



(45)

(51) Kv.Ik.⁴/Int.Cl.⁴ D 21 C 11/10

SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21)	Patentihakemus – Patentansökning	854732
(22)	Hakemispäivä – Ansökningsdag	29.11.85
(23)	Alkupäivä – Giltighetsdag	29.11.85
(41)	Tullut julkiseksi – Blivit offentlig	30.05.87
(44)	Nähtäväksipanon ja kuul.julkaisun pvm. – Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.03.88
(86)	Kv. hakemus – Int. ansökan	
(32) (33) (31)	Pyydetty etuoikeus – Begärd prioritet	

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

(72) Erkki Kiiskilä, Karhula, Nils-Erik Virkola, Helsinki, Suomi-Finland(FI)

(54) Menetelmä mustalipeän viskositeetin alentamiseksi -
Förfarande för sänkning av svartlutens viskositet

(57) Tiivistelmä

Menetelmä selluloosakeitosta saatavan sulfaattilipeän viskositeetin alentamiseksi ja haihdutettavuuden parantamiseksi. Mustalipeän lämpötila nostetaan keittolämpötilan yläpuolelle, sopivimmin 170 - 190°C:een, jolloin suurimolekyylinen ligniinifraktio pilkkoutuu. Na₂S tai muu vastaava pelkistävä aine vaikuttaa edistävästi pilkkoutumiseen.

(57) Sammandrag

Förfarande för sänkning av den vid sellulosakok erhållna sulfatsvartlutens viskositet för att underlätta indunstningen. Svartlutens temperatur höjes över koktemperaturen, företrädesvis till 170 - 190°C, varvid den stormolekylära ligninfraktionen spjälks. Na₂ och andra motsvarande reducerande ämnen inverkar fördelaktigt på spjälkningen.

Menetelmä mustalipeän viskositeetin alentamiseksi -
Förfarande för sänkning av svartlutens viskositet

Keksintö kohdistuu menetelmään selluloosakeitosta saatavan mustalipeän viskositeetin alentamiseksi ja haihdutettavuuden parantamiseksi.

Haihdutettaessa sulfaattimustalipeää korkeaan (60 - 75 %) kuiva-ainepitoisuuteen lipeän viskositeetti kasvaa jyrkästi. Samalla haihdutettavuus huononee huomattavasti koska mustalipeää tarttuu lämpöpintoihin, jolloin lämmönsiirto lämpöpinnoilta mustalipeään heikkenee. Haihduttimen teho siis laskee. Lämmönsiirtopinnoilla saattaa tämän takia tapahtua myös ylikuumenemista. Korkeassa kuiva-ainepitoisuudessa virtausnopeus esim. lamellihaihduttimen lämpöpinnoilla pienenee ja lopulta tahmea mustalipeä estää läpivirtauksen täysin.

Jatkokäsittelyn kannalta olisi edullista haihduttaa lipeä mahdollisimman korkeaan kuiva-ainepitoisuuteen, jolloin jäteliemen tehollinen polttoarvo on suurempi kuin märän liemen ja soodakattilan höyrynkehitys on vastaavasti suurempi.

Ruotsalaisen patenttihakemuksen SE 8400904 mukaan on tunnettua alentaa mustalipeän viskositeettia, haihduttamon jälkeen välittömästi ennen soodakattilaa, hapettamalla lipeä, jolloin soodakattilaan pystytään johtamaan kuiva-ainepitoisuudeltaan kuivempaa lipeää. Hapetusreaktio, joka aikaansaadaan sekoittamalla lämmitettyä hapettavaa kaasua (ilmaa) lipeään, aiheuttaa lipeän lämpötilan nousun, jolloin lipeä on helpommin juoksevaa. Menetelmä vaatii suhteellisen monimutkaisen laitteiston hapettavan kaasun jakamiseksi tasaisesti lipeään. Menetelmä soveltuu käytettäväksi lähinnä välittömästi ennen soodakattilaa, jolloin lipeän lämpötila nousee ja pumpattavuus paranee ennen soodakattilaa. Mikäli menetelmää käytetään ennen loppuhaihdutusta hapetusreaktiossa syntyvä CO_2 ja orgaaniset hapot laskevat lipeän pH:ta, mikä saattaa johtaa ligniinin kondensoitumiseen ja lämpö-

pintojen voimakkaaseen likaantumiseen.

On ennestään tunnettua, että viskositeetti on riippuvainen mustalipeän sisältämän suurimolekyyllisen ligniinin määrästä. Aikaisemmin on viskositeetti saatu laskemaan poistamalla suurimolekyyllinen ligniinifraktio.

Suomalaisesta patenttijulkaisusta 66035 onkin tunnettua poistaa selluloosakeiton jäteliuoksesta orgaanista ainetta, joka käsittää liuoksessa olevan suurimolekyyllisen fraktion. FI 66035:n mukaan suurimolekyyllinen fraktio poistetaan ultrasuodattamalla tai saostamalla. Saostaminen tapahtuu happettamalla liemi. Näin saadaan viskositeetti laskemaan huomattavasti jäljellä olevassa jäteliemessä.

