



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 300929

(13) B1

(51) Int Cl⁶ D 21 C 9/153, 9/147

Patentstyret

(21) Søknadsnr	920217	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	17.05.90, PCT/US90/02823
(22) Inng. dag	16.01.92	(85) Videreføringsdag	16.01.92
(24) Løpedag	17.05.90	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	05.03.92		
(45) Meddelt dato	18.08.97		

(73) Patenthaver
(72) Oppfinner

(74) Fullmektig

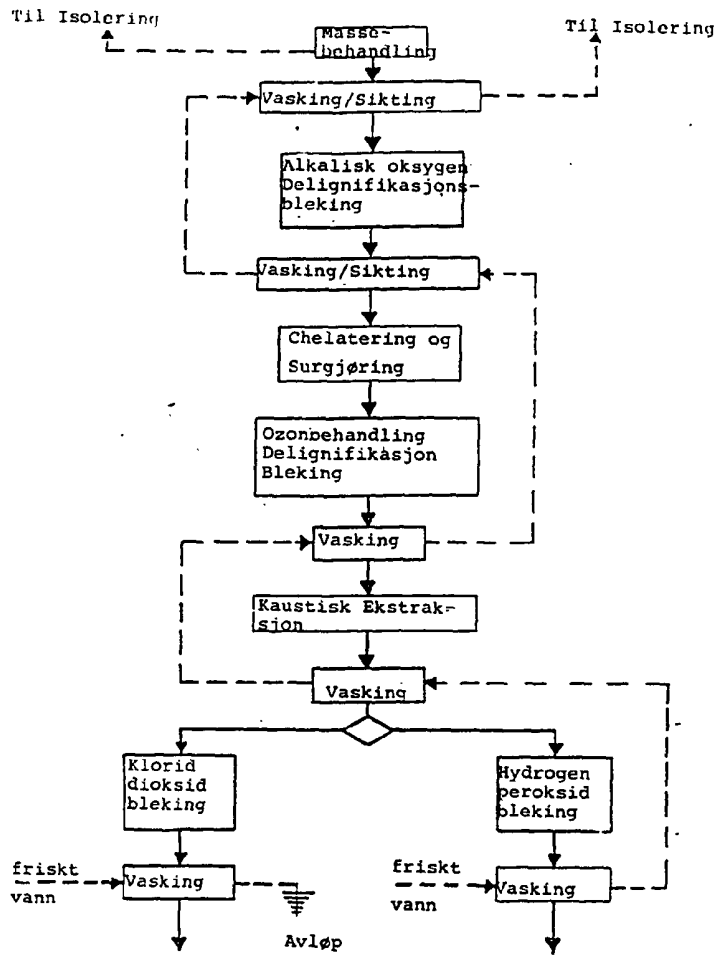
Union Camp Corp, 1600 Valley Road, Wayne, NJ 07470-2066, US
Bruce F. Griggs, Columbia, SC, US
Thomas P. Gandek, Trenton, NJ, US
Michael A. Pikulin, Bound Brook, NJ, US
Allen Rosen, Lawrenceville, NJ, US
Bryns Patentkontor AS, 0106 OSLO

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for bleking av lignocellulosematerialer**

(56) Anførte publikasjoner US 4278496, US 4806203
Tappi Journal, Vol 67, No.8, aug.1984, Liebergott et al, "Bleaching a softwood kraft pulp without chlorine compounds", p.76-80.
Pulp and Paper Magazine of Canada, Vol 75, No 4, april 1974,
Soteland, N, "Bleaching of chemical pulps with oxygen and ozone" p.91-96.

(57) Sammendrag

En fremgangsmåte for deligninfisering og bleking av en lignocellulosemasse uten anvendelse av elementar klor ved en delvis delignifisering av massen til et K Nr. på omtrent 10 eller mindre og en viskositet som er høyere enn omtrent 13 cps; og videre delignifisering av den delvis delignifiserte massen med en effektiv mengde ozon i tilstrekkelig tid for å oppnå en vesentlig delignifisert masse med et K Nr. på omtrent 5 eller mindre, en viskositet som er høyere enn omtrent 10, og en GE lyshet på minst omtrent 50%. Den vesentlig delignifiserte massen kan bli lysgjort ved tilsetning av et blekemiddel såsom klordioksid eller et peroksid for å oppnå et sluttprodukt som har en GE lyshet på minst omtrent 65%, fortrinnsvis over 70% til opptil 90%. På grunn av at fraværet av elementar klor i denne sekvensen kan filtratet fra disse trinnene unntatt klordioksidtrinnet (om anvendt) bli isolert uten å bli sendt gjennom kloakken. Viktige miljømessige forbedringer blir dermed oppnådd.



Foreliggende oppfinnelse vedrører en ny fremgangsmåte for bleking av lignocellulosematerialer som ikke krever anvendelse av elementær klor og som danner en masse med akseptabel styrke. Anvendelse av denne fremgangsmåten reduserer også mengden av miljømessige forurensninger.

Tre består av to hovedkomponenter, en fibrøs karbohydrat, dvs. en celluloseholdig del og en ikke-fibrøs komponent. De polymere kjedene som danner den fibrøse celluloseholdige delen av treet er oppstilt i forhold til hverandre og danner sterke assosierte bindinger med ved siden av liggende kjeder. Den ikke-fibrøse delen av treet omfatter et tredimensjonalt polymerisk materiale dannet hovedsakelig av fenypropanenheter, kjent som lignin. En del av ligninet er mellom de celluloseholdige fibrene, binder disse til en fast masse, til tross for at en vesentlig del av ligninet også er fordelt mellom selve fibrene.

For anvendelse i papirfremstillingsprosesser må treet først bli redusert til masse. Masse kan bli definert som trefibre som kan bli oppslemmet eller suspendert og deretter avsatt på en skjerm for å danne et ark, f.eks. av papir. Fremgangsmåtene anvendt for å oppnå massetilvirkingstrinnet innbefatter vanligvis enten fysisk eller kjemisk behandling av treet, eller en kombinasjon av disse to behandlingene, for å endre treet's kjemiske form og for å gi det resulterende produktet de ønskede egenskapene. Det eksisterer derfor to hovedtyper av massetilvirkingsteknikker, dvs. mekanisk massetilvirking og kjemisk massetilvirking. I mekanisk massetilvirking blir treet fysisk separert i individuelle fibre. I kjemisk massetilvirking blir treflisene spaltet med kjemiske oppløsninger for å oppløse en del av ligninet og dermed muliggjøre fjerning derav. De vanlig anvendte kjemiske massetilvirkningsprosesser blir grovt sett klassifisert som: (1) soda-prosessen, (2) sulfitt-prosessen og (3) Kraft-prosessen, idet den sistnevnte prosessen er den som

vanligvis blir anvendt og som kan bli utsatt for velkjente modifikasjoner som beskrevet nedenfor.

5 Soda-prosessen er velkjent innenfor dette fagområdet. Den anvender natriumhydroksid (NaOH) som aktivt reagens for å bryte ned ligninet og for å assistere ved fjerning derav. Sulfitt-prosessen er også velkjent innenfor fagområdet (se f.eks. Handbook For Pulp & Paper Technologists- Kap. 6: Sulfite Pulping (TAPPI, USA).

10 Kraft-prosessen sammen med dennes mange variasjoner er den viktigste kjemiske prosessen som blir anvendt for fremstilling av papir. Kraft-prosessen som beskrevet i Handbook For Pulp and Paper Technologists - Kap. 7: Kraft Pulping (TAPPI, USA), omfatter spaltning av treflisene i en vandig oppløsning av natriumhydroksid (NaOH) og natriumsulfid (Na₂S). Denne prosessen er meget effektiv når det gjelder massetilvirking av selv vanskelig treverk såsom southern nåletre, samt de andre enklere massetilvirkede artene av tre såsom northern løv-ved og nåletre. Kraft-prosessen produserer generelt en masse med relativ høy styrke på grunn av at anvendelse derav resulterer i et redusert angrep på cellulose-komponenten av treet.

25 De modifiserte Kraft-teknikkene kan resultere i selv mindre degradering av den polymere strukturen til de celluloseholdige fibrene iløpet av masse-tilvirkingen og derfor blir styrketapet i det resulterende papirproduktet redusert sammenlignet med den som oppstår med den standard Kraft-prosessen. En modifisert Kraft-massetilvirkingsprosess er kjent som "utvidet delignifikasjon", som er en vid betegnelse som blir anvendt innenfor fagområdet for å omfatte en varietet av de modifiserte Kraft-teknikkene, såsom tilsetning av kjemikalier for massetilvirking i en spesifikk definert rekkefølge, eller ved forskjellige beliggenheter innenfor spaltningsapparatene, eller ved forskjellige tidsperioder, eller med en fjerning og reinjeksjon av avkjølingslut i en

foreskrevet rekkefølge, for mer effektivt å fjerne en større mengde av lignin, idet graden av massetilvirkningslutens kjemiske angrep på de celluloseholdige fibre reduseres. En annen modifikasjon av Kraft-prosessen er Kraft-AQ prosessen, hvori en liten mengde av antrakinon blir tilsatt til Kraft-massetilvirkningsluten for å aksellerere delignifikasjonen med begrensning av angrepet på de celluloseholdige fibre som treet består av.

Forskjellige ytterligere utvidete delignifikasjonsteknikker er kjent innenfor fagområdet og omfatter Kamyr Modified Continuous Cooking (MCC) som beskrevet av V.A. Kortelainen og E.A. Backlund i TAPPI, bind 68 (11), 70 (1985); Beloit Rapid Displacement Heating (RDH) som rapportert av R.S. Grant i TAPPI, bind 66 (3), 120 (1983); og Sunds Cold Blow Cooking som rapportert av B. Pettersson og B. Ernerfeldt i Pulp and Paper, bind 59 (11), 90 (1985).

Spaltningsprosessen ved en Kraft eller modifisert Kraft prosess, resulterer i dannelsen av en mørkfarget oppslemning av celluloseholdige fibre kjent som "brunmasse". Den mørke fargen på brunmassen skyldes det faktum at ikke all lignin er blitt fjernet iløpet av spaltningsprosessen og er blitt kjemisk modifisert i massetilvirkningen for dannelsen av promofore grupper. For å lysgjøre fargen til brunmassen, dvs. å gjøre den egnet for anvendelse som trykking og skriving og andre anvendelser av hvitt papir, er det nødvendig å fortsette fjerningen av gjenværende lignin ved tilsetning av det lignifiserende materialet og ved kjemisk omdanning av eventuelt gjenværende lignin til fargeløse forbindelser ved en fremgangsmåte kjent som "bleking" eller "lysgjøring".

Før bleking av massen blir det spaltede materialet hensiktsmessig overført til en separat blåsetank etter at de kjemiske behandlingene som er involvert i massetilvirkningsprosessen er fullført. I blåsetanken blir trykket utviklet iløpet av den første kjemiske behandlingen av det lignocelluloseholdige

5 materialet lettet og masse materialet blir separert til en fibrøs masse. Den resulterende fibrøse massen blir deretter utsatt for en serie vasketrinn for å fjerne kombinasjonen av eventuelle gjenværende kjemikalier og oppløselige materialer (såsom lignin) som ble separert fra de fibrøse materialene i massetilvirkningsprosessen. Massen gjennomgår også ofte en eller flere utskillingstrinn konstruert for å separere de større delene av udefinert tre for spesialbearbeiding (gjenoppkoking, mekanisk maling osv.).

10 Resten oppnådd fra vaskeprosessen, vanligvis betegnet som svartlut, blir oppsamlet, konsentrert og deretter forbrent på en miljømessig trygg måte i en isolerkoker. Teknikken for oppsamling, konsentrering og brenning av svartlut er konvensjonell og velkjent innenfor fagområdet.

20 Delignifikasjons- og blekeprosessene blir utført på den vaskede fibrøse massen i en serie av trinn ved anvendelse av valgte kombinasjoner av kjemiske reaktanter. Ifølge tidligere teknikker er forskjellige kombinasjoner av kjemiske behandlinger blitt foreslått. Individuelle behandlingstrinn er videre blitt omarrangert i et nesten ubegrenset antall kombinasjoner og permutasjoner. For derfor å forenkle forklaringen av de forskjellige blekeprosessene og systemene blir bokstavkoder hensiktsmessig anvendt i kombinasjon for å beskrive de bestemte kjemiske reaktantene som blir anvendt og rekkefølgen av trinnene i prosessen.

30 Bokstavkodene som vil bli anvendt nedenfor hvor dette er hensiktsmessig er som følger:

C = Kloring - Reaksjon med elementærklor i surt medium.

E = Alkalisk - Oppløsning av reaksjonsprodukter ekstraksjon med NaOH.

35 E₀ = Oksidativ - Oppløsning av reaksjonsproduktene alkalisk med NaOH og oksygen. ekstraksjon

	D	=	Klor dioksid	-	Reaksjon med ClO ₂ i surt medium
	P	=	peroksid	-	Reaksjon med peroksider i alkalisk medium.
5	O	=	oksygen	-	Reaksjon med elementær oksygen i alkalisk medium.
	O _m	=	modifisert oksygen	-	Jevn alkalibehandling av masse med lav til medium konsistens etterfulgt av omsetning av masse med høy konsistens med oksygen.
10	Z	=	ozon	-	Reaksjon med ozon.
	Z _m	=	modifisert ozon	-	Jevn reaksjon med ozon.
	C/D	=		-	Sammenblandinger av klor og klordioksid.
15	H	=	Hypoklorit	-	Reaksjon med hypoklorit i en alkalisk oppløsning.

Det har vært vanlig i mange år å delignifisere og bleke
20 tremasse ved anvendelse av elementær klor. Eksempler på
bleking av lignocelluloseholdige tremasser er fremgangsmåtene
beskrevet i f.eks. US patent nr. 1.957.937 til Campbell et
al., 2.975.169 til Cranford et al., og 3.462.344 til Kindron
et al.; og Handbook for Pulp and Paper Technologists - Kap.
25 11: Bleaching (J11.3) (TAPPI, USA).

Til tross for at elementær klor har vist seg å være et
effektivt blekemiddel er det vanskelig å håndtere og potensi-
elt skadelig for både møllepersonale og utstyret. Utløp fra
30 klor-blekeprosesser inneholder store mengder av klorider
produsert som biprodukter ved disse fremgangsmåtene. Disse
kloridene korroderer lett bearbeidningsutstyret og krever
derfor anvendelse av dyre materialer for konstruksjon av
slike møller. Dannelse av klorider inne i møllen utelukker
35 resirkulering av vaskefiltratet etter et kloringstrinn i et
lukket driftssystem uten anvendelse av isoleringssystemer som
krever omfattende, og derfor dyre, modifikasjoner. I tillegg

har bekymring om potensielle miljøvirkninger av klorerte organiske stoffer i utløpene som U.S. Environmental Protection Agency antar å være toksiske for mennesker og dyr, har forårsaket betraktelige forandringer i regjeringskravene og muliggjør at blekemøller som omfatter standarder som kan 5 være umulige for å oppfylle den konvensjonelle bleke- eller forurensnings-kontrollteknologien.

For å unngå disse ulempene har papirindustrien forsøkt å redusere eller eliminere anvendelsen av elementær klor og 10 klor-inneholdende forbindelser fra fler-trinns blekeprosesser for ligno-celluloseholdige masser. Det som vanskeliggjør disse forsøkene er kravet om høy grad av masse med lyshet som er nødvendig for mange av anvendelsene som slike masser skal 15 bli anvendt for.

I denne sammenheng er det blitt gjort forsøk på å utvikle en blekeprosess der klor-inneholdende midler er f.eks. erstattet av oksygen for å bleke massen. Anvendelse av oksygen 20 muliggjør resirkulering av utløpet fra dette trinnet for isolering og muliggjør en vesentlig reduksjon i mengden av elementær klor som blir anvendt. En mengde fremgangsmåte for bleking og delignifisering av masse med oksygen er blitt foreslått, såsom Richter U.S. Pat. 1.860.432, Grangaard et 25 al. U.S. Pats. 2.926.114 og 3.024.158, Gaschke et al. U.S. Pat. 3.251.730, Rerolle et al. U.S. Pat. 3.423.282, Farley U.S. Pat. 3.661.699, Kooi U.S. Pat. 4.619.733, og P. Christensen i "Bleaching of Sulphate Pulps with Hydrogen Peroxide", Norsk Skogindustri, 268-271 (1973). Forbehand- 30 linger av masse før oksygen delignifikasjon er foreslått av U.S. Pat. Nr. 4.806.203 til Elton.

Anvendelse av oksygen er derimot ikke en fullstendig tilfredsstillende løsning på problemene som oppstår med elemen- 35 tær klor. Oksygen er ikke et like selektivt delignifiseringsmiddel som elementær klor, og K nr. av massen, ved anvendelse av konvensjonelle oksygen-delignifikasjonsmetoder,

kan bare bli redusert i en begrenset mengde før det er en disproporsjon, dvs. uakseptabelt angrep på de celluloseholdige fibrene. Etter oksygen-delignifikasjonen er gjenværende lignin før vanligvis blitt fjernet ved klorblekingsmetoden for å oppnå en fullstendig bleket masse, men ved anvendelse av meget reduserte mengder klor. Men selv ved slike reduserte klorkonsentrasjoner vil korroderende klorider fort oppnå uakseptable konsentrasjonsnivåer i en lukket sirkeldrift.

For å unngå anvendelsen av klorblekemidler er fjerning av slikt gjenværende lignin ved anvendelse av ozon ved bleking av kjemisk masse tidligere blitt forsøkt. Til tross for at ozon opprinnelig kan se ut til å være et ideelt materiale for bleking av lignocelluloseholdige materialer, har de eksepsjonelle oksidative egenskapene til ozon og dets relative høye pris opp til nå begrenset utviklingen av tilfredsstillende ozon-blekeprosesser for lignocelluloseholdige materialer, spesielt southern nåletre. Ozon vil lett reagere med lignin for å effektivt redusere K nr., men det vil også, under de fleste tilstandene, aggressivt angripe karbohydratet som omfatter de celluloseholdige fibrene og vesentlig redusere styrken av den resulterende massen. Ozon er likeledes ekstremt følsomt overfor prosessbetingelser såsom pH med hensyn på dets oksidative og kjemiske stabilitet, og slike forandringer kan betraktelig endre reaktiviteten til ozon med hensyn på de lignocelluloseholdige materialene.

Siden rundt århundreskiftet, når de delignifiserende evnene til ozon først ble oppdaget, er det blitt utført vesentlig og kontinuerlig arbeid av mange personer innenfor dette området for å utvikle en kommersielt egnet fremgangsmåte ved anvendelse av ozon i bleking av lignocelluloseholdige materialer. Mangfoldige artikler og patenter er blitt utstedt innenfor dette området og det har vært rapporter på forsøk på å utføre ozonbleking på en ikke-kommersielt pilotskala-basis. F.eks. beskriver U.S. pat. 2.466.633 til Brabender et al. en bleke-

prosess der ozon blir sendt gjennom en masse som har et fuktinnhold (justert til en ovntørr konsistens) på mellom 25 og 55% og en pH justert til området 4 til 7.

5 Andre ikke-klor blekesekvenser er beskrevet av S. Rothenberg, D. Robinson & D. Johnsonbaugh, "Bleaching of Oxygen Pulps with Ozone", Tappi, 182-185 (1975) - Z, ZEZ, ZP og ZP_a(P_a-peroksyacetic acid); og N. Soteland, "Bleaching of Chemical Pulps With Oxygen and Ozone", Pulp and Paper Magazine of
10 Canada; T153-58 (1974) - OZEP, OP og ZP.

U.S. pat. nr. 4.196.043 til Singh beskriver også en flertrinns blekefremgangsmåte som også prøver å unngå anvendelsen av klorforbindelser, og omfatter eksempler spesifikt rettet
15 på løv-ved. Det er velkjent for fagfolk at løv-ved er lettere å bleke enn de fleste nåltrær. Denne fremgangsmåten er kjennetegnet ved fra et til tre ozonbleketrinn og en sluttbehandling med alkalisk hydrogenperoksid, der hvert trinn er separert av en alkalisk ekstraksjon. En slik
20 sekvens kan bli beskrevet i den forkortede nomenklaturen til papirindustrien som ZEZEP. Ifølge denne fremgangsmåten blir utløpet fra hvert behandlingstrinn oppsamlet og resirkulert for anvendelse i blekeoperasjoner, fortrinnsvis ved et tidligere trinn enn det som det blir oppnådd fra. Dette
25 patentet tilveiebringer også en såkalt motstrøms-utløpsstrømning.

Til tross for all forskningen utført på dette området er det ikke før blitt beskrevet noen kommersiell mulig fremgangsmåte
30 for fremstilling av ozonblekede lignocelluloseholdige masser, spesielt southern nåletre, men mange mislykkede forsøk er blitt rapportert.

Foreliggende oppfinnelse tilveiebringer nye kombinasjoner av
35 massetilvirknings- og blekings-trinn som løser problemene som oppsto ifølge tidligere teknikk som diskutert heri og som vesentlig eliminerer frigjøring av klorete organiske forbind-

elser og minimaliserer farge og BOD frigjøringer for å danne bleket masse på en kommersiell mulig måte.

5 Det er en hensikt ifølge foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en fler-trinns fremgangsmåte for delignifisering og bleking av lignocelluloseholdig masse uten anvendelse av blekemidler med elementær klor for vesentlig å redusere eller eliminere forurensning av miljøet, med optimalisering av de fysiske egenskapene til massen i en energieffektiv, billig fremgangsmåte. Foreliggende oppfinnelse kan anvendes på 10 nesten alle tresorter, inkludert southern U.S.-nåletré som er vanskelig å bleke.

