Suomen Soodakattilayhdistys ry

LIPEÄTYÖRYHMÄN PROJEKTIKOKOUS I/2001

AIKA	31.1.2001 klo 9:30-12:30	
PAIKKA	Kvaerner Pulping Oy, Tampere	
LÄSNÄ	Lipeätyöryhmä:	
	Tapani Niskonen, Metsä-Botnia Oy, Kaskinen	puh. joht.
	Sebastian Kankkonen, Jaakko Pöyry Oy, Vantaa	siht.
	Kauko Janka, Kvaerner Pulping Oy, Tampere	
	Kurt Sirén, KCL, Espoo	
	Esa Ruonala, Stora EnsoVeitsiluoto, Kemi	
	Kari Saari, UPM-Kymmene Wisaforest Oy, Pietarsaari	
	Mikko Hupa, Åbo Akademi, Turku	
	Mikael Forssén, Åbo Akademi, Turku	
	Pat McKeough, VTT Energia, Espoo	Osan aikaa

LIITTEET

1. Rikin vapautuminen haihduttamolla
2. Sellutehtaan kemikaalikierron typpitehtaan vähentäminen

JAKELU (22)
(12) Hallitus
(6) Lipeätyöryhmä

1 VTT: RIKIN VAPAUTUMINEN HAIHDUTTAMOLLA

Pat McKeough piti projektin tilannekatsauksen (liite 1).

Joutsenon haihdutin oli katsottu sopivaksi Ahlströmin kanssa pidetyssä palaveissa. Työryhmä keskusteli mittausten rajauksista: haihduttamossa on monta virtausta, jotka monimutkaistavat rikkitasetta.

Tavoitteena on ennustaa rikin vapautuminen haihduttamolla syöttölipeän analyysin perusteella. Pat McKeough ehdotti, että analysoidaan haihduttamon ensimmäistä ja viimeistä yksikköä. Teoriana on, että alhaisemmalla kuiva-ainepitoisuudella havaitaan paremmin mustalipeän kemialliset reaktiot ja mallinnus onnistuu paremmin.

Väkevöitinyksikön kuiva-ainepitoisuus ka_{in} on noin 70 % ja ka_{out} >80 %.

Laskettu massatase on luotettavampi kuin mahdolliset massavirtausmittaukset. Tehtävät mittaukset ovat pitoisuusmittauksia.

Andritz-Ahlstrom (Esa Vakkilainen) laskee energia- ja massataseen. Haihdutinyksikön eri pisteistä mitataan H_2S, MM, DMS ja DMDS-pitoisuudet. Yksikön hönkä laudutetaan ja kuiva kaasu sekä lauhteet analysoidaan erikseen. A-A avustaa hönkien määrämittauksissa, VTT tekee lipeäanalyysit. Analyysit hapotetaan ja kuumennetaan. H_2S ja MM ovat hyvin lähekkäin rikkispektrissä. Tilannekatsaus on liitteessä 1.

Jatkossa VTT tekee koemittauksen Jousenon tehtaalla, jonka jälkeen työryhmä kommentoi koetuloksia ja mittausmenetelmien oikeellisuutta. Analyysimenetelmiä kehitetään kevään mittaan luotettavimmiksi. Lopullisia päätöksiä mittauksista ei tehdä ennen seuraavaa LTR:n kokousta.

Vaihekohtaista tulosta verrataan koejärjestelmällä saatuihin tuloksiin. Mittauksissa pyritään saamaan kaksi erilaista ajotilannetta, mahdollisesti peräkkäisinä päivinä. Joutsenossa kahden puulajin mittaus ei todennäköisesti toteudu sillä tehdas käyttää tällä hetkellä yksinomaan havupuuta.

2 ÅBO AKADEMI: SELLUTEHTAAN KEMIKAALIKIERRON TYPPIPÄÄSTÖJEN VÄHENTÄMINEN

Mikko Hupa ja Mikael Forssén raportoivat projektin kulusta. Viimeisin löytö on, että koksista syntyy hapetusreaktiossa syanaattia. Esitys on liitteessä 2.

Maritta Kymäläisen väitöstilaisuus on 1.6.2001. Työryhmälle toimitetaan 25 kpl julkaisua, jonka jälkeen työ voidaan maksaa Åbo Akademille.

Mikko Hupa pitää soodakattilapäivillä syksyllä noin tunnin mittaisen luennon tästä yhdistyksen kanssa tehdystä pitkästä projektista.

Vakuudeksi,

Sebastian Kankkonen

LIITE I

RIKIN VAPAUTUMINEN HAIHDUTTAMOLLA

RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN MUSTALIPEÄHAIHDUTTAMOLLA

Päätavoite:	kehittää yksinkertaisiin laboratoriomittauksiin perustuva empiirinen laskentamenetelmä, jolla voidaan ennustaa rikkiyhdisteiden vapautuminen tehtaalla
Toinen tavoite:	pyrkiä myös selvittämään, mistä johtuvat tehtaan vakio-ajotilanteessa mahdollisesti esiintyvät vaihtelut rikki-kaasujen määrissä
Päätehtävät:	• mittaukset yhden tehtaan haihduttamolla • laboratoriokokeita kyseisen tehtaan lipeillä
Tutkimuksen pääsuorittajataho:	VTT Energia
Tutkimuksen laajuus:	360 000 mk
Rahoitus:	Tekes 45 %, SKY 27,5 %, VTT 27,5 %

RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN MUSTALIPEÄHAIHDUTTAMOLLA

Toiminta tähän asti:

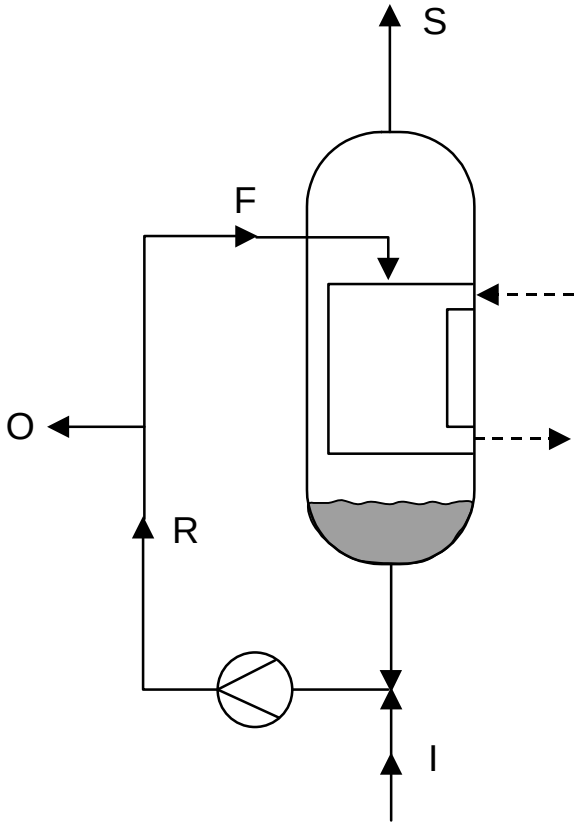
- uuden analyysimenetelmän sisäänajo lähes valmis
- neuvottelu Andritz-Ahlstromin ja VTT:n välillä:

  ehdotus:
  - mittaukset Joutsenon tehtaalla syksyllä
  - yksiköntasoinen tasealue
  - mitataan kaksi yksikköä
  - seurataan sekä rikkiyhdisteiden muodostumista että vapautumista

Suunniteltu toiminta keväällä 2001:

- tiiviissä yhteistyössä Andritz-Ahlstromin kanssa harjoitellaan näytteiden ottoa tehtaalla
- VTT:ssa harjoitellaan näytteiden analyysiä sekä vaihtoehtoisia laboratoriokokeita (joista lähtötiedot laskentamenetelmään)
- tarkennetaan tehdasmittausohjelman suunnitelma ja esitetään se Lipeätyöryhmälle

RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN MUSTALIPEÄHAIHDUTTAMOLLA



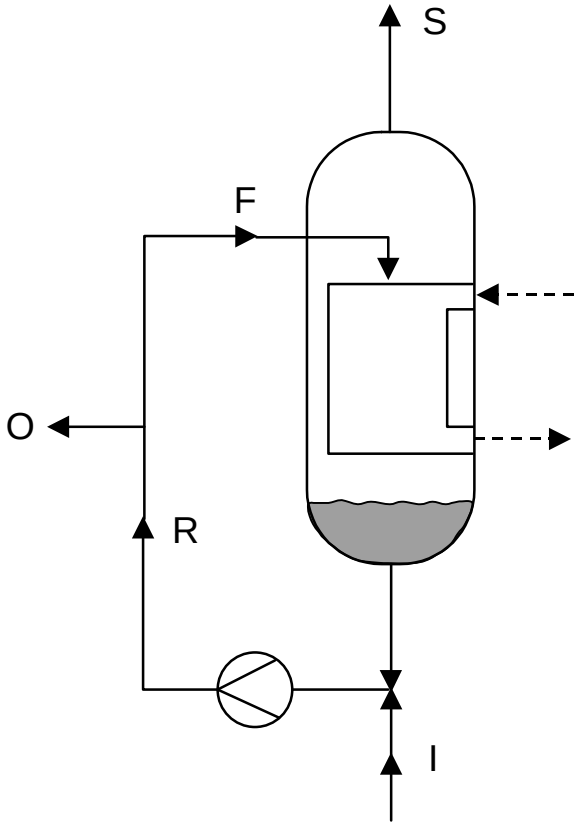
Rikkiyhdisteiden muodostumisen mittaus

- Andritz-Ahlstrom mittaa/laskee massavirrat: I, O, S
- VTT määrittää rikkiyhdisteiden (H_2S, MM, DMS, DMDS) osuudet virroista I, O, S
- muodostuminen lasketaan esim. MM:lle:

$$\text{MM:n muodostus} = \chi_S \cdot S + \chi_O \cdot O - \chi_I \cdot I$$

jossa χ on MM:n osuus kyseisestä virrasta

RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN MUSTALIPEÄHAIHDUTTAMOLLA



Rikkiyhdisteiden vapautumisen mittaus
(yksinkertaisin tilanne*)

