



NORGE

[NO]

**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

[B] (11) UTLEGNINGSSKRIFT Nr. 132361

(51) Int. Cl.² D 21 C 9/10

(21) Patentsøknad nr. 3096/71

(22) Inngitt 19.08.71

(23) Løpedag 19.08.71

(41) Alment tilgjengelig fra 28.02.72

(44) Søknaden utlagt, utlegningsskrift utgitt 21.07.75

(30) Prioritet begjært 25.08.70, Sverige, nr. 11537/70

(54) Oppfinnelsens benevnelse Fremgangsmåte til bleking av cellulosemasse.

(71)(73) Søker/Patenthaver MO OCH DOMSJÖ AKTIEBOLAG,
891 01 Örnsköldsvik, Sverige.

(72) Oppfinner SAMUELSON, Hans Olof, 412 74 Göteborg,
CROON, Ingemar Liss-Albin, 890 22 Alfredshem,
Sverige.

(74) Fullmektig Bryns Patentkontor A/S, Oslo.

(56) Anførte publikasjoner Norsk patent nr. 121431, 124320
Britisk patent nr. 1201367
Svensk patent nr. 310595
Svensk utl. skrift nr. 334286

Dagens krav om beskyttelse av omgivelsene har gjort det nødvendig for celluloseindustrien å finne økonomiske metoder til å uskadeliggjøre den delen av de organiske stoffer i tremasse som ikke gir cellulosemasse, og, hvis mulig, å finne en brukbar anvendelse for slike stoffer. Fremgangsmåter til økonomisk anvendelse av størstedelen av den organiske substans i brukte kokevasker fra f.eks. sulfatprosessen (svartlut) og sulfittprosessen (sulfittspillvæske) har lenge vært kjent i teknikkens stand. I denne forbindelse brukes den organiske substans som brennstoff i en prosess som vanligvis er kombinert med gjenvinning av de uorganiske kokekjemiklier. Full ut-

nyttelse av den organiske substans i brukte kokevæsker er imidlertid meget dyr, da separering av væsken fra massen resulterer i en meget fortynnet væske, hvis væsken skal gjenvinnes i utbytter på opp mot 100%. Når selve fortrenghningen av kokevæske fra massen er fullført, og væsken er fjernet f.eks. for forbrenningsformål eller for tilbakeføring til kokeren eller til en annen utnyttelse, er cellulosemassen således impregnert med en oppløsning av fortynnet brukt kokevæske. Hvis massen skal blekes, underkastes den vanligvis en ytterligere vasking, for å forhindre at forbruket av blekekjemikalier når et uttillatelig nivå. Den siste vasking utføres ofte samtidig med siling av massen. Spillvannet av den siste vasking av massen inneholder betydelige mengder organiske og uorganiske stoffer og føres til kloakksystemet, eventuelt etter at den har vært ført gjennom et kloakkrenseanlegg. Ufullstendig fjerning av den brukte kokevæske ved vasking før det første bleketrinn ved bleking av massen, f.eks. før et kloreringstrinn, et hypokloritbehandlings-trinn eller behandling med kloridoksyd eller klor sammen med klor-dioksyd, svekker blekeresultatet og forårsaker en økning i kjemikalieforbruket. Dette fører til alvorlige problemer med henblikk på vannforurensning og nødvendiggjør dyre anlegg for å gjøre den organiske substans fra spillvannet uskadelig.

Det er nå overraskende funnet at når cellulosemasse blekes med oksyngengass, hvorved det menes en blekeprosess hvor en gass som inneholder oksygen føres inn i systemet i nærvær av alkaliske stoffer, f.eks. natriumhydroksyd og/eller natriumkarbonat som begge eventuelt kan inneholde noe natriumsulfid, kan blekingen utføres med tilfredsstillende resultater, og ofte uten økning av forbruket av alkaliske stoffer, hvis spillblekvæske for oksyngengassblekeprosessen brukes for delvis å vaske den brukte kokevæske fra massen, eller hvis en del av den brukte kokevæske separeres fra massen på en annen måte, f.eks. ved pressing, og massen deretter blekes i nærvær av spillblekevæske ført tilbake til bleketrinnet i løpet av oksyngengassblekeprosessen, og hvis brukt kokevæske forblir i massen etter koketrinnet. Forsøk har overraskende vist at ved å utføre prosessen i nærvær av en egnet mengde av brukt kokevæske, oppnås det en forbedret delignifiseringsvirkning uten ekstra tilsetning av alkaliske stoffer.

