



FI000102911B



SUOMI-FINLAND

(FI)

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

(73) Haltija - Innehavare

1. AGA Aktiebolag, 181 81 Lidingö, Sverige, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Leino, Hannu Juhani, Kalastajankuja 8 E 35, 02230 Espoo, (FI)
2. Holmberg, Anna Linnea, Odenvägen 12, 181 32 Lidingö, Sverige, (SE)

(74) Asiamies - Ombud: Borenus & Co Oy Ab, Kansakoulukuja 3, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä massasuspension pH:n stabiloimiseksi ja paperin tuottamiseksi stabiloidusta massasta
Förfarande för stabilisering av pH i en massasuspension och för framställning av papper av den stabiliserade massan

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI A 880918 (D 21C 9/00), CA A 1288906 (D 21C 9/12),
GB B 815247 (D 061, p. 2, r. 35-41, palsta 1),
Östberg, G.M.K., et al., "Use of Carbon Dioxide in the Production of Sulfate
(Kraft) Pulp", 5th International Conference on New Available Technique,
The World Pulp and Paper Week, June 4-7, 1996, Stockholm pp 508-515,
p. 512, viim. kpl, p. 513 ens. kpl, p. 515 ens. kpl

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksinnön kohteena on menetelmä massasuspension pH:n stabiloimiseksi puskuroivilla aineilla ja menetelmä paperin valmistamiseksi stabiloidusta massasuspensiosta. Massasuspension alkaliteettia nostetaan alkalimetallihydroksidisytön ja hiilidioksidisyötön yhdistelmällä. Syötöt saavat aikaan merkittävän puskuroivan vaikutuksen, joka stabiloi massasuspension pH:n paperin valmistusta varten.

Uppfinningen avser ett förfarande för stabilisering av pH hos en massasuspension med ämnen som har buffertverkan samt ett förfarande för tillverkning av papper av en stabiliserad massasuspension. Alkaliniteten för massasuspensionen höjs medelst en kombination av en inmatning av alkalimetallhydroxid och en inmatning av koldioxid. Inmatningarna åstadkommer en markant bufferteffekt vilket stabiliserar massasuspensionens pH för pappersframställningen.

(12) PATENTTIJULKAISU
PATENTSKRIFT

(10) FI 102911 B

(45) Patentti myönnetty - Patent beviljats 15.03.1999

(51) Kv.lk.6 - Int.kl.6

D 21C 9/00

(21) Patenttihakemus - Patentansökning 972522

(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag 13.06.1997

(24) Alkupaivä - Löpdag 13.06.1997

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig 14.12.1998

Menetelmä massasuspension pH:n stabiloimiseksi ja paperin tuottamiseksi stabiloidusta massasta

Keksinnön kohteena on menetelmä massasuspension pH:n stabiloimiseksi puskuroivilla aineilla sekä menetelmä paperin valmistamiseksi tällaisesta stabiloidusta massasuspensiosta.

Viimeisten 10-15 vuoden aikana useat paperinvalmistajat ovat muuttaneet prosessinsa happamista neutraaleiksi monista syistä, kuten lujuuden parantamiseksi ja jotta kalsiumkarbonaattia, CaCO_3 , voitaisiin käyttää täyteaineena. Käsité "neutraali" tarkoittaa näissä prosesseissa sitä, että lyhyen kierron pH on noin alueella 7-8,5, kaikkein edullisimmin 7-8. Tämä pätee kemiallisesta, mekaanisesta ja uusiomassasta valmistettuun paperiin, joka voi olla valkaistua tai valkaisematonta.

Mikäli paperin valmistukseen tarkoitettu massa on hapanta, kun se johdetaan massalietteen valmistukseen, ja mikäli lyhyt kierto toimii neutraalissa tai alkalisessa pH-arvossa, niin tällöin perinteisesti pH:ta nostetaan ja säädetään lisäämällä natriumhydroksidia, NaOH. NaOH on kuitenkin hyvin vahva emäs, mikä tarkoittaa sitä, että vain hyvin pieniä määriä tarvitaan pH:n asettamiseksi. Mahdollinen yliannostus johtaa siihen, että pH nousee liikaa, ja näin ollen pH:n hallittu säätäminen on vaikeata. Tämä johtuu massasuspension heikosta luontaisesta puskuroivasta kyvystä. Paperinvalmistaja saattaa joutua tilanteeseen, jossa sisäänmenevän massan pH vaihtelee, mikä vaikuttaa negatiivisesti paperin laatuun ja paperikoneen toimivuuteen.

