(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

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

(10) **FI 924168 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 924168

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation - International patent classification
D21C 5/02
C12S 3/08

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **19.03.1991**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **17.09.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **17.09.1992**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - Internationell ansökan - International application **19.03.1991 PCT/EP1991/000539**

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

20.03.1990 DE 4008894

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •**Lignozym,** Baesweiler Germany, TOWN UNKNOWN, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •**Call, Hans-Peter,** BRD, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä jätepaperin käsittelemiseksi käyttäen entsymaattista painovä rinpoistoa

Förfarande för behandling av avfallspapper användande enzymatisk trykc kfärgsavlägsning

12

Menetelmä jätepaperin käsittelemiseksi käyttäen entsymaattista painovärinpoistoa

Tämä keksintö koskee menetelmää jätepaperin käsittelemiseksi käyttäen entsymaattista painovärinpoistoa.

Käytännössä toteutettuna jätepaperin käsittely painovärin poistamiseksi (deinking, siistaus) on sarja erilaisia osaprosesseja. Tällöin käytettävien laitteiden valinnan ja koko systeemin asennuksen on oltava suhteessa lopputuotteeseen, niin että otetaan huomioon kustannusten minimoinnin taloudelliset näkökohdat ja puolimassan laatuominaisuuksien optimoinnin tekniset näkökohdat. Jätepaperin käsittelyn tavoite siistausprosessissa on painovärihiukkasten mahdollisimman kvantitatiivinen poisto, niin että sellaisten aineiden hukka on minimaalinen, jotka ovat arvokkaita seuraavassa paperinvalmistuksessa. Suoranaisesti tähän tavoitteeseen liittyy toive poistaa heterogeenisesta sisään menevästä jätepaperista kaikki kiinteät, liuenneet tai kolloidiset aineet niin, että ne eivät vaikuta haitallisesti paperinvalmistuksessa eikä paperin laatu huonone. Se, mitkä jätepaperin sisältämät aineet ovat arvokkaita jätepaperinvalmistukselle, määräytyy lopputuotteen laatuvaatimusten mukaan. Niinpä esimerkiksi täyteaineet ovat sanomalehtipaperille tietyssä määrin arvokas aineosa, pehmopapereiden valmistuksessa sen sijaan ne ovat ei-toivottuja. Sen mukaan on tekniikan tason mukaan tutkittu ja ehdotettu suurta määrää menetelmiä (Lausch, H., Ortner, H.:"Über den Einfluss der Druckfarbenzusammensetzung auf den Deinkingprozess", Wochenbl. f. Papierf. 94 (1966), nro 5, s. 129 - 136; Berndt, W.:"Druckfarben und Deinken", Wochenbl. f. Papierf. 104 (1976), nro 3, 95 - 98; Forester, W.K.: "Deinking of UV-cured links", Tappi J. (987), nro 5, 127 - 130; N.N.: "Deinkbarkeit von Flexodruck-Tageszeitungen", IFRA Special Report 1.3, Darmstadt, lokakuu 1987; Putz, H.J.:

"Upcycling von Altpapier für den Einsatz in höherwertigen graphischen Papieren durch chemisch-mechanische Aufbereitung (Deinken und Bleichen)", väitöskirja, Teknillinen korkeakoulu, Darmstadt, 1987; Weidhass, A.G.: "Erfahrungen mit einer Deinking Anlage zur Erzeugung von Zeitungspapier", Wochenbl. f. Papierf. 104 (1976), nro 22, 857 - 865; Lippert, G.V.: "Erfahrungen mit der Deinkinganlage für Zeitungspapier der Leykam-Mürztalet AG im Werk Bruch", Wochenbl. f. Papierf. 111 (1983), nro 15, 540 - 542). Kaikki nämä menetelmät toimivat fysikaalis-kemiallisin metodein. Biologisesti tai entsymaattisesti toimiva menetelmä ei ole tunnettu tekniikan tasosta.

