



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 321657

(13) B1

(51) Int Cl.

D21C 9/08 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19972329	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	1995.11.16 PCT/GB95/02696
(22)	Inng.dag	1997.05.21	(85)	Videreføringsdag	1997.05.21
(24)	Løpedag	1995.11.16	(30)	Prioritet	1994.11.21, GB, 9423452
(41)	Alm.tilgj	1997.07.18			
(45)	Meddelt	2006.06.19			
(73)	Innehaver	Ciba Specialty Chemicals Water Treatments Ltd , P O Box 38 Low Moor, BD120JZ BRADFORD, WEST YORKSHIRE, GB			
(72)	Oppfinner	Anthony John Burke, Cononley, North Yorkshire, England, GB Paul Kenneth Cutts, Leeds, West Yorkshire, England, GB			
(74)	Fullmektig	Bryn Aarflot AS , Postboks 449 Sentrum, 0104 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for å redusere forurensning i cellulose-væsker		
(56)	Anførte publikasjoner	EP-A1-0114478, EP-B1-0464993, US-A-3992249		

(57) Sammendrag

Klebmidler som stammer fra massedannelse eller avsverving av cellulosemateriale, reguleres ved tilsetning av en emulsjon i vann av tverrbundne, uløselige, ioniserbare og svellbare polymerpartikler, til cellulosevæsken som inneholder klebematerialene.

Denne oppfinnelse angår minimalisering av «klebematerial»-problemer som er forbundet med cellulosevæsker ved papirfremstillings- og avsvertingsprosesser.

Det er velkjent at papirfremstillingsvæsker innbefattende avsvertingsvæsker lett kan bli forurensset med kolloidalt hydrofobt materiale som har tendens til å aggregere og avsettes som klebrige rester. Disse rester kan avsettes på apparatur
5 som anvendes for håndtering av væsken og/eller i papir som lages av væsken.

De klebrige materialer kan stamme fra den opprinnelige massedannelsesoperasjon og kan enten skyldes naturlig klebrig materiale i fibre som dannes til masse, eller de kan dannes ved vekselvirkning mellom fibre og kjemikaliene
10 som anvendes ved massedannelsesprosessen. Alternativt kan de klebrige materialer forårsakes av en avsvertingsprosess. For eksempel innbefatter avsverting ofte at cellulosemateriale utsettes for alkaliske betingelser, og dette kan danne kolloidalt hydrofobt klebemateriale.

Det er kjent forskjellige behandlinger for minimalisering av forurensning med klebematerialer. Det er for eksempel kjent å behandle en tykk masse med bentonitt for dette formål. Bentonitt er et naturlig forekommende materiale med variabel kvalitet. Det vil være ønskelig at man kan oppnå reduksjon av klebematerialforurensning ved anvendelse av syntetisk materiale med regulerbar kvalitet. Det vil også være ønskelig å oppnå bedre resultater enn det som kan oppnås ved
20 anvendelse av bentonitt.

Det er også kjent å anvende forskjellige polymerer. Eksempler er koaguleringsmidler med lav molekylvekt og polymerene som er nevnt i US-A-5 433 824, 5 368 694, 5 292 403, 5 246 549 og 4 184 912 og EP-A-280 445 og 464 993. US-A-3 992 249 beskriver også hvordan avsetninger av klebrig materiale fra en
25 vandig suspensjon av cellulosefibre kan inhiberes ved å tilsette en anionisk polymer som inneholder koblinger som er hydrofobe og oleofile, samt hydrofile syrekoblinger.

I EP-A1-0 114 478 beskrives anvendelse av en polymerblanding som tilsvarer den i foreliggende oppfinnelse, men som benyttes som belegg på en metall-
30 overflate.

Det er et behov for en annerledes og forbedret, kostnadseffektiv, reproduserbar metode til regulering av klebematerialer.

I henhold til oppfinnelsen reduserer vi forurensning i en cellulosevæske på grunn av kolloidalt klebemateriale som stammer fra massedannelse eller avsver-

ting av cellulosemateriale ved hjelp av en fremgangsmåte som omfatter blanding av kollektorpartikler med væsken, og ved denne prosess er kollektorpartiklene polymerpartikler tilveiebrakt som en emulsjon av polymerpartiklene i vann, hvor polymeren er dannet av en vann-uløselig monomerblanding omfattende

- 5 a) minst 20 vekt% hydrofob monomer med en løselighet i vann på under 5 g/100 cm³ (ved 20°C),
- b) minst 10 vekt% av en hydrofil ioniserbar monomer som fortrinnsvis er løselig i monomerblanding når den er hovedsakelig ikke-ionisert, men som fortrinnsvis er løselig i vann når den er ionisert,
- 10 c) 0-50 vekt% av en ikke-ioniserbar hydrofil monomer som fortrinnsvis er løselig i monomerblanding og som har en løselighet i vann på over 5 g/100 cm³ (ved 20°C), og
- d) 0,05-10% tverrbindingsmiddel og hvor andelene av a, b, c og d er slik at en vandig blanding som dannes ved blanding av 3% (tørrvekt av polymer)
- 15 av emulsjonen i vann med syre eller alkali under ionisering av monomer (b), er en fluidblanding som inneholder polymeren i svellet partikkelform.

