

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS

PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN

FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 752227 A7**

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

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application 752227

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

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date 05.08.1975

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date 05.08.1975

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public 06.02.1976

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date 12.06.2019

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

05.08.1974 US 494897

(71) Hakija - Sökande - Applicant

1 • Erco Envirotech Limited, 2 Gibbs Road Islington, Ontario, Canada, KANADA, (CA)

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

1 • Lukes, Jerome Anthony, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

2 • Schroeder, Robert Paul, USA, AMERIKAN YHDYSVALLAT, (US)

(74) Asiamies - Ombud - Agent

Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki

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

Natriumkloridin poisto massanvalmistussysteemistä

Avlägsnande av natriumklorid från ett massa-framställningssystem

752227

Erco Envirotech Limited, 2 Gibbs Road, Islington, Ontario, Kanada M9B 1R1

S. 1, 4-12

✓ Natriumkloridin poisto massanvalmistussysteemistä - Avlägsnande av natriumklorid från ett massa framställningssystem

Tämä keksintö koskee natriumkloridin poistoa selluloosatehtaan systeemeistä.

Selluloosatehtaassa, jossa ei ole nestemäistä poistovirtaa, valkaisu- laitoksen poistovirta, joka sisältää arvokkaita natriumkloridiosia, jotka saadaan klooria sisältävistä käytetyistä valkaisukemikaaleista, tyypillisesti kloorista, klooridioksidista, kloorimonoksidista ja natriumhypokloriitista, ja arvokkaita natriumkarbonaattiosia, jotka saadaan käytetyistä emäksisistä uuttokemikaaleista, tyypillisesti natriumhydroksidista jota käytetään valkaisu- laitoksen valkaisu- ja puhdistusprosesseissa, puretaan sen massankeitto- prosessin käytetyn keittonesteen talteenotto- ja regenerointivaiheeseen, joka tuottaa selluloosaa valkaisuun ja puhdistukseen.

✓ Tyypillisesti tällaiseen talteenotto- ja regenerointioperaatioon kuuluu liemien poltto hiilipitoisten materiaalien poistamiseksi ja kemikaalien seosten muodostamiseksi, jotka ovat käytettävissä uudelleen tai muutettavissa keittokemikaaleiksi kierrätystä varten. Koska talteenotto- ja regenerointi- prosessi ei vaikuta kemiallisesti natriumkloridiin, se jäisi kuolleen kuormana poistovirtavapaaseen selluloosatehtaaseen ja kerääntyisi systeemiin, ellei ryhdytä toimenpiteisiin sen poistamiseksi.

Poistovirtavapaata selluloosatehdasta voidaan käyttää sulfaattiselluloosakeittoprosessilla, jossa aktiiviset massankeittochemikaalit ovat natriumhydroksidi ja natriumsulfidi. Natriumsulfaattia tai muuta natrium- ja rikkikemikaalia lisätään käytettyyn keittoliemeen systeemin natrium- ja rikkihäviöiden täydentämiseksi. Talteenotto- ja regenerointiprosessi tuottaa poltto- tai uunitusvaiheessa sulatteen, joka sisältää pääasiassa natriumsulfidia ja natriumkarbonaattia, joka myöhemmin konvertoidaan natriumhydroksidiksi, yhdessä pienten natriumsulfaatti- ja muiden natrium- ja rikkihappiyhdistemäärien kanssa. Sulate sisältää myös natriumkloridia poistovirtavapaassa keittomenettelyssä.

Tämä keksintö koskee natriumkloridin poistoa puhtaassa muodossa sulatteesta poistamatta hyödyllisiä kemikaaleja. Kanadalaisessa patentissa 928008 kuvataan menettelyä natriumkloridin poistamiseksi natriumsulfidia, natriumkarbonaattia ja natriumkloridia sisältävästä sulatteesta, jossa menettelyssä uutetaan ensin natriumsulfidi sulatteesta yli 50°C :n lämpötilassa, jota seuraa natriumkloridin erottaminen natriumsulfidivapaasta sulatteesta alle 20°C :n lämpötilassa.

Tässä menettelyssä esiintyy ongelmia. Niinpä toimintaolosuhteissa natriumkloridi saadaan sen vesiliuoksena, joka sisältää myös jonkin verran liuennutta natriumkarbonaattia. Tässä aikaisemmassa menetelmässä ehdotetaan natriumkloridiliuoksen poisheittämistä, jolloin samalla tulee heitetyksi pois jonkin verran arvokasta natriumkarbonaattia.

