

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 945722 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **945722**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC⁶)
D21C 5/02
D21C 9/10
D21C 9/153
D21C 9/16

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **05.04.1994**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **05.12.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.02.1995**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **05.04.1994 PCT/EP1994/001071**
Internationell ansökan - International
application

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

06.04.1993 US 044369 12.07.1993 US 091158

23.12.1993 US 173674

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • l'Air Liquide, Societe Anonyme Pour, 75, Quai d'Orsay F-75321 Paris Cedex 07, France, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Kogan, Jack, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Muguet, Michel, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Forssén & Salomaa Oy, Lautatarhankatu 8 B, 00580 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Kierrätetyn paperimassan valkaisu pelkistys-hapetus-sekvenssillä

Blekning av återcirkulerad pappersmassa med reduktion-oxidationssekvens

Kierrätetyn massan valkaisu pelkistys-hapetuksella
Blekning av returmassa med reduktion-oxidation

5

Tämä hakemus on sen US-hakemuksen nro 08/091,158 osittainen jatkohakemus, joka on jätetty 12. heinäkuuta 1993, joka on nyt käsittelyn alaisena, joka on sen US-hakemuksen nro 08/044,369 osittainen jatkohakemus, joka on jätetty 6. huhtikuuta 1993, joka nyt on käsittelyn alaisena.

10

Keksinnön tausta

Koska ihmiset tulevat yhä enemmän ympäristötietoisiksi, on kasvava pyrkimys jälleenkierrättää erilaisia kulutustuotteita, joihin kuuluu
15 sanomalehdet ja muut puumassaan perustuvat aineet.

Kemiallisen massan tuotteista saadut jättekuidut, joista muste on poistettu, on yleensä valkaistu klooriin perustuvilla yhdisteillä, varsinkin kloorilla ja natriumhypokloriitilla. Teollisuus on kuitenkin luopu-
20 massa kloorista ympäristösyistä ja tämä suuntaus on vallinnut myös kierrätyspaperiteollisuudessa. Natriumhypokloriitin on myös havaittu olevan klooriyhdisteitä tuottava ulosmenovirroissa ja ilmapäästöissä ja tämän tuloksena se on myös ympäristöhaitta. Siten esiintyy nyt kasvavaa mielenkiintoa käyttää otsonia ja/tai vetyperoksidia kierrätysmassojen
25 valkaisussa.

On tunnettua, esim. teoksesta "Cellulose Chemistry and Technology", 23-307-319 (1989), valkaista massaa otsonilla. Otsoni hajottaa kuitenkin selluloosaa, joka siksi vähentää mainitun selluloosan polymerisointiastetta huomattavasti, joka puolestaan huonontaa massan mekaanista
30 vahvuutta.

Artikkelissa "Upgrading of Waste Paper with Hydrogen Peroxide", O. Helmling, Recycling Paper from Fiber to Finished Products,
35 s. 714-724, esitetään massan elvyttämistä jätepaperista vetyperoksidilla, joka on lisätty massan uudistamisen aikana; muuten massasta tulee keltainen, varsinkin alkaalisissa olosuhteissa. Alkaalista massan elvyttämistä pidetään yleensä välttämättömänä massan kuiturakenteen

liuottamiseksi ja mustehiukkasten siirtämiseksi kuiduista paisunta-prosessilla.

- On kuitenkin välttämätöntä stabilisoida vetyperoksidia sitä lisättäessä massaan, koska vetyperoksidi hajoaa raskasmetalli-ionien ja/tai sitä kuluu muiden orgaanisten hienomateriaalien takia, joita on jättepaperissa ja/tai laimennusvedessä. Aikaisemmissa musteenpoistoprosesseissa, jotka suoritettiin vetyperoksidilla, jopa 5 % natriumsilikaattia lisättiin massaan stabilointiaineena. Korotusongelmien takia ja retentioapua-
- 10 aineiden pienentyneen tehokkuuden takia paperin valmistuksessa, joukko gelatisointiaineita kehitettiin natriumsilikaatin substituentteiksi vetyperoksidin stabilointiaineiksi, kuten on esittänyt Indresh Mathur artikkelissa "Chelant Optimization in Deinking Formulation", 1st Research Forum on Recycling, October 1991, s. 1-7. Joka tapauksessa
- 15 riippumatta käytetystä stabilointiaineesta uskotaan, että alan ammattihenkilölle on välttämätöntä käyttää samaa stabilointiainetta vetyperoksidiaineelle, varsinkin metalli-ionien takia tapahtuvan hajoamisongelman takia, johon aikaisemmin viitattiin.
- 20 Tällä hetkellä ja kuten on esitetty artikkelissa "Alternative Methods for Bleaching Post Consumer Waste Paper", J.E. Angula, August 1991, Tappi Journal, tarvitaan ympäristöystävällistä menetelmää kierrätysmassan valkaisuiseksi.
- 25 Myös EP-julkaisussa 514,901 on esitetty menetelmä värin poistamiseksi kierrätysmassasta, joka on tehty jättepapereista, mainitun massan saatamiseksi kontaktiin hapen ja/tai happea sisältävän kaasun kanssa, joka happi reagoi väriä aiheuttavien yhdisteiden kanssa, joita massassa on, siten valkaisten mainittua kierrätysmassaa kierrätyspaperituotteen
- 30 tekemiseksi. Tämän happivalkaisuvaiheen, joka jo on hyvin tunnettu kirjallisuudessa, jälkeen voidaan tehdä seuraavat vaiheet, jotka käsittävät otsonia (Z), vetyperoksidia (P), jne. Ennen tätä happivaihetta tai sen jälkeen massan pH:ta pitää ehkä säätää joko alhaisessa pH-arvossa tai korkeassa pH-arvossa välttämättä pH-vyöhykettä 8-10. Siinä voi olla
- 35 senjälkeisiä vaiheita Z, P, H.

