

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 763093 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 763093

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -
International patent classification
D21C

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 29.10.1976

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 29.10.1976

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 25.05.1977

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etu oikeus - Prioritet - Priority

24.11.1975 US 634681

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Owens-Illinois, Inc., 405 Madison Avenue Toledo, Ohio 43601, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Shick, Philip Edwin, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Berggren Oy Ab, Antinkatu 3 C, 00100 Helsinki

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

Natriumkarbonaatin leijukerrostalteenotto käytetystä keittoliuoksesta

Virvelskiktsbäddatervinning av natriumkarbonat ur använd koklut

OWENS-ILLINOIS, INC., Toledo, Ohio 43666, USA

Natriumkarbonaatin leijukerrostalteenotto käytetystä keittoliuoksesta - Virvelskigktsbäddåtervinning av natriumkarbonat ur använd koklut

Tämä keksintö koskee kemikaalien talteenottoa selluloosankeitosta ja erikoisesti parannettua tehokkuutta leijukerrostalteenottoprosessien toiminnassa natriumkarbonaatin talteenottamiseksi kuidutuskoneista uuttamalla leijukerroksesta talteenotettu natriumkarbonaatti vesiuuttoaineella alkalimetallikloridien pitoisuuden vähentämiseksi.

Kuidutustyövaiheissa selluloosakuitujen raaka-aineita, kuten puunlastuja, keitetään keittoliuoksessa, joka sisältää natriumkarbonaattia yhdessä muiden kemikaalien kuten natriumhydroksidin, natriumsulfiitin ja natriumsulfidien kanssa, joita lisäaineita voidaan tarvita tietyissä prosesseissa. Natriumkarbonaattia käytetään yleisesti valmistettaessa keittoliuoksia tavallisimpia puunkuidutusprosesseja, esim. sulfaattiselluloosa-, alkalisulfiitti-, puolikemiallista neutraalisulfiitti (NCCS)-prosessia sekä muita prosesseja varten, kuten Sven A. Rydholm on selostanut kirjassa "Pulping processes", Interscience Publishers (1965). Viime aikoina on kehitetty niinsanottu "rikitön kuidutusmenetelmä", jossa käytetään natriumkarbonaattia ja natriumhydroksidia.

Kaikkien näiden prosessien jäteliuokset sisältävät natriumkarbonaattia ja puun hajoamisesta johtuvien orgaanisten reaktiotuotteiden natriumsuoloja sekä lisäksi pieniä määriä alkalimetalliklorideja, jotka ovat tulleet liuokseen puun mukana tai keittokemikaalien epäpuhtauksina. Natriumkarbonaattia muodostuu myös jäteliuoksessa olevien orgaanisten tuotteiden poltossa. Kaikkien näiden prosessien taloudellisuuden suhteen on tärkeää, että jäteliuoksen sisältämä sekä jäteliuoksen poltossa muodostunut natriumkarbonaatti otetaan talteen ja käsitellään keittonesteen muodostamiseksi uudelleenkäyttöä varten.

Jäteliuoksen talteenottoprosessissa jäteliuos väkevöidään haihduttamalla vettä, ja väkevöity liuos poltetaan, jolloin saadaan natriumkarbonaattia, joka sisältää alkalimetalliklorideja epäpuhtautena. Tavanmukaisissa polttoprosesseissa jäteliuos poltetaan uunissa, jonka lämpötila on $870-1090^{\circ}\text{C}$, tuotteen ollessa sulaa natriumkarbonaattia. Sulate käsittää myös alkalimetallikloridien sekä muiden mahdollisesti läsnäolevien epäorgaanisten kemikaalien sulatustuotteiden jäännösmääriä. Sulate liuotetaan veteen yhdessä täydentävien kemikaalien kanssa, ja liuosta käsitellään keittonesteen muodostamiseksi uudelleenkäyttöä varten. Tällaisia tavanmukaisia polttomenetelmiä on selostettu USA-patenteissa 3 746 612; 3 833 462; 3 740 308 ja 3 740 307.

Näissä menetelmissä alkalimetallikloridien (esim. NaCl ja KCl) ja muiden kemikaalien, jotka alentavat sulatteen sulamislämpötilaa, pitoisuudella ei ole mitään merkitystä, koska lämpötila välillä $870-1090^{\circ}\text{C}$ on enemmän kuin riittävä muodostamaan sulan tuotteen. Kloridisuolapitoisuus on ollut probleemi vain sen vuoksi, että se merkitsee hyödytöntä kuormitusta talteenotto- ja palautusprosessissa syistä, jotka on selostettu kirjoituksessa: W.A. Moy, Peter Jouce ja G.E. Styan, "Removal of Sodium Chloride from Kraft Recovery Systems", Pulp and Paper Magazine of Canada, Vol.75, n:o 4 (1974), sivut 88-90.