Tämän keksinnön pyrkimyksenä on voittaa tämä alan ongelma ottamalla natriumkloridi talteen kiinteässä, oleellisesti puhtaassa muodossa ja välttämällä arvokkaiden natriumkarbonaattiosien poisheittämistä systeemistä.

Tämän keksinnön periaatteet ovat sovellettavissa muihin selluloosan keittoprosesseihin sulfaattikeittoprosessin lisäksi, joissa käytetään natriumsulfidia tai joissa natriumsulfidien vesiliuosta muodostuu välituotteena. Tyypillisiä tällaisia lisäprosesseja ovat suursaantoinen esikäsitteilysulfaatti-, polysulfidi-, alkafide- ja natriumpohjaiset sulfiittiprosessit.

Poistovirtavapaata selluloosan keittoa voidaan käyttää myös soodakeittossa, jossa natriumhydroksidia käytetään aktiivisena keittokemikaalina. Poltto talteenotto- ja regenerointiprosessissa johtaa sulatteeseen, joka sisältää natriumkarbonaattia ja natriumkloridia. Sulate sisältää tavallisesti myös pieniä määriä natriumsulfaattia ja muita natrium- ja rikkihappisuoloja, jotka ovat peräisin uunin polttoöljystä, puusta ja natriumsulfaatin saastuttamista täydennyskemikaaleista.

Vaikka tätä keksintöä kuvataan yksityiskohtaisemmin viitaten sellaisen natriumkloridin läsnäoloon sulatteessa, joka on peräisin valkaisun poistovirrasta, natriumkloridi voi olla peräisin muistakin lähteistä yksin tai yhdistelmänä, kuten natriumkloridi niissä puulastuissa, joista selluloosa muodostetaan, on peräisin tukkien uitosta tai merivedestä, selluloosan keittokemikaaleissa olevasta natriumkloridiepäpuhtaudesta ja selluloosakeitossa käytettyä vedessä olevasta natriumkloridiepäpuhtaudesta.

Tämän keksinnön mukaisesti natriumkarbonaatin, natriumkloridin ja natriumsulfaatin kiinteä seos muodostetaan sulatteena tai erotetaan siitä, joka on muodostunut selluloosakeiton talteenottoprosessissa ja johon natriumkloridia syötetään vähintään yhdestä sen lähteestä, seosta uutetaan arvokkaan natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin liuottamiseksi siitä ja tällä tavoin jää jäljelle oleellisesti puhdasta natriumkloridia, joka otetaan talteen. Uttoliemi jäädytetään tämän jälkeen natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin saostamiseksi siitä ja emäliuos palautetaan takaisin kiinteän seoksen uuttovaiheeseen. Natriumsulfaattia sisältävän saostetun seoksen arvokas natriumkarbonaattiosa kaustisoidaan natriumhydroksidiksi, joka palutetaan takaisin selluloosan keittoliemeen.

Uuttoon alistettavassa kiinteässä seoksessa läsnä olevan natriumkloridin määrä riippuu natriumkloridilähteestä. Tyypillisesti pääosa siitä saadaan valkaisulaitoksen poistovirrasta, kun käytetään nestemäisestä poistovirrasta vapaata keittoa, ja määrä riippuu käytetystä valkaisumenettelystä. Tyypillisessä menettelyssä, jossa käytetään klooridioksidin ja kloorin seosta CEDED-järjestelynsimmäisessä vaiheessa, natriumkloridin määrä voi vaihdella välillä n. 120-160 lb/ton selluloosaa riippuen käytetystä klooridioksidimäärästä.

Kun keksintö toteutetaan natriumsulfidia sisältävällä sulatteella, sulate fraktioidaan ensin arvokkaan natriumsulfidiosan erottamiseksi natriumkarbonaatin, natriumkloridin ja natriumsulfaatin kiinteästä seoksesta.

Tapa, jolla sulatteen fraktiointi aikaansaadaan, ei ole kriittinen tälle keksinnölle. Eräässä toteutusmuodossa sulatetta voidaan uuttaa oleellisesti koko arvokkaan natriumsulfidiosan poistamiseksi siitä ja kiinteän seoksen jäljelle jättämiseksi, joka koostuu oleellisesti natriumkarbonaatista, natriumkloridista ja natriumsulfaatista. Saatua natriumsulfidin vesiliuos, joka sisältää jonkin verran sulatteen arvokkaita, liuenneita natriumkarbonaatti-, natriumkloridi- ja natriumsulfaattiosia, palautetaan takaisin ainakin yhden keittokemikaalien aikaansaamiseksi.

