(19)

SUOMI - FINLAND
(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 791065 A7**

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

(21) Patenttihakemus - Patentansökan - Patent application 791065

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **30.03.1979**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **30.03.1979**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **01.01.1981**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **12.06.2019**

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

30.03.1978 GB 12433/78

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • **Tenneco Canada Inc.,** TOWN UNKNOWN, KANADA, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • **Reeve, Douglas William,** TOWN UNKNOWN, KANADA, (CA)
2 • **Rapson, William Howard,** Canada, KANADA, (CA)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention
Parannettu valkaisumenetelmä.
Förbättrat blekningsförfarande.

Erco Industries Limited; 2 Gibbs Road, Islington, Ontario, Kanada

Parannettu valkaisumenetelmä - Förbättrat blekningsförfarande

Tämä keksintö koskee selluloosakuitumateriaalin valkaisua, tarkemmin sanottuna puumassan valkaisua.

Monivaiheisissa paperimassan valkaisu- ja puhdistusprosesseissa, joissa puumassa saatetaan useiden valkaisu- ja emäsuuttoperiodien alaiseksi, joissa käytetään tyypillisesti klooridioksidin ja kloorin seoksia ensimmäisessä valkaisuperiodissa, klooridioksidia seuraavissa valkaisuperiodeissa ja natriumhydroksidia emäsuuttoperiodeissa ja massa pestään jokaisen tällaisen valkaisu- ja emäsuuttoperiodin välissä, poistovirtojen tilavuutta monivaiheisesta valkaisuprosessista ja tuoreen veden kokonaistarvetta pienennetään suorittamalla vastavirtapesutoimenpiteet monivaiheprosessissa ja käyttämällä valkaisulaitoksesta saatuja poistovirtoja valkaisemattoman massan pesuun ennen sen johtamista keittokattilasta valkaisulaitokseen käyttäen mieluummin US-patentissa n:o 4 039 372 kuvattua menetelmää.

Eräs aavistamaton ongelma, joka tulee esiin, kun viimeksi mainittuja toimenpiteitä käytetään, on se, että saman lopullisen mas-

san valkoisuuden saavuttamiseksi kemikaalikulutus ensimmäisessä valkaisuperiodissa kasvaa verrattuna valkaisuun, joka suoritetaan ilman tällaista valkaisulaitokselta tulevien poistovirtojen käyttöä. Kemikaalikulutuksen kasvun on havaittu johtuvan laimean massasuspension vesifaasissa läsnäolevasta liuenneesta orgaanisesta materiaalista. Liuenneen orgaanisen materiaalin läsnäolo kuluttaa valkaisukemikaaleja sen sijaan, että valkaisukemikaalit valkaisisivat massassa olevia epäpuhtauksia ja tästä johtuu lisääntynyt kemikaalikulutus.

Sanonta "liuennut orgaaninen materiaali" viittaa tässä käytettynä valkaisukemikaalia kuluttavaan orgaaniseen materiaaliin, joka on liuennut massasuspension vesifaasiin ja se mitataan orgaanisena kokonaishiilenä (TOC).

Nyt on yllättäen havaittu, että parannettu ensimmäisen periodin valkaisu voidaan toteuttaa liuenneen orgaanisen materiaalin läsnäollessa käyttämällä valkaisukemikaalien sarjalisäystä ilman pesua eri valkaisukemikaalin lisäysvaiheiden välillä ja päästä täten pienentyneeseen kemikaalikulutukseen verrattuna kaikkien valkaisukemikaalien käyttöön yhdellä kertaa.

Tämän keksinnön mukaisesti aikaansaadaan tämän vuoksi menetelmä selluloosakuitumateriaalin valkaisemiseksi liuennutta orgaanista materiaalia sisältävässä vesisuspensiossa, jossa menetelmässä ensimmäinen valkaisuvaihe toteutetaan käyttäen klooridioksidia tai klooridioksidin ja kloorin seosta ja ilman välipesuvaihetta toinen valkaisuvaihe toteutetaan käyttäen klooria.

Käyttäen tätä sarjavalkaisutoimenpidettä liuenneen orgaanisen materiaalin vaikutus valkaisukemikaalitarpeeseen pienenee ja usein häviää ja tehokkaampi valkaisukemikaalin hyväksikäyttö saavutetaan, kun verrataan klooridioksidin ja kloorin seosten käyttöön valkaisuperiodissa.

Tämän keksinnön valkaisuprosessi on sovellettavissa mille tahansa selluloosakuitumateriaalille, mutta erityisesti se soveltuu puumassan valkaisuun, mieluummin puumassan, joka on valmistettu sulfaattiprosessilla, ts. puumassan, joka on valmistettu keittämällä puuhaketta keittolipeässä, joka sisältää natriumhydroksidia ja natriumsulfidia aktiivisina keittokemikaaleina.

Valkaisukemikaalien sarjalisäys tämän keksinnön mukaisesti suoritetaan mieluummin monivaiheisen valkaisu- ja emäsuuttotoimenpiteen ensimmäisessä valkaisuperiodissa, jossa menettelyssä käytetään yllä kuvattuja pesutoimenpiteitä, sillä liuennut orgaaninen materiaa-

li saa aikaan suurimman vaikutuksensa ensimmäisessä valkaisuperiodissa. Keksintö soveltuu kuitenkin laajasti ottaen minkä tahansa massan valkaisuun, jossa liuennutta orgaanista materiaalia on läsnä. Sarjavalkaisuprosessi voidaan toteuttaa esimerkiksi happi-alkali-ligniinipoiston jälkeen.

Koko valkaisuperiodissa, jossa tämän keksinnön sarjavalkaisuprosessi toteutetaan, käytetään sen ensimmäisessä vaiheessa sellaista määrää klooridioksidia, joka muodostaa n. 20-95 % ja mieluummin n. 40-90 % koko käytettävissä olevasta kloorista, jota ko. vaiheessa käytetään.

Sanontaa "koko käytettävissä oleva kloori" käytetään tässä sen normaalissa merkityksessä valkaisualalla ja se viittaa liuoksen kokonaisvalkaisutehoon, klooridioksidin valkaisutehon ollessa 2,63 kertaa kloorin valkaisuteho painosta laskettuna.

Sanonta "valkaisuperiodi" viittaa tässä käytettynä massan valkaisutoimenpiteeseen, joka suoritetaan muiden massankäsittelyjen, tavallisesti pesujen välissä. Sanonta "valkaisuvaihe" viittaa tässä käytettynä massan valkaisukäsittelyyn, joka suoritetaan valkaisuperiodin puitteissa.

Ensimmäinen valkaisuvaihe valkaisukemikaalien sarjalisäyksessä, jossa ei ole välipesua, voidaan suorittaa käyttäen klooridioksidin vesiliuosta. Kun tässä viitataan "klooridioksidin vesiliuokseen", on ymmärrettävä, että tällaiset liuokset käsittävät teknillisen klooridioksidiliuoksen, joka voi sisältää pieniä määriä liuennutta klooria, mutta korkeintaan 5 % liuoksessa käytettävissä olevasta kokonaiskloorista.