Massalietteen valmistuksen ja lyhyen kierron kautta prosessiin tuodaan lukuisia paperikemikaaleja ja laimennusvesiä, joista eräät ovat happamia ja näin ollen laskevat massan pH-arvoa. Paperinvalmistaja voi näin ollen joutua tilanteeseen, jossa pH on liian alhainen lyhyessä kierrossa, jolloin pH:ta on säädettävä jälleen NaOH:n avulla. pH saattaa myös muuttua jauhatuksessa tai varastotorneissa.

Sen sijaan, mikäli paperin valmistukseen tarkoitettu massa on alkalista, kun se johdetaan massan käsittelyyn, ja mikäli lyhyt kierto toteutetaan neutraalissa tai alkalisessa pH:ssa, niin tällöin ei luonnollisestikaan tarvitse käyttää NaOH:ta pH:n säätämiseksi. Paperinvalmistajan on kuitenkin varmistettava se, että pH on niin korkea, ettei happamien paperikemikaalien lisääminen laske pH:ta liian alas.

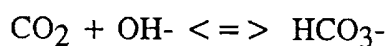
Eräässä tekniikan nykytason mukaisessa ratkaisussa liian alhaisilta pH-arvoilta välttyään lisäämällä massaansa liuotettua natriumbikarbonaattia, NaHCO_3 . NaHCO_3 hajoaa massasuspensiossa muodostaen bikarbonaatti-ioneja, HCO_3^- , joilla on puskuroivaa vaikutusta ja jotka näin ollen vastustavat pH-arvon mahdollista alenemista. NaHCO_3 on kiinteätä jauhetta, jota toimitetaan tavallisesti niinkutsutuissa suursäkeissä, joten paperitehtaassa tarvitaan tilaa sen käsittelemiseksi, laitteet sen liuottamiseksi ja säiliöitä sen säilyttämiseksi. Kun NaHCO_3 joutuu kosketukseen veden tai kosteuden kanssa, sen käsitteleminen on hankalaa.

Kun paperin ei-happamaan liimaamiseen käytetään alkyylidiketeenidimeerejä, niin bikarbonaatti-ioneja käytetään alkyylidiketeenidimeerien ja selluloosan välisen reaktion katalysoimiseksi. Patenttijulkaisun US 5 378 322 mukaan bikarbonaatti-ioneja voidaan tuottaa antamalla hiilidioksidin, CO_2 , hajota vesipitoisessa massassa.

Hiilidioksidi on kaasu, joka liukenee helposti alkalisissa oloissa, kuten vedessä tai massasuspensiossa, ja muodostaa hiilihappoa ja/tai bikarbonaatti-ioneja seuraavan reaktion mukaisesti:



Suuressa, erityisesti yli 10 olevassa pH-arvossa hallitseva reaktio on



Kipsiä sisältävän jäte- tai hylkypaperin kierrätyksessä kalsiumsulfaatin kerääntyminen on ongelmallista, koska liukoisessa muodossa oleva kalsiumsulfaatti saattaa saostua ja häiritä paperinvalmistusprosessia. Patenttijulkaisun US 5 262 006 mukaan tämä ongelma voidaan välttää lisäämällä karbonaatti-ioneja ja/tai bikarbonaatti-ioneja vesipitoiseen massasuspensioon ja asettamalla pH alkaliseen arvoon kalsiumin saostamiseksi kalsiumkarbonaatina. Bikarbonaatti-ioneja voidaan tuottaa *in situ*, esimerkiksi lisäämällä ensin sopivaa liukoista metallihydroksidia ja lisäämällä sitten hiilidioksidia. Tämän patenttijulkaisun mukaan kalsiumkarbonaatin tuottaminen kalsiumsulfaatista hiilidioksidilla vaatii pH:n tarkkaa säätämistä, koska hiilidioksidi pyrkii laskemaan pH-arvoa niin, että vaarana on karbonointiprosessia ajatellen liian alhainen pH.

