



- C (45) Patenti ryönnetty
Patent mellelat 00 11 1987
(51) Kv.lk./Int.Cl. D 21 C 9/10

SUOMI-FINLAND

(FI)

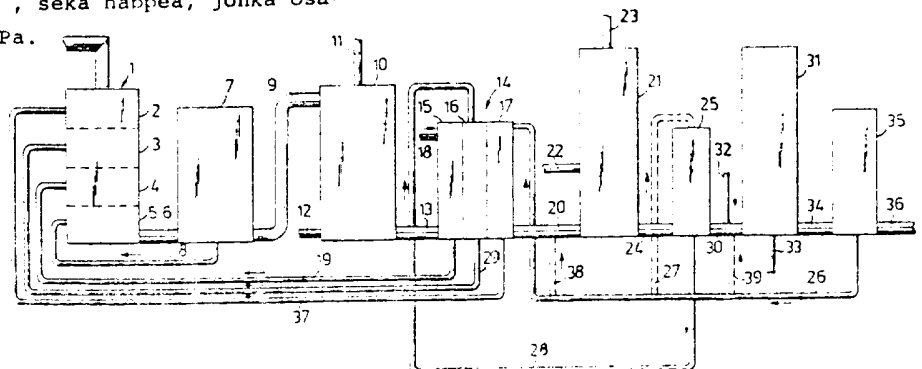
Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

- | | |
|---|----------|
| (21) Patentihakemus - Patentansökning | 824428 |
| (22) Hakemispäivä - Ansökningsdag | 22.12.82 |
| (23) Alkupäivä - Giltighetsdag | 22.12.82 |
| (41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig | 01.07.83 |
| (44) Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. -
Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad | 31.07.87 |
| (86) Kv. hakemus - Int. ansökan | |
| (32) (33) (31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet | 30.12.81 |
| Ruotsi-Sverige(SE) 8107858-6 | |
| Toteennäytetty-Styrkt | |

- (71) Mo och Domsjö Aktiebolag, Örnsköldsvik, Ruotsi-Sverige(SE)
(72) Hans Olof Samuelson, Göteborg, Ruotsi-Sverige(SE)
(74) Oy Kolster Ab
(54) Sellun ligniiniä poistava valkaisumenetelmä - Förfarande vid
delignifierande blekning av cellulosamassa

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee sellun ligniiniä poistavaa valkaisumenetelmää. Tärkeitä ongelmia tällä teknillisellä alueella on miten mahdollistaa pitemmälle viety ligniininpoisto käyttäen pienempiä määriä klooria, natriumhydroksidia ja happea ja syntyvästä aineesta suuremman osan polttaminen verrattuna aikaisemmin tunnettuun tekniikkaan. Nämä ongelmat ratkaistaan tällä keksinnöllä, joka kuvaa menetelmää sellun käsittelemiseksi kolmessa vaiheessa, nimittäin aktivointivaiheessa ja ensimmäisessä ja toisessa alkalisessa vaiheessa. Aktivointivaiheessa lisätään vesipitoiseen massaan NO ja/tai NO₂ ja O₂ mahdollisesti HNO₃. Sitä seuraavassa ensimmäisessä alkalisessa vaiheessa lisätään massaan alkalia karbonaatin muodossa, ensisijaisesti HCO₃⁻, sekä happea, jonka osapaine on keskimäärin 0-0,2 MPa. Tässä vaiheessa laskee ligniinipitoisuus massassa niin, että kappaluku massassa vaiheen jälkeen on 10-60% siitä kappaluvusta, joka aktivointivaiheeseen menevällä massalla oli. Toisessa alkalisessa vaiheessa lisätään massa- naattia, ensisijaisesti CO₃²⁻, sekä happea, jonka osapaine on keskimäärin 0,1-3 MPa.



(57) Sammandrag

Uppfinningen avser förfarande för deligniserande blekning av cellulosamassa. Som viktiga problem inom detta tekniska område framstår möjliggörandet av en längre driven delignifiering med användande av mindre mängder av klor, natriumhydroxid och syrgas och förbränning av en större andel av den utlösta substansen jämfört med tidigare känd teknik. Dessa problem löses genom föreliggande uppfinning, som beskriver ett förfarande för behandling av cellulosamassa i tre steg, nämligen ett aktiveringssteg och ett första och ett andra alkaliskt steg. I aktiveringssteget tillföres den vattenhaltiga massan NO och/eller NO₂ och O₂ och eventuellt HNO₃. I det därpå följande första alkaliska steget tillföres massan alkali i form av karbonat, främst HCO₃⁻, samt syrgas med ett partialtryck av i genomsnitt 0-0.2 MPa. I detta steg sänkes ligninhalten i massan så, att kappatalet hos massan efter steget är 10-60% av kappatalet hos den till aktiveringssteget ingående massan. I det andra alkaliska steget tillföres massan karbonat, främst CO₃²⁻, samt syrgas med ett partialtryck av i genomsnitt 0.1-3 MPa.

Sellun ligniiniä poistava valkaisumenetelmä

Tämä keksintö koskee menetelmää valkaista sellua, joka on valmistettu kemiallisesti erityisesti alkalisesti selluttamalla. Esimerkkejä alkalisesti sellutetuista massoista ovat sulfaattimassa, polysulfidimassa ja soodamassa. Käsitteseen soodamassa sisältyvät massat, jotka on sellutettu natriumhydroksidi keittokemikaalina erilais-
ten lisäaineiden läsnäollessa. Esimerkkejä lisäaineista ovat hapetuspelkistyskatalysaattorit, kuten antrakinoni. Keksintö sopii myös muihin kemiallisiin selluihin, esimerkiksi sulfiittimassaan.

Esikäsittelyä typpioksideilla on sitä seuraavaa ligniininpoistoa alkalisessa väliaineessa hapen tai peroksidien läsnäollessa tai poissaollessa on aikaisemmin käytetty sellun valkaisun yhteydessä.

Clarke (Paper Trade Journal Tappi Sect. 118,62 (1944)) on havainnut, että sellusta voidaan poistaa ligniiniä osittain käsittelemällä typpidioksidilla vesisuspensiossa 1-1,5 tuntia 90°C:ssa ja uuttamalla sen jälkeen 90°C:ssa 30 minuuttia tai 50°C:ssa 60 minuuttia massan kuivapainosta lasketulla 7%:n massakonsentraatiolla sekä 2% NaOH:a vastaavalla alkalipanoksella. Käsittely johtaa selluloosan erittäin voimakkaaseen hajomiseen, mikä heijastuu käsitellyn massan erittäin matalana viskositeettina verrattuna massaan, joka on saatu kloorauksella ja alkaliuutolla.

Bourit (FR-patentti 2 158 873) välttää depolymeroitumisen poistamalla ligniiniä menetelmällä, joka käsittää typpidioksidikäsitellyn alhaisessa lämpötilassa, edullisesti alle 20°C:ssa, ja pitkän aikaa, ja sen jälkeen alkaliuuton natriumhydroksidilla lievissä reaktio-olosuhteissa. Ligniininpoisto jää kuitenkin vähäiseksi ja menetelmällä saadaan kohtuullinen energiansäästö eikä mitään ratkaisua ajankohtaisiin ympäristönhoito-ongelmiin.

Kaksivaihemenetelmiä, jotka sisältävät esikäsittelyn

typpidioksidilla ja sen jälkeen happivalkaisun natriumhydroksidi vaikuttavana alkalina, on myös kuvattu. Menetelmät mahdollistavat pitkälle viedyn ligniininpoiston. Kemikaalikulutus on kuitenkin huomattava ja on vaikeata ilman suuria kustannuksia samanaikaisesti saavuttaa pitkälle viety ligniininpoisto, massasta valmistetun paperin hyvät lujuusominaisuudet sekä korkea hiilihydraattisaanto.

