



C (45) Patentti myönnetty
Patent beviljat 23 09 1992
(51) Kv.1k.5 - Int.61.5

D 21C 9/10

SUOMI-FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

(21) Patentihakemus - Patentansökning	874141
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	22.09.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	22.09.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	24.03.88
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	15.05.92
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
23.09.86 FR 8613546 P	

(71) Hakija - Sökande

1. Atochem, 4-8, Cours Michelet, La Defense 10, 92800 Puteaux, France, (FR)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Devic, Michel, 27, Chemin des Fonds, 69110 Sainte Foy les Lyon, France, (FR)
2. Angelier, Robert, 17, Allée Maurice Ravel, 38130 Echirolles, France, (FR)

(74) Asiamies - Ombud: Berggren Oy Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Lignoselluloosamassojen valkaisu menetelmä
Förfarande för blekning av lignocellulosamassor**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 63607 (D 21C 9/10)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä lignoselluloosamassan valkaisuiseksi, joka massa voi olla mekaaninen, termomekaaninen, kemimekaaninen tai kemitermomekaaninen massa tai puuhaketta, jota muutetaan joksikin mainitunkaltaiseksi massaksi käsittelemällä sitä koneessa, joka muodostuu ensisijaisesti kahdesta toistensa sisään tunkeutuvasta ruuvimaisesta pinnasta, jossa menetelmässä lignoselluloosamassa, sen jälkeen kun sitä on esikäsitelty vähintään yhdellä metalleja kompleksoivalla tai sekvestroivalla aineella, pestään pesutehokkuuden ollessa yli 96 % ennen kuin massa peräjälkeen valkaistaan pelkistävällä aineella, jonka pH on 8-12, pestään pelkistävän aineen poistamiseksi ja lopuksi valkaistaan hapettavalla valkaisuaineella.

Förfarande för blekning av lignocellulosamassa, vilken massa kan vara en mekanisk, termomekanisk, kemimekanisk eller kemitermomekanisk massa eller träflis, som omvandlas till en massa av ovanstående slag genom att behandla den med en maskin väsentligen bestående av två i varandra inträngande skruvformiga ytor, i vilket förfarande lignocellulosamassan efter förbehandling med åtminstone ett metallkomplexbildande eller -sekvestrerande ämne tvättas med en tvätteffektivitet, som överstiger 96 %, förrän massan successivt bleks med ett reduktionsmedel, vars pH är mellan 8 och 12, tvättas för avlägsnning av reduktionsmedlet och slutligen bleks med ett oxiderande blekmedel.

Lignoselluloosamassojen valkaisumenetelmä

Keksinnön kohteena on lignoselluloosamassojen valkaisumenetelmä.

Keksinnön kohteena olevilla lignoselluloosamassoilla tarkoitetaan tässä paperin valmistukseen käytettäviä massoja, mekaanisia, termomekaanisia, kemimekaanisia ja kemitermomekaanisia massoja sekä puuhaketta, jota muutetaan joksikin mainitunkaltaiseksi massaksi käsittelemällä sitä koneessa, jollaista kuvaillaan esimerkiksi FR-patentissa 2319737, mainitun patentin lisäpatentissa 2436844 tai FR-patenteissa 2418295 ja 2451963, jotka kaikki on myönnetty Creusot-Loire -yhtiölle.

Tällaiset lignoselluloosamassat täytyy valkaista, jotta niistä lopulta muodostuvien tuotteiden, kuten sanomalehtien ja kuvalehtien painamiseen tarkoitettuun paperin laatu olisi vaaditunlaista.

Tarkemmin määritellen keksinnön kohteena on tällaisten materiaalien valkaisu käyttäen menetelmää, jossa yhdistyvät valkaisukäsittely jollain pelkistävällä aineella ja valkaisukäsittely jollain hapettavalla aineella.

Aiemmin on jo osattu toteuttaa valkaisukäsittely pelkistävällä aineella, esimerkiksi natriumhydrosulfiitilla tai

natriumditioniitilla jota käytetään sellaisenaan tai johdettuna natriumboorihydridistä, natriumboorihydridillä itsellään, tiokarbamididioksidilla tai formamidiinisulfiinihapolla.

On myös osattu toteuttaa valkaisukäsittely hapettavalla aineella, esimerkiksi klooribioksidilla, peretikkahapolla, otsonilla ja ennen kaikkea vetyperoksidilla.

Hydrosulfiitin ja vetyperoksidin käyttöä kuvailee esimerkiksi R.R. Kindron, "Pulp & Paper", Nov. 1980, 54(11), 127-130.

Boorihydridistä johdetun hydrosulfiitin käyttöä valkaisu-
sa kuvailee esimerkiksi John W. Gerrie, "Pulp & Paper
Magazine of Canada", Vol. 75, n:o 7/July 1974, 89-92 sekä
Robert G. Guess' "Pulp & Paper", June 1979, 53(6). 74-81.

