



Outi Pisto/EPT

8.12.2006

1 (8)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

LIPEÄTYÖRYHMÄN KOKOUS IV/2006

AIKA 5.12.2006 klo 10.00 – 15.30

PAIKKA Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa

LÄSNÄ

Keijo Salmenoja	Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, pj
Kurt Sirén	KCL, Espoo
Heikki Jaakkola	Andritz Oy, Helsinki
Aki Hakulinen	Kvaerner Power Oy, Tampere
Esa Vakkilainen	Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa
Jukka Konttinen	Åbo Akademi, Turku
Paterson McKeough	VTT, Espoo (osan aikaa)
Outi Pisto	Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa, sihteeri

LIITE I Kurt Sirén: Lipeäkierron vierasainetasojen hallinta

LIITE II Paterson McKeough: Mustalipeän sisältämien rikkiyhdisteiden haihtuvuudet eri tehtailla, loppuraportin luonnos

LIITE III Jukka Konttinen: Viherlipesakan hiilipitoisuuden riippuvuus soodakattilan ajo-olosuhteista

LIITE IV Kurt Sirén: Emäveden jatkokäsittely, tutkimusehdotus

JAKELU

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla
Tiedote: Hallitus Lipeätyöryhmä OMP JKN SEK EPT

1 POISSAOILOILMOITUKSET

Mika Salo, Sanna Siltala, Olli Ypyä, Mikko Hupa ja Juha Koskiniemi ilmoittivat olevansa estyneitä osallistumaan kokoukseen. Mikko Hupan sijasta Åbo Akademia edusti Jukka Konttinen, ja Juha Koskiniemen tilalla Andritz Oy:stä oli Heikki Jaakkola.

2 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

3 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

ATR

Työryhmän projektit

- Päästömittausten parhaat menetelmät
- ”Riskien luokittelun kalibrointi eheystasojen määrittämiseksi”
- Turva-automaatiosuosituksen päivitys ja käännös englanniksi

KTR

Työryhmän projektit

- Tällä hetkellä ei valvottavia projekteja

OTR

Työryhmän projektit

- Konemestaripäivät 24. – 25.1.2007 MB Kemi

YTR

Työryhmän projektit

- CO₂ talteenotto ja hyötykäyttö, esitys soodakattilapäivillä 2.11.
- Lentotuhkan hyötykäyttö, vaihe IV
- Soodakattilan typpivirtauksien selvittäminen suomalaisilla sellutehtailla
- Päivitys soodakattilapäästöjen laskentaohjeeseen valmisteilla

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

Kurt Sirén esitteli projektin tilanteen.

Tehdasmittaukset kaikilla kuudella tehtaalla on tehty. Hiukkasjakaumien mittaaminen laboratoriossa sekä datan analysointi ovat kesken.

Työ on laskutettu.

Ennuste

Työn valmistuminen on viivästynyt suuren työkuorman takia. Työ ja raportti valmistuvat maaliskuussa 2007.

Julkaisu ja painatus

Raportti julkaistaan Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla.

Kommentit

-

5 SUOJAVAAATETUS SOODAKATTILAN KEMIKAALISULAN ROISKEITA VASTAAN

Tavoite ja aikataulu

Projektin tavoitteena on kehittää työvaatteille sellainen kangas, joka sopii työntekoon soodakattilalaitoksissa kaikissa olosuhteissa. Suomen Soodakattilayhdistys ry ei osallistu rahallisesti projektiin, vaan projektin rahoittavat siihen osallistuvat tehtaot.

Projektin tilanne

Työterveyslaitoksen raportti ”Soodakattilatyöntekijöiden suojautuminen kuuman kemikaalisulan roiskeita vastaan” on valmistunut, ja se lähetettiin Soodakattilayhdistyksen sihteeristölle. Yhdistyksen sihteeristö selvittää, saammeko raportin myös sähköisessä muodossa kotisivuille laitettavaksi. Samalla selvitetään, onko painettavasta oppaasta saatavilla oikovedos työryhmän kommentoitavaksi.

Ennuste

-

Julkaisu ja painatus

Projektista julkaistaan A6-kokoinen taskuopas. Valopainon tarjous oppaan painattamisesta on todettu edullisimmaksi, ja opas painatetaan siis Valopainossa.

6 SOTU II – K JA CL POISTO

Tavoite ja aikataulu

Epäpuhtauskemia (Kalium ja Kloori) on osa Kestoisuustyöryhmän SOTU II:n (Soodakattila tulevaisuudessa) tutkimusprojektia. Projektin suorittavat Åbo Akademi sekä KCL.

Projekti koostuu SOTU II:n osatehtävistä 1-3.

Osatehtävä 1: ”Olemassa olevan tiedon päivitys”

Osatehtävä 2: ”Suolojen analysointi”

Osatehtävä 3: ”Suolanpoistomenetelmien tehokkuus”

Projektin tilanne

SoTu II on päättynyt ja projekti esiteltiin SoTu-seminaarissa 1.11.2006. Kurt Sirén esitteli projektin lopputulokset, esitys on pöytäkirjan liitteessä I. Projektin loppuraportti on valmistumassa.

Ennuste

-

Julkaisu ja painatus

Työ julkaistaan SoTu-loppuraportissa.

Kommentit

-

7 RIKIN VAPAUTUMINEN HAIHDUTTAMOLLA

Tavoite ja aikataulu

Projektissa selvitetään, missä määrin eri suomalaisten tehtaiden mustalipeät poikkeavat toisistaan taipumuksissaan vapauttaa haihtuvia rikkiyhdisteitä mustalipeän haihdutuksen aikana.

Työ toteutetaan vuoden 2006 aikana.

Projektin tilanne

Paterson McKeough esitteli projektin tilanteen. Kaikki osatehtävät (lipeä-näytteiden otto-, kuljetus-, säilytys- ja analyysijärjestelmien kehittäminen, rikkiyhdisteiden haihtuvuuden mittaamenetelmien tarkentaminen ja lipeän rikkiyhdisteiden haihtuvuuden tutkimuskokeet) on tehty. Metsä-Botnia Rauman lisäksi lipeänäytteet analysoitiin Metsä-Botnia Kaskisen, UPM-Kymmene Kuusanniemen ja Stora Enso Oulun tehtaalta.

Kuusanniemen ja Oulun tulokset poikkeavat selvästi muista tuloksista. McKeough uusii Oulun lipeänäytteen analyysin, sillä etenkin Oulun tulokset olivat hyvin erilaiset verrattuna Kaskisen ja Rauman lipeänäytteisiin. Samalla voidaan tarkastella millainen virhemahdollisuus kokeiden tekemiseen sisältyy.

McKeough kysyy näytetehtailta, onko mahdollista saada lipeän tehollisen alkalin määrä kokeenottopäivän lipeästä ja lisää tiedot toimitettavaan raporttiin.

Loppuraportin luonnos on toimitettu työryhmän jäsenille kommentoitavaksi (liite III). Kommentit pyydetään lähettämään Pat McKeoughille 15.12.2006 mennessä.

Ennuste

Loppuraportti toimitetaan soodakattilayhdistykselle 31.12.2006 mennessä.

Julkaisu ja painatus

Raportti julkaistaan Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla.

Kommentit

-

8 RASKASMETALLIT SELLUTEHTAAN SOODAKATTILALAITOKSELLA

Tavoite ja aikataulu

Valituille soodakattilalaitoksille laaditaan raskasmetallitaseet. Taseita varten otetaan näytteitä prosessista poistuvista aineista. Näytteet otetaan syöttölipeästä, suodintuhkasta, savukaasuista, viherlipeäsakasta ja viher-/valkolipeästä. Näytteenottopaikat valitaan tehdaskohtaisesti. Työn suorittaa Åbo Akademi, Jukka Konttinen.

Projekti suoritetaan 6 tehtaalla:

MB: Joutseno, Äänekoski

SE: Veitsiluoto, Varkaus

UPM: Kymi, Pietarsaari

Aiheesta tehdään myös diplomityö (tekijä Freya Bööck). Työ on luottamuksellinen. Osallistuvat tehtaat määrittelevät, mitä tietoa saa julkaista ja mitä ei.

Projektin tilanne

Jukka Konttinen kävi läpi projektin tulokset. Aiheesta valmistuva diplomityö valmistunee tammikuussa 2007. DI-työ on ruotsinkielinen, ja siitä teh-

dään myös suomenkielinen tiivistelmä, jonka liitteeksi tulevat lasketut taaseet. Diplomityön valmistuttua se lähetetään lipeätyöryhmän jäsenille kommentoitavaksi.

Projektin loppulasku lähetetään vuonna 2006.

Ennuste

Työ valmistuu alkuvuodesta 2007.

Julkaisu ja painatus

Työ julkaistaan Soodakattilayhdistyksen raporttina. Painatuksesta vastaa Soodakattilayhdistys.

Kommentit

-

9 SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA II – PROJEKTI

SoTu II-projekti on päättynyt. Projektin jatko on suunnitteilla. Loppuraporttia Tekesille ei ole vielä lähetetty.

10 VIHHERLIPEÄSAKKA

Tavoite ja aikataulu

Projektin tarkoitus on kerätä tietoa eri tehtaiden sakkakoostumuksista ja ajomalleista. Viherlipeäsakan ominaisuuksia tarkastellaan.

Työn ensimmäinen vaihe suoritetaan kirjallisuusselvityksenä. Projekti kestää noin 4 kuukautta (välillä syksy 2006 – kevät 2007). Myöhemmin neljän eri tehtaan sakka analysoidaan ajoparametrien funktiona. Tehtaat maksavat analyysikustannukset itse. Raportoinnin maksaa Soodakattilayhdistys.

Projektin tilanne

Jukka Konttinen esitteli projektin tilanteen, esitys on liitteessä III. Kirjallisuuskatsaus projektista on aloitettu. Tällä hetkellä mietitään tarkkaa näytteenottosuunnitelmaa.

Analysoitaviksi laitoksiksi on valittu UPM Kymmene Wisaforestin tehdas ja Metsä-Botnia Joutseno. Kaksi muuta tehdasta ovat Stora Enso Enocell tai Kaukopää sekä Stora Enso Karlstad, Ruotsissa.

Sopimuksessa projekti on merkitty päättyväksi maaliskuussa 2007. Kokouksessa päätettiin antaa projektille jatkoaikaa toukokuuhun 2007.

Työn rahoitus on 10 000 € v. 2006 ja 10 000 € v. 2007 projektin päättyttyä.

Ennuste

Työ valmistuu kesällä 2007.

Julkaisu ja painatus

Työ julkaistaan Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla.

Kommentit

-

11 BUDJETTI 2006 - 2007

Kokouksessa käytiin läpi vuodelle 2007 suunnitellut projektit ja niiden rahoitus. Seuraavassa on esitetty vuoden 2006 budjetti ja vuoden 2007 budjet-tisuunnitelma projekteineen.

	budjetti vuodelle	<i>budjetti- suunnitelma</i>
Lipeätyöryhmän tehtäväalue	2006	2007
Rikin vapautuminen haihduttamalla jatko (VTT)	20 000	-
Työvaatetutkimus – Turvallisuusopas	-	500
Emäveden jatkokäsittely (KCL)	-	20 000
Viherlipeäsakan määrän pienentäminen (ÅA)	10 000	10 000
Raskasmetallit soodakattilassa (ÅA)	15 000	-
Kerrostuman kasvunopeus (ÅA)	-	25 000
Lipeätyöryhmän tehtäväalue yhteensä	45 000	55 500

12 PROJEKTIT 2007

Kurt Sirén esitti ehdotuksen emäveden käsittelyprojektista. Budjettivaraus noin 20 000 €. Projektiehdotus sekä kuva käytettävästä prosessista on esitetty liitteessä IV.

Vuonna 2007 toteutettavista uusista projekteista on tehtävä projektiehdotukset seuraavaan hallituksen kokoukseen 12.12.2006.

13 MUUT ASIAT

Tiedotettiin Suomen Soodakattilayhdistyksen sihteeristömuutoksesta. Jens Kohlmann jää pois sihteerin tehtävistä, ja lipeätyöryhmän sihteerinä vuonna 2007 jatkaa Sebastian Kankkonen.

14 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava Lipeätyöryhmän kokous pidetään ti 6.3.2007 klo 10.00.

Paikka: Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa

Vakuudeksi

Outi Pisto

LIITE I

Kurt Sirén
Lipeäkierron vierasainetasojen hallinta

SOTU-projekti: LIPEÄKIERRON VIERASAINETASOJEN HALLINTA

Kurt Sirén



Author xx.xx.xxxx 1

Tavoitteena:

Olennaisesti nykyistä alhaisempia kalium- ja klooritasoja
tulistinlämpötilojen kohottamisen mahdollistamiseksi



