



[B] (11) **KUULUTUSJULKAISU**
UTLÄGGNINGSSKRIFT 61329

C (45) Patentti myönnetty 12.07.1982
Patentti meddelat
(51) Kv.lk./Int.Cl. D 21 C 11/12

SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansöknin	751136
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	16.04.75
(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag	16.04.75
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	29.08.76
(44) Nähtävääksipanon ja kuuljulkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.03.82
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	28.02.75

Kanada(CA) 220995

- (71) Domtar Limited, P.O. Box 7210, Montreal, Quebec, Kanada(CA)
(72) George Herbert Tomlinson II, Ile Perrot, Quebec, Kanada(CA)
(74) Berggren Oy Ab
(54) Menetelmä sulfaattiselluloosatehtaan talteenottokapasiteetin nostamiseksi - Förfarande för höjning av återvinningskapaciteten hos sulfatcellulosafabriken

Tämä keksintö koskee menetelmää selluloosakeittoa käyttävän tehtaan so. sulfaattiselluloosatehtaan talteenottokapasiteetin nostamiseksi.

Alkalinen selluloosakeittoprosessi, tarkemmin sanoen sulfaattiselluloosaprosessi on ainakin Pohjois-Amerikassa ainoa tärkeämpi prosessi kemiallisen selluloosan valmistamiseksi selluloosapitoisista raaka-aineista. Tässä prosessissa lignoselluloosapitoista materiaalia, kuten puuhaketta keitetään sopivassa lämpötilassa ja paineessa nesteessä, joka koostuu oleellisesti natriumhydroksidista ja natriumsulfidista sulfidissa olevan natriumin muodostaessa n. 1/5-1/3 kokonaisnatriumista. Kun keitto on päättynyt, selluloosamassa, haluttu tuote erotetaan muusta liemestä ja sitä käsitellään edelleen vaaditulla tavalla pesu-, valkaisu-, kuivaus- ym. vaiheiden kautta. Jäljelle jäävä liemi, jota kutsutaan "mustalipeäksi", sisältää suuren määrän erilaisia orgaanisia yhdisteitä, joita on liuennut puusta keiton aikana sekä arvokkaan määrän natriumia ja rikkiä yhdistyneenä orgaaniseen aineeseen

tai toinen toiseensa. Selluloosan keittoprosessin talteenottovaihe tähtää alkuperäisen keittoliemen ("valkolipeän") uudelleenmuodostamiseen mustalipeästä, joka keittoliemi koostuu natriumhydroksidista ja natriumsulfidista. Tässä tarkoituksessa mustalipeä väkevöidään sopivaan kuiva-ainepitoisuuteen (esim. n. 55-65 %:iin) ja sen jälkeen kun täydennyskemikaali, esim. natriumsulfaatin muodossa on lisätty, se ruiskutetaan talteenottouuniin. Lipeän orgaaniset aineosat palavat oleellisesti kokonaan uunissa vapauttaen lämpöä, kun taas pääosa epäorgaanisista aineosista kerääntyy uunin pohjalla olevalle arinalle ja muodostaa sulatteen, joka koostuu oleellisesti natriumkarbonaattista ja natriumsulfidista. Lämpö otetaan talteen kuumista palamis-kaasuista kattilaosastossa höyryn muodostamiseksi. Sulate liuotetaan veteen ja liuos kaustisoidaan esim. käsittelemällä kalkilla natriumkarbonaatin muuttamiseksi natriumhydroksidiksi ja näin ollen natriumhydroksidin ja natriumsulfidin liuoksen uudelleenmuodostamiseksi. Tällä on oleellisesti prosessissa käytetyn keittolipeän koostumus.

Pienekö osa uuniin menevistä natriumsuoloista (luokkaa n. 10 %) haihtuu korkeiden lämpötilojen seurauksena. Osa näistä haihtuneista suoloista tiivistyy uunin jäähdyttävälle pinnoille ja loput tiivistyvät normaaleissa käyttöolosuhteissa kolloidisessa muodossa uunikaasuihin, kun kaasuja jäähdytetään ja ne kuljetetaan kaasussa uunin läpi ja poistetaan sen jälkeen palautettavaksi prosessiin sähköstaattisilla saostimilla tms.

Johtuen uudenaikaisesta sulfaattiselluloosatehtaasta poistuvien kaasumaisten pelkistyneiden rikkituotteiden parantuneesta valvonnasta natriumista riippumatonta rikkihäviötä on pienennetty suuresti ja tällaisissa tapauksissa vain osa natriumtäydennyksestä lisätään natriumsulfaatin muodossa mustalipeään ja loput lisätään natriumhydroksidina valkolipeään.

Talteenottouuni on rakennettu ja poltto on säädetty siten, että vaikka korkean lämpötilan hapettavat olosuhteet vallitsevat uunin yhdessä vyöhykkeessä, tavallisesti nesteen syöttösuuttimien läheisyydessä, pelkistävää ilmakehää ja sen seurauksena alempaa lämpötilaa ylläpidetään uunin alemmassa osassa arinan läheisyydessä, jossa sulat epäorgaaniset suolat kerätään talteen ja poistetaan systeemistä. Tämä pelkistävä atmosfääri varmistaa, että rikkiyhdisteiden kemiallinen pelkistyminen tapahtuu seurauksella, että sulatteessa oleva rikkiin

yhtynyt natrium muuttuu natriumsulfidiksi. Näin ollen uuniin syöttösuuttimien kautta ruiskutettu lipeä, joka yhä sisältää huomattavan määrän vettä, kohtaa ensin korkean lämpötilan voimakkaasti hapettavan vyöhykkeen. Voimakas lämpö saa sisään tulevan lipeäsuihkun dehydraoitumaan nopeasti ja tuloksena olevat nokihiukkaset putoavat joko suoraan tai uunin seinämille tapahtuvan välilaskeutumisen jälkeen alla olevalle arinalle. Siinä dehydratoituneeseen nokeen jäänyt hiili palaa pois sellaisissa olosuhteissa, että pelkistävä atmosfääri säilyy ja sulat suolat, jotka koostuvat oleellisesti natriumkarbonaatista ja natriumsulfidista, valuvat pois uunista. Tästä pelkistävästä vyöhykkeestä nousevat kaasut kulkeutuvat yllä olevan hapettavan vyöhykkeen läpi, jossa niiden hapettuminen menee loppuun synnyttäen hapettavassa vyöhykkeessä olevan lämmön ennen kuin ne johdetaan edelleen kattilaosastoon ja ulos uuninkompleksista. Ilmaa voidaan hapettavaan vyöhykkeeseen lisätä vain sekundäärisenä ilmaa lipeän ruiskutussuuttimien alla olevien aukkojen kautta tai vaihtoehtoisesti sekä sekundääristen että tertiäärysten aukkojen kautta, jotka sijaitsevat lipeän ruiskutussuuttimien yläpuolella.

