



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Kemikaalikierron likaantumisongelmat

Seminaari 22.5.2001 KCL

Kesseli H, Metso Paper

Nurminen K, Kvaerner Pulping Oy

Svensson C, Savcor Process Oy

Hupa M, Åbo Akademi

Salmenoja K, Kvaerner Pulping Oy

Engdahl H, Andritz-Ahlstrom Oy

Järvinen R, KCL

Toim. Niemelä K, KCL

Raportti 9/2001

KEMIKAALIKIERRON LIKAANTUMISONGELMAT

Seminaari 22.5.2001

**Henri Kesseli, Metso Paper
Kalevi Nurminen, Kvaerner Pulping Oy
Casimir Svensson, Savcor Process Oy
Mikko Hupa, Åbo Akademi
Keijo Salmenoja, Kvaerner Pulping Oy
Holger Engdahl, Andritz-Ahlstrom Oy
Risto Järvinen, KCL**

Toimittanut Klaus Niemelä, KCL

SISÄLLYS

0. ALKUSANAT	4
1. SYRJÄYTYSERÄKEITON VAIKUTUKSET HAIHDUTTAMON LIKAANTUMISEEN.....	6
2. LIKAANTUMISEN HALLINNASTA MUSTALIPEÄN HAIHDUTUKSESSA.....	12
2.1 Johdanto.....	12
2.2 Haihduttamoa likaavat aineet	12
2.3 Laihalipeäyksiköiden likaantuminen.....	12
2.4 Vahvalipeäyksiköiden likaantuminen.....	13
2.4.1 Burkeiitti eli natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin kaksoissuola	13
2.4.2 Natriumkarbonaatti	15
2.4.3 Kalsiumkarbonaatti.....	16
2.4.4 Muut saostumat.....	17
2.5 Väkevöittimien likaantuminen	17
2.6 Lipeän ominaisuuksista	18
2.7 Loppusanat.....	18
2.8 Viiteluettelo	18
3. SÄHKÖISTEN MENETELMIEN MAHDOLLISUUDET LIKAANTUMIS- ONGELMIEN TORJUNNASSA	19
3.1 Saostuminen.....	19
3.2 Jatkuvatoimisen keittimen ”Anti-Scaling”	19
3.3 Mikro-organismien kasvunesto paperikoneella.....	21
3.4 Happivalkaisu	23
3.5 Sähkökemiallinen flokkaus.....	23
3.6 Sähköiset menetelmät sellutehtaan kemikaalikierrrossa.....	24
4. SOODAKATTILAN LIKAANTUMINEN	25
5. SULAN LIUOTUKSEEN JA VIHERLIPEÄLAITTEISIIN LIITTYVÄT LIKAANTUMISONGELMAT	38
5.1 Johdanto.....	38
5.2 Pirssoniitin muodostuminen	38
5.3 Heikkovalkolipeä.....	40
5.4 Sallitun kokonaisalkalipitoisuuden (TTA_{sat}) arviointi	40
5.5 Viherlipeän tiheys.....	40
5.6 Viherlipeän Ca-pitoisuus	41
5.7 Johtopäätökset	42
5.8 Viitteet	42

6. KATSAUS LAITTEISTOJEN LIKAANTUMISTAIPUMUKSIIN	
KAUSTISOINTILAITOKSELLA	43
6.1 Taustaa.....	43
6.2 Kaustisoinnin kemiaa	43
6.3 Liukoisuudesta.....	43
6.3.1 Liukoisuuksia.....	43
6.3.2 Ionitulo.....	44
6.4 Kaustisoinnin osaprosessit ja liukoisuus	45
6.4.1 Sulan liuotus	45
6.4.2 Kaustisointi.....	45
6.4.3 Laihalipeän käsittely	45
6.5 Kerrostumaongelmat prosessin eri vaiheissa.....	45
6.5.1 Viherlipeä- ja laihalipeäputkistot.....	45
6.5.2 Viherlipeän puhdistus	46
6.5.3 Vihersakan suodatus	46
6.5.4 Viherlipeän jäähdytys	47
6.5.5 Sammutus ja kaustisointi	47
6.5.6 Valkolipeän erotus.....	48
6.5.7 Meesan pesu ja kuivaus	49
6.5.8 Satunnaisempia tukkeentumisia	49
6.6 Yhteenveto	49
6.7 Kirjallisuus.....	50
7. PII KAUSTISOINNISSA.....	51

0. ALKUSANAT

Sellutehtaan kuitu- ja lipeälinjojen eri osaprosessien likaantumisongelmista ja niiden torjunnasta on viime vuosinakin kertynyt huomattavat määrät uutta tietoa – sekä julkaistujen tutkimusten että mm. tehtaiden ja laitetoimittajien keräämän kokemuseräisen aineiston muodossa. Ajankohtaisen katsauksen saamiseksi aiheesta järjestettiin Keskuslaboratoriossa 22.5.2001 seminaari “Kemikaalikierron likaantumisongelmat”. Tässä keskityttiin erityisesti keittokemikaalien talteenoton eri vaiheissa esiintyvien ongelmien kuvaamiseen ja niiden ratkaisumahdollisuuksien esittelyyn.

Seminaari toteutettiin yhteistyössä KCL:n ja Suomen Soodakattilayhdistyksen (SKY) välillä, ja ohjelman suunnittelusta vastasi SKY:n ohjelmatyöryhmä. Samalla tapahtuma on jatkoa uudelle kemikaalikiertoon keskittyvien KCL-seminaarien sarjalle, edellisen käsitellessä sellutehtaan vierasaineita ja kiertojen sulkemista (Niemelä 1999).

Seminaariesityksistä koottu tiedote ilmestyy nyt sekä KCL Notes -sarjassa että SKY:n raporttisarjassa (raportti 9/2001). Kustakin esityksestä on tiedotteessa oma lukunsa (joko kalvokopiot tai erillinen kirjoitus) seminaarin esitysjärjestyksen mukaisesti. Kiitokset kuuluvat kaikille seminaariesitysten pitäjille ja aineiston laatijoille, niin itse esityksistä kuin siitä ajankohtaisesta materiaalistakin jonka perusteella tämä tiedote on nyt voitu koota.

Kahdessa ensimmäisessä luvussa Henri Kesseli (Metso Paper) ja Kalevi Nurminen (Kvaerner Pulping Oy) käsittelevät erilaisten saostumien muodostumista mustaliipeän haihdutuksessa ja laitetoimittajien tarjoamia teknisiä ratkaisuja saostumisen hallitsemiseksi. Saostumien parissa jatkaa lisäksi Casimir Svensson (Savcor Process Oy), joka tarkastelee (luku 3) sähköisten menetelmien mahdollisuuksia erilaisten sellu- ja paperiteollisuudessa esiintyvien saostumaongelmien hallitsemiseksi.

Soodakattilan likaantumista ja likaantumisen hallintaa käsittelee Mikko Hupa (Åbo Akademi, Prosessikemian tutkimusryhmä) luvussa 4. Tämän jälkeen edetään kohti recovery-prosessin loppuvaiheita, kun Keijo Salmenoja (Kvaerner Pulping Oy) käsittelee luvussa 5 sulan liuotukseen ja viherlipeälinjoihin liittyviä likaantumiskysymyksiä, ja vastaavasti Holger Engdahl (Andritz-Ahlstrom Oy) tarkastelee luvussa 6 kaustisoinnin yhteydessä esiintyviä likaantumisongelmia. Lopuksi Risto Järvinen (KCL) esittelee piin käyttäytymistä kaustisoinnissa ja selvittää, esiintyykö sellutehtailla piiyhdisteisiin liittyviä likaantumisongelmia.

Kirjoittajien yhteystiedot on esitetty kootusti seuraavalla sivulla.

Niemelä K (toim.) 1999. Sellutehtaan vierasaineet. Metallit kuitulinjalta valkaisusuodoksiin & suodosten haihdutus vesikiertoja suljettaessa. Seminaari 18.5.1999. KCL tiedote 216 (1999), 88 s.

Kirjoittajien yhteystiedot

Engdahl, Holger	Andritz-Ahlstrom Corporation PO Box 34, 57101 Savonlinna puh. (015) 5761 (vaihde), (015) 576 2429 (suora) e-mail holger.engdahl@andritz-ahlstrom.com Internet www.andritz-ahlstrom.com
Hupa, Mikko	Åbo Akademi, Process Chemistry Group Combustion and Materials Research Piispankatu 8, 20500 Turku puh. (02) 215 4454 e-mail mikko.hupa@abo.fi Internet www.abo.fi/fak/ktf/cmc (http://cmc.abo.fi)
Järvinen, Risto	Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab (KCL) PL 70, 02151 Espoo (Tekniikantie 2) puh. (09) 43711 (vaihde), (09) 4371 218 (suora) e-mail risto.jarvinen@kcl.fi Internet www.kcl.fi
Kesseli, Henri	Metso Paper Puunaulakatu 3, 28100 Pori puh. 020 482 9936 e-mail henri.kesseli@metso.com Internet www.metso.com
Nurminen, Kalevi	Kvaerner Pulping Oy PL 109, 33101 Tampere (Kelloportinkatu 1D) puh. 020 14121 (vaihde), 020 1412 562 (suora) e-mail kalevi.nurminen@kvaerner.com Internet www.kvaerner.com
Salmenoja, Keijo	Kvaerner Pulping Oy PL 109, 33101 Tampere (Kelloportinkatu 1D) puh. 020 14121 (vaihde), 020 1412 280 (suora) e-mail keijo.salmenoja@kvaerner.com Internet www.kvaerner.com
Svensson, Casimir	Savcor Process Oy Insinöörinkatu 8, 50100 Mikkeli puh. (015) 760 400 e-mail casimir.svensson@savcor.com Internet www.savcor.com

1. SYRJÄYTYSERÄKEITON VAIKUTUKSET HAIHDUTTAMON LIKAANTUMISEEN

Henri Kesseli, Metso Paper

Influence of displacement batch cooking on Calcium scaling in evaporation?



Source of Ca scaling is wood!

- calcium and lignin fraction combine a complex
- complex is extracted during impregnation
- high temperature releases Ca-ion from complex
- calcium ions combine with carbonate ions to form calcium carbonate

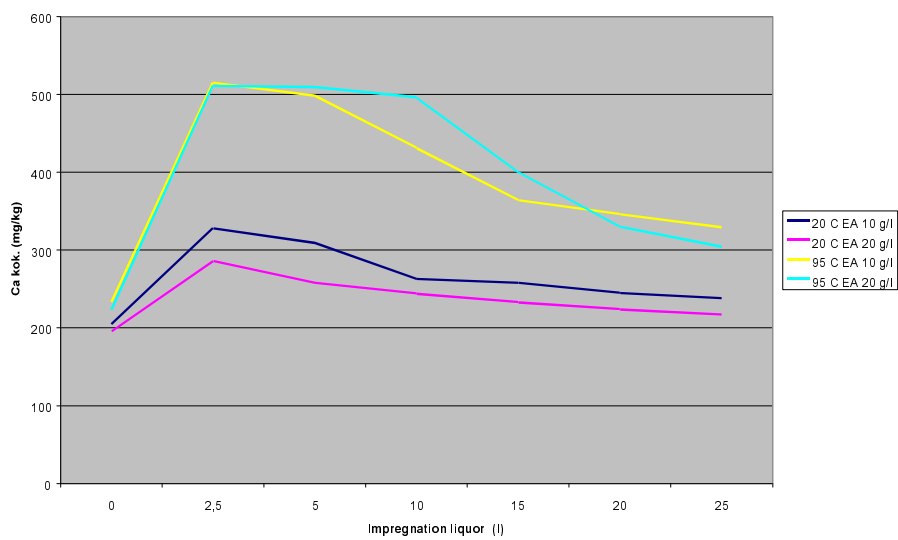


How to avoid problem?

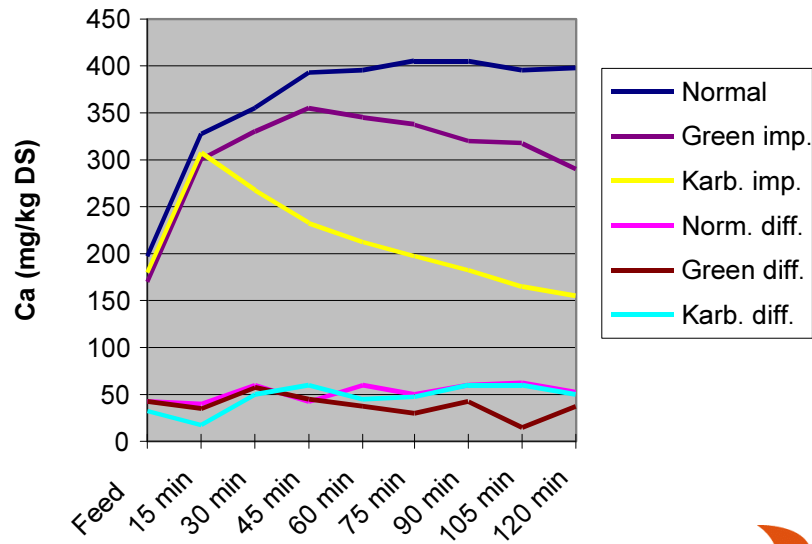
- Control of impregnation
- Profile of dry solid and temperature in evaporation
- Enough alkali in black liquor
- Deactivation
 - evaporation plant
 - cooking plant



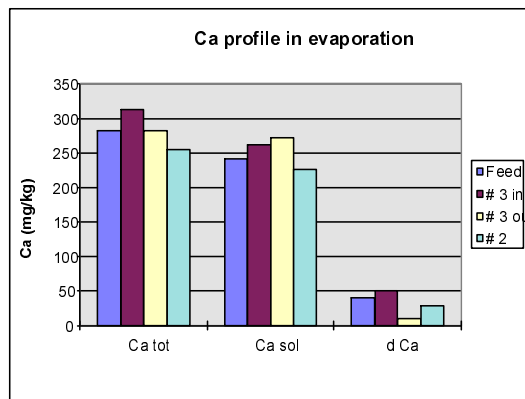
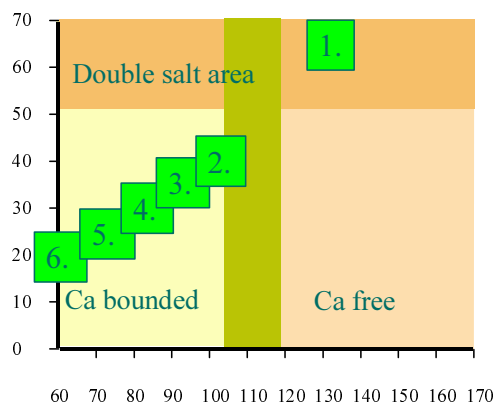
Effect of impregnation on Ca content



Effect of impregnation on Ca content

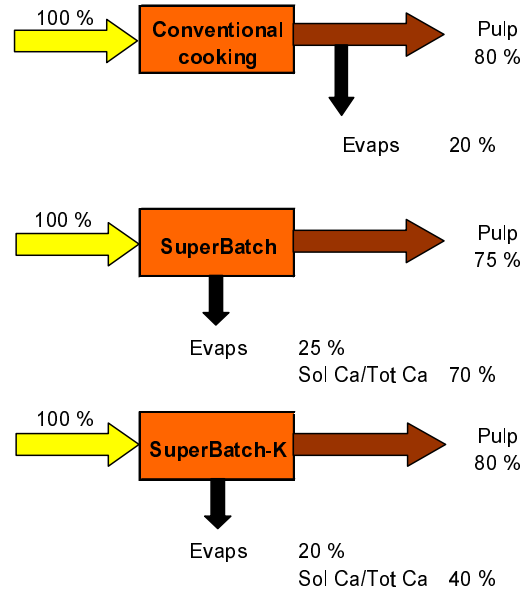


DS and temperature profile in evaporation

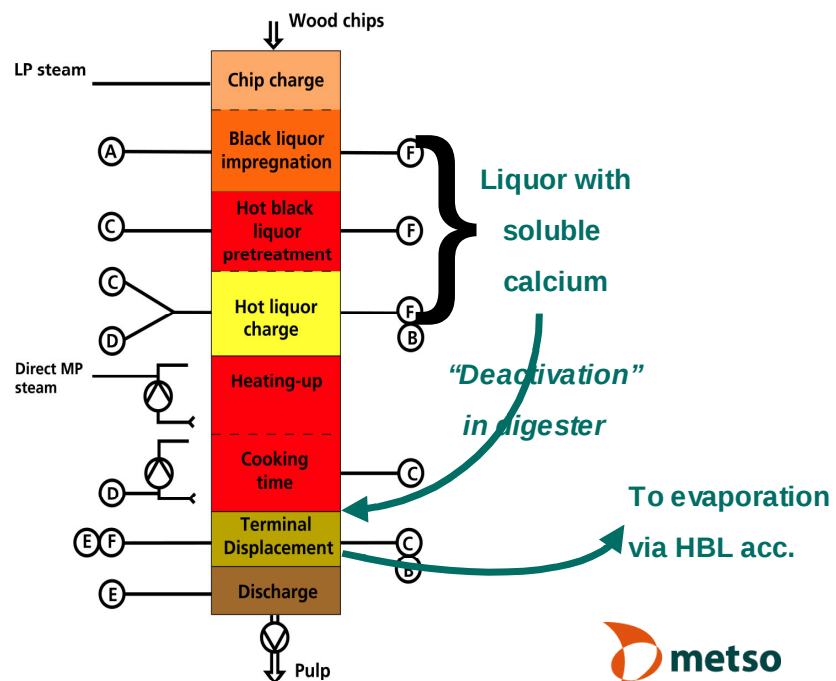


Example 1

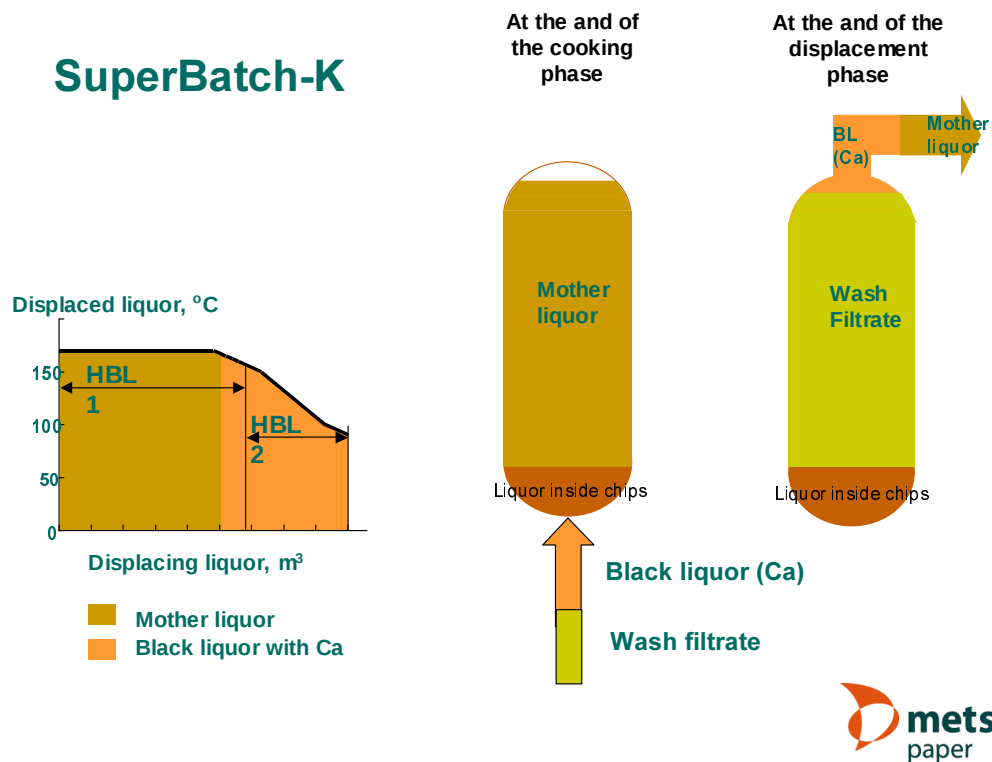
Effect of SuperBatch-K on calcium balance



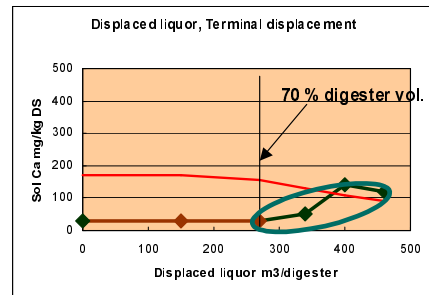
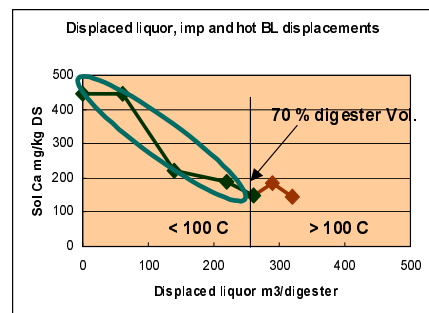
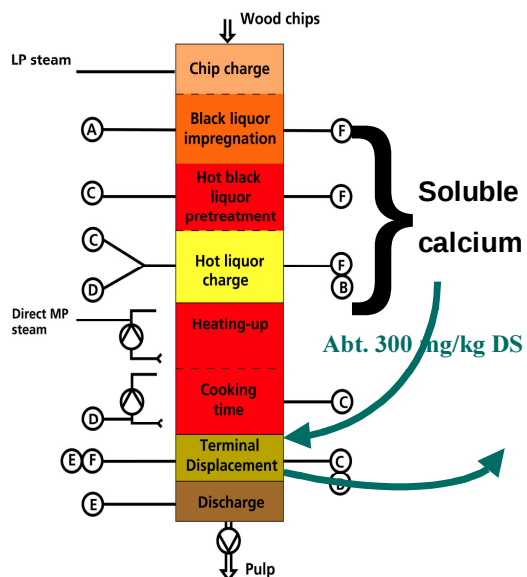
SuperBatch-K



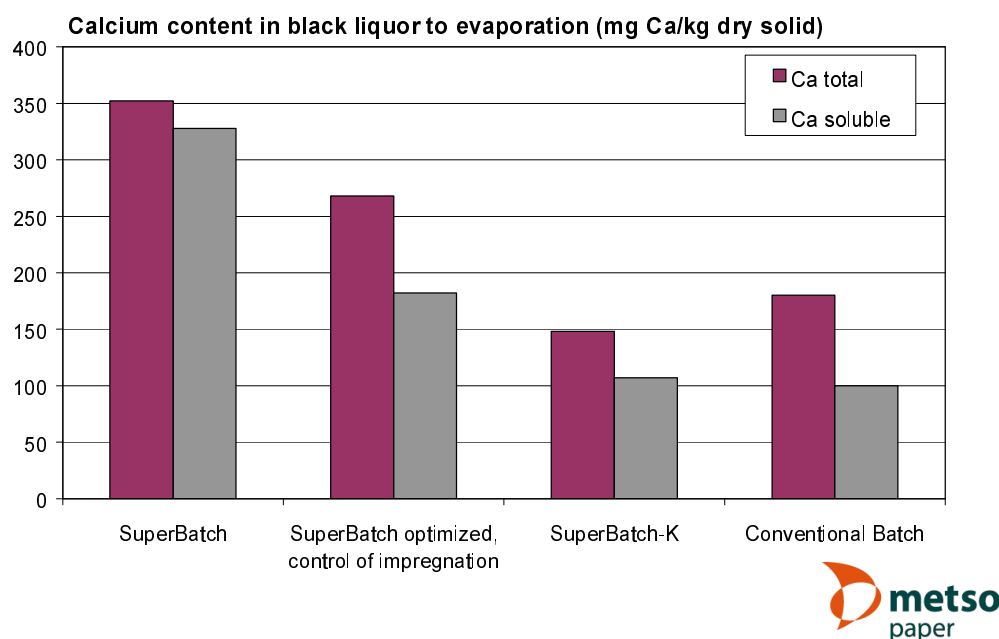
SuperBatch-K



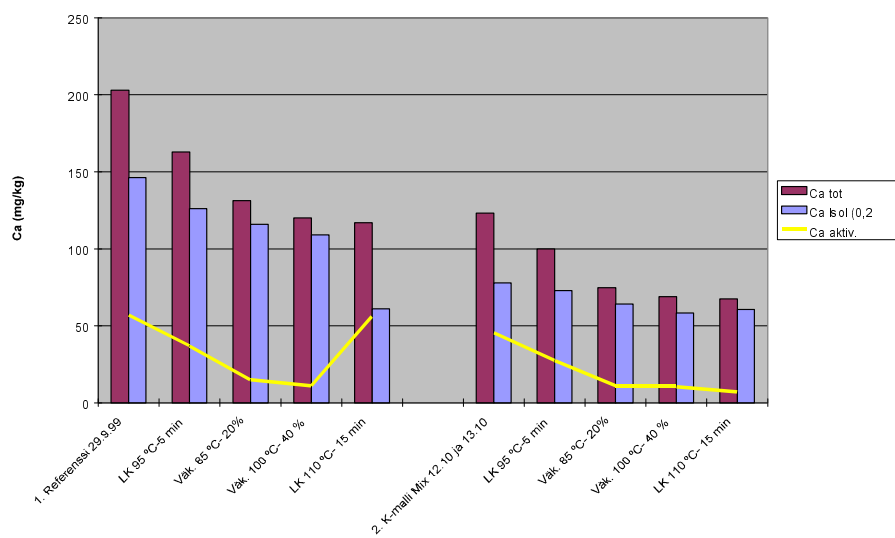
SuperBatch-K mill observations



Ca contents in BL to evaporation liquor



Evaporation calcium profile, SuperBatch and -K



2. LIKAANTUMISEN HALLINNASTA MUSTALIPEÄN HAIHDUTUKSESSA

Kalevi Nurminen, Kvaerner Pulping Oy

2.1 Johdanto

Tässä esityksessä ei keskitytä niinkään likaantumisen kemiaan, vaan niihin toimenpiteisiin haihduttamalla, joilla muuttuneissa olosuhteissa voidaan likaantumisongelmia haihduttamalla hallita. Muuttuneilla olosuhteilla tarkoitetaan viimeisen kymmenen vuoden aikana tapahtuneita kehityksiä sellun keittomenetelmissä sekä sellutehtaiden sivutuotteiden johtamisessa haihduttamon kautta pois muista prosesseista.

