

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763618 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 763618

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 16.12.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 16.12.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 20.06.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

19.12.1975 SE 7514424

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 •Billerud Uddeholm Aktiebolag, Box 60 661 00 Säffle, Sverige, SVERIGE, (SE)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 •Anderson, Lars-Gustaf, Sweden, SVERIGE, (SE)

2 •Andersson, Roland, Sweden, SVERIGE, (SE)

3 •Broddevall, Bengt Gunnar, Sverige, SVERIGE, (SE)

4 •Lindberg, Erik Axel Sigvard, Sverige, SVERIGE, (SE)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Massanvalkaisussa käytettävä menetelmä

Förfarande vid massablekning

Massanvalkaisussa käytettävä menetelmä -
Förfarande vid massablekning

Tämän keksinnön kohteena on massanvalkaisussa käytettävä menetelmä, joka valkaisu käsittää peräkkäin käsittelyn kloorilla, uuttamisen alkalilla sekä viimeistelyosan, joka vuorostaan voi käsittää useita erilaisia valkaisuvaiheita. Erikoisesti keksinnön kohteena on menetelmä, jossa valkaistavan massan pesu suoritetaan vastavirtaan ja pesunesteistä poistetaan orgaaniset saasteaineet, varsinkin värilliset ligniinin hajaantumistuotteet.

Aikaisemmin on ehdotettu tavanmukaisen, kloorikäsittelyyn perustuvan massanvalkaisun täydellistä sulkemista kytkemällä pesuvaiheet kauttaaltaan vastavirtaan. Seuraavaa käsittelyjärjestystä on ehdotettu julkaisuissa:

C-vaihe: Käsittely kloorilla

Pesu

E₁-vaihe: Ensimmäinen alkaliuutosvaihe

Pesu

H-vaihe: Käsittely natriumhypokloriitilla

Pesu

	D ₁ -vaihe:	Ensimmäinen käsittely klooridioksidilla
Valkaisun		Pesu
viimeis-	E ₂ -vaihe:	Toinen alkaliuutosvaihe
telyosa		Pesu
	D ₂ -vaihe:	Toinen käsittely klooridioksidilla
		Pesu

Vaiheita H-vaiheesta D₂-vaiheeseen nimitetään tässä selityksessä "valkaisun viimeistelyosaksi" ("final bleaching section"). Keksinnön puitteissa voidaan kuitenkin muunnella viimeistelyosaa erilaisilla tavoilla. Esimerkiksi viimeistely voidaan suorittaa niinsanotun siirtovalkaisumenetelmän mukaan, jossa menetelmässä lähtövaihe C suoritetaan tavanmukaisesti erillisessä klooraustornissa, kun taas muut vaiheet, joilla voi olla järjestys E₁, D₁, E₂, D₂, suoritetaan yhteisessä tornissa, jossa massaa siirretään jatkuvasti ylöspäin.

Poistonesteet, jotka syntyvät kloorikäsittelyyn perustuvan valkaisu-prosessin eri vaiheissa, olkoonpa sitten kyseessä perinteellinen valkaisulaitos tai siirtovalkaisutorni, on analysoitu niiden sisältämien erityyppisten yhdisteiden pitoisuustason määrittämiseksi.

Poistonesteiden sisältämien saasteiden voidaan katsoa kuuluvan johonkin kolmesta aineryypistä, nimittäin tummanvärisiin saasteisiin, jotka ovat ligniinin hajoamistuotteita, saasteisiin, jotka aiheuttavat suuren biologisen hapenkulutuksen, ja klooria sisältäviin aineisiin, jotka käsittävät sekä klooriorganisia yhdisteitä että kloridi-ioneja. On todettu, että kloorikäsittelyyn perustuvan massanvalkaisu-prosessin E₁-vaiheessa syntyy suurin osa prosessissa muodostuvista tummanvärisistä saasteista. Aikaisemmin ehdotetussa menetelmässä täydelleen suljetun valkaisulaitoksen aikaansaamiseksi on se epäkohta, että johdattaessa pesunesteitä vastavirtaan kaikkien eri pesuvaiheiden kautta C-vaiheen pesusuodattimeen joutuu alkalista E₁-poistonestettä, joka on voimakkaasti värillisten ligniinin hajoamistuotteiden ja muiden likaavien aineiden saastuttamaa. Jos tästä epäkohdasta huolimatta pesunesteet kytketään kauttaaltaan vastavirtaan, niin että saadaan vain yksi poistonestevirta, tällaisen poistonesteen haihdutus ja poltto aiheuttavat suuria kustannuksia ja teknisiä ongelmia johtuen nesteen suuresta tilavuudesta ja suolapitoisuudesta. Kuitenkin liittämällä valkaisulaitokseen "munuainen" yhden tai useamman aktivoitavissa olevaa hartsia sisältävän kolonnin muodossa on mahdollista

aikaansaada eluaatti, jolla on pieni tilavuus, positiivinen lämpöarvo ja kohtuullinen suolapitoisuus, niin että eluaatti voidaan helposti haihduttaa ja polttaa. Suositeltavaa on käyttää "munuaisena" kolonneja, jotka sisältävät rakeista, huokoista ja heikosti emäksistä anioninvaihtohartsia, sopivimmin fenoliformaldehydihartsia, joka on osoittautunut kykenevimmäksi pidättämään värillisiä ligniinin hajoantumistuotteita ja myös hyvin kykeneväksi pidättämään happea kuluttavia selluloosan ja hemiselluloosan hajoantumistuotteita.