Author xx.xx.xxxx 2



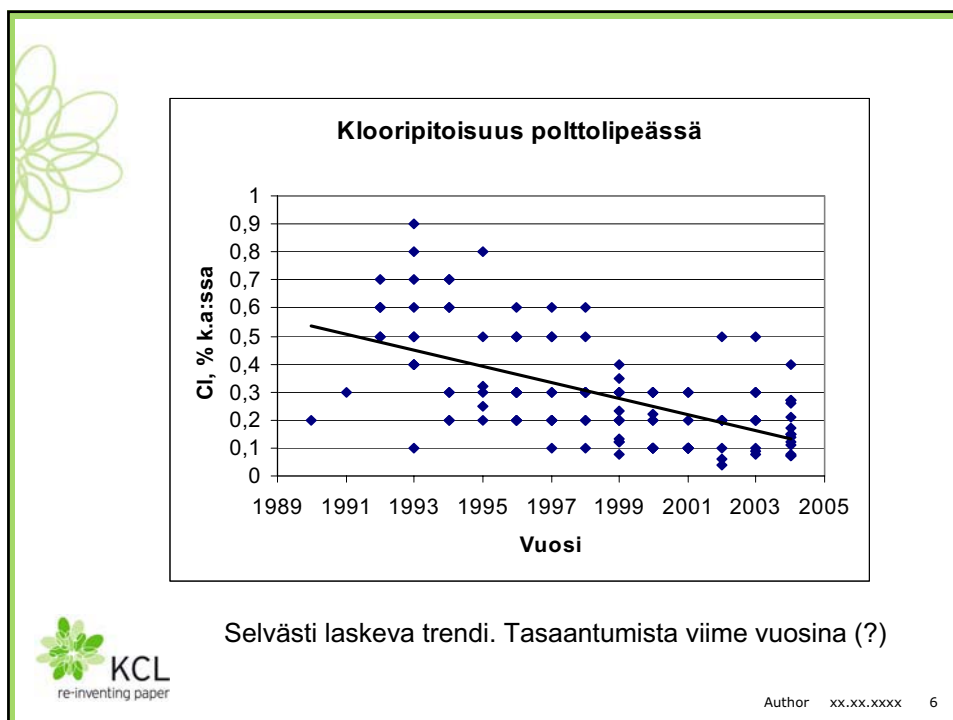
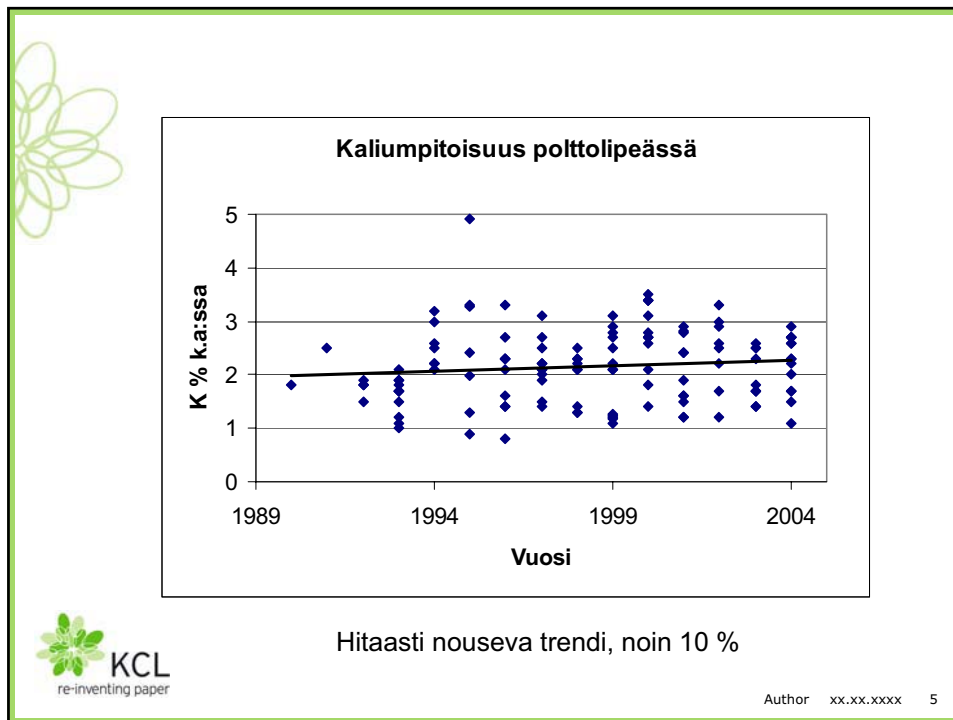
Kalium ja kloori

- Tasojen kehitys Suomessa viime vuosikymmenenä
- Nykyiset tasot suomalaisissa tehtaissa
- Mitä voidaan saavuttaa lentotuhkan käsittelyyn perustuvilla menetelmillä?

Kehitys Suomessa noin vuosikymmenen ajalta

Kaikki Suomen tehtaat



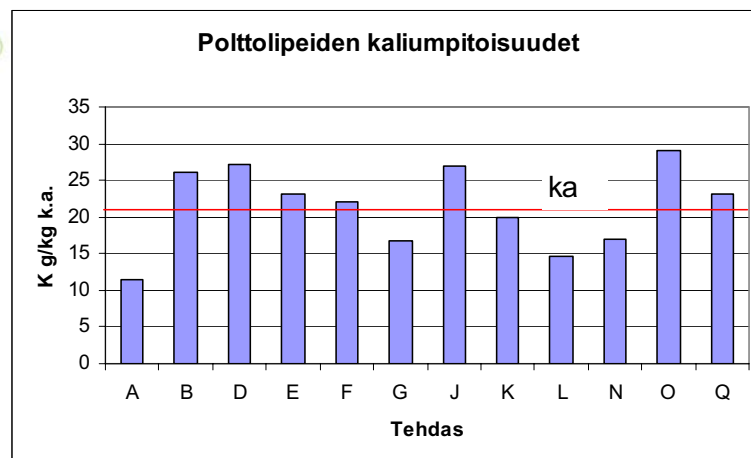


Nykyiset tasot suomalaisissa tehtaissa

12 tehdasta mukana kartoituksessa
Pyydetty näytteet, analysoitu KCL:ssä

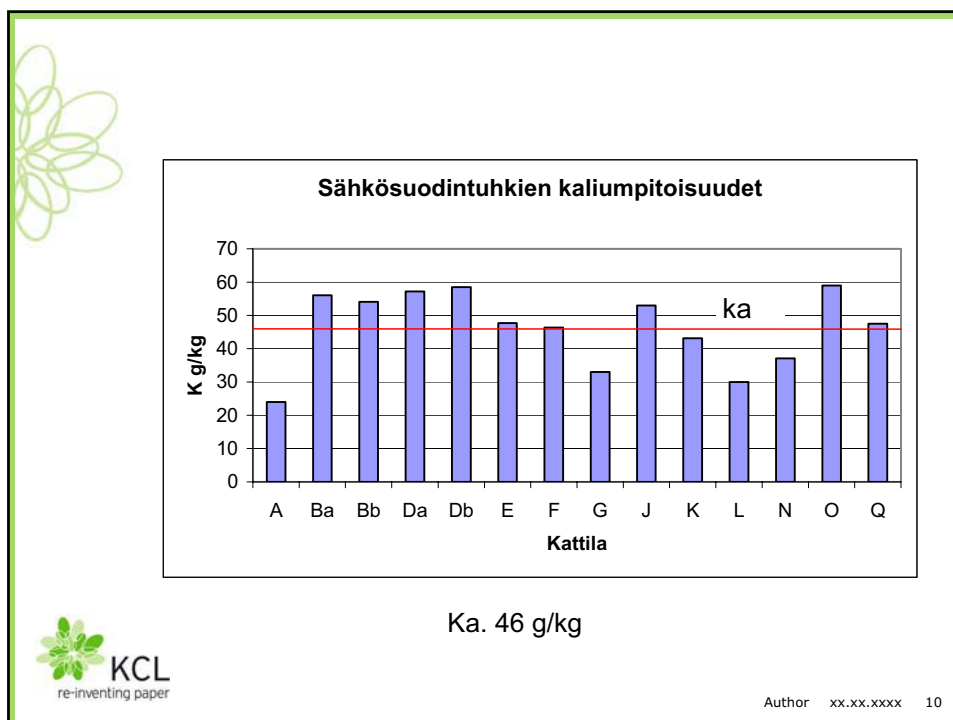
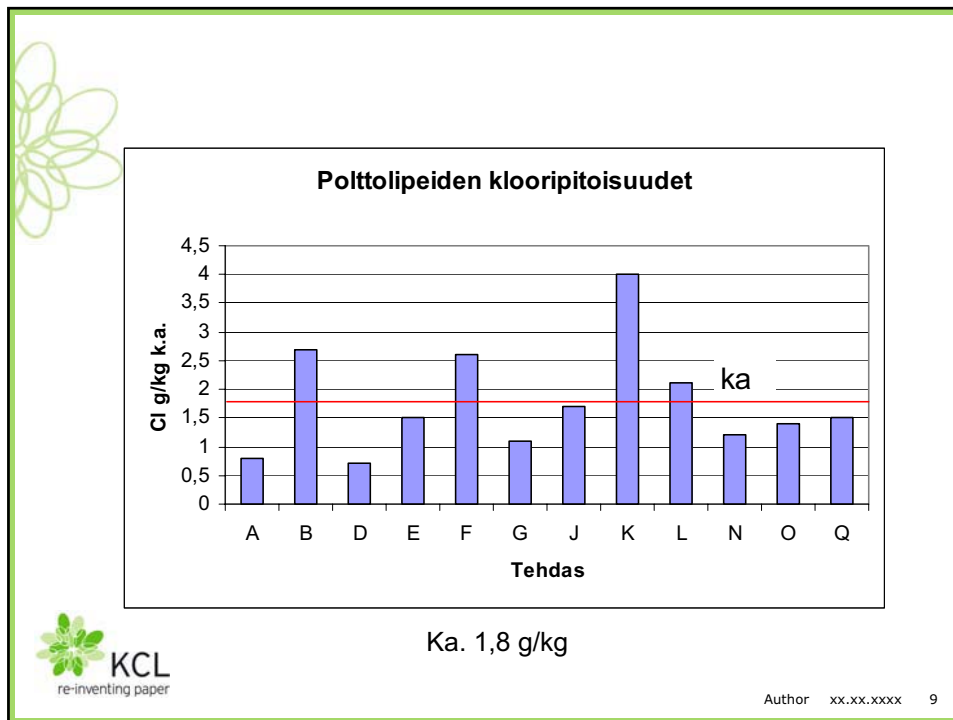


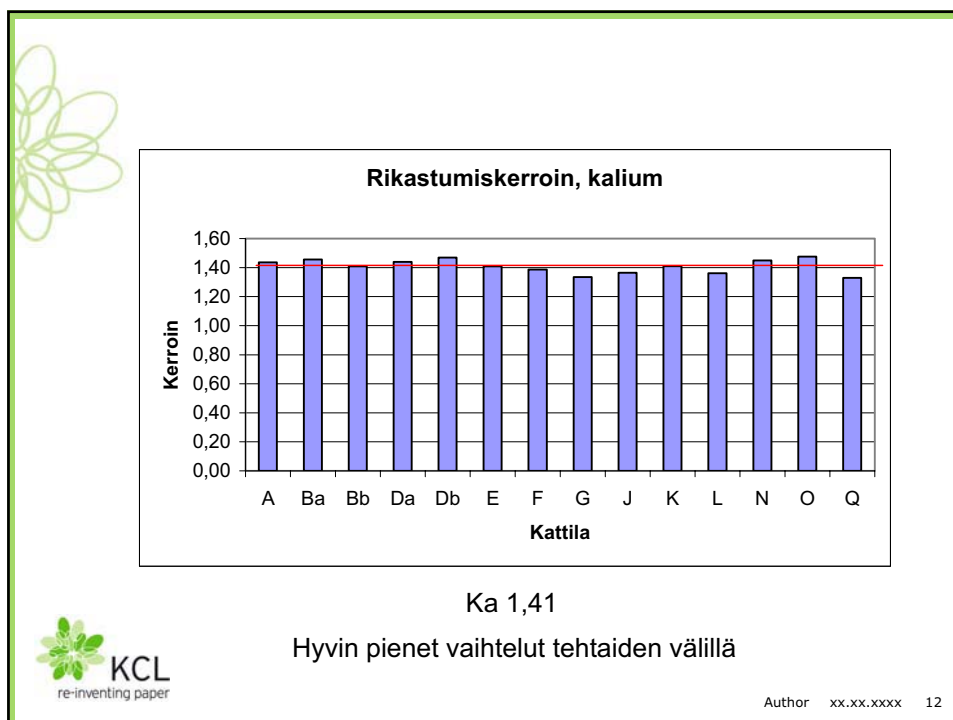
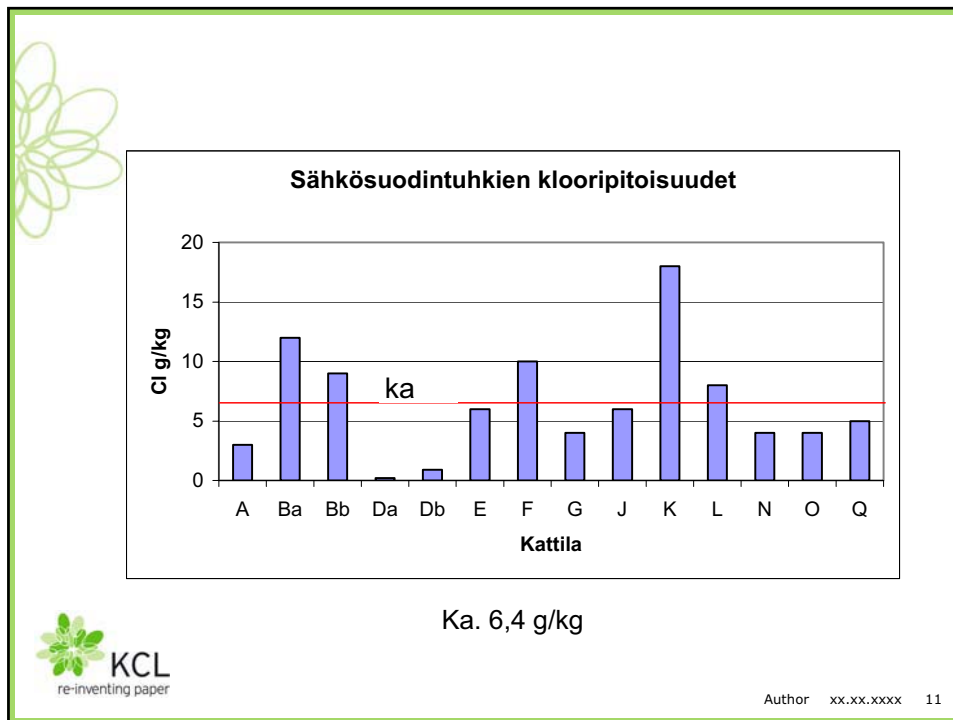
Author xx.xx.xxxx 7

