



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Soodakattilan keon
lämmönsiirto-ominaisuudet
- Kirjallisuuskatsaus**

**Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Professori Esa Vakkilainen**

30.6.2009

Raportti 4/2009

16A0913-E0102

Soodakattilan keon lämmönsiirto-ominaisuudet – Kirjallisuuskatsaus

Soodakattilayhdistys ry

30.12.2008

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto
Professori Esa Vakkilainen

SISÄLLYSLUETTELO

1	Johdanto	3
2	Tavoitteet	4
3	Soodakattilakekotutkimuksia	5
3.1	Sulavesiräjähdytystutkimus	5
3.2	Soodakattiloiden syöpymistutkimus Suomessa	5
3.3	Arthur D. Little Raportti	5
3.4	Ruotsin kattilan toiminnantutkimus	5
3.5	IPST/Sumnicht kekomalli	6
3.6	Suomi 1990-luvun alku	6
3.7	Sulan jäähtyminen Varkaudessa	6
3.8	Toronton keon lämpötilamittaukset	6
3.9	IPST keon polttokokeet	7
3.10	Albanyn hätäjähdytyskokeet	7
3.11	Sulan jäähtyminen / Toronto	7
3.12	TTY - kekomalli	7
3.13	Åbo Akademi - kekomalli	7
4	Soodakattilan keko	9
4.1	Keon ilmanjako	11
4.2	Lipeän ruiskutus	12
4.3	Keon muoto ja rakenne	13
4.4	Sulan koostumus	14
5	Mittaukset keon lämpötilaprofiilista, kaasukoostumuksesta ja kekonäytteet	15
5.1	Keon lämpötilaprofiili	15
5.2	Keon kaasukoostumus	18
5.3	Kekonäytteiden otto	19
5.4	Keon tiheys	22
5.5	Keon ja sulan lämmönjohtavuus	23
6	Keon lämpöteknisten ominaisuuksien yhteenveto	25
7	Mahdollisuudet jäähdyttää kekoa	26
7.1	Keon jäähdyttäminen	26
7.2	Keon lämpösisältö	26
7.3	Lämpövuoto pohjan läpi	27
8	Huomioita	28
9	Mahdollisia jatkotutkimuksia	29
10	Yhteenveto	30

1

JOHDANTO

Suomen Soodakattilayhdistys ry on halunnut selvittää, miten soodakattilan keko käyttäytyy kattilan pysäyttämisen jälkeen.

Soodakattilan pysäytys hoidetaan normaalitilanteessa siten, että tulipesän pohjalle jää mahdollisimman vähän reagoimatonta epäorgaanista suolaa. Säättämällä sopivasti lipeän polttoa ja apupolttoainetta saadaan suurin osa keosta poistumaan sulakouruista. Lisäksi käytetään lipeäpumppausta. Jos kattilan toimintahäiriön vuoksi joudutaan kattilan poltto äkillisesti pysäyttämään, kattilan pohjalle saattaa jäädä metrien paksuinen keko, joka sisältää sulaa ja palamatonta lipeää.

Ongelmia kattilan pohjalle jäänyt sulakeko aiheuttaa, koska se jäähtyy erittäin hitaasti. Tällöin keon murtumasta voi esiin tulla kuumaa sulaa, joka aiheuttaa työtaturman vaaran. Mikäli kuuman sulan kanssa pääsee kosketuksiin vettä, voi seurauksena olla ns. sulavesiräjähdyks. Äkillisesti kuumentuva vesi höyrystyy ja luo kattilan tulipesään paineiskun, joka hajottaa kattilan tulipesän.

Vaaran arvioinnin takia keon lämpötila ja jäähtymisnopeus on arvioitava. Tähän ei ole ollut selkeää menetelmää.

2

TAVOITTEET

Tämä raportti pyrkii luomaan yhteenvedon tähän mennessä tehdyistä soodakattilan keon tutkimuksista. Erityisesti on keskitytty seuraaviin asioihin

1. Kirjallisuuskatsauksessa on luetteloitu tehdyt tutkimukset ja kunkin tutkimuksen tärkeimmät tulokset.
2. Esitetyn tutkimustiedon perusteella on vedetty yhteen soodakattilan keon tärkeät ominaisuudet; tiheys, lämmönjohtavuus, lämpökapasiteetti ja diffusiviteetti.
3. Tiedot keon mitatuista lämpötilaprofiileista on koottu yhteen.
4. Viimeiseksi on esitetty yhdysvaltalaisia kokemuksia mahdollisuuksista nopeuttaa keon jäähtymistä ruiskuttamalla jotain lisäainetta kattilaan.

3 SOODAKATTILAKEKOTUTKIMUKSIA

Soodakattilakeko on ollut useiden tutkimuksien kohteena. Tutkimuksissa soodakattilakekoa on mallitettu, sen ominaisuuksista on tehty mittauksia ja keosta on otettu näytteitä erilaisin järjestelyin. Seuraavassa on listattu aikajärjestyksessä tärkeimpiä soodakattilakekotutkimuksia.

3.1 Sulavesiräjähdytystutkimus

Amerikkalaiset soodakattilavalmistajat tekivät 1960-luvun alussa laajan tutkimuksen, jossa etsittiin sulavesiräjähdyksen syytä (Anderson ja Vorres, 1966). Tutkimuksessa huomattiin, että vaikka sulareaktiot veden kanssa aina vapauttavat vetyä, niin koeoloissa räjähdysä saatiin aikaan myös inertissä kaasussa. Kokeissa myös osoitettiin liuotinräjähdysten ja sulavesiräjähdyksen mekanismien samankaltaisuus. Vaikka varsinaisia keko-ominaisuuksia ei tutkittu, niin sulavesiräjähdyksen puhtaasti lämpötekkinen syy (veden nopea höyrystyminen) saatiin selville.

3.2 Soodakattiloiden syöpymistutkimus Suomessa

ETY teki vuosina 1965 – 68 laajan tutkimuksen soodakattiloiden korroosiosta (Seppälä et al., 1968). Tässä yhteydessä tehtiin myös keon lämpötilan mittauksia Kaukopään CE kattiloilla (CE3 ja CE4). Tulipesistä otettiin kaasukoostumusmittauksia ja seiniltä kerättiin sulavirtausnäytteitä. Useiden urauurtavien mittauksien pohjalta työ johti ruostumattoman compound-putken käyttöönottoon soodakattiloissa.

3.3 Arthur D. Little Raportti

Amerikkalainen konsulttiyritys Arthur D. Little (ADL) otti tehdäkseen tutkimuksen soodakattilakeon ominaisuuksista (Richardson, 1978). Työ kesti kolme vuotta ja sen rahoitti American Paper Institute. Päättäjät olivat Richard L. Merriam ja David L. Richardson.

Tutkimuksessa käytettiin tyyppijäähdytettyä sondia, jolla otettiin näytteitä kekon laskeutuvasta mustalipeästä. Kekoon laitettiin myös termoelementtejä, joilla keon lämpötekkinisiä ominaisuuksia mitattiin (Merriam, 1977, Merriam, 1980).

Kaikki kirjallisuudessa referoidut keon lämpötekkiniset arvot pohjautuvat tähän tutkimukseen.

3.4 Ruotsin kattilan toiminnantutkimus

Osana laajaa ja monivuotista soodakattilan alaosan toiminnan selvitystä Sten Lundborg otti kekonäytteitä kahdesta ruotsalaisesta soodakattilasta (Lundborg, 1977). Tutkimuksessa mitattiin myös keon lämpötilaa ja esitettiin TRS-päästöjen johtuvan keon kylmistä pisteistä. Keon ymmärrettiin siis koostuvan useista erilämpöisestä ja eritavalla toimivasta osasta.

3.5 IPST/Sumnicht kekomalli

1980-luvun loppupuolella IPST teki ensimmäisiä tietokonemalleja soodakattilalle. Kekomallia teki väitöskirjatyönään Daniel Sumnicht (Sumnicht, 1989). Muut työhön osallistuvat olivat Andy Jones ja Allan Walsh. Saadun laajahkon mallin iteroimisessa loppuun oli vaikeuksia. Työssä keskityttiinkin enimmäkseen mustalipeän palamisen loppuvaiheen ja reduktion tarkasteluun.

Samoihin aikoihin IPST esitteli reduktiolle pysyvän kemiallisen selityksen (Grace, Cameron ja Clay, 1985). Reduktioreaktio vaatii lämpöä ja hiilen läsnäoloa. Kilpaileva reaktio on hapetus takaisin lähtötilaan.

3.6 Suomi 1990-luvun alku

Suomen soodakattiloiden pohjissa esiintyneiden säröilyjen innoittamina suoritettiin useita keon koostumusten mittauksia käyttämällä erilaisia näytteenottotapoja (Klarin, 1992). Näytteitä otettiin mm. Kaskisten kattilasta pohjan läpi kattilan ollessa vielä lipeätulilla (Heinävaara, 1991). Pääkiinnostuksen aihe oli putken pinnalla olevan suolan ja keskimääräisen keon suolan välinen ero. Tutkimuksessa mitattiin myös sulan viskositeetti.

Päähavainto oli huomio erilaisten haitta-aineiden rikastumisesta putken pintaan. Rikastumisreaktioiden nopeutta ei ole vieläkään selvitetty.

3.7 Sulan jäähtyminen Varkaudessa

Sulan jäähtymisnopeuden kokeellista mittausta suoritettiin Stora Enson Varkauden soodakattilassa Jerri Laineen opinnäytteessä. Varkauden kattilan sulaa kaadettiin metallikuppeihin, ja lämpötilan muuttumista seurattiin termoelementtien avulla (Laine, 1995).

Tutkimuksessa saatiin kokeellista tietoa lämmönjohtavuuden riippumisesta lämpötilasta. Siinä havaittiin myös, että sulaan jääneet hiilipartikkelit reagoivat sulan jäähtyessä muodostaen suuria kuplia jäähtyvän sulan sisään. Kuplat haittaavat lämmönsiirtoa.

3.8 Toronton keon lämpötilamittaukset

Toronton yliopiston talteenottoryhmä on tehnyt mustalipeän alalla urauurtavaa tutkimustyötä. Keon lämpötilan mittausta termoelementeillä tehtiin Alaric Tavaresin opinnäytetyönä E. B. Eddy Forestin Espanolan kattilalla Kanadassa (Tavares et al., 1998). Keon lämpötilaa mitattiin myös kekokameran kuvasta takaperin kameranvalmistajan antaman lämpötilavastekäyrän avulla.

Keon lämpötilaprofiilimittaukset ovat toistaiseksi kattavimmat. Samalla selvitettiin keon pinnan lämpötilajakaumia.

3.9 IPST keon polttokokeet

IPST Atlanta, Georgia on tehnyt 1980-luvulta asti kokeita pudotusputkiuunin alle sijoitetulla koekeolla (Grace et al., 1985). Pudotusputkiuunissa poltettiin osittain lipeää niin, että uunin alla olevaan kuoppaan muodostui keko. Tämä keko poltettiin pois erillisessä kokeessa (Kochesfahani et al., 1998). Saadut hiilenpalamisnopeudet ovat käytännössä ainoat selkeällä koejärjestelyllä mitatut luvut ja siten nykyisen keon mallituksen pohja.

3.10 Albanyn hätäjähdytyskokeet

Amerikkalaisia on kiinnostanut keon jäähtyminen hätäpysäytyksen jälkeen. Erityisesti on kiinnostanut voidaanko kekoa jäähdyttää joillain toimenpiteillä nopeammin, jotta kattilaa päästään korjaamaan.

Kokeellisesti asiaa voitiin testata, kun Weyerhaeuserin Albanyn tehtailla käynnistyi uusi soodakattila. Vanhaan kattilaan ajettiin keko, jota sitten jäähdytettiin erilaisilla tavoilla (Grace, 1999).

3.11 Sulan jäähtyminen / Toronto

Sulan jäähtymisnopeuden kokeellista mittausta suoritettiin Toronton yliopiston opinnäytteessä (Tan et al., 2003). Domtarin Espanolan kattilan sulaa kaadettiin isoon metalliastiaan, jossa sen lämpötilan muuttumista seurattiin termoelementtien avulla. Jäähtymistä myös mallitettiin CFD-ohjelman avulla.

Periaatteessa vahvistettiin Varkaudessa mitatut tulokset hieman isommalla mittalaitteella.

