

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 753077 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **753077**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification (IPC¹)
C02C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **04.11.1975**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **04.11.1975**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **12.05.1976**

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

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

11.11.1974 US 522653

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Rohm and Haas Co, Independence Mall West, Philadelphia, Pa. 19105, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Rock, Steven Lee, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

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

Selluloosatehtaan jätevesien valkaisu

Blekning av avfallsvatten från cellulosafabrik

ROHM AND HAAS COMPANY, Independence Mall West, Philadelphia, USA

kaänös !

Selluloosatehtaan jätevesien ^{värinpoisto} valkaisu -
Blekning av avfallsvatten från cellulosafabrik

^{värinpoisto} Tämä keksintö koskee selluloosatehtaan jätevesien, erityisesti valkaisu-
semattoman sulfaattiselluloosan jätevesien valkaisua. Tarkemmin määri-
teltynä keksintö koskee näiden jätevesien valkaisua käyttämällä suuri-
verkkoista alifaattista, mieluummin akryylistä, pehmeätä anioninvaih-
tohartsia.

Nykyaikainen selluloosateollisuus käyttää kemiallista menetelmää hajottamalla puulastut ruskeaksi selluloosaksi, josta pesun ja jatkokäsittelyn jälkeen saadaan vaaleanruskeata valkaisuamatonta paperia. Nämä pesuvedet ja lauhteet tuottavat suuria määriä erittäin väripitoisia jätevesiä, joissa värishiukkaset ovat ligniinin ja sen sivutuotteiden muodossa. Näitä ligniinituotteita ei biologisella käsittelyllä voi tehokkaasti poistaa tai hajottaa. Ne ovat haittana teollisuudelle, koska ligniini ja sen sivutuotteet veteen juoksutettuina estävät auringonvalon pääsyn ja siis veden eläin- ja kasvikunnan fotosynteesin. Se järkyttää vesiorganismien normaalia käyttäytymistä ja luo esteettisesti epämiellyttävän ympäristön. Tällaisten haitallisten piirteiden takia valtion viralliset asetukset ovat tiukentuneet

ympäristön suojelemiseksi tällaisilta vaarallisilta lauhteilta kun niitä juoksutetaan vesiin, jotka on tarkoitettu kaupungin, teollisuuden tai virkistäytymisen käyttöön.

Tämä keksintö koskee tehokasta menetelmää värihiukkasten poistamiseksi käytetyistä selluloosan lauhteista tai valkaisuemattomista jätevesistä taloudellisesti ja tähän saakka saavuttamattomassa määrässä. Valkaisuemattomalla jätevedellä tarkoitetaan kaikkea selluloosatehtaan lauhdetta, joka ei sisällä hapettavan vaiheen jätevettä. Esimerkiksi valkaisuemattomissa sulppu pestään tavallisesti ennen kloorivalkaisuvaihetta. Vaikka tätä vettä käytetään valkaisuemattaissa niin se on valkaisuematon jätevä, kuten edellä on mainittu. Tyypillisiä valkaisuemattomia jätevesiä ovat emäksinen uute, pesu- ja suodatinvedet, sakeuttimen jätevesi, mustan lipeän vuodot, laimennettu kuidutuksen jäteliuos ja valkaisuematon paperikoneen vesi. Tunnetun tekniikan mukaisesti eristetyt värihiukkaset poistetaan hartsista ja poltetaan lopuksi tulipesässä polttoaineena, jolloin sivutuotteina saadaan hiilidioksidia ja vettä. Menetelmään saattaa sisältyä jäteveden suodatus liejuhiukkasten määrän vähentämiseksi ja sitä seuraava jäteveden pH:n hapatus ioninvaihtoon sopivaksi. Jätevesi johdetaan sitten suuriverkkoisen akryylisen, pehmeän, vapaassa perusmuodossa olevan anioninvaihtohartsin läpi, jolloin värihiukkaset poistuvat ioninvaihdossa ja kemisorptiossa. Vapaalla perusmuodolla tarkoitetaan jokaista emäksellä regeneroitua hartsia, jota ei ole esikäsitelty tai aktivoitu happopesulla. Vaikka hartsi sisältää huomattavia määriä vapaamuotoisia kerroksia niin olisi otettava huomioon, että muut kerrokset ovat saattaneet protonisoitua. Hartsin muoto on sen takia määritelty sellaiseksi hartsiksi, jota ei ole esiaktivoitu mineraalihappopesussa. Eräs suosittu menetelmä edellyttää hartsin regenerointia ja värihiukkasten kemiallista uuttamista erilleen hartsista käyttämällä tehtaan omia emäksisiä prosessivirtoja, jotka tunnetaan nimellä pehmeä pesu tai valkolipeä. Tällainen menetelmä edellyttää edelleen, että eluomalla saatu emäksinen lauhde, josta värihiukkaset on imetty pois, palautetaan sitten normaaliin käyttöön tehtaan kuidutukseen. Värihiukkaset kulkeutuvat edelleen kuidutuksen jäteliuokseen, jota sanotaan pehmeäksi mustalipeäksi, joka sen jälkeen haihdutetaan jähmeiden kappaleiden määrän lisäämiseksi ja sitten poltetaan tehtaan emäksen talteenottouunissa haihdutusjäämän talteenottamiseksi, jota käytetään uudelleen keittonesteen valmistamiseksi. Vaihtoehtoisesti eluomalla saatu emäksinen lauhde voidaan palauttaa suoraan pehmeän mustalipeän talteenottojärjestelmään.

