

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

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

(10) **FI 935751 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **935751**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification

D21H 17/69 (2006.01)

D21H 19/38 (2006.01)

C09C 1/00 (2006.01)

C02F 1/52 (2006.01)

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **20.12.1993**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.12.1993**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **24.06.1994**

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

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

23.12.1992 EP 92311774 P

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Imerys Minerals Limited, 1015 Arlington Business Park, Theale Reading, Berkshire RG7 4SA, ISO-BRITANNIA, (GB)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Bleakley, Ian Stuart, Cornwall PL25 5NY, ISO-BRITANNIA, (GB)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Menetelmä jätemateriaalisuspensioiden käsittelemiseksi

Förfarande för behandling av avfallsmaterialsuspensioner

(57) Tiivistelmä - Sammandrag - Abstract

Keksintö koskee menetelmää hiukkasmaisen jätemateriaalin vesisuspension käsittelemiseksi, joka käsittää maa-alkalimetallikarbonaatin saostusvaiheen hiukkasmaisen aineen vesisuspensiossa, jolloin prosessin alussa läsnä oleva hiukkasmaisen aine sekoittuu maa-alkalimetallikarbonaattisakan kanssa. Kuvattu menetelmä on erityisen sopiva hienojakoisen hiukkasmaisen aineen käsittelemiseen, joka on teollisuuden sivutuote ja joka normaalisti on vaikea ottaa talteen vettä poistamalla. Saatu tuote on käyttökelpoinen täyteaineena tai pigmenttinä käytettäväksi paperinvalmistuksessa tai paperinpäälystyksessä, vastaavasti.

Uppfinningen avser ett förfarande för behandling av vattensuspensioner av partikelfonniga avfallsämnen, vilken innefattar ett steg där man utfaller ett jordalkalimetallkarbonat i vattensuspensionen av det nämnda partikelformiga avfallsämnet, varvid det nämnda partikelformiga avfallsämnet som är närvarande i början av prosessen blir medförd med jordalkalimetallkarbonatutfällningen. Det beskrivna förfarandet lämpar sig speciellt för behandling av finfördelade partikelformiga ämnen, som är industriella biprodukter och vanligtvis svåra att återvinna med avvattnings. Den resulterande produkten finner användning som fyllmedel eller pigment vid respektive pappers framställning eller pappersöverdragning.

JÄTEMATERIAALISUSPENSIOIDEN KÄSITTELYMENETELMÄ

Tämä keksintö koskee yleisesti menetelmää jätemateriaalia, kuten mineraalien märkäjalostusprosessien sivutuotteita ja paperitehtaan
5 jätevesiä, sisältävän suspension käsittelymiseksi, josta materiaalista on tähän mennessä havaittu vaikeaksi poistaa vesi, kun se on dispergoitunut vähän kiintoainetta sisältäväksi vesisuspensioksi. Lisäksi tämä keksintö koskee tällaisen menetelmän aggregoitua tuotetta, jolla on edullisia ominaisuuksia käytettäessä paperin-
10 valmistuksessa ja paperin päällystämässä, tai käytettäessä täyteaineena tai jatkoaineena maaleissa, muovikoostumuksissa tai vastaavissa.

Monille luonnossa esiintyville mineraaliaineille suoritetaan
15 partikkelikokoon perustuvia erotuksia niiden partikkeleiden valitsemiseksi, joilla on tiettyyn tarkoitukseen sopivin kokojakautuma. Monissa tapauksissa luonnon mineraaliaines sisältää merkittävän osuuden partikkeleita, jotka ovat ei-toivotun hienojakoisia siihen tiettyyn tarkoitukseen, johon mineraalimateriaalia
20 ollaan valmistamassa, ja nämä liian hienojakoiset partikkelit on tarpeen poistaa. Kun partikkelikokoerotus suoritetaan mineraalimateriaalilla nestesuspensiossa, joka tavallisimmin olisi vettä, ja kun liian hienojen partikkeleiden ekvivalentti pallonhalkaisija on noin 0,5 μm tai vähemmän, liian hienojen partikkeleiden suspensio
25 saadaan usein laimean suspension muodossa, josta on äärettömän vaikea poistaa vettä tavallisilla menetelmillä. Yleensä ei ympäristöllisistä syistä ole sopivaa antaa näiden hienoja mineraalipartikkeleita sisältävien laimeiden suspensioiden joutua jokiin tai järviin, jolloin nämä erittäin hienojen partikkeleiden muodostamat ei-toivotut suspensiot usein jäävät suvantoihin vallaten
30 suuria maa-alueita, joita voitaisiin edullisemmin käyttää muihin tarkoituksiin.

Orgaaniset jätteet, esimerkiksi paperitehtaan jätteet, joissa
35 suspendoitunut kiinteä aine koostuu pääasiassa selluloosakuiduista yhdessä pienemmän määrän kanssa epäorgaanista mineraalitäyteainetta, ovat myös ympäristön kannalta ei-toivottuja, ja niistä on vaikea poistaa vettä.

On hyvin tunnettua, että hienojakoinen kalsiumkarbonaatti voidaan kemiallisesti saostaa saattamalla yhteen kalsiumionien lähde ja karbonaatti-ionien lähde. Karbonaatti-ionien lähde voi olla esimerkiksi hiilidioksidikaasua veden läsnäollessa tai alkalimetallikarbonaatti, kuten kalsinoitu sooda. Julkaisussa TAPPI Monograph Series No. 30, "Paper Coating Pigments", sivuilla 34 - 35 kuvataan kolme kaupallista pääprosessia saostetun kalsiumkarbonaatin valmistamiseksi, joka on erityisen sopivaa käytettäväksi paperiteollisuudessa. Kaikissa kolmessa menetelmässä kalkkikivi kalsinoidaan ensin poltetun kalkin saamiseksi, ja sitten poltettu kalkki sammu-
 10 tetaan vedessä kalsiumhydroksidin tai kalkkimaidon saamiseksi. Ensimmäisessä prosessissa kalkkimaito karbonoidaan suoraan hiilidioksidikaasulla. Tällä prosessilla on se etu, että ei muodostu mitään sivutuotetta, ja on suhteellisen helppoa kontrolloida
 15 kalsiumkarbonaattituotteen ominaisuuksia ja puhtautta. Toisessa prosessissa kalkkimaito saatetaan kosketuksiin kalkkikiven kanssa, jolloin kaksinkertaisen hajoamisen avulla saadaan kalsiumkarbonaattisakka ja natriumhydroksidiliuos. Natriumhydroksidi täytyy käytännössä täysin erottaa kalsiumkarbonaatista, jos tämän
 20 prosessin halutaan olevan taloudellisesti houkuttelevan. Kolmannessa kaupallisessa pääprosessissa kalkkimaito saatetaan ensin kosketuksiin ammoniumkloridin kanssa, jolloin saadaan kalsiumkloridiliuosta ja ammoniakkikaasua. Kalsiumkloridiliuos saatetaan sitten kosketuksiin kalkkikiven kanssa, jolloin kaksinkertaisen
 25 hajoamisen avulla saadaan saostunutta kalsiumkarbonaattia ja natriumkloridin liuos.

Julkaisussa US-A-5082887 kuvataan prosessi, jossa hienojen mineraalipartikkeleiden vesisuspensiota käsitellään suurimolekyyli-
 30 painoista karboksyyliä sisältävällä polymeerillä partikkeleiden höytälöittämiseksi. Ylimäärä kalsiumioneja lisätään sitten karboksyylipitoisen polymeerin kalsiumsuolan saostamiseksi reaktiossa mineraalihöytäleille, jolloin muodostuu mineraalipartikkeleiden aggregaatteja. Kaasumaista hiilidioksidia lisätään sitten lietteeseen sen saamiseksi reagoimaan lietteessä jäljellä olevan kal-
 35 siumionin kanssa kalsiumkarbonaatin saostamiseksi polymeeriselle karboksyylikalsiumsuolalle.

Julkaisussa US-A-3152001 kuvataan prosessi täyteaineen valmistamiseksi, jossa kalsiumkarbonaatti saostetaan ensin vesiliuoksesta ja sitten saostetun kalsiumkarbonaatin pinta modifioidaan SiO_2 :lla. Sen jälkeen hienojakoinen silikaatti saostetaan SiO_2 -modifioidulle kalsiumkarbonaatille. Saatua täyteainetta on tarkoitettu käytettäväksi elastomeeria lujittavana täyteaineena.

US-A-2470577 esittää täyteainemateriaalin, joka on valmistettu saostamalla kalsiumkarbonaatti ja kalsiumsilikaatti samanaikaisesti tavallisesta reaktioliuoksesta.

