



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilapäivä 2003

Presidentti Congress Center, Helsinki

16.10.2003

Raportti 8/2003

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2003

Presidentti Congress Center, Helsinki, 16.10.2003

OHJELMA

klo	
09.00 - 09.30	Ilmoittautuminen ja kahvi
09.30 - 09.45	Avaus <i>Eero Ristola, Laminating Papers Oy</i>
09.45 - 10.15	Rikin vapautuminen mustalipeähaihduttamalla <i>Pat McKeough, VTT Prosessit</i>
10.15 - 10.45	Riskinvähennyksen riittävyys soodakattilalaitoksissa <i>Mika Kaijanen, Elektrowatt-Ekono Oy</i>
10.45 - 11.00	Tauko
11.00 - 11.30	Ohjeistus kattilavuotojen varalle <i>Timo Karjunen, Boildec Oy</i>
11.30 - 12.00	Soodakattilan päästöt <i>Kari Saviharju, Andritz Oy</i>
12.00 - 13.00	Lounas
13.00 - 13.30	Sandvik Composite Tubes for Recovery Boilers, experiences and installations <i>Anders Wilson, Siw Åsberg, AB Sandvik Steel, Sweden</i>
13.30 - 14.00	Virtausmallinnuksen (CFD) käyttö soodakattiloiden suunnittelussa ja tuotekehityksessä <i>Ville-Pekka Heikkilä, Kvaerner Power Oy</i>
14.00 - 14.30	Kahvitauko
14.30 - 15.00	Soodakattilan lentotuhkan hyötykäytön mahdollisuudet <i>Klaus Niemelä, KCL</i>
15.00 - 15.30	Report from the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee <i>Mette Jansson, SNRBC</i>
15.30 - 15.45	Tauko
15.45 - 17.00	Kaukaan tapahtumat <i>Jukka Kiuru, UPM-Kymmen Oyj, Kaukas</i>
17.00 - 17.30	Yritysesittely, Kvaerner Power Oy
17.30 - 19.00	Cocktailtilaisuus, Kvaerner Power Oy
19.30-	Päivällinen



E Turunen

9.10.2003

1(5)

**SOODAKATTILAPÄIVÄ 16.10.2003
RECOVERY BOILER DAY 16.10.2003**

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
LUENNOITSIJAT LECTURERS			
Laminating Papers Oy, Kotka Ohjelmatyöryhmän puheenjohtaja	Ristola, Eero	x	x
VTT Tuotteet ja tuotanto, Espoo	McKeough Pat	x	x
Elektrowatt-Ekono Oy, Espoo	Kaijanen Mika	x	x
Boildec Oy, Vantaa	Karjunen Timo	x	x
Andritz Oy, Kotka	Saviharju Kari	x	x
AB Sandvik Steel, Sweden	Wilson Anders	x	x
	Åsberg Siw	x	x
Kvaerner Power Oy, Tampere	Heikkilä Ville-Pekka	x	x
Oy Keskuslaboratorio – Centarallaboratorium Ab (KCL), Espoo	Niemelä Klaus	x	x
Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee, Sweden	Jansson Mette	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Kaukas	Kiuru Jukka	x	x

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2003
RECOVERY BOILER DAY 2003

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
OSANOTTAJAT PARTICIPANTS			
Alstom Finland Oy, Vantaa	Alakoski Pekka	x	x
	Christiansson Hans-Eric	x	x
	Luhanka Sari	x	x
	Nyman Göran	x	x
	Pettersson Ralf	x	x
	Sipolainen Pekka	x	x
	Timonen Tuomas	x	x
	Tolvanen Juha	x	x
	Vanninen Jukka	x	x
Andritz Oy, Helsinki	Öhman Jan	x	x
Andritz Oy, Kotka	Eneberg Henrik	x	x
	Heinola Ari	x	x
	Heinola Marja	x	x
	Honkanen Risto	x	x
	Jaakkola Heikki	x	x
	Koskiniemi Juha	x	x
	Kuusio Marjo	x	x
	Lehtinen Markku	x	x
	Mattelmäki Esko	x	x
	Teittinen Markku	x	x
Andritz Oy, Varkaus	Paju Raimo	x	x
Anthony Ross Company, USA/Estonia	Ait Alar	x	x
CTS Engineering Oy, Kouvola	Metiäinen Sami	x	x
Electrowatt-Ekono Oy, Espoo	Halme Jyrki	x	x
	Klarin-Henricson Anja	x	x
	Kuisma Kari	x	x
Enocell Oy, Uimaharju	Räty Ilpo	x	x