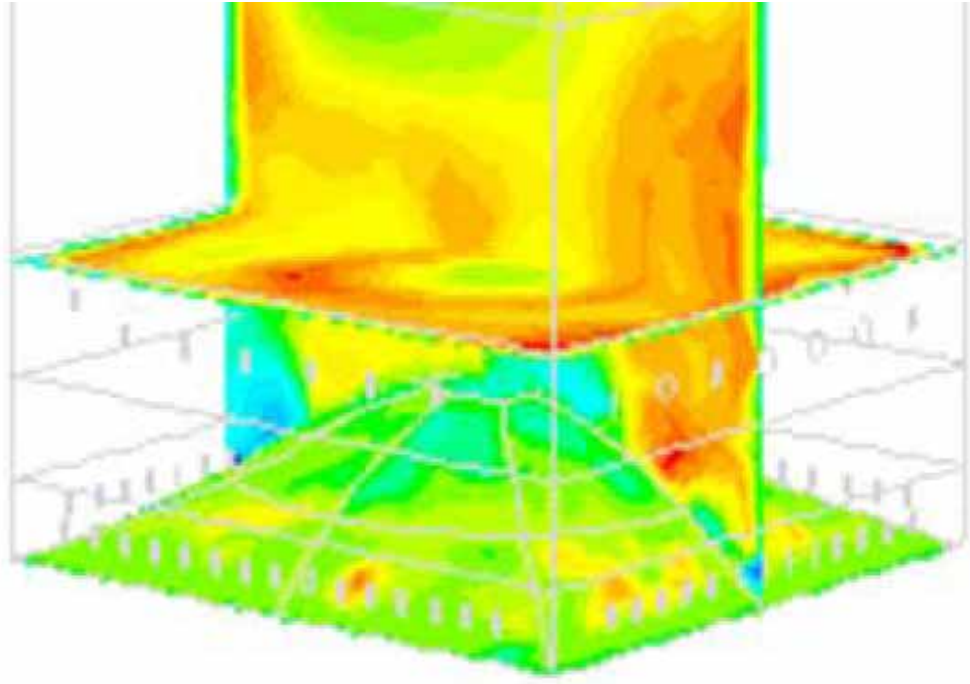
3.12 TTY - kekomalli

Tampereen Teknillisessä yliopistossa on hyvin pitkäjänteisesti kehitetty soodakattilan virtausteknistä mallia. Ensimmäisiä tuloksia esiteltiin jo vuonna 1989. Vasta viime vuosina on malliin liitetty kekomalli (Sutinen et al., 2002). Malli arvioi keon pinnan lämpötilaa ja palamisen nopeuksia. Tärkeimpinä havaintoina ovat estimaatti maksimaalisesta hiilen kulutusnopeudesta ja keon sisäosan toimimisesta kaasutustilassa.

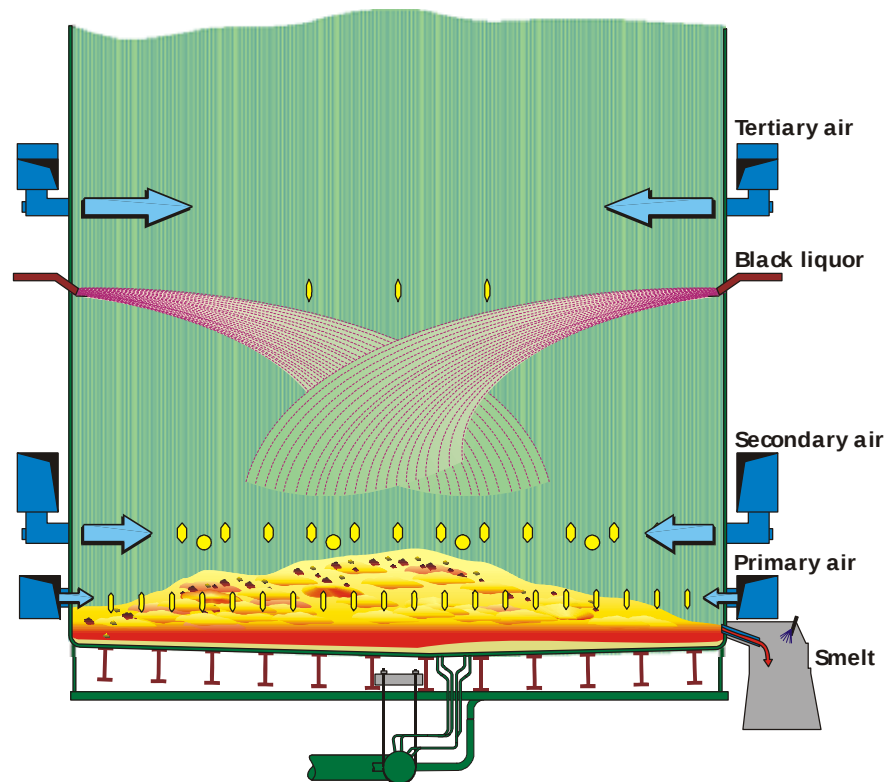
3.13 Åbo Akademi - kekomalli

Åbo Akademi on ollut johtavia mustalipeän palamisen ja soodakattilan toiminnan tutkimusyksiköitä. Viime vuosina on Turussa kehitetty omaa soodakattilan virtausmallia. Kehitetty kekomalli arvioi keon pinnan lämpötilaa ja palamisnopeuksia. Mallia ovat Työstäneet Christian Mueller ja Mika Järvinen (TKK). Malli ei ota kantaa keon pinnan alla tapahtuviin prosesseihin (Bergroth et al., 2004).

Tärkein ominaisuus on mallin keon realistisempi toiminta ja sen muodon arviointi ilmanjaon ja ruiskutuksen perusteella.

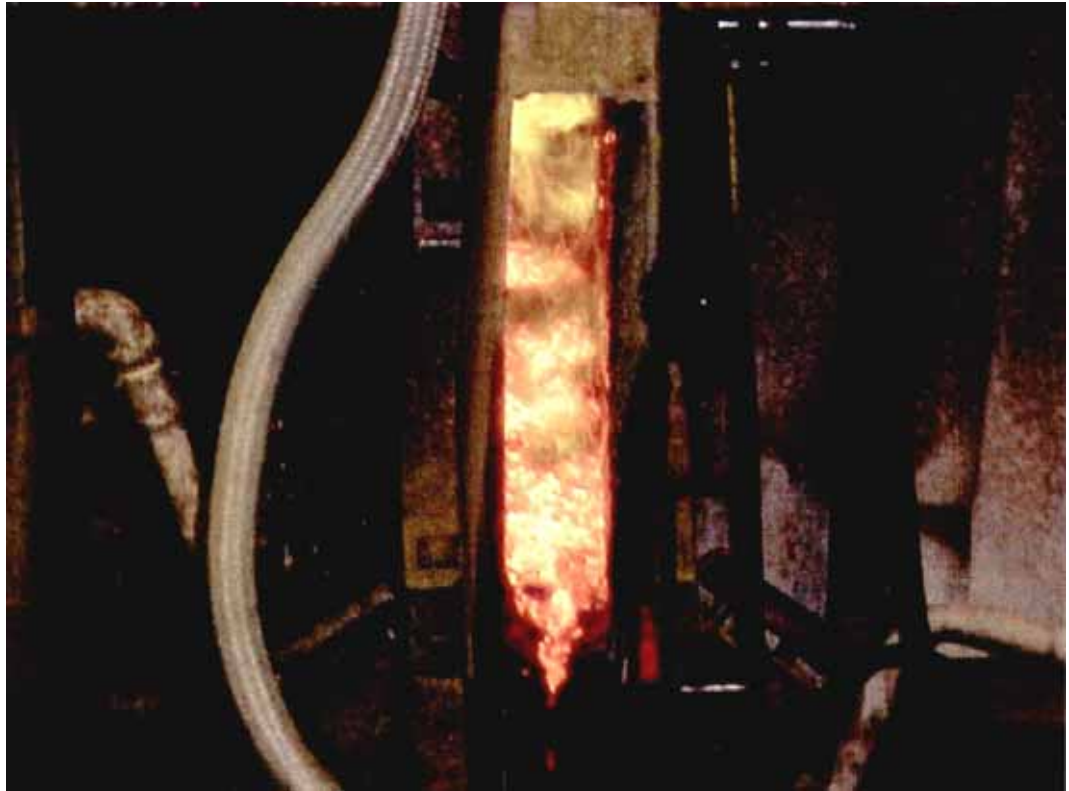


Kuva 3-1, Soodakattilan tulipesän alaosa, Åbo Akademin mallissa, Bergroth et al., 2004



Kuva 4-1, Soodakattilan tulipesän alaosa

Soodakattilassa polttoainetta, mustalipeää ruiskutetaan tulipesän alaosaan. Suurin osa lipeän hiilestä palaa lennon aikana, mutta osa hiiltojäännöksestä yhdessä lipeän sisältämän epäorgaanisen aineksen kanssa päätyy soodakattilan pohjalle muodostaen sinne keon. Soodakattilan keon korkeuteen, muotoon ja koostumukseen vaikuttaa soodakattilan prosessi. Tärkeimmät vaikuttajat ovat ilmanjako ja lipeän ruiskutus.



Kuva 4-2, Sulaa poistumassa soodakattilan tulipesän alaosaan olevista sulakouruaukoista

Kekoon kerrostuvat kemikaalit reagoivat siellä ja hiilen palattua pois kemikaalit poistuvat kattilan alaosaan nestemäisenä virtana erityisiä sulakouruja pitkin.

Muista kattilatyypeistä poiketen soodakattilan tekee erilaiseksi sen pohjalle kertyvän keon taipumus aiheuttaa, jos siihen pääsee vettä, sulavesiräjähdyks. Tämä ei kuitenkaan ole ainoa vaaratekijä. Kuten tavallisissakin kattiloissa liian pieni ilmamäärä tai hetkellinen polttoaineen syöttöhäiriö voi johtaa räjähdykseen. Lisäksi soodakattilassa voidaan aikaansaada sulasyöksyllä liuotinsäiliön räjähdys. Sularäjähdyks aiheutuu veden räjähdysmäisestä höyrystymisestä sulan lämmöllä. Sularäjähdyksiä on tapahtunut, kun pesuvettä on ruiskutettu lipeäsuuttimista pesään, lipeän poltto on lisätty liian nopeasti ja lipeäsuuttimia on suunnattu väärin eli lipeää on ruiskutettu suoraan keoon.

Liuottimessa tapahtuu koko ajan pieniä räjähdyksiä, kuten jokainen liuottimien lähellä käynyt voi metelistä päätellä. Jos sulamäärä äkillisesti nousee, voi tästä aiheutua jopa kattilaa vaurioittava vahinko. Erityistä varovaisuutta on noudatettava, kun kauan tukkeessa olleita sulakouruja avataan.

4.1 Keon ilmanjako

Ilmaa syötetään soodakattilan tulipesään yleensä kolmelta eri ilmansyöttötasolta, jotka sijaitsevat eri korkeuksilla kattilan seinillä. Nykyaikaisissa soodakattiloissa primääri-ilmasuuttimet sijaitsevat noin 1-1,5 metrin korkeudella ja sekundääri-ilmasuuttimet noin 2-3 metrin korkeudella tulipesän pohjalta. Tertiääri-ilmansyöttö tapahtuu lipeäruiskujen yläpuolella 7-11 metrin korkeudella tulipesän pohjasta. Tämän lisäksi on NO_xin poistoon usein yläilma-aukkoja vielä tertiääri-ilmaa korkeammalla.

Primääri-ilman tehtävänä on tuoda happea keon ulkoreunassa olevan hiilen polttamiseksi. Sen avulla pidetään myös keon muoto ja koko oikeana. Primääri-ilma vaikuttaa myös keon lämpötilaan. Keon oikean muodon ja riittävän korkean kekolämpötilan ylläpitämiseksi ilmaa on tuotava jokaiselta seinältä.

Primääri-ilma ei nykykäsityksen mukaan suinkaan tunkeudu koko keon alueelle, vaan keon keskikohdassa osin muut ilmapirrat, osin kaasuuntumisreaktiot huolehtivat kekomateriaalin muuttumisesta sulaksi.

Primääri-ilman virtausnopeus ei saa olla liian korkea, sillä liian suuri nopeus lisää savukaasuihin joutuvien pisaroiden määrää (carryover). Nopeuden on kuitenkin oltava riittävä tarvittavan tunkeutuvuuden aikaansaamiseksi sekä pitämään suuttimen aukot puhtaana.

Sekundääri-ilman tehtävä on polttaa pyrolyysissä sekä keossa olevan hiilen kaasuuntumisessa vapautuvat palavat kaasut ja estää keon liiallinen kasvaminen. Sekundääri-ilman on tunkeuduttava tulipesän keskelle polttaakseen tasaisesti keosta vapautuvia kaasuja. Ilma ei kuitenkaan saa häiritä kekoa eikä se saa nostaa keon yläpuolista happipitoisuutta liian korkeaksi, sillä liiallinen happipitoisuus alentaa reduktioastetta. Tasainen palaminen keon yläpuolella säteilee lämpöä kekoon ja pitää sen lämpötilan korkeana. Keon palamista säätelee palamisilman ja keon välinen aineensiirto.

