



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **176406**

(13) **B**

(51) **Int Cl⁵ D 21 C 9/10**

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	893714	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	18.09.89	søknadsnummer	
(24) Løpedag	18.09.89	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	15.08.90	(30) Prioritet	14.02.89, FI, 890700
(44) Utlegningsdato	19.12.94		

(71) Patentsøker	Enzo-Gutzeit OY, Kanavaranta 1, SF-00160 Helsinki, FI
(72) Oppfinner	Marja Vaheri, Espoo, FI Veikko Jokela, Tiuruniemu, FI Kari Miikki, Imatra, FI
(74) Fullmektig	Jan E. Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) **Benevnelse** Fremgangsmåte for bleking av masse

(56) **Anførte publikasjoner** Kemia-Kemi, vol.15 (1988).no 3, s. 228-231
Abstract Bulletin of the institute of Paper
Chemistry, vol 57, no.7,jan.1987, p 992, abstract no 8912
TAPPI, vol. 64, No 9, s. 141-144

(57) **Sammendrag**

I en fremgangsmåte for bleking av masse ved bruk av et oksyderende blekekjemikalium inneholdende klor blir, når kjemikaliet som benyttes i oksydasjonstrinnet har et klordioksydinnhold på minst 50%, massen underkastet en enzymbehandling enten i forbindelse med eller før oksydasjonen hvoretter massen etter oksydasjon og enzymbehandling behandles med et alkali.

Bruken av enzymer reduserer mengden av klorfenoler og andre former for organisk bundet klor i blekevæske og reduserer samtidig det kjemiske oksygenbehov.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte for bleking av masse der det benyttes et oksyderende blekekjemikalium inneholdende klor.

5 Spesielt masse oppnådd fra en sulfatkokeprosess har en brun farve, noe som hovedsakelig skyldes lignin som er tilbake i massen. Lignin fjernes fra massen ved bleking, en prosess som består av flere trinn. Under denne prosess blir massen behandlet alternativt med oksyderende, lignin-nedbrytende
10 kjemikalier og kjemikalier som oppløser nedbrytningsproduktene. Oksydasjonsmidler som hyppig benyttes er oksygen og klorholdige kjemikalier som ren klorgass, klordioksyd og natrium- og kalsiumhypokloriter, mens alkalioppløsninger benyttes for å fjerne nedbrytningsproduktene.

15 I de reaksjoner som inntreffer ved bleking ved bruk av klorholdige kjemikalier blir lignin omdannet til organiske klorforbindelser som oppløses i blekeavløpet. Blekeavløpet er et problem med henblikk på miljøvern på grunn av den
20 toksiske natur av klorfenoler og andre mulige organiske klorforbindelser i vaskene. I tillegg når det kjemiske oksygenbehov i blekeavløp skadelige nivåer. Da forholdsregler som er tatt sikte på å redusere omgivelsesforurensningsbelastning på grunn av sulfatmassefremstilling til nu har
25 vært konsentrert på andre deler av prosessen og ikke blekingen, har den relative betydning av blekingen som en forurensningsfaktor fått økende betydning.

Blekeavløp som forårsaker de verste omgivelsesforurensninger fremstilles under vaskingen som følger den første klorering
30 og den første alkalibehandling i blekeprosessen. For å redusere utslippet av avløp er det benyttet forskjellige metoder, for eksempel den såkalte utvidede fermentering, bruk av klordioksyd som oksyderende blekekjemikalium, oksygenbleking og biologisk rensing av den brukte blekevæske. Imidlertid
35 er de resultater som til nu har vært oppnådd ved disse metoder ikke fullt ut tilfredsstillende. Selv om mengden

klorfenoler og andre toksiske klorforbindelser i blekeavløpet vesentlig er redusert ved å benytte klordioksyd- og oksygenbleking, har det ikke vært mulig å oppnå en tilstrekkelig reduksjon i det kjemiske oksygenbehov for avløpene. Derfor
5 har de angitte metoder krevet anvendelse av effektiv biologisk rensing.

Gjenstand for foreliggende oppfinnelse er å tilveiebringe en fremgangsmåte som muliggjør at det toksiske innholdet og det
10 kjemiske oksygenbehov for blekeavløpet kan reduseres for derved å redusere behovet for rensing av væsken.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte av den innledningsvis nevnte art og denne fremgangsmåte karakteriseres
15 ved at det i oksydasjonstrinnet benyttes et kjemikalium med et klordioksydinnhold på minst 70 %, at massen underkastes enzymbehandling før oksydasjon og at massen efter oksydasjon og enzymbehandlingen behandles med et alkali.