Perinteinen ajattelu sellutehtailla on ollut haihduttamon osalta se, että sen on selviydyttävä polttokelpoisen lipeän tekemisestä riippumatta siitä, mitä kuitulinjalta haihdutukseen tulee. Kun nykyiset tehtaat pääsääntöisesti ovat yksilinjaisia, on tehtaitten ollut pakko kiinnittää huomiota myös haihduttamon ulkopuolisiin prosesseihin. Tästä on esimerkkinä mm. tämän seminaarin luento syrjäytyseräkeiton vaikutuksesta haihduttamon likaantumiseen.

Seuraavassa käsitellään erikseen Kvaerner-teknologiaa haihduttamisen likaantumisen hallinnassa jaoteltuna haihduttamon laihaliipeäosaan, vahvaliipeäyksiköihin sekä loppuväkevöittimiin. Lisäksi selostuksessa keskitytään lähinnä falling-film-tyyppisiin haihduttimiin.

2.2 Haihduttamoa likaavat aineet

Pääasialliset haihduttamon lämpöpintoja likaavat aineet ovat:

- Suopa ja kuitu laihaliipeäyksiköitten sekä lipeän jakolaitteiden osalta.
- Burkeiitti, natriumsulfaatin ja -karbonaatin kaksoissuola vahvaliipeäyksiköitten ja väkevöittimien osalta.
- Kalsiumkarbonaatti yksiköissä, joissa lipeän lämpötila on luokkaa 120 °C tai sen yli.
- Oksalaatti, erityisesti syrjäytyseräkeiton omaavissa tehtaissa monivaihehaihduttamon keskivaiheilla lämpötila-alueella 85–100 °C.
- Silikaatti sellutehtaan raaka-aineen ollessa nopeakasvuisia puulajikkeita, tai olkea ja muita 1-vuotisia kasveja.

Lisäksi haihduttamoiden vesilämmönvaihtimissa (kuten pintalauhduttimissa) saattaa vesipuolella esiintyä kerrostumia, jotka aiheutuvat veden sisältämästä humuksesta, biologisesta kasvusta tai kalkkisaostumista.

2.3 Laihaliipeäyksiköiden likaantuminen

Mustalipeän esihaihduttimissa, esim. Metsä-Botnian Äänekosken tehtaalle toimitetussa termokompressoriesihaihduttimessa, ei varsinaista likaantumista ole havaittavissa itse haihduttimen lämpöpinnoina. Oksalaattiyhdisteet saattavat liata kaasunpoistojen jäähdytykseen asen-

netun lauhduttimen lämpöpintaa. Jäähdyttimen rakenneratkaisulla voidaan kerrostumat poistaa aika ajoin korkeapainepesulla (lämmönvaihdin ulosvedettävällä putkipaketilla).

Niin esihaihduttimessa kuin normaalin sarjahaihduttamon laihaliipeäyksiköissä syöttöliipeävaiheesta väliliipeävaiheeseen ei normaaleilla puulajeilla toimivissa sellutehtaissa likaa juurikaan muut kuin satunnaiset kuitu- ja suopalähetykset, aiheuttaen ensin lipeän jakolaitteen tukkeutumista ja vastaavien ilman lipeäkiertoa jäävien lämpöpintaosuuksien likaantumista. Likaantuminen voidaan välttää, mikäli laihaliipeän kuitupitoisuus on mitoitusedellytysten asettamissa rajoissa eli alle 40 mg/l 80 mesh viiralla mitattuna, sekä suovanpoiston ollessa hallittua. Edellinen toteutuu kuitusuodatuksella pesemöllä, jälkimmäinen voidaan hoitaa riittävillä säiliötilavuuksilla ja pitämällä lipeän jäännösalkalipitoisuus tasolla yli 2 g/l.

Itse haihdutinratkaisulla voidaan em. syystä aiheutuvaa likaantumisriskiä hallita mitoittamalla lipeän jakolaitteen reiät riittävän suuriksi, järjestämällä lipeän ajojärjestys optimaaliseksi suovan erotusta ajatellen, sekä säätämällä syöttöliipeän väkevyys sopivaksi niin kuohaamisen estämiseksi kuin suovan erottamiseksi.

Suopa ja kuitu voivat myös aiheuttaa pisaranerottimien tukkeutumista. Tukkeutumien poistamiseksi pisaranerottimet voidaan varustaa pesusuuttimilla, joilla tukkeumat voidaan pestä pois lämpimällä vedellä tai lauhteella normaaliajon aikana.

Tyypillisessä Kvaerner-haihduttamossa laihaliipeäyksiköt ovat konventionaalisia falling-film-tyyppisiä putkihaihduttimia, joissa lipeä on putkien sisäpuolella. Tämä konstruktio mahdollistaa myös putkien sisäpuolisen puhdistamisen korkeapainepesulaitteilla, mikäli tuubeja tukki-neet kuitu/suopapaakut eivät muilla keinoin liukene.

Silikaattipitoisilla lipeillä toimivien tehtaiden hitaasti kasvaville silikaattikerrostumille on tällä hetkellä ainoa toimiva tekninen ratkaisu lämpöpintojen mekaaninen puhdistaminen, poraus.

2.4 Vahvaliipeäyksiköiden likaantuminen

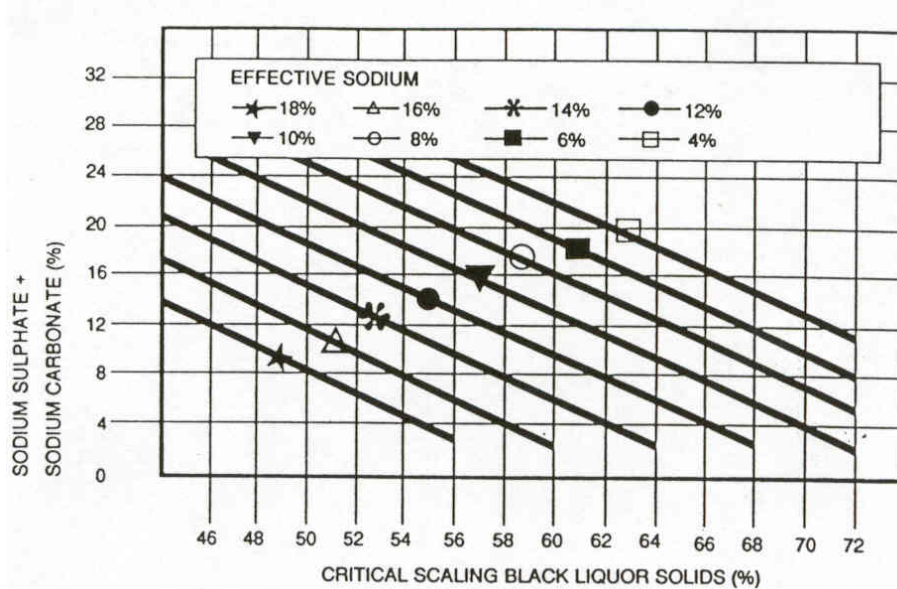
Useimmissa tehtaissa varsinaiset likaantumisongelmat esiintyvät väliliipeäsäiliön jälkeisissä puolivahva- ja vahvaliipeäyksiköissä. Likaavista aineista tarkastelun kohteena ovat seuraavassa burkeiitti-, natriumkarbonaatti- ja kalsiumsaostumat sekä yhteisellä nimikkeellä muut saostumat.

2.4.1 Burkeiitti eli natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin kaksoissuola

Ehkä eniten tutkimustuloksia ja aihetta käsittelevää kirjallisuutta haihduttamoiden likaantumisongelmista löytyy juuri tämän saostuma-aineen osalta. Burkeiitin muodostuminen on tunnetusti riippuvainen mustaliipeän lämpötilasta, kuiva-ainepitoisuudesta, sulfaatin ja karbonaatin määrästä sekä varsinkin näiden välisestä suhteesta. Siinä vaiheessa, kun burkeiitti alkaa liuenneesta muodosta kiteytyä kidemuotoon, on kyseinen reaktio suhteellisen nopea. Järjestämällä sopivat olosuhteet haihduttamon sisäisillä kytkennoillä, voidaan kiteytyminen suunnata lipeän sisällä tapahtuvaan kiteytymiseen ns. emäkideteorian mukaan, estäen burkeiitin

saostumisen lämpöpinnoille. Tyypillisesti ko. kiteytyminen tapahtuu mustalipeän konsentraatioalueella 50–60 % eli käytännössä sarjahaihduttamon 1-vaiheen ensimmäisessä lohossa.

Tunnetuin käyräparvi kriittisen kiteytymisalueen arviointiin (kuva 2.1) esittää kiteytymisväkevyyden sulfaatti- ja karbonaattipitoisuuden sekä aktiivisen alkalipitoisuuden perusteella. Käytännössä useilla tehtailla likaantumisongelmien kartoituksessa on todettu tämän käyrästön olevan käyttökelpoinen likaantumisen hallintaan liittyvissä kytkentämuutoksissa.

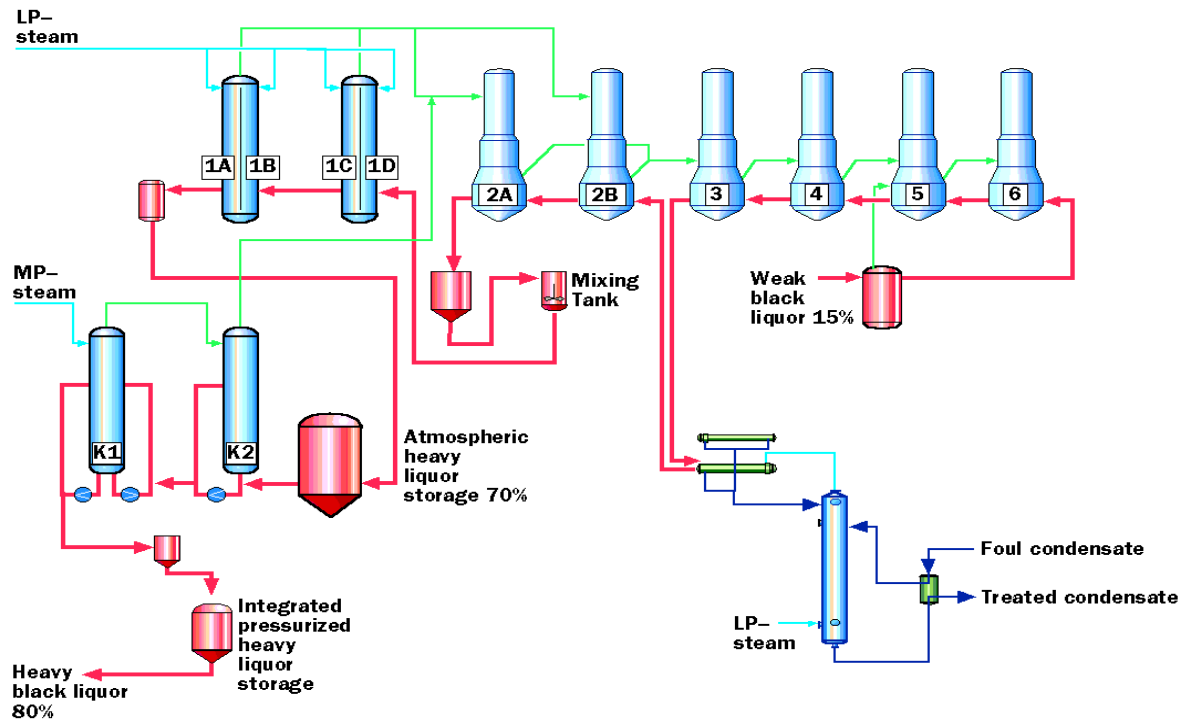


Kuva 2.1. Kriittinen kuiva-ainepitoisuus burkeiittisaostumien ennakoimiseksi.

Burkeiittisaostumisen hallittuun ohjaamiseen on Kvaernerin haihduttamoissa useissa tehtaissa (esim. Stora Enson Kemijärven ja Oulun tehtaat) käytetty menetelmää, jossa osa 1-vaiheesta lähtevästä vahvalipeästä palautetaan sarjalle ennen 1-vaihetta. Tällöin vahvalipeän sisältämät burkeiittikiteet toimivat uusien saostumien emäkiteinä ja burkeiitin saostumista lämpöpinnoille voidaan tehokkaasti pienentää. Toisaalta burkeiitin ollessa vesiliukoinen aineyhdistelmä, voidaan lämpöpinnoille kertyvät kerrostumat pestä pois joko laihemmalla lipeällä tai lämpimällä vedellä tapauksesta riippuen. Niinpä Kvaerner-haihduttamoissa kukin 1-vaiheen lohkoista voidaan ottaa normaalin ajon aikana automaattisesti ohjatun pesun piiriin.

Koska burkeiitti on sulfaatin ja karbonaatin seos, on merkitystä myös näitten välisellä suhteella. Itse burkeiitti on helppoliukoinen suola verrattuna natriumkarbonaattiin. Niinpä seosuhde pyritään pitämään sellaisena, jolla estetään karbonaatin saostuminen ennen burkeiitin saostumista. Natriumkarbonaatti/natriumsulfaatti-suhteen pitäisi tässä mielessä olla pienempi kuin 3, jolloin likaantumisongelma voidaan hoitaa normaalilla pesuohjelmalla.

Useissa sovellutuksissa kyseisen suhteen säätämiseksi on sekoitussäiliön suolat noudettu haihduttamoon ennen ns. kriittistä burkeiitin kiteytymisaluetta (esimerkkinä kuvan 2.2 mukainen kytkentä Potlatch Cloquetin haihduttamosta, jossa tuhkat noudetaan ennen 1-vaihetta n. 45 %:lla lipeällä).



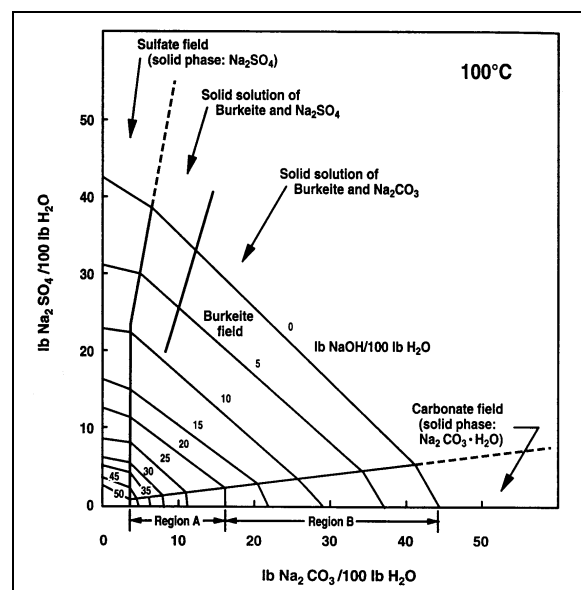
Kuva 2.2. Potlatch Cloquet, TUBEL®-väkevöittimet sekä tuhkan nouto haihduttamolle.

2.4.2 Natriumkarbonaatti

Kuten edellisessä kohdassa mainittiin, natriumkarbonaatin saostumat ovat haihduttamon kanalta huomattavasti vaikeammat poistaa kuin burkeiitti. Pahimmillaan karbonaattisaostumien poistamiseen ainoana ratkaisuna on mekaaninen puhdistus korkeapainepesulaitteilla. Paras ja yksinkertaisin prosessitekniinen ratkaisu on edellä esitetty sulfaatti/karbonaattisuhteen säätely tuhkan sekoittamisella sopivaan kohtaan haihduttamolla. Lievemmissä tapauksissa saattaa riittää pelkästään mäntyöljykeittämöltä tulevan neutraloidun sulfaattiliuoksen tuonti haihduttamolle välilipeäsäiliön jälkeiseen lipeälinjaan tasaisesti määräsäädettynä.

Useissa artikkeleissa on esitetty kuvan 2.3 mukainen liukoisuuskäyrästä, jonka perusteella lipeäanalyyysin pohjalta voidaan arvioida, saostuuko lipeästä ylikylläinen osuus karbonaattina, burkeiittina vai sulfaattina.

Kuva 2.3. Natriumsuolojen liukoisuus (lämpötilassa 100 °C).

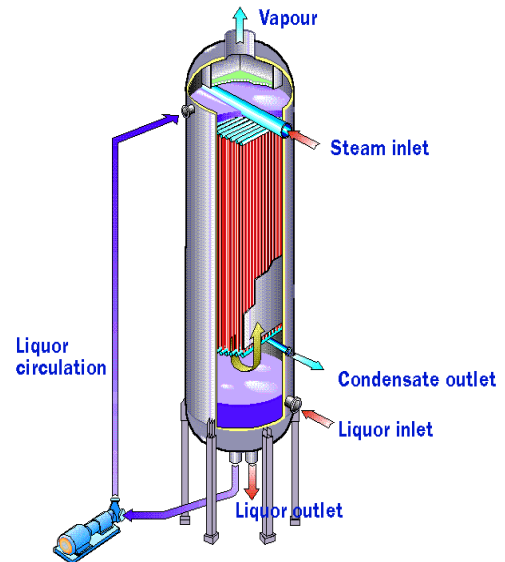


Mekaanisena laiteratkaisuna niin karbonaatti- kuin burkeiittisaostumille laitoksissa on Kvaernerin putkielementtihaihdutin (TUBEL[®]) osoittautunut erinomaiseksi ja ei-likaantumisher-
käksi laitteeksi. Esimerkiksi ensimmäinen Tubel-toimitus oli Joutsenoon [1] jo vuonna 1994 kriittisimpään kohtaan haihduttamaa eli 1-vaiheen laihimmaksi lohkoksi.

TUBEL-haihdutin on putoavakalvo-tyyppinen haihdutin, jossa lämpöpinta koostuu putkielementeistä. Käyttöhöyry on putkien sisäpuolella ja haihdutettava lipeä putkien ulkopuolella (kuva 2.4). TUBEL-haihduttimia on tähän (24.4.2001) mennessä myyty jo yli 50 kpl maailmanlaajuisesti.

Laite on erityisen suositeltava haihdutuksessa likaantumisherkimmissä kohdissa eli vahvalipeä-
vaiheissa (yksiköt 2 ja 1) sekä väkevöittimissä.

Kuva 2.4. TUBEL[®]-haihduttimen periaatekuva.



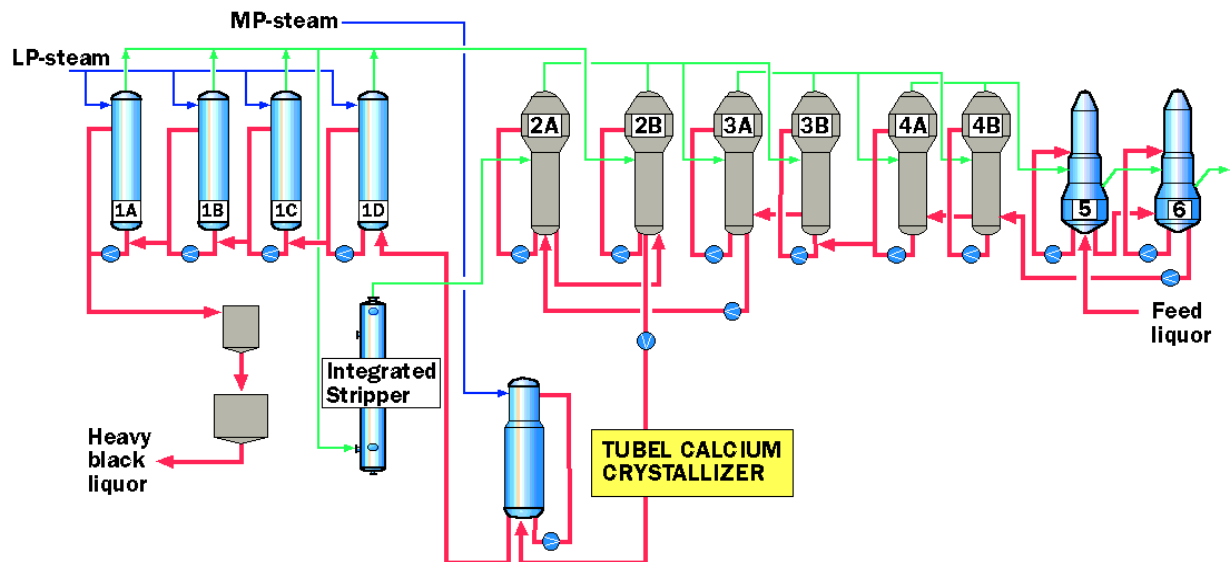
2.4.3 Kalsiumkarbonaatti

Useissa syrjäytyseräkeiton omaavissa tehtaissa on viime vuosina haihduttamon pahimmaksi likaajaksi tullut kalsium, lähinnä kalsiumkarbonaatin muodossa. Samaa ongelmaa esiintyy toki muillakin keittomenetelmillä toimivissa tehtaissa, joissa kalsiumpitoisuudet ovat korkeita, karbonaatti/sulfaattisuhde epäedullinen ja lipeän jäännösalkalipitoisuus lähentelee nollaa.

Kuten Frederick ja Grace jo 1970-luvulla ovat todenneet [2–3], ongelmat kalsiumin saostumisen suhteen alkavat ilmetä lipeän lämpötilan ylittäessä 120–130 °C. Nytemmin on saostumataipumusta havaittu jopa jo alle sadankin asteisilla lipeillä.

Em. herrojen artikkeleista on myös tunnettua likaantumisen olennainen vähentäminen tai jopa kokonaan estäminen lipeän termisellä deaktivoinnilla eli lipeän kuumentamisella tiettyyn lämpötilaan määrääjäksi ennen sen jatkohaihdutusta.

Kvaernerin ratkaisu tähän on esitetty kuvassa 2.5, joka esittelee laitosta ENCE:n Huelvan tehtaalla Espanjassa [4]. Haihduttamon 2-vaiheesta tuleva lipeä (kuiva-ainepitoisuus n. 42 % ja lämpötila noin 100 °C) johdetaan välipainehöyryllä toimivaan TUBEL-tyyppiseen kalsiumkiteyttimeen, jossa lipeä viipyy 145–150 °C lämpötilassa puolisen tuntia ennen sen syöttämistä 1-vaiheeseen. Tällä kytkennällä väkevöitinvaiheelle (yksiköt 1A...1D) riittää normaali ajonaikainen automaattinen pesu laihalipeällä ja kiteyttimele kerran viikossa pesu sekundärilauhteella.



Kuva 2.5. TUBEL-kalsiumkiteytin ENCE Huelvan tehtaalla [4].

Edelläoleva esimerkki sopii kyseiselle tehtaalle; viiveaika ja käsittelylämpötila muille tehtaille valitaan tehtaan olosuhteiden mukaan. Kiteytin voidaan myös korvata kuumennusreaktorilla, jossa lämmitys käsittelylämpötilaan hoidetaan suoraan lämmittimellä.

