



SUOMI—FINLAND
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 66035

(45)

(51) Kv.kl.³/Int.Cl.³ D 21 C 11/10

(86) Kv. hakemus — Int. ansökan

(21) Patentihakemus — Patentansöknings

823177

(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag

14.09.82

(23) Alkuperäisyys — Giltighetsdag

14.09.82

(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig

15.03.84

(44) Nähtävölkäpanon ja kuuljulkaisun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad

30.04.84

(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet

- (71) Rauma-Repola Oy, Helsinki, FI; Rauman Tehtaat, 26100 Rauma 10, Suomi-Finland(FI)
- (72) Ismo Reilama, Ranta-Kukola, Kari Kovasin, Rauma, Arto Vainiotalo, Rauma, Suomi-Finland(FI)
- (74) Ruska & Co Oy
- (54) Menetelmä selluloosanvalmistusprosessissa syntyvän jäteliuoksen haihdutettavuuden parantamiseksi - Förfarande för förbättring av avdunstbarhet av avfallsvätska uppstådd under cellulosaframställningsprocess

(57) Tiivistelmä

Menetelmä selluloosan keiton jäteliuoksen haihdutettavuuden parantamiseksi siten, että mainitusta liuoksesta poistetaan ennen haihdutusta tai haihdutuksen aikana orgaanista ainesta, joka on pääosin ligniinipohjaista. Poistettavan orgaanisen aineksen osuus liuoksen kokonaiskuiva-aineen määrästä voi olla 1 - 40 painoprosenttia, kuitenkin mieluiten 5 - 25 painoprosenttia.

(57) Sammandrag

Förfarande för förbättring av avdunstbarhet av avfallsfall vid cellulosakokning så, att från den nämnda lösningen avlägsnas före eller under avdunstningen organiskt material, som huvudsakligen är ligninbaserat. Andelen av det avlägsnade organiska materialet av totalmängden av torrämne i lösningen kan vara 1 - 40 viktprocent, helst dock 5 - 25 viktprocent.

Menetelmä selluloosanvalmistusprosessissa syntyvän jäte-
liuoksen haihdutettavuuden parantamiseksi

Tämä keksintö koskee menetelmää selluloosan valmistus-
 prosessissa pääosin sen keittovaiheessa syntyvän ja massan
 5 pesun yhteydessä kuitufraktiosta erotettavan jäteliuoksen
 haihdutettavuuden parantamiseksi ja haihduttamalla väkevöi-
 dyn jäteliuoksen kuiva-ainepitoisuuden nostamiseksi.

Sulfaattiprosessilla massaa valmistettaessa lähtien
 esimerkiksi suomalaisesta mäntypuusta jäteliuoksen tyypil-
 10 linen koostumus on laskettuna painoprosentteina orgaanises-
 ta kuiva-aineesta seuraava:

	- ligniini	47 %
	- hydroksihapot	28 %
	- haihtuvat hapot	11 %
15	- uuteaineet	5 %
	- muut yhdisteet	9 %

Puusta liuennut sulfaattiligniini on pääosaltaan (80-
 90 %) polymeereinä. Sulfaattiligniinin keskimääräinen
 massapainotettu molekyylipaino havupuuta keitetessä on
 20 2.000 - 36.000, tyypillisen arvon ollessa n. 3.500.

Sulfiittiprosessilla massaa valmistettaessa lähtien
 esimerkiksi suomalaisesta kuusipuusta jäteliuoksen tyypil-
 linen koostumus on laskettuna painoprosentteina orgaani-
 sesta kuiva-aineesta seuraava:

25	- lignosulfonihapot	55 %
	- hiilihydraatit	28 %
	- aldonihapot	5 %
	- etikkahappo	4 %
	- uuteaineet	4 %
30	- muut yhdisteet	4 %

Lignosulfonihappojen massapainotettu keskimääräinen
 molekyylipaino on havupuuta keitetessä 3.000 - 50.000,
 tyypillisen arvon ollessa noin 4.000 - 5.000. Maksimi mo-
 lekyylipaino voi olla jopa yli 110.000.

35 On tunnettua, että jäteliuoksen viskositeetti määrää
 käytännössä ylärajan liuoksen haihdutettavuudelle.

On myös yleisesti tunnettua, että kuvatunkaltaisia jä-

66035

5 teliemiä käytetään polttoaineena soodakattilassa tai vastaavassa muuntuyppisessä jäteliemen polttokattilassa, joiden toiminnallisena tarkoituksena on höyryn kehitys ja myös useimmiten keittokemikaalin saattaminen regeneroitavaan tai suoraan uudelleen keittokemikaalina käytettävään muotoon.