Foreliggende oppfinnelse vedrører følgelig en fremgangsmåte 15 for fremstilling av en vesentlig jevnt bleket masse fra et lignocelluloseholdig materiale omfattende dannelse av en intermediær masse med en redusert lignindel ved kjemisk koking (4) av det lignocelluloseholdige materialet, etterfulgt av oksygen-delignifisering (26) av massen som derved 20 blir oppnådd, kjennetegnet ved at

- a) pH til den intermediære massen blir justert (42) til området 1 til 4,
- b) konsistensen av intermediærmassen blir justert (48) til en høy konsistens på 20% til 50%,
- 25 c) den intermediære massen blir pulverisert til atskilte partikler, hvor de fleste har en størrelse på mindre enn 5 mm,
- d) den intermediære massen oppnådd etter trinnene a), b) og c) blir utsatt for en delignifiseringsbehandling ved 30 turbulent blanding av denne med en ozoninneholdende gassformig blanding i en dynamisk reaksjonssone (58) i tilstrekkelig tid og ved en tilstrekkelig temperatur for å muliggjøre adgang av ozon til vesentlig hele den intermediære massen for reaksjon dermed, mens nevnte massepartikler blir ført (62) gjennom vesentlig hele reaksjonssonen på en måte som utsetter vesentlig alle 35 massepartiklene for ozonet på en ensartet måte i løpet av

fremføringen av massen for derved å oppnå deri en ytterligere vesentlig ensartet delignifisering av de fleste massepartiklene uten betydelig degradering av cellulosekomponentene til massen, slik at for intermediær masse av southern nåltre med en GE lyshet på 25% til 45% etter oksygendelignifisering viser massen som forlater den dynamiske reaksjonssonen en GE lyshet på minst 50% og for intermediære masse av løvtre viser massen som forlater den dynamiske reaksjonssonen en GE lyshet som er større enn 55%.

Trefliser kan bli delignifisert til en lignocelluloseholdig masse, ved anvendelse av hvilke som helst av flere kjemiske massetilvirkningsfremgangsmåter, etterfulgt av fjerning ved vasking av det meste av de oppløste organiske stoffene og kokekjemikalier for resirkulering og isolering. Det blir vanligvis innbefattet en utvelgelse av massen for å fjerne fiberknuter som ikke er blitt separert i massetilvirkingen. Dette delignifikasjonstrinnet blir utført slik at, for et southern U.S. nåltre, blir f.eks. masse med en K Nr. i området på 20 - 24 (mål på 21), en cuprietylendiamin ("CED") viskositet i området 21-28, og en GE lyshet i området på omtrent 15 - 25 vanligvis oppnådd. For southern U.S. løv-ved blir masse med en K Nr. i området på omtrent 10-14 (mål 12.5) og en CED viskositet på omtrent 21-28 vanligvis oppnådd.

Effektive utførelsesformer er følgende:

- a. Kraft-masse tilvirkning ved anvendelse av enten et kontinuerlig eller batch spaltningstrinn;
- b. Kontinuerlig spaltning Kraft-masse tilvirkning med utvidet delignifikasjon ved anvendelse av trinnvis alkalitilsetning og motstrøms sluttkoking;
- c. Batch spaltnings Kraft-masse tilvirkning med utvidet delignifikasjon ved anvendelse av hurtig forflytning av lut og kaldblåsningsteknikker, eller

d. Kraft-AQ massetilvirkning for å oppnå utvidet delignifikasjon ved anvendelse av enten et kontinuerlig eller batch spaltningsstrinn.

5 De utvidede delignifikasjonsteknikkene beskrevet i (b) og (c) ovenfor kan f.eks. omfatte Kamyrr MCC, Beloit RDH og Sunds kaldblåse kokingssteknikker beskrevet i bakgrunnsdelen i denne beskrivelsen. Avhengig av typen av lignocelluloseholdig materiale som blir anvendt, soda og sulfit-prosessene
10 beskrevet ovenfor kan bli anvendt.

Deretter følger en oksygen delignifikasjonsbehandling for ytterligere å fjerne lignin uten et tilhørende signifikant tap i celluloseholdig fiberstyrke. Dette kan omfatte
15 fjerning ved vask av oppløste organiske stoffer og alkali for resirkulering og isolering. Masse-utvelgelse blir også utført etter oksygendelignifikasjonen.

Iløpet av oksygen-delignifikasjonen blir K Nr. til den økte konsistensen av massen redusert med minst omtrent 45% (for 0) til minst omtrent 60% (for O_m) uten betraktelig skade på cellulosekomponenten av massen. Forholdet mellom K Nr. og viskositeten til massen blir vanligvis redusert med minst 25%. For nåletremasse beskrevet ovenfor ved anvendelse av O_m
20 blir et K Nr. på omtrent 7 til 10 og en viskositet på over omtrent 13 lett oppnådd. For løv-ved masse blir et K Nr. på omtrent 5 til 8 og en viskositet over omtrent 13 oppnådd etter trinnet for oksygen-delignifikasjon.

30 Mulige utførelsesformene av dette trinnet er:

- a. Konvensjonell oksygen-delignifikasjon, bestående av en alkalisk oksygenbehandling av massen ved enten lav, middels eller høy massekonsistens (0); eller
- 35 b. Den foretrukne utførelsesformen av en alkalisk behandling ved lav til middels massekonsistens, dvs. mindre enn omtrent 10 vektprosent, etterfulgt av

oksygenbehandling ved høy massekonsistens, dvs. høyere enn omtrent 20% (O_m).

5 For sluttbruk av massen som ikke krever lyshet over omtrent 35% GEB (ofte referert til som semi-bleket masse), er det mulig å anvende masse som bare er blitt bearbeidet gjennom trinn 2 direkte i fremgangsmåten for papirfremstilling.

10 Deretter følger en sur, gassformig ozon-blekebehandling (Z eller Z_m) under definerte parametre for fremgangsmåten for å tilveiebringe en meget selektiv fjerning og bleking av lignin med minimal degradering av cellulose. Blant prosessparametrene er chelateringsmidler for metallion kontroll, pH kontroll, massepartikkel-størrelse kontroll, massekonsistens, 15 ozonkonsentrasjon og gass/massekontakt-kontroll. Før behandling med ozon kan chelateringsmiddel, f.eks. oksalsyre, dietylentriamin pentaeddiksyre ("DTPA") eller etylen diamintetraeddiksyre ("EDTA") bli tilsatt til massen for vesentlig å bli bundet til metallionene innbefattet deri. pH 20 til massen blir fortrinnsvis justert over et område på mellom omtrent 1 - 4 før det tredje trinnet. Dette kan bli oppnådd ved tilsetning til massen av en tilstrekkelig mengde av et surt materiale. Konsistensen til massen blir fortrinnsvis øket til mellom omtrent 35 - 45 vektprosent og partikkel- 25 størrelsen til fiberflokkene blir redusert til en størrelse på omtrent 5 mm eller mindre før trinnet for ozon delignifikasjon. Innbefattet er et oppløst organisk vasketrinn for resirkulering og isolering.

30 Iløpet av ozontrinnet blir massen fortrinnsvis opprettholdt ved romtemperatur eller i det minste ved en massetemperatur på mindre enn omtrent 49°C. Ozonet kan bli tilveiebragt fra en ozon-inneholdende gass som f.eks. kan omfatte oksygen eller luft. Når en ozon/oksygenblanding blir anvendt, er 35 ozonkonsentrasjonen fortrinnsvis mellom omtrent 1 og 8 volumprosent, mens for ozon/luftblandingen er en ozonkonsentrasjon på mellom omtrent 1 og 4 volumprosent akseptabel.

Innenfor ozon-reaktorbeholderen blir den vesentlig delignifiserte massen fremmet på en måte som fører til at vesentlig alle massepartiklene blir ført til ozonet på en jevn måte.

5 Det er blitt oppdaget at masser med K Nr. som er større enn omtrent 10 etter det andre trinnet ikke er egnede for dette tredje trinnet, på grunn av de vesentlige mengdene av ozon som er nødvendig for å redusere K Nr. til det ønskede nivået, som vanligvis resulterer i at egenskapene til massen blir
10 negativt og skadelig påvirket av omfattende degradering av ozon til cellulosefibrene til massen. Massen som har et K Nr. på mindre enn 10 blir ozonbehandlet, en mindre ozonkonsentrasjon blir anvendt, og som bare fører til en minimal
15 mengde av cellulose-degradering. Produktet fra dette ozoneringstrinnet for enten southern U.S. nåletré og løv-ved beskrevet ovenfor som er utgangspunktet er en masse med et K Nr. på mindre enn omtrent 5 og generelt i området på omtrent
20 3 til 4 (mål 3.5), en viskositet på over omtrent 10 og en GE lyshet på minst 50% (vanligvis omtrent 54% eller høyere for nåletré og 63% eller høyere for løv-ved).

Effektive utførelsesformer av dette trinnet er:

- a. Behandling av surgjort masse ved motstrøms kontakt av
25 ozon i en oksygen eller luftbærergass; eller
- b. Behandling av den surgjorte massen ved motstrøms kontakt av ozonen i en oksygen eller luftbærergass.

Et ytterligere bleketrinn kan deretter bli anvendt for å
30 bringe massen til en ønsket fullstendig bleket tilstand, dvs. som har nivåer av GE lyshet på omtrent 70 til 95% ved anvendelse av et hvilket som helst antall mulige, velkjente bleke- og ekstraheringsprosesser. Effektive utførelsesformer er:

- a. Et konvensjonelt ekstraksjonstrinn med vasking
35

etterfulgt av et peroksidtrinn med vasking; (dvs. EP);

b. Konvensjonell alkaliekstraherings- og vasketrinn etterfulgt av et konvensjonelt klordioksidtrinn med vasking, (dvs. ED);

c. Et konvensjonelt alkaliekstraherings- og vasketrinn etterfulgt av et konvensjonelt klordioksidtrinn med vasking, etterfulgt av en gjentagelse av ekstraherings- og klordioksidtrinn (dvs. EDED) eller

d. Et ekstraheringstrinn, supplert med enten oksygen eller oksygen og peroksid, etterfulgt av et konvensjonelt klordioksidtrinn; dvs. , (E₀)D eller (E_{Op})D.

Ekstraheringstrinnet kan i en ytterligere utførelsesform omfatte kombinerings av den vesentlig delignifiserte massen med en effektiv mengde av et alkalimateriale i en vandig alkalisk oppløsning i en forut bestemt tid og ved en forut bestemt temperatur korrolert med mengden av alkalisk materiale for å oppløse en vesentlig del av et hvilket som helst lignin som forblir i massen. Deretter kan en del av den vandige alkaliske oppløsningen bli ekstrahert for å fjerne vesentlig alt oppløst lignin derifra.

Etter ekstraheringstrinnet kan den vesentlige delignifiserte massen bli behandlet i et ytterligere bleketrinn for å øke GE lysheten til den resulterende massen til minst omtrent 70%. Foretrukkede lysgjørende midler omfatter klordioksid eller et peroksid.

(E₀)D, (E_{Op})D eller EDED former vil tilveiebringe de høyeste nivåer av lyshet. For ED formene kan klordioksidtrinnfiltratet ikke uten behandling bli resirkulert for kjemisk isolering på grunn av tilstedeværelse av uorganiske klorider. På grunn av at dette er det eneste nødvendige filtratet fra prosessen blir dramatiske reduksjoner i utløpsvolum, farge, COD, BOD og klorerte organiske stoffer oppnådd. Farge på mindre enn 0.907 kg pr. tonn, BOD₅ på mindre enn 0.907 kg pr.

tonn og totalt organisk klorid (TOCl) på mindre enn 0.907 kg og fortrinnsvis mindre enn 0.3629 kan bli oppnådd. Det er altså mulig å behandle klordioksidtrinn-filtratet med en membranfiltreringsprosess som vil muliggjøre vesentlig fullstendig resirkulering. I EP formen blir ingen klorerte materialer anvendt i blekeprosessen og vesentlig hele flytende filtratmengden kan bli resirkulert og isolert for dannelselse av en nesten utløps-fri prosess.

Kort beskrivelse av tegningene

Fig. 1 er et blokkstrømningsdiagram av de foretrukne fremgangsmåtene ifølge denne oppfinnelsen der en heltrukket linje representerer massestrømning og en stiplet linje representerer utløpsstrømning;

Fig. 2 er en skjematisk representasjon av en foretrukket metode ifølge oppfinnelsen;

Fig. 3 er en tverrsnittstegning av en del av et ozonapparat vist i Fig. 2, sett langs linjen 3--3;

Fig. 3A er en tverrsnitts-tegning av en del av en foretrukket ozonapparat vist i Fig. 2, sett langs linjen 3--3; og

Fig. 4 er en sammenligning av resirkulering og spillstrømmer fra forskjellige massebehandlingsprosesser.

Nedenfor er det angitt definisjoner på flere parametre som er involvert i de forskjellige trinnene i en hvilken som helst delignifikasjons-/blekeprosess.

A. Generelle definisjoner.

I beskrivelsen gjelder følgende definisjoner:

"Konsistens" er definert som mengden av massefiber i en oppslemming, uttrykt som en prosentandel av totalvekten av

ovnstørket fibre og vann. Uttrykket angir også noen ganger massekonsentrasjon. Konsistensen av en masse vil avhenge av driften av og type avvanningsutstyr som blir anvendt. Følgende definisjoner er basert på de som finnes i Rydholm, 5 Pulping Processes, Interscience Publishers, 1965, s. 862-863 og TAPPI Monograph Nr. 27, The Bleaching of Pulp, Rapson, Ed., The Technical Association of Pulp and Paper Industry, 1963, s. 186-187.

10 "Lavkonsistens" omfatter områder opp til 6%, vanligvis mellom 3 og 5%. Det er en suspensjon som er pumpbar ved hjelp av en vanlig sentrifugepumpe og kan oppnås ved anvendelse av dekkere og filtre uten pressvalser.

15 "Medium konsistens" er mellom omtrent 6 og 20%. 15% er et delepunkt mellom medium-konsistensområde. Under 15% kan konsistensen bli oppnådd av filtere. Dette er konsistensen av massematten som gir et vakuum trommelfilter i vaskesystemet for brunstokken og blekesystemet. Konsistensen av en 20 oppslemming fra en vasker, enten en brunstokkvasker eller en bleketrinnsvasker, er 9 - 15%. Over omtrent 15% er pressvalser nødvendig for avvanning. Rydholm hevder at det vanlige området for mediumkonsistens er 10 - 18%, mens Rapson hevder at det er 9 - 15%. Oppslemmingen er pumpbar ved hjelp av 25 spesielt maskineri til tross for at den enda er en koherent flytende fase ved høyere temperaturer og under viss kompresjon.

"Høy konsistens" er over omtrent 20% opp til omtrent 50%. 30 Rydholm hevder at det vanlige området er 25 - 35% og Rapson hevder at området er fra 20 - 35%. Disse konsistensene er bare oppnåelige ved anvendelse av presser. Væskefasen blir fullstendig absorbert av fibre, og massen kan bli pumpet i bare meget korte avstander.

35 I denne beskrivelsen blir "massetilvirking" anvendt i konvensjonell forstand for å betegne en spaltning av ligno-

cellulose-holdig materiale for å danne brunstokk. Massetilvirking omfatter f.eks. Kraft, Kraft-AQ prosessen og former for utvidet delignifikasjon.

5 Betegnelsen "modifisert Kraft prosess" blir anvendt heri for å innbefatte utvidet delignifikasjon og alle andre modifiserte Kraft prosesser med unntagelse av Kraft-AQ prosessen, siden denne prosessen har oppnådd en spesiell status og godtagbarhet innenfor området og er separat kjent ved hjelp
10 av dette navnet. Oksygen delignifikasjonstrinnet etter fullført massetilvirking vil ikke bli betraktet som en utvidet delignifikasjon, men blir istedenfor betegnet som et første trinn av en delignifikasjonsprosess for leking eller lysgjøring av massen.

15 Det er to hovedtyper av målinger for å bestemme fullstendigheten av massetilvirkingen eller blekeprosessen, dvs. "grad av delignifikasjon" og "lyshet" til massen. Grad av delignifikasjon blir vanligvis anvendt i sammenheng med massetilvirkingsprosessen og de tidligere bleke-trinnene. Den pleier
20 å være mindre nøyaktig når bare små mengder lignin er tilstede i massen, dvs. i de senere bleke-trinnene. Lyshetsfaktoren blir normalt anvendt i sammenheng med blekeprosessen på grunn av at den pleier å være mer nøyaktig når massen er
25 lysere farget og reflektiviteten er høy.

Det er mange fremgangsmåter for måling av grad av delignifikasjon, men de fleste er variasjoner av permanganat testen. Den normale permanganat testen tilveiebringer et permanganat
30 eller "K Nr." som er antall kubikkcentimeter av tiende normale kaliumpermanganatoppløsning som blir konsumert av et gram ovnstørket masse under spesifiserte betingelser. Den blir bestemt ved TAPPI Standard Test T-214.

35 Det er også et antall metoder for måling av masselyshet. Denne parameteren er vanligvis et mål på grad av reflektivitet og dets verdi blir uttrykt som en prosent i en grad.

En standardmetode er GE lyshet som blir uttrykt som en prosentandel av en maksimal GE lyshet bestemt ved TAPPI Standard Metode TPD-103.

5 Hvor det er hensiktsmessig vil bokstavkodene beskrevet i bakgrunnsseksjonen bli anvendt for å betegne de forskjellige trinnene av massebehandlingen iløpet av denne detaljerte beskrivelsen av oppfinnelsen.

10 B. Fremgangsmåtetrinnene ifølge oppfinnelsen

Verdiene (dvs. K Nr., viskositet og GE lyshet) oppnådd ved anvendelse av foreliggende massetilvirkning, delignifikasjon og blekeprosess, som angitt nedenfor, demonstrerer evnen som
15 denne fremgangsmåten har til å forsterke graden av fjerning av lignin fra massen med minimalisering av den resulterende degraderingen av cellulosen. Etter oksygen delignifikasjonstrinnet og før lysgjøring, er massen blitt delvis delignifisert til et K Nr. på omtrent 5 til 10, fortrinnsvis mellom
20 omtrent 7 til 10 for U.S. nåletrær og omtrent 5 til 7 for U.S. løv-ved. Denne delvis delignifiserte massen har en viskositet på over omtrent 10, vanligvis mer enn 13 og fortrinnsvis, minst 14 (for nåletremasse) eller 15 (for løv-ved masse). Dette delvis delignifiserte materialet har
25 derfor god styrke og egnet viskositet slik at det kan motstå virkningene av ozon. Den delvis delignifiserte massen blir utsatt for ozon for å ytterligere delignifisere massen, for derved å redusere K Nr. til massen til omtrent 3 til 4 for både nåletrær og løv-ved, mens GE lysheten til massen blir
30 øket til minst omtrent 50 - 70%. For nåletremasse blir en GE lyshet på omtrent 54% eller høyere vanligvis oppnådd, mens for løv-ved masse blir verdier på omtrent 63% eller mer oppnådd. Deretter blir lysheten til massen videre øket ved en alkali ekstraksjon og et ytterligere bleketrinn ved
35 anvendelse av klordioksid eller peroksid.

For å forstå foreliggende oppfinnelse er det i Fig. 1 beskrevet, i skjematisk form, de forskjellige trinnene som blir anvendt i massetilvirkning, delignifisering og lysgjøring av en masse. Fremgangsmåten innbefatter følgende trinn:

5

(a) massetilvirkning av det lignocelluloseholdige materialet hvorved massetilvirkningskjemikaliene kan bli isolert og anvendt på ny på velkjent måte;

10

(b) vasking av massen for å fjerne kjemiske rester fra massetilvirkningsluten sammen med gjenværende lignin og vanligvis innbefattet en siling av massen for å fjerne fiberbunter som ikke er blitt separert iløpet av massetilvirkningen;

15

(c) alkalisk oksygendelignifikasjon (dvs. O eller O_m) av massen;

20

(d) vasking av den delvis delignifiserte massen oppnådd i trinn (c) ovenfor for å fjerne oppløste organiske stoffer fra oksygenbehandlingen; eventuelt, kan silingen bli utført ved dette tidspunktet, med resirkulering av minst en del av avløpet fra dette trinnet til et foregående trinn;

25

(e) chelatering og surgjøring av massen for å binde metallioner og å justere pH til et foretrukket nivå;

30

(f) kontakting av masse med ozon (dvs. Z eller Z_m) for å ytterligere delignifisere og delvis bleke dette materialet;

(g) vasking av den ozonbehandlede massen, med resirkulering av minst en del av utløpet fra dette trinnet til et tidligere trinn;

(h) kaustisk ekstrahering for å fjerne gjenværende lignin;

(i) vasking av den ekstraherte massen med resirkulering i det minste en del av utløpet til et tidligere trinn;

35

(j) tilsetning av et annet blekemiddel (dvs. D eller P for å lysgjøre og bleke massen;

- (k) vasking av den blekede massen for å oppnå et bleket produkt som har en GE lyshet på omtrent 70 - 90%; og
- (l) resirkulering av i det minste en del av avløpet fra P blekettrinnet til et tidligere trinn; eller lede avløpet fra D blekettrinnet eller, etter hensiktsmessig behandling, resirkulering av dette avløpet til et tidligere trinn.

1. Massetilvirking.

Det første trinnet i fremgangsmåten der prosedyrer kan bli anvendt som forbedrer mengden av lignin fjernet fra det lignocelluloseholdige materialet, med minimalisering av mengden av degradering av cellulosen, er i massetilvirkningstrinnet. Den bestemte massetilvirkningsprosessen som er anvendt er, i stor grad, avhengig av typen av lignocelluloseholdige materialer og, spesielt, tretypen som blir anvendt som et utgangsmateriale. Som det fremgår av Fig. 1 kan luten for massetilvirking som blir anvendt i teknikkene for kjemisk massetilvirking bli isolert og anvendt på ny på en velkjent måte. Dette trinnet blir vanligvis etterfulgt av vasking for å fjerne det meste av de oppløste organiske stoffene og koking av kjemikalier for resirkulering og isolering, samt som et siktetrinn der massen blir sendt gjennom en sikteapparat for å fjerne fiberbunter som ikke er blitt separert i massetilvirkningen.

