

NORGE



**STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN**

Utlegningskrift nr. 127459

Int. Cl. D 21 c 11/00 Kl. 55b-3/01

Patentsøknad nr. 1077/70 Inngitt 23.3.1970

Løpedag -

Søknaden alment tilgjengelig fra 25.9.1970

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 25.6.1973

Prioritet begjært fra: 24.3.1969 USA,
nr. 809988

COMBUSTION ENGINEERING, INC., (a Corporation of Delaware),
1000 Prospect Hill Road, Windsor, Conn., USA.

Oppfinner: Hugh Wharton Nelson, 200 Milton Street,
West Hartford, Conn., USA.

Fullmektig: Siv.ing. Erling Quande.

Fremgangsmåte for å forhindre fysikalske
eksplosjoner som følge av vekselvirkning
mellom vann i væskefase og smeltede
kjemiske forbindelser.

Som følge av de mange alvorlige eksplosjoner som har
funnet sted i gjenvinningsovnene for kjemikalier brukt ved fremstil-
ling av sulfatcellulose, har der vært foretatt undersøkelser for å
analysere mekanismen for disse eksplosjoner i den hensikt å utvikle
metoder for å forhindre slike eksplosjoner. Disse undersøkelser har
antydnet at voldsomme, fysikalske eksplosjoner av ikke-forbrennings-
type inntreffer når en mengde vann eller en vandig oppløsning av kemi-
kalier innføres under overflaten av smelten som oppsamles og avtrek-
kes fra ovnens bunn. Det vann som kan finnes tilgjengelig for for-
skjellige eksplosive vekselvirkninger med smelten kan f.eks. stamme
fra en rørlekkasje.

Kfr. kl. 55b-3/20

Selv om foreliggende oppfinnelse ikke er begrenset til noen spesiell teori med hensyn til årsaken til de fysikalske eksplosjoner som følge av en reaksjon mellom vann og en smelte, angis en mulig forklaring til denne type eksplosjoner i det amerikanske patentskrift nr. 3.447.895. Denne teori går ut på at en liten mengde vann i væskefase som kommer inn i smelten, raskt blir innkapslet i en "beholder" av størknet smelte. Som følge av varmeoverføringen utvikles vanndamptrykket voldsomt i løpet av noen få millisekunder inne i den størknede "beholder", inntil det punkt hvor trykket forårsaker en voldsom istykkersprengning av "beholderen". Den omrøring som oppstår som følge av istykkersprengningen forårsaker at ytterligere bulkvann i væskeform (uinnkapslet) kommer i intim kontakt med smelten. Den ytterst raske varmeoverføring som forårsakes av at finfordelte partikler av smelte beveger seg med høy hastighet gjennom bulkvannet i væskefase, resulterer i at vannet overføres til damp, og ved faseforandringen økes volumet 1700 ganger.

Denne plutselige utvikling av gass (damp) utgjør et fysikalsk eksplosjonsfenomen som bare skjer ved hjelp av flytende smelte og vann i væskefase (eller vandige oppløsninger). Eksplosjoner av fysikalsk type står i motsetning til eksplosjoner av kjemisk forbrenningstype (f.eks. ved kraftkjemikalier), som avgir hurtige ekspanderende gasser ved en kraftig eksotermisk, kjemisk reaksjon. Da de eksplosjonsfremkallende mekanismer er forskjellige for begge disse typer eksplosjoner, må også prevensjonsmetodene nødvendigvis være forskjellige. Mens man f.eks. ved bare å gjøre ovnsatmosfæren inert med gasser slike som vanndamp og/eller carbondioxyd ville kunne forhindre en eksplosjon av forbrenningstypen, ville en tilsvarende teknikk ikke forhindre en fysikalsk eksplosjon som kan foregå under vann eller i nitrogenatmosfære.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for å forhindre fysikalske eksplosjoner som inntreffer når vann i væskefase injiseres i en smeltet kjemisk forbindelse. Fremgangsmåten er særpreget ved at når man påviser injisering av vann i væskefase i den smeltede kjemiske forbindelse, dekkes denne med et fast fysikalsk eksplosjonshemmende materiale som utgjøres av alkalicarbonater, alkalibicarbonater, jordalkalicarbonater eller jordalkalibicarbonater.

Et spesielt fenomen vedrørende fysikalske eksplosjoner av den type som oppstår ved reaksjon mellom en smelte og vann i væskefase, er at slike eksplosjoner kun, eller i det hele tatt, skjer ef-

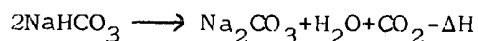
ter en vesentlig tid er medgått fra begynnelsestidspunktet for vannets injisering i smelten. Denne forsinkelse kan være et resultat av regulering av smeltetemperaturen (sulfatsmelte reagerer f.eks. kun eksplosivt når dens temperatur ligger mellom dens storkningstemperatur på ca. 775°C og ca. 940°C), eller som resultat av at vannet inneholder oppløst smelte eller som følge av blandeforholdet, samtlig av disse faktorer har en kraftig innflytelse på fysikalske eksplosjoner.

