa, ilmaistuna kilogrammoina tonnia kohti uunikuivaa kuitua (kg/UKT).

Syöttöaika:

(Sy.aika) Aika minuuteissa tai sekunneissa, joka tarvitaan otsonin syöttämiseksi massalietteeseen.

Vaikutusaika:

(Vaik.aika) Aika minuuteissa tai sekunneissa, jonka otsoni pidetään kosketuksessa massalietteen kanssa syötön jälkeen.

Sekoitus aika:

Aika min tai s jolloin massalietettä mekaanisesti hämmennetään.

Virtausaika:

Aika min tai s kosketuksessa pitämisen jälkeen, jonka happi kuplii massalietteen läpi kaiken reagoimattoman otsonin.

Kokonaisaika:

Syöttöajan, vaikutusajan ja virtausajan summa min tai s.

Alku-pH:

Massalietteen pH-arvo missä tahansa vaiheessa ennen säätämistä hapolla tai emäksellä.

70940

Säädetty pH:

(Sääd.pH) Massalietteen pH missä tahansa vaiheessa hapon tai emäksen lisäämisen jälkeen, joka tapahtui kemikaalikäsittelyn alussa.

Loppu-pH:

Massalietteen pH missä tahansa vaiheessa kemikaalikäsittelyn jälkeen.

Puskurikemikaali:

Happo tai emäs, jota käytetään säätämään massalietteen pH-arvoa.

Lämpötila:

(Lämpöt.) Massalietteen lämpötila °C kemikaalikäsittelyn alussa.

Vaaleus:

(Vaal.) Massan vaaleuden arvo ilmaistuna prosenttina maksimi-GE-vaaleudesta määritettynä TAPPI normimenetelmän TPD-103 mukaan. Vaaleus määrättiin joko ennen (alkuvaal.) tai jälkeen (loppuvaal.) kemikaalikäsittelyn.

Viskositeetti:

(Visk.) Tämä centipoise-(sp)-arvo määrättiin TAPPI normimenetelmän T-230 SU-66 mukaan. Arvo määrättiin joko ennen (alkuvisk.) tai jälkeen (loppuvisk.) kemikaalikäsittelyn.

Saanto:

Saanto voidaan mitata kahdella tavoin. Ensimmäinen on painon pohjalta ja on hiilihydraattien ja ligniinin määrä, joka saadaan puuyksikköä kohti. Seulottu saanto on läheisessä suhteessa ja suhteellinen tähän kemialliseen tuottoon. Suuri seulottu saanto merkitsee, että kemiallinen tuotto on korkea ja alhainen seulottu saanto, että kemiallinen tuotto on alhainen. Toinen saannon mitta on kuitusaantopohjainen. Hylkyosa ja seulontajäte ovat suhteessa ja kääntäen verrannolliset kuitusaantoon. Korkea hylkyosan taso tarkoittaa, että kuitutuotto on alhainen ja alhainen hylkyosan taso, että kuitutuotto on korkea. Kokonaissaanto on näiden kahden saannon summa. Ihanteellinen tilanne olisi sellainen, jossa on korkea kemikaalituotto ja korkea kuitutuotto, joita ovat ilmaise massa korkea seulottu saanto ja alhainen seulontajätteen määrä.

70940

Kraft-massan keittoprosessi:

Puuhakkeen sulattaminen eli keittäminen natriumsulfaattila-natriumhydroksidin ja natriumsulfaatin seoksella. Prosessiolosuhteet ovat hyvin tunnettuja teollisuudessa.

Aktiivialkali:

Kaiken liuoksessa olevan alkalihydroksidin summa ilmaistuna kaavalla Na_2O mukaanluettuna se osa, joka on muodostunut alkaalisulfidin hydrolyysistä, sekin ilmaistuna kaavalla Na_2O .

Soodakeitto:

Puuhakkeen sulattaminen tai keittäminen natriumhydroksidilla. Jälleen prosessiolosuhteet ovat hyvin tunnettuja teollisuudessa.

Sulfidimäärä:

Natriumsulfidin kokonaismäärä prosenttilukuna alkalin titrattavasta kokonaismäärästä, kaikki määrät ilmaistuina kaavalla Na_2O . Teoksen Pulp and Paper Manufacture, Vol.1, Stephenson, päätoim., McGraw-Hill Book Company, Ind. 1950, mukaan kanadalaiset tehtaat katsovat natriumsulfidin ja natriumhydroksidin olevan titrattavan alkalin kokonaismäärä ja USA:n tehtaat katsovat näiden kahden kemikaalin plus natriumkarbonaatin olevan titrattavan alkalin kokonaismäärä. Viimeksimainittua määrittelyä käytetään tässä hakemuksessa. Kirja osoittaa myös, että useimmat soodatehtaat käyttävät keittolientä, jonka sulfidimäärä US-pohjalla on noin 5 % tai sen alle, kun taas sulfiditehtaissa ja krafttehtaissa sulfidimäärä on yli 15 % ja on usein jopa 30 %.

Seuraavat esimerkit suoritettiin Waring-sekoittajassa. Myöhemmin määrättiin, että kaasutettuun massalietteeseen kohdistettu energia oli 26 kW/m^3 kaasutettua massalietettä. Näillä tasoilla energian ja materiansiirron välinen suhde ei ollut huomattava.

Esimerkki 1

Douglas-kuusen puuhaketta keitettiin laboratorio-olosuhteissa kraftmenetelmää käyttäen. Aktiivi alkali oli 17 % uuni-kuivan puuhakkeen painosta. Vaati 90 min kohottaa erä lämpötilaan 171°C . Erää keitettiin tässä lämpötilassa lisää 90 min. Massa erotettiin keittoliemestä ja pestiin. Massan seulottu saanto oli 43,75 %, seulontajätteet 0,85 %, kokonaissaanto 44,6 %. Loppumas-
san kappaluku oli 39.

70940

Esimerkki 2

Esimerkin 1 massa alhaisen pitoisuuden alkaalisessa massalietteessä valkaistiin hapella 30 min 125°C lämpötilassa. Liemi/massasuhde oli 15:1, pitoisuus 6,67 %; ja hapen paine oli 690 kPa. Natriumhydroksidin määrä liemessä oli 4 % uunikuivan massan painosta. Käytettiin magnesiumoksidisuojausta. Massa erotettiin liemestä ja pestiin. Massan loppu-KVK oli 1,36.

Esimerkki 3

Tehtiin tarkistus valkaisemalla esimerkin 2 massaa käyttäen DED-jaksoa - klooridioksidi, natriumhydroksidiuuttaminen ja klooridioksidi.

Ensiksi massaa esimerkistä 2 massalietettiin veden kanssa 10 % pitoisuuteen ja valkaistiin klooridioksidilla. Klooridioksidin määrä oli 2,2 % uunikuivan massan painosta. Natriumhydroksidia lisättiin myös massalietteeseen määrä 1,7 % uunikuivan massan painosta. Käsittely kesti 180 min. Lämpötila oli 70°C. Loppu-pH oli 4. Massa erotettiin valkaisuvirrasta ja pestiin. Ylimäärä klooridioksidia valkaisuvirrassa oli 230 g/tonni uunikuivaa massaa.

Massa lietettiin senjälkeen veden kanssa pitoisuuteen 10 % ja uutattiin natriumhydroksidilla. Massalietteeseen lisätyn natriumhydroksidin määrä oli 0,75 % uunikuivan massan painosta. Uuttaminen tapahtui 60 min aikana 70°C lämpötilassa. Loppu-pH oli 11,0. Massa erotettiin virrasta ja pestiin.

Loppuvaiheessa massa jälleen lietettiin veden kanssa pitoisuuteen 10 % ja valkaistiin klooridioksidilla. Sekä klooridioksidi että natriumhydroksidi lisättiin massalietteeseen. Klooridioksidia oli 0,75 % ja natriumhydroksidia 0,35 % uunikuivan massan painosta. Käsittely kesti 180 min 70°C lämpötilassa, loppu-pH oli 3,48. Massa erotettiin virrasta ja pestiin.

Hämmmentämistä käytettiin läpi kaikkien vaiheiden.

Esimerkki 4

Suoritettiin toinen tarkistus, jossa esimerkin 3 prosessi toistettiin hämmmentämättä missään vaiheessa.

Esimerkit 5-18

Sarja kokeita suoritettiin otsonoiden esimerkin 2 massaa vesilietteissä pitoisuuksiltaan 0,125-2 %. Kussakin esimerkissä käytettiin 3000 cm³ vettä massan liettämiseen. Veteen lisätyn uunikuivan massan määrä oli 3,75 g esimerkissä 5, 7,5 g esimerkissä 6,

15 g esimerkissä 7, 30 g esimerkeissä 9-16, 45 g esimerkissä 17 ja 60 g esimerkissä 18.

Esimerkeissä 5-10 ja 7-18 massalietteen pH säädettiin rikkidioksidilla. Käytetyn rikkidioksidin määrä kussakin näistä näytteistä oli 7,1 kg/tonni uunikuivaa massaa.