Aikaisemmin on ruotsalaisesta patenttijulkaisusta 356 085 tullut tunnetuksi massanvalkaisulaitosten alkalisista uutovaiheista lähtöisin olevien orgaanisten saasteaineiden erottaminen käsittelemällä poistonestettä heikosti emäksisellä anioninvaihtohartsilla, erikoisesti heikosti emäksisellä fenoliformaldehydi-anioninvaihtohartsilla. Ruotsalaisesta patenttijulkaisusta 381 481 on edelleen tullut tunnetuksi menetelmä klooriligniiniä sisältävien eluaattien käsittelemiseksi, jossa menetelmässä ehdotetaan hapanta kloridia sisältävien liuosten käyttöä ioninvaihtimen aktiivointiaineina. Edelleen on ruotsalaisesta patenttijulkaisusta 370 425 tullut tunnetuksi kloridi-ionien irrottaminen hartsitäytteestä pesemällä täytettä suolaliuoksella. Täten on myös mahdollista vähentää haihdutus- ja talteenottolaitoksissa esiintyvää korroosiovaaraa.

On myös tunnettua USA-patenttijulkaisun 3 652 407 mukaan erottaa värilliset orgaaniset ligniinin hajoantumistuotteet valkaisulaitoksen poistonesteistä käsittelemällä nesteitä adsorboivilla hartseilla. Tämän aikaisemman menetelmän mukaan alkalista (pH 9-10) uutovaiheen poistonestettä käsitellään ensin kalkilla sakan aikaansaamiseksi, jonka jälkeen sakka poistetaan suodattamalla. Sen jälkeen suodos yhdistetään kloorausvaiheen happamen (pH 2) poistonesteen kanssa. Yhdistettyä poistonestettä, joka on saanut pH-arvon noin 2-4, käsitellään sitten mainitulla adsorboivalla hartseilla.

Keksinnön mukainen menetelmä edustaa aikaisempiin menetelmiin nähden parannettua ja edelleen kehitettyä muotoa, ja sille on tunnusomaista a) että ainakin muutamia pesuvaiheita on kytketty sarjaan vastavirtasuuntaan lähtien valkaisun viimeistelyosassa olevasta pesuvaiheesta aina ensimmäisen alkaliuutovaiheen pesuvaiheeseen saakka;

- b) että mainitun ensimmäisen alkaliuutosvaiheen pesuvaiheesta lähtevä voimakkaasti saastunut poistoneste johdetaan ensimmäisen kolonnin kautta, joka kolonni sisältää rakeista ja huokoista hartsia olevan täytteen, joka on sovitettu pidättämään poistonesteessä olevat orgaaniset saasteaineet; ja
- c) että yhdistetty poistoneste, joka käsittää toisaalta mainitusta kloorausvaiheesta lähtevän happaman saastuneen nesteen sekä toisaalta mainitusta ensimmäisestä kolonnista lähtevän osittain puhdistetun suodoksen, johdetaan toisen kolonnin kautta, joka kolonni sisältää myös rakeisen ja huokoisen hartsitäytteen sovitettuna pidättämään yhdistettyyn poistonesteeseen sisältyviä, kloorausvaiheesta lähtöisin olevia orgaanisia saasteita ja ensimmäisen kolonnin suodokseen jäljellejääneitä orgaanisia saasteita, samalla kun hapan yhdistetty poistoneste aktivoi toisessa kolonnissa olevan hartsitäytteen, ja yhdistetyn poistonesteen sisältämät kloridi-ionit kulkevat pääasiassa hartsitäytteen läpi hartsin pidättämättä niitä, niin että nämä kloridi-ionit poistuvat toisesta kolonnista lähtevän puhdistetun suodoksen mukana, tämän puhdistetun suodoksen ollessa vastavirtaan kytkettyjen pesuvaiheitten muodostamasta järjestelmästä lopuksi ulosvirtaava pesuneste.

Ensinnäkin tämä menetelmä tekee mahdolliseksi valkaisulaitoksen sulkemisen siten, että lisäveden tarve voidaan saada hyvin pieneksi. Sitäpaitsi orgaaniset saasteet tulevat tehokkaasti erotetuksi pesunesteistä. On myös mahdollista pitää puhdistuksen kemikaalikustannukset pieninä käyttämällä C-vaiheen pesunesteen suodosta aktivointiväliaineena, ja keksinnön mukaisen menetelmän pitemmälle kehitetylle sovellutusmuodolle onkin tunnusomaista, että mainittua pesunestettä käytetään tähän tarkoitukseen. Tärkeä etu on myös, että erotetut saasteet saadaan väkevöidyssä muodossa positiivisen lämpöarvon omaavana eluaattina, mikä helpottaa haihdutusta ja polttoa. Hyvin merkityksellinen tulos on lisäksi se, että kloorausvaiheesta lähtöisin olevat kloridi-ionit poistuvat lopuksi ulosvirtaavan pesunesteen mukana.

Keksinnön muita luonteenomaisia piirteitä ja etuja ilmenee seuraavasta edullisen sovellutusmuodon selityksestä, jossa viitataan oheisiin piirustuksiin, joissa

kuvio 1 esittää virtauskaaviota valkaisulaitoksessa, joka toimii keksinnön mukaisen menetelmän erään sovellutusmuodon mukaan, kun taas kuvio 2 kuvaa, kuinka hartsikolonnit ja pesuvaiheet on kytketty toisiinsa prosessinsuorituksen neljän eri jakson aikana.