Tulokset osoittavat, että pelkällä hapella on heikko valkaisuvaikutus, joka paranee lisävaiheilla, joiden valkaisuvaikutukset ovat jo tunnettuja. Saavutettu vaaleus (josta ei ole ilmoitettu, onko reversiota ennen tai sen jälkeen) on harvoin yli 80, tavallisesti pitkien sarjojen jälkeen.

Artikkelista "Bleaching of secondary fibre pulps" - B. Van Lierop and N. Liebergott - First Research Forum on Recycling, Toronto, October 29-31, 1991 - s. 175-182 on tunnettua kierrättää massaa erilaisista kuitulähteistä otsonilla (Z), hypokloriitilla (H), natriumhydrosulfiitilla (Y) tai formamidiinisulfiinihapolla (FAS) suoritettavilla valkaisuvaiheilla.

Eräs tämän artikkelin johtopäätöksistä on, että otsonivalkaisuvaihe, jonka jälkeen suoritetaan natriumhydrosulfiittivaihe (Y), joka on pelkistävä vaihe, on parempi kuin otsoninatriumhypokloriittisarja, joka on parempi kuin otsoniperoksidisarja; tämän artikkelin taulukko VII ehdottaa myös, että sellaisen massan parhaan vaaleuden saamiseksi, joka käsittää kierrätysmassaa, otsoni-vetyperoksidi-sekvenssin jälkeen on tehtävä natriumhydrosulfiitti (Y) -sekvenssi, s.o. pelkistävä sekvenssi.

Päinvastoin kuin mitä tekniikan tasossa yleisesti opetetaan, on huomattava, että kun pelkistäviä aineita ja varsinkin natriumhydrosulfiittia käytetään ennen otsoni/vetyperoksidi-sekvenssiä ja lisätään massaan, joka käsittää kierrätysmassaa, tämä parantaa valkaisuvaiheiden yleisen yhdistelmän vaikutusta, s.o. parantaa sellaisen massan vaaleutta, joka käsittää kierrätysmassaa, reversion jälkeen. On myös havaittu, että tiettyjen kierrätysmassojen yhteydessä otsonisekvenssi pitäisi suorittaa pH-arvossa, joka on suurempi kuin 7 ja edullisesti alueella 8-11. Joidenkin muiden kierrätysmassojen kohdalla otsonisekvenssi tulisi suorittaa pH-arvossa, joka on pienempi kuin 7 ja edullisesti alueella 2-3.

Sen lisäksi massan vaaleus pysyy parempana reversion jälkeen, joskus jopa ilman suojaalisäaineiden käyttämistä, joita yleensä lisätään, jotta välttyttäisiin vetyperoksidin hajoamiselta metalli-ionien takia.

- 5 Kuten on selitetty TAPPI-julkaisussa TIS 0606-21 - julkaistu 1988 - nimellä "Recommended pulp bleaching stage designation method", otsoni (Z) / hypokloriitti (H) -sekvenssi käsittää tavallisesti kaksi erillistä vaihetta, Z-vaiheen ja H-vaiheen, jossa on pesu- ja puristusvaihe näiden kahden vaiheen välillä (ensimmäinen sivu - oikea palsta). Tässä
- 10 tapauksessa tämä sekvenssi merkitään ZH-sekvenssiksi. Kun näitä kahta vaihetta ei erota sellainen pesu- tai puristusvaihe, sekvenssin nimi on Z/H. Kun otsoni- ja hypokloriittivaiheet tehdään yhtäaikaaisesti, sekvenssi merkitään Z+H (kts. artikkelin kuvio 7). Kun otsonia ja hypokloriittia kuitenkin lisätään peräkkäin massaansa lisäyspisteiden välissä,
- 15 mutta pesemättä tai puristamatta, ja ennen yhteistä retentiotornia, sekvenssi merkitään (ZH) - kts. kuvio 10.

- Tämän keksinnön kohteena on saada aikaan kloorivapaa valkaisumenetelmä, joka käsittää pelkistävän vaiheen kuten natriumhydrosulfiitti (Y)
- 20 -vaiheen ennen otsoni (Z) ja vetyperoksidi (P) -vaiheita.

- Keksinnön eräänä toisena kohteena on saada aikaiseksi otsoni (Z) ja vetyperoksidi (P) -valkaisuprosessi, jolla saadaan vähemmän vaaleuden vähenemistä kuin tavallisissa otsoni (Z) ja vetyperoksidi (P) -proses-
- 25 seissa.

Tämä ja muut kohteet selvenevät, kun seuraavaa selitystä ja siihen liittyviä vaatimuksia tutkitaan.

- 30 Keksinnön yhteenveto

- Esillä oleva keksintö koskee menetelmää jälleenkierrätetystä paperista tehdyn massan valkaisemiseksi, josta muste on poistettu. Se liittyy menetelmään jätepaperimassan valkaisemiseksi, jonka käsittämässä vai-
- 35 heissa massaa käsitellään ainakin yhdellä pelkistävällä kemikaalilla ja sen jälkeen mainittu massa käsitellään hapettavalla käsittelyllä, joka

käsittää otsoni (Z) ja vetyperoksidi (P) -vaiheet. Pelkistävä kemikaali, jota käytetään pelkistys-hapetus-sekvenssissä, valitaan keksinnön mukaisesti edullisesti ryhmästä, joka käsittää natriumhydrosulfaattia, formamidiinisulfiinihappoa (FAS), natriumboorihydridiä ja niiden seoksia.