Esimerkeissä 11-16 massalietteen pH säädettiin klooridioksidin poistovirran ja 0,1-norm. suolahapon yhdistelmällä. Suolahappoa lisättiin tulevien tehdasolosuhteiden simuloimiseksi. Ajatellaan, että klooridioksidivalkaisun poistovirran määrä tehtaassa ei olisi riittävä säätämään tarpeeksi massaa vaadittavaan pH-arvoon. Esimerkeissä 11, 12 ja 14 poistovirta oli tehdaspoistovirta, joka oli otettu klooridioksiditornin liikamäärän näytteenottojohdosta. Sen pH oli 2,6 ja se sisälsi 1130 g klooridioksidia per tonni uunikuivaa massaa. Esimerkeissä 13, 15 ja 16 klooridioksidivalkaisun poistovirta oli puristettu massasta sen jälkeen, kun se oli valkaistu klooridioksidilla laboratoriossa. Poistovirran pH oli 4,0 ja se sisälsi 543 g klooridioksidia per tonni uunikuivaa massaa. Klooridioksidin poistovirran määrä, joka syötettiin massaan, määrältään 30 g uunikuivaa massaa, oli 500 cm³ esimerkissä 11; 900 cm³ esimerkeissä 12 ja 13; ja 300 cm³ esimerkeissä 14-16.

Kussakin esimerkissä massalietteeeseen syötetyn otsonin määrä oli 1,5 % uunikuivan kuidun painosta. Otsonin vaikutusaika oli 4 min. ja hapen virtausaika 1 min. Lämpötila oli 20°C.

Esimerkeissä 14-16 käytettiin eri sekoitusaikoja. Esimerkissä 14 massalietettä sekoitettiin vain ensimmäiset 30 s vaikutusajasta. Esimerkissä 15 massalietettä sekoitettiin vain ensimmäiset 30 s vaikutusajasta ja viimeiset 30 s hapen virtausajasta. Esimerkissä 16 massalietettä sekoitettiin vain ensimmäiset 30 s vaikutusajasta ja ensimmäiset 5 s ja viimeiset 5 s hapen virtausajasta.

Käsittelyn jälkeen massa erotettiin poistovirrasta ja pestiin.

Muut reaktio-olosuhteet ja tulokset on annettu taulukossa I. Näihin kuuluvat pitoisuus, säädetty pH, otsonin syöttöaika, kokonaisaika, kulutetun otsonin määrä, loppu-KVK, loppuvaaleus ja loppuviskositeetti.

Taulukko I

Esimerkki	Pitoisuus %	Säädetty pH	Syöttöaika, min	Kokon.aika min	Kul.-määrä %	Loppu-KVK	Loppu- vaal.	Loppu- visk. cP
5	0,125	3,5	0,1125	5,1125	1,45	1,34	-	-
6	0,25	3,5	0,225	,225	1,40	1,01	-	-
7	0,50	3,5	0,45	5,45	1,35	0,57	56,6	71,6
8	1,00	3,5	0,9	5,9	1,25	0,53	57,4	74,2
9	1,00	3,5	0,9	5,9	1,27	0,58	59,6	68,6
10	1,00	3,5	0,9	5,9	1,24	0,50	-	-
11	1,00	3,6	0,9	5,9	1,14	0,34	-	-
12	1,00	3,0	0,9	5,9	1,17	0,28	-	-
13	1,00	4,7	0,9	5,9	1,28	0,74	-	-
14	1,00	3,55	0,9	5,9	1,13	0,34	-	-
15	1,00	3,55	0,9	5,9	1,13	0,43	-	-
16	1,00	3,0	0,9	5,9	1,14	0,39	-	-
17	1,50	3,5	1,35	6,35	1,27	0,58	-	-
18	2,00	3,5	1,8	6,8	1,34	0,59	55,3	75,8

Esimerkit 19-23

Eräitä taulukon I esimerkkien massoja käsiteltiin edelleen klooridioksidivaiheessa.

Kussakin näistä kokeista massaa lietettiin vedellä 10 % pitoisuuteen ja käsiteltiin klooridioksidilla. Massalietteeeseen syötetyn klooridioksidin määrä oli 1,75 % uunikuivan massan painosta. Natriumhydroksidia käytettiin puskurina. Käytetyn natriumhydroksidin määrä oli 1,3 % uunikuivan massan painosta. Valkaisukäsittely vaati 180 min 70°C lämpötilassa. Käsittelyn jälkeen massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Taulukossa II käyvät ilmi tähän vaiheeseen tulevan massan alkuvaaleus ja alkuviskositeetti, klooridioksidin liikamäärä ilmaistuna kg/tonni uunikuivaa massaa, loppu-pH, loppuvaaleus ja loppuviskositeetti.

Taulukko II

Esim	Massa esimer- kistä	Aalkuvaal.	Alkuvisk.	Liikamäärä kg/UKT	Loppu-pH	Loppu-vaal.	Loppuvisk. cP
19	7	56,6	71,6	0,32	3,85	83,4	83,2
20	8	57,4	74,2	0,72	4,18	83,9	77,8
21	9	59,6	68,6	1,72	4,72	83,5	73,4
22	14			1,90	4,19	86,6	72,0
23	18	55,3	75,8	0,68	3,94	83,4	80,9

Esimerkki 24

Esimerkin 10 materiaali valkaistiin vetyperoksidivaiheessa. Massa lietettiin vedellä 10 % pitoisuuteen ja lisättiin massalietteeeseen vetyperoksidia 1 % uunikuivan massan painosta. Vetyperoksidi sisälsi natriumsilikaattia 2,5 % ja magnesiumsulfaattia 0,2 % vetyperoksidin painosta. Peroksidi oli myös puskuroitu natriumhydroksidilla. Natriumhydroksidin määrä oli 1 % uunikuivan massan painosta. Käsittely kesti 150 min. Lämpötila oli 40°C. Liikamäärä vetyperoksidia oli 5,07 kg/tonni uunikuivaa massaa. Loppu-pH oli 10,7; loppuvaaleus 74,6; loppuviskositeetti 73,6 cP.

Tarkistusmassat ja taulukon II massat ja esimerkki 24 testattiin lujuuden suhteen. Taulukko III on vertailu erilaisista massois-

70940

ta CSF-arvolla (Canadian Standard Freeness) 550. Taulukossa IV verrataan yhtä massaa neljällä eri jauhautumisasteella; taulukossa V vertaillaan kahta massaa CSF-arvolla 400.

Taulukko III

Esim.	Jauh.a. CSF	Kierr.	Tiheys g/cm ³	Puhk.- ind.	Rep.- ind.	Taitto- luku	Katk.- pit.m.	Opasit.	Luj.- ind.
3	550	3500	0,650	69	175	-	8700	-	12,075
4	550	4100	0,650	70	162	-	9700	-	11,340
19	550	3400	0,630	71	196	-	9400	-	13,916
20	550	3000	0,625	75	205	-	8800	-	15,375
21	550	3700	0,650	69	175	720	8900	61	12,075
22	550	3500	0,650	66	164	-	9000	-	10,824
23	550	-	-	78	183	-	-	-	14,274
24	550	3800	0,640	68	180	-	8200	-	12,240

Taulukko IV

Esim.	Jauh.a. CSF	Kierr.	Tiheys g/cm ³	Puhk.- ind.	Rep.- ind.	Taitto- luku	Katk.- pit.m.	Opasit.	Luj.- ind.
21	739	0	0,496	26,3	280	-	8300	71	7,364
	550	3700	0,650	69	175	720	8900	61	12,075
	400	5300	0,670	73	163	-	9300	61	11,899
	250	7100	0,675	79	153	-	9500	61	12,087

Taulukko V

Esim.	Jauh.a. CSF	Kierr.	Tiheys g/cm ³	Puhk.- ind.	Rep.- ind.	Taitto- luku	Katk.- pit.m.	Opasit.	Luj.- ind.
21	400	5300	0,670	73	163	-	9300	61	11,899
24	400	4200	0,640	78	183	-	9700	-	14,274

Keksintöä kokeiltiin myös käyttäen soodamassaa kraftmassan sijasta.

Esimerkki 25

Douglas-kuusihaketta keitettiin natriumhydroksidin kanssa, jonka sulfidimäärä oli noin 2 %. Sitten se kuidutettiin ja käsi-

telttiin suuren pitoisuuden happivaiheessa seuraten opetuksia, joita Smith ym. ovat antaneet US-patentissa 3,657,065. Massan kappaluku lopussa oli välillä 32-33 ja loppu-KVK 4,2.

Esimerkki 26

Tarkistus suoritettiin käyttäen massaa esimerkistä 25, jota seurasi CEHED-jakso-kloori, natriumhydroksidiuuttaminen, hypokloriitti, toinen natriumhydroksidiuuttaminen ja lopullinen klooridioksidivalkaisu.

Kloorausvaiheessa massa lietettiin pitoisuuteen 3 %, ja valkaistiin kloorilla 25 min. Massan pitoisuus oli 3 % ja reaktion alkulämpötila 25°C. Hämmmentämistä suoritettiin koko reaktion ajan. Massalietteeseen syötetyn kloorin määrä oli 70 % siitä kloorin kokonaismäärästä, joka vaaditaan valkaisemaan massa KVK-kokeen mukaan määrättynä. Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Kloorin liikamäärä valkaisun poistovirrassa oli 136 g/tonni uunikuivattua massaa. Loppu-pH oli 1,8.