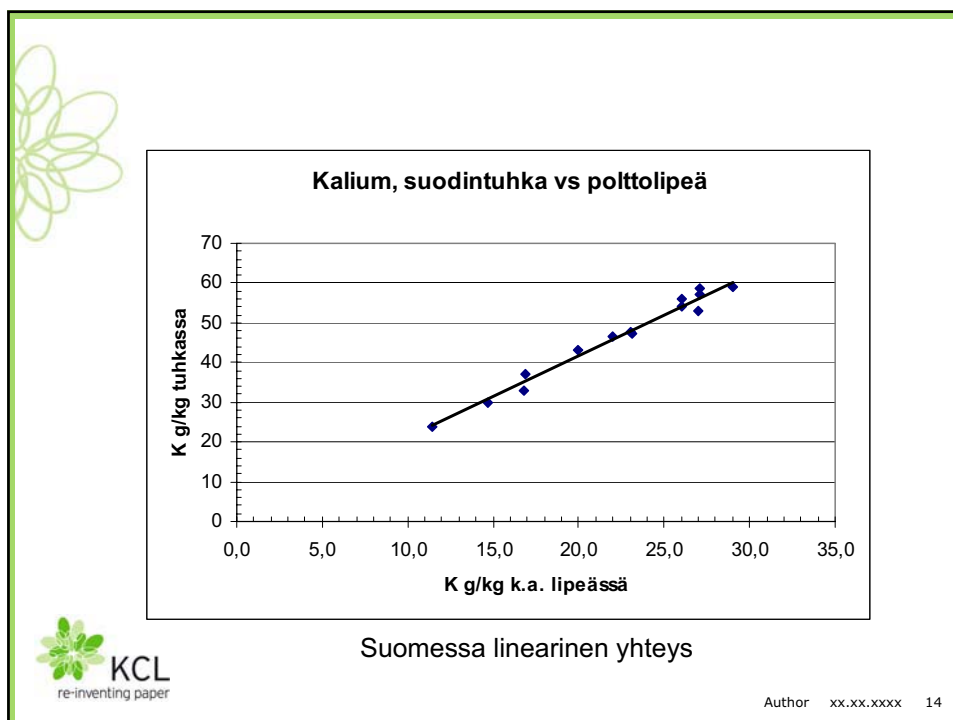
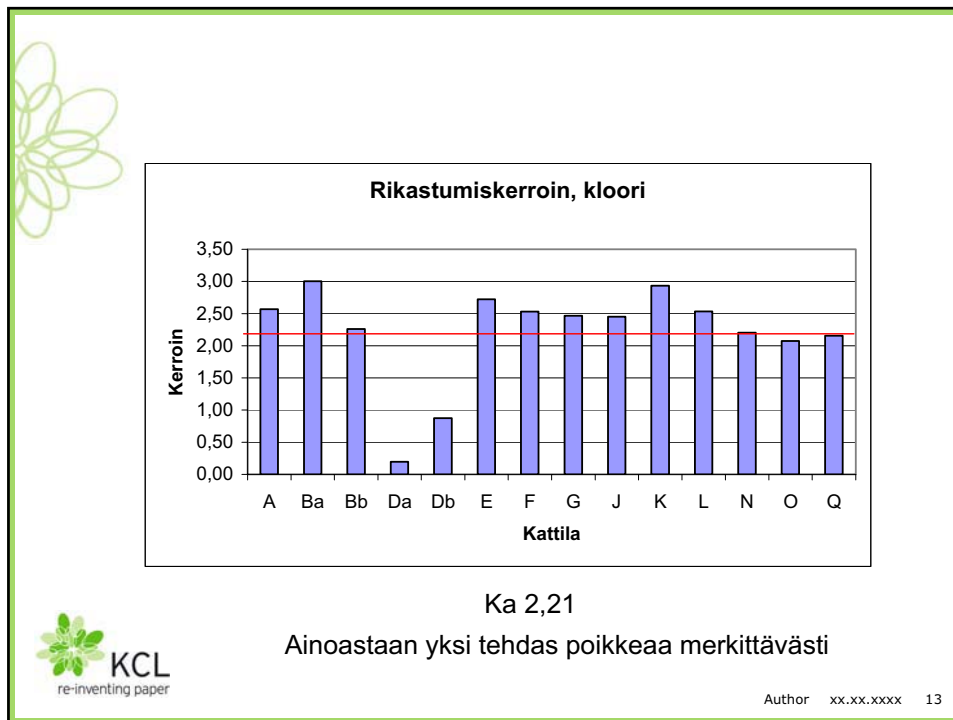


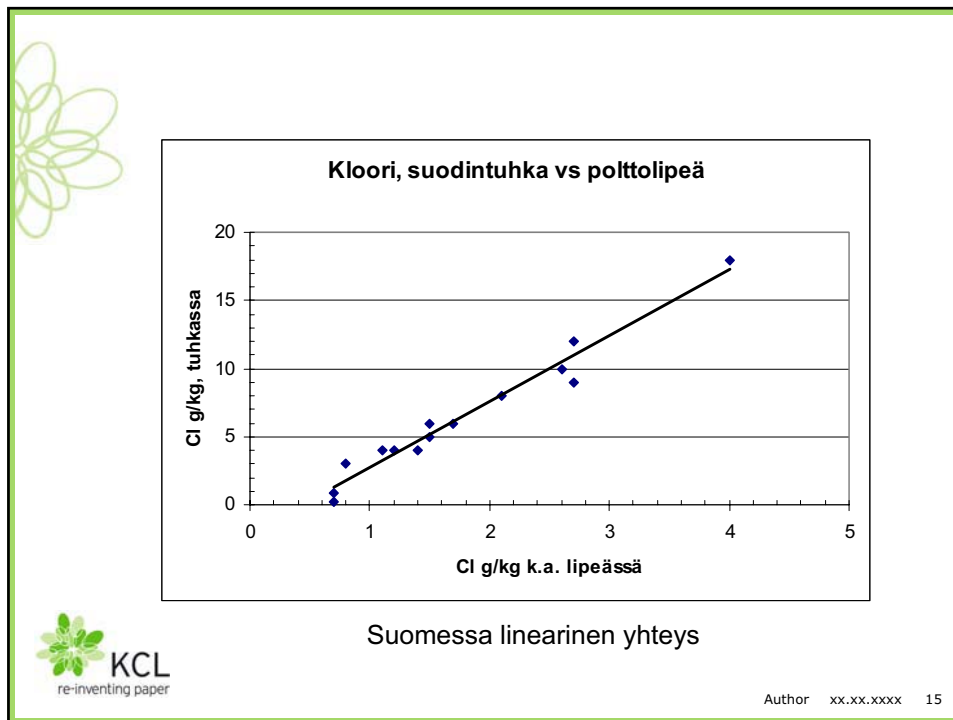
$K/(K+Na) = 9,6 \text{ p-}\%$ min. 4,9 p-% max. 12,4 p-%

Author xx.xx.xxxx 8









- 
- Suomalaisissa tehtaissa voidaan ennustaa sähkösuodintuhkan pitoisuudet jos pitoisuus polttoliipeässä on tunnettu, ja päinvastoin
- KCL re-inventing paper
- Author xx.xx.xxxx 16

Lentotuhkan käsittelyyn perustuvat kaliumin ja kloorin hallintamenetelmät

Mitä voidaan saavuttaa?



Author xx.xx.xxxx 17

Menetelmien arviointi ja vertailu

- Muodostettiin perustase, eli keskiarvotehdas
- Laskettiin poistoprosessien vaikutuksia
 - saavutettava kalium- ja klooritaso
 - tarvittavat korvauskemikaalimäärät ja niistä aiheutuvat kustannukset
 - huomioitiin että lentotuhkan liuotus samalla loppuu
- Täydennettiin liukoisuusdata



Author xx.xx.xxxx 18



Perustase (keskiarvotehdas)

- Suomalaiset keskiarvopitoisuudet polttolipeässä ja lentotuhkassa
- Lähteenä noin 10 julkaisua, KCL-tuloksia, julkaisemattomia töitä
- Korjauksia esim. puun kalium- ja klooripitoisuus
- Muodostettu mahdollisimman edustava tase
- Huom! Yksittäinen tehdas voi poiketa merkittävästi!



Author xx.xx.xxxx 19



Poistomenetelmät

- Haihdutuskiteytys (Andritz: ARC, US Filter HPD: CRP, Eka: PDR)
- Uutto (Kvaerner: Ash Leach, Andritz: Leaching)
- Jäähdytyskiteytys (Mitsubishi: MPR)
- Ionivaihto (Eco-Tec: PDP)

Otettiin tarkasteluun: Haihdutuskiteytys ja uutto
- periaatetaso, ei kantaa valmistajaan

Huom! Erityistilanne, ei vastaa normaaleja maailmalla olevia sovelluksia!



Author xx.xx.xxxx 20



Erityisen tärkeä seikka:

Poistoliuoksen koostumus

- Siitä määräytyvät keittokemikaalihäviöt ja siten korvauskemikaalikustannukset
- Tehtiin liukoisuuskokeita tarkemman koostumuksen selvittämiseksi kyseisellä lentotuhkan koostumuksella



Author xx.xx.xxxx 21



Kiteytys- ja uuttoprosessit

	Lämpötila °C	Vesi/tuhka*	Vesi %
Andritz ARC	60 - 80	1,5/3	50
Erco CRP	75	1,62/3	54
Kvaerner Ashleach	90	2,4/3	80
Andritz Ashleaching	60	2/3	67

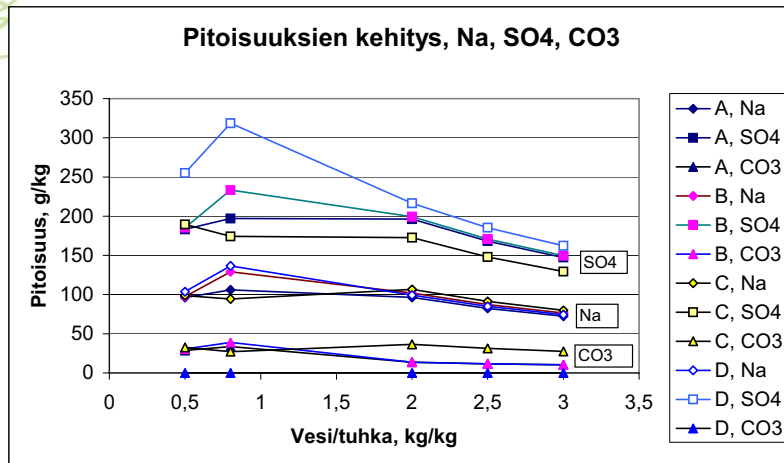
* Poistovirran vesimäärä/alkuperäinen tuhkamäärä

Käytettiin: Lämpötila 70 °C
Vesi/tuhka 1,5/3 (50 %) ja 2,4/3 (80 %)



Author xx.xx.xxxx 22

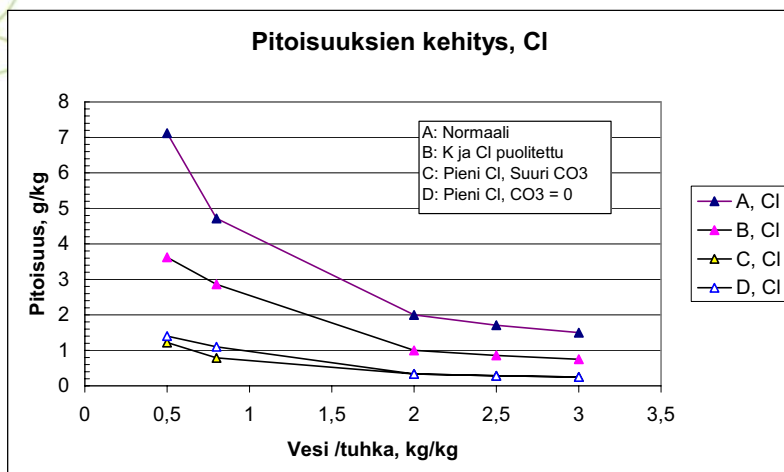
Poistoliuos



KCL
re-inventing paper

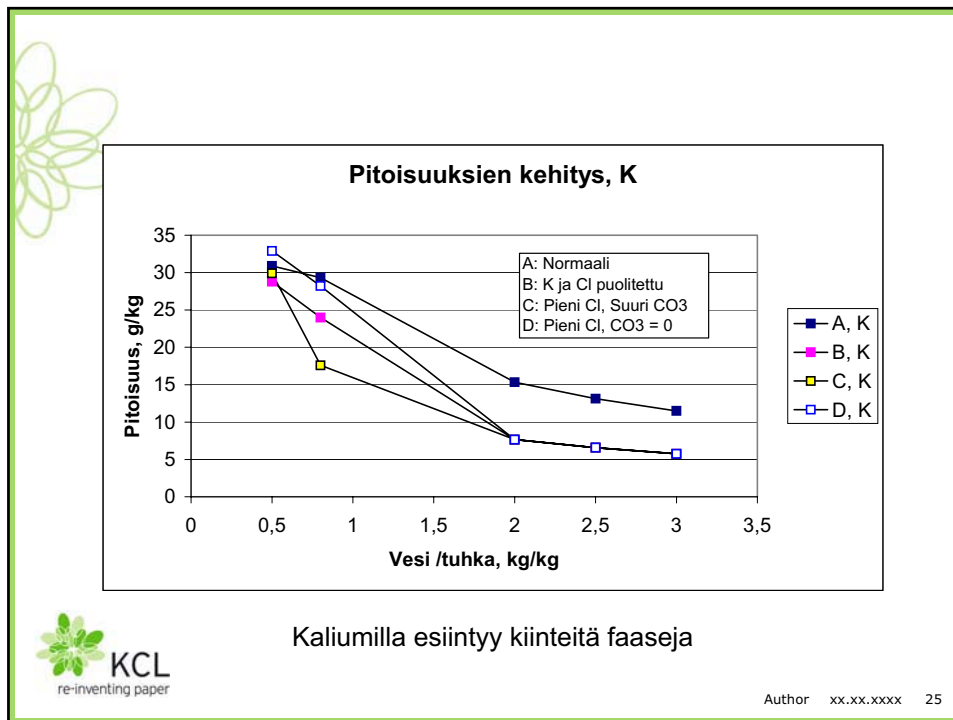
Sulfaatti- ja karbonaattipitoisuudet vaihdeltu