Keksinnön kuvaus

Keksinnön tunnusomaiset seikat on esitetty itsenäisissä patenttivaatimuksissa. Muissa vaatimuksissa on esitetty keksinnön eräitä edullisia sovellutusmuotoja.

Tämän keksinnön ensimmäisen näkökohdan mukaan käyttöön tarjotaan menetelmä hiukkasmaisen jäteaineen vesisuspension käsittelyä, joka käsittää vaiheen, jossa hiukkasmaisen aineen vesisuspensiossa oleva emäksinen maa-alkalimetallikarbonaatti saostetaan, jolloin läsnä oleva hiukkasmaisen materiaali liittyy maa-alkalikarbonaattisaostumaan.

Hiukkasmaisen jättemateriaali sisältää edullisesti osan hiukkasmaista epäorgaanista ainetta. Hiukkasmaisen epäorgaanisen aine (jos sitä on mukana) on edullisesti hienojakoista, jolla tarkoitetaan sitä, että sen keskimääräinen hiukkahalkaisija on yleensä alle $1\text{ }\mu\text{m}$, ja tavallisesti alle noin $0,5\text{ }\mu\text{m}$.

Hiukkasmaisen jäteaine voi vaihtoehtoisesti tai lisäksi sisältää orgaanisen jätekomponentin, esimerkiksi orgaanisia jätetuotteita (esim. selluloosatuotteita), joiden pituus ei normaalisti ole enempää kuin $75\text{ }\mu\text{m}$.

Vesisuspensio on edullisesti laimennettu, millä tarkoitetaan sitä, että se ei sisällä enempää kuin noin 20 paino-% kuivaa hiukkasmaista ainetta kuivapainoperusteella laskettuna, edullisemmin alle 10 paino-%. Kun käsiteltävä jättesuspensio on paperitehdasjätettä,

sen kiintoainepitoisuus on mielellään huomattavasti alle 10%, esimerkiksi 1%:n luokkaa.

Tämä keksintö sopii erityisesti sellaisen hiukkasmaisen materiaalin aggregoimiseen, joka on teollisuuden sivutuotetta, kuten hienojakoista kandiittisavimineraalia, kuten kaoliinia, smektiittisavea, kuten bentoniittia, montmorillonittia, saponiittia, hektoriittia tai beidelliittia, paperitehtaan jätelientä (joka tavallisesti on selluloosakuitujen ja epäorgaanisten täyteaineiden seosta). Keksintö sopii myös fosfaattikiven, kuten apatiitin, hyödyntämisen tai kimberliittityyppisistä savimateriaaleista tapahtuvan timanttien uuttamisen sivutuotteena syntyvien lietteiden käsittelyyn; tällaiset malminrikastuslietteet sisältävät epäorgaanisen komponentin ja satunnaisesti niissä on myös orgaaninen komponentti. Kun hiukkasmainen materiaali on tämän tyyppinen teollisuuden sivutuote, joka on hienojakoinen, esimerkiksi sellainen, että sen keskimääräinen hiukcashalkaisija on pienempi kuin 1 μm , ja tyyppillisesti pienempi kuin 0,5 μm , ja joka esiintyy vesisuspensionä, jossa ei ole enempää kuin noin 10 paino-% kuivaainetta, on tämä keksintö erityisen sopiva, koska näiden aineiden muodostamista suspensioista on erittäin vaikea poistaa vettä. Aggregoituneen tuotteen muodostamasta vesisuspensiosta, joka syntyy tämän keksinnön menetelmällä, on suhteellisen helppoa poistaa vesi.

Tämän keksinnön menetelmää voitaisiin käyttää myös käsiteltäessä orgaanista jätesuspensiota, josta on vaikeata poistaa vettä muilla menetelmillä, ja josta saataisiin käyttökelpoinen tuote aggregoitaessa yhdessä saostetun maa-alkalimetallikarbonaatin kanssa.

Hiukkasmaisen aineen partikkeleiden pinnalla voi olla polymeroitunutta ainetta, kuten dispergointiainetta, joka on lisätty edellisessä erotusvaiheessa. Tällä olisi sellainen vaikutus, että se tekee hiukkasmaisen aineen suspension vaikeammaksi poistaa vettä ja näin ollen tämän keksinnön edullisemmaksi.

Maa-alkalimetallikarbonaatti on edullisimmin kalsiumkarbonaatti.

Tämän keksinnön menetelmässä maa-alkalimetallikarbonaattisakka voidaan muodostaa lisäämällä hiukasmaisen mineraalin suspensioon maa-alkalimetalli-ionien lähde ja karbonaatti-ionien lähde. Tämä muodostaa halutun maa-alkalimetallikarbonaatin sakan itse tilanteessa, joka sakka sitten sekoittuu hiukasmaiseen mineraaliin. Ensimmäisen lisättävän reagenssin tulisi edullisesti olla tasaisesti jakautuneena kauttaaltaan hiukasmaisen aineen vesisuspensioon paikallisten konsentraatiogradienttien välttämiseksi. Kun ensimmäinen reagenssi on niukkaliukoinen, kuten on asianlaita kalsium-hydroksidin tapauksessa, on toivottavaa sekoittaa seos huolellisesti. On myös toivottavaa, että suspensiota sekoitettaisiin toista reagenssia lisättäessä sakan tasaisen jakautumisen varmistamiseksi.

On edullista lisätä maa-alkalimetalli-ionien lähde karbonaatti-ionilähteen jälkeen; kun maa-alkalimetalli on kalsium, tämä varmistaa sen, että saostuu kalsiumkarbonaatin skalenohedraalinen muoto, jolla näytetään saavan parhaat valonsirontaominaisuudet, kun aggregoitunutta tuotetta on tarkoitus käyttää paperinvalmistukseen tai paperin päällystämiseen.

Maa-alkalimetalli-ionien lähde on mielellään maa-alkalimetallihydroksidi (tunnetaan kalkkimaitona, kun maa-alkalimetalli on kalsium), mutta se voi vaihtoehtoisesti olla vesiliukoinen maa-alkalimetallisuola, esimerkiksi kloridi tai nitraatti. Maa-alkalimetallihydroksidi voidaan lisätä jo valmistettuun vesisuspensioon, tai valmistaa vaihtoehtoisesti itse tilanteessa, esimerkiksi sammuttamalla maa-alkalimetallioksidi (esim. sammuttamaton kalkki, kun halutaan kalsiumhydroksidin vesisuspensio) suspensiossa.

Karbonaatti-ionien lähde on mielellään hiilidioksidikaasu, joka johdetaan hiukkasmasita ainetta ja maa-alkalimetalli-ionilähteen sisältävään suspensioon. Hiilidioksidikaasu voi olla oleellisesti puhdasta toimitettuna kaasusylinterissä, tai se voi olla mukana kaasuseoksessa, kuten savukaasuissa. Vaihtoehtoisesti karbonaatti-ionien lähde voi olla alkalimetalli- tai ammoniumkarbonaatti. Natriumkarbonaatti on erityisen edullinen ottaen huomioon sen suhteellisen alhaisen hinnan ja helpon saatavuuden.

Kun tämän keksinnön menetelmää käytetään orgaanisen jätteen muodostaman suspension käsittelyyn, esimerkiksi paperitehtaasta tulevan jäteveden käsittelyyn, jossa suspendoitunut kiintoaine sisältää pääosin selluloosakuituja, maa-alkalimetalli-ionien lähde voidaan lisätä suspensioon, joko sammuttamalla maa-alkalimetallioksidi, esimerkiksi kalsiumoksidi eli sammuttamaton kalkki, suspensiossa, tai lisäämällä suspensioon erikseen valmistettu maa-alkalimetallihydroksidin suspensio.

10

Sammutetaan maa-alkalimetallioksidi sitten jätevedessä tai puhtaassa vedessä, voi vesi olla ympäristön lämpötilassa, mutta lämmitetään edullisesti lämpötila-alueelle 40°C-50°C, ja maa-alkalimetallioksidin suspensiota vedessä sekoitetaan voimakkaasti vähintään 30 minuuttia sen varmistamiseksi, että sammutus tapahtuu täydellisesti.

20

Maa-alkalimetalli-ionien lähteen ja karbonaatti-ionien lähteen käytetty määrä on edullisesti sellainen, että saostuu riittävästi maa-alkalimetallikarbonaattia nostamaan vesisuspension kuiva-ainepitoisuus alueelle 10-20 paino-%. Hienojakoisen mineraalin painosuhte maa-alkalimetallikarbonaattiin (edullisesti kalsiumkarbonaattiin) riippuu hienojakoisen mineraalin luonteesta. Esimerkiksi bentoniitti saattaa tarvita ainakin 80 paino-% seoksesta maa-alkalimetallikarbonaattia, kun taas hienojakoisen kaoliniitin tapauksessa mahdollisesti vain 25 paino-% seoksesta tulee olla maa-alkalimetallikarbonaattia sopivien vedenpoisto-ominaisuuksien saamiseksi.