Otsonikäsittely voidaan suorittaa joko happamissa, neutraaleissa tai alkaalisissa olosuhteissa riippuen kemikaalien, varsinkin värien, tyypistä, joita on läsnä jätepaperissa. Sen määrittämiseksi, mitkä pH-olosuhteet ovat parhaat kierrätetylle massalle, esim. seuraavanlainen pH-testi voidaan ensin suorittaa: valmistetaan kolme massanäytettä, joiden paino on 40-100 g, sitten laimennetaan tislatusvedellä, jolloin saadaan 1-prosenttinen massa. Jokaisen näytteen pH säädetään sitten:

- näyte 1: pH 2,5
- näyte 2: pH 7,0
- näyte 3: pH 10,5

Näytteistä poistetaan sitten vesi seuraavan Z-vaiheen valmistamiseksi. Sitten tehdään korkeamman konsistenssin omaavat näytteet niistä kolmesta näytteestä ja saatetaan kontaktiin otsonin kanssa (1 p-% otsonia uunissa kuivatusta massasta).

Jokaisesta näytteestä tehdään käsilevyjä ja niiden vaaleus mitataan. Se näyte, jolla on korkein vaaleus osoittaa sopivaa pH-arvoa käytettäväksi massassa otsonivalkaisuvaiheen aikana tämän keksinnön mukaisesti.

Samalla kun monilla kierrätetyillä massoilla, jotka on testattu, on parempi vaaleus hapetusvaiheessa ennen otsonikäsittelyvaihetta, joillakin massoilla on parempi vaaleus alkaalisissa ja joskus neutraalisissa olosuhteissa. Pelkistävän käsittelyvaiheen jälkeen on siten tärkeää mitata massan pH ja säätää se, jos on välttämätöntä, pH-testien tulosten mukaan, jotka edellä esitettiin. Joissakin muissa tapauksissa on joka tapauksessa edullista käyttää happamointivaihetta pelkistävän vaiheen jälkeen, mutta ennen otsonointivaihetta, vaikkakin mainittu otsonointivaihe voidaan suorittaa alkaalisissa olosuhteissa. On havaittu tämän keksinnön erään näkökannan mukaisesti, että kun suoritetaan

happamuusvaihe ennen otsonointivaihetta, ja sitten massan pesu- tai vedenpoistovaihe ennen pH-säätöä (jos välttämätöntä) ja otsonointivaihetta, suojasilikaatteja tai sentapaisia tuotteita ei tarvita otsonointivaiheen jälkeen tapahtuvan peroksidivaiheen suorittamiseksi asianmukaisesti. Tämä happamuudentekovaihe saa aikaiseksi metalli-ionien solubilisoinnin (kun niitä on läsnä massassa) vedessä, jotka ionit sitten eliminoidaan vedenpoisto- tai pesuvaiheen aikana. Näiden metalli-ionien uskotaan olevan vastuussa vetyperoksidin hajoamisesta (peroksidivaiheessa), joka vetyperoksidi silloin ei voi valkaista massaa niin kuin pitäisi.

Kun happamuusvaihe on välttämätön, massan pH tavallisesti säädetään välille 2-3, edullisesti noin 2,5, lisäämällä happoa, edullisesti oksaali- ja/tai rikkihappoa tai jotain muuta happoa, jolla voidaan saada tämä pH.

Kun alkaalikäsittely on välttämätön, massan pH on tavallisesti 8-11, joka aikaansaadaan sopivalla alkaalilla, joka edullisesti valitaan ryhmästä, johon kuuluu natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti, ammoniumhydroksidi ja niiden seokset.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti otsoni/vetyperoksidi-sekvenssi voi TAPPI-määrittelyksen mukaisesti, johon edellä viitataan, olla ZP, (Z/P), (Z+P) tai (ZP) -sekvenssi. Jokaisen näiden sekvenssin otsonivaihe voi olla joko tavallinen Z-vaihe, jonka alan ammattihenkilö tuntee hyvin, tai Z/P-vaihe ($Z/P^{(-)}$ tai $Z/P^{(+)}$) kuten on esitetty käsittelynälaisena olevassa hakemuksessa S.N. 08/044,369, joka on jätetty 6. huhtikuuta 1993, ja jonka sisältäön viitataan tässä.

30 Piirustusten yksityiskohtainen kuvaus

Kuvio 1 esittää massan vaaleutta eri sekvenssejä Z, FAS, FAS/Z ja Z/FAS vastaan.

35 Kuvio 2 esittää vaaleutta reversion jälkeen erilaisilla valkaisusekvensseillä FAS ZP, YZP ja ZYP.

Keksinnön yksityiskohtainen kuvaus

Kuten edellä on huomattu, sellaisen paperimassan valkaisuun, josta muste on poistettu, on perinteisesti sisältynyt klooria sisältävien yhdisteiden käyttö, kuten natriumhypokloriitin ja itse kloorin. Näitä hapettavia aineita on käytetty saattamaan jätepaperiin vaaleus arvoon 80 % ISO tai korkeampaan. Sellaisia kierrätystuotteita on käytetty tuottamaan hyvälaatuisia paino- ja kirjoituspapereita kuten myös kudosa ja pyyhetuotteita. Viimeaikaisten ympäristönäkökohtien takia teollisuus on alkanut siirtyä klooria sisältävien kemikaalien käytöstä happea sisältäviin yhdisteisiin kuten happeen, otsoniin ja vetyperoksidiin.

Kun sellaista massaa, joka on tehty kierrätyspaperista, valkaistaan hapettavalla tavalla, monissa tapauksissa ensimmäistä hapanta otsonivaihetta seuraa altistaminen vetyperoksidille, jonka on havaittu olevan hyvin käyttökelpoinen. Otsonikaasua voidaan tehokkaasti käyttää massassa valkaisuaineena. Kemialliset aineet ja muut olosuhteet voivat vaihdella raaka-aineiden ja saatavilla olevan teknologian mukaisesti. Otsonivaihe tuottaa hyviä tuloksia, mutta jonkin verran vaaleuden huononemista havaitaan käsittelyn jälkeen.