Massa lietettiin veden kanssa pitoisuuteen 10 % ja uutettiin natriumhydroksidilla 60 min 20°C lämpötilassa. Käytetyn natriumhydroksidin määrä oli 2,75 % uunikuivan massan painosta. Loppu-pH oli 11,9.

Massa erotettiin uuttamispoistovirrasta, pestiin, lietettiin vedellä 10 % pitoisuuteen ja valkaistiin hypokloriitilla. Käytetyn hypokloriitin määrä oli 1,79 % uunikuivan massan painosta. Se puskuroitiin natriumhydroksidilla. Käytetyn natriumhydroksidin määrä oli 0,45 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 60 min. Lämpötila oli 36°C. Loppu-pH oli 10,05. Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Liikamäärä hypokloriittia valkaisun poistovirrassa oli 0,59 kg/tonni uunikuivaa massaa.

Massa lietettiin jälleen vedellä 10 % pitoisuuteen ja uutettiin natriumhydroksidilla. Käytetty natriumhydroksidin määrä oli 0,7 % uunikuivan massan painosta. Uuttamisaika oli 60 min, ja lämpötila oli 20°C. Loppu-pH oli 11,35. Massa erotettiin uuttamispoistovirrasta ja pestiin.

Massa lietettiin senjälkeen veden kanssa pitoisuuteen 10 % ja valkaistiin klooridioksidilla. Käytetyn klooridioksidin määrä oli 0,75 % uunikuivan massan painosta. Se puskuroitiin natriumhydroksidilla. Käytetyn natriumhydroksidin määrä oli 0,3 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 180 min. Lämpötila oli 70°C. Massa

70940

erotettiin valkaisuun poistovirrasta ja pestiin. Liikaklooridioksidi valkaisuun poistovirrassa oli 0,36 kg/tonni uunikuivaa massaa.

Massaa hämmennettiin läpi kaikkien näiden vaiheiden.

Esimerkit 27-30

Esimerkin 25 massaa lietettiin vedessä 1 % pitoisuuteen ja valkaistiin otsonilla. Kussakin näistä esimerkeistä massaliete puskuroitiin säädettyyn pH-arvoon 3,5. Esimerkissä 27 pH-arvon säätö vaati 6,4 kg rikkidioksidia uunikuivan massan tonnia kohti. Esimerkeissä 28-30 säätöön käytettiin 300 cm³ klooridioksidin tehdasvalkaisuun poistolientä 30 g kohti uunikuivaa massaa ja 0,1-norm.-suolahappoa. Klooridioksidin määrä poistovirrassa oli 0,68 kg/tonni uunikuivattua massaa. Kussakin kokeessa vaikutusajan jälkeen otsonin annettiin virrata hapen kanssa reaktorista 1 min. ajan. Massalietettä hämmennettiin laboratoriohämmentäjällä koko ajan. Massalietteen lämpötila oli 20°C. Käsittelyn jälkeen massa erotettiin valkaisuun poistovirrasta ja pestiin.

Muut tämän käsittelyn olosuhteet ja tulokset on annettu taulukossa VI.

Taulukko VI

Esim.	Otsoni							
	Syöttö- määrä %	Syöttö- aika min	Vaik.- aika min	Kokon.- aika min	Kul.- määrä %	Loppu- KVK	Loppu- vaal.	Loppu- visk. cP
27	1,5	0,9	4,0	5,9	1,37	3,69	-	91,5
28	1,5	0,9	4,0	5,9	1,19	2,94	29,7	64,8
29	2,5	1,5	3,0	5,5	1,82	2,22	35,2	51,0
30	5,0	3,0	2,0	6,0	3,4	1,21	-	37,6

Esimerkit 31-32

Esimerkkien 28-29 massoille annettiin sitten valkaisu-
käsittely käyttäen C₂ED-valkaisujaksoa-kloori klooridioksidin kanssa,
natriumhydroksidiuuttaminen, ja klooridioksidi.

Esimerkki 31

Materiaali esimerkistä 28 lietettiin veden kanssa 3 % pitoisuuteen ja valkaistiin kloorilla ja klooridioksidilla yhdessä vai-

heessa. Massalietteeseen syötetyn kloorin määrä oli 60 % kloorin kokonaismäärästä, joka vaaditaan valkaisemaan massa KVK-testin määräämällä tavalla. Klooridioksidin määrä oli 0,11 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 25 min - 20 min yksin kloorille ja senjälkeen 5 min kloorille ja klooridioksidille. Lämpötila oli 20°C. Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Liika-klooridioksidi valkaisun poistovirrassa oli 0,36 kg/tonni uuni-kuivaa massaa. Loppu-pH oli 2,1.

Massa lietettiin vedellä 10 % pitoisuuteen ja uutattiin natriumhydroksidilla. Natriumhydroksidin määrä oli 2,25 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 60 min. Lämpötila oli 70°C.

Massa erotettiin uuttamisen poistovirrasta, pestiin, lietettiin vedellä 10 % pitoisuuteen ja valkaistiin klooridioksidilla. Klooridioksidin määrä oli 1,9 % uunikuivan massan painosta. Natriumhydroksidia käytettiin liuoksen puskurointiin. Natriumhydroksidin määrä oli 1,5 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 180 min, lämpötila oli 70°C. Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Liika klooridioksidi valkaisun poistovirrassa oli 1,54 kg/tonni uunikuivaa massaa. Loppu-pH oli 4,3.

Massan loppuvaaleus oli 83,8 ja loppuviskositeetti 54,0. Massassa testattiin CSF-arvolla 550. Puhkeamisindeksi oli 62; repäisyindeksi 170; katkeamispituus 7900 m; kierrokset 2500 ja tiheys 0,630 g/cm³.

Esimerkki 32

Materiaali esimerkistä 29 lietettiin jälleen veteen 3 % pitoisuuteen ja valkaistiin kloorilla ja klooridioksidilla. Käytetyn kloorin määrä oli 55 % koko kloorin määrästä, joka vaaditaan valkaisemaan massaa KVK-testin määräämällä tavalla, ja klooridioksidin määrä oli 1 kg/tonni uunikuivaa massaa. Reaktioaika oli 25 min ja lämpötila 70°C. Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Liikaklooridioksidi valkaisun poistovirrassa oli 0,5 kg/tonni uunikuivaa massaa. Loppu-pH oli 2,1.

Massa lietettiin veden kanssa 10 % pitoisuuteen ja uutettiin natriumhydroksidilla. Käytetyn natriumhydroksidin määrä 2,25 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 60 min, ja lämpötila oli 70°C. Loppu-pH oli 11,7.

Uuttamisvaiheen jälkeen massa erotettiin uuttamisen poistovirrasta, lietettiin veden kanssa 10 % pitoisuuteen ja valkaistiin

klooridioksidilla. Klooridioksidin määrä oli 1,9 % uunikuivan massan painosta. Natriumhydroksidia käytettiin puskurina. Käytetty määrä oli 1,4 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 180 min, ja lämpötila oli 70°C. Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Liikaklooridioksidi poistovirrassa oli 1,45 kg/tonni uunikuivaa massaa. Massan loppu-pH oli 4,22.

Massan loppuvaaleus oli 85 ja loppuviskositeetti 44,6. Massa testattiin CSF-arvolla 550. Puhkeamisindeksi oli 66, repäisyindeksi oli 158, katkeamispituus oli 7300 m, kierrokset olivat 2100, ja tiheys oli 0,650 g/cm³.

Esimerkki 33

Esimerkin 30 massaa käsiteltiin DED-jaksossa - klooridioksidi, natriumhydroksidiuuttaminen ja klooridioksidi.

Tämän jakson ensimmäisessä vaiheessa massa lietettiin veden kanssa 10 % pitoisuuteen ja valkaistiin klooridioksidilla. Käytetyn klooridioksidin määrä oli 2,2 % uunikuivan massan painosta. Natriumhydroksidia käytettiin puskuroimaan massalietettä. Käytetyn natriumhydroksidin määrä oli 1,7 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 180 min ja lämpötila oli 70°C. Loppu-pH oli 3,9. Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Liikaklooridioksidin määrä poistovirrassa oli 0,14 kg//tonni uunikuivaa massaa.

Massaa lietettiin veden kanssa 10 % pitoisuuteen ja uutettiin natriumhydroksidiliuoksella. Käytetyn natriumhydroksidin määrä oli 0,75 % uunikuivan massan painosta. Uuttamisaika oli 60 min ja lämpötila 70°C.

Uuttaamisen jälkeen massa erotettiin uuttamisen poistovirrasta, pestiin, lietettiin vedellä 10 % pitoisuuteen ja valkaistiin klooridioksidilla. Klooridioksidin määrä oli 0,75 % uunikuivan massan painosta. Natriumhydroksidia käytettiin puskurina. Sitä käytettiin määrä 0,35 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 180 min ja lämpötila 70°C. Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Liikamäärä klooridioksidia valkaisun poistovirrassa oli 1,09 kg/tonni uunikuivaa massaa. Massan loppu-pH oli 4,6.

