



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) **NO**

(11) **174354**

(13) **B**

(51) **Int Cl<sup>5</sup> D 21 C 9/10**

## Styret for det industrielle rettsvern

---

(21) Søknadsnr	902479	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	05.06.90	(85) Videreføringssdag	
(24) Løpedag	05.06.90	(30) Prioritet	06.06.89, SE, 8902058 23.04.90, SE, 9001448
(41) Alm. tilgi.	07.12.90		
(44) Utlegningsdato	10.01.94		
(71) Patentsøker	Eka Nobel AB, S-445 01 Surte, SE		
(72) Oppfinner	Per G. Lundgren, Väröbacka, SE Lillemor K. Holtinger, Nödinge, SE Jiri J. Basta, Partille, SE Marie R. Samuelsson, Stenungsund, SE		
(74) Fullmektig	Oslo Patentkontor AS, Oslo		

---

(54) **Benevnelse**      **Frengangsmåte ved bleking av kjemisk delignifisert lignocelluloseholdig masse**

(56) **Anførte publikasjoner**    EP A1 285530, SE B 373396, US 3251731,  
Derwent's abstract 06548j/49,  
Tappi, vol. 44, no. 10, okt. 1961, s. 731-734,  
Svensk Papperstidning, nr. 15, 1977, s. 480-482.

(57) **Sammendrag**

Frengangsmåte ved bleking av kjemisk delignifisert lignocelluloseholdig masse for effektivisering av et peroksidholdig behandlingstrinn ved at massen før et slikt trinn behandles med en kompleksdannende forbindelse, hvorved man forandrer spormetallprofilen i massen ved behandling med den kompleksdannende forbindelsen, uten nærvær av sulfitt, ved en pH i området 3.1 til 9,0 og ved en temperatur i området 10 til 100 °C, hvorefter i et andre trinn behandlingen med en peroksidholdig forbindelse utføres ved en pH i området 7 til 13, hvorved tottrinnsbehandlingen utføres ved en valgfri posisjon i den blekesekvensen som er tillempet for massen.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte ved bleking av lignocelluloseholdig masse for effektivisering av et peroksidholdig behandlingstrinn ved en behandling før dette trinnet med en kompleksdannende forbindelse uten nær-  
5 vær av sulfitt, slik som angitt i krav 1's ingress.

Med lignocelluloseholdig masse mene kjemiske masser av barved og/eller løvved, som er oppsluttet i henhold til sulfitt-, sulfat-, soda eller organosolvprosessen eller  
10 modifikasjoner og/eller kombinasjoner av disse. Massen kan før bleking med klorholdige kjemikaler også være delignifisert i et oksyngengasstrinn.

Bleking av kjemiske masser utføres i hovedsak ved hjelp av  
15 klorholdige blekemidler som f.eks. klor, klordioksid og hypokloritt, som gir klorholdige korrosive og dermed lite gjenvinnbare blekavluter og som dermed medfører miljøskadelige utslipp. Man forsøker nå i størst mulig utstrekning å redusere utslippene og gjenvinne avlutene. Et slikt  
20 blekemiddel som i den senere tid har fått økt anvendelse er oksyngengass. Med et alkalisk oksyngengasstrinn som innledende blekestrinn ved flertrinnsbleking av f.eks. sulfatmasse kan man redusere blekeriutslippene til mer enn halvparten ved  
ikke-klorholdig oksyngengassblekavlut er gjenvinnbar. Etter  
25 et innledende blekestrinn med oksyngengass gjenstår imidlertid omkring halvparten av ligninet som finnes igjen i massen etter oppslutningen ved kokingen, hvilket således må løses ut av massen ved fortsatt bleking ved hjelp av et klorholdig  
blekemiddel. Man forsøker derfor å redusere ligninmengden  
30 som må fjernes ved klorbleking ytterligere ved forskjellige forbehandlinger og forblekningstrinn.

Andre typer blekemidler som er passende utfra gjenvinningssynspunkt er peroksider, f.eks. uorganiske peroksider  
35 som hydrogenperoksid og natriumperoksid, samt organiske peroksider som f.eks. per-eddiksyre. Anvendelse av hydrogenperoksid i det første trinnet i en blekesekvens for å oppnå en innledende ligninreduksjon og/eller lysforhøyelse er

ikke praktisk anvendelig i nevneverdig utstrekning pga. de store mengdene hydrogenperoksid som er nødvendig.

5 Ved alkalisk hydrogenperoksidbehandling kreves derfor store mengder tilsatt hydrogenperoksid for å erholde en tilfredsstillende ligninutløsning da det erholdes stor spalting av hydrogenperoksid ved en slik behandling hvilket medfører store kjemikalieutgifter. Ved sur hydrogenperoksidbehandling kan samme ligninutløsning som ved alkalisk behandling  
10 erholdes med betydelig lavere forbruk av hydrogenperoksid, men ved den sure behandlingen erholdes en kraftig forringelse av massens viskositet, dvs. hydrogenperoksidets spaltningsprodukter angr<sup>er</sup> ved lave pH-verdier ikke bare ligninet med også cellulosen slik at karbohydratenes  
15 kjedelengde reduseres, noe som medfører en forringelse av massens styrkeegenskaper. En slik sterkt sur behandling er også ubekvem fordi utfellingen av allerede utløst ligning erholdes, harpiksen blir klebrig og vanskelig å oppløse samt at det oppstår problemer med gjenvinning av den sure  
20 avluten.

