



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

70942

C (45) Patenttiyhtiö Oy
Patenttihallitus 07 10 1986

(51) Kv.lk./Int.Cl.⁴ D 21 C 11/04

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus — Patentansökning	840942
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	08.03.84
(23) Alkupäivä — Giltighetsdag	11.07.83
(41) Tullut julkiseksi — Blivit offentlig	08.03.84
(44) Nähtäväksiapanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	18.07.86
(86) Kv. hakemus — Int. ansökan	PCT/SE83/00280
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	12.07.82

Ruotsi-Sverige(SE) 8204266-4

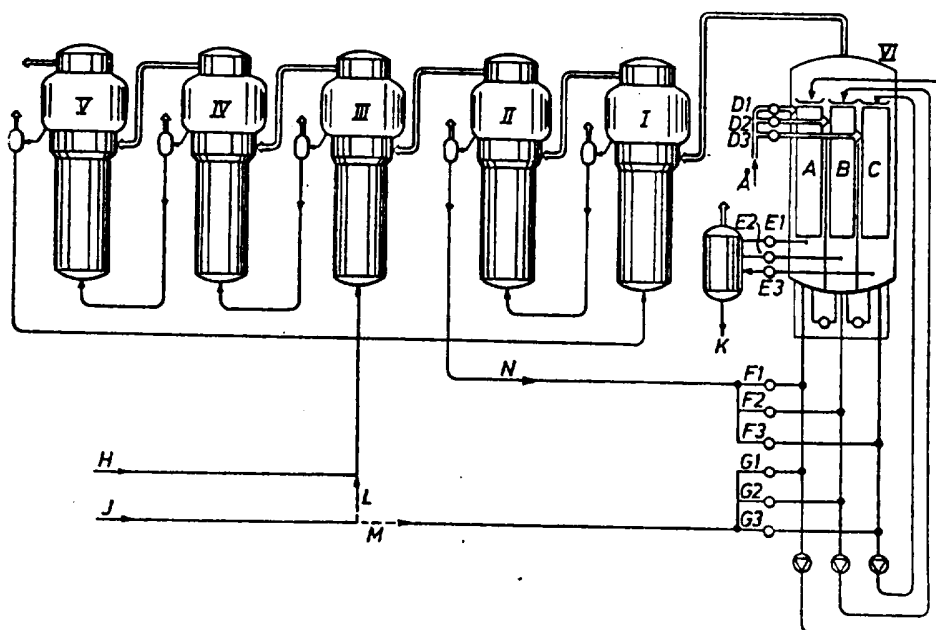
(71) A. Ahlström Osakeyhtiö, Noormarkku, FI; 48601 Karhula, Suomi-Finland(FI)

(72) Karl Bertil Pettersson, Gävle, Ruotsi-Sverige(SE)

(54) Menetelmä kemikaalihäviöiden korvaamiseksi massanvalmistuksessa -
Förfarande för täckande av kemikalieförlusterna vid massaframställning

(57) Tiivistelmä

Menetelmä useaan osastoon (A, B, C) jaeton väkevöittimen (VI) lämpöpintojen puhtaanapitämiseksi haihdutettaessa massanvalmistuksessa jätelipeitä keittokemikaalien talteenottamiseksi. Kemikaaliliuoksia, esimerkiksi jäteliemiä muista prosesseista, kuten mäntyöljyn erotuksesta ja klooridioksidin valmistuksesta, käytetään korvaamaan kemikaalihäviöitä. Keksinnön mukaan kemikaaliliuoksia syötetään ainoastaan niihin väkevöittimen osastoihin, joita ei sillä hetkellä pestä edellisestä haihduttimesta (II) saatavalla mustajätelipeillä.



(57) Sammandra

Förfarande för renhållning av värmeytorna i en i flera sektioner (A, B, C) uppdelad förtjockare (VI) vid indunstning av avlutar vid massaframställning för återvinning av kokkemikalier. Kemikalielösningar, t.ex. avlutar från andra processer, som talloljeavskiljning och klordioxidtillverkning används för täckande av kemikalieförlusterna. Enligt uppfinningen tillföres kemikalielösningarna endast till de sektioner i förtjockaren, som för tillfället inte är under renspolning medelst svartlut från en föregående indunstare (II).

Menetelmä kemikaalihäviöiden korvaamiseksi massanvalmistuksessa - Förfarande för täckande av kemikalieförlusterna vid massaframställning

Monissa massanvalmistusprosesseissa kemikaalihäviöt voidaan korvata saman tai toisten tehtaiden muiden prosessien jäte-
liemillä.

