



SUOMI – FINLAND  
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 122898 B

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

31.08.2012

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

**D21C 9/02** (2006.01)

**D21C 9/10** (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20095026

(22) Saapumispäivä - Ankomstdag

14.01.2009

(24) Tekemispäivä - Ingivningsdag

14.01.2009

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

15.07.2010

(73) Haltija - Innehavare

**1 •Linde Aktiengesellschaft**, Klosterhofstrasse 1, 80331 Munich, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

**1 •Tigerström, Anna**, Stockholm, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud

**Borenus & Co Oy Ab**, Itämerenkatu 5, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä selluloosamassan pH:n säätämiseksi, sellun tai paperin valmistus selluloosamassasta ja (bi)karbonaattipoiston käyttö haponkulutuksen vähentämiseksi**

**Förfarande för justering av pH för en cellulosamassa, framställning av cellulosa eller papper av en cellulosamassa och användning av (bi)karbonatavlägsning för att minska åtgången av syra**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 0296198 B1, EP 0281273 A1

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää selluloosamassan pH:n säätämiseksi sellu- ja/tai paperitehtaalla sekä sellun, paperin tai kartongin valmistusta tällä tavoin käsitellystä selluloosamassasta. Menetelmässä emäksisen selluloosamassan pH säädetään vähintään kahdesti hiilidioksidilla ennen neutraalia käsittelyä ja ainakin kerran vahvalla hapolla ennen tämän jälkeistä hapanta käsittelyä. Ennen ensimmäistä ja toista hiilidioksidilla aikaansaattua pH:n säätöä aikaansaadaan (bi)karbonaatin poistotoimenpide, joka laskee massan puskurointikykyä. Keksintö koskee myös (bi)karbonaattipoiston käyttöä haponkulutuksen vähentämiseksi selluloosamassan käsittelyssä.

Uppfinningen avser ett förfarande för justering av pH för en cellulosamassa i en cellulosa- och/eller pappersfabrik samt för tillverkning av cellulosa, papper eller kartong ur så behandlad cellulosamassa. Vid förfarandet justerar man pH för en alkalisk cellulosamassa åtminstone två gånger med koldioxid före en neutral behandling och åtminstone en gång med en stark syra före en efterföljande sur behandling. Mellan den första och den andra av koldioxid inducerade justeringen av pH erbjuds ett (bi)karbonatavlägsningssteg som minskar massans buffringkapacitet. Uppfinningen avser också användning av (bi)karbonatavlägsning för att minska åtgången av syra vid behandlingen av en cellulosamassa.

**Menetelmä selluloosamassan pH:n säätämiseksi, sellun tai paperin valmistus selluloosamassasta ja (bi)karbonaattipoiston käyttö haponkulutuksen vähentämiseksi**

5 KEKSINNÖN ALA

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää selluloosamassan pH:n säätämiseksi sellu- ja/tai paperitehtaalla sekä sellun, paperin tai kartongin valmistamista tällä tavoin käsitellystä selluloosamassasta. Keksintö koskee myös (bi)karbonaattipoiston käyttöä haponkulutuksen vähentämiseksi selluloosamassan käsittelyssä. Keksinnössä käytetään hiilidioksidia massan pH:n säätämiseksi.

KEKSINNÖN TAUSTA

15 Selluloosamassaa valmistetaan sellutehtaassa hakkeen kemiallisella tai mekaanisella käsittelyllä. Selluloosamassa voidaan myös aikaansaada pulpperoimalla kierrätettyjä kuituja.

Vaikka käytettävissä onkin useita erilaisia menetelmiä, tavallisimmin käytetty menetelmä kemiallisen massan valmistamiseksi on niin kutsuttu sulfaattimenetelmä. 20 Tässä menetelmässä haketta keitetään natriumhydroksidin ja natriumsulfidin läsnä ollessa. Saadaan hyvin emäksinen keitetyn massan ja keittolipeän (mustalipeän) seos. Mustalipeä poistetaan ja massa tyypillisesti pestään, valinnaisesti delignifoidaan hapella, pestään, suodatetaan ja pestään uudelleen.

25

Keitetty ja mahdollisesti hapella delignifioitu massa on yhä väriltään melko tummaa, ja vaaleampien sävyjen aikaansaamiseksi se on valkaistava. Valkaisulaitoksella massa tyypillisesti valkaistaan happamalla tai emäksisillä valkaisuaineilla ja uutetaan ja pestään käsittelyjen välillä. Valkaisukemikaaleihin sisältyvät kloori, hypokloriitti, 30 klooridioksidi, happi, vetyperoksidi, otsoni, entsyymit, ditioniitti jne. Valtavia määriä happoja ja emäksiä kulutetaan muutettaessa pH-arvoa emäksisestä happamaksi ja taas emäksiseksi tai neutraaliksi.

Pesu on tärkeä toimenpide poistettaessa kuiduista kemikaaleja ja aineosia, jotka ovat 35 irronneet kuiduista edeltävissä keitto-, valkaisu- ja/tai uuttotoimenpiteissä. On kehitetty useita tapoja kuitujen pesun parantamiseksi sellutehtaalla. Yksi tällainen tunnetun tekniikan pesumenetelmä, jota on paljon käytetty alalla, on kuvattu julkaisussa EP-B1-0 296 198 (AGA). Julkaisu koskee emäksisen massan parannettua



Östbergin mukaan hiilidioksidia voidaan käyttää pH:n säätämiseksi esimerkiksi ennen kelatointivaihetta tai entsyymivaihetta olevissa asemissa. Veteen liuenneena hiilidioksidi tuottaa hiilihappoa mutta myös bikarbonaatti- ja karbonaatti-ioneja, jotka aikaansaavat massaan puskurointivaikutuksen. Säädettäessä pH-arvoa ja pestessä massaa Östbergin kuvaamalla tavalla (bi)karbonaatti-ioneilla on positiivinen vaikutus järjestelmään. Esillä olevassa keksinnössä on kuitenkin todettu, että kun puskuroidun massan pH-arvoa on tarpeen säätää hiilidioksidilla aikaansaadun pH:n säädön jälkeen, nämä samat (bi)karbonaatti-ionit ehkäisevät pH:n muutoksia ja lisäävät pH:n muuttamiseksi tarvittavan hapon tai emäksen määrää.

10

Käsittelysekvensseissä, joissa massan pH on muutettava emäksisestä tai neutraalista happamaksi tai päinvastoin, hiilidioksidin tuottamat puskuroivat ionit vaikuttavat negatiivisesti tämän jälkeiseen pH:n säätöön.

15

Alalla on tarve menetelmille, jotka mahdollistavat hiilidioksidin käytön pH:n säätelyaineena, mutta jotka eivät vaikuta haitallisesti tätä seuraavassa happamassa toimenpiteessä vaaditun alhaisen pH:n saavuttamiseen. Esillä olevan keksinnön tavoitteena on tyydyttää tämä tarve.

20

Kaikki tässä tekstissä mainitut asiakirjat sekä jokainen tässä mainituissa asiakirjoissa mainittu asiakirja tai viite, kuten myös kaikki valmistajan kirjallisuus, määrittelyt, ohjeet, tuotetietolomakkeet, materiaalitietolomakkeet ja vastaavat, samaten kuin tässä tekstissä mainitut tuotteet ja menetelmät, sisällytetään täten tähän viittaamalla niihin.

25

#### KEKSINNÖN YHTEENVETO

30

Esillä olevassa keksinnössä on aikaansaatu (bi)karbonaatin poistotoimenpide hiilidioksidilla aikaansaadun pH:n säädön tuottaman puskurivaikutuksen vähentämiseksi. Puskurivaikutuksen vähentäminen helpottaa tämän jälkeistä pH:n säätämistä alhaiseen pH-arvoon. Näin ollen keksinnöllä on vähentävä vaikutus siihen vahvan hapon määrään, joka tarvitaan toivotun alhaisen pH-arvon saavuttamiseksi hiilidioksidin lisäyksen jälkeen. Kun vahva happo käsittää valkaisu-kemikaalin, keksinnöllä on vähentävä vaikutus tarvittavaan valkaisu-kemikaalin määrään.

35

Esillä oleva keksintö koskee menetelmää selluloosamassan pH:n säätämiseksi. Menetelmä sisältää seuraavat vaiheet: aikaansaadaan emäksinen selluloosamassa, jossa mainittu massa on valmistettu kemiallisella, mekaanisella ja/tai

pulpperoitinkäsittelyllä ja sille on sen jälkeen suoritettu pesu ja valinnaisesti delignifikaatio hapella; näin saadun emäksisen selluloosamassan pH säädetään vähintään kahdesti hiilidioksidilla ennen neutraalia käsittelyä ja vähintään kerran vahvalla hapolla ennen tämän jälkeistä hapanta käsittelyä; ja aikaansaadaan  
5 (bi)karbonaatin poistotoimenpide ensimmäisen ja toisen hiilidioksidilla suoritettun pH:n säädön väliin.

Hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö voidaan suorittaa lisäämällä hiilidioksidia suoraan massaan. Vaihtoehtoisesti hiilidioksidia voidaan lisätä veteen, joka sitten  
10 lisätään massaan. Tällainen vesi on tyypillisesti massan laimentamisessa ja/tai pesussa käytettyä vettä.

Keksinnön edullisessa suoritusmuodossa emäksinen massa on valmistettu kemiallisella keitolla, tyypillisesti sulfaattimenetelmällä.

15 Eräässä keksinnön suoritusmuodossa ensimmäinen hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö suoritetaan massan pesun yhteydessä. Toinen hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö suoritetaan ennen neutraalia käsittelyä massan pH:n säätämiseksi kyseiselle neutraalille käsittelylle soveltuvaksi. Toinen pH:n säätö suoritetaan tyypillisesti  
20 pesusta erillisenä toimenpiteenä. Toisen pH:n säädön tavoitteena on aikaansaada haluttu pH-arvo tämän jälkeistä neutraalia käsittelyä varten, eikä se tyypillisesti ole sama kuin tavoite massan pesussa.

Kun pH:ta säädetään hiilidioksidilla, vesipitoiseen massasuspensioon syntyy  
25 karbonaatti- ja bikarbonaatti-ioneja. Näillä ioneilla on puskuroiva vaikutus neutraalilla pH-alueella noin pH:ssa 6–8, mikä tarkoittaa, että ne vastustavat pH:n säätämistä alhaisempaan arvoon. Keksinnön mukaisesti (bi)karbonaatti-ioneja poistetaan massasta ensimmäisen hiilidioksidilla aikaansaadun pH:n säädön jälkeen ja ennen  
30 toista hiilidioksidilla aikaansaatua pH:n säätöä.

Eräässä keksinnön suoritusmuodossa (bi)karbonaatin poistotoimenpide käsittää veden käytön (bi)karbonaatti-ionien syrjäyttämiseksi ja/tai pesemiseksi pois massassa ensimmäisen hiilidioksidilla aikaansaadun pH:n säädön jälkeen.

35 Keksinnön (bi)karbonaatin poistotoimenpide voi myös käsittää massalle, jonka pH-arvoa on säädetty, suoritettavan vedenpoiston ja/tai puristuksen. Vedenpoistoa ja puristusta seuraa tyypillisesti massan tämän jälkeen suoritettava laimennus vedellä.

Hiilidioksidin lisääminen (bi)karbonaatin poistotoimenpiteen jälkeen massan pH-arvon säätämiseksi toisen kerran tuottaa massaan uusia (bi)karbonaatti-ioneja. Tällöin (bi)karbonaatti-ionien kokonaismäärä on kuitenkin alhaisempi pH-arvoltaan kahdesti säädetyssä massassa kuin mitä se olisi ollut ilman välissä suoritettua poistotoimenpidettä. Koska puskuroivien (bi)karbonaatti-ionien määrä massassa on laskenut, seuraavassa pH:n laskemisessa vahvalla hapolla massan happamaan käsittelyyn soveltuvalla tasolle tarvitaan vähemmän happoa (bi)karbonaattien puskuroivan vaikutuksen voittamiseksi.

10 Esillä oleva keksintö koskee myös menetelmää sellun, kartongin tai paperin valmistamiseksi selluloosamassasta, jota on käsitelty sellu- ja/tai paperitehtaalla keksinnön mukaisen pH:n säätömenettelyn mukaisesti.

15 Esillä oleva keksintö koskee myös (bi)karbonaattipoiston käyttöä haponkulutuksen vähentämiseksi emäksisen selluloosamassan hapotuksessa.

#### PIIRUSTUSTEN LYHYT KUVAUS

20 Kuvio 1 on lohkokaavio, jossa on esitetty keksinnön eräs suoritusmuoto sulfaattisellutehtaalla.

#### KEKSINNÖN YKSITYISKOHTAINEN KUVAUS

25 Esillä oleva keksintö koskee menetelmää, jossa käytetään hiilidioksidia massan pH:n säätämiseksi. Eräessä suoritusmuodossa keksintö koskee käsittelysekvenssejä sellutehtaan kuitulinjalla, joissa pH on muutettava emäksisestä neutraaliksi ja sitten happamaksi. Hapan käsittely kuitulinjalla käsittää tyypillisesti massan valkaisun.

30 Koska hiilidioksidilla suoritettu pH:n säätö aikaansaadaan jaettuna kahteen erilliseen hiilidioksidin lisäykertaan ja niiden välillä suoritetaan (bi)karbonaatin poistotoimenpide, esillä oleva keksintö mahdollistaa sen, että tehtaalla voidaan hyödyntää hiilidioksidilla suoritettua pH:n säädön tuottamia etuja vaikuttamatta haitallisesti tätä seuraavaan hapotukseen. Kun (bi)karbonaatteja poistetaan ensimmäisen hiilidioksidilla aikaansaadun pH:n säädön jälkeen, hapotukseen 35 tarvittavan vahvan hapon määrä vähenee. Tämä tuottaa selviä teknisiä etuja sekä vähentää kemikaalien kulutusta.

Sellu- tai paperitehtaalla tyypillisesti käytettävät vahvat hapot ovat runsassulfaattisia happoja kuten rikkihappoa ja jätehappoa klooridioksidin tuotannosta. Hapon määrän vähentämisellä on huomattava merkitys prosessin puhtaudelle. Massa sisältää tyypillisesti pieniä määriä bariumia, joka aikaansaa haitallista saostumista laitteiston pinoille runsassulfaattisissa olosuhteissa. Sellutehtaalla rikkihapon käyttö vaikuttaa 5 tehtaan yleiseen natrium/rikki-tasapainoon. Vahvan hapon määrän vähentäminen saattaa parantaa tehtaan Na/S-tasapainoa.

Hiilidioksidilla aikaansaadun pH:n säädön jakaminen kahteen erilliseen lisäykseen saattaa myös säästää hiilidioksidia verrattuna siihen, että sama pH aikaansaataisiin yhdellä hiilidioksidin lisäyksellä. Toimenpide, jossa (bi)karbonaattia poistetaan, poistaa massasta myös orgaanisia aineosia, jotka saattaisivat muuten kuluttaa valkaisukemikaaleja. Tämä parantaa prosessia ja tekee mahdolliseksi käyttää vähemmän valkaisukemikaaleja. Lisäksi kun vahva happo käsittää valkaisukemikaalin 15 kuten klooridioksidin, keksintö mahdollistaa huomattavien valkaisukemikaalien säästöjen saavuttamisen.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti käsiteltävä massa on emäksinen massa sellu- ja/tai paperitehtaalla. Kemiallinen massa valmistetaan tyypillisesti hakkeen 20 kemiallisella keitolla, kuten sulfaattikeittomenetelmällä. Keiton jälkeen keittoliipeä poistetaan ja massa pestään. Pesua seuraa tyypillisesti delignifikaatio hapella, jotta saadaan vapautettua suurempi osa ligniinistä. Happidelignifikaatiota seuraa pesu- ja/tai suodatusprosessi, minkä jälkeen massa on valmis valkaistavaksi tai muihin puhdistusprosesseihin. Vaihtoehtoisesti happidelignifikaatio voidaan jättää pois ja 25 suorittaa massalle sen sijaan yksi tai useampi pesu. Sitten massasta poistetaan vettä ja se kuivataan tai se lähetetään paperitehtaalle paperin tai kartongin valmistukseen.

Muille massoille, mukaan lukien mekaaniset ja puolimekaaniset massat sekä kierrätetyt kuidut, suoritetaan myös emäksisiä, neutraaleja ja happamia käsittelyitä, ja esillä oleva keksintö soveltuu myös tällaisten massojen pH:n säätämiseen. 30

Pesun ja valinnaisen happidelignifikaation jälkeen sulfaattimassalla on pH, joka vaihtelee edeltävästä käsittelystä riippuen. Keiton jälkeen pH on sulfaattimenetelmässä noin 12–14. Happidelignifikaatio suoritetaan pH-arvossa 12– 35 14, ja delignifikaatiosta saapuvan massan pH on tyypillisesti 10–13. Pesu laskee tyypillisesti hieman pH-arvoa, vaikka hiilidioksidia ei lisättäisikään pesuvaiheeseen.

Emäksisen selluloosamassan pH on keksinnön mukaisille pH:n säätötoimenpiteille altistettaessa aluksi tyypillisesti välillä 8–13 ja tyypillisimmin välillä 9,5–11. Neutraali käsittely, jota varten seuraava pH:n säätö hiilidioksidilla suoritetaan, suoritetaan tyypillisesti pH-arvossa, joka on välillä 6–9, ja tyypillisimmin pH-arvossa 6,5–8. Tämä  
5 pH on se, joka on tarkoitus saavuttaa toisella hiilidioksidilla aikaansaadulla pH:n säädöllä, kun taas ensimmäinen hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö säätää pH:n välille 7–12 ja tyypillisimmin pH-arvoon 8,5–11.