Reversion minimoimiseksi otsonilatausta seuraa massan saattaminen alttiiksi vetyperoksidille. Monissa tapauksissa kuitenkin metalli-ionit ja muut aineet, joita on läsnä massassa, hajoittavat vetyperoksidia ja tekevät kemiallisen reaktion vähemmän tehokkaaksi. Tämän välttämiseksi on käytetty suoja-aineita, kuten silikaatteja ja DTPA:ta. Tällaisten stabilointiaineiden käyttö lisää valkaisuprosessin kustannuksia.

On lisäksi havaittu, että yllättävän hyviä tuloksia saadaan kun hapettavaa valkaisuprosessia edeltää massan altistaminen pelkistävälle aineelle, kuten natriumhydrosulfiitille tai formamidiinisulfiinihapolle (FAS), vaikkakin artikkelit kuten Putz, H.J. et al., "Bleaching of Waste Paper", Recycling of Paper: From Fiber to Finished Product, Tappi Press, s. 683-97, osoittavat, että jätepaperia voidaan käsitellä erilaisilla kemikaaleilla kuten sellaisilla, jotka on kuvattu edellä yhden vaiheen tai monivaiheisessa valkaisu menetelmässä. Tämä artikkeli

kuvaa joukon pelkistäviä ja hapettavia aineita. Lisäksi se opettaa, että parhaat tulokset saavutetaan, kun hapettavaa vaihetta käytetään ensin. Nyt on kuitenkin havaittu, että kun pelkistävää vaihetta käytetään ennen ZP-sekvenssiä, saadaan parempi vaaleus.

5

Esillä olevan keksinnön vahvistaminen tehtiin yksinkertaisesti vaihtelemalla FAS- ja otsonimääriä joko yksinään tai yhdessä, ja joissakin yhteyksissä saattamalla massa alttiiksi FAS:lle ensin ja muissa otsonille ensin.

10

Viitaten kuvioon 1, alkuperäinen ISO-vaaleus oli taas noin 63,5 %.

On huomattava, että FAS yksinomaan ei parantanut vaaleutta niin paljon kuin pelkkä otsoni, kun taas FAS:n ja otsonin yhdistelmä johti erittäin huomattavaan vaaleuden parantumiseen. On kuitenkin melko selvää, että

15

parhaimmat tulokset saadaan, kun pelkistävä FAS-vaihe edelsi hapettavaa otsonivaihetta.

Kuvio 2 esittää vaaleutta reversion jälkeen erilaisilla valkaisusekvensseillä. Viisi erilaista sarjaa suoritettiin käyttämällä joko FAS:ää tai Y:tä (natriumhydrosulfiitti) pelkistävänä aineena, esihappamointia "a" H_2SO_4 :llä, "Z"-otsonivaihetta ja valinnaista "W"-pesuvaihetta vetyperoksidi (P):n jälkeen hapettavana aineena joko lisäämällä suojaavia silikaatteja "P+" tai ilman sellaisia suoja-aineita "P(-)". Esimerkiksi sarja "Y 0,5 % a Z 0,6 % w P(-) 0,3 %" luetaan alkuperäisenä 5 % nat-

20

25

riumhydrosulfiitin lisäämisenä pelkistävänä aineena, jonka jälkeen seuraa esihappamointi H_2SO_4 :llä pH-arvoon 2,5, jonka jälkeen seuraa 0,6 %:n lisäys pesuvaiheella, joka päättyy 0,3 % vetyperoksidin lisäykseen ilman lisäaineita. Jokaisessa tapauksessa, massan alkuperäinen vaaleus oli noin 63,5 %. Huomattiin, että saadaan hyviä tuloksia, kun pelkistysvaihe, oli se sitten FAS tai Y, edelsi hapetussarjaa. On havaittu, että erinomaisia tuloksia saavutetaan, kun noin 0,2 % FAS tai noin 0,5 % hydrosulfiittia käytetään pelkistysvaiheessa. On lisäksi havaittu, että väli 0,4 % - 1,0 % otsonia on optimaalinen määrä, kun taas noin 0,2 % - 0,5 % vetyperoksidia tulee käyttää ilman lisäainetar-

30

35

vetta tai suoja-ainetarvetta peroksidia varten.

Lisäksi yritettiin tutkia DTPA:n vaikutus pelkistys/hapetus-sarjan alussa metalli-ionien kelatisoimiseksi, jotka haittaavat hapetusproses- sia. Yritettiin kuitenkin määrittää, vaikuttaako DTPA myös pelkistys- vaiheeseen. Kokeellisesti tutkittiin myös optimoiko esihappamointivai-
 5 he, joko esim. oksaali- tai rikkihapolla, tuloksia, jos se suoritetaan ennen pelkistysvaihetta tai kuten edellä on mainittu, pelkistysvaiheen jälkeen, mutta ennen otsonin lisäystä.

Neljää näytettä käsiteltiin pelkistys-hapetussarjalla YZP vaihtelemalla
 10 happaman käsittelyn ja sarjan paikkaa ja laatua (DTPA:n kanssa tai ilman sitä). Näyte 1 on "standardi" jakso, s.o. YAZP ilman DTPA:ta. Näytteessä 2 happamointi tapahtui ennen sarjaa, s.o. AYZP ilman DTPA:n lisäystä. Näytettä 3 esikäsiteltiin DTPA:lla pH-arvossa 2,5 ennen YZP:tä. Tässä tarkoituksessa mitään esihappamointivaihetta ei käytetty
 15 ennen vaihetta Z. Sen sijaan massa pestiin vedellä pH-arvossa 7 ennen otsonikäsittelyä. Lopuksi näytettä 4 käsiteltiin DTPA:lla ennen sekvenssiä pH-arvossa 2,5 ja happamointi H_2SO_4 :llä vaiheiden Y ja Z välissä suoritettiin myös. Seuraavat taulukoidut tulokset saatiin ilmaisemalla vaaleusprosentti (ennen reversiota):

20

Taulukko 1

	NÄYTE	T	A	Y	A	Z	P
25	1 YaZP			77,2	X	80,3 (NW)	85,2
	2 aYZP		X	76,9	(NW)	80,0 (NW)	83,6
	3 TYZP	X		76,3	(W)	80,4 (NW)	83,8
	4 TYaZP	X		76,3	X	81,0 (NW)	85,4

30

Jossa:

Y = 0,5 % $Na_2S_2O_4$, 60 minuuttia, 5 % tiiviys, 60°C, pH 6,3Z = 0,7 % O_3 , 35 % tiiviysP = 0,3 % H_2O_2 , ei lisäaineita (DTPA ja silikaatit), 45 minuuttia,

35 50°C, pH 10,5, 10 % tiiviys

T = 0,5 % DTPA, pH 2,5 (H_2SO_4) 30 minuuttia, 55°C

a = happamointi rikkihapolla, pH 2,5, 30 minuuttia

w = pesu

nw = ei pesua.