Author xx.xx.xxxx 23



KCL
re-inventing paper

Author xx.xx.xxxx 24



Taselaskentatulokset

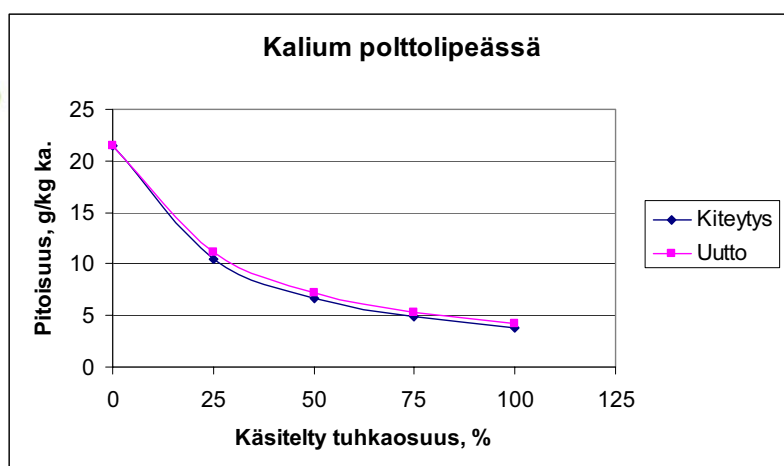
KCL re-inventing paper

Author xx.xx.xxxx 26

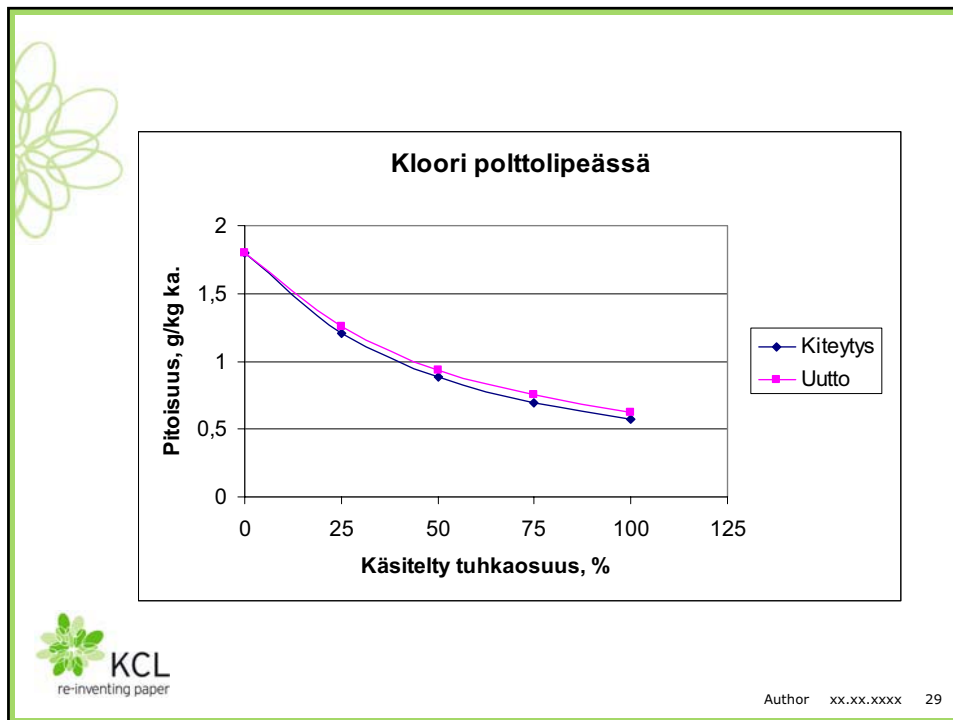


Laskentamenetelmä

- Excel:ssä
- Iteroimalla haetaan tasapainotilaa kun pitoisuudet muuttuvat lipeäkierrossa, lentotuhkassa ja poistovirrassa
- Lasketaan Na ja S -häviöt ja korvauskemikaalitarpeet
- Tarkempi kuvaus raportissa



Ensimmäinen 25 % tuhkasta vaikuttaa eniten
50 % jälkeen hyöty pieni
Tuhkan sisältämä määrä rajoittaa
Kiteytyksellä ja uutolla saavutetaan likimain sama tulos



Korvauskemikaalit

Mahdollisuudet:

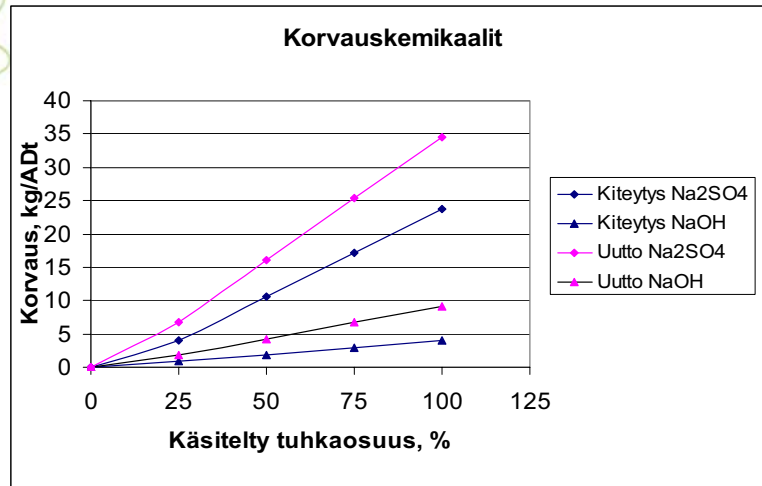
1. Korvaus osto-natriumsulfaatilla
2. Korvaus R8-seskvisuolalla

- Periaate:
 - Tasapainotetaan rikki Na_2SO_4 :lla tai seskvisuolalla
 - sen jälkeen täydennetään NaOH :lla

KCL
re-inventing paper

Author xx.xx.xxxx 30

Korvaus Na_2SO_4 :lla ja NaOH :lla

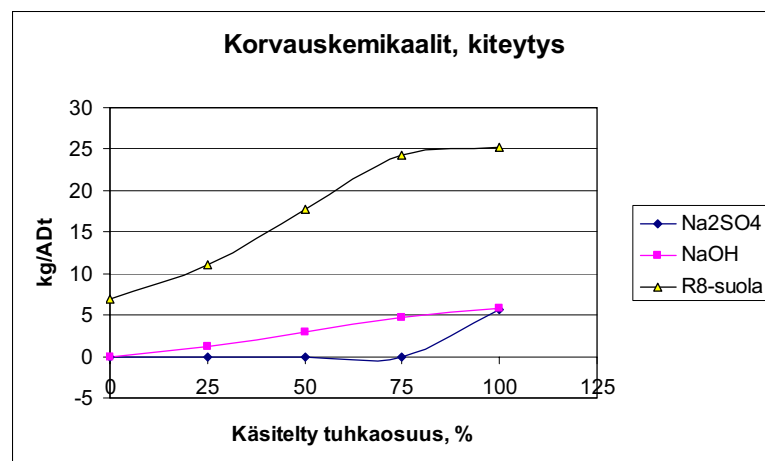


KCL
re-inventing paper

Korvauskemikaalitarve suuri jos käsitellään 100 % tuhkasta
Uutto vaatii enemmän korvauskemikaaleja

Author xx.xx.xxxx 31

Seskvisuola

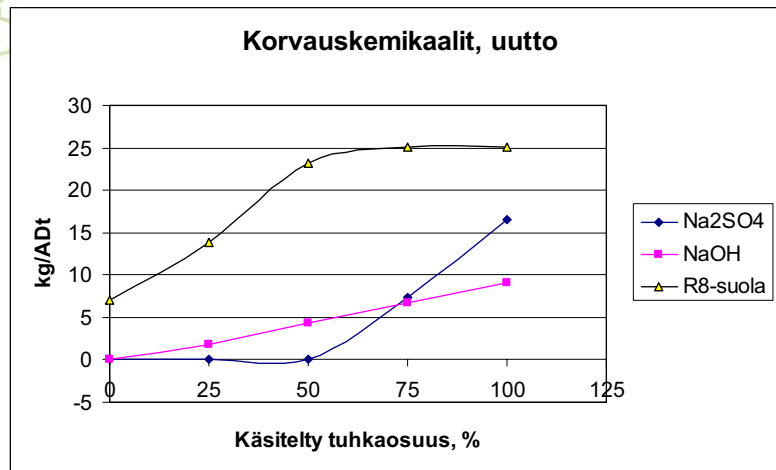


KCL
re-inventing paper

Seskvisuola ei riitä jos käsitellään 100 % tuhkasta
 Na/S -suhde huonompi kuin Na_2SO_4 :ssa, tarvitaan
enemmän NaOH :ia

Author xx.xx.xxxx 32

Seskvisuola

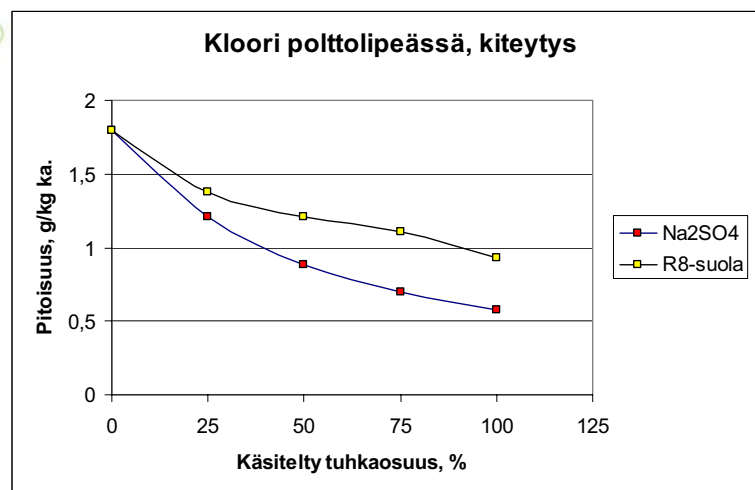


Seskvisuola loppu aikaisemmin

Author xx.xx.xxxx 33

Korvaus seskvisuolalla

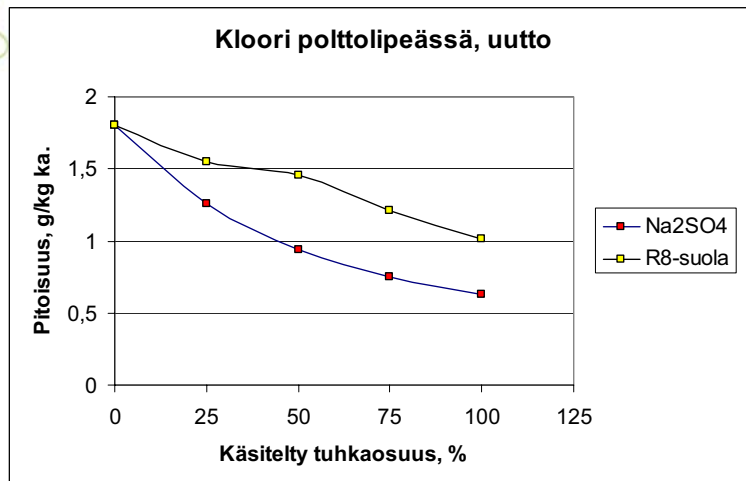
Haittana että jäännöskloori (kloraatti) joutuu lipeäkiertoon



Huom! Seskvisuolasuodin ratkaisevassa osassa!

Author xx.xx.xxxx 34

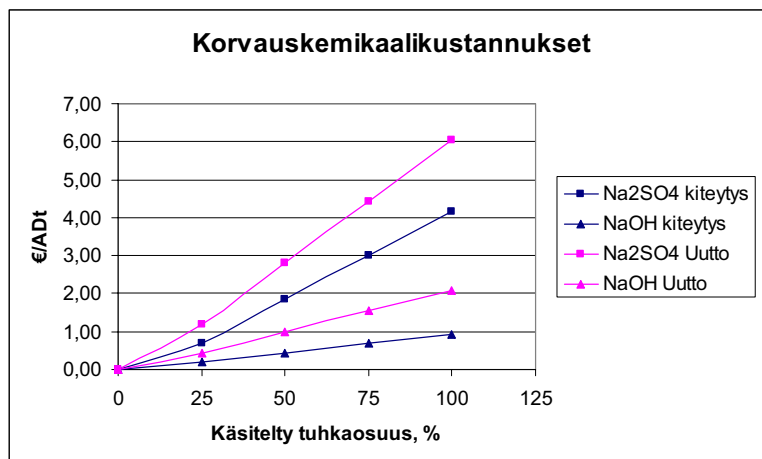
Korvaus seskvisuolalla



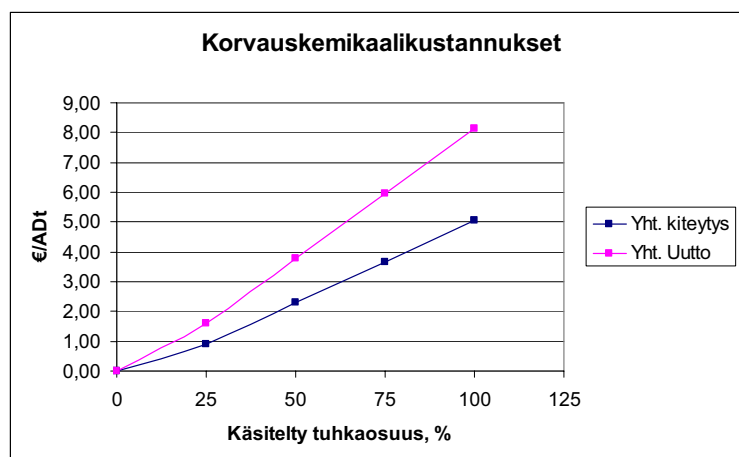
Korvauskemikaalikustannukset

- Oletettu:
 - NaOH 230 €/t (7 vuoden keskiarvo)
 - Na₂SO₄ 175 €/t

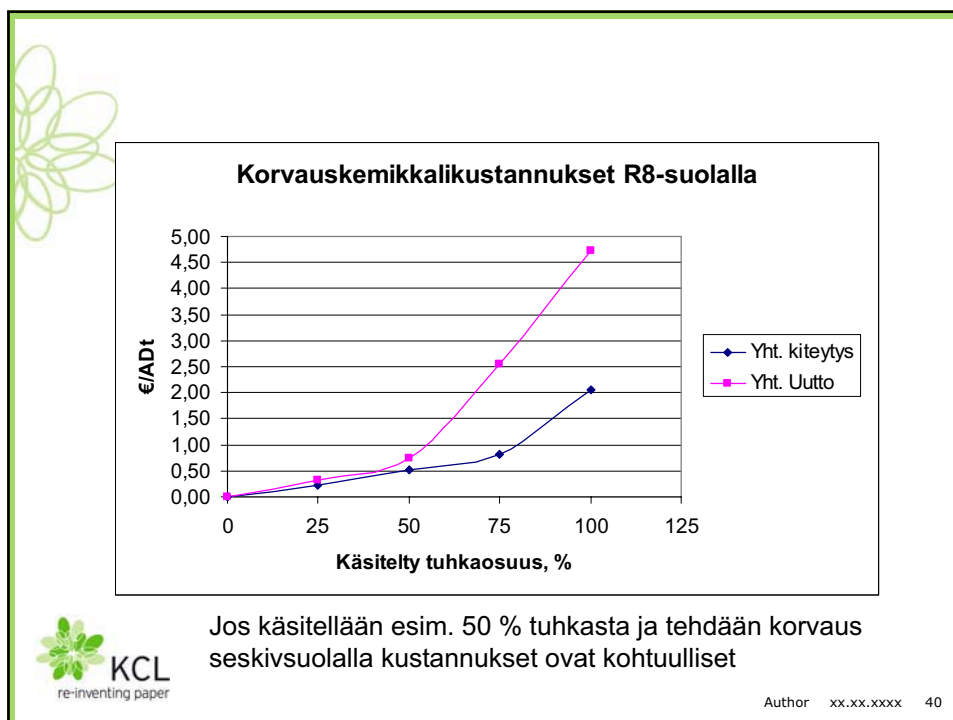
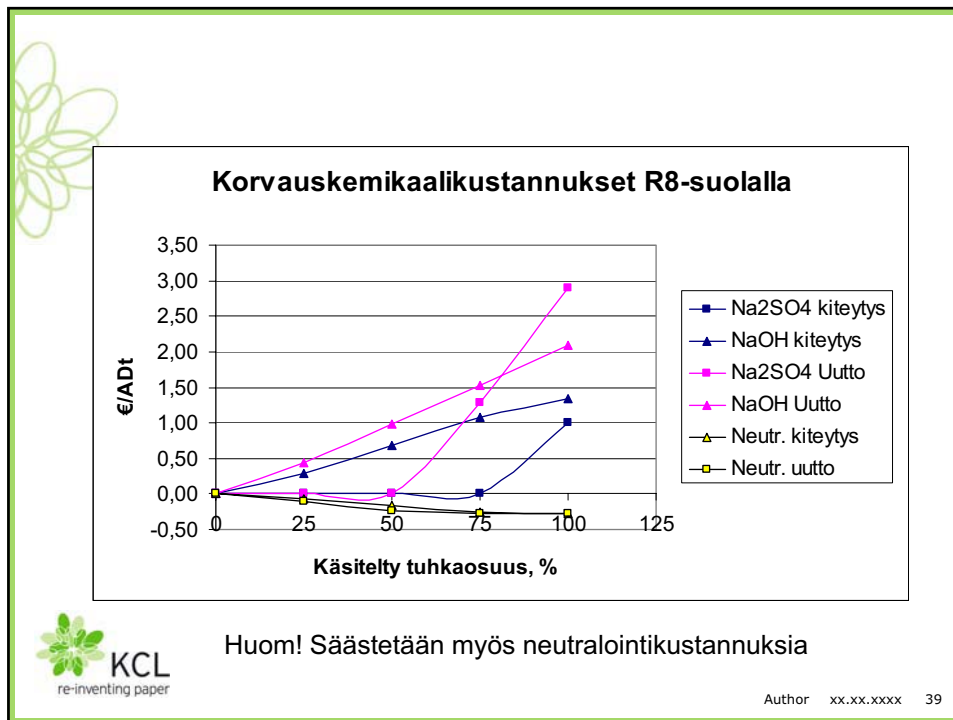
Korvaus osto- Na_2SO_4 :lla ja NaOH :lla



