



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT 73754

C Patenti ylläpitetty
(45) Patent publicerat den 11 1987

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ D 21 C 11/04

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökning	823417
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	08.10.82
(23) Alkuperäivä - Giltighetsdag	08.10.82
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	14.04.83
(44) Nähtäväsipanon ja kuuljulkaisun pvm - Ansökan utlagd och utskriften publicerad	31.07.87
(86) Kv. hakemus - Int. ansökan	
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus - Begärd prioritet	13.10.81
Ruotsi-Sverige(SE) 8105886-9	
Toteennäytetty-Styrkt	

(71)(72) Claes Svensson, Påskbergsgatan 3/3, Göteborg,
Hans Theliander, Richertsgatan 2E, Göteborg,
Lennart Hagelqvist, Engdahlgatan 6D, Göteborg, Ruotsi-Sverige(SE)

(74) Leitzinger Oy

(54) Menetelmä valmistaa keitto-kemikaliaita selluloosavalmistukseen -
Förfarande vid beredning av kok-kemikalier för cellulosaframställning

(57) Tiivistelmä

Menetelmä valmistettaessa keittokemikaaleja selluloosan valmistusta varten. Tässä menetelmässä sammutetaan meesauunista tuleva poltettu kalkki, minkä jälkeen sammutettu kalkki sekoitetaan soodalipeän (natriumkarbonaatin) kanssa, joka kaustisoidaan valkolipeäksi.

Ei-toivottujen aineiden, kuten Si, Al, Mg, Mn, Fe, P y.m. erotuksen ja poistamisen mahdollistamiseksi prosessista sammutetaan keksinnön mukaan poltettu kalkki erillisessä prosessivaiheessa vesiliuoksessa, minkä jälkeen siten muodostunut kalkkimaito (Ca(OH)_2) erotetaan vesiliuoksesta ennen kaustisoimista.

(57) SAMMANDRAG

Ett förfarande vid beredning av kokkemikalier för cellulosaframställning. Vid detta förfarande släcker bränd kalk från meesagn, varefter den släckta kalken blandas med grönlut (natriumkarbonat), som kausticeras till vitlut.

I syfte att möjliggöra en utblödning och avskiljning av icke önskvärda ämnen, såsom Si, Al, Mg, Mn, Fe, P m.fl., från processen släcker enligt uppfinningen den brända kalken i ett separat processteg i en vattenlösning, varefter den sålunda bildade kalkmjölken (Ca(OH)_2) separeras från vattenlösningen, innan kaustisering sker.

Menetelmä valmistaa keitto-kemikalioita selluloosavalmistukseen
- Förfarande vid beredning av kok-kemikalier för
cellulosaframställning.

Tämän keksinnön kohteena on menetelmä kalkin pesemiseksi ja ei-toivottujen aineiden poistamiseksi selluloosatehtaista, esimerkiksi valmistettaessa sulfaattiselluloosaa. Erityisesti menetelmä soveltuu tehtaisiin, joissa käytetään kiinteitä runsastuhkaisia polttoaineita kalkin polttamiseksi tai joissa kuituraaka-aine sisältää suuria mineraalipitoisuuksia.

Valmistettaessa selluloosaa nk. sulfaattimenetelmän mukaan keitetään puuhake keittolipeällä, jonka vaikuttavina aineosina ovat natriumhydroksidi (NaOH) ja natriumsulfidi (Na_2S). Nämä hapettuvat keitettäessä karbonaateiksi tai sulfaateiksi. Lisäksi keitetäessä noin 50 % puusta liukenee, ennen kaikkea ligniinit ja hemiselluloosa, mutta myöskin puussa olevat mineraalit.

Lipeän lämpösisäلتö käytetään hyväksi haihduttimessa, väkevöimisen jälkeen soodakattilassa, jossa lipeä poltetaan.

