

M Nieminen/EPT

15.12.2009

1(10)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

YMPÄRISTÖTYÖRYHMÄN KOKOUS IV/2009

AIKA 25.11.2009 klo 10.00 – 15.00

PAIKKA Pöyry-talo, Jaakonkatu 3, Vantaa

LÄSNÄ

Sirpa Alapuranen	Pöyry Industry Oy, Vantaa
Olli Dahl	Teknillinen korkeakoulu, Espoo
Harri Jussila	UPM-Kymmene Oyj, pj
Markus Nieminen	Pöyry Industry Oy, Vantaa, siht.
Hanna Niemitalo	Andritz Oy
Minna Nyman	Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski
Timo-Pekka Veijonen	Stora Enso, Pulp Competence Center, Imatra
Kurt Sirén	Sirra T:mi (kohdassa 3.1)
Mikko Hupa	Åbo Akademi (puhelinkokous kohta 3.1)
Niko DeMartini	Åbo Akademi (puhelinkokous kohta 3.1)

LIITE I	Soodakattilapäivä 2009 esitys: Executive summary: 3FS – Förutsättningar för framtidens sodapanna
LIITE II	Tarjous, ÅA: Ammonia Formation and Recovery in a Kraft Pulp Mill
LIITE III	Tutkimusehdotus, Sirra T:mi: Sellutehtaan NOx-päästöjen vähentäminen
LIITE IV	Tarjous, LTY, Päästötason riippuvuus aikajaksosta
LIITE V	Raportti: TKK/YTR, NOx-VAHTI-raportti
LIITE VI	Hajukaasujen polttosuositukseen päivytykseen liittyvä selvitys
LIITE VII	Muiden työryhmien kuulumiset sekä SKYREC

JAKELU

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla
Tiedote: Hallitus Ympäristötyöryhmä OMP MNN EPT

1 POISSAOLOILMOITUKSET

Terhi Tallqvist	Metso Power ES Oy
Helena Wessman	VTT/KCL
Janne Liponen	Alstom Finland Oy

2 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

3 PROJEKTIT VUODESTA 2010 ETEENPÄIN

Hallitukselle vuodeksi 2010 ehdotettavat työt ovat:

- Ammoniakki/natriumsyanaatti, ÅA, liite II
- Pienhiukkastutkimus, VTT
- Päästömittauspäivä
- Päästötason riippuvuus ajanjaksosta, LTY, liite IV

3.1 Ammoniakki/ natriumsyanaattiprojekti

Projektin ajatuksena on selvittää sellutehtaan ammoniakkipäästöjä. Osa tehtaista kerää ammoniakkipitoisia hönkiä/hajukaasuja hävitettäväksi soodakattilassa, hönkien mukana kattilaan tulee typpeä, joka mahdollisesti nostaa soodakattilan typenoksidipäästöjä verrattuna tehtaaseen joka ei keräile näitä hönkiä.

Ruotsin soodakattilayhdistyksen Skoghallin kattilalla tekemien mittauksien mukaan NO_x-päästöt putosivat kun liuottajan hönkäkaasut käännettiin piippuun soodakattilan sijasta. Soodakattilapäivillä esitetyt kaaviokuvat tilanteesta ovat liitteessä I, sivulla 12.

Sihteeri on saanut Mikko Hupalta aihetta käsittelevät väitöskirjat: Maritta Kymäläinen: "Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Cycle of a Kraft Pulp Mill" (paperimuodossa) ja Nikolai DeMartini Conversion Kinetics for Smelt Anions: Cyanate and Sulfide, (sähköisenä) joten kirjallisuusselvityksen kirjallisuusselvityksen tekeminen ei ole välttämättä tarpeellista.

Projektista saatu tarjous Åbo Akademista, (yhteyshenkilö Niko DeMartini), liite II. Työn hinta olisi 49 250 € ja sisältö:

1. A presentation providing a detailed overview of ammonia formation and release in the pulp mill and chemical recovery cycle based on laboratory work and previous mill balances;

2. One detailed mill balance – pulp mill and chemical recovery cycle (mill with a WL oxidation system & biosludge addition) (~65 solid and liquid samples);
3. (Droplet combustion and char conversion tests BL from the mill trial for detailed N chemistry;)
4. Laboratory tests for stripping of NH_3 from white liquor;
5. Laboratory tests studying nitrogen release as a function of time and temperature from biosludge + black liquor;
6. Final Report.

Lisäksi Kurt Sirén on lähettänyt tutkimussuunnitelman liittyen NO_x -päästöihin, liite III, jossa suoritettaisiin seuraavia kokeita koelaitteistoilla:

- liuottajan hönkien pesu
- valkoliipeän strippaus
- hajukaasujen pesu

Päätös

Pyydetään Åbo Akademista revidoitu tarjous, josta kohta 3 olisi poistettu (tehtäisiin myöhemmin). Ehdotetaan projektia myös Metsäteollisuus ry:n ympäristötutkimustoimikunnalle, osa rahoituksesta saataisiin sieltä. Tarjouksessa mainitut tehdasmittaukset tehtäisiin Kymillä, tehtaalta löytyy sekä valkoliipeän hapetusreaktori että biolietteen poltto kattilassa. Myös tehtaalta voitaisiin tiedustella kustannuksiin osallistumista.

Työryhmän mielestä Kurt Sirénin ehdottamat pilot-kokeet voitaisiin tehdä kun ÅA:n työ on valmistunut.

3.2

Pienhiukkastutkimus

Pienhiukkastutkimus on ollut pitkään YTR:n projektiehdotuksissa, keväällä 2009 yhdistys on sai tarjouksen Kuopion yliopistolta pienhiukkasten haitallisuuden/toksisuuden selvittämiseksi. Tekijät Jorma Jokiniemi ja Maija-Riitta Hirvonen ovat aikaisemmin tutkineet puun pienpolton hiukkasten vaikutuksia. Loppuraportti ladattavissa osoitteesta:

<http://www.biomasspm.fi/>

Soodakattilan hiukkaset pääasiassa vesiliukoista glaubersuolaa Na_2SO_4 , haitallisuus verrattuna esimerkiksi diesel-moottorissa syntyviin hiukkasiin on selvittämättä.

Jorma Jokiniemeltä on pyydetty uutta tarjousta, projektin toteuttamiseksi osissa:

- osa1. Arvio metsäteollisuuden pienhiukkaspäästöistä nykyisen tietämyksen perusteella ja selvitys tarvittavista mittauksista hiukkasten haitallisuuden selvittämiseksi
- osa2. Sähkösuodattimen läpäisevien hiukkasten jakaumat ja koostumukset vanhalla sekä uudella kattilalla
- osa3. toksisuuskokeet

Jokiniemen mukaan VTT:llä olisi sopiva kaveri tekemään osan 1, hintalappu noin 20 kEur.

Päätös

Pyydetään Jokiniemeltä tarkempi tarjous ja tiedustellaan Metsäteollisuus ry:n ympäristötoimikunnan kiinnostusta rahoittaa osa tutkimuksesta.

3.3

Päästötason riippuvuus aikajaksosta

Ympäristötyöryhmä on saanut tarjouksen Esa Vakkilaiselta, LTY, liite IV.

Sellutehtaan soodakattila ja meesauuni tuottavat ilmapäästöjä. Savukaasuvirta ja haitta-aineiden pitoisuudet vaihtelevat merkittävästi vuoden mittaan. Pelkästään kuukausikeskiarvotasolla voi esimerkiksi NO_x päästö vaihdella 40 – 85 mg/MJ (Salmenoja 2009). Päästötasoja rajoitetaan erilaisin määryksin. Vaikka vuosikeskiarvoista on melko hyväkin käsitys, päästöjen ajallisesta vaihtelusta ei ole kovinkaan selvää käsitystä.

Työn sisältö olisi:

Vaihe 1.

Kerätään Soodakattilayhdistyksen kanssa kolmelta sellutehtaalta ilmapäästöjen tuntikeskiarvodataa. Samalla pyritään keräämään päästövaihteluun vaikuttavia tärkeimpiä arvoja; kuiva-aineet, kuormat, yms. Kustakin datasta pyritään rajaamaan pois se osuus vuoden ajasta jolloin päästömittaukset eivät ole toimineet. Kullekin tehtaalle pyritään löytämään kriteerit joilla voidaan määrittää häiriötön ajanjakso ja häiriöllinen ajanjakso.

Vaihe 2.

Laaditaan kunkin tehdaskokonaisuuden ilmapäästöille vuosikeskiarvot erikseen häiriöttömälle ja häiriölliselle ajolle sekä pitoisuudelle (ppm) että päästövirrälle (g/s). Sitten keskiarvot laajennetaan kuukausi ja vuorokausitasolle.

Vaihe 3.

Selvitetään käyttöhistoriatietojen ja käyttöhenkilöstön kokemusten, kirjallisuuden jne. perusteella toimintahäiriöiden vaikutusta päästöön sekä kuvataan ajohistoriassa esiintyvän päästöjen satunnaisen vaihtelun luonnetta, laajuutta, tyyppejä ja vaikutusmekanismeja. Kullekin tehtaalle tehdään oma toiminnan pysyvyyttä ja häiriöalttiutta kuvaava tilastollinen malli kullekin mitatulle päästökomponentille.

Päätös

Ehdotetaan tarjouksen mukaista projektia hallitukselle.

3.4

Päästölaskenta tehtailla

Ajatus tehtaiden päästölaskentaketjun tarkastuksista tuli esille kun YTR:ssä käsiteltiin Åbo Akademin tekemiä tyypitaseita; Wisaforestin helmikuun 2009 mittauksista saatu NO_x-päästö 1.19 kgNO₂/ADt on huomattavasti suurempi kuin VAHTI-raportista saatu vuosipäästö 0.8 kgNO_x/ADt. Mittaukset olivat aivan oikein, mutta Wisan NO_x-luku oli todellisuutta pienempi; johtui kuivien ja kosteiden savukaasujen virheellisestä käytöstä muunnoslaskennassa.

Tällöin pohdittiin, minkälaisia mahdollisuuksia on tukea tehtaita varmistamaan että päästölaskennat suoritetaan oikein. Todellisuutta pienempien päästöjen julkaisemisesta on haittaa koko toimialalle. Mittaustekniikassa on tapahtunut suuri muutos, ennen tehtailla oli omat laskentaryhmät ja mittaukset tehtiin enemmän käsityönä. Nykyään laskentaohjelmat ostetaan ulkopuolelta ja suljetun ohjelmakoodin tarkastaminen on haastavaa. Asiaa on selvitetty Minna Naukkarisen (LTY:n) diplomityössä: ”Ilmaan johdettavien päästöjen tarkkailun luotettavuus sellutehtaalla”. Päästömittausten käsikirja osoitteessa: www.isy.fi

Kokouksessa päätettiin yrittää järjestää tilaisuus maaliskuussa (esim. viikot 11,12) 2010. Tarkempi ajankohta selviää kun tiedustellaan mahdollisia luennoitsijoita; sihteeri ja puheenjohtaja alkavat ottaa yhteyksiä luennoitsijoihin. Alustava ohjelma pitäisi saada ulos joulukuussa. Järjestelyjä helpottaa kun tilaisuus järjestetään Otaniemessä Puu2-luentosalissa (tilaan mahtuu 120 henkilöä, vieressä tietokoneluokka ja ruokala), jolloin hotellivaroituksia ei tarvitse tehdä (hotelleille pitää varmistaa tilaus kuukausia ennen). Ilmoittautumisen hoitaa Soodakattilayhdistys.

Kohderyhmä: voimalaitosten käyttöinsinöörit, ympäristöpäälliköt, automaatio- ja instrumenttihenkilöt, voimalaitospäälliköt, käyttöpäälliköt, päästömittausten ja laskennan kanssa työskentelevät laboratoriohenkilöt

Mahdollisia luentoaiheita:

- Oikea mittauspaikka, mm. NO_x-mittaus
- Savukaasumäärän mittaus, rikin ominaispäästölähteet
- Raportointi
- Esimerkkitapaus mittauksesta
- Keskustelu: ongelmakohdat mittauksissa ja laskennassa
- Tyypilliset virhelähteet
- Viranomaiskatsaus
- Laitevalmistajat
- MIKES, mittausten epävarmuus

Muita tapahtumia:

- Päästömittauspäivät Lahdessa
- Ilmansuojelupäivät Lappeenrannassa
- AEL mittauspäivät
- EK:n ympäristöpäivät

3.5

Muut projektiehdotukset

Päästö- ja siirtorekisterien (PRTR) jatkoselvitys

- Metsäteollisuusry:n E-PRTR-selvitys ”Metsäteollisuuden päästöjen raportointi Euroopan päästö- ja siirtorekisteriin” löytyy Ympäristöministeriön kotisivuilta:
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=70209&lan=fi>
- Reino Lammin (Suomen Ympäristökeskus) opas löytyy seuraavasta osoitteesta:
<http://www.ymparisto.fi/download.asp?contentid=19942&lan=fi>
- Vuosi 2007 oli ensimmäinen raportointivuosi ja suurempia ongelmia ei ole raportoitu tehtaiden suunnalta. Ongelmia ollut enemmän vesipuolella, ilmapuolella ongelmat ovat liittyneet mittauksiin.
- Odotetaan, että tiedot yleisesti saatavilla EU:n sivuilta
- Harjoitustyö: yhteenveto tehtaiden mittauksista
- Metsäteollisuus ry käynnistänyt yhdessä ympäristöministeriön kanssa jatkohankkeen koskien PRTR raportointia.

Kaatopaikalle menevän soodasakan vähentäminen.

- Joensuun yliopistossa on osittain samasta aiheesta meneillään VISA 2-projekti, joka kestää tammikuuhun 2009. Mervi Matilainen piti esityksen vuosikokouksessa 10.4.2008. Päätettiin seurata projektin etenemistä.



Dioksiini- ja furaanipitoisuudet talteenotossa

- Esimerkiksi kaksi vertailevaa mittausta á 600 €

Soodakattilahuoneen ilmanlaadun parantamiskeinoja

- (liuottajan ympäristö, hajukaasut, ilmanotto kattilan alaosassa, tehdasilmakartoitus [Tamminen, Enwin Oy]) tai hajapäästöt soodakattilassa
- Tavoite: soodakattilalaitoksen pitoisuuksien mittaaminen sisällä normaaleilla työtasolla
- Miksi: jotta voidaan vastata kysymyksiin kuten "Mikä on altistus, kun rassataan primääri-ilma-aukkoja"
- Toteutus: mittautetaan lipeäruiskutasolla, liuottajatasolla, hajukaasuaukkojen rassaussyhteen luona, sulakourujen luona ja kattilan imuilmasta: TRS, kokonaisrikki, pöly (kuplittamalla liuoksen läpi ja mittaamalla Na ja liukenematon)
- Rahoitus: varmaankin hanketta tukenee esim. työsuojaus, ympäristö ja tehtaas, kokonaispotti on nopeasti ~15.000€

Sulfiditeetin hallinta:

- Odotetaan KCL:n ja TKK:n yhteisen projektin kehitys ja tulokset, projekti loppunut vuonna 2007.

Soodakattilan raskasmetallipäästöt ilmaan

- LTR:n tutkimusprojekti vuodelle 2005: soodakattilan raskasmetallitaseet
- ÅA diplomityö raskasmetallitaseista rajautui sähkösuodattimeen, mutta ainakin elohopea läpäisee sähkösuodattimen

NOx hallintatekniikat

- Yhteistyöprojekti LTR:n kanssa
- Kattilan ajotapa vaikuttaa myös
- NOx:n mittaaminen oikein

Lista siirretään aina seuraavaan pöytäkirjaan!

NOX-SELVITYS

Tavoite, toteutus ja aikataulu

Projektin tarkoituksena on selvittää sellutehtaiden typpioksidipäästöjä ja niihin vaikuttavia tekijöitä. Tutkimus toteutetaan kartoituksena, joka koostuu kolmesta osasta:

- Oulun ja Wisaforestin soodakattiloiden ja meesauunien typpiyhdisteiden virrat selvitettiin typpianalyysien ja taseiden Åbo Akademin toimesta. Mukana myös aikaisemmin mitatut MB:n viisi tehdasta.
- TKK:n harjoitustyönä tehtiin yhteenveto vuoden tehtaiden 2007 ympäristöhallinnolle raportoimien päästötietojen (VAHTI-tietokanta) pohjalta täydennettynä erällä kattiloiden specifisillä tiedoilla, liite V
- Åbo Akademin yhteenvetoraportti typpitaseiden ja harjoitustyön tiedoista, joka täydentää aikaisemman ÅA NOx-raportin tietoja.

Pietarsaaren mittauksen (25.2) perusteella tehdyn typpitaseen NOx-emissio oli 1.19 kgNO₂/ADt tuotannolla 85 ADt/h. Oulun tietoja odotetaan.

Rahoitus

Tehtaat ovat maksaneet analyysikustannukset itse. NOx-raportin (lausunto sellutehtaiden typpioksidipäästöistä, 2005) täydentämistä varten projektille hyväksyttiin hallituksen kokouksessa 6.000 € vuodelle 2008.

Projektin tilanne

Projekti on valmis, Mikael Forssen, ÅA on luvannut tarkastaa puuttuvat Oulun typpitaseet omalla ajallaan vaihdettuaan työnantajaa. Åbo Akademi päivittää tämän jälkeen NOx-lausunnon (lausunto sellutehtaiden typpioksidipäästöistä, 2005).

ÅA:n NOx-mittauksista pidettiin esitys Soodakattilapäivillä 2009. Esityksen piti Niko DeMartini.

Hallituksen kokouksessa IV/2009 pyydettiin päästötaulukoon lisäämään tieto (kyllä/ei) jatkuvatoimisista päästömittauksista. Päivitetty VAHTI-raportti on liitteessä V.

Julkaisu ja painatus

Åbo Akademi täydentää NOx-raporttia (lausunto sellutehtaiden typpioksidipäästöistä, 2005) tästä projektissa saaduilla tiedoilla.

VAHTI-harjoitustyö julkaistaan kotisilla omana raporttinaan. VAHTI-tietokannan lähtötietoja ei julkaista raportin yhteydessä.

5

HAJUKAASUSUOSITUKSEN PÄIVITYS**Tavoite, toteutus ja aikataulu**

Projektin tarkoituksena on arvioida hajukaasujen polttosuosituksen ajanmukaisuutta viime vuosina tapahtuneiden hajukaasuräjähdyksen jälkeen ja selvittää käytettävissä olevat mittaustekniikat sekä kokemukset mittauksista, joilla hajukaasujen turvallinen keräily ja poltto voidaan varmistaa.

Selvitystyö tilattiin Pöyryltä toukokuussa 2009 ja raportti on lähetetty kommentoitavaksi heinäkuussa 2009, liite VI. Raportissa on kerätty tiedot Sunilan, Joutsenon, Rauman, Pietarsaaren, Frey Bentosin ja Veracelin hajukaasuräjähdyksistä sekä verrattu räjähdysten syitä hajukaasujen polttosuositukseen. Lisäksi on listattu ehdotuksia hakesiilon hajukaasusysteemin turvalukituksiksi, kerrottu mitä BLRBAC suosittelee omassa ohjeessaan hakesiilon hönkien käsittelystä sekä selvitetty LEL-analysaattorin toimintaa.

Rahoitus

Hallitus hyväksyi projektille 16.500 € kokouksessa III/2009.

Projektin tilanne

Raportissa esitetään seuraavat ehdotukset hajukaasujen polttosuosituksen päivittämiseen:

- Ohjeistus hakesiilon höngän keräily- ja käsittelyjärjestelmän turvallisuuden varmistamiseen. Hakesiilon höngät ovat kriittinen keräilykohde, joka vaikuttaa turvalliseen polttoon soodakattilalla.
- Mittaustekniikkaa (LEL- analysaattori) ja turvalukituksia koskevat suositukset keräily- ja käsittelykohteissa
- Lisätään viimeisimmät 2000-luvun vaurioesimerkit kappaleeseen 13
- Suositus sisäpiippujen sijoitukseen yhteisessä savupiipussa

Raporttia käsiteltiin ATR:n kokouksessa III/2009 ja ATR päätti lisätä raporttiin kuvauksen käytössä olevasta LEL-mittauksesta, kuvauksen kirjoittaa Toni Hedriksson Sunilasta.

YTR:n kokouksessa IV/2009 pyydettiin ATR:ää käymään läpi raporttiin (liite VI) marraskuussa tulleet kommentit seuraavassa kokouksessaan 14.12.2009.

YTR ehdottaa että vuoden 2010 ensimmäinen kokous olisi yhteyskokous YTR/ATR jossa aloitettaisiin varsinaisen suosituksen päivitys.

Julkaisu ja painatus

Selvitystyö julkaistaan omana raporttinaan kun ATR/YTR:n yhteiskokouksen jälkeen 2010.

Kommentteja projektin YTR:n ja ATR:n yhteiskokouksesta I/2009

- Metanolin ja tärpätin yhteispoltto, tällä hetkellä suosituksessa metanoli ja tärpähti poltetaan omilla lansseillaan.
- Suositusta ei laajennettaisi koko keräilyyn mutta otettaisiin kantaa keräilykohteiden turvallisuuden varmistamiseen. Uudet mittaus- ja analyysimenetelmät, jolla voidaan varmistaa turvallista polttoa.
- Käytettävissä oleva mittaustekniikka. Kaasujen pitoisuuksien valvonta kaipaa täydentämistä.
- Suositukset turvalukituksista eri kohteissa.
- Soodakattilan piippu.
- Tapahtuneiden hajukaasuräjähdyksen läpikäyminen hajukaasusuositukseen nähden. Lähes kaikki tapaukset liittyvät tehtaan ylös- tai alasajotilanteisiin.
- Kattilan minimikuorman määrittely polton kannalta.

6

MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET JA SKYREC

Sihteeri kertoi muiden työryhmien projekteista sekä esitteli SKYREC-projektin tilannetta, liite VII.

7

MUUT ASIAT

Ei muita asioita.

8

SEURAAVA KOKOUS

Seuraava Ympäristötyöryhmän kokous järjestetään helmi-maaliskuussa yhdessä Automaatiotyöryhmän kanssa. Tarkempi aika ilmoitetaan myöhemmin.

Vakuudeksi

Markus Nieminen

LIITE I

SKP 2009 esitys: Executive summary: 3FS – Förutsättningar för framtidens sodapanna

Mikael Ahlroth, ÅF

Executive summary: 3FS – Förutsättningar för framtidens sodapanna

Mikael Ahlroth
The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee
SE-16 999 Stockholm
Sweden
mikael.ahlroth@afconsult.com

1 Introduction

In 2006, the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee (SNRBC) initiated a three-year process study regarding the state of the art recovery boiler technology called “Förutsättningar för framtidens sodapanna” (the Opportunities of future recovery boilers). The study aimed to find those factors that will be crucial for the future recovery boiler development in respect to safely, low emissions and energy efficiency.

2 Background

A workshop was held at the 40th anniversary of the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee in 2005 to plan the activities for the committee in the next three years. The members expressed an almost unanimous desire for a process study on recovery boiler combustion and operation.

The Board of the SNRBC decided in 2006 to initiate a three-year process study on state-of-the-art recovery boilers based on the opinion of the members from the workshop in 2005. The study was called “Förutsättningar för framtidens sodapanna” (the Opportunities of future recovery boilers) or just “3FS” in Swedish.

This study tried to answer to the questions that have been raised operating recovery boilers with increasingly higher dry solids black liquor and steam data, higher NPE content, new air systems and bigger recovery boilers. The members of SNRBC can benefit from these answers, especially if they plan to apply for two-year operation between internal and external inspection. Another motive for the study was to collect and analyse the process information from one modern recovery boiler and make these results available to all members.

3 The project

3.1 Project organisation and administration

A separate project organisation was set up by the SNRBC to manage the project. The total cost for the project was calculated to be 2.3 MSEK in 2006.

The project was officially initiated in April 2006. During 2006 and most of 2007, the mill trials were planned and preparations made. The mill trials were delayed a few months and were completed November 26th to December 1st, 2007. Results and analyses

were completed during 2008. The final report was issued to Åforsk and Värmeforsk in the second week of 2009.

The project was reported to the Board and members of the SNRBC during the course of the work. A report was issued to the two external financiers Värmeforsk and Åforsk. The project was also reported at the Swedish and Finnish Recovery Boiler conferences and the AF&PA's Recovery Boiler conference.

3.2 Subprojects

The SNRBC project team decided to split the project into four subprojects.

3.2.1 Subproject Process technology

In this subproject, all process measurements and sampling was done in the Skoghall recovery boiler. Originally, the subproject was planned to be executed in September 2007. This was pushed forward to November due to a digester plant capacity increase. This allowed for a higher recovery load.

First a so called reference run was made. During this 24 hrs test run, the boiler was run at maximum available liquor load at normal liquor dryness, 80% DS. After this test run, the liquor dryness was planned to be raised to 83% DS or more. After this, the evaporation plant was pushed to the limit, during which the liquor dryness was targeted to be 83% DS or more. This elevated liquor dryness was kept for two consecutive days, during which the actual project measurements and sampling were made.

The following samples were taken and measurements done:

- ❑ Liquor samples for dry solids and composition analysis.
- ❑ Ash samples from the boiler bank and economiser areas and from the electrostatic precipitator for composition analysis.
- ❑ Some 300 boiler instruments were tagged (one minute averages) for a total of four days.
- ❑ Dissolver off-gases and dissolver off-gas condensates for various analyses.
- ❑ HVLC gases and condensates for various analyses.
- ❑ Smelt from inside the smelt bed with a special probe designed by ÅF. A number of analyses were carried out.

3.2.2 Subproject Material science

This subproject handled all the material science issues. Åbo Akademi University was subcontracted to measure the fouling build-up and composition in the superheater area of the Skoghall boiler. These measurements were made simultaneously with the process technology subproject.

3.2.3 Subproject NO_x

The purpose for this subproject was to investigate the nitrogen content in the process flows going in and out from the recovery boiler. Additionally, an important part was to investigate the combustion conditions at the tertiary air level in the boiler, where the unburned gases from the lower part of the boiler are oxidised. The reason for this was to

find if the combustion of the dissolver off-gases in this air level were beneficial from a NO_x emission point of view.

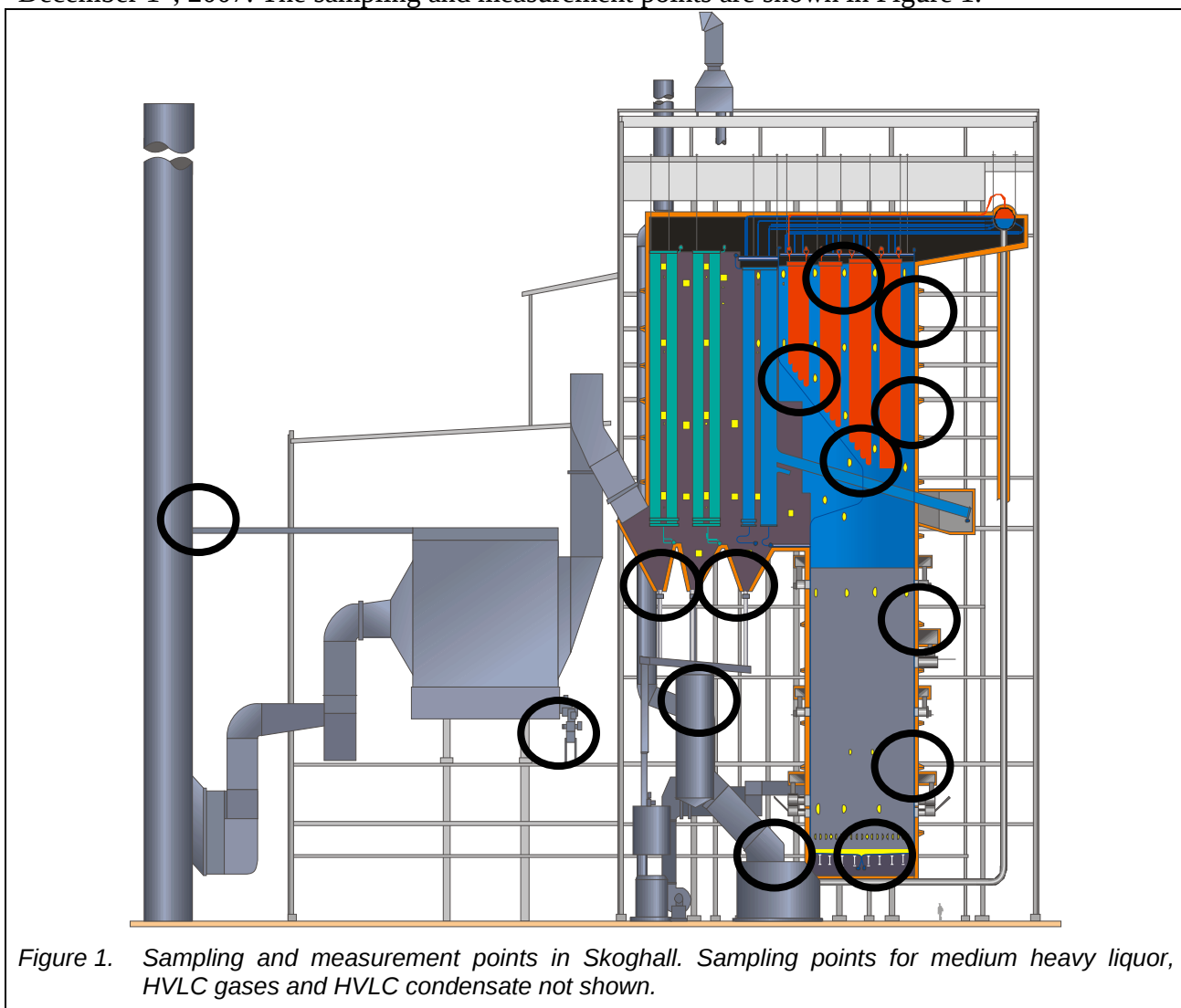
Åbo Akademi University was subcontracted to take smelt samples from the smelt spouts in Skoghall and analyse these and the smelt samples taken from inside the smelt bed for nitrogen (cyanate) compounds. The Skoghall mill was conducting a millwide nitrogen assessment during the period that the 3FS project was executed. Some information from that study was utilized in this study.

3.2.4 Subproject Energy efficiency

The idea with this subproject was to make a technical potential study of how to improve the energy efficiency of a state-of-the-art recovery boiler similar to Skoghall's boiler by using advanced simulation tools. A model of Skoghall's recovery boiler was set up and the boiler performance was calculated for 80%, 83% and 90% liquor dryness. After this, the boiler was "fitted" with intermediate steam superheating, feed water preheating and a flue gas cooler. The impact of these technologies was simulated one by one and in combination to give an insight into how much the energy efficiency could be improved.

3.3 Measurements in Skoghall

The measurement campaign was successfully executed from November 26th to December 1st, 2007. The sampling and measurement points are shown in Figure 1.



During Monday the 26th the last preparations were made. The reference run at the planned 80% liquor dryness and 1900 mtDS/24 h liquor load was executed on Tuesday 27th. All samples were successfully extracted, except the gas samples from the lower furnace. In this location the sampling tubes melted. Smelt samples were also successfully extracted from inside the smelt bed. About a dozen samples were taken.

During Wednesday afternoon, the evaporation plant was tuned up to start increasing the liquor dryness. The target dryness was set to 83.5% DS. Raising the liquor dry solids content was surprisingly easy.

The long anticipated 3FS-test run was executed from Thursday November 29th to Saturday morning December 1st. Skoghall's recovery boiler was run at around 83.5% DS and 1900 mtDS/24h. Like two days earlier, all planned samples were collected. After the measurement campaign was completed, liquor, smelt, condensate and boiler ash were sent to the Swedish Technical Research Institute for analysis. Åbo Akademi University analysed the cyanate content of the smelt samples and the chemical composition of the fouling collected in the superheater area.

In 2008 it became known that there had been a leak of medium pressure steam in the primary air preheater. It is not known how this leak affected the measurements.

4 Results and discussion

4.1 General recovery boiler performance

The results from the liquor analyses are shown in Figure 2 below. Note that it is very difficult to determine the dry solids content for black liquor with extremely high dryness.