30

Suspensio, joka sisältää maa-alkalimetallikarbonaattisakkaa (edullisesti kalsiumkarbonaattia) ja siihen sekoittunutta hiukasmaista ainetta (esim. teollisuuden sivutuotetta), voidaan lisätä suoraan suhteellisen laimeassa muodossaan paperinvalmistuskoostumukseen muodostamaan täyteainepartikkeleita paperinvalmistuskuiduille. Vaihtoehtoisesti suspensiosta voidaan poistaa vesi millä tahansa tavallisella menetelmällä, esimerkiksi painesuodatuksella tai sentrifuugissa.

35

Haluttaessa voidaan hiukasmaista ainetta tai sivutuotetta sisältävään suspensioon lisätä pelkistävää valkaisuainetta valkoisuuden parantamiseksi. Pelkistävä valkaisuaine voi olla esimerkiksi ditioniittisuolaa, kuten natrium- tai sinkkiditioniittia, tai sinkkipölyä ja rikkidioksidia. Käytetty pelkistävän valkaisuaineen määrä on edullisesti alueella 1,5-7,5 grammaa pelkistävää valkaisuainetta kilogrammaa kohti kuivaa hiukasmaista ainetta. Valkaisuaine voitaisiin lisätä ensimmäisen reagenssin lisäämisen jälkeen, mutta ennen toisen reagenssin lisäämistä.

10

Maa-alkalimetallikarbonaatin sakan ja siihen liittyneen hiukasmaisen materiaalin muodostamasta suspensiosta on havaittu voitavan paljon helpommin poistaa vettä kuin alkuperäisestä, pelkästään hiukasmaista ainetta sisältävästä suspensiosta, koska silloin, kun sekoittuneesta kiintoaineesta syntynyt kakku muodostuu suodattamalla tai sentrifugoimalla, ovat partikkelit pakkautuneet siten, että kakku on paljon enemmän vettä läpäisevä kuin kakku, jossa on pelkkää hiukasmaista sivutuotemateriaalia. Sekoittuneen kiintoaineen on myös todettu antavan edulliset valonsirontam ominaisuudet käytettäessä paperin täyteaineena tai paperinpäällystyspigmenttinä.

Tämän keksinnön toisena seikkana tarjotaan käyttöön komposiittimineraalipigmentti/täyteaine, joka on muodostunut aggregaateista, jotka sisältävät olennaisesti saostunutta maa-alkalimetallikarbonaattia (edullisesti kalsiumkarbonaattia) ja hiukasmaista materiaalia, jonka partikkelit ovat sekoittuneet maa-alkalimetallikarbonaattisakkaan. Näitä aggregaatteja voidaan käyttää paperinvalmistuskoostumuksen tai paperinpäällystyskoostumuksen valmistukseen. Paperinvalmistuskoostumus sisältää vesisuspensiossa ja keksinnön aggregoituneen täyteaineen (ja valinnaisesti muiden täyteaineiden) lisäksi selluloosakuituja ja muita tavanomaisia alalla tunnettuja lisäaineita. Tyypillinen paperinvalmistuskoostumus sisältäisi aina noin 67 paino-%:iin saakka kuivainetta, perustuen paperinvalmistuskuitujen kuivapainoon, ja voi myös sisältää kationista tai anionista retentioapuaainetta määrän alueella 0,1-2 paino-%, perustuen täyteaineen kuivapainoon. Se voi myös sisältää viimeistelyainetta, joka voi olla esimerkiksi pitkäketjuista alkyyliketeneidimeeriä, vahaemulsiota tai

meripihkahappojohdannaista. Koostumus voi myös sisältää väri- ja/tai optista kirkastusainetta. Paperinpäällystyskoostumus sisältää vesisuspensiossa ja keksinnön aggregoituneen pigmentin (ja valinnaisesti muiden täyteaineiden) lisäksi liima-ainetta.

5 Paperinpäällystyskoostumuksen kaava riippuu tarkoituksesta, johon päällystettyä paperia on tarkoitus käyttää, ts. joko offset- tai syväpainamiseen. Yleisesti ottaen liima-aineen määrä on alueella 3-35 paino-% tarttuvasta kiintoaineesta, perustuen päällystyspigmentin kuivapainoon. Mukana on myös 0,01-0,5 paino-%, päällystyspigmentin kuivapainoon perustuen, dispergointiainetta. Riittävästi emästä lisätään yleensä nostamaan pH arvoon noin 8-9. Liima-aine voi olla tärkkelystä, veteen dispergoitavaa syntetttistä hartsia tai lateksia, kuten styreenibutadieenikopolymeriä, polyvinyylialkholia, akryylipolymeeriä, polyvinyyliasettaattia, butadieeni-akrylonitriilikopolymeriä, selluloosajohdannaista, kuten metyyliiselluloosaa, natriumkarboksimeyyliiselluloosaa tai hydroksimeyyliiselluloosaa, tai proteiiniperäistä ainetta, kuten kaseiinia, eläinperäistä liimaa tai kasviproteiinia.

20 Keksintöä kuvataan nyt viittaamalla seuraaviin esimerkkeihin.

ESIMERKKI 1

25 Poltettua kalkkia (252 g) lisättiin 4500 cm³:iin lämpötilaltaan 50°C:een vesisuspensioon, joka sisälsi 7,5 paino-% kaoliinisavipartikkeleita, joiden keskimääräinen partikkelikoko oli 0,22 µm. Suspensiota sekoitettiin voimakkaasti 25 minuuttia poltetun kalkin riittävän sammutuksen varmistamiseksi. Suspension pH:n havaittiin silloin olevan 12,5.

30 Savipartikkeleita ja kalsiumhydroksidia sisältävään suspensioon vietiin sitten kaasuseosta, joka sisälsi 25 tilavuus-% hiilidioksidia, nopeudella 5242 cm³.min⁻¹, joka vastasi 0,013 moolia hiilidioksidia minuutissa moolia kohti kalsiumhydroksidia. 35 Kaasuseos johdettiin suspensioon hienona kuplavirtana ja voimakasta sekoittamista jatkettiin koko johtamisen ajan.

Suspension pH:ta seurattiin jatkuvasti ja kaasuseoksen johtamista jatkettiin kunnes suspension pH oli laskenut alle 8,0.

54 paino-% kalsiumkarbonaattia sisältävän saadun suspension hiukkasmainen komponentti tutkittiin elektronimikroskoopin avulla ja sen havaittiin käsittävän ko-aggregoitunutta sekamineraalia (katso kuvaa, jossa levymäiset partikkelit ovat kaoliniittia ja valkoiset "pöyheät" partikkelit ovat saostunutta kalsiumkarbonaattia).

ESIMERKKI 2

Esimerkissä 1 kuvattu koe toistettiin useita kertoja lisäten kussakin tapauksessa kaoliinisavipartikkeleita sisältävään suspensioon erilainen määrä poltettua kalkkia siten, että muodostuneen sekamineraalin koostumus vaihteli alueella 35-73 paino-% kalsiumkarbonaattia. Vertailun vuoksi valmistettiin lisäksi suspensio sammuttamalla 252 g poltettua kalkkia 4500 cm³:ssä vettä, jossa ei ollut kaoliinipartikkeleita. Kussakin tapauksessa suspensioon johdettiin 0,013 moolia hiilidioksidia minuutissa moolia kohti kalsiumhydroksidia.

Kussakin tapauksessa syntyneen sekamineraalin suspensio suodatettiin ja sekamineraalikakku sekoitettiin uudelleen veteen suspension muodostamiseksi, joka sisälsi 30 paino-% kuivaa sekamineraalia, jota suspensiota sitten käytettiin Kubelka-Munk-sirontakertoimen, $S:n$, mittaamiseksi seuraavalla menetelmällä:

Synteettistä muovipaperia oleva levy, jota myy Arjo Wiggins Appleton plc rekisteröidyllä tavaramerkillä "SYNTEAPE", leikattiin moniin palasiin, joista jokainen oli kooltaan 10 cm x 6 cm, ja jokainen palanen punnittiin ja siitä tutkittiin prosenttinen valonheijastus aallonpituudella 457 nm sijoitettuna mustan taustan yläpuolelle käyttäen "ELREPHO" spektrofotometriä, jolloin saatiin taustaheijastus R_b . Ennalta punnitut muovipaperipalaset päällystettiin sitten erilaisilla määrillä sekamineraalisuspensiota, jolloin saatiin päällystepainot alueella 5-20 g.m⁻². Kunkin päällysteen annettiin kuivua ilmassa ja kuivan päällysteen pinta-ala kullakin muovipaperin palasella standardoitiin sijoittamalla pyöreä malli päällysteen päälle ja poistamalla varovasti ylimääräinen päällyste, joka oli mallin kehän ulkopuolella. Kukin

muovipaperin palanen, jossa oli päällystetty alue, punnittiin sitten uudelleen, ja painoeroista ja päällystetyn alueen mitoista laskettiin päällysteen paino $\times$ yksikössä kg.m^{-2} .