I henhold til SE-A 420.430 kan en slik forringelse av viskositeten forhindres ved en sur hydrogenperoksidbehandling ved at denne gjennomføres i nærvær av en  
25 kompleksdanner, som f.eks. DTPA (dietyltriainpentaeddiksyre) ved en pH på 0.5 til 3.0. Dette behandlingstrinnet etterfølges uten mellomliggende vasking av et alkalisk ekstraksjonstrinn for fjerning av utløst lignin.

30 Videre er det kjent å fjerne spormetaller i cellulosemasser ved en kombinert innvirkning av natriumsulfitt ( $\text{SO}_2$  i alkalisk løsning) og DTPA før peroksidbehandlingstrinnet, se Gellerhardt et al., J. of Wood Chem. and Technol., 2(3), 231-250 (1982). Herved dannes komplekser mellom DTPA og  
35 reduserte metallioner som kan fjernes fra massen ved vasking, hvoretter en hydrogenperoksidbehandling med forbedret effektivitet kan foretas.

I blekesekvenser for mekaniske masser er det normalt å forbehandle med en kompleksdanner før et basisk hydrogenperoksidtrinn, se f.eks. EP 285.530, US 3.251.731 og SU 903.429. I dette tilfellet er det kun hensikten å bleke massen og ikke delignifisere den. Derfor styres hydrogenperoksidet aktivitet ved tilsetning av silikater, f.eks. natriumsilikat, slik at det i hovedsak er inneholdet av kromofore grupper som reduseres. Ved ikke å tilsette silikater i blekeblandingen kan det forhindres at den mekaniske massen oppnår best mulig lyshet, selv om tilsetningen av hydrogenperoksid økes vesentlig, f.eks. med 50 mer enn normalt tilsatt mengde. Når det gjelder kjemiske masser unngås tilsetning av silikater da dette skulle øke kjemikaliekostnadene uten noen positiv effekt og gjøre det umulig å gjenvinne avlutene på en enkel måte. I kjemiske masser påvirkes lyshetsøkningen definitivt videre av endringer av pH i kompleksdanningstrinnet, noe som ikke er tilfellet ved behandling av mekaniske masser med kompleksdanner.

En vandlig blekesekvens for en oppsluttet lignocelluloseholdig masse, f.eks. barsulfatmasse, er O C/D E D E D (O = oksyngasstrinn, C/D = klor/klordioksidtrinn, E = alkali-ekstraksjonstrinn og D = klordioksidtrinn). Hensikten med de forskjellige forbehandlingstrinnene er derfor å minske ligninginnholdet før det første klorholdige trinnet og dermed redusere klorbehovet og dermed redusere TOCL-verdien (= total mengde organisk klor) i blekavluten. Da tidligere kjente forbehandlingsteknikker enten omfatter sure behandlingstrinn eller omfatter flere av gjenvinningsmessige uakseptable tilsatskjemikaler ved behandlingen er mulighetene for økt slutningsgrad i blekeriet temmelig dårlige. For å overvinne disse prosestetniske problemene må det dermed anordnes fordyrende utstyr.

Man har diskutert muligheten for å senke TOCL-verdien ved å bytte ut C/D trinnet i en vanlig blekesekvens med et D-trinn, da et slikt trinn gir mindre skadelige utslipps-

produkter enn et C/D trinn pga. eliminering av molekylært klor. Herved kreves imidlertid store mengder tilsatt klordioksid i dette trinnet for å senke lignininnholdet til et passende lavt nivå før de videre bleketrinnene. En annen måte å modifisere en foreliggende blekesekvens på slik at det kan beholdes så lave TOCL verdier som mulig med uforandret eller t.o.m. forbedret produktkvalitet er det problemet som er løst ved foreliggende oppfinnelse.

10 I henhold til oppfinnelsen er det frembragt en behandlingsmetode med hvilken en innledende klorfri delignifisering kan økes vesentlig uten større investeringer. Denne behandlingen utføres i to trinn der massens spormetallprofil forandres ved behandling under nøytrale betingelser og forhøyet 15 temperatur med kompleksdannere i det første trinnet og en peroksidbehandling gjennomføres under basiske betingelser i det andre trinnet, hvorved denne totrinnsbehandlingen medfører en vesentlig miljøvennlignere blekeprosess ved at mengden av klorholdige kjemikalier i blekeprosessen 20 reduseres betydelig.

Fremgangsmåten er særpreget ved det som er angitt i krav 1's karakteriserende del.

25 Oppfinnelsen vedrører således en fremgangsmåte ved behandling av lignocelluloseholdig masse med de i patentkravene angitte særtrekk. I henhold til oppfinnelsen frembringes en fremgangsmåte ved bleking av massen for effektivisering av et peroksidholdig behandlingstrinn ved at 30 massen før et slikt trinn behandles med en kompleksdannende forbindelse, hvorved man forandrer spormetallprofilen i massen ved behandling med den kompleksdannende forbindelsen, uten nærvær av sulfitt, ved en pH i området fra 3.1 opptil 9.0 og ved en temperatur i området 10 til 100 °C, hvorefter 35 i et andre trinn behandlingen med en peroksidholdig forbindelse gjennomføres ved en pH i området 7 opp til 13, hvorved nevnte totrinnsbehandling gjennomføres ved en valgfri posisjon i den blekesekvensen som tillempes for

massen.

