



SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT



FI 000117394B

(10) FI 117394 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats

29.09.2006

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

D21C 9/16 (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

964499

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag

08.11.1996

(24) Alkuperä - Löpdrag

14.04.1995

(41) Tullut julkiseksi - Blivt offentlig

08.11.1996

(86) Kv. hakemus - Int. ansökan

PCT/FR95/00494

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

11.05.1994 FR 9405815 P

(73) Haltija - Innehavare

1 •Elf Atochem S.A., 4 & 8 Cours Michelet, La Défense 10, 92800 Puteaux, RANSKA, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1 •Devic, Michel, 27, Chemin des fonds, 69110 Sainte-Foy-les-Lyon, RANSKA, (FR)

2 •Schirmann, Jean-Pierre, 6, rue de la Main d'Or, 75011 Paris, RANSKA, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab
Annankatu 42 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä delignifioitujen ja valkaistujen kemiallisten paperimassojen valmistamiseksi
Förfarande för framställning av delignifierade och blekta kemiska pappersmassor

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

EP 578304 A, WO 93/14262 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Tässä menetelmässä keittämällä valmistetulle lignosellulosa-massalle suoritetaan peräjälkeen seuraavat käsittelyt: a) delignifiointikäsittely hapella, sen jälkeen b) käsittely jollakin transitiometallien kompleksointi- tai sekvestrausaineella, mitä seuraa pesu ja sitten c) käsittely vetyperoksidilla, jonkin alkalimetallisilikaatin läsnäollessa ja lämpötilassa, joka on korkeampi kuin 100 °C, ja 5 - 200 baarin paineessa.

Vid detta förfarande utsättes en genom kokning framställd lignocellulosa-haltig massa successivt för följande behandlingar: a) en delignifieringsbehandling med oxygen, därefter b) en behandling med ett komplexerings- eller sekvestreringsmedel av transitionsmetaller följt av tvättning, och sedan c) en behandling med hydrogenperoxid, i närvaro av en alkalimetallsilikat vid en temperatur på högre än 100 °C och under en pression av 5 - 200 bar.

Menetelmä delignifioitujen ja valkaistujen kemiallisten paperimassojen valmistamiseksi – Förfarande för framställning av delignifierade och blekta kemiska pappersmassor

5

Keksintö koskee menetelmää delignifioitujen ja valkaistun kemiallisen paperimassan valmistamiseksi.

- Kemialliset paperimassat eli sellut ovat massoja, jotka saadaan keittämällä lignoselluloosaa sisältäviä aineita, etenkin puuta. Kemiallisissa massoissa erotetaan:
- kraftmassat eli sulfaattisellut,
 - sulfiitti- tai bisulfiittisellut,
 - puolikemialliset tai neutraalisulfiittimassat,
 - massat, jotka on keitetty yhden liuotteen kanssa, kuten organosolvmenetelmällä
- 15 valmistetut (Ullmann's Encyclopedia of Chemical Industry, 5. painos, vol. A.18, 1992, sivut 568 ja 569),
- neutraalisulfiitti-antrakininonimassat,
 - "Superbatch"-massat.

- 20 Kaikentyyppiset puulajit sopivat:

- havupuut, kuten eri mänty- ja kuusilajit,
- lehtipuut, kuten esimerkiksi koivu, poppeli, pyökki ja eukalyptus.

- 25 Klassisesti keittämällä valmistetuille kemiallisille massoille suoritetaan useita ligniinipoisto- ja/tai valkaisukäsittelyvaiheita.

Ensimmäisissä vaiheissa keiton jälkeinen delignifiointi täydennetään. Sitä seuraavat vaiheet ovat valkaisuvaiheita.

- 30 Näiden delignifiointi- ja valkaisukäsittelyjen jälkeen massojen ISO-standardin mukaisen valkaisuasteen tulee tavallisesti olla vähintään 88 - 190° ja kappaluvun erittäin pieni ja samalla sen mekaanisten ominaisuuksien tulee olla hyvät eli selluloosa ei saa olla kovin hajonnutta. Tämä hajoaminen saadaan selville mittaamalla massan viskositeetti tai sen polymeroitumisaste (DP). DP:n tulee pysyä mahdollisimman korkeana.

35

Alla ja seuraavassa käytettyjen termien määritelmät vastaavat seuraavia standardeja: valkoisuus: standardi ISO 2470

kappaluku: standardi SCAN C1-59

polymeroitumisaste (DP): standardi SCAN C 15-12.

- 5 Ensimmäiset delignifiointivaiheet suoritetaan tavallisesti käsittelemällä kaasumaisella kloorilla tai klooridioksidilla.

- 10 Massan valmistamiseksi kloorista on ehdotettu kloorattujen reagenssien korvaamista muilla hapettavilla aineilla. C.L. Forberin artikkelissa "Chlorine and chlorine dioxide replacements in kraft pulp bleaching: Emerging technologies or Laboratory curiosities?", TAIPPI PRESS, Atlanta, Georgia 1993, tullaan johtopäätökseen, että on olemassa useita yhdisteitä, joiden valkaisukyky on riittävä korvaamaan kloorin delignifioinnissa, mutta että klooridioksidin korvaaminen valkaisussa ei näytä toteuttamiskelpoiselta, sillä mikään reagenssi ei pysty kilpailemaan klooridioksidin tehon ja hinnan kanssa.

- 15 Tuossa artikkelissa vertaillaan erityisesti joukon reagensseja, kuten kloorin, klooridioksidin, hapen, otsonin ja vetyperoksidin, delignifiointi- ja valkaisukykyä ja siinä mainitaan myös saadut tulokset yleensä kappalukuna, valkoisuutena ja viskositeettina.

- 20 Sen mukaan ainoastaan hapella on delignifiointikykyä, mutta ei juurikaan valkaisukykyä. Sen kloorin korvauskerroin (CRF) on 5 ja sen käyttö aiheuttaa kappaluvun pienenemisen noin puolella (17:ään 35:stä), saadun viskositeetin ollessa 980 dm³/kg (noin 37 cPs) ja ISO-valkoisuuden 34°.

- 25 Sen sijaan vetyperoksidin käyttö on tunnettua sekä delignifioinnissa että valkaisussa.

- 30 Ligniinin poistossa kappaluku pienenee vähän alle puolella (20:een 35:stä), saatu viskositeetti on yli 900 dm³/kg (noin 37 cPs) ja ISO-valkoisuus 45°; ISO-valkoisuudeksi saadaan 91° viskositeetin ollessa noin yli 600 dm³/kg.

- 35 Kappaluvun laskemiseksi arvon, joka on tavallisesti 7 - 14, alapuolelle joudutaan käyttämään toista ligniininpoistovaihetta, joka voidaan toteuttaa otsonia käyttäen (C. Chirat ja Lachenal, Proceedings TAPPI, Pulping Conference 1993, s. 717) tai peretikkahappoa käyttäen tai vielä peroksomonorikkihappoa käyttäen (F. Desprez, S. Devenyns, N. Troughton. Proceedings TAPPI, Pulping Conference 1993, s. 443).

Vetyperoksidikäsitteilyllä, jollaista kuvataan EP-patenttihakemuksessa 0578304 A1,

saadaan valkaistuksi voimakkaasti ainoastaan massat, joiden kappaluku on pienempi kuin 5 ja joiden mangaanipitoisuus on pienempi tai yhtä kuin 3 ppm ja joiden sakeus on vähintään 25 paino-% kuiva-ainetta massan kokonaispainosta laskettuna. Tämä H_2O_2 -käsittely suoritetaan vaatimuksissa esitetyssä lämpötilassa 50 - 140 °C.

5

Tämä mangaanipitoisuus, joka on pienempi tai yhtä kuin 3 ppm, saadaan jollakin hapolla tai jollakin kompleksointi- tai sekvestrausaineella happamassa väliaineessa suoritettulla esikäsittelyllä.

- 10 Esimerkkeinä mainitut lämpötilat ovat 80, 90 ja 120 °C. Mainittua lämpötilaa 120 °C vastaavaa mainintaa reaktioväliaineessa vallitsevasta paineesta ei ole.

Tämä paine voisi olla mainitussa lämpötilassa kyllästyvän vesihöyryn paine.

- 15 Teoksessa: "American Institute of Physics Handbook, Third Edition, McGraw-Hill Book Company, sivu 4-309" mainitaan lämpötiloille 100 °C - 374,15 °C absoluuttiset kyllästyvän höyryn paineet, erityisesti noin 2 bar 120 °C:lle ja 3,6 bar 140 °C:lle.

Lisäksi julkaisun EP-0578304-A1 esimerkit 18 - 21, joissa käytetään sakeudeltaan

- 20 30 %:n kemiallista massaa, osoittavat, että polymeroitumisaste DP laskee 1180:stä 1030:een, kun lopullinen ISO-valkoisuus nousee 89,8°:sta 92,6°:seen.

- 25 Patenttihakemuksessa EP-0577157-A2 kuvataan menetelmää massan, jonka sakeus on 5 - 20 %, valkaisemiseksi vetyperoksidilla alkalisessa väliaineessa ja paineessa, joka on alle 25 bar ja edullisesti alle 14 bar.

Tässä menetelmässä tarvitaan kuitenkin otsonilla paineessa suoritettava esikäsittely.

- 30 Selityksessä ja kuvioissa ei esitetä kuumennuslaitteita, ja voidaan olettaa, että käsitte- ly H_2O_2 :lla suoritetaan samassa ympäristön lämpötilassa kuin esikäsittely otsonilla.