Kun sarjavalkaisulisäyksen ensimmäinen vaihe suoritetaan käyttäen klooridioksidin vesiliuosta ja klooridioksidi muodostaa n. 40-90 % valkaisuperiodissa käytetystä koko käytettävissä olevasta kloorista, on havaittu, että liuenneen orgaanisen materiaalin läsnäollessa saavutettu massan ominaisuuksien paraneminen verrattuna klooridioksidin ja kloorin seoksiin, joita lisätään valkaisuperiodissa, on suurempi kuin saavutettu massan ominaisuuksien paraneminen ilman liuennutta orgaanista materiaalia.

Tulokset, jotka osoittavat parantunutta synergismiä käytettäessä klooridioksidin vesiliuosta valkaisuperiodin ensimmäisessä vaiheessa liuenneen orgaanisen materiaalin läsnäollessa, ovat täysin odottamattomat.

Keksinnön ensimmäisen suositeltavan toteutusmuodon mukaises-

ti selluloosakuitumateriaalia valkaistaan vesisuspensiossa käyttäen klooridioksidia ja klooria, joka klooridioksidi muodostaa n. 40-90 % klooridioksidin ja kloorin koko käytettävissä olevasta kloorista. Prosessille on luonteenomaista liuenneen orgaanisen materiaalin läsnäolo vesisuspensiossa ja valkaisu suoritetaan kahdessa vaiheessa ilman välipesuvaihetta, käyttäen ensimmäisessä valkaisuvaiheessa yllä määriteltyä klooridioksidin vesiliuosta, joka valinnaisesti sisältää klooria alle n. 5 %:n määrän klooridioksidin vesiliuoksen koko käytettävissä olevasta kloorista, ja käyttäen toisessa valkaisuvaiheessa klooria.

Ensimmäinen valkaisuvaihe voidaan suorittaa myös käyttäen klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta. Sanonta "klooridioksidin ja kloorin vesiliuos" eroaa selvästi sanonnasta "klooridioksidin vesiliuos" siinä, että edellinen sanonta viittaa liuoksiin, jotka sisältävät klooria vähintään 5 %:n määrän koko liuoksessa käytettävissä olevasta kloorista, kun taas jälkimmäinen sanonta, kuten yllä mainittiin, viittaa liuoksiin, jotka voivat olla kloorittomia, mutta jotka myös voivat sisältää alle 5 %:n määrän klooria koko käytettävissä olevasta kloorista.

Toisessa suositeltavassa toteutusmuodossa sarjavalkaisuperiodin ensimmäisessä valkaisuvaiheessa käytetään klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta, joka sisältää klooria n. 5-10 %:n määrän koko liuoksessa käytettävissä olevasta kloorista, jossa liuoksessa klooridioksidi muodostaa n. 20-95 % koko käytettävissä olevasta kloorista valkaisuperiodissa ja liuennutta orgaanista materiaalia on läsnä.

On havaittu, että kun tämän tyyppistä klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta käytetään ja liuennutta orgaanista materiaalia on läsnä, saavutettu massan ominaisuuksien paraneminen ei eroa merkittävästi havaitusta massan ominaisuuksien paranemisesta, kun ensimmäinen valkaisuvaihe suoritetaan käyttäen klooridioksidin vesiliuosta verrattuna massan ominaisuuksiin, kun klooridioksidin ja kloorin seosta käytetään valkaisuperiodissa.

Tämä tulos on tärkeä sekä massan ominaisuuksien paranemisen kannalta katsoen verrattuna seosten käyttöön, että siltä kannalta katsoen, että kyetään käyttämään klooridioksidin ja kloorin vesiliuoksia sarjavalkaisun ensimmäisessä vaiheessa, jotka liuokset saadaan suoraan klooridioksidia kehittävistä laitoksista, jotka käyttävät ERCO R^3-prosessia.

ERCO R^3-prosessi on laajassa käytössä kaikkialla maailmassa

ja sitä kuvataan US-patentissa n:o 3 864 456. Klooridioksidin ja kloorin liuos, joka on muodostettu saattamalla generaattorista tuleva klooridioksidin, kloorin ja höyryn poistokaasuseos kosketukseen veden kanssa, sisältää tyypillisesti n. 7 % käytettävissä olevasta kloorista kloorina. Tätä liuosta voidaan käyttää suoraan keksinnön tämän toteutusmuodon sarjavalkaisuperiodin ensimmäisessä vaiheessa vaikuttamatta merkittävästi siihen parannukseen, joka voidaan saavuttaa verrattuna tuloksiin, jotka saadaan, kun klooridioksidin vesiliuosta käytetään ensimmäisessä vaiheessa. Tarve edelleen käsitellä klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta sen klooripitoisuuden pienentämiseksi vältetään tällöin.

Keksinnön toisen suositeltavan toteutusmuodon mukaisesti selluloosakuitumateriaali valkaistaan tämän vuoksi vesisuspensiossa käyttäen klooridioksidia ja klooria, joka klooridioksidi muodostaa n. 20-95 % klooridioksidin ja kloorin koko käytettävissä olevasta kloorista. Prosessille on luonteenomaista liuenneen orgaanisen materiaalin läsnäolo vesisuspensiossa ja valkaisu suoritetaan kahdessa vaiheessa ilman välipesuvaihetta käyttäen ensimmäisessä valkaisuvaiheessa klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta, jossa kloori muodostaa n. 5-10 % vesiliuoksessa käytettävissä olevasta kloorista ja käyttäen toisessa vaiheessa klooria.

Keksinnön toisessa suositeltavassa toteutusmuodossa käytetään sarjavalkaisuperiodin ensimmäisessä valkaisuvaiheessa klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta, joka sisältää klooria yli n. 10 %:n ja korkeintaan n. 30 %:n määrän liuoksen koko käytettävissä olevasta kloorista, jossa toteutusmuodossa klooridioksidi muodostaa n. 20-95 % koko valkaisuperiodissa käytettävissä olevasta kloorista ja liuennutta orgaanista materiaalia on läsnä.

On havaittu, että kun tämän tyyppistä klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta käytetään ja liuennutta orgaanista materiaalia on läsnä, massan ominaisuuksissa saavutetaan parannus verrattuna massan ominaisuuksissa saavutetaan parannus verrattuna massan ominaisuuksiin, kun klooridioksidin ja kloorin seosta käytetään valkaisuperiodissa.

Vaikka sarjavalkaisun toinen vaihe tässä keksinnössä suoritetaan tavallisesti käyttäen pelkkää klooria, pienet määrät klooridioksidia voi sisältyä klooriin, jotta saavutettaisiin hyvin tunnettu massan suojausvaikutus kloorin aiheuttaman yliklooraantumisen vaikutuksilta.