5 Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen anvendes fortrinnsvis ved slik bleking av den behandlede masse, der blekesekvensen omfatter et oksyngasstrinn. Den posisjon som velges for gjennomføring av behandlingen i henhold til oppfinnelsen kan enten være direkte etter oppslutningen av massen, dvs. før et eventuelt oksyngasstrinn, eller etter oksyngasstrinnet i en blekesekvens som omfatter et slikt 10 trinn.

Ved fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen utføres det først trinnet passende ved en pH fra 4 til 8, spesielt ved en pH fra 5 til 8 og fortrinnsvis ved en pH på 6 til 7, og 15 det andre trinnet fortrinnsvis ved en pH på 8 til 12.

Som kompleksdannere brukes først og fremst karboksylsyrer, polykarboksylsyrer, nitrogenholdige polykarboksylsyrer, fortrinnsvis dietylentriaminpentaeddiksyre (DTPA) eller 20 etylendiamintetraeddiksyre (EDTA) eller fosfonsyrer eller polyfosfater. Som peroksidholdige forbindelser anvendes fortrinnsvis hydrogenperoksid eller hydrogenperoksid pluss oksyngass.

25 Behandlingen i henhold til oppfinnelsen gjennomføres fortrinnsvis med et vasketrinn mellom de to behandlings-trinnene slik at de kompleksbundne metallene fjernes fra massesuspensjonen før peroksidtrinnet. Videre kan massen etter nevnte totrinnsbehandling underkastes sluttbleking 30 til ønsket lyshet. Herved kan ved sluttblekingen av masse der totrinnsbehandlingen i henhold til oppfinnelsen er gjennomført etter et oksyngasstrinn, ved konvensjonelle blekesekvenser anvendt klortilsetning og klordioksidtilsetning i blekeprosessen helt eller delvis utelukkes.

35 Ved to-trinns fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen gjennomføres det første trinnet ved en temperatur på fra 10 til 100 °C, passende fra 26 til 100 °C og fortrinnsvis fra

40 til 90 °C og en tid fra 1 til 360 minutter, fortrinnsvis fra 5 til 60 minutter, og det andre trinnet ved en temperatur fra 50 til 100 °C, fortrinnsvis 80 til 100 °C og en tid fra 5 til 960 minutter, fortrinnsvis fra 60 til 360  
5 minutter, Massekonsentrasjonen kan være fra 1 til 40 fortrinnsvis fra 5 til 15 Ved foretrukne utførelsesformer med behandling med DTPA i det første trinnet og med hydrogenperoksid i det andre trinnet, utføres det første trinnet med en DTPA-tilsetning (100 % vare) på fra 0.1 til  
10 10 kg/tonn masse, fortrinnsvis fra 0.5 til 2.5 kg/tonn, samt det andre trinnet med en hydrogenperoksid-tilsetning på fra 1 til 100 kg/tonn, fortrinnsvis fra 5 til 40 kg/tonn. Prosessbetingelsene i begge behandlingstrinnene anpasses herved slik at størst mulig blekingseffekt pr. kg tilsetning  
15 peroksidholdig forbindelse erholdes.

Ved det første behandlingstrinnet justeres pH-verdien med svovelsyre eller med restsyre fra klordioksidreaktoren, mens  
20 pH i det andre trinnet justeres ved at massen tilsettes alkali eller en alkaliholdig væske, f.eks. natriumkarbonat, natriumhydrogenkarbonat, natriumhydroksid eller oksidert hvitlut.

Fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen gjennomføres  
25 fortrinnsvis uten tilsetning av silikater i det andre behandlingstrinnet.

Den største forskjellen fra kjent teknikk i henhold til det som er beskrevet over (artikkelen av Gellerstedt i Journ. of  
30 Wood Chemistry and Technology) er at det ikke gjøres noen tilsetning av sulfitt og dermed unngås ekstra kjemikalietilsetninger. Dette medfører at man samtidig både prosess- teknisk forenkling, en kostnadsbesparelse samt en miljøforbedring. Med SO<sub>2</sub> tilstede i prosessen utelukkes muligheten  
35 for å øke slutningsgraden i blekeriet, da det ellers vil erholdes altfor store svovelmengder i lutstokken, mens man uten SO<sub>2</sub>-innblanding kan oppnå betydelige høyere slutningsgrad og dermed reduserte miljøproblem. Dette beror på

at fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen medgir gjenvinning fra både det første trinnet med kompleksdanner og fra det andre trinnet med hydrogenperoksid, dvs. fra en senere posisjon i blekesekvensen sammenlignet med SO<sub>2</sub>-prosessen. Dersom SO<sub>2</sub> skal gjenvinnes for å muliggjøre en høyere slutningsgrad, må videre ekstra anordninger for fjerning av SO<sub>2</sub> fra kokeluten tillegges prosessen, hvilket kompliserer og fordyrer denne. Videre innebærer den fra miljøsynspunkt mest gunstige utførelsesformen i henhold til oppfinnelsen, nemlig gjennomføringen av to-trinnsbehandlingen etter et innledende oksyngasstrinn, avhengig av mengden klorfrie kjemikalier i prosessen samt på ønsket slutt-lyshet, klordioksidtilsetningen kan reduseres i en slik utstrekning av gjenvinningen kan skje selv fra et eller flere av trinnene i slutblekesekvensen D E D, hvorved det kan erholdes ei nær nok total slutningsgrad.