Natriumsuolojen tuhkasulate juoksee soodakattilasta sulatteen liuottimeen, jossa se liukenee laimeaan lipeään. Tällöin muodostuneesta soodalipeästä erotetaan kiinteät osat (epäpuhtaudet) tavallisesti selkeyttämällä nk. soodalipeänselvittimessä. Sitten soodalipeä käytetään poltetun kalkin sammuttamiseen, jota lisätään ylimäärä niin kutsuttuun sammuttimeen. Siinä tapahtuu myöskin kalkkihiukkasten erotus, jotka eivät saa suspendoitua soodalipeään, vaan ne laskeutuvat pohjalle ja poistetaan.

Sammutettaessa muodostuu kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), joka natriumkarbonaatin (Na_2CO_3 , soodalipeä) kanssa muodostaa natriumhydroksidia (NaOH, keittolipeä) ja kalsiumkarbonaattia (CaCO_3 , meesa). Tätä reaktiota nimitetään yleisesti kaustisoimiseksi.

Jotta tasapaino natriumkarbonaatin ja poltetun kalkin välisessä reaktiossa asettuisi itsestään, tarvitaan tietty aika, minkä

vuoksi reaktion annetaan tapahtua kalkinsammutusastiassa ja kaustisoimisastiassa noin 1 - 1½ tunnissa aina 2 tuntiin saakka.

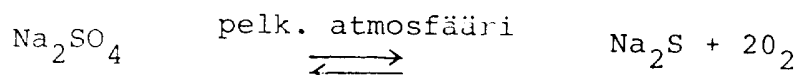
Lipeä ja kalsiumkarbonaatti, meesa erotetaan reaktion jälkeen, mikä tapahtuu valkolipeänkirkastimessa tai suodattamalla. Lipeä varastoidaan meesan erotuksen jälkeen ja pumpataan sen vuoksi säiliöihin, joista se myöhemmin annostellaan keittoa varten.

Meesa menee edelleen uudelleenkaustisointiin, jolloin kalkin jäljellä olevan ylimäärän annetaan reagoida soodalipeän kanssa. Tällöin saadaan laimeaa lipeää, joka käytetään tuhkasulatteen aikaisemmin mainitussa liuotuksessa.

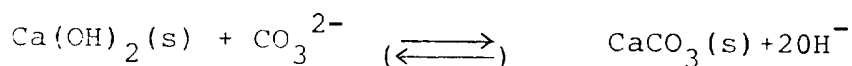
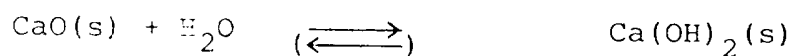
Meesasta poistetaan vesi tyhjösuolettimissa, jotka kohottavat kuivapitoisuuden välille 60 ja 70 % ja meesa pestään suolettimissa vedellä, ennen sen kuljettamista meesauunin takapäähän (kylmä).

Meesa kuivataan uunissa ja poltetaan kalkiksi, jolloin kehittyy vesihöyryä ja hiilidioksidia. Kuumennusta varten öljy tai kaasu poltetaan tavallisesti poltinta käyttäen välittömästi uunissa.

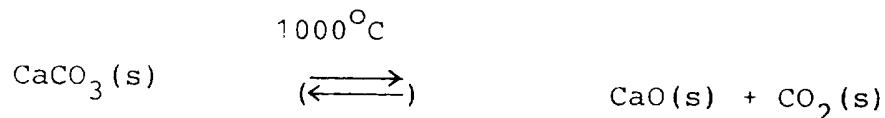
Reaktiot soodakattilassa:



Reaktio sammuttimessa ja kaustisoimisastiassa:



Reaktio meesauunissa:



Nykyään ei-toivottuja yhdisteitä tulee käsitellyn kalkin mukana puuhun (pyöröpuu- hyvin lajiteltu hake) ja prosessiveteen. Tehtaissa, jotka käyttävät hyväksi yksivuotisia kasveja (ruoho, kaisla, olki, bagassi), bambu tai sellaisia puulajeja, jotka sisältävät suuria määriä ei-toivottuja yhdisteitä, keittokemikaaleja voidaan käyttää vaikeasti uudelleen, joten ne hylätään.