Kraft prosessen er generelt akseptabel for anvendelse med alle tretyper sammenlignet med de andre angitte prosessene, idet sluttmassene som ble oppnådd fra Kraft prosessen har akseptable fysiske egenskaper, til tross for at brunstokk-massen også er mørkere i farge.

Avhengig av det lignocelluloseholdige utgangsmaterialet, kan resultatene oppnådd med konvensjonelle Kraft prosesser bli forsterket ved anvendelse av utvidede delignifikasjonsteknikker eller Kraft-AQ prosessen. Disse teknikkene er foretruk-

ket for oppnåelse av største grad av reduksjon i K Nr. av massen uten på skadelig måte å påvirke styrken og viskositetsegenskapene til massen.

5 Ved anvendelse av Kraft-AQ teknikken, bør mengden antrakuinon i kokeluten være i en mengde på minst omtrent 0.01 vektprosent, basert på ovnstørket vekt av treet som skal bli massetilvirket, idet mengder på fra omtrent 0.02 til omtrent 0.1% generelt er foretrukket. Innbefatning av antrakuinon i Kraft masse-prosessen bidrar betraktelig til fjerning av lignin uten å påvirke negativt de ønskede styrkekaraktertrekkene til den gjenværende cellulosen. Tilleggskostnaden for antrakuinon kan sees bort ifra på grunn av besparelsene i kostnader for kjemikalier i de påfølgende Z_m, E og D eller P trinnene.

Alternativt, eller kanskje i tillegg til Kraft-AQ, er anvendelse av teknikker for utvidet delignifikasjon såsom Kamyrr MCC, Beloit RDE og Sunds Cold Blow Methods for batch spaltere. Disse teknikkene muliggjør også evnen til å fjerne mer av ligninet iløpet av massetilvirkningen uten å negativt påvirke de ønskede styrkekaraktertrekkene til den gjenværende cellulosen.

25 2. Oksygen delignifikasjon.

Neste trinn omfatter fjerning av gjenværende lignin fra brunstokk-massen som blir bearbeidet, dvs. oksygen delignifikasjonstrinn. De faste materialene som blir fjernet i dette trinnet er oksygenerte materialer som kan, som svartluten, bli oppsamlet, konsentrert og deretter forbrent på en miljømessig trygg måte i en konvensjonell koker for isolering. I det minste en del av væskefasen blir resirkulert som illustrert i Fig. 1.

35

Det er blitt oppdaget at trinnet for oksygen delignifikasjon kan bli utført på en måte som muliggjør fjerning av økte

prosentandeler av gjenværende lignin i brunstokkmassen uten å forårsake en uakseptabel korresponderende reduksjon i viskositeten til massen. Fremgangsmåten som er blitt identifisert blir praktisert ved å behandle brunstokkmassen fra massetilvirkningsprosessen ved lav til middels konsistens som beskrevet nedenfor, med den nødvendige mengden alkali som er nødvendig for oksygen delignifikasjonstrinnet for å forsikre jevn anvendelse av alkali, og deretter øke konsistensen og delignifisering ved høye konsistenser. Til tross for at delignifikasjon ved høy konsistens er foretrukket, kan lav eller middels konsistens oksygen delignifikasjonsteknikker bli anvendt istedet for høy konsistens delignifikasjon.

Høy konsistens oksygen delignifikasjonstrinnet blir fortrinnsvis utført i nærvær av en vandig alkalisk oppløsning ved en massekonsistens på fra omtrent 25% til omtrent 35%, og mer foretrukket er ved omtrent 27%. Denne forbedrede fremgangsmåten (O_m) muliggjør fjerning av minst 60% av de gjenværende ligninene fra brunstokkmassen, sammenlignet med 45 - 50% fjerning med konvensjonelle oksygen delignifikasjonstrinn, uten den før ventede uønskede reduksjonen i relativ viskositet. På grunn av de unike prosess-egnene til denne modifiserte prosessen utgjør den klart foretrukne oksygenprosessen for anvendelse i fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelsen.

Behandlingstrinnet i den modifiserte oksygenprosessen (O_m) omfatter vesentlig jevn kombinerende av tremasse, fortrinnsvis Kraft brunstokkmasse, med en vandig alkalisk oppløsning med opprettholdelse av konsistensen til massen på mindre enn omtrent 10% og fortrinnsvis mindre enn omtrent 5 vektprosent. Den vandige alkaliske oppløsningen er fortrinnsvis tilstede i en mengde som er tilstrekkelig for å tilveiebringe fra omtrent 0.5 vektprosent til omtrent 4 vektprosent aktiv alkali etter fortykning basert på ovnstørket massevekt til bunnstokkmassen, og ytterligere mer foretrukket er omtrent

2.5 vektprosent aktiv alkali etter fortykning basert på ovnstørrvekt til brunstokkmassen.

5 Dette trinnet fordeler den vandige alkaliske oppløsningen jevnt i lav konsistens brunmassen og forsikrer at vesentlig alle brunstokkfibrene er eksponert for en jevn anvendelse av den alkaliske oppløsningen. Det er overraskende at brunstokkmassen behandlet på denne måten ikke blir vesentlig delignifisert i behandlingstrinnet, men blir mer effektivt delignifisert i påfølgende høy konsistens oksygen delignifikasjonstrinn enn brunstokk som blir behandlet med alkaliske oppløsninger ved høy konsistens ifølge fremgangsmåtene som vanligvis blir anvendt. Lokaliserte ikke-homogeniteter i fordelingen av alkali i konvensjonell høy konsistensmasse er unngått og eliminerer derfor medfølgende ujevn oksygen delignifikasjon.

20 Dette homogene fordelingstrinnet omfatter derfor fortrinnsvis jevn kombinerings av masse med en vandig alkalisk oppløsning i minst omtrent 1 minutt og fortrinnsvis ikke mer enn omtrent 15 minutter. Det antas at behandlingstider på mindre enn omtrent 1 minutt generelt ikke vil tilveiebringe tilstrekkelig tid for å beholde vesentlig jevn distribusjon, mens behandlingstider over omtrent 15 minutter ikke er ventet å produsere vesentlig ytterligere fordel.

30 Den foretrukne alkaliske behandlingen av massen kan bli utført over et stort område av temperaturbetingelser. Ifølge en foretrukket utførelse blir behandlingstrinnet utført ved en temperatur på fra omtrent romtemperatur til omtrent 66°C, idet temperaturer som varierer fra omtrent 32°C til omtrent 66°C er mer foretrukne. Atmosfærisk trykk eller forhøyet trykk kan bli anvendt. Behandlingstrinnet blir fullført når den vandige alkaliske oppløsningen er vesentlig jevnt fordelt i lav konsistensmasse. Mengden av vandig alkalisk oppløsning som er tilstede i behandlingstrinnet kan variere meget ifølge de bestemte prosessparametrene til

delignifikasjonsreaksjonen. Mengden av alkalisk oppløsning som er effektiv ifølge foreliggende oppfinnelse vil avhenge primært av grad av delignifikasjon som er ønsket i oksygenbleketrinnet og styrken til den bestemte oppløsningen som
5 blir anvendt. De vandige alkaliske oppløsningene som fortrinnsvis blir anvendt omfatter en natriumhydroksidoppløsning som har en konsentrasjon på fra omtrent 20 til omtrent 120 g/l. Denne oppløsningen blir blandet med lav konsistensmasse, slik at hele blandingen har en konsentrasjon
10 av alkalisk materiale på mellom omtrent 6.5 og 3.5 g/l, og fortrinnsvis rundt 9 g/l. For en 5 til 15 minutters behandling av en 3 til 5% konsistensmasse med temperaturer mellom 49°C til 66°C ved disse konsentrasjonene av alkalisk materiale blir en jevn fordeling av slikt alkalisk materiale
15 oppnådd i massen.

En vandig natriumhydroksidoppløsning kan bli tilsatt til lav konsistensmasse i en mengde som er tilstrekkelig for å tilveiebringe fra omtrent 15 vektprosent til omtrent 30
20 vektprosent av natriumhydroksid basert på tørr massevekt. Andre alkaliske kilder som har et tilsvarende natriumhydroksidinnhold, såsom den oksyderte hvite luten fra konvensjonell Kraft isolering og regenereringscykel, kan også bli anvendt.

25 Etter det lav konsistens kaustisk behandlingstrinnet beskrevet ovenfor, blir konsistensen til den behandlede massen øket til høyere enn omtrent 20%, fortrinnsvis fra omtrent 25% til omtrent 35%. Flere fremgangsmåter eksisterer og er velkjente innenfor fagområdet for øking av
30 konsistensen til massen, såsom pressing av tremasse for å fjerne væske derifra.

Deretter blir oksygen delignifikasjonen utført på høy konsistens massen. Fremgangsmåtene er tilgjengelige og
35 velkjente innenfor området for oppløsning av gassformig oksygen inn i væskefasen til høy konsistensmasse for å oppnå delignifikasjon derav. Det er betraktet at hvilke som helst

av disse velkjente fremgangsmåtene kan tilpasses for anvendelse ifølge foreliggende oppfinnelse. Det er derimot foretrukket at oksygen delignifikasjon ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter innføring av gassformig oksygen ved omtrent 648 KPa til omtrent 9653 KPa inn i væskefasen til høy konsistens massen ved opprettholdelse av temperaturen til massen mellom omtrent 90°C og 130°C. Den gjennomsnittlige kontakttiden mellom høy konsistens massen og vandig oksygen er fortrinnsvis fra omtrent 20 minutter til omtrent 60 minutter.

Ved å følge den foretrukne fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er det mulig å oppnå en reduksjon i K Nr. for massen etter oksygen delignifikasjonstrinnet på minst omtrent 60% med vesentlig ingen skade på cellulosedelen av massen. Sammenlignet med dette kan konvensjonell oksygen delignifikasjon bare oppnå reduksjoner i K Nr. på omtrent 50% før degradering av cellulose oppstår. Foreliggende foretrukne fremgangsmåte tilveiebringer derfor uventet en økning på minst 20% i delignifikasjon sammenlignet med tidligere delignifikasjonsprosesser: dvs. fra 50% til minst omtrent 60% reduksjon av K Nr. for innkommende masse. Reduksjoner på 70% eller mer kan til og med bli oppnådd med minimal degradering av cellulose. Unngåelse av ødeleggelse av cellulosekomponenten i massen fremkommer ved den minimale forandringen i viskositeten til massen som blir behandlet ifølge foreliggende oppfinnelse.

Ved inngåelse av oksygen delignifikasjonstrinnet varierer masse K Nr. for det bestemte masseområdet fra omtrent 10 - 26 avhengig av tretypen (f.eks. for Kraft-masse tilvirkning, omtrent 10 - 14, mål 12.5 for løv-ved og omtrent 20 - 24, mål 21, for nåletre), mens etter oksygen delignifikasjon er K Nr. generelt i området på omtrent 5 - 10.

35

Et bearbeidningsskjema for å utføre fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse er vist i skjematisk form i Fig. 2.

Trinnene angitt deri representerer et foretrukket driftssystem som maksimaliserer visse fordeler ifølge foreliggende oppfinnelse. Trefliser 2 blir ført inn i koker 4 hvor de blir kokt i en lut såsom en lut av natriumhydroksid og natriumsulfid. Kokeenheten 4 produserer en Kraft brunstokk 8 og en svartlut 6 inneholdende reaksjonsproduktene til lignin solubuliseringsen. Brunstokken blir behandlet i vaskeenheter som fortrinnsvis omfatter blåsetank 10 og vasker 12 hvor gjenværende lut innbefattet i massen blir fjernet. Mange fremgangsmåter er tilgjengelige og velkjente innenfor fagområdet for vasking av brunstokk, såsom diffusjonsvasking, roterende trykkvasking, horisontalt beltefiltrering og fortynning/ekstrahering. Sikting av brunstoff blir ofte utført enten før eller etter vasketrinnene for å fjerne store deler av udefinert tre for spesial-bearbeidning.

Den vaskede brunstokken blir ført inn i en behandlingsenhet 14 hvor den blir behandlet med en alkalisk oppløsning og opprettholdt ved en konsistens på mindre enn omtrent 10% og fortrinnsvis mindre enn omtrent 5%. Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse omfatter fortrinnsvis innretninger for innføring av tilskuddskaustik 16 inn i behandlingstrinnet for å opprettholde det ønskede kaustik anvendelsesnivået. Den behandlede massen 18 blir ført til en fortykningsenhet 20 hvor konsistensen til massen blir øket, ved pressing f.eks. til minst omtrent 20 vektprosent og fortrinnsvis til omtrent 25% til omtrent 35%. Vasken 22 fjernet fra fortykningsenheten 20 blir fortrinnsvis tilbakeført til vaskeenhet 12 for ytterligere anvendelse. Høy konsistens "presset" brunstokk 24 produsert i fortykningsenheten 20 blir ført til oksygen delignifikasjonsreaktorbeholderen 26 hvor den blir kontaktet med gassformig oksygen 28. Den delignifiserte brunstokken 30 blir fortrinnsvis ført gjennom blåsetank 32 og deretter til en andre vaskeenhet 34 hvori massen blir vasket med vann for å fjerne eventuelle oppløste organiske stoffer for å produsere masse 36 med høy kvalitet og lite farge. I det minste en del av utløpet 38 fra dette vasketrinnet blir fortrinnsvis

tilbakeført til vaskeenhet 12 for anvendelse deri. Utløpet 13 fra vaskeenhet 12 kan bli resirkulert alene eller eventuelt med alle eller en del av utløpet 38 til enten blåsetank 10 eller svartlut linje 6. I tillegg kan den delvis delignifiserte massen oppnådd etter oksygen delignifisering bli siktet for å fjerne fiberbunter fra massen som ikke er blitt separert for ytterligere behandling såsom mekanisk maling. Herifra kan masse 36 bli sendt til påfølgende bleketrinn for å fremstille et fullstendig bleket produkt.

I en bestemt foretrukket fremgangsmåte ifølge foreliggende oppfinnelse som vist i Fig. 2 for på en vellykket måte å anvende ozonbleking, kan Kraft massetilvirkning av treet bli utført, etterfulgt av den modifiserte lav-konsistens alkali behandlingen/høy-konsistens oksygen delignifikasjonsfremgangsmåten (O_m) beskrevet ovenfor. For nåletrær, som angitt ovenfor, resulterer denne kombinasjonen i en masse med et K Nr. på omtrent 8 til 10, fortrinnsvis 9, og en viskositet som er høyere enn omtrent 13 til 14. Det er alternativt mulig å utsette treet for Kraft-AQ masse tilvirkning etterfulgt av et konvensjonelt oksygen delignifikasjonstrinn (dvs., 0, høy konsistens alkalisk behandling etterfulgt av høy konsistens oksygen delignifikasjon) for å oppnå en masse som har lignende karaktertrekk. Isteden for Kraft-AQ masse tilvirkning er det også mulig å anvende utvidete delignifikasjonsprosesser, etterfulgt av et standard oksygen delignifikasjonstrinn for å oppnå masse med de ønskede egenskaper. Det er også nyttig, men mindre foretrukket på grunn av økende kostnader eller prosesstrinn, kombinasjon av Kraft masse tilvirkning med utvidete delignifikasjonsteknikker såsom Kamyrr MCC, Beloit RDH eller Sunds Cold Blow Cooking process, som beskrevet i bakgrunnsdelen i denne beskrivelsen, etterfulgt av konvensjonell oksygen delignifikasjon.

Hvilke som helst av de mange forskjellige massetilvirknings- og oksygen delignifikasjonstrinnene kan bli anvendt i

kombinasjon dersom de tilveiebringer ovennevnte K Nr. og viskositetsverdiene før ozontrinnet.

5 Konvensjonell Kraft masse tilvirkning etterfulgt av konvensjonell delignifikasjon er generelt ikke akseptabel i foreliggende oppfinnelse, med unntagelse av visse løvtrær såsom asp som er relativt lett å delignifisere og bleke, på grunn av at for en gitt treart krever kombinasjonen av disse konvensjonelle teknikkene normalt anvendelse av størst mengde
10 ozon i ozontrinnet med samtidig høyere cellulosenedbrytning.

Ved anvendelse av foreliggende oppfinnelse kan ozonforbruket bli redusert ved anvendelse av et antall alternative veier, såsom standard Kraftkoking etterfulgt av et modifisert
15 oksygen delignifikasjonstrinn (O_m) eller modifisert Kraft masse tilvirkning ved utvidet delignifikasjon (såsom Kamy MCC, Beloit RDH eller Sunds Cold Blow) etterfulgt av et konvensjonelt oksygen delignifikasjonstrinn (0), eller ved Kraft-AQ koking etterfulgt av et konvensjonelt oksygen
20 delignifikasjonstrinn (0) som beskrevet ovenfor. Selv en høyere reduksjon i ozonforbruket vil bli oppnådd både ved anvendelse av modifisert Kraft masse tilvirkning med utvidet delignifikasjon (Kamy MCC, Beloit RDH eller Sunds Cold Blow) etterfulgt av et modifisert oksygen delignifikasjonstrinn
25 (O_m), eller alternativt når en Kraft-AQ kokeprosess med utvidet delignifikasjon (Kamy MCC, Beloit RDH eller Sunds Cold Blow) blir etterfulgt av et konvensjonelt oksygen delignifikasjonstrinn (0) ved anvendelse av alle disse teknikkene sammen i en prosess, dvs. Kraft-AQ koking modifisert av utvidet delignifikasjon (Kamy MCC, Beloit RDH eller Sunds Cold Blow), etterfulgt av et modifisert oksygen delignifikasjonstrinn (O_m), reduserer mengden av ozon som blir konsumert ytterligere. Reduksjon i mengden av ozon som blir konsumert muliggjør generelt at viskositeten til massen
30 blir opprettholdt ved akseptable nivåer.
35

Fordelene ved anvendelsen av det modifiserte høy konsistens oksygen delignifikasjonsblekettrinnet (O_m) beskrevet ovenfor, blir klart illustrert ved sammenligning av K Nr. og viskositetene oppnådd ved anvendelse av southern nåletrær med beslektede prosesser under ellers vesentlig identiske prosess-betingelser. Ved anvendelse av en konvensjonell Kraft massetilvirkningsprosedyre og konvensjonell høy konsistens oksygen delignifikasjonsbleking vil de resulterende massene som blir oppnådd vanligvis ha et K Nr. på omtrent 12 til 14 og en viskositet på omtrent 15. Dette K Nr. er for stort for å muliggjøre senere delignifikasjon ved anvendelse av ozontrinnet. Anvendelse av konvensjonell Kraft masse tilvirkning med den modifiserte konsistens oksygenblekingen resulterer overraskende i en masse som har et K Nr. på mindre enn omtrent 9, mens viskositeten til massen er over omtrent 12 til 14. Dette foretrukne masse K Nr. muliggjør anvendelse av ozondelignifikasjonsblekettrinnet ifølge oppfinnelsen.

20 3. Ozontrinnet

Det neste trinnet ifølge fremgangsmåten i oppfinnelsen er ozondelignifikasjon og bleking av den oksygen-delignifiserte brunstokk-massen. Denne ozonbehandlingen foregår i en ozonreaktor som er beskrevet i detaljer nedenfor og illustrert i Fig. 2, 3 og 3A. For behandling av massen med ozon blir massen behandlet for å oppnå den mest effektive selektive delignifikasjonen av massen og å minimalisere det kjemiske angrepet av ozon på cellulosen. Den innkommende massen 36 blir ført inn i en blandingsbeholder 40 hvor den blir fortynnet til en lav konsistens. En syre 42 såsom svovelsyre, maursyre, eddiksyre eller lignende, blir tilsatt til massen med lav konsistens for å redusere pH til massen i blandingsbeholderen 40 i en grad på omtrent 1 til 4, fortrinnsvis mellom 2 og 3. pH blir justert som beskrevet ovenfor på grunn av at det er kjent at den relative effektiviteten til ozonbleking av massene er avhengig av pH til

masseblandingen. Lavere pH verdier ser ikke ut til å ha noen fordelaktig virkning på den videre bearbeidingen av massen, mens økning av pH til over omtrent 4 til 5 forårsaker en reduksjon i viskositeten og en økning i ozonforbruket.

5

Den surgjorte massen blir behandlet med chelateringsmiddel 44 for å kompleksbinde eventuelle metaller eller metallsalter som kan være tilstede i massen. Dette chelateringsstrinnet blir anvendt for å gjøre slike metaller ureaktive eller uskadelige i ozonreaktoren slik at de ikke vil forårsake nedbrytning av ozonet og derved redusere effektiviteten av ligninfjerningen og også redusere viskositeten til cellulosen.

10

Chelateringsmidlene er i seg selv kjente og omfatter f.eks. polykarboksylat og polykarboksylatderivater såsom di-, tri- og tetra-karboksylater, amider og lignende. Foretrukne chelateringsmidler for denne ozonbehandlingen av økonomiske og effektive grunner omfatter DTPA, EDTA og oksalsyre. Mengdene av disse chelateringsmidlene varierer fra omtrent 0.1 vektprosent til omtrent 0.2 vektprosent av ovnstørr masse er generelt effektiv selv om ytterligere mengder kan være nødvendig når høye metallionkonsentrasjoner er tilstede.