2.4.4 Muut saostumat

Muita vahvalipeäyksiköitä likaavista saostumista yleisin lienee tehtaan prosessihäiriöistä johtuvat satunnaiset yhteensattumat, käytännössä yhdistelmä, jossa aineosina ovat suopa, kuidut (jopa hake) ja karbonaatti. Häiriötilanteen poistuttua kyseiset saostumat liukenevat ajan oloon normaaliarjossa, mutta pahimmillaan tuotantotappioiden minimoimiseksi mekaaninen puhdistus korkeapainepesulaitteilla on nopein ratkaisu.

Silikaatit ja alumiinisaostumat ovat harvinaisempia, eivätkä niinkään ole ongelmana pohjoismaisilla tehtailla. Laitteistojen puhdistus vaatii yleensä mekaanisen puhdistuksen.

Tehtaiden vesikiertojen sulkeutumisen myötä haihduttamolle tuotavien jätekonsentraattien jatkohaihdutuksessa saatetaan tulevaisuudessa, varsinkin prosessihäiriöiden yhteydessä, kohdata likaantumistapahtumia, joita ei vielä tässä vaiheessa tunneta. TUBEL laitekonstruktiona on tämän hetkisestä laitevalikoimasta kuitenkin sopivin ottamaan vastaa uudet haasteet tälläkin osin.

2.5 Väkevöittimien likaantuminen

Putoavakalvo-tyyppisten väkevöittimien ja superväkevöittimien (tässä yhteydessä kuiva-ainepitoisuuksilla 70–85 %) osalta käytettäessä TUBEL-tyyppisiä haihduttimia ei Kvaernerin toimittamilla laitoksilla ole tähän mennessä kohdattu likaantumisongelmia, joihin ei normaali säännöllisin välein tapahtuva pesu laihennetulla lipeällä olisi riittävä pesumetodi. Kyseisellä kuiva-ainepitoisuusalueella on kriittinen pitoisuus burkeitin saostumispisteen osalta ylitetty. Kalsiumin osalta lämpötila-aluekin alkaa vastata riittävän korkeata deaktivoitumista ajatellen.

Kun mitoituksessa huomioidaan riittävä lipeän kiertomäärä lämpöpintaneliötä kohden, alhainen lämpövuoto ja lipeän jakolaitteiston oikea mitoitus, väkevöittimien pesutarve jää pariin kertaan kuukaudessa.

2.6 Lipeän ominaisuuksista

Haihduttimien puhtaanapysymiseen vaikuttaviin lipeän ominaisuuksiin voidaan sellutehtaalla vaikuttaa monin eri tavoin. Seuraavassa kuitenkin eräitä huomionarvoisia kohtia, jotka edesauttavat haihduttamon käytettävyyttä:

- Lipeän pH mahdollisimman korkea ja vakaa.
- Kuitupitoisuus hallittu, suositusarvo alle 30 mg/l laihalipeän osalta.
- Suovanpoisto kunnollinen, edellyttäen myös jäännösalkalille riittävän korkeata arvoa.
- Lipeäkierron ulkopuolelta tulevien virtojen, mm. valkaisuaitoksen ja mäntyöljykeittämön jäteliuokset, hallittu pumppaus ja pH:n säätö.
- Karbonaatti/sulfaattisuhteen hallinta.
- Pesujen ajoitus.

2.7 Loppusanat

Likaantumisen hallinta haihduttamolla ei ole mitenkään helppo tehtävä, ei laitetoimittajalle eikä varsinkaan käyttäjälle. Runsaista aiheeseen liittyvistä tutkimuksista ja kokemuksen kautta hankituista tietämyksistä huolimatta jokaisella tehtaalla on omat ominaisuutensa, jotka ajan oloon saattavat aiheuttaa yllätyksiä kaikista ennako-odotuksista ja ennakkosuunnitelmista huolimatta. Lisäksi investointivaiheessa on tehtävä ratkaisut mietittäessä likaantumisriskien minimoimista sijoitettavaan rahaan nähden.

Ongelman kokonaishallinta edellyttää yhteistyötä koko selluprosessin osa-alueiden välillä, mikäli likaantumisriskejä halutaan minimoida ja hallita.

2.8 Viiteluettelo

1. Veitola J ja Nurminen K. Uutta mustalipeän haihdutuksessa. Pap. Puu 77(1995):5, 264–265.
2. Frederick WJ ja Grace TM. Scaling in alkaline spent pulping liquor evaporators. Teoksessa: Fouling of heat transfer equipment (Somerscales EFC ja Knudsen JG, toim.), Hemisphere Publishing Corporation, Washington, 1981, s. 587–601.
3. Frederick WJ ja Grace TM. Preventing calcium carbonate scaling in black liquor evaporators. South. Pulp Paper Mfr. 42(1979):8, 22, 24; ja 42(1979):9, 21–29.
4. Wernqvist A ja Olausson L. TUBEL[®] – a new black liquor concentrator technology. 6th International Conference on New Available Technologies, Stockholm, Sweden, June 1–4, 1999, 557–565.

3. SÄHKÖISTEN MENETELMIEN MAHDOLLISUUDET LIKAANTUMISONGELMIEN TORJUNNASSA

Casimir Svensson, Savcor Process Oy

Tämän seminaaripaperin tarkoitus on esittää yhteenvedo sähköisten menetelmien mahdollisuuksista likaantumisongelmien torjunnassa. Tässä esitelmässä ei puututa suoraan sellutehtaan kemikaalikierron likaantumisongelmiin vaan yritetään tuoda esille erityyppisiä sovelluksia likaantumisen torjunnassa.

3.1 Saostuminen

Kiintoaineen saostuminen on ei-toivottu ilmiö, jonka aiheuttavat kiinteät, teräksen pintaan kiinnittyvät partikkelit. Kun riittävä määrä partikkeleita kiinnittyy teräksen pintaan kerros kasvaa ja niin kutsuttu saostuminen on syntynyt. Saostuminen aiheuttaa putkistojen ja sihtien tukkeutumisia ja tämä saa aikaan prosessissa häiriöitä.

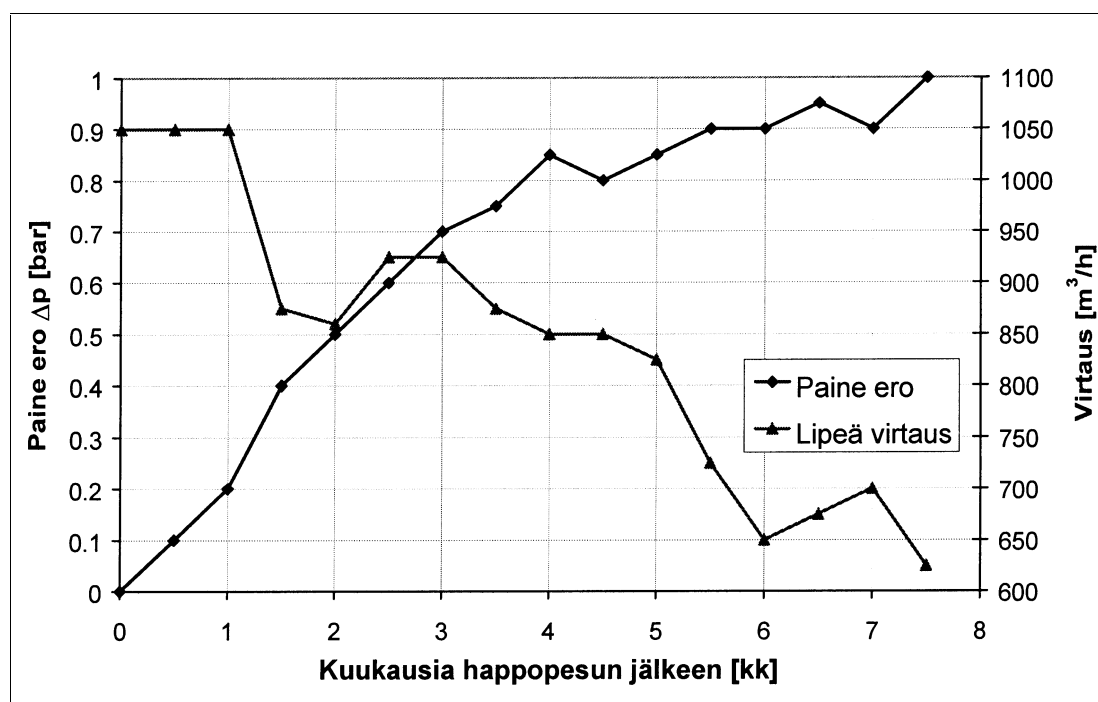
Saostuminen ilmiönä johtuu tosiasiaista että partikkeleilla jotka normaalisti liikkuvat vapaasti lipeässä tai jossain muussa liuoksessa on yleensä sähköinen varaus. Sähköinen varaus voi vaihdella yksittäisen partikkelin pinnalla samoin kuin teräspinnan varaus voi olla erilainen eri olosuhteissa. Jos partikkelin ja teräksen pintavaraukset ovat erimerkkisiä ja riittävän suuria, voivat partikkelit kiinnittyä teräspintaan sähköisen vetovoiman ansiosta.

Jos sähköinen varaus poistetaan partikkeleista, saostumista voidaan ehkäistä. Yksi mahdollisuus on käyttää ulkoista sähkövirtaa muodostamaan sähkökenttää, joka vähentää partikkelien varauksia arvoihin, jotka eivät anna partikkeleille mahdollisuutta kiinnittyä metallipintaan. Tämä tarkoittaa, että pienet partikkelit muodostavat virtauksessa lähiympäristöiden partikkeleiden kanssa flokkeja, joilla ei ole sähköistä pintavarausta. Tästä johtuen suuremmat flokit voivat vapaasti jatkaa lipeävirtauksessa ja olla tarttumatta metallipintaan. Toinen menetelmä on muuttaa suojaavan pinnan ominaisuuksia niin, että saostuminen ei ole mahdollista.

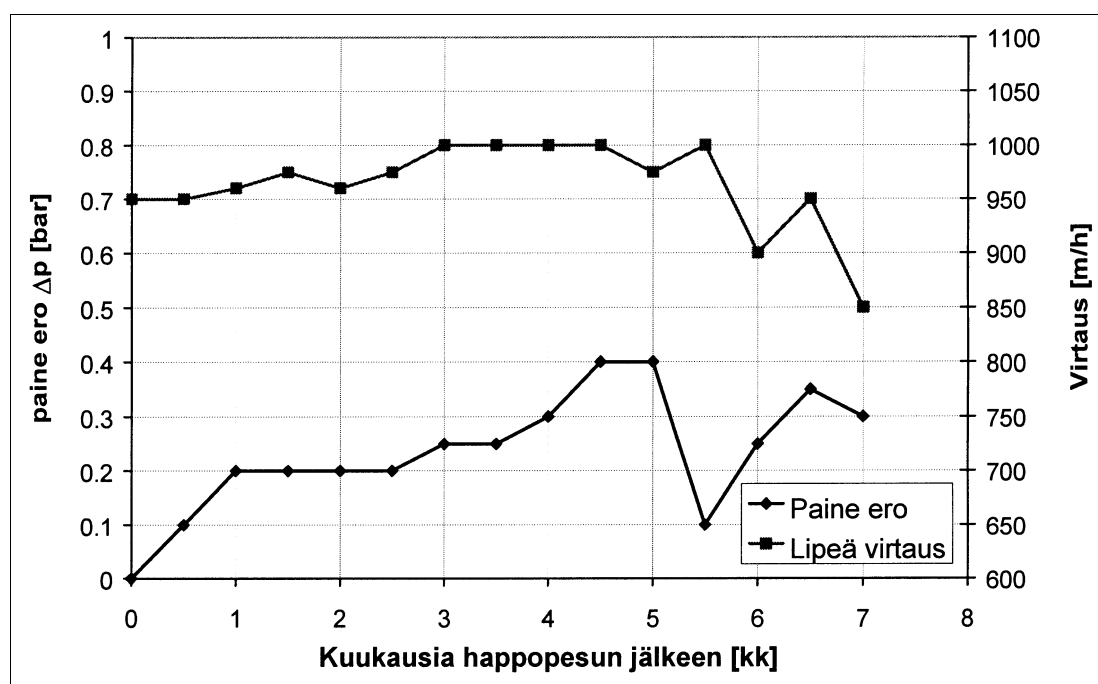
3.2 Jatkuvatoimisen keittimen ”Anti-Scaling”

Sulfaattikeittimissä saostuminen on lähinnä kalsiumkarbonaattia (Ca_2CO_3) ja sellua, joka on kiinnittynyt teräspintaan, lähinnä sihteihin. Keittimessä voidaan saostumista ehkäistä polari-soimalla sihtejä. Tämä tapahtuu niin että sihtien taakse asennetaan katodi ja näin anodinen virta kohdistetaan sihteihin. ”Anti-Scaling”-järjestelmä on keittimessä erillinen piiri, joka kohdistaa virtaa ainoastaan saostumiselle alttiille alueelle. Näin ”Anti-Scaling”-järjestelmää ei pidä sekoittaa anodiseen suojaukseen. On kuitenkin todettu, että anodinen suojaus monessa tapauksessa on edesauttanut sihtien puhtaanapitoa.

Eräissä keittimissä todettiin sihtien tukkeutumista joka aiheutti prosessissa häiriöitä epäta-saisen ja aikanaan heikkenevän lipeäkierron muodossa. Sihtien tukkeutumista voitiin seurata sihtien yli painehäviöinä. Kuvista 3.1 ja 3.2 voi tarkastella painehäviöitä ennen Anti-Scaling-järjestelmän asentamista ja sen jälkeen. Myös virtausmäärät ovat esitetty.



Kuva 3.1. Sihtien yli mitattu paine-ero (Δp) ja virtaus ennen Anti-Scaling-järjestelmän asennusta. Tuotanto 738 ADt/d.



Kuva 3.2. Sihtien yli mitattu paine-ero (Δp) ja virtaus Anti-Scaling-järjestelmän asennuksen jälkeen. Tuotanto 825 ADt/d.

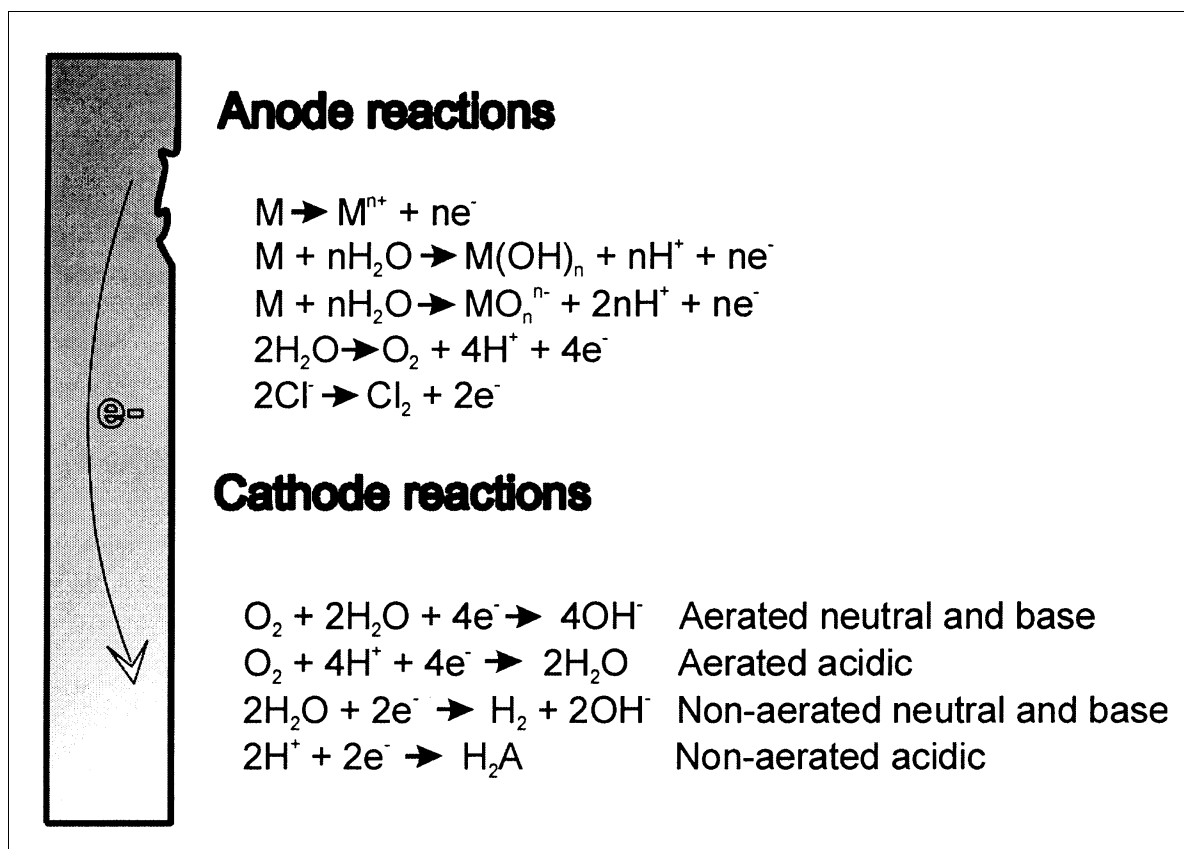
Saostuman poistaminen oli ennen Anti-Scaling-järjestelmän asentamista hyvin vaikeaa. Tämä johtui saostumakerroksen kovuudesta ja siitä miten tiukasti se oli kiinni sihteissä. Kerrostuman arvioitu paksuus oli 7–8 mm. Järjestelmän asennuksen jälkeen kerrostuma oli pehmeä ja helposti poistettavissa ja sen arvioitu paksuus 2–3 mm. Tehdas ilmoittaa että järjestelmän myötä sihtien puhtaanapysymisen ohella myös ajo on tasaisempaa ja että pumppauskustannukset ovat huomattavasti pienentyneet.

Monessa keittimessä ja imeytimessä on myös todettu, että sihtien likaantuminen on anodisen suojausjärjestelmän myötä vähentynyt huomattavasti ja että lipeäkierrot keitinympäristössä toimivat tasaisemmin.

3.3 Mikro-organismien kasvunesto paperikoneella

Paperikoneen vesikiertojen sulkeutumisen myötä ongelmat mikro-organismien kanssa ovat kasvaneet huomattavasti. Mikrobin lisääntyminen kierroissa on aiheuttanut kasvavaa limaongelmaa paperikoneella. Mikrobikasvun aiheuttamia ongelmia ovat lähinnä laatuongelmat (katkot, ”pin-holes”), lisäkemikaalien käyttö ja pesukustannukset. Jo nyt ollaan rajoittamassa biosidien käyttöä. Tämän ongelman ratkaisemiseksi kehitettiin sähköinen menetelmä, jolla ehkäistään mikrobien kasvua teräksen pinnalla.

Pelkistetysti ideana on johtaa sähköä metallista elektrolyyttiin vaihtelevalla virrantiheydellä siten, että elektrodilla tapahtuvat sähkökemialliset reaktiot muuttuvat jatkuvasti (vrt. kuva 3.3). Kun elektrodireaktiot muuttuvat sekä laadultaan että voimakkuudeltaan, niiden lopputuotteiden aiheuttama pH:n muutos pinnan välittömässä läheisyydessä voi tehdä olosuhteet mikrobeille epäsuotuisiksi. Esimerkiksi katodireaktion voimistuminen tietyllä potentiaalialueella vaikuttaa suoraan hapen pelkistysreaktioiden seurauksena syntyvien hydroksidi-ionien konsentraatioon. Kun muutos on jatkuvaa, estetään myös tiettyihin oloihin sopeutuvien mutaatioiden kasvu.



Kuva 3.3. Teräspinnalla tapahtuvia elektrokemiallisia reaktioita virran napaisuutta vaihdettaessa.

Sähkökäsittelyn virrantiheyden vaihtelussa on käytännössä kolme päämuuttujaa, jotka säätelevät virrantiheyden ja potentiaalin muutoksia koekappaleen pinnalla. Eri materiaaleille ja eri olosuhteille vaaditaan erilainen parametriyhdistelmä parhaan kasvustonestotehon saavuttamiseksi.

Sähkönsyöttöä varten säiliöön asennetaan suojattavasta kohteesta eristetyt virransyöttöelektrodit, syöttöä ohjataan pinnan sähkökemiallista potentiaalia mittaavien vertailuelektrodien avulla ja syötettävä virta on tasavirtaa. Kuvat 3.4–3.6 osoittavat miten sähköllä voidaan torjua mikrobien kasvua.



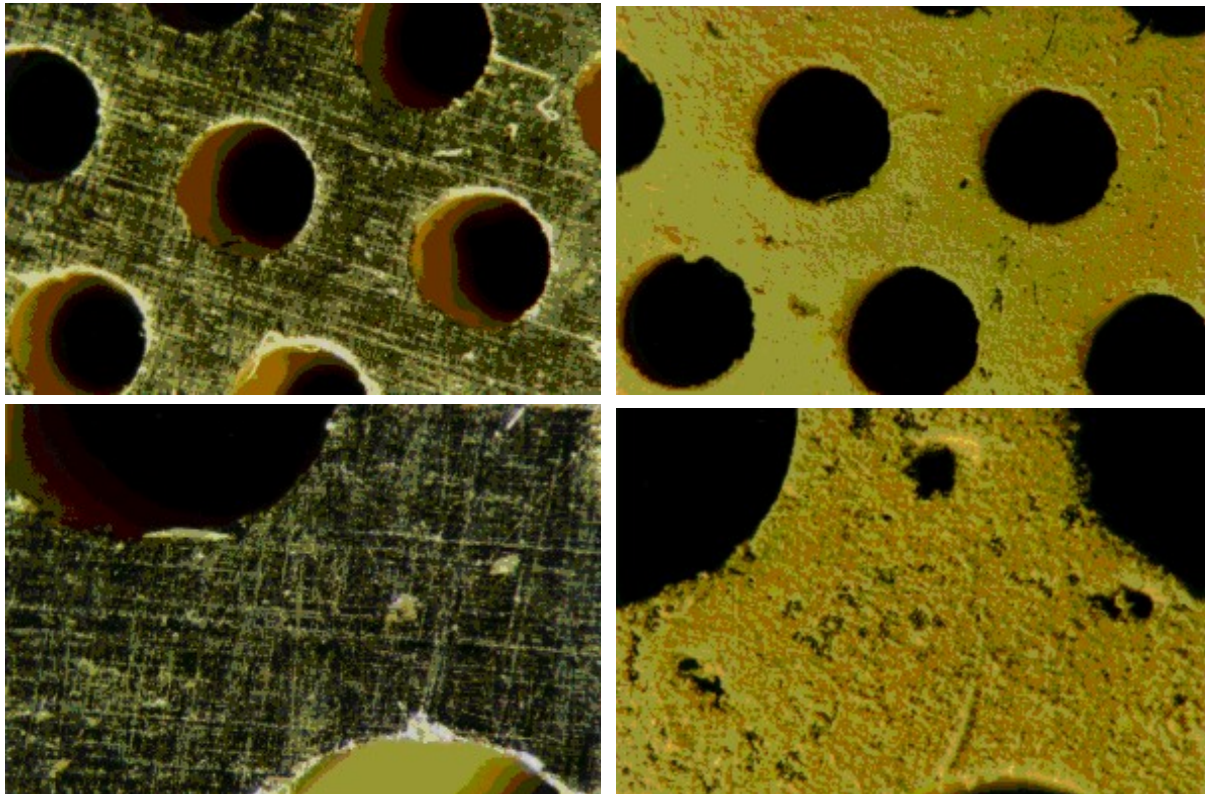
Kuvat 3.4 ja 3.5. Sähköllä käsitelty säiliö (vas.) ja säiliö normaalissa tilassa (oik.).



Kuva 3.6. Valokuva testilaitteistosta missä vasemmanpuoleiset koepalat ovat sähkökäsittelyjä, mutta oikeanpuoleiset eivät ole.

3.4 Happivalkaisu

Happivalkaisun jälkeisessä pesurummussa saostuman esto toimii periaatteella joka muistuttaa mikrobien kasvunestoa. Myös tässä sovellutuksessa hyödynnetään teräspinnan muuttuvia ominaisuuksia likaantumisen estossa. Saostunut kerros on lähinnä oksalaattia. Saostumisen vähentymisen myötä voidaan odottaa että pesutehokkuus kasvaa ja näinollen myös pesutulos paranee. Kuvista 3.7–3.10 havaitaan miten sähköön avulla voidaan pitää rumpu puhtaana. Kuvat ovat otettu 5 viikon käytön jälkeen.