- 5 Kustakin päällystetystä alueesta tutkittiin sitten valonheijastavuus aallonpituudella 457 nm, kun muovipaperin palanen oli sijoitettu (a) mustalle taustalle (R_0); ja (b) päällystämättömistä muovipaperipalasista muodostuneen pinon päällä (R_1). Lopuksi valonheijastavuus aallonpituudella 457 nm mitattiin pelkälle
10 päällystämättömien palasten pinolle (r).

Näistä mittauksista laskettiin heijastavuus R_c pelkälle pinnoitteelle seuraavasta kaavasta:

$$R_c = \frac{R_1 \cdot R_b - R_0 \cdot r}{(R_1 - R_0) \cdot r R_b + R b - r}$$

15

ja päällysteen transmissio T_c kaavasta:

$$T_c^2 = \frac{(R_0 - R_c)(1 - R_c R_b)}{R_b}$$

- 20 Näistä kahdesta suureesta on mahdollista laskea teoreettinen arvo heijastukselle R_{00} , saman materiaalin äärettömän paksuiselle päällystekerrokselle, kaavasta:

$$\frac{1 - T_c^2 + R_c^2}{R_c} = \frac{1 + R_{00}^2}{R_{00}}$$

25

Kubelka-Munkin sirontakerroin S yksikössä $\text{m}^2.\text{kg}_-1$ voidaan nyt laskea kaavasta

$$SX = \frac{1}{b} \coth^{-1} \cdot \frac{1 - aR_c}{bR_c}$$

$$a = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{R_{00}} + R_{00} \right]$$

jossa

30

$$b = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{R_{00}} + R_{00} \right]$$

ja

Sirontakertoimen S kuvaaja piirrettiin päällystepainon X suhteen ja $S:n$ arvo kussakin tapauksessa päällysteen painolle 8 g.m^{-2} saatiin interpoloimalla.

5

Saadut tulokset on esitetty taulukossa 1 jäljessä.

Taulukko 1

paino-% kalsiumkarbonaattia	sirontakerroin S
35	227
54	265
73	276
100	253

10

ESIMERKKI 3

Esimerkissä 1 kuvattu koe toistettiin, paitsi että kaoliiniisavi-partikkelisuspensioon lisättiin ennen poltettua kalkkia $1,69 \text{ g}$ natriumditionaattia pelkistäväenä valkaisuaineena. Suspension hiukkasmaisen komponentti erotettiin hiilidioksidikaasulla suoritetun käsittelyn jälkeen suodattamalla ja kuivattiin uunissa 16 tunnin ajan 80°C:ssa . Saatu kuiva kakku jauhettiin ja heijastukset valolle aallonpituudeltaan 457 nm ja 570 nm , vastaavasti, mitattiin "ELREPHO" spektrofotometrillä.

20

Koe toistettiin, paitsi että natriumditioniittia ei lisätty kaoliinisavipartikkeleiden suspensioon.

25 Saadut tulokset on esitetty taulukossa 2 jäljessä.

Taulukko 2

	% heijastuvuus valolle aallonpituudeltaan	
	457nm	570nm
natriumditionaatin kanssa	89.9	94.6
ilman natriumditionaattia	88.8	94.2

ESIMERKKI 4

Esimerkissä 1 kuvattu koe toistettiin useita kertoja lisäten kussakin tapauksessa kaoliinisavipartikkeleiden suspensioon eri
 5 määrä poltettua kalkkia, niin että syntyneen sekamineraalin koostumus vaihteli alueella 0,5-99,5 paino-% kalsiumkarbonaattia. Kussakin tapauksessa suspensioon johdettiin 0,013 moolia hiilidioksidia minuutissa moolia kohti kalsiumhydroksidia.

10 Pieni näyte syntyneen sekamineraalin suspensiosta kussakin tapauksessa kaadettiin Buchner-suodatussuppilon, joka oli varustettu palasella standardisuodatinpaperia, suodospullon sivuhaaran ollessa yhdistetty laboratorion vakuumilaitteeseen. Suodos kerättiin mittalasiin suodospullon sisälle, ja tietyin
 15 väliajoin kerätyn suodoksen tilavuus ja suodatuksen aloittamisesta kulunut aika rekisteröitiin. Kerätyn tilavuuden neliö piirrettiin graafisesti kuluneen ajan suhteen, ja saatiin käyrä, jolla oli laaja keskeltä suoraviivainen osa. Tämän suoraviivaisen osan kulmakerroin rekisteröitiin kussakin tapauksessa.

20

Kerätyn suodoksen tilavuuden neliön ja kuluneen ajan suhde on annetaan Carmen-Kozeny-yhtälön avulla:

$$\frac{Q^2}{T} = \frac{2 \cdot A^2 \cdot P \cdot E^3 \cdot (y - 1)}{5 \cdot v \cdot S^2 \cdot (1 - E^2) \cdot d^2}$$

25 jossa:

Q on kerätyn suodoksen tilavuus;

T on kulunut suodatusaika;

A on suodatusväliaineen pinta-ala;

P on ohjaava paine suodatusväliaineen poikki;

30 E on huokosten osuus suodatinkakussa;

v on suspendoivan väliaineen viskositeetti;

S on hiukkasmaisen faasin spesifinen pinta-ala; ja

d on hiukkasmaisen faasin ominaispaino.

35 Suoraviivaisen osan kulmakerroin Q^2/T kullekin suspensiolle piirrettyssä graafisessa kuvaajassa antoi suodatusnopeuden mitan kussakin tapauksessa, ja koska A, P, v, S ja d voidaan olettaa

vakioiksi kokeen olosuhteissa, voidaan standardisuodatusnopeus F todeta saatavan kaavasta:

$$F = \frac{Q^2 \cdot R}{T}$$

jossa

$$R = \frac{\frac{1}{d} + \frac{W_c}{S_c}}{\frac{W_s}{S_s} - \frac{W_c}{S_c}}$$

5

jossa

W_c on veden paino-osuus kakussa;

S_c on kiintoaineen paino-osuus kakussa;

W_s on veden paino-osuus suspensiossa; ja

10 S_s on kiintoaineen paino-osuus suspensiossa.

Suspensioita valmistettiin myös sekoittamalla 4500 cm³:iin hienojakoista kaoliinisavipartikkeleiden suspensiota erilaiset määrät saostunutta kalsiumkarbonaattia, joka oli valmistettu 15 erikseen kaoliinisavisuspensiosta karbonoimalla kalkkimaitoa. Suodatusnopeus kullekin sekasuspensiolle ja kuiva-aineen painoprosentti kakussa mitattiin kuten edellä kuvattiin.

Saadut tulokset on annettu taulukossa 3 jäljessä:

20

Taulukko 3

saostetun kalsiumkarbo- naatin % seoksessa	Saostettu tapahtumassa		Erikseen sekoitettu	
	Suodatus nopeus (F)	paino-% kiintoainetta	Suodatus nopeus (F)	paino-% kiintoainetta
0	0.001	73.8	0.001	73.8
35	0.380	42.7		
50			0.167	55.9
54	1.090	38.1		
100	7.880	35.4	7.880	35.4

Nämä tulokset osoittavat, että annetulla painoprosenttimäärällä saostunutta kalsiumkarbonaattia seoksessa saadaan suurempi suodatusnopeus, jos kalsiumkarbonaatti on saostettu hienojakoisen kaoliinin läsnäollessa, kuin jos se on saostettu erikseen ja sitten lisätty hienojakoisen kaoliinin suspensioon.

ESIMERKKI 5

Erilaiset määrät poltettua kalkkia lisättiin 4500 cm³:n eriin 50-asteista vesisuspensiota, joka sisälsi 7,5 paino-% Wyomingin natriumbentoniittipartikkeleita, joiden keskimääräinen partikkeli-koko oli alle 0,1 µm. Kussakin tapauksessa suspensiota sekoitettiin voimakkaasti 25 minuuttia poltetun kalkin riittävän sammutuksen varmistamiseksi.