Tämän keksinnön mukaiseen menetelmään saattaa liittyä erikoistuja, koska käytettäessä moneraalilihapolla esikäsittelemätöntä hartsia vältetään värihiukkasten saostuminen hartsipatsaassa, mikä usein saattaa tapahtua mikäli hartsia käytetään suolan, kuten HSO_4^- :n muotoisena. Lisäksi se mahdollistaa paikallisen regenerantin käyttämisen kuten tehtaan Na_2S sisältävän emäksisen lauhteen, joka hartsin muodon ansiosta estää H_2S :n muodostumisen. Keksinnön mukainen menetelmä alentaa ligniinin ja sen sivutuotteiden poistamisen lisäksi biologista hapen tarvetta (BOD) ja kemiallista hapen tarvetta (COD) ja poistaa edelleen myrkyllisiä orgaanisia epäpuhtauksia, kuten luonnollisia hartsihappoja ja rasvahappoja. Aikaisemmin käytetyt menetelmät selluloosatehtaan yleisten jätevesien valkaisuun voidaan luokitella kolmeen erillaiseen kategoriaan. Eräästä menetelmästä puhutaan yleisesti minikalkkimenetelmänä. Toinen menetelmä käyttää alunasaostusta ja kolmas on ioninvaihtomenetelmä, joka on suunniteltu erityisesti valkaistuja jätevesiä varten.

Minikalkkimenetelmässä lisätään 1000-2000 ppm kalsiumhydroksidia jäteveteen orgaanisen kalsiumsaostuman muodostamiseksi. Tämä värihiukkasia sisältävä lieju kuivataan ja poltetaan sitten tehtaan kalkkiuunissa kalsiumoksidin talteen saamiseksi ja värihiukkasten polttamiseksi tuhaksi. Alunasaostusmenetelmä on samanlainen kuin minikalkkimenetelmä sikäli, että aluna muodostaa alumiinisen orgaanisen saostuman, joka puolestaan kuivataan ja poltetaan värihiukkasten tuhoamiseksi. Näiden menetelmien haittana on se, että ne vaativat suuria määriä kalliita kemikaaleja ja lisäksi vakavana esteenä ovat liejun käsittelyongelmat. Kolmas käsittelymenetelmä edellyttää ioninvaihtosysteemiä. Tämä julkistetussa ruotsalaisessa patenttihakemuksessa n:o 11726/71 selostettu menetelmä edellyttää pehmeän anioninvaihtohartsin käyttöä suolan, mieluummin HSO_4^- :n muodossa. Tämä hartsi on regeneroitava ostetun rikin (Na_2S) vapaan emäksen kanssa myrkyllisen rikkivedyn muodostumisen estämiseksi. On havaittu, että tällaisen hartsin käyttö bisulfaattisessa muodossa valkaisemattomiin jätevesiin aiheuttaa värihiukkasten saostumisen hartsikerrokseen, joka johtaa liialliseen paineen pienentymiseen kerrosta kohden, mikä mahdollisesti suuresti alentaa mahdollista virtaamisnopeutta.

