



Jens Kohlmann/EPT

6.6.2005

1 (7)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

LIPEÄTYÖRYHMÄN KOKOUS II/2005

AIKA 27.05.2005 klo 10.00 -16.00

PAIKKA Oy Mestä-Botnia Ab, Rauma

LÄSNÄ

Keijo Salmenoja	Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, pj
Esa Ruonala	Stora Enso Oyj, Veitsiluoto
Kurt Sirén	KCL, Espoo
Juha Koskiniemi	Andritz Oy, Kotka
Mika Salo	Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma
Aki Hakulinen	Kvaerner Power Oy, Tampere
Sanna Siltala	UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
Jens Kohlmann	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa, sihteeri

LIITE I Suolanpoistomenetelmien tehokkuus

LIITE II Mustalipeän sisältämien rikkiyhdisteiden haihtuvuudet eri tehtailla

JAKELU (21)
(12) Hallitus
(7) Lipeätyöryhmä
(2) JKN/SEK/EPT/Arkisto

1 POISSAOILOILMOITUKSET

Kokoukseen osallistumasta olivat estyneitä:
Mikko Hupa Åbo Akademi
Jyrki Rautkorpi Jaakko Pöyry Oy

2 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

3 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

SoTu II

- SOTU II on LTR:n ja KTR:n valvonnassa
- Tutkimuksia on tilattu LTY, ÅA, VTT/TKK ja Boildec Oy:ltä.

ATR

Työryhmän projektit

- Lipeärenkaan instrumentoinnin kartoitus, valmis
- Soodakattilan perusinstrumentointi, valmis
- Päästömittausten parhaat menetelmät
- ”Riskien luokittelun kalibrointi eheystasojen määrittämiseksi”

KTR

Työryhmän projektit

- Tutkimus akustiikkaan käytöstä kattilan kunnonvalvonnassa
- Ohje suuronnettomuusharjoituksista

OTR

Työryhmän projektit

- Soodakattilapäivä, 20.10.2005, Helsinki
- Konemestaripäivät, 25. - 26.1.2006, Kotka, Kemijärvi, Kemi
- Vuosikokous, 22.3.2006

YTR

Työryhmän projektit

- CO₂ talteenotto ja hyötykäyttö
- Lentotuhkan hyötykäyttö, valmis
- Hajukaasusuosituksen päivitys ja käännös

4 PROJEKTI: SELLUTEHTAIDEN SUOVANEROTUS- JA SUOVANKÄSITTELYONGELMIEN SELVITYS, JATKO

Tavoite ja aikataulu

Tavoitteena on selvittää, minkälaisia kiinteitä aineita eri tehtaiden suovissa esiintyy. Tavoitteena on myös selvittää ko. aineiden alkuperä, vaikutus suovan erottumiseen sekä suovan laatuun.

Projektin tilanne

Projektin raportti julkaistaan ennen kesää. Projekti jatkuu.

Julkaisu ja painatus

Raportti julkaistaan Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla.

Kommentit

-

5 SUOJAVAATETUS SOODAKATTILAN KEMIKAALISULAN ROISKEITA VASTAAN

Tavoite ja aikataulu

Projektin tavoitteena on kehittää työvaatteille sellainen kangas, joka sopii työn tekoon soodakattilalaitoksissa kaikissa olosuhteissa.

Projektin tilanne

Materiaaliselvitys jatkuu vielä. Kyselylomakkeet on lähetetty tehtaille. Vastauksia on tullut 37 kpl. 18 henkilöä on haastateltu viideltä tehtaalta. Haastattelut jatkuvat lakon takia vasta syksyllä 2005.

Ennuste

Työ valmistunee joulukuussa 2005.

Julkaisu ja painatus

-

Kommentit

-

6 SOTU II – K JA CL POISTO

Tavoite ja aikataulu

Epäpuhtauskemia (kalium ja kloori) on osa Kestoisuustyöryhmän SOTU:n (Soodakattila tulevaisuudessa) tutkimusprojektia. Projektille on varattu EUR 7000 vuodelle 2003 ja EUR 36 000 vuodelle 2004. Projektin suorittavat Åbo Akademi sekä KCL.

Tämä projekti koostuu SOTU:n osatehtävistä 1-3.

