



SUOMI—FINLAND

(FI)

**Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen**

**[B] (11) KUULUTUSJULKAISU 59632
UTLÄGGNINGSSKRIFT**

**C Patentti myönnetty 10 09 1981
(45) Patent meddelat**

(51) Kv.lk.³/Int.Cl.³ D 21 C 11/02

(21) Patentihakemus — Patensöknings	801959
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag	18.06.80
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag	18.06.80
(41) Tulut julkaistui — Blivit offentlig	
(44) Nähtävöispaanon ja kuul.julkaisun pvm. — Ansökan utlagd och utskriften publicerad	29.05.81
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet	

- (71) Rauma-Repola Oy, Helsinki, FI; Rauman Tehtaat, 26100 Rauma 10, Suomi-Finland(FI)
- (72) Ismo Reilama, Rauma, Arto Vainiotalo, Rauma, Kari Kovanen, Rauma, Suomi-Finland(FI)
- (74) Ruska & Co
- (54) Menetelmä tiiosulfaattipitoisuuden alentamiseksi keittoliuoksen valmistuksessa - Förfarande för sänkning av tiiosulfathalten vid framställning av kokvätska

Tämä keksintö koskee menetelmää natriumbikarbonaatin kiteyttämiseksi lähtien natriumbisulfidipitoisesta liuoksesta karbonoimalla mainittu liuos väkevällä, yli 50 tilavuusprosenttisella hiilidioksidikaasulla sekoitusreaktorissa korotetussa paineessa ja lämpötilassa sekä antamalla karbonoidun liuoksen paisua rikkivedyn erotusvaiheeseen ja kiteyttämällä natriumbikarbonaattia rikkivedyn erotusvaiheessa jäähdyttämällä ja konsentroimalla mainittua liuosta.

Tämän keksinnön mukaisessa menetelmässä rikki erotetaan rikkivetynä natriumpohjaisen sulfiittiselluloosakeittoprosessin jäteliipeän poltosta saadusta selkeytetystä viherlipeästä karbonoimalla viherlipeä väkevällä hiilidioksidikaasulla ja antamalla liuokseen syntyneiden natriumbisulfidin ja natriumbikarbonaatin reagoida keskenään.

Liuoksessa olevan natriumbiosulfaatin, polysulfidien, natriumsulfaatin ja natriumpolytionaattien erottamiseksi keittoliuoksen valmistukseen käytettävästä natriumista kiteytetään natriumbikarbonaattia rikkivedyn erotusvaiheessa ja kiteet erotetaan emäliuoksesta. Kiteet liuotetaan veteen tai em. rikkiyhdisteistä vapaaseen liuokseen ja käytetään keittoliuoksen valmistukseen.

Tunnetaan useita menetelmiä rikin erottamiseksi ja eri sovellutuksiin nähden riittävän puhtaiden natriumkarbonaatti- ja natriumbikarbonaattiliuosten valmistamiseksi selluloosan valmistusprosessiin tarvittavien keittoliuosten valmistukseen.

Suomalaisten patenttihakemusten n:ot 762710 ja 790114 mukaiset menetelmät sekä US. patenttien 2675297, 2841561, 3331732 ja 3331733 mukaiset menetelmät hyödyntävät kaikki natriumbikarbonaatin ja natriumbisulfidin välistä reaktiota bisulfidirikin poistamiseksi rikkivetynä, mutta eivät käytä kiteytystä natriumkemikaalien puhdistamiseksi muista rikkiyhdisteistä.

Suomalaisen patentin n:o 45880 mukaisessa menetelmässä hyödynnetään myös natriumbikarbonaatin ja natriumbisulfidin välistä reaktiota bisulfidirikin erottamiseen rikkivetynä sekä myös kiteytetään natriumbikarbonaattia jäännösbisulfidipitoisuuden sekä ilmeisesti myös samalla muiden rikkiyhdisteiden erottamiseksi natriumsuolaliuoksesta.

Keksinnön mukaisella menetelmällä on pääasiassa tunnusomaista se, mitä on esitetty patenttivaatimuksessa 1.

Keksinnön mukainen menetelmä on seuraava:

Tunnetuilla tavoilla selkeytetty ja esikarbonoitu viherlipesä karbonoidaan väkevällä yli 50 tilavuusprosenttisella hiilidioksidikaasulla korotetussa paineessa ja lämpötilassa sekä annetaan karbonoidun liuoksen paisua alipaineessa tapahtuvaan rikkivedyn erotusvaiheeseen. Rikkivedyn erotusvaiheessa olot valitaan siten, että pitkälle viedyssä karbonoinnissa syntyntä ja rikkivedyn erotuksessa jäljelle jäävää natriumbikarbonaattia kiteytyy.