Hiilidioksidia on myös käytetty massasuspensioiden pH:n säätämiseksi esimerkiksi prosessissa, joka on kuvattu patenttijulkaisussa EP 0 281 273, jonka mukaan kaasumaista hiili-

dioksidia johdetaan pH:n asettamiseksi ja ylläpitämiseksi arvossa, joka on edullisesti 7,0-5,5.

Näin ollen, tekniikan nykytason mukaisissa ratkaisuissa hilidioksidia on käytetty bikarbo-naatti-ionien tuottamiseksi niiden katalysoivan, karbonoivan tai pH:ta alentavan vaikutuk-sen vuoksi. Paperinvalmistajan on kuitenkin myös saavutettava pysyvä pH niin, etteivät kemikaalilisäykset eivätkä erilaiset käsittelyvaiheet aiheuta pH-arvon epätoivottua vaihte-lua.

Näin ollen esillä olevan keksinnön eräänä tavoitteena on saada aikaan vesipitoisten massasuspensioiden pH-stabilointi.

Keksinnön toisena tavoitteena on saada aikaan massasuspensio, jonka alkalisuus eli kyky vastustaa pH-muutoksia, on suurentunut.

Keksinnön muuna tavoitteena on saada aikaan teknisesti edullinen prosessi massasuspension puskuroimiseksi.

Tavoitteena on myös saada aikaan massasuspensio, jolla on hallittu, toivotulla tasolla pysyvä pH.

Keksinnön tavoitteena on edelleen saada aikaan prosessi paperin valmistamiseksi massa-suspensiosta, jolla on stabiloitu pH.

Esillä olevan hakemuksen mukainen keksintö on määritelty liitteenä olevissa patenttivaati-muksissa, joiden sisältö liitetään oheen tällä viittauksella.

Näin ollen esillä oleva keksintö kohdistuu menetelmään massasuspension pH:n stabiloimi-seksi siten, että massasuspension alkaliteettia nostetaan alkalimetallihydroksidisytön ja hiilivetysytön yhdistelmällä, jotka syötöt kumoavat olennaisesti toistensa pH:ta muuttavan vaikutuksen, ja jotka syötöt toteutetaan määränä, joka riittää saamaan aikaan massasuspension merkittävän puskuroivan vaikutuksen.

Hydroksidin ja hiilidioksidin syöttö olennaisesti toistensa vaikutuksen kumoavina määrinä suurentaa alkaliteettia muodostavien ionien tasoa suspensiossa, sen pH-arvoon varsinaisesti vaikuttamatta. Alkaliteetin nostaminen stabiloii suspension pH-muutoksia vastaan, joita muutoksia happamien tai emäksisten fluidien myöhempi lisääminen aiheuttaisi, ja saa

aikaan myöhempien vaiheiden ajan stabiilina pysyvän pH-arvon.

Alkaliteetti on "happovastuksen" mitta, tarkoittaen siis neste- tai massasuspensiossa läsnä olevien puskuroivien ionien pitoisuutta, joka vastustaa pH:n alenemista vetyioneja H^+ lisättäessä. Eräs tapa ilmoittaa alkaliteettia on esittää HCO_3^- -ionien ja CO_3^{2-} -ionien määrä grammoina litrassa. Esillä olevan keksinnön mukaisesti hydroksidin ja hiilidioksidin yhdistelmää käytettäessä massasuspension alkaliteetti kasvaa, jolloin saadaan aikaan suurempi "happovastus".

Keksinnön mukaisesti käytetty hydroksidi tulisi edullisesti lisätä ennen hiilidioksidin lisäämistä, jotta voidaan varmistua siitä, että hiilidioksidi lisätään alkalisissa olosuhteissa.

Ilmaisun "määrä, joka riittää merkittävän puskuroivan vaikutuksen tuottamiseksi" on tarkoitus viitata sellaiseen määrään, joka tuottaa massasuspensiossa olennaisen ja selvän puskuroivan vaikutuksen. Tämä määrä vaihtelee normaalisti riippuen massan ominaisuuksista ja käsittelyolosuhteista. Alan asiantuntija kykenee laskemaan tarvittavan määrän yleistietämyksensä perusteella tai suorittamalla yksinkertaisia kokeita varsinaisella massasuspensiolla, kuten on esitetty esimerkiksi tämän kuvauksen esimerkissä 9.