Osatehtävä 1 ”Olemassa olevan tiedon päivitys”

Osatehtävä 2 ”Suolojen analysointi”

Osatehtävä 3 ”Suolanpoistomenetelmien tehokkuus”

Projektin tilanne

Kurt Sirén esitteli Suolanpoiston tehokkuudesta aikaisemmin (mm. H. Trannin ja V. Johanssonin) tehtyjä tutkimuksia. Ongelmana ovat tulosten erilaiset lähtöarvot.

Osatehtävä 3, joka käsittelee poistomenetelmien arviointia, tehdään vuonna 2006.

- Riippuvuudet
- Verrattavia asioita
 - o Investointi
 - o Sähkön ja höyryn kulutus
 - o mahd. rikinapon käyttö
 - o make-up NaOH
 - o lisätoimenpiteet
- Selvitettävä
 - o lentotuhkan määrä eri prosessissa
 - o Na häviöt
 - o muut kulutukset
- Tarvitaan
 - o poistovirran koostumus
 - o kaliumin erotustehokkuus (glaseriitti/burkeiitti/ Na_2SO_4)
 - o poistotarve
- Tase-esimerkki sisään tulevista ja ulos menevistä virtauksista:
 - o Hake
 - o make-up NaOH
 - o muut
 - o pesuhäviöt + muut
 - o suodintuhka ulos
 - o poistovirrat

- Työehdotus
 - o Alkutase
 - o Arvioidaan poistotarve
 - o Lasketaan poistoprosessin koko
 - o Liukoisuusdatan hankinta (kokeet, kirjallisuus)
- Liukoisuuskokeiden suunnittelu
 - o Suomalaisia tuhkan seoksia erilaisilla kaliumin ja karbonaatin pitoisuuksilla
 - o Käytetään 50 % kaliumin maksimitasosta
 - o Kurt Sirén selvittää, mikä olisi järkevä lähtötaso
- Selvitetään olisiko yhteistyö Åbo Akademin kanssa mahdollista!
- Olisiko hakkeen uutto parempi tapa hallita kalium ja kloori (investointi 10 miljoona euroa)?

Kurt Sirénin laatima tutkimussuunnitelma on liitteenä (**LIITE I**).

Ennuste

-

Julkaisu ja painatus

-

Kommentit

-

7 MASSA JA ENERGIATASE

Tavoite ja aikataulu

Projektissa kehitetään ohjelma (MS Excel), jolla pysty laskemaan soodakatilan massan ja energiataseen. Projektin suorittaa Esa Vakkilainen, Jaakko Pöyry Oy.

Projektin tilanne

Esa Vakkilainen lähetti taseesta uuden sekä englannin- että suomenkielisen version, jossa oli saadut kommentit otettu huomioon. Tase oli jaettu työryhmälle ennen kokousta. Projektin käsitellään seuraavassa kokouksessa.

Ennuste

Työ valmistuu vuoden 2005 syksyllä/talvella.

Julkaisu ja painatus

Työ julkaistaan Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla.

Kommentit

-

8 PROJEKTIT 2005 →

- Raskasmetallit sellutehtaan soodakattilalaitoksella:

Projekti suoritetaan 6 tehtaalla:

MB: Joutseno, Äänekoski

SE: Veitsiluoto, Varkaus

UPM: Kymi, Pietarsaari

Työn suorittaa Åbo Akademi, Jukka Konttinen. Työn osuudelle on varattu yhteensä 25000 euroa. Analyysin kustannukset jaetaan tehtaiden välillä.

- ”Rikin vapautuminen haihduttamalla”: Pat McKeough laati projektisuunnitelman (**LIITE II**). Projektille on varattu 20000 euroa vuodelle 2006. Projektisuunnitelma käsitellään seuraavassa kokouksessa. Pat McKeough pyydetään seuraavaan kokoukseen puhumaan projektin sisällöstä.
- NOx päästöt soodakattilalaitoksissa ja meesauunilla (BAT, BREF); Päästöt ylittävät lähes kaikissa tehtaissa asetetun BAT rajan. Tulevaisuudessa on mahdollista, että asetetaan NOx päästöraja soodakattilalle ja meesauunille. Projektin voisi suorittaa yhteistyössä YTR:n kanssa. Puheenjohtaja ottaa yhteyttä YTR:n puheenjohtajaan. Asia otetaan seuraavassa hallituksen kokouksessa esille.