Yllättävästi on havaittu, että mikäli hartseja käytetään sopivina perusmuotoina valkaisemattomiin jätevesiin niin edellisen kaltaiset haitat katoavat ioninvaihdossa.

On pantava merkille, että on olemassa neljäs edellisen tapainen menetelmä, joka myös on erityisesti suunniteltu valkaistun sulfaattiselluloosatehtaan jäteveden valkaisemiseksi ja jota on selostettu US-patentissa 3 652 407. Tämä menetelmä, joka käyttää polymeeristä adsorboivaa ainetta, jolla ei ole ionista reaktiokykyisyyttä, käsittelee erittäin väripitoisia valkaistuja jätevesiä. Näiden jätevesien luonteesta johtuen näiden lauhteiden pH on alle 3 ja sen takia on ihanteellista käyttää ionitonta adsorbenttia. Valkaisemattomia jätevesiä tuottavilla tehtailla ei yleensä ole käsillä happoja ja siksi ne hävittävät luonteeltaan alkalisen jäteveden.

Sen takia tämän keksinnön tarkoituksena on aikaansaada tehokas menetelmä valkaisemattoman jäteveden valkaisemiseksi. Tämän keksinnön erityisenä tavoitteena on sellaisen menetelmän aikaansaaminen, joka tekee tarpeettomaksi liejun käsittelyn. Edelleen tämän keksinnön erityisenä tavoitteena on aikaansaada taloudellinen menetelmä, joka käyttää hyväkseen vain paikallisia materiaaleja. Tämän keksinnön lisätavoitteena on välttää epäpuhtaan glaubersuolan (Na_2SO_4):n syntymistä paakkuina liiallisia määriä. Edelleen tämän keksinnön tavoitteena on aikaansaada menetelmä, jonka toiminta on tunnettu suhteellisen halvoista kustannuksista ja alhaisista asennuskustannuksista.

*huom
luettelo*

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetyt hartsit käsittävät suuriverkkoisia akryylisia, pehmeitä ioninvaihtohartseja. Hartseille on lisäksi tunnusomaista korkea pK_b . Tällaiset hartsit on johdettu sopivista monoetyleenisesti tyydyttämättömistä monomeereistä, jotka sisältävät tai voivat olla valikoidut sellaisista monomeereistä kuin metyyliakrylaatti, etyyliakrylaatti, propyyliakrylaatti, isopropyyliakrylaatti, butyyliakrylaatti, tertiäärinen butyyliakrylaatti, etyyliheksyyliakrylaatti, sykloheksyyliakrylaatti, isobornyyliakrylaatti, bentsyyliakrylaatti, fenyyliakrylaatti, alkyylifenyyliakrylaatti, etoksimetyyliakrylaatti, etoksietyyliakrylaatti, etoksipropyyliakrylaatti, propoksimetyyliakrylaatti, propoksietyyliakrylaatti, propoksi-propyyliakrylaatti, etoksifenyyliakrylaatti, etoksibentsyyliakrylaatti, etoksisykloheksyyliakrylaatti ja vastaavat metakryylihapon esterit, etyleeni, propyleeni, isobutyleeni, di-isobutyleeni, styreeni, vinyylitolueeni, vinyylikloridi, vinyyliasetaatti, vinylideenikloridi, ja akryylnitriili. Sellaiset polyetyleenisesti tyydyttämättömät monomeerit, jotka sisältävät vain yhden polymeroitavan etyleenisesti tyydyttämättömän ryhmän, kuten isopreeni, butadieeni ja kloropreeni on

myös katsottava kuuluvaksi monoetyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien luokkaan.

