

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) FI 942954 A7

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **942954**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21H 21/02
D21H 17/71
D21H 17:44
D21H 17:66
D21H 17:68

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **15.12.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **20.06.1994**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **05.08.1994**

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

(86) Kansainvälinen hakemus - **15.12.1992 PCT/US1992/010835**
Internationell ansökan - International
application

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

21.12.1991 GB 9127173

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Vinings Industries Inc., 3950 Cumberland Parkway, Atlanta GA, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Derrick, Arthur Percy, Australia, AUSTRALIA, (AU)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Leitzinger Oy, High Tech Center, Tammasaarenkatu 1, 00180 Helsinki

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

Menetelmä hartsin säätämiseksi

Förfarande för kontroll av harts

Menetelmä pihkan torjumiseksi. - Förfarande för att avvärja kåda.

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä, jonka avulla torjutaan pihkaa paperinvalmistamiseen käytetyissä massoissa. Tarkemmin sanoen tämän keksinnön kohteena on menetelmä, jolla torjutaan pihkan kerääntymistä keittoon käytetyssä laitteistossa ja dispergoidaan pihka paremmin massoihin.

Pihka, joka kulkeutuu mukaan paperinvalmistuksen raaka-aineiksi keitetystä puusta tai kaarnasta, muodostuu oleofiilisten, veteen liukenemattomien, pienimolekyyllipainoisten, oleellisesti polaarittomien hartsien monimutkaisesta seoksesta, jossa on ionisoituvia hydrofiilisiä ryhmiä sisältäviä rasva- ja hartsihappoja, rasva- ja hartsihappoestereitä, steroleja, di- ja triglyseridejä, terpeenejä ja vahoja ja näihin hartseihin liittyneitä erilaisia alkoholeja, hiilivetyjä ja neutraaleja yhdisteitä. Hartseilla on taipumus kasautua ja muodostaa tahmeita kalvoja tai pihkapalloja, jotka vuorostaan voivat aiheuttaa täpläisyyttä valmiiseen paperituotteeseen, viirätäpliä, paikallisia tahmeita täpliä paperirulliin, reikiä paperiarkkiin, heikkoa paperin muodostumista, huovan tukkeutumista tai tarttumista kuivaus- ja kalanteriteloihin.

Pihkan torjuminen, erityisesti paperitehtaissa, jotka valmistavat paperia hiokkeesta, termomekaanisista ja puolikemiallisista massoista, tehokkaasti on ollut perinteisesti vaikeaa. Pihkan torjunnassa tärkeistä tekijöistä on annettu seuraava elegantti yhteenveto US-A-4964955:ssa:

"Pihkan tehokkaasti torjumiseksi ei ole tarpeen poistaa massasta kaikkea pihkaa. Erityyppisillä selluloosatehtailla on pihkapartikkeleille erilaiset toleranssipitoisuudet, jotka on ylitettävä, ennen kuin pihka aiheuttaa ongelmia. Kuitenkin on välttämätöntä, että pihka on dispergoitunut pienen pieninä

harmittomina yhteenkasaantuneina tai agglomeroituina partikkeleina ja että ne pysyvät tässä hienojakoisessa partikkelimaisessa muodossa eivätkä muodosta suuria haitallisia pallosia paperiarkkiin. Pelkkä pihkan flokkulointi ei torju pihkaa hyvin; pihka on saatava kiinnittymään joko selluloosakuituihin tai mihin tahansa partikkelimaiseen, paperiarkissa täyteaineena käytettyyn aineeseen tai mieluummin molempiin. Suurina höytäleinä mukaan jäänyt pihka aiheuttaa murtumakohtia ja ei-toivottuja tummia täpliä valmiiseen paperiarkkiin, kun taas mukaan jäämättömällä, mutta pieninä höytäleinä olevalla pihkalla on taipumus kerääntyä paperitehtaan valkovesijärjestelmään".

Kun pihkan saostamisesta aiheutuneita ongelmia on yritetty torjua pihkaa dispergoimalla tai saostamalla, on perinteisesti käytetty alunasuoloja; ultrahionoa kiteistä talkkia; anionisia, kationisia ja ionittomia dispergointiaineita, polymeerisiä retentioaineita tai näiden aineiden seoksia. Pihkan torjunta-aineiksi on äskettäin ehdotettu vesiliukoisia zirkoniumsuolakomplekseja ja organotitaanikemikaaleja.

