



SUOMI – FINLAND  
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN



FI000120651B

(12) PATENTTIJULKAISU  
PATENTSKRIFT

(10) FI 120651 B

(45) Patenti myönnetty - Patent beviljats

15.01.2010

(51) Kv.lk. - Int.kl.

**D21C 9/00** (2006.01)

(21) Patentihakemus - Patentansökning

20075301

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag

30.04.2007

(24) Alkupäivä - Löpdag

30.04.2007

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig

31.10.2008

(73) Haltija - Innehavare

- 1 • **Linde Aktiengesellschaft**, Leopoldstrasse 252, 80807 München, SAKSA, (DE)  
2 • **Papierfabrik August Koehler AG**, Hauptstrasse 2, 77704 Oberkirch, SAKSA, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

- 1 • **Schmid, Luminita Claudia**, Oberweis, ITÄVALTA, (AT)  
2 • **Jansson, Eva Ann-Charlotte**, Grasbrunn, SAKSA, (DE)  
3 • **Jankowiak, Ralf**, Oppenau, SAKSA, (DE)

(74) Asiamies - Ombud

**Borenus & Co Oy Ab**, Tallberginkatu 2 A, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

**Menetelmä energiankulutuksen vähentämiseksi massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa**  
**Ett förfarande för att minska energiförbrukning vid malning av en massasuspension i en papperstillverkningsprocess**

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

US 5007985 A, US 5454907 A, WO 2004/053224 A

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee menetelmää energiankulutuksen vähentämiseksi massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa. Energiankulutuksen väheneminen aikaansaadaan käsittelemällä mainittua massasuspensiota epästoikiometrisella natriumbikarbonaatilla. Natriumbikarbonaatilla tapahtuvan käsittelyn avulla mainitun massasuspension kalsiumkovuusluku lasketaan tasolle, jolla on edullinen vaikutus energiankulutukseen, ja samalla pH-arvo säädetään toivotulle tasolle ja ylläpidetään siinä jauhatuksen ja edullisesti myös koko tätä seuraavan paperinvalmistuksen aikana. Keksintö koskee myös epästoikiometrisen natriumbikarbonaatin käyttöä paperinvalmistusprosessissa.

Uppfinningen avser ett förfarande för att minska energiförbrukningen vid raffinering av en massasuspension i en papperstillverkningsprocess. Man åstadkommer en minskning av energiförbrukningen genom att behandla nämnda massasuspension med icke-stökiometriskt natriumbikarbonat. Tack vare natriumbikarbonatbehandlingen minskar kalciumhårdhetsvärdet hos nämnda massasuspension till en nivå som har en gynnsam effekt på energiförbrukningen och samtidigt regleras pH-värdet och upprätthålls på önskad nivå vid raffineringen och fördelaktigt också genom hela den efterföljande papperstillverkningen. Uppfinningen avser också användning av icke-stökiometriskt natriumbikarbonat i papperstillverkningsprocessen.

## Menetelmä energiankulutuksen vähentämiseksi massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa

### Keksinnön ala

5

Keksintö koskee menetelmää energiankulutuksen vähentämiseksi massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa sekä epästoikiometrisen natriumbikarbonaatin käyttöä tässä paperinvalmistusprosessissa.

10

### Asiaankuuluvan tekniikan kuvaus

15

Jauhatus on yksi tärkeimmistä erillisoperaatioista valmistettaessa paperinvalmistukseen käytetyistä kuiduista korkealaatuisia papereita tai pahveja. Jauhatus on tärkeää sekä mekaanisen että kemiallisen massan ominaisuuksien kannalta. Jauhatuksen ja arkinmuodostuksen aikana vallitsevan kemiallisen ympäristön, kuten pH:n ja erilaisten metalli-ionien jne., tiedetään vaikuttavan arkin lopullisiin ominaisuuksiin.

