



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 59433

C (45) Patentti myönnetty 10 03 1981

Patent meddelat

(51) Kv.kl./Int.Cl.³ D 21 C 9/10

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	499/73
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	20.02.73
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	20.02.73
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	22.10.73
(44) Nähtävääksipanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	30.04.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	21.04.72

Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken
Tyskland(DE) P 2219504.6 Toteennäytetty-
Styrkt

- (71) Degussa Aktiengesellschaft, Weissfrauenstrasse 9, 6000 Frankfurt 1,
Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (72) Gerhard Hebbel, Traisa, Horst Krüger, Darmstadt, Werner Traser,
Darmstadt-Arheiligen, Herbert Pfand, Wolfgang, Saksan Liittotasa-
valta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE)
- (74) Oy Kolster Ab
- (54) Monivaiheinen paineeton menetelmä sellun valkaisuiseksi lähes kloori-
rittomasti - Trycklöst flerstegsförfarande för klorfattig blekning
av cellulosa

Kemiallista tietä, esim. sulfiittimenetelmällä tai alkalisella natrium-
hydroksidi- eli sulfaattimenetelmällä saatu sellu sisältää pääaineosana olevan
sellun lisäksi pieniä määriä ligniiniä, hemiselluloosaa ja eräitä muita aineita.
Mainitut sellun epäpuhtaudet ja ensisijaisesti ligniini aiheuttavat sellun tai
siitä valmistettujen tuotteiden värjäytymistä tai kellastumista. Jotta sellusta
voitaisiin valmistaa erittäin valkoisia ja kellastumattomia papereita tai muita
tuotteita, on kemiallisen keiton jälkeen välttämätöntä poistaa jäljelle jääneet
ligniinitähteet ja muut haitalliset epäpuhtaudet yleensä 3-8 vaihetta käsittävän
monivaihevalkaisun avulla. Valkaisukemikaaleina käytetään nykyään pääasiassa
klooria (C), klooridioksidia (D) ja natrium- tai kalsiumhypokloriittia (H).

Näiden ohella käytetään myös vetyperoksidia (P) ja viime aikoina on otettu
käyttöön molekyyli muodossa oleva happi (O₂). Yksittäisten valkaisu vaiheiden välis-
sä käytetään usein alkalisia uuttoja (E) (C. W. Bailey, C. W. Dence, Tappi, osa
49, s. 9-15).

Valmistettaessa täysin valkaistua sellua (valkoisuus 88 % MgO, mieluiten 90 % MgO) tavanomaiseen valkaaisuun sisältyy yksi tai kaksi alkuainekloorilla suoritettua kloorausvaihetta ja tämän lisäksi useimmissa tapauksissa yksi tai kaksi hypokloriittivaihetta ja yksi tai kaksi klooridioksidivaihetta. Tällöin muodostuu lähinnä kloorausvaiheessa, jossa sellun painosta laskettuna käytetään 4-8 % klooria, suuria määriä suolahappoa, joten jätevedet sisältävät runsaasti suolahappoa tai neutraloinnin jälkeen natriumkloridia. Vähäisemmässä määrin tämä koskee myös hypokloriittivalkaisua. Mutta epäorgaanisten tuotteiden lisäksi valkaisimojätevedet sisältävät myös sellun painosta laskettuna n. 6-12 paino-% liuenneita, orgaanisia aineita. Yhteensä tämä merkitsee jätevesiä vastaanottavien vedenottoaltaiden ja vesistöjen huomattavaa kuormittamista. Tämä on johtanut kloorivalkaisuvaiheen korvaamiseen molekyylimuodossa olevalla hapella suoritettulla valkaisulla, jolloin on kuitenkin käytettävä painetta. Lisäksi ei vielä tiedetä, pystyvätkö kirjallisuudessa ehdotetut lisäaineet, esim. $MgCO_3$ tai MgO estämään alkalisen happipainekäsittelyn aiheuttamaa lujuuden alenemista. (DE 2 109 542, Rowlandson, Tappi 54, 962-967 (1971), n:o 6). Esimerkkejä nykyään käytössä olevista valkaisuista ovat vaiheet C/E/H, C/E/H/E/H, C/E/H/H, C/E/H/D, C/E/D/E/D, C/E/H/D/P, C/E/H/D/E/D, C/E/H/E/D ja C/E/H/D/H. Aivan viime aikoina on tutkittu vaiheiden $A/O_2/D/E/D$, $A/O_2/H/D/E/D$ ja $A/O_2/D/P/D$ käyttökelpoisuutta (A = hapan esikäsittely, O_2 = molekyylihappivalkaaisu, ks. Rowlandson loc. cit.).