Uttrykket "spillblekevæske" betyr ikke bare væske som

forblir i blekesystemet ved fullføring av blekeprosessen, men enhver vandig oppløsning som inneholder væske fra blekettrinnet, f.eks. en vandig oppløsning oppnådd ved utskilling av innholdet av blekesystemet med f.eks. vann eller en blanding av vann og væske oppnådd fra blekeprosessen. Oppløsninger oppnådd i vaskesystemet for den oksyngengassblekede masse omfattes også av uttrykket "spillblekevæske" slik det her er ment. På samme måte henviser uttrykket brukt kokevæske generelt til en vandig oppløsning som inneholder brukt kokevæske.

I henhold til dette angår foreliggende oppfinnelse en fremgangsmåte for å bleke på kjemisk måte fremstilt cellulosemasse med en oksygenholdig gass i nærvær av alkali, som kan være tilsatt avlut fra tidligere behandlet mass, og den karakteriseres ved den kombinasjon at blekingen utføres i nærvær av

- a) kokeavlut i en mengde som tilsvarende 3 til 20 kg (ved oksyngengasskoking 3 til 50 kg), fortrinnsvis 5 til 15 kg, tilført organisk substans i kokeavluten pr. 100 kg tørr cellulosemasse, og
- b) fra blekeprosessen tilbakeført blekeavlut.

Foreliggende oppfinnelse gjør det mulig å gjenvinne den organiske substans og de uorganiske restkjemikalier i den brukte kokevæske økonomisk og praktisk talt uten tap, ved hjelp av meget enkel apparatur, og kombinerer også gjenvinningen av brukt kokevæske med gjenvinningen av spillvæske samtidig som den sistnevnte gjøres uskadelig, og dennes innhold av organisk substans og uorganiske restkjemikalier kan gjenvinnes og brukes på i og for seg kjente måter. Foreliggende oppfinnelse illustreres i figur 1. Masse fra kokeprosessen som inneholder brukt kokevæske føres ved A til et væskegjenvinningsanlegg B hvor spillkokevæsken delvis vaskes ut av massen ved hjelp av spillblekevæske fra oksyngengassblekettrinnet eller med en vandig oppløsning som inneholder blekevæske, og som tilføres ved C. Eventuelt kan hovedandelen av den brukte kokevæske fjernes ved hjelp av pressing av massen, f.eks. til en massekonsentrasjon på 40%, eller den kan fjernes på en annen i og for seg kjent måte. Massen forlater væskegjenvinningsanlegget ved D og føres deretter til en apparatur E for der å blandes med kjemikalier slik som alkaliske stoffer og eventuelt andre additiver slik som spillblekevæske og stoffer som beskytter karbohydratene mot nedbrytning, hvorefter massen chargerer til oksyngengassblekeanlegget

ved F. Massen forlater oksyngengassblekeanlegget ved G, hvor den eventuelt spyles ut med tilbakeført væske fra oksyngengassbleke-trinnet på kjent måte. Massen som eventuelt kan fortynnes med tilbakeført væske, føres deretter gjennom vaskeanlegget H, hvor den resulterende spillvæske, som således inneholder både organiske stoffer oppløst ved bleketrinnet og organiske stoffer som skriver seg fra koketrinnet, fjernes fra massen ved å vaske denne med vann eller en vandig oppløsning, helst en vandig oppløsning som tidligere er forurenset med organiske stoffer. Egnede vandige oppløsninger er i dette henseende kondensater og spillblekevæske fra andre bleketrinn enn oksyngengassbleketrinnet. Vannet eller den vandige oppløsning tilføres ved I, og den vaskede, oksyngengassblekede masse forlater vaskeanlegget ved K. Væske fra vaskeanlegget H tas ut ved L og kan føres tilbake til væskegjenvinningsanlegget B ved C. Ved M fjernes det en spillvæske som inneholder brukt kokevæske, og, hvis spillblekevæske overføres til væskegjenvinningsanlegget, en større eller mindre mengde spillvæske, hvorved denne blanding kan opparbeides ved hjelp av i og for seg kjente fremgangsmåter for å gjenvinne uorganiske og organiske kjemikalier og/eller brennstoff. Brenning av spillvæske fjernet ved M kan utføres etter en fordampningsprosess, selv om det kan benyttes våtforbrenningsmetoder, eventuelt uten en forutgående fordampningsprosess. Væskan kan også benyttes til å vaske væske fra massen i et annet trinn enn væskegjenvinningstrinnet i anlegget B, helst væske i kokeren, eller i tilfelle kontinuerlig koking, i en spesiell sone i kokeren. Hvis en del av væskan fra koketrinnet er fjernet fra massen før massen, kommer inn i væskegjenvinningsanlegget B, noe som kan skje på i og for seg kjente måter slik som ved vasking eller pressing, kan all eller en del av spillvæskan fra B føres tilbake til koketrinnet. Dette er spesielt fordelaktig ved alkaliske kokeprosesser slik som sulfatkoking, sodakoking og oksyngengasskoking (dvs. i det sistnevnte tilfelle si koking av trestoff med oksyngengass i nærvær av alkaliske stoffer, f.eks. alkalikarbonat og/eller alkalibikarbonat), og ved nøytrale sulfatkokeprosesser. Ved kokeprosesser slik som disse, kan store mengder spillvæske føres tilbake til koketrinnet, noe som bidrar til en forbedring i den totale økonomi med henblikk på utnyttning og uskadeliggjøring av tørrstoff i spillvæskene. I tilfelle sure sulfittkokeprosesser, fører overskytende tilbakeføring av brukt