Kuhunkin bentoniittipartikkeleita ja kalsiumhydroksidia sisältävään suspensioon johdettiin sitten kaasuseos, jossa oli 25 tilavuus-% hiilidioksidia, nopeudella 0,013 moolia hiilidioksidia minuutissa moolia kohti kalsiumhydroksidia. Kaasuseos johdettiin suspensioon hienona kuplavirtana ja voimakasta sekoitusta ylläpidettiin koko johtamisen ajan. Suspension pH-arvoa seurattiin jatkuvasti ja kaasuseoksen johtamista jatkettiin, kunnes suspension pH oli laskenut alle 8,0.

Suodatusnopeus, F, ja suodatuskakkuun jääneen veden painoprosentti mitattiin kustakin suspensiosta kuten edellä olevassa esimerkissä 4 on kuvattu. Saadut tulokset on esitetty taulukossa 4 jäljessä:

Taulukko 4

30

paino-% saostettua kalsiumkarbonaattia seoksessa	Suodatusnopeus (F)	kiintoaineen paino-%
80	0.070	43.7
95	1.510	41.5
99	2.140	44.0
100	7.880	35.4

Nämä tulokset osoittavat, että kun saostuneen kalsiumkarbonaatin määrä suspensiossa on noin 90% tai enemmän kuivan bentoniitin ja kalsiumkarbonaatin kokonaispainosta, suspensiosta voidaan poistaa vettä suodattamalla erittäin edullisella nopeudella, mutta jopa
 5 silloin, kun kalsiumkarbonaatin osuus seoksessa on 80 paino-%, suodatusnopeus olisi sopiva kaupalliseen prosessiin.

ESIMERKKI 6

10 11,25 g poltettua kalkkia lisättiin 1000 ml:aan vesisuspensiota, joka sisälsi 180 g kaoliinisavisuspensiota, jonka partikkeli-
 kokojakautuma oli sellainen, että 80 paino-% koostui partikke-
 leista, joiden ekvivalentti pallonhalkaisija oli alle 2 µm. Kaoliinisavisuspension kiintoainepitoisuus ennen poltetun kalkin
 15 lisäämistä oli 16,2 paino-%. Suspensiota pidettiin 50°C:n lämpötilassa ja sekoitettiin voimakkaasti 25 minuuttia poltetun
 kalkin riittävän sammutuksen varmistamiseksi.

Kaasuseos, joka sisälsi 25 tilavuus-% hiilidioksidia, johdettiin
 20 sitten suspensioon hienojakoisten kuplien virtana nopeudella 0,13 moolia hiilidioksidia minuutissa moolia kohti kalsiumhydroksidia. Suspension lämpötila pidettiin 45°C:ssa ja kaasuseosta johdettiin
 jatkuvasti suspensiota sekoittaen kunnes suspension pH oli laskenut alle 8,0.

25 Edellä oleva koe toistettiin vielä kolme kertaa, paitsi että 11,25 g poltettua kalkkia lisättiin 1000 ml:aan vesisuspensiota, joka sisälsi 60 g, 20 g ja 6,7 g kaoliinisavea, vastaavasti. Kaoliini-
 savisuspension kiintoainepitoisuus kussakin tapauksessa ennen
 30 poltetun kalkin lisäämistä oli vastaavasti 16,2 paino-%, 5,8 paino-%, 2,0 paino-% ja 0,7 paino-%.

Valmistettiin myös suspensio, joka sisälsi 180 g pelkkää kaoliini-
 savea 1000 ml:ssa suspensiota. Valmistettiin vielä suspensio
 35 lisäämällä poltettua kalkkia 1000 ml:aan vettä ja karbonoimalla näin syntynyt kalsiumhydroksidi edellä kuvatuissa olosuhteissa.

Suodattumisnopeus, F, ja suodatinkakkuun jääneen veden paino-% mitattiin kullekin suspensiolle kuten esimerkissä 4 edellä kuvattiin. Saadut tulokset on esitetty alla taulukossa 5:

5

Taulukko 5

paino-% saostettua kalsiumkarbonaat- tia seoksessa	paino-% kiintoainetta suspensiossa	Suodattumis- nopeus (F)	paino-% kiintoainetta kakussa
0	16.2	0.06	66.9
10	16.2	0.21	58.1
25	5.8	0.61	50.1
50	2.0	0.93	49.4
75	0.7	1.38	44.7
100	0	2.54	40.1

ESIMERKKI 7

- 10 Paperitehtaan jätevesinäytteen havaittiin sisältävän 0,27 paino-%
suspendoituneita kiintoaineita, jotka ensisijaisesti olivat
selluloosakuituja, mutta mukana oli myös pienempi osa epäorgaa-
nisia täyteainepartikkeleita. Kolmeen erään tätä jätevettä, kukin
1 litran suuruinen, lisättiin 14 g, 28 g ja 56 g, vastaavasti,
15 poltettua kalkkia. Jäteveden ja poltetun kalkin seoksia sekoitet-
tiin voimakkaasti 45°C:een lämpötilassa poltetun kalkin
sammuttamiseksi täydellisesti.

- Kaasua, joka sisälsi 25 tilavuus-% hiilidioksidia ja loput ilmaa,
20 lisättiin kuhunkin suspensioerään nopeudella, jolla laskettiin
saatavan koko läsnä olevan kalsiumhydroksidin täydellinen
konversio kalsiumkarbonaatiksi 75 minuutin kuluessa. Kussakin
tapauksessa suspension lämpötila karbonoinnin aikana pidettiin
45°C:ssa.

25

Kukin suspensionäyte suodatettiin ja suodatusnopeus määritettiin
esimerkissä 4 kuvatulla menetelmällä. Vertailun vuoksi
määritettiin suodatusnopeus myös käsittelemättömästä jätevedestä

otetulle näytteelle. Tulokset on esitetty jäljessä olevassa taulukossa 6:

Taulukko 6

Lis.poltetun kalkin til.(ml)	0	14	28	56
CaCO ₃ :n paino (g/l)	0	25	50	100
Jäteveden kiintoaine (g/l)	2.75	2.75	2.75	2.75
Saost.CaCO ₃ :n paino-% tuotteessa	0	90.1	94.8	97.3
CO ₂ pit.kaasun nop.(ml/min)	-	300	600	1200
CO ₂ :n nopeus (ml/min)	-	75	150	300
Suodattumisnopeus	0.0176	3.0	3.4	6.1

5

Kukin kolmesta tuotteesta, jotka sisälsivät saostunutta kalsiumkarbonaattia, tutkittiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, ja niiden havaittiin koostuvan hienosta skalenohedraalisesti saostuneesta kalsiumkarbonaatista yhdessä partikkeleiden ja kuitujen kanssa, joita alunperin oli mukana jätevedessä.

10

ESIMERKKI 8

15 Lisänäyte paperitehtaan jätevedestä punnittiin ja suodatettiin, ja jäännös kuivattiin 110°C:ssa. Jäteveden kiintoainepitoisuuden havaittiin olevan 0,3 paino-%. Kuivattua jäännöstä kuumennettiin uunissa 1 tunti 1000°C:ssa ja hehkutusjäännös punnittiin jälleen. Painohäviön kuivaa jäännöstä hehkutettaessa havaittiin olevan 89%,
 20 joka johtui periaatteessa kuivan jäännöksen selluloosakuitupitoisuudesta. Oli tunnettua, että paperinvalmistusprosessissa käytetty epäorgaaninen täyteaine, jota se tehdas käytti, josta jätevesi oli otettu, muodostui pääasiassa kalsiumkarbonaatista, ja sen vuoksi oletettiin, että hehkutusjäännös, joka muodosti 11 paino-%
 25 kuivasta jäännöksestä, oli kalsiumoksidia. Tämä vastasi 19,6 painoprosenttia kalsiumkarbonaattia, ja sen vuoksi arvioitiin,

että jäteveden kiintoainekomponentin summittainen koostumus oli 80 paino-% selluloosakuituja ja 20 paino-% kalsiumkarbonaattia.

Valmistettiin kalsiumhydroksidisuspensio sammuttamalla 112 g poltettua kalkkia 1 litrassa vettä 50°C:ssa sekoittaen voimakkaasti 25 minuuttia. Olettaen, että poltetu kalkki on täysin sammunut, kukin tällä tavalla valmistettu suspensiolitra sisältää 148 g kalsiumhydroksidia.