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2003
RECOVERY BOILER DAY 2003

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
If Vahinkovakuutusyhtiö Oy, Helsinki	Mattsson, Bror-Erik	x	x
Inspecta Oy, Helsinki	Verho Jukka	x	x
Inspecta Oy, Jyväskylä	Virtanen Markku	x	x
Inspecta Oy, Lappeenranta	Juvonen Kari	x	x
	Valtonen Tapio	x	x
Inspecta Oy, Turku	Laaksonen Leila	x	x
Jaakko Pöyry Oy, Vantaa	Kankkonen, Sebastian	x	x
	Kohlmann, Jens	x	x
	Rautakorpi Jyrki	x	x
	Salmi Jarmo	x	x
	Suutela Jukka	x	x
	Turunen Eija	x	x
	Vakkilainen Esa	x	x
Kemijärven Sellu Oy, Kemijärvi	Raassina Antero	x	x
Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab (KCL) Espoo	Järvinen Risto	x	x
	Sirén Kurt	x	x
	Torniainen Jorma	x	x
Kvaerner Power Oy, Tampere	Haaga Kari	x	x
	Kuukkanen Kari	x	x
	Kylänpää Jouko	x	x
	Mäntyniemi Jussi	x	x
	Nurminen Kalevi	x	x
	Rautiainen Marko	x	x
	Salmela Matti	x	x
	Salmi Kalle	x	x
	Seppänen Risto	x	x
	Siiskonen Pekka	x	x
Laminating Papers Oy, Kotka	Takala Matti	x	x
Lappeenrannan teknillinen yliopisto/ Energia- ja ympäristötekniikan osasto	Koskelainen Lasse	x	x
	Meuronen Vesa	x	x
Metso Automation Inc, Tampere	Loukiala Mauri	x	x
	Puhakka Jukka	x	x
	Koskinen Jukka A	x	x

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2003
RECOVERY BOILER DAY 2003

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno Pulp	Veitola Jukka Viinikainen Jorma	x x	x x
Oy Metsä-Botnia Ab, Kaskinen	Harjula Johanna	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi	Harila Pauli Posti Pekka	x x	x x
Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma	Alamaa Matti Kiuru Reijo Salmenoja Keijo Salo Mika	x x x x	x x x x
Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski	Malinen Esko Nyman Minna Saikkonen Ilkka	x x x	x x x
Ondeo Nalco Finland Oy	Ojala Pekka	x	x
Pohjola, Helsinki	Åström Thomas	x	x
Pohto Oy, Lappeenranta	Nikkanen Samuli	x	x
Stora Enso Oyj, Heinola Fluting	Sihto Harri	x	-
Stora Enso Oyj, Pulp Comp. Center, Imatra	Veijonen Timo-Pekka	x	-
Stora Enso Oyj, Imatran tehtaat	Kosonen Juha	x	x
Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulun tehdas	Ypyä Olli	x	x
Stora Enso Oyj, Fine Paper, Varkauden tehdas	Hiltunen Jouni Kankala Lassi	x x	x x
Sunila Oy, Sunila	Dufva Eero Lundén Petri Nikunen Kari	x x x	x x x
TKK, Puunjalostustekniikan osasto, Selluloosatekniikan laboratorio, Espoo	Tikka Panu Parviainen Kari	x x	x x

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2003
RECOVERY BOILER DAY 2003

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
Turvatekniikan keskus (TUKES) Helsinki	Aarnivuo Urho	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Kaukas	Kytö Hannu	x	x
	Laihanen Pekka	x	x
	Lintukangas Tuomo	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Kymi	Rantanen Raine	x	x
	Suominen Timo	x	x
	Tikka Matti	x	x
	Vireä Seppo	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari	Fagerudd Simon	x	x
	Nordbäck Kaj	x	x
	Wikström Lars-Martin	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Energia, Valkeakoski	Kouki Juha	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari	Saarinen Miikka	x	x
	Kinnari Matti	x	x
Vattenfall Sähkömyynti Oy, Hämeenlinna	Nieminen Petri	x	x
VTT Tuotteet ja tuotanto, Espoo	Pohjanne Pekka	x	x
Åbo Akademi, Turku	Forssén Mikael	x	x
	Lindberg Daniel	x	x
	Aaltonen Olavi	x	x
	Heikkinen Pekka	x	x
	Uppstu Erik	x	x