Kun käytetään yllä kuvattuja vastavirtapesumenettelyjä, kohdataan normaalia korkeampia ensimmäisen vaiheen valkaisulämpötiloja, tavallisesti yli n. 35°C ja korkeintaan n. 70°C, esimerkiksi n. 50-60°C ja tästä johtuen tämän keksinnön prosessi on suositeltavaa toteuttaa näissä lämpötiloissa.

Aika joka kuluu klooridioksidin tai klooridioksidin ja kloorin lisäyksen ensimmäisessä vaiheessa ja kloorin lisäyksen välillä toisessa vaiheessa, voi vaihdella laajasti riippuen koko valkaisuajasta ja lämpötilasta, jossa valkaisu suoritetaan. Toista valkaisuainetta ei lisätä ennen kuin ensimmäinen valkaisuaine on ainakin osittain kulunut, tavallisesti vähintään n. 30 % on kulunut ja yleisemmin vähintään n. 50 % on kulunut.

Esimerkiksi korkean lämpötilan ensimmäisen periodin valkaisuprosessissa, ts. yli n. 35°C:ssa, jossa kokonaisvalkaisuaika on n. 30-60 minuuttia, toinen valkaisuaine voidaan lisätä n. viidestä sekuntista n. 10 minuuttiin, tavallisesti n. 30 sekuntista n. viiteen minuuttiin ensimmäisen valkaisuaineen lisäyksen jälkeen.

Tämän keksinnön valkaisuprosessi voidaan toteuttaa missä tahansa halutuissa konsistenssiolosuhteissa, kuten niissä, joita rutiinimaisesti käytetään valkaisussa, yleensä n. 2-6 paino-%:n massapitoisuuksilla kuin myös niissä, joita käytetään niin kutsutuissa keskikonsistenssikäsittelyissä, yleensä n. 6-16 paino-%:n massapitoisuuksilla.

Tämä keksintö on tehokas laajalla liuenneen orgaanisen materiaalin väkevyyksien alueella, tavallisesti välillä n. 1-10 paino-% ja yleisemmin n. 2-8 paino-% TOC (orgaaninen kokonaishiili) massasta laskettuna. Yllä hahmoteltu vastavirtapesumenettely johtaa tavallisesti liuenneen orgaanisen materiaalin väkevyyteen välille n. 3,5 - 6,5 paino-% TOC massasta ja tämän vuoksi tämä keksintö soveltuu erityisesti siihen.

Kuten yllä mainittiin, sarjavalkaisuperiodia on suositeltavaa käyttää moniperiodisen valkaisulaitoksen toiminnan ensimmäisenä periodina. Kun näin on tehty ja sarjavalkaisuperiodi on saatu päätökseen, massa pestään ja se voidaan sitten saattaa emäsuuton alaiseksi, pestä jälleen ja saattaa yhden tai useamman valkaisu- ja emäsuuttoperiodin alaiseksi massan halutun valkoisuuden ja puhtauden saavuttamiseksi. Tämä emäsuutto suoritetaan tavallisesti käyttäen natriumhydroksidin vesiliuosta ja lisävalkaisu voidaan suorittaa

käyttäen valkaisuainetta, joka on valittu klooridioksidista, kloorista, hypokloriitista, peroksidista ja niiden seoksista.

Massa voidaan esimerkiksi saattaa EDED-sarjakäsittelyn alaiseksi ensimmäisen sarjavalkaisuperiodin jälkeen, jossa E viittaa emäsuuttoperiodiin ja D viittaa valkaisuperiodiin käyttäen klooridioksidin vesiliuosta ja suorittaen pesu jokaisen kemikaalikäsittelyperiodin jälkeen. Näissä peräkkäisissä periodeissa käytetyt olosuhteet ovat tavanomaiset.

Keksintöä kuvataan seuraavilla esimerkeillä.

Esimerkki I

Tämä esimerkki esittää tuloksia, jotka saadaan, kun sarjavalkaisu suoritetaan käyttäen klooridioksidia ja sen jälkeen klooria verrattuna yhden seoksen käyttöön.

Havupuusulfaattimassaa, jonka K-luku oli 20,8, kappaluku 30,9 ja viskositeetti 31,1 cP, valkaistiin 60°C:ssa ja 3,5 %:n konsistenssilla 30 minuuttia ja 6,9 %:n lisätyllä klooriarvolla, 70 %:n käytettävissä olevasta kloorista ollessa ClO_2 ja 30 %:n käytettävissä olevasta kloorista ollessa Cl_2, liuenneen orgaanisen materiaalin läsnäollessa eri TOC-% tasoilla massasta laskettuna.

Eräässä koesarjassa klooridioksidi ja kloori lisättiin vesiliuoksena, joka sisälsi kaiken klooridioksidin ja kloorin, kun taas toisessa koesarjassa klooridioksidi lisättiin ensin sen vesiliuoksena 30 sekuntia ennen kloorin lisäystä sen vesiliuoksena ilman mitään välipesua.

Jokaiselle koesarjalle massan kappaluku määritettiin sen jälkeen, kun massa oli pesty, uutettu emäksellä kaksi tuntia 70°C:ssa ja 12 %:n konsistenssilla ja käyttäen 2,7 % NaOH massasta laskettuna ja jälleen pesty. Kappalukumääritykset piirrettiin koodrinaatistoon TOC-%:n funktiona massasta laskettuna ja saadut graafiset esitykset ilmenevät kuvasta 1.

Lisäksi tehtiin K-luvun paikallismääritykset 6,8 %:n TOC-väkevyydellä ja kappa- ja K-lukujen paikallismääritykset tehtiin 9,3 %:n Cl_2-ekvivalenttiarvolla massasta laskettuna. Viimeksi mainitut tulokset esitetään seuraavassa taulukossa I:

Taulukko I

Kokonais-Cl_2-ekvivalentti % massasta laskettuna	E_1 kappaluku		E_1 K-luku	
	Sarja	Seos	Sarja	Seos
6,9	6,07	7,79	4,60	5,47
9,3	4,22	5,76	3,40	4,65

Kuviossa 1 ja taulukossa I esitetyistä tuloksista nähdään, että massan ligniininpoisto oli parempi kemikaalien sarjalisäyksen tapauksessa samalla klooriannostusmäärällä ja että vaikka molemmissa tapauksissa kappaluku kasvoi TOC-väkevyyden kasvaessa, kappaluvun kasvu on vähemmän ilmeinen sarjalisäyksen tapauksessa osoittaen tehokkaampaa valkaisua sarjalisäyksen tapauksessa hyötysuhde-eron kasvaessa TOC-väkevyyden mukana. Näin ollen havaittiin parantunut synergistinen tulos.