20

25

Eräs ongelma, joka esiintyy valmistettaessa paperia tai pahvia kemiallisesta tai mekaanisesta massasta, on suuri energiankulutus massan jauhatuksen aikana. On suoritettu lukuisia tutkimuksia, joissa on pyritty vähentämään energiankulutusta jauhatuksessa. US-patentissa 5 007 985 tuodaan esiin menetelmä, jossa käytetään alkalia selluloosapitoiselle materiaalille kuitujen seinämiin sitoutuneiden happoryhmien neutraloimiseksi ja energiankulutuksen vähentämiseksi jauhatuksen aikana. US-patentissa 5 454 907 tuodaan esiin menetelmä kemiallisen massan käsittelemiseksi paperinvalmistusprosessissa, jossa menetelmässä energiankulutusta vähennetään käyttämällä jauhatuksen apuainetta, joka käsittää sulfonoitua kitosaania. Julkaisussa WO 2004/053224 tuodaan esiin

35

kemiallisen massan käsittelymenetelmä, jossa jauhatuksen apuaine käsittää kompleksinmuodostajaa.

5 Edelleen on olemassa tarve vähentää energiankulutusta massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa massan yksinkertaisemman ja tehokkaamman käsittelyn avulla.

### Keksintö

10

Esillä olevan keksinnön päämääränä on aikaansaada massasuspension jauhatus paperinvalmistusprosessissa, jossa jauhatus on energiaa säästävää prosessiä.

15

Keksinnön toisena päämääränä on aikaansaada jauhatus paperivalmistuksessa käytetylle massasuspensiolle, jonka kalsiumkovuusluku on laskenut.

20

Keksinnön päämääränä on lisäksi aikaansaada jauhatus massasuspensiolle, jonka pH-arvo on säädelty ja sitä ylläpidetään toivotulla tasolla.

25

Esillä olevan hakemuksen mukainen keksintö on määritelty liitteenä olevissa patenttivaatimuksissa, joiden sisältö sisällytetään tähän viitteellä.

30

Näin ollen esillä oleva keksintö koskee menetelmää energiankulutuksen vähentämiseksi massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa. Energiankulutuksen vähentäminen aikaansaadaan käsittelemällä mainittua massasuspensiota, kun se viedään mainittuun jauhatukseen, epästoikiometrisella natriumbikarbonaatilla. Natriumbikarbonaatilla tapahtuvasta käsittelystä johtuen mainitun massasuspension kalsiumkovuusluku laskee tasolle,

jolla on edullinen vaikutus energiankulutukseen, ja samalla pH-arvo säädetään toivotulle tasolle ja ylläpidetään siinä jauhatuksen ja edullisesti myös koko tätä seuraavan paperinvalmistuksen aikana.

5

Esillä olevan keksinnön mukaisesti on aikaansaatu vesipitoisen massasuspension jauhatusmenetelmä, jossa jauhatus aikaansaadaan pienemmällä energiamäärällä. Tyypillisesti massasuspension kovuusluku on, sen jälkeen kun

10

sitä on laimennettu prosessivedellä, 10 °dH tai yli. Tämän on todettu johtavan lisääntyneeseen energiankulutukseen jauhatuksessa. Laimentamiseen käytetty paperikoneesta tuleva prosessivesi sisältää jonkin verran kalsiumkarbonaattia, jota käytetään täyteaineena paperia valmistettaessa.

15

Esimerkiksi integroimattomassa tehtaassa kuiva massa sulputetaan käyttäen laimennukseen prosessivettä. Prosessivesi kierrätetään sulputukseen, ja kalsiumionien kertyminen aikaansaa jopa kohoavan kovuusluvun. Tämän on puolestaan havaittu kasvattavan energiankulutusta jauhatuksessa.

20

Nyt on yllättäen todettu, että massasuspension jauhatus voidaan aikaansaada pienemmällä energiamäärällä, mikäli mainitun massasuspension kalsiumkovuusluku säädetään alle 10 °dH:seen epästoikiometrisella natriumbikarbonaatilla.

