

(19) DANMARK



(12) FREMLÆGGELSESSKRIFT

(11) 162899 B

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(21) Patentansøgning nr.: 4606/78

(51) Int.Cl.5

C 09 D 9/04

(22) Indleveringsdag: 16 okt 1978

D 21 C 5/02

(41) Alm. tilgængelig: 21 apr 1979

(44) Fremlagt: 23 dec 1991

(86) International ansøgning nr.: -

(30) Prioritet: 20 okt 1977 IT 28816/77 01 sep 1978 IT 27242/78

(71) Ansøger: *MONTEDISON S.P.A.; 31, Foro Buonaparte; Milano, IT

(72) Opfinder: Giulio *Calmanti; IT, Salvatore *Gafa; IT, Giovanni Maria *Dadea; IT, Alfonso *Gatti; IT, Fulvio *Burzio; IT

(74) Fuldmægtig: Hofman-Bang & Boutard A/S

(54) Afsværningsmiddel og fremgangsmåde til afsværtning af trykt affaldspapir

(56) Fremdragne publikationer

US pat. nr. 3377234

2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
841
842
843
844
845
846
847
848
849
850
851
852
853
854
855
856
857
858
859
860
861
862
863
864
865
866
867
868
869
870
871
872
873
874
875
876
877
878
879
880
881
882
883
884
885
886
887
888
889
890
891
892
893
894
895
896
897
898
899
900
901
902
903
904
905
906
907
908
909
910
911
912
913
914
915
916
917
918
919
920
921
922
923
924
925
926
927
928
929
930
931
932
933
934
935
936
937
938
939
940
941
942
943
944
945
946
947
948
949
950
951
952
953
954
955
956
957
958
959
960
961
962
963
964
965
966
967
968
969
970
971
972
973
974
975
976
977
978
979
980
981
982
983
984
985
986
987
988
989
990
991
992
993
994
995
996
997
998
999
1000

Den foreliggende opfindelse angår et afsværtningsmiddel til trykt affaldspapir samt en fremgangsmåde til afsværtning af dette. Ved afsværtningen af trykt affaldspapir tilstræber man at fjerne tryksværten fra papiret og at udvinde en papirpulp, som kan genanvendes til fremstilling af trykt papir til aviser, magasiner, bøger, osv.

Papir består i det væsentlige af cellulosefibre og fyldstoffer, mens tryksværten består af pigmenter sammenholdt med passende bindemidler.

En af de kendteste afsværtningsprocesser er den såkaldte vaskeproces, der skematisk er baseret på en pulpning af papiret i vand og en påfølgende vaskning af den således fremkomne suspension.

Ved pulpningen i vand knuses og fibersønderdeles det trykte affaldspapir i et alkalisk medium ved hjælp af varme, mekanisk omrøring og passende afsværtningsmidler, der mere eller mindre grundigt fjerner sværten fra papirfibre.

Vaskningen består i en serie af fortykkelser og fortyndinger af den vandige opløsning, der opnås ved pulpningen af affaldspapiret, og formålet dermed er at opnå to vandige suspensioner: en mere fortyndet indeholdende muligvis den største del af sværten, og en tykkere, der indeholder papirfibre, der i højst mulig grad er fri for sværte, denne sidste suspension anvendes til fremstilling af nyt papir.

Ved udøvelsen af de kendte afsværtningsprocesser baseret på vaskning indeholder suspensionen af sværten en betydelig mængde af papirfibre og fyldstoffer, og den må derfor behandles på passende måde, før den recirkuleres partielt eller kasseres som udgående materiale. Sædvanligvis tilsætter man til denne suspension som additiver flokkule-

ringsmidler bestående af polyelektrolytter, og den udsættes for flotation i et surt eller neutralt medium. Når man går frem på denne måde, bliver dog også fibrene og de mineralske fyldstoffer floteret sammen med sværten, hvorfor der sammen med den floterede masse også går en vigtig del af fibrene og de mineralske fyldstoffer tabt, hvilke ville have været anvendelige til fremstilling af nyt papir.

10 I US patentskrift nr. 3 377 234 omtales en fremgangsmåde til afsværtning af trykt affaldscellulosebaseret materiale ved tilblending af alkylsulfater og alkylarylsulfonater som aktivt materiale, idet behandlingen typisk foregår i basisk miljø, der senere ændres til surt miljø og omfatter flere klaringstrin. En eventuel blegning eksempelvis med H_2O_2 udføres i et senere trin.

20 Det kan således som et resumé anføres, at udbyttet af udvundet papir med de kendte afsværtningsmidler og med de kendte afsværtningsprocesser sædvanligvis er relativt lavt.

25 En anden ulempe ved de kendte afsværtningsprocesser ved vaskning består i, at den floterede masse i kraft af, at den indeholder en betydelig mængde fibre, udviser et betydeligt volumen, og at det derfor er vanskeligt at skille sig af denne.

30 Det klarede vand, som fremkommer efter flotationstrinnet, regnet i strømmingens retning, kan imidlertid kun recirkuleres i begrænsede mængder til pulpningstrinnet og/eller til vasketrinnet, på grund af det betydelige indhold af elektrolytter, der hidrører fra pH-korrektionerne og fra tilsætningen af flotationssalte, dette involverer den ulempe, at man er tvunget til at skaffe sig af med store mængder af vand for at gennemføre den fulde proces.

Når man ønsker at recirkulere en del af det klarede, sure vand, er det desuden nødvendigt at korrigere pH med det medfølgende forbrug af reaktanter på grund af det forhold, at man ved pulpnings- og vaskningstrinnene arbejder i alkalisk medium.

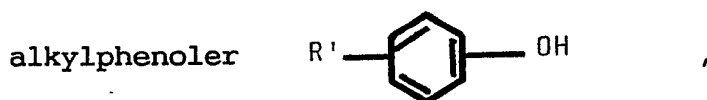
Det er således opfindelsens formål at tilvejebringe et nyt middel, som - anvendt ved afsværtningsprocesser ved vaskning - vil tillade at afsværte trykt affaldspapir, hvorved man opnår en pulp med en høj klarhed og med et højt udbytte, og at tilvejebringe en afsværtningsproces ved vaskning, som med et begrænset forbrug af reaktanter og dermed begrænsede volumina af procesvand vil muliggøre, at man kan genvinde pulp med høj klarhed i højt udbytte.

Afsværtningsmidlet af den i krav 1's indledning nævnte art er ejendommeligt ved det i den kendetegnende del af krav 1 angivne. Herved opfyldes opfindelsens formål.

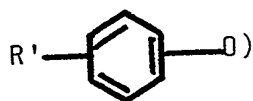
De angivne procentdele har relation til midler, der antages at foreligge i ren tilstand.

Komponent A er praktisk talt en sæbe, dvs. et alkalisk salt af en fedtsyre, eller - hvad der er mere almindeligt - en blanding af fedtsyrer med R-carbonhydridkæder med fra 9 til 21 carbonatomer. Blandt de forskellige fedtsyrer er den foretrukne hydrogenet talg.

Komponent B er et non-ionisk ethoxylet og/eller propoxylet, overfladeaktivt middel, hvis hydrofobe RO-del afledes af en eller flere af de følgende forbindelser



hvor i R'-alkylkæden har et antal carbonatomer mellem 8 og 12 (i dette tilfælde er RO således repræsenteret ved



5 primære, mættede fedtalkoholer $\text{R}'' - \text{CH}_2 - \text{OH}$, i hvilke alkyl-
 R'' -kæden har et antal carbonatomer mellem 8 og 19 (i det-
 te tilfælde er RO således repræsenteret af: $\text{R}'' - \text{CH}_2 - \text{O}$),
 sekundære, mættede fedtalkoholer $\text{R}'' - \text{CH} - \text{R}^{\text{iv}}$ i hvilke

10 R'' og R^{iv} alkylkæderne alle har et antal carbonatomer
 mellem 8 og 19 (i dette tilfælde er RO således repræsen-
 teret af $\text{R}'' - \text{CH} - \text{R}^{\text{iv}}$),

$$\begin{array}{c} | \\ \text{O} \end{array}$$

15 mættede og/eller umættede fedtsyrer $\text{R}^{\text{v}} - \text{COOH}$, i hvilke al-
 kylkæden R^{v} har et antal carbonatomer mellem 9 og 21 (i
 dette tilfælde er RO repræsenteret af $\text{R}^{\text{v}} - \text{COO}$).

20 Komponent C er et anionisk, overfladeaktivt middel bestå-
 ende af et sulfonat $\text{R} - \text{SO}_3 - \text{M}$ og/eller af et sulfat
 $\text{R} - \text{O} - \text{SO}_3 - \text{M}$.

Radikalet R af sulfonatet kan bestå af:

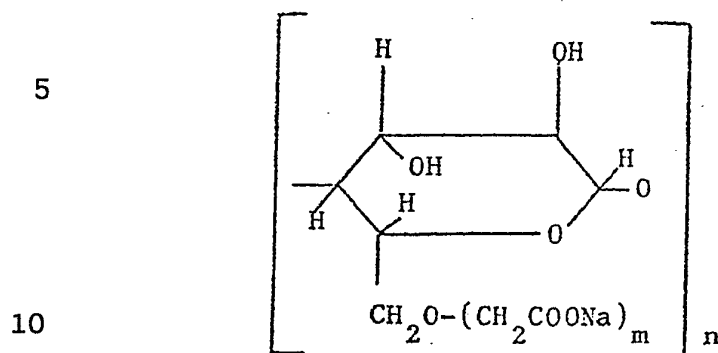
25 en lineær paraffinisk kæde med et antal carbonatomer mel-
 lem 10 og 20, men fortrinsvis mellem 15 og 18,

en olefinisk kæde med et antal carbonatomer mellem 10 og
 20, men fortrinsvis mellem 14 og 18,

30 en alkyl-aryl-kæde $\text{R}'' - \text{C}_6\text{H}_5$, hvor R'' er en alkylkæde

med et antal carbonatomer mellem 10 og 14. R' radikalet
 af sulfatet er en paraffinkæde med et antal carbonatomer
 mellem 10 og 20.
 35

Komponent D er en natrium-carboxymethyl-cellulose med formelen:



hvor: m er substitutionsgraden af natrium-carboxymethylen-grupperne, som ligger mellem 0,5 og 1, fortrinsvis mellem 0,6 og 0,8,

15

n er polymerisationsgraden, som ligger mellem 600 og 1500, fortrinsvis mellem 700 og 900.

20 Komponent E i afsvævningsmidlet ifølge opfindelsen består af et uorganisk alkalisalt udvalgt fra den gruppe, der består af metasilicat, disilicat, carbonat, borat og polyphosphater. Man foretrækker natriumsalte, især natriummetasilicat. Midlet ifølge opfindelsen fremstilles ved

25 simpel fysisk sammenblanding af bestanddelene, og det kan foreligge i form af et pulver eller en pasta, afhængigt af de anvendte komponenter og deres indbyrdes forhold.

Om ønsket kan de fem komponenter, der udgør blandingen, tilføres separat, under forudsætning af, at de foreligger i passende indbyrdes vægtforhold, og direkte til det udstyr, hvori pulpningen af det trykte affaldspapir vil finde sted.

30

35 Midlet ifølge opfindelsen er ikke toksisk, det kræver ikke specielle forholdsregler til sin håndtering, og det indeholder anioniske og non-ioniske, overfladeaktive midler,

som for mindst 90 % vedkommende er biodegraderbare.

Opfindelsen angår endvidere en fremgangsmåde til afsværtning af trykt affaldspapir, ved hvilken affaldspapir pulpes i vand tilsat et afsværningsmiddel, og som er ejendommelig ved det i krav 11 anførte.

Det har især overraskende vist sig, at suspensionen af den svarte, der fremkommer ved slutningen af pulpetrinnet, i det tilfælde, at det trykte papir udsættes for en afsværtning ved vaskning, og midlet ifølge opfindelsen anvendes under pulpetrinnet, på effektiv måde kan udsættes for flotation i et alkalisk medium uden noget flokkuleringsmiddel: denne flotation, som forekommer ved simpel blæsning med luft, forekommer på selektiv måde, dvs. den muliggør den fremherskende fjernelse af svarten.

Fremgangsmåden til afsværtning af trykt affaldspapir, der er af den i indledningen til krav 12 angivne art, er ejendommelig ved det i den kendetegnende del af krav 12 angivne.

Ved fremgangsmåden ifølge den foreliggende opfindelse arbejder man således med et middel, der ikke indeholder alkalimetallhydroxid som sådant, og som indeholder et fedtsyresalt, der udøver en betydelig stabiliserende virkning. Man kan herved opnå forbedrede afsværningsresultater i færre, eventuelt kun én arbejdsgang og derigennem spare materialer og tid, og man kan således også udføre en eventuelt ønsket H_2O_2 blegning allerede i pulpningstrinnet, således før en alkali-fremkaldt misfarvning af cellulosematerialet er indtrådt.

Den ovenfor angivne proces er illustreret på tegningen, der viser et blokdiagram, der illustrerer opfindelsen.

Fremgangsmåden kan gennemføres enten kontinuerligt eller diskontinuerligt med udmærkede resultater med enhver papirtype (selv når det indeholder mange fyldstoffer) og med enhver type tryk: dagligt udkommende aviser (letterpress eller offset), illustrerede magasiner (overtrukket eller ikke overtrukket), tabuleringer fra edb-maskiner, papir fra arkiver med eller uden mekanisk pulp, afskæringer fra typografiske eller papirbearbejdende industrier, trykte papstykker, der er behandlet med polyethylen, osv.

10

Ved den praktiske udøvelse af fremgangsmåden ifølge opfindelsen gennemføres pulpningen i et pulpeapparat, hvortil man fører vand, trykt papir og kemiske additiver.

15

Vandet kan være klaret, recirkuleret vand fra det successive flotationstrin eller fra en blanding af frisk vand og recirkuleret vand eller blot frisk vand.

20

Affaldspapiret tilføres på en sådan måde, at man opnår en mængde tørstof i vandet, der udgør mellem 3 og 15 vægt-%.

25

Afsværningsmidlet ifølge opfindelsen tilsættes i mængder på 1-6 vægt-%, fortrinsvis 2-4 %, i forhold til papirets vægt. Valget af den mængde middel, som skal anvendes, afhænger af papirtypen og af typen af tryk.

30

I almindelighed foretrækker man ved pulpetrinnet først at indføre en del af vandet, og derpå i den angivne rækkefølge: afsværningsmiddel, papir og det resterende vand.

35

Når man arbejder diskontinuerligt, gennemføres pulpningen fortrinsvis i et tidsrum af mellem 8 og 35 minutter (sædvanligvis 10-30 minutter) og ved en temperatur på 30-80 °C. Denne temperatur kan opnås ved direkte opvarmning af pulpeapparatet eller ved forvarmning af vandet. Efter pulpning går cyklus videre uden yderligere opvarmning.

I det tilfælde, hvor cyklus foretages diskontinuerligt, er det hensigtsmæssigt at lade pulpeapparatet efterfølges af en eller flere opbevaringsbeholdere, der vil tjene til tilførsel på de påfølgende apparater. Opholdstiden i opbevaringsbeholderne er ikke kritisk.

Den suspension, som fremkommer ved pulpningen, bliver derpå transporteret til de successive vaskeoperationer, der gennemføres i henhold til kendt teknik, idet man dog udover frisk vand eventuelt også anvender en del af det klarede vand, der fremkommer i forbindelse med det derpå følgende flotationstrin, uden nogen korrektioner af pH, fordi cyklus hele tiden forbliver i et alkalisk medium. Vaskeoperationerne gennemføres i konventionelt udstyr, der er fælles for alle installationer af denne art.

Sædvanligvis omfatter vasken det såkaldte sigtetrin og det regulære vasketrin.

Sigtetrinnet har til formål at eliminere de tungere og mere ru partikler (f.eks. metalklemmer) samt de lettere (f.eks. formstofmateriale), mens formålet med vasken er at opnå fjernelsen af sværten med vandet og at separere et afsværtet papir.

Selve vasken består sædvanligvis i fortyndinger, der er efterfulgt af modstrømsfiltreringer med vand, og den gennemføres fortrinsvis i tre trin eller derover.

Det afsværtede papir, som er fremkommet efter vaskningen, kan udsættes for enten en oxiderende eller reducerende blegning i henhold til kendt teknik.

Ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen kan man hensigtsmæssigt til pulpetrinnet koble en oxiderende blegning med hydrogenperoxid. I dette tilfælde gennemføres pulpningen fortrinsvis ved 50-80 °C, idet man ved siden af de alle-

rede angivne additiver tilsætter en mængde af hydrogenperoxid på mellem 0,5 og 3 vægt-%, i forhold til vægten af papiret, og idet man holder den således fremkomne suspension i en eller flere opbevaringsbeholdere i mindst 40 min. Det er sædvanligvis tilrådeligt at have en opholdstid på 40 til 120 min, skønt det er helt klart, at man lige så godt kan anvende længere tidsrum.

Den suspension, der opnås fra vaskningen, indeholder sværte, cellulosefibre af lille størrelse og fyldstoffer. Denne suspension transporteres til en eller flere flotationsbeholdere, hvori pH sædvanligvis holdes på ca. 9.

Ved flokkulering med simpel blæsning af luft og uden noget flokkuleringsmiddel finder der en selektiv separation sted af sværten, som fjernes ved hjælp af det overløbende skum, mens det klarede vand, der indeholder cellulosefibre og fyldstoffer, også i fuldt omfang kan recirkuleres tilbage til pulpe- og vasketrinnene.

Det er klart, at den totale mængde af recirkuleret, klarret vand og fordelingen deraf mellem pulpe- og vasketrinnene afhænger af de fortyndinger, man ønsker at opnå i de pågældende to trin.

Det kan som resumé anføres, at fordelene ved fremgangsmåden ifølge opfindelsen i forhold til den kendte teknik således som den er beskrevet i US patentskrift nr. 3 377 234 er følgende:

- muligheden for at gennemføre en selektiv flotation af sværten og endog en total recirkulering af det klarede vand, der indeholder cellulosefibre, hvorved man opnår papirudbytter, der er større end ved klaringsprocessen af vand i et surt medium,

- til den fulde cyklus kræver man begrænsede masser af vand, takket være muligheden for recirkulering af det klarede vand,
- 5 - begrænsede masser af opslæmning og affald ved udgangen af flotationsstrinnet,
- et mindre forbrug af kemiske reaktanter, fordi man bl.a. undgår anvendelse af flokkulanter i flotationsba-
- 10 - det og af korrektioner af pH (syrer og baser).

Midlet og fremgangsmåden ifølge opfindelsen vil blive be-
lyst nærmere af de efterfølgende eksempler og sammenlig-
ningseksemplet.

15

EKSEMPEL 1

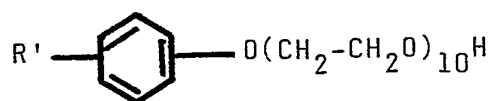
Det anvendte afsværtningsmiddel bestod af:

- 20 A) 21 vægt-% af et natriumsalt af fedtsyrer $R\text{-COO-Na}$,
hvor i radikalet R er repræsenteret af følgende blan-
ding:

	C_{13}	6 %
25	C_{15}	36 %
	C_{17}	28 %
	C_{17}	2 %
	C_{19}	16 %
	C_{21}	12 %

30

- B) 17 vægt-% af et ethoxileret, non-ionisk overflade-
aktivt middel med formelen:



35

hvor R' er en alkylkæde med gennemsnitligt 9 carbon-
atomer,

- 5 C) 5 vægt-% af et lineært natriumalkylbenzensulfonat,
hvori alkylkæden er repræsenteret af følgende blanding:

	C ₁₀	12,4 %
	C ₁₁	37,0 %
10	C ₁₂	30,9 %
	C ₁₃	19,7 %

- D) 3 vægt-% natriumcarboxymethylcellulose med

- 15 m = 0,7 (substitutionsgrad af natrium-carboxymethylen-
grupper),

n = 800 (polymerisationsgrad).

- 20 E) 54 vægt-% natriummetasilicat.

Man behandlede en blanding af papir fra en dagligt udkom-
mende avis (med et totalt indhold af fyldstoffer på 4
vægt-%) bestående af 40 % bogtryk og 60 % offset.

- 25 I en 35 m³ pulper, der er forsynet med en rotor på sin
bund, indførte man i den angivne rækkefølge:

- 10.000 liter forvarmet vand ved 35 °C,

- 30 - 44,8 kg afsværtningsmiddel (lig med 2,8 vægt-% i
forhold til vægten af det tørre papir),

- 1.600 kg papir,

- 35 - yderligere vand, forvarmet til 35 °C, indtil man opnår
en total vandmængde på 30.000 kg.

I pulperen havde suspensionen en konsistens af tørstoffer på 5 % og udviste et pH på ca. 10; pulpetiden var 10 minutter.

- 5 Den suspension, der strømmer ud af pulperen, førtes derpå ind i en opbevaringsbeholder og derfra til vasketrinnet, der består af den såkaldte sigtning og af det egentlige vasketrin.
- 10 I det afsluttende trin af sigtningen opnåede man en pulp, der var fortyndet med vand, indtil man opnåede en suspension af 4 % hvad angår tørstoffer og med et pH omkring 9,5, og som derpå blev ført til vaskning.
- 15 Især blev suspensionen udsat for filtrering, hvorunder den blev bragt til en konsistens af 11 %.

- 75 % af det vand, der opnåedes fra denne filtrering, blev anvendt til fortynding af pulpen ved slutningen af sigtningen.
- 20

- Pulpen blev derpå fortyndet igen med vand til en koncentration af 3,5 % og derpå igen filtreret, indtil der fremkom en pulp med en konsistens af 21 %. Den således fremkomne pulp viste sig at være afsværtet og blev derpå
- 25 ført til behandlingslinien af en papirmølle, efter at den var neutraliseret til et pH på 6,5 ved hjælp af det sure vand, der kommer fra den kontinuerlige papirfremstillingsmaskine.

- 30 Det vaskevand, der indeholder 1,4 g fine fibre, fyldstoffer og sværte pr. liter, blev transporteret til en flotationsbeholder, ind i hvilken man blæste luft nedefra. Der blev også indblæst luft i tilførselsledningen af den suspension, der skulle klares. pH androg ca. 9, mens hen-
- 35 standstiden var 2 minutter og 30 sekunder.

Det udstrømmende skum, der løb over fra flotationsbeholderen, indeholdt 3 vægt-% tørstoffer, der hovedsageligt bestod af sværte.

- 5 Den totale værdi af affaldsmateriale ved udgangen af flotationsbeholderen svarede til 4,4 % af det totale volumen ved indgangen.

10 Væsken ved udgangen af flotationen, som var fri for farvede pigmenter, og som indeholder fibre og mineralske fyldstoffer, blev recirkuleret: 16 % deraf til pulpetrinnet og for den resterende mængdes vedkommende til fortyndingstrinnet af pastaen, som var nødvendig til rensning og vaskning. Hele mængden af det vand, der blev ført ind
15 i pulperen, kom fra dette recirkulat.

Den afsværtede pasta, som fremkom på basis af vasken, indeholdt 1488 kg papirfibre (tørvægt), og genvindingsudbyttet androg således 93 %.

20 De 112 kg manglende materiale består delvist (nemlig 24 kg) af sværte, fyldstoffer og fibre, der strømmer ud med det skum, der løber over fra flotationsbeholderen, og delvist (88 kg) af tunge og lette, fremmede legemer,
25 fibre og farvede pigmenter, der derpå elimineres under rensningen.

Den klarhed, der måles med et ELREPHO apparat på den fremkomne afsværtede pulp, androg ca. 54°. Middelværdien
30 af klarhedsværdierne målt på de ikke trykte rande af de som udgangsmateriale tjenende aviser androg ca. 56°.

Den klarhedsmåling, som blev udført på et ark af papir fremstillet ud fra den initiale papirblanding som sådan
35 (dvs. ikke afsværtet) viste ca. 42°.

Den fremkomne pulp kunne udsættes for en blegebehandling med hydrogenperoxid, i henhold til kendt teknik, efter afsværtningsbehandlingen, regnet i strømmningens retning.

5 EKSEMPEL 2

I dette tilfælde gentog man fremgangsmåden fra eksempel 1, med den variation, at der samtidigt i det første trin af behandlingen i pulperen blev gennemført en blegning med hydrogenperoxid.

I praksis blev der ved siden af afsværtningsmidlet tilsat 1,2 % hydrogenperoxid, udtrykt som rent produkt, og beregnet i forhold til den tørre vægt af det som udgangsmateriale tjenende papir.

Driftstemperaturen i pulperen var blevet bragt op på 60 °C, mens opholdstiden i opbevaringsbeholderen var ca. 1 time.

Alle de andre driftsparametre forblev de samme som i eksempel 1.

Genvindingsudbyttet af papiret viste sig at være 93 %, mens klarheden af den fremkomne pasta var ca. 63°.

EKSEMPEL 3

I dette eksempel behandledes en blanding af affaldspapir (med et totalt indhold af mineralske fyldstoffer på 15 vægt-%) bestående af 50 % dagligt udkommende aviser (bogtryk) og 50 % illustrerede magasiner. Blandt disse sidste var 50 % overtrukket papir og 50 % var ikke overtrukket. Cyklus blev gennemført som i eksempel 1, hvorved man opnåede et genvindingsudbytte af papiret på 90 %.

Klarheden målt på den fremkomne, afsværtede pasta var ca. 62°. Middelværdien af klarheden, målt på de utrykte kantområder af de som udgangsmateriale tjenende aviser, var 63°.

5

De klarhedsmålinger, der blev udført på et papirark fremstillet ud fra den som udgangsmateriale tjenende, afsværtede papirblanding var ca. 54°.

10 EKSEMPEL 4

Eksempel 3 blev gentaget, idet man kombinerede det med en blegning af lignende art som den i eksempel 2 anvendte. Genvindingsudbyttet af papiret androg 90 %, mens klarheden, målt på den fremkomne pulp, viste sig at være lig 73°.

15

EKSEMPEL 5

Man gentog eksempel 2 på en blanding af affaldspapir bestående af 100 % kemisk pulp, i det væsentlige bestående af edb-papir. Papirets genvindingsudbytte var 95 %, mens reflektans-index af den fremkomne, afsværtede pulp var 82°.

25

Gennemsnittet af reflektansmålingerne, gennemført på de utrykte kantområder af de som udgangsmateriale tjenende papirer, var 81°.

Reflektans-index målt på et papirark fremstillet ud fra det ikke afsværtede, som udgangsmateriale tjenende androg 69°.

30

EKSEMPEL 6

35

Man gentog processen fra eksempel 1, blot med den forskel, at man anvendte afsværtningsmidlet i en mængde sva-

rende til 3,5 vægt-% af den tørre vægt af papiret.

Genudvindingsudbyttet androg 93 %, og reflektans-index af den afsværte pulp androg ca. 55°.

5

EKSEMPEL 7

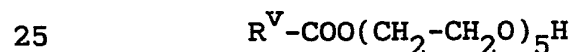
Eksempel 1 blev gentaget under anvendelse af et afsværtningsmiddel bestående af:

10

A) 18 vægt-% af et natriumsalt af fedtsyrer $R\text{-COO-Na}$, hvor radikalet R er repræsenteret af følgende blanding:

15	C_{13}	6 %
	C_{15}	36 %
	C_{17}	28 %
	C_{17}	2 %
	C_{19}	16 %
20	C_{21}	12 %

B) 15 vægt-% af et ethoxileret, non-ionisk overfladeaktivt middel med formlen:



hvor den som udgangsmateriale tjenende fedtsyre er repræsenteret af hydrogeneret talg.

30 C) 5 vægt-% af et lineært natriumalkylbenzensulfonat, hvori alkylkæden er repræsenteret af følgende blanding:

	C_{10}	12,4 %
35	C_{11}	37,0 %
	C_{12}	30,9 %
	C_{13}	19,7 %

D) 3 vægt-% natriumcarboxymethylcellulose med

$m = 0,7$ (substitutionsgrad af natrium-carboxymethylen-grupper),

5

$n = 800$ (polymerisationsgrad).

E) 59 vægt-% natriummetasilicat.

10 Genvindingsudbyttet var 93 %.

Klarheden målt med et ELREPHO apparat på den fremkomne, afsværtede pulp androg ca. 54°.

15 EKSEMPEL 8

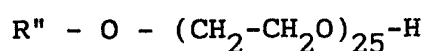
Eksempel 1 blev gentaget under anvendelse af et afsværtningsmiddel bestående af:

20 A) 30 vægt-% af et natriumsalt af fedtsyre $R-COO-Na$, hvori radikalet R er repræsenteret af følgende blanding:

25	C_{13}	6 %
	C_{15}	36 %
	C_{17}	28 %
	C_{17}	2 %
	C_{19}	16 %
	C_{21}	12 %

30

B) 11 vægt-% af et ethoxileret, non-ionisk overfladeaktivt middel med formelen:



35

hvor R'' er en alkylkæde med gennemsnitligt 16 carbon-atomer,

C) 4 vægt-% af et lineært natriumalkylbenzensulfonat, hvori alkylkæden er repræsenteret af følgende blanding:

5	C ₁₀	12,4 %
	C ₁₁	37,0 %
	C ₁₂	30,9 %
	C ₁₃	19,7 %

10 D) 2 vægt-% natriumcarboxymethylcellulose med

m = 0,7 (substitutionsgrad af natrium-carboxymethylen-grupper),

15 n = 800 (polymerisationsgrad).

E) 53 vægt-% natriummetasilicat.

20 Genvindingsudbyttet var 94,5 %. Klarheden målt med et ELREPHO apparat på den fremkomne, afsværtede pulp androg ca. 55°.

EKSEMPEL 9 (Sammenligningseksempel)

25 Ved de foretagne undersøgelser har man som anskueliggjort i efterfølgende diagram fulgt en behandlingscyklus omfattende:

30 - æltning, pulpning og vask af det papir, der skal behandles,

- opsamling af vaskevand,

35 - underkastelse af dette vand for flotation (luftindblæsning),

- genanvendelse af dette vand (efter flotationen) til en ny cyklus og med nyt papir til afsværtning,
- gentagelse af hele cyklus mange gange med optegnelse af resultaterne efter cyklus nr. 5, når væskernes sammensætning har nået en ligevægtstilstand.

Ovennævnte fremgangsmåde er fulgt i laboratoriemålestok i forbindelse med formulering X og i industriel målestok i forbindelse med formulering Y. Formulering X er sammensat i henhold til US patentskrift nr. 3 377 234, men med og uden 1,2 vægt-% H_2O_2 . Formulering Y illustrerer opfindelsen, ligeledes med og uden 1,2 vægt-% H_2O_2 .

Afprøvningsforholdene og de opnåede resultater er vist i tabel 1 og 2.

Mængden af formulering X henholdsvis Y var 2,8 vægt-%, og målinger blev udført efter 5 cyklusser.

20

25

30

35

TABEL 1

Komponenter	Afprøvede formuleringer	
	X (iflg. US ps nr. 3 377 234)	Y (ifølge opfindelsen)
Na-metasilicat	-	54,0
Na ₂ CO ₃	3,3	-
Ethoxyleret nonyl- phenol (EO=10 mol)	-	17,0
Salte af fedtsyrer	-	21,0
Na-dodecylbenzen- sulfonat	1,7	5,0
Carboxy-methylcel- lulose (CMC)	0,2	3,0
NaOH	3,6	-
Na ₄ P ₂ O ₇	1,2	-
Na-laurylsulfat	12,6	-
Na ₃ PO ₄	24,0	-
Borax	24,0	-
Na-polyphosphat (Na ₅ P ₃ O ₁₀)	29,4	-
Total	100,00	100,0

TABEL 2 (Eksempel 2, sammenligningseksempel)

N.	Papirets art	Mængden H_2O_2 (vægt-%)	Slut - klarhedsværdi	
			Formulering X	Formulering Y
1	Dagbladspapir typogr.: 40% offset: 60%	--	49	54
2	Som 1	1,2	56	63
3	Dagblad: 50% Ugeblad: 50%	--	59	62
4	Som 3	1,2	66	73

Afprøvningerne med formulering X udviste i alle tilfælde
 utilfredsstillende blegning grundet fravær af stabilisa-
 tor (såsom Na-metasilicat), og vaskevæskerne kunne ikke
 underkastes flotation grundet for kraftig skumdannelse
 (manglende regulerende effekt af sæbeindhold). Svarten
 var yderligere ikke tilstrækkelig lipophil til at bevæge
 sig fra vandfasen til luftboblerne.

Metoden kan naturligvis varieres også under hensyn til
 papirets indhold af fyldstoffer, hvorved naturligvis
 mindre cellulosemængder indvindes.

P a t e n t k r a v:

1. Afsvævningsmiddel til trykt affaldspapir indeholdende
 5 overfladeaktive midler, carboxymethylcellulose og et uor-
 ganisk salt, k e n d e t e g n e t ved, at det i det væ-
 sentlige består af:

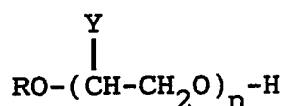
A) et eller flere salte af en fedtsyre med formlen:

10



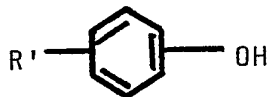
hvor R er en mættet eller umættet carbonhydridkæde,
 der indeholder 9-21 carbonatomer, og hvor M repræsen-
 15 terer et metal, som er Na eller K, hvorved fedtsyre-
 saltene er til stede i en mængde mellem 5 % og 32 % i
 forhold til vægten af hele blandingen,

B) et non-ionisk ethoxyleret og/eller propoxyleret over-
 20 fladeaktivt middel med formlen:



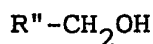
hvor Y enten er H eller CH₃, RO repræsenterer den hy-
 25 drofobe del af molekylet og er afledt af en forbindel-
 se valgt fra den gruppe, der består af alkylphenoler
 med formlen:

30



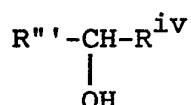
hvor R' er en alkylgruppe med 8-12 carbonatomer, mæt-
 tede, primære fedtalkoholer med formlen:

35



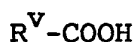
hvor R'' er en alkylgruppe med 8-19 carbonatomer, mættede, sekundære fedtalkoholer med formlen:

5



hvor R''' og R^{iv} er alkylgrupper med 8-19 carbonatomer, mættede eller umættede fedtsyrer med formlen:

10



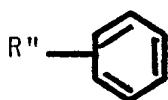
hvor R^V indeholder 9-21 carbonatomer, eller blandinger deraf, og n er et helt tal mellem 2 og 40, hvorved det non-ioniske overfladeaktive middel foreligger i en mængde mellem 5 og 25 vægt-% af hele blandingen,

15

C) et anionisk overfladeaktivt middel bestående af sulfonater med formlen $R-\text{SO}_3\text{M}$, sulfater med formlen $R'-\text{O}-\text{SO}_3-\text{M}$ eller blandinger deraf, hvor R er valgt blandt lineære paraffinkæder og olefinkæder med 10-20 carbonatomer og alkylarylliske kæder med formlen:

20

25



hvor R'' er en alkylkæde med 10-14 carbonatomer, R' er en paraffinkæde med 10-20 carbonatomer, og M er valgt fra den gruppe, der består af Na, K, NH₄ og mono-, di- og tri-substituerede alkylaminer, hvorved de anioniske overfladeaktive midler foreligger i en mængde af 2-8 % i forhold til vægten af hele blandingen,

30

D) en natriumcarboxymethylcellulose i en mængde svarende til 1-5 % i forhold til vægten af hele blandingen, og

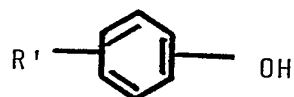
35

E) et uorganisk alkalisalt udvalgt fra den gruppe, der består af metasilicat, disilicat, carbonat, borat og polyphosphater, i en mængde af 30-80 % i forhold til vægten af hele blandingen.

5

2. Afsværtningsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g - n e t ved, at den hydrofobe del af det non-ioniske, ethoxylerede og/eller propoxylerede overfladeaktive middel udgøres af alkylphenoler med formlen:

10



15

hvori alkylkæden R' har et antal carbonatomer, som ligger mellem 8 og 12.

20

3. Afsværtningsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g - n e t ved, at den hydrofobe del af det non-ioniske, ethoxylerede og/eller propoxylerede overfladeaktive middel hidrører fra de primære R"-CH₂OH alkoholer, hvori alkylkæden R" har et antal carbonatomer mellem 8 og 19.

25

4. Afsværtningsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g - n e t ved, at den hydrofobe del af det non-ioniske ethoxylerede og/eller propoxylerede overfladeaktive middel hidrører fra sekundære R'''-CH-R^{iv} alkoholer,

30



hvori alkylkæderne R''' og R^{iv} har et totalt antal carbonatomer på mellem 8 og 19.

35

5. Afsværtningsmiddel ifølge krav 1, k e n d e t e g - n e t ved, at den hydrofobe del af det non-ioniske

ethoxylerede og/eller propoxylerede overfladeaktive middel hidrører fra mættede og/eller umættede fedtsyrer R^V -COOH, hvori alkylkæden R^V har et antal carbonatomer mellem 9 og 21.

5

6. Afsvævningsmiddel ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at radikalet R af det anioniske overfladeaktive middel bestående af R -SO₃-M sulfonat er en lineær paraffinkæde med et antal carbonatomer mellem 10 og 20.

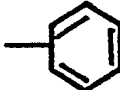
10

7. Afsvævningsmiddel ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at radikalet R af det anioniske, overfladeaktive middel bestående af et R -SO₃-M sulfonat er en olefinkæde med et antal carbonatomer mellem 10 og 20.

15

8. Afsvævningsmiddel ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at radikalet R af det anioniske, overfladeaktive middel bestående af R -SO₃-M

20

sulfonat er en alkylaryl R''  kæde,

hvor R'' er en alkylkæde med et antal carbonatomer, der ligger mellem 10 og 14.

25

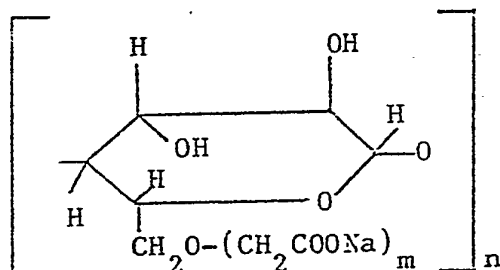
9. Afsvævningsmiddel ifølge ethvert af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at radikalet R' af det anioniske, overfladeaktive middel bestående af R' -SO₃-M sulfonat er en paraffinkæde med et antal carbonatomer mellem 10 og 20.

30

10. Afsvævningsmiddel ifølge ethvert af af de foregående krav, k e n d e t e g n e t ved, at natriumcarboxymethylcellulosen har formelen:

35

5



10 hvor m ligger mellem 0,5 og 1, mens n ligger mellem 600 og 1500.

11. Fremgangsmåde til afsværtning af trykt affaldspapir, ved hvilken fremgangsmåde affaldspapir pulpes i vand tilsat et afsværtningsmiddel, k e n d e t e g n e t ved, at
15 afsværtningsmidlet er et middel ifølge ethvert af kravene 1 til 10.

12. Fremgangsmåde til afsværtning af trykt affaldspapir ifølge krav 11, hvilken fremgangsmåde i det væsentlige
20 omfatter:

a) en pulpning, under hvilken det trykte affaldspapir behandles i et alkalisk medium sammen med vand, hvortil der er tilsat et afsværtningsmiddel, i en reaktor, der
25 er forsynet med et omrøringsystem,

b) et eller flere vasketrin, hvorved der fremkommer to separate suspensioner, hvoraf den ene indeholder afsværtet papir, mens den anden indeholder sværte, fyldstoffer, især mineralske fyldstoffer og papirfibre,
30

k e n d e t e g n e t ved:

a) at man under pulpningen behandler en vandig suspension indeholdende 3-7 vægt-% trykt affaldspapir, baseret på
35 hele suspension, og et middel ifølge ethvert af kravene 1-10 i en mængde på 1-6 % i forhold til vægten af

papiret, ved et pH mellem 9 og 12,

5 b) at suspensionen indeholdende sværte, mineralske fyldstoffer og papirfibre hidrørende fra vaskningen, udsættes for flotation ved et pH på ca. 9, ved indblæsning af luft, hvorved man separerer to faser: en fortykket, der indeholder sværterne, og den anden fase, der består af afsværtet, klaret vand, som i det væsentlige indeholder papirfibre og fyldstoffer, især
10 mineralske fyldstoffer,

c) at det afsværtede, klarede vand fremkommet ved flotation bliver fuldstændigt eller partielt recirkuleret til pulpetrinnet og vasketrinnene.

15

13. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at pulpningen gennemføres i et tidsrum mellem 8 og 35 minutter.

20 14. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at pulpningen gennemføres ved en temperatur mellem 30 og 80 °C.

25 15. Fremgangsmåde ifølge krav 12, k e n d e t e g n e t ved, at pulpningen gennemføres ved en temperatur mellem 50 og 80 °C i nærværelse af en mængde af hydrogenperoxid, som er lig 0,5-3 % i forhold til papirets vægt.

30

35

