



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Muutosilmiöt soodakattilakeossa

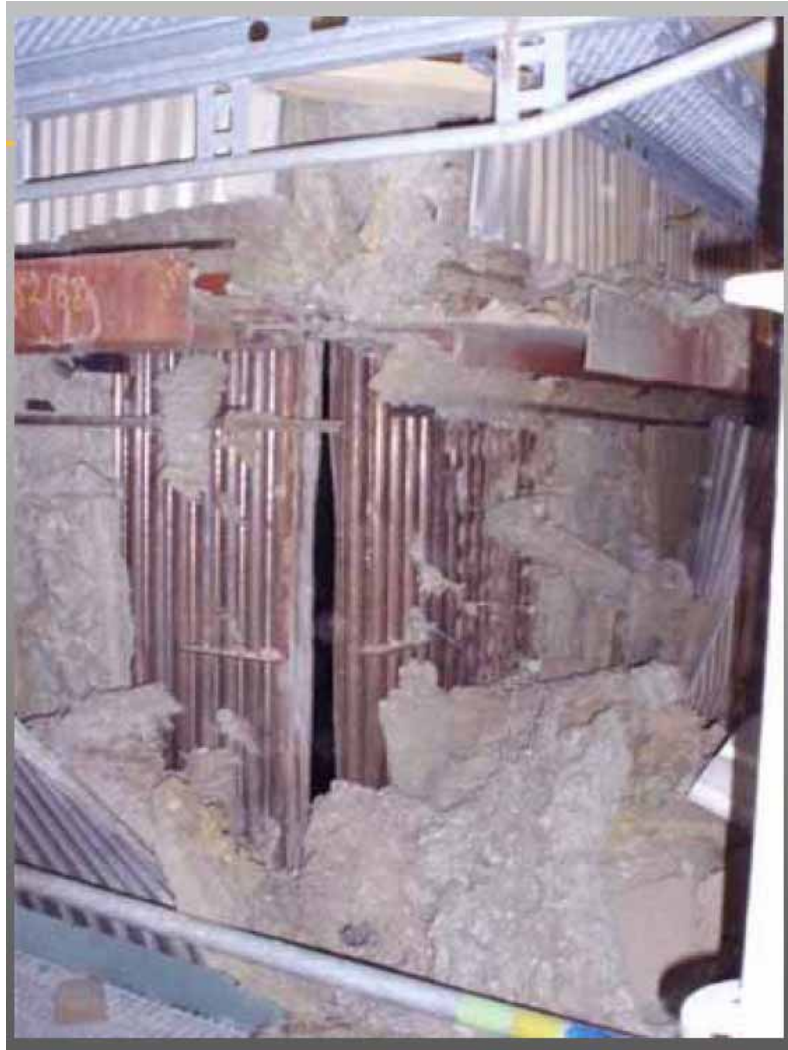
Tanja Pentinsaari

5.11.2009

Raportti 8/2009

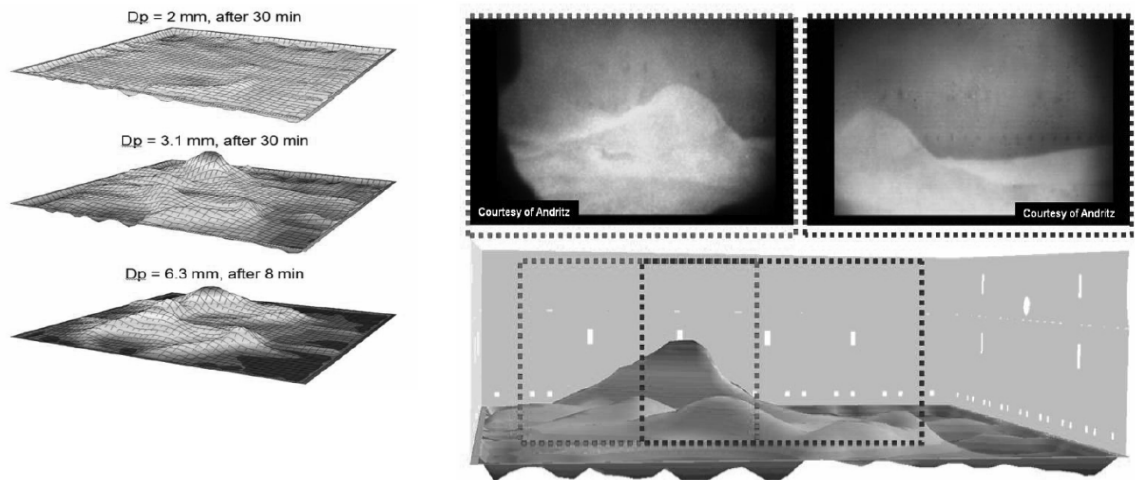
TUTKIMUKSEN YHTEENVETO

Tanja Pentinsaari: **Muutosilmiöt soodakattilakeossa**



Kuva 1, Kemin soodakattilan sulavesiräjähdys 2008.

Epästationaarinen käyttäytyminen ja pitkä jäähtymisaika aiheuttavat ongelmia taloudellisessa käytettävyydessä ja turvallisuudessa. Esimerkki tästä on ollut 2008 tapahtunut Kemin kattilan vaurio. Tässä työssä tutkittiin sulakeon käytön aikana havaittuja muutosilmiöitä, jotka vaikuttavat keon rakenteeseen ja ominaisuuksiin sekä tutkittiin ilmiöiden taustalla olevia tekijöitä. Näitä tekijöitä ovat keon sisässä tapahtuvat kemialliset ja fyysiset prosessit, jotka aiheuttavat muutoksia niin lämpöteknisesti kuin fyysisesti sekä ulkoapäin tulevat tekijät, jotka aiheutuvat ajotilanteiden seurauksena tapahtuvista muutoksista.



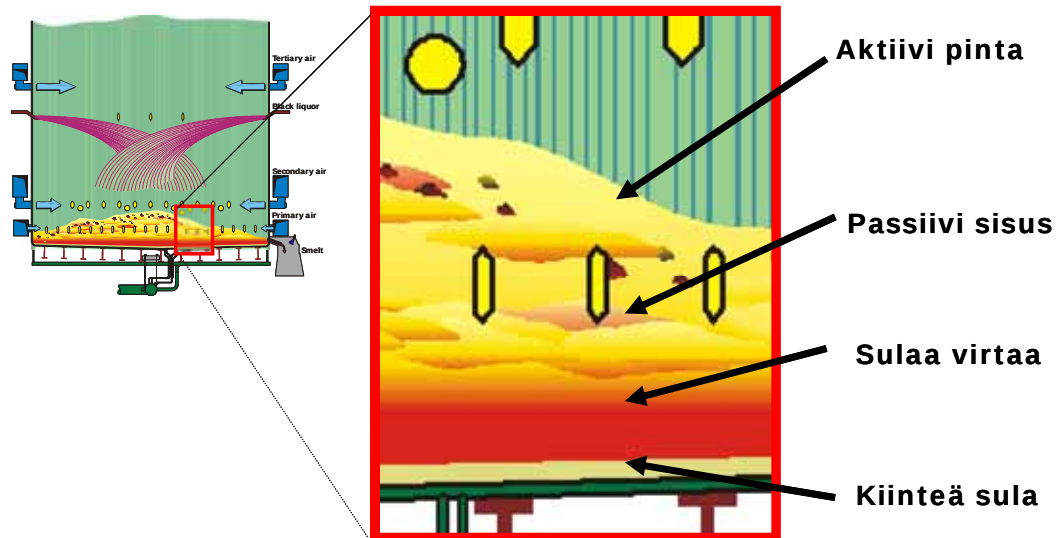
Kuva 2, Keon käyttäytymisen simulointia, Åbo Akademi 2009.

Keon käyttäytymisestä on luotu CFD-malleja, joiden tavoitteena on havainnollistaa keon lämpötilajakaumaa ja rakennetta. Mallien ongelmana on se, että niissä huomioidaan vain keon aktiivinen pintakerros. Keon sisäosan rakennetta ja siinä tapahtuvia prosesseja ei toistaiseksi tunneta kunnolla luotettavan, koko keon kattavan mallin luomiseen.

Keon muodosta ja rakenteesta on olemassa selkeä kuva. Soodakattilan keko koostuu pääosin lipeän polttojäännöksestä. Jäännös sisältää reagoimatonta hiiltä, natriumkarbonaattia, natrium sulfaattia, natrium sulfidia ja natrium kloridia sekä pienessä määrin natriumia vastaavia kaliumyhdisteitä. Rakenne on osin huokoinen, mutta sisältää runsaasti kivimäisiä läpisintraantuneita osia.

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.

On useasti huomattu että kiinteän keon pinnan alla voi olla sulalammikoita joita on vaikea havaita ulospäin.



Kuva 3, Soodakattilan keko Richardsonin ja Merriamin mukaan.

Keon rakenne on sellainen että ylimpänä on palava aktiivinen pintakerros ja sen alla tiheä, reagoimaton passiivikeko. Pohjan tuntumassa on jähmettyneestä sulasta muodostunut kiinteä sulakerros. Keon sisällä virtaa sulaa joka poistuu sulakourujen kautta. Keon lämpöteknisistä ominaisuuksista on yhteenveto taulukkona 1.

Taulukko 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

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. Keon sisältämä lämpöenergia on noin 4200MJ/m² ja sulan sisältämä lämpöenergia on noin 340MJ/m². Kun uutta lämpöä tuodaan täydellä kuormalla n. 3MJ/s, niin huomataan että keon sisältämä lämpömäärä on iso.

Soodakattilan keko on dynaaminen. Sen muoto ja koko vaihtuvat nopeasti. Kekokameroiden käyttöönotto on antanut mahdollisuuden keon visuaaliseen tarkkailuun. Kuvista on huomattu keon muodon vaihtuvan usein syklisesti. Suurimmillaan on keon pinnan nousu yksittäisessä pisteessä ollut jopa 1 m/min.

Muutokset massataseessa vaikuttavat sulakeon pinnan rakenteeseen. Keko kasvaa paikallisesti jos kekoon saapuvan massan määrä ylittää poistuvan massan määrän ja vastaavasti keko heikkenee jos tulevan massan määrä alittaa poistuvan massan määrän. Sulakeko rakentuu hiilestä, jolloin hiilen kerääntymisessä tapahtuvat muutokset heijastuvat keon muotoon. Keko käyttäytyy epästationaarisesti. Syitä epävakaaseen käyttäytymiseen ei tunneta kunnolla.

Normaalin käytön aikana tulipesän pohjaputkien oletetaan olevan jähmettyneen sulan peitossa, jolloin putkien pintalämpötila on noin 300°C. Jähmettynyt sula voi kuitenkin hetkellisesti muuttua nestemäiseksi sulaksi, jolloin putket paljastuvat voimakkaalle lämmölle. Ilmiö tapahtuu paikallisesti ja vain pienillä alueilla. Laboratoriotutkimuksissa on osoitettu sulan muodonmuutoksen mahdollisesti aiheutuvan kaliumin, rikin ja kloridin rikastumisesta, jolloin sulan sulamispiste alenee merkittävästi. Pohjaputkien läheisyydessä on myös löydetty polysulfideja.

Sulan ominaisvastusta (sähkönjohtavuutta), lineaarista resistanssijakaumaa ja lämpötilamuutoksia on mitattu pohjaputkien pinnailla. Mittaustuloksista nähdään selkeästi prosessissa tapahtuvan hetkellisiä häiriöitä. Pohjaputkien muutosilmiöitä aiheuttavia tekijöitä ovat

- keon sisäiset muutokset
 - kemialliset prosessit, lämpötekniset ja fyysiset muutokset
 - lämpötilaerot, lämpöjännitykset
 - rakennemuutokset, tiheysjakauma
- Kekoon ulkoapäin vaikuttavat muutostekijät
 - tulistimilta putoava tuhkamöykky
 - ajotilanteista johtuvat muutokset (kattilan kuorma, lipeän ruiskutusasetukset)

Jäähtymisen mallinnus

Sulakeon jäähtyminen on ollut ongelmallista erityisesti tilanteessa, jossa kattila on jouduttu ajamaan alas hätäpysäytyksellä. Tällöin tulipesän pohjalle saattaa jäädä suuri keko, joka voi sisältää runsaasti sulaa. Tärkeintä on estää veden ja sulan mahdollinen kontakti toisiinsa. Tämä onnistuu parhaiten siten, että keon toimintaa häiritään mahdollisimman vähän. Keon annetaan jäähtyä ja kaiken sulan jähmettyä ennen kattilan vesipesun aloittamista räjähdysvaaran välttämiseksi. Hätäpysäytyksessä polttoaineen syöttö lopetetaan ja suurin osa kattilassa olevasta vedestä kuivuu. Keon pinta jäähtyy keon yläpuolisten kaasujen konvektion kautta ja pohjaputkien lämpötila putoaa veden normaaliin kiehumispisteeseen. Ulkoiset muutokset tapahtuvat hyvin nopeasti verrattuna keon jäähtymiseen kuluvaan aikaan.

Kekoa on lisäjäähdytetty natriumbikarbonaatilla (NaHCO_3), joka on kiinteä, puuterimainen kemikaali. Se ruiskutetaan kekoon typen avulla ja hajoaa nopeasti noin 110°C lämpötilassa. Sen käyttö voidaan aloittaa noin 12-14 tunnin kuluttua hätäpysäytyksestä ja kekoa voidaan käsitellä vain yhdellä ruiskutusputkella kerrallaan. Toinen kokeiltu kemikaali on nestemäinen hiilidioksidi (CO_2), joka laajenee keossa säilytyspaineesta ilmanpaineeseen jolloin se jäähtyy. Sitä voidaan käyttää kuten natriumbikarbonaattia. Hiilidioksidille voidaan käyttää useaa ruiskutusputkea samanaikaisesti. Haittapuolena on putkiston tukkeutuminen ja kylmyyden aiheuttamat palovammat.

Kuitenkaan ei ole pystytty sitovasti osoittamaan että lisäjäähdytys merkittävästi nopeuttaisi keon jäähtymistä. Muutama vaaratilanne on myös raportoitu.



Kuva 4, Natriumbikarbonaatti-jäähdytysmenetelmän yhteydessä tapahtunut pieni-muotoinen sulavesiräjähdyks.

Sulakeon jäähtymiseen kuluva aika aiheuttaa usein ongelmia tehtaalla. Jäähtymisen kestoon vaikuttavat suuresti keon koko ja rakenne. Keon lämpötilaprofiilia voidaan mallintaa niin kutsutun ADL-mallin avulla. Mallin perustana on yksi-dimensionaalinen lämmönjohtuminen, jossa tarkastellaan lämpötilan muutosta kiinteän tasa-aineisen kappaleen sisällä kun toinen kappaleen reuna alkaa jäähtyä. Keko ajatellaan levynä, jossa lämmönsiirtoa tapahtuu vain pystysuunnassa. Pinnan lämpötila paljastumisen jälkeen voidaan laskea yhtälöllä

$$\frac{T(x,t) - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right\} + \exp\left\{\frac{hx}{k} + \frac{h^2 \alpha t}{k^2}\right\} \left[1 - \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} + \frac{h\sqrt{\alpha t}}{k}\right\}\right]$$

missä $T(x,t)$ = lämpötila syvyydessä x ja ajassa t [K]

T_{∞} = ympäristön lämpötila [K]

T_0 = pinnan lämpötila [K]

x = syvyys pinnasta tulipesän pohjaan [m]

t = aika [s]

α = termien diffuusiokerroin pinnan materiaalille [m^2/s]

h = lämmönsiirtokerroin [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]

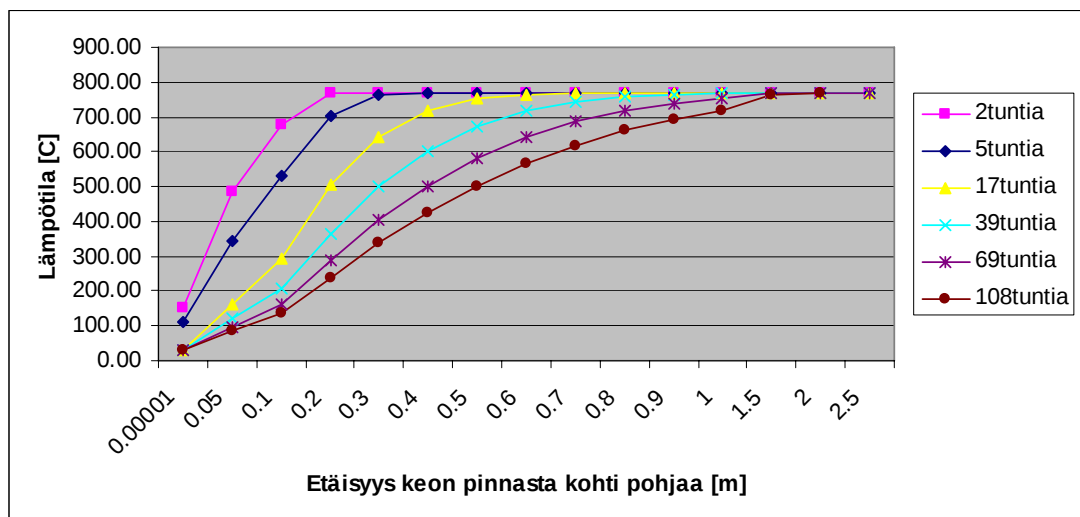
k = lämmönjohtavuus pinnan materiaalille [W/mK].

Yhtälö sisältää vain kolme tärkeää muuttujaa, jotka ovat k , h ja α . Muuttujia on kuitenkin vaikea määrittää, koska keossa olevien materiaalien ominaisuudet vaihtelevat sen mukaan, missä kohti kekoa ne sijaitsevat. Materiaaleille voidaan kuitenkin määrittää ominaisarvoja keon syvyyden mukaan. Sulakeon jäähtymisen mallinnus perustuu Stora Enso Oy:n Oulun soodakattilasta saatuun mittausraporttiin joka on tehty soodakattilan alasajon yhteydessä. Raportissa on mitattu sulakeon lämpötilaa kahdesta eri kohdasta kekoa sekä pohjaputkien lämpötiloja kahdeksasta eri mittauspisteestä.

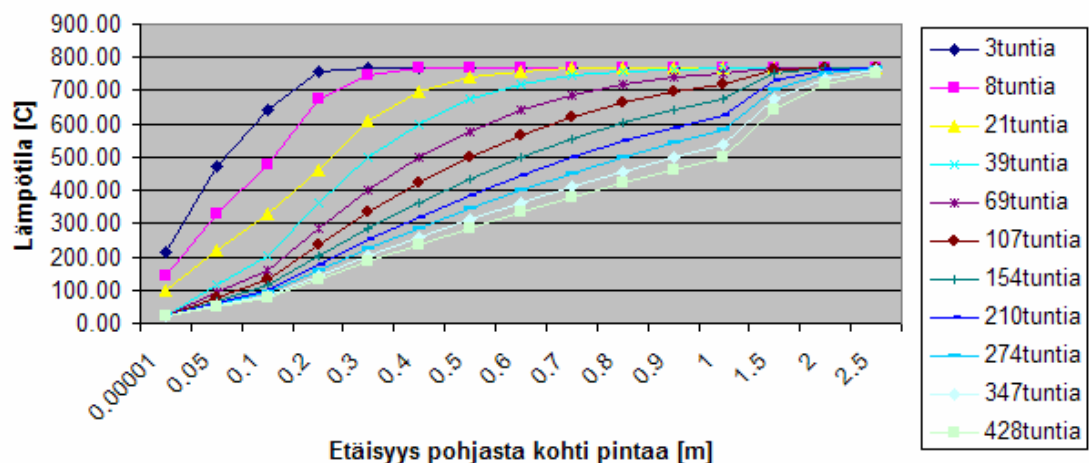
Oletetaan sulakeon olevan 0.6 metriä korkea ja muodoltaan symmetrinen. Keon sisässä ei oleteta tapahtuvan lämpöä kuluttavia reaktioita. Valitaan tutkittavaksi aikaväliksi 0...12 tuntia. Lisäksi oletetaan keon lämpötilamittaus 1 olevan lähellä keon pintaa ja lämpötilamittaus 2 olevan keskellä kekoa. Pohjaputkien lämpötilamittauksista valitaan laskennan pohjaksi mittaus 1. Laskennan tulokset kahdelle tapaukselle

- jäähtyminen pinnasta kohti pohjaa on esitetty kuvassa 5 a
- jäähtyminen pohjasta kohti pintaa on esitetty kuvassa 5 b

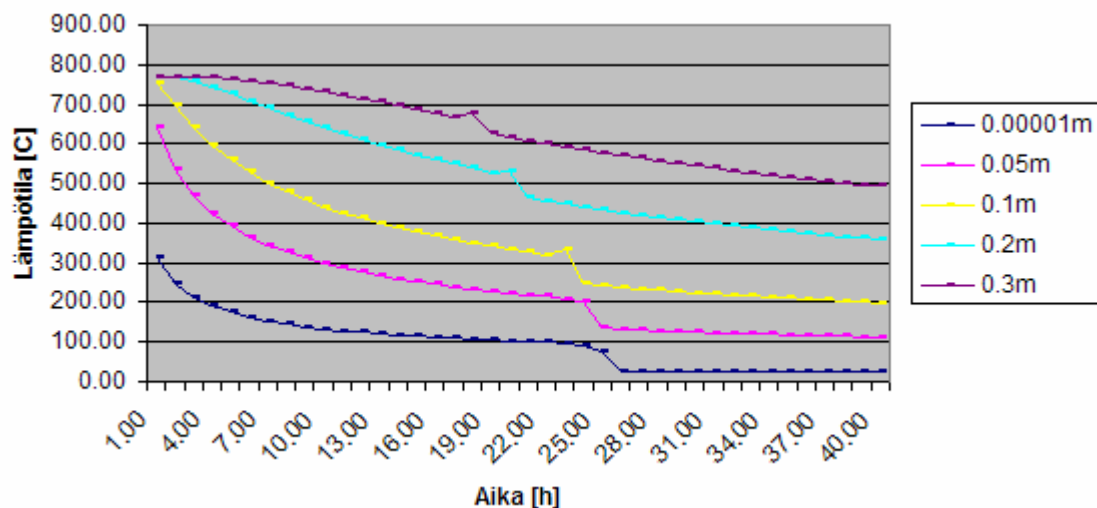
Kuvat 5a ja 5b on yhdistetty kuvaksi 5c.



Kuva 5a, Keon lämpötilajakauma pinnasta kohti pohjaa.



Kuva 5b, Keon jäähtyminen ajan funktiona pohjalta kohti pintaa.



Kuva 5c, Keon lämpötilajakauma kun pohja- ja pintajäähtyminen yhdistetään.

Laskentamallilla 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 Taulukko 2.

Taulukko 2, Sulakeon kokonaisjäähtymisaika lämpötilaan alle 500°C.

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

Tehtyä mallia vertailtiin myös Stora Enso Oy:n Oulun soodakattilasta saatuun mittausraporttiin, joka on tehty soodakattilan alasajon yhteydessä. Raportissa on mitattu sulakeon lämpötilaa kahdesta eri kohdasta kekoa sekä pohjaputkien lämpötiloja kahdeksasta eri mittauspisteestä. Mitatut ja lasketut tulokset noudattivat hyvin toisiaan.

Mallin avulla keolle saatiin muodostettua myös energiatase, jonka tuloksena keosta 12 tunnin aikana poistuva lämpövirta pinnalla oli noin 9.8 kW/m² ja pinnan lämmönsiirtokerroin 58.3 W/m²°C. Pohjan poistuvaksi lämpövirraksi saatiin 14.1 kW/m² ja lämmönsiirtokerroimeksi 75.4 W/m²°C. Termiseksi diffuusiokerroimeksi saatiin 3.9·10⁻⁷ m²/s.

EXECUTIVE SUMMARY

Tanja Pentinsaari: **Phenomena of transformation in recovery boiler char bed**

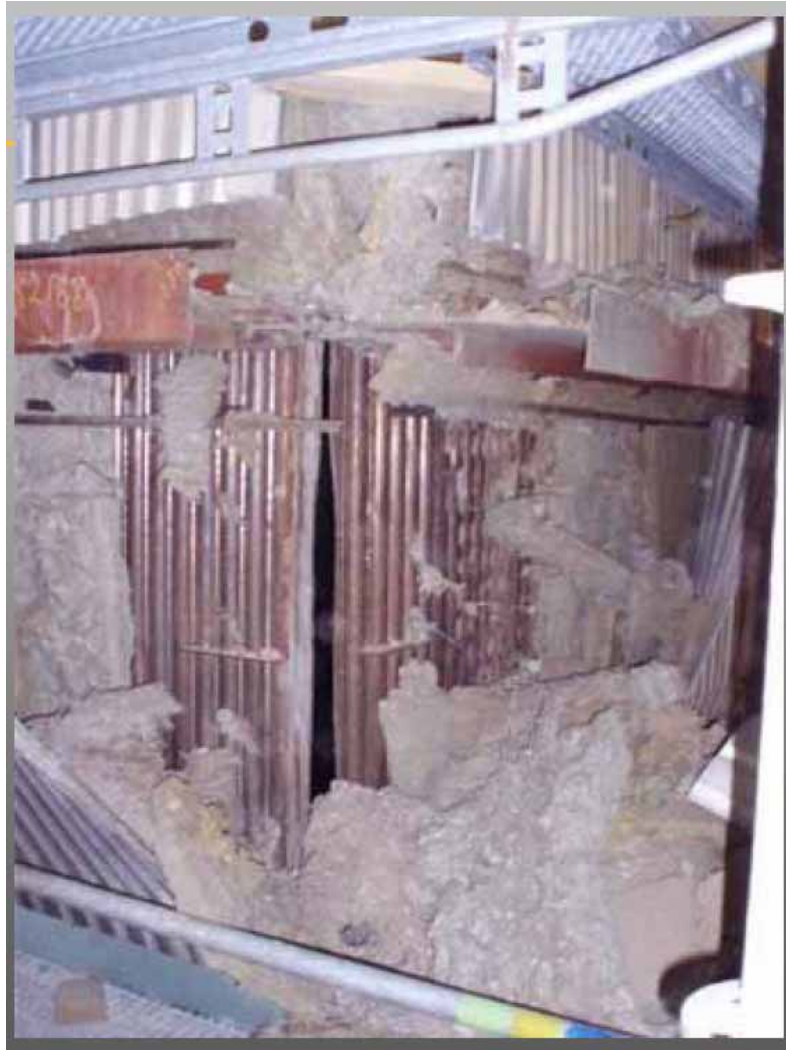


Figure 1, Kemi-mill smelt-water explosion 2008.

Unstable behavior and long cooling time of recovery boiler char bed after emergency shutdown procedure have been a problem for recovery boiler economical use. An example of this is the lower furnace smelt-water explosion at Kemi-mill in 2008. The phenomena of transformation in char bed which affect to structure and thermal properties of the char bed have studied in this work. Also those factors, which caused these phenomena, have been studied. These factors are internal thermal and physical changes in the char bed and the outside factors, which are caused by the changes in recovery boiler operating situation.

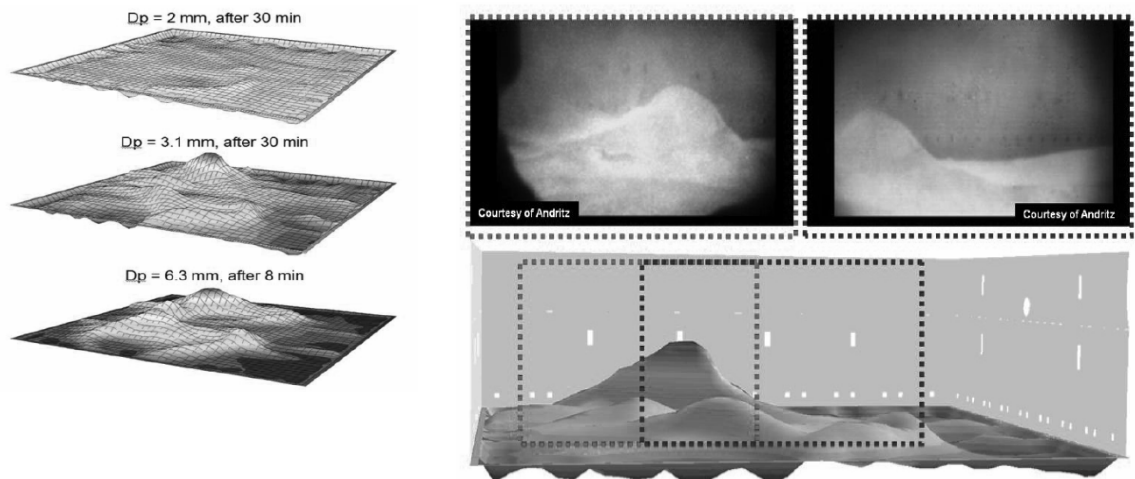


Figure 2, Simulating char bed, Åbo Akademi 2009.

Char bed behavior has been simulated using CFD-models. Target has been to predict char bed temperature distribution and composition. The main problem has been that only the active surface has been accounted in these models. The inside of the char bed and its processes are not yet known so building a comprehensive char bed model has been problematic.

The overall shape and composition of char bed is well defined. Recovery boiler char bed consists mostly of combustion residue. It contains unreacted carbon, sodium carbonate, sodium sulfate, sodium sulfide and sodium chloride with smaller amounts of similar potassium compounds. The structure is partly porous, but contains rocklike sintered sections.

Char bed has peak like formations with valleys that have smelt ponds. Some parts of char bed may actually float in the smelt. The shape is not constant, but changes unstationarily sometimes very fast.

It has been often noted that under the char bed surface there can be pools of molten smelt that are very hard to see from outside.

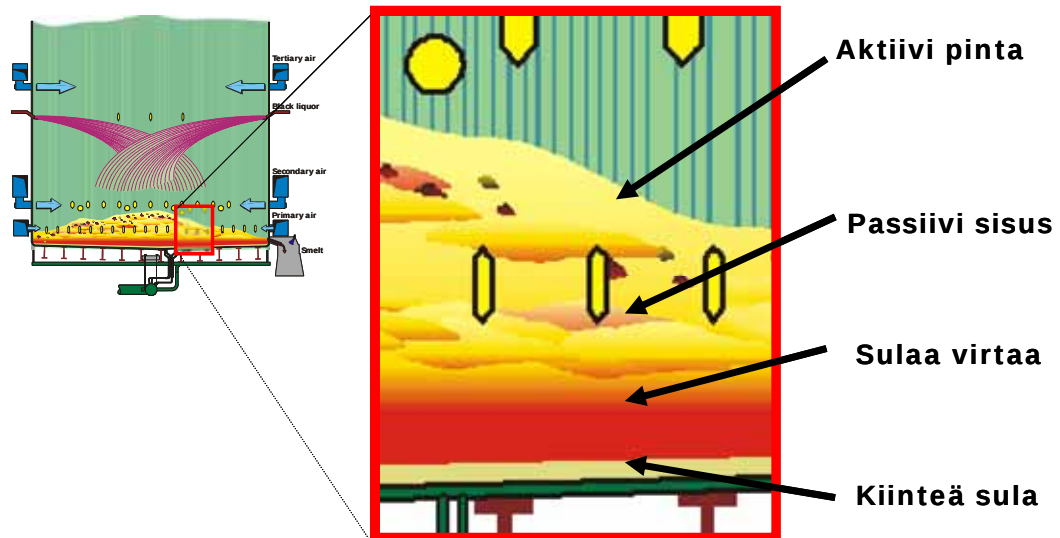


Figure 3, Recovery boiler char bed Richardson and Merriam.

The char bed consist of active layer on top and beneath it a passive unreacting bed. Close to the bottom is the solid smelt layer. Inside the char bed molten smelt is flowing which exits though smelt spouts. A summary of thermal properties of char bed is table 1.

Table 1, Thermal properties of char bed, Adams and Frederick, 1988.

Material	Density	Heat capacity	Heat conductivity	Diffusivity
	kg/m ³	J/kg°C	W/m°C	10 ⁹ m ² /s
Passive bed	400-1330	1254	0.078	50-75
Active bed	290-460	1254	0.28-0.38	500-1000
Smelt, liquid	1923	1338	0.450	181
Smelt, solid	2163	1421	0.882	284

Both passive and active parts of the char bed are relatively porous and light. The heat capacity per volume is much less than e.g. rocks. Thermal conductivity of char bed is close to insulating materials. On huomattava että sekä passiivi että aktiivi keko on varsin harvaa ja kevyttä. The heat stored in the char bed is about 4200MJ/m² and the heat stored in smelt is 340MJ/m². At full capacity new heat is brought at about 3MJ/s. The char bed contains considerable amount of heat.

Recovery boiler char bed is dynamic. Its shape and size change rapidly. Using char bed cameras has enabled visually to see what is happening. The images often show cyclical behavior. The highest rate of bed height increase at one point has been 1 m/min.

Changes in the mass balance (spraying) affect the structure of char bed surface. Char bed grows locally if the incoming mass flow is higher than exiting. Similarly the char bed height decreases if incoming mass flow is less than exiting. Char bed contains carbon, so changes in carbon balance show as bed shape changes. The char bed is usually unstationary. The reasons for such behavior are not well known.

During normal operation the floor tubes are expected to be covered with frozen smelt, which means that the tube temperature is close to 300°C. Frozen smelt can temporarily change to molten smelt. The floor tubes are then uncovered and subjected to high heat flow. This phenomenon seems very local and occurs only at restricted area. In laboratory research this change is attributed to enrichment of potassium, sulfur and chloride. These would affect the melting temperature of salts. Polysulphides have been found close to the tube surfaces.

Smelt resistivity (electrical conductivity), linear resistance and changes in temperature have been measured at the bottom tube surfaces. The measurement results clearly show that temporary disturbances do occur. Reasons for these changes close to bottom tubes are

- changes inside the char bed
 - chemical processes, thermal changes and physical changes
 - temperature differences, associated stress
 - changes in structure and density
- changes from outside the char bed
 - large ash chunk falling from the superheaters
 - changes in the operation of recovery boiler (boiler load, changes in liquor spraying)

Modeling the cooling

Cooling of the char bed has been problematic especially when the boiler has been stopped through emergency shutdown. Then it can happen that the char bed is large and contains molten smelt. One must prevent smelt-water contact. This can best be done so that the char bed is disturbed as little as possible. The char bed is left to cool and all smelt is left to solidify before the water wash is started to minimize the possibility of explosion. During emergency stoppage the fuel flow is closed and most of the water in the boiler is drained. The char bed top surface cools by convection and the bottom tubes are operated at temperature corresponding to the boiler pressure. These outside changes are fast compared to char bed cooling time.

The char bed has been cooled with sodium bicarbonate (NaHCO_3), which is a solid powder-like chemical. It can be sprayed to the char bed with nitrogen and will destruct at about 110°C. Its use can be started after 12-14 hours from emergency stoppage. Only one spraying line can be used at the same time. Another tried cooling chemical has been liquid carbon dioxide (CO_2), which expands in the char bed from storage pressure to atmospheric pressure causing cooling. Carbon dioxide can be used similarly to sodium bicarbonate. One can use several spraying tubes at the same time. The drawback is plugging of used pipes and the frostbites from handling those pipes.

The cooling increase from additional cooling remains unproven. Several dangerous situations caused by this cooling have been reported.



Figure 4, Sodumbikarbonate-cooling caused a small scale smelt-water explosion.

Time required for complete cooldown of char bed is problematic for mills. This cooling time is affected by the char bed height and composition. Temperature profile at char bed can be modeled using the so called ADL-model. This is based on one dimensional conduction of heat in a solid, when one side starts cooling. Char bed is though as a flat surface where heat is only conducted in vertical direction. The surface temperature can be calculated using equation

$$\frac{T(x,t) - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right\} + \exp\left\{\frac{hx}{k} + \frac{h^2\alpha t}{k^2}\right\} \left[1 - \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} + \frac{h\sqrt{\alpha t}}{k}\right\}\right]$$

where $T(x,t)$ = temperature at depth x and time t [K]

T_{∞} = temperature at environment [K]

T_0 = surface temperature [K]

x = depth from surface [m]

t = time [s]

α = thermal diffusivity for material [m^2/s]

h = heat transfer coefficient [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]

k = thermal conductivity [W/mK].

This equation contains three important variables k , h ja α . These parameters can not be experimentally determined because the char bed composition and porosity is changing depending on the location. These parameters can be fitted to experiments. The char bed cooling model is based on the measurements at Stora Enso Oy Oulu-mill, which have been done during annual shutdown. Two temperature measurements at two depths were recorded.

We assume the char bed to be 0.6 meters high and symmetrical. It was assumed that no heat releasing nor utilizing reactions take place inside the char bed. The main fitting period was 0...12 hours. Temperature measurement 1 was assumed to be close to the bed surface and 2 in the middle of the bed. From bottom tube temperature measurements #1 was used. The model results for two cases were

- cooling from top towards bottom is shown in figure 5a
- cooling from bottom towards top is shown in figure 5b

The figures 5a and 5b have been combined to figure 5c.

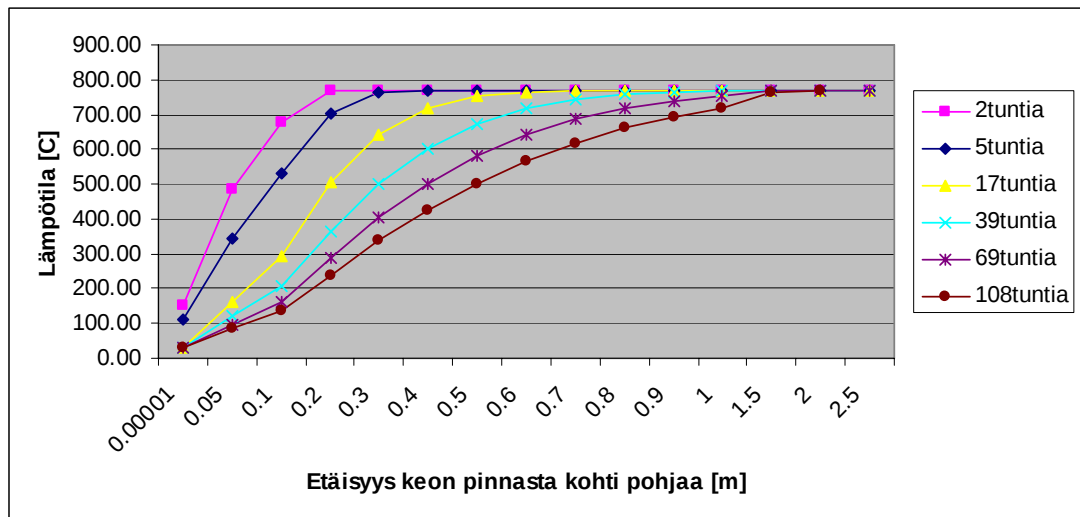


Figure 5a, Char bed temperature distribution from top to bottom.

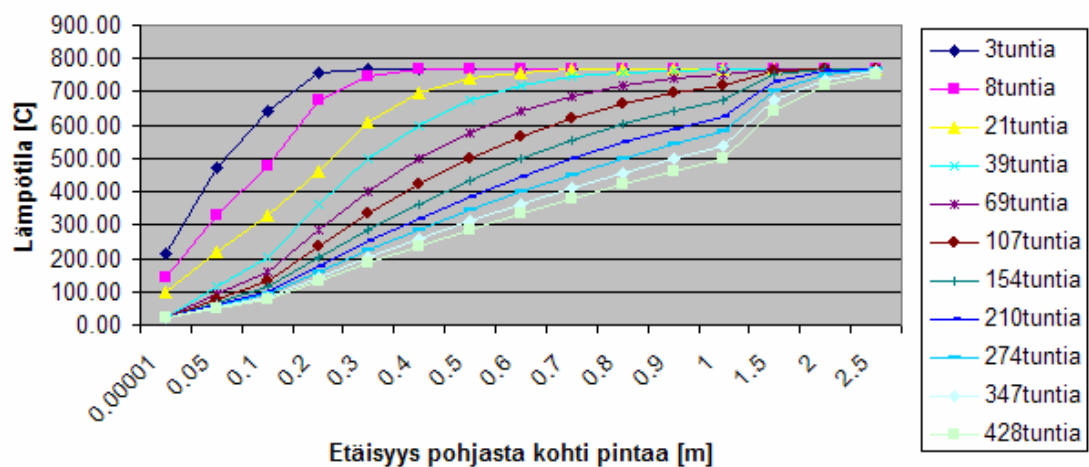


Figure 5b, Char bed temperature distribution from bottom to top.

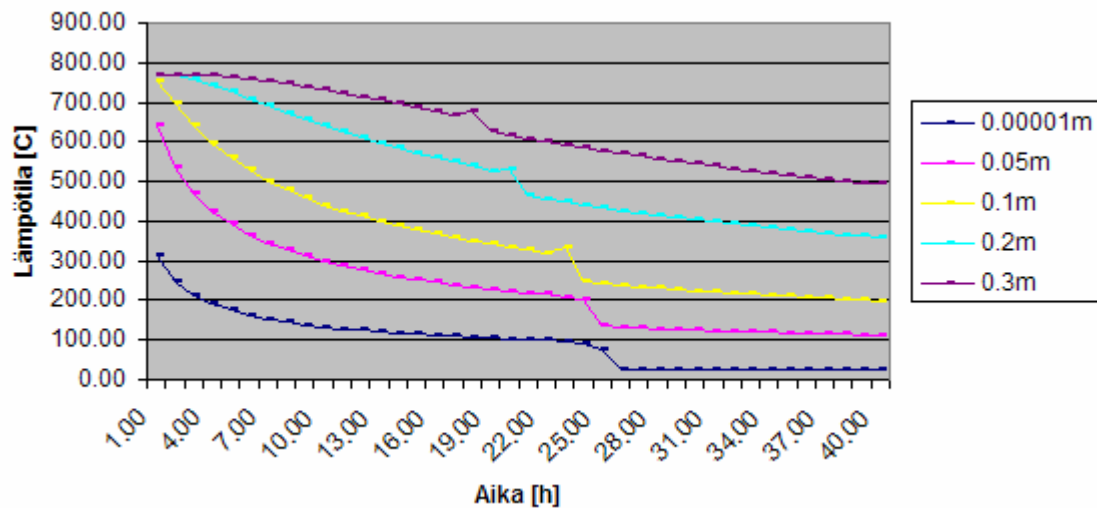


Figure 5c, Cooling of char bed top and bottom cooling combined.

According to the calculation model to reach a safe about 500°C temperature takes substantially more than 24 hours when the bed height is 0.6 m. Calculated cooling times for beds of different height are shown in Table 2.

Table 2, Total required time to cool charbed to less than 500°C.

Bed height [m]	Cooling time [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

This model was compared to bed cooling measurement report from Stora Enso Oy Oulu mill, which was done during annual shutdown. It shows the char bed temperature at two depths. The measured and calculated results agree with each other.

Energy balance was also made. The results were in 12 hours time period that the leaving heat flux in the surface was 9.8 kW/m² and the surface heat transfer coefficient was 58.3 W/m²°C. The floor heat flux was 14.1 kW/m² and the heat transfer coefficient was 75.4 W/m²°C. The thermal diffusivity was 3.9·10⁻⁷ m²/s.

