

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlekningsskrift nr. 124789

Int. Cl. D 21 c 9/10 Kl. 55c-1

Patentsøknad nr.	162.617	Inngitt	19.4.1966
Løpedag	-		
Søknaden alment tilgjengelig fra			1.7.1968
Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt			5.6.1972
Prioritet begjært fra:	30.4.1965 Frankrike, nr. PV 45.940		

Progil, S.A.,
77, rue de Miromesnil, Paris (8ème), Frankrike.

Oppfinnere: Bernard Ancelle og
Marcel Plancon,
Lyon, Frankrike.

Fullmektig: Ingeniør Tor Ivarson.

Fremgangsmåte til bleking av papirmasse.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til bleking av papirmasse ved hjelp av ozon. Oppfinnelsen går nærmere bestemt ut på en fremgangsmåte for det angitte formål, hvor man benytter en fuktig, ozonholdig luft som blekemiddel. Ved vanlig anvendte fremgangsmåter for bleking får aktive stoffer som klor, klordioksyd, soda og natriumhypoklorit innvirke i kombinasjon på de celluloseholdige masser. De derved anvendte fremgangsmåter er imidlertid tidsspillende og kostnadskrevenende, ettersom de fordrer flere behandlingsstadier og en omfattende apparatur.

Man har allerede forsøkt å bleke papirmasser med tørr ozonholdig luft. Denne fremgangsmåte minsker problemene med korrosjon og forenkler prosessen. Dessuten kan ozon fremstilles helt enkelt gjennom innvirkning av elektrisk gnistutladning på luften, og blekemidlet blir kontinuerlig disponibelt uten noen lagring av utgangsstoffene. Man har kunnet konstatere at en sådan behandling medfører en betydelig uttørring av massen. Denne ulempe er så meget større som man går ut fra en tørr gasstrøm og graden av fuktighet i anordningen beror på reaksjonen mellom cellulosematerialet og den ozonholdige luften. Tørkingen er mer eller mindre utpreget avhengig av de forskjel-

124789

-lige egenskaper hos massen, og følgen herav blir en uregelmessig, ikke homogen bleking. Man kan avhjelpe denne mangel ved å forlenge behandlingen, ettersom man da bidrar til en fornyet behandling i blekemaskinen. Dessuten degraderes massen kraftig, i særdeleshet ved de steder der tørkingen er mest utpreget, og den fremviser egenskaper som ikke kan godtas av kjøperen.

Foreliggende oppfinnelse har til formål å tilveiebringe en blekemetode som er lett å gjennomføre og som medfører en forbedret bleking under bibehold av massens kvalitet.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte til bleking av papirmasse ved å lede gjennom massen en blanding av ozon og luft eller oksygen, idet det karakteristiske består i at blandingen er mettet med fuktighet før den bringes i kontakt med papirmassen.

Man har kunnet konstatere at når man arbeider med en fuktig gasstrøm av den angitte art, i motsetning til forholdet ved tørr ozonholdig luft, forblir fuktighetsgehalten i systemet konstant og optimal, og det opptrer ikke være seg noen lokal uttørring eller nedbrytning av cellulosen. Blekingen blir homogen og regelmessig.

Ifølge oppfinnelsen kan man la en gasstrøm, som kommer fra en ozongenerator med en titer av 2,5 - 18 mg O_3 /l, hensiktsmessig 4 - 16 mg/l, passere gjennom et apparat for metting med fuktighet og deretter lede denne gasstrøm, fra apparatets utløp, i en mengde av 50 - 500 l/h i en tid av 30 min. - 2,5 h, hensiktsmessig i en mengde av 1 - 2 timer gjennom en findelt papirmasse med en tørrhetsgrad av 30 - 60% og med en pH-verdi i nærheten av nøytralt punktet og som holdes ved en temperatur av 20°C - 30°C.

Den ozonholdige gasstrøm kan som nevnt ikke bare bestå av luft, som tilfelle er ved de i denne beskrivelse angitte eksempler, men også av oksygen.

Innholdet av ozon og mengden av gass kan innenfor rammen for nærværende oppfinnelse velges som en funksjon av de variabler, som gjelder for det anvendte anlegg uten å innvirke på det oppnådde resultat. Erfaringen har faktisk vist at den avgjørende faktor i denne sammenheng er den anvendte mengde ozon per tidsenhet. Eksempelvis oppnår man i hovedsaken samme bleking ved å la følgende virke i samme tid:

en gasström i en mengde av

300 l/h med en gehalt av 6,10 mg O_3 (d.v.s. 1830 mg O_3 /h);

en gasström i en mengde av

200 l/h med en gehalt av 9,30 mg O_3 /l (d.v.s. 1860 mg O_3 /h).

