



[8] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 66192

C (45) Patentti myönnetty 10 09 1984
Patent meddelat

(51) Kv.Kk./Int.Cl.³ C 09 C 1/02, D 21 H 3/78

SUOMI—FINLAND

(FI).

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökan	772479
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	19.08.77
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	19.08.77
(41) Tullut julkaisuksi — Blivit offentlig	23.02.78
(44) Nähtävölkäpönen ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.05.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	22.08.76

Unkari-Ungern(HU) PA-1257

(71) Papiripari Vallalat, Duna utca 42, H-1751 Budapest, Unkari-Ungern(HU)

(72) Béla Bozsits, Dunaujváros, Sándor Hernádi, Budapest,
Kálmán Lakner, Budapest, István Lele, Budaörs,
Pál Lengyel, Budapest, János Meichl, Dunaujváros,
Károly Strauber, Dunaujváros, Mihály Sümegi, Dunaujváros,
Árpád Szalay, Dunaujváros, Elemér Tomcsányi, Dunaujváros,
Unkari-Ungern(HU)

(74) Oy Kolster Ab

(54) Menetelmä täyteaineen valmistamiseksi paperiteollisuutta varten -
Förfarande för framställning av fyllnadsmedel för pappersindustrin

Keksinnön kohteena on menetelmä täyteaineen valmistamiseksi paperiteollisuuttavarten, jossa menetelmässä epäpuhtauksia sisältävä korkeintaan 75 %:inen kalsiumkarbonaattisuspensio, joka on saatu jätetuotteena selluloosan valmistuksesta, jossa raaka-aineenä käytetään yksivuotisia kasveja, sekoitetaan valkaisulietteen, ja suspension pH säädetään erilaisilla orgaanisilla ja/tai epäorgaanisilla hapoilla arvoon 5-12 kahdessa tai useammassa vaiheessa.

Tässä yhteydessä ymmärretään täyteaineilla aineita, joita käytetään paperirainaan lisättyinä.

Jo kauan on paperin valmistuksessa ollut tunnettua korvata kalliita ja suhteellisen vaikeasti hankittavia kuituaineita mineraaliperäisillä täyteaineilla. Eri paperilaatujen täyteainepitoisuus on väliltä 10-30 %. Lisäksi täyteaineiden käytöllä paperin valmistuksessa on mm. se etu, että hienojakoiset täyteaineet täyttävät tilat yksittäisten kuitujen välissä ja muodostavat siten

paperipinnan tasaisemmaksi ja sileämmäksi ja vähentävät paperin läpikuultavuutta, mikä on eräs perustava vaatimus paino- ja kirjoituspaperilaaduilla. Eräs haitallinen ilmiö on sen sijaan, että korottamalla täyteainepitoisuutta paperin liimapitoisuus vähenee, ja lisäksi se, että myös paperin katkeamispituus pienenee.

Täyteaineet on niiden kemiallisen koostumuksen perusteella tapana jakaa silikaatteihin, sulfaatteihin, karbonaatteihin tai oksideihin. Paperiteollisuudessa käytetään yleisimmin silikaattien ryhmään kuuluvaa kaoliinia. Pääsyy kaoliinin levinneisyyteen on löydettävissä sen verraten edullisesta hinnasta ja sen n. 60-70 %:isesta retentiosta. Retentioarvo osoittaa, kuinka paljon paperirainaan sekoitetusta täyteaineesta jää jäljelle valmiiseen tuotteeseen.

Karbonaattien ryhmään kuuluvan liidun käyttöä rajoittaa sen teknisesti edullisista ominaisuuksista huolimatta kaoliiniin verrattuna n. 50-55 %:inen retentio. Täyteaineena käytettävää liitua valmistetaan luonnossa runsaasti esiintyvien, kooltaan pääasiallisesti mikroskooppisten levien jätteistä liettämällä tai saostamalla kalsiumkloridiliuoksesta soodan avulla, tai kalsiumhydroksidiliuoksesta hiilidioksidilla. Jälkimmäinen on ns. saostettu kalsiumkarbonaatti.