Viime aikoina on ehdotettu väkevöidyn jäteliuoksen polttamista leijukerrosreaktiomenetelmällä natriumkarbonaatin talteenottamiseksi. Tällaisessa leijukerrosmenetelmässä jäteliuos viedään reaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää raekerroksen, jota pidetään leijutetussa tilassa johtamalla kaasua, esim. ilmaa, alhaaltapäin sen läpi. Leijukerroksen lämpötila pidetään kohotettuna (esim. arvossa $650-760^{\circ}\text{C}$)

polttamalla jäteliuoksen orgaanisia komponentteja yhdessä lisäpoltto-aineiden kanssa tai ilman niitä. Näissä olosuhteissa vesi höyrystyy jäteliuoksesta ja orgaaniset kemikaalit hapettuvat termisesti muodostaen kiinteän jäännöksen natriumkarbonaattia yhdessä kaiken natriumkloridin tai kaliumkloridin kanssa, jotka yhdisteet kerrostuvat rakeisiin ja muodostavat agglomeraatteja. Tässä prosessissa rakeet voivat olla tehotonta materiaalia kuten piidioksidia tai ne voivat olla aikaisemmin talteenotetun natriumkarbonaatin agglomeraatteja. Tällaisia leijukerrosmenetelmiä on selostettu USA-patentissa 3 309 262 jakanadalaisessa patentissa 800 518, ja ne muodostavat sellaisenaan osan tästä keksinnöstä.

Näissä aikaisemmissa leijukerrospolttoreaktion käyttöön perustuvissa menetelmissä suuren kloridipitoisuuden omaavat täydennyskemikaalit tai prosessivesi tahi muut materiaalit ovat olleet haitallisia, koska niistä johtuvat suuret natriumkloridipitoisuudet leijukerros-tuotteessa huomattavasti alensivat sitä lämpötilaa, jossa tuote tuli tahmeaksi pysäyttäen leijukerroksen toiminnan.

Niinpä tämän keksinnön tarkoituksena on parantaa leijukerrostalteen-ottoprosessin toimintaa vähentämällä käyttöönpalautetun natriumkarbonaatin ja siten myös leijukerrostuotteen kloridipitoisuutta, siten ~~kokon~~ ^{ko}hottaen leijukerroksessa olevien agglomeraattien pehmenemislämpötilaa, niin että voidaan työskennellä korkeammissa lämpötiloissa kuin muuten olisi mahdollista.

Näissä leijukerrosmenetelmissä pienien alkalimetallikloridimäärien (esim. noin 1-1,3 painoprosenttia) kuten natriumkloridin tai kaliumkloridin läsnäololla agglomeraateissa on se vaikutus, että ne muodostavat alhaisen sulamislämpötilan omaavan eutektikumin natriumkarbonaatin kanssa, mikä ratkaisevasti alentaa lämpötilaa, jossa leijukerros voi toimia hiukkasten alkavan pehmenemisen johdosta. Tämä on omiaan vähentämään leijukerroksen toiminnan tehokkuutta. Lisäksi natriumkloridin ja kaliumkloridin suhteellinen määrä natriumkarbonaatissa lisääntyy kullakin palautusjaksolla siten edelleen vähentäen prosessin tehokkuutta.

Tämä keksintö aikaansaa menetelmän näiden alkalimetallikloridien poistamiseksi agglomeraateista helpottaen siten leijukerrostalteen-ottoprosessin toimintaa korkeissa lämpötiloissa.

Tämän keksinnön ensisijaisena tarkoituksena on aikaansaada uuttomenetelmä natrium- ja kaliumkloridisuolojen, suhteellisesti enemmän kuin natriumkarbonaatin, poistamiseksi leijukerroksen agglomeraateista uutevirrassa verrattuna leijukerroksen pääosaan, siten puhdistuen palautettu natriumkarbonaatti klorideista ja samalla kohottaen leijukerroksen alkavan pehmenemisen lämpötilaa seuraavassa palautusjaksossa. Tämän keksinnön mukaisen menetelmän toisena tarkoituksena on suurentaa kaliumin pitoisuutta uutevirrassa, mikä on omiaan lisäämään tämän virran käyttöarvoa sivutuotteena. Mainittakoon, että eri kloridien ja karbonaattisuolojen uuttomenetelmiä on aikaisemmin ehdotettu kuten esim. USA-patenteissa 3 079 227 ja 3 833 462, vaikkakaan näitä menetelmiä ei ole sovellettu leijukerrosreaktioprosessiin tämän keksinnön mukaisesti.

Keksinnön muita tavoitteita, piirteitä ja etuja käy ilmi seuraavasta selityksestä ja piirustuksesta, joka esittää juoksukaaviota tämän keksinnön soveltamiseksi.

Tämän keksinnön avulla saavutetaan etuja muun muassa menetelmässä natriumkarbonaatin talteenottamiseksi puumassan keittoon käytetystä väkevöidystä jäteliuksesta, joka sisältää natriumkarbonaattia yhdessä pienien alkalikloridi- ja orgaanisten hajoamistuotemäärien kanssa, jossa menetelmässä talteenotettu natriumkarbonaatti liuotetaan veteen yhdessä täydennyskemikaalien kanssa uudelleenkäytettävien keittoliuosten muodostamiseksi, edullisen menetelmän käsittäessä vaiheittain jäteliuksen viemisen leijukerrosreaktiovyöhykkeeseen, jäteliuksen pitämisen leijukerrosreaktiovyöhykkeessä sellaisessa lämpötilassa ja niin pitkän ajan, että ne riittävät höyrystämään veden, termisesti hajottamaan orgaaniset keittotuotteet sekä muodostamaan agglomeraatteja, jotka koostuvat natriumkarbonaatista yhdessä alkalimetallikloridien kanssa, ja sen jälkeen agglomeraattien uuttamisen sellaisella määrällä uuttovettä, sellaisessa lämpötilassa ja niin pitkän aikaa, mitkä tarvitaan vähentämään agglomeraattien alkalikloridipitoisuutta siinä määrin, että leijukerroksen alkavan pehmenemisen piste pysyy vähintään arvon n. 650°C yläpuolella.