9 BUDJETTI 2005

Työryhmälle on ehdotettu seuraavanlaista budjettia vuodelle 2005:

	budjetti vuodelle	<i>budjetti- suunnitelma</i>
Lipeätyöryhmän tehtäväalue	2005	2006
Rikin vapautuminen haihduttamalla jatkotutkimus		20 000
Työvaatetustutkimus	1 000	
Massa- ja energiataseen ohje	3 000	
Raskasmetallit soodakattilassa	10 000	15 000
Suovan erotuksen jatkotutkimus	25 000	
Lipeätyöryhmän tehtäväalue yhteensä	39 000	35 000

10 MUUT ASIAT

-

11 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava Lipeätyöryhmän kokous pidetään 22.9.2005 klo 10.00.

Paikka: **Stora Enso, Kemi, Veitsiluodon tehdas.**

Vakuudeksi

Jens Kohlmann

LIITE I

SUOLANPOISTOMENETELMIEN TEHOKKUUS

SOTU- hanke: Kaliumin ja kloorinpoistoprosessien vertailu

Ehdotus KS/23.5.05

Tärkeimmät vertailtavat poistoprosessien ominaisuudet lienevät investointi- kustannuksien lisäksi sähkön ja höyryn käyttö, natriumhäviöistä aiheutuva make-up NaOH:n tarve ja mahdollinen rikkihapon käyttö. Tärkeä huomioitava seikka on se, että tulistinlämpötilojen kohottamiseksi on päästävä nykyistä pienempiin kalium- ja klooripitoisuuksiin lipeäkierrossa, ja että poistoprosessien tehokkuus voi olla olennaisesti erilainen siinä tilanteessa kuin käytössä olevissa sovelluksissa.

On odotettavissa että poistokustannukset kasvavat enemmän tai vähemmän eksponentiaalisesti kun kalium- ja klooritasot lipeäkierrossa alenevat. Tarkkoja rajoja ei tule olemaan, vaan poistoprosessin kustannuksia tullaan punnitsemaan saavutetun tulistinlämpötilan tuomaa hyötyä vastaan. Ajatuksena tässä ehdotuksessa on se, että sähkön, höyryn ja rikkihapon kulutus sekä make-up NaOH:n tarve pyritään laskemaan ja esittämään lipeäkierron kalium- tai klooripitoisuuden funktiona eri poistoprosesseilla. Tämän perusteella on mahdollista laskea tulistinkerrostumien koostumus (Åbo Akademi), ja SOTU- tuloksien perusteella toivon mukaan korkein mahdollinen tulistinlämpötila.

Tarvittavan poistoprosessin koko riippuu tavoitetasosta, tuhkan koostumuksesta ja prosessin erotustehokkuudesta. Kirjallisuus- ja laitevalmistajien tietojen mukaan kloorinpoistossa saavutetaan uutolla noin 70 % ja kiteytyksellä noin 90 % poisto kun natriumin talteenottotasoa on 80 %. Kloori ei suomalaisilla tuhkillä saostu tällä natriumin talteenottotasolla, ja siksi poistoprosentti voi olla sama vaikka pitoisuus vaihtelee, sillä se riippuu pääasiallisesti kide/neste-erotustehokkuudesta. On kuitenkin huomioitava että tuhkamäärä, joka on käsiteltävä tietyn kloorimäärän poistamiseksi, voi olla moninkertaisesti suurempi tai pienempi. Siten tuhkan klooripitoisuus vaikuttaa olennaisesti prosessin kokoon ja kustannuksiin.

Kaliumin kohdalla tuhkan koostumus vaikuttaa olennaisesti erotukseen. Karbonaattipitoisuus vaikuttaa natriumin ja kaliumin erottumiseen toisistaan sitä kautta että suuri pitoisuus aiheuttaa burkeiitin kiteytymistä ($\text{Na}_6\text{CO}_3(\text{SO}_4)_2$), mikä edistää erottumista, ja pieni pitoisuus aiheuttaa glaseriitin kiteytymistä ($\text{K}_3\text{Na}(\text{SO}_4)_2$), mikä haittaa erottumista. Suuri kaliumpitoisuus edistää myös glaseriitin syntymistä.

Poistoprosessin koko vaikuttaa hyvin olennaisesti SOTU- projektissa tavoiteltujen matalien kalium- ja klooritasojen saavuttamisen vaatimiin kustannuksiin. Matalat tasot voivat vaatia useita kertoja suurempia laitteita kuin normaalit sovellukset. Tiedot, joilla voitaisiin laskea tarvittava prosessikoko, ovat hyvin puutteelliset erityisesti liukoisuusdatan osalta.