Kuvio 1 esittää kaaviomaisesti valkaisulaitosta siihen liittyvine poistonesteenpuhdistusvälineineen. Laitos käsittää olennaisina osina dekantterin 1, joka vastaanottaa sihtilaitoksesta saapuvan massan, klooraustornin 2 (C-vaihe), ensimmäisen alkalikäsittelytornin 4 (E_1 -vaihe), natriumhypokloriittikäsittelytornin 6 (H-vaihe), ensimmäisen klooridioksidivalkaisutornin 8 (D_1 -vaihe), toisen alkalikäsittelytornin 10 (E_2 -vaihe) ja toisen klooridioksidivalkaisutornin (D_2 -vaihe). Pesusuodattimet 3, 5, 7, 9, 11 on sijoitettu tässä järjestyksessä kunkin valkaisu- vaiheista C, E_1 , H, D_1 , E_2 ja D_2 jälkeen, ja laitos on varustettu putkijohdoilla (merkitty täplikkäillä nuolilla) massan kuljettamiseksi dekantteriin 1 ja siitä edelleen C-vaiheen valkaisutornin, C-vaiheen pesusuodattimen, E_1 -vaiheen valkaisutornin, E_1 -vaiheen pesusuodattimen, H-vaiheen valkaisutornin, H-vaiheen pesusuodattimen, D_1 -vaiheen valkaisutornin, D_1 -vaiheen pesusuodattimen, E_2 -vaiheen valkaisutornin, E_2 -vaiheen pesusuodattimen, D_2 -vaiheen valkaisutornin ja D_2 -vaiheen pesusuodattimen kautta. Puhdasta vettä syötetään D_2 -vaiheen pesusuodattimeen 13.

Tyhjillä nuolilla merkittyjä putkia pitkin johdetaan käytettyä pesuvettä D_2 -vaiheen pesusuodattimesta 13 E_2 -vaiheen pesusuodattimeen 11, E_2 -vaiheen pesusuodattimesta 11 D_1 -vaiheen pesusuodattimeen 9, siitä H-vaiheen pesusuodattimeen 7 ja sen jälkeen E_1 -vaiheen pesusuodattimeen 5.

Valkaisulaitos käsittää lisäksi neljä kolonnia 14, 15, 16 ja 17. Jokainen näistä kolonneista, keksinnön mukaisen menetelmän selostettavana olevan sovellutusmuodon mukaan, sisältää täytteenä heikosti emäksistä anioninvaihtohartsia, erikoisesti heikosti emäksistä rakeista ja huokoista fenoliformaldehydihartsia. Hartsitäytteet on merkitty vastaavasti viitteillä 18, 19, 20 ja 21. Kaksi kolonneista - kolonnit 14 ja 15 kuviossa 1 esitetyn prosessinjakson aikana - on kytketty sarjaan E_1 -vaiheen pesusuodattimen 5 ja C-vaiheen pesusuodattimen 3 väliin. Sitä varten on asetettu putket, jotka johtavat käytettyä pesunestettä E_1 -vaiheen pesusuodattimesta 5 kolonniin 14 ja siitä kolonniin 15 sekä suodosta kolonnista 15 C-vaiheen pesusuodattimeen 3.

Lisäksi on asetettu putki johtamaan käytettyä pesunestettä C-vaiheen pesusuodattimesta kolonniin 16. On myös mahdollista korvata erilliset kolonnit yhdellä kolonnilla, joka käsittää useita kerroksia eli lohkoja, kunkin lohkon vastatessa yhtä piirustuksessa esitetyn laitoksen mukaista kolonnia.

Putki 22 on asetettu osan E_1 -vaiheen pesunesteestä kuljettamiseksi laimentamaan massaa, jota siirretään E_1 -vaiheen valkaisuutornista 4 E_1 -vaiheen pesusuodattimeen 5. Putki 23 on asetettu myös osan E_1 -vaiheen pesunesteestä kuljettamiseksi E_1 -vaiheen valkaisuutorniin 4. Vastaavalla tavalla putket 26 ja 25 on asetettu johtamaan käytettyä C-vaiheen pesunestettä sekä C-vaiheen valkaisuutornista 2 poistuvaan että tähän torniin saapuvaan massaan. Edelleen on asetettu putki 27 kuljettamaan E_1 -vaiheen pesunestettä putkeen, joka johtaa C-vaiheen pesunestettä suodattimesta 3 kolonniin 16, sekä putki 24 kuljettamaan käytettyä C-vaiheen pesunestettä päinvastaiseen suuntaan. Kuten kuviossa 1 on esitetty, nesteiden vienti C-vaiheen pesunesteeseen ja vastaavasti E_1 -vaiheen pesunesteeseen on suoritettu myötävirtaan väliottopaikkojen suhteen.

Kuvion 1 virtauskaaviossa on esitetty keksinnön mukaisen menetelmän edullisen sovellutusmuodon yksi jakso. Tätä jaksoa selitetään seuraavassa yksityiskohtaisemmin.

Suodos, joka on saatu käytetyn pesunesteen muodossa E_1 -vaiheen pesusuodattimesta 5, sisältää yhteismäärän liuenneista saasteista, jotka ovat peräisin E_1 -vaiheesta ja valkaisuulaitoksen koko viimeistelyosasta. Erikoisesti niiden saasteiden osuus, jotka ovat värillisten orgaanisten ligniinin hajoamistuotteiden sekä selluloosan ja hemiselloosan happea kuluttavien, E_1 -vaiheesta lähtöisin olevien hajoamistuotteiden muodossa, on huomattava. Pääosa suodoksesta johdetaan kolonniin 14. Pienet osat siitä voidaan myös syöttää takaisin sinänsä tunnetulla tavalla laimentamaan E_1 -vaiheen valkaisuutornista lähtevää massaa putken 22 kautta tai johtaa E_1 -vaiheen valkaisuutorniin 4 putken 23 kautta.