Ved denne utførelsesformen av oppfinnelsen, hvor behandlingen gjennomføres etter et oksyngasstrinn i blekesekvensen, erholdes således en meget god ligninutløsende effekt av totrinnsbehandlingen, da en oksyngassbehandlet masse er mer mottakelig for en ligninreducerende og/eller lyshetsøkende behandling med hydrogenperoksid. Denne behandlingen, i kombinasjon med en kompleksdannende forbindelse, gjennomført etter et oksyngasstrinn, gir dermed så gode resultater at en betydelig miljøforbedring med en økt slutningsgrad for blekesekvensen kan erholdes. Man har også prøvd å øke den klorfrie delignifiseringen ved å anvende to oksyngasstrinn etter hverandre i begynnelsen av en blekesekvens. Det har imidlertid vist seg at etter en innledende oksyngassbehandling er det vanskelig ved en fornyet behandling med oksyngass å fjerne slike ligninmengder at de høye investeringskostnadene for et slikt trinn kan motiveres.

35

Ved en sammenligning mellom oppnådde resultater fra behandling i henhold til artikkelen av Gellerstedt og behandlingen i henhold til oppfinnelsen har man funnet at



behandlingen i henhold til kjent teknikk synes å medføre en mer fullstendig eliminering av det totale spormetallinnholdet, mens behandlingen i henhold til oppfinnelsen med det første trinnet med kun kompleksdannere ved nøytrale betingelser medfører en betydelig reduksjon av først og fremst de for hydrogenperoksid-nedbrytningen mest skadelige metallene, som f.eks. mangan. Man har således funnet at den mer fullstendige elimineringen av spormetallinnholdet som gjennomføres i henhold til Gellerstedts artikkel ikke er nødvendig for en effektiv gjennomføring av hydrogenperoksidtrinnet, samt at dessuten visse metaller som f.eks. Mg til og med har en gunstig virkning på bl.a. massens viskositet, og det er derfor ikke fordelaktig at disse metallene fjernes. Ved tidligere metoder har man kun strevet etter å redusere metallinnholdet så langt som mulig, mens man i henhold til oppfinnelsen har funnet at en forandret spormetallprofil gjennom et selektivt forandret metallinnhold har en gunstigere effekt på den etterfølgende hydrogenperoksidbehandlingen.

Ved kontroll av den resulterende massens kvalitet fra den kjente fremgangsmåten og fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen har man funnet at den forenklete fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen ved kontrollerte pH-betingelser gir, avhengig av posisjonen i blekesekvensen, bedre eller uforandrede resultater angående massens viskositetstall og dens kappatall (= et mål på massenes gjenværende lignininnhold) samt også vedrørende hydrogenperoksidforbruket, hvorved en sammenlignende behandling av en oksyngengassbleket masse gir likeverdige resultater mens en sammenlignende behandling av en ikke-oksyngengassbleket masse gir bedre resultater med fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen. Ved en blekefremgangsmåte etterstrevs således et lavt kappatall, hvilket innebærer et lavt innhold av uutløst lignin, videre høy lyshet til massen samt høy viskositet, hvilket innebærer at massen inneholder karbohydrater med høy kjedelengde og dermed gir et sterkere produkt, samt lavt hydrogenperoksidforbruk, hvilket innebærer lavere behan-

dlingskostnader.

Oppfinnelsen og dens fordeler belyses nærmere ved nedenstående eksempler.

5

#### EKSEMPEL 1.

10

Følgende eksempel viser innvirkningen på en ikke-oksygen-gassbleket masse av forskjellige pH-verdier i trinn 1 på effektiviteten til hydrogenperoksidbehandlingen i trinn 2 ved en fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen samt sammenligning ved en behandling med SO<sub>2</sub> (15 kg/tonn masse) + DTPA i trinn 1. Herved ble massens kappatall, viskositet og lyshet bestemt i henhold til SCAN-standardmetoder samt hydrogenperoksidforbruket ved iodometrisk titrering. Den behandlede massen var en ikke-oksygen-gassbleket sulfatmasse av barved, hvilken før behandling hadde et kappatall på 27.4 og viskositet 1302 dm<sup>3</sup>/kg.