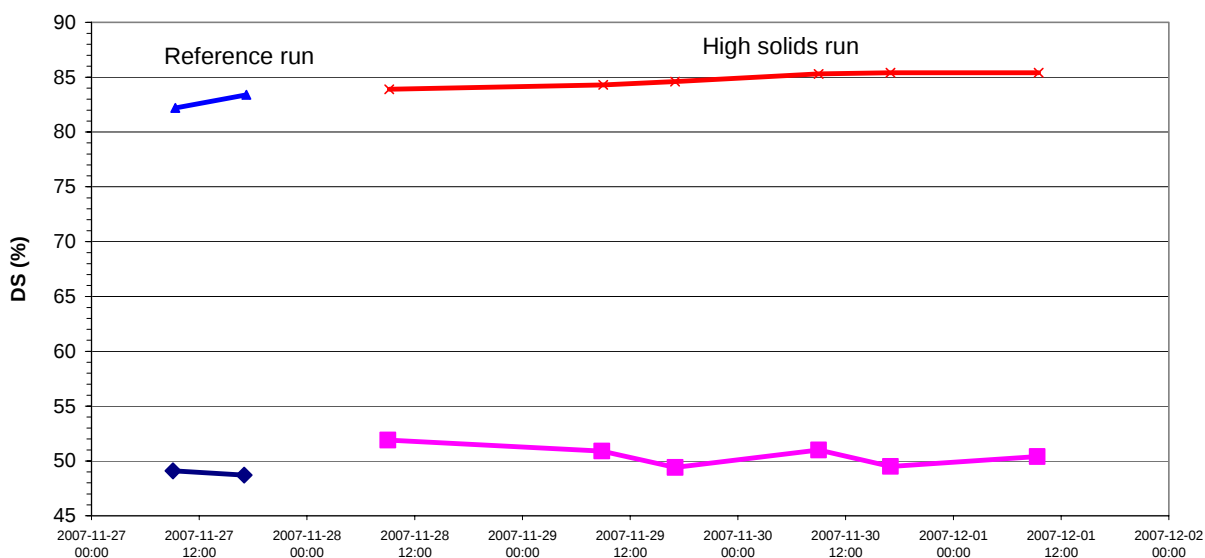


Figure 2. Dry solids content of as-fired liquor during the reference and 3FS firing. The lower curve indicates the dry solids content of medium heavy liquor prior to the ash mixing and the superconcentrator

Table 1 below shows the composition of the as-fired liquor during the three test days.

Table 1. The composition of as-fired black liquor during the entire period (collected sample during one day, mass-% of dry sample)

		Reference run	High solids day 1	High solids day 2
C	%	32	31,7	31,7
H	%	3,1	3,3	3,1
N	%	0,07	0,06	0,06
S	%	6,4	5,9	6,2
Cl	%	0,23	0,21	0,21
Na	%	20,1	20,6	20,8
K	%	1,54	1,56	1,56
Dryness (%)	%	82,4	85,5	85
HHV _{TS}	MJ/kg	12,68	12,75	12,83

It is apparent that the target set regarding liquor dryness was met. The mill instrumentation registered from 83.5% to almost 84% liquor dry solids content during the high solids firing. On average, the dry solids content was raised from 82% DS to 85% DS. The composition remained very stable during the entire test period.

A large number of boiler ash samples were collected. The results are compiled below, Table 2.

Table 2. The composition of the boiler ash, mass-% average.

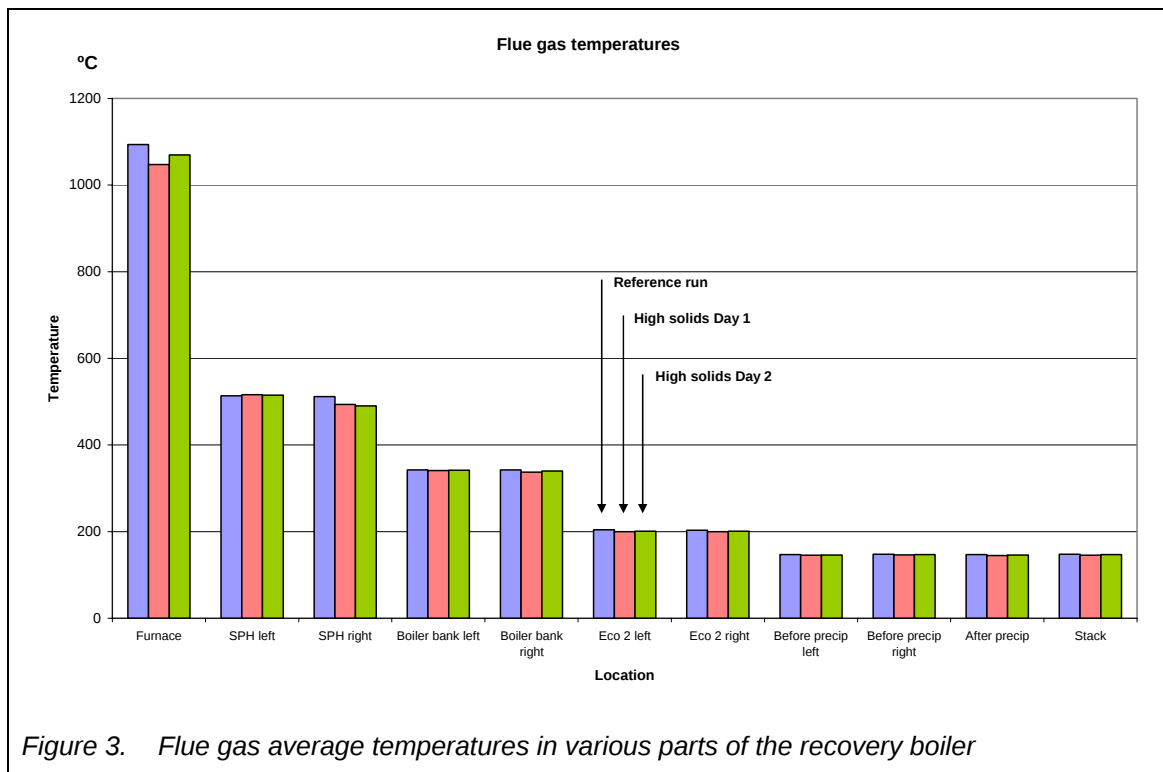
		Reference run	High solids
Boiler bank	Na	34,6	32,4
	K	3,2	3,2
	SO ₄	50,4	49,5
	Cl	0,7	0,7
	CO ₃	14,2	13,5
Eco 1	Na	33,2	34,3
	K	3,6	3,6
	SO ₄	53,1	52
	Cl	1,0	1,0
	CO ₃	10,9	11,7
Eco 2	Na	34,0	32,8
	K	3,6	3,6
	SO ₄	53,3	51,9
	Cl	1,0	1,0
	CO ₃	10,5	11,8
Elec. precipitator	Na	32,7	33,6
	K	3,7	3,7
	SO ₄	53,4	52,5
	Cl	1,1	1,1
	CO ₃	10,4	11,7

Based on results from the Technical Research Institute of Sweden

The following conclusions can be made

1. The chloride level is relatively low. There is very little difference between the normal and the high dry solids liquor. The same is true for potassium.
2. The carbonate level is somewhat higher during the high dryness test firing than during the reference run. This is as expected and points to that the furnace has been hotter during the high dryness test.

The average temperatures in the upper part of the furnace and the boiler are shown in Figure 3. The data is compiled from the trend data downloaded from the DCS. The “furnace” temperature is in this case the temperature at the tertiary air port level. What can be seen is that the average temperatures between the reference run and the high solids firing test does not exhibit any major difference in the chosen locations. Note that the average temperatures during the high solids test are equal or even lower than during the reference run.



4.2 Fouling, carry-over and ISP's

Åbo Akademi University measured the fouling with a special fouling probe. The probe was inserted in the superheater area of the Skoghall recovery boiler, Figure 4.

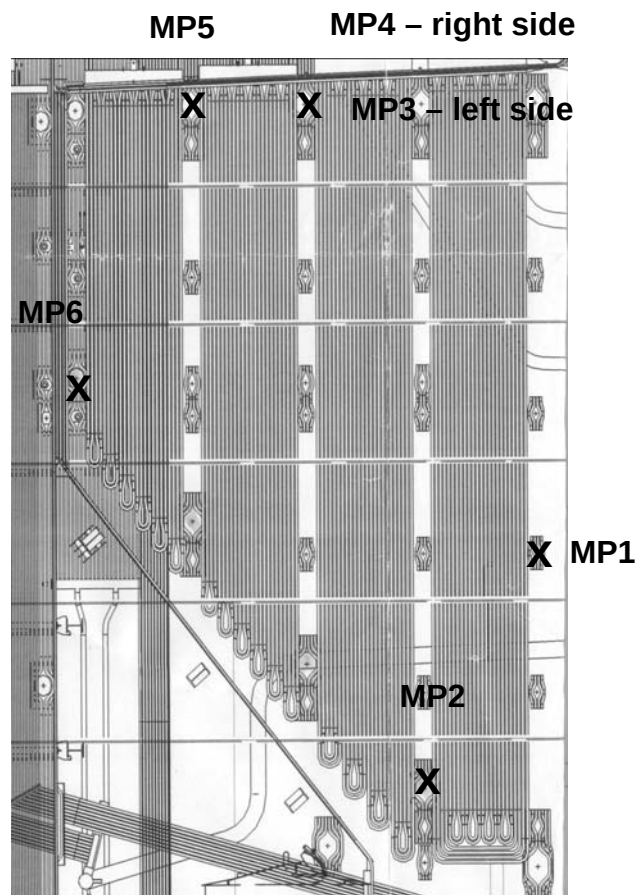


Figure 4. Measurement points for the deposit measurement probes

The deposit growth rate was higher on the wind side of the probe. The following growth rate was observed for sampling points MP1 and MP2 just above the bull nose, Figure 5.

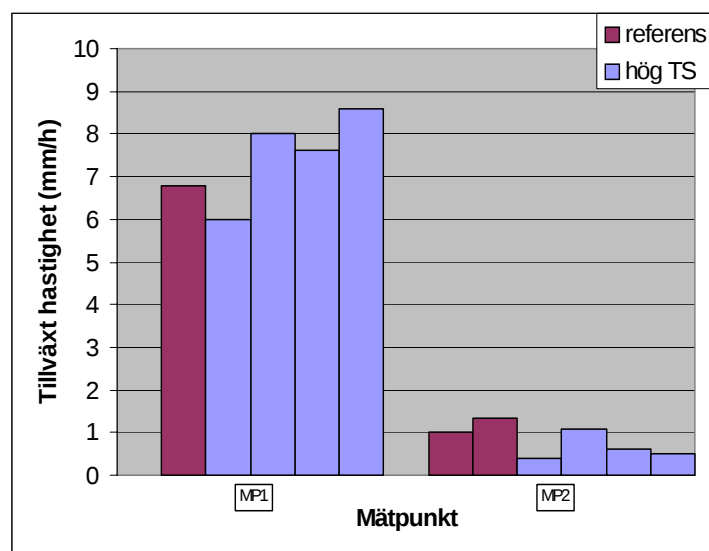


Figure 5. Deposit growth rate (mm/h) in sampling points MP1 and MP2. (Reference run violet, high solids firing blue.)

The deposit growth rate for sampling points MP3 through MP6 was below 1 mm/h. The principal composition of the deposits at each location is as follows:

MP1: carry over and ISP

MP2: almost exclusively ISP

MP3-MP5: ISP and fume

MP6: fume

The deposit measurements can be summarized as follows:

1. The increased dry solids content does not affect the amount of deposits in any major way.
2. The deposit growth rate in MP2 through MP6 is correlated to the temperature of the sampling point. The deposits become sticky or have started sintering at 700-750°C.
3. The sulphate formation in the carry over takes place earlier in the superheater area at high solids firing.

An earlier study of deposits in Swedish recovery boilers was made by Åbo Akademi University, Figure 6. The study was financed by Värmeforsk, 7. Deposit measurements in a total of six recovery boilers were made. Two boilers were measured twice, hence eight results (A-H) in the figure. These six boilers represent normal Swedish technical status. None is even close to the liquor dryness and steam data of the Skoghall recovery boiler.

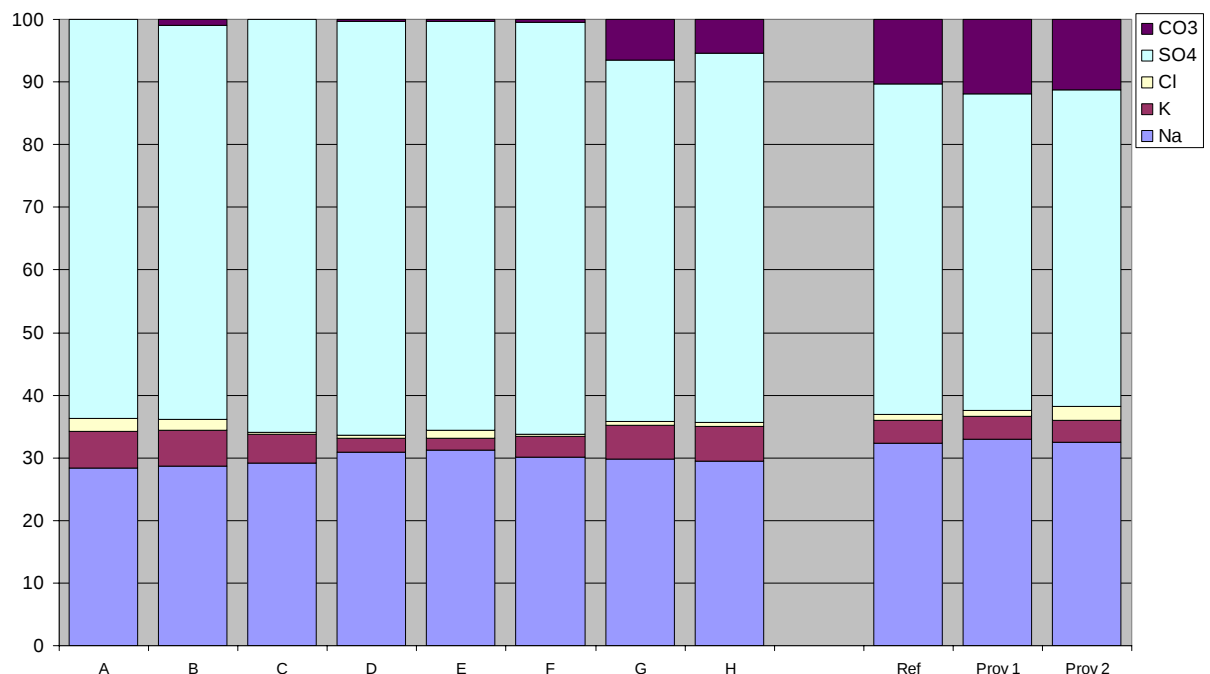


Figure 6. Deposit measurements in six Swedish recovery boilers and the Skoghall recovery boiler (mass-%)

Skoghall's three collected results (reference, high solids firing day 1 and 2) are placed to the right in Figure 6.

The conclusions with respect to Skoghall are as follows:

1. In Skoghall's deposits there is more Na but the K-level is at the same level as in the deposits of the other six boilers.
2. The chloride level is approximately the same as the Cl-level in the other six boilers during the reference run and the first day of high solids firing. The elevated chloride level on the second day of high solids firing remains a mystery. The amount of chloride in the as-fired liquor does not change, see Table 1. It is possible that this is only a coincidence. The amount of chloride in the boiler ash changes very little between the reference run and the high solids test run. Skoghall's sulphidity is 32-33% which should not affect the chloride level.
3. The deposits contain more carbonate during the high solids firing. This points to that the furnace temperature was higher during the test run. This was expected.

No accelerated corrosion tendencies were found in the superheater area during the annual outage and inspection in the fall of 2008.

Other factors affecting the deposit composition is the pulp mill sulphidity, pulp wood and processes used (soap firing, mixing residual acid into the firing liquor, chloride enrichment). The overall conclusion is that Skoghall's deposits are not exceptional in any way, apart from the higher carbonate content, during normal and high solids firing.

4.3 Smelt composition

Half of the smelt samples from the smelt bed were sent to the Technical Research Institute of Sweden for analysis. The other half was sent to Åbo Akademi University for cyanate and carbon analyses.

The results are shown in Figure 7 below.

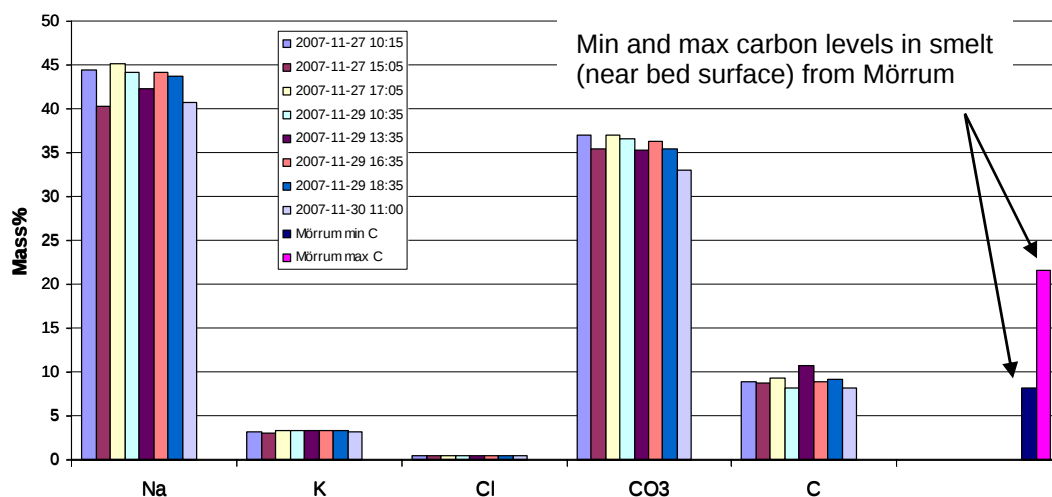


Figure 7. Analysis of smelt from the smelt bed (mass-%)

The levels of sodium and carbonate show some variation. On the contrary, the levels of carbon and potassium are relatively stable. The chloride level is very low.

What makes Figure 7 extra interesting are the two extra bars to the right in the figure. These represent the min and max carbon levels in the smelt samples taken from Södra Cell Mörrum's state-of-the-art recovery boiler in 1990. With the firing techniques and air systems of that day, a reduction degree of 90% could be reached. The reduction degree in Skoghall was 95%, despite that the carbon level in the smelt was at the lower limit of what was found in Mörrum. The reason for this improved reduction degree is subject to discussion. One hypothesis put forward is that a part of the reduction reaction can take place in suspension, i.e. after the liquor droplet has dried and devolatilized.

The lower carbon content in Skoghall's smelt bed became evident during the sampling. The smelt burned with an open flame in when it was taken out of the smelt probe in Mörrum. It is thereby likely that the actual carbon content may have been higher than what is shown in Figure 7. When the smelt sampling probe was opened in Skoghall, the smelt glowed but did not burn.

4.4 NO_x emissions

During the reference run and the high solids test, a number of nitrogen compounds at several locations were monitored. The focus was on the flue gas and the dissolving tank vent gases fired in the tertiary air level. The levels measured in the flue gas are shown in Table 3.

Table 3. Nitrogen compounds in the flue gas from Skoghall's recovery boiler during the entire test firing period (average amount in ppm dry gas)

Compound	Unit	Reference run	High solids day 1	High solids day 2
NO	ppm dg	100	104	99
NO ₂	ppm dg	1,4	2,4	3,3
N ₂ O	ppm dg	< 0,1	< 0,1	< 0,1
NH ₃	ppm dg	0,9	0,3	0,3

The difference between the NO- and the NO₂-levels are small for the reference run and the high solids test. The levels of N₂O and NH₃ are at the detection limit.

These results differ from the earlier 1987 results. A similar high solids test firing was then undertaken in the then state-of-the-art recovery boiler nr 5 in Korsnäs. The liquor dryness was increased from 65% DS to about 76-77% DS for one day. During this test firing, the NO_x-level increased with some 60% in the flue gas. In absolute numbers from 95 ppm dry gas to 155 ppm dry gas.

Nothing like this could be detected in Skoghall. It must be noted though, that a liquor dry solids increase from 65% DS to 77% DS is much more dramatic than an increase from 82% DS to 85% DS. It seems unlikely that this NO_x-level increase in Korsnäs would be due to thermal NO_x formation, since the furnace temperatures measured then were well below 1400°C.

4.4.1 Combustion of dissolver vent gases in the tertiary air level

Skoghall fires the dissolver vent gases in the tertiary air level. The amount of gaseous ammonia in these vent gases was measured to be 273-331 mg/m³n dry gas during the reference run. During the high solids test firing, the ammonia increased to 299-393

mg/m³n dry gas. This corresponds to an increase of some 20-60 mg/m³n dry gas as a result of the higher liquor dry solids content. There are few comparable measurements. Tarpey et al [2] reported a level of 250 mg/m³n dry gas in a Canadian mill in 1996.

The dissolver vent gases are fed into the tertiary air level from one side only. The average temperature at this level was already shown in Figure 3. The temperature was also measured by hand held radiation pyrometers a few meters below the intake of the vent gases, through the liquor gun openings. In this location, the average temperature was 1079°C during the reference run and 1091°C during the high solids test firing. It is generally known that ammonia reduces nitrogen oxides to nitrogen in the temperature window of 850-1000°C. If the NH₃ is added at higher temperatures, it forms NO instead [3].

This phenomenon was observed during the high solids test period. The dissolver off-gases were bypassed to the stack four times and were then substituted with combustion air. During these periods (up to two hours at a time) a decrease in the NO_x-level in the boiler flue gas could be observed. The NO_x-levels were also fluctuating less during these periods.

Figure 8 below shows the NO- and O₂-level during the reference run. The NO-level fluctuates, while the O₂-level is fairly constant at 3%.

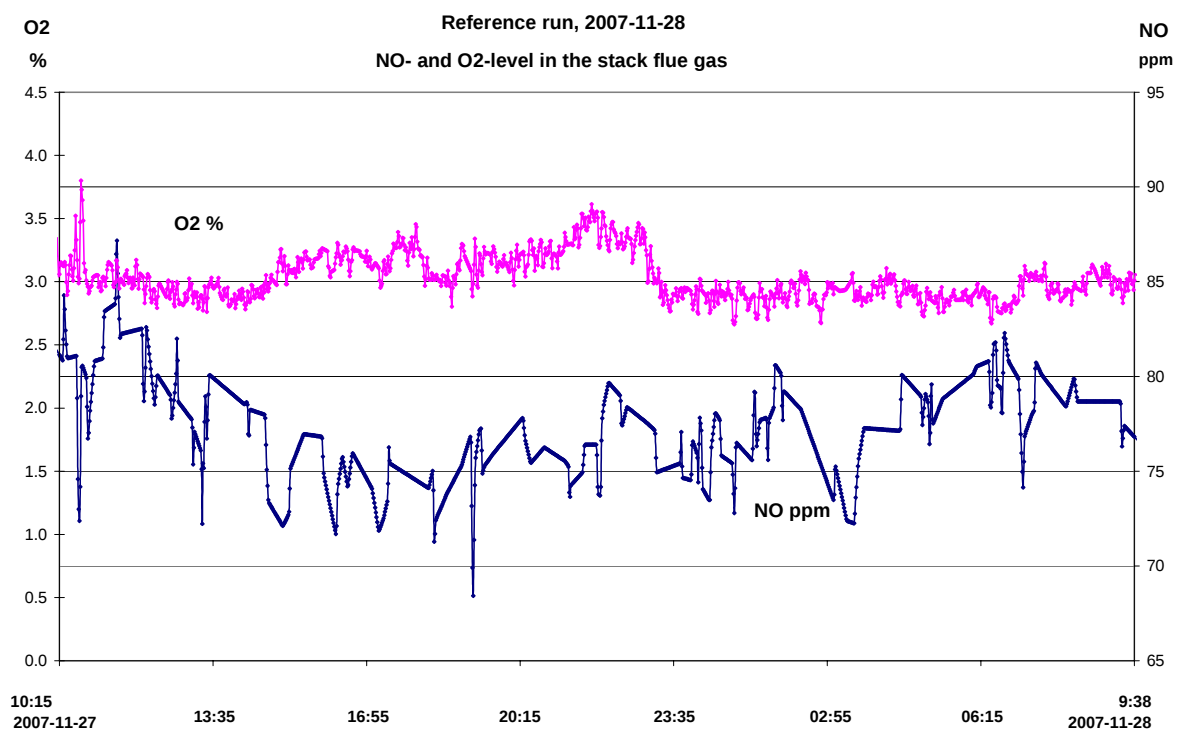


Figure 8. NO- and O₂-content of the flue gas during the reference run. Dissolver off-gases are mixed and burned in the tertiary air level. Note the amplitude of the fluctuations in the NO-content.

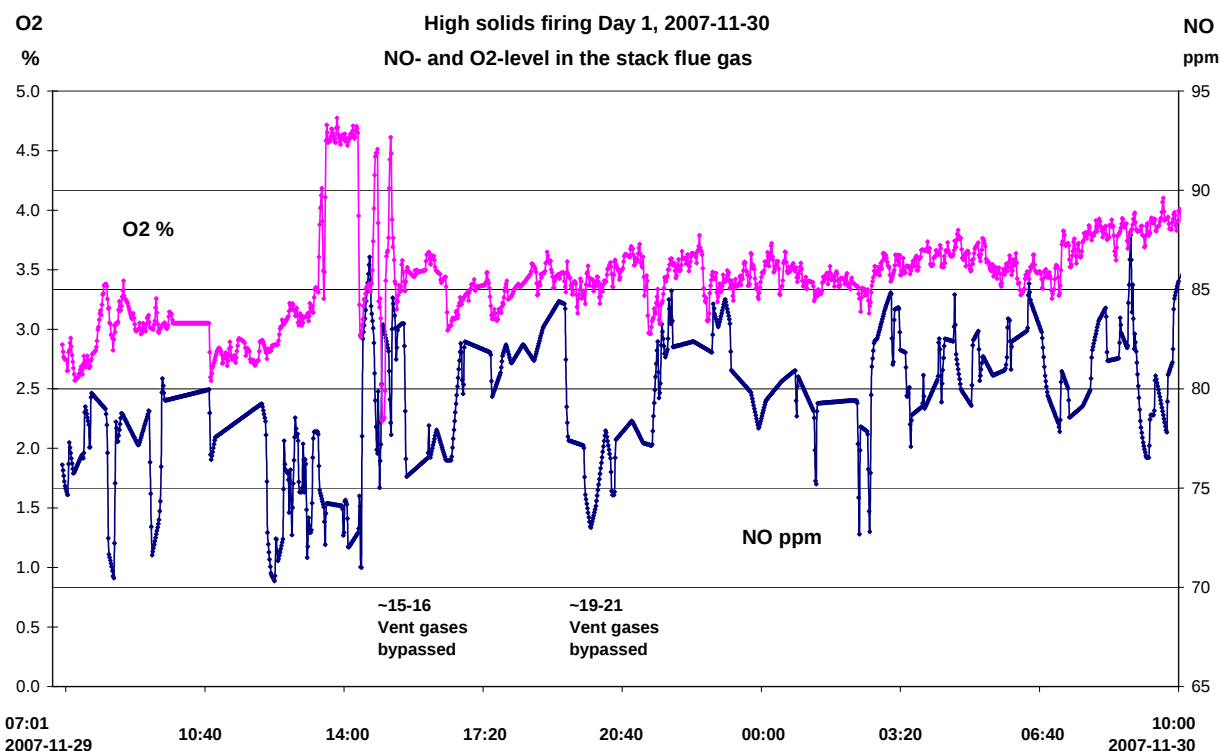


Figure 9. NO- and O₂-content of the flue gas during the first day of the high dry solids run. Dissolver off-gases are vented to the atmosphere between 3-4 pm and 7-9 pm; otherwise these are mixed and burnt in the tertiary air level.

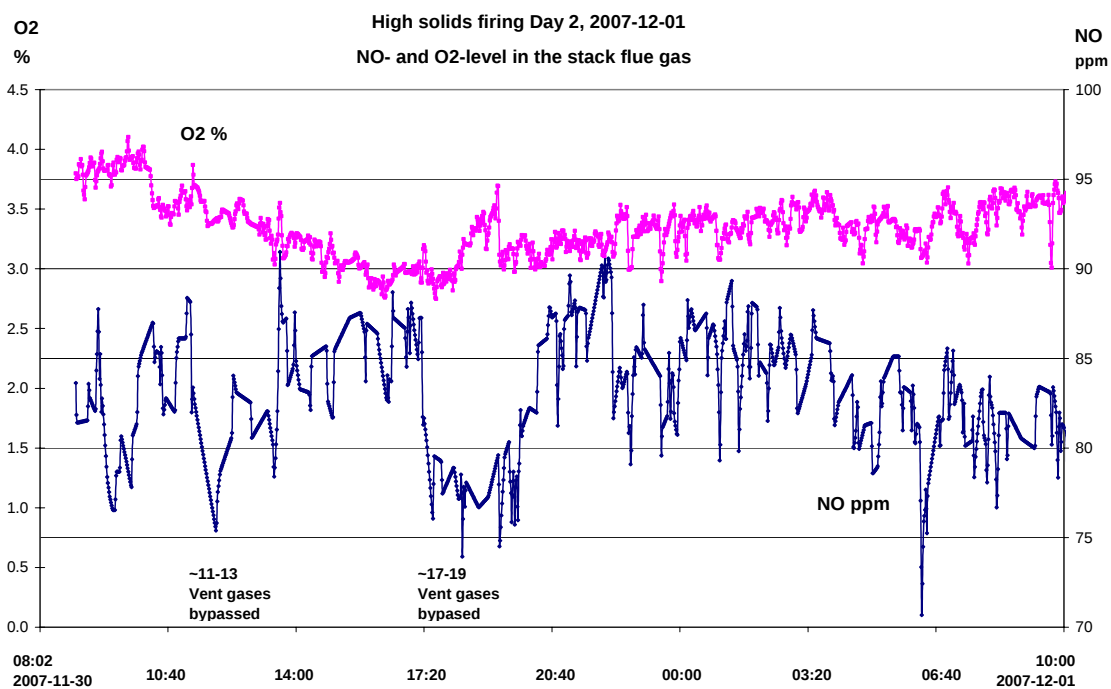


Figure 10. NO- and O₂-content of the flue gas during the second day of the high dry solids run. Dissolver off-gases are vented to the atmosphere between 11 am - 1 pm and 5-7 pm, otherwise these are mixed and burnt in the tertiary air level.

Note the effect on the NO-level when the dissolver vent gases are bypassed, Figure 9 and Figure 10. Interestingly, the amplitude in the NO-level fluctuations is also less during these periods.

The conclusion is that the NH_3 –content in the dissolver vent gases is increasing the NO_x -emission of the boiler (!). Although the dissolver vent gases were not bypassed during the reference run there is no doubt that this phenomenon would also be found during normal black liquor solids firing.

4.4.2 Smelt sampling and smelt nitrogen content

Åbo Akademi took smelt samples from four smelt spouts during the reference run and the high solids firing. The results are shown in Figure 11. The amount of nitrogen as cyanate (OCN^-) in the smelt samples from the spouts 1, 3, 4 and 6 are shown.

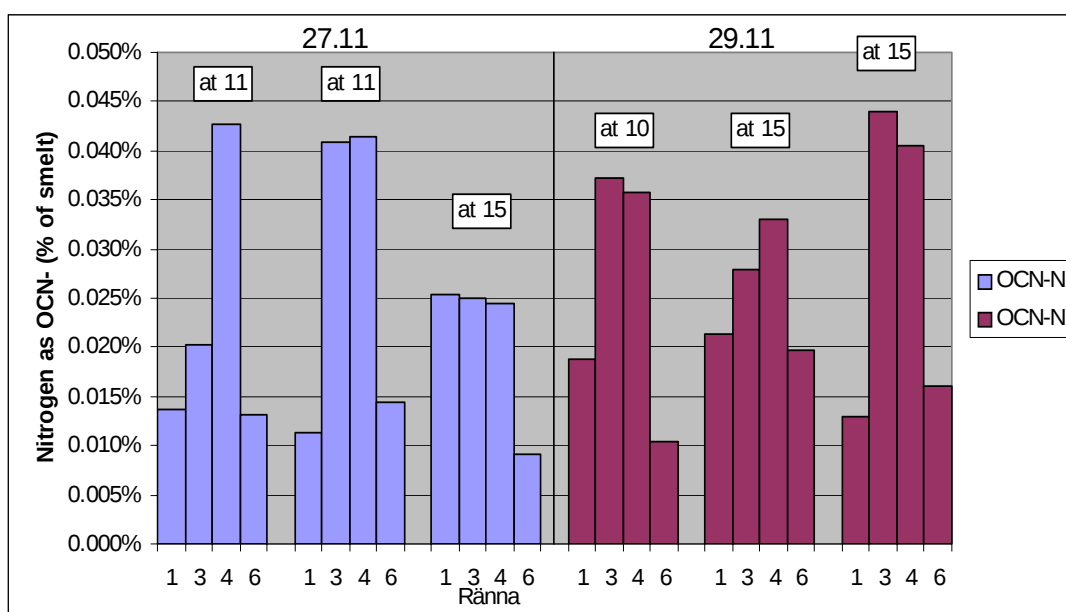


Figure 11. Measured amounts of cyanate in the smelt spouts 1, 3, 4, and 6 during the reference run and the first day of high dry solids firing. White boxes indicate the time when the samples were taken.