Kiinteiden polttoaineiden poltto on tullut ajankohtaiseksi meesauuneissa, liittyen korkeisiin energian hintoihin ja puun kokonaan hyväksikäyttöön. Puun kokonaan hyväksikäyttö on tuonut mukanaan myöskin hakkeen laadun huononemisen, ts. ei-toivottujen yhdisteiden määrä on kasvanut. Käytettäessä kiinteitä polttoaineita ja/tai koko puusta valmistettua haketta meesauunissa syntyy samantapaisia ongelmia kuin käytettäessä yksivuotisia kasveja jne.

Ei-toivotut yhdisteet, kuten Si-, Al-, Mn-, Fe- ja P-suolat rikastuvat kaikissa menetelmän vaiheissa, riippuen järjestelmän loppuasteesta.

Pitoisuudet kasvavat siksi, kunnes järjestelmän tasapino on saavutettu. Tavallisesti ei ole olemassa muita poistokohtia kuin selluloosan, soodalipeäliejun ja kalkkimurskan yhteydessä.

Ei-toivottujen yhdisteiden rikastuminen tuo tullessaan useita ongelmia:

- Ennenkaikkea natriumaluminiumsilikaattien lisääntynyt karstoitumistaipumus lämmönsiirtopinnoille, esimerkiksi haihduttimessa, soodakattilassa ja keittokattilassa. Alumiinipitoisuus on kontrolloitava tekijä natriumaluminiumsilikaattien saostuessa.
- Lisääntyneet kerrostumat putkissa ja laitteissa pienillä virtausnopeuksilla, johtuen lähinnä meesan huonoista sedimentoitumis- ja suodatusominaisuuksista.
- Lisääntynyt energian kulutus, toisaalta siksi, että inerttiset aineet, esim. kalkki, täytyy kuumentaa turhan tähden, toisaalta siksi, että meesasuodoksen kuivapitoisuus on laskenut edellä esitetyn mukaan.

- Laitoksen huono kapasiteetti edellä esitetyn vaikutuksen johdosta.

Poltettua kalkkia sammutettaessa annostetaan tarpeellinen määrä karbonaattiliuosta (soodalipeää) yksinomaan sammuttimeen tai vaihtoehtoisesti useina virtoina esim. kaustisoimiseen ja/tai uudelleenkaustisoimiseen.

Sammutettaessa vapautuu suuria energiamääriä. Nopean reaktion saamiseksi vaaditaan, että lämpötila on välillä 90 - 100°C. Nykyään käytetyllä tekniikalla sammutus on vaikeasti ohjattavissa. Liian alhainen lämpötila antaa huonon sammutuksen ja siten huonontuneen tehon. Liian korkea lämpötila (energian kehitys) aikaansaa sen, että sammuttimessa oleva neste kiehuu yli ja syntyy vaikeita patoamisongelmia kalkin annostuksessa. Eräs yritys käytännöllisistä ongelmista selviytymiseksi, jotka ohjaimaton sammuts tuo mukanaan, on tehty siten, että sammutin on saatettu paineen alaiseksi ja rakennettu suljetuksi järjestelmäksi.

Tämä keksintö aikaansaa ratkaisun edellä mainittuihin ongelmiin.

Keksinnön kohteena on menetelmä, jota ennenkaikkea voidaan soveltaa tehtaissa, joissa kiinteää polttoainetta, kuten kuorta, puuta, haketta, turvetta ja kivihiiltä käytetään meesauunissa ja/tai joissa kuitu- ja kemikaaliraaka-aineet sisältävät suuria pitoisuuksia ei-toivottuja aineita. Tällaisia raaka-aineita voivat olla puun kokonaiskäytöstä saatu hake, kalkkikivi, vesi, bagassi, bambu, kaislat, olki ja sen tapaiset. Poltettaessa edellä mainittuja polttoaineita meesauunissa kalkkiin joutuu tuhkaan kuuluvia ei-toivottuja aineita, kuten Si, Al, Mg, Mn, P y.m.