25

Keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti kalsiumkovuusluku voidaan laskea alle 10 °dH:seen, edullisesti alle 7 °dH:seen, käsittelemällä massasuspensiota epästoikiometrisella natriumbikarbonaattiliuoksella.

30

Keksinnön edullisen suoritusmuodon mukaisesti massasuspension käsittely epästoikiometrisella natriumbikarbonaatilla suoritetaan ennen jauhatusta. Natriumbikarbonaattiliuos tuotetaan saattamalla hiilidioksidikaasu

ja vastaavasti vesipitoinen natriumhydroksidi reagoimaan suhteessa, joka on 1,0-2,0, edullisesti 1,2-1,7 ja edullisemmin 1,5-1,6. Natriumhydroksidi- ja hiilidioksidisyöttöjä voidaan lisätä massasuspensioon pulpperissa tai varastotornissa lisäämällä näitä laimennukseen käytettyyn prosessiveteen.

Natriumhydroksidin ja hiilidioksidin lisäyksellä aikaansaadun natriumbikarbonaatin syöttö vastaa täten sitä, joka on saavutettavissa lisäämällä liuotettua natriumbikarbonaattia, mutta tällä on se etu, että kiinteän natriumbikarbonaatin tilaa vievä ja sotkuinen käsittely vältetään. Toisaalta natriumhydroksidi on kemikaali, jota on runsaasti saatavilla paperitehtaalla, sillä sitä käytetään moniin muihin tarkoituksiin. Hiilidioksidikaasua voidaan kehittää paikan päällä tai sitä voidaan ostaa, kuten halutaan. Hiilidioksidin syöttö suspensioon on teknisesti puhdasta ja helppoa.

Hiilidioksidi on edullisesti kaasumaisessa muodossa, vaikkakin sitä voidaan lisätä vesipitoisena nesteenä liuottamalla kaasumaista tai kiinteää hiilidioksidia veteen. Natriumhydroksidia ja hiilidioksidia voidaan lisätä erikseen tai samanaikaisesti massasuspensioon tai laimennukseen käytettyyn prosessiveteen.

Eräs lisäetu, joka liittyy käsittelyyn epästoikiometrisella natriumbikarbonaatilla, liittyy siihen, että pH-arvoa voidaan säädellä ja sitä voidaan ylläpitää myös aikaansaamalla sopiva natriumbikarbonaatin ja hiilidioksidin välinen suhde. Tämän suhteen tulisi olla riittävä tuottamaan merkittävä puskurivaikutus pH-arvossa, joka on 6,0-8,0. Menetelmiä massasuspension pH-arvon stabiloimiseksi toivotulle tasolle on tuotu esiin patenttijulkaisuissa US

6 991 705 ja US 7 175 759, jotka ovat esillä olevan hakijan patentteja. Tämä menetelmä soveltuu pH-arvon säätämiseen myös tässä keksinnössä. Massasuspensio puskuroidaan edullisesti natriumhydroksidin ja hiilidioksidin yhdistelmällä pH-arvoon, joka on alle 8,0 ja yli 6,0, edullisesti alle 7,3 ja yli 7,0.

Tämän keksinnön mukaisesti energiankulutusta jauhatuksessa voidaan laskea 25-70 % verrattuna samankaltaiseen jauhatukseen, joka suoritetaan suspensiolle, jolla on sama pH, mutta jota ei ole käsitelty mainitulla epästoikiometrisella natriumbikarbonaatilla.

Massasuspensio voi olla valkaistu tai valkaisuamaton kemiallinen tai mekaaninen massa.

Kalsiumkarbonaattia voidaan edullisesti käyttää täyteaineena massassa jauhatuksen jälkeen, koska stabiloitu pH takaa sen, että täyteaine pysyy kiinteässä muodossa suspensiossa.