Massan loppuvaaleus oli 87,7 ja loppuviskositeetti 31,5. Massa testattiin CSF-arvolla 500. Puhkeamisindeksi oli 57, repäisy-

indeksi 136, katkeamispituus 7000 m, kierroksia 2100 ja tiheys $0,630 \text{ g/cm}^3$.

Esimerkki 34

Laboratoriomassa valmistettiin soodakeittoa käyttäen, jota seurasi alhaisen pitoisuuden happivalkaus, alhaisen pitoisuuden otsonivalkaus ja lopuksi DED-valkaisujakso.

Soodakeitossa massalietteeeseen syötetyn natriumhydroksidin määrä oli 23 % uunikuivan massan painosta. Liemi/puusuhte oli 4:1. Liemen sulfidipitoisuus oli 2 %. Vaadittiin 90 min nostamaan erän lämpötila keittolämpötilaan 176°C . Haketta keitettiin 90 min tässä lämpötilassa. Massa erotettiin poistovirrasta ja pestiin. Seulottu saanto oli 43,8 % ja seulontajätteet 3,8 % kokonaissaannon ollessa 47,6 %. Massan kappaluku lopussa oli 72.

Liemi/massasuhte alhaisen pitoisuuden happivaiheessa oli 15:1. Hapen paine oli 970 kPa. Massalietteeeseen lisätyn natriumhydroksidin määrä oli 10 % uunikuivan massan painosta. Myös lisättiin M gCO_3 -suoja-aine. Sen määrä oli 2 % uunikuivan massan painosta. Massaa keitettiin 60 min 115°C lämpötilassa senjälkeen, kun erän lämpötila oli nostettu tähän lukemaan. Massa erotettiin poistovirrasta ja pestiin. Kappaluku lopussa oli 14 ja loppu-KVK oli 1,8.

Alhaisen pitoisuuden otsonivaiheessa massa lietettiin veden kanssa 1 % pitoisuuteen. Massaan syötetyn otsonin määrä oli 1,75 % uunikuivan massan painosta ja kulutettu määrä 1,5 % uunikuivan massan painosta. Rikkidioksidia käytettiin 6,4 kg/tonni uunikuivaa massaa, massalietteen pH-arvon säätämiseksi arvoon 3,5. Reaktioaika oli 5 min. Lämpötila oli 20°C . Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Massan loppu-KVK oli 1,06; loppuvaaleus 48,5 ja loppuviskositeetti 57,5 cP.

Massa lietettiin veden kanssa 10 % pitoisuuteen ja valkaistiin klooridioksidilla. Massalietteeeseen syötetyn klooridioksidin määrä oli 2,2 % uunikuivan massan painosta. Natriumhydroksidia käytettiin puskurina. Massaan syötetyn natriumhydroksidin määrä oli 1,7 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 180 min. Lämpötila oli 70°C . Loppu-pH oli välillä 3-4. Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Valkaisun poistovirta sisälsi klooridioksidia 0,45 kg/tonni uunikuivaa massaa.

70940

Massa lietettiin vedellä 12 % pitoisuuteen ja uutattiin natriumhydroksidilla. Massalietteeseen syötetyn natriumhydroksidin määrä oli 0,75 % uunikuivan massan painosta. Massaa uutattiin 60 min 70°C lämpötilassa. Loppu-pH oli 11,7.

Massa erotettiin uuttamisen poistovirrasta, pestiin, lietettiin veden kanssa 10 % pitoisuuteen ja valkaistiin klooridioksidilla. Massalietteeseen syötetyn klooridioksidin määrä oli 0,75 % uunikuivan massan painosta. Natriumhydroksidia käytettiin puskurina. Massalietteeseen syötetyn natriumhydroksidin määrä oli 0,35 % uunikuivan massan painosta. Massaa käsiteltiin 180 min ajan ja lämpötila oli 70°C. Loppu-pH oli 4,4. Massa erotettiin valkaisun poistovirrasta ja pestiin. Valkaisun poistovirrassa oli klooridioksidia 0,18 kg/tonni uunikuivaa massaa.

Fysikaaliset kokeet näille soodakeittomassoille tehtiin CSF-arvoilla 550 ja 400. Tulokset näistä kokeista on esitetty taulukossa VII.

Taulukko VII

Esim.	CSF	Kierr.	Tiheys g/cm ³	Puhk.- ind.	Rep.- ind.	Katk.- pit.m.	Luj.- ind.
26	550	3400	0,630	70	175	7400	12,250
31	550	2500	0,630	62	170	7900	10,540
32	550	2100	0,650	66	158	7300	10,428
33	550	2100	0,630	57	136	7000	7,752
34	550	2800	0,650	60	165	8200	9,900
26	400	4800	0,670	75	155	8500	11,625
31	400	3500	0,650	66	159	8700	10,494
32	400	2900	0,650	70	148	8100	10,360
33	400	2800	0,660	63	112	7800	7,056

Muutamat näytteistä testattiin myös CSF-arvoilla noin 750 ja 250. Nämä tulokset on annettu taulukossa VIII.

70940

Taulukko VIII

Esim.	CSF	Kierr.	Tiheys g/cm ³	Puhk.- ind.	Rep.- ind.	Katk.- pit.m.	Luj.- ind.
26	766	0	0,502	23,4	209	2500	4,89
31	743	0	0,504	29,8	266	3400	7,93
32	746	0	0,539	30,3	288	32,00	8,73
33	740	0	0,579	28,4	219	3300	6,22
26	250	6300	0,700	75	143	9200	10,725
31	250	4700	0,660	71	150	9300	10,650
32	250	4100	0,690	73	132	8700	9,636
33	250	3700	0,670	64	108	8200	6,912

Esimerkki 35

Douglas-kuusen haketta keitettiin massaksi laboratoriossa kraftmenetelmää käyttäen. Hakkeeseen syötettyä alkalia oli 17 % uunikuivan hakkeen painosta. Keittolämpötila oli 173°C. Vaadittiin 90 min nostamaan erän lämpötila keittolämpötilaan. Massa erotettiin poistovirrasta ja pestiin. Seulottu saanto oli 42,0 %; seulontajätteet olivat 2,5 % ja kokonaissaanto 44,5 %. Lopussa massan kappaluku oli 39.

Massa valkaistiin sitten hapella. Liemi/massasuhde oli 15:1. Hapen paine oli 970 kPa. Massalietteeseen syötetyn natriumhydrosidin määrä oli 4 % uunikuivan massan painosta. Reaktioaika oli 30 min 125°C lämpötilassa senjälkeen, kun erän lämpötila oli nostettu tähän arvoon. Massa erotettiin poistovirrasta ja pestiin.

Esimerkit 36-56

Esimerkin 35 massaa valkaistiin eri pitoisuuksilla ja ajoilla sekä eri määrillä otsonia eräiden prosessiparametrien määrittämiseksi. Kussakin näistä esimerkeistä massaliete puskuroitiin 1,54-norm. typpihapolla pH-arvon säätämiseksi. Esimerkeissä 36-50 kammiota huuhdottiin hapella 1 min ajan otsonin vaikutusajan jälkeen. Esimerkeissä 37-50 ja 53-56 reaktiolämpötila oli 20°C. Esimerkeissä 36 ja 51 lämpötila vaihteli välillä 20-25°C, ja esimerkissä 52 lämpötila vaihteli 20-49°C välillä. Kussakin esimerkissä koe suoritettiin Waring-laboratoriosekoittajassa. Hämmäntäminen tapahtui läpi koko kokeen esimerkeissä 36-50 ja 53-56. Esimerkissä 51 ei hämmen-

70940

netty ollenkaan ja esimerkissä 52 3 min. Myöhemmin laskettiin, että sekoittajan sekoitusenergia oli 26 kW/m^3 kaasutettua reaktioseosta.

Muut näiden kokeiden olosuhteet ja tulokset on annettu taulukossa IX. Nämä ovat massan pitoisuus, alku-pH, säädetty pH, massa- syötetyn otsonin määrä prosenttimääränä uunikuivan massan painosta, syöttöaika sekunneissa tai minuuteissa, kokonaisaika s tai min, kulutetun otsonin määrä grammoina ja prosenttilukuna uunikuivan massan painosta, loppu-pH, -KVK, -vaaleus ja -viskositeetti.