On ilmeistä, että lämpötila uunin eri vyöhykkeissä määräytyy osittain ko. vyöhykkeeseen ruiskutetun ilmamäärän ja osittain käytetyn jäähdytysjärjestelmän mukaan. On selvää, että uuniin saapuvan ilman kokonaismäärän tulee olla riittävä, jotta se tekisi mahdolliseksi kaiken orgaanisen aineen täydellisen kokonaispolton; sen jakautuman pelkistävän ja hapettavan vyöhykkeen välillä on kuitenkin oltava sellainen, että se ylläpitää pelkistäviä olosuhteita arinalla lämpötilan riittäessä natriumsuoloille sulatteen muodostamiseen. Pitäen mielessä, että natriumsuolat haihtuvat uunissa vallitsevassa lämpötilassa ja että haihtumisnopeus on lämpötilasta riippuvainen, on yleensä suositeltavaa, että arinan lämpötila on suhteellisen alhainen, mutta luonnollisesti sopusoinnussa sulatteen muodostumisen kanssa. Lämpötila uunin ylemmässä osassa, nimittäin hapetusvyöhykkeessä on yleensä korkeampi kuin arinalla ja näin ollen natriumsuoloja haihtuu enemmän tästä vyöhykkeestä.

Johtuen haihtuneiden natriumsuolojen läsnäolosta polttokaasuissa on tarpeen osittain jäähdyttää näitä kaasuja siten, että kaasujen lämpötila, kun ne tulevat uunin tulistin- ja kattilaosastoihin, jotka koostuvat lähekkäin olevista putkista, on suolojen sulamispisteen alapuolella. Tämä jäähdytys toteutetaan niinkutsutulla "vesiseinämällä" ja uunin rakenteella, so. vesiseinämän muodostavat pystysuorat, toi-

siinsa liitetyt ripaputket, joita jäähdytetään kiertävällä vedellä ja uunin muoto on välttämättä korkea, jotta se antaisi kaasuille aikaa jäähtyä korkean lämpötilan polttovyöhykkeen ja haihdutinputkiosaston välillä, joka sijaitsee huomattavalla etäisyydellä sen yläpuolella. Natriumsuolat tiivistyvät vesiseinämosastolle kiinteänä faasina jäähdytettyjen putkien vieressä muuttuen nestefaasiin kuumalla puolella. Nestefaasin suolat valuvat alas arinalle. Seinämällä olevat tiivistyneet suolat muodostavat eristävän kerroksen jäähdytetyn seinämän ja uunin sisustan välille, jonka paksuus vaihtelee lämpötilan mukaan. Näin ollen mitä korkeampi lämpötila on viereisessä vyöhykkeessä uunissa, sitä ohuempi on eristävä kerros ja sitä suurempi on jäähdytymisen ja päinvastoin. Tällä tavoin haihdutinosaston lämpötila on tällöin itsesäädetty, jotta varmistettaisiin, että haihdutinputkille tiivistyvät ja uudelleen muodostuvat natriumsuolat muodostuvat heikosti tarttuvana kiinteänä aineena, joka on samanlaista kuin saatettaisiin saada sublimoimalla ja joka voidaan helposti poistaa automaattisilla "noki"-puhaltimilla, joilla uuni on varustettu. Vesiseinämän aikaansaama automaattinen lämpötilan säätö toimii vain tietyissä mitoitusrajoissa ja näin ollen polton ylikuormituksen määrä, jota voidaan sietää, on rajoitettu.

Jos uuni on ylikuormitettu, haihdutinosaston saavuttavien kaasujen lämpötila on liian korkea ja natriumsuolat tiivistyvät haihdutinputkille voimakkaasti tarttuvana kuonana, joka tukkii haihdutinosaston toiminnan eikä sitä voida helposti poistaa. Tässä ylikuormitustilanteessa lämmönsiirto haihdutinputkiin on tehoton ja putkien väliset raot kapenevat rajoittaen ilman virtausta, jolloin kaasun kapasiteetti ja tämän vuoksi ilman syöttö uuniin pienenevät molemmat. Vähentynyt ilman syöttö johtaa kemiallisesti pelkistäviin olosuhteisiin uunissa ja kaasumaiset rikkiyhdisteet ovat rikkivedyn, metyylimerkaptaanin jne. muodossa synnyttäen näin huomattavan hajuongelman. Jatkuva ylikuormitustilassa haihdutinputkiosasto tukkeutuu niin pahoin, että uuni on välttämättä suljettava ja puhdistettava.

Talteenottouunit varustetaan normaalisti riittävällä kapasiteetilla tehtaan suunnitellun selluloosankeittokapasiteetin huolehtimiseksi ja usein jopa pienellä ylikapasiteetilla, jotta tehtäisiin mahdolliseksi selluloosan tuotannon tietty lisälaajennus. Mutta kun selluloosan tarve kasvaa, selluloosan tuotanto laajenee vähitellen ja ennenmin tai myöhemmin saavutetaan piste, jossa uuni tulee ylikuor-

mitetuksi ja selluloosan tuotannon lisälaajennus on mahdotonta ilman talteenottokyvyn lisäämistä. Mutta uuden talteenottouunin asennus on sellainen, että vain tietyn koon ylittävä uuni on taloudellisesti järkevä. Tästä seuraa paradoksi, että vaikka selluloosan tuotantoa voidaan nostaa suhteellisen pienin lisäyksin, esim. 60-70 ton/päivä lisäyksin (esim. panosprosessilla), taltteenottokapasiteetin kasvu kohoaa toista suuruusluokkaa olevin lisäyksin, kuten 300 ton/päivä ja suuremmin lisäyksin. Voidaan arvioida, että uunin toiminta jatkuvissa ylikuormitusolosuhteissa ei ainoastaan tuo mukanaan taloudellisia häviöitä, vaan lisää myös suuresti pahalle haisevien rikkiyhdisteiden uloslaskemisen ja ympäristönsuojelustandardien rikkomisen vaaraa, jotka standardit säännöslaitokset ovat asettaneet. Tämä toimii olemassa olevien uunien nestekäsittelykapasiteetin erikoispakotteena.