váske til kokeren av váske fra gjenvinningsanlegget B til en sveket ligninoppløsning og en reduksjon av stabiliteten til kokesyren. Som en konsekvens av dette bør i dette tilfelle spillvásken føres tilbake til kokerne fra anlegget B i moderate mengder tilpasset kokebetingelsene som benyttes i løpet av kokeprosessen.

Alternativt kan en bestemt mengde spillváske fjernes både fra spillváskegjenvinningsanlegget B, f.eks. til benyttelse ved forbrenningsformål, og fra vaskeanlegget H. Spillvásken som fjernes fra vaskeanlegget H kan f.eks. forbrennes i et separat system, eller brukes i en annen brukbar hensikt, f.eks. som en del av den kokeváske som brukes i sulfatkokeprosesser. Anleggene B og H kan være av i og for seg vanlig utførelse, selv om, hvis det er installert mere enn et filter i anlegget, vaskefilterene helst bør være forbundet motstrøms, slik at massen etter hvert behandles med en váske som har et synkende faststoffinnhold. Diffusører og/eller vaskekolonner for kontinuerlig eller satsvis drift kan være innarbeidet i anlegget, likså presser og andre kjente hjelpemidler for vasking, fortrenkning og pressing av spillváske fra massen. eller, generelt uttrykt, til separering av spillváske og andre vandige oppløsninger fra massen.

I tilfelle kontinuerlige kokeprosesser, kan en vaskesone i kokeren også danne en del av spillváskegjenvinningsanlegget B, hvorved spillváske som er fjernet ved L tilføres ved et eller annet punkt i denne sone. I tilfelle satsvise kokeprosesser, kan den benyttede koker danne en del av gjenvinningsanlegget B. I dette tilfelle fortrenkes i det minste en del av den brukte váske fra massen ved hjelp av spillváske fjernet ved L. Det er formålstjenlig å plassere en bufferholder mellom vaskeanlegget og kokeren. Hvis vaskeanlegget og oksyngengassblekeprosessen drives kontinuerlig, og kokingen utføres satsvis, er det spesielt hensiktsmessig at det innarbeides tilstrekkelig buffervolum i systemet. Massen som føres til spillváskegjenvinningsanlegget B kan være silt, i hvilket tilfelle silingen bør utføres mens massen er oppslemmet i en spillváske i henhold til foreliggende oppfinnelse, helst etter fjerning av hovedandelen av kokevásken, f.eks. ved pressing og fortynning av massen med en oppløsning som inneholder spillváske i henhold til foreliggende oppfinnelse. Et siletrinn kan også innarbeides i spillváskegjenvinningsanlegget B eller plasseres mellom anlegget B

132361

og oksyngengassblekeanlegget F, hvorved massen kan fortynnes ved charging av fortynnet spillvæske i henhold til foreliggende oppfinnelse. Det er imidlertid oppdaget, at silingsspill vesentlig reduseres hvis silingen ikke utføres før etter oksyngengassbleke-trinnet. I henhold til en foretrukket fremgangsmåte, blekes derfor usilt cellulosemasse med den oksygenholdige gass.

Ved spesielle typer spillvækegjenvinningsanlegg, slik som f.eks. de som inneholder roterende filtre, er store kvister tilbøyelige til å forårsake avbrudd av driften av anlegget, og det er derfor hensiktsmessig at den cellulosemasseholdige kokevæske føres gjennom i og for seg kjente kvistfjernende hjelpemidler, såkalte kvistfangere, før den chargerer til gjenvinningsanlegget B, eller før den chargerer til oksyngengassblekeanlegget F. Prosessen gjennomføres i brukt kokevæske eller fortynnet spillvæske.

Fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse kan med fordel benyttes på tre cellulose hys angår både kjemisk masse og halv kjemisk masse. I tilfelle med den sistnevnte type masse, f.eks. nøytral sulfittmasse, er det noen ganger hensiktsmessig mekanisk å oppløse massen f.eks. i en raffinør før massen mates til spillvækegjenvinningsanlegget B, en behandling som utføres i nærvær av spillvæske. Det er også funnet hensiktsmessig å benytte fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse ved konvensjonelle kjemiske kokeprosesser under mildere kokebetingelser enn de som vanligvis benyttes, slik at det oppnås en masse med et høyt flisinnhold, hvilken masse deretter føres til spillvækegjenvinningsanlegget B med eller uten forutgående mekanisk behandling. Således er det, ved bruk av foreliggende fremgangsmåte, mulig å redusere chargingen av alkaliske stoffer i sulfat kokeprosessene og/eller å senke temperaturen og/eller koketiden, og på denne måte å fremstille en flisholdig masse i høyere utbytte enn vanlig, hvorefter massen føres til spillvækegjenvinningsanlegget B. Etter at denne masse er ført gjennom oksyngengassblekeanlegget F, oppnås det en semibleket masse med et lavt flisinnhold som, etter fortsatt bleking, f.eks. etter hverandre ved klordioksyd behandling, alkaliekstraksjon og sur klordioksyd behandling, frembringer en masse med lavt flisinnhold og en lyshet som tilsvarer 90% i henhold til SCAN med et treforbruk som er fra 5 - 8% lavere enn det som oppnås ved vanlige sulfat koke- og blekeprosesser. I

det tilfelle hvor massen har et høyt flisinnhold, kan det også være hensiktsmessig i blekesekvensen å innarbeide et kloreringstrinn med et derpå følgende ekstraksjonstrinn, eller i den foran nevnte sekvens å benytte en blanding av klor og klordioksyd i det første trinn etter oksyngengassblekingstrinnet.

Gjenvinningen av organiske substanser, dvs. ligning og forskjellige karbohydratnedbrytningsprodukter og uorganiske kjemikalier fra koke- og bleketrinnene forenkles sterkt og gjøres adskillig mere effektive med økende mengder spillvæske tilstede når massen mates til bleketrinnet. Fjerning av brukt væske som er igjen i massen etter koketrinnet kun ved pressing fører til gode delignifiseringsresultater under oksyngengassbehandlingstrinnet, forutsatt at pressingen er utført effektivt. Delvis fjerning av spillkokevæske ved vasking med tilbakeført spillblekevæske gir vanligvis et bedre resultat, og overraskende, dette vil under egnede betingelser til og med gi et betydelig bedre resultat enn oksyngengassbleking av masse som totalt er befridd for brukt kokevæske. Ved å benytte foreliggende fremgangsmåte på sulfatmasse eller sodamasse, er mengden av organisk substans utvunnet fra den opprinnelige brukte kokevæske som føres til blekeprosessen 3 til 20 kg og helst 5 til 15 kg pr. 100 kg tørr ubleket masse. Når den benyttes på oksyngengasskokt masse, kan mengden organisk substans være noe større, og det kan benyttes mengder opp til 50 kg. I tilfelle sulfitmasse, er den øvre grense med henblikk på mengden organisk substans utvunnet fra den opprinnelige brukte kokevæske noe lavere, og ligger grovt regnet ved 30 kg. Forbruket av alkaliske stoffer øker merkbart med høyere innhold av organisk substans og, i tillegg til dette, svekkes graden av delignifisering under oksyngengassblekeprosessen. De foran nevnte mengder organisk substans henviser til den totale mengde faststoffer, bestemt som fordampningsrest i henhold til TAPPI minus mengden natrium beregnet som Na_2O .

I tillegg til resten av brukt kokevæske, inneholder også blekevæskene i oksyngengassbleketrinnet spillvæske tilbakeført fra dette trinn. Mengden av denne spillblekevæske bestemmes av den effektivitet med hvilken det er ønskelig å gjenvinne de alkaliske stoffer som tilsettes i løpet av bleketrinnet og å gjenvinne organiske substanser fra nevnte trinn, f.eks. som brennstoff, og

hvor stor utstøting av spillblekevæske som kan tolereres, og også av konstruksjonen av vaskeanlegget H, dvs. det antall vasketrinn dette omfatter.

