



[B] (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLÄGGNINGSSKRIFT

67414

- c (45) Patentti- ja rekisterihallitus 11.03.1985
Patentti- och registerstyrelsen
(51) Kv.kl./Int.Cl. D 21 C 11/02

SUOMI—FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

- (21) Patentihakemus — Patentansöknings 781791
(22) Hakemispäivä — Ansökningsdag 06.06.78
(23) Aikupäivä — Giltighetsdag 06.06.78
(41) Tulut julkaistiin — Blivit offentlig 09.12.78
(44) Nähtävölkäpänön ja kuuljufikaleun pvm. —
Ansökan utlagd och utskriften publicerad 30.11.84
(32)(33)(31) Pyydetty etuoikeus — Begärd prioritet 08.06.77

Itävalta-österrike(AT) A 4041/77

- (71) Waagner-Biro Aktiengesellschaft, Margaretenstrasse 70, 1051 Wien,
Chemiefaser Lenzing Aktiengesellschaft, 4860 Lenzing,
Itävalta-österrike(AT)
(72) Wolfgang Apel, Lenzing, Herbert Danninger, Lenzing, Wolfgang Künstler,
Timelkam, Heinz Loquenz, Graz, Erwin Schröttner, Hitzendorf,
Gerhard Wallner, Wien, Itävalta-österrike(AT)
(74) Forssén & Salomaa Oy
(54) Menetelmä magnesiumbisulfiitin talteenottamiseksi - Förfarande för
tillvaratagande av magnesiumbisulfit

Keksintö koskee menetelmää magnesiumbisulfiitin talteenottamiseksi
lipeänpolttokattilan savukaasuista, jossa menetelmässä rikkidiok-
sidin absorptio tapahtuu ainakin yhdessä magnesiummonosulfiitti-
vaiheessa ja ainakin yhdessä magnesiumbisulfiittivaiheessa.

Tunnetut menetelmät selluloosan valmistamiseksi magnesiumperustal-
la ovat kemiallisesti jaettavissa kahteen ryhmään.

a) Magnefite-menetelmä

osuus	Komponentit (paino-%)		
	magnesium- oksidi(MgO)	(SO ₂)	rikki (S)
vapaa, liuennut	./.	./.	./.
sitoutunut, bisulfiittinen	2,0-2,2	6,3-7,0	3,15-3,5
sitoutunut, sulfaattinen	0,5	0,8	0,4
yhteensä	2,5-2,7	7,1-7,8	3,55-3,9

b) Hapan Mg-bisulfiitti-menetelmä

osuus	Komponentit (paino-%)		
	magnesium- oksidi(MgO)	(SO ₂)	rikki (S)
vapaa, liuennut	./.	1,5	0,75
sitoutunut, bisulfiittinen	0,95-1,1	3,0-3,5	1,5-1,75
sitoutunut, sulfaattinen	0,25	0,4	0,2
yhteensä	<u>1,2-1,35</u>	<u>4,9-5,4</u>	<u>2,45-2,7</u>

Kun tarkastellaan kokonaiskemikaaleja, nähdään, että kemikaalikierto, vastaten kolonnihapon sisältöä, on magnefite-menetelmässä kauttaaltaan suurempi kuin happamassa menetelmässä ja happaman menetelmän pohjalta (=100%) -MgO: suunnilleen 100% ja -S: suunnilleen 40%.

Kun halutaan molemmilla menetelmillä ja samalla selluloosalaadulla saavuttaa sama raaka-ainekulutus, niin merkitsee tämä sitä, että häviöosuuden täytyy magnefite-menetelmällä olla kohonneen kemikaalikierron määrän pienempi. Tämä seikka merkitsee etua happamalle menetelmälle. Tämä merkitsee esim.:

MgO:lle: 90%:n talteenottoaste happamalle menetelmälle vaatii 95%:n talteenottoastetta magnefite-menetelmälle.