Vaihtoehtoinen toimintatapa ylikuormitetuissa selluloosan keitto-olosuhteissa on yksinkertaisesti laskea viemäriin ylimääräinen mustalipeä. Tämä vaihtoehto johtaa kemikaalien ja talteenotettavan lämmön häviöön ja sillä on vahingollinen vaikutus talteenottoveden biokemiallisen hapen tarpeeseen, väriin ja myrkyllisyyteen. Biologisen puhdistusaltaan asentaminen pienentää poistovirran biologisen hapen tarpeen määrää, mutta sillä ei ole mitään edullista vaikutusta väriin tai epäorgaanisten kemikaalien häviöön. Tämä keksintö tekee mahdolliseksi tämän ylimääräisen lipeän polton lisäjäätteenpolttolaitoksessa, kuten leijukerrospolttoyksikkötalteenottona höyryn synnyttämiseksi ja epäorgaanisten kemikaalien uudelleenkäyttämiseksi.

Yllä olevasta käy ilmi, että talteenottouuni on itse asiassa suhteellisen monimutkainen kemiallinen reaktori, joka vaatii tarkkaa olosuhteiden valvontaa eri vyöhykkeissä sopivien reaktio-olosuhteiden varmistamiseksi ja uunista poistuvien aineiden minimoimiseksi.

Leijukerrosjätteenpolttolaitos on toisaalta yksinkertainen jätteenpolttotyyppinen laitteisto, jossa mustalipeä ruiskutetaan hapetusvyöhykkeeseen, jolloin orgaaninen materiaali palaa täydellisesti pois tuottaen epäorgaanisen jäännöksen kiinteiden rakeiden muodossa, joita poistetaan jatkuvasti leijukerroksesta. Hapetusvyöhykkeen lämpötila säädetään natriumsuolojen sulamispisteen alapuolelle (lämpötila on yleensä luokkaa 704°C) säätelemällä yksinkertaisesti polttolaitokseen tulevan veden määrää (so. mustalipeän väkevyyttä). Tätä voidaan verrata talteenottouunin hapetusvyöhykkeen korkeaan lämpötilaan (luok-

kaa n. 1093-1204°C) ja lämpötilan säätöön monimutkaisella ja kalliilla vesiseinämärakenteella. Leijukerroksen alempi lämpötila ei vain vähennä natriumsuolojen haihtuvuutta, vaan koska suolat ovat kiinteässä faasissa kuonan muodostumisen vaara haihdutinputkille eliminoituu täysin.

Kun natriumia ja rikkiä sisältäviä selluloosakeiton jäännöslipeitä poltetaan leijukerrospolttouunissa, systeemistä poistettu epäorgaaninen materiaali koostuu natriumkarbonaatista ja natriumsulfaattista. Ei ole havaittu mahdolliseksi saavuttaa täydellistä orgaanisen aineen palamista samalla, kun epäorgaanisessa materiaalissa olevat rikkiyhdisteet on pelkistettävä natriumsulfidiksi leijukerrospolttouunissa. Näin ollen vaikka on toivottavaa hapettaa ylimääräinen lipeä, joka muuten ylikuormittaisi uunia, erillisessä hapetusyksikössä, tämä voidaan tehdä vain, jos sopiva laite saadun hapetetun tuotteen huomattavien määrien pelkistämiseksi on käytettävissä.

On tunnettua polttaa neutraalista sulfiittikeitosta saatua jätelipeää leijukerrospolttoyksikössä, joka on esimerkiksi sitä tyyppiä, joka on esitetty kanadalaisessa patentissa 739 865, jäljelle jäävien epäorgaanisten materiaalien talteenottamiseksi agglomeraattien muodossa, jotka sisältävät oleellisesti natriumsulfaattia ja natriumkarbonaattia, ja näiden agglomeraattien lisäämiseksi sulfaattiprosessin mustalipeään ja niiden syöttämiseksi talteenottouuniin väkevöidyssä mustalipeässä olevina kiinteinä aineina. Tämän tyyppisen rakeen määrä, jota voidaan käyttää, on rajoitettu siihen kemikaalimäärään, joka tarvitaan häviöiden täydentämiseen, jotka selluloosan keitto- ja talteenottoysteemi ovat aiheuttaneet.

Uunin ylikuormitusolosuhteiden helpottamiseksi on ehdotettu, että poltetaan osa sulfaattijätelipeästä leijukerrosuunissa agglomeraattien muodostamiseksi, jotka sisältävät natriumsulfaattia ja natriumkarbonaattia, ja että lisätään nämä agglomeraatit mustalipeään ja syötetään se talteenottouuniin edellä neutraalin sulfiittiliemen suhteen viitatulla tavalla. On kuitenkin olemassa selvä raja sen raemaisen aineen määrän suhteen, joka voidaan syöttää uuniin mustalipeän mukana. N. 65 % kiinteitä aineita sisältävä mustalipeä syötetään normaalisti uuniin ruiskuna, joka joko "kipsautuu" uunin sille seinämälle, johon muodostuu nokea, tai vaihtoehtoisesti ruiskutetaan valvotun kokoisina pisaroina, jotta varmistettaisiin, että kaikki mustalipeän mukana

tuleva vesi haihtuu, kun pisarat putoavat hapetusvyöhykkeestä kohti arinaa (on erittäin tärkeää varmistaa, että vettä ei huomattavia määriä saavuta arinaa). Vain rajoitettuja määriä epäorgaanista materiaalia voidaan näin ollen lisätä mustalipeään häiritsemättä uunin toimintaa. On myös pidettävä mielessä, että mustalipeän erillispoltosta saatu epäorgaaninen ainelisä olisi normaalin natriumsulfaattitäydennyksen lisänä, mikä pienentää edelleen mustalipeän kapasiteettia kuljettaa rakeita suihkun läpi uuniin. Rakeet koostuvat natriumsulfaatista ja natriumkarbonaattista sulfaatin ollessa pienempi aineosa. Natriumkarbonaatti, jota ei tarvitse pelkistää kemiallisesti, virtaa kuolleena painona mustalipeässä. Myöskin epäorgaanisen materiaalin lisäys talteenottouunin suhteellisen korkean lämpötilan hapetusvyöhykkeeseen johtaa, kuten yllä esitettiin, suuremman natriummäärän haihtumiseen, mikä lisää uunin emissio-ongelmia. Patentin hakijan tiedon mukaan sulfaattipesästä johdettujen rakeiden syöttämistä uuniin väkevöidyn mustalipeän mukana ei ole koskaan kokeiltu.