Det er ofte ønskelig å fortsette vaskeprosessen og gjenvinning av spillvæske fra oksyngengassbleketrinnet i det minste til et punkt hvor de alkaliske stoffer som gjenvinnes fra oksyngengassbleketrinnet dekker tapet av alkaliske stoffer i kokeprosessen. Hvis vasking av massen og gjenvinning av spillblekevæske utføres effektivt i systemet, er det mulig når fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse praktiseres, å oppnå et overskudd av alkaliske stoffer, dvs. mere alkaliske stoffer enn det som kreves i kokeprosessen. I dette tilfellet, kan natriumkarbonat og/eller natriumbikarbonat f.eks. gjenvinnes på i og for seg kjent måte fra den brukte kokevæske eller fra spillblekevæsken eller fra en blanding av brukt kokevæske og spillblekevæske, f.eks. ved forebrenning eventuelt fulgt av utvaskning og/eller krystalliseringstrinn. Natriumkarbonat kan føres tilbake til oksyngengassbleketrinnet, eventuelt etter kaustisering.

Ved langtgående alkaligjenvinning under oksyngengassblekingen av sulfatmasse, og når de alkaliske stoffer fra blekeprosessen benyttes til fremstilling av kokevæske i henhold til foreliggende oppfinnelse, oppnås en vidtgående reduksjon i sulfiditeten, noe som kan motvirkes ved tilførsel til systemet av svovel eller svovelforbindelser, f.eks. svovelsyre og sulfat, f.eks. fra utvinningen av tallolje eller restsyre fra fremstillingen av klor-dioksyd eller tørkesyre, f.eks. fra klorgasstørkeprosessene, eventuelt etterfølgende en forutgående stripping eller utdrivning av klor og/eller klorforbindelser.

Hvis det ikke tilsettes spesielle beskyttende stoffer vil karbohydratene i massen, slik som ved i og for seg kjente prosesser, underkastes betydelige angrep i løpet av oksyngengassblekeprosessen i henhold til foreliggende oppfinnelse, noe som blant annet fører til en reduksjon av viskositeten i massen, noe som kan være av en viss fordel ved fremstilling av viskose masser. Hvis det imidlertid fremstilles papirmasser, spesielt hvis det er ønskelig at disse masser skal ha en høy mekanisk styrke, bør en beskyttende substans, slik som et silikat og/eller kjente magnesiumforbindelser være til stede når cellulosemassen underkastes oksygen-

gassblekeprosessen. Det er av spesiell fordel å tilsette magnesiumforbindelser til systemet, helst komplekse magnesiumforbindelser og foretrukket slike som er oppløselige under alkaliske betingelser slik de foreligger under oksyngengassblekeprosessen. Slike magnesiumforbindelser kan f.eks. oppnås ved oppløsning av magnesiumsulfat eller magnesiumkarbonat i spillvæske fra blekeprosessen. Ved tilførsel til systemet av en egnet mengde magnesiumholdig spillvæske når cellulosemassen behandles med den oksygenholdige gass eller helst før behandling av massen med nevnte gass, beskyttes massen mot nedbrytning. I tillegg kan andre stoffer som gir magnesiumkomplekser, f.eks. etylendiamintetra-eddiksyre eller polyfosfater være til stede under oksyngengassblekeprosessen. Mengden av magnesium, anslått pr. 100 kg tørr ubleket masse bør være til stede under oksyngengassblekeprosessen er fra 0,05 til 1,0 kg, hensiktsmessig 0,05 til 0,4 og foretrukket 0,10 til 0,30 kg beregnet som MgO.

I mange tilfelle kan det være hensiktsmessig å foroksydere den brukte kokevæske før væsken tilføres oksyngengassblekettrinnet. Foroksydasjonsprosessen kan hensiktsmessig utføres med en gass som inneholder oksygen, slik som oksyngengass eller luft, hvis massen er under trykk. Foroksyderingsprosessen kan også utføres med andre oksydasjonsmidler, f.eks. peroksyd, hensiktsmessig sammen med en oksygenholdig gass. I samsvar med en velegnet utførelsesform av foreliggende oppfinnelse, foretrekkes en del av den ikke oksyderte brukte kokevæske fra massen med oksydert brukt kokevæske, eller helst en blanding av oksydert brukt kokevæske og spillvæske, hvorefter den resulterende væske som forblir i massen delvis erstattes i denne med spillblekevæske. Oksydering av den brukte kokevæske foretas på brukt væske som er separert fra cellulosemassen, f.eks. ved hjelp av filtre eller presser anbragt i spillvækegjenvinningsanlegget B. Den oksyderte brukte kokevæske benyttes deretter til vaskeformål og til fortrenningsformål i gjenvinningsanlegget, og fjernes kun delvis fra cellulosemassen når denne føres til oksyngengassblekettrinnet. Grunnen til foroksydering av den brukte kokevæske er å redusere mengden av oksyngengass som forbrukes i løpet av den foreliggende oksyngengassblekeprosess, selv om det er funnet at forbruket av oksyngengass er overraskende lite, selv når betraktelige mengder ikke oksydert væske føres til prosessen.

