

LIITE 1

Typpikatsauksen tilanne



TEKNOLOGIAN TUTKIMUSKESKUS VTT OY



Typpikatsauksen tilanne

SKY/YTR 30.8.2016
Klaus Niemelä

Tuleva raportti (valm. 9/2016) numeroina

- Sivuja: 120
 - Kuvia ja taulukoita: > 100
 - Viitteitä: > 200
-
- Otsikko: Nitrogen in wood and its fate in kraft pulping – a review
 - Jaetaan VTT Customer reports -raporttina
 - Halutaanko julkinen työ vai luottamuksellinen?
 - Alkuosan draft toistaiseksi jaettu

Sisältö (1)

- Puun tyypipitoisuus
 - Iän, kasvupaikan (ympäristön), lannoituksen vaikutus
 - Analyysimenetelmien huomiointi
 - Vaihtelut puun eri osissa (kuori rajallisesti mukana)
 - Kriittinen tarkastelu laajasta aineistosta eri syistä johtuva vaihtelu huomioiden – onko havupuu/lehtipuueroja?
- Puun eri typpiyhdisteet
 - Peräisin juurten ottamasta nitraatista ja ammoniakista
 - Proteiinit, tarkemman tutkimuksen kohteena viimeisen 15-20 v. aikana
 - Vapaat aminohapot
 - Muut yhdisteet (vähän)

Sisältö (2)

- Puun typen/yhdisteiden käyttäytyminen keitossa
 - Kokonaistyyppi vs. eri tyypiyhdisteet
 - Mitä todettu itse keitossa (lab. vs. tehdasnäytteet)
 - Malliainekokeet: proteiinien ja aminohappojen reaktiot alkalissa ja korotetussa lämpötilassa (vähän tehty)
- Typpiyhdisteiden käyttäytyminen kemikaalikierrrossa
 - Mustalipeän haihdutus (lauhteet, tärpätti, metanoli)
 - Mustalipeän poltto ja keittokemikaalien valmistus (etup. ÅA-työt lyhyesti)

Puun typpitutkimuksista

- Tutkittu eri lähtökohdista, kuten
 - Puun kasvu typpiköyhillä ja –rikkailla alueilla; lannoituksen vaikutus
 - Typen varastoituminen/liikkuminen puussa
 - Typen kiertokulku metsissä (esim. puun ja kantojen lahoaminen)
 - Vuosirenkaiden typpi-isotooppisuhteiden muutos ihmisen aiheuttamana
 - Puun proteiinit, rakenne ja toiminta
 - Vaikutus sahatavaran kuivauksessa (väriongelmat)
 - Merkitys sellutehtaan ym. teollisuuden NOx-päästöihin
- Tutkittuja puulajeja
 - Rajallisesta määrästä runsaasti tietoa (mänty, kuusi, koivu, poppeli, haapa, leppä, eukalyptus...).
 - Lukuisista muista lajeista hajatietoa (tammi, omenapuu, trooppiset lajit...).

Puun typpitoisuuksista

- Useimmille puulajeille 0,05-0,2 %.
- Harvoille lajeille luotettavasti yli 0,5 %; yli 1,5 % tulokset tod.näk. virheellisiä.
- Männylle ja kuuselle tyypillisesti 0,04-0,1 % (<0,2 %)
- Koivulle tyypillisesti 0,06-0,12 %, muille lehtipuille 0,05-0,2 %
- Raportoidut vaihtelut kuitenkin yli noiden rajojen
- Raporttiin yhteenvetotaulukot ja kriittiset arviot pääpuulajeille (datat kaikista käsitellyistä julkaisuista)
 - Eri tahojen tuloksia hankala verrata keskenään
 - Havu- vs. lehtipuuvertailut perustuttava kunkin tutkimuksen omiin tuloksiin (ei absoluuttisiin arvoihin muihin verrattuna)

Esimerkki

Table 3.28. Nitrogen content of selected Finnish hardwood (xylem) samples (Varhimo 1988).

Wood type	Locality	Nitrogen, %
Silver birch (<i>Betula pendula</i>)	Punkaharju	0.096
	Kannus	0.093
White birch (<i>Betula pubescens</i>)	Kannus (1)	0.092
	Kannus (2)	0.113
	Kivalo	0.083
Aspen (<i>Populus tremula</i>)	Punkaharju	0.064
	Kannus	0.049
Grey alder (<i>Alnus incana</i>)	Punkaharju	0.206
	Kannus	0.166

Table 3.28. Nitrogen content of selected Finnish softwood (xylem) samples (Varhimo 1988).