Boorihydridin käyttöä puolestaan kuvailevat esimerkiksi V.
Loras ja N. Soteland, "Norsk Skogsindustri", 26(10), 1972,
255-258.

Ennestään on myös osattu toteuttaa valkaisu käyttäen menetelmää, jossa yhdistetään valkaisukäsittely hapettavaa ainetta käyttäen ja valkaisukäsittely pelkistävää ainetta käyttäen kuten kuvaillaan esimerkiksi viimeisessä edellämainituista viittauksista.

Kaikissa tapauksissa kompleksoivia tai sekvestroivia aineita on tarvittu ehkäisemään metallien, kuten raudan tai manganeesin, haitallisia vaikutuksia, joita metalleja on käytännössä aina läsnä kaikissa valkaistavissa massoissa.

Tällaisten kompleksoivien eli sekvestroivien aineiden käyttöä on kuvailtu muun muassa DE-patentissa 3308298, jo mainitussa Robert G. Guessin artikkelissa, artikkelissa, jonka ovat kirjoittaneet P. Whiting, J.M. Pitcher ja D.F. Manchester, "Journal of Pulp & Paper Science, Sept. 1984, 10(5), J119-J126 sekä J. Roger Hartin artikkelissa "Pulp & Paper", June 1981, 138-140.

Kompleksoivina tai sekvestroivina aineina voidaan käyttää esimerkiksi natriumtripolyfosfaattia, natriumtetrapyrofosfaattia ja dietyleenitriaminipentaetikka- ja etyleenidiaminitetraetikkahappoja natriumsuolamuodossa.

Kompleksoivien tai sekvestroivien aineiden lisäys voidaan toteuttaa joko samanaikaisesti valkaisuaineen lisäyksen kanssa tai ennen sitä. Jälkimmäisessä tapauksessa valkaistavaa massaa esikäsitellään kompleksoivalla tai sekvestroivalla aineella.

Mikäli valkaisu- ja esikäsittelyssä käytetään hapettavaa ainetta kuten vetyperoksidia, parhaat tulokset saavutetaan kun esikäsitteilyä kompleksoivalla tai sekvestroivalla aineella seuraa voimakas pesu.

Jos taas valkaisuksittelyssä käytetään pelkistävää ainetta, parempaa valkaisutulosta ei voida odottaa ellei käytetä menetelmää, jossa kompleksoiva tai sekvestroiva aine toimii yhtäikaa pelkistävän aineen kanssa.

Tämä ilmenee muun muassa kahdessa aiemmin mainitussa artikkelissa, joiden tekijät ovat V. Loras ja P. Whiting & al., joista ilmenee myös, että menetelmässä jossa käytetään yhtäikaa pelkistävää valkaisuainetta, esim. ditioniittia tai boorihydridiä, ja hapettavaa valkaisuainetta, esim. vetyperoksidia, mainitun kahden valkaisuaineen järjestys, joka johtaa parhaimpaan tulokseen, riippuu valitun pelkistävän aineen luonteesta, eikä sitä voida siis määrätä ennalta.

Pelkistävän aineen luonteen mukaan vaihtelevat hyvin paljon myös olosuhteet, esimerkiksi erityisesti pH-arvot, joissa tämä aine toimii parhaiten: ditioniitti vaatii happoympäristön, boorihydridi puolestaan emäsympäristön.

Tähän asti paperiteollisuudessa ei siis ole voitu käyttää tässä määritellynkaltaisille lignoselluloosamassoille valkaisu menetelmää, jossa yhdistyisi hapettava valkaisuaineen ja pelkistävän valkaisuaineen vaikutus siten, ettei pelkistävän aineen luonnetta tarvitsisi ottaa huomioon.

Tämän keksinnön kohteena on nyt tällainen menetelmä, ja lisäksi sen avulla päästään yleisesti ottaen parempiin

valkaisutuloksiin kuin tähän asti käytettäessä pelkistävän ja hapettavan valkaisuaineen yhdistelmää.

Keksinnön mukainen menetelmä on tunnettu siitä, että lignoselluloosamassa, sen jälkeen kun sitä on esikäsitelty vähintään yhdellä metalleja kompleksoivalla tai sekvestroivalla aineella, pestään pesutehokkuuden ollessa yli 96 %, ja sen jälkeen peräjäälkeen valkaistaan pelkistävällä aineella, jonka pH on 8-12, pestään pelkistävän aineen poistamiseksi ja lopuksi valkaistaan hapettavalla aineella.