- Andritz-Ahlstrom mittaa/laskee massavirran: S sekä lipeäpuolen paineen: P
- VTT määrittää rikkiyhdisteiden (H_2S, MM, DMS, DMDS) osuudet virroista O ja S
- vapautuminen lasketaan esim. MM:lle:

Näennäinen Henryn vakio = $\chi_S P / \chi_O$,

jossa χ on MM:n mooliosuus kyseisestä virrasta

* muitakin tilanteita saadaan laskettua tase-mittausten perusteella

LIITE II

SELLUTEHTAAN KEMIKAALIKIERRON TYPPITEHTAAN VÄHENTÄMINEN

Kemikaalikierron typpipäästöjen vähentämismahdollisuuksia

Åbo Akademi, Prosessikemian tutkimusryhmä

1999-2000

Tutkijat:	Tekninen henkilökunta:
Maritta Kymäläinen	Kirsi Laaksonen
Mikael Forssén	Piia Leppäsalo
Mikko Hupa	Luis Bezerra
Nikolai DeMartini	

		1. vuosi	2. vuosi
Rahoitus:	SKY	65 kmk	65 kmk
	Andritz-Ahlstrom Oy	50 kmk	50 kmk
	Kvaerner Pulping Oy	50 kmk	50 kmk
	TEKES	110 kmk	110 kmk
	ÅA	57 kmk	57 kmk

Työn osa-alueet

(i) Sulatypen muodostuminen soodakattilapoltossa.

(ii) NH3:n muodostuminen sulatypestä viherlipeässä

(iii) NH3:n vapautuminen lipeäkierrossa

(iv) Bioliete- ja valkaisusuodos(TCF)lisäykset

(v) Mustalipeän esihapetusvaihe

(vi) Erilaisten lipeiden typpioksidimuodostustaipumus

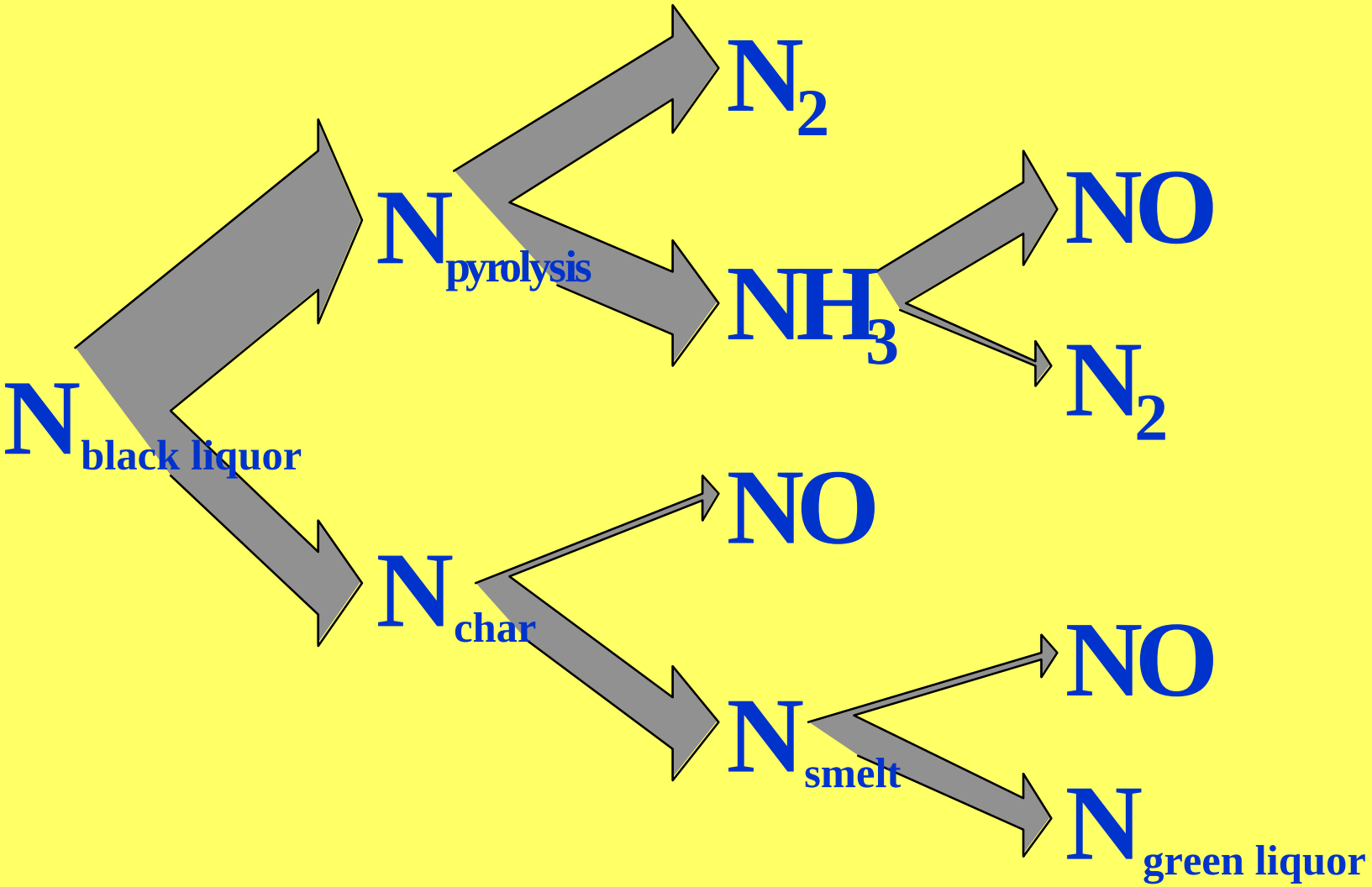
Työn tavoitteet

- Selvitetään mahdollisuudet sulan mukana kiertoon joutuvan typen määrän vähentämiseen.
- Selvitetään, voidaanko sulassa olevan typpiyhdisteen muuntumista ammoniakiksi viherlipeässä hallita ja sitä kautta vähentää typen vapautumista hajukaasuihin.
- Selvitetään, miten typpipitoisten prosessivirtojen johtaminen kemikaalikiertoon vaikuttaa typpikiertoon ja -päästöihin (bioliete, valkaisusuodokset ym.).
- Selvitetään, miten tietyt prosessin erityispiirteet vaikuttavat typpikiertoon ja –päästöihin (hapetetun valkolipeän valmistus, mustalipeän esihapetus jne.).
- Kartoitetaan Åbo Akademin laboratoriomenetelmällä valikoitujen, kiinnostavien tehdaslipeitten typpioksidimuodostustaipumusta polton yhteydessä.