Natriumkarbonaattia talteenotettaessa jäteliuksesta edellä selostettuja leijukerrosmenetelmiä käyttäen leijukerrosreaktiot suoritetaan normaalisti lämpötilassa noin 700°C . Lämpötiloissa, jotka ovat

paljon korkeampia kuin $700-730^{\circ}\text{C}$, erikoisesti rikkiyhdisteiden läsnäollessa, leijukerrokset tulevat tahmeiksi ja alkavat pehmetä tai sulaa suuriksi massoiksi, jotka lopulta nesteytyvät. Lämpötilaa, jossa sulaminen alkaa, nimitetään alkavan pehmenemisen pisteeksi. Käyttöön soveltuvan lämpötilan yläraja riippuu myös kaliumkarbonaatin läsnäolosta, kaliumin ollessa peräisin puulastuista. Natrium- ja kaliumkarbonaattien seoksen eutektinen sulamispiste on noin 700°C , joten tämä on leijukerroksen toimintalämpötilan yläraja ilman alkali-kloridisuolojen läsnäoloa.

On todettu, että leijukerrosreaktio tulee hyvinhitaaksi lämpötiloissa, jotka ovat alempia kuin noin 630°C , niin että on edullista suorittaa leijukerrosreaktiot lämpötilassa, joka on korkeampi kuin noin 650°C . Natriumkloridin ja joko natriumkarbonaatin tai natriumsulfaatin seosten eutektinen pehmenemispiste on enemmän kuin 55°C alempi kuin natrium- ja kaliumkarbonaatin eutektinen piste. Tästä syystä tulee käytännössä mahdolliseksi suorittaa tällaisia leijukerrosreaktioita, kun natriumkloridipitoisuus on suurempi kuin noin 1 %.

Viittaamme nyt oheiseen piirustukseen. Puunlastuja viedään keittimeen, jossa niihin lisätään uudelleenmuodostettua keittoliuosta, joka sisältää natriumkarbonaattia yhdessä natriumhydroksidin ja/tai sulfidin ja sulfiittien kanssa kyseessä olevan keiton vaatimusten mukaan, ja seosta keitetään kohotetussa lämpötilassa (esim. $176-193^{\circ}\text{C}$) ja paineessa (esim. 8,5-13 atm.), jolloin saadaan puumassaa ja jäteliuosta, joka sisältää keittokemikaalien jäännöksen ja keittoreaktios- ta peräisin olevia orgaanisia sivutuotteita. Jäteliuos sisältää tyypillisesti 7-14 % liuenneita kiinteitä aineita, jotka käsittävät epäorgaanisia kemikaaleja ja orgaanisia puunkeittotuotteita.

Massa ja jäteliuos siirretään keittimestä pesu- ja erotusasemaan, jossa massa suodatetaan erilleen jäteliuoksesta ja pestään jatkokäsittelyä varten. Jäteliuos virtaa väkevoimislaitteeseen (esim. monivaiheiseen haihduttimeen), jossa se väkevöidään haihduttamalla kiinteäainepitoisuuteen noin 35-50 painoprosenttia.

Väkevoimislaitteesta jäteliuosväkeväite virtaa ilmastettuun leijukerrosreaktioprosessiin (kuten on selostettu USA-patentissa 3 309 262 tai kanadalaisessa patentissa 800 518), joka toimii lämpötilassa $650-700^{\circ}\text{C}$ ja jossa vesi höyrystyy, orgaaniset keittotuotteet

hajoavat termisesti tai palavat ja natriumkarbonaatti sekä natrium- ja kaliumkloridit laskeutuvat agglomeraatteina.

Agglomeraatit siirtyvät sen jälkeen uuttoprosessiin, joka on piirroksessa ympäröity katkoviivoilla. Tämä vaihe edustaa keksinnön mukaisen prosessin poikkeamista aikaisemmista prosesseista. Tässä uuttoprosessissa agglomeraatteja uutetaan vesipitoisella uuttoaaineella kuten vedellä riittävässä lämpötilassa ja riittävän pitkän aikaa natrium- ja kaliumkloridien poistamiseksi agglomeraateista siinä määrin, että kun agglomeraatit sen jälkeen liuotetaan veteen muodostamaan uudelleen keittoliuos, siitä myöhemmin saadun leijukerrosreaktiotuotteen alkavan pehmenemisen piste on vähintään 650°C ja sopivimmin noin 675°C . Tämän alkavan pehmenemisen pisteen saavuttamiseksi on yleensä välttämätöntä, ettei natriumkarbonaattiagglomeraattien kokonaiskloridipitoisuus ennen uuttoa ole suurempi kuin noin 0,7-0,9 painoprosenttia (natriumkloridina ilmoitettuna). Tämä kloridipitoisuus voidaan tavallisesti saavuttaa uuttamalla agglomeraatteja kunnes niiden kokonaiskloridipitoisuus (natriumkloridina ilmoitettuna) ei ole suurempi kuin noin 0,5, sopivimmin ei suurempi kuin noin 0,3 painoprosenttia ennen uudelleenkäyttöä. Asiantuntija voi muunnella uuttovaihetta soveltamalla tämän keksinnön mukaista kyseessä olevaa prosessia, mahdollisimman pienen kokeilumäärän ollessa tarpeen.