Kohoavat energianhinnat ovat tehneet ajankohtaiseksi ongelman nykyisten energiaa vaativien ja ympäristöä häiritsevien kemiallisen massan valkaisuprosesseiden korvaamisesta vähemmän energiaa kuluttavalla prosessilla, joka sitä paitsi mahdollistaisi kaiken tai ainakin valtaosan valkaisulaitoksesta saatavien jäteliemien polton perinteisten keittoliipeän polttoprosessien yhteydessä. Massan happivalkaisua suoraan keiton jälkeen, jossa vaikuttavana alkalina on natriumhydroksidi, käytetään nykyään monissa sulfaattitehtaissa. Prosessi mahdollistaa valkaisulaitoksissa käytettävien kloori- ja natriumhydroksidimäärien pienenemisen sekä palautuksen ja polton n. puolelle valkaisulaitoksessa kaikkiaan vapautuvasta kuiva-ainemäärästä. Pitemmälle viedyllä happivalkaisulla saadaan aivan liian pitkälle menevä hiilihydraattien depolymeroituminen sillä seurauksella, että massan paperiominaisuudet huononevat. Tärkeitä ongelmia on miten mahdollistaa pitemmälle viety ligniininpoisto käytettäessä pienempiä määriä klooria, natriumhydroksidia ja happea sekä vapautuvan aineen suuremman osan polttaminen.

Tämä keksintö ratkaisee nämä ongelmat ja koskee veden läsnäollessa tapahtuvaa ligniinipitoisen sellun valkaisumenetelmää, jossa massa aktivointivaiheessa käsitellään NO_2 ja O_2 sisältävällä kaasulla ja mahdollisesti typpihapolla, sekä vesi- ja/tai vesiliuospesun jälkeen saatetaan alkaliseen käsittelyyn hapen läsnäollessa, jolloin aktivoitu massa lämpötilassa $90^\circ\text{--}170^\circ\text{C}$, parhaiten

105-160^o, edullisesti 115-140^oC sekä hapen osapaine keskimäärin 0-02, MPa käsitellään karboksyylihappojen neutralointiaineella ensimmäisessä alkalisessa vaiheessa, E1, mikä aine on karbonaattia, ennen kaikkea vetykarbonaattia (HCO₃⁻) ja missä vaiheessa massan ligniinipitoisuus laskee niin, että massan kauppaluku vaiheen E1 jälkeen on 10-60%, parhaiten 20-50%, edullisesti 25-40% aktivointivaiheeseen menevän massan kauppaluvusta ja että suuri määrä hiilidioksidia vapautuu vaiheessa E1 ja poistuu kaasuna ennen kuin massa viedään toiseen alkaliseseen vaiheeseen. E2, jossa lämpötila pidetään 90-170^oC:ssa, parhaiten 110-150^oC:ssa edullisesti 120-140^oC:ssa ja missä hapen osapaine keskimäärin on 0,1-3 MPa, parhaiten 0,2-1,8 MPa, edullisesti 0,3-1,0 MPa ja että karbonaatti (CO₃²⁻) lisätään neutralointiaineeksi tämän vaiheen aikana ja/tai vaiheiden E1 ja E2 välillä sekä että vaiheen E2 aikana tai jälkeen ulos otettu lipeä käytetään kokonaan tai osittain neutralointiaineena vaiheessa E1.

Alkaliset vaiheet voidaan suorittaa massansakeudella 2-50%, parhaiten 6-40%, edullisesti 8-35%. Erilaisia sakeuksia voi taloudellisesti käyttää vaiheissa E1 ja E2 ja näiden molempien vaiheiden eri vyöhykkeissä. Jos vaiheeseen E1 ei tarkoituksella johdeta happea sisältävää kaasua, tai sitä johdetaan vain pieni määrä, voidaan tässä vaiheessa käyttää hyväksi tunnettua sellun lämpöalkalointiin tarkoitettua laitteistoa. Kun happea sisältävää kaasua johdetaan vaiheeseen E1, voi laitteisto olla sen tyyppinen, jota aikaisemmin ehdotettiin käytettäväksi happi-alkali-ligniininpoistossa (happivalkaisussa).

Sellaista laitteistoa voi käyttää myös vaiheen E2 suorittamiseen. Laitteisto vaihetta E1 varten varustetaan laitteilla hiilidioksidin poistamista varten joko jatkuvasti tai ajoittain. Poisjohdettavan hiilidioksidista, vesihöyrystä ja jätekaasusta koostuvan seoksen lämpö

käytetään hyväksi lämmitykseen edullisesti valkaisu-laitoksessa.

Ne karbonaatit, jotka normaalisti lisätään proses-siin, ovat ennen kaikkea natriumkarbonaattia (Na_2CO_3). Sen ohella voidaan lisätä pienehkö määrä natriumvetykarbo-naattia, jos sitä on käytettävissä, ja tämä voi johtaa parantuneeseen prosessin säätöön, tai sitä voidaan käyttää käyttökatkon jälkeiseen käynnistykseen. Sitä paitsi voi-daan joukkoon lisätä magnesiumkarbonaattia, esimerkiksi muodossa MgCO_3 . Käsite karbonaatti sisältää koskiessaan prosessiliuosta sekä vetykarbonaatit että karbonaatit ahtaamassa merkityksessä ts. kahdenarvoisina ioneina, ilmaistaan se kaavamerkinnällä CO_3^{2-} . Käsitteeseen kuuluvat myös kompleksiyhdisteisiin kuuluvat karbonaatit.

Liuoksen tarkka analyysi voi joskus tuottaa vai-keuksia käytännössä. Prosessia voi kuitenkin taloudelli-sesti ohjata määräämällä titrattava emäs alkalisisä prosessiliuoksissa ja jäteliuoksissa. Titrattava emäs määritetään nopeasti titraamalla standardihapolla, esi-merkiksi suolahapolla, pH 7:ään hiilidioksidin poiskeittä-misen aikana siten, että karbonaatti hajotetaan ilman että olennaista määrää karboksyylihapoista poistetaan tai että niihin vaikutetaan, esimerkiksi laktonisoidaan.

Käytettäessä suurta massansakeutta, esimerkiksi suurempaa kuin 20%, on yksinkertaisinta sekoittaa alkaliset liuokset massaan ennen kuin massa käsitellään vaiheessa E1 tai E2. Matalaa sakeutta tai keskikorkeaa sakeutta käytettäessä voidaan tätä menetelmää myös soveltaa, mutta tällöin sillä voi olla se hyöty, että sekoittuminen tapah-tuu vähitellen itse reaktorissa tai jossain itse vaiheisiin kuuluvassa sekoituslaitteessa. Vähitellen tapahtuvan toimi-tuksen avulla vähennetään muutoksia pH-arvossa prosessin aikana.

Se liuos, joka lisätään vaiheeseen E1, sisältää

paitsi vetykarbonaattia myös karbonaattia (CO_3^{2-}). Karbonaatin (Cl_3^{2-}) määrä mooleissa laskettuna on pienempi kuin vetykarbonaatin. Useimmiten on molaaristen konsentraatioiden suhde $\text{CO}_3^{2-} / \text{HCO}_3^-$ pienempi kuin 0,2 edullisesti pienempi kuin 0,1. Vaiheessa E1 tapahtuvan käsittelyn aikana muutetaan olosuhteita voimakkaasti niin, että CO_3^{2-} -konsentraatio pienenee ja pääasiassa jää pois vaiheen lopussa.