- 35 P. Tibblingin ja B. Dillnerin artikkelissa, joka esitettiin 25. EUCEPA -konferenssissa Wienissä 1993, osoitetaan, että valkaisemalla H_2O_2 :lla alkalisessa väliaineessa 90 - 100 °C:n lämpötilassa ja 5 baarin paineessa saadaan massat, joiden kappaluku on 12, valkaistuksi ISO-valkoisuuteen 85 - 86°, ja massat, joiden kappaluku on 7, ISO-valkoisuuteen 90°.

Valkoisuuden paraneminen tuo kuitenkin mukanaan näiden massojen viskositeetin

(dm^3/kg) huomattavan laskun. Kuvio 2 osoittaa, että viskositeetti laskee 890:stä 760:een, kun ISO-valkoisuus nousee noin 78,3°:sta noin 84,7°:seen. Lisäksi lämpötilan nostamisella 100 °C:sta 110 °C:seen ei näytä olevan mitään merkittävää vaikutusta.

5

B. Dillnerin asiakirja DUOPLAN OY, KVAERNER "Chemicals dry solids and solid waste in a low effluent bleach mill, Study review meeting, Helsinki, February 16, 1994" osoittaa, että PO-valkaisut, jotka suoritetaan 105 °C:ssa 5 - 10 baarin paineessa, eivät johda merkittäviin painevaikutuksiin. Viskositeetti kuitenkin alenee 970:stä 800:an, kun ISO-valkoisuus nousee 73°:sta 87°:seen.

10

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on tuoda käyttöön delignifioitujen ja valkaistujen kemiallisten paperimassojen, joiden polymeroitumisaste DP on korkea, valmistusmenetelmä, jossa käytetään happea ja vetyperoksidia hapetusaineina ja kaikki menetelmän käsittelyvaiheet suoritetaan reaktioväliaineessa, jonka pH on emäksinen. Tämän menetelmän tarkoituksena on myös välttää kaikki sellaiset vaiheet, joissa käytetään kloorijohdoksia, kuten esimerkiksi klooria tai klooridioksidia, ja välttää myös kaikki sellaiset käsittelyvaiheet, joissa käytetään muita hapetusaineita ja etenkin otsonia tai perhappoja.

15

20

Tähän tavoitteeseen päästään esillä olevan keksinnön mukaisesti delignifioitujen ja valkaistujen kemiallisten paperimassojen valmistusmenetelmällä, jossa keittämällä saadulle lignoselluloosapitoiselle massalle suoritetaan peräjälkeen seuraavat käsitte-

25

- a) delignifiointikäsittely hapella, sen jälkeen
- b) käsittely jollakin transitiometallien kompleksointi- tai sekvestrausaineella, mitä seuraa pesu ja sitten
- c) käsittely vetyperoksidilla,

30

ja tälle menetelmälle on tunnusomaista, että käsittely vetyperoksidilla suoritetaan jonkin alkalimetallisilikaatin läsnäollessa ja lämpötilassa t , joka on yli 100 °C, ja paineessa p , joka on enemmän kuin 1,5 kertaa lämpötilassa t kyllästyvän vesihöyryn paine.

35

Tällä menetelmällä voidaan valmistaa ECF- ja TCF-massoja tarvitsematta muita hapetusaineita kuin happea ja vetyperoksidia.

Happikäsittelyä (a) tai ligniinin poistoa hapella käytetään nykyisin yleisesti paperiteollisuudessa ja erityisesti valmistettaessa TCF- ja ECF-massoja, kuten mainitaan

esimerkiksi artikkelissa "Van Lierop, B, Oxygen Delignification, Workshop on Emerging Pulping and Chlorine-free Technology, RALEIGH N.C., March 1-4, 1993".

- 5 Ligniininpoisto rajoitetaan yleensä 50 %:iin (kappaluvulla mitattuna), sillä tämän rajan yläpuolella hapen selektiivisyys emäksisessä pH:ssa huononee voimakkaasti ja se vaikuttaa syövyttävästi selluloosaan, jolloin polymeroitumisaste (DP) laskee haitallisesti. Keksinnön mukaisen menetelmän vaiheen (a) olosuhteet ovat sellaiset, jotka tunnetaan ja joita käytetään paperiteollisuudessa.
- 10 Hapella emäksisissä pH-oloissa suoritettun käsittelyn loppuun voidaan lisätä yksi tai useampia massan pesuvaiheita.
- Hapella käsittely voidaan suorittaa myös useina peräkkäisinä happikäsittelyvaiheina,
- 15 joiden välissä on pesuvaiheet.
- Tämän keksinnön mukainen kompleksointi- tai sekvestrauskäsittely (b) suoritetaan jonkin alkalimetallien kompleksointi- tai sekvestrausaineen avulla, kuten esimerkiksi DTPA:lla (natriumdietyleenitriamiinipenta-asetaatilla) EDTA:lla (natriumetyleenidiamiinitetra-asetaatilla), tai fosfonihappojen suoloilla.
- 20 Useampia aineita voidaan yhdistää käsittelyn tehon parantamiseksi useampien metallien suhteen.
- 25 Kompleksointi- tai sekvestrausaineen määrä on edullisesti 0,1 - 1 paino-% massan kuiva-aineesta laskettuna. Edullisesti tämä määrä on 0,25 - 0,5 paino-%.
- Tuotteiden ja reagenssien määrät ilmoitetaan aina, jollei muuta mainita, painoprosentteina massan kuiva-ainepainosta eli kysymyksessä olevasta massasta kuivana.
- 30 Massan sakeus ilmoitetaan painoprosentteina kuiva-ainetta massan kokonaispainosta.
- Käsittely b) suoritetaan edullisesti alkalisissa pH-oloissa.
- 35 Massan pH on edullisesti käsittelyn b) aikana suurempi kuin 7 ja pienempi tai yhtä kuin 12,5.

Vaiheessa b) pH on edullisesti 8,5 - 9,5. Emäksinen pH saadaan käsittelyn b) aikana joko massan jäännösemäksisyydestä happikäsittelyn jälkeen tai kompleksointi- tai sekvestrausaineen emäksisyydestä tai sitten lisäämällä jotakin emästä, esimerkiksi NaOH:ta.

5

Useimmissa massoissa massan jäännösalkalisuus yhdessä DTPA:n alkalisuuden kanssa tuottaa lähellä 9:ä olevan pH:n natriumia lisäämättä.

Massan mangaanipitoisuus ennen vetyperoksidikäsittelyä c) on edullisesti enintään 5 ppm tämän massan kuiva-ainepainosta laskettuna.

Käsittelyn b) lämpötila on yleensä 20 - 100 °C ja edullisin lämpötila on 60 - 90 °C.

15

Käsittelyn b) kesto aika on yleensä 1 - 30 minuuttia ja edullisesti 5 - 15 minuuttia.

Massan sakeus käsittelyn b) aikana on yleensä 2 - 25 % ja edullisin sakeus on 4 - 12 %.

20

Kompleksointikäsittelyn jälkeen massa pestään vedellä. Pesu suoritetaan paperiteollisuudessa tunnetuilla menetelmillä kuumalla tai kylmällä vedellä.

25

Yllättävästi se, että käsittely c) suoritetaan paineessa, antaa mahdollisuuden minimoida massan selluloosa-aineen hajoaminen ja säilyttää korkea DP-arvo toisin kuin tunnetulla tekniikalla saaduissa tuloksissa.

Massan kappaluku on edullisesti ennen vetyperoksidikäsittelyä enintään 17. Menetelmällä voidaan nimittäin tällöin saada loppuvaiheessa P delignifioitu ja erittäin valkoinen massa, jota voidaan käyttää suoraan paperin valmistukseen.

30

Absoluuttinen paine p on edullisesti 5 - 200 bar. Tällaisen painealueen voidaan havaita olevan eduksi korkean DP:n säilyttämiselle keksinnön mukaista menetelmää toteutettaessa.

35

Käytännön syistä absoluuttinen paine p on edullisesti 25 - 50 bar.

Alkalimetallisilikaatti on edullisesti natriumsilikaatti.

Kun käytetään natriumsilikaattia, kätevyysyistä käytetään mieluummin 0,5 - 10 pai-

no-% kaupallista 38°Bé:n liuosta kuivapainosta laskettuna ja vielä mieluummin 4 - 8 paino-% tätä liuosta.

Reaktiolämpötila t on edullisesti 110 °C - 180 °C. Edullisin t -alue on 130 - 160 °C.

5

Massan sakeus on vetyperoksidikäsittelyn aikana edullisesti 4 - 35 paino-% kuiva-ainetta määrän massan kokonaispainosta. Menetelmä voidaan toteuttaa tehokkaasti matalilla, noin 4 - noin 10 %:n sakeuksilla ja reaktioväliaine on erittäin juoksevaa ja se voidaan helposti siirtää pumppaamalla välttyen mahdollisilta tukkeumilta.

10

Sakeus on edullisesti 10 - 20 %. Tämän sakeusalueen avulla saadaan optimoiduksi menetelmän saanto.

15

Vetyperoksidikäsittelyssä viipymisaika on edullisesti 1 minuutista 3 tuntiin. Viipymisaika muuttuu päinvastaiseen suuntaan lämpötilan noustessa.

Edullisesti viipymisaika on 15 minuutista 1 tuntiin. Nämä suhteellisen lyhyet viipymisajat antavat mahdollisuuden lisätä delignifioitua ja valkaistun massan valmistuksen saantoa tunnissa.

20

Käytetystä lähtömassasta ja menetelmän lämpötilasta riippuen vetyperoksidia käytetään edullisesti 0,5 - 10 paino-% massan kuiva-aineen painosta laskettuna.