Korvaus osto- Na_2SO_4 :lla ja NaOH :lla



Tämä kustannus olisi saatava takaisin sähköntuotantoa lisäämällä





Johtopäätöksiä

- Saavutettava kaliumtaso on noin 1/5 nykyisestä ja klooritaso 1/3 nykyisestä (keskiarvotehdas)
- Suurin osa poistosta saavutetaan jo kun puolet tuhkasta käsitellään
- Mainittua alhaisempi K ja Cl-taso edellyttää muita keinoja kuin tuhkan käsittelyä (hakkeen uuttoa?)
- Sesquisuolan käyttö parantaa merkittävästi taloutta, mutta tuo klooria
- Poistoprosessien muunnelmät: Lisäämällä nesteen kierrätystä voitaisiin pienentää keittokemikaalihäviöitä poistettua kloorimäärää kohti, erityisesti uutolla



LIITE II

Paterson McKeough
Mustalipeän sisältämien rikkiyhdisteiden haihtuvuudet
eri tehtailla, loppuraportin luonnos

MUSTALIPEÄN SISÄLTÄMIEN RIKKIYHDISTEIDEN HAIHTUVUUDET ERI TEHTAILLA

Loppuraportin luonnos
30.11.06

P. McKeough & E. Leppämäki
VTT

Tiivistelmä

Tutkimuksessa mitattiin rikkivedyn Henry-vakiot neljän suomalaisen tehtaan mustalipeille. Teh-
taiden ajoparametrit ml. puulaji poikkesivat oleellisesti toisistaan. Henry-vakio kuvaa yhdisteen
haihtuvuuden. Henry-vakion arvojen perusteella voidaan arvioida yhdisteen vapautumista mustali-
peähaihduttamalla. Rikkivedyn ja metyylimerkaptaanin Henry-vakioiden arvoihin vaikuttavat en-
sisijaisesti kolme perusmuuttujaa: lämpötila, pH ja yhdisteen väkevyys lipeässä. Näiden lisäksi
muut lipeässä olevat yhdisteet saattavat jonkin verran vaikuttaa arvoihin. Viimeksi mainittu vaiku-
tus oli havaittavissa, kun tässä työssä eri tehtaille saatuja tuloksia vertailtiin toisiinsa. Jotta pystyt-
täisiin suhteellisen tarkasti laskemaan rikkivedyn tai metyylimerkaptaanin vapautuminen mustali-
peähaihduttamalla, on tehtävä vähintään yksi höyrynpainemittaus laboratoriossa. Toisaalta pelkäs-
tään teorian sekä yhdiste-vesi-systeemeille aikaisemmin julkaistujen tietojen perusteella voidaan
päästä kohtalaiseen tarkkuuteen. Tämän on mahdollistanut tässä tutkimuksessa tehty havainto:
pääsyyn siihen, että rikkivedyn haihtuvuus laskee merkittävästi lipeän kuiva-ainepitoisuuden kasva-
essa, on lipeän väkevoitymisestä johtuva pH:n nousu.

Johdanto

1. Teoria

Neljää haihtuvaa rikkiyhdistettä on löydetty merkittävässä määrin sulfaattiseluluprosessin kaasuvir-
roista: rikkivety (H_2S), metyylimerkaptaanin (MM, CH_3SH), dimetyylisulfidi (DMS, $(CH_3)_2S$) ja
dimetyylidisulfidi (DMDS, $(CH_3)_2S_2$).

Haihuvien yhdisteiden höyrynpaineet määräävät niiden vapautumisen. Mitä suurempi höyrynpai-
ne, sitä suurempi määrä yhdistettä siirtyy nestefaasista kaasufaasiin. Tärkeimpiä, höyrynpaine-
eseen vaikuttavia tekijöitä ovat lämpötila, yhdisteen mahdollinen liukeneminen nestefaasiin, liuke-
nevan yhdisteen mahdollinen ionisoituminen nestefaasissa sekä mahdollisten muiden liuenneiden
aineiden vaikutukset kyseisen yhdisteen haihtuvuuteen. Seuraavassa kuvaillaan tarkemmin näiden
eri tekijöiden vaikutuksia. Teoreettiset kaavat löytyvät liitteestä 1.

Yhdisteen höyrynpaine kasvaa jyrkästi lämpötilan nousun myötä. Esimerkiksi puhtaan DMS:n
höyrynpaineet ovat 260 mbar 3°C:ssa, 520 mbar 19°C:ssa ja 1000 mbar 37°C:ssa (kiehumpiste).
Höyrynpaineen riippuvuus lämpötilasta voidaan yleensä kuvata van't Hoffin yhtälöllä, joka on esi-

tetty liitteessä 1. Jos yhdiste liukenee kyseiseen nestefaasiin, höyrinpainelasku laskee huomattavasti. Yleensä se jää vain murto-osaksi puhtaan yhdisteen höyrinpainesta. Laimeassa liuoksessa liukenevan yhdisteen höyrinpainelasku on suoraan verrannollinen yhdisteen väkevyyteen (Henry:n laki; ks. liite 1). Esimerkiksi, jos lämpötila on 80°C ja MM-vesiliuoksen pH on 7, MM:n höyrinpainelasku on 24 mbar, kun väkevyyden pitoisuus on 0,01M, ja 240 mbar, kun väkevyyden pitoisuus on 0,1M /3/. Puhtaan MM:n höyrinpainelasku on noin 10 000 mbar samassa lämpötilassa. Laimeassa MM-vesiliuoksessa olevan MM:n höyrinpainetta (mbar) voidaan siis laskea kertomalla väkevyyden pitoisuus (mol/l) luvulla 2 400 silloin, kun lämpötila on 80°C ja liuoksen pH on 7. Tätä lukua kutsutaan Henry-vakioksi.

Mikäli yhdiste ionisoituu, tilanne mutkistuu edelleen. H₂S ja MM ovat tällaisia ionisoituvia yhdisteitä. H₂S:n tärkein ionimuoto on vetysulfidi (HS⁻). MM:n ionimuoto on metyyliimerkaptidi (CH₃S). Kun H₂S liukenee johonkin vesifaasiin, löytyy sekä H₂S-molekyylejä että vetysulfidioneja (liite 1). Ionien osuus on pieni alhaisessa pH:ssa ja suuri korkeassa pH:ssa. Sitä pH-arvoa, jossa osuudet ovat yhtä suuria, kutsutaan kyseisen yhdisteen pK_a-arvoksi. H₂S:n pK_a-arvo on 7,1 ja MM:n pK_a-arvo on 10,4. Kun pK_a-arvo on tiedossa, voidaan laskea ionien osuus missä tahansa pH:ssa. Ionisoituminen edelleen alentaa yhdisteen höyrinpainetta. Esimerkiksi, 80°C:ssa ja 0,01M vesiliuoksessa MM:n höyrinpainelasku on 24 mbar pH:ssa 7 (jossa ionien osuus on hyvin pieni) mutta vain 1 mbar pH:ssa 13 /3/. Ionin höyrinpainelasku on itse asiassa nolla. Ainoastaan nestefaasissa olevat molekyylit voivat kehittää höyrinpainetta. Onkin havaittu, että Henry:n laki pysyy voimassa yhdisteen ionisoituessa sillä ehdolla, ettei ionien osuutta huomioda väkevyydessä (liite 1). Mustalipeän pH-arvo on melko korkea. Jos mustalipeässä on jäännösalkalia, pH on noin 13. Korkeassa pH:ssa sekä H₂S että MM ovat pitkälti ionimuodoissa ja niiden höyrinpainelaskut ovat varsin pieniä. Toinen tapa ilmaista sama asia on todeta, että korkeassa pH:ssa nämä yhdisteet ovat pääasiassa natriumsuoloina ja natriumsuolat eivät haihdu vesiliuoksesta.

Yhdiste-vesiliuoksessa Henry:n vakio riippuu siis yhdisteestä, lämpötilasta ja, jos yhdiste ionisoituu, myös pH:sta. On myös muistettava, että Henry:n laki pätee vain, jos liuoksessa on suhteellisen vähän kyseistä yhdistettä (molekyylimuodossa). H₂S:n ja MM:n höyrinpainelaskut on mitattu laimeille vesiliuoksille pH-alueella 2 - 13 ja lämpötila-alueella 80 - 180°C /2,3/. DMS:n ja DMDS:n osalta on olemassa tietoa vain puhtaille yhdisteille. Usein on oletettu, että DMS ja DMDS eivät liukene vesifaaseihin. Varmaa tietoa tästä ei ole kuitenkaan vielä löytynyt. DMDS:n osalta on syytä epäillä, että se voi liueta, ja jopa ionisoitua, alkaalisessa vesifaasissa /4/. Yhdiste-vesiliuoksille mitattujen H₂S:n ja MM:n höyrinpainelaskujen /2,3/ riippuvuudet muuttujista olivat yhtäpitäviä edellä esitettyjen teorioiden kanssa ja riippuvuudet pystyttiin kuvaamaan matemaattisesti. Hankaloittava tekijä on se, että ionisoitumisaste riippuu lämpötilasta. Tämä on otettu huomioon matemaattisessa kuvauksessa käyttämällä kyseiselle vesiliuokselle sen pH-arvoa kyseisessä lämpötilassa /2,3/. Liuoksen pH-arvo riippuu lämpötilasta. Normaali pH on 25 °C:ssa mitattu arvo.

Jos liuoksessa on muitakin yhdisteitä kuin kyseinen yhdiste ja vesi, Henry-vakion arvo yleensä poikkeaa sen arvosta yhdiste-vesiliuoksessa. H₂S:n ja MM:n Henry-vakioita mustalipeissä mitattiin ensimmäisen kerran v. 2001 – 2002 SKY:n rahoittamassa projektissa, jonka toteuttajana oli VTT /1/. Kyseisen tutkimuksen tuloksia käsitellään alhaalla.

Kun yhdisteen höyrinpainelasku on tiedossa, voidaan arvioida sen osuus kyseisessä kaasuvirrassa. Yhdisteen ainemäärä kaasuvirrassa riippuu kaasuvirran sisältämien muiden aineiden määrästä. Esimerkiksi mustalipeää haihdutettaessa kaasufaasi on pääasiassa vesihöyryä. Silloin jonkin muun yhdisteen vapautumisnopeus on verrannollinen veden haihtumisnopeuteen. Toinen esimerkki on haihtuvien aineiden strippaaminen vesiliuoksista ilmalla tai höyryllä. Mitä enemmän strippauskaasua käytetään, sitä enemmän kyseisiä aineita haihtuu.

2. Edellinen VTT-SKY-tutkimus

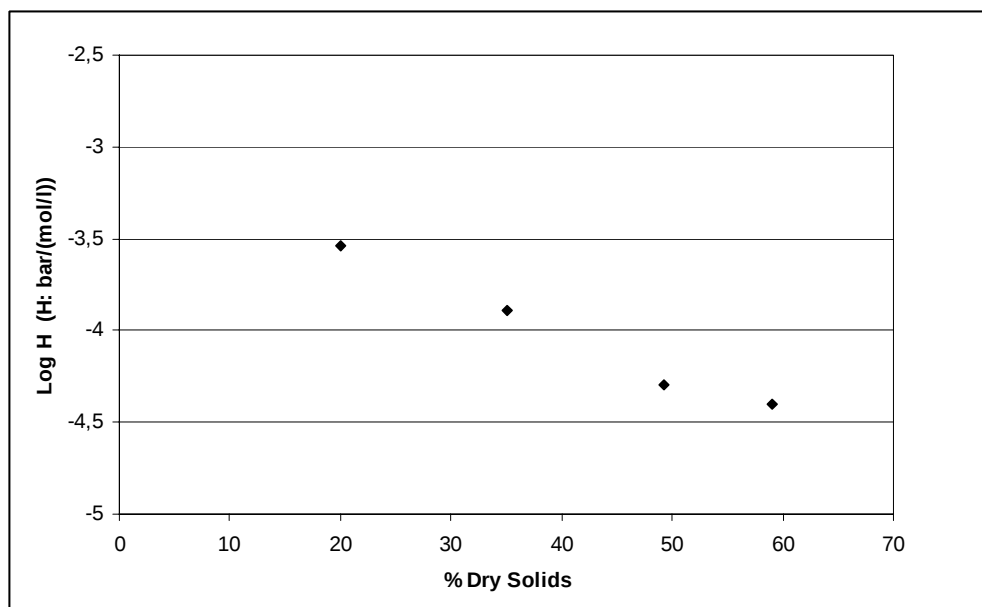
VTT on aikaisemmin tutkinut mustalipeän sisältämien rikkiyhdisteiden haihtuvuuksia SKY:n ra-
hoittamassa projektissa /1/. Mittaukset suoritettiin Joutsenon tehtaan haihduttamalla ja tuloksia
vertailtiin laboratoriossa tehtyihin rikkiyhdisteiden höyrynpainemittauksiin samoille tehdaslipoille.
Vertailun pohjalta pääteltiin, että mustalipeää haihduttaessa vesihöyryn ja jonkin muun haihtuvan
yhdisteen osapaineiden suhde kaasufaasissa on sama kuin veden ja yhdisteen höyrynpaineiden
suhde ko. olosuhteissa. Toisin sanoen rikkiyhdisteet vapautuvat tehtaan haihdutusyksiköissä hyvin
pitkästi tasapainon mukaisesti.

