(12) **PATENT**

(19) NO (11) **339754** (13) **B1**

NORGE (51) Int Cl.
D21B 1/02 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20082435	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2006.11.08 PCT/SE2006/50460
(22)	Inng.dag	2008.05.27	(85)	Videreføringsdag	2008.05.27
(24)	Løpedag	2006.11.08	(30)	Prioritet	2005.12.02, EP, 05111643
(41)	Alm.tilgj	2008.07.01			
(45)	Meddelt	2017.01.30			

(73) Innehaver Akzo Nobel NV, Velperweg 76, NL-6824BM ARNHEM, Nederland
(72) Oppfinner Karin Susanne Maria Walter, Munkebäcksgatan 23c, SE-41653 GØTEBORG, Sverige
Eva Linnea Elisabeth Wackerberg, Löparegatan 15, SE-41669 GØTEBORG, Sverige
Magnus Lars Paulsson, Kyrkåsgatan 13b, SE-41656 GØTEBORG, Sverige
(74) Fullmektig Oslo Patentkontor AS, Postboks 7007 Majorstua, 0306 OSLO, Norge

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for fremstilling av høyutbyttemasse**

(56) Anførte publikasjoner WO 9722749 A1

(57) Sammendrag

Foreliggende oppfinnelse omhandler en fremgangsmåte for fremstilling av en høyutbyttemasse som omfatter å a) behandle et lignocelluloseholdig materiale kjemisk ved hjelp av et oksiderende system som omfatter minst ett ikke-enzymatisk oksidasjonsmiddel hovedsakelig uten ozon og klordioksid og en aktivator ved en pH fra omkring 2 til omkring 6,5; og b) behandle det lignocelluloseholdige materialet mekanisk i en tidsperiode tilstrekkelig til å fremstille en høyutbyttemasse, hvori det lignocelluloseholdige materiale blir kjemisk behandlet før og/eller i løpet av ethvert mekanisk behandlingstrinn, og hvori det lignocelluloseholdige materiale ikke behandles kjemisk ved en pH fra omkring 11,5 til omkring 14 mellom trinnene a) og b).

Foreliggende oppfinnelse omhandler en fremgangsmåte for fremstilling av høyutbyttemasse fra et lignocelluloseholdig materiale, hvor fremgangsmåten omfatter de trinn som er omgitt i krav 1.

Oppfinnelsens bakgrunn

Forbedret produksjon og effektiv utnyttelse av lignocelluloseholdige produkter er viktige temaer for både masse og papirindustrien og samfunnet. Produksjonen av mekaniske og kjemimekaniske masser er en effektiv måte å bruke verdens naturressurser på, siden utbyttet fra disse produksjonsprosessene er høyt og miljøpåvirkningen er relativt lav. Mekanisk og kjemimekanisk oppslutting utgjør omkring 25 % av verdens totale nyfiberproduksjon. Én ulempe med mekaniske oppsluttingsprosesser er det høye energiforbruket som representerer omkring 20 % av energibehovet for verdens papirproduksjon. Energien alene representerer 25-50 % av den totale produksjonskostnaden for den termomekaniske masse (TMP) avhengig av hvor i verden møllen for den mekaniske massen er lokalisert. I en TMP-mølle forbrukes omkring 80 % av energien i løpet av hovedraffinering (primær, sekundær etc.), rejekt og lav-konsistens raffinering. Resten av energien forbrukes i pumper, agitatorer, sikter, blåsemaskiner, vifter og motordrifter. Dette betyr at det meste av energien forbrukes for fiberseparasjon og for utvikling av fibrene for å gjøre dem egnet for den definerte sluttbruken. Det er derfor ekstremt viktig å finne egnede metoder for å redusere energiforbruket. En prosess som reduserer energiforbruket under fremstilling av mekanisk masse er imidlertid av begrenset interesse for konvensjonelle produkter hvis masse- eller papirstyrken samtidig blir betydelig redusert eller hvis miljøeffekten blir vesentlig svekket.

EP 494 519 A1 omhandler en fremgangsmåte som omfatter å impregnere chips med en alkalisk peroksidløsning som inneholder stabilisatorer for peroksid fulgt av mekanisk fibrering, hvor trefibrene forbehandles før peroksidimpregnering. Prosessen ifølge EP 494 519 A1 involverer imidlertid omfattende kapitalinvesteringer og resulterer ikke i tilstrekkelig energibesparelse med opprettholdt masseutbytte og masseegenskaper.

Ett formål ved oppfinnelsen er å redusere energiforbruket i en fremgangsmåte som er enkel å installere i en høyutbytte oppsluttingsprosess og uten betydelig reduksjon av fiberlengden eller styrkeegenskaper for den produserte massen. Et ytterligere formål ved foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en slik prosess mens en opprettholder masseutbyttet ved et akseptabelt nivå. En ytterligere intensjon ved

foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en forenklet prosess uten behov for betydelige kapitalinvesteringer. En ytterligere intensjon er å tilveiebringe en prosess uten alkaliske behandlingstrinn mens en forbedrer eller minst ikke betydelig påvirker egenskapene for den oppnådde høyutbyttemasse, f.eks. styrkeegenskaper.

Oppfinnelsen

Foreliggende oppfinnelse omhandler en fremgangsmåte for fremstilling av en høyutbyttemasse som omfatter å:

a) behandle et lignocelluloseholdig materiale kjemisk ved hjelp av et oksiderende system som omfatter minst ett ikke-enzymatisk oksidasjonsmiddel hovedsakelig uten ozon og klordioksid valgt fra peroksyforbindelser, halogenholdige oksidasjonsmidler, oksygen, nitrogenoksider eller kombinasjoner derav og en aktivator valgt fra metallioner, TAED, cyanamid eller kombinasjoner derav ved en pH fra 2 til 6,5; og

b) behandle det lignocelluloseholdige materialet mekanisk i en tidsperiode tilstrekkelig til å fremstille en høyutbyttemasse, hvori det lignocelluloseholdige materiale blir kjemisk behandlet før og/eller i løpet av ethvert mekanisk behandlingstrinn, og hvori det lignocelluloseholdige materiale ikke behandles kjemisk ved en pH fra 11,5 til 14 mellom trinnene a) og b).

Ifølge én utførelsesform er pH-verdien fra omkring 2,5 til omkring 6, f.eks. fra omkring 2,5 til omkring 5,5 eller fra omkring 3 til omkring 5,5, så som fra omkring 3 til omkring 4. Ifølge én utførelsesform, er pH-verdien fra omkring 3,5 til omkring 5.

Ifølge én utførelsesform, blir det lignocelluloseholdige materialet ikke kjemisk behandlet mellom trinnene a) og b) ved en pH-verdi fra 7 til 14, f.eks. fra 8 til 14 eller fra 9 til 14, f.eks. fra 10 til 14 eller fra 10,5 til 14 eller fra 11 til 14.

Ifølge én utførelsesform, blir det lignocelluloseholdige materialet ikke kjemisk behandlet før trinn a) ved en pH-verdi fra 7 til 14, f.eks. fra 8 til 14 eller fra 9 til 14, f.eks. fra 10 til 14 eller fra 10,5 til 14 eller fra 11 til 14 eller fra 11,5 til 14.

Uttrykket høyutbyttemasse kan omfatte f.eks. mekanisk masse (MP), raffinør mekanisk masse (RMP), trykksatt raffinør mekanisk masse (PRMP), termomekanisk masse (TMP), termomekanisk kjemisk masse (TMCP), høytemperatur TMP (HT-TMP), RTS-TMP, termomasse, slipmasse (GW), steinslipmasse (SGW), trykk slipmasse (PGW), super trykk slipmasse (PGW-S), termoslipmasse (TGW), termo

steinslipmasse (TSGW), kjemimekanisk masse (CMP), kjemiraffinør mekanisk masse (CRMP), kjemitermomekanisk masse (CTMP), høytemperatur CTMP (HT-CTMP), sulfittmodifisert termomekanisk masse (SMTMP), rejekt CTMP ($CTMP_R$), slipmasse CTMP (G-CTMP), halvkjemisk masse (SC), nøytral sulfitt halvkjemisk masse (NSSC), høyutbytte sulfittmasse (HYS), biomekanisk masse (BRMP), masser fremstilt ifølge OPCO prosessen, eksplosjonsoppsluttingsprosessen, Bi-Vis prosessen, fortynningsvann sulfoneringsprosessen (DWS), sulfonerte lang fiber prosessen (SLF), kjemisk behandlet lang fiber prosessen (CTLF), lang fiber CMP prosessen (LFCMP) eller alle modifikasjoner og kombinasjoner derav. Ifølge én utførelsesform, har høyutbyttemassen et utbytte på minst 60 %, f.eks. minst 70 %, eller minst 80 %, eller minst 85 %. Ifølge én utførelsesform har høyutbyttemassen et utbytte på minst 90 % så som minst 95 %. Massen kan være en bleket eller ikke-bleket masse.