25

Keksinnön mukainen delignifiointi- ja valkaisuvaihe c) tapahtuu jatkuvatoimisena tai eräajona (batch) laitteilla, joita käytetään yleisesti paperiteollisuudessa massojen keittoon ja joiden avulla vetyperoksidin ja natriumsilikaatin vesiliuoksella impregnoitu massa saadaan pidetyksi paineessa ja korkeassa lämpötilassa valitun viipymisajan. Tämän käsittelyn c) jälkeen massan paine alennetaan, se jäähdytetään ja pestään vedellä.

30

Erittäin sakean (20 - 30 %) massan erävalkaisu voidaan esimerkiksi suorittaa seuraavasti:

massaan sekoitetaan kylmänä vetyperoksidia ja natriumsilikaattia ja vettä niin, että saadaan valittu sakeus, sitten se ohjataan ruostumatonta terästä olevaan autoklaaviin siten, että autoklaavi tulee mahdollisimman täyteen. Autoklaavin sulkemisen jälkeen siihen pumpataan pieni määrä vettä, kunnes saadaan noin kymmenen baarin paine, sitten lämpötila nostetaan valittuun lämpötilaan valitun ajan kuluessa. Lämpötilan nostovaiheen aikana nesteiden laajeneminen aiheuttaa paineen nousua. Tätä nousua

35

voidaan säädellä valuttamalla hieman nestefaasia ulos kuumennuksen aikana.

Matalasakeuksisen (8 - 10 %) massan jatkuvatoimisesti tapahtuva valkaisuaminen voidaan suorittaa esimerkiksi seuraavasti:

- 5 DTPA:lla esikäsitelty massa pestään ja siihen sekoitetaan vetyperoksidi, silikaatti ja vettä, jotta saadaan 8 - 10 %:n sakeus, joka tekee massasta pumpattavan.

- 10 Sitten seos paineistetaan korkeapainepumpulla reaktorissa lämmönvaihtimen välityksellä, joka kuumentaa seoksen valittuun lämpötilaan. Putkireaktorista, jonka pituus lasketaan sellaiseksi, että valkaisuun saadaan valittu viipymisaika, tulevan valkaistun massan paine alennetaan ja se jäähdytetään laimentamalla se vedellä ja sitten se pestään.

- 15 Menetelmään liittyviä laitteita, kuten lämmönvaihtimia ja höyryn talteenottosykloneja, voidaan lisätä valkaisusta tulevan massan lämmön ja paineen talteenottamiseksi ja käyttämiseksi hyödyksi.

- 20 Tämän keksinnön edullisin toteutusmuoto koskee uutta jaksoa O-Q_{emäksinen}-P, jossa vaihe P on sinänsä uusi.

Tämä edullinen jakso sisältää teknisiä etuja, sillä tunnetun tekniikan mukaisissa menetelmissä joudutaan suorittamaan metallien kompleksointi tai sekvestraus happamissa oloissa korkea-asteisen valkaisun suorittamiseksi vetyperoksidilla.

- 25 Patenttihakemuksessa EP-578304-A, joka jo mainittiin edellä, osoitetaan, että ennen lopullista vetyperoksidivaihetta tarvitaan käsittely happamassa väliaineessa, jonka pH on säädelty. Kaikissa hakemuksen EP-578304 esimerkeissä mainitaan kompleksointikäsittely happamassa pH:ssa tai hapan pesu pH 5:ssä ennen lopullista valkaisua.

- 30 Lisäksi D. Lachenal työtovereineen "Optimization of bleaching sequences using peroxide as first stage, 1982, International Pulp Bleaching Conference, TAPPI Proceedings, s. 145-150, osoittaa (taulukko 4, s. 147), että happaman esikäsittelyn avulla voidaan myös parantaa massan delignifioitumista peroksidivalkaisun aikana.

- 35 Tämän keksinnön parhaalla toteutusmuodolla voidaan saada erinomaisia tuloksia valkaisussa tarvitsematta käyttää hapanta väliainetta vaiheessa b) päinvastoin kuin tunnetussa tekniikassa yleensä mainitaan.

- Se, että käsittely b) voidaan suorittaa emäksisissä oloissa, on teollisuuden kannalta erittäin mielenkiintoista, sillä sen avulla vältetään kahdelta pH:n muuttamiselta jakson aikana. Alkalisen hapella käsittelyn jälkeen massan pH on nimittäin emäksinen jopa useamman vesipesun jälkeen, ja tällä vältetään kompleksointikäsittelyn happamuuden toinen neutralointi soodalla.

- Lopuksi vielä tällä edullisella jaksolla voidaan päästä happamuuden aiheuttamista korroosio-ongelmista teräksestä valmistetuissa laitteistoissa ja se vähentää myös ongelmia, jotka koskevat jäännöshappojen ja -suolojen käsittelyä ympäristön suojelemiseksi.

- Vaiheen c), joka suoritetaan keksinnön tunnusmerkkien mukaisesti, voidaan paineen p , joka on korkeampi kuin paine, jossa vesihöyry kyllästyy, käyttämisen ansiosta välttää nestemäisten reagenssien huomattava haihtuminen.

- Klassisissa menetelmissä, joissa käytetään yli 100 °C:n lämpötiloja, paine on tulosta neste-höyrytasapainosta, joka muodostuu osan nestefaasista höyrystyttyä kuumentamisen aikana. Yhdistelmällä silikaatti/korkea lämpötila/paine p voidaan odottamattomasti päästä huomattavaan ligniinin poistoon massan DP:n säilyessä silti hyvänä.
- Ligniini siis liukenee tällä tavoin selektiivisyydellä, joka on verrattavissa kaasumaisen kloorin tai klooridioksidin selektiivisyyteen.

- Esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan siis päästä kemiallisten massojen jokseenkin täydelliseen delignifointiin ja valkaisuun keiton jälkeen vain 3 vaiheessa ja käyttämällä vain huokeita hapetusaineita eli happea ja vetyperoksidia.

Keksintö selviää paremmin seuraavista esimerkeistä, taulukoista 1 - 10 ja kuvioista 1 - 8 arkeilla 1/8 - 8/8.

30 Esimerkit

Esimerkit 1 - 46, jotka näkyvät taulukoissa 1 - 10, toteutettiin lähtien kolmesta teollisuudesta peräisin olevasta kemiallisesta massasta, jotka oli valmistettu kraftkeitolalla ja happikäsittelyllä.

- 35 Massojen happikäsittely oli suoritettu klassisissa oloissa 10 %:n sakeudessa, 3,5 baarin hapen paineessa, 95 °C:n lämpötilassa ja 60 - 90 minuutin viipymisajalla puun laadusta riippuen.

Näiden massojen ominaisuudet on ilmoitettu alla taulukossa A:

Taulukko A

5

Massan laatu keiton ja happikäsittelyn jälkeen	Massan pH	Sakeus %	Kappalu	DP	ISO-valkoisuusaste
Havupuukraftmassa (HK)	9,4	27	13,1	1010	34,5
Lehtipuukraftmassa (LKI)	8,7	31	9,2	1160	53,7
Lehtipuukraftmassa (LKII)	9,6	28	7,4	1170	44,9

Yleismenettelytapa kaikissa esimerkeissä (jollei muuta mainita):

a) Kompleksointikäsittely

- 10 Valittu taulukon A massa lietetään 10 %:n sakeuteen 0,5 % DTPA:lla (kaupallinen liuos, natrium-DTPA 40 paino-% vedessä) ja kuumennetaan 15 minuuttia (0,25 tuntia) 90 °C:ssa.

Lopullinen pH on 9 - 9,6 valitusta massasta riippuen.

15

Sitten kysymyksessä oleva massa suodatetaan ja pestään demineralisoidulla vedellä.

b) Valkaisu paineessa

- 20 Kohdasta a) talteenotettuun massaun sekoitetaan ympäristön lämpötilassa vetyperoksiidi-, natriumsilikaatti- ja demineralisoitu vesipanos, joka tarvitaan kokeeseen valitun sakeuden aikaansaamiseksi, sitten näin saatu reaktioväliaine pannaan ruostumattomasta terästä olevaan autoklaaviin, joka täytetään kokonaan massalla jättäen mahdollisimman vähän tyhjää tilaa. Autoklaaviin pumpataan muutamia kuutiosenttimetrejä demineralisoitua vettä valitun paineen aikaansaamiseksi. Sitten autoklaavia kuumennetaan lämpötilassa t valitun ajan.

25

Kuumennuksen vaikutuksesta sisäinen paine kasvaa. Paineen saamiseksi pysymään valitussa reaktioarvossa autoklaavin sulkuventtiili avataan ajoittain muutaman kuu-

tiosenttimetrin nestettä päästämiseksi ulos. Reaktion jälkeen autoklaavi jäähdytetään ja avataan, massa otetaan talteen suodattimella ja pestään demineralisoidulla vedellä. Sitten mitataan valkoisuus, kappaluku ja DP edellä mainittujen paperiteollisuuden ISO-standardien mukaisesti.

5

Saatujen tulosten pohdinta:

1) Natriumsilikaattimäärän vaikutus saatuun valkoisuuteen ja DP:hen

Taulukossa 1 esitetään vertailukoe 1 ja kokeet 2, 3, 4 ja 5, jotka tehtiin massalla LKI.

10 Taulukossa 2 esitetään kokeet 6, 7, 8, 9, 11, 10, 12 ja 13, jotka tehtiin massalla LKII.

Edellä mainittuihin kokeisiin perustuvat kuviot 1, 2 ja 3 osoittavat hyvin natriumsilikaatin erittäin merkittävän suotuisan vaikutuksen ja tämä vaikutus on sitä suurempi, mitä korkeampi on valkaisun lämpötila.

