

Boorikemia soodakattilassa – uutta ymmärrystä autokaustisointiprosessiin

Daniel Lindberg

Rainer Backman, Mikael Forssén, Mikko Hupa

Prosesikemian keskus, Åbo Akademi

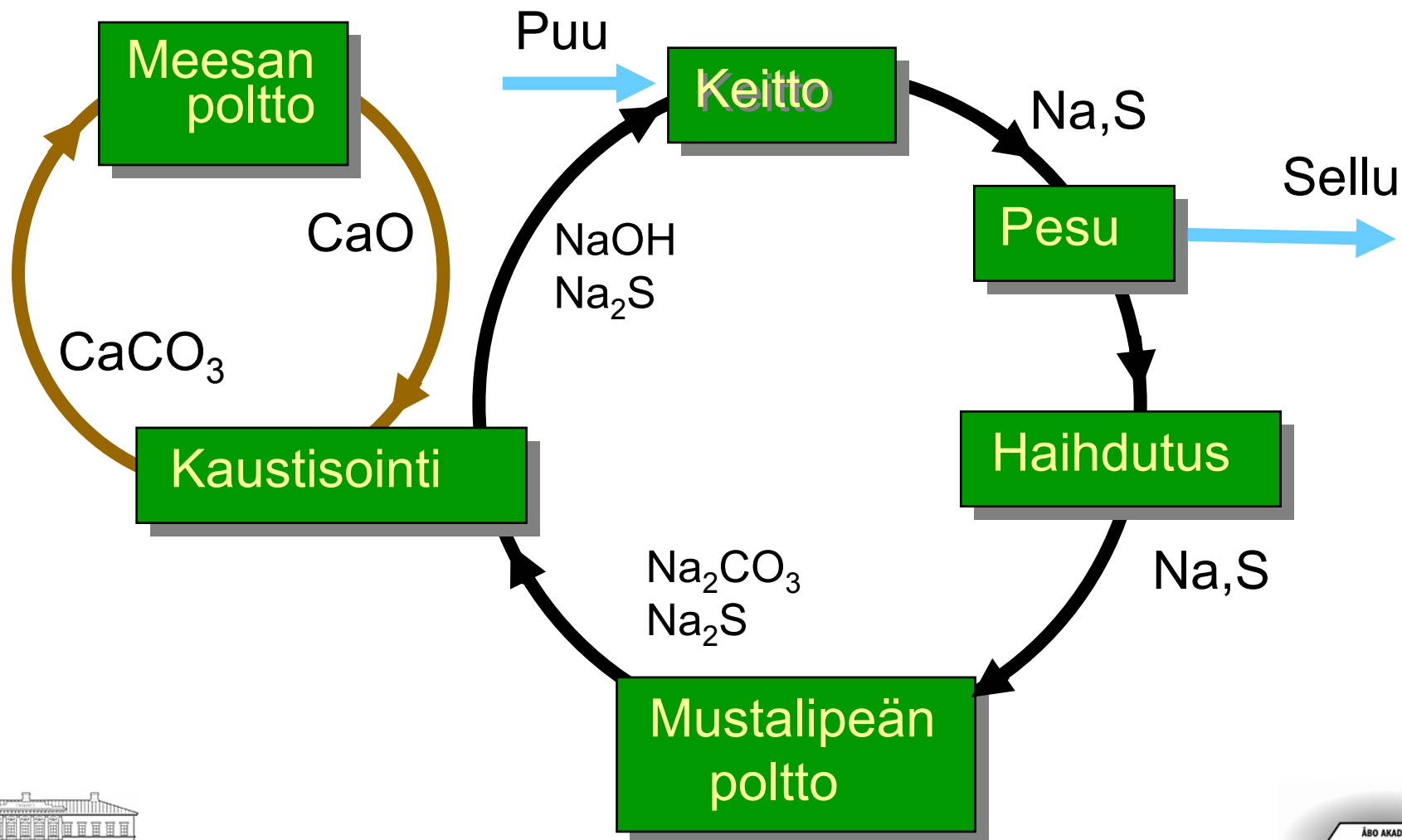
Boorikemia - sisältö

- Autokaustisointikonseptit
- Reaktiot mustalipeässä
- Reaktiot sulassa
- Tehdaskokemuksia

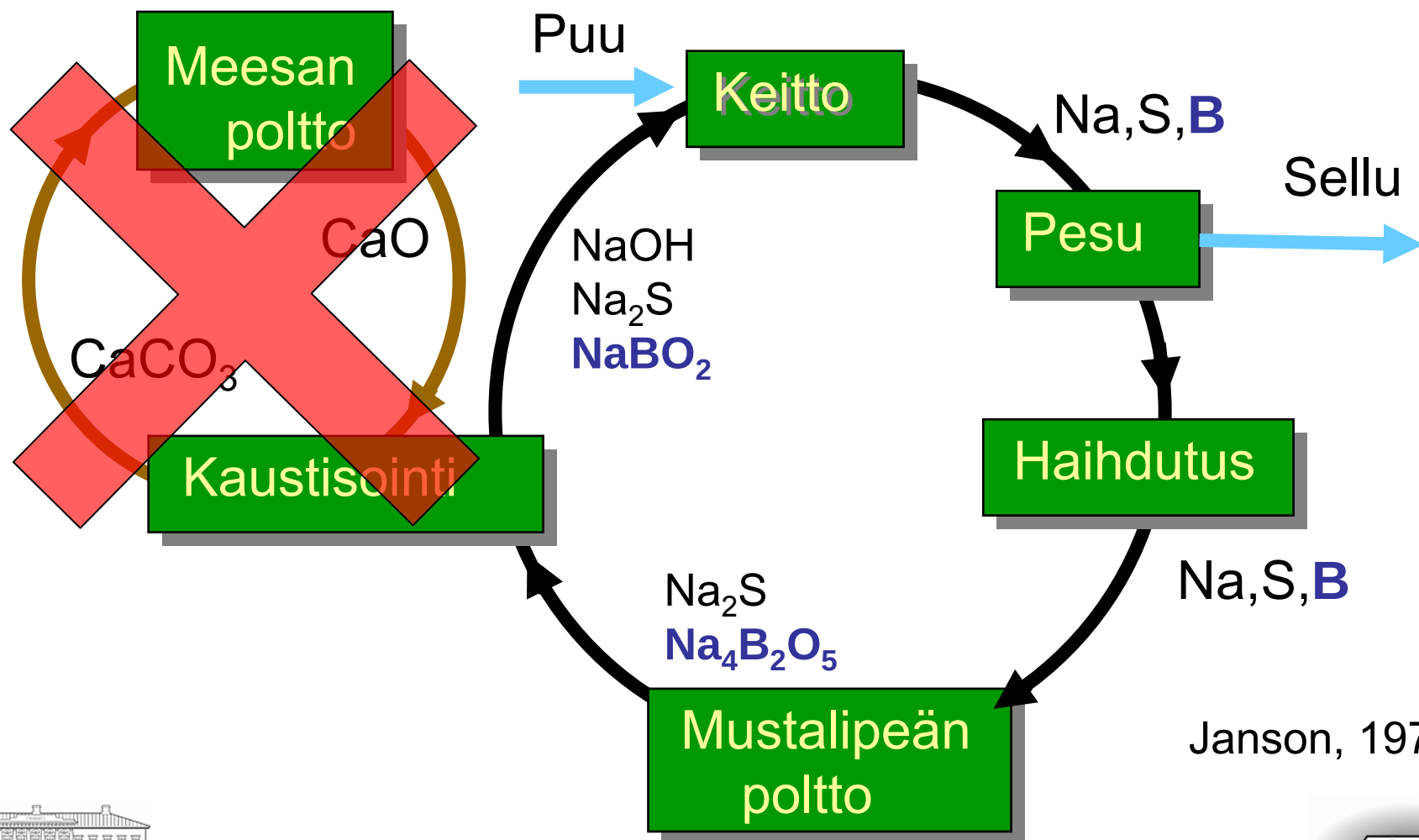
Boraattiautokaustisointi

- Selluprosessi ilman kaustistamoa (Janson, 1977)
- Mm. boraattipitoiset keittokemikaalit
- Janson tutki boraatin vaikutuksia
 - keittoprosessiin
 - valkaisuun
 - mustalipeän polttoon
 - sulareaktioihin

Sellutehtaan kemikaalikierto



Autokaustisointiprosessi (Janson)



Janson, 1977

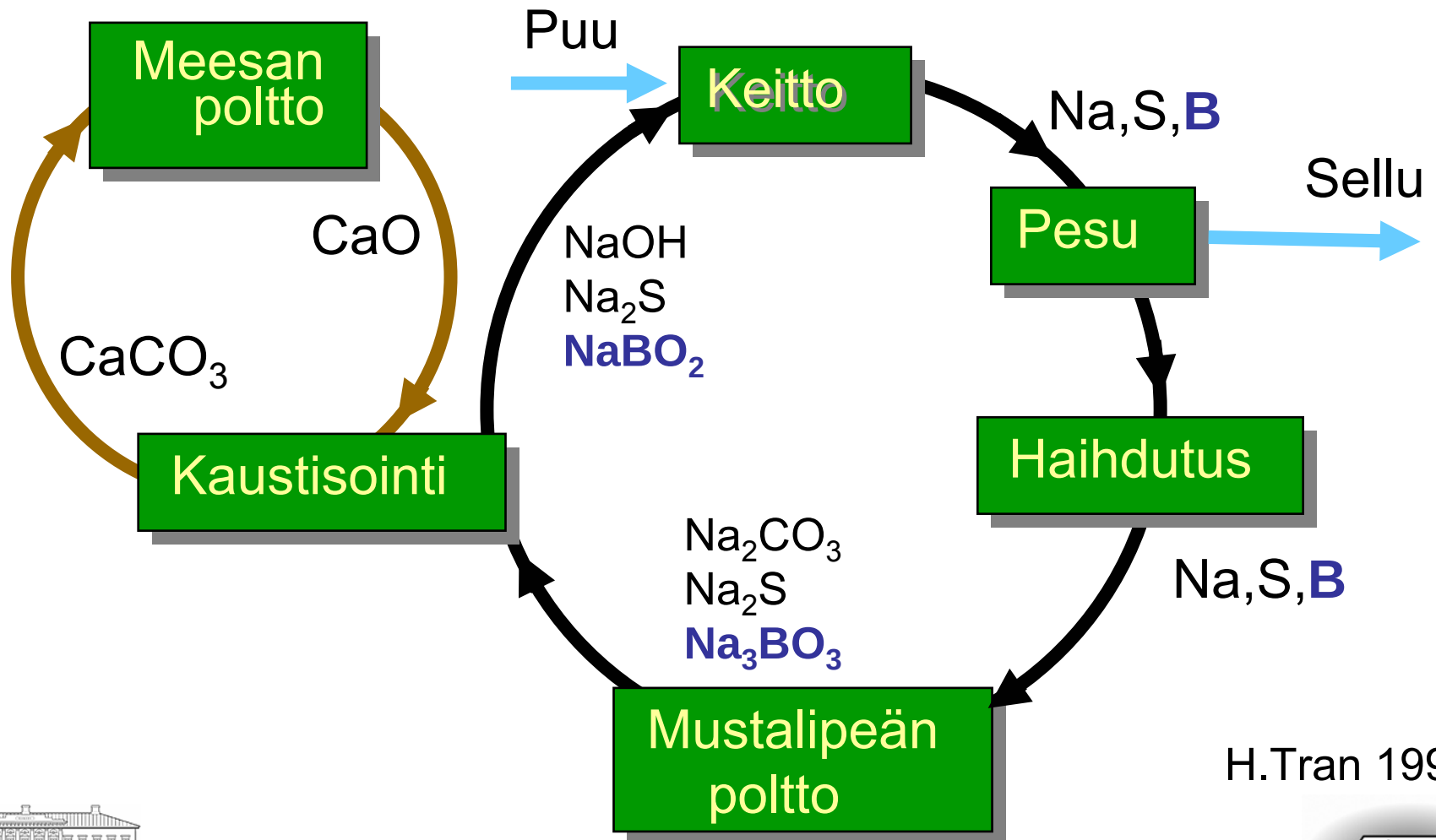
Boraattiautokaustisointi (Janson, 1977)