Avsvertingsprosesser hvor disse emulsjoner anvendes, og visse nye emulsjoner, er beskrevet i patentsøknad (referanse 60/3493) inngitt samme dato som denne.

- 20 pH i væsken under prosessen (dvs. på tidspunktet for tilsetning av emulsjonen og oppsamling av de kolloidale partikler på polymerpartiklene) er ofte nær nøytral (for eksempel rundt pH 6-8), men i noen tilfeller kan væsken være surere (for eksempel ned til pH 4 eller til og med pH 3), eller den kan være mer alkalisk (for eksempel opp til pH 9 eller til og med pH 10,5).

- 25 En fordel med oppfinnelsen er at det ved hensiktsmessig valg av komponentene i polymeren er mulig å optimalisere polymeren ved hvilket som helst pH-miljø som eksisterer under prosessen.

- Polymeren bør i det vesentlige bibeholde som partikkelform under prosessen slik at klebematerialene kan oppsamles på partiklene. Andelene av monomere
- 30 bør derfor velges slik at dette oppnås. Spesielt bør det innlemmes tilstrekkelig tverrbindingsmiddel til å sikre at partikkel-beskaffenheten i det vesentlige opprettholdes. Hvis mengden av tverrbindingsmiddel er for lav, kan polymeren oppløses fullstendig ved bruk, og dette er uønsket.

Om partiklene i det vesentlige bibeholder sin partikkelform eller ikke, kan vurderes ved observering av viskositeten.

Polymer-emulsjonen er fortrinnsvis slik at når den blandes med vann under tilveiebringelse av en 3% blanding og justeres til den pH som hersker ved prosessen, vil denne blanding gi en viskositet på under 50 000, fortrinnsvis under 10 000 og mest foretrukket under 2 000 cp, målt ved hjelp av et viskosimeter av typen Brookfield RVT. Vanligvis er viskositeten mellom 50 og 1000 cp. Ved en del prosesser er det imidlertid mulig å anvende polymerer som vil gi viskositeter på over 100 000 cp, under forutsetning av at polymeren tilsettes som en blanding med en slik konsentrasjon at den hensiktsmessig kan anvendes ved prosessen.

Polymeren er fortrinnsvis slik at den har en partikkelstørrelse ved pH som hersker ved prosessen på under 15 μm , og mest foretrukket under 10 μm , idet de beste resultater vanligvis oppnås når partikkelstørrelsen er under 5 μm , spesielt under 3 μm . Den er vanligvis over 0,1 μm og fortrinnsvis over 0,3 μm .

Polymerpartiklene sveller etter hvert som enheter av monomer (b) ioniseres. Emulsjonen lages vanligvis ved emulsjonspolymerisering ved en pH ved hvilken enhetene av monomer (b) er hovedsakelig ikke-ionisert, og i denne tilstand har polymeren fortrinnsvis en partikkelstørrelse på under 0,5 μm , mest foretrukket under 0,3 μm . Den er vanligvis over 0,02 μm , og vanligvis over 0,05 μm . Det er vanligvis foretrukket at ved den pH som hersker ved prosessen er partikkelstørrelsen vanligvis minst ca. 1,5 ganger, og ofte minst 2,5 ganger, den usvellede partikkelstørrelse. Normalt er den ikke mer enn ca. 5 eller 8 ganger den usvellede partikkelstørrelse, men egnede resultater kan likevel oppnås med høyere svellingsgrader, for eksempel opp til 15 eller 20 ganger. Alle partikkelstørrelser definert i det foreliggende er partikkelstørrelsen (dvs. diameteren) bestemt ved laserlysspredning, av 95 vekt% av partiklene. Således kan partiklene typisk swelle fra en størrelse på 50-300 nm opp til en størrelse på 300-1500 nm.

Det er nødvendig å innlemme tilstrekkelig tverrbindingsmiddel til at total solubilisering av partiklene forhindres, og spesielt til regulering av partikkelstørrelsen ved anvendelse til den ønskede størrelse, og å minimalisere viskositetsøkning. Generelt er mengden av tverrbindingsmiddel minst 0,1 vekt%, og vanligvis minst 0,2 vekt% (2000 ppm [deler pr. million]). Slike polymerer er særlig egnet når prosessen utføres ved hovedsakelig nøytral pH, slik at monomeren (b) bare blir

delvis ionisert. For eksempel kan prosessen utføres ved en pH på omkring 6,5-8 under anvendelse av en polymer som har den ønskede partikkelstørrelse under disse betingelser, men som ville swelle ytterligere hvis pH var høyere (f.eks. pH 10) eller lavere (f.eks. pH 3).