15

Esimerkiksi käyrä 2 osoittaa, että 150 °C:n lämpötilassa ja 25 baarin paineessa 2 %:n natriumsilikaatin lisääminen voi tuottaa 10 pistettä paremman ISO-valkoisuuden.

20 Kokeen 1 (vertailu, jossa 0 % silikaattia) ja kokeen 4 (8 % silikaattia) vertailu osoittaa, että sen lisäksi, että ISO-valkoisuus paranee erittäin paljon (73,5°:sta 89,2°:seen), massan polymeroitumisaste käytännöllisesti katsoen säilyy silikaattia käytettäessä (DP = 1100), kun sen sijaan samoissa oloissa, mutta ilman silikaattia massan DP putoaa 148:aan. Lisäämällä 2 % silikaattia (koe 2) saadaan ISO-valkoisuus parane-
 25 maan paljon (85,4°), mutta DP jää heikoksi (DP = 372). 4 %:lla silikaattia DP putoaa hieman vähemmän (koe 3, DP = 720).

2) Paineen ja lämpötilan vaikutus valkoisuuteen

Taulukossa 3 esitetään kokeet 14, 15, 16, 17, 18, 19, 4, 20 ja 21, jotka suoritettiin LKI-massalla.

30

Taulukoissa 4 ja 10 esitetään kokeet 13, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 45 ja 46, jotka tehtiin LKII-massalla.

35 Kuviot 4, 5 ja 6, jotka perustuvat edellä mainittuihin kokeisiin, osoittavat hyvin paineen suotuisan vaikutuksen.

Todetaan, että etenkin 5 - 50 baarilla vaikutus on huomattavin. On siis edullista käyttää yli 5 baarin painetta. Tämä vaikutus on havaittavissa 110 - 150 °C:n lämpöti-

loissa.

Käyrät 5 ja 6 osoittavat myös, että käytettäessä samaa massaa ja muutoin samoja olo-suhteita lämpötilan kohottaminen lisää valkoisuutta.

5

Käyttämällä erittäin korkeita valkaisulämpötiloja, kuten 170 °C, voidaan päästä erit-täin korkeisiin ISO-valkoisuusasteisiin. Tämä tulos on päinvastainen kuin mekaanis-ten massojen valkaisusta havaitut, joissa parhaat valkoisuudet saadaan 60 - 90 °C:n lämpötiloissa.

10

3) Vetyperoksidimäärän vaikutus

Taulukossa 5 esitetään kokeet 28, 4, 29 ja 30, jotka tehtiin LKI-massalla.

15

Kuvio 7, joka perustuu edellä mainittuihin kokeisiin, osoittaa merkittävän vaikutuk-sen, joka aikaansaadaan reaktioväliaineeseen lisätyllä H₂O₂-lla aina 8 paino-%:iin saakka.

4) Valkoisuuden ja DP:n välinen suhde

Taulukon 1 kokeiden avulla voidaan piirtää kaava, joka esittää DP:a ISO-valkoisuus-asteen funktiona. Huomataan, että viskositeetti kasvaa valkoisuuden lisääntyessä, kun käytetään 130 °C:n lämpötilaa ja 100 baarin absoluuttista painetta. Tämä tulos on uusi ja odottamaton edellä mainittuun tunnettuun tekniikkaan verrattuna. Ei ni-mittäin ollut ennalta nähtävissä, että silikaatin läsnäollessa natriumsilikaatilla saa-taisiin säilymään hyvä DP korkeissa lämpötiloissa ja suuressa paineessa.

25

Taulukko 6 esittää kokeita, jotka tehtiin LKII-massalla (kokeet 31, 32, 33, 34, 35).

Taulukko 7 esittää kokeita, jotka suoritettiin LKI-massalla (kokeet 36, 37, 20, 38).

30

Taulukko 8 esittää kokeita, jotka tehtiin LKI-massalla (kokeet 39, 21, 40, 2, 41, 45, 46).

Taulukko 9 esittää kokeita, jotka tehtiin HK-massalla (kokeet 42, 43, 44).

35

Muiden esimerkkien pohdinta

Taulukon 6 kokeet 34 ja 35 osoittavat, että magnesiumin lisäämisellä (1 % magne-siumsulfaattia) on haitallinen vaikutus valkoisuuteen.

Taulukon 6 kokeet 31 ja 32 osoittavat, että natriumin (1 % NaOH) lisäämisellä on haitallinen vaikutus valkoisuuteen.

- 5 Taulukon 7 koe 36 ja taulukon 10 koe 46 osoittavat, että lisämäärän DTPA:a lisääminen H_2O_2 -vaiheen b) aikana parantaa hyvin vähän valkoisuutta.

- 10 Taulukon 8 vertailukoe 39, joka suoritettiin normaalissa ilmakehän paineessa ja matalassa lämpötilassa (90 °C), johtaa paljon pienempään valkoisuuteen (79,2° ISO) kuin mikä saadaan samoilla määrillä kokeen 31 reagensseja (88,6° ISO).
- Taulukon 7 koe 38, joka suoritettiin matalassa lämpötilassa, mutta korkeassa paineessa, antaa samoilla reagenssimäärillä paremman valkoisuuden (81,9° ISO), mutta paljon huonomman kuin mikä saadaan esillä olevan keksinnön olosuhteilla (taulukon 7 koe 31, 150 °C, 100 bar, 88,6° ISO).

- 15 Taulukon 8 koe 41, joka tehtiin samoissa koeolosuhteissa kuin taulukon 1 koe 4, mutta 9,5 %:n sakeudessa 20 %:n sakeuden sijasta, osoittaa, että jopa matalassa sakeudessa (pumpattava massa) valkaisu pysyy tehokkaana, kuten ei ole asianlaita H_2O_2 :n vaikutuksella normaalipaineessa.

- 20 Taulukko 9 esittää kokeita, jotka suoritettiin havupuukraftmassalla HK, jonka lähtövalkoisuus oli erittäin pieni 34,5° ISO.

- 25 Koe 44 osoittaa, että keksinnön olosuhteilla (lämpötila 150 °C, paine 100 bar ja 8 % silikaattia) voidaan saada voimakas valkoisuus (89,0° ISO) eli 54,5:n ISO-asteen parannus ja lähes täydellinen ligniinin poisto (kappaluku 1,2). Koe 43 osoittaa, että 4 %:lla H_2O_2 saadaan vielä 43,8 ISO-asteen parannus.

- 30 Kokeet 23, 26 ja 45 osoittavat, että samalla massalla valkaisuteho kasvaa lämpötilan noustessa. 170 °C:ssa saadaan valkoisuudeksi 88,3° ISO ainoastaan 20 minuutin kuumennuksella.

Taulukko 1

Koe n:o	Alka tunteina	t °C	Sakeus %	Kompleksointi- aine %	H ₂ O ₂ %	Siilikaatti 38° Bé %	Reaktio- paine bar	Lopullinen pH	Kappa	DP	ISO- valkoisuus- aste
1*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	0	100	3,5	1,5	148	73,5
2	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	2	100	4,2	1,9	372	85,4
3	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,1	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	4	100	6,4	3,5	720	87,8
4	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	100	8,2	4,3	1100	89,2
5	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	12	100	8,6	4,03	1094	89,6

* Vertailukoe

Taulukko 2

Koe n:o	Aika tunteina	t °C	Sakeus %	Kompleksointi- aine %	H ₂ O ₂ %	Siilikaatti 38° Bé %	Reaktio- paine bar	Lopullinen pH	Kappa	ISO- valkoisuus- aste
6*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,3	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	0	25	4,1	1,1	74,4
7	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,3	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	2	25	5,1	1,2	84,7
8	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,4	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	4	25	7	2,2	85,5
9	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,3	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	8	25	7,5	2,8	86,5
10*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,4	--	--
	b) 2	110	20	--	4	0	5	4,5	1,9	72,6
11	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,5	--	--
	b) 2	110	20	--	4	2	5	6,6	2,9	80,0
12	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,5	--	--
	b) 2	110	20	--	4	4	5	7,6	3,6	82,0
13	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,5	--	--
	b) 2	110	20	--	4	8	5	9	3,5	83,5

* Vertailukoe

Taulukko 3

Koe n:o	Aika tunteina	t °C	Sakeus %	Kompleksointi- aine %	H ₂ O ₂ %	Silikaatti 38° Bé %	Reaktio- paine bar	Lopullinen pH	Kappa	DP	ISO- valkoisuus- aste
14	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	2,5-3	7,9	4,2	1170	87,1
15	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	5	8	4,4	--	86,9
16	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	12	8	4,3	--	87,3
17	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	15	7,9	4,4	--	87,6
18	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	20	7,8	4,1	--	88,6
19	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	50	7,9	4,2	--	88,9
4	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	100	8,2	4,3	1100	89,2
20	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,1	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	4	10	7	4,1	926	85,6
21	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	----	--	--
	b) 1	130	20	--	4	4	100	6,2	3,05	710	87,5



Taulukko 4

Koe n:o	Aika tunteina	t °C	Sakeus %	Kompleksointi- aine %	H ₂ O ₂ %	Silikaatti 38° Bé %	Reaktio- paine bar	Lopullinen pH	Kappa	ISO- valkoisuus- aste
13	a) 0,25 b) 2	90 110	10 20	DTPA 0,5 --	-- 4	-- 8	-- 5	9,5 9	-- 3,5	-- 83,5
22	a) 0,25 b) 2	90 110	10 20	DTPA 0,5 --	-- 4	-- 8	-- 25	9,6 8,9	-- 3,5	-- 85,1
23	a) 0,25 b) 2	90 110	10 20	DTPA 0,5 --	-- 4	-- 8	-- 50	9,5 9,2	-- 3,3	-- 86,0
24	a) 0,25 b) 1	90 150	10 20	DTPA 0,5 --	-- 4	-- 8	-- 5	9,6 7,6	-- 2,9	-- 85,6
25	a) 0,25 b) 0,5	90 150	10 20	DTPA 0,5 --	-- 4	-- 8	-- 15	9,6 7,8	-- 2,8	-- 87,1
26	a) 0,25 b) 0,5	90 150	10 20	DTPA 0,5 --	-- 4	-- 8	-- 35	9,6 7,7	-- 2,7	-- 88,0
27	a) 0,25 b) 0,5	90 150	10 20	DTPA 0,5 --	-- 4	-- 8	-- 50	9,6 7,5	-- 2,7	-- 87,9