Pihkan torjumiseen pääasiallisesti käytettyjä alumiinioksidilähteitä ovat aluna ($\text{Al}(\text{SO}_4)_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$), nestemäinen natriumalumiinaatti (20 - 25,5 % Al_2O_3) ja polyalumiinikloridi. pH-arvon 3 yläpuolella suolat hydrolysoituvat ja hydroksidi-ionin konsentraatiosta riippuen muodostuu monia erilaisia hydroksi-alumiini-komplekseja. Muodostuu hydroksyyilisiltoja ja edelleen dimeerejä ja korkeampia polymeeriyhdisteitä (ligandeja). Näiden haluttujen lyhytketjuisten, suhteellisen pienimolekyyllipainoisten polymeeriyhdisteiden muodostumiseen vaikuttavat pääasiallisesti systeemin pH, lämpötila (mitä korkeampi, sitä parempi), alumiini-ionien konsentraatio ja raaka-aineen kationitarve. Pihkan torjumisessa optimaalinen pH on mieluummin noin 4,5, vaikkakin käytännössä jokseenkin tyypillinen toiminta-alue on 4,0 - 5,5. Pihkan torjumisen alumiinisuoloilla uskotaan olevan yhdistelmä flokkulaatiomekanismista, jossa polymeerinen alumiinioksidira-

kenne sieppaa sisäänsä pihkapartikkelit, ja kationisen kompleksin muodostumisessa pihkan hartsi- ja rasvahappokomponenttien kanssa, joka kompleksi sen jälkeen vuorostaan adsorboituu selluloosahiukkasten päälle. Yleisesti ottaen natriumaluminaatti/aluna-yhdistelmä on suositeltava, koska pH:n kontrolloimiseen ei tarvitse käyttää natriumhydroksidia, se minimoi sulfaatti-ionin kerääntymiseen suljettuihin valkovesijärjestelmiin ja se rajoittaa rautakontaminaatiota ja tekee näin helpommiksi täyttää vaaleusspesifikaatiot. Tyypillisiä kulutuslukuja ovat: alunaa 5 - 25 kg/tonni ja 45-prosenttista natriumaluminaattia 5 - 10 kg/tonni.

Ultrahiona talkkia, jonka pinta-ala on 10 - 15 m²/g, on käytetty paperitehtaissa pihkan torjumiseen ja erityisesti niissä tehtaissa, joissa käytetään sulfaatti- tai sulfiittimassoja, so. joissa pihka on osittain saippuoidussa tilassa. Dispergoituneet pihkapartikkelit adsorboituvat hydrofobisiin talkkihiukkasiin ja jäävät sen jälkeen paperiin. tyypillisesti tarvittu käyttömäärä on 10 - 40 kg/tonni.

Pihkan pitämiseen dispergoituneessa tilassa paperinvalmistuspiirissä on käytetty hyvin erilaisia pinta-aktiivisia aineita ja lyhytketjuisia polymeerisiä dispergointiaineita. Nämä dispergointiaineet toimivat varauksen avulla ja/tai steeristen estemekanismien avulla. Anioniset dispergointiaineet, kuten ligniinisulfonaatit, polynaftaleenisulfonaatit ja polyakrylaatit lisäävät pihkapartikkeleiden pinnalla negatiivista varausta, so. ne peptisoivat pihkapartikkelit ja estävät yhteenkaasaantumisen. Ionittomat pinta-aktiiviset aineet saavat aikaan pihkan steerisen hylkiintymisen ja tyypistä ja konsentraatiosta riippuen ne voivat pehmentää ja emulgoida jo muodostuneita pihkasaostumia. Koska dispergointiaineet eivät kiinnitä pihkaa selluloosakuituihin, niillä voidaan vain rajoitetusti torjua vaikeita pihkaongelmia, joita esiintyy esimerkiksi TMP-tehtaisissa. Dispergointiaineen ylimäärä voi aiheuttaa huomattavan nit-

rokonsentraation kerääntymisen suljettuihin valkovesisysteemeihin. Pihkan dispergointiaineita käytetään tyypillisesti 5 - 100 ppm raaka-aineesta laskettuna.