Alkalinen käsittely päättyy yleensä neutralointiin rikkihapokkeella tai muilla hapoilla, esim. rikkihapolla, mitä ei yleensä pidetä valkaisuvaiheisiin kuuluvana. Kloorausvaiheiden ohella voidaan käyttää klooridioksidia. Sellun valkaisussa käytetään nykyään vety- tai natriumperoksidia, mutta yleensä niitä käytetään yksivaihevalkaisussa vähäisemmän valkoisuuden saavuttamiseksi tai monivaihetäysvalkaisun päätevaiheena. Jälkimmäisessä tapauksessa on peroksidivaiheessa saavutettavissa vain vähäinen valkoisuuden paraneminen, mutta kellastumiskestävyys on hyvä.

Täysvalkaisussa ei aikaisemmin ole käytetty peroksidia päävalkaisuaineena.

Nyt on keksitty sellun monivaiheinen täysvalkaisumenetelmä, jossa ei käytetä painetta ja jonka kloorinkulutus on tuntuvasti pienentynyt. Keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista, että sellu mahdollisesti ilman hapettavia valkaisuaineita suoritettun happamen esikäsittelyn jälkeen valkaistaan ensimmäisessä vaiheessa vetyperoksidilla, natriumperoksidilla ja/tai tert-butyylhydroperoksidilla, tämän jälkeen klooridioksidilla ja kolmannessa vaiheessa vielä kerran vetyperoksidilla, natriumperoksidilla ja/tai tert-butyylhydroperoksidilla.

Vaikeasti valkaistavien sellujen, esim. sulfaattisellujen kohdalla on osoittautunut, että varsinaisen kolmivaihevalkaisun jälkeen voidaan liittää vähintään yksi klooridioksidi- ja/tai peroksidivaihe. Erityisen edullisesti

käsittelysarja, esim. erityisen edullinen viisivaihesarja vetyperoksidi (1) - klooridioksidi (2) - vetyperoksidi (3) - klooridioksidi (4) - vetyperoksidi (5) päätetään peroksidivaiheella. Tarpeen vaatiessa voidaan helposti valkaistavien sellujen kohdalla tietenkin käyttää kolmivaihesarjaa suurempaa sarjaa.

Peryhdisteinä tulevat kysymykseen vetyperoksidi, natriumperoksidi ja muut epäorgaaniset tai orgaaniset peroksidit tai hydroperoksidit, erityisesti vetyperoksidi, natriumperoksidi tai tert.-butyylihydroperoksidi tai mainittujen komponenttien seokset vesiliuksina. Erittäin sopivia ovat vetyperoksidi ja natriumperoksidi. Käyttömäärät voivat olla 0,5-10 paino-%. Mieluiten käytetään 0,5-6 paino-% laskettuna 100 %:na vetyperoksidina ja käytetyn uunikuivatun sellun painosta. Ensimmäisessä ja kolmannessa vaiheessa peryhdisteet voivat olla samoja, mutta näissä vaiheissa ne voivat myös olla erilaisia. Lisäksi on mahdollista käyttää yhdessä vaiheessa useita peryhdisteitä.