Näin ollen on olemassa kaksi pääongelmaa, toinen on lisätä sulfaattijäteuunin tuotantokapasiteettia, ja toinen on saada aikaan mekanismi niiden agglomeraattien tai rakeiden huomattavien määrien kemialliseksi pelkistämiseksi, jotka ovat muodostuneet käytettyjen lipeiden leijukerroshapetuksella. Tämä keksintö tuo ratkaisun molempiin sanottuihin ongelmiin.

Tämän keksinnön tarkoituksena on näin ollen saada aikaan menetelmä sulfaattiselluloosatehtaan talteenottosysteemin kapasiteetin nostamiseksi lisäämättä oleellisesti poistumia sulfaattijätelipeän sulatustalteenottouunissa, jolloin selluloosapitoista materiaalia keitetään sulfaattiselluloosan tuottamiseksi, erotetaan mustalipeä selluloosasta, väkevöidään mustalipeä, ruiskutetaan osa väkevöidystä mustalipeästä sulfaattijätelipeän talteenottouunissa olevaan hapetusvyöhykkeeseen, jolloin muodostuu nokea ja kerätään nokikerroksena uunin pohjalla olevalle arinalle, ylläpidetään pelkistävää atmosfääriä nokikerroksessa mustalipeään sisältyvän natriumsulfaatin muuttamiseksi natriumsulfidiksi, ruiskutetaan toinen osa väkevöityä mustalipeää sulfaattilipeän talteenottouunin ulkopuolella olevaan hapetusvyöhykkeeseen mainitun väkevöidyn mus-

talipeäosan muuttamiseksi natriumkarbonaatiksi ja natriumsulfaattiksi, joissa ei ole mukaantullutta liuosta, kierretään mainittu muutettu toinen osa sulfaattijätelipeän talteenottouuniin, ylläpidetään kerroksessa sellaista lämpötilaa ja pelkistäviä olosuhteita, että muutetun toisen osan natriumsulfaatti muuttuu natriumsulfidiksi, ja poistetaan jätelipeäunista natriumsulfidi ja karbonaattisulatetta.

Keksinnön mukaan hapetusvyöhykkeessä muutetusta väkevöidystä mustalipeästä muodostetaan oleellisesti pallomaisia natriumsulfaattija natriumkarbonaattirakeita, ruiskutetaan rakeet nokikerrokselle säätäen ulkopuolisessa hapetusvyöhykkeessä muodostuvien rakeiden koko niin suuriksi, ettei uunikaasut merkittävästi vie mukanaan rakeita mutta riittävän pieniksi, etteivät ne keskeytä uunin toimintaa ja tee prosessia toimintakyvyttömäksi.

Alkalisen selluloosatehtaan kapasiteettia nostetaan siten hapettamalla osa mustalipeästä ulkopuolisessa hapetusvyöhykkeessä oleellisesti kaikkien lipeässä olevien orgaanisten aineosien polttamiseksi pois ja oleellisesti vain epäorgaanisten aineosien jättämiseksi jäljelle, jotka koostuvat pääasiassa natriumsulfaatista ja natriumkarbonaatista pienten pallomaisten hiukkasten tai rakeiden muodossa, joiden halkaisija on edullisesti 0,3-2 mm. Nämä rakeet ruiskutetaan edullisesti suoraan uunin arinalla olevalle nokikerrokselle.

Ulkopuolinen hapetusyksikkö on mieluummin leijukerrosjätteen polttolaitos, joka on säädetty tuottamaan halutulla kokoalueella olevia rakeita tai hiukkasia uuniin syötettäväksi - joissakin tapauksissa saattaa olla tarpeen edelleen käsitellä rakeita niiden koon kasvattamiseksi, jotta estettäisiin rakeiden poistuminen uunissa oleviin kaasuihin.

Niiden natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin kiinteiden hiukkasten ruiskuttaminen, jotka on saatu talteen sulfaattiprosessista tulevas-ta poltetusta lipeästä, suoraan talteenottouunin arinalla olevalle nokikerrokselle tekee mahdolliseksi toiminnan kemikaalien talteenottonopeuksilla, jotka ovat selvästi normaalitasojen yläpuolella nostamatta hapetusvyöhykkeen lämpötilaa liiallisesti. Näin ollen tämän keksinnön

avulla uunin tuotantoa voidaan nostaa oleellisesti ilman suurempaa lämpötilan nousua hapetusvyöhykkeessä.

Kun rakeet suunnataan arinalle, on pidettävä huolta siitä, että varmistetaan, että lämpötila ja pelkistysolosuhteet ylläpidetään arinalla siten, että prosessi voi toimia normaalisti, so. pelkistysolosuhteet sulfidin muodostamiseksi ja lämpötila riittävän korkeana sulatteen muodostamiseksi. Jos ylimääräistä lämpöä vaaditaan pelkistysvyöhykkeessä, tämä lämpö voidaan lisätä esim. polttamalla lisäpolttoainetta, kuten öljyä aiheuttamatta suurempia muutoksia hapetusvyöhykkeen lämpötilassa. Vaihtoehtoisesti tai öljypoltinten yhteydessä hieman enemmän happea voidaan lisätä arinatasolle primääri-ilmana suuremman CO₂-määrän muuttamiseksi CO₂:ksi välittömästi nokikerroksen yläpuolella. On kuitenkin varmistauduttava huolellisesti siitä, että pelkistävä atmosfääri säilyy niin, että sulfaatti konvertoituu sulfidiksi arinalla sulatteen muodostamiseksi, ja siitä, että riittävästi H₂:ta ja CO:ta on läsnä hapetusvyöhykkeessä vyöhykkeen lämpötilan ylläpitämiseksi.

Rakeiden varsinaista sisääntulokohtaa uuniin voidaan muuttaa; on kuitenkin suositeltavaa olla saattamatta hiukkasia alttiiksi hapetusvyöhykkeen suhteellisen korkealle lämpötilalle, sillä siinä on suurempi pyrkimys haihduttaa natriumia ja lisätä uunista poistuvien emioiden määrää. On pidettävä mielessä, että n. 60 % natriumpoistumasta syntyy uunin korkean lämpötilan hapetusvyöhykkeessä.

On tärkeää, että rakeiden koko ja tiheys ovat riittävät, etteivät ne joudu kaasuvirtaan ja kulkeudu ulos polttokaasujen mukana. Näin ollen rakeiden tai hiukkasten koon vaikka se voi vaihdella, on oltava riittävän suuri, että esiintyy minimimäärä poistumaa, eikä kuitenkaan niin suuri, että se estäisi kerroksen sopivaa toimintaa. Rakeet ovat mieluummin mahdollisimman pieniä ilman, että huomattavia määriä joutuu poistumaan ja luonnollisesti sopusoinnussa rakeidenmuodostusmenetelmän kanssa.