Ifølge én utførelsesform omfatter det lignocelluloseholdige materialet ikke-fibrert tre. Ifølge én utførelsesform, omfatter det lignocelluloseholdige materialet mekanisk behandlet lignocelluloseholdig materiale. Ifølge én utførelsesform, utøves det oksiderende systemet mellom to mekaniske behandlingstrinn. Det lignocelluloseholdige materialet kan omfatte f.eks. tømmerstokker, findelte råmaterialer, inkludert treformige materialer, så som trepartikler (f.eks. i form av trechips, treflis, trefibre, og sagstøv) og fibre av ettårige eller flerårige planter inkludert ikke-tre. Det treformige råmaterialet kan være avledet fra hardved eller myke treslag, så som bjerk, bøk, osp så som europeisk osp, or, eukalyptus, lønn, akasie, blandet tropisk hardved, furu så som virakfuru, edelgran, hemlokk, lerk, gran så som svartgran eller vanlig gran og blandinger derav. Ikke-tre planteråmateriale kan tilveiebringes fra f.eks. halm fra kornavlinger, strandrør, siv, lin, hamp, kenaf, jute, ramie, sisal, abaka, kokosfiber, bambus, bagasse eller kombinasjoner derav.

Ifølge én utførelsesform velges oksidasjonsmidlet fra peroksyforbindelser, halogenholdige oksidasjonsmidler, oksygen, nitrogenoksider eller kombinasjoner derav. Det oksiderende systemet, inkludert det ikke-enzymatiske oksidasjonsmidlet, som i hovedsak er uten ozon kan være fordelaktig på grunn av det faktum at ozon ikke tilveiebringer et tilstrekkelig masseutbytte på grunn av lav selektivitet og vanligvis er et dyrere alternativ. Med uttrykket "i hovedsak uten ozon" menes at det oksiderende systemet omfatter mindre enn 5 vekt%, f.eks. mindre enn 2 vekt% eller mindre enn 1 vekt% ozon (beregnet som 100 %) basert på totalvekten av det oksiderende systemet. Med uttrykket "i hovedsak uten klordioksid" menes at det oksiderende systemet omfatter mindre enn 5 vekt%, eller mindre enn 2 vekt% eller

mindre enn 1 vekt% klordioksid (beregnet som 100 %) basert på totalvekten av det oksiderende systemet.

Ifølge én utførelsesform, kan det ikke-enzymatiske oksidasjonsmidlet og aktivatoren tilsettes ved enhver posisjon før eller i løpet av ethvert mekanisk behandlingstrinn. Ifølge én utførelsesform, utøves det oksiderende systemet til det lignocelluloseholdige materialet ved ett eller flere trinn før eller i løpet av mekanisk behandling. Ifølge én utførelsesform, utøves det oksiderende system som en mellomtrinnsbehandling mellom to mekaniske behandlingstrinn. Ifølge én utførelsesform, bruker prosessen to eller tre mekaniske behandlingstrinn så som raffineringstrinn som behandling av det lignocelluloseholdige materialet med det oksiderende system kan utføres mellom. Et hvilket som helst annet antall trinn kan imidlertid også anvendes inkludert ett eller flere rejektraffineringstrinn. Ifølge én utførelsesform utøves det oksiderende systemet til et rejektraffineringstrinn.

Aktivatoren kan være valgt fra metallioner, TAED, cyanamid, kobbersulfat, jernsulfat, og blandinger derav. Ifølge én utførelsesform er aktivatoren et overgangsmetall.

Ifølge én utførelsesform omfatter det oksiderende system en forbedrer som fremmer/kontrollerer oksidasjonen. Ifølge én utførelsesform er forbedreren valgt fra nitrogenholdige polykarboksylsyrer, nitrogenholdige polyfosfonsyrer, nitrogenholdige polyalkoholer, oksalsyre, oksalat, glykolat, askorbinsyre, sitronsyre nitriloacetat, gallussyre, fulvinsyre, itakonsyre, hemoglobin, hydroksybenzener, katekolater, kvinoliner, dimetoksybenzosyrer, dihydroksybenzosyrer, dimetoksybenzylalkoholer, pyridin, histidylglysin, ftalocyanin, acetonitril, 18-krone-6-eter, merkaptoravsyre, cykloheksadiener, polyoksometalater, og kombinasjoner derav.

Ifølge én utførelsesform velges forbedreren fra nitrogenholdige organiske forbindelser, primært nitrogenholdige polykarboksylsyrer, nitrogenholdige polyfosfonsyrer, nitrogenholdige polyalkoholer, og blandinger derav. Ifølge én utførelsesform, velges forbedreren fra dietylentriaminpentaeddiksyre (DTPA), etylendiamintetraeddiksyre (EDTA), nitrilotrieddiksyre (NTA), og kombinasjoner derav. Ifølge én utførelsesform, velges forbedreren fra forbindelser basert på andre aminopolykarboksylsyrer, polyfosfater eller polyfosfonsyrer, hydroksykarboksylater, hydrokarboksylsyrer, ditiokarbamat, oksalsyre, iminodiravsyre, [S,S']-etylendiamindiravsyre, glykolat, askorbinsyre, sitronsyre, nitriloacetat, gallussyre, fulvinsyre, itakonsyre. Ifølge én utførelsesform er forbedreren valgt fra oksalat, hemoglobin, dihydroksybenzen

(f.eks. hydrokvinon), trihydroksybenzen, katekolater (f.eks. 4,5-dimetoksykatekol, 2,3-dihydroksybenzen, 4-metylkatekol), kvinolin, hydroksykvinolin (f.eks. 8-hydroksykvinolin), dihydroksybenzosyre (f.eks. 3,4-dihydroksybenzosyre, 2,3-dihydroksybenzosyre), 3,4-dimetoksybenzylalkohol, 3,4-dimetoksybenzosyre, 3,4-dimetoksytoluen, pyridin, histidylglysin, ftalocyanin, acetonitril, 18-krone-6 eter, merkaptoravsyre, 1,3-cykloheksadien, polyoksometalater. Ifølge én utførelsesform omfatter det oksiderende system også minst ett enzym som en forbedrer.

Ifølge én utførelsesform, behandles det lignocelluloseholdige materialet med det oksiderende system i fra ett sekund til ti timer. Ifølge én utførelsesform, behandles det lignocelluloseholdige materialet med det oksiderende system i fra fem sekunder til fem timer. Ifølge én utførelsesform, behandles det lignocelluloseholdige materialet med det oksiderende system i fra ti sekunder til tre timer.

Ifølge én utførelsesform behandles det lignocelluloseholdige materialet ved en temperatur fra 30 til 200°C. Ifølge én utførelsesform behandles det lignocelluloseholdige materialet ved en temperatur fra 50 til 180°C. Ifølge én utførelsesform behandles det lignocelluloseholdige materialet ved en temperatur fra 80 til 180°C.

Ifølge én utførelsesform tilsettes det ikke-enzymatiske oksidasjonsmidlet (beregnet som 100 %) i en mengde fra 0,1 til 5 vekt% basert på vekten av det lignocelluloseholdige materialet. Ifølge én utførelsesform tilsettes det ikke-enzymatiske oksidasjonsmidlet (beregnet som 100 %) i en mengde fra 0,2 til 3 vekt% basert på vekten av det lignocelluloseholdige materialet. Ifølge én utførelsesform tilsettes det ikke-enzymatiske oksidasjonsmidlet (beregnet som 100 %) i en mengde fra 0,3 % til 2 vekt% basert på vekten av det lignocelluloseholdige materialet.

Ifølge én utførelsesform, tilsettes en aktivator (beregnet som 100 %) i en mengde fra 0,0001 til 1 vekt% basert på vekten av det lignocelluloseholdige materialet. Ifølge én utførelsesform, tilsettes en aktivator (beregnet som 100 %) i en mengde fra 0,001 til 0,5 vekt% basert på vekten av det lignocelluloseholdige materialet. Ifølge én utførelsesform, tilsettes en aktivator (beregnet som 100 %) i en mengde fra 0,0025 til 0,1 vekt% basert på vekten av det lignocelluloseholdige materialet. Ifølge én utførelsesform tilsettes en aktivator før eller i løpet av ethvert mekanisk behandlingstrinn, enten separat eller samtidig med et ikke-enzymatisk oksidasjonsmiddel. Aktivatoren kan derfor tilsettes enten før, samtidig med eller etter tilsetningen av et ikke-enzymatisk oksidasjonsmiddel. Dette kan være like før tilsetningen av et ikke-enzymatisk oksidasjonsmiddel før et mekanisk behandlings-

trinn så som en raffinør, men kan også være før, f.eks. en primær raffinør mens det ikke-enzymatiske oksidasjonsmiddel tilsettes etter den primære raffinør men før en sekundær raffinør.

Ifølge én utførelsesform tilsettes en forbedrer (beregnet som 100 %) i en mengde fra 0,001 til 1 vekt% basert på vekten av lignocelluloseholdig materiale. Ifølge én utførelsesform tilsettes en forbedrer (beregnet som 100 % ren forbindelse) i en mengde fra 0,01 til 0,5 vekt% basert på vekten av det lignocelluloseholdige materialet. Ifølge én utførelsesform tilsettes en forbedrer (beregnet som 100 %) i en mengde fra 0,05 til 0,3 vekt% basert på vekten av det lignocelluloseholdige materialet. Ifølge én utførelsesform tilsettes en forbedrer før eller i løpet av ethvert mekanisk behandlingstrinn, enten separat eller samtidig med et ikke-enzymatisk oksidasjonsmiddel og eventuelt en aktivator. Forbedreren kan derfor tilsettes enten før, samtidig med eller etter tilsetningen av et ikke-enzymatisk oksidasjonsmiddel. Dette kan være like før tilsetningen av det ikke-enzymatiske oksidasjonsmiddel før et mekanisk behandlingstrinn så som en raffinør, men kan også være før, f.eks. en primær raffinør mens det ikke-enzymatiske oksidasjonsmiddel tilsettes etter den primære raffinør men før en sekundær raffinør.