Seuraavassa kuvataan sulfaattimenetelmää, mutta olosuhteet ovat samanlaiset muissakin massanvalmistusprosesseissa.

Esimerkkeinä kemikaalihäviöiden korvaamiseen käytettävistä jäteliemistä voidaan mainita suovan palstoituksesta saatava jäteliemi sekä klooridioksidin valmistuksessa muodostuva jätehappo.

Tällä hetkellä tunnetaan kaksi menetelmää näiden jätelienten tuomiseksi kemikaalikiertoon. Ensimmäisessä näistä menetelmistä jäteliemet sekoitetaan haihdutettavaan jätelipeään ennen haihdutusta. Toisessa menetelmässä jäteliemet sekoitetaan jo haihdutettuun jätelipeään eli väkevöityyn jätelipeään välittömästi ennen sen ruiskutusta soodakattilaan.

Palstoitettaessa suopaa hapolla mäntyöljyn valmistuksessa saadaan jätelientä, joka sisältää natriumsulfaattia ja ligniiniä. Valmistettaessa massan valkaisukemikaalina käytettävää klooridioksidia saadaan hapan jäteliemi, joka sisältää huomattavia määriä natriumsulfaattia ja rikkihappoa. Tätä jätehappoliuosta voidaan käyttää suovan palstoituksessa. Täten saatua palstoitusjätelientä ja mahdollista ylimääräistä jätehappoa voidaan käyttää sulfaattiprosessin kemikaalihäviöiden korvaamiseen.

Sekä palstoitusjäteliemen että jätehappoliuoksen kuiva-ainepitoisuus on hyvin alhainen, yleensä alle 25 %.

Ensin mainitussa jätelienten lisäämismenetelmässä, heikko-

lipeään lisäämisessä, lipeän natriumsulfaattipitoisuus nousee huomattavasti lipeän kulkiessa haihduttamossa. Natriumsulfaattilla on natriumkarbonaatin tavoin nk. käänteinen liukoisuus, eli liukoisuus pienenee lämpötilan noustessa. Haihdutusprosessissa, joka tapahtuu 145°C - 55°C :n lämpötila-alueella, korkeammat lämpötilat korkeammissa kuiva-ainepitoisuuksissa ovat edullisia sekä lämpötaloudellisesti että lipeän viskositeetin kannalta. Tämän johdosta n. 40 - 45 %:n kuiva-ainepitoisuudet ovat tietyissä lämpötiloissa raja-arvoja liuoksessa esiintyvien epäorgaanisten suolojen liukoisuuden kannalta. Tällöin nämä kiteytyvät haihduttamon lämpöpinnoille, jotka täytyy tämän vuoksi pestä. Tähän tarkoitukseen on käytettävä huomattavasti pienemmän kuiva-ainepitoisuuden omaavaa lientä, esimerkiksi sekalipeää tai vettä. Pesun aikana täytyy höyryn syöttöä vähentää, josta johtuen haihduttamon kapasiteetti pienenee. Lisäksi vettä käytettäessä haihdutustarve suurenee. Epäorgaanisten suolojen kyllästysolosuhteista johtuva lämpöpinnojen likaantuminen ei kuitenkaan ole tämän menetelmän ainoa haitta. Koska palstoitusjäteliemi ja jätehappo kulkevat läpi koko haihduttamon, joka on yleensä 5 - 7-vaiheinen, kasvaa epäorgaanisten epäpuhtauksien osuus suhteessa orgaanisten yhdisteiden osuuteen mustalipeässä verrattuna tilanteeseen, jossa heikkolipeään ei lisätä mitään. Tällöin myös kiehumapisteen nousu kussakin haihdutusvaiheessa on suurempi. Suurempi kiehumapisteen nousu pienentää haihdutusprosessin tehokasta lämpötilaeroa, jonka johdosta kapasiteetti laskee. Tämän menetelmän mukaisella palstoitusjäteliemen ja jätehapon lisäämisellä on toiseen tunnettuun menetelmään, vahvamustalipeään lisäämiseen, verrattuna se etu, että palstoitusjäteliemen ja jätehapon vesi voidaan haihduttaa taloudellisesti 5 - 7 vaiheessa.