Natriumkarbonaattia voi kiinteänä lisätä vaiheeseen E2 tai ennen sitä. Natriumkarbonaatti kiinteänä, otettuna talteen esimerkiksi sulfaattitehtaan tai natriumperustaista menetelmää käyttäen sulfiittitehtaan sulatteesta tunnetulla tavalla on sopiva neutralointiaine keksinnön mukaiseen menetelmään. Talteenotto voi tapahtua myös niin, että saadaan natriumkarbonaatin vesiliuos, kuten on asiantaita esimerkiksi n.k. Tampella-menetelmässä. Normaalisti palautetaan tietty määrä lipeää vaiheesta E2 tähän vaiheeseen joko suoraan tai edullisesti vaiheiden E1 ja E2 välille liitetyn pesuvaiheen tai puristukseen ja pesuun yhdistetyn laimennusvaiheen kautta. Natriumkarbonaatti liuotetaan parhaiten tästä välivaiheesta saatuun jäte-
liemeen tai suoraan vaiheesta E2 talteen otettuun jäte-
liemeen. Vaiheiden E1 ja E2 välillä erotetaan tällöin jäte-
liemi E1:stä puristamalla tai pesemällä tai yhdistetyllä
puristuksella ja pesulla, Pesunesteenä tai laimennusnes-
teenä käytetään ensisijaisesti E2:sta saatua jäteliemää. Myös osa karbonaatista (CO_3^{2-}) ja vetykarbonaatista palautetaan näin normaalisti vaiheeseen E2.

Jotta mahdollistetaan keksinnön mukaisen menetelmän järkiperäinen toteutus, tulee vähintään 50 mooliprosenttia, parhaiten 60-100, edullisesti 70-95 mooliprosenttia vaiheeseen E2 CO_3^{2-} -muodossa vastalisäystä karbonaatista, ensisijaisesti Na_2CO_3 :sta, tässä vaiheessa vaihtaa vetykarbonaatiksi (HCO_3^{2-}). Vastalisätyn karbonaatin (CO_3^{2-}) määrällä tarkoitetaan kahdenarvoisen karbonaatin kokonaismäärää, josta on vähennetty se määrä, jota jälleenkierrätetään lipeäpalautuksen yhteydessä. Jotta mahdollistetaan pääasiassa puhtaan hapen pieni kulutus prosessissa, kontrol-

loidaan hiilidioksidipitoisuutta kaasufaasissa vaiheessa E2. Vastalisätyn karbonaatin määrä määrätään sellaiseksi, että korkeintaan 0,2 parhaiten 0,1 edullisesti korkeintaan 0,05 moolia hiilidioksidia menee kaasufaasiin tässä vaiheessa, laskettuna moolia kohti vastalisättyä karbonaattia (CO_3^{2-}).

Happea sisältävä kaasu lisätään aina vaiheeseen E2, kun taas vaihe E1 voidaan toteuttaa ilman tarkoituksella lisättyä happea sisältävää kaasua, Parempana pidetyn suoritustavan mukaan lisätään vaiheeseen E1 ilmaa tai epäpuhdasta happea, jossa hapen osapaine on 20-90 % kokonaiskaasunpaineesta, joka tässä tapauksessa on mitattu näiden aineiden täydellisen kaasuuntumisen jälkeen analyysiä varten tehdyssä kokeessa. Esimerkiksi sopivasta kaasusta on jätökaasu vaiheesta E2, aktivointivaiheesta tai toisesta valmistusmenetelmästä tai molekyylliseulamanetelmällä hapella rikastettu ilma. Myös puhdasta happea voidaan käyttää vaiheessa E1 ja se tuottaa ennen kaikkea sen hyödyn, että vesihöyryhäviötä hiilidioksidin poistamisen yhteydessä voidaan pienentää yksinkertaisilla toimenpiteillä verrattuna siihen tapaukseen, jolloin happea on laimennettu esimerkiksi typellä tai hiilidioksidilla.

Vaiheeseen E2 lisätään normaalisti pääasiassa puhdasta happea, tavallisesti nestemäisen hapen kaasuuntumissa saatavaa. Happea sisältävää kaasua, joka on vähemmän puhdasta, voidaan kuitenkin käyttää.

Alkalisen, happea sisältävän kaasukäsittelyn aikana vaiheessa E2 ja tässä tapauksessa vaiheessa E1 voidaan hapen osapaine pitää käytännöllisesti katsoen vakiona asianomaisessa vaiheessa. Tämä voi tapahtua esimerkiksi kaasua lisäämällä tai reaktorissa olevaa kaasua kierrättämällä. Tapahtuu kuitenkin talouden ilmeinen yksinkertaistuminen ja parantuminen, jos osapainetta vaihdellaan happivaiheessa. Aiemmin annetut keskimääräiset hapen osapaineet viittaavat korkeimman ja matalimman osapaineen

artimeettiseen keskiarvoon sinä aikana, jolloin massa on kyseessä olevassa vaiheessa. Aika lasketaan siitä hetkestä, jolloin massa saatetaan kosketuksiin happea sisältävän kaasun kanssa. Happivaiheeseen ei lasketa vain
5 sitä reaktoria, jossa massa normaalisti on pääosan käsittelyajasta, vaan tässä tapauksessa myös laitteet, esimerkiksi pumput, keskipakohienontimet ja emulgointilaitteet, tiiviseen sekoittamiseen ja hapen liuottamiseen vesi-massaseoksessa. Nämä laitteet voivat olla sen tyyppisiä, joita
10 on kuvattu ja osittain käytetty happivalkaisussa edullisesti matalalla ja keskikorkealla massansakeudella ja natriumhydroksidi vaikuttavana alkalina.

Vaiheessa El on tarkoituksenmukaista työskennellä suurella painegradientilla mitä tulee hapen osapaineeseen. Höyryhäviön minimoimiseksi vapaan hiilidioksidin poistumisen yhteydessä pidetään parempana pidetyn suoritusmenetelmän mukaan, hapen osapaine alhaisella tasolla, esimerkiksi 0,002-0,02 MPa:ssa. siinä vyöhykkeessä, jossa
15 hiilidioksidi otetaan ulos ja poistuu vaiheesta. Tämä vyöhyke voidaan taloudellisesti sijoittaa reaktorin sen
20 pään läheisyyteen, josta massa syötetään sisään. Menetelmä tuo mukanaan vaiheen El järkipäisen suorittamisen suurella massansakeudella, esimerkiksi 25-40 % tornissa, jonka läpi massa siirtyy omalla painollaan. Ulossyöttö tapahtuu
25 siis pohjalta. Pääosa happea sisältävästä kaasusta syötetään reaktorin alempaan puoliskoon ja hiilidioksidi otetaan ulos läheltä huippua ja mahdollisesti myös reaktorin muista vyöhykkeistä.

Selviä etuja lämpötekniillisessä suhteessa ja myös
30 mitä tulee toivomukseen minimoida hiilihydraattien depolymeroituminen saadaan, jos vaihe El jaetaan kahteen tai useampaan osavaiheeseen siten, että jokaisessa osavaiheessa on kaasufaasissa kasvava hapen osapaine. Yksinkertaisuuden vuoksi ei massasta normaalisti poisteta nestettä vaiheiden aikana tai välillä. Kun käytetään matalaa
35

tai keskikorkeaa sakeutta, voidaan lisäykset, esimerkiksi vaikuttaavaa alkalia, tehdä vaiheiden aikana tai välillä yksinkertaisesti. Edut tulevat kuitenkin usein suuremmiksi, vaikka nestefaasi säilytetään kaikissa osavaiheissa.