Klooridioksidi voidaan tunnettuun tapaan valmistaa natriumkloraatista tai natriumkloriitista sellun kera tai ilman sitä ja käyttää happamassa väliaineessa. Keksinnön mukaisen menetelmän oleellinen kohta on, että klooridioksidia käytetään vain sellainen määrä, että kokonaismenetelmän maksimikloorinkulutus ei ylitä yhtä paino-%. Tällöin kloorimäärä on laskettu käytetyn sellun määrästä. Tavallisesti sellutehtaissa valmistetussa klooridioksidissa on epäpuhtautena pieniä määriä alkuaineklooria, esim. 1 osa Cl_2 10 osaa kohti klooridioksidia, mikä ei kuitenkaan ole haitallista.

Happamalla esikäsittelyllä tarkoitetaan samantapaista käsittelyä kuin happivalkaisussa. Mieluiten se suoritetaan rikkihapolla tai rikkihapokkeella ja sitä käytetään, kun valkaisulla on poistettava vaikeasti poistettavia aineita, esim. hemiselluloosaa (Rowlandson loc. cit).

Peryhdistevalkaisu suoritetaan tunnettuun tapaan 20°C :sta valkaisukylvyn kiehumapisteeseen. Tietenkin voidaan valkaista paineessa, mutta peryhdisteiden käytön ja mainitun sarjan nimenomaisena etuna on menetelmän paineettomuus, so. ei tarvita lisäpainetta.

Valkaisukylvyssä voidaan käyttää tavanomaisia epäorgaanisia kompleksinmuodostajia ja stabilisaattoreita, esim. vesilasia, magnesiumsulfaattia tai orgaanisia fosfori- ja typpipitoisia kompleksinmuodostajia, esim. etyleenidiamiinitetraetikkahappoa, dietyleenitriamiinipentaetikkahappoa ja nitrilotrietikkahappoa. On myös mahdollista käyttää typettömiä ja fosforittomia kompleksinmuodostajia, esim. polyoksikarbonihappoja DE 1 904 940, DE 1 904 941 ja DE 1 942 556 mukaisesti. Tarvittaessa voidaan vesilasi täysin korvata orgaanisilla kompleksinmuodostajilla, jolloin pervaiheiden valkaisujäteve-

siä voidaan käyttää keittoliipeän haihdutuksessa ja poltossa sekä kemikaalien talteenotossa. Käytettäessä emäksenä natriumhydroksidia tai natriumkarbonaattia tämä koskee ainakin sulfaattisellutehtaita ja natriumsulfiittisellutehtaita, käytettäessä kalsiumhydroksidia kalsiumbisulfiittisellutehtaita ja käytettäessä ammoniakia kaikkia sulfaatti- ja sulfiittisellutehtaita.

Selvennyksenä esitettäköön seuraavat esimerkit, joissa prosenttiarvot aina merkitsevät valkaisuasteesta, kuivasta sellusta laskettuja paino-%. Tällöin tarkoitetaan kuidun konsentraatiolla sulpuissa olevaa sellua paino-%:na. Kaikissa kokeissa käytettiin emaloituja astioita, joissa oli kovuudeltaan 5° dH olevaa vesijohtovettä ja 100 g sellua (kuivattuna). pH-arvo mitattiin valkaisun alussa. Jokaisen vaiheen jälkeen sellua pestiin vesijohtovedellä ja viimeisen vaiheen jälkeen hapotettiin rikkidioksidilla. Mainitut valkoisuusarvot (remissioarvot) määritettiin saksalaisen normin (Zellcheming-Merkblätter) mukaan Zeiss-Elrepho-valkoisuusmittarilla, suodin R 46. Myös mainitut lujuus- ja jauhautumisarvot määritettiin saksalaisten normien mukaan.

Esimerkki 1

Mäntypaperisulfiittisellua (valkoisuusarvo 59 % MgO, kappaluku skandinaavisen normin mukaan 23,7) valkaistiin viidessä vaiheessa seuraavissa olosuhteissa:

1. Vaihe: 1,3 % H_2O_2 , 2,0 % NaOH, 3 % vesilasia, 65°C, 12 % kuitukonsentraatio, 3 h
3. Vaihe: 0,75 % H_2O_2 , 1,5 % NaOH, 3 % vesilasia, 65°C, 12 % kuitukonsentraatio, 4 h
4. Vaihe: 0,4 % ClO_2 , pH 3,5, 75°C, 12 % kuitukonsentraatio, 2 h
5. Vaihe: 0,5 % H_2O_2 , 1,0 % NaOH, 2 % vesilasia, 65°C, 12 % kuitukonsentraatio, 4 h.