Jotta aikaansaataisiin pH:n tarkka säätely neutraalia käsittelyä varten, toisen pH:n  
10 säätövaiheen hiilidioksidi viedään edullisesti suoraan massaan. Hiilidioksidi voidaan kuitenkin viedä myös massan laimentamisessa käytettyyn veteen.

Tämän jälkeisessä massan happamassa käsittelyssä tarvitaan alhaisempaa pH-arvoa kuin neutraalissa käsittelyssä. Hapan käsittely suoritetaan tyypillisesti pH-alueella 2–  
15 7. Toisinaan jopa alle 2 olevat pH-arvot ovat toivottavia. Mikäli neutraali käsittely suoritetaan noin 8–9 olevassa pH:ssa, hapan käsittely voidaan suorittaa pH:ssa 6–7. Hapan käsittely on kuitenkin tyypillisesti sellainen, joka suoritetaan alle 6 olevassa pH-arvossa, tyypillisimmin pH:ssa 2–4. Kun pH säädetään sopivaksi happamaan käsittelyyn, käytetään vahvaa happoa, toisin sanoen happoa, joka on vahvempi kuin  
20 hiilihappo.

Erilaisia ioneja siirtyy massaan puun mukana tai niitä on kemikaaleissa, joita lisätään prosessiin eri käsittelyiden yhteydessä sellu- ja/tai paperitehtaalla. Karbonaatteja ja bikarbonaatteja syntyy tyypillisesti massan keitossa ja happidelignifikaatiossa. Osa  
25 näistä (bi)karbonaateista todennäköisesti poistuu massasta yhdessä muiden epäpuhtauksien kanssa keitetulle massalle suoritetuissa pesutoimenpiteissä. Sulfaattimassassa olevan (bi)karbonaatin määrä voi olla jopa 10 kg tai yli määritettynä asteikolla kg CO<sub>2</sub> / tonni kuivaa massa.

Pesuun tai pH:n säätämiseen käytetty hiilidioksidi tuottaa massaan (bi)karbonaatti-ioneja. Esillä oleva keksintö koskee pääasiassa (bi)karbonaattien poistoa, jotka joutuvat massaan, kun hiilidioksidia lisätään massaan tai massan vesipitoiseen väliaineeseen pH:n säätämiseksi. On kuitenkin selvää, että esillä olevan keksinnön (bi)karbonaatin poistotoimenpide vaikuttaa myös muissa, aikaisemmissa  
30 erillistoimenpiteissä syntyneisiin tai lisättyihin (bi)karbonaatteihin. Massassa, joka sisältää suuren pitoisuuden muista vaiheista kuin hiilidioksidin lisäyksestä peräisin olevia (bi)karbonaatti-ioneja, esillä olevalla keksinnöllä on kaksinkertainen edullinen vaikutus.



Hiilidioksidia on helpointa lisätä kaasumaisessa muodossa kaasuna, joka sisältää hiilidioksidia tai koostuu siitä. Tulee huomata, ettei hiilidioksidin välttämättä tarvitse olla kaasumaista. Keksintö toimii myös nestemäisellä tai jopa kiinteällä hiilidioksidilla. Hiilidioksidikaasu voi olla puhdasta hiilidioksidikaasua tai hiilidioksidia sisältävää kaasua, kuten savukaasua. Ilma sisältää myös hiilidioksidia, mutta hiilidioksidin määrä ilmassa (0,03 %) on yleensä liian alhainen teollisia tarkoituksia ajatellen.

Se hiilidioksidin määrä, joka lisätään missä tahansa yksittäisessä tai yhdistetyssä hiilidioksidilla aikaansaadussa pH:n säädössä, riippuu massan olosuhteista, kuten emäksisen massan pH:sta ja neutraalin käsittelyn halutusta pH:sta, häiritsevien kemikaalien kuten muiden puskuroivien yhdisteiden läsnäolosta tai puuttumisesta, siitä hiilidioksidimäärästä, joka voidaan lisätä massaan ja liuottaa siihen, jne. Alan ammattilainen kykenee valitsemaan oikean hiilidioksidin määrän tarkkailemalla massan pH-arvoa. Tyypillisesti missä tahansa yhdessä kohdassa lisättävä hiilidioksidin määrä on 0,5–15 kg per tonni kuivaa massaa. Yleensä määrä, joka on 1–10 kg hiilidioksidia, on riittävä aikaansaamaan toivotun vaikutuksen.

Hiilidioksidin tullessa vesipitoiseen väliaineeseen tapahtuvat seuraavat reaktiot:

1.  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$
2.  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$
3.  $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

Syntyneet vetyionit laskevat massan pH:ta. Vetyioneja on läsnä massasuspension vesipitoisessa väliaineessa, ja niitä päätyy myös itse kuituihin. Uskotaan että osa vetyioneista kiinnittyy kuiduissa oleviin negatiivisesti varautuneisiin fenoliryhmiin syrjäyttäen kuiduista kationeja, kuten natriumia ja mahdollisesti myös kalsiumia. Tämän mekanismin uskotaan olevan ainakin yksi niistä, jotka aikaansaavat laskeneen pH:n parantuneen pesuvaikutuksen. Liikkuvia anioneja, toisin sanoen bikarbonaatteja ja karbonaatteja, on läsnä pääasiassa kuituja ympäröivässä vesipitoisessa väliaineessa. Koska kuidut käsittävät immobilisoituja negatiivisesti varautuneita ryhmiä, nämä kohdistavat hylkivän voiman negatiivisesti varautuneisiin (bi)karbonaatti-ioneihin. Näin ollen (bi)karbonaatti-ionien taipumus siirtyä kuituveteen on huomattavasti laskenut verrattuna vetyionien vastaavaan.

Haluamatta sitoutua mihinkään teoriaan uskotaan, että vety- ja vastaavasti (bi)karbonaatti-ionien erilainen käyttäytyminen suhteessa kuituihin on se tekijä, joka tekee mahdolliseksi selektiivisesti poistaa (bi)karbonaatti-ioneja massasta poistamatta samalla vastaavaa määrää pH-arvoon vaikuttavia vetyioneja.

Esillä olevassa keksinnössä emäksisen massan pH lasketaan massan neutraalia käsittelyä varten hiilidioksidilla arvoon, joka on välillä pH 6–9. Tunnetussa tekniikassa tällainen pH:n säätö olisi suoritettu yksinkertaisesti lisäämällä massaan hiilidioksidia, kunnes haluttu pH olisi saavutettu. Esillä olevassa keksinnössä hiilidioksidi lisätään  
 5 kuitenkin kahtena erillisenä toimenpiteenä, joiden välissä suoritetaan (bi)karbonaatin poistotoimenpide. Kun (bi)karbonaattia poistetaan, massan puskurointikyky (M-alkaliteetti) laskee.

Keksinnön ensimmäinen hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö voidaan suorittaa millä  
 10 tahansa halutulla tavalla eikä sen tarvitse aikaansaada, eikä tyypillisesti aikaansaakaan, juuri neutraalia käsittelyä varten haluttua pH-arvoa. Kun toinen pH:n säätö suoritetaan hiilidioksidilla keksinnön mukaisen (bi)karbonaatin poistotoimenpiteen jälkeen, tätä toista pH:n säätöä seurataan, niin että aikaansaadaan haluttu pH-arvo neutraalia käsittelyä varten. Toinen hiilidioksidin  
 15 lisäys tuottaa massaan uusia (bi)karbonaatti-ioneja. Yhteenlaskettu (bi)karbonaattien määrää massassa, jonka pH-arvoa on säädetty kahdesti, on kuitenkin huomattavasti alhaisempi kuin silloin, mikäli pH:n säätö olisi suoritettu tunnetun tekniikan mukaisella tavalla yksittäisenä pH:n säätönä hiilidioksidilla.

20 Eräässä keksinnön suoritusmuodossa ensimmäinen hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö suoritetaan massan pesutoimenpiteen yhteydessä. Tällä menettelyllä on se kahtalainen etu, että se paitsi parantaa emäksisen massan pesua, myös säätää pH:n arvoon, joka on lähempänä neutraalin käsittelyn haluttua pH-arvoa.

25 Toinen hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö suoritetaan tyypillisesti juuri ennen neutraalia käsittelyä. Hiilidioksidin lisäystä seurataan tyypillisesti massan pH-arvon säätämiseksi hiilidioksidilla neutraaliin käsittelyyn soveltuvaksi.