- Valkoliipeä: $\text{NaOH} + \text{NaBO}_2 (+\text{Na}_2\text{S})$
 - Ei negatiivisia vaikutuksia puun delignifiointiin tai sellun mekaanisiin ominaisuuksiin
- Na_2CO_3 hajoaa jos sulassa $\text{Na/B} < 2$
 - $2 \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2(\text{g}) \uparrow$
 - Endoterminen reaktio
- Mustaliipeän lämpöarvo laskee
- Mustaliipeän viskositeetti nousee (mänty)
- Koe Kotkassa 1981-1982

Osittainen boraattiautokaustisointi (Tran, 1998)

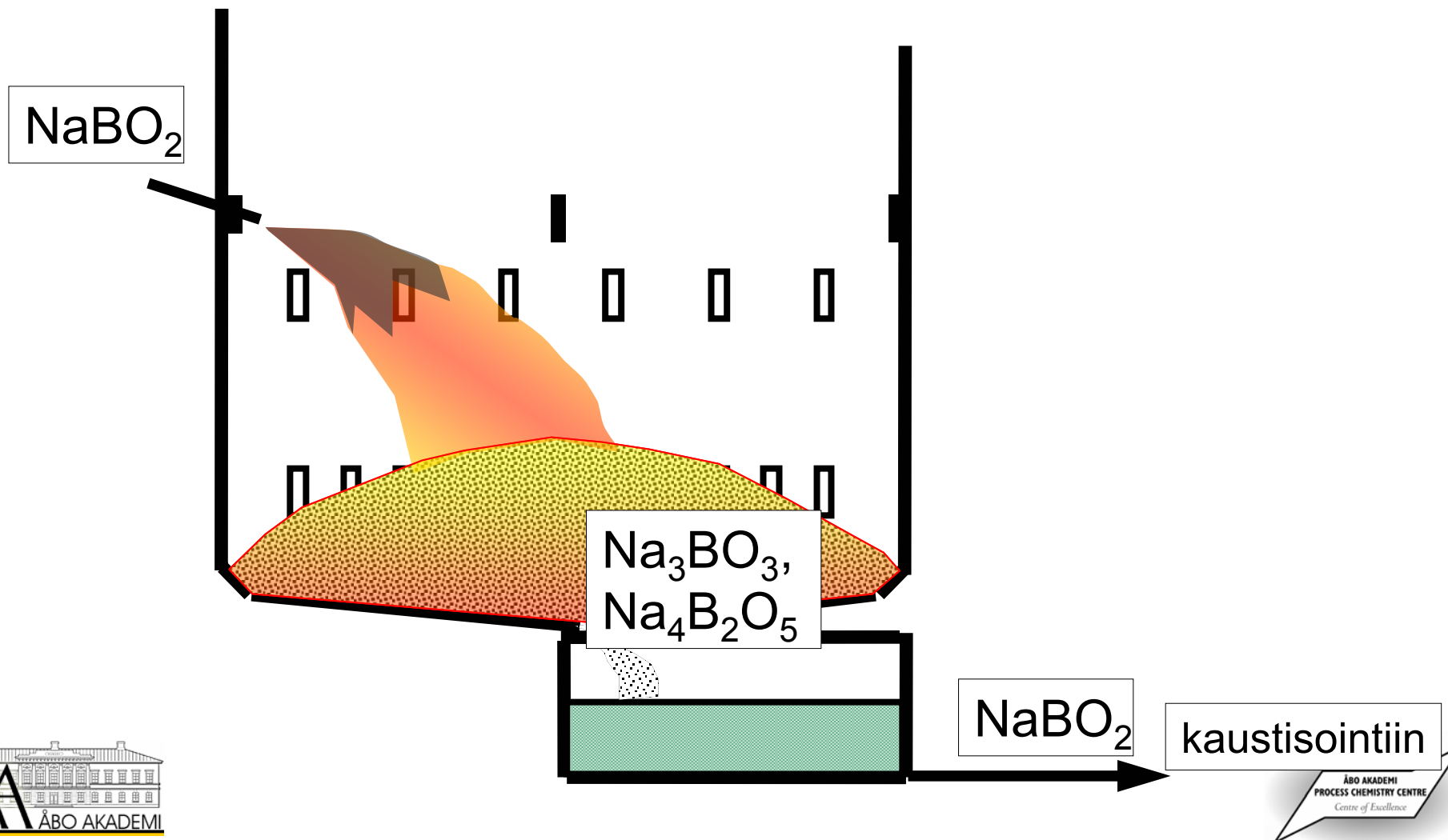
- Pienempi boraattimäärä
- Osa natriumkarbonaatista kaustisoituu soodakattilassa
- Loput kaustistamossa
- Tehtaan kalkin kulutus laskee

Osittainen autokaustisointiprosessi (Tran, 1998)



H. Tran 1998

Boori soodakattilassa

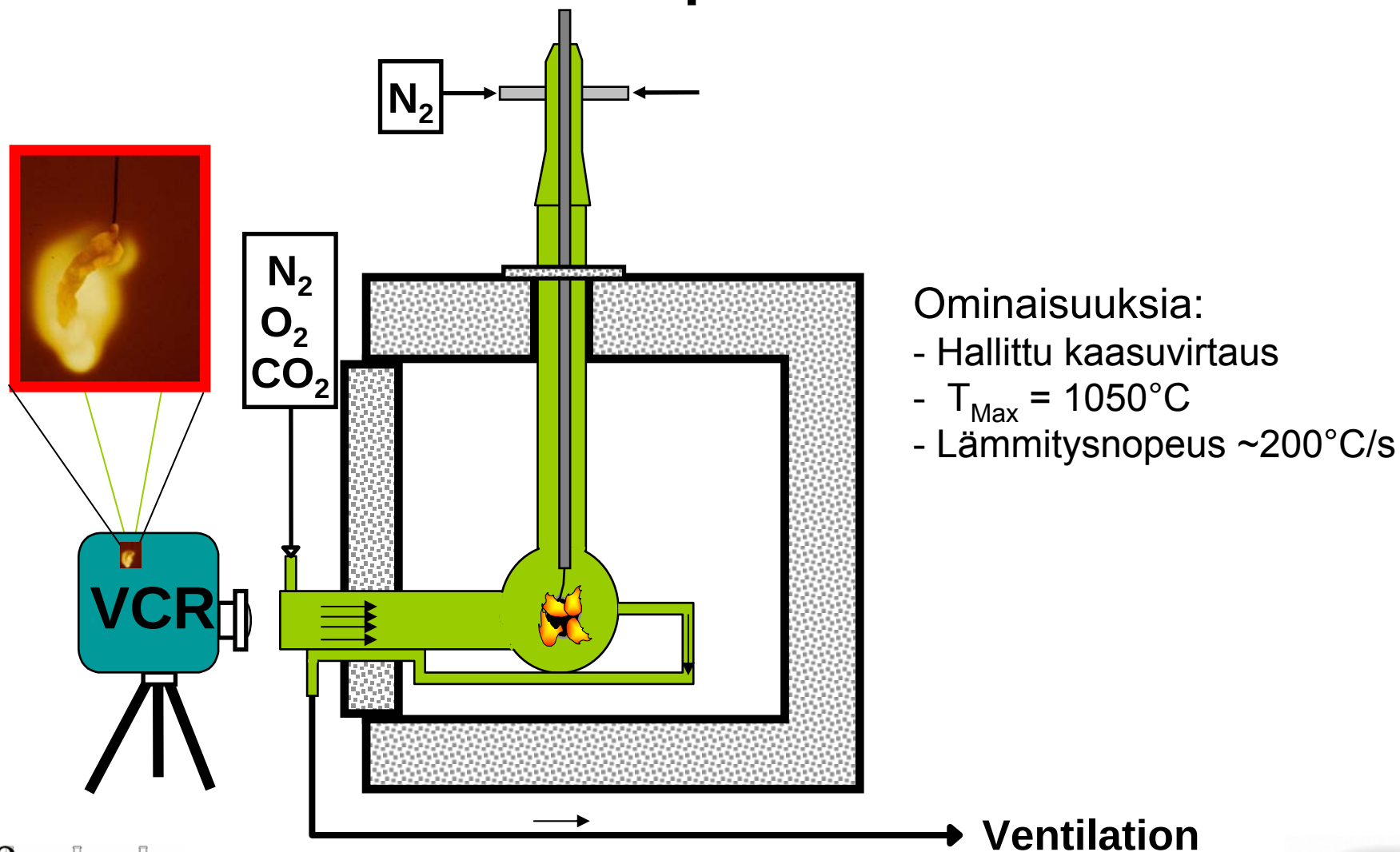


Reaktiot

- Reaktiot sulassa
 - $\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_3\text{BO}_3 + \text{CO}_2(\text{g}) \uparrow$
 - $2 \text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5 + \text{CO}_2(\text{g}) \uparrow$

natriummetaboraatti
- Reaktiot viherlipeässä
 - $\text{Na}_3\text{BO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaOH} + \text{NaBO}_2$
 - $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaOH} + 2 \text{NaBO}_2$