Den mekaniske behandlingen kan utføres i ett eller flere trinn. Typisk kan den mekaniske behandlingen utføres i to trinn eller mer som inkluderer et rejekt mekanisk behandlingstrinn hvor opp til 60 vekt% av det lignocelluloseholdige materialet kan føres gjennom. De mekaniske behandlingstrinn utføres vanligvis ved å føre det lignocelluloseholdige materialet gjennom slipemaskiner og/eller raffinører. Andre mekaniske behandlinger kan imidlertid også utføres i utstyr som, f.eks. pluggskruer (f.eks. impressafiner), knusemøller (f.eks. Szego mølle), dobbelakslingekstrudere (Bi-Vis skrueekstruder), stempelapparaturen, RT Fiberizer™, dispergerere eller i enhver kombinasjon derav.

Ifølge én utførelsesform velges det ikke-enzymatiske oksidasjonsmiddel fra uorganiske peroksyforbindelser så som hydrogenperoksid eller hydrogenperoksidgenererende forbindelser så som salter av perkarbonat, perborat, peroksysulfat, peroksyfosfat, peroksysilikat eller tilsvarende svake syrer.

Ifølge én utførelsesform velges det ikke-enzymatiske oksidasjonsmiddel fra organiske peroksyforbindelser så som peroksykarboksylsyrer, f.eks. pereddiksyre og perbenzosyre.

Ifølge én utførelsesform omfatter det oksiderende systemet halogenholdige oksidasjonsmidler så som kloritt, hypokloritt, klornatriumsalt av cyanurinsyre. Ifølge én utførelsesform, omfatter det oksiderende systemet oksygen og/eller nitrogenoksider så som NO eller NO_2. Ifølge én utførelsesform omfatter det oksiderende systemet kombinasjoner av forskjellige oksidasjonsmidler, som enten kan tilsettes eller gjenbrukes fra prosesstrinnene som genererer de ikke-enzymatiske oksidasjonsmidler.

Ifølge én utførelsesform omfatter det oksiderende systemet videre aktivatorer så som metallioner, f.eks. Fe, Mn, Co, Cu, W eller Mo eller TAED, cyanamid eller kombinasjoner derav. Ifølge én utførelsesform kan metallioner så som overgangsmetallioner anvendes i form av syrer eller salter eller komplekser med vanlige organiske eller uorganiske forbindelser.

Ifølge én utførelsesform utøves ultrafiolett stråling eller annen stråling til det ikke-enzymatiske oksidasjonsmiddel eller til det lignocelluloseholdige materialet som behandles med det ikke-enzymatiske oksidasjonsmiddel, eventuelt i kombinasjon med en forbedrer.

Ifølge én utførelsesform, er forbedrere, f.eks. komplekseringsmidler, kompleksdannere eller ligander omfattet i det oksiderende systemet. Disse forbedrere kan fremme/kontrollere den oksiderende effekt avhengig av mengden derav som tilsettes.

Ifølge én utførelsesform er både en forbedrer og en aktivator omfattet i det oksiderende systemet.

De følgende eksempler vil illustrere hvordan oppfinnelsen som beskrives kan utføres.

Alle deler og prosentandeler refererer til deler og prosent i uttørket vekt, hvis ikke noe annet er fastslått. Kjemikaliene er beregnet som 100 %.

Eksempel 1

Svartgran (Picea mariana) treverk ble brukt for fremstillingen av termomekanisk masse (TMP). Tømmerstokkene ble barket og kuttet i stykker og vasket før forvarming (4,14 bar damptrykk, 40 s retensjonstid) og raffineringsoperasjoner. Et tre-

trinns raffineringsoppsett ble brukt og energitilførselen ble variert i det siste raffineringstrinnet for å oppnå masser med forskjellig malegrad-(raffinerings) nivåer. En enkeltskive 91 cm (36") trykksatt raffinør (modell 36-1CP kjørt ved 1800 rpm) ble anvendt i det første raffineringstrinnet og en dobbeltskive 91 cm (36") atmosfærisk raffinør (modell 401, 1200 rpm) i det andre og tredje trinnet. Energitilførselen i den primære raffinøren var omkring 500 kWh/uttørket metrisk tonn (bdmt) og i det andre raffineringstrinnet omtrent 1000 kWh/bdmt. I de fleste trinnene ble det utført tre tertiære raffineringstrinn med en målsøkt energitilførsel på 400, 800 og 1200 kWh/bdmt. Alle forsøk ble kjørt ved konstante betingelser som betyr at variasjonen i spesifikt energiforbruk og masse og papiregenskaper er et resultat av kjemikaliene tilsatt i løpet av forsøkene. Energiforbruket målt i pilotanlegget for referansene (TMP_{Ref1} ogTMP_{Ref2}, se tabeller og figurer under) kan sammenlignes med kommersiell drift.

Hver raffineringsserie beskrevet i de følgende eksempler ble fremstilt i samsvar med prosedyren beskrevet over.

En TMP referanse (TMP_{Ref1} i figurer og tabeller under) ble fremstilt uten tilsetning av kjemikalier. Raffineringsgraden (malegraden) som en funksjon av det spesifikke energiforbruk (SEC) kan sees i figur 1 og styrken av den resulterende massen i tabellene 1 og 2. Figur 2 viser fiberlengdefordelingen og figur 3 fiberbreddefordelingen for den resulterende massen (malegrad på omtrent 100 ml CSF).

En TMP-referanse fremstilt under surere betingelser (betegnet TMP_{Ref2}) ble også tilveiebrakt for å sikre at den oppnådde energireduksjonen er en konsekvens av metoden beskrevet i foreliggende oppfinnelse og ikke en effekt av senkning av pH-verdien i løpet av raffineringen. pH-verdien ble redusert ved tilsetning av 0,19 vekt% svovelsyre (H_2SO_4) basert på vekten av uttørket tre til raffinørøyet (innløpet) i den primære raffinøren. pH-verdien i den resulterende massen var 3,8. TMP-egenskapene for den produserte massen kan finnes i figurene 1-3 og tabellene 1-2 under.

En TMP fremstilt i samsvar med foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av surt hydrogenperoksid (H_2O_2) ble fremstilt ved tilsetning av 0,08 vekt% jernsulfat ($FeSO_4$ x 7 H_2O) basert på vekten av uttørket tre til raffinørøyet i den primære raffinøren og 1,0 vekt% hydrogenperoksid (H_2O_2) basert på vekten av uttørket tre til blåselinjen i den primære raffinøren. pH-verdien i den resulterende massen var 3,6. Massen er betegnet TMP_{HP1Fe} i figurene og tabellene under.

En andre TMP fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av surt hydrogenperoksid (H_2O_2) ble fremstilt ved tilsetning av 0,15 vekt% (av uttørket tre) jernsulfat ($FeSO_4$ x 7 H_2O) til raffinørøyet i den primære raffinøren og 1,1 vekt% (av uttørket tre) hydrogenperoksid (H_2O_2) til blåselinjen i den primære raffinøren. pH-verdien i den resulterende massen var 3,4. Massen er betegnet TMP_{HP2Fe} i figurene 1-3 og tabellene 1-2 under.

Raffineringsgraden, målt som malegradverdien av en masse, er den viktigste parameteren som påvirker egenskapene av masse og papir, så som styrke og lysspredningsevne. Det er derfor nødvendig å sammenligne masser ved en konstant malegradverdi. Både målte og interpolerte verdier (til malegrad 100 ml CSF) er derfor tilveiebrakt i teksten under.

Figur 1 illustrerer malegraden som en funksjon av det spesifikke energiforbruk (SEC) for referansene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}) og massene fremstilt ifølge oppfinnelsen (TMP_{HP1Fe} og TMP_{HP2Fe}). Det er åpenbart fra figur 1 at en betydelig energibesparelse oppnås for massene fremstilt ifølge oppfinnelsen mens det ikke var noen betydelig forskjell mellom TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2} når det gjelder energiforbruk. Massene fremstilt ifølge oppfinnelsen forbruker 20 % (TMP_{HP1Fe}) og 25 % (TMP_{HP2Fe}) mindre energi til et konstant malegradnivå (100 ml CSF) sammenlignet med energiforbruket for referansene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}, se tabell 2). Energibesparelsene for TMP_{HP1Fe} og TMP_{HP2Fe} ble oppnådd med henholdsvis 1,0 og 1,1 vekt% (på uttørket tre) H_2O_2.

Det er dessuten også åpenbart at styrkeegenskapene (slit- og sprengindeks, TEA) for massene fremstilt ifølge oppfinnelsen (TMP_{HP1Fe} og TMP_{HP2Fe}) ligner styrkeegenskapene for TMP-referansene (se tabellene 1 og 2).

Tabell 1: Massekarakteristikkene og energiforbruket for de produserte masser.

	Malegrad (ml CSF)	Energi-forbruk (kWh/bdt)	Slitindeks (Nm/g)	Sprengindeks ($kPam^2/g$)	TEA (J/m^2)	Fiberlengde[1] (mm)
TMP_{Ref1}	119	2687	42,4	2,6	30,4	1,6
TMP_{Ref2}	91	2825	54,0	3,2	54,0	1,5
TMP_{HP1Fe}[2]	109	2250	44,3	2,9	34,3	1,6
TMP_{HP2Fe}[2]	75	2265	54,2	3,0	46,0	1,5

[1] Den gjennomsnittlige (lengdevektet) fiberlengde ble målt med Kajaani FS-100 fiberstørrelseanalysatoren.