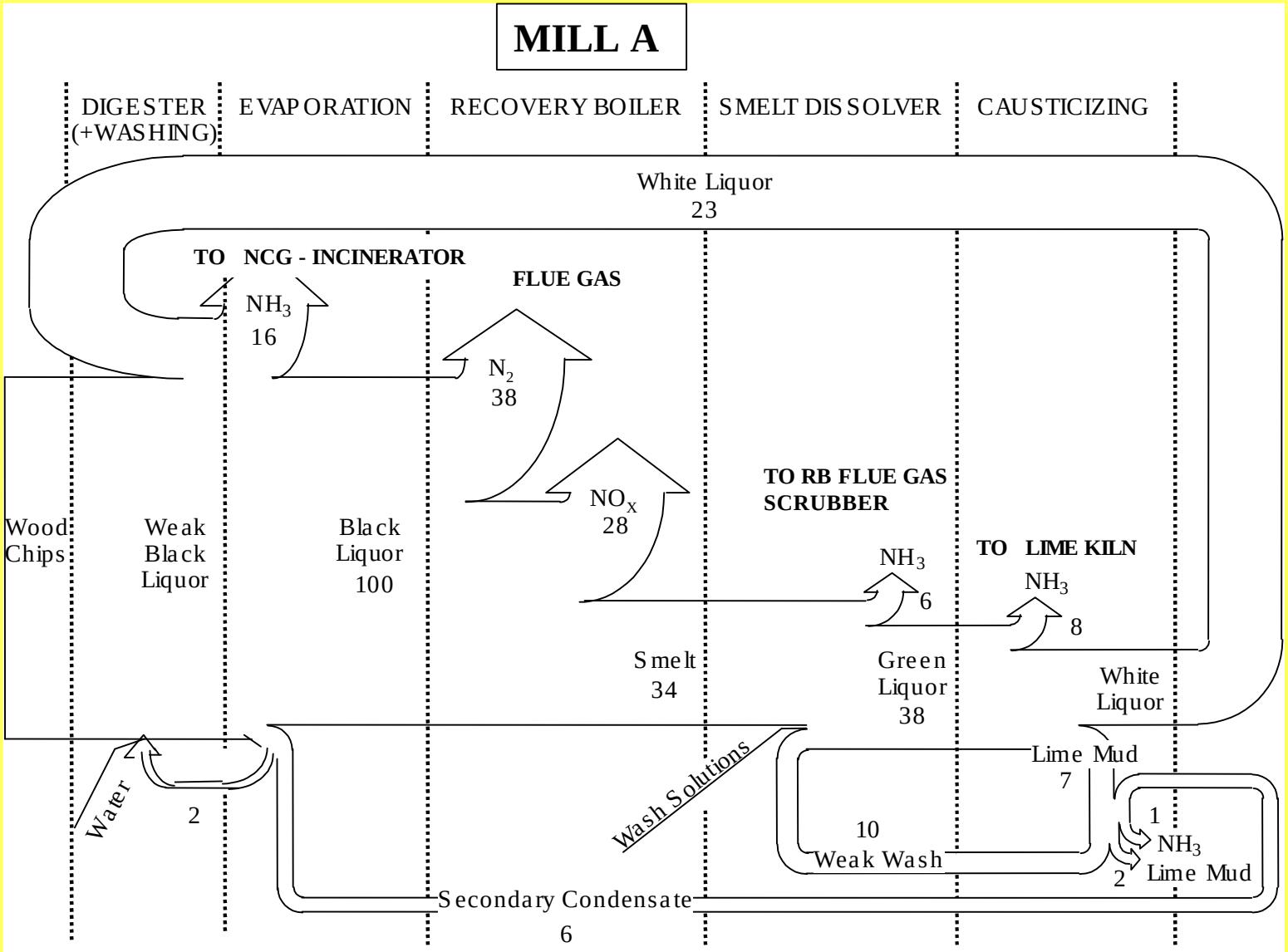
Tarkastelun kohteena

- Sulatypen muodostuminen soodakattilapoltossa, eli orgaanisen koksitypen muuntuminen epäorgaaniseksi sulatypeksi; erilaiset mustalipeät (sulfaatti/sulfiitti/soodalipeät)
- Sulatypestä lähtöisin oleva NH3:n muodostuminen viherlipeässä; erilaiset mustalipeät (sulfaatti/ sulfiitti/ soodalipeät)
- NH3:n vapautuminen lipeäkierrossa
- Bioliete-ja valkaisusuodoslisäysten mahdollinen typpilisäys mustalipeään ja niiden vaikutus lipeän palamiskäyttäytymiseen, kuin myös tiettyjen tunnettujen typpilisäysten vaikutus NO-muodostukseen lipeän poltossa
- Valkolipeän hapetusvaiheen typpipäästöt
- Mustalipeätypen käyttäytyminen mustalipeän esihapetusvaiheessa

Black Liquor Nitrogen Pathways



Forssén et al. 1997



Kymäläinen et al. JPPS 12/1999

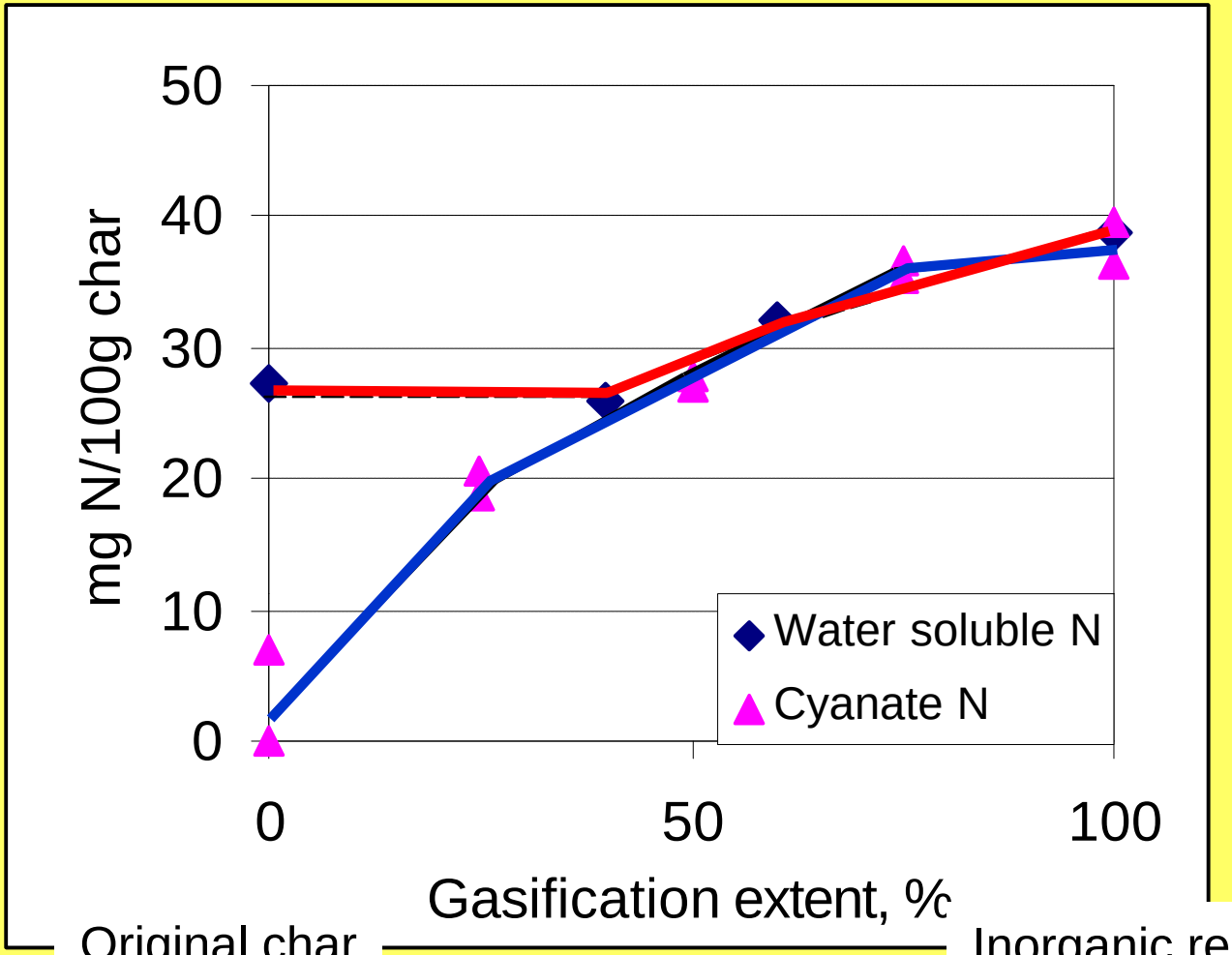
Plan for publication of papers, 30.1.2001

- **The Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Process in a Kraft Pulp Mill. Part 1: A General View.**
  Kymäläinen, M., Forssén, M. and Hupa, M.
  Published in JPPS 12-1999.
- **The Fate of Nitrogen... Part 2: Ammonia Formation in Green Liquor**
  Kymäläinen, M., Forssén, M., DeMartini, N. and Hupa, M.
  To be published in JPPS march-2001.
- **The Fate of Nitrogen... Part 3: The Effect of Some Process Variables.**
  Kymäläinen, M., Holmström, M., Forssén, M. and Hupa, M.
  To be published in JPPS september 2001.
- **The Fate of Nitrogen... Part 4: Smelt Nitrogen and Its Formation in Black Liquor Combustion**
  Kymäläinen, M., Forssén, M. and Hupa, M.
  Submitted for publication in JPPS (november 2000).
- **Nitrogen Oxide Formation in Single Droplet Combustion**
  Kymäläinen, M., Forssén, M. and Hupa, M.
  Submitted to Nordic Pulp Pap.Res.J. (november 2000).