I henhold til en spesiell egnet utførelsesform av foreliggende oppfinnelse, gjenvinnes spillblekevæske fra oksyngengassblekettrinnet under trykk, hvorved væsken inneholder betydelige mengder oppløst oksyngengass. Den på denne måte oppnådde spillblekevæske benyttes til å vaske og til delvis å fortrenge brukt kokevæske fra massen i en fortrenningsinnretning som drives ved trykk over det atmosfæriske. På grunn av overtrykket som holdes i apparaturen, forsvinner ikke det oppløste oksygen til atmosfæren, men benyttes til oksyderingsformål i fortrenningsutrustningen, hvorved mengden av oksyngengass som forbrukes i blekeprosessen ytterligere kan reduseres.

For å minke utstøtningen av organiske stoffer ytterligere, kan cellulosemassen vaskes etter oksyngengassblekeprosessen med en vandig oppløsning som inneholder et organisk stoff. En egnet vandig oppløsning i denne henseende er en som oppnås ved separering, hensiktsmessig ved vasking, av cellulosemasse fra blekeavluter og/eller ekstraksjonsvasker fra andre bleketrinns og/eller ekstraksjonstrinns av den samme og/eller en annen masse. Eksempler på slike er vandige oppløsninger er de som er oppnådd fra alkalisk ekstraksjon og varme og kalde alkaliske cellulosebehandlingsprosesser. Oppløsninger oppnådd fra bleking av cellulose med peroksyd kan også benyttes i den hensikt som er nevnt uten komplikasjoner. Videre kan blekeoppløsninger fra bleketrinns som benytter klor, hypoklorit, klordioksyd og klorit også benyttes, hvorved hvis nødvendig kloridinnholdet i gjenvinningssystemet kan reduseres ved i og for seg kjente metoder, f.eks. ved absorpsjon av saltsyre fra røkgasser som oppnås ved forbrenning av spillvæske, eller ved utkrystallisering av natriumklorid. Den vandige oppløsning som inneholder organisk stoff kan også være væske som oppnås ved inndamping av koke- og/eller blekeavluter, eventuelt forbehandlet på i og for seg kjent måte for å fjerne f.eks. lett flyktige og/eller färvete stoffer. I henhold til en egnet utførelsesform av foreliggende oppfinnelse, forbehandles den vandige oppløsning som inneholder det organiske stoff, eller en del av oppløsningen, før den benyttes til å vaske cellulosemassen etter at denne er bleket med en oksygenholdig gass. Forbehandlingsprosessen er helst en type oksyderingsprosess, helst med oksygenholdig gass. Andre egnede forbehandlingsmetoder omfatter såkalt biologisk rensning, f.eks. med aktivert slam eller i et bio-

logisk sjikt, og/eller behandling med kalk og/eller andre alkaliske stoffer, filtrering, separering ved hjelp av membraner, f.eks. omvendt osmose eller såkalt ultrafiltrering, og behandling med aktiv kull, polymere med absorberende og/eller ionebytterende egenskaper eller uorganiske ionebyttere.

Foreliggende oppfinnelse vil nå illustreres ved hjelp av noen eksempler.

Eksempel 1

Ubleket furusulfatcellulose fra kokeren ble presset uten forutgående siling for å fjerne hovedandelen av svartluten fra massen. En del av den gjenværende svartlut ble deretter fortrenget fra massen ved hjelp av spillblekevæske, oppnådd ved oksyngengassblekingen av sulfatmassen som behandles. Oksyngengassblekeprosessen ble utført ved 100°C og ved et oksyngengasstrykk på 8 bar i 30 minutter ved en massekonsentrasjon på 30%, ved bruk av tilbakeført spillblekevæske til hvilken det var tilsatt magnesiumsulfat for å danne magnesiumkomplekssalter med syrer i spillblekevæskens. Spillblekevæskens ble gjennvunnet ved fortrenkning med vann ført i motstrøm i forhold til massen på filtrene kombinert med pressing av massen til en massekonsentrasjon på 40%. Mengden av magnesium til stede under oksyngengassblekeprosessen nådde 0,2%, beregnet som MgO, beregnet på vekten av tørr masse. Mengden av alkaliske stoffer tilsatt under oksyngengassblekeprosessen var 3% natriumhydroksyd, beregnet på vekten av tørr masse. Den spesielle fortrenkning av svartlut ble gjennomført ved behandling av massen med spillblekevæske på en måte hvorved mengden av gjenværende organisk svartlutsubstans ble variert på den måte som fremgår av tabell 1. For sammenligningens skyld ble det gjennomført et referanseforsøk ved hvilket svartlutsubstansen omhyggelig ble fjernet ved vasking av massen med vann.