Viime vuosina on kannustettu käyttämään polykvaternäärisiä ammoniumpolymeerejä pihkan torjumiseen. T Hassler, Tappi Journal, kesäkuu 1988, s. 195 ja siitä eteenpäin, on kuvannut torjuntamekanismia. Pienimolekyyllipainoisten kationisten polymeerien, joita on saatavissa kaupallisesti, uskotaan olevan lineaarisia ja/tai osittain pystysilloittuneita polydiallyylimetyyliammoniumkloridia (polyDADMAC) ja epikloorihydriinin ja lyhytketjuisten alifaattisten sekundääristen amiinien kopolymeerejä. Tyypillinen käyttömäärä voi olla 1,25 - 2,3 kg/tonni.

Paperikoneissa voidaan merkittävästi parantaa pihkan torjumista käyttämällä tämänhetkisiä retentio- ja valutusteknologioita, esimerkiksi "Lapotain":a (Laporte Industries Limited), "Composil":a (Eka-Nobel) ja "Positek":a (Nalco Chemical Co) jne. mutta tämän tyyppiseen teknologiaan on mahdollista luottaa vain, kun tehdas voi pitää retentio- ja valutusohjelmaa oikeutettuna.

Äskettäin on US-A-4964955:ssa julkaistu menetelmä pihkan pienentämiseksi selluloosan keitossa ja paperinvalmistuksessa prosessilla, jossa (1) pihkaa sisältävään raaka-aineeseen lisätään partikkelimaista aineyhdistelmää, joka sisältää (a) vesiliukoista kationista polymeeriä adsorboituna (b) oleellisesti veteen liukenemattoman partikkelimaisen substraatin päälle, jolla on anioninen varaus, ja (2) pihka adsorboidaan tämän yhdistelmän päälle niin, että raaka-aineeseen muodostuu erillisiä, hienojakoisesti dispergoituneita, pihkapitoisia kasaumia. Tämän US-patentin palstan 8 rivillä 67 - palstan 9 rivillä 15 on ilmoitettu, että substraattina voidaan käyttää mitä tahansa oleellisesti veteen liukenematonta partikkelimaista orgaanista tai epäorgaanista ainetta, mukaanlukien

fyllosilikaattimineraaleja, kaoliinia, talkkia, kiillettä, montmorilliniittia, kloriitti- ja pseudokerrossilikaatteja, vaikkakin erityisen suositeltavana pidetään kaoliinia. Tämä suositummuisuusasema näkyy itse asiassa selvästi esimerkeissä siten, että kaoliini on ainoa esimerkki, josta on annettu esimerkkejä. Esimerkeissä 4 - 6, 9 ja 10 on osoitettu, että pihkaa voidaan torjua paremmin esikäsittelemällä hiokemassa alunalla ennen kationisella kaoliinilla käsittelyä. Esimerkin 12 palstan 19 riveillä 12 - 16 on ilmoitettu, että pihka voidaan oleellisesti välttää kokonaan käyttämällä 60 - 80 lb/tonni kationista kaoliinilietetä yhdessä 35 lb/tonni alunan kanssa. Prosessissa tarvittava kationisen kaoliinin määrä tekee kuitenkin käytännössä paperinvalmistuksen epätaloudelliseksi. Samankaltainen menetelmä on esitetty EPA-0349311:ssä.

Japanilaisessa patenttihakemuksessa n:o 62-245908 on esitetty menetelmä paperin lujuuden vahvistamiseksi lisäämällä massaan bentoniittia sen jälkeen, kun massaan on sekoitettu kationista paperin lujuutta vahvistavaa ainetta. Tässä patenttihakemuksessa on huomautettu, että paperin lujuuden parantamisen lisäksi tämä menetelmä ratkaisee myös pihkaongelmat. Esimerkissä 1 ja esimerkissä 2 on ilmoitettu, että massaan, joka jo oli käsitelty vahvistavalla aineella ja alunalla, lisättiin bentoniittia vähintään 10 kg/tonni (1 % massasta). Vaikkakin tämä menetelmä näyttää sopivan paperin lujuuden, retention ja kitkaongelmien parantamiseen pelkästään pihkan torjuntamenetelmänä, tämä prosessi tulisi epätaloudelliseksi.

Esillä olevan keksinnön tavoitteena on tuoda esiin menetelmä pihkan torjumiseksi massoissa. Tämä menetelmä poistaa tai pienentää pihkaa massoissa teknisesti vähintään yhtä tehokkaasti kuin US-A-4964955:ssä kuvattu menetelmä, mutta se on taloudellisesti hyväksyttävämpi.