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO
Teknillinen tiedekunta
Energiatekniikka

Tanja Pentinsaari

MUUTOSILMIÖT SOODAKATTILAKEOSSA

Työn tarkastajat: Professori Esa Vakkilainen
 Professori Timo Hyppänen

Työn ohjaaja: Professori Esa Vakkilainen

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Teknillinen tiedekunta
Energiatekniikka

Tanja Pentinsaari

Muutosilmiöt soodakattilakeossa

Diplomityö

2009

113 sivua, 41 kuvaa, 18 taulukkoa ja 2 liitettä

Tarkastajat: Professori Esa Vakkilainen
Professori Timo Hyppänen

Hakusanat: Soodakattila, sulakeko, sulavesiräjähdyks, muutosilmiöt, lämpötekniiset ominaisuudet, jäähtyminen

Keywords: Recovery boiler, char bed, smelt water explosion, phenomena of transformation, thermal properties, cooling

Soodakattilan sulakeon epästationaarinen käyttäytyminen sekä keon pitkä jäähtymisaika alasajon jälkeen ovat aiheuttaneet ongelmia kattilan taloudellisessa käytettävyydessä. Keon käyttäytymisestä on luotu CFD-malleja, joiden tavoitteena on havainnollistaa keon lämpötilajakaumaa ja rakennetta. Mallien ongelmana on se, että niissä huomioidaan vain keon aktiivinen pintakerros. Keon sisäosan rakennetta ja siinä tapahtuvia prosesseja ei toistaiseksi tunneta kunnolla luotettavan, koko keon kattavan mallin luomiseen.

Tässä työssä tutkittiin sulakeon käytön aikana havaittuja muutosilmiöitä, jotka vaikuttavat keon rakenteeseen ja ominaisuuksiin sekä tutkittiin ilmiöiden taustalla olevia tekijöitä. Näitä tekijöitä ovat keon sisässä tapahtuvat kemialliset ja fyysiset prosessit, jotka aiheuttavat muutoksia niin lämpötekniisesti kuin fyysisesti sekä ulkoapäin tulevat tekijät, jotka aiheutuvat ajotilanteiden seurauksena tapahtuvista muutoksista. Työn kokeellisena osana luotiin sulakeon jäähtymismalli käyttäen 1-dimensionaalista ADL-mallia. Mallin pohjana käytettiin StoraEnso Oy:ltä Oulun soodakattilan sulakeosta saatua mittausraporttia. ADL-mallin avulla luotiin keon jäähtymiskäyrät lämpötilan ja syvyyden funktiona. Saadut käyrät täsmäsivät hyvin mittausraportin tuloksiin. Mallin avulla keolle saatiin muodostettua energiatase, jonka tuloksena keosta 12 tunnin aikana poistuva lämpövirta pinnalla oli noin 9.8 kW/m^2 ja pinnan lämmönsiirtokerroin $58.3 \text{ W/m}^2\text{°C}$. Pohjan poistuvaksi lämpövirraksi saatiin 14.1 kW/m^2 ja lämmönsiirtokerroin $75.4 \text{ W/m}^2\text{°C}$. Termiseksi diffuusiokerroin saatiin $3.9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$.

ABSTRACT

Lappeenranta University of Technology
Faculty of Technology
Energy Technology

Tanja Pentinsaari

Phenomena of transformation in recovery boiler char bed

Master's thesis

2009

113 pages, 41 figures, 18 tables and 2 appendices

Examiners: Professor Esa Vakkilainen
Professor Timo Hyppänen

Keywords: Recovery boiler, char bed, smelt water explosion, phenomena of transformation, thermal properties, cooling

Recovery boiler char bed unstable behaviour and long cooling time after emergency shutdown procedure have been a problem in recovery boiler economical use. There are char bed models which illustrate the temperature distribution and the structure of the char bed. However those models contain only the active surface of the char bed. Interior structure and processes of the char bed is not well known to create a reliable model.

The phenomena of transformation in char bed which affect to structure and thermal properties of the char bed have studied in this work. Also those factors, which caused these phenomena, have studied. These factors are internal thermal and physical changes in the char bed and the outside factors, which are caused by the changes in recovery boiler driving situation.

Cooling model was created by using 1-dimensional ADL-model in experimental part of this work. The model is based on StoraEnso Oulu recovery boiler char bed measuring report. Cooling diagram was made by a function of temperature and depth by using the ADL-model. The results agreed with the measuring results. Energy balance was also made. The results were in 12 hours time period that the leaving heat flux in the surface was 9.8kW/m^2 and the surface heat transfer coefficient was $58.3\text{W/m}^2\text{°C}$. The floor heat flux was 14.1kW/m^2 and the heat transfer coefficient was $75.4\text{W/m}^2\text{°C}$. The thermal diffusivity was $3.9 \cdot 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$.

SISÄLLYSLUETTELO

1 JOHDANTO	8
2 SOODAKATTILA	9
2.1 Soodakattilan tehtävät	10
2.1.1 Keittokemikaalien talteenotto	10
2.1.2 Energian tuotanto	11
2.2 Soodakattilan rakenne	11
2.2.1 Tulipesä	12
2.2.2 Ekonomaiseri	14
2.2.3 Keittopinta	14
2.2.4 Tulistimet	15
2.2.5 Lipeäsuuttimet	15
2.2.6 Ilmasuuttimet	16
2.2.7 Savukaasun puhdistuslaitteet	17
3 TULIPESÄPROSESSIT	18
3.1 Tulipesän vyöhykkeet	18
3.2 Tulipesän vertikaalinen lämpötilaprofiili	19
3.3 Kemialliset prosessit tulipesässä	20
3.3.1 Hiilen reaktiot	22
3.3.2 Natriumin reaktiot	24
3.3.3 Sulfaatti-sulfidikierto	26
3.3.4 Kaliumin reaktiot	27
3.3.5 Rikin reaktiot	28
3.3.5 Kloridin reaktiot	29
3.3.6 Sulakeon sisällä, lähellä pintaa tapahtuvat reaktiot	30
3.4 Mustalipeän palamisprosessi	31
4 SOODAKATTILAPROSESSIT	33
4.1 Vesi-höyrykierto	34
4.2 Mustalipeä	34
4.3 Sula	35
4.4 Ilma	35
4.5 Savukaasut	36
5 MASSA- JA ENERGIATASE	38
6 MUSTALIPEÄ POLTTOAINEENA	40
6.1 Kemiallinen koostumus	40
6.2 Kuiva-ainepitoisuus	41
6.3 Viskositeetti	42
6.4 Lämpöarvo	43
7 SULAKEKO	44
7.1 Koostumus	44
7.1.1 Kaasun koostumus sulakeon sisässä	46
7.2 Fyysinen rakenne	47
7.3 Lämmönsiirto	51
7.4 Ainevirrat	52

8 SULAKEON LÄMPÖTEKNISET OMINAISUUDET	54
8.1 Sulakeon ominaisuuksia	54
8.2 Sulan ominaisuuksia	55
8.2.1 Entalpia ja ominaislämpökapasiteetti	55
8.2.2 Muodostumislämpö	56
8.2.3 Reduktiolämpö	57
8.2.4 Tiheys	58
9 SULAKEOSSA KÄYTÖNAIKANA HAVAITUT ILMIÖT	59
9.1 Havaitut ilmiöt	59
9.1.1 Sulakeon pinnan muodossa tapahtuvat muutokset	59
9.1.2 Pohjaputkien johtavuus- ja lämpötilapiikit	63
9.1.3 Pikajäähdytyksen yhteydessä havaitut muutokset	66
9.2 Kemin soodakattilassa tapahtunut sulavesiräjähdys	69
9.3 Muutosilmiöitä aiheuttavia tekijöitä	71
10 SULAKEON JÄÄHTYMINEN	72
10.1 Jäähdytymisen teoria	73
11 SULAKEON JÄÄHTYMISEN MALLINNUS	77
11.1 1-dimensionaalinen jäähdytymismalli	77
11.2 Energiatase	82
11.3 Sulan 3-dimensionaalinen jäähdytymismalli	83
12 SULAKEON JÄÄHDYTYSMENETELMÄT	86
12.1 Natriumbikarbonaatti	86
12.2 Nestemäinen hiilidioksidi	89
12.3 Höyry	92
12.4 Typpi	93
13 SULAKEON HALLINTA	94
13.1 Lipeän ruiskutus ja palamisominaisuudet	94
13.2 Palamisilman syötöt ja niiden synnyttämät virtauskentät tulipesässä	95
13.3 Lämpötilajakauma tulipesän alaosassa ja reduktioaste	96
13.4 Viherlipeän sakka	97
14 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO	99

SYMBOLILUETTELO

LIITTEET

SYMBOLILUETTELO

Isot kirjaimet

A	pinta-ala	m^2
ADL	keon jäähtymismalli	
Dh	lämpö	J/kg
H	kokonaisentalpia	J
LPR	lineaarinen resistanssijakauma	
Q	lämpömäärä	J
R	reduktioaste	
S	sulfiditeetti	
T	lämpötila	$^{\circ}\text{C}$
V	tilavuus	m^3

Pienet kirjaimet

c	lämpökapasiteetti	$\text{J/kg}^{\circ}\text{C}$
e	entalpia	J/kg
exp	eksponenttifunktio	
erf	virhefunktio	
h	lämmönsiirtokerroin	$\text{W/m}^2^{\circ}\text{C}$
k	lämmönjohtavuus	$\text{W/m}^{\circ}\text{C}$
m	massa	kg
t	aika	s
x	syvyys	m

Alaindeksit

F	muodostumis
g	kaasu
H	lämpö
i	komponentti
l	neste
ML	kalorimetrinen
p	ominais
R	reduktio
ref	referenssi
S	sulamis
s	kiinteä
smelt	sula
T	terminen
0	pinta
∞	ympäristö

Kreikkalaiset kirjaimet

α	terminen diffuusiokerroin	m^2/s
Φ	teho	MW
ρ	tiheys	kg/m^3
ϕ	lämpövirta	W
η	hyötysuhde	

1 JOHDANTO

Soodakattilan sulakeon epästationaarinen käyttäytyminen sekä keon pitkä jäähtymisaika alasajon jälkeen ovat aiheuttaneet ongelmia kattilan taloudellisessa käytettävyydessä. Keon käyttäytymisestä on luotu CFD-malleja, joiden tavoitteena on havainnollistaa keon lämpötilajakaumaa ja rakennetta. Erityisesti keon rakennetta kuvaavissa malleissa on ongelmana se, että niissä huomioidaan vain keon aktiivinen pintakerros. Keon sisäosan rakennetta ja siinä tapahtuvia prosesseja ei toistaiseksi tunneta kunnolla. Lisäksi keon käyttäytyminen ei ole aikasidonnaista, mikä aiheuttaa omat ongelmansa luotettavan mallin rakentamiseen.

Tämän työn taustalla on Botnian Kemin soodakattilalla helmikuussa 2008 tapahtunut sulavesiräjähdyks, joka aiheutti kattilan heikon nurkan aukeamisen sekä tulistimen ja tulipesän vaurioitumisen. Sulavesiräjähdyks tapahtuu, kun keossa oleva sula pääsee kosketuksiin veden kanssa. Tällöin vesi höyrystyy todella nopeasti aiheuttaen voimakkaan paineaallon, joka purkautuu keosta ylöspäin. Onnettomuuksien välttämiseksi keon tulisi antaa jäähtyä riittävän pitkään ennen kattilan vesipesun aloittamista. Tämä tarkoittaa kuitenkin hyvin pitkää tuotannon seisottamista ja taloudellisia menetyksiä.

Työssä esitellään sulakeon käytön aikana havaittuja muutosilmiöitä, jotka vaikuttavat keon rakenteeseen ja ominaisuuksiin sekä tutkitaan ilmiöiden taustalla olevia tekijöitä. Keon jäähtymiseen vaikuttavat lämpötekniset ominaisuudet selvitetään. Lisäksi työssä käsitellään keon jäähdyttämistä koskevia jäähdytysmenetelmiä.

Työn kokeellisena osana luodaan niin sanottu ADL-malli, jonka avulla simuloidaan keon jäähtymistä. Laskenta perustuu 1-dimensionaaliseen tapaukseen, jossa lämpötila muuttuu kiinteän tasa-aineisen kappaleen sisällä kun toinen kappaleen reuna alkaa jäähtyä. Saatujen tuloksien perusteella keolle saadaan energiatase. Mallin pohjana käytetään StoraEnso oy:ltä Oulun soodakattilasta saatua mittausraporttia.

pohjalle kertyvät sulat keittokemikaalit ohjataan kaustistamoon. Syntyvä kalsiumkarbonaatti eli meesa pelkistetään meesauunissa, jolloin saadaan jälleen valkolipeän valmistuksessa tarvittavaa kalkkia. [1, 2, 3, 21]

2.1 Soodakattilan tehtävät

Soodakattilan päätehtävät ovat keittokemikaalien talteenotto sekä energian tuotanto. Lisäksi soodakattilan tehtävänä on sulfaattisellun valmistuksessa syntyvien kiintoaineiden, hajukaasujen sekä muiden ympäristölle haitallisten aineiden terminen käsittely ja palauttaminen kemikaalikiertoon. [2]

2.1.1 Keittokemikaalien talteenotto

Soodakattilan tehtävänä on mustalipeän sisältämän orgaanisen aineksen ja jäännösalkaliin sitoutuneen natriumin regeneroiminen natriumkarbonaatiksi (Na_2CO_3) sekä natriumsulfaatin pelkistäminen natriumsulfidiksi (Na_2S).

Reduktioasteella kuvataan natriumsulfaatin (Na_2SO_4) pelkistymistä natriumsulfidiksi (Na_2S)

$$R = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \cdot 100\% \quad (1)$$

Reduktioaste kertoo talteenottoprosessin hyvyden ja se on voimakkaasti riippuvainen soodakattilan ajo-olosuhteista. Tyypillisesti reduktioaste vaihtelee välillä 90...98%. Hyvän reduktioasteen saavuttamiseksi on tulipesän alaosassa oltava riittävän pelkistävät olosuhteet. [1, 2]

2.1.2 Energian tuotanto

Soodakattilan tehtävänä on polttaa puusta liuennut orgaaninen aines ja ottaa saatu lämpö talteen siten, että se voidaan hyödyntää reaktioissa, tuhkan sulatuksessa, tulipesään ruiskutettavan mustalipeän kuivauksessa sekä veden höyrystämisessä ja tulistamisessa. [2]

Soodakattilan energian tuotannon tehokkuutta kuvaa terminen hyötysuhde, joka määritellään höyryn lämpötehon (Φ_H) ja mustalipeän sisältämän kalorimetrisen lämpötehon (Φ_{ML}) suhteella

$$\eta_T = \frac{\phi_H}{\phi_{ML}} \cdot 100\% \quad (2)$$

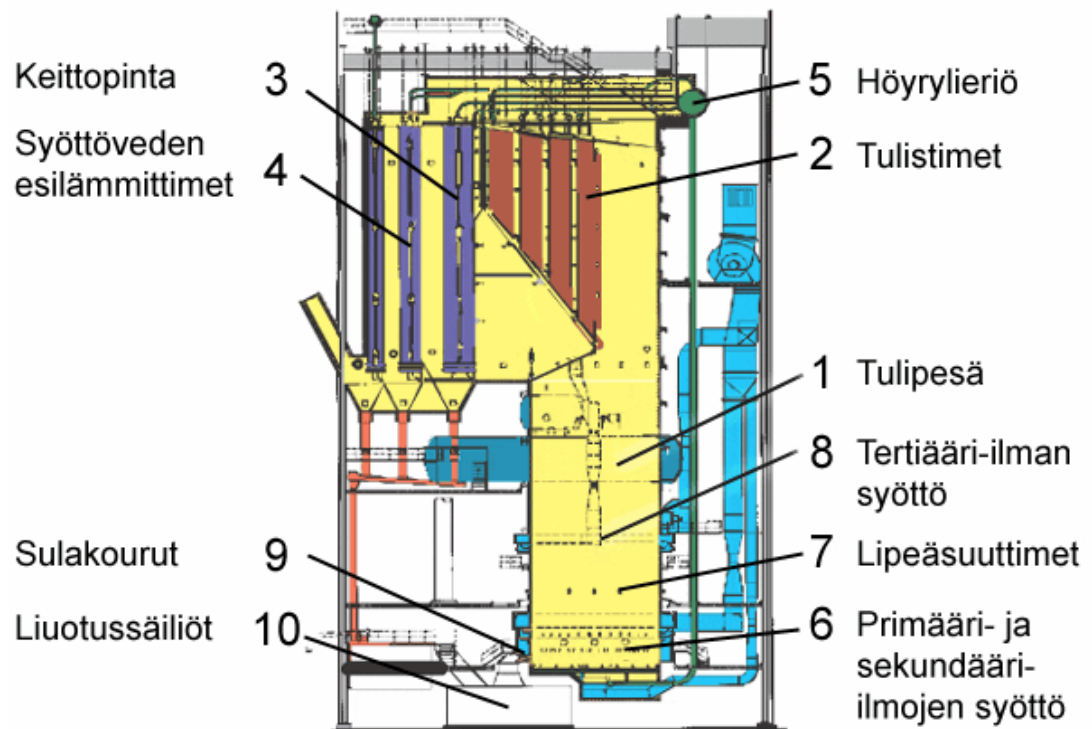
Terminen hyötysuhde vaihtelee tehtaasta riippuen ollen tyypillisesti noin 82...85%. Suurimmat häviöt ovat savukaasun sekä mustalipeässä olevan veden höyrystymisen aiheuttamat häviöt. [7]

2.2 Soodakattilan rakenne

Soodakattila on luonnonkiertokattila, mikä tarkoittaa sitä, että veden kierto perustuu veden sisäisiin tiheyseroihin. Tyypilliset tuorehöyryn arvot ovat 90bar ja 490°C, kun vastaavasti tuorehöyryn lämpötila öljyä ja kivihiiltä polttoaineenaan käyttävissä kattiloissa on 560°C. Soodakattilassa tuorehöyryn lämpötila on alempi, koska tällöin saavutetaan korkeampi käytettävyys, tulistimien korroosiovaara on alempi ja pystytään käyttämään halvempia materiaaleja.

Vesi-höyrykierron kannalta soodakattilan tärkeimmät osat ovat tulipesä, tulistimet, keittopinta ja ekonomaiserit. Syöttövesi virtaa ekonomaisereiden läpi lieriöön, josta se johdetaan keittopinnoille ja tulipesän seinäputkille. Kylläinen höyry johdetaan lieriöstä tulistimiin.

Kuvassa 2 on esitetty nykyaikaisen soodakattilan yleiskuva ja sen tärkeimmät osat.

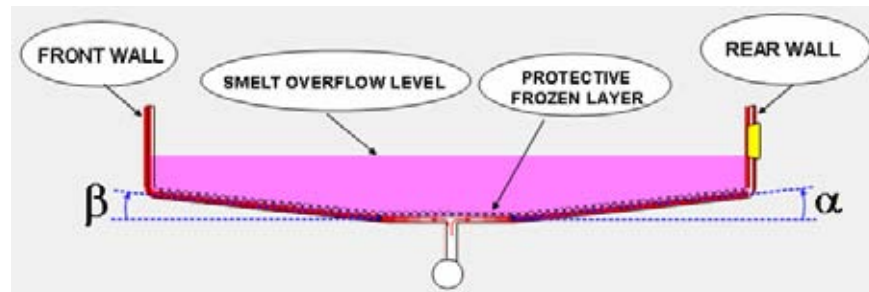


Kuva 2. Soodakattilan osat [19].

2.2.1 Tulipesä

Soodakattilan tulipesässä tapahtuvat palamisreaktiot ja kemialliset reaktiot. Polttolipeä syötetään tulipesään ruiskuttamalla suuttimien avulla. Palamisilmaa syötetään kolmelta tasolta. Tulipesän pohjalla on sulakeko, jossa kemialliset reaktiot tapahtuvat. Tulipesän laidoilta, noin 20cm korkeudelta pohjasta ovat avoimet sulakourut, joista kemikaalisula virtaa liutussäiliöön. Sulakourut ovat kattilan pohjarakenteesta riippuen lähes aina yhdellä seinällä.

Kuvassa 3 on esitetty nykyaikaisen soodakattilan pohjan muoto. Tyypillisesti pohjan kaltevuuskulmat α ja β ovat yhtä suuret mutta useita variaatioita on olemassa. [11]



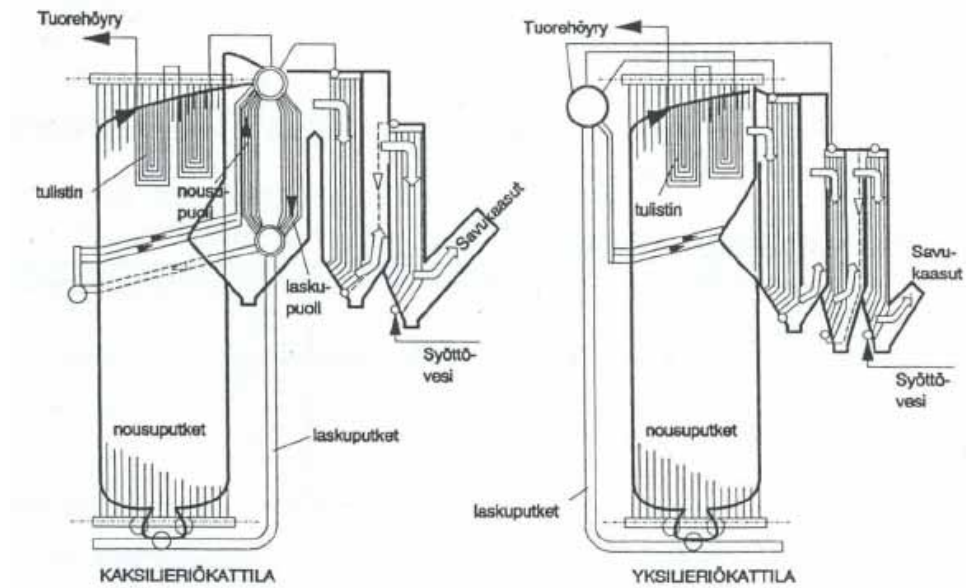
Kuva 3. Pohjan kulmat ja sulataso.

Vanhemmat käytössä olevat soodakattilat on rakenteeltaan kaksilieriökattiloita. Kuiva-aineen käsittelykapasiteetti on enintään 1700 tonnia vuorokaudessa. Vaakatasossa olleet ekonomaiserit on nykyään korvattu pystymallisilla paremman puhtaana pysymisen vuoksi. [8]

Nykyaikaisissa soodakattiloissa käytetään pelkästään yksilieriörakennetta (kuva 4). Tällä tavoin saavutetaan vedenkierron luotettavampi hallinta, korkeampi käytettävyys ja parempi käyttöturvallisuus. Lisäksi rakenne mahdollistaa suuremman käyttöpaineen ja korkeamman kapasiteetin käytön. [8, 20]

Tulipesän pohja- ja seinäputkille vesi syötetään neljän pääjakokammion kautta, jotka sijaitsevat tulipesän pohjan alla. Jokaiselle seinälle on oma jakokammionsa. Tulipesän seinät ovat eväputkirakenteisia elementtiseiniä. Sivuseinät ovat suoria. Etuseinä muodostaa myös tulipesän katon ja takaseinä tulipesän nokan. Tulistimet sijaitsevat tulipesän yläosassa.

Kaksilieriökattilassa vesi johdetaan ekonomaisereilta ylälieriöön, josta se painovoiman vaikutuksesta virtaa keittopinnan läpi alalieriöön (kuva 4). Tulipesän sivuseinien ja etuseinän rakenne on vastaava kuin yksilieriökattilassa. Takaseinä on rakenteeltaan erilainen johtuen alalieriöstä, jonka kautta virtaus kulkee ylälieriöön.



Kuva 4. Tyypilliset yksi- ja kaksilieriökattilat [1].

2.2.2 Ekonomaiseri

Soodakattilassa on tyypillisesti pystyputkiset vedenesilämmittimet, jotka ovat rakenteeltaan evälevyputkia sijoitettuna kokoojaputkien väliin [1]. Syöttövesi virtaa putkissa alhaalta ylöspäin. Ekonomaiseri sijaitsevat kattilan jälkeisessä savukaasukanavassa tulistimien ja keittopinnan takana. Ennen ekonomaisereita savukaasukanavassa on noususola, jota pitkin keittopinnalta tuleva savukaasu johdetaan ekonomaiserin yläosaan. Ekonomaiseri ovat vastavirtalämmönsiirtimiä.

2.2.3 Keittopinta

Soodakattiloissa osa höyrystinputkista sijoitetaan tulistimien jälkeen savukaasukanavaan [1]. Joissakin kattiloissa käytetään myös esikeittopintaa, joka sijaitsee tulistimien ja keittopinnan välissä. Keittopinta on sekä ristivirta- että vastavirta lämmönsiirrin. Savukaasu tulee tulistimilta keittopinnan yläosaan, jolloin lämmönsiirtyminen tapahtuu ristivirtaan. Keittopinnan takana on seinämä, joka pakottaa savukaasun virtauksen kääntymään alaspäin. Tällöin lämmönsiirtyminen tapahtuu vastavirtaan. Rakenteeltaan keittopinta on evälevyputkea.

2.2.4 Tulistimet

Tulistimet sijaitsevat tulipesän yläosassa. Tulistimet jaetaan primääri-, sekundääri- ja tertiääritulistimiin. Soodakattiloissa on tyypillisesti ennen tulistimia verhoputkisto, jonka tarkoituksena on suojata tulistimia tulipesän säteilyltä ja alentaa savukaasujen lämpötilaa ennen tulistimia toimien samalla osana kattilan höyrystinputkistoa [1]. Läheskään kaikissa kattiloissa tätä ei kuitenkaan käytetä. Tulistimet voivat olla rakenteeltaan putkitulistimia tai levytulistimia. Lämmönsiirtyminen tapahtuu tulistimissa säteilyllä ja konvektiolla. Tulistimet, jotka ovat nokan takana, ovat konvektiolämmönsiirtimiä. Mikäli tulistin sijaitsee suojaamattomana tulipesän yläosassa, tapahtuu lämmönsiirtyminen säteilemällä. Näiden kahden yhdistelmä on myös mahdollinen.

2.2.5 Lipeäsuuttimet

Mustalipeä esilämmitetään ennen polttoa ruiskutuslämpötilaan, joka on 115...130°C. Polttolipeä syötetään tulipesään noin 5...9 metrin korkeudella olevilla lipeäruiskuilla. Lipeän tulee levitä tasaisesti koko pohjan alalle. Lipeäpisaroiden tulee ehtiä kuivua riittävästi ennen osumistaan kekoon ja lisäksi pisaroiden tempautuminen savukaasujen mukana tulistimille tulee olla mahdollisimman vähäistä.

Lipeä hajotetaan käyttämällä lusikkamallista suutinta, johon osuessaan lipeä muodostaa ohuen kalvon, joka sitten hajoaa pisaroiksi. Tyypillinen pisarakoko nykyisillä suuttimilla on muutamia millimetrejä, eli pisarat jätetään varsin suuriksi. Muita käytössä olevia suuttimia ovat pyörrehajotukseen ja pienen reiän kautta tapahtuvaan painehajotukseen perustuvat suuttimet. [6]

Lusikkasuutin pidetään puhtaana joko manuaalisesti käyttöhenkilöstön toimesta tai automaattisella lipeäruiskun puhdistimella. Puhtaan suuttimen lipeävirta jakaantuu tasaisesti haluttuun suuntaan ja pisarakoko pysyy vakiona.

2.2.6 Ilmasuuttimet

Palamisilma syötetään tulipesään yleensä kolmelta tasolta, jotka ovat primääri-, sekundääri- ja tertiääritasot. Kaikki tulipesään syötettävä ilma esilämmitetään. Näin saavutetaan parempi sähköntuottavuus. Aikaisemmin tertiääri-ilma syötettiin tulipesään huonetilan lämpötilassa. Tällöin ilmalla on parempi tunkeutuvuus, mutta nykytekniikalla ilmavirtojen sekoittumisen on havaittu olevan riittävällä tasolla ja myös tertiääri-ilma esilämmitetään.

Primääritaso sijaitsee lähimpänä tulipesän pohjaa ollen noin 1...1.5 metrin korkeudella. Primääri-ilman tavoitteena on tuoda happea keon reuna-alueille ja sen määrällä säädellään keon muotoa ja paikkaa. [19]

Sekundääritaso on noin 1...2 metriä primääritason yläpuolella. Sekundääri-ilman avulla tuodaan happea keon keskiosaan ja poltetaan keossa muodostuneita palamiskaasuja sekä säädetään keon yläosan paikkaa.

Tertiääritaso sijaitsee noin 8 metrin korkeudella. Syöttö tapahtuu sekä etu- että takaseinältä. Tertiääri-ilman tarkoituksena on varmistaa kaasujen loppuun palaminen ja tasoittaa ilman virtausta ennen tulipesän yläosaa. Ilma-aukot asetetaan lomittain, jotta virtaukset eivät törmää tulipesän keskellä aiheuttaen nopeuspiikkejä.

Ilmasuuttimien puhtaus on tärkeää palamisilman tasaisen virtauksen saavuttamiseksi. Soodakattiloissa ilmasuuttimien puhdistus on automatisoitu. NO_x -päästöjen poistamiseksi tulipesässä on useita ilma-tasoja pohjalta lukien aina 20...30 metriin asti.

2.2.7 Savukaasun puhdistuslaitteet

Savukaasu koostuu pienistä pölyhiukkasista ja kaasumaisista epäpuhtauksista. Soodakattilan kiintoaine- ja pölypäästöjä voidaan tehokkaasti rajoittaa sähkösuodattimella tai sähkösuodatin- savukaasupesuri-yhdistelmällä. Sähkösuodattimeen saapuvat pölyhiukkaset ionisoidaan ja johdetaan sähkökenttään, minkä jälkeen ne erotetaan keräyselektrodeille ja ravistetaan mekaanisesti irti. Erotettu lentotuhka toimitetaan kuljettimien avulla tuhkansekoitussäiliöön ja sieltä edelleen lipeän mukana polttoon. Sähkösuodattimen erotuskyky on noin 98...99.8%. [19]

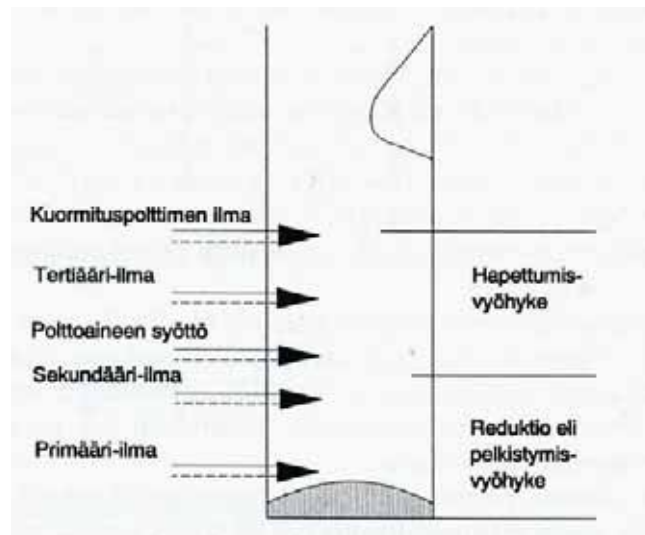
Savukaasupesurin tehtävänä on tuottaa lämmintä prosessivettä, poistaa jäännöspöly savukaasuista sekä pestä ympäristölle haitallinen rikkidioksidi ja palauttaa se kemikaalikiertoon. Savukaasuista pesuri poistaa lähinnä rikkiä sisältävät yhdisteet. Epäpuhtauksien poisto tapahtuu ruiskuttamalla savukaasuihin pesunestettä, joka yleensä sisältää natriumkarbonaattia, natriumhydroksidia tai heikkoa valkolipeää. Pölynerotuskyky on noin 60...90% ja rikkidioksidin erotusaste noin 90...98%. Lämmintä prosessivettä pesuri tuottaa noin 10...15m³ poltettua kuiva-ainetonnia kohti.

3 TULIPESÄPROSESSIT

Soodakattilan tulipesä mitoitetaan hyvin tilavaksi verrattuna esimerkiksi hiilipölykattiloihin. Syynä tähän on mm. mustalipeän vesipitoisuus, muodostuvan tuhkan ominaisuudet sekä vaatimus tulipesän alaosan riittävän pelkistävistä olosuhteista. Tulipesäprosessin onnistumisen edellytyksenä ovat poltettavan mustalipeän ominaisuudet ja palamisilman syöttöasetukset. [6]

3.1 Tulipesän vyöhykkeet

Tulipesässä tapahtuvat reaktiot voidaan jakaa mustalipeän muutosten mukaan eri osaprosesseihin ja tulipesä näiden mukaan eri vyöhykkeisiin. Soodakattilan tulipesä voidaan jakaa 2 vyöhykkeeseen. Tulipesän pohjasta lukien nämä vyöhykkeet ovat reduktio eli pelkistysvyöhyke ja hapettumisvyöhyke. Kuvassa 5 on esitetty soodakattilan tulipesän vyöhykkeet. [1, 2]



Kuva 5. Soodakattilan tulipesän vyöhykkeet [1].

Mustalipeä syötetään pelkistysvyöhykkeeseen, jossa se kuivuu ja osittain kasaantuu pohjalla olevaan sulakekoon. Pelkistysvyöhykkeessä pyritään natriumsulfaatti pelkistämään mahdollisimman täydellisesti natriumsulfidiksi. Tämä tulee tapahtua happivajaassa ympäristössä. Primääri-ilmaa syötetään vain sen verran, että sulakeon lämpötila pysyy 1000...1100°C. Primääri-ilmaa on yleensä 20...35% kokonaisilmamäärästä. [1, 2, 21]

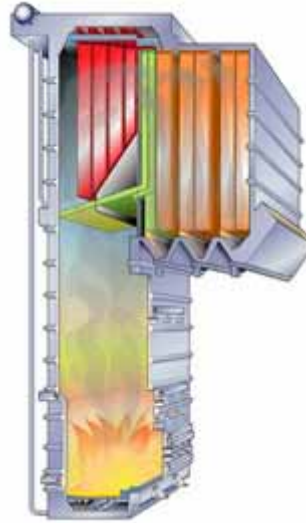
Hapetusvyöhykkeessä pyritään pelkistysvyöhykkeessä alkanut palaminen saattamaan loppuun, jolloin happiylimäärä on välttämätön. Palamisilman ja palavien kaasujen on sekoituttava mahdollisimman täydellisesti keskenään polttoaineen loppuun palamiseksi. Tarvittava ilma puhalletaan tulipesään tertiääri-suuttimien kautta. Tertiääri-ilman osuus on yleensä 10...30% kokonaisilmamäärästä.

Sekundääri-ilman tehtävänä on polttaa sulakeossa kaasuuntuneet komponentit. Sekundääri-ilman osuus kokonaisilmamäärästä on tyypillisesti 40...60% kokonaisilmamäärästä. [21]

3.2 Tulipesän vertikaalinen lämpötilaprofiili

Tulipesän lämpötilaprofiili vaikuttaa mustalipeän palamisprosessiin ja tulipesässä tapahtuviin kemiallisiin reaktioihin, kattilan hyötysuhteeseen sekä syntyviin päästöihin. Tulipesän lämpötilalla pystytään vaikuttamaan myös sulakeon kokoon ja muotoon. [5]

Syntyvään lämpötilaprofiiliin vaikuttavat polttolipeän ominaisuudet, kuten lämpötila ja kuiva-ainepitoisuus, kattilaan syötettävän palamisilman jako sekä kattilan ajotilanne. Näitä tekijöitä muuttamalla vaikutetaan myös tulipesän lämpötilaprofiiliin. [13]



Kuva 6. Nykyaikainen soodakattila.

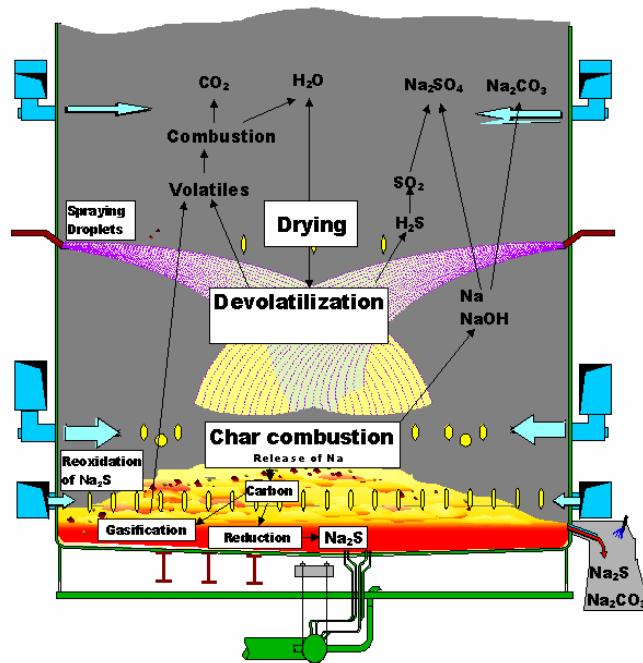
Nykyaikaisissa kattiloissa käytettävät monitasoilmajärjestelmät (kuva 6) luovat optimaaliset palamisolosuhteet. Palamisprosessin keskittäminen tulipesän alaosaan pidentää käytettävissä olevaa lämmönsiirtopintaa ja kasvattaa lämpötilaeroa kattilan alaosassa, jolloin kattilan hyötysuhde paranee. Tällöin savukaasu on viileämpää saapuessaan tulistinalueille, eikä se sisällä suuria määriä tulistimia likaavia partikkeleita. [5]

3.3 Kemialliset prosessit tulipesässä

Soodakattilassa käsitellään tehokkaasti mustalipeän sisältämä orgaaninen ja epäorgaaninen aines. Orgaaninen aines poltetaan ja epäorgaaninen aines muutetaan kemiallisten reaktioiden kautta talteen otettavaan muotoon. Prosessin onnistumista kuvataan reduktioasteella. Tämä vaatii mustalipeän tasaisen ja täydellisen palamisprosessin. Tulipesältä vaaditaan myös korkea hyötysuhdetta.

Tulipesässä tapahtuu useita samanaikaisia reaktiota (kuva 7). Mustalipeän palamisprosessissa tulipesään ruiskutettu lipeä ensin kuivuu veden haihtuessa, jonka jälkeen se palaa pisaran paisuessa voimakkaasti. Samalla vapautuu kaasuja, jotka palavat pisaran ympärillä aiheuttaen voimakkaan liekin. Lopuksi palamisesta jäljelle

jäänyt hiili palaa pois ja pisara hajoaa sulaksi. Mustalipeän palamisprosessi käsitellään tarkemmin kappaleessa 7.



Kuva 7. Tulipesässä tapahtuvat prosessit [12].

Soodakattilan pohjalla olevassa sulakeossa tapahtuu mustalipeän sisältämän hiilen loppuun palaminen ja pisaran hajoaminen sulaksi. Merkittävin keossa tapahtuva reaktio on natriumsulfaatin reduktio natriumsulfidiksi. Keossa tapahtuvien reaktioiden yhteydessä vapautuu natriumia, kaliumia ja kloridia kaasumaisessa muodossa. [9, 20]

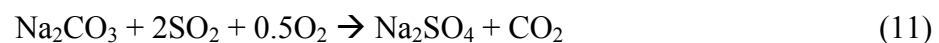
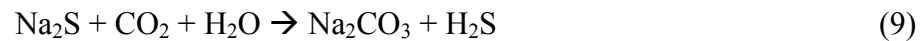
Tulipesän yläosassa tapahtuu prosessista vapautuneiden kaasujen palaminen. Näissä reaktioissa alkalimetallit höyrystyvät ja reagoivat rikin, kloorin ja hiilen kanssa muodostaen höyrystynyttä tuhkaa. [20]

Tulipesässä tapahtuviin reaktioihin vaikuttavat tulipesän lämpötila, lämmön- ja aineensiirto sekä reaktiokinetiikka. Palamiskomponentit pyritään sekoittamaan mahdollisimman tasaisesti ja muodostamaan reaktiovyöhykkeitä ilma- ja lipeäsyötön avulla. [6]

3.3.1 Hiilen reaktiot

Hiilen reaktiot voidaan jakaa kahteen osaan. Hiiltä vapautuu mustalipeästä orgaanisina kaasuina, hiilen palamisen kautta sekä sulfaatin reduktiossa. Kaasumaiset reaktiot tapahtuvat sulakeon yläpuolisessa kaasutilassa. Nämä reaktiot ovat hiilimonoksidin hapettuminen dioksidiksi sekä karbonaatin muodostuminen.

Tulipesässä tapahtuvia hiilen reaktiota ovat [20]:



Reaktiota (7) kutsutaan veden muuntoreaktioksi. Se toimii kumpaankin suuntaan ja sen seurauksena tulipesässä on vetyä.

Tulipesässä hiili palaa hiilidioksidiksi. Reaktion tarvitsema ilma saadaan hapesta, alkuainehapesta, natriumsulfaatista, vesihöyrystä tai hiilidioksidista. Nämä reaktiot ovat:



Hiilen palamisprosessin aikana vallitsevat reaktiot ovat reaktiot vesihöyryn ja hiilidioksidin kanssa. Hiilen suora hapettuminen on hyvin vähäistä. [9, 20]

Hapettumisreaktiot ovat voimakkaasti exotermisiä eli lämpöä vapauttavia. Kaasuuntumisreaktiot ovat vastaavasti endotermisiä eli lämpöä absorboivia. Kaasuuntumisen seurauksena syntyvät H_2 ja CO voivat helposti hapettua takaisin H_2O ja CO_2 reagoimalla hapen kanssa. Jos sisään tuleva kaasu sisältää O_2 ja on jatkuvassa kontaktissa keon kanssa, on mahdollista syntyä jatkuva hiilen kaasuuntumismekanismi vaikka lopputulos olisikin hapettuminen. Yhdistämällä reaktio (14) reaktioon (16) ja (17) saadaan reaktio (13), exoterminen hapettuminen.



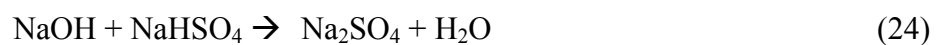
Tässä tapauksessa hiilen palamista voidaan pitää hapen määrällä kontrolloituna palamisprosessina. Sulakeossa tämän tyyppinen palaminen on mahdollista ainoastaan ohuella pinnan alueella missä on suora yhteys palamisilman tuomaan happeen. [9, 13]

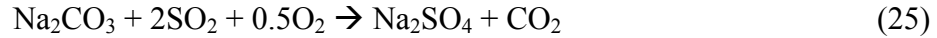
Vaihtoehtoinen tapahtuma on hiilen yksinkertainen kaasuuntuminen (H_2O ja CO_2 avulla) kaasuvirtauksessa, josta happi on kulunut loppuun ja viimeinen palaminen tapahtuu tulipallona keon yläpuolella, missä sekundääri- ja tertiääri-ilma tuovat tarvittavan hapen. Tässä tapauksessa endotermiset kaasuuntumisreaktiot viilentävät keon pintaa ja palamisnopeus on kontrolloitu. Myös tässä tapauksessa hiilen kaasuuntumisreaktiot edellyttävät yhteyttä H_2O ja CO_2 kaasuihin ja reaktiot voivat tapahtua ainoastaan keossa ohuella pinnan alalla. [9]

3.3.2 Natriumin reaktiot

Natriumia vapautuu mustalipeän palamisprosessin aikana ja sulakeon reaktioissa kaasuuntumalla ja natriumkarbonaatin reduktiossa. Natriumia sisältävät reaktiot ovat hydroksidin muodostuminen, reduktio reaktiot ja sulfaatin muodostuminen kloridien avulla, sulfaatin muodostuminen karbonaatin avulla sekä karbonaatin muodostuminen.