10 Soodakattilan tai vastaavan höyrynkehitys on verrannollinen poltettavan jäteliuoksen kuiva-ainepitoisuuteen. Mitä alhaisempi vesipitoisuus poltettavalla liuoksella on, sitä korkeampi on tehollinen polttoarvo ja kattilan höyrynkehitys.

15 Poltettavan jäteliuoksen kuiva-ainepitoisuutta on pyritty nostamaan laiteteknisillä ratkaisuilla, joissa haihdutusprosessissa voidaan käsitellä entistä viskoottisempia liuoksia. Tällaisista laiteteknisistä sovellutuksista voidaan mainita esimerkiksi ns. "falling film" -haihduttimet. Näillä voidaan saavuttaa yli 65 %:n kuiva-ainepitoisuuksia. Konventionaalisissa haihduttamoissa käytännön ylärajat ovat sulfaattijäteliuoksella n. 65 % ja sulfiittijäteliuoksella n. 55 %.

20 Kuten edellä on jo todettu, jäteliuoksen viskositeetti määrää käytännössä ylärajan liuoksen väkevyydelle haihdutusprosessissa.

25 Tämän keksinnön mukaiselle menetelmälle on tunnusomaista se, mikä on määritelty patenttivaatimuksissa. Perusajatuksena on alentaa jäteliuoksen viskositeettia haihdutettavuuden parantamiseksi.

30 On tunnettua, että suurimolekyylisten yhdisteiden ravaviskositeetti eli viskositeetti äärettömässä laimennuksessa on verrannollinen yhdisteen molekyyl kokoon. Nyt on todettu, että vastaava riippuvuus on löydettävissä myös äärellisissä pitoisuuksissa, kuten oheisessa esimerkkitapauksessa osoitetaan.

66035

Esimerkkitapaus

Happamen natriumsulfiittikeiton jäteliemen (80 % määntä, 20 % kuusta) dynaamisen viskositeetin (120°C) ja kuiva-ainepitoisuuden (%) välinen riippuvuus.

5

k.a./%	Dyn. visk./cSt
40	1,6
45	2,5
50	4,2
55	8

10

Mainitun jäteliemen kuiva-aineen massapainotettu molekyyli-painojakautuma on seuraavankaltainen:

M _w	%
>40.000	18.8
>30.000	21.8
>20.000	26.9
>10.000	34.1
> 5.000	43.3

15

massapainotettu kuiva-aineen keskimääräinen molekyyli-paino on n. 2.700.

Kun tästä mainitusta jäteliemestä poistetaan osa suurimolekyylistä fraktiota siten, että massapainotettu kuiva-aineen molekyyli-painojakautuma tulee seuraavaksi:

25

M _w	%
>40.000	0
>30.000	3
>20.000	8.1
>10.000	15.3
> 5.000	24.5

30

massapainotettu kuiva-aineen keskimääräinen molekyyli-paino on n. 600.

Vastaavasti mitatut dynaamiset viskositeetit eri keskimääräisillä molekyyli-painoilla eri kuiva-ainepitoisuuksilla ovat seuraavat:

35

	k.a. / %	η/cSt (120°C)		
		$\bar{M}_w = A_{2700}$	$\bar{M}_w = B_{1500}$	$\bar{M}_w = C_{600}$
5	40	1,6	1,0	0,58
	45	2,5	1,6	0,75
	50	4,2	2,6	1,26
	55	8	5,0	2,4
	60	13,0	8,1	3,9
10	65	22,1	13,8	6,6
	70	-	-	11,3
	75	-	-	19,3

Tarkasteltaessa tässä esimerkkitapauksessa ylläolevassa taulukossa olevia lukuja voidaan dynaamisen viskositeetin ja massapainotetun jäteliemen kuiva-aineen keskimääräisen molekyylipainon välillä todeta seuraava riippuvuus ko. jäteliemellä.