Wood type	Locality	Nitrogen, %
Scots pine (<i>Pinus sylvestris</i>)	Punkaharju	0.045
	Kannus	0.040
	Kivalo	0.043
	Laanila (1)	0.060
	Laanila (2)	0.050
Norway spruce (<i>Picea abies</i>)	Punkaharju	0.043
	Kannus	0.054
	Kivalo	0.049

Esimerkki (Spruce wood, Kaakinen et al. 2007)

Table 5 Wood component concentrations (% DM) and ratios from the pith to the bark in the northern site (Kemijärvi) and in the southern site (Heinola) in Finland

Annual ring sections	Carbon		Nitrogen		Carbon/nitrogen		Total lignin/nitrogen	
	U	F	U	F	U	F	U	F
The northern site								
1958–1962	49.92 ± 0.05	50.00 ± 0.24	0.112 ± 0.008	0.098 ± 0.013	455 ± 33	542 ± 73	277 ± 17	316 ± 44
1965–1969	49.66 ± 0.09	49.93 ± 0.07	0.110 ± 0.004	0.108 ± 0.009	455 ± 19	481 ± 42	263 ± 10	281 ± 24
1975–1979	49.76 ± 0.05	49.95 ± 0.10	0.120 ± 0.004	0.112 ± 0.007	417 ± 16	452 ± 25	242 ± 11	259 ± 13
1985–1989	49.52 ± 0.17	49.63 ± 0.20	0.102 ± 0.016	0.136 ± 0.007	553 ± 113	365 ± 17	317 ± 62	213 ± 8
1993–1997	49.66 ± 0.04	49.65 ± 0.13	0.130 ± 0.000	0.143 ± 0.008	382 ± 0	351 ± 18	222 ± 4	204 ± 13
1998–2002	49.83 ± 0.17	49.35 ± 0.22	0.133 ± 0.009	0.148 ± 0.003	381 ± 26	335 ± 7	221 ± 18	190 ± 7
The southern site								
1963–1967	50.70 ± 0.24	50.64 ± 0.08	0.088 ± 0.008	0.094 ± 0.005	596 ± 54	544 ± 29	345 ± 32	317 ± 17
1973–1977	50.76 ± 0.15	50.78 ± 0.10	0.076 ± 0.007	0.100 ± 0.007	693 ± 65	518 ± 38	403 ± 40	299 ± 20
1983–1987	50.60 ± 0.09	50.76 ± 0.06	0.106 ± 0.011	0.102 ± 0.008	503 ± 62	510 ± 41	291 ± 38	288 ± 26
1993–1997	50.42 ± 0.10	50.56 ± 0.08	0.108 ± 0.004	0.118 ± 0.012	469 ± 17	457 ± 67	265 ± 7	258 ± 39
1998–2002	50.28 ± 0.07	50.24 ± 0.08	0.150 ± 0.012	0.140 ± 0.004	343 ± 26	360 ± 12	193 ± 14	201 ± 6

Note. Trees were either unfertilised (U) or nitrogen-fertilised (F). Values are means of five trees ± SE. For statistics, see Table 4.

Esimerkki Ruotsista

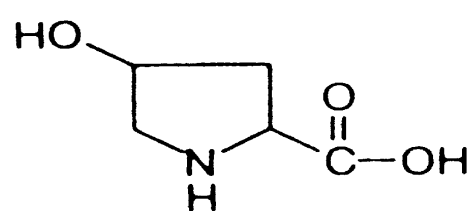
Table 3.30. Content of nitrogen and phosphorus in xylem and bark of Swedish spruce, pine and birch (Hedenberg 1996).

	Ved		Bark	
	N (%)	P (%)	N (%)	P (%)
Gran				
Mörrum, normal	0,050	0,0031	0,41	0,036
- " - , frodvuxen	0,047	0,0025	0,58	0,059
Iggesund	0,044	0,0013	0,33	0,035
Lövholmen	0,039	0,0016	0,24	0,025
Tall				
Mörrum	0,078	0,0068	0,35	0,065
Iggesund	0,048	0,0027	0,21	0,014
Lövholmen	0,068	0,0026	0,29	0,044
Björk				
Mörrum	0,068	0,0036	0,49	0,024
Iggesund	0,083	0,0039	0,42	0,022
Lövholmen	0,073	0,0042	0,45	0,027

Sulfaattikeitossa...