70940

Taulukko IX

Esim.	pit. %	alku- pH	saad. pH	Otsoni				syöt. määrä %	vaik- aika s	kokon.- aika s	kul. määrä g	määrä massassa %	loppu- pH	loppu- KVK	loppu- vaal.	loppu- visk. cP
				syöt. aika s	vaik- aika s	vaik- aika s	vaik- aika s									
36	0,125	8,5	3,5	1,5	6,75	281,25	348	0,043	1,15				2,74	0,43	64,6	53,7
37	0,25	8,5	3,5	1,5	13,5	274,5	348	0,09	1,19				3,03	0,37	67,3	51,7
38	0,5	8,5	3,5	1,5	27	261	348	0,172	1,15				2,93	0,37	67,7	54,7
39	1,0	8,5	3,5	1,5	54	234	348	0,322	1,07				2,85	0,40	64,2	56,9
40	2,0	8,5	3,5	1,5	108	180	348	0,569	0,948				2,75	0,53	61,2	55,9
41	1,0	8,5	3,5	0,75	30	93	180	0,172	0,57				2,91	0,76	53,3	78,0
42	1,0	8,5	3,5	1,0	36	84	180	0,210	0,70				2,89	0,64	57,2	72,9
43	1,0	8,5	3,5	1,25	45	75	180	0,245	0,82				2,84	0,52	61,1	67,1
44	1,0	8,5	3,5	1,5	54	60	180	0,277	0,92				2,91	0,49	61,9	64,0
45	0,25	7,7	3,5	1,5	13,5	106,5	180	0,0731	0,97					0,43	63,2	61,3
46	0,5	8,5	3,5	1,5	27	93	180	0,140	0,93					0,39	64,1	59,6
47	1,0	8,5	3,5	1,5	54	66	180	0,269	0,90					0,44	61,3	62,5
48	1,0	8,5	3,0	1,0	36	84	180	0,213	0,71				2,33	0,55	57,0	72,7
49	1,0	8,5	5,0	1,0	36	84	180	0,235	0,78				4,08	0,72	55,2	65,2
50	1,0	8,5	7,0	1,0	36	84	180	0,239	0,80				5,9	0,80	50,9	73,7
51	1,0	8,5	3,0	1,0	36	36	min	0,250	0,83					0,74	52,6	84,9
52	1,0	8,5	3,0	1,0	36	15	15	0,247	0,82				3,2	0,58	55,7	76,1
53	1,0	8,5	3,0	1,0	36	15	15	0,234	0,78					0,67	54,1	79,8
54	0,25	7,3	3,5	1,5	13,5	3	3	0,102	1,37				3,5	0,64	52,4	78,5
55	0,25	7,3	3,5	1,5	13,5	15	15	0,101	1,35				3,5	0,64	53,3	80,8
56	0,25	7,3	3,5	1,5	13,5	60	60	0,101	1,35				3,5	0,64	53,5	83,7

Toisessa ryhmässä kokeita verrattiin alhaisen pitoisuuden ja suuren pitoisuuden otsonointeja. Käytettiin sekä yksittäistä otsonivaihetta että jaksoa otsoni - uuttaminen - otsoni.

Esimerkki 57

Douglas-kuusen haketta keitettiin massaksi laboratoriossa kraftmenetelmää käyttäen. Aktiivialkalia oli 17 % uunikuivan puuhakkeen painosta. Vaadittiin 90 min erän lämpötilan nostamiseen keittolämpötilaan, joka oli 173°C. Haketta keitettiin tässä lämpötilassa 90 min. Massa erotettiin sitten poistovirtauksesta ja pestiin. Massan seulasaanto oli 41,9 %, seulontajätteet olivat 2,7 % ja kokonaissaanto 44,6 %.

Massa lietettiin veden kanssa 6 % pitoisuuteen ja valkaisu tiin hapella 30 min ajan 125°C lämpötilassa. Hapen paine oli 970 kPa. Liemi sisälsi natriumhydroksidia määrän 4 % uunikuivan massan painosta. Käytettiin magnesiumoksidisuoja-ainetta. Massa erotettiin valkaisuun poistovirrasta ja pestiin. Loppu-KVK oli 1,4, loppuvaaleus 40,6 ja loppuviskositeetti 187 cP.

Esimerkit 58-63

Massa esimerkistä 57 säädettiin 1,54-norm. typpihapolla määrättyyn pH-arvoon ja ilmakeivattiin 90 % pitoisuuteen. 30 g massaa, uunikuivapohjalta, lietettiin liuoksen kanssa määrättyyn pitoisuuteen. Liuoksella oli sama pH-arvo kuin massalla. Liuos oli veden ja suodoksen sekoitus eräästä otsonivalkaisuvaiheesta otsonoidun massan pesemisen jälkeen 100 millilitralla vettä sentrifuugissa. Massaliete käsiteltiin sitten otsonilla. Molemmat esimerkit 60 ja 61 käsittivät kahden 30 g näytteen ajon yhdistämisen 60 g näytteen aikaansaamiseksi. Massan pitoisuus, pH, käytetty otsonimäärä, kulutettu otsonimäärä, loppu-KVK, loppuvaaleus ja loppuviskositeetti on annettu taulukossa X.

70940

Taulukko X

Esim.	Pit. %	pH	Käyt. otsoni, %	Kulut. otsoni %	Loppu- KVK %	Loppu- vaal. cP	Loppu- visk.
58	1	3	1,5	0,94	0,29	72,9	64,9
59	36	2,5	1,5	0,88	0,16	77,3	48,2
60	36	2,5	2,0	1,16	-	82,3	35,7
61	36	7,4	1,5	1,06	-	63,1	47,7
62	38	2,5	1,5	0,96	0,16	75,8	50,6
63	54	2,5	1,5	1,30	0,23	76,1	48,5

Massan fysikaaliset ominaisuudet esimerkeissä 57, 58, 60 ja 61 arvioitiin CSF-arvolla 550. Nämä on esitetty taulukossa XI.

Taulukko XI

Esim.	Kierr.	Tiheys g/cm ³	Puhk.- ind.	Rep.- ind.	Katk.- pit.	Luj.- ind.
57	3500	0,670	72	147	9000	10,584
58	2000	0,680	70	138	9400	9,660
60	3200	0,655	69	131	9300	9,039
61	3000	0,665	63	125	8000	7,875

Kuten voidaan nähdä, lujuusindeksi ja viskositeetti käsitellyllä alhaisen pitoisuuden massalla ovat korkeammat kuin käsitellyllä korkean pitoisuuden massalla.

Esimerkit 64-66

Esimerkin 57 massaa käsiteltiin myös jaksolla otsoni - uuttaminen - otsoni sekä alhaisella pitoisuudella että korkealla pitoisuudella. Käytetty liuos oli sama kuin esimerkeissä 58-63 käytetty. Käsittelyolosuhteet otsonivaiheille ja massan loppuolosuhteet on annettu seuraavassa taulukossa. Massa erotettiin poistovirrasta ja pestiin kunkin vaiheen jälkeen. Loppuvaaleus ja loppuviskositeetti uuttamisvaiheen jälkeen esimerkissä 64 oli 72,3 ja 72,5, ja esimerkiksi 66, 61,6 ja 91,2 vastaavasti. Taulukko XII kohdistuu ensimmäiseen otsonivaiheeseen; taulukko XIII kohdistuu toiseen otsonivai-

70940

heeseen; taulukko XIV kohdistuu kokonaisotsonikulutukseen; taulukko XV kohdistuu lopullisen massan fysikaalisiin ominaisuuksiin CSF-arvolla 550.

Taulukko XII

Esim.	Pit. %	pH	Käyt. otsoni %	Kul. otsoni %	Loppu- vaal.	Loppu- visk. cP
64	1	3	1,0	0,75	66,9	80
65	38	2,5	1,0	0,81	-	-
66	38	2,5	0,5	0,42	57,0	97,8

Taulukko XIII

Esim.	Pit. %	pH	Käyt. otsoni %	Kul. otsoli %	Loppu- vaal.	Loppu- visk. cP
64	1	3	0,5	0,2	84,5	48,6
65	38	2,5	0,5	0,17	86,1	38,5
66	38	2,5	1,0	0,36	82,2	44,3

Taulukko XIV

Esim.	Pit. %	pH	Käyt. otsoni %	Kul. otsoni %	Loppu- vaal.	Loppu- visk. cP
64	1	3	1,5	0,95	84,5	44,6
65	38	2,5	1,5	0,99	86,1	38,5
66	38	2,5	1,5	0,78	82,2	44,3

Taulukko XV

Esim.	Kierr.	Tiheys g/cm ³	Puhk.- ind.	Rep.- ind.	Katk.- pit.m.	Luj.- ind.
64	1800	0,65	62	146	8600	9,052
65	3100	0,66	64	118	8900	7,552
66	3700	0,68	70	132	8800	9,240

Näistä kokeista voidaan nähdä, että alhaisen pitoisuuden massan lujuusindeksi ja viskositeetti olivat suuremmat kuin suuren pitoisuuden massalla, joka oli saanut saman käsittelyn - esimerkki 65. Kun suuren pitoisuuden massaa käsiteltiin samojen lujuusominaisuuksien saavuttamiseksi kuin alhaisen pitoisuuden massalla, oli suuren pitoisuuden massan vaaleus alhaisempi kuin alhaisen pitoisuuden massalla.

Suoritettiin myös pilotlaitoksen kokeet. Näiden kokeiden tarkoituksena oli määritellä suunnittelusuhteet pintanopeuden, energian, pitoisuuden ja materiansiirron välillä otsonin siirtämisessä kaasusta kuituun, niin että tehdasmittakaavaisen laitteiston rakentamiseen voitiin ryhtyä.

Joukko uusia termejä tulee määritellä.

