



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **173886**

(13) B

(51) Int Cl⁵ D 21 C 9/16

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	881404	(86) Int. inng. dag og	
(22) Inng. dag	29.03.88	søknadsnummer	
(24) Løpedag	29.03.88	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	03.10.88	(30) Prioritet	02.04.87, FR, 8704844
(44) Utlegningsdato	08.11.93		

(71) Patentsøker	Atochem, 4 & 8, Cours Michelet, La Défense 10, F-92800 Puteaux, FR
(72) Oppfinner	Michel Devic, Sainte-Foy-les-Lyon, FR Jacques Kervennal, Lyon, FR Jean-Pierre Schirmann, Oullins, FR
(74) Fullmektig	Jan Helgerud, Bryns Patentkontor AS, Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for bleking av mekanisk tremasse**

(56) Anførte publikasjoner SE B 407091, US 3251731, Tappi Journal, vol. 68, no. 10, okt. 1985, s. 82-86.

(57) Sammendrag

Bleking av masser av mekanisk opprinnelse der massen behandles med et middel som kompleksdanner eller sekvesterer foreliggende metaller og så vaskes med en effektivitet på over 95% før massen underkastes påvirkning av hydrogenperoksyd ved en temperatur over 100°C og høyst lik 250°C ved damptrykket til vann ved denne temperatur i 1 til 30 minutter uten samtidig mekanisk defibreringspåvirkning.

Foreliggende oppfinnelse angår bleking av mekaniske, termomekaniske, kjemimekaniske eller kjemitermomekaniske masser, beregnet for fremstilling av papir og dertil hørende produkter, ved hjelp av hydrogenperoksid.

5

10

Disse masser er i det følgende kalt masser av mekanisk opprinnelse eller mekaniske masser. De oppnås i industrien, hyppigst fra ved, generelt i form av kutt, ved mekanisk defibrering av lignocellulosemateriale, for eksempel ved en difibreringsmølle eller en defibrator eller en skiveraffinør, eventuelt, alt etter den tilsiktede masse, med en foregående behandling ved hjelp av vanndamp og/eller et kjemisk reagens som for eksempel natriumsulfid.

15

Utbyttet av tørrmaterialet ved en slik operasjon er alltid høyt og kan gå opp til eller sågar overskride 90 %.

20

Masser av mekanisk opprinnelse, også kalt høyutbyttmasser, må blekes effektivt og med minimalt tap for fremstilling av produktet som skal kunne tilfredstille kvalitets- og økonomiske krav i industrien.

25

Det er kjent å gjennomføre bleking av masser på mekanisk basis ved hjelp av et oksidasjonsmiddel som hydrogenperoksid i et alkalisk miljø.

30

Det er generelt erkjent at den optimale temperatur for gjennomføring av en slik bleking ved hjelp av hydrogenperoksid er 60-70°C som for eksempel angitt av C.W. Dence og S. Omori "Tappi Journal" oktober 1986 side 120-125, og FR-PS 2371544. En effektiv bleking er umulig å gjennomføre ved 100°C eller derunder.

35

Ut over 100°C kan blekevirkningen opphøre på grunn av den ekstremt hurtig dekomponering av hydrogenperoksid og på grunn av påvirkningen av vanndamp slik det nevnes for

eksempel i '544, også nevnt av W.E. Lunan, K.B. Miles og W.D. May, "Proceedings Tappi", 1983, pulping Conference, (Bok 1), pp. 239-253.

5 Videre kan, i henhold til '544, en akseptert bleking ikke kunne oppnås ved en temperatur mellom 100 og 150°C i vanndampatmosfære ved hjelp av hydrogenperoksid i nærvær av et alkalisk middel hvis ikke hydrogenperoksidpåvirkningen utøves på materialet som skal blekes samtidig med en
10 desagrigeringspåvirkning av fibrene ved mekanisk defibrering eller raffinering i løpet av et tidsrom kun en del av et sekund.

15 Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen gir en effektiv bleking selv om den inkluderer kjente betingelser som egentlig skulle virke mot oppnåelse av et blekeresultat.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for bleking av mekaniske masser uavhengig av
20 mekanisk defibrering, der hydrogenperoksyd virker i nærvær av et alkalisk middel og mettet vanndamp, og denne fremgangsmåte karakteriseres ved at massen behandles ved hjelp av et kompleksdannende eller sekvesterende middel for metaller ved en pH-verdi lik eller mindre enn 9, derefter vaskes med en
25 effektivitet over 95 % og så underkastes innvirkning av hydrogenperoksyd ved en temperatur mellom 145 og 245°C ved trykket for mettet vanndamp i et tidsrom mellom 1 og 30 minutter, idet man eventuelt gjennomfører behandlingen med hydrogenperoksyd i nærvær av et middel som i seg selv har en
30 stabiliserende virkning.