Nykyisin hyvin laajalle levinnyt menetelmä on vaahdotustekniikka. Voit kehitti 60-luvun alussa suorakulmaisen vaahdotuskennon, jossa vaahdotusilma jaetaan mekaanisesti. Suspensio joutuu tässä kennossa juoksupyörään, jota ympäröi samankeskisesti asennettu reikävaippa ja joka sijaitsee kennon pohjassa ja jota pyöritetään ylhäältä. Kenno toimii itseimevästi. Juoksupyörä huolehtii ilman hienohajotuksesta suspensioon, painovärihiukkas-väri-törmäyksistä ja aineiden jakautumisesta kennon pohjalle. Saanne johdetaan pois ylivirtauksen avulla, vaahto poistetaan melan avulla.

Kennon hydrodynamiikan parantamiseksi kehitettiin vuonna 1978 vaahdotusputkikenno. Ilmastuksen laadusta sekä ilman mekaanisesta hienohajotuksesta huolehti tässä mallissa erillinen vaahdotuskenno.

Tavoitteena energian vähentäminen, siistauksen vaikutusasteen parantaminen ja lisääntynyt varmuus suunniteltiin vuonna 1982 vaahdotusputkikenno uudestaan. Jäljelle jäi lopulta putkikennon muoto. Ilmastuksessa siirryttiin mekaanisesta injektori-ilmastukseen. Injektori toimii venturiperiaatteella itseimevästi ja tekee mahdolliseksi ilmastuksen arvoon 30 % asti. Vaahdonpoisto tapahtuu itsestään ilman meloja.

Vuonna 1984 esitettiin kompakti vaahdotuskenno. Tässä kennossa tapahtuvaa vaahdotusta varten kahdella tekijällä on ratkaiseva merkitys: 1) sopivalla ilmastuselementillä kennon edessä: porrasdiffuusorilla ja 2) kennon erotustapahtumaa edistävällä hydrodynamiikalla. Ilmastettu massa johdetaan pyöreään, seisovaan kennoon nähden tangentiaalisesti neljään kohtaan. Päinvastoin kuin kaikissa muissa vaahdotuskennoissa massan johtaminen tapahtuu vain suspension pinnan alapuolelle. Edellyttäen että tapahtuu ilman ja suspension optimaalinen sekoittuminen, välittömästi tapahtuva vastakkainen virtaus kennossa (ilma painovärihiukkasten kanssa ylös ja massa alas) estää painovärihiukkasten irtoamisen ilmakuplista.

Edelleen tunnetaan niin kutsuttu Verticel-vaahdotuskenno, joka koostuu kahdesta päällekkäisestä sylinterimäisestä, erilaiset halkaisijat omaavasta säiliöstä. Massa johdetaan tällöin injektoreiden kautta tangentiaalisesti alempaan säiliöön. Massa-ilma-suspensiovirtaus nousee ja joutuu erottavan seinämän yli ylempään sylinterimäiseen säiliöön, jolla on suurempi halkaisija. Ylittäessään erottavan seinämän ilmakuplat joutuvat vaahtoimuun. Ulommassa säiliössä massa johdetaan pois alhaalta tangentiaalisesti ja johdetaan pinnankorkeutta säätävään astiaan. Pinnan korkeutta säätelevä astia huolehtii suspension pinnan vakioetäisyydestä vaahdonpoistoputkesta, niin että pinnan säätely ei ole tarpeen.

Esitettyjen vaahdotusmenetelmien lisäksi on olemassa vielä muita menetelmiä, joita ei tulla tässä yhteydessä lähemmin esittelemään. Yhteistä näille kaikille menetelmille on se, että niiden toimintaan käytetään ympäristöä kuormittavia kemikaaleja.

US-patenttijulkaisuista 4 687 745, 4 692 413 ja 4 690 895 on tunnettua, että sienen Phanerochaete chrysosporium erityisten mutanttien tuottamat entsyymit sopivat selluloosapitoisen materiaalin värinpoistoon, mil-

lä ei kuitenkaan ole mitään tekemistä siistausprosessin kanssa. Sellainen prosessi on lisäksi tehokas ajankäytön suhteen (n. 12 tuntia). Lisäksi entsyymejä voidaan saada vain erityisesti kasvatetusta Phanerochaete-kannasta.