20

Effektiviteten av ozonblekeprosessen blir kontrollert av et antall innbyrdes relaterte prosessparametre, inkludert pH nivå og mengden av metallsalter i massen som angitt ovenfor. En annen meget viktig parameter er konsistensen av massen iløpet av ozonblekeprosessen. Massen som skal bli bleket må inneholde tilstrekkelig vann slik at vannet eksisterer som en kontinuerlig fase gjennom de individuelle fibre, dvs. fiberen bør være tilstrekkelig mett med vann. Vannet i fiberen muliggjør overføring av ozonet fra den gassformige ozonatmosfæren for både å behandle den ytre overflaten av fibre, og muligens mer viktig, for ozonet å bli overført via vannfasen til den mindre tilgjengelige indre delen av de individuelle fibre og derved tilveiebringe en mer fullsten-

35

dig fjerning av lignin fra fibre. Konsistensen bør derimot ikke være så lav at ozonet blir fortynnet og kjemisk nedbrudt istedet for å bleke massen.

5 Det foretrukne konsistensområdet, spesielt for southern U.S. nåletrær, har blitt funnet å være mellom omtrent 28% og omtrent 50%, idet optimale resultater oppnås ved mellom omtrent 38% og 45%. Innenfor ovennevnte områder blir foretrukne resultater oppnådd som angitt under relative
10 mengder av delignifikasjon, den relative lave mengden av degradering av cellulose og den tydelige økningen i lyshet av de behandlede massene.

Reaksjonstemperaturen hvorpå ozonblekingen utføres er
15 likeledes en viktig kontrollerende faktor i fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse. Ozontrinnet kan effektivt bli utført ved temperaturer opp til en viss kritisk temperatur, hvor reaksjonen begynner å forårsake omfattende degradering av cellulosen. Denne kritiske temperaturen vil variere
20 betraktelig avhengig av den spesielle typen av tre som blir anvendt for å danne massen og hvorledes massen er blitt behandlet tidligere. Maksimumstemperaturen til massefibre hvorved reaksjonen bør bli utført, bør ikke overskride temperaturen der omfattende degradering av cellulose oppstår,
25 som med southern U.S. nåletrær er ved et maksimum på omtrent 49°C - 66°C.

Ozongassen som blir anvendt i blekeprosessen kan bli anvendt som en blanding av ozon med oksygen og/eller en inert gass,
30 eller kan bli anvendt som en blanding av ozon med luft. Mengden av ozon som tilfredsstillende kan bli inkorporert i behandlingsgassene er begrenset av stabiliteten til ozonet i gassblandingen. Ozongassblandinger som vanligvis inneholder omtrent 1 - 8 vektprosent ozon i en ozon/oksygenblanding,
35 eller omtrent 1 - 4% ozon i en ozon/luftblanding, er egnet for anvendelse i denne oppfinnelsen. Den høye konsentrasjonen av ozon i ozongass-blandingen muliggjør anvendelse av

relativt mindre reaktorer og kortere reaksjonstider for å behandle ekvivalente mengder masse, for derved å minske kapitalkostnadene som er nødvendig for utstyret. Ozongass-blandingene inneholdende lavere mengder ozon er som regel
5 billigere å fremstille og kan redusere driftskostnadene.

En ytterligere kontrollerende faktor er den relative vekten av ozon anvendt for å bleke en gitt vekt av massen. Denne mengden blir bestemt, i det minste delvis, av mengden av
10 lignin som skal bli fjernet iløpet av ozonblekeprosessen, balansert mot den relative mengden degradering av cellulose som kan bli tolerert iløpet av ozonblekingen. I henhold til den foretrukne fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelsen, vil en mengde av ozon bli anvendt som reagerer med omtrent 50%
15 til 70% av lignin tilstede i massen. Hele mengden av lignin i massen blir ikke fjernet i ozonblekettrinnet som angitt av K Nr. på omtrent 3 til 4 oppnådd etter dette trinnet, på grunn av at fraværet av alt lignin i reaksjonssonen vil resultere i at ozonet reagerer omfattende med cellulosen for vesentlig å
20 redusere polymerisasjonsgraden til cellulosen. I den foretrukne fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelsen vil mengden av ozon som blir tilsatt, basert på den ovenstående vekten av massen, være vanligvis omtrent fra 0.2% til omtrent 1% for å nå lignin-nivåene på et 3-4 K Nr. Høyere mengder
25 kan være nødvendig dersom betraktelige mengder av oppløste faste stoffer er tilstede i systemet.

Reaksjonstiden anvendt for ozonblekingstrinnet blir bestemt av den ønskede fullføringsraten av ozonblekereaksjonen som
30 angitt ved fullstendig eller vesentlig fullstendig forbruk av ozonet som blir anvendt. Denne tiden vil variere avhengig av konsentrasjonen av ozonet i ozongass-blandingen, idet relativt mer konsentrerte ozonblandinger reagerer hurtigere, og den relative mengden lignin som det er ønskelig å fjerne.
35 Tiden som er nødvendig er fortrinnsvis mindre enn 2 minutter, men prosedyren kan ta vesentlig lenger tid avhengig av andre reaksjonsparametre.

Et viktig trekk er at massen blir bleket jevnt. Dette trekket oppnås delvis ved findeling av massen i diskrete flokkulatpartikler med en størrelse som har en tilstrekkelig liten diameter og som har en tilstrekkelig lav bulk tetthet slik at ozongassblandingen fullstendig penetrerer de fleste fiberflokkulatene, dvs. som omfatter agglomereringer av fibre. Iløpet av findelingen var det ikke mulig å fullstendig separere massefibrene til bestemte fibre. Flokkulatpartiklene som var et resultat av findelingen har en relativ kompakt sentralkjerne omgitt av en mengde utgående fibre. Ifølge denne oppfinnelsen blir flokkulatpartikkelstørrelsen bestemt ved å måle det som var angitt å være den minste diameteren til denne relativt ikke-opplåste sentralkjernen.

Jevnheten av blekingen er i stor grad også avhengig av visse andre prosessparametre, men det er blitt oppdaget at dersom flokkulatpartikkelstørrelsen er begrenset til et maksimum på 5 mm, og fortrinnsvis til og med mindre f.eks. 3 mm, kan jevn behandling av en vesentlig hoveddel av disse partiklene lett bli oppnådd, som det fremkommer ved observering av et betraktelig antall mørkere ublekede flokkulatsentre. Når flokkulatpartikkelstørrelsen var større enn omtrent 5 mm, var blekingen ujevn og dette fremkom med en mengde mørkere ublekede flokkulatsentre. Det er derfor viktig å oppnå tilstrekkelig findeling slik at en hoveddel av flokkulatene har et mål under et gjennomsnitt på omtrent 5 mm for jevn ozonbehandling.

En ytterligere viktig fremgangsmåteparameter er at iløpet av ozonblekeprosessen bør partiklene som skal bli bleket, bli utsatt for blandingen for ozonbleking ved blanding for å muliggjøre at ozongassblandingen har adgang til alle flokkulatoverflater og at ozongassblandingen har lik adgang til alle flokkulatene. Blanding av massen i ozongass-blanding gir gode resultater med hensyn på jevnhet sammenlignet med resultatene oppnådd med et statisk skikt av flokkulater der

noen av flokkulatene blir isolert fra ozongassen relativt til andre flokkulater og derved bleket mindre enn andre flokkulater.

5 Forflytning av flokkulatene for å utsette dem for ozongassblanding forårsaker jevn behandling av flokkulatene med hensyn til hverandre. Denne behandlingen resulterer i at den ønskede mengden av lignin blir fjernet jevnt fra massen uten omfattende nedbrytning av cellulosen i fibre som omfatter flokkulatene. Kontroll av ozonbehandlingen i henhold til denne oppfinnelsen ved anvendelse av en kontrollert partikkelstørrelse og ved turbulent forflytning gjennom ozonbehandling er vist å resultere i en sluttmasse som vanligvis har mindre enn omtrent en 5% variasjon i GE lyshet, K Nr. og viskositet. Dersom behandlingen ikke er jevn, som i statiske skiktreaktorer, (dvs. reaktorer hvori partiklene ikke blir aggitert iløpet av ozonbehandlingen), blir noen deler av skiktet vesentlig overbleket mens andre deler forblir relativt upåvirkede på grunn av at strømmingen av ozongassblanding gjennom den statiske skiktreaktoren ikke er jevn.

Behandling av masse ved høy konsistens med ozon uten å ta særlig hensyn til findeling av massefibre eller riktig kontakt mellom de individuelle fibre og reaktantgasstrømmen resulterer i en ujevn ozonbleking av fibre. Foreliggende søknad angir en slik ujevn ozonbehandling med bokstavene "Z_m". Anvendelse av en modifisert ozonteknikk ifølge foreliggende oppfinnelse, som angitt ovenfor, der fibre blir findelte til en størrelse på omtrent 5 mm eller mindre og som blir riktig og jevnt kontaktet med ozongassstrømmen, er blitt betegnet "Z_m".

Masse som kommer ut av ozonreaktoren har en GE lyshet på omtrent minst 50% og generelt rundt 50 til 70%, idet løvtrær vanligvis er over omtrent 55%. Massen (for løvtrær eller nåletrær) har også et K Nr. på mellom omtrent 3 og 4 (mål

3.5), som er fullstendig tilfredsstillende for en masse ved dette trinnet av fremgangsmåten.

En apparatur som er spesielt egnet for ozonbleking i henhold til foreliggende oppfinnelse er illustrert i Fig. 2, 3 og 3A. Som beskrevet ovenfor er vasket masse 36 ledet mot blandebeholder 40 hvor den blir behandlet med en syre 42 og et chelateringsmiddel 44. Den surgjorte, chelaterede lavkonsistens-massen 46 blir ført inn i fortykningsenhet 48 for fjerning av overskuddsvæske 50 fra massen, såsom en dobbelt valserulle der konsistensen av massen blir øket til ønsket nivå. I det minste en del av denne overskuddsvæsken 50 kan bli resirkulert til blandingsbeholder 40, idet en gjenværende del blir ledet mot blåsetank 32. Den resulterende høy konsistensmassen 52 blir deretter sendt igjennom skruemater 54 som virker som en gassforsegling for ozongassen og deretter gjennom en findelingsenhet 56, såsom en fluffer, hvor massen blir findelt til massefiber-flokkulater 60 med en forut bestemt størrelse som, som angitt ovenfor, bør ha et mål på omtrent 5 mm eller mindre i størrelse. De findelte partiklene blir deretter ført inn i en dynamisk ozonreaksjonsbeholder 58 som, som illustrert, er en transportør 62 drevet av motor 64. Transportør 62 er spesielt konstruert for blanding og transportering av massepartiklene 60 for å muliggjøre at hele overflaten av partiklene blir utsatt for ozongassblanding 66 gjennom forflytning av massen. Som vist i Fig. 2 blir massefiber-flokkulatene 60 etter behandlingen latt falle i fortynningstank 68.

Fig. 3 er et tverrsnitt gjennom ozonreaktoren 58 som illustrerer arrangementet av massepartiklene 60 når de blir ført gjennom reaktoren av transportør 62.

Fig. 3A er et tverrsnitt av en foretrukket transportør som anvender et padle-lignende arrangement for å forflytte findelte partikler gjennom reaksjonskammer 58.

Fremgangsmåten i Fig. 2 viser massen som blir behandlet med ozon samtidig med ozon-gassblandingen. Alternativt kan derimot den delen av massen som er blitt bleket i størst grad først bli kontaktet med den nylig introduserte ozonblandingen
5 inneholdende den maksimale mengden av ozon ved å føre den ozon-inneholdende gassen i en retning motstrøms for strømning av masse 60. Massen som går inn i reaktoren har det høyeste lignininnholdet og kontakter først den utgående, nærmest utnyttede ozonblandingen, for derved å tilveiebringe optimal
10 sjanse for konsumering av omtrent all ozon. Dette er en effektiv fremgangsmåte for å strippe ozon fra ozon/oksygen eller ozon/luftblandingen.

Når ozon 66 blir kontaktet med massen sammen som vist i Fig. 2, kan den gjenværende oppbrukte ozongassen 70 bli isolert
15 fra fortynningstank 68. I tank 68 blir fortynningsvann 72, som også virker som en ozongassforseling, tilsatt for å redusere konsistensen til massen til et lavt nivå for å lette forflytning av den blekede massen 74 gjennom påfølgende
20 fremgangsmåtetretrinn.

Oppbrukt ozongass 70 fra fortynningstank 68 blir rettet mot et bæregass-forbehandlingstrinn 76 hvor en bæregass 78 av oksygen eller luft blir tilsatt. Denne blandingen 80 er
25 rettet mot ozongenerator 82 hvor den hensiktsmessige mengden av ozon blir dannet for å oppnå ønsket konsentrasjon. Den riktige ozon/luftblandingen 66 blir deretter ledet mot ozonreaktor 58 for delignifikasjon og bleking av massen.

Etter fullført ozonbleketretrinn blir den vesentlige delignifiserte massen 74 på ny grundig vasket i vasker 84 som vist i Fig. 2 og minst en del av vannet 86 som ble isolert blir resirkulert til vaskeenhet 34 ifølge fremgangsmåten, for
30 derved å danne vesentlige miljøfordeler fra eliminering av benyttet vasker.
35

Den blekede lav konsistensmassen 74 vil etter ozonbehandling ha en redusert mengde lignin, og derfor et lavere K Nr. og en akseptabel viskositet. De nøyaktige verdiene for K Nr. og viskositeten som blir oppnådd er avhengig av den bestemte bearbeidningen som massen har blitt utsatt for. En southern U.S. nåletremasse som blir behandlet med en konvensjonell Kraft metode, opprinnelig delignifisert ved modifisert høy konsistens oksygen delignifikasjon (O_m), og deretter ytterligere delignifisert med ozon, fortrinnsvis ved en modifisert jevn ozonbehandling (Z_m), vil vanligvis ha et K Nr. på omtrent 3 - 4 og en viskositet på omtrent 10. Southern U.S. nåletremasse som blir utsatt for Kraft-AQ masse-tilvirkning og deretter for modifisert høy konsistens oksygen-bleking (O_m) og modifisert jevn ozonbehandling (Z_m) vil vanligvis ha et K Nr. på omtrent 2 og en viskositet som er høyere enn omtrent 12.

Den resulterende massen 74 vil være tydelig lysere enn utgangsmassen. Southern nåletrær har f.eks. etter masse-tilvirkningsprosessen en GE lyshet på omtrent 15% til 25%; etter oksygen-blekeprosessen, en GE lyshet på omtrent 25% til 45%; og etter ozonblekeprosessen, en GE lyshet på omtrent 50% til 70%.

4. Alkalisk ekstraksjon.

Den vaskede massen 88 fra ozontrinnet ble deretter kombinert med en tilstrekkelig mengde alkalisk materiale 90 i ekstraksjonsbeholder 92 for å oppnå ekstrahering. Masse 88 blir derfor utsatt for en vandig alkalisk oppløsning i en forut bestemt tid og ved en forut bestemt temperatur korrulert til mengden av alkalisk materiale, for oppløsning av en vesentlig del av eventuell lignin som er igjen i massen, i beholder 92. Denne ekstraheringsprosessen øker også lysheten av massen, vanligvis med omtrent 2 GE lyshet punkter. Deretter blir den alkalibehandlede massen 94 ledet til vaskeenhet 96 og den vandige alkaliske oppløsningen blir vasket fra massen for å

fjerne vesentlig alt oppløst lignin fra massen, for derved å danne en vesentlig lignin-fri masse. Dette trinnet er velkjent for fagfolk innenfor dette området og det er ikke nødvendig med ytterligere kommentarer. Eksemplene illustrerer foretrukne ekstraheringsparametre for dette trinnet i fremgangsmåten. I det minste en del av den alkaliske oppløsningen 98 som blir isolert blir resirkulert til vaskeenhets 84. Vesentlige miljøfordeler blir oppnådd ved å unngå kloakk-gjennomgang av denne oppløsningen.

I noen tilfeller, spesielt hvor målet er høyere sluttlyshet, kan ekstraheringstrinnet bli supplert ved inkorporering av en oksygenbehandling i det kaustiske ekstraksjonstrinnet (E_0). Dette alternativet som også er velkjent for fagfolk, trenger ikke å bli kommentert ytterligere her.

5. Ytterligere bleketrinn.

For de fleste papirfremstillingsformål er en sluttlyshet i området 50 til 65 ikke tilfredsstillende. For ytterligere å øke GE lysheten til det mer ønskede området på omtrent 70 til 95% blir massen utsatt for lysgjørende bleking, som hovedsakelig skal omdanne de kromofore gruppene på lignin som er igjen i massen til en farveløs tilstand. Etter ekstrahering og vasking av massen kan den lysgjørende blekingen av den ozon-blekede og ekstraherte massen bli utført ved anvendelse av forskjellige materialer. Som illustrert i Fig. 2 blir den vaskede massen 100 kombinert med det valgte blekemiddel 102 i blekebeholder 104. Det foretrukne blekemidlet er klordioksid eller peroksid. Etter bleking blir masse 106 vasket med vann 114 i vaskeenhets 108 og utløpet blir enten resirkulert 110 eller ført i kloakken 112. Når resirkulert, blir i det minste en del av vaskevannstrøm 110 ført til vaskeenhets 96. Den resulterende blekede massen 116 kan deretter bli oppsamlet og anvendt etter behov.

En av hovedmaterialene som inntil nå er blitt anvendt og som generelt er meget effektive er klordioksid (D) (se Fig. 1). I henhold til oppfinnelsen muliggjør en hensiktsmessig mengde klordioksid masser med høy styrke og som har en verdi på GE lysheten som er større enn omtrent 80%. På grunn av at massene som går inn i klordioksidtrinnet har relativt lavt innhold av lignin, kan den lysgjørende blekingen med klordioksid bli utført i nærvær av bare fra omtrent 0.25% til omtrent 1% klordioksid basert på ovnstørrvekten til massen.

Kloridoksidet som blir anvendt i lysgjøringsprosessen bør fortrinnsvis bli fremstilt ved en fremgangsmåte som er fri for elementær klor. Alternativt, men mindre foretrukket, kan klordioksid som inneholder en mindre mengde elementær klorin bli anvendt uten noen vesentlig økning i den relative mengden av de ønskede forurensende stoffer på grunn av den relativt lave mengden av lignin som er tilstede i den ozon-blekede massen. Utløpet til det siste bleketrinnet ifølge oppfinnelsen ved anvendelse av klordioksid er eksepsjonelt lavt og kan bli fjernet på en trygg måte som vist i Fig. 2.

Dersom kloakkføring av utløpet fra det siste klordioksidbleketrinnet er uakseptabelt, kan strømmen derimot bli ytterligere rensset ved å bli behandlet med en membranfiltreringsprosess såsom revers osmose. Denne teknikken gir et rent filtrat som kan bli resirkulert tilbake til tidligere bleketrinn for videre bruk. Dette har den fordelen at anvendelse av friskt vann blir redusert. De konsentrerte klorstrømmene som resulterer fra membranfiltreringen har relativt lavt volum.

Det kan være noen tilfeller hvor ekstremt høy lyshet på massen er ønskelig, f.eks. 92 - 95% GEB, hvor ytterligere bleketrinn kan være nødvendig. En ytterligere ekstraksjon og klordioksidbehandling kan være et vanlig valg for derved å danne en O_mZ_mEDED blekesekvens.

Istedet for å anvende klordioksid for sluttlig bleking, kan den lysgjørende blekingen bli utført med hydrogenperoksid, som også vist i Fig. 1. Denne teknikken tilveiebringer en fullstendig klor-fri blekecyklus (som en O_mZ_mEP sekvens),
5 hvori ingen klorede materialer blir dannet i blekeprosessen og det flytende ekstraksjonsproduktet kan lett bli resirkulert uten nødvendigheten av arbeidsomme filtreringsteknikker. Når peroksider anvendes som blekemiddel, bør K Nr. til massen fra enten nåletrær eller løvtrær bli redusert til et nivå på
10 omtrent 6 før ozoneringstrinnet for å oppnå, som et sluttprodukt etter peroksidblekettrinnet, en masse med akseptabel lyshet, dvs. en GE lyshet som er høyere enn omtrent 80%, på grunn av at peroksid ikke er like effektiv til bleking som klordioksid er. Når en fullstendig klor/klordioksid-fri
15 prosess er ønskelig, gir peroksid akseptable resultater.

Typiske peroksidlysgjørende midler og deres anvendelse i dette trinnet er konvensjonelt, og fagfolk er kjent med den hensiktsmessige konsentrasjonen, typer og anvendelse av slike
20 peroksidmidler. Hydrogenperoksid er foretrukket.

Den vaskede, videre lysgjorte massen har en GE lyshet på mellom omtrent 70 og 95%, og fortrinnsvis mellom omtrent 80 og 95%. De fysiske egenskapene til denne massen er i samsvar
25 med de som oppnås fra masse produsert ved konvensjonelle CEDED eller OC/DED prosesser.

6. Vasking av utløps resirkulerende materiale.

30 I en hvilken som helst masseprosess er filtratbehandling en viktig faktor i den helhetlige økonomien eller kostnaden av driften av prosessen. Vannet som blir anvendt i prosessen krever både tilgang til en egnet kilde og en behandling av utløpet før frigjøringen.

35

I et forsøk på å redusere vannbehovet til prosessen er det ønskelig å resirkulere så mye av utløpet som mulig. Denne

praksisen kan ikke bli anvendt med prosesser som anvender klor eller flere trinn av klordioksid, på grunn av at utløp produsert ved disse fremgangsmåtene inneholder store mengder klorider produsert som biprodukter fra slike kjemikalier. Resirkulering av disse utløpene forårsaker derfor en opphopning av klorider som igjen forårsaker enten korrosjon av bearbeidningsutstyret eller anvendelse av dyre konstruksjonsmaterialer. I tillegg krever slike resirkulerte utløp vesentlig behandling før disse utløpene kan bli uttømt fra møllen og krever dermed ytterligere forbruk av utstyr og behandlingskjemikalier.