Keksinnön mukaiselle menetelmälle on ominaista, että poltettu kalkki sammutetaan erillisessä menetelmävaiheessa vesiliuoksessa, jolloin muodostuu kalsiumhydroksidin suspensio vesiliuoksessa. Sen jälkeen vesiliuoksesta erotetaan näin muodostunut kalkkimaito, ennenkuin kaustisoiminen tapahtuu lisäämällä natriumkarbonaattia. Vesiliuoksena voi olla puhdas vesi, pesutornineste,

puhdistettu kondensaatti, alkalinen vesi tai muu prosessivesi. Tarvittaessa alkalisuutta voidaan säätää pienellä lisäyksellä esim. NaOH, valkoliipeää, Na_2CO_3 tai soodalipeää. Molemmille viimeksi mainituille sopii, että Na_2CO_3 saatetaan reagoimaan CaO:n kanssa, jolloin se muodostaa riittävästi NaOH, pH-arvon saattamiseksi halutulle tasolle, ts. 12 - 15.

Oheisissa piirrustuksissa kuv. 1 havainnollistaa aikaisemmin tunnettua ja edellä selostettua prosessia, kun taas kuv. 2 esittää keksinnön mukaista menetelmää.

Osaset, jotka sedimentoituvat kalkkia sammutettaessa, kovaksi poltettu kalkki, uunin muurauksesta ja kalkin käsittelystä peräisin olevat kivet poistetaan sammuttimesta kaapimilla tai sen tapaisilla. Sen jälkeen homogeeninen suspensio johdetaan keksinnön mukaan erotusvaiheeseen, jonka sopivimmin muodostaa suodatin, mutta sen voi muodostaa myöskin sedimentoimislaite tai molempien yhdistelmä. Tällöin erotetaan vesiliuoksen ylimäärä kalsiumhydroksidista, joka sen jälkeen pestään puhtaalla vedellä (vaihtoeht. puhdistetulla thetaan kondensaatilla). Pesuvetenä voidaan käyttää myöskin alkalisia liuoksia tai Na_2CO_3 -liuosta pH-arvon säätämiseksi. Näin sammutettu ja pesty kalkki annostetaan yhdessä soodalipeän kanssa kaustisoimiseen. Voimakkaasti alkalinen vesiliuos kierrätetään kokonaan tai osittain takaisin sammuttimeen tai lasketaan tehtaan viemäriin tai veden käsitteilyyn. Suurella paluukierrätyksellä vaaditaan, että vesiliuos puhdistuu liukenemattomista aineista, ennenkuin se palaa sammuttimeen. Puhdistusprosessien esimerkkiin kuuluu pH-arvon alentaminen ja sen jälkeen saostuneen aineen erotus linkoamalla, suodatus, sedimentoiminen tai erotus sykloneissa. Sopivimmin vesiliuosta johdetaan ylimäärin erityisesti pesuveden muodossa ja liuenneiden kemikaalien poisto tapahtuu, ennekuin jäljellä oleva vesiliuos paluukierrätetään.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä on tullut esiin useita etuja verrattuna aikaisemmin käytettyyn tekniikkaan. Niinpä on todettu, että useat poltetussa kalkissa olevat ei-toivotut aineet

esiintyvät sellaisessa muodossa (sellaisina yhdisteinä), että ne suureksi osaksi liukenevat tässä ehdotetussa sammutusmenetelmässä. Erityisesti arvokkaat yhdisteet Al:n ja Si:n kanssa voidaan poistaa ja vältetään NaAl-silikaattien karstaantuminen mustalipeän karstaantuessa. Myöskin muita hivenaineita voidaan poistaa ja tällä tavalla vältetään niiden rikastuminen tehtaan lipeä- ja kalkkikiertoon. Yllättäen on myöskin todettu, että valkolipeän/laimean lipeän CaCO_3 (meesa) sedimentoitumis- ja suodatusominaisuudet paranevat. Tämä aikaansaa sen, että valkolipeän kirkastuminen tehostuu ja että meesa voidaan pestä ja kuivata paremmin. Meesan suurempi kuivapitoisuus aikaansaa pienentyneen polttoaineen kulutuksen meesauunissa. Lisäksi sammutuksen ohjaus helpottuu, niin että voidaan ylläpitää muuttumaton lämpötila ja siten suurin mahdollinen kapasiteetti ilman liika-keittoa. Siten paremman säädön ansiosta myöskin olosuhteet kaustisoitaessa voidaan pitää muuttumattomina optimaalisilla tasoilla, mikä antaa mahdollisimman korkean saannon ja laadun.