Ultrasuodatusmenetelmä, jolla suurimolekyyllinen fraktio erotetaan jäteliemestä, edellyttää kuitenkin kalliita ja mitavia laitteistoja. Samoin saostaminen vaatii suhteellisen monimutkaisen laitteiston. Kemikaalien lisäys saostumisen aikaansaamiseksi vaikuttaa koko järjestelmän kemikaalitasapainoon. Jatkuvatoimisessa keitossa erotusoperaatiosta tulee hankala. Erotusoperaatio ei myöskään ole helposti säädettävissä tai muunneltavissa.

Tämän keksinnön tarkoituksena on poistaa edellä mainitut haitat ja aikaansaada menetelmä, jossa mustalipeän viskositeettia ennen loppuhaihdutusta voidaan alentaa jakamatta mustalipeä eri fraktioihin, jotka sitten olisi käsiteltävä erikseen.

Esillä olevan keksinnön mukaiselle menetelmälle on pääasiallisesti tunnusomaista se, että mustalipeän lämpötila nostetaan keittolämpötilan yläpuolelle sopivimmin 170 - 190⁰ C:seen siinä olevien suurimolekyyllisten ligniinifraktioiden pilkkomiseksi.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan alentaa koko mustalipeämäärän viskositeettia hallitusti

- ilman hankalaa erotusoperaatiota
- ilman suuria kalliita laiteinvestointeja
sekä erä- että jatkuvan keiton ollessa kyseessä.

Keksinnön mukaisella menetelmällä voidaan nostaa olemassa olevan haihduttamon kapasiteettia tai uutta haihduttamoa mitoitettaessa voidaan konsentraattorin lämpöpinta mitoittaa pienemmäksi. Lisäksi voidaan lipeän loppukuiva-ainepitoisuutta nostaa tekemättä oleellisia muutoksia paineistukseen tai laitteistoon, jolloin polton lämpötalous paranee. Virtausvastuksen pienetessä lipeän pumpattavuus paranee ja pumpun tehon tarve pienenee.

Tutkittaessa erikokoisten ligniinifraktioiden absoluuttisia määriä keittoparametrien funktiona sooda- ja sulfaattikeitossa voitiin todeta seuraavaa:

- soodakeitossa suurimolekyyllisen ligniinin absoluuttimäärä kasvaa keiton alussa ja saavuttaa sitten vakiotason
- sulfaattikeitossa suurimolekyyllisen ligniinin määrä aluksi kasvaa ja saavuttaa maksimin, minkä jälkeen sen määrä alkaa pienentyä ligniinin pilkkoutuessa sulfidin vaikutuksesta kuten seuraavasta taulukosta voidaan nähdä.

Sulfiditeetti %	Keitto aika min.	M > 10000		M > 5000	
		%	g/kg k.p.	%	g/kg k.p.
35	10	3	6,4	11	23,4
35	50	9	30,0	20	66,7
35	110	9	32,1	22	78,4
35	170	7	25,1	22	78,8
25	140	12	41,1	29	96,0
25	170	10	34,5	22	75,9
0	10	7	9,6	18	24,7
0	110	14	40,2	32	91,9
0	170	17	52,5	33	101,8

Voidaan todeta, sulfiditeetin ollessa 35 %, että suurimolekyylifraktio ($M > 10000$) 25,1 g/kg k.p. on pienentynyt 170 min.keittoajan jälkeen 110 min.keittoaikaan verrattuna, jolloin määrä oli 32,1 g/kg k.p. Samaten voidaan todeta, että sulfiditeetin ollessa 25 % suurimolekyylifraktio on pienentynyt ajan kuluessa. Sulfiditeetin ollessa nolla molekyylien pilkkoutumista ei voida todeta. Hyvän tuloksen aikaansaamiseksi on siis vältettävä hapetusta, jotta rikki säilyisi sulfiidina.

Pilkkoutuminen on siis sitä tehokkaampaa mitä korkeampi sulfiditeettitaso on, mutta normaalikeitossa 20 - 35 % sulfiditeettialueella kulumaton jäännös- sulfidimäärä on tarkoitukseen riittävä. Pelkistävää ainetta kuten rikkiä tai polysulfidia voidaan joissakin tapauksissa lisätä pilkkoutumisen edistämiseksi.

Yllättäen todettiin, että lämpötilan nosto normaalin keittolämpötilan yläpuolelle 170 - 190°C:een nopeuttaa suurimolekyyllisen ligniinifraktion pilkkoutumisreaktiota siinä määrin, että jo 1 - 5 minuutin viiveaika korotetussa lämpötilassa on riittävä aiheuttamaan pilkkoutumisen ja viskositeetin laskun. On myös todettu, että Ca-ligniini-kompleksit, jotka aiheuttavat likaantumista haihduttamossa, hajoavat lämpökäsittelyn vaikutuksesta.