Sekundääri-ilman oikealla käytöllä voidaan soodakattilan keko pitää sopivan kokoisena ja muotoisena.

Tertiääri-ilmalla pyritään polttamaan tulipesän alaosasta tulevat palamatta jääneet kaasut sekä hapettamaan alaosassa pelkistyneet rikkiyhdisteet kattilan hajukaasupäästöjen pienentämiseksi. Tertiääri-ilmalla säädetään myös kattilan yli-ilmamäärä.

Tertiäärin on tunkeuduttava tulipesään riittävän voimakkaasti, jotta syntyisi voimakas turbulenssi ilman ja palamattomien kaasujen sekoittamiseksi sekä savukaasun lämpötilajakauman tasoittamiseksi ennen tulipesän yläosaa. Tertiääri-ilma vaikuttaa myös virtausnopeusjakaumaan tulipesän yläosassa.

Tertiääri-ilmalla ja sitä ylemmillä ilmatasoilla ei käytännössä ole vaikutusta soodakattilan kekoon.

4.2

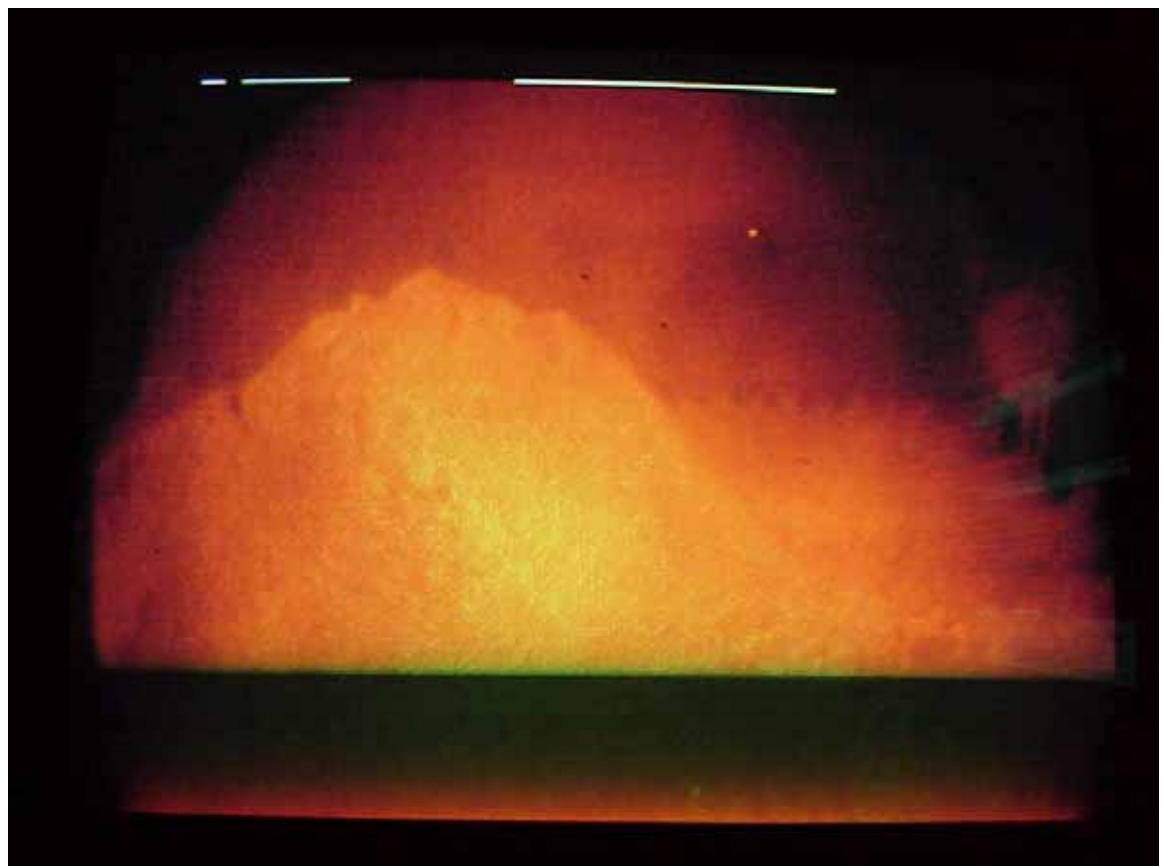
Lipeän ruiskutus

Mustalipeäsuihku lähtee kalvona ruiskulta hajotakseen sitten pisaroiksi. Muodostuvien pisaroiden koko riippuu kalvon paksuudesta hajoamishetkellä. Kun kalvo alhaisilla lämpötiloilla hajoaa aallonmuodostuksen avulla, niin korkeammilla lipeän lämpötiloilla pääasiainen hajoamismekanismi on reikiintyminen. Kalvon paksuuteen vaikuttaa paitsi lipeän viskositeetti, myös kuplien muodostuminen. Kalvo lyhenee, kun lipeän lämpötilaa kohotetaan, mutta massavirran lisäyksen vaikutus riippuu lipeäruiskun muodosta.

Lipeän pisarakoko vaikuttaa pisanen lentorataan. Pienet pisarat pysähtyvät nopeasti, koska ne myös paisuvat ja palavat nopeasti. Liian pieni pisarakoko lisää kaasuvirran mukana kulkeutuvien pisaroiden määrää.

Tavallisesti ruiskutettavat pisarat ovat sellaisia, että myös haihtuvat aineet ovat ehtineet jo poistua pisarasta ennen sen osumista kekoon. Hyvin isot pisarat saattavat olla vielä märkiä osuessaan kekoon. Tämä laskee keon lämpötilaa ja voi aiheuttaa keon hallitsemattoman kasvun.

Tyypillisesti väitetään, että keon muoto on ennen kaikkea ensisijaisesti ruiskutuksella ohjattava suure. Ainakin ruiskutus määrää mihin keossa uusi aines tuodaan.



Kuva 4-3, Soodakattilan keko, Saviharju 2002

4.3

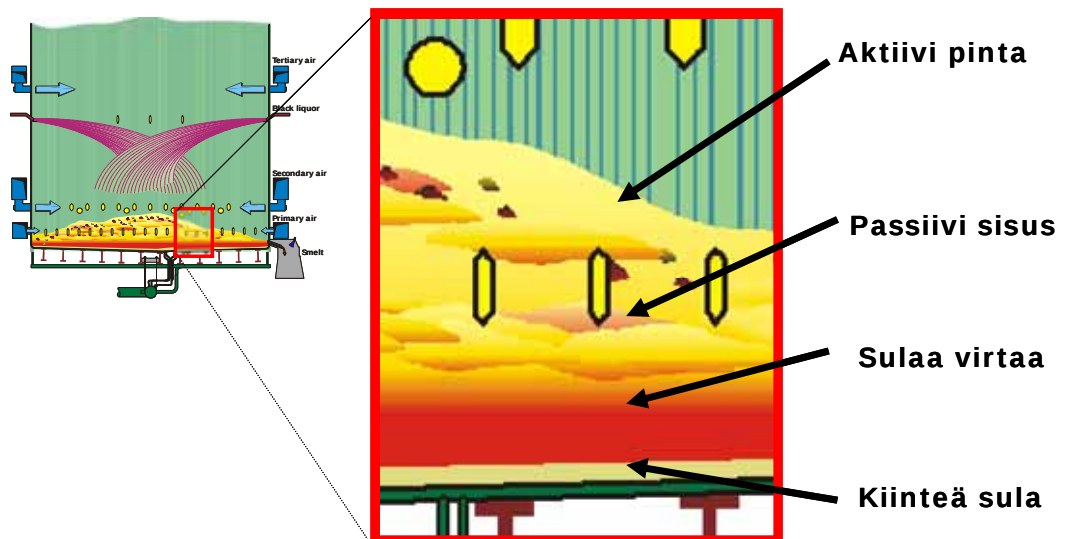
Keon muoto ja rakenne

Soodakattilan keko on dynaaminen. Sen muoto ja koko vaihtuvat nopeasti (Saviharju ja Pynnönen, 2003). Kekokameroiden käyttöönotto on antanut mahdollisuuden keon visuaaliseen tarkkailuun (Harrison ja Ariessohn, 1985). Kuvista on huomattu keon muodon vaihtuvan usein syklisesti. Suurimmillaan on keon pinnan nousu yksittäisessä pisteessä ollut jopa 1 m/min.

Soodakattilan keko koostuu pääosin lipeän polttojäännöksestä. Jäännös sisältää reagoimatonta hiiltä, natriumkarbonaattia, natriumsulfaattia, natriumsulfidia ja natriumkloridia sekä pienessä määrin natriumia vastaavia kaliumyhdisteitä. Rakenne on osin huokoinen, mutta sisältää runsaasti kivimäisiä läpisintraantuneita osia.

Keon muoto on pääosin matala kasa, missä enimmillään on 1 ... 2 metrin paikallisia huippuja. Huippujen lomassa voi olla laaksoja ja niissä sulalammikoita. Osia keosta voi jopa kellua sulalammikoissa. Muoto ei ole vakio, vaan vaihtelee epästationäärisesti, joskus jopa erittäin nopeasti.

Useasti on huomattu, että kiinteän keon pinnan alla voi olla sulalammikoita, joita on vaikea havaita ulospäin.



Kuva 4-4, Soodakattilan keko Richardsonin ja Merriamin mukaan

Richardson ja Merriam, 1977, mittasivat ja tarkkailivat useaa kekoa ADL tutkimuksen aikana. Heidän mielestään ainoastaan keon uloin kerros on kuuma ja reaktiivinen. He myös totesivat, että keon pintalämpötilat vaihtelevat eri kohdissa kekoa. Aktiivisen ja huokaisen 0.1 – 0.2 m paksun pintakeon alla oli kylmempi ja tiheämpi kerros. Pohjalla oli varsinainen jäähtynyt sulakerros, joka oli tyypillisesti niin kovaa, että mittauksia sen ominaisuuksista ei voitu tehdä.

4.4

Sulan koostumus

Tyypillinen sulan koostumus on seuraava

Taulukko 4-1, Tyypillinen sulan koostumus

		havu	lehti
Na ₂ S	%	25 – 28	19 - 21
Na ₂ CO ₃	%	66 – 68	72 - 75
Na ₂ SO ₄	%	0.4- 1.0	0.6- 1.4
Na ₂ S ₂ O ₃	%	0.3- 0.4	0.2- 0.4
Muuta	%	5 - 6	3 - 5

On huomattava, että sula ei ole juoksevaa ennen kuin hiilestä on palanut yli 95 % pois (Adams et al., 1998). Soodakattilan seinillä valuvan sulan reduktio on yleensä heikko. Samoin on laita keon pinnalta otetuille sulanäytteille.

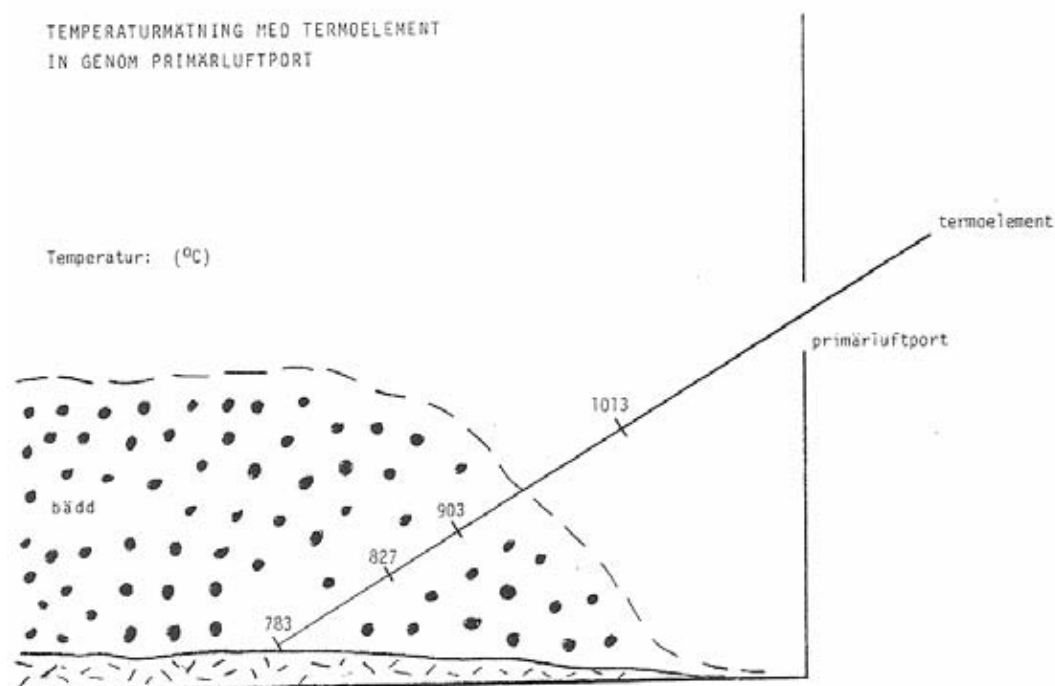
IPCn opiskelija Kelly on mitannut sulan poistumisnopeutta soodakattilan keosta (Kelly et al., 1981). He havaitsivat, että dekantoivalle (tasapohjaiselle) kattilalle varastoituva sulamäärä on luokkaa 250 kg/m². Keskiviipymäaika ruiskulta sulakouruille oli 44 minuuttia. On huomattava, että tämä aika sisältää myös hiilen loppuun palamisen ja sulan valumisen huokoisen kerroksen läpi. Lisäksi osa sulasta tuli vasta useiden tuntien jälkeen sulakouruille. Täten joissain osissa kekoa on merkittävästi hitaampi palamisnopeus kuin keossa keskimäärin.