Yllä mainitut monomeerit kopolymerisoidaan mieluummin tavallisesti ristikytkeäjinä mainittujen komonomeerien kanssa, joita on 4-50 % monomeerien tai monomeerisekoituksen painosta.

Tällaiset polyetyleenisesti tyydyttämättömät ristikytkeävät monomeerit saattavat tyypiltään olla polyfunktionaalisia metakrylaatteja, esimerkiksi etyleeniglykolidimetakrylaattia tai trimetyleenipropaanidimetakrylaattia. Toiset ristikytkeävät monomeerit saattavat sisältää divinyylibenseeniä, trivinyylibenseeniä, alkyylidivinyylibenseeniä ja niissä on 1-2 hiiliatomin 1-4 alkyyliryhmää substituoituina benseenisydämeen ja akryylitrivinyylibentseenejä, joissa on 1-2 hiiliatomin 1-3 akryyliryhmää substituoituina benseenisydämeen, kuten US-patentissa 3 531 463 on selostettu. Näiden polyfunktionaalisten monomeerien homopolymeerien ja kopolymeerien lisäksi yksi tai useampi niistä saattaa kopolymerisoitua 50 %:sesti (monomeeriseoksen kokonaispainosta) (1) monoetyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien (2) juuri mainituista polyfunktionaalisista meereistä eroavien polyetyleenisesti tyydyttämättömien monomeerien tai (3) kohdissa (1) ja (2) mainituista tehdyn sekoituksen kanssa.

Esimerkkejä alkyylisubstituoiduista di- ja trivinyylibenseeneistä ovat erilaiset divinyylitolueenit, divinyyliksyleenit, divinyylietyyli-benseeni, 1,4-divinyyli-2,3,5,6-tetrametyyli-benseeni, 1,3,3-trivinyyli-2,4,6-trimetyyli-benseeni, 1,4-divinyyli, 2,3,6-trietyyli-benseeni, 1,2,4-trivinyyli-3,5-dietyyli-benseeni, 1,3,5-trivinyyli-2-metyyli-benseeni.

Esimerkit muista ei-ionogeenisistä polyetyleenisesti tyydyttämättömistä yhdisteistä, jotka saattavat käsittää jopa 50 paino-% polymeristä, sisältävät divinyylinafteeneja, diallyyliftalaattia, etyleeniglykolidiakrylaattia, etyleeniglykolidimetakrylaattia, divinyylisulfonia, polyvinyyli- tai polyallyylietereitä glykolista, glyserolista, pentaerytritolistä, glykolin mono- tai ditiojohdannaisista ja resorsinolistä, divinyyliketonista, divinyylisulfidista, allyyliakrylaatista, diallyylimaleaatista, diallyylifumaraatista, diallyylisukkinaatista, diallyylikarbonaatista, diallyylimalonaatista, diallylioksalaatista, diallyliadipaatista, diallyylisebasiinista, divinyylisebasiinista,

diallyylitartraatista, diallyylisilikaatista, triallyylitrikarballylaatista, triallyyliakonitaatista, triallyylisitraatista, triallyyli-fosfaatista, N,N'-metyleenidiakryyliamidista, N,N'-metyleenidimetakryyliamidista, N,N'-etyleenidiakryyliamidista, trivinyylinaftaleenis-ta ja polyvinyylisantraseeneista.