Materiansiirtokerroin

Materiansiirtokerroin K_g ilmaisee muiden toimintamuuttujien vaikutusta otsonin siirtämiseen. Se on massan pitoisuuden C_s , energian ominaissyötön P/V , kaasun pintanopeuden V_s , reaktorin geometrian ja vähemmässä määrin lämpötilan, viskositeetin ja pintanopeuden funktio. Eräs tärkeistä syistä pilotlaitoskokeen suorittamiselle oli, että voitaisiin määrätä K_g arvot useissa eri toimintaolosuhteissa.

Materiansiirtokerroin määrätään pilotlaitoksen tuloksista seuraavaa kaavaa käyttäen:

$$K_g \text{ a } \frac{\text{kg moolia O}_3}{\text{h kPa m}^3} = \frac{M \text{ (kg moolia O}_2\text{/h)} w \text{ (kg moolia O}_3\text{/kg)}}{V_d \text{ (m}^3\text{)} PO_{3eg} \text{ (kPa)}} \frac{\text{moolia O}_2}{\text{moolia O}_2}$$

jossa K_g a on materiansiirtokerroin, M on hapen moolivirtausnopeus, w on siirrettyjen otsonimoolien määrä happimoolia kohti, V_d on sekä massan että hajaantuneen kaasun tilavuus reaktorissa, ja PO_{3eg} on otsonin osittaispaine reaktorin loppukaasussa.

Tämä kaava ei sisällä otsonin osittaispainetta tasapainotilassa liemen pääosan kanssa. Kuitenkin puhaanaolevalla käyttöalueella otsonia on häviävän pieniä määriä liemessä, sillä rajoit-

tavana seikkana on otsonin siirtyminen kaasusta nesteeseen. Joitakin kokeita suoritettiin, ja ne osoittivat otsonin määrän liemessä olevan niin pieni, ettei sitä voitu havaita.

Pintakaasunopeus

Tämä on nopeus, jolla kaasu kulkisi reaktorin läpi, jos säiliö olisi tyhjä.

Energian ominaissyöttö

Tämä on reaktoriin johdettavan voiman määrä reaktioseoksen tilavuusyksikköä kohti. Tämä ei ole sama kuin se kW-määrä, joka pyörittää hämmentäjää, vaan vähemmän johtuen energiahäviöistä kuten kitkahäviöistä järjestelmässä.

Suoritettiin myös laskelmia sen määräämiseksi, oliko reaktorin korkeuden ja läpimitan suhteella mitään vaikutusta materiansiirtokertoimeen. Tulokset osoittivat, että tällä suhteella ei ollut vaikutusta materiansiirtokertoimeen. Suoritettiin myös laskelmia sen määräämiseksi, oliko hämmentäjän läpimitan suhteella säiliön läpimitaan mitään vaikutusta materiansiirtokertoimeen, ja jälleen huomattiin, ettei sillä ollut mitään vaikutusta vakiovoimansyötöllä.

Seuraavat tulokset eivät sisällä kaikkia pilotlaitoskokeita. Seuraavat esimerkit ovat malliksi kelpaavia, ja niitä käytettiin useiden tekijöiden suhteiden määräämiseen.

Taulukko XVI

Esim.	Pit. %	Vc m/h	P_g/V_3 kW/m ³	$K_g a$
67	0,72	35,53	0,6335	0,03137
68	0,39	151,46	0,0	0,02610
69	0,39	151,46	0,725	0,08644
70	0,39	151,46	0,085	0,04457
71	0,27	243,54	0,0	0,03296
72	0,27	243,54	0,389	0,1351
73	0,27	243,54	0,0697	0,05487
74	0,51	152,23	2,414	0,08938
75	0,51	423,65	0,0	0,02011
76	0,51	423,65	1,766	0,1405
77	1,4	92,6	0,0425	0,001734
78	1,4	92,6	0,1944	0,01521
79	1,4	92,6	0,841	0,03195
80	1,4	185,96	0,666	0,03788
81	1,4	185,96	0,142	0,002318
82	1,4	185,96	0,026	0,0006332
83	0,65	93,11	0,0313	0,01100
84	0,65	93,11	0,081	0,02244
85	0,65	93,11	0,935	0,04328
86	0,65	196,63	0,067	0,01531
87	0,65	196,63	0,189	0,02815
88	0,65	196,63	0,726	0,05217
89	0,25	93,36	0,0208	0,02875
90	0,25	93,36	0,2300	0,05455
91	0,25	93,36	0,881	0,07642
92	0,25	199,2	0,7352	0,09502
93	0,15	93,36	0,1888	0,05793
94	0,15	93,36	0,0166	0,02488
95	0,15	93,36	0,8313	0,1199
96	0,15	41,11	0,0324	0,02495
97	0,15	41,11	1,1008	0,07931
98	0,15	41,11	0,3079	0,05541
99	0,15	41,11	6,532	0,1101

70940

Tätä tietoa käytettiin sitten materiansiirtokertoimen määrittämiseen pitoisuuden funktiona, kuten on esitetty piirroksessa. Tähän piirrokseen taulukon XVI tiedot korjattiin niin, että kaikki materiansiirtokertoimet määrättiin tehon $0,26 \text{ kW/m}^3$ ja pintanopeuden $93,0 \text{ m/h}$ pohjalta. Käyrästä voidaan nähdä, että materiansiirtokertoimen käyrässä on selvä suunnan muutos $0,68 \%$ pitoisuuden kohdalla.

Tyypillinen kaava materiansiirtokertoimelle on

$$K_g a = K V_s^d P_g^e$$

Kuitenkin pilotlaitoksen arvoista on mahdollista johtaa erikoinen kaava kaasumaisten kemikaalien materiansiirtokertoimelle massalietteen kuitupitoisuuden, kaasun pintanopeuden ja sekoitusenergian eli kaasutettuun massalietteeseen käytetyn voiman avulla. Nämä kaavat ovat havupuukuiduille. Pintanopeuden alue on $30\text{--}420 \text{ m/h}$ ja sekoitusenergian alue $0,16\text{--}2,6 \text{ kW/m}^3$ kaasutettua massalietettä. Suhteellisen muutoksen kaasumaisen kemikaalin tilavuudessa pitäisi olla pieni. Keino tämän saavuttamiseksi on sijoittaa kaasumainen kemikaali kantajakaasuun ja pitää sen prosenttiosuus palaavassa kantajakaasussa ja kemikaalissa alhaisella tasolla. Tämä taso olisi tavallisesti alle 25% palaavan aineen määrästä ja alle 10% kokonaistilavuudesta.

Pitoisuusalueella $0,15\text{--}0,68 \%$ kaava on

$$K_g a = 0,374 (0,103\text{--}0,112 C_s) V_s^{0,48} [P_g/V]^{0,375}$$

ja pitoisuusalueella $0,68\text{--}4,9 \%$ kaava on

$$K_g a = 0,34 (0,0315\text{--}0,00643 C_s) V_s^{0,48} [P_g/V]^{0,375}$$

Näitä kaavoja voidaan käyttää muillekin kaasuille kuin otsonille. Kaavat pitäisivät paikkansa myös sellaisille pysyville kaasuille kuin happi, kloori, klooridioksidi, kloorimonoksidi, rikki-dioksidi ja typpidioksidi.

Nyt on mahdollista pitää materiansiirtokerroin alueella $0,10\text{--}0,35$, kun pitoisuus on välillä $0,15\text{--}0,68 \%$, vaihtelemalla pi-

toisuutta, pintakaasun nopeutta ja kaasutettuun massalietteeseen kohdistettua voimaa seuraavan kaavan mukaan:

$$K_g a = 0,374 (0,103-0,112 C_s) V_s^{0,48} [P_g/V]^{0,375}$$

Materiansiirtokerroin voidaan myös pitää alueella 0,008-0,01, kun pitoisuus on alueella 0,68-4,9 %, vaihtelemalla pitoisuutta, pintakaasun nopeutta ja kaasutettuun massalietteeseen kohdistettua voimaa seuraavan kaavan mukaan:

$$K_g a = 0,34 (0,0315-0,00643 C_s) V_s^{0,48} [P_g/V]^{0,375}$$

Kummassakin näissä kaavoissa joko pintakaasun nopeus on alueella 30-420 m/h tai sekoitusenergia on alueella 0,16-2,6 kW/m³ kaasutettua massalietettä.

Vaikka optimipitoisuus on 0,18 %, on ymmärrettävä, että on monia käytännön vaikeuksia yritettäessä poistaa vettä näin alhaisen pitoisuuden massalietteestä, niinpä 0,3 % massalietteestä vesi on helpommin poistettavissa. On myös ymmärrettävä, että on monta kustannustekijöitä pääomakustannusten, vaiheiden määrän, pintanopeuden, voiman ja pitoisuuden välillä. Eräässä ehdotuksessa 500 t/päivä valkaisulaitokseksi pitoisuus pidettiin arvossa 0,39 %, sekoitusenergia oli 0,541 kW/m³ kaasutettua massalietettä, ja kaasun pintanopeus oli 265 m/h. Säiliöt oli varustettu suuntauslevyillä tavalliseen tapaan.