5 Erityisen taloudellista on se, että ensimmäisessä osavaiheessa pannaan massa lämpöalkalikäsittelyyn ilman tarkoituksellista happea sisältävän kaasun lisäämistä ja sen jälkeen yhdessä ja/tai useammassa osavaiheessa käsitel-

10 lään massa hapella.
Ligniiniä aktivoitaessa aktivointivaiheessa niin, että se syöpyy ja poistuu nopeammin alkalisisissa vai-
heissa on osoittautunut, että hiilihydraatit NO_2/O_2 -käsit-
telyssä jotenkin massivoituvat hajoamista vastaan vaiheessa
E1, kaikissa tapauksissa, jos happea on läsnä, ja vaiheessa
15 E2. Ei ole selvitetty, mistä tämä ilmiö johtuu. On kui-
tenkin osoittautunut, että se vain pieneltä osin johtuu
metalliepäpuhtauksien liukenemisestä, joka tapahtuu akti-
vointivaiheen yhteydessä käsiteltäessä massaa tämän vai-
heen happamalla jäteliemellä.

20 Aktivointivaiheessa lisätään typpidioksidia joko
pääasiassa puhtaana NO_2 :na tai se saa muodostua reaktorissa
typpioksidin ja hapen lisäämisen jälkeen. Myös NO_2 :n ja
 NO :n seosta voidaan lisätä. Typpidioksidiksi (NO_2) laske-
taan myös dityppitetetroksidi (N_2O_4) ja muut polymeerimuodot.
25 Yksi mooli dityppitetetroksidia lasketaan kahdeksi mooliksi
typpidioksidia. Additiotuotteet joihin typpioksidi sisältyy,
lasketaan samoin typpioksidiksi. Dityppitrioksidi (N_2O_3)
lasketaan siten yhdeksi mooliksi typpidioksidia ja yhdeksi
mooliksi typpioksidia. Hapen additiotuotteet esiintyvät
30 luultavasti välituotteina.

Sekä typpidioksidia (NO_2) että typpidioksidia (NO)
lisättäessä täytyy aktivointivaiheeseen johtaa tietty määrä
happea. Happea sisältävä kaasu voi olla muodostunut ilmasta.

Jotta parhaat mahdolliset tulokset saadaan mahdol-
35 lisimman yksinkertaisilla laitteilla on kuitenkin tarkoi-
tuksenmukaista, että happi johdetaan aktivointivaiheeseen
pääasiassa puhtaana happikaasuna. Nestemäistä happea voi myös

lisätä ja kaasuttaa, esimerkiksi viettäessä sisään siihen reaktoriin, jossa aktivointiprosessi suoritetaan. Pääasiassa puhdasta happea käytettäessä on kaasufaasissa matalampi $\text{NO} + \text{NO}_2$ -pitoisuus kuin käytettäessä ilmaa. Tähän liittyy myös se, että vain pienehkö määrä inertikaasua täytyy poistaa reaktorista ja mahdollisesti käsitellä jäätännöskaasun tekemiseksi vaarattomaksi.

Aktivointivaiheeseen johdettu happimäärä määrätään lisättyjen typpioksidien määrän mukaan siten, että annostus lisättyä NO_2 -moolia kohti on vähintään 0,08, parhaiten 0,1-2,0, edullisesti 0,15-0,30 moolia O_2 .

Jos sen sijaan käytetään NO :a tai NO :n ja NO_2 :n seosta, tapahtuu hapen annostus siten, että se on vähintään 0,60, parhaiten 0,65-3,0, edullisesti 0,70-0,85 moolia O_2 lisättyä NO -moolia kohti. Kun käytetään NO :a, annostus tapahtuu edullisesti annoksittain tai jatkuvasti siten, että happi lisätään annoksissa tai jatkuvasti ennen kuin NO :n lisääminen lopetetaan. Näin saadaan aikaan tasaisempi aktivoituminen kuin jos happi lisätään vasta sitten, kun kaikki NO on sisällä reaktorissa, joka voi olla tehty joko panoksittain ajamista varten tai jatkuvaan toimintaan jatkuvalla syötöllä, liikkeellä ja jatkuvalla sellun ulossyötöllä sekä kaasujen lisäämisellä siihen. Lämpötila aktivoinnin aikana kohoaa normaalisti 30-120, parhaiten 40-100, edullisesti 50-90°C:een, Aikaa 30-50°C:n aktivointilämpötilassa kuluu parhaiten 15-180 minuuttia, sekä 50-90°C:ssa 5-120 minuuttia ja korkeammassa lämpötilassa 1-10 minuuttia, Massansakeus on 15-50%, parhaiten 20-45%, edullisesti 27-40%.

Lisättyjen typpioksidien määrä määrätään ligniini-pitoisuuden, toivotun ligniininpoistoasteen ja hiilihydraattien syöpymisen siedon mukaan. Monomeereina laskettuna on määrä normaalisti 0,1-4, parhaiten 0,3-2,5, edullisesti 0,5-1,5 kilomoolia 100 kg:a aktivointivaiheeseen menevässä massassa olevaa ligniiniä kohti.

On osoittautunut, että tässä annetuista typpioksideista ja massan kyllästämistä sopivan vahvuisella typpihapolla muodostettu yhdistelmä antaa aktivointivaikutuksen, joka ilmenee voimakkaasti parantuneena ligniininpoistona alkalisten vaiheiden jälkeen. Sellainen on myös vaikutus, joka saadaan kyllästämisen jälkeen typpihapolla, joka sisältää 0,4 gmoolia HNO_3 kiloa vettä kohti sekä 2% NO_2 , laskettuna massan kuivapainosta, suunnilleen sama, joka saavutetaan kaksinkertaisella NO_2 -määrällä, jos typpihappoa ei lisätä eikä palauteta aktivointivaiheeseen. Tämä on merkittävää, koska massan käsittelyllä typpihapolla, jonka konsentraatio on vallitsevalla alueella, ennen alkalista vaihetta ilman NO_2 :n ja /tai lisäystä, ei ole mitään huomattavaa vaikutusta ligniininpoistoon. Typpihapon konsentraatio sellussa ennen typpioksidien lisäystä on esimerkiksi 0,1-1, parhaiten 0,15-0,80, edullisesti 0,25-0,60 gmoolia kiloa kohti sellun ja veden seosta.

Massan kyllästäminen typpihapolla, jonka konsentraatio kasvaa, kuten myös suurempi typpioksidilisäys, suurempi massansakeus, korkeampi lämpötila ja pitempi aika aktivointivaiheessa myötävaikuttavat molemmat lisääntyneeseen aktivoitumiseen, t.s. pienempään ligniinipitoisuuteen alkalisten vaiheiden jälkeen, ja hiilihydraattien lisääntyneeseen depolymeroitumiseen itse aktivointivaiheen aikana sekä kasvaneeseen hiilihydraattihäviöön tämän vaiheen aikana. On siis ilmeistä, että kaikki nämä viisi parametria tulee sovittaa toisiinsa niin, että saavutetaan optimaalinen tulos valmiiksi käsitellyn massan laadun, saannon ja prosessin kustannusten suhteen, kuten myös ympäristövaikutuksen määrään. Näiden parametrien valinta vaikeutuu edelleen hiilihydraattien passivoituessa ligniinin aktivointiprosessin vuoksi. Vaikutukset ovat sitä paitsi aivan erilaisia erityyppisillä massoilla, esimerkiksi sulfiittimassoilla ja sulfaattimassoilla. Myös puulaji vaikuttaa. Mainittujen parametrien korkeat arvot vaikutta-

vat enemmän lehtipuumassoihin kuin havupuumassoihin.