132361

Tabell 1

	Organisk brukt kokevæskesub- stans, kg/100 kg masse	Kappa- verdi	Viskositet	Lyshet
Ubleket masse	-	31,1	1126	-
Referanseforsøk	0	19,6	1035	34,5
A	5	15,9	969	38,9
B	10	18,6	978	36,0
C	15	20,5	969	34,1
D	18	20,4	942	33,7

Den organiske brukte kokevæskesubstans ble beregnet i kg/pr.100 kg tørr masse tilsatt prosessen. Kappaverdien og lysheten ble bestemt i henhold til SCAN. Viskositeten er gitt som egenviskoisteten og ble bestemt i kobberetylendiamin i henhold til SCAN.

Forsøket viser at lysheten i massen er overraskende forbedret og at kappaverdien synker når oksyngengassblekeprosessen utføres i nærvær av betydelige mengder svartlut. Videre er egenskapene i massen merkbart påvirket, selv når mengden av organiske stoff fra spillvæsken er så høy som 180%, noe som betyr at fremgangsmåten i henhold til foreliggende oppfinnelse er spesielt effektiv og økonomisk ut fra synspunktet for gjenvinning av brukt væske.

Eksempel 2

Den samme ublekede sulfatmasse som den i eksempel 1 ble presset i en skruepresse uten forutgående fjerning av spillvæsken, til en massekonsentrasjon på grovt regnet 45%. Uten å underkaste massen en etterfølgende vaskebehandling, ble spillblekevæske fra oksyngengassblekeprosessen i henhold til foreliggende oppfinnelse blandet med massen i en knastriver, slik at spillblekevæsken ble anriket med henblikk på organisk stoff ved å føre denne tilbake til oksyngengassblekettrinnet, slik at dens innhold av tørrstoffer var 5,5%. Denne spillblekevæske ble tilsatt med magnesiumsulfat og natriumhydroksyd. Mengden av spillblekevæske ble justert slik at massekonsentrasjonen etter blanding av spillblekevæsken med massen

i riveren var 30%. Mengdene av alkalisk stoff og magnesiumsulfat ble justert slik at chargene, beregnet på tørrmasse, var de samme som de i eks. 1. Massen ble deretter bleket med oksyngengass med en massekonsentrasjon på 30% under de samme betingelser som de benyttet i eksempel 1. Mengden organisk spillvæskesubstans var i dette tilfelle 24%. Den resulterende kappaverdi av 22,7, viskositeten 923 og lysheten 31%. Forringelsen av blekningsresultatet sammenlignet med det foran beskrevne eksempel er meget liten, og kompenseres ved de tekniske fordeler som oppnås ved det faktum at det ikke er nødvendig å fortrenge noe væske før oksyngengassblekingen.

Eksempel 3

Forsøket ble utført med en furusulfatmasse med en høy kappaverdi for å fastslå forskjellene mellom silt og usilt masse, hvor silingen av massen ble utført i nærvær av svartlut. Ellers ble forsøkene utført på samme måte som forsøkene anført i tabell 1. Resultatene av forsøkene som utgjør dette eksempel er tabellert i tabell 2, hvor verdiene gitt i parentes angår silt masse og verdiene uten parentes angår usilt masse.

Tabell 2

	Organisk koke- spillvæskesub- stans	Kappa- verdi	Viskositet	Lyshet
Ubleket masse	-	40.1	1227	-
Referansefor- søk	0	22.6(22.4)	1079(1058)	31.4(31.6)
A	5	22.5(22.4)	1020(1040)	33.9(34.6)
B	10	22.3(21.9)	984(1019)	33.9(34.1)
C	15	22.0(23.7)	963(992)	31.4(32.7)

Forsøkene bekrefter at lysheten forbedres når oksyngengassblekeprosessen utføres i nærvær av svartlut, og viser at forskjellene i blekningsresultatene ved behandling av silt og usilt masse er neglisjerbare.

Den usilte masse ble til slutt bleket med $\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$ i det trinn som fulgte umiddelbart etter oksyngengassblekeprosessen, hvorefter det ble gjennomført en alkalisk ekstraksjonsprosess, og

massen ble til slutt bleket på vanlig måte med ClO_2 . Masselysheten i henhold til SCAN var 90%. Masselysheten i parallelle forsøk med silt masse var 91%.

Eksempel 4

Gransulftittmasse som hadde vært underkastet en to-trinns kokeprosess ved bruk av natrium som base, ble behandlet på samme måte som beskrevet i eksempel 1, med unntak av at alkalichargen ble øket til 4%. Resultatene er tabellert i tabell 3.