Ehdotetaan tehtäväksi:

1. Muodostetaan perustase, esim. oheisen taulukon mukaan, josta lähdetään liikkeelle. Polttoliipeän ja suodintuhkan lähtökoostumukseksi voidaan ottaa SOTU- projektin selvityksessä koottujen arvojen keskiarvot.

2. Arvioidaan taseiden avulla kaliumin ja kloorin poistotarve eri lipeäkierron pitoisuustasoilla. Otetaan huomioon, että mahdollinen lentotuhkan liuottamien jäteveeteen samalla loppuisi.

3. Lasketaan tarvittavan poistoprosessin koko (käsiteltävä tuhkamäärä), ja siitä seuraavat sähkö- ja höyrynkulutukset sekä natriumhäviöt eli make-up-NaOH:n tarve. Tämä tarkoittaa käytännössä sitä, että lasketaan poistovirrassa poistuvien aineiden määrät (Na, Cl) suhteessa kaliumin määrään. Tämän laskemiseen on toistaiseksi puutteellisesti dataa, ja erityisesti karbonaatin vaikutus kaliumin erottumiseen olisi selvitettävä (ks. kohta 4).

4. Poistovirran koostumuksen selvittäminen liukoisuuskokeilla

Valmistetaan suolaseoksia jotka vastaavat erilaisia lentotuhkia. Vaihdeltaan karbonaattipitoisuus ja kaliumpitoisuus. Tehdään tietyillä vesi/suolaseossuhteilla seoksia, joissa liuos on tasapainossa kiinteiden faasien kanssa.

Pidetään seos vakiolämpötilassa kunnes tasapaino on saavutettu, ja määritetään komponenttien pitoisuudet. Tuloksia voidaan käyttää niin uuttoon kuin kiteytysprosesseja laskettaessa.

Kokeita voidaan vaihdella esim. seuraavasti:

Pitoisuus lentotuhkaa vastaavassa seoksessa, g/kg

	A	B	C	D
Na	289	x	x	x
K	46	10	46	46
SO ₄	589	x	x	x
CO ₃	41	41	110	0
Cl	6	6	6	6

A: Nykyiset keskiarvot Suomessa

B: Nykyistä pienempi kaliumpitoisuus, joka vastaa mahdollista tulevaisuuden tasoa

C ja D: Suuri ja pieni karbonaattipitoisuus

Taselaskentaesimerkki, kg/ADt

Sisään	Na	K	Cl
Hake	0,01	0,852	0,038
Make-up NaOH	7,99	0	0,010
Muut	1,75	0,019	0,073
Yhteensä	9,75	0,871	0,121
Ulos			
Pesuhäviö + muut	7,97	0,531	0,101
Suodintuhkaa ulos	1,96	0,340	0,020
Poistoprosessi	0	0	0
Yhteensä	9,75	0,871	0,121