15

20

Behandlingsbetingelser :

Trinn 1 : 2 kg/tonn DTPA, 90 °C, 60 min. pH ble variert

Trinn 2 : 25 kg/tonn hydrogenperoksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 90 °C, 60

25

min., slutt-pH = 10-11

TABELL 1

<u>Trinn 1</u>	<u>pH</u>	<u>Kappatall</u>	<u>Viskositet</u>	<u>Lyshet</u>	<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- forbruk</u>	
5	trinn 1	trinn 2	trinn 2	trinn 2 (% ISO)	trinn 2 (kg/tonn)	
	SO <sub>2</sub> +DTPA	6.9	16.5	1093	54.0	22.1
	DTPA	6.9	16.7	1112	54.2	12.4
10	SO <sub>2</sub> +DTPA	7.5	16.9	1057	48.4	25
	DTPA	7.8	16.4	1112	52.7	22.4
	SO <sub>2</sub> +DTPA	4.8	17.8	1026	49.2	24.3

15 Av tabellen fremgår det at totrinnsbehandlingen i henhold til oppfinnelsen av en ikke-oksygengassbleket masse, som i det første trinnet behandles kun med DTPA, gir bedre resultater ved den etterfølgende hydrogenperoksid-

20 behandlingen med hensyn til viskositet og hydrogenperoksidforbruk enn behandling av samme masse i henhold til kjent teknikk som også omfatter SO<sub>2</sub> i det første trinnet. Dessuten fremgår det av tabellen at det mest gunstige resultatene erholdes ved en forskyvning av pH fra svakt surt (4.8 i h.h.t. kjent teknikk) til nøytralt (6.5-7.0).

25 EKSEMPEL 2.

Følgende eksempel viser innvirkningen av pH i trinn 1 for en oksyngengassbleket masse på effektiviteten av hydrogenperoksidbehandlingen i trinn 2 ved en fremgangsmåte i h.h.t. oppfinnelsen sammenlignet med en behandling med SO<sub>2</sub> (15 kg/tonn masse) + DTPA i trinn 1. Massens kappatall, viskositet og lyshet ble bestemt i h.h.t. SCAN-standard-

30 metoder samt hydrogenperoksidforbruket ved iodometrisk titrering. Den behandlede massen var en oksyngengassbleket sulfatmasse av barved, som før behandlingen hadde et

35 kappatall på 19.4 og en viskositet på 1006 dm<sup>3</sup>/kg.

Behandlingsbetingelser :

Trinn 1: 2 kg/tonn DTPA, 90 °C, 60 min. variabel pH  
 Trinn 2 : 15 kg/tonn hydrogenperoksid (H<sub>2</sub>OI<sub>2</sub>), 12 kg NaOH,  
 90 °C, 60 min., pH = 10.9 - 11.7

5

TABELL 2.

	<u>pH</u>	<u>Kappatall</u>		<u>Viskositet</u>	<u>Lyshet</u>	<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-</u>
		trinn 1	trinn 2	trinn 2	trinn 2	trinn 2
				(% ISO)		(kg/tonn)
10	2.8	14.2	931	44,6		15,0
	4.1	13.8	902	47,6		14,9
	5.8	13.4	948	57,5		8,3
15	6.9	13.5	952	58,0		7,8
	6.9	13.4	958	27,7		7,1
	7.7	13.4	938	57,7		9,6
	8.3	13.7	933	56,1		10,0
	8.6	13.7	928	55,5		11,2
20	6.1	15.3	910	41,7		15,0
	(uten DTPA)					
	6.9	13.4	945	57,5		7,9
	(med SO <sub>2</sub> +DTPA)					

25 Av denne tabellen fremgår det at en hydrogenperoksidbe-  
 handling uten forutgående DTPA-behandling gir gjennomgående  
 dårligere måleverdier enn behandlingen i henhold til  
 oppfinnelsen. En hydrogenperoksidbehandling som forutgår av  
 en behandling med SO<sub>2</sub> + DTPA gir på oksyngengassbleket masse  
 30 omtrent samme resultat som fremgangsmåten i henhold til  
 oppfinnelsen, hvis overlegenhet i dette tilfellet således  
 ikke ligger i erholdt kvalitet med i erholdte miljøfordeler,  
 kostnadsfordeler og prosesstekniske fordeler som påpekt  
 over.

35

## EKSEMPEL 3.

Følgende eksempel viser for en oksyngengassbleket masse innvirkningen av forskjellige pH-verdier i trinn 1 på effektiviteten av hydrogenperoksidbehandlingen i trinn 2 ved en fremgangsmåte i henhold til oppfinnelsen. Massens kappatall, viskositet og lyshet ble bestemt i h.h.t. SCAN-standardmetoder og hydrogenperoksidforbruket med iodometrisk titrering. Den behandlede massen var en oksyngengassbleket sulfatmasse av barved, som før behandlingen hadde et kappatall på 16.9, viskositet 1040 dm<sup>3</sup>/kg og lyshet 33.4 % ISO.

## Behandlingsbetingelser :

Trinn 1 : 2.kg/tonn EDTA, 90 °C, 60 min., variert pH

Trinn 2 : 15 kg/tonn H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> , 90 °C, 240 min., slutt-pH = 11.

De oppnådde resultatene er vist i tabellen under.

TABELL 3.