Tehokkaampi valkaisu, joka saavutetaan, kun suoritetaan valkaisukemikaalien sarjalisäys, tekee mahdolliseksi käyttää kaikkiaan vähemmän valkaisukemikaalia samoille massan ominaisuuksille, jotka saavutetaan seoksia käyttämällä.

Esimerkki II

Tämä esimerkki kuvaa tuloksia, jotka saavutetaan, kun kloridioksidin aikaansaamaa kloorin määrää koko käytettävissä olevasta kloorista vaihdellaan esimerkin I määrästä.

Puumassaa, jonka kappaluku oli 34,2 K-luku 23,4 ja viskositeetti 28,8 cP, valkaistiin 60°C:ssa ja 3,5 %:n konsistenssilla 30 minuuttia 7,6 %:n lisätyllä klooriarvolla, 90 %:n käytettävissä olevasta kloorista ollessa ClO_2 ja 10 %:n käytettävissä olevasta kloorista ollessa Cl_2, liuenneen orgaanisen materiaalin läsnäollessa eri TOC-%-tasoilla massasta laskettuna.

Eräässä koesarjassa klooridioksidi ja kloori lisättiin vesiliuoksena, joka sisälsi kaiken klooridioksidin ja kloorin, kun taas toisessa sarjassa klooridioksidi lisättiin ensin sen vesiliuoksena minuuttia ennen kloorin lisäystä sen vesiliuoksena ilman mitään välipesua.

Massan valkaisun jälkeen se pestiin, uutettiin emäksellä käyttäen esimerkissä I hahmoteltuja olosuhteita käyttäen 3,0 % NaOh massasta laskettuna ja pestiin jälleen. Kappalukumääritykset piirrettiin koordinaatistoon TOC-%:n funktiona massasta laskettuna ja saadut graafiset esitykset ilmenevät kuvasta 2.

Kuten kuvasta 2 voidaan nähdä, saadut tulokset ovat yhdenmukaisia esimerkissä I saatujen kanssa. Niinpä massan ligniininpoisto oli parempi, kun suoritettiin valkaisukemikaalien sarjalisäys ja parantunut synergismi saavutettiin liuenneen orgaanisen materiaalin läsnäollessa.

Esimerkki III

Tämä esimerkki kuvaa vaikutuksia, jotka saavutetaan, kun suoritetaan massan lisäkäsittelyä.

Esimerkin II menettely toistettiin paitsi, että klooridioksidi muodosti 70 % koko käytettävissä olevasta kloorista ja kloori muodosti 30 % koko käytettävissä olevasta kloorista ensimmäisessä valkaisuperiodissa ja lisävalkaisu (D_1), pesu, emäsuutto (E_2), pesu, valkaisu (D_2) ja loppupesu suoritettiin E_1-pesun jälkeen. Näiden jatkokäsittelyjen olosuhteet olivat seuraavat:

D_1: 1,0 % ClO_2, 0,4 % NaOH, 6 %:n konsistenssi, 70°C, 3 h.

E_2: 0,4 % NaOH, 12 %:n konsistenssi, 70°C, 2 h.

D_2: 0,4 % ClO_2, 6 %:n konsistenssi, 70°C, 3 h.

E_1-kappaluvut ja D_1- ja D_2-valkoisuusarvot määritettiin ja esitettiin graafisesti TOC-muutosten funktiona. Graafiset tulokset ilmenevät kuviosta 3.

Kuten kuviosta 3 voidaan nähdä, parantuneiden massan ominaisuuksien lisäksi E_1-uuton jälkeen käytettäessä klooridioksidin ja kloorin sarjalisäystä ja parantuneen synergismin lisäksi TOC-%-tasojen kasvaessa verrattuna klooridioksidin ja kloorin seoksiin, mitkä ovat yhdenmukaisia esimerkeissä I ja II hahmoteltujen tulosten kanssa, parantuneet valkoisuusarvot havaittiin sekä D_1- ja D_2-valkaisuperiodeilla massalla, johon klooridioksidia ja klooria lisättiin peräkkäin ensimmäisessä valkaisuperiodissa verrattuna seosten lisäykseen ensimmäisessä valkaisuperiodissa.

Esimerkki IV

Tämä esimerkki kuvaa vaikutusta, joka saadaan klooridioksidin ja kloorin vesiliuoksen ja sen jälkeen kloorin sarjalisäyksellä verrattuna sellaisen klooridioksidin liuoksen seosten lisäykseen, joka sisältää kaiken kloorin.

Sarja kokeita suoritettiin puumassan näytteillä, joita käytettiin myös esimerkeissä II ja III ja jotka liittyivät selluloosatehtaan suodokseen. Valkaisukemikaalia lisättiin Cl_2-ekvivalenttiar-

vona 7,6 % klooridioksidin muodostaessa 70 % käytettävissä olevasta kloorista ja kloorin muodostaessa 30 % käytettävissä olevasta kloorista.

Eräässä koesarjassa klooridioksidi lisättiin vesiliuoksena ja kloori lisättiin minuutti klooridioksidin lisäyksen jälkeen ilman välipesua eri TOC-%-tasoilla suodoksessa.

Toisessa koesarjassa eri TOC-%-tasoilla suodoksessa klooridioksidi lisättiin klooridioksidin vesiliuoksena, joka sisälsi osan kloorista määränä, joka vastasi 5 % koko käytettävissä olevasta kloorista niin, että kloori muodosti n. 7 % liuoksen käytettävissä olevasta kloorista, minkä jälkeen lisättiin loput kloorista (25 % koko käytettävissä olevasta kloorista) minuutti vesiliuoksen lisäyksen jälkeen ilman välipesua.

Vielä toisessa koesarjassa lisättiin jälleen klooridioksidin jakloorin vesiliuos, joka tässä tapauksessa sisälsi klooria määrän, joka vastasi 10 % koko käytettävissä olevasta kloorista niin, että kloori muodosti n. 13 % liuoksessa käytettävissä olevasta kloorista. Loput kloorista (20 % koko käytettävissä olevasta kloorista) lisättiin minuutti vesiliuoksen lisäyksen jälkeen ilman välipesua.

E_1-kappaluku määritettiin jokaiselle koesarjalle ja piirrettiin koordinaatistoon TOC-%:n funktiona. Tulokset, jotka saatiin käyttäen klooridioksidin ja kloorin seoksia yhtenä lisäyksenä, piirrettiin myös koordinaatistoon. Tulokset ilmenevät kuviosta 4.

Kuten kuviosta 4 voidaan nähdä, tulokset, jotka saatiin kloorin muodostaessa 7 % klooridioksidin ja kloorin liuoksen käytettävissä olevasta kloorista, edustavat huomattavaa parannusta niihin tuloksiin nähden, jotka saatiin käyttäen yhtä ainoaa seosten lisäystä, eivätkä eroa merkittävästi tapauksesta, jossa alussa lisätty klooridioksidiliuos ei sisällä klooria. Nähdään myös, että TOC-%:lla nolla, ts. ilman lisättyä orgaanista hiilimateriaalia, tulos 7 %:n Cl_2-pitoisuuden tapauksessa on marginaalisesti parempi kuin 0 %:n Cl_2-pitoisuuden tapauksessa.