Menetelmän sovellutusmuodon mukaan hartsikerrokset 18 ja 19 on edellisten jaksoiden aikana aktivoitu C-vaiheen pesusuodattimesta 3 lähtevän käytetyn happaman pesunesteen avulla. Kolonneissa 14 ja 15 olevat aktivoituneet hartsitäytteet 18 ja 19 pidättävät E_1 -vaiheen pesusuo-

dattimesta 5 johdetussa käytetyssä pesunesteessä olevat saasteaineet. Kytkemällä kolonnit 14 ja 15 sarjaan, kuten kuviossa 1 on esitetty, aikaansaadaan toisaalta korkea puhdistusaste värillisten aineiden ja muiden saasteiden suhteen sekä toisaalta suurempi varmistus sellaisten läpivirtausten estämiseksi, jotka voivat aiheutua kanavien muodostumisesta hartsitäytteissä 18 ja 19.

Puhdistettu pesuneste johdetaan kolonnista 15 C-vaiheen pesusuodattimeen 3, ja sitä käytetään pesunesteena tässä suodattimessa. Suodattimesta 3 poistuva hapan neste johdetaan kolonniin 16, niin että kolonnissa 16 oleva hartsitäyte 20 aktivoituu. Kolonnista 16 lähtevä suodos, joka sisältää pääosan C-vaiheen klorideista, johdetaan ulos tai kuljetetaan edelleen puhdistettavaksi biologisella tai muunlaisella käsittelyllä. On myös mahdollista johtaa tämä poistoneste selluloosa- tai paperitehtaan johonkin valmistusyksikköön, jossa voidaan sallia suuria kloridipitoisuuksia. Kun neste on kulkenut kolonnin 16 hartsitäytteen 20 lävitse, myös vaahdotusaineet ovat tulleet tehokkaasti poistetuiksi, mikä myös on keksinnön mukaisen menetelmän tärkeä ominaisuus, koska puhdistetusta poistonesteestä voidaan sen vuoksi helposti huolehtia.

Aktivoituna C-vaiheen pesusuodattimesta 3 saapuvan happamen pesunesteen avulla hartsitäytteen 20 nestefaasi saavuttaa pH-arvon, joka on noin 2. E_1 -vaiheen pesusuodattimesta 5 poistuvalla nesteellä on normaalisti vaihteleva verraten suuri pH-arvo. Tavallisesti pH-arvo uutossuodoksessa on välillä 10-12, mutta myös pienempiä ja poikkeustapauksissa suurempia pH-arvoja voi esiintyä. Luonnollisista syistä tällainen pH-arvojen vaihtelu vaikeuttaa optimiolosuhteiden saavuttamista hartsitäytteissä 18 ja 19. Sen vuoksi on edullisempaa pitää kolonniin 14 saapuvan nesteen pH-arvotaso vakiona. Keksinnön mukaisen pitemmälle kehitetyn sovellutusmuodon mukaan tämä voidaan edullisesti suorittaa siten, että E_1 -vaiheen pesusuodattimesta 5 kolonniin 14 saapuvan nesteen pH-arvoa säädetään kuljettamalla osa käytetystä happamesta pesunesteestä C-vaiheen pesusuodattimesta 3 putken 24 kautta. Toinen osa suodattimen 3 happamesta pesunesteestä voidaan sinänsä tunnetulla tavalla palauttaa putken 25 kautta C-vaiheen klooraustorniin 2 tai palauttaa suoraan suodattimeen 3 putken 26 kautta. Pääosa happamesta pesuliuksesta johdetaan kuitenkin suodattimesta 3 kolonniin 16, josta saadaan erittäin hyvin puhdistettua suodosta. Muun muassa aikaansaadaan hyvin tehokas vaahdotusaineiden erotus sa-

malla kun hartsi tehokkaasti aktivoituu.

Pesusuodattimesta 3 kloorikäsittelyn jälkeen ulosvirtaava neste sisältää normaalisti pienen määrän vapaata klooria. Sopivimmin tämä kloori poistetaan ennen kuin pesuneste johdetaan kolonnin 16 hartsitäytteeseen tämän vuorostaan aktivoimiseksi, koska vapaa kloori voi turmella hartsia. Kloorinpoisto voidaan suorittaa kuljettamalla putken 27 kautta pieni määrä pesunestettä E_1 -vaiheen pesusuodattimesta, niin että tässä nesteessä oleva orgaaninen aine pääsee reagoimaan vapaan kloorin kanssa. Vaihtoehtoisesti kloorinpoisto voidaan myös suorittaa viemällä pieni määrä " SO_2 -vettä" C-vaiheesta ulosvirtaavaan pesunesteseen ennen sen saapumista kolonniin 16.

Samanaikaisesti kuin E_1 -vaiheen pesusuodattimen suodosta puhdistetaan kolonneissa 14 ja 15 sekä kolonnin 16 hartsia 20 aktivoidaan C-vaiheen pesusuodattimen 3 suodoksella, kolonnissa 17 olevaa hartsitäytettä 21 eluoidaan. Tämä hartsi on aikaisemman jakson aikana kyllästynyt E_1 -vaiheen pesusuodattimesta lähtöisin olevilla saasteilla. Eluanttina käytetään alkalista liuosta, kuten natriumhydroksidi- tai ammoniakiliuosta. Edullisesti voidaan myös käyttää selluloosatehtaan alkalisia nesteitä, esimerkiksi hapetettua valkolipeää.