On selvää, että on tarpeen ottaa huomioon niiden kloridien kokonaismäärä, jotka ovat siirtyneet prosessiin ulkopuolisista lähteistä, määritettäessä taso, johon saakka agglomeraatit on uutettava leijukerrosksen pehmenemislämpötilan, joka on noin 650°C tai korkeampi, aikaansaamiseksi. Tämä voidaan suorittaa yksinkertaisesti laskemalla aineitten määrä kyseessä olevassa prosessissa. Ulkopuolisista lähteistä (esim. suolavedestä tai täydennyskemikaaleista) peräisin olevan kloridin määrä voidaan analysoida tai laskea.

Tätä keksintöä sovellettaessa vesipitoisena uuttoaaineena on tavallisesti vesi, vaikka tosin joissakin tapauksissa uuttoaaine sisältää liuotettuja suoloja, kuten natriumkarbonaattia, natriumkarbonaatin liukenemisen saattamiseksi mahdollisimman pieneksi uuttoprosessissa.

Uuttoaineen suhteellinen määrä agglomeraattien painoyksikköä kohti ei ole erikoisen kriittinen, vaikka uuttoainetta on tosin käytettävä riittävä määrä kloridisuolojen poistamiseksi edellä mainittuun pitoisuuteen saakka. Uuttoaineen määrän suhteen agglomeraattien määrään pitää olla niin pieni kuin mahdollista, jotta kloridisuolojen uuttaminen saadaan aikaan uutteeeseen siirtyneen natriumkarbonaatin häviön ollessa mahdollisimman pieni. Johtuen siitä, että agglomeraatit tavallisesti sisältävät noin 99 painoprosenttia tai enemmän natriumkarbonaattia ja muita aktiivisia keittokemikaaleja sekä vähemmän kuin noin 1 painoprosenttia kloridisuoloja, on mahdollista poistaa suuria suhteellisia kloridisuolamääriä verrattuna suhteellisiin natriumkarbonaattimääriin pelkästään antamalla uuttoaineen likimain kyllästystä sekä natriumkarbonaatin että kloridisuolojen suhteen. Kertaerämenetelmässä uutosaaineen suhteellisen määrän noin 0,1-1,0 kg agglomeraattien yhtä kilogrammaa kohti on todettu olevan tyydyttävä. Suuri osa vedestä voidaan pidättää kiteytymis- tai absorptiovetenä. Kyllästetyn uutteen suhteellisen määrän on kokeellisesti havaittu olevan alueella 0,1-0,3 kg agglomeraatin yhtä kilogrammaa kohti.

Mainitut suhteelliset määrät ovat käytännössä esiintyviä olosuhteita kuvaavia, ja suurempia tai pienempiä suhteellisia määriä voidaan haluttaessa käyttää. On selvää, että suhteellisesti suuremmat uuttoaineen määrät voivat aiheuttaa suurempia natriumkarbonaatin häviöitä sen liukenemisen vuoksi. Pienemmillä suhteellisilla määrillä voi olla huonompi uuttotehokkuus johtuen kloridisuoloilla kyllästymisestä. Suhteelliset määrät voivat myös olla erilaisia vastavirta- ja monivaiheisissa uutoissa.

Uuttoprosessi voidaan toteuttaa yksi- tai monivaiheisessa sekoituskammiossa, jossa neste/kiinteä aine-uutto suoritetaan jaksottaista, vastavirta- tai myötävirtatapaa käyttäen. Joka tapauksessa on tärkeää erottaa natriumkloridia sisältävä uute jäljelle jääneestä agglomeraatista. Tämä aikaansaadaan tehokkaimmin syrjäyttämällä vastavirtauuttoprosessista. Jäännösuute voidaan myös missä vaiheessa tahansa pienentää muodostamalla suodatuskakku tai linkoamalla. Uutto voidaan suorittaa niin monessa vaiheessa kuin on käytännöllistä halutun tuloksen saavuttamiseksi. On tietystikin selvää, että näiden prosessiolosuhteiden valinta tehdään ottaen huomioon uutto-
tehon taloudellisuus ja natriumkarbonaatin liukenemishäviöt. Tavallisissa olosuhteissa uuttoaine saavuttaa kyllästystilan natriumkar-

bonaatin suhteen ja lähestyy kyllästystilaa kloridisuolojen suhteen.