[2] Fremstilt ifølge oppfinnelsen.

Tabell 2: Massekarakteristikkene og energibesparelsene for de produserte masser interpolert til en konstant malegradverdi (100 ml CSF)

	Energibesparelse[1] (%)	Slitindeks (Nm/g)	Sprengindeks ($kPam^2/g$)	TEA (J/m^2)	Fiberlengde[2] (mm)
TMP_{Ref1}		49,5	2,7	32,3	1,6
TMP_{Ref2}		54,3	3,2	54,0	1,6
TMP_{HP1Fe}[3]	20	50,7	3,0	40,3	1,6
TMP_{HP2Fe}[3]	25	51,1	2,8	42,6	1,5

[1] Energibesparelsen er gitt i forhold til energiforbruket for TMP referansene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}).

[2] Den gjennomsnittlige (lengdevektet) fiberlengde ble målt med Kajaani FS-100 fiberstørrelseanalysatoren.

[3] Fremstilt ifølge oppfinnelsen.

En måte å redusere energiforbruket på er å kutte fibrene i løpet av raffinering. Én av de viktigste egenskapene under fremstilling av kjemimekaniske eller mekaniske masser som f.eks. TMP, er imidlertid å beholde fiberlengden i størst mulig grad. Normalt gir en høy gjennomsnittlig fiberlengde en masse med godt potensiale til å gi sterke papir. Som det kan sees i tabellene 1 og 2, ble den gjennomsnittlige fiberlengden for referansene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}) og massene fremstilt ifølge oppfinnelsen (TMP_{HP1Fe} og TMP_{HP2Fe}) opprettholdt. Dette er ytterligere belyst i figur 2 som viser fiberlengdefordelingen for TMP_{Ref1}, TMP_{Ref2} og valgte masser fra eksemplene 1-3 fremstilt i samsvar med oppfinnelsen og i figur 3 som viser fiberbreddefordelingen for de samme massene målt med FibreMaster instrumentet. Malegradverdiene for massene er gitt i tabellene 1, 3 og 5. Derfor gjør fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen det mulig å fremstille en høyutbyttemasse med mye lavere energiforbruk uten å ødelegge massens styrkeegenskaper.

Eksempel 2

Svartgran (Picea mariana) termomekanisk masse (TMP) ble barket, kuttet i stykker, forvarmet og raffinert ifølge prosedyren beskrevet i eksempel 1 over.

En TMP referanse (betegnet TMP_{Ref1}) ble fremstilt uten tilsetning av kjemikalier på samme måte som det ble beskrevet i eksempel 1.

En referanse TMP fremstilt under surere betingelser (betegnet TMP_{Ref2}) ble produsert ved tilsetning av 0,19 vekt% svovelsyre (H_2SO_4) basert på vekten av uttørket tre til raffinørøyet (innløpet) i den primære raffinøren på samme måte som det ble beskrevet i eksempel 1.

En TMP fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av surt hydrogenperoksid (H_2O_2) ble fremstilt ved å blande 0,12 vekt% Na_4EDTA basert på vekten av uttørket tre og 0,08 vekt% jernsulfat ($FeSO_4 \times 7\ H_2O$) basert på vekten av uttørket tre og deretter tilsette blandingen til raffinørøyet i den primære raffinøren. Hydrogenperoksid (H_2O_2, 1,1 vekt% basert på vekten av uttørket tre) ble tilsatt til blåselinjen i den primære raffinøren. pH-verdien i den resulterende massen var 3,7. Massen er betegnet $TMP_{HP1FeEDTA}$ i figurene 2-4 og tabellene 3-4.

Raffineringsgraden, målt som malegradverdien for massen, er den viktigste parameteren som påvirker egenskapene av masse og papir, så som styrke og lysspredningsevne. Det er derfor nødvendig å sammenligne masser ved en konstant

malegradverdi. Både målte og interpolerte verdier (til malegrad 100 ml CSF) er derfor tilveiebrakt i figurene og tabellene.

Figur 4 illustrerer malegraden som en funksjon av det spesifikke energiforbruk (SEC) for TMP-referansene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}) og $TMP_{HP1FeEDTA}$ fremstilt ifølge oppfinnelsen. $TMP_{HP1FeEDTA}$ forbruker 19 % mindre energi til et konstant malegradnivå (100 ml CSF) sammenlignet med energiforbruket for referanse TMPene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}, se tabell 4).

Tabell 3: Massekarakteristikkene og energiforbruket for de produserte masser.

	Malegrad (ml CSF)	Energi-forbruk (kWh/bdt)	Slit-indeks (Nm/g)	Spreng-indeks ($kPam^2/g$)	TEA (J/m^2)	Fiber-lengde[1] (mm)	Lysspred-nings-koeffisient (m^2/kg)
TMP_{Ref1}	119	2687	42,4	2,6	30,4	1,6	53,2
TMP_{Ref2}	91	2825	54,0	3,2	54,0	1,5	53,1
$TMP_{HP1FeEDTA}$[2]	118	2173	52,0	2,9	51,6	1,6	54,4
TMP_{HP1Fe}[2,3]	109	2250	44,3	2,9	34,3	1,6	49,4

[1] Den gjennomsnittlige (lengdevektet) fiberlengde ble målt med Kajaani FS-100 fiberstørrelseanalysatoren.

[2] Fremstilt ifølge oppfinnelsen.

[3] Data tatt fra tabell 1.

Tabell 4: Massekarakteristikkene og energibesparelsene for de produserte masser interpolert til en konstant malegradverdi (100 ml CSF)

	Energi besparelse[1] (%)	Slit-indeks (Nm/g)	Sprengindeks ($kPam^2/g$)	TEA (J/m^2)	Fiberlengde[2] (mm)	Lysspredningskoeffisient (m^2/kg)
TMP_{Ref1}		49,5	2,7	32,3	1,6	54
TMP_{Ref2}		54,3	3,2	54,0	1,6	52
$TMP_{HP1FeEDTA}$[3]	19	53,5	2,9	49,1	1,6	55
TMP_{HP1Fe}[3,4]	20	50,7	3,0	40,3	1,6	49

[1] Energibesparelsen er gitt i forhold til energiforbruket for TMP referansene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}).

[2] Den gjennomsnittlige (lengdevektet) fiberlengde ble målt med Kajaani FS-100 fiberstørrelseanalysatoren.

[3] Fremstilt ifølge oppfinnelsen.

[4] Data tatt fra tabell 2

Energibesparelsesnivået for $TMP_{HP1FeEDTA}$ er det samme som for TMP_{HP1Fe}, dvs. omkring 20 % sammenlignet med energiforbruket for referansene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}). I $TMP_{HP1FeEDTA}$ forsøkene blir imidlertid styrkeegenskapene (dvs. slitindeks og TEA) forbedret eller sterkt forbedret sammenlignet med TMP_{Ref1} og forbedret sammenlignet med TMP_{HP1Fe} (jf. tabellene 3 og 4). Lysspredningsevnen, en viktig parameter for kopieringspapir, opprettholdes ved det samme nivået som for referansene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}). Fiberlengde og -breddefordelingene var lignende de for TMP referansene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}, se figurene 2-3). Dette medfører at foreliggende oppfinnelse sterkt forbedrer energieffektiviteten og styrkeegenskapene for den resulterende massen med opprettholdt lysspredningsevne for massen.

Eksempel 3

Svartgran (Picea mariana) termomekanisk masse (TMP) ble barket, kuttet i stykker, forvarmet og raffinert ifølge prosedyren beskrevet i eksempel 1.

En referanse TMP (betegnet TMP_{Ref1}) ble fremstilt uten tilsetning av kjemikalier på samme måte som det ble beskrevet i eksempel 1.

En TMP-referanse fremstilt under surere betingelser (betegnet TMP_{Ref2}) ble produsert ved tilsetning av 0,19 vekt% (av uttørket tre) svovelsyre (H_2SO_4) til raffinørøyet (innløpet) i den primære raffinøren på samme måte som beskrevet i eksempel 1.

En TMP fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av surt hydrogenperoksid (H_2O_2) ble fremstilt ved å tilsette 0,08 vekt% jernsulfat ($FeSO_4 \times 7\ H_2O$) basert på vekten av uttørket tre til raffinørøyet i den primære raffinøren og 2,2 vekt% hydrogenperoksid (H_2O_2) basert på vekten av uttørket tre til blåselinjen i den primære raffinøren. pH-verdien i den resulterende massen var 3,3. Massen er betegnet TMP_{HP3Fe} i figur 5 og tabellene 5-6.

En TMP fremstilt ifølge foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av surt hydrogenperoksid (H_2O_2) ble fremstilt ved å tilsette 0,14 vekt% jernsulfat ($FeSO_4 \times 7\ H_2O$) basert på vekten av uttørket tre til raffinørøyet i den primære raffinøren og 2,1 vekt% hydrogenperoksid (H_2O_2) basert på vekten av uttørket tre til blåselinjen i den primære raffinøren. pH-verdien i den resulterende massen var 3,2. Massen er betegnet TMP_{HP4Fe} i figurene 2-3 og 5 og tabellene 5-6.