Taulukko 5

Koe n:o	Aika tunteina	t °C	Sakeus %	Kompleksointi- aine %	H ₂ O ₂ %	Silikaatti 38° Bé %	Reaktio- paine bar	Lopullinen pH	Kappa	DP	ISO- valkoisuus- aste
28	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	2	8	100	8,1	4,4	1256	86,4
4	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	8	100	8,2	4,3	1100	89,2
29	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,1	--	--	--
	b) 1	130	20	--	8	8	100	7,4	3,3	830	91,2
30	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	12	8	100	7,1	3,1	792	91,2

Taulukko 6

Koe n:o	Aika tunteina	t °C	Sakeus %	Kompleksointi- aine %	H ₂ O ₂ %	NaOH %	Silikaatti 38° Bé %	Reaktio- paine bar	Muita tuotteita %	Lopullinen pH	Kappa	DP	ISO- valkoisuus- aste
31	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	--	--	9	--	--	--
	b) 0,5	150	20	--	4	--	4	100	--	6,2	2,6	610	88,6
32	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	--	--	8,9	--	--	--
	b) 0,5	150	20	--	4	1	4	100	--	9	--	--	85,6
33	a) 0,50	90	3,7	DTPA 0,5	--	--	--	--	etikahappo	6-7,2	--	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	--	4	100	--	6,1	2,3	--	88,8
34	a) 0,50	90	15	DTPA 0,5	--	--	--	--	H ₂ SO ₄	6-7,3	--	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	2	4	100	--	5,4	1,7	--	89,2
35	a) 0,50	90	3	DTPA 0,5	--	--	--	--	H ₂ SO ₄	6-7,2	--	--	--
	b) 0,50	150	20	--	4	--	4	100	MgSO ₄ 1	5,4	--	--	82,1

Taulukko 7

Koe n:o	Aika tunteina	t °C	Sakeus %	Kompleksointi- aine %	H ₂ O ₂ %	Siikaatti 38° Bé %	Reaktio- paine bar	Lopullinen pH	Kappa	DP	ISO- valkoisuus- aste
36	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	--	--	--
	b) 0,5	150	20	0,2	4	4	100	7,2	2,8	--	88,7
37	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,1	--	--	--
	b) 0,5	130	20	--	4	4	100	7,2	5	1090	85,3
20	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9,1	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	4	10	7	4,1	926	85,6
38*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	--	--	--
	b) 2	90	20	--	4	4	100	8,5	5,4	--	81,9

* Vertailukoe



Taulukko 8

Koe n:o	Aika tunteina	t °C	Sakeus %	Kompleksointi- aine %	H ₂ O ₂ %	Silikaatti 38° Bé %	Reaktio- paine bar	Lopullinen pH	Kappa	DP	ISO- valkoisuus- aste
39*	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	--	--	--
	b) 2	90	20	--	4	4	1	8,7	5,3	--	79,2
21	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	4	200	6,2	3,05	710	87,5
40	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	9	--	--	--
	b) 0,5	150	20	--	4	8	10	7,6	3,7	1010	89,0
2	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	20	--	4	2	100	4,2	1,9	372	85,4
41	a) 0,25	90	10	DTPA 0,5	--	--	--	8,8	--	--	--
	b) 1	130	9,5	--	4	8	100	8,6	4,15	--	87,2

* Vertailukoe

Taulukko 9

Koe n:o	Aika tunteina	t °C	Sakeus %	Kompleksointi- aine %	H ₂ O ₂ %	Siilikaatti 38° Bé %	Reaktio- paine bar	Lopullinen pH	Kappa	ISO- valkoisuus- aste
42	a) 0,25	90	10	0,5	--	--	--	9,4	--	--
	b) 1	130	20		8	8	100	6,6	2	87,3
43	a) 0,25	90	10	0,5	--	--	--	9,4	--	--
	b) 0,5	150	20	--	4	8	10	7,1	2,6	78,3
44	a) 0,25	90	10	0,5	--	--	--	9,6	--	--
	b) 0,5	150	20	--	8	8	100	6,4	1,2	89,0

Taulukko 10

Koe n:o	Aika tunteina	t °C	Sakeus %	Kompleksointi- aine %	H ₂ O ₂ %	Siilikaatti 38° Bé %	Reaktio- paine bar	Lopullinen pH	Kappa	ISO- valkoisuus- aste
45	a) 0,25	90	10	0,5	--	--	--	9,5	--	--
	b) 0,5	170	20	--	4	8	35	7	--	88,3
46	a) 0,25	90	10	0,5	--	--	--	9,5	--	--
	b) 0,5	150	20	0,5	4	8	35	7,7	--	87,8

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä delignifioidun ja valkaistun kemiallisen paperimassan valmistamiseksi, jonka menetelmän mukaan keittämällä valmistetulle lignoselluloosamassalle suoritetaan peräkkäin seuraavat käsittelyt:
 - 5 a) delignifiointikäsittely hapella, sitten
 - b) käsittely jollakin transitiometallien kompleksointi- tai sekvestrausaineella, mitä seuraa pesu ja sitten
 - c) käsittely vetyperoksidilla alkalimetallisilikaatin läsnä ollessa,**tunnettu** siitä, että käsittely vetyperoksidilla suoritetaan lämpötilassa t , joka on korkeampi kuin 100°C , ja paineessa p , joka on suurempi kuin 1,5 kertaa lämpötilassa t kyllästyvän vesihöyryn paine, ja että menetelmän kaikki käsittelyvaiheet suoritetaan reaktioväliaineessa, jonka pH on alkalinen.
- 10 2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että massan alkalinen pH on käsittelyn b) aikana pienempi tai yhtä kuin 12,5.
3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että käsittelyn b) alkalinen pH on 8,5 - 9,5.
- 20 4. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kompleksointi- tai sekvestrausaine on DTPA.
5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kompleksointi- tai sekvestrausainetta käytetään käsittelyssä b) 0,1 - 1 paino-%:n
25 määränä tällä tavoin käsitellyn massan kuivapainosta laskettuna.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu määrä on 0,25 - 0,5 %.
- 30 7. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että massan mangaanipitoisuus ennen vetyperoksidikäsittelyä on enintään 5 ppm kuivapainosta laskettuna.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
35 absoluuttinen paine p on 5 - 200 bar.

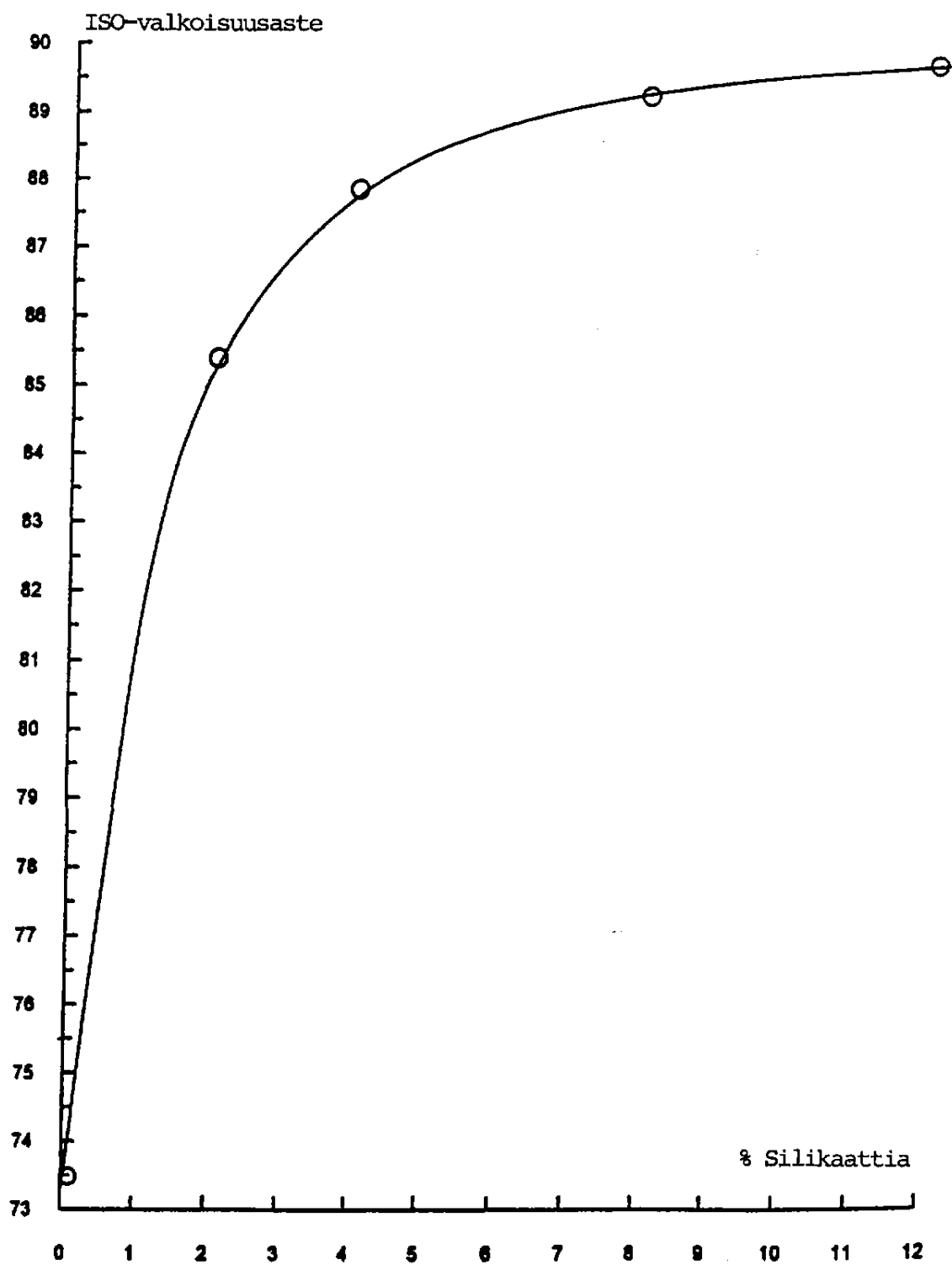
9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että absoluuttinen paine p on 25 - 50 bar.
10. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
5 alkalimetallisilikaatti on natriumsilikaatti.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että natriumsilikaatti lisätään 0,5 - 10 paino-%:na 38° Bé:n vesiliuosta kuivapainosta laskettuna.
- 10 12. Patenttivaatimuksen 11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että 38° Bé:n vesiliuoksen paino on 4 - 8 paino-% kuivapainosta laskettuna.
13. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lämpötila t on 110 - 180 °C.
- 15 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että lämpötila t on 130 - 160 °C.
15. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 14 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että
20 massan sakeus on vetyperoksidikäsittelyn aikana 4 - 35 paino-% kuiva-ainetta.
16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että sakeus on 10 - 20 paino-% kuiva-ainetta.
- 25 17. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 16 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että viipymisaika vetyperoksidikäsittelyssä on 1 minuutista 3 tuntiin.
18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että viipymisaika on 15 minuutista 1 tuntiin.
- 30 19. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 18 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vetyperoksidia käytetään 0,5 - 10 paino-% kuivapainosta laskettuna.