NaOH:n määrä tässä puskuroivassa yhdistelmässä on tyypillisesti noin alueella 0,5-5 kg NaOH tonnissa kuivaa selluloosaa, ja hiilidioksidin määrä mainitussa yhdistelmässä on noin alueella 0,5-5 kg CO_2 tonnissa kuivaa selluloosaa. Tyypillinen puskuroiva yhdistelmä käsittää kulloinkin noin 2-3 kg NaOH ja CO_2 tonnissa kuivaa selluloosaa. Esillä olevan keksinnön puitteissa voidaan käyttää kumpaakin komponenttia edellä mainittuja määriä enemmän tai vähemmän, mutta yleensä on epätaloudellista käyttää enemmän kuin mikä on välttämätöntä toivotun puskuroivan vaikutuksen saavuttamiseksi.

Selvää on, että NaOH- tai CO_2 -ylimäärä, jota käytetään lisäksi pH:n asettamiseksi, saattaa olla merkittävästi suurempi kuin edellä esitetyt, puskuroivan vaikutuksen aikaansaavat määrät.

NaOH:n ja CO_2 :n lisäyksellä saavutettu puskuroiva vaikutus vastaa liuotetun $NaHCO_3$:n lisäyksellä saavutettua vaikutusta, mutta NaOH:n ja CO_2 :n käytön etuna on kuitenkin se, että kiinteän $NaHCO_3$:n käyttöön liittyvä tilan tarve ja hankala käsittely vältetään. Toisaalta natriumhydroksidi on kemikaali, jota on runsaasti saatavilla paperitehtaassa, koska sitä käytetään myös moniin muihin tarkoituksiin. Hiilidioksidikaasua voidaan kehittää paikan päällä tai ostaa tarvittaessa. Hiilidioksidin syöttö suspensioon on teknisesti puhdasta ja

vaivatonta.

Lisäetuna on se, että keksinnön mukaisesti käytetty hydroksidi ja hiilidioksidi voivat toimia kahdella tavalla, eli ne sekä nostavat alkaliteettia että muuttavat pH-arvoa. Näin ollen, esillä olevan keksinnön erään edullisen suoritusmuodon mukaan massasuspension pH:ta nostetaan lisäämällä ylimäärin alkalimetallihydroksidia, esimerkiksi natriumhydroksidin vesiliuosta, tai sitä lasketaan lisäämällä ylimäärin hiilidioksidia.

Hiilidioksidi on edullisesti kaasumaista, vaikka sitä voidaanakin lisätä myös vesipitoisena nesteenä, jota on saatu liuottamalla kaasumaista tai kiinteätä hiilidioksidia veteen. Hydroksidi ja hiilidioksidi voidaan yhdistää ennen syöttämistä massasuspensioon, vaikka edullista onkin syöttää ne suoraan massan kiertojärjestelmään kuten massatorniin johtavaan putkeen.

Mainittu yhdistelmä puskuroi massasuspension edullisesti alueella 7-9 olevaan pH-arvoon.

Keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti massasuspension alkaliteettia nostetaan käyttämällä alkalimetallihydroksidia ja liuotettua hiilidioksidia olennaisesti ekvimolaarisena määränä, joka määrä riittää tuottamaan merkittävän puskuroivan vaikutuksen noin pH-arvossa 8.

Massasuspensio voi olla valkaistua tai valkaisematonta, kemiallista tai mekaanista massaa, vaikka edullinen massa onkin valkaistu kemiallinen massa.

Kalsiumkarbonaattia voidaan edullisesti käyttää massan täyteaineena, sillä stabiloidun pH:n ansiosta täyteaine pysyy suspensiossa kiinteänä. pH:n muuttuminen arvoon 6 tai 5,5 esimerkiksi tällaisessä pH-arvossa sisäänjohdettavan, kierrätetyn nollaveden seurauksena saattaisi liuottaa täyteaineena toimivan karbonaatin. Tämä epätoivottu ilmiö voidaan estää tehokkaasti esillä olevan keksinnön mukaisella puskuroivalla vaikutuksella.