5 MITTAUKSET KEON LÄMPÖTILAPROFIILISTA, KAASUKOOSTUMUKSESTA JA KEKONÄYTTEET

Seuraavassa referoidaan sellaisia kirjallisuudesta löytyneitä mittauksia, joita on tehty keosta ja sen toiminnasta.

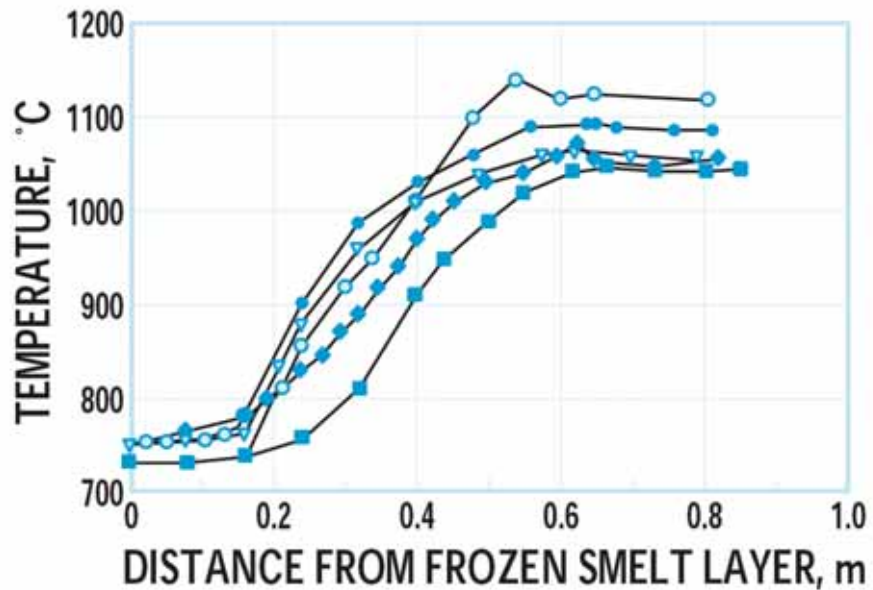
5.1 Keon lämpötilaprofiili

Keon lämpötilaprofiileja on mitattu lähinnä työntämällä kekoon jäähdytetyn terästangon päässä oleva termoelementti. Termoelementti ei kuitenkaan pysty tunkeutumaan kuin vähän matkaa keon kiinteään sisäosaan. Terästanko pysähtyy, kun keon tiheys alkaa nousta. Termoelementtimittaus pystyy läpäisemään keon aktiivisen pintakuoren ja tunkeutumaan passiiviseen, kylmempään sisukseen.



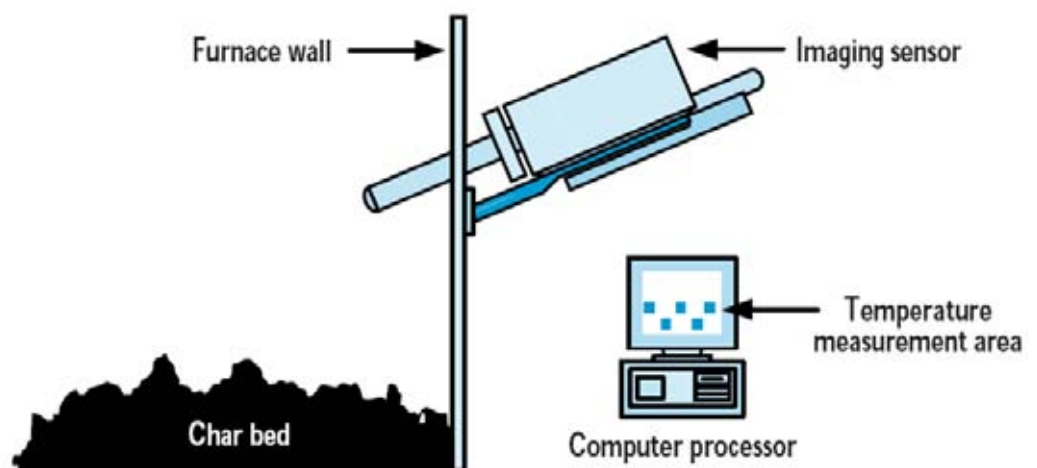
Kuva 5-1, Soodakattilan keon lämpötilanmittaus työntämällä siihen termoelementti, Lundborg, 1980

Suomalaisen urauurtavan soodakattiloiden korroosiotutkimuksen yhteydessä mitattiin Kaukopään CE4 ja CE3 kattiloiden kekolämpötiloja. Mittauksissa todettiin pesän pohjalla olevien sulalammikkojen lämpötilan olevan 830 °C, lämpötilan keon sisällä olevan 750 – 800 °C ja keon pintakerroksessa 850 – 900 °C. Keon yläpuolisessa kaasutilavuudessa lämpötilat olivat luokkaa 1000 – 1150 °C (Seppälä et al., 1968). Vastaavia tuloksia saatiin myöhemmin ADLn mittauksissa (Merriam, 1980).



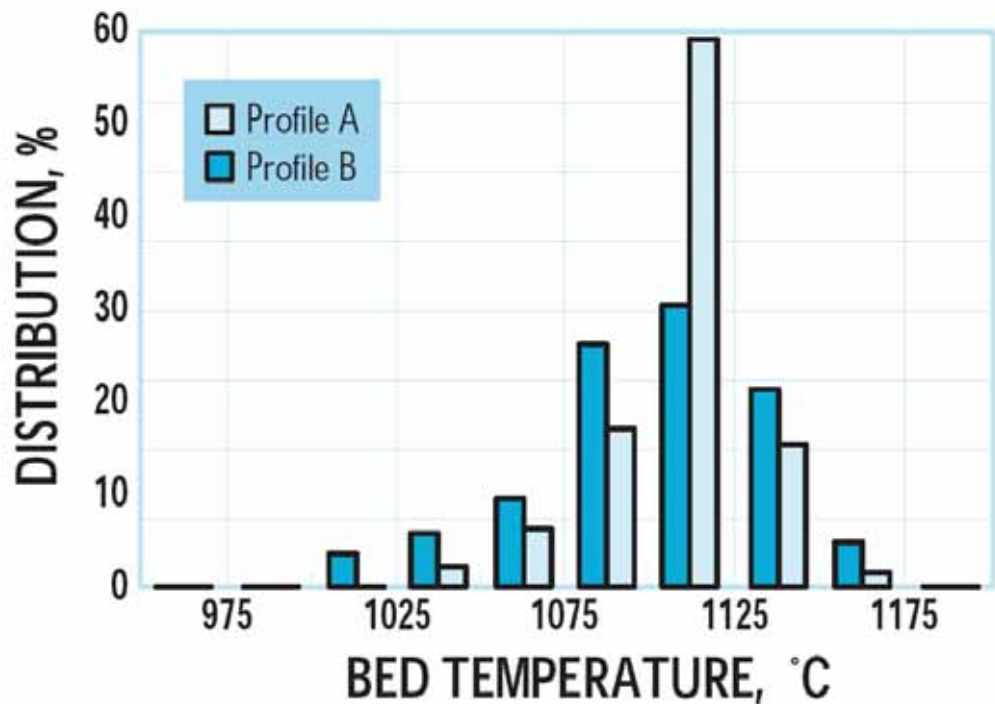
Kuva 5-2. Soodakattilan keon lämpötilaprofiileja termoelementillä mitattuna, Tavares et al., 1998

Ehkä laajimpia keon lämpötilan mittauksia tähän asti on ollut Alarick Tavaresin suorittamat mittaukset Espanolan kattilassa Kanadassa. Keon lämpötilaprofiileja mitattiin työntämällä termoelementti keoon. Mittauksista huomattiin, että lämpötila oli melko vakio n. 100 – 300 mm keon pinnan alapuolella. Sitten lämpötila laski jyrkästi kaasutusreaktioiden kuluttaessa keoon johtuvaa lämpöä. Kun termoelementillä saavutettiin kiinteä sulakerros, oli lämpötila jo tasaantunut vakioksi.



Kuva 5-3 Soodakattilan keon pinnan lämpötilaprofiilin määrittäminen kekokameran avulla, Tavares et al., 1998

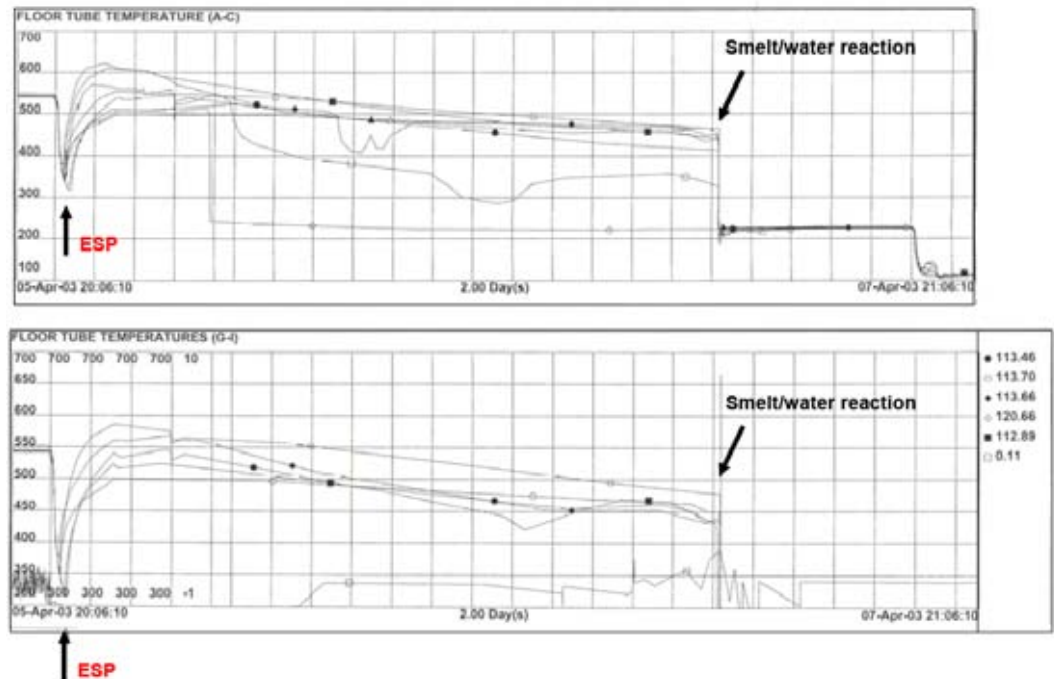
Toinen Tavaresin käyttämä menetelmä oli kekokameran kuvasta arvioitu keon pinnan lämpötilaprofiili. Kameravalmistajalta saadun algoritmin avulla muutettiin kunkin kuvan väripiste lämpötilapisteeksi, joista laskettiin keon pinnan keskilämpötila. Pinnan keskilämpötilan havaittiin korreloivan sähkösuodintuhkan määrän kanssa. Eli kuuma keko lisäsi sähkösuodintuhkan määrää.



Kuva 5-4, Soodakattilan keon pinnan lämpötilaprofiileja kekokameralla mitattuna Tavares et al., 1998

Samalla keskilämpötilalla voi kuitenkin keon pinnalla olla erilaisia lämpötilaprofiileja. Mitä kapeampi on profiili, sitä tasaisempi on lämpötila. Tyypillisesti hyvä ajo johtaa tasaiseen lämpötilaprofiiliin.