Ved behandlingen ved hjelp av et kompleksdannende eller sekvesterende middel benyttes dette sistnevnte i en mengde av rundt 0,1 til 1 vekt-% beregnet på vekten av tørr masse. Hvis
35 ikke annet er sagt er det også på basis av vekten av en tørrmasse man uttrykker mengdene av produktet i det følgende.

Det kompleksdannende eller sekvesterende middel er hyppigst valgt blant natriumtripolyfosfat, natriumtetrapyrophosfat eller natriumsaltene av sitron-, nitrilotrieddik-, etylen-diamintetraeddik-eller dietylentriaminpentaeddiksyre.

5

Behandlingen ved hjelp av det kompleksdannende eller sekvesterende middel gjennomføres hyppigst ved en pH-verdi mellom 4 og 8 men oppfinnelsens resultat er ikke avhengig av denne verdi.

10

Fremgangsmåten gjennomføres hyppigst ved en temperatur fortrinnsvis under 100°C men vanligvis over 20°C, for eksempel mellom 50 og 95°C, for å holde en høy kompleksdannende eller sekvesteringshastighet uten behov for trykk.

15

Konsistensen, prosentualvekt av masse i tørr tilstand i behandlingsmiljøet, kan ved den herværende behandling ved hjelp av et kompleksdannende eller sekvesterende middel, variere innen store grenser, fra 5 til 30%. Den ligger av økonomiske grunner og på grunn av effektiviteten ved den
20 etterfølgende vasking hyppigst mellom 10 og 15%.

25

Behandlingsvarigheten ved hjelp av et kompleksdannende eller sekvesterende middel avhenger av andre parametre. Den ligger vanligvis mellom 5 minutter og 2 timer.

30

Med vasking menes den operasjon som består i mer eller mindre totalt og effektivt å fjerne den væske som er tilstede i massen. Denne fjerning gjennomføres for eksempel ved hjelp av pressing av massen mot wiren eller ved hjelp av en sekvens fortynnings-pressing av massen, eventuelt gjentatt, der fortynningen rent generelt gjennomføres ved hjelp av vann.

35

Vaskingen som følger behandlingen ved hjelp av et kompleksdannende eller sekvesterende middel blir oftest gjennomført ved en temperatur generelt mellom 20 og 90°C, hyppigst mellom 20 og 60°C av i det vesentlige økonomiske grunner.

Med effektivitet mener man, uttrykt i prosent, graden av fjerning av flytende fase som er tilstede før vasking av massen.

5 Når massen således bringes fra 10% til 20% konsistens ved hjelp av pressing av massen tilsvarer dette en vaskeeffektivitet på 55,5% og hvis man derefter går til en konsistens på 10% ved fortynning for så å gå tilbake til en konsistens på 20% ved pressing tilsvarer dette en effektivitet for vasking av originalmassen på 80%.

10 Av økonomiske grunner, men også for å ha best mulig garanti for blekeeffektiviteten, blir hydrogenperoksydvirkningen ifølge oppfinnelsens fremgangsmåte fortrinnsvis gjennomført ved en temperatur over 120°C, for eksempel 140°C eller mer.

15 Den mengde hydrogenperoksyd som benyttes er den som hyppigst anvendes ved tradisjonell bleking av masser av mekanisk opprinnelse og ligger som følge derav vanligvis mellom 0,5 og 10%, som oftest under 2%.

20 Det alkaliske middel som er tilstede sammen med hydrogenperoksyd og som hyppigst benyttes ved gjennomføring av oppfinnelsen er natriumhydroksyd som hyppigst benyttes i en mengde av 0,25 til 5% med et vektforhold natriumhydroksyd:hydrogenperoksyd fortrinnsvis mellom 0,2 og 1.

25 Oppfinnelsen tillater en virkningsvarighet for hydrogenperoksyd som på den ene side er tilstrekkelig lang til å tillate at dette produkt helt ut utvikler sin effektivitet, og også fortrinnsvis reduseres i forhold til den bleking. Tiden går vanligvis ikke ut over 15 minutter og er hyppigst ca. 5 minutter.

30 Som allerede antydnet utøver hydrogenperoksydet sin virkning i et miljø ved et trykk som praktisk talt er lik trykket til

mettet vanndamp ved den valgte temperatur. Dette trykk ligger hyppigst mellom 2 og 40 bar absolutt trykk.