Kun kolonnin 14 hartsitäyte on kyllästetty E_1 -suodattimesta 5 saapuvilla saasteilla, kolonnien kytkentä muutetaan kuvion 2b mukaiseksi. Seuraavalla jaksolla johdetaan saastunut pesuneste suodattimesta 5 suoraan kolonniin 15, minkä jälkeen suodos kolonnista 15 johdetaan kolonniin 16, joka sisältää edellisellä jaksolla aktivoidun hartsitäytteen 20. Kloorikäsittelyvaiheen suodattimesta 3 lähtevä hapan pesuneste johdetaan eluoituun kolonniin 17, samalla kun kolonnin 14 saastunutta hartsitäytettä 18 eluoidaan alkalisella liuoksella. Kahden sarjaankytketyn kolonnin, jotka saavat saastunutta suodosta E_1 -suodattimesta 5, ensimmäisestä kolonnista poistuvan suodoksen väri on hartsin kyllästysasteen mitta saasteiden suhteen. Sopiva hetki keskeyttää käsittely ja muuttaa kolonnien kytkentää edellä selostetulla tavalla on silloin, kun mainitun kahden kolonnin ensimmäisestä kolonnista ulos tuleva suodos on puhdistunut sellaiseen asteeseen, joka vastaa haluttua yleistä värinpoistoa, sopivimmin yleistä värinpoistoa, joka on välillä 85-95 %. Kuviot 2c ja 2d esittävät kahta viimeistä jaksoa niistä neljästä jaksosta, jotka keksinnön sovellutusmuodon mukainen menetelmä käsittää.

Kuvioihin 1 ja 2 viitaten selostetun menetelmän muunnokset ovat tietysti ajateltavissa poikkeamatta keksinnön hengestä ja suojapiiristä. Niinpä on hyvin mahdollista, etteivät vastavirtaan kytketyt pesuvaiheet käsitä kaikkia pesuvaiheita valkaisun viimeistelyosassa. Esimerkiksi on mahdollista kytkeä alkaliset pesuvaiheet ja happamet pesuvaiheet erikseen vastavirtaperiaatteen mukaisesti. Yhdistetty alkalinen pesuneste johdetaan tällöin edellä kuvatulla tavalla sopivasti aktivoituun hartsitäytteeseen, kun taas happamet poistonesteet yhdistetään kloorausvaiheen pesusuodatinsuodokseen ja käytetään aktivointitarkoituksiin. Myös muunlaiset muunnokset ovat ajateltavissa, kuten esimerkiksi sellainen, jossa kaikki pesuvaiheet eivät sisälly vastavirtakytkentään ennen E_1 -vaiheen pesusuodatinta. Mainittakoon, että kaksi kolonnia 14 ja 15 on kytketty sarjaan lisätyn varmuuden aikaansaamiseksi, mutta periaatteessa on mahdollista jättää pois toinen näistä kolonneista, jos vaatimukset kanavanmuodostuksesta johtuvan suoran läpikulun estämisen varmistuksen suhteen ovat pienemmät. Keksinnön mukaista menetelmää voidaan käyttää myös muunlaisten valkaisu- ja susarjojen yhteydessä kuin sen, joka on selostettu tässä selityksessä.

Esimerkki

Laboratoriokolonni sisälsi noin 55 ml heikosti anioniaktiivista fenoliformaldehydihartsia. Hartsia oli äskettäin eluoitu siten, että sulfaattiselluloosatehtaan valkaisulaitoksen ensimmäisen kloorausvaiheen poistovettä johdettiin hartsitäytteeseen nopeudella 17 täytetilavuutta tunnissa. Saapuvalla nesteellä oli pH-arvo 1,92, ja sen värjäytyminen vastasi 15,4 g Pt-yksiköitä nestelitraa kohti. Nesteen kemiallisesti happea kuluttavan aineen sisältö (COD-sisältö) vastasi 14,8 g yhdistettä $KMnO_4$ kuluttavaa ainetta nestelitraa kohti. Poistuvan suodoksen pH pieneni vähitellen alkuperäisestä arvosta 12,08 arvoon 1,80, kun 55 täytetilavuutta oli kulkenut täytteen läpi. Lopullisen pH-arvon erotus verrattuna saapuvan nesteen pH-arvoon johtuu mittauslaitteen epätarkkuudesta. Poistuvan suodoksen pH-arvon muuttuminen on esitetty seuraavassa taulukossa:

Täytetilavuuksien lukumäärä	pH
1	12,08
10	10,90
20	9,02
30	9,00
40	8,82
45	8,22
50	4,82
55	1,80

Kolonnista viimeiseksi saadussa täytetilavuudessa oli 2,9 g Pt-yksiköitä ja 4,6 g yhdistettä KMnO_4 kuluttavaa ainetta nestelitraa kohti. Vaahdonmuodostustaipumus, joka oli hyvin suuri saapuvassa liuoksessa, oli itse asiassa kokonaan eliminoitu.

Samaan kolonniin johdettiin sen jälkeen, lisäämättä mitään hapanta liuosta, 25 täytetilavuutta saman valkaisulaitoksen E_1 -vaiheen pesusuodattimesta lähtöisin olevaa nestettä. Saapuvan nesteen pH oli noin 9,8, kun sensijaan suodoksen pH koko jakson aikana oli noin 2,7. Saapuvan nesteen väri vastasi 96,9 Pt-yksikköä, kun taas poistuvan suodoksen keskimääräinen väripitoisuus vastasi noin 9,5 g Pt-yksiköitä nestelitraa kohti. Yhdistettä KMnO_4 kuluttavan aineen vastaavat arvot olivat 41,1 g ja 6,3 g nestelitraa kohti. Hartsin puhdistustehokkuus värin suhteen oli siis noin 90 %, kun koe lopetettiin 25 täytetilavuuden jälkeen. Sen jälkeen hartsi eluoitiin hapetetulla valkolipeällä.