- 10 Kolmeen erilliseen 1 litran erään jätevettä lisättiin kalsiumhydroksidisuspensiota sellaiset määrät, joiden laskettiin, hiilidioksidipitoisella kaasulla karbonoinnin jälkeen, antavan sakat, jotka sisältävät vastaavasti 60 paino-%, 80 paino-% ja 90 paino-% saostunutta kalsiumkarbonaattia. Kaasu sisälsi 25 tilavuus-% hiilidioksidia, lopun osan ollessa ilmaa, ja kaasu johdettiin kalsiumhydroksidisuspension ja jäteveden seokseen sellaisella nopeudella, että saostuminen tapahtui 5 minuutissa.

- 20 Kukin kolmesta käsitellystä jätevesierästä suodatettiin, ja suodatusnopeus määritettiin esimerkissä 4 kuvatulla tavalla. Vertailun vuoksi suodatusnopeus määritettiin myös käsittelemättömän jäteveden näytteestä. Tulokset on esitetty jäljessä taulukossa 7:

25 Taulukko 7

Lis. $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n tilav. (ml)	0	22.3	59.8	134.0
Lis. $\text{Ca}(\text{OH})_2$:n paino (g/l)	0	3.3	8.9	19.8
Kalsiumkarbonaatin paino (g/l)	0	4.5	12.0	26.8
Jäteveden kiintoaine (g/l)	3.0	3.0	3.0	3.0
Saost. CaCO_3 :n paino-% tuott.	0	60	80	90
CO_2 - pit. kaasun nop. (ml/min)	-	806	2150	4836
CO_2 :n nopeus (ml/min)	-	202	538	1209
Suodattumisnopeus	0.0048	0.133	0.98	2.43

Voidaan havaita, että jäteveden suodatusnopeus kasvaa suuresti, kun kalsiumkarbonaatti saostetaan jätevedessä keksinnön mukaisesti.

- 5 Suodatinkakku, joka saatiin suodattamalla jätevettä, jossa 90 paino-% kiinteästä komponentista koostui saostuneesta kalsiumkarbonaatista, kuivattiin ja jauhettiin, ja saatua jauhettua materiaalia käytettiin täyteaineena paperinvalmistuskoostumuksessa.
- 10 Seuraavalla tavalla valmistettiin käsipaperiarkkeja paperista, jossa oli täyteaineena käytetty edellä kuvatulla tavalla valmistettua komposiittimateriaalia. 400 g valkaistua sulfiittikuusimassaa liotettiin 10 litrassa suodatettua vettä 4 tunnin
- 15 ajan, ja seosta hajotettiin sitten 10 minuuttia turbiinisekoittimella, siipipyörän pyörimisnopeuden ollessa 1500 rpm. Sekoittimen sisältö pestiin vielä 10 litralla vettä ja siirrettiin laboratorioholanteriin, jossa lisättiin vielä 2 litraa vettä, ja seosta jauhettiin 16½ minuuttia. Tässä vaiheessa paperimassa
- 20 sisälsi noin 1,8 paino-% kuivaa selluloosamassaa. Jauhamisaika valittiin sellaiseksi, että paperimassan kirkkauden ja kestävyysominaisuuksien välille saatiin syntymään kompromissi, joka vastaa Canadian Standard-vapausastetta 300. 800 ml paperimassaa laimennettiin sitten 2 litraksi vedellä ja hajotettiin labora-
- 25 toriohajottimessa, jota käytettiin siipipyörän kierrosnopeudella 15.000. Paperimassan tilavuus lisättiin 4 litraksi suodatetulla vedellä, ja konsistenssi tarkistettiin muodostamalla paperiarkki pienestä näytteestä valuttamalla sopivassa viirassa ja kuivaamalla ja punnitsemalla näin muodostunut arkki. Vettä lisättiin tarpeen
- 30 vaatiessa konsistenssin alentamiseksi 0,3 paino-%:iin kuivasta massasta.

Näin muodostunut paperinvalmistusmassa jaettiin kolmeen osaan ja kuhunkin osaan lisättiin erilainen määrä jauhettua komposiittitäyteainetta ja sekoitettiin käsin.

Kustakin kolmesta osasta täyteainetta sisältävää paperinvalmistusmassaa valmistettiin käsipaperiarkkeja menetelmän mukaan, joka on esitetty julkaisussa TAPPI Standard No. T205 om-88, "Forming

handsheets for physical tests of pulp". Jokaista käsipaperiarkkia varten kaadettiin 400 ml massaa arkinmuodostuslaitteeseen ja ylimääräinen vesi poistettiin.

- 5 Tuhkan eli epäorgaanisen aineen pitoisuus kussakin kolmesta massaerästä muodostuneessa paperissa määritettiin polttamalla tuhkakksi paperinäyte, joka oli muodostunut julkaisussa TAPPI Standard No. T413 om-85 esitetyn menetelmän mukaisesta paperimassasta.

10

Kustakin kolmesta massaerästä muodostetun paperin kirkkaus eli prosenttinen heijastavuus violetille valolle mitattiin DATACOLOR 2000 kirkkausmittarilla, joka oli varustettu nro 8 suotimella (aallonpituus 457 nm).

15

- Kunkin paperinäytteen opasiteetti mitattiin DATACOLOR 2000 kirkkausmittarilla, joka oli varustettu nro 10 suotimella (vihreä suodin, joka kattaa laajan aallonpituusspektrin). Tulevan valon heijastumisprosenttimittaus tehtiin kymmenen paperiarkin pinolla mustan syvennyksen yläpuolella (R_{∞}). Kymmenen arkkia korvattiin sitten yhdellä arkilla ja lisämittaus heijastavuusprosentista tehtiin (R). Prosenttinen opasiteetti laskettiin seuraavasta kaavasta:

- 25 Prosenttinen opasiteetti = $100 \cdot R / R_{\infty}$

Menetelmä suoritettiin kaikkiaan kymmenen kertaa käyttäen kullakin kerralla eri paperiarkkia pinon päällimmäisenä, ja määritettiin prosenttisen opasiteetin keskimääräinen arvo.

30

- Kubelka-Munkin sirontakerroin, S , kullekin paperinäytteelle määritettiin esimerkissä 2 kuvatulla menetelmällä, paitsi että kussakin tapauksessa edellä kuvatulla tavalla valmistetut paperinäytteet korvattiin palasilla päällystettyä synteettistä muovipaperimateriaalia, joihin siellä viitattiin. Mittaukset suoritettiin käyttäen DATACOLOR 2000 kirkkausmittaria suotimella nro 8 varustettuna.

35

Kustakin erästä valmistetuista käsipaperiarkeista tutkittiin myös niiden puhkaisulujuus kokeella, joka on kuvattu julkaisussa TAPPI Standard T403 om-85. Puhkaisulujuus määritellään hydrostaattiseksi paineeksi kilopascalissa ilmaistuna, joka vaaditaan synnyttämään

5 puhkeama materiaaliin, kun painetta nostetaan kontrolloidulla vakionopeudella kumiläpän avulla pyöreälle paperialueelle halkaisijaltaan 30,5 mm. Kokeessa oleva materiaalialue on ensin tasainen ja pysyy jäykästi ympyrän kehällä, mutta pääsee vapaasti pullistumaan kokeen aikana. Näytteet kustakin arkista punnittiin myös

10 kuivana, ja kuivan näytteen painoa käytettiin määrittämään paperin paino pinta-alayksikköä kohti grammoissa neliömetrillä. Puhkaisulujuudet jaettiin paperin painolla pinta-alayksikköä kohti, jolloin saatiin puhkaisusuhde.

15 Vertailun vuoksi edellä kuvattu koe toistettiin, mutta käytettiin paperinvalmistuskoostumuksen täyteaineena erikseen saostettua kalsiumkarbonaattituotetta, jonka oli valmistanut John & E. Sturge Limited tavaramerkillä "CALOPAKE F". Tämän aineen partikkeli-

20 halkaisija oli 3,0 μm . Tämän erillisen täyteaineen käytettyjen määrien kussakin kolmessa paperinvalmistusmassassa oli tarkoitus olla niin tarkoin kuin mahdollista samat kuin kolmessa massaerässä käytettyjen komposiittitäyteaineiden määrät edellä kuvatussa kokeessa.

25 Lisävertailun vuoksi valmistettiin paperinvalmistusmassasta käsipaperiarkkeja, jotka eivät sisältäneet lainkaan täyteainetta ja niille suoritettiin samat kokeet kuin edellä on kuvattu.