Viidennen vaiheen jälkeen sellun valkoisuusaste oli 92,9 % MgO.

Ensimmäisessä, kolmannessa ja viidennessä vaiheessa tarvittiin lämpötilassa 100°C vain 20 minuutin reaktioaika, jolloin saavutettiin valkoisuusaste 90,2 % MgO.

Varmuuden vuoksi käytettiin esimerkissä 1 vesilasia raskasmetalli-ionien aiheuttaman vetyperoksidin hajoamisen estämiseksi. Esimerkit 2 ja 4 osoittavat kuitenkin, että käytettäessä tässä mainittua vesijohtovettä voidaan valkaista ilman vesilasiakin.

Esimerkki 2

Edellä mainitun esimerkin sulfiittisellu valkaistiin viidessä vaiheessa seuraavissa olosuhteissa:

1. Vaihe: 1,3 % H_2O_2 , 2 % NaOH, 65°C, 12 % kuitukonsentraatio, 3 h
2. Vaihe: 0,6 % ClO_2 , pH 3,5, 75°C, 12 % kuitukonsentraatio, 1 h
3. Vaihe: 0,75 % H_2O_2 , 1,5 % NaOH, 65°C, 12 % kuitukonsentraatio, 4 h
4. Vaihe: 0,4 % ClO_2 , pH 3,7, 75°C, 12 % kuitukonsentraatio, 4 h
5. Vaihe: 0,5 % H_2O_2 , 1 % NaOH, 65°C, 12 % kuitukonsentraatio, 4 h.

Tämän valkaisusarjan jälkeen sellun valkoisuusaste oli 93,0 % MgO.

Esimerkki 3

Edellisissä esimerkeissä käytettyä sellua valkaistiin seuraavasti viidessä vaiheessa vertaamalla nykyään käytössä olevaan valkaisusarjaan:

1. Vaihe: 4 % ClO_2 , 20°C, 4,5 % kuitukonsentraatio, 1 h
2. Vaihe: 1,2 % NaOH, 20°C, 4,5 % kuitukonsentraatio, 1 h (uuttovaihe)
3. Vaihe: 1,2 % natriumhypokloriitin muodossa olevaa aktiiviklooria, pH 9,5, 38°C
4. Vaihe: 0,5 % ClO_2 , pH 3,5, 75°C, 12 % kuitukonsentraatio, 1,5 h
5. Vaihe: 0,5 % natriumhypokloriitin muodossa olevaa aktiiviklooria, pH 9,1, 38°C, 4,5 % kuitukonsentraatio, 3 h.

Viidennen vaiheen jälkeen sellun valkoisuusaste oli 91,9 % MgO.

Esimerkin 2 olosuhteissa valkaistulla sellulla (kappaluku 23,7), jonka jauhatusaste oli 30° Schopper-Riegler, oli seuraavat, valkaisemattomasta sellusta lasketut lujuusominaisuudet: repeämispituus 96,6 % ja repeämistyö Brecht-Imsetin mukaan 98,1 %. Saman esimerkin 3 mukaan valkaistun sellun vastaavat arvot olivat repeämispituus 97,4 % ja repeämistyö Brecht-Imsetin mukaan 98,0 %.

Kun oli kolme tuntia kuumennettu 105°C:ssa (lämpökellastuminen), oli valkoisuusasteen aleneminen esimerkissä 2 2,5 % MgO ja esimerkissä 3 7,3 % MgO.

Valkaisun aiheuttama saantotappio oli esimerkissä 2 6,4 % ja esimerkissä 3 6,1 % laskettuna valkaisemattomasta sellusta.

Kolmen vaiheen avulla on ilman muuta saavutettavissa 90 % MgO ylittävä valkoisuusaste kuten seuraavasta esimerkistä 4 käy ilmi.