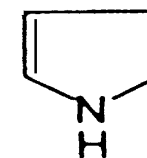
- Typpi poistuu hakkeesta lähes kokonaan
- Pieni osa typestä sitoutuu ligniiniin, yksityiskohtia ei tunneta
- Proteiineista vapautuu ammoniakkia
- Proteiinien/aminohappojen muita reaktiotuotteita muodostuu, tunnetaan kuitenkin niukasti.
- Haihtuvimpia yhdisteitä siirtyy tärpättiin, lauheteisiin ja metanoliin
- Metanolin pääyhdiste on ammoniakki, merkittävin orgaaninen yhdiste pyrroli. Läsnä myös "arvoituksellisia" yhdisteitä.

Aminohappojen hajotessa

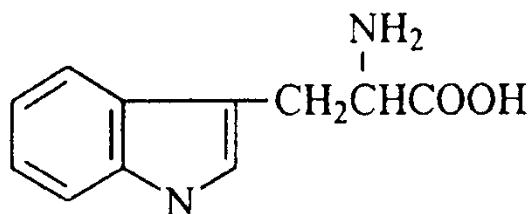


Hydroxyproline

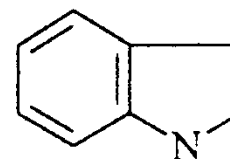
Decarboxylation
Dehydration



Pyrrole



Tryptophane