Paikallaan pysyvää kiinteäkerrosuuttolaitteistoa ja liikkuvakerrosuuttolaitteistoa, jollaisia Warren L. McCabe ja Julian C. Smith ovat selostaneet kirjan "Unit Operations of Chemical Engineering" luvussa 13, McGraw-Hill Book Company (1956), voidaan käyttää. Tällaista tyyppiä olevia uuttoprosesseja ja -laitteita on selostettu myös J.H. Perry'n toimittaman kirjan "Chemical Engineers' Handbook" osassa 11, McGraw-Hill Book Company (1950). Uute voidaan lisäksi erottaa jäljelle jääneistä agglomeraateista linkoamalla.

Uuttamisen jälkeen agglomeraatit liuotetaan veteen yhdessä sopivien täydennyskemikaalien kanssa keittoliuoksen muodostamiseksi, joka liuos sen jälkeen palautetaan tavanmukaisesti prosessin alkuun uudelleenkäyttöä varten.

Tässä prosessissa ainoastaan se uuttovaihe, joka piirustuksessa on ympäröity katkoviivoilla, edustaa poikkeusta aikaisemmasta käytännöstä. Kaikki muut vaiheet ovat tavanmukaisia ja ne voidaan suorittaa samoin kuin ennen.

Seuraavissa esimerkeissä kaikki osat tarkoittavat paino-osia ja kaikki prosenttiluvut painoprosentteja.

Esimerkki 1

Näytettä agglomeraateista, jotka ovat lähtöisin neutraalin sulfiitin puolikemiallisesta kuidutusprosessista, jossa käytetään leijukerrosreaktiota kuten USA-patentissa 3 309 262, käsitellään tämän keksinnön mukaisesti.

Näyte, joka koostuu läpimitaltaan noin 1/2-1 mm olevista pienistä pallomaisista osasista, analysoidaan kemiallisesti, ja sen todetaan sisältävän noin 1,8 % veteen liukenemattomia aineita (luultavasti Ca-, Mg- tai Si-yhdisteitä) sekä vähemmän kuin 0,1 % kuivaushäviöitä lämpötilassa 110°C. Vesiliukoisen osan koostumus määritetään seuraavaksi:

100-00 0.1 1.4 1.7

<u>Komponentti</u>	<u>Painoprosenttia</u>
Na_2CO_3	34,2
K_2CO_3	4,4
Na_2SO_4	60,7
Kloridit (natriumkloridina)	<u>0,7</u>
	100,0

Kaiken kloridin esittäminen natriumkloridina on tehty selostuksen helpottamiseksi.

Uuttokoe suoritetaan näiden komponenttien jakaantumisen kiinteäaine- ja liuosfaasien kesken määrittämiseksi. Neljä 100 gramman erää yllämainituista leijukerrosagglomeraateista viedään vastaavasti neljään 100 ml:n dekantterilasiin, jotka sijoitetaan uuniin, jonka lämpötila pidetään arvossa n. 110°C kunnes dekantterilasin ja sen sisällön lämpötila on saavuttanut uunin lämpötilan. Vettä, jonka lämpötila on noin 100°C (ts. kiehumapisteessä) lisätään yhtenätoista erillisenä 20-50 ml suuruisena eränä (400 ml yhteensä) ensimmäiseen dekantterilasiin, liettämisen ja laskeutumisen jälkeen siirtäen pin- nalle nouseva uutosliuos seuraavaan dekantterilasiin kunkin vaiheen tapahduttua.

Tämä 11 vaihetta käsittävä uuttoprosessi suoritetaan likimain yhtä pitkin, 10-15 minuutin pituisin aikaväleihin, koko prosessin kestäessä noin 2 tuntia. Kunkin dekantterilasin sisältöä hämmennetään, sisällön annetaan laskeutua uunissa, jonka jälkeen se dekantoidaan sarjan seuraavaan lasiin ennen uutosliuoksen lisäämistä edellisestä lasista. Uutosliuokset viimeisestä lasista kerätään peräkkäiseen sarjaan näyte- pulloja vastavirtauuttoprosessin suorittamiseksi.

Näiden uutosliuosten siirtoa jatketaan viitenä 15 minuutin vaiheena 1 tunnin ja 15 minuutin ajan viimeisen vesilisyksen jälkeen. Kaikkiaan kerätään uutosliuosta noin 165 ml, vastaten likimain 25, 40, 50 ja 50 ml:n näytteitä ensimmäisestä viimeiseen. Muu osa lisätystä vedestä jää ilmeisesti agglomeraatteihin tai häviää haihtumalla. Laseissa olevista lietteistä mitatut lämpötilat vaihtelevat välillä n. 99° - n. 65°C uuton aikana. Muutamat ensimmäisen lasin sisällöistä liukenevat prosessissa, niin että jäljelle jää vain noin 1/3 tai 1/4 alkuperäisestä määrästä.