- 5 Niiden neljän näytteen lisäksi, jotka on esitetty taulukossa 1 saman massan kaksi näytettä lisää käsiteltiin FAS:lla (0,2 %) Y:n sijasta. Näiden kuuden kokeen tuloksista on tehty yhteenveto taulukossa 2 seuraavalla tavalla:

10

Taulukko 2

SARJA	VAALEUS ENNEN REVERSIOTA	VAALEUS REVERSION JÄLKEEN
Y a Z (nw) P	85,2	83,7
a Y (nw) Z (nw) P	83,6	81,3
T Y (w) Z (nw) P	83,8	81,8
15 T Y a Z (nw) P	85,4	83,5
FAS a Z (nw) P	85,4	83,9
a FAS (nw) Z (nw) P	83,7	81,9

- 20 Useita johtopäätöksiä vedettiin edellä olevista koetiedoista. Ensimmäkin, DTPA-käsittely (metalli-ionien kelatisoimiseksi) ennen YZP:tä ei vaikuttanut vaaleuden kehittymiseen, kun käytettiin edellä kuvattua pelkistys-hapetus-sarjaa. Toiseksi, vaaleuden eroon vaikuttaa happamointivaiheen sijoitus valkaisusarjassa. Happamointi ennen pelkistysvaihetta (Y tai FAS) saa aikaiseksi huonomman vaaleuden kuin happamointi ennen ZP:tä, mutta pelkistysvaiheen jälkeen.
- 25

Esillä olevan keksinnön kuvauksen aikana ne termit, joita käytetään tarkoittavat seuraavaa:

30

PELKISTÄVÄ VAIHE

Formamidiinisulfiinihappo (FAS)

- 5 Näytteen pH-arvo säädetään arvoon 7,0. FAS lisätään massa-
 kaasuvirrassa. Seuraavaksi N_2aOH (noin $\frac{1}{2}$ FAS:n määrästä) lisätään näyt-
 teeseen myös N_2 -kaasussa. Massanäyte suljetaan, sekoitetaan ja pidetään
 lämpötilassa 60-70°C, 2 tai 3 tunnin ajan. Vaiheen tiiviys on 3-5 %.

- 10 Natriumhydrosulfiitti (Y)

Näyte saatetaan tiiviyteen 4 % ja pH säädetään arvoon 6,0-6,5. Natrium-
 hydrosulfiittia lisätään N_2 virrassa. Näytettä pidetään tunnin ajan
 lämpötilassa 65°C.

15

HAPETUSVAIHE

Happamointi (valinnainen)

- 20 Happoa lisätään massan pH-arvon 2-3, edullisesti 2,5, saavuttamiseksi.
 Tässä vaiheessa tiiviys voi olla alueella 1-5 %. Happoja, kuten oksaa-
 li-, rikki- ja muita happoja, voidaan käyttää tähän tarkoitukseen.
 Rikkihapon käyttö on erityisen tehokasta, kun happamointivaihe suorite-
 taan lämpötilassa 50-90°C. Oksaalihappo toimii hyvin huoneen lämmössä
 25 (20-25°C).

VEDENPOISTO

- Happamoinnin jälkeen näytteestä poistetaan vesi ei-toivottujen metalli-
 30 ionien poistamiseksi. Myös tavanomainen pesuvaihe auttaa poistamaan
 ioneja massasta. Vedenpoistopesu riippuu teknologiasta (korkea, keskin-
 kertainen tai matala tiiviys), jota käytettäisiin seuraavissa otsoni-
 ja peroksidivaiheissa. Esim. jos otsonikäsittely suoritetaan korkeassa
 tiiviydessä (35-45 %) veden ylimäärä, joka on läsnä uunissa 1-6 %:n
 35 tiiviydessä, pitää poistaa käyttämällä tavanomaista varustusta (kak-
 soispuristin, jne).

OTSONI (Z) VAIHE

Korkean tai keskinkertaisen tiiviyn teknologiaa voidaan käyttää otsonin lisäämiseksi massaan. Korkea tiiviys vaatii massan ilmastoimisen.

- 5 Otsonin konsentraatio kantokaasussa voi vaihdella otsonigeneraattorin tyyppin mukaan. Kaasun paine on noin 1,5 atm. Reaktion lämpötila on alueella 10-60°C. Korkeammat lämpötilat voivat hajottaa otsonia ja tehdä reaktion tehottomammaksi. Reaktioaika on lyhyt ja vaihtelee reaktoreiden mukaan.

10

Toisaalta keskinkertaisen tiiviyn teknologia vaatii massan fluidisoinnin. Kaasua paineistetaan 6-10 atmosfääreissä ja ruiskutetaan fluidisointi-sekoitus-reaktoriin. Retentioaika voi vaihdella varustuksen yleisen rakenteen mukaan.

15

Keskinkertaisessa ja korkeassa tiiviydessä otsonin lisäys voi vaihdella halutun vaaleuden mukaan. Kun käsitellään puutonta kierrätysmassaa, otsonin lisäys kuivaan massaan on alueella 0,3-2 %.