Kuvat 3.7–3.10. Sähköllä käsitelty rumpu (vasemmanpuoleiset kuvat) ja rumpu normaalissa tilassa (oikeanpuoleiset kuvat).

3.5 Sähkökemiallinen flokkaus

Sähkökemiallisessa saostumanestossa liuos käsitellään sähköllä johtamalla se kokonaisuudessaan tai osittain sähkökentän läpi. Sähkökenttä muodostetaan sähkökennossa kahden erinapaisen elektrodin väliin.

Inertin kennon sähkökentässä liuoksen partikkelien sähköinen varaus eli zeta-potentiaali purkaantuu ja partikkelien väliset sähköiset repulsiovoimat pienenevät. Sähköisesti neutraalimmat partikkelit pystyvät siis helpommin flokkaantumaan yhteen. Yhteenliittymisen seurauksena syntyy suurempi, yhtenäinen partikkelikonglomeraatti, joka laskeutuu nopeammin selkeyttimessä. Toisaalta suuremman partikkelin poikkipinta-alan ja massan suhde on pinnoille saostumisen kannalta epäedullisempi kuin pienemmillä partikkeleilla, seikka josta on hyötyä esim. lämmönsiirtopintojen sähköisen puhtaanapidon sovellutuksissa.

Reagoivan kennon sähkökenttä liuottaa kennon anodielektrodilta positiivisesti varautuneita metalli-ioneja. Reaktiiviset metalli-ionit voivat muodostaa liukenemattomia yhdisteitä liuoksen ionien kanssa (esim. rautafosfaatit) tai elektrodireaktioiden tuloksena muodostuu metalli-hydroksidiflokkeja, joihin liuoksen epäpuhtaudet tarttuvat. Toimintamallit ovat samoja kuin esim. alumiini- tai rautapohjaisia flokkulantteja käytettäessä, mutta suoraan liuokseen sähköisesti liuotettu metalli-ioni on reaktiivisempi. Samalla vältetään kuormittamasta prosessia flokkulantin kantaja-ainekomponentilla. Reagoivan kennon vaikutus on kaksiosainen, sillä elektrodin liukenemisen ohessa tapahtuu myös vastaavaa konglemeraatiota kuin inertissä kennossa.

3.6 Sähköiset menetelmät sellutehtaan kemikaalikierrossa

Sellutehtaan kemikaalikierrossa sähköisiä menetelmiä puhtaanapidossa voitaisiin käyttää esimerkiksi viherlipeän selkeyttämisessä. Soodakattilaprosessin optimoiminen voi myös ratkaista tulistinalueen tukkeutumista. Kehitteillä oleva tulistinalueen tahma-anturi voisi antaa tietoa eri prosessiolosuhteiden vaikutuksesta tukkeutumiseen.

Kiintoaineen erottaminen viherlipeästä edesauttaisi putkistojen aukipitämisessä. Tässä tapauksessa sähkökemiallinen flokkaus olisi mahdollinen keino parantaa viherlipeän selkeytystä. Suurentamalla kiintoainekonglemeraatteja niitä on helpompi erottaa suodatuksessa.

Soodakattilan tukkeutuminen johtuu tiettyjen ainesosien kosteudesta ja näinollen savukaasujen mukana kulkevalla kiintoaineella on taipumus tahmutua tulistinputkiin. Monitoroimalla soodakattilan tulistinaluetta tahma-anturilla on mahdollista löytää ajomalleja jotka eivät aiheuta nk. ”carry-over”-vaikutusta. Tämä perustuu jo varhaisessa vaiheessa tulevaan tietoon tahmutumisesta.

4. SOODAKATTILAN LIKAANTUMINEN

Mikko Hupa, Åbo Akademi

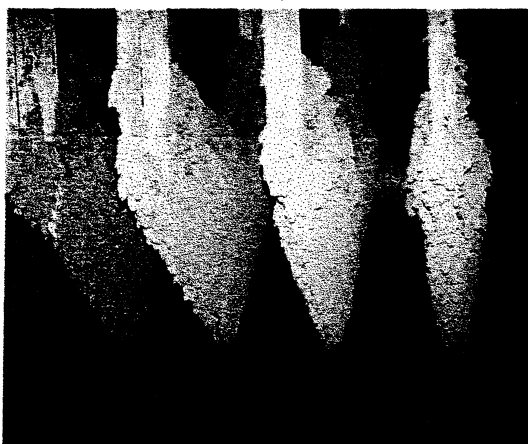
Åbo Akademin tiimi

Rainer Backman
Bengt-Johan Skrifvars
Mikael Forssén
Tarja Tamminen

Yhteistyö

Andritz-Ahlstrom
Kvaerner Pulping
Metsä-Botnia
Dekati
Suomen Soodakattilayhdistys

- **Missä likaantumista?**
Pölykerrostumat kattilan eri pinnoilla
- **Mikä likaa?**
Karkea ja hieno pöly
- **Miksi likaa?**
Pölyn sulaminen ja tarttuminen
- **Mitkä aineosat kriittisiä?**
Kalium, kloori & ennustaminen
- **Uutta: pölyn on-line-mittaus**
Nuohottavan pölyn määrä



Pedersen et al. (1995)

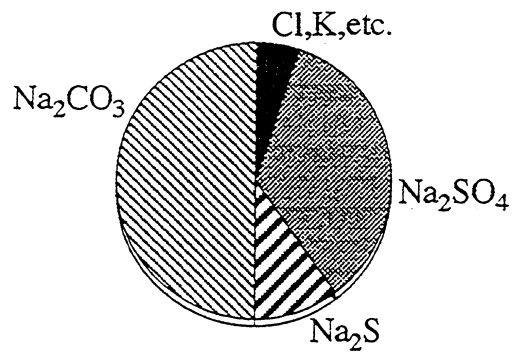
**Deposit Formation on
Heat Exchanger Surfaces**



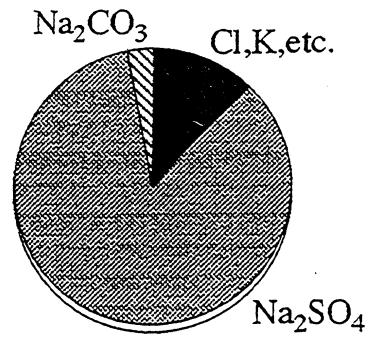
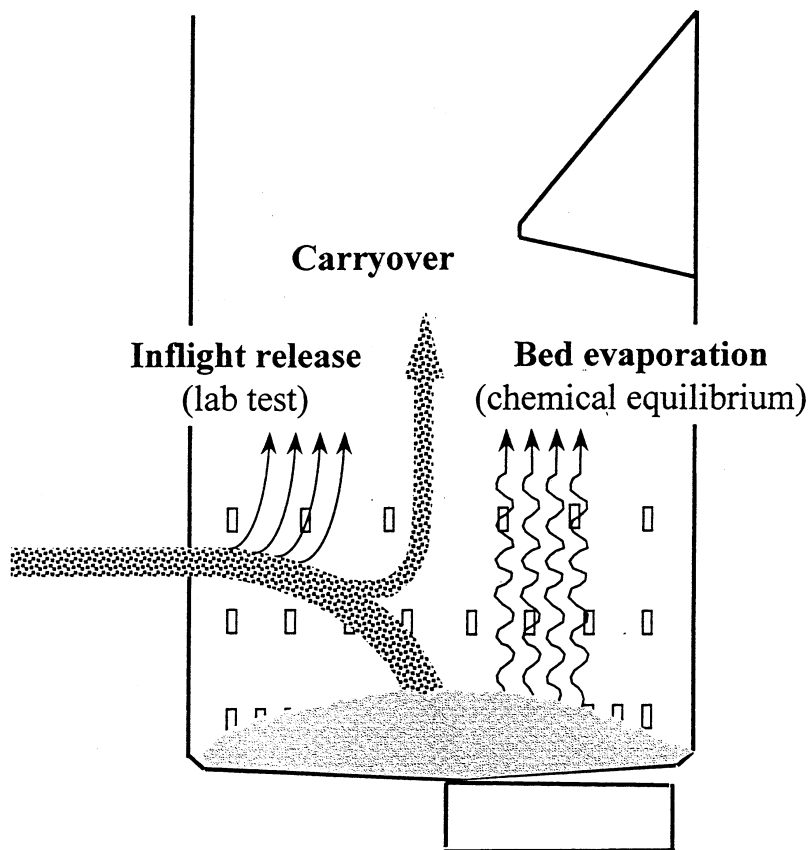
**Decrease in Efficiency
Unscheduled Shutdowns
Corrosion**

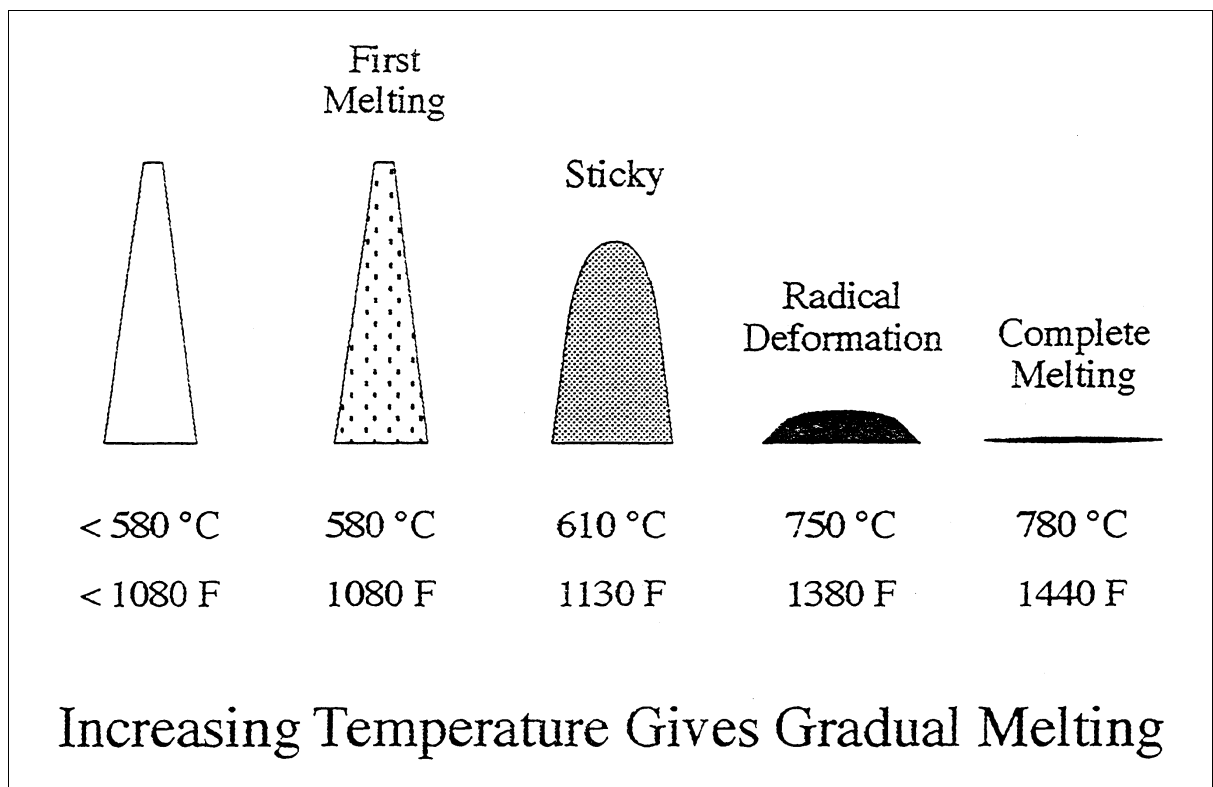
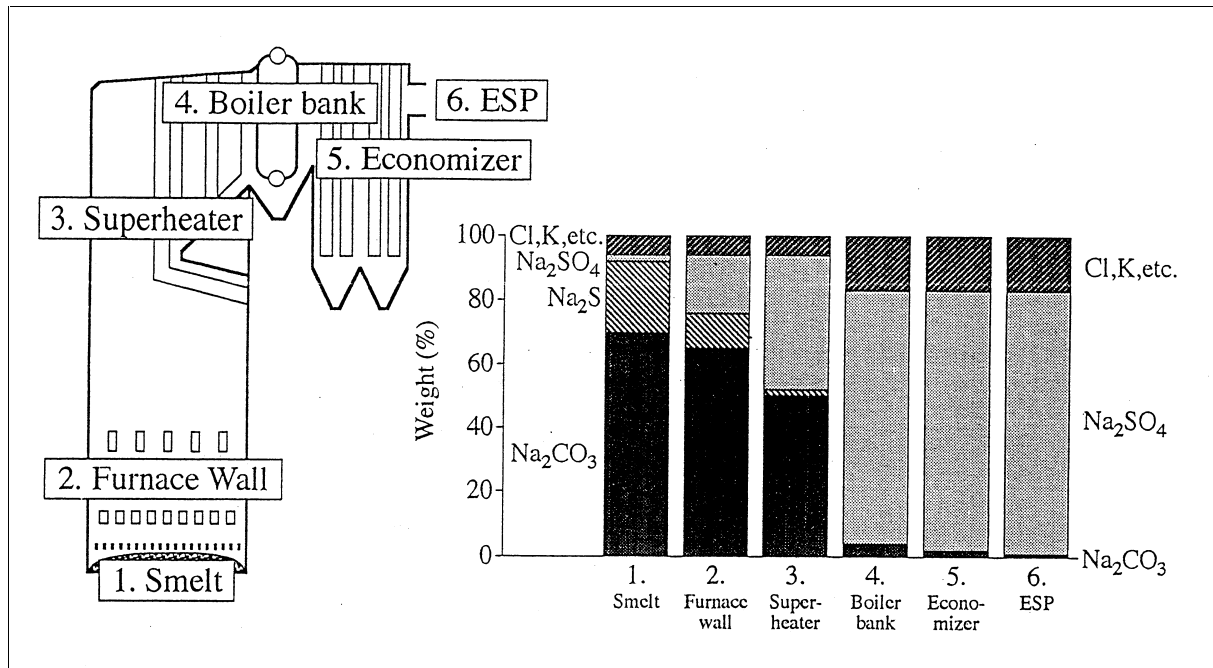
Carry Over

- BL droplet residues entrained in the flue gas
- Diameter 100 - 1000 μm

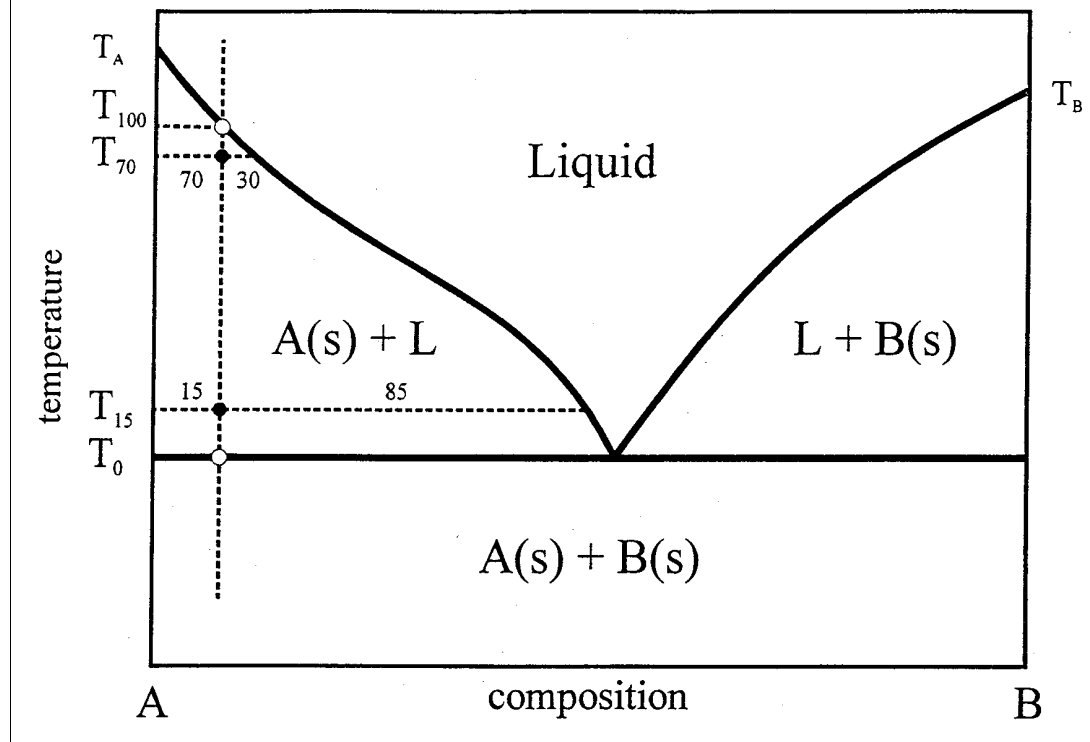
**Condensed Fume**

- Dust originating from alkali compounds volatilized in the furnace
- Diameter 0.5 - 1 μm

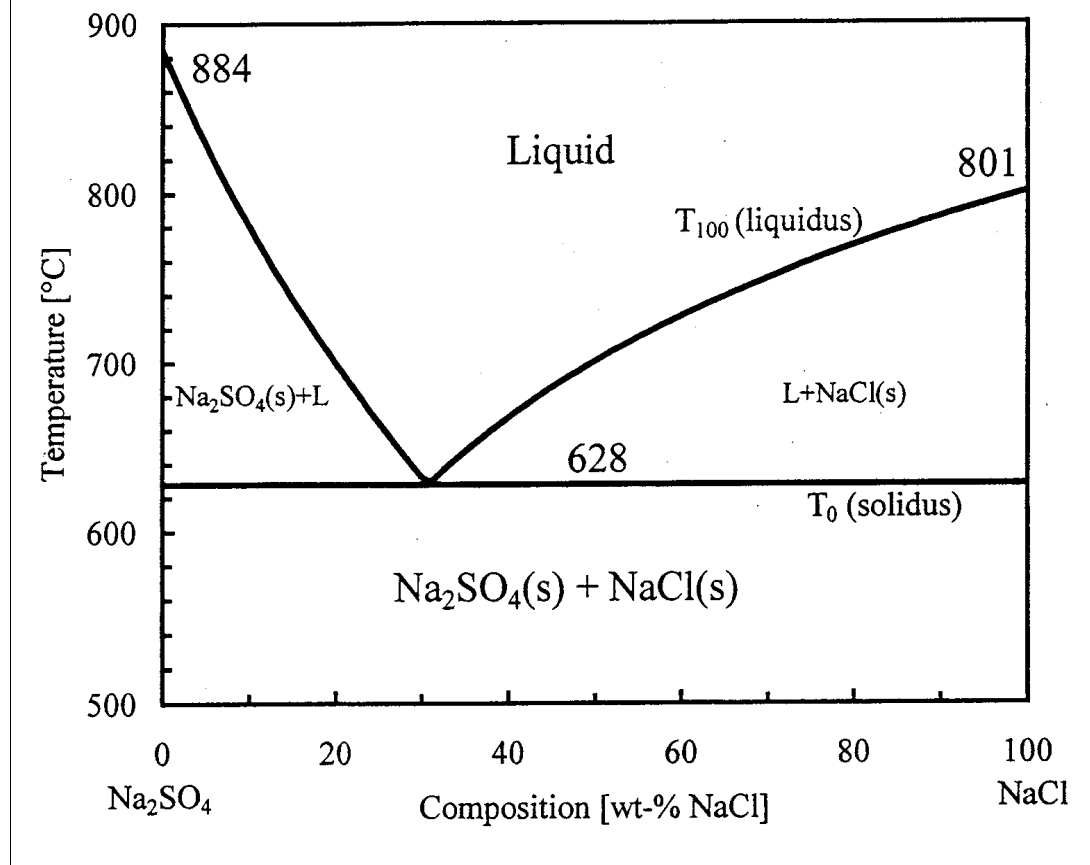
**Flue Gas Dust Components****Dust formation in the recovery boiler**

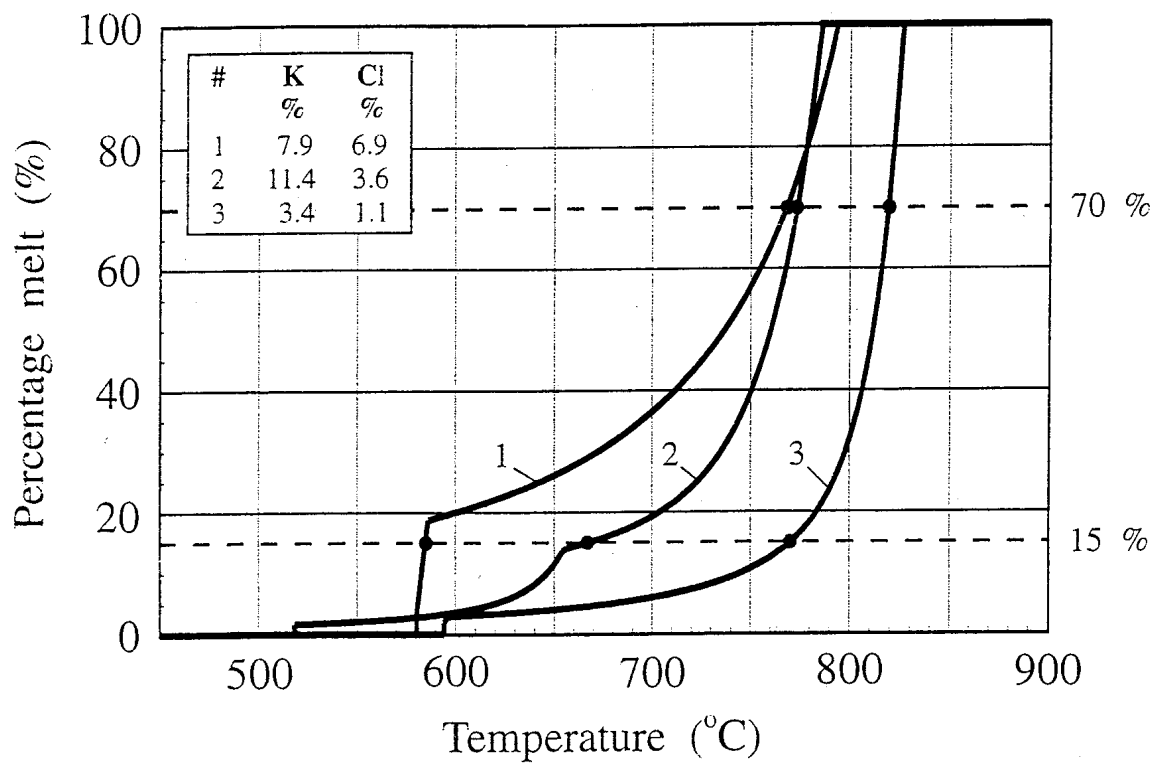
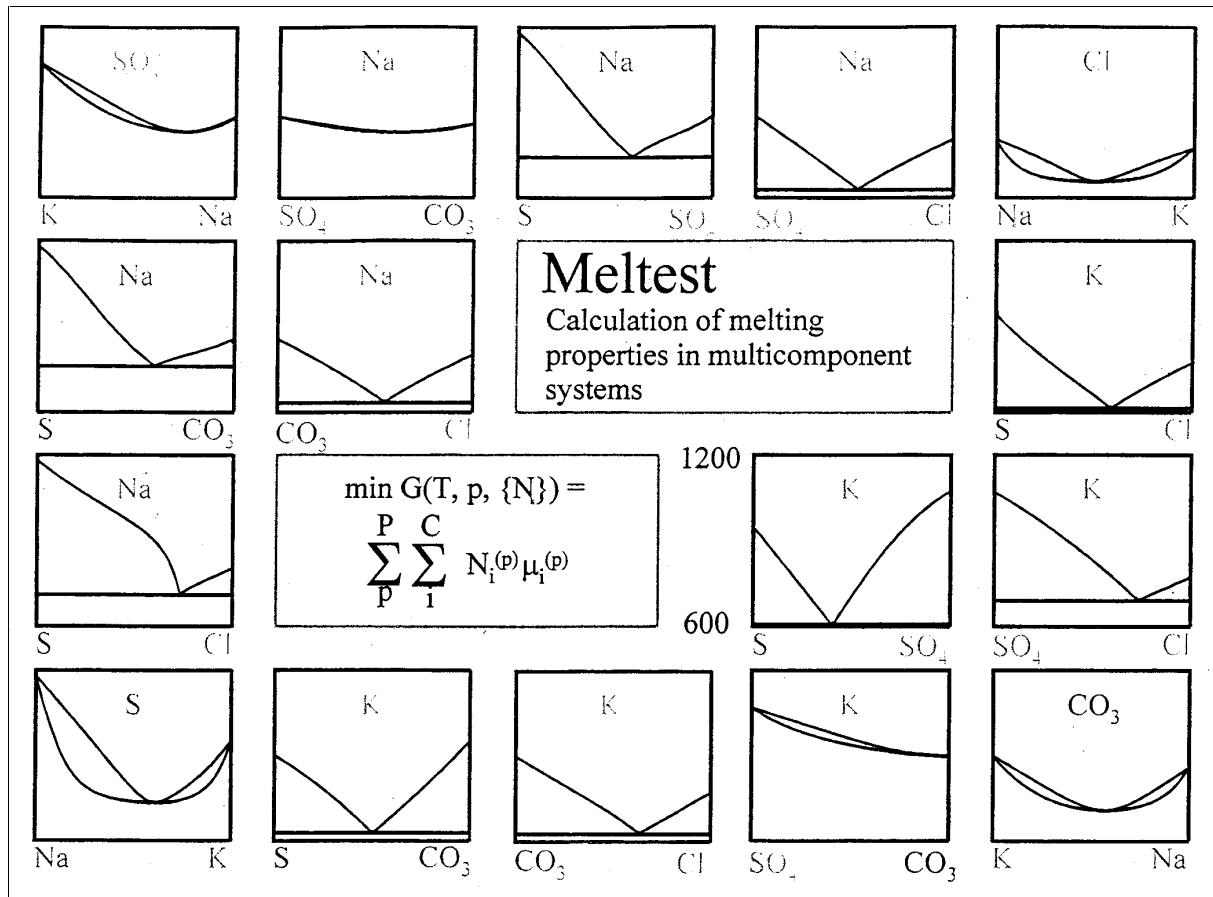