Olot, joihin menetelmällä vaikutetaan, ovat karbonointiaste eli natriumbikarbonaatin pitoisuus rikkivedyn erotusvaiheen syötössä, rikkivedyn erotusvaiheeseen syötettävän liuoksen lämpösisältö, kokonaisnatriumionipitoisuus, rikkivedyn erotusvaiheen alipaine, rikkivedyn erotukseen käytetyn strippaushöyryn määrä ja tulistusaste, vaiheeseen epäsuorana höyrynä syötetyn lämmön määrä.

Natriumbikarbonaatin pitoisuus ja kokonaisnatriumionipitoisuus vaikuttavat suoraan natriumbikarbonaatin liukoisuuteen ja näin ollen kidesaantoon.

Rikkivedyn erotusvaiheeseen syötettävän liuoksen lämpösisältö, rikkivedyn erotusvaiheen alipaine, rikkivedyn erotukseen käytetyn stripaushöyryn määrä ja tulistusaste laskettuna vaiheen painetasolla sekä epäsuorana höyrynä syötetyn lämmön määrä vaikuttavat veden höyrystysmäärään ja sitä kautta suolakonsentraatioon ja natriumbikarbonaatin liukoisuuteen eli kidesaantoon.

Rikkivedyn erotusvaiheen alipaineen suuruus määrää yhdessä lämmön- ja aineensiirtovastusten kanssa liuoksen lämpötilan ja näin myös natriumbikarbonaatin liukoisuuden ja kidesaannon.

Keksinnön mukaista natriumbikarbonaatin kiteytysmenetelmää voidaan tarvittaessa edelleen tehostaa, johtamalla kidepitoinen liuos vielä jälkikiteytysvaiheeseen.

Jälkikäsitteilyvaiheessa annetaan liuoksen jäljellä olevan ylikylläisyyden natriumbikarbonaatin suhteen purkautua ja kiteiden edelleen kasvaa. Jälkikäsitteilyvaiheessa kidepitoista liuosta sekoitetaan. Jälkikiteytysvaiheessa voidaan kidesaantoa nostaa jäähdyttämällä liuosta esim. epäsuorasti kylmällä vedellä esim. jäähdytysvaipan tai -kierukan avulla.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä kiteitä syntyy karbonointivaiheessa, rikkivedyn erotusvaiheessa sekä mahdollisessa jälkikiteytysvaiheessa. Syntyneet natriumbikarbonaattikiteet erotetaan emäliuoksesta, kuten keksinnön mukaisessa menetelmässä on tehty, käyttäen dekan-toivaa linkoa. Kiteiden erotus voidaan tehdä perustuen joko suodattukseen ja/tai liuoksen ja kiteiden ominaispainoeroon. Kiteiden erotuslaitteena voidaan tällöin ajatella olevan esim. rumpusuodin, suodinpesuri, suotopuristin, lautassuodin, keskipakosuodin tai muu kiinteän aineen ja liuoksen erotukseen käytetty laite.

Keksinnön mukainen menetelmä on tarkemmin seuraava:

Viherlipeä soodakattilan liuottajasta johdetaan ensin selkeytykseen, jossa liukenemattomat epäpuhtaudet erotetaan liuoksesta.

Viherlipeää esikarbonoidaan tunnetulla tavalla savukaasulla. Mikäli viherlipeän bisulfidipitoisuus esikarbonoinnin jälkeen on suurempi kuin 20 % titrautuvasta alkalipitoisuudesta ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHS} + \text{NaOH} + \text{Na}_2\text{S} + \text{NaHCO}_3$) ilmaistuna Na^+ -pitoisuutena esikarbonoitu viherlipeä karbonoidaan ja rikkivetyä stripataan liuoksesta tunnetulla tavalla kuten esim. tavalla, joka on tunnettu suomalaisista patenttihakemuksista n:o 762710 ja n:o 790114.

Jäännösbisulfidipitoisuus voidaan tässä ensimmäisessä karbonointi- ja strippauskäsittelyssä jättää käyttökustannuksia säästäen kohtalaisen korkeaksi verrattuna sellaisenaan ilman kiteytystä keittoliuoksen valmistukseen johdettavan natriumsuolaliuoksen tavoitebisulfidipitoisuuteen. Mikäli bisulfidipitoisuus esikarbonointikäsittelyn jälkeen jo on edellä esitetyn rajan alapuolella, ei keksinnön mukaisesta menetelmästä edeltävää, kuvatun kaltaista karbonointi- ja rikkivedyn strippauskäsittelyä tarvita.