Suoritettujen kokeiden pohjalta on todettu, että hyvää aktivointia keksinnön mukaisessa menetelmässä ei ole voitu saavuttaa ilman tiettyä laskua massan juoksevuudessa tässä vaiheessa. Vähennyksen tulee olla vähintään 2% ja korkeintaan 35%, parhaiten 4-20, edullisesti 5-12 % verrattuna aktivointivaiheeseen menevän massan juoksevuuteen. Vähennykseen vaikuttavat voimakkaasti kaikki viisi yllä mainittua parametria, ja luotettava menetelmä, jota voidaan käyttää prosessin optimointiin, on yllättävää kyllä juoksevuuden laskun määrittäminen aktivointivaiheen aikana.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä voidaan vähentää hiilihydraattien depolymeroitumista lisäämällä magnesiumyhdisteitä siten, että sellaisia on läsnä alkalisten vaiheiden aikana, erikoisesti vaiheen E2 aikana. Merkittävä vaikutus saadaan kuitenkin monilla massoilla jo vaiheessa E1, huolimatta siitä, että pH-arvo tässä vaiheessa on niin matala, että vaikealiukoiset magnesiumyhdisteet eivät muodosta mitään saostumaa. Yleisen käsityksen mukaan ensisijainen vaikutus happivalkaisun yhteydessä lisätyillä magnesiumyhdisteillä on se, että magnesiumhydroksidi saostuu ja pidättää sisäänsä haitallisia hivenmetalliyhdisteitä.

Esimerkkejä lisätyistä magnesiumyhdisteistä ovat liukoiset suolat, esimerkiksi sulfaatti, kompleksisuolat, esimerkiksi jäteliemessä läsnäolevat hydroksihapot, karbonaatti, oksidi ja hydroksidi.

Myös mangaanisuoloja voi käyttää suoja-aineena. Sopivia sellaisia ovat kahdenarvoisen mangaanin suolat, esimerkiksi $MnSO_4$, mutta myös kolmenarvoiset ja neljänarvoiset yhdisteet kompleksien muodossa voivat tulla kysymykseen. Kun mangaanisuoloja lisätään, tulee pH-arvo vaiheessa E2 pitää niin matalana kuin mahdollista, ilman, että hiilidioksidikehitys vaiheessa tulee häiritseväksi.

Menetelmä tekee mahdolliseksi poikkeuksellisen pitkälle viedyn ligniininpoiston ilman kloorin ja klooria sisältävien valkaisuaineiden käyttöä, mikä merkitsee sitä, että lipeä voidaan polttaa yhdessä keittolipeän kanssa
5 tavallisissa soodakattiloissa.

Verrattuna menetelmään, jossa sellu kuten patenttia-hakevassa menetelmässä, aktivoidaan NO_2 :lla ja O_2 :lla, mutta jossa sitä seuraava alkalinen ligniininpoisto suoritetaan käyttämällä natriumhydroksidia, sisältää menetelmä
10 sen, että käyttämällä natriumhydroksidia, sisältää menetelmä sen, että saadaan osaksi alhaisemmat kemikaalikustannukset ja alhaisempi energiankulutus, osaksi korkeampi massan saanto. Monissa massatyypeissä saadaan sitä paitsi pienempi hiilihydraattien depolymeroituminen.

15 Keksinnön mukaisen menetelmän edut käyvät ilmi myös suoritusesimerkeistä.

Kuvassa 1 on virtauskaavio keksinnön mukaisen menetelmän edullisesta suoritustavasta.

20 Keksinnön mukaisen menetelmän edullinen suoritus-tapa kuvataan alla sovellettuna täysikokoisessa mittakavassa viitaten kuvassa 1 olevaan virtauskaavioon.

Massa keittolaitoksesta viedään pesulaitteeseen 1, jossa on vyöhykkeet 2,3,4 ja 5, jotka osittain menevät toistensa yli. Vaihtoehtoisesti voidaan pesuvyöhykkeet
25 sijoittaa erillisiin laitteisiin. Jos keitto suoritetaan vuokeittimessa, voidaan pesuvyöhykkeet taloudellisesti liittää keittimeen. Valkaisematon massa syötetään eteenpäin mainittujen pesuvyöhykkeiden läpi. Viimeisestä pesuvyöhykkeestä kuljetetaan massa johdon 6 läpi lipeän-
30 erottimeen 7, jossa lipeä erotetaan massasta, esimerkiksi puristamalla, niin että massa saa sakeuden, joka on suurempi kuin massan sakeus, kun se lähtee keittimestä. Lipeänerottimesta 7 talteenotettu hapan jäteliemi kuljetetaan pois johtoa 8 pitkin ja käytetään massan pesuun
35 lähellä pesulaitteen ulossyöttöpäätä, esimerkiksi pesuvyöhykkeessä 5. Johtoa 9 pitkin viedään massa akti-

vointireaktoriin 10, jossa massa aktivoidaan kokonais-
paineella, joka esimerkiksi on vallitsevaa ilmakehän
painetta pienempi 1-30%. Johdon 11 läpi, joka on lii-
tetty aktivointireaktoriin 10 lähelle sitä päätä, josta
5 massa syötetään sisään, lisätään NO ja/tai NO_2 . O_2 lisä-
tään johdon 12 läpi, joka on liitetty aktivointireaktoriin
lähelle sitä päätä, josta massa syötetään ulos. Massan
kuljetuksessa aktivointireaktorin 10 läpi nousee lämpö-
tila jonkin verran massan kulkusuunnassa. Suhteellisen
10 kylmää happea syötettäessä laskee massan (ja ympäröivän
kaasun) lämpötila aktivointireaktorin 10 ulossyöttö-
päässä. Happilisäystä säädellään jatkuvien kaasufaasiana-
lyysien avulla ja rekisteröimällä paine. Happilisäys
johdon 12 läpi määrätään tässä niin, että NO :n ja /tai
15 NO_2 :n pitoisuus reaktorin suulla nousee arvoon, jota
voidaan pitää parempana sekä aktivointinäkökannalta että
ympäristönäkökannalta. Aktivointireaktorista 10 viedään
massa johdon 13 läpi pesulaitteeseen 14, jossa pesu ja/tai
puristus tapahtuu. Pesulaite 14 voi esimerkiksi olla yh-
20 tenä tai useampana pesupuristimena. Pesu jaetaan vyöhyk-
keisiin. Kuvan mukaan käytetään kolmea pesuvyöhykettä
15,16 ja 17. Pesuvyöhykkeiden lukumäärää voidaan pienen-
tää kahteen, joissa vesipesu voi tapahtua tai voidaan
lisätä neljään tai viiteen vyöhykkeeseen, joissa sovel-
25 letaan vastavirtaperiaatetta.

Vesi tai hapan vesiliuos viedään pesuvyöhykkeeseen
15 johdon 18 läpi syrjäyttämään hapan jäteliemi akti-
vointivaiheesta. Pesuvyöhykkeestä 15 talteen otettu neste
viedään johdon 19 läpi pesuvyöhykkeeseen 4 pesulaitteessa 1.
30 Kun massa on kulkenut pesuvyöhykkeiden 16 ja 17 ohi,
viedään se johdon 20 läpi ensimmäiseen alkaliseen vai-
heeseen =E1, joka suoritetaan reaktorissa 21. Ilma ja/tai
jätekaasu kauempana edessäpäin virtauskaaviossa seuraavasta
toisesta alkalisesta vaiheesta =E2 viedään reaktoriin 21
35 johdon 22 läpi. Lämpöä lisätään massaan siten, että lämpö-
tila esimerkiksi nousee 100°C :n yli. Muodostunut hiili-

dioksidi johdetaan pois reaktorista putken 23 läpi.