Esimerkki 4

Teknistä, lievästi keitettyä mäntypaperisulfiittisellua (kappaluku 15,6) valkaistiin kolmessa vaiheessa seuraavissa olosuhteissa (lähtövalkoisuus 50,3 % MgO):

1. Vaihe: 1,3 % H_2O_2 , 2,0 % NaOH, 0,12 % dietyleenitriamiinipentaetikkahappoa, 65°C, 12 % kuitukonsentraatio, 4 h
2. Vaihe: 0,6 % ClO_2 , pH 4,0, 75°C, 12 % kuitukonsentraatio, 4 h
3. Vaihe: 0,75 % H_2O_2 , 1,5 % NaOH, 0,12 % dietyleenitriamiinipentaetikkahappoa, 65°C, 12 % kuitukonsentraatio, 4 h.

Valkaisun jälkeen sellun valkoisuusaste oli 91,4 % MgO.

Esimerkki 5

Esimerkin 4 sellua valkaistiin samalla tavoin vesilasilla orgaanisen kompleksinmuodostajan asemasta.

1. Vaihe: 1,3 % H_2O_2 , 2 % NaOH, 3 % vesilasia, 65°C , 12 % kuitukonsentraatio, 4 h
2. Vaihe: 0,6 % ClO_2 , pH 3,5, 75°C , 12 % kuitukonsentraatio, 1,5 h.
3. Vaihe: 0,75 % H_2O_2 , 1,5 % NaOH, 3 % vesilasia, 65°C , 12 % kuitukonsentraatio, 4 h.

Kolmannen vaiheen jälkeen sellun valkoisuusaste oli 90,3 % MgO.

Esimerkki 6

Esimerkkien 4 ja 5 sellua valkaistiin ilman vesilasia, kompleksinmuodostajaa tai muita stabiloivia komponentteja ja lämpötilan, kuitukonsentraation, reaktioajan ja kemikaalimäärien suhteen samoissa olosuhteissa. Käytännössä tämä tulee kysymykseen vain käytettäessä niukasti raskasmetalleja sisältävää vettä, koska muussa tapauksessa vetyperoksidin hajoaminen saattaa häiritä. Tämän kolmivaihevalkaisun jälkeen sellun valkoisuusaste oli 89,9 % MgO.

Verrattaessa valkaisuun hapella ensimmäisessä vaiheessa ja tavanomaiseen jatkosarjaan tai esim. sarjaan 1. vaihe: happi, 2. vaihe: kloori + klooridioksidi (kloorin ja klooridioksidin suhde 20:1 - 5:1), 3. vaihe: happi, 4. vaihe: klooridioksidi (DT-OS 2 061 526), on tässä kuvatuilla uusilla sarjoilla, esim. 1. vaihe: peroksidi, 2. vaihe: klooridioksidi, 3. vaihe: peroksidi, 4. vaihe: klooridioksidi, 5. vaihe peroksidi, se etu, että voidaan toimia paineetta. Käytettäessä happea päävalkaisimena vain pienien klooridioksidimäärien ohella saanto on pienempi kuin käytettäessä uusia valkaisusarjoja, mikä ilmenee seuraavasta esimerkistä.

Esimerkki 7 (vertailuesimerkki)

Esimerkkien 1-5 mäntypaperisulfiittisellua valkaistiin seuraavasti:

1. vaihe: happipaineessa 10 at, 4 % NaOH, 0,5 % MgO, 100°C , 25 % kuitukonsentraatio, 90 minuuttia; tämän vaiheen jälkeen oli sellun paino vähentynyt jo 7,2 paino-% valkaisemattoman sellun painosta laskettuna, 2. vaihe: 0,6 % klooridioksidia, pH 4,5, 75°C , 12 % kuitukonsentraatio, 3. vaihe: 0,3 % NaOH, 75°C , 1 h, 4. vaihe: 4,0 % ClO_2 , pH 4,5, 75°C , 12 % kuitukonsentraatio, 4 h. Tämän jälkeen sellun valkoisuusaste oli 90,4 MgO ja saantotappio oli yhteensä 8,9 paino-% laskettuna uunikuivatusta sellusta.