	<u>pH</u>	<u>Kappatall</u>	<u>Viskositet</u>	<u>Lyshet</u>	<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - forbruk</u>
	trinn 1	trinn 2	trinn 2	trinn 2 (% ISO)	trinn 2 (kg/tonn)
25	10,8	11,3	922	45,1	15,0
	9,1	9,80	929	56,4	15,0
	7,7	9,00	944	61,9	13,0
	6,7	8,76	948	63,3	11,3
	6,5	8,57	950	63,6	11,1
30	6,1	8,26	944	66,1	8,8
	5,8	8,53	942	64,0	11,0
	4,9	8,52	954	64,0	10,4
	3,8	8,97	959	61,7	12,2
	2,3	10,8	947	46,2	15,0
35	1,8	10,6	939	47,0	15,0
	1,6	10,4	919	48,2	15,0

Som tabellen viser er det av avgjørende betydning at behandlingen i trinn 1 gjennomføres i pH-intervallet i henhold til foreliggende oppfinnelse for å nå maksimal reduksjon av kappatallet og hydrogenperoksidforbruket samt maksimal økning av lyshet. Selektiviteten uttrykt som viskositet ved et vist kappatall er høyere med kompleksdanner tilstede i trinn 1. Dette gjelder uansett pH-verdi innen intervallet i h.h.t. oppfinnelsen.

#### EKSEMPEL 4.

Følgende eksempel viser innvirkningen av et vasketrinn mellom det første og andre behandlingstrinnet.

En oksyngengassbleket sulfatmasse med viskositet 1068 dm<sup>3</sup>/kg og kappatall 18.1 ble utsatt for en totrinnsbehandling i h.h.t. oppfinnelsen under følgende betingelser :

Trinn 1 : DTPA 2 kg/tonn, pH = 6.9, 90 °C, 1 time

Trinn 2 : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 15 kg/tonn, NaOH 15 kg/tonn, pH = 11-11.9, 90 °C, 4 timer.

Erholdte resultater vises i tabellen under, der også en behandling uten det første trinnet vises som sammenligning .

**TABELL 4.**

<u>Behandl.</u>	<u>Kappatall</u> (etter trinn 2)	<u>Viskositet</u> (etter trinn 2)	<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-forbruk</u> (kg/tonn)
ikke trinn 1	13	900	15
ikke vask	13,3	967	15
med vask	10,2	1010	10

Av tabellen fremgår det at bedre resultater erholdes dersom et vasketrinn plasseres mellom de to behandlingstrinnene i h.h.t. oppfinnelsen. Om spormetaller er tilstede i fri form eller i kompleksert form medfører ingen større forskjell med hensyn til kappatall og forbruket av hydrogenperoksid, men viskositeten forbedres ved kompleksdannelse. Om de kompleks-

bundne metallene fjernes ved vasking før behandling med hydrogenperoksid, erholdes ytterligere forbedret viskositetsverdier samt også laver kappatall og lavere forbruk av hydrogenperoksid.

5

## EKSEMPEL 5.

Metallinnholdet til samme massen som i eksempel 2 (med viskositet 1006 dm<sup>3</sup>/kg og kappatall 19.4) ble målt etter en behandling i h.h.t. oppfinnelsens første trinn med 2 kg/tonn DTPA ved 90 °C i 60 min. ved to forskjellige pH-verdier, henholdsvis 4.3 og 6.2. Erholdte resultater vises i tabellen under.

15

TABELL 5.

<u>Metall</u> (ppm)	<u>Ubehandlet</u>	<u>Etter pH 4.3</u>	<u>Etter pH 6.2</u>
Fe	20	13	13
Mn	80	19	7,5
Cu	0,6	0,5	0,5
Mg	350	160	300

20

25

30

Av tabellen fremgår det at ved behandling med kompleksdanner erholdes først og fremst en reduksjon av mangan, hvilket metall er spesielt forstyrrende ved hydrogenperoksidtrinnet. Ved høyere pH-verdier forandres magnesiuminnholdet lite, noe som er gunstig for det etterfølgende behandlingstrinnet. Nærvær av mangan har således en negativ effekt mens nærværet av magnesium har en positiv effekt på den etterfølgende behandlingen ved hydrogenperoksid.

## EKSEMPEL 6.

35

Følgende eksempel viser forskjellen mellom lignin-reducerende evne til oksyngengass i motsetning til hydrogenperoksid på en oksyngengassbehandlet fabrikksmasse med et

kappatall på 19.4 og en viskositet på 1006 dm<sup>3</sup>/kg.

Betingelser ved hydrogenperoksidbehandling :

Trinn 1 : 2 kg/tonn DTPA (100 %), 90 °C, 60 min

5 Trinn 2 : pH ca. 11, 90 °C, varierende tid og tilsetning av hydrogenperoksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

TABELL 6.

10	pH	<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-tilsetn.</u>		<u>Kappatall Viskositet</u>		<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-forbruk Tid</u>	
		trinn 1	trinn 1	trinn 2	trinn 2	trinn 2	trinn 2
		(kg/tonn)				(kg/tonn)	(timer)
	4,0	15	13,8	910	14,8	1	
15	7,0	15	13,5	952	7,8	1	
	7,0	15	10,4	940	10,3	4	
	6,9	25	8,7	832	15,2	4	

Betingelser ved en lab. O<sub>2</sub>-behandling :

20 trinn 1 : som over

trinn 2 : pH = 11.5-12, 90 °C, 60 min.

TABELL 7.