Pesemisellä tarkoitetaan operaatiota, jonka aikana lignoselluloosamassan sisältämä vesifaasi poistetaan enemmän tai vähemmän tarkasti esimerkiksi konsentroimalla lignoselluloosamassa esimerkiksi puristussuodatuksella tai peräkkäisillä toistuvilla tai toistumattomilla laimennuksilla, tavallisimmin vedellä, ja konsentroimalla lignoselluloosamassa sen jälkeen esimerkiksi puristussuodatuksella.

Tehokkuudella, joka ilmaistaan prosentteina, tarkoitetaan pesun aikana lignoselluloosamassassa läsnä olevan neste-faasin poistumisastetta.

Pesu, joka suoritetaan keksinnön mukaisessa menetelmässä sen jälkeen kun lignoselluloosamassaa on esikäsitelty kompleksoivalla tai sekvestroivalla aineella, toteutetaan käytännössä useimmiten diluoimalla lignoselluloosamassa vedellä ja konsentroimalla puristussuodatuksella lämpöti-

lan ollessa yleensä noin 20-90 °C, useimmiten, taloudellista syistä, 20-60 °C.

Esikäsittelyssä kompleksoivalla tai sekvestroivalla aineella ainetta käytetään suhteessa noin 0,1 - 1 painoprosenttia kuivan lignoselluloosamassan painosta. Jatkossa kaikki reagoivien aineiden määrät on ilman eri mainintaa samoin ilmaistu painoprosentteina kuivan lignoselluloosamassan painosta.

Kompleksoiva tai sekvestroiva aine valitaan useimmiten ryhmästä, jonka muodostavat natriumtripolyfosfaatti, natriumtetrapyrofosfaatti ja etikka-, nitriloetikka-, etyleenidiaminitetraetikka- ja dietyyleenitriaminipentaanietikka happojen natriumsuolamuodot.

Esikäsittely kompleksoivalla tai sekvestroivalla aineella toteutetaan yleensä lämpötilan ollessa noin 20-100 °C, mieluiten 50-95 %, jotta välttyttäisiin työskentelemästä paineen alaisena kompleksointi- tai sekvestrointinopeuden säilyessä tarpeeksi nopeana.

Sakeus, kuivan lignoselluloosamassan pitoisuus prosentteina käsittely-ympäristössä voi olla sama kuin esikäsittelyssä arvon vaihdellessa melko suuresti, noin 5-50 %, mutta yleensä se on alle 25 % kun kysessä ovat varsinaiset massat ja noin 10-40 % kun kysessä on hake, ajateltaessa seuraavan pesun taloudellisuutta ja tehokkuutta.

Kesto riippuu muista osatekijöistä sekä käytetystä laitteistosta. Se vaihtelee yleensä 5 minuutista 2 tuntiin. Tässä määritellynkaltaisten varsinaisten massojen kohdalla kesto voidaan lyhentää muutamaan minuuttiin ja hakkeen kohdalla jopa muutamaan kymmeneen sekuntiin.

Tehokkuudeltaan yli 96 %:sen pesun jälkeen suoritettava valkaisukäsittely toteutetaan käyttäen pelkistävää ainetta, joka on useimmiten valittu ryhmästä, jonka muodostavat natriumditioniitti, tiokarbamididioksidi ja natriumboorihydridi.

Viimeistä on edullisinta käyttää noin 0,05 - 0,7 %, läsnä natriumhydroksidi, esimerkiksi 0,4 - 6 -prosenttisen natriumboorihydridin alkalisen liuoksen muodossa, joka sisältää 12 painoprosenttia tätä tuotetta ja jota markkinoi nimikkeellä Borol^(R) yhtiö Ventron Corporation.

Natriumditioniittia on parhaimman aktiviteetin esillesaamiseksi vaadittujen pH-arvojen alueella parasta käyttää noin 1-10 %. Lisäksi 0,5 - 5 % natriumhydroksidia sekä natriumsilikaattia määränä, joka vastaa noin 1-4 % tuotteen vesiliuoksesta, tiheys 1,33, siten että natriumditioniitin/natriumhydroksidin painosuhteeksi tulee noin 1,5 - 2,5 ja että natriumsilikaattiliuoksen, tiheys 1,33 / natriumhydroksidin painosuhteeksi tulisi noin 1-2.

Tiokarbamididioksidia puolestaan tulisi, keksinnön toteut-

tamiseksi suositelluimmalla tavalla, käyttää noin 1-10 %, läsnä noin 0,5 - 5 % natriumhydroksidia.

Pelkistävässä valkaisukäsittelyssä sakeus on yleensä 5-50 %, käytännössä noin 5-25 % kun kysessä ovat varsinaiset massat.

Pelkistävä valkaisukäsittely toteutetaan lämpötilan ollessa noin 30-90 °C, mieluiten, vaikka asialla on suhteellisen vähän vaikutusta sanottujen arvojen alueella, noin 40-60 °C.