S:lle : 90%:n talteenottoaste happamalle menetelmälle vaatii 93%:n talteenottoastetta magnefite-menetelmälle.

Kemikaalien talteenotolla varustetut tunnetut magnesiumbisulfiittimenetelmät voivat tuottaa pelkästään paksuliipeän kautta takaisin-saadusta rikistä parhaassa tapauksessa lähes puhdasta stökiometristä bisulfiittihappoa, mutta ei kuitenkaan sellaista, jossa on vapaata, SO₂:na liuennutta rikkiä.

Tunnetuilla menetelmillä voidaan tuottaa raakahappoja, joista, verrattuna kolonnihapon stökiometrisesti sidottuun bisulfiittiseen rikkiin, puuttuvat suunnilleen seuraavassa esitetyt %-määrät rikkiä: -magnefite: noin 4-5% ja -hapan menetelmä: noin 3-4%.

100 %:isen bisulfiittihapon tai bisulfiittihapossa olevan vapaan rikin muodostaminen kolonnihapoksi tapahtuu niin kutsutussa väkevöintikolonniassa rikinpolttolaitoksesta tulevan SO_2 -vahvakaasun avulla, jossa on vähintään 15 tilavuus-% SO_2 :ta. Tämä laitos panostetaan sillä rikkimäärällä, joka vastaa kaikkia systeemiäviä. Tämä väkevöintimenettely voidaan suorittaa myös nestemäisellä SO_2 :lla.

Nämä menetelmätekniisesti väistämättömät haponmuodostuspakot vaikuttavat sen, että kummallekin menetelmälle ovat minimirikkihäviöt välttämättömät tarvittavan hapon valmistamiseksi:
magnefiitti: 3,5-4,5 % kolonnihapon kokonaisrikistä ja
hapon menetelmä: 28-30 % kolonnihapon kokonaisrikistä (väkevöinnin 100 %:isella toiminta-asteella).

Olemassaolevien ja odotettavien määräysten mukaan tämä ympäristökuormitus erityisesti happamalla menetelmällä on kielletty, varsinkin kun noin 30 % näistä häviöistä jättää laitoksen kaasumaisena SO_2 :na.

Keksinnön tehtävänä on aikaansaada täysin suljetulla kemikaalikierrolla keittäminen keittohapolla, jonka osuus fysikaalisesti liuenneella SO_2 :lla on vapaasti valittavissa.

Keksintö on tunnettu siitä, että absorbtiossa tuotetaan enemmän magnesiummonosulfiittia kuin bisulfiitin valmistukseen tarvitaan ja liikaa tuotettu määrä, joka vastaa paksulipeässä olevan rikkimäärän sekä kolonnihapossa olevan koko sulfiittisesti ja sulfaattisesti sidotun rikin välistä eroa, poistetaan magnesiumbisulfiittipiiristä magnesiummonosulfiitin muodossa. Erikoisesti käytetään poistettu magnesiummonosulfiitti rikkihappovalmistuksen lähtöaineena. Edullisesti poistettu magnesiummonosulfiitti hajotetaan lämmön vaikutuksella rikkidioksidiksi ja magnesiumoksidiksi, ja tuotettu rikkidioksidi liuotetaan puhdistettuun bisulfiittiliuokseen, kun taas magnesiumoksidi esimerkiksi johdetaan takaisin monosulfiittivaiheeseen. Erityisesti poistettu magnesiummonosulfiitti hajotetaan lämpötila-alueella $500-900^\circ\text{C}$ yksinomaan termisellä hajotuksella ilman lisäaineita, jolloin edullisesti magnesiummonosulfiitin hajotus tapahtuu osalla siitä lämmöstä, joka