Vaihtoehtoisesti sulate voidaan liuottaa vesipitoiseen materiaaliin komponenttien vesiliuoksen aikaansaamiseksi, Saatu vesiliuos väkevöidään, tyypillisesti keittämällä natriumkarbonaatin, natriumkloridin ja natriumsulfaatin seoksen saostamiseksi. Saostettu seos poistetaan tämän keksinnön mukaiseen käsittelyyn ja natriumsulfidiliuos palautetaan takaisin keittovaiheeseen.

Keksintöä kuvataan tarkemmin kuvaamistarkoituksessa viitaten liitteenä olevaan piirrokseen, joka on kaavamainen juoksukaavio keksinnön eräästä toteutusmuodosta.

Viitaten piirrookseen puulastuja tai muuta selluloosakuituista raaka-ainetta syötetään linjaa 10 pitkin kattilaan 12, jossa puulastuja keitetään keittoliemen kanssa, jota syötetään linjaa 14 pitkin ja joka sisältää natrium-sulfidia ja natriumhydroksidia aktiivisina keittokemikaaleina ja tästä kohtuen käytetään siis sulfaattiprosessia.

Saatu selluloosa ja mustaliipeä erotetaan ja selluloosa pestään ruskean massan pesurissa 16. Selluloosa pestään kuvatussa toteutusmuodossa vesipitoisella valkaisulaitoksen poistovirtauksella, jota syötetään linjaa 18 pitkin. Vaihtoehtoisesti selluloosa voidaan pestä vedellä tai "epäpuhtaalla lauhteella" ja valkaisulaitoksen poistovirtaa voidaan käyttää muualla systeemissä. Jotta vältettäisiin rikkivedyn muodostuminen tämän pesuvaiheen aikana, kun käytetään valkaisulaitoksen poistovirtaa, on suositeltavaa käyttää valkaisulaitoksen poistovirtaa neutraalilla tai hieman alkaalisella pH-arvolla, tyypillisesti pH-arvolla n. 9.

Pesty ja valkaisu- ja selluloosa syötetään linjaa 20 pitkin valkaisu-
laitoksen 22, jossa selluloosalle suoritetaan sarja valkaisu- ja puhdistus-
prosesseja, joihin liittyy yhden tai useampien klooria sisältävien uuttoainei-
den käyttö. Yleensä valkaisu- ja puhdistusprosesseihin liittyy valkaisu kloo-
rilla, klooridioksidilla tai niiden seoksilla, joita syötetään linjaa 24 pit-
kin ja puhdistus emäsuutolla käyttäen natriumhydroksidin vesiliuosta, jota
syötetään linjaa 26 pitkin tyypillisesti CEDED-järjestelyssä. Selluloosa pes-
tään valkaisu- ja selluloosalaatosten aikana tyypillisesti jokaisen valkaisu- tai
emäsuuttotoimenpiteen jälkeen vedellä, jota syötetään linjaa 28 pitkin.
Valkaisulaitoksen pesuvaiheesta saatua käytettyä pesuvesi yhdessä valkaisu- ja
emäsuuttovaiheista saatujen käytettyjen kemikaalien kanssa muodostavat put-
kessa 18 olevan valkaisulaitoksen poistovirran.

On suositeltavaa, että pesutoimenpiteisiin liittyy selluloosan ja pesuveden vastavirtavirtaus valkaisulaitoksen läpi. Mieluummin selluloosan emäsutossa käytetty natriumhydroksidimäärä on hieman suurempi kuin stökiometrinen vaatimus yhdestä natriumatomista kutakin valkaisukemikaalissa olevaa klooriatomia kohti, jolloin putkessa 18 olevan valkaisulaitoksen poistovirran pH on alkaalinen kuten yllä mainittuun. Vaaditun valkoisuuden omaava valkaistu ja puhdistettu selluloosa otetaan talteen valkaisulaitoksesta 22 putken 30 kautta ja johdetaan paperinvalmistusprosesseihin.

Haluttaessa putkessa 18 oleva valkaisulaitoksen poistovirta voidaan lisätä suoraan putkessa 32 olevaan mustalipeään, vaikka tämä menettely on vähemmän suositeltava, sillä kokonaisvedentarve tällöin nousee.

Putkessa 18 oleva valkaisulaitoksen poistovirta sisältää huomattavia määriä natriumkloridia, joka siirretään putkessa 32 olevaan mustalipeään. Mustalipeä haihdutetaan haihduttimessa 34 ennen sen johtamista putkea 36 pitkin uuniin 38, joka on mitätahansa sopivaa rakennetta. Haihduttimesta 34 putkea 30 pitkin talteenotettua vettä voidaan käyttää systeemin vesivaatimuksen tyydyttämiseen ainakin osaksi, esimerkiksi ainakin osana siitä vedestä, joka syötetään putkea 28 pitkin valkaisulaitokseen, vaadittaessa soopivan puhdistuksen jälkeen.