Massan neutraali käsittely voi olla mikä tahansa käsittely, joka suoritetaan massalle  
 30 neutraalilla pH-alueella emäksisen ja happaman käsittelyn välissä. Tällaisiin käsittelyihin sisältyy joukko käsittelyitä, jotka suoritetaan eri kohdissa massan ja paperin valmistusprosessia, kuten entsyymivaiheessa sellutehtaalla, flotaatiovaiheessa siistauslaitoksella ja jauhatusvaiheessa paperitehtaalla.

35 Tämän jälkeinen pH:n säätö vahvalla hapolla suoritetaan mainitun neutraalin käsittelyn jälkeen ja ennen mainittua hapanta käsittelyä. Massan pH säädetään vahvalla hapolla pH-arvoon, joka on soveltuva hapanta käsittelyä varten. Kun hapan käsittely on valkaisu vaihe, kuten klooridioksidivaihe, vahva happo valitaan tyypillisesti

ryhmästä, johon sisältyvät rikkihappo, rikkihapoke, bisulfiitti, klooridioksidi sekä klooridioksidin tuotannon jätehappo. Kun hapan käsittely on hartsiliimausprosessi, vahva happo on aluna. Näin ollen alan ammattilainen valitsee vahvan hapon siten, että se sopii kulloinkin kyseessä olevaan happamaan käsittelyyn.

5

Monissa prosesseissa neutraalin käsittelyn ja happaman käsittelyn välillä ei ole lainkaan erillistoimenpiteitä, tai ne ovat hyvin pieniä. Tyypillisessä massanvalkaisuprosessissa neutraalin ja happaman käsittelyn välillä ei ole lainkaan pesuvaihetta. Esillä olevan keksinnön mukaisesti lisätään kuitenkin toinen  
10 (bi)karbonaatin poistotoimenpide neutraalin käsittelyn jälkeen ja ennen vahvan hapon lisäystä. Tämä poistaa edelleen puskuroivia (bi)karbonaatti-ioneja ja helpottaa halutun alhaisen pH:n saavuttamista.

On myös mahdollista aikaansaada neutraali käsittely ja hiilidioksidilla aikaansaatu  
15 pH:n lasku sekä (bi)karbonaattipoisto valkaisu- ja emäksisen uuton keskelle, kuten alun happaman valkaisu- ja emäksisen uuton jälkeen.

Kuten edellä on esitetty, ensimmäisessä hiilidioksidilla aikaansaadussa pH:n säädössä  
20 syntyneitä hiilihapon anioneja poistetaan selektiivisesti suhteessa hapon vetyioneihin. On ilmeistä, ettei poistotoimenpide yleensä poista kaikkia (bi)karbonaatti-ioneja eivätkä myöskään kaikki vetyionit pysy vesipitoisessa väliaineessa. Mainittujen ionien erilaisesta käyttäytymisestä johtuen niiden poistomäärissä on kuitenkin huomattava ero.

25 On olemassa useita tapoja, joilla (bi)karbonaatti-ioneja voidaan selektiivisesti poistaa massasta poistamatta samalla vastaavia vetyioneja, toisin sanoen nostamatta merkittävästi massan pH-arvoa. Keksinnön (bi)karbonaatin poisto voi käsittää yhden, kaksi tai useampia yksittäisiä toimenpiteitä, jotka puolestaan käsittävät yhden tai useampia yksittäisiä tapoja (bi)karbonaatin poistamiseksi, jotka yhdistettyinä saavat  
30 aikaan halutun (bi)karbonaatin vähenemisen. Tyypillisiä tapoja (bi)karbonaatin poistamiseksi keksinnön mukaisesti ovat pesu, suodatus, syrjäyttäminen, veden poisto, puristus ja näiden yhdistelmät.

Lisäksi (bi)karbonaattipoisto voi myös käsittää laimentamisen ja vedenpoiston  
35 yhdistelmän. Laimentaminen aikaansaa mahdollisten (bi)karbonaatti-ionien diffuusiota kuituvedestä kuituja ympäröivään vesipitoiseen väliaineeseen. Laimennus ilman sitä seuraavaa veden poistoa laimennetusta massasta ei vähennä massassa olevien (bi)karbonaattien määrää.

Tietyissä tilanteissa (bi)karbonaattipoisto voidaan aikaansaada saostamalla kalsiumkarbonaattia alan ammattilaisten hyvin tuntemilla menetelmillä. Tulee kuitenkin pitää huolta siitä, ettei saostunutta kiintoainetta liukene myöhemmässä vaiheessa.

5

Eräässä keksinnön suoritusmuodossa (bi)karbonaatin poistotoimenpide käsittää veden käytön (bi)karbonaatti-ionien syrjäyttämiseksi ja/tai pesemiseksi pois massasta. Eräs edullinen (bi)karbonaatin poistotoimenpide käsittää sakeudeltaan alhaisen massan (esim. 1–6 %) altistamisen suodatustoimenpiteelle ja massan (bi)karbonaattia sisältävän vesipitoisen väliaineen syrjäyttämisen suodattimeen lisätyllä suihkuvedellä.

Tyypillinen tapa poistaa (bi)karbonaatti-ioneja on suorittaa (bi)karbonaattipitoiselle massalle pesutoimenpide. Pesussa (bi)karbonaattipitoista massaa käsitellään pesuvedellä, minkä jälkeen vesi poistetaan. Veden poisto kuljettaa pois suuren osan (bi)karbonaatti-ioneista. Massanpesutoimenpiteet suoritetaan tyypillisesti pesuvaiheina, jotka käsittävät yhden tai useampia pesutoimenpiteitä. Näin ollen pesuvaiheessa käytetyssä pesuhollanterissa voidaan suorittaa useita pesutoimenpiteitä sekvenssinä, niin että pesutoimenpiteiden välissä on suodatus- tai vedenpoistotoimenpide. Edullisesti (bi)karbonaattia poistavan pesuveden pH valitaan siten, ettei se kasvata massan pH-arvoa.

Pesu ja suodatus korvaa suurimman osan kuituja massasuspensiossa ympäröivästä vedestä tuoreella vedellä. Näin ollen esillä olevan keksinnön mukainen (bi)karbonaatin poistotoimenpide, joka käsittää pesun ja suodatuksen, poistaa tyypillisesti 10–70 % massan (bi)karbonaatti-ioneista. Vedenpoisto ja puristus voi poistaa 10–75 % (bi)karbonaatti-ioneista.

Massaa voidaan myös puristaa suodatuksen tai pesutoimenpiteen jälkeen, jotta mahdollisimman suuri osa (bi)karbonaatti-ioneista saataisiin poistettua. Pesun ja puristuksen yhdistelmä poistaa tyypillisesti 25–90 % tai yli (bi)karbonaattipitoisesta vedestä. Puristuksen jälkeen syntynyt sakeampi massa laimennetaan tyypillisesti vedellä, jotta sen pumppaaminen ja jatkokäsittely olisi mahdollista.

On edullista suorittaa (bi)karbonaatin poistotoimenpide tai -toimenpiteet sellaisella tavalla, että vähintään 25 % ensimmäisessä hiilidioksidilla aikaansaadussa pH:n säädössä syntyneistä (bi)karbonaatti-ioneista poistetaan. Edullisimmin (bi)karbonaatin poistotoimenpide tai -toimenpiteet poistavat jopa 90 % tai yli massan (bi)karbonaateista. Tyypillisessä (bi)karbonaatin poistoprosessissa käytetään

yhdistelmänä useita (bi)karbonaatin poistotapoja. Voidaan esimerkiksi käyttää pesupuristinta, jolla saadaan poistettua 70–85 % syntyneistä (bi)karbonaateista. Erityisen tehokkaat pesu/suodatus/puristustoimenpiteet voivat poistaa jopa 95–100 (bi)karbonaateista.

5

Se prosenttiosuus, joka (bi)karbonaateista saadaan poistettua missä tahansa kohdassa, riippuu valitusta poistotavasta tai -tavoista, kyseisen laitteiston toiminnasta, lisätyn ja poistetun veden määrästä, massan ionivahvuudesta jne. Alan ammattilainen ymmärtää, että edellä esitetyt prosenttiluvut ovat ainoastaan likimääräisiä ja että poistoa voidaan lisätä tai vähentää prosessin normaalin optimoinnin kautta.

Poistotoimenpiteessä poistetun (bi)karbonaatin prosentuaalinen määrä lasketaan poistotoimenpiteestä lähtevän massan (bi)karbonaattipitoisuuden laskuna (laskettu arvona kg CO<sub>2</sub>:a per tonni kuivaa massaa) verrattuna mainittuun (bi)karbonaatin poistotoimenpiteeseen tulevan massan (bi)karbonaattipitoisuuteen. Mikäli (bi)karbonaattitoimenpiteeseen tulevaa tai siitä poistuvaa massaa laimennetaan vedellä, mittaus lasketaan massalle ennen kuin mitään laimennusta karbonaattipitoisella vedellä on suoritettu.

20

Syrjäyttämässä, pesussa ja/tai laimenuksessa käytetyllä vedellä on alhaisempi (bi)karbonaatti-ionien pitoisuus kuin massalla, jolle (bi)karbonaatin poistotoimenpide suoritetaan.