Toisessa tunnetussa menetelmässä, jätehapon ja palstoitusjäteliemen lisäämisessä vahvamustalipeään, haihduttamon lämpöpinnot eivät likaannu yhtä paljon, sillä kyllästysolosuhteita ei saavuteta. Täten pesun tarve pienenee. Koska kuitenkin sekä palstoitusjäteliemellä että jätehapolla on huomattavasti

alhaisempi kuiva-ainepitoisuus kuin jo haihdutetulla mustalipeällä, pienenee soodakattilaan menevän lipeän kuiva-ainepitoisuus, jolloin kattilan teho laskee.

Sulfaattiselluloosateollisuudessa haihdutusprosessi suoritetaan yleensä 5 - 7 vaiheessa, tai jopa useammassa. Haihdutusvaiheiden lämpöpinnat voivat koostua putkista tai lamelleista. Tuorehöyryä syötetään ensimmäiseen vaiheeseen, jossa tuotettua sekundäärihöyryä sitten syötetään toiseen vaiheeseen jne.

Jotta mustalipeän kuiva-ainepitoisuus saataisiin yli 60 %:ksi, käytetään yleensä väkevöittämiä. Käytettäessä putkilämpöpintoja väkevöittimet ovat yleensä pakkokierto väkevöittämiä, jotka sijoitetaan yhdensuuntaisesti ensimmäisen ja toisen vaiheen kanssa ja tuorehöyryä syötetään ensimmäiseen väkevöittimeen. Väkevöittimien kuiva-ainepitoisuus on yleensä n. 55 - 65 %. Jos käytetään lamelleista koostuvia lämpöpintoja ja väkevöitin toimii laskevakalvo-periaatteella, haihduttamon koko ensimmäinen vaihe toimii väkevöittimenä. Tällaiseen väkevöittimeen syötetyn lipeän kuiva-ainepitoisuus on yleensä 40 - 45 % ja tämän jälkeen 65 % tai enemmän. Laskevakalvo-periaatteen mukainen väkevöitin jakautuu kahteen tai kolmeen osastoon lipeäpuolella. Osastoja voidaan vaihtaa keskenään, jolloin se osasto, jossa kuiva-ainepitoisuus ennen vaihtoa on korkein, saa sen jälkeen lipeää, jonka kuiva-ainepitoisuus on 40 - 45 %. Tämä menettely mahdollistaa lämpöpintojen pesun ilman heikomman lipeän tai veden syöttämistä ja ilman haihdutuskapasiteetin laskemista.

Jos palstoitusjäteliemi ja/tai jätehappo lisätään heikkolipeään ennen haihdutusprosessia, nousee natriumsulfaattipitoisuus koko haihduttamossa. Jos prosessiin syötetyn lipeän kuiva-ainepitoisuus on 40 - 45 %, se on hyvin lähellä tai jopa yli epäorgaanisten suolojen saturaatiorajan. Tästä johtuen pesemistulos on huono, sillä suolat voivat kiteytyä näin pienessä kuiva-ainepitoisuudessa.

Esillä olevan keksinnön mukaan palstoitussjäteliemi ja jäte-happo syötetään väkevöittimeen. Jos väkevöittimessä on kolme osastoa, liemet lisätään sopivimmin toiseen ja/tai kolmanteen osastoon. Ensimmäinen osasto on tässä tapauksessa se, johon lipeä syötetään. Tällöin lipeä, joka kulkee haihduttamon toisten vaiheiden sekä väkevöittimen ensimmäisen osaston läpi, ei sisällä niitä epäorgaanisia suoloja, joita on palstoitussjätelipeässä ja jätehapossa. Tämän johdosta kiehumispisteellä ei ole ylimääräistä nousua haihduttamon muissa vaiheissa eikä vastaavaa kapasiteetin laskua esiinny. Lisäksi epäorgaanisten suolojen pitoisuus väkevöittimen ensimmäisessä osastossa on huomattavasti alle saturaatorajan, jolloin voidaan saavuttaa hyvä pesutulos. Toinen keksinnön mukaisen menetelmän etu on se, että se mahdollistaa ylimääräisten haihdutusvaiheiden käyttöönoton.

Vaikkakin väkevöittimen toinen ja/tai kolmas osasto likaantuvat lisättäessä palstoitussjäteliöntä ja jätehappoa, korkean epäorgaanisten suolojen pitoisuuden vuoksi koko lämpöpinnan tehokas peseminen on mahdollista käyttämällä pesun ohjelmoitua automaattista vaihtoa. Sen avulla välttyään erillisen pesun aiheuttamilta pysäytyksiltä ja niistä johtuvilta kapasiteetin laskuilta. Lisäksi vahvamustalipeän kuiva-ainepitoisuus ei laske, kuten tapahtuu, jos jäteliemet lisätään suoraan lipeään ennen soodakattilaa.