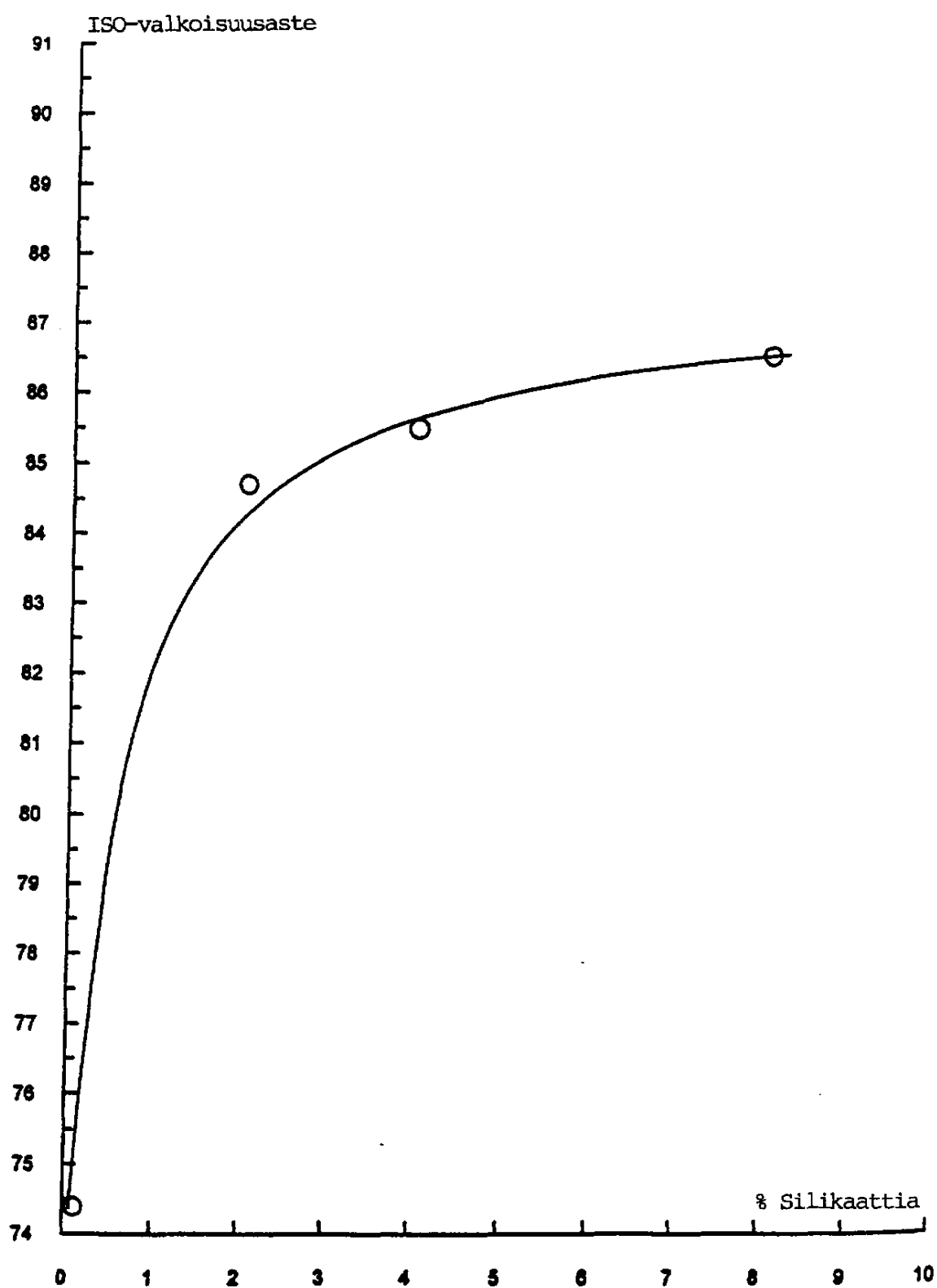
Patentkrav

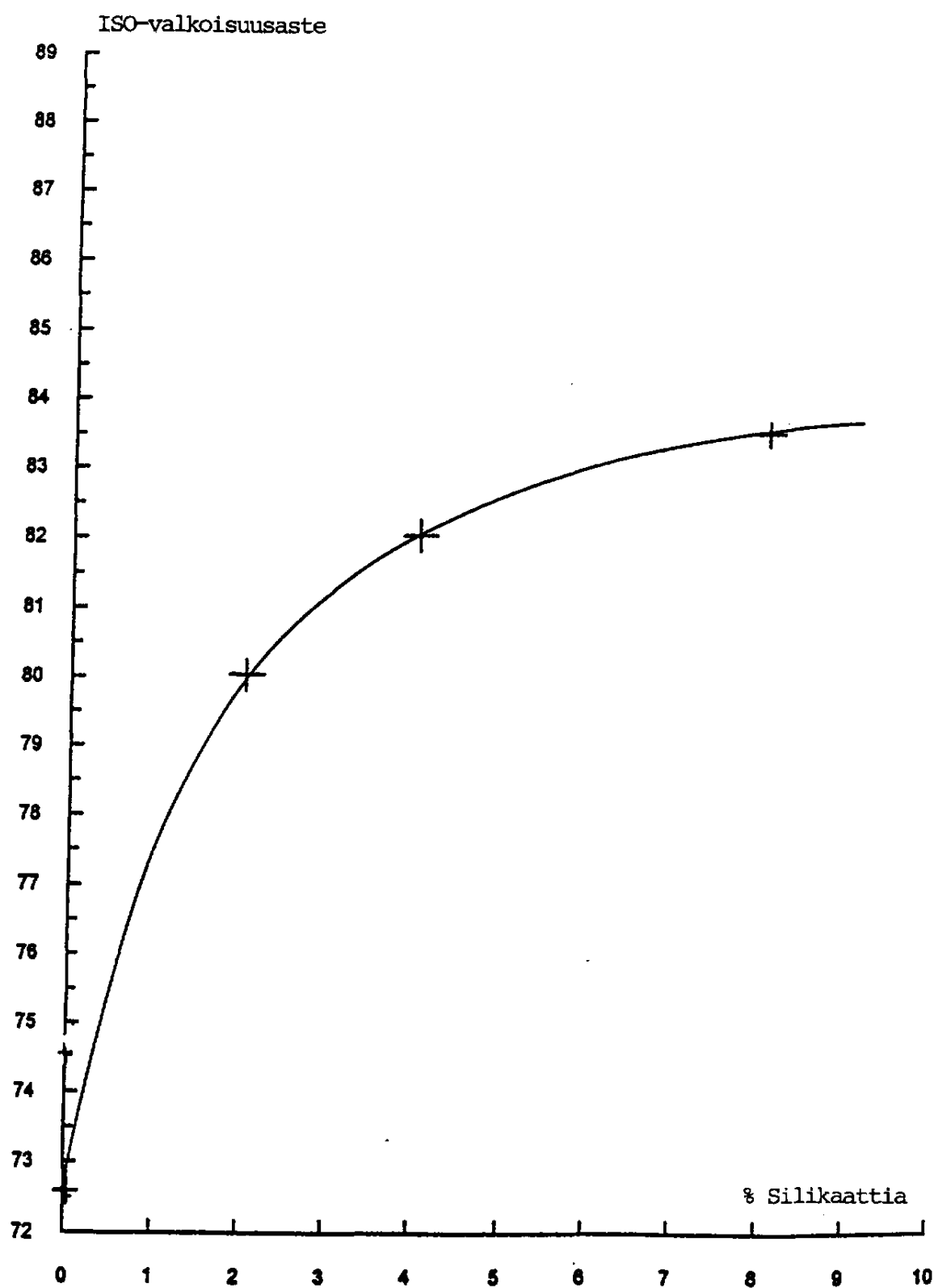
1. Förfarande för framställning av en delignifierad och blekt kemisk pappersmassa enligt vilket förfarande en lignocellulosamassa erhållen medelst kokning utsättes för följande successiva behandlingar:
 - 5 a) en delignifieringsbehandling med syre, sedan
 - b) en behandling med ett komplexbildnings- eller sekvestreringsmedel för övergångsmetaller följt av tvättning och, sedan
 - c) en behandling med väteperoxid i närvaro av ett alkalimetallisilikat,**kännetecknat** av att behandlingen med väteperoxid utföres vid en temperatur t , som
10 är högre än 100 °C, och vid ett tryck p , som är större än 1,5 gånger mättningsångtrycket för vatten vid temperaturen t , och att samtliga behandlingssteg i förfarandet utföres i ett reaktionsmedium som har ett alkaliskt pH.
2. Förfarandet enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att massans alkaliska pH
15 under behandlingen b) är mindre än eller lika med 12,5.
3. Förfarandet enligt patentkrav 2, **kännetecknat** av att det alkaliska pH under behandlingen b) är 8,5 - 9,5.
- 20 4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att komplexbildnings- eller sekvestreringsmedlet är DTPA.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att komplexbildnings- eller sekvestreringsmedlet används i behandlingen b) i en mängd av 0,1 –
25 1 vikt-% räknat på torrvikten hos den på detta sätt behandlade massan.
6. Förfarande enligt patentkrav 5, **kännetecknat** av att nämnda mängd är 0,25 - 0,5 %.
- 30 7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat** av att massans manganhalt före behandlingen med väteperoxid icke överstiger 5 ppm räknat på torrvikten.
8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** av att det absoluta trycket p är 5 - 200 bar.
- 35 9. Förfarande enligt patentkrav 8, **kännetecknat** av att det absoluta trycket p är 25 - 50 bar.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-9, **kännetecknat** av att alkalimetall-silikatet är natriumsilikat.
11. Förfarande enligt patentkrav 10, **kännetecknat** av att natriumsilikatet tillsätts i
5 form av 0,5 - 10 vikt-% av en 38° Bé vattenlösning räknat på torrvikten.
12. Förfarande enligt patentkrav 11, **kännetecknat** av att vikten hos 38° Bé vatten-lösningen är 4 - 8 vikt-% räknat på torrvikten.
- 10 13. Förfarande enligt något av patentkraven 1-12, **kännetecknat** av att temperatu-ren t är 110 - 180 °C.
14. Förfarande enligt patentkrav 13, **kännetecknat** av att temperaturen t är 130 - 160 °C.
- 15 15. Förfarande enligt något av patentkraven 1-14, **kännetecknat** av att massan under behandlingen med väteperoxid har en konsistens av 4 - 35 vikt-% av torr-substans.
- 20 16. Förfarande enligt patentkrav 15, **kännetecknat** av att konsistensen är 10 - 20 vikt-% av torrs substans.
17. Förfarande enligt något av patentkraven 1-16, **kännetecknat** av att behandlin-gen med väteperoxid har en varaktighet från 1 minut till 3 timmar.
- 25 18. Förfarande enligt patentkrav 17, **kännetecknat** av att varaktigheten är från 15 minuter till 1 timme.
19. Förfarande enligt något av patentkraven 1-18, **kännetecknat** av att väteperoxid
30 används i en mängd av 0,5 - 10 vikt-% räknat på torrvikten.