25 Kun emäksinen massa käsittää sulfaattimassan, jolle on suoritettu delignifikaatio hapella, (bi)karbonaatin poistotoimenpide käsittää tyypillisesti vähintään yhden massan pesuvaiheen.

Vesi, jota käytetään massalle (bi)karbonaatin poistotoimenpiteessä suoritettavassa pesussa, syrjäytyksessä tai laimentamisessa, on tyypillisesti tuorevettä, lauhdevettä, kirkasta suodosta tai tällaisten puhtaiden vesien seosta, tai se voi käsittää pesuvettä/suodosta massanpesun myöhemmistä vaiheista. Mikäli (bi)karbonaatin poistotoimenpidettä seuraa pesutoimenpide, käytetään edullisesti mainitusta pesutoimenpiteestä peräisin olevaa suodosta. Neutraalin käsittelyn jälkeen suoritetusta pesuvaiheesta peräisin olevaa vettä voidaan kuitenkin käyttää myös (bi)karbonaatin poistotoimenpiteessä. Lisäksi voidaan käyttää puhtaiden kiertovesien seoksia.

35

Eräässä keksinnön suoritusmuodossa (bi)karbonaatin poistotoimenpide käsittää vähintään kaksi tapaa poistaa (bi)karbonaattia. Tällaiset tavat voidaan valita massalle suoritettavasta syrjäyttämisestä, pesusta, suodatuksesta, vedenpoistosta sekä puristuksesta.

5

Eräässä keksinnön suoritusmuodossa massan neutraali käsittely käsittää entsyymikäsittelyn tai kelatointitoimenpiteen sen jälkeen, kun on suoritettu toinen pH:n säätö hiilidioksidilla. Hapan käsittely käsittää tyypillisesti happaman valkaisu vaiheen valkaisukemikaalilla, joka valitaan klooridioksidista, otsonista, peroksihaposta ja ditioniitista.

10

Keksinnön edullisessa suoritusmuodossa neutraali käsittely käsittää entsyymikäsittelyn, jolloin entsyymi tyypillisesti käsittää ksylanaasin, ja hapan käsittely käsittää valkaisun klooridioksidilla. Entsyymikäsittely suoritetaan edullisesti ennen mitään valkaisu sekvenssejä, vaikka on myös mahdollista suorittaa entsyymikäsittely alussa suoritettavan klooridioksidi- ja uuttosekvenssin jälkeen.

15

Hapan valkaisukäsittely käsittää tyypillisesti vaiheiden sekvenssin. Alun klooridioksidivaihetta ( $D_0$ ) seuraa tyypillisesti emäksinen uuttovaihe (E) ja toinen klooridioksidivaihe ( $D_1$ ). Sekvenssi voi myös käsittää otsonivaiheen (O) ja/tai peroksihappovaiheen (Pa). Toisinaan sekvenssiin sisällytetään emäksiä valkaisu vaiheita kuten vetyperoksidivaiheita (P). Mekaaniset massat valkaistaan tyypillisesti ditioniitilla ja/tai vetyperoksidilla, ja niille voidaan suorittaa kelatointivaihe tai -vaiheita.

25

Myös emäksisiä, neutraaleja tai happamia käsittelyvaiheita käytetään muissa sellun ja/tai paperin valmistusprosessin asemassa.

Kun talteenotettu paperi muunnetaan paperinvalmistusmassaksi, paperi hajotetaan ensin kuidutusprosessissa, joka suoritetaan korkeassa pH:ssa, tyypillisesti pH:ssa 9–10, sekä korotetussa lämpötilassa. Yleensä kuidut lajitellaan ja niistä poistetaan vesi, minkä jälkeen niille suoritetaan mustepartikkeleiden poistamiseksi flotaatio neutraalilla pH-alueella 6,5–8,5. Sitten puhdistettu massa voidaan käsitellä happamilla aineilla esim. valkaisu- tai liimaustoimenpiteissä.

30

35

Kun esillä olevan keksinnön pH:n säätöä käytetään kierrätetyille kuiduille, ensimmäinen hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö suoritetaan tyypillisesti ennen alun flotaatiovaihetta tai sen aikana. Ensimmäinen pH:n säätö voidaan suorittaa

pesutoimenpiteessä suorana pH:n säätötoimenpiteenä tai flotaatiokaasun avulla. Toinen pH:n säätö suoritetaan edullisesti ennen seuraavaa jälkiflotaatiovaihetta. Flotaatiovaiheiden välillä massa pestään ja siitä poistetaan vettä (bi)karbonaattien ja mustepartikkeleiden poistamiseksi.

5

Kun hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö flotaatiota varten suoritetaan keksinnön mukaisesti kahtena erillisenä toimenpiteenä, puhdistetun massan puskurointikyky on alhaisempi kuin mikäli pH:n säätö olisi suoritettu yhtenä toimenpiteenä tunnetun tekniikan mukaisesti. Keksinnön mukainen seuraava hapan käsittely kuluttaa näin ollen vähemmän vahvaa happoa.

10

Keksinnön mukainen hiilidioksidin lisäys ja (bi)karbonaattipoisto voidaan suorittaa myös flotaatiovaiheen jälkeen tai ilman flotaatiota emäksisen massan pH:n säätämiseksi neutraaliin paperinvalmistusprosessiin soveltuvaksi. Tällä tavalla voidaan vähentää minkä tahansa happamien kemikaalien kuten valkaisuaineiden ja fiksatiivien kulutusta.

15

Tulee huomata, että kierrätyskuiduille, jotka sisältävät suuria määriä kalsiumkarbonaattia, ei tavallisesti tulisi suorittaa hyvin happamia käsittelyjä, sillä kalsiumkarbonaatti liukenee helposti kaikkein happamimpien käsittelyjen aikana. Massaan toisen hiilidioksidilla suoritettun pH:n säädön jälkeen syntyneet ja sinne jääneet (bi)karbonaatti-ionit auttavat kuitenkin pitämään kalsiumkarbonaatin kiinteässä muodossa jopa heikosti happamissa olosuhteissa.

20

Kun emäksinen massa jauhetaan neutraalissa pH:ssa ja liimataan happamassa pH:ssa kuten on kuvattu julkaisussa EP-B1 0 281 273 (BOC), haluttu liimauksessa käytettävä pH-arvo voidaan aikaansaada saavuttaen samalla huomattavia säästöjä vahvan hapon (rikkihapon ja alunan) määrässä, mikäli pH säädetään kahdesti hiilidioksidilla ja (bi)karbonaatteja poistetaan hiilidioksidilla aikaansaatuisten pH:n säätöjen välissä esillä olevan keksinnön mukaisesti.

30

Minkä tahansa esillä olevan keksinnön suoritusmuodon mukaisesti käsitelty massa käsittää raaka-ainetta paperin, kartongin tai kuivatun sellun valmistusta varten. Esillä oleva keksintö käsittää myös menetelmän sellun, kartongin tai paperin valmistamiseksi näin käsitellystä selluloosamassasta.

35

Näin ollen keksintö käsittää myös menetelmän sellun, kartongin tai paperin valmistamiseksi selluloosamassasta, joka menetelmä on tunnettu siitä, että

- a. aikaansaadaan emäksinen selluloosamassa sellu- ja/tai paperitehtaalla, jolloin emäksinen massa on aikaansaatu kemiallisella, mekaanisella ja/tai pulpperointikäsitteilyllä ja sille on tämän jälkeen suoritettu pesu ja mahdollisesti delignifikaatio hapolla;
- 5 b. näin saadun emäksisen selluloosamassan pH säädetään vähintään kahdesti hiilidioksidilla ennen neutraalia käsitteilyä ja vähintään kerran vahvalla hapolla ennen tämän jälkeistä hapanta käsitteilyä;
- c. aikaansaadaan (bi)karbonaatin poistotoimenpide ensimmäisen ja toisen hiilidioksidilla aikaansaadun pH:n säädön väliin; ja
- 10 d. prosessoidaan massaa happaman käsitteilyn jälkeen sellun tai paperin valmistusprosessissa kuivatun tuotteen aikaansaamiseksi, joka valitaan sellusta, kartongista ja paperista.

Keksintö pohjautuu sille havainnolle, että puskuroivia (bi)karbonaatteja voidaan poistaa massasta vaikuttamatta samalla merkittävässä määrin pH-arvoon. Näin ollen keksintö koskee (bi)karbonaattipoiston käyttöä haponkulutuksen vähentämiseksi emäksisen selluloosamassan hapotuksessa.

Eräässä keksinnön suoritusmuodossa massan pH lasketaan kahdesti hiilidioksidilla ja ensimmäisessä pH:n laskussa syntyneitä (bi)karbonaatti-ioneja poistetaan ennen toista pH:n laskua.