Periaatteessa peroksidivalkaisuvaiheiden kuitukonsentraatio voi alittaa esimerkeissä mainitut arvot. Yleensä voidaan kuitenkin lähtökohtana pitää sitä, että haluttaessa saavuttaa määrätty valkoisuusaste käytetään sitä vähemmän vetyperoksidia tai klooridioksidiakin mitä suurempi on kuitukonsentraatio, so. kostean sulpun sellupitoisuus. Niinpä aparatiivisten edellytysten vallitessa voidaan sellua valkaista vetyperoksidilla kuitukonsentraation ollessa 30-40 %.

Käytettäessä vain kahta valkaisuainetta, jotka kuitenkin kumpikin on jakautunut kahdeksi, kolmeksi vaiheeksi, on mahdollista tuntuvasti parantaa valkaisimon vedenkäytön ja valkaistaessa valkaisuaineiden ylimäärällä mahdollisesti myös kemikaalikäytön taloudellisuutta, jolloin lopputuotteena saadaan suhteellisen paljon liuenneita orgaanisia aineita sisältäviä valkaisu-jätevesiä. Arvoa 0,5-1,0 % voidaan jo pitää korkeana. Seuraavassa esimerkissä esitetään vain eräs tapa vedenkäytön järjestämiseksi.

Esimerkki 8

Myös esimerkeissä 1-3 käytettyä mäntypaperisulfiittisellua valkaistiin viides-
sä vaiheessa:

1. Vaihe: 1,3 % H_2O_2 , 2,6 % NaOH, 60°C, 14 % kuitukonsentraatio, 4 h
2. Vaihe: 0,6 % ClO_2 , 70°C, 12 % kuitukonsentraatio, 3 h
3. Vaihe: 0,75 % H_2O_2 , 1,5 % NaOH, 60°C, 14 % kuitukonsentraatio, 4 h
4. Vaihe: 0,4 % ClO_2 , 70°C, 12 % kuitukonsentraatio, 3 h
5. Vaihe: 0,5 % H_2O_2 , 1,0 % NaOH, 60°C, 14 % kuitukonsentraatio, 4 h.

Kussakin peroksidivalkaisuvaiheessa käytettiin sellun painosta laskettuna 1,2 % dietyleenitriamiinipentaetikkahappoa. Kunkin valkaisuvaiheen jälkeen sulppua laimennettiin vesijohtovedellä, jolloin muodostui 4,5 paino-% uunikuivattua sellua sisältävä suspensio. Tämän jälkeen vesi poistettiin osittain ennen seuraavaa vaihetta ja lisättiin valkaisukemikaaliliuosta siten, että sulppu valkaisun aikana sisälsi 12 paino-% ja 14 paino-% sellua vastaten kuitukonsentraatioita 12 % ja 14 %. Yksittäisten vaiheiden osittaisessa vedenpoistossa saatuja suodoksia käytettiin tässä esimerkissä yllä kuvatulla tavalla viisivaiheisesti valkaistun saman sellun 12 paino-% ja 14 paino-% sisältävän sulpun laimentamiseksi kulloinkin 4,5 paino-%:ksi sellua. Samalla tavoin käytettiin viidennen vaiheen suodosta kolmannen vaiheen laimentamiseksi ja kolmannen vaiheen suodosta ensimmäisen vaiheen laimentamiseksi. Neljännen vaiheen suodosta käytettiin toisen vaiheen laimentamiseksi. Tässä toisessa valkaisu-sarjassa käytettiin sellun painosta laskettuna 28-kertainen vesimäärä. Tämä vesimäärä muodostuu pesu- ja laimennusvesien kokonaismäärästä ensimmäisen vaiheen n. 14 %:sta kuitutiheydestä viimeisen valkaisuvaiheen laimennuksen ja uudelleenkoncentroinnin jälkeiseen n. 14 %:een kuitukonsentraatioon, jolloin peroksidivaiheista saadaan lopuksi lähes klooritonta jätevettä, joka sisälsi valkaisussa liuenneiden aineiden pääosan. Tämän voimakkaan ruskeaksi värjäytyneen jäteveden ohella muodostui klooridioksidivaiheista vielä erittäin lievää värjäytynyttä jätevettä. Tämän toisen viisivaihevalkaisun jälkeen sellun valkoisuusaste oli yli 90 % MgO .