Esillä oleva keksintö koskee myös menetelmää energiankulutuksen vähentämiseksi massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa, mainitun menetelmän käsittäessä seuraavat vaiheet:

- aikaansaadaan massasuspensio, joka sisältää kiinteää kalsiumkarbonaattia ensimmäisessä pH-arvossa;
- yhdistetään natriumhydroksidia ja hiilidioksidia suhteessa, joka tuottaa natriumbikarbonaattia pH-arvossa, joka on 7,0-8,5;
- lisätään mainittua natriumbikarbonaattia mainittuun massasuspensioon mainitun massasuspension pH-arvon säätämiseksi toiseen pH-arvoon, joka on alle 8,0 ja yli 6,0, ja säädetään mainitun massasuspension kovuus arvoon, joka on alle 10 °dH; ja

- jauhetaan mainittua massasuspensiota mainitussa toisessa pH-arvossa ja mainitussa kovuusluvussa.

- 5 Esillä oleva keksintö koskee myös epästoikiometrisen natriumbikarbonaatin käyttöä energiankulutuksen vähentämiseksi massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa sekä edelleen epästoikiometrisen natriumbikarbonaatin käyttöä jauhetusta suspensiosta valmistetun paperin lujuuden lisäämiseksi.
- 10 Keksintöä havainnollistetaan seuraavien esimerkkien avulla, joiden ei tule tulkita rajoittavan keksintöä millään tavoin.

#### Esimerkki 1

- 15 Paperitehtaalla kraftmassasuspensio syötettiin jauhinkyyppeihin. Massaan lisättiin natriumhydroksidia ja hiilidioksidia 1,5-1,6 olevassa suhteessa, jolloin syntyy natriumbikarbonaattia. Massasuspension kovuusluku ja pH määritetään jauhatuksen yhteydessä. Saadut tulokset on
- 20 esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1

Koe nro	Kovuus °dH	Energian säästö-%	pH
NaHCO <sub>3</sub>	6	50	7,2
NaHCO <sub>3</sub>	5	60	7,2
Verrokki (NaOH)	16		7,2

- 25 Kovuusluku laski merkittävästi, kun jauhatuksessa käytettiin natriumbikarbonaattia. Tulokset osoittavat merkitsevällä tavalla, että energiankulutus jauhatuksessa vähenee.

**Patenttivaatimukset**

1. Menetelmä energiankulutuksen vähentämiseksi massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa, tunnettu siitä, että kiinteää kalsiumkarbonaattia sisältävää massasuspensiota käsitellään epästoikiometrisella natriumbikarbonaatilla, jotta mainitulle massasuspensiolle aikaansaadaan sen siirtyessä mainittuun jauhatukseen kalsiumkovuusluku, joka on alle 10 °dH.

10

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa mainittu massasuspensio käsittää kemiallista ja/tai mekaanista massaa.

15

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jossa mainittua massasuspensiota on laimennettu kiinteää kalsiumkarbonaattia sisältävällä prosessivedellä.

20

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, jossa mainittu massasuspensio sisältää kiinteää kalsiumkarbonaattia, jota on lisätty täyteaineeksi jauhatuksen jälkeen.

25

5. Minkä tahansa patenttivaatimuksista 1-4 mukainen menetelmä, jossa mainitun massasuspension kalsiumkovuus ennen mainittua käsittelyä on 10 °dH tai yli.

30

6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa mainitun suspension pH-arvo on sen saapuessa jauhatukseen alle 8,0 ja yli 6,0, edullisesti alle 7,3 ja yli 7,0.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa mainittu natriumbikarbonaatti käsittää epästoikiometrisen natriumbikarbonaattiliuoksen, joka on aikaansaatu saattamalla



hiilidioksidikaasu reagoimaan vesipitoisen natriumhydroksidin kanssa ennen mainittua käsittelyä.

8. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, jossa mainitun natriumbikarbonaattiliuoksen pH säädetään säätämällä natriumhydroksidin ja vastaavasti hiilidioksidin määriä.

9. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, jossa hiilidioksidin suhde natriumhydroksidiin vaihtelee välillä 1,0-2,0, edullisesti välillä 1,2-1,7, edullisimmin välillä 1,5-1,6.

10. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa mainittu natriumbikarbonaatti käsittää epästoikiometrasta natriumbikarbonaattia, joka on tuotettu lisäämällä natriumhydroksidia ja hiilidioksidia erikseen tai yhtä aikaa mainittuun massasuspensioon, joka on pulpperissa.

11. Patenttivaatimuksen 1 tai 3 mukainen menetelmä, jossa natriumbikarbonaatti käsittää epästoikiometrasta natriumbikarbonaattia, joka on tuotettu lisäämällä natriumhydroksidia ja hiilidioksidia erikseen tai yhtä aikaa mainittuun prosessiveteen, jolla mainittu massasuspensio on laimennettua.

12. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, jossa mainittu natriumbikarbonaatti käsittää epästoikiometrasta natriumbikarbonaattia, joka on tuotettu lisäämällä natriumhydroksidia ja hiilidioksidia erikseen tai yhtä aikaa mainittuun massasuspensioon, joka virtaa massantyhjennyskyyppiin johtavassa putkessa.

13. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, jossa energiankulutus mainitussa jauhatuksessa on

laskenut 25-70 %, edullisesti 40-60 %, verrattuna jauhatukseen, joka suoritetaan samankaltaiselle massasuspensiolle, jolla on sama pH, mutta jota ei ole käsitelty mainitulla epästoikiometrisella natrium-  
5 bikarbonaatilla.

14. Minkä tahansa edeltävistä patenttivaatimuksista mukainen menetelmä, jossa mainittu massasuspensio käsitellään paperiksi, jonka lujuus on suurempi kuin paperin, joka on  
10 tuotettu vastaavasta massasuspensiosta, jolla on sama pH, mutta jota ei ole käsitelty mainitulla epästoikiometrisella natriumbikarbonaatilla.

15. Epästoikiometrisen natriumbikarbonaatin käyttö energian- kulutuksen vähentämiseksi massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa

16. Epästoikiometrisen natriumbikarbonaatin käyttö jauhetusta massasuspensiosta valmistetun paperin lujuuden  
20 lisäämiseksi.

17. Menetelmä energiankulutuksen vähentämiseksi massasuspension jauhatuksessa paperinvalmistusprosessissa,  
**tunnettu** siitä, että

25 - aikaansaadaan massasuspensio, joka sisältää kiinteää kalsiumkarbonaattia ensimmäisessä pH-arvossa

- yhdistetään natriumhydroksidia ja hiilidioksidia suhteessa, joka tuottaa natriumbikarbonaattia pH-arvossa, joka on 7,0-8,5

30 - lisätään mainittua natriumbikarbonaattia mainittuun massasuspensioon mainitun massasuspension pH-arvon säätämiseksi toiseen pH-arvoon, joka on alle 8,0 ja yli 6,0, ja säädetään mainitun massasuspension kovuus arvoon, joka on alle 10 °dH, ja

- jauhetaan mainittua massasuspensiota mainitussa toisessa pH-arvossa ja mainitussa kovuusluvussa.

**Patentkrav**

1. Ett förfarande för att minska energiförbrukningen vid malning av en massasuspension i en papperstillverkningsprocess, **kännetecknat** av, att en massasuspension, som innehåller kalciumkarbonat i fast form, behandlas med icke-stökiometriskt natriumbikarbonat för att i nämnda massasuspension, då den införs i nämnda malning, åstadkomma ett kalciumhårdhetsvärde om under 10 ° dH.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av, att den nämnda massasuspensionen omfattar kemisk och/eller mekanisk massa.
3. Förfarande enligt patentkrav 2, **kännetecknat** av, att den nämnda massasuspensionen har utspätts med processvatten innehållande kalciumkarbonat i fast form.
4. Förfarande enligt patentkrav 2, **kännetecknat** av, att den nämnda massasuspensionen innehåller kalciumkarbonat i fast form, som tillsatts som fyllmedel efter malningen.
5. Förfarande enligt något av patentkraven 1 till 4, **kännetecknat** av, att kalciumhårdheten hos nämnda massasuspension före nämnda behandling är 10 ° dH eller högre.
6. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av, att pH-värdet hos nämnda suspension, då den införs i nämnda malning, är lägre än 8,0 och högre än 6,0, fördelaktigt lägre än 7,3 och högre än 7,0.

7. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av, att nämnda natriumbikarbonat omfattar en icke-stökiometrisk natriumbikarbonatlösning, som framställts genom att före nämnda behandling låta koldioxidgas reagera med vattenhaltig natriumhydroxid.

8. Förfarande enligt patentkrav 5, **kännetecknat** av, att man reglerar pH-värdet hos nämnda natriumbikarbonatlösning genom att reglera mängderna natriumhydroxid respektive koldioxid.

9. Förfarande enligt patentkrav 7, **kännetecknat** av, att man varierar förhållandet koldioxid till natriumhydroxid mellan 1,0 och 2,0, fördelaktigt mellan 1,2 och 1,7, mest fördelaktigt mellan 1,5 och 1,6.

10. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av, att natriumbikarbonatet omfattar icke-stökiometriskt natriumbikarbonat framställt genom att antingen separat eller samtidigt tillsätta natriumhydroxid och koldioxid i nämnda, i en uppslagare befintlig massasuspension.

11. Förfarande enligt patentkrav 1 eller 3, **kännetecknat** av, att natriumbikarbonatet omfattar icke-stökiometriskt natriumbikarbonat framställt genom att antingen separat eller samtidigt tillsätta natriumhydroxid och koldioxid i nämnda processvatten, med vilket nämnda massasuspension utspädes.

12. Förfarande enligt patentkrav 1, **kännetecknat** av, att nämnda natriumbikarbonat omfattar icke-stökiometriskt natriumbikarbonat framställt genom att antingen separat eller samtidigt tillsätta natriumhydroxid och koldioxid i nämnda massasuspension, som strömmar i ett inloppsrör till ett massakar.

13. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av, att energiförbrukningen vid nämnda malning minskar med 25 till 70 %, fördelaktigt med 40 till 60 % i jämförelse med malning av en liknande massasuspension av samma pH men utan att ha behandlats med nämnda icke-stökiometriska natriumbikarbonat.

14. Förfarande enligt något av de föregående patentkraven, **kännetecknat** av, att nämnda massasuspension bearbetas till papper med förbättrad styrka i jämförelse med papper framställt av en liknande massasuspension med samma pH men utan att ha behandlats med nämnda icke-stökiometriska natriumbikarbonat.

15. Användning av icke-stökiometriskt natriumbikarbonat för att minska energiförbrukningen vid malning av en massasuspension i en papperstillverkningsprocess.

16. Användning av icke-stökiometriskt natriumbikarbonat för att öka styrkan hos papper som tillverkas av en mald massasuspension.

17. Ett förfarande för att minska energiförbrukningen vid malning av en massasuspension i en

papperstillverkningsprocess, **kännetecknat** av, att man

- åstadkommer en massasuspension som innehåller kalciumkarbonat i fast form vid ett första pH-värde,
- kombinerar natriumhydroxid och koldioxid i ett förhållande, som åstadkommer natriumbikarbonat vid ett pH-värde mellan 7,0 och 8,5,
- tillsätter nämnda natriumbikarbonat i nämnda massasuspension för att reglera pH-värdet hos nämnda

massasuspension till ett andra pH-värde lägre än 8,0 och högre än 6,0 och för att reglera hårdheten hos nämnda massasuspension till ett värde lägre än 10 ° dH, och - mal den nämnda massasuspensionen vid nämnda andra pH-värde och nämnda hårdhetsvärde.

RE  
RE  
RE  
RE  
RE

RE  
RE  
RE  
RE  
RE