20 Det er ved tidligere undersøkelser observert at ved å benytte enzymer er det mulig å separere lignin og/eller hemicellulose fra cellulose og derved gi massen en mere svamplignende kvalitet. Dette rettferdiggjør den antagelse at hvis massen som oppnås fra fermenteringsprosessen først underkastes en
25 enzymbehandling er det mulig å redusere mengden av kjemikalier som benyttes i det neste bleketrinn. I henhold til oppfinnelsen er det nu observert at enzymbehandlingen vesentlig reduserer mengden organiske klorforbindelser i blekeavløpet mens man samtidig reduserer det kjemiske
30 oksygenbehov, spesielt når minst 50% og fortrinnsvis minst 70% av blekekjemikaliene som benyttes i oksydasjonstrinnet, består av klordioksyd. Hvis ren klorgass benyttes har enzymbehandlingen en vesentlig svakere virkning på kvaliteten av blekeavløpet.

35

I henhold til oppfinnelsen blir massen underkastet enzymbehandling og vasking før det første oksydasjonstrinn.

Enzymet bryter ned hemicellulose og/eller lignin inneholdt i massen og gjør massen mere svampaktig og øker derved virkningen av kjemikaliene i etterfølgende oksydasjons- og alkalibehandlingstrinn. Ved vasking av massen efter enzymbe-

5 handlingen blir nedbrytningsproduktene fjernet og kan brennes slik at de ikke bidrar til avløpsutslipp i det hele tatt.

Bortsett fra enzymbehandlingen kan blekingen av massen ved

10 oppfinnelsens fremgangsmåte gjennomføres på konvensjonell måte ved å benytte alternerende oksydasjons- og alkalibehandlingsfaser og vasking av massen efter hver av disse faser for å fjerne blekekjemikaliene og nedbrytningsproduktene.

15 Enzymbehandlingen som beskrevet ved oppfinnelsen gjennomføres fortrinnsvis innen et temperaturområde av 10 til 90°C, fortrinnsvis 40 til 75°C og med pH verdier innen området 3 til 10 og fortrinnsvis 4 til 9. Det benyttede enzym kan være hemicellulase, cellulase, pektinase, esterase eller en

20 blanding derav.

Oppfinnelsens fremgangsmåte anvender et enzym for å redusere klorinnholdet i blekeavløpet som dannes ved bleking av masse når det benyttes et oksyderende blekekjemikalium inneholdende

25 minst 50% klordioksyd. Enzymet er fortrinnsvis hemicellulase, cellulase, pektinase, esterase eller en blanding derav. Enzymet benyttes i det vesentlige på den måte som er beskrevet ovenfor i blekeprosedyren.

30 Oppfinnelsen skal beskrives i større detalj nedenfor ved hjelp av eksempler på utførelsesformer, basert på laboratorieforsøk.

Eksempel 1

35 En fortynnet enzymblanding (streptomyces hemicellulase) ble satt til 220 g tørrstoff fra bjerkesulfatmasse (med et tørrstoffinnhold på 30%) slik at det ble oppnådd en blanding

med en konsistens på 10% og xylanaseaktivitet på 5 U/g tørrmasse. Temperaturen ved enzymbehandlingen var 55°C, behandlingens varighet var 2 timer og pH verdien var 8,0.

- 5 Etter enzymbehandlingen ble massen underkastet en oksyderende blekebehandling ved bruk av en blanding inneholdende 90% klordioksyd og 10% klorgass, i en dosering tilsvarende 1,4 x post-enzymbehandlings $\mathcal{X}$ -tallet for massen. Behandlings-
temperaturen var 55°C og behandlingens varighet var 45
10 minutter. Etter oksydasjonsfasen ble massen vasket i en Büchner-trakt med 20 ganger sin mengde av vann.

- Derefter ble massen underkastet en alkalibehandling ved bruk av 5% natriumhydroksydoppløsning i en dosering på 0,8 x $\mathcal{X}$.
15 Konsistensen for blandingen var 10%, behandlingstemperaturen 60°C og behandlingsvarigheten 90 minutter. Etter alkali-
behandlingen ble massen vasket på samme måte som etter oksydasjonsfasen.

- 20 Etter dette ble blekingen fortsatt ved å gjenta oksydasjon- og alkalifasene og så nok en gang oksydasjonsfasen og vasking av massen mellom disse faser som beskrevet ovenfor. For de kombinerte vaskevann bestemte man mengden organisk bundet klor (AOX) og det kjemiske oksygenbehov (COD), de oppnådde
25 verdier er gitt i tabell 1 (forsøk 3) nedenfor.