Keksinnön mukaisessa menetelmässä natriumbisulfidipitoinen natriumkarbonaattiliuos johdetaan karbonointivaiheeseen. Vaiheen toiminnan kannalta edullisin lämpötila vaiheen sisällä on 50...100°C kuitenkin mieluummin 80...100°C.

Karbonointivaiheessa, joka on edelleen pelkästään karbonointivaihetta tarkasteltaessa suomalaisen patenttihakemuksen n:o 762710 mukainen, viherlipeä karbonoidaan väkevällä yli 50 tilavuusprosenttisella hiilidioksidikaasulla korotetussa paineessa ja lämpötilassa kuten jo edellä esitettiin.

Natriumkarbonaatin ja hiilidioksidin välinen reaktio on eksoterminen. Karbonoitaessa pitkälle väkevää natriumkarbonaattiliuosta liuoksen lämpötilan nousu on merkittävä.

Tarkastellaan asiaa esimerkkitapauksen valossa:

Esim. 1.

Karbonointiin tulevan bisulfidipitoisen liuoksen koostumus on seuraava:

Na_2CO_3	2,05 mol/l
NaHCO_3	0,5 mol/l
NaHS	0,24 mol/l
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{etc.}$ ($\text{Na}_2\text{SO}_4:\text{na}$)	0,485 mol/l

Liuoksen syöttölämpötila on 75°C.

Karbonoidun liuoksen koostumus on seuraava:

Na_2CO_3	0,3 mol/l
$\text{NaHCO}_3(\text{c})$	1,8 mol/l
$\text{NaHCO}_3(\text{aq})$	2,2 mol/l
NaHS	0,24 mol/l
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{etc.}$	0,485 mol/l

Karbonoidun liuoksen lämpötila on 93°C.

Karbonointivaiheesta karbonoidun liuoksen annetaan paisua alipaineessa toimivaan rikkivedyn erotusvaiheeseen. Tässä käsittelyvaiheessa tavoitteena on sekä erottaa liuoksesta bisulfidirikkiä että kiteyttää natriumbikarbonaattia. Tarkastellaan tätäkin vaihetta esimerkkitapausten valossa:

Esim. 2.

Käytetään rikkivedyn erotuslaitteena yksivaiheista paisutusastiaa.

Rikkivedyn erotusvaiheeseen syötettävä liuos on koostumukseltaan sama kuin esimerkin 1. karbonoidun liuoksen koostumus ja lämpötila 93°C .

Paisutus tehdään paineeseen 0,21 bar (abs.)

Paisutuksen jälkeinen, rikkivedyn erotusvaiheesta poistuvan liuoksen koostumus on seuraava:

Na_2CO_3	0,571 mol/l
$\text{NaHCO}_3(\text{c})$	2,33 mol/l
$\text{NaHCO}_3(\text{aq})$	1,35 mol/l
NaHS	0,090 mol/l
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{etc.}$	0,514 mol/l

Rikkivedyn erotusvaiheesta poistuvan liuoksen lämpötila on 63°C .

Esimerkkitapauksen 2. mukaisessa sovellutuksessa liuos on jäähtynyt 30°C ja väkevöitynyt n. 6 %, jotka molemmat tapahtumat ovat edesauttaneet natriumbikarbonaatin kiteytymistä.

Painetasoa, johon paisunta karbonoinnin jälkeen annetaan tapahtua, alentamalla, voidaan sekä liuoksen jäähdytystä että väkevöimistä tehostaa ja näin parantaa kidesaantoa.

Tarkastellaan näitä vaikutusmekanismeja erikseen:

Liuoksen väkevöitymiseen voidaan vaikuttaa, paisunta-astian alipaineen lisäksi, säätelämällä haihdutukseen käytettävän lämmön määrää. Tämä voi tapahtua esim. rikkivedyn erotusvaiheeseen tulevan liuosvirran lämpötilaa nostamalla joko karbonointilämpötilaa nostaen tai lämmittämällä liuosta karbonointi- ja rikkivedyn erotusvaiheen välissä. Mainittu lämmitys voidaan suorittaa joko suoralla höyrysyötöllä tai käyttäen lämmönvaihdinta. Myös pohjankiehuttimen kaltaista lämmönvaihdinta lämmittämään paisunta-astiassa olevaa liuosta voidaan käyt-

tää. Mikäli rikkivedyn erotusta halutaan tehostaa voidaan astian läpi puhaltaa höyryä strippaamaan rikkivetyä. Mainitun strippaushöyryn lämpösisältöä nostamalla ts. tulistusastetta nostamalla voidaan osaltaan vaikuttaa rikkivedyn erotusvaiheen höyrystykseen ja liuoksen väkevöitymiseen. On tietenkin selvää, että vaiheen sisäisen höyryvirran kasvaessa liuosväkevyyden kasvun ohella saavutetaan tehokkaampi rikkivedyn erotus.