Kuten edellä on mainittu käytetään mieluummin lietteen polymerisoin-timenetelmää. Polymerisointi suoritetaan 40-120°C:n lämpötilassa ja ilmakehän, sen ali- tai ylipaineessa, jolloin aikaansaadaan polymeeri-sia pallosia tai rakeita. Erilaisia suspendoimisaineita voidaan käyt-tää monomeerisen liuottimen saostumisen lisäämiseksi vesiväliaineeseen halutun suurina osasina. Tyypillistä näille aineille, joita tunnetaan suuri joukko, on se, että ne ovat vesiliukoisia polymeerisiä aineita kuten polyvinyylialkoholi, hydroksietyyliselluloosa, metyylliselluloosa, tärkkelys ja muunnetut tärkkelykset, hydrolysoitu etyleeni, maleiini-anhydridipolymeerit, hydrolysoitu styreenimaleiini ja anhydridikopoly-meerit, akryyliamidinatriumakrylaattikopolymeerit, natriumalkrylaatti-kopolymeerit, polyvinyyli-imidatsolipolymeerit ja sen suolat sekä sen kaltaiset.

Muita hyvin tunnettuja suspendoimisaineita ovat hienojakoiset jähmät kuten magnesiumsilikaattivaha ja CAB-O-Sil-nimisenä myytävä hienoja-koinen silikaatti, hienojakoinen savi ja sen kaltaiset. Toisinaan ovat tavanomaiset pinta-aktiiviset materiaalit käyttökelpoisia kuten oktyylifenoksipolyetoksietanoli, natriumlauryylisulfaatti, natrium-stearaatti ja muut. Sopivia katalyyttejä, yleensä 0,1-3 %:n rajoissa monomeerin tai monomeerisekoituksen painoon nähden voidaan käyttää aikaansaamaan vapaa radikaali sytytys polymerisointireaktiossa. Esi-merkit sisältävät bensoyyliperoksidia, lauroyyliperoksidia, t-butyyl-i-hydroperoksidia, t-butyyliperbensoaattikumeeniperoksidia ja atsokata-lyyttejä kuten atsodi-isobutyronitriili tai atsodi-isobutyronamidi. Sopivat faaseja jatkavat tai erottavan liuottimet sisältävät esimerkik-si metyyli-isobutyylkarbinolia, metyyli-isobutyylketonia, di-isobu-tyylketonia, N-butyylasetaatia, ksyleeniä, tolueenia, iso-oktaania jaklorobenseeniä samoin kuin muita tämän alan aineita.

Suosituin osuus polyetyleenisesti tyydyttämättömästä ristikytkeäväs-tä monomeeristä tai sanotun monomeerin sekoituksesta on 5-30 ja vielä mieluummin 7-20 monomeerin kokonaissekoituksen painosta, josta hart-si on valmistettu. Lietteen polymerisointi tuottaa tavallisesti hart-sia rakeiden tai pallosten muodossa, pallosten halkaisijan koon ol-lessa 0,1 - noin 3:een millimetriin keskimäärin. Keksinnön menetelmäs-

sä käytetyn suuriverkkoisen hartsin hiukkasten koko saattaa vaihdella 12-100 meshiin (U.S. Standard Screen Series). Hartsihiukkaset vaihtelevat mieluummin 20-60 meshiin sopivan valkaisun tasapainottamiseksi käytännön patsaan paineen alenemisen kanssa.

Suuriverkkoisille hartseille on luonteenomaista, että niissä kauttaltaan esiintyy polymeerinen "ylimääräisten geelimäisten" pienoiskanavien tai huokosten verkosto. Koska nämä pienoiskanavat ovat hyvin pieniä, ne ovat suuria verrattuina tavanomaisten homogeenisten ristikytkeytyneiden geelien huokosiin. Keksinnössä käytettäväksi sopivilla suuriverkkoisilla hartseilla saattaa olla erityiset, vähintään $5 \text{ m}^2/\text{g}$ -500 m^2/g suuruiset pinta-alat.