Natriumsulfaattia tai muuta arvokkaiden natriumin ja rikin lähdettä, kuten käytettyä happoa lisätään uunissa 38 olevaan mustalipeään, tyypillisesti lisäämällä putkea 42 pitkin putkessa 36 olevaan haihdutettuun lipeään. Natriumsulfaattia, joka voidaan lisätä kiinteässä, lietteen tai vesiliuoksen muodossa, käytetään täydentämään arvokkaita natrium- ja rikkiosia, jotka ovat poistuneet systeemistä kemikaalien talteenotto- ja regenerointiprosessin vaiheissa.

Mustalipeä muodostaa uunissa 38 sulatteen, joka sisältää natriumsulfidia ja natriumkarbonaattia ja lisäksi reagoimattomia komponentteja, jotka koostuvat natriumkloridista ja natriumsulfidista ja muista natrium- ja rikki-happisuoloista.

Näin ollen uunitusvaiheesta saadaan sulate, joka sisältää natriumsulfidia, natriumkarbonaattia, natriumkloridia ja natriumsulfaattia. Tälle sulatteen suoritetään erilaisia toimenpiteitä tämän keksinnön mukaisesti natriumkloridin poistamiseksi.

Sulate uutetaan ensin korotetussa lämpötilassa sulateuuttajassa 44 vedellä, jota syötetään putkea 46 pitkin oleellisesti kaiken arvokkaan natriumsulfidin liuottamiseksi sulatteesta. Putkessa 46 käytetty vesi voi koostua "heikosta pesuvdestä", joka saadaan kalsiumkarbonaattilielun pesusta kaustisoinnin jälkeen.

Saatu putkessa 48 oleva natriumsulfidiliuos sisältää tavallisesti jonkin verran arvokasta liuennutta natriumkarbonaattia, natriumsulfaattia ja natriumkloridia, mutta pääosa niistä pysyy liukenemattomina kiinteinä aineina, jotka johdetaan putkea 50 pitkin uuttajaan 52. Putkessa 48 olevaa natriumsulfidiliuosta käytetään, haluttaessa laimennuksen jälkeen muodostamaan palautuskeittoliemi kuten alla yksityiskohtaisemmin kuvataan.

206 Sulatteen uuttovaihe suoritetaan korotetussa lämpötilassa, tyypillisesti 120°F :sta liuoksen kiehumispisteeseen. Sulatteessa käytetyn veden määrä pidetään tasolla, joka tuottaa suuren natriumsulfidiväkevyyden putkessa 48 olevaan natriumsulfidiliuokseen, jotta estettäisiin suurten natriumkloridimäärien liukeneminen natriumsulfidiliuokseen. Tyypillisesti natriumsulfidiväkevyys on välillä n. 20-45 %.

Vaikka piirroksessa on kuvattu kaksi erillistä uuttolaitetta 44 ja 52, tapahtuu tämä vain esityksen helpottamiseksi. Haluttaessa voidaan käyttää vain yhtä uuttolaitetta, kun uuttovaiheet suoritetaan peräkkäin.

Sulatteen fraktiointi natriumsulfidin vesiliuoksen muodostamiseksi voidaan toteuttaa myös muodostamalla sulatteesta liuos ja väkevöimällä liuos natriumkarbonaatin, natriumsulfaatin ja natriumkloridin seoksen saostamiseksi.

Kun keksintöä käytetään soodakeiton yhteydessä, natriumsulfidi puuttuu sulatteesta ja tästä johtuen sulatteen fraktiointivaihe voidaan jättää pois ja sulatetta käsitellään suoraan natriumkarbonaatin, natriumsulfaatin ja natriumkloridin seokselle putkessa 50 alla kuvatuilla menettelyillä.

Uuttolaitteessa 52 kiinteä seos saatetaan kosketukseen putken 54 kautta syötetyn veden ja putkessa 56 olevan palautusvesiliuoksen kanssa natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin liuottamiseksi oleellisesti täysin kiinteästä seoksesta, jolloin jäljelle jää oleellisesti puhdas natriumkloridi, joka otetaan talteen putkea 58 pitkin.