Väkevöitymisen vaikutusta voidaan taas tarkastella esimerkkitapauksella:

Esim. 3.

Lämpötila on 50°C

Liuoksen koostumus:

	A	B
$\text{Na}^+_{\text{kok}} \text{ (c+aq), mol/l}$	6,16	7,00
Na_2CO_3 , mol/l	0,65	0,74
$\text{NaHCO}_3\text{(c)}$, mol/l	2,58	3,29
$\text{NaHCO}_3\text{(aq)}$, mol/l	1,22	1,03
NaHS , mol/l	0,024	0,027
$\text{Na}_2\text{CO}_4 + \text{etc.}, \text{ mol/l}$	0,516	0,586

Esimerkkitapauksen 3. kaltaisen vaikutuksen vaatimien toimien konkretisoimiseksi on todettava, että esimerkkitapauksen 2. mukaisessa sovellutuksessa rikkivedyn erotusvaiheesta poistuvaa liuosta voidaan käsittelyn aikana väkevöidä n. 20,8 %, kun vaiheeseen syötettävän liuosvirran lämpötila nostetaan 150°C :een.

Liuoksen jäähtymisen, joka tapahtuu niin ikään alipaineeseen tapahtuvalla paisunnalla, vaikutusta voidaan myös tarkastella esimerkkitapauksella:

Esim. 4.

	A	B	C
Liuoksen lämpötila, $^{\circ}\text{C}$	63	50	30
liuoksen koostumus, mol/l			
- $\text{Na}^+_{\text{kok}} \text{ (c+aq)}$	7,00	7,00	7,00
- Na_2CO_3	0,74	0,74	0,74
- NaHS	0,027	0,027	0,027
- $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{etc.}$	0,586	0,586	0,586
- $\text{NaHCO}_3 \text{ (c)}$	2,98	3,29	3,77
- $\text{NaHCO}_3 \text{ (aq)}$	1,34	1,03	0,55

Kuten jo edellä on mainittu, rikkivedyn erotusta voidaan tehostaa käyttämällä paisuntahöyryn lisänä vaiheeseen syötettävää höyryä strippaushöyrynä. Esimerkkitapauksessa 5. tarkastellaan tapausta, jossa vaiheeseen syötetään strippaushöyryä paisuntahöyryn lisäksi sitten, että vaiheessa saavutetaan yksi ideaaliaskel rikkivedyn erotuksen suhteen.

Esim. 5.

Rikkivedyn erotusvaiheeseen syötettävä liuos on koostumukseltaan sama kuin esimerkin 1. karbonoidun liuoksen koostumus ja lämpötila 93°C .

Paisutus tehdään paineeseen 0,21 bar (abs.).

Vaiheeseen syötetään lisäksi 48 kg höyryä, joka on vaiheen paineessa, kuutiometriä liuosyöttöä kohden. Rikkivedyn erotusvaiheesta poistuvan kidepitoisen liuoksen koostumus on seuraava:

Na_2CO_3	0,632 mol/l
NaHCO_3 (c)	2,47 mol/l
NaHCO_3 (aq)	1,35 mol/l
NaHS	0,051 mol/l
Na_2SO_4 + etc.	0,514 mol/l

Kuten esimerkkitapaus 5:kin osoittaa, yksi ideaaliaskel on yksinkertaista saavuttaa paisunta-astiassa, johon syötetään sinänsä kohtuullinen määrä lisästrippaushöyryä. Kuitenkin, jotta välttyttäisiin kiteiden erotusvaiheessa kidemassan pesulta, on useissa tapauksissa edullista tehostaa vielä rikkivedyn erotusta. Jäännös bisulfidipitoisuus kidelietteessä, johtuen kiteiden erotusprosessien rajallisuudesta saavutettavan kidemassan kuiva-ainepitoisuuden suhteen, reagoi lähes stökiometrisesti bisulfiitti-ionin ja vapaan SO_2 :n kanssa keittoliuoksen valmistusprosessissa muodostaen keiton kannalta haitallista tiosulfaattia.

Tästä syystä rikkivedyn erotukseen on hyvä käyttää askeleittain toimivia aineensiirtokolonnejä kuten mm. tislausprosesseissa on tapana.

Nyt huomio kiinnitetään ensisijaisesti laitteiden aukipysyvyyteen ja pieneen painehäviöön. Pieni painehäviö on edullinen nimenomaan pohjatuotteen eli tavoitteena olevan kidelietteen lämpötilan saamiseksi

mahdollisimman alhaiseksi kulloinkin käytetyillä alipaineen muodostamiskustannuksilla.

Tästä syystä esim. turbogrid- eli rakopohjakolonnit ja seulapohja- ja reikäpohjakolonnit soveltuvat erityisesti ko. käyttöön.