Määräsimme myös rajoittavat tekijät reaktiossa ja sen, kuinka näitä voitiin valvoa sekoitusenergialla. Reaktorissa mahdolliset nopeutta rajoittavat vaiheet olivat diffuusio kaasusta kuplan pinnalle, kuplan pinnalta nesteeseen ja nesteestä kuidun pinnalle. Jos kaikki nämä prosessit olisivat kyllin nopeita, silloin kemiallinen reaktionopeus rajoittaisi otsonin siirtymisen kokonaismopeutta.

Lyhyt pilotlaitoksen tuloksien tutkiminen teki heti ilmeiseksi, että toimintaolosuhteiden alueella otsonin kokonaissiirtymänopeutta ei kemiallinen siirtymänopeus rajoittanut. KVK-arvon 1,4 omaavasta massasta tuoreeseen veteen valmistettu massaliete vaatii noin yhden painoprosentin annoksen otsonia, jotta saavutettaisiin 0,5 suuruinen lasku KVK-arvossa. Tämä oli suunnilleen annostus,

jota käytettiin pilotlaitoksessa, ja kuitenkin vain 5-40 % syötöstä kulutettiin. Olimme huomanneet, että otsoni/ligniini-reaktio on hyvin nopea. Siksi täytyy olettaa, että otsonin kuljettaminen kuituun, eikä kemiallinen kinetiikka, on seikka joka rajoittaa otsonin kokonaissiirtymisnopeutta. Koe liuenneen otsonin määrittämiseksi tehtiin ottamalla näyte reaktorista tyhjäpulloon, joka sisälsi 20 painoprosenttista kaliumjodidia. Heti joutuessaan kosketukseen tämän liuoksen kanssa liuennut otsoni reagoi kaliumjodidin kanssa eikä ole siten enää käytettävissä reagoimaan kuidussa olevan ligniinin kanssa. Tyhjäpuollo yhdistettiin imulaitteeseen, joka veti pois otsonikaasukuplat massalietteestä sen tullessa pulloon, varmistaen näin sen, että vain otsoni saattoi reagoida kaliumjodidiliuoksen kanssa. Senjälkeen kun näyte oli otettu se titrattiin natriumtiosulfaatin kanssa sen määrittämiseksi, kuinka paljon otsonia on reagoinut kaliumjodidin kanssa.

Tätä koetta käytettiin määrittämään sitä seikkaa, oliko kemiallinen kinetiikka rajoittava tekijä. Jos kemiallinen kinetiikka oli hitain vaihe, otsonia johdettaisiin kuidulle nopeammin kuin sitä kuluisi, josta seurauksena olisi kuitua ympäröivän veden tuleminen kyllästetyksi otsonilla. Määrätyillä voimilla, alle 10 kW/m^3 kaasutettua massalietettä, kuitua ympäröivässä vedessä on vähän tai ei yhtään liuennutta otsonia, joka osoittaa, että kemiallinen kinetiikka ei ole rajoittava tekijä.

Määrittelimme myös poissulkevasti mahdollisuuden, että otsonin diffuusio kuplan kaasusta kuplan pinnalle rajoittaisi sen siirtymisen kokonaisnopeutta. Tässä koesarjassa otsoni/happikaasu johdettiin 1,0 % pitoisuuden massalietteen veden läpi, johon oli liuennut suuri määrä kaliumjodidia. Erittäin reagointikykyinen kaliumjodidi varmisti sen, ettei olisi yhtään liuennutta otsonia kaasukuplien ympärillä olevassa nesteessä. Jos kaliumjodidin väkevyys oli kyllin suuri, kaliumjodidi diffusoituisi liikkumattoman nestekerroksen läpi kuplan ympärillä kyllin nopeasti reagoidakseen otsonin kanssa heti kuplan pinnalla ja tehdäkseen otsonipitoisuuden nolllaksi myös siellä. Tekemällä otsonipitoisuuden nolllaksi kaikkialla paitsi kuplan pinnalla, kaikki lähteet otsonin kulun vastustamiseksi kuidun pinnalle eliminoitiin lukuunottamatta yhtä, otsonin kuljettamisen kaasusta kuplan pinnalle. Jos, suurella sekoittajan voimalla ja liuenneen kaliumjodidin väkevyydellä, otsonin

siirto oli yhä ollut heikko, silloin olisi voitu vetää johtonähtökset, että juuri tämä vaihe rajoitti siirron kokonaisnopeutta. Toisaalta jos alhaisella sekoittajan voimalla siirrettiin kaikki otsoni, voitiin olettaa, ettei diffuusio liikkumattoman kaasukerroksen läpi voinut rajoittaa otsonin siirron kokonaisnopeutta.

Kolmessa ajossa otsoni oli melkein kokonaan siirretty, vieläpä ilman sekoittamista. Siispä, reaktorissamme, otsonin siirto kaasusta kuplan pinnalle ei rajoittanut sen siirron kokonaisnopeutta.

Analysoituamme täydellisesti pilotlaitoksen arvoja olemme ratkaisseet, että mikään jäljelläolevista siirtovaiheista ei voi rajoittaa otsonin siirtymistä. Jos kaikki toimintaolosuhteet sekoitusvoimaa lukuunottamatta pidetään vakiona, vaihtuu otsonin siirtymistä rajoittava vaihe. Alhaisemmilla sekoittajan nopeuksilla otsonin siirtyminen kuplan pinnaota nesteeseen on nopeutta rajoittava vaihe. Kuitenkin, kun voiman syöttöä lisätään hyvin korkeille tasoille, alkaa otsonin diffuusio kuidun ympärillä olevan liikkumattoman kerroksen läpi rajoittaa siirtymisnopeutta. Tämä johtuu siitä, että alemmilla sekoittajan nopeuksilla kuplat, jotka kulkevat ylös läpi reaktorin, ovat paljon suurempia kuin suurilla nopeuksilla. Suuressa kuplassa on suurempi tilavuus pinta-alaan nähden, joka tekee vaikeammaksi otsonin kulun kuplasta nesteeseen. Siksi sekoittajan voiman alhaisemmalla syötöllä juuri otsonin siirtäminen kuplan pinnalta nesteeseen rajoittaa otsonin siirtonopeutta. Kun sekoittajan voima kasvaa, kuplat tulevat pienemmiksi, ja otsonin siirtyminen nesteeseen nopeutuu. Sitten, kun riittävästi voimaa käytetään, otsoni alkaa siirtyä nesteeseen nopeammin kuin se voi diffusoitua kuitua ympäröivän kerroksen läpi. Tässä kohdassa nopeutta rajoittava vaihe alkaa siirtyä, ja liuennutta otsonia voidaan havaita kuitua ympäröivässä nesteessä. Järjestelmää kokeiltiin kolmella sekoitusenergian määrällä, ja neste analysoitiin otsonin osalta. Tulokset ovat:

Taulukko XVII

Esim.	Kaasutettu voima	O_3 -pitoisuus $\times 10^4$
	(kW/m ³ kaasutett. massa- liet.)	(grammamoolia/litra)
100	11,8	1,30
101	10,9	0,10
102	6,3	0,03

Tästä ilmenee, että arvoilla noin alle 5 kE/m³ kaasutettua massalietettä kaikki otsoni, joka on siirretty nestefaasiin kaasufaasista, siirtyy heti kuituun tai kiinteään faasiin, ja että siirtyminen kaasusta nestefaasiin on rajoittava tekijä reaktiossa. Noin 5-10 kW välillä kuutiometriä kohti kaasutettua massalietettä on siirtymävyöhyke, jossa kummatkin rajapinnat ovat rajoittavia. Arvoilla, jotka ovat yli 10 kW/m³ kaasutettua massalietettä, rajoittavana tekijänä on otsonin siirtäminen nesteestä kiinteään faasiin.

Olisi myös ymmärrettävä, että on olemassa käytännön rajoitus vaalenemisen määrälle, joka voidaan tehdä eräässä otsonivaiheessa. Sentähden eräitten aikaisemmista vaiheista täytyy tuoda vaaleus tasolle, jota voidaan käsitellä otsonilla, tai täytyy tapahtua ylimääräisiä vaalentamisvaiheita otsonikäsittelyn jälkeen vaalenemisen saattamiseksi sopivalle tasolle. Tästä syystä happi-
valkaisujakson on normaalisti ajateltu olevan tarpeen ennen otsonikäsittelyä. Vaalenemisen määrä riippuu massan keittovaiheesta, kraftmassan keiton tuottaessa vaaleamman massan kuin soodamassan keiton. Jos otsonikäsittely ei lisää vaaleutta sopivaa määrää, silloin voitaisiin käyttää vaalentamisen jatkovaiheita, kuten klooridioksidin, vetyperoksidin tai yhdistelmämenetelmän käyttöä, kuten klooridioksidi, uuttaminen, klooridioksidi, tai uuttamista, jota seuraa toinen otsonikäsittely.

Oheisissa vaatimuksissa "sekoitusenergia" on todellinen energia tai kilowattimäärä, joka kohdistetaan suoraan kaasutettuun massalietteeseen eikä osoita käytettyä moottorin kW-määrää.