Patenttivaatimukset

1. Massanvalkaisuissa käytettävä menetelmä, joka valkaisu käsittää peräkkäin käsitellyn kloorilla, uuttamisen alkalilla sekä viimeistelyosan, joka vuorostaan voi käsittää useita erilaisia valkaisuvaiheita, jolloin ainakin muutamia pesuvaiheita on kytketty sarjaan vastavirtasuuntaan lähtien valkaisun viimeistelyosassa olevasta pesuvaiheesta aina ensimmäisen alkaliuutosvaiheen pesuvaiheeseen (5) saakka, t u n n e t t u siitä, että mainitun ensimmäisen alkaliuutosvaiheen pesuvaiheesta (5) lähtevä voimakkaasti saastunut poistoneste johdetaan ensimmäisen kolonnin (14) kautta, kolonnin sisältäessä rakeista ja huokoista hartsia olevan täytteen, joka on sovitettu pidättämään poistonesteessä olevat orgaaniset saasteaineet; ja että yhdistetty poistoneste, joka käsittää toisaalta mainitusta kloorausvaiheesta lähtevän happamen saastuneen nesteen sekä toisaalta ensimmäisestä kolonnista (14) lähtevän osittain puhdistetun suodoksen, johdetaan toisen kolonnin (16) kautta, joka kolonni sisältää myös rakeisen ja huokoisen hartsitäytteen (20) sovitettuna pidättämään yhdistettyyn poistonesteeseen sisältyviä, kloorausvaiheesta lähtöisin olevia orgaanisia saasteita ja ensimmäisen kolonnin suodokseen jäljellejääneitä orgaanisia saasteita, samalla kun hapan yhdistetty poistoneste aktivoi toisessa kolonnissa (16) olevan hartsitäytteen (20), ja yhdistetyn poistonesteen sisältämät kloridi-ionit kulkevat pääasiassa hartsitäytteen (20) läpi hartsin pidättämättä niitä, niin että nämä kloridi-ionit poistuvat toisesta kolonnista lähtevän puhdistetun suodoksen mukana, tämän puhdistetun suodoksen ollessa vastavirtaan kytkettyjen pesuvaiheitten muodostamasta järjestelmän lopuksi ulosvirtaava pesuneste.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisen kolonnin hartsitäyte (18) on aktivoitu kloorausvaiheesta lähtöisin olevan happamen pesunesteen avulla edellisen toimintajakson aikana.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kolmannen kolonnin (17) hartsitäyte (21) eluoidaan alkalisella liuoksella, niin että edellisellä toimintajaksolla pidätetyt orgaaniset saasteaineet saadaan väkevöidyn eluaatin muodossa.

4. Jonkin patenttivaatimuksista 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kun ensimmäisen kolonnin (14) hartsitäyte (18) on kyllästetty tiettyyn asteeseen saasteilla, hartsi eluoidaan alkalisella liuoksella, niin että saadaan saasteväkevöite; että alkaliuutosvaiheen pesuneste johdetaan toiseen kolonniin (16), jonka sisältämä toinen hartsitäyte (20) on aktivoitu kloorausvaiheen pesusuodattimesta lähtevän happamen pesunesteen avulla; ja että kloorausvaiheen pesusuodattimesta lähtevä hapan suodos johdetaan aktivoimaan kolmannessa kolonnissa (17) oleva äskettäin eluoitu hartsitäyte (21), jne.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ainakin kaikki ei-happamia suodoksia ulospurkavat pesusuodattimet on yhdistetty järjestelmäksi, jossa pesusuodattimet on kytketty sarjaan vastavirtasuuntaan, ja joka käsittää mainitun ensimmäisen alkaliuutosvaiheen pesusuodattimen.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kaikki pesuvaiheet valkaisun viimeistelyosan viimeisestä pesuvaiheesta lähtien aina ensimmäisen alkaliuutosvaiheen pesuvaiheeseen saakka on kytketty sarjaan vastavirtasuuntaan.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitusta toisesta kolonnista lähtevä suodos, jota nestettä on käytetty tämän kolonnin hartsitäytteen (20) aktivoimiseen, on ainoa valkaisulaitoksesta ulosvirtaava neste.

8. Jonkin patenttivaatimuksista 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valkaisulaitoksen mistä tahansa pesusuodattimesta lähtevä hapan pesuneste sekoitetaan ensimmäisen alkaliuutosvaiheen alkalisen pesunesteen kanssa, siihen johdetun happamen nesteen määrän ollessa säädettyinä sellaiseksi, että pH-arvo pysyy olennaisesti vakiona nesteessä, jota johdetaan mainitussa ensimmäisessä kolonnista (14) olevaan aktivoituun hartsiin (18).

9. Patenttivaatimuksen 8 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hapan pesuneste, jota käytetään pH-arvon säätämiseen, on kloorausvaiheen pesusuodattimesta ulosvirtaavan nesteen osa.

10. Jonkin patenttivaatimuksista 1-9 mukainen menetelmä, t u n-
n e t t u siitä, että pieni osa ensimmäisen alkaliuutosvaiheen
pesunesteestä sekoitetaan sen happamen pesunesteen kanssa, joka
kloorausvaiheen pesusuodattimesta johdetaan mainittuun toiseen
kolonniin (16) siinä olevan hartsitäytöksen (20) aktivoimiseksi,
tarkoituksena eliminoida happamassa pesunesteessä olevan vapaa kloori.