Tutkimuksessa kehitettiin myös laskentamenetelmä rikkiyhdisteiden vapautumisen ennustamiseksi.
Menetelmässä käytettiin hyväksi teoriaa sekä muualla tehtyjä mittauksia yhdiste-vesi-
systeemeille /2,3/ seuraavan kolmen perusmuuttujan vaikutusten laskemiseen:

- lämpötila
- pH (laimea liuos)
- yhdisteen väkevyys.

Tutkimuksessa tehdyt laboratoriomittaukset tukivat tätä lähestymistapaa.

Lisäksi laboratorioskokeet osoittivat, että yhdisteen haihtuvuus (Henry-vakio) laskee merkittävästi,
kun lipeän kuiva-ainepitoisuus nousee (kuva 1). Edellisessä projektissa päätettiin käyttää empiiri-
isiä tietoja kuiva-ainepitoisuuden huomioimiseksi laskentamenetelmässä. Toisin sanoen kunkin
tehdastapauksen osalta jouduttaisiin mittaamaan yhdessä lämpötilassa Henryn vakion riippuvuus
kuiva-ainepitoisuudesta, kuten kuvassa 1.



Kuva 1. Edellisessä tutkimuksessa /1/ saadut H_2S :n Henryn vakion arvot Joutsenon tehtaan musta-
lipeälle. 80 °C.

Edellisen tutkimuksen toiminta oli varsin laaja, jonka seurauksena ei voitu tarkastella enemmän
kuin yhtä tehdastapausta.

Tavoite

Tavoitteena oli selvittää, missä määrin eri suomalaisten tehtaiden mustalipeät poikkeavat toisistaan taipumuksissaan vapauttaa haihtuvia rikkiyhdisteitä mustalipeän haihdutuksen aikana.

Toteutus

Projektin alussa tarkistettiin menetelmä, jolla rikkiyhdisteiden haihtuvuudet mitataan laboratorioissa, ja kehitettiin koejärjestely, jolla voidaan välttää rikkiyhdisteiden hapettumisesta johtuvia virheitä mittauksessa.

Mittausmenetelmä perustuu Headspace-GC-AED-tekniikkaan. Menetelmä esitetään tarkemmin liitteessä 2. Edellisen tutkimuksen jälkeen heräsi epäily, että mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden vaikutus veden haihtuvuuteen ei välttämättä oteta riittävästi huomioon mittausmenetelmässä. Kyseessä on sama ilmiö, joka aiheuttaa mustalipeän kiehumispisteen nousun. Asia tarkistettiin käyttämällä sarjaa kalibrointiliuoksia, joihin oli liuotettu eri määrät ylimääräisiä epäorgaanisia suljoja. Johtopäätös oli se, että mainittu ilmiö ei vaikuta merkittävästi mittaustulokseen.

Tässä työssä kehitetty koejärjestely oli seuraavanlainen:

1. Vahvalipeän näyte hankittiin tehtaalta.
2. Näyte pakastettiin (hidastaakseen rikkiyhdisteiden hapettumista).
3. Näyte sulatettiin koetta edeltävänä päivänä.
4. Koepäivänä osanäyte vietiin KCL:iin analysoitavaksi: sulfidipitoisuus, kuiva-ainepitoisuus.
5. Näytteestä valmistettiin kolme, kuiva-ainepitoisuudeltaan eri liuosta: n. 20 % ka, n. 40 % ka, n. 60 % ka.
6. Liuosten tiheydet ja pH:t määritettiin.
7. Kullekin liuokselle mitattiin H₂S:n höyrynpaine 80 °C:ssa. Menetelmän kuvaus on liitteessä 2.
8. Henry-vakiot laskettiin H₂S:n höyrynpaineista ja vastaavista sulfidipitoisuuksista liuoksessa.

Sen jälkeen kun mittausmenetelmä oli tarkistettu ja koejärjestely oli ajettu sisään ja testattu, suoritettiin varsinaiset mittaukset neljän tehtaan lipeille.

SKY:n lipeäryhmän valitsevat neljä tehdasta olivat:

- Metsä-Botnian ja UPM:n Rauman tehdas
- Metsä-Botnian Kaskisten tehdas
- UPM:n Kuusanniemen tehdas
- Stora-Enson Oulun tehdas.

Kyseisten tehtaiden ajoparametrit (puulajit, keitto-olosuhteet) poikkesivat merkittävästi toisistaan.

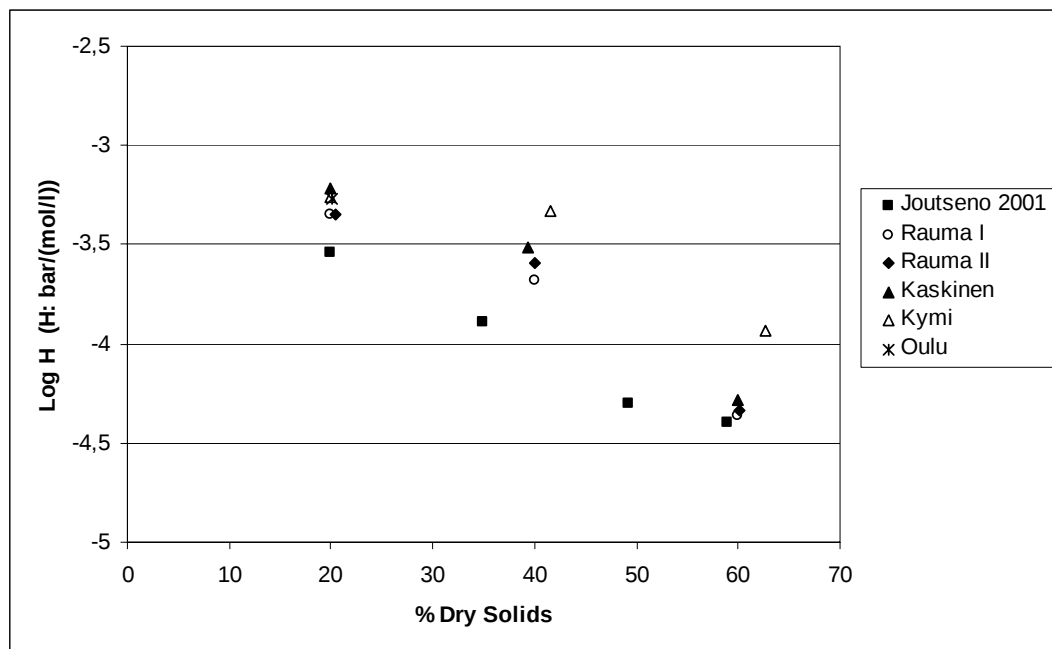
Tulokset ja tulosten tarkastelu

Mitatut Henry-vakiot on esitetty lipeän kuiva-ainepitoisuuden funktiona kuvassa 2. Edellisen tutkimuksen tulokset (Joutseno 2001) on laitettu samaan kuvaan. Taulukosta 1 löytyvät liuosten sulfidipitoisuudet, kuiva-ainepitoisuudet, ominaispainot ja pH-arvot.

Koska pH on perusmuuttuja, on mielekäästä vertailla eri tehtaiden lipeitä samassa pH-arvossa. H₂S:n Henry-vakion ja pH:n välinen riippuvuus on seuraavanlainen:

$$\log_{10}H_1 - \log_{10}H_2 = \text{pH}_2 - \text{pH}_1, \quad (1)$$

jossa Henry-vakio on H_1 , kun pH-arvo on pH_1 , ja H_2 , kun pH-arvo on pH_2 . Tarkasti ottaen kyseinen pH-arvo on mittaustilassa oleva pH. Käytännöllisesti katsoen eri mustalipeiden pH-arvojen väliset erot pysyvät lähes samoina lämpötilan alueella 25 – 100 °C.



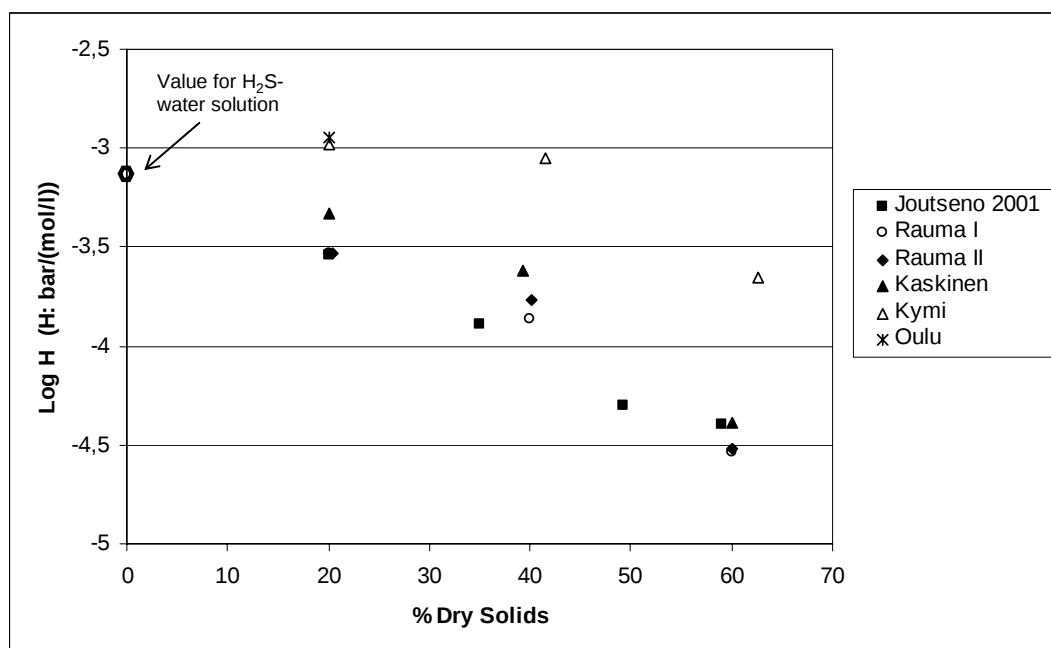
Kuva 2. Mitatut H_2S :n Henry-vakiot. 80 °C.

Taulukko 1. Lipeäliuosten sulfidipitoisuudet, kuiva-ainepitoisuudet, ominaispainot ja normaalit pH-arvot

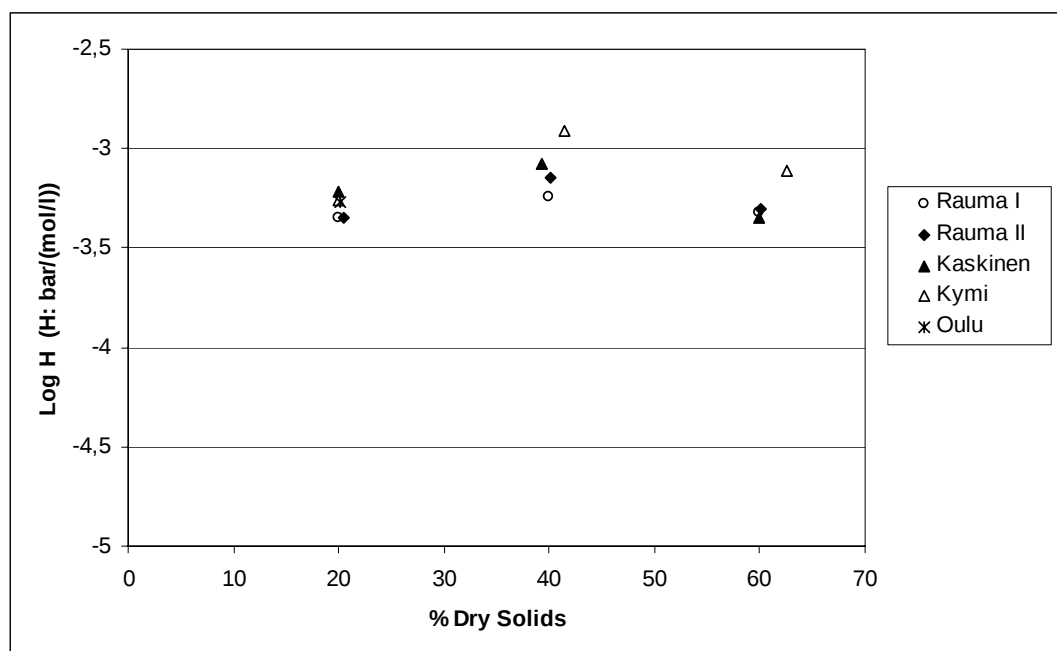
Tehdas	Sulfidipitoisuus, % kuiva-aineesta	Kuiva-ainepitoisuus, %	Ominaispaino	pH (25 °C)
Rauma	2.7	20.1	1.09	12.72
		40.2	1.21	13.16
		60.4	1.34	13.76
Kaskinen	1.6	20.0	1.10	12.79
		39.3	1.22	13.22
		60.0	1.35	13.72
Kuusanniemi	2.9	20.8	1.11	13.18
		41.5	1.22	13.60
		62.6	1.35	14.00
Oulu	2.7	20.1	1.11	13.22
		40.1	1.17	13.59
		60.0	1.30	14.00

Kuvassa 3 Henry-vakiot on esitetty normalisoituina lipeiden pH-arvojen suhteen. Lipeiden pH:t on laskennallisesti muutettu niin, että kaikilla on sama pH-arvo (12.9) kuiva-ainepitoisuudessa 20 %. Henry-vakion arvot on muutettu käyttäen yllä olevaa kaavaa 1. Tuloksista nähdään, että H_2S :n

normalisoidut Henry-vakiot riippuvat tehdastapauksesta. Kyseiset erot eivät voi johtua eroista pH-arvoissa tai lipeiden sulfidipitoisuuksissa vaan muista eroista lipeiden kemiallisissa koostumuksissa.



Kuva 3. H₂S:n Henry-vakiot normalisoituina niin, että pH on sama, kun lipeän kuiva-ainepitoisuus on 20 %. 80 °C.