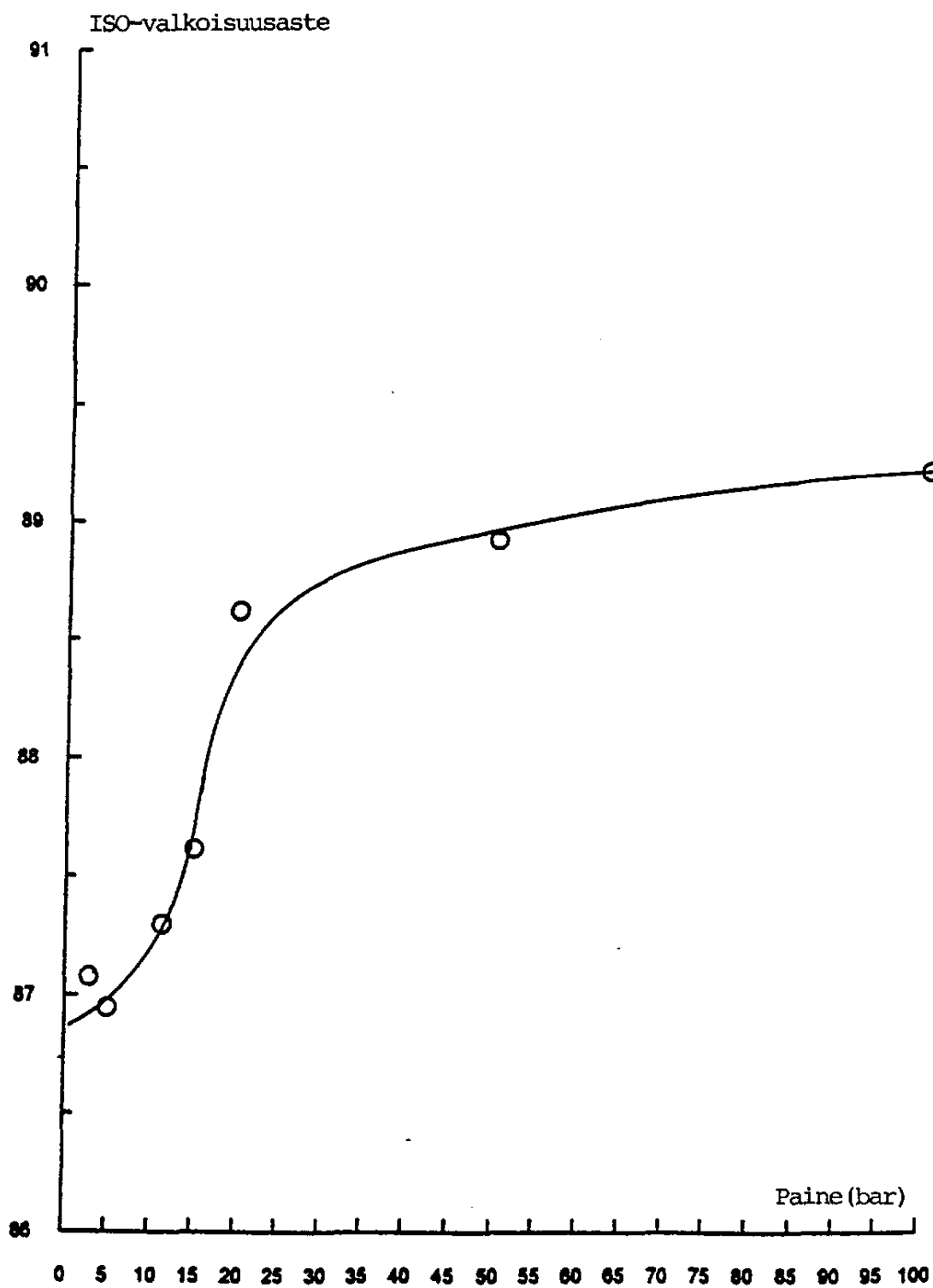
1/8
FIGURE 1



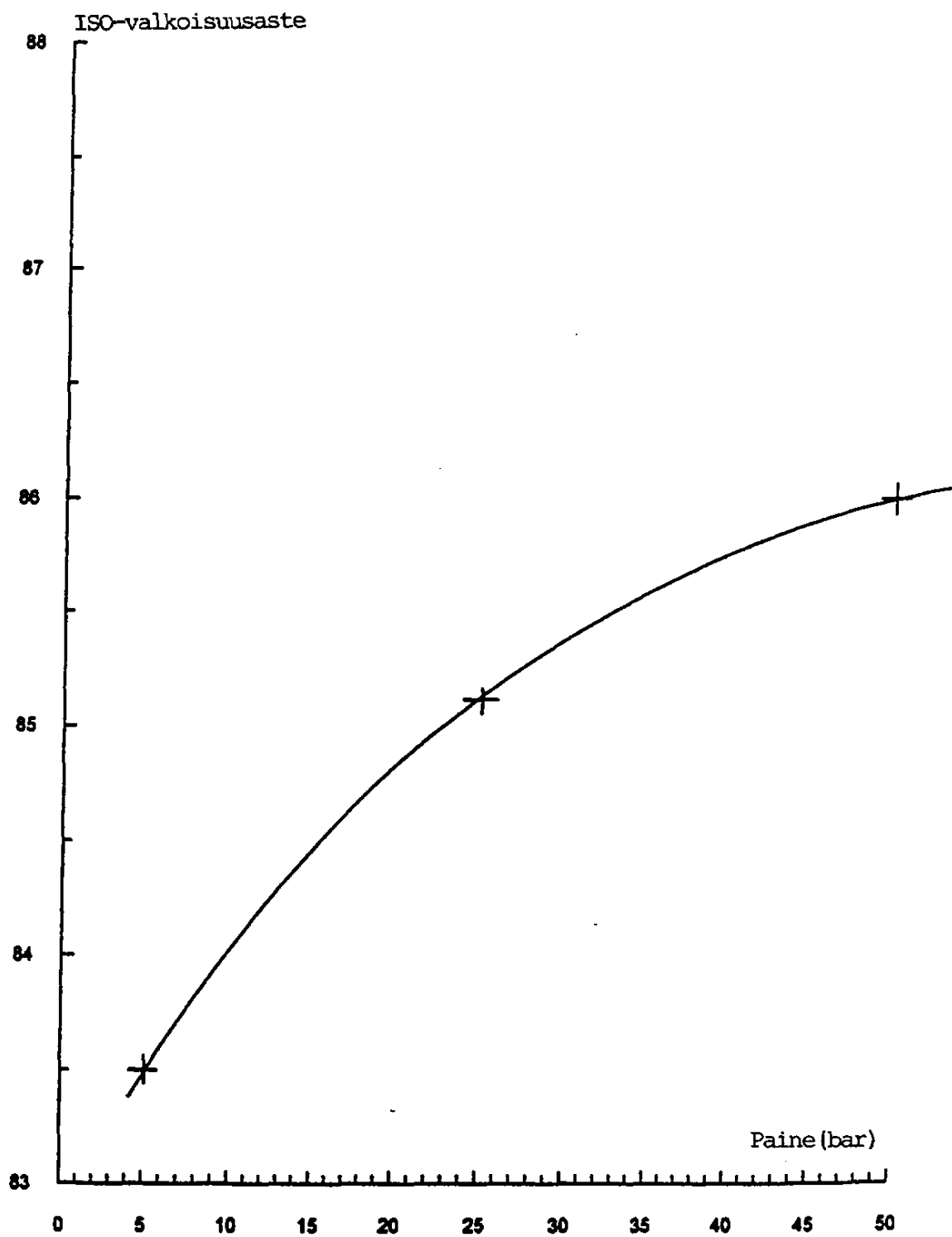
2/8
FIGURE 2

3/8
FIGURE 3