Kuten edellä on mainittu niin korkea pK_b on lisäksi luonteenomaista näille hartseille. Tämä pK_b saattaa vaihdella 5-10, mieluummin 6-9,5.

vaihtopinto
Valkaisuprosessi voidaan suorittaa joko määräaikaisena kerrosoperaationa tai jatkuvana. Hartsi voidaan esimerkiksi kasata sopiviksi kennoiksi tai laitteiksi, jotka useimmissa käytännön toimissa muotoutuvat torniksi tai patsaaksi, joka on sopivasti täynnä hartsihiukkasia, jotka voivat olla tarkoituksenmukaista kokoa tai meshiä. Juokseva sekoitus tai sisäänvirtaava lauhde johdetaan hartsimassan läpi sopival- la nopeudella ylhäältä alaspäin tai päinvastoin niin, että yksi komponenteista joutuu hartsin pinnalle. Vaihtoehtoisesti hartsihiukkaset voivat kulkea vastavirtaan sisäänvirtaavaan pesuveteen nähden. Hiukkaset voidaan esimerkiksi jatkuvasti syöttää patsaan tai tornin huippuun, jonka juurelle nestettä jatkuvasti syötetään, hiukkaset poistetaan pohjasta seuraavaan käsittelyyn, jossa sorboidut aineet poistetaan tai erotetaan. Prosessi voidaan suorittaa virtaamisnopeuden ollessa keskimäärin 4-35 kerrostilavuutta tunnissa ja prosessin etuihin kuuluu, että sen mahdollisuuksien rajoihin hyvin sopii 15-25 kerrostilavuutta tuntia kohden.

2 Kerrokseen virtaavan veden optiseksi tiheydeksi on pH:n ollessa säädetty 7,6:ksi mitattu spektrofotometrin näyttäessä 465 m_μ ja tulokset on ilmaistu APHA väriyksikköinä (tai miljoonasosina platinan kobolttiasteikossa). On kuitenkin huomattava, että the National Council of Paper Industries for Air and Stream Improvement on julkaissut teknillisen tiedonannon tehtaan jätevesien mittaamiseksi ja veden värin kokoamiseksi ja sen mukaisesti näytteet pH:n säätämisen jälkeen esikäsitellään 0,8 mikronin erittäin tiheällä suodattimella, väri-

töntä sameutta aiheuttavien epäpuhtauksien poistamiseksi.

Seuraavat esimerkit, joissa kaikki osat ovat painoina, selvittävät edelleen tämän keksinnön prosessia ja sen tuloksia.

*riittämätön
selvitys*

Harts A, joka on valittu selvittämään keksinnön prosessia on suuriverkkoinen pehmeä hartsi (metyyliakrylaatti) ja sitä on saatavissa nimellä Amberlite XE-275 Rohm and Haas Companylta. Muita suuriverkkoisia pehmeitä akryylihartseja on saatavana erilaisilla kauppanimikkeillä. Viittaamme myös US-patenttiin 2 675 359, joka kuvailee pehmeitä akryylihartseja.

Esimerkki I

Valkaisemattoman sulfaattiselluloosan jätevesien valkaisu

decolorizing

Näyte valkaisemattoman sulfaattiselluloosan jätevesistä valkaistaan johdattamalla se kiinteän hartsikerroksen läpi. Näyte suodatetaan hiekkasuodattimella, ja H_2SO_4 pH säädetään 8,0:ksi. Sitten näyte suodatetaan 0,8 mikronin tiheän suodattimen läpi. Hartsikerroksen muodostaa 20 cm³ -30, +40 mesh hartsia A, joka halkaisijaltaan 1 cm läpimittaisessa, vaipalla varustetussa byrettipatsaassa kuumennetaan 60°C:een. Valkaisematonta jätevettä käsiteltiin 20 kerrostilavuudella tunnissa. Näytteen väri ennen käsittelyä on 1835 APHA väriyksikköä (pH 7,6, 465 nm). Käsitellyn näytteen väri ja kumulatiivinen valkaisu prosentti näkyvät taulukosta 1.