The cyanate content in the middle spouts (3, 4) was on average 0.032% during the reference run. The content in the outer spouts (1, 6) was on average 0.014%. As for the first day of the high solids firing, the amount in the middle spouts increased to 0.036% on average. The outer spouts contained on average 0.017% cyanate.

ÅF took temperature measurements of the smelt in the spouts during the entire test week. The average smelt temperature was 905°C during the reference run and 884°C during the high solids firing. These measurements were difficult to perform and there may be several sources of error in the individual measurements. However, the conclusion is that the smelt temperature was quite normal.

The following conclusions can be drawn regarding the smelt cyanate content:

1. The smelt cyanate content is lower in the outer spouts (1, 6) than in the middle ones (3, 4).

- The cyanate level is about 10% higher during the high solids firing. However, there was no clear difference between the two measurement series.

Åbo Akademi University also received samples of the bed smelt taken from inside the boiler. These were analysed for cyanate (and carbon), Table 4.

Table 4. Amount of cyanate in samples taken from the smelt bed in Skoghall (mass-% of total smelt)

Sample	Cyanate	Total carbon
ÅF-BäSm-01	0.006 %	2.49 %
ÅF-BäSm-02	0.007 %	4.80 %
ÅF-BäSm-03	0.006 %	4.50 %
ÅF-BäSm-04	0.021 %	5.47 %
ÅF-BäSm-05	0.025 %	4.97 %
ÅF-BäSm-06	0.004 %	5.11 %
ÅF-BäSm-07	0.008 %	5.10 %
ÅF-BäSm-08	-	5.05 %
ÅF-BäSm-09	0.037 %	5.28 %

Note that the amount of cyanate in the bed smelt exhibits a wide variation and that the absolute level is close to the amounts found in the outer smelt spouts (1, 6).

A nitrogen balance for the recovery boiler and dissolver vent gas system has been set up based on the measured amounts of nitrogen compounds, known process flows to the recovery boiler and calculated smelt flows in the spouts. The balance for the reference run is shown in Figure 12.

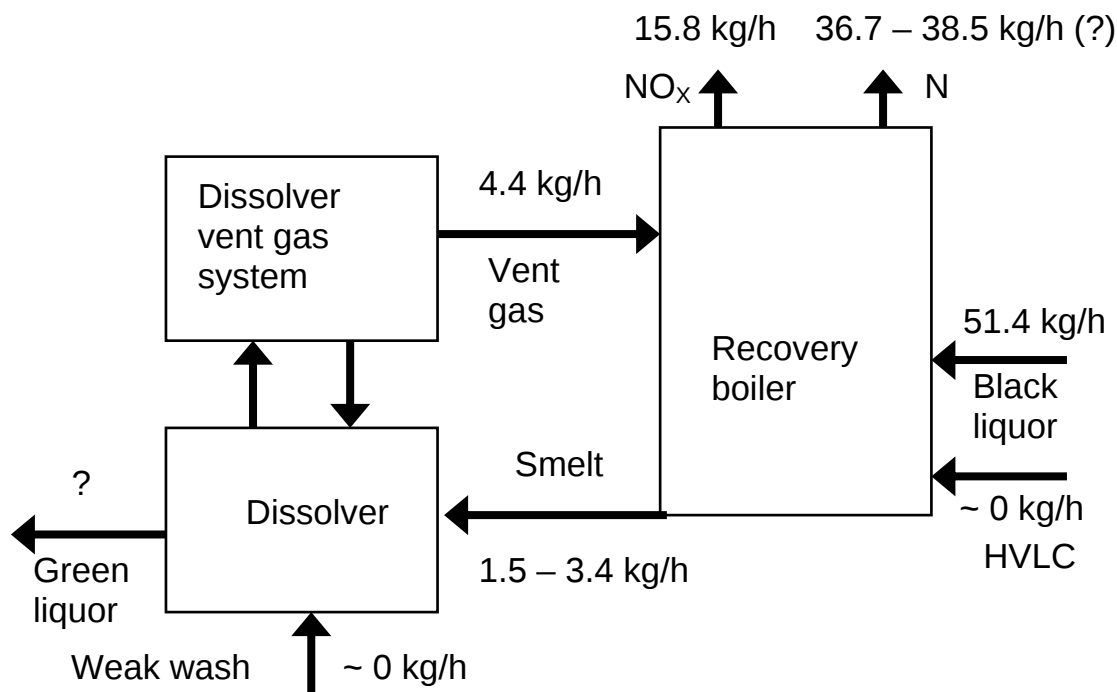


Figure 12. Nitrogen balance for the recovery boiler and dissolver vent gas system during the reference run

The balance for the high solids firing test is shown in Figure 13 (average for both days).

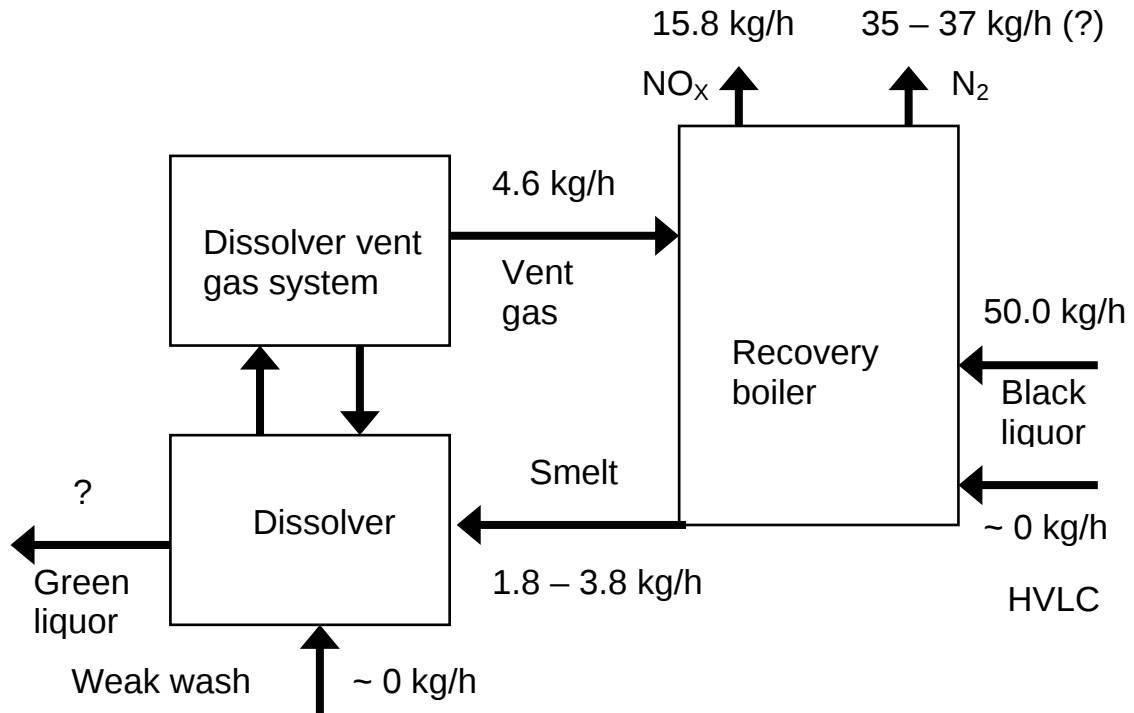


Figure 13. Nitrogen balance for the recovery boiler and dissolver vent gas system during the high dry solids run

It is obvious that the balance does not add up. According to [4], approximately one third of the nitrogen in the black liquor should be found in the smelt going out from the boiler. The balance around the boiler only adds up if the N_2 -amount in the flue gas is calculated to 35-38 kg/h. The distribution of gaseous nitrogen compounds is not according to theory with this calculated amount of N_2 . The amount and share of NO_x is according to theory, but the N_2 flow is twice the expected amount.

The amounts of cyanate in the smelt are low according to Åbo Akademi University. The carbon content is also low. Since char = carbon plays a role in the cyanate transport to the smelt bed, the question can be raised if the low cyanate and low carbon content in the smelt are connected somehow.

Also note the total nitrogen content of the dissolver vent gases. These contribute with approximately 10% of the amount of nitrogen influx with the black liquor to the total nitrogen influx to the boiler.

Stora Enso Skoghall made a nitrogen balance over the entire Skoghall mill in June 2007. The following measurements were made, Table 5.

Table 5. Nitrogen balance for the recovery boiler and recausticizing in Skoghall

Location	Amount (g/l)	Flow (kg/h)
N in medium heavy liquor, before the mix tank	0.052 mass-%	31.8
N as NO_x from the recovery boiler		11.4
N in green liquor	< 0.02	< 3.3

N in white liquor	< 0.02	< 2.5
N in scrubber discharge (recausticizing)	< 0.02	0.7

In this study, the nitrogen content in the medium heavy liquor was measured. Thereby a straight comparison with the amounts found in Figure 12 and Figure 13 is not applicable. In this study the measured NO_x emission is lower than for the reference run and the high solids firing. The measured amounts of N for the green liquor, white liquor and the scrubber discharge are at the detection limits; thereby the results can be uncertain.

The scrubber discharge is led to the green liquor together with the dissolving vent gas scrubber condensate. Even if all this nitrogen would end up in the vent gases, it is unlikely that this extra nitrogen could explain the unbalance between the nitrogen coming in to the dissolver with the smelt and the nitrogen leaving the vent gas from the dissolver vent gas system.

4.5 Energy efficiency

A state-of-the-art recovery boiler similar to Skoghall's recovery boiler was simulated with boiler feed water steam preheater, intermediate steam superheater and a flue gas cooler. No energy balance for an entire pulp mill was set up, only the impact of the recovery boiler changes to the bark boiler and the steam turbine were considered. All mills have different energy solutions. This was a pure technical potential study, no economical considerations were included. The simulation results are shown in Figure 14.

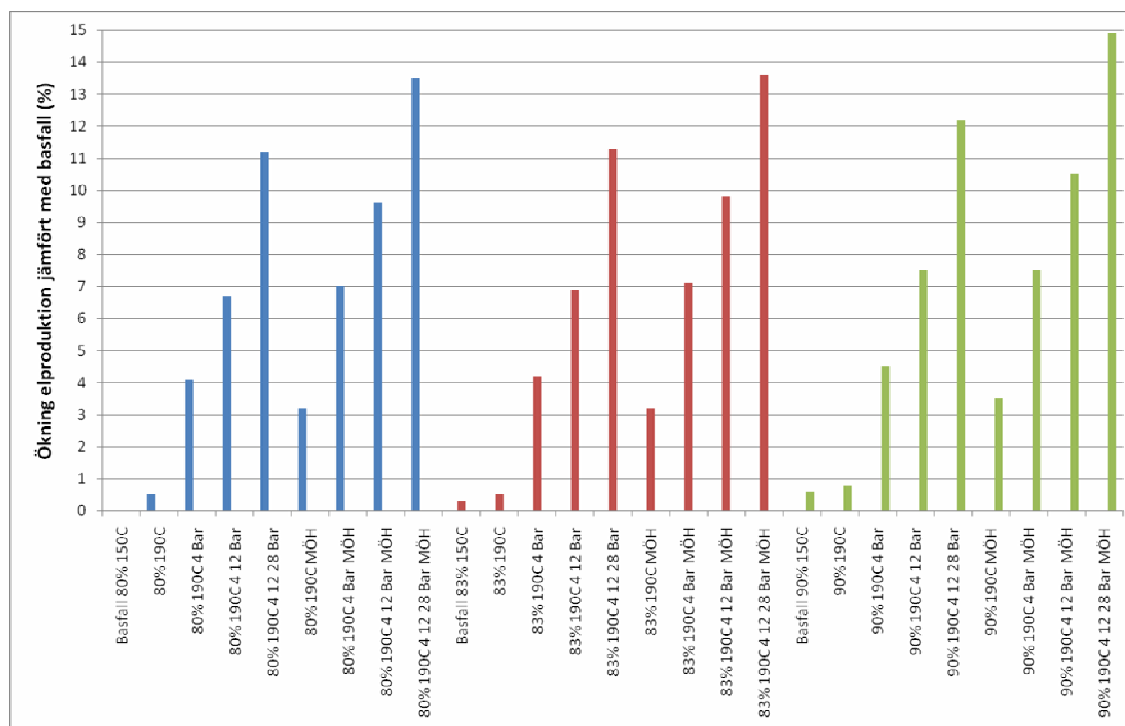


Figure 14. Simulation results. The base case is Skoghall's recovery boiler at design load. Incremental increase compared to base case (%)

Abbreviations and x-axis legend explanation:

“Basfall”: base case

“MÖH”: intermediate steam superheating

Example:

“80% 190C 4 12 28 bar MÖH” = 80% dry solids; air preheating to 190°C; 4, 12 and 28 bar steam used for BFW preheating; intermediate superheating.

The following conclusions can be drawn:

- There is a technical potential to increase the power output of a recovery boiler – bark boiler combination by use of boiler feed water steam preheating and intermediate steam superheating.
- The potential is considered to be good already with boiler feed water steam preheating by using normal process steam up to steam used for soot blowing.
- Increasing the liquor dry solids contributes less to increased power output than boiler feed water steam preheating and intermediate steam superheating.
- The possibility to fully estimate the technical potential is limited by the fact that when boiler feed water steam preheating and intermediate steam superheating are used, the other heating surfaces should be adapted accordingly.
- When using boiler feed water steam preheating and intermediate steam superheating, the recovery boiler layout should be modified as follows:
 - o Larger superheaters
 - o Smaller boiler bank
 - o A flue gas cooler must be used
 - o The recovery boiler water circulation system must be enlarged
- The investment cost is assumed to increase for the recovery boiler
- The optimal solution for each case can only be found by making an economical optimization based on the local conditions.

5 Conclusions

Based on the high solids test run, it is striking that the difference between firing 82% DS liquor and 85% DS liquor is not greater. The mill personnel experienced the high solids test firing as a smooth ride with the boiler. The entire project must be considered a success.

The major conclusions are:

- Skoghall’s recovery boiler exhibits good runability and low emissions at normal and high dry solids firing.
- There are indicators that the furnace and the smelt bed were hotter during the high solids test firing than during the reference run.
- The ammonia content of the dissolver vent gases is substantial and affects the total emission of NO_x from the boiler, in this case by increasing it. If dissolver vent gases are to be fired in a recovery boiler, these should be added to a temperature zone below 1000°C. By doing this, the NH₃-content will decrease the NO_x emission.
- The amount of nitrogen in the smelt is lower than expected.
- The amount of carbon in the smelt bed is lower than previous measurements, but the reduction degree is still high.
- The deposits in the superheater area exhibit no extraordinary composition and there is little risk of accelerated corrosion tendencies during present firing conditions.

- The energy efficiency calculations show that, under certain conditions, the power output can be increased significantly with boiler feed water steam preheating, flue gas cooling and intermediate steam superheating.

6 Acknowledgements

This study was partially funded by Åforsk, the ÅF Research Foundation, and Värmeforsk, the Thermal Engineering Research Institute.

Without the support and effort of the members of the SNRBC – and especially the personnel of Stora Enso Skoghall mill – this study would not have been possible. Their support is gratefully acknowledged.

7 References

- [1] Forssén, M, Backman, R, Wallén, J, Hupa, M; “Flygaskans sammansättning och nedsmutsande tendens i sodapannan” (Flue gas dust composition and fouling tendency in recovery boilers), Värmeforsk S6-612/S9-804, ISSN 0282-3772, Stockholm, Sweden 2000
- [2] Tarpey, T, Tran, H, Mao, X; “Emissions of Gaseous Ammonia and Particulate Containing Ammonium Compounds from a Smelt Dissolving Tank”, Journal of Pulp and Paper Science, Vol 22, No 4, J145-J159, 1996
- [3] Lundberg, M; “SNCR för sodapannor” (SNCR for recovery boilers), Sodahuskonferensen 2008, pp 143-152, ÅF, Stockholm, Sweden
- [4] Kymäläinen, M, Forssén, M, Hupa, M; “The fate of nitrogen in the chemical recovery process in a kraft pulp mill”, TAPPI 1998 International Chemical Recovery Conference, pp 19-32, ISBN 0-89852-716-3, Tampa, Florida, USA, 1998

LIITE II

Tarjous: Ammonia Formation and Recovery in a Kraft Pulp Mill

Niko DeMartini, Åbo Akademi



Proposal for the Finnish Recovery Boiler Committee – Ammonia Formation and Recovery in a Kraft Pulp Mill

The objective of this project is to provide the Finnish Recovery Boiler Committee with information to be used to assess the potential for collection of ammonia from streams in pulping and chemical recovery for use elsewhere in the mill. This proposal is designed to provide insight into:

- The flows of nitrogen and ammonia at one pulp mill
- Stripping of ammonia from white liquor
- The release of nitrogen from biosludge during black liquor concentration and heat treatment

The first step in this project will be to present an overview of our current knowledge regarding ammonia formation and release in a Kraft pulp mill. This would be a detailed presentation including both laboratory work and details from previous mill campaigns. The second step would include a thorough mill balance similar to the one performed at the Kaskinen mill as part of the EU-Rempulp project. That mill balance included 63 liquid and solid samples and this proposal is designed to include similar detail, but this proposal does not include stack gas sampling as the focus is on nitrogen flows and ammonia release, which can be obtained from the liquid and solid flow measurements. The last two pieces of this proposal include laboratory studies of ammonia stripping from white liquor and the release of volatile nitrogen species from biosludge mixed with black liquor as a function of time and temperature. The proposal includes 4.25 months of personnel time; sample analysis of around 100 liquid and solids samples (mill balance plus laboratory work) for cyanate and ammonia with total nitrogen analyzed for select samples; materials and travel for the mill balances, and reporting. We will work closely the committee to tailor this work to answer the key questions regarding ammonia formation and sequestration with an emphasis on clarifying some still unresolved questions.

The deliverables are:

1. A presentation providing a detailed overview of ammonia formation and release in the pulp mill and chemical recovery cycle based on laboratory work and previous mill balances;
2. One detailed mill balance – pulp mill and chemical recovery cycle (mill with a WL oxidation system & biosludge addition) (~65 solid and liquid samples);
3. Droplet combustion and char conversion tests BL from the mill trial for detailed N chemistry;
4. Laboratory tests for stripping of NH_3 from white liquor;
5. Laboratory tests studying nitrogen release as a function of time and temperature from biosludge + black liquor;
6. Final Report.

The cost for this work as proposed is 49,250 € not including VAT. The scope of this proposal can be adjusted to accommodate a smaller budget as needed.

Prepared by:

Nikolai DeMartini, PhD
Senior Researcher

LIITE III

Tutkimusehdotus: Sellutehtaan NO_x-päästöjen vähentäminen

Kurt Siren, Sirra T:mi

Sellutehtaan NO_x-päästöjen vähentäminen

Tutkimusehdotus

Kurt Sirén/Sirra 20.11.2009

Sellutehtaiden kokonais-NO_x-päästöjen vähentäminen BAT-referenssitilalle 1,5 kg NO₂/ADt on osoittautunut melko vaikeaksi monille tehtailla. On kuitenkin nähtävissä eri kohtia tehtaissa, joissa NO_x-päästöihin on mahdollista puuttua.

On todettu, että sulaliuottajan hönkä sisältää ammoniakkaa, joka kohottaa soodakattilan NO_x-päästöjä (1). NO_x:in muodostus on riippuvainen lämpötilasta mihin höngät syötetään. Jos lämpötila-alue on 850 – 1000 °C, ammoniakki pelkistää typpioksideja alkuainetyypeksi. Jos taas lämpötila on korkeampi, NH₃ muodostaa NO:ta. Tutkimuksessa havaittiin että liuottajan hönkä tuo noin 10 % kattilaan tulevasta tuestä. Kun höngät laitettiin ohitukseen, NO_x-muodostus laski karkeasti noin 10 %.

Tiukentuvat NO_x-päästövaatimukset aiheuttavat tarpeita vähentää päästöjä joka paikasta missä se on mahdollista. Pesemällä ammoniakki liuottajan höngästä olisi mahdollista eliminoida osa päästöistä, joskaan vähennys ei olisi riittävä koko tehdasta ajatellen. Nykyinen pesutapa valkolipeällä ei poista ammoniakkaa, sillä alkalinen liuos päinvastoin ajaa ammoniakkin ulos pesurista. Ammoniakin sitominen edellyttää hapanta liuosta. Happamassa liuoksessa muodostuu ammoniumionia, NH₄⁺, joka liukenee.

Luonnollinen happovalinta olisi hyvin laimea rikkihappo (pH 4-5 ?), jolla siis saadaan ammoniumsulfaattia, (NH₄)₂SO₄. Tätä tuotetta voidaan käyttää typpiravinteena jätevesipuhdistuksessa. Hapan vaihe olisi toteutettavissa esim. siten, että samassa hönkäpesuritornissa olisi ylempi osa, jossa kierrätettäisiin lievästi hapanta liuosta.

Ammoniakin poistoa voidaan myös ajatella muista kohdista. Valkolipeässä pH on korkeimmillaan, jolloin NH₃:n höyrystyminen on suurempi kuin muissa lipeissä. Tämä olisi siksi optimaalinen paikka ammoniakkin strippaamiseen. Vähentämällä lipeäkierrrossa olevaa typpipitoisuutta, voidaan myös vähentää soodakattilaan syötettävää typpimäärää. Valkolipeä voidaan ajaa syklonin tai täytekappalepylvään läpi, joka sijoitettaisiin suoraan linjaan. Pesurissa olisi oltava inertti kaasu, jotta sulfidi ei hapettuisi. Hiilidioksidia ei voi käyttää, joten lähinnä olisi ajateltavissa typpi. Absorptiopuolella olisi hapan neste, kuten hönkien tapauksessa. Hapan neste ei absorboi rikkivetyä, joten tämä ei tarttuisi pesuriin. Kaasutila olisi suljettu, joten typen kulutus olisi vähäinen.

Muita mahdollisia kohtia olisivat sekä väkevät että laimeat hajukaasut. Laimeiden kaasujen käsittely on vähemmän riskialtista, mutta niiden tilavuus on suuri. Käsittävän tilavuuden pienentämiseksi voitaisiin keskittyä kohtiin, joissa ammoniakkin pitoisuus on suurin. Tällaisia voisivat olla kaustisoinnin säiliöt ja suotimet.

Ehdotus:

Liuottajan hönkien pesu

Pesemistä happamalla liuoksella voidaan testata yhdellä tai useammalla tehtaalla. Sirra on valmistanut useita pesureita, jotka soveltuisivat tarkoitukseen. Pesurit ovat liuoskierrolla varustettuja täytekappalepylväitä, tilavuus noin 100 l. Mikäli löytyy sopiva näytteenottohana nykyisen hönkäpesurin ulostulossa, voidaan viedä kaasu koepesuriin. Muuttujina voisivat olla

esim. happamuus ja virtaukset. Tarvittava happamuus on tärkeä seikka mm. tehdaslaitteiston materiaalivalinnan kannalta.

Sirralla ei ole valmiuksia mitata NH_3 kaasuista, joten jos arviointi halutaan tehdä sillä tavalla, on turvauduttava ulkopuoliseen mittauspalveluun. Voidaan kuitenkin helposti määrittää NH_4^+ liuoksessa, ja seuraamalla sitä voidaan hakea tarvittavia olosuhteita. Tällainen arviointitapa lienee yhtä toimiva, ja voidaan toteuttaa ilman ulkopuolista mittauspalvelua.

Valkoliipeän strippaus

Stripataan valkoliipeää typpiatmosfäärissä, ja absorboidaan kaasuun siirtyvä ammoniakki happamaan liuokseen. Voidaan määrittää typpipitoisuus lipeässä, ja seurata miten hyvin lipeä saadaan puhdistettua. Tähän tarvittavaan analytiikkaan vain Åbo Akademilla on valmiuksia. Samanaikaisesti seurataan NH_4^+ -pitoisuutta absorptioliuoksessa. Tämä on helposti tehtävissä elektrodilla, ja tarvittaessa Sirra voi tehdä mittaukset.

Laitteisto: Sirralla on laboratoriostrippaukseen sopiva pieni stripperi, jolla voidaan stripata noin 0,7 l liuosta. Sirra on myös rakentanut isomman stripperin, jossa voidaan stripata 25 – 30 l liuoseriä. Stripperi ei ole Sirran omistuksessa, mutta lienee käytettävissä. Molemmat stripperit ovat täytekappalepylväitä.

Paras asiantuntemus strippauksien vaikutuksien arvioinnissa tehtaan NO_x -päästöihin on Åbo Akademiassa. Hanketta olisi siten edullista toteuttaa yhteistyössä sen kanssa.

Hajukaasujen pesu

Laimeita hajukaasuja johdetaan koepesurin läpi. Sopiva näytteenottohana on löydettävä. Kierrossa on hapan liuos. Paras pesun arviointitapa lienee NH_4^+ -mittaus liuoksessa, jonka perusteella voidaan arvioida miten paljon soodakattilaan tai meesauuniin johdettavaa ammoniakkimäärää voidaan vähentää. Tämän perusteella lienee mahdollista arvioida (Åbo Akademi) miten paljon NO_x -päästöjä voidaan vähentää.

Kustannukset ja aikataulu: Hankkeen kustannuksia ei voi arvioida ennen kuin työn sisältö on tarkennettu. Työ voitaisiin toteuttaa vuoden 2010 ja mahdollisesti 2011 aikana.

Yhteystiedot: GSM 0503092357, kurtsiren@kolumbus.fi

1. Ahlroth, M. : Sodahuskommittén – Ruotsalais-norjalainen Soodakattilakomitea, Soodakattilapäivä 29.10.2009, Vantaa

LIITE IV

Tarjous: Päästötason riippuvuus aikajaksosta

Esa Vakkilainen, LTY



LAPPEENRANTA
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

TARJOUS

Päästötason riippuvuus tarkasteluajanjaksosta

Soodakattilayhdistys ry

5.9.2009

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto
Professori Esa Vakkilainen.

1

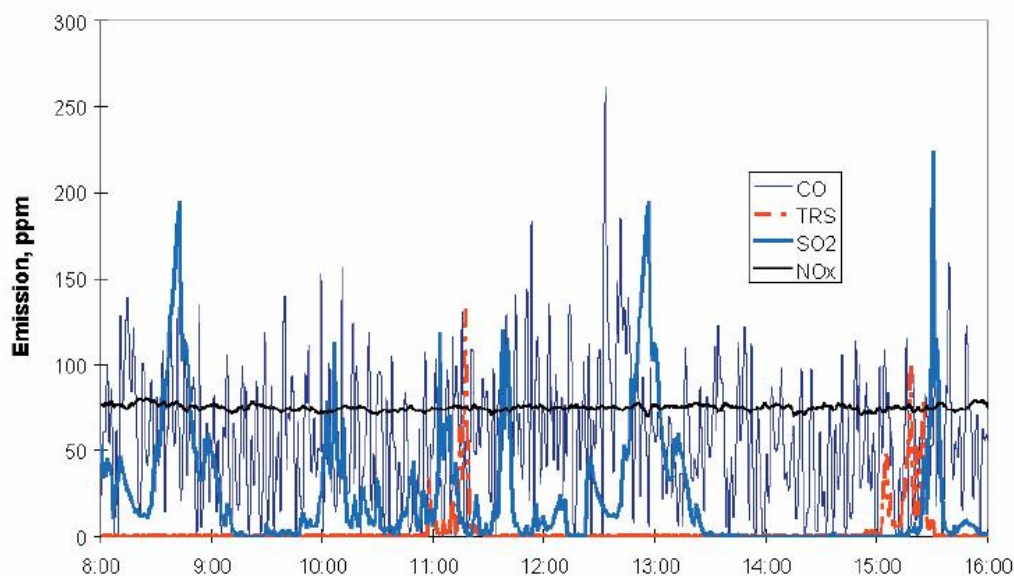
JOHDANTO

Suomen Soodakattilayhdistys (tilaaja) on halukas selvittämään miten sellutehtaan ilmapäästöt vaihtelevat vuoden mittaan.

Sellutehtaan soodakattila ja meesauuni tuottavat ilmapäästöjä. Savukaasuvirta ja haitta-aineiden pitoisuudet vaihtelevat merkittävästi vuoden mittaan. Pelkästään kuukausikeskiarvotasolla voi esimerkiksi NO_x päästö vaihdella 40 – 85 mg/MJ (Salmenoja 2009).

Päästötasoja rajoitetaan erilaisin määräyksin. Vaikka vuosikeskiarvoista on melko hyvinkin käsitys, päästöjen ajallisesta vaihtelusta ei ole kovinkaan selvää käsitystä.

Ei ole myöskään selvää tilastoaineistoa häiriöpäästöjen osuudesta vuositasolla. Kapasiteetin vaihtelua ja toimintahäiriöitä aiheuttavia satunnaisia, yllättäviä, tilapäisiä epävarmuustekijöitä ovat esimerkiksi laitehäiriöt, tukkeutumiset, sähkö- ja ohjaushäiriöt.



Soodakattilan päästöt muuttuvat osittain satunnaisesti ajan funktiona. Sellutehtaiden soodakattilan päästöjä voidaan rajoittaa vuosikeskiarvon, kuukausikeskiarvon, päiväkeskiarvon tai tuntikeskiarvon mukaan. Takuukokeissa tyypillisesti tarkastellaan 6 - 8 h keskiarvoa. Toistaiseksi ei ole olemassa dataa jonka perusteella voitaisiin luotettavasti muuntaa päästöjä yhdestä aikajaksosta toiseen.

Päästöjen rajoitusmielessä on myös tärkeää tietää miten pitoisuusjakauma korreloi päästövirran kanssa. Eli onko tärkeää ajaa pientä arvoa g/s vai pientä arvoa ppm.



2

TAVOITTEET

Projektissa tehdään diplomityö, jossa tarkastellaan sellutehtaan ilmapäästöjen ajallista vaihtelua.

Työssä selvitetään erityisesti seuraavia seikkoja.

Vaihe 1.

Kerätään Soodakattilayhdistyksen kanssa kolmelta sellutehtaalta ilmapäästöjen tuntikeskiarvodataa. Samalla pyritään keräämään päästövaihteluun vaikuttavia tärkeimpiä arvoja; kuiva-aineet, kuormat, yms. Kustakin datasta pyritään rajaamaan pois se osuus vuoden ajasta jolloin päästömittaukset eivät ole toimineet. Kullekin tehtaalle pyritään löytämään kriteerit joilla voidaan määrittää häiriötön ajanjakso ja häiriöllinen ajanjakso.

Vaihe 2.

Laaditaan kunkin tehdaskokonaisuuden ilmapäästöille vuosikeskiarvot erikseen häiriöttömälle ja häiriölliselle ajolle sekä pitoisuudelle (ppm) että päästövirralle (g/s). Sitten keskiarvot laajennetaan kuukausi ja vuorokausitasolle.

Vaihe 3.

Selvitetään käyttöhistoriatietojen ja käyttöhenkilöstön kokemusten, kirjallisuuden jne. perusteella toimintahäiriöiden vaikutusta päästöön sekä kuvataan ajohistoriassa esiintyvän päästöjen satunnaisen vaihtelun luonnetta, laajuutta, tyyppejä ja vaikutusmekanismeja. Kullekin tehtaalle tehdään oma toiminnan pysyvyyttä ja häiriöalttiutta kuvaava tilastollinen malli kullekin mitatulle päästökomponentille.

Mikäli Soodakattilayhdistys järjestää mittauksia, joita voidaan tutkimuksessa hyödyntää, niin niiden ja mallittamisen välinen tarkastelu kuuluu mukaan.

3

RAPORTOINTI JA AIKATAULU

3.1

Raportti

Työn loppuraportti kirjoitetaan suomeksi (englanniksi?), mutta työstä raportoidaan suomeksi. Työstä raportoidaan sen kestäessä Suomen Soodakattilayhdistykselle sen haluamalla tavalla.

3.2

Aikataulu

Loppuraportti luovutetaan tilaajalle hyväksymistä varten 8 (kahdeksan) kuukautta tilauksesta.



4

RESURSSIT JA YHTEISTYÖ MUIDEN KANSSA

Projektin organisaatio

Projektin vastuullinen johtaja: Esa Vakkilainen. (LTY/Professori)

Pääasiallinen tutkija: Tekn yo. N.N. (DI-työ)

Tämän projektin työ ja tulokset tukevat Soodakattilayhdistyksen tavoitetta soodakattilan ajotapojen hallinnan kehittämiseksi.

5

KUSTANNUSARVIO JA RAHOITUSUUNNITELMA

Projektin kokonaiskustannus on € 15 000 + ALV. Tämä sisältää palkat, matkat ja muut tutkimusmenot. Mikäli Soodakattilayhdistys edellyttää pitkäaikaisia paikallaoloja tehtailla nämä laskutetaan erikseen valtion matkustussäännön mukaisesti. Projektin raportin painatuksesta vastaa Soodakattilayhdistys.

Kokonaiskustannuksista maksaa Soodakattilayhdistys € 5 000,- + ALV tilauksen yhteydessä ja € 10 000,- + ALV loppuraportin tultua hyväksytyksi. Maksuaika 30 päivää.