LIITE II

**MUSTALIPEÄN SISÄLTÄMIEN RIKKIYHDISTEIDEN HAIHTUVUUDET
ERI TEHTAILLA**

TUTKIMUSSUUNNITELMA: MUSTALIPEÄN SISÄLTÄMIEN RIKKIYHDISTEIDEN HAIHTUVUUDET ERI TEHTAILLA

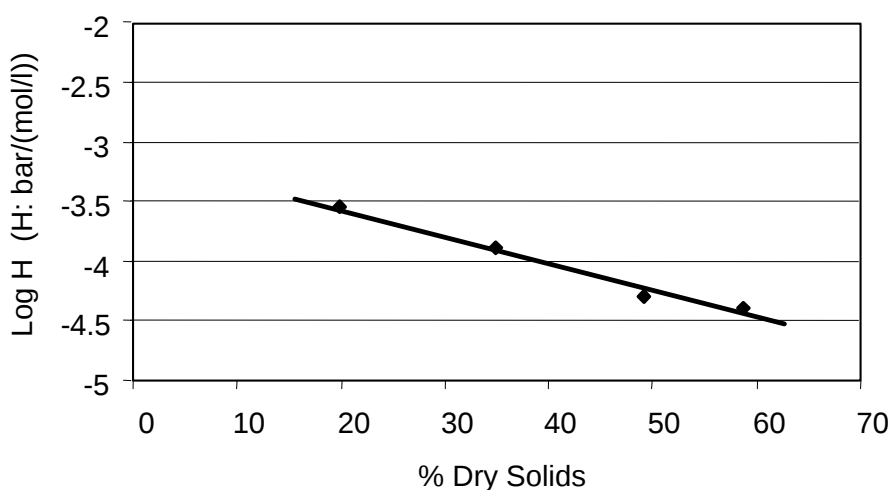
Lähtökohta

Ajanjaksolla 2001 - 2002 VTT suoritti Suomen Soodakattilayhdistykselle (SKY) tutkimuksen rikkiyhdisteiden vapautumisesta mustalipeähaihduttamolla. Tutkimuksen tavoitteena oli kehittää laskentamenetelmä, jolla voidaan ennustaa haihtuvien rikkiyhdisteiden vapautuminen. Tavoite toteutui tyydyttävästi. Tutkimuksen toiminnan laajuuden (analyysimenetelmän kehittäminen, tehdasmittaukset, laboratoriomittaukset, laskentamenetelmän kehittäminen ja soveltaminen) vuoksi vain yhtä tehdastapausta voitiin tarkastella.

Tavoitteet

Tämän jatkotutkimuksen tavoitteina ovat:

- selvittää, missä määrin eri suomalaisten tehtaiden mustalipeät poikkeavat toisistaan taipumuksissaan vapauttaa haihtuvia rikkiyhdisteitä mustalipeän haihdutuksen aikana. Tässä suhteellisen suppeassa tutkimuksessa on tyydyttävä 4 eri lipeään.
- määrittää laboratoriossa ko. lipeiden sisältämän H_2S :n haihtuvuus (mitattuna Henry-vakiona) ns. perusmittaussarjalla (haihtuvuus vs. kuiva-ainepitoisuus yhdessä lämpötilassa). Perusmittaussarja on e.m. laskentamenetelmän perusteena. Esimerkki edellisessä projektissa saadusta perusmittauksesta on esitetty kuvassa 1. Tässä suhteellisen suppeassa tutkimuksessa keskitytään yhteen haihtuvaan rikkiyhdisteeseen. H_2S on hyvä valinta, koska mustalipeähaihduttamolla vapautuneiden rikkiyhdisteiden kokonaismäärä on eniten riippuvainen juuri H_2S :n haihtuvuudesta. Vaihtelua eri lipeiden välillä on myös mielekästä seurata H_2S :n haihtuvuuden vaihtelujen pohjalta, koska mustalipeän koostumus vaikuttaa H_2S :n ja MM:n haihtuvuuksiin samalla tavalla.



Kuva 1. H_2S :n Henry-vakion riippuvuus mustalipeän kuiva-ainepitoisuudesta. Joutsenon tehtaan lipeä, 25.9.2001, 80 °C.

- kehittää lipeänäytteiden otto-, kuljetus-, säilytys- ja analyysijärjestelyt niin, että rikkiyhdisteiden hapettumisesta ei koidu haittaa mittauksissa
- tarkentaa rikkiyhdisteiden haihtuvuuden mittaamenetelmä. Menetelmä perustuu Headspace-AED-GC-tekniikkaan. Edellisen tutkimuksen päätyttyä havaittiin pienehkö epätarkkuus. On hahmoteltu tapa, jolla voidaan jatkossa poistaa kyseinen epätarkkuus. Veden haihtuvuuden riippuvuudet mustalipeän kiintoainepitoisuudesta on otettava tarkemmin huomioon mittausten kalibroinnissa.

Tehtävät

1. Tutkimuksen tarkempi suunnittelu erityisesti tehdastapausten osalta. Valittaessa eri mustalipeitä tutkittavaksi muuttujat voisivat olla:

- puulaji: mänty vs. koivu
- keittokappa
- keittokemikaalien tasot: alkaliannos, sulfiditeetti.

Lisäksi saattaa olla perusteltua vertailla kahta samantyyppistä mustalipeää kahdelta eri tehtaalta, jotta saataisiin käsitys mahdollisista eroavaisuuksista, jotka eivät riipu em. keittoparametreista. Tehdastapausten lopullisen valinnan tekee SKY:n lipeätyöryhmä.

Tiedot edellisessä projektissa käytetystä tehdastapauksesta (Joutseno) on esitetty liitteessä.

2. Esivalmisteluvaihe ml. mittaamenetelmän tarkentaminen:

- haetaan lipeänäytteet yhdeltä tehtaalta; 3 eri kuiva-ainepitoisuutta; tehtaan tavallisista näytteenottopisteistä.
- harjoitellaan kaikkia työvaiheita näytteenotosta lopullisiin mittauksiin
- samalla tarkennetaan mittaamenetelmä kalibroinnin osalta.