Natriumin reaktiot ovat seuraavat [9, 20]:





Reaktioista reaktio 19 on karbonaatin reduktio. Se on yksi tärkeimmistä hiiltä kuluttavista reaktioista. Mikäli karbonaatin reduktio on natriumin pääasiallinen vapautumisreaktio, voidaan olettaa natriumin ja rikin vapautumisen olevan itsenäisiä prosesseja.

Natriumsulfidi voi myös reagoida hiilidioksidin kanssa muodostaen vetysulfidia. Reaktioyhtälö on muotoa [20]



Kaasuunnettuaan suurin osa natriumista reagoi nopeasti ja muuntuu natriumhydroksidiksi. On myös osoitettu, että natriumia voi vapautua natriumsulfidin hapettuessa



Natriumsulfaatti voi hajota muodostaen rikkidioksidia ja happea kaasumaisen natriumin läsnä ollessa



Vastaavasti natriumkarbonaatti voi hajota



Runsaan vesihöyryn läsnä ollessa syntyy jälleen natriumhydroksidia



3.3.3 Sulfaatti-sulfidikierto

Hiilellä on kaksoisrooli sulakeossa. Sulfaatti-sulfidikierron aikana hiili pelkistyy Na_2SO_4 jolloin muodostuu Na_2S . Mikäli Na_2S on kosketuksissa ilman kanssa se voi hapettua. Reduktioprosessi on hidas vaatien runsaasti aikaa saavuttaakseen korkean asteen.

Natriumsulfaatti-sulfidikierto edellyttää kolmea reaktiota [20]: sulfidin hapettuminen



ja sulfaatin reduktiota hiilen avulla



Niin kauan kun riittävä määrä hiiltä on läsnä, molemmat reaktiot (31) ja (32) voivat toimia yhtäjaksoisesti samassa palavassa hiilipartikkelissa. Kokonaistulos on yksinkertaisesti hiilen loppuun palaminen:



Olosuhteissa, joissa lämpötila on tarpeeksi korkea ja hapen määrä rajoitettu, hiilen palaminen tapahtuu hyvin suurella reduktioasteella kunnes hiili on palanut loppuun. [9, 5]

Korkean reduktiotehokkuuden saavuttamiseksi natriumsulfidin hapettumisprosessin esiintymisasteen tulee olla paljon alhaisempi kuin natriumsulfaatin reduktioasteen.

Korkea reduktioaste voidaan saavuttaa, kun sulakeon päällä on riittävästi tuoretta, aktiivista hiiltä.

Natriumsulfaatin reduktio CO avulla on muotoa



Vastaavasti sulfaatin reduktio vedyn välityksellä saa muodon



Vety reduktioasteen on todettu olevan noin kuusi kertaa nopeampi kuin CO reduktion lämpötilassa 840°C. Veden muuntumisreaktion takia keon sisässä on vetyä. [6, 20]

Vety- ja hiilimonoksidiperäisen reduktion lisäksi tulipesässä oleva vesihöyry reagoi riittävän lämpötilan vallitessa sulfidin kanssa muodostaen natriumbisulfidia



Natriumkarbonaatti voi myös reagoida vesihöyryn kanssa tuottaen natriumhydroksidia



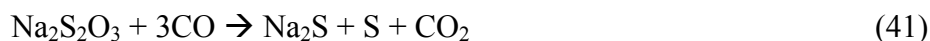
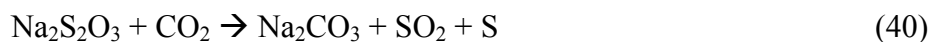
3.3.4 Kaliumin reaktiot

Kalium on kemiallisessa yhteydessä natriumiin. Käytännössä kaikki natriumin yhdisteet ovat olemassa myös kaliumin yhdisteissä. Aineet käyttäytyvät yhdenmukaisesti soodakattilassa. Suurin osa kaliumista arvellaan vapautuvan kaliumkloridin kaasuuntuessa. [12]

3.3.5 Rikin reaktiot

Rikin päästöillä on suuri merkitys sulakeon reaktioissa. Mustalipeän sisältämä rikki on pääosin epäorgaanisen rikin yhdisteitä. Näistä tärkeimmät ovat sulfidi ja sulfaatti. Lisäksi esiintyy pieniä määriä thiosulfaattia, sulfiittia ja polysulfaatteja.

Rikki vapautuu mustalipeästä orgaanisina kaasuina, thiosulfaatin reduktiona ja sulfidin reagoidessa kaasumaisten yhdisteiden kanssa. Vetysulfidin (H_2S) muodostumista pidetään rikkipäästöjen päätekijänä (reaktio 43). Reaktioyhtälöt ovat muotoa

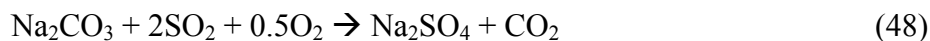


Rikin kaasumaiset reaktiot ovat vetysulfidin hapettuminen



Muut kaasumaiset reaktiot ovat höyrystyneen tuhkan reaktiot natriumin kanssa, sulfaatin muodostuminen hydroksidien avulla, sulfaatin muodostuminen kloridien avulla sekä sulfaatin muodostuminen karbonaatin avulla. Tärkeimmät yhtälöt näihin reaktioihin ovat





Reaktio (48) on natriumkarbonaatin sulfatoituminen natriumkarbonaatin reagoiessa rikkidioksidin kanssa. [12, 20]

3.3.5 Kloridin reaktiot

Valtaosa kloridin yhdisteistä vapautuu suoran kaasuuntumisen kautta. Höyrynpaine kontrolloi prosessia. Kloridi reagoi vapauduttuaan nopeasti muodostaen vetykloridia (HCl). Tärkeimmät muodostumisyhtälöt ovat [5, 12, 20]



Natriumkloridi sulfatoituu reagoimalla rikkidioksidin kanssa



Natriumkloridi voi myös reagoida vesihöyryn kanssa muodostaen kloorivetyhappoa



3.3.6 Sulakeon sisällä, lähellä pintaa tapahtuvat reaktiot

Sulfaatin reduktio hiilen avulla ei vaadi kosketusta tulipesän kaasuihin ja voi siksi ilmetä myös sulakeon sisässä. Toinen reaktio, joka ilmenee keon sisässä, on karbonaatin reduktio. Tämä voi tapahtua joko reaktion 54 tai 55 mukaisesti



Reaktiot vaativat korkeita lämpötiloja ja hiilen läsnäolon. Määrällisesti reaktiot ovat pieniä. Reaktiot ovat endotermisiä. Kolmas reaktio, joka voi ilmetä keon sisässä, on karbonaatin hajoaminen. Reaktio on

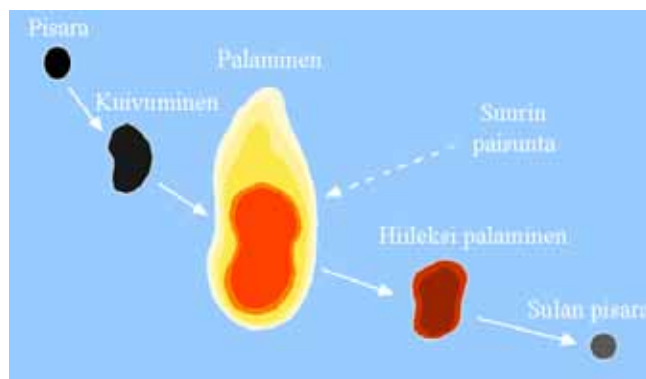


Karbonaatin reduktio voi tapahtua ainoastaan niissä osissa sulakekoa, missä on riittävä lämpötila ja hiiltä jäljellä. Reduktiota ei voi tapahtua sulassa. Karbonaatin hajoamisen seurauksena tapahtuu kloridin höyrystyminen. Tämä voi tapahtua myös sulassa, jos lämpötila on tarpeeksi korkea. [9, 23]

3.4 Mustalipeän palamisprosessi

Mustalipeä ruiskutetaan tulipesään lipeäsuuttimilla. Pisarakoko vaihtelee välillä 0.5...5mm. Suuttimen muodostamien pisaroiden tulee olla niin suuria, että pisaroista jäljelle jäävä kiintoaines laskeutuu tulipesän pohjalla olevaan sulakekoon, eikä tempaannu savukaasujen mukana lentoon. Pisarakoko ei saa toisaalta olla liian suuri, että pisara ehtii kuivua ja osittain kaasuuntua ennen sulakeon pinnan saavuttamista. [5]

Mustalipeän palamisen päävaiheet ovat kuivuminen, haihtuvan aineksen vapautuminen palamisen seurauksena, koksen palaminen ja sulapisaran muodostuminen. Tulipesään ruiskutettava mustalipeä alkaa ensin kuivua. Kuivumisvaiheen alussa lipeäpisara paisuu hieman ja sen halkaisija kasvaa vaihdellen kiehumisen seurauksena. Pisaran lämpötila nousee aluksi nopeasti, jonka jälkeen se tasaantuu. Suurin osa pisaraan siirtyvästä lämpöenergiasta kuluu pisaran sisältämän veden haihduttamiseen. Kuivumisvaiheen lopussa pisara näyttää viskoosilta tai plastiselta massalta ja sen ympärille ilmestyy kirkas keltainen liekki. Palamisvaiheessa lipeästä vapautuu termisten prosessien seurauksena hiilipitoisia kaasuja. Pisara paisuu voimakkaasti ja sen lämpötila kohoaa nopeasti. Palamisvaiheen lopussa pisaran kasvu pysähtyy ja sen ympärillä palanut liekki sammuu. Tällöin lipeäpisarasta on vapautunut kaikki haihtuva orgaaninen aines ja jäljelle on jäänyt huokoinen, pääosin kiinteä koksijäännös. Lipeäpisaran paisumista on havainnollistettu kuvassa 8.



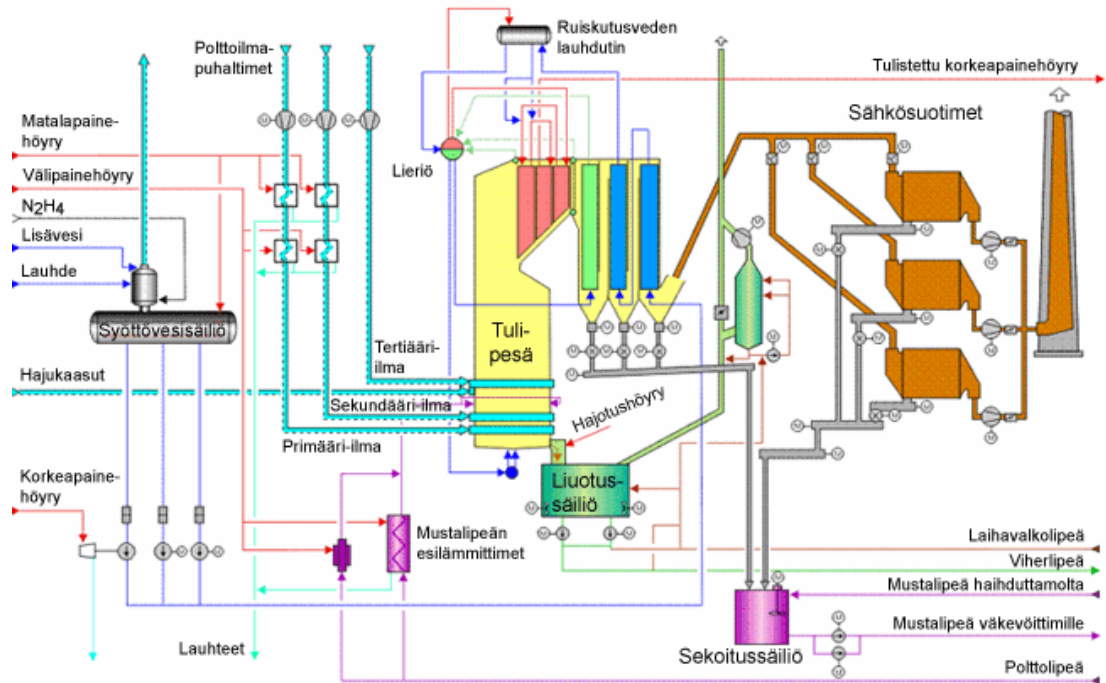
Kuva 8. Mustalipeäpisaran paisunta [10].

Palamisvaiheessa mustalipeäpisaroiden sisältämästä kuiva-aineesta noin 30% vapautuu kaasutilaan. Pääosin ne koostuvat haihtuvista orgaanisista yhdisteistä, lisäksi vapautuu myös osa keittokemikaaleista kuten rikistä noin 20...40% ja pieni osa natriumista.

Palamisvaiheesta jäljelle jäänyt koksi koostuu lähinnä hiilestä ja epäorgaanisista suoloista. Palaessaan koksijäännös kutistuu sitä mukaan kun hiiltä palaa siitä pois. Palamisvaiheeseen ei liity näkyvää liekkiä. Koksen palamisvaiheen lopussa sen hiilirakenne murtuu ja hiukkanen muuntuu äkillisesti sulapisaraksi, jonka halkaisija on noin puolet alkuperäisen lipeäpisaran halkaisijasta. Sulapisara koostuu epäorgaanisista ainesosista, pääosin rikistä ja natriumista. [5, 6, 13]

4 SOODAKATTILAPROSESSIT

Soodakattilassa esiintyvät prosessit jaetaan pää- ja sivuprosesseihin. Pääprosessit ovat ilmajärjestelmä, savukaasujärjestelmä, mustalipeäjärjestelmä ja vesihöyryjärjestelmä. Soodakattilaprosessi sisältää prosesseja, joita ei esiinny muissa kattilatyypeissä. Näitä järjestelmiä ovat mustalipeän lisäksi viherlipeäjärjestelmä sekä prosessin muissa vaiheissa syntyneiden hajukaasujen käsittelyjärjestelmä. Kuvassa 9 on esitetty soodakattilan osaprosessikaavio.



Kuva 9. Soodakattilan osaprosessit [19].

4.1 Vesi-höyrykierto

Soodakattilan vesi-höyrykierto tapahtuu luonnonkierrolla, mikä tarkoittaa, että virtaukset tapahtuvat luonnostaan tiheyserojen avulla. Höyrylieriöstä vesi syötetään laskuputkia pitkin kattilan pohjan alla oleviin neljään jakokammioon, joista se johdetaan kattilan pohjan putkiin. Vesi alkaa höyrystyä jolloin vesi/höyryseos jatkaa virtaustaan seinäputkia pitkin kattilan yläosaan ja sieltä kokoojakammioiden kautta takaisin lieriöön. Keittopinnan kierto on samanlainen kuin seinäputkiston. Vesi saapuu laskuputkia pitkin pääjakokammioon, josta vesi jaetaan levykohtaisten jakokammioiden kautta keittoputkille. Keittopinnan yläosassa vesi/höyry seos kerätään samanlaisen putkirakenteen avulla nousuputkeen ja johdetaan takaisin lieriöön.

Höyrylieriössä vesi ja höyry erotetaan toisistaan. Höyry johdetaan tulistimille ja vesi uudelle kierrokselle kattilan pohjalle. Tulistimissa höyry tulistetaan tyypillisesti kolmessa vaiheessa primääri-, sekundääri- ja tertiääritulistimissa. Tulistimien välissä on jäähdytys. Tulistimilta höyry johdetaan päähöyrylinjaa pitkin turbiiniin.

Soodakattilassa tulee olla pikatyhjennysjärjestelmä, jolla kattila saadaan tarvittaessa tyhjäksi vedestä nopeasti. Tällainen vaaratilanne syntyy sulavesiräjähdyksen uhatessa, jolloin vesi saattaa päästä kosketuksiin tulipesän pohjalla olevan kemikaalisulan kanssa aiheuttaen paineaaltoräjähdyksen, joka rikkoo kattilan rakenteet. Vastaavaa järjestelmää ei muissa voimakattiloissa tarvita. [1]

4.2 Mustalipeä

Haihduttamolta tuleva vahvamustalipeä johdetaan sekoitussäiliöön, jossa siihen lisätään soodakattiloiden suppiloista ja sähkösuodattimelta tuleva tuhka ja mahdolliset lisäkemikaalit. Tuhka voidaan lisätä lipeään jo haihduttamalla ennen viimeistä väkevöintivaihetta [19]. Tämän jälkeen polttolipeä syötetään lipeän esilämmittimien kautta lipeäruiskuille, joista se ruiskutetaan tulipesään.

4.3 Sula

Soodakattilan pohjalle syntyvä sula johdetaan sulakouruja pitkin liuotinsäiliöön. Sula liukenee laihaan valkolipeään, jolloin syntyy viherlipeää, joka johdetaan edelleen selkeytys- ja varastosäiliöiden kautta kaustisointiin. [19]

4.4 Ilma

Palamisilmaa tarvitaan ylläpitämään tulipesässä tapahtuvia palamisreaktioita. Tulipesän alaosassa vallitsee pelkistävät ja yläosassa hapettavat olosuhteet. Mustalipeän orgaanisen massan kasvaessa kasvaa myös palamisilman tarve suhteessa mustalipeän kuiva-ainepitoisuuteen. Päävaatimus kattilan palamisilmajärjestelmälle on tasainen ilman jakaantuminen tulipesään sekä täydellinen sekoittuminen. [20]

Ilman virtausta kontrolloidaan peltien ja ilmapuhaltimien avulla. Ilman lämpötilaa kontrolloidaan puolestaan ilman esilämmittimien avulla. Ilman esilämmittimet ovat höyry- ja syöttövesilämmitteisiä toisin kuin esimerkiksi hakekattiloissa, joissa ilman esilämmitys tapahtuu savukaasuilla. Primääri-ilma lämmitetään tyypillisesti 130...180°C lämpötilaan ja sekundääri-ilma 120...150°C lämpötilaan. Nykyisin myös tertiääri-ilma esilämmitetään. [1, 21]

Palamisilma syötetään kattilaan tyypillisesti kolmelta tasolta, kuten kappaleessa 2.2.6 on kuvattu. Primääri-, sekundääri- ja tertiääri-ilmalle on omat polttoilmapuhaltimensa. Tällöin yhdessä syöttöpiirissä tapahtuvat muutokset eivät vaikuta toisiin. Palamisilmojen paineet vaihtelevat 0.5...5kPa ollen yleensä primääritasolla 0.5...1kPa, sekundääritasolla 1...3kPa ja tertiääritasolla 2...5kPa.

Perinteisen kolmitasoilmajärjestelmän lisäksi käytössä ovat monitasoilmajärjestelmä ja vertikaali-ilmajärjestelmä. Monitasoilmajärjestelmä eroaa perinteisestä siten, että sekundääri-ilmatason ja lipeäsuuttimien väliin on sijoitettu neljäs ilmataso, joka sijaitsee ainoastaan etu- ja takaseinällä. Tarkoituksena on parantaa ilman läpätunkevuutta sulakeon keskelle parantaen siten palamisprosessia. Lisäksi

järjestelmän on todettu alentavan savukaasun virtausnopeuksia tulipesän alaosassa vähentäen näin carry-overin määrää. Käytössä monitasojärjestelmä on kuitenkin osoittautunut vaikeaksi operoida johtuen tulipesän epävakaista olosuhteista. [19, 20]

Vertikaali-ilmajärjestelmässä sekundääri- ja tertiääritasoja on lisätty siten, että jokaisessa on viisi tai seitsemän etu- ja takaseinälle limittäin sijoitettua ilma-aukkoa. Järjestelmän etuja ovat savukaasun nopeusjakauman tasoittuminen ja ilman tasainen sekoittuminen koko tulipesän alueella. Kattila, joka toimii vertikaali-ilmajärjestelmällä, mahdollistaa toiminnan suuremmalla kapasiteetilla kuin perinteisellä ilmajärjestelmällä toimivassa kattilassa. Järjestelmän avulla saavutetaan myös alhainen päästötaso.

4.5 Savukaasut

Palamisessa syntyneet savukaasut kulkeutuvat tulipesästä savukaasukanavan kautta sähkösuotimeen ja mahdolliseen pesuriin. Tämän jälkeen puhdistettu savukaasu ohjataan savukaasupuhaltimella savupiippuun.

Soodakattilan savukaasupäästöistä merkittävimmät ovat kiintoaine, rikkidioksidi, pelkistyneet rikkiyhdisteet, hiilimonoksidi ja typpioksidit [6]. Taulukossa 1 on esitetty savukaasun tyypillinen koostumus tilavuusprosentteina.

Taulukko 1. Savukaasun koostumus [2].

Yhdiste	%
N ₂	65.6
H ₂ O	18.3
CO ₂	13.8
O ₂	2.3
Muut	<1

Nykyisissä soodakattiloissa päästöihin ovat lukeutuneet lähinnä haju (TRS-yhdisteet) ja typen oksidit. Vapautuva kiintoaine eli pöly on lähinnä natriumsulfaattia. Pölystä ei ole haittaa maaperälle, mutta pienen partikkelikoon takia se aiheuttaa terveysriskin. Tehokkailla savukaasunpuhdistuslaitteilla pölypäästöjen vapautuminen ympäristöön on vähäistä. [19]

5 MASSA- JA ENERGIATASE

Massatase muodostetaan palamisprosessiin osallistuvista aineista. Sisään tulevista virtauksista oleelliset ovat mustalipeä ja palamisilma. Vastaavasti ulos virtaavista tärkeimmät ovat savukaasu ja sula. Taulukossa 2 on esitetty erään soodakattilan massatase laskelman tulos.

Taulukko 2. Erään soodakattilan massatase eri kuiva-ainepitoisuuksilla [14].

Kuiva-aine, %	65	70	75	80	85	90
Polttoliipeä, kg/s	53,4	49,6	46,3	43,4	40,8	38,6
Ilma, kg/s	149,3	149,8	150,3	150,8	151,3	151,8
Nuohous, kg/s	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
Tuhka ja pöly, kg/s	2,1	2,4	2,8	3,1	3,5	3,8
Sula, kg/s	14,1	13,8	13,6	13,3	13,1	12,9
Savukaasu, kg/s	195,1	191,7	188,8	186,3	184,2	182,3

Massataseessa ilman ja mustalipeän virtaus ovat vakioita. Kuiva-ainepitoisuuden noustessa savukaasun massavirta pienenee, koska mustalipeä sisältää vähemmän kosteutta. Korkeammalla kuiva-ainepitoisuudella tuhkaa muodostuu enemmän johtuen alkalimetallien höyrystymisestä. Sulan määrä vastaavasti alenee.

Energiataseesta (taulukko 3) nähdään suurimman osan sisään tulevasta energiasta olevan lähtöisin mustalipeästä. Ilman ja lipeän esilämmityksellä saadaan myös hieman energiaa. Soodakattilassa poltettavista hajukaasuista vapautuu myös hieman energiaa.

Energiataseessa ulosvirtaavat ovat lähinnä häviöitä, joista suurimmat ovat savukaasuhäviö ja sulan reaktioiden vaatima lämpöenergia.

Taulukko 3. Erään soodakattilan energiatase eri kuiva-ainepitoisuuksilla [14].

Kuiva-aine, %	65	70	75	80	85	90
Lämpö mustalipeässä, kJ/kgka	10967	11235	11467	11670	11850	12009
Apupolttoaineessa, kJ/kgka	577	577	577	577	577	577
Mustalipeän tuntuva, kJ/kgka	569	528	493	462	435	411
Lämpö ilmassa, kJ/kgka	476	478	480	481	483	484
Ulkopuolinen nuohous, kJ/kgka	31	31	31	31	31	31
Yhteensä sisään, kJ/kgka	12620	12849	13048	13222	13376	13512
Sulassa, kJ/kgka	547	537	528	518	509	499
Reduktio+autokaustistus, kJ/kgka	2001	1956	1910	1864	1819	1773
Märkä savukaasu, kJ/kgka	965	948	933	921	910	901
Säteily ja johtuminen + palamaton + marginaali, kJ/kgka	137	139	141	143	145	146
Häviöt yhteensä, kJ/kgka	3650	3580	3513	3447	3383	3320
Netto höyryyn, kJ/kgka	8970	9269	9535	9775	9993	10192
Höyryä, kg/kgka	3,093	3,197	3,289	3,373	3,449	3,518
			4			
kg/s	107,4	111,0	114,2	117,1	119,8	122,2
Hyötysuhde, %	86,9	87,4	87,7	88,0	88,3	88,5

Kuiva-ainepitoisuuden noustessa mustalipeän sisältämä lämpömäärä kasvaa. Tämä johtuu siitä, että mustalipeä sisältää vähemmän kosteutta ja tuottaa poltettaessa siten enemmän lämpöä. Höyryn massavirta nousee, kun tuotu lämpömäärä nousee ja häviöt pienenevät kuiva-ainepitoisuuden noustessa.

6 MUSTALIPEÄ POLTTOAINEENA

Mustalipeä on selluloosamassan valmistukseen liittyvä sivutuote, joka poltetaan soodakattilassa. Mustalipeäpysara palaa kuten muutkin nestemäiset ja kiinteät polttoaineet, poikkeuksellista on kuitenkin mustalipeän sisältämän epäorgaanisen aineen suuri määrä sekä mustalipeäpysaran voimakas paisuminen palamisen aikana. Mustalipeän sisältämällä epäorgaaniselle aineella on matala sulamispiste.[5]

6.1 Kemiallinen koostumus

Mustalipeän kemiallinen koostumus vaihtelee keitetyn puulajin, keitto-olosuhteiden, lipeän kuiva-ainepitoisuuden ja tehtaan prosessivesien kierrätysasteen mukaan. Polttoon tulevasta mustalipeästä on haihdutustekniikasta riippuen 20...40% vettä. Jäljelle jäävästä kuiva-aineesta noin 78% on palavaa, orgaanista ainesta ja noin 22% on epäorgaanista ainesta. [4, 6, 8]

Mustalipeän ominaisuudet vaihtelevat myös huomattavasti eri tehtaiden välillä ja jopa samalla tehtaalla eri aikoina. Taulukossa 4 on esitetty tyypilliset kirjallisuudessa esiintyvät arvot mustalipeän kemialliselle koostumukselle.

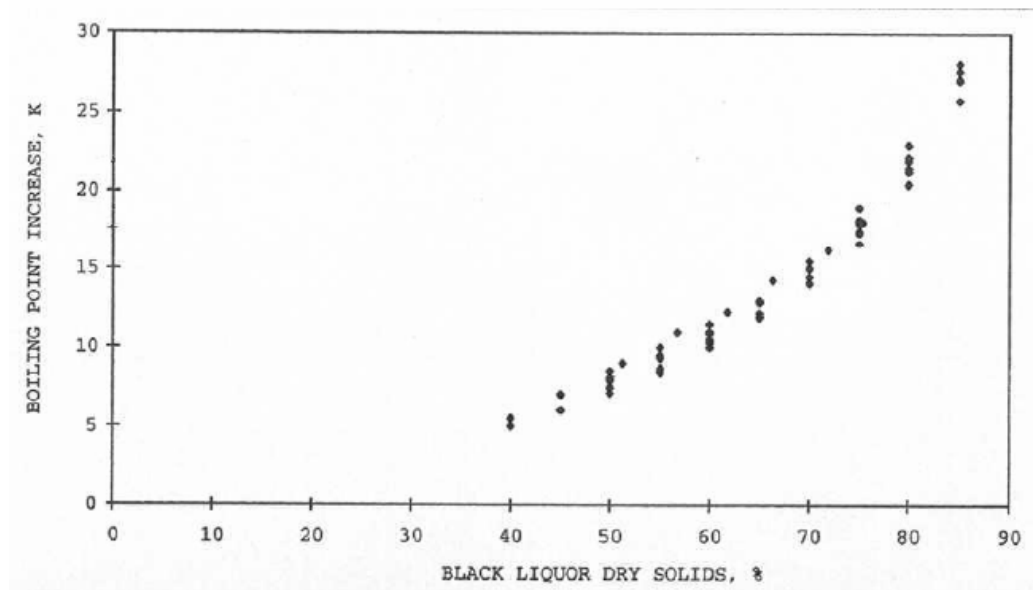
Taulukko 4. Mustalipeän kemiallinen koostumus massaprosentteina kuiva-aineesta [5, 8, 22].

			MÄNTY		KOIVU	
			Arvo	Vaihtelu	Arvo	Vaihtelu
Hiili	C	%	35.0	32-37	32.5	31-35
Vety	H	%	3.6	3.2-3.7	3.3	3.2-3.5
Typpi	N	%	0.1	0.06-0.12	0.2	0.14-0.2
Happi	O	%	33.9	33-36	35.5	33-37
Natrium	Na	%	19.0	18-22	19.8	18-22
kalium	K	%	2.2	1.5-2.5	2.0	1.5-2.5
Rikki	S	%	5.5	4.0-7.0	6.0	4.0-7.0
Kloori	Cl	%	0.5	0.1-0.8	0.5	0.1-0.8
Inertit		%	0.2	0.1-0.3	0.2	0.1-0.3

6.2 Kuiva-ainepitoisuus

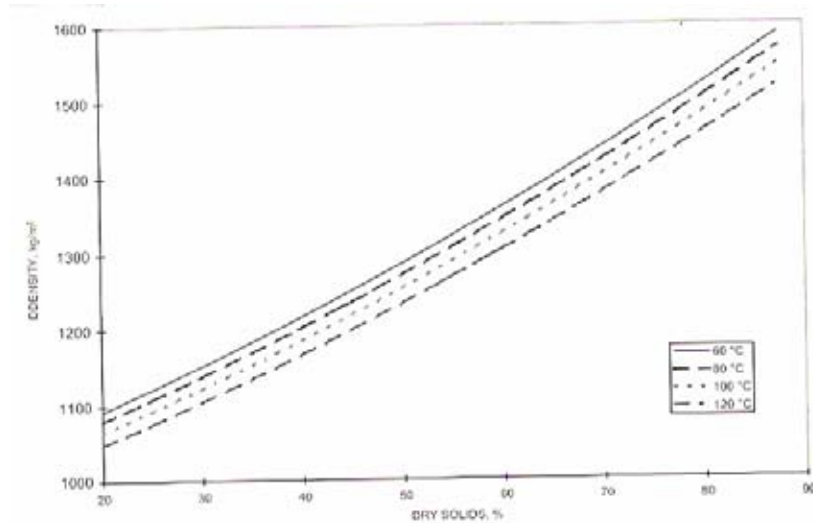
Soodakattilassa poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden optimialue on 70...80%:n välillä. Liian matala kuiva-ainepitoisuus huonontaa kattilan hyötysuhdetta ja kasvattaa sulavesiräjähdysten riskiä. Liian korkea kuiva-ainepitoisuus puolestaan vaikeuttaa mustalipeän käsittelyä. Nykytekniikalla kuiva-ainepitoisuus on noin 80%. [5, 6]

Kuiva-ainepitoisuus vaikuttaa myös mustalipeän kiehumispisteeseen ja tiheyteen. Mitä suurempi kuiva-ainepitoisuus mustalipeällä on, sitä korkeammassa lämpötilassa se kiehuu. Kiehumispisteen nousulla tarkoitetaan mustalipeän kiehumispisteen ja veden kiehumispisteen välistä lämpötilaeroa samassa paineessa mitattuna. Kuvassa 10 on esitetty mustalipeän kiehumispisteen nousu kuiva-aineen funktiona. [1, 5]



Kuva 10. Mustalipeän kiehumispisteen nousu [8].

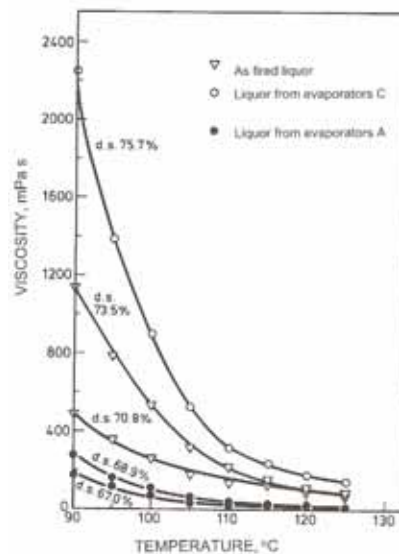
Mustalipeän tiheyden ja kuiva-ainepitoisuuden välinen yhteys on esitetty kuvassa 11. Mustalipeän tiheys kasvaa kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa. Kuvassa 11 mustalipeän tiheys on esitetty 60, 80, 100 ja 120°C:n lämpötilassa. [1, 2]



Kuva 11. Mustalipeän tiheys eri lämpötiloissa [8].

6.3 Viskositeetti

Nestemäisten polttoaineiden käsittelyn kannalta niiden tärkein ominaisuus on viskositeetti, joka kuvaa aineen juoksevuutta. Alhainen viskositeetti tekee aineesta helpommin juoksevaa ja pumputtavaa. Mustalipeän viskositeetti vaikuttaa lipeäpisaran muodostumiseen lipeän ruiskutuksessa. Viskositeettiin vaikuttaa käytetty puulaji, lämpötila sekä kuiva-aine. Kuvassa 12 on mustalipeän viskositeettiä lämpötilan ja kuiva-ainepitoisuuden funktiona. [1, 5]



Kuva 12. Lämpötilan ja kuiva-aineen vaikutus mustalipeän viskositeettiin [8].

6.4 Lämpöarvo

Mustalipeän lämpöarvo riippuu lipeän sisältämästä orgaanisesta aineksesta, pääosin ligniinistä ja hiilihydraateista. Mustalipeän lämpöarvo on sitä pienempi, mitä suurempi on epäorgaanisen aineksen osuus. [2, 7]

Lämpöarvo ilmoitetaan joko alempana eli tehollisena tai kalorimetrisenä eli ylempänä lämpöarvona. Ylempi lämpöarvo tarkoittaa sitä lämpömäärää, joka vapautuu massayksikön polttoainetta palaessa täydellisesti, kun palaessa syntyvä ja polttoaineessa ollut vesi on palamisen jälkeen nesteinä referenssilämpötilassa. Tehollinen lämpöarvo puolestaan tarkoittaa sitä lämpömäärää, joka vapautuu massayksikön palaessa täydellisesti, kun palaessa syntyvä ja polttoaineessa ollut vesi on palamisen jälkeen höyrynä referenssilämpötilassa. [2, 5]

Kattilaan ruiskutettavan mustalipeän ylempi lämpöarvo on keskimäärin 13.4...15.5MJ/kg ja tehollinen noin 12...13MJ/kg kuiva-ainekiloa kohti laskettuna riippuen puulajista ja epäorgaanisen aineksen osuudesta. [5, 6]

7 SULAKEKO

Soodakattilan tulipesän alaosaan muodostuva sulakeko on kasa ainesta, joka sisältää hiiltä, osittain palanutta mustalipeää ja sulaa. Keon sisältämät aineet voivat olla sulana, pehmenneenä tai kiinteänä. Sulakekoa kutsutaan soodakattilan sydämeksi, sillä ilman sitä soodakattilan päätavoitetta on mahdoton saavuttaa. [12]

Sulakeko peittää koko tulipesän pohjan ja sillä on keskeinen merkitys soodakattilan vakaalle, tehokkaalle sekä turvalliselle toiminnalle. Keossa tapahtuvat mustalipeän palamisprosessista jäljelle jääneen hiilen loppuun palaminen, natriumsulfaatin reduktio sekä natriumin, kaliumin ja kloridin vapautuminen. Keon koko pinta toimii reaktioalueena. Sulakeolla on myös tärkeä rooli kattilan tukkeutumista aiheuttavien tuhkan, keon pinnalta tempaantuvien partikkeleiden ja carry-over partikkeleiden muodostumisessa. Carry-over nimitystä käytetään savukaasun mukaansa tempaamista, osittain palaneista lipeäpisaroista, jotka ovat koostumukseltaan tervamaista ja aiheuttavat tulistimien likaantumisen. Carry-over partikkeleiden syntyyn voidaan vaikuttaa ruiskutusasetuksilla. Keon pinnalla tapahtuu noin 10% höyrystyneen tuhkan muodostumisesta. Sulakeon käyttäytyminen ja vakaus vaikuttavat myös soodakattilan kokonaiskäytettävyyteen. [6, 9, 20]

7.1 Koostumus

Sulakeko koostuu sulaneesta ja jähmettyneestä sulasta, hiilestä ja osittain palaneesta mustalipeästä. Mustalipeän palamisvaiheesta jäljelle jäävä hiili sisältää alkuperäisen mustalipeän orgaanisesta aineksesta noin $1/2 \dots 2/3$ hiiltä ja alle $1/3$ vetyä. Tämä aines kasaantuu sulakeon pinnalle muodostaen keon aktiivisen pinnan. Taulukossa 5 on esitetty sulakeon koostumus kolmen näytteen avulla. [9, 12]

Taulukko 5. Sulakeon koostumus [12].

Ainesosa			Näyte1	Näyte2	Näyte3
Hiili	C	%	0.5	2.4	0.3
Rikki	S	%	10.5	11.1	11.6
Natrium	Na	%	40.8	40.1	42.2
Kalium	K	%	3.9	4	4.2
Kloridi	Cl	%	0.3	0.4	0.3
Magnesium	Mg	%	2.7	2.6	0.7
Kalsium	Ca	%	$45.3 \cdot 10^{-6}$	$47.3 \cdot 10^{-6}$	$68.5 \cdot 10^{-6}$
Rauta	Fe	%	$69.8 \cdot 10^{-6}$	$161 \cdot 10^{-6}$	$161 \cdot 10^{-6}$
Fosfori	P	%	$18.7 \cdot 10^{-6}$	$9.6 \cdot 10^{-6}$	$32.5 \cdot 10^{-6}$
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	0.8

Sulakeon voidaan olettaa koostuvan hiilestä (C), natriumkarbonaatista (Na₂CO₃), natriumsulfidista (Na₂S) ja natriumsulfaatista (Na₂SO₄). Lisäksi esiintyy pieniä määriä kaliumia (K), kloridia (Cl) ja magnesiumia (Mg). Muista anioneista saattaa mahdollisesti esiintyä sulfiittia, thiosulfaattia ja polysulfidia. [9, 20]

Sulakeon sisältämä kloridi on vain puolet mustalipeän kloridi pitoisuudesta. Tämä johtuu siitä, että kloridi haihtuu helposti päätyen siten tuhkakiertoon. Magnesium pitoisuus puolestaan lisääntyy keossa. [20]

Sula koostuu pääasiassa natriumkarbonaatista ja natriumsulfidista, lisäksi sulassa esiintyy pieninä määrinä natriumsulfaattia ja natriumtiosulfaattia. Muita yhdisteitä ovat kloridit, pääasiassa natriumkloridi, ja kaliumyhdisteet, kuten kaliumkarbonaatti. Taulukossa 6 on esitetty sulan koostumus havu- ja lehtipuusta keitetylle selluloosalle. [12]

Taulukko 6. Sulan koostumus.

Yhdiste		Havupuu	Lehtipuu
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
Muut	%	5.0-6.0	3.0-5.0

Sulan koostumusta määriteltäessä käytetään yleisesti termiä sulfiditeetti, joka kuvaa natriumsulfidin suhdetta muihin komponentteihin

$$S_{smelt} = \frac{S_{tot}}{Na_2 + K_2} \cdot 100\% \quad (57)$$

Nykyaikaisissa soodakattiloissa sulfiditeetti on tasolla 35...45%. Liian korkea sulfiditeetti aiheuttaa ongelmia soodakattilan käytössä. [12, 20]

7.1.1 Kaasun koostumus sulakeon sisässä

Sulakeon sisässä olevan kaasun koostumusta on tutkittu asettamalla Inconel-putki primääri-ilma aukon kautta sulakekoon. Taulukossa 7 on esitetty kattilan ajotilanne näytteenottopäivittäin, joita oli yhteensä kolme kappaletta. [24]

Taulukko 7. Kattilan ajotilanne näytteenottopäivinä.

Boiler Condition	Units	Sampling Date		
		May 5, 2001	Dec 12, 2001	Mar 21, 2003
Bed Temperature	(range) °F	1800-2200	1800-2200	1800-2200
Excess Air, Draft	%, " H ₂ O	4.0, 4"	4.2, 4"	4.0, 4"
Air Temperature	°F	295	295	295
Firing rate	gpm	165	162	160
Percent Solids	%	70	68	71
Steam generation	lb/hr	260,000	245,000	235,000
SO ₂	ppm	60	55	62
TRS	ppm	0	0	0
NO _x	ppm	52	48	45
CO	ppm	200-300	200-300	200-300

Mittaustulokset on esitetty taulukossa 8. Tuloksista nähdään CO ja H₂ pitoisuuden lisääntyvän ja CO₂ pitoisuuden alenevan edettäessä keon sisässä. Mittaustuloksissa on jonkin verran vaihtelua. Syynä tähän voidaan pitää keon huokoisuuden sekä aktiivisen pintakerroksen paksuuden vaihtelua.

Taulukko 8. Savukaasun koostumus keon sisässä, mittaustulokset.

Sijainti keossa	Mittaus	CO (vol%)		CO ₂ (vol%)		N ₂ (vol%)	H ₂ (vol%)	O ₂ (vol%)	Total GC
		IR	GC	IR	GC				
0,1016m; yläpuolella	1	3	1,8 ± 0,7	5,6	4,0 ± 0,9	77,3 ± 0,7	0,1 ± 0,03	13,4 ± 2,0	96,6 ± 4,3
	2	1,9	1,3 ± 0,4	5,1	7,2 ± 1,3	78,4 ± 1,6	0,1 ± 0,01	10,6 ± 0,3	97,5 ± 0,1
	3	0	1,3	6,8	7,5	79	0,2	5,6	93,6
0,1016m; sisässä	1	22,5	23,8 ± 5,0	6,9	4,4 ± 0,7	54,7 ± 3,6	1,2 ± 0,3	5,3 ± 2,9	89,4 ± 9,5
	2	8,1	6,8	12,8	11,2	68,5	0,4	3,6	90,5
	3	6	3,8	14,1	13,8	73,4	0,7	3,6	95,3
0,1778m; sisässä	1	30,2	43,3	0,1	0,5	47,1	2	1,2	89,1
	2	10,8	8,9	13,4	10,7	72,3	0,7	2,7	95,3
	3	12,3	12,9	13,4	11,7	67,5	1	1,9	95
0,254m; sisässä	1	31,1	52,8 ± 2,1	0	0	38 ± 0,1	2,5 ± 0,4	2,4 ± 0,4	95,7 ± 3,0
	2	36,3	24,7 ± 0,8	6,5	9,1 ± 2,0	59,3 ± 4,3	4,6 ± 0,7	2,7 ± 0,8	100 ± 5,6
0,3048m; sisässä	2	30,3	31 ± 9,0	6,4	7,3 ± 3,1	51,7 ± 8,6	2,8 ± 1,2	4,6 ± 1,7	97,3 ± 4,9
	3	20,8	37,9 ± 3,4	4,5	5,7 ± 2,9	43,8 ± 4,2	8,8 ± 1,4	3 ± 1	99,2 ± 2,2

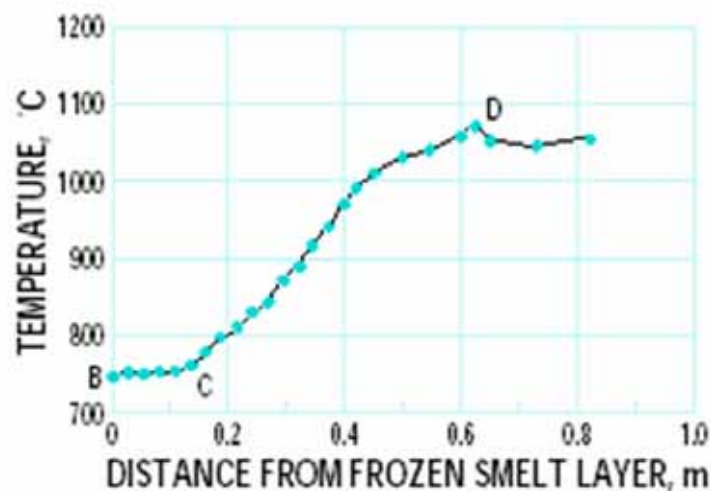
Saadut tulokset osoittavat kaasun koostumuksen muuttuvan verrattaessa sulakeon yläpuolella, pinnan tuntumassa olevaa kaasua ja keon sisässä, noin 0.3 metrin syvyydessä olevaa kaasua. Hiilidioksidipitoisuus (CO₂) on lähes olematon, hiilimonoksidi (CO) vaihtelee välillä 30...50%, vetyä (H₂) on noin 3% ja typpeä (N₂) 30...50%.