LIITE V

Raportti: NO_x-päästöt (VAHTI)

Andreas Lindberg, TKK

Teknillinen Korkeakoulu
Puunjalostustekniikan osasto

Puu-127.4050 Ympäristötekniikan erikoistyö
Andreas Lindberg

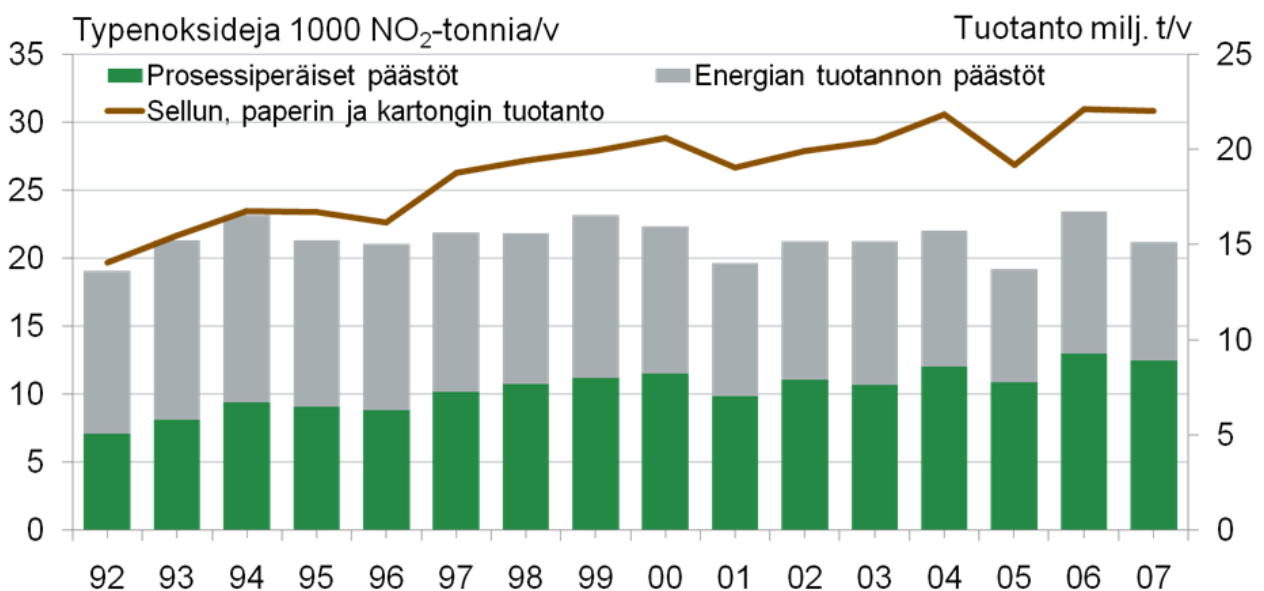
NO_x päästöt soodakattilassa

Sisällysluettelo

1. Johdanto	3
2. Soodakattilan ilmapäästöt	4
3. NO _x päästöjen karakterisointi.....	6
3.1 Terminen NO _x	6
3.2 Polttoaineesta peräisin oleva NO _x	6
3.3 Nopea (prompt) NO _x	6
4. Soodakattilan NO _x päästöt	8
4.1 Polttoaineen typpipitoisuuden vaikutus NO _x päästöihin	8
4.2 NO _x päästöjen muodostuminen soodakattilassa.....	8
5. NO _x päästöjen vähentäminen	10
5.1 Selective catalytic conversion (SCR).....	10
5.2 Selective noncatalytic reduction (SNCR)	11
6. Soodakattiloiden NO _x tietojen analysointi	12
6.1 Tehtaiden antamat tiedot soodakattiloista.....	13
6.1.1 Kattilan ikä sekä tehtaan vuosittainen tuotanto.....	13
6.1.2 Soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma ja pohjakuorma	14
6.1.3 Mustalipeän kuiva-aine, typpipitoisuus sekä ilmajärjestelmän tasot.....	15
6.2 Soodakattiloiden ilmapäästöt	16
6.2.1 NO _x , SO _x ja TRS.....	16
6.2.2 CO ₂ ja hiukkaset.....	17
6.3 Soodakattiloiden NO _x - päästöjen arviointi.....	18
7. Yhteenveto	24
Lähteet.....	25

1. Johdanto

Sellu- ja paperiteollisuudelle ympäristöasiat tulevat vuosi vuodelta yhä tärkeämmiksi. Sellu- ja paperiteollisuuden päästöt ovat vähentyneet huomattavasti vuosien saatossa. Pääasiallisena syynä kehitykseen on ollut uusien tekniikoiden käyttöönotto ja prosessien parempi hallinta. Sellutehtaan kannalta suurin ilmanpäästöjen lähde on soodakattila, jossa sellunkeitossa syntynyt mustalipeän orgaaninen aines poltetaan ja epäorgaaninen aines johdetaan sulana keittokemikaalien valmistukseen. Ilmanpäästöjen täydellinen hallinta soodakattilan toiminnan yhteydessä on mahdotonta, mutta huolellisella prosessisuunnittelulla sekä laitteistoinvestoinneilla ilmanpäästöjä voidaan vähentää huomattavasti. Tässä raportissa selvitetään NO_x -päästöjen syntymistä soodakattilassa sekä raportoidaan Suomen sellutehtaiden soodakattiloiden ilmanpäästöistä vuonna 2007. NO_x -päästöjen vähentäminen on hyvin tärkeä asia, koska typpipitoiset ilmanpäästöt ovat osasy syy happosateisiin sekä laskeutuessaan maan pinnalle mm. vesistöjen rehevöitymiseen. Kuvassa 1 on esitetty Suomen sellu- ja paperiteollisuuden typenoksidipäästöjen määrän kehittyminen vuodesta 1992 vuoteen 2007 asti. Kuvasta nähdään, että typenoksidien määrä on pysynyt lähes samana, vaikka tuotanto on kasvanut. Prosessiperäisten typenoksidien suhteellinen osuus kokonaispäästöistä on kuitenkin lähes kaksinkertaistunut viimeisten 15 vuoden aikana.



16.6.2008

LÄHDE: Metsäteollisuus ry

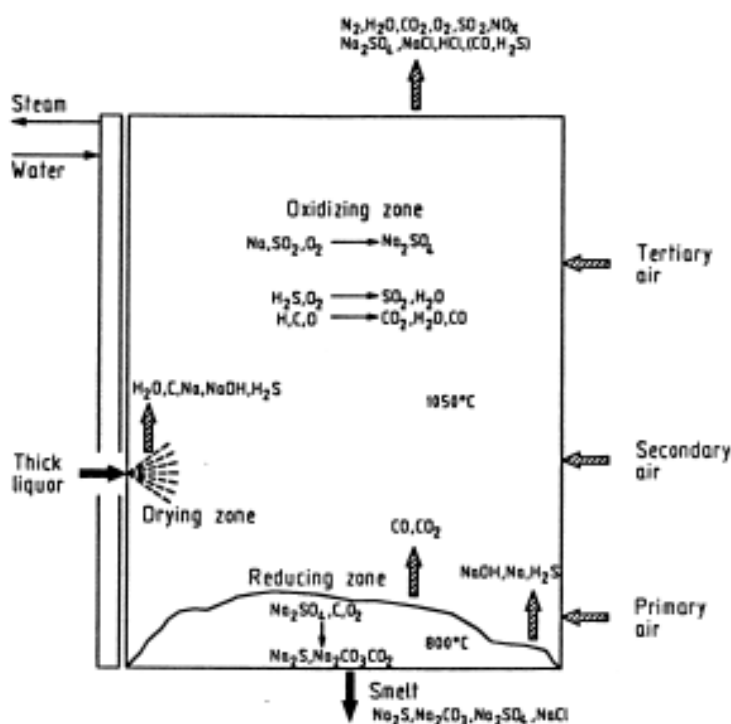
 Metsäteollisuus

Kuva 1. Suomen massa- ja paperiteollisuuden typenoksidipäästöt ilmaan /1./

2. Soodakattilan ilmapäästöt

Soodakattilan ilmapäästöihin vaikuttavat kolme päätekijää: kattilan ikä, mustalipeän kuiva-ainepitoisuus sekä soodakattilan polttama kuorma. NO_x -päästöjen kannalta tärkein prosessisuure on mustalipeän kuiva-aineen sisältämän typen määrä.

Soodakattilan toimintaperiaate, erilaiset kemialliset reaktiot sekä ilman- ja lipeänsyöttökanavat ovat esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Soodakattilan toimintaperiaate /2, s. 75/

Soodakattilassa poltetaan mustalipeää, jonka kuiva-aine pitoisuus nykyään on yleensä noin 68 – 80 %. Nykyaikaisissa laitoksissa voidaan mustalipeän kuiva-aine nostaa ennen polttamista yli 80 %:n erillisten väkevöittimien avulla. Mustalipeän kuiva-aineesta noin 1/3 koostuu erilaisista epäorgaanisista kemikaaleista ja loput 2/3 koostuvat erilaisista liuenneista orgaanisista aineista, pääasiassa ligniinistä. Mustalipeän kuiva-aineella on olennainen vaikutus syntyviin soodakattilan ilmapäästöihin, sillä mitä korkeampi mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on, sitä korkeampaa

palamislämpötilaa voidaan käyttää, ja sitä vähäisempää on esim. rikkidioksidin vapautuminen ilmakehään. Soodakattilan palamislämpötilan optimoiminen on hyvin tärkeää, sillä korkeissa lämpötiloissa, joissa SO_x -päästöt ovat vähäisempiä, typpipitoiset NO_x -päästöt taas kasvavat. Tästä syystä on tärkeää löytää optimaaliset prosessiolosuhteet, jotta kokonaisilmanpäästöt saataisiin mahdollisimman alhaisiksi. Tässä raportissa keskitytään soodakattiloissa tapahtuviin NO_x -päästöihin sekä niiden kontrolloimiseen. Soodakattilassa syntyneet NO_x -päästöt ovat huomattavasti pienemmät kuin esim. energian tuotannossa. Soodakattilan ohella meesauuni, jossa meesa (CaCO₃) poltetaan kalkiksi (CaO), tuottaa yleisesti ottaen noin 20–35 % sellutehtaan NO_x -päästöistä. /3./

Soodakattiloiden tyypillisimmät ilmapäästötasot ovat esitetty Taulukossa 1.

Taulukko 1. Soodakattiloiden tyypilliset ilmapäästötasot /2, s. 74/

Sulphur dioxide - without scrubber and 63-65 % DS of black liquor	100-800	mg/m ³ n
	60-250	mg/MJ
	1-4	kg/ADt
- with scrubber and 63-65% DS of black liquor	20-80	mg/m ³ n
	10-25	mg/MJ
	0.1-0.4	kg/ADt
- without scrubber and 72-80 % DS of black liquor	10-100	mg/m ³ n
	12-30	mg/MJ
	0.2-0.5	kg/ADt
Hydrogen sulphide ¹⁾ - over 90% of the time (90 percentile)	< 10	mg/m ³ n
	< 0.05	kg/ADt
	higher	
Nitrogen oxides (as NO ₂)	100-260	mg/m ³ n
	50-80	mg/MJ
	0.6-1.8	kg/ADt
Particulates - after electrostatic precipitator	10-200	mg/m ³ n
	0.1-1.8	kg/ADt
Notes: 1) Level corresponding to Swedish emission limitation		

3. NO_x päästöjen karakterisointi

NO_x -päästöjen syntyminen voidaan yleisesti karakterisoida tapahtuvan kolmella eri mekanismilla:

3.1 Terminen NO_x

Terminen NO_x syntyy erittäin korkeissa lämpötiloissa > 1600 °C, kun palamisilman typpi N₂ sekä happi O₂ molekyylit hajoavat pitkän viipymisajan avulla kaavojen 1 ja 2 mukaisesti.



sekä



Termisen NO_x:n muodostuminen palamisilmasta soodakattilassa ei ole merkittävää tulipesän verrattain matalan palamislämpötilan johdosta. /4./

3.2 Polttoaineesta peräisin oleva NO_x

Typpeä sisältävillä orgaanisilla polttoaineilla, kuten soodakattiloiden tapauksessa mustalipeän typpipitoisuudella, on erittäin suuri merkitys soodakattilassa syntyvään NO_x -kuormitukseen. Soodakattiloissa käytännöllisesti ottaen kaikki NO_x – päästöt ovat peräisin puuraaka-aineen sisältämästä typestä. Soodakattilan NO_x -päästöt ovat myös riippuvaisia sellun tekoon käytetystä puulajista. Yleensä lehtipuulla on huomattavasti korkeampi typpipitoisuus, kuin havupuulla./4./

3.3 Nopea (prompt) NO_x

Nopea tai prompt NO_x muodostuu hyvin korkeissa lämpötiloissa > 1500 °C hiilivetyradikaalien mahdollistaessa reaktion. Hiilivetyradikaalien muodostumisen loppuessa nopean NO_x:n muodostuminen keskeytyy. Nopean NO_x:n muodostumisen oletetaan tapahtuvan seuraavien reaktioiden 3, 4, 5 sekä 6 kautta. /4./





4. Soodakattilan NO_x päästöt

Soodakattilan NO_x -päästöt ovat pääosin peräisin mustalipeään orgaanisesti sitoutuneesta tyyppistä. Määrästä lähes kaikki on puusta peräisin. Sellunkeiton aikana tyypillisesti yli 95 % puun sisältämästä tyyppistä jää keittonesteeseen. Keiton jälkeen mustalipeää haihdutetaan, jossa mustalipeästä vapautuu 10 - 15 % alkuperäisestä puuraaka-aineen tyyppistä. Loput tyyppistä menee mustalipeän mukana soodakattilaan. Soodakattilan NO_x -päästöt ovat yleisimmin NO muodossa. Ilmakehässä NO muuttuu kemiallisten reaktioiden seurauksena typpidioksidiksi (NO₂). NO on väritön sekä hajuton kaasu, kun taas NO₂ on punertavan ruskea pahanhajuinen kaasu. NO vaikuttaa pääosin happosateiden syntyyn, kun taas NO₂ vaikuttaa eliöiden hengityselimistöihin aiheuttaen mm. astmaa sekä muita hengityselinten sairauksia. Tyypillisimmät NO_x -päästötasot moderneissa soodakattiloissa ovat 60 - 80 mg/MJ, joka on huomattavasti vähemmän kuin muissa hiili sekä öljy lämmitteisissä kattiloissa./3./

4.1 Polttoaineen tyypipitoisuuden vaikutus NO_x päästöihin

Tärkein tekijä soodakattilassa syntyviin NO_x -päästöihin on mustalipeän tyypipitoisuus. Mustalipeän kuiva-aineen tyypipitoisuus on yleensä 0,05 - 0,2 p- % tyyppä. Suurin raportoitu tyypipitoisuus eri puulajeista on bagassilla, noin 0,5 p- % mustalipeän kuiva-aineesta. Sellutehtailla, joiden sellun pääraaka-aine on havupuu, soodakattilassa syntyvät NO_x -päästöt ovat pienempiä, kuin tehtailla, jossa sellun pääraaka-aine on lehtipuu. Yleisesti voidaan todeta, että koivulipeä aiheuttaa noin 20 - 50 % korkeammat NO_x -päästöt kuin havulipeä. /4,5/

4.2 NO_x päästöjen muodostuminen soodakattilassa

Pyrolyysivaiheessa 60 - 70 % mustalipeän kuiva-aineen tyypipitoisuudesta vapautuu savukaasuihin N₂:na sekä ammoniakkinä (NH₃). Loppuosa tästä tyyppistä jää soodasulaan ja reagoi hiilen palaessa osittain syanaatiksi (OCN-). Tämä osa tyyppistä, joka ei vapaudu savukaasuihin tulee sulan mukana syanaattina liuotussäiliöön ja reagoi veden kanssa jälleen ammoniakiksi (NH₃). Noin puolet pyrolyysivaiheessa vapautuneesta tyyppistä muodostaa ammoniakkaa. Tulipesän hapettavan vyöhykkeen lämpötilalla on suuri vaikutus ammoniakin käyttäytymiseen. Korkeassa lämpötilassa

ammoniakki muodostaa NO:ta, joka myöhemmin hapettuu NO₂:ksi. Matalammassa lämpötilassa ammoniakki reagoi jo muodostuneen NO:n kanssa pelkistäen sen N₂:ksi ja vesihöyryksi. Alhaiset NO_x-päästöt siis edellyttävät sopivaa lämpötilaa kattilan loppuunpalamisvyöhykkeessä ja siellä alhaista happitasoa. Polttoteknisesti tähän pyritään ilmansyötön vaiheistuksella, jolloin sekundääri- ja/tai tertiääri-ilman syöttö on jaettu useisiin eri tasoihin. Moderneissa kattiloissa, joissa kuiva-ainepitoisuus on korkea, kuormitus normaali ja ilmansyöttöjärjestelmä perinteinen kolmitasoinen, noin 30 % mustalipeän tyyppistä muuttuu NO_x päästöiksi. Vaiheistetulla ilmansyötöllä varustetuissa ja alhaisia NO_x päästöjä ajatellen mitoitetuissa kattiloissa päästään alle 15 % muuttumisasteeseen.

/3./

5. NO_x päästöjen vähentäminen

Seuraavia keinoja on käytetty teollisessa mittakaavassa soodakattiloissa NO_x päästöjen vähentämisessä:

- syöttöilman sekä syötettävän polttoaineen optimointi
- ilmatasojen lisääminen
- ammoniakkin syöttö tulipesän yläpuolelle (SCR / SNCR)
- hapetus/pelkistys prosessit /5./

Jotta NO_x päästöissä voitaisiin saavuttaa suurempi väheneminen, vaaditaan usein ns. sekundäärisiä menetelmiä, joissa muodostuneita typen oksideja redusoidaan eli pelkistetään molekylaariseksi typeksi N₂. Redusointi voi tapahtua ei-katalyyttisesti (SNCR) tai katalyyttisesti (SCR). Mm.

Japanissa SNCR teknologiaa käytetään joissain soodakattiloissa NO_x päästöjen vähentämiseksi./3,5/

5.1 Selective catalytic conversion (SCR)

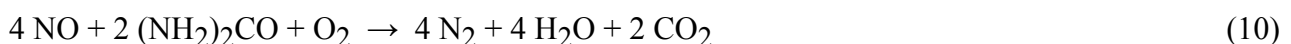
SCR (typen oksidien katalyyttinen redusointi eli pelkistäminen) tekniikassa eli katalyyttisessä reduktiossa käytetään reduktio aineena vedetöntä tai vedellistä ammoniakkia sekä ureaa.

Operointilämpötila on n.350 – 450°C. Reaktion johdosta typenoksidit NO sekä NO₂ muuttuvat osittain alkuainetypeksi, vedeksi, sekä ureaa käytettäessä hiilidioksidiksi CO₂.

Reaktioyhtälö ammoniakille on seuraavanlainen /6/:



Ureaa käytettäessä reaktioyhtälö on seuraavanlainen /6/:



5.2 Selective noncatalytic reduction (SNCR)

Ei-katalyyttinen redusointi tai pelkistyminen soodakattiloissa on vaikeaa, koska se vaatii toimiakseen tehokkaasti melko kapean sekä katalyyttistä pelkistymistä huomattavasti korkeamman operointi lämpötilan noin 950°C lähistöllä. NO_x määrää vähennetään lisäämällä savukaasuun redusoivaa ainetta. Tyypillisimmät reduktioon käytettävät aineet ovat ammoniakki, urea sekä niiden johdannaiset aineet.

Pääreaktioyhtälö on seuraavanlainen:



Ahlstrom Machinery sekä Gotaverken ovat yrittäneet ammoniakin lisäystä tulipesän päälle. Kokeissa kaasun lämpötila oli 1000°C. Tällä tekniikalla saavutettiin 15 - 35 % reduktio NO_x päästöissä. Ainoa ongelma ammoniakin käyttämiselle savukaasujen reduktiossa on reagoimattoman ammoniakin syövyttävä vaikutus prosessilaitteistolle, josta saattaa aiheutua lisäkustannuksia laitteistohuoltojen yhteydessä./5/

Typenoksidien muodostumista voidaan siis vähentää seuraavasti:

- alentamalla palamisen lämpötilaa vähentämällä happimäärää
- järjestämällä hyvä sekoittuminen jolloin lämpötila tasoittuu palotilan eri osissa
- lyhentämällä viipymäaika palotilassa
- käyttämällä öljyä polttoaineena meesauunissa maakaasun sijaan, jolloin saavutetaan alhaisemmalla palamislämpötilalla pienemmät termisen NO_x: n päästöt /7, s.11/
- optimoimalla hajukaasujen polttoa soodakattilassa; hajukaasusyötön ajoituksen optimointi sekä poltto oikeassa osassa kattilaa /7, s.11/

NO_x päästöjen vähentämismenetelmiä käytettäessä on hyvin tärkeää huomata, ettei samalla aiheuteta epätäydellistä palamista, joka aiheutuu mm.

- alhaisesta happipitoisuudesta tulipesässä
- alhaisesta tulipesän lämpötilasta
- liian lyhyestä viipymäajasta palotilassa

6. Soodakattiloiden NO_x tietojen analysointi

Tätä tutkimusta varten kerättiin tietoa Suomen sellutehtailta, joissa eriteltiin mm. tehtaiden vuosittaista tuotantoa, soodakattiloiden ikää, pohjakuormaa sekä vuosittaista NO_x päästöjen määrää. Täydelliset tiedot jokaisesta raportin soodakattilasta löytyvät raportin mukana toimitettavasta tiedostosta ”NO_x raportti DATA”.

Raporttia varten tietonsa toimittivat seuraavat tehtaات:

Oy Metsä-Botnia Ab

- Joutseno
- Kemi
- Rauma
- Äänekoski

Stora Enso Oyj

- Enocell Oy
- Imatra
- Kemijärvi
- Oulu
- Varkaus

Sunila Oy

- Sunilan tehdas

UPM- Kymmene Oyj

- Kaukas
- Kymi
- Wisaforest Pietarsaari
- Tervasaari

6.1 Tehtaiden antamat tiedot soodakattiloista

Seuraavassa on esitetty lyhyesti taulukkomuodossa tutkimukseen osallistuneiden tehtaiden antamat tiedot soodakattiloistaan Soodakattilayhdistykselle. Taulukoissa on esitetty mm. soodakattiloiden iät, kyseisen tehtaan tuotanto, soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma vuonna 2007 sekä tarkempaa tietoa soodakattiloiden ilmapäästöistä. Kaikki saadut tulokset ovat esitetty erillisessä Excel- tiedostossa, Liite 1.

6.1.1 Kattilan ikä sekä tehtaan vuosittainen tuotanto

Taulukko 2. Soodakattilan ikä ja tehtaan tuotanto

Tehdas	Kattilan ikä (v)	Mänty / Koivu tuotanto (Adt/a)
Enocell	15	Mänty 266 kt / Koivu 204 kt
Imatra SK5	22	Yhteensä: Havu 382 kt (Kuusen n. 10%) / Koivu 585 kt
Imatra SK6	16	
Joutseno	10	Havu 583 kt
Heinola*	-	-
Kaskinen*	-	-
Kaukas	17	Havu 430 kt / Koivu 290 kt
Kemi	18	Mänty 390 kt / Koivu 160 kt
Kemijärvi	43	194 kt
Kotka*	-	-
Kymi SK1	44	Mänty 54 kt / Koivu 114 kt
Kymi SK2	32	Mänty 107 kt / Koivu 228 kt
Oulu	20	Mänty 343 kt
Rauma	12	Mänty-Kuusi kapasiteetti 630 kt / Tuotanto 519 kt
Sunila SK10	43	Tehtaan kokonaistuotanto: Havu 370 kt
Sunila SK11	20	
Tervasaari	43	Mänty 208 kt
Varkaus	28	Havu 30 % / Koivu 70 % yhteensä 192 kt
Veitsiluoto*	-	-
Wisaforest	4	Mänty 414 kt / Koivu 348 kt
Äänekoski	23	Havu 217 kt / Koivu 245 kt
KESKIARVO	23,5	

* ei tietoa

6.1.2 Soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma ja pohjakuorma

Taulukko 3. Soodakattilan kapasiteetti, keskimääräinen ajokuorma vuonna 2007 ja pohjakuorma

Tehdas	Kapasiteetti (tka/d)	Keskimääräinen ajokuorma (tka/d)	Keskimääräinen pohjakuorma (tka/d/m ²)
Enocell	3 000	2 575	17,4
Imatra SK5	1 700	1 545	15
Imatra SK6	3 300	2 848	16
Joutseno	4 000	3 400	20
Heinola*	-	-	-
Kaskinen*	-	-	-
Kaukas	3 780	3 500	22
Kemi	3 400	3 300	18,9
Kemijärvi	1 300	1 140	15
Kotka*	-	-	-
Kymi SK1	800	800	16
Kymi SK2	1 800	2 000	18
Oulu	2 000	2 027	19,8
Rauma	3 500	2 916	18,4
Sunila SK10	950	814	13,7
Sunila SK11	1 300	1 064	15,5
Tervasaari	1 150	1 050	16,4
Varkaus	1 150	998	20,8
Veitsiluoto*	-	-	-
Wisaforest	4 450	3 800	17,1
Äänekoski	2 700	2 156	18,7

* ei tietoa

6.1.3 Mustalipeän kuiva-aine, typpipitoisuus sekä ilmajärjestelmän tasot

Taulukko 4. Mustalipeän kuiva-aine pitoisuus, typpipitoisuus sekä ilmajärjestelmän tasot

Tehdas	Polttolipeän kuiva-aine (%)	Mustalipeän typpipitoisuus kuiva-aineessa (%)	Ilmajärjestelmän tasojen lkm
Enocell	72	0,07	5, joista 2 porrastettu
Imatra SK5	72-74	0,089	3
Imatra SK6	72-74	0,089	4
Joutseno	80	0,07	5
Heinola*	-	-	-
Kaskinen*	-	-	-
Kaukas	76	-	6
Kemi	82	-	4
Kemijärvi	78	< 0,1	3
Kotka*	-	-	-
Kymi SK1	77	-	3
Kymi SK2	77	-	3
Oulu	70	< 0,1	4
Rauma	78	0,05	4
Sunila SK10	80	0,06	4
Sunila SK11	80	0,06	3
Tervasaari	68	< 0,1	3
Varkaus	75	0,1	3
Veitsiluoto*	-	-	-
Wisaforest	82	0,07	7
Äänekoski	75	0,1	4

*ei tietoa

6.2 Soodakattiloiden ilmapäästöt

Alla ovat tiedot tehtaiden ympäristöhallinnon VAHTI- tietojärjestelmään raportoiduista soodakattiloiden ilmanpäästöistä.

6.2.1 NO_x, SO_x, TRS ja Hiukkaset

Taulukko 5. Typen oksidit, rikin oksidit, TRS ja hiukksaet

Tehdas	Jatkuvatoiminen mittaus ²	Typen oksidit (t/a)	Rikin oksidit (t/a)	TRS (t/a)	Hiukkaset (t/a)
Enocell	SO ₂	545,0	21,0	3,0	166
Heinola*	-	-	-	-	-
Imatra SK5	SO ₂ , TRS, NO _x	416,0	10,1	2,8	46
Imatra SK6	SO ₂ , TRS, NO _x	749,0	10,2	5,8	82
Joutseno	SO ₂ , TRS, NO _x , Hiukkaset	884,2	-	-	-
Kaskinen*	-	-	-	-	-
Kaukas	SO ₂ , TRS, NO _x , Hiukkaset	936,0	12,0	23,0	271
Kemi	SO ₂ , TRS, NO _x	965,1	33,2	21,9	35
Kemijärvi	-	352,6	14,2	0,8	6
Kotka*	SO ₂ , TRS, Hiukkaset	-	-	-	-
Kymi SK1	TRS, NO _x , SO ₂	198,4	37,2	4,7	37
Kymi SK2	TRS, NO _x , SO ₂	526,3	16,4	11,0	63
Oulu	SO ₂ , TRS, Hiukkaset	290,0	17,1	5,1	53
Rauma	SO ₂ , TRS, NO _x (Hiukkaset)	677,0	150	0,3	155
Sunila SK10	SO ₂ , TRS Hiukkaset	228,6	12,9	1,6	223
Sunila SK11	SO ₂ , TRS Hiukkaset	364,0	1,9	0,8	202
Tervasaari	-	165,0	11,7	55,7	226
Varkaus	SO ₂ , TRS, Hiukkaset	300,0	25,6	4,3	96
Veitsiluoto*	-	-	-	-	-
Wisaforest	SO ₂ , TRS, NO _x , Hiukkaset	747 ¹	23 ¹	0,5 ¹	98 ¹
Äänekoski	SO ₂ , TRS, NO _x , Hiukkaset	641,1	88,1	6,5	326

* ei tietoa

¹ tiedot vuodelta 2008

² Tiedot raportista (Kymin tiedot varmistamatta): Suomen Soodakattilayhdistys ry, Soodakattilan päästömittausten menetelmät Pekka Jussila, Pöyry Forest Industry Oy ja Soodakattilayhdistyksen Automaatiotyöryhmä (16A0913-E0086) 14.6.2007.

6.2.2 CO₂

Taulukko 6. Hiilidioksidi

Tehdas	CO ₂ (foss) (t/a)	CO ₂ (bio) (t/a)
Enocell	36 095	1 080 982
Heinola*	-	-
Imatra SK5	5 275	699 028
Imatra SK6	2 168	1 462 826
Joutseno	-	-
Kaskinen*	-	-
Kaukas	9 200	1 457 700
Kemi	9 575	1 279 815
Kemijärvi	9 756	452 631
Kotka*	-	-
Kymi SK1	6 014	284 399
Kymi SK2	7 866	690 938
Oulu	6 604	985 568
Rauma	13 822	1271607
Sunila SK10	2 516	326 661
Sunila SK11	3 221	408 736
Tervasaari	28 077	385120
Varkaus	2 093	369 600
Veitsiluoto*	-	-
Wisaforest	7 877 ¹	1 554 530 ¹
Äänekoski	19 179	821 932

* ei tietoa

¹ tiedot vuodelta 2008

6.3 Soodakattiloiden NO_x - päästöjen arviointi

Taulukossa 7 on esitetty kaikkien kyselyyn vastanneiden tehtaiden soodakattiloiden sellutonnia kohti aiheutuvat NO_x päästöt ilmaan.

Taulukko 7. Soodakattiloiden NO_x- päästöt ja vuosittainen tuotanto

Tehdas	Tuotanto (1000t)	Jatkuvatoiminen mittaus ¹	NO _x (t)	NO _x (kg) / Adt
Enocell	470	ei ole	545	1,16
Imatra SK5+SK6	967	X	1165	1,20
Joutseno	583	X	884	1,52
Heinola*	-	-	-	-
Kaskinen*	-	X	-	-
Kaukas	720	X	936	1,30
Kemi	550	X	956	1,75
Kemijärvi	194	-	353	1,82
Kotka*	-	ei ole	-	-
Kymi SK1	168	X	199	1,18
Kymi SK2	335	X	526	1,57
Oulu	343	ei ole	290 ²	0,85 ²
Rauma	519	X	677	1,30
Sunila SK10+SK11	370	ei ole	593	1,60
Tervasaari	208	-	165	0,79
Varkaus	192	ei ole	300	1,56
Veitsiluoto*	-	-	-	-
Wisaforest Pietarsaari	713 ³	X	747 ³	1,05 ³
Äänekoski	462	X	641	1,39
KESKIARVO				1,35

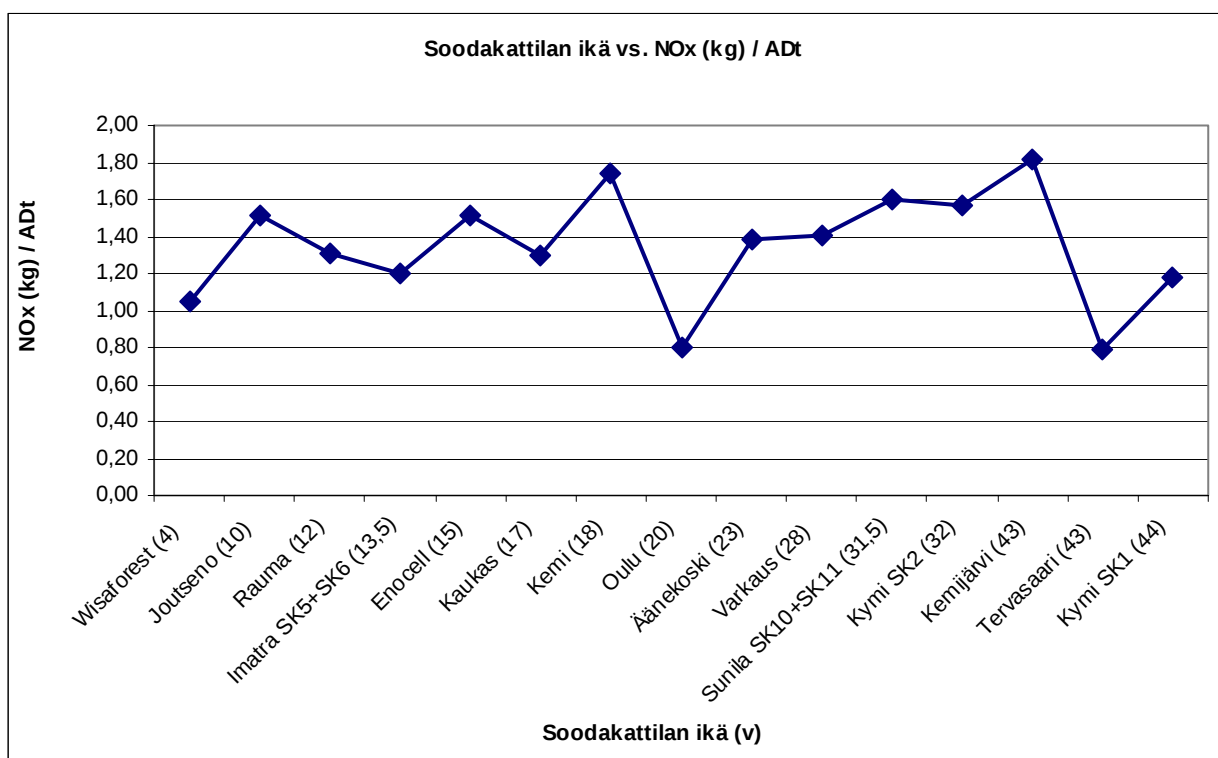
* ei tietoa

¹ Tiedot raportista (Kymin tiedot varmistamatta): Suomen Soodakattilayhdistys ry, Soodakattilan päästömittausten menetelmät Pekka Jussila, Pöyry Forest Industry Oy ja Soodakattilayhdistyksen Automaatiotyöryhmä (16A0913-E0086) 14.6.2007.