Esillä olevan keksinnön mukaisesti tuodaan esiin menetelmä

pihkan torjumiseksi massaksi, jolle menetelmälle on tunnusomaista, että menetelmässä massaun lisätään ja sekoitetaan peräkkäin (1) 1 - 10 kg/tonni massan kuivasta kiintoaineesta pienimolekyyliipainoista, kationiselta varaukseltaan suurta polymeeristä, vesiliukoista yhdistettä ja (2) 0,5 - < 10 kg/tonni massan kuivasta kiintoaineksesta montmorilliniittisavi-partikkeleita, joiden savipartikkeleiden päällä ei ole adsorboituneena vesiliukoista kationista polymeeriä.

Pienimolekyyliipainoinen, kationiselta varaukseltaan suuri, polymeerinen vesiliukoinen yhdiste voi olla orgaaninen, mutta mieluummin se on epäorgaaninen ja sitä on mieluummin mukana 2 - 6 kg/tonni massaa. Tällä polymeerisellä yhdisteellä on pieni molekyyliipaino, mieluummin alle 1 miljoona ja vieläkin mieluummin alle 0,5 miljoonaa.

Jos käytetään orgaanista yhdistettä, se on mieluummin US-A-4964955:n palstan 9 rivillä 50 - plastan 10 rivillä 34 ilmoitetun tyyppinen polymeeri. Polymeerin kationinen varaustiheys on mieluummin vähintään 5 m.ekv./g, vieläkin mieluummin varaustiheys on 6 - 7 m.ekv./g. Suositeltavaa on, että polymeeri ei ole Mannich'in polymeeri.

Jos käytetään epäorgaanista yhdistettä, se on mieluummin aluna, natriumaluminaatti, polyalumiinikloridi, polyalumiinisilikaatti tai muu epäorgaaninen alumiinin vesiliukoinen suola. Esillä olevassa keksinnössä käytetään mieluummin natriumaluminaattia.

Montmorillonitiittisaville on tunnusomaista niiden kyky turvota vedessä. Synteettisillä vedessä turpoavilla savilla, kuten laponiitilla (Laporte Industries Limited) uskotaan olevan samankaltaisia ominaisuuksia kuin montmorillonitiittisavilla, ja sen vuoksi ne sisältyvät esillä olevan keksinnön piiriin. Bentonitti on suositeltu montmorillonitti. Massaun lisätty montmorillonitiittimäärä on mieluummin noin 1 kg/tonni - < 10 kg/

tonni, vieläkin mieluummin noin 2 kg/tonni - noin 5 kg/tonni.

Vaikkakin kustannussyistä on suositeltavaa käyttää bentoniittia, jota ei ole millään tavoin modifioitu kemiallisesti, eräissä tapauksissa voi olla teknisesti suositeltavaa käyttää bentoniittia, joka on kemiallisesti modifioitu, esimerkiksi käsitelämällä alkalilla, millä kalsiumbentoniitti oleellisesti muunnetaan alkali (esimerkiksi natrium-, kalium- tai ammonium-) -bentoniitiksi, tai bentoniittia läheisenä yhdistelmänä vesiliukoisen, erittäin varautuneen anionisen polymeerin kanssa, esimerkiksi Laporte Industries Limited-yhtiöltä saatavissa olevan lapotaiinin kanssa.

Massa sisältää mieluummin alle 0,15 % polyakryyliamidia, jolle on suoritettu Mannich-reaktiot. Mieluummin massa ei sisällä tällaista polymeeriä.

Komponenttien lisäysjärjestys massaansa ei ole tärkeä esillä olevan keksinnön etujen saavuttamisen kannalta; komponentti (1) voidaan lisätä komponentin (2) jälkeen, vaikkakin on suositeltavaa lisätä komponentti (1) ennen komponenttia (2). Kuitenkin on tärkeää, että kaikissa tapauksissa ensimmäinen massaansa lisätty komponentti on sekoitettava perin pohjin massaansa ennen toisen komponentin lisäämistä. Sekoittaminen voidaan saada aikaan viemällä massa olosuhteisiin, joissa on korkeat leikkausvoimat, kuten johtamalla massa pakoseulan läpi tai sekoituspumppujen tai lapapumppujen läpi, vaikkakin yksinkertainen turbulenssisekoittaminen johtamalla massa putkilinjan läpi, voi olla aivan yhtä tehokas.

Esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä on joukko etuja verrattuna US-A-4964955:ssa kuvattuun menetelmään, mukaanlukien se yllättävä tosiasia, että esillä olevan keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan pihkaa torjua paremmin kuin alan aikaisemmillä menetelmillä. Muut edut, mukaanlukien ilmeinen kustannus-

etu, ovat välittömästi ilmeisiä alaan perehtyneelle.