Pelkistävä valkaisukäsittely kestää yleensä noin 0,5 - 2 tuntia.

Se voidaan toteuttaa, kuten tunnettua, vain hapen suojaamana, erityisesti ilman hapen, useimmiten typpi-ilmakehässä tai vesihöyryssä.

Pelkistävässä valkaisukäsittelyssä ja sitä seuraavassa pelkistävän aineen poistavassa pesussa, jossa tehokkuus saisi mieluiten olla yli 96 % kuten esikäsittelyä seuraavassa pesussa, käsittely hapettavalla aineella toteutetaan hapettavan aineen ollessa yleisimmin valittuna ryhmästä, jonka muodostavat klooribioksidi, peretikkahappo, otsoni ja vetyperoksidi.

Vastoin aiempaa käytäntöä keksinnön mukaisessa menetelmäs-

sä ei suoriteta uutta käsittelyä kompleksoivalla tai sekvestroivalla aineella ennen hapettavaa valkaisua tai hapettavan valkaisun aikana.

Lukuunottamatta tätä erityispiirrettä hapettava valkaisu toteutetaan mieluiten käyttäen vetyperoksidia esimerkiksi 0,5 - 10 %, läsnä natriumsilikaattia, pH noin 9-11, lämpötila noin 60-90 °C, kesto useimmiten 0,5 - 2 tuntia, saakeus yleensä 15-30 %.

Keksinnön mukainen menetelmä voidaan toteuttaa missä tahansa paperiteollisuuden laitteistossa, jossa on tunnetut laitteet esikäsittelyvaiheeseen, pesuvaiheeseen ja valkaisu- vaiheeseen eli joka sisältää muun muassa sekoittimia, suodattimia ja puristimia.

Menetelmä voidaan toteuttaa kokonaan tai osittain esimerkiksi aiemmin mainituissa Creusot-Loire -yhtiölle myönnettyissä patenteissa kuvailussa puuhakkeen käsittelylaitteessa.

Mainittu laite koostuu ensisijaisesti kahdesta toistensa sisään tunkeutuvasta ruuvimaisesta pinnasta, jotka pyörivät synkronoidusti samansuuntaisten akselien ympäri samaan suuntaan niitä ympäröivässä kuoressa; ne rajoittavat aineen kulkusuuntaan nähden vasta- ja myötävirtaan sarjassa olevia aineen kuljetus- ja seisotusvyöhykkeitä.

Kompleksoivan tai sekvestroivan aineen vaikutus hakkee-

seen, joka on halutun massan luonteen mukaan mahdollisesti reagoinut kemiallisen reagoivan aineen, esimerkiksi sulfiitin, kanssa, on hämmästyttävän nopea ja tehokas. Sama koskee toimeenpiteeseen liittyvää pesua.

Seuraavien esimerkkien perusteella, jotka on annettu suuntaa-antavina, ei rajoittavina, voidaan arvioida keksinnön mukaista menetelmää.

Esimerkeissä käytettyjen reagoivien aineiden määrät on ilmaistu painoprosentteina suhteessa kuivan lignoselluloosamassan painoon, pesun ja tehokkuuden yksiköt ovat samat kuin aiemmin määriteltiin, natriumsilikaatilla tarkoitetaan kaupallista natriumsilikaattiliuosta, jonka tiheys on 1,33 , pH-arvot pelkistävän valkaisun aikana sijaitsevat aina alueella 9-12 ja massojen valkoisuusaste (457 nm) on mitattu prosentteina käyttäen Karl Zeiss Elrepho -spektrofotometriä.

Esimerkki 1

10 g mekaanisesti jauhattua pihkapitoista puuta, joka sisältää 4 g kuivaa lignoselluloosamassaa ja jonka valkoisuusaste on 56,4 % saatetaan sakeudeltaan 10-prosenttiseksi ja esikäsitellään sitten sekoittimessa, apuna 0,5 % liuosta, joka sisältää 40 % dietyleenitriaminipentaetikkahappoa natriumsuolamuodossa, kesto 15 minuuttia, 90 °C, ja pestään sitten diluoimalla esikäsitelty massa kahteen kertaan käyttäen kaiken kaikkiaan 0,5 l vettä. Kummankin di-

luonnin jälkeen suoritetaan konsentroidi puristamalla kunnes päästään 35 %:n sakeuteen ja saadaan pesutehokkuudeksi 99 %.

Näin saatu massa saatetaan sakeudeltaan 15-prosenttiseksi ja valkaistaan sitten sekoittimessa typpi-ilmakehässä käyttäen 1,25 % natriumditioniittia, läsnä 0,75 % natriumhydroksidia ja 1 % natriumsilikaattia. kesto 1 tunti, lämpötila 90 °C.