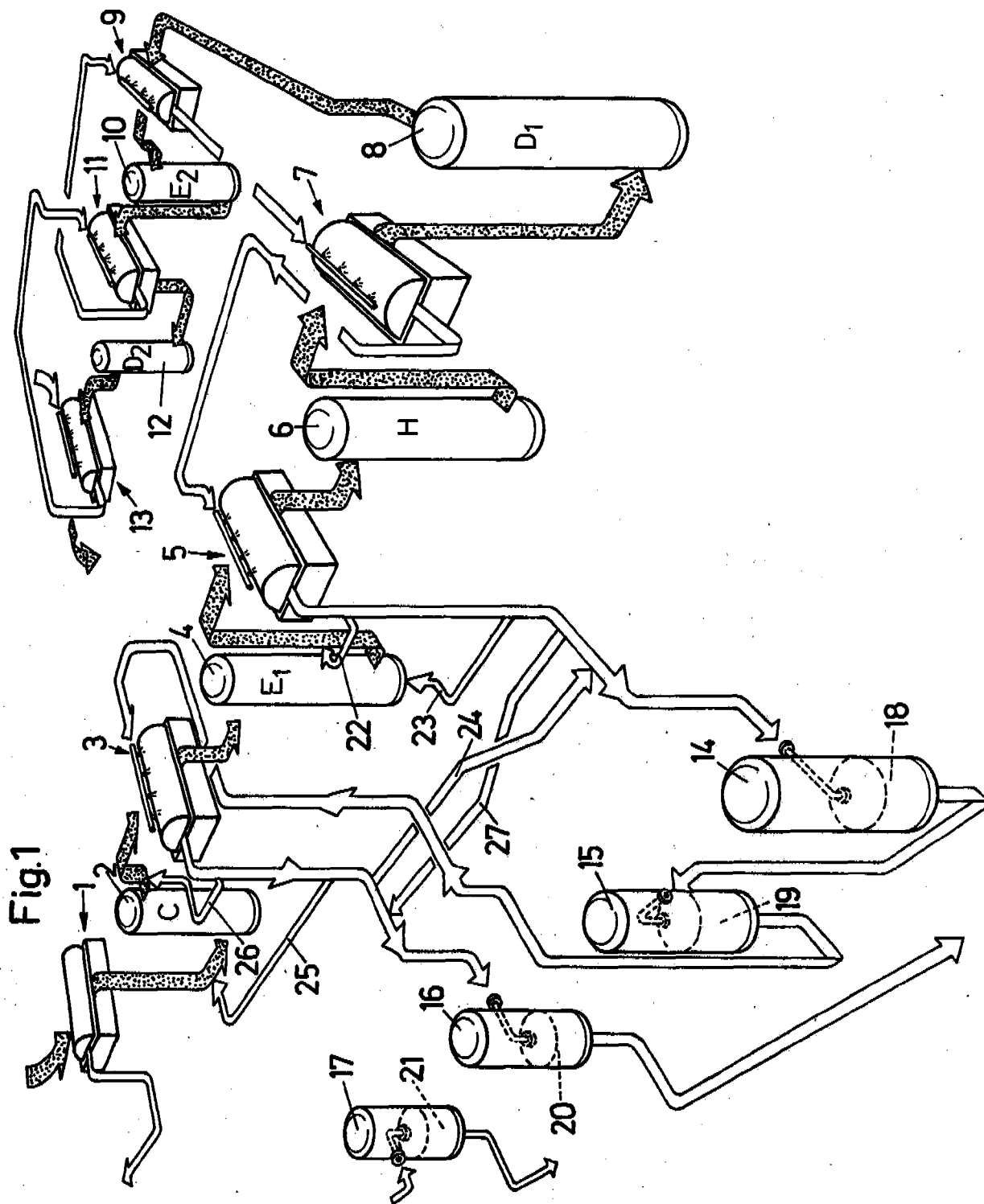
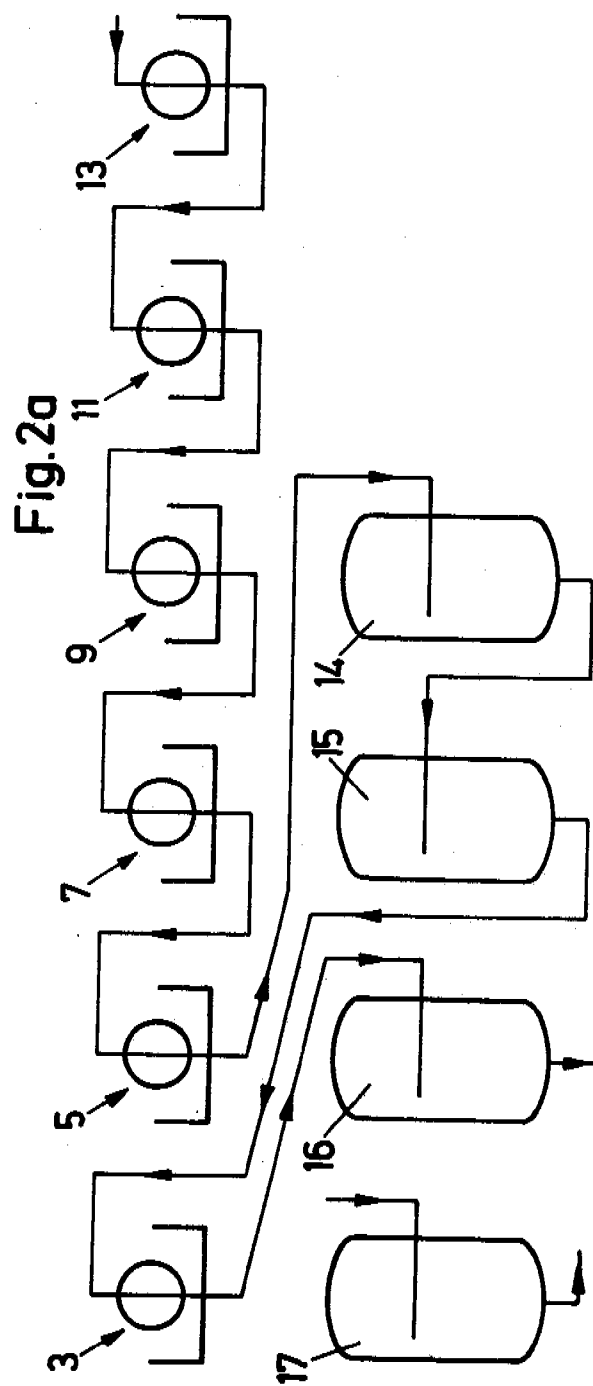
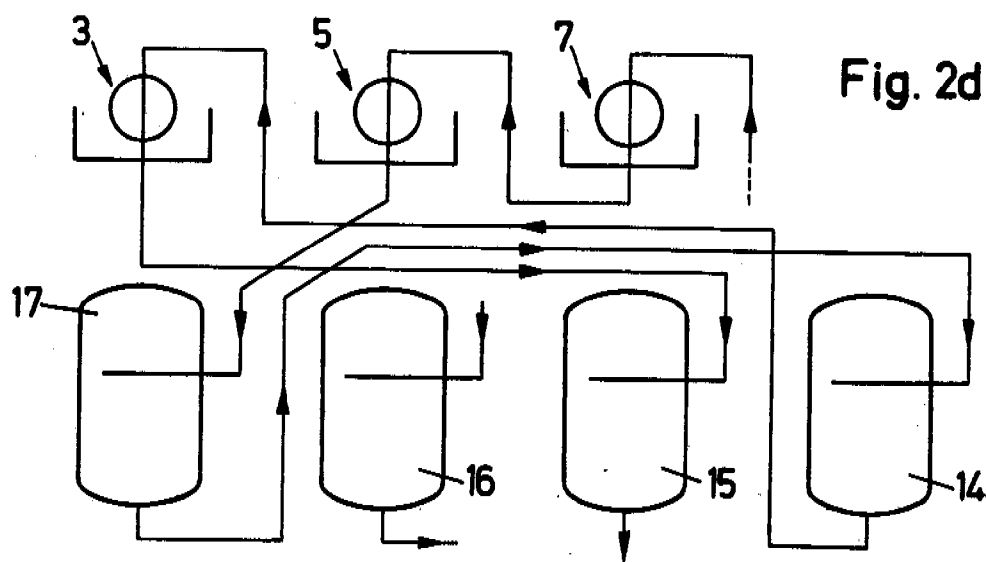
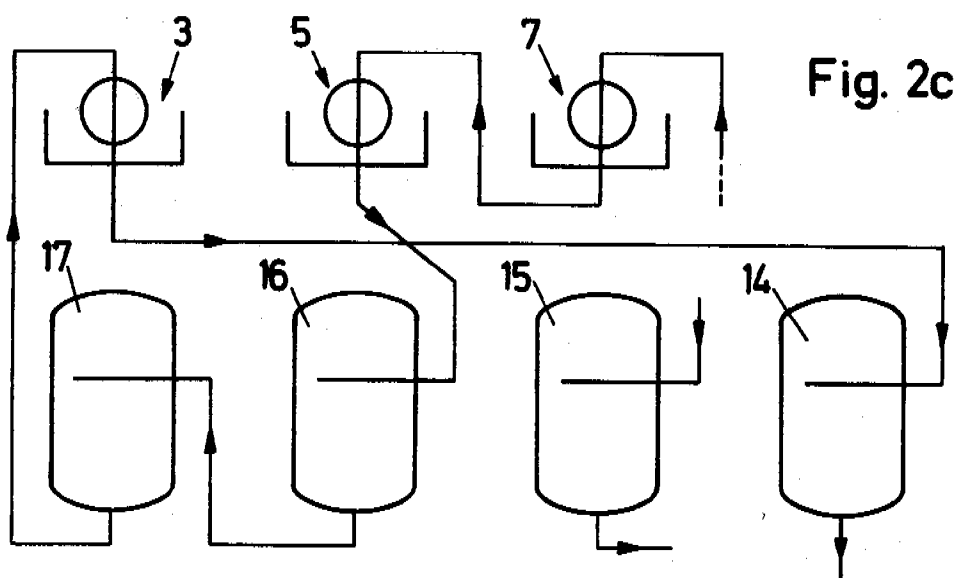
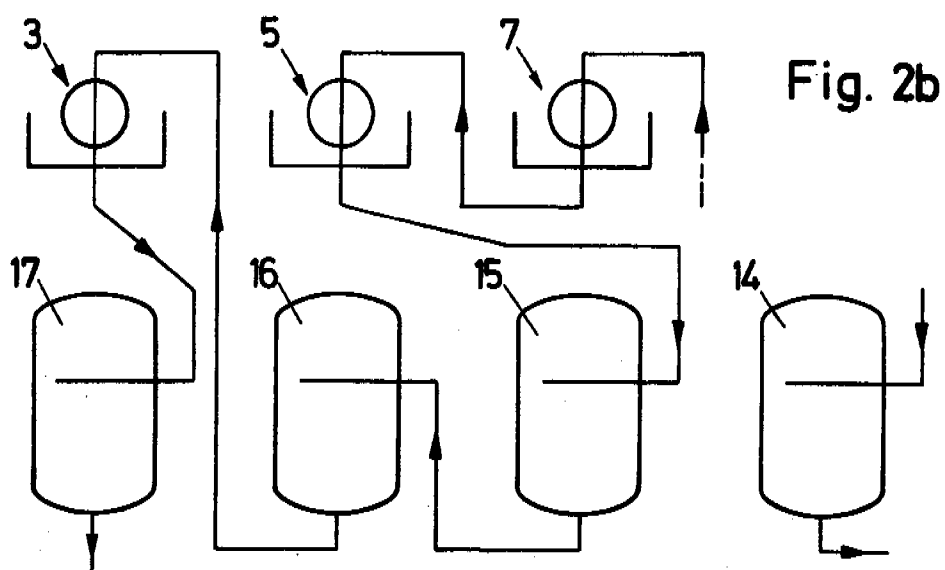


Fig.1





Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

3815/74 (C 02 F 1/2x) , 2518/72 (C 02 C)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.

Jarmo Heikkari
Allekirjoitus