5 Konsistensen til massen når den bringes i kontakt med hydrogenperoksyd velges fortrinnsvis så høy som mulig men forenelig med oppnåelse av en blanding med tilfredsstillende homogenitet for massen med de andre tilstedeværende produkter. Denne blandingskvalitet gjør at konsistensen generelt er begrenset til en verdi ikke over 30 og vanligvis ca. 25%.
10 Den er imidlertid sjelden under 10%.

Foreliggende oppfinnelse fører til forbedrede resultater for bleking av masser med mekanisk opprinnelse uten at nærvær av stabiliseringsmidler for hydrogenperoksydet er vesentlige for
15 virkningens effektivitet. Denne kan imidlertid forbedres ved nærvær av forbindelser som for eksempel natriumsilikat benyttet i en mengde på 2 - 6%, magnesiumsalter som magnesiumsulfat, anvendt i en mengde generelt mellom 0,05 og 0,5%, poly(α -hydroksyakrylsyrederivater) benyttet i en mengde
20 på 0,05 til 2%, for eksempel av kommersiell type "Claréne".

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan gjennomføres kontinuerlig eller diskontinuerlig i enhver installasjon som har det vesentlige utstyr i form av blandere, der man kan
25 gjennomføre behandlingen ved hjelp av det kompleksdannende eller sekvesterende middel og den opprinnelige masseblanding eller den som er vasket med hydrogenperoksyd og alkalisk middel, vaskeutstyrt som for eksempel filtere, presser og når det gjelder hydrogenperoksydbehandling, trykkmotstandsdyktig
30 og damptett utstyr som en rørreaktor utstyrt for eksempel med et progresjonssystem for masse av skruetypen, eller en autoklav.

De nedenfor gitte eksempler som skal være illustrerende
35 tillater å bedømme oppfinnelsens betydning. Enkelte er sammenligningseksempler.

I eksemplene er:

- reaktantmengdene gitt som angitt ovenfor i vekt-% i forhold til masse i tørr tilstand;

5 - dietylentriaminpentaeddiksyre benyttes i form av natrium-saltet i 40 vekt-% i vandig oppløsning og mengden er angitt som oppløsning;

10 - uttrykket "silikat" angir en vandig natriumsilikatoppløsning med en densitet lik 1,33 og den angitte mengde er for denne oppløsning;

- forkortelsen LS angir det kommersielle "Claréne";

15 - hydrogenperoksyd benyttes i form av en 35 vekt-% vandig hydrogenperoksydoppløsning og mengden er angitt som hydrogenperoksyd regnet til 100%, dette gjelder også mengden forbrukt hydrogenperoksyd;

20 - massen som skal blekes underkastes eventuelt en behandling med kompleksdanning-vasking før hydrogenperoksydbehandling. Det er gitt et sammenligningseksempel og dette er antydnet med bokstaven "C". I det førstnevnte tilfelle som tilsvarer gjennomføring av en fremgangsmåte ifølge oppfinnelsen, blir
25 behandlingen av massen gjennomført i en blander ved hjelp av 0,5% DTPA i løpet av 15 minutter ved 60°C når det gjelder eksemplene 1 til 11, ved 90°C når det gjelder eksemplene 12 til 14, ved en pH-verdi hver gang mellom 4 og 8 og det samme i et forelagt eksempel og i et eksempel som skal tjene til
30 sammenligning, med en konsistens lik 10%. Vaskingen som følger, effektiviteten hver gang er over 95%, gjennomføres ved 60°C ved fortynning med vann - pressing på filteret av massen som behandles ved hjelp av DTPA,

35 - den opprinnelige masse eller den vaskede masse etter behandling med DTPA behandles med hydrogenperoksyd, natriumhydroksyd, idet mengden vann er tilstrekkelig til å sikre en

ønsket konsistens lik 20%, og alt etter som, med silikat eller "Claréne" ved blanding i minst 5 minutter ved 20 til 25°C før underkastning av hydrogenperoksyd-påvirkning i en reaktor av autoklavtypen, utstyrt med innføringsmidler for massen og vanndamp tett, noe som sikrer trykket ved den valgte temperatur T;

- lyshetsgraden for den oppnådde masse etter dekomprimering av autoklaven og hurtig avkjøling måles ved 457 nm i prosent ved hjelp av et "ELREPHO" spektrofotometer av kommersiell type.

Eksemlene 1 til 11:

Hvert av eksemplene angår bleking av 100 g masse av harpiks treslipp med en lyshetsgrad lik 53,7% og en vekt i tørr tilstand på 38,2 g.