Taulukko 1

Valkaisemattoman sulfaattiselluloosan jätevesien valkaisu hartsi A

Kokeeseen käyt. aika (tunteja)	Käsitelty väri (APHA)	Kumulatiivinen valkaisu prosentti
1	134	92,7
2	145	92,4
3	217	91,0
4	196	90,6

Esimerkki II

Hartsin desorptio

Hartsin A (-30, +40 meshiä) regenerointiin käytetään ensin halkaisijaltaan 1 cm suuruista byrettipatsaskerrosta käsittelemään jäljiteltyä valkaisemattoman sulfaattiselluloosan jätevettä, jonka muodostaa laimea mustalipeä, joka vedellä laimennettuna saa värin 2471 APHA.

Näytettä käsitellään 45°C:sta, pH:n ollessa 8,0 ja virtausnopeuden 16 kerrostilavuutta tunnissa. Kumulatiivinen valkaisuprosentti 3 tuntia kestäneen käsittelyn jälkeen on 84,8. Hartsikerros regeneroidaan sitten käyttäen jäljiteltyä pehmeätä pesua, paperitehtaan emäksistä prosenttilauhdetta, jonka 1 %:nen NaOH muodostaa. Hartsikerrosta regeneroidaan 45°C tunnin ajan 4 kerrostilavuudella tunnissa. Jokaisen 0,25 kerrostilavuuden näytteen spektrofotometrillä absorptiota esitellään taulukossa 2.

Taulukko 2

Kuormitetun hartsin A regenerointi NaOH:lla

Kerrostilavuus	Absorptio (465 nm, pH ei säädetty 7,6:ksi)
0,25	0,109
0,5	0,171
0,75	9,3 (mitattu laimennuksena 1:50)
1,0	38,6 "
1,25	60,95 "
1,5	55,9 "
1,75	13,71 (mitattu laimennuksena 1:10)
2,0	2,178
2,25	0,794
2,5	0,611
2,75	0,451
3,0	0,375
3,25	0,267
3,5	0,215
3,75	0,148
4,0	0,117

On havaittu, että väri on kemiallisesti eluoitu hyvin väkevällä 1%:lla NaOH:lla, värin pääosan poistuessa 2:lla kerrostilavuudella.

Esimerkki III

Keksinnön mukaisten hartsien vertailu Duolite-hartseihin valkaisu-
mattoman sulfaattiselluloosan jätevesien valkaisemisessa

Kaksikymmentä cm³ yhtä hartsi A:ta (-30, +40 mesh) ja kolme Duolite-hartsia, A-4F, A-7 ja S-30 sijoitetaan 1 cm:n läpimittaiseen byretti-patsaaseen ja niitä käsitellään 4 %:lla NaOH emäksellä, jota seuraa vesipesu. Duolite-hartsin muotoa HSO₄⁻ ei käytetä edellä selostetuista syistä. Jokaista hartsiä käytetään valkaisemaan valkaisematonta jäte-

vettä, joka on suodatettu Supercellillä ja pH sen jälkeen säädetty 8,0:ksi. Virtaamisnopeutena käytetään 20 kierrostilavuutta tunnissa, 60°C:sta, sisäänvirtaavan veden värin ollessa 3482 APHA. Valkaisutulokset ovat taulukossa 3.

Taulukko 3

Valkaisu käyttämällä hartsia A ja verrattavien fenolihartsien vapaita perusmuotoja

Hartsi	Kumulatiivinen valkaisuprosentti		
	1 tunti	2 tunti	3 tunti
Hartsi A	92,2	90,3	88,3
Duolite A-4F	85,0	77,4	72,3
Duolite A-7	61,4	50,6	44,4
Duolite S-30	31,0	28,8	27,8