Jälkimmäiset tulokset ovat tärkeät siinä, että ne osoittavat, että ERCO R^3-prosessin tuottamaa klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta, joka tyypillisesti sisältää n. 10 g klooridioksidia ja 2 g klooria (ts. kloori muodostaa n. 7 % liuoksen käytettävissä olevasta kloorista), voidaan käyttää sarjalisäyksen ensimmäisessä vaiheessa tulosten saavuttamiseksi, jotka eivät merkittävästi eroa puhtaasta

klooridioksidiliuoksesta tarvitsematta suorittaa puhdistusta kloorin poistona liuoksesta.

Tulokset, jotka saatiin kloorin muodostaessa 13 % klooridioksidiliuoksen käytettävissä olevasta kloorista, edustavat parannusta niihin tuloksiin nähden, jotka saatiin käyttäen yhtä ainoaa seosten lisäystä. 0 %:n TOC-pitoisuudella massan ominaisuudet ovat oleellisesti samat kuin 0 %:n Cl_2-pitoisuudella klooridioksidiliuoksessa, mutta TOC-%:n kasvaessa 0 %:n Cl_2-pitoisuuden tapaus tulee ylivoimaiseksi.

Esimerkki V

Esimerkin IV kokeet toistettiin. Eräässä tapauksessa (kuvio 5) 17,5 % käytettävissä olevaa klooria oli kaikkiaan läsnä klooridioksidin ja kloorin vesiliuoksessa niin, että vesiliuos sisälsi suhteessa 80/20 ClO_2/Cl_2 käytettävissä olevaa klooria. Koska tämä koe suoritettiin eri aikaan kuin esimerkin IV kokeet, kokeet, joissa käytettiin 70/30-seosta ja 70 —>30 sarjalisäystä, toistettiin. (Symboli —>tarkoittaa valkaisukemikaalien sarjalisäystä ilman välipesua.)

Toisessa tapauksessa (kuvio 6) koko käytettävissä olevasta kloorista muodosti klooridioksidi 40 % ja kloori 60 %. Klooridioksidi lisättiin vesiliuoksena, joka sisälsi myös klooria 10 %:n määrän koko käytettävissä olevasta kloorista, mikä vastasi 20 % lisätyn liuoksen käytettävissä olevasta kloorista. Vertailuajot 0 %:n Cl_2-pitoisuudella ja seoksilla suoritettiin myös.

Viimeisessä tapauksessa (kuvio 7) koko käytettävissä olevasta kloorista klooridioksidi muodosti 10 % ja kloori 90 % lisättynä sarjana 10 % ClO_2/2,5 % Cl_2 —>87,5 % Cl_2, jolloin kloori muodosti 20 % klooridioksidin koko käytettävissä olevasta kloorista. Vertailuajot suoritettiin sarjalla 10 % ClO_2 —>90 % Cl_2 ja 10/90-seoksilla.

E_1-kappa-arvot määritettiin ja tulokset esitetään graafisesti kuvioissa 5, 6 ja 7. Kuten kuviosta 5 nähdään ja verrattaessa kuvion 4 87 % ClO_2/13 % Cl_2 - tulokseen, on hyödyllistä käyttää vesiliuosta, joka sisältää klooridioksidia ja klooria, valkaisukemikaalien sarjalisäyksessä verrattuna seoksiin, vaikka etu pienenee, kun kloorin muodostama käytettävissä olevan kloorin määrä klooridioksidiliuoksessa kasvaa.

Kuten kuvioista 6 ja 7 nähdään, verrattaessa niitä kuvaan 5, etu, joka saavutetaan käyttäen valkaisukemikaalien sarjalisäystä, heikkenee kloorin kokonaismäärän kasvaessa. Kuviossa 7, jossa klooridioksidi muodostaa 10 % koko käytettävissä olevasta kloorista, ei ole merkittävää eroa klooridioksidin ja kloorin seosten ja sarjalisäyksen välillä ja tapauksessa D/C ⟶ C tulokset ovat marginaalisesti huonommat kuin tapauksessa D/C.

Esimerkki VI

Tämä esimerkki kuvaa tuloksia, jotka saavutettiin toisella ClO_2:n ja Cl_2:n suhteella valkaisuperiodissa.

Esimerkissä I käytettyä havupuumassaa valkaistiin 60°C:ssa ja 3,5 %:n konsistenssilla 30 minuuttia lisätyn Cl_2:n ekvivalenttiarvolla 6,9 % käyttäen 60 % käytettävissä olevasta kloorista ClO_2:na ja 40 % käytettävissä olevasta kloorista Cl_2:na liuenneen orgaanisen materiaalin läsnäollessa, jonka määrä kohosi 6,3 %:iin TOC massasta laskettuna.

Tämän valkaisuvaiheen jälkeen massa pestiin, uutettiin emäksellä 12 %:n konsistenssilla kaksi tuntia 70°C:ssa käyttäen 2,8 % NaOH ja pestiin sitten uudelleen. Massa testattiin sitten ominaisuuksiensa suhteen.

Eräässä kokeessa klooridioksidin ja kloorin vesiliuos, joka sisälsi kaiken klooridioksidin, ts. 60 % käytettävissä olevasta kloorista ja 4 % Cl_2 käytettävissä olevana kloorina (ts. liuos, jossa koko käytettävissä olevasta kloorista ClO_2 muodosti n. 93 % ja Cl_2 n. 7 %) lisättiin ensin massaan ja sen jälkeen 2 1/2 minuuttia myöhemmin ilman välipesua jäljellä olevan kloorin vesiliuos, ts. 36 % käytettävissä olevasta kloorista.

Toisessa kokeessa käytettiin samaa klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta ensimmäisessä lisäyksessä, mutta toisessa lisäyksessä, joka tehtiin 2 1/2 minuuttia ensimmäisen lisäyksen jälkeen ilman välipesua, käytettiin vesiliuosta, joka sisälsi 36 % käytettävissä olevasta kloorista, josta klooridioksidi muodosti 4 % ja kloori 32 %.

Kolmannessa kokeessa klooridioksidi lisättiin ensin sen vesiliuoksena 2 1/2 minuuttia ennen kloorin lisäystä sen vesiliuoksena ilman mitään välipesua.

Neljännessä kokeessa klooridioksidi ja kloori lisättiin niiden vesiliuoksena, joka sisälsi kaiken ClO_2:n ja Cl_2:n.