Yksittäispisarauni

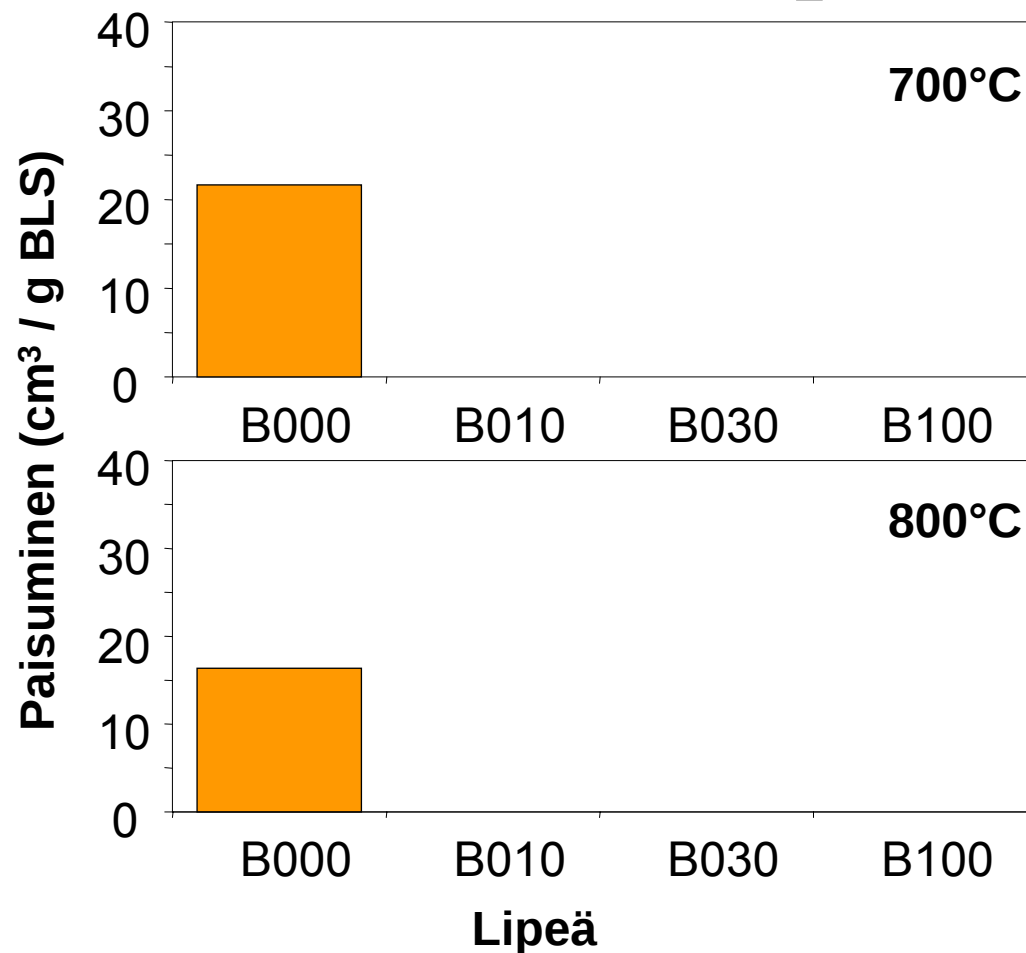


Ominaisuuksia:

- Hallittu kaasuvirtaus
- $T_{Max} = 1050^{\circ}C$
- Lämmitysnopeus $\sim 200^{\circ}C/s$