7.2 Fyysinen rakenne

Sulakeon kemiallinen koostumus ja fyysinen rakenne riippuvat siitä, kuinka keko on muotoutunut. Keon koko ja muoto määräytyvät kattilasuunnittelun, käytetyn polttotekniikan, palamisilman syöttöasetusten sekä mustalipeän palamisominaisuuksien mukaan. [13]

Sulakeko rakentuu kuumasta, palavasta pintakerroksesta sekä kylmemmästä, reagoimattomasta keosta. Palava hiilikerros on tyypillisesti 15...20cm paksu ja sen lämpötila vaihtelee 1000...1200°C välillä. Pintakerroksen alla on tiheä, ei aktiivinen

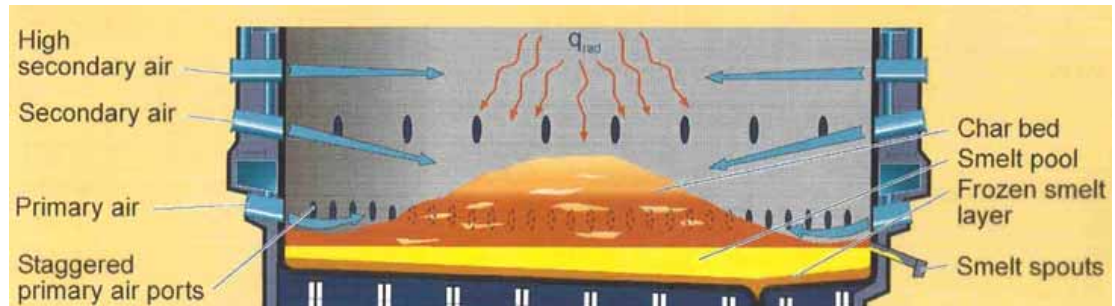
sydän, jonka lämpötila on alle epäorgaanisen aineksen sulamispisteen (noin 760°C). Kerroksella on huono lämmönjohtamiskyky ja se toimii kuin eriste. Sulakeko kelluu nestemäisen sulakerroksen päällä. Aivan pohjan tuntumaan muodostuu korroosiolta suojaava, jähmettyneestä sulasta koostuva kerros. Lämpötila pohjan tuntumassa on $260\ldots340^{\circ}\text{C}$ välillä. Kuvassa 13 on esitetty sulakeolle tyypillinen lämpötilaprofiili. Piste D on keon pinnalla ja piste B jähmettyneen sulakerroksen pinnalta, syvimmältä kohdalta kekoa. Piste C kuvaa muutospistettä, jolloin lämpötila alkaa nousta voimakkaasti. [12, 13]



Kuva 13. Sulakeon lämpötilaprofiili [12].

Sulakeon rakenteen on havaittu vaihtelevan riippuen niin tulipesän pohjan suunnittelusta kuin ajotilanteista. Tyypillinen keko on muodoltaan melko tasainen, $1\ldots2$ metriä korkea ja sivuiltaan kalteva. Pinta on rakenteeltaan kuoppainen ja siinä voi olla paljaita sulalammikoita. Muita havaittuja muotoja ovat kraattereita täynnä oleva keko, joka on korkeimmillaan tulipesän reunoilla, sekä keko jossa on yksi tai useampi kasauma korkeudeltaan $2\ldots4$ metriä. Rakenteeltaan korkeassa keossa voi esiintyä sulasta muodostuneita taskuja keon sisässä, jotka eivät erota keon pinnalle. [9, 20]

Kuvassa 14 on esitetty tyypillinen sulakeon muoto ja rakenne. Tulipesän pohjalle muodostuva keko on yleensä matala ja suurin osa sulasta on keon alla. Keossa oleva hiili on hyvin huokoista ja liikkuvaa. Sula on kauttaaltaan nestemäistä. Tulipesän pohjaan muodostuu jähmettyneestä sulasta suojaava kerros. [13]



Kuva 14. Sulakeon rakenne [11].

Sulakeolla on huomattava massa, jopa 200 tonnia. Keon kokonaismassa voidaan määrittää integroimalla keon paikallinen tiheys yli kokonaistilavuuden. Tämä ei kuitenkaan ole yksinkertaista, koska keko on huomattavan huokoinen ja huokoisuus ei jakaannu tasaisesti korkeuden ja leveyden suhteen. Yleisesti voidaan todeta keon huokoisuuden kasvavan siirryttäessä kauemmas keon pinnalta kohti pohjaa. Huokoisuutta voi esiintyä ainoastaan keon osissa, joissa on hiiltä tai jähmettynyttä sulaa. Nestemäinen sula ei kykene kannattelemaan mitään rakenteita. Huokoisuuden jakaantuminen ja fyysinen rakenne on yleisesti liitetty yhteen kemiallisen koostumuksen jakaantumiseen ja lämpötilojen vaihteluun keossa. [9]

Sulakeossa esiintyvä huokoisuus on sekä makroskooppista että mikroskooppista. Hiili partikkelit muotoutuvat tulipesään ruiskutettavista mustalipeäpisaroista, jotka ovat erittäin huokoisia. Tätä kutsutaan mikroskooppiseksi huokoisuudeksi ja se kehittyy palamisvaiheen aikana. Huokoisuusaste on erittäin korkea, noin 90...95% palamisen paisuttaneista lipeäpisaroista. Huokoisuus kasvaa hiili partikkeleiden palaessa ja sulan muodostuessa. Makroskooppinen huokoisuus aiheuttaa suurempia huokoskokoja ja syntyy yksittäisten hiili partikkeleiden kasaantuessa päällekkäin sekä jähmettyneiden sulakohtien sekoittuessa keskenään ja muuhun kekoon.

Hiilirakenteen murtuessa vapautunut sula muodostaa aluksi pieniä pisaroita keon pintaan. Pisaroiden määrän kasvaessa ne yhtyvät suurimmiksi lammikoiksi ja alkavat muodostaa alaspäin suuntautuvia virtauksia painovoiman vaikutuksesta. Sulaa vapautuu myös jähmettyneen sulan muuttuessa uudelleen sulaksi. Tämä tapahtuu silloin, kun tulipesän yläosasta kekoon pudonnut, jähmettyneestä sulasta koostuva kappale sulaa keon pinnalla nestemäiseksi. Toinen vaihtoehto on, että keon sisässä olevaa jähmettynyttä sulaa tulee näkyviin keon pinnan palaessa ohuemmaksi ja muuttuu lämmönvaikutuksesta nestemäiseksi sulaksi.

Sulan syntymistä ja virtausta tutkittaessa on arveltu sulan ja palavan hiilen välille syntyvän mikroskooppisen ohut, hiiltä suojaava kerros. Tämän on arveltu olevan seurausta sulassa olevien karbonaatin ja sulfaatin reaktioista kiinteän hiilen kanssa, jolloin muodostuu CO ja CO₂ kaasuja, jotka jäävät sulan ja hiilikerroksen väliin. Tämän seurauksena sula virtaa keon pintaa pitkin, eikä läpäise keon pintaa virraten keon läpi.

Sulan varastoituminen kekoon on oleellista tutkittaessa sulavesiräjähdyksen riskiä. Sulan varastoitumisella ja virtauksella on oleellinen vaikutus myös sulan virtaukseen sulakouruissa, liuotussäiliön vaurioitumisen riskiin sekä mahdollisen viskoosisen sulan muodostumiseen. Jähmettyneestä sulasta muodostuneet patoutumat aiheuttavat sortuessaan voimakkaan sulavirtauksen purkautumisen ulos sulakouruissa aiheuttaen sulakourujen ja liuotussäiliön vaurioitumisen.

Tulipesän pohjan suunnittelu vaikuttaa merkittävästi sulan käyttäytymiseen ja sijaintiin. Nykyisillä pohjaratkaisuilla sula kasaantuu tulipesän pohjalle pinnankorkeuden ollessa vain hieman korkeammalla kuin sulakourujen suut. Tulipesän pohja on vesijäähdytetty. Putkien pintaan muodostuu jähmettyneestä sulasta korroosiolta suojaava kerros, joka on noin 0.10 metriä paksu. Sulan virtaus on voimakkainta sulakourujen läheisyydessä.

7.3 Lämmönsiirto

Lähes kaikki sulakeossa tapahtuvat reaktiot ovat endotermisiä eli lämpöä sitovia ja ne ovat voimakkaasti riippuvaisia lämmönsiirrosta. Keon sisässä tapahtuvien reaktioiden nopeuteen vaikuttaa se, kuinka hyvin lämpöä siirtyy keon pinnan läpi. Lämmönsiirron seurauksena syntyvällä lämpötilagradientilla on merkittävä vaikutus keon prosesseihin sekä sen rakenteeseen ja koostumukseen. [9]

Sulakeossa tapahtuu kahden tyyppistä lämmönsiirtoa, ulkoista ja sisäistä lämmönsiirtymistä. Ulkoinen lämmönsiirto on pääasiassa säteilylämmönsiirtoa keon pinnan, tulipesän seinien ja kaasujen välillä. Konvektiolämmönsiirtoa tapahtuu keon ympärillä olevien kaasujen kanssa. Sisäinen lämmönsiirto on konduktiota keon sisältämien materiaalien läpi. Konvektiolämmönsiirtoa esiintyy virtaavassa sulassa. Lämpö siirtyy keon läpi aina tulipesän pohjaputkiin ja sivuseiniin asti.

Ulkoiseen ja sisäiseen lämmönsiirtoon vaikuttaa merkittävästi keon pinnan lämpötila. Syntyvä lämpötilagradientti on riippuvainen pinnan lämpötilan lisäksi sulakeon koosta. Lämpötilagradientti määrittää reaktiopinnan paksuuden ja reaktioiden reaktioasteen.

Lämpötase muodostetaan 1-dimensionaalisesti sulakeon aktiivisen pintakerroksen läpi. Lämpötaseeseen vaikuttavat seuraavat tekijät: palamisessa vapautunut lämpö keon pinnalla, lämpösäteily keon pintaan ja keosta ympäristöön, sulan mukana poistuva lämpö, kaasuista kekoon konduktoitunut lämpö sekä lämmön absorptoituminen endotermisistä kemiallisista ja fysikaalisista reaktioista. Näitä reaktioita ovat sulfaatin ja karbonaatin reduktio, jähmettyneen sulan muutoslämpö nestemäiseksi sekä natriumkloridin (NaCl) ja kaliumkloridin (KCl) höyrystymisessä vapautuva lämpö. Lämpötase on vastaava keon muille kerroksille pois lukien kuitenkin palamisessa vapautunut lämpö keon pinnalla sekä lämpösäteily keon pintaan ja keosta ympäristöön. [9, 16]

7.4 Ainevirrat

Sulakeon rakentumisprosessi on seurasta keon massataseesta ja siinä tapahtuvista muutoksista. Sulakekoon tulevan massan täytyy olla määrällisesti yhtä suuri kuin keosta poistuvan massan määrä, jotta keko säilyy stabiilina. Keko kasvaa hetkellisesti, mikäli kekoon tulevan massan määrä ylittää siitä poistuvan massan määrän ja vastaavasti keko heikkenee, jos massapoistuma on suurempi kuin tulevan massan määrä. Tämä prosessi on aina dynaaminen, koska keon rakenne muuttuu koko ajan. [12]

Sulakekoon kerääntyvät massat ovat lipeäpisaroita useista eri palamisvaiheista, tulipesän seiniltä kekoon valuva lipeä, tulipesän nokalta ja tulistinputkilta tippuva sula sekä kattilan nuohouksen seurauksena kekoon putoava tuhka. Vastaavasti sulakeosta poistuvat massat ovat hapettunut ja kaasuuntunut hiili, keossa loppuun palava orgaaninen aines, sulan virtaus pois sulakouruja pitkin, keosta ilmavirran mukaan tempautuvat lipeäpartikkelit sekä epäorgaanisen aineksen höyrystymisprosessit. [9, 20]

Sulakeon muotoon ja kokoon vaikuttaa merkittävästi sen lipeän määrä, joka on ruiskutettu tai roiskunut ruiskutuksen ja ilmavirtauksen seurauksena seinille. Tämä aines valuu seiniä pitkin tulipesän reunoille ja palaa siellä tai tulee työnnettyksi primääri-ilman vaikutuksesta tulipesän keskustaan. Primääri-ilman määrä ja nopeus onkin toinen merkittävä tekijä sulakeon muodon ja koon muotoutumiselle.

Laajasti tulipesän reunoille levinnyt sulakeko aiheuttaa keon kasaantumisen primääri-ilma aukkojen eteen. Primääri-ilma osuu näin suoraan kekoon ja aiheuttaa voimakasta paikallista palamista. Ilmasuuttimet saattavat leikata kekoon virtauskanavia, joita pitkin ilma kulkee keon läpi. Tämä saattaa aiheuttaa keon kosketusta tulipesän seiniin ilmasuuttimien välissä. Sulakeko voi rakentua myös ilma-aukkojen ympärille muodostaen seinämän, ilma-aukon yläpuolen jäädessä kuitenkin vapaaksi. Tämä voi aiheutua äkillisen alasajon seurauksena tai huonosta palamisilman puhalluksesta.

Tulipesän nokalta sulakekoon putoava aines sisältää todennäköisesti kaliumia ja kloridia, koska ilmavirran mukaansa tempaavan lentotuhkan on havaittu sisältävän näitä aineita. Sulfaatin reduktio on myös voimakkaampaa niissä kohdissa kekoa, jossa on kattilan yläosasta lähtöisin olevaa voimakkaasti hapettunutta epäorgaanista ainesta. Voimakas paikallinen sulfaatin reduktio voi aiheuttaa hiilen loppuun kulumisen.

Sulakeon säätöstrategiat perustuvat keon kasvun ja heikentymisen tarkkailuun. Tekemällä pieniä muutoksia lipeän ruiskutukseen voidaan säädellä keon toimintaa ja saada näin aikaiseksi luonnostaan dynaaminen keko.

8 SULAKEON LÄMPÖTEKNISET OMINAISUUDET

8.1 Sulakeon ominaisuuksia

Sulakeon tärkeimmät lämpötekniset ominaisuudet ovat tiheys, lämmönjohtavuus ja lämpökapasiteetti. Taulukossa 9 on esitetty sulakeon termisiä ominaisuuksia keon rakenteen perusteella.

Taulukko 9. Sulakeon komponenttien lämpötekniisiä ominaisuuksia [12].

Yhdiste	Tiheys ρ [kg/m ³]	Lämpökapasiteetti c_p [J/kg°C]	Lämmönjohtavuus k [W/m°C]	Terminen diffuusiokerroin α [m ² /s]
Epäorgaaninen hiili	400-1330	1254	0.078	$0.5-0.75 \cdot 10^{-7}$
Orgaaninen hiili	290-460	1254	0.28-0.38	$0.5-1.0 \cdot 10^{-6}$
Sula, neste	1923	1338	0.45	$1.81 \cdot 10^{-7}$
Sula, kiinteä	2163	1421	0.882	$2.84 \cdot 10^{-7}$

Sulakeon keskimääräinen lämpötila on noin 800°C ja lämpökapasiteetti 2000J/kg°C. Keskimääräisen tiheyden ollessa noin 1300kg/m³, keon sisältämä lämpöenergia on noin 4200MJ/m². [20]

Keon tiheys muuttuu edettäessä pintakerroksesta keon läpi aina kattilan pohjalla olevaan kiinteään sulakerrokseen asti. Aktiivisen pintakerroksen tiheysjakauma on välillä 290...460kg/m³ ja keon sisäosan 400...1330kg/m³. Keon alla virtaavan sulan tiheys on noin 1923kg/m³ ja kattilan pohjalle muodostuvan, kiinteän sulakerroksen noin 2163kg/m³.

Terminen diffuusiokerroin kuvaa aineen lämmönjohtavuuden suhdetta tilavuudesta riippuvaiseen ominaislämpökapasiteettiin. Mikäli kerroin on suuri, saavuttaa aine nopeasti ympäristön lämpötilan. Tämä on seurausta siitä, että aineen lämmönjohtavuus on suuri verrattuna aineen ominaislämpökapasiteettiin. Sulakeon komponenteista ainoastaan orgaanisella hiilellä on suuri diffuusiokerroin. Orgaaninen hiili muodostaa keon palavan pintakerroksen. Keko itsessään on kuin eriste, koska sen sisältävien komponenttien lämmönjohtavuudet ovat pieniä. Tämän seurauksena

keon jäähtyminen on hyvin hidasta, mikä aiheuttaa alasajotilanteissa taloudellisia menetyksiä tuotannossa.

8.2 Sulan ominaisuuksia

Tulipesän pinta-alaa kohden sulaa on noin 250kg/m^2 . Tähän vaikuttaa voimakkaasti tulipesän pohjaratkaisu. Uusissa, korkealla kuiva-ainepitoisuudella toimivissa kattiloissa sulan lämpötila vaihtelee välillä $800\ldots 850^\circ\text{C}$ ja sulaa muodostuu $0,4\ldots 0,48$ kiloa yhtä mustalipeän kuiva-ainekiloa kohti. Sulan keskimääräisen entalpiain ollessa 1350kJ/kg sulan sisältämä lämpöenergia on noin 340MJ/m^2 . [20]

8.2.1 Entalpia ja ominaislämpökapasiteetti

Sulan sisältämien komponenttien ominaisentalpiat saadaan yhtälöllä

$$e_i = Dh_{S,i} + c_{p,i}(T_{smelt} - T_{ref}), \quad (58)$$

missä e_i = komponentin i entalpia [J/kg]

$Dh_{S,i}$ = komponentin i sulamislämpö [J/kg]

$c_{p,i}$ = komponentin i ominaislämpökapasiteetti [$\text{J/kg}^\circ\text{C}$]

T_{smelt} = sulan lämpötila [$^\circ\text{C}$]

T_{ref} = referenssilämpötila [$^\circ\text{C}$].

Sulavirran entalpia on komponenttien entalpiavirtojen summa

$$H_{smelt} = \sum_{i=1}^n m_i e_i, \quad (59)$$

missä H_{smelt} = sulan entalpia [J]

m_i = komponentin i massaosuus [kg].

Taulukossa 10 on esitetty sulassa esiintyvien komponenttien ominaislämpökapasiteetteja ja sulamislämpöjä. [8, 14]

Taulukko 10. Sulan komponenttien sulamislämpöjä, ominaislämpökapasiteetteja ja sulan komponentin entalpia lämpötilassa 850°C [14].

Yhdiste	$Dh_{s,i}$ [kJ/mol]	$c_{p,i}$ [kJ/mol°C]	e_i (850°C) [kJ/mol]
Na ₂ CO ₃	29.7	0.1586	164.5
Na ₂ S	19.2	0.1164	118.1
Na ₂ SO ₄	23.8	0.1912	186.3
NaCl	28.3	0.0582	77.8
Na ₂ S ₂ O ₃	29.7	0.1332	142.9
K ₂ CO ₃	27.9	0.1596	163.6
K ₂ S	16.2	0.1052	105.6
K ₂ SO ₄	34.4	0.1918	197.4
KCl	14.9	0.0735	77.4
NaBO ₂	33.5	0.1082	125.5
Na ₃ BO ₃	35.5	0.1832	191.2

Muille sulan yhdisteille voidaan käyttää arvoa $Dh_{s,i}$ on 200kJ/kg, $c_{p,i}$ on 0.94kJ/kg°C ja e_i on 1350kJ/kg.

8.2.2 Muodostumislämpö

Sulakomponentin muodostumislämpö on sen muodostavan reaktion yhdisteiden muodostumislämpöjen summa. Taulukossa 11 on esitetty sulassa esiintyvien komponenttien muodostumislämpöjä. [8, 12]

Taulukko 11. Muodostumislämpöjä sulassa esiintyville komponenteille [14].

Yhdiste	Moolipaino	Dh _F (25°C)	
	[kg/kmol]	[MJ/kg]	[kJ/mol]
Na ₂ S	78.04	-4.691	-366.1
Na ₂ SO ₃	126.05	-8.687	-1095
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	-11.373	-1453.3
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

8.2.3 Reduktiolämpö

Käyttämällä taulukon 11 muodostumislämpöjä saadaan sulan komponenttien reduktiolämmöt (taulukko 12).

Taulukko 12. Sulan komponenttien reduktiolämpöjä [14].

Yhdiste	Dh _R [kJ/kg]	Dh _R [kJ/mol]
Na ₂ S	13092	1021.5
NaCl	0	0
Na ₂ SO ₄	0	0
Na ₂ CO ₃	0	0
Na ₂ SO ₃	2325	292.6
Na ₂ S ₂ O ₃	5787	914.2
K ₂ S	9629	1061.1
KCl	0	0
K ₂ SO ₄	0	0
K ₂ CO ₃	0	0
NaBO ₂	0	0
Na ₃ BO ₃	2033	259.8
SO ₂	5531	353.5

8.2.4 Tiheys

Sulan tiheys vaihtelee sulan koostumuksen ja lämpötilan mukaan. Sulfiditeetillä on suuri merkitys sulan koostumukseen, jolloin tiheys voidaan esittää sulfiditeetin ja lämpötilan mukaan (taulukko 13).

Taulukko 13. Lämpötilan ja sulfiditeetin vaikutus sulan tiheyteen [25].

Sulfiditeetti [%]	Lämpötila [°C]	Tiheys [kg/m ³]
10	887	1944
20	849	1933
20	967	1885
40	812	1892
40	849	1875
40	888	1873
40	997	1823
50	1044	1775
60	1002	1770

9 SULAKEOSSA KÄYTÖNAIKANA HAVAITUT ILMIÖT

9.1 Havaitut ilmiöt

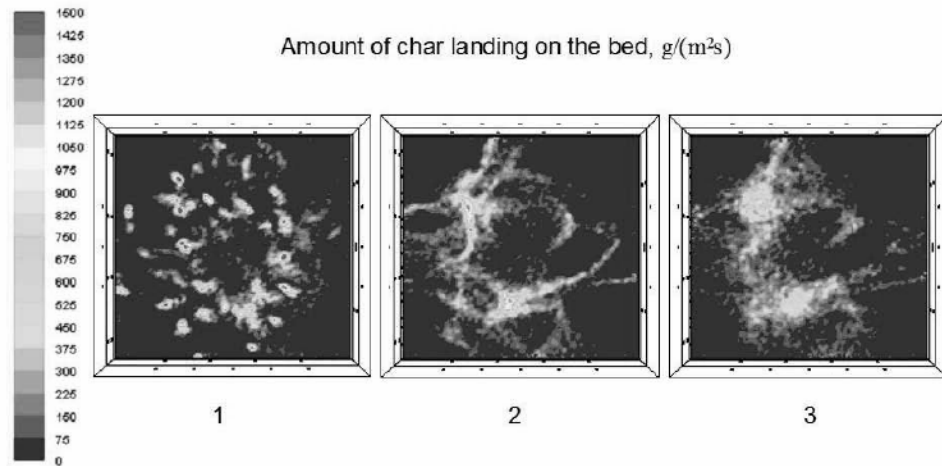
Käytönaikaiset muutokset sulakeossa liittyvät pinnan fyysisen rakenteen muutoksiin sekä sulassa tapahtuviin muodonmuutoksiin. Keon jäähtymisen yhteydessä on toisinaan havaittu tapahtuvan äkillisiä muutoksia, jotka ovat pahimmillaan aiheuttaneet vaaratilanteita.

9.1.1 Sulakeon pinnan muodossa tapahtuvat muutokset

Muutokset massataseessa vaikuttavat sulakeon pinnan rakenteeseen. Keko kasvaa paikallisesti jos kekon saapuvan massan määrä ylittää poistuvan massan määrän ja vastaavasti keko heikkenee jos tulevan massan määrä alittaa poistuvan massan määrän. Sulakeko rakentuu hiilestä, jolloin hiilen kerääntymisessä tapahtuvat muutokset heijastuvat keon muotoon. Keko käyttäytyy epästationaarisesti. Syitä epävakaiseen käyttäytymiseen ei tunneta kunnolla. [28]

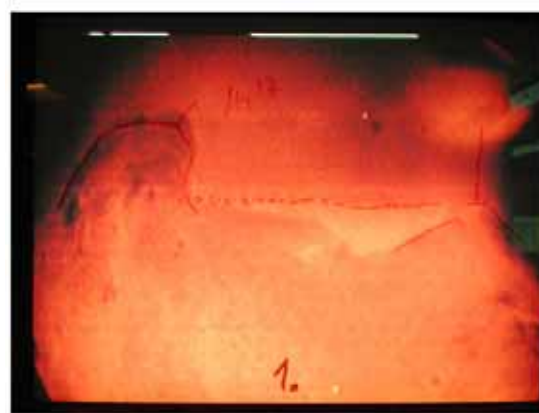
Sulakeon aikariippuvaista muotoa voidaan laskea CFD-mallin avulla. Malli kuvaa keon palamisprosessia hiilen määrässä tapahtuvien muutoksien kautta. Keon lämpötila, hiilen määrän muutokset ja hiilen nettokertymä lasketaan paikallisesti perustuen keon pinnan massa- ja energiataseeseen. Sulakeon pintaan laskeutuvista lipeäpisaroista lasketaan kekon tulevan hiilen ja epäorgaanisten suolojen määrä. Kaasun hetkellinen virtausnopeus ja koostumus vaikuttavat osaltaan keossa tapahtuviin hiilen määrän muutoksiin. Keon palamisprosessiin liittyvät hiilen muutosreaktiot sisältyvät ennusteina malliin. [27, 28]

Lipeäpisan laskeutuminen sulakeon pinnalle on merkittävä tekijä simuloitaessa keon mallia. Pisan laskeutumiseen voidaan vaikuttaa ruiskutusasetuksilla muuttamalla esimerkiksi pisan kokoa ja ruiskutuskulmaa. Kuvassa 15 on esitetty kolmen eri ruiskutusmallin pisaroiden laskeutuminen sulakekoon. Mallit 2 ja 3 ovat jatkuvaruiskutus-malleja ja malli 1 on jaksottainen ruiskutus-malli. [27]



Kuva 15. Mustalipeäpisan laskeutuminen sulakekoon: 1) jaksottainen ruiskutus 11 eri suunnasta, 2) jatkuva ruiskutus vaakasuoralla avautumiskulmalla 120° ja 3) pystysuora ruiskutus avautumiskulmalla 10° .

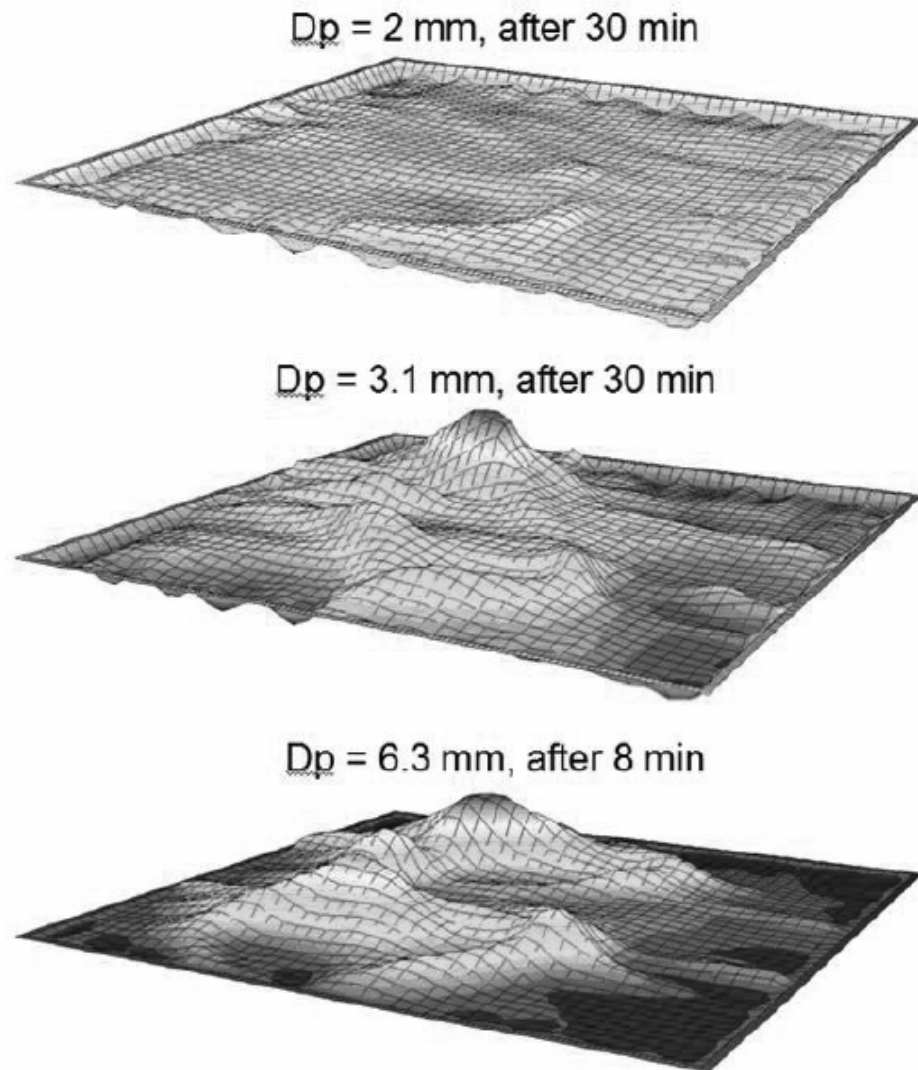
Lipeän kasautuessa tiettyyn kohtaan kekoa muodostuu harjanne, joka kasvaa kunnes ruiskutusasetuksia muutetaan tai harjanteen rakenne murtuu (kuva 16). Harjanteeseen kasautuva aines on paisunutta lipeää, joka muuttuu raskaaksi jos sen annetaan olla paikallaan. [10, 28]



Kuva 16. Paikallisesti muodostunut harjanne [10].

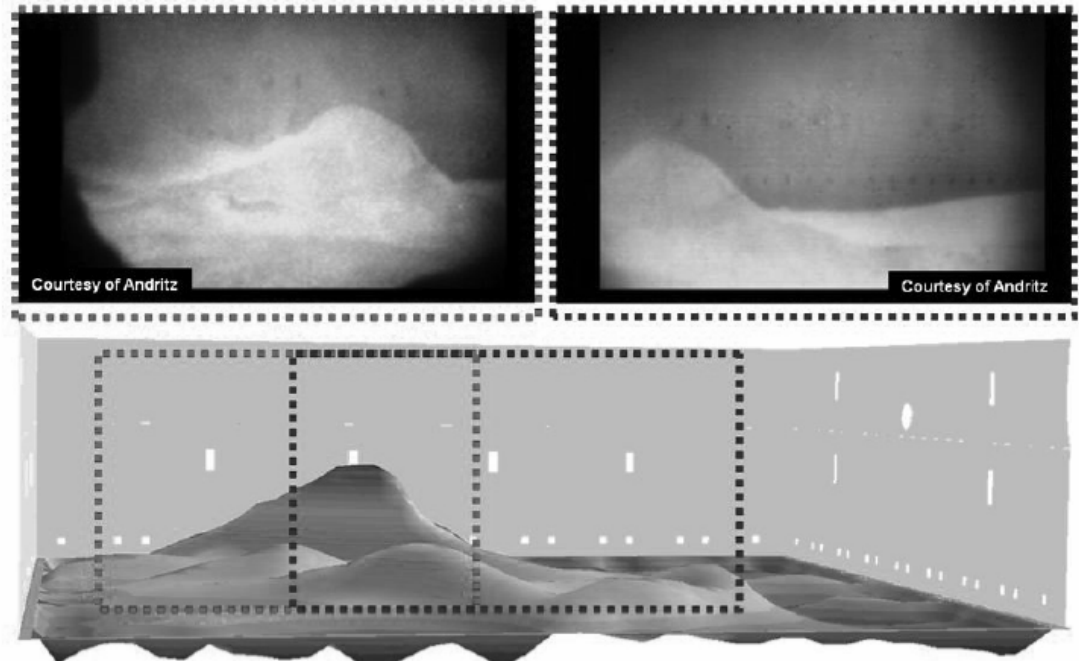
CFD-mallia on käytetty havainnollistamaan lipeäpisan koon vaikutusta syntyvän keon muotoon. Kuvassa 17 on esitetty simuloinnin tulokset pisarakoolla 2mm, 3.1mm ja 6.3mm. Pienimmällä pisarakoolla keko heikkeni lähes tasaiseksi kun se

kahdella muulla pisarakoolla kasvoi selvästi. Suurinta kasvu oli pisarakoolla 6.3mm. Keko ei yhdessäkään tapauksessa saavuttanut annetussa ajassa vakaata rakennetta, vaan se jatkoi muutostaan. Laskennan pohjana käytettiin mallin 2 ja 3 ruiskutusasetuksia. [27]



Kuva 17. Laskennalliset keon muodot käyttäen eri lipeäpisarakokoa.

Verrattaessa simuloitua ja oikeaa keon muotoa havaitaan pisarakoolla 3.1mm saadun mallin vastaavan parhaiten todellista tilannetta (kuva 18). Tulipesäkuvat ovat ylimmäisenä ja simuloitu malli niiden alla.



Kuva 18. Todellisen ja laskennallisen keon muoto.

Toisessa vastaavassa tutkimuksessa käytettiin samoja pisarakokoja mutta aikajaksot olivat pitempiä. Pisarakoolla 6.3mm määrittysaika oli 80 minuuttia, 2mm sekä 3.1mm pisaroilla määrittysaika oli 5 tuntia. Tulokset ovat vastaavat kuin kuvassa 17 on esitetty. Verrattaessa malleja todelliseen sulakekoon havaittiin keon rakenteen muuttuvan aikasyklillä 15...30 minuuttia. Simuloinnissa vastaavaa syklistä käyttäytymistä ei havaittu, vaan keon muoto jatkoi yhtäläistä muutostaan koko määrittysajan. Paras vastaavuus todelliseen kekoon saatiin pisarakoolla 3.1mm kuten toisessakin tutkimuksessa. Lisäksi havaittiin pisarakoolla 3.1mm ja 6.3mm keon kasvunopeuden olevan todellisuudessa suurempi kuin mallissa. Tämä on todennäköisesti seurausta hiilen tiheyden muutoksista, joita mallin avulla on vaikea ennustaa. Malliin syötetään hiilen tiheys oletusarvona koko keon pinnalle, vaikka todellisuudessa tiheysjakauma vaihtelee. Sykliset muutokset ovat seurausta keon ulkopuolisista tai sisäisistä muuttujista. Muutoksien johtuessa sisäisistä tekijöistä, on olemassa mahdollisuus sisällyttää ne malliin. Tämä tarkoittaa keon kemiallisten ja fyysisten prosessien tarkempaa selvittämistä. [28]

9.1.2 Pohjaputkien johtavuus- ja lämpötilapiikit

Tulipesän pohjaputkissa on havaittu korroosiota, jonka aiheuttajaksi ei ole pystytty osoittamaan lämpörasitusta. Tutkimuksissa on todettu mahdolliseksi, että pohjaputkien läheisyyteen muodostuu sulamaista sulaa, joka aiheuttaisi korroosion. Toisena vaihtoehtona on pidetty kattilan vesipesussa muodostuvaa emäksistä pesuvettä, joka kerääntyy pohjaputkien läheisyyteen. Sulan pääkomponentit eivät sula alle 500°C. Näin ollen sulan muodostumiseksi vaaditaan joko hyvin korkeita lämpötiloja tai sellaisten suolojen muodostumista, joilla on matala sulamispiste. [18]

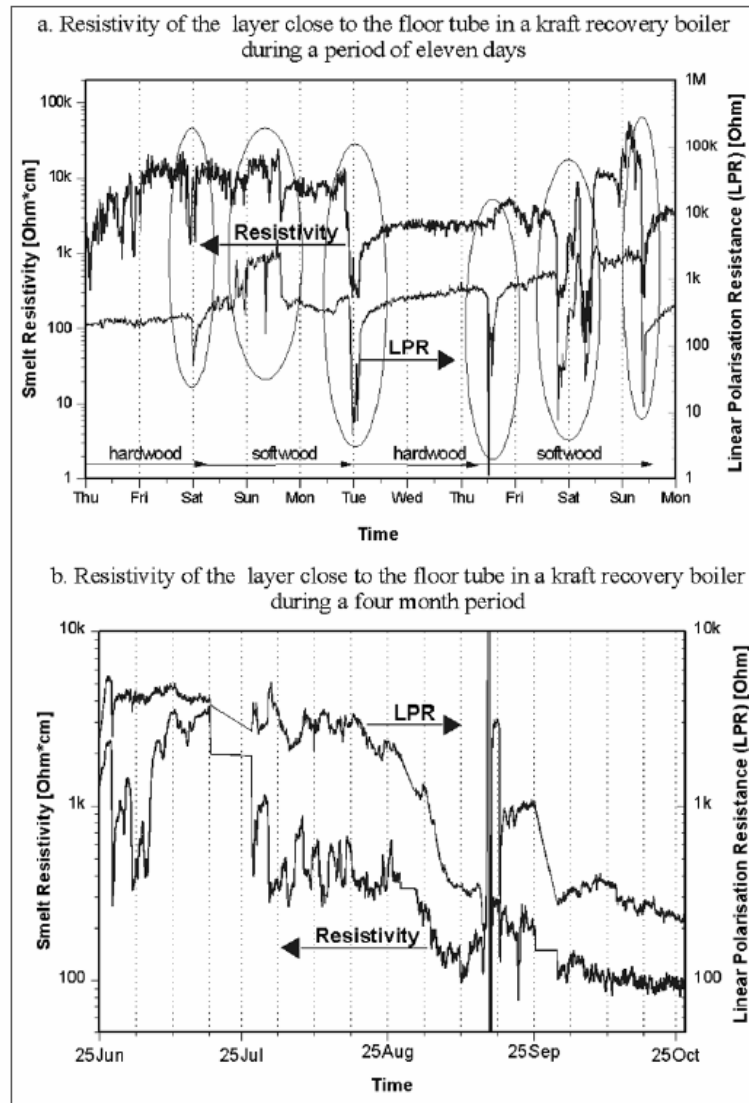
Normaalin käytön aikana tulipesän pohjaputkien oletetaan olevan jähmettyneen sulan peitossa, jolloin putkien lämpötila on noin 300°C. Jähmettynyt sula voi kuitenkin hetkellisesti muuttua sulaksi, jolloin putket paljastuvat voimakkaalle lämmölle. Ilmiö tapahtuu paikallisesti ja vain pienillä alueilla. Laboratoriotutkimuksissa on osoitettu sulan muodonmuutoksen mahdollisesti aiheutuvan kaliumin, rikin ja kloridin rikastumisesta, jolloin sulan sulamispiste alenee merkittävästi. Pohjaputkien läheisyydessä on myös arveltu esiintyvän polysulfidia. [26]

Sulan ominaisuuksia voidaan tarkkailla käyttämällä sähkökemiallisia mittauksia, joissa mitataan sulan ominaisvastusta (sähkönjohtavuutta) sekä lineaarista resistanssijakaumaa (LPR). Lisäksi mitataan lämpötilamuutoksia. Mittausjärjestelmästä saadut tulokset antavat informaatiota, joiden avulla prosessihäiriöiden ja sulakeon kemiallisissa prosesseissa tapahtuvien muutoksien vaikutusta pystytään vertaamaan pohjaputkien halkeiluun ja korroosioon.

Sulan ominaisvastuksen ja LPR:n on havaittu riippuvan voimakkaasti lämpötilasta. Muita vaikuttavia tekijöitä ovat palamiskaasujen CO-pitoisuus sekä mustalipeän lämpötila ja kuiva-ainepitoisuus, jolla on havaittu olevan vaikutusta erityisesti LPR:n.

Käytön aikana suoritettujen mittausten tulokset on esitetty kuvassa 19. Lyhyen aikavälin mittaustuloksista (kuva 19.a) nähdään selkeästi prosessissa tapahtuvat

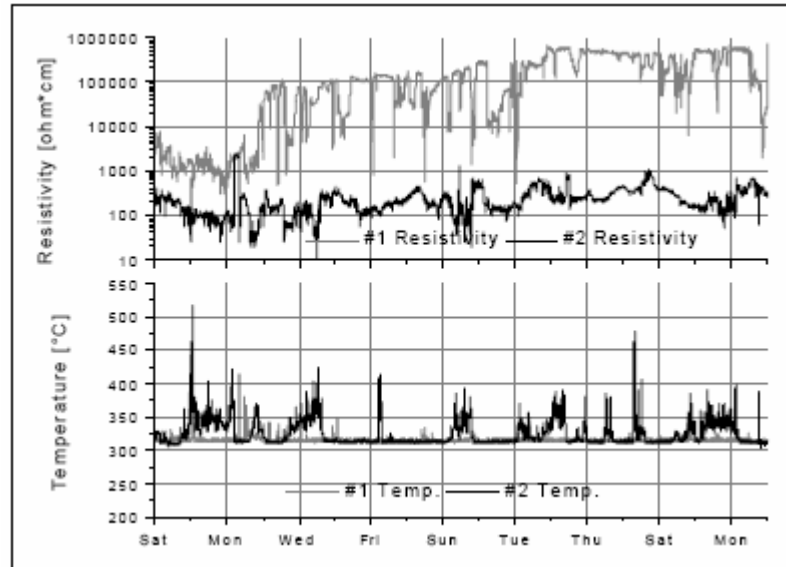
hetkelliset häiriöt LPR:n ja ominaisvastuksen arvojen äkillisenä putoamisena. Pitkän aikavälin tuloksista nähdään selvästi aleneva trendi (kuva 19.b). Tämän voidaan olettaa olevan seurasta pohjan likaantumisesta eli haitallisten suolojen rikastumisesta.



Kuva 19. Ominaisresistanssi lähellä pohjaputkien pintaa käytön aikana [18].

Kuvasta 20 nähdään, kuinka ominaisvastuksen ja lämpötilan arvot vaihtelevat suuresti riippuen mittauspisteiden sijainnista. Alhaiset arvot voivat ilmaista sulan muodonmuutosta. Näissä kohdissa havaittiin myös esiintyvän halkeilua putkien pinnoissa. Voimakkaasta riippuvuussuhteesta huolimatta ei lämpötilassa aina tapahdu

muutosta vastusarvojen pudotessa. Tutkimuksien aikana on havaittu, että mittaussjärjestelmä on saattanut reagoida ennen kuin lämpötila on muuttunut. Lisäksi on ollut tilanteita, joissa lämpötila ei ole muuttunut ollenkaan, vaikka vastusarvoissa on tapahtunut suuria muutoksia.



Kuva 20. Mittaustulokset kahdesta kohdasta tulipesän pohjaa normaalikäytön aikana.