Kuva 4. H₂S:n Henry-vakiot; korkeammissa kuiva-ainepitoisuuksissa (40 %, 60 %) mitatut arvot muutettu vastaamaan arvoa, joka mitattaisiin, kun pH olisi ollut sama kuin vastaavan 20 %:n liuoksen pH. 80 °C.

Tässä tutkimuksessa on selvinnyt pääsyy siihen, että H_2S :n Henry-vakio laskee voimakkaasti kuiva-ainepitoisuuden kasvun myötä. Syy on se, että pH:n kasvaa, kun liuos konsentroidaan. Tähän seikkaan ei kiinnitetty huomioon edellisessä tutkimuksessa, koska kyseiseltä tehtaalta otetulla laihaliipeän näytteellä oli käytännöllisesti katsoen sama pH kuin samalta tehtaalta otetulla vahvaliipeän näytteellä. Nyt on käynyt ilmi, että kyseessä oli pelkkä sattuma. Lipeän konsentroidin loppuvaiheessa tapahtunut lämpökäsittely oli alentanut pH:a ja näin kumonnut lipeän väkevöitymisestä johtuvan pH:n nousun. Taulukossa 1 nähtävänä oleva pH:n riippuvuus kuiva-ainepitoisuudesta on jonkin verran suurempi kuin teoreettinen riippuvuus. Jälkimmäinen voidaan laskea suoraan pH:n määritelmästä: $\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+]$. Kuva 4 esittää Henry-vakioiden arvot, jotka saadaan, kun korkeammissa kuiva-ainepitoisuuksissa (40 %, 60 %) mitatut arvot muutetaan vastaamaan arvoa, joka mitattaisiin, kun pH olisi ollut sama kuin vastaavan 20 %:n liuoksen pH. Kyseisten arvojen riippuvuus kuiva-ainepitoisuudesta on vähäinen (kuva 4). Tulos todistaa, että pääsyy kuiva-ainepitoisuuden nousun vaikutukseen on lipeän väkevöitymisestä johtuva pH-arvon kasvu.

Yhdiste-vesi-systeemien osalta voidaan esittää seuraavat kaavat H_2S :n ja MM:n Henry-vakioille:

$$\log_{10}H_{\text{H}_2\text{S}} = 8.9 - 161/T - \text{pH}_T, \quad (2)$$

jossa $H_{\text{H}_2\text{S}}$ on H_2S :n Henry-vakio, bar/(mol/l), T on lämpötila, K, ja pH_T on pH-arvo lämpötilassa T.

$$\log_{10}H_{\text{MM}} = 3.4 - 989/T + \log_{10}(1/(1+A/B)), \quad (3)$$

jossa H_{MM} on MM:n Henry-vakio, bar/(mol/l), T on lämpötila, K, ja A ja B saadaan seuraavista kaavoista:

$$A = (4.1 + 0.017^{0.036 \cdot (T - 298)}) \cdot 10^{-11}$$

$$B = 10^{-\text{pH}_T}; \text{ jossa } \text{pH}_T \text{ on pH-arvo lämpötilassa T.}$$

Kaavoja 2 ja 3 sovellettiin edellisessä tutkimuksessa /1/. Liitteessä 3 esitettyä kuvaa voidaan käyttää pH_T :n arvioimiseksi, kun normaali pH-arvo (25 °C) ja lämpötila ovat tiedossa.

Kuvassa 3 on myös esitetty yllä olevalla kaavalla 2 laskettu H_2S :n Henry-vakio H_2S -vesi-systeemille. Kuvasta nähdään, että kyseinen arvo ei poikkea paljon laimeimmille lipeäliuoksille (20 % ka) mitatuista arvoista. Tämä tarkoittaa, että kohtalainen arvio H_2S :n – ja analogisesti myös MM:n – Henry-vakiosta mustaliipeissä on mahdollista saada ilman uutta kokeellista inputtia. Lai-meille lipeille (≤ 20 % ka) voidaan soveltaa olemassa olevaa tietoa yhdiste-vesi-systeemeistä (kaavat 2 ja 3 yllä). Vahvemmillä lipeillä (> 20 % ka) voidaan korjata laimean lipeän arvoa lipeän väkevöitymisestä johtuvalla pH-arvon nousulla (kaava 1 yllä).

Huomattakoon, että DMS:n osalta voidaan olettaa, että yhdiste ei liukene mustaliipeään, jolloin sen höyrynpaine on sama kuin puhtaan yhdisteen höyrynpaine samassa lämpötilassa. Tämä oli edellisen tutkimuksen eräs johtopäätös /1/. Sen sijaan DMDS:n haihtuvuuden ennustaminen jäi auki edellisessä tutkimuksessa. Toisaalta sellutehtaalla DMDS on selvästi vähemmän tärkeä haihtuva rikkiyhdiste kuin H_2S , MM ja DMS.

Kuvien 3 ja 4 tulosten perusteella vähintään yksi uusi Henry-vakion mittausta laboratoriossa tarvittaisiin, jotta päästäisiin edellistä tarkempaan arvioon yhdisteen haihtuvuudesta tietyllä tehtaalla.

Mittaus tehtäisiin tehtaan laihalipeälle. Lisäksi olisi suotava määrittää eri haihdutusvaiheista otettujen lipeänäytteiden pH-arvot.

Johtopäätökset

Tutkimuksessa mitattiin H_2S :n Henry-vakiot neljän suomalaisen tehtaan mustalipeille. Tehtaiden ajoparametrit ml. puulaji poikkesivat oleellisesti toisistaan. H_2S :n ja MM :n Henry-vakioiden arvoihin vaikuttavat ensisijaisesti kolme perusmuuttujaa: lämpötila, pH ja yhdisteen väkevyys lipeässä. Näiden lisäksi muut lipeässä olevat yhdisteet saattavat jonkin verran vaikuttaa arvoihin. Viimeksi mainittu vaikutus on havaittavissa, kun tässä työssä eri tehtaille saatuja tuloksia vertaillaan toisiinsa. Jotta pystyttäisiin suhteellisen tarkasti laskemaan H_2S :n tai MM :n vapautuminen mustalipeähaihduttamalla, on tehtävä vähintään yksi höyrynpainemittaus laboratoriossa. Toisaalta pelkästään teorian sekä yhdiste-vesi-systeemeille aikaisemmin julkaistujen tietojen perusteella voidaan päästä kohtalaiseen tarkkuuteen. Tämän on mahdollistanut tässä tutkimuksessa tehty havainto: pääsy siihen, että H_2S :n haihtuvuus laskee merkittävästi lipeän kuiva-ainepitoisuuden kasvaessa, on lipeän väkevöitymisestä johtuva pH:n nousu.

Viitteet

1. McKeough, P. & Leppämäki, E., Rikkiyhdisteiden vapautuminen mustalipeähaihduttamalla. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Raportti 9/2002.
2. Shih, T.T.C., Hrutfiord, B.F., Sarkanen, K.V. & Johanson, L.N., Hydrogen sulfide vapor-liquid equilibrium in aqueous systems as a function of temperature and pH, Tappi 50(1967)12, p. 630-634.
3. Shih, T.T.C., Hrutfiord, B.F., Sarkanen, K.V. & Johanson, L.N., Methyl mercaptan vapor-liquid equilibrium in aqueous systems as a function of temperature and pH, Tappi 50(1967)12, p. 634-638.
4. Chiu, S. & Paszner, L., Potentiometric titration behavior of sodium sulfide, methyl mercaptan, dimethyl sulfide, dimethyl disulfide and polysulfides in mixed alkaline solutions and sulfate pulping black liquors, Anal. Chem. 47(1975)12, p. 1910-1916.

HAIHTUVIEN RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMISEN TEOREETTISET KAAVAT

Vapautuminen riippuu yhdisteiden höyrynpaineista. Teoria kolmelle tapaukselle:

1. veteen liukenematon yhdiste:

- höyrynpaine, p = puhtaan yhdisteen höyrynpaine
- DMS:a ja DMDS:a on usein pidetty liukenemattomina yhdisteinä.
- tietyn yhdisteen p riippuu vain lämpötilasta.

2. veteen liukeneva yhdiste (laimea liuos):

- höyrynpaine, $p = Hx$ (Henry:n laki)
H on Henry-vakio, x on yhdisteen väkevyys, mol/l
- metanoli on sellainen yhdiste
- tietyn yhdisteen p riippuu lämpötilasta sekä x :sta.

3. veteen liukeneva sekä ionisoituva yhdiste (laimea liuos):

- höyrynpaine, $p = Hx'$
H on Henry-vakio, x' on yhdisteen ionisoitumattoman osuuden väkevyys, mol/l
- ionisoitumisen aste riippuu yhdisteen pK_a -arvosta ja liuoksen pH-arvosta. Jos $pH > pK_a$, yhdiste on pikähti ionimuodossa.
- H_2S ja MM ovat sellaisia yhdisteitä:

$$H_2S \leftrightarrow HS^- + H^+ \quad (4) \quad pK_a \cong 7.1$$

$$CH_3SH \leftrightarrow CH_3S^- + H^+ \quad (2) \quad pK_a \cong 10.4$$
- tietyn yhdisteen p riippuu lämpötilasta sekä x' :sta. x' vuorostaan riippuu x :sta ja pH:sta.

• Lämpötilan vaikutukset:

- Henry-vakiot noudattavat usein van't Hoffin yhtälön mukaista riippuvuutta lämpötilasta:
 - $\log H = k/T + a$, jossa H on Henry-vakio, T on absoluuttinen lämpötila ja k ja a ovat vakiot.

• Muiden liuenneiden yhdisteiden vaikutukset:

- Muut yhdisteet vaikuttavat. Metanolin osalta on havaittu, että mustalipeässä metanolin Henry-vakio riippuu mustalipeän kuiva-ainepitoisuudesta seuraavalla tavalla:
 - $\log H = cS + b$, jossa H on Henry-vakio, S on kuiva-ainepitoisuus ja c ja b ovat vakiot.

MUSTALIPEÄN RIKKIYHDISTEIDEN HÖYRYNPAINEIDEN MITTAUS HEADSPACE-AED-GC:LLÄ

ANALYYSIMENETELMÄ

Menetelmässä 4 ml mustalipeänäyte laitetaan tyellä huuhdeltuun 20 ml headspace näytteenyöttäjän näytepulloon. Headspace näytteenyöttäjästä haihtuvat rikkiyhdisteet johdetaan kaasukromatografiin.

LAITTEISTO JA ANALYYSIOLOSUHTEET

Analyysilaitteiston kokoonpano: Headspace näytteensyöttäjä Agilent 7694, malli G1290B varustettuna silcosteel näytelinjoilla, kaasukromatografi (GC) Hewlett-Packard 5890 Series II ja atomiemissioilmais (AED) Hewlett-Packard 5921A.

GC:n asetukset: Kolonni J&W Scientific GS-GASPRO 30 m, 0,317 mm, kantokaasu helium, injektorin paine 100 kPa. Kantokaasun virtaussäädin A 28 ml/min. Uunin lämpötilaohjelma: Alkulämpötila 100 °C, alkupito 2,50 min, nostonopeus 15,0 °C/min, loppulämpötila 260 °C ja loppupito 5,00 min. Injektorin lämpötila 200 °C, injektorissa pienitilavuuksinen deaktivoitu kvartsilineri. AED:n yhdyskapillaarin lämpötila 250 °C. Rikki mitataan AED-ilmaisimen aallonpituudella 180,7 nm.

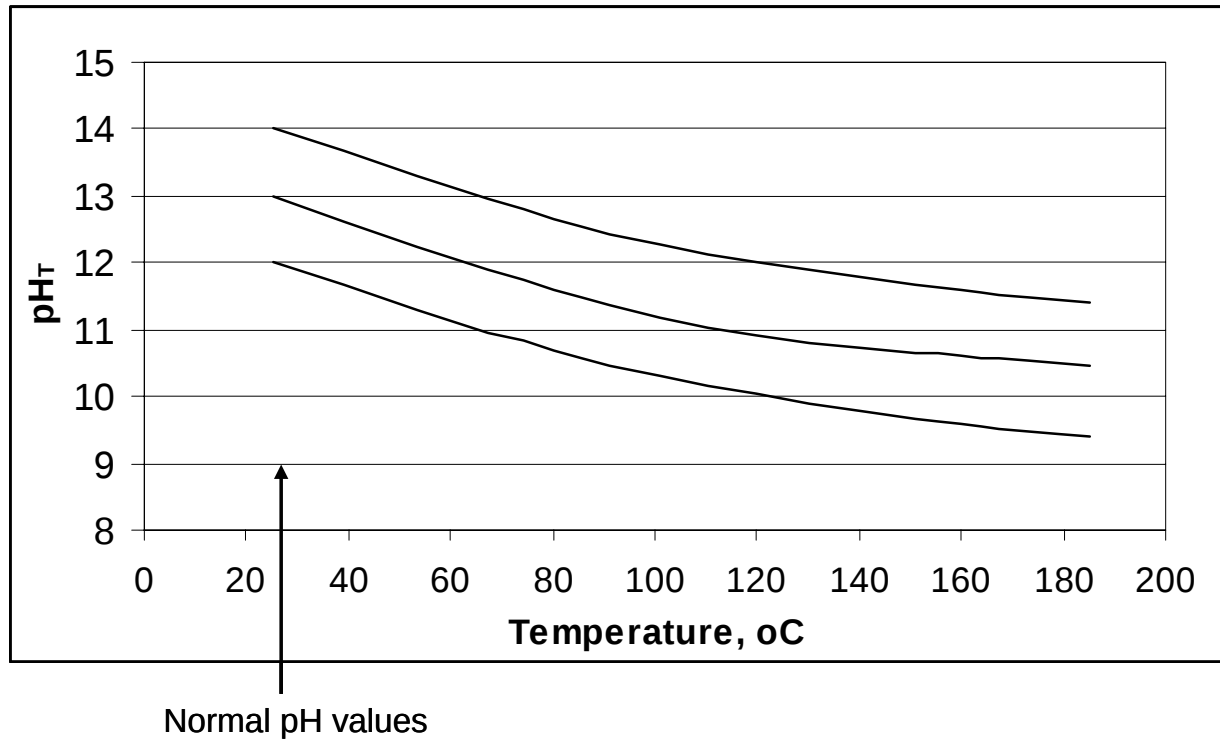
Headspace näytteensyöttäjän asetukset: Haluttu uunin lämpötila (alueella 60 - 90 °C), voimakas sekoitus, näyteloopin lämpötila 110 °C ja näytteen siirtolinjan lämpötila 110 °C. Vial eq. time 60 min, Inject time 1,00 min, Loop eq. time 0,05 min, Loop fill time 1,00 min, Pressurize time 0,20 min. Vial pressure 1,30 bar. Headspace näytteensyöttäjän heliumvirtaus säädetään niin, että GC:n Split vent ulostulosta mitattu heliumvirtaus on 62,5 ml/min GC:n uunin ollessa 100 °C.