Edellä esitetyn mukaan viskositeettia voidaan alentaa itse mustalipeässä ilman lisäkemikaaleja tai erotusoperaatiota joko keittoprosessin tai haihdutuksen yhteydessä yksinkertaisella painekuumennuksella. Lämpötilaa voidaan nostaa myös erillisessä kiertoloopissa, joka on kytketty keitto-

prosessiin, erikoisesti jatkuvatoimisen keiton ollessa kyseessä.

Lämmitykseksi voidaan valita kulloinkin taloudellisin järjestelmä, epäsuora tai suora höyrylämmitys, tai esimerkiksi sähkölämmitys.

Kuviossa on osoitettu lämpökäsittelyn vaikutus mustalipeän viskositeettiin. Mustalipeänäytteitä, joiden kuiva-ainepitoisuudet olivat 65 %, 70 %, 75 % tai 80 %, lämpökäsiteltiin 190°C:ssa. Viskositeetti mitattiin ennen lämpökäsittelyä sekä 1 min., 5 min. ja 60 min. jälkeen. Lämpökäsittely vaikutti viskositeettiin kuvion osoittamalla tavalla. Esimerkiksi 70 - 73 % kuiva-ainepitoisuuden omaavan lipeän viskositeetti on laskenut 60 minuutin lämpökäsittelyn jälkeen samalle tasolle kuin n. 65 % kuiva-ainepitoisuuden omaavan käsittelemättömän lipeän viskositeetti eli normaalin polttolipeän tasolle.

Tehdaslipeän jatkokuumennuksen vaikutus lipeän viskositeettiin ilmenee seuraavista mittaustuloksista. Myös Na₂S tai NaOH -lisäyksen vaikutus huomioidaan. Kyseessä on Kamyr-keitosta saatu mustalipeä, jonka kuiva-ainepitoisuus oli 71 %.

Lisätty kemikaali	Kuumennus min.	Lämpötila °C	Viskositeetti mPas
Käsittelemätön lipeä			200
-	1	190	78
-	60	190	40
Na ₂ S	60	120	158
Na ₂ S	60	190	32
NaOH	20	190	63
NaOH	60	190	52

Lämpökäsittelyn vaikutus viskositeettiin on siis ilmeinen. 120°C:n lämpökäsittely kyllä alentaa viskositeettia, mutta ei läheskään yhtä paljon kuin käsittely 190°C:essä. Pelkkä minuutin lämpökäsittely alentaa viskositeettia 200 mPas:sta 78 mPas:iin. Na₂S -lisäyksellä näyttää olevan pieni viskositeettia alentava vaikutus, NaOH:n lisäyksellä sitä vastoin ei.

Tämän keksinnön mukaisesti pystytään täten alentamaan musta-
lipeän viskositeettia haihdutettavuuden ja lipeän siirron
parantamiseksi. Muunnelmat ovat mahdollisia patenttivaatimus-
ten määrittelemän suojapiirin puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosakeitosta saatavan sulfaattimustalipeän viskositeetin alentamiseksi ja haihdutettavuuden parantamiseksi lämpökäsittelemällä sitä, t u n n e t t u siitä, että mustalipeän lämpötila nostetaan keittolämpötilan yläpuolelle, sopivimmin 170 - 190°C:een, siinä olevien suurimolekyylisten ligniinifraktioiden pilkkomiseksi.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mustalipeän lämpötila ylläpidetään korotettuna 1 - 60 minuutin ajan, sopivimmin 1 - 5 minuutin ajan.
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mustalipeän lämpötila nostetaan välittömästi keiton jälkeen.
4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mustalipeän lämpötilaa nostetaan keittoprosessiin kytketyssä kiertoloopissa.
5. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mustalipeän lämpötila nostetaan välittömästi ennen loppuhaihdutusta.
6. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että mustalipeään lisätään pelkistävää ainetta kuten rikkiä tai polysulfidia.

Patentkrav

1. Förfarande för sänkning av den vid cellulosakok erhållna svartlutens viskositet och underlättande av dess indunstning genom att värmehandla den, k ä n n e t e c k n a t därav, att svartlutens temperatur höjs över koktemperaturen, företrädesvis till 170 - 190°C för att spjälka de stormolekulära ligminfraktionerna i denna.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att svartlutens förhöjda temperatur upprätthålls under 1 - 60 minuters tid, företrädesvis under 1 - 5 minuters tid.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att svartlutens temperatur höjs omedelbart efter koket.

4. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att svartlutens temperatur höjs i en till kokprocessen ansluten cirkulationskrets.

5. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att svartlutens temperatur höjs omedelbart före slutindunstningen.

6. Förfarande enligt något av föregående patentkrav, k ä n n e t e c k n a t därav, att till svartluten tillsätts ett reducerande ämne såsom svavel eller polysulfid.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Hakemusjulkaisuja:-Ansökningspublikationer: Saksan liittotasavalta-Föbundsrepubliken Tyskland(DE) 2 506 970 (D 21 C 11/10).

Kuulusjulkaisuja:-Utläggningsskrifter: Suomi-Finland(FI) 66 035 (D 21 C 11/10).

Viskositeetti
log mPa·s

75615