Jätehappo ja palstoitussjäteliemi voidaan lisätä erikseen tai yhdessä, joka suoraan väkevöittimen kiertosysteemiin tai väkevöittimeen.

Esillä olevaa keksintöä voidaan soveltaa sekä lamelleista koostuvilla lämpöpinnoilla varustettuihin väkevöittämiin, jotka toimivat laskevakalvo-periaatteella, että pakkokierto-väkevöittämiin, joissa on putki- tai lamellilämpöpinnat.

Esimerkkinä keksinnön eduista voidaan mainita 6-vaiheinen

70942

haihduttamo (215 tonnia haihdutettua vettä/tunti), jossa on kolmiosastoinen väkevöitin. Kuva esittää tätä väkevöitintä. Kuviossa I - VI ovat haihduttimia (vaiheita). Ne on lipeän virtauksen suhteen kytketty sarjaan järjestyksessä III, IV, V, I, II ja VI. VI on viimeinen haihdutin (väkevöitin). A, B ja C ovat väkevöittimen VI kolme osastoa.

D1, D2 ja D3 ovat venttiilejä, joiden kautta syötetään höyryä (A),

E1, E2 ja E3 ovat vahvajätelipeän (täysin haihdutetun lipeän) K poistuventtiilejä,

F1, F2 ja F3 ovat välijätelipeän N syöttöventtiilejä, ja

G1, G2 ja G3 ovat venttiilejä, joiden kautta syötetään jäte-liuosta J, kun se keksinnön mukaisesti tapahtuu vaihtoehdon M mukaan, vastaavassa järjestyksessä osastoihin A, B ja C.

H on haihduttamoon menevä sekalipeä, eli keittämön jätelipeän ja vahvajätelipeän K sekoitus.

L on kytkentävaihtoehto, jossa sovelletaan jäteliuoksen syöttö haihduttamoon konventionaalisen prosessin mukaisesti.

M on, kuten edellä mainittiin, eräs keksinnön kytkentävaihtoehto.

Aiemman käytännön mukaisesti haihdutus tapahtuu seuraavalla tavalla.

Sekalipeään H, jonka kuiva-ainepitoisuus on 22 % painosta, lisätään jäteliuosta J kytkennän L kautta ja lipeä viedään haihduttimeen III. Välijätelipeä N haihduttimesta II on kuiva-ainepitoisuudeltaan 47 %. Kuviossa esitetyssä puhtaassa pesuvaiheessa välijätelipeää N syötetään haihduttimen VI osastoon A venttiilin F1 kautta. Samaan aikaan tuorehöyryä A syö-

70942

tetään kaikkiin osastoihin A, B ja C venttiilien D1, D2 ja D3 kautta, mutta yleensä pienempi määrä osastoon A venttiilin D1 kautta. Osa osaston A pohjalla olevasta lipeästä tuodaan takaisin osaston A yläosaan ja loput kuljetetaan osastoon B, jossa haihdutusta jatketaan. Osastosta B osa haihdutetusta lipeästä kuljetetaan samalla tavoin osastoon C. Täysin haihdutettu lipeä N poistetaan osastosta C venttiilin E3 kautta.

Seuraavissa vaiheissa venttiilit on asetettu pesemään osastot B ja C tässä järjestyksessä.

Tämä ei kuitenkaan ole riittävää, vaan haihdutin on pysäytettävä kerran päivässä, jotta se voidaan pestä heikommalla lipeällä alhaisemmassa lämpötilassa.

Keksinnön mukaisesti sekalipeää lisätään haihduttimeen III ilman, että se on sekoitettu jäteliuoksen J kanssa.

Jäteliuos J syötetään kytkentävaihtoehdon M mukaisesti venttiilin G2 kautta väkevöittimen osastoon B.

Samanaikaisesti välijätelipeää N syötetään osastoon A venttiilin F1 kautta puhtaaksipestäväksi. Koska tämä lipeä N ei sisällä jäteliuosta J, pesu on tehokasta eikä haihdutinta VI tarvitse pysäyttää. Enemmän tuorehöyryä A kuin konventionaalisissa prosessissa käytetään, voidaan tässä tapauksessa syöttää osastoon A venttiilin D1 kautta.