Tämän keksinnön tehtävänä on nyt saada käyttöön sellainen menetelmä paperin käsittelemiseksi entsymaattisen painovärinpoiston avulla, jolla ei ole edellä esitettyjä kemiallisten ja entsymaattisten menetelmien haittoja.

Tämä tehtävä ratkaistaan siten, että a) lisäämällä jätepaperia sisältävään liuokseen samanaikaisesti hapettimia ja pelkistimiä redoxpotentiaali säädetään arvoon 200 - 500 mV, b) lisäämällä lignolyyttisiä entsyymejä käynnistetään ligniiniä hajotusreaktio ja c) reaktiota jatketaan lisäämällä 60 - 80 litraa ilmaa tunnissa 1,5 litran reaktiotilavuutta kohti lämpötilassa 40 °C, kuitusulpun sakeuden ollessa 0,8 - 2,5 % ja sekoitusnopeuden ollessa 1 200 - 1 600 kierrosta minuutissa kaupallisessa vaahdotuslaitteistossa n. 10 min ajan ja d) reaktiota jatketaan 60 - 90 min vähentämällä syöttöä ja alentamalla sekoitusnopeutta. Tällöin vaihe d) voidaan toteuttaa ennen vaihetta c) tai jättää kokonaan pois.

Uutta on entsyymisysteemin yhdistäminen sinänsä tunnettuun vaahdotusmenetelmään. Tällöin saadaan aikaan se, että tavallisten, edellä kuvattujen vaahdotuskemikaalien kuten NaOH:n, H_2O:n tai öljyhapon sijasta painovärinpoisto toteutetaan suurimmaksi osaksi lignolyyttisten raakaentsyymien avulla. Varsinainen värinpoistoprosessi perustuu keksinnön mukaisessa menetelmässä todennäköisesti kuitujen möyhentymiseen - kuten jo edellä on mainittu - entsyymien vaikuttaessa ligniiniin. Vaikutus on samankaltainen kuin natronlipeän turvottava vaikutus kuituihin tavallisissa, alussa mainituissa värinpoistomenetelmissä. Entsyymien aiheuttaman möyhentymisen vuoksi tapahtuu painovärihiukkasten irtoaminen kuiduista. Rakenteen kuohkeut-

tamisen perusteella painoväri voidaan helposti poistaa seuraavassa vaahdotustapahtumassa, niin että useimmiten tarvitaan vain vaahdotusaineen pientä lisäannostusta hyvin pieninä pitoisuuksina.

Lisäksi redoxreaktioon osallistuvina aineina voidaan käyttää kupari(II)sulfaattia, Mn(II)sulfaattia, Mn-(II)asetaattia, Fe(II)sulfaattia, TI(III)kloridia, Ce(IV)ammoniumnitraattia ja Ce(III)nitraattia. Samoin sopivat sinkki-, antimoni- ja lyijysuolat.

Fenolisia yhdisteitä lisätään reaktioon entsyymien suoja-aineiksi. Sellaisiksi sopivat erityisesti veratryylialkoholit.

Mainittujen kemikaalien lisäksi reaktioliuokseen voidaan lisätä vielä muita aineita. Näihin kuuluvat natriumhypokloriitti, polysakkaridit kuten glukaanit ja/tai ksantaanit, detergentit, tensidit, rasvahapot kuten öljyhappo, hemiyhdisteet kuten hemoglobiini ja valkaisukemikaalit, esimerkiksi natriumperboraatti. Jälkivalkaistaessa paperia, josta väri on poistettu, voidaan käyttää tavallisia valkaisuaineita kuten natriumhypokloriittia, happea, klooridioksidia, otsonia, H_2O_2:a ja natriumditioniittia.