² tiedot varmistamatta

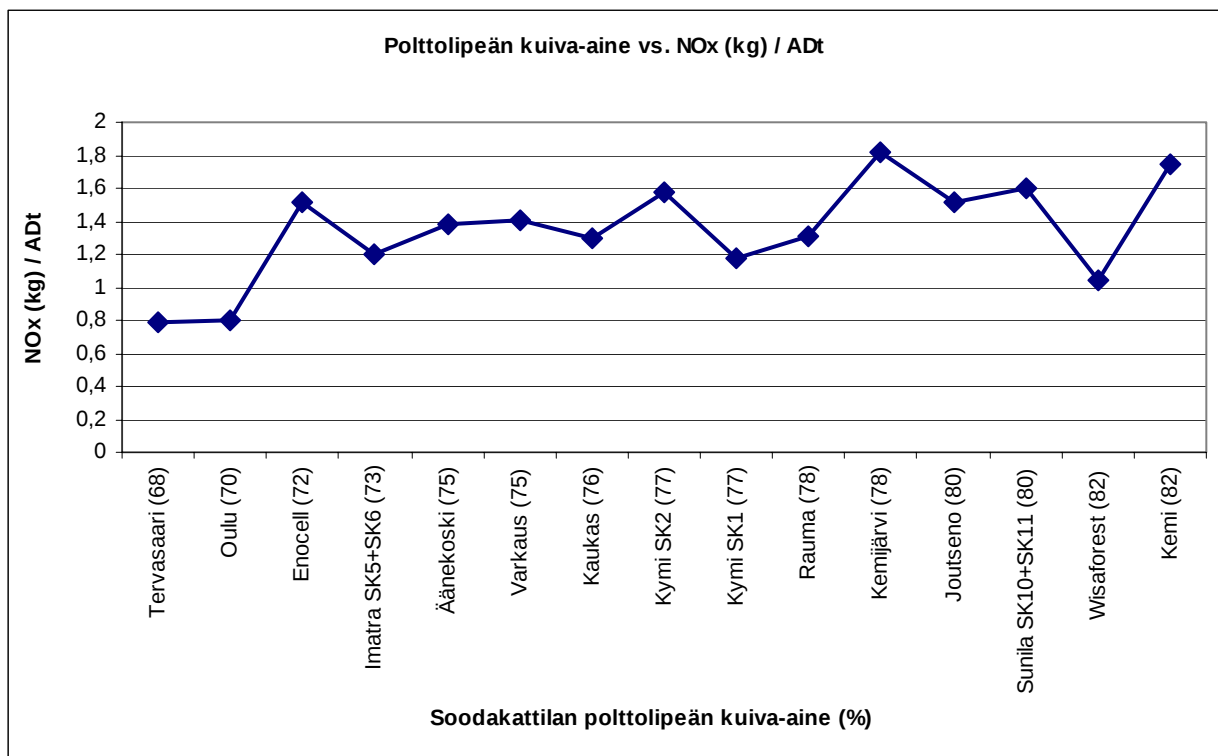
³ tiedot vuodelta 2008

Kuvassa 3 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattilan ikään alkaen uusimmasta soodakattilasta Wisaforest Pietarsaari (4 vuotta vanha). Kuvaajasta voidaan todeta, että soodakattilan iän lisääntyessä sellutonnin kohti aiheutuvat NO_x-päästöt kasvavat melko tasaisesti. Poikkeuksena Tervasaaren soodakattila, joka raportin toiseksi vanhimpana soodakattilana (43 vuotta) aiheuttaa raportin soodakattiloista toiseksi alhaisimmat NO_x-päästöt sellutonnin kohti (0,8 kg / Adt). Vertailun helpottamiseksi Imatran ja Sunilan soodakattiloiden kohdalla käytettiin kahden soodakattilan keskiarvoa, koska näiden tehtaiden kohdalla ei ollut saatavilla tietoa kummankin soodakattilan tuotannosta, vaan koko sellutehtaan tuotanto. Tämä toistuu kaikissa kuvissa 3, 4, 5, 6 ja 7.



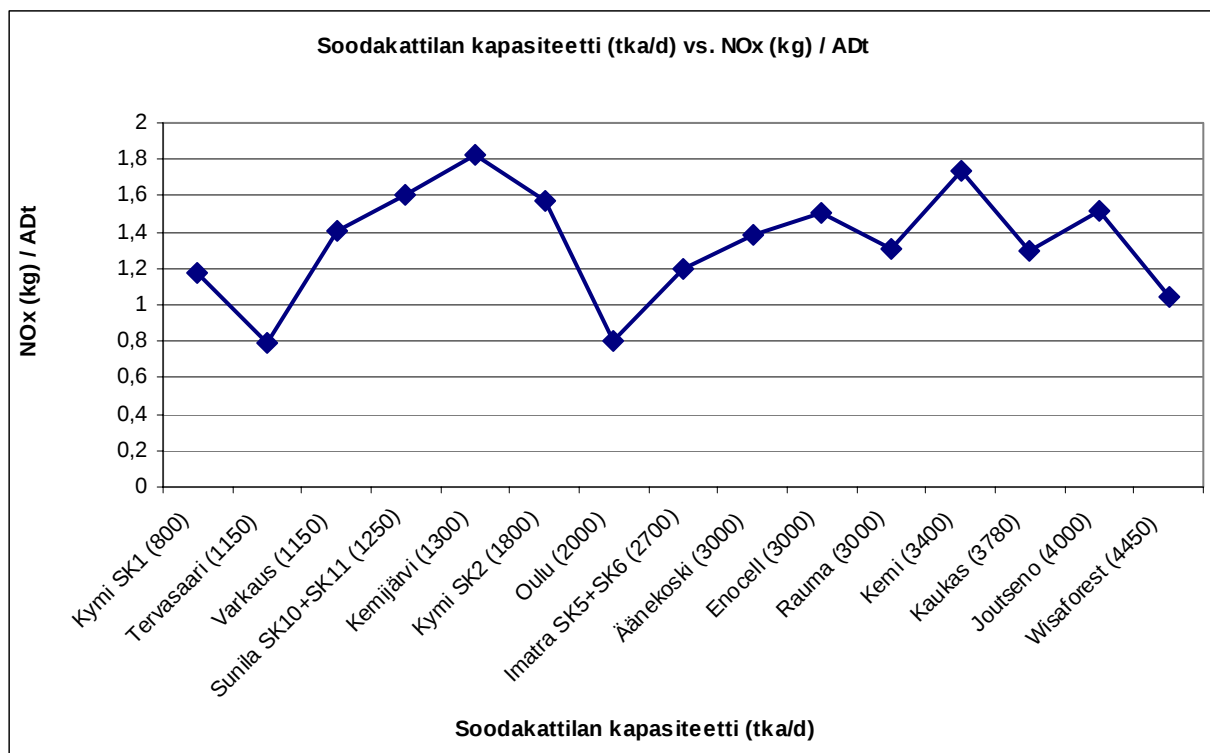
Kuva 3. Soodakattilan ikä ja NO_x-päästöt

Kuvassa 4 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattilan käyttämän polttoliipeän kuiva-ainepitoisuuteen (%). Soodakattilat ovat x-akselilla polttoliipeän kuiva-ainepitoisuuden kasvavassa järjestyksessä. Kuvaajasta voidaan todeta, että polttoliipeän kuiva-ainepitoisuuden kohotessa NO_x-päästöt kasvavat tuotettua sellutonnin kohti. Suurimpana poikkeuksena on Pietarsaaren soodakattila, jonka käyttämällä polttoliipeällä on raportin suurin kuiva-ainepitoisuus (82 %). Suuresta kuiva-ainepitoisuudesta huolimatta Pietarsaaren soodakattila tuottaa vähiten NO_x-päästöjä sellutonnin kohti.



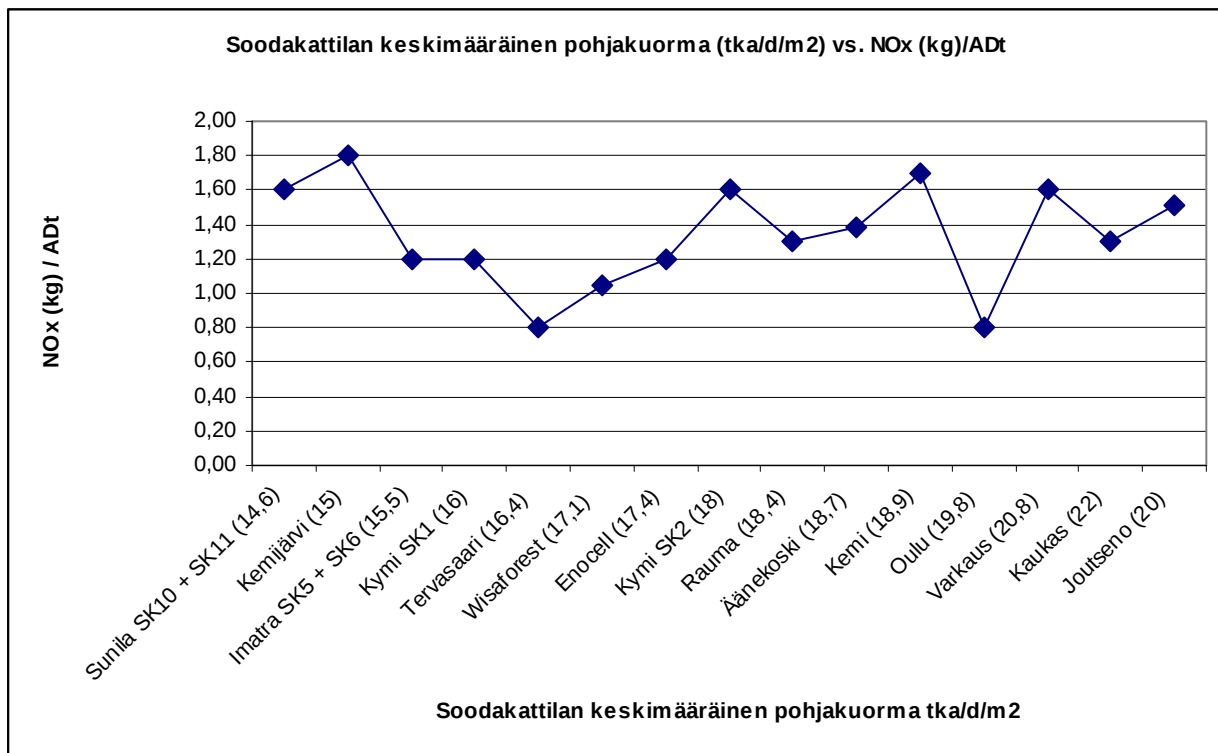
Kuva 4. Soodakattilan käyttämän polttoliipeän kuiva-aine ja NO_x-päästöt

Kuvassa 5 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattilan lipeän polttokapasiteettiin (tka/d). Soodakattilat ovat kapasiteetin suhteen kasvavassa järjestyksessä x-akselilla. Kuvaajasta voidaan todeta, että kapasiteetin noustessa soodakattilassa NO_x-päästöissä tapahtuu lievää kohoamista. Jälleen Wisaforestin Pietarsaaren tehdas on kuvaajan suurin poikkeus suurimmalla kapasiteetilla (4450 tka/d) ja pienimmillä NO_x-päästöillä. Tätä selittää se, että Pietarsaaren soodakattila on koko raportin soodakattiloista uusin.



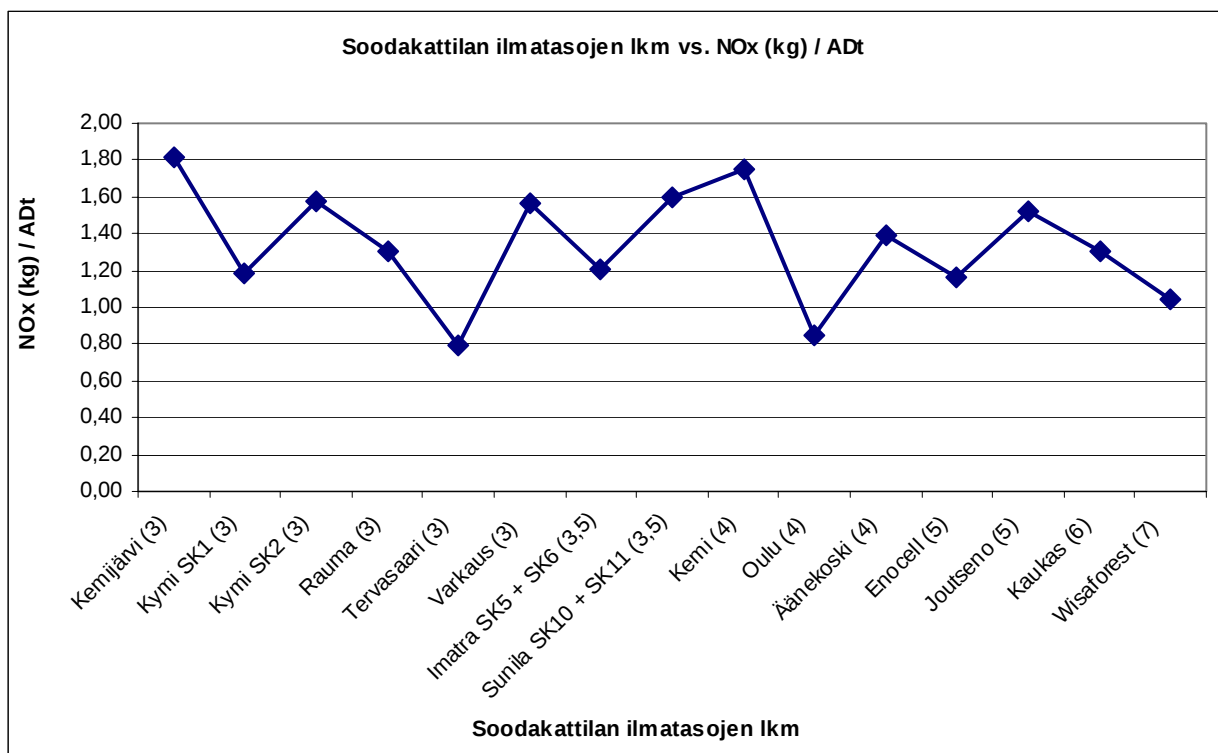
Kuva 5. Soodakattiloiden kapasiteetit ja NO_x-päästöt

Kuvassa 6 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattiloiden keskimääräiseen pohjakuormaan (tka/d/m²). Soodakattilat ovat kuvan x-akselilla pohjakuorman suhteen kasvavassa järjestyksessä. Imatran ja Sunilan soodakattiloiden kohdalla kummallekin tehtaalle laskettiin kahden soodakattilan keskiarvo, jota verrataan kummankin soodakattilan tuottamaan NO_x-päästömäärään. Kuvasta on vaikea tehdä tarkkoja johtopäätöksiä, sillä korkeimmat sellutonnin kohti tuotetut NO_x-päästöt saadaan Kemijärvellä, jossa on vertailun toiseksi pienin keskimääräinen pohjakuorma sekä Joutsenossa, jossa taas on vertailun suurin keskimääräinen pohjakuorma.



Kuva 6. Soodakattiloiden keskimääräiset pohjakuormat ja NO_x-päästöt

Kuvassa 7 on esitetty soodakattiloiden sellutonnin kohti tuottamat NO_x-päästöt verrattuna soodakattiloissa käytettyjen ilmatasojen lukumäärään. Imatran ja Sunilan soodakattiloiden kohdalla laskettiin kummallekin ilmatasojen lukumäärän keskiarvo, jota verrataan kahden soodakattilan tuottamaan NO_x-päästöön. Teoriassa ilmatasojen lukumäärän kohotessa NO_x-päästöjen syntymistä voidaan pienentää. Kuten kuvasta nähdään, Pietarsaaren Wisaforestin seitsemällä ilmatasolla saavutetaan pienimmät sellutonnin kohti tuotetut NO_x-päästöt. Toisaalta Oulun soodakattilassa on vain neljä ilmatasoa ja Tervasaarella kolme, ja silti näillä soodakattiloilla saavutetaan lähes yhtä pienet päästöt sellutonnin kohden kuin Wisaforestin tapauksessa.



Kuva 7. Soodakattiloiden ilmatasojen lukumäärät ja NO_x-päästöt

7. Yhteenveto

Yleisesti voidaan todeta, että Suomen soodakattilakanta on melko vanhaa. Raportin 16 soodakattilasta ainoastaan yksi on alle 10 vuotta vanha, kun taas yli 40 vuotta vanhoja soodakattiloita on jopa neljä. Raporttiin tietonsa lähettäneiden soodakattiloisen keski-ikäsi muodostui 23,5 vuotta. Euroopan Unionin sekä EU maiden teollisuuden yhdessä muodostaman BREF- asiakirjan paperi- ja selluteollisuudelle mukaan BAT- asetus (Best Available Techniques) NO_x -päästöissä moderneille soodakattiloille on $1,0 - 1,5 \text{ NO}_x (\text{kg}) / \text{ADt.}/2$, s.141/. Tämä luku pitää sisällään myös meesauunin sekä mahdollisesti muiden prosessiin liittyvien uunien ilmanpäästöt. Raportissa esiintyvien soodakattiloiden ilmaan vapautuvan NO_x -määrän keskiarvo tuotettua sellutonnia kohti on $1,35 \text{ kg NO}_x / \text{Adt.}$ Tätä voidaan pitää melko korkeana lukema verrattuna BAT referenssi arvoon $1,0 - 1,5 \text{ kg NO}_x / \text{ADt.}$ sillä raportissa tehtaiden NO_x -päästöarvot sisältävät pelkästään soodakattilan aiheuttamat NO_x -päästöt.

Lähteet

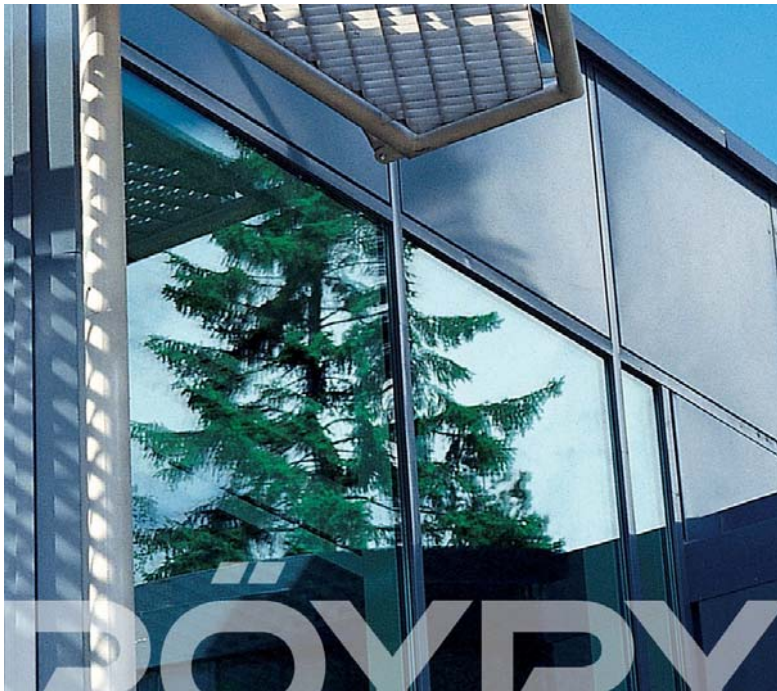
1. Metsäteollisuus ry. <http://www.metsateollisuus.fi/>
2. BAT Reference document BREF for the Pulp and Paper Industry. Saatavilla EIPPCB:n internet sivuilta osoitteesta: <http://eippcb.jrc.es/pages/FActivities.htm>
3. Juvonen, Tuukka. (2004) Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa, Suomen Soodakattilayhdistys r.y.
4. Yuan, Dr. Jerry J.W. (1999) Prediction of NO_x Emissions in Recovery Boilers – An Introduction to NO_x Module
5. Vakkilainen, Esa K. (2005) Kraft Recovery Boilers – Principles and Practice. Suomen Soodakattilayhdistys r.y.
6. Wikipedia. http://en.wikipedia.org/wiki/Selective_catalytic_reduction
7. Hupa, Mikko. (2005) Nitrogen oxide emissions from pulp mills and the factors affecting them – a summary of the current knowledge, Åbo Akademi University

LIITE VI

Hajukaasujen polttosuositukseen päivitykseen liittyvä selvitys

Markku Pekkanen / Raimo Nieminen / Tuomas Lehtinen, Pöyry

162000311-E0001
3.7.2009



Suomen Soodakattilayhdistys ry

Hajukaasujen polttosuosituksen päivitykseen liittyvä selvitys

Copyright © Pöyry Industry Oy

Kaikki oikeudet pidätetään Tätä asiakirjaa tai osaa siitä ei saa kopioida tai jäljentää missään muodossa ilman Pöyry Industry Oy:n antamaa kirjallista lupaa.

Copyright © Pöyry Industry Oy

Sisäinen tarkistussivu

Asiakas	Suomen Soodakattilayhdistys ry
Otsikko	Hajukaasujen polttopuolitusuoksen päivitykseen liittyyvä selvitys
Projekti	162000311
Vaihe	
Työnumero	162000311
Luokitus	
Piirustus/arkistointi/sarjanro.	
Tiedoston nimi	162000311-E0001_kommentoitu_Hukkanen.doc
Tiedoston sijainti	
Järjestelmä	Microsoft Word 10.0
Ulkoinen jakelu	
Sisäinen jakelu	
Contribution	
Vastaava yksikkö	

Revisio**Alkuperäinen**

Dokumentin pvm
Laatija/asema/allekirj.

Tarkistuspvm
Tarkistanut/asema/allekirj.

A

Dokumentin pvm
Laatija/asema/allekirj.

Tarkistuspvm
Tarkistanut/asema/allekirj.

B

Dokumentin pvm
Laatija/asema/allekirj.

Tarkistuspvm
Tarkistanut/asema/allekirj.

Muuttunut edellisestä revisiosta

Esipuhe

Pöyry Industry Oy on Suomen Soodakattilayhdistyksen Ympäristötyöryhmän ja Automaatiotyöryhmän toimeksiannosta keväällä 2009 arvioinut hajukaasujen polttosuosituksen ajanmukaisuutta tapahtuneiden hajukaasuräjähdysten jälkeen, jotta hajukaasujen turvallinen käsittely voidaan varmistaa myös tulevaisuudessa.

Selvitystyössä on esitetty ehdotuksia SKY:n hajukaasusuosituksen päivittämiseen.

Kiitämme hyvästä ja pitkästä yhteistyöstä ja toivomme, että selvitys täyttää sille asetetut vaatimukset.

Markku Pekkanen
teknologiajohtaja
Pulp & Paper Technology

Raimo Nieminen
Johtava asiantuntija
Pulp & Paper Technology

Tuomas Lehtinen
prosessi-insinööri
Pulp & Paper Technology

Yhteystiedot

PL 4 (Jaakonkatu 3)
FI-01621 Vantaa
Finland
Kotipaikka Vantaa, Finland
Y-tunnus 0625905-6
Puh. +358 10 3311
Faksi +358 10 33 21818

Pöyry Industry Oy

Sisältö**Esipuhe**

1	TYÖN TAVOITE JA SISÄLTÖ	2
2	YLEISTÄ	2
3	HAJUKAASUIHIN LIITTYVÄT RÄJÄHDYKSET JA NIIDEN ANALYSOINTI	3
3.1	Suomi	3
3.1.1	UPM-Kymmene, Pietarsaari, 28.12.2008	3
3.1.2	Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, 2.1.2007	4
3.1.3	Sunila Oy, Kotka, 19.10.2004	5
3.1.4	Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno, 1.4.2004	7
3.2	Ulkomaat	8
3.2.1	Botnia, Uruguay, Fray Bentos pulp mill, 27.2.2009	8
3.2.2	Stora Enso, Veracel	9
4	HAJUKAASUJEN POLTTOSUOSITUS	10
4.1	Ohjeistuksen noudattaminen räjähdystapauksissa	10
4.2	Puutteet ja parannusehdotukset	11
4.3	Hakesiilon hajukaasut	11
4.3.1	Turvalukitukset hakesiilon hönkien keräilyn ohjauksessa	12
4.3.2	BLRBAC	13
5	MITTAUSMENETELMÄT	15
5.1	Yleistä	15
5.2	LEL- analysaattorin toimintaperiaate	15
5.3	Tulosten laskeminen	15
5.4	Yhteenveto	16
6	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	18
7	VIITTEET	19

1 TYÖN TAVOITE JA SISÄLTÖ

Suomen Soodakattilayhdistyksen Ympäristötyöryhmä ja Automaatiotyöryhmä antoi keväällä 2009 Pöyry Industry Oy:lle tehtäväksi arvioida hajukaasujen polttosuosituksen ajankäytön tapahtuneiden hajukaasuräjähdyksien jälkeen sekä selvittää käytettävissä olevat mittaustekniikat sekä kokemukset mittauksista, joilla hajukaasujen turvallinen keräily ja poltto voidaan varmistaa.

Tiedon lähteinä ovat sellutehtaiden onnettomuustutkintaraportit, soodakattilayhdistyksen sihteeristön kyselyt jäsenyhteisöjen yhdyskunnille ja Pöyryn arkistoon perustuvat tiedot.

2 YLEISTÄ

Laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmissä on 2000-luvun aikana sattunut useampia räjähdyksiä, niin Suomessa kuin ulkomailla. Syyt räjähdyksiin liittyvät aina tilanteeseen, jossa laimeat hajukaasut konsentroituvat räjähdysalueen alarajan yli räjähdysvaaralliselle alueelle. Tilanteet liittyvät yleisimmin ylösajotilanteisiin ja niihin liittyviin moniin yhteensattumien summiin. Useimmiten ongelmat liittyvät hakesiiloon tai haihduttamon vahvalipeäsäiliöihin.

Räjähdysalttiit kohteet ovat myös hajupäästöiltään kriittisimpiä. Hajuongelmat lisääntyvät tehtaissa ympäristössä, jos nämä kohteet otetaan turvallisuuden vuoksi kokonaan pois laimeiden hajukaasujen keräilystä tai laitetaan turvalukitukset niin alhaiselle tasolle, että ns. häiriöpäästöjen määrä lisääntyy huomattavasti.

Selvitystyö on tarpeellista, jotta saadaan laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmä turvallisemmaksi. Ongelmien syyt ovatkin pääasiassa keräilyn puolella ja räjähdykset tapahtuvat tai saavat alkunsa usein polttopään puolella. Perussyynä on aina jonkun hajukaasukomponentin pitoisuuden nousu yli alemman räjähdysrajan.

3 HAJUKAASUIHIN LIITTYVÄT RÄJÄHDYKSET JA NIIDEN ANALYSOINTI

3.1 Suomi

3.1.1 UPM-Kymmene, Pietarsaari, 28.12.2008

Syyt

Räjähdyksessä aiheutui usean tekijän yhteisvaikutuksesta. Räjähdyksessä edelsivät ajotilanteet, jotka lisäsivät ohituspiipun kaasuseoksen pitoisuuden syttymis- ja räjähdyspitoisuuksiin. Samanaikaisesti vallitsevat sääolosuhteet työnsivät meesauunin kuumat savukaasut ulostulevien laimeiden hajukaasujen sekaan aiheuttaen syttymisen.

Alla on esitetty pääasialliset syyt räjähdykseen:

- Haihduksen laimeat hajukaasut olivat konsentroituneet normaaliajona ja seisokin aikana räjähdyspitoisuuteen
- Polttolipeäsiiliön kaasut johdettiin laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Polttolipeäsiiliöstä purkautui voimakkaasti kaasuja 22 tuntia ennen räjähdystä.
- Kuitulinjojen hajukaasupuhallin oli pysäytetty, jolloin laimentavaa vaikutusta kuitulinjojen hajukaasuista ei saatu.
- Meesauunin kuumat (n. 260 °C) savukaasut sekoittuivat vallitsevien sääolosuhteiden johdosta suoraan ulospurkautuneisiin laimeisiin hajukaasuihin, jotka olivat yli alemman räjähdyspisteeseen. Laimeiden hajukaasujen ohituspiippu ja meesauunin savukaasupiippu olivat samalla tasolla.

Räjähdyksen aiheuttamat vahingot

Räjähdyksessä tapahtui laimeiden hajukaasujen piipussa betonipiipun sisällä ja vaakasuorassa kanavassa ennen yhtymistä betonipiipun pystysuoraan kanavaan.

Vaurioituneet kohteet olivat seuraavat:

- laimeiden hajukaasujen kanava, 120 m pystykanavaa ja 10 m vaakakanavaa
- väkevien hajukaasujen putki, n. 5 m betonipiipun alaosassa
- meesauunin savukaasukanava, n. 10 m vaakasuoraosa
- betonipiipun pohjatasolla vesilukkoastia, pariovet, sähkökaapelit ja kierreportaiden alaosan runko ja kaide
- betonipiipun läpivienti- ja asennusaukkojen pellitykset ja lämpöeristeet
- lentoestevalo ja sen ohjausyksikkö betonipiipun huipulla.

Aineelliset vahingot yhteensä ovat n. 600 000 EUR. Henkilövahinkoja ei sattunut, mutta riski oli ilmeinen.

Jatkotoimenpiteet räjähdysten jälkeen

Onnettomuustutkinnan työryhmän ehdottamat korjaavat toimenpiteet ovat seuraavat:

Seisokkiaikaiset toimenpiteet:

- kuitulinjojen laimeiden hajukaasujen puhallin tulisi pitää käynnissä seisokin aikana ja samalla johtaa laimennusilmaa puhaltimen imupuolelle, jotta varmistetaan, että pitoisuus on tarpeeksi alhainen
- polttolipeäsäiliön kaasut tulee johtaa väkevien hajukaasujen keräilyyn tai haihdutinsarjalle, ei laimeiden hajukaasujen keräilyyn
- polttolipeäsäiliön vahvalipeän lämpötila ja kuiva-aine pudotetaan 117 °C:een ja 67-69 % kuiva-aineeseen seisokkia varten kaasunmuodostumisreaktioiden estämiseksi
- hajukaasupesurin kierrätyspumppua ei tule pysäyttää seisokin aikana
- laimeiden hajukaasujen seisokkiaikaiselle ajolle tulee antaa selvä ohjeistus
- haihduttamon hajukaasupesurin pesukiertonestettä ei tulisi pumpata vuotolipeäsäiliöön, josta kaasut imetään takaisin laimeiden hajukaasujen keräilyyn

Muut suositukset:

- Kartoitetaan metanolin, TRS- yhdisteiden ja tärpätin pitoisuuksia laimeissa hajukaasuissa, lipeissä ja lauhhteissa.
- Lisätään laimeiden hajukaasujen keräilyyn pitoisuusmittaus tai virtausmittaus valvontaa varten.
- Laaditaan simulointiohjelma, jolla voidaan luotettavasti määrittää laimennusilmojen määrä eri ajotilanteissa.
- Haihduttamon suljetun laimeiden hajukaasujen keräilyyn puhaltimen kapasiteettia tulisi lisätä ja imupuoli varustaa laimennusilman sisäänotolla.
- Laimeiden hajukaasujen ohituspiipun alaosan suunnittelu pitää miettiä uudestaan.
- Puhaltimen käyttö tulisi lopettaa ja ohjata ne imupuolella olevaan omaan piippuun, jos laimeat hajukaasut konsentroituvat räjähdysalueelle.
- Konsulttitoimistoja ja laitevalmistajia aktivoidaan selvittämään ja kehittämään laimeiden hajukaasujen prosesseja. Laimeille hajukaasuille tulisi tehdä poikkeamatarkastelu (HAZOP) kaasujen väkevöitymiselle normaaliajossa ja seisokkitilanteessa.