Käytön aikaiset prosessihäiriöt näkyvät selvästi kaikissa mittaustuloksissa. Tärkeimpänä havaintona voidaan pitää ominaisvastuksen ja LPR:n keskinäistä korrelointia, jolloin voidaan olettaa paikallisesti esiintyvän sulan päässeeseen kosketuksiin pohjaputkien kanssa. Tällaiset muutokset prosessissa voivat vaikuttaa sulakeon ominaisuuksiin, kuten kemialliseen koostumukseen ja tiheyteen.

9.1.3 Pikajäähdytyksen yhteydessä havaitut muutokset

Natriumbikarbonaatti-jäähdytysmenetelmän käytön yhteydessä on tapahtunut muutamia, pienimuotoisia sulavesiräjähdyksen kaltaisia onnettomuuksia, joissa keon on todettu olleen riittävän jäähtynyt ennen kattilan vesipesun aloittamista. Tämä on aiheuttanut keskustelua menetelmän luotettavuudesta.

Esimerkkitapauksena vuonna 2003 tapahtui sulavesiräjähdyksen tyyppinen purkaus keossa kattilan vesipesun aikana. Kattila on kapasiteetiltaan verrattain suuri ja sen tulipesä on kooltaan noin 10 x 10 metriä. Räjähdyks tapahtui tulipesän vasemmassa takanurkassa, tulipesän nokan alla. Räjähdyksiä tapahtui kaikkiaan kaksi kappaletta ja ne olivat ajallisesti hyvin lähellä toisiaan. Suuremmilta vahingoilta kuitenkin vältyttiin. [17]

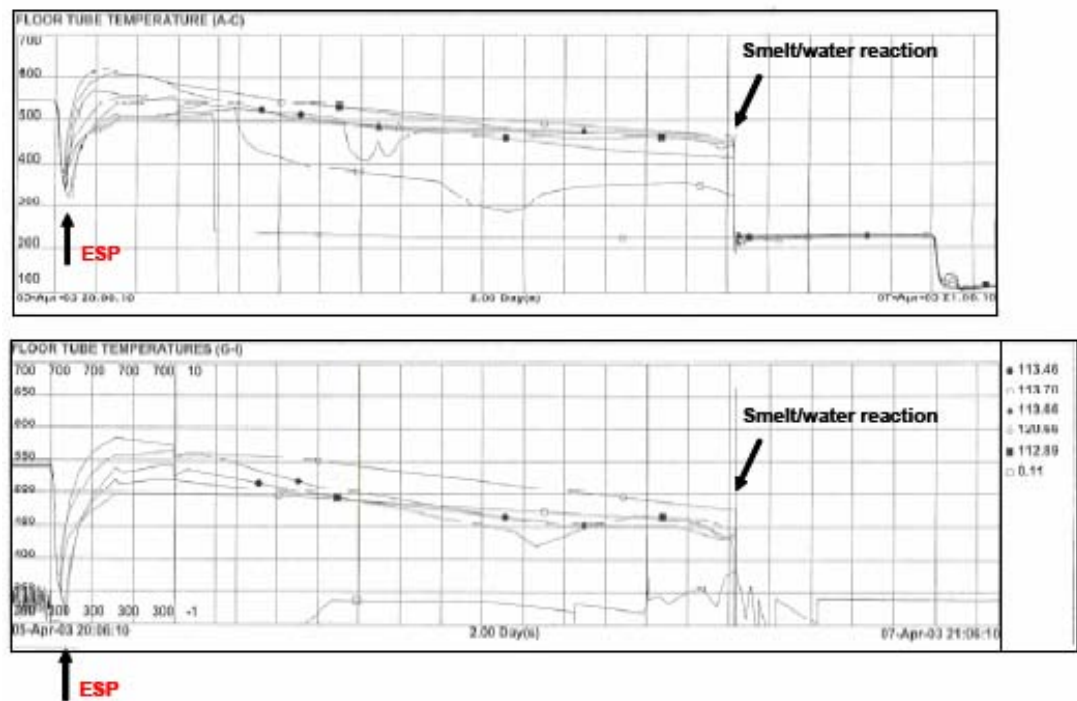
Räjähdyksestä syntynyt voima purkautui pääasiassa suoraan ylöspäin. Kekoon oli muodostunut kraatteri (kuva 21). Keko ei ollut kooltaan kovin suuri, jäähdytyksen alkaessa keko oli noin 0.3...0.6 metriä korkea, muodoltaan suhteellisen tasainen ja sijaitsi juuri primääri-ilma aukkojen alla. Tulipesän nurkissa oli joitakin kasaumia.



Kuva 21. Sulakekoon syntynyt kraatteri.

Suurin osa bikarbonaatista ruiskutettiin tulipesään kahdesta, vastakkain sijaitsevista miesluukuista. Bikarbonaattia ruiskutettiin aluksi paljaisiin sulalammikoihin, jolloin sula leviää ja jäähtyy. Muutaman tunnin kuluttua jäljellä oli hehkuva keko, johon ruiskutettiin lisää bikarbonaattia. Primääri-ilma aukkoja ei käytetty ruiskutukseen.

Tulipesän pohjaputkien lämpötilat hetkeä ennen alasajoa ja räjähdysen jälkeen on esitetty kuvassa 22. Putkien lämpötilat ovat vakaat (550°F, eli noin 288°C) ennen alasajoa, tämän jälkeen lämpötilat putoavat jyrkästi alasajon seurauksena. Lämpötilat putoavat 320...350°F (160...177°C) noin puolessa tunnissa, jonka jälkeen lämpötilat nousevat äkillisesti jopa 620°F (327°C) muutama tunti alasajon jälkeen. Lämpötilapiikin jälkeen lämpötilat putoavat tasaisesti saavuttaen arvon 440...450°F (227...232°C). Juuri ennen räjähdysen tapahtumista lämpötilat putoavat äkillisesti, mikä on seurausta kattilan vesitäytön alkamisesta veden virratessa pohjaputkiin.



Kuva 22. Tulipesän pohjaputkien lämpötilat.

Lämpötilojen putoaminen alasajon seurauksena on seurausta saturaatiolämpötilan putoamisesta kattilan paineen pudotessa. Lämpötilapiikit syntyvät putkien kuivuessa ja putkien metallin kuumetessa uudelleen. Pohjaputkien kuivuminen hidastaa keon jäähtymistä merkittävästi. Pohjaputkien kuivumista tapahtuu ajoittain alasajon yhteydessä.

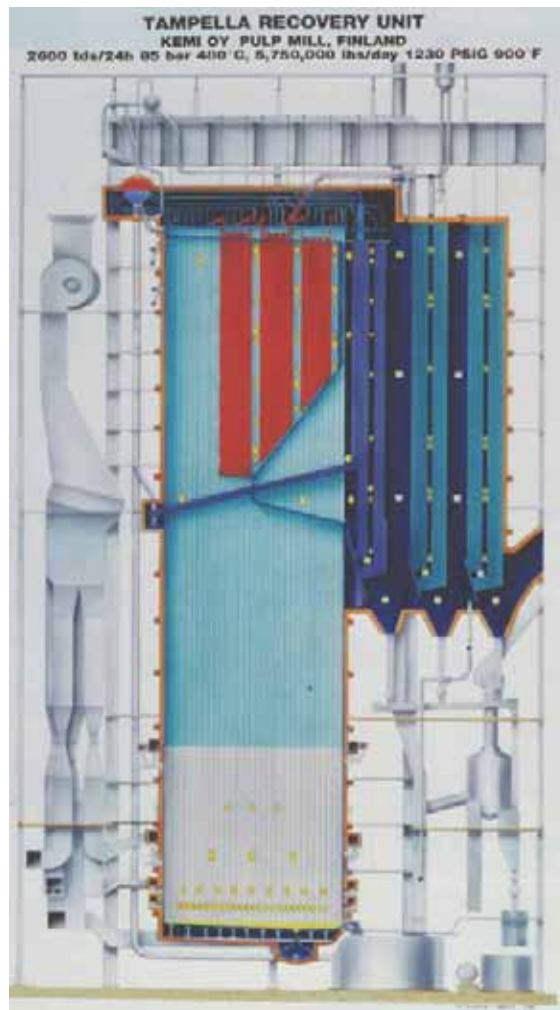
Keon jäähtymistä seurattiin 12 termoelementillä. Saadut lämpötilat olivat välillä 500...600°F (260...316°C), eli selvästi alle kriittisen lämpötilan jolla kattilan vesipesu voidaan aloittaa. Lämpötilamittauksia ei kuitenkaan pystytty tekemään kaikkialta keosta.

Pohjaputkien lämpötiloista suurin osa oli noin 450°F (232°C) kattilan vesipesun alkaessa ja pysyivät tasaisesti välillä 400...450°F (204...232°C) noin minuutti ennen räjähdysen tapahtumista. Tässä ajassa tulipesään oli virrannut jo suuri määrä pesuvettä josta osa oli kerääntynyt keon pinnalle. Veden ei ollut kuitenkaan mahdollista saavuttaa pohjaputkia.

Kattilaa alettiin täyttää vedellä samaan aikaan pesun kanssa. Ekonomaiseri täyttyi, jonka jälkeen vesi virtasi lieriön kautta tulipesän pohjaputkiin. Räjähdys tapahtui minuutin sisällä siitä, kun vesi saavutti pohjaputket ja putkien lämpötilat putosivat. Äkillinen lämpötilan muutos on voinut aiheuttaa lämpötilashokin, jonka seurauksena keon pinnalla ollut vesi on päässyt kosketuksiin sulan kanssa aiheuttaen räjähdysen.

9.2 Kemin soodakattilassa tapahtunut sulavesiräjähdyks

Botnian soodakattilalla Kemissä (kuva 23) tapahtui helmikuussa 2008 kattilan vaurioitumiseen johtanut sulavesiräjähdyks. Kattilan ajotilanne oli normaali, lipeän poltto 33l/s ja höyryn tuotanto 120kg/s, kunnes tulipesän veto heilahti ja samalla savukaasupuolen ohjaukset menivät täysille. Kattilan lipeäkuormaa pienennettiin tukien samalla öljyllä. Noin puolen tunnin kuluttua tästä, jolloin lipeäkuorma oli 11kg/s, syöttövesihöyryero alkoi kasvaa voimakkaasti 13kg/s ja kattila ajettiin pikasulkuun. [33]



Kuva 23. Kemin soodakattila.

Kattilan vesipesu aloitettiin, kun kattilan alasajosta oli kulunut noin 9 tuntia. Ensimmäisenä pestiin ekonomaiserit ja keittopinta. Kattilan takavetoa pestiin yhteensä 8 tunnin ajan. Tulistimien vesipesu aloitettiin primääritulistimelta tulipesän tarkastuksen jälkeen. Tällöin alasajosta oli kulunut noin 17 tuntia. Tulistinta pestiin noin tunnin ajan, jonka aikana vesi juoksi tulipesästä liuotussäiliöön. Tämän jälkeen siirryttiin pesemään sekundääritulistinta. Pesun aikana tulistimesta irtosi paljon tuhkamöykkyjä ja tulipesästä kuului räjähdysenomainen ääni, jonka yhteydessä tulipesän heikkonurkka avautui paineen vaikutuksesta (kuva 24). Aikaa alasajosta oli ehtinyt tällöin kulua noin 18 tuntia.



Kuva 24. Kattilan avautunut heikko nurkka.

Kattilarakennus oli tyhjennetty varatoimenpiteenä pesun ajaksi. Tulipesän pohjan tarkastuksessa havaittiin takaseinän vasemmassa nurkassa noin 10m² alue, joka oli painunut kuopalle ja pirstoutunut räjähdysen vaikutuksesta. Tulipesän lisäksi kattilassa todettiin tulistinvaurio.

9.3 Muutosilmiöitä aiheuttavia tekijöitä

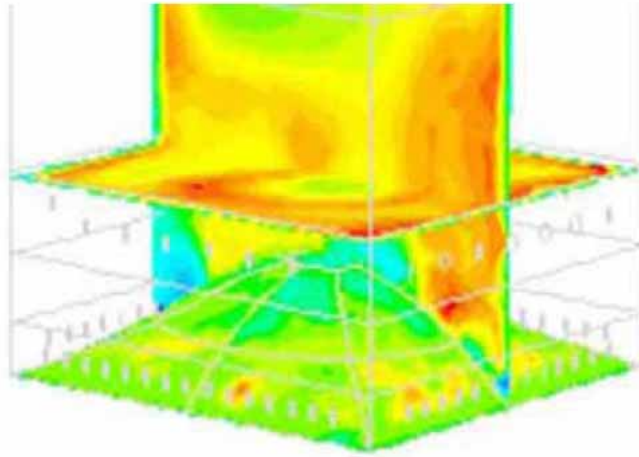
Sulakeossa tapahtuvat muutosilmiöt johtuvat keon sisäisistä muutoksista että ulkoapäin tulevista muutostekijöistä. Tällaisia tekijöitä ovat esimerkiksi keossa tapahtuvat kemialliset ja fyysiset prosessit sekä ajotilanteiden seurauksena tapahtuvat muutokset.

Keon sisäiset muutokset ovat lähtöisin keossa tapahtuvista kemiallisista prosesseista, jotka aiheuttavat muutoksia niin lämpöteknisesti kuin fyysisesti. Näitä muutosprosesseja ei toistaiseksi tunneta kovinkaan hyvin. Keossa tiedetään kuitenkin vallitsevan lämpötilaeroja, jotka aiheuttavat erilaisia lämpöjännityksiä. Lisäksi keossa tapahtuu rakennemuutoksia muun muassa tiheysjakauman muutoksien seurauksena. Erilaisten muutosten seurauksena keon sisässä oleva sulamöykky voi esimerkiksi sulaa keon läpi muuttaen keon tasapainoa.

Kekoon ulkoapäin vaikuttavia tekijöitä ovat esimerkiksi tulistimilta putoava tuhkamöykky, joka osuessaan keon pintaan muuttaa keon pinnan muotoa sekä siinä tapahtuvia prosesseja. Pudonnut möykky aiheuttaa keon pintaan kraatterin, joka paljastaa keon sisäosaa. Tällaiset muutokset ovat äkillisiä ja aiheuttavat voimakkaita muutoksia keon tasapainossa. Ajotilanteista johtuvat muutokset heijastuvat myös voimakkaasti keoon aiheuttaen muutoksia sen toiminnassa. Yleisin muutos on keon koossa tapahtuvat muutokset kattilan kuormassa tapahtuvien muutoksien seurauksena. Lipeän ruiskutusasetuksissa tapahtuvat muutokset vaikuttavat sekä keon muotoon että siinä tapahtuvien reaktioiden voimakkuuteen.

10 SULAKEON JÄÄHTYMINEN

Soodakattilan sulakeon jäähtymistä on tutkittu paljon ja keosta on tehty myös aikariippuvainen CFD-kekomalli, jonka tarkoituksena on kuvata keon lämpötilajakaumaa ja pinnan muotoja. Kuvassa 25 on esitetty Åbo Akademin kehittämä kekomalli.



Kuva 25. Kekomalli [32].

Kekomallin ongelmana on, että se sisältää vain aktiivisella pinnalla tapahtuvia muutoksia. Keon passiivisessa sisäosassa tapahtuvat muutokset ja niiden vaikutus kekoon ovat toistaiseksi vielä selvittämättä. Kekomallia on käsitelty aiemmin kappaleessa 10.

Sulakeko sisältää paljon lämpöenergiaa, mutta sen jäähtyminen on hyvin hidasta keon huonon lämmönjohtavuuden takia. Mitatut jäähtymisnopeudet ovat olleet $1.5 \dots 11^\circ\text{C}/\text{m}^2$. Lämpöä pystytään poistamaan keon pinnalta noin $200 \dots 4000 \text{W}/\text{m}^2$, pohjalta $1000 \dots 4000 \text{W}/\text{m}^2$ ja sulana $45\,000 \text{W}/\text{m}^2$. [32]

10.1 Jäähtymisen teoria

Sulakeon jäähtyminen on ollut ongelmallista erityisesti tilanteessa, jossa kattila on jouduttu ajamaan alas hätäpysäytyksellä. Tällöin tulipesän pohjalle saattaa jäädä suuri keko, joka voi sisältää runsaasti sulaa. Tärkeintä on estää veden ja sulan mahdollinen kontakti toisiinsa. Tämä onnistuu parhaiten siten, että keon toimintaa häiritään mahdollisimman vähän. Keon annetaan jäähtyä ja kaiken sulan jähmettyä ennen kattilan vesipesun aloittamista räjähdysvaaran välttämiseksi. Hätäpysäytyksessä polttoaineen syöttö lopetetaan ja suurin osa kattilassa olevasta vedestä kuivuu. Keon pinta jäähtyy keon yläpuolisten kaasujen konvektion kautta ja pohjaputkien lämpötila putoaa veden normaaliin kiehumispisteeseen. Ulkoiset muutokset tapahtuvat hyvin nopeasti verrattuna keon jäähtymiseen kuluvaan aikaan. [5, 13]

Sulakeon jäähtymiseen kuluva aika aiheuttaa usein ongelmia tehtaalla. Jäähtymisen kestoon vaikuttavat suuresti keon koko ja rakenne. Keon lämpötilaprofiilia voidaan mallintaa niin kutsutun ADL-mallin avulla. Mallin perustana on yksi-dimensionaalinen lämmönjohtuminen, jossa tarkastellaan lämpötilan muutosta kiinteän tasa-aineisen kappaleen sisällä kun toinen kappaleen reuna alkaa jäähtyä. Keko ajatellaan levynä, jossa lämmönsiirtoa tapahtuu vain pystysuunnassa. Pinnan lämpötila paljastumisen jälkeen voidaan laskea yhtälöllä

$$\frac{T(x,t) - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right\} + \exp\left\{\frac{hx}{k} + \frac{h^2 \alpha t}{k^2}\right\} \left[1 - \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} + \frac{h\sqrt{\alpha t}}{k}\right\}\right] \quad (60)$$

missä $T(x,t)$ = lämpötila syvyydessä x ja ajassa t [K]

T_{∞} = ympäristön lämpötila [K]

T_0 = pinnan lämpötila [K]

x = syvyys pinnasta tulipesän pohjaan [m]

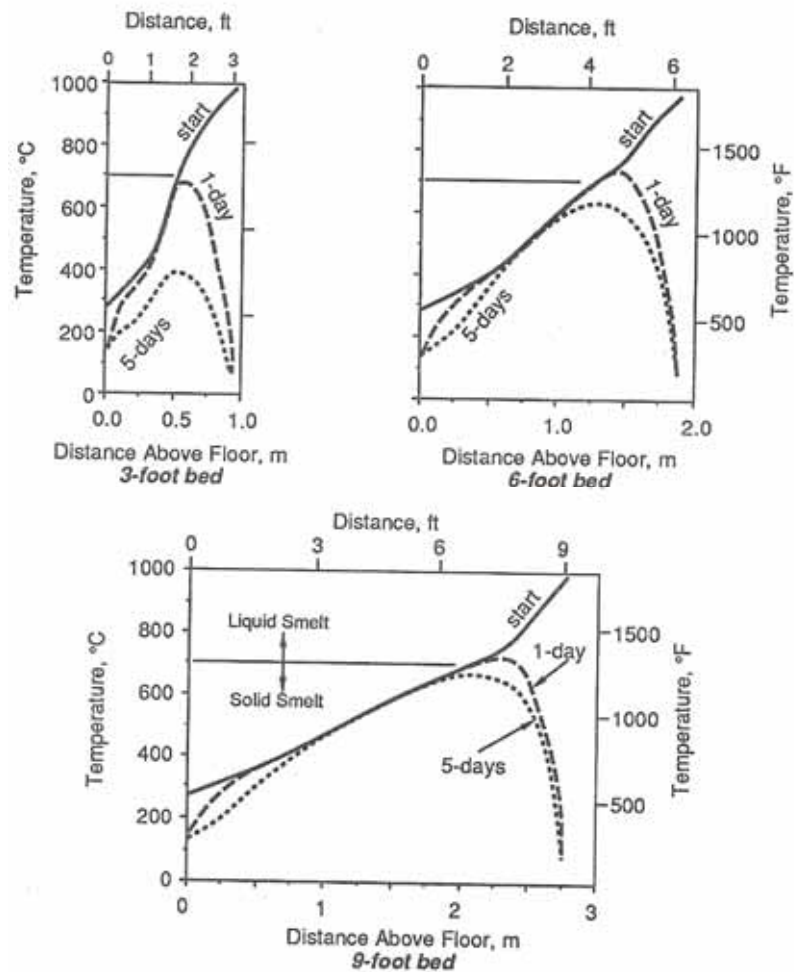
t = aika [s]

α = termien diffuusiokerroin pinnan materiaalille [m^2/s]

h = lämmönsiirtokerroin [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]

k = lämmönjohtavuus pinnan materiaalille [W/mK].

Yhtälö (60) sisältää vain kolme tärkeää muuttujaa, jotka ovat k , h ja α . Muuttujia on kuitenkin vaikea määrittää, koska keossa olevien materiaalien ominaisuudet vaihtelevat sen mukaan, missä kohti kekoa ne sijaitsevat. Materiaaleille voidaan kuitenkin määrittää ominaisarvoja keon syvyyden mukaan. Kuvassa 26 on esitetty yhtälöön (60) perustuvan laskennan tulokset kolmelle eri keolle, joiden syvyydet ovat 1, 2 ja 3 metriä (3, 6 ja 9ft).



Kuva 26. Jäähtymisen lämpötilaprofili kolmelle keolle [5].

Kuvassa 26 start-käyrä kuvaa keon lämpötilagradientin muutosta. Keon pinnan lämpötilaksi valittiin 982°C (1800°F) ja pohjan 300°C (570°F). Vaakasuora viiva 700°C (1300°F) kohdalla kuvaa likimääräisesti nestemäisen ja kiinteän sulan rajapintaa. Jokaisessa profiilissa on lisäksi esitetty kaksi täydentävää käyrää yhden

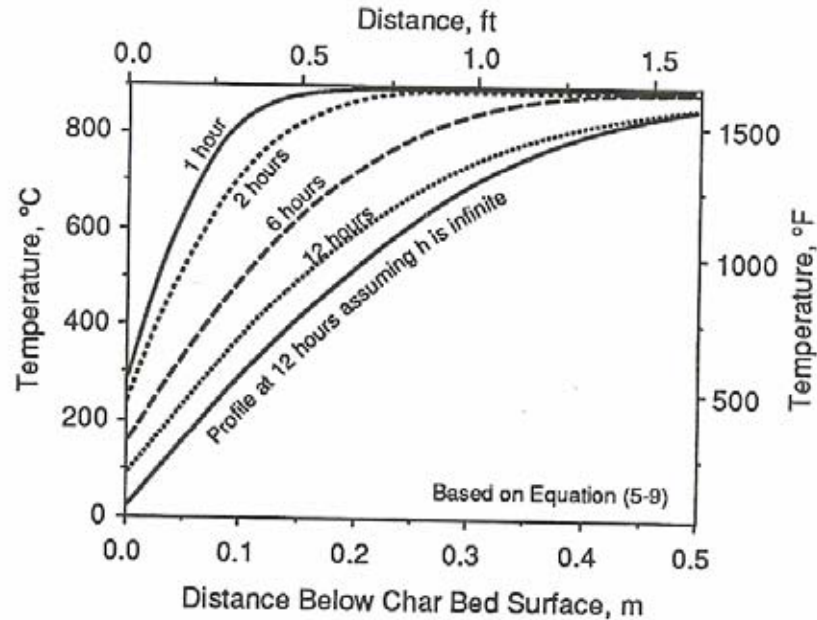
päivän ja viiden päivän kuluttua jäähtymisen aloittamisesta. Laskennalla saatu lämpötila oli alle 700°C (1300°F) yhden metrin korkuisessa keossa yhdessä päivässä, kahden metrin korkuisessa keossa vastaavasti 2.4 päivässä ja kolmen metrin keossa 2.7 päivässä. Tällöin jäähtyminen oli laskennan mukaan saavuttanut tilan, jossa kaikki sula aines on muuttunut kiinteäksi.

Lämmönsiirtokertoimella h on käytännössä alin raja-arvo, joka on lähellä arvoa $10\text{W/m}^2\text{°C}$ liittyen vapaaseen konvektioon alhaisen lämpötilan vallitessa. Kertoimen ylempi raja-arvo on läheisessä yhteydessä keon pinnan jäähtymisen keskiarvoon, jolloin kerroin lähestyy ääretöntä. Kertoimen merkitys keon jäähtymiseen pienenee edettäessä syvemmälle sulakeon pinnasta. Keon pinta jäähtyy lähelle ympäristön lämpötilaa suhteellisen nopeasti. Keon sisässä jäähtyminen on hyvin hidasta.

Yhtälö (60) voidaan määrittää yksinkertaisemmin olettaen lämmönsiirtokertoimen h olevan niin suuri, ettei se olennaisesti vaikuta keon lämpötiloihin. Tällöin yhtälöksi saadaan

$$\frac{T_{(x,t)} - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = \text{erf} \left\{ \frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} \right\} \quad (61)$$

Kuvassa 27 on esitetty yhtälöön (60) perustuen saadut tulokset 1, 2, 6 ja 12 tunnin kuluttua kattilan pysäytyksestä. Laskennassa on käytetty lämmönsiirtokertoimelle h arvoa $10\text{W/m}^2\text{°C}$, T_{∞} on 20°C ja T_0 on 900°C. Kuvassa on lisäksi esitetty 12 tunnin käyrä olettaen lämmönsiirtokertoimen lähestyvän ääretöntä (yhtälö 61).



Kuva 27. Sulakeon lasketut lämpötiläkäyrät jäähtymisen aikana [5].

Sulakeko jäähtyy hitaasti huonon lämmönjohtavuuden takia. Suuret sulakertymät hidastavat osaltaan keon jäähtymisprosessia. Kolme tärkeintä keon jäähtymisaikaan vaikuttavaa tekijää ovat keon sisältämän materiaalin terminen diffuusiokerroin, keon syvyys sekä keossa olevan sulan määrä. Termiseen diffuusiokertoimeen voidaan vaikuttaa hyvin vähän. Keon syvyyteen ja siinä olevaan sulan määrään voidaan vaikuttaa suoraan tulipesäsunnittelulla, erityisesti sulakourujen sijainnilla ja rakenteella. Keon syvyyteen ja kokoon voidaan lisäksi vaikuttaa palamisilmojen jaolla. Tehokkain keino lyhentää jäähtymiseen kuluva aikaa on ylläpitää käytön aikana suhteellisen pieni keko.

11 SULAKEON JÄÄHTYMISEN MALLINNUS

11.1 1-dimensionaalinen jäähtymismalli

Sulakeon jäähtymisen mallinnus perustuu StoraEnso oy:n Oulun soodakattilasta saatuun mittausraporttiin (Liite 1.), joka on tehty soodakattilan alasajon yhteydessä. Raportissa on mitattu sulakeon lämpötilaa kahdesta eri kohdasta kekoa sekä pohjaputkien lämpötiloja kahdeksasta eri mittauspisteestä.

Oletetaan sulakeon olevan 0.6 metriä korkea ja muodoltaan symmetrinen. Keon sisässä ei oleteta tapahtuvan lämpöä kuluttavia reaktioita. Valitaan tutkittavaksi aikaväliksi 0...12 tuntia. Lisäksi oletetaan keon lämpötilamittaus 1 olevan lähellä keon pintaa ja lämpötilamittaus 2 olevan keskellä kekoa. Pohjaputkien lämpötilamittauksista valitaan laskennan pohjaksi mittaus 1. Laskennassa käytetyt alkuarvot on esitetty taulukossa 14.

Taulukko 14. Alkuarvot.

Tiheys ρ	1250kg/m ³
Ominaislämpökapasiteetti c_p	1250J/kg°C
Kiinteän sulan tiheys ρ	2163kg/m ³
Kiinteän sulan ominaislämpökapasiteetti c_p	1421J/kg°C
Arvioitu lämpötilamuutos syvyydessä 0.3m ΔT	40°C
Syvyys x	0.3m
Kiinteän sulan lämmönjohtavuus k	0.882W/m°C
Arvioitu lämmönjohtavuus arvo k	0.45W/m°C
Arvioitu pinnan jäähtyminen 12 tunnin aikana ΔT	200°C
Keon pinnan lämpötila T_0	770°C
Ympäristön lämpötila T_∞	30°C

Keon lämpötilajakauman laskemiseksi käytetään yhtälöä (60). Kuvasta 27 voidaan arvela keon jäähtyvän noin 40°C tunnissa syvyyden ollessa 0.3 metriä. Tällöin voidaan arvioida keosta poistuvan lämpömäärän suuruus yhtälöllä

$$Q = \rho \cdot c_p \cdot V \cdot \Delta T, \quad (62)$$

missä Q = lämpömäärä [J]

ρ = tiheys [kg/m^3]

c_p = ominaislämpökapasiteetti [$\text{J}/\text{kg}^\circ\text{C}$]

V = tilavuus [m^3]

ΔT = lämpötilamuutos [$^\circ\text{C}$].

Yhtälö (62) voidaan esittää myös muodossa

$$\frac{Q}{A} = \rho \cdot c_p \cdot x \cdot \Delta T, \quad (63)$$

missä A = pinta-ala [m^2]

x = syvyys [m]

ΔT = lämpötilamuutos syvyydessä x [T].

Lämpövirta saadaan yhtälöstä (63) jakamalla lämpömäärä ajalla

$$\phi = \frac{Q}{t}, \quad (64)$$

missä ϕ = lämpövirta [W]

t = aika [s].

Keon pinnan keskimääräinen lämmönsiirtokerroin h voidaan alustavasti arvioida yhtälöllä

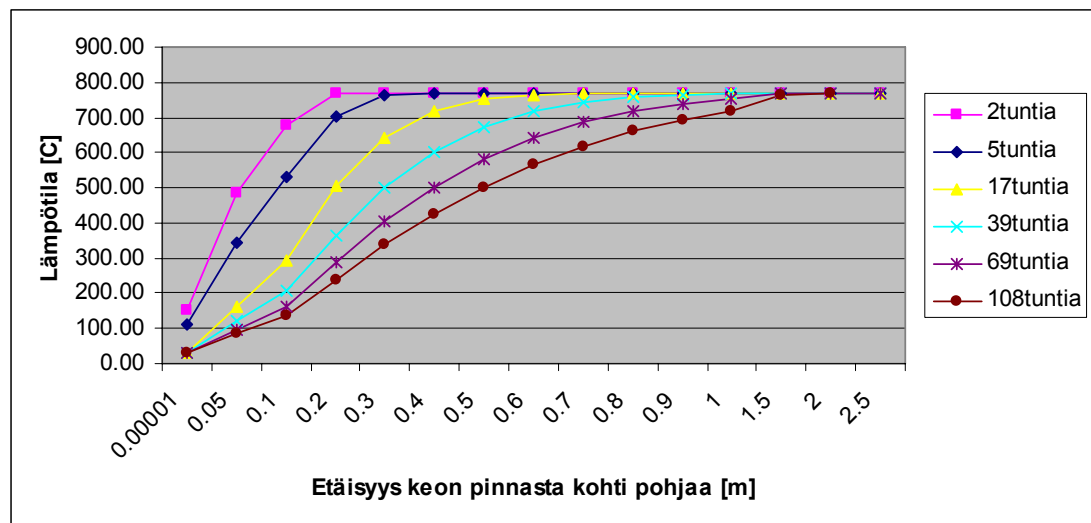
$$\phi = h\Delta T, \quad (65)$$

missä h = lämmönsiirtokerroin [$\text{W}/\text{m}^2^\circ\text{C}$]

ΔT = lämpötilamuutos keon pinnalla [$^\circ\text{C}$].

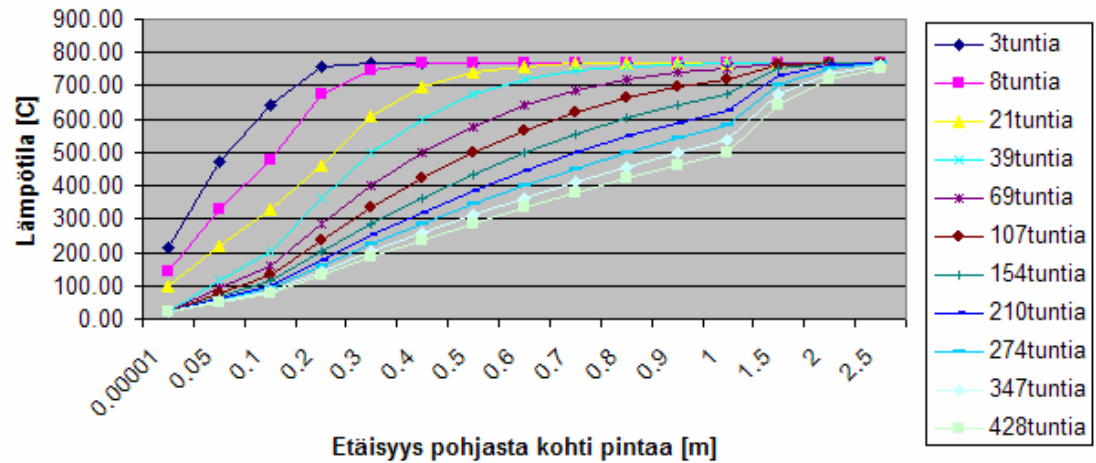
Sulakeon pinnasta poistuvaksi lämpövirraksi saadaan noin 5.5 kW/m^2 ja lämmönsiirtokerroimen h arvoksi $27.5\text{ W/m}^2\text{°C}$.

Keon lämpötilajakauma saadaan yhtälön (60) avulla syöttämällä alkuarvoksi edellä laskettu lämmönsiirtokerroimen h arvo sekä arvioimalla termisen diffuusiokerroimen α arvo. Muuttamalla termisen diffuusiokerroimen arvoa ja vertaamalla laskentatuloksia (Liite 2.) mitattuihin lämpötiloihin saadaan iteroitua arvio keon jäähtymismallille. Keon termisen diffuusiokerroimen α arvoksi saadaan $3.9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Termisen diffuusiokerroin vaikuttaa lähinnä vain keon sisäosan lämpötiloihin, kun taas lämmönsiirtokerroin h vaikuttaa lähinnä vain keon pintakerrosten lämpötiloihin. Kuvassa 28 on esitetty laskennan tulokset.



Kuva 28. Keon lämpötilajakauma pinnasta kohti pohjaa.

Keon pohjan lämpötilaprofiili saadaan, kun tehdään sama laskenta olettaen keon pohjan alkavan jäähtyä pohjaputkien vaikutuksesta (Liite 2.). Tällöin ympäristön lämpötila T_∞ on pohjaputkien lämpötila, joka on noin 23°C . Lämmönjohtavuudelle k käytetään kiinteän sulan arvoa $0.882 \text{ W/m}^\circ\text{C}$. Muut arvot säilyvät samoina. Kuvassa 29 on esitetty laskennalla saatu lämpötilajakauma.



Kuva 29. Keon lämpötilajakauma pohjasta kohti pintaa.

Sulakeon jäähtyminen alle 500°C on esitetty taulukossa 15. Keon jäähtyminen alle 500°C on kriittinen piste, jolloin sulavesiräjähdyksen vaaraa ei ole. Tällöin kaikki keossa ollut sula on varmasti kiinteässä olomuodossa.

Taulukko 15. Keon jäähtymisaika lämpötilaan alle 500°C.

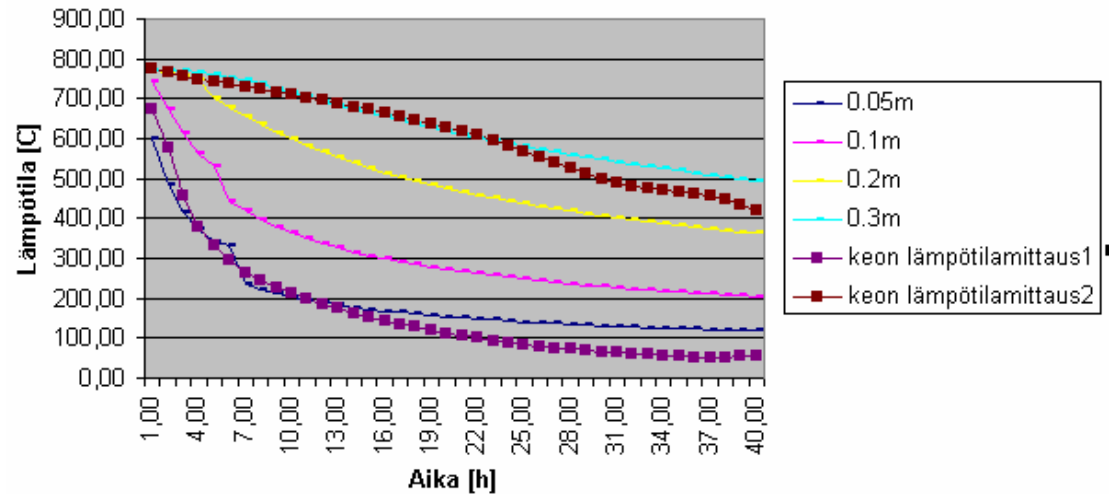
Etäisyys pohjasta kohti pintaa [m]	Jäähtymisaika [h]	Etäisyys pinnasta kohti pohjaa [m]	Jäähtymisaika [h]
0.05	3	0.05	2
0.1	8	0.1	5
0.2	21	0.2	17
0.3	39	0.3	39
0.4	69	0.4	69
0.5	107	0.5	108
0.6	154	0.6	153
0.7	210	0.7	193
0.8	274	0.8	235
0.9	347	0.9	278
1	428	1	336

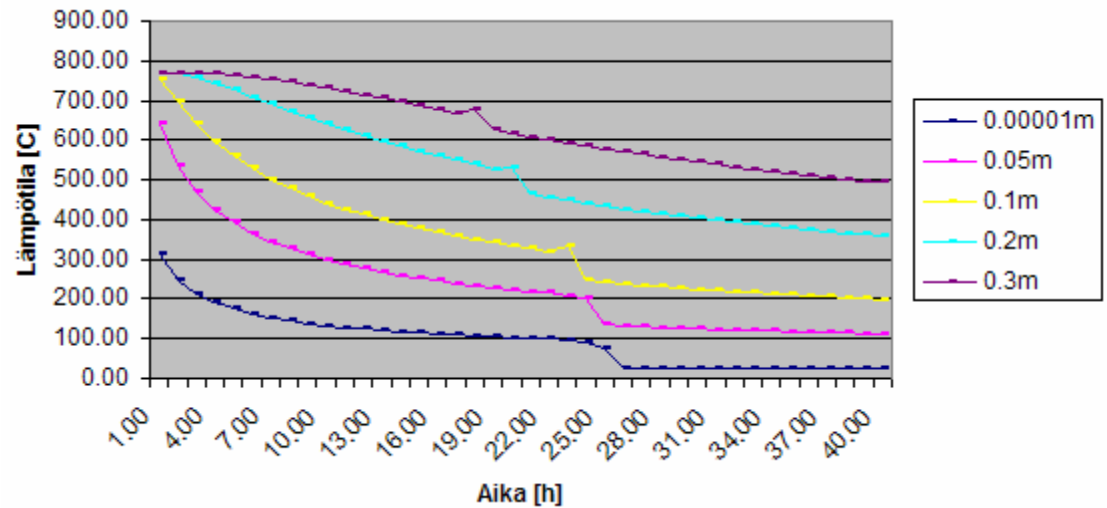
Sulakeon kokonaisjäähtymisaika saadaan eri keoille taulukossa 15 esitettyjen jäähtymisaikojen keskiarvoina eri syvyyksissä. Tulokset on esitetty taulukossa 16.

Taulukko 16. Sulakeon kokonaisjäähtymisaika lämpötilaan alle 500°C.

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

Kuvissa 30 ja 31 on esitetty keon jäähtyminen ajan funktiona. Esimerkki keon, jonka syvyys on 0.6 metriä, jäähtyminen alle 500°C lämpötilan kestää mittaustulosten mukaan noin 30 tuntia. Laskennan mukaan jäähtymisaika on 39 tuntia. Kuvassa 30 on esitetty myös vertaus laskennan ja mittaustulosten muodostamien käyrien välillä.

**Kuva 30.** Keon jäähtyminen ajan funktiona pinnalta kohti pohjaa.



Kuva 31. Keon jäähtyminen ajan funktiona pohjalta kohti pintaa.

11.2 Energiatase

Sulakeosta poistuva lämpövirta keon pinnalla 12 tunnin aikana saadaan yhtälöillä (63) ja (64). Tulokseksi saadaan 9.8kW/m^2 . Keon pinnan lämmönsiirtokertoimeksi saadaan siten yhtälöllä (65) $58.3\text{W/m}^2\text{°C}$. Pohjan kautta poistuvaksi lämpövirraksi 12 tunnin aikana saadaan vastaavasti 14.1kW/m^2 ja lämmönsiirtokertoimeksi $75.4\text{W/m}^2\text{°C}$. Termisen diffuusiokertoimen α arvoksi saatiin iteroimalla $3.9 \cdot 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$.

Kirjallisuudessa annetut arvot termiselle diffuusiokertoimelle α ovat kiinteälle sulalle $2.84 \cdot 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$, nestemäiselle sulalle $1.81 \cdot 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$, keon aktiiviselle pintakerrokselle $0.5 \dots 1.0 \cdot 10^{-6}\text{m}^2/\text{s}$ ja keon sisäosalle $0.5 \dots 0.75 \cdot 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$. Laskennalla saatu arvo $3.9 \cdot 10^{-7}\text{m}^2/\text{s}$ poikkeaa siten kirjallisuuden antamista arvoista. Saatu arvo ylittää kiinteälle ja nestemäiselle sulalle annetut arvot mutta on kuitenkin alle aktiivisen pintakerroksen arvon. Laskennallisen arvon voidaan katsoa olevan lähimpänä kiinteälle sulalle annettua arvoa.

11.3 Sulan 3-dimensionaalinen jäähtymismalli

Sulan jäähtymistä on tutkittu kokeellisesti keräämällä sulaa sulakouruista ja laittamalla se sitä varten rakennettuun jäähdytyslaitteeseen (kuva 32). Jäähtymistä seurattiin useilla termoelementeillä eri kohdista sulaa. Laitteisto rakentui kahdesta osasta, missä pohjalle kaadettiin kerättyä sulaa sekä yläosasta, jossa ilman annettiin vapaasti kiertää. Laitteen pohja sekä yksi sivuseinistä oli jäähdytetty, muut seinät eristetty. [34]



Kuva 32. Sulan kokeellinen jäähdytyslaitteisto.

Sulan jäähtymisestä muodostettiin 3-dimensionaalinen lämmönjohtumismalli käyttäen CFD-laskentaa. Malli ratkaisee lämmön konduktoitumisyhtälön sulanesteessä, pinnalla tapahtuvan säteilyn, lämmön konduktoitumisen jäähdytetyissä pohja- ja sivuseinässä sekä konvektion kolmessa muussa lämpöeristetyssä seinässä. Tuloksena saadaan sulan lämpötilajakauma ajan funktiona, jota voidaan verrata sulassa tapahtuneeseen todelliseen jäähtymiseen. Taulukossa 17 on esitetty malliin syötetyt lähtöarvot.

Taulukko 17. CFD-laskennan lähtöarvoja.