vapautuu lipeänpolttokattilasta. Keksinnön erään lisätunnusmerkin mukaan magnesiummonosulfiitti hajotetaan magnesiumoksidiksi ja rikkidioksidiksi ja rikkidioksidi nesteytetään. Erityisesti magnesiummonosulfiitti kuivataan ennen hajotusta ja magnesiummonosulfiitin hajotus tapahtuu epäsuoralla kuumennuksella, edullisesti kaasuvirrassa, joka muodostuu pääasiassa rikkidioksidista. Keksinnön erään lisätunnusmerkin mukaan tuotetun rikkidioksidin osavirta saatetaan kosketukseen absorptiovaiheessa tuotetun magnesiumbisulfiittiliuoksen kanssa venturimaisessa putouskanavassa hienokuplaisessa muodossa, minkä johdosta tapahtuu rikkidioksidin liukeneminen. Edullisesti rikkidioksidi tuodaan hienojen kanavien, erityisesti hienojen porausten läpi venturimaisen pudotuskanavan ahtaimpaan poikkileikkaukseen.

Keksintö on esitetty kuvioissa 1 ja 2 esimerkin tapaisesti ja kaaviollisesti.

Kuvio 1 esittää monosulfiittihajotuslaitoksen menetelmäkaaviota.

Kuvio 2 esittää vastaavan laitoksen termistä kytkentäkuvaa.

Kuvion 1 mukaan johdetaan vetinen magnesiumsulfiittisuspensio magnesiumbisulfiitin talteenottolaitoksesta sentrifuugiin 1, tiivistetään se yli 70%:n kuiva-ainepitoisuuteen ja kuljetetaan syöttöruuvilla 2 virtauskuivaajaan 3. Sentrifugissa 1 erotettu vesi virtaa johdon 13 kautta takaisin magnesiumbisulfiitin talteenottolaitokseen. Kuivattu, kiteinen magnesiummonosulfiitti erotetaan virtauskuivaajan 3 jälkeen kytketyssä keskipakoerottimessa 4 kuivausilmasta ja se putoaa säiliöön 5. Kuivaukseen käytetty ilma johdetaan keskipakoerottimesta magnesiumbisulfiittilaitokseen. Magnesiummonosulfiitti johdetaan kennopyöräsulun 6 ja syöttöruuvin 7 kautta termiseen sulfiittihajotuslaitokseen 8, jota käytetään edullisesti lämpötila-alueella 500-900°C. Näissä lämpötiloissa hajoaa magnesiummonosulfiitti magnesiumoksidiksi ja rikkidioksidiksi. Rikkidioksidi puristetaan puhaltimella 9 kaasujäähdyttimeen 10, jäähdytetään tällöin suunnilleen lämpötilaan 65°C ja johdetaan väkevöintikolonniin SO₂:n muodossa olevan vapaan liuenneen rikin muodostamiseksi magnesiumbisulfiittiliuokseen. Rikkidioksidi voidaan myös nesteyttää. Magnesiumoksidi jättää hajotuslaitoksen 8 pudotussuppilon ja kennopyöräsulun 11 kautta ja se johdetaan hydratointisäiliöön 12, jossa se muodostaa suspension veden kanssa ja pumpa-

taan liuenneen magnesiumhydroksidin muodossa magnesiumsulfiitin talteenottolaitokseen absorboivana aineena rikkidioksidia varten.

Kuviossa 2 on esitetty lähemmin hajotusreaktorin 8 terminen kytkentä, jolloin hajotusreaktoria kuumennetaan epäsuorasti polttokammioilla 14 suunnilleen lämpötilaan 900°C kuumennetun kuumennuskaasun avulla. Hajotusreaktorista 8 lähtevä suunnilleen lämpötilaan 800°C jäähdytetty kuumennuskaasu jäähdytetään lämmönvaihtimessa 15 suunnilleen lämpötilaan 600°C ja johdetaan magnesiummonosulfiittia varten olevaan kuivaajaan 16. Tämän kuivaajan jättää kaasu suunnilleen lämpötilassa 400°C ja johdetaan lopuksi toiseen lämmönvaihtimeen 17, jossa se jäähdytetään suunnilleen lämpötilaan 300°C , joka on suunnilleen lipeänpolttokattilan 26 savukaasulämpötila, ja johdetaan sen savukaasujohtoon 18 ennen absorptiolaitosta 27.