Keksintöä on seuraavassa kuvattu edelleen seuraavassa annettujen esimerkkien avulla niihin rajoittumatta.

Esimerkit

Seuraavissa esimerkeissä käytettiin käsittelemättömiä TMP-massanäytteitä, jotka saatiin eräältä suurelta, USA:n kaakkoisosassa sijaitsevalta selluloosan/paperinvalmistajalta. Massa valittiin sillä perusteella, että USA:n tästä osasta saadut mäntymassat voivat sisältää merkittäviä konsentraatioita hankalaa pihkaa. (Huomattakoon, että yhdestä massanäytteestä saatua tulossarjaa ei voi verrata eri massanäytteestä saatuihin tulossarjoihin).

Kussakin arvioinnissa sateat massanäytteet, jotka oli otettu joko raffinöörilaaatikosta tai massan välilaaatikosta, laimennettiin vesijohtovedellä ja vanhennettiin 82°C:ssa (180°F), prosessoitiin laboratoriodisintegraattorin läpi ja säädettiin 1 % konsistenssiin.

Näytteistä määritettiin kolloidaalinen dispergoitunut kiintoaines (CDS) menetelmässä, jossa:

1. Massanäytteet (käsittelyn jälkeen) seulotaan 60 mesh seulan läpi, saatu vähän kiintoainesta sisältävä liuos laitetaan 50 ml tai 100 ml sentrifuugiputkiin ja sentrifugoidaan 30 minuuttia 4000 rpm.
2. Sypernatantti poistetaan varovasti ruiskulla ja siirretään pieneen pulloon (supernatanttia tarvitaan noin 60 ml).
3. Sopiva osa siirretään sen jälkeen tahrattuun dekanterilaasiin. Suositeltavaa on, että nestettä suodatetaan vähintään

25 g. Ulkopuolinen aines on estettävä likaamasta dekantterilasiasia.

4. Näytteen paino, joka on saatu kahden desimaalin vaa'alla, merkitään muistiin.

5. Nestenäyte suodatetaan sen jälkeen ennalta kuivatun, dessikoidun ja punnitun 0,45 mikronin millipore-suodattimen läpi käyttämällä mahdollisimman suurta tyhjää. Suodatin on edeltäkäs "kostutettu" tislatus vedellä.

6. Nesteen täydellisen valuttamisen jälkeen poistetaan suodattinakku, kuivataan 15 minuuttia 50°C:ssa, dessikoidaan ja punnitaan uudelleen käyttämällä 4 desimaalin vaakaa.

7. Tämä paino merkitään muistiin.

Suodattimen ja kiintoaineksen paino vähennettynä suodattimen painolla vastaa kolloidaalisen dispergoituneen kiintoaineksen (CDS) painoa

Kolloidaalisen dispergoituneen kiintoaineksen määrä $\times 106 = \text{ppm CDS}$

Otetun supernatantinesteen paino

Tämä testimenetelmä korreloi hyvin pihkaongelmien kanssa, jotka ovat ennustettavissa sanomalehtipaperi- ja linerboard-tehtaiden toiminnassa. CDS-mittaukset korreloivat myös hyvin pihkan mikroskooppisten laskentamenetelmien kanssa, joita on kuvattu julkaisussa: Pitch Particle Concentration: an Important Parameter in Pitch Problems by L.H. allen, Pulp & Paper Research Institute of Canada, Pointe Claire, Que, s. 1-9.

TULOKSET PIHKAN ADSORBOITUMISESTAOptimoimissarja I

Valitut komponentit

Massan konsistentti 0,62 %

pH 4,8

C.D.S-nolla 98 ppm

Kemikaali	Annostus kg/tonni	VDS:n (pihkan) vähe- neminen, %
Aluna (17 % Al_2O_3 Systeemi säädetty pH 5,3:een	5	25
-	10	27
-	25	88
'Proser' 1820	1	16
-	2	35
-	4	57
-		..
Polymin SK	1	-
-	2	31
-	4	53

Kemikaali	Annostus kg/tonni	CDS:n (pihkan) vähe- neminen, %
PolyDADMAC	1	20
•	2	47
•	4	61
Southern Clay SCPX 572	3	43
•	5	63
•	10	92
•	20	96
Fulgel 300/2	3	61
•	5	78
•	10	80
•	20	84