20 PEROKSIDI (P) VAIHE

Kun happokäsittelyn on tapahduttava, metalli-ionit oli jo poistettu, silloin P-vaihe ei vaadi suoja-aineita kuten DTPA:ta tai silikaatteja H_2O_2 :n hajoamisen estämiseksi ja vaiheen tehostamiseksi. Peroksidia

25 (0,3-1,0 %) lisätään massaan lämpötilassa 50-70°C, 45-120 minuutin retentioajan säätäen pH-arvoa uunissa noin arvoon 11 NaOH:lla.

Tämä on yksinkertaistettu P-vaihe, koska se ei vaadi lisäaineita eikä pitkää retentioaikaa eikä korkeita lämpötiloja hyvän suorituksen saavuttamiseksi.

30

Vielä yksi erityisen tiiviynen otsonikäsittely esitetään seuraavassa:

Esimerkki: Pelkistävä -a-Z-P

- 5 Massaa (49 g), josta muste on poistettu ja joka sisälsi vähemmän kuin 4 % mekaanista massaa ja jonka alkuperäinen vaaleus oli 67 % ISO, laimennettiin vedellä, jolloin saatiin 4 %:n tiiviys. Näytteen pH säädettiin arvoon 6,2. N₂-virrassa 0,5 % (kuivasta massasta) natriumhydro-
- 10 sulfiittia lisättiin ja sekoitettiin massa. Yhden tunnin jälkeen lämpötilassa 65°C reaktio pysäytettiin lisäämällä vettä lämpötilassa 50°C, jolloin saatiin 2,5 %:n tiiviys.

- Rikkihappoa lisättiin, jotta saataisiin pH-arvo 2,5. Sitten näytteestä poistettiin vesi sentrifugissa tiiviyteen noin 38 %. Seuraavaksi massa
- 15 ilmastettiin käyttämällä laboratorio-hiertokonetta ja tiiviys mitattiin.

- Massa asetettiin pyörivään haihduttimeen ja otsonikaasu, joka tuotettiin 7 g/h otsonigeneraattorilla, ruiskutettiin reaktoriin. Ruiskutetun
- 20 otsonin määrä määriteltiin ruiskutusajalla ja otsonin konsentraation mukaisesti, joka mitattiin jodometrisella titrauksella.

- Tässä tapauksessa otsonin lisäys oli noin 0,5 % kuivasta massasta. Ruiskutusaika oli noin 3 minuuttia.

- 25 Lopuksi näyte laimennettiin 12 %:n tiiviyteen ja NaOH (0,4 %) lisättiin pH-arvon 11 saavuttamiseksi. Vetyperoksidia (0,3 %) lisättiin massaan ja näyte pidettiin 45 minuuttia lämpötilassa 50°C.

- 30 Näytteen lopullinen vaaleus (reversiotestin jälkeen) oli 84 % ISO.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä jätepaperimassan valkaisemiseksi, jossa massalle suoritetaan hapettava käsittely, jossa hapettavassa käsittelyssä massa saatetaan alttiiksi otsonille ja vetyperoksidille, tunnettu siitä, että massaa käsitellään hapettavassa käsittelyssä natriumhydrosulfiitin muodossa olevalla pelkistävällä kemikaalilla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että suoritetaan pH-testi massan näytteillä ennen käsittelyä pelkistävällä kemikaalilla, joka mainittu pH-testi käsittää vaiheet, jossa tehdään useita massanäytteitä, säädetään eri näytteiden pH eri arvoihin, saatetaan mainitut näytteet kosketuksiin otsonin kanssa samoissa olosuhteissa ja sitten mitataan jokaisen näytteen vaaleus sopivimman pH:n määrittämiseksi massalle ainakin otsonikäsittelyssä ja hapettavassa käsittelyssä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että massan pH säädetään välille 2-3 käsittelemällä massaa hapolla käsittelyjen välillä.

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että massan valkaisemiseksi, joka massa sisältää metalli-ioneja, käytetään hapon vaikuttavaa määrää saattamaan liukoiksi olennaisesti kaikki metalli-ionit.

5. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu massa pestään mainitun happokäsittelyn jälkeen ja ennen massan käsittelyä otsonilla.

6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että happo käsittää oksaali- ja/tai rikkihapon.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että natriumhydrosulfiitin määrä on 0,1 - 2 paino-% kuivasta massasta.

8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että natriumhydrosulfiitin määrä on 0,1 - 1 paino-% kuivasta massasta.

5 9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että otsonin määrä on 0,1 - 2 paino-% kuivasta massasta.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että otsonin määrä on 0,2 - 1 paino-% kuivasta massasta.

10 11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että vetyperoksidin määrä on 0,2 - 2 paino-% kuivasta massasta.

15 12. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että ensimmäisen vaiheen jälkeen suoritetaan massan happamointivaihe, sitten suoritetaan massan pesu- tai vedenpoistovaihe ja lopuksi massan pH:n säätövaihe, jossa massan pH säädetään tarvittaessa pH-arvoksi, joka on määritelty patenttivaatimuksessa 2.

20 13. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että massan pH säädetään alueelle 8-11 käsittelemällä mainittua massaa sopivalla emäksellä käsittelyjen välillä.

25 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että emäs valitaan ryhmästä, johon kuuluu natriumhydroksidi, natriumkarbonaatti, ammoniumhydroksidi ja niiden seokset.

Patentkrav

1. Ett förfarande för blekning av restpappersmassa, där man utför en oxiderande behandling, vilken oxiderande behandling innefattar att man utsätter nämnda massa för ozon och väteperoxid, k ä n n e t e c k n a t därav, att i oxiderande behandling behandlar man nämnda massa med en reducerande kemikalie i form av natriumhydrosulfit.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att ett pH-test utförs med prov av massan före behandling med reducerande kemikalie, varvid nämnda pH-test innefattar steg där man gör flera massaprov, reglerar pH-värdet på de olika proven till olika värden, bringar nämnda prov i kontakt med ozon under samma förhållanden och sedan mäter ljusheten av vart och ett prov för att bestämma det mest lämpliga pH-värdet för massan, åtminstone under ozonskedet och oxiderande behandling.