Seoksen uutto uuttolaitteessa 52 voidaan suorittaa suunnilleen ympäristön lämpötiloissa, tyypillisesti n. $10-35^{\circ}\text{C}$:ssa, erityisesti n. 20°C :ssa, joka edustaa suunnilleen natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin maksimiliukoisuuslämpötilaa systeemissä $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

Liuos, joka saadaan kiinteän seoksen uutosta uuttolaitteessa 52 ja joka sisältää jonkin verran kiertonatriumkloridia natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin lisäksi, johdetaan putkea 59 pitkin kiteyttimeen 60. Kiteyttyessä vesiliuos jäädytetään natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin seoksen saostumisen aikaansaamiseksi, joka seos ei sisällä natriumkloridia, ja saostettu seos poistetaan emäliuoksesta putkea 62 pitkin.

Vettä lisätään tavallisesti jäädytysvaiheen aikana sillä vallitsevassa lämpötilassa natriumkarbonaatti saostuu dekahydraattina; tämä vesi lisätään

putken 64 kautta.

Kiteytymisessä 60 olevan liuoksen jäädytys voidaan suorittaa millä tahansa sopivalla tavalla, tyypillisesti alle 15°C :n lämpötilaan, kuten n. $0-15^{\circ}\text{C}$:en, mieluummin n. 10°C :en.

Tämän lämpötila-alueen alarajaa on edullista verrata edellä mainitussa kanadalaisessa patentissa n:o 928008 määritettyyn lämpötila-alueeseen, jossa patentissa käytetään aina -20°C :n lämpötiloja, jotka lisäävät huomattavasti energian tarvetta verrattuna tämän keksinnön menettelyyn.

Natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin kiteytyksestä saatu emälius palautetaan takaisin putkea 56 pitkin uuttolaitteeseen 52 käytettäväksi siinä.

Tasapainoitatussa systeemissä putkessa 56 kietävien natriumkloridin, natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin määrät ovat oleellisesti vakiot niin, että natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin määrä putkessa 62 on oleellisesti sama kuin putkessa 50 ja natriumkloridin määrä putkessa 58 on oleellisesti sama kuin putkessa 50.

Putkessa 62 oleva natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin seos, joka syötetään liuotusastiaan 65, liuotetaan putken 66 kautta syötettyyn veteen sulfidivapaan soodaliipeän muodostamiseksi, joka kulkee putkea 68 pitkin kaustisointiastiaan, jossa oleellinen osa arvokkaasta natriumkarbonaatti-osasta konvertoidaan natriumhydroksidiksi kalkilla, jota syötetään kaustisointiastiaan 70 putken 72 kautta. Kalsiumkarbonaattilielu, joka saostetaan kaustisointiastiassa 84, erotetaan saadusta sulfidivapaasta valkolipeästä ja syötetään eteenpäin putkea 74 pitkin kalkkiuuniin lisäkalkkimäärien muodostamiseksi.

Kalsiumkarbonaattilielu pestään vedellä siihen jääneiden valkolipeämäärien poistamiseksi ennen sen johtamista kalkkiuuniin. Viimeksi mainitusta pesusta saatu käytetty pesuvesi on se heikko pesuvesi, jota on suositeltavaa käyttää sulatteen liuottamiseen sulatteen uuttolaitteessa 44 osana tarvittavasta vedestä, joka tulee putkesta 46.

Sulfidivapaa valkolipeä, joka koostuu natriumhydroksidin vesiliuoksesta, joka sisältää natriumsulfaattia ja kaustisoimatonta natriumkarbonaattia, johdetaan putkea 76 pitkin sekoittumaan putkessa 48 olevaan natriumsulfidiliuokseen, vaadittaessa sopivasti vedellä laimennettuna, halutun natriumsulfidin ja natriumhydroksidin välisen suhteen aikaansaamiseksi valkolipeän muodostamiseksi putkeen 78, joka sisältää natriumsulfidia ja natriumhydroksidia, ja joka palautetaan takaisin putkessa 14 olevan keittoliipeän muodostamiseksi ainakin osittain.

Natriumkloridin ja regeneroimattomien keittokemikaalien jäännösmäärien läsnäolo kierrätetyssä valkolipeässä putkessa 78 ei tavallisesti ole epäedullista, sillä natriumsulfaatti ja muut arvokkaat natrium- ja rikkiyhdisteet konvertoidaan uunissa 38 ja arvokas natriumkarbonaattiosa kierrätetään systeemissä kaustisointiastiaan 70. Mahdollinen arvokas natriumkloridi putkessa 78 olevassa valkolipeässä kiertää systeemin läpi ja vaikka se on kuollutta kuormaa, muuttumattomissa olosuhteissa määrä pysyy oleellisesti vakiona, sillä uuttolaitteessa 58 poistunut määrä on suunnilleen sama kuin syteemiin syötetyn natriumkloridin määrä. Näin ollen vaikka putkessa 78 oleva valkolipeä sisältää ei-aktiivisten kemikaalien kuollutta kuormaa, tämä kuollut kuorma on muuttumattomissa olosuhteissa oleellisesti pysyvä eikä tämän vuoksi huononna prosessia merkittävässä määrin.