3.1.2 Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, 2.1.2007

Massatehtaan ja soodakattilan ylösajon yhteydessä hajukaasukanavassa syttyi tulipalo, joka vaurioitti soodakattilan etuseinää ja kanavaa n. 2 m. Palo sai mahdollisesti alkunsa kattilan takatulesta, jolloin hajukaasukanavan pohjalle muodostunut ”sakka” syttyi palamaan.

Kestoisuustyöryhmä antoi seuraavat aiheet, joihin olisi kiinnitettävä huomiota onnettomuuden jälkeen:

- Pesurien toiminta on saatava kuntoon, jotta taataan hyvä pesutulos. Nesteenjako, pisanerotus ja pesurin jälkeinen lämpötila on tarkastettava jokaisessa pesurissa.
- Laimeiden hajukaasujärjestelmän laimennuksen hallinta tarkastettava
- Ennen esilämmitintä oltava pisanerotus

Comment [mnn1]: Metso Power: Laimennus: Kuitulinjan puhallin päällä tai muulla tavoin varmistetaan riittävän laimeat kaasut

Comment [mnn2]: Metso Power: Polttolipeäsäiliön kaasut tulee tarkastella aine sen mukaan minkälainen säiliö on kyseessä (avoin/suljettu) ja kaasuille jäähdytys/kondensointi, jos tarpeen

Polttolipeäsäiliöiden keräilyyn sulkuventtiilit ja ohitus mahdollisuus. Näille lukitukset lämpötilasta ja paineesta. Mahdollisesti myös LEL-mittaus, jonka nopeuteen tulee suhtautua kriittisesti, koska nopeissa muutoksissa räjähdyskelpoiset kaasut on jo järjestelmässä ennen kuin varoitus toimii

Comment [mnn3]: Metso Power: Suositeltavaa, että jos riski kaasujen väkevöitymiselle, niin varmistetaan avoimet keräilykohteet ja suljetaan kriittiset kohteet keräilystä (lukitukset lämpötila, paine, johtokyky, LEL) kuten esimerkiksi vahva- ja polttolipeäsäiliöt, vuotolipeäsäiliö, hakesiilo, mahdolliset kaivot (haihduttamo)

Comment [mnn4]: Metso Power: Piipun alaosa tulee suunnitella siten, että sinne ei jää esim. tärpätit ja muut vettä kevyemmät jakeet, jos poisto pohjasta.

Ohituspiipussa tulisi varmistaa riittävä virtausnopeus (kaikkien tunnettujen komponenttien liekin nopeus alle 1 m/s), jolloin mahdollinen takatuli estetään

Comment [mnn5]: Metso Power: HAZOP tulisi tehdä aina, kun muutetaan järjestelmää eli myös asiakkaan tekemät omat muutokset ja kytkennät

Kaasujen lahdutusta ja lämmitystä ei tulisi lopettaa seisakeissa ja ohitustilanteissa, koska silloin tulee paljon lauhhteita kanaviin ja piippuun. Varsinkin kylminä aikoina kanaviin helposti lauhtuu suuria määriä myös syttyviä komponentteja. Pienillä virtauksilla tällaiset lauhdut ... [1]

Comment [mnn6]: Metso Power: Tämä ”sakka” on yleensä peräisin mäntööljylaitokselta. Tästä syystä tulisi kiinnittää erityistä huomiota mäntööljylaitosten kaasujen pesuun ja näiden laitteiden kunnossapitoon. Myös kanavien puhtauteen koko keräysjärjestelmän osalta tulisi laitteilla kiinnittää enemmän huomiota.

- Hajukaasujen polttosuosituksen mukaan esilämmittimen lämpötilan nousu on oltava vähintään 40 °C
- Polttosuosituksen mukaisesti hajukaasujen koostumus mitattava säännöllisesti
- Kanavat on tarkastettava ja puhdistettava säännöllisesti
- Pesureiden ja esilämmittimien lämpötilatasot ja lukitukset on selvitettävä HAZOP-tarkastelun yhteydessä yhdessä hajukaasujärjestelmän toimittajan kanssa.

Aiheutuneet vahingot

Tulipalossa vaurioituivat kanavaa n. 2 m ja soodakattilan etuseinä, jotka uusittiin seisokissa. Samalla kanava pestiin puhtaaksi. Vaurion aiheuttama kattilan seisokkiaika oli 12 tuntia. Onnettomuudessa ei aiheutunut henkilövahinkoja.

Jatkotoimenpiteet räjähdysen jälkeen

Laimeiden hajukaasujärjestelmän parannuksiin saatiin investointirahaa vaurion jälkeen ja vuoden 2008 seisokissa tehtiin seuraavia parannustoimenpiteitä:

- Laimeiden hajukaasujen puhallin uusittiin
- Ilman esilämmitystä tehostettiin lisäämällä tuoreilmalle oma lämmönvaihdin, jolloin laimeiden hajukaasun lämpötilaa saatiin nostettua
- Keräilyjärjestelmän kapasiteettia kasvatettiin
- Polttoon liittyvät lukitukset tarkistettiin
- Liuottajan höngät otettiin mukaan polttoon laimeiden hajukaasujen mukana.

3.1.3 Sunila Oy, Kotka, 19.10.2004

Syyt

Sellutehtaan ylösajossa pääsi hakesiilosta räjähdysrajan sisäpuolella olevia pitoisuuksia tärpätti- ja hajukaasuyhdisteitä, jotka syttyivät räjähdysmäisesti soihdussa. Palorintama eteni takaperin hajukaasupuhaltimelle, jossa tapahtui toinen räjähdys.

Räjähdys aiheutui usean tekijän yhteisvaikutuksesta hakesiilossa, jossa laimeiden hajukaasujen turvajärjestelmällä ei pystytty hallitsemaan poikkeuksellisia olosuhteita. Turvajärjestelmä toimii hyvin normaaleissa käyttötilanteissa, mutta poikkeustilanteissa, joiden vaikutuksia ei täysin tunneta, ne eivät ole riittäviä. Muiden keräilyn piirissä olevien säiliöiden osalta laimeiden hajukaasujen muutokset ovat hitaampia, joten näihin muutoksiin tehtaalla turvajärjestelmät ovat olleet riittäviä.

Räjähdysen syntyyn vaikuttaneet yksittäiset seikat ovat seuraavat:

- Hakkeen pitkä pasutus hakesiilossa (mp-kiikin jumiutuminen)
- Hakesiilolta tulevan hönkälän lämpötilamittauksen viive
- LEL-analysaattorin viive
- laimeiden hajukaasujen keräilypuhaltimen imupuolella olevan laimennusventtiilin toimimattomuus
- Keittämön laimeiden hajukaasujen keräilyventtiilin automaattinen uudelleenavautuminen LEL- analysaattorin mittauksen perusteella
- Kuristuslevy keittämön laimeiden hajukaasujen hönkäpiipussa

- Soihdun sammuminen

Tutkijaryhmän mielestä pääsyyt räjähdyskseen olivat seuraavat:

- Tavanomaista korkeammat TRS- ja VOC-pitoisuudet hakesiilossa ja sen kaasuissa käynnistyksen yhteydessä
- Laimennusilman määrä ei ollut riittävä
- Liiallinen luottaminen LEL-analysaattoriin ja sen toimintaperiaatteesta johtuva viive ja lukitukset.

Poikkeuksellisen korkeisiin TRS- ja VOC-pitoisuuksiin todettiin seuraavat pääsyyt:

- Hakepatjan sisällä on ollut mahdollisesti väkevöitynyt kerros, johon oli lauhtunut TRS- ja VOC-yhdisteitä
- Paisuntahöyryn TRS-pitoisuudet olivat tavanomaista korkeammat
- Hajukaasupesuri lauhduttaa pääasiassa vesihöyryä, jolloin hajukaasujen osuus ilmamäärässä kasvaa. LEL-analysaattori oli sijoitettu ennen lauhdutusta, jolloin mitattava pitoisuus on pienempi.

Laimennusilman määrä on ollut riittävä normaaliajotilanteissa ja ne perustuvat vuosina 1998 ja 2000 tehtyihin mittauksiin. Mittaukset eivät kuitenkaan kata poikkeustilanteita. Laimennusilmaa lisätään kolmessa kohtaa laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmässä:

- Hakesiilon ja muiden säiliöiden hönkäputken kautta hajukaasupuhaltimen aiheuttama alipaine imee laimennusilmaa eri keräilykohteista. Järjestelmä ei kuitenkaan toimi, jos systeemi paineistuu, jolloin kaasu puskee sieltä ulos. Hakesiilon tapauksessa laimennusilmalyhteeseen oli lisätty kuristuslevy.
- LEL- hajukaasuanalysaattori avaa laimennusventtiiliä hajukaasupuhaltimen imupuolella, jos pitoisuus nousee yli 30 % alemmasta LEL-rajasta
- Laimeat hajukaasut johdetaan soihtuun, jossa tarvittava lisäilma laimentaa hajukaasuja

Räjähdyskseen aiheuttamat vahingot

Räjähdyksessä rikkoutuivat soihtu, puhaltimet ja putkisto soihtulta laimeiden hajukaasujen pesurille saakka.

Henkilövahinkoja ja tulipaloa muualla tehdasalueella räjähdys ei aiheuttanut. Räjähdyskseen aiheuttamien heitteiden ja voiman johdosta mahdollisuudet henkilövahinkoihin olivat kuitenkin olemassa. Arvioitu omaisuusvahinko on n. 400 000 EUR.

Jatkotoimenpiteet räjähdysen jälkeen

Tutkijaryhmän ehdottamat toimenpiteet vastaavan onnettomuuden ehkäisemiseksi ovat:

- Hakesiiloa ei oteta keräilyn piiriin ennen kuin hajukaasujen rikastumiseen liittyvät mekanismit tunnetaan tarkkaan
- Hakesiilon ajotapaa ja sen valvontaa kehitetään
- Muutosten yhteydessä laimeiden hajukaasujen käsittely ja siihen liittyvät turvajärjestelmät tarkastellaan kokonaisuutena
- Laimennusilman riittävyys poikkeustilanteissa varmistetaan
- Suojajärjestelmä rakennetaan turva-automaation periaatteiden mukaisella tavalla
- Laimeiden hajukaasujen pitoisuuksien seurantaa parannetaan ja lukitusrajat tarkistetaan (analysointilaitteen kehittäminen ja sijoitus sekä mahdollinen kahdentaminen)
- Poikkeustilanteet tunnistetaan ja ohjeistetaan
- Vaarojen tunnistaminen ja riskien arviointi toteutetaan järjestelmällisesti
- Valvontaa yhtenäistetään.

3.1.4 Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno, 1.4.2004

Syyt

Hakesiilolla oli häiriöitä, johtuen hakekuljettimen pysähtymisestä ja paisuntahöyryn joutumisesta siilon hönkäjäjärjestelmään. Hakesiilon höngät kytkettiin laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään valkoliipeäpesurin kautta v. 2002 lopussa massatehtaan käynnistymisen jälkeen. Kytkentä tehtiin, koska hakesiilo oli suuri yksittäinen hajuhaitta tehtaalla. Häiriön aikana hakesiilon hönkien määrä ja pitoisuus nousivat voimakkaasti, jolloin väkevää tärpähtiä, metanolia ja TRS-yhdisteitä sisältävää palavaa kaasua on päässyt soodakattilan tertiääri-ilmajärjestelmään.

Räjähdyksen jälkeisissä hajukaasumittauksissa todettiin, että hakesiilon poistokaasu on ylittänyt alemman räjähdysrajan pitoisuuden, jolloin kaasu on voinut syttyä soodakattilasta takaperin tulleesta liekistä tai puhaltimen aiheuttamasta kipinästä. Tärpähtiliekien etenemisnopeus on 150 m/s, kun nopeus tertiääri-ilmasuuttimissa on noin 85 m/s.

Räjähdyksen aiheuttamat vahingot

Soodakattilan tertiääri-ilmajärjestelmässä tapahtuvassa räjähdyksessä vaurioituivat hajukaasujen siirtopuhallin, kaasukanavaa n. 15 m, 9 kpl kattilan suuttimia, kanavien ja puhaltimien tukirakenteita, kaksi lämmönvaihdinta, pisaranerotin, kaksi säätöpeltiä, syöttövesilinjan sulkuventtiili, automaatiolaitteita ja osa rakennuksen ikkunoista.

Räjähdyksestä ei aiheutunut henkilövahinkoja, mutta mahdollisuudet niihin olivat olemassa.

Jatkotoimenpiteet räjähdysen jälkeen

Hakesiilojen höngät kytkettiin pois laimeiden hajukaasujen keräilystä, kunnes räjähdysen johtaneet syyt on selvitetty.

Pöyryn tekemässä teknisessä selvityksessä suositeltiin, ettei hakesiilon poistokaasua viettäisi laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään. Raportissa kuitenkin todettiin, että jos hönkä hajusyistä halutaan sinne viedä, niin hakesiilon hönkälinja tulee varustaa täpättilauhduttimella ja pesurilla, jossa kaasu jäähdytetään kylmällä vedellä. Lisäksi alemman räjähdysrajan mittausta ja ohitus vaaratilanteissa olisi suositeltavaa.

3.2 Ulkomaat

3.2.1 Botnia, Uruguay, Fray Bentos pulp mill, 27.2.2009

Syyt

Sellutehtaan käynnistyksen yhteydessä hakkeen syöttö keittimelle pysähtyi mustalipeäsuodattimien ongelmien takia. Tämän jälkeen hakesiilon pinta nostettiin tasolle 95 % ja hake pasutettiin tuorehöyryllä, jolloin hakesiilon pintalämpötila näytti 90 °C. Puoli tuntia pysäytyksen jälkeen hakkeen syöttö keittimelle käynnistettiin uudelleen, jolloin myös paisuntahöyryä lisättiin hakesiiloon, koska väkevien hajukaasujen systeemi ei kyennyt pitämään riittävää alipainetta keräilylinjassa hajukaasujen polttokattilalle. Valmiiksi pasutettu hakepatja ei pystynyt lauhduttamaan ja absorboimaan pasutushöyryä, jolloin se pääsi hakepatjan läpi nostaen nopeasti hakesiilon yläosan lämpötilaa ja edelleen laimeiden hajukaasujen keräilysteemiin. Lämpötilalukitus hakesiilon hönkien lauhduttimien jälkeen saavutti lukitusrajan > 55 °C, jolloin kaasut ohjautuivat ohitusputkeen. Ennen tätä turvalukitusta kaasuja pääsi n. 40 sekunnin ajan laimeiden hajukaasujen keräilyyn aiheuttaen räjähdysen n. 1.5 minuuttia paisuntahöyryventtiilin avaamisen jälkeen pasutushöyryventtiilin avaamisesta. Räjähdys tapahtui lähellä hajukaasukattilan poltinta keräilyputkistossa.

Jatkotoimenpiteet räjähdysen jälkeen

Ennen tehtaan uudelleenkäynnistämistä tehtiin seuraavat toimenpiteet:

- Paisuntahöyryventtiilin avautumisnopeutta hidastettiin (5%/min välillä 0-10%), jotta pasutushöyryä pääsee käynnistyksen yhteydessä vain hallittava määrä.
- Hakekuljetin siiloon täytyy olla käynnissä vähintään viisi minuuttia ennen kuin pasutushöyryventtiili hakesiilolle voidaan avata. Näin varmistetaan, että tuoretta hakea on hakesiilossa lauhduttamassa pasutushöyryä.
- Hakesiilon lämpötilan noustessa yli 90 °C avautuu lauhduttimen jäähdytysvesiventtiili heti 100 % auki.

Tarkemmat selvitykset ovat edelleen käynnissä ja muut tarpeelliset varotoimenpiteet tullaan tekemään tulosten selvityksessä.

3.2.2 Stora Enso, Veracel

Syyt

Stora Enson tehtaalla Brasiliassa on käynyt kaksi räjähdystä käynnistyksen jälkeen. Ensimmäinen räjähdys liittyi hakesiiloon ja toinen paineelliseen polttolipeäsäiliöön.

Paisutushöyryä ajettiin hakesiiloon tehtaan seisokin aikana, jolloin väkevä hajukaasu pääsi laimeiden hajukaasujen keräilyyn hakepatjan läpi tai metanoli oli väkevöitynyt patjaan ja vapautui. Paisutushöyrylle ei ollut lauhdutusta, vaan se oli johdettava hakesiiloon. Räjähdys tapahtui soodakattilalla laihakaasukanavistossa. Soodakattilan sekundääri- ilmamäärää oli manuaalisesti pienennetty.

Toinen räjähdys liittyi paineelliseen polttolipeäsäiliöön, joka räjähti, kun sen kierrätyspumppu jätettiin käyntiin seisokissa ja hajukaasuyhdisteitä alkoi muodostua säiliön sisällä voimakkaasti. Säiliössä ei ollut varoventtiiliä eikä sitä ollut liitetty väkevien hajukaasujen keräilyyn.

Jatkotoimenpiteet räjähdysten jälkeen

Hakesiilon väkevien kaasujen räjähdys laimeassa keräilyjärjestelmässä johti siihen, että tehdas investoi pasutushöyryn kiehuttimeen (reboileriin), jolloin hake pasutetaan puhtaalla höyryllä. Tämä keittämön parannus poisti ongelmat liittyen laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmään. Kiehuttimen höyryn käyttö hakesiilossa pitää laimeiden hajukaasujen konsentraation aina alhaisella tasolla. Myös varapolttosysteemin hankintaa harkittiin hajuongelmien takia, mutta kiehutin ratkaisi pahimman häiriöpäästölähteen ongelman, joten siitä luovuttiin.

Polttolipeäsäiliöt liitettiin väkevien hajukaasujen keräilysysteemiin ja säiliöön asennettiin varoventtiili.

4 HAJUKAASUJEN POLTTOSUOSITUS

4.1 Ohjeistuksen noudattaminen räjähdystapauksissa

Alla on lueteltu taulukkoon hajukaasuräjähdyksen syitä ja vertailtu niitä SKY:n hajukaasujen polttosuositukseen. Taulukosta 4-1 käy ilmi, että suurimpiin osiin räjähdyskiin johtavista syistä polttosuositus on ottanut kantaa.

TAULUKKO 4-1

Räjähdyksen syyt ja vertailu hajukaasujen polttosuositukseen

Syyt räjähdyskseen	Hajukaasujen polttosuositusten noudattaminen
UPM, Pietarsaari – Haihduttamon laimeat hajukaasut konsentroituneet normaaliajon ja seisokin aikana räjähdyspitoisuuteen Sunila Oy, Kotka – Tavanomaista korkeammat TRS- ja VOC-pitoisuudet hakesiilossa ja sen kaasussa käynnistyksen yhteydessä Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno Botnia, Uruguay Stora Enso, Veracel – Häiriö hakesiilossa, jolloin hönkien määrä ja pitoisuus nousi voimakkaasti	– Kappale 4.3.1 Alas- ja ylösajotilanteet: ”Erityistä huomiota laimeiden hajukaasujen konsentraatioihin on kiinnitettävä alas- ja ylösajotilanteiden aikana. Usein soodakattiloiden hajukaasuräjähdykset ovat tapahtuneet juuri laimeiden hajukaasujen järjestelmille, joissa seisokki- tai häiriötilanteissa on konsentraatio päässyt nousemaan liian suureksi. Eräs tyypillinen ongelma on ollut tärpätin kerääntyminen putkistoon seisokin aikana ja sen höyrystyminen käynnistyksen yhteydessä.” – Kappale 5.1: ”laimeiden hajukaasujen konsentraatio pidetään koko ajan alle räjähdysrajan ja konsentraation nousu tulee estää. Kun laimeiden hajukaasujen poltto otetaan tehtaalla käyttöön, konsentraatiot linjoissa ja eri keräyspisteissä pitää mitata erityisesti käynnistysten ja prosessihäiriöitten yhteydessä, jotta varmistettaisiin laimeiden hajukaasujen konsentraation pysyminen alle räjähdysrajojen kaikissa olosuhteissa”. Erityistä huomiota on kiinnitettävä siihen, että hakesiilon höngissä häiriötilanteissa hajukaasujen konsentraatio ei nouse liian korkeaksi. Hakesiilon häiriötilanteessa ei sen hönkäkaasuja saa johtaa laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään.
UPM, Pietarsaari – Polttolipeäsäiliön kaasut johdettiin laimeiden hajukaasujen keräilyyn	– Kappale 7: ”Väkevien hajukaasujen lähteet ovat mm. haihduttamon tyhjökaivon lauhduttamaton kaasut, stripperin ja metanolitislauksen kaasut, likaislauhdesäiliön hönkä, keittimen lauhduttamien kaasut sekä paineistetun lipeän väkevöinnin kaasut (polttolipeäsäiliön)”.
UPM, Pietarsaari – Kuitulinjojen laimeiden hajukaasujen puhallin oli pois päältä	– Kappale 9.3: ”Hajukaasujen käsittelyyn liittyvä laitteisto suositellaan pidettäväksi käytössä myös seisokin aikana.
Sunila Oy, Kotka – Laimennusilman määrä ei ollut riittävä	– Kappale 5.5 Varasilmayhde: ”Laimeiden hajukaasujen järjestelmän osana käytetään usein varasilmayhdeä, jossa hajukaasujen joukkoon lisätään ilmaa. Jos laimeiden hajukaasujen ”laimeus” riippuu varasilmayhteen toiminnasta, on erityistä huomiota kiinnitettävä siihen, etteivät käyttäjät voi sulkea laimennusilman tuloa. Jollei varasilmayhteestä tule laimentavaa ilmaa riittävästi, on olemassa vaara, että laimea hajukaasu muuttuu räjähtäväksi kaasuseokseksi.”
Sunila Oy, Kotka – Liiallinen luottaminen LEL-analysaattoriin ja sen toimintaperiaatteesta johtuva viive ja lukitukset	– Soodakattilayhdistyksen suosituksessa ei ole erikseen mainintaa jatkuvatoimisista LEL-analysaattoreista ja sen toimintaperiaatteista ja mahdollisista lukituksista

Comment [h7]: Lukitusrajat ovat oleet liian korkeita ja puhutaan nimenomaan ennen lauhdutinta olevista lämpötiloista joissa jo on tai ei ole jo laimennusmukana. Oulussa laskettiin että mäntysellutehtaalla maksimi hakesiilon keräyslämpötila saa olla 35 C. Lyhytkuitutehtaissa se saanee olla korkeintaan 40-45 C riippuen siitä kuinkapaljon on mahdollisuutta ottaa muitakaasuja ja laimennusta.. Kun lasketaan kaasujenpitoisuudet lämpötiloissa

Comment [mnn8]: Reijo Hukkanen: Lukituksiin ei käyttäjät voi puuttua. Eli kyseessä ei ollut lukitus

Comment [mnn9]: Reijo Hukkanen: LEL-mittaus ei täytä mitenkään lukitusten vaatimaa mittauksen eheyttä. Eli se ei voi olla käytettävissä lukituksiin (Oulussa on LEL-mittaus)

4.2 Puutteet ja parannusehdotukset

Hajukaasujen polttosuositus sisältää hyvin perustietouden, jotka tulee ottaa huomioon hajukaasujen poltossa soodakattilalla. Yksityiskohtaiseen keräilyyn liittyviin asioihin polttosuositus ei ota kantaa, mutta toteaa esimerkiksi, että erityistä huomiota on kiinnitettävä siihen, että hakesiilon höngissä häiriötilanteissa hajukaasujen konsentraatio ei nouse liian korkeaksi. Hakesiilon häiriötilanteessa ei sen hönkäkaasuja saa johtaa laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään. Samoin kappaleessa 4.3.1. todetaan että erityistä huomiota laimeiden hajukaasujen konsentraatioihin on kiinnitettävä alas- ja ylösajotilanteiden aikana. Usein soodakattiloiden hajukaasurajähdykset ovat tapahtuneet juuri laimeiden hajukaasujen järjestelmille, joissa seisokki- tai häiriötilanteissa on konsentraatio päässyt nousemaan liian suureksi.

Alla on esitetty ehdotuksia hajukaasujen polttosuosituksen päivittämiseen:

- Ohjeistus hakesiilon höngän keräily- ja käsittelyjärjestelmän turvallisuuden varmistamiseen. Hakesiilon höngät ovat kriittinen keräilykohde, joka vaikuttaa turvalliseen polttoon soodakattilalla.
- Mittaustekniikkaa (LEL- analyaattori) ja turvalukituksia koskevat suositukset keräily- ja käsittelykohteissa.
- Lisätään viimeisimmät 2000-luvun vaurioesimerkit kappaleeseen 13.
- Sisäpiippujen sijoittelu ja korkeuden määrittely otettava suunnittelussa huomioon

4.3 Hakesiilon hajukaasut

SKY:n polttosuositus ei ota tarkemmin kantaa hakesiilon hajukaasuihin liittyvään keräilyyn ja turvalukituksiin. Polttosuositus toteaa laimeita hajukaasuja käsittelevässä kappaleessa 5.1, että ”erityistä huomiota on kiinnitettävä siihen, että hakesiilon höngissä häiriötilanteissa hajukaasujen konsentraation ei nouse liian korkeaksi. Hakesiilon häiriötilanteessa ei sen hönkäkaasuja saa johtaa laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmään.” Suositus on rajoittunut soodakattila-alueelle ja siinä oletetaan, että laimeiden hajukaasujen pitoisuus on suositusten mukainen (taulukko 5-3, s. 19) alle 10 % LEL rajasta. Hakesiiloon liittyvät turvalukitukset ovat tyypillisesti osa keittämön automaattiosysteemiä, jolloin myös ohjaus tapahtuu sieltä.

Keitin ja hakesiilon tyyppi määrittyy laitteistontoimittajan mukaan. Alla pari laite-esimerkkiä, joissa räjähdyksiä on tapahtunut:

- Lo-solids- keitin ja Diamondback- hakesiilo
- CompactCooking- keitin ja ImpBin- hakesiilo

Kiehuttimen (Reboiler) asentaminen keittämöön on parantanut hajutilannetta ja turvallisuutta laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmässä. Kiehuttimella tehdään keittimen paisuntahöyrystä puhdashöyryä, jolla pasutetaan hake, jolloin hakesiilon höngät pysyvät tasaisesti laimeina ja ne voidaan aina turvallisesti johtaa lauhduttimen kautta laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmään.

Comment [h10]: suositus lähtee siitä että keräilyn turvallisuuteen vaikuttavat lukitukset ovat hajukaasujen keräilyjärjestelmän lukituksia, ja toteutettu kovalla puolella tai TLJ järjestelmässä. Teksti voi vaatia terävöittämistä.

4.3.1 Turvalukitukset hakesiilon hönkien keräilyn ohjauksessa

Viimeisimmät 2000-luvun räjähdyskset ovat liittyneet pääasiallisesti hakesiilon hönkiin, jotka ovat konsentroituneina päässeet laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Alla on lueteltu ehdotuksia hakesiilon hönkien turvalukituksista, jotka toteutetaan yleensä keittämön automaatiojärjestelmään. Nämä perustuvat kokemuksiin viimeisimmistä projekteista ja osa näistä on räjähdysten jälkeisiä täydennyksiä turvallisuuden parantamiseksi:

TAULUKKO 4-2

Hakesiilon hajukaasusysteemin lukitusasuosituksia

Lukitus	Lukituksen tarkoitus
Hakesiilon pinnan tulee olla alarajan yläpuolella	Estää paisutushöyryn pääsyn väkevänä laimeiden hajukaasujen keräilyyn
Lämpötila mitataan hakesiilon päällä ja lauhduttimen jälkeen, jolloin korkea lämpötila kääntää kaasut pois laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmästä.	Indikoi keittämön paisutushöyryn pääsyä hakepatjan läpi, jolloin estetään väkevän kaasun pääsy laimeiden hajukaasujen järjestelmään. Lämpötilalla on oltava riittävän alhaiset rajat ja lukituksen oltava tarpeeksi nopea.
Hakesiilon yläpinnan lämpötila alle alarajan	Indikoi, että hakkeen pasutushöyryn osuus hakkeen syötöstä on liian pieni, jolloin vaarana on TRS, metanoli ja tärpättiyhdisteiden akkumuloituminen hakepatjaan räjähdysvaaralliselle alueelle
Hakesiilon höngän virtaus on yli alarajan puhaltimen jälkeen	Indikoi tukoksesta linjassa tai syklonissa sekä vesilastista puhaltimessa. Takaa riittävän laimennusilmamäärän
Hakesiilon yläpään paine tulee olla alipaineen puolella	Takaa riittävän laimennusilmamäärän laimeiden hajukaasujen keräilyyn
Siirtopuhaltimen jälkeinen paine tulee olla alle ylärajan	Indikoi mahdollisesta tukoksesta tai vesilastista keräilylinjassa
Siirtopuhaltimen jälkeinen paine tulee olla yli alarajan	Indikoi liian pienestä laimennuksesta ja nopeudesta linjassa
Siirtopuhaltimen tärinän taso on korkea	Indikoi mahdollisen kipinälähteen
Hakesiiloon tulevan paisuntahöyryn venttiilin avautumisnopeutta hidastetaan välillä 0...10 %	Hallitaan paremmin paisuntahöyryn annostelu hakesiiloon käynnistyksen yhteydessä
Hakesiilon kuljetin käynnissä tietyn ajanjakson ennen kuin paisutushöyryventtiilin voi avata keittämöltä	Varmistaa, että tuoretta haketta on siilossa absorboimassa paisutushöyryn keittämöltä.

Comment [mnn11]: Metso Power: Hakesiilon keräilyn lukitukset tulisi tehdä varmemmiksi ja esimerkiksi seurata siilon pintaa ja huipun lämpötilaa. Hakesiilon turvallisuus paransi oleellisesti, jos käytettäisiin vain tuorehöyryä ja reboilereita. Paisuntahöyryn käytön rajoittamisella esim. starteissa ja häiriötilanteissa estettäisiin syyt, jolloin seurauksia tarvitsi pelätä vähemmän. Seurauksien (esim. LEL tarkkailu) hallinta aina kuitenkin vaikeampaa ja epävarmempaa.

Yleisesti ottaen, vaikka ohitustilanteet ovat monille asiakkaille erittäin harmillisia, tulisi varmistua siitä, ettei tingitä turvallisuudesta ja johdeta väkeviä missään tilanteissa laimeiden joukkoon.

Hakesiilon hönkien lauhdutus ei enää auta tilannetta vaan huonontaa sitä, koska laimennus vähenee.

Comment [mnn12]: Reijo Hukkanen: Ennen ja jälkeen lauhdutinta. Kun hajukaasun lämpötila on yli 45 C. Se ei ole käytännössä laimennettavissa turvallisesti

Comment [mnn13]: Reijo Hukkanen: Sitä turvallisempi mitä kylmenpi. Kuuat läpipuhallukset pitää erottaa suojalukituksen hajukaasujärjestelmästä.

Comment [h14]: Mitäpä se siellä hakepatjassa haittaa

Comment [mnn15]: Reijo Hukkanen: turha

Comment [mnn16]: Reijo Hukkanen: turha

Comment [mnn17]: Reijo Hukkanen: turha

Comment [mnn18]: Reijo Hukkanen: tuskinpa

Comment [mnn19]: Reijo Hukkanen: Avautumisnopeus hidas koko alueella

4.3.2 BLRBAC

BLRBAC on päivittänyt ohjeensa ”Recommended good practice for the thermal oxidation of waste streams in a black liquor recovery boiler” lokakuussa 2008, jolloin on lisätty kappale 8 ”Guidelines for thermal oxidation of chip bin NCG.” Kappale käsittelee hakesiilon hönkien erillispolttoa ja sen turvallisuutta. Kappaleessa luetellaan riskit koskien hakesiilon hönkien keräilyyn ja käsittelyyn. Suurin riski kohdistuu hakesiiloihin, joissa käytetään keittämön paisutushöyryä havupuuhakkeen pasutukseen.