Som illustrert i Fig. 4 resulterer anvendelse av enten konvensjonell CEDED prosess eller OC/DED teknikken i et betraktelig avfallsproblem med hensyn på avløpene som blir produsert fra vasketrinnene på grunn av de høye nivåene av klorid-inneholdende forbindelser som finnes deri. Som angitt ovenfor kan disse strømmene bli resirkulert, og blir fortrinnsvis behandlet før frigivelsen inn i miljøet. Resirkulering av avløpet kan bli anvendt for å redusere mengden av vann som blir anvendt, men deretter må prosessutstyret bli utsatt for økte korrosjonsrater på grunn av det økte kloridnivået i det resirkulerte avløpet.

Anvendelse av O_mZ_mED prosessen ifølge oppfinnelsen resulterer derimot i dannelsen av bare en minimal mengde klorinert materiale i vaskevannet og vannet kan bli trygt avgitt, dvs. i kloakken, innenfor de fleste standardene for miljøbeskyttelse. Dette avløpet kan alternativt bli behandlet med revers osmose for å tilveiebringe selv et enda renere filtrat som kan bli resirkulert til tidligere bleketrinn som vist for ytterligere anvendelser uten dannelsen av klorider. Når et D bleketrinn er ønskelig, må det foretas trinn som reduserer etterspørselen etter klordioksid. Et E_0 trinn kan tillate at massen oppnår høyere lyshetsnivåer til tross for at ytterligere kostnader oppnås ved anvendelse av ytterligere natriumhydroksid og oksygen i dette trinnet. Det eksisterer også

kjente industriprosedyrer for fremstilling av klordioksid hvorved gjenværende klornivåer blir minimalisert (f.eks. R8 prosessen vs. R3 prosessen). Disse reduserte klornivå-kjemikaliene er foretrukket for anvendelse i D trinnet for å
5 redusere kloridnivåene av vaskevann-avløpet.

Istedetfor O_mZ_mED kan man anvende O_mZ_mEP prosessen ifølge oppfinnelsen for å oppnå ytterligere vesentlige fordeler i forhold til teknikkens stand på grunn av at ingen klorinerte
10 forbindelser blir fremstilt. Dette muliggjør at hele avløpsmengden blir resirkulert uten at problemer med klorid-opbygning i prosess-vaskevannstrømmene blir et problem.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse fører til
15 vesentlige fordeler med hensyn på reduksjoner i avløpsvolum, farge, COD, BOD og klorinerte organiske forbindelser. På grunn av at avløpet anvendt i vasketrinnene inneholder betraktelig reduserte kloridnivåer sammenlignet med tidligere fremgangsmåter som anvender klor, vil vaskeenhet-avløp ikke
20 inneholde klorinerte organiske forbindelser eller gasser som krever behandling før uttømming.

EKSEMPLER

25 Dersom ikke annet er angitt, blir alle kjemiske prosent-andelene beregnet på grunnlag av vekten til ovnstørkede (OD) fibre. Fagfolk er videre klar over at lyshetsverdiene som er satt opp som mål, behøver ikke nødvendigvis å bli oppnådd nøyaktig, idet GEB verdier på pluss eller minus 2% fra målet
30 er akseptable. I alle eksemplene med et D trinn, med unntagelse av Eksempel 11, ble en R-3 type klordioksid-oppløsning, kjent for å inneholde et 6:1 forhold av dioksid og elementær klorin, anvendt.

EKSEMPEL 1 (Comparativ)

Loblolly furuspon ble lab batch kokt ifølge betingelsene i Tabell I for å fremstille en konvensjonell Kraft masse. Den resulterende massen hadde et K Nr. på 22.6 og en viskositet på 27.1 cps. Kraft massen ble deretter utsatt for konvensjonell oksygenbehandling (Tabellene II og V) etterfulgt av bleking til en sluttlig målløshet på 83 GEB ved anvendelse av både en konvensjonell OC/DED sekvens (Tabell III) og en OZ_mED blekesekvens (Tabeller IV og V). Ozonblekettrinnet ble kjørt ved 35% konsistens med en ozonanvendelse på 0.61%.

TABELL IBETINGELSER FOR LOBLOLLY FURU KRAFT MASSEBEHANDLING

<u>BETINGELSE/TRINN</u>	<u>PARAMETER</u>
FORDAMP TID (min.)	2.5
TID TIL TEMPERATUR - 175°C	1 time
TID VED TEMPERATUR - 175°C	1 time
LUT:TRE forhold	4:1
SULFIDITET (%)	25.8
AKTIV ALKALI (%)	17.4
% AA FRA SVART LUT "FILLBACK"	0.43
K NR.	22.6
VISKOSITET (cps)	27.1

TABELL IITYPISK KONVENSJONELL O STADIE BLEKEBETINGELSER FOR FURU

	<u>TRYKK (KPa)</u>	<u>% KJEMIKALIER</u>	<u>pH</u>	<u>TEMP(°C)</u>	<u>MASSEKONSISTENS(%)</u>
5	648	2.5 NaOH 0.1 MgSO ₄	10.2	110	27*

* både for alkali-tilsetning og oksygen delignifikasjon.

10

TABELL IIITYPISK C/DED BLEKEBETINGELSER FOR FURU

	<u>TRINN</u>	<u>KJEMIKALIER (%)</u>	<u>pH</u>	<u>TEMP.(°)</u>	<u>MASSEKONSISTENS(%)</u>
	C/D	3.6 Cl ₂	1.8	50	3.15
15		0.6 ClO ₂	11.6	70	12
	E	1.5 NaOH	11.6	70	12
	D	0.3 ClO ₂	4.2	60	12

20

25

30

35

TABELL IV

TYPISKE SURGJØRENDE BETINGELSER FOR FURU

TRINN	%KJEMIKALIER	pH	TEMP(°C)	MASSE-KON- SISTENS (%)
-------	--------------	----	----------	---------------------------

5

Surgjøring til pH 2 (H ₂ SO ₄)				
----------------------------------------------------------	--	--	--	--

		2	22	3-4
--	--	---	----	-----

Chelatering (oksaltsyre)				
-----------------------------	--	--	--	--

10

0.11		2	22	3-4
------	--	---	----	-----

TABELL V

TYPISKE Z_mED BLEKEBETINGELSER FOR FURU

TRINN	KJEMIKALIER(%)	pH	TEMP.(°C)	MASSE- KONSISTENS (%)
-------	----------------	----	-----------	--------------------------

15

Z (ozon)	0.2 til 1	2 til 4	22	35 - 45
----------	-----------	---------	----	---------

20

E	1.5 NaOH	11.5	70	12
---	----------	------	----	----

D	1.0 ClO ₂	4.2	60	12
---	----------------------	-----	----	----

25

Som vist i Tabell VI og VII nedenfor produserer OZ_mED blekingen under disse betingelsene en masse med akseptable styrkeforhold sammenlignet med 83% GE mållyshet OC/DED grunnlinjemasse. Under disse betingelsene hadde OZ_mED massen marginal viskositet på 9.7 cps. Styrkeegenskapene ble målt på en OZ_mED masse hvor den siste D-trinn anvendelsen var 2.5%. Mål-lysheten ble bare nådd med en omfattende klor-dioksid-tilsetning. OZ_mED massenes respons overfor klor-dioksid-behandlingen viser at høyere lyshet kan bare oppnås ved å øke ozonanvendelsen betraktelig, som da forårsaker at massen får betraktelig viskositets- og styrketap.

35

TABELL VI

FURUKRAFT OC/DED OG KRAFT OZ_mED EGENSKAPER FOR SAMMENLIGNING

OC/DED			OZ _m ED			
5	CSF* RIVEFAKTOR BRUDDLENGDE			CSF* RIVEFAKTOR BRUDDLENGDE		
	646	205	6.54	659	228	5.85
	508	142	8.46	492	147	8.49
	351	145	8.81	334	126	8.50
10	178	129	8.43	197	121	8.54

* Canadisk standard frihet.

15

TABELL VII

RESPONS VED FURUKRAFT OZ_mED LYSKET

ClO ₂ (%)	0	1.3	1.5	1.7	1.9	2.2	2.5	2.8
20	Lyshet							
(GEB%)	48.0	61.3	76.1	79.4	81.0	81.8	83.9	83.9

25 EKSEMPEL 2

En Kraft/AQ brunstokk ble fremstilt i en laboratorie batch koker fra loblolly furuspon som beskrevet i Tabell VIII. K Nr. til den resulterende grunnstokken var 18.3 og viskositeten var 20.6 cps. Kraft/AQ massebetingelsene fremstilt i en masse som har et betraktelig lavere lignininnhold enn i Eksempel 1 som det fremkommer av K Nr., uten uakseptabel ødeleggelse av massestyrken som vist ved viskositeten.

35

TABELL VIIIBETINGELSER FOR LOBLOLLY FURUKRAFT/AQ MASSEBEHANDLING

<u>BETINGELSER/TRINN</u>	<u>PARAMETER</u>
FORDAMP TID (min.)	2.5
5 TID TIL TEMPERATUR - 175°C	1 time
TID VED TEMPERATUR - 175°C	1 time
LUT:TRE forhold	4:1
SULFIDITET (%)	25.3
AKTIV ALKALI (%)	18.0
10 % AA FRA BLACK LIQUOR FILLBACK	0.43
AQ - % PÅ TRE	0.025
K NR.	18.3
VISKOSITET	20.6

15

Kraft/AQ brunstokk ble deretter utsatt for ytterligere bleking ved anvendelse av den konvensjonelle OC/DED sekvensen og OZ_mED sekvensen som vist i Tabellene II, III, IV og V til en mål-lyshet på 83% GEB. Anvendelse av Kraft AQ massebehandlingsteknologien oppnådde målet av å fremstille en utgangsmasse med av lavt K Nr., som har akseptable viskositetsegenskaper, for ozonbleke-sekvensen. Ozonbleke-trinnet ble drevet ved 35% konsistens med en ozonanvendelse på 0.35% og 25 1.6% ClO₂ ble anvendt i det siste D trinnet for å nå målet for lyshet.

Som vist i Tabellene IX og X nedenfor ble de optiske egenskapene som målt ved lyshetrespons i det siste klordioksid-trinnet forbedret og styrkeegenskapene var akseptable sammenlignet med OC/DED grunnlinjen. 30

35

TABELL IX

SAMMENLIGNING AV EGENSKAPENE MED FURUKRAFT/AQOC/DED OG OZ_mED

OC/DED			OZ _m ED		
CSF	RIVFAKTOR	SLITLENGDE	CSF	RIVFAKTOR	SLITLENGDE
658	194	6.02	650	194	6.29
524	139	8.14	497	159	7.83
352	128	8.92	334	130	8.34
190	119	8.74	211	121	8.59

TABELL X

LYSHETSRESPONS VED FURU KRAFT/AQ OZ_mED

ClO ₂ (%)	0	0.8	1.2	1.6	2.0	2.4
Lyshet (GEB%)	52.9	76.8	80.7	83.2	83.4	83.8

EKSEMPEL 3 (Comparativ)

En furu Kraft brunstokk med et K Nr. på omtrent 24 ble presset til en konsistens på omtrent 30 - 36 vektprosent for å fremstille en matte med høy konsistens. Matten av brunstokk ble sprayet med en 10% natriumhydroksidoppløsning i en mengde som er tilstrekkelig for å fremstille omtrent 2.5 vektprosent natriumhydroksid basert på massetørrvekt. Fortynningsvann ble tilsatt en mengde som er tilstrekkelig for å justere brunstokk matten til omtrent en konsistens på 27%. Brunstokk matten med høy konsistens ble deretter utsatt for oksygen delignifikasjon ved anvendelse av følgende betingelser: 110°C, 30 minutter, 648 KPa O₂.

EKSEMPEL 4

Furu Kraft brunstokk ifølge Eksempel 3 ble ført inn i et behandlingskar sammen med et tilstrekkelig volum 10% NaOH oppløsning for å oppnå en 30% NaOH tilsetning basert på ovnstørket masse. Tilstrekkelig fortynningsvann ble tilsatt for å oppnå en konsistens på brunstokken på omtrent 3 vektprosent i behandlingsbeholderen. Brunstokken og den vandige natriumhydroksidoppløsningen ble jevnt blandet ved romtemperatur av en båndblander i omtrent 15 minutter. Den behandlede brunstokken ble deretter presset til en konsistens på omtrent 27 vektprosent. Etter pressing tilsvarte natriumhydroksidet på fibren omtrent 2.5% som i Eksempel 3. Den behandlede brunstokken ble deretter delignifisert ifølge oksygen delignifikasjonsprosedyren beskrevet i Eksempel 3. En sammenligning er vist i Tabell XI.

TABELL XI

SAMMENLIGNING AV RESULTATENE VED OKSYGENTRINNBLEKING PÅ MASSER FREMSTILT IFØLGE EKSEMPLENE 3 OG 4

	<u>EKSEMPEL 3</u>	<u>EKSEMPEL 4</u>
K Nr.	13	9
Viskositet (cps)	14.8	14.0

25

Som det fremgår fra en sammenligning av Eksemplene 3 og 4, førte en foretrukket fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse ved anvendelse av en alkalitilsetning med lav konsistens etterfulgt av en oksygenbehandling (O_m) med høy konsistens til fremstilling av en bleket brunstokk med større delignifikasjon (lavere K Nr.) enn tidligere fremgangsmåter uten noen vesentlig forandring i styrkeegenskapene.

Som et resultat av lavere K Nr. masse fremstilt ved denne fremgangsmåten, kan påfølgende blekettrinn bli justert for å tilpasse høyere lyshet, lavere lignininnholdende masse.

Bleketrinnene for en slik masse krever dermed mindre blekemidler eller kortere bleketider enn for masser som ikke blir behandlet ifølge foreliggende oppfinnelse.

5

EKSEMPEL 5

Masse fremstilt fra furu i henhold til O_m fremgangsmåten i Eksempel 4 i foreliggende oppfinnelse blir sammenlignet med den som blir fremstilt konvensjonelt (0) (dvs. uten lav konsistens alkalisk behandlingstrinn). Den gjennomsnittlige kaustiske dosen for høy konsistens oksygen delignifikasjon av brunstokkmassen ble funnet å være 20.4 kg pr. ovnstørket tonn (kg/t) eller 2.3%. Ved dette nivået var den gjennomsnittlige reduksjonen i K Nr. i oksygen delignifikasjonsreaktoren ti enheter. For samme nivå kaustisk applisert til massen ifølge et foretrukket behandlingstrinn, ble en gjennomsnittlig K Nr. reduksjon iløpet av delignifikasjonen funnet å være 13 enheter: en 30% forbedring sammenlignet med den konvensjonelle fremgangsmåten.

20

Denne fordelingen i delignifikasjonsselektivitet kan også bli vist ved en sammenligning av masseviskositeten. Gjennomsnittlig K Nr. og viskositet for konvensjonell masse var henholdsvis 2.1 og 14.4 cps. For foretrukket behandlingsprosess ifølge oppfinnelsen var gjennomsnittlig K Nr. ved vesentlig samme viskositet (14.0 cps) 8.3.

25

Delignifikasjonsselektiviteten kan også bli uttrykt som forandring i viskositet mot forandring i K Nr. mellom brunstokk og tilsvarende behandlede masser. Oksygen delignifikasjonsselektiviteten reduseres hurtig når forandring i K Nr. begynner å overskride 10 K Nr. enheter. Reduksjon i selektivitet observeres som en hurtig økning i forandring av viskositet for en gitt forandring i K Nr. Som et eksempel, for en forandring i K Nr. på 12 enheter overskrider den tilsvarende forandring av viskositeten 12 til 13 cps. For samme forandring i K Nr. (12) oppnådd ved delignifiserte

35

masser som er blitt behandlet ved anvendelse av den foretrukne fremgangsmåten ble derimot forandringen i viskositet funnet å være 6 cps. Forandring i viskositet pr. forandring i K Nr. ser ut til å være konstant opp til en 16 til 17 K Nr. 5 enhetforandring for masser oppnådd ved anvendelse av den foretrukne behandlingsprosessen ifølge oppfinnelsen. Resultatene er vist i Tabell XII.

TABELL XII

SAMMENLIGNING AV KRAFTMASSE-EGENSKAPER FOR FURU

	Konvensjonell oksygenbehandling(0)	Modifisert oksygenbehandling(0 _m)
<u>Ubleket masse</u>		
15 K Nr.	21.9	20.5
Viskositet (cps)	21.5	20.5
Forhold mellom		
K Nr./viskositet	1.02	1.0
<u>Oksygen delignifikasjonstrinn masse</u>		
20 K Nr.	12.1	8.3
Viskositet (cps)	14.4	14.0
Forhold mellom		
K Nr./viskositet	0.84	0.59
25 Kaustisk, kg/t	17.87	20.86
Delignifikasjon (%)	44.7	59.5

30 EKSEMPEL 6

En sørlig furumasse ble fremstilt i en 600 TPD fin papirmølle i drift ved anvendelse av den modifiserte oksygen delignifikasjonsprosessen (0_m) med betingelsene ifølge Tabell II i kombinasjon med den jevne alkalibehandlingen som beskrevet i 35 Eksemplene 4 og 5 og betingelsene som beskrevet i Tabell XIII nedenfor. 0-trinn massen fremstilt ved denne nye fremgangsmåten hadde de egenskapene som var nødvendige for en vellyk-

ket måte å fullføre blekeprosessen ved anvendelse av ozon, som beskrevet i utførelsesformen ifølge denne oppfinnelsen. Oksygentrinn massen hadde et K Nr. på 7.9 (sammenlignet med et typisk konvensjonelt 0-trinn K Nr. på omtrent 12).
 5 Viskositeten til den delignifiserte massen var 15 cps og ble ikke betraktelig redusert av den høye graden av delignifikasjon som ble oppnådd ved anvendelse av den modifiserte oksygenprosessen. Denne massen kunne deretter bli ytterligere bleket med ozon, ved anvendelse av hvilke som helst av
 10 de mange fremgangsmåteformene beskrevet heri for å fremstille en masse med akseptabel sluttstyrke og optiske egenskaper.

C/DED blekingen av denne massen ble fullført i laboratorie, som beskrevet i Tabell XIV, for å tilveiebringe en grunnlinje
 15 for sammenligning av egenskaper.

TABELL XIII

TYPISKE MODIFISERTE OKSYGEN (O_m) TRINN BETINGELSER

TRINN	% KJEMIKALIER ANVENDT PÅ OD FIBRE	pH	TEMP.(°C)	MASSE KONSISTENS (%)
Behandling (NaOH)	30%	--	22	3 - 4
25 Oksygen (O ₂) (MgSO ₄)	648 KPa 0.1	10.2	110	27

30

35

TABELL XIVKRAFT C/DED BLEKEBETINGELSER FOR FURU

<u>TRINN</u>	<u>KJEMIKALIER(%)</u>	<u>pH</u>	<u>TEMP.(°C)</u>	<u>MASSEKONSISTENS(%)</u>
C/D	2.4 Cl ₂	1.8	50	3.15
5	0.4 ClO ₂			
E	1.05 NaOH	11.5	70	12
D	0.23 ClO ₂	4.2	60	12

10 Ozonblekettrinnet ble utført i en pilot anleggreaktor som vist i Fig. 2. Betingelsene for drift av pilot anlegg-reaktoren er vist i Tabell XV.

15

TABELL XVTYPISKE DRIFTSBETINGELSER FOR PILOT ANLEGGREAKTOREN

<u>DRIFTSPARAMETRE</u>	<u>VERDI ELLER BETINGELSE</u>
Gass og massestrømmer	Samstrøms
20 Driftsrate	6.5 OD TPD*
Gass strømningsrate	58 scfm
Massekonsistens	42%
Ozonapplikasjon (Merk: øket ozon-	
25 mengde anvendt på grunn av masse	
innholdende oppløste faste stoffer	
som forbruker ozon)	1.18%
Masse resistenstid	1 minutt
Z _m trinn K Nr.	3.9
Z _m trinn viskositet	11.8 cps
30 Z _m trinn lyshet	55% GEB

* ovnstørkede tonn pr. dag

35 Den ozonblekede masse som ble dannet i pilot anleggreaktoren ble deretter behandlet i ekstraksjons- og klordioksidtrinnene i laboratorie, som beskrevet i Tabell V ovenfor, for å fremstille et sluttlig bleket masseprodukt med lyshet

beregnet som mål. En sluttlig D trinn tilsetning på bare 1.0% ClO₂ ble anvendt på fibren.

5 Styrken og de optiske egenskapene til den ozonblekede massen var akseptable sammenlignet med den konvensjonelle OC/DED grunnlinjen og resultatene av sammenligningen er vist i Tabellene XVI og XVII nedenfor.

10 TABELL XVI

SAMMENLIGNING AV FURU O_mC/DED og O_mZ_mED EGENSKAPENE

O _m C/DED			O _m Z _m ED		
CSF	RIVFAKTOR	SLITELENGDE	CSF	RIVFAKTOR	SLITELENGDE
656	147	6.80	659	177	5.57
511	113	8.00	510	146	6.93
335	96	8.69	367	111	7.90
217	101	8.69	178	100	8.20

20 TABELL XVII

FURU O_mZ_mED LYSHETSRESPONS

ClO ₂ (%)	0	0.5	1.0
Lyshet (GEB%)	55.0	70.0	84.2

30 EKSEMPEL 7

For ytterligere å eksemplifisere anvendelsen og anvendelsesområdet for fremgangsmåten ifølge denne oppfinnelsen, ble en sydlig løv-ved fiber, fra blandet løvtre omfattende hovedsakelig eukalyptus og eiketre, bleket med ozon i pilotanlegget beskrevet i Eksempel 6 ovenfor. En konvensjonell oksygen

trinnsmasse fremstilt i 600 TPD møllen ble behandlet med ozon i pilot anleggreaktoren. Oksygen trinnsmassen hadde et K Nr. på 5.7 og en viskositet på 14.1.