Vesi tulee sisältämään epäpuhtauksia selluloosakuitujen vaalentamisesta reaktion jatkuessa. Jos vettä uudelleenkierrätetään toiseen otsonikäsittelyyn, silloin vesi tulee sisältämään näitä epäpuhtauksia jo alussa. Termi "vesi" patenttivaatimuksissa käytettynä käsittää kummankin näistä olosuhteista.

Hutchinson US-patentissa 4 012 280, 10.3.1977; Kenig US-patentissa 3 888 727, 10.6.1975; Sjöström DE-patentissa 2 610 891, 9.9.1976; Fiehn DD-patentissa 98 549, 20.6.1973 julkaisevat eri lisäaineita, joita voidaan käyttää massan keitossa, ja termi "lisäaine" oheisissa patenttivaatimuksissa käytettynä käsittää sellaiset lisäaineet samoinkuin lisäaineet, jotka osaltansa vaikuttavat sulfidimäärään.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosakuittujen valkaisemiseksi, joka käsittää seuraavat vaiheet: muodostetaan liete lisäämällä kuittu liuottimeen, lietteeseen johdetaan otsonipitoista kaasua, jolloin otsonia on läsnä 0,5 - 23 paino-%:n määrä laskettuna otsonipitoisen kaasun kokonaismäärästä, lietettä ja kaasua sekoitetaan, t u n n e t t u siitä, että liuotin koostuu oleellisesti vedestä, jonka alku-pH-arvo on 2-8, että kuituja on läsnä lietteessä 0,017 - noin 0,7 %:n määrä laskettuna kaasua sisältämättömän uunikuiivan lietteen kokonaispainosta, ja että lietteen ja kaasun sekoittamiseen käytetään sekoitustehoa 0,05 - 26 kW:n määrä yhtä m³ kohden kaasulla käsiteltyä lietettä, jolloin otsonin siirtyminen helpottuu.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lietettä ja kaasua sekoitetaan käyttämällä sekoitustehoa 0,05 - 10 kW yhtä m³ kohden kaasulla käsiteltyä lietettä otsonin siirtymisen helpottamiseksi kaasu/nesteraajapinnan lävitse.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosakuittuja on läsnä 0,15 - 0,7 %:n määrä laskettuna kaasua sisältämättömän lietteen kokonaispainosta.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosakuittuja on läsnä 0,3 - noin 0,7 %:n määrä laskettuna kaasua sisältämättömän lietteen kokonaispainosta.

5. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että selluloosakuittu ovat puumassakuittuja.

6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että otsonia sisältävän kaasun pintanopeus on 60-1140 m/h.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaasun pintanopeus on 60-420 m/h.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lietettä ja kaasua sekoitetaan käyttäen sekoitustehoa 5-25 kW yhtä m³ kohden kaasulla käsiteltyä lietettä, otsonin siirtymisen helpottamiseksi kaasu/nesteraajapinnan lävitse.

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että selluloosakuituja on läsnä 0,15 - noin 0,7 %:n määrä laskettuna kaasua sisältämättömän lietteen kokonaispainosta.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että selluloosakuituja on läsnä 0,3 - noin 0,7 %:n määrä laskettuna kaasua sisältämättömän lietteen kokonaispainosta.

11. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että selluloosakuidut ovat puumassakuituja.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että liete ja kaasu sekoitetaan käyttäen sekoitustehoa 0,05 - 5 kW yhtä m³ kohden kaasulla käsiteltyä lietettä otsonin siirtymisen helpottamiseksi kaasu/neste-rajapinnan lävitse.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että selluloosakuituja on läsnä 0,15 - noin 0,7 %:n määrä laskettuna kaasua sisältämättömän lietteen kokonaispainosta.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että selluloosakuituja on läsnä 0,3 - noin 0,7 %:n määrä laskettuna kaasua sisältämättömän lietteen kokonaispainosta.

15. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että otsonia sisältävän kaasun pintanopeus lietteen lävitse on 60-1140 m/h.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että otsonia sisältävän kaasun pintanopeus lietteen lävitse on 60-420 m/h.

17. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että selluloosakuidut ovat puumassakuituja.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että puumassakuidut valkaistaan hapella ennen lietteen muodostamista.

19. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n - n e t t u siitä, että puumassakuituja otsonikäsittelyn jälkeen käsitellään lisävalkaisukemikaalilla.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että lisävalkaisukemikaali on klooridioksidi.

21. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että puumassakuituja klooridioksidikäsitte-
lyn jälkeen käsitellään uuttokemikaalilla ja sitten valkaisu-
kemikaalilla.

22. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että lisävalkaisukemikaali on vetyperoksidi.

23. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että puumassakuituja otsonikäsitteilyn jälkeen
käsitellään uuttokemikaalilla ja valkaisukemikaalilla.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n -
n e t t u siitä, että valkaisukemikaali on otsoni.

Patentkrav

1. Förfarande för blekning av cellulosafibrer omfattande följande steg: man bildar en uppslamning genom att sätta fibrerna till ett lösningsmedel, man inleder i uppslamningen en ozonhaltig gas, varvid ozonet är närvarande i en mängd av 0,5 - 23 vikt-% beräknat på totalmängden av den ozonhaltiga gasen, man omrör uppslamningen och gasen, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningsmedlet består väsentligen av vatten med ett begynnelse-pH-värde av 2-8, att fibrerna är närvarande i uppslamningen i en mängd av 0,017 - cirka 0,7 % beräknat på totalvikten av den icke gashaltiga, ungnstorra uppslamningen, och att man till omröring av uppslamningen och gasen använder omröringseffekt i en mängd av 0,05 - 26 kW per m³ gasbehandlad uppslamning, varvid överföring av ozon underlättas.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att uppslamningen och gasen omrörs med en omröringseffekt av 0,05 - 10 kW per m³ gasbehandlad uppslamning för att underlätta överföring av ozon genom gränssytan gas/vätska.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosafibrerna är närvarande i en mängd av 0,15 - 0,7 % beräknad på totalvikten av icke-gashaltig uppslamning.

4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosafibrerna är närvarande i en mängd av 0,3 - cirka 0,7 % beräknat på totalvikten av icke-gashaltig uppslamning.

5. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att cellulosafibrerna utgörs av trämassafibrer.

6. Förfarande enligt patentkravet 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att den ozonhaltiga gasen har en ythastighet av 60-1140 m/h.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att gasen har en ythastighet av 60-420 m/h.

8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att uppslamningen och gasen omrörs med en omröringseffekt av 5-25 kW per m³ gasbehandlad uppslamning.

9. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e - t e c k n a t därav, att cellulosafibrerna är närvarande i en mängd av 0,15 - cirka 0,7 % beräknat på totalvikten av icke-gashaltig uppslamning.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e - t e c k n a t därav, att cellulosafibrerna är närvarande i en mängd av 0,3 - cirka 0,7 % beräknat på totalvikten av icke-gashaltig uppslamning.

11. Förfarande enligt patentkravet 8, k ä n n e - t e c k n a t därav, att cellulosafibrerna utgörs av trämassafibrer.

12. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e - t e c k n a t därav, att uppslamningen och gasen blandas under användning av en blandningseffekt av 0,05-5 kW per m³ gasbehandlad uppslamning för att underlätta överföring av ozon genom gränsytan gas/vätska.

13. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e - t e c k n a t därav, att cellulosafibrerna är närvarande i en mängd av 0,3 - cirka 0,7 % beräknat på totalvikten av icke-gashaltig uppslamning.

14. Förfarande enligt patentkravet 13, k ä n n e - t e c k n a t därav, att cellulosafibrerna är närvarande i en mängd av 0,3 - cirka 0,7 % beräknat på totalvikten av icke-gashaltig uppslamning.

15. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e - t e c k n a t därav, att gasen innehållande ozon har genom uppslamningen en ythastighet av 60-1140 m/h.

16. Förfarande enligt patentkravet 15, k ä n n e - t e c k n a t därav, att gasen innehållande ozon har genom uppslamningen en ythastighet av 60-420 m/h.

17. Förfarande enligt patentkravet 12, k ä n n e - t e c k n a t därav, att cellulosafibrerna utgörs av trämassafibrer.

18. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att trämassafibrerna bleks med syre
före bildande av uppslamningen.

19. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att trämassafibrerna efter ozonbe-
handlingen behandlas med en ytterligare blekningskemikalie.

20. Förfarande enligt patentkravet 19, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den ytterligare blekningskemikalien
utförs av klordioxid.

21. Förfarande enligt patentkravet 20, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att trämassafibrerna efter klordi-
oxidbehandlingen behandlas med en urlakningskemikalie och
sedan med en blekningskemikalie.

22. Förfarande enligt patentkravet 19, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att den ytterligare blekningskemikalien
utgörs av väteperoxid.

23. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att trämassafibrerna efter ozonbe-
handlingen behandlas med en urlakningskemikalie och en
blekningskemikalie.

24. Förfarande enligt patentkravet 23, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att blekningskemikalien utgörs av
ozon.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 62 362 (D 21 C 9/16).

70940