Entsyymeinä käytetään lignolyyttisiä entsyymejä kuten fenyylioksidaaseja, lakkaaseja ja ligniinperoksidaaseja. Näihin luetaan kuuluviksi myös sienestä Phanerochaete chrysosporium saadut lignolyyttiset entsyymit. Tällöin ei kuitenkaan täydy olla kyseessä mainittujen US-patenttijulkaisujen mukaisesti saadut erityiset entsyymit. Keksinnön mukaisesti ei ole välttämätöntä käyttää entsyymejä erittäin puhtaassa muodossa eikä mikro-organismien erityisten optimoitujen mutanttien avulla saatuja entsyymejä. Päinvastoin keksinnön mukaiseen menetelmään on riittävää käyttää nykyisiä kaupallisia raakaentsyymejä. Lignolyyttisten entsyymien lisäksi voidaan käyttää myös pektinaaseja ja/tai hemisellulaaseja.

Keksinnön mukaisen menetelmän suuri etu on siinä, että ei ole enää välttämätöntä suorittaa ennen varsinaista vaahdotusprosessia alussa mainituilla vaahdotuskemikaaleilla esikäsittelyä, joka tekniikan tason mukaan kesti 90 minuuttiin saakka. Sen johdosta että lipeitä ja sen kaltaisia aineita lisätään prosessiin enää vain vähäisessä määrin, keksinnön mukaiselle menetelmälle ovat tunnusomaisia sen ympäristöä säästävät jätetuotteet. Sitä paitsi on mahdollista varsinaisen vaahdotusprosessin eteen tai perään kytkemisen avulla järjestää ligniinin poisto jätepaperista ja näin parantaa mekaanisia ominaisuuksia. Esimerkiksi käsitellyn massan katkeamispituutta voidaan parantaa yli 30 % ligniininpoistoasteen ollessa n. 5 - 8 %.

Lisäksi mainittakoon, että tensidien käyttö keksinnön mukaisessa menetelmässä ei ole enää välttämättä tarpeen. Oletettavasti raakaentsyymissä olevat polysakkaridit huolehtivat tensidien tehtävästä muodostaa vaahtoa. Nämä liittyvät nimittäin tavallisissa vaahdotusprosesseissa amfoteerisina aineina hydrofobisten molekyylien kanssa alunperin hydrofobisiin painovärihiukkasiin. Veden kovuutta muodostavien aineiden kanssa tapahtuvan reaktion vaikutuksesta liittyminen mukana oleviin ilmakupliin on mahdollista. Veden kovuutta aiheuttavien ionien vaikutuksesta saostumattomat saippuan aineosat tulevat aktiivisiksi vaahdottimina ja dispergointiaineina.

Seuraavassa keksintöä selvennetään lähemmin esimerkin avulla:

12 g massaa (atro) (jätepaperia/sanomalehtiä) revitään kooltaan noin 2 cm x 2 cm oleviksi palasiksi. Sitten lisätään 300 ml likimääräiseltä kalsiumkovuudeltaan 2,5 mmol olevaa vettä ja homogenoidaan käsin lämpötilassa noin 40 °C ja sen jälkeen hienonnetaan 5 min ajan kierrosnopeudella 3 000 kierrosta minuutissa keskipakomyllyssä. Sen jälkeen kuitusulpun sakeuden ollessa 3,5 % hienonnetaan vielä 2 min kierrosnopeudella 3 000 kierrosta minuu-