Rakeet tulee lisätä tasaisesti tai mahdollisimman tasaisesti kerroksen koko pinnalle. Tämä voidaan toteuttaa puhaltamalla hiukkaset uuniin mieluummin arinan viereen ja suuntaamalla ne kohti nokikerrosta tasaisena mattona nokikerroksen koko pinnan yli. Vaihtoehtoisesti hiukkaset voidaan ruiskuttaa uuniin jollakin sopivalla tavalla, esim.

heittomekanismin avulla, joka heittää hiukkaset sisään vaaditulla tavalla.

Muut piirteet ja edut käyvät ilmi seuraavasta tämän keksinnön suositeltavan toteutusmuodon yksityiskohtaisesta kuvauksesta ajateltuna yhdessä liitteenä olevien piirrosten kanssa, joissa

kuva 1 on käyrästö, joka esittää lämpötilaolosuhteita eri kohdissa tyypillistä talteenottouunian, joka toimii eri kuormitusolosuhteissa. Kuva 2 on kaavamainen esitys keksinnön suositeltavasta toteutusmuodosta sovellettuna sulfaattiselluloosatehtaan talteenottosysteemiin.

Kuvasta 1 käy ilmi, että pelkistysvyöhykkeen korkein lämpötila esiintyy uunin arinan päällä olevan nokikerroksen huipulla. Uunin maksimilämpötila löytyy hapetusvyöhykkeestä. Lämpötilojen ero kerroksen huipulla ja hapetusvyöhykkeessä riippuu uunin kuormitusolosuhteista, mistä ovat esimerkkeinä käyrät B ja C, jotka esittävät kasvavia ylikuormitusasteita. Hapetusvyöhykkeen lämpötila kasvaa dramaattisesti, kun uunian ylikuormitetaan, kun taas lämpötila kerroksen huipulla nousee hitaammin johtaen näin oleelliseen eroon näiden lämpötilojen välillä ylikuormitusolosuhteissa. Lämpötilan nousu johtuu uunin pelkistysvyöhykkeistä kehittyvien H_2 - ja CO -kaasujen palamisesta ja hapettumisesta hapetusvyöhykkeessä ($2CO + O_2$ tuottaa $2CO_2$ ja 2400 kcal/kg, kun taas $2H_2 + O_2$ tuottaa $2H_2O$ ja 2900 kcal/kg, molemmat $25^\circ C$:ssa). Ylimääräinen CO ja H_2 , joka syntyy arinalla siinä ylimääräisessä mustalipeässä olevasta lisätystä orgaanisesta aineesta, joka syötetään uuniin tavanomaisissa ylikuormitusolosuhteissa, poltetaan uunin hapetusvyöhykkeessä ja vapautunut lämpö nostaa lämpötilaa huomattavasti. Korkeammat lämpötilat hapetusvyöhykkeessä aiheuttavat uuniin ruiskutetun natriumin nopeampaa haihtumista tässä vyöhykkeessä, joka lisää huomattavasti natrium- ja rikkipoistumien määrää uunista. Kuten yllä selostettiin, tämä ylimääräinen lämpö on selvästi vahingollista laitteiston toiminnalle.

Viitaten kuvaan 2 siinä on esitetty kaavamaisesti tähän keksintöön liittyvä kokonaisselluloosavalmistussysteemi. Tässä järjestelyssä numerolla 11 yleisesti merkityn sulfaattiselluloosatehtaan selluloosan keittoprosessissa synnytetty käytetty tai mustalipeä väkevöidään tavanomaiseen tapaan esim. monikattilaisessa haihduttimessa, jota seuraa suorakosketushaihdutin ja lipeä väkevöidään n. 65 % kiinteitä aineita

sisältäväksi. Väkevöity mustalipeä, joka on vahvistettu täydennyskemikaalilla, kuten natriumsulfaattilla, syötetään talteenottouuniin ja poltetaan. Natriumsulfaattia ei ole välttämätöntä lisätä mustalipeään, esimerkiksi, jos natriumsulfaatti agglomeroitaisiin sopivan kokoisiksi rakeiksi, se voitaisiin lisätä samaan tapaan kuin yllä kuvatut rakeet tai vaihtoehtoisesti kun sulfaattiselluloosatehdasta käytetään puolikemiallisen prosessin, kuten NSSC-prosessin yhteydessä ja rakeita, jotka on muodostettu hapettamalla tästä prosessista saatua käytettyä lipeää, on käytettävissä, täydennyskemikaali voidaan syöttää lisäämällä rakeita, jotka on muodostettu hapettamalla puolikemiallisesta prosessista saatua lipeää ja ruiskuttamalla nämä rakeet suoraan arinalle yllä kuvatulla tavalla.

Joissakin tapauksissa, kuten yllä kuvattiin osa täydennyskemikaalista lisätään natriumhydroksidina valkolipeään.

Mustalipeä syötetään talteenottouuniin kohdassa 3 painesuuttimien läpi, jotka ruiskuttavat lipeän seinämien sisäpinnalle, jossa lipeä dehydra-toituu ja muodostaa noen, joka putoaa omalla painollaan arinalle 4, joka sijaitsee uunin pohjalla ja muodostaa näin huokoisen palavan nokikerroksen 5. Primääri-ilmaa lasketaan sisään kohdasta 6 tarkoin säädetyt määrät, jotka ovat selvästi täydelliseen palamiseen tarvittavan kokonaismäärän alapuolella, jotta varmistettaisiin, että pelkistävä atmosfääri säilyy nokikerroksen yläpuolella. Tämä on välttämätöntä mahdollisimman suuren sulfaattimäärän pelkistämiseksi natriumsulfidiksi. Sekundääristä ja tarvittaessa tertiääristä ilmaa lisätään vastaavasti kohdista 7 ja 8 kaasujen palamisen täydentämiseksi, joista kaasuista suuri osa on hiilimonoksidia, joka nousee nokikerroksesta, ja yleisesti sopivan lämmön talteenoton varmistamiseksi lipeän orgaanisten aineosien palamisesta. Uunista tulevat kuumat kaasut johdetaan uunin kattilaosastoon 30 ja niitä käytetään korkeapainehöyryn kehittämiseen. Näitä kuumia kaasuja voidaan edelleen käyttää lämmön talteenottamiseen suorakosketushaihduttimissa tms. Epäorgaaniset natriumsuolat, jotka ovat oleellisesti karbonaattia ja sulfidia, poistetaan uunin pohjalta kohdasta 9 sulana virtana (sulatteena), joka liuotetaan veteen tai laimeaan lipeään ja käsitellään edelleen valkolipeän kehittämiseksi.