5 En del av 0 trinnsmassen ble til slutt bleket ved den konvensjonelle C/DED sekvensen i laboratorie for å tilveiebringe en grunnlinje for sammenligning. C/DED betingelsene er vist i Tabell XVIII.

10

TABELL XVIII

TYPISKE C/DED BLEKEBETINGELSER FOR LØVTRE

<u>TRINN</u>	<u>KJEMIKALIER (%)</u>	<u>pH</u>	<u>TEMP.(°C)</u>	<u>MASSEKONSISTENS(%)</u>
C/D	1.61 Cl ₂	1.8	50	3.15
	0.26 ClO ₂			
E	1.0 NaOH	11.9	70	12
D	0.35 ClO ₂	4.2	60	12

20 Ozon-reaktorbehandlingsbetingelsene er vist i Tabell XIX. Pilotanlegg Z_m trinn massen ble deretter tilslutt bleket ved konvensjonelle E og D trinn som vist i Tabell XX til en målbestemt lyshet. En D-trinn ClO₂ tilsetning på bare 0.35% ble anvendt på OD fiber. Slit og lyshetsegenskapene var
25 akseptable sammenlignet med grunnlinjen som vist i Tabellene XXI og XXII.

30

35

TABELL XIXDRIFTSBETINGELSER FOR LØVTRE PILOTANLEGG-REAKTOR

<u>DRIFTSPARAMETER</u>	<u>VERDI ELLER BETINGELSE</u>
Gass og massestrømninger	Samstrøms
5 Driftsrate	9 OD TPD
Gass-strømningsrate	60 scfm
Massekonsistens	36%
Ozonanvendelse (merk: øket anvendt ozonmengde på grunn av masse inne-	
10 holdende oppløste faste stoffer som forbruker ozon)	0.86%
Masse residenstid	1 minutt
Z _m trinn K Nr.	2.5
Z _m trinn viskositet	11.9
15 Z _m trinn lyshet	63% GEB

TABELL XX

<u>ED TYPISKE BLEKEBETINGELSER ANVENDT PÅ OZ_m LØVTRE-MASSE</u>				
<u>TRINN</u>	<u>KJEMIKALIER(%)</u>	<u>pH</u>	<u>TEMP.(°C)</u>	<u>MASSEKONSISTENS</u>
E	1.0 NaOH	12.0	70	12
D	0.35 ClO ₂	4.36	60	12

25

TABELL XXISAMMENLIGNING AV EGENSKAPENE TIL LØVTRE OC/DED OG OZ_mED

	<u>OC/DED</u>			<u>OZ_mED</u>		
	<u>CSF</u>	<u>RIVFAKTOR</u>	<u>SLITELENGDE</u>	<u>CSF</u>	<u>RIVFAKTOR</u>	<u>SLITELENGDE</u>
30	526	89.9	4.41	515	88.3	4.52
	399	87.2	5.71	419	82.0	5.65
	262	79.5	6.26	293	70.5	6.56
35	208	72.0	6.46	187	64.3	6.87

TABELL XXII
OZ_mED LYSHETSRESPONS FOR LØVTRE

ClO ₂ (%)	0	0.35
Lyshet (GEB%)	64.0	84.4

EKSEMPEL 8:

Sammenligningstester i likhet med de i Eksempel 5 ble utført for laboratorieprodusert Kraft løvtre masse, fra blandet løvtre omfattende hovedsakelig eukalyptus og eik. Det ble på ny funnet at en betraktelig større K Nr. reduksjon over oksygen delignifikasjonsreaktoren ved anvendelse av den modifiserte oksygenprosessen (O_m) blir oppnådd sammenlignet med konvensjonell oksygenbearbeidning (0). Den gjennomsnittlige kaustiske doseringen for løvtre var 12.2 kg/t eller 1.4%. Denne produserte et K Nr. fall på omtrent 5 enheter iløpet av oksygentrinnet. For det samme kaustiske nivået anvendt ifølge den modifiserte oksygenprosessen ifølge foreliggende oppfinnelse, ble et gjennomsnittlig K Nr. fall på omtrent 7.3 enheter oppnådd og utgjør en økning på nesten 50%.

Denne fordelingen i delignifikasjonselektivitet kan også bli vist ved sammenligning av masseviskositeten. De gjennomsnittlige løvtre K Nr. og viskositeten ble funnet å være 7.6 og 16 cps. For oppfinnelsen ble et K Nr. på 6 og en viskositet på 17.7 oppnådd. K Nr. ved samme viskositet som ikke-behandlet masse (16 cps) ble funnet å være 5.8.

Selektiviteten ved delignifikasjonen kan også bli uttrykt med hensyn på forandring i viskositet mot forandring i K Nr. mellom brunstokk og de tilsvarende modifiserte oksygenbehandlede massene. Ved sammenligning av masser som blir konvensjonelt oksygenbehandlet med de ifølge oppfinnelsen er det en

større reduksjon i delignifikasjonsselektivitet for økte delignifikasjonsgrader. For en forandring i K Nr. på fire enheter var den gjennomsnittlige forandringen i viskositet 4 cps for masser fremstilt ved den konvensjonelle fremgangsmåten. I kontrast til dette var forandringen i K Nr. for samme forandring i viskositet for masser fremstilt ved den modifiserte oksygenmetoden på 7 enheter. Uttrykt med hensyn på et delignifikasjons-selektivitetsforhold var selektiviteten til den modifiserte metoden 1.8 K Nr./cps og den for den konvensjonelle fremgangsmåten var 1 K Nr./cps en økning på 80%. Resultatene er vist i Tabell XXIII.

TABELL XXIII

SAMMENLIGNING AV MASSE-EGENSKAPER (LØVTRE)

<u>Ubleket masse</u>	<u>Konvensjonell</u> <u>oksygenbehandling (0)</u>	<u>Modifisert oksy-</u> <u>genbehandling(O_m)</u>
K Nr.	12.3	13.0
Viskositet (cps)	21.6	23.4
Forhold mellom		
K Nr./viskositet	0.57	0.56
<u>Oksygen delignifikasjonstrinnmasse</u>		
K Nr.	7.6	6.0
Viskositet (cps)	16.0	17.7
Forhold mellom		
K Nr./viskositet	0.47	0.33
Kaustisk, kg/t	12.5	11.97
Delignifikasjon (%)	38.0	54.0

EKSEMPEL 9

En serie av eksperimenter ble utført i pilot anlegg-reaktoren ved anvendelse av masse fra en 600 TPD finpapir mølle med et konvensjonell oksygen delignifikasjonstrinn (0). Disse eksperimentene ble utført for å illustrere virkningen av pH

på ozonblekeprosessen ved anvendelse av sørlig løvtre. Reaktor driftsbetingelsene ble holdt konstant ved betingelsene vist i Tabell XXIV idet pH til ozontrinnet var den eneste variabelen.

5

TABELL XXIVTYPISKE DRIFTSBETINGELSER FOR LØVTRE PILOT ANLEGG-REAKTOREN

<u>DRIFTSPARAMETER</u>	<u>VERDI ELLER BETINGELSE</u>
Gass og masse-strømninger	Samstrøms
Driftsrate	9 OD TPD
Gass-strømningsrate	40 scfm
Massekonsistens	40%
Ozonanvendelse (merk: øket ozonmengde 15 anvendt på grunn av masse inneholdende oppløste faste stoffer som konsumerer ozon)	1%
Masseresidenstid	1 minutt

20

Som det fremgår av Tabell XXV nedenfor, er virkningen av pH på ozonblekeprosessen betraktelig og lavere pH forbedrer selektiviteten til blekeprosessen.

25

TABELL XXVVIRKNING AV pH PÅ LØVTRER

<u>PARAMETER</u>	<u>pH 5</u>	<u>pH 4</u>	<u>pH 3</u>	<u>pH 2</u>
FORANDRING I K NR. OVER Z _m TRINNET	- 2.79	- 3.17	- 3.16	- 3.67
FORANDRING I LYSHET OVER Z _m TRINNET (GEB)	+12.1	+15.0	+11.7	+17.4
FORANDRING I VISKOSITET OVER 35 Z _m TRINNET (cps)	- 6.0	- 7.1	- 4.9	- 4.4

EKSEMPEL 10

Et antall sammenlignende egenskaper er av interesse for å illustrere de fordelaktige virkningene av å fremstille fullstendig blekede masser ved anvendelse av OZ_mED prosessen.

5 Vanlige driftsdata og målinger av avløpet ble oppnådd fra drift av møllene ved anvendelse av CEDED og OC/DED blekesekvensene på sørlig furu. Disse egenskapene ble sammenlignet med de av avløpene produsert av OZ_mED sekvensen ved anvendelse av OZ_mED massen og avløpet fremstilt i Eksempel 1. For

10 den konvensjonelle CEDED sekvensen som sees i Tabell XXVI, for konvensjonell OC/DED sekvens se Tabell II og III ovenfor og for OZ_mED sekvensen se Tabellene IV og V ovenfor. Det er å bemerke at CEDED sekvens-avløpet er kombinerte C, E₁, D₁, E₂ og D₂ avløp. OC/DED avløpet er C/D, E og D kombinerte

15 avløp og OZ_mED avløp er D-trinn avløp, der hver representerer de andre avløpsegenskapene. Som vist i Tabell XXVII nedenfor, så reduserer ozonblekesekvensen vesentlig den miljømessige innvirkningen av avløpet fra blekeprosessen. For å bestemme farge ble EPA metode 110.2 anvendt. Fra disse data

20 kan det sees at foreliggende oppfinnelse tilveiebringer et utgående avløp med en farge som ikke er høyere enn omtrent 0.907 kg pr. tonn, en BOD₅ verdi som ikke er høyere enn omtrent 0.907 kg pr. tonn og en mengde av total organisk klorid som ikke er større enn omtrent 0.907 kg og fortrinnsvis mindre enn omtrent 0.36 kg.

25

30

35

TABELL XXVI
BETINGELSER FOR FURU CEDED BLEKING

<u>TRINN</u>	<u>KJEMIKALIER(%)</u>	<u>pH</u>	<u>TEMP.(°C)</u>	<u>MASSEKONSISTENS(%)</u>
C	5.3 Cl ₂	4.10	40	3.15
E	3.25 NaOH	11.3	70	12
D	1 ClO ₂	3	60	12
E	0.6 NaOH	11.6	70	12
D	0.12 ClO ₂	3	60	12

TABELL XXVII

SAMMENLIGNING AV CEDED, OC/DED OG OZ_mED BLEKING

<u>PARAMETER</u>	<u>CEDED</u>	<u>OC/DED</u>	<u>OZ_mED</u>
BOD ₅ (kg/tonn)	15.4	9.5	1
Farge (kg/tonn)	166.5	37.6	mindre enn 1
TOCl (kg/tonn)	3.2	1.8	0.8

EKSEMPEL 11

Sørlig furu Kraft masse bles bleket ved anvendelse av tre modifikasjoner av hoved OZED sekvensen. I den første sekvensen (OZ_mED) ble massen bleket som i Tabellene IV og V med konvensjonell oksygen, modifisert ozon, kaustisk ekstrahering og klorid dioksid som fremstilt i R-3 sekvensen med et ClO₂/Cl₂ forhold på 6:1. I den andre sekvensen ble den modifiserte oksygenprosessen (O_m) anvendt og igjen anvendt i sluttrinnet R-3 type klordioksid. I den tredje sekvensen ble den modifiserte oksygenprosessen (O_m) anvendt på ny, og en R-8 klordioksidoppløsning ble anvendt med 95:1 forhold i sluttrinnet. Tabell XXVIII demonstrerer den positive miljøvirkningen som gis ved anvendelse av den modifiserte oksygenprosessen (O_m). R-8 blekelut hadde også en positiv virkning.

TABELL XXVIIIAVLØP FRA BLEKING AV FURUKRAFT MASSER

<u>Sekvens</u>	<u>OZ_mED</u>	<u>O_mZ_mED</u>	<u>O_mZ_mED</u>
Forhold ClO ₂ /Cl ₂	6:1	6:1	95:1
5 i siste trinn			
TOCl, kg/tonn	0.36	0.14	0.09

10 EKSEMPEL 12

Sørlig loblolly furumasser ble fremstilt ved Kraft og Kraft/AQ massebehandlingsprosessene som beskrevet i Tabellene I og VIII ovenfor. Disse massene ble videre utsatt for konvensjonell og modifisert oksygen delignifikasjon som

15 beskrevet i Eksemplene 4 og 5 for å vise virkningen av kombinerings av disse fremgangsmåtene (for utvidet delignifikasjon med minimal innvirkning på styrken til massen) på ozon-blekesekvensen. Som det fremgår av Tabell XXIX danner disse prosessene en additiv effekt. Ekstremt lave O_mZ_mE K

20 Nr. kan oppnås med liten innvirkning på sluttviskositeten. Derimot kan mengden ozon nødvendig for å oppnå en mål O_mZ_mE K Nr. på omtrent 3.5 for den tidligere beskrevne ozonblekeprosessen bli vesentlig redusert. I tillegg produserer den additive effekten en sørlig furumasse som kan bli fullstendig

25 bleket ved en O_mZ_mEP prosess hvor et meget lavt O_mZ_mE K Nr. er nødvendig for et funksjonelt peroksidtrinn.

30

35

TABELL XXIXADDITIVE VIRKNINGER AV KRAFT/AQ OG MODIFISERT OKSYGEN (O_m)
FURUMASSER

PARAMETER	KRAFT + O	KRAFT/AQ	KRAFT/AQ
	(tidligere teknikk) + O		+ O_m

OZONANVENDELSE

AV 0.5% TIL HVERT

TILFELLE

K Nr.	6.2	3.4	1.8
VISKOSITET (cps)	12.1	11	10.1

EGENSKAPER OG OZON-
ANVENDELSE VED MÅL-

VERDI K Nr. på 3.5

OZON (%)	1.0	0.5	0.29
VISKOSITET (cps)	8.9	11	11.8

EKSEMPEL 13

Sørlig nåletre, dvs. loblolly furu, ble bleket til en målverdi på lysheten på 83 GEB ved anvendelse av den konvensjonelle CEDED sekvensen som vist i Tabell XXVI, ved anvendelse av den konvensjonelle OC/DED sekvensen som vist i Tabellene II og III ovenfor og ved anvendelse av OZ_mED sekvensen som vist i Tabellene IV og V ovenfor. Trebasert avfall ble raffinert og tilsatt til OZ_mED utgangsbrunstokken i et nivå på 0.75 vektprosent for å undersøke evnen som denne sekvensen har til å fjerne avfall sammenlignet med CEDED og OC/DED bleking. Avfallsegenskapene til de tre sekvensene, målt som effektiv svart område, bark og fliser, var ekvivalente.

EKSEMPEL 14

Dette eksemplet illustrerer anvendelsesområdet til ozonblekeprosessen ifølge oppfinnelsen. Blekede masser kan bli dannet over et vidt område av produktlyshet, ved anvendelse av hensiktsmessige kombinasjoner av ozon og klordioksid tilsetninger for å minimalisere de miljømessige virkningene og driftskostnadene. Som vist i Tabell XXX nedenfor, kan produkter med lyshet fra over 65% GEB bli fremstilt ved forskjellige kombinasjoner av ozon og klordioksid med bibeholdelse av betraktelige styrkeegenskaper.

TABELL XXXOZ_mED BLEKEBETINGELSER

TRINN	KJEMIKALIER (%)	pH	TEMP (°C)	TID (min)	MASSE CON. (%)	GEB (%)	K NR. (40ml)	VISKOSITET* (cps.)
O_m	[Betingelser gitt i Tabell XIII]					40	8.5	12.5
Z_m	0.43	2	22	1.5	43	50	--	10
E	1.5	11.5	70	60	12	--	---	9.8
D	0.5	4 til 5	70	180	12	65	--	9.6
	0.7					70		9.6

* Viskositetsverdiene etter O_m trinnet er interpolerte verdier basert på etablerte data.

P a t e n t k r a v

1.

5 Fremgangsmåte for fremstilling av en vesentlig jevnt bleket masse fra et lignocelluloseholdig materiale omfattende dannelsen av en intermediær masse med en redusert lignindel ved kjemisk koking (4) av det lignocelluloseholdige materialet, etterfulgt av oksygen-delignifisering (26) av massen som derved blir oppnådd, k a r a k t e r i s e r t v e d

10 at

a) pH til den intermediære massen blir justert (42) til området 1 til 4,

b) konsistensen av intermediærmassen blir justert (48) til en høy konsistens på 20% til 50%,

15 c) den intermediære massen blir pulverisert til atskilte partikler, hvor de fleste har en størrelse på mindre enn 5 mm,

d) den intermediære massen oppnådd etter trinnene a), b) og c) blir utsatt for en delignifiseringsbehandling ved turbulent blanding av denne med en ozoninnholdende gassformig blanding i en dynamisk reaksjonssone (58) i tilstrekkelig tid og ved en tilstrekkelig temperatur for å muliggjøre adgang av ozon til vesentlig hele den intermediære massen for reaksjon dermed, mens nevnte massepartikler blir ført (62) gjennom vesentlig hele reaksjonssonen på en måte som utsetter vesentlig alle massepartiklene for ozonet på en ensartet måte i løpet av fremføringen av massen for derved å oppnå deri en ytterligere vesentlig ensartet delignifisering av de

20 fleste massepartiklene uten betydelig degradering av cellulosekomponentene til massen, slik at for intermediær masse av southern nåletre med en GE lyshet på 25% til 45% etter oksygendelignifisering viser massen som forlater den dynamiske reaksjonssonen en GE lyshet på minst 50% og

25 for intermediær masse av løvtre viser massen som forlater den dynamiske reaksjonssonen en GE lyshet som er større enn 55%.

30

35

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d kjemisk koking av det lignocelluloseholdig materiale
5 ved Kraft-massebehandling, Kraft AQ massebehandling eller
utvidet delignifisering.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
10 v e d at oksygen-delignifiseringstrinnet omfatter dannelsen
av en masse med lav til middels konsistens; behandling av
massen med lav til middels konsistens med en vandig oppløs-
ning av et alkalisk materiale i en forut bestemt tid og ved
en forut bestemt temperatur relativt til mengden av det
15 alkaliske materialet for å oppnå vesentlig jevn fordeling av
det alkaliske materialet i masse med lav til middels
konsistens; øke konsistensen av massen til en høy konsistens
på 20 til 50% og utsette den resulterende massen med høy
konsistens for høykonsistensoksygendelignifisering for å
20 oppnå den intermediære massen.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den endelige bestemte GE lysheten til den blekede
25 masse er minst omtrent 50%, viskositeten til den er høyere
enn omtrent 10 cps, og hvori den spesifiserte mengden av
lignin er angitt ved et intermediært masse K Nr. på 10 eller
mindre og viskositeten til den intermediære massen er høyere
enn 13 cps.

30

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det lignocelluloseholdige materialet er et
nåletre, den endelige GE lysheten til den blekede massen er
35 minst 50%, viskositeten til denne er høyere enn 10 cps, og
hvori den spesifiserte mengden av lignin er angitt med et

intermediært masse K Nr. på 7 - 10 og viskositeten til den intermediære masse er høyere enn 13 cps.

6.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det lignocelluloseholdige materialet er et løvtre,
den endelige GE lysheten til den blekede masse er minst 55%,
viskositeten til denne er høyere enn 10 cps og hvori mengden
10 av lignin er angitt med et intermediært masse K Nr. på 5 - 8
og viskositeten til den intermediære masse er høyere enn 13
cps.

7.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 4, 5 eller 6, k a r a k t e r i -
e r t v e d at mengden av lignin innbefattet i massen
etter ozondelignifisering er angitt med en blekemasse K Nr.
på 3 til 4.

8.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den videre omfatter bleking av massen etter
ozondelignifisering med et lysgjørende middel for å øke GE
lysheten til den blekede massen.

25 9.

Fremgangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den videre omfatter kombinerings av den blekede
massen med en effektiv mengde av alkalisk materiale i en
alkalisk vandig oppløsning ved en forut bestemt temperatur,
30 samsvarende med mengden av alkalisk materiale som er
kombinert, for å oppløse en vesentlig del av eventuell lignin
som er igjen i den blekede massen; og deretter ekstrahering
av en del av den vandige alkaliske oppløsningen for å fjerne
vesentlig alt oppløst lignin derifra og danne en ekstrahert
35 masse før bleking med det lysgjørende midlet.

10.

Fremgangsmåte ifølge krav 8, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det lysgjørende middel er klordioksid eller et
peroksid.

5

11.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det lignocellulose-holdige materialet blir kjemisk
køkt for å danne en masse som har første K nr. og første
viskositetsverdier;

10

nevnte masse blir delignifisert med oksygen for å danne en
delvis delignifisert masse som har et andre K Nr. som er
lavere enn nevnte første K Nr. og som er tilstrekkelig for å
muliggjøre at den delvis delignifiserte massen blir ytterlig-
ere delignifisert med ozon med opprettholdelse av viskosi-
teten på et nivå slik at cellulosekomponentene til nevnte
delvis lignifiserte masse ikke blir betraktelig kjemisk
degradert av oksygen-delignifisering; og

20

den delvis delignifiserte massen blir ytterligere delignifi-
sert av ozonet for å oppnå en vesentlig delignifisert masse
som har en tredje K Nr. som er betydelig redusert under
nevnte andre K Nr. til nevnte delvis delignifiserte masse og
som har en GE lyshets verdi som er vesentlig over den til den
delvis delignifiserte massen med opprettholdelse av viskosi-
teten og uten aggressivt kjemiske angripende cellulose-
komponenter til massen for å unngå vesentlig redusering av
massens styrke.

30

12.

Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den delvis delignifiserte massen inneholder en
mengde av lignin som etter ozondelignifisering muliggjør at
massen oppnår den bestemte GE lysheten, og også har en
viskositet som er tilstrekkelig høy for å kompensere for
reduksjoner i viskositet i løpet av ozondelignifisering, for

35

derved å muliggjøre at den vesentlig delignifiserte massen oppnår en viss styrke.