Sen jälkeen massa viedään johdon 24 läpi lipeänerottimeen 25, joka esimerkiksi voidaan suorittaa puristamalla tai suodattamalla. Kun pesu ja/tai laimennus tapahtuvat, lisätään lipeänerottimeen 25 jäteliemä toisesta alkalisesta vaiheesta E2 johtojen 26 ja 27 läpi. Lipeänerottimesta 25 otettu alkalinen jäteliemi, joka sisältää hiukan HCO_3^- :a kuljetetaan johdon 28 läpi ja viedään vyöhykkeeseen 16 pesulaitteessa 14. Vyöhykkeestä 16 otettu lipeä viedään johdon 29 läpi vyöhykkeeseen 3 pesulaitteessa 1.

Lipeänerottimesta 25 viedään massa laitteen 30 avulla toiseen alkaliseen vaiheeseen =E2, joka suoritetaan reaktorissa 31. Laite 30 on muodostettu parhaiten sekoittajasta, jossa alkali- ja massa sekoitetaan. Johdon 32 läpi lisätään alkali t.s. CO_3^{2-} , esimerkiksi väkevöidyn liuoksen muodossa. Jos on tarpeellista, lisätään massa lämpöä niin, että lämpötila nousee esimerkiksi yli 100°C :een. Johdon 33 läpi lisätään reaktoriin happea niin, että hapen suhteen vallitsee ylipaine. Jotta välttyttäisiin inerttikaasun rikastumiselta (joka ensisijaisesti tulee massan mukana) ja hiilidioksidilta reaktorin 31 kaasufaasissa, poistetaan kaasufaasista pieni osavirta (ei esitetty kuvassa) ja viedään reaktoriin 21 johdon 22 läpi. Reaktorista 31 siirretään massa johdon 34 läpi lipeänerottimeen 35, jossa jäteliemi toisesta alkalisesta vaiheesta =E2 erotetaan puristamalla ja/tai pesemällä. Tämä voi tapahtua esimerkiksi yhdellä tai useammalla pesupuristuksella. Massa lähtee käsittelylaitteistosta johdon 36 läpi edelleen valkaisuun ja/tai esimerkiksi paperitehtaan käyttöön ja/tai jalostettavaksi myytäväksi massaksi. Erotettu jäteliemi lipeänerottimesta 35 otetaan ulos johtoa 26 pitkin ja kuljetetaan vyöhykkeeseen 17 pesulaitteessa 14. Vyöhykkeestä 17 talteenotettu jäteliemi viedään johdon 37 läpi

vyöhykkeeseen 2 pesulaitteessa 1 ja käytetään siellä keittolipeän syrjäyttämiseen. Johdosta 26 voidaan ottaa osavirta ja viedä johdon 38 läpi ja sekoittaa massaan johdossa 20. Mahdollisuus jäteliemen suoraan palautukseen toisesta alkalisesta vaiheesta =E2 takaisin samaan vaiheeseen on olemassa käyttämällä johtoja 26 ja 39.

Virtauskaavion tarpeettoman monimutkaistumisen välttämiseksi on esimerkiksi massan laimennus- ja huuhtelujohdot jätetty piirtämättä. Lipeänkuljetusta laitteen sisällä pesuun ja lipeänerotukseen ei myöskään ole piirretty. Mitä tulee prosessiparametreihin esimerkiksi aktivointivaiheessa ja kahdessa alkalisessa vaiheessa viitataan keksinnön mukaisen menetelmän yleiseen kuvaukseen, joka esitetään otsikon ratkaisun alla. Mitä tulee muutoksiin nyt kuvatussa virtauskaaviossa viitataan myös mainittuihin kohtiin tässä patenttihakemuksessa.

Keksinnön mukaisen menetelmän lisävalaisemiseksi selostetaan alla olevassa suoritusesimerkissä laboratoriokoetta, jossa teollinen menetelmä on simuloitu. Käytännöllisistä syistä on koe suoritettu jaksoittain, kun taas kuvassa 1 esitetty menetelmä liittyy massan jatkuvaan käsittelyyn. Alkaliset vaiheet on suoritettu keskikorkealla massansakeudella, joka osoittautui sopivimmaksi käytettävään laboratoriolaitteistoon.

Valkaisematon sulfaattimassa havupuusta, pääasiassa männystä, jolla oli kappaluku 32,6 ja juoksevuus $1226 \text{ dm}^3/\text{kg}$ pestiin jäteliemellä, joka oli otettu talteen käsittelemällä massaa vedellä ja puristamalla aikaisemmin tehdystä saman valkaisemattoman massan NO_2/O_2 -esikäsittelyistä. Pesu suoritettiin vastavirtaan. Vastatuotu massa tuli näin kyllästettyä jäteliemellä, joka sisälsi aikaisemmissa NO_2/O_2 -esikäsittelyssä muodostunutta typpihappoa. Kyllästämisen jälkeen vastatuotu massa puristettiin 30%:in kuivapainoon. Massaan jääneen typpihapon konsentraatiota korjattiin siten, että

se kohosi 0,38 mooliin HNO_3 massan vesikiloa kohti.

Massa käsiteltiin asteittain pyörivässä aktivointi-reaktorissa, joka ennen NO_2 :n lisäämistä oli tyhjennetty ja sen jälkeen lämmitetty 45°C :een. 5 minuutin aikana lisättiin 2% NO_2 laskettuna massan kuivapainosta. Happea laskettiin sen jälkeen sisään 3 minuutin ajan niin, että saavutettiin ilmakehän paine. Lämpötila nousi 50°C :een käsittelyn aikana, ja tämä lämpötila säilytettiin kunnes reaktioaika, laskettuna siitä hetkestä, jolloin NO_2 :n lisääminen aloitettiin oli kokonaisuudessaan 60 min. Massa käsiteltiin sen jälkeen vastavirrassa, ensin aikaisemmalla, aktivointivaiheesta saadulla jäteliemellä, puristettiin ja käsiteltiin lopuksi vedellä. Tästä saatiin typpihappoa sisältävä jäteliemi, jota käytettiin käsittelemättömän massan kyl-
lästämiseen.

Aktivointivaiheen jälkeen oli massan juoksevuus $1130 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Kappaluku oli 29,7. Aktivoitu, vedellä pesty massa käsiteltiin jaksoittain ensimmäisen alkalisen vaiheen (E') jäteliemellä, jonka pH oli n. 8. Näin syrjäytettiin mukana seuraavaa vettä. Massa puristettiin ja kyllästettiin sen jälkeen toisen alkalisen vaiheen (E2) jäteliemellä, jota oli jatkettu magnesiumsulfaatilla. Kyllästäminen tapahtui niin, että massalle annettiin 12%:n sakeus ja että massasuspensio sisälsi magnesiumyhdisteitä vastaten 0,3 % magnesiumia laskettuna massan kuivapainosta sekä titrattavan alkalimäärän vastaten 1,0 grammamoolia 1000 grammaa kohti kuivaksi-
ajateltua käsittelemättömää massaa.

Kyllästetty massa vietiin autoklaaviin, joka oli varustettu putkilla ja venttiileillä kaasutusta tai kaasun sisään viemistä varten. Autoklaavi oli varustettu termostaatilla ja sitä pyöritettiin niin, että kaasufaasin ja massasuspension välillä säilyi tiivis kosketus. Massaa käsiteltiin puolen tunnin ajan 130°C :ssa ilman hapen läsnäoloa E1:n ensimmäisen osavaiheen aikana.