Esim. 6

Rikkivedyn erotusvaihe toteutetaan 4 välipohjaisessa turbogridpohjakolonnissa. Kolonniin syötetään pohjalle höyryä, joka on kolonnin pohjan paineessa kylläistä. Rikkivedyn erotusvaiheeseen syötetään liuosta ylimmälle pohjalle, joka on koostumukseltaan ja lämpötilaltaan sama kuin esimerkissä 1. ilmoitettu karbonoitu liuos. Rikkivedyn erotusvaihe suoritetaan siten, että kolonnin pohjalla olevan liuoksen lämpötila on 63°C .

Kolonnista poistuvan kidepitoisen liuoksen koostumus on tällöin seuraava:

Na_2CO_3	0,65 mol/l
NaHCO_3 (c)	2,45 mol/l
NaHCO_3 (aq)	1,35 mol/l
NaHS	0,024 mol/l
Na_2SO_4 , etc.	0,516 mol/l

Suoran strippaushöyryn käyttö ko. keksinnön mukaisessa menetelmässä on edullista varsinkin tapauksissa, joissa muualta prosessista on saatavissa jätelämpöä sekundäärihöyryn muodossa. Mutta jos käytetään tuorehöyryä, kuten esim. 3 bar:n höyryä, on edullista käyttää höyryä epäsuorasti rikkivedyn erotusvaiheen liuoksen lämmittämiseen, joko liuosyötön lämmittämiseen tai vaiheessa olevan liuoksen lämmittämiseen pohjankiehuttimen kaltaisella laitteella. Tällöin lauhteet saadaan talteen ja samalla liuosta väkevöityä haihduttamalla. Suoraa höyryäkin käytettäessä höyryn tulistusaste tulee käytettyä hyväksi liuoksen väkevöintiin vettä haihduttamalla.

Mikäli menetelmä toteutetaan sarjaan kytketyillä paisunta-astioilla, voidaan edellisen käsittelyportaan paisuntahöyry käyttää epäsuorasti seuraavan portaan lämmitykseen. Tällöin höyryvirta kulkee portaasta toiseen liuosvirran suhteen myötävirtaan. Ensimmäiseen portaaseen voidaan lisälämpö, karbonoinnista tulevaan liuosvirtaan sidotun lämmön lisäksi, tuoda joko suorana tai epäsuorana höyrynä. Kyseisen kaltainen sovellutus on haihdutuksen kannalta edullinen, mutta rikki-

vedyn erotustehokkuus ei käytettyyn höyrymäärään nähden voi nousta sellaiseksi kuin vastavirtaan toimivassa sovellutuksessa kuten esimerkissä 6.

Osa rikkivedyn erotusvaiheesta poistuvasta kidepitoisesta, jäähdystystä liuoksesta voidaan palauttaa karbonointivaiheeseen karbonointilämpötilan alentamiseksi tapauksissa, joissa karbonointiin tulevan liuoksen lämpötila on karbonoinnin kannalta liian korkea tai kun karbonointiin tulevan liuoksen natriumbisulfidipitoisuutta halutaan laskea toivotun lopputuloksen saavuttamiseksi.

Kidepitoinen liuos voidaan rikkivedyn erotusvaiheen jälkeen välittömästi johtaa kiteiden erotusvaiheeseen tai jälkikiteytysvaiheeseen.

Jälkikäsitteilyvaiheessa liuokselle taataan riittävä viiveaika 5-60 min.

Jälkikiteytysvaiheessa liuosta sekoitetaan.

Jälkikiteytysvaiheessa voidaan liuosta myös edelleen jäähdyttää, jolloin saavutetaan jo esimerkissä 4. kuvattu kidesaannon paraneminen.

Natriumbikarbonaattikiteet erotetaan emäliuoksesta. Erotukseen voidaan käyttää tunnettuja menetelmiä kiinteän faasin erottamiseksi nesteestä. Tällaisia menetelmiä ovat ominaispainoeroon perustuva sedimentaatio, suodatus sekä näiden sovellutukset ja yhdistelmät, kuten erilaiset keskipakovoimaa hyväksikäyttävät erotusmenetelmät. Kokeiltaessa keksinnön mukaista menetelmää on edullisimmaksi kiteiden erotusmenetelmäksi todettu dekantointi linkoaminen, jonka voidaan katsoa olevan sedimentaation keskipakovoimaa hyväksi käyttävä sovellutus. Laitteena voidaan käyttää markkinoilla olevia tunnettuja dekantointilinkoja. Mainitun kaltaisen lingon periaate on esitetty mm. Moyers'in artikkelissa How to Approach a Centrifugation Problem, Chem. Eng. 73 (1966), n:o 13, 182-189.