ANALYYSIEN SUORITUS

Rikkiyhdisteet hapettuvat helposti, tämän vuoksi näyteastiat huuhdeltiin tyypellä mahdollisimman happivapaiksi. Ilmaisimen vasteet rikkivedylle ja metyylimerkaptaanille kalibroitiin huuhtelemalla headspace näytteesyöttäjän näytepullot kalibrintikaasulla. Kussakin näytepullossa oli 4 ml 0,5 mol/l rikkihappoa. Koska kalibrintikaasunäyte otetaan samalla tavalla headspace näytteesyöttäjällä kuin mustalipeän kaasufaasinäyte, niin kalibrintikaasulle ilmoitettua pitoisuutta voidaan käyttää sellaisenaan mustalipeästä vapautuneiden kaasujen määrittämiseen. Tulos ilmoittaa 4 ml:n näytteestä headspace pullon kaasufaasin tilavuuteen (17,5 ml) vapautuneen kaasumaisen komponentin määrä. Kalibrintikaasujen analyysissä eri kalibrintinäytteiden suhteellinen ero on ollut on luokkaa 1,5 %. DMS ja DMDS kalibrintia varten valmisteltiin niistä kaasuvapaaseen veteen liuos, jossa oli natriuminhydroksidia 5 g/l. Liuosta pidettiin hetki ultraäänihauteessa ja kalibrintinäytteet (4 ml) otettiin heti hauteessa pidon jälkeen.

pH-ARVON RIIPPUVUUS LÄMPÖTILASTA

- perustuen lähteissä /2,3/ oleviin tietoihin



LIITE III

Jukka Konttinen
Viherlipeäsakan hiilipitoisuuden riippuvuus
soodakattilan ajo-olosuhteista

Viherlipeäsakan hiilipitoisuuden riippuvuus soodakattilan ajo-olosuhteista

Tutkimusprojektin tilannekatsaus
Suomen Soodakattilayhdistykselle

5.12.2006

Jukka Konttinen, Mikko Hupa, Mikael Forssén
Åbo Akademi, Turku
Esa Vakkilainen
Jaakko Pöyry Oy, Vantaa

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – Taustaa

- Viherlipeäsakan määrään ja suodattavuuteen vaikuttaa soodakattilasta sulan mukana kulkeutuvan palamattoman (hiilen) määrä
 - hiilen määrä sakassa vaihtelee 1.5 % - 30 %
- Pääosa sakasta syntyy laihavalkolipeässä palaavan karbonaatin sekä kuidunvalmistuksesta tulevan mustalipeän epäpuhtauksien johdosta.
 - mikäli Ca-pirssoniittia syntyy, sen nesteen läpäisy on myös huono.
- kokemukseräistä tietoa on jonkin verran alan kirjallisuudessa, mutta tieteellisten julkaisujen määrä on pieni

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – Tavoite ja tulosten hyödyntäminen

- Luodaan ymmärrystä siitä kuinka soodakattilan ajo-olosuhteet vaikuttavat ko. palamattoman hiilen määrään.
 - Tieto on erityisen kiinnostavaa uudemmissa soodakattiloista joissa mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on korkea
- Projektissa luotu tietämys, eli viherlipeäsakan hiilipitoisuuteen vaikuttavia keskeisiä tekijöitä, raportoidaan SKY:n jäsenyritysten käyttöön
- Johtopäätöksiä:
 - soodakattiloiden ajo-olosuhteisiin vaikuttaminen siten että viherlipeäsakan kokonaismäärää voidaan pienentää nykyisestä

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – Toteutus

- Suoritetaan kirjallisuusselvitys jossa kirjallisuudessa oleva tieto kerätään yhteen lyhyehkönä raporttina
- Työssä kerätään mittaustietoa sekä viherlipeä- ja sulanäytteitä 4 eri soodakattilalta
 - määritetään mm. sakan reduktioaste, hiilipitoisuus sekä samanaikaiset soodakattilan ajo-olosuhteet
 - tutkitaan myös suodatinlaitteen prosessitietoja (suodattimen paine-ero, pesuväli)
 - sakan kidekuotojen tarkastelu (SEM) valituista näytteistä
- Viherlipeäsakan ominaisuudet (hiilipitoisuus, suodattavuus) tarkastelu soodakattilan ajoparametrien funktiona
 - ⇒ mahdolliset korrelaatiot ja trendit

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – aikataulu ja raportointi

- Kesto yhteensä noin 4 kk (syksy 2006 – kevät 2007)
- Tulosten esittely LTR:n kokouksissa
- Kirjallisuusraportti LTR:n jäsenille projektin puolellavälissä
- Loppuraporttiin kirjallinen ja kokeellinen tieto sekä johtopäätökset

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – Budjetti

Åbo Akademi:

- tutkijapalkat (3 kk)
- koordinointi
- matkat

20 000 Eu + ALV

Analyysikustannukset:

- tehtaan omat laboratoriot mahdollisuuksien mukaan
- ulkopuoliset analyysit, maksu tehdaskohtaisesti

Tarkka hinta määräytyy tarjousten perusteella

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – tilanne

- kirjallisuuskatsaus aloitettu
- tehtaat näytteenottokampanjoihin
 - Metsä-Botnia Joutseno
 - UPM Pietarsaari (Wisaforest)
 - Stora Enso Enocell/Kaukopää (Tampellan kattila)
 - Stora Enso Karlstad Ruotsi
- tarkempi suunnitelma tehtailta kerättävistä prosessitiedoista (ks. seuraavat sivut)

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – tehtailta kerättävät prosessitiedot

- soodakattilan ajo-olosuhteet
 - ilma/lipeäsyötöt (**valmius periaatteessa "CFD-laskelmiin"**)
 - ilmojen määrät, paineet, syöttökohdat ja –aukot
 - ilmojen lämpötilat (esilämmitykset)
 - lipeäruiskujen sijoittelu, kallistuskulma ja tyyppi/lkoko/rakenne
 - lipeän paine ja lämpötila suuttimilla
 - savukaasun koostumus (O₂, CO,...)
 - kattilan teho ja koko
 - polttolipeän laatu (mänty/koivu) ja elementaarianalyysi
 - muut syötteet (hajukaasut, lietteet...)
 - sulfiditeetti sulassa/valkoliipeässä (⇒ useamman kerran tunnissa?)
 - **sulan lämpötila (ränniltä) ja keon koko?**
 - kekokuvien talletus?
 - IR-lämpötilamittari ⇒ hankittava?

Viherlipeäsakan hiilipitoisuus – tehtailta kerättävät prosessitiedot

- suolojen sekoitus
 - haihuttamossa vai sekoitussäiliössä juuri ennen kattilaa?
 - viherlipeäsakka-suodattimen ajo-olosuhteet
 - paine-ero
 - pesuväli
 - muut vaikuttavat tiedot, arvio tehdaskohtaisesti
- ⇒ Paikalla joku kattilan ajospesialisti/konsultti toteamassa parametrit?

LIITE IV

Kurt Sirén
Emäveden jatkokäsittely, tutkimusehdotus

Tutkimusehdotus: Emäveden jatkokäsittely

29.11.06/Kurt Sirén

Tausta

Emävesi sisältää merkittäviä määriä erottumatonta mäntyöljyä, joka on suurimmaksi osaksi sidottu ligniiniin ns. ligniinilauttana. Ligniinilautta verottaa mäntyöljyn saantoa, ja takaisin haihduttamolle kulkeutuva mäntyöljy kuormittaa soodakattilaa, mikä on haitallista erityisesti jos soodakattila on pullonkaulana tuotannossa. Mäntyöljy on biopolttoaine, jolla on hyvä lämpöarvo ja on nykyisin korkeassa kurssissa, ja siksi saannon optimointi on tavoiteltavaa.

Emävesi sisältää myös kalsiumia, joka haihduttamalla aiheuttaa lämpöpintojen likaantumista. Kalsiumkarbonaattikerrostumat ovat vaikeasti poistettavia, ne on porattava, mihin liittyy useimmiten useamman päivän tuotannon pysähdys sekä merkittäviä työkustannuksia. Kalsiumin erottaminen ennen pumppaamista haihduttamolle toisi siksi merkittävää etua.

Jos emäveden annetaan seistä, se erottuu eri kerroksiin. Päällimmäiseksi nouse mäntyöljy- ja ligniiniseos, keskimmaisessa kerroksessa on vesiliuos ja pohjalle laskeutuu kipsi ja muut kiintoaineet. Eräässä tutkitussa emävedessä eri ainesosat jakautuivat seuraavasti: Öljy+ligniiniosa 27 %, vesifaasi 72 % ja kipsi 1 %. Kalsiumista 4 % oli öljy+ligniiniosassa, 10 % oli vesifaasissa ja 86 % oli kipsissä. Näin ollen valtaosa kalsiumista oli sidottu hyvin pieneen osaan ainevirrasta. Näytteenotossa emävesi tulee kuitenkin hyvin vaihtelevassa muodossa, ja öljy+ligniinikerros/vesifaasi-suhde vaihtelee.

Tavoite

Löytää keino emäveden käsittelemiseksi, jolla voidaan parantaa mäntyöljyn saantoa, ja vähentää haitallisen kalsiumin kulkeutumista takaisin haihduttamolle.

Mahdollisia keinoja

Emävedestä pohjalle laskeutuva sakka, joka siis sisältää valtaosan kalsiumista, on erotettavissa hyvin yksinkertaisin keinoin. Haihduttamon likaantumisen kannalta sakan poistaminen olisi hyvin merkittävä parannus.

Vesiosasta voidaan saostaa liuennut kalsium, jonka määrä esimerkkitapauksessa oli n. 10 %, lisäämällä karbonaattia, jolloin muodostuu kalsiumkarbonaattia. Lisäys voidaan tehdä esim. viherlipeän muodossa. Muodostunut kalsiumkarbonaatti voidaan edullisesti poistaa yhdessä kipsin kanssa, jolloin yksi erotusvaihe riittää.

Sakka ja vesikerros voidaan helposti erottaa öljy+ligniinikerroksesta. Erottamalla vesifaasi voidaan pienentää öljyä ja ligniiniä sisältävän osan tilavuus noin 30 - 40 %:iin. Öljy+ligniiniosan käsittelyyn tarvittavan laitteiston koko pienenee vastaavasti, minkä vuoksi osien erottaminen toisistaan on edullista.

Öljy ja ligniini ovat vaikeasti erotettavissa toisistaan. Alustavat mikroskooppitutkimukset viittaavat siihen, että ligniini-öljymössö koostuu öljypallukoista, jotka eivät valu yhteen, koska niiden pinnassa on "ligniinipölyä", mikä estää niiden yhteenliittymisen. Tämä selittää myös sen, miksi niin pienellä ligniinimäärällä on niin suuri vaikutus. Jotta öljypisarat saataisiin yhtymään, tämä rakenne on tavalla tai toisella hajotettava.

Eräs mahdollinen keino olisi ligniinin uudelleen liuottaminen käyttämällä pelkän neutraloinnin sijaan väkevämpää lipeää, ja siten öljyn vapauttaminen, jolloin se erottuu helpommin. Öljy saattaa osittain palautua suovaksi. Toinen mahdollisuus voisi olla seoksen kuumentaminen paineen alla. Voidaan myös ajatella että osa valmiista mäntyöljystä kierrätetään takaisin, ja yritetään siten saada öljypallukat tarttumaan yhtenäiseen öljyfaasiin. Mekaaninen voimakas sekoittaminen saattaisi myös auttaa.

Mahdollinen menetelmä voisi myös olla se, että öljy+ligniiniosa palautetaan sellun keittoon, jolloin ligniini liukenee ja öljy palaa suopana normaalia tietä.

Työehdotus

1. Koemateriaali

Hankitaan emäettä kahdelta tehtaalta, toinen havutehdas ja toinen havu+koivutehdas. Hankitaan myös muita mahdollisesti tarvittavia aineita, kuten viherlipeää, valkolipeää ja hapetettua valkolipeää ja/tai viherlipeää.

2. Ligniinilautan rakenteen tutkiminen

Tehdään mikroskooppivalokuvasarja, jolla rakennetta voidaan havainnollistaa. Määritetään myös lautan komponenttien osuudet, eli ligniini, öljy ja vesi.

3. Erottumisen aikariippuvuus

Selvitetään miten pitkä aika tarvitaan eri kerroksien tyydyttävään erottumiseen.

Hyvän sekoituksen jälkeen annetaan kerroksien erottua toisistaan, ja seurataan miten eri kerrokset erottuvat ja asettuvat ajan funktiona. Käytetään perinteistä mittalasimenetelmää.

Teollisessa laitteessa nestepylvään korkeus on useita metrejä. mikä luonnollisesti vaikuttaa erottumisaikaan. Aikariippuvuus sellaisissa oloissa on tutkittava erikseen. Tässä yhteydessä, kun haetaan sopivia lisäaineita ja annosteluja, käytetään yksinkertaista mittalasimenetelmää.

4. Kalsiumsakan erottaminen

Selvitetään kokeellisesti miten hyvin kalsium voidaan erottaa emävedestä sellaisenaan ja käyttäen apuaineina viherlipeää tai natriumkarbonaattia, ja muuttamalla olosuhteita. Vaihdeltaan annostelua ja aikaa. Annetaan emäveden seistä tietyn ajan, ja erotetaan sakka ja vesi. Määritetään kalsium vesiosassa. Saostusta saattaa haitata esim. liian hienojakoisen sakan syntyminen, jolloin laskeutuminen hidastuu.

5. Öljy + ligniinikerroksen käsittely

5.1 Ligniinin liuottaminen lipeällä

Alustavissa kokeissa ligniiniä ei saatu liukenemaan pelkästään lisäämällä alkalia viherlipeän muodossa. Liuottamiseen tarvitaan vahvempaa alkalia, korkeampi lämpötila ja enemmän aikaa. Selvitetään olosuhteita, joita tarvitaan ligniinin liuottamiseen. Luonnollinen kemikaalivalinta on valkolipeä.

5.2 Lämpökäsittely

Käsitellään öljy+ligniiniosa autoklaavissa eri lämpötiloissa, ja seurataan saadaanko öljy erottumaan erilliseksi kerrokseksi. Voidaan käyttää lämpötiloja 180 asteeseen saakka, ja eri käsittelyaikoja. Kokeillaan myös jos mäntyöljyn lisäys edistää öljypallukoiden yhtymistä yhtenäiseen kerrokseen.

Kustannusarvio: 20 000 € + alv.

Ajateltu prosessi