Tabell 3

	Organisk brukt kokevæskesub- stans kg/100 kg masse	Kappaverdi	Viskositet
Ubleket sulfittmasse	-	18,3	1210
Referanse	0	8,0	1109
A	2	7,4	1116
B	3,5	8,3	1111
C	8	9,5	1117
D	11	10,6	1147
E	19	11,7	1166
F	26	13,2	1170

Alkalichargen var 4 kg NaOH bergnet på 100 kg tørr ubleket masse, også i de tilfelle hvor sulfittspillvæske var til stede.

Som det fremgår av tabell 3, oppnås det overraskende en lavere kappaverdi ved nærvær av moderate mengder brukt sulfittvæske. Kappaverdien øker med økende mengder brukt sulfittvæske, noe som forklares ved det faktum at den brukte væske forbruker alkali. Denne mangel oppveies av en moderat økning i alkalichargen, f.eks. ved å tilsette natriumhydroksyd, natriumkarbonat og/eller natriumbikarbonat til systemet. De omkostninger som herved opptrer blir mer enn oppveiet av den forbedrede og forenklete gjenvinning av brukt væske.

Eksempel 5

Det ble gjort forsøk med en omhyggelig vasket furusul-

fatmasse til hvilken det var tilsatt 5% svartluts substans. Som en alkalicharge ble det benyttet delvis rent natriumhydroksyd og delvis en oppløsning som i det vesentlige inneholdt natriumhydroksyd og natriumsulfid (hvitlut) med følgende analysedata: effektivt alkali 105 gram/liter, aktivt alkali 103 gram/liter og natriumsulfid 52 gram/liter. Resultatene er gitt i tabell 4. Referanseforsøket 1 og forsøk A ble utført med ren natriumhydroksyd og referanseforsøket 2 og forsøk 2 med den ovenfor nevnte blanding av natriumhydroksyd og natriumsulfid. De andre betingelser var i henhold til eksempel 1.

Tabell 4

	Effektivt alkali % NaOH	Organisk substans fra kokevæsken	Kappa- verdi	Viskositet	Lyshet
Ubleket masse	-	-	37,0	1190	-
Referansefor- søk 1	2,8	-	17,9	1086	38,5
Referansefor- søk 2	2,4	-	15,8	1034	41,8
Forsøk A	2,6	5	16,0	1045	41,2
Forsøk B	2,3	5	14,5	997	42,5

Også ved å utføre oksygenblekingen med alkali i form av en blanding av natriumhydroksyd og natriumsulfid gir tilsetningen av svartlut den samme positive virkning, dvs. lavere kappaverdi og større lyshet.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å bleke på kjemisk måte fremstilt cellulosemasse med en oksygenholdig gass i nærvær av alkali, som kan være tilsatt avlut fra tidligere behandlet masse, k a r a k t e r i s e r t v e d den kombinasjon at blekingen utføres i nærvær av

a) kokeavlut i en mengde som tilsvarer 3 til 20 kg (ved oksyngengasskoking 3 til 50 kg), fortrinnsvis 5 til 15 kg, tilført organisk substans i kokeavluten pr. 100 kg tørr cellulosemasse, og

- b) fra blekeprosessen tilbakeført blekeavlut.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at den brukte kokeavlut som føres til oksyngengassblekettrinnet, underkastes en foroksydasjonsprosess, helst med en oksygenholdig gass, før den tilsettes til oksygenblekingen.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, k a r a k t e r i s e r t v e d at en del av den brukte kokevæske fortrenses fra massen med oksydert brukt kokevæske og spillblekevæske, og ved at en del av den resulterende væske som forblir i massen fortrenses fra denne med spillblekevæske.
4. 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 spillblekevæske gjenvinnes fra oksyngengassblekettrinnet under trykk, og at den benyttes til delvis å vaske ut kokevæske fra cellulosemassen mens det opprettholdes et trykk ut over det atmosfæriske.
5. 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 cellulosemassen etter oksygenblekeprosessen som i og for seg kjent vaskes med en vandig oppløsning, oppnådd ved separering, helst ved vasking, av cellulosemasse fra spillblekevæsker og/eller ekstraksjonsvæsker fra andre blekettrinn og/eller fra ekstraksjonstrinn av den samme og/eller annen cellulosemasse.
6. Fremgangsmåte ifølge krav 5, k a r a k t e r i s e r t v e d at den organiske substansholdige vandige oppløsning eller en del av denne underkastes en oksyderingsprosess med en oksygenholdig gass før oppløsningen brukes til vasking av cellulosemassen etter oksyngengassblekeprosessen.

132361