Ainoat 'käytön aikaiset' lämpötilaprofiilit on saatu mitattua Weyerhauserin Albanyn kattilalla suoritetuissa hätäjähdytyskokeissa. Käytöstä poistettavalle kattilalle ajettiin lyhyessä ajojaksossa keko. Kekoon asetettiin termoelementtejä, joiden lämpötilaa seurattiin mittausten aikana. Keon jäähtymistä yritettiin vauhdittaa erilaisin toimin mm. hiilihapojäällä.



Kuva 5-5, Soodakattilan lämpötilan mittaukset hätäpysäytyksen jälkeen aina pieneen räjähdykseen asti, Grace ja Tran, 2004

Kuvassa 5-5 huomataan, että lämpötilat keon sisällä laskevat erittäin hitaasti. Esitetyn tapauksen lopussa saatiin aikaan pieni 'sulavesiräjähdys' kattilan nurkassa, jolloin mittaukset käytännön syistä loppuivat. On huomattava, että kattilalla tehtiin bikarbonaatilla jäähdytystä, mutta siitä huolimatta saatiin aikaan räjähdys. Nurkka jossa räjähdys syntyi, oli aukoista työnnettävien termoelektrien ja jäähdytysputkien katveessa ja hieman muuta kekoa korkeampi. Näyttääkin siltä, että paikallisesti lämpötila voi erota keskilämpötilasta merkittävästi.

5.2

Keon kaasukoostumus

Mainen yliopiston tutkija Thomas Conolly on mitannut keon kaasuja työntämällä keon sisään Inconel putken (Conolly ja van Heiningen 2004). Mittaukset tehtiin International Paperin Androscoggin tehtaan soodakattilalla. Saadut mittaustulokset kaasuosuuksille on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko 5-1, Soodakattilan keon kaasukoostumus, Conolly ja van Heiningen 2004

Table 4: March 21, 2003 Gas Sampling Results

Location Relative to Char Bed	No. of Samples	CO (vol%)		CO ₂ (vol%)		N ₂ (vol%)	H ₂ (vol%)	O ₂ (vol%)	Total GC (vol%)
		IR	GC	IR	GC				
4" above	1	0	1.3	6.8	7.5	79.0	0.2	5.6	93.6
4" inside	1	6.0	3.8	14.1	13.8	73.4	0.7	3.6	95.3
7" inside	1	12.3	12.9	13.4	11.7	67.5	1.0	1.9	95.0
12" inside	6	20.8	37.9±3.4	4.5	5.7±2.9	43.8±4.2	8.8±1.4	3.0±1.0	99.2±2.2

Tehtyjen mittausten mukaan N_2 - ja CO_2 -pitoisuudet pienenevät, kun keossa siirrytään syvemmälle. Vastaavasti kaasutustuotteiden CO - ja H_2 -pitoisuudet kasvavat. Mittaukset osoittavat, että myös syvin peti ei ole täysin epäaktiivinen, vaan lämmön takia reaktioita tapahtuu. Keon sisässä tapahtuvat tärkeimmät reaktiot ovat CO_2 -kaasutus ja H_2O -kaasutus (Järvinen et al., 2000). Kaasutusreaktiot kuluttavat petiin johtuvaa lämpöä, saavat aikaan keon sisältämän hiilen hitaan palamisen ja ovat vastuussa kiinteän keon muuttumisesta sulaksi.

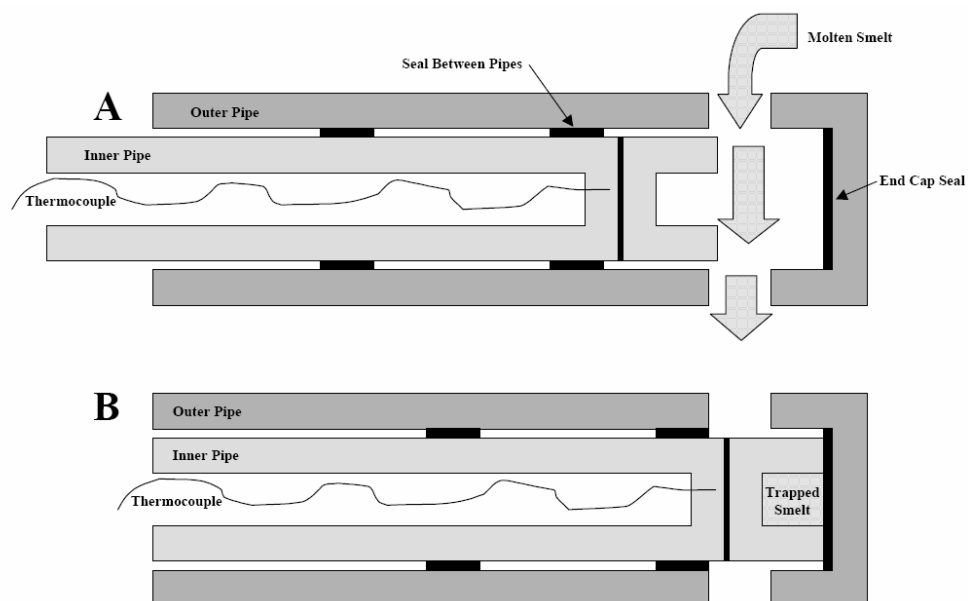
Vastaavasti CO :n poistuessa keosta se palaa keon pinnan yläpuolella CO_2 :ksi ja saa aikaan lämmön kehitystä pinnan välittömässä läheisyydessä jolloin lämpöä vastaavasti säteilee keon pinnalle.

5.3

Kekonäytteiden otto

Plumley et al., 1966, ovat ehkä ensimmäisiä, jotka raportoivat sulanäytteistä.

Björn Warnqvist otti kekonäytteitä kahdesta Götaverkenin soodakattilasta (Warnqvist, 1992). Hänen mukaansa soodakattilan keon pinnalla on reduktio 0 – 70 %, keon sisällä se on 20 – 80 %, kun se sulassa on 95 %. Vastaavasti hiilipitoisuus on keon pinnalla 10 – 20 %, keon sisällä 5 – 10 %, kun sen sulassa on oltava alle 5 %. Tyypillisesti hiilipitoisuus korkean reduktion sulassa on 1 – 2 %.



Kuva 5-6. Soodakattilan keon näytteen otto näyteputkella, Empie ja Armstead, 2004

IPSTn professori Jeff Empie on ottanut näytteitä kahdesta kattilasta (Empie ja Armstead, 2004). Saadut mittaustulokset massaosuuksille on esitetty seuraavassa taulukossa

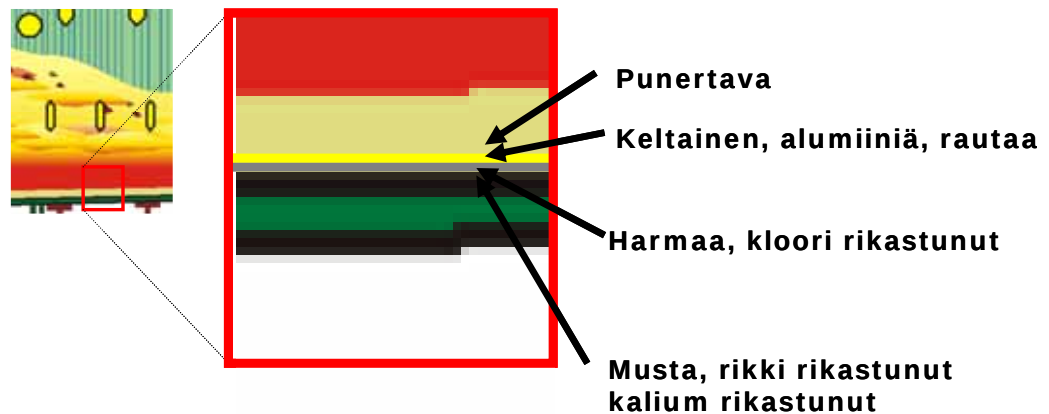
Taulukko 5-2, Soodakattilan keon koostumus, Empie ja Armstead, 2004

Sample	Metals (%)				% Total	%	Anions (%)			%
Locn.	Na	K	Ca	Si	S	TSS	S ²⁻	CO ₃ ²⁻	OH ⁻	R.E.
00 (0.0m)	40.7	3.97	0.05	0.06	9.38	0.3	7.4	40.8	<0.1	79
0 (0.0m)	41.6	4.23	0.04	0.05	8.69	0.4	6.2	39.7	<0.1	71
1 (0.3m)	31.5	3.56	0.10	0.40	7.04	6.4	4.3	37.8	<0.1	61
3 (0.9m)	39.5	4.58	0.05	0.08	8.95	0.7	6.3	40.3	<0.1	70
5 (1.5m)	41.7	4.44	0.10	0.06	9.28	0.4	5.9	39.3	<0.1	64
7 (2.1m)	37.1	4.29	0.08	0.08	8.38	0.4	5.4	39.6	<0.1	65

Huomataan, että keon sisällä on suunnilleen samanlaista epäorgaanista tavaraa kuin keon pinnalla. Pääero onkin orgaanisen osuuden palaminen pois ja epäorgaanisen muuttuminen yhdisteistä toiseen. 1990-luvun alussa tutkittiin Suomessa aktiivisesti soodakattilan pohjan putkien säröilyä. Tässä yhteydessä otettiin kattilan pohjalta näytteitä (Heinävaara, 1991), joilla pyrittiin selvittämään putkien pintaa vastaan olevan kerroksen koostumus, Taulukko 5-3.

Taulukko 5-3, Mitattu keon koostumus

Analyysi			Näyte 1	Näyte 2	Näyte 3
Hiili	C	%	0.5	2.4	0.3
Rikki (tot)	S	%	10.5	11.1	11.6
Natrium	Na	%	40.8	40.1	42.2
Kalium	K	%	3.9	4.0	4.2
Kloori	Cl	%	0.3	0.4	0.3
Magnesium	Mg	%	2.7	2.6	0.7
Kalsium	Ca	ppm	45.3	47.3	68.5
Rauta	Fe	ppm	69.8	161	161
Fosfori	P	ppm	18.7	9.6	32.5
Karbonaatti	Na ₂ CO ₃	%	66.2	74.1	63.6
Sulfaatti	Na ₂ SO ₄	%	6.8	3.7	8.3
Sulfidi	Na ₂ S	%	21.6	24.9	23.3
Thiosulfaatti	Na ₂ S ₂ CO ₃	%	0.9	1.0	0.8

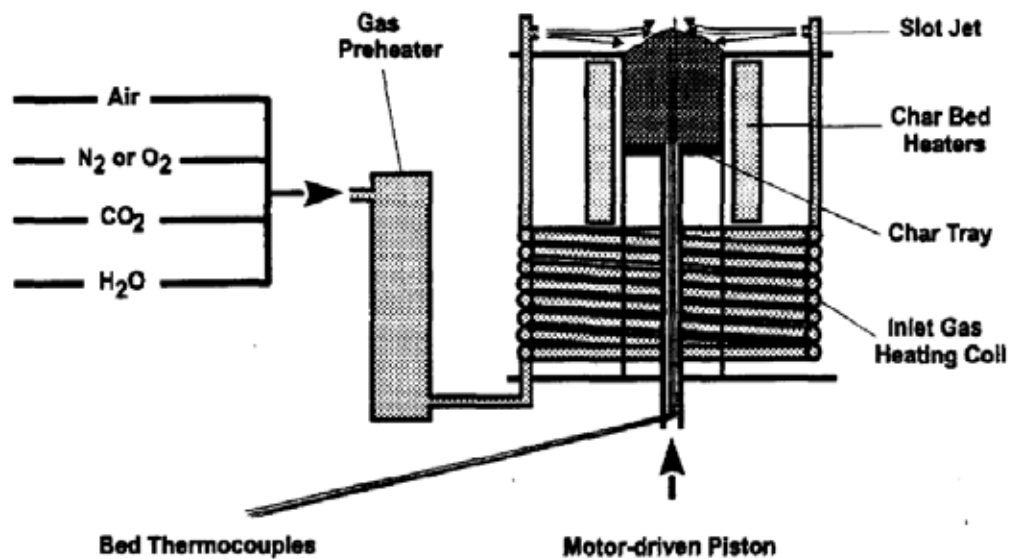


Kuva 5-7. Soodakattilan putken pohjaa vastaan oleva kerros

Vastaavasta näytteestä raportoi Klarin 1992. Kuten huomataan, niin putkia (pohjaa) vastaan rikastuu useita erilaisia yhdisteitä.