5 Polymeren lages imidlertid fortrinnsvis ved anvendelse av andeler av tverrbindingmiddel og andre monomerer slik at den bare sweller opp til 15-20 ganger sin usvellede diameter, fortrinnsvis opp til 8 ganger sin usvellede diameter, når den er fullstendig ionisert. En slik polymer kan da anvendes ved prosessen uten risiko for at polymeren oppløses eller gir en for høy viskositet hvis pH ved prosessen er spesielt høy eller spesielt lav.

Slike polymerer fås ved anvendelse av høyere mengder tverrbindingmiddel, vanligvis minst 0,5 vekt%, og typisk 1 eller 2-5 vekt%. Mengden av tverrbindingmiddel og andelene av andre monomerer velges slik at polymeren har den nødvendige forholdsvis lave swelleshastighet og den nødvendige forholdsvis lave viskositet for en 3% blanding når den utsettes for tilstrekkelig alkali eller syre til oppnåelse av maksimal potensiell swelling av polymeren (f.eks. pH 3 eller pH 10).

Polymer-emulsjonen lages fortrinnsvis ved vanlig olje-i-vann-emulsjonspolymerisering av monomerblandingen ved en pH ved hvilken monomer (b) er praktisk talt ikke-ionisert og den resulterende polymer er praktisk talt ikke-ionisert og usvellet, slik at monomer (b) fortrinnsvis er løselig i monomerblandingen ved denne pH. Ved justering av pH i den endelige blanding til en pH ved hvilken monomeren ville ha blitt ionisert, sweller polymeren.

Monomerene er vanligvis alle etylenisk umettede monomerer.

Ved omtale av monomerene som fortrinnsvis er løselige i monomerblandingen mener vi at monomerene preferensielt oppløses i oljefasen i olje-i-vann-emulsjonspolymeriseringsblandingen i forhold til vannfasen i tilstrekkelig grad til at det praktisk talt ikke er noen polymerisering av monomer i vannfasen.

Olje-i-vann-emulsjonspolymeriseringen utføres ved polymeriserings-pH, som er den pH ved hvilken den hydrofile ioniserbare monomer er ikke-ionisert og er preferensielt løselig i monomerblandingen, og denne er typisk i området 2-11.

Når monomeren (b) er anionisk (vanligvis en karboksyl-monomer), bør polymeriserings-pH normalt være sur, typisk rundt 2-5 eller 6, og den resulterende polymer vil swelle når pH senere justeres til alkalisk, typisk til over 7, for eksempel 7,5 eller 8-10.

Når monomer (b) er kationisk (vanligvis en amin-monomer), er polymeriserings-pH vanligvis alkalisk, typisk 8-10, ofte rundt 9, og polymeren kan da overføres til sin fullstendig svullete tilstand i et surt medium, typisk med pH 4-6.

Mengden av hydrofob monomer (a) er vanligvis 20-80%. Normalt er den over 40%. Vanligvis er den under 70%, og ofte under 60%. En mengde på omkring 50% er ofte foretrukket.

Mengden av den hydrofile ioniserbare monomer (b) er vanligvis 10-80 vekt%. Mengden er typisk minst 20%, og vanligvis minst 30%, og ofte minst 40%. Hvis det innlemmes for mye, kan det være vanskelig å velge en monomer (a) som vil forhindre at monomeren (b) oppløses i den vandige fase, og således er mengden av monomer b vanligvis under 60%. Mengder på omkring 50% er ofte foretrukket.

Monomer (c) er valgfri, men kan hvis ønskelig innarbeides for forbedring av hydrofile egenskaper uten øking av pH-følsomheten. Vanligvis er mengden under 30%, vanligvis under 10%, og vanligvis utelates monomeren.

Mengden av tverrbindingsmiddel er vanligvis over 0,1%. Mengden avhenger av de forholdsvis andeler av monomerene (a), (b) og (c). Øking av mengden av (b) bidrar til øking av mengden av tverrbindingsmiddel (d) som er nødvendig for å motstå altfor stor svelling. Omvendt bidrar øking av mengden av monomer (a) til reduksjon av mengden av tverrbindingsmiddel (d) som fordres. Mengden er fortrinnsvis tilstrekkelig høy til at praktisk talt ingen polymer kan oppløses fra polymerpartiklene. Således er den løselige fraksjon fortrinnsvis under 1%, målt ifølge gel-innhold.

Den hydrofobe monomer (a) må ha løselighet i vann på under 5 g/100 cm³ ved 20°C, og denne løselighet er normalt i det vesentlige uavhengig av polymeriserings-pH, og således vil den hydrofobe monomer vanligvis ha denne lave løselighetsverdi for eksempel i hele pH-området 2-10. Løseligheten av den hydrofobe monomer i vann er fortrinnsvis enda lavere, for eksempel under 1,5 g/100 cm³.