Pelkistävän aineen poistamiseksi tehdyn pesun jälkeen massa valkaistaan sekoittimessa, sakeus 20-%, käyttäen 3 % vetyperoksidia, läsnä 1,5 natriumhydroksidia ja 4 % natriumsilikaattia, kesto 2 tuntia, lämpötila 90 °C.

Yllämainittujen käsittelyjen jälkeen massan valkoisuusaste on 81 %, vaikka vain 55 % käytetystä vetyperoksidimäärästä on kulunut.

Esimerkki 2 (vertaileva)

Toimitaan kuten esimerkissä 1, mutta jätetään esikäsittelyn jälkeen tapahtuva massan pesu tekemättä.

Tuloksena olevan massan valkoisuusaste on vain 78 % ja vetyperoksidin kulutus on 1,4 kertaa suurempi kuin esimerkissä 1.

Esimerkki 3

Toimitaan kuten esimerkissä 1, mutta pelkistävässä valkai-

sussa käytettyjen reagoivien aineiden määrät ovat 5 % natriumditioniittia, 2 % natriumhydroksidia ja 3 % silikaattia.

Lopuksi saavutettu valkoisuusaste on 83 % vetyperoksidin kulutuksen ollessa vain 56 % käytetyn vetyperoksidin määrästä.

Esimerkki 4

10 g samaa massaa kuin esimerkissä 1 saatetaan sakeudeltaan 10-prosenttiseksi ja esikäsitellään kuten esimerkissä 1 ja pestään esikäsitteilyn jälkeen niin että pesutehokkuus on 97 %. Massa pannaan sekoittimeen typpi-ilmakehässä, sakeus 15 %, apuna 1,25 % tiokarbamididioksidia, läsnä 0,8 % natriumhydroksidia, 40 minuuttia, 90 °C.

Seuraavaksi massa pestään pelkistävän aineen poistamiseksi ja valkaistaan sitten sekoittimessa 2 tuntia 90 °C:ssa, sakeus 20 %, käyttäen 10 % vetyperoksidia, läsnä 3 % natriumhydroksidia ja 4 % natriumsilikaattia.

Saadun valkaistun massan valkoisuusaste on erinomainen, 89 %, eikä käytetystä vetyperoksidista ole kulunut kuin 40 %.

Esimerkki 5

Esimerkin 4 tiokarbamididioksidi- ja natriumhydroksidimäärät kaksinkertaistetaan, mutta hapettavassa valkaisussa käytetään vain 1 % vetyperoksidia käyttäen apuna 0,5 %

natriumhydroksidia ja 2 % natriumsilikaattia. Keksinnön mukaisesti käsitelty massa valkaistuu hyvin ja valkoisuusaste on lopuksi 82 % vetyperoksidin kulutuksen ollessa 64 % käytetyn vetyperoksidin määrästä.

Esimerkki 6

10 g mekaanisestijauhettua havupuumassa, joka on valmistettu laitteessa, jollaista kuvaillaan FR-patenteissa 2436844 ja 2451963, jonka valkoisuusaste on 53,7 % ja joka sisältää 4 g kuivaa lignoselluloosamassaa, saatetaan sakeudeltaan 10-prosenttiseksi ja esikäsitellään ja pestään sitten kuten esimerkin 1 jauhettu massa.

Esikäsitelty ja pesty sakeudeltaan 20-prosenttinen massa valkaistaan sekoittimessa typpi-ilmakehässä käyttäen 5 % Borolia^(R), läsnä 5 % natriumsilikaattia, 1 tunti, 50 °C.

Pelkistävän aineen poistamiseksi tehtävän pesun jälkeen to- teutetaan hapettava valkaisu, sakeus 20 %, käyttäen 3 % vetyperoksidia, 1,5 % natriumhydroksidia ja 4 % natriumsilikaattia, 2 tuntia, 90 °C.

Esimerkki 7

660 kg/h havupuuhaketta, joka sisältää 40 % kuivaa kasviainetta ja josta on saatu yksinkertaisella mekaanisella kuidutuksella valkoisuusasteeltaan 54-prosenttinen mekaaninen massa, saatetaan jatkuvalla syötöllä ensimmäiseen edellä mainittujen Creusot-Loire -yhtiölle myönnettyjen patenttien mukaiseen laitteeseen, jossa on on syöttöaukot

reagoiville aineille, pesunesteille, ja vedelle kuljetusvyöhykkeillä ja suodattavat osat, kuten ilmenee esimerkiksi FR-patentista 2451963.

Esikäsitteily käyttäen 0,5 % 40-prosenttista dietyleenitriaminipentaetikkahapon natriumsuolaliuosta kestää keskimäärin 1 minuutin ensimmäisellä kuljetusvyöhykkeellä ja ensimmäisellä seisotusvyöhykkeellä 85 °C:ssa, jossa lämpötilassa koko menetelmä muutenkin toteutetaan.