Lever rule in eutectic binaries

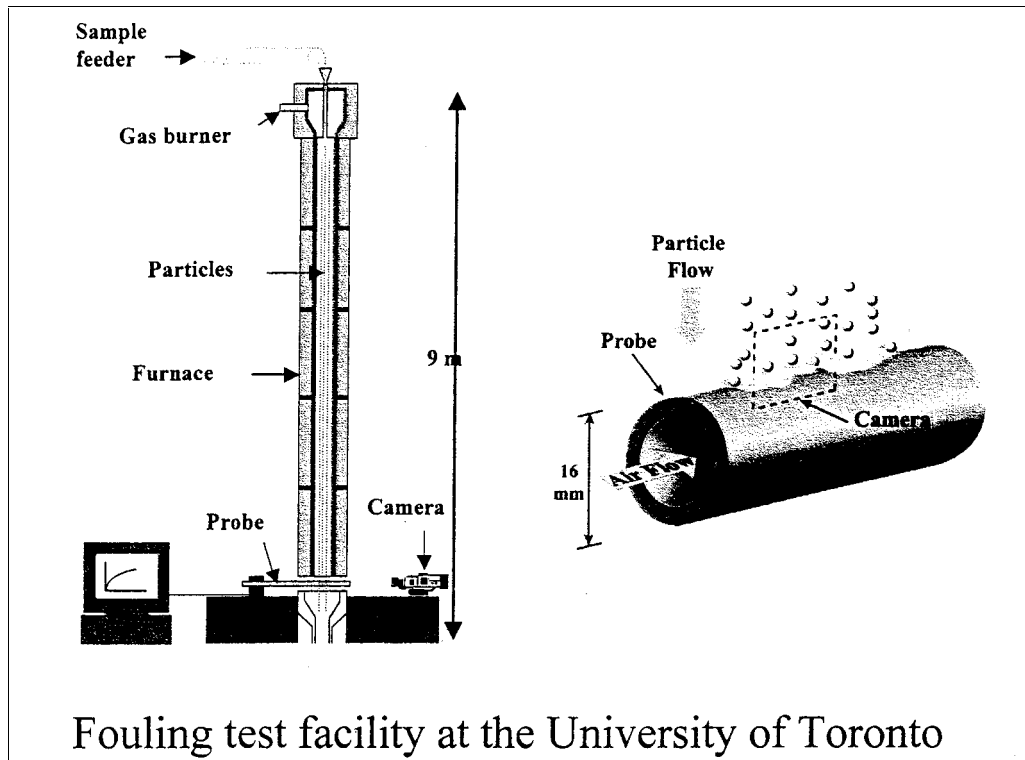


Calculated Na_2SO_4 -NaCl (MeltEst)



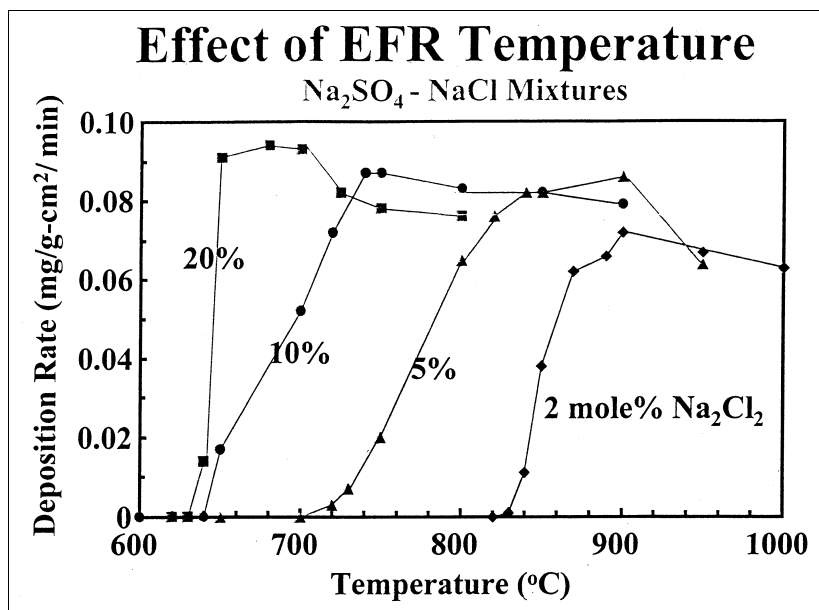


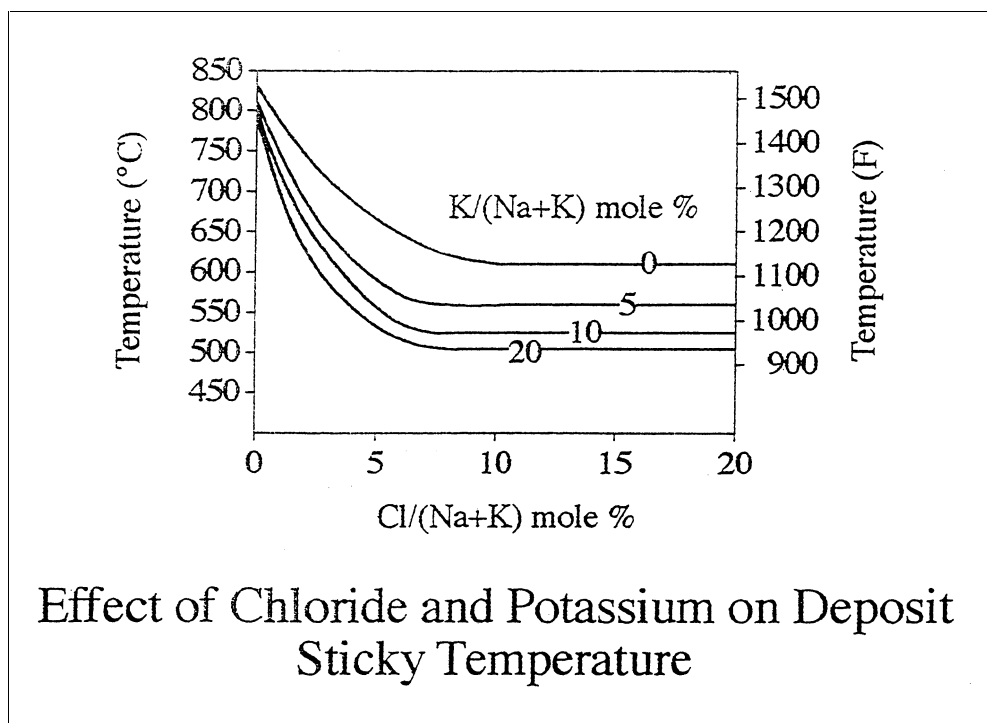
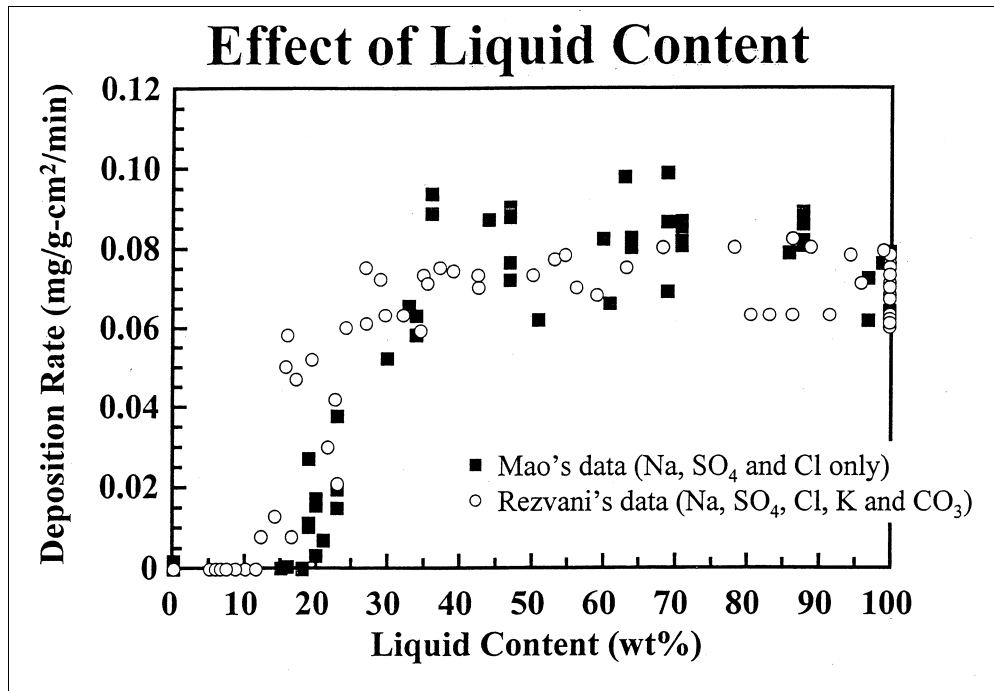
Percentage Melt vs. Temperature for Sulfate/Chloride Deposits



Test Conditions

EFR temperature:	800°C
Gas velocity:	1.8 m/s
Probe temperature:	500°C
Total feed amount:	50 g
Particle feed rate:	2.0 g/min
Gas velocity:	1.8 m/s
Particle size:	150 - 300 μm (260 μm median)



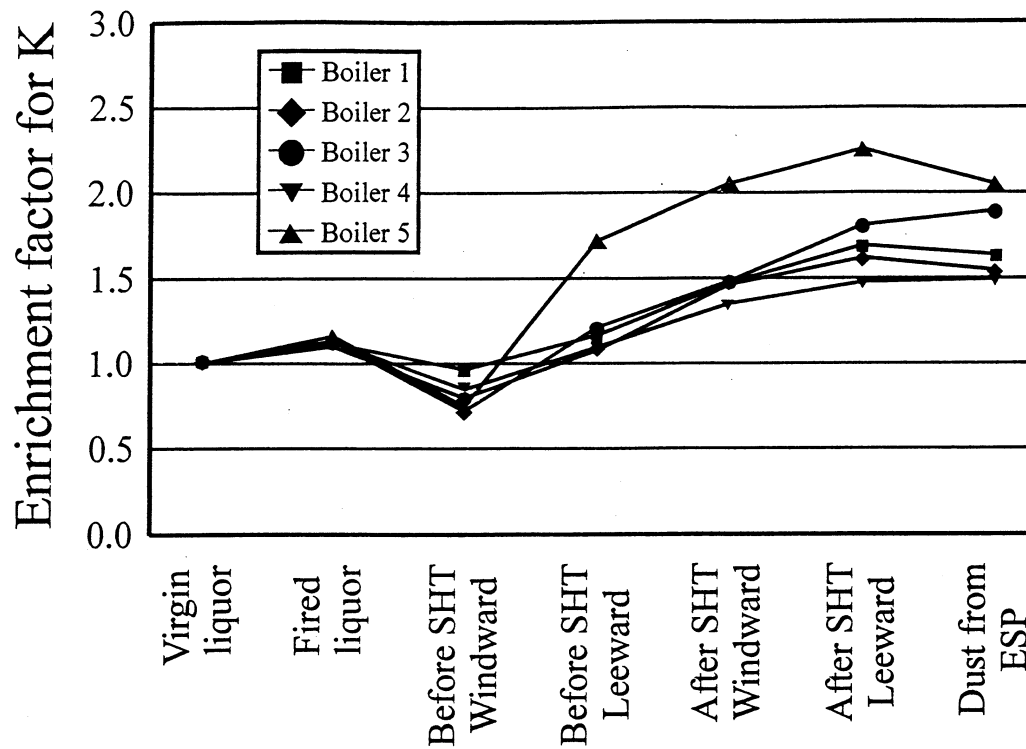


Enrichment Factor for Potassium

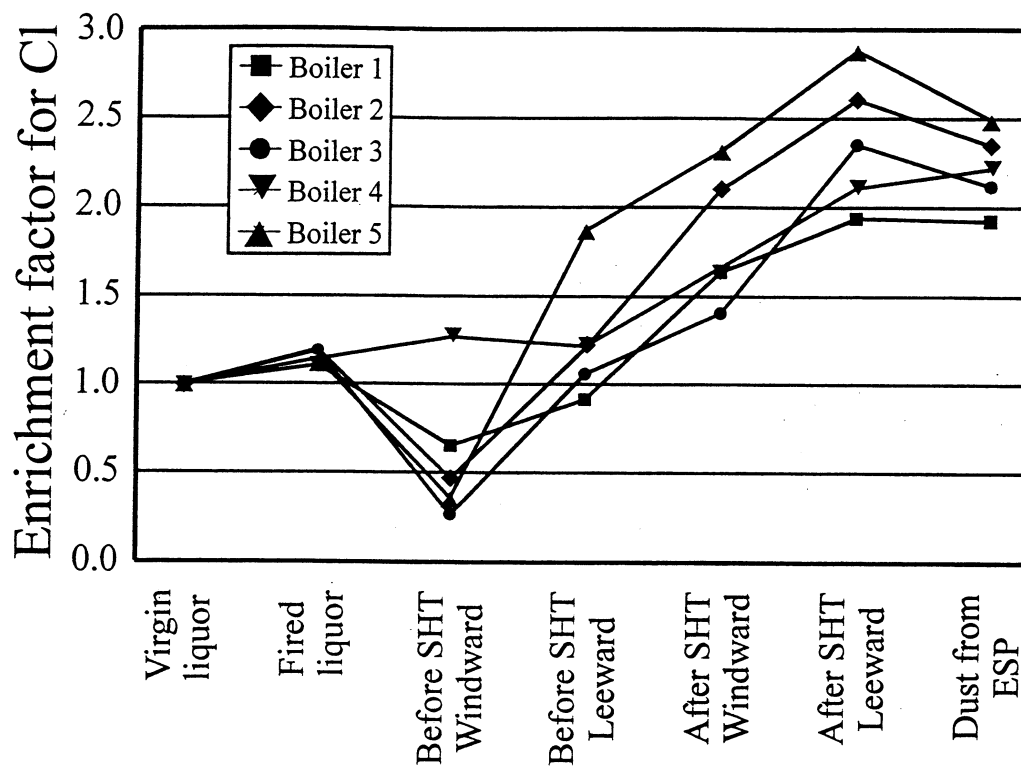
$$EF_K = \frac{(K/(Na+K))_{\text{in dust}}}{(K/(Na+K))_{\text{in BLS}}}$$

$$\left. \begin{matrix} EF_K \\ EF_{Cl} \end{matrix} \right\} \approx 1.5 - 2.5$$

Enrichment of potassium at different locations



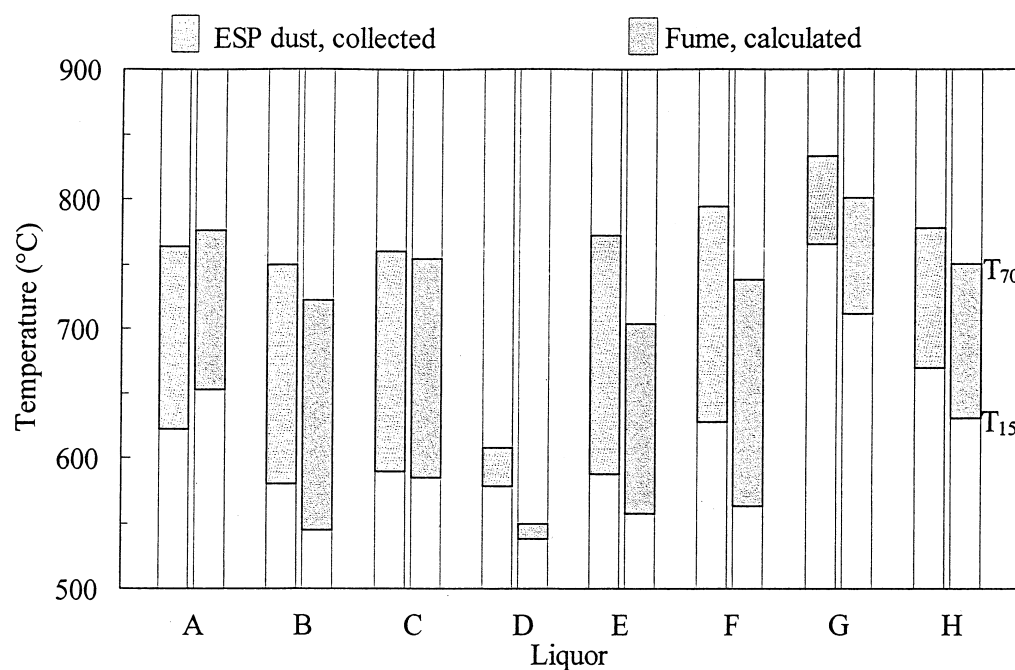
Enrichment of chlorine at different locations



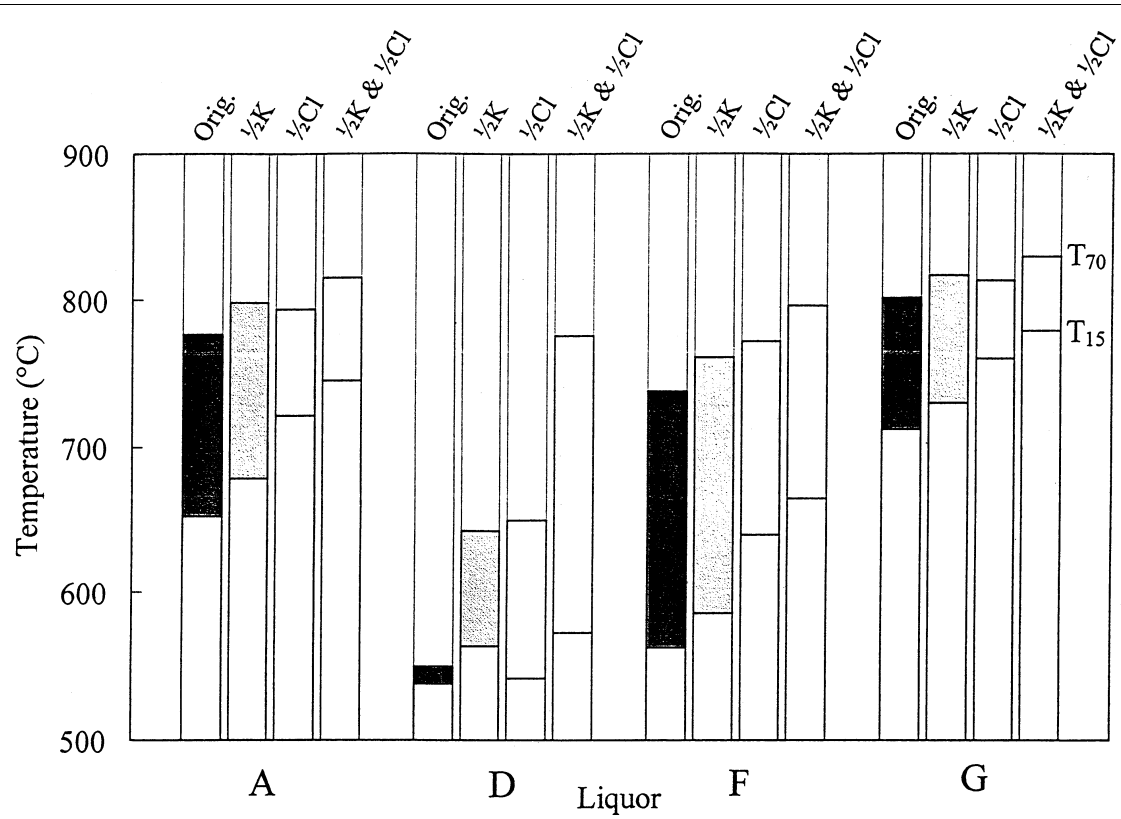
Elemental analysis of the studied liquors weight % BLS

Sample	C	H	Na	K	S	Cl	N	O *
A	32.3	3.3	21.4	2.3	5.0	0.7	0.1	34.9
B	31.9	3.1	20.5	2.4	5.6	0.8	0.1	35.6
C	32.1	3.2	20.6	2.3	5.8	0.8	0.1	35.1
D	32.3	3.3	21.6	1.7	4.4	3.7	0.1	35.1
E	33.4	3.5	20.3	1.4	4.4	1.1	0.1	35.8
F	35.2	3.7	19.0	1.5	4.1	0.8	0.2	35.8
G	30.7	3.1	20.2	1.1	7.1	0.3	0.1	37.4
H	30.8	3.1	19.3	3.1	5.3	0.4	0.1	38.0

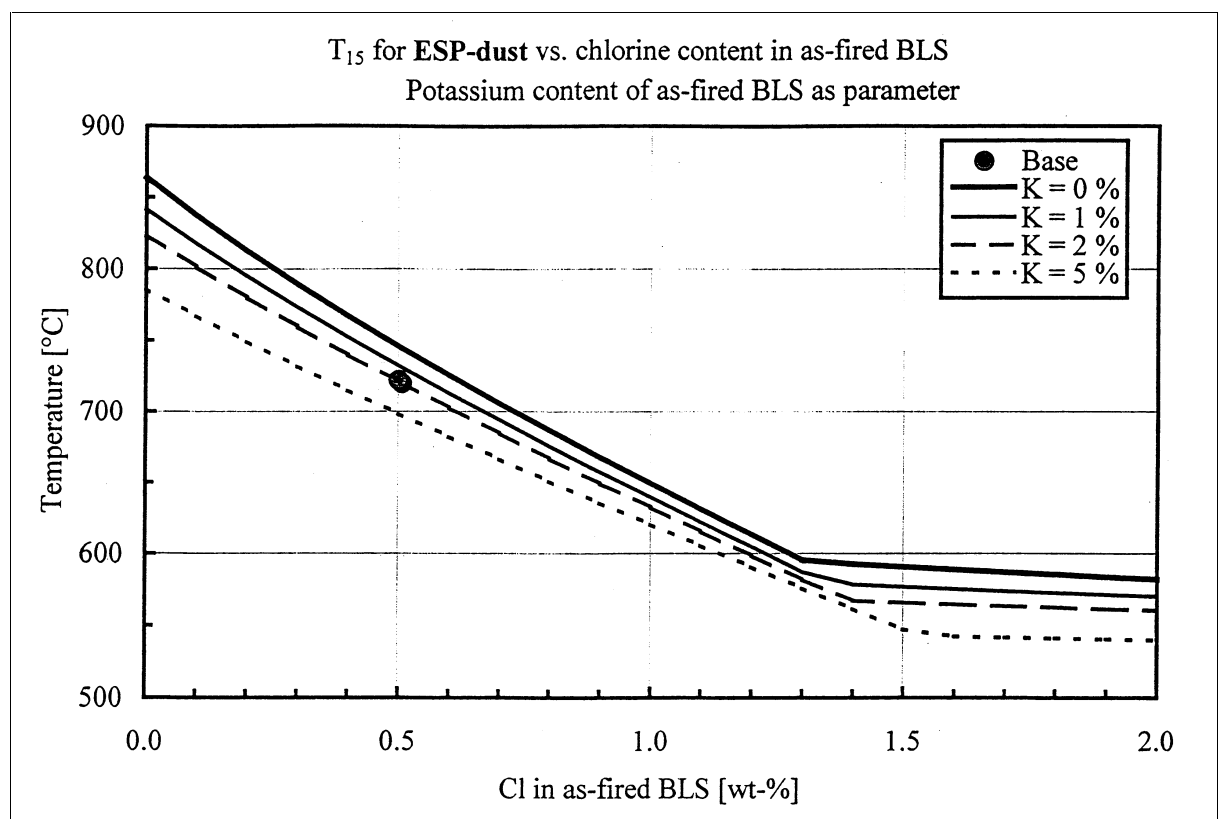
* oxygen by balance



The critical melting range between T_{sticky} and T_{flow} for collected ESP dust and calculated Fume at “hot furnace” conditions