Løseligheten av hvilken som helst ikke-ioniserbar hydrofil monomer (c) er vanligvis hvilken som helst verdi som er høyere enn den maksimale definerte løselighet for den hydrofobe monomer, og er typisk over 10 g/100 cm³ ved 20°C, men er vanligvis ikke mer enn 200 g/100 cm³ ved 20°C. Disse løseligheter vil normalt være hovedsakelig uavhengige av pH.

Polymeriseringen er en addisjonspolymerisering som innbefatter etylenisk umettede monomerer. Den utføres vanligvis slik at molekylvekten i fravær av tverrbindingsmiddel vil være i området 100 000-500 000, målt ved hjelp av gel-gjennomtrengingskromatografi.

5 Den hydrofobe monomer (a) kan være hvilken som helst av monomerene som vanligvis anvendes for kopolymerisering med etylenisk umettede karboksylmonomerer ved olje-i-vann-emulsjonspolymerisering. De kan således velges blant alkyl(met)akrylater, styrener, vinylestere, akrylnitriler, assosiative monomerer (for eksempel akrylestere eller allyletere med en fremspringende polyetoksykjede avsluttet med en hydrofob gruppe så som fettalkyl eller alkaryl eller aralkyl) eller vinyl-
10 nyletere. Den foretrukne monomer (a) velges blant styren og alkyl(met)akrylat hvor alkylgruppene vanligvis er C1-8, men kan være fettalkyl. Den foretrukne monomer (a) er etylakrylat, men andre egnede monomerer innbefatter styren, metylakrylat og butylakrylat. Blandinger av monomer (a) kan anvendes.

15 Den ioniserbare monomer (b) er vanligvis en etylenisk umettet karboksylsyre eller amin. Egnede karboksylsyrer er metakrylsyre, akrylsyre, itakonsyre, krontonsyre, maleinsyre (eller -anhydrid). Den foretrukne syre er metakrylsyre. Egnede ioniserbare aminer er monoalkyl- og dialkyl-aminoalkyl(met)akrylater og dialkylaminoalkyl(met)akrylamider. Typiske materialer er dimetylaminoetyl(met)-akrylater.

20 Ikke-ioniserbar hydrofil monomer (c) kan for eksempel være et hydroksyalkyl(met)akrylat, typisk hydroksyetyl(met)akrylat.

Tverrbindingsmidlet (d) kan være hvilket som helst oljeløselig polyetylenisk umettet tverrbindingsmiddel eller annet tverrbindingsmiddel som er egnet for be-
25 virkning av tverrbinding under olje-i-vann-emulsjonspolymerisering. Typiske materialer er divinylbenzen, diallylftalat og di-, tri- og tetrafunksjonelle (met)akrylater. Det foretrukne materiale er diallylftalat (DAP).

Olje-i-vann-emulsjonspolymeriseringen utføres fortrinnsvis på en slik måte at polymerpartiklene som dannes ved emulsjonspolymeriseringen, har en størrelse (ifølge bestemmelse ved hjelp av laserlys-spredning) på under 0,5 μm og
30 vanligvis under 0,3 μm , og fortrinnsvis over 0,02 μm , typisk 0,05-0,2 μm . Således har minst 90 vekt%, ofte minst 95 vekt% og fortrinnsvis minst 100 vekt% av partiklene en slik størrelse.

Emulsjonspolymerene kan lages ved stort sett vanlige olje-i-vann-emulsjonspolymeriseringsteknikker egnet for dannelse av den ønskede partikkelstørrelse. Således blir typisk en monomerblanding dannet og emulgeres i vann ved polymeriserings-pH i nærvær av et egnet emulgeringsmiddel. Emulgeringsmidlet er typisk et middel i anion-gruppen, fortrinnsvis et fettalkoholetoksylylsulfat. Mengden av emulgeringsmiddel er typisk omkring 3%. Emulgering kan oppnås ved homogenisering av monomerblandingen i vannet som inneholder emulgeringsmidlet, på vanlig måte.

Polymeriseringen kan igangsettes ved innlemming av typisk vannløselige initiatorer så som ammoniumpersulfat.

Polymeriseringen utføres fortrinnsvis ved en temperatur på minst 70°C, men vanligvis under 90°C. Polymeriseringen fortsetter normalt i et tidsrom på 1-3 timer. Hvis ønskelig kan monomer tilføres i polymeriseringsblandingen under polymeriseringen.

Den totale mengde av polymer i den endelige polymer-emulsjon er vanligvis i området 20-40 vekt%. Når all monomer er i emulsjonen før polymerisering, vil mengden derfor fortrinnsvis være i samme område.