Behandlingstiden kan variere mellom 30 min. og 2,5 h ifølge de valgte betingelser innenfor rammen for foreliggende oppfinnelse for å oppnå maksimal behandlingseffektivitet. Behandlingstiden kan velges helt enkelt som en funksjon av gassmengden og/eller ozongehalten likesom av den ønskede blekingsgrad.

Eksempelvis kan en blekingsgrad "Elrepho" 60 oppnås:

på 1 time med en gassmengde av

300 l/h med en gehalt av 6,50 mg O_3 /l;

på 1 time og 30 min. med en gassmengde av

100 l/h med en gehalt av 6,50 mg O_3 /l.

På samme måte kan en blekingsgrad "Elrepho" 71 oppnås:

på 1,5 time med en gassmengde av

200 l/h med en gehalt av 9,4 mg O_3 /l;

på 2 timer med en gassmengde av

200 l/h med en gehalt av 7 mg O_3 /l;

på 2,5 time med en gassmengde av

200 l/h med en gehalt av 4 mg O_3 /l.

Fig. 1, 2 og 3 på tegningen anskueliggjør hvordan gassmengden, ozongehalten og behandlingstiden på enkel måte kan velges som funksjon av det ønskede resultat.

I figurene er som abscisse avsatt behandlingstiden i timer med ozonholdig luft og som ordinat den oppnådde blekingsgrad av massen, målt med Elrepho. Hver og en av figurene omfatter tre kurver (a), (b) og (c), som er opptegnet for mengdene av ozonholdig luft og de ozongehalter som er oppstillet i nedenstående tabell:

Mengde ozonholdig luft (l/h)	Fig. 1	Fig. 2	Fig. 3
	100	200	300
Ozongehalt a (mg/l)	6,5	4,0	2,9
b	11,7	7,0	4,5
c	15,5	9,4	6,1

Blekemetoden ifølge oppfinnelsen begrenses ikke til arten av utgangsmaterialet og heller ikke av den anvendte fremgangsmåte for fremstilling av papirmassen. Eksempelvis egner harpiks- og bladholdige masser seg helt utmerket. Disse kan

124789

være fremstilt ifølge soda-, sulfit- eller sulfatprosessen.

Massens tørrhetsgrad er en faktor av betydning for gjennomføring av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Forsøk har vist at den optimale verdi varierer som en funksjon av massens type, dens grad av koking og dens renhetsgrad. Kombinasjonen av arbeidene har gjort det mulig å bestemme den hensiktsmessigste tørrhetsgrad, som vanligvis befinner seg mellom 30-65%. Eksempelvis fremviser en kraftmasse av bøk, som er behandlet i to timer ved 20°C med en med fuktighet mettet, ozonholdig luftstrøm i en mengde av 100 l/h med en gehalt av 15,5 mg ozon per liter, følgende blekingsverdi Elrepho ifølge massens konsentrasjon:

Tørrhetsgrad	27%	51%	62%	78%
Blekingsgrad Elrepho	68	80	79,5	58

En kraftmasse av eukalyptus, som er behandlet med en mengde av 200 l/h med en ozonkonsentrasjon av 9,5 mg/l fremviste følgende verdier:

Tørrhetsgrad	30%	40%	50%	60%
Blekingsgrad Elrepho	66	75	70	59

Massen skal hensiktsmessig ha en pH-verdi så nær det nøytrale punkt som mulig, mens pH-verdier, som varierer mellom 6 og 7,5 forstyrrer ikke gjennomføringen av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Den mest hensiktsmessige reaksjonstemperatur ligger mellom 20 og 30°C. Et sammenliknende studium har vist at blekingen minsker når temperaturen stiger. Eksempelvis gir en kraftmasse av bøk med en tørrhetsgrad av 60%, som er behandlet med en ozonholdig luftstrøm i en mengde av 100 l/h, hvilken luft er mettet med fuktighet og inneholder 15,5 mg O₃/l, følgende blekingsverdi Elrepho ifølge reaksjonstemperaturen.

Behandlingstid	30 min.	1 h	2 h
Temperatur	Bleking Elrepho		
°C			
25	58	78	87
45	50	71	85
65	36	50	71

Den ozonholdige luftstrøm skal således være mettet med fuktighet med samme temperatur som den temperatur som opprettholdes i massen under reaksjonen. Dessuten skal det sees at cellulosemassen ikke utsettes for noen merkbar temperaturhøyning under

ozonbehandlingen. For dette formål kan det evt. være hensiktsmessig å anbringe en kjöleanordning i apparatet.

I praksis er fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen enkel å gjennomføre, ettersom den består i å lede ozonholdig luft mot papirmassen i ett eneste arbeidsforløp. Fremgangsmåten kan gjennomføres diskontinuerlig, men også kontinuerlig, hvilket er av interesse for industriell utnyttelse. Forsök har vist at fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen faktisk kan gjennomføres kontinuerlig uten at ozonrester forefinnes i luften ved utløpet av blekingstårnet.