Tämän keksinnön avulla, kuten sitä esittävässä piirroksessa kuvataan, poistetaan natriumkloridi puhtaana ja uudelleen käytettävässä muodossa sulfaattikeitosta tai soodakeitosta, samalla kun kaikki hyödylliset kemikaalit jäävät jäljelle, millä voitetaan yllä mainittu alan aikaisempi ongelma.

Keksintöä kuvataan seuraavilla esimerkeillä:

Esimerkki 1

✓ Suoritettiin tutkimus systeemin $\text{Na}_2\text{S}-\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ suhteellisista liukoisuuksista tarkoituksena määrätä toivotut ominaisuudet sulatteen uuttoa varten. Pieniä määriä natriumhydroksidia oli läsnä nesteissä. Seuraavassa taulukossa annetaan tutkimuksen tulokset:

Taulukko

Lämpötila °F	Na_2S	NaOH	NaCl p-%	Na_2CO_3	Na_2SO_4
120	24,8	0,3	4,38	1,07	0,20
131	21,8	0,1	6,44	1,51	0,19
212	22,4	0,21	7,43	1,63	0,17
212	35,4	0,7	2,27	0,41	0,11
235	22,7	0,3	7,51	2,08	0,22
243,5	26,7	0,7	5,73	1,09	0,23
266,5	36,3	1,6	2,92	0,88	0,16

Yllä olevista tuloksista nähdään, että korkeat lämpötilat ja suuret sulfidiväkevyudet suosivat natriumsulfidin uuttoa samalla, kun niillä välte-
tään muiden komponenttien huomattava uuttuminen.

Esimerkki II

Käyttäen esimerkin I tietoja ja tunnettuja liukoisuustietoja systeemille $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaCl} - \text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ laskettiin massatasapaino piirroksessa esitetylle toteutusmuodolle suunnilleen 500 ton/päivä tuottavalle selluloosatehtaalle.

24908 lb/h sulatetta, joka sisältää 16863 lb natriumkarbonaattia, 4010 lb natriumsulfidia (35 %), 3412 lb natriumkloridia ja 623 lb natriumsulfaattia, uutetaan 100°C :ssa 7113 lb/h:lla vettä (uuttolaite 44), jolloin muodostuu 11457 lb/h natriumsulfidin vesiliuosta, joka sisältää 56 lb natriumkarbonaattia, 4010 lb natriumsulfidia, 264 lb natriumkloridia, 13 lb natriumsulfaattia ja 7113 lb vettä, johdettavaksi valkolipeään (purki 48).

20564 lb/h natriumseosta, jossa on 16806 lb natriumkarbonaattia, 3148 lb natriumkloridia ja 610 lb natriumsulfaattia ja joka on saatu sulatteen uutosta, uutetaan 20°C :ssa 19283 lb/h:lla vettä ja 148332 lb/h:lla kierrätysliuosta (putkessa 56), joka sisältää 9389 lb natriumkarbonaattia, 28791 lb natriumkloridia, 5281 lb natriumsulfaattia ja 104871 lb vettä.

Natriumkloridia jää 3148 lb/h määrä kiinteään faasiin ja uutto tuottaa 185001 lb/h uuttoliuosta, joka sisältää 26195 lb natriumkarbonaattia, 28791 lb natriumkloridia, 5891 lb natriumsulfaattia ja 124154 lb vettä. Uuttoliuos jäädytetään 10°V :en samalla, kun 10028 lb/h vettä lisätään ja kiteytyksessä saadaan 46727 lb kiinteitä aineita, jotka sisältävät 16806 lb natriumkarbonaattia, 610 lb natriumsulfaattia ja 29311 lb kidevettä. Kiinteät aineet poistetaan emäliuoksesta ja johdetaan edelleen kaustisointiin (putkea 62 pitkin) samalla, kun 148332 lb/h emäliuosta palautetaan takaisin kiinteiden aineiden seokseen uuttoon (putkea 56 pitkin).