Saadut tulokset esitetään seuraavassa taulukossa II:

Taulukko II

Sarjavalkaisu Vaihe 1 D/C	Vaihe 2 D/C	Kappaluku	K-luku	Viskositeetti cP
60/4	0/36	5,23	4,05	26,8
60/4	4/32	5,75	4,44	26,7
60/0	0/40	5,68	4,44	26,3
60/40	-	7,73	5,87	26,3

Yllä olevan taulukon II tulokset osoittavat sitä parannusta kappa- ja K-luvuissa, joka saavutettiin käyttäen sarjavalkaisujärjestystä ensimmäisessä valkaisuperiodissa.

Tämän selostuksen yhteenvetona tämä keksintö kohdistuu valkaisuprosessiin, joka tekee mahdolliseksi voittaa liuenneen orgaanisen hiilen läsnäolosta aiheutuvat haitalliset vaikutukset ja toteuttaa kemikaalien hyväksikäyttö taloudellisesti. Muutokset ovat mahdollisia keksinnön suojapiirin puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosakuitumateriaalin valkaisemiseksi vesisuspensiossa käyttämällä valkaisuaineina klooridioksidia ja klooria, jolloin klooridioksidi käsittää 20-95 % käytettävissä olevasta kloorista, t u n n e t t u siitä, että massasuspensio sisältää liuennutta orgaanista ainetta määrässä 2-10 paino-% TOC laskettuna massasta, että ensimmäisessä valkaisuvaiheessa käytetään valkaisuaineena klooridioksidin vesiliuosta tai klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta ja että massa saatetaan ilman välipesuvaihetta toiseen valkaisuvaiheeseen, jossa käytetään klooria valkaisuaineena.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensio sisältää liuennutta orgaanista ainetta määrässä 2-10 paino-% TOC laskettuna massasta että käytetty klooridioksidi käsittää 40-90 % koko valkaisuvaiheissa käytettävissä olevasta kloorista ja että ensimmäinen vaihe suoritetaan käyttäen klooridioksidin vesiliuosta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensio sisältää liuennutta orgaanista ainettamäärässä 2-10 paino-% TOC laskettuna massasta, ja että ensimmäinen vaihe suoritetaan käyttäen klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta, joka sisältää klooria noin 5-10 % tämän liuoksen käytettävissä olevasta kloorista.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensio sisältää liuennutta orgaanista ainetta määrässä 2-10 paino-% TOC laskettuna massasta, ja että ensimmäinen vaihe suoritetaan käyttäen klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta, joka sisältää klooria noin 7-10 % tämän liuoksen käytettävissä olevasta kloorista.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensio sisältää liuennutta orgaanista ainettamäärässä 2-10 paino-% TOC laskettuna massasta, ja että ensimmäinen vaihe suoritetaan käyttäen klooridioksidin ja kloorin vesiliuosta, joka sisältää klooria määrän, joka on yli 10 % ja enintään noin 30 % tämän liuoksen käytettävissä olevasta kloorista.

6. Jonkin patenttivaatimuksen 2-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspension liuenneen orgaanisen materiaalin pitoisuus on noin 3,5 - 6,5 paino-% TOC laskettuna massasta.

7. Jonkin patenttivaatimuksen 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäinen ja toinen valkaisuvaihe suoritetaan noin 35-70°C:n lämpötilassa, edullisesti noin 50-60°C:ssa.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että ensimmäisen ja toisen valkaisuvaiheen kokonaisvalkaisuaika on noin 30-60 min, ja että toinen valkaisuvaihe aloitetaan noin 5 s - 10 min, edullisesti noin 30 s - 5 min ensimmäisen valkaisuvaiheen alotuksen jälkeen.

9. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vähintään 30 % ensimmäisessä valkaisuvaiheessa käytetystä valkaisukemikaalin kokonaismäärästä kulutetaan ennen toisen valkaisuvaiheen alottamista.

10. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että suspensiossa oleva liuennut orgaaninen materiaali on peräisin pesuveden virtauksesta vastavirtaan selluloosan virtauksen suhteen sellaisen monivaiheisen valkaisu- ja puhdistusmenetelmän läpi, jonka poistovirtaa käytetään valkaisemattoman selluloosan pesuun ennen valkaisua.

11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että valkaisu on monivaiheisen valkaisu- ja puhdistusmenetelmän ensimmäinen valkaisuvaihe.

Patentkrav:

1. Blekningsförfarande för blekning av cellulosafibermaterial, företrädesvis trämassa, i vattensuspension under användande av klordioxid och klor, varvid klordioxiden bildar ca. 20-95 % av totalt användt, tillgängligt klor, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda suspension utsätts för ett första blekningssteg under användande av en blekningskemikalie i form av en vattenlösning av klorcioxid eller av klordioxid och klor, och att suspensionen utan mellankommande tvättning utsätts för ett andra blekningssteg under användande av klor; varvid suspensionen innehåller löst organiskt material, som är närvarande som förorening.

2. Blekningsförfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att suspensionen innehåller löst organiskt material i en mängd av ca. 1-10 % per vikt TOC beräknat på massa, varvid den använda klordioxiden bildar 40-90 % av totalt tillgängliga kloret som används i blekningsstegen och första steget utföres under användande av en vattenlösning av klordioxid.

3. Blekningsförfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att suspensionen innehåller löst organiskt material i en mängd av ca. 1-10 % per vikt TOC beräknat på massa, och att första steget utföres under användande av en vattenlösning av klordioxid och klor som innehåller klor i en mängd av ca. 5-10 % av tillgängliga kloret i nämnda lösning.

4. Blekningsförfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att suspensionen innehåller löst organiskt material i en mängd av ca. 1-10 % per vikt TOC beräknat på massa, och att första steget utföres under användning av en vattenlösning av klordioxid och klor som innehåller klor mer än ca. 10 % och upp till ca. 30 % av tillgängligt klor i nämnda lösning.

5. Förfarande enligt något av patentkraven 2-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att innehållet löst organiskt material i suspensionen är ca. 3,5 - 6,5 % per vikt TOC beräknat på massa.

6. Förfarande enligt något av patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att första och andra blekningssteget utföres vid en temperatur av ca. 35-70°C, företrädesvis vid ca. 50-60°C.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att totala blekningstiden för första och andra blekningssteget

är ca. 30-60 minuter, varvid andra blekningssteget inleds ca. 5 sekunder till ca. 10 minuter, företrädesvis ca. 30 sekunder till ca. 5 minuter efter påbörjandet av första blekningssteget.

8. Förfarande enligt något av patentkraven 6-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att åtminstone 30 % av totalmängden blekningskemikalie förbrukas i första blekningssteget före inledandet av andra blekningssteget.

9. Förfarande enligt något av föregående patentkraven, k ä n n e t e c k n a t därav, att det lösta organiska materialet i suspensionen uppkommer från tvättvatten som rinner i motström i förhållande till massaströmningen genom en bleknings- och reningsbehandling i flera steg, varvid utflödet från nämnda flerstegsbehandling används för tvättning av oblekt massa före blekningsprocessen

10. Förfarande enligt patentkravet 9, k ä n n e t e c k n a t därav, att blekningsförfarandet är första blekningssteget i bleknings- och reningsbehandlingen i flera steg.