Planned other reports and presentations, 30.1.2001

- **Ammonia Formation Behavior in Green Liquor at 90°C.**
  Combustion Chemistry Green Report 00-12 by Nikolai DeMartini
- **The Effect of Oxidation on Black Liquor Nitrogen.**
  Combustion Chemistry Green Report 00-13 by Nikolai DeMartini
- **Ammonia Formation and Release in the Kraft Recovery Cycle: An Overview**
  Accepted for presentation at ICRC 2001, Whistler, Canada, Maritta Kymäläinen, Mikael Forssén, Nikolai DeMartini and Mikko Hupa
- **PhD thesis work**
  by Maritta Kymäläinen
- **MSc thesis work**
  by Nikolai DeMartini (summer 2001)

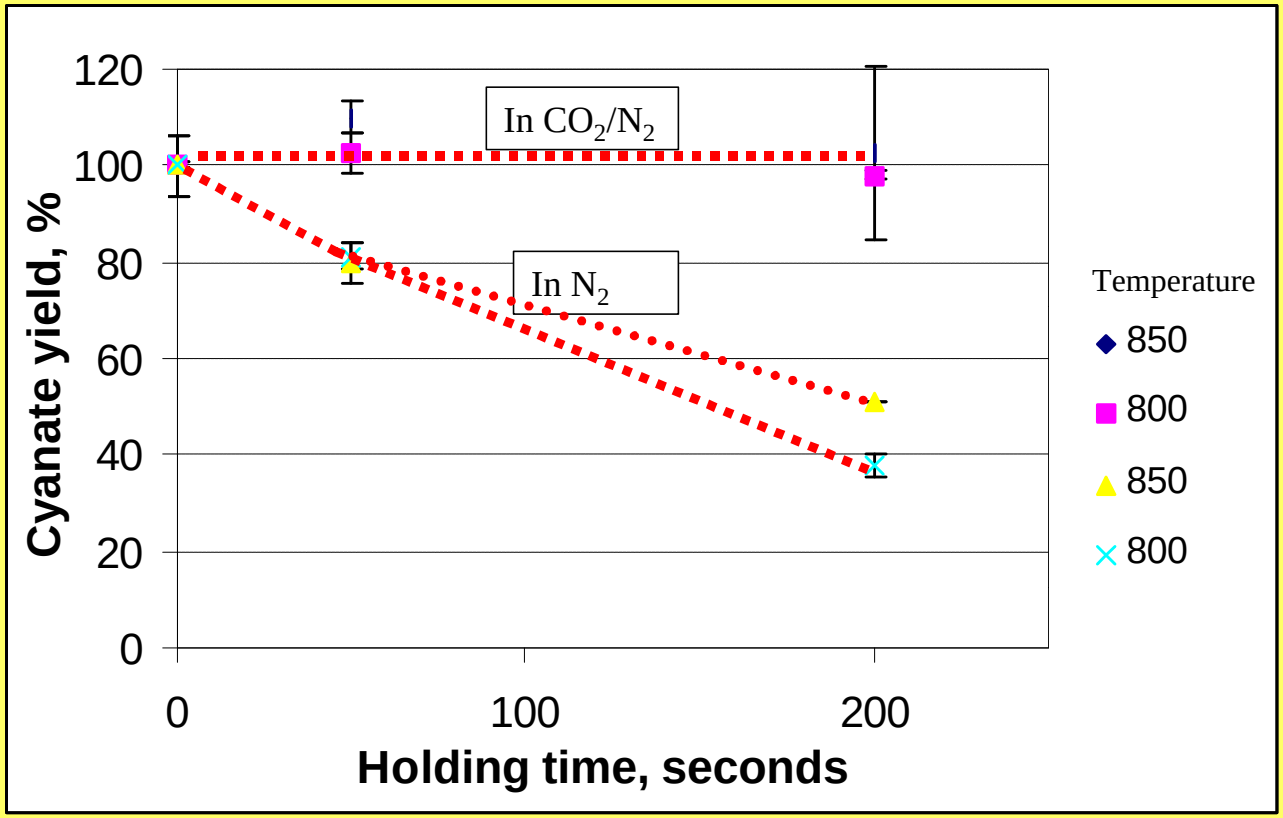
Formation of Cyanate during Char Conversion



Original char

Inorganic residue (smelt)

Syanaatin hajoaminen eri kaasuatmosfääreissä T=800-850C.



Syanaatin reaktioreitit

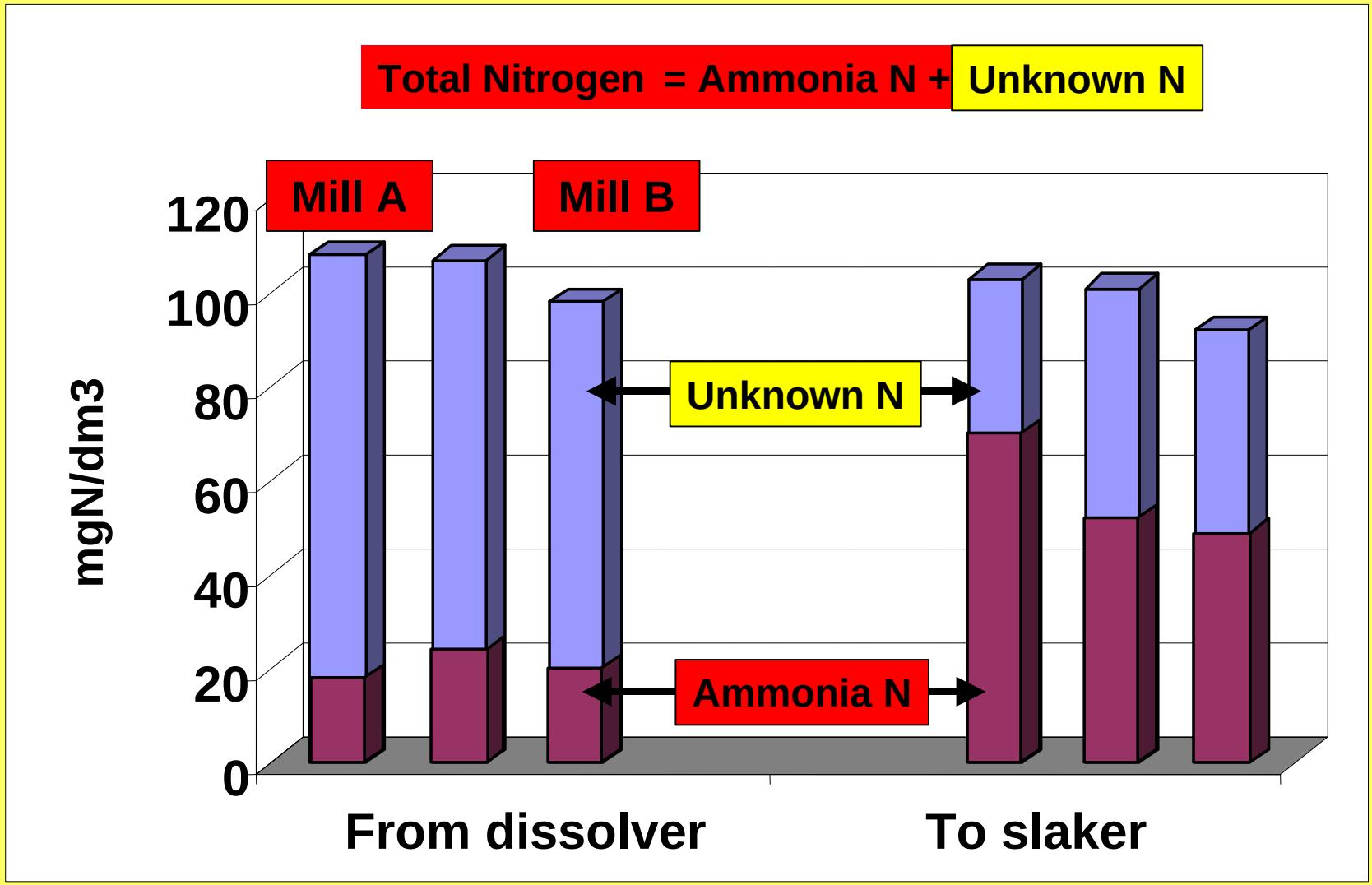
$$NaOCN \rightarrow N_2$$

$$NaOCN \rightarrow NO$$

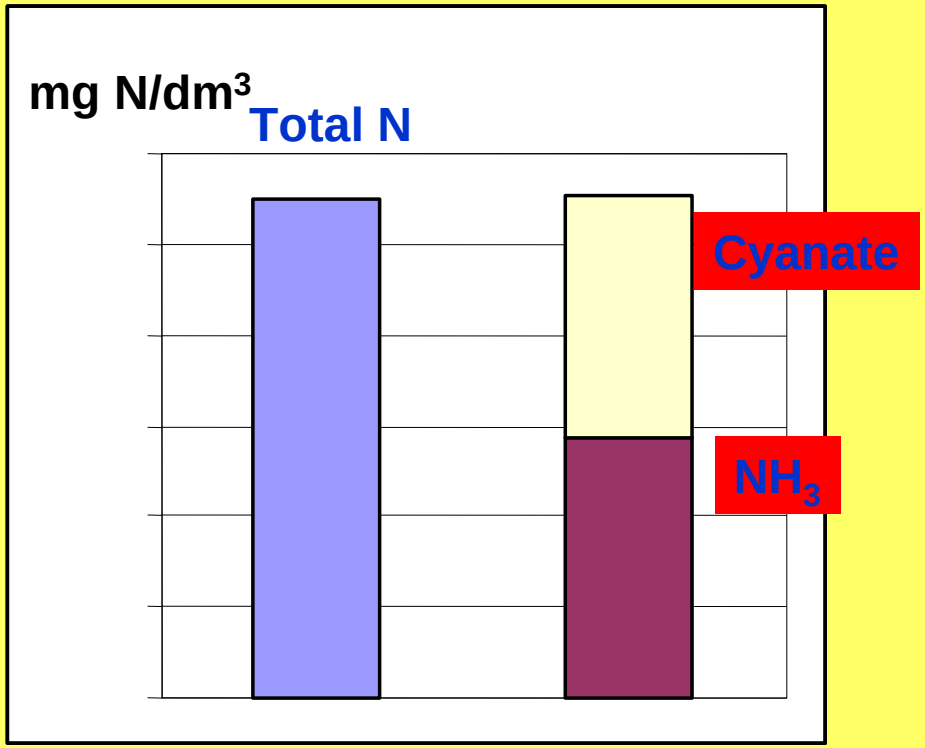
$$NaOCN \rightarrow \text{Green Liquor N}$$