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosatentaan lauhteen puhdistamiseksi, joka sisältää valkaisun, t u n n e t t u siitä, että johdetaan mainittu jätevesi pH:n ollessa 6-8,5 suuriverkkoisen alifaattisen, pehmeän, vapaassa perusmuodossa olevan anionivaihtohartsin muodostaman massan tai kerroksen läpi, jolloin värihiukkaset ja epäpuhtaudet siirtyvät hartsiin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lauhde on jätevettä ei-hapettavasta vaiheesta.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsi sisältää funktionaalisen metyyliakrylaatti/divinyylibenseenikopolymeerin.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsi sisältää funktionaalisen metyyliakrylaatti/akrylonitriilikopolymeerin.
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsilta on tunnusomaista, että sillä on 6-8,5 rajoissa oleva pK_b -arvo.
6. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsi sitä poistettaessa regeneroituu emäksisen liuoksen kanssa.

decolonizing

int. org. t
näkymä
enemmän

int.
ainoa
esim.
s.8

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä epäpuhtauksien, käsittäen ligniinin ja ligniinisivutuotteet, poistamiseksi valkaisuamattoman voimapaperimassan poistovirrasta, t u n n e t t u siitä, että mainittu virta johdetaan pH-arvossa 6-8,5 makroverkkoutuneen, alifaattisen, heikon anionivaihtohartsin, jolla on korkea pK_a -arvo välillä noin 6,0-9,5 vapaana emäsmuotona, muodostaman massan tai patjan läpi, jolloin ligniini ja ligniinisivutuotteet ja muut epäpuhtaudet poistuvat ja siirtyvät hartsiin.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsi käsittää funktionaalisen metyyliakrylaatti/divinylbenseenikopolymerin.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsi käsittää funktionaalisen metyyliakrylaatti/akrylinitriilikopolymerin.
4. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että hartsilla on pK_a -arvo alueella 6-8,5.
5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kun hartsi on loppuun kulutettu, se regeneroidaan emäksisen liuoksen kanssa.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että regeneroiva emäksinen liuos saadaan paikallisesta paperimassan valmistuksen prosessivirrasta.
7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että regeneroiva paikallinen virta on tunnettu heikkona pesunesteenä tai valkolipeänä.
8. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että alifaattisessa hartsissa on akryylipääketju.

Patentkrav

1. Förfarande för avlägsnande av föroreningar, innefattande lignin och ligninbiprodukter, från en utflödesström från oblekt kraftpappersmassa, k ä n n e t e c k n a t av att man leder nämnda ström vid ett pH av 6-8,5 genom en massa eller bädd av makroretikulärt, alifatiskt, svagt anjonbytarharts uppvisande ett högt pK_a -värde av mellan ca 6,0 och ca 9,5 i den fria basformen, varvid ligninet och ligninbiprodukterna och övriga föroreningar avlägsnas och överföres på hartset.
2. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att hartset innefattar en funktionaliserad metylakrylat/divinylbensensampolymer.
3. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att hartset innefattar en funktionaliserad metylakrylat/akrylnitrilsampolymer.
4. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att hartset uppvisar ett pK_a -värde inom intervallet 6-8,5.
5. Förfarande enligt något av de föregående kraven, k ä n n e t e c k n a t av att hartset, när det är utarmat, regenereras med en hydroxidlösning.
6. Förfarande enligt krav 5, k ä n n e t e c k n a t av att den regenererande hydroxidlösningen erhålles av en procesström från pappersmassaframställningen på platsen.
7. Förfarande enligt krav 6, k ä n n e t e c k n a t av att den regenererande strömmen, som finnes på platsen, är känd såsom svagt tvättvätska eller vitlut.
8. Förfarande enligt krav 1, k ä n n e t e c k n a t av att det alifatiska hartset har en akrylhuvudkedja.

Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

H 2518/72 (= DE 2243141), H 48/77 (= SE 320425)H 3815/74 (= DE 2501719)

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

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige K 312786 (B01D 15/00) (esim. 4)

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 2710257 (162-16) (patenta 3, 4, 5, 6)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

Pat. f. US 4040546 (B01D 15/06)

NO 145466 (102 F'42)

5/1-83 AM

Allekirjoitus