Raffineringsgraden, målt som malegradverdien av en masse, er den viktigste parameteren som påvirker egenskapene av masse og papir, så som styrke og lysspredningsevne. Det er derfor nødvendig å sammenligne masser ved en konstant malegradverdi. Både målte og interpolerte verdier (til malegrad 100 ml CSF) er derfor tilveiebrakt i tabellene under.

Figur 5 illustrerer malegraden som en funksjon av det spesifikke energiforbruk (SEC) for TMP_{Ref1}, TMP_{Ref2} og massene fremstilt ifølge oppfinnelsen (TMP_{HP3Fe} og TMP_{HP4Fe}). Massene fremstilt ifølge den beskrevne metoden forbruker 33 % (TMP_{HP3Fe}) og 37 % (TMP_{HP4Fe}) mindre energi til et konstant malegradnivå (100 ml CSF) sammenlignet med energiforbruket for referansene (TMP_{Ref1}, TMP_{Ref2}).

Tabell 5: Massekarakteristikkene og energiforbruket for de produserte masser.

	Malegrad (ml CSF)	Energi-forbr. (kWh/bdt)	Slitindeks (Nm/g)	Sprengindeks ($kPam^2/g$)	TEA (J/m^2)	Fiberlengde[1] (mm)
TMP_{Ref1}	119	2687	42,4	2,6	30,4	1,6
TMP_{Ref2}	91	2825	54,0	3,2	54,0	1,5
TMP_{HP3Fe}[2]	116	1885	47,1	2,4	40,3	1,6
TMP_{HP4Fe}[2]	109	1810	47,8	2,4	41,1	1,5

[1] Den gjennomsnittlige (lengdevektet) fiberlengde ble målt med Kajaani FS-100 fiberstørrelseanalysatoren.

[2] Fremstilt ifølge oppfinnelsen.

Tabell 6: Massekarakteristikkene og energibesparelsene for de produserte masser interpolert til en konstant malegradverdi (100 ml CSF)

	Energi besparelse[1] (%)	Slitindeks (Nm/g)	Sprengindeks ($kPam^2/g$)	TEA (J/m^2)	Fiberlengde[2] (mm)
TMP_{Ref1}		49,5	2,7	32,3	1,6
TMP_{Ref2}		54,3	3,2	54,0	1,6
TMP_{HP3Fe}[3]	33	48,0	2,5	40,6	1,5
TMP_{HP4Fe}[3]	37	49,2	2,6	41,1	1,5

[1] Energibesparelsen er gitt i forhold til TMP referansene (TMP_{Ref1} og TMP_{Ref2}).

[2] Den gjennomsnittlige (lengdevektet) fiberlengde ble målt med Kajaani FS-100 fiberstørrelseanalysatoren.

[3] Fremstilt ifølge oppfinnelsen.

Det er klart fra figur 5 at en omfattende energibesparelse på opp til 37 % (ved et malegradnivå på 100 ml CSF) er mulig å oppnå med like over 2 vekt% hydrogenperoksid i samsvar med prosedyren beskrevet i oppfinnelsen. Styrkeegenskapene (slitindeks, TEA) for de resulterende massene er bedre enn eller like med styrkeegenskapene for TMP_{Ref1} (jf. tabellene 5-6), og ingen svekkelse av fiberlengde- og fiberbreddekarakteristikkene ble oppnådd (jf. figurene 2-3). Muligheten til å spare denne mengden elektrisk energi uten å miste styrkeegenskapene for den resulterende massen er påfallende.

Eksempel 4

Vanlig gran (Picea abies) treverk ble brukt for fremstillingen av termomekanisk masse (TMP). Tømmerstokkene ble barket og kuttet i stykker og vasket før forvarmings- og raffineringsoperasjoner. En 51 cm (20 tommer) trykksatt raffinør (modell OVP-MEC drevet ved 1500 rpm) ble brukt for å gi en høy-malegrad masse (omkring 540 ml CSF). Energitilførselen i raffinøren var 1150 kWh/uttørket metrisk tonn (bdmt). Aktivatoren og oksidasjonsmidlet ble deretter tilsatt til den fibrerte massen i en blander (Electrolux BM 10S) umiddelbart før ytterligere raffinering i en Wingraffinør. Aktivatoren ble først tilsatt til massen fulgt av tilsetningen av oksidasjonsmidlet. Blandetiden var 30 sekunder for både aktivator og oksidasjonsmiddel. Referansemassen (TMP_{Ref3}) ble behandlet på den samme måten med unntak av at avionisert vann ble tilsatt til blanderen for å gi den samme massekonsistensen som for massen behandlet i samsvar med oppfinnelsen. Dette ble gjort siden det er velkjent at massekonsistensen påvirker de resulterende masseegenskapene og raffineringsenergiforbruk. Massene ble deretter overført til wingraffinøren for ytterligere behandling.

Wingraffinøren er et laboratorieutstyr som gir høyere energiforbruk til et fast malegradnivå fordi den har mindre størrelse sammenlignet med en kommersiell raffinør.

Hver raffineringsserie beskrevet i de følgende eksempler ble fremstilt i samsvar med prosedyren beskrevet over.

En TMP referanse (TMP_{Ref3}) ble fremstilt uten tilsetning av kjemikalier som beskrevet over. Raffineringsgraden (malegraden) som en funksjon av det spesifikke energiforbruk (SEC) kan sees i figur 6.

En TMP fremstilt i samsvar med foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av surt hydrogenperoksid (H_2O_2) ble fremstilt ved tilsetning av 0,13 vekt% kobbersulfat ($CuSO_4$ x 5 H_2O) basert på vekten av uttørket tre og 2,0 vekt% hydrogenperoksid (H_2O_2) basert på vekten av uttørket tre til massen med høy malegrad. pH-verdien i den resulterende massen var 3,5. Massen er betegnet TMP_{HP5Cu} i figur 6.

Figur 6 illustrerer malegraden som en funksjon av det spesifikke energiforbruk (SEC) for referansen (TMP_{Ref3}) og massen fremstilt ifølge oppfinnelsen (TMP_{HP5Cu}). Det er åpenbart fra figur 6 at en betydelig energibesparelse oppnås for massen fremstilt ifølge oppfinnelsen. TMP_{HP5Cu} forbruker 37 % mindre energi til et konstant malegradnivå (175 ml CSF) sammenlignet med energiforbruket for referansemassen (TMP_{Ref3}). Energibesparelsen for TMP_{HP5Cu} ble oppnådd med 2,0 vekt% (på uttørket tre) H_2O_2, og 0,13 vekt% (på uttørket tre) $CuSO_4$ x 5 H_2O.

Den gjennomsnittlige fiberlengden (ved 175 ml CSF, målt med Pulp Quality Monitor PQM 1000 instrumentet) var 1,7 mm for referansen (TMP_{Ref3}) og 1,8 mm for massen fremstilt ifølge oppfinnelsen (TMP_{HP5Cu}), dvs. det forekom ingen reduksjon i fiberlengden.

Eksempel 4 viser at betydelige energibesparelser oppnås ved anvendelse av kobbersulfat som aktivator og hydrogenperoksid som oksidasjonsmiddel ifølge metoden beskrevet i oppfinnelsen.

Eksempel 5

Svartgran (Picea mariana) treverk ble brukt for fremstillingen av termomekanisk masse (TMP). Tømmerstokkene ble barket og kuttet i stykker og vasket før forvarming (4,14 bar damptrykk, 40 s retensjonstid) og raffineringsoperasjoner. En enkeltskive 91 cm (36 tommer) trykksatt raffinør (modell 36-1CP drevet ved 1800 rpm) ble brukt for å gi en høy-malegrad masse (omkring 750 ml CSF). Energitilførselen i raffinøren var omkring 500 kWh/uttørket metrisk tonn (bdmt). Aktivatoren og oksidasjonsmidlet ble deretter tilsatt til den fibrerte massen i en blander (Electrolux BM 10S) umiddelbart før ytterligere raffinering i en Wingraffinør. Aktivatoren ble først tilsatt til massen fulgt av tilsetningen av oksidasjonsmidlet. Blandetiden var 30 sekunder for både aktivator og oksidasjonsmiddel. Referansemassen (TMP_{Ref4}) ble behandlet på den samme måten med unntak av at avionisert vann ble tilsatt til blanderen for å gi den samme massekonsistensen som for massen behandlet i samsvar med oppfinnelsen. Dette ble gjort siden det er velkjent at masse-

konsistensen påvirker de resulterende masseegenskapene og raffineringsenergiforbruk. Massene ble deretter overført til wingraffinøren for ytterligere behandling.

Wingraffinøren er et laboratorieutstyr som gir høyere energiforbruk til et fast malegradnivå fordi den har mindre størrelse sammenlignet med en kommersiell raffinør. Det er velkjent at en mindre raffinør har høyere energiforbruk sammenlignet med en større.

Hver raffineringsserie beskrevet i de følgende eksempler ble fremstilt i samsvar med prosedyren beskrevet over.

En TMP referanse (TMP_{Ref4}) ble fremstilt uten tilsetning av kjemikalier som beskrevet over. Raffineringsgraden (malegraden) som en funksjon av det spesifikke energiforbruk (SEC) kan sees i figur 7.

En TMP fremstilt ved bare tilsetning av et oksidasjonsmiddel (H_2O_2) og ingen aktivator eller forbedrer ble fremstilt ved tilsetning av 1,0 vekt% hydrogenperoksid (H_2O_2) basert på vekten av uttørket tre til massen med høy malegrad. pH-verdien i den resulterende massen var 4,0. Massen er betegnet TMP_{HPref} i figur 7.