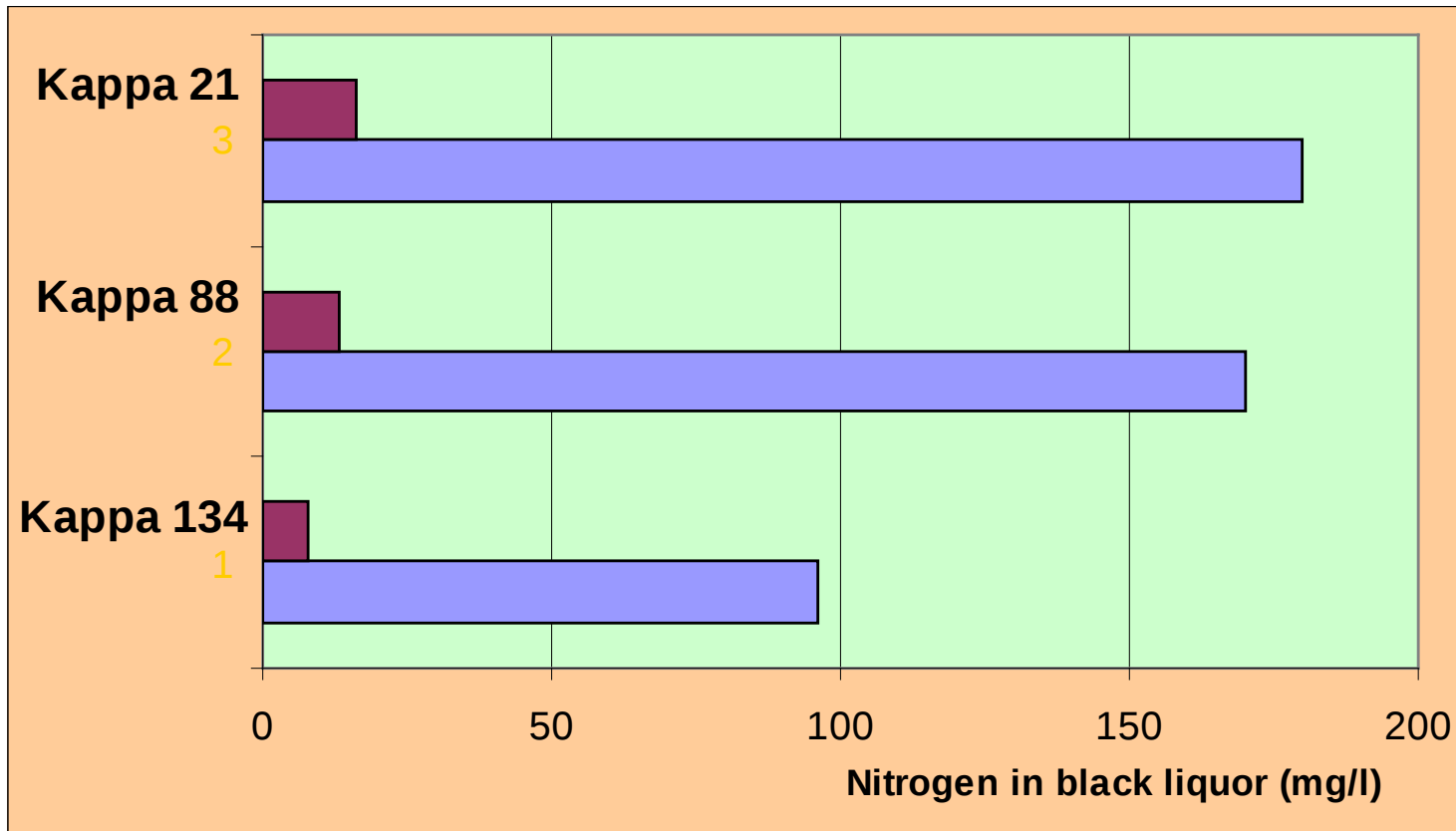
Indole

Ammoniakkia aminohapoista

Percent of ammonia (of total nitrogen) after alkali treatment of selected amino acids at 170 °C

Glycine	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$	1.2
Valine	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	1.6
Lysine	$\text{H}_2\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	1.5
Serine	$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	22.0
Aspartic acid	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$	7.4

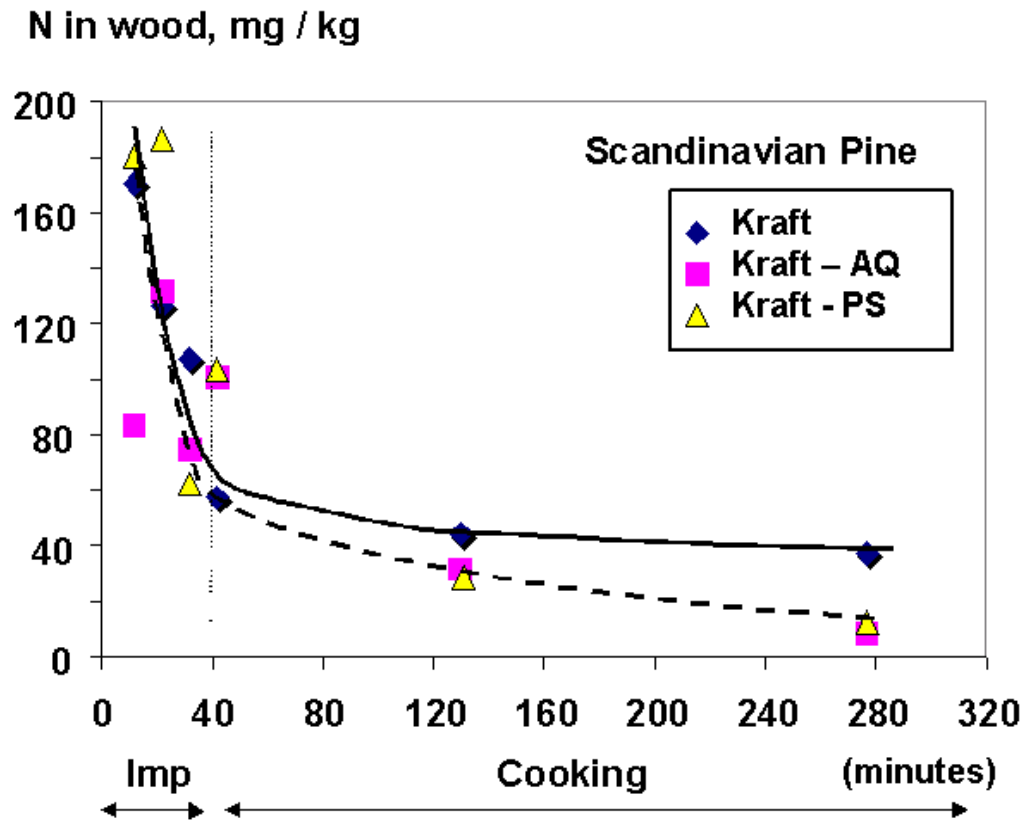
Typpi männyn keitossa



Ammonium and total nitrogen in black liquor from
pine kraft pulping at 170 °C.