Lukuunottamatta verraten huonoa retentiota on luonnollisella tai saostetulla kalsiumkarbonaatilla teknisenä lisähaittana se ominaisuus, että se on hyvin herkkä liima-aineissa täyteaineena käytettyä aluminiumsulfaattifosfaattia vastaan.

Sulfaattiselluloosatehtaiden kemiallisen regeneroinnin aikana syntyy merkittävä määrä muun muassa kalium-, natrium-, magnesium-, hydroksyyli-, sulfidi- ja silikaatti-ioneja epäpuhtauksina sisältävä, pääosiltaan kalsiumkarbonaattia sisältävä sinivihreä, epämiellyttävän hajun ja emäksisen reaktion omaava ns. kaustisoiva kalkkiliete (meesa). Kaustisoivan kalkkilietteen hyväksikäyttöön tai regenerointiin löytyy mahdollisuuksia hyvin suppealta alueelta. Runsaasti epäpuhtauksia sisältävä ja korkean vesipitoisuuden omaava kaustisoiva kalkkiliete joutuu sen tähden myös tästä syystä suurimmaksi osaksi selluloosatehtaista jätekasoihin. Jätekasat vaativat kuitenkin toisaalta erityisen suuren alueen, toisaalta ne johtavat ympäristön verraten voimakkaaseen saastumiseen.

Saman kaltainen selluloosanvalmistuksen ympäristöä saastuttava sivutuote on myös selluloosan valkaaisuun käytetystä kalsium-

hypokloriitista muodostuvat jätteet, joiden määrää sekä niistä aiheutuvaa kloorihäviötä tuskin voidaan paperinvalmistuksessa toteutetuilla teknisillä toimenpiteillä ollenkaan tai hyvin vähän vähentää.

Keksinnön tavoitteena on ensikädessä kehittää sivutuotteita paperiteollisuudessa täyteaineena käyttävä menetelmä.

Keksinnön mukaisesti tämä tehtävä ratkaistaan siten, että suspension pH-arvo säädetään orgaanisen ja/tai epäorgaanisen hapon avulla ja/tai niiden seoksen avulla välille 5-12.

Suspension pH-arvo säädetään tarkoituksenmukaisesti toisaalta eri happojen avulla kahdessa tai useammassa vaiheessa, toisaalta samalla hapolla useammassa vaiheessa.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä suspendoidaan edullisesti kaustisoivaa kalkkilietettä, johon mahdollisesti on sekoitettu mukaan hypo-lietettä ja kaustisoivan kalkkilietteen mukana suspensioon vietyä, 100 paino-osaa muodostavaa kalsiummäärää täydenne-
tään 25 paino-osalla hypo-lietteen mukana tuotua kalsiumia.

Keksinnön mukaisen menetelmän erään muun edullisen suoritusmuodon mukaisesti suspendoidaan luonnollista tai saostettua kalsiumkarbonaattia ja suspensioon lisätään ennen happokäsittelyä korkeintaan 10 % vesilasia.

Keksintöä kuvataan lisäksi yksityiskohtaisesti seuraavien esimerkkien avulla:

Esimerkki 1

Kaustisoivasta kalkkilietteestä valmistettiin suspensio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 50 g/l. Suspension pH-arvo säädettiin ensimmäisessä vaiheessa kloorivetyhapolla arvoon 10 ja toisessa vaiheessa fluorivedyn avulla arvoon 5.

Suspension mukaan johdettiin puupitoisen konekiiltoisen painopaperin massarainalle, kuiduista laskettuna, 20 % käsiteltyä kalkkilietettä.

Paperimassa pintaliimattiin, arkin muodostaminen suoritettiin laboratorioarkinmuodostuslaitteella. Saadulla vastaavasti pintaliimatulla paperilla saatiin seuraavat arvot:

Katkeamispituus:	3200 m
valkoisuusaste:	63 %
täyteainepitoisuus:	13,0 %

Vertailunäytteillä samasta paperimassasta sisälsi 20% kaoliinia samalla tavalla samoissa olosuhteissa valmistetulla paperilla, saatiin seuraavat arvot:

katkeamispituus
valkoisuusaste
täyteainepitoisuus

2920 m
62 %
10,4 %

66192

Esimerkki 2

Kaustisoivasta kalkkilietteestä valmistettiin suspensio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 50 g/l. Suspension pH-arvo säädettiin ensimmäisessä vaiheessa sulfamiinihapon avulla arvoon 10 ja toisessa vaiheessa rikkihapon avulla arvoon 9.