$$\eta/cSt (120^\circ C) \propto \bar{M}_w^{0,8}$$

Toisaalta viskositeetin ja kuiva-ainepitoisuuden välinen riippuvuus on ilmaistavissa yhtälömuodossa, josta esimerkkinä ko. esimerkin käsittelemättömän jäteliemen ($\bar{M}_w = 2700$) dynaamisen viskositeetin ja kuiva-ainepitoisuuden välinen riippuvuus =

$$\frac{\eta}{\bar{M}_w 2700} / cSt = 0,02118 \exp (0,106942 \cdot ka. / \%)$$

Jos nyt tarkastellaan esimerkiksi edelleen esimerkkitapauksessa esitettyjä liuoksia, joissa massapainotetut kuiva-aineen keskimääräiset molekyylipainot ovat A-liuoksella 2700 ja C-liuoksella 600, voidaan huomata, että C-liuoksen dynaaminen viskositeetti on ratkaisevasti alempi eli n. 1/3 A-liuoksen viskositeettiarvosta vastaavissa kuiva-ainepitoisuuksissa. Liuokset A ja C eroavat toisistaan siinä, että liuos C on valmistettu liuoksesta A poistamalla siitä suurimolekyylinen kuiva-ainefraktio, joka on n. 18-19 % sen sisältämästä kokonaiskuiva-aineesta. Tässä

esimerkkitapauksessa em. erotus on tehty ultrasuodattamalla.

Jos konventionaalisella haihduttamalla voidaan liuosta A haihduttaa 55 %:n kuiva-ainepitoisuuteen, jolloin dynaaminen viskositeetti on n. 8 cSt, voidaan vastaavasti liuos C haihduttaa n. 67 %:n kuiva-ainepitoisuuteen samalla laitteistolla.

Jos oletetaan esimerkiksi, että liuos A:ta syötetään soodakattilaan 1000 t ka./vrk 55 %:n kuiva-aineessa, merkitsee se, että vettä syötetään polttoaineen mukana 818 t/vrk. Vastaavasti liuosta C valmistettaessa vastaavasta määrästä liuosta A ja syötettäessä soodakattilaan 810 t ka./vrk 67 %:n kuiva-ainepitoisuudessa syötetään polttoaineen mukana vettä vain 399 t/vrk eli kertaluokaltaan vain puolet liuoksen A sisältämästä.

Jos tarkastellaan suurimolekyylistä fraktiota, joka erotettiin liuoksesta A valmistettaessa liuosta C, voidaan todeta, että sen massapainotettu keskimääräinen molekyylipaino on n. 64.000. Tämä tarkoittaa, että tämä liuos, jota kutsuttakoon liuokseksi D, on edellä esitetyn tarkastelutavan perusteella erikseen haihdutettavissa kuiva-ainepitoisuuteen n. 30 % (31,8 %) konventionaalisella haihdutuslaitteistolla. Liuos D voidaan käyttää dispergointiapuaineena, flokkausapuaineena, liimana tai niiden kaltaisten aineiden valmistuksen raaka-aineena joko liuoksena tai kuivattuna tuotteena. Liuosjake D voidaan myös käsitellä termisesti tai kemiallisesti siten, että lignosulfonaattimolekyylit saadaan pilkkoutumaan, jonka jälkeen tämä liuos johdetaan väkevöitäväksi haihduttamalla ja poltettavaksi yhdessä liuoksen C kanssa. Tässä mainittu terminen ja/tai kemiallinen lignosulfonaattimolekyylien pilkkominen voidaan edullisimmin suorittaa palauttamalla liuosjake D takaisin sellun keittovaiheeseen, jossa jo sellun valmistuksen perustavoitteiden mukaisesti ylläpidetään ligniinin pilkkoutumista suosivia oloja.

Tämän keksinnön mukaisen menetelmän perusajatuksena, jäteliuoksen viskositeetin alentaminen haihdutettavuuden

parantamiseksi erottamalla liuoksesta suurimolekyylinen kuiva-ainefraktio, toteuttamisessa voidaan soveltaa periaatteessa tunnettuja menetelmiä. Tällaisia menetelmiä ovat esimerkiksi ultrasuodatus, ligniinifraktion osittainen tai kokonaissaostus ja ioniekskluusio.

Tarkasteltaessa ultrasuodatusta erotusmenetelmänä on tunnettua, että teollisissa sulfiittiprosessin jätelipeän ultrasuodatussovellutuksissa, joissa tähdätään lignosulfonaattien erotukseen, käytettävien puoliläpäisevien kalvojen cut-off -arvot ovat lignosulfonaateilla ja ligniineillä kertaluokaltaan n. 5.000. Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä käytetään huomattavasti tätä harvempia kalvoja, joiden cut-off -arvo on luokkaa 10.000 - 100.000, kuitenkin mieluummin 20.000 - 60.000.