Absorptiolaitoksesta 27 poistetaan osavirta tuotetusta kosteasta magnesiummonosulfiitista ja johdetaan kuivaajaan 16. Kuivattu magnesiummonosulfiitti viedään sulun 19 kautta sulfiitinhajotuslaitokseen 8, jossa ylläpidetään suunnilleen hajotuslämpötilaa 800°C . Sulfiitinhajotuslaitoksen 8 läpi virtaa kuuma rikkidioksidipitoinen kaasuseos, joka poistuessaan sisältää vesihöyryä ja MgO -pölyä, ja joka sulfiittihajotuslaitoksesta poistumisensa jälkeen jäähdytetään regeneratiivilämmönvaihtimessa 20, lämmönvaihtosykloonissa 21 sekä lämmönvaihtimessa 23 suunnilleen lämpötilaan 200°C , ennenkuin se johdetaan puhaltimen 22 avulla osittain lauhduttimen 21 läpi väkevöintilaitokseen 24. Lämmönvaihtosykloonissa 21 erotetaan MgO -pöly, joka hajotuksessa on syntynyt, ja johdetaan se edelleen absorptiolaitokseen 27. Puhaltimen 22 jälkeen johdetaan suurempi määrä SO_2 -kaasuseoksesta lämmönvaihtimien 20 ja 15 kautta taas takaisin sulfiitinhajotuslaitokseen kantokaasuna, jolloin se kuumennetaan lämmönvaihtimissa 20 ja 15 taas lähelle hajotuslämpötilaa.

Lämmön paremmaksi hyväksikäyttämiseksi esilämmitetään polttoaine ja/tai polttoilma lämmönvaihtosykloonissa 21 tai lämmönvaihtimessa 17. Väkevöintilaitte 24 muodostuu pääasiassa suljettuun astiaan järjestetystä venturiputkesta, jonka ahtaimpaan kohtaan johdetaan rikkidioksidia ja liuotetaan kierroksessa kulkevaan raakahappoon.

Keksinnön puitteissa on mahdollista suorittaa hajotuslaitoksen kuumennus suoraan tai epäsuorasti lipeämpötokattilan 26 savukaasuvirrassa. Lisäksi on mahdollista, jos tarvitaan pienempi määrä happoa bisulfiittiliuokseen, kuljettaa pois kemikaalikierrosta osa absorptiolaitoksessa tuotetusta MgSO_3 :sta ja jalostaa edelleen esimerkiksi rikkihapoksi.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä magnesiumbisulfiitin talteenottamiseksi lipeänpolttokattilan savukaasuista, jossa menetelmässä rikkidioksidin absorptio tapahtuu ainakin yhdessä magnesiummonosulfiittivaiheessa ja ainakin yhdessä magnesiumbisulfiittivaiheessa, t u n n e t t u siitä, että absorptiossa tuotetaan enemmän magnesiummonosulfiittia kuin bisulfiitin valmistukseen tarvitaan ja liikaa tuotettu määrä, joka vastaa paksulipeässä olevan rikkimäärän sekä kolonnihapossa olevan koko sulfiittisesti ja sulfaattisesti sidotun rikin välistä eroa, poistetaan magnesiumbisulfiittipiiristä magnesiummonosulfiitin muodossa.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistettu magnesiummonosulfiitti käytetään rikkihappovalmistuksen lähtöaineena.
3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistettu magnesiummonosulfiitti hajotetaan lämmön vaikutuksella rikkidioksidiksi ja magnesiumoksidiksi ja tuotettu rikkidioksidi liuotetaan puhdistettuun bisulfiittiliuokseen, kun taas magnesiumoksidi esimerkiksi johdetaan takaisin monosulfiittivaiheeseen.
4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että poistettu magnesiummonosulfiitti hajotetaan lämpötila-alueella 500-900°C yksinomaan termisellä hajotuksella ilman lisäaineita.
5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiummonosulfiitin hajotus tapahtuu osalla siitä lämmöstä, joka vapautuu lipeänpolttokattilasta.
6. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiummonosulfiitti hajotetaan magnesiumoksidiksi ja rikkidioksidiksi ja rikkidioksidi nesteytetään.
7. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiummonosulfiitti kuivataan ennen hajotusta.