En TMP fremstilt i samsvar med foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av surt hydrogenperoksid (H_2O_2) ble fremstilt ved tilsetning av 0,02 vekt% jernsulfat ($FeSO_4$ x 7 H_2O) basert på vekten av uttørket tre og 1,0 vekt% hydrogenperoksid (H_2O_2) basert på vekten av uttørket tre til massen med høy malegrad. pH-verdien i den resulterende massen var 3,9. Massen er betegnet TMP_{HP6Fe} i figur 7.

En TMP fremstilt i samsvar med foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av surt hydrogenperoksid (H_2O_2) ble fremstilt ved tilsetning av 0,08 vekt% jernsulfat ($FeSO_4$ x 7 H_2O) basert på vekten av uttørket tre og 1,0 vekt% hydrogenperoksid (H_2O_2) basert på vekten av uttørket tre til massen med høy malegrad. pH-verdien i den resulterende massen var 3,8. Massen er betegnet TMP_{HP7Fe} i figur 7.

En TMP fremstilt i samsvar med foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av surt hydrogenperoksid (H_2O_2) ble fremstilt ved tilsetning av 0,14 vekt% jernsulfat ($FeSO_4$ x 7 H_2O) basert på vekten av uttørket tre og 1,0 vekt% hydrogenperoksid (H_2O_2) basert på vekten av uttørket tre til massen med høy malegrad. pH-verdien i den resulterende massen var 3,7. Massen er betegnet TMP_{HP8Fe} i figur 7.

Figur 7 illustrerer malegraden som en funksjon av det spesifikke energiforbruk (SEC) for referansemassene (TMP_{Ref4} og TMP_{HPref}) og massene fremstilt ifølge oppfinnelsen (TMP_{HP6Fe}, TMP_{HP7Fe} og TMP_{HP8Fe}). Det er åpenbart fra figur 7 at en betydelig energibesparelse oppnås for massene fremstilt ifølge oppfinnelsen mens det ikke oppnås noen energibesparelser når bare hydrogenperoksid (oksidasjonsmiddel) er til stede (TMP_{HPref}). Massen fremstilt ifølge oppfinnelsen forbruker 10 % (TMP_{HP6Fe}), 15 % (TMP_{HP7Fe}) og 33 % (TMP_{HP8Fe}) mindre energi til et konstant malegradnivå (175 ml CSF) sammenlignet med energiforbruket for referansemassen (TMP_{ref4}, TMP_{HPref}). Energibesparelsen for TMP_{HP6Fe} ble oppnådd med 1,0 vekt% (på uttørket tre) H_2O_2, og 0,02 vekt% (på uttørket tre) $FeSO_4 \times 7\ H_2O$. For TMP_{HP7Fe} og TMP_{HP8Fe}, var de tilsvarende kjemikalietilsetninger henholdsvis 1,0 vekt% H_2O_2/0,08 vekt% $FeSO_4 \times 7\ H_2O$ og 1,0 vekt% H_2O_2/0,14 vekt% $FeSO_4 \times 7\ H_2O$.

Den gjennomsnittlige fiberlengden (ved 175 ml CSF, målt med Kajaani FS-100 fiberstørrelsesanalysatoren) var 1,7 mm for referansemassen TMP_{Ref4} og 1,7 mm (TMP_{HP6Fe}) 1,7 mm (TMP_{HP7Fe}) og 1,6 mm (TMP_{HP8Fe}) for massene fremstilt ifølge oppfinnelsen. Den gjennomsnittlige fiberlengden for TMP_{HPref} var 1,8 mm. Det er åpenbart at det ikke forekommer noen utstrakt fiberforkortelse som et resultat av kjemikaliebehandlingen beskrevet i denne oppfinnelsen.

Det er klart fra dataene presentert i figur 7 og i teksten over at tilsetning av et oksidasjonsmiddel alene, så som H_2O_2 ikke er nok til å generere reduksjon i raffineringsenergiforbruket. En aktivator må derfor tilsettes, noe som metoden beskrevet i denne oppfinnelsen spesifiserer.

Eksempel 6

Osp (Populus tremula) treverk ble brukt for fremstillingen av kjemitermomekanisk masse (CTMP). Tømmerstokkene ble barket og kuttet i stykker og vasket før forvarming og raffineringsoperasjoner. En 51 cm (20 tommer) trykksatt raffinør (modell OVP-MEC drevet ved 1500 rpm) ble brukt for å gi en masse med høy malegrad (omkring 420 ml CSF). Energitilførselen i raffinøren var omkring 1450 kWh/uttørket metrisk tonn (bdmt). Aktivatoren og oksidasjonsmidlet ble deretter tilsatt til den fibrerte massen i en blander (Electrolux BM 10S) umiddelbart før ytterligere raffinering i en Wingraffinør. Aktivatoren ble først tilsatt til massen fulgt av tilsetningen av oksidasjonsmidlet. Blandetiden var 30 sekunder for både aktivator og oksidasjonsmiddel. Referansemassen ($CTMP_{Ref}$) ble behandlet på den samme måten med unntak av at avionisert vann ble tilsatt til blanderen for å gi den samme massekonsis-

tensen som for massen behandlet i samsvar med oppfinnelsen. Dette ble gjort siden det er velkjent at massekonsistensen påvirker de resulterende masseegenskapene og raffineringsenergiforbruk. Massene ble deretter overført til wingraffinøren for ytterligere behandling.

Wingraffinøren er et laboratorieutstyr som gir høyere energiforbruk til et fast malegradnivå fordi den har mindre størrelse sammenlignet med en kommersiell raffinør. Det er velkjent at en mindre raffinør har høyere energiforbruk sammenlignet med en større.

Hver raffineringsserie beskrevet i de følgende eksempler ble fremstilt i samsvar med prosedyren beskrevet over.

En TMP referanse ($CTMP_{Ref}$) ble fremstilt uten tilsetning av kjemikalier som beskrevet over. Raffineringsgraden (malegraden) som en funksjon av det spesifikke energiforbruk (SEC) kan sees i figur 8.

En CTMP fremstilt i samsvar med foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av surt hydrogenperoksid (H_2O_2) ble fremstilt ved tilsetning av 0,14 vekt% jernsulfat ($FeSO_4$ x 7 H_2O) basert på vekten av uttørket tre og 2,0 vekt% hydrogenperoksid (H_2O_2) basert på vekten av uttørket tre til massen med høy malegrad. pH-verdien i den resulterende massen var 3,8. Massen er betegnet TMP_{HPFe} i figur 8.

Figur 8 illustrerer malegraden som en funksjon av det spesifikke energiforbruk (SEC) for referansemassen ($CTMP_{Ref}$) og massen fremstilt ifølge oppfinnelsen ($CTMP_{HPFe}$). Det er åpenbart fra figur 8 at en betydelig energibesparelse oppnås for massen fremstilt ifølge oppfinnelsen. $CTMP_{HPFe}$ forbruker 32 % mindre energi til et konstant malegradnivå (175 ml CSF) sammenlignet med energiforbruket for referansemassen ($CTMP_{Ref}$). Energibesparelsen for $CTMP_{HPFe}$ ble oppnådd med 2,0 vekt% (på uttørket tre) H_2O_2, og 0,14 vekt% (på uttørket tre) $FeSO_4$ x 7 H_2O.

Den gjennomsnittlige fiberlengden (ved 175 ml CSF, målt med Pulp Quality Monitor PQM 1000 instrument) var 0,95 mm for referansemassen ($CTMP_{Ref}$) og 0,94 mm for massen fremstilt ifølge oppfinnelsen ($CTMP_{HPFe}$). Det er åpenbart at det ikke forekommer noen fiberforkortelse som et resultat av kjemikaliebehandlingen beskrevet i denne oppfinnelsen.

Det er klart fra resultatene presentert i eksempel 6 at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen også genererer betydelige energibesparelser for en osp kjemitermomekanisk masse uten kutting av fibrene i løpet av raffineringen.

Figurbetegnelser

I de vedlagte figurer anvendes de følgende enheter og betegnelser:

Figur 1, 4-8: Malegrad gitt i ml CSF (Canadisk standard malegrad) på den vertikale Y-aksen, SEC (spesifikt energiforbruk) på den horisontale X-aksen målt som kWh/bdt.

Figurene 2 og 3: Proporsjon av totallengden, 1/1000 på den vertikale Y-aksen, henholdsvis fiberlengde i mm (fig. 2); fiberbredde i μm (fig. 3) på den horisontale X-aksen.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for fremstilling av en høyutbyttemasse som omfatter å

a) behandle et lignocelluloseholdig materiale kjemisk ved hjelp av et oksiderende system som omfatter minst ett ikke-enzymatisk oksidasjonsmiddel hovedsakelig uten ozon og klordioksid valgt fra peroksyforbindelser, halogenholdige oksidasjonsmidler , oksygen, nitrogenoksider, eller kombinasjoner derav og en aktivator valgt fra metallioner, TAED, cyanamid eller kombinasjon derav ved en pH fra 2 til 6,5; og

b) behandle det lignocelluloseholdige materialet mekanisk i en tidsperiode tilstrekkelig til å fremstille en høyutbyttemasse, hvori det lignocelluloseholdige materiale blir kjemisk behandlet før og/eller i løpet av ethvert mekanisk behandlingstrinn, og hvori det lignocelluloseholdige materiale ikke behandles kjemisk ved en pH fra 11,5 til 14 mellom trinnene a) og b).