Description	Value
Density of smelt, kg/m^3	2000
Specific heat of smelt, $\text{J/kg}^\circ\text{C}$	1420
Thermal conductivity, $\text{W/m}^\circ\text{C}$	0.6
Initial temperature, $^\circ\text{C}$	740
Smelt melting temperature, $^\circ\text{C}$	730
Latent heat of smelt, kJ/kg	142
Emissivity of smelt,	0.95
Heat-trans. Coef. at uncooled walls, $\text{W/m}^2^\circ\text{C}$	6
Heat-trans. Coef. at cooled walls, $\text{W/m}^2^\circ\text{C}$	13
Ambient temperature at top surface, $^\circ\text{C}$	37
Ambient temperature at other sides, $^\circ\text{C}$	25

Kuvassa 33 on esitetty mitattu ja laskennan avulla simuloitu sulan jäähtyminen eri syvyyksissä (etäisyys sulan pinnalta kohti pohjaa) sekä 6'' (0.15m) syvyydessä 5.0'' (0.12m), 5.5'' (0.14m) sekä 10.5'' (0.27m) etäisyydellä jäähdytetystä ja eristetystä seinästä.

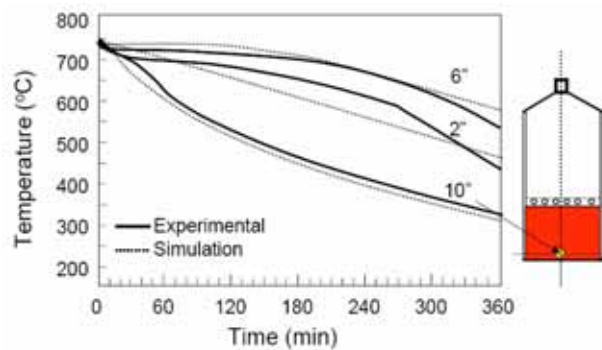
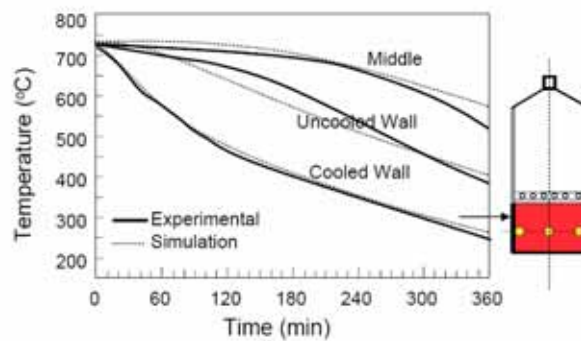


Figure 5. Comparison of predicted and measured temperatures at various depths

**Kuva 33.** Mitattu ja simuloitu jäähtyminen.

Saadut tulokset vastaavat hyvin mitattuja arvoja. Laskennan lähtöarvona lämmönjohtavuudelle käytettiin arvoa $0.6\text{W/m}^\circ\text{C}$, mikä poikkeaa kirjallisuudessa annetusta arvosta sulalle $0.88\text{W/m}^\circ\text{C}$ ja kiinteälle sulalle $0.45\text{W/m}^\circ\text{C}$. Käyttämällä kirjallisuuden antamia arvoja laskennan tulokset eivät täsmänneet mitattuihin arvoihin. Lämmönjohtavuuden arvoksi oletettiin siten $0.6\text{W/m}^\circ\text{C}$ sekä sulalle että kiinteälle sulalle. Mallinnus pohjautui kokonaan puhtaan sulan jäähtymiseen. Todellisuudessa keko koostuu useita kerroksista, joissa esiintyy sulaa. Mallinnus ei siten vastaa todellista sulakekoa.

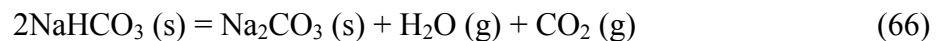
12 SULAKEON JÄÄHDYTYSMENETELMÄT

Soodakattilan hätäpysäytyksen seurauksena tulipesän pohjalle jää yleensä suuri ja kuuma keko, joka voi sisältää runsaasti sulaa. Sulavesiräjähdyriskin välttämiseksi keon tulee jäähtyä kunnolla ennen vesipesun aloittamista. Hiili voi jatkaa palamista vielä kattilan alasajon jälkeen jos sillä on esteetön yhteys happeen. Natriumsulfidin reaktiot voivat myös jatkua keossa. Palamisen jatkuminen keossa on merkittävä tekijä, joka synnyttää sulalammikoita ja pidentää siten jäähtymisaikaa sekä prosessin seisona kustannuksia. Tämän vuoksi jonkin jäähdytysmenetelmän käyttö on suotavaa. Käytössä olevat jäähdytysmenetelmät ovat natriumbikarbonaatti, nestemäinen CO₂, höyry ja typpi. Eniten käytetyimmät näistä ovat natriumbikarbonaatti ja nestemäinen CO₂. [29]

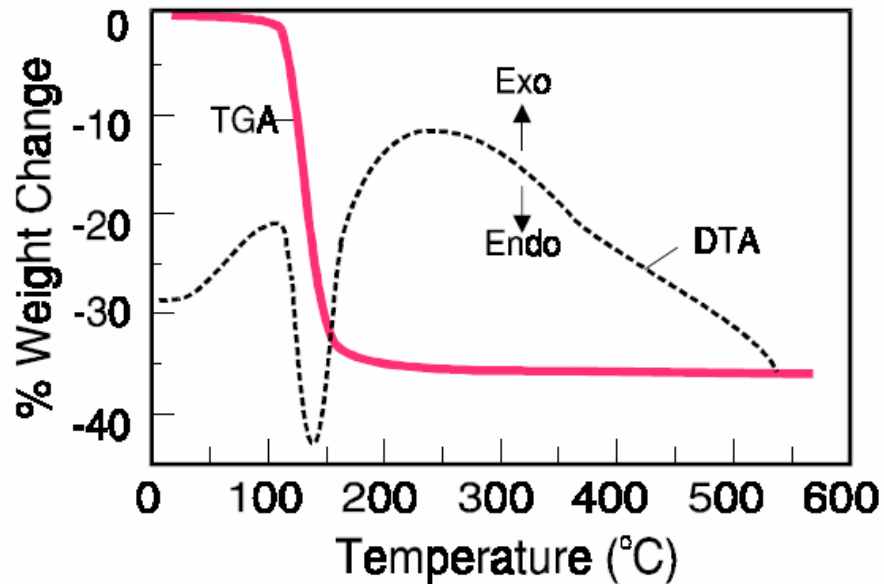
Jäähdytysmenetelmien käytössä olennaista on palamisprosessin pysäyttäminen tukahduttamalla ja alentamalla polttoaineen lämpötila alle syttymislämpötilan. Keon pintakerros rikotaan jolloin kuuma sisäosa paljastuu. Tämän edistää säteily- ja konvektiolämmönsiirtoa jäähdyttäen tehokkaasti. Lisäksi kaasujen virtaus sisään ja ulos keosta siirtää lämpöä keon yläpuoliseen kaasutilaan.

12.1 Natriumbikarbonaatti

Natriumbikarbonaatti (NaHCO₃) on kiinteää puuterimaista kemikaalia, joka ruiskutetaan kekoon typen avulla. Bikarbonaatti alkaa hajota nopeasti noin 110°C saavuttaen täydellisen hajoamisasteen noin 170°C (kuva 34, TGA-käyrä). Reaktioyhtälö on muotoa [29]



Reaktio on voimakkaasti endoterminen ja sen kuluttama lämpömäärä on noin 827kJ/kg. Bikarbonaatin hajoamisesta syntyvät yhdisteet tukahduttavat palamisen. Kaasumaiset yhdisteet voivat lisäksi rikkoa keon pintaa paljastaen kuuman sisäosan. [29]



Kuva 34. Natriumbikarbonaatin hajoamislämpö.

Natriumbikarbonaatti ruiskutetaan keoon käyttäen apuna paineistettua typpikaasua. Ruiskutukseen käytettävät putket valmistetaan hiiliteräksestä, ruostumattomasta teräksestä tai alumiinista. Putket syötetään tulipesään yleensä ilma-aukoista tai miesluukuista. Ruiskutusputki työnnetään keon pinnan alle, jolloin purkautuessaan paineella putkesta bikarbonaatti hajottaa keon rakennetta. Samalla ruiskutusputkea työnnetään syvemmälle, jolloin keon rakenne saadaan mahdollisimman hajanaiseksi ja sen jäähtyminen nopeutuu. Kuvassa 35 on esitetty keosta otettuja kuvia bikarbonaatin ruiskutuksen aikana. [30]



Kuva 35. Natriumbikarbonaatin ruiskutus sulakekoon.

Natriumbikarbonaatti säilytetään säiliössä, johon mahtuu noin 158kg bikarbonaattia. Typpikaasua käytetään ruiskutuskaasuna ja sen paine on yleensä 551.6kPa (80psig). Typeä kuluu yksi pullo kohti yhtä bikarbonaattisäiliötä. Yhden säiliön tyhjenemiseen kuluu noin 3 minuuttia.



Kuva 36. Natriumbikarbonaatin säiliön täyttö.

Natriumbikarbonaatin käyttö voidaan aloittaa noin 12...14 tuntia kattilan hätäpysäytyksen jälkeen. Käytön aloittaminen aikaisemmin ei ole turvallista keon kuumuuden ja siinä esiintyvien häiriötekijöiden vuoksi. Bikarbonaatti on helposti pölyävää ja se aiheuttaa ongelmia tulipesän näkyvyydessä. Tämän vuoksi kekoa voidaan käsitellä vain yhdellä ruiskutusputkella kerrallaan. Tyhjät säiliöt tulee täyttää kattilalaitoksen ulkopuolella bikarbonaatin pölyämisen välttämiseksi (kuva 36). Bikarbonaattisäiliöt ovat kuitenkin helppo varastoida ja ne säilyvät lähes loputtomasti, jolloin ne ovat aina saatavilla tarvittaessa.

12.2 Nestemäinen hiilidioksidi

Hiilidioksidi (CO_2) on huonelämpötilassa väritön ja hajuton kaasu, joka sisältämäänsä happea lukuun ottamatta tukahduttaa palamista. Kaasuna se pystyy sitomaan itseensä lämpöä konvektion vaikutuksesta. Virratessaan sisään ja ulos sulakeosta hiilidioksidi näin ollen jäähdyttää keon kuumaa sisäosaa. Hiilidioksidin ominaislämpö on noin $0.84\text{kJ/kg}^\circ\text{C}$.

Hiilidioksidi kuljetaan ja säilytetään nestemäisenä. Kriittinen lämpötila on 31.04°C ja paine 7.383MPa . Kuvassa 37 on esitetty nestemäisen hiilidioksidin säilytystankki. Hiilidioksidin laajeneminen säilytyspaineesta ilmanpaineeseen tapahtuu keossa, jolloin lämpötila muuttuu nopeasti ja jäähtyminen on tehokasta. Laajenemisen yhteydessä voi syntyä niin sanottua kuivaa jäää, joka sublimoituu keossa absorboiden lämpöä. Laajeneminen aiheuttaa myös keon pinnan hajoamista paljastaen kuuman sisäosan. Voimakkain reaktio saavutetaan ruiskuttamalla hiilidioksidia suoraan sulaan. Käytettäessä esimerkiksi nestemäistä hiilidioksidia, jonka säilytyslämpötila on -40°C ja paine 1MPa saavutetaan noin 400kJ/kg lämpöenergiaa, jonka hiilidioksidi absorboi keosta. Vastaavasti jos käytetään kaasumaista hiilidioksidia, saavutetaan vain 95kJ/kg lämpöenergiaa. [29]



Kuva 37. Nestemäisen CO_2 :n säilytystankki [30].

Hiilidioksidi voi muodostaa endotermisen reaktion kuuman hiilen kanssa. Reaktioyhtälö on muotoa



Reaktion absorboima lämpöenergia on noin 3980kJ/kg . Keon lämpötilan ollessa alle 800°C reaktio on kineettisesti rajallinen ja hyvin hidas eikä siten vaikuta paljoakaan keon jäähtymiseen.

Nestemäisen hiilidioksidin käyttö jäähdytykseen toimii samalla periaatteella kuin natriumbikarbonaatin. Ruiskutusputket syötetään tulipesään ilma-aukkojen ja miesluukkujen kautta ja työnnetään keon sisään. Hiilidioksidi purkautuu ruiskutusputken suuttimesta kovalla paineella rikkoen keon pinnan rakennetta laajetessaan keossa. Purkaus nostattaa keon kuumaa ainesta ilmaan, jolloin jäähtymistä tapahtuu myös säteilyn ja ilmavirran vaikutuksesta. Menetelmä ei aiheuta samanlaista näkyvyysongelmaa kuin natriumbikarbonaatin käyttö, jolloin voidaan käyttää useampaa ruiskutusputkea samanaikaisesti. Kuvassa 38 on esitetty keon käyttäytymistä hiilidioksidin ruiskutuksen aikana. [30]



Kuva 38. Tapahtumia keossa hiilidioksidin ruiskutuksen aikana.

Käytettäessä nestemäistä hiilidioksidia on tärkeää, että kokonaispaineen muutos tapahtuu ruiskutusputken purkupäässä. Hyväksi todettu koko on esimerkiksi ruiskutusputken halkaisijaksi 1" ja suuttimelle 1/8". Suutinosan ollessa liian suuri tapahtuvat laajeneminen ja jäähtyminen läpi koko putkiston, jolloin putkistoon muodostuu kuivaa jäätä joka kerääntyy linjaan tukkien putken. Ruiskutusputkia

käsitellessä on käytettävä paksuja suojarukkasia kylmyyden aiheuttamien palovammojen välttämiseksi. [29]

12.3 Höyry

Höyryä on käytetty sulakeon jäähdyttämiseen hyvin kauan. Sen etuja on muun muassa valmis saatavuus suoraan tehtaalta. Höyry toimii palamista estävänä aineena tukahduttamalla hapen. Se voidaan ruiskuttaa kekoon halutulla paineella ja nopeudella, jolloin keon rakenne rikkoutuu. Höyryä käytetään kuten muitakin edellä kuvattuja menetelmiä, ruiskutusputkella rikotaan keon pinta ja sekoitetaan kekoa paljastaen kuuma sisäosa. [29]

Höyry voi osallistua kemiallisiin reaktioihin keossa, kuten



Reaktio (68) absorboi noin 7354kJ/kg lämpö määrän. Reaktio toimii tehokkaasti siellä, missä höyry pääsee kosketuksiin palavan hiilen kanssa. Hiilen jäähtyessä reaktio kuitenkin muuttuu kineettisesti kontrolloiduksi ja hyvin hitaaksi, jolloin sen vaikutus keon jäähtymiseen on hyvin vähäistä. Reaktio (69) on lievästi eksoterminen ja se vapauttaa lämpöä noin 305kJ/kg.

Reaktioissa syntyvät vety (H_2) ja hiilimonoksidi (CO) ovat palavia kaasuja, jotka päästessään kosketuksiin keon pinnalla hapen kanssa voivat syttyä palamaan. Tehdyissä tutkimuksissa on havaittu tällaisen reaktion kuumentavan kekoa. Höyryllä on kuitenkin korkea ominaislämpö ja se kykenee poistamaan reaktion aiheuttaman lämmön keosta.

Höyryn käyttö keon jäähdyttämiseen vaatii erityistä varovaisuutta. Putkistoon syntyy helposti lauhdetta, joka päästessään kosketuksiin sulan kanssa voi aiheuttaa sulavesiräjähdyksen. Lauhteen muodostuminen on näin ollen estettävä. Menetelmää ei ole todettu yhtä tehokkaaksi kuin nestemäinen hiilidioksidi tai natriumkarbonaatti, koska se ei mahdollista yhtä suurta lämpömäärän haihtumista keosta.

12.4 Typpi

Typpi on kemiallisesti reagoimaton kaasu, joka tukahduttaa hapen estäen siten palamisprosessin. Typpi ei kuitenkaan sido lämpö itseensä, vaan jäähtyminen tapahtuu keon mekaanisen hajoamisen kautta. Keon kuuma sisäosa paljastuu ja kaasuvirtaus konvektoi lämpöä itseensä. Menetelmästä ei ole juurikaan kokemusta, mutta sitä ei pidetä kovin tehokkaana. [29]

13 SULAKEON HALLINTA

Sulakeon muodostumiseen ja hallintaan vaikuttavat tekijät ovat lipeän ruiskutus ja palamisilmojen syöttö sekä jakautuminen. Polttolipeä on myös osaltaan avainasemassa. Kemikaalien talteenoton kannalta tärkeimmät vaikuttavat tekijät ovat reduktio ja viherlipeän sakka. [10]

Soodakattilan ajettavuus ja sulakeon hallinta liittyvät tiivistä yhteen. Yleisesti voidaan todeta, että ajettavuuden kannalta polttolipeän tulisi palaa ilmassa ja keon pinnalla. Pieniä pisaroita karkaa pystyvirtausten mukana ja palavat nopeasti ilmassa. Suurilla lipeäpisaroilla voi puolestaan olla niin suuri massa suhteessa pisaran lento-ominaisuuksiin, että ne päätyvät tulipesän seinille. Lipeää ei tulisi ruiskuttaa seinille, koska pudotessaan kertymät aiheuttavat esteitä sulan virtauksille, sekä sulan aaltomaisen purkautumisen sulakouruihin. Tästä seuraa roiskevaara sekä pahimmillaan räjähdysvaara. Lisäksi hiilisakan määrä viherlipeässä lisääntyy. Sulakeko pyritään pitämään stabiilina, eikä se saa kiivetä tulipesän seinille. Nykyaikaisissa kattiloissa ei ole tarvetta rakentaa suurta sulakekoa. Hyvän reduktioasteen saavuttamiseen vaaditaan tulipesän alaosan riittävän korkea lämpötila sekä hyvä koksipeitto.

13.1 Lipeän ruiskutus ja palamisominaisuudet

Polttolipeän ruiskutuksessa tulee huomioida lipeän paisumis- ja palamisominaisuudet. Nämä vaikuttavat ruiskujen sijoitukseen mukaan lukien ruiskutustason korkeuden tulipesän pohjalta sekä suihkujen nopeuteen ja suuntaan. Lisäksi lipeän ominaisuudet vaikuttavat keskimääräiseen pisarakokoon ja sen jakautumiseen, massavirtojen suuntajakaumaan sekä suihkun muotoon. Taulukossa 18 on esitetty eri tehtailta kerättyjä tietoja polttolipeän ominaisuuksista. [10]

Taulukko 18. Polttoliipeän palamisominaisuudet.

Pisarakoko ~10 mg, 21% O ₂ , 800°C					
Tehdas	Kuiva-aine %	Paisuminen cm ³ /g BLS	Pyrolyysi-aika s*	Koksin pal.aika s*	Kokonais pal.aika s*
1	78.8	14	2.9	3.6	6.5
	77.2	8	3.1	3.8	6.9
1	84.2	18	2.6	4.7	7.3
	82.5	20	2.5	4.3	6.9
2	74.3	15	2.4	3.9	6.3
	74.0	13	2.8	4.3	7.2
	76.3	21	2.1	3.9	5.9
	75.9	13	2.7	4.5	7.2
3	71.3	16	2.7	4.1	6.8
4	75.7	26	2.3	4.2	6.5
5	66.5	34	2.2	4.5	6.7
6	75.0	14	3.4	4.2	7.6
7	64.2	29	2.3 **	2.6 **	4.9 **
* normalisoitu 10 mq:aan kuiva-ainetta			** ei normalisoitu		

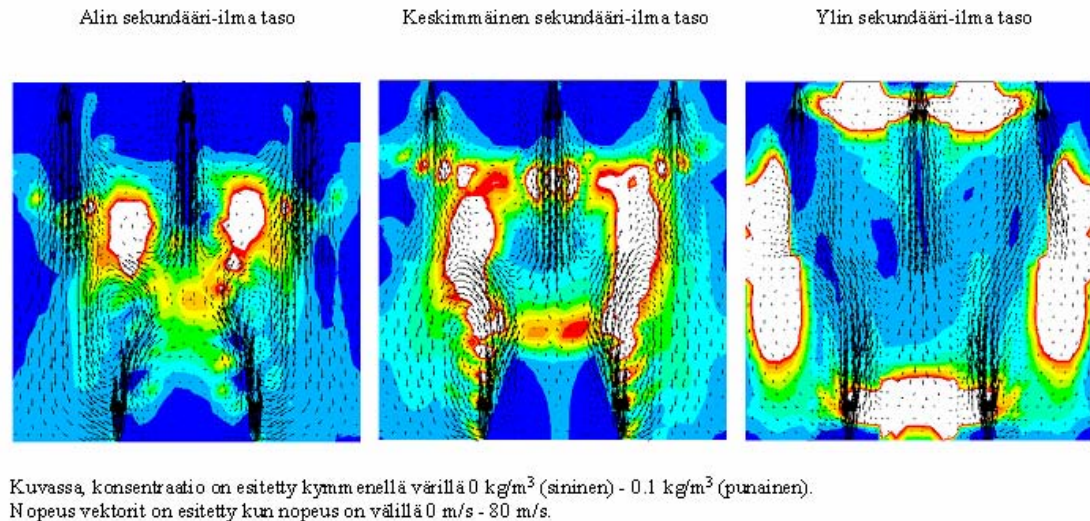
Lipeän kuiva-ainepitoisuus vaikuttaa paisumisen alkamiseen ja nopeuden hidastumiseen. Se vaikuttaa myös paisumis- ja palamisvaiheen keston. Valitsemalla ruiskutyypin, ruiskujen lukumäärän sekä paineen ja lämpötilan oikein, voidaan hyvin korkeankin kuiva-ainepitoisuuden mustaliipeää ruiskuttaa halutusti. [10, 31]

13.2 Palamisilman syötöt ja niiden synnyttämät virtauskentät tulipesässä

Tulipesän virtauskentät ovat monimutkaisia ja nopeudet sekä niiden gradientit suuria. Virtauskentällä on suuri vaikutus lipeäpisaroiden lentorataan. Lipeäpisan tulisi olla kuivunut, paisunut ja palanut sekä koksen osittain palanut sen joutuessa voimakkaisiin virtauksiin tulipesän seinien läheisyydessä. Pisarakoolla on suuri merkitys tähän. Liian märät pisarat eivät seuraa kaasuvirtauksia, vaan lentävät ruiskuilta suoraan tulipesän seinille. Liian raskas, mutta paisunut lipeäpisara puolestaan lentää seinille voimakkaissa suunnanvaihdoksissa. Lipeäpisan oikean lentoradan kannalta

ratkaisevan tärkeää on lipeäruiskujen oikea sijoitus vaaka- ja pystysuunnassa, samoin itse ruiskujen tyypit ja niiden toiminta-arvot. [10]

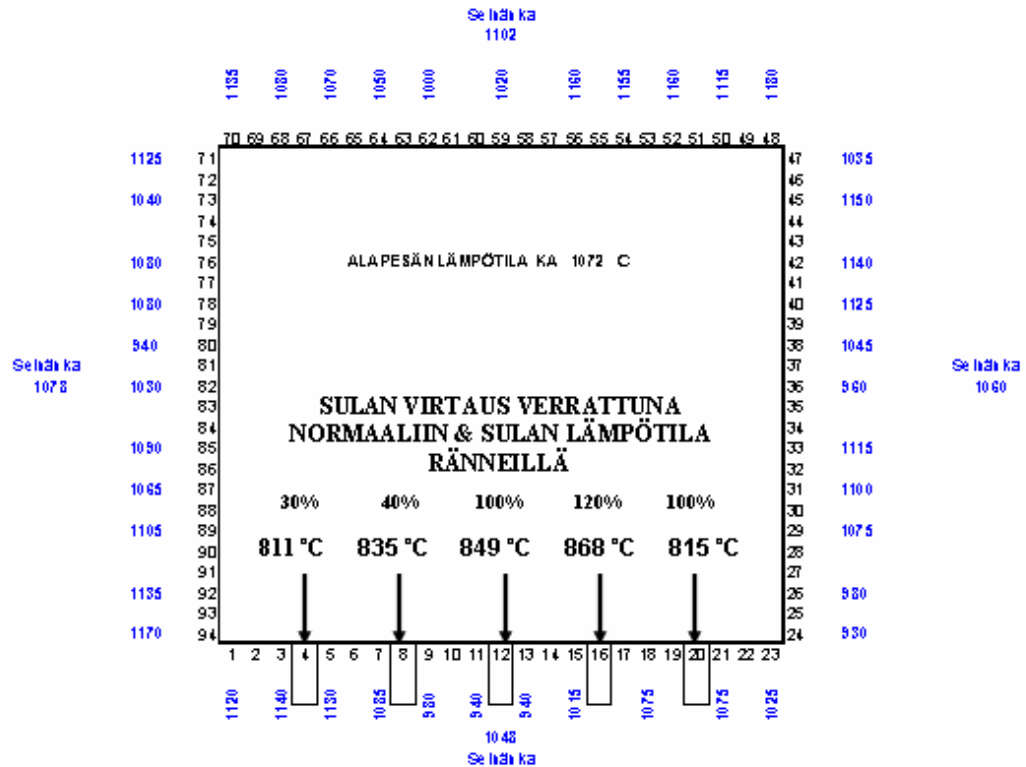
Kuvassa 39 on esitetty polttoliipeän konsentraatio ja nopeusvektorit sekundääri-ilmatasolla.



Kuva 39. Polttoliipeän konsentraatio ja nopeusvektorit sekundääri-ilma tasolla.

13.3 Lämpötilajakauma tulipesän alaosa ja reduktioaste

Sulan lämpötila on tyypillisesti noin $830\ldots 870^\circ\text{C}$, tulipesän alaosan vastaavasti $1000\ldots 1200^\circ\text{C}$, joka hyvin nopeasti putoaa parisataa astetta sulakeon pinnan sisällä (kuva 40). Hyvä reduktioaste vaatii hyvän koksipeiton pohjalle ja riittävän tulipesän alaosan lämpötilan. Lipeän kuiva-ainepitoisuuden ollessa suhteellisen korkea ja lämpöarvo kohtuullinen, ei ole tarvetta muodostaa keosta suuri kokoista. Tämä siksi, että lämpötilan nosto 850°C $1000\ldots 1100^\circ\text{C}$ nostaa sulfaatin reduktionopeuden hiilen kanssa 20-kertaiseksi. Toisaalta matalallakin kuiva-ainepitoisuudella voidaan saavuttaa korkea reduktioaste viiveajan ollessa tarpeeksi pitkä. [10]



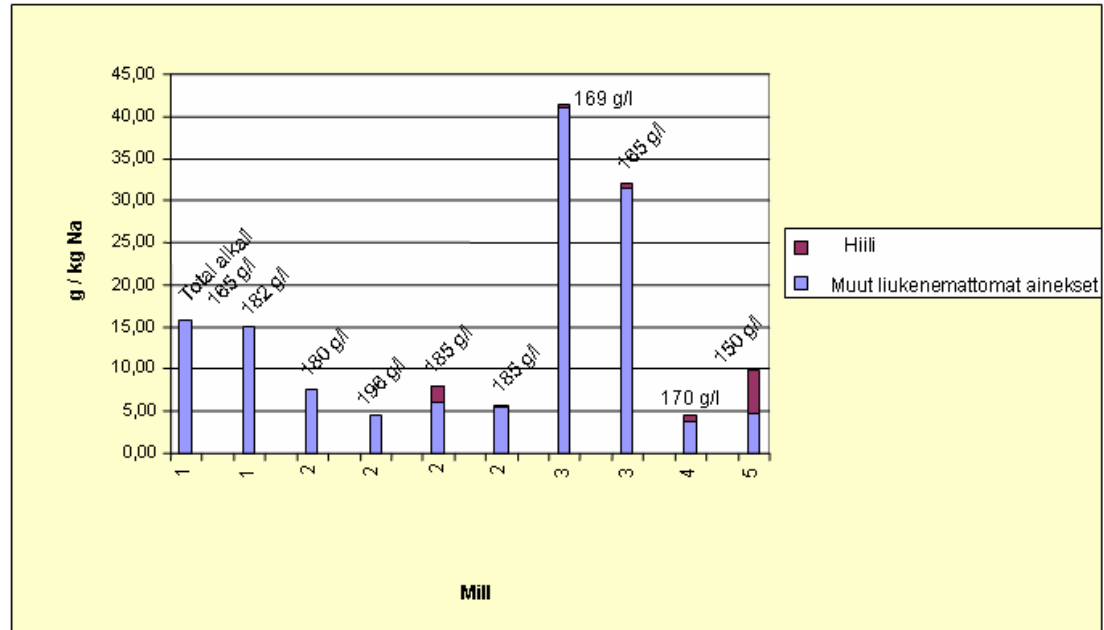
Kuva 40. Tulipesän alaosan ja sulan lämpötilajakauma.

Rakenteeltaan korkea ja tiheä tai märkä keko vaikuttaa tulipesän alaosan virtauksiin ja tätä kautta syntyviin carryover- määriin sekä alaosan lämpötilajakautumaan. Tällä on vaikutus myös syntyviin päästöihin ja höyrystyvän alkalien määrään sekä rikin sidontaan. Allasmainen, lainehtiva sulakeon osa vaikuttaa puolestaan höyrystyvien alkalien ja kloorin määriin.

13.4 Viherlipeän sakka

Sakka muodostuu laiha valkolipeän mukana tulevasta aineksesta, sulan mukana lipeästä tulevasta aineksesta sekä sulan mukana tulevasta palamattomasta koksista. Väkevistä viherlipeästä syntyy sakkaa, joka kiteytyttyään on vaikeasti pestävää. Hiilisakkaa syntyy tyypillisesti, kun sulan tulo ei ole tasaista tai kun sula on tahmaista. Sulan epätasaisen tulon aiheuttavat esimerkiksi tulipesän seiniltä pudonneet lipeäkertymät, jotka aiheuttavat sulan aaltoilua ja patoutumista. Sulan tahmainen koostumus puolestaan johtuu syntyneistä sulapadoista. Kuvassa 41 on

esitetty viiden eri tehtaan viherlipeän sisältämä liukenematon aines kaaviokuvana.
[10]



Kuva 41. Liukenematon aines viherlipeässä.

14 JOHTOPÄÄTÖKSET JA YHTEENVETO

Työssä selvitettiin sulakeon rakennetta, keossa tapahtuvia muutosilmiöitä käytön aikana sekä keon jäähtymistä alasajotilanteen jälkeen. Lisäksi työssä käsiteltiin sulakeon jäähdyttämisen menetelmiä ja keon hallintaan liittyviä tekijöitä. Keon rakenteesta tutkittiin keon koostumusta, fyysistä rakennetta sekä keossa tapahtuvaa lämmönsiirtoa. Keon tärkeimmät lämpötekniset ominaisuudet, jotka vaikuttavat niin keon jäähtymiseen kuin siinä tapahtuviin muutosilmiöihin, kerättiin eri lähteistä ja koottiin taulukoiksi.

Tutkimuksen pohjana käytettiin useita eri kirjallisuuslähteitä, kuten tutkimus- ja mittausraportteja, joista olennaisin tieto kerättiin tähän työhön. Lisäksi työssä käytettiin StoraEnso oy:ltä Oulun soodakattilasta saatua keon jäähtymistä koskevaa mittausraporttia, jonka pohjalta luotiin keon jäähtymismalli ja energiatase.

Sulakeko käyttäytyy epästationaarisesti ja syitä tähän epävakaaseen käyttäytymiseen ei juurikaan tunneta. Keossa tapahtuvien muutosilmiöiden tiedetään olevan seurausta keon sisäisistä ja ulkoisista muutoksista. Keon sisässä tapahtuvat muutokset ovat seurausta lämpötila- ja tiheysjakaumassa tapahtuvista muutoksista. Nämä muutokset ovat seurausta keon kemiallisista prosesseista, joita ei kunnolla tunneta. Ulkoapäin tulevat muutostekijät, kuten kattilan yläosasta putoava tuhkamöykky, voivat aiheuttaa hyvin äkillisiä ja voimakkaita muutoksia keossa.

Sulakeon jäähtymismalli luotiin käyttäen 1-dimensionaalista mallia, jossa kiinteä tasa-aineinen kappale alkaa jäähtyä toiselta reunalta. Lämmönsiirtoa oletetaan tapahtuvan vain pystysuunnassa. Verrattaessa laskentamallia mitattuihin keon lämpötiloihin nähdään niiden vastaavan hyvin toisiaan. Keon lämpötilamittaus 1 voidaan olettaa olevan noin 3...5cm syvyydessä kun taas lämpötilamittaus 2 vastasi lähes täysin 30cm syvyydestä laskettua käyrää. Keosta poistuvaksi lämpövirraksi keon pinnalla saatiin 9.8kW/m^2 aikavälillä 0...12h ja pinnan lämmönsiirtokertoimeksi $58.3\text{W/m}^2\text{°C}$. Pohjalta poistuvaksi lämpövirraksi saatiin

vastaavasti 14.1 kW/m^2 ja pohjan lämmönsiirtokertoimeksi $75.4 \text{ W/m}^2\text{°C}$. Termiseksi diffuusiokertoimeksi saatiin iteroinnin kautta arvo $3.9 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Verrattaessa kirjallisuudessa esitettyihin sulakeon ominaisarvoihin saatu tulos on lähimpänä kiinteän sulan arvoa, joka on $2.84 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Ero kirjallisuuden antamiin arvoihin johtuu useista oletuksista, joita laskennan aikana jouduttiin tekemään. Laskentamalli perustuu oletukseen tasa-aineisesta kappaleesta, kun taas keko koostuu useista eri kerroksista. Tämän perusteella saatua termisen diffuusiokertoimen α arvoa voidaan pitää oikean suuntaisena. Keosta poistuva lämpövirta ja lämmönsiirtokerroin h ovat myös oikeaa suuruusluokkaa. Tuloksista nähdään keon jäähtymisen olevan tehokkaampaa keon pohjalla kuin keon pinnalla. Pohjalla jäähtyminen tapahtuu pohjaputkissa kiertävän viileän veden välitykselle. Keon pinta jäähtyy tulipesään puhallettavan ilman välityksellä.

Laskentamallilla pystyttiin muodostamaan keon jäähtymismalli lämpötilan laskiessa alle 500°C syvyydeltään 0.1 metristä aina 2 metriin asti olevalle keolle. Syvyyden ja ajan kasvaessa laskentayhtälö lakkaa toimimasta. Laskentayhtälön ominaisuuksiin kuuluu myös se, että syvyyden kasvaessa lasketut lämpötilat eivät juuri muutu ajan funktiona. Laskettaessa jäähtymistä pohjasta kohti pintaa mallista pystyttiin lukemaan jäähtyminen aina 1 metriin asti. Vastaavasti jäähtyminen pinnalta kohti pohjaa pystyttiin lukemaan vain 0.5 metriin asti. Jäähtymisajat saatiin kuitenkin määritettyä kulmakertoimien avulla aina 1 metriin asti. Syynä laskentamallien erilaiseen toimintaan voidaan pitää eroa laskennan lähtöarvoissa, joista erityisesti lämmönjohtavuuden k arvo tuntui vaikuttavan laskentaan.

Keon jäähtymismallin luominen käyttäen ADL-mallia on periaatteessa mahdollinen, mutta vaatii tarkempia taustatutkimuksia ja mittauksia. Mallin suurimpana ongelmana on keon rakenteen tasa-aineistaminen. Lisäksi malliin syötettävät lähtöarvot, kuten lämmönjohtavuus k , vaihtelevat riippuen tutkimuksesta. Mallin avulla saadaan määritettyä lämpötilan alenema keossa, jolloin termisen diffuusiokerroin voidaan määrittää. Tämä on ainoa muuttuja joka mallin avulla pystytään määrittämään. Lämmönsiirtokertoimen h arvo joudutaan arvioimaan, koska oikeita

lämmönsiirtokertoimen määrittäviä mittauksia ei ole tehty. Mittaukset vaatisivat samanaikaisen lämpötila- ja tiheysmittauksen. Keon todellista rakennetta ei tunneta, mikä aiheuttaa osaltaan arviointiongelman.

Keon pinnan ja lämpötilan muutoksia esittävät CFD-mallit eivät huomioi keon sisässä tapahtuvia muutostekijöitä. Malleissa joudutaan tekemään oletuksia, jotka aiheuttavat virheellisiä tuloksia. Nykyisissä malleissa huomioidaan vain keon aktiivinen pintaosa. Keon sisäosan ominaisuuksia, käyttäytymistä ja rakennetta ei toistaiseksi tunneta riittävästi luotettavan mallin luomiseen. Lisäksi käytettävät laskentaohjelmat eivät vielä toistaiseksi ole kapasiteetiltaan riittäviä.

LÄHDELUETTELO

- [1] Huhtinen, M. Kettunen A. Nurminen P. Pakkanen H. Höyrykattilatekniikka. Edita Prima Oy. 6. painos. Helsinki. 2004. 379s. ISBN 951-37-3360-2
- [2] Virkola, N-E. Puumassan valmistus, osa 2. Oy Turun sanomat/ Serioffset. 2. painos. Turku. 1983. 1930s. ISBN 951-99452-0-2
- [3] Insko 40-84. Sellutehtaan kemikaalikierto. Insinööritieto Oy. 1984. ISBN 951-794-197-8
- [4] Alakangas, E. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT tiedotteita nro2045. Espoo 2000. ISBN 951-38-5699-2
- [5] Adams, T.N. Frederick, J. Kraft recovery boiler physical and chemical processes. New York. USA. 1988. 256s.
- [6] Raiko, R. Saastamoinen, J. Hupa, M. Kurki-Suonio, I. Poltto ja palaminen. Gummerus Kirjapaino Oy. 2. painos. Jyväskylä. 2002. 750s. ISBN 951-666-604-3
- [7] Insinöörijärjestöjen koulutuskeskus. 65-73 Selluteollisuuden käyttöhenkilöstön koulutuspäivät. Helsinki. 1973.
- [8] Gullichsen, J. Fogelholm, C-J. Papermaking science and technology: chemical pulping. Kirjanumero 6B. Gummerus. Jyväskylä. 2000. 497s. ISBN 952-5216-06-3
- [9] Grace, T. A review of char bed processes. Suomen Soodakattilayhdistys ry. 40 Years recovery boiler co-operation in Finland. International recovery boiler conference. May 12-14, 2004.

- [10] Saviharju, K. Pynnönen, P. Soodakattilan keon hallinta. Suomen Soodakattilayhdistys ry. Konemestaripäivä 23.1.2003.
- [11] Vakkilainen, E. Recovery boiler floor design. Luentomateriaali.
- [12] Vakkilainen, E. Pulp mill energy and recovery processes. Lecture 7: Chemical processes in furnace. 8-17 November, 2007.
- [13] Adams, T-N. et.al. Kraft recovery boilers. TAPPI Press. 1997. USA. 381s. ISBN 0-9625985-9-3
- [14] Vakkilainen, E. Soodakattilan vastaanottokokeet, materiaali- ja massatase. Suomen soodakattilayhdistys ry. Raportti 5/2006. 55s.
- [15] Grace, T. Cameron, J. Clay, D. Role of the sulfate-sulfide cycle in char burning: experimental results and implications. Energy engineering and management in the pulp and paper industry. 1986. (lehtiartikkeli)
- [16] Incropera, F. DeWitt, D. Fundamentals of Heat and Mass Transfer. John Wiley & Sons. Fifth Edition. USA. 2002. 981s.
- [17] Grace, T. Tran, H. Char bed cooling- Significance of recent incidents. University of Toronto. (lehtiartikkeli)
- [18] Backman, R. Hupa, M. Kymäläinen, M. Pulliainen, M. Formation of sulfur-rich melt near the floor tubing of kraft recovery boilers. TAPPI Engineering Conference. Atlanta. GA. USA. 2000. Vol.85 No.2.
- [19] KnowPulp- tietokanta.

- [20] Vakkilainen E. Kraft recovery boilers- Principles and practice. Helsinki University of Technology. Second printing. 2007. ISBN 952-91-8603-7
- [21] Juvonen, T. Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa. Suomen Soodakattilayhdistys ry. Raportti 3/2004. 74s.
- [22] Vakkilainen, E. Estimation of elemental composition from proximate analysis of black liquor. Paper and Timber. 2000. Vol.82, NO.7.
- [23] Järvinen, M. Effects of black liquor firing on recovery boiler operation. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu. 1997. Diplomityö.
- [24] Connolly, T.S. Van Heiningen A.R.P. Measurement of gas composition inside a recovery boiler char bed. International chemical recovery conference. 2004.
- [25] Laine, J. Soodasulan ominaisuuksien ja sen vaihtoehtoisten jäähdytysmenetelmien tarkastelu. Teknillinen korkeakoulu. 1995. Diplomityö.
- [26] Laurila, T. Svensson, C. Pulliainen, M. Niemeläinen, P. On-line corrosion monitoring of recovery boilers – a tool to avoid unplanned shutdowns. Pulp and Paper Meeting. 2001.
- [27] Hupa, M. Engblom, M. Brink, A. Mueller, C. How well do we understand recovery furnace processes. Suomen soodakattilayhdistys ry. 45 years recovery boiler co-operation in Finland. International recovery boiler conference. June 3-5, 2009.
- [28] Engblom, M. Mueller, C. Brink, A. Hupa, M. Towards predicting the char bed shape in kraft recovery boilers. International Chemical Recovery Conference. 2007.