Keksinnön edullisessa suoritusmuodossa massa käsittää emäksisen massan, joka on valmistettu sellutehtaalla kemiallisella keitolla. Sen jälkeen kun pH-arvoa on laskettu kahdesti hiilidioksidilla ja (bi)karbonaattia poistettu, suoritetaan hapotus, joka käsittää (bi)karbonaattipitoisen massan pH:n laskemisen vahvalla hapolla. Edullisesti kahdesti suoritettua pH:n laskua hiilidioksidilla seuraa entsyymikäsitteily, ja mainittua hapotusta mainitulla vahvalla hapolla seuraa tyypillisesti hapan valkaisuvaihe, kuten klooridioksidivalkeaisu.

Esillä olevassa selityksessä ja patenttivaatimuksissa termeillä on yleisesti se merkitys, joka niillä tavanomaisesti alalla on, esim. se, joka on osoitettu käsikirjasarjassa nimeltä Papermaking Science and Technology, toim. J. Gullichsen ja H. Paulapuro (ISBN 952-5216-00-4). Erityisesti, seuraavilla termeillä on alla esitetyt merkitykset.

Termit "massa" ja "selluloosamassa" viittaavat selluloosamassakuitujen seokseen tai suspensioon vesipitoisessa väliaineessa. Kun viitataan kuitujen joukossa olevaan nimenomaiseen vesipitoiseen väliaineeseen, käytetään termiä "kuituvesi". Esillä



olevassa kuvauksessa ja patenttivaatimuksissa massa on valmistettu hakkeen kemiallisella tai mekaanisella käsittelyllä tai kierrätyskuitujen pulpperoinnilla. Kemiallinen käsittely on sulfaattikuidutusmenetelmä, sulfiittikuidutusmenetelmä tai mikä tahansa muu kemiallinen kuidutusmenetelmä. Termi mekaaninen kuidutus sisältää useita mekaanisten sekä myös puolimekaanisten menetelmien muotoja. Vesipitoisessa väliaineessa oleva kuitumäärä, joka lasketaan perustuen painoon (sakeus), voi vaihdella alle 1 prosentista yli 50 prosenttiin. Selluloosamassan pH ja (bi)karbonaattipitoisuus määritetään vesipitoisesta väliaineesta. Termiä "kuivattu massa" käytetään viittaamaan vesipitoisesta selluloosamassasta valmistettuun lopputuotteeseen.

Termi "emäksinen selluloosamassa" viittaa massasuspensioon, jonka pH on yli 7. Emäksisellä selluloosamassalla on pH, joka on seurausta sille suorituista keitto-, pesu- ja/tai happidelignifikaatiokäsittelyistä. Tyypillisesti tämä pH-arvo on välillä pH 8–13.

Termi "neutraali käsittely" viittaa sellu- ja/tai paperitehtaalla suoritettavaan käsittelyyn, joka tapahtuu lähellä pH-arvoa 7 olevassa pH:ssa. Tällaisiin käsittelyihin sisältyvät esimerkiksi entsyymikäsittelyt, kelatointivaiheet, flotaatiovaiheet ja jauhatustoimenpiteet. Ditioniittivalkaisu, joka suoritetaan neutraalilla pH-alueella, voidaan myös lukea neutraaliksi käsittelyksi. Tyypillisesti käsittely on kemiallinen käsittely, joka suoritetaan välillä 6–9 olevassa pH-arvossa.

Termi "hapan käsittely" viittaa sellu- ja/tai paperitehtaalla suoritettavaan käsittelyyn, joka tapahtuu alle 7 olevassa pH-arvossa. Tyypillisesti käsittely suoritetaan pH-arvossa, joka on 1–6. Tällaisiin käsittelyihin sisältyvät happamat valkaisu- ja kloro- käsittelyt kuten valkaisu alkuainekloorilla, klooridioksidilla, otsonilla, ditioniitilla ja peroksihapolla, liimaus happamilla liima-aineilla kuten hartsilla ja alunalla jne.

Termi "bikarbonaatti" viittaa toiseen tai molempiin ioneista  $\text{CO}_3^{2-}$  (karbonaatti) ja  $\text{HCO}_3^-$  (bikarbonaatti). Ioneja esiintyy pääasiassa massan vesipitoisessa väliaineessa. Mainitut kaksi ionia muuttuvat yhdestä muodosta toiseen riippuen pH-arvosta sekä mainittujen ionien suolojen saostumisesta/liukenemisestä.

Termi "bikarbonaattipoisto" viittaa (bi)karbonaatti-ioneja sisältävän massasuspension käsittelyyn. Tässä (bi)karbonaattipoistossa negatiivisesti varautuneita (bi)karbonaatti-ioneja poistetaan muilla vastakatioineilla kuin vetyionilla ( $\text{H}^+$ ). Vetyionien affiniteetti massan kuituihin mahdollista (bi)karbonaatti-ionien selektiivisen poiston. Kun

(bi)karbonaatti-ioneja poistetaan poistamatta vastaavia vetyioneja, massan pH ei muutu, vaikka suspension puskurointikyky vähenee.

Termi "(bi)karbonaatin poistotoimenpide" viittaa sellu- tai paperitehtaan laitteessa suoritettavaan erillisoperaatioon. Tämä erillisoperaatio voi käsittää pelkän pesutoimenpiteen (eli veden lisäämisen massaan ja veden poistamisen massasta), tai se voi käsittää pesutoimenpiteen yhdistettynä tätä seuraavaan puristustoimenpiteeseen. Yksittäin pesu- ja puristustoimenpiteisiin viitataan "(bi)karbonaatin poistotapoina".

Termi "hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö" viittaa hiilidioksidin lisäämiseen suoraan tai epäsuorasti massaan sellaisella tavalla, että massan pH muuttuu. Kun emäksiseen massaan lisätään hiilidioksidia, pH laskee, koska lisätty hiilidioksidi tuottaa vesipitoiseen väliaineeseen hiilihappoa,  $H_2CO_3$ . Vesipitoinen väliaine, johon hiilidioksidia lisätään esillä olevassa keksinnössä, voi olla massan vesipitoinen väliaine, tai se voi olla vesipitoinen väliaine, kuten vesi, jota sitten lisätään massaan.

Termi "puskurointikyky" viittaa mittayksikköön, joka esittää puskuriliuoksen vastustuskykyä pH:n muutoksille vetyioneja lisättäessä. Puskuriliuos on heikon hapon ja sen konjugaattiemäksen seoksen vesiliuos. Sen ominaisuus on, että pH muuttuu hyvin vähän, kun siihen lisätään pieni määrä happoa tai emästä.

Seuraavan esimerkin tarkoituksena on edelleen havainnollistaa keksintöä, eikä sen ole tarkoitettu rajoittavan sen suojapiiriä. Edellä olevan kuvauksen perusteella alan ammattilainen kykenee muuntelemaan keksintöä monin tavoin keksinnön parhaiden hyötyjen saavuttamiseksi mihin tahansa käytännön tarkoitukseen. Kemikaalien määrät on laskettu kohti tonnia kuivaa massaa, ellei toisin ole ilmoitettu.

Esimerkki

Kuvion 1 mukaista menetelmää käytetään sulfaattiselutehtaalla havupuusulfaattimassan valmistuksessa. Kuitulinja käsittää vuokeittimen 1, pesuhollantherin 2, lajittelun 2, toisen pesuhollantherin 4, happidelignifikaation 5, ensimmäisen pesupuristimen 6, toisen pesupuristimen 7, varastosäiliön 8, tornin 9 entsyymi- (ksylanaasi-) käsittelyä varten ja klooridioksidivalkaisun 10, jota seuraa valinnaisesti uutto sekä lisävalkaisusekvenssejä (ei esitetty).

Kun massa poistuu delignifikaatiotornista, sen pH on 11,5 ja sakeus 10 %. Suodosta toisesta pesupuristimesta 7 käytetään pesuvedenä ensimmäisessä pesupuristimessa

6. Pesty massa pesupuristimesta 6 puristetaan 30 %:n sakeuteen. Sitten massa laimennetaan 6 %:n sakeuteen vedellä ja syötetään toiseen pesupuristimeen, jossa se pestään tuorevedellä ja puristetaan jälleen 30 %:n sakeuteen.

- 5 Entsyymikäsittely 9 edellyttää pH-arvoa 6,5. Entsyymikäsittelyä varten pH säädetään lisäämällä CO<sub>2</sub>-kaasua torniin 9 johtavaan putkeen, niin että aikaansaadaan sisäänmenevä pH 6,5. Entsyymikäsitelty massa valkaistaan klooridioksidilla ja sen pH säädetään ennen ClO<sub>2</sub>-vaihetta rikkihapolla siten, että saavutetaan pH 3 massan poistuessa ClO<sub>2</sub>-valkaisutornista 10.