Esillä olevan keksinnön kohteena on myös menetelmä paperin valmistamiseksi, jonka menetelmän käsittämässä vaiheissa:

- saadaan aikaan massasuspensio
- massasuspension alkaliteettia nostetaan alkalimetallihydroksidisytön ja hiilidioksidisytön yhdistelmällä, jotka syötöt kumoavat olennaisesti toistensa pH:ta muuttavan vaikutuksen, jolloin syötöt toteutetaan määränä, joka riittää saamaan aikaan massasuspensioon merkittävän puskuroivan vaikutuksen;

- valinnaisesti massasuspension pH säädetään haluttuun arvoon välillä 7 ja 9 lisäämällä alkalista ainetta kuten yhdistettä NaOH tai hapanta ainetta, kuten yhdistettä CO₂;
- massasuspensio muodostetaan rainaksi;
- raina kuivataan paperin muodostamiseksi.

Paperin valmistus esillä olevan keksinnön mukaisesti toteutetaan muutoin tavanomaisella tavalla, lukuunottamatta sitä, että massan alkaliteettia nostetaan ennen lyhyttä kiertoa. Tällaiset paperinvalmistusprosessit ovat alalla hyvin tunnettuja, eikä niiden yksityiskohtaisempaa kuvaamista tässä pidetä välttämättömänä.

Keksintöä havainnollistetaan seuraavassa muutamalla esimerkillä, joiden tarkoitus ei ole rajoittaa keksintöä millään tavalla.

Esimerkki 1

(Viite-esimerkki)

Osittain integroidussa paperitehtaassa täysin valkaistun sulfaattimarkkinamassan paaleja laitetaan massan sulputtimeen. Sulputtimessa vallitseva pH asetetaan NaOH:n vesiliuoksella noin 11 olevaan arvoon. Sulputuksen jälkeen paperinvalmistuskemikaaleja ja laimennusvettä, joilla on happamoittava vaikutus, lisätään sulputettuun massasuspensioon. Tämän seurauksena massasuspension pH alenee arvosta 11 noin alueella 6,5-6,8 olevaan arvoon. Tämä pH on liian alhainen lyhyttä kiertoa varten, joka lyhyt kierto toteutetaan pH-alueella 7-7,5. Niinpä pH:ta säädetään uudestaan lisäämällä NaOH:n vesiliuosta.

NaOH:n voimakkaasta emäksisestä vaikutuksesta johtuen tarkka pH-säätö tällä tavalla on vaikeata. Yliannostelu johtaa liian suureen pH-arvoon.

Esimerkki 2

Esimerkin 1 mukaista prosessia muutetaan tilanteen parantamiseksi lisäämällä NaOH:n ja CO₂:n yhdistelmää massan sulputtimeen. Suspensioon lisättyä NaOH:n määrää suurennetaan olennaisesti esimerkin 1 mukaiseen prosessiin verrattuna. Kumoava määrä CO₂:ta lisätään noin 9 olevan pH-arvon saamiseksi.

Sulputuksen jälkeen samat paperikemikaalit kuin esimerkissä 1 lisätään sulputettuun massasuspensioon. NaOH:n ja CO₂:n yhdistelmän puskuroidun vaikutuksen ansiosta nämä

happamat lisäykset alentavat pH:n vain arvoon 7,2. Tämä on sopiva pH lyhyttä kiertoa ajatellen, eikä pH:ta tarvitse enää säätää NaOH:n avulla.

Esimerkki 3

(Viite-esimerkki)

Paperitehtaassa sulfaattimassasuspensio, jonka pH on 5,1, johdetaan varastotorniin. Ennenkuin massasuspensio joutuu torniin, sen pH asetetaan arvoon 8 lisäämällä NaOH:n vesiliuosta torniin johtavaan putkeen. Massasuspensio johdetaan varastotornista jauhimeen. Jauhatuksen aikana pH laskee noin arvoon 6. Tämä alhainen pH aiheuttaa ongelmia myöhemmässä massan liimauksessa.

Esimerkki 4

Esimerkin 3 prosessi toistetaan, paitsi ettei massasuspensioon syötetä ainoastaan tarvittavaa määrää NaOH:ta, vaan ensin putkeen syötetään ylimäärin NaOH:ta ja sitten siihen syötetään kaasumaista CO₂:ta, joka vaikuttaa NaOH-ylimäärää vastaan. Nytkin tuloksena olevan suspension pH on 8 sen joutuessa varastotorniin.