(Þ NH_3)

Green Liquor Nitrogen

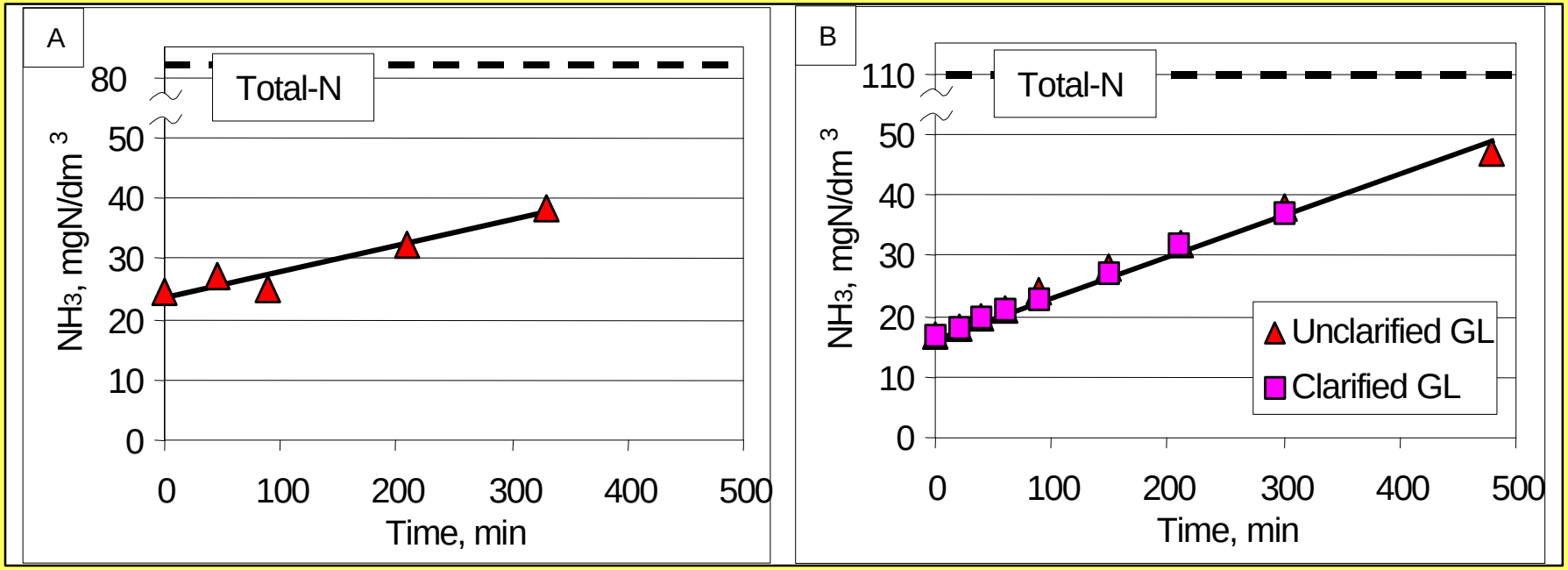


Composition of the Green Liquor Nitrogen



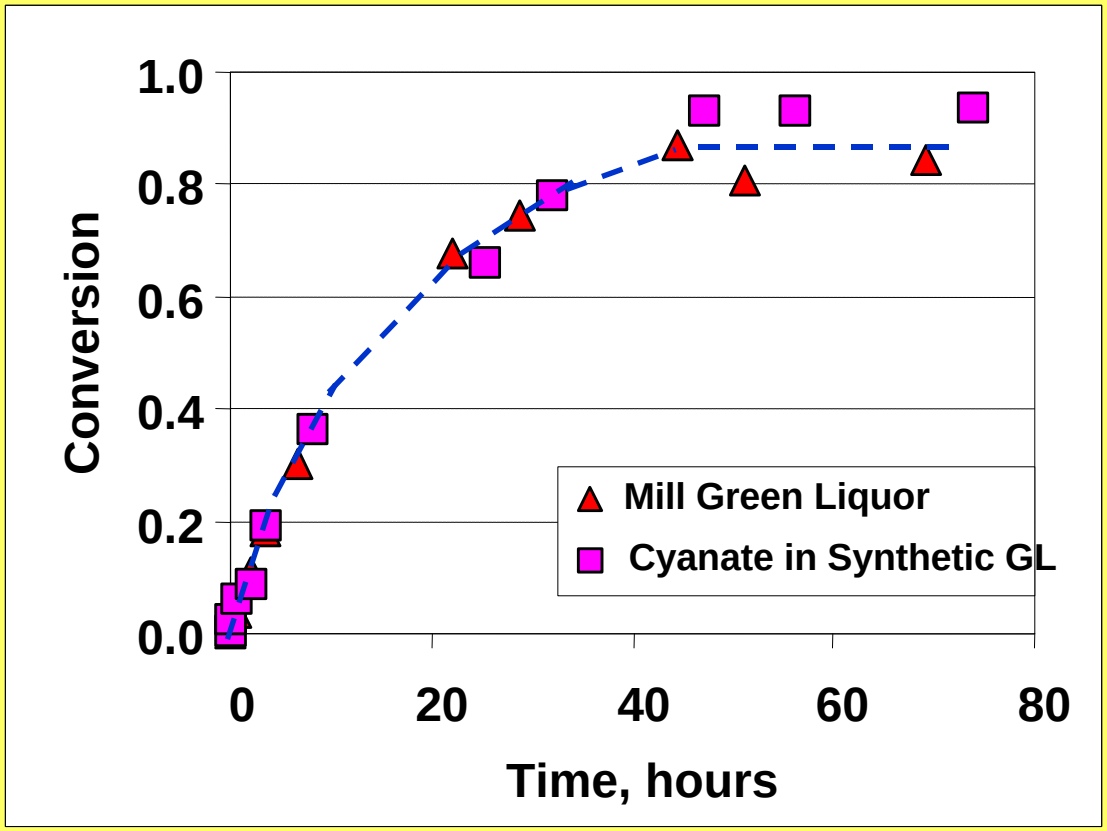
(Cyanate, OCN^-, by Ion Chromatograph)

Ammonia formation in green liquor



The ammonia formation at 90°C in green liquor A (left) and green liquor B (right), with (unclarified) and without (clarified) dregs

Conversion of the Unknown GL-N to Ammonia



GL- N almost completely convertible to NH_3
Behavior of GL-N corresponds to cyanate
- **NH_3 originates in cyanate, OCN^-**

Mahdolliset yhdisteet viherlipeässä

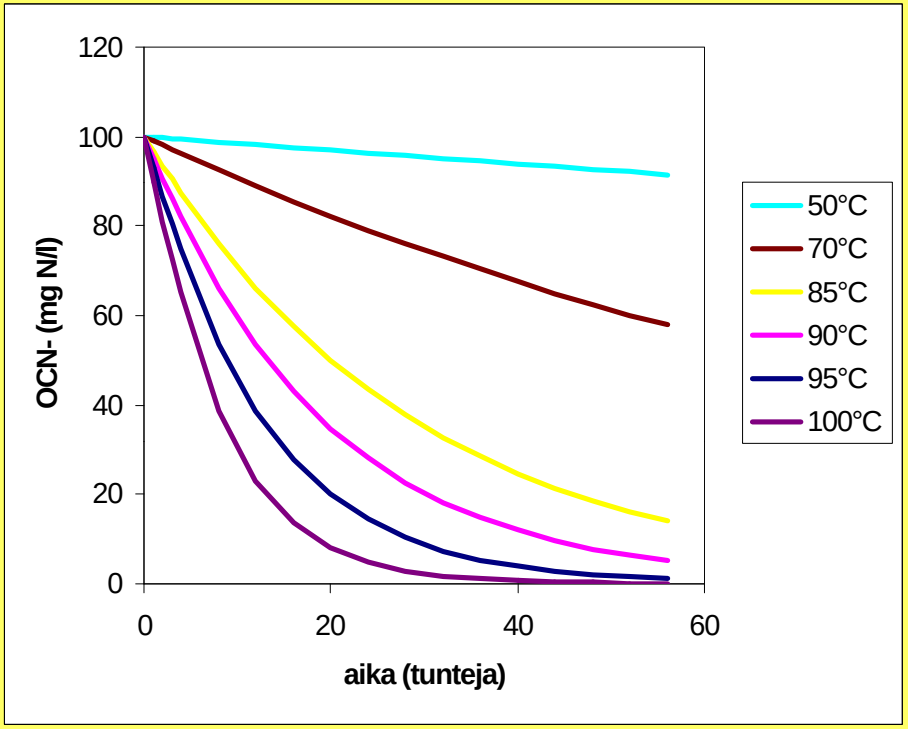
- **CN^-**
  - Rikki ei läsnä --> muodostaa NH_3, mutta Rikki läsnä --> muodostaa SCN^-
- **SCN^-**
  - Ei muodosta NH_3
- **OCN^-**
  - Muodostaa NH_3

Ammoniakkia muodostava reaktio:

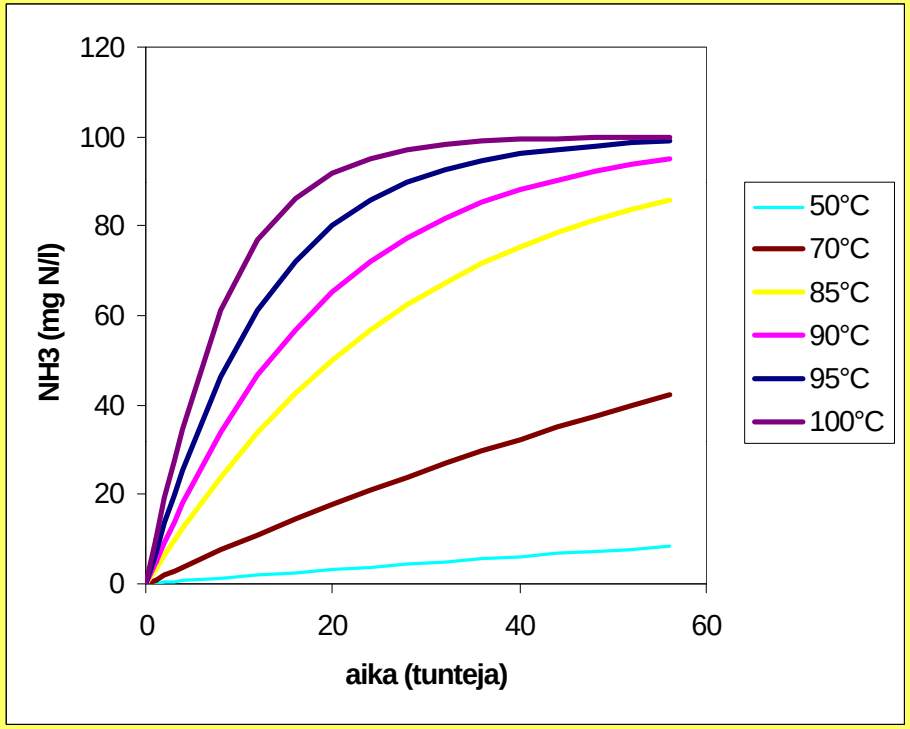
$$OCN^- + OH^- + H_2O \;\; ® \;\; NH_3 + CO_3^{2-}$$

Laskennallinen OCN-konversio NH3:ksi alkalisissa liuoksissa (ph ~13) eri lämpötiloissa.

OCN- konversio



NH3 muodostuminen

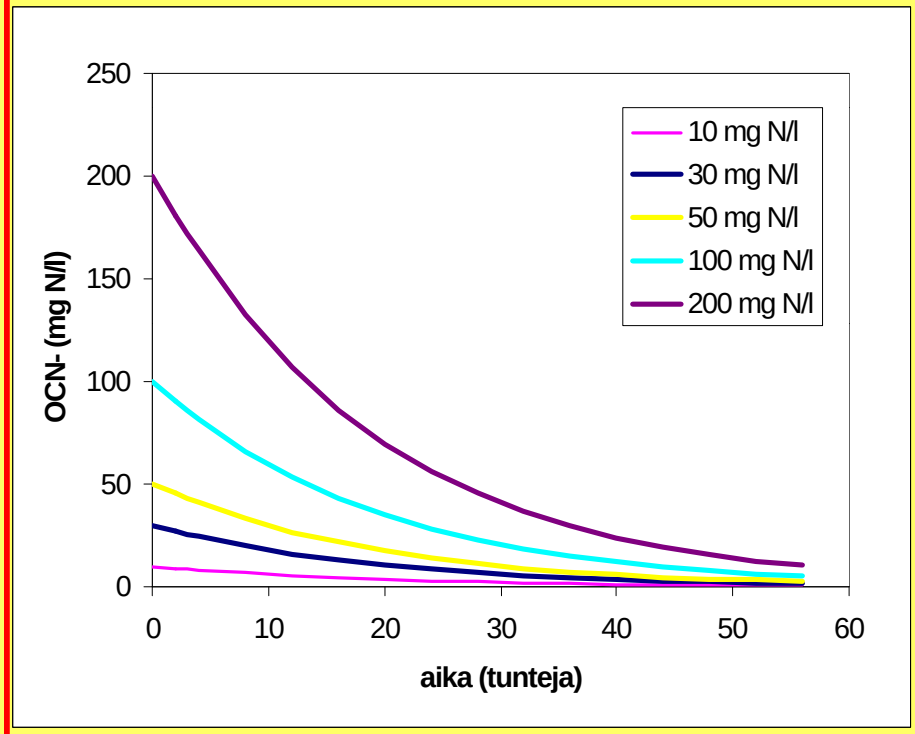


$r_{NH3} = 8.4*10^{8}*e^{(-10046/T)}*[A]$, jossa
[A] = OCN-pitoisuus (mg N/l tai mol N/l),
T = Lämpötila (K) ja
r_{NH3} = reaktionopeus (mg N /l / min tai mol N/ l/ min)
Lähde: Kymäläinen et al. 2001

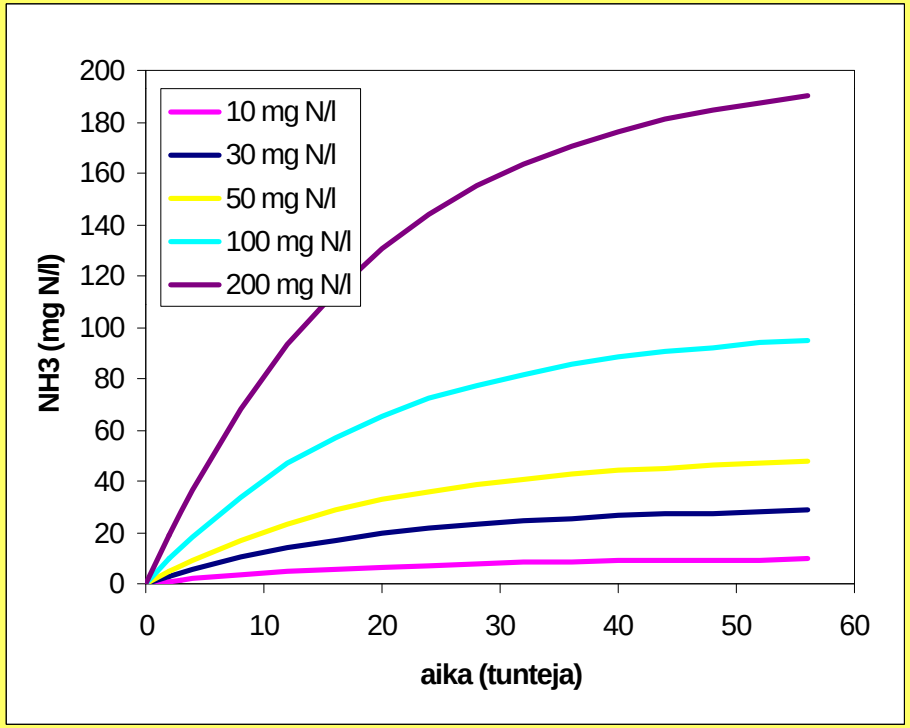
OCN- =100 mg N/l,
T= 50-100°C

Laskennallinen OCN- konversio NH3:ksi alkalisissa liuoksissa (ph ~13) eri OCN^- pitoisuuksissa

OCN- konversio



NH3 muodostuminen



$r_{NH3} = 8.4*10^8*e^{(-10046/T)}*[A]$, jossa
[A] = OCN-pitoisuus (mg N/l tai mol N/l),
T = Lämpötila (K) ja
r_{NH3} = reaktionopeus (mg N /l / min tai mol N/ l/ min)
Lähde: Kymäläinen et al. 2001