The critical melting range between T_{sticky} and T_{flow} for Fume when halving K and/or Cl content

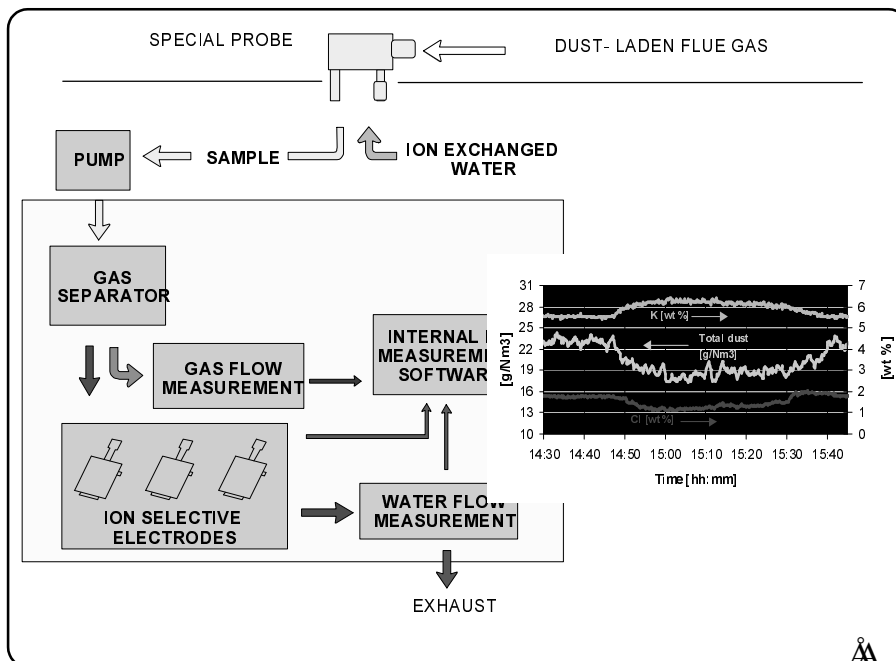


Monitoring Sootblowing Performance

- Sootblower operations recorded
- Total dust concentration measured
- $\Rightarrow$ Sootblowing performance monitored

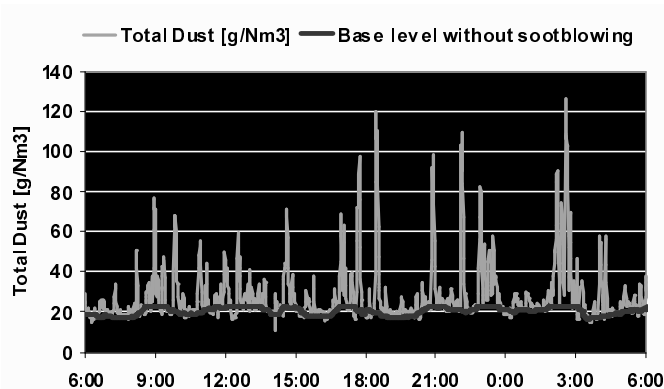
Dust Monitoring System

- Special probe
- Continuous measurement of Na^+ , K^+ , Cl^- from the flue gas
- On-line results:
 - Total dust (g/Nm^3 dry gas)
 - K and Cl in the dust (K wt %, Cl wt %)

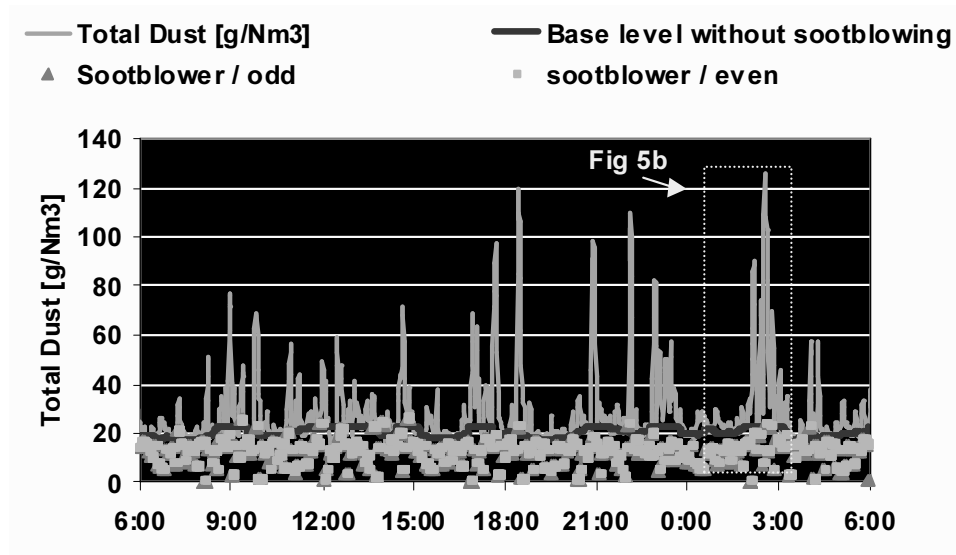


Share of Sootblown Dust

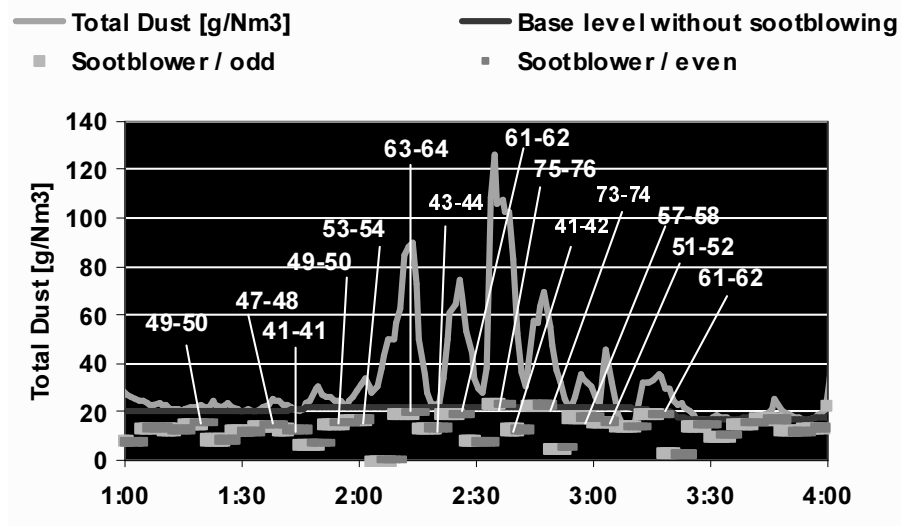
- Base level: Dust concentration in flue gases without dust from surfaces



Sootblowing Sequence



Individual Sootblower-pairs

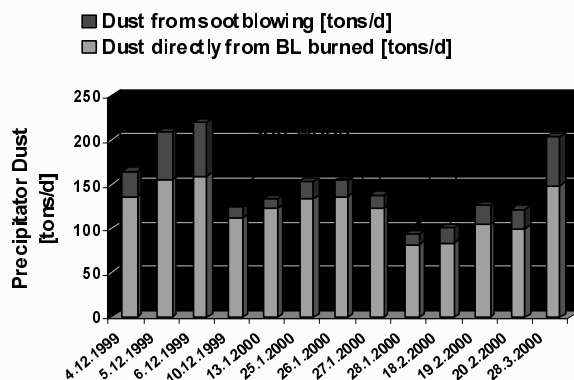


Sootblower map and sootblowing sequence

1 6	9 3	19 2	35 3	41 12	45 15	59 3	61 3	73 3
2 6	10 3	20 2	36 3	42 12	46 15	60 3	62 3	74 3
		21 3			17 12			
		22 3			18 12		63 3	75 3
3 3	11 3	23 2	37 5	43 11			64 3	76 3
4 2	12 3	24 2	38 5	44 11	47 15			
				29 11	48 15		65 1	77 1
				30 11	49 12		66 1	78 1
5 6	13 3	25 6	39 13		50 12			
6 6	14 3	26 6	40 12		51 15		67 1	79 1
			33 14		52 15		68 1	80 1
			34 14					
7 6	15 6	27 9			53 15		69 1	81 1
8 6	16 6	28 9			54 15	57 3	70 1	82 1
					58 3			
					55 12		71 1	83 1
					56 11		72 1	84 1

- Bold= number of sootblower
 - normal= frequency of the sootblower per sootblowing sequence

Total Amount of ESP Catch



Conclusions

- Sootblowing performance was successfully monitored
- The system was sensitive to rapid changes
- The share of sootblown dust: 9-28 % of total ESP catch
- Recycled ESP catch: 5.3-9.5 % of BLS load
- On-line dust measurements help to improve boiler performance

5. SULAN LIUOTUKSEEN JA VIHERLIPEÄLAITTEISIIN LIITTYVÄT LIKAANTUMISONGELMAT

Keijo Salmenoja, Kvaerner Pulping Oy

5.1 Johdanto

Pirssoniittisaostumat ovat kiusallinen ongelma viherlipeän prosessoinnissa. Ongelman laajuus riippuu pääosin pirssoniitin liukoisuudesta, mutta myös viherlipeälaitteiston suunnittelusta ja säätöjärjestelmästä. Pirssoniitti, joka on natriumkarbonaatin (Na_2CO_3) ja kalsiumkarbonaatin (CaCO_3) kaksoissuola ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), on niukkaliukoisin yhdiste viherlipeässä ja saostuu siten aina ensimmäisenä. Kaikki muut viherlipeän komponentit ovat liukoisempia kuin pirssoniitti.

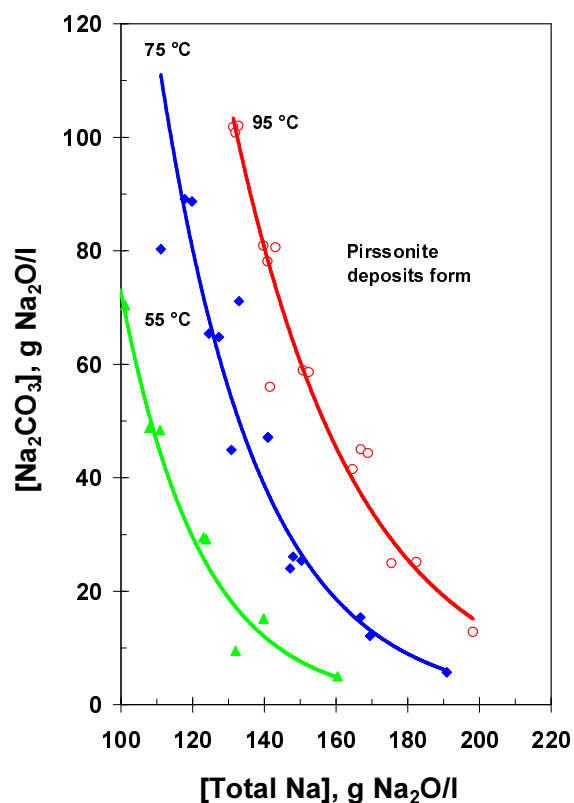
Pirssoniittisaostumat saattavat aiheuttaa tukkeutumia viherlipeälinjastoissa ja runsaita kerrostumia liuotussäiliössä. Kerrostumat liuotussäiliön sekoittajissa saattavat aiheuttaa sekoittajien moottorien ylikuormittumista, huonoa sekoituvuutta ja voivat jopa johtaa soodakattilan alasaajoon. Tällöin syntyy helposti suuria kustannuksia ja tuotannonmenetyksiä. Pirssoniitistä aiheutuvat ongelmat olisi siis syytä hoitaa jo ennen niiden syntymistä.

5.2 Pirssoniitin muodostuminen

Pirssoniitti ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) on natriumkarbonaatin (Na_2CO_3) ja kalsiumkarbonaatin (CaCO_3) kaksoissuola, joka muodostuu yli 35 °C:n lämpötiloissa liuoksissa, jotka sisältävät korkeita pitoisuuksia Na_2CO_3 ja muita natriumsuoloja sekä CaCO_3 tai jonkin muun kalsiumionilähteen [1]. Ratkottaessa pirssoniittiongelmia on tärkeää tietää pirssoniitin liukoisuusraja ja miten lämpötila sekä Na_2CO_3 :n ja muiden Na-suolojen pitoisuus vaikuttaa liukoisuuteen. Pirssoniittisaostumat syntyvät kokonaisalkalipitoisuuksilla (TTA), jotka vastaavat Na_2CO_3 :n liukoisuusrajaa natriumsuolaliuoksissa CaCO_3 :n läsnäollessa. Pirssoniittisaostumat syntyvät, kun natriumia (Na^+), kalsiumia (Ca^{2+}) ja karbonaatti-ioneja (CO_3^{2-}) sisältävää sulaa liuotetaan.

Kuvassa 5.1 on esitetty kolmella eri lämpötilalla pirssoniitin liukoisuus viherlipeän eri kokonaisnatriumin (Na_{tot}) ja Na_2CO_3 :n pitoisuuksilla. Liukoisuuskäyrien yläpuolella pirssoniittisaostumia syntyy. Käyrien alapuolella pirssoniitti on liukoista ja saostumia ei tällöin muodostu. Kuvasta nähdään myös, että lämpötilan lasku alentaa pirssoniitin liukoisuutta, jolloin viherlipeän lämpötilan lasku saattaa myös aiheuttaa pirssoniittisaostumia. Tämä ongelma esiintyy pääasiassa viherlipeälinjastoissa.

Pirssoniitin saostumisen kannalta tärkeimpiä suureita viherlipeässä ovat kokonaisnatriumin ja natriumkarbonaatin määrät. Kuvassa 5.1 olevan 95 °C:n käyrän mukaan pirssoniitti alkaa saostua liuottajassa kokonaisnatriumin (Na_{tot}) arvoilla 130–150 g $\text{Na}_2\text{O}/\text{l}$.



Kuva 5.1. Lämpötilan vaikutus pirssoniitin liukoisuuteen [1].

Pirssoniitin liukoisuusrajan ylittyessä syntyvät saostumat liuottajassa herkimmin juuri sekoittajien siivistöön sekä liuottajan seinämille ja pohjaan. Koska liuottajassa vallitsee suhteellisen korkea kyllästysaste viherlipeän suhteen, ei kerran syntynyt pirssoniittisaostuma enää liukene liuottimessa normaaleissa olosuhteissa. Tästä mm. johtuu pirssoniittisaostumien kerrosmaisuus (kuva 5.2). Pirssoniitti voi saostua myös liuottajassa olevien meesahiukkasten päälle.



Kuva 5.2. Tyypillinen pirssoniitin aiheuttama kerrostuma liuotussäiliön sekoittajassa.

5.3 Heikkovalkolipeä

Heikkovalkolipeä syntyy ensimmäisen meesanesuvaiheen yhteydessä. Heikkovalkolipeä käytetään soodakattilasta tulevan sulan liuottamiseen. Heikkovalkolipeä sisältää pääasiassa natriumia ja epäpuhtautena myös jonkin verran meesanesuvasta tullutta kalsiumia, joko liuennossa muodossa tai liukenemattomina meesahiukkasina eli CaCO_3 -hiukkasina. Heikkovalkolipeä siirretään pesusta varastosäiliöön, josta se pumpataan edelleen liuottajalle.

Heikkovalkolipeä syötetään varastosäiliöstä liuottajaan 60–65 °C:n lämpötilassa. Soodakattilan tulipesän alaosaista sula tulee liuottajaan 800–900 °C:n lämpötilassa, jonka seurauksena liuottajan ja syntyvän viherlipeän lämpötila nousee lähelle sen kiehumispistettä eli 94–98 °C. Heikkovalkolipeän annostus liuottajaan tapahtuu viherlipeän tiheyden mukaan. Pirssoniitin saostumisen kannalta viherlipeän tiheydellä on suuri merkitys, sillä viherlipeän tiheys on suoraan verrannollinen Na_{tot} -pitoisuuteen. Korkea Na_{tot} -pitoisuus tarkoittaa yleensä myös korkeata viherlipeän tiheyttä, jolloin pirssoniittisaostumien riski kasvaa.

Heikkovalkolipeän hiukkaspitoisuudella on myös erittäin suuri vaikutus pirssoniitin saostumiskäyttäytymiseen. Jos tuleva heikkovalkolipeä sisältää hyvin vähän kalsiumhiukkasia (heikkovalkolipeä on kirkasta), ei pirssoniitin saostumiselle viherlipeässä ole tarpeeksi ydintymiskeskuksia. Tällöin pirssoniitti saostuu erilaisille pinnoille, kuten sekoittajien siivistöön, liuotussäiliön seinämille ja pohjaan. Jos saostumispinta-alaa on riittävästi hiukkasten muodossa, ei saostumista pinnoille tapahdu tai se rajoittuu pelkästään lämmönsiirtopinnoille.

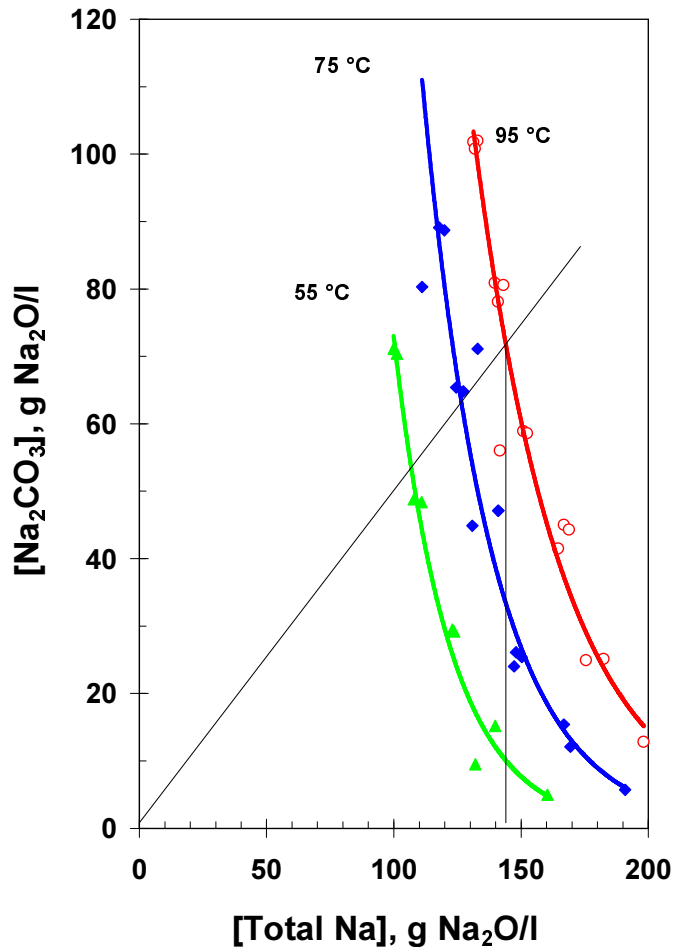
5.4 Sallitun kokonaisalkalipitoisuuden (TTA_{sat}) arviointi

Arvioitaessa sitä kokonaisalkalipitoisuutta, jolla pirssoniitti alkaa saostua (TTA_{sat}), sijoitetaan analyyseistä saadut arvot pirssoniitin liukoisuuskäyrästöön ja piirretään suora pisteiden kautta. Tämä suora on ns. tehdassuora, joka kuvaa kokonaisalkalin ja -karbonaatin suhdetta (kuva 5.3). Suoran kulmakerroin ei muutu kokonaisalkalipitoisuuden mukana, ellei karbonaatin määrä viherlipeässä muutu. Suoran ja pirssoniitin liukoisuuskäyrän leikkauspisteestä saadaan pirssoniitin liukoisuus kyllästymispisteessä. Tämä piste määrittelee suurimman sallitun arvon viherlipeän pitoisuudelle ilman pirssoniittisaostumia. Tämän pisteen paikka riippuu vain tehdassuoran kulmakertoimesta ja viherlipeän lämpötilasta.

TTA_{sat} :n laskemiseksi tehdassuoran ja pirssoniitin liukoisuuskäyrän leikkauspisteestä vedetään suora Na_{tot} -akselille. Suoran ja x-akselin leikkauspisteestä saadaan kokonaisalkalin määrä saturaatiopisteessä. Kun tästä arvosta vähennetään viherlipeässä olevan Na_2SO_4 :n määrä, saadaan lopputuloksena TTA_{sat} :n arvo. Käytännössä kokonaisalkalin määrä tulisi pitää noin kymmenkunta prosenttia TTA_{sat} :n alapuolella pirssoniittiongelmien välttämiseksi [2].

5.5 Viherlipeän tiheys

Käytännössä viherlipeän tiheys määräytyy kokonaisalkalipitoisuuden ja dregsin määrän mukaan. Kokonaisalkalipitoisuuden kasvaessa tiheys myös tavallisesti nousee. Sulaa liuotettaessa syntyy helposti paikallisia alueita, missä viherlipeän tiheys on keskimääräistä suurempi. Tällöin on mahdollista, että paikallisesti tapahtuu myös pirssoniitin saostumista.



Kuva 5.3. Pirssoniitin liukoisuusrajan arviointi.

Pirssoniitin muodostumisen indikaattorina voidaan pitää kokonaisalkalipitoisuuden lisäksi myös viherlipeän tiheyttä. Tämän takia viherlipeän tiheys pitäisi mitata suoraan liuottajasta, jolloin viherlipeän tiheys saattaa ilmaista myös paikalliset vaihtelut. Kun viherlipeän tiheys mitataan viherlipeälinjastosta, säätyy liuottajan tiheys pienellä viiveellä, jonka aikana saattaa pirssoniittisaostumia muodostua.

5.6 Viherlipeän Ca-pitoisuus

Pirssoniittikerrostumien sisältämä kalsium on peräisin liuottajaan tulevasta sulasta, eikä heikkovalkoliipeän mukana tulevasta meesapartikkeleista. Koska kalsium on lähes täydellisesti liukenematon viherlipeään, sulan mukana tuleva kalsium saattaa tällöin päätyä pirssoniitiksi.

Sulan mukana tuleva kalsium on peräisin sellun valmistukseen käytettävästä puusta ja make-up-kemikaaleista. Puuraaka-aineen vaihtoa tuskin kannattaa harkita, mutta make-up-kemikaalien kalsiumpitoisuutta on syytä tarkkailla. Yleensä heikkovalkoliipeän Ca-pitoisuus on pirssoniitin muodostumisen kannalta liian alhainen. Toisaalta heikkovalkoliipeän kiintoainepitoisuus on niin alhainen, ettei pirssoniitin saostumiselle ole liuottajassa riittävästi ydintymiskeskusta. Tällöin pirssoniitti saostuu säiliön seinämille ja sekoittajien siivistöön.

5.7 Johtopäätökset

Sulan mukana tuleva kalsium riittää aiheuttamaan pirssoniittisaostumia viherlipeälaitteistoihin. Pirssoniittiongelmia alkaa esiintyä, kun Na_2CO_3 :n pitoisuus viherlipeässä ylittää pirssoniitin liukoisuusrajan. Pirssoniittiongelmiin ehkäisemiseksi tulisi viherlipeän TTA-arvo pitää noin 90 % saturaatioarvosta (TTA_{sat}). Seuraavassa muutama vinkki ongelmien estämiseksi ja/tai niiden selvittämiseksi:

- Määritä tehdassuora ja käytä sitä.
- Tarkista säännöllisesti viherlipeän TTA-arvo.
- Pidä TTA-arvo noin 10 % alle saturaatioarvon.
- Keskity viherlipeän tiheyden oikeaan mittaukseen.

5.8 Viitteet

1. Frederick WJ, Krishnan R ja Ayers RJ. Pirssonite deposits in green liquor processing. Tappi J. 73(1990):2, 135–140.
2. Salmenoja K ja Kosonen J. Solving deposit problems in the smelt dissolving tank. Engineering Conference, TAPPI, Chicago, USA, September 16–19, 1996, Book 2, 793–797.