Massa syötetään varastotornista jauhimeen. Jauhatuksen aikana pH pysyy noin arvossa 8, eikä liimauksen aikana esiinny ongelmia.

Esimerkki 5

Laboratoriokokeessa käytettiin massasuspensiota, jonka pH oli 5.1. Massasuspension pH asetettiin arvoon 8 käyttämällä a) vain NaOH:ta ja b) käyttämällä NaOH-ylimäärää yhdessä CO₂:n kanssa. Suspension puskuroiva vaikutus testattiin vahvalla hapolla (aluna, pH 3,0).

Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa 1.

Taulukko 1

	pH ¹	NaOH (ml)	CO ₂ (g)	pH ²	aluna (ml)	pH ³
a) (NaOH)	5,1	2	-	8,0	1	6,4
b) (NaOH + CO ₂)	5,1	3	1	8,0	1	7,9

¹ alkuperäisen massasuspension pH

² pH sen jälkeen, kun on lisätty NaOH / NaOH + CO₂

³ pH happolisäyksen jälkeen

Edellä esitetyssä prosessissa 1 ml NaOH:n vesiliuosta vastaa noin 2,5 kg/tonni selluloosaa, kuivapainosta laskien; samalla tavalla, 1 g CO₂:ta vastaa noin 2,5 kg /tonni selluloosaa; ja 1 ml alunaa vastaa noin 2,8 kg/tonni selluloosaa.

Edellä esitetyt tulokset osoittavat selvästi, että toistensa vaikutuksen kumoavien NaOH- ja CO₂-määrien lisääminen stabiloii massasuspension pH:n.

Esimerkki 6

(Viite-esimerkki)

Massasuspensiota varastoitiin massan varastosäiliössä, massatehtaalla, alueella 5,5-6 olevassa pH-arvossa. Massa syötettiin tässä pH-arvossa ja 3-4% olevassa sakeudessa paperitehtaaseen puristimen kautta, joka puristin nosti sakeuden noin arvoon 10%. Massa johdettiin tässä sakeudessa paperitehtaan varastosäiliöön alueella 5,5-6 olevassa pH-arvossa.

Paperikoneelta peräisin olevaa nollavettä syötettiin varastosäiliöön alueella 7,5-8 olevassa pH-arvossa. Paperia valmistettiin käyttäen täyteaineena yhdistettä CaCO₃. Osa täyteaineesta kiersi nollaveden mukana varastosäiliöön. Varastosäiliöön joutuessaan nollaveden sisältämä CaCO₃ liukeni sen kohdatessa massasuspension, jonka pH oli 5,5-6.

CaCO₃:n liukeneminen aiheutti täyteainehäviötä ja tämän lisäksi kalsiumionit suurensivat veden kovuutta ja aiheuttivat saostumia epätoivotuissa pisteissä.

Varastosäiliöstä suspensio johdettiin jauhimeen. Jauhatuksen parantamiseksi massasuspension pH asetettiin arvoon 7,5 NaOH:lla ennen jauhinta. NaOH-syötön huolellinen säätäminen oli välttämätöntä liian suuren tai liian pienen annostuksen välttämiseksi.

Jauhimessa pH aleni arvoon 6-6,5, mikä tarkoitti suurempaa energiankulutusta jauhatuksessa. pH oli liian alhainen liimaamista ajatellen. Näin ollen pH-arvoa oli säädettävä uudestaan liimaamista varten.

Esimerkki 7

(Viite-esimerkki)

Esimerkin 6 mukainen prosessi toistettiin, paitsi että NaHCO_3 :n vesiliuosta syötettiin paperitehtaan varastosäiliöön alueella 7,5-8 olevan toivotun pH:n saamiseksi. Nollaveden sisältämä CaCO_3 ei liuennut ja täyteainehävikkiin liittyvä ongelma saatiin ratkaistuksi.

Jauhimeen johdetun syötön pH oli noin 7,5 eikä suspensioon syötetty lainkaan NaOH:ta. Jauhimessa pH laski kuten aikaisemminkin ja pH:ta oli säädettävä NaOH:lla liimaamista varten.

Esimerkki 8

Esimerkin 6 mukainen prosessi toistettiin, paitsi että yhdisteitä NaOH ja CO_2 syötettiin paperitehtaan varastosäiliöön johtavaan putkeen. pH säädettiin arvoon 8, eikä varastosäiliössä esiintynyt täyteainehäviöitä.