Esimerkissä 8 kuvatulla tavalla voidaan vesikiertoa lyhentää entisestäänkin esim. lisäämällä yksittäisten vaiheiden vesikiertoa, jolloin uunikuivatusta sel-
lusta laskettuna muodostuu vain 10-30-kertainen määrä jätevettä. Kuten yllä mainit-
tiin voidaan peroksidivalkaisuvaiheiden valkaisuissa liuenneiden aineiden pääosan
sisältävää jätevettä käyttää keittolipeän haihdutuksessa ja poltossa ja hyväksi-
käytössä. Koska lisäksi klooridioksidivaiheissa käytetään vain vähän klooria (kloo-
ridioksidin muodossa) - esimerkeissä valkaisemattoman sellun painosta laskettuna
0,6-1,0 paino-% klooridioksidia, vastaten n. 0,3-0,5 paino-% klooria - esimerkeissä
valkaisemattoman sellun painosta laskettuna 0,6-1,0 paino-% klooridioksidia,
vastaten n. 0,3-0,5 paino-% klooria - voidaan hapetusvaiheesta riippumatta uutta
menetelmää teknisesti toteutettaessa peroksidivaiheisiin joutuva kloorimäärä jät-
tää huomiotta. Valkaisujätevesien ja keittojätelipeän yhteisessä käsittelyssä,
haihduttamisessa ja hyväksikäytössä tai poltossa saattaa lähinnä natriumkloridin,
suolahapon tai klooriligniinin muodossa olevan kloorin pitoisuus olla 0,3-0,5
paino-% (kuten aina sellun painosta laskettuna).

Nykyään vielä käytetyissä valkaisuomenetelmissä esiintyvät 10-20-kertaiset
kloorimäärät - jätevesissä kuten sanottu lähinnä natriumkloridin, suolahapon ja
klooriligniinin muodossa - johtavat kertyneitä jätevesiä haihdutettaessa ja
edelleleentöystettäessä korroosion lisääntymiseen. Haihdutettuja jätevesiä poltetta-
essa muodostuu suuren suolapitoisuuden vuoksi vain vähän käyttökelpoista tuhkaa.
Samalla tavoin suuri suolapitoisuus johtaa eristettäessä esim. suihkuviivaamalla
jätevesissä olevia aineita vain rajoitetusti käyttökelpoisiin tuotteisiin.

Käytettäessä uutta valkaisuomenetelmää ja tämän ohella yhdistettyjen keitto-
ja valkaisujätevesien suhteellisen ongelmattoman haihdutusta ja jatkotyöstöä
polttamalla tai suihkeviivaamalla, ei biologinen selkeytyslaitos olisi tarpeen tai
jo olemassa olevan laitoksen kuormitus vähenisi tuntuvasti. Siten voitaisiin myös
estää vaara, että biologisesti selkeytyksestä huolimatta klooriligniinia tai muita
vaikeasti hajoavia ligniinituotteita joutuu vedenottoaltaisiin.

Se seikka, että uuden, ympäristöystävällisen menetelmän avulla voidaan val-
kaista näin pienillä kloorimäärillä on erityisen mielenkiintoista ja uutta täys-
valkaistaessa selluja valkoisuusasteeseen 88 % MgO , mieluiten jopa arvoon 90 %
 MgO tai siitä yli. Tämän ohella voidaan selluja uuden menetelmän avulla tietenkin
osavalkaistakin.

Mieluiten menetelmä toteutetaan jatkuvatoimisena.