6. KATSAUS LAITTEISTOJEN LIKAANTUMISTAIPUMUKSIIN KAUSTISOINTILAITOKSELLA

Holger Engdahl, Andritz-Ahlstrom Corporation

6.1 Taustaa

Kaustisoinnin alueella on lukuisia kohteita, joissa kiintoaine kerrostuu laitteiden pinnoille. Kerrostumat ovat yleensä pääosin kalsiumkarbonaattia. Kalsiumin yleinen kerrostuminen johtuu kaustisointiprosessista, jossa lähes kaikissa prosessivaiheissa toimitaan kalsiumin suhteen kylläisillä liuoksilla.

Kaustisoinnin edetessä muutamat epäpuhtauksina ilmenevät aineet (Mg, Al, Si, P ym.) ajautuvat kylläiseen tilaan ja saostuvat erilaisina yhdisteinä, joissa usein on osallisena kalsium. Näitä vierasaineita on kuitenkin yleensä niin vähän, ettei niiden sakkautumisella ole merkitystä kaustisoinnin kerrostumien muodostuksessa, vaikkakin ne häiritsevät muuten kaustisoinnin kalsiumkiertoa kertyessään sinne.

Viherlipeän käsittelyssä esiintyy helposti sakkautuva kalsiumkarbonaatin ja natriumkarbonaatin kaksoissuola (pirssoniitti).

6.2 Kaustisoinnin kemiaa

Kaustisointi tapahtuu periaatteessa kahtena reaktiona [4]:

1. Kalkin sammuminen veteen: $\text{CaO(k)} + \text{H}_2\text{O(n)} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2\text{(k)}$
2. Kaustisoituminen: $\text{Ca(OH)}_2\text{(k)} + \text{Na}_2\text{CO}_3\text{(l)} \rightarrow \text{CaCO}_3\text{(k)} + 2 \text{NaOH(l)}$

(k, kiinteä; n, neste; l, liuennut)

6.3 Liukoisuudesta

6.3.1 Liukoisuuksia

Aineen kiteytyminen liuksesta edellyttää kyseisen aineen suhteen kyllästymisrajan ylittymistä, mikä tarkoittaa sitä, että prosessissa täytyy tapahtua olosuhteiden muutos (lämpötila, ioniväkevyydet, reaktio).

Kalsiumkarbonaattia liukenee veteen lämpötilasta riippuen seuraavasti [1]:

Lämpötilassa 25 °C, 15,3 mg/l

Lämpötilassa 75 °C, 19,0 mg/l

Kalsiumhydroksidin liukoisuus on huomattavasti korkeampi [1]:

Lämpötilassa 0 °C. 1850 mg/l (vastaten 2500 mg $\text{CaCO}_3\text{/l}$)

Lämpötilassa 75 °C, 770 mg/l (vastaten 1040 mg $\text{CaCO}_3\text{/l}$)

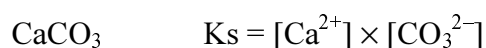
6.3.2 Ionitulo

Liukoisuudet on määritelty puhtaaseen veteen, mutta jos vedessä on samoja ioneja paremmin liukoisten aineiden yhteydessä (Na_2CO_3 , NaOH), vähenee niukkaliukoisemman aineen liukoisuus voimakkaasti, koska liukoisuutta säätelevä ionitulo kasvaa.

Kalsiumkarbonaatti dissosioituu liuetessaan kaksivaiheisesti [2]:



Liukoisuuden määrää kyseisen aineen ionien ionitulon maksimiarvo eli liukoisuustulo:



Ionitulon ylittäessä tietyn arvon (liukoisuustulon) kalsiumkarbonaattia (CaCO_3) kiteytyy tulon ylittävältä osin, kunnes tulo saavutetaan.

CO_3^{2-} :n dissosioituminen [2] pienentää CO_3^{2-} -ionikonsentraatiota mahdollistaen kalsiumille suuremman liukoisuuden kuin mitä suora liukoisuustulo edellyttäisi. Tästä seuraa myös, että OH^- -ionien lisääminen pienentää CaCO_3 :n liukoisuutta.

Kalsiumhydroksidi ionisoituu seuraavasti: $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{OH}^-$. Myös kalsiumhydroksidi kiteytyy, kun OH^- -ioneja lisätään. Kuitenkin, jos CO_3^{2-} -ioneja on läsnä, tapahtuu kiteytyminen kalsiumkarbonaattina, koska sen liukoisuus on huomattavasti pienempi kuin kalsiumhydroksidin (kaustisointireaktio).

Vaikka kemian säännöt perustuvat puhtaiden aineiden käyttöön ja pienetkin lisäainemäärät saattavat oleellisesti muuttaa tilannetta, näyttää ilmeiseltä, että kaustisointireaktion yhteydessä tapahtuvat suuret CO_3^{2-} - ja OH^- -ionipitoisuuksien muutokset vaikuttavat kalsiumin liukoisuuteen.

Tarkasteltaessa reaktioita kaustisoinnissa on pääkomponenteista nimenomaan kalsium niukkaliukoinen muihin komponentteihin verrattuna [1] ja muita pääkomponentteja on lipeässä runsaasti (taulukko 6.1).

Taulukko 6.1. Natriumyhdisteiden liukoisuuksia ja tyypillisiä lipeäpitoisuuksia.

Yhdiste	Lämpötila, °C	Liukoisuus, g/l	Pitoisuus lipeässä, g/l
Na_2CO_3	0	71	20–200
	100	455	
NaOH	0	42	10–100
	100	374	
Na_2S	10	15	30–50
	90	572	

Liuetessaan Na_2CO_3 ja NaOH muodostavat kuitenkin samoja ioneja, jotka vaikuttavat kalsiumin liukoisuuteen (CO_3^{2-} ja OH^-).

6.4 Kaustisoinnin osaprosessit ja liukoisuus

6.4.1 Sulan liuotus

Laihalipeä on muodostettu suurelta osin meesalietteestä laihalipeää erottamalla. Suhteellisen laihalla lipeällä on ollut tilaisuus liuottaa meesasta itseensä kalsiumia, joten laihalipeä lienee lähes kylläistä.

Liuottajassa liuokseen lisätään runsaasti CO_3^{2-} -ioneja (Na_2CO_3), mistä seuraa kalsiumin kiteytyminen, ja se jatkuu, kunnes stabiili tila saavutetaan.

6.4.2 Kaustisointi

Sammutuksessa syntyy aluksi kalsiumhydroksidia, jonka liukoisuus on moninkertainen verrattuna kalsiumkarbonaatin liukoisuuteen. Koska läsnä on kuitenkin runsaasti karbonaatti-ioneja, on seurauksena kalsiumin kiteytyminen välittömästi kalsiumkarbonaattina (kaustisointumisreaktio).

Kaustisointireaktio tapahtuu suurelta osin kaksifaasireaktiona [5] hidastuen nopeasti reaktion edetessä. Liuos pysyy kuitenkin koko ajan kylläisenä kalsiumin suhteen, koska läsnä on runsaasti kiinteää reagoivaa kalsiumia.

6.4.3 Laihalipeän käsittely

Kun meesasta valkolipeän erotuksen jälkeen pestään alkalia, meesaa säilytetään pitkähkön aikaa laimeassa lipeässä, jolloin kalsiumkarbonaatilla on jälleen tilaisuus liueta takaisin veteen, kun ionikonsentraatiot ovat laskeneet.

Sekoiteltaessa alkalisia vesiä keskenään saattavat syntyvät ionikonsentraatioiden vaihtelut aiheuttaa yllättäviä kalsiumin kiteytymisiä.

6.5 Kerrostumaongelmat prosessin eri vaiheissa

6.5.1 Viherlipeä- ja laihalipeäputkistot

Viherlipeäputkeen tulee liuottajalta kerrostumia vaihtelevalla nopeudella. Kerrostumat ovat usein kalsiumpitoisia (CaCO_3), mutta muutkin ainekset ovat mahdollisia. Kerrostumisalttiutta on varmasti useillakin suoloilla, varsinkin kun sulan liuotuksen jäljiltä konsentraatiot eivät ole vielä tasaantuneet ja erityisesti liukoisuuksiin liittyviä reaktioita tapahtuu edelleen.

Viherlipeän ollessa suhteellisen vahvaa kiteytyy siitä helposti pirssoniittia, joka on kalsiumkarbonaatin ja natriumkarbonaatin kaksoissuola [3]. Sillä voidaan saada aikaan putken tukkeentuminen, varsinkin jos putken eristyksessä on puutteita.

Putken pinnalle saattaa konsentraatiohuippujen seurauksena kiteytyä myös suhteellisen hyvin veteen liukenevia suoloja. Vaikkakin putken tukkeentuminen vaihtelee voimakkaasti tehtaasta toiseen, on yleinen tapa hidastaa tukkeentumista pesemällä viherlipeäputkea säännöllisesti liuottajalle menevällä laihalipeällä. Toisin sanoen viherlipeä- ja laihalipeäputkien tehtävä vaihdetaan ajoittain. Putkien vaihtoväli vaihtelee yhdestä päivästä useisiin viikkoihin tehtaasta riippuen.

Pesujen seurauksena putkissa liukenee sinne mahdollisesti kiteytyneet runsasliukoisemmat suolat ja jäljelle jäävät kerrostumat ovat pääosin veteen niukasti ja hitaasti liukenevia, kuten kalsiumkarbonaatti, varsinkin kun laihalipeä on usein lähes kylläistä kalsiumin suhteen. Veteen liukenemattomien kerrostumien takia joudutaan putket ajoittain pesemään hapolla. Myös mekaanista puhdistusta on käytetty. Puhdistuksia tarvitaan 1–3 vuoden välein.

Tärkeä putken suunnittelussa on myös tehdä hyvä eristys, sillä on havaittu tapauksia, joissa tukkeentumista on havaittu varsinkin putken eristämättömässä osassa.

Viherlipeän konsentraatiovaihtelujen ja viiveajan merkitys näkyy muun muassa siinä, että tasaussäiliön jälkeisessä putkessa kerrostumisongelmien koetaan olevan huomattavasti vähäisempiä kuin liuottajalta tasaussäiliöön tulevassa putkessa. Myös ne putket, joissa kulkee puhdas viherlipeä, pysyvät yleensä hyvin auki.

Toisaalta runsaasti sakkaa sisältävä sakkaputki sakkasuotimelle pysyy yleensä hyvin auki, joten sakka ei liene olennainen tekijä kerrostumisessa putken pinnalle, vaan ilmeisen olennaiseksi tekijäksi voitaneen arvioida viherlipeän vahvuus ja varsinkin vahvuusvaihtelujen huiput ja liuottajan jäljiltä vielä kesken olevat reaktiot ja liukenemistapahtumat ja samalla kiteytymistapahtumat.

Pyrittäessä välttämään linjan tukkeentumista tulisi liuottajaa ajaa mahdollisimman laihana ja tasaisella konsentraatiolla ja muistaa tiheä linjojen vaihto.

6.5.2 Viherlipeän puhdistus

Selkeytintä käytettäessä ovat laitteet niin suuria, ettei niissä ole havaittu haitallista kerrostumista.

Suodatettaessa viherlipeää saostuu lähinnä kalsiumkarbonaatti haitallisina kiteinä suodinkan-kaaseen. Vesiliukoiset saostumat eivät pääse haittamaan tiheään toistuvan vesipesun takia (noin 4 h välein). Kalsiumkerrostumat kankaista joudutaan poistamaan suorittamalla happopesu säännöllisesti (2 viikkoa – 2 kk).

6.5.3 Vihersakan suodatus

Suodatettaessa vihersakka precoat-suodatuksena kangas tukkeentuu vähitellen meesahiukkasista. Kiteytyminen lienee vähäisempää, sillä viherlipeää laimennetaan pesusuihkujen kautta, jolloin loitotaan kylläisyysrajalta. Harvakkoon kankaaseen tarttuneet irtokiteet saadaan poistettua muutaman kuukauden välein suoritettulla korkeapainepesulla.

Kammiosuodatuksessa tiiviit kankaat tukkeentuvat hiukkasten tunkeutuessa kankaaseen, mutta myös kalsiumin kiteytymisenä, kun viherlipeän laimennusta ei suodatuksen yhteydessä tapahdu. Hiukkasia ja veteen liukenevia kerrostumia poistetaan ajoittaisella korkeapainepesulla, mutta tiiviiseen kankaaseen kiteytynyt kalsium joudutaan poistamaan happopesulla 2–4 viikon välein.

6.5.4 Viherlipeän jäähdytys

Jäähdytettäessä viherlipeää tehdään lipeälle harkitusti fysikaalinen olosuhteiden muutos, joka johtaa useimmiten kylläisten suolojen kiteytymiseen varsinkin kylmälle jäähdytyspinnalle. Tämä jäähdytyspinnan likaantuminen on voitu välttää suorittamalla lipeän jäähdytys paisuttamalla lipeää tyhjiössä ja siirtämällä lämpö syntyneestä höyrystä lämmönvaihtimella veteen. Tällöin lipeä ei ole kosketuksissa kylmän pinnan kanssa, joten suolojen kerrostuminen lämpöpinnalle estyy.

6.5.5 Sammutus ja kaustisointi

Sammutuksessa tapahtuu kalkin (CaO , kiinteä) ja veden reaktio, jonka seurauksena syntyy kalsiumhydroksidia. Kalsiumhydroksidista pieni osa liukenee ja suurin osa jää kiinteään muotoon.

Kaustisoitaessa prosessi jatkuu reaktiona natriumkarbonaatin kanssa (Na_2CO_3 , liukoinen) ja seurauksena muodostuu natriumhydroksidia ($2 \times \text{NaOH}$) ja kalsiumkarbonaattia (CaCO_3). Reaktion tapahtuessa pääosin kaksifaasireaktiona ja kiinteän aineen muodostuessa uusiksi kiteiksi tapahtuu helposti kiteiden välisiäkin liittymiä ja sitä kautta kerrostumista kiinteisiin pintoihin.

Kaustisointireaktion edetessä lisääntyy nesteen OH^- -ionipitoisuus rajusti, mistä seuraa kalsiumin liukoisuuden lasku eli kalsiumin kiteytyminen liuoksesta, mikä on omiaan korostamaan kiteiden tarttumistaipumusta. Reaktiosta seuraa myös, että kalkkimaito on koko ajan ylikylläinen kalsiumin suhteen ja on siten herkkä kiteytymään kaikkeen kiinteään, varsinkin jos kiinteän aineen pinnassa vallitsee tilanne, joka vastaa alhaisempaa liukoisuutta, kuten esimerkiksi alhaisempi lämpötila.

Kalsiumin kerrostuminen onkin tosiasia kaikkialla, missä kaustisointireaktio etenee. Voimakas kerrostuminen on vaikuttanut varsinkin sammuttimen suunnitteluun.

Sammuttimen harat ylettyvät sammutinsäiliön nurkkiin asti ja estävät kasautumisen ja tarttumisen alkamisen säiliön nurkista.

Vaikka sammuttimen ja raskaiden kalkkisiilojen rakentaminen olisi oleellisesti helpompaa aloittamalla rakennus perustasolta, sammutin sijoitetaan noin 5–8 metrin korkeudelle. Tällä vältetään pumppaus sammuttimesta kaustisointisäiliöön, koska tämä pumppu kiteytyisi nopeasti umpeen pumpatessaan kesken reaktion olevaa kalkkimaitoa.

Sammuttimesta kalkkimaito johdetaan siis suoraan vapaavirtauksena kaustisointisäiliöön. Myös tässä yhdysputkessa tapahtuva kaustisointireaktio aiheuttaa vääjäämättä nopeaa kerrostumista putken pinnalle.

Kerrostumista torjutaan rakentamalla kanavat avoimiksi ja puhdistamalla niitä mekaanisesti riittävän usein tai rakentamalla kanavat joustavasta materiaalista (kumiputki), jolloin kiteytyneet kerrokset irtoilevat itsekseen kumin joustessa tai kun putkea painellaan ulkoapäin.

Kerrostumistaipumus vähenee reaktion hidastuessa loppua kohden, mutta normaalisti kaikki kaustisointisäiliöiden väliset ylikaatoputket tehdään kumista. Kaustisointisäiliössä olevat sisäiset putket varustetaan puhdistusaukoilla, jotta puhdistus käytön aikana olisi mahdollinen.

Kun kaustisointireaktio on saatettu lähes loppuun, on kiteytyminen vähentynyt niin, että kalkkimaito on vähäisin ongelmin pumpattavissa valkolipeäselkeyttimeen tai -suodattimeen.

6.5.6 Valkolipeän erotus

Käytettäessä selkeytystä valkolipeän erotukseen ovat laitteet rakenteeltaan niin väljiä, ettei yleensä haittava kerrostumista pääse tapahtumaan, vaikka kaustisointireaktiostakin on vielä jonkin verran jäljellä, kun lipeä siirretään selkeyttimeen.

Suodatuksessa lipeä erotetaan meesasta tiheän kankaan avulla. Pienikin kiteytyminen tähän tiheään kankaaseen tukkii sen niin, että se ei läpäise haluttua kapasiteettia. Koska kiteytyminen on tosiasia, on suotimet varustettava happopesulaitteilla ja pesu on suoritettava säännöllisesti (1–6 viikon välein).

Koska suodatuskangas tukkeentuu nopeasti, jos kaustisointireaktio tapahtuu lipeän läpäistessä kangasta, on laite- ja prosessiteknisin keinoin huolehdittava siitä, että reaktio on edennyt mahdollisimman pitkälle ennen suodatusta. Laiteteknisesti tämä tarkoittaa kaustisointisäiliöiden mitoittamista niin, että reaktiolle on riittävästi aikaa (selkeytys 1,5–2 h, suodatus 2,5–3 h).

Lisäksi on huolehdittava siitä, että reaktioon annostellaan reagoivia aineita (kalkkia ja viherlipeää) niin, että varsinkaan kalkkia ei ole ylenmäärin, kun ryhdytään suodattamaan lipeää. Tämä edellyttää realistista tavoitetta reaktion täydellisyyden suhteen (reaktiotasapainon huomioiminen) ja tarkkaa kalkin annostusta. Pääosin suotimen happopesuväli ratkaistaan prosessinhallinnalla. Erittäin vaarallisia kiteytymisen suhteen ovat vaihtelut kalkin annostuksessa, koska tällöin ajoittain ylimääräiseksi jäävä hienojakoinen kalsiumhydroksidi tunkeutuu kankaaseen ja reagoi natriumkarbonaatin kanssa, kun kalkin suhteen aliannostettu lipeä läpäisee kankaan.

Puhtaan valkolipeän suhteen ei kaustisoinnin alueella yleensä esiinny kerrostumaongelmia, kun valkolipeä siirretään varastosäiliöön. On kuitenkin syytä muistaa, että lipeä on joka tapauksessa kylläistä tai lähes kylläistä kalsiumin suhteen, joskin kalsiumia on lipeässä liuenneena vähän. Täten pienilläkin olosuhteiden muutoksilla saatetaan luoda olosuhteet kalsiumin saostumiselle.

6.5.7 Meesan pesu ja kuivaus

Aloitettaessa meesan pesua tulisi reaktioiden olla loppuun edenneitä ja jäljellä olevan lipeän laimennettua niin, että ei olla lähelläkään kylläisen kalsiumin rajaa.

Meesasuodattimen kankaat tukkeentuvatkin ilmeisesti pääosin meesahiukkasista, jotka ajautuvat kankaan sisään. Nämä hiukkaset voidaan suhteellisen helposti poistaa korkeapainepe-sulla.

6.5.8 Satunnaisempia tukkeentumisia

Laihalipeäpumppu. – Laihalipeää laihalipeäsäiliöstä liuottajalle pumppaava pumppu saattaa tukkeentua nopeastikin sopivissa olosuhteissa. Tällainen tilanne syntyy, kun laihalipeän NaOH-pitoisuutta kohotetaan juuri ennen pumppua esimerkiksi johtamalla meesasuo-dattimen suodos pumpun imupuolelle imuputkeen. Tällöin laihalipeäsäiliössä oleva vähemmän alkali-nen laihalipeä on liuottanut kalsiumia itseensä, ja kun tähän veteen lisätään alkalipitoinen meesasuo-dattimen suodos, on seurauksena kalsiumin kiteytyminen ja pumpun tukkeentumi-nen hyvinkin nopeasti.

Tilannetta voidaan välttää sekoittamalla laihalipeäjakeet säiliössä niin, että niille jää aikaa reagoida säiliön väljissä tiloissa ennen joutumistaan pumppuun.

Laihalipeäsäiliöön johtavat putket. – Laihalipeän joukkoon johdetaan kautisointiosastolta ja osittain muiltakin osastoilta prosessiin palautettavia alkalisia vesiä. Jos näitä vesiä yhdis-tellään samaan putkeen, syntyy helposti tilanteita, joissa kalsiumkarbonaatti joutuu ylikylläi-seen tilaan ja kiteytyy putken pinnalle.

Kovan veden käyttö raakavetenä. – Joillakin alueilla saattaa tehtaalla käytetty raakavesi olla hyvinkin kovaa, mikä tarkoittaa käytännössä, että siinä on runsaasti kalsiumia, tavalli-simmin kalsiumbikarbonaattina. Kun tällaisia vesiä käytetään kaustisoinnin alueella esimer-kiksi tyhjöpumppujen tiivistysvetenä, niihin joutuu aina hieman alkalihöyryjä, minkä seu-rauksena veden ionikonsentraatio kohoaa radikaalisti ja kalsiumin liukoisuus pienenee. Tällöin kalsium kiteytyy usein kalsiumkarbonaattina aiheuttaen häiriöitä pumppujen toi-mintaan. Sekoitettaessa tällaista raakavettä ja esimerkiksi laihalipeää on seurauksena kal-siumin kiteytyminen, joka tapahtuessaan putkessa tai muussa ahtaassa paikassa johtaa tuk-keentumisongelmiin.

6.6 Yhteenveto

Kaustisointilaitos on huomattavilta osin suunniteltu kalsiumin kiteytymisen ja kerrostumisen ehdoilla, minkä seurauksena kerrostumisen syntymisen hättäväikutukset laitoksen operointiin on voitu minimoida.

Kerrostumat aiheuttavat kaustisoinnilla aina omat hankaluutensa, mutta kun kerrostuminen säilyy normaaleissa ennalta tunnetuissa rajoissa, sitä ei koeta ongelmaksi.

6.7 Kirjallisuus

1. Weast RC. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 70th edition, 1989–1990.
2. Kivinen A ja Mäkitie O. Kemia, viides painos, Otava, Keuruu, 1988.
3. Frederick WJ, Krishnan R ja Ayers RJ. Pirssonite deposits in green liquor processing. Tappi J. 73(1990):2, 135–140.
4. Gullichsen J ja Fogelholm C-J (toim.). Chemical Pulping (Papermaking Science and Technology), Fapet Oy, Jyväskylä, 2000.
5. Blackwell B. Increasing white liquor causticity by addressing the diffusion limitation. Pulp Pap. Can. 88(1987):6, 87–93.

7. PII KAUSTISOINNISSA

Risto Järvinen, KCL

Tämän luvun aineisto koostuu luennolla esitettävistä kalvoista, sekä samaa aihetta käsittelevästä kirjoituksesta "Silicon in recausticizing", joka ilmestyy 11.–14.6.2001 järjestettävän International Chemical Recovery Conference (Whistler, Canada) -konferenssin Proceedings-kirjassa.



Johdanto

**Vesikiertojen sulkeminen tuo valkaisuvesien
kuiva-ainetta lipeäkiertoon**

**Valkaisuvedet pääasiallinen piin
poistumistie tehtaalta**

**Pii tulee lipeäkiertoon pääasiassa
talteenotossa kalkista, erityisesti
korvauskalkista**

Laitekehitys ei poista korvauskalkin tarvetta



Kemiasta

Piihappo liukenee alkaliin

Lipeäkierrossa Al, Mg ja Ca saostavat piitä

Viherlipeässä Al tärkeä

Valkolipeässä Ca tärkeä

**Tuorekalkin piipitoiset mineraalit joko
liukenevat tai poistuvat sammuttimen
hieassa**

Tulokset kalkkikohtaisia



Kokeellista

Ostokalkkia käyttävältä käynnistyvältä
tehtaalta kerättiin näytteet, kolme jaksoa
Start 1,2 ja 3.

Seurantajaksot 1, 3 ja 6 kuukauden kuluttua,
Follow 1, 2 ja 3.

Keräilynäytteet ja prosessitiedot otettiin
osto- ja uunikalkista, meesasta, viher- ja
valkolipeästä ja sammuttimen hiekasta.