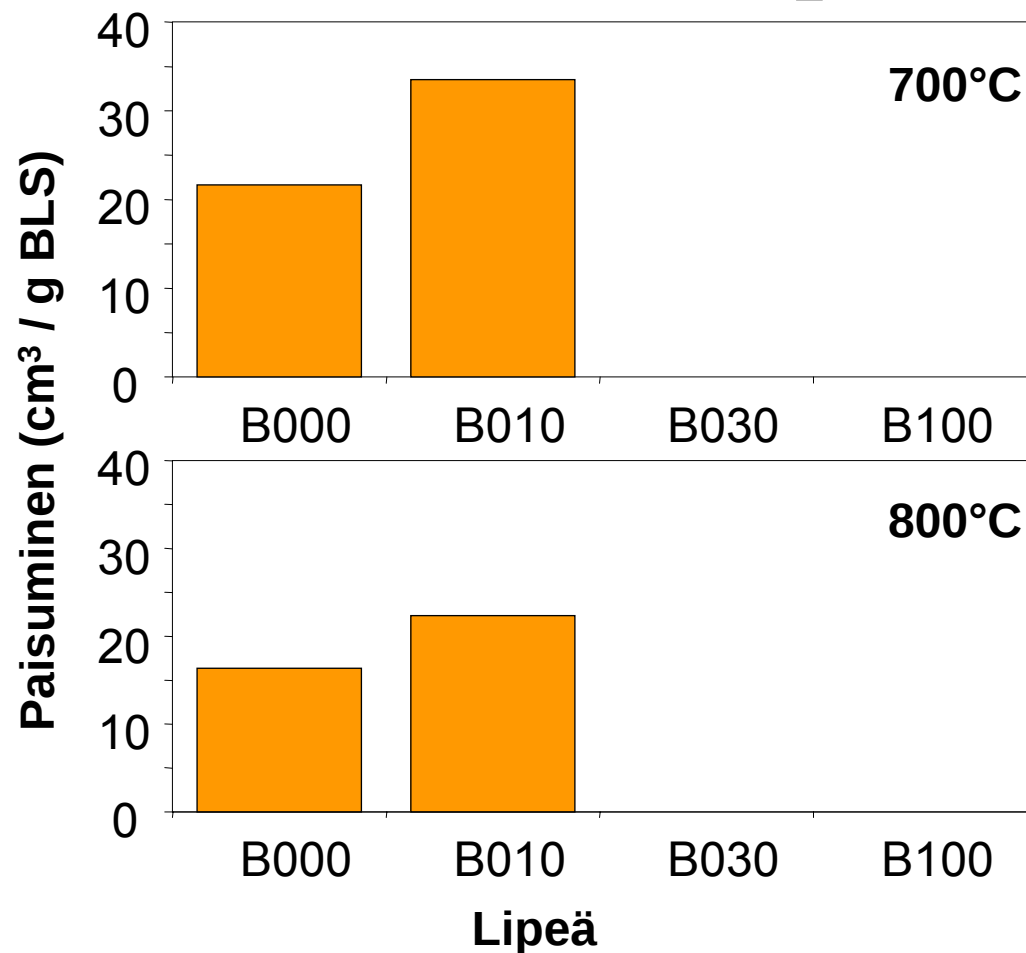
Mustalipeäpisaran paisuminen

700 ja 800°C, 21% O₂, 10mg



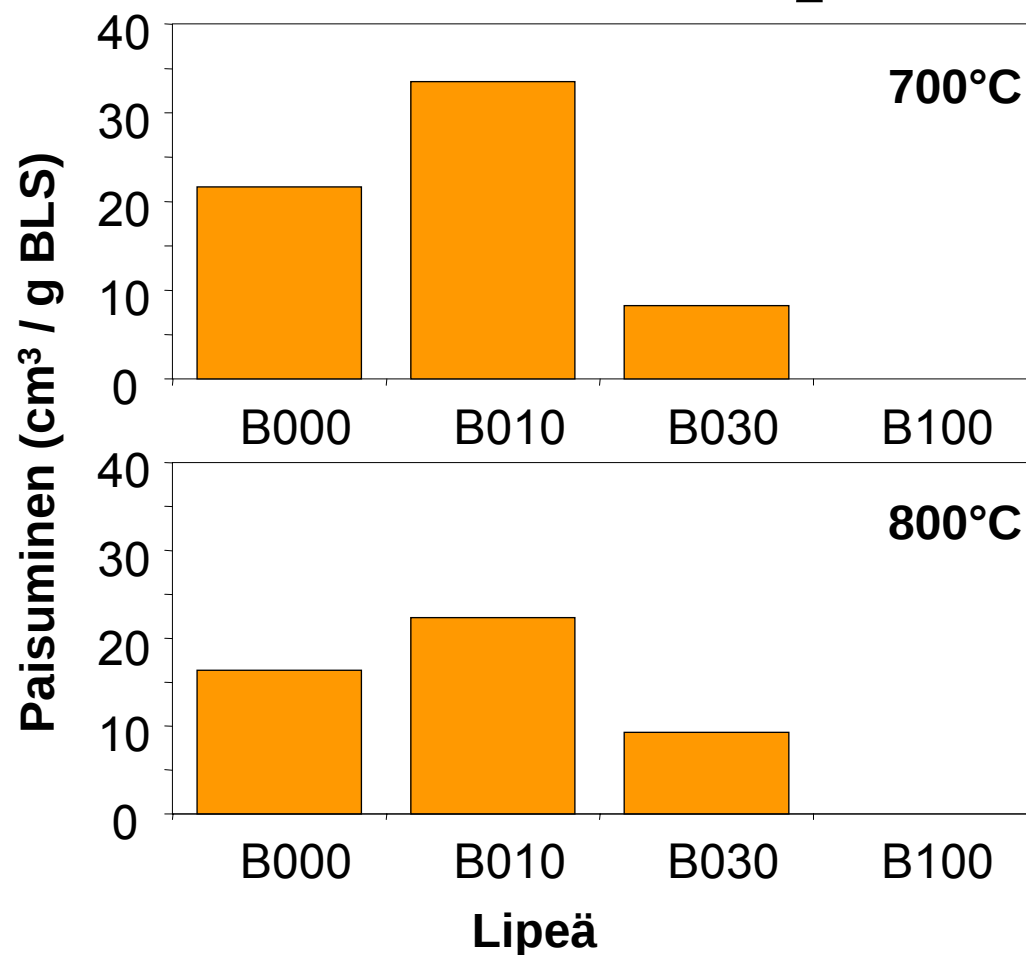
Mustalipeäpisaran paisuminen

700 ja 800°C, 21% O₂, 10mg



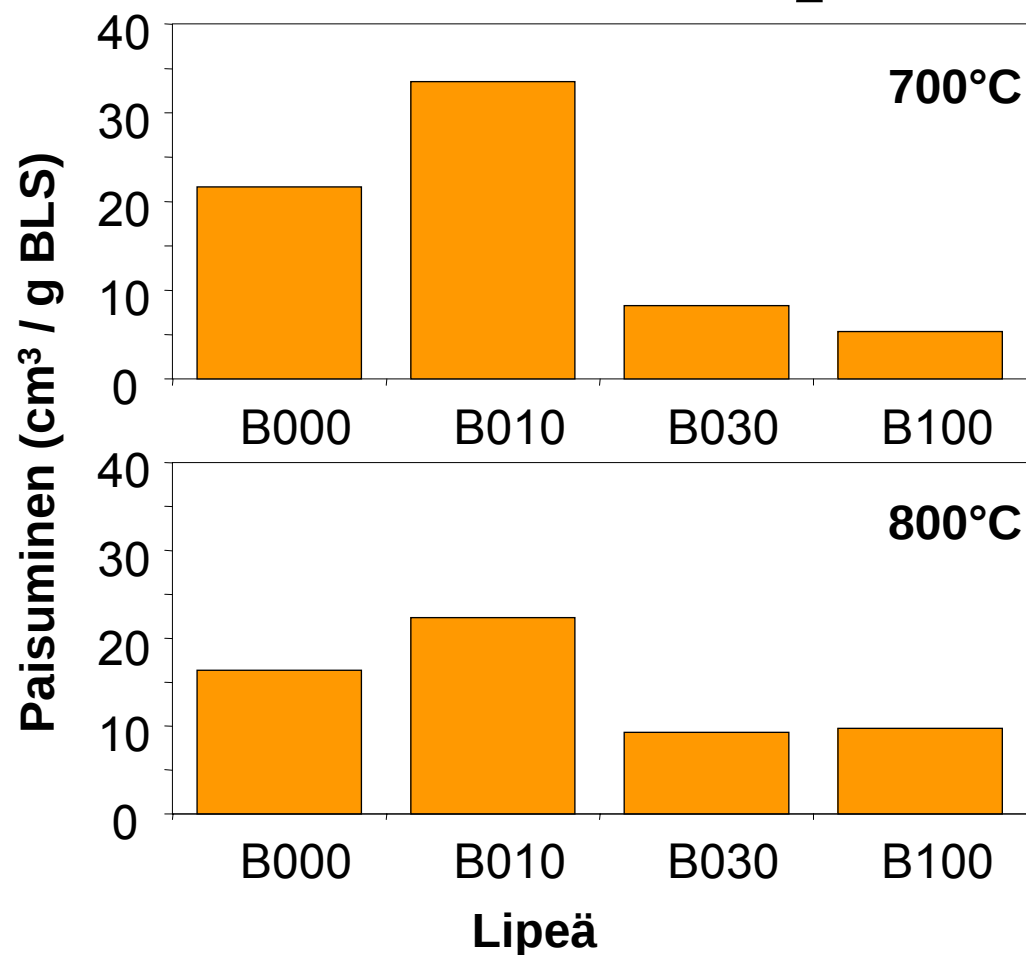
Mustalipeäpisaran paisuminen

700 ja 800°C, 21% O₂, 10mg



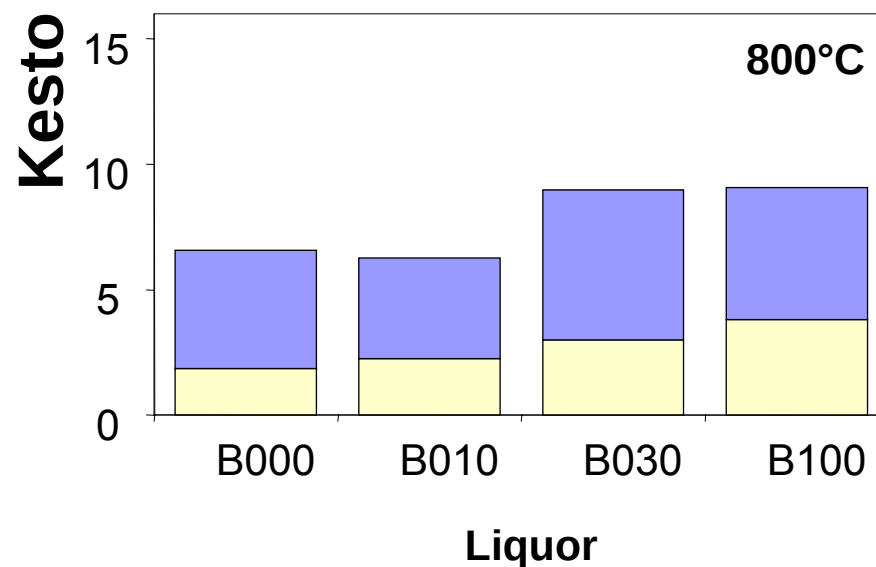
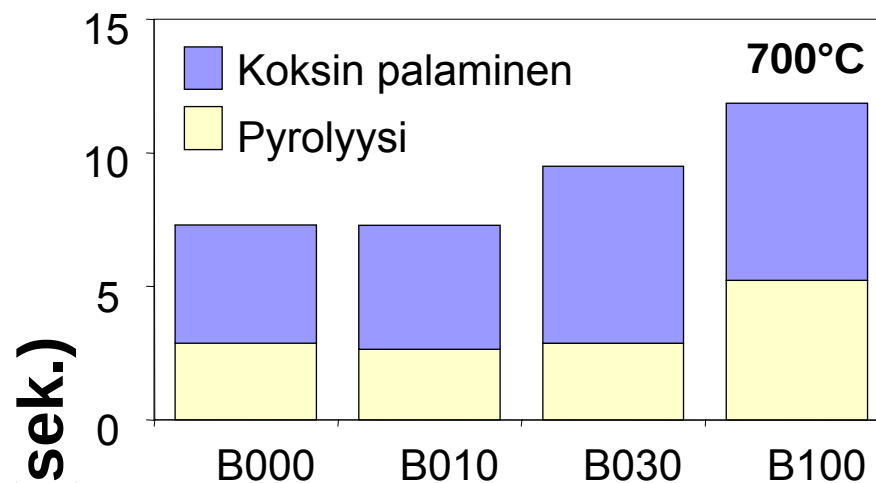
Mustalipeäpisaran paisuminen