3. Varsinaiset mittaukset

- suoritetaan varsinaiset mittaukset kaikille 4 tehdastapaukselle
- kukin tapaus hoidetaan erikseen niin, että kaikkien työvaiheiden suorittamisesta on sovittu etukäteen tiukan aikataulun mukaisesti (joten on mm. mahdollista välttää rikkiyhdisteiden hapettumisesta johtuvia epätarkkuuksia)

4. Lipeäanalyysit. Ehdotetun laajuuden puitteissa määritetään ainoastaan sulfiidi ja kuiva-ainepitoisuus eli ne suureet, joita tarvitaan perusmittaussarjaan. Mustalipeän laajempi karakterisointi – esim. alkuaineet, jäännösalkali, karbonaatti, eri epäorgaaniset rikki-ionit sekä epäorgaanisen ja orgaanisen aineen välinen suhde - vaatisi lisärahoitusta: luokkaa 1250 euroa/lipeä.

5. Tulosten raportointi, kokoukset.

Tutkimuksen hyöty

- varmistus siitä, että edellisessä projektissa hahmoteltu lähestymistapa toimii käytännössä (kuiva-ainepitoisuudeltaan eri mustalipeänäytteiden hakeminen tehtaalta ja perusmittaussarjan suorittaminen laboratoriossa, rikkiyhdisteiden hapettumisen hallinta, jne.)

- käsitys siitä, kuinka suuria ovat rikkiyhdisteiden haihtuvuuksien riippuvuudet eri suomalaisten mustalipeiden koostumuksista. Parhaassa tapauksessa erot eivät ole merkittäviä, jolloin edellisessä projektissa tuotettua huomattavaa aineistoa voidaan jo soveltaa laajasti Suomessa. Jos erot ovat toisaalta merkittäviä, sitten ainakin tietoa siitä, mihin suuntaan vaikuttavat tehdaskohtaiset parametrit, kuten puulaji, keittokappa, jne.
- parannettu rikkiyhdisteiden haihtuvuuksien mittaamenetelmä.

Toteutus ja rahoitustarve

VTT suorittaa tutkimuksen v. 2005 – 2006 SKY:n toimeksiantona. Rahoitustarve on 20 000 euroa.

Aikataulu ja tehtävien ajoitus

1. Lipeätyöryhmän kokous 27.5.2005:
 - tässä esitetyn tutkimussuunnitelman hyväksyminen
 - seuraavien laskutusjärjestelyjen hyväksyminen:
 - ensimmäinen lasku (10 000 euro) lähettäminen SKY:lle 12.1.2006; 1 kk:n maksuaika
 - toisen laskun (10 000 euro) lähettäminen SKY:lle sen jälkeen, kun lipeätyöryhmä on hyväksynyt loppuraportin
2. Lipeätyöryhmän kokoukset syksyllä 2005:
 - neljän tarkasteltavan tehdaslipeän valitseminen:
 - ainakin yksi tehdas on valittava ennen lokakuuta 2005 (ks. kohta 5 alhaalla)
 - loput kolme on valittava viimeistään ennen joulukuuta 2005 (ks. kohta 6 alhaalla)
3. Elokuu 2005:
 - tilaussopimuksen laatiminen (SKY:n toimesta) ja sen allekirjoittaminen
4. Syyskuu 2005:
 - työn käynnistäminen
 - laboratoriossa suoritettavan mittaamenetelmän tarkentaminen. Veden haihtuvuuden riippuvuudet mustalipeän kiintoainepitoisuudesta otetaan tarkemmin huomioon mittausten kalibroinnissa.
5. Loka-marraskuu 2005:
 - mittaamenetelmän harjoittaminen yhden tehdastapauksen osalta; kaikki työvaiheet, ml. kuljetukset, analyysit
6. Talvella 2005-2006:
 - varsinaiset mittaukset kaikille neljälle tehdaslipeälle
7. Loppuraportin luonnoksen toimittaminen lipeätyöryhmälle 31.5.2006:iin mennessä
8. Hyväksytyn loppuraportin toimittaminen SKY:lle 30.6.2006.

KEITTO-OLOSUHTEET MITTAUSTEN AIKANA JOUTSENON TEHTAALLA,
25.9.2001:

Puulaji	mänty:kuusi 85:15
Alkaliannos	20,4 % EA
Sulfiditeetti	35,7 %
Keittokappa	31,6