30 Tulokset on esitetty taulukossa 8 alla.

Taulukko 8

Täyteaine	Tuhka	Heijastavuus (%)	Opasiteetti (%)	Sirontakerroin S ($\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$)	Puhkaisuindeksi
Ei yhtään	0.7	82.2	70.2	288	2.43
CALOPAKE F	6.2	86.4	82.0	545	1.52
	11.2	87.8	85.7	696	1.04
	17.2	89.2	88.3	866	0.60
Komposiittitäyteainemateriaali	6.6	83.1	84.3	537	1.55
	12.0	84.1	89.8	750	0.95
	16.2	84.8	92.6	917	0.60

- 5 Huomataan, että vaikka komposiittitäyteainetta käyttämällä saadun täytetyn paperin kirkkaus on hiukan huonompi kuin erikseen saostettua kalsiumkarbonaattia käyttämällä saadun, ovat opasiteetti ja sirontakerroin molemmat parempia komposiittitäyteaineen tapauksessa, ja puhkaisulujuus on suunnilleen sama. Komposiittitäyteaineen kirkkautta voitaisiin parantaa käyttämällä pelkistävää valkaisuainetta, kuten esimerkissä 3 edellä on kuvattu.
- 10

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä hiukasmaisen materiaalin hyödyntämiseksi vesisuspensiosta, joka käsittää mainitun hiukasmaisen materiaalin, joka
5 vesisuspensio on johdettu teollisen prosessin jätteestä tai sivutuotteesta käsittäen materiaalia, joka on valittu epäorgaanisesta hiukasmaisesta materiaalista ja orgaanisesta materiaalista, **tunnettu** siitä, että se käsittää vaiheet (a) viedään vesisuspensioon reagenssi, joka käsittää maa-alkalimetalli-ionien lähteen ja
10 karbonaatti-ionien lähteen käsittävän reagenssin maa-alkalimetallikarbonaatin saostamiseksi hiukasmaisen materiaalin vesisuspensiosta, jolloin prosessin alussa läsnä oleva hiukkasmainen aine sekoittuu maa-alkalimetallikarbonaattiin muodostaen aggregaattimateriaaliseoksen ja (b) viedään aggregaattimateriaaliseos koostu-
15 mukseen, joka on paperinvalmistuskoostumus tai paperinpäällistyskoostumus tai maalikoostumus tai muovikoostumus.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hiukkasmainen jäteaine käsittää vesisuspension, joka sisältää
20 mainittujen epäorgaanisen hiukasmaisen materiaalin ja orgaanisen materiaalin seoksen.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hiukasmaisen epäorgaanisen aineen keskimääräinen
25 partikkelihalkaisija on alle noin 1 μm .

4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hiukasmaisen epäorgaanisen aineen keskimääräinen partikkelihalkaisija on alle noin 0,5 μm .
30

5. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että orgaaninen materiaali käsittää kuituja, jotka eivät ole pituudeltaan yli 75 μm .

35 6. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainittu epäorgaaninen hiukkasmainen materiaali muodostaa 2 - 25 paino-% seoksesta, joka muodostaa hiukasmaisen jättemateriaalin.

7. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesisuspensio ei sisällä enempää kuin noin 20 paino-% hiukasmaista ainetta kuivapainon perusteella laskettuna.

5

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesisuspensio ei sisällä enempää kuin noin 10 paino-% hiukasmaista ainetta kuivapainon perusteella laskettuna.

10 9. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että ensimmäinen mainituista lisätyistä reagensseista jakautuu tasaisesti hiukkasmaisen materiaalin vesisuspensioon paikallisten konsentraatiogradienttien välttämiseksi.

15

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesisuspensiota sekoitetaan samalla kun toinen mainituista reagensseista lisätään, jotta saostuma jakautuu tasaisesti.

20 11. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että reagenssi, joka käsittää maa-alkalimetalli-ionien lähteen viedään vesisuspensioon, ja sen jälkeen tuodaan reagenssi, joka käsittää karbonaatti-ionien lähteen.

25 12. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että maa-alkalimetalli-ionien lähde käsittää kalsiumionien lähteen, jolloin muodostuu kalsiumkarbonaattisakka vaiheessa (a).

30 13. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että maa-alkalimetalli-ionien lähde valitaan maa-alkalimetallihydroksidista ja vesiliukoisista maa-alkalimetallisuoloista.

35 14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että maa-alkalimetalli-ionien lähde on maa-alkalimetallisuola, joka on valittu maa-alkalimetalliklorideista ja maa-alkalimetallinitraateista.

15. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että vesisuspensioon vietävä maa-alkalimetalli-ionien lähde on maa-alkalimetallioksidi, joka muuttuu vastaavaksi maa-alkalimetallihydroksidiksi vesisuspensiossa.

5

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että maa-alkalimetalli-ionien lähde on kalsiumoksidi.

10 17. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että karbonaatti-ionien lähde on hiilidioksidikaasu tai alkalimetalli- tai ammoniumkarbonaatti.

15 18. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että maa-alkalimetalli-ionien lähteen ja karbonaatti-ionien lähteen käytetty määrä on sellainen, että saostuu riittävästi maa-alkalimetallikarbonaattia nostamaan kiinteän aineen pitoisuuden vesisuspensiossa alueelle 10-20 % kuiva-aineesta.

20 19. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että hiukkasmaisen jättemateriaalin suspensio on jätevettä paperitehtaasta.

25 20. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että aggregaattimateriaaliseos lisätään paperinvalmistus- tai paperinpäällystyskoostumukseen.

30 21. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että menetelmän mukaisesti käsitelty vesisuspension hiukkasmaisen jättemateriaali on sellaista, että materiaalista on melko vaikea poistaa vettä ennen menetelmävaihetta (a), mutta siitä on melko helppo poistaa vettä vaiheen (a) jälkeen mainitun aggregaattimateriaaliseoksen muodostamiseksi.

35 22. Minkä tahansa edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että aggregaattimateriaaliseoksen sisältävästä vesisuspensiosta poistetaan vettä.

23. Patenttivaatimuksen 20 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että aggregaattimateriaaliseos lisätään paperinvalmistus- tai paperinpäällästyskoostumukseen vesisuspension muodossa.

5 24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että mainitun aggregaattimateriaaliseoksen sisältävä vesisuspensio lisätään suoraan melko laimeassa muodossa paperinvalmistuskoostumukseen täytepartikkeleiden muodostamiseksi koostumukseen.

10

Patenttkrav

1. Förfarande för att utnyttja partikelformigt material från en
15 vattensuspension, som innefattar nämnda partikelformiga material, vilken vattensuspension härletts ur avfall från eller en sidoprodukt av en industriell process innefattande material, som valts bland oorganiskt partikelformigt material och organiskt material, **kännetecknat** av att det innefattar stegen
20 (a) vattensuspensionen tillförs en reagens innefattande en jordalkalimetall källa och en reagens innefattande en karbonatjonskälla för att utfälla jordalkalimetallkarbonat ur vattensuspension av partikelformigt material, varvid det partikelformiga ämnet som är närvarande i början av processen
25 blandas med jordalkalimetallkarbonatet och bildar en aggregatmaterialblandning och (b) aggregatmaterialblandningen förs till en sammansättning, som är en pappersframställningssammansättning eller en pappersbetrykningssammansättning eller en målfärgssammansättning eller en plastsammansättning.

30

2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av att det partikelformiga avfallsämnet innefattar en vattensuspension, som innehåller en blandning av nämnda oorganiska partikelformiga material och organiska material.

35

3. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 2, **kännetecknat** av att det partikelformiga oorganiska ämnets genomsnittliga partikeldiameter är under ca 1 μm .

4. Förfarande enligt patentkrav 3, **kännetecknat** av att det partikelformiga oorganiska ämnets genomsnittliga partikeldiameter är under ca 0,5 µm.

5 5. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att det organiska materialet innefattar fibrer, vars längd inte överstiger 75 µm.

10 6. Förfarande enligt patentkrav 2, **kännetecknat** av att nämnda oorganiska partikelformiga material utgör 2 - 25 vikt-% av blandningen, som bildar partikelformigt avfallsmaterial.

15 7. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att vattensuspensionen inte innehåller mera än ca 20 vikt-% partikelformigt material beräknat på basis av torrvikten.

20 8. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av att vattensuspensionen inte innehåller mera än ca 10 vikt-% partikelformigt material beräknat på basis av torrvikten.

25 9. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att den första av nämnda tillsatta reagenser fördelas jämnt i vattensuspensionen av partikelformigt material för att undvika lokala koncentrationsgradienter.

30 10. Förfarande enligt patentkrav 9, **kännetecknat** av att vattensuspensionen blandas samtidigt som den andra av nämnda reagenser tillförs, så att fällningen fördelas jämnt.

35 11. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att reagensen, som innefattar jordalkalimetalljonskällan, förs till vattensuspensionen, och därefter tillförs reagensen som innefattar karbonatjonskällan.

12. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att jordalkalimetalljonskällan innefattar en kalciumjonskälla, varvid kalciumkarbonatfällning bildas i steg (a).

13. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att jordalkalimetalljonskällan väljs bland jordalkalimetallhydroxid och vattenlösliga jordalkalimetallsalter.

14. Förfarande enligt patentkrav 13, **kännetecknat** av att jordalkalimetalljonskällan är jordalkalimetallsalt, som valts bland jordalkalimetallklorider och jordalkalimetallnitrater.

15. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att jordalkalimetalljonskällan som tillförs vattensuspensionen är jordalkalimetalloxid, som omvandlas till motsvarande jordalkalimetallhydroxid i vattensuspensionen.

16. Förfarande enligt patentkrav 15, **kännetecknat** av att jordalkalimetalljonskällan är kalciumoxid.

17. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att karbonatjonskällan är koldioxidgas eller alkalimetall- eller ammoniumkarbonat.

18. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att jordalkalimetalljonskällan och karbonatjonskällan används i en sådan mängd att det utfälls tillräckligt jordalkalimetallkarbonat för att öka halten av fast ämne i vattensuspensionen till området 10-20 % av torrämne.

19. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att suspensionen av partikelformigt avfallsmaterial är avloppsvatten från en pappersfabrik.

20. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att aggregatmaterialblandningen tillförs en pappersframställnings- eller pappersbestrykningssammansättning.

21. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att det enligt förfarandet behandlade partikelformiga avfallsmaterialet i vattensuspensionen är sådant

att det är tämligen svårt att avlägsna vatten från materialet före förfarandesteg (a), men att det är tämligen lätt att avlägsna vatten efter steg (a) för att bilda nämnda aggregatmaterialblandning.

5

22. Förfarande enligt vilket som helst av föregående patentkrav, **kännetecknat** av att vatten avlägsnas från vattensuspensionen som innehåller aggregatmaterialblandningen.

10 23. Förfarande enligt patentkrav 20, **kännetecknat** av att aggregatmaterialblandningen tillförs en papperstillverknings- eller pappersbestrykningssammansättning i form av en vattensuspension.

15 24. Förfarande enligt patentkrav 23, **kännetecknat** av att vattensuspensionen som innehåller nämnda aggregatmaterialblandning tillförs direkt i tämligen utspädd form till papperstillverkningsammansättningen för att bilda fyllnads-
partiklar i sammansättningen.

20

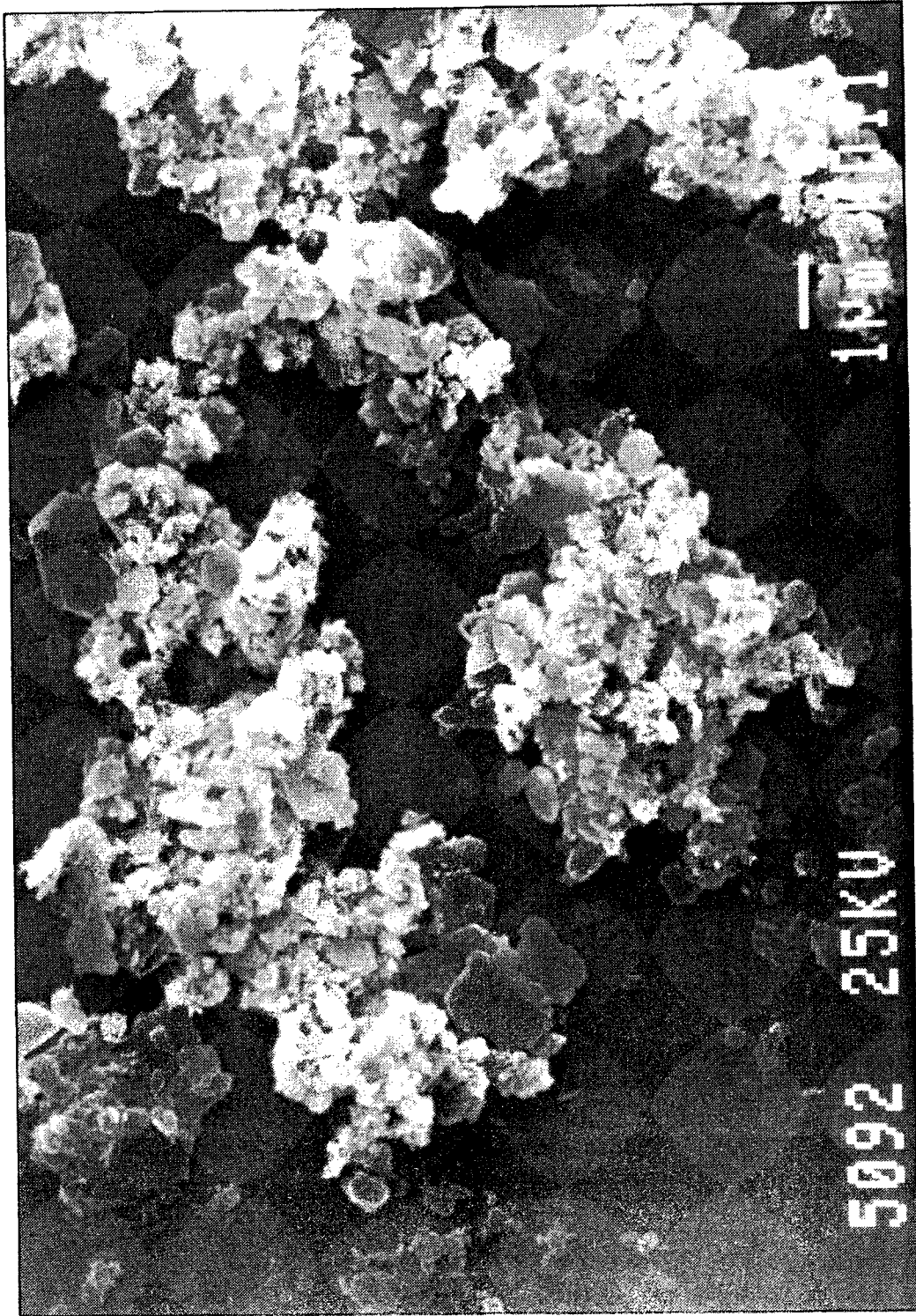


FIG. 1

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

Patentti- ja innovaatiolinja
PL 1160
00101 Helsinki

TUTKIMUSRAPORTTI

PATENTTIHAKEMUS NRO 935751	LUOKITUS, IPC7 D21H 17/69, 19/38, C09C 1/00, C02F 1/52
--------------------------------------	--

TUTKITUT PATENTTILUOKAT (luokitusjärjestelmät ja luokkatiedot) IPC:D21H

TUTKIMUKSESSA KÄYTETYT TIETOKANNAT

VIITEJULKAISUT

Kategoria*)	Julkaisun tunnistetiedot ja tiedot sen olennaisista kohdista	Koskee vaatimuksia
X	FI 96336 B, (MO OCH DOMSJÖ AKTIEBOLAG) 26.02.1996	14 - 16
X	US 3262877 A, (LE COMPTE) 26.07.1966	1 - 13
X	WO 87/00544 A1 (ANGLO-AMERICAN CLAYS CORPORATION) 29.01.1987	14 - 16

Jatkuu seuraavalla sivulla

*) X Julkaisu, jonka perusteella keksintö ei ole uusi tai ei eroa olennaisesti ennestään tunnetusta tekniikasta.
Y Julkaisu, jonka perusteella keksintö ei eroa olennaisesti ennestään tunnetusta tekniikasta, kun otetaan huomioon tämä ja yksi tai useampi samaan kategoriaan kuuluva julkaisu yhdessä.
A Yleistä tekniikan tasoa edustava julkaisu.

O Tullut julkiseksi esitelmän välityksellä, hyväksikäyttämällä tai muutoin muun kuin kirjoituksen avulla.
P Julkaistu ennen hakemuksen tekemispäivää mutta ei ennen aikaisinta etuoikeuspäivää.
T Julkaistu hakemuksen tekemispäivän tai etuoikeuspäivän jälkeen ja valaisee keksinnön periaatetta tai teoreettista taustaa.
E Aikaisempi suomalainen tai Suomea koskeva patentti- tai hyödyllisyysmallihakemus, joka on tullut julkiseksi hakemuksen tekemispäivänä (etuoikeuspäivänä) tai sen jälkeen.
D Julkaisu, joka on mainittu hakemuksessa.
L Julkaisu, joka kyseenalaistaa etuoikeuden, osoittaa toisen julkaisun julkaisupäivämäärän tai johon viitataan jostakin muusta syystä.

& Samaan patenttiperheeseen kuuluva julkaisu.

Lisätietoja liitteessä

Päiväys
15.1.2004

Tutkijainsinööri
Heimo Koskinen