Esimerkki

Eräässä tehtaassa käytettiin öljyn sijasta polttoaineena kuorijauhetta meesauunissa. Kuorijauheen tuhkapitoisuus oli noin 3 %. Tuhka koostui useista epäorgaanisista aineista. Esimerkiksi siinä oli piin ja alumiinin pitoisuuksia 14 vast. 12,2 g/kg tuhkaa. Lisäksi meesavirtaan johdettiin käsiteltyä kalkkia ennen meesan polttamista. Käsitelty kalkki sisälsi 1,3 g Al/kg ja 1,4 g Si/kg.

Aikaisemmin käytetyllä sammutusmenetelmällä rikastettiin lipeä- ja meesakierrossa olevat alumiini, pii ja muut ei-toivotut kemikaalit. Verrattuna öljyn polttoon meesauunissa valkolipeän esimerkiksi alumiini- ja piipitoisuus kasvoi arvosta 20 vast. 90 arvoon 180 vast. 220. Tässä ehdotetun menetelmän toteuttamisen jälkeen (ks. kuv. 2) valkolipeässä mitattiin pitoisuudet 20 mg/l valkolipeää ja 70 mg pii/l valkolipeää. Meesauunissa poltettiin 23,3 tonnia meesaa/h ($\text{Th} = 69\%$) ja 0,04 tonnia käsiteltyä kalkkia/h, jolloin saatiin 9 tonnia poltettua kalkkia.

Polttoon tarvittiin 3,6 tonnia kuorta/h. Poltettu kalkki kuljetettiin myllyn kautta sammuttimeen, jossa kalkki sekoitettiin kalkkimaitosuodattimesta saadun suodoksen ($70 \text{ m}^3/\text{h}$) kanssa voimakkaasti sekoittaen. Tällöin kalkki sammui lämpöä kehittäen ja kalkkijyvät jauhennettiin hienoksi liejuksi. Kalkkimurska ts. jyvät, joita ei jauhennettu, ("perkipoltettu" kalkki, kivet jne.) laskeutuivat sammuttimessa ja kuljetettiin pois kolakuljettimella. Tämä määrä oli noin 0,030 tonnia. Viipymisaika sammuttimessa oli 15 min. Sammuttimesta kalkkimaito, (sammutettu kalkki ja neste) jonka lämpötila oli noin 100°C , kuljetettiin kalkkimaitosuodattimeen, jona oli rumpusuodatin läpimitaltaan 2,5 m ja pituudeltaan 4 m ja jossa sammutettu kalkki suodatettiin nesteestä sekä kuivattiin tyhjässä. Kalkki pestiin suodattimessa vesiliuoksella ($14 \text{ m}^3/\text{h}$), joka sisälsi 1 osan NaOH ja 10 osaa puhdasta vettä. Suodattimesta kuljetettiin kalkki, jonka kuivapitoisuus oli 70 %, kuljetushihnalla kaustisoimisyksikköön, johon lisättiin soodalipeä. Rumpusuodattimesta saatu suodos ($75 \text{ m}^3/\text{h}$) pumpattiin lämmönvaihtimen läpi, jossa pesunesteet lämpenivät lämpötilaan 95°C , minkä jälkeen suodos jaettiin. Toinen virta oli $5 \text{ m}^3/\text{h}$ ja sai mennä viemäriin, toinen virta ($70 \text{ m}^3/\text{h}$) sammuttimeen.