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, hvori pH-verdien er fra 2,5 til 6.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1 eller 2, hvori pH-verdien er fra 3 til 5,5.

4. Fremgangsmåte ifølge ethvert foregående krav, hvori høyutbyttemassen er mekanisk masse, raffinør mekanisk masse, slipmasse, kjemimekanisk masse, halvmekanisk masse, termomekanisk og/eller kjemitermomekanisk masse.

5. Fremgangsmåte ifølge ethvert av krav 1-4, hvori nevnte lignocelluloseholdige materiale omfatter ikke-fibrert treverk.

6. Fremgangsmåte ifølge ethvert foregående krav, hvori det lignocelluloseholdige materialet omfatter mekanisk behandlet lignocelluloseholdig materiale.

7. Fremgangsmåte ifølge ethvert foregående krav, hvori det oksiderende system utøves mellom to mekaniske behandlingstrinn.

8. Fremgangsmåte ifølge ethvert foregående krav, hvori det lignocelluloseholdige materialet omfatter myke treslag og/eller hardved.

9. Fremgangsmåte ifølge ethvert foregående krav, hvori det lignocellulose-holdige materialet omfatter myke treslag.

10. Fremgangsmåte ifølge ethvert foregående krav, hvori det ikke-enzymatiske oksidasjonsmiddel er valgt fra peroksyforbindelser.

11. Fremgangsmåte ifølge ethvert foregående krav, hvori det ikke-enzymatiske oksidasjonsmiddel er hydrogenperoksid.

12. Fremgangsmåte ifølge krav 13, hvori metallionene er valgt fra overgangs-metallioner.

13. Fremgangsmåte ifølge ethvert foregående krav, hvori det oksiderende system videre omfatter en forbedrer valgt fra nitrogenholdige polykarboksylsyrer, nitrogenholdige polyfosfonsyrer, nitrogenholdige polyalkoholer, oksalsyre, oksalat, glykolat, askorbinsyre, sitronsyre nitriloacetat, gallussyre, fulvinsyre, itakonsyre, hemoglobin, hydroksybenzener, katekolater, kvinoliner, dimetoksybenzosyrer, dihydroksybenzosyrer, dimetoksybenzylalkoholer, pyridin, histidylglysin, ftalocyanin, acetonitril, 18-krone-6-eter, merkaptoravsyre, cykloheksadiener, polyoksometalater, og kombinasjoner derav.

14. Fremgangsmåte ifølge ethvert foregående krav, hvori det oksiderende system videre omfatter en forbedrer valgt fra EDTA, DTPA, NTA eller kombinasjoner derav.

Fig 1

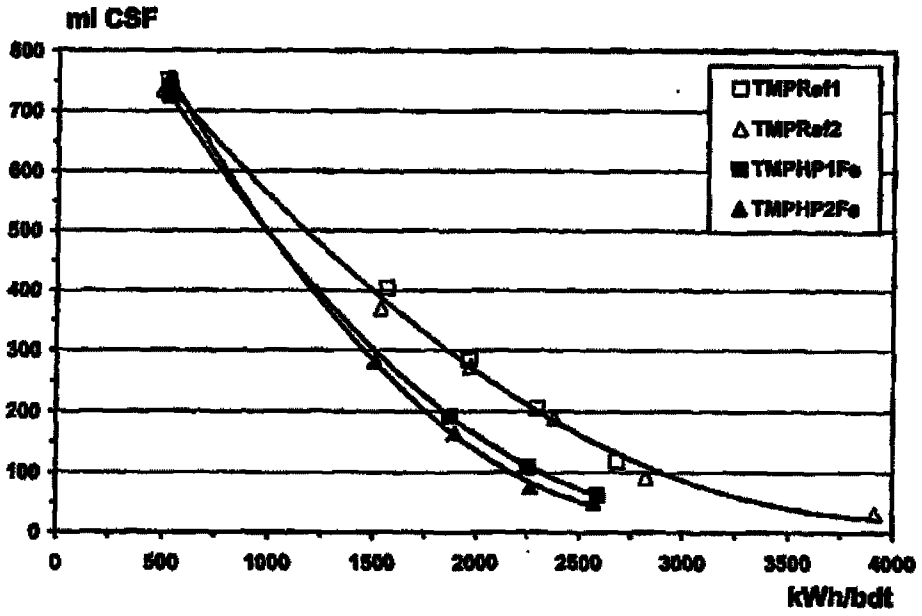

ml CSF
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
kWh/bdt
TMPRef1
TMPRef2
TMPHP1Fe
TMPHP2Fe

Fig 2

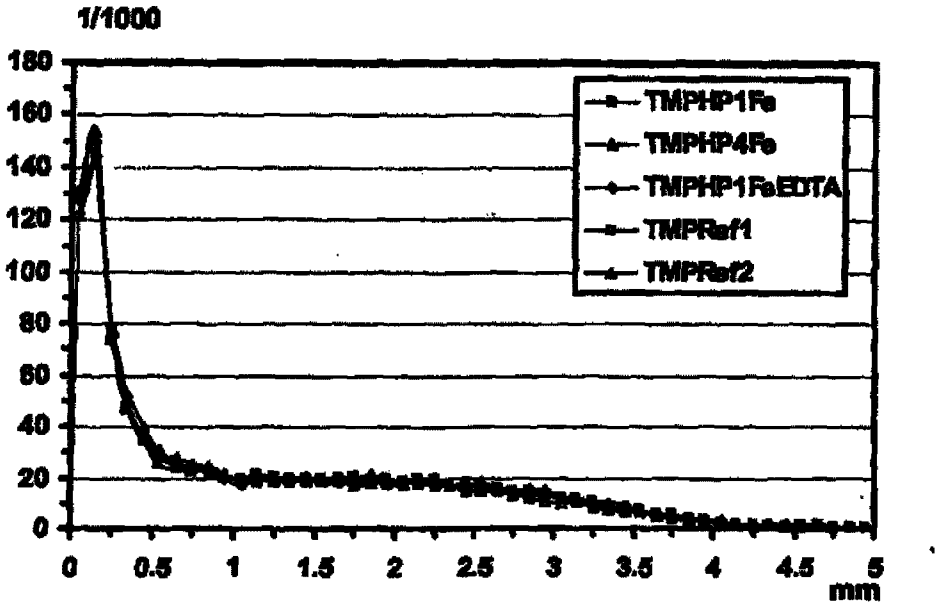

1/1000
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
0.5
1
1.5
2
2.5
3
3.5
4
4.5
5
mm
TMPHP1Fe
TMPHP4Fe
TMPHP1FeEDTA
TMPRef1
TMPRef2

Fig 3

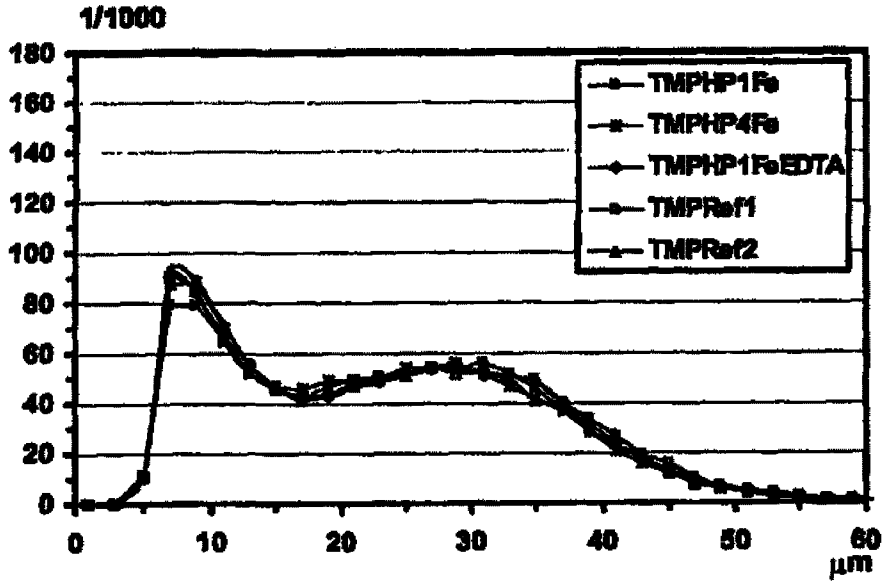

1/1000
180
160
140
120
100
80
60
40
20
0
0
10
20
30
40
50
60
µm
TMPHP1Fe
TMPHP4Fe
TMPHP1FeEDTA
TMPRef1
TMPRef2