10

Ottaen viitteeksi edellä esitetyn prosessin (tarkoittamatta, että prosessi sellaisenaan sisältyisi tunnettuun tekniikkaan), menettelyä muutetaan esillä olevan keksinnön toiminnan testaamiseksi. Koekäyttöjä varten CO<sub>2</sub>:a lisätään taulukon 1 osoittamina määrinä 30 %:n sakeuteen puristetun massan laimentamiseen käytettävään veteen ensimmäisen pesupuristimen 6 jälkeen. CO<sub>2</sub>:n lisäyskohta on merkitty kuviossa 1 pesupuristimien 6 ja 7 välissä olevalla katkoviivalla. Entsyymikäsittelyyn siirtyvän ja vastaavasti valkaisutornista poistuvan massan pH-arvot pidetään samalla tasolla kuin viiteprosessissa (pH 6,5 ja vastaavasti pH 3) vähentämällä vastaavalla tavalla entsyymikäsittelyyn menevän CO<sub>2</sub>:n määrää ja ClO<sub>2</sub>-käsittelyyn menevän H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:n määrää.

20

Taulukko 1

	pH toisesta pesupuristimesta	pH ennen entsyymikäsittelyä	pH massan poistuessa ClO <sub>2</sub> -tornista
Viite	10,5	6,5	3
Koe 1	9,2	6,5	3
Koe 2	9,3	6,5	3
Koe 3	9,9	6,5	3

- 25 Koekäytöissä 1–3 toisessa pesupuristimessa 7 poistetun (bi)karbonaatin määrä oli 80–87 %. Poistetun (bi)karbonaatin vaikutus haponkulutukseen on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2

	CO <sub>2</sub> -lisäys 1 kg CO <sub>2</sub> / massatonni	CO <sub>2</sub> -lisäys 2 kg CO <sub>2</sub> / massatonni	Vahvaa happoa ennen ClO <sub>2</sub> :a kg H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> / massatonni
Viite	0	9	6,1
Koe 1	5	3	2,8
Koe 2	4	4	3,3
Koe 3	2	7	5,0

- Kuten taulukosta 2 on selvästi havaittavissa, erilliset CO<sub>2</sub>:lla aikaansaadut pH:n säädöt, joiden välissä suoritettiin (bi)karbonaattipoisto, vähensivät vahvan hapon määrää, joka tarvittiin pH:n säätämiseksi hapanta käsittelyä varten. Lisäksi CO<sub>2</sub>:lla aikaansaadun pH:n säädön jakamista kahteen CO<sub>2</sub>-lisäykseen voidaan myös käyttää CO<sub>2</sub>:lla aikaansaadun pH:n säädön vaatiman CO<sub>2</sub>:n määrän vähentämiseksi.

- Esillä olevaa keksintöä on tässä kuvattu viitaten nimenomaisiin suoritusmuotoihin.
- 10 Alan ammattilaiselle on kuitenkin selvää, että menetelmää tai menetelmiä voidaan muunnella patenttivaatimusten suojapiirin sisäpuolella.

**Patenttivaatimukset**

1. Menetelmä selluloosamassan pH:n säätämiseksi, **tunnettu** siitä, että
  - a. aikaansaadaan emäksinen selluloosamassa, jolloin mainittu massa on  
5 aikaansaatu kemiallisella, mekaanisella ja/tai pulpperointikäsitteilyllä ja sille on tämän jälkeen suoritettu pesu ja mahdollisesti delignifikaatio hapella;
  - b. näin saadun emäksisen selluloosamassan pH säädetään vähintään kahdesti hiilidioksidilla ennen neutraalia käsitteilyä ja vähintään kerran vahvalla hapolla ennen tämän jälkeistä hapanta käsitteilyä; ja  
10 c. aikaansaadaan (bi)karbonaatin poistotoimenpide ensimmäisen ja toisen hiilidioksidilla aikaansaadun pH:n säädön väliin.
  
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa mainittu yksi tai useampi hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö suoritetaan lisäämällä hiilidioksidikaasua  
15 massaan ja/tai veteen, jota käytetään massan laimennukseen ja/tai pesuun.
  
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, jossa ensimmäinen hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö suoritetaan massan pesun yhteydessä.
  
- 20 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, jossa toinen hiilidioksidilla aikaansaatu pH:n säätö suoritetaan massan pesusta erillisenä toimenpiteenä ennen mainittua neutraalia käsitteilyä mainitun massan pH:n säätämiseksi neutraaliin käsitteilyyn sopivaksi.
  
- 25 5. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, jossa pH:n säätö vahvalla hapolla suoritetaan mainitun neutraalin käsitteilyn jälkeen ja ennen mainittua hapanta käsitteilyä ja massan pH säädetään mainitulla vahvalla hapolla happamaan käsitteilyyn soveltuvaksi.
  
- 30 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, jossa on toinen bikarbonaatin poistotoimenpide mainitun neutraalin käsitteilyn jälkeen ja ennen mainittua pH:n säätöä vahvalla hapolla.
  
- 35 7. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, jossa mainittu (bi)karbonaatin poistotoimenpide käsittää veden käytön (bi)karbonaatti-ionien syrjäyttämiseksi ja/tai pesemiseksi pois massasta.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa mainittu vesi käsittää suihkuvettä, jota lisätään massa suodattimessa.
- 5 9. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista 1–6 mukainen menetelmä, jossa mainittu (bi)karbonaatin poistotoimenpide käsittää mainitun pH-arvoltaan säädetyn massan vedenpoiston ja/tai puristuksen sekä tämän jälkeisen laimentamisen vedellä.
- 10 10. Patenttivaatimuksen 7, 8 tai 9 mukainen menetelmä, jossa mainitulla syrjäyttämässä, pesussa ja/tai laimennuksessa käytetyllä vedellä on alhaisempi (bi)karbonaatti-ionien pitoisuus kuin massalla, jolle mainittu (bi)karbonaatin poistotoimenpide suoritetaan.
- 15 11. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 7–10 mukainen menetelmä, jossa mainittu vesi valitaan tuorevedestä, lauhdevedestä, kirkkaasta suodoksesta ja myöhemmin suoritettavasta massan pesusta saadusta pesuvedestä/suodoksesta.
- 20 12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa mainittu (bi)karbonaatin poistotoimenpide käsittää ainakin kaksi (bi)karbonaatin poistotapaa, jotka valitaan massalle suoritettavasta pesusta, suodatuksesta, syrjäytyksestä, vedenpoistosta ja puristuksesta.
- 25 13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa mainittu massa käsittää sulfaattimassan, jolle on suoritettu delignifikaatio hapella, ja mainittu (bi)karbonaatin poistotoimenpide käsittää ainakin yhden massan pesuvaiheen.
- 30 14. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa mainitun emäksisen selluloosamassan pH on aluksi pH 8–13, pH säädetään arvoon pH 7–12 ensimmäisessä hiilidioksidilla aikaansaadussa pH:n säädössä, pH säädetään arvoon pH 6–9 toisessa hiilidioksidilla aikaansaadussa pH:n säädössä ja pH säädetään arvoon pH 2–7 vahvalla hapolla.
- 35 15. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, jossa mainittu vahva happo valitaan ryhmästä, jonka muodostavat rikkihappo, rikkihapoke, bisulfiitti, klooridioksidi, klooridioksidin tuotannon jätehappo sekä aluna.

16. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, jossa mainittu neutraali käsittely valitaan entsyymivaiheesta, kelatointivaiheesta, flotaatiovaiheesta, jauhatusvaiheesta ja ditioniittivalkaisuvaiheesta.

5 17. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, jossa mainittu neutraali käsittely käsittää entsyymikäsittelyn toisen hiilidioksidilla aikaansaadun pH:n säädön jälkeen.

10 18. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, jossa mainittu hapan käsittely käsittää happaman valkaisukäsittelyn valkaisukemikaalilla, joka valitaan klooridioksidista, otsonista, peroksihaposta ja ditioniitista.

15 19. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa mainittu (bi)karbonaatin poistotoimenpide poistaa vähintään 25 % ensimmäisessä hiilidioksidilla aikaansaadussa pH:n säädössä syntyneistä (bi)karbonaatti-ioneista.

20. Menetelmä sellun, kartongin tai paperin valmistamiseksi selluloosamassasta, **tunnettu** siitä, että

- 20 a. aikaansaadaan emäksinen selluloosamassa sellu- ja/tai paperitehtaalla, jolloin emäksinen massa on aikaansaatu kemiallisella, mekaanisella ja/tai pulpperointikäsittelyllä ja sille on tämän jälkeen suoritettu pesu ja mahdollisesti delignifikaatio hapella;
- 25 b. näin saadun emäksisen selluloosamassan pH säädetään vähintään kahdesti hiilidioksidilla ennen neutraalia käsittelyä ja ainakin kerran vahvalla hapolla ennen tämän jälkeistä hapanta käsittelyä;
- c. aikaansaadaan (bi)karbonaatin poistotoimenpide ensimmäisen ja toisen hiilidioksidilla aikaansaadun pH:n säädön väliin; ja
- 30 d. prosessoidaan massaa happaman käsittelyn jälkeen sellun tai paperin valmistusprosessissa kuivatun tuotteen aikaansaamiseksi, joka valitaan sellusta, kartongista ja paperista.