Hiilidioksidin ja vesihöyryn kaasuuntuminen tapahtui käsittelyajan puolivälissä ja tämän käsittelyn lopussa. Sen jälkeen autoklaaviin lisättiin paineilmaa niin, että hapen alkupaine oli 0,06 ja loppupaine 0,02 MPa, 5 mitattuna käsittelylämpötilassa, joka oli 130°C myös tässä osavaiheessa. Käsittelyaika oli puoli tuntia tässä E1:n toisessa osavaiheessa. Hiilidioksidi ja vesihöyry kaasuuntuivat käsittelyajan puolivälissä ja käsittelyn lopussa. Kappaluku oli vaiheen E1 jälkeen las- 10 kenut 12,5:een ja juoksevuus 1110 dm³/kg:iin.

Jäteliemi vaiheesta E1 suodatettiin pois ja puristettiin pois niin, että massansakeus oli 36 %. Yksinkertaisuuden vuoksi käytettiin koko poispuristettu lipeämäärä veden syrjäyttämiseen yllä esitetyllä ta- 15 valla. (Teknillisessä prosessissa ja erityisesti jatku- vassa prosessissa voidaan osa E1:stä talteenotetusta lipeämäärästä parhaiten palauttaa vaiheeseen E1 ennen kaikkea nostamaan kuiva-ainepitoisuutta tässä jäte- liemessä. Monien lipeäliuosten palautustyövaihe on 20 kuitenkin vaikea suorittaa laboratoriossa, Massasaannon määritykset vaikeutuvat, tai tulevat epävarmoiksi, jos palautusta tapahtuu kaikissa vaiheissa. Samoin vaa- rannetaan myös saannonmäärityksen tarkkuus laboratorio- kokeissa otettaessa massasta näytteitä analyysiä varten 25 ennen kuin koko prosessi on päättynyt.) Puristettu massa käsitellään natriumkarbonaattia (Na₂CO₃) sisältävällä liuoksella, joka on saatu siten, että E2:n jäteliemeen liuotetaan kiteinen natriumkarbonaatti, joka on valmis- tettu jäähdyttämällä sulfaattiselluloosatehtaan viherlipeää. 30 Massansakeus laskee 12%:iin tämän liuoksen sekoittamisen jälkeen. Natriumkarbonaatin lisäys oli 0,6 grammamoolia 1000 g kohti kuivaksiajateltua, käsittelemätöntä massaa, joka vastaa 1,2 grammamoolia titrattavaa alkalia.

Massa palautettiin autoklaaviin ja saatettiin 35 happikäsittelyn alaiseksi (E2) 130°C:ssa tunnin ajan hapen osapaineen ollessa keskimäärin 0,6 MPa. Jäteliemi

tästä vaiheesta otettiin talteen puristamalla ja pesemällä ja käytettiin yllä esitetyllä tavalla. Saadulla massalla oli kappaluku 7,0 ja juoksevuus $970 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Massasaanto laskettuna alkuperäisen massan kuivapainosta oli 94,5%.

- 5 Esimerkki osoittaa, että hakemuksen kohteena olevan menetelmän mukaan voidaan kohtuullisesti selluloosaa hajottamalla valmistaa massa, jolla on erinomaisen matala kappaluku. Massasaanto on korkeampi kuin se saanto, joka on saavutettu samassa aktivointiprosessissa käyttämällä
- 10 natriumhydroksidia, seuravissa alkalisissa käsittelyissä. Menetelmä mahdollistaa alkalien käytön, joka saadaan takaisin keittoliipeän (mustaliipeä) ja hakemuksen kohteena olevalla menetelmällä saadun jäteliemen oheispoltolla. Menetelmä on energiaa säästävä eikä vaadi laitteita
- 15 absorboimaan hiilidioksidia käytetystä hapesta. Hapen tarve on alhainen verrattuna muihin prosesseihin, jotka antavat korkean sellusaannon matalalla kappaluvulla.

- Kuusipuusta valmistettu valkaisuamaton sulfaattimassa, jolla oli kappaluku 30,3 ja juoksevuus 1248 dm^3
- 20 aktivoidaan samoin kuin esimerkissä 1 paitsi, että massansakeus kohosi 35%:iin ja lämpötila aktivointivaiheessa pienenei 3°C :lla.

- Aktivointivaiheen jälkeen oli massan juoksevuus $1140 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Kappaluku oli 28,0. Massa käsiteltiin samoin
- 25 kuin esimerkissä 1 sillä poikkeuksella, että ensimmäinen alkalinen vaihe, E1 suoritettiin 18%:n massansakeudella ja että käsittely tässä vaiheessa kokonaan suoritettiin ilman happea sisältävän kaasun lisääystä sekä että lämpötila tässä vaiheessa nousi 135°C :een. Hiilidioksidi kaasuuntui 15,30,45 ja 60 minuutin viipymisen jälkeen tässä vaiheessa,

Kappaluku vaiheen E1 jälkeen oli 13,3 ja juoksevuus $1150 \text{ dm}^3/\text{kg}$.

- 35 Massa vaiheesta E1 käsiteltiin edelleen samoin kuin esimerkissä 1. Saadulla massalla oli kappaluku 6,5 ja juoksevuus $960 \text{ dm}^3/\text{kg}$. Massasaanto li 93,8%.

Esimerkki osoittaa, että happea sisältävää kaasua täytyy lisätä vain vaiheessa E2. Hapen jättäminen pois

vaiheesta E1 aiheuttaa massasaannon pienenemistä jonkin verran. Vähennys on kuitenkin pieni. Verrattuna esimerkiksi 1 on esimerkillä 2 se etu, että laitteisto yksinkertaistuu ja kaasuuntuneen hiilidioksidin lämpösisällön

5 hyväksikäyttö helpottuu.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä ligniinipitoisen sellun valkaisuiseksi veden läsnäollessa, jolloin massa aktivointivaiheessa käsitellään NO_2 ja O_2 sisältävällä kaasulla ja mahdollisesti typpihapolla ja vesi- ja/tai vesiliuospesun jälkeen saatetaan alkalisen käsittelyn alaiseksi happikaasun läsnäollessa, t u n n e t t u siitä, että aktivoitu massa lämpötilassa $90-170^\circ\text{C}$, sopivasti $105-160^\circ\text{C}$, edullisesti $115-140^\circ\text{C}$ sekä hapen osapaineessa keskimäärin $0-0,2$ MPa käsitellään karboksyylihappojen neutralointiaineella ensimmäisessä alkalisessa vaiheessa E1, joka aine koostuu karbonaatista, etupäässä vetykarbonaatista (HCO_3) ja jossa vaiheessa massan ligniinipitoisuus laskee niin, että massan kappaluku vaiheen E1 jälkeen on $10-60\%$, sopivasti $20-50\%$, edullisesti $25-40\%$ aktivointivaiheeseen menevän massan kappaluvusta ja että suuri määrä hiilidioksidia saatetaan vapautumaan vaiheessa E1 ja poistetaan kaasumaisena ennen kuin massa johdetaan toiseen alkaaliseen vaiheeseen E2, jossa lämpötila pidetään $90-170^\circ\text{C}$:ssa, sopivasti $110-150^\circ\text{C}$:ssa, edullisesti $120-140^\circ\text{C}$:ssa ja jossa hapen osapaine on keskimäärin $0,1-3$ MPa, sopivasti $0,2-1,8$ MPa, edullisesti $0,3-1,0$ MPa ja että karbonaatti (CO_2^{2-}) lisätään neutralointiaineena tämän vaiheen aikana ja/tai vaiheiden E1 ja E2 välillä sekä että vaiheen E2 aikana tai jälkeen ulos otettu jäteliemi kokonaan tai osittain käytetään neutralointiaineena vaiheessa E1.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaiheen E2 aikana ja/tai sen jälkeen ulos otettu jäteliemi käytetään hyväksi pesussa, esimerkiksi jäteliemen syrjäyttämiseen vaiheesta E1 ja/tai laimennukseen vaiheen E1 jälkeen, jota seuraa lipeänerotus, esimerkiksi puristamalla ennen kuin jäteliemi E2:sta käytetään hyväksi neutralointiaineena vaiheessa E1.