Taulukko 5-4, Kekonäytteiden analyysi (näyte otettu pohjan kautta), Klarin 1992

Etäisyys putkista, mm	2-5	5-10	10-30	>30
Väri	Musta	Harmaa	Keltainen	Punainen
Liukenevuus veteen	Erinomainen	Hyvä	Kohtalainen	Hidas
Analyyysi				
Alumiini, Al	0	0.27	0.33	0.08
Kloori, Cl	1.6	1.85	0.35	0.32
Rauta, Fe	0	0	0.4	0.14
Kalium, K	12.0	5.77	5.09	7.15
Pii, Si	0.30	0.22	0.33	0.77
Natrium, Na	38.1	67.6	67.8	64.7
Rikki, S	48.0	24.3	25.8	26.8
S/Na ₂	2.52	0.72	0.76	0.83
K/Na ₂	0.32	0.09	0.08	0.12



Kuva 5-8, Keon polttokokeet koelaitteella, Kochesfahani et al., 1998

Keon polttokokeita laboratoriossa on tehty IPSTn laminaariputkiuunin alaosassa. Kohesfahani on esittänyt tuloksia keon polttamisesta rakennetussa koelaitteessa (Kohesfahani et al., 1998). Koelaitteessa keko synnytetttiin laitteen alaosaan, josta se sitten kontrolloidusti poltettiin pois. Kokeista on saatu johdettua raja-arvot keon poispolttonopeudelle ja maksimi hiilen palamisnopeudelle keosta.

5.4

Keon tiheys

ADLn tutkimuksessa mitattiin myös keon lämpötiloja ja tiheyksiä. Tulokset on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko 5-5, Mitattuja keon lämpötiloja ja tiheyksiä, ADL, 1978

Tehdas	Lämpötila °C	Tiheys kg/m ³
Westwaco	1060-1070, pinta	460, pinta
CE, 1000 tka/d	1120-1150, pinta	2100, kiinteä sula
Brunswick	750-910, sula B&W	
Georgia	< 760, sisus, B&W	
	795-810, sula CE	
Ticonderoga	650-705, sisus	1300, keko
B&W, 500 tka/d	770, 0.150m pinnasta	
	870-1100, pinta	
Androscoggin	960-1140, pinta	
CE, 600 tka/d	770-830, sisus	

5.5

Keon ja sulan lämmönjohtavuus

Richardson ja Merriam, 1977, mittasivat keon lämmönjohtavuutta työntämällä siihen tunnetun teräsmöykyn ja mittaamalla sen lämpenemisnopeutta. Tästä he saivat arvion myös diffusiviteetille.

Taulukko 5-6, Mitattuja keon lämmön johtavuuksia ja diffusiviteetteja, ADL, 1978

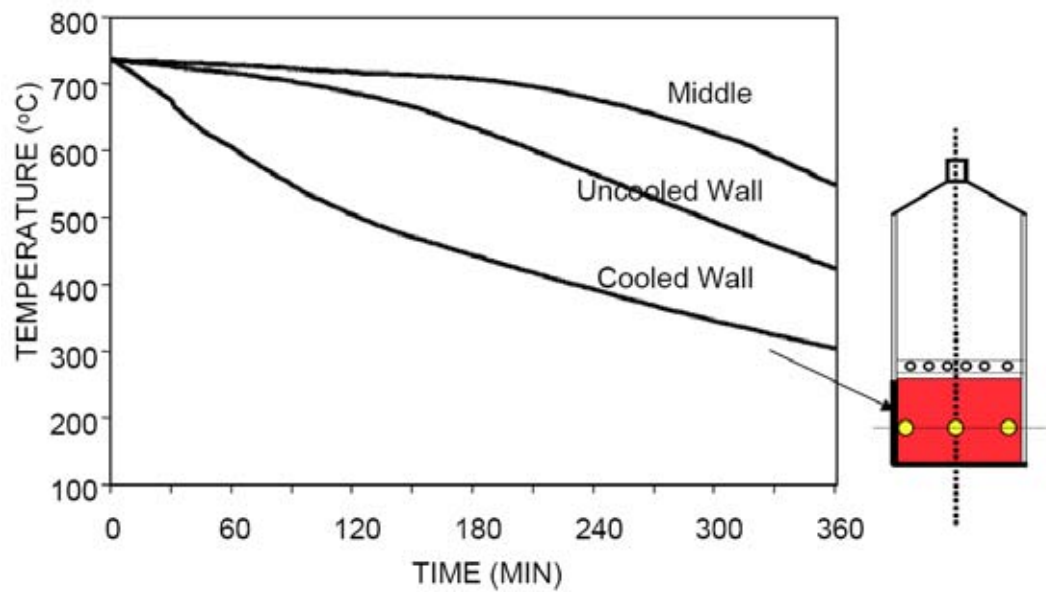
Tehdas	Lämmön johtavuus	Diffusiviteetti
	W/m°C	10 ⁹ m ² /s
Ticonderoga	0.078	160
B&W, 500 tka/d		
Androscoggin	0.28 keko	290
CE, 600 tka/d	0.45 sula	

Laine, 1995, mittasi Varkaudessa sulan lämpötekniisiä ominaisuuksia. Hän totesi, että sulan ja jähmettyneen sulan ominaisuudet ovat lämpötilasta riippuvia.

Taulukko 5-7, Mitattuja sulan lämpötekniisiä ominaisuuksia, Laine, 1995

Tiheys (760°C)	kg/m ³	1860
Tiheys (25°C)	kg/m ³	1650
Lämmön johtavuus (1600 kg/m ³)	W/m°C	0.7
Lämmön johtavuus (1700 kg/m ³)	W/m°C	0.9
Lämmön johtavuus (1800 kg/m ³)	W/m°C	1.0
Lämmön johtavuus (1900 kg/m ³)	W/m°C	1.2
Sulan emissiivisyys (760°C)	-	0.85
Sulan emissiivisyys (500°C)	-	0.55
Sulan emissiivisyys (100°C)	-	0.75

Samantyyppiset kokeet teki Tan Kanadassa (Tan, 2003). Sulan jähmettymistä isossa astiassa mallitettiin myös CFD:llä. Todettiin, että sulassa on lämmön tasaantumista konvektiovirtausten avulla. Jos lämpöä voidaan siirtää pois, niin sulaa voi jäähdyttää.



Kuva 5-9, Sulan jäähtyminen 12” astiassa, Tan et al., 2003

Tan mallitti sulan ominaisuuksia, joista mittauksiin sovitettut arvot on esitetty seuraavassa taulukossa.

Taulukko 5-8, Mittauksiin sovitettuja sulan lämpötekniisiä ominaisuuksia, Tan et al., 2003

Tiheys	kg/m ³	2000
Lämmön johtavuus	W/m°C	0.6
Lämpökapasiteetti	J/kg°C	1420
Sulamislämpö	kJ/kg	143
Sulamislämpötila	°C	720

6

KEON LÄMPÖTEKNISTEN OMINAISUUKSIEN YHTEENVETO

Seuraavassa kootaan yhteen mittausten tuloksia, joita on tehty keosta ja sen toiminnasta. Tulokset liittyvät projektiin jossa tutkitaan tulevaisuuden soodakattilan kehittämiseen liittyviä kysymyksiä erityisesti, kun mietitään pohjamateriaalien valintaa.

Taulukko 6-1, Keon lämpötekniisiä ominaisuuksia, Adams ja Frederick, 1988

Materiaali	Tiheys	Lämpö- kapasiteetti	Lämmön- johtavuus	Diffusiviteetti
	kg/m ³	J/kg°C	W/m°C	10 ⁹ m ² /s
Passiivi keko	400-1330	1254	0.078	50-75
Aktiivi keko	290-460	1254	0.28-0.38	500-1000
Sula, neste	1923	1338	0.450	181
Sula, kiinteä	2163	1421	0.882	284

Adams ja Frederick, 1988, ovat vetäneet yhteen tyypilliset keon lämpötekniset ominaisuudet. On huomattava, että sekä passiivi että aktiivi keko on varsin harvaa ja kevyttä. Lämpökapasiteetti kuutiota kohti on paljon pienempi kuin esimerkiksi kiviaineksella. Lämmönjohtavuudet vastaavat lähinnä eristeitä.

7 MAHDOLLISUUDET JÄÄHDYTTÄÄ KEKOA

Jo ADL tutkimus ehdotti, että paras tapa nopeuttaa keon jäähtymisprosessia on toimia mahdollisimman matalalla keolla.

7.1 Keon jäähdyttäminen

Keon jäähdyttäminen ilmalla, märällä lipeällä ja höyryllä on ollut esillä BLRBACin kokouksissa. Kaikkiin näihin menetelmiin liittyy räjähdysriski. Millään näistä menetelmistä ei ole saatu keon jäähtymistä nopeutettua merkittävästi, eikä niiden käyttöä voi suositella.

Viime aikoina on Yhdysvalloissa ollut yrityksiä, jotka ovat tarjonneet keon jäähdytyspalveluja joko natriumbikarbonaattia (NaHCO_3) tai hiilihappojäätä (CO_2) käyttäen. Varsinkin natriumbikarbonaatin (NaHCO_3) käyttö on ollut yleistä hätäpysäytyksen jälkeisten kekojen kuumien kohtien hajottamisessa ja jäähdyttämisessä.

Avustetun jäähdytyksen kokemuksia on vetänyt yhteen Tom Grace (Grace, 1999).

Vuonna 2003 isolla soodakattilalla tehtiin ESPn jälkeen jäähdytystä bikarbonaatilla. Huolimatta 'onnistuneesta' jäähdytyksestä saatiin kattilan nurkassa, jota ei oltu jäähdytetty, aikaan pieni sulavesiräjähdys.

BLRBAC raportoi, että dekantoivista kattiloissa noin 60 % asiaa kokeilleista raportoi jäähdytyksen nopeutuneen, kun käytettiin bikarbonaattia tai hiilihappojäätä.

7.2 Keon lämpösisältö

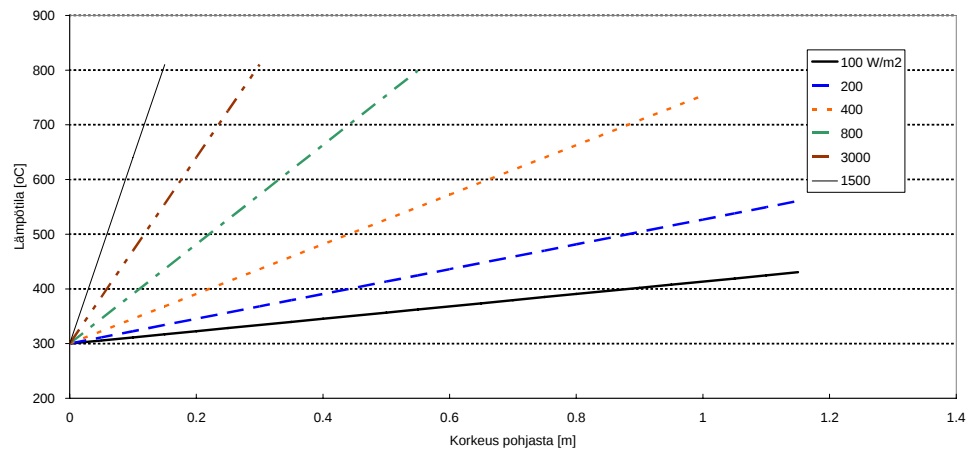
Keko on lämmön kuluttaja. Modernissa soodakattilassa poltetaan lipeää isolla kuormalla yli 0.2 kgka/s /m^2 . Jos oletamme, että mustalipeän tehollinen lämpöarvo on luokkaa 12.5 MJ/kgka , niin keon pohjaneliötä kohti vapautuu tehollista lämpöä n. 2.5 MW/m^2 .

Kelly et al., 1981, mittasivat, että ajon aikana dekantoivalla pohjalla varustetussa soodakattilassa on sulaa 250 kg/m^2 . Jos oletamme sulan lämmöksi 1350 kJ/kg , niin sulaan varastoitunut lämpö on luokkaa 340 MJ/m^2 .

Tyypillisesti keon korkeus on alle 2 m. Keon keskilämpötila on alle 800°C . Jos oletetaan keon lämpökapasiteetiksi $2000 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$ ja tiheydeksi 1300 kg/m^3 , niin keon lämpösisällöksi saadaan 4200 MJ/m^2 . Edellä ei ole huomioitu sulamislämpöä. Tyypillisesti sulamislämmöt ovat vain murto-osa kokonaislämpösisällöstä eikä niillä ole käytännön merkitystä.

Edellä oleva tarkoittaa, että keossa on kattilan tarvitsemaa lämpöä 1000 – 2000 sekunnin (15 – 35 min) verran. Pitkä jäähtymisaika johtuu siis huonosta lämmönsiirrosta, ei niinkään siitä, että keossa olisi paljon lämpöä.

7.3 Lämpövuon pohjan läpi



Kuva 7-1, Kiinteän sulan lämpötilaprofiili eri lämpövirroilla, lämmönjohtavuus 0.882 W/mK

Jos oletamme kiinteän sulan lämmönjohtavuuden olevan 0.882 W/mK, niin eri lämpövirran arvoilla saamme kuvan 7-1 kaltaisia lämpöprofiileja.