Koeajossa on todettu, että keksinnön mukaisessa menetelmässä keskipakovoiman suhde gravitaatiovoimaan on oltava vähintään 600, jolloin kiintoaineen viiveaika rummun kuivalla osalla on oltava vähintään 6 sekuntia ja syötön viipymäaika rummun kostealla osalla vähintään 7 sekuntia, kuitenkin mieluummin vähintään 12 sekuntia.

Natriumbikarbonaattikidemassa voidaan myös pestä lingossa vedellä kidemassan haitallisten rikkiyhdistepitoisuuksien alentamiseksi.

Emäliuos, josta natriumbikarbonaattikiteet on erotettu, voidaan johdattaa soodakattilan liuottajaan ja/tai selluloosan keiton happamien jätelienten neutralointiin tai rikki-natriumsuhteen säätöön ja/tai palauttaa karbonointivaiheeseen.

Palautettaessa emäliuos karbonointivaiheeseen voidaan kiteytyksessä hyödyntää emäliuoksessa liuenneet natriumsuolat perustuen teoriassa tunnettuun ns. ulossuolautumisvaikutukseen. Liuoksen liukoisten suolojen määrää lisäämällä saadaan vähimmin liukoinen suola kiteytymään. Tarkastellaan tätäkin asiaa esimerkin avulla:

Esim. 7.

Tarkastellaan kahta liuosta, joiden molempien sisältämät kokonaissuolamäärät ovat Na^+_{kok} :na ilmaistuna yhtä suuret, lämpötilassa 50°C .

	A	B
Na^+_{kok} (c:aq), mol/l	7,00	7,00
Na_2CO_3 , mol/l	0,74	0,62
NaHCO_3 (c) , mol/l	3,29	3,101
NaHCO_3 (aq) , mol/l	1,03	0,509
NaHS , mol/l	0,027	0,023
Na_2SO_4 + etc., mol/l	0,586	1,064

Merkittävä asia tässä esimerkissä on liuoksessa B oleva, liuokseen A verrattuna, merkittävän alhainen natriumbikarbonaattipitoisuus, mikä nostaa kidesaantoa huomattavasti.

Keksinnön mukainen menetelmä on merkittävä niissä tapauksissa, joissa keittoliuoksen tiosulfaattitasovaatimukset pakottavat puhdistamaan valmistuksessa käytetyt natriumsuolat haitallisista rikkiyhdisteistä kiteyttämällä. Keksinnön mukainen menetelmä on taloudellisesti optimoitavissa oleva prosessikokonaisuus, jossa natriumbikarbonaatin kiteytys perustuu bikarbonaatin muodostumisreaktioihin karbonointivaiheessa, haihdutus-, jäähdytys- ja tarvittaessa ulossuolautumiskiteytykseen sekä jossa rikkivedyn erotusta liuoksesta tapahtuu merkittävässä määrin kiteytykseen tähtäävän käsittelyn aikana. Menetelmä on rikkivedyn erotuksen suhteen tehokas ja taloudellinen, sekä kiteytyksen suhteen huomattavasti edullisempi kuin olemassa olevat vaihtoehdot, johtuen siitä, että kiteytettävä yhdiste on natriumbi-

karbonaatti eikä natriumkarbonaatti ja että puhtaan haihdutuskiteytyksen tai reaktiokiteytyksen sijasta käytetään käytännöllisesti katsoen kaikkia mahdollisia kiteytystapoja toistensa kanssa rinnan, kussakin oloissa optimoitavissa olevassa suhteessa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä tiosulfaattipitoisuuden alentamiseksi keittoliuoksen valmistuksessa siten, että natriumbikarbonaattia kiteytetään ja kiteet erotetaan, lähtien natriumbisulfidipitoisesta natriumkarbonaattiliuoksesta karbonoimalla mainittu liuos väkevällä yli 50 tilavuusprosenttisella hiilidioksidikaasulla sekoitusreaktorissa korotetussa paineessa ja lämpötilassa sekä antamalla karbonoidun liuoksen paisua rikkivedyn erotusvaiheeseen, t u n n e t t u siitä, että rikkivedyn erotusvaiheessa liuoksesta kiteytetään natriumbikarbonaattia.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuos jäähdytetään rikkivedyn erotusvaiheessa haihduttamalla vettä alipaineen avulla.
3. Patenttivaatimusten 1-2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuosta väkevöidään haihduttamalla vettä rikkivedyn erotusvaiheessa.
4. Patenttivaatimusten 1-3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihdutukseen tarvittavaa lämpöä tuodaan rikkivedyn erotusvaiheeseen liuossyöttöön sidottuna.
5. Patenttivaatimusten 1-4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihdutukseen tarvittavaa lämpöä tuodaan rikkivedyn erotusvaiheeseen rikkivedyn erotukseen käytetyn höyryn, vaiheen paineessa olevana, tulistuslämpönä.
6. Patenttivaatimusten 1-5 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että haihdutukseen tarvittavaa lämpöä tuodaan rikkivedyn erotusvaiheeseen epäsuoralla höyrylämmityksellä.
7. Patenttivaatimusten 1-6 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karbonointivaiheeseen syötettävän liuoksen natriumionipitoisuus on 4...7 mol/l.