700 ja 800°C, 21% O₂, 10mg

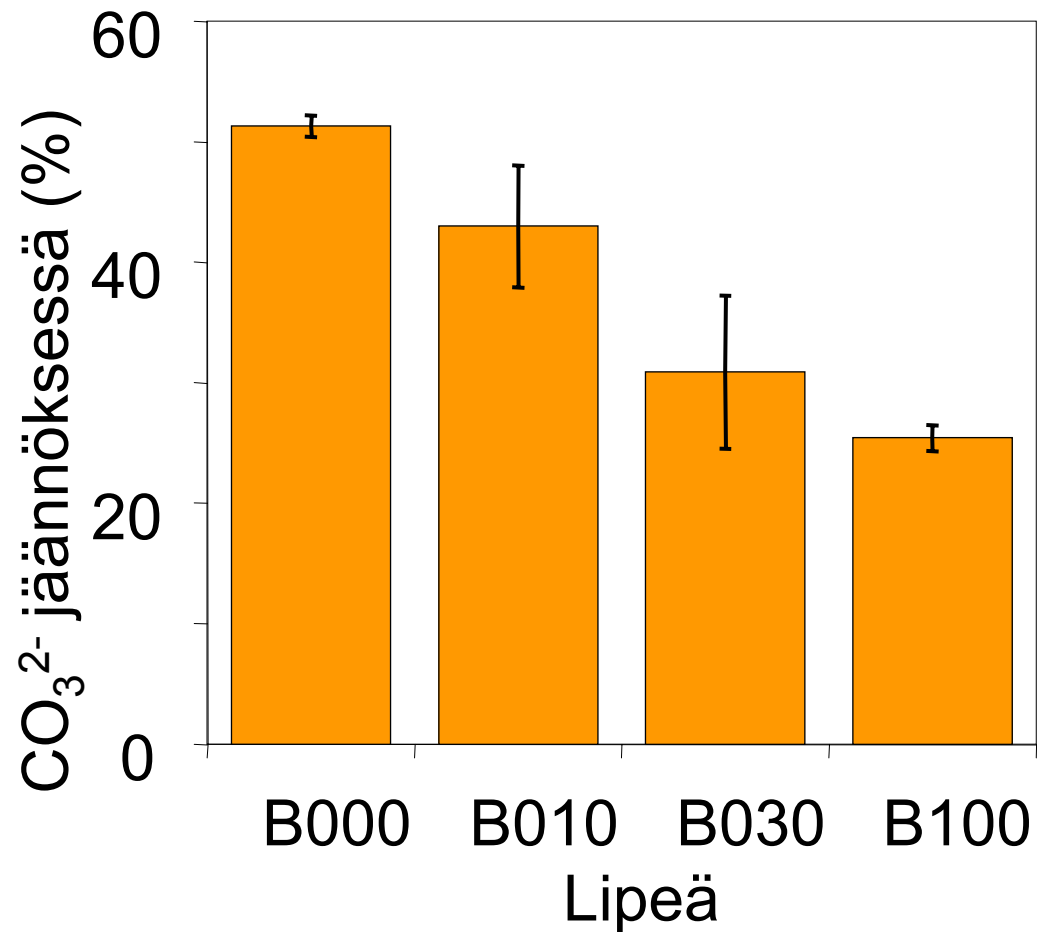


Palamisajat

700 and 800°C, 21% O₂, 10mg

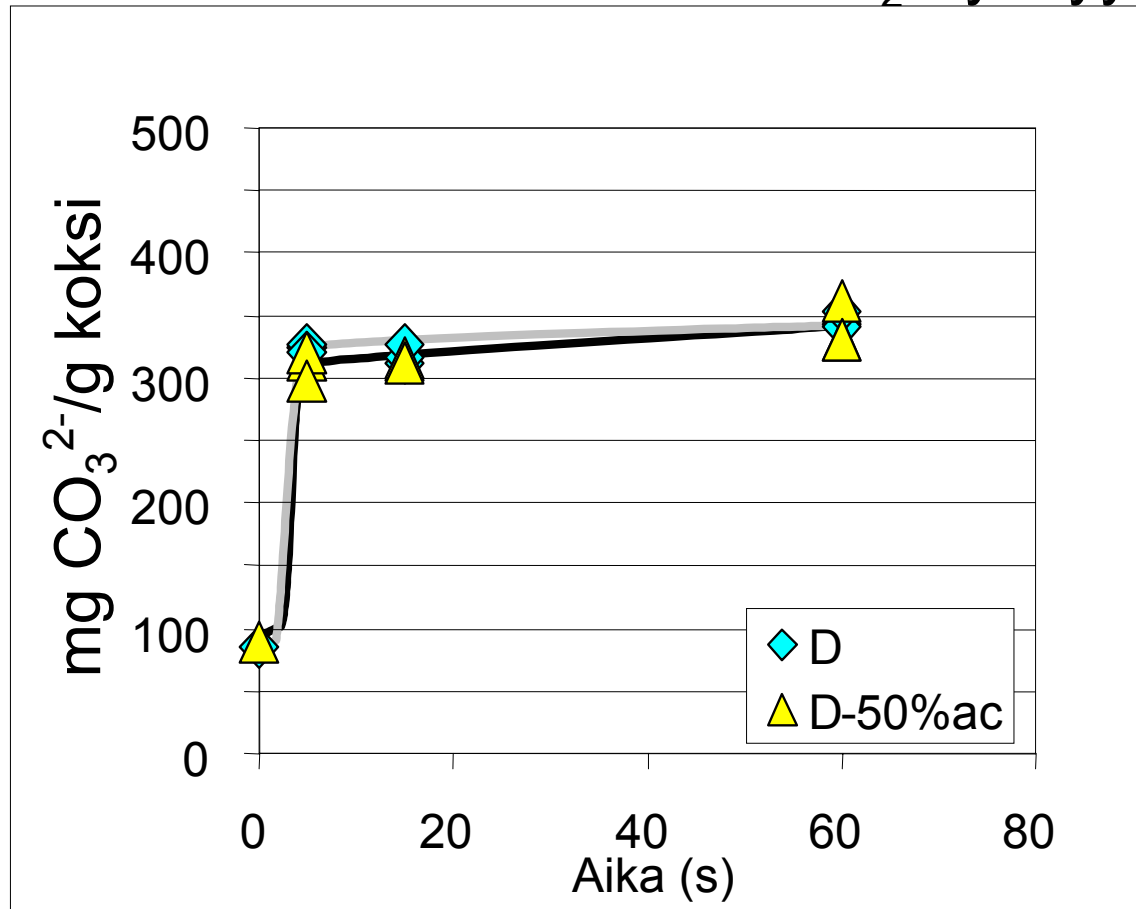


Karbonaatti pisaran palamisjäännöksessä



Karbonaatin muodostuminen pyrolyysissä

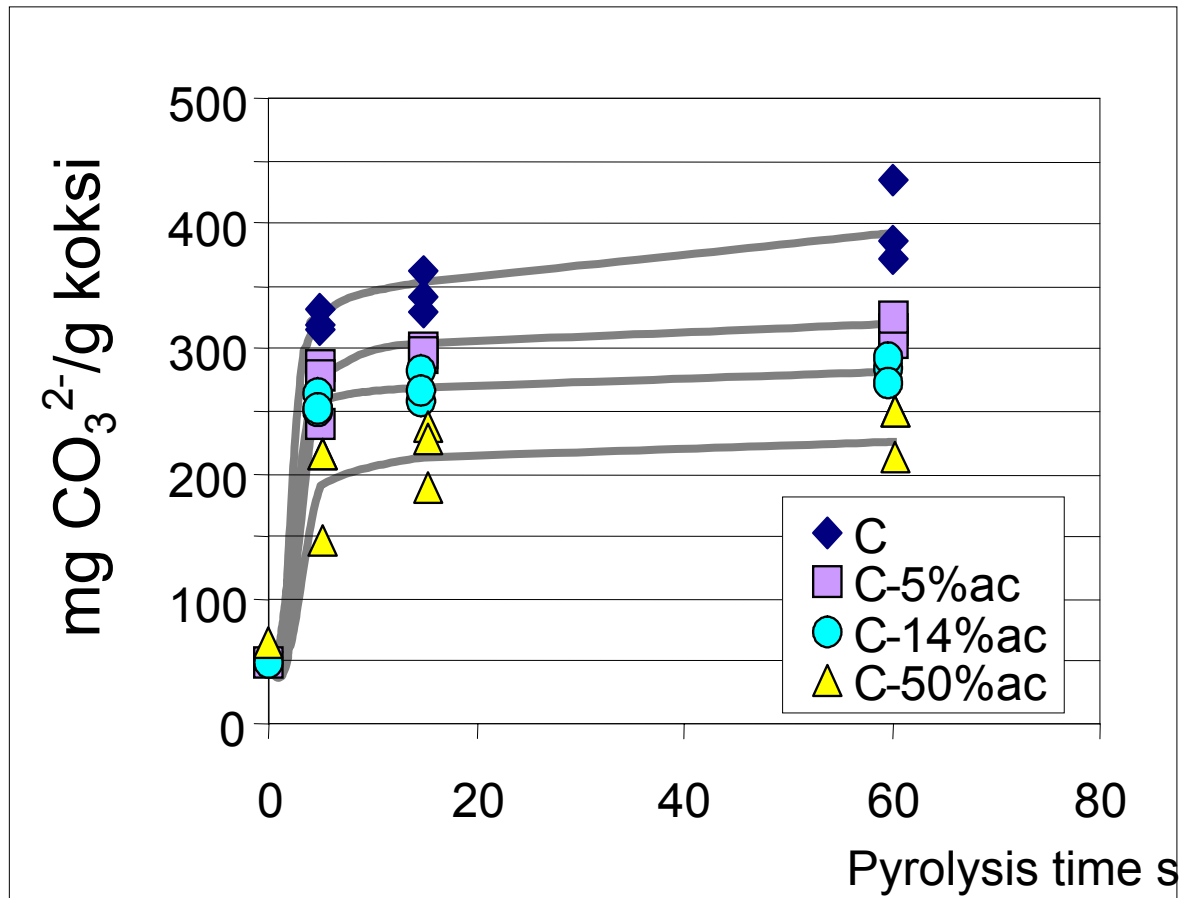
800C/100%N₂ Pyrolyysi



- Karbonaatti muodostuu pyrolyysin aikana
- Boraatti ei alenna karbonaatin muodostamista