Optimointisarja II

Massan konsistenssi 0,65 %
 pH 4,9
 CDS-nolla 121 ppm

Yksinkertaisten komponenttien aktiivisuus

A. Kationiset komponentit

Kemikaali	Annostus kg/tonni	CDS:n (pihkan) vä- heneminen, %
VSA 45 - systeemin OH säädetty 5,3:een	3	34
	5	42
Aluna (17 % Al_2O_3) pH:n säätö 5,3:een	3	22
	5	27
PAC (17 % Al_2O_3) pH:n säätö 5,3:een	3	22
	5	30
'Proset' 2830	0.5	21
	1.0	51

B. Bentoniittisubstraatti-komponentit (suositeltuja)

Kemikaali	Annostus kg/tonni	CDS:n (pihkan) vä- heneminen, %
"Gadorgel" X	2	13
"	3	16
"	5	23
"Fulgel" 300	2	16
"	3	29
"	5	43
SCPX 590	2	20
"	3	26
"	5	36
SCPX 592	2	14
"	3	22
"	5	27

Kemikaali	Annostus kg/tonni	CDS:n (pihkan) vä- heneminen, %
SCPX 590/2	3	29
•	5	37
SCPX 592/2	3	30
•	5	42

Huom.: SCPX-/2-substraatit ovat emäksistä bentoniittia, joka on modifioitu 2 % w/w Accumer 9000:lla (saatavissa Röhm and Haas Co:lta)

Optimointisarja III

Massan konsistenssi 0,66 %
 pH 4,8
 CDS-nolla 133 - 134 ppm

Kemikaaliohjelma	Komponenttien annostus kg/tonni	CDS:n (pihkan) väheneminen, %
VSA 45/'Fulgel'300 pH 5,3:een VSA- lisäyksen jälkeen	3/2	20
VSA 45/'Fulgel'300 pH 5,3:een VSA- lisäyksen jälkeen	5/2	90
-	3/3	23
-	5/3	87
Vain VSA 45 pH 5,3:een	5	74
VSA 45/Fulgel 300/2 pH 5,3:een VSA- lisäyksen jälkeen	3/2	12
-	5/2	45
-	3/3	17
-	5/3	73
Fulgel 300/2/VSA 45 so. käänteinen lisäysjärjestys	2/3	27

Kemikaali	Komponenttien annostus kg/tonni	CDS:n (pihkan) väheneminen, %
'Proset' 2830/'Fulgel' 300	0.5/2	24
•	1/2	43
•	0.5/3	31
•	1/3	46
•	1/5	49
'Proset' 2830	0,5	20
•	1,0	33
'Proset' 2930/'Fulgel' 300/2	0,5/2	22
•	1/2	33
•	0,5/3	20
•	1/3	32

Kemikaaliohjelma	Komponenttien annostus kg/tonni	CDS:n (pihkan) väheneminen, %
Vain aluna (17 % Al_2O_3) pH säädetty 5,3:een	5	22
Alum/Fulgel' 300	5/3	31
-	5/5	42
Alum/Fulgel' 300/2	5/3	28
Alum/Fulgel' 300/2	5/5	16
Aluna® -ekivalentti Al_2O_3 VSA 45 + SCPX 572 :lle	7.5/5	55

Kemikaali	Komponenttien annostus kg/tonni	CDS:n (pihkan) väheneminen, %
VSA 45 vain pH 5,3:een	5	72
VSA 45/SCPX 572	5/3	83
	5/5	87
VSA 45/SCPX 572/2	5/3	67
VSA 45/SCPX 572/2	5/5	73

Kemikaali	Komponenttien annostus kg/tonni	CDS:n (pihkan) väheneminen, %
'Proset' 2830/SCPX 572 -	1/3	53
	1/5	57
'Proset' 2830/SCPX 572/2 -	1/3	35
	1/5	38

Massanäyte Konsistenssi - 0,9%
 pH - 4,8
 CDS-nollan kon- - 158 ppm
 sentraatio

Kemikaali	Komponenttien annostus kg/tonni	CDS:n (pihkan) väheneminen, %
VSA 45 (vain)	5	43
VSA 45/SCPX 590	5/5	71
'Proser' 2830 (vain)	1	29
'Proser' 2830 (vain)	1.5	75
'Proser' 2830/SCPX 590	1/5	77
'Proser' 2830/SCPX 590	1.5/5	94