25	<u>Kappatall</u>	<u>Viskositet</u>	<u>Part. O<sub>2</sub>-trykk (MPa)</u>
	16,6	946	0,2
	16,6	953	0,3
	16,5	951	0,5
	16,4*	961	0,5

30

\*(forbehandling med DTPA)

Av tabell 6 fremgår det at en klorfri delignifisering på 30-46 & kan oppnås ved en gitt tilsetning av hydrogenperoksid.

35 Ved høyere tilsetning erholdes høyere delignifiseringsgrad (55 % ved 25 kg H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/tonn).

Av tabell 7 fremgår det derimot at en klorfri deligni-



fisering på ca. 15 % kan beholdes, men denne graden av  
 delignifisering kan ikke økes med økende mengde tilsatt O<sub>2</sub>,  
 da en økningen av partialtrykket av O<sub>2</sub> fra 0.2 til 0.5 MPa  
 ikke reduserer kappatallet ytterligere. En mellomliggende  
 5 behandlingstrinn med DTPA har ved etterfølgende oksyngengass-  
 behandling ingen ytterligere positiv effekt på deligni-  
 fiseringen.

#### 10 EKSEMPEL 7.

Følgende eksempel viser de miljømessige fordelene med  
 fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen, nemlig at en økt  
 klorfri delignifisering før et klor/klordioksidinnholdende  
 15 trinn gjør det mulig å redusere mengden i betydelig grad av  
 absorbert organisk halogen (AOX) og mengden klorider i  
 avløpsvannet fra blekeriet, dvs. slike parametre som  
 vesentlig påvirker muligheten til slutning av blekeriet.  
 Tabellen under viser en sammenligning mellom en normal  
 20 blekesekvens i h.h.t. kjent teknikk, O C/D EP<sub>(8)</sub> D EP<sub>(1)</sub> D  
 og fremgangsmåten i h.h.t. oppfinnelsen O trinn 1 trinn 2  
 C/D EP<sub>(4)</sub> D, der EP<sub>(4)</sub> og EP<sub>(1)</sub> er alkaliske ekstraksjons-  
 trinn forsterket med 4 og henholdsvis 1 kg hydrogenperoksid  
 pr. tonn masse. Øvrige forkortelser er forklart på side 3.  
 25 Massen er den samme som i eksempel 2, med kappatallet 19.4  
 etter delignifisering med oksyngengass og 10.2 etter  
 behandling i h.h.t. oppfinnelsen.

**TABELL 8.**

30

	<u>Kjent teknikk</u>			<u>I h.h.t. oppfinnelsen</u>		
% D i C/D	15	50	100	50	100	100
Klor (kg/tonn)	22	14	0	10	0	0
ClO <sub>2</sub> * (kg/tonn)	22	33	78	25	40	35
35 Sluttlyshet (%ISO)	90	90	90	90	90	89
Sluttvisk. (dm <sup>3</sup> /kg)	880	882	891	950	970	978
Tot. AOX (kg/tonn)	2.9	2.3	0.95	1.2	0.5	0.35

\*Total ClO<sub>2</sub> i blekesekvensen (som aktivt klor)

Av tabellen fremgår det at med fremgangsmåten i henhold til oppfinnelsen kan vesentlig lavere verdier av innholdet av AOX i blekeriavløpet oppnås, hvilket innebærer betydelige forbedringer fra et miljøsynspunkt samtidig som en masse med forbedret kvalitet fra et viskositetssynspunkt erholdes.

EKSEMPEL 8.

Følgende eksempel viser innvirkningen av varierende tilsetninger av hydrogenperoksid i trinn 2 på lyshet og viskositet for masser som ikke tidligere er blekt, dvs. et totalt fravær av klorholdige kjemikalier i hele blekesekvensen. Dette innebærer naturligvis at intet AOX slippes ut til recipienten. Massens viskositet og lyshet ble bestemt i h.h.t. SCAN-standardmetoder. De behandlede massene bestod av oksyngengass-delignifiserte sulfatmasser av barved og løvved og henholdsvis en sulfittmasse (Mg-bas). Massen av barved, som var den samme som i eksempel 3, hadde før behandlingen kappatallet 16.9, viskositet 1040 dm<sup>3</sup>/kg og lyshet 33.4 % ISO. Massen av løvved hadde før behandlingen et kappatall på 11.3, viskositet 1079 dm<sup>3</sup>/kg og lyshet 48.3 % ISO. Sulfittmassen hadde før behandlingen kappatallet 8.6 og lysheten 57 % ISO.

Behandlingsbetingelsene for barvedsmassen :

Trinn 1 : 2 kg/tonn EDTA, 90 °C, 60 min., pH = 6

Trinn 2 : 90 °C, 240 min., pH = 11, varierende mengde hydrogenperoksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

TABELL 9.

<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-tilsetning</u>	<u>Viskositet</u>	<u>Lyshet</u>
trinn 2	trinn 2	trinn 2
(kg/tonn)	(dm <sup>3</sup> /kg)	(% ISO)
15	1006	66,3
20	997	69,2
25	968	71,6

Behandlingsbetingelser for løvvedsmassen :

Trinn 1 : 2 kg/tonn EDTA, 90 °C, 60 min., pH = 4.6

Trinn 2 : 90 °C, 240 min., pH = 11, varierende mengde

5 hydrogenperoksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

TABELL 10.