Ohjeistus sisältää seuraavat hakesiilon kaasujen polttoon liittyvät ohjeistukset:

- Turvallisuus ja riskit
- Keräily ja käsittely
 - siirto puhaltimen avulla
 - siirto ejektorin avulla
 - poltto suoraan polttopaikassa tai sekoitettuna muun laimean hajukaasun kanssa
- Sääto ja lukitukset

Ohje suosittelee hakesiilon hönkien johtamista polttoon suoraan polttoon omana linjanaan ja omien suuttimien läpi. Tällöin hajupäästöt pienenee oleellisesti ja kaasu ei vaaranna häiriötilanteessa muuta laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmää. Polttopaikan läheisyyteen on lisätty myös liekinestiti, jolla estetään liekin leviäminen putkistoa pitkin keräilyn alkupäähän.

Kaasun siirto voidaan tehdä joko puhaltimen tai ejektorin avulla, joista molemmista on lueteltu siirtoon liittyvät edut ja haitat. Höyryejektorin merkittävänä etuna olisi höyryn antama laimennus ja se ettei ejektoriin liity kipinävaaraa. Puhaltimen käytössä suositellaan laimennusilman käyttöä puhaltimen imupuolelle jäähdytyksen jälkeen

Alemman räjähdysrajan (LEL)- analysaattorin käyttöä BLRBAC suosittelee, jos siirtoon käytetään puhallinta ja hakesiiloon tuodaan keittämön paisuntahöyryä. Ohjeistus toteaa, että LEL- analysaattori voi parhaimmillaan ja oikein käytettynä ja kalibroituna antaa tarkemman kuvan kaasun luonteesta, kuin muut käytetyt menetelmät. Sijoituspaikkana on esitetty siirtopuhaltimen jälkeistä linjaa.

Alla on lueteltu ohjeistuksen suosittelemia turvalukituksia ennen hakesiilon hönkien viemistä soodakattilaan polttoon (puhallinta käytetty siirtoon):

- Kattilasuoja kunnossa
- Kattilan höyryn tuotto yli 30 % (MCR)
- Likaislauhteen pumppaussäiliön pinta alle ylärajan
- Puhaltimen tärinätaso alle ylärajan
- Hakesiilon pinta yli alarajan
- Hakesiilon yläpinnan lämpötila alle ylärajan
- Hakesiilon yläpinnan lämpötila yli alarajan
- LEL- analysaattorin mittalukema (%) alle ylärajan (jos käytössä)
- Hakesiilon höngän
 - virtaus on yli alarajan
 - jäähdyttimen jälkeinen lämpötila alle ylärajan

- paine polttoon yli alarajan
- paine polttoon alle ylärajan

Seuraavat ohjauslukitukset kääntävät hakesiilon kaasut poltosta pois ohitukseen:

- Kattilasuoja laukeaa
- Hakesiilon höngän
 - paine alle alarajan tai yli ylärajan
 - virtaus alle alarajan
 - jäähdyttimen jälkeinen lämpötila yli ylärajan
- Hakesiilon ylälämpötilan äkillinen nousu (äkillinen muutos)
- Höngän lämpötila suuttimilla liian korkea
- Siirtopuhaltimen tärinätaso liian korkea
- LEL- analysaattorin mittalukema (%) yli ylärajan (jos käytössä)
- Kattilan höyryn tuotto alle 30 % (MCR)
- Likaislauhteen pumppaussäiliön pinta yli ylärajan
- Venttiili auki toiseen polttopaikkaan tai ohitukseen

5 MITTAUSMENETELMÄT

5.1 Yleistä

Johtuen laimeiden hajukaasujen aiheuttamista räjähdyksistä viime vuosien aikana, mittaussuunnitelmat, joilla voidaan seurata jatkuvatoimisesti kaasun käyttäytymistä eri ajotilanteissa, ovat tulleet kiinnostaviksi. Yleensä räjähdykset liittyvät tilanteisiin, jolloin prosessi ei ole normaalissa ajotilanteessa, kuten alas ja ylösajotilanteet, jolloin kaasu pääsee konsentroitumaan yli alemman räjähdysrajan. Laimien hajukaasujen keräilyjärjestelmä pyritään suunnittelemaan siten, että alemmaa räjähdysrajaa (LEL) ei ylitetä. Kuitenkin keräilyyn piirissä saattaa olla kohteita, jotka tietyssä ajotilanteessa voivat väkevoitua jopa väkevien hajukaasujen tasolle. Hyvänä esimerkkinä on hakesiilo, johon johdetaan paisuntahöyry keittämöltä. Hakesiilo toimii tässä tapauksessa laimeiden ja väkevien hajukaasujen erottavana rajapintana, jolloin tietyssä tilanteissa (esim. alhainen hakepinta) päästää väkevän hajukaasun laimeiden hajukaasujen keräilyyn. Tällaisessa tilanteessa, jossa väkevoitunut hajukaasu keräillään yhdessä muun laimean hajukaasun mukana polttoon, olisi jatkuvatoiminen LEL- analysointila paikallaan. Analysointilaitteen tarkoitus olisi antaa mahdollisimman aikainen varoitus kaasun koostumuksen lähestyessä räjähdysrajaa. Tyypillinen hälytysraja on 20–30 % LEL-arvosta.

5.2 LEL- analysointilaitteen toimintaperiaate

LEL- analysointila mittaa erikseen sekä TRS- yhdisteitä että VOC (Volatile Organic Compounds)- yhdisteitä ja vertailee tuloksia yhdisteiden alempaan räjähdysrajaan. Yleisesti periaatteena on termisesti hapettaa TRS- ja VOC- yhdisteet rikkidioksidiksi, hiilidioksidiksi ja vedeksi ja määrittää TRS- ja VOC yhdisteet palamisreaktioiden avulla.

Näyte keräillään sondin avulla lämmitettyä näytelinjaa pitkin näyttekoteloon, jossa laimennettu kaasunäyte ensin kulkee referenssi kyvetin kautta analysointilaan, jossa hajurikki (TRS)- ja hiilivety-yhdisteet (VOC) poltetaan täydellisesti rikkidioksidiksi (SO_2) ja hiilidioksidiksi (CO_2). Täydellinen palaminen varmistetaan riittävällä laimennusilmalla, viipymäajalla ja lämpötilalla. Rikkidioksidin ja hiilidioksidin konsentraatio määritetään tämän jälkeen IR- detektorilla. Mitattu tieto prosessoidaan palamisreaktioihin perustuen TRS- ja VOC- yhdisteiksi. Tyypillisesti VOC- yhdisteet lasketaan tärpättinä ja TRS- yhdisteet dimetyylisulfidina. Valvomoon näytölle LEL-mittaus näytetään yleensä prosenttiosuutena LEL-rajasta. Laitteella voidaan myös mitata vain toista seoskaasua (TRS tai VOC), niiden summaa ja tarvittaessa massavirtaa.

5.3 Tulosten laskeminen

Palamisreaktioiden perusteella voidaan määrittää mooliosuuksien avulla erikseen TRS-yhdisteiden (metyyliimerkaptaanin (CH_3SH), dimetyylidisulfidin ($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$), dimetyylisulfidin ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) tai rikkivedyn (H_2S)) ja VOC- yhdisteiden (tärpätin ($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$), metanolin (CH_3)) konsentraatio. Tulokset voidaan siten laskea vertailemalla niitä yhdisteen alempaan räjähdysrajaan. TRS- yhdisteissä käytetään tyypillisesti

dimetyylisulfidia vertailuyhdisteenä. Sillä on alin räjähdysraja (22 000 ppm = 2,2 %) ja se on tyypillisesti myös yleisimpiä hajukaasujen yhdisteistä. Rikkidioksidi voidaan muuntaa reaktioyhtälöiden avulla dimetyylisulfidiksi olettaen, että yksi mooli dimetyylisulfidia hapettuu yhdeksi mooliksi rikkidioksidia. VOC- yhdisteissä vertailuyhdisteenä käytetään tärpähtiä, jolla on alhaisin räjähdysraja (8000 ppm = 0,8%). Tärpähti voidaan muuttaa vastaavasti reaktioyhtälöiden avulla olettaen, että yksi mooli tärpähtiä vastaa 10 moolia hiilidioksidia. LEL- valvonnassa on turvallisinta käyttää tärpähtiä vertailuyhdisteenä ja olettaa, että kaikki tärpähti hapettuu hiilidioksidiksi, vaikka se hieman yliedustaa todellista tilannetta. Alla on esitetty tyypillinen tilanne, jossa laimeiden hajukaasujärjestelmän suunnittelussa hyvää tapaa noudattaen on käytetty tärpähtille LEL- rajaa 30 %. Tällöin tärpähtin konsentraatio ei saa olla yli $0,3 \times 8000 \text{ ppm} = 2400 \text{ ppm}$ (= 0,24 %) laimean hajukaasun keräily- ja käsittelysystemissä.

$$LEL (\%) = \frac{0.3\% (= 3000 \text{ ppm})}{0.8\% (= 8000 \text{ ppm})} \times 100\% = 30\% \text{ LEL}$$

Vaikka LEL- analysaattori ei anna todellista arvoa tärpähtin tai dimetyylisulfidin pitoisuudesta, se on riittävän tarkka LEL- rajan valvontaan ja ohjaukseen.

5.4 Sunila Oy:n laimeiden hajukaasujen alemman räjähdysrajan (LEL) mittari

Sunila Oy:ssä LEL-mittari on ollut koekäytössä 2000 luvun alkupuolelta lähtien. Alussa laitetta kehitettiin yhteistyössä PPM-Systemsin kanssa. Testilaitte saatiin alkuvuodesta 2002 sellaiseen toimintavarmuuteen että laite ostettiin Sunila Oy:n omaksi ja lisättiin automaatiojärjestelmään jatkuvatoimiseksi mittaukseksi. Kyseisessä analysaattorissa on TRS ja tärpähti mittaukset skaalattuna 0- 100 % alemmasta räjähdyspisteestä (LEL).

Sunila Oy:n mittauslaitteisto koostuu seuraavista pääkomponenteista: sondi, lämmitetty näytelinja, laimennusyksikkö, konverteri, näytteenkäsittely ja analysaattori (Siemens Ultramat 6). Laitteeseen tuleva mitattava kaasu laimennetaan kuivatulla paineilmalla suhteessa 1:50. Tämän jälkeen näyte johdetaan liekinestimen kautta konverterille, jossa tapahtuu rikkiyhdisteiden hapettuminen rikkidioksidiksi ja hiilivetyjen hapettuminen hiilidioksidiksi. Tämän jälkeen rikkidioksidi pitoisuus ja hiilidioksidi pitoisuus mitataan IR-detektorilla. Rikkidioksidi pitoisuus ilmoitetaan TRS-pitoisuutena ja hiilidioksidi pitoisuus TOC-pitoisuutena laimeissa hajukaasuissa. Analysaattorin mitta-alueet ovat skaalattu alueeseen TRS 0 – 5000 ppm ja TOC 0- 50000 ppm.

Sunila Oy:ssä laimeiden hajukaasujen näytteenottosondi analysaattorille sijaitsee keräilyn kokoojaputkessa juuri ennen LAHA-pesuria. Analysaattorin reagointinopeus (viive) ennen Sunila Oy:ssä tapahtunutta LAHA-räjähdystä (2004) oli tärpähtimittauksessa 1min 10s 0 - 29 % LEL ja TRS:ssä 58 s 0 - 45 % LEL. Räjähdysten jälkeen laitetta nopeutettiin minimoimalla analysaattorin kaikki näytetilavuudet ja suurentamalla näytepumppu. Tämän jälkeen viiveet olivat tärpähtillä 39 s 0 - 26 % LEL ja TRS:llä 40s 0 - 40.5 % LEL.

Sunila Oy:n LAHA-räjähdyksessä LEL-analysaattori reagoi ja aluksi aiheutti hakesiilon keräilyventtiilille lukituksen, mutta automaattinen lukituksen poisto aiheutti sen että keräilyventtiili avautui uudestaan, jonka seurauksena aiheutui LAHA-räjähdys. LAHA-

räjähdyksen jälkeen analysaattorin mittauksista rakennettiin turvalogiikan kautta LAHA-lukitukset sekä poistettiin automaattipalautukset. Analysaattorin mittaukset ohjaavat tällä hetkellä LAHA-järjestelmän laimennusilmoja, puhallinta ja polttoa.

Analysaattorin mittauksen tarkkuus, pysyvyys ja luotettavuus ovat olleet käyttökokemusten perusteella todella hyvä. Sunila Oy:n automaatio-osasto tarkastaa analysaattorin toiminnan kerran kuussa näytekaasuilla. Näytekaasuina on 1 prosenttinen rikkivety ja 2 prosenttinen maakaasu. Näytevirtauksen suuruus tarkastetaan aamukierroksilla 3 kertaa viikossa. Muita huoltoja joita analysaattoriin on jouduttu tekemään näinä vajaana 10 vuotena, on ollut näytteenottosondin puhdistuksia (keskimäärin kerta vuoteen), konvertterin lämpötila-antureiden uusimisia, näytteenottopumpun huoltoa ja näytteenoton magneettiventtiilien uusimisia.

LEL-analysaattori on vuoden 2004 jälkeen aiheuttanut muutaman oikean lukituksen laha-linjassa nousseen pitoisuuden johdosta. Lisäksi LEL-analysaattori häiriö -tieto on aiheuttanut muutamia aiheettomia laha-kaasujen kääntöjä pois poltosta. Nämä häiriöt ovat liittyneet näytteenkäsittelyn näytekaasun loppulämpötilaan, jotka ovat johtuneet analysaattorikaapin jäähdyttimen toimimattomuudesta.

Sunilan Oy:n kokemusten mukaan LEL-analysaattori on varsin toimiva ja vähän huoltoa kaipaava analysaattori verrattuna moneen muuhun analysaattoriin. Analysaattorin tuottama mittaustieto viiheet mukaan lukien on melko nopeaa kun hälytys/lukitusrajat asetetaan riittävän alas.

Comment [mnn20]: Lisätty
30.11.2009

5.5

Yhteenveto

Alla on lueteltu kokemuksia liittyen LEL- mittaukseen:

- LEL- mittauksella on mahdollista seurata räjähdysvaarallisten aineiden koostumusta prosessin eri ajotilanteissa riittävällä tarkkuudella. Täytyy muistaa, että hälytysraja on syytä asettaa riittävän alas, koska kaasun konsentraatio nousee yleensä nopeasti
- LEL- analysaattorin analysoiman hiilidioksidin perusteella voidaan määrittää tärpätin (VOC) konsentraatti ja sen prosenttiosuus LEL-rajasta (8000 ppm) ja vastaavasti rikkidioksidin perusteella voidaan määrittää dimetyylisulfidin (TRS) pitoisuus ja sen osuus räjähdysrajasta (22 000 ppm).
- Laimeiden hajukaasujen lauhtumattomien kaasujen haihtuvat hiilivety-yhdisteet koostuvat pääasiassa tärpätistä, metanolista ja etanolista. Turvallisinta on muuttaa kaikki muodostunut hiilidioksidi tärpätiksi ja vertailla sitä sen alarajaan
- LEL- analysaattorin päätarkoitus on ilmoittaa ennakoivasti kasvavasta pitoisuudesta laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmässä, jolloin puhutaan alueesta 20-100 % LEL. Analysaattori ei mittaa tarkasti alle 100 ppm:n pitoisuuksia
- Mittausvirheen minimoimiseksi näytteenottolinjan täytyy olla eristetty ja lämpösaattettu, jotta hajukaasuyhdisteiden lauhtumista ei tapahdu ennen analysointia.
- LEL- analysaattorin mittausta paikka on harkittava tarkkaan, jotta sillä olisi mahdollisimman hyvä ennakoitavuus.

- LEL-analysaattori itsessään ei takaa turvallista laimeiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmää.

6 YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Perussyy laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmässä tapahtuneisiin räjähdyksiin on ollut aina jonkun hajukaasukomponentin (tärpätti, metanoli, dimetyylisulfidi) pitoisuuden nousu yli alemman räjähdysrajan ja edelleen syttyminen korkeasta lämpötilasta tai staattisesta kipinästä. Tapahtuneiden räjähdysten perusteella voidaan todeta, että ne ovat tapahtuneet yleensä käynnistysten tai seisokkitilanteiden yhteydessä. Suurin yksittäinen syy laimeiden hajukaasukeräilyn konsentroitumiseen on ollut hakesiilon häiriöt käynnistyksen yhteydessä ja polttoliipeäsäiliön väkevät hajukaasut, jos ne ovat sekoittuneet laimeiden hajukaasujen järjestelmään.

Laimeiden hajukaasujen järjestelmä pyritään suunnittelemaan siten, että laimennusilman riittävyys kaikissa tilanteissa on riittävä. Lisäksi turvalukitukset keräilykohteissa on oltava toimivat. Viimeaikaisten räjähdysten perusteella suunnittelu ei kuitenkaan ole ollut riittävä kaikissa tilanteissa. Esimerkiksi hakesiilon höngistä johtuvat räjähdykset ovat lisänneet turvalukituksia hakesiilon toiminnan ympärille jokaisen räjähdyskerran jälkeen. Myös kiehutin (reboiler) keittämön paisutuskasuille ja puhdashöyryn valmistukseen hakkeen pasutuksessa, on otettu käyttöön monella tehtaalla. Näillä tehtailla ei hakesiilon hönkien konsentroitumisongelmia ole sen jälkeen ollut.

Hajukaasujen polttosuositus sisältää hyvin perustietouden, jotka tulee ottaa huomioon hajukaasujen poltossa soodakattilalla. Yksityiskohtaiseen keräilyyn liittyviin asioihin polttosuositus ei ota kantaa. Alla on esitetty ehdotuksia hajukaasujen polttosuosituksen päivittämiseen:

- Ohjeistus hakesiilon höngän keräily- ja käsittelyjärjestelmän turvallisuuden varmistamiseen. Hakesiilon höngät ovat kriittinen keräilykohde, joka vaikuttaa turvalliseen polttoon soodakattilalla.
- Mittaustekniikkaa (LEL- analysaattori) ja turvalukituksia koskevat suositukset keräily- ja käsittelykohteissa
- Lisätään viimeisimmät 2000-luvun vaurioesimerkit kappaleeseen 13
- Sisäpiippujen sijoittelu ja korkeuden määrittely otettava suunnittelussa huomioon

Jatkuvatoimisten analysaattoreiden mittausten menetelmät ovat kehittyneet viime vuosien aikana. Vaikka jatkuvatoiminen laimeiden hajukaasujen mittaaminen ei ole pakollista Suomen sellutehtailla, ovat alemman räjähdysrajan (LEL) analysaattorit tuoneet mahdollisuuden seurata riittävällä tarkkuudella laimeiden hajukaasujen konsentraatiota prosessin toiminnan aikana eri ajotilanteissa. LEL- analysaattorin käytön aikana on kuitenkin muistettava, että sijainti on harkittava tarkkaan ja hälytysraja on asetettava riittävän alhaiselle tasolle (tyypillisesti 20–30 % yhdisteen LEL- tasosta). Tärkeää on myös muistaa, että LEL- analysaattori itsessään ei varmista turvallista laimeiden hajukaasujen keräilyä ja käsittelyä. Tehtailla tulisi olla tiukat ja selkeät toimintaohjeet tilanteille, jossa LEL- analysaattori antaa hälytyksen, esimerkiksi mitä tehdään ensimmäiseksi, minne kaasut ohjataan tai miten hajukaasua laimennetaan. Liiallinen luottaminen LEL- analysaattoriin voi johtaa vaaratilanteisiin. Lukitusten liittäminen LEL- analysaattoriin tulisi harkita tarkkaan tapauskohtaisesti, jotta välttyttäisi liian automatiikan tuomista riskeistä.

Ongelmana monessa räjähdystapauksissa on ollut kaasun nopea konsentroituminen ylösajon tai prosessimuutoksen seurauksena. Tämä on otettava huomioon mietittäessä turvalukituksia häiriökohteisiin ja valittaessa LEL- mittauksen sijaintia. Automaation tulisi ennakoida tietyistä prosessin parametreista tuleva konsentraatiopiikki ja toimia etukäteen. Yhtenä esimerkkinä voitaisiin mainita äkillisen lämpötilan nousun tietyllä aikagradientilla hakesiilossa, sillä on hakesiilon kaasuista johtuvia räjähdysisiä, joissa lämpötilalukitusraja ei ole ehtinyt tarpeeksi nopeasti mukaan kääntämään hajukaasuja ohitukseen.

7

VIITTEET

Pekkanen M., Laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmän selvitys, Pöyry Industry Oy, 2004.

Parviainen K., Winberg K., Nordbäck K., Pietilä T., Mattila L., Heikkinen T., Öhman H., Onnettomuustutkintaraaportti, UPM Pietarsaari, Sellutehdas, Räjähdys laimeiden hajukaasujen piipussa 28.12.2008.

Pisto O., Automaatiotyöryhmän kokous II/2008. Muistio 16A0913-B0324, 28.4.2008

Partanen J., Palmén M., Munukka A., Onnettomuustutkintaraaportti Dnro 4647/06/2004, Räjähdys Sunila Oy:n laimeiden hajukaasujen järjestelmässä 19.10.2004.

Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee (BLRBAC), ” Recommended Good Practice for the Thermal Oxidation of Waste Streams in Black Liquor Recovery Boilers, 2008.

Vakkilainen E., Hajukaasujen polttosuositus. Suomen Soodakattilayhdistys, 2005.

Tamminen A., Online LEL- Analyzer for DNCG System Control, Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee (BLRBAC) 2005 Spring Meeting Atlanta, Georgia.

Metso Power: HAZOP tulisi tehdä aina, kun muutetaan järjestelmää eli myös asiakkaan tekemät omat muutokset ja kytkennät

Kaasujen lahdutusta ja lämmitystä ei tulisi lopettaa seisakeissa ja ohitustilanteissa, koska silloin tulee paljon lauhteita kanaviin ja piippuun. Varsinkin kylminä aikoina kanaviin helposti lauhtuu suuria määriä myös syttyviä komponentteja. Pienillä virtauksilla tällaiset lauhtumiset voi myös periaatteessa saada virtauksen väärään suuntaan ja imaista kaasut piipunpäästä sisään päin.

LIITE VII

Muiden työryhmien kuulumiset sekä SKYREC

Markus Nieminen, Pöyry

OTR kuulumiset

Soodakattilapäivä 2009

- Soodakattilapäivä 29.10.2009 Sokos Hotel Flamingo
 - 75 henkilöä, 10 luentoa
 - cocktailtilaisuuden tarjosi Andritz
 - Yhdistyksen viiri nro.16 Mauri Loukialalle
 - Yhdistyksen opinnäytetyöpalkinto Niklas Vähä-Savolle (minuuttisondi)
- Ensi vuoden Soodakattilapäivä todennäköisesti 27.10.2010 Tampereella.
 - Energiamessut 26.10-29.10.2010

Toivottuja tutkimusaiheita

- Lentotuhkan määrä ja korrelaatio sille
- Isojen soodakattiloiden käytön ongelmia
- Soodakattiloiden merkitys voimantuotannossa
- Polttolipeen mäntyöljy/suopapitoisuuden vaikutus tulipesäprosesseihin (mm. reduktio)
- Sulakorroosio
- Typen poisto mustalipeästä/sulasta/viherlipeästä
- Soodakattiloiden N-taseet
- Höngän NH₃
- Sulan syanaattipitoisuus / sulan koostumus
- Sähkön tuotannon maksimointi
- Fossiilisten polttoaineiden korvaaminen
- Kiinteän polttoaineen poltto soodakattilassa / meesauunissa
- Pohjan materiaalit
- Vesikemia
- Käyttöä tukevat tutkimukset, jotka ovat helposti vietävissä (ymmärrettävissä) tehdasympäristöön
- "Flingersches diagram" soodakattiloille eli savukaasun ja putken pintalämpötilan yhteys tulistinten korroosioon

Toivottuja luentoaiheita

- Hajukaasujen turvallinen keräily
- Soodakattilan ylemmän tason ohjausjärjestelmät
- Kunnonvalvonta, kunnonseuranta
- Soodakattiloiden N-taseet
- Höngän NH₃
- Sulan syanaattipitoisuus / sulan koostumus
- Soodakattilan päästöt
- Yleinen EU-päästönormisto
- Vuoden aikana tapahtuneita isoja käyttöhäiriöitä
- Energian tuoton innovaatiot sellutehtaassa
- Vesikemia
- Soodakattilan vaihtoehtoiset polttoaineet
- Soodakattilassa poltettavan väkevän hajukaasun tukipolttoaineen tarpeellisuus
- Poistettavan tuhkan lämpötilan vaihtelun estäminen eli miten vältettäisiin kuumat ”mällit” jotka rikkoo tuhkakuljettinta
- Uudet tarkastusmenetelmät soodakattiloissa

Konemestaripäivät 2010

- Konemestaripäivät 2010
 - Scandic Hotel Oscar / SE Varkaus 10-11.2.2010
- Luennot
 - Suomen vauriot
 - Ruotsin vauriot
 - Minuuttisondi-koulutusluento, Niklas Vähä-Savo, ÅA
 - Vastuukysymykset, Lars-Martin Wikström
 - Ultraäänilaite kattilan sisäpuoliseen tarkastukseen, Timo Karjunen, Boildec
 - Andritz
 - Metso
- Mahdollinen vedenkäsittelyn workshop-koulutuspäivä 10.2.
 - Järjestäjänä Teollisuuden Vesi Oy
 - Erillinen ilmoittautuminen

ATR kuulumiset

Käytönaikaiset määräaikaistestaukset tehtailla

- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Selvitetään seisokin vaativia määräaikaistestauksia soodakattilalla. Vastauksia saatu 5 kattilalta, vuoden loppuun mennessä kasassa 9 kattilaa (käynti tehtaalla, puhelinneuvottelu), joiden perusteella tehdään yhteenveto
- **Turva-automaatiosuosituksen päivitys**
- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** ”Riskien luokittelun kalibrointi eheystasojen määrittämiseksi” – työn päätteeksi päivitetään turva-automaatiosuositus. Työ aloitettiin keväällä 2007 ja on valmis vuoden 2009 loppuun mennessä. Yli 100 sivua..

Kattilarakennuksen sähkötekniset turvajärjestelmät

- **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Projektin tavoitteena on selvittää tämän hetkinen standardi- ja säädöstilanne sekä vakuutusyhtiöiden asettamat ohjeistukset/vaatimukset seuraavilta osa-alueilta

LTR kuulumiset

Minuuttisondiprojekti (1/2)

- Minuuttisondi
 - Tavoitteena menetelmä jolla carry-over (arvio) saataisiin nopeasti selville, ei tarvittaisi ilmajäähdytteistä sondia
 - Projekti on valmis, suomenkielinen yhteenvetoraportti, kuvasarja on julkaistu kotisivuilla
 - Opinnäytetyöpalkinnon saaja, esitys Soodakattilapäivillä
 - Koulutusluento Konemestaripäivillä 2010
 - Vertaamalla kattilassa ollutta minuuttisondia kuvasarjaan, voi arvioida mittausajan ja kattilan kuorman perusteella -> carryover määrä $\text{g/Nm}^3 \text{ dfg}$
 - Vain hetkellinen arvo (10 – 30s)
 - Olosuhteet vaihtelevat kattilan eri puolilla, sondi syvyys kattilassa 1m
 - Perustuu silmämääräiseen arvioon

Minuuttisondi-projekti (2/2)



Peittävyysaste: 10%

	Kuorma %				
	60	80	100	120	
10 s	1.8	1.3	1.1	0.9	g/Nm ³ dfg
20 s	0.9	0.7	0.5	0.5	g/Nm ³ dfg
30 s	0.6	0.5	0.4	0.3	g/Nm ³ dfg



Peittävyysaste: 30%

	Kuorma %				
	60	80	100	120	
10 s	5.5	4.1	3.3	2.7	g/Nm ³ dfg
20 s	2.7	2.0	1.6	1.4	g/Nm ³ dfg
30 s	1.8	1.4	1.1	0.9	g/Nm ³ dfg



Peittävyysaste: 20%

	Kuorma %				
	60	80	100	120	
10 s	3.6	2.7	2.2	1.8	g/Nm ³ dfg
20 s	1.8	1.4	1.1	0.9	g/Nm ³ dfg
30 s	1.2	0.9	0.7	0.6	g/Nm ³ dfg



Peittävyysaste: 38%

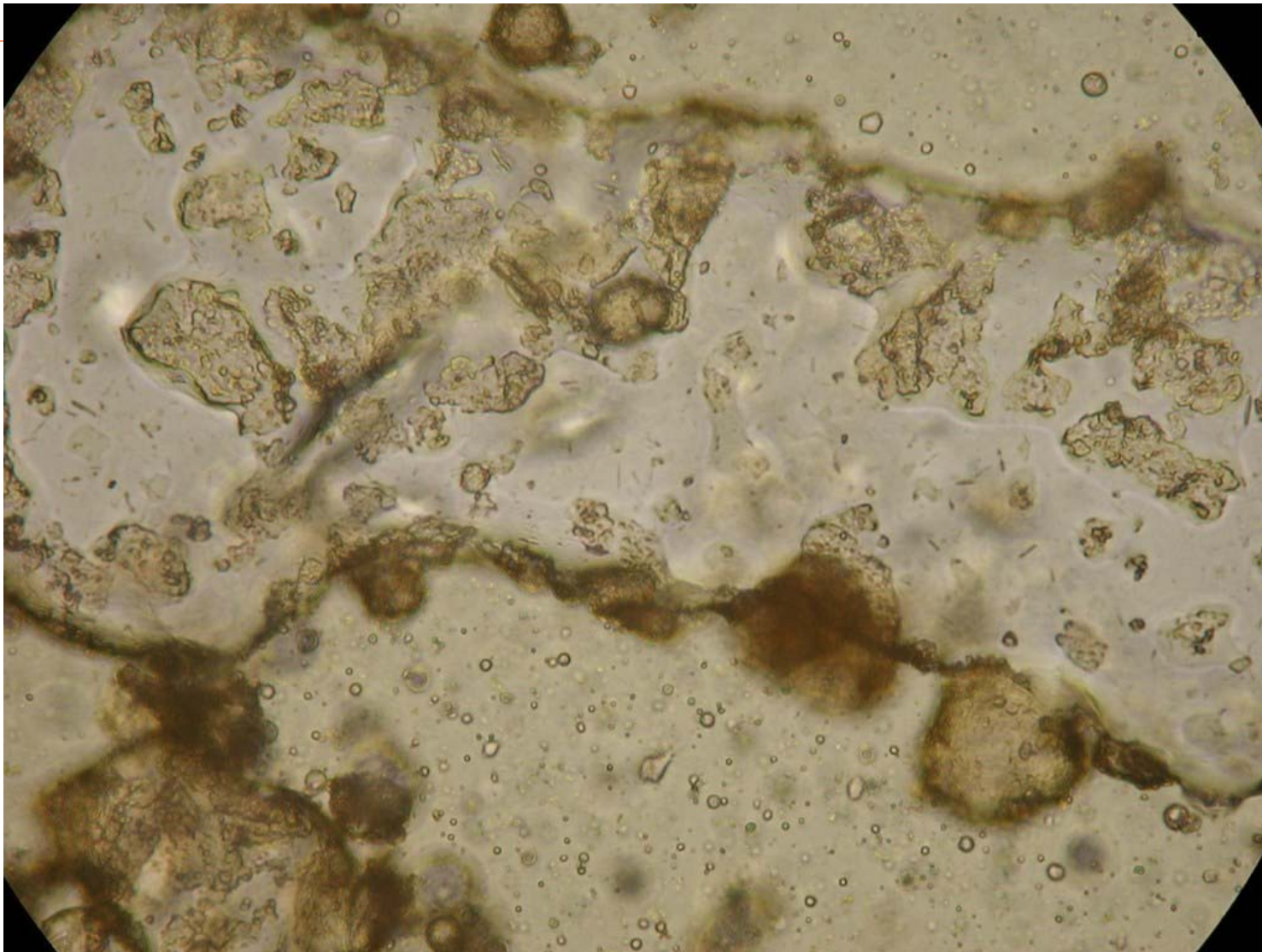
	Kuorma %				
	60	80	100	120	
10 s	6.9	5.2	4.1	3.5	g/Nm ³ dfg
20 s	3.5	2.6	2.1	1.7	g/Nm ³ dfg
30 s	2.3	1.7	1.4	1.2	g/Nm ³ dfg

Työvaiheet

1. Koemateriaalin hankinta, 2 tehdasta (Rauma/Kymi) **Valmis**
 - havutehdas ja havu + koivutehdas
 - viher- ja valkolipeä, NaOH + mahd. muita tarvikkeita
 - mäntyöljyä

2. Ligniinilautan rakenteen tutkiminen **Valmis**
 - mikroskooppivalokuvasarja
 - pyritään verifioimaan/kumoamaan oletettu rakenne
 - määritetään komponenttien osuudet (ligniini, mö, vesi)

3. Erottumisen aikariippuvuus **Valmis**
 - selvitetään erottumisnopeus (putkimenetelmä)
 - tehtävä tehtaalla. Emävesi muuttuu vanhetessaan
 - voidaan tehdä laite, esim. 2 m läpinäkyvä PC tai PVC-putki