13.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den videre omfatter kombinerings av den vesentlig
delignifiserte massen med en effektiv mengde alkalisk
materiale i en alkalisk vandig oppløsning ved en forut
bestemt temperatur, samsvarende med mengden av alkalisk
10 materiale som er kombinert, for å oppløse en vesentlig del av
eventuelt lignin som er igjen i den vesentlig delignifiserte
massen; og deretter ekstrahere en del av den vandige alka-
liske oppløsningen for å fjerne vesentlig alt oppløst lignin
derifra og danne en vesentlig lignin-fri masse.

15

14.

Fremgangsmåte ifølge krav 13, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den videre omfatter bleking av den vesentlig
lignin-frie massen til en lyshetsverdi som er vesentlig
20 høyere enn den til den vesentlig delignifiserte massen.

15.

Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at viskositeten til nevnte delvis delignifiserte
25 masse blir opprettholdt på høyere enn 13 cps.

16.

Fremgangsmåte ifølge krav 15, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte delvis delignifiserte masse blir opprett-
30 holdt ved en reduksjon i viskositet på 30% eller mindre av
nevnte første verdi.

17.

Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
35 v e d at nevnte lignocelluloseholdige materiale er et
løvtre.

18.

Fremgangsmåte ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte første K Nr. er i området 10 - 14.

5 19.

Fremgangsmåte ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte første verdi for viskositet er i området 21
- 28 cps.

10 20.

Fremgangsmåte ifølge krav 17, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte andre K Nr. er i området 5 - 8.

21.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 20, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte tredje K Nr. er mindre enn 5.

22.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte lignocelluloseholdige materiale er et
nåletre.

23.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 22, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte første K Nr. er i området 20 - 24.

24.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 22, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte andre K Nr. er i området 7 - 10.

25.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at oksygendelignifiseringsbehandlingen utføres på
masse med middels konsistens.

26.

Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det delvise delignifiseringstrinnet videre omfat-
ter:

5

behandling av nevnte masse med en mengde alkalisk materiale i
en vandig alkalisk oppløsning i en forut bestemt tid og ved
en forut bestemt temperatur samsvarende med mengden av
alkalisk materiale for vesentlig å fullføre en vesentlig jevn
10 fordeling av det alkaliske materialet i massen;

øke konsistensen av massen etter fullføring av behandlings-
trinnet; og

15

utsette massen med øket konsistens inneholdende alkaliske
materialer for høykonsistensoksygendelignifisering for å
oppnå en delvis delignifisert masse.

27.

20

Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at viskositeten til nevnte vesentlig delignifiserte
masse opprettholdes på høyere enn 10 cps.

28.

25

Fremgangsmåte ifølge krav 27, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte vesentlig delignifiserte masse opprett-
holdes ved en reduksjon i viskositet på omtrent 30% eller
mindre av viskositeten til nevnte delvis delignifiserte
masse.

30

29.

Fremgangsmåte ifølge krav 11, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det ytterligere delignifiseringstrinnet i tillegg
omfatter:

35

å øke konsistensen til nevnte delvis delignifiserte masse; og

finfordele nevnte økte konsistensmasse til en forut bestemt partikkelstørrelse og

å jevnt kontakte nevnte findelte masse med nevnte effektive
5 mengde ozon når massen går igjennom prosessen.

30.

Fremgangsmåte ifølge krav 29, k a r a k t e r i s e r t
v e d at partikkelstørrelsen til nevnte masse med øket
10 konsistens blir findelt til en som letter jevn kontakt med
ozon uten å forårsake betraktelig degradering av cellulose-
komponentene til massen.

31.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 30, k a r a k t e r i s e r t
v e d at massen blir findelt til omtrent 5 mm og ført
igjennom fremgangsmåten på en slik måte at en ujevn anvend-
else av ozon på massen unngås.

20 32.

Fremgangsmåte ifølge krav 31, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den findelte massen blir ført frem samtidig med
ozon.

25 33.

Fremgangsmåte ifølge krav 31, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den findelte massen blir ført motstrøms i forhold
til ozon.

30 34.

Fremgangsmåte ifølge krav 14, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den vesentlig ligninfrie massen blekes med
klordioksid.

35 35.

Fremgangsmåte ifølge krav 14, k a r a k t e r i s e r t

v e d at den vesentlig ligninfrie massen blekes med et peroksid.

36.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 34 eller 35, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at blekettrinnet øker GE lysheten til nevnte
vesentlig ligninfrie masse til minst 70%.

37.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 34 eller 35, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at blekettrinnet øker GE lysheten til nevnte
vesentlig ligninfrie masse til minst 80%.

38.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 34 eller 35, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at blekettrinnet øker GE lysheten til nevnte
vesentlig ligninfrie masse til minst 90%.

39.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den oksygendelignifiserte massen har en K.Nr. på
omtrent 10 eller mindre og en viskositet som er høyere enn
omtrent 13 cps etter oksygendelignifisering; og den ozon
delignifiserte massen har et K Nr. på 5 eller mindre, en
25 viskositet som er høyere enn 10 og en GE lyshet på minst
omtrent 50% etter ozondelignifisering.

40.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 39, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det lignocelluloseholdige materialet er et nåletre
og blir delvis delignifisert til en masse med et K Nr. på 7
til 10 og en viskositet over 13 før ytterligere delignifi-
sering med ozon.

35 41.

Fremgangsmåte ifølge krav 40, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nåltremassen har et K Nr. på 3 til 4, en viskosi-

tet på over omtrent 10 og en GE lyshet på minst 50% etter nevnte ytterligere delignifisering med ozon.

42.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 41, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det lignocelluloseholdige materialet er et løvtre
og blir delvis delignifisert til en masse som har et K Nr. på
5 til 8 og en viskositet over 13 før ytterligere delignifika-
sjon med ozon.

10

43.

Fremgangsmåte ifølge krav 42, k a r a k t e r i s e r t
v e d at løvtremassen har et K Nr. på 3 til 4, en viskosi-
tet på over omtrent 10 og en GE lyshet på minst 55% etter
15 ytterligere delignifikasjon med ozon.

44.

Fremgangsmåte ifølge krav 39, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den videre omfatter kombinerings av den vesentlig
20 delignifiserte massen med en effektiv mengde alkalisk
materiale i en vandig alkalisk oppløsning i en forut bestemt
tid og ved en forut bestemt temperatur samsvarende med
mengden av alkalisk materiale for å oppløse en vesentlig del
av eventuell lignin som er igjen i massen, og deretter
25 ekstrahere en del av den vandige alkaliske oppløsningen for å
fjerne vesentlig alt oppløselig lignin derifra og danne en
vesentlig ligninfri masse.

45.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 44, k a r a k t e r i s e r t
v e d at nevnte ekstraheringstrinn øker lysheten til massen
med omtrent 2%.

46.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 44, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den videre omfatter bleking av den vesentlig

lignin-frie massen med en klordioksid eller peroksid for å øke GE lysheten til minst omtrent 70%.

47.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 46, k a r a k t e r i s e r t
v e d at GE lysheten økes til minst 80%.

48.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 46, k a r a k t e r i s e r t
v e d at GE lysheten økes til minst 90%.

49.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 44, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det lignocelluloseholdige materialet blir delvis
delignifisert ved oksygen-delignifiseringsbehandling.

50.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 49, k a r a k t e r i s e r t
v e d at oksygen-delignifiseringsbehandlingen utføres på
masse med middels konsistens.

51.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 44, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det lignocelluloseholdige materialet blir delvis
delignifisert ved

å danne en masse som har en relativt lav konsistens på mindre enn 10 vektprosent;

30 å behandle massen som har lav konsistens med en mengde
alkalisk materiale i en vandig alkalisk oppløsning i en forut
bestemt tid og ved en forut bestemt temperatur samsvarende
med mengden av alkalisk materiale for vesentlig å fullføre en
vesentlig jevn fordeling av det alkaliske materialet i
35 massen;

å øke konsistensen av massen til minst omtrent 20 vektprosent etter fullføring av behandlingstrinnet og

5 å utsette massen med konsistens inneholdende alkaliske materiale for høykonsistensoksygendelignifisering for å oppnå en delvis delignifisert masse som har et K Nr. på 9 eller mindre og en viskositet på 13 eller høyere.

52.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at det oksygendelignifiserende trinnet omfatter å: redusere konsistensen av massen til en lav konsistens på mindre enn 10 vektprosent;

15 behandle massen som har lav konsistens med en mengde alkalisk materiale i en vandig alkalisk oppløsning i en forut bestemt tid og ved en forut bestemt temperatur samsvarende med mengden av alkalisk materiale for vesentlig å fullføre en vesentlig jevn fordeling av alkalisk materiale i massen;

20

øke konsistensen av massen til minst omtrent 20 vektprosent etter fullføring av behandlingstrinnet; og

25 utsette massen med økt konsistens inneholdende alkalisk materiale for høykonsistensoksygendelignifisering for å oppnå en delvis delignifisert masse med et K Nr. på 9 eller mindre og en viskositet som er høyere enn 13 cps;

30 hvorved det oksygendelignifiserende trinnet medfører at det fås en vesentlig delignifisert masse som har en K Nr. på omtrent 5 eller mindre, en viskositet som er høyere enn omtrent 10 og en GE lyshet som er på minst 50%;

35 og at fremgangsmåten omfatter videre at man: kombinerer den ozondelignifiserte massen med en effektiv mengde av alkalisk materiale i en vandig alkalisk oppløsning i en forut bestemt tid og ved en forut bestemt temperatur samsvarende med

mengden av alkalisk materiale for å oppløse en vesentlig del av eventuell lignin som er igjen i massen;

5 ekstraherer en del av den vandige alkaliske oppløsningen for å fjerne vesentlig alt oppløselig lignin derifra og danne vesentlig lignin-fri masse; og

bleker den vesentlig lignin-frie massen for å øke GE lysheten til minst 70%.

10

53.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t v e d at GE lysheten økes til minst 80%.

15

54.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t v e d at GE lysheten økes til minst 90%.

55.

20

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t v e d at det lignocelluloseholdige materialet er et nåletre og blir delvis delignifisert til et K Nr. på 8 til 9 og en viskositet som er høyere enn 14 før ytterligere delignifisering med ozon.

25

56.

Fremgangsmåte ifølge krav 55, k a r a k t e r i s e r t v e d at nåletremassen har et K Nr. på mellom 3 til 4, en viskositet på over 10 og en GE lyshet på minst 54% etter nevnte ytterligere delignifisering med ozon.

30

57.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t v e d at det lignocelluloseholdige materialet er et løvtre og blir delvis delignifisert til et K Nr. på 6 til 7 og en viskositet på over 15 før nevnte ytterligere delignifisering med ozon.

35

58.

Fremgangsmåte ifølge krav 57, k a r a k t e r i s e r t
v e d at løvtremassen har et K Nr. på omtrent 34, en
5 viskositet over 10 og en GE lyshet på minst 63% etter nevnte
ytterligere delignifikasjon med ozon.

59.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t
10 v e d at det delvis lignifiserte lignocelluloseholdige
materialet oppnås ved Kraftmassebehandling, Kraft-AQ
massebehandling eller utvidet delignifisering av et lignocel-
luloseholdig materiale.

15 60.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den omfatter redusering av K Nr. til massen med
øket konsistens med minst 60% iløpet av oksygen deligni-
fiseringstrinnet uten betraktelig skading av cellulose-
20 komponentene til massen.

61.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t
v e d at massen blir utsatt for høy-konsistens-oksygen
25 delignifisering uten vesentlig forandring av viskositeten til
massen.

62.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t
30 v e d at den omfatter reduksjon av forholdet mellom K Nr.
og viskositeten til massen iløpet av oksygen-delignifi-
seringstrinnet med minst 25%.

63.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t
v e d at konsistensen til massen som blir behandlet med den
vandige alkaliske oppløsningen før oksygen-delignifisering
5 varierer mellom 1 og 4,5 vektprosent.

64.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t
v e d at konsistensen av massen økes til mellom 25 og 35
10 vektprosent før oksygen-delignifiseringstrinnet.

65.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t
v e d at mengden av alkalisk materiale fordelt i massen med
15 lav konsistens før oksygen-delignifiseringen varierer fra 15
til 30 vektprosent basert på tørrvekten til massen.

66.

Fremgangsmåte ifølge krav 65, k a r a k t e r i s e r t
20 v e d at den vandige alkaliske oppløsningen har en konsen-
trasjon av alkalisk materiale på mellom 20 og 120 g/l, slik
at konsentrasjonen av det alkaliske materialet i massen med
lav konsistens varierer fra 6.5 til 13 g/l.

25 67.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det alkaliske behandlingstrinnet blir utført i en
tid på mellom 1 og 15 minutter ved en temperatur på mellom
32°C og 66°C.

30

68.

Fremgangsmåte ifølge krav 52, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den opprinnelig dannede massen er brunmasse og
videre at minst en del av væsken oppnådd fra den alkaliske
35 oppløsningen iløpet av det massekonsistensøkende trinnet blir
resirkulert til det alkaliske behandlingstrinnet.

69.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at massen blir innledningsvis dannet som en brunmasse med et K Nr. på fra 10 - 24 ved Kraftmassebehandling, Kraft-AQ-massebehandling eller utvidet delignifisering av et lignocelluloseholdig materiale; og hvor 5 oksygen-delignifiseringstrinnet omfatter

å redusere konsistensen til nevnte masse til 1 til 4,5 vektprosent; 10

behandle den reduserte konsistensmassen med en mengde alkalisk materiale i en vandig alkalisk oppløsning som har en konsentrasjon av alkalisk materiale på mellom 20 og 120 g/l, 15 i en tid på mellom 1 og 15 minutter og ved en temperatur på mellom 32°C og 66°C slik at konsentrasjonen av det alkaliske materialet i massen med redusert konsistens iløpet av dette behandlingstrinnet varierer fra 6,5 til 13 g/l, for å vesentlig oppnå en vesentlig jevn fordeling av det alkaliske materialet i massen; 20

øke konsistensen av den alkalisk behandlede massen til mellom 25 til 35 vektprosent; utsette massen som har en øket konsistens for høy-konsistens- 25 oksygen-delignifisering uten vesentlig å forandre viskositeten til massen for å danne en delvis delignifisert masse som har et K Nr. på omtrent 10 eller mindre og en viskositet som er høyere enn omtrent 13, hvori forholdet mellom K Nr. og viskositeten til nevnte masse er redusert med minst 25% 30 iløpet av oksygen-delignifisering; og hvor det ozondelignifiserende trinnet resulterer i en vesentlig delignifisert masse som har et K Nr. på 5 eller mindre, en viskositet som er høyere enn 10 og en GE lyshet som er minst omtrent 50%; og fremgangsmåten omfatter videre 35 at man:

kombinerer den vesentlig delignifiserte massen med en effektiv mengde alkalisk materiale i en vandig alkalisk oppløsning i en forut bestemt tid og ved en forut bestemt temperatur samsvarende med mengden av alkalisk materiale for
5 å oppløse en vesentlig del av eventuelt lignin som er igjen i massen;

ekstraherer en del av den vandige alkaliske oppløsningen for å fjerne vesentlig alt oppløst lignin derifra og å danne en
10 vesentlig lignin-fri masse; og

bleker den vesentlig lignin-frie massen for å øke GE lysheten til minst 70%.

15 70.

Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t v e d at GE lysheten økes til minst 80%.

71.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t v e d at GE lysheten økes til minst 90%.

72.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t v e d at den omfatter redusering av K Nr. til massen med økt konsistens med minst 60% iløpet av oksygen-delignifiseringstrinnet uten å betraktelig skade cellulose-komponentene til massen.

30 73.

Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t v e d at den vesentlig lignin-frie massen blekes med klordioksid eller et peroksid.

35 74.

Fremgangsmåte ifølge krav 73, k a r a k t e r i s e r t v e d at peroksidet er hydrogenperoksid.

75.

Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den videre omfatter tilsetning av et chelaterings-
5 middel til nevnte masse før ozon-delignifiseringen for å
gjøre metallionene vesentlig ikke-reaktive overfor ozon.

76.

Fremgangsmåte ifølge krav 75, k a r a k t e r i s e r t
10 v e d at chelateringsmidlet er DTPA, EDTA eller oksalsyre.

77.

Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den videre omfatter justering av pH til massen til
15 et område på 1 til 4 ved tilsetning til massen av en
tilstrekkelig mengde av et surt materiale før ozon-deligni-
fiseringen.

78.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den videre omfatter øking av konsistensen til
massen til området 25 - 50 vektprosent før ozon-delignifika-
sjonen.

25 79.

Fremgangsmåte ifølge krav 78, k a r a k t e r i s e r t
v e d at konsistensen av massen økes til området 35 - 45
vektprosent før ozon-delignifiseringen.

30 80.

Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den omfatter findeling av nevnte masse til en
diameter på mindre enn 5 mm etter oksygen-delignifisering og
før ozon-delignifiseringen.

35

81.

5 Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den videre omfatter opprettholdelse av massen ved
en temperatur på mindre enn 49°C iløpet av ozon-delignifi-
seringen.

82.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t
v e d at ozon tilveiebringes av en blanding bestående av
ozon og oksygen.

83.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 82, k a r a k t e r i s e r t
v e d at ozonkonsentrasjonen i blandingen er på mellom 1 og
8 volumprosent.

84.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t
v e d at ozonet tilveiebringes fra en blanding av ozon og
luft.

85.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 84, k a r a k t e r i s e r t
v e d at ozonkonsentrasjonen er mellom 1 og 4 volumprosent.

86.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 69, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den delvis delignifiserte massen fremføres iløpet
av ozon-delignifiseringstrinnet på en måte som utsetter
vesentlig hele massen for ozon.

87.

35 Fremgangsmåte ifølge krav 86, k a r a k t e r i s e r t
v e d å innføre ozon motstrøms i forhold til den frem-
førende massen.

88.

Fremgangsmåte ifølge krav 86, k a r a k t e r i s e r t
v e d å innføre ozon samstrøms med den fremførende massen.

5 89.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den oksygendelignifiserte massen har et K Nr. på
10 eller mindre og en viskositet som er høyere enn 13 cps;
det ozondelignifiserende trinnet omfatter at man:

10

tilsetter et chelateringsmiddel til nevnte masse for å gjøre
metallionene deri vesentlig ikke-reaktive overfor ozon;

15

justerer pH til nevnte masse til et område på 1 og 4 ved
tilsetning av tilstrekkelig mengde av et surt materiale
dertil;

øker konsistensen av nevnte masse til mellom 25 og 50%;

20

findeler nevnte masse med øket konsistens til en diameter på
mindre enn 5 mm;

25

delignifiserer nevnte masse med økt konsistens med en
effektiv mengde ozon i tilstrekkelig tid ved å fremføre den
findelte massen på en måte som utsetter vesentlig hele massen
for ozon for å oppnå en vesentlig delignifisert masse som har
et K Nr. på 5 eller mindre, en viskositet som er høyere enn
10 og en GE lyshet som er mindre enn omtrent 50%; og
fremgangsmåten omfatter videre at man:

30

35

kombinerer den vesentlig delignifiserte massen med en
effektiv mengde alkalisk materiale i en vandig alkalisk
oppløsning i en forut bestemt tid og ved en forut bestemt
temperatur samsvarende med mengden av alkalisk materiale for
å oppløse en vesentlig del av eventuell lignin som er igjen i
massen;

ekstraherer en del av den vandige alkaliske oppløsningen for å fjerne vesentlig alt oppløst lignin derifra og danne en vesentlig lignin-fri masse; og

5 bleker den vesentlig lignin-frie massen med klordioksid for å øke GE lysheten til minst omtrent 70%.

90.

10 Fremgangsmåte ifølge krav 89, k a r a k t e r i s e r t v e d at GE lysheten økes til minst 80%.

91.

Fremgangsmåte ifølge krav 89, k a r a k t e r i s e r t v e d at GE lysheten økes til minst 90%.

15

92.

Fremgangsmåte ifølge krav 89, k a r a k t e r i s e r t v e d at massebehandlingstrinnet omfatter Kraft-massebehandling og oksygen-delignifiseringstrinnet reduserer K Nr. 20 til massen med minst 60% uten å skade cellulose-komponentene til massen eller uten å vesentlig forandre viskositeten til massen.

93.

25 Fremgangsmåte ifølge krav 92, k a r a k t e r i s e r t v e d at massebehandlingstrinnet omfatter Kraft-AQ-massebehandling.

94.

30 Fremgangsmåte ifølge krav 93, k a r a k t e r i s e r t v e d at oksygen-delignifiseringstrinnet reduserer K Nr. til massen med minst 60% uten å betraktelig skade cellulose-komponentene til massen eller uten å vesentlig forandre viskositeten til massen.

35

95.

Fremgangsmåte ifølge krav 89, k a r a k t e r i s e r t
v e d at massebehandlingstrinnet omfatter kombinasjonen av
Kraft-AQ-massebehandling og utvidet delignifisering og
5 oksygen-delignifikasjonstrinnet reduserer K Nr. til massen
med minst 60% uten å betraktelig skade cellulosekomponentene
til massen eller uten å vesentlig forandre viskositeten til
massen.

10 96.

Fremgangsmåte ifølge krav 89, k a r a k t e r i s e r t
v e d at iløpet av ozon-delignifiseringen blir massen
fremført på en slik måte at massen blir opprettholdt ved en
temperatur på mindre enn 49°C.

15 97.

Fremgangsmåte ifølge krav 89, k a r a k t e r i s e r t
v e d at chelateringsmidlet og syren tilsettes til nevnte
masse i en blandingsbeholder.

20 98.

Fremgangsmåte ifølge krav 97, k a r a k t e r i s e r t
v e d at minst en del av væsken som separeres fra massen
iløpet av det konsistensøkende trinnet, resirkuleres til
25 blandingsbeholderen.