Kappa number	% N in lignin
134	0.26
87.5	0.06
20.1	0.05

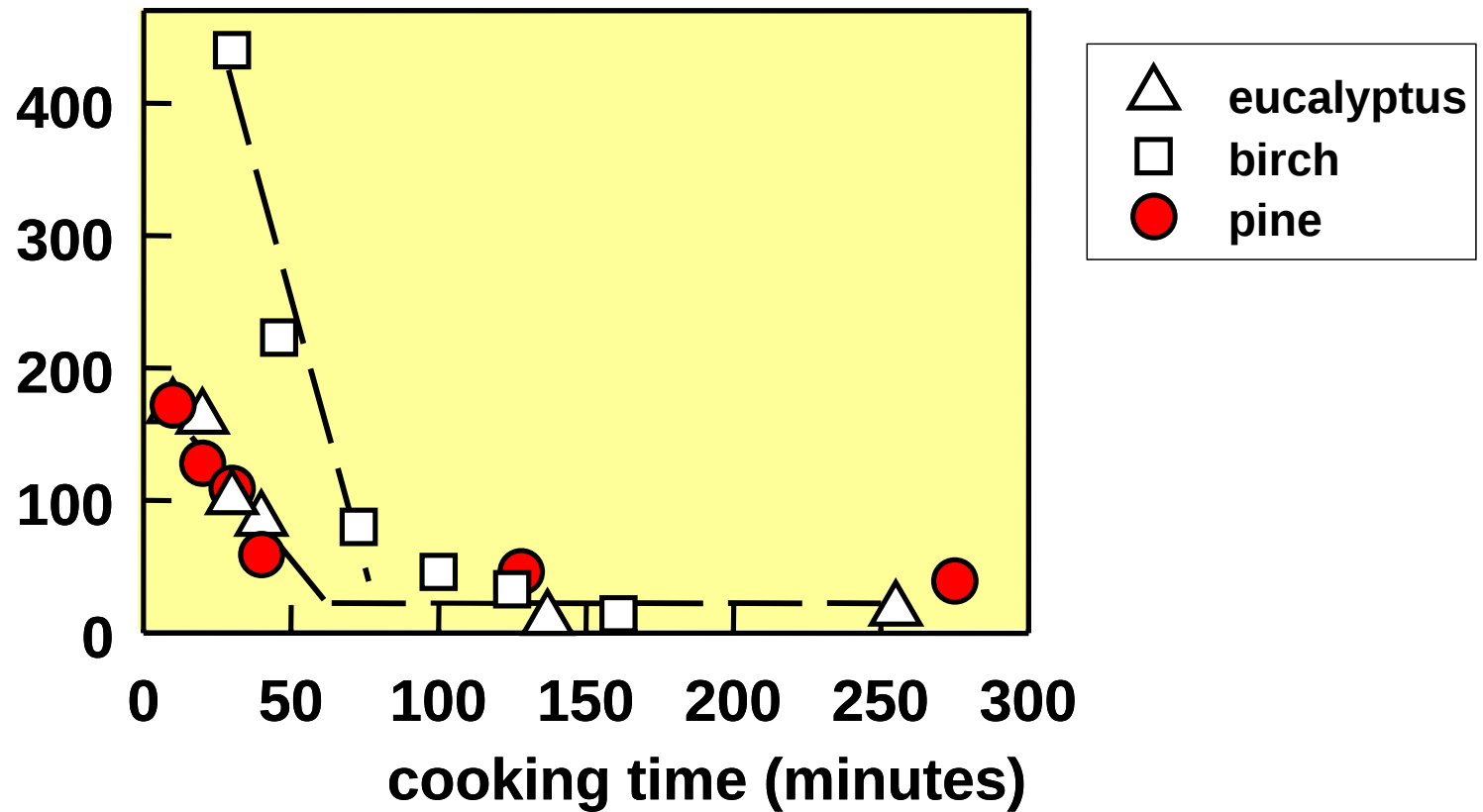
Typen liukeneminen hakkeesta keitossa



Dissolution of nitrogen from pine chips (cook at 165 °C).