Näytteenottotilaisuudessa saatiin seuraava tulos:

	Al	Si
tuhka kuoresta	14000 mg/kg	12200 mg/kg
poltettu kalkki	2000 "	2500 "
kalkkimaidon nesteosa	364 mg/l	320 mg/l
kalkkimaidon kiinteä osa	1240 mg/kg	1574 mg/kg
suodos suodattimesta	305 mg/l	264 mg/l

Vertailu öljyn, kuoren ja kuoren polton uudella menetelmäosalla välillä näyttää seuraavaa:

	kuoren poltto uudella mene- telmäosalla	kuoren poltto	öljy
polttoaineen menekki GJ/tonnia kalkkia	7,9	8,2	7,7
kuivapitoisuus meesasudattimen jälkeen %	68-70	60-65	68-70
kalkin reaktiivisuus sekunteja, maksimi- lämpötilan saavutta- miseksi, jos tietty määrä kalkkia lisä- tään tiettyyn määrään vettä, jonka lämpötila on 85°C	90	100	180
inertisten aineiden määrä kalkissa %	1	2,5	1,5
liejupitoisuus selkeytetyssä valkolipeässä mg/m ³	80-120	700-1000	150-200

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä valmistettaessa keittokemikaaleja selluloosan valmistusta varten, jossa menetelmässä meesauunista saatu poltettu kalkki sammutetaan ja sen jälkeen sammutettu kalkki sekoitetaan soodalipeän (natriumkarbonaatti) kanssa, joka kaustisoidaan valkolipeäksi, t u n n e t t u siitä, että kalkki sammutetaan erillisessä menetelmävaiheessa vesiliuoksessa ja että siten muodostettu kalkkimaito ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) sen jälkeen erotetaan vesiliuoksesta ennen kaustisoimista.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliuoksen pH-arvo on välillä 12 ja 15.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliuoksesta erotettu kalkkimaito pestään vedellä ennen kaustisoimista.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että vesiliuoksesta erotettu kalkkimaito pestään alkalisella vesiliuoksella ennen kaustisoimista.
5. Patenttivaatimuksen 1 ja 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kalkkimaidon erotusvaiheesta saatu vesiliuos ja vesiliuos kierrätetään uudelleen sammuttimeen.
6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uudelleen kierrätetty vesiliuos puhdistetaan hapon lisäyksellä alempaan pH-arvoon ja että saostettu aine erotetaan liuoksesta.
7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että lämpötila sammutettaessa pidetään välillä 60° ja 120°C vesiliuoksen jäähtyksellä tai lämmityksellä.

P A T E N T K R A V

1. Förfarande vid beredning av kokkemikalier för cellulosaframställning, vid vilket bränd kalk från mesagn släckes och den släckta kalken därefter blandas med grönlut (natriumkarbonat), som kausticeras till vitlut, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att kalken släckes i ett separat processteg i en vattenlösning och att den sålunda bildade kalkmjölken ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) därefter separeras från vattenlösningen, innan kausticering sker.
2. Förfarande enligt kravet 1, k ä n n e t e c k n a t a v att pH-värdet i vattenlösningen är mellan 12 och 15.
3. Förfarande enligt kravet 1, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att den från vattenlösningen separerade kalkmjölken tvättas med vatten före kausticering.
4. Förfarande enligt kravet 3, k ä n n e t e c k n a t a v att den från vattenlösningen separerade kalkmjölken tvättas med en alkalisk vattenlösning före kausticering.
5. Förfarande enligt kraven 1 och 2, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att vattenlösningen från steget för separation av kalkmjölk och vattenlösning recirkuleras till släckare.
6. Förfarande enligt kravet 5, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att recirkulerad vattenlösning renas genom tillsats av syra till lägre pH-värde och att utfälld substans separeras från lösningen.
7. Förfarande enligt kravet 1, k ä n n e t e c k n a t d ä r a v, att temperaturen vid släckningen hålles mellan 60° och 120°C genom kylning eller värming av vattenlösningen.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: USA(US) 4 053 352 (D 21 C 11/00).