- [29] Grace, T. Tran, H. Assessment of accelerated bed cooling methods following a recovery boiler emergency shutdown. (artikkeli)
- [30] Grace, T. Tran, H. Kawaji, M. Field test of the use of sodium bicarbonate and liquid CO₂ for accelerating cooling of char beds. (artikkeli)
- [31] Vakkilainen, E. Soodakattilan optimaaliset ajotavat. Pohto, Soodakattilat jatkokurssi 2008. (luentomateriaali)
- [32] Vakkilainen, E. Keon jäähtyminen kirjallisuudessa. Suomen soodakattilayhdistys ry. Soodakattilapäivä 2008. Raportti 6/2008.
- [33] Huuska, T. MB Kemi soodakattila K-17120, tulistin ja tulipesävaurio. Suomen soodakattilayhdistys ry. Soodakattilapäivä 2008. Raportti 6/2008.
- [34] Tan, G. Kawaji, M. Tran, H. Grace, T. Cooling of kraft recovery boiler smelt. Pulp&paper centre. University of Toronto. Canada. (artikkeli)

LIITE 1. STORAENSO OY OULUN SOODAKATTILAN MITTAUSRAPORTTI

Aika [h]	Keon lämpö- tilamittaus 1	Keon lämpö- tilamittaus 2	Pohjaputkien lämpötilamittaus 1
0,00	758,583	770,563	285,254
1,00	673,946	774,222	251,024
2,00	575,656	765,031	215,782
3,00	454,679	757,066	181,819
4,00	377,107	749,992	154,845
5,00	330,127	743,268	133,495
6,00	293,373	736,986	115,641
7,00	265,013	730,647	102,063
8,00	243,091	724,079	91,052
9,00	225,041	717,141	80,929
10,00	210,428	710,320	72,898
11,00	198,112	703,100	66,507
12,00	186,376	695,736	60,853
13,00	174,847	688,042	55,954
14,00	163,556	680,531	51,795
15,00	153,017	672,702	48,137
16,00	144,163	664,648	44,811
17,00	135,733	656,215	42,131
18,00	127,466	647,645	39,618
19,00	119,069	638,562	37,463
20,00	112,287	628,973	35,290
21,00	106,500	618,709	33,631
22,00	100,109	607,620	31,682
23,00	92,799	595,552	30,319
24,00	86,962	583,006	29,113
25,00	82,661	569,658	27,948
26,00	78,729	555,758	26,951
27,00	75,080	541,705	26,033
28,00	71,723	527,551	25,258
29,00	68,651	513,515	24,360
30,00	65,671	499,914	23,477
31,00	62,955	486,966	22,801
32,00	60,813	478,710	22,478
33,00	58,509	473,904	22,231
34,00	56,378	471,044	21,154
35,00	54,114	467,054	20,337
36,00	52,168	462,088	19,697
37,00	51,295	455,405	19,531
38,00	52,902	445,863	19,834
39,00	54,192	432,842	19,825
40,00	54,610	417,852	19,910

LIITE 2. SULAKEON JÄÄHTYMISLASKENNAN TULOKSET

a. Sulakeon pinta alkaa jäähtyä

h =		27,5 W/m ² °C; T ₀ = 770°C; T _i ääretön= 30°C; k= 0.45W/m°C															
α=		3,9 *10 ⁻⁷ m ² /s															
Syvyys [m]																	
Aika [h]	0,00001	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,5	2	2,5		
0,00	713,63	770,00	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!		
1,00	198,54	600,40	744,98	769,95	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	#NUM!	#NUM!		
2,00	153,57	483,67	675,17	766,64	769,95	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
3,00	132,26	417,11	613,49	755,21	769,20	769,99	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
4,00	119,18	373,10	564,49	747,68	766,56	769,88	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
5,00	110,12	341,49	528,99	702,34	761,60	769,46	769,98	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
6,00	101,92	332,21	443,62	678,72	754,59	768,48	769,91	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
7,00	30,04	236,19	418,00	656,25	746,05	766,80	769,73	769,99	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
8,00	30,04	223,38	396,56	635,27	736,46	764,37	769,37	769,95	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
9,00	30,04	212,69	378,30	615,81	726,23	761,22	768,77	769,88	769,99	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
10,00	30,04	203,59	362,51	597,83	715,68	757,43	767,89	769,75	769,98	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
11,00	30,03	195,74	348,67	581,20	705,01	753,09	766,71	769,53	769,95	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
12,00	30,03	188,86	336,42	565,82	694,38	748,30	765,22	769,20	769,90	769,99	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
13,00	30,03	182,77	325,48	551,55	683,88	743,14	763,44	768,75	769,82	769,98	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
14,00	30,03	177,33	315,63	538,30	673,61	737,70	761,36	768,17	769,69	769,96	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
15,00	30,03	172,44	306,70	525,95	663,58	732,04	759,02	767,44	769,52	769,93	769,99	770,00	770,00	770,00	770,00		
16,00	30,03	168,00	298,56	514,41	653,84	726,23	756,44	766,56	769,29	769,88	769,98	770,00	770,00	770,00	770,00		
17,00	30,03	163,95	291,09	503,61	644,40	720,32	753,64	765,54	769,00	769,81	769,97	770,00	770,00	770,00	770,00		
18,00	30,03	160,24	284,22	493,48	635,27	714,35	750,65	764,37	768,63	769,72	769,95	769,99	770,00	770,00	770,00		
19,00	30,03	156,82	277,86	483,95	626,43	708,34	747,50	763,05	768,19	769,61	769,93	769,99	770,00	770,00	770,00		
20,00	30,02	153,66	271,95	474,96	617,90	702,34	744,20	761,60	767,68	769,46	769,89	769,98	770,00	770,00	770,00		
21,00	30,02	150,72	266,44	466,48	609,66	696,36	740,78	760,02	767,08	769,27	769,64	769,97	770,00	770,00	770,00		
22,00	30,02	147,98	261,30	458,45	601,70	690,42	737,25	758,32	766,41	769,05	769,78	769,96	770,00	770,00	770,00		
23,00	30,02	145,42	256,47	450,85	594,02	684,53	733,64	756,51	765,65	768,78	769,71	769,94	770,00	770,00	770,00		
24,00	30,02	143,02	251,94	443,62	586,60	678,72	729,97	754,59	764,81	768,48	769,61	769,91	770,00	770,00	770,00		
25,00	30,02	140,76	247,67	436,75	579,44	672,97	726,23	752,68	763,90	768,13	769,50	769,88	770,00	770,00	770,00		
26,00	30,02	138,64	243,63	430,20	572,51	667,31	722,46	750,48	762,91	767,73	769,36	769,84	770,00	770,00	770,00		
27,00	30,02	136,63	239,81	423,96	565,82	661,74	718,65	748,30	761,85	767,29	769,20	769,79	770,00	770,00	770,00		
28,00	30,02	134,73	236,19	418,00	559,35	656,25	714,83	746,05	760,72	766,80	769,02	769,73	770,00	770,00	770,00		
29,00	30,02	132,93	232,75	412,29	553,09	650,86	710,99	743,73	759,52	766,26	768,81	769,66	770,00	770,00	770,00		
30,00	30,02	131,21	229,47	406,83	547,03	645,57	707,14	741,35	758,25	765,67	768,57	769,58	770,00	770,00	770,00		
31,00	30,02	129,58	226,35	401,59	541,16	640,37	703,30	738,93	756,93	765,04	768,31	769,48	770,00	770,00	770,00		
32,00	30,02	128,03	223,38	396,56	535,48	635,27	699,47	736,46	755,55	764,37	768,02	769,37	770,00	770,00	770,00		
33,00	30,02	126,55	220,53	391,73	529,97	630,26	695,65	733,95	754,11	763,65	767,70	769,25	770,00	770,00	770,00		
34,00	30,02	125,13	217,80	387,09	524,62	625,35	691,84	731,40	752,62	762,88	767,35	769,10	770,00	770,00	770,00		
35,00	30,02	123,77	215,19	382,61	519,44	620,53	688,06	728,83	751,09	762,07	766,97	768,95	770,00	770,00	770,00		
36,00	30,02	122,47	212,69	378,30	514,41	615,81	684,30	726,23	749,51	761,22	766,56	768,77	770,00	770,00	770,00		
37,00	30,02	121,22	210,28	374,14	509,52	611,18	680,57	723,62	747,89	760,33	766,13	768,58	770,00	770,00	770,00		
38,00	30,02	120,02	207,97	370,13	504,78	606,64	676,87	720,98	746,23	759,40	765,66	768,37	770,00	770,00	770,00		
39,00	30,02	118,87	205,74	366,26	500,16	602,19	673,20	718,34	744,54	758,43	765,16	768,14	770,00	770,00	770,00		
40,00	30,02	117,76	203,59	362,51	495,67	597,83	669,56	715,68	742,81	757,43	764,64	767,89	769,99	770,00	770,00		
41,00	30,02	116,69	201,53	358,88	491,31	593,55	665,96	713,01	741,06	756,39	764,09	767,63	769,99	770,00	770,00		
42,00	30,02	115,66	199,53	355,37	487,06	589,35	662,40	710,35	739,28	755,32	763,51	767,34	769,99	770,00	770,00		
43,00	30,02	114,67	197,60	351,97	482,92	585,24	658,87	707,68	737,47	754,22	762,90	767,04	769,99	770,00	770,00		

44.00	30,02	113,71	195,74	348,67	478,89	581,20	655,38	705,01	735,64	753,09	762,26	766,71	769,99	770,00	770,00
45.00	30,02	112,78	193,93	345,47	474,96	577,25	651,93	702,34	733,79	751,93	761,60	766,37	769,98	770,00	770,00
46.00	30,02	111,88	192,19	342,37	471,13	573,37	648,52	699,68	731,93	750,75	760,92	766,01	769,98	770,00	770,00
47.00	30,02	111,01	190,50	339,35	467,40	569,56	645,15	697,02	730,04	749,63	760,21	765,63	769,97	770,00	770,00
48.00	30,02	110,16	188,86	336,42	463,76	565,82	641,81	694,38	728,14	748,30	759,47	765,22	769,97	770,00	770,00
49.00	30,02	109,35	187,27	333,58	460,20	562,15	638,52	691,74	726,23	747,04	758,71	764,81	769,96	770,00	770,00
50.00	30,02	108,55	185,72	330,80	456,73	558,55	635,27	689,11	724,31	745,76	757,93	763,94	769,95	770,00	770,00
51.00	30,02	107,79	184,23	328,11	453,34	555,02	632,05	686,49	722,38	744,46	757,13	763,91	769,95	770,00	770,00
52.00	30,02	107,04	182,77	325,48	450,02	551,55	628,88	683,88	720,44	743,14	756,30	763,44	769,94	770,00	770,00
53.00	30,02	106,31	181,35	322,92	446,79	548,15	625,74	681,29	718,50	741,80	755,46	762,94	769,93	770,00	770,00
54.00	30,02	105,61	179,98	320,43	443,62	544,81	622,64	678,72	716,55	740,45	754,59	762,43	769,91	770,00	770,00
55.00	30,02	104,92	178,64	318,00	440,53	541,52	619,58	676,15	714,59	739,08	753,71	761,90	769,90	770,00	770,00
56.00	30,01	104,25	177,33	315,63	437,50	538,30	616,56	673,61	712,63	737,70	752,81	761,36	769,89	770,00	770,00
57.00	30,01	103,60	176,06	313,32	434,53	535,13	613,58	671,07	710,67	736,30	751,89	760,80	769,87	770,00	770,00
58.00	30,01	102,97	174,82	311,06	431,63	532,01	610,63	668,56	708,71	734,89	750,95	760,22	769,85	770,00	770,00
59.00	30,01	102,35	173,61	308,86	428,79	528,95	607,72	666,06	706,75	733,47	750,05	759,63	769,83	770,00	770,00
60.00	30,01	101,75	172,44	306,70	426,01	525,95	604,85	663,58	704,79	732,04	749,03	759,02	769,81	770,00	770,00
61.00	30,01	101,16	171,29	304,60	423,28	522,99	602,02	661,12	702,83	730,60	748,05	758,39	769,79	770,00	770,00
62.00	30,01	100,58	170,16	302,54	420,61	520,08	599,22	658,68	700,87	729,15	747,06	757,76	769,76	770,00	770,00
63.00	30,01	100,02	169,07	300,53	418,00	517,22	596,45	656,25	698,92	727,70	746,05	757,10	769,73	770,00	770,00
64.00	30,01	99,48	168,00	298,56	415,43	514,41	593,72	653,84	696,97	726,23	745,02	756,44	769,70	770,00	770,00
65.00	30,01	98,94	166,95	296,63	412,91	511,64	591,02	651,46	695,02	724,76	743,99	755,76	769,67	770,00	770,00
66.00	30,01	98,42	165,93	294,75	410,44	508,92	588,36	649,09	693,08	723,29	742,94	755,06	769,63	770,00	770,00
67.00	30,01	97,91	164,93	292,90	408,02	506,25	585,73	646,74	691,14	721,61	741,69	754,36	769,60	770,00	770,00
68.00	30,01	97,41	163,95	291,09	405,65	503,61	583,13	644,40	689,21	720,32	740,62	753,64	769,56	770,00	770,00
69.00	30,01	96,92	162,99	289,32	403,31	501,02	580,57	642,09	687,29	718,83	739,74	752,91	769,52	770,00	770,00
70.00	30,01	96,45	162,05	287,59	401,02	498,46	578,03	639,80	685,37	717,34	738,66	752,17	769,47	770,00	770,00
71.00	30,01	95,98	161,14	285,88	398,77	495,95	575,53	637,52	683,46	715,84	737,56	751,41	769,42	769,99	770,00
72.00	30,01	95,52	160,24	284,22	396,56	493,48	573,06	635,27	681,56	714,35	736,46	750,65	769,37	769,99	770,00
73.00	30,01	95,07	159,36	282,58	394,39	491,04	570,62	633,03	679,66	712,85	735,35	749,88	769,32	769,99	770,00
74.00	30,01	94,63	158,49	280,98	392,26	488,64	568,20	630,81	677,77	711,35	734,23	749,09	769,26	769,99	770,00
75.00	30,01	94,20	157,65	279,40	390,16	486,28	565,82	628,61	675,89	709,85	733,10	748,30	769,20	769,99	770,00
76.00	30,01	93,78	156,82	277,86	388,10	483,95	563,47	626,43	674,02	708,34	731,97	747,50	769,14	769,99	770,00
77.00	30,01	93,37	156,01	276,34	386,08	481,65	561,14	624,27	672,16	706,84	730,83	746,68	769,07	769,99	770,00
78.00	30,01	92,96	155,21	274,85	384,09	479,39	558,84	622,13	670,30	705,34	729,69	745,86	769,00	769,99	770,00
79.00	30,01	92,56	154,42	273,39	382,13	477,16	556,57	620,01	668,46	703,84	728,54	745,03	768,93	769,98	770,00
80.00	30,01	92,17	153,66	271,95	380,20	474,96	554,32	617,90	666,62	702,34	727,39	744,20	768,85	769,98	770,00
81.00	30,01	91,79	152,90	270,54	378,30	472,80	552,11	615,81	664,80	700,84	726,23	743,35	768,77	769,98	770,00
82.00	30,01	91,41	152,16	269,15	376,44	470,66	549,91	613,74	662,98	699,35	725,07	742,50	768,69	769,98	770,00
83.00	30,01	91,04	151,43	267,78	374,60	468,56	547,75	611,69	661,17	697,85	723,91	741,64	768,60	769,97	770,00
84.00	30,01	90,68	150,72	266,44	372,79	466,48	545,60	609,66	659,37	696,36	722,74	740,78	768,51	769,97	770,00
85.00	30,01	90,32	150,02	265,12	371,01	464,43	543,49	607,64	657,59	694,87	721,57	739,90	768,42	769,97	770,00
86.00	30,01	89,97	149,33	263,83	369,26	462,41	541,39	605,65	655,81	693,38	720,40	739,03	768,32	769,97	770,00
87.00	30,01	89,63	148,65	262,55	367,53	460,42	539,32	603,67	654,04	691,90	719,22	738,14	768,22	769,96	770,00
88.00	30,01	89,29	147,98	261,30	365,83	458,45	537,28	601,70	652,28	690,42	718,04	737,25	768,11	769,96	770,00
89.00	30,01	88,96	147,32	260,06	364,16	456,51	535,25	599,76	650,53	688,94	716,86	736,36	768,01	769,95	770,00
90.00	30,01	88,63	146,68	258,85	362,51	454,60	533,25	597,83	648,80	687,47	715,68	735,46	767,89	769,95	770,00
91.00	30,01	88,31	146,05	257,65	360,88	452,71	531,27	595,92	647,07	686,00	714,50	734,55	767,78	769,94	770,00
92.00	30,01	87,99	145,42	256,47	359,28	450,85	529,32	594,02	645,35	684,53	713,31	733,64	767,66	769,94	770,00
93.00	30,01	87,68	144,81	255,31	357,70	449,00	527,38	592,14	643,65	683,07	712,13	732,73	767,53	769,93	770,00
94.00	30,01	87,37	144,20	254,17	356,14	447,19	525,47	590,28	641,95	681,62	710,94	731,81	767,41	769,93	770,00
95.00	30,01	87,07	143,61	253,05	354,61	445,39	523,58	588,43	640,26	680,16	709,75	730,89	767,28	769,92	770,00
96.00	30,01	86,77	143,02	251,94	353,09	443,62	521,70	586,60	638,59	678,72	708,57	729,97	767,14	769,91	770,00
97.00	30,01	86,48	142,44	250,85	351,60	441,87	519,85	584,79	636,92	677,27	707,38	729,04	767,00	769,91	770,00
98.00	30,01	86,19	141,88	249,77	350,12	440,14	518,02	582,99	635,27	675,83	706,19	728,11	766,86	769,90	770,00
99.00	30,01	85,91	141,32	248,71	348,67	438,44	516,20	581,20	633,62	674,40	705,01	727,17	766,71	769,89	770,00
100.00	30,01	85,63	140,76	247,67	347,24	436,75	514,41	579,44	631,99	672,97	703,82	726,23	766,56	769,88	770,00
101.00	30,01	85,35	140,22	246,64	345,82	435,08	512,63	577,68	630,36	671,55	702,64	725,29	766,41	769,87	770,00
102.00	30,01	85,08	139,69	245,62	344,43	433,44	510,88	575,95	628,75	670,13	701,45	724,35	766,25	769,86	770,00
103.00	30,01	84,81	139,16	244,62	343,05	431,81	509,14	574,22	627,14	668,72	700,27	723,41	766,09	769,85	770,00
104.00	30,01	84,55	138,64	243,63	341,69	430,20	507,42	572,51	625,65	667,31	699,09	722,46	765,92	769,84	770,00
105.00	30,01	84,29	138,13	242,66	340,35	428,62	505,71	570,82	623,97	665,91	697,91	721,51	765,75	769,83	770,00
106.00	30,01	84,04	137,62	241,69	339,02	427,05	504,03	569,14	622,39	664,51	696,73	720,56	765,58	769,82	770,00
107.00	30,01	83,78	137,12	240,75	337,72	425,49	502,36	567,47	620,83	663,12	695,55	719,61	765,41	769,80	#NUM!
108.00	30,01	83,53	136,63	239,81	336,42	423,96	500,71	565,82	619,27	661,74	694,38	718,65	765,22	769,79	#NUM!
109.00	30,01	83,29	136,15	238,89	335,15	422,44	499,07	564,18	617,73	660,36	693,20	717,70	765,04	769,78	#NUM!
110.00	30,01	83,05	135,67	237,98	333,89	420,95	497,45	562,56	616,19	658,98	692,03	716,74	764,85	769,76	#NUM!
111.00	30,01	82,81	135,19	237,08	332,64	419,46	495,85	560,95	614,67	657,61	690,86	715,78	764,66	769,75	#NUM!
112.00	30,01	82,57	134,73	236,19	331,41	418,00	494,26	559,35	613,16	656,25	689,69	714,83	764,47	769,73	#NUM!
113.00	30,01	82,34	13												

b. Sulakeon pohja alkaa jäähtyä

h =		27.5 W/m²°C; T _D = 770°C; T _i ääretön= pohjaputkien lämpötila 23°C; k= 0.882W/m°C															
α =		3.9 ·10 ⁻⁷ m²/s															
Syvyys [m]																	
Aika [h]	0,00001	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1	1,5	2	2,5		
0,00	740,07	770,00	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!	#NUM!		
1,00	311,15	643,22	752,33	769,97	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
2,00	245,93	538,19	696,52	767,57	769,98	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
3,00	211,98	472,59	642,67	758,71	769,65	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
4,00	190,13	426,99	597,57	744,52	768,25	769,95	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
5,00	174,51	392,97	560,22	727,51	765,31	769,73	769,99	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
6,00	162,61	366,32	528,95	709,44	760,78	769,17	769,96	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
7,00	153,15	344,73	502,39	691,32	754,89	768,15	769,96	769,99	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
8,00	145,40	326,77	479,52	673,68	747,93	766,58	769,94	769,95	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
9,00	138,89	311,52	459,58	656,77	740,20	764,44	769,29	769,88	769,99	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
10,00	133,32	298,36	442,00	640,72	731,95	761,78	768,70	769,74	769,98	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
11,00	128,49	286,85	426,37	625,54	723,36	758,60	768,30	769,52	769,95	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
12,00	124,24	276,68	412,35	611,23	714,59	755,11	765,18	769,19	769,90	769,99	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
13,00	120,47	267,60	399,69	597,74	705,78	750,58	763,37	768,74	769,81	769,98	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
14,00	117,10	259,43	388,18	585,03	696,87	746,00	761,28	768,15	769,69	769,96	770,00	770,00	770,00	770,00	770,00		
15,00	114,05	252,03	377,66	573,05	687,92	748,53	758,91	767,41	769,52	769,93	769,99	770,00	770,00	770,00	770,00		
16,00	111,28	245,29	367,99	561,71	679,01	725,82	756,31	766,53	769,28	769,88	769,98	770,00	770,00	770,00	770,00		
17,00	108,75	239,11	359,08	551,15	666,07	719,85	753,48	765,50	768,99	769,81	769,97	770,00	770,00	770,00	770,00		
18,00	106,42	233,42	350,84	540,36	678,73	713,82	750,47	764,31	768,62	769,72	769,95	769,99	770,00	770,00	770,00		
19,00	104,28	228,15	343,17	527,75	625,08	707,76	747,28	762,99	768,18	769,60	769,93	769,99	770,00	770,00	770,00		
20,00	102,26	223,25	335,72	532,87	616,46	701,70	743,95	761,52	767,66	769,45	769,89	769,98	770,00	770,00	770,00		
21,00	100,52	218,96	330,03	463,61	608,14	695,66	740,50	759,93	767,05	769,26	769,84	769,97	770,00	770,00	770,00		
22,00	98,65	215,71	318,24	455,51	600,11	689,67	736,94	758,21	766,37	769,04	769,78	769,96	770,00	770,00	770,00		
23,00	97,94	207,33	332,21	447,83	592,36	683,73	733,30	756,38	765,61	768,77	769,70	769,94	770,00	770,00	770,00		
24,00	92,96	203,47	247,04	440,53	584,87	677,85	729,59	754,45	764,76	768,46	769,61	769,91	770,00	770,00	770,00		
25,00	77,71	134,81	242,72	433,60	577,63	672,05	725,82	752,42	763,84	768,11	769,49	769,88	770,00	770,00	770,00		
26,00	23,02	132,67	238,65	426,99	570,64	666,34	722,01	750,29	762,84	767,71	769,35	769,84	770,00	770,00	770,00		
27,00	23,02	130,64	234,80	420,69	563,89	660,71	718,17	748,09	761,77	767,26	769,19	769,79	770,00	770,00	770,00		
28,00	23,02	128,72	231,14	414,67	557,36	655,18	714,30	745,82	760,63	766,77	769,01	769,73	770,00	770,00	770,00		
29,00	23,02	126,90	227,67	408,91	551,04	649,73	710,43	743,48	759,42	766,22	768,80	769,66	770,00	770,00	770,00		
30,00	23,02	125,17	224,36	403,39	544,92	644,39	706,55	741,08	758,14	765,63	768,56	769,57	770,00	770,00	770,00		
31,00	23,02	123,53	221,21	398,11	539,00	639,14	702,67	738,63	756,80	765,00	768,29	769,48	770,00	770,00	770,00		
32,00	23,02	121,96	218,21	393,03	533,26	633,99	698,80	736,14	755,41	764,31	768,00	769,37	770,00	770,00	770,00		
33,00	23,02	120,46	215,33	388,15	527,70	628,94	694,94	733,61	753,96	763,59	767,68	769,24	770,00	770,00	770,00		
34,00	23,02	119,03	212,58	383,46	522,30	623,98	691,10	731,04	752,46	762,81	767,32	769,10	770,00	770,00	770,00		
35,00	23,02	117,66	209,94	378,95	517,07	619,12	687,28	728,44	750,91	762,00	766,94	768,94	770,00	770,00	770,00		
36,00	23,02	116,35	207,42	374,60	511,99	614,35	683,49	725,82	749,32	761,14	766,53	768,76	770,00	770,00	770,00		
37,00	23,02	115,09	204,99	370,40	507,06	609,68	679,72	723,18	747,68	760,24	766,09	768,57	770,00	770,00	770,00		
38,00	23,02	113,88	202,65	366,35	502,27	605,10	675,99	720,52	746,01	759,30	765,62	768,35	770,00	770,00	770,00		
39,00	23,02	112,71	200,40	362,44	497,61	600,61	672,28	717,85	744,30	758,32	765,12	768,12	770,00	770,00	770,00		
40,00	23,02	111,59	198,24	358,65	493,08	596,20	668,61	715,16	742,56	757,31	764,59	767,87	769,99	770,00	770,00		
41,00	23,02	110,51	196,15	354,99	488,67	591,88	664,98	712,48	740,79	756,27	764,03	767,60	769,99	770,00	770,00		
42,00	23,02	109,47	194,13	351,45	484,38	587,65	661,38	709,78	738,99	755,19	763,45	767,32	769,99	770,00	770,00		
43,00	23,02	108,47	192,19	348,01	480,21	583,49	657,82	707,09	737,16	754,07	762,83	767,01	769,99	770,00	770,00		
44,00	23,02	107,50	190,30	344,69	476,14	579,42	654,30	704,39	735,32	752,93	762,19	766,68	769,99	770,00	770,00		
45,00	23,02	106,56	188,48	341,46	472,17	575,42	650,82	701,70	733,45	751,76	761,52	766,34	769,98	770,00	770,00		
46,00	23,02	105,65	186,72	338,32	468,31	571,51	647,37	699,01	731,57	750,56	760,83	765,97	769,98	770,00	770,00		
47,00	23,02	104,77	185,02	335,28	464,54	567,66	643,97	696,33	729,66	749,34	760,11	765,58	769,97	770,00	770,00		
48,00	23,02	103,92	183,36	332,32	460,86	563,89	640,60	693,66	727,75	748,09	759,37	765,18	769,97	770,00	770,00		
49,00	23,02	103,10	181,76	329,45	457,27	560,19	637,28	691,00	725,82	746,82	758,61	764,76	769,96	770,00	770,00		
50,00	23,02	102,30	180,20	326,65	453,77	556,55	633,99	688,34	723,88	745,53	757,82	764,31	769,95	770,00	770,00		
51,00	23,02	101,52	178,68	323,93	450,34	552,99	630,75	685,70	721,93	744,22	757,01	763,85	769,94	770,00	770,00		
52,00	23,02	100,77	177,21	321,28	447,00	549,49	627,54	683,07	719,97	742,89	756,17	763,37	769,94	770,00	770,00		
53,00	23,02	100,03	175,79	318,70	443,73	546,05	624,38	680,45	718,01	741,54	755,32	762,88	769,92	770,00	770,00		
54,00	23,02	99,32	174,40	316,18	440,53	542,68	621,25	677,85	716,04	740,17	754,45	762,36	769,91	770,00	770,00		
55,00	23,02	98,63	173,04	313,73	437,41	539,36	618,16	675,27	714,07	738,79	753,56	761,83	769,90	770,00	770,00		
56,00	23,02	97,95	171,73	311,33	434,35	536,10	615,11	672,69	712,09	737,39	752,65	761,28	769,88	770,00	770,00		
57,00	23,01	97,30	170,44	309,00	431,36	532,91	612,10	670,14	710,11	735,98	751,72	760,71	769,87	770,00	770,00		
58,00	23,01	96,66	169,19	306,72	428,43	529,76	609,13	667,60	708,13	734,56	750,77	760,13	769,85	770,00	770,00		
59,00	23,01	96,03	167,97	304,49	425,56	526,67	606,19	665,08	706,15	733,13	749,81	759,53	769,83	770,00	770,00		
60,00	23,01	95,42	166,78	302,32	422,76	523,64	603,29	662,58	704,17	731,68	748,84	758,91	769,81	770,00	770,00		
61,00	23,01	94,83	165,62	300,19	420,00	520,65	600,43	660,09	702,20	730,23	747,84	758,29	769,78	770,00	770,00		
62,00	23,01	94,25	164,49	298,12	417,31	517,72	597,60	657,62	700,22	728,77	746,84	757,64	769,76	770,00	770,00		
63,00	23,01	93,69	163,38	296,09	414,67	514,83	594,81	655,18	698,25	727,30	745,82	756,98	769,73	770,00	770,00	</	

92.00	23.01	81.54	139.51	251.62	355.39	447.83	527.04	592.36	644.17	683.73	712.77	733.30	767.64	769.94	770.00
93.00	23.01	81.22	138.89	250.44	353.80	445.97	525.09	590.46	642.45	682.25	711.58	732.38	767.51	769.93	770.00
94.00	23.01	80.91	138.28	249.29	352.23	444.13	523.16	588.58	640.74	680.78	710.38	731.45	767.38	769.93	770.00
95.00	23.01	80.61	137.68	248.16	350.68	442.32	521.24	586.72	639.04	679.31	709.18	730.52	767.25	769.92	770.00
96.00	23.01	80.31	137.09	247.04	349.15	440.53	519.35	584.87	637.34	677.85	707.99	729.69	767.11	769.91	770.00
97.00	23.01	80.01	136.51	245.94	347.64	438.77	517.48	583.04	635.66	676.40	706.79	728.65	766.97	769.91	770.00
98.00	23.01	79.72	135.93	244.85	346.15	437.02	515.63	581.22	633.99	674.94	705.59	727.71	766.83	769.90	770.00
99.00	23.01	79.44	135.37	243.78	344.69	435.30	513.80	579.42	632.33	673.50	704.39	726.77	766.68	769.89	770.00
100.00	23.01	79.15	134.81	242.72	343.24	433.60	511.99	577.63	630.68	672.05	703.20	725.82	766.53	769.88	770.00
101.00	23.01	78.88	134.26	241.68	341.81	431.92	510.20	575.86	629.04	670.62	702.00	724.87	766.37	769.87	770.00
102.00	23.01	78.60	133.72	240.66	340.40	430.25	508.43	574.11	627.41	669.19	700.80	723.92	766.22	769.86	770.00
103.00	23.01	78.33	133.19	239.65	339.01	428.61	506.67	572.37	625.79	667.76	699.61	722.97	766.05	769.85	770.00
104.00	23.01	78.07	132.67	238.65	337.64	426.99	504.93	570.64	624.18	666.34	698.42	722.01	765.89	769.84	770.00
105.00	23.01	77.81	132.15	237.67	336.28	425.39	503.21	568.93	622.58	664.92	697.23	721.05	765.71	769.83	770.00
106.00	23.01	77.55	131.64	236.70	334.95	423.80	501.51	567.24	620.99	663.51	696.04	720.09	765.54	769.82	770.00
107.00	23.01	77.29	131.14	235.74	333.63	422.24	499.83	565.56	619.42	662.11	694.85	719.13	765.36	769.80	770.00
108.00	23.01	77.04	130.64	234.80	332.32	420.69	498.16	563.89	617.85	660.71	693.66	718.17	765.18	769.79	770.00
109.00	23.01	76.79	130.15	233.86	331.03	419.16	496.51	562.24	616.29	659.32	692.47	717.20	764.99	769.78	770.00
110.00	23.01	76.55	129.67	232.94	329.76	417.64	494.88	560.60	614.74	657.93	691.29	716.24	764.80	769.76	769.99
111.00	23.01	76.31	129.19	232.04	328.51	416.15	493.26	558.97	613.20	656.55	690.11	715.27	764.61	769.75	769.99
112.00	23.01	76.07	128.72	231.14	327.27	414.67	491.66	557.36	611.67	655.18	688.93	714.30	764.41	769.73	769.99
113.00	23.01	75.84	128.26	230.25	326.04	413.20	490.07	555.76	610.15	653.81	687.75	713.34	764.21	769.71	769.99
114.00	23.01	75.60	127.80	229.38	324.83	411.76	488.50	554.17	608.64	652.44	686.58	712.37	764.01	769.70	769.99
115.00	23.01	75.37	127.35	228.52	323.63	410.32	486.94	552.60	607.14	651.09	685.41	711.40	763.80	769.68	769.99
116.00	23.01	75.15	126.90	227.67	322.45	408.91	485.40	551.04	605.65	649.73	684.24	710.43	763.59	769.66	769.99
117.00	23.01	74.93	126.46	226.83	321.28	407.51	483.88	549.49	604.17	648.39	683.07	709.46	763.37	769.64	769.99
118.00	23.01	74.71	126.02	225.99	320.12	406.12	482.36	547.95	602.70	647.05	681.91	708.49	763.15	769.62	769.99
119.00	23.01	74.49	125.60	225.17	318.98	404.75	480.87	546.43	601.24	645.72	680.74	707.52	762.93	769.60	769.99
120.00	23.01	74.27	125.17	224.36	317.85	403.39	479.38	544.92	599.79	644.39	679.59	706.55	762.71	769.57	769.99
121.00	23.01	74.06	124.75	223.56	316.73	402.05	477.91	543.42	598.35	643.07	678.43	705.58	762.48	769.55	769.99
122.00	23.01	73.85	124.34	222.77	315.63	400.72	476.46	541.93	596.91	641.75	677.28	704.61	762.24	769.53	769.99
123.00	23.01	73.65	123.93	221.99	314.54	399.41	475.02	540.46	595.49	640.44	676.13	703.64	762.01	769.50	769.98
124.00	23.01	73.44	123.53	221.21	313.46	398.11	473.59	539.00	594.07	639.14	674.98	702.67	761.77	769.48	769.98
125.00	23.01	73.24	123.13	220.45	312.39	396.82	472.17	537.54	592.67	637.85	673.83	701.70	761.52	769.45	769.98
126.00	23.01	73.04	122.73	219.69	311.33	395.54	470.77	536.10	591.27	636.55	672.69	700.73	761.28	769.42	769.98
127.00	23.01	72.85	122.34	218.94	310.29	394.28	469.38	534.68	589.88	635.27	671.56	699.77	761.03	769.39	769.98
128.00	23.01	72.65	121.96	218.21	309.26	393.03	468.00	533.26	588.50	633.99	670.42	698.80	760.78	769.37	769.98
129.00	23.01	72.46	121.58	217.47	308.23	391.79	466.64	531.85	587.13	632.72	669.29	697.83	760.52	769.33	769.98
130.00	23.01	72.27	121.20	216.75	307.22	390.57	465.28	530.46	585.77	631.45	668.16	696.87	760.26	769.30	769.97
131.00	23.01	72.08	120.83	216.04	306.22	389.36	463.94	529.07	584.42	630.19	667.04	695.90	760.00	769.27	769.97
132.00	23.01	71.89	120.46	215.33	305.23	388.15	462.61	527.70	583.07	628.94	665.92	694.94	759.73	769.24	769.97
133.00	23.01	71.71	120.10	214.63	304.25	386.96	461.30	526.33	581.74	627.69	664.80	693.98	759.46	769.20	769.97
134.00	23.01	71.53	119.74	213.94	303.28	385.79	459.99	524.98	580.41	626.45	663.69	693.02	759.19	769.17	769.97
135.00	23.01	71.35	119.38	213.26	302.32	384.62	458.70	523.64	579.09	625.21	662.58	692.06	758.91	769.13	769.96
136.00	23.01	71.17	119.03	212.58	301.37	383.46	457.41	522.30	577.78	623.98	661.47	691.10	758.64	769.10	769.96
137.00	23.01	71.00	118.68	211.91	300.43	382.32	456.14	520.98	576.48	622.76	660.37	690.15	758.36	769.06	769.96
138.00	23.01	70.82	118.34	211.25	299.50	381.19	454.88	519.67	575.18	621.54	659.27	689.19	758.07	769.02	769.96
139.00	23.01	70.65	118.00	210.59	298.58	380.06	453.63	518.36	573.90	620.33	658.17	688.24	757.79	768.98	769.95

140.00	23.01	70.48	117.66	209.94	297.66	378.95	452.39	517.07	572.62	619.12	657.08	687.28	757.50	768.94	769.95
141.00	23.01	70.31	117.33	209.30	296.76	377.85	451.16	515.79	571.35	617.92	655.99	686.33	757.20	768.89	769.95
142.00	23.01	70.14	117.00	208.67	295.86	376.75	449.94	514.51	570.08	616.73	654.90	685.38	756.91	768.85	769.94
143.00	23.01	69.98	116.67	208.04	294.98	375.67	448.73	513.25	568.83	615.54	653.82	684.44	756.61	768.81	769.94
144.00	23.01	69.82	116.35	207.42	294.10	374.60	447.53	511.99	567.58	614.35	652.75	683.49	756.31	768.76	769.94
145.00	23.01	69.66	116.03	206.80	293.23	373.53	446.34	510.75	566.34	613.18	651.67	682.55	756.00	768.71	769.93
146.00	23.01	69.50	115.71	206.19	292.37	372.48	445.16	509.51	565.11	612.01	650.60	681.60	755.70	768.67	769.93
147.00	23.01	69.34	115.40	205.58	291.52	371.44	443.99	508.28	563.89	610.84	649.53	680.66	755.39	768.62	769.93
148.00	23.01	69.18	115.09	204.99	290.67	370.40	442.83	507.06	562.67	609.68	648.47	679.72	755.08	768.57	769.92
149.00	23.01	69.03	114.78	204.39	289.83	369.37	441.68	505.85	561.46	608.53	647.41	678.79	754.76	768.51	769.92
150.00	23.01	68.87	114.47	203.81	289.01	368.36	440.53	504.65	560.26	607.38	646.36	677.85	754.45	768.46	769.91
151.00	23.01	68.72	114.17	203.23	288.18	367.35	439.40	503.45	559.07	606.24	645.31	676.92	754.13	768.41	769.91
152.00	23.01	68.57	113.88	202.65	287.37	366.35	438.28	502.27	557.88	605.10	644.26	675.99	753.81	768.35	769.90
153.00	23.01	68.42	113.58	202.08	286.56	365.36	437.16	501.09	556.70	603.97	643.22	675.06	753.48	768.30	769.90
154.00	23.01	68.27	113.29	201.52	285.76	364.38	436.06	499.92	555.53	602.84	642.18	674.13	753.16	768.24	769.89
155.00	23.01	68.13	113.00	200.96	284.97	363.40	434.96	498.76	554.36	601.72	641.14	673.21	752.83	768.18	769.89
156.00	23.01	67.98	112.71	200.40	284.19	362.44	433.87	497.61	553.21	600.61	640.11	672.28	752.50	768.12	769.88
157.00	23.01	67.84	112.43	199.85	283.41	361.48	432.79	496.46	552.05	599.50	639.08	671.36	752.17	768.06	769.88
158.00	23.01	67.70	112.15	199.31	282.64	360.53	431.72	495.33	550.91	598.39	638.05	670.44	751.83	768.00	769.87
159.00	23.01	67.56	111.87	198.77	281.87	359.59	430.65	494.20	549.77	597.29	637.03	669.53	751.49	767.94	769.86
160.00	23.01	67.42	111.59	198.24	281.12	358.65	429.60	493.08	548.64	596.20	636.01	668.61	751.15	767.87	769.86
161.00	23.01	67.28	111.32	197.71	280.37	357.73	428.55	491.97	547.52	595.11	635.00	667.70	750.81	767.81	769.85
162.00	23.01	67.14	111.05	197.18	279.62	356.81	427.51	490.86	546.40	594.03	633.99	666.79	750.47	767.74	769.84
163.00	23.01	67.01	110.78	196.66	278.88	355.90	426.48	489.76	545.29	592.95	632.99	665.88	750.12	767.67	769.84
164.00	23.01	66.88	110.51	196.15	278.15	355.99	425.45	488.67	544.18	591.88	631.98	664.98	749.77	767.60	769.83
165.00	23.01	66.74	110.25	195.64	277.43	354.10	424.43	487.59	543.09	590.81	630.99	664.08	749.42	767.53	769.82
166.00	23.01	66.61	109.99	195.13	276.71	353.21	423.42	486.51	541.99	589.75	629.99	663.18	749.07	767.46	769.81
167.00	23.01	66.48	109.73	194.63	275.99	352.32	422.42	485.44	540.91	588.70	629.00	662.28	748.72	767.39	769.80
168.00	23.01	66.35	109.47	194.13	275.29	351.45	421.43	484.38	539.83	587.65	628.01	661.38	748.36	767.32	769.80
169.00	23.01	66.22	109.22	193.64	274.59	350.58	420.44	483.33	538.76	586.60	627.03	660.49	748.00	767.24	769.79
170.00	23.01	66.10	108.97	193.15	273.89	349.72	419.46	482.28	537.69	585.56	626.05	659.60	747.64	767.17	769.78
171.00	23.01	65.97	108.72	192.67	273.20	348.86	418.49	481.24	536.63	584.52	625.08	658.71	747.28	767.09	769.77
172.00	23.01	65.84	108.47	192.19	272.52	348.01	417.52	480.21	535.58	583.49	624.10	657.82	746.92	767.01	769.76
173.00	23.01	65.72	108.22	191.71	271.84	347.17	416.56	479.18	534.53	582.47	623.14	656.94	746.55	766.93	769.75
174.00	23.01	65.60	107.98	191.24	271.16	346.34	415.61	478.16	533.49	581.45	622.17	656.06	746.19	766.85	769.74
175.00	23.01	65.48	107.74	190.77	270.50	345.51	414.67	477.15	532.45	580.43	621.21	655.18	745.82	766.77	769.73
176.00	23.01	65.36	107.50	190.30	269.83	344.69	413.73	476.14	531.42	579.42	620.25	654.30	745.45	766.68	769.72
177.00	23.01	65.24	107.26	189.84	269.18	343.87	412.80	475.14	530.40	578.41	619.30	653.42	745.08	766.60	769.71
178.00	23.01	65.12	107.02	189.39	268.52	343.06	411.87	474.14	529.38	577.41	618.35	652.55	744.70	766.51	769.70
179.00	23.01	65.00	106.79	188.93	267.88	342.26	410.95	473.15	528.37	576.42	617.40	651.68	744.33	766.42	769.69
180.00	23.01	64.88	106.56	188.48	267.24	341.46	410.04	472.17	527.36	575.42	616.46	650.82	743.95	766.34	769.67
181.00	23.01	64.77	106.33	188.04	266.60	340.67	409.13	471.20	526.36	574.44	615.52	649.95	743.57	766.25	769.66
182.00	23.01	64.65	106.10	187.60	265.97	339.88	408.23	470.23	525.37	573.46	614.59	649.09	743.20	766.15	769.65
183.00	23.01	64.54	105.88	187.16	265.34	339.10	407.34	469.26	524.38	572.48	613.66	648.23	742.81	766.06	769.64
184.00	23.01	64.43	105.65	186.72	264.72	338.32	406.45	468.31	523.39	571.51	612.73	647.37	742.43	765.97	769.62
185.00	23.01	64.31	105.43	186.29	264.10	337.55	405.57	467.36	522.41	570.54	611.80	646.52	742.05	765.88	769.61
186.00	23.01	64.20	105.21	185.86	263.49	336.79	404.70	466.41	521.44	569.57	610.88	645.66	741.66	765.78	769.60
187.00	23.01	64.09	104.99	185.44	262.88	336.03	403.83	465.47	520.47	568.62	609.97	644.81	741.28	765.68	769.59