Suspension mukana johdettiin puupitoiseen konekiiltoiseen painopaperimassaan, kuiduista laskettuna, 20 % käsiteltyä kalkkilietettä.

Paperiraina pintaliimattiin ja arkinmuodostus tehtiin laboratorioarkinmuodostuslaitteella. Näin saadulla, vastaavasti pintaliimatulla paperilla, oli seuraavat arvot:

Katkeamispituus:	3150 m
valkoisuusaste:	63 %
täyteainepitoisuus:	10,6 %

Vertailunäytteellä samasta paperimassasta, 20 %:n kanssa kaoliinia, samoissa olosuhteissa valmistetulla pintaliimatulla paperilla saatiin seuraavat arvot:

Katkeamispituus:	2900 m
valkoisuusaste:	62 %
täyteainepitoisuus:	10,6 %

Esimerkki 3

Kaustisoivasta kalkkilietteestä valmistettiin suspensio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 200 g/l, ja sitten lisättiin niin paljon hypolietettä, että 100 paino-osaa kohti suspensioon kaustisoivan kalkkilietteen mukana tuotua kalsiumia tuli 1 paino-osa hypolietteen mukana tuotua kalsiumia. Suspension pH-arvo säädettiin 15 minuutin sekoittamisen jälkeen ensimmäisessä vaiheessa etikkahapolla arvoon 9,5 ja toisessa vaiheessa fosforihapolla arvoon 8.

Suspension mukana johdettiin puolipuu vapaan konttoripaperin massaan (rainalle) kuiduista laskettuna 20 % käsiteltyä kalkkilietettä.

Paperiraina pintaliimattiin ja arkinmuodostus suoritettiin laboratorioarkinmuodostuslaitteella. Saadulla, vastaavasti pintaliimatulla paperilla saatiin seuraavat arvot:

keskimääräinen katkeamispituus:	3710 m
valkoisuusaste:	72 %
täyteainepitoisuus:	11,9 %

Vertailunäytteellä samasta paperirainasta, jossa oli 20 % kaoliinia, samoissa olosuhteissa valmistetulla pintaliimatulla paperilla saatiin seuraavat arvot:

66192

keskim. katkeamispituus	3440 m
valkoisuusaste:	73 %
täyteainepitoisuus:	10,7 %

Esimerkki 4

Kaustisoivasta kalkkiliettestä valmistettiin suspensio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 350 g/l. Sitten lisättiin niin paljon hypo-lietettä, että 100 paino-osaa kohti kaustisoivan kalkkilietteen mukana suspensioon tullutta kalsiumia tuli 25 paino-osaa hypo-lietteen mukana tuotua kalsiumia. Suspension pH-arvo säädettiin 30-minuuttisen sekoittamisen jälkeen ensimmäisessä vaiheessa rikkihapolla 12,5:een ja sitten toisessa vaiheessa fosforihapolla arvoon 12.

Suspension mukana johdettiin puuvapaan konekiiltoisen kirjapaino-paperin massa (rainalle) kuiduista laskettuna, 25 % käsiteltyä kalkkilietettä. Paperimassa pintaliimattiin ja rainan muodostus tapahtui paperikoneella, jonka työleveys oli 420 cm ja nopeus 320 m/min. Saadulla vastaavasti pintaliimatulla paperilla saatiin seuraavat arvot:

valkoisuusaste:	3210 m
täyteainepitoisuus:	82 %
täyteainepitoisuus:	17,8 %

Vertailunäytteenä samasta paperimassasta, joka sisälsi 25 % kaoliinia samoissa olosuhteissa valmistetulla, vastaavasti pintaliimatulla paperilla saatiin seuraavia arvoja:

keskimääräinen katkeamispituus:	2960 m
valkoisuusaste:	82 %
täyteainepitoisuus:	15,6 %