99.

Fremgangsmåte ifølge krav 97, k a r a k t e r i s e r t
v e d at massen blir ført samstrøms med ozonet.

30 100.

Fremgangsmåte ifølge krav 97, k a r a k t e r i s e r t
v e d at massen blir ført motstrøms med ozonet.

35 101.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den oksygendelignifiserte massen har et K Nr. på

10 eller mindre og en viskositet som er høyere enn 13 cps;
det ozondelignifiserende trinnet omfatter at man:

5 tilsetter et chelateringsmiddel til nevnte masse for å gjøre
metallionene deri vesentlig ikke-reaktive overfor ozon;

justerer pH til nevnte masse til et område på 1 og 4 ved
tilsetning av en tilstrekkelig mengde av et surt materiale
dertil;

10

øker konsistensen til nevnte masse til mellom omtrent 25 og
50%;

15

findeler nevnte masse med øket konsistens til en diameter på
mindre enn 5 mm;

20

delignifiserer nevnte masse med økt konsistens med en
effektiv mengde ozon i tilstrekkelig tid for å oppnå en
vesentlig delignifisert masse som har et K Nr. på 5 eller
mindre, en viskositet som er høyere enn 10 og en GE lyshet
som er på minst 50%;

og fremgangsmåten omfatter videre at man:

25

kombinerer den vesentlig delignifiserte massen med en
effektiv mengde alkalisk materiale i en vandig alkalisk
oppløsning i en forut bestemt tid og ved en forut bestemt
temperatur samsvarende med mengden av alkalisk materiale for
å oppløse en vesentlig del av eventuell lignin som er igjen i
30 massen;

35

ekstraherer en del av den vandige alkaliske oppløsningen for
å fjerne vesentlig alt oppløst lignin derfra og danne en
vesentlig lignin-fri masse; og

bleker den vesentlig lignin-frie massen med peroksid for å
øke GE lysheten til minst 70%.

102.

Fremgangsmåte ifølge krav 101, k a r a k t e r i s e r t
v e d at GE lysheten økes til minst 80%.

5

103.

Fremgangsmåte ifølge krav 101, k a r a k t e r i s e r t
v e d at GE lysheten økes til minst 90%.

10

104.

Fremgangsmåte ifølge krav 101, k a r a k t e r i s e r t
v e d at massebehandlingstrinnet omfatter Kraft-massebe-
handling og oksygen-delignifiseringstrinnet reduserer K Nr.
til massen med minst 60% uten å skade cellulose-komponentene
15 til massen eller uten å vesentlig forandre viskositeten av
massen.

105.

Fremgangsmåte ifølge krav 101, k a r a k t e r i s e r t
20 v e d at massebehandlingstrinnet omfatter Kraft-AQ masse-
behandling.

106.

Fremgangsmåte ifølge krav 105, k a r a k t e r i s e r t
25 v e d at oksygen delignifiseringstrinnet reduserer K Nr.
til massen med minst 60% uten å betraktelig skade cellulose-
komponentene til massen eller uten å vesentlig forandre
viskositeten til massen.

30

107.

Fremgangsmåte ifølge krav 101, k a r a k t e r i s e r t
v e d at massebehandlingstrinnet omfatter kombinasjonen av
Kraft-AQ-massebehandling og utvidet delignifisering, og
oksygen-delignifiseringstrinnet reduserer K Nr. til massen
35 med minst 60% uten å betraktelig skade cellulosekomponentene
til massen eller uten å vesentlig forandre viskositeten til
massen.

108.

Frengangsmåte ifølge krav 89 eller 101, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at ozon-delignifiseringen reduserer K Nr.
5 til massen med minst 50%.

109.

Frengangsmåte ifølge krav 89 eller 101, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at bleketrinnet øker GE lysheten til
10 massen med minst 50%.

110.

Frengangsmåte ifølge krav 109, k a r a k t e r i s e r t
v e d at GE lysheten til massen økes til minst 83%.

15

111.

Frengangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at massen blir vasket mellom den kjemiske kokingen
og oksygendelignifiseringstrinnene, i det nevnte masse etter
20 oksygendelignifiseringstrinnet har et K Nr. på 10 eller
mindre og en viskositet som er høyere enn 13 cps; og
frengangsmåten omfatter videre at man: vasker den oksygen-
delignifiserte massen; utfører ozondelignifiseringstrinnet
for å oppnå en vesentlig delignifisert masse som har et K Nr.
25 på 5 eller mindre, en viskositet som er høyere enn 10 og en
GE lyshet som er på minst 50%;

vasker den vesentlig delignifiserte massen;

30 kombinerer den vesentlig delignifiserte massen med en
effektiv mengde av alkalisk materiale i en vandig alkalisk
oppløsning i en forut bestemt tid og ved en forut bestemt
temperatur samsvarende med mengden av alkalisk materiale for
å oppløse en vesentlig del av eventuell lignin som er igjen i
35 massen;

ekstraherer en del av den vandige alkaliske oppløsningen for å fjerne vesentlig alt oppløst lignin derifra og danne en vesentlig lignin-fri masse;

5 vasker den vesentlig lignin-frie massen; og

bleker den vesentlig lignin-frie massen med enten klordioksid eller et peroksid for å øke GE lysheten til minst 70% og vaske den blekede massen.

10

112.

Fremgangsmåte ifølge krav 111, k a r a k t e r i s e r t v e d at GE lysheten økes til minst 80%.

15

113.

Fremgangsmåte ifølge krav 111, k a r a k t e r i s e r t v e d at GE lysheten økes til minst 90%.

114.

20

Fremgangsmåte ifølge krav 111, k a r a k t e r i s e r t v e d at vasketrinnet med bleket masse omfatter vasking av nevnte masse med friskt vann, og separere massen fra det resulterende vaskevann-avløpet.

25

115.

Fremgangsmåte ifølge krav 111, k a r a k t e r i s e r t v e d at bleketrinnet anvender klordioksid og det blekede massevaskevann-avløpet blir fjernet.

30

116.

35

Fremgangsmåte ifølge krav 111, k a r a k t e r i s e r t v e d at bleketrinnet anvender klordioksid og det blekede massevaskevann-avløpet blir behandlet ved revers osmose for å danne et behandlet filtrat og minst en del av nevnte behandlede filtrat blir deretter ledet til det vesentlig lignin-frie masse-vasketrinnet.

117.

Fremgangsmåte ifølge krav 111, k a r a k t e r i s e r t
v e d at blekeettrinnet anvender et peroksid og minst en del
av blekemassen blir resirkulert til trinnet hvori den
5 vesentlig lignin-frie massen blir vasket.

118.

Fremgangsmåte ifølge krav 116 eller 117, k a r a k t e r i s e r t
s e r t v e d at det vesentlig lignin-frie massevaske-
10 trinnet omfatter vasking av nevnte masse med bleket masse-
vaskevann, separering av masse fra det resulterende vaske-
vannet og ledning av minst en del av nevnte vaskevann til det
vesentlig delignifiserte masse-vaskettrinnet.

15 119.

Fremgangsmåte ifølge krav 118, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det vesentlig delignifiserte massevaskettrinnet
omfatter vasking av nevnte masse med det vesentlig lignin-
frie massevaskevannet, separering av massen fra det resul-
20 terende vaskevannet og ledning av minst en del av nevnte
vaskevann til det vesentlig delignifiserte massevaskettrinnet.

120.

Fremgangsmåte ifølge krav 119, k a r a k t e r i s e r t
25 v e d at det vesentlig delignifiserte massevaskettrinnet
omfatter vasking av nevnte masse med vesentlig delignifisert
massevaskevann, separering av massen fra det resulterende
vaskevannet og ledning av minst en del av nevnte vaskevann til
massevaskettrinnet.

30

121.

Fremgangsmåte ifølge krav 120, k a r a k t e r i s e r t
v e d at massevaskettrinnet omfatter vasking av nevnte masse
med delvis delignifisert massevaskevann, separering av massen
35 fra det resulterende vaskevannet og oppsamling og konsen-
trering av nevnte vaskevann før forbrenning i en isolerkoker.

122.

Fremgangsmåte ifølge krav 111 eller 121, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at bleketrinnet anvender klordioksid med et
minimalt klorinnhold.

5

123.

Fremgangsmåte ifølge krav 111 eller 121, k a r a k t e r i-
s e r t v e d at vannbehovet for vasketrinnene er
vesentlig redusert sammenlignet med konvensjonelle CEDED
eller OC/DED prosesser.

10

124.

Fremgangsmåte ifølge krav 115, k a r a k t e r i s e r t
v e d at avfallsavløpet har en farge som ikke er større enn
0.907 kg pr. tonn, en BOD₅ verdi som ikke er større enn
0.907 kg pr. tonn og en mengde totale organiske klorider som
ikke er større enn 2.

15

125.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den oksygendelignifiserte massen har et K Nr. på
omtrent 14 eller mindre og en viskositet som er høyere enn
10 cps etter oksygendelignifiseringen; og den ozondelni-
fiserte massen har et K Nr. på 6 eller mindre, en viskositet
som er høyere enn 7 cps og en første GE lyshet som er minst
35% etter ozondelignifiseringen.

20

25

30

35

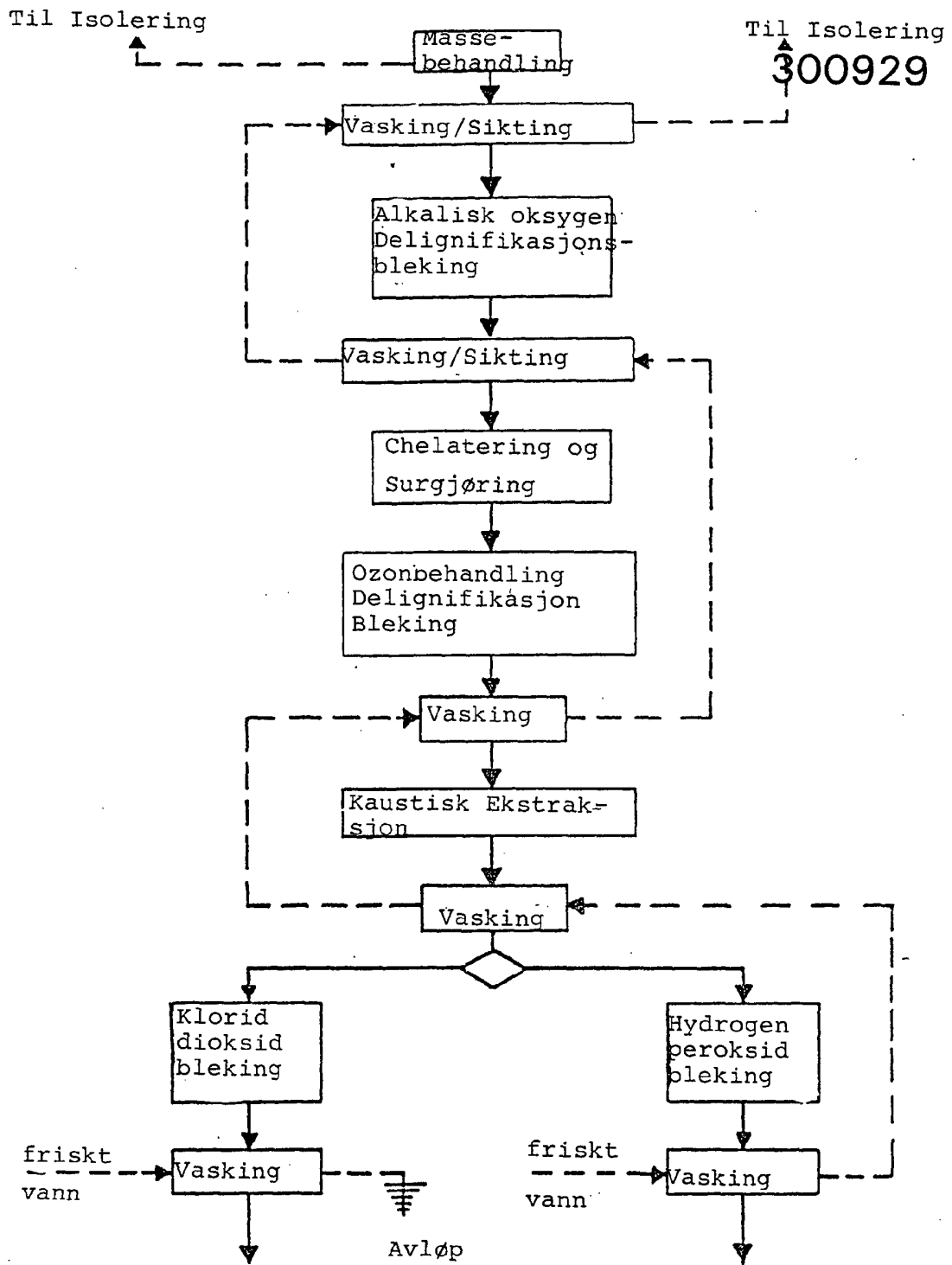


FIG. 1

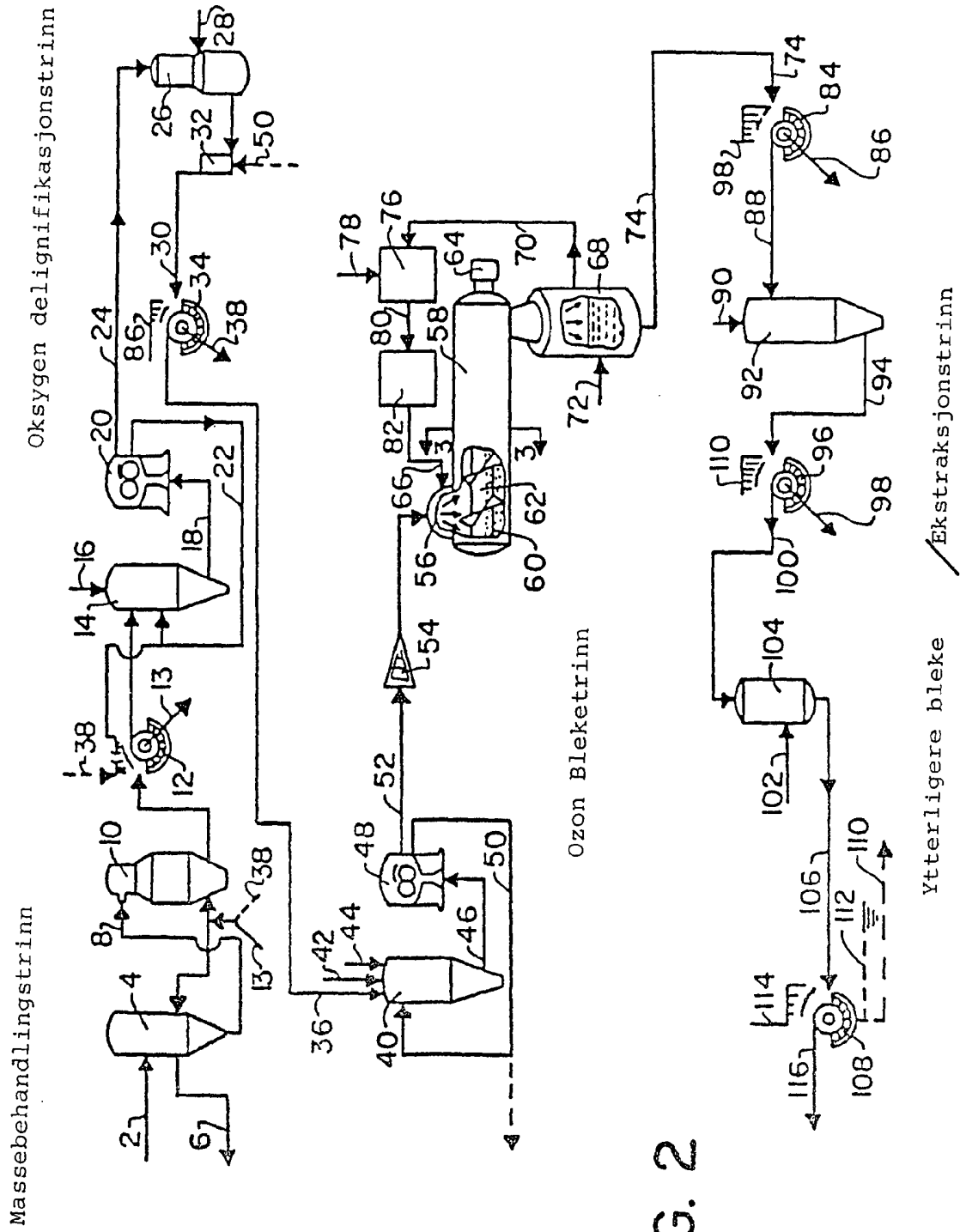


FIG. 2

300929

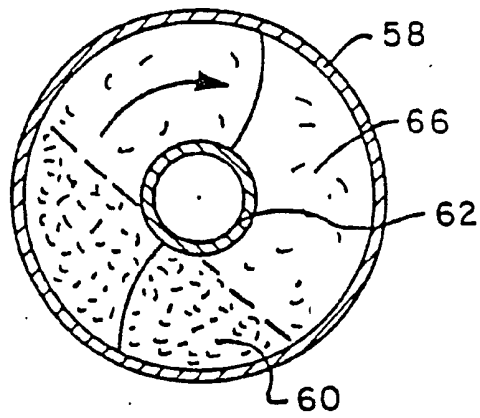


FIG. 3

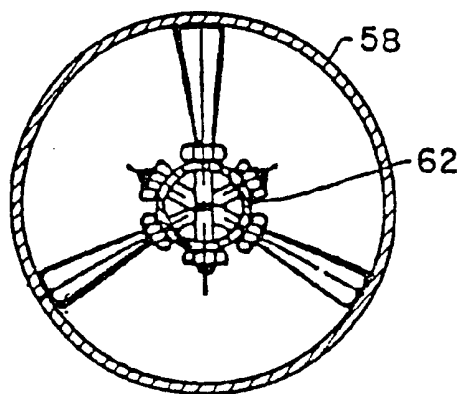


FIG. 3A

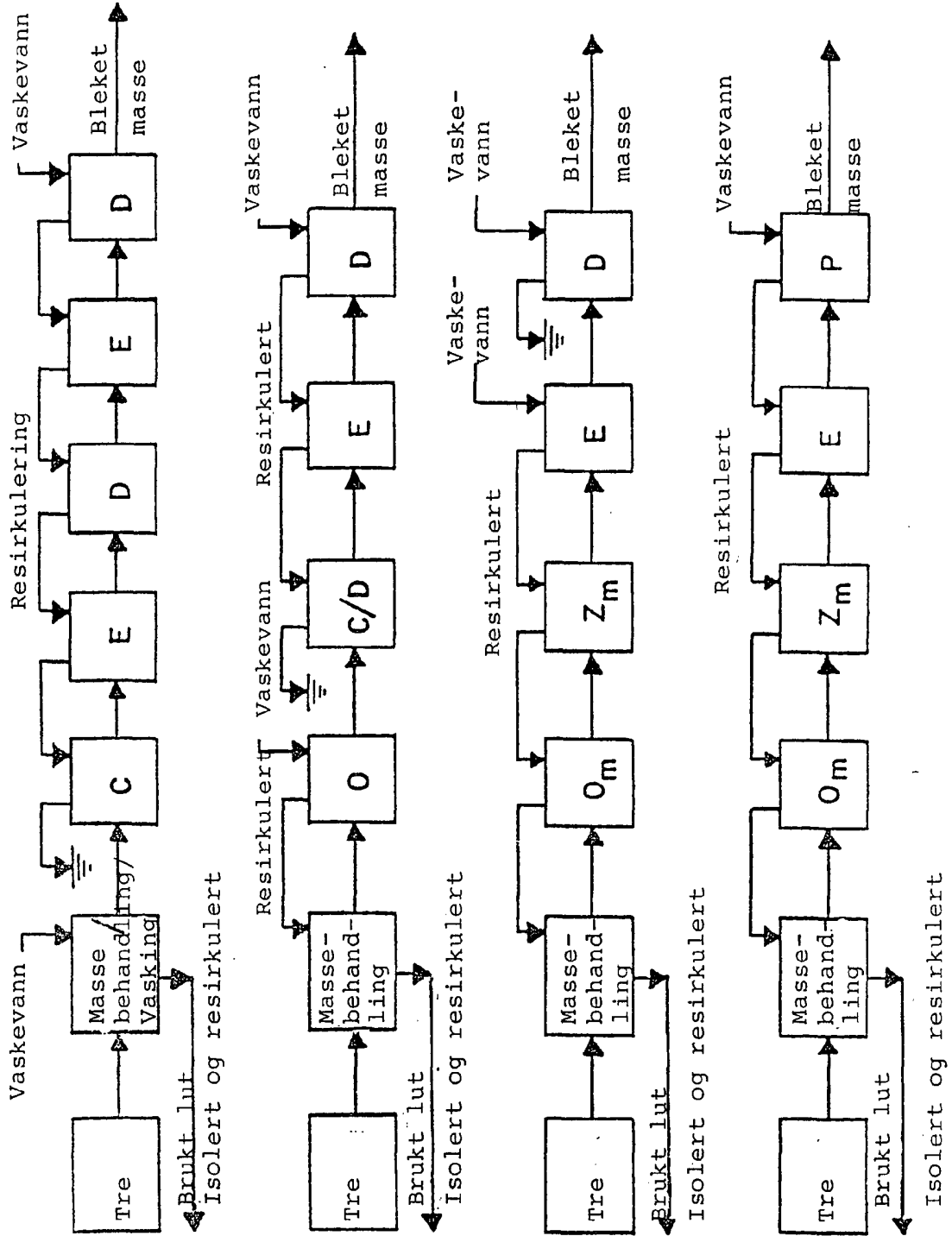


FIG.4