Viimeisestä lasista kerätyt uutosliuosnäytteet sekä kiinteän aineen ja siihen imeytyneen uutteen yhteiserät analysoidaan kloridin suhteen, ilmoittaen natriumkloridipitoisuutena liukoisten kiinteiden aineiden kokonaismäärästä, tulosten ollessa seuraavat:

<u>Uutosliuosnäytteet</u>	<u>Painoprosenttia NaCl</u>
Ensimmäinen 25 ml	3,76
Seuraava 40 ml	2,57
Seuraava 50 ml	1,98
Viimeinen 50 ml	1,58

<u>Laseihin jäänyt liete</u>	<u>Painoprosenttia NaCl</u>
Ensimmäinen lasi	0,30
Toinen lasi	0,50
Kolmas lasi	0,56
Neljäs lasi	0,64

Niinpä uutto vähentää asteittain lietteen natriumkloridipitoisuutta, kun sen sijaan pitoisuus uutosliuoksessa asteittain suurenee. Tässä esimerkissä pienenee natriumkloridina ilmoitettu kloridipitoisuus ensimmäisessä lasissa alkuperäisestä arvosta 0,7 painoprosenttia arvoon 0,3 painoprosenttia, mikä on vähemmän kuin puolet alkuperäisestä arvosta. Samalla NaCl-pitoisuus suureni uutosliuoksessa arvoon 3,76 % eli enemmän kuin 5-kertaiseksi verrattuna suhteelliseen pitoisuuden alkuperäisissä agglomeraateissa.

Tämä esimerkki selittää keksinnön käyttöä vastavirtauuttoprosessissa natriumkloridin poistamiseen leijukerrosagglomeraateista suhteellisen väkevässä uutosliuoksessa. Kun näitä agglomeraatteja palautetaan ja käytetään uudelleen keittoliuoksessa kuten edellä on selostettu, 0,5 %:n suuruisen NaCl-määrän mukaantulo ulkopuolisista lähteistä voidaan sallia, jolloin leijukerroksen alkavan pehmenemisen piste pysyy vielä lämpötilan n. 650°C yläpuolella.

Esimerkki 2

608 g esimerkissä 1 käytettyjä leijukerrosagglomeraatteja uutetaan yksivaiheisessa uuttoprosessissa 250 ml:lla vettä likimain lämpötilassa 100°C (ts. kiehumispisteessä) noin 6 tunnin ajan ajoittain hämmentäen. Noin 50 ml:n näyte uutosliuosta analysoidaan seuraavin tuloksin:

<u>Komponentti</u>	<u>Painoprosenttia liukoisia kiinteitä aineita</u>	
	<u>Saatu</u>	<u>Korjattuna 100 %:iin</u>
Na_2CO_3	49,8	53,1
K_2CO_3	7,7	8,2
Na_2SO_4	32,3	34,4
NaCl	4,0	4,3
Liukoisten aineiden kokonaismäärää vastaava arvo	93,8	100,0

Alkuperäiseen agglomeraatin koostumukseen verrattuna kaliumin prosenttiluku on melkein kaksinkertaistunut ja kloridipitoisuus on lisääntynyt noin kuusinkertaiseksi. Tämä esimerkki osoittaa lisäksi, että tarvitaan vain noin 100 g liuotettuja kiinteitä aineita uutteessa kaiken alkuperäisessä 608 gramman erässä olevan kloridin sisältämiseen. Tämä osoittaa, että uutettujen agglomeraattien kloridipitoisuus voi lähestyä nollassa, jos prosessiin viety suuri kloridimäärä niin edellyttää.

Tästä esimerkistä saadut agglomeraatit ovat sopivia käytettäväksi keittoliuosten uudelleenmuodostamiseen sekä palautukseen ja hyväksikäyttöön leijukerrosreaktioprosessissa lämpötilassa, joka on vähintään noin 650°C (alkavan pehmenemisen piste on lämpötilan 650°C yläpuolella), kun prosessiin lisäksi viedyn natriumkloridin suhteellinen määrä on vähemmän kuin noin 0,7 % agglomeraattien painosta.

Sitä paitsi on ilmeistä, että vastavirtauuttoprosessi, jossa käytetään pienempää uuttoaaineen ja agglomeraattien suhdetta, tulee edelleen lisäämään natriumkloridin suhteellista määrää natriumkarbonaattiin verrattuna uutosliuoksessa.

Esimerkki 3

Tämä esimerkki kuvaa leijukerrostalteenottoa rikittömän $\text{NaOH}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ -kuidutuskeiton yhteydessä käyttäen 15 mooliprosenttia natriumhydroksidia ja 85 mooliprosenttia natriumkarbonaattia keittokemikaaleina, keittokemikaalien häviön pesussa ja talteenotossa ollessa 15 % kullakin jaksolla, joka häviö korvataan lisäämällä 15 mooliprosenttia natriumhydroksidia uudelleenmuodostettuun keittoliuokseen. Tässä prosessissa korvaava eli täydentävä natriumhydroksidi voi tuottaa

riittävästi kloridia 1,5 %:n suuruisen natriumkloridin tasapainopitoisuuden aikaansaamiseksi leijukerroksesta lähtöisin olevissa Na_2CO_3 -agglomeraateissa. Tämä vastaa sitä, että korvaava emäs sisältäisi noin 2 painoprosenttia natriumkloridia. Ilman tämän keksinnön käyttöönottoa olisi leijukerroksessa alkavan pehmenemisen piste alempi kuin noin 650°C .