3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att pH-värdet på nämnda massa regleras inom området 2-3 genom att behandla nämnda massa med en syra mellan behandlingar.

4. Förfarande enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att för att bleka en massa som innefattar metalljoner, används en effektiv mängd syra för att solubilisera väsentligen alla metalljoner.

5. Förfarande enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda massa tvättas efter nämnda syrabehandling och före man utsätter massan för ozon.

6. Förfarande enligt patentkrav 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att syran innefattar oxal- och/eller svavelsyra.

7. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden natriumhydrosulfit är 0,1 - 2 vikt-% av den torra massan.

8. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden natriumhydrosulfit är 0,1 - 1 vikt-% av den torra massan.

5 9. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden ozon är 0,1 - 2 vikt-% av den torra massan.

10. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden ozon är 0,2 - 1 vikt-% av den torra massan.

10 11. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att mängden väteperoxid är 0,2 - 2 vikt-% av den torra massan.

12. Förfarande enligt patentkrav 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att efter det första steget utgörs av ett surgörningssteg av massan, sedan utförs ett tvätt- eller avvattningssteg av
15 massan och slutligen ett pH-regleringssteg av massan, där pH-värdet på massan regleras vid behov till ett pH-värde som bestämts enligt patentkrav 2.

13. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att pH-värdet på massan regleras till 8-11 genom att behandla nämnda massa med lämpligt alkali mellan
20 behandlingar.

14. Förfarande enligt patentkrav 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att alkalit väljes från en grupp som består av natriumhydroxid, natriumkarbonat, ammoniumhydroxid och blandningar av dessa.
25

VAALEUS ERI SARJOILLA

(ALKUPERÄINEN ISO VAALEUS: 63,5 %)