8. Patenttivaatimusten 1-7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että liuoksen lämpötila karbonointivaiheessa nousee lämpötilaan $50...100^{\circ}\text{C}$.
9. Patenttivaatimusten 1-8 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että liuoksen lämpötila karbonointivaiheessa nousee lämpötilaan $80-100^{\circ}\text{C}$.
10. Patenttivaatimusten 1-9 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että liuoksen lämpötila karbonointivaiheen jälkeen ennen rikkivedyn erotusvaihetta nostetaan lämpötilaan $80-150^{\circ}\text{C}$.
11. Patenttivaatimusten 1-10 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että rikkivedyn erotukseen syötettävä höyry on $0...100^{\circ}\text{C}$ tu- listettua.
12. Patenttivaatimusten 1-11 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että rikkivedyn erotusvaiheesta kidepitoinen liuos johdetaan jälkikiteytysvaiheeseen, jossa kidepitoista liuosta sekoitetaan.
13. Patenttivaatimusten 1-12 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jälkikiteytysvaiheessa liuosta jäähdytetään.
14. Patenttivaatimusten 1-13 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että lämpötila rikkivedyn erotusvaiheessa on $20...80^{\circ}\text{C}$.
15. Patenttivaatimusten 1-14 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että jälkikäsitteilyvaiheessa liuoksen lämpötila on $20...80^{\circ}\text{C}$.
16. Patenttivaatimusten 1-15 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että karbonointivaiheeseen menevä liuos sisältää natriumbi- karbonaatin liukoisuutta alentavia liukoisia natriumsuoloja kuten natriumsulfaattia.
17. Patenttivaatimusten 1-16 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että natriumbikarbonaattikiteet erotetaan dekantoivalla lin- golla emäliuoksesta.
18. Patenttivaatimusten 1-17 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että natriumbikarbonaattikiteiden erotuksessa jäljelle jäävä emäliuos osittain tai kokonaan palautetaan karbonointivaiheeseen.

19. Patenttivaatimusten 1-18 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkivedyn erotusvaiheita, joissa natriumbikarbonaattia kiteytetään, on useita sarjassa.

20. Patenttivaatimusten 1-19 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sarjaan kytketyistä rikkivedyn erotusvaiheista poistuvat höyryvirrat käytetään toisten rikkivedyn erotusvaiheiden haihdutuksen vaatimaan lämmitykseen.

21. Patenttivaatimusten 1-20 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sarjaan kytketyistä rikkivedyn erotusvaiheista poistuvat höyryvirrat käytetään toisten rikkivedyn erotusvaiheiden suorana strippaushöyrynä.

22. Patenttivaatimusten 1-21 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sarjaan kytketyistä rikkivedyn erotusvaiheista poistuvat höyryvirrat kulkevat rikkivedyn erotusvaiheesta toiseen liuosvirtaan nähden myötävirtaan.

23. Patenttivaatimusten 1-22 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkivedyn erotusvaiheessa höyryvirta kulkee liuosvirtaan nähden vastavirtaan.

24. Patenttivaatimusten 1-23 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että natriumbisulfidipitoinen liuos on ennen kiteytykseen tähtäävää karbonointia karbonoitu ja siitä on erotettu rikkivetyä.

25. Patenttivaatimusten 1-24 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että osa rikkivedyn erotusvaiheesta poistuvasta kidepitoisesta jäähdytetystä liuoksesta palautetaan karbonointivaiheeseen.