Tämän keksinnön avulla kyetään näin ollen ottamaan talteen natriumkloridi sulfaattikeiton ja soodakeiton sulatteista, jotka sisältävät sitä, menettämättä muita hyödyllisiä kemikaaleja. Muunnelmät ovat mahdollisia keksinnön suojapiirin puitteissa.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä selluloosakuitumateriaalin, kuten puun keittämiseksi, joka menetelmä muodostuu kiertoprosessista, johon kuuluvat vaiheet, joissa: keitetään selluloosakuitumateriaalia keittoliipeän kanssa, joka sisältää natriumhydroksidia ja valinnaaisesti natriumsulfidia keittokemikaal(e)ina, erotetaan keitetty materiaali käytetystä keittoliipeästä, uunitetaan käytetty keittoliipeä sulatteen muodostamiseksi, joka sisältää natriumkarbonaattia, natriumsulfaattia, valinnaaisesti natriumsulfidia ja natriumkloridisyyttöjä epäpuhtautena tai kiertoon tulevina sivutuotteina, muodostetaan keittoliipeä, joka sisältää natriumhydroksidia ja valinnaaisesti natriumsulfidia sulatteesta ja palautetaan ainakin osa viimeainitusta keittoliipeästä takaisin keittovaiheeseen, t u n n e t t u siitä, että uutetaan natriumkarbonaatin, natriumsulfaatin ja natriumkloridin sulatteena saatu kiinteä seos tai natriumsulfidin poistamiseksi siitä tapahtuneen alkufraktioinnin jälkeen, kun sitä on läsnä, natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin liuottamiseksi oleellisesti täysin siitä ja oleellisesti puhtaan, kiinteän natriumkloridin jättämiseksi jäljelle, jäädytetään saatu natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin liuos natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin kiinteän massan saostamiseksi, erotetaan saostettu kiinteä massa emäliuoksesta siinä olevan natriumkarbonaatin uudelleen kaustisoimiseksi natriumhydroksidin muodostamiseksi kierrätettyyn keittoliipeään, ja palautetaan emäliuos takaisin vesipitoisen väliaineen aikaansaamiseksi osittain kiinteän seoksen uuttoa varten.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että kiinteän seoksen utto suoritetaan lämpötilassa n. $10-35^{\circ}\text{C}$, mieluummin n. 20°C :ssa ja jäädytys suoritetaan alle 15°C :n lämpötilaan, tyypillisesti n. $0-10^{\circ}\text{C}$.

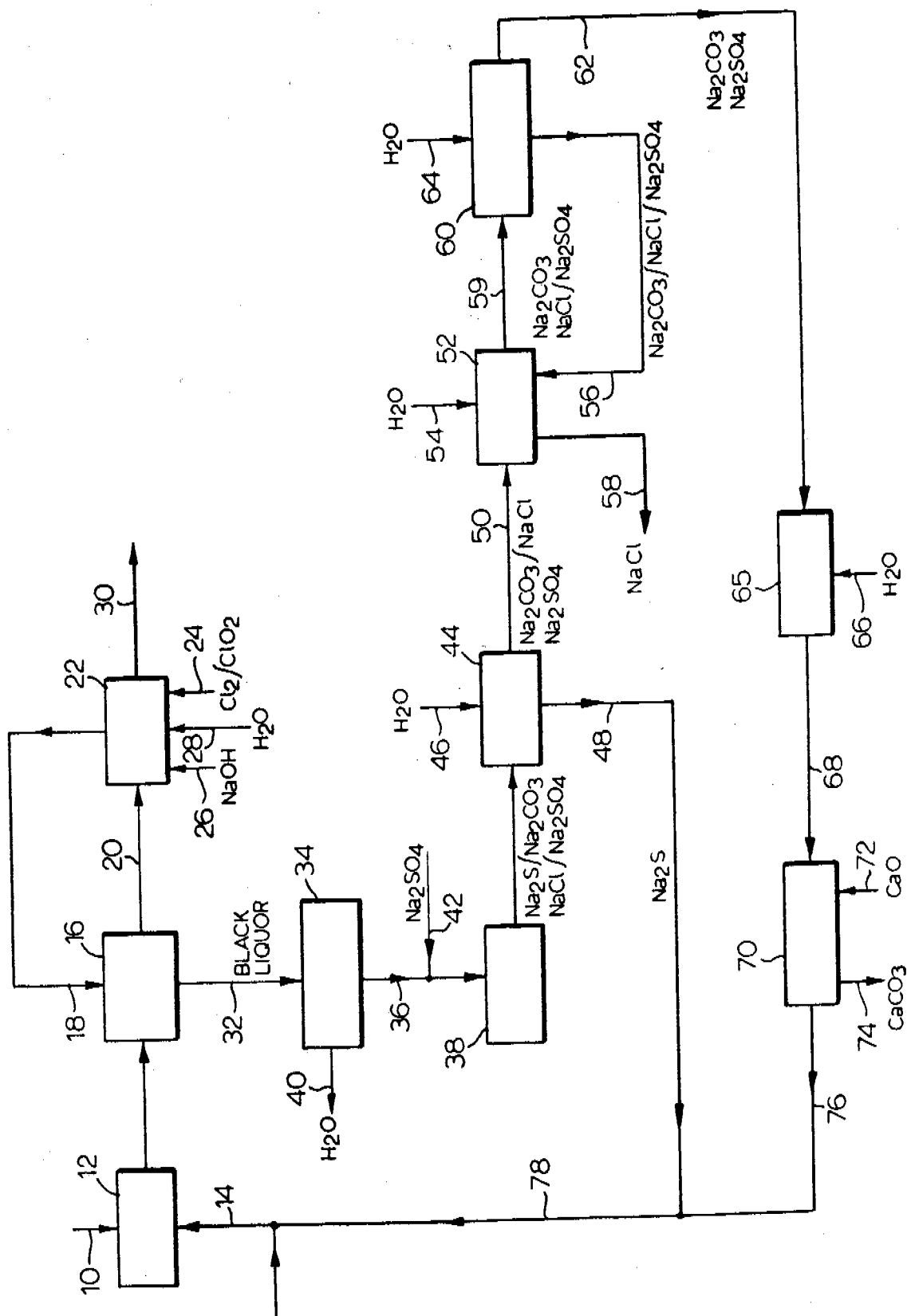
3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että sulate sisältää natriumsulfidia ja ainakin osa sulatteesta fraktioidusta natriumsulfidista palautetaan takaisin keittovaiheeseen menevään keittoliipeään.