Esimerkki 5

Kaustisoivasta kalkkiliettestä valmistettiin suspensio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 300 g/l. Sitten lisättiin niin paljon hypo-lietettä, että 100 paino-osaa kohti kaustisoivan kalkkilietteen mukana suspensioon tuotua kalsiumia tuli 10 paino-osaa hypo-lietteen mukana tuotua kalsiumia. Suspension pH-arvo säädettiin 25-minuuttisen sekoittamisen jälkeen ensimmäisessä vaiheessa rikkihapolla 8,5:een ja sitten toisessa vaiheessa fosforihapolla arvoon 7.

Suspension mukana johdettiin puuvapaan pankkipostipaperin massa (rainalle) kuiduista laskettuna, 25 % käsiteltyä kalsiumia. Paperimassa pintaliimattiin ja rainan muodostaminen suoritettiin paperikoneella, jonka työleveys oli 420 cm ja nopeus 320 m/min. Saadulla vastaavasti pintaliimatulla paperilla saatiin seuraavat arvot:

keskimääräinen katkeamispituus:	2950 m
valkoisuusaste:	81 %
täyteainepitoisuus:	19,6 %

Vertailunäytteenä samasta paperimassasta, joka sisälsi 25 % kaoliinia, samoissa olosuhteissa valmistetulla, vastaavasti pintaliimatulla paperilla, saatiin seuraavat arvot:

keskimääräinen katkeamispituus:	2700 m
valkoisuusaste:	80 %
täyteainepitoisuus:	15,0 %

Esimerkki 6

Saostetusta kalsiumkarbonaatista valmistettiin suspensio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 50 g/l, ja tähän johdettiin kalsiumkarbonaatti-määrästä laskettuna 1,5 % rikkihappoa ja 0,5 % fosforihappoa. Tätä suspensiota sekoitettiin 250 paino-osan määrä 1000 paino-osaa kohti valkaistua sulfaattiselluloosaa.

Paperimassa pintaliimattiin ja rainan muodostus suoritettiin Rapid-Köthen-rainanmuodostuslaitteella. Saadulla, vastaavasti pintaliimatulla paperilla oli seuraavat arvot:

katkeamispituus:	6000 m
täyteainepitoisuus:	14,0 %

Esimerkki 7

Esimerkin 6 mukaiseen suspensioon lisättiin ennen happokäsittelyä, kalsiumkarbonaatti-määrästä laskettuna, 5 % vesilasia. Muuten toimittiin uudelleen esimerkin 6 mukaisesti ja saadulla, vastaavasti pintaliimatulla paperilla oli seuraavat arvot:

katkeamispituus:	5600 m
täyteainepitoisuus:	16,6 %

Esimerkki 8

Esimerkkien 6 ja 7 mukaisesti valmistettuihin paperilaatuihin sekoitettiin vertailutarkoituksessa mukaan saostetusta kalsiumkarbonaatista valmistettu suspensio, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 50 g/l, ja tästä 25 paino-osan määrä 1000 paino-osaa kohti valkaistua sulfaattiselluloosaa.

Paperimassa pintaliimattiin ja rainanmuodostus suoritettiin Rapid-Köthen-rainanmuodostuslaitteella. Saadulla, vastaavasti pintaliimatulla paperilla, oli seuraavat arvot:

katkeamispituus:	4660 m
täyteainepitoisuus:	12,0 %

Esimerkki 9

Esimerkkien 6 ja 7 mukaisesti valmistettuihin paperilaatuihin sekoitettiin vertailutarkoituksessa mukaan saostetun kalsiumkarbonaatin asemesta samalla määrällä kaoliiniata valmistettua paperimassaa, ja saatiin esimerkin 8 mukaisilla olosuhteilla valmistetulla, vastaavasti pintaliimatulla paperilla, seuraavat arvot:

katkeamispituus	4860 m
täyteainepitoisuus	13,2 %

Näiden esimerkkien perusteella voidaan yksiselitteisesti todeta, että keksinnön mukaisesti käsitellyn kaustisoivan kalkkilietteen tai kalsiumkarbonaatin herkyys aluminiumsulfaattia vastaan verrattuna käsittelemättömään kuonnolliseen tai saostettuun kalsiumkarbonaattiin, väheni yllättävässä määrässä. Tämän seurauksena saavuttaa sen retentio kaoliinin retention ja ylittääkin sen.