PIHKAN ADSORPTIOAKTIIVISUUS

21

Massan konsistenssi 0,95
pH 4,8
CDS-nolla 273 ppm

PAC / PAC & ACCOFLOC HCX @ 5Kg/l

	CDS:n ("pihkan") väheneminen, %
PAC @ 5Kg/l	44
PAC @ 10Kg/l	44
PAC @ 25Kg/l	97
PAC @ 5Kg/l & HCX	60
PAC @ 10Kg/l & HCX	72
PAC @ 25Kg/l & HCX	98

ACCOFLOC HCX / HCX & PROSET 2830 @ 2Kg/t

	CDS:n ("pihkan") väheneminen, %
HCX @ 3Kg/l	20
HCX @ 5Kg/l	45
HCX @ 10Kg/l	54
HCX @ 20Kg/l	73
HCX @ 3Kg/l & P2830	88
HCX @ 5Kg/l & P2830	91
HCX @ 10Kg/l & P2830	96
HCX @ 20Kg/l & P2830	95

PIHKAN ADSORPTIOAKTIIVISUUS

PROSET 2830/ P2830 & HICX/ P2830
& GADORGEL X (HICX & GADORGEL @ 5Kg/l)

	CDS:n ("pihkan") väheneminen, %
PROSET 2830 @ 1Kg/l	58
PROSET 2830 @ 2Kg/l	62
PROSET 2830 @ 4Kg/l	96
P2830 @ 1Kg/l & HICX	77
P2830 @ 2Kg/l & HICX	87
P2830 @ 4Kg/l & HICX	97
P2830 @ 1Kg/l \ GADORGEL	60
P2830 @ 2Kg/l \ GADORGEL	88
P2830 @ 4Kg/l \ GADORGEL	95

SAVISUBSTRAATIT @ 10Kg/l

	CDS:n ("pihkan") väheneminen, %
FULBOND X	53
GADORGEL X	60
AX SAPONITE	59
ACCOFLOC HICX	59
FULGEL 300	59

PIHKAN ADSORPTIOAKTIIVISUUS

PROSET 2830 @ 2 kg/t
& SAVISUBSTRAATIT @ 5 kg/t

PROSET 2830 @ 1 kg/t
& SAVISUBSTRAATIT @ 5 kg/t

	CDS:n ("pihkan") väheneminen, %
vain P2830	82
P2830 & HCX	87
P2830 & GADORGEL X	88
P2830 & GADORGEL X/2	91
P2830 & FULGEL 300	100
P2830 & FULGEL 300/2	97

	CDS:n ("pihkan") väheneminen, %
vain P2830	58
P2830 & HCX	77
P2830 & GADORGEL X	60
P2830 & GADORGEL X/2	94
P2830 & FULGEL 300	94
P2830 & FULGEL 300/2	81

Esillä olevan keksinnön mukaisen menetelmän suorituskykyä verrattiin US-A 4964955:ssa kuvattuun menetelmään. SCPX 572 bentoniitin 2 g/l dispersio modifioitiin saattamalla se reagoimaan polyDADMAC-tuotteen laimean liuoksen (2 %) kanssa. Aineyhdistelmän zeta-potentiaali mitattiin 40 mv jännitteellä Matec Applied Sciences Electrokinetic Sonic Analysis System-laitteella. Kationisen polymeerin ja bentoniitin suhteen avulla valmistettiin testaamista varten 7 g/l aktiivista dispersiota (yhteensä). Tulokset olivat seuraavat.

Massanäyte

Konsistenssi	0,9 % (100% TMP)
pH	4,8
CDS-nollan konsentraatio	158 ppm

<u>Kemikaaliohjelma</u>	<u>Komponenttien annostus kg/tonni</u>	<u>CDS:n (pihkan) väheneminen, %</u>
SCPX 572 bentoniiti	10	67
Kationimodifioitu SCPX572 bentoniitti	10	68
Kationimodifioitu SCPX572 bentoniitti	14	82
Poly DADMAC 4 kg/tonni ja seuraavaksi SCOX572 bentoniitti 10 kg tonni	4/10	81

Huom. Kaikki konsentraatiot on ilmoitettu 100 % aktiivisina aineina

Aluna (17 % Al_2O_3)		
Systeemi säädetty pH 5,3:een	5	37
Aluna ja seuraavaksi		
SCPX572 bentoniitti	5/10	85
Aluna ja seuraavaksi kationi-		
modifioitu SCPx572 bentoniitti	5/10	90

Tuloksista voidaan havaita, että kationimodifioitu bentoniitti ei anna oleellisesti mitään etua normaalin anionisen varauksen omaavaan bentoniittiin verrattuna vastaavilla käyttömäärillä. Tämä tulos on teknisesti mitä yllättävintä ja on selvä osoitus esillä olevan keksinnön kaupallisesta edusta.