Patentkrav:

1. Förfarande för uppslutning av cellulosafibermaterial, såsom ved, och omfattande en cyklisk process som inkluderar stegen för: uppslutande av cellulosafibermaterial med en koklut innehållande natriumhydroxid och valfritt natriumsulfid som uppslutningskemikalie(ier), separerande av uppslutet material från avluten, ugnsprännande av avluten för bildande av en smälta innehållande natriumkarbonat, natriumsulfat, eventuellt natriumsulfid och natriumkloridtillsatser som förorening eller biprodukt i kretsloppet, bildande av koklut innehållande natriumhydroxid och eventuellt natriumsulfid av smältan och återcirkulerande av åtminstone en del av den senare kokluten till uppslutningssteget, k ä n n e t e c k n a t därav, att man lakar den som smälta erhållna fasta blandningen av natriumkarbonat, natriumsulfat och natriumklorid, eller efter initiell fraktionering för avlägsnande av eventuellnärvarande natriumsulfid för väsentligen helt lösande av natriumkarbonat och natriumsulfat från densamma och kvarlämnande av väsentligen ren, fast natriumklorid, avkyler den resulterande lösningen av natriumkarbonat och natriumsulfat för utfällande av en fast massa natriumkarbonat och natriumsulfat, separerar den utfällda fasta massan från moderluten för återkausticering av natriumkarbonatet för bildande av natriumhydroxid i den återcirkulerade kokluten, och återcirkulerar moderluten för tillhandahållande av en del av det vattenhaltiga mediet vid lakandet av den fasta blandningen.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att lakningen av den fasta blandningen sker vid en temperatur från ca. 10 till ca. 35°C, företrädesvis vid ca. 20°C, och avkyllningen sker till en temperatur under 15°C, typiskt till från ca. 0° till ca. 10°.

3. Förfarande enligt patentkravet 1 eller 2, k ä n n e t e c k n a t därav, att smältan innehåller natriumsulfid och att åtminstone en del av natriumsulfiden som fraktionerats från smältan, återcirkuleras i kokluten till uppslutningssteget.



Viitejulkaisuja - Anförda publikationer

Julkisia suomalaisia patenttihakemuksia: - Offentliga finska patentansöknings-

2351/74 (D21C 11/04)

Hakemus-, kuulutus- ja patenttijulkaisuja: - Ansökningspublikationer, utlägg-
nings- och patentskrifter:

Suomi - Finland _____

Iso-Britannia - Storbritannien _____

Norja - Norge _____

Ranska - Frankrike _____

Ruotsi - Sverige _____

Saksa - BRD - Tyskland _____

Sveitsi - Schweiz _____

Tanska - Danmark _____

USA _____

Muita julkaisuja: - Andra publikationer:

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

Jarmo Heikkari
Allekirjoitus