Keksinnön mukaisen menetelmän toinen merkitsevä etu on siinä, että täyteainemäärän lisääntyessä valmiin tuotteen pintaliimausaste (liimausaste) ja katkeamispituus eivät ylipäänsä ollenkaan pienentyneet tai pienentyivät vain hyvin vähäisessä määrin.

Samoin on yllättävä se tosiasia, että keksinnön mukaisella menetelmällä lähtötilassa värillisellä, epäpuhtaalla kaustisoivalla kalkkilieteellä saadaan aikaisemmissa olosuhteissa ainoastaan erittäin arvokasta kaoliinia käyttäen saavutettava valkoinen tuote, jonka epäpuhtausaste on normeja vastaava.

Ympäristön suojelun kannalta katsottuna on sillä seikalla erityinen merkitys, että kaustisoiva kalkkiliete voidaan kokonaisuudessaan käyttää paperin valmistukseen.

1. Menetelmä täyteaineiden valmistamiseksi paperiteollisuutta varten, t u n n e t t u siitä, että epäpuhtauksia sisältävä korkeintaan 75 %:inen kalsiumkarbonaattisuspensio, joka on saatu jätetuotteena selluloosan valmistuksesta, jossa raaka-aineena käytetään yksivuotisia kasveja, sekoitetaan valkaisulietteeseen, ja suspension pH säädetään erilaisilla orgaanisilla ja/tai epäorgaanisilla hapoilla arvoon 5-12 kahdessa tai useammassa vaiheessa.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspension pH-arvo säädetään toisistaan poikkeavilla hapoilla kahdessa tai useammassa vaiheessa.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspension pH-arvo säädetään samalla hapolla useammassa vaiheessa.

4. Jonkin patenttivaatimuksien 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalkkilietettä sisältävän suspension pH säädetään arvoon 5-12.

5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensioon sekoitetaan mukaan hypo-lietettä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 100 paino-osaa muodostavan kaustisoivan kalkkilietteen mukana suspensioon tuodun kalsiumin määrä täydennetään enintään 25 paino-osalla hypo-lietteen mukana tuotua kalsiumia.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspendoidaan luonnollista tai saostettua kalsiumkarbonaattia.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensioon ennen happokäsittelyä lisätään enintään 10 % vesilasia.

1. Förfarande för framställning av fyllnadsmedel för pappersindustrin, k ä n n e t e c k n a t därav, att en högst 75-%:ig kalciumkarbonatsuspension, som innehåller föröreningar och som har erhållits som avfallsprodukt från framställning av cellulosa, vari som råmaterial används ettåriga växter, blandas med bleknings-slam, och suspensionens pH inställs med olika organiska och/eller oorganiska syror till värdet 5-12 i två eller flera steg.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att suspensionens pH-värde inställs med från varandra avvikande syror i två eller flera steg.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att suspensionens pH-värde inställs med samma syra i flera steg.

4. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att pH för suspensionen innehållande kalkslam inställs till värdet 5-12.

5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att i suspensionen blandas hypo-slam.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att den 100 viktdelar utgörande mängden av det med det kausticerande kalkslammet till suspensionen tillförda kalciumet kompletteras med högst 25 viktdelar av det med hypo-slammet tillförda kalciumet.

7. Förfarande enligt något av patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att naturligt eller utfällt kalciumkarbonat suspenderas.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att suspensionen före syrabehandlingen tillsätts högst 10 % vattenglas.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 44 024 (C 09 c 3/02), 58 153 (C 09 c 3/00). USA(US) 3 006 779 (106-306).