8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiummonosulfiitin hajotus tapahtuu epäsuoralla kuumennuksella.
9. Patenttivaatimuksen 4 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että magnesiummonosulfiitin hajotus tapahtuu kaasuvirrassa, joka muodostuu pääasiassa rikkidioksidista.
10. Patenttivaatimuksen 3 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että tuotetun rikkidioksidin osavirta saatetaan kosketukseen absorptiovaiheessa tuotetun magnesiumbisulfiittiliuoksen kanssa venturimaisessa putouskanavassa hienokuplaisessa muodossa, minkä johdosta tapahtuu rikkidioksidin liukeneminen.
11. Patenttivaatimuksen 10 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että rikkidioksidi tuodaan hienojen kanavien, erityisesti hienojen porausten läpi venturimaisen pudostuskanavan ahtaimpaan poikkileikkaukseen.

1. Förfarande för tillvaratagning av magnesiumbisulfit ur rökgaserna från en lutförbränningspanna, vid vilket förfarande absorption av svaveldioxid sker åtminstone i ett magnesiummonosulfitsteg och åtminstone i ett magnesiumbisulfitsteg, k ä n n e t e c k n a t därav, att vid absorptionen produceras mera magnesiummonosulfit än vad som erfordras för framställningen av bisulfit och den överstigande produktionsmängden, som motsvarar skillnaden mellan svavelmängden i tjockluten samt allt sulfitiskt och sulfatiskt bundet svavel i kolonnsyran, avlägsnas ur magnesiumbisulfitsteget i form av magnesiummonosulfit.
2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den avlägsnade magnesiummonosulfiten används som utgångsmaterial vid framställning av svavelsyra.
3. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e t e c k n a t därav, att den avlägsnade magnesiummonosulfiten sönderdelas genom inverkan av värme till svaveldioxid och magnesiumoxid och den producerade svaveldioxiden upplöses i den renade bisulfitlösningen medan magnesiumoxiden t.ex. leds tillbaka till monosulfitsteget.
4. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att den avlägsnade magnesiummonosulfiten sönderdelas inom temperaturområdet 500-900°C genom enbart termisk sönderdelning utan tillsatsämnen.
5. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att sönderdelningen av magnesiummonosulfiten sker medelst en del av det värme som frigörs från lutförbränningspannan.
6. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att magnesiummonosulfiten sönderdelas till magnesiumoxid och svaveldioxid och svaveldioxiden förvätskas.
7. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att magnesiummonosulfiten torkas före sönderdelningen.
8. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att sönderdelningen av magnesiummonosulfiten sker genom indirekt uppvärmning.

9. Förfarande enligt patentkravet 4, k ä n n e t e c k n a t därav, att sönderdelningen av magnesiummonosulfiten sker i en gasström som består i huvudsak av svaveldioxid.

10. Förfarande enligt patentkravet 3, k ä n n e t e c k n a t därav, att en delström av den producerade svaveldioxiden bringas i kontakt med den i absorptionssteget producerade magnesiumbisulfitlösningen i en venturifallkanal i finbubblig form, på grund av vilket svaveldioxiden upplöses.

11. Förfarande enligt patentkravet 10, k ä n n e t e c k n a t därav, att svaveldioxiden förs genom fina kanaler, i synnerhet fina borrarningar till venturifallkanalens trångaste tvärsnitt.

Viitejulkaisuja-Anförda publikationer

Patenttijulkaisuja:-Patentskrifter: Suomi-Finland(FI) 53 604, 44 745 (D 21 C 11/02). USA(US) 3 273 961 (23-131).