RIKIN VAPAUTUMINEN MUSTALIFEÄHAIHDUTTAMOLLA

PAT MCKEOUGH, VTT PROSESSIT

RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN MUSTALIFEÄHAIHDUTTAMOLLA

Paterson McKeough

VTT Prosessit

Projektin rahoitus:

- Tekes: 30 000 EUR (45 %)
- SKY: 18 500 EUR (27,5 %)
- VTT: 18 500 EUR (27,5 %)

Muu merkittävä panos: Andritzin työpanos tehdasmittauksissa

Projektin kesto: v. 2000 - 2002

1

HAIHTUVIEN RIKKIYHDISTEIDEN MUODOSTUMINEN JA VAPAUTUMINEN

Lähtökohdat:

- muodostuminen
 - runsaasti perustietoa saatavilla
 - reaktiot, mekanismit > MM, DMS
 - reaktioiden kinetiikka
- vapautuminen
 - jonkin verran perustietoa saatavilla
 - mekanismit > H_2S , MM, DMS
 - yhdisteiden haihtuvuudet yhdiste-vesiliuoksissa
 - aukko: yhdisteiden haihtuvuudet mustalifeissa

Tutkimuksen tavoite: laskentamenetelmän kehittäminen

2

HAIHTUVIEN RIKKIYHDISTEIDEN MUODOSTUMINEN JA VAPAUTUMINEN

Hieman teoriaa:

- muodostuminen
 - esimerkiksi MM:n muodostumisreaktio:
 - $\text{Lignin-OCH}_3 + \text{HS}^- \rightarrow \text{Lignin-O}^- + \text{CH}_3\text{SH}$
 - reaktioiden kinetiikka selvitetty erilaisille lipeille
- vapautuminen
 - haihtuvuuden mitta = ns. Henry-vakio
 - Henry-vakio ei riipu yhdisteen väkevyydestä liuoksessa
 - Henry-vakio riippuu:
 - yhdisteestä
 - lämpötilasta
 - liuoksen pH:sta (jos yhdiste ionisoituu, kuten H_2S , MM)
 - liuoksen muista yhdisteistä
 - aukko = H_2S :n ja MM:n haihtuvuuksien riippuvuudet mustalipeässä olevista muista yhdisteistä - aikaisempi tietous rajoittuu yhdiste-vesiliuoksiin.

3

RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN MUSTALIPEÄHAIHDUTTAMOLLA

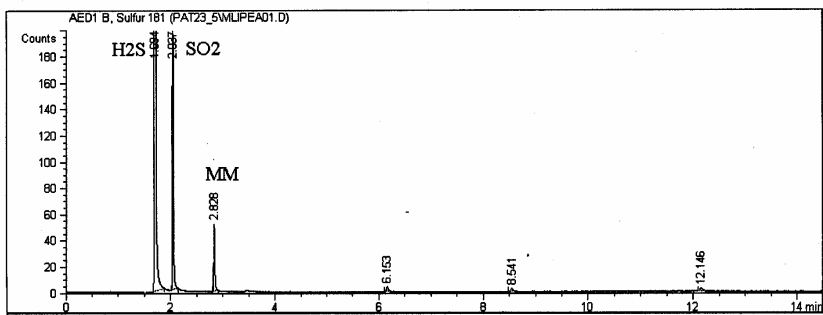
Tehtävät:

- ☐ kehittää analyysimenetelmä haihtuvien rikkiyhdisteiden määrittämiseen mustalipeä- ja lauhdenäytteistä
- ☐ mitata rikkiyhdisteiden vapautuminen tehdasolosuhteissa
- ☐ tutkia rikkiyhdisteiden vapautumista samasta tehdaslipeästä laboratoriossa
- ☐ kehittää em. mittaus- ja koetulosten perusteella yksinkertainen laboratoriomitan koejärjestelmä sekä siihen perustuva empiirinen laskentamenetelmä.

4

ANALYYSIMENETELMÄ HAIHTUVIEN RIKKIYHDISTEIDEN MÄÄRITTÄMISEEN MUSTALIPEÄ- JA LAUHDENÄYTTEISTÄ

- kehitettiin tarvittava uusi menetelmä perustuen Full-Evaporation-Headspace-GC-tekniikkaan
- mm. ensimmäisen kerran pystyttiin erottamaan SO₂ H₂S:sta:



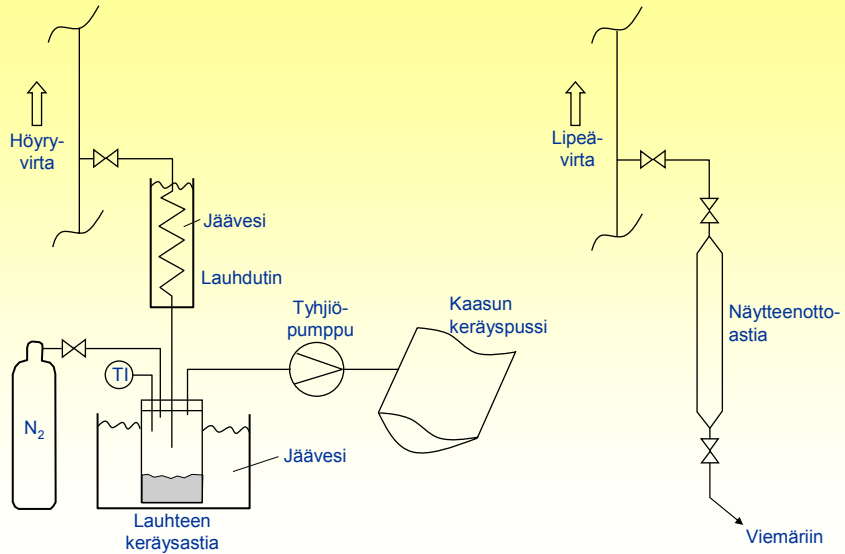
5

TEHDASMITTAUKSET

- tehdas: Metsä-Botnian Joutsenon tehdas
- haihtuvien rikkiyhdisteiden pitoisuudet lipeä- ja höyryvirroissa
- tase-alueet: kaksi haihdutusyksikköä:
 - yksikkö 6, jossa merkittävästi rikkiyhdisteiden vapautumista; haihdutuslämpötila 64°C
 - yksikkö 1D, jossa merkittävästi sekä rikkiyhdisteiden muodostumista että niiden vapautumista; haihdutuslämpötila 175°C
- mittausten suorittajat: Andritz ja VTT

6

TEHDASMITTAUKSISSA KÄYTETYT NÄYTTEENOTTOJÄRJESTELYT



7

TEHDASMITTAUKSET, HAIHTUVIEN RIKKIYHDISTEIDEN MÄÄRÄT HÖYRYVIRROISSA

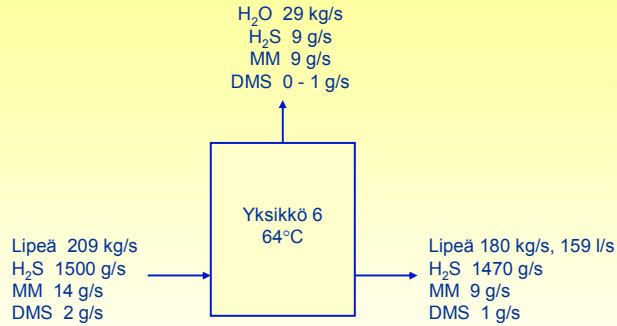
Näyte	Määrät höyryvirrassa, g/kg vesihöyryä			
	H ₂ S	MM	DMS	DMDS
Yksikkö 6; 1. mittaus				
- lauhde	0,26	0,16	0,004	0,010
- kaasu	0,03	0,15	0	0,031
<i>Yhteensä</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>	<i>0,01</i>	<i>0,04</i>
Yksikkö 6; 2. mittaus				
- lauhde	0,27	0,15	0	0,004
- kaasu	0,03	0,14	0	0
<i>Yhteensä</i>	<i>0,3</i>	<i>0,3</i>	<i>0</i>	<i>0,01</i>
Yksikkö 1D				
- lauhde	0,69	9,4	8,1	0,15
- kaasu	0,19	4,1	2,8	0,53
<i>Yhteensä</i>	<i>0,9</i>	<i>13,5</i>	<i>10,9</i>	<i>0,7</i>

Yksikön 6 tulosten perusteella voidaan päätellä, että vakioajotilanteessa rikkiyhdisteiden vapautuminen tehtaalla on varsin tasainen suhteessa veden höyrystymiseen.