Käytettäessä harvempia kalvoja vuo kalvon läpi pinta-alayksikköä kohden saadaan merkittävästi kasvamaan ja erotettu suurimolekyylinen fraktio saadaan puhtaampana talteen pienemmin laite- ja käyttökustannuksin. Ultrasuodatuksen käyttö on mahdollista sekä sulfiitti- että sulfaattiprosessin tai vastaavien keittomenetelmien jäteliemille.

Sulfaattijäteliemen ligniiniä voidaan saostaa hapottamalla. pH:n ollessa noin 8 on mahdollista saada 75-80 % kokonaisligniinistä saostumaan. Saostuksen optimi kuiva-ainepitoisuus jäteliemelle on n. 25 % ja saostumista suosii korkea lämpötila. Hapottamalla eri pH tasoille on mahdollista fraktioida ligniiniä ulos liuoksesta molekyylikoon funktiona. Saostuma erotetaan emäliuoksesta esimerkiksi sedimentoimalla ja suodattamalla tai sentrifugoimalla. Emäliuoksen massapainotettuun keskimääräiseen molekyyllipainoon voidaan kuvatunkaltaisella menettelyllä vaikuttaa ja samalla merkittävästi parantaa ko. liuoksen haihdutettavuutta. Sakka voidaan, jos halutaan, edelleen kuivata n. 30-60 % kuiva-ainepitoisuudesta esim. leijupeti-kuivaimella korkeampaan kuiva-ainepitoisuuteen ja syöttää soodakattilaan joko erillisenä syöttönä tai dispergoituna liuosyöttönä. Osa ligniinifraktiosta voidaan käyttää erilaisten ligniinipohjaisten tuotteiden valmistukseen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosan keiton jäteliuoksen haihduttavuuden parantamiseksi, t u n n e t t u siitä, että mainitusta liuoksesta poistetaan ennen haihdutusta tai
5 haihdutuksen aikana orgaanista ainesta, joka on pääosin ligniinipohjaista.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistettavan orgaanisen aineksen osuus liuoksen kokonaiskuiva-aineen määrästä on 1-40 painoprosenttia, kuitenkin mieluummin 5-25 painoprosenttia.
10

3. Patenttivaatimusten 1-2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistettava orgaaninen aines on suurimolekyyllisin fraktio.

4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistettava orgaaninen aines erotetaan ko. liuoksesta ultrasuodattamalla ja/tai saostamalla.
15

5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistettava orgaaninen aines pääosaltaan on molekyylipainoltaan suurempi kuin 10.000.

6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuoksesta poistettu suurimolekyylinen orgaaninen aines käsitellään termisesti tai kemiallisesti siten, että molekyyl koko oleellisesti pienenee.
20

7. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainitun termisen tai kemiallisen käsittelyn jälkeen liuosjäte palautetaan pääliuosvirtaan.
25

8. Patenttivaatimusten 1-7 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu terminen/kemiallinen käsittely suoritetaan selluloosan keiton yhteydessä.

Patentkrav

1. Förfarande för att vid cellulosakokning förbättra avlutens indunstningsförmåga, k ä n n e t e c k n a t därav, att före indunstningen eller under denna avlägsnas från nämnda avlut organiskt material, som till största delen är ligninbaserat.

2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att det avlägsnade organiska materialets andel av lösningens totala mängd av torrsubstans är 1 - 40 viktprocent, men helst 5 - 25 viktprocent.

3. Förfarande enligt patentkraven 1 - 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att det avlägsnade organiska materialet är den mest högmolekylära fraktionen.

4. Förfarande enligt patentkraven 1 - 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att det avlägsnade organiska materialet avskiljes från sagda lösning genom ultrafiltrering och/eller utfällning.

5. Förfarande enligt patentkraven 1 - 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det organiska materialet till huvuddelen har en molekylvikt som är högre än 10.000.

6. Förfarande enligt patentkraven 1 - 5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det ur lösningen avlägsnade högmolekylära organiska materialet behandlas termiskt eller kemiskt så, att molekylstorleken väsentligen minskar.

7. Förfarande enligt patentkraven 1 - 6, k ä n n e t e c k n a t därav, att efter nämnda termiska eller kemiska behandling returneras lösningsfraktionen till huvudlösningsströmmen.

8. Förfarande enligt patentkraven 1 - 7, k ä n n e t e c k n a t därav, att nämnda termiska/kemiska behandling utföres i samband med cellulosakoket.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan Liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 331 972 (D 21 C 11/10).