Eri puulajien vertailu keitossa

N_{tot} (mg/kg pulp)



Laboratoriokeiton mahdollinen typpitase

Rough black liquor nitrogen balance (laboratory cooks)

Ammonia	10-15%
Amino acids	10-15%
Cyclic compounds	2-5%
Lignin-bound	15%
Other (proteins?)	40-50%

LIITE 2

**LUT, Selvitys tyypillisistä savukaasuvirroista [m³/ADt] eri puulajeilla,
tarjous 16.3.2016**



TARJOUS

**Selvitys tyypillisistä savukaasuvirroista [m^3/ADt] eri puulajeilla
Soodakattilayhdistys ry**

16.3.2016

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto
Professori Esa Vakkilainen.



1 JOHDANTO

Suomen Soodakattilayhdistys (tilaaja) on halukas selvittämään miten soodakattilassa pulajit vaikuttavat tyypillisiin savukaasuvirtoihin [m^3/ADt].

Sellutehtaan käyttämä puulaji vaikuttaa sellun saantoon ja talteenottoon menevään orgaanisen määrään.

Sellutehtaan savukaasuvirtojen määrittelyyn ei ole olemassa yksinkertaista työkalua. Savukaasuvirtaa olisi hyvä tutkia toisaalta lähtökohtana uusi tehdas ja toisaalta miten tavallisella suomalaisella integroidulla ja integroimattomalla tehtaalla savukaasuvirta määritetään.

Savukaasumäärän laskenta auttaa myös tarkistamaan ympäristömittausten savukaasuvirtauksen laskentaa.

2 TAVOITTEET

Projektissa tehdään tutkimus, jossa tarkastellaan sellutehtaan savukaasuvirtojen laskentaa.

Työssä selvitetään erityisesti seuraavia seikkoja.

Vaihe 1.

Kerätään Soodakattilayhdistyksen kanssa Suomen tehtaiden tyypilliset savukaasuvirrat. Periaatteessa tarkistetaan ilmoitetut tulokset. Kaivetaan esille syyt miksi mahdollisesti ominaissavukaasuvirrat eroavat. Listataan syitä miksi savukaasuvirta olisi alempi tai ylempi.

Vaihe 2.

Laaditaan excel laskentamalli savukaasuvirtauksen laskentaan.

Vaihe 3.

Laaditaan uuden n. 1 200 000 ADt/a modernin sekä perinteisen Suomeen sopivan sellutehtaan vuosikeskiarvotaseet ja arvioidaan eri puulajeille sekä tehtaan ajomalleille. Toistetaan laskenta yhdistyksen määrittämisiä tilanteissa.

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 englanniksi, mutta työstä raportoidaan suomeksi. Työstä raportoidaan sen kestäessä Suomen Soodakattilayhdistykselle sen haluamalla tavalla ympäristötyöryhmän ohjauksessa. Työstä tehdään myös yhteenveto suomeksi.



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. (LUT/Professori)

Pääasiallinen tutkija: Tekn yo. N.N.

Tämän projektin työ ja tulokset tukevat Soodakattilayhdistyksen tavoitetta soodakattilan ympäristöystävällisyyden lisäämiseksi.

5 KUSTANNUSARVIO JA RAHOITUSSUUNNITELMA

Projektin kokonaiskustannus on 2000 € + ALV. Tämä sisältää palkat, matkat ja muut tutkimusmenot. Mikäli Soodakattilayhdistys edellyttää pitkäaikaisia paikallaoloja tehtailla nämä laskutetaan erikseen valtion matkustussäännön mukaisesti. Projektin raportin mahdollisesta painatuksesta vastaa Soodakattilayhdistys.

Kokonaiskustannuksista maksaa Soodakattilayhdistys 1000 € + ALV tilauksen yhteydessä ja 1000 € + ALV loppuraportin tultua hyväksytyksi. Maksuaika 30 päivää.

LIITE 3

Kyselypohja savukaasuvirtausprojektin lähdemateriaalia varten



Antti Tikkanen

30.8.2016

JAKELU: Soodakattilayhdistyksen jäsenetehtaat

SELVITYS SAVUKAASUVIRTAUKSEN MÄÄRÄSTÄ

Tämä kysely on osa Suomen Soodakattilayhdistyksen ympäristötyöryhmän projektia, jonka tavoitteena on selvittää tehtaan raaka-aineena käyttämän puulajin vaikutusta savukaasuvirtaukseen.