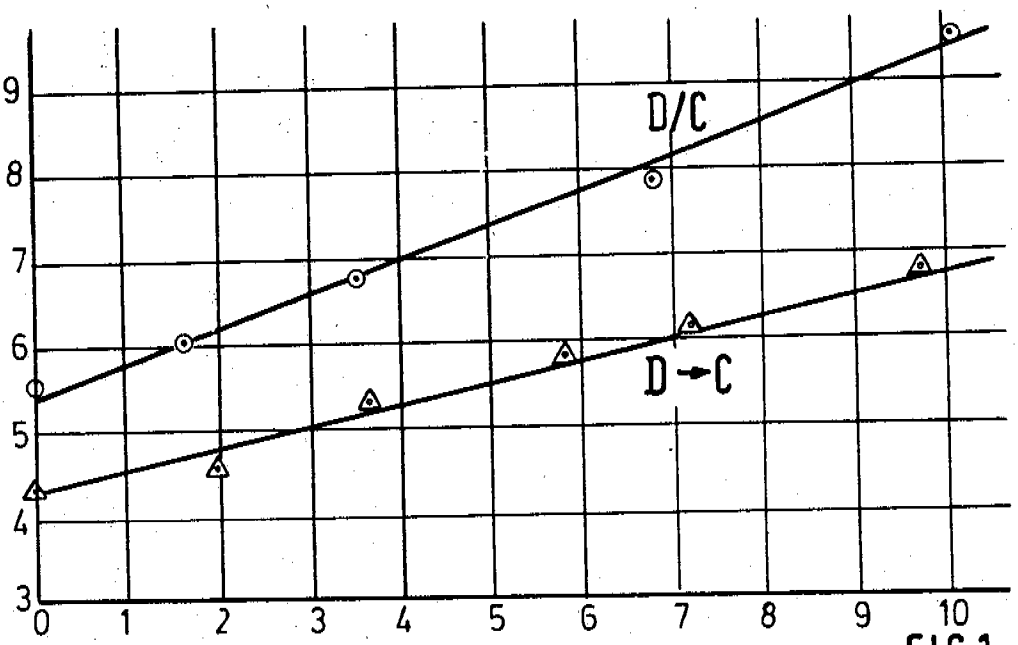


FIG.1

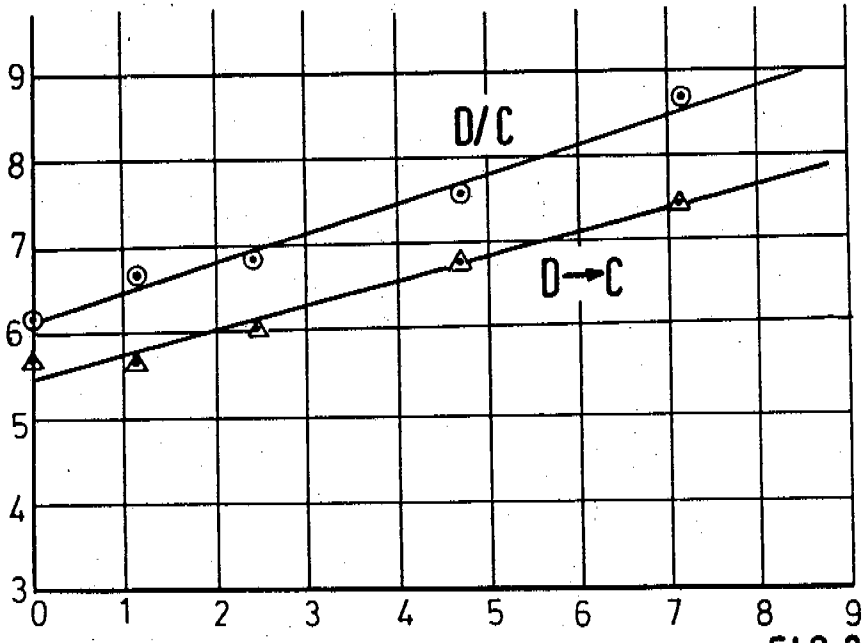


FIG.2

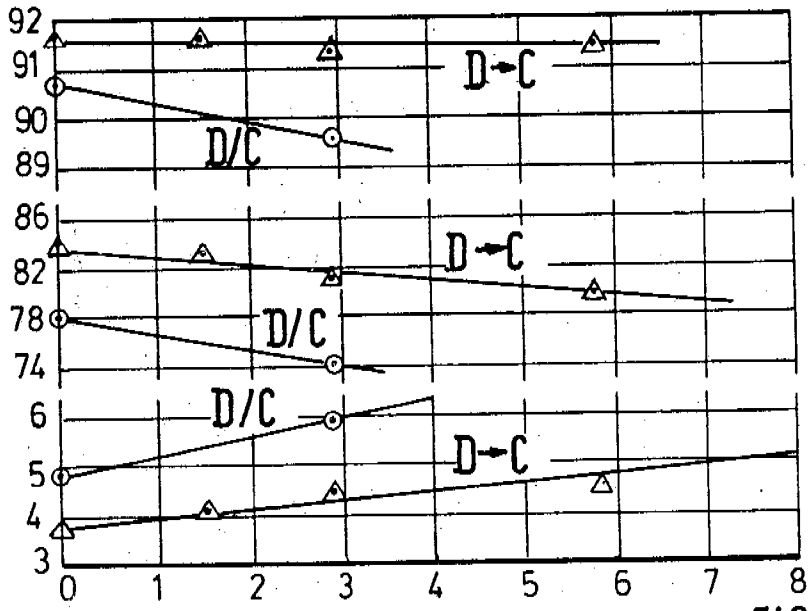

92
91
90
89
D→C
D/C
86
82
78
74
D→C
D/C
6
5
4
3
D/C
D→C
0
1
2
3
4
5
6
7
8

FIG.3

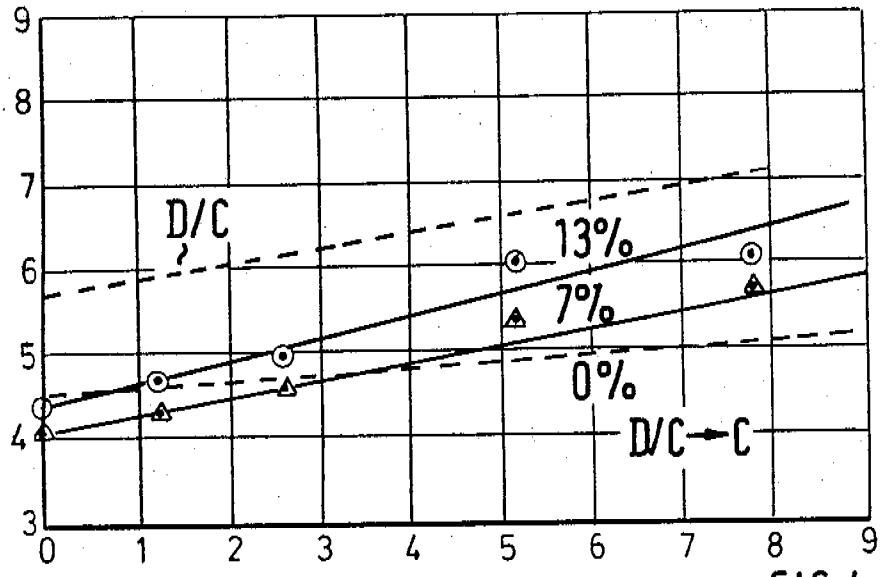

9
8
7
6
5
4
3
D/C
?
13%
7%
0%
D/C→C
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9