Process data

Period	GL l/s	Fresh lime kg/s	Oven lime kg/s	Fresh lime %	Lime/ GL kg/m ³
Start1	37	2.6	0.0	100	70
Start2	46	3.2	0.0	100	70
Start3	35	0.07	2.3	3.1	68
Foll. 1	52	0.08	5.0	1.6	97
Foll. 2	65	0.19	5.7	3.2	91
Foll. 3	70	0.00	6.6	0.0	94

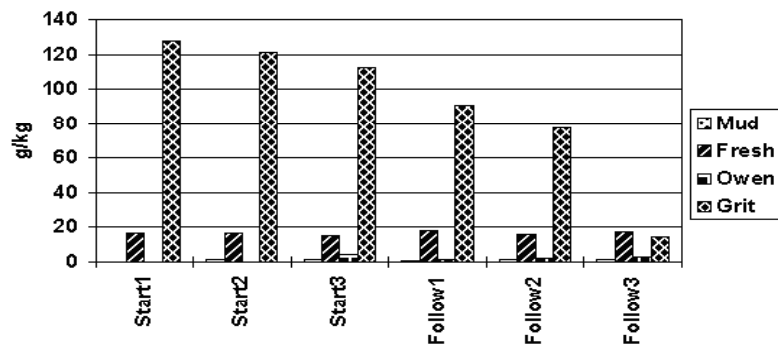


Flow of grit

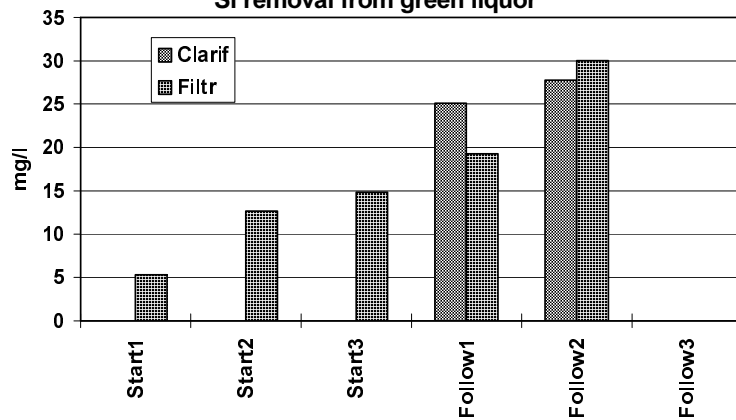
Period	Fresh lime		Grit	
	kg/s	kg/s	% on fresh lime	g/l GL
Start1	2.6	0.12	4.5	
Start2	3.2	0.24	7.5	
Start3	0.07	0.055		
Foll. 1	0.08	0.010	13	0.20
Foll. 2	0.19	0.022	12	0.34
Foll. 3	0.00	0.011		0.15



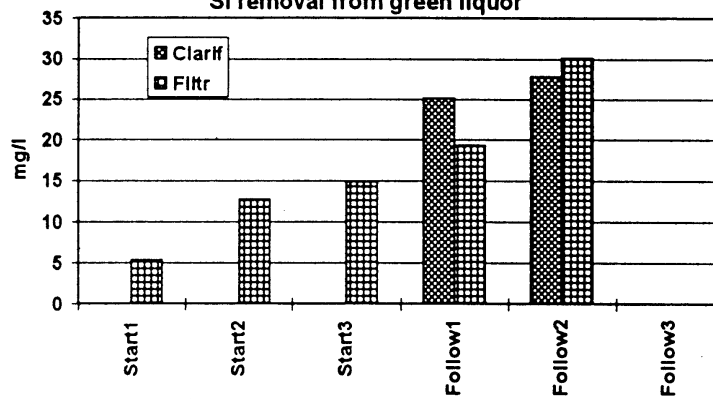
Si in limes

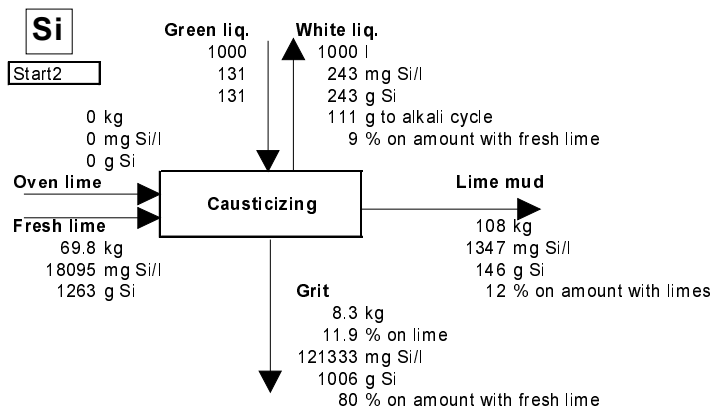
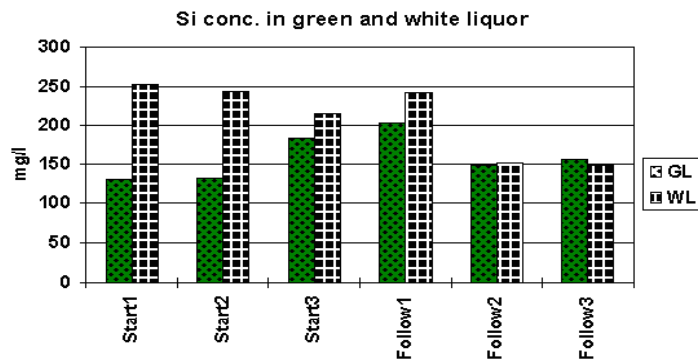


Si removal from green liquor

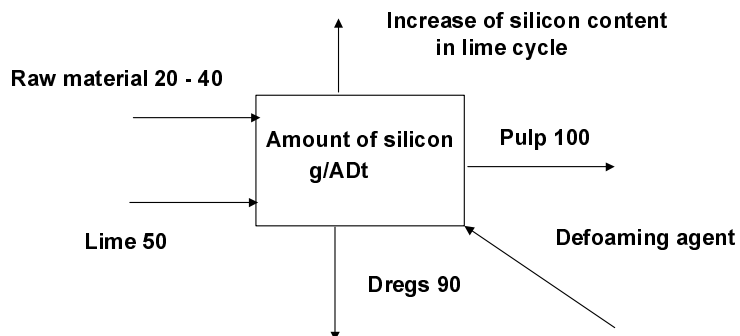


Si removal from green liquor





Silicon balance in liquor cycle





Johtopäätökset

Tuorekalkin kaikki pii ei liukene sammuttimessa. Tulos riippuu kalkista. Mitatulla tehtaalla 80 % kalkin piistä poistui hiekan mukana. Kalkkikierron fosforipitoisuuden hallinta vaatii aina tuorekalkin käyttöä.

Mitatut yhdisteiden liukoisuudet eivät selitä piin käyttäytymistä.

Piipitoiset vaahdonestoaineet nostavat lipeäkierron piipitoisuutta.



jatkuu

Pii ei ole erityinen ongelma, kun raaka-aineessa ei ole piitä. Pieniin ongelmiin auttaa kalkin valinta.

On havaittu useita mekanismeja poistamassa piitä lipeäkierrosta, joten erityisten munuaisten liittämistä piin hallitsemiseksi ei ehkä tarvita, jos valkaisuvesien kuiva-aine tuodaan lipeäkiertoon.

SILICON IN RECAUSTICIZING

Risto Järvinen

KCL Science and Consulting
PO Box 70
02151 Espoo
Finland

ABSTRACT

Burning the dry solids from bleach plant filtrates in the recovery boiler introduces NPE's to the liquor cycle. Alkali soluble silicon is not removed in dregs. The behavior of silicon in recausticizing was monitored in a pulp mill during start-up using fresh lime. The main part of the silicon in the fresh lime was removed from the slaker with the grits. There was an enrichment of silicon in the lime cycle and dregs which removed silicon from the liquors. Burning of bleach plant filtrate dry solids in recovery boilers could be possible without special treatment for silicon removal.

INTRODUCTION

In the discussion about closed water cycles and non-process elements (NPE's) silicon is of concern.

Serious problems caused by high concentrations of silicon are often reported in connection with non-wood fibers. Silicon in the raw material is dissolved during cooking and may cause problems in the recovery area, especially in the lime cycle. Silicon-containing scales are hard to remove as is documented in literature [1]. Concentrations of silicon in pulp mill liquors are occasionally, however, reported to be very low [2].

In the recovery area, fresh lime is the main source of silicon in Finnish kraft mills and bleach plant effluents are the main outflow [3]. In closed water cycle mills, organic matter in the dry solids of bleach plant effluent could be burned in the recovery boiler. NPE's in the dry solids will enter the liquor cycle and information of silicon's behavior is needed. It is possible to add separation processes to treat bleach plant filtrates, but this makes the system more complicated [4].

New process equipment produces green liquor, which is better clarified, and keeps solid contamination into the lime cycle low [5]. Separation of dregs is also possible without pre-coat filter. This means reductions in the purge of lime or lime mud from the lime cycle. However, phosphorus in black liquor precipitates in the lime cycle. The phosphorus content of the lime cycle has to be measured regularly and controlled by removal of lime or lime mud. Fresh lime is thus needed at mills.

At the start-up of a mill, with the use of fresh lime, it is easier to measure and analyze the effects in causticizing

than after the mill has been running for some time. That is reason for this study.

Chemistry

The solubility of silicon in the liquors of the pulp and paper industry has been studied in detail and it can be explained by the solubility of different silicate anions [6]. Precipitating cations are Mg, Al and Ca. In green liquor precipitates are sodium-containing aluminosilicates and in white liquor calcium silicate [7]. The solubility of calcium silicate in white liquor is 15 mmol/l, corresponding to 420 mg/l Si [8].

In fresh lime silicon exists in the form of silicon-containing minerals and the solubility in causticizing is controlled both by solubility and kinetics.

EXPERIMENTAL

The kraft mill where measurements were taken has a green liquor clarifier and pre-coat filter for lime mud separation. For white liquor preparation the mill has a slaker classifier, causticizing tanks and ECO-filters.

Sampling was done at a kraft mill during start-up using pure fresh lime in the beginning. During the start-up period of 5 days, the sampling was done every two hours when the recausticizing plant was running. Only three periods with three samples were analyzed and, in the calculations, mean values of the three samples are used and presented. The sampling was repeated after 1, 3, and 6 months from start-up. During continuous running, analytical results of samples collected over six hours are used in the calculations. Samplings are named Start 1, 2 and 3 and Follow 1, 2 and 3.

The samples were collected from fresh and oven limes, lime mud, grit, and green and white liquors. At the start, with the green liquor clarifier empty, the green liquor to the slaker was unclarified. During sampling, the unclarified green liquor was filtered with a sintered metal filter with a nominal pore size of 1 μm .

The analyses were done according to the procedures used at KCL [9].

During the sampling process data was collected from the control system of the mill about the flows in and out in the recausticizing plant. In this mill it is possible to measure the flow of grit by collecting it for a measured period of time in a tub and weighing and analyzing the dry solids content. In the starting period, there were so many breaks in the running that all calculations are done for 1 m³ of clarified green liquor to the slaker instead of by production. Typically mills are using about 4.5 m³ of green liquor for one ton of pulp.

RESULTS

In Table 1 are the results from the mill control system. In sampling Start 3, the oven lime silo contained some fresh lime and some re-burned lime, so the lime from the silo was an uncontrolled mixture. The running speed increased during the Follow period. Fresh lime was not used in sampling Follow 3.

Table 1. AVERAGE FLOWS RECORDED IN THE MILL'S PROCESS CONTROL SYSTEM DURING SAMPLING PERIODS.

Period	Green liquor l/s	Fresh lime kg/s	Oven lime kg/s	Fresh lime %	Lime/ green liquor kg/m ³
Start1	37	2.6	0.0	100	70
Start2	46	3.2	0.0	100	70
Start3	35	0.07	2.3	3.1	68
Foll. 1	52	0.08	5.0	1.6	97
Foll. 2	65	0.19	5.7	3.2	91
Foll. 3	70	0.00	6.6	0.0	94

Grit

Table 2 shows the flow of grit during the sampling periods. In the starting period, the flow is ten times higher than later because a large amount of fresh lime is used. The portion of grit coming from the fresh lime decreases with the decrease in fresh lime addition. Less grit is produced by re-burned lime.

Table 2. FLOW OF GRIT DURING SAMPLING PERIODS.

Period	Fresh lime kg/s	Grit		
		kg/s	% on fresh lime	g/l green liq.
Start1	2.6	0.12	4.5	
Start2	3.2	0.24	7.5	
Start3	0.07	0.055		
Foll. 1	0.08	0.010	13	0.20
Foll. 2	0.19	0.022	12	0.34
Foll. 3	0.00	0.011		0.15

In Fig.1 are the silicon contents of the solid materials. The silicon content of fresh lime was about 18 g/kg during the entire period. In oven lime, the value in Start 3 was 4 g/kg and increased in the Follow period from 1 g/kg to 2.5 g/kg. This means that separation in the highly loaded slaker during start up was not so good as later when the use of fresh lime was reduced. There was also an enrichment of silicon in the lime cycle even though there was a bleed of lime mud with the pre-coat.

Silicon content in grit was in start period about 120 g/kg and it is diluted to 80 g/kg with grit from oven lime in

Follow period when fresh lime is used. The silicon content in grits of oven lime was 15 g/kg, Follow 3. This is six times higher than the content in lime.

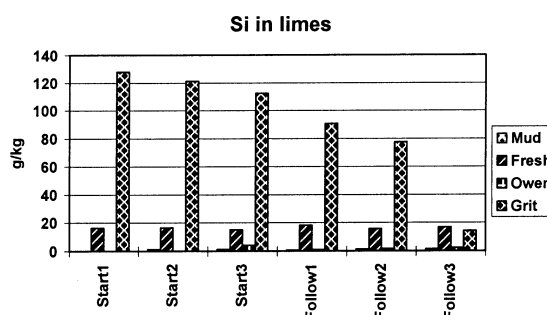


Fig. 1. Silicon content of grit, limes and lime mud.

Dregs

In Fig. 2 is presented the effect of dregs separation on the silicon concentration of green liquor. About 15 mg/l was removed by the dregs during the start-up period and 25 mg/l later. Clarification and filtration have the same effect.

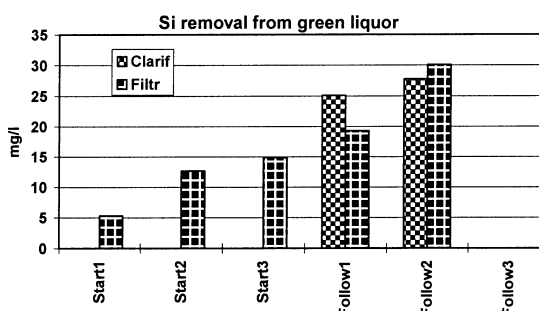


Fig. 2. Silicon in clarified and filtered green liquor solids.

Liquors

The difference in silicon concentrations in the green and white liquors is a good estimate for its dissolution in recausticizing. Theoretically, green liquor is about 10% diluted white liquor from lime mud washing. Smelt is dissolved in that weak white liquor. In Fig. 3 are the analytical results of the sampled liquors. At the start period, silicon concentrations in the green liquors were low and increased to about 120 mg/l during the course of this study. In the third sample of the start-up period, the concentration of silicon in the green liquor had increased and then dropped to 40 mg/l. The lime used at that time was a mixture of fresh and re-burned lime. After a month, the concentration of silicon was higher and increased 30 mg/l with the low addition of fresh lime. Later, during continuous production, dissolution of silicon was low with or without fresh lime usage, as shown in the samples Follow 2 and 3.

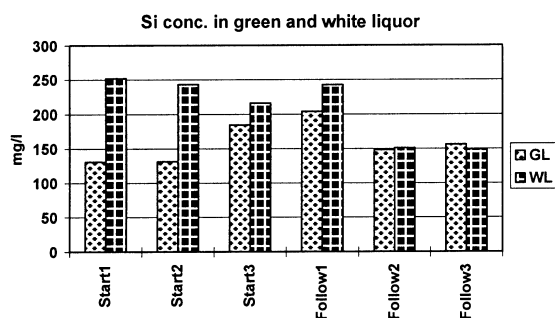


Fig. 3. Concentration of silicon in green and white liquors.

Silicon balance in the slaker

Balance calculations had two major problems. The difficulty to approximate process delays especially in the starting period with breaks in running makes it hard to properly compare the samples. Samples of filtered white liquor should have been taken a few hours later and the lime mud samples to the lime kiln even later. Analytical accuracy can also make it difficult at times to understand the meaning of the results.

In Fig. 4 is a silicon balance of the slaker during the start-up period. Only fresh lime was used. In calculating the water balance, the flows of green and white liquor were equal. The amount of water with the grit is small. The temperature of the green liquor was controlled with heat exchangers, which means that evaporation from the slaker was also small.

About 10% of the silicon introduced with the fresh lime dissolved in the slaker, while another 10% went with the lime mud to the kiln and 80% left with the grits when only fresh lime was used.

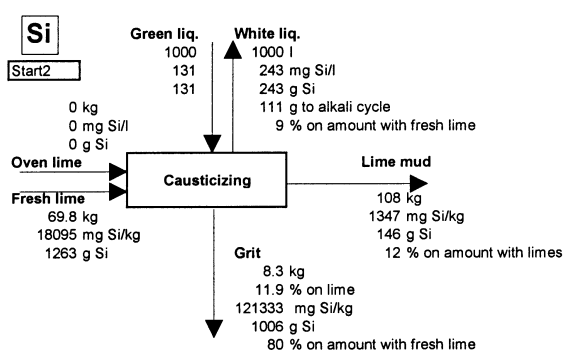


Fig. 4. Silicon balance of the slaker.

Silicon balance of the liquor cycle

During the start-up period, fresh lime was the main source of silicon and the concentration of it in the liquors was

increasing. Later, input from limes is low as the fraction of re-burned lime increases and the concentration in the liquors dropped accordingly. Scandinavian raw materials typically contain 20–40 g/ADt silicon and brown pulp to the bleach plant in Finnish pulp mills contain about 100 g/ADt silicon [3]. This was measured also in this mill. We have established flows for silicon in the dregs and, grit as well as the enrichment of silicon in the lime cycle. Silicon can also be introduced with silicon containing defoaming agents. If these are substituted with defoaming agent without silicon and the inflow of silicon is replaced with the dry solids from bleaching, there is no big difference in the silicon balance.

CONCLUSIONS

The silicon content of fresh lime, separation with the grit, and silicon dissolution are all lime specific when using fresh lime. The results given were obtained from a mill using one lime.

All of the silicon in the fresh lime was not dissolved. The main part, 80% of it, was removed with the grit. Dissolution of silicon from the old oven lime was negligible.

The concentration of silicates in the oven lime increased. The pre-coat filter for green liquor slam provides a bleed for silicates from the lime cycle. The solubility of calcium silicate does not explain this.

Silicon containing antifoaming agents increase the silicon content of the liquor cycle.

Phosphorus is removed from the mill with purged oven lime or lime mud. This means that makeup lime has to be used in kraft mills.

Silicon is not a big problem if the raw material does not contain a high concentration of silica. Selection of fresh lime can help reduce silicate problems.

There are several mechanisms for separating silicon from the liquor cycle and it can be possible that no specific kidney for silicon is needed if the bleach plant filtrate dry solids are burned in recovery boiler.

ACKNOWLEDGMENTS

I thank O. Välttilä, J. Heinonen and the analytical staff in KCL for their help with this work. I also thank K. Alakaila and M. Pekkola for their help at the mill.

REFERENCES

1. *Ulmgren, P.* Consequences of build-up of non-process chemical elements in closed kraft recovery cycles - aluminosilicate scaling, a chemical model. Transactions of the Technical Section of CPPA, A Journal of Pulp and Paper Science 8(1982):2, TR27–TR32.

2. *Richardson, B., Lownertz, P., Forget, C., Uloth V., Gleadow, P., Hogikyan, R.* Behaviour of non-process elements in the kraft recovery system. International Chemical Recovery Conference, Tampa, 1–4 June 1998, pp. 1025–1039.
3. *Järvinen, R., Välttilä, O.* A practical method to studying NPEs in a kraft mill. International Chemical Recovery Conference, Tampa, 1–4 June 1998, pp. 107–116.
4. *Seisto, A., Tomani, P., Järvinen, R., Rasmuson, Å.* Removal of NPE's from neutral and acidic bleach filtrates by combining evaporation and precipitation. International Pulp Bleaching Conference, Halifax, Nova Scotia, Canada, June 27–30 2000, pp. 253–257.
5. *Wimby, M., Gustafsson, T., Larsson, P.* Evaluation of a green liquor filter installation. 1995 International Chemical Recovery Conference, Toronto, 24–27 Apr. 1995, Book A, pp. A299–A303.
6. *Frederick, W.J. Jr., Streisel, R.C., Gasteiger, H.A.* The solubility of aluminosilicates in alkaline pulping liquors. Chemical Engineering Technology in Forest Products Processing, Editor Crowell B., Vol. 2, AIChE Forest Products Division, 67–80 (1988).
7. *Park, H., Englezos, P.* Sodium-aluminum-silicate solids precipitation from the build-up of non-process elements in closed cycle kraft pulp mills. International Environmental Conference and Exhibit, Vancouver, 5–8 Apr. 1998, pp. 1335–1350.
8. *Ulmgren, P.* Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure - state of the art. Nordic Pulp and Paper Research Journal, 12(1997):1, 32–41.
9. *Sirén, K.* Analytical methods for determination of metals, silicon and phosphorus in kraft mill samples. International Chemical Recovery Conference, Tampa, 1–4 June 1998, pp. 1113–1119.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestarip@v@2000, 26.-27.1.2000
Imatran Valtionhotelli/Joutseno Pulp, esitelm@
16A0913-65, 00-A221-6A/E12
- 2/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Jaakko Pöyry Oy, Pekkanen Markku
Soodakattilassa poltettavat ainevirrat
19.1.2000
16A0913-66, 00-A221-16A/E13
- 3/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Jaakko Pöyry Oy, Jussila Pekka
Savukaasuanalysaattorikartoitus
23.3.2000
16A0913-68, 00-A221-16A/E14
- 4/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta. Vuosikertomus 1999
16A0913-73, 00-A221-16A/E15
20.3.2000
- 5/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
VTT Energia, Paterson McKeough
Rikkiyhdisteiden vapautuminen mustalipeän haihdutuksessa
Kokeet yhdellä mustalipeällä.
16A0913-78, 00-A221-16A/E16
23.3.2000
- 6/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Lehtinen. M, BLRBAC kevätkokous; matkaraportti.
16A0913-82, 00-A221-16A/E17
25.4.2000
- 7/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2000, 30.3.Oulu, Pöytäkirja
16A0913-85, 00-A221-16A/E18
- 8/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 2000, 12.10.2000
Sokos Hotel Vantaa, esitelmät
16A0913-99, 00-A221-16A/E19
- 9/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Merkintäsuositus turvallisuuden liittyvissä
järjestelmissä
16A0913-103, 00-A221-16A/E20

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestari@v@2001, 25.1.2001
Oy Metsä-Botnia Ab Äänekosken tehtaasta/
hotelli Alexandra, Jyväskylä; esitelmät
16A0913-110, 00-A221-16A/E21
- 2/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kattilavuotojen valvonta ja ohjeistus
Karjunen, Timo
21.2.2001
16A0913-E0022
- 3/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan uudet materiaalit –projekti
1. ja 2. väliraportti
TKK/ Saarinen Pekka, VTT/ Hänninen Hannu, TKK/ Pohjanne Pekka
22.2.2001
16A0913-E0023
- 4/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattiloiden päästölaskelmien tehdaskartoitus
Jaakko Pöyry Oy/Lehtinen Markku
26.2.2001
16A0913-E0024
- 5/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2000
8.3.2001
16A0913-E0025
- 6/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kartoitus hajukaasujen keräily- ja polttosuosituksen laatimista
Jaakko Pöyry Oy/Sebastian Kankkonen
5.3.2001
16A0913-E0026
- 7/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2001, 29.3.2001, UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari, Valkeakoski,
Pöytäkirja
16A0913-E0027
- 8/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Lehtinen M.; BLRBAC kevätkokous 2.-4.4.2001, Atlanta
Matkaraportti
16A0913-E0028
- 9/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kemikaalikierron likaantumisongelmat. Seminaari 22.5.2001 KCL.
Kesseli H, Metso Paper; Nurminen K, Kvaerner Pulping Oy, Svensson C, Savcor Process Oy, Hupa
M, Åbo Akademi, Salmenoja K, Kvaerner Pulping Oy, Engdahl H, Andritz-Ahlstrom Oy, Järvinen R,
KCL. Toim. Niemelä K, KCL.
16A0913-E0029