Vettä lisätään alavirtaan ensimmäisen seisotusvyöhykkeen jälkeen niin että voidaan suorittaa pesu toisella kuljetusvyöhykkeellä sakeuden ollessa 10 %.

Veden poistaminen puristamalla massaa toiselle seisotusvyöhykkeelle asti nostaa sakeuden 40 %:iin vyöhykkeen jälkeen alavirtaan, sen jälkeen lisätään taas vettä sakeuden muuttamiseksi 10 %:iin kolmannella kuljetusvyöhykkeellä.

Veden poistaminen puristamalla massaa kolmannelle seisotusvyöhykkeelle asti nostaa sakeuden 40 %:iin vyöhykkeen jälkeen alavirtaan, sen jälkeen lisätään 5 % natriumditio-
niittia, 2 % natriumhydroksidia ja 3,5 % natriumsilikaattia veden kera pelkistävän valkaisukäsittelyn toteuttamiseksi neljännellä kuljetusvyöhykkeellä ja neljännellä seisotusvyöhykkeellä sakeuden ollessa 35 %.

Lähtiessään ensimmäisestä laitteesta massa seisoo altaassa

1 tunnin samassa sakeudessa vesihöyryssä ennen kuin se syötetään toiseen laitteeseen, joka on samanlainen kuin ensimmäinenkin, jossa pelkistävä aine poistetaan diluomalla, puristamalla ja suodattamalla laitteen kolmella ensimmäisellä osalla jokaisen osan muodostuessa yhdestä aineen kuljetus- ja yhdestä aineen seisotusvyöhykkeestä.

Hapettava valkaisu tapahtuu laitteen neljännellä osalla ja altaassa, jossa massa seisoo 1 tunnin sakeudella 25 %, apuna 4,7 vetyperoksidia, 2 % natriumhydroksidia, 4 % natriumsilikaattia ja 0,1 % 40-prosenttista dietyleenitriaminipentaetikkahapon natriumsuolaliuosta, jotka kaikki lisätään neljänelle kuljetusvyöhykkeelle.

Lopuksi massa kulkee Bauer-yhtiön kaksoislevyjauhimen läpi ja massan valkoisuusasteeksi tulee 78,5 %.

Esimerkki 8 (vertaileva)

Toimitaan samoin kuin esimerkissä 7, muttei suoriteta pesua ensimmäisessä laitteessa tapahtuvan esikäsitteilyn jälkeen.

Lopullisen massan valkoisuusaste on tällöin vain 76,5 %.

Esimerkki 9

10 g kemitermomekaanista sulfiittimassaa, jota on tunnetusti vaikea valkaista, joka sisältää 4 g kuivaa lignoseluloosamassaa ja jonka valkoisuusaste on 46 %, saatetaan sakeudeltaan 10-prosenttiseksi ja esikäsitellään ja pes-

tään esikäsitteilyn jälkeen samoin kuin esimerkin 1 jauhettu massa.

Esikäsitelty ja erittäin tehokkaasti pesty massa pannaan sekoittimeen typpi-ilmakehässä, sakeus 15 %, pelkistävään valkaisuksittelyyn käyttäen 5 % natriumditioniittia, läsnä 2 % natriumhydroksidia ja 3 % natriumsilikaattia, 1 tunti, 90 °C.

Massaa, joka on pesty pelkistävän aineen poistamiseksi, käsitellään sekoittimessa käyttäen 2 % vetyperoksidia, läsnä 1 % natriumhydroksidia ja 3 % natriumsilikaattia, sakeus 20 %, 2 tuntia, 90 °C.

Saadun valkaistun massan valkoisuusaste on 72 % ja käytetystä vetyperoksidista on kulunut 75 %.

Esimerkki 10 (vertaileva)

Toimitaan kuten esimerkissä 9, paitsi että valkaisuksittely pelkistävällä aineella suoritetaan heti esikäsitteilyn jälkeen, ilman että esikäsiteltyä massaa pestään.

Tuloksena saatavan massan valkoisuusaste on vain 67 %, vetyperoksidin kulutus on huomattava, 95 % käytetystä vetyperoksidista.

Tämän esimerkin mukaisesti valkaistun massan mekaaniset ominaisuudetkin ovat heikommät kuin keksinnön mukaisesti

valkaistun massan. Esimerkiksi katkeamispituus on 1,25-kertainen toimittaessa esimerkin 9 mukaisesti verrattuna esimerkkiin 10.