21. (Bi)karbonaattipoiston käyttö haponkulutuksen vähentämiseksi emäksisen selluloosamassan hapotuksessa.

35 22. Patenttivaatimuksen 21 mukainen käyttö, jossa mainitun massan pH lasketaan kahdesti hiilidioksidilla ja ensimmäisessä pH:n laskussa syntyneet (bi)karbonaatti-ionit poistetaan ennen toista pH:n laskua.

23. Patenttivaatimuksen 21 tai 22 mukainen käyttö, jossa mainittu hapotus käsittää (bi)karbonaattipitoisen massan pH:n laskemisen vahvalla hapolla.

5 24. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 21–23 mukainen käyttö, jossa mainittua pH:n säätöä kahdesti hiilidioksidilla seuraa entsyymikäsittely ja mainittua hapotusta mainitulla hapolla seuraa hapan valkaisu.



**Patentkrav**

1. Ett förfarande för att justera pH för en cellulosamassa, **kännetecknad** av, att
  - 5 a. man åstadkommer en alkalisk cellulosamassa, där nämnda massa har framställts genom en kemisk eller mekanisk behandling eller genom uppslagning av returfiber och har därefter utsatts för tvättning och, valfritt, oxygendelignifiering;
  - 10 b. man justerar pH för den sålunda erhållna alkaliska cellulosamassan åtminstone två gånger med koldioxid före en neutral behandling och åtminstone en gång med en stark syra före en efterföljande sur behandling; och
  - c. man åstadkommer ett (bi)karbonatavlägsningssteg mellan den första och den andra av koldioxid inducerade justeringen av pH.
- 15 2. Förfarande enligt patentkrav 1, där nämnda av koldioxid inducerade justering(ar) av pH utförs genom att man i massan och/eller i vatten, som används för utspädning och/eller tvättning av massan, tillsätter koldioxid i gasform.
- 20 3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, där man utför den första av koldioxid inducerade justeringen av pH i samband med tvättning av massan.
- 25 4. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, där man utför den andra av koldioxid inducerade justeringen av pH som ett steg skilt från tvättning av massan före nämnda neutrala behandling för att justera pH för nämnda massa för att det skall vara lämpligt för den nämnda neutrala behandlingen.
- 30 5. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, där man utför justeringen av pH med en stark syra efter nämnda neutrala behandling och före nämnda sura behandling och man justerar pH för massan med nämnda starka syra för att det skall vara lämpligt för den nämnda sura behandlingen.
- 35 6. Förfarande enligt patentkrav 5, där det förekommer ett andra bikarbonatavlägsningssteg efter nämnda neutrala behandling och före nämnda justering av pH med en stark syra.

7. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, där det nämnda (bi)karbonatavlägsningssteget omfattar att man använder vatten för att förtränga och/eller tvätta (bi)karbonatjoner ur massan.
- 5 8. Förfarande enligt patentkrav 7, där nämnda vatten omfattar spritsvatten som massan utsätts för i ett filter.
9. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven 1 till 6, där nämnda (bi)karbonatavlägsningssteg omfattar avvattning och/eller komprimering av  
10 nämnda pH-justerade massa samt därpå följande utspädning med vatten.
10. Förfarande enligt patentkrav 7, 8 eller 9, där det nämnda vattnet som används för förträngning, tvättning och/eller utspädning har en lägre halt av (bi)karbonatjoner  
15 än den massa som utsätts för nämnda (bi)karbonatavlägsningssteg.
11. Förfarande enligt något av patentkraven 7 till 10, där nämnda vatten väljs bland färskt vatten, kondensat, klart filtrat och tvättningsvatten/filtrat från en nedströms liggande tvättning av massa.  
20
12. Förfarande enligt 1, där det nämnda (bi)karbonatavlägsningssteget omfattar åtminstone två (bi)karbonatavlägsningssätt som väljs bland tvättning, filtrering, förträngning, avvattning och komprimering av massan.  
25
13. Förfarande enligt patentkrav 1, där nämnda massa omfattar en sulfatmassa som utsätts för oxygendelignifiering och det nämnda (bi)karbonatavlägsningssteget omfattar åtminstone ett massatvättningssteg.
- 30 14. Förfarande enligt patentkrav 1, där den nämnda alkaliska cellulosaamassan har ett initialt pH om mellan pH 8 och 13, man justerar pH till mellan pH 7 och 12 vid den första av koldioxid inducerade justeringen av pH, man justerar pH till mellan pH 6 och 9 i den andra av koldioxid inducerade justeringen av pH och man justerar pH till mellan pH 2 och 7 med den starka syran.  
35
15. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, där den nämnda starka syran väljs ur den grupp som består av svavelsyra, svavelsyrlighet, bisulfit, klordioxid, restsyra från klordioxidframställning samt alun.

16. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, där man väljer den nämnda neutrala behandlingen bland en enzymfas, en kelateringsfas, en flotationsfas, en raffineringfas och en ditionitblekningsfas.
- 5 17. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, där den nämnda neutrala behandlingen omfattar en enzymbehandling efter den andra justeringen av pH med koldioxid.
- 10 18. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, där den nämnda sura behandlingen omfattar en sur blekningsbehandling med en blekningskemikalie som väljs bland klordioxid, ozon, peroxy syra och ditionit.
- 15 19. Förfarande enligt patentkrav 1, där det nämnda (bi)karbonatavlägsningssteget avlägsnar minst 25 % av de (bi)karbonatjoner som bildats av den första av koldioxid inducerade justeringen av pH.
- 20 20. Ett förfarande för tillverkning av cellulosa, kartong eller papper ur cellulosa massa, **kännetecknat** av
- 25 a. att man åstadkommer en alkalisk cellulosa massa i en cellulosa- och/eller pappersfabrik, där nämnda massa har framställts med hjälp av en kemisk eller mekanisk behandling och/eller en uppslagning av returfiber och därefter har utsatts för tvättning och, valfritt, oxygendelignifiering;
- 30 b. att man justerar pH för den sålunda erhållna alkaliska cellulosa massan åtminstone två gånger med koldioxid före en neutral behandling och åtminstone en gång med en stark syra före en efterföljande sur behandling;
- c. att man erbjuder ett (bi)karbonatavlägsningssteg mellan den första och den andra av koldioxid inducerade justeringen av pH; och
- d. att man efter den sura behandlingen behandlar massan i en cellulosa- eller papperstillverkningsprocess för att bilda en torr produkt som valts bland cellulosa, kartong och papper.
- 35 21. Användning av (bi)karbonatavlägsning för att minska åtgången av syra vid surgörningen av en alkalisk cellulosa massa.

22. Användning enligt patentkrav 21, där pH för nämnda massa sänks två gånger med koldioxid, och där (bi)karbonatjoner som bildats vid den första pH-sänkningen avlägsnas före den andra pH-sänkningen.
- 5 23. Användning enligt patentkrav 21 eller 22, där den nämnda surgörningen omfattar sänkning av pH för en (bi)karbonathaltig massa med en stark syra.
24. Användning enligt något av patentkraven 21 till 23, där nämnda justering av pH två gånger med koldioxid efterföljs av en enzymbehandling och den nämnda surgörningen med den nämnda syran efterföljs av sur blekning.
- 10

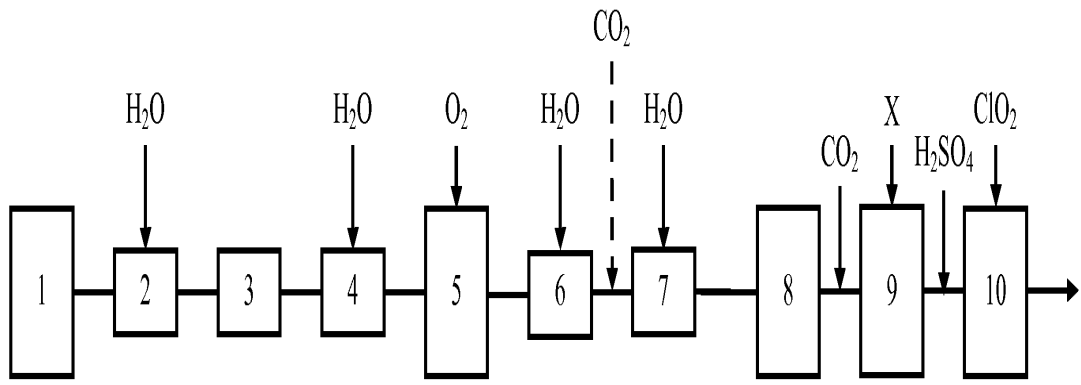


Fig. 1