Ligniini-lautan rakenne

400x

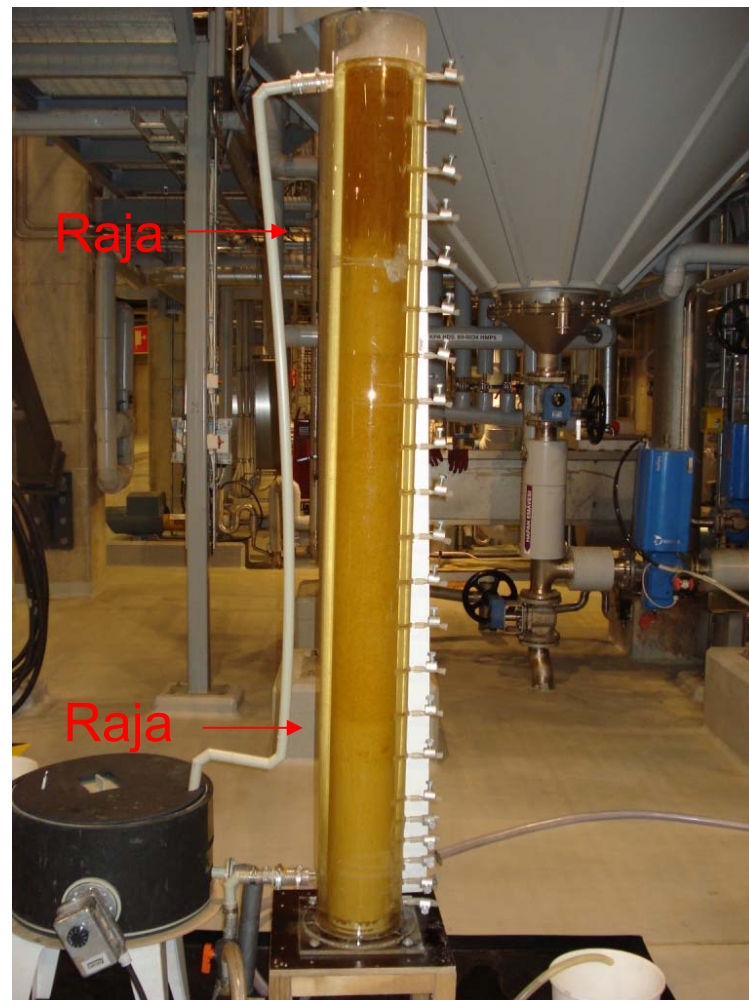
Hiutalemainen ligniinipöly

Emävesi-projekti (3/10)

Tehdas A (Rauma) 45 min

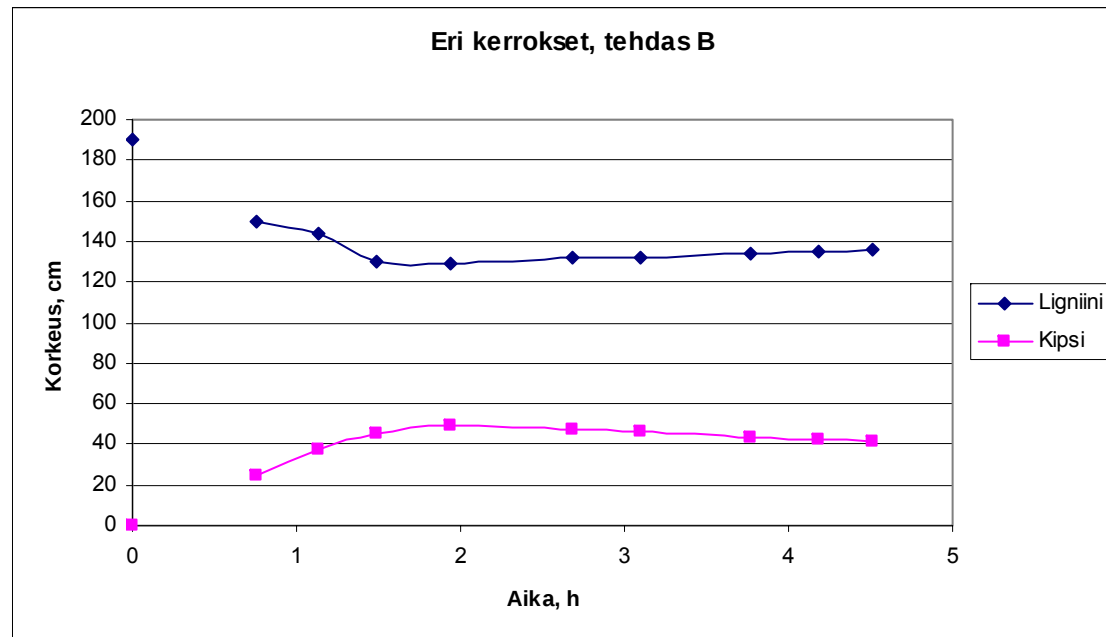


Tehdas B (Kymi) 1,5 tuntia



Emävesiprojekti (4/10)

Erottumisen aikariippuvuus



Alkuvaiheessa: Kerrokset erottuvat
Loppuvaiheessa: Kerrokset tiivistyvät

Emävesi-projekti (5/10)

4. Kalsiumsakan erottaminen (labrassa)

Valmis

- selvitetään miten hyvin saadaan Ca erotetuksi
- kokeillaan apuaineita (viherlipeä, Na_2CO_3 (?))
- vaihdellaan aika ja annosteluja
- analyysit (KCL)

5. Öljy + ligniinkerroksen käsittely

Valmis (?)

5.1 Ligniinin liuottaminen lipeällä

- valkolipeä ja NaOH
- selvitetään vaadittavia olosuhteita (aika, lämpötila, annostelut)

5.2 Lämpö (ja paine)-käsittely

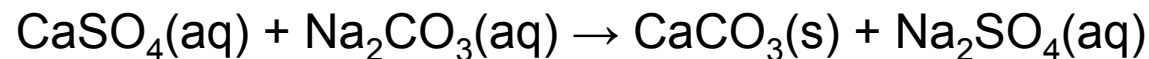
- saadaanko yhtenäinen öljykerros syntymään?
- autoklavointi (T $\rightarrow$ P)
- vaihdellaan lämpötila ja aika (max 180 °C ?)
- auttaako mö-lisäys?

LTR lisäys: Komponenttianalyysit lämpökäsitelystä MÖ:stä laadun huononemisen selvittämiseksi

Kalsiumsakan erottaminen

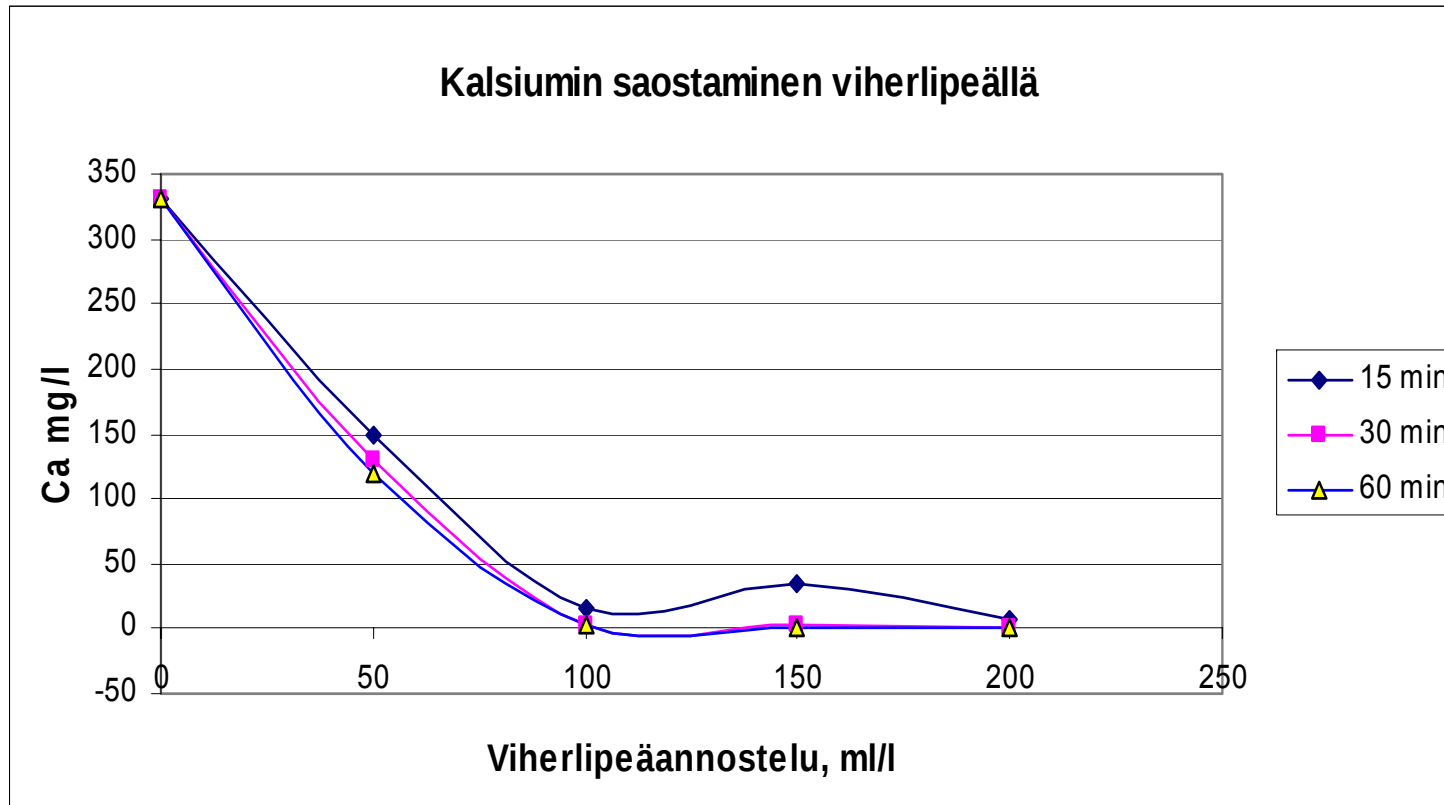
Tarkoitus: Kalsiumin erottaminen emäveden vesiosasta jotta sen voi viedä haihduttamon peräpäähän ilman lämpöpintojen likaantumisriskiä

Emäveteen liuennut kalsium (CaSO_4) saostetaan niukkaliukoiseena karbonaattina (CaCO_3)



Koe: Vesiosaan (ilman kiinteää CaSO_4) lisättiin viherlipeää
Lämpötila 85 oC
Vaihdeltiin aika ja viherlipeäannostelu
VihL 50 - 200 ml/l
Aika 15 min – 1h vesihauteella

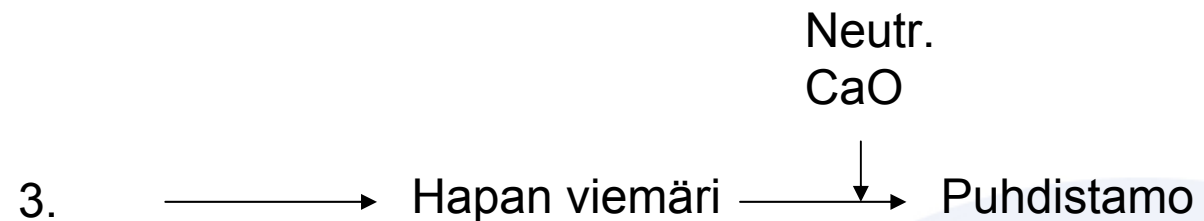
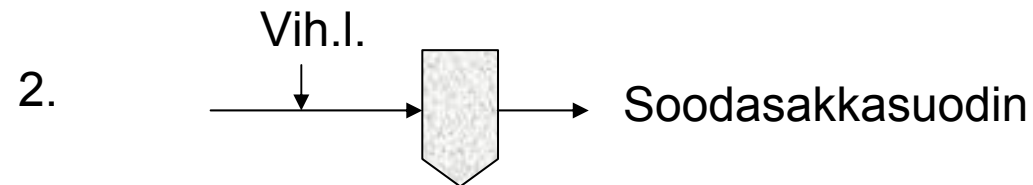
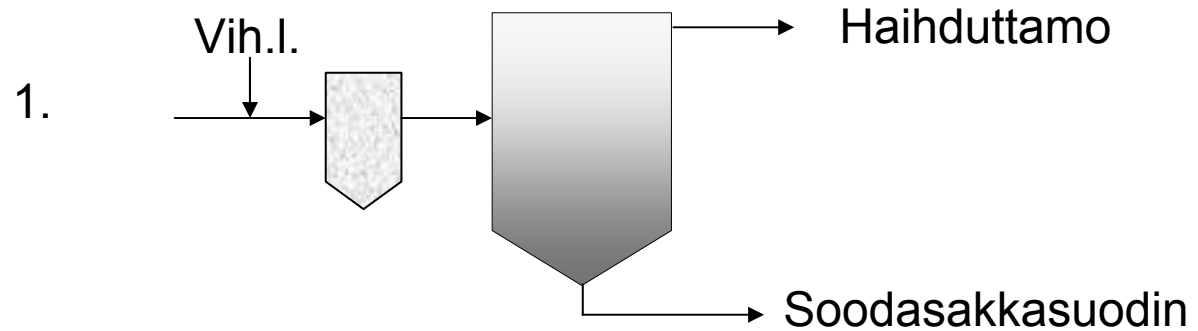
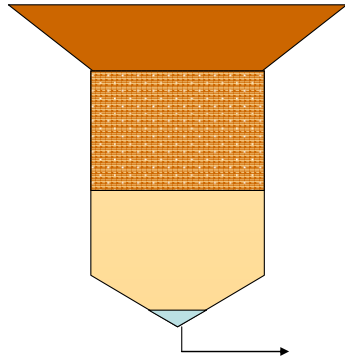
Emävesiprojekti (7/10)



Selkeytyminen nopeinta annostelussa 50 ml/l (pH 10), mutta vesi ei puhdistu täysin. Sopiva annostelu 100 ml/l (l/m³) (pH 12). Ajan oltava vähintään 30 min täydellisen saostuksen saavuttamiseksi.

Emävesi-projekti (8/10)

Vaihtoehtoja
kipsi+vesiosan
käsittelyyn



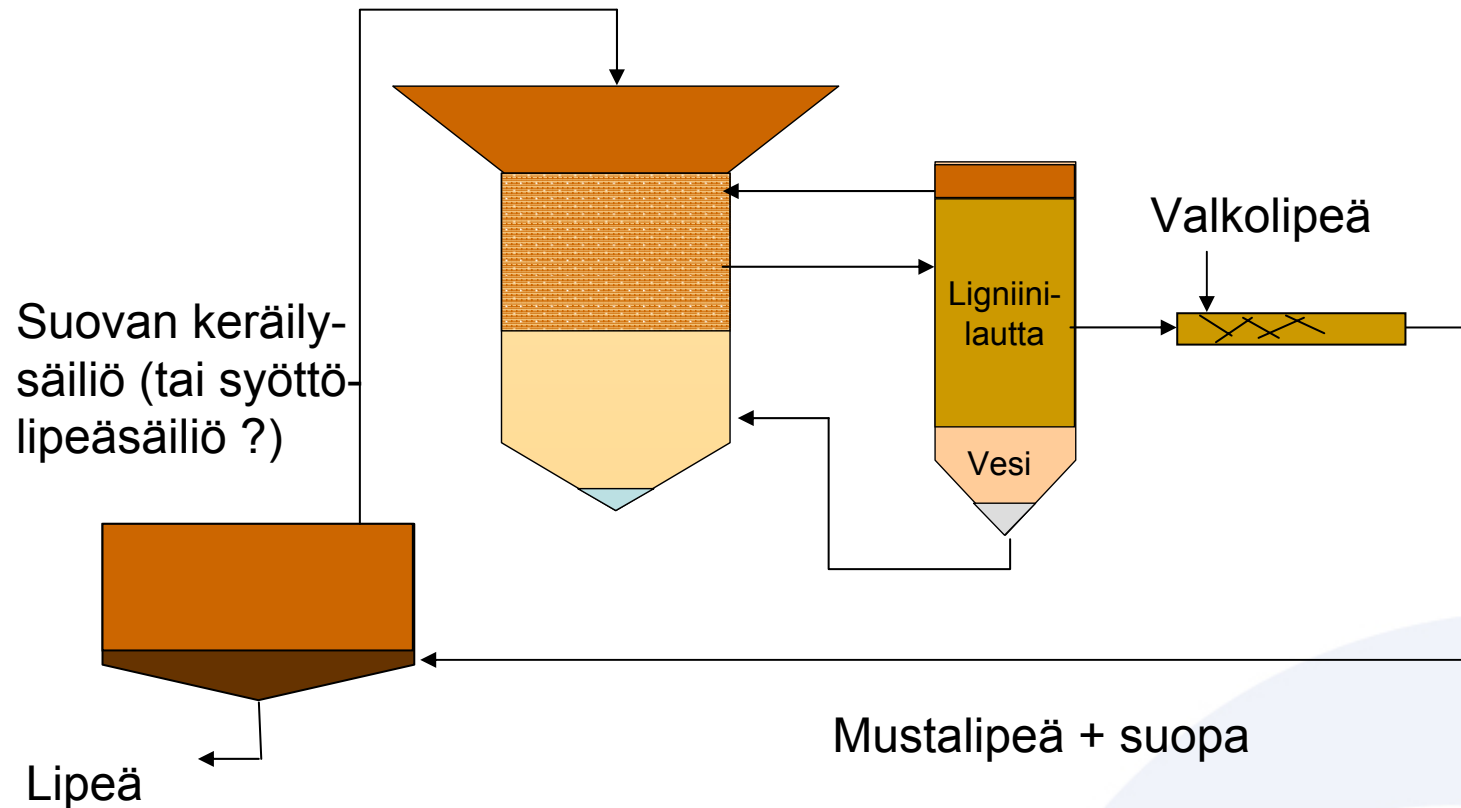
Vaihtoehdot 2 ja 3: haihdutussäästö

Vaihtoehto 3: Merkittävä vaikutus rikkitaseseen

Emävesi-projekti (9/10)

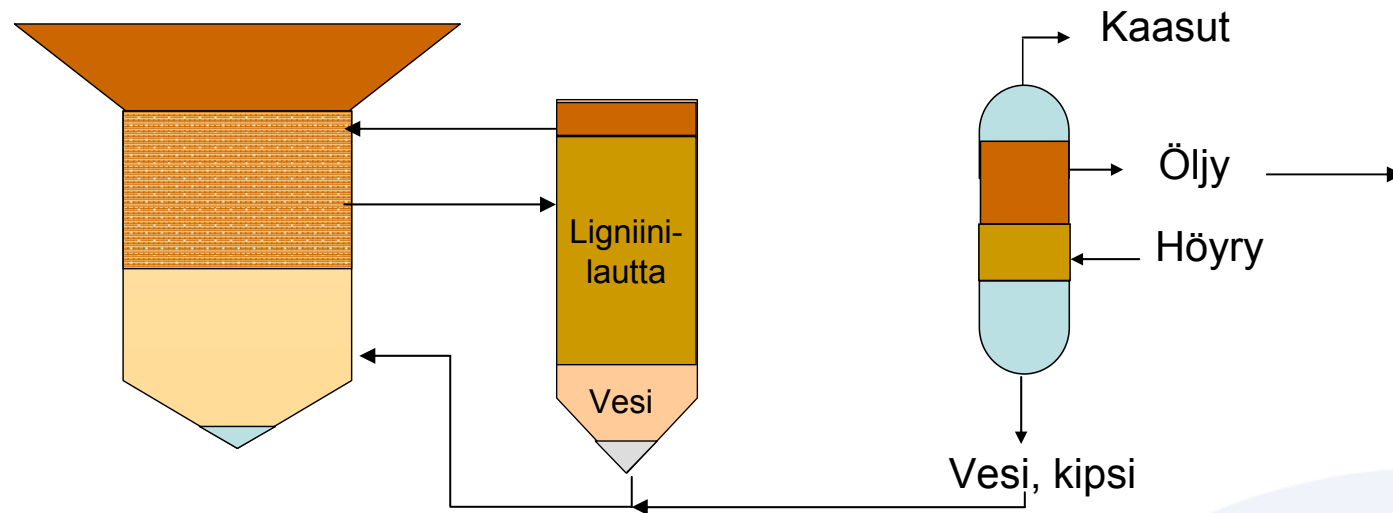
Öljy + ligniiniosan käsittely:

Vaihtoehto 1. Prosessi suovan liouotuksella valkolipeään



Emävesi-projekti (10/10)

Öljy + ligniiniosan käsittely:
Vaihtoehto 2. Prosessi painekuumennuksella



LTR Projektiehdotuksia

- LTY diplomityö: Sellutehtaan lipeäsäiliöiden optimaalinen koko – toiminnan simulointi
- LTY diplomityö: Höyrytasojen optimaaliset paineet
 - Sellutehtaan painetason valinnat perustuvat melko vanhoihin valintoihin. Matalapainehöyryn paineen ja välipainehöyryn paineen arvot vaikuttavat sellutehtaan sähköntuotantoon. Matalampi paine merkitsee enemmän sähköä. Toisaalta matalampi paine merkitsee isompia höyrylinjoja ja vastaavasti isompia investointikustannuksia. Samoin esimerkiksi sellun kuivauksen investointi (kapasiteetti) riippuu valitusta vastapaineesta.
 - Miten hyvin tuloksia voidaan hyödyntää kaikilla tehtailla vai onko projektista hyötyä vain tehtaalle joka osallistuu projektiin.
- Vierasaineet kemikaalikierrossa
 - Ongelmia on syntynyt kun biolietettä, jossa paperitehtaan jätevesiä, on sekoitettu mustalipeään ja ajettu haihduttamolle. Epäpuhtaudet (alumiini, pii ja natrium) ovat reagoineet keskenään tukkien haihduttamon yksiköitä.
 - Alumiinin poisto biolietteestä mahdollista?
 - Kuinka paljon biolietettä voidaan turvallisesti sekoittaa mustalipeään ilman ongelmia?
- Mustalipeän viskositeetti
 - Korkea kuiva-aine vaikeuttaa lipeän syöttämistä kattilaan. Ongelmia kun kuiva-aine 82 – 83 %

KTR / SKYREC kuulumiset

WP1:Uudet soodakattilakonseptit sähköntuotannossa

- *S1: Soodakattilan polttoainevalikoiman laajentaminen*
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Työssä selvitetään eri biopolttoaineiden sekoittamisen vaikutusta mustalipeän palamiseen.
 - **Projektin tilanne:** Työ on valmistunut ja hyväksytty SKYREC-projektin johtoryhmässä. Jatko-osa tulossa, jossa keskitytään kuoreen ja puujätteeseen.
- *S3: Soodakattila läpivirtauskattilana – konseptitarkastelut*
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Työssä tehdään esiselvitys mahdollisuuksista toteuttaa soodakattila läpivirtauskattilana ja samalla nostaa merkittävästi sähköntuotannon hyötysuhdetta.
 - Työ tilattu Lappeenrannan Teknilliseltä yliopistolta, työn vastuullisena johtajana toimii Esa Vakkilainen. Työn on tarkoitus valmistua tammikuun 2010 loppuun mennessä. Raportti luonnos tulossa joulukuun kokoukseen

WP2: Tulistetun höyryn lämpötilan kohottaminen

T3: Korroosiokemia korkeilla höyrynarvoilla

- **Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla pelkistävässä olosuhteissa - laboratoriomittaukset**
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Työssä tutkitaan pelkistävien olosuhteiden vaikutusta tulistinkorroosioon samantyyppisillä suoloilla ja teräksillä kuin SoTu II – projektissa on aiemmin tehty.
 - Kokeet suoritetaan laboriokokeina Åbo Akademiassa. Työn on tarkoitus valmistua vuoden 2009 loppuun mennessä.
 - **Projektin tilanne:** Laboriokokeet ovat aikataulussa, alustava raportti valmistuu tulossa joulukuun kokoukseen
- **Tulistinputkimateriaalien korroosiotutkimus soodakattilalla**
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Tulistinmateriaalien kenttätutkimus on tilattu VTT:ltä. Kokeet on tarkoitus tehdä syksyn 2009 aikana. Työn tekee Markku Orjala.
 - **Projektin tilanne:** Valmistelut on aloitettu mutta projekti on myöhästynyt. Viimeiset kokeessa käytettävät materiaalit saapuvat Sandvikilta ja Sumitomolta viikolla 48. 1000 tunnin koe on tarkoitus tehdä Joutsenon kattilalla, jolla on ollut seisokkeja.

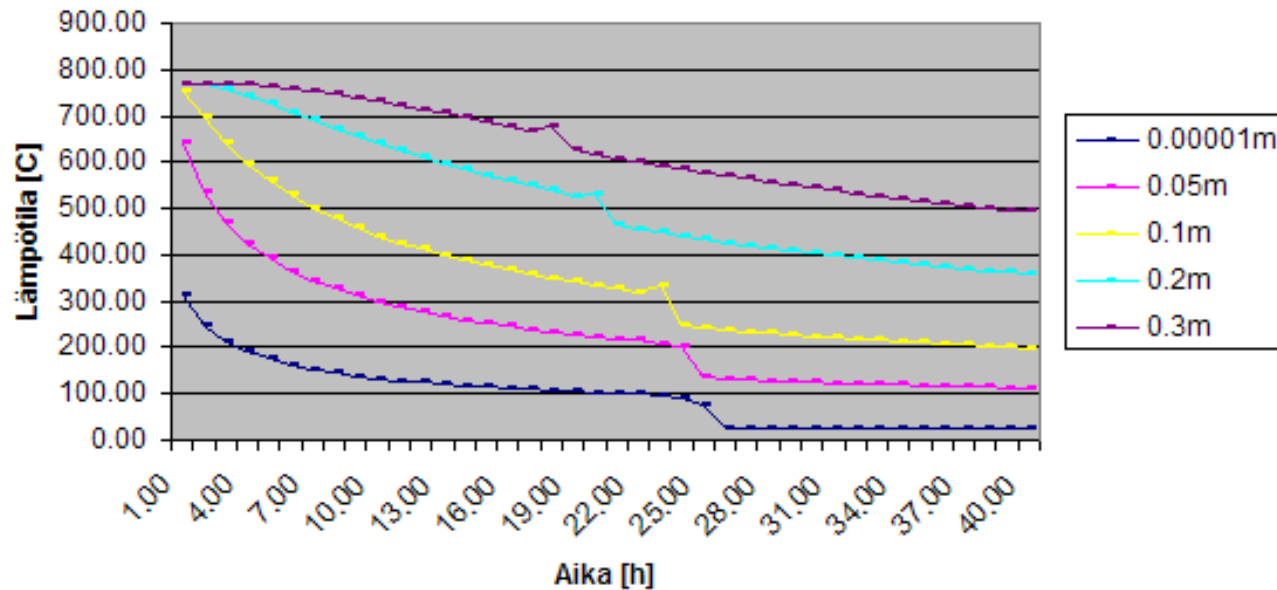
WP3: Soodakattilan höyrönpaineen nostaminen

- *TP3: Tulipesämateriaalit korkeapaineisessa soodakattilassa*
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Tutkimuksessa pyritään määrittämään eri materiaalien korroosionopeus yhdessä ennalta valitussa lämpötilassa. Kokeet tehdään Joutsenon soodakattilan tulipesässä ja pyritään toteuttamaan niin, että kaikkien materiaalien pintalämpötilan keskiarvo on tavoitelämpötila $\pm 10^\circ \text{C}$. Sopimus kattaa neljä materiaalikoetta ja vain onnistuneista kokeista on luvattu laskuttaa.
 - Kokeet suoritetaan kesään 2010 mennessä.
 - **Projektin tilanne:** Ensimmäiset materiaalikoheet Joutsenon tehtaalla on tehty kahdesti, mutta ne ovat epäonnistuneet. Toinen koe keskeytyi 750 h jälkeen ilmapuhaltimen lakattua toimimasta sähkönsyötön katketessa. Sähkökatko tapahtui, koska pistorasian vikavirtasuojia oli lauennut laitteessa tapahtuneen vuotovirran takia.
 - Uutta koetta varten vikavirtasuojia ohitetaan ja tehdään puhaltimen pysähtymisestä hälytys valvomoon. Lisäksi mietitään varajäähdytysjärjestelmän rakentamista laitteeseen. Uusi koe aloitetaan mahdollisimman pian.
 - Kestoisuustyöryhmän puheenjohtaja on keskustellut Karjusen kanssa epäonnistuneiden kokeiden laskutuksesta. Mahdollisesti ainakin sondin kokoamisen kustannuksia maksettaisiin. VTT:n kanssa on neuvoteltava uusien koepalojen valmistuksen kustannuksista, sopimus VTT:n kanssa kattaa neljän kokeen koepalojen valmistuksen ja analysoinnin.

WP3: Soodakattilan höyrynpaineen nostaminen

- *TP2: Tulipesän lämpökuorman vaikutus kattilan mitoitukseen*
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** ”Soodakattilan keon lämmönsiirto-ominaisuudet – jäähtymisnopeuden simulointi” ajatuksena on selvittää sulakeon jäähtymistä hätäpysäytyksen jälkeen.
 - **Projektin tilanne:** Projektista on valmistunut Tanja Pentinsaaren (LTY) diplomityö ”Muutosilmiöt soodakattilakeossa”. Työ julkaistaan yhdistyksen raporttina.
 - Simuloinnissa oletettu sulakeon olevan 0.6 metriä korkea ja muodoltaan symmetrinen. Keon sisässä ei oleteta tapahtuvan lämpöä kuluttavia reaktioita. -> Soodakattilan keko on dynaaminen. Sen muoto ja koko vaihtuvat nopeasti

Tulipesän lämpökuorman vaikutus kattilan mitoitukseen



Laskentamallilla (kuva yläpuolella) saadun tuloksen mukaan turvallinen n.500°C asteen lämpötilan saavuttaminen vaatii 0.6 m korkealla keolla reilusti yli yhden vuorokauden.

Eri korkuistensulakekojen jäähtymisaika on esitetty oikealla.

Sulakeon koko [m]	Jäähtymisaika [h]
0.1	2.5
0.2	6.5
0.4	19
0.6	39
0.8	69
1	108
1.2	154
1.4	202
1.6	255
1.8	313
2	382

WP4: Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen

- *V1: Olemassa olevan tiedon analysointi ja hyödyntäminen*
- **Veden laadun ja kattilakemikaalien vaikutus soodakattiloiden lisäveden, höyryn sekä lauhteen laatuun**
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Työssä tehdään TOC-taseen mittaus Laminating Papersin tehtaalla Kotkassa. Työn tekee Teollisuuden Vesi Oy kevään 2009 aikana.
 - **Projektin tilanne:** Projektin loppuraportti on julkaistu yhdistyksen kotisivuilla SKYREC-raporteissa.
- **TOC-poistomenetelmät ja niiden soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen**
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Teollisuuden Vesi Oy:ltä on tilattu työ ”TOC-poistomenetelmät ja niiden soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen”, joka on käynnistynyt syyskuun alussa. Työssä tehdään kirjallisuusselvitys TOC:n poistoon tarkoitettuista kaupallisista menetelmistä sekä tutkitaan ioninvaihtoa ja orgaanista kuormitusta. Työn on tarkoitus valmistua vuoden 2009 loppuun mennessä
 - **Projektin tilanne:** Työ on aloitettu ja etenee aikataulussa. Tulokset joulukuun kokoukseen

WP4: Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen

- **Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen**
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Tutkimuksessa selvitetään kolmen samaa pintavettä raakavetenään käyttävän laitoksen prosessin, kemikalioinnin ja aktiivihiiликäsittelyn vaikutusta kemiallisesti puhdistetun veden laatuun, TOC:n vähenemiseen ja käyttökelpoisuuteen lisäveden ja myös paperin valmistusprosessiin. Työ on tilattu diplomityönä Oulun yliopistolta ja sen on tarkoitus valmistua toukokuun loppuun mennessä 2010.
 - **Projektin tilanne:** Diplomityöntekijä Tero Luukkonen on aloittanut työn asemapaikkanaan Stora Enso Oulun tehdas.
- *V4: Kalvon muodostuminen autoklaavikokeissa*
 - **Tavoite, toteutus ja aikataulu:** Projektissa selvitetään in-situ ja ex-situ mittauksin vedenlaadun vaikutusta hiili-/niukkaseosteisen teräksen pinnalle muodostuvan magnetiittipassiivikerroksen muodostumiseen ja sen suojauskykyyn/pysyvyyteen. Tutkimuksessa saadaan tietoa myös amiinien sekä luonnon orgaanisen aineksen termisen hajoamisen nopeudesta. Työ on tilattu VTT:ltä ja sen on tarkoitus valmistua huhtikuun loppuun mennessä 2010.
 - **Projektin tilanne:** VTT on aloittanut projektin valmistelut ja on ehdottanut seuraavia amiineja tutkittavaksi:
 - sykloheksyyliamiini
 - 2-amino-2-metyyli-1-propanoli
 - morfoliini