En hensikt med foreliggende oppfinnelse er å gi en fremgangsmåte for, under den vesentlige tidsforsinkelse efter at vann er påvist i ovnssmelten, raskt å kjøle ned temperaturen i denne til under ca. 775°C, slik at en eksplosjon ikke kan skje.

Den nye fremgangsmåte ifølge foreliggende oppfinnelse krever at der ved påvisning av vann innføres en forbindelse i fast form, som kan undergå en kraftig endotermisk, kjemisk reaksjon ved termisk nedbrytning, og at denne faste forbindelse dekker hele smeltens overflate. I en sulfatkjemikaliegjenvinningsovn oppstår således f.eks. ved nedbrytningsreaksjonen en rikelig utvikling av ikke-brennbare gasser som gjør ovnsatmosfæren inert og således forhindrer ytterligere varmeavgivelse som følge av forbrenning i carbonlaget, samtidig som nedbrytningsreaksjonen vil bevirke en storkning av smelten (som utgjør eksplosjonsenergikilden) ved nedsetning av temperaturen og derved under en eventuell eksplosjon. De materialer som anvendes for dette formål er alkali- og jordalkalicarbonater og -bicarbonater som særlig omfatter natriumbicarbonat, ammoniumcarbonat og ammoniumbicarbonat, særlig i form av korn eller granulater.

Natriumbicarbonat er et ideelt materiale for anvendelse for å forhindre fysikalske eksplosjoner som følge av en reaksjon mellom vann og smelte, idet det utgjør en tørr, fast substans, og som selv ikke kan forårsake eksplosjon med smelten under noen tenkelige betingelser. Det er et billig, lett-tilgjengelig kjemikalium som er ikke-toksisk overfor mennesker, og de termiske nedbrytningsprodukter er likeledes ikke-toksiske. Det absorberer ikke vann fra atmosfæren og har derfor ingen tendens til å pakke seg sammen ved lagring. Da det er stabilt ved temperaturer vel over romtemperatur, kan det oppbevares sikkert nær ovnen uten noen ugunstige virkninger.

Natriumbicarbonat nedbrytes raskt ved oppvarmning til ca. 260°C efter følgende kraftige endotermiske reaksjon:



Carbondioxyd og vanndamp som agvis ved denne reaksjon utgjør 37 % av natriumbicarbonatets opprinnelige vekt. Begge disse gasser er inerte og har evnen til å undertrykke forbrenning av carbonlaget. Natriumcarbonat, det ved den termiske nedbrytning erholdte faste produkt, lar seg naturlig kombinere med sulfatkjemikaliegjenvinningssystemet, da 80 % av smelten vanligvis utgjøres av dette materiale. En ytterligere fordel ved bruk av natriumbicarbonat for å forhindre eksplosjoner oppnåes således ved at ingen rengjøring eller tømning av ovnsinnholdet er nødvendig som følge av en nødsanvendelse av dette kjemikalium for å forhindre en eksplosjon. Det bør observeres at natriumcarbonat er oppløselig i smelten og absorberer varme når det oppløses i denne. Natriumcarbonatets oppløselighet tjener dessuten til å senke smeltens sulfiditet. Da det har vist seg at den eksplosive reaksjon mellom vann og smelte intensifieres direkte med økende sulfiditet, innebærer en reduksjon av sulfiditeten at smelten blir mindre eksplosiv når der er vann i ovnen. Dessuten vil tilsetning av natriumcarbonat til smelten øke dens smeltetemperatur, hvilket gjør det mulig å få smelten til å storkne ved en temperatur som er høyere enn dens normale smeltepunkt på ca. 775°C.

Termisk nedbrytning av natriumbicarbonat til carbondioxyd, vanndamp og natriumcarbonat er en kraftig endotermisk reaksjon. Det er beregnet at termisk nedbrytning absorberer 182,6 kcal/kg, som sammen med de 73,8 kcal/kg som kreves for å høyne natriumbicarbonatets temperatur til nedbrytningstemperaturen, hvilket utgjør totalt 256,4 kcal, som hvert kilo natriumbicarbonat kan absorbere fra det varme kull og smelten når der f.eks. tilføres ildstedet i en sulfatkjemikaliegjenvinningsovn. Natriumbicarbonat er derfor et utmerket varmeopptagningsmateriale, dessuten er det et utmerket middel til å gjøre ovns atmosfære inert (dvs. avslutte forbrenningen av carbonlaget og eliminere ytterligere utvikling av varme).

Der kan nevnes at ytterligere beregninger har vist at 557.000 kcal må avgis fra det varme carbonlag i en 500 tonns dekantingsbunnovn for å avkjøle den fra 980°C til 400°C som er antennelsestemperaturen. Dessuten må ca. 1.020.000 kcal avgis fra det 7,6 cm tykke lag av en smelte ved 980°C for å avkjøle og storkne denne ved 775°C. det kan derfor beregnes at 2,8 m³ natriumbicarbonat skulle

bibringe tilstrekkelig varmeopptagning. Denne mengde tilsvarer et ca. 5 cm tykt lag over den totale projiserte varmeoverflate på ca. 56 m² i ovnen.