For hvert eksempel er de betingelser under hvilke forsøkene ble gjennomført med henblikk på hydrogenperoksydpåvirkning ifølge oppfinnelsen, eller en fremgangsmåte gitt som sammenligning, og også de oppnådde resultater, oppnådd i tabell 1.

TABELL I

Prøve nr	T °C	Varighet min	H ₂ O ₂	NaOH	Silikat	LS	Lyshetsgrad	Forbrukt H ₂ O ₂
1	145	5	5	2	4	0,5	78,5	2,55
2	145	5	5	2			80	2,3
3	145	5	5	4			81	3,2
4	145	15	5	2			77	3
5	180	2	3	2		0,5	75,5	1,8
5c	180	2	3	2			70	2,45
6	180	2	5	2			77	2,4
7	180	2	10	2			78,5	4
7c	180	2	10	2			75,5	4
8	180	2	10	4			79	8
9	180	2	10	4			82,5	4,7
10	245	1	5	2		0,5	77,5	3,05
11	245	1	5	4			79	3,25

Fra de ovenfor gitte eksempler fremgår det at fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen tillater å oppnå en lyshetsgrad som er sterkt forbedret og som kan ligge nær 80% og sogar vesentlig går ut over denne verdi under spesielle betingelser.

Denne forbedring ledsages av en vesentlig reduksjon av forbruket av hydrogenperoksyd eller fører i det minste ikke til noen vesentlig økning av dette.

Lyshetsgraden henger sammen med gunstig økonomi for hydrogenperoksyd.

Man skal merke seg at det ikke er registrert noen vesentlig variasjon av massevekten i tørr tilstand ved ekseplene ifølge oppfinnelsen.

Eksempel 12 til 14:

Hvert av eksemplene angår bleking av 100 g kjemotermomekanisk sulfittmasse med en lyshetsgrad lik 59,6% og en vekt i tørr tilstand lik 40 g. For hvert eksempel er alle betingelser og resultater oppført i tabell II:

TABELL II

Prøve nr	T °C	Varig- het min	H ₂ O ₂	NaOH	LS	Lyshets- grad	Forbrukt H ₂ O ₂
12	180	2	5	4	0,5	78	3
13	180	2	5	4	0,5	79	3,3
13c	180	2	5	4	0,5	74,5	4

De registrerte observasjoner tilsvarer de ifølge eksemplene 11-11.

P a t e n t k r a v .

1.

5 Fremgangsmåte for bleking av mekaniske masser uavhengig av mekanisk defibrering, der hydrogenperoksyd virker i nærvær av et alkalisk middel og mettet vanndamp, k a r a k t e r i s e r t v e d at massen behandles ved hjelp av et kompleksdannende eller sekvesterende middel for metaller ved en pH-verdi lik eller mindre enn 9, derefter vaskes med en effektivitet over 95 % og så underkastes innvirkning av 10 hydrogenperoksyd ved en temperatur mellom 145 og 245°C ved trykket for mettet vanndamp i et tidsrom mellom 1 og 30 minutter, idet man eventuelt gjennomfører behandlingen med hydrogenperoksyd i nærvær av et middel som i seg selv har en 15 stabiliserende virkning.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden kompleksdannende eller sekvesterende 20 middel er mellom 0,1 og 1 vekt-%.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1 og 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen ved hjelp av kompleksdannende eller 25 sekvesterende middel gjennomføres ved en pH-verdi mellom 6 og 8.

4.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 3, 30 k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen ved hjelp av kompleksdannende eller sekvesterende middel gjennomføres ved en temperatur mellom 50 og 95°C.

5.

35 Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 4, k a r a k t e r i s e r t v e d at vaskingen gjennomføres ved en temperatur mellom 20 og 90°C.

6.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av hydrogenperoksyd ligger mellom 2 og 10 vekt-%.

5

7.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at man som alkalisk middel under hydrogenperoksydbehandlingen anvender natriumhydroksyd i en mengde av 0,25 til 5 vekt-% med et vektforhold til hydrogenperoksyd mellom 0,2 og 1.

10

8.

Fremgangsmåte ifølge et hvilket som helst av kravene 1 til 7, k a r a k t e r i s e r t v e d at behandlingen med hydrogenperoksyd gjennomføres i et tidsrom lik eller mindre enn 10 minutter.

15

9.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man anvender en forbindelse med stabiliserende virkning valgt blant natriumsilikat, magnesiumsalter og derivater av poly(α -hydroksyakrylsyrederivater).

20

25

30

35