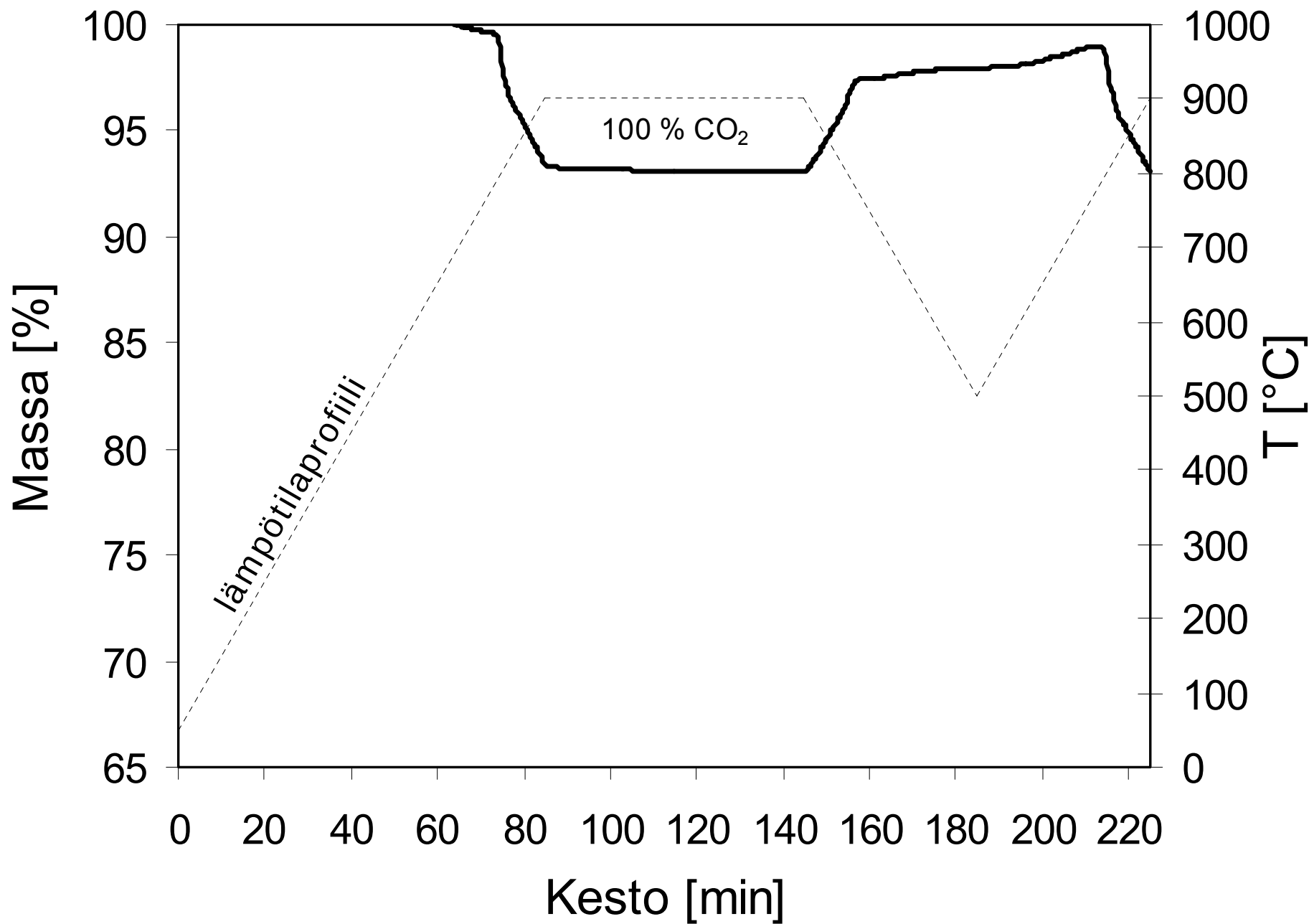
Karbonaatin muodostuminen pyrolyysissä

800C/100%N₂ Pyrolyysi

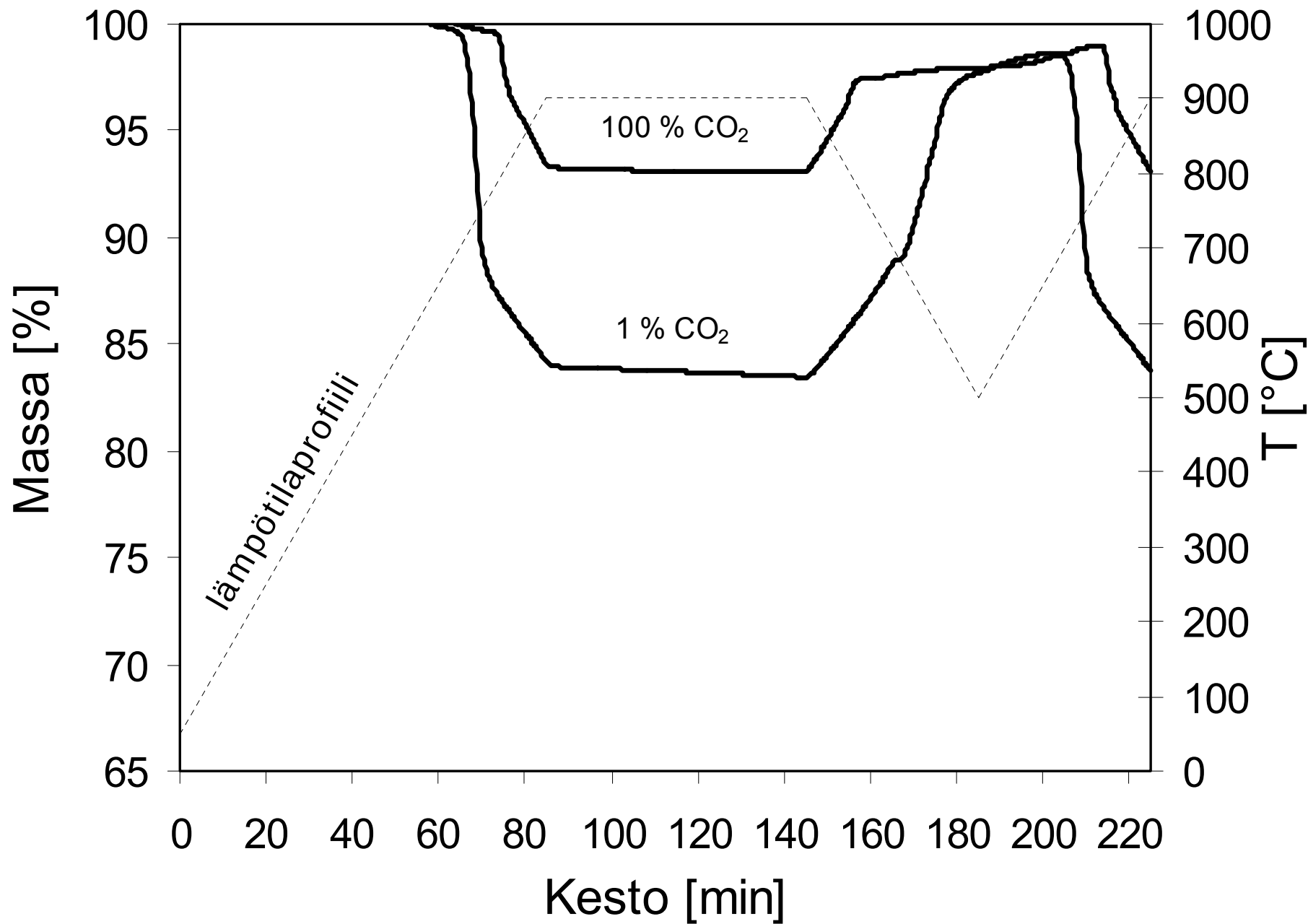


- Boorilisäys → karbonaatti laskee

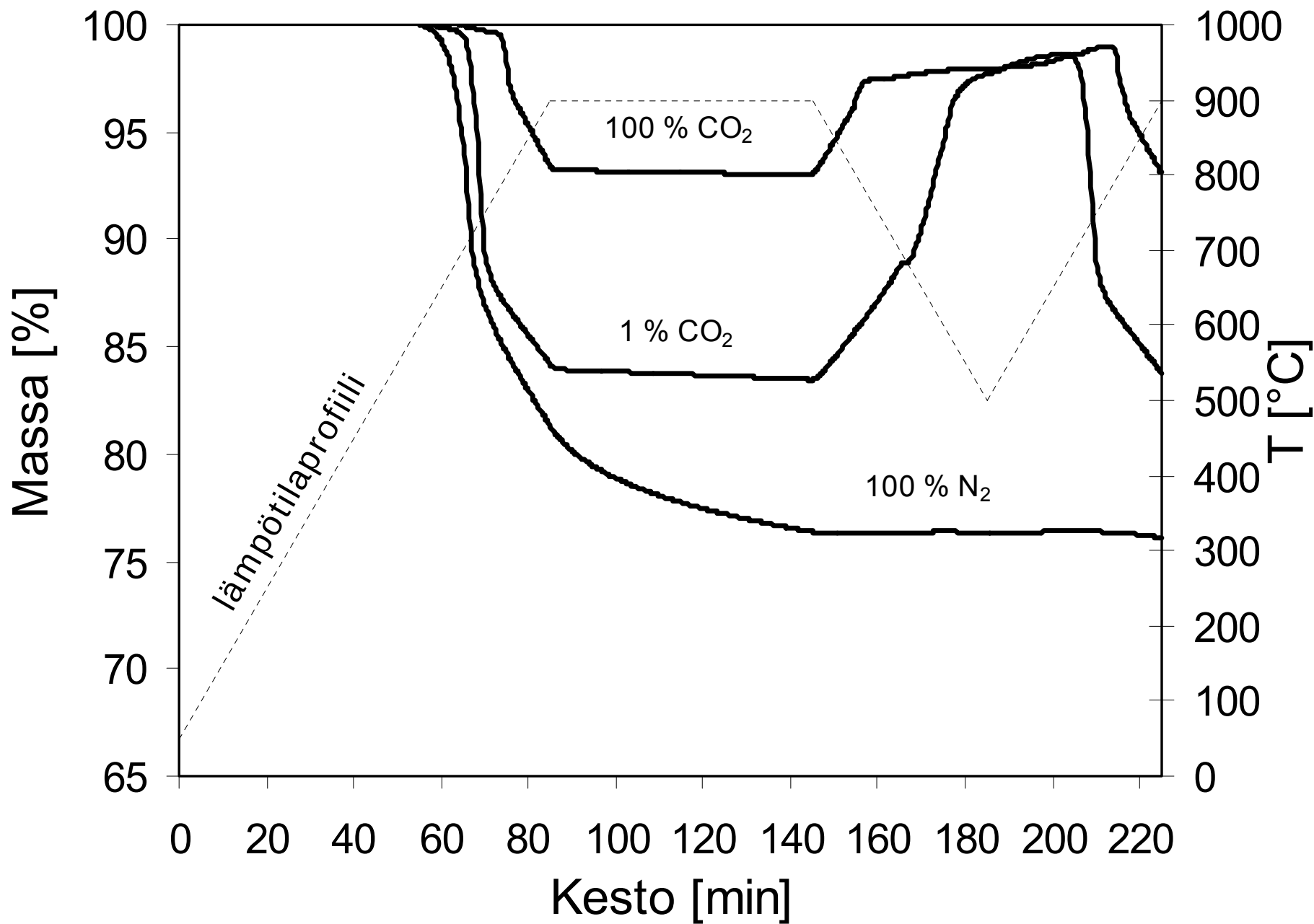
Termovaakamittauksia: $\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$