Om natriumbicarbonatet benyttes i form av et fint pulver, vil det komme til å sildre ned gjennom fordypningene i carbonlaget i sulfatkjemikaliegjenvinningsovn. Den hastighet hvorved CO₂ utvikles kommer ikke til å bli like stor som ved anvendelse av f.eks. fast CO₂ for å gjøre ovnsatmosfæren inert. Den flammeundertrykkende virkning av den langsommere utviklede carbondioxyd fra natriumbicarbonatet er således vesentlig bedre enn for fast CO₂ på grunn av at om der ble benyttet fast CO₂, ville dette sannsynligvis resultere i at gasstrømmer med høy hastighet skulle forlate smeltelaget fremfor å utvikle et urørlig, inert gasslag som vil slukke flammene.

Andre carbonater og bicarbonater som f.eks. ammoniumbicarbonat og ammoniumcarbonat, har vært vurdert for anvendelse som fast materiale for å forhindre fysikalske eksplosjoner som følge av en reaksjon mellom vann og smelte i en sulfatkjemikaliegjenvinningsovn. Selv om disse ammoniumforbindelser i det vesentlige har de samme egenskaper som natriumbicarbonat, utviser de ikke den termiske stabilitet som kreves for lengere tids lagring, hvilket imidlertid er tilfelle med natriumbicarbonat, og disse er derfor i mindre grad praktisk anvendbare. Under hensyntagen til slike faktorer som vedrører anvendelse av spesielle reaktive forbindelser, eventuell forurensning, pris eller lagringsbetingelser, kan carbonater som f.eks. kaliumbicarbonat eller magnesiumcarbonat anvendes som eksplosjonshemmende middel.

Fremgangsmåten ifølge foreliggende oppfinnelse arbeider på følgende måte: Så snart lekkasje av vann, f.eks. inn i smeltelaget i en sulfatkjemikaliegjenvinningsovn, er blitt påvist, aktiveres en nödanordning. Nödanordningen avstenger væske- og reservebrenselstilførselen til ovnen, samt sug- og trykkviftene i systemet. Den faste forbindelse som skal forhindre eksplosjonen fordeles derefter over hele bunnen av ovnsgulvet, innbefattet askelaget. Det faste eksplosjonshindrende middel oppbevarer i en utenfor ovnen anbragt lomme, og ovenfor varmenivået på et relativt kjølig og tørt sted. En anordning for rask åpning og finfordeling utspreder det eksplosjonshemmende middel raskt og jevnt over carbonlaget og smelten på ildstedet for å forhindre en fysikalsk eksplosjon som følge av reaksjonen mellom vann og smelte, ved å gjøre ovnen inert og ved avtrek-

ning av varme fra smelten for å storkne denne på den ovenfor beskrevne måte.

Foreliggende oppfinnelse angir således en ny fremgangsmåte for å forhindre fysikalske eksplosjoner av reaksjoner mellom vann og smelte, som f.eks. kan inntreffe ved lekkasje av vann i sulfatkjemikaliegjenvinningsovner. Ved påvisning av nærvær av vann i ovnen innføres en fast forbindelse som kan undergå en kraftig endotermisk, kjemisk reaksjon, ved termisk nedbrytning, i ovnen for å dekke smeltelaget. Nedbrytningsprosessen tjener til å gjøre ovnen inert samtidig med at smeltelaget storkner, for derved å undertrykke en eventuell fysikalsk eksplosjon. De materialer som derved kan anvendes for dette formål, er alkali- og jordalkalicarbonater og -bicarbonater, som spesielt omfatter natriumbicarbonat, ammoniumcarbonat og ammoniumbicarbonat.

P a t e n t k r a v

1. Fremgangsmåte for å forhindre fysikalske eksplosjoner som inntreffer når vann i væskefase injiseres i en smeltet kjemisk forbindelse, særlig ved regenerering av sulfatavlut, ved å dekke smelten med et eksplosjonshemmende middel, k a r a k t e r i s e r t v e d at ved påvisning av vann i den smeltede kjemiske forbindelse dekkes den smeltede kjemiske forbindelse med et fast fysikalsk-eksplosjonshemmende materiale som utgjøres av alkalicarbonater, alkali-bicarbonater, jordalkalicarbonater eller jordalkalibicarbonater.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, karakterisert ved at det fysikalsk-eksplosjonshemmende materiale utgjøres av små korn eller et granulat som spredes jevnt utover den smeltede, kjemiske forbindelse.
3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, karakterisert ved at skiktet av de fysikalsk-eksplosjonshemmende korn eller granulater som påføres, har en høyde på minst 5 cm over det totale smeltelag.

Anførte publikasjoner:

U.S. patent nr. 3447895