Osa mustalipeästä ohjataan sivuun päätalteenottovirrasta ja suunnataan putken 25 kautta leijukerrosjäteuniin tai polttoyksikköön, jota on

merkitty yleisesti luvulla 20. Lipeä syötetään leijukerrosjäteuuniin n. 30-45 %:n kuiva-aineväkevyydessä ja haluttu väkevyyys saadaan esim. sekoittamalla sopivissa suhteissa alkuperäistä laimeaa mustalipeää haihduttimesta tulevaan väkevään mustalipeään, mitä kuvassa 2 esittää putkitus 26 ja 27 venttiileineen 28 ja 29, tai poistamalla lipeä haihduttimista haihdutuksen välivaiheessa, tai jollakin muulla tunnetulla tavalla. Lipeä syötetään polttoyksikköön ruiskuna, joka vapaalaitaisen tilan läpi kohdasta 13 (kuten esitetään) tai suoraan kerrokseen 14 samalla, kun kerrosta pidetään fluidisoivassa tilassa ilmavirroilla, jotka tulevat sisään useiden koverassa jakolevyssä 16 olevien suuttimien läpi ylöspäin hiukkaskerroksen läpi. Kun mustalipeä tulee polttoyksikköön, se menettää vettä haihtumalla ja näin edelleen väkevöitynyt lipeä tullessaan kosketukseen leijukerroksen liikkuvien hiukkasten kanssa, pyrkii laskeutumaan näille hiukkasille päällysteenä tai kerrostumana. Nämä hiukkaset ovat itse mustalipeän polton epäorgaanisia jäännöksiä.

Rakeiden kokoa voidaan säätää tietyissä rajoissa niiden leijukerroksesta tapahtuvan muodostumisen aikana. Jos mahdollista, on suositeltavaa, että rakeiden koko sovitetaan varmistamaan, että talteenottouunin kaasut poistavat vain vähän rakeita edellyttäen, että tämä rakeiden koon säätö on sopusoinnussa leijukerroksen asianmukaisen toiminnan kanssa. Joissakin tapauksissa riippuen käsiteltävästä lipeästä saattaa olla vaikeaa ellei mahdotonta säätää leijukerroksesta tuotettujen hiukkasten koko vaaditun suuruiseksi ruiskutettavaksi uuniin ja saattaa olla tarpeen edelleen rakeistaa ne kokoon, joka on tarkoitettu uuniin ruiskuttamiseen ilman, että ne poistuvat uunin kaasuihin, tai ruiskuttaa rakeet sillä tavoin, etteivät ne huomattavassa määrin kulkeudu pois.

Leijukerroksesta synnytytetyt rakeet ovat tavallisesti oleellisesti vapaat hiilestä ja sisältävät pääasiassa natriumsulfaatti/natriumkarbonaattiseosta suhteessa, joka riippuu kemikaalien suhteesta poltettavassa lipeässä.

Rakeet ovat mieluummin oleellisesti pallomaisia ja niiden halkaisija on luokkaa n. 0,3-2 mm, jotta saavutettaisiin optimi yhteensopivuus talteenottouunin toiminnan kanssa.

Rakeita poistetaan jatkuvasti leijukerrosyksiköstä 20 kohdassa 23 ruuvikuljettimen avulla ja ne syötetään putkeen 24, jonka läpi ne kulje-

tetaan mieluummin pneumaattisesti talteenottouuniin 10. Uunissa ne, kuten yllä esitettiin, ruiskutetaan nokikerroksen pinnalle ja levitetään mahdollisimman tasaisesti kerroksen yli sopivalla ohjauslaitteella tms. (ei näkyvissä). On suositeltavaa eristää kuljetin rakeista tapahtuvan lämpöhäviön pienentämiseksi, jotta ne voidaan ruiskuttaa kuumina uuniin ja säilyttävät täten lämpöä.

Yksiköstä 20 lähtevät polttokaasut johdetaan syklonin 17 läpi mukana kulkeutuneiden hiukkasten poistamiseksi (jotka palautetaan kerrokseen) ja voidaan sitten käyttää lämmön talteenottamiseen, esim. kattilassa 18. Näitä kaasuja voidaan edelleen käsitellä ympäristön suojelemiseksi esim. johtamalla ne suorakosketuksisen venturiskrubberin 19 tms. läpi jota seuraa täytekappaleskrubberi 21, ja päästää sitten ulkoilmaan.

Yllä oleva kuvaus on suunnattu etupäässä yhteen laitokseen, kuten sulfaattiselluloosatehtaaseen, joka toimii suuremmalla kapasiteetilla kuin talteenottouunilla on, ja se tarjoaa käytettäväksi mekanismin, jolla selluloosatehtaan kapasiteettia voidaan nostaa tekemättä välttämättömäksi huomattavaa investointia, jonka uunin korvaaminen vaatii. Kuten yllä esitettiin, muista lähteistä, esim. NSSC-keiton käytetystä lipeästä saatuja rakeita voidaan ruiskuttaa uuniin yllä esitetyllä tavalla arvokkaiden kemikaalien talteenottamiseksi puolikemiallisesta selluloosan keittoprosessista saadusta käytetystä lipeästä siihen määrään asti, joka on tarpeen käytettäväksi sulfaattiprosessin täydennyskemikaalina. Tämä järjestely olisi erityisen sopiva silloin jos NSSC-laitos ja sulfaattiselluloosalaitos sijaitsisivat samassa rakennuksessa.

Yhdistettynä mustalipeän valumien keräyssysteemiin tämä keksintö poistaa kalliin ja tehottoman mustalipeän biologisen hapetuksen tarpeen ja sen sijaan tekee mahdolliseksi lämmön ja epäorgaanisten kemikaalien talteenottamisen ja palauttamisen systeemiin samalla kun se tekee mahdolliseksi riittävän polttoilman käytön talteenottouunissa mahdollisimman pienin ilmansaastumisongelmin.

Seuraavassa on tyypillinen esimerkki tehdaskokeesta, joka on suoritettu käyttäen tätä keksintöä.

Esimerkki

Rakeita, jotka sisälsivät suunnilleen 70 % natriumsulfaattia ja 30 % natriumkarbonaattia, ruiskutettiin talteenottouuniin kahden putken läpi, jotka oli sijoitettu kahteen sekundääri-ilma-aukkoon. Kiinteät rakeet ruiskutettiin uuniin ja laskettiin nokikerroksen päälle käyttäen ohjauslevyjä rakeiden hyvän vaakasuoran leviämisen aikaansaamiseksi kerroksen pinnalle. Rakeiden maksimivirtausnopeus kokeessa oli suunnilleen 32 kg/min.