Termovaakamittauksia: $\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

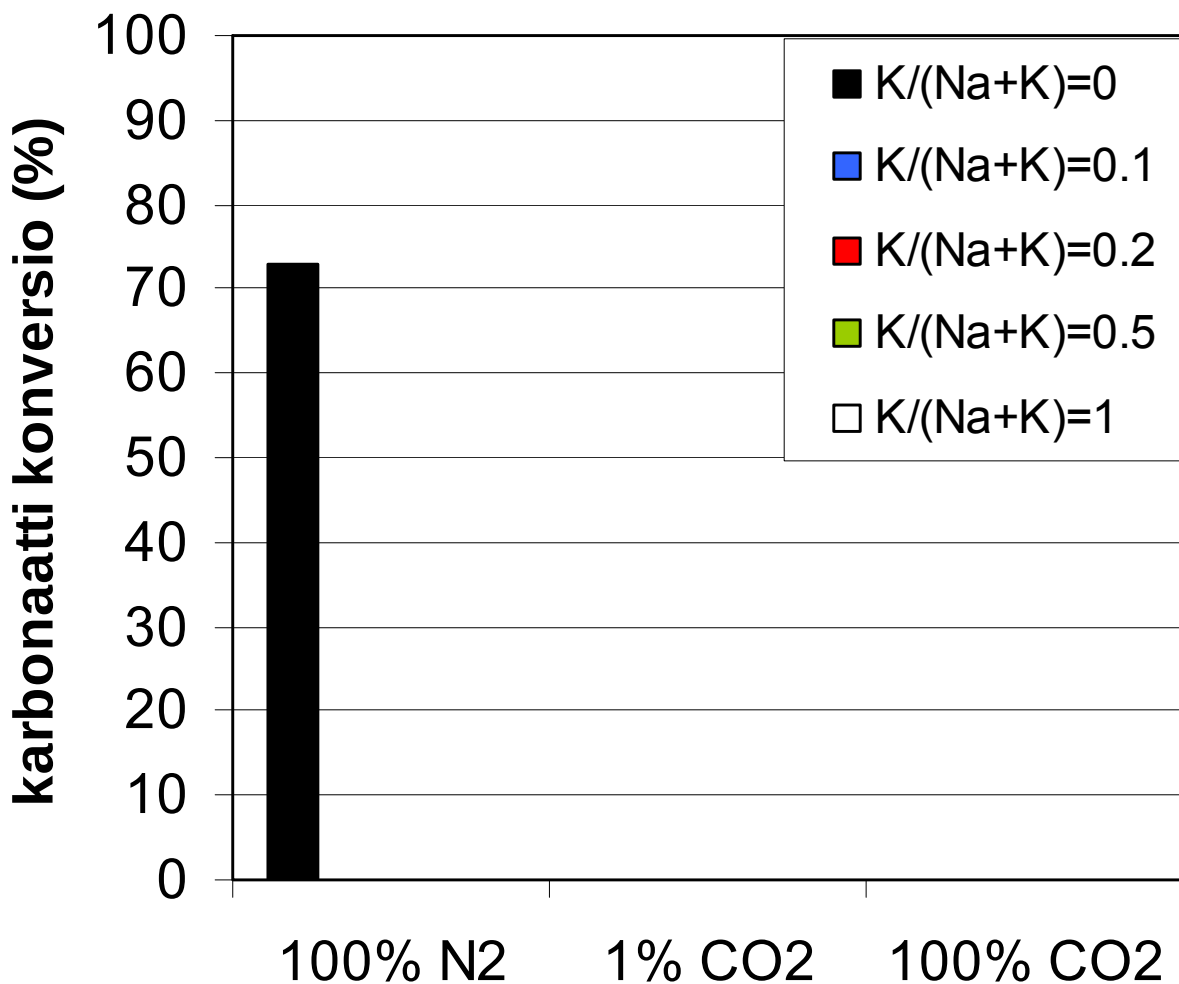


Termovaakamittauksia: $\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$



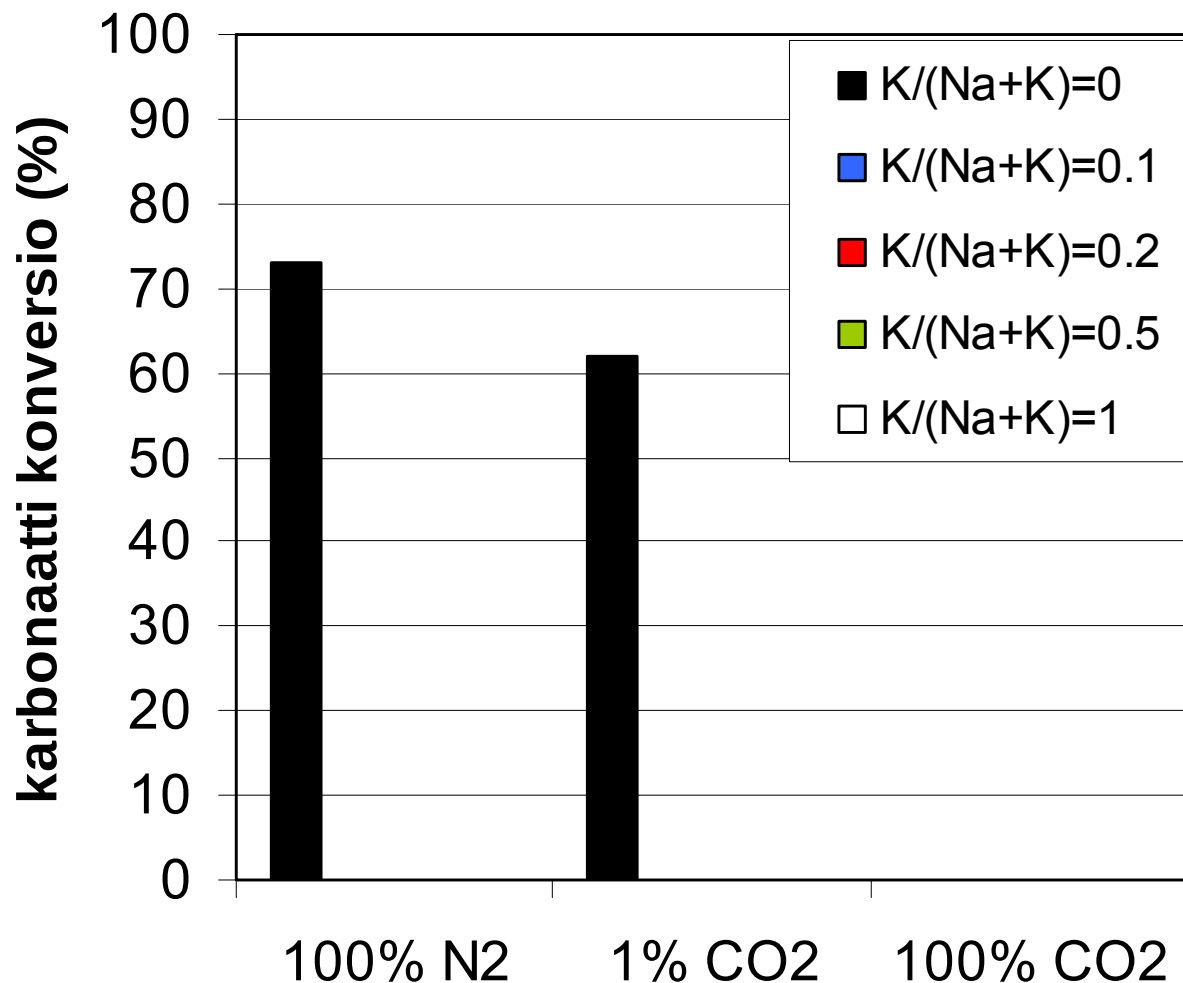
Autokaustisointi sulassa, 900 °C

$$(\text{Na}+\text{K})/\text{B}=3$$



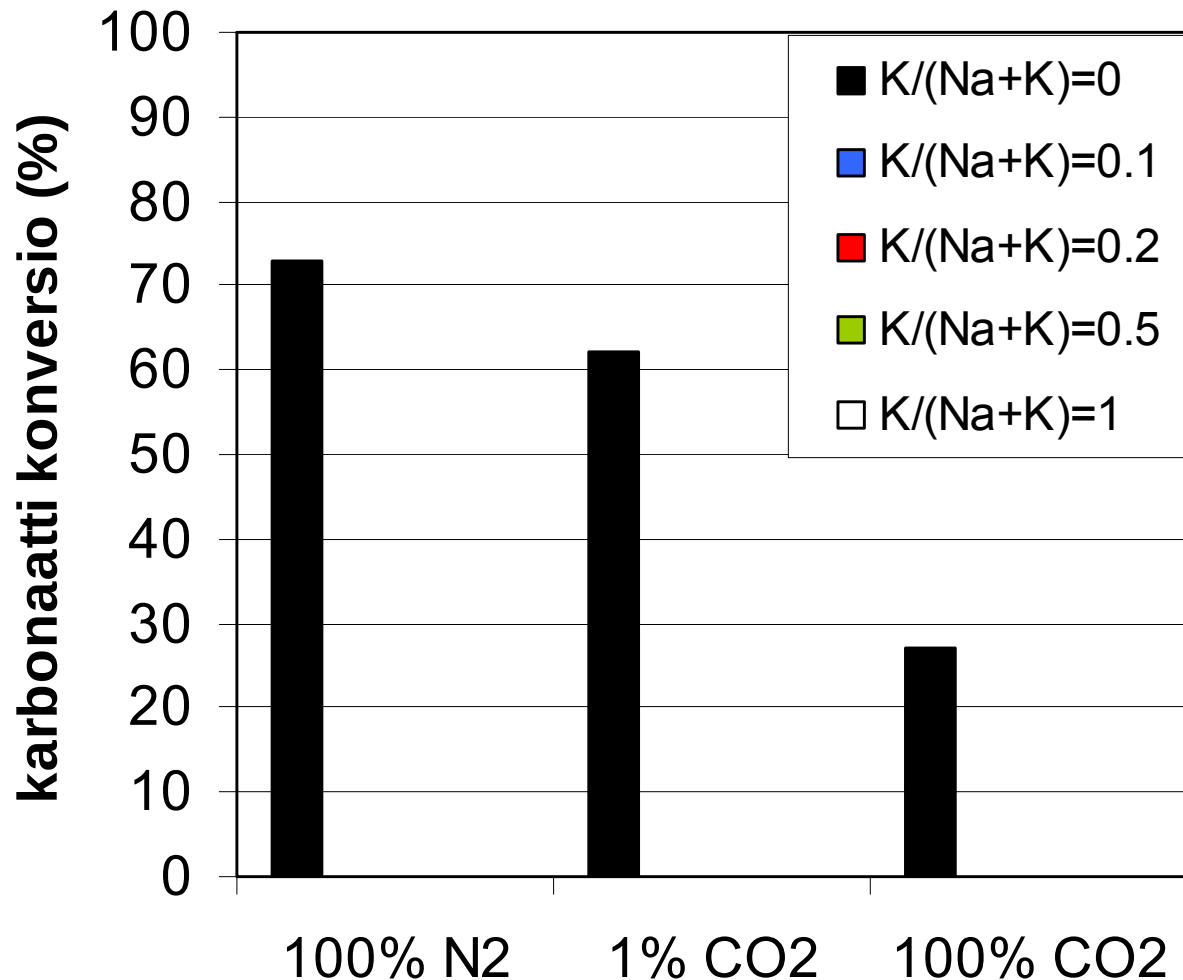
Autokaustisointi sulassa, 900 °C

$$(Na+K)/B=3$$



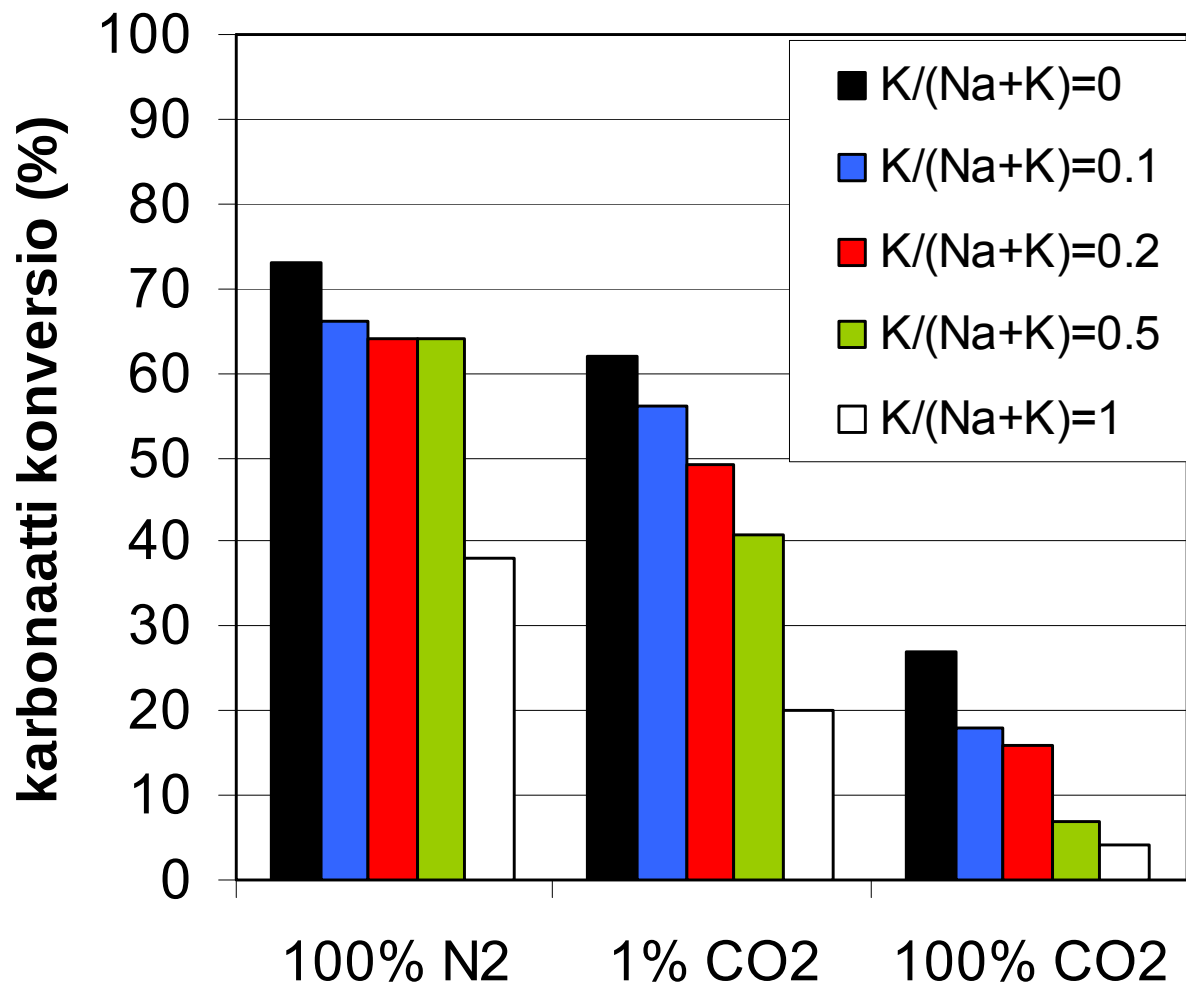
Autokaustisointi sulassa, 900 °C

$(\text{Na}+\text{K})/\text{B}=3$



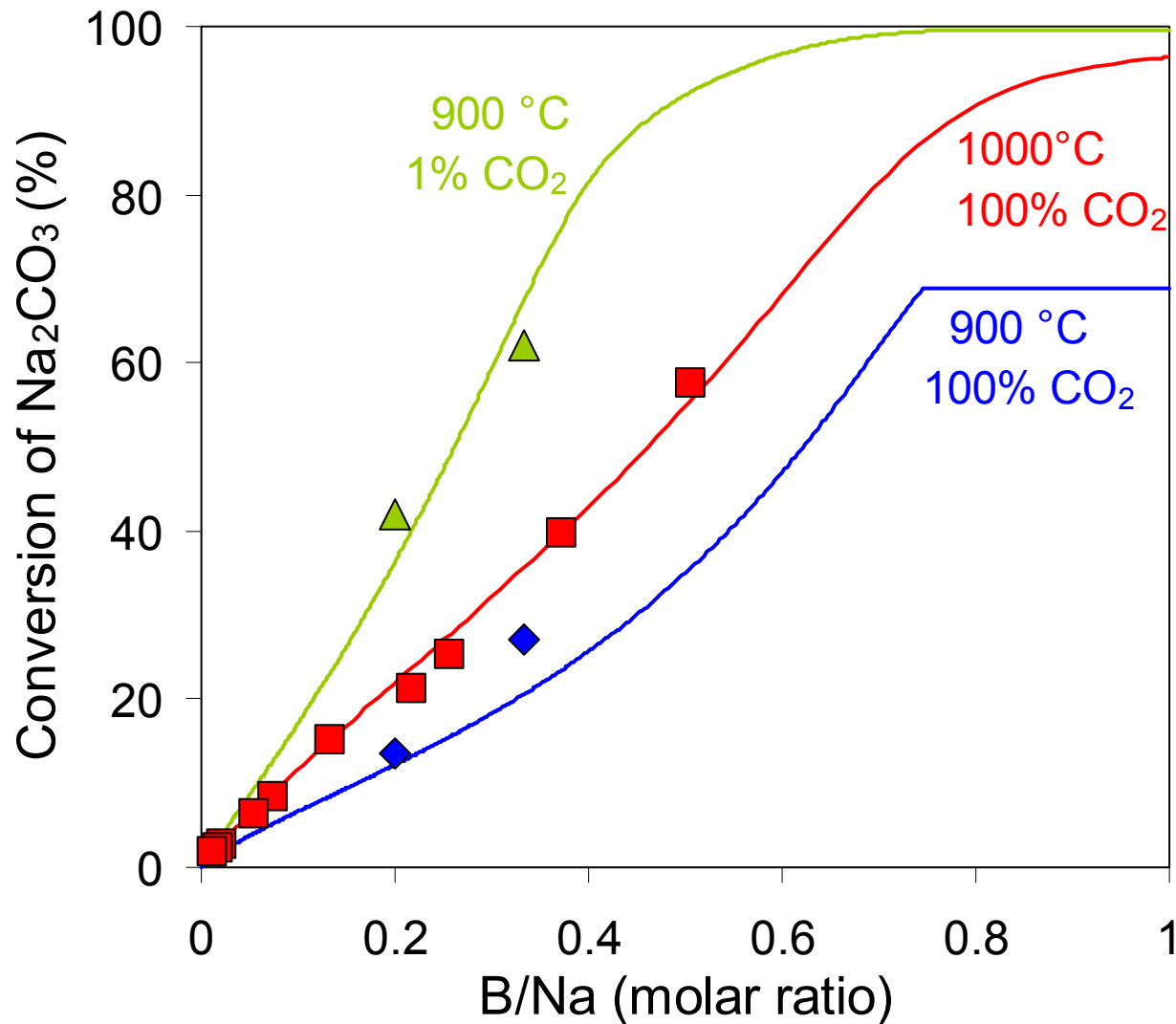
Autokaustisointi sulassa, 900 °C

$(\text{Na}+\text{K})/\text{B}=3$



Karbonaattikonversio

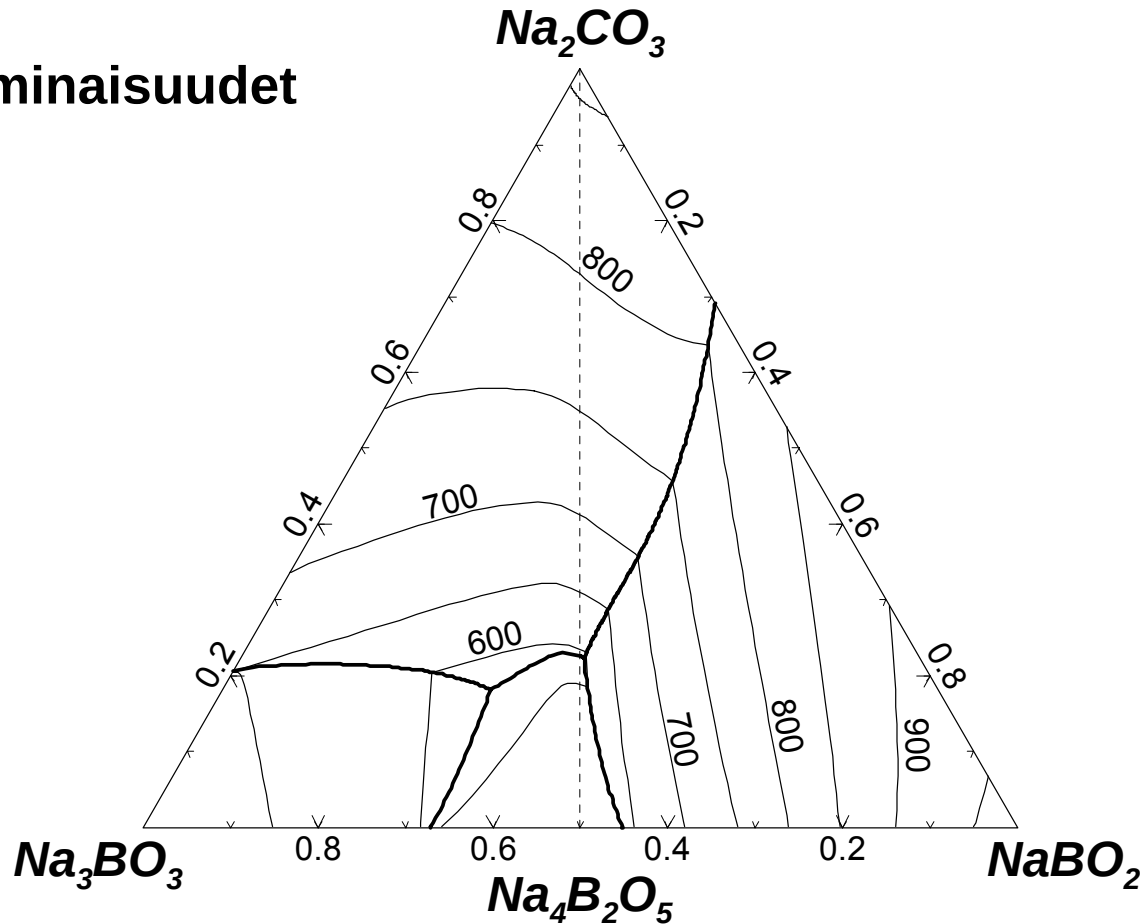
$\text{NaBO}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$ seoksissa



Sulamisominaisuudet

-Kerrostumismuodostuminen

-Sulapetin ominaisuudet



Tehdaskokemuksia

- Noin 20 tehdaskoetta, 5 kaupallista käyttöönottoa
- Kanada ja Yhdysvallat (Hoddenbagh, P&P Canada, 2002; Kochesfahani, Appita, 2006)
- Norrsundet, Ruotsi (Björk et al., Tappi J., 2005)
 - 5-25% autokaustisointi
 - Boorilisäys ei vaikuttanut sellun ominaisuuksiin ja laatuun
 - Ainoastaan pieniä vaikutuksia tehtaan toimintaan
 - Pölymäärä laski soodakattilassa
 - SO₂ voi nousta savukaasussa

Yhteenveto

- Uutta tietoa
 - Boraatin vaikutukset mustalipeän palamiseen
 - Boraatin reaktiot sulassa
 - Boraattiseosten sulamisominaisuudet
- Tulevaa tutkimusta
 - Boorin vaikutus päästöihin (NO_x , muut typpi-yhdisteet)
 - Boorin vaikutus soodakattilan likaantumiseen
 - Korroosio-ongelmat