	<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-tilsetning</u>	<u>Viskositet</u>	<u>Lyshet</u>
	trinn 2	trinn 2	trinn 2
	(kg/tonn)	(dm <sup>3</sup> /kg)	(%ISO)
10	10	1040	73,5
	15	1031	77,0
	20	1022	79,8
15	25	1005	80,4

Behandlingsbetingelser for sulfittmassen :

Trinn 1 : 2 kg/tonn EDTA, 50 °C, 45 min., pH = 5.0

Trinn 2 : 80 °C, 120 min., pH = 10.8, varierende mengde

20 hydrogenperoksid (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

TABELL 11.

	<u>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-tilsetning</u>	<u>Lyshet</u>
	trinn 2	trinn 2
	(kg/tonn)	(% ISO)
25	2	64
	5	74
	10	81
30	15	85
	22	87

Som tabellene viser er det tross fraværet av etterfølgende  
sluttbleking enda mulighet for at gjennom behandling i

35 h.h.t. oppfinnelsen å fremstille halvblekte masser med en  
lyshet på ca. 70 , 80 og 85 for henholdsvis barveds-,  
løvveds- og sulfittmassen. Disse resultatene erholdes i en  
blekeprosess der problemet med dannelse og utslipp av AOX er

eliminert.

En totrinnsbehandling av en masse i h.h.t. oppfinnelsen gir ved det første behandlingstrinnet en gunstig forandret  
5 spormetallprofil i massen (eksempel 5), hvilket gjør det mulig å utnytte hydrogenperoksidet i det etterfølgende trinnet til en økt klorfri delignifisering, spesielt med et vasketrinn mellom behandlingstrinnene (eksempel 4). herved  
10 erholdes for forhold til kjent teknikk både miljøfordeler, prosesstekniske forbedringer og kostnadsforbedringer samt, avhengig av posisjonen i blekesekvensen, en bedre (eksempel 1) eller uforandret (eksempel 2) massekvalitet, Ved en oksyngengassforblekt masse kan visere en vesentlig forbedring av miljøparametrene i blekavluten erholdes (eksempel  
15 7) i en slik utstrekning at en høy slutning av blekeriet er mulig. Ved å senke kravet på lyshetsnivået fra 90 % ISO ned til f.eks. 70 til 80 % ISO, er det mulig å fullstendig eliminere dannelse og utslipp av AOX ( eksempel 8). En sammenligning mellom et hydrogenperoksidtrinn og et ekstra oksyngengasstrinn (eksempel 6) viser at oksyngengassbehandlet  
20 fabrikksmasse er mer mottakelig for hydrogenperoksidbehandling enn for fornyet oksyngengassbehandling med den hensikt å delignifisere og øke lysheten.

## P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte ved bleking av en kjemisk delignifisert lignocelluloseholdig masse for effektivisering av et peroksidholdig behandlingstrinn ved at massen før et slikt trinn behandles med et kompleksdannende middel, k a r a k t e r i s e r t v e d at massen behandles med et kompleksdannende middel, uten nærvær av sulfitt, ved pH i intervallet 3,1 - 9,0 og ved en temperatur i området 26 - 100°C, hvilket gir massen et selektivt forandret metallinnhold, hvoretter behandling med en peroksidholdig forbindelse utføres i et andre trinn ved en pH i intervallet 7 - 13 med en temperatur i området 50 - 100°C.
2. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den peroksidholdige forbindelsen er hydrogenperoksid eller hydrogenperoksid + oksyngass.
3. Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at det første behandlingstrinnet utføres ved en pH fra 4 til 8.
4. Fremgangsmåte i henhold til krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at det første behandlingstrinnet utføres ved en pH fra 6 til 7.
5. Fremgangsmåte i henhold til krav 1 eller 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at totrinnsbehandlingen utføres med et mellomliggende vasketrinn.
6. Fremgangsmåte i henhold til krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kompleksdannende forbindelsen er en nitrogenholdig polykarboksylsyre.
7. Fremgangsmåte i henhold til krav 6, k a r a k t e r i s e r t v e d at den kompleksdannende

forbindelsen er dietylentriaminpentaeddiksyre (DTPA) eller etylendiamintetraeddiksyre (EDTA).

8. Fremgangsmåte ifølge krav 7,

5 k a r a k t e r i s e r t v e d at mengden av dietyl-  
triaminpentaeddiksyre (DTPA) anvendes i en mengde på 0,1 -  
10 kg/tonn masse.

9. Fremgangsmåte ifølge krav 1,

10 k a r a k t e r i s e r t v e d at den kompleksdannende  
forbindelse er en fosfonsyre eller et polyfosfat.

10. Fremgangsmåte ifølge kravene 1 - 9,

15 k a r a k t e r i s e r t v e d at i totrinnsbehandlin-  
gen utføres det første trinn ved en temperatur i området 40  
- 100°C i en tidsperiode i området 1 - 360 min., samt at det  
andre trinn utføres ved en temperatur i området 50 - 100°C  
i en tidsperiode på 5 - 960 min., idet den behandlede masse  
holdes ved en konsentrasjon i området 1 - 40 vekt-%.