8

YHTEENVETO HAIHDUTUSYKSIKÖN 6 MITTAUSTEN TULOKSISTA

Lipeän H₂S- ja MM-arvot käsittävät sekä ionimuodossa että molekyylimuodossa olevat määrät

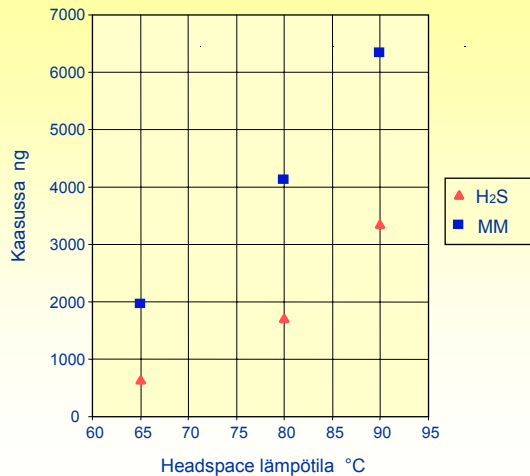


- rikkiyhdisteiden ainetaseet välttäviä
- mittaukset rikkiyhdisteiden haihtuvuuksista kuitenkin kohtuullisen hyviä

9

LABORATORIOMITTAUKSET, H₂S:N JA MM:N MÄÄRÄT HEADSPACE-GC-NÄYTEPULLON KAASUTILASSA

6 kiertö/2 mustalipeästä kaasufaasiin 4 ml näytteestä



10

TEHDASOLOSUHTEISSA MITATTUJEN JA LABORATORIOSSA MITATTUJEN HENRY-VAKIOIDEN VERTAILU

Haihdutusyksikkö 6, 64°C

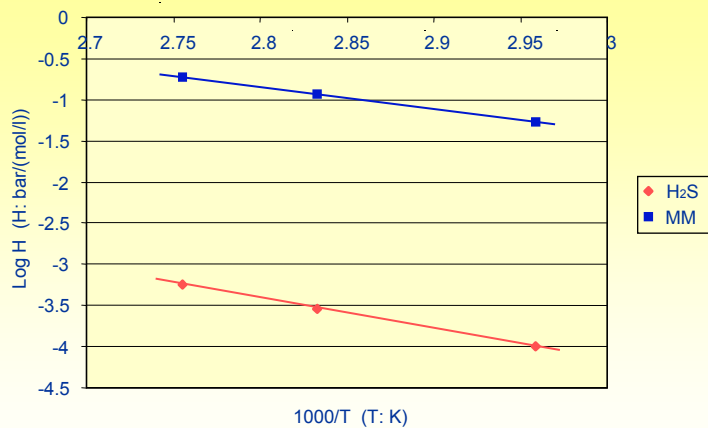
	Henry-vakiot, bar/(mol/l)	
	Tehdasmittaus	Laboriomittaus
H ₂ S	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$
MM	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$5,0 \cdot 10^{-2}$

- laboriomittaukset antavat suhteellisen hyvät arviot rikkiyhdisteiden vapautumisesta tehdasolosuhteissa
- rikkiyhdisteet vapautuvat myös tehtaan haihdutusyksiköissä hyvin pitkälti tasapainon mukaisesti

11

LABORATORIOMITTAUKSET, HENRY-VAKIOIDEN RIIPPUVUDET LÄMPÖTILASTA

Joutsenon tehtaan 6-kierro/2-mustalipeä

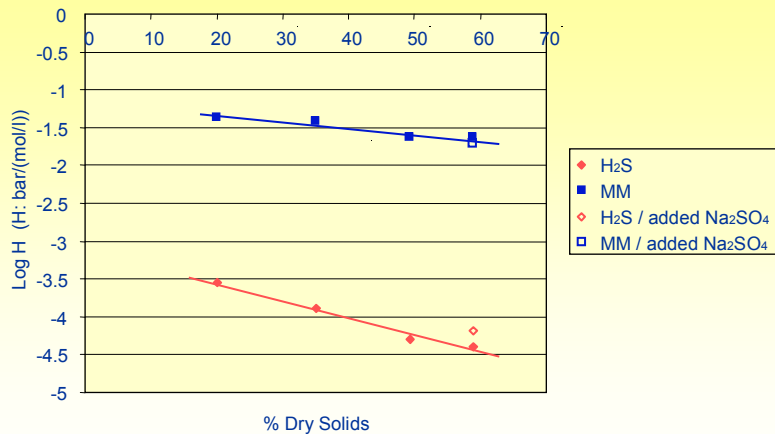


Lämpötilariippuvuus osoittautui samaksi kuin yhdiste-vesiliuoksissa

12

LABORATORIOMITTAUKSET, HENRY-VAKIOIDEN RIIPPUVUUDET MUSTALIPEÄN KUIVA-AINE- PITOISUUDESTA SEKÄ Na₂SO₄:N LISÄYKSESTÄ

Joutsenon tehtaan lipeä, 80°C