Koska tiedämme, että kiinteän sulan kerroksen paksuus on luokkaa 100 – 800 mm, sen pinnalla on lämpötilan oltava 700 – 800 °C ja pohjalla lämpötila on putkien lämpötila 300 °C. Tällöin lämpövirta pohjan kautta on luokkaa 100 – 800 W/m². Jos keon lämpösisältö on 4200 MJ/m², niin tämä lämpö poistuu pohjan kautta erittäin hitaasti. Pelkän pohjan kautta ei kattilaa voi jäähdyttää.

Keon pinnalta voi varsinkin säteilyn avulla poistua kilowattien suuruinen lämpövirta. Pinta siis jäähdyttää tehokkaammin kuin pohja.

8

HUOMIOITA

Helpoin tapa huolehtia kattilan keon nopeasta jäähtymisestä on ajaa mahdollisimman matalaa kekoa. Nopein tapa poistaa tulipesässä oleva lämpö on johtaa keko sulana pois kattilasta ensin sopivasti polttamalla ja sen jälkeen tarvittaessa sulapumppauksen avulla.

Jos palamisreaktiot jatkuvat keossa polton pysäyttämisen jälkeen, ne tuottavat merkittävästi uutta lämpöä. Palamisreaktioita voi ylläpitää hapen syöttö sopivaan keon kohtaan.

Ei hallitun kattilan alasajon jälkeen voi soodakattilan tulipesän pohjalla olla useiden metrien korkuinen keko. Soodakattilan keko ei ole koostumukseltaan homogeeninen. Sen sisällä voi olla erillisiä sulalammikoita ja 'palavia' vyöhykkeitä. Dekantoivassa pohjassa on kiinteän sulakerroksen päällä juoksevaa, kuumaa sulaa. Tämän päällä on huokoinen aktiivinen keko. Aktiivinen keko on tyypillisesti lämpöteknillisiltä ominaisuuksiltaan lähempänä eristettä kuin lämpöä johtavaa ainetta.

Lämmön poistaminen keon sisältä on aikaa vievä toimenpide. Sulalammikoita saattaa esiintyä kolmekin vuorokautta lipeän polton lopettamisen jälkeen. Pitkä jäähtymisaika johtuu huonosta lämmönsiirrosta, ei niinkään siitä, että keossa olisi paljon lämpöä.

Mikäli kattila on jouduttu pysäyttämään kesken ajon, sen lämpöpintojen jäähtyminen on nopeaa. Nopean jäähtymisen yhteydessä tulistimilla ja seinissä olevasta kerrostumasta irtoilee levymäisiä, kiinteän sulan kaltaisia kappaleita. Nämä kiinteät kappaleet saattavat peittää keon pintaa 5 ... 30 cm kerroksena ja siten haitata merkittävästi sen jäähdytystä.

Grace ja Tran, 2004, esittävät, että tapauksessa jossa keko on poltettu pois ja vain sulaa on pohjalla 8 – 12 tuntia on turvallinen aika aloittaa vesipesu. Samalla he varoittavat, että jos pinnalla on eristävä kekokerros, niin vastaava aika saattaa olla jopa 50 tuntia.

MAHDOLLISIA JATKOTUTKIMUKSIA

Soodakattilakeosta ei suinkaan tunneta kaikkea. Mahdollisia lisätutkimuksia voisivat olla.

1. Näytteen ottaminen kekoon putoavasta, osittain palaneesta mustalipeästä varren päässä olevalla kuppimaisella kauhalla. Näytteen otto voitaisiin ehkä tehdä kupissa olevaan nestemäiseen tyypeen tai CO₂-jäähän jolloin palamisreaktiot saataisiin nopeasti loppumaan.
2. Suolojen rikastumisen selvittäminen putken pintaan. Mittaukset osoittavat, että putken pinnan kloori ja kaliumpitoisuudet sekä sulfiditeetti ovat keskimääräisiä arvoja selvästi korkeammat. Prosessista, joka tämän aiheuttaa, ei ole selvää syytä eikä mallitusta varten riittävää tietoa. Tästä tutkimuksesta on Åbo Akademi tehnyt esityksen.
3. CO-pitoisuuden mittaaminen kattilan alasajon yhteydessä, jolloin voidaan selvittää mahdollinen palamisen/kekoreaktioitten jatkuminen polton lopettamisen jälkeen. Jos kattilaan ei enää syötetä polttoainetta, niin CO:n on tultava kekoreaktioista.
4. Ulkopuolisen lämpökameran käytön standardointi keon lämpötilan seurantaan. Usein tulipesäkameraa ei ole teknisesti viritetty siten, että lämpötiloja alueella 100 – 300 °C voitaisiin seurata. Olisikin mietittävä miten esimerkiksi tertiäriaukkoon laitettavan lämpökameran kuvaa voitaisiin hyödyntää.
5. Sulapumppausdatan yhteydessä saadun lämpötiladatan läpikäynti ja tarkastelu.
6. Kekoon, sen ollessa vielä aktiivinen, voidaan työntää termoelukka, jolloin ainakin joistain kohdista saadaan lämpötilatietoa. Tämä lämpötilan mittaus kertoo ainakin paikallisesti jäähtymisestä. Mittarin avulla voitaisiin kuitenkin seurata esim. primääri-ilman käytön vaikutusta keon jäähtymiseen.

10

YHTEENVETO

Tässä raportissa on pyritty luomaan yhteenveto tähän mennessä tehdyistä soodakattilan keon tutkimuksista. On tehty tulipesän alaosan kirjallisuuskatsaus ja luetteloitu tärkeimmät tehdyt tutkimukset ja esitetty kunkin tutkimuksen tärkeimmät tulokset. Sitten on kuvattu dekantoivan kattilan keko siten, kun sitä esitetyn tutkimustiedon perustella on voitu todentaa. Soodakattilan keko ei ole koostumukseltaan homogeeninen. Sen sisällä voi olla erillisiä sulalammikoita ja 'palavia' vyöhykkeitä. Dekantoivassa pohjassa on kiinteän sulakerroksen päällä juoksevaa, kuumaa sulaa. Tämän päällä on huokoinen aktiivinen keko.

Esitetyn tutkimustiedon perusteella on vedetty yhteen soodakattilan keon tärkeät lämpötekniset ominaisuudet; tiheys, lämmönjohtavuus, lämpökapasiteetti ja diffusiviteetti. Tiedot keon mitatuista lämpötilaprofiileista on myös koottu yhteen. Keko on tyypillisesti lämpöteknilisiltä ominaisuuksiltaan lähempänä eristettä kuin lämpöä johtavaa ainetta. Lämmön poistaminen keon sisältä on harvan rakenteen takia aikaa vievä toimenpide. Sulalammikoita saattaa esiintyä kolmekin vuorokautta lipeän polton lopettamisen jälkeen, jos alasajon alussa on korkeita keko-osia. Pitkä jäähtymisaika johtuu huonosta lämmönsiirrosta, ei niinkään siitä että keossa olisi paljon lämpöä.

Viimeiseksi on esitetty yhdysvaltalaisia kokemuksia mahdollisuuksista nopeuttaa keon jäähtymistä ruiskuttamalla jotain lisäainetta kattilaan. Keon jäähtyttämisen ulkopuolisella lisäaineella ei ole havaittu nopeuttavan merkittävästi vesipesun aloittamista.

Helpoin tapa huolehtia kattilan keon nopeasta jäähtymisestä on ajaa mahdollisimman matalaa kekoa. Nopein tapa poistaa tulipesässä oleva lämpö on johtaa keko sulana pois kattilasta ensin sopivasti polttamalla ja sen jälkeen tarvittaessa sulapumppauksen avulla.

Jos palamisreaktiot jatkuvat keossa polton pysäyttämisen jälkeen, ne tuottavat merkittävästi uutta lämpöä. Palamisreaktioita voi ylläpitää hapen syöttö sopivaan keon kohtaan.

Mikäli kattila on jouduttu pysäyttämään kesken ajon, sen lämpöpintojen jäähtyminen on nopeaa. Nopean jäähtymisen yhteydessä tulistimilla ja seinissä olevasta kerrostumasta irtoilee levymäisiä, kiinteän sulan kaltaisia kappaleita. Nämä kiinteät kappaleet saattavat peittää keon pintaa 5 ... 30 cm kerroksena ja siten haitata merkittävästi sen jäähdytystä.

VIIITTEET

Adams, Terry, N. and Frederick, James, 1988, Kraft recovery boiler physical and chemical processes. American Paper Institute, New York. 256 p.

Anderson, C. H. and Vorres, K. S., 1966, Investigation of smelt-water reactions. Project 2419, final report, Alliance, Ohio, Babcock and Wilcox Company, July 25, 1966, 15 p.

Bergroth, Nici, Mueller, Christian and Hupa, Mikko, 2004, CFD based modeling of recovery boiler char beds. Proceedings: TAPPI 2004 International Chemical Recovery Conference, June 6–10, 2004, Charleston, SC, USA, 16 p. ISBN 1–59510–039–3

Bergroth, Nici, 2004, Char bed processes in a kraft recovery boiler – A CFD based study. Master of Science Thesis, Åbo Akademi, Kemisk-Tekniska Fakulteten Processkemiska Centret, Report 04-2, 149 p. ISBN 952-12-1331-0.

Borg, A., Teder, A. and Warnquist, Björn, 1973, Inside a kraft recovery furnace - studies on the origins of sulfur and sodium emission. *Tappi Journal*, Vol. 57, No. 1. pp 126 - 129.

Brown, Craig A., Grace, Thomas P., Lien, Steve J. and Clay, David T., 1989, Char bed burning rates - experimental results. International Chemical Recovery Conference, CPPA. pp. 65 - 73.

Briscoe, B., Nichol, M., Blackwell, Brian, Brewis, K. and MacCallum, C., 1991, Application of modern recovery boiler instrumentation.

Chamberlain, R. E. and Cairns, C. E., 1972, Analysis of recovery unit operation and control. *Pulp and Paper Magazine of Canada*, Vol. 73, No. 1. pp. 97 - 104.

Connolly, Thomas S. and van Heiningen, Adrian R. P., 2004, Measurement of gas composition inside a recovery boiler char bed. Proceedings: TAPPI 2004 International Chemical Recovery Conference, June 6–10, 2004, Charleston, SC, USA, 16 p. ISBN 1–59510–039–3

Empie, H. Jeff and Armstead, Daniel A., 2004, Smelt sampling probe for use in the kraft recovery boiler. TAPPI 2004 International Chemical Recovery Conference, June 6–10, 2004, Charleston, SC, USA, 7 p. ISBN 1–59510–039–3

Grace, Thomas M., Cameron, J. H. and Clay, David T., 1985, Char burning. The Institute of Paper Chemistry, Project 3473 - 6, Summary Technical Report, February 22.

Grace, Thomas M., Cameron, J. H. and Clay, David T., 1985, Role of the sulfate/sulfide cycle in char burning - experimental results and implications. International Chemical Recovery Conference, New Orleans, Louisiana, Book 3. pp. 371 - 379.

Grace, Thomas M., Cameron, J. H. and Clay, David T., 1988, Role of the sulfate/sulfide cycle in char burning - experimental results and implications. Proceedings, TAPPI Kraft Recovery Operations Seminar, pp. 157 - 165.

Grace, Thomas M., Cameron, J. H. and Clay, David T., 1989, Role of the sulfate/sulfide cycle in char burning - experimental results and implications. Proceedings, TAPPI Kraft Recovery Operations Seminar, pp. 159 - 167.

Grace, Thomas M., 1999, Bed cooling following an ESP. *Tappi Journal*, September 1999, Vol. 82, No. 9, pp. 85 - 92.

Grace, Thomas M., 1990, Char bed burning. Kraft Chemical Recovery, University Center, May 14, 1990. 11 p.

Grace, Thomas M., Kawaji, Masahiro and Tran, Honghi N., 2003, Thermal Characteristics of Char Bed Materials. Prepared for AF&PA Recovery Boiler Committee, Pulp & Paper Centre, University of Toronto, August 2003.

2

Grace, Thomas M., Kawaji, Masahiro and Tran, Honghi N., 2003, Practical Implications on the Use of Coolants in Char Bed. Prepared for AF&PA Recovery Boiler Committee, Pulp & Paper Centre, University of Toronto, November 2003.

Grace, Thomas M., Kawaji, Masahiro and Tran, Honghi N., 2007, Tube metal temperature excursions in recovery boilers. Proceedings of the International Chemical Recovery Conference, 2003.