OCN- =10-200mg N/l,
T= 90°C

Valkolipeä hapetus

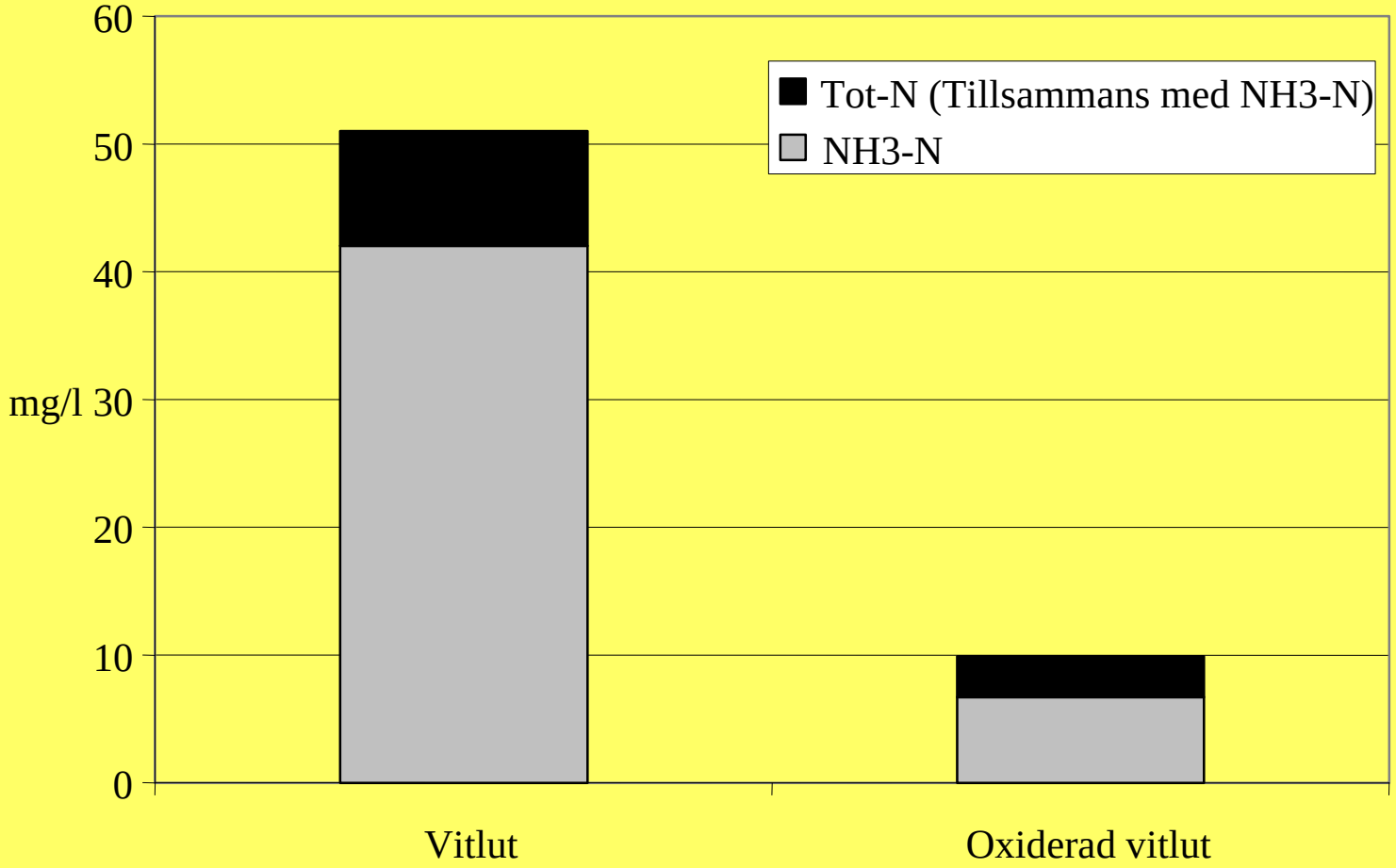


Fig. 4.17 Kväve i vitlut före och efter oxidering. Den ljusa delen visar ammoniak-kvävet och den svarta delen visar övrigt bundet kväve

M. Jansson 1999

Black liquor oxidation

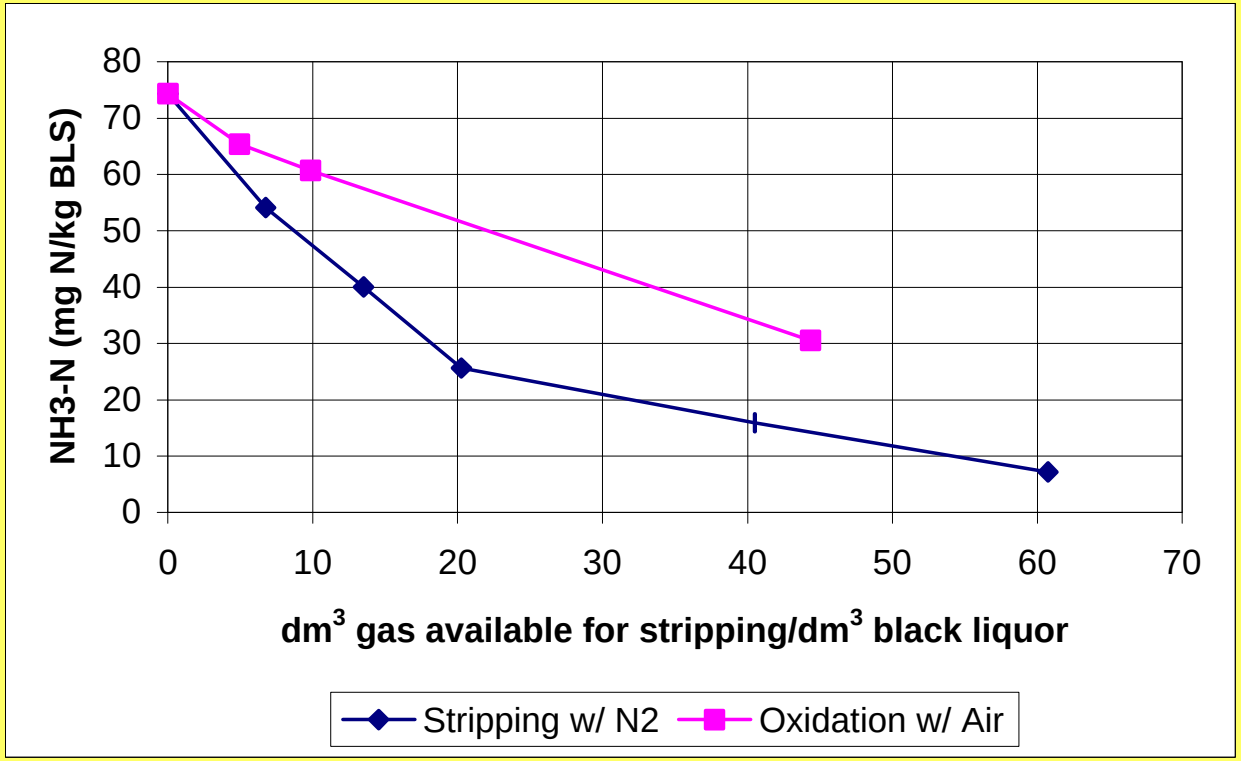


Figure 5. Comparison of the decrease in NH_3-N between the oxidation and stripping experiments

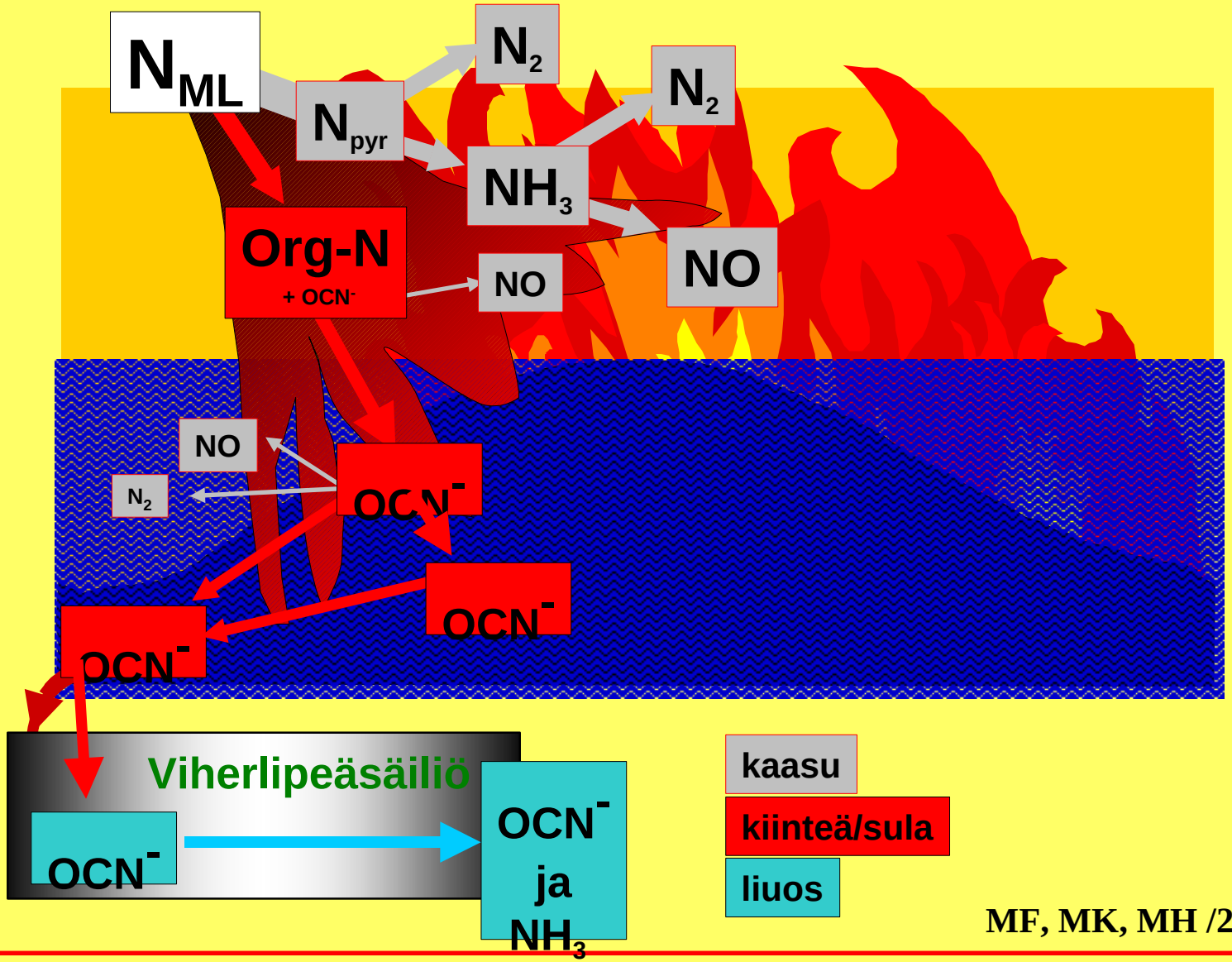
Yhteenveto

- **Valkolipeä ja mustalipeähapetus**
  - Käytetty “ilmastus/kaasutus” vapauttaa liuoksien ammoniakin
- **Pesurit**
  - Pidättävät ammoniakin ammonium muodossa (NH_4^+) kun pesuriveden ~pH<8
  - Voivat hetkeksi pidättää ammoniakin liuenneena (NH_3) kun pesuriveden pH >9
    - liuennut ammoniakki vapautuu helposti
- **Yleistä**
  - “ilmastus/kaasutus” vapauttaa ammoniakin helposti jos pH>9