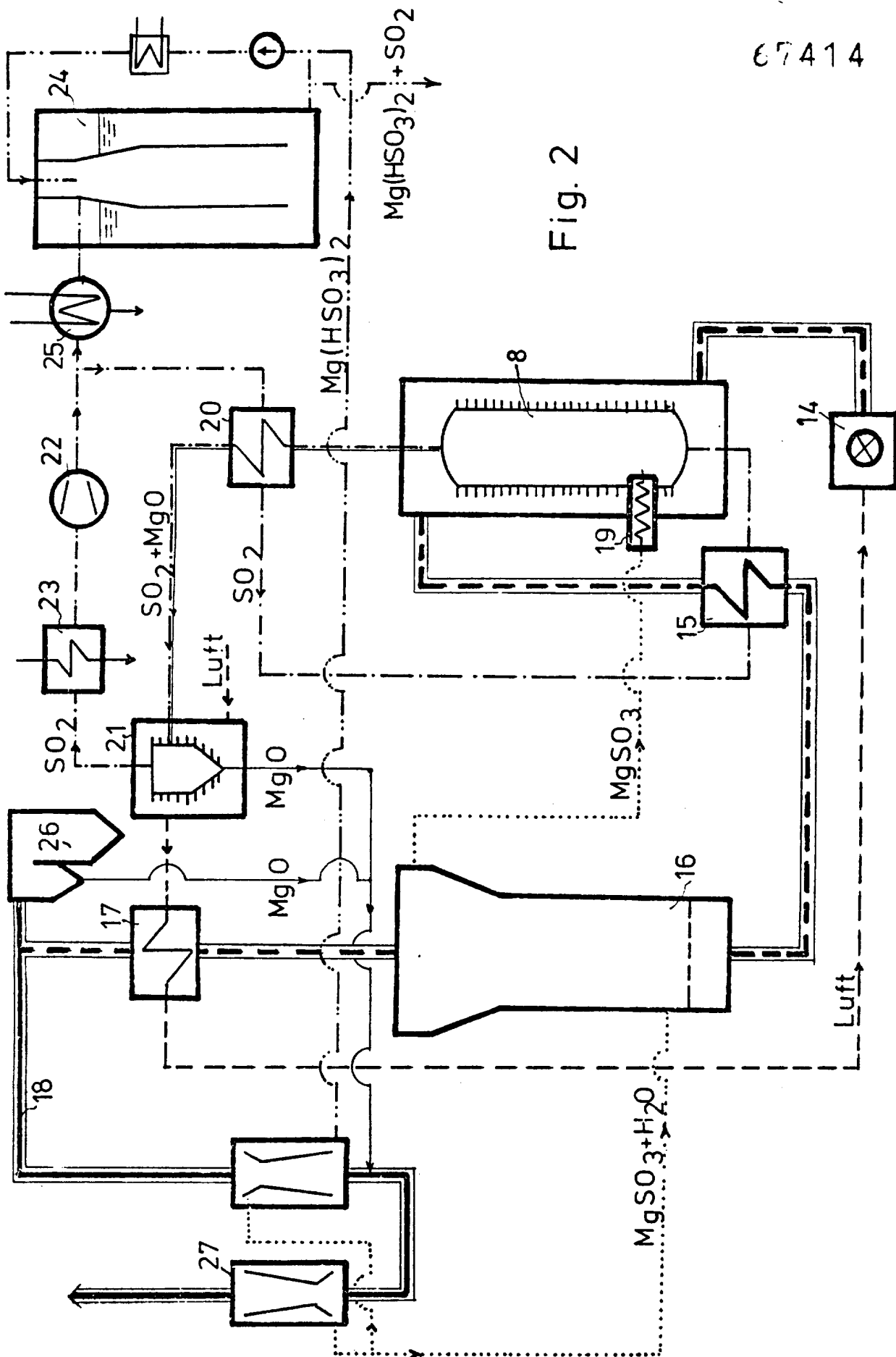


Fig. 2