Fig 4

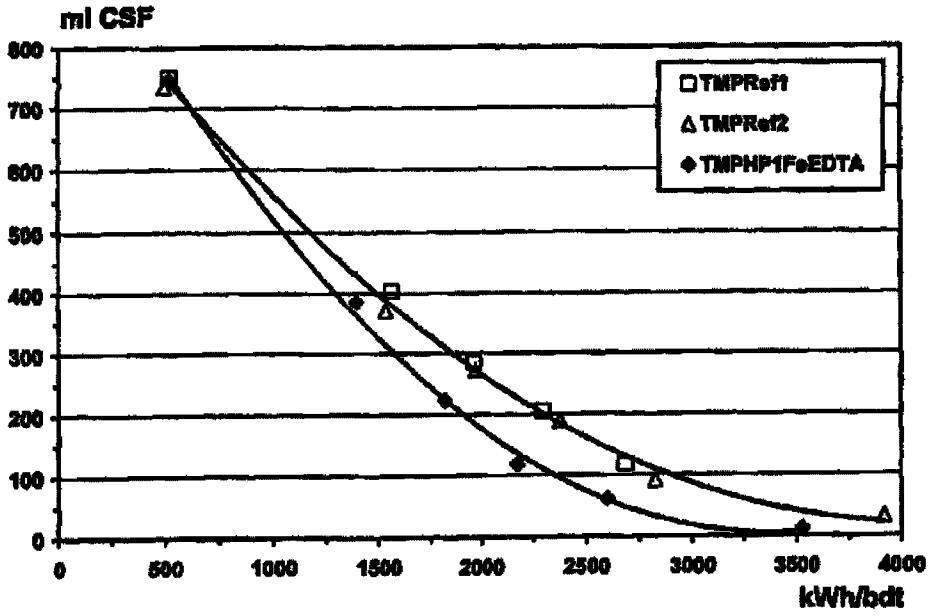

ml CSF
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
kWh/bdt
TMPRef1
TMPRef2
TMPHP1FeEDTA

Fig 5

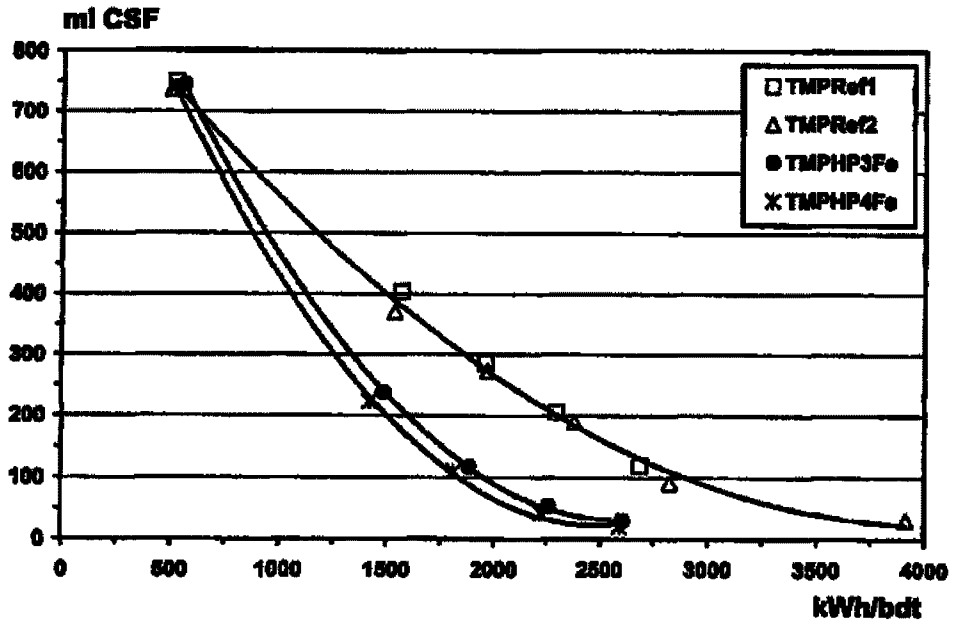

ml CSF
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
kWh/bdt
TMPRef1
TMPRef2
TMPHP3Fe
TMPHP4Fe

Fig 6

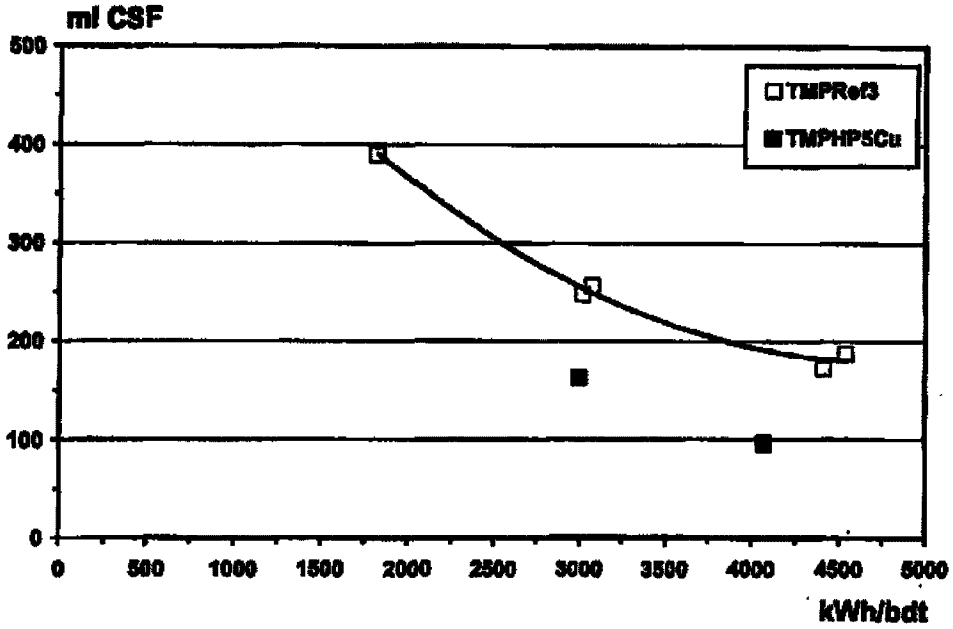

ml CSF
500
400
300
200
100
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
kWh/bdt
TMPRef3
TMPHP5Cu

Fig 7

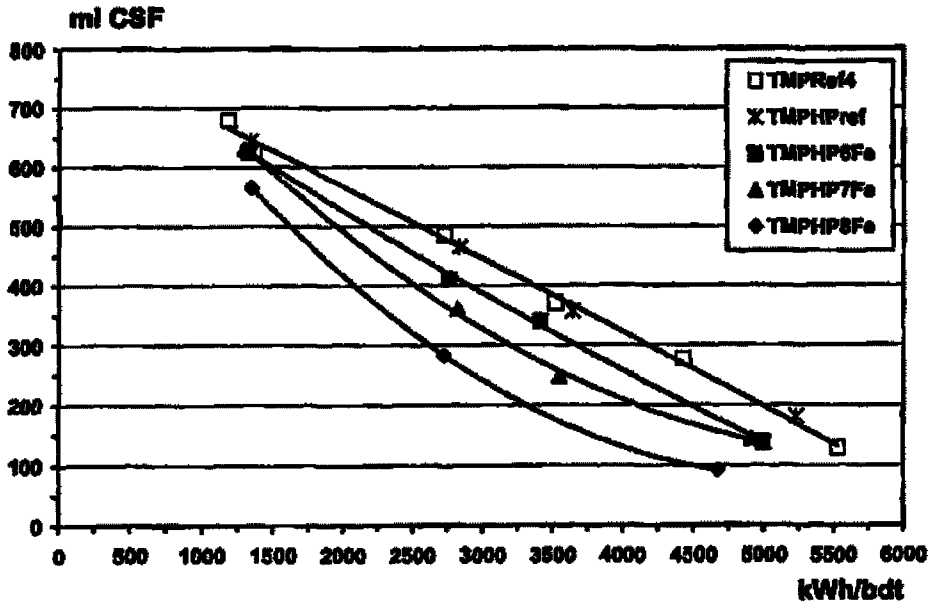
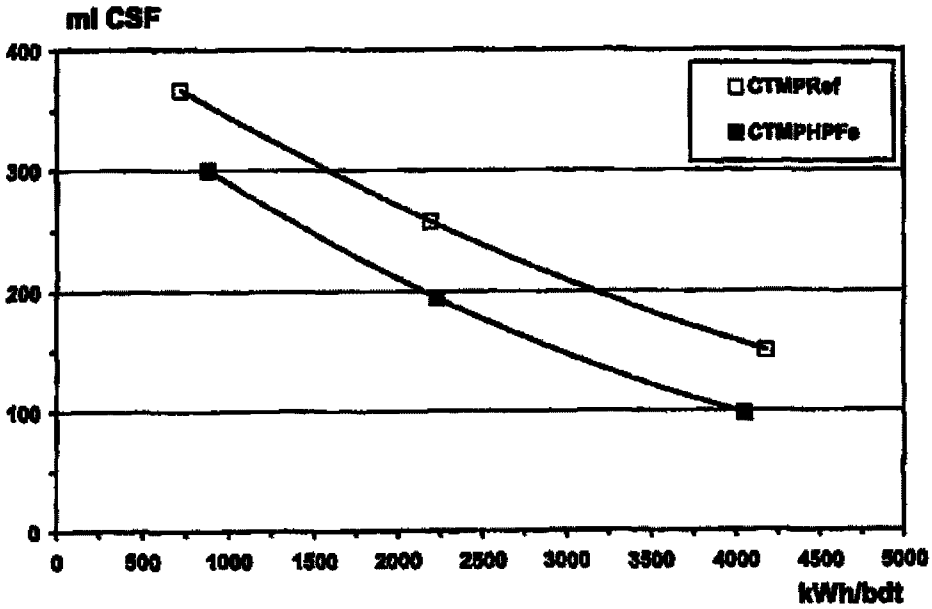

ml CSF
800
700
600
500
400
300
200
100
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
5500
6000
kWh/bdt
TMPRef4
TMPHPref
TMPHP6Fe
TMPHP7Fe
TMPHP8Fe

Fig 8


ml CSF
400
300
200
100
0
0
500
1000
1500
2000
2500
3000
3500
4000
4500
5000
kWh/bdt
CTMPRef
CTMPHPFe