Yhteenveto

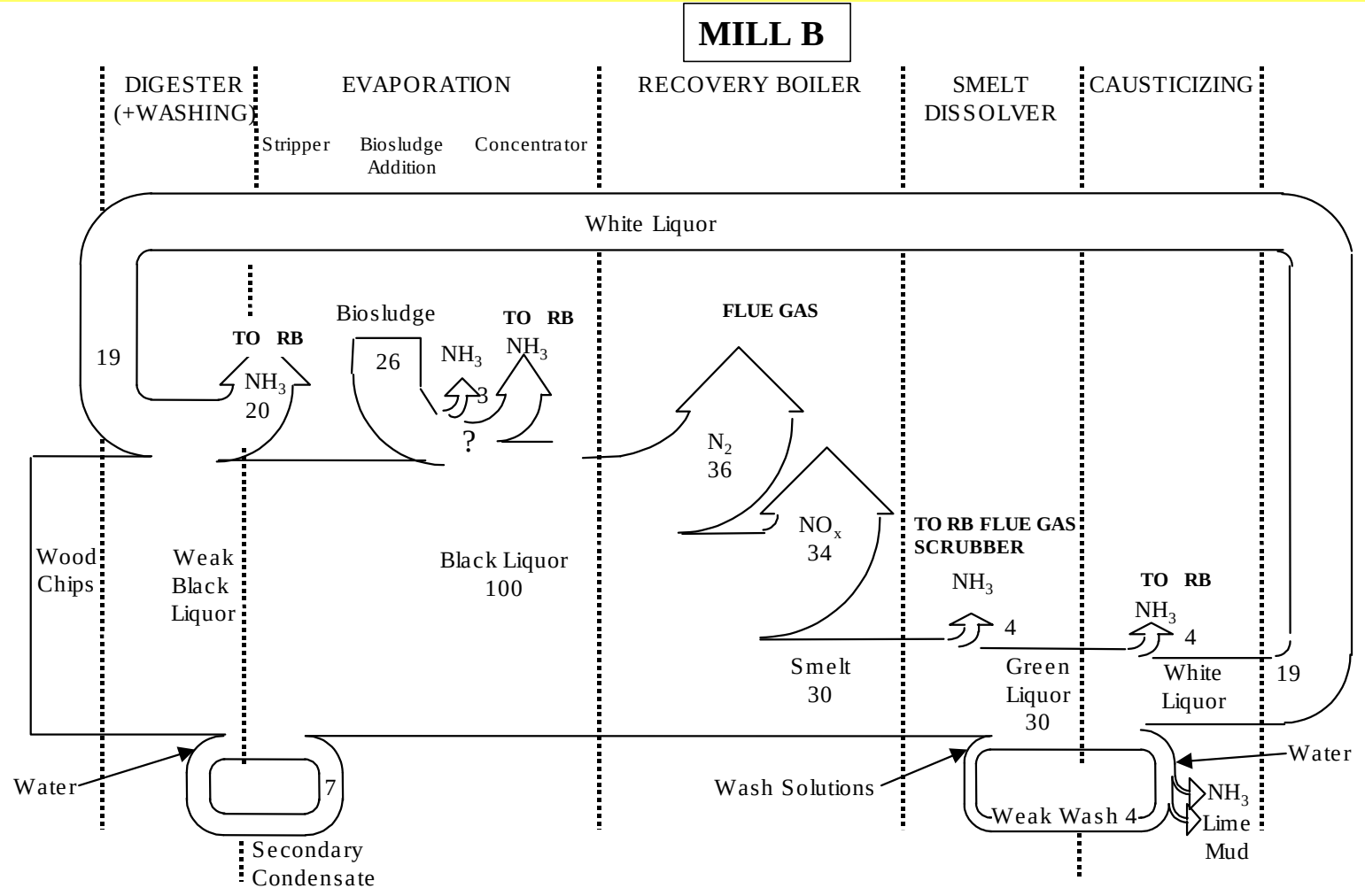
- **Biolete**
  - Biolietteen typpi 3-5% ka:sta
  - Laihalipeän typpi nousee
  - Vapautuu haihduttamon alussa vahvoihin hajukaasuihin (NCG)
  - NCG:n talteenotto tai poltto ?
    - erillispoltto
    - soodakattilapoltto
- **Valkaisusuodokset**
  - ei sisällä typpeä

Mustalipeätypen reaktioreitit soodakattilassa

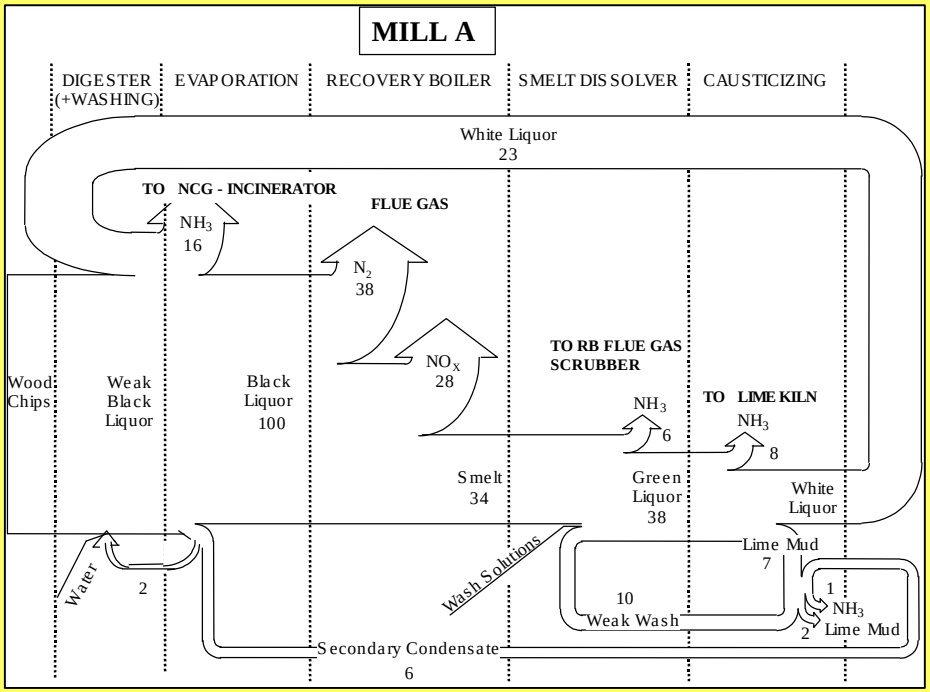


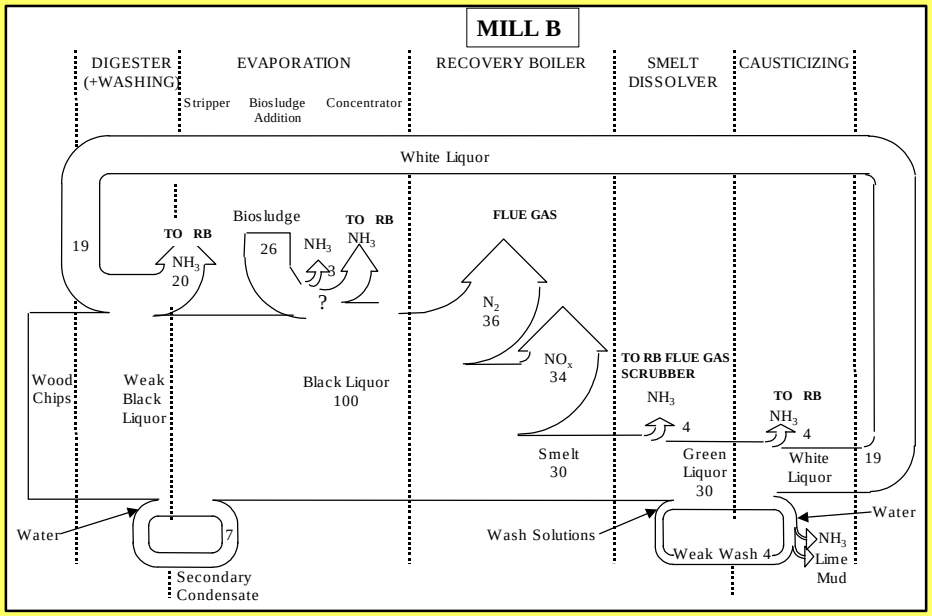
MF, MK, MH /2000

Black Liquor Nitrogen Pathways



Kymäläinen et al. julkaistaan JPPS 9/2001





Kymäläinen et al 2001