Grace, Thomas M. and Tran, Honghi N., 2004, Char Bed Cooling – Significance of Recent Incidents. Presented at the International Chemical Recovery Conference, TAPPI/PAPTAC, Charleston, SC, June 2004.

Grace, Thomas M., Tran, Honghi N. and Kawaji, Masahiro, 2001, Mill trial on accelerated char bed cooling following an ESP. Proceedings International Chemical Recovery Conference, June 11 – 14, Whistler, BC, Canada, pp. 21 – 27.

Grace, Thomas M., 2004, A review of char bed processes (What goes on in the char bed). 40th Anniversary International Recovery Boiler Conference, Finnish Recovery Boiler Committee, Haikko Manor, Porvoo, May 12-14, 2004, pp. 21 – 29.

Grace, Thomas M., 2001, A review of char bed combustion. Proceedings International Chemical Recovery Conference, June 11 – 14, Whistler, BC, Canada, pp. 215 – 220.

Harrison, Ray E. and Ariessohn, Peter C., 1985, Application of a smelt bed imaging system. International Chemical Recovery Conference, TAPPI Proceedings, pp. 153 - 158.

Van Heiningen, Adrian and Connolly, Thomas, 2004, Measurement of Gas Composition Inside a Recovery Boiler Char Bed. 2004 International Chemical Recovery Conference, Charleston, SC, June 6-10, 2004, pp. 943-952.

Heinävaara, Antero, 1991, Recovery boiler analysis. Internal report.

Hellström, B., 1977, Styr sodapannans lufttillförsel. *Kemisk Tidskrift*, No. 9. pp. 112 - 114.

HSC - software for thermodynamic calculations. 1987, Outokumpu, Metallurgical research centre. Pori. 27 p.

Hupa, Mikko, 1989, Recovery boiler chemistry. Kraft Recovery Operations Seminar, Tappi Press. pp. 153 - 158.

Järvinen Mika, Zevenhoven Ron, Vakkilainen Esa, 2000, Rate controlling mechanisms during black liquor char conversion - effect of particle size and temperature. Nordic Seminar - Thermochemical conversion of biofuels, Trondheim, 21.11.2000

Kelly, P. A., Frederick, William. J. and Grace, Thomas M., 1981, The residence time distribution of inorganic salts in kraft recovery boilers. *Tappi Journal*, Vol. 64, No. 10, October. pp. 85 - 87.

Klarin, Anja, 1992, Analysis of char bed material. (In Finnish), Ahlstrom Machinery, Internal report. 3 p.

Kochesfahani, S. H., Tran, H., Jones, A. K., Grace, T. M., Lien, S. and Schmidl, W., 1998, Experimental Study of Black Liquor Char Bed Buning. Proceedings of 1998 Tappi Engineering Conference, September 13-17, 1998, Miami Beach,

Laine, Jerri, 1995, Soodasulan ominaisuuksien ja sen vaihtoehtoisten jäähdytysmenetelmien tarkastelu. Di-työ, Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, 95 p.

Lundborg, Sten, 1977, Undersökning av smälttemperaturer. Sodahuskonferensen, Ångpannaföreningen, 24 November 1977, pp. 43 – 50.

Merriam, Richard L., 1980, KRAFT, version 2.0 computer model of a kraft recovery furnace, Volume III: users manual. Prepared for The American Paper Institute, New York, Arthur D. Little, Inc., 216 p.

Merriam, Richard L., 1977, KRAFT, version 2.0 computer model of a kraft recovery furnace, Volume II: engineering manual. Prepared for The American Paper Institute, New York, Arthur D. Little, Inc., 136 p.

Nikfarman, Hanieh. 2000, Determination of thermal conductivity of recovery boiler char bed materials. M. Sc. Thesis, Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Canada, 74 p.

Perjyd, L. and Hupa, Mikko, 1984, Bed and furnace gas composition in recovery boilers - advanced equilibrium calculations. Proceedings of 1984 TAPPI Pulping Conference, San Francisco, November. 11 p.

Pynnönen, Petri, 1993, Soodakattilan ilmanjako. Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, 110 p.

Recommended good practice guidelines for post-ESP procedures for black liquor recovery boilers. Recommendation, The Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee, BLRBAC, October 2002, 26 p.

Richardson, David L. and Merriam, Richard L., 1977, Study of cooling and smelt solidification in black liquor recovery boilers. Phase I report, prepared for The American Paper Institute, New York, Arthur D. Little, Inc. 133 p.

Richardson, David L. and Merriam, Richard L., 1978, A study of black liquor recovery furnace firing conditions, char bed characteristics and performance. Phase II report, prepared for The American Paper Institute, New York, Arthur D. Little, Inc. 165 p.

Saviharju, Kari and Pynnönen, Petri, 2003, Soodakattilan keon hallinta. (Control of Kraft recovery boiler char bed) In Finnish, Finnish recovery boiler Users Association, Konemestaripäivä, 23.1.2003, Oulu, Finnish recovery boiler Users Association, 16 p.

Seppälä, K., Puhakka, L., Ahonen E., Kirvelä, K., Rissanen, E., ja Suomivuori, V., 1968, Soodakattiloiden syöpymistutkimus 1965 – 1968 Pääraportti. Ekono, AT-65320-12, 23.10.1968, 151 p.

Sumnicht, Daniel W., 1989, A computer model of a kraft char bed. Doctoral Dissertation, Atlanta, Georgia, The Institute of Paper Chemistry. 193 p.

Tan, Gary, Kawaji, Masahiro, Tran, Honghi, Grace, Thomas and Tavares, Alarick, 2003, Cooling of kraft recovery boiler smelt. www.celuloseonline.com.br, 8 p.

Tan, G., Kawaji, M., Tran, H.N. and Grace, T.M., 2003, Effect of Sodium Bicarbonate Injection on Recovery Boiler Smelt Cooling. Presented at the Tappi Fall Technical Conference, Chicago, IL, October 2003.

Tavares, Alarick J., Tran, Honghi and Reid, Timothy P., 1998, Effect of char bed temperature and temperature distribution on fume generation in a kraft recovery boiler. *Tappi Journal*, Vol. 81, No. 9, September 1998, pp. 134 – 138.

Teger, Glen, 2001, Recovery boiler smelt pumping. Proceedings International Chemical Recovery Conference, June 11 – 14, Whistler, BC, Canada, pp. 21 – 27.

Tran, H.N., Sunil, A. and Jones, A.K., 2004, The Fluidity of Recovery Boiler Smelt. Presented at the International Chemical Recovery Conference, TAPPI/PAPTAC, Charleston, SC, June 2004.

Warnqvist, Björn, 1992, Char bed and smelt properties – Mill studies. Proceedings 1992 International Chemical Recovery Conference, Seattle Washington, pp. 551 – 556.



Warnqvist, Björn, 1994, Char bed and smelt properties mill studies. *Pulp and Paper Canada*, Vol. 95, No. 8, pp. 313 – 315.

Wozniak, John C., 1985, Measurements of the physical properties of kraft smelt. The Institute of Paper Chemistry, Appleton Wisconsin, 69 p.



LIITTEET

- I Sulan entalpia, ominaislämpökapasiteetti ja sulamislämpötila
- II Sulan muodostumislämpö ja reduktiolämpö

LIITE I Sulan entalpia, ominaislämpökapasiteetti ja sulamislämpötila

Sulan komponentin (esim. Na₂S) entalpia voidaan esittää seuraavalla yhtälöllä:

$$h_c = h_m + c_p(T_{\text{smelt}} - T_{\text{ref}}) \quad 1$$

missä

h_c	sulan komponentin entalpia, J/kg
h_m	komponentin sulamislämpö, J/kg
c_p	sulan komponentin ominaislämpökapasiteetti, J/kg °C
T_{smelt}	sulan lämpötila, °C
T_{ref}	referenssilämpötila, °C

Sulavirran entalpia on komponenttien entalpiavirtojen summa;

$$H_{\text{SMELT}} = \sum_{i=1}^n m_i h_{c,i} \quad 2$$

missä

H_{smelt}	sulan entalpia, J
m_i	komponentin i massaoisuus, kg
$h_{c,i}$	komponentin i ominaisentalpia, J/kg

Sulan komponenttien ominaisuuksia on Taulukossa L1-1.

Taulukko L1-1, Tyypillisten sulan komponenttien sulamislämpöjä ja ominaislämpökapasiteetteja

Aine	$h_m(25\text{ °C})$ kJ/mol	c_p kJ/mol °C	$h_c(850\text{ °C})$ kJ/mol
Na ₂ CO ₃	29,7	0,157	163,4
Na ₂ S	19,2	0,096	100,7
Na ₂ SO ₄	23,8	0,188	183,4
NaCl	28,3	0,063	81,6
Na ₂ S ₂ O ₃	29,7	0,133	142,9
K ₂ CO ₃	27,9	0,159	163,3
K ₂ S	16,2	0,098	99,2
K ₂ SO ₄	34,4	0,187	193,5
KCl	14,9	0,075	97,2
NaBO ₂	15,7	0,088	90,3
Na ₃ BO ₃	20,1	0,141	139,5

Muille sulan yhdisteille voidaan käyttää arvoa $h_m = 200\text{ kJ/kg}$, $c_p = 0.94\text{ kJ/kg °C}$ ja $h_c = 1350\text{ kJ/kg}$.

LIITE II Sulan muodostumislämpö ja reduktiolämpö

Sulakomponentin muodostumislämpö on sen muodostavan reaktion yhdisteiden muodostumislämpöjen summa, Taulukko L2-2.

Taulukko L2-2, Muodostumislämpöjä tyypillisille soodakattilan sulan yhdisteille.

Yhdiste	Moolipaino kg/kmol	-Dh _F (25 °C)	
		MJ/kg	kJ/mol
Na ₂ S	78,04	4,691	366,1
Na ₂ SO ₃	126,05	8,687	1095,0
Na ₂ SO ₄	142,04	9,769	1387,6
Na ₂ S ₂ O ₃	158,11	7,107	1123,7
Na ₂ CO ₃	105,99	10,669	1130,8
NaCl	58,443	7,036	411,2
K ₂ S	110,26	3,416	376,6
K ₂ SO ₄	174,25	8,251	1437,7
K ₂ CO ₃	138,2	8,323	1150,2
KCl	74,55	5,858	436,7
NaBO ₂	65,8	14,828	975,7
Na ₃ BO ₃	127,78	11,870	1516,8
H ₂ O _(g)	18,0152	13,422	241,8
SO _{2(g)}	64,06	4,633	296,8
CO _{2(g)}	44,01	8,941	393,5

Taulukko L2-3, Reduktiolämpöjä tyypillisille sulayhdisteille

Yhdiste	Dh _R	Dh _{Rm}
	kJ/kg	kJ/mol
Na ₂ S	13092	1021,7
NaCl	0	0
Na ₂ SO ₄	0	0
Na ₂ CO ₃	0	0
Na ₂ SO ₃	2325	292,9
Na ₂ S ₂ O ₃	5787	915,0
K ₂ S	9629	1061,1
KCl	0	0
K ₂ SO ₄	0	0
K ₂ CO ₃	0	0
NaBO ₂	1598	196,2
Na ₃ BO ₃	5531	354,0
SO ₂	13092	1021,5

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2008 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 24.1.2008, esitelmät
Radisson SAS Roayl Hotel, Vaasa/ Oy Metsä-Botnia Ab, Kaskisten tehdas
(16A0913-E0093) 24.1.2008
- 2/2008 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2007
(16A0913-E0094) 10.4.2008
- 3/2008 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Pöytäkirja. Vuosikokous 10.4.2008 Pohjola Vakuutus Oy, Helsinki
(16A0913-E0095)
- 4/2008 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan pidentyneet keskeytymättömät ajoajat.
Antti Koski, Savonia-ammattikorkeakoulu.
(16A0913-E0096). 9.6.2008.
- 5/2008 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan savukaasujen päästörajoitukset
Merja Strengell, Pöyry Forest Industry Oy
Soodakattilayhdistyksen Ympäristötyöryhmän kanssa.
(16A0913-E0097) 18.9.2008
- 6/2008 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 29.10.2008
Scandic Rosendahl, Tampere
(16A0913-E0098)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 22.1.2009, esitelmät
Sokos Hotel Vaakuna, Kouvola/UPM Kymmene Oyj, Kymin tehdas, Kuusankoski
(16A0913-E0099) 22.1.2009
- 2/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2008
(16A0913-E0100) 2.4.2009
- 3/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Pöytäkirja. Vuosikokous 2.4.2009, Pöyry Industry Oy, Vantaa
(16A0913-E0101) 16.4.2009
- 4/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan keon lämmönsiirto-ominaisuudet – Kirjallisuuskatsaus
Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Professori Esa Vakkilainen
(16A0913-E0102) 30.6.2009