On myös eduksi, että koko valkaisumenetelmässä joudutaan käyttämään valkaisu-
tavasta sellusta laskettuna vain 10-40-kertainen määrä pesu- ja laimennusvettä ja
siten muodostuu myös vain vastaava määrä jätevettä. Tämä saavutetaan siten, että
peroksidivaiheissa ja vastaavasti klooridioksidivaiheissa pesu- ja laimennusvesi
palautetaan kiertoon. Niinpä toisen vaiheen pesu- ja laimennusvesi joutuu takaisin
ensimmäiseen peroksidivaiheeseen tai klooridioksidivaiheeseen tai kolmannelta
vaiheesta toiseen tai ensimmäiseen vaiheeseen. Myös yksittäisvaiheissa on kierto-
palautus mahdollinen.

Patenttivaatimukset:

1. Monivaiheinen, paineeton menetelmä sellun valkaisuamiseksi lähes kloorittomasti käyttäen väliaineena vettä, t u n n e t t u siitä, että sellu mahdollisesti ilman hapettavia valkaisuaineita suoritettua happamen esikäsitteilyn jälkeen valkaistaan ensimmäisessä vaiheessa vetyperoksidilla, natriumperoksidilla ja/tai tert-butyylhydroperoksidilla, tämän jälkeen klooridioksidilla ja kolmannessa vaiheessa vielä kerran vetyperoksidilla, natriumperoksidilla ja/tai tert-butyylhydroperoksidilla.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että peroksidimäärä on 0,5-6 paino-% laskettuna sataprosenttiseksi vetyperoksidiksi ja käytetystä sellusta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että klooria käytetään käytetyn uunikuivatun sellun määrästä laskettuna enintään 1 paino-% klooridioksidin muodossa.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että yksittäisvaiheiden valkaaisu suoritetaan valkauskuylvyn lämpötilassa 20°C:sta kiehumälämpötilaan ja normaalipaineessa.

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että koko valkausmenetelmässä käytetään valkaistavan sellun painosta laskettuna vain 10-40-kertainen määrä pesu- ja laimennusvettä ja vastaavasti muodostuu vain 10-40-kertainen määrä jätevettä käyttämällä toisen tai mahdollisesti myös kolmannen peroksidivaiheen pesu- ja laimennusvesi ensimmäisen ja toisen peroksidivaiheen lopussa sellun uudelleenlaimentamiseen ja -pesuun ja mahdollisesti tämän lisäksi johtamalla vedet yksittäisten valkausvaiheiden sisäiseen kiertoon sekä käytettäessä enemmän kuin yhtä klooridioksidivaihetta toimimalla näissä vaiheissa vastaavalla tavalla.

Patentkrav:

1. Trycklöst flerstegsförfarande för klorfattig blekning av cellulosa under användning av vatten som medium, k ä n n e t e c k n a t därav, att massan eventuellt efter en sur förbehandling utan oxidativa blekmedel i det första steget bleks med väteperoxid, natriumperoxid och/eller tert-butylhydroperoxid, därefter med klordioxid och i ett tredje steg ännu en gång med väteperoxid, natriumperoxid och/eller tert-butylhydroperoxid.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att peroxidmängden är 0,5-6 vikt-% beräknat som hundra procentig väteperoxid och per använd massa.

3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att klor används beräknat på använd ugnstorkad massa högst 1 vikt-% i form av klordioxid.

4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att blekningen i de enskilda stegen utförs vid blekbadets temperatur från 20°C till koktemperaturen och under normaltryck.

5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid hela blekningsförfarandet används, beräknat på massan som skall blekas, en endast 10-40-faldig mängd tvätt- och utspädningsvatten och motsvarigt endast en 10-40-faldig mängd avlut bildas genom att tvätt- och utspädningsvattnet i det andra eller eventuellt även i det tredje peroxidsteget i slutet av det första och andra peroxidsteget används för återutspädning och -tvätt av massan och genom att dessa vatten dessutom eventuellt cirkuleras inom de enskilda blekningsstegen samt genom att man vid användning av fler än ett klordioxidsteg i dessa steg förfar på ett analogt sätt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 54 620 (D 21 C 9/14).
USA(US) 3 655 505 (D 21 C 9/14).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer: PPMC, 73 (1972), N:o 2, p. 62-66.