Kokeen aikana pelkistetyn rikin kokonaispoistumat uunin poistokaasuisa pysyivät oleellisesti vakiona. Hiukkasmaiset poistumat lisääntyivät kokeen aikana, mutta kokonaislisäys ei ollut suuri ja se oli luetavissa koeolosuhteiden, so. rakeiden ruiskutussysteemin, rakeiden olosuhteiden jne. ominaisuudeksi.

Sulat soodaliipeänäytteet, jotka otettiin ennen koetta ja sen jälkeen, analysoitiin tavanomaiseen tapaan eikä pelkistysprosentti muuttunut merkittävästi kokeen aikana siitä, mihin normaalisti on totuttu.

Havaitaan, että yllä olevassa esimerkissä käytetään rakeita, jotka sisältävät 70 % natriumsulfaattia ja suunnilleen 30 % natriumkarbonaattia, kun taas tavanomaisesta sulfaattiselluloosatehtaasta saadut rakeet sisältäisivät suunnilleen 25-35 % natriumsulfaattia loppuosan ollessa natriumkarbonaattia. Sama uunin lämpökuormitus käyttäen sulfaattiselluloosatehtaasta saatuja rakeita sallisi käsitellä 68 kg/min sulfaattiselluloosatehtaasta saatuja rakeita, tai keittää selluloosaa määrän, joka vastaa 160 ilmakeivattua tonnia päivässä. Havaitaan myös, että tämä koe ei vakiinnuttanut sitä ylimääräisen lämpökuormituksen maksimimäärää, jota uuniin voidaan soveltaa.

Vertailuna mustaliipeän ruiskutusnopeus uuniin oli kokeen aikana suunnilleen uunin maksimiarvossa ja kohosi määrään, joka vastasi selluloosatuotantoa 380 ilmakeivaa tonnia päivässä. Tämä koe osoitti, että kemikaalien talteenottokapasiteettia (pelkistysvyöhyke) voitiin nostaa n. 42 %, so. n. 380:stä 540:een ilmakeivaan tonniin päivässä, mutta se ei vakiinnuttanut rakeiden maksimimäärää, joka voitiin lisätä.

Nyt kun keksintöä on kuvattu yksityiskohtaisesti, sen muunnokset ovat alaan perehtyneille ilmeisiä poikkeamatta patenttivaatimuksissa määritellystä keksinnön hengestä.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä sulfaattiselluloosatehtaan talteenottokapasiteetin nostamiseksi lisäämättä oleellisesti poistumia sulfaattijätelipeän sulatustalteenottouunissa, jolloin selluloosapitoista materiaalia keitetään sulfaattiselluloosan tuottamiseksi, erotetaan mustalipeä selluloosasta, väkevöidään mustalipeä, ruiskutetaan osa väkevöidystä mustalipeästä sulfaattijätelipeän talteenottouunissa olevaan hapetusvyöhykkeeseen, jolloin muodostuu nokea ja kerätään nokikerroksena uunin pohjalla olevalle arinalle, ylläpidetään pelkistävää atmosfääriä nokikerroksessa mustalipeään sisältyvän natriumsulfaatin muuttamiseksi natriumsulfidiksi, ruiskutetaan toinen osa väkevöityä mustalipeää sulfaattilipeän talteenottouunin ulkopuolella olevaan hapetusvyöhykkeeseen mainitun väkevöidyn mustalipeäosan muuttamiseksi natriumkarbonaattiksi ja natriumsulfaatiksi, joissa ei ole mukaantullutta liuosta, kierrätetään mainittu muutettu toinen osa sulfaattijätelipeän talteenottouuniin, ylläpidetään kerroksessa sellaista lämpötilaa ja pelkistäviä olosuhteita, että muutetun toisen osan natriumsulfaatti muuttuu natriumsulfidiksi, ja poistetaan jätelipeä-uunista natriumsulfidi ja -karbonaattisulatetta, t u n n e t t u siitä, että hapetusvyöhykkeessä muutetusta väkevöidystä mustalipeästä muodostetaan oleellisesti pallomaisia natriumsulfaatti- ja natriumkarbonaattirakeita, ruiskutetaan rakeet nokikerrokselle säätäen ulkopuolisessa hapetusvyöhykkeessä muodostuvien rakeiden koko niin suuriksi, ettei uunikaasut merkittävästi vie mukanaan rakeita mutta riittävän pieniksi, etteivät ne keskeytä uunin toimintaa ja tee prosessia toimintakyvyttömäksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uunin ulkopuolella oleva hapetusvyöhyke käsittää leijukerrosjätteenpolttolaitoksen.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rakeet ovat halkaisijaltaan välillä n. 0,3-2 mm.
4. Patenttivaatimuksen 1, 2 tai 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rakeet ruiskutetaan pelkistävään vyöhykkeeseen suoraan nokikerrokselle.

Patentkrav

1. Förfarande för höjning av en sulfatcellulosafabriks återvinningskapasitet utan att i väsentlig grad öka utsläppet ur smältåtervinningsugnen för avlut, varvid cellulosahaltigt material kokas för produktion av sulfatcellulosa, svartluten avskiljes från cellulosan och koncentreras, en del av den koncentrerade svartluten prutas i en oxideringszom i återvinningsugnen för avlut, varvid bildas sot och sotet uppsamlas i ett lager på en härd i ugnens botten, en reducerande atmosfär uppehålls i sotlagret för omvandling av det i svartluten ingående natriumsulfatet till natriumsulfid, en andra del av den koncentrerade svartluten sprutas i en oxideringszon, som befinner sig utanför återvinningsugnen för avlut för att omvandla nämnda andra koncentrerade svartlutportion till natriumkarbonat och natriumsulfat fria från medföljande vätska, den omvandlade andra porttionen cirkuleras tillbaka till återvinningsugnen för avlut, under uppehållande av sådan temperatur och reducerande förhållanden i lagret att natriumsulfatet i den omvandlade andra porttionen omvandlas till natriumsulfid, och en fluss innehållande natriumsulfid och -karbonat uttages ur avlutugnen, k ä n n e t e c k n a t av att den i oxideringszonen omvandlade koncentrerade svartluten utformas till väsentligen sfärformiga natriumsulfat- och natriumkarbonatkorn, kornen sprutas på sotlagret och storleken hos kornen som bildas i den yttre oxideringszonen regleras så stor att ugnsgaserna inte för med sig kornen i någon avsevärd mängd men tillräckligt små, så att de icke avbryter ugnens funktion och gör processen funktionsoduglig.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t av att den utanför ugnen liggande oxideringszonen innefattar en flytbäddsavfallsförbränningsanläggning.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t av att kornens diameter är mellan 0,3-2 mm.