188.00	23.01	63.98	104.77	185.02	262.28	335.28	402.96	464.54	519.51	567.86	609.05	643.97	740.89	765.58	769.57
189.00	23.01	63.88	104.56	184.80	261.88	334.53	402.10	463.61	518.55	566.71	608.14	643.12	740.50	765.48	769.55
190.00	23.01	63.77	104.34	184.18	261.09	333.79	401.25	462.69	517.60	565.77	607.24	642.28	740.11	765.38	769.54
191.00	23.01	63.66	104.13	183.77	260.50	333.05	400.41	461.77	516.65	564.83	606.33	641.44	739.72	765.28	769.52
192.00	23.01	63.56	103.92	183.36	259.91	332.32	399.56	460.86	515.71	563.89	605.43	640.60	739.32	765.18	769.51
193.00	23.01	63.45	103.71	182.95	259.33	331.60	398.73	459.95	514.77	562.96	604.54	639.77	738.93	765.08	769.49
194.00	23.01	63.35	103.51	182.55	258.75	330.87	397.90	459.05	513.84	562.03	603.65	638.93	738.54	764.97	769.47
195.00	23.01	63.24	103.30	182.15	258.18	330.16	397.07	458.16	512.91	561.11	602.76	638.10	738.14	764.86	769.46
196.00	23.01	63.14	103.10	181.76	257.61	329.45	396.26	457.27	511.99	560.19	601.87	637.28	737.74	764.76	769.44
197.00	23.01	63.04	102.90	181.36	257.05	328.74	395.44	456.39	511.08	559.27	600.99	636.45	737.34	764.65	769.42
198.00	23.01	62.94	102.69	180.97	256.49	328.04	394.63	455.51	510.16	558.36	600.11	635.63	736.94	764.54	769.40
199.00	23.01	62.84	102.50	180.58	255.93	327.34	393.83	454.63	509.26	557.46	599.24	634.81	736.54	764.43	769.38
200.00	23.01	62.74	102.30	180.20	255.38	326.65	393.03	453.77	508.35	556.55	598.36	633.99	736.14	764.31	769.37
201.00	23.01	62.64	102.10	179.82	254.83	325.96	392.24	452.90	507.46	555.66	597.50	633.18	735.74	764.20	769.35
202.00	23.01	62.54	101.91	179.44	254.28	325.28	391.45	452.04	506.56	554.76	596.63	632.36	735.33	764.09	769.33
203.00	23.01	62.44	101.71	179.06	253.74	324.60	390.67	451.19	505.68	553.87	595.77	631.55	734.93	763.97	769.31
204.00	23.01	62.35	101.52	178.68	253.20	323.93	389.89	450.34	504.79	552.99	594.91	630.75	734.52	763.85	769.29
205.00	23.01	62.25	101.33	178.31	252.67	323.26	389.11	449.50	503.91	552.11	594.06	629.94	734.12	763.73	769.26
206.00	23.01	62.15	101.14	177.94	252.14	322.59	388.35	448.66	503.04	551.23	593.20	629.14	733.71	763.62	769.24
207.00	23.01	62.06	100.95	177.58	251.62	321.93	387.58	447.83	502.17	550.36	592.36	628.34	733.30	763.49	769.22
208.00	23.01	61.97	100.77	177.21	251.09	321.28	386.82	447.00	501.31	549.49	591.51	627.54	732.89	763.37	769.20
209.00	23.01	61.87	100.58	176.85	250.57	320.63	386.07	446.17	500.45	548.62	590.67	626.75	732.48	763.25	769.18
210.00	23.01	61.78	100.40	176.50	250.06	319.98	385.32	445.35	499.59	547.76	589.83	625.95	732.07	763.13	769.15
211.00	23.01	61.69	100.21	176.14	249.55	319.34	384.57	444.54	498.74	546.90	589.00	625.16	731.66	763.00	769.13
212.00	23.01	61.60	100.03	175.79	249.04	318.70	383.83	443.73	497.89	546.05	588.16	624.38	731.25	762.88	769.11
213.00	23.01	61.51	99.85	175.43	248.53	318.06	383.10	442.92	497.05	545.20	587.33	623.59	730.83	762.75	769.08
214.00	23.01	61.42	99.67	175.09	248.03	317.43	382.36	442.12	496.21	544.36	586.51	622.81	730.42	762.62	769.06
215.00	23.01	61.33	99.50	174.74	247.53	316.80	381.64	441.33	495.37	543.51	585.69	622.03	730.00	762.49	769.03
216.00	23.01	61.24	99.32	174.40	247.04	316.18	380.91	440.53	494.54	542.68	584.87	621.25	729.59	762.36	769.01
217.00	23.01	61.15	99.15	174.05	246.55	315.56	380.20	439.75	493.72	541.84	584.05	620.47	729.17	762.23	768.98
218.00	23.01	61.06	98.97	173.71	246.06	314.95	379.48	438.96	492.90	541.01	583.24	619.70	728.75	762.10	768.96
219.00	23.01	60.98	98.80	173.38	245.57	314.33	378.77	438.18	492.08	540.18	582.43	618.93	728.34	761.96	768.93
220.00	23.01	60.89	98.63	173.04	245.09	313.73	378.07	437.41	491.27	539.36	581.62	618.16	727.92	761.83	768.90
221.00	23.01	60.80	98.46	172.71	244.61	313.12	377.36	436.64	490.46	538.54	580.82	617.39	727.50	761.69	768.88
222.00	23.01	60.72	98.29	172.38	244.13	312.52	376.67	435.87	489.65	537.73	580.02	616.63	727.08	761.55	768.85
223.00	23.01	60.63	98.12	172.05	243.66	311.93	375.97	435.11	488.85	536.91	579.22	615.87	726.66	761.42	768.82
224.00	23.01	60.55	97.95	171.73	243.19	311.33	375.28	434.35	488.05	536.10	578.43	615.11	726.24	761.28	768.79
225.00	23.01	60.47	97.79	171.40	242.72	310.74	374.60	433.60	487.26	535.30	577.63	614.35	725.82	761.14	768.76
226.00	23.01	60.38	97.62	171.08	242.26	310.16	373.92	432.85	486.47	534.50	576.85	613.60	725.40	761.00	768.73
227.00	23.01	60.30	97.46	170.76	241.80	309.58	373.24	432.10	485.68	533.70	576.06	612.85	724.98	760.85	768.70
228.00	23.01	60.22	97.30	170.44	241.34	309.00	372.56	431.36	484.90	532.91	575.28	612.10	724.55	760.71	768.67
229.00	23.01	60.14	97.13	170.13	240.89	308.42	371.89	430.62	484.12	532.11	574.50	611.35	724.13	760.57	768.64
230.00	23.01	60.06	96.97	169.81	240.43	307.85	371.23	429.89	483.35	531.33	573.72	610.61	723.71	760.42	768.61
231.00	23.01	59.98	96.81	169.50	239.98	307.28	370.57	429.16	482.58	530.54	572.95	609.87	723.28	760.28	768.57
232.00	23.01	59.90	96.66	169.19	239.54	306.72	369.91	428.43	481.81	529.76	572.18	609.13	722.86	760.13	768.54
233.00	23.01	59.82	96.50	168.88	239.09	306.16	369.25	427.71	481.05	528.98	571.41	608.39	722.43	759.98	768.51
234.00	23.01	59.74	96.34	168.58	238.65	305.60	368.60	426.99	480.29	528.21	570.64	607.65	722.01	759.83	768.48
235.00	23.01	59.66	96.19	168.27	238.21	305.05	367.95	426.28	479.53	527.44	569.88	606.92	721.58	759.68	768.44

236.00	23.01	59.59	96.03	167.97	237.78	304.49	367.31	425.56	478.78	526.67	569.12	606.19	721.16	759.53	768.41
237.00	23.01	59.51	95.88	167.67	237.34	303.95	366.67	424.86	478.03	525.91	568.37	605.46	720.73	759.38	768.37
238.00	23.01	59.43	95.73	167.37	236.91	303.40	366.03	424.15	477.29	525.15	567.61	604.74	720.31	759.22	768.34
239.00	23.01	59.35	95.57	167.08	236.48	302.86	365.40	423.45	476.55	524.39	566.86	604.01	719.88	759.07	768.30
240.00	23.01	59.28	95.42	166.78	236.06	302.32	364.77	422.76	475.81	523.64	566.12	603.29	719.45	758.91	768.26
241.00	23.01	59.20	95.27	166.49	235.63	301.78	364.14	422.06	475.08	522.89	565.37	602.57	719.02	758.76	768.23
242.00	23.01	59.13	95.13	166.20	235.21	301.25	363.52	421.37	474.35	522.14	564.63	601.85	718.60	758.60	768.19
243.00	23.01	59.05	94.98	165.91	234.80	300.72	362.90	420.69	473.62	521.39	563.89	601.14	718.17	758.44	768.15
244.00	23.01	58.98	94.83	165.62	234.38	300.19	362.28	420.00	472.89	520.65	563.15	600.43	717.74	758.29	768.11
245.00	23.01	58.91	94.68	165.34	233.97	299.67	361.67	419.33	472.17	519.91	562.42	599.72	717.31	758.13	768.07
246.00	23.01	58.83	94.54	165.05	233.56	299.15	361.06	418.65	471.46	519.18	561.69	599.01	716.88	757.96	768.04
247.00	23.01	58.76	94.40	164.77	233.15	298.63	360.45	417.98	470.74	518.45	560.96	598.30	716.45	757.80	768.00
248.00	23.01	58.69	94.25	164.49	232.74	298.12	359.85	417.31	470.03	517.72	560.23	597.60	716.02	757.64	767.96
249.00	23.01	58.62	94.11	164.21	232.34	297.61	359.25	416.64	469.32	516.99	559.51	596.90	715.59	757.48	767.91
250.00	23.01	58.55	93.97	163.93	231.94	297.10	358.65	415.98	468.62	516.27	558.79	596.20	715.16	757.31	767.87
251.00	23.01	58.48	93.83	163.66	231.54	296.59	358.06	415.32	467.92	515.55	558.07	595.50	714.73	757.15	767.83
252.00	23.01	58.41	93.69	163.38	231.14	296.09	357.47	414.67	467.22	514.83	557.36	594.81	714.30	756.98	767.79
253.00	23.01	58.34	93.55	163.11	230.74	295.59	356.88	414.01	466.53	514.12	556.64	594.12	713.87	756.81	767.75
254.00	23.01	58.27	93.41	162.84	230.35	295.09	356.30	413.37	465.83	513.41	555.93	593.43	713.44	756.65	767.70
255.00	23.01	58.20	93.27	162.57	229.96	294.59	355.71	412.72	465.15	512.70	555.23	592.74	713.01	756.48	767.66
256.00	23.01	58.13	93.14	162.30	229.57	294.10	355.14	412.08	464.46	511.99	554.52	592.05	712.58	756.31	767.62
257.00	23.01	58.06	93.00	162.04	229.19	293.61	354.56	411.44	463.78	511.29	553.82	591.37	712.15	756.14	767.57
258.00	23.01	57.99	92.86	161.77	228.80	293.12	353.99	410.80	463.00	510.59	553.12	590.69	711.72	755.97	767.53
259.00	23.01	57.92	92.73	161.51	228.42	292.64	353.42	410.17	462.42	509.89	552.42	590.01	711.29	755.79	767.48
260.00	23.01	57.86	92.60	161.25	228.04	292.16	352.85	409.54	461.75	509.20	551.73	589.33	710.86	755.62	767.43
261.00	23.01	57.79	92.46	160.99	227.67	291.68	352.29	408.91	461.08	508.51	551.04	588.65	710.43	755.45	767.39
262.00	23.01	57.72	92.33	160.73	227.29	291.20	351.73	408.28	460.42	507.82	550.35	587.96	710.00	755.27	767.34
263.00	23.01	57.66	92.20	160.47	226.92	290.72	351.17	407.66	459.75	507.14	549.66	587.31	709.57	755.10	767.29
264.00	23.01	57.59	92.07	160.21	226.55	290.25	350.61	407.04	459.09	506.45	548.98	586.64	709.14	754.92	767.24
265.00	23.01	57.53	91.94	159.96	226.18	289.78	350.06	406.43	458.43	505.77	548.29	585.97	708.70	754.74	767.20
266.00	23.01	57.46	91.81	159.71	225.81	289.32	349.51	405.82	457.78	505.10	547.61	585.31	708.27	754.57	767.15
267.00	23.01	57.40	91.68	159.45	225.45	288.85	348.97	405.21	457.13	504.42	546.94	584.65	707.84	754.39	767.10
268.00	23.01	57.33	91.55	159.20	225.08	288.39	348.42	404.60	456.48	503.75	546.26	583.99	707.41	754.21	767.05
269.00	23.01	57.27	91.43	158.96	224.72	287.93	347.88	403.99	455.83	503.08	545.59	583.33	706.98	754.03	767.00
270.00	23.01	57.21	91.30	158.71	224.36	287.47	347.34	403.39	455.19	502.42	544.92	582.67	706.55	753.85	766.95
271.00	23.01	57.14	91.18	158.46	224.00	287.02	346.80	402.80	454.54	501.75	544.25	582.02	706.12	753.67	766.89
272.00	23.01	57.08	91.05	158.22	223.65	286.56	346.27	402.20	453.91	501.09	543.59	581.36	705.69	753.48	766.84
273.00	23.01	57.02	90.93	157.97	223.30	286.11	345.74	401.61	453.27	500.43	542.92	580.71	705.26	753.30	766.79
274.00	23.01	56.96	90.80	157.73	222.94	285.66	345.21	401.02	452.64	499.78	542.26	580.07	704.82	753.12	766.74
275.00	23.01	56.89	90.68	157.49	222.59	285.22	344.69	400.43	452.01	499.12	541.61	579.42	704.39	752.93	766.68
276.00	23.01	56.83	90.56	157.25	222.25	284.78	344.16	399.84	451.38	498.47	540.95	578.77	703.96	752.75	766.63
277.00	23.01	56.77	90.44	157.01	221.90	284.33	343.64	399.26	450.76	497.82	540.30	578.13	703.53	752.56	766.57
278.00	23.01	56.71	90.32	156.77	221.55	283.89	343.12	398.68	450.14	497.18	539.65	577.49	703.10	752.37	766.52
279.00	23.01	56.65	90.19	156.54	221.21	283.46	342.61	398.11	449.52	496.54	539.00	576.85	702.67	752.19	766.46
280.00	23.01	56.59	90.08	156.30	220.87	283.02	342.10	397.53	448.90	495.90	538.35	576.22	702.24	752.00	766.41
281.00	23.01	56.53	89.96	156.07	220.53	282.59	341.58	396.96	448.29	495.26	537.71	575.58	701.81	751.81	766.35
282.00	23.01	56.47	89.84	155.84	220.19	282.16	341.08	396.39	447.67	494.62	537.06	574.95	701.38	751.62	766.29
283.00	23.01	56.41	89.72	155.61	219.86	281.73	340.57	395.83	447.07	493.99	536.42	574.32	700.95	751.43	766.24

284.00	23.01	56.35	89.80	155.38	219.52	281.31	340.07	395.26	446.46	493.36	535.79	573.69	700.52	751.24	766.18
285.00	23.01	56.30	89.49	155.15	219.19	280.88	339.57	394.70	445.86	492.73	535.15	573.06	700.09	751.05	766.12
286.00	23.01	56.24	89.37	154.92	218.86	280.46	339.07	394.14	445.25	492.11	534.52	572.44	699.66	750.85	766.06
287.00	23.01	56.18	89.26	154.70	218.53	280.04	338.57	393.58	444.66	491.48	533.89	571.82	699.23	750.66	766.00
288.00	23.01	56.12	89.14	154.47	218.21	279.62	338.08	393.03	444.06	490.86	533.26	571.20	698.80	750.47	765.94
289.00	23.01	56.06	89.03	154.25	217.88	279.21	337.58	392.48	443.47	490.24	532.63	570.58	698.37	750.27	765.88
290.00	23.01	56.01	88.91	154.02	217.56	278.79	337.10	391.93	442.87	489.63	532.01	569.96	697.94	750.08	765.82
291.00	23.01	55.95	88.80	153.80	217.23	278.38	336.61	391.38	442.29	489.01	531.39	569.34	697.51	749.88	765.76
292.00	23.01	55.89	88.69	153.58	216.91	277.97	336.12	390.84	441.70	488.40	530.77	568.73	697.08	749.69	765.69
293.00	23.01	55.84	88.58	153.36	216.59	277.56	335.64	390.30	441.12	487.79	530.15	568.12	696.65	749.49	765.63
294.00	23.01	55.78	88.47	153.14	216.28	277.16	335.16	389.76	440.53	487.18	529.53	567.51	696.23	749.29	765.57
295.00	23.01	55.73	88.35	152.93	215.96	276.75	334.68	389.22	439.95	486.58	528.92	566.90	695.80	749.09	765.50
296.00	23.01	55.67	88.24	152.71	215.64	276.35	334.21	388.69	439.38	485.98	528.31	566.29	695.37	748.89	765.44
297.00	23.01	55.62	88.14	152.50	215.33	275.95	333.73	388.15	438.80	485.38	527.70	565.69	694.94	748.69	765.38
298.00	23.01	55.56	88.03	152.28	215.02	275.55	333.26	387.62	438.23	484.78	527.09	565.09	694.51	748.49	765.31
299.00	23.01	55.51	87.92	152.07	214.71	275.15	332.79	387.10	437.66	484.18	526.48	564.49	694.09	748.29	765.25
300.00	23.01	55.45	87.81	151.86	214.40	274.76	332.32	386.57	437.09	483.59	525.88	563.89	693.66	748.09	765.18
301.00	23.01	55.40	87.70	151.65	214.09	274.37	331.86	386.05	436.53	483.00	525.28	563.29	693.23	747.89	765.11
302.00	23.01	55.35	87.60	151.44	213.79	273.98	331.39	385.53	435.97	482.41	524.68	562.70	692.81	747.69	765.05
303.00	23.01	55.29	87.49	151.23	213.48	273.59	330.93	385.01	435.40	481.82	524.08	562.10	692.38	747.49	764.98
304.00	23.01	55.24	87.38	151.02	213.18	273.20	330.47	384.49	434.85	481.24	523.49	561.51	691.95	747.28	764.91
305.00	23.01	55.19	87.28	150.81	212.88	272.81	330.02	383.98	434.29	480.66	522.89	560.92	691.53	747.08	764.84
306.00	23.01	55.13	87.17	150.61	212.58	272.43	329.56	383.46	433.74	480.08	522.30	560.33	691.10	746.87	764.77
307.00	23.01	55.08	87.07	150.40	212.28	272.05	329.11	382.95	433.18	479.50	521.71	559.75	690.68	746.67	764.70
308.00	23.01	55.03	86.97	150.20	211.99	271.67	328.66	382.45	432.63	478.92	521.13	559.16	690.25	746.46	764.63
309.00	23.01	54.98	86.86	149.99	211.69	271.29	328.21	381.94	432.09	478.35	520.54	558.58	689.83	746.26	764.56
310.00	23.01	54.93	86.76	149.79	211.40	270.91	327.76	381.44	431.54	477.78	519.96	558.00	689.40	746.05	764.49
311.00	23.01	54.87	86.66	149.59	211.10	270.54	327.31	380.93	431.00	477.21	519.38	557.42	688.98	745.84	764.42
312.00	23.01	54.82	86.56	149.39	210.81	270.16	326.87	380.43	430.46	476.64	518.80	556.84	688.55	745.63	764.35
313.00	23.01	54.77	86.46	149.19	210.52	269.79	326.43	379.94	429.92	476.08	518.22	556.27	688.13	745.43	764.28
314.00	23.01	54.72	86.35	149.00	210.23	269.42	325.99	379.44	429.38	475.51	517.64	555.69	687.71	745.22	764.20
315.00	23.01	54.67	86.25	148.80	209.94	269.05	325.55	378.95	428.85	474.95	517.07	555.12	687.28	745.01	764.13
316.00	23.01	54.62	86.15	148.60	209.66	268.69	325.12	378.46	428.31	474.39	516.50	554.55	686.86	744.80	764.06
317.00	23.01	54.57	86.06	148.41	209.37	268.32	324.68	377.97	427.78	473.83	515.93	553.98	686.44	744.59	763.98
318.00	23.01	54.52	85.96	148.21	209.09	267.96	324.25	377.48	427.25	473.28	515.36	553.41	686.02	744.38	763.91
319.00	23.01	54.47	85.86	148.02	208.81	267.60	323.82	376.99	426.73	472.72	514.80	552.85	685.59	744.16	763.83
320.00	23.01	54.42	85.76	147.83	208.53	267.24	323.39	376.51	426.20	472.17	514.23	552.28	685.17	743.95	763.76
321.00	23.01	54.37	85.66	147.63	208.25	266.88	322.97	376.03	425.68	471.62	513.67	551.72	684.75	743.74	763.68
322.00	23.01	54.33	85.57	147.44	207.97	266.52	322.54	375.55	425.16	471.08	513.11	551.16	684.33	743.53	763.61
323.00	23.01	54.28	85.47	147.25	207.69	266.17	322.12	375.07	424.64	470.53	512.55	550.60	683.91	743.31	763.53
324.00	23.01	54.23	85.37	147.06	207.42	265.81	321.70	374.60	424.12	469.99	511.99	550.04	683.49	743.10	763.45
325.00	23.01	54.18	85.28	146.88	207.14	265.46	321.28	374.12	423.61	469.44	511.44	549.49	683.07	742.89	763.37
326.00	23.01	54.13	85.18	146.69	206.87	265.11	320.86	373.65	423.10	468.91	510.88	548.93	682.65	742.67	763.29
327.00	23.01	54.09	85.09	146.50	206.60	264.76	320.44	373.18	422.59	468.37	510.33	548.38	682.23	742.46	763.22
328.00	23.01	54.04	84.99	146.32	206.32	264.41	320.03	372.71	422.08	467.83	509.78	547.83	681.81	742.24	763.14
329.00	23.01	53.99	84.90	146.13	206.05	264.06	319.62	372.25	421.57	467.30	509.23	547.28	681.39	742.02	763.06
330.00	23.01	53.94	84.81	145.95	205.79	263.72	319.21	371.78	421.07	466.76	508.69	546.73	680.98	741.81	762.98
331.00	23.01	53.90	84.71	145.76	205.52	263.38	318.80	371.32	420.56	466.23	508.14	546.19	680.56	741.59	762.90

332.00	23.01	53.85	84.62	145.58	205.25	263.03	318.39	370.86	420.06	465.71	507.60	545.64	680.14	741.37	762.81
333.00	23.01	53.80	84.53	145.40	204.99	262.69	317.98	370.40	419.56	465.18	507.06	545.10	679.72	741.16	762.73
334.00	23.01	53.76	84.44	145.22	204.72	262.35	317.58	369.94	419.06	464.65	506.52	544.56	679.31	740.94	762.65
335.00	23.01	53.71	84.34	145.04	204.46	262.02	317.18	369.49	418.57	464.13	505.98	544.02	678.89	740.72	762.57
336.00	23.01	53.67	84.25	144.86	204.20	261.68	316.78	369.03	418.07	463.61	505.45	543.48	678.48	740.50	762.49
337.00	23.01	53.62	84.16	144.68	203.94	261.34	316.38	368.58	417.58	463.09	504.91	542.94	678.06	740.28	762.40
338.00	23.01	53.58	84.07	144.50	203.68	261.01	315.98	368.13	417.09	462.57	504.38	542.41	677.64	740.06	762.32
339.00	23.01	53.53	83.98	144.33	203.42	260.68	315.59	367.68	416.60	462.06	503.85	541.87	677.23	739.84	762.23
340.00	23.01	53.49	83.89	144.15	203.16	260.35	315.19	367.24	416.12	461.54	503.32	541.34	676.82	739.62	762.15
341.00	23.01	53.44	83.80	143.98	202.91	260.02	314.80	366.79	415.63	461.03	502.79	540.81	676.40	739.40	762.06
342.00	23.01	53.40	83.71	143.80	202.65	259.69	314.41	366.35	415.15	460.52	502.27	540.28	675.99	739.18	761.98
343.00	23.01	53.35	83.63	143.63	202.40	259.36	314.02	365.91	414.67	460.01	501.74	539.76	675.57	738.96	761.89
344.00	23.01	53.31	83.54	143.45	202.14	259.04	313.63	365.47	414.19	459.50	501.22	539.23	675.16	738.73	761.81
345.00	23.01	53.26	83.45	143.28	201.89	258.72	313.24	365.03	413.71	459.00	500.70	538.71	674.75	738.51	761.72
346.00	23.01	53.22	83.36	143.11	201.64	258.39	312.86	364.59	413.23	458.49	500.18	538.18	674.34	738.29	761.63
347.00	23.01	53.18	83.28	142.94	201.39	258.07	312.47	364.16	412.76	457.99	499.66	537.66	673.93	738.06	761.54
348.00	23.01	53.13	83.19	142.77	201.14	257.75	312.09	363.73	412.29	457.49	499.15	537.14	673.52	737.84	761.46
349.00	23.01	53.09	83.11	142.60	200.90	257.43	311.71	363.29	411.81	456.99	498.63	536.62	673.10	737.62	761.37
350.00	23.01	53.05	83.02	142.43	200.65	257.12	311.33	362.86	411.35	456.50	498.12	536.10	672.69	737.39	761.28
351.00	23.01	53.01	82.93	142.26	200.40	256.80	310.96	362.44	410.88	456.00	497.61	535.59	672.28	737.17	761.19
352.00	23.01	52.96	82.85	142.10	200.16	256.49	310.58	362.01	410.41	455.51	497.10	535.07	671.87	736.94	761.10
353.00	23.01	52.92	82.76	141.93	199.91	256.17	310.21	361.58	409.95	455.02	496.59	534.56	671.47	736.72	761.01
354.00	23.01	52.88	82.68	141.76	199.67	255.86	309.83	361.16	409.48	454.52	496.09	534.05	671.06	736.49	760.92
355.00	23.01	52.84	82.60	141.60	199.43	255.55	309.46	360.74	409.02	454.04	495.58	533.54	670.65	736.27	760.83
356.00	23.01	52.79	82.51	141.43	199.19	255.24	309.09	360.32	408.56	453.55	495.08	533.03	670.24	736.04	760.73
357.00	23.01	52.75	82.43	141.27	198.95	254.93	308.72	359.90	408.11	453.06	494.58	532.53	669.83	735.81	760.64
358.00	23.01	52.71	82.35	141.11	198.71	254.62	308.36	359.48	407.65	452.58	494.08	532.02	669.43	735.59	760.55
359.00	23.01	52.67	82.26	140.95	198.47	254.32	307.99	359.07	407.19	452.10	493.58	531.52	669.02	735.36	760.46
360.00	23.01	52.63	82.18	140.78	198.24	254.01	307.62	358.65	406.74	451.62	493.08	531.01	668.61	735.13	760.36
361.00	23.01	52.59	82.10	140.62	198.00	253.71	307.26	358.24	406.29	451.14	492.58	530.51	668.21	734.90	760.27
362.00	23.01	52.55	82.02	140.46	197.77	253.41	306.90	357.83	405.84	450.66	492.09	530.01	667.81	734.68	760.18
363.00	23.01	52.51	81.94	140.30	197.53	253.10	306.54	357.42	405.39	450.18	491.60	529.51	667.40	734.45	760.08
364.00	23.01	52.46	81.86	140.14	197.30	252.80	306.18	357.01	404.95	449.71	491.11	529.02	666.99	734.22	759.99
365.00	23.01	52.42	81.78	139.98	197.07	252.51	305.82	356.60	404.50	449.24	490.62	528.52	666.59	733.99	759.89
366.00	23.01	52.38	81.70	139.83	196.84	252.21	305.47	356.20	404.06	448.76	490.13	528.03	666.19	733.76	759.79
367.00	23.01	52.34	81.62	139.67	196.61	251.91	305.11	355.80	403.61	448.30	489.64	527.53	665.78	733.53	759.70
368.00	23.01	52.30	81.54	139.51	196.38	251.62	304.76	355.39	403.17	447.83	489.16	527.04	665.38	733.30	759.60
369.00	23.01	52.26	81.46	139.36	196.15	251.32	304.41	354.99	402.73	447.36	488.67	526.55	664.98	733.07	759.51
370.00	23.01	52.23	81.38	139.20	195.92	251.03	304.06	354.59	402.30	446.89	488.19	526.06	664.58	732.84	759.41
371.00	23.01	52.19	81.30	139.05	195.69	250.74	303.71	354.19	401.86	446.43	487.71	525.57	664.18	732.61	759.31
372.00	23.01	52.15	81.22	138.89	195.47	250.44	303.36	353.80	401.43	445.97	487.23	525.09	663.78	732.38	759.21
373.00	23.01	52.11	81.15	138.74	195.24	250.16	303.01	353.40	400.99	445.51	486.75	524.60	663.38	732.15	759.11
374.00	23.01	52.07	81.07	138.59	195.02	249.87	302.66	353.01	400.56	445.05	486.28	524.12	662.98	731.92	759.01
375.00	23.01	52.03	80.99	138.43	194.80	249.58	302.32	352.62	400.13	444.59	485.80	523.64	662.58	731.68	758.91
376.00	23.01	51.99	80.91	138.28	194.58	249.29	301.98	352.23	399.70	444.13	485.33	523.16	662.18	731.45	758.82
377.00	23.01	51.95	80.84	138.13	194.35	249.01	301.63	351.84	399.27	443.68	484.85	522.68	661.78	731.22	758.71
378.00	23.01	51.91	80.76	137.98	194.13	248.72	301.29	351.45	398.85	443.23	484.38	522.20	661.38	730.99	758.61
379.00	23.01	51.88	80.68	137.83	193.91	248.44	300.95	351.06	398.42	442.77	483.91	521.72	660.98	730.75	758.51

380.00	23.01	51.84	80.61	137.68	193.69	248.16	300.62	350.68	398.00	442.32	483.45	521.24	660.59	730.52	758.41
381.00	23.01	51.80	80.53	137.53	193.48	247.88	300.28	350.29	397.58	441.87	482.98	520.77	660.19	730.29	758.31
382.00	23.01	51.76	80.46	137.38	193.26	247.60	299.94	349.91	397.16	441.43	482.51	520.30	659.79	730.06	758.21
383.00	23.01	51.73	80.38	137.24	193.04	247.32	299.61	349.53	396.74	440.98	482.05	519.82	659.40	729.82	758.11
384.00	23.01	51.69	80.31	137.09	192.83	247.04	299.28	349.15	396.32	440.53	481.59	519.35	659.00	729.59	758.00
385.00	23.01	51.65	80.24	136.94	192.61	246.76	298.94	348.77	395.91	440.09	481.12	518.88	658.61	729.35	757.90
386.00	23.01	51.61	80.16	136.80	192.40	246.48	298.61	348.39	395.49	439.65	480.66	518.42	658.21	729.12	757.80
387.00	23.01	51.58	80.09	136.65	192.19	246.21	298.28	348.01	395.08	439.21	480.21	517.95	657.82	728.89	757.69
388.00	23.01	51.54	80.01	136.51	191.97	245.94	297.95	347.64	394.67	438.77	479.75	517.48	657.43	728.65	757.59
389.00	23.01	51.50	79.94	136.36	191.76	245.66	297.63	347.27	394.25	438.33	479.29	517.02	657.03	728.42	757.48
390.00	23.01	51.47	79.87	136.22	191.55	245.39	297.30	346.89	393.85	437.89	478.84	516.56	656.64	728.18	757.38
391.00	23.01	51.43	79.80	136.08	191.34	245.12	296.97	346.52	393.44	437.46	478.38	516.09	656.25	727.95	757.27
392.00	23.01	51.39	79.72	135.93	191.13	244.85	296.65	346.15	393.03	437.02	477.93	515.63	655.86	727.71	757.17
393.00	23.01	51.36	79.65	135.79	190.93	244.58	296.33	345.78	392.63	436.59	477.48	515.17	655.47	727.47	757.06
394.00	23.01	51.32	79.58	135.65	190.72	244.31	296.01	345.42	392.22	436.16	477.03	514.72	655.08	727.24	756.95
395.00	23.01	51.29	79.51	135.51	190.51	244.05	295.69	345.05	391.82	435.73	476.58	514.26	654.69	727.00	756.85
396.00	23.01	51.25	79.44	135.37	190.30	243.78	295.37	344.69	391.42	435.30	476.14	513.80	654.30	726.77	756.74
397.00	23.01	51.21	79.37	135.23	190.10	243.51	295.05	344.32	391.02	434.87	475.69	513.35	653.91	726.53	756.63
398.00	23.01	51.18	79.30	135.09	189.89	243.25	294.73	343.96	390.62	434.45	475.25	512.90	653.52	726.29	756.53
399.00	23.01	51.14	79.23	134.95	189.69	242.99	294.41	343.60	390.22	434.02	474.80	512.44	653.13	726.06	756.42
400.00	23.01	51.11	79.15	134.81	189.49	242.72	294.10	343.24	389.82	433.60	474.36	511.99	652.75	725.82	756.31
401.00	23.01	51.07	79.09	134.67	189.29	242.46	293.79	342.88	389.43	433.18	473.92	511.54	652.36	725.58	756.20
402.00	23.01	51.04	79.02	134.54	189.08	242.20	293.47	342.52	389.04	432.75	473.48	511.09	651.97	725.35	756.09
403.00	23.01	51.00	78.95	134.40	188.88	241.94	293.16	342.17	388.64	432.33	473.05	510.65	651.59	725.11	755.98
404.00	23.01	50.97	78.88	134.26	188.68	241.68	292.85	341.81	388.25	431.92	472.61	510.20	651.20	724.87	755.87
405.00	23.01	50.93	78.81	134.13	188.48	241.43	292.54	341.46	387.86	431.50	472.17	509.75	650.82	724.63	755.76
406.00	23.01	50.90	78.74	133.99	188.29	241.17	292.23	341.10	387.47	431.08	471.74	509.31	650.43	724.40	755.65
407.00	23.01	50.87	78.67	133.86	188.09	240.91	291.92	340.75	387.09	430.67	471.31	508.87	650.05	724.16	755.54
408.00	23.01	50.83	78.60	133.72	187.89	240.66	291.62	340.40	386.70	430.25	470.87	508.43	649.66	723.92	755.43
409.00	23.01	50.80	78.54	133.59	187.69	240.41	291.31	340.05	386.31	429.84	470.44	507.99	649.28	723.68	755.32
410.00	23.01	50.76	78.47	133.46	187.50	240.15	291.01	339.70	385.93	429.43	470.01	507.55	648.90	723.44	755.20
411.00	23.01	50.73	78.40	133.32	187.30	239.90	290.71	339.36	385.55	429.02	469.59	507.11	648.51	723.20	755.09
412.00	23.01	50.70	78.33	133.19	187.11	239.65	290.40	339.01	385.17	428.61	469.16	506.67	648.13	722.97	754.98
413.00	23.01	50.66	78.27	133.06	186.92	239.40	290.10	338.67	384.79	428.21	468.73	506.24	647.75	722.73	754.87
414.00	23.01	50.63	78.20	132.93	186.72	239.15	289.80	338.32	384.41	427.80	468.31	505.80	647.37	722.49	754.75
415.00	23.01	50.60	78.13	132.80	186.53	238.90	289.50	337.98	384.03	427.39	467.88	505.37	646.99	722.25	754.64
416.00	23.01	50.56	78.07	132.67	186.34	238.65	289.20	337.64	383.65	426.99	467.46	504.93	646.61	722.01	754.52
417.00	23.01	50.53	78.00	132.54	186.15	238.40	288.91	337.30	383.28	426.59	467.04	504.50	646.23	721.77	754.41
418.00	23.01	50.50	77.94	132.41	185.96	238.16	288.61	336.96	382.90	426.19	466.62	504.07	645.85	721.53	754.30
419.00	23.01	50.46	77.87	132.28	185.77	237.91	288.31	336.62	382.53	425.79	466.20	503.64	645.47	721.29	754.18
420.00	23.01	50.43	77.81	132.15	185.58	237.67	288.02	336.28	382.16	425.39	465.78	503.21	645.10	721.05	754.07
421.00	23.01	50.40	77.74	132.02	185.39	237.42	287.73	335.95	381.79	424.99	465.37	502.79	644.72	720.81	753.95
422.00	23.01	50.37	77.68	131.89	185.20	237.18	287.43	335.61	381.42	424.59	464.95	502.36	644.34	720.57	753.83
423.00	23.01	50.33	77.61	131.77	185.02	236.94	287.14	335.28	381.05	424.20	464.54	501.94	643.97	720.33	753.72
424.00	23.01	50.30	77.55	131.64	184.83	236.70	286.85	334.95	380.68	423.80	464.12	501.51	643.59	720.09	753.60
425.00	23.01	50.27	77.48	131.51	184.64	236.46	286.56	334.62	380.31	423.41	463.71	501.09	643.22	719.85	753.48
426.00	23.01	50.24	77.42	131.39	184.46	236.22	286.27	334.28	379.95	423.02	463.30	500.67	642.84	719.61	753.37
427.00	23.01	50.21	77.36	131.26	184.27	235.98	285.99	333.96	379.58	422.63	462.89	500.25	642.47	719.37	753.25

428.00	23.01	50.17	77.29	131.14	184.09	235.74	285.70	333.63	379.22	422.24	462.48	499.83	642.09	719.13	753.13
429.00	23.01	50.14	77.23	131.01	183.91	235.50	285.41	333.30	378.86	421.85	462.08	499.41	641.72	718.89	753.01
430.00	23.01	50.11	77.17	130.89	183.72	235.27	285.13	332.97	378.50	421.46	461.67	498.99	641.35	718.65	752.90
431.00	23.01	50.08	77.10	130.76	183.54	235.03	284.85	332.65	378.14	421.07	461.26	498.58	640.97	718.41	752.78
432.00	23.01	50.05	77.04	130.64	183.36	234.80	284.56	332.32	377.78	420.69	460.86	498.16	640.60	718.17	752.66
433.00	23.01	50.02	76.98	130.52	183.18	234.56	284.28	332.00	377.42	420.30	460.46	497.75	640.23	717.93	752.54
434.00	23.01	49.99	76.92	130.39	183.00	234.33	284.00	331.68	377.06	419.92	460.05	497.33	639.86	717.69	752.42
435.00	23.01	49.96	76.85	130.27	182.82	234.10	283.72	331.36	376.71	419.54	459.65	496.92	639.49	717.44	752.30
436.00	23.01	49.92	76.79	130.15	182.64	233.86	283.44	331.03	376.35	419.16	459.25	496.51	639.12	717.20	752.18
437.00	23.01	49.89	76.73	130.03	182.46	233.63	283.16	330.72	376.00	418.78	458.85	496.10	638.75	716.96	752.06
438.00	23.01	49.86	76.67	129.91	182.29	233.40	282.88	330.40	375.65	418.40	458.46	495.69	638.38	716.72	751.94
439.00	23.01	49.83	76.61	129.79	182.11	233.17	282.61	330.08	375.30	418.02	458.06	495.28	638.01	716.48	751.82
440.00	23.01	49.80	76.55	129.67	181.93	232.94	282.33	329.76	374.95	417.64	457.66	494.88	637.64	716.24	751.70
441.00	23.01	49.77	76.49	129.55	181.76	232.72	282.06	329.45	374.60	417.27	457.27	494.47	637.28	716.00	751.57
442.00	23.01	49.74	76.43	129.43	181.58	232.49	281.78	329.13	374.25	416.89	456.88	494.07	636.91	715.76	751.45
443.00	23.01	49.71	76.37	129.31	181.41	232.26	281.51	328.82	373.90	416.52	456.48	493.66	636.54	715.51	751.33
444.00	23.01	49.68	76.31	129.19	181.23	232.04	281.24	328.51	373.56	416.15	456.09	493.26	636.18	715.27	751.21
445.00	23.01	49.65	76.25	129.07	181.06	231.81	280.97	328.19	373.21	415.78	455.70	492.86	635.81	715.03	751.08
446.00	23.01	49.62	76.19	128.95	180.88	231.59	280.70	327.88	372.87	415.40	455.31	492.46	635.45	714.79	750.96
447.00	23.01	49.59	76.13	128.84	180.71	231.36	280.43	327.57	372.52	415.04	454.92	492.06	635.08	714.55	750.84
448.00	23.01	49.56	76.07	128.72	180.54	231.14	280.16	327.27	372.18	414.67	454.54	491.66	634.72	714.30	750.72
449.00	23.01	49.53	76.01	128.60	180.37	230.92	279.89	326.96	371.84	414.30	454.15	491.26	634.35	714.06	750.59
450.00	23.01	49.50	75.95	128.49	180.20	230.70	279.62	326.65	371.50	413.93	453.77	490.86	633.99	713.82	750.47
451.00	23.01	49.47	75.89	128.37	180.03	230.47	279.35	326.34	371.16	413.57	453.38	490.46	633.63	713.58	750.34
452.00	23.01	49.44	75.84	128.26	179.86	230.25	279.09	326.04	370.82	413.20	453.00	490.07	633.27	713.34	750.22
453.00	23.01	49.41	75.78	128.14	179.69	230.04	278.82	325.73	370.48	412.84	452.62	489.68	632.91	713.09	750.09
454.00	23.01	49.39	75.72	128.03	179.52	229.82	278.56	325.43	370.15	412.48	452.23	489.28	632.54	712.85	749.97
455.00	23.01	49.36	75.66	127.91	179.35	229.60	278.30	325.13	369.81	412.12	451.85	488.89	632.18	712.61	749.84
456.00	23.01	49.33	75.60	127.80	179.18	229.38	278.04	324.83	369.48	411.76	451.47	488.50	631.82	712.37	749.72
457.00	23.01	49.30	75.55	127.68	179.02	229.16	277.77	324.53	369.15	411.40	451.10	488.11	631.46	712.13	749.59
458.00	23.01	49.27	75.49	127.57	178.85	228.95	277.51	324.23	368.81	411.04	450.72	487.72	631.11	711.88	749.47
459.00	23.01	49.24	75.43	127.46	178.68	228.73	277.25	323.93	368.48	410.68	450.34	487.33	630.75	711.64	749.34
460.00	23.01	49.21	75.37	127.35	178.52	228.52	276.99	323.63	368.15	410.32	449.97	486.94	630.39	711.40	749.21
461.00	23.01	49.18	75.32	127.23	178.35	228.30	276.74	323.33	367.82	409.97	449.59	486.56	630.03	711.16	749.09
462.00	23.01	49.16	75.26	127.12	178.19	228.09	276.48	323.04	367.49	409.61	449.22	486.17	629.67	710.91	748.96
463.00	23.01	49.13	75.21	127.01	178.03	227.88	276.22	322.74	367.16	409.26	448.85	485.79	629.32	710.67	#NUM!
464.00	23.01	49.10	75.15	126.90	177.86	227.67	275.97	322.45	366.84	408.91	448.47	485.40	628.96	710.43	#NUM!
465.00	23.01	49.07	75.09	126.79	177.70	227.46	275.71	322.15	366.51	408.56	448.10	485.02	628.61	710.19	#NUM!
466.00	23.01	49.04	75.04	126.68	177.54	227.24	275.46	321.86	366.19	408.21	447.73	484.64	628.25	709.94	#NUM!
467.00	23.01	49.02	74.98	126.57	177.38	227.03	275.20	321.57	365.86	407.86	447.37	484.26	627.90	709.70	#NUM!
468.00	23.01	48.99	74.93	126.46	177.21	226.83	274.95	321.28	365.54	407.51	447.00	483.88	627.54	709.46	#NUM!
469.00	23.01	48.96	74.87	126.35	177.05	226.62	274.70	320.99	365.22	407.16	446.63	483.50	627.19	709.22	#NUM!
470.00	23.01	48.93	74.82	126.24	176.89	226.41	274.45	320.70	364.90	406.81	446.27	483.12	626.83	708.97	#NUM!
471.00	23.01	48.91	74.76	126.13	176.73	226.20	274.19	320.41	364.58	406.47	445.90	482.74	626.48	708.73	#NUM!
472.00	23.01	48.88	74.71	126.02	176.57	225.99	273.95	320.12	364.26	406.12	445.54	482.36	626.13	708.49	#NUM!
473.00	23.01	48.85	74.65	125.92	176.42	225.79	273.70	319.84	363.94	405.78	445.17	481.99	625.78	708.25	#NUM!
474.00	23.01	48.82	74.60	125.81	176.26	225.58	273.45	319.55	363.62	405.43	444.81	481.61	625.43	708.00	#NUM!
475.00	23.01	48.80	74.54	125.70	176.10	225.38	273.20	319.26	363.30	405.09	444.45	481.24	625.08	#NUM!	#NUM!

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
- 5a/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Utveckling och användning av en korttidssond vid mätningar av överbäring
i sodapannor
Åbo Akademi, Niklas Vähä-Savo
(16A0913-E0103) 25.9.2009
- 5b/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Minuuttison-di-projekti
Åbo Akademi, Niklas Vähä-Savo
(16A0913-E0104) 25.9.2009
- 6/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Sähkösuodintuhkan puhdistus. Osa IV
Prosessin koeajo tehdaskaltaisella laitteistolla
Sirra, KCL, Kurt Sirén
(16A0913-E0105), 13.10.2009
- 7/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 29.10.2009
Sokos Hotel Flamingo, Vantaa
(16A0913-E0106)
- 8/2009 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Muutosilmiöt soodakattilakeossa
Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto, Tanja Pentisaari
(16A0913-E0107), 5.11.2009