Selvom fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen med fordel kan erstatte de hittil anvendte blekingsmetoder, kan den også anvendes i kombinasjon med disse. På denne måte kan ozonbehandlingen inkorporeres i en blekingsbehandling i flere trinn, idet ozonbehandlingen kan foregå eller følge etter vanlige behandlingsmetoder med vann inneholdende oksygen, hypoklorit, eller klor og soda.

I det følgende skal gis noen eksempler som skal anskueliggjøre hvordan fremgangsmåten ifölge oppfinnelsen kan anvendes i praksis.

Eksempel 1

En prøve A med 25 g av rå kraftmasse av bartre med en tørrhetsgrad av 40% (10 g tørt materiale) ble findelt og innført i en glassflaske, som var forsynt med et innløpsrør og et utløpsrør for gassen. Massen hadde en -H-verdi av 7 og ble holdt ved en temperatur av 20°C. En ozonholdig luftström med en gehalt av 15,5 mg ozon per liter ble mettet med fuktighet ved 20°C i en befuktningsanordning og ble så ledet inn i flasken i en mengde av 100 l/h. Behandlingen pågikk i to timer.

En annen likedan prøve B ble behandlet under samme betingelser, men den ozonholdige luftström inneholdt her 7,0 mg ozon per liter og ble innledet i flasken i en mengde av 200 l/h.

De hovedsakelige kjennetegn på de således oppnådde masser er oppstilt i etterfølgende tabell:

	Ikke behandlet prøve	Prøve A	Prøve B
Bleking Elrepho (1)	22	77	74
Vekt g/m ²	72,6	67,8	68,9
Bøk (2)	2,18	1,88	1,93
Bruddlengde (3)	3250	4050	4200
Brytningsverdi (4)	17	18	20

124789

- | | |
|----------------|-------------|
| (1) Norm AFNOR | NF Q.0.3008 |
| (2) " " | NF Q.03.016 |
| (3) " " | NF Q.03.004 |
| (4) " " | NF Q.03.014 |

De oppnådde verdier på blekingstrekkene er så meget mer forbausende som den anvendte papirmasse var meget vanskelig å bleke, ettersom den hadde en permanganatverdi av 39.

Eksempel 2

Dette eksempel tilsikter å illustrere den betydelige fordelene med bleking ved hjelp av ozonholdig, fuktig luft ifølge foreliggende oppfinnelse i forhold til de kjente fremgangsmåter med ozonholdig, tørr luft.

To serier prøver med 50 g rå kraftmasse av bøk med et tørrstoffinnhold av 60% og en pH-verdi av 7 ble behandlet under samme betingelser som i eksempel 1 med en ozonholdig luftstrøm som inneholdt 15 mg ozon per liter i en mengde av 100 l/h. ved 25°C. I den første serie var den ozonholdige luft tørr og i den andre serie var den mettet med fuktighet. De oppnådde resultater fremgår av etterfølgende tabell:

Behandlingstid	Tørr ozonholdig luft		Fuktig ozonholdig luft	
	1 h	2 h	1 h	2 h
Blekingsgrad				
Elrepho	67	75	73	83
Shopper-grad	14	15	14	14
Vekt g/m ²	69,4	68,3	68,3	67,8
Bøk	2,05	2,05	2,14	2,05
Bruddlengde	2550	2450	2700	2750
Brytningsverdi	8	7,5	11	10,5
Sønderrivningsverdi				
5	51	41	48	42

- (5) Norm AFNOR Q.03.011

Ovenstående eksempler klargjør tydelig de to aspekter på den større effektivitet ved fuktig, ozonholdig luft i forhold til en bleking med tørr, ozonholdig luft:

Dels blir belkingen ved like lang behandlingstid betydelig forbedret (6 resp. 8 grader for en og to timers reaksjon).

Dels blir ved samme bleking, som oppnås med fuktig, ozonholdig luft etter en behandlingstid, som er meget kortere enn ved anvendelse av tørr ozonholdig luft, massens egenskaper bedre i særdeleshet m.h.t. rivelengde, lysverdien og riveverdien.

P a t e n t k r a v :

1. Fremgangsmåte til bleking av papirmasse ved å lede gjennom massen en blanding av ozon og luft eller oksygen, k a r a k-
t e r i s e r t v e d at blandingen er mettet med fuktig-
het för den bringes i kontakt med papirmassen.
2. Fremgangsmåte ifölge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at det anvendes en gasström, som inneholder ozon med
en gehalt av 2,5 - 18 mg/l, hensiktsmessig 4 - 16 mg/l, at
törrstoffinnholdet i massen ligger mellom 30 og 65% og at
massens pH-verdi ligger mellom 6 og 7,5.

Anførte publikasjoner:

Fransk patent nr. 1.075.221
Tysk patent nr. 228.425, 466.220
U.S. patent nr. 2.466.633