FIG.4

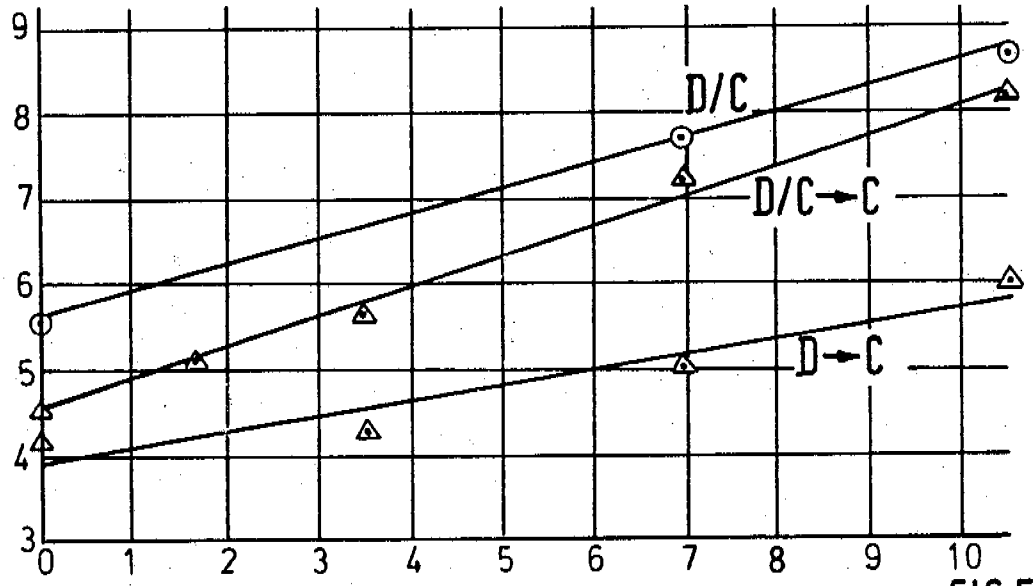


FIG.5

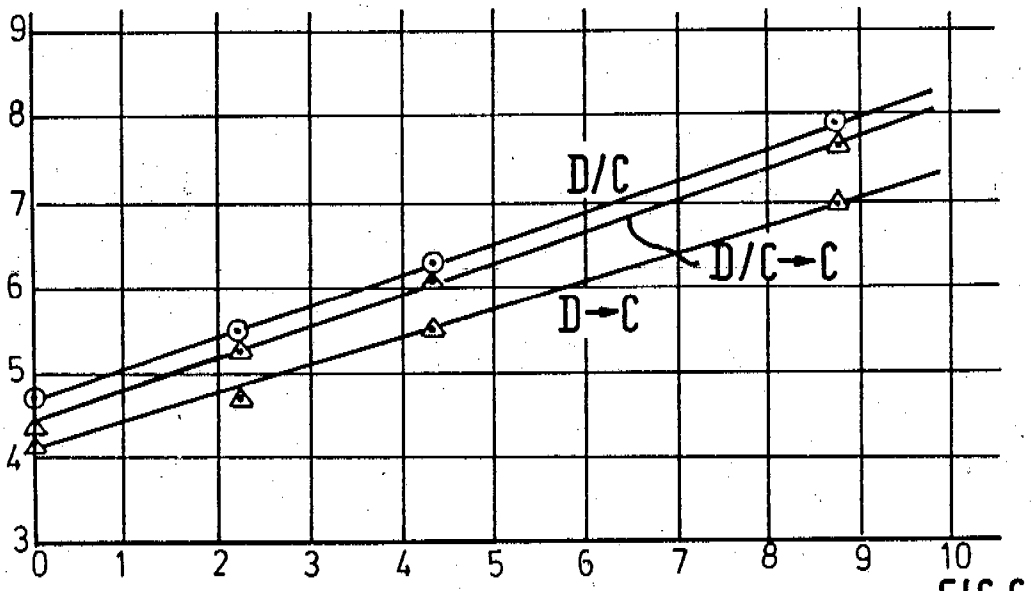


FIG.6

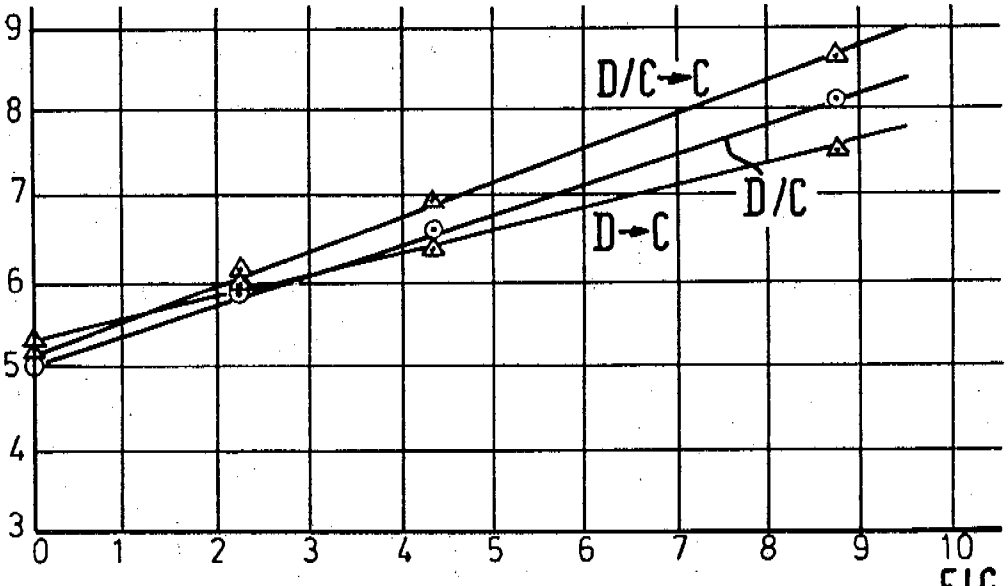


FIG.7