3. Patenttivaatimusten 1-2 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että vähintään 50 mooliprosenttia,
parhaiten 60-100, edullisesti 70-95 mooliprosenttia
vaiheeseen E2 vastalisätystä karbonaatista muodossa

5 CO_3^{2-} tässä vaiheessa muutetaan vetykarbonaatiksi (HCO_3^-).

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että karbonaatin (CO_3^{2-}) lisäys
vaiheeseen E2 määrätään siten, että korkeintaan 0,2,
parhaiten 0,1, edullisesti korkeintaan 0,05 kilomoolia
10 hiilidioksidia kaasuuntuu tässä vaiheessa, laskettuna
kilomoolia kohti vastalisättyä karbonaattia (CO_3^{2-}).

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että ilma tai epäpuhtas happi,
jossa hapen osapaine vastaa 20-90%:a, edullisesti
15 30-50%:a kokonaiskaasunpaineesta, viedään vaiheeseen E1.

6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että vaihe E1 jaetaan kahteen
tai useampaan osavaiheeseen kaasufaasin avulla, jossa
on kasvava hapen osapaine jokaista osavaihetta kohti.

20 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä,
t u n n e t t u siitä, että ensimmäisessä osavaiheessa
ei tapahdu tarkoituksellista happea sisältävän kaasun
lisäämistä.

8. Patenttivaatimusten 1-7 mukainen menetelmä,
25 t u n n e t t u siitä, että prosessiin vastalisätyn
karbonaatin (CO_3^{2-}) määrä nousee 4-50, parhaiten 5-30,
edullisesti 8-20 kilomooliin 1000 kg kohti aktivointi-
vaiheeseen tuotua ligniiniä.

9. Patenttivaatimusten 1-8 mukainen menetelmä,
30 t u n n e t t u siitä, että massan typpihappopitoisuus
ennen aktivointia, kuten typpioksidien lisäys, massan
sakeus, lämpötila ja aika aktivointivaiheessa määrätään
siten, että massan juoksevuus tässä vaiheessa pienenee
35 2-35, parhaiten 4-20, edullisesti 5-12%.

10. Patenttivaatimusten 1-9 mukainen menetelmä,
tunnetaan siitä, että magnesiumyhdisteitä lisätään
suoja-aineiksi, jotka vähentävät hiilihydraattien depoly-
meroitumista alkalisisä käsittelyssä.

Patentkrav:

1. Förfarande för blekning av ligninhaltig cellulosa-
massa i närvaro av vatten, varvid massan i ett aktiverings-
5 steg behandlas med NO_2 och O_2 innehållande gas och eventu-
ellt salpetersyra och efter tvättning med vatten och/eller
vattenlösning underkastas alkalisk behandling i närvaro av
syrgas, k ä n n e t e c k n a t därav, att den aktivera-
de massan vid en temperatur av 90° - 170° , lämpligen 105° -
10 160° , företrädesvis 115° - 140° samt ett partialtryck med av-
seende på syrgas av i genomsnitt 0-0.2 MPa behandlas med
neutralisationsmedel för karboxylsyror i ett första alka-
liskt steg, E1, vilket medel består av karbonat, främst
vätekarbonat (HCO_3^-) och i vilket steg ligninhalten i massan
15 sänkes så, att kappatalet hos massan efter steg E1 är 10-60%,
lämpligen 20-50%, företrädesvis 25-40% av kappatalet hos
den till aktiveringssteget ingående massan och att en stor
mängd koldioxid bringas att frigöras i steg E1 och avlägs-
nas i gasform innan massan överföres till ett andra alka-
20 liskt steg, E2, där temperaturen hålles vid 90 - 170°C , lämp-
ligen 110 - 150° , företrädesvis 120 - 140°C och där partial-
trycket med avseende på syrgas i genomsnitt är 0.1-3 MPa,
lämpligen 0.2-1.8 MPa, företrädesvis 0.3-1.0 MPa och att
karbonat (CO_3^{2-}) tillföres som neutralisationsmedel under
25 detta steg och/eller mellan steg E1 och E2 samt att avlut
uttagen under eller efter steg E2 helt eller delvis an-
vändes som neutralisationsmedel i steg E1.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k-
n a t därav, att avlut uttagen under och/eller efter steg
30 E2 utnyttjas för uttvättning, exempelvis förträngning, av
avlut från steg E1 och/eller spädning efter steg E1 åtföljd
av lutavskiljning, exempelvis genom pressning, innan avluten
från E2 utnyttjas som neutralisationsmedel i steg E1.

3. Förfarande enligt patentkraven 1-2, k ä n n e-
35 t e c k n a t därav, att minst 50 molprocent, lämpligen
60-100, företrädesvis 70-95 molprocent av till steg E2
nyttillfört karbonat i form av CO_3^{2-} i detta steg överföres

73752

till vätekarbonat (HCO_3^-).

4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e-
t e c k n a t därav, att tillförandet av karbonat (CO_3^{2-})
till steg E2 anpassas så att högst 0.2 lämpligen högst
0.1, företrädesvis högst 0.05 kilomoler koldioxid över-
går till gasfasen i detta steg, räknat per kilomol nytill-
fört karbonat (CO_3^{2-}).

5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e-
t e c k n a t därav, att luft eller oren syrgas med ett
partialtryck, motsvarande 20-90%, företrädesvis 30-50%
med avseende på syrgas av totala gastrycket, tillföres
steg E1.

6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e-
t e c k n a t därav, att steg E1 uppdelas i två eller
flera delsteg med en gasfas med ett stigande partialtryck
med avseende på syrgas för varje delsteg.

7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, k ä n n e-
t e c k n a t därav, att ingen avsiktlig tillförsel av
syre innehållande gas sker till det första delsteget.

8. Förfarande enligt patentkravet 1-7, k ä n n e-
t e c k n a t därav, att mängden till processen nytill-
fört karbonat (CO_3^{2-}) uppgår till 4-50, lämpligen 5-30,
företrädesvis 8-20 kilomoler per 1000 kg av till akti-
veringssteget infört lignin.

9. Förfarande enligt patentkraven 1-8, k ä n n e-
t e c k n a t därav, att salpetersyrhalten i massan före
aktiveringen liksom satsningen av kväveoxider, massakon-
sistens, temperaturen och tiden i aktiveringssteget an-
passas så, att massans egenviskositet i detta steg minskas
med 2-35, lämpligen 4-20, företrädesvis 5-12%.

10. Förfarande enligt patentkraven 1-9, k ä n n e-
t e c k n a t därav, att magnesiumföreningar tillsättes
som skyddsmedel, som nedbringar kolhydraternas depolymeri-
sation under den alkaliska behandlingen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Julkaisia suomalaisia patenttihakemuksia: -Offentliga finska patent-
ansökringar: 751734 (D 21 C 9/10), 771383 (D 21 C 3/16).