Kun Na_2CO_3 -agglomeraatit, jotka muuten sisältäisivät 1,5 % natriumkloridia, uutetaan vedellä esimerkin 1 mukaisella menetelmällä niiden natriumkloridipitoisuuden vähentämiseksi arvoon 0,3 painoprosenttia, seuraava jaksolla leijukerrosreaktion aikana leijukerrostuote tulisi tällöin sisältämään noin 0,480 % natriumkloridia:

$$0,15 \times 1,5 = 0,225$$

$$0,85 \times 0,3 = 0,255$$

$$1,00 \times 0,480 = 0,480$$

Tämä kloridipitoisuus on riittävän pieni, niin että leijukerroksella on alkavan pehmenemisen piste noin 700°C .

Seuraavien palautusjaksojen jälkeen Na_2CO_3 -agglomeraatit uutetaan natriumkloridipitoisuuden vähentämiseksi arvoon 0,3 % ennen keittoliuoksen uudelleenmuodostusta. Tässä uuttoprosessissa 0,180 painoprosenttia natriumkloridia olisi poistettava uutოსliuoksessa.

Lisäksi, kun natriumkarbonaatin ja kaliumkarbonaatin summan suhde natriumkloridiin on 57,5:4,0, kuten esimerkissä 2, tämä uutოსliuos tulee myös sisältämään likimain $0,180 \times 57,5/4,0 = 2,59$ % agglomeraattien alkuperäisestä kokonaismäärästä natrium- tai kaliumkarbonaattia. Tämä vastaisi vähemmän kuin noin 3 %:n lisähäviötä kemikaalien kokonaismäärästä, joka häviö voitaisiin korvata joko natriumkarbonaatilla tai natriumhydroksidilla.

Kun on saavutettu suunnilleen suhde 1 osa karbonaattia 1 osaa kloridia kohti, kemikaalien lisähäviö tulisi vähenemään olennaisesti merkityksettömään arvoon eli noin 0,2 %:iin käytettyjen kemikaalien kokonaismäärästä.

Patenttivaatimukset

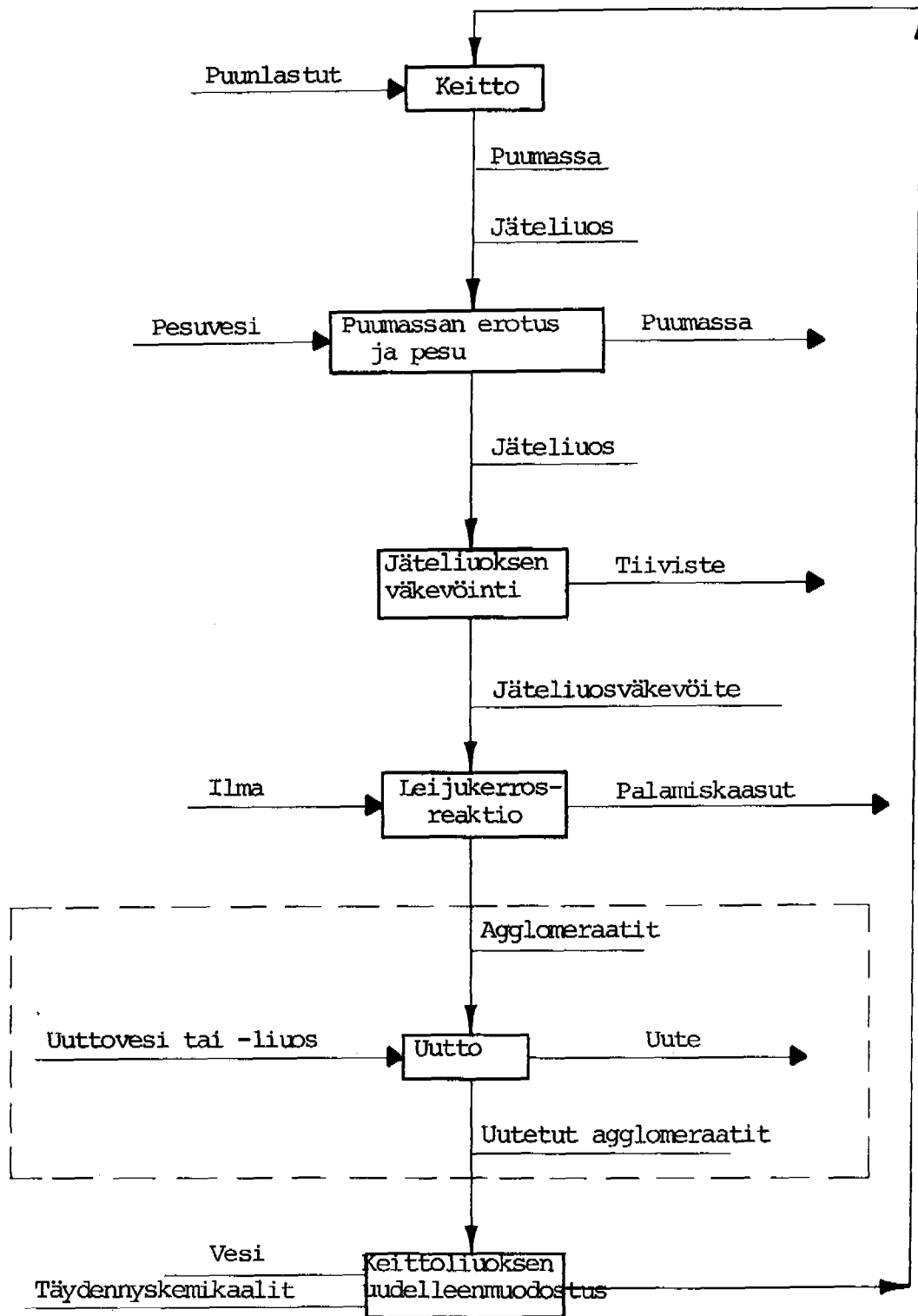
1. Menetelmä natriumkarbonaatin talteenottamiseksi väkevöidyistä käytetyistä puumassan~~keittoliuoksista~~, jotka sisältävät natriumkarbonaattia sekä suhteellisesti pienempiä määriä alkalikloridia ja orgaanisia keittotuotteita, t u n n e t t u siitä, että talteenotettu natriumkarbonaatti liuotetaan vesiliuokseen yhdessä täydennyskemikaalien kanssa muodostamaan keittoliuoksia, jotka käytetään uudelleen ja palautetaan keittoprosessin alkuun, menetelmän käsittäessä vaiheittain liuoksen viemisen leijukerrosreaktiovyöhykkeeseen, liuoksen pitämisen leijukerrosreaktiovyöhykkeessä sellaisessa lämpötilassa ja niin pitkän ajan, että ne riittävät termisesti hajottamaan orgaaniset keittotuotteet sekä muodostamaan agglomeraatteja, jotka sisältävät natriumkarbonaattia yhdessä alkalimetallikloridien kanssa, ja agglomeraattien uuttamisen sellaisella suhteellisella määrällä vesiuuttoaainetta, sellaisessa lämpötilassa ja niin pitkän ajan, että ne riittävät vähentämään agglomeraattien alkalikloridipitoisuuden niin pieneksi, että leijukerros~~en~~ alkavan pehmenemisen piste pysyy vähintään lämpötilassa noin 650°C .
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että agglomeraatteja uutetaan kunnes niiden kokonaiskloridipitoisuus ei ole suurempi kuin noin 0,5 painoprosenttia natriumkloridina ilmoitettuna.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että agglomeraatteja uutetaan kunnes niiden kokonaiskloridipitoisuus ei ole suurempi kuin noin 0,3 painoprosenttia natriumkloridina ilmoitettuna.
4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että agglomeraatteja uutetaan siinä määrin, että leijukerros~~en~~ alkavan pehmenemisen piste pysyy lämpötilassa, joka on vähintään noin 675°C .
5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen~~en~~ menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uuttolämpötila poikkeaa enintään noin 40°C uuttoaineen kiehumispisteestä.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mainittu lämpötila on välillä n. 38-n.93°C.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että uuttoainemäärän suhde agglomeraattien määrään on alueella 0,1-1,0 kg vettä agglomeraattikilogrammaa kohti.