Man vil forstå at polymerpartiklene har hydrofobe og hydrofile komponenter og at de således kan anses som amfipatiske. Det ser ut til at de hydrofobe komponenter i polymerpartiklene kan vekselvirke med de kolloidale klebematerialer, sannsynligvis på grunn av disses hydrofobe beskaffenhet, slik at det bevirkes at de kolloidale partikler oppsamles av polymerpartiklene, hvorved det dannes aggregater.

Dannelsen av disse aggregater kan være tilstrekkelig til reduisering av forurensning i hvilket som helst bestemt område, ved at det for eksempel kan forhindre forurensning av en væske før den ledes videre til en annen prosess, hvor risikoen for forurensning kan være mindre eller kan reduseres ved en ytterligere behandling.

Det er imidlertid vanligvis ønskelig enten å feste de aggregerte klebematerialer til cellulosefibre i væsken eller å separere de aggregerte klebematerialer fra væsken.

Når polymeren er kationisk, kan aggregatene av klebematerialer og polymerpartikler være tilstrekkelig kationiske til at de er substantive overfor cellulose-

fibrer i væsken og kan således festes til fibrene uten ytterligere behandling, særlig når fiberinnholdet er forholdsvis høyt, for eksempel over 0,1%. Substantivitet hos aggregatene overfor fibrene kan imidlertid forbedres ved innarbeidelse av kationisk polymermateriale i væsken før eller etter tilsetning av det partikkelformige polymermateriale. Dette er spesielt ønskelig når det partikkelformige materiale er anionisk, noe som normalt er tilfellet.

I stedet for festing av klebematerialene til cellulosefibrer i væsken kan det være ønskelig å fjerne klebematerialene fra væsken, og fjerning av de oppsamlede klebematerialer kan befordres ved tilsetning av et vannløselig koaguleringsmiddel eller flokkuleringsmiddel til væsken før, eller mer vanlig etter, tilsetning av det partikkelformige polymermateriale. Vanligvis er dette koaguleringsmiddel eller flokkuleringsmiddel mot-ionisk i forhold til det partikkelformige polymermateriale. Vanligvis er det partikkelformige materiale anionisk, og koaguleringsmidlet eller flokkuleringsmidlet er kationisk.

Foretrukne fremgangsmåter ifølge oppfinnelsen omfatter anvendelse av anionisk partikkelformig polymer for oppsamling av klebematerialene og det kationiske koaguleringsmiddel med lav molekylvekt for festing av klebematerialene til fibrene eller for å gjøre klebematerialene kationiske slik at fjerning av dem fra væsken befordres for eksempel ved bunnfelling eller filtrering eller flotasjon. Celluloseinnholdet i suspensjonen er typisk under 2%. I noen tilfeller kan det være ønskelig å tilsette et flokkuleringsmiddel, vanligvis et kationisk flokkuleringsmiddel, for ytterligere forbedring av denne fjerning ved bunnfelling, filtrering eller flotasjon.

Det kationiske koaguleringsmiddel kan være et uorganisk koaguleringsmiddel så som et flerverdig metallsalt (for eksempel alun), men det er fortrinnsvis et kationisk polymermateriale. Dette har typisk en molekylvekt på under 2 million og ofte under 1 million (målt ved hjelp av gelgjennomtrengingskromatografi), uttrykt ved grenseviskositet (målt ved hjelp av et suspendert-nivå-viskosimeter ved 25°C i 1 N natriumhydroksid bufret til pH 7,5) på under 3 dl/g og ofte under 1,5 dl/g.

Koaguleringsmidlet kan være hvilket som helst av de vanlige kationiske koaguleringsmidler så som et polyetylenimin, et polyamin (for eksempel et kondensat av et diamin med epiklorhydrin) og polymerer av etylenisk umettet kationisk monomer, eventuelt kopolymerisert med opp til 50% annen monomer, vanligvis akrylamid eller annen ikke-ionisk monomer. Egnede kationiske monomerer er dialkyldialkyl-kvat.-salter, særlig dialkyldimetylammoniumklorid, og dialkylaminoal-

kyl(met)akrylat eller -akrylamid vanligvis som syreaddisjons- eller kvat.-ammoniumsalter. Et eksempel er det kvaternære salt av dimetylaminoetyl(met)akrylat. Den kationiske monomer er fortrinnsvis minst 80 vekt% av monomerene som anvendes for dannelse av polymeren, og den er vanligvis 100%. Et foretrukket materiale er poly-DADMAC.

Hvis det anvendes flokkuleringsmiddel, er det vanligvis et materiale med en grenseviskositet på over 4, og ofte over 6, dl/g. Det kan være et ikke-ionisk akrylamid eller et ionisk akrylamid, for eksempel en kopolymer av akrylamid med en egnet mengde av natriumakrylat eller én av de kationiske monomerer oppregnet ovenfor.