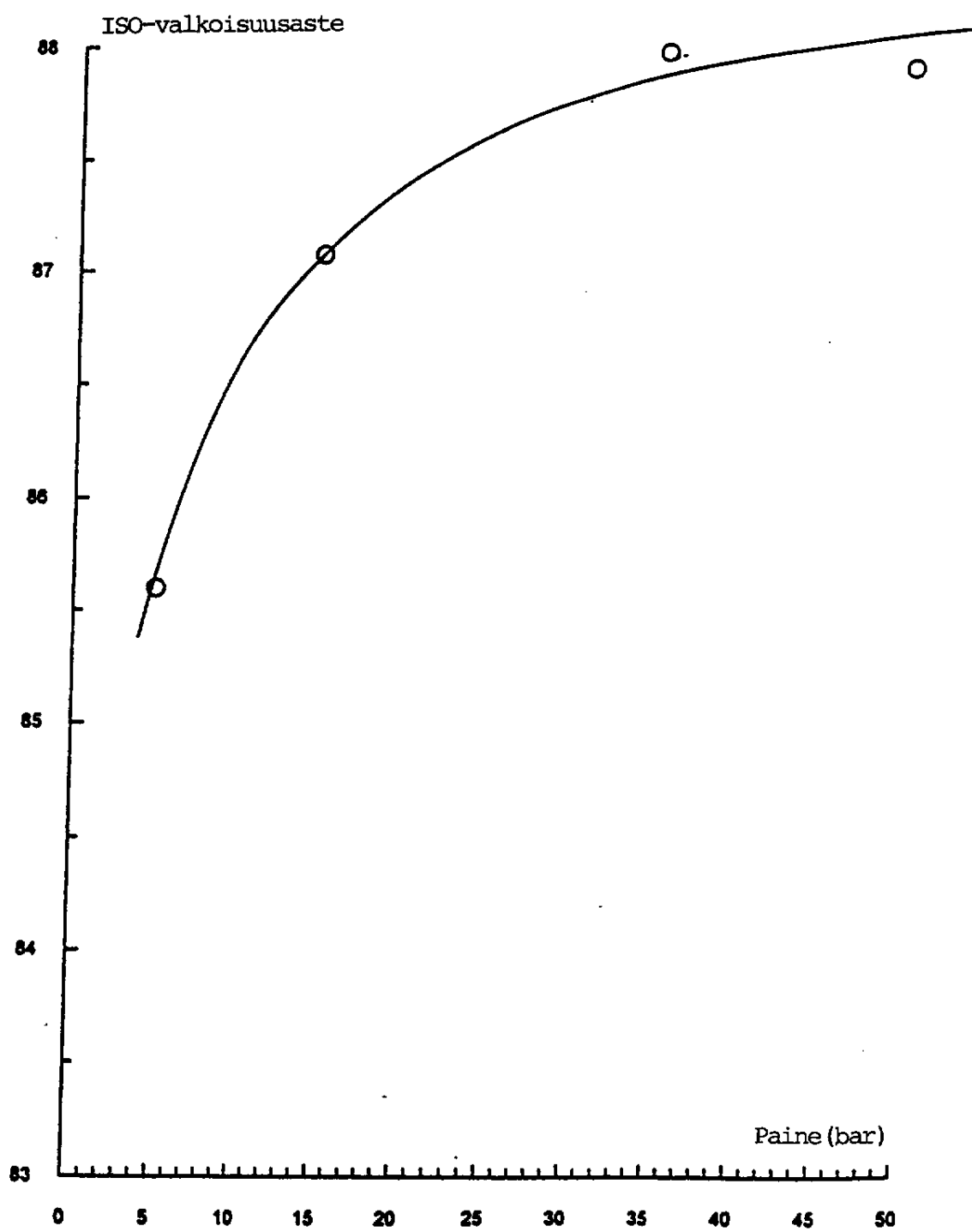
4/8
FIGURE 4



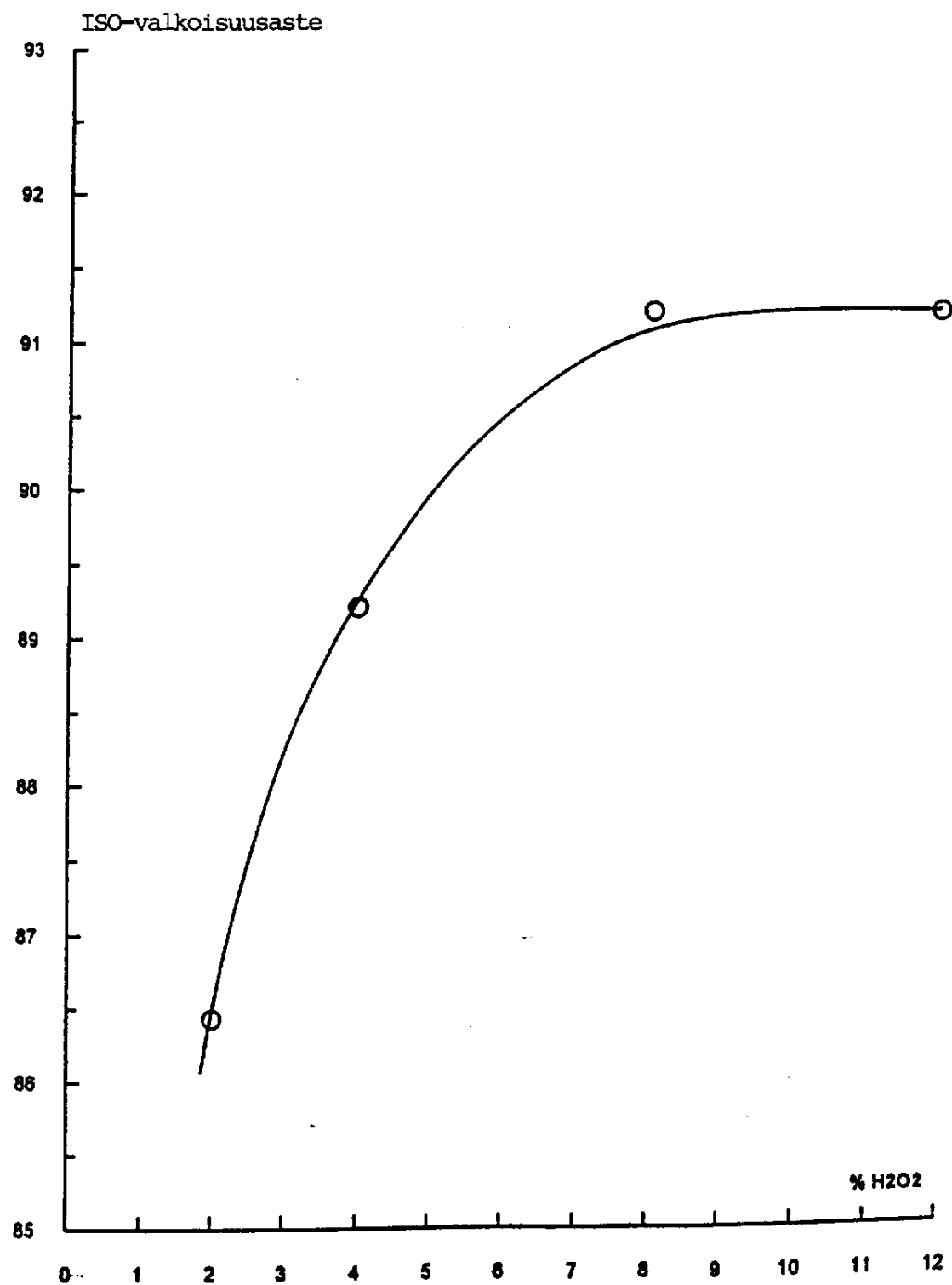
5/8
FIGURE 5



6/8
FIGURE 6



7/8
FIGURE 7



8/8
FIGURE 8