tissa. Sen jälkeen täytetään lämpötilaltaan 40 °C olevalla vedellä tilavuuteen 1,5 l ja massa laitetaan 1,5 l:n vaahdotuskennoon. Lisätään 0,1 - 1,5 % H_2O_2 paperin (atro) suhteen. Samoin lisätään $2 \cdot 10^{-5}$ % - $2 \cdot 10^{-3}$ % VA:a paperin (atro) suhteen. Sen jälkeen kun on lisätty 500 - 5000 IU lignolyyttisiä entsyymejä (1 IU = 1 nmol:n menekki VA:a minuutissa veratryylialdehydissä), painovärinpoisto-vaahdotusprosessi saatetaan käyntiin lisäämällä samanaikaisesti 60 l ilmaa tunnissa ja käyttämällä sekoitusnopeutta 1 200 kierrosta minuutissa. Samanaikaisesti H_2O_2:n ja natriumvetysulfiittiliuoksen annoksia annostellaan upotetun redoxelektrodin avulla käyttäen pumpun säätöä niin, että keskimääräinen redoxpotentiaali pysyy arvossa n. 400 mV. Prosessia jatketaan 10 - 15 min lämpötilassa 40 °C ja lika kuoritaan pois kaapimella.

Patenttivaatimukset:

1. Menetelmä jätepaperin käsittelemiseksi käyttäen entsymaattista painovärinpoisto, t u n n e t t u siitä, että

a) lisäämällä jätepaperia sisältävään liuokseen samanaikaisesti hapettimia ja pelkistimiä redoxpotentiaali säädetään alueelle 200 - 500 mV,

b) lisäämällä lignolyyttisiä entsyymejä käynnistetään ligniinin hajotusreaktio ja

c) reaktiota jatketaan lisäämällä 60 - 80 litraa ilmaa tunnissa 1,5 litran reaktiotilavuutta kohti lämpötilassa 40 °C kuitusulpun sakeuden ollessa 0,8 - 2,5 % ja sekoitusnopeuden ollessa 1 200 - 1 600 kierrosta minuutissa kaupallisessa vaahdotuslaitteistossa n. 10 min ajan ja

d) reaktio jatkuu käytettäessä vähennettyä syöttöä ja alennettua sekoitusnopeutta 60 - 90 min.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe d) suoritetaan ennen vaihetta c).

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vaihe d) jää pois.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että redoxpotentiaali on alueella 250 - 400 mV.

5. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapettimena käytetään H_2O_2:a, O_2:a tai otsonia.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pelkistimenä käytetään askorbiinihappoa, ditioniittia tai natriumvetysulfiittia.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään kupari(II)sulfaattia, myös Mn(II)sulfaattia, Mn(III)ase-

taattia, Fe(II)sulfaattia, Ti(III)kloridia, Ce(III)nitraattia ja/tai Ce(IV)ammoniumnitraattia.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään sinkkiä, antimoni- ja lyijysuoloja.

9. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään fenolisia yhdisteitä.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että fenolisena yhdisteenä käytetään veratryylialkoholia.

11. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lignolyyttisinä entsyymeinä käytetään fenyylioksidaaseja, lakkaaseja ja peroksidaaseja.

12. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 11 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lignolyyttisten entsyymien lisäksi käytetään pektinaaseja ja/tai hemiselluloaaseja.

13. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että käytetään vain lignolyyttisten entsyymien prosteettisia ryhmiä.

14. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH-arvo on välillä 2 - 5.

15. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että pH-arvo on 3.

16. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 15 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään natriumhypokloriittia.

17. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään kompleksinmuodostajia.

18. Patenttivaatimuksen 17 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kompleksinmuodostajiksi lisä-

tään etyleenidiamiinitetraetikkahappoa (EDTA) tai dietyleenitriamiinipentaetikkahappoa (DTPA).

19. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään polysakkarideja.

20. Patenttivaatimuksen 19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että polysakkarideiksi lisätään glukaaneja tai ksantaania.

21. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään detergenttejä.

22. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 21 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään tensidejä.

23. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään rasvahappoja.

24. Patenttivaatimuksen 23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rasvahappona käytetään öljyhappoa.

25. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään hemiyhdisteitä.

26. Patenttivaatimuksen 25 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään hemiyhdisteeksi hemoglobiinia.

27. Jonkin patenttivaatimuksen 1 - 26 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että reaktioliuokseen lisätään perboraattia.