Esimerkki 11

Toimitaan kuten esimerkissä 9, ja pestään siis massa erittäin tehokkaasti esikäsittelyn ja pelkistävän valkaisun välillä, mutta suoritetaan lopuksi valkaisu käyttäen 10 % vetyperoksidia, 3 % natriumhydroksidia ja 4 % natriumsiliikaattia. Saadun kemiallisen massan valkoisuusaste on 80 %, 75 % käytetystä vetyperoksidista on transformoitunut.

Keksinnön mukainen menetelmällä saadaan siis valkaistuja mekaanisia massoja, joiden valkoisuusaste on korkea, 25-35 absoluuttista prosenttia korkeampi kuin alkuperäisillä valkaisemattomilla massoilla samanaikaisesti kun hapetavaa valkaisuainetta, esimerkiksi vetyperoksidia, kuluu tämän hyvän valkaistuvuuden ansiosta vähemmän.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä lignoselluloosamassan valkaisuiseksi, joka massa voi olla mekaaninen, termomekaaninen, kemimekaaninen tai termokemimekaaninen massa tai puuhaketta, joka muutetaan joksikin mainitunkaltaiseksi massaksi käsittelemällä sitä koneessa, joka muodostuu ensisijaisesti kahdesta toistensa sisään tunkeutuvasta ruuvimaisesta pinnasta, jotka pyörivät synkronoidusti samansuuntaisten akseleiden ympäri samaan suuntaan niitä ympäröivässä kuoressa ja rajoittavat aineen kulkusuunnassa sarjan aineen kuljetus- ja seisotusvyöhykkeitä, jolloin menetelmässä yhdistyvät valkaisukäsittely pelkistävällä aineella ja valkaisukäsittely hapettavalla aineella, **tunnettu** siitä, että lignoselluloosamassa esikäsittellään vähintään yhdellä metalleja kompleksoivalla tai sekvestroivalla aineella, että massa sen jälkeen pestään pesutehokkuuden ollessa yli 96 % siten, ettei mainittua kompleksointi- tai sekvestrointiainetta jää seuraavaan pelkistävällä aineella tapahtuvaan valkaisukäsittelyyn, ja että pesuvaiheen jälkeen massa valkaistaan pelkistävällä aineella pH-alueella 8-12, pestään pelkistävän aineen poistamiseksi ja lopuksi valkaistaan hapettavalla aineella.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esikäsittelyn jälkeen suoritettava pesu tapahtuu lämpötilassa 20-90°C.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esikäsittelyn jälkeen suoritettava pesu toteutetaan laimentamalla vedellä ja konsentroimalla suodatinpuristuksella.

4. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kompleksoiva tai sekvestroiva aine valitaan ryhmästä, jonka muodostavat natriumtripolyfosfaatti, natriumtetrapyrofosfaatti ja etikka-, nitrilotrietikka-, etyleenidiaminitetraetikka- ja dietyyleenitriaminipentaanietikkahappojen natriumsuolamuodot.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1-4 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että kompleksoivan tai sekvestroivan aineen määrä on 0,1-1 % massan määrästä.
6. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esikäsitteily tapahtuu lämpötilassa 20-100°C massan sakeuden ollessa 5-50 %.
7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valkaisukäsittely pelkistävällä aineella tapahtuu lämpötilassa 30-90°C massan sakeuden ollessa 5-50 %.
8. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valkaisukäsittely pelkistävällä aineella tapahtuu lisäämällä massaansa 1-10 % natriumditioniittia, samalla kun läsnä on 0,5-5 % natriumhydroksidia ja 1-4 % natriumsilikaatin vesiliuosta, jonka tiheys on 1,33 niin, että natriumditioniitin ja natriumhydroksidin painosuhteeksi tulee 1,5-2,5 ja natriumsilikaattiliuoksen, jonka tiheys on 1,33, ja natriumhydroksidin painosuhteeksi tulee 1-2.
9. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valkaisukäsittely pelkistävällä aineella tapahtuu lisäämällä massaansa 1-10 % tiokarbamididioksidia, samalla kun läsnä on 0,5-5 % natriumhydroksidia.
10. Jonkin patenttivaatimuksen 1-7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valkaisukäsittely pelkistävällä aineella tapahtuu lisäämällä massaansa 0,05-0,7 % natriumboorihydridiä natriumhydroksidin läsnäollessa.
11. Jonkin patenttivaatimuksen 1-10 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valkaisukäsittely hapettavalla aineella toteutetaan käyttämällä hapettavaa ainetta, joka on valittu ryhmästä, jonka muodostavat klooridioksidi, peretikkahappo, otsoni ja vetyperoksidi.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1-11 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että valkaisu- och blekningsbehandling med hjälp av vätska som innehåller väteperoxid och natriumsilikat utförs på ett material som har en pH-värde mellan 9 och 11 och en vattenhalt mellan 15 och 30 %, och 0,5-10 % av väteperoxid och natriumsilikat i lösning.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 1-12 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että esikäsittely med hjälp av komplexbildande eller sekvestrerande medel utförs på ett material som har en pH-värde mellan 9 och 11 och en vattenhalt mellan 15 och 30 %, och 0,5-10 % av väteperoxid och natriumsilikat i lösning.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 1-13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että i det minsta en del av behandlingsprocessen utförs en vätskebehandling med hjälp av vätska som innehåller väteperoxid och natriumsilikat.