En væske som oppfinnelsen kan anvendes for, er en vaskevæske fra en avsvertingsprosess. Avsvertingsprosesser omfatter at det dannes en masse og at massen underkastes en separeringsprosess ved hvilken svertepartikler skilles fra massen, for eksempel ved vasking eller flotasjon. Væsken som behandles ved oppfinnelsen, kan være vaskevæsken som ble anvendt til fjerning av svertepartikler fra massen (ofte etter filtrering eller annen separering av svertepartiklene fra væsken), eller den kan være væsken som er drenert fra den avsvertede masse.

Oppfinnelsen har spesiell verdi ved slike prosesser hvor avsvertingsmassedannelsesprosessen utføres under alkaliske betingelser, for eksempel ved pH 8-10,5, ofte 9-10,5, siden disse alkaliske betingelser kan befordre frigjøring av kolloidale klebematerialer fra cellulosematerialet.

Vaskevæskene fra avsvertingsprosessen (dvs. væskene som anvendes for vasking av massen under prosessen eller som skilles fra massen etter prosessen) har vanligvis et celluloseinnhold i området 0,01-1 vekt%. Ved anvendelse av oppfinnelsen for behandling av slike væsker er det normalt å fjerne de oppsamlede klebematerialer, med en del av eller hele dette celluloseinnhold, fra væsken ved hjelp av en flotasjons- eller sedimenteringsprosess, idet fjerningen understøttes ved tilsetning av koaguleringsmiddel, vanligvis etter tilsetning av kollektorpartiklene.

Det skal bemerkes at oppfinnelsen ikke strekker seg til en avsvertingsprosess som sådan, dvs. en prosess hvor polymerpartiklene innarbeides i masseløseren eller ellers i avsvertingsprosessen for understøttelse av fjerningen av sverte fra massen. Svertepartiklene er på dette trinn ikke kolloidale klebematerialer.

Oppfinnelsen har også verdi for behandling av forurensningen som fås ved massedannelse av cellulosemateriale. Følgelig kan det partikkelformige polymer-

materiale tilsettes under massedannelsesprosessen, eller, noe som er mer vanlig: den kan tilsettes til tykk masse eller tynn masse eller bakvann (dvs. resirkulert avløpsvann) under fremstilling av papir. Ved slike prosesser er det vanligvis ønskelig å feste klebematerialene og den partikkelformige polymer til fibre i bakvannet, den tynne masse eller den tykke masse, enten ved at man baserer seg på anvendelse av kationiske polymerpartikler eller ved tilsetting av det kationiske koaguleringsmiddel før, eller mer vanlig etter, tilsetting av polymerpartiklene. Når væsken er bakvann, er konsentrasjonen av cellulosemateriale vanligvis fra 0,01 til 1%. Når væsken er tynn masse, er konsentrasjonen vanligvis fra 0,2 til 2%, og når væsken er tykk masse eller komponent i tykk masse, er konsentrasjonen vanligvis fra 1,5 til 5%.

Doseringen av det partikkelformige materiale vil normalt være i området fra 1 til 50 ppm (deler pr. million) basert på den totale vekt av væsken, eller fra 1 til 5000 ppm, ofte fra 50 til 1000 ppm, basert på væskens celluloseinnhold. Emulsjonen tilsettes vanligvis etter fortynning til en polymerkonsentrasjon på fra 0,005 til 0,5%, ofte fra 0,01 til 0,1% polymer.

Mengden av kationisk polymert koaguleringsmiddel som anvendes, er vanligvis i området 1-200 ppm aktiv polymer (basert på vekten av væsken) eller 1-2000 ppm, ofte 20-1000 ppm, basert på cellulosefibrer.

Følgende eksempler er ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 1

Dette viser fremstilling av polymeremulsjonen.

Det dannes et monomer-utgangsmateriale av 155 vektdeler etylakrylat, 155 vektdeler metakrylsyre og 5,9 vektdeler (ca. 2%) diallylftalat. Dette monomer-utgangsmateriale homogeniseres med 310 vektdeler vann, 5,7 vektdeler av en 27% løsning av natriumsaltet av et sulfatert etoksylert overflateaktivt C₁₂₋₁₄-fettalkohol-middel og 0,1 vektdeler sekvestringsmiddel. Den resulterende emulsjon ledes sammen med en løsning av 30 deler vann og 0,55 deler ammoniumpersulfat, gradvis til en løsning av 360 deler vann, 5,75 deler av det overflateaktive middel, 0,1 del sekvestringsmiddel og 0,38 deler ammoniumpersulfat, i løpet av et tidsrom på ca. 90 minutter, mens polymeriseringsblandingen holdes på ca.

85°C. Polymeriseringsblandingen holdes ved denne temperatur i ca. 1 time og avkjøles deretter.

Produkt-emulsjonen har et polymerinnhold på ca. 30 vekt%. Hvis nødvendig, kan den filtreres under fjerning av grove partikler. Den fremstilte emulsjon har
 5 et partikkelstørrelsesområde (bestemt ved laserlys-spredning) for 95 vekt% av partiklene på ca. 100 nm (0,1 µm).