Patentkrav:

1. Förfarande för upparbetning av returpapper tillsammans med enzymatisk tryckfärgsavlägsning, k ä n n e t e c k n a t därav, att

a) under samtidig tilldosering av oxidations- och reduktionsmedel i en returpapperinnehållande lösning inställs en redoxpotential i området från 200 till 500 mV,

b) genom tillsättning av lignolytiska enzymer igångsätts en ligninnedbrytande reaktion och

c) reaktionen får fortskrida under tillförsel av 60 till 80 luft i timmen per 1,5 liter reaktionsvolym vid 40 °C, 0,8 till 2,5 % massatäthet och en omröringshastighet av 1 200 till 1 600 rpm i en i handeln tillgänglig flotationsanläggning under ca. 10 minuter, och d) reaktionen får fortlöpa under förminskad tillförsel och reducerad omröringshastighet från 60 till 90 minuter.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att steget (d) utföres före steget c).

3. Förfarande enligt någotdera av patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att steget d) utgår.

4. Förfarande enligt någotdera av patentkraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att redoxpotentialen ligger i området från 250 till 450 mV.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att som oxidationsmedel insätts H_2O_2, O_2 eller ozon.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att som reduktionsmedel insätts askorbinsyra, ditionit eller natrium-bisulfit.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att utöver koppar(II)sulfat tillsätts även Mn(II)sulfat, Mn(II)acetat, Fe(II)sulfat, Ti-

(III)klorid, Ce(III)nitrat och/eller Ce(IV)ammoniumnitrat i reaktionslösningen.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att zink, antimon- och blysalter tillsätts i reaktionslösningen.

9. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 8, k ä n n e t e c k n a t därav, att fenoliska föreningar tillsätts i reaktionslösningen.

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att som fenolisk förening används veratrylalkohol.

11. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att som lignolytiska enzymer insätts fenoloxidaser, laccaser och peroxidaser.

12. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 11, k ä n n e t e c k n a t därav, att i de lignolytiska enzymerna ytterligare tillsätts pektinaser och/eller hemicellulaser.

13. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 12, k ä n n e t e c k n a t därav, att endast de prostetiska grupperna av de lignolytiska enzymerna insätts.

14. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 13, k ä n n e t e c k n a t därav, att pH-värdet ligger mellan 2 och 5.

15. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 14, k ä n n e t e c k n a t därav, att pH-värdet uppgår till 3.

16. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 15, k ä n n e t e c k n a t därav, att natriumhypoklorit tillsätts i reaktionslösningen.

17. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 16, k ä n n e t e c k n a t därav, att komplexbildare tillsätts i reaktionslösningen.

18. Förfarande enligt patentkravet 17, k ä n n e t e c k n a t därav, att som komplexbildare tillsätts

etylendiamin-tetraättiksyra (EDTD) eller dietylentriamin-pentaättiksyra (DTPA).

19. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 18, k ä n n e t e c k n a t därav, att polysackarider tillsätts i reaktionslösningen.

20. Förfarande enligt patentkravet 19, k ä n n e t e c k n a t därav, att som polysackarider tillsätts glukaner eller xantan.

21. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 20, k ä n n e t e c k n a t därav, att detergenta medel tillsätts i reaktionslösningen.

22. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 21, k ä n n e t e c k n a t därav, att tensider tillsätts i reaktionslösningen.

23. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 23, k ä n n e t e c k n a t därav, att fettsyror tillsätts i reaktionslösningen.

24. Förfarande enligt patentkravet 23, k ä n n e t e c k n a t därav, att som fettsyra insätts oljesyra.

25. Förfarande enligt något av patentkraven 1 - 24, k ä n n e t e c k n a t därav, att haemoföreningar tillsätts i reaktionslösningen.

26. Förfarande enligt patentkravet 25, k ä n n e t e c k n a t därav, att som haemoförening insätts hemoglobin.

27. Förfrande enligt något av patentkraven 1 - 26, k ä n n e t e c k n a t därav, att perborat tillsatts i resktionslösningen.