Patentkrav

1. Förfarande för att vid tillverkning av koklut sänka tiosulfathalten så, att natriumbikarbonat utkristalliseras och kristallerna avskiljes utgående från natriumbisulfidhaltig natriumkarbonatlösning, genom att karbonera nämnda lösning med koncentrerad koldioxidgas av över 50 volymprocent i en blandningsreaktor vid höjt tryck och stegrad temperatur och låta den karbonerade lösningen svälla tills skedet för svavelväteavskiljning inträffar, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid svavelväteavskiljningen utkristalliseras natriumbikarbonat.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningen avkyles i svavelvätets separationsskede genom att låta vatten avdunsta med hjälp av undertryck.
3. Förfarande enligt patentkraven 1-2, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningen koncentreras genom att låta vatten avdunsta i svavelvätets separationsskede.
4. Förfarande enligt patentkraven 1-3, k ä n n e t e c k n a t därav, att det för avdunstningen behövliga värmnet bringas till svavelvätets separationsskede bundet till lösningsmatningen.
5. Förfarande enligt patentkraven 1-4, k ä n n e t e c k n a t därav, att det för avdunstningen behövliga värmnet bringas till svavelvätets separationsskede i form av den för svavelvätets avskiljning använda ångans överhettningssvärme vid separationsskedets tryck.
6. Förfarande enligt patentkraven 1-5, k ä n n e t e c k n a t därav, att det för avdunstningen behövliga värmnet bringas till svavelvätets separationsskede genom indirekt ånguppvärmning.
7. Förfarande enligt patentkraven 1-6, k ä n n e t e c k n a t därav, att den till karboneringsskedet matade lösningens natriumjonkoncentration är 4-7 mol/l.
8. Förfarande enligt patentkraven 1-7, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningens temperatur vid karboneringsskedet stiger till en temperatur av 50-100°C.
9. Förfarande enligt patentkraven 1-8, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningens temperatur vid karboneringsskedet stiger till en temperatur av 80-100°C.

10. Förfarande enligt patentkraven 1-9, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningens temperatur efter karboneringsskedet höjes till en temperatur av 80-150°C före svavelvätets separationsskede.
11. Förfarande enligt patentkraven 1-10, k ä n n e t e c k n a t därav, att den till svavelväteavskiljningen matade ångans temperatur är 0-100°C i överhettat tillstånd.
12. Förfarande enligt patentkraven 1-11, k ä n n e t e c k n a t därav, att den kristallhaltiga lösningen från svavelväteavskiljningen ledes till ett efterkristallisationsskede där den kristallhaltiga lösningen blandas.
13. Förfarande enligt patentkraven 1-12, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningen avkyles vid efterkristallisationsskedet.
14. Förfarande enligt patentkraven 1-13, k ä n n e t e c k n a t därav, att temperaturen vid svavelväteavskiljningsskedet är 20-80°C.
15. Förfarande enligt patentkraven 1-14, k ä n n e t e c k n a t därav, att lösningens temperatur vid efterbehandlingsskedet är 20-80°C.
16. Förfarande enligt patentkraven 1-15, k ä n n e t e c k n a t därav, att den till karboneringsskedet gående lösningen innehåller lösliga natriumsalter såsom natriumsulfat som sänker natriumbikarbonatets löslighet.
17. Förfarande enligt patentkraven 1-16, k ä n n e t e c k n a t därav, att natriumbikarbonatkristallerna separeras från moderluten med hjälp av en dekanteringsslunga.
18. Förfarande enligt patentkraven 1-17, k ä n n e t e c k n a t därav, att den vid natriumbikarbonatkristallernas avskiljning återstående moderluten delvis eller helt returneras till karboneringssskedet.
19. Förfarande enligt patentkraven 1-18, k ä n n e t e c k n a t därav, att svavelväteavskiljningsskeden där natriumbikarbonat utkristalliseras förekommer flera i serie.
20. Förfarande enligt patentkraven 1-19, k ä n n e t e c k n a t därav, att de avgående ångströmmarna från de i serie kopplade svavel-

väteavskiljningsskedena användes för den uppvärmning avdunstningen vid andra svavelväteavskiljningsskeden kräver.

21. Förfarande enligt patentkraven 1-20, k ä n n e t e c k n a t därav, att de avgående ångströmmarna från de i serie kopplade svavelväteavskiljningsskedena användes som direkt strippningsånga vid andra svavelväteavskiljningsskeden.

22. Förfarande enligt patentkraven 1-21, k ä n n e t e c k n a t därav, att de avgående ångströmmarna från de i serie kopplade svavelväteavskiljningsskedena går från det ena svavelväteavskiljningsskedet till det andra medströms i förhållande till lösningsströmmen.

23. Förfarande enligt patentkraven 1-22, k ä n n e t e c k n a t därav, att ångströmmen vid svavelvätets avskiljningsskede går motströms i förhållande till lösningsströmmen.

24. Förfarande enligt patentkraven 1-23, k ä n n e t e c k n a t därav, att den natriumbisulfidhaltiga lösningen karbonerats före den karbonering som åsyftar kristallisering och från denna har svavelväte avskiljts.

25. Förfarande enligt patentkraven 1-24, k ä n n e t e c k n a t därav, att en del av den kristallhaltiga avkylda lösning som avgår från svavelvätets avskiljningsskede returneras till karboneringsskedet.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

—