Jauhimeen johdetun syötön pH oli noin 8 eikä suspensioon syötetty lainkaan NaOH:ta. Jauhatuksen aikana suspension alkaliteetti vastusti pH:ta alentavaa vaikutusta siinä määrin, että pH pysyi alueella 7,5-8.

pH:ta ei täytynyt säätää liimaamista varten. Massaa käytettiin paperin valmistamiseksi erinomaisin tuloksin.

Esimerkki 9

Massasuspensio, jonka sakeus oli 10% ja pH 7,4, jaettiin kahteen osaan, massaksi 1 ja massaksi 2, jotka painoivat kulloinkin 2030 g. Massasuspension pH asetettiin toisaalta

rikkihapolla (yhdisteen H_2SO_4 10-painoprosenttinen vesiliuos) ja toisaalta kaasumaisella hiilidioksidilla sekä 1M natriumhydroksidin ja hiilidioksidikaasun yhdistelmällä.

Massan 1 pH asetettiin arvoon 6,2 mainitulla rikkihapolla. Massan 2 pH asetettiin arvoon 6,2 lisäämällä 15 ml natriumhydroksidia ja 1,02 g hiilidioksidia. Tuloksena saadut massasuspensiot titrattiin 10% rikkihapolla, jolloin saatiin selvitettyksi kulloinkin niiden kyky vastustaa pH-muutoksia.

Tulokset on esitetty alla olevassa taulukossa 2.

Taulukko 2

Titraus H_2SO_4 (kg/t)	pH massa 1	pH massa 2
0	6,22	6,20
1,4	6,18	6,20
2,4	6,10	6,21
4,7	6,03	6,17
10,6	5,82	6,12

Taulukossa 2 rikkihapon määrä on esitetty kilogrammoina 100% H_2SO_4 /tonni kuivaa selluloosaa.

Massan 2 alkaliteetin ja pH:n säätämiseksi edellä kuvatulla tavalla NaOH:ta lisättiin 2,9 kg/tonni selluloosaa ja CO_2 :ta käytettiin 5,1 kg/tonni selluloosaa olevana määränä. CO_2 :ta käytettiin sekä pH-arvon säätämiseksi että natriumhydroksidilisäyksen vaikutuksen kumoamiseksi.

Tämä koe osoittaa, että sängen pienillä määrillä natriumhydroksidin ja hiilidioksidin yhdistelmää saadaan aikaan tehokas puskurivaikutus. Edellä saatu lopullinen, 6,12 oleva pH tekee massan 2 täysin käyttökelpoiseksi paperinvalmistustarkoituksiin, kun taas massan 1 lopullinen pH on liian alhainen.

On ilmeistä, että keksintöä voidaan muunnella hyvin monella, alan asiantuntijalle ilmeisellä tavalla patenttivaatimuksista tällöin kuitenkin poikkeamatta.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä massasuspension pH:n stabiloimiseksi, t u n n e t t u siitä, että paperinvalmistuksessa käytettävän massasuspension alkaliteettia nostetaan lisäämällä siihen alkalimetallihydroksidisytön ja hiilidioksidisyötön yhdistelmä, jotka syötöt olennaisesti kumoavat toistensa pH:ta muuttavan vaikutuksen, jolloin syötöt toteutetaan määränä, joka riittää aikaansaamaan massasuspensioon merkittävän puskuroivan vaikutuksen paperinvalmistusta varten.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massasuspension pH:ta säädetään lisäämällä alkalista ainetta kuten ylimäärin alkalimetallihydroksidia tai hapanta ainetta kuten ylimäärin hiilidioksidia.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetallihydroksidi on vesipitoinen natriumhydroksidi ja hiilidioksidi on kaasumainen hiilidioksidi.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetallihydroksidi syötetään massasuspensioon ennen hiilidioksidin syöttämistä.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massasuspensio puskuroidaan yhdistelmällä pH-arvoon välillä 7 ja 9.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massasuspension alkaliteettia nostetaan saattamalla siihen olennaisesti ekvimolaarinen määrä alkalimetallihydroksidia ja liuennutta hiilidioksidia, joka määrä on riittävä toteuttamaan merkittävän puskuroivan vaikutuksen pH:ssa noin 8.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massasuspension pH säädetään arvoon alle pH 8 lisäämällä ylimäärin hiilidioksidia.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massasuspension pH säädetään arvoon yli pH 8 lisäämällä ylimäärin alkalimetallihydroksidia.
9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massasuspensio on kemiallinen tai mekaaninen massa.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massasuspensio on valkaistu kemiallinen massa.

11. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massasuspensio sisältää ja/tai sen on tarkoitus sisältää kalsiumkarbonaattitäyteainetta.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alkalimetalli-hydroksidi- ja hiilidioksidisyötöt lisätään massasäiliöön johtavassa putkessa virtaavaan massasuspensioon.

13. Menetelmä paperin valmistamiseksi, t u n n e t t u siitä, että

- aikaansaadaan paperinvalmistuksessa käytettävä massasuspensio;
- nostetaan massasuspension alkaliteettia lisäämällä siihen alkalimetallihydroksidisyötön ja hiilidioksidisyötön yhdistelmä, jotka syötöt olennaisesti kumoavat toistensa pH:ta muuttavan vaikutuksen, jolloin syötöt toteutetaan määränä, joka riittää aikaansaamaan massasuspensioon merkittävän puskuroivan vaikutuksen paperinvalmistusta varten;
- valinnanvaraisesti säädetään massasuspension pH haluttuun arvoon välillä 7 ja 9 lisäämällä alkalista ainetta tai hapanta ainetta;
- muodostetaan massasuspensio rainaksi; ja
- kuivataan raina paperin muodostamiseksi.

Patentkrav

1. Förfarande för stabilisering av pH hos en massasuspension, k ä n n e t e c k n a t av att alkaliniteten för en för pappersframställning avsedd massasuspension höjs att tillsätta en kombination av en inmatning av alkalimetallhydroxid och en inmatning av koldioxid, vilka inmatningar väsentligen motverkar varandras pH förändrande effekt, varvid nämnda inmatningar utförs i en mängd som är tillräcklig för att åstadkomma i massasuspensionen en markant bufferteffekt för pappersframställning.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att massasuspensionens pH justeras genom tillsats av ett alkaliskt medel såsom ett överskott av alkalimetallyhydroxiden eller genom tillsats av ett surt medel såsom ett överskott av koldioxiden.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att alkalimetallhydroxiden är en vattenlösning av natriumhydroxid och koldioxiden är gasformig koldioxid.
4. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att alkalimetallhydroxiden matas till massasuspensionen innan inmatningen av koldioxid.
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att massasuspensionen buffras av kombinationen till ett pH mellan 7 och 9.
6. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att massasuspensionen alkalinitet höjs genom att bringa däri en väsentligen ekvimolär mängd av alkalimetallhydroxid och löst koldioxid, vilken mängd är tillräcklig för att åstadkomma en signifikant buffertverkan vid pH ca 8.
7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att massasuspensionens pH justeras till ett värde som är lägre än pH 8 genom tillsats av ett överskott av koldioxid.
8. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att massasuspensionens pH justeras till ett värde som är högre än pH 8 genom tillsats av ett överskott av alkalimetallhydroxid.
9. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att massasuspensionen är en kemisk eller mekanisk massa.

10. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att massasuspensionen är en blekt kemisk massa.
11. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att massasuspensionen innehåller och/eller är avsedd att innehålla kalciumkarbonat som fyllmedel.
12. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att alkalimetallhydroxid- och koldioxidflödena matas in i massasuspensionen i ett rör som leder till ett massatorn.
13. Förfarande för framställning av papper, k ä n n e t e c k n a t av att man
- åstadkommer en massasuspension avsedd för pappersframställning,
 - höjer alkaliniteten för massasuspensionen genom att tillsätta däri en kombination av en inmatning av alkalimetallhydroxid och en inmatning av koldioxid, vilka inmatningar väsentligen motverkar varandras pH förändrande effekt, varvid nämnda inmatningar utförs i en mängd som är tillräcklig för att åstadkomma i massasuspensionen en markant bufferteffekt för pappersframställningen,
 - valbart justerar massasuspensionens pH till ett önskat värde mellan 7 och 9 genom tillsats av ett alkaliskt medel eller ett surt medel;
 - formar massasuspensionen till en bana; och
 - torkar banan för att bilda ett papper.