Patentkrav

1. Förfarande för blekning av en lignocellulosamassa som kan vara en mekanisk, termomekanisk, kemimekanisk eller termokemimekanisk massa eller träflis som omvandlas till någon av nämnda massatyper genom behandling i en maskin, som i huvudsak består av två skruvformade ytor, som penetrerar in i varandra och som roterar i synkron runt parallella axlar i samma riktning inuti ett hölje, som omger dessa, och som i frammatningsriktningen för materialet avgränsar en rad av frammatnings- och uppehållszoner för materialet, varvid i förfarandet en blekningsbehandling med hjälp av ett reducerande medel kombineras med en blekningsbehandling med hjälp av ett oxiderande medel, **kännetecknat** av att lignocellulosamaterialet förbehandlas med minst ett komplexbildande eller sekvestrerande medel för metaller, att därefter massan tvättas med en verkningsgrad överstigande 96 %, så att nämnda komplexbildnings- eller sekvestreringsmedel inte åtföljer den följande blekningsbehandlingen med hjälp av det reducerande medlet, och att efter tvättningen massan bleks med det reducerande medlet vid ett pH av mellan 8 och 12, tvättas för att eliminera det reducerande medlet och till slut bleks med det oxiderande medlet.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, **kännetecknat** av att tvättningen efter förbehandling genomföres vid en temperatur av mellan 20°C och 90°C.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, **kännetecknat** av att tvättningen efter förbehandling genomföres genom utspädning med vatten och koncentrerings genom pressning på filter.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, **kännetecknat** av att det komplexbildande eller sekvestrerande medlet väljes ur gruppen som består av natriumtripolyfosfat, natriumtetrapyrofosfat och natriumsalterna av ättiksyra, nitri-
lotriättiksyra, etylendiamintetraättiksyra och dietylentri-
aminpentaättiksyra.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1-4, **kännetecknat** av att mängden av det komplexbildande eller sekvestrerande medlet är från 0,1 % till 1 % av massans mängd.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, **kännetecknat** av att förbehandlingen genomföres vid en temperatur av mellan 20°C och 100°C, varvid massans konsistens ligger mellan 5 % och 50 %.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-6, **kännetecknat** av att blekningsbehandlingen med det reducerande medlet genomföres vid en temperatur av mellan 30°C och 90°C, varvid massans konsistens är från 5 % till 50 %.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** av att blekningsbehandlingen med det reducerande medlet genomföres genom att tillägga till massan natriumditionit i en halt av från 1 % till 10 %, i närvaro av från 0,5 % till 5 % natriumhydroxid och från 1 % till 4 % av en vattenbaserad natriumsilikatlösning med densiteten 1,33, så att viktförhållandet mellan natriumditionit och natriumhydroxid ligger mellan 1,5 och 2,5 och att viktförhållandet mel-

lan natriumsilikatlösning med densiteten 1,33 och natriumhydroxid ligger mellan 1 och 2.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** av att blekningsbehandlingen med det reducerande medlet genomföres genom att tillägga till massan tiokarbamidioxid i en halt av från 1 % till 10 % i närvaro av från 0,5 % till 5 % natriumhydroxid.

10. Förfarande enligt något av patentkraven 1-7, **kännetecknat** av att blekningsbehandlingen med det reducerande medlet genomföres genom att tillägga till massan natriumborhydrid använd i en halt av från 0,05 % till 0,7 % i närvaro av natriumhydroxid.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1-10, **kännetecknat** av att blekningsbehandlingen med det oxiderande medlet genomföres med användning av ett oxidationsmedel valt ur gruppen som består av klordioxid, perättiksyra, ozon och väteperoxid.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 1-11, **kännetecknat** av att blekningsbehandlingen med det oxiderande medlet genomföres vid ett pH av mellan 9 och 11, varvid massans konsistens ligger mellan 15 % och 30 %, med hjälp av från 0,5 % till 10 % väteperoxid i närvaro av natriumsilikat.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 1-12, **kännetecknat** av att förbehandlingen med det komplexbildande eller sekvestrerande medlet genomföres med användning av en maskin enligt patentkravet 1.

14. Förfarande enligt något av patentkraven 1-13, **kännetecknat** av att åtminstone tvättningen efter förbehandlingen genomföres i en maskin enligt patentkravet 1.