Patentkrav

1. Förfarande för tillvaratagande av natriumkarbonat från koncentrerade använda trämassakoklösningar, vilka innehåller natriumkarbonat samt relativt små mängder alkaliklorid och organiska kokprodukter, k ä n n e t e c k n a d därav, att det tillvaratagna natriumkarbonatet upplöses i en vattenlösning tillsammans med kompletterande kemikalier för bildande av koklösningar som användes på nytt och returneras till kokprocessens början, i det att förfarandet omfattar stegvis införande av lösningen i en virvelskiktsreaktionszon, kvarhållande av lösningen i virvelskiktsreaktionszonen under sådan temperatur och sådan tid, att dessa räcker till för att termiskt upplösa de organiska kokprodukterna samt bilda agglomerater som innehåller natriumkarbonat tillsammans med alkalimellklorider, och extrahering av agglomeraterna med en sådan relativ mängd vattenextraktionsmedel, vid sådan temperatur och så lång tid, att dessa räcker till för att reducera agglomeraternas alkalikloridhalt så lågt, att punkten där virvelskiktets uppmjukning börjar hålles åtminstone vid temperaturen ca 650°C .
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att agglomeraterna extraheras tills deras totala kloridhalt icke är större än ca 0,3 viktprocent angivet såsom natriumklorid.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att agglomeraterna extraheras i sådan mängd, att punkten där virvelskiktets uppmjukning tar sin början hålles vid en temperatur om minst ca 675°C .
5. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att extraktionstemperaturen avviker högst ca 40°C från extraktionsmedlets kokpunkt.
6. Förfarande enligt patentkravet 5, k ä n n e t e c k n a d därav, att den nämnda temperaturen är i området ca 38°C - ca 93°C .
7. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a d därav, att extraktionsmedelsmängdens förhållande till agglomeratmängden är i området 0,1-1,0 kg vatten per kilogram agglomerat.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansökningar:

762325 (D21C 11/04)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utläggnings- och patentskrifter:

Suomi - Finland P 56866 D21C (11/00)

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA P 3309262 (162-30)

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

"Treatment of Neutral Sulfite Semichemical
Spent Liquors in Fluidized Bed Reactor",
Copeland et al, Tappi, June 1964, vol 47,
No 6, p 175-184

Merkitse hakemusjulkaisun (esim. saksal. Offenlegungsschrift) numeron eteen H ja vastaavasti kuulutus- ja patenttijulkaisun numeron eteen K ja P.