Tutkimuksen taustalla on tarve tarkentaa ympäristömittausten savukaasuvirtauksen laskentaa sekä arvioida ajoparametrien ja puulajin välistä suhdetta syntyvän savukaasun määrään [m^3/ADt].

Tutkimusta varten SKY:n ympäristötyöryhmä kerää taustamateriaalia yhdistyksen jäsenetehtailta myöhemmin tehtävän laskentamallin tueksi. Tutkimus tehdään yhteistyössä Lappeenrannan teknillisen yliopiston kanssa. Pyydämme lähettämään täytetyn kyselykaavakkeen Soodakattilayhdistyksen sihteerille Antti Tikkaselle viimeistään 15.12.2016 sähköpostilla antti-einari.tikkanen@poyry.com.

YLEISTÄ TIETOA TEHTAASTA

Paperi-/kartonkikoneiden lukumäärä:

Kuitulinjan tiedot

Kuitulinjojen tuotanto [ADt/a]

- Lehtipuu:
- Havupuu:

Puulaji ja arvioitu sekoitusuhde (esim. koivu 95% / haapa 5%)

- Lehtipuu:
- Havupuu:

Puunkulutus tuotettua sellutonnina kohden [m^3/ADt] (ilm. kuorellisena vai kuoren alta)

- Lehtipuu:
- Havupuu:

Puuraaka-aineen tiheys [kg/m^3]

- Lehtipuu:
- Havupuu:

Pääasiallinen puunhankinta-alue [Etelä-, Itä-, Länsi-, Keski-, tai Pohjois-Suomi]:

Saanto puusta [%]

- Lehtipuu:

Antti Tikkanen

30.8.2016

- Havupuu:

Aktiivinen alkaliannos kuivaa puuta kohden, NaOH [%]

- Lehtipuu:

- Havupuu:

Sulfditeetti [%]

- Lehtipuu:

- Havupuu:

Keittokappaluku

- Lehtipuu:

- Havupuu:

Talteenottolinjan tiedot

Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus pesemöltä [%]

- Lehtipuu:

- Havupuu:

Polttolipeän kuiva-ainepitoisuus, tuhkaton [%]

- Lehtipuu:

- Havupuu:

Polttolipeän lämpöarvo, tuhkaton [MJ/kg]

- Lehtipuu:

- Havupuu:

Soodakattilan palamisilman määrä [Nm³/s]

- Primääri

- Sekundääri

- Tertiääri

Antti Tikkanen

30.8.2016

- yms.

Viherlipeän reduktioaste [%]:

Soodakattilan kapasiteetti

- Kuiva-ainetta, tuhkaton [tDS/d]:
- Höyryä [t/h]:

Soodakattilan suunniteltu kapasiteetti

- Kuiva-ainetta, tuhkaton [tDS/d]:
- Höyryä [t/h]:
- Kuorma [%]:

Korkeapainehöyryn tiedot

- Paine [bar(a)]
- Lämpötila [°C]

Muiden aineiden poltto soodakattilassa? Ilmoita myös määrä, mikäli ainetta käytetään poltossa.

- Metanoli [t/h]
- Hajukaasut
 - o Väkevät
 - o Laimeat
 - o Stripperin höngät
- Bioliete jäteveden puhdistamolta [t/h]
- Suopa [t/h]
- Muu:

Savukaasujärjestelmän tiedot

Onko tehtaalla käytössä savukaasujen pesu? [kyllä/ei]

Savukaasujen tiedot ennen sähkösuodinta, ennen savukaasupesuria ja savukaasupesurin jälkeen

Ennen sähkösuodinta

- Savukaasujen lämpötila [°C]:
- Savukaasujen määrä [Nm³/s]:
- Savukaasujen happipitoisuus [%]:

Ennen savukaasupesuria (jos savukaasujen pesu käytössä)

- Savukaasujen lämpötila [°C]:
- Savukaasujen määrä [Nm³/s]:



Antti Tikkanen

30.8.2016

- Savukaasujen happipitoisuus [%]:

Savukaasupesurin jälkeen

- Savukaasujen lämpötila [°C]:
- Savukaasujen määrä [Nm³/s]:
- Savukaasujen happipitoisuus [%]:

Ohjataan soodakattilan savukaasuvirtaan savukaasuja myös muista lähteistä?

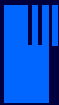
- Mistä?