4. Förfarande enligt patentkravet 1, 2 eller 3, k ä n n e t e c k n a t av att kornen sprutas i den reducerande zonen direkt på sotlagret.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 55 067 (D 21 C 11/12). USA(US) 3 366 535 (162-30).

Muita julkaisuja:-Andra publikationer: New Fluidized Bed System produces Saltcake from spent NSSC Liquor, Paper Trade J., July 26, 1965, p. 43.

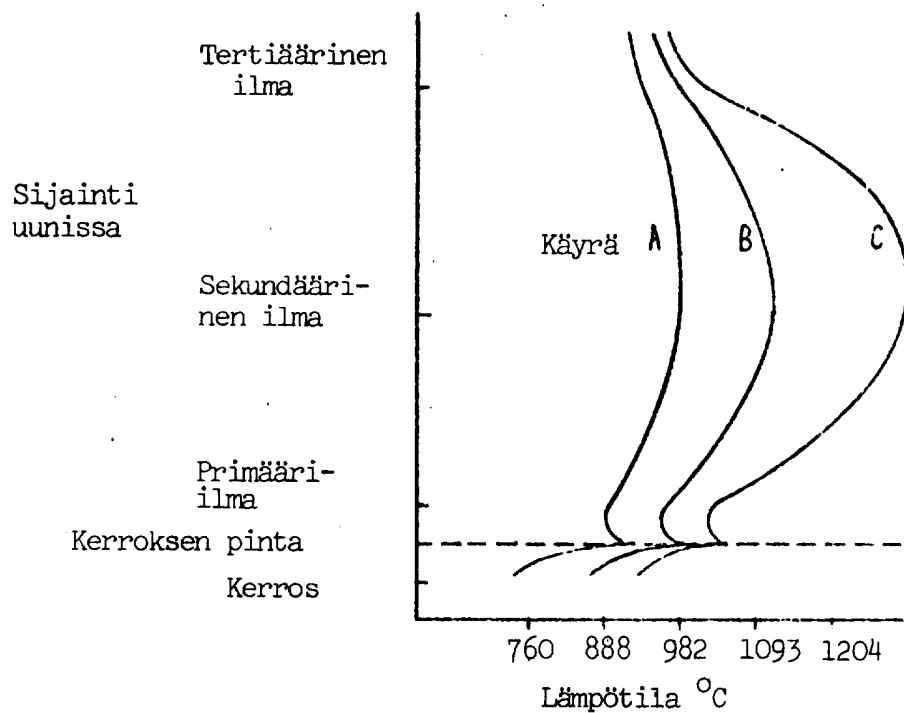


FIG. 1

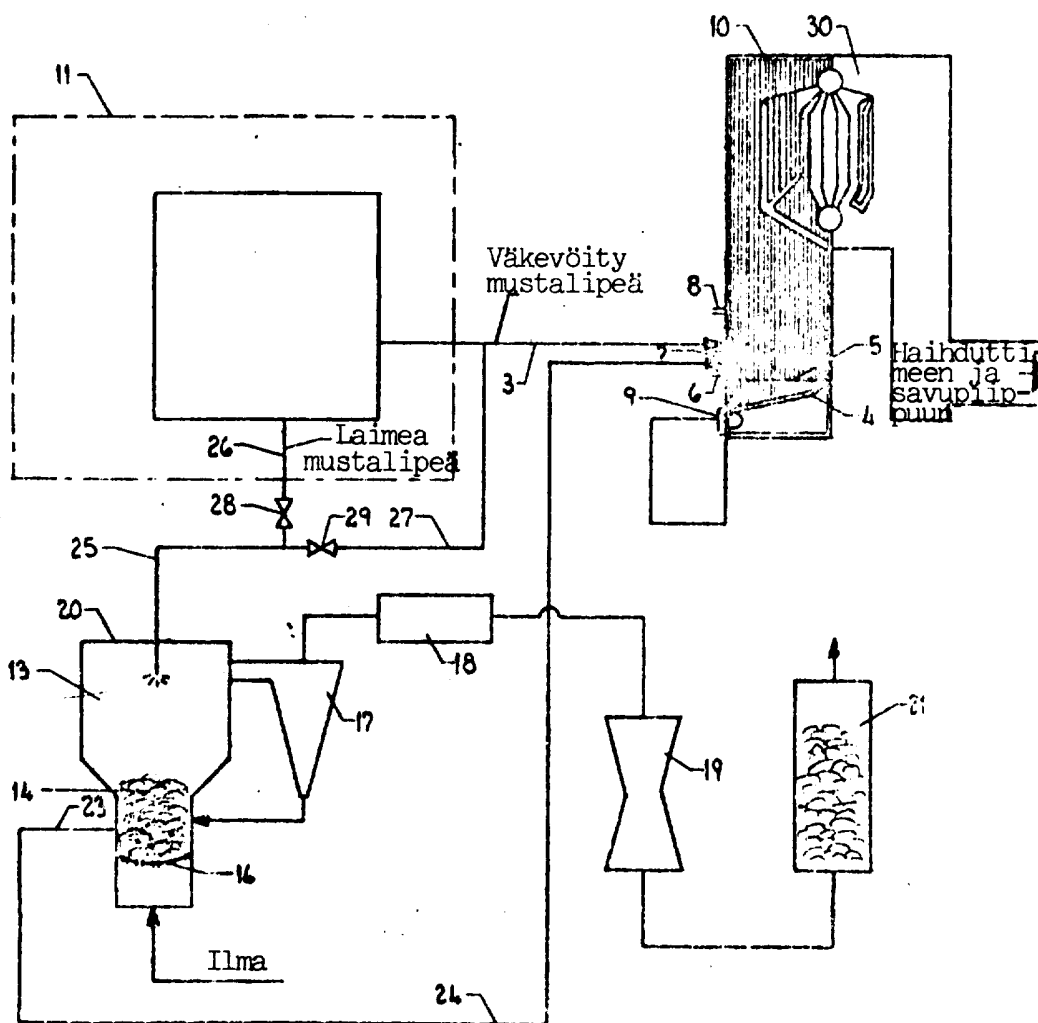


FIG. 2