- I tillegg til det ovenfor angitte forsøk (forsøk 3) som illustrerer oppfinnelsen ble det gjennomført to referanse-
forsøk (forsøkene 1 og 2) og et ytterligere forsøk (forsøk
30 4), og AOX- og COD-verdiene for de kombinerte vaskevann oppnådd fra forskjellige trinn av forsøkene er også angitt i tabell 1. Forsøkene ble gjennomført som følger.

- Forsøk 2 (referanse): Det ble ikke benyttet noen enzymbe-
35 handling. Doseringen av blekekjemikaliene i de forskjellige trinn av behandlingen under blekingen var to x $\mathcal{X}$, den

vanligvis benyttede dosering. I andre henseende var forsøket analogt det som var beskrevet ovenfor, altså forsøk 3.

Forsøk 1 (referanse): Det ble ikke benyttet noen enzymbehandling. Det benyttede blekekjemikalium i oksydasjonstrinnene var ren klorgass i en dosering på 2 x Cl_2 . I andre henseende var forsøket analogt det ovenfor beskrevne, (forsøk 3).

Forsøk 4: Massen ble behandlet med et enzym og bleket som beskrevet ovenfor (forsøk 3). I tillegg ble massen vasket etter enzymbehandlingen før den første oksydasjonsbehandling med en blanding av klordioksyd og klorogass. Oppfinnelsen omfatter en fremgangsmåte som benytter prinsippet ifølge dette forsøk.

TABELL 1

Bleking	AOX (kg/tonn kjemisk masse)	COD
Forsøk 1 (referanse)		
Ingen enzymbehandling Cl_2 bleking	2,6	58,1
Forsøk 2 (referanse)		
Ingen enzymbehandling		
Bleking med en blanding av 90% ClO_2 + 10% Cl_2	1,0	55,0
Forsøk 3		
Enzymbehandling		
Bleking med en blanding av 90% ClO_2 + 10% Cl_2	0,6	40
Forsøk 4		
Enzymbehandling, vasking		
Bleking med en blanding av 90% ClO_2 + 10% Cl_2	0,6	40

Resultatene antyder at, sammenlignet med tilsvarende bleking uten enzymbehandling, enzymbehandlingen kombinert med klordioksydbleking som tilveiebragt ifølge oppfinnelsen, vesentlig reduserer forurensningsbelastningen som forårsakes av blekeavløp målt uttrykt ved AOX- og COD-verdiene.

Sammenlignet med den vanligvis benyttede klorbleking er forbedringen som oppnås ennå mere distinkt. Videre er det verdt å merke seg at i forsøkene som representerer oppfinnelsen ble den samme blekningsgrad oppnådd som i referanseforsøkene, noe som betyr at enzymbehandling ikke har noen ugunstig virkning på blekeresultatet.

Eksempel 2

En fortynnet enzymblanding (streptomyces hemicellulase) ble satt til 220 g tørrstoff fra nåletre-sulfatmasse (med et tørrstoffinnhold på 30%) slik at det ble oppnådd en blanding med en konsistens på 10% og en xylanase-aktivitet på 5 U/g masse tørrstoff. Temperaturen ved enzymbehandlingen var 55°C, behandlingsvarigheten 2 timer og pH verdien 8,5.

Efter enzymbehandlingen ble massen vasket i en Büchnertrakt med en 20 ganger så stor mengde vann.

Efter vaskingen ble massen underkastet en oksydasjonsblekebehandling ved bruk av en blanding som inneholdt 80% klordioksyd og 20% klorgass. Doseringen av blandingen var 1,4 x tallet for massen efter enzymbehandlingen. Behandlingstemperaturen var 57°C og behandlingsvarigheten var 45 minutter. Efter oksydasjonsfasen ble massen vasket i en Büchnertrakt med 20 ganger mengden vann. Derefter ble massen underkastet en alkalibehandling ved bruk av en 5% natriumhydroksydoppløsning i en mengde på 0,10 x kappa. Konsistensen i blandingen var 2%, behandlingstemperaturen 45 - 55°C og behandlingsvarigheten var 90 minutter. Efter alkalibehandlingen ble massen vasket på samme måte som efter oksydasjonsfasen.

Efter dette ble blekingen fortsatt ved gjentakelse av oksydasjons- og alkalifasene og derefter nok en gang oksydasjonsfasen og vasking av massen mellom disse faser som beskrevet ovenfor. For de kombinerte vaskevann bestemte man

mengden organisk bundet klor AOX og det kjemiske oksygenbehov COD og resultatene er anført i tabell 2, forsøk 4, nedenfor.