Kolmi-osasto-väkevöittimen VI vaatimien kolmen pesun venttiilien ajoitusta kontrolloi mikroprosessori seuraavalla tavalla:

Osaston	Venttiilin asento, O = auki, X = kiinni, Y = osin auki											
pesu	D1	D2	D3	E1	E2	E3	F1	F2	F3	G1	G2	G3
A	Y	O	O	X	X	O	O	X	X	X	O	X
B	O	Y	O	O	X	X	X	O	X	X	X	O
C	O	O	Y	X	O	X	X	X	O	O	X	X

70942

Kun palstoitusjäteliemi (ei ylimääräistä jätehappoa) lisättiin heikkoon lipeään, ohjelmoitu automaattinen pesu 45 %:lla vahvamustalipeällä ei ollut riittävä. Oli välttämätöntä pysäyttää väkevöitin kerran päivässä ja suorittaa pesu laihemmalla nesteellä, josta seurasi kapasiteetin lasku.

Kun taas palstoitusjätelientä lisättiin väkevöittimeen esillä olevan keksinnön mukaisesti, automaattinen pesu 45 %:lla vahvamustalipeällä oli riittävä pitämään lämpöpinnat puhtaina eikä ollut tarvetta laitteiston pysäyttämiseksi pesun vuoksi.

Lämpötilan lasku koko 6-vaiheisessa laitteistossa aleni 8 - 10 °C.

Esillä olevaa keksintöä, joka on edellä kuvattu sovellettavaksi sulfaattiprosessissa käyttämällä palstoitusjätelientä ja klooridioksidin valmistuksessa syntyvää jätehappoa, voidaan myös soveltaa käytettäessä muita laimennettuja liuoksia kemikaalihäviöiden korvaamiseen, sekä erilaisten jätelipeiden haihdutuksessa, jolloin vastaavia ongelmia esiintyy, esim. tiettyjen sulfiittijätelipeiden haihdutuksessa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä väkevöittimen (VI) lämpöpintojen puhtaanapitämiseksi haihdutettaessa massanvalmistuksessa jätelipeitä keittokemikaalien talteenottamiseksi yhdessä kemiallisten liuosten kanssa kemikaalihäviöiden peittämiseksi, esimerkiksi muiden prosessien, kuten mäntyöljyn erotuksen (palstoitusjäteliemi) ja klooridioksidin valmistuksen (jätehappo), jossa väkevöitin on jaettu useaan osastoon, jotka prosessin aikana vuorotellen pestään edellisen haihduttimen vahvajätelipeällä, t u n n e t t u siitä, että kemiallisia liuoksia syötetään ainoastaan niihin väkevöittimen osastoihin joita ei sillä hetkellä pestä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että jätelipeä on peräisin sulfaattisellun valmistuksesta.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuos/liuokset kemikaalihäviöiden korvaamiseksi koostuvat suovan palstoituksen palstoitusjäteliemestä ja/tai klooridioksidin valmistuksen jätehaposta.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että väkevöittimenä käytetään laskevakalvo-periaatteen mukaan toimivaa lämmönvaihdinta.

70942

Patentkrav

1. Förfarande för renhållning av värmeytorna i förtjockaren(VI) vid indunstning av avlutar från massaframställningsprocesser för återvinning av kokkemikalier tillsammans med kemikalie-lösningar för täckande av kemikalieförlusterna, t.ex. avlutar från andra processer, som talloljeavskiljning (spjälkvätska) och klordioxidtillverkning (restsyra), varvid förtjockaren är uppdelad i flera steg, som under pågående drift periodiskt turvis renspolas med tjockluft från närmast föregående indunstare, k ä n n e t e c k n a t därav, att kemikalie-lösningarna tillföres endast till de steg i förtjockaren som för tillfället inte är under renspolning.
2. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att avluten kommer från sulfatmassatillverkning.
3. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningen/lösningarna för täckande av kemikalieförlusterna består av spjälkvätska från spjälkning av sulfat-såpa och/eller restsyra från framställning av klordioxid.
4. Förfarande enligt patentkrav 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att enligt fallfilmsprincipen fungerande värmeväxlare används som förtjockare.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Kuulutusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Saksan liittotasavalta-Föbunds-republiken Tyskland(DE) 2 757 474. Ruotsi-Sverige(SE) 319 962, 183 628.
Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 3 299 942.