LIITE 4

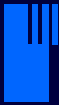
Muiden työryhmien kuulumiset



Muiden työryhmien kuulumiset



Projekti	<u>KTR: Hitsauspinnoitettujen putkien käyttö soodakattiloissa, VTT</u>
Tavoite	Selvittää hitsauspinnoitettujen putkien käytettävyyttä/soveltuvuutta (valmistustekniset haasteet, tarkastuskriteerit, korjaushitsaukset ja käytettävyys) Ensimmäisessä vaiheessa tehdään kirjallisuusselvitys aiheesta: • Materiaalien saatavuus & valmistajat, nykyiset käyttökokemukset • Valmistustekniikan haasteet (esim. muokattavuus, lämpökäsittelyt, liitoshitsaukset) Suunnittelu- ja tarkastuskriteerit, korjaushitsaukset • Hintavertailu käytössä oleviin muihin ratkaisuihin
Tekijä	VTT
Kustannus (bud. / tot.)	12 000 eur / - eur (+alv)
Tilanne / Aikataulu	Projekti alkoi tammikuussa 2016, raportti valmistui toukokuussa
Johtopäätökset Toimenpiteet	• Osion B tilaamisen valmistelu syksyllä 2016. Tarjous VTT:ltä.
Päätökset	



Projekti

KTR: Soodakattilan tiiveydenvalvontaselvitys, Varo Oy

Tavoite

Tehdä yhteenveto käytössä olevista menetelmistä tehtailla (vuoden 2001 raportin päivitys) sekä esitellä saatavilla olevat parhaat tekniikat ja menettelyt

Tekijä

Timo Karjunen, Varo Oy

Kustannus (bud. / tot.)

12 000 eur / - eur + alv

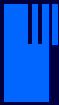
Tilanne / aikataulu

Päätökset

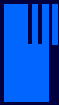
Työ tilattu 6.4.2016

Tavoiteaikataulu:

- Tulokset lokakuun loppu -> esitys KMP 2017



Projekti	<u>KTR: Sularännien laadunvarmistus ja tarkastusohjeistus</u>
Tavoite	Yhdistyksen vauriotietokantaan on raportoitu useita sularännivauriota viimeisen kahden vuoden aikana. Vaurioita on ollut normaalia enemmän ja useilla tehtailla. Ensimmäisessä vaiheessa kerätään tiedot tapahtuneista vaurioista ja niiden syistä kyselyn avulla.
Tekijä	KTR
Kustannus (bud. / tot.)	- eur / - eur (+alv)
Tilanne / Aikataulu	Kysely tehty tehtaille 2015 Markus Nieminen työstää ohjeistusta yhdessä KTR:n kanssa
Johtopäätökset	
Toimenpiteet	
Päätökset	



Projekti	<u>LTR: Black Liquor Evaporation Book</u>
Tavoite	The book provides introductory text to the basic principles of black liquor evaporation for young engineers in chemical recovery and detailed black liquor properties and scaling chapters which will serve as both a reference, and as a guide to troubleshooting and resolving scaling problems.
Tekijä	Åbo Akademi, Nikolai DeMartini Table Mountain Consulting, Jim Frederick
Kustannus (bud. / tot.)	14 750 eur / - eur (+alv)
Tilanne / Aikataulu	Ensimmäinen kommentoitava versio saatu kesäkuussa 2016, LTR kommentoi syyskuussa seuraavaa versiota.
Johtopäätökset	
Toimenpiteet	
Päätökset	

Projekti	<u>OTR: Soodakattilapäivä 2016</u>
Tiedot	Sokos Hotel Torni, Tampere
Tekijä	SKY
Kustannus (bud. / tot.)	30 000 / - eur (+alv)
Pääsymaksut (bud. / tot.)	30 000 / - eur (+alv)
Tilanne / aikataulu	27.10.2016 Sokos Hotel Torni Tampere
Johtopäätökset	Energiamessut 25.-27.10.2016 Tampereella (Tampereen
Toimenpiteet	Messu- ja Urheilukeskus)



Projekti	OTR: Konemestaripäivä 2017
Tiedot	Scandic Oulu + Stora Enso Oyj Oulun tehdas
Tekijä	SKY
Kustannus (bud. / tot.)	- / - eur (+alv)
Pääsymaksut (bud. / tot.)	- / - eur (+alv)
Tilanne / aikataulu	26.1.2017, Scandic Oulu
Johtopäätökset	
Toimenpiteet	