I tillegg til det ovenfor angitte forsøk 4 som illustrerer oppfinnelsen ble det gjennomført tre referanseforsøk, forsøkene 1 til 3, og AOX- og COD-verdiene for de kombinerte vaskevann oppnådd fra de forskjellige trinn i forsøkene, er også presentert i tabell 2. Forsøkene ble gjennomført som følger:

Forsøk 3: Det ble ikke benyttet noen enzymbehandling. Doseringen av blekekjemikalier i forskjellige trinn av behandlingen under blekingen var 2×10^{-3} , den vanligvis benyttede dosering. I andre henseende var forsøket analogt det som var beskrevet ovenfor (forsøk 4).

Forsøk 2: Massen ble behandlet med et enzym som beskrevet ovenfor. Blekekjemikaliyet som ble benyttet i oksydasjonsfasene var ren klorgass i en dosering på 2×10^{-3} . I andre henseende var forsøket analogt det som var beskrevet ovenfor (forsøk 4).

Forsøk 1: Det ble ikke benyttet noen enzymbehandling. Blekekjemikaliyet som ble benyttet i denne oksydasjonsprosess var ren klorgass i en dosering på 2×10^{-3} . I andre henseende var forsøket analogt det som var beskrevet ovenfor (forsøk 4).

TABELL 2

Bleking	AOX (kg/tonn kjemisk masse)	COD
Forsøk 1 (referanse)		
Ingen enzymbehandling	4,0	71
Cl ₂ -bleking		
Forsøk 2 (referanse)		
Enzymbehandling, vasking	2,9	63
Cl ₂ -bleking		

TABELL 2 (forts.)

	Bleking	AOX (kg/tonn kjemisk masse)	COD
5	Forsøk 3 Ingen enzymbehandling, Bleking med en blanding av 80% ClO ₂ + 20% Cl ₂	1,7	44
10	Forsøk 4 Enzymbehandling, vasking Bleking med en blanding av 80% ClO ₂ + 20% Cl ₂	1,0	36

Disse resultater antyder at, sammenlignet med tilsvarende bleking uten enzymbehandling, enzymbehandling kombinert med klordioksydbleking ifølge oppfinnelsen i vesentlig grad reduserer forurensningsbelastningen forårsaket av brukte blekevasker målt ved AOX- og COD-verdiene. Sammenlignet med den vanligvis benyttede klorbleking er forbedringen som oppnås ennå mere utpreget. Det kan også sees at benyttet sammenlignet med klordioksydbleking gir enzymbehandlingen en meget mer distinkt forbedring enn når den benyttes i forbindelse med den konvensjonelle klordioksydbleking. Det skal være klart at også i dette tilfelle oppnås den samme blekegrad for massen i forsøket som representerer oppfinnelsen som i referanseforsøket, noe som betyr at enzymbehandlingen ikke hadde noen ugunstig virkning på blekeresultatet.

Det skal være åpenbart for en fagmann at forskjellige utførelsesformer av oppfinnelsen ikke er begrenset til de ovenfor gitte eksempler men at disse kan varieres innefor rammen av de ledsagende krav. For eksempel kan i alkalibehandlingstrinnene i blekeprosessen, oksygen være tilstede i tillegg til alkali, og enzymbehandlingsvarigheten kan variere fra noen minutter til flere timer, for eksempel fra 5 minutter til 10 timer.

P a t e n t k r a v .

1.

5 Fremgangsmåte for bleking av masse der det benyttes et
oksyderende blekekjemikalium inneholdende klor, k a r a k -
t e r i s e r t v e d at det i oksydasjonstrinnet
benyttes et kjemikalium med et klordioksydinnhold på minst 70
%, at massen underkastes enzymbehandling før oksydasjon og at
10 massen etter oksydasjon og enzymbehandlingen behandles med et
alkali.

2.

15 Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at blekekjemikaliet som benyttes i oksydasjonstrinnet
er en blanding inneholdende klorgass i tillegg til klor-
dioksyd.

3.

20 Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i -
s e r t v e d at massen behandles med et enzym og vaskes
før det første oksydasjonstrinn.

4.

25 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at massen etter
oksydasjonstrinnet vaskes hvorefter blekeprosessen fortsetter
med en alkalibehandling.

5.

30 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående
krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at enzym-
behandlingen gjennomføres i et temperaturområde fra 10 til
90°C, fortrinnsvis 40 til 75°C, med pH-verdier i området 3,0
til 10,0 og fortrinnsvis 4,0 til 9,0.

6.

Frengangsmåte ifølge et hvilket som helst av de foregående krav, k a r a k t e r i s e r t v e d at enzymet som brukes er en hemicellulase, en cellulase, en pectinase, en
5 esterease eller blandinger derav.

10

15

20

25

30

35