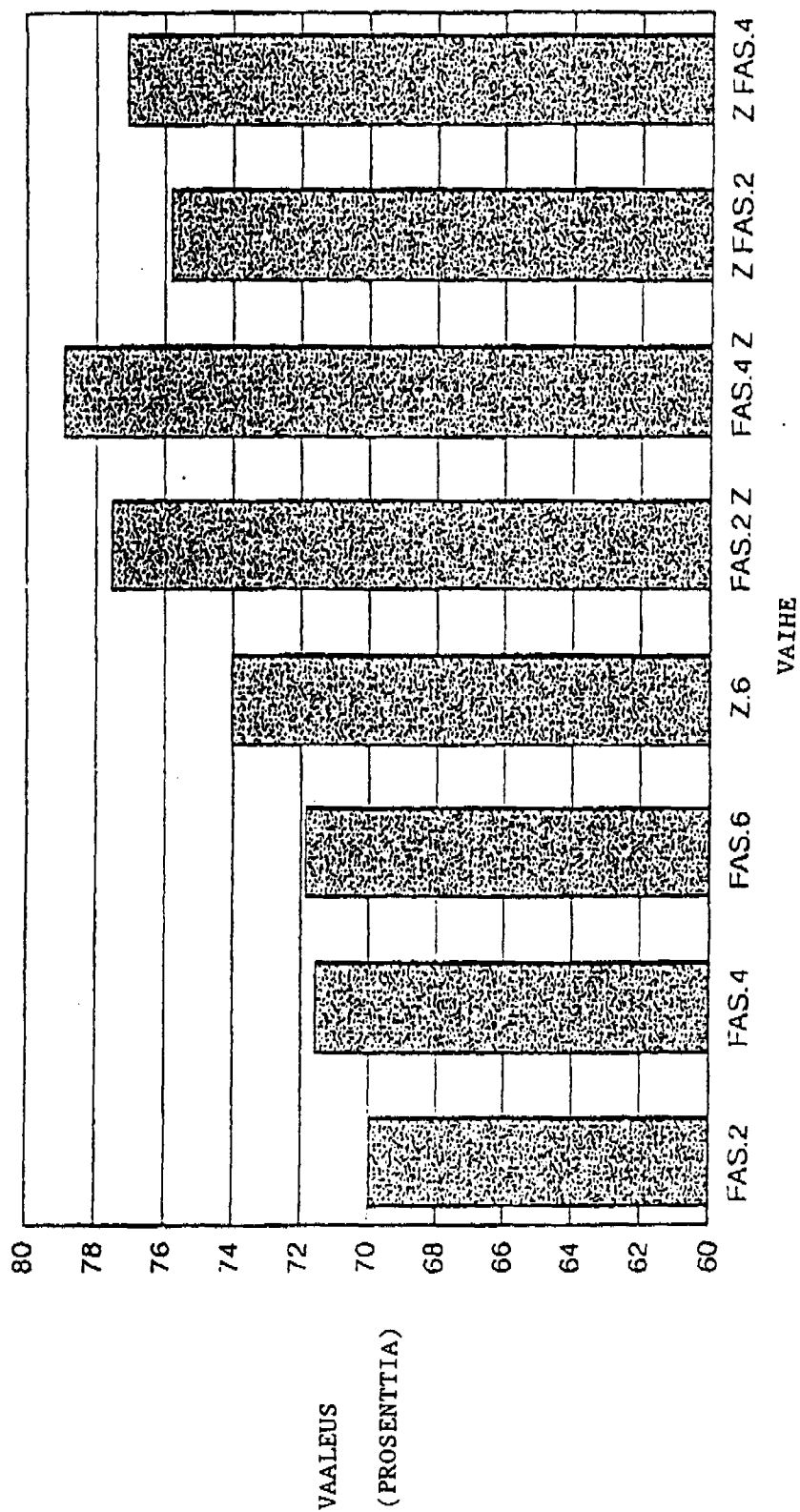


FIG._1

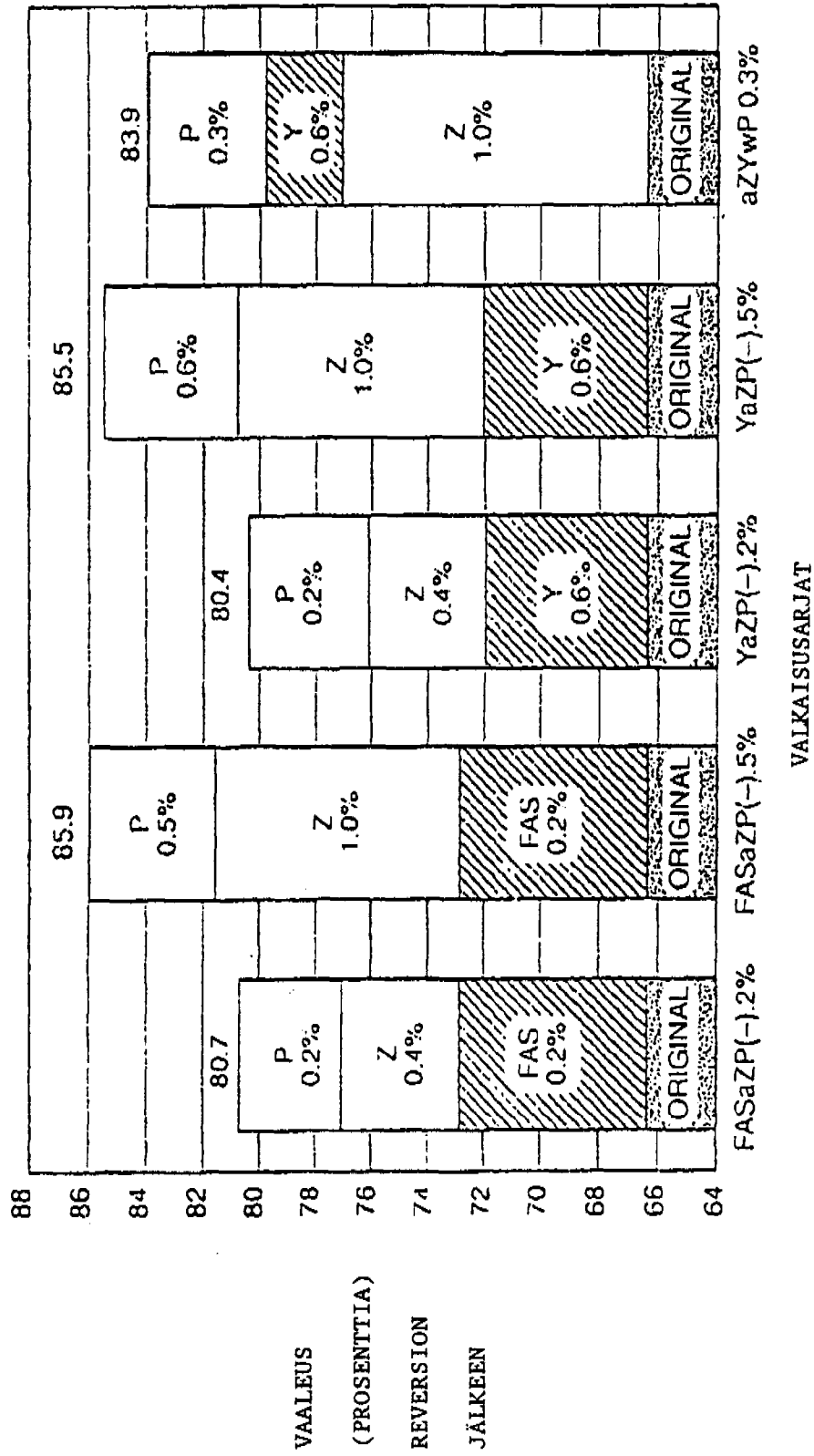


FIG. 2

HAKEMUSNUMERO	LUOKITUS
945722	IPC7 D21C 5/02
☐ jatkuu kääntöpuolella	

TUTKITTU AINEISTO	
Patenttivirastojen julkaisut FI, SE, NO, DK, DE, CH, EP, WO, GB, US: D21C, D21C 5/02, 9	
☐ jatkuu kääntöpuolella	
Muu aineisto	Tietokonehaku Epoque, epoche, vv-25--94 Tietokonehaku (RU) Edrom vv-96--97 Käsikirjoja, lehtiartikkeleja, messuesitteitä
☐ jatkuu kääntöpuolella	

VIITEJULKAISUT		
Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot	Koskee vaatimuksia
Y	DE A 4116557 C02F1/72	1,2
	DE A 4224607 C07C 53/305	
A	EP A 374057 D21C 9/10	
A	RU C 2071519 D21C 9/15.3	1
	(= SE B 468355 D21C 9/10)	
A	US A 3663357 D21C 9/16	
AN)	Andritz AB, Upplands Väsby, Sweden. Double Wire Presses for Pulp Dewatering, pp 7,8	
☐ jatkuu kääntöpuolella		
*) X Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu yksinään tarkasteltuna Y Patentoitavuuden kannalta merkittävä julkaisu, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu A Yleistä teknikan tasoa edustava julkaisu, ei kuitenkaan patentoitavuuden este		
Paivays	Tutkija	
30.5.2001	Anten Suholi	

TUTKITTU AINEISTO (jatkoa etusivulta)

MUU AINEISTO (jatkoa etusivulta)

Aihepiiri

Deinking

Brinell, Inc, USA (Salt Lake City, Utah).

Treat sewage waters and industrial waste effluents, without chemicals-(ei esteellinen)

VIITEJULKAISUT (jatkoa etusivulta)

Tutkijan lausunnot

HAK. N:o 945722

Vp 1 29.5.2001 AS. 6kk