Når emulsjonen fortynnes med vann til et faststoffinnhold på 3% ved pH 8, er partikkelstørrelsen for minst 95% av partiklene på ca. 3 µm, og viskositeten er ca. 150 cp ifølge måling med et viskosimeter av typen Brookfield RVT.

10 Når fremgangsmåten gjentas med forskjellige mengder tverrbindingsmiddel, forblir størrelsen av partikler i den ikke-nøytraliserte emulsjon konstant (med en middelværdi på omkring 0,1 µm), men størrelsen for de nøytraliserte, svullede partikler varierer i henhold til mengden av tverrbindingsmiddel, som vist i følgende tabell, som gir omtrentlige middelpartikkelstørrelser ved forskjellige mengder
 15 tverrbindingsmiddel etter nøytralisering til over pH 8:

Tabell 1

Tverrbindings- middel %	0,25	0,5	0,75	1	2	5
Størrelse av svullede partik- ler (µm)	1,3	1	0,6	0,65	0,3	0,36

Polymerene vist i eksempel 1 med høye svellingsgrader i alkali (vanligvis laget med tverrbindingsmiddelmengder på 0,25% og lavere) er kommersielt tilgjengelige som fortykningsmidler. Polymerene med høyere mengder tverrbinding
 20 er nye materialer. På grunn av sine lave svellingsegenskaper er de ikke egnet som fortykningsmidler.

Eksempel 2

For å vise polymer-emulsjonens evne til fjerning av klebematerialer ble det utført et laboratorieforsøk under anvendelse av en polymeremulsjon i henhold til
 25 eksempel 1 (under anvendelse av 1,9% DAP) ved et laboratorieforsøk.

Det ble fremstilt en cellulosefibersuspensjon for dannelse av en tykk papirmasse. Den tykke masse omfattet bare fiberfraksjonen fra en pappmasse med en konsistens på 2% pluss filtratet oppnådd fra en merkemasse («label stock») med

en konsistens på 2%. Filtratet inneholdt fine fiberpartikler og fyllstoff, som begge hadde dimensjoner på under 75 µm, samt det ledsagende oppløste og kolloidale materiale innbefattende klebematerialer. Forsøket ble utført ved naturlig pH og omgivelsestemperatur.

5 Emulsjonen ble tilsatt som en fortynnet suspensjon (polymerkonsentrasjon 0,3%) til den tykke masse og omrørt i 5 minutter, hvorpå det ble tilsatt en løsning av kationisk polymert koaguleringsmiddel, og dette ble omrørt i 5 minutter før separering av massekomponentene ved filtrering gjennom en dynamisk dreneringskrukke. Det kationiske polymere koaguleringsmiddel som ble anvendt, var
10 polydiallyldimetylammoniumkloridløsning.

Filtreringen hadde den virkning å separere fiberfraksjonen fra filtrat som inneholdt fibrøse finpartikler, fyllstoff og oppløst og kolloidalt materiale innbefattende klebematerialer. Turbiditeten av dette filtrat ble målt (med resultatene uttrykt i FTU). Filtratet ble deretter sentrifugert under separering av fiber-finpartikler og
15 fyllstoff fra det oppløste og kolloidale materiale, og konsentratet som inneholdt det oppløste og kolloidale materiale, ble vurdert med hensyn til totalt innhold av organisk karbon (med resultatene uttrykt som TOC i mg/l).

Resultatene er oppført i tabell 2, hvor doseringene av emulsjon og koaguleringsløsning er uttrykt som prosentandel basert på fiber.

Tabell 2

Emulsjon	Koagulerings- middel	Turbiditet (FTU)	TOC (mg/l)
0	0	155	1570
1	0	128	1530
0	0,8	138	1560
0,6	0,8	88	1500
1,0	0,8	73	1490
1,6	0,8	82	1485
0	1,6	122	1480
0,6	1,6	90	1450
1,0	1,6	77	1480
1,6	1,6	80	1420

5 Dette viser tydelig fordelene med innlemming av den definerte emulsjon i prosessen.

Eksempel 3

Dette er et eksempel på en avsværingsprosess for resirkulert masse, utført på normal måte ved høykonsistens-massedannelse, fulgt av sikting og rensing av den tykke masse, fulgt av flotasjons-avsværing under tilveiebringelse av en rejektfraksjon inneholdende sverten og en understrøm, tynnmasse-sikting og
10 -rensing («cleaning») og vaske-avsværing. Understrømmen fra flotasjons-avsværingen og tynnmasse-rensingen ledes via et sentrifugeringstrinn til et punkt hvor emulsjonen tilsettes ved oppfinnelsen, og den behandlede væske blir så blandet med vaskeavsværings-understrømmen. Den resulterende blandede væs-
15 ke inneholdende emulsjonspartiklene blir så dosert med et kationisk polymert koaguleringsmiddel (en poly-DADMAC-løsningspolymer) og deretter med et flokkuleringsmiddel med høy molekylvekt, og blir deretter underkastet klaring av oppløst luft. Turbiditeten av akseptfraksjonen fra klaringsmidlet for oppløst luft ble målt.

Resultatene er vist i tabell 3.

Tabell 3

Kollektorpartikkel (ppm)	Kationisk koagule- ringsmiddel (ppm)	Flokkulerings- middel (ppm)	Klaringsmiddel- aksepterte materia- ler (FTU)
0	3,4	6,1	18,3
1,7	3,4	6,1	18,1
1,7	3,4	6,1	17,0
10,1	4,5	6,1	16,9
10,1	4,5	4,5	17,3
8,1	4,5	4,5	17,7

Igjen viser den lavere turbiditetsverdi oppnådd når emulsjonen ifølge eksempel 1 anvendes, den forbedrede yteevne.

5 **Eksempel 4**

Det ble utført et maleforsøk under anvendelse av den generelle fremgangsmåte beskrevet i eksempel 3, og det ble funnet at ved anvendelse av stort sett ekvivalente mengder av det samme kationiske koaguleringsmiddel og flokkuleringsmiddel var tilleggsanvendelse av emulsjonen ifølge eksempel 1 i stand til å

10 gi en betydelig reduksjon i prosentandelen av TOC.

Patentkrav

1. Fremgangsmåte for redusering av forurensning i en cellulosevæske på grunn av kolloidalt klebemateriale som stammer fra massedannelse eller avsverving av cellulosemateriale, og som omfatter blanding av kollektorpartikler med væsken,
karakterisert ved at kollektorpartiklene er polymerpartikler tilveiebrakt som en emulsjon av polymerpartiklene i vann og dannet av en vannuløselig monomerblanding omfattende
 - a) minst 20 vekt% hydrofob monomer med en løselighet i vann på under 5 g/100 cm³,
 - b) minst 10 vekt% av en hydrofil ioniserbar monomer som fortrinnsvis er løselig i monomerblandingen når den er hovedsakelig ikke-ionisert, men som fortrinnsvis er løselig i vann når den er ionisert,
 - c) 0-50 vekt% av en ikke-ioniserbar hydrofil monomer som fortrinnsvis er løselig i monomerblandingen og som har en løselighet i vann på over 5 g/100 cm³, og
 - d) 0,05-10% tverrbindingsmiddelog hvor andelene av a, b, c og d er slik at en vandig blanding som dannes ved blanding av 3% (tørrvekt av polymer) av emulsjonen i vann med syre eller alkali under ionisering av monomer (b), er en fluidblanding som inneholder polymeren i svellet partikkelform.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at væsken er vaskevann fra en avsvertingsprosess.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at væsken er en tykk masse, en tynn masse eller bakvann fra en papirfremstillingsprosess.
4. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav,
karakterisert ved at det tilsettes et vannuløselig koaguleringsmiddel eller flokkuleringsmiddel til væsken.

5. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at polymerpartiklene er anioniske og at vannløselig kationisk koaguleringsmiddel deretter tilsettes til væsken.
- 5
6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, karakterisert ved at klebematerialene oppsamles med polymerpartiklene og fjernes fra væsken ved sedimentering, filtrering eller flotasjon.
- 10
7. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 4-6, karakterisert ved at det tilsettes et koaguleringsmiddel til væsken, og koaguleringsmidlet er valgt blant polyaminer, polyetyleniminer og kopolymerer av 80-100% etylenisk umettet kationisk monomer, fortrinnsvis DADMAC, med 0-20% etylenisk umettet ikke-ionisk monomer.
- 15
8. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at emulsjonen har en usvellet partikkelstørrelse på fra 0,02 til 0,5 μm og en partikkelstørrelse ved massens pH som er minst 1,5 ganger størrelsen av de usvellede partikler, dvs. fra 0,1 til 5 μm .
- 20
9. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at polymeremulsjonen ved den i massen forekommende pH-verdi gir en viskositet på under 10 000 cp, målt ved hjelp av et viskosimeter av typen Brookfield RVT.
- 25
10. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at mengden av tverrbindingsmiddel er minst 0,5 vekt%.
- 30
11. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at mengden av monomer (a) er 40-70%, mengden av monomer (b) er 30-60% og mengden av monomer (c) er 0-30% og hver av monomerene (a), (b) og (c) er etylenisk umettet.

12. Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av de foregående krav, karakterisert ved at monomer (a) er valgt blant alkyl(met)akrylater, styrener, vinylestere, akrylnitriler, assosiative etylenisk umettede monomerer og vinyl-
5 nyletere, monomer (b) er valgt blant etylenisk umettede karboksylsyrer og aminer, monomer (c) er et hydroksyalkyl(met)akrylat og monomer (d) er en oljeløslig polyetylenisk umettet monomer.