Esimerkeissä on käytetty seuraavia tavaramerkkejä, jotka voivat olla rekisteröityjä tavaramerkkejä:

PROSET 1820 on Vinings Industries Inc.:lta saatavissa oleva pikloorihydriinidimetyyliamiini-polymeeri

POLYMIN SK on BASF:lta saatavissa oleva polyamidoamiini

SCPX 572 on Southern Clay Products:lta saatavissa oleva erittäin turpoava bentoniittisavi

Fulgel 300/2 on Laporte Industries Ltd.:lta saatavissa oleva anionisesti modifioitu bentoniitti

VSA 45 on Vinings Industries Inc.:lta saatavissa oleva 45-prosenttinen natriumaluminaattiliuos

PAC on polyalumiinikloridi

PROSET 2830 on Vinings Industries Inc.:lta saatavissa oleva

epikloorihydriinidimetyyliamiini, joka on ristisilloitettu lyhytketjuisen alifaattisen amiinin kanssa

GADORGEL on Laporte Industries Ltd.:lta saatavissa oleva erittäin turpoava bentoniittisavi

FULGEL 300 id on Laporte Industries Ltd.:lta saatavissa oleva erittäin turpoava bentoniittisavi

SCPX 590 on Southern Clay Products:lta saatavissa oleva erittäin turpoava bentoniittisavi

SCPX 592 on Southern Clay Products:lta saatavissa oleva erittäin turpoava bentoniittisavi, joka on modifioitu pienimolekyyllipainoisella anionisella polymeerillä

SCPX 590/2 on Southern Clay Products:lta saatavissa oleva bentoniittisavi, joka on modifioitu anionisella polymeerillä

SCPX 592/2 on Southern Clay Products:lta saatavissa oleva bentoniittisavi, joka on modifioitu anionisella polymeerillä

ACCOFLOC HCX on American Colloids Inc.:lta saatavissa oleva hektorittisavi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä pihkan torjumiseksi massassa, t u n n e t t u siitä, että menetelmässä massaan lisätään peräkkäin ja sekoitetaan sen kanssa (1) 1 - 10 kg/massan kiintoainetonna pieni-molekyyli-painoista, suurikationivarauksista, polymeeristä, vesiliukoista yhdistettä ja (2) 0,5 - alle 10 kg/massan kiintoainetonna montmorillonitiittisavi-partikkeleita, joiden savipartikkeleiden päälle ei ole adsorboitunut vesiliukoista kationista polymeeriä.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että montmorillonitiittisavi on bentonitti.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massaan lisätty montmorillonitiittimäärä on noin 1 kg/tonni - noin 5 kg/tonni.
4. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että montmorillonitiittisavi on bentonitti, joka on kemiallisesti modifioitu, esimerkiksi käsittelemällä alkalilla kalsiumbentonitiitin muuntamiseksi oleellisesti alkali (esimerkiksi natrium-, kalium- tai ammonium) -bentonitiiksi, tai bentonitti läheisessä yhteydessä vesiliukoisen, erittäin varautuneen anionisen polymeerin kanssa, esimerkiksi Laporte Industries Limited-yhtiöltä saatavissa olevan lapotaiinin kanssa.
5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että massaan lisätty komponentin (1) määrä on noin 2 kg/tonni - noin 6 kg/tonni, mieluummin noin 2 kg/tonni - 5 kg/tonni.
6. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti (1) on orgaaninen

polymeeri, jonka varaustiheys on vähintään 5 m.ekv./g.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 1 - 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti (1) on epäorgaaninen polymeeri valittuna yhdestä tai useammasta seuraavasta: aluna, natriumaluminaatti, polyalumiinikloridi, polyalumiinisilikaatti, tai muu alumiinin epäorgaaninen vesiliukoinen suola.

8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että komponentti (1) lisätään massaan ja sekoitetaan sen kanssa, ennen kuin komponentti (2) lisätään massaan ja sekoitetaan sen kanssa.

9. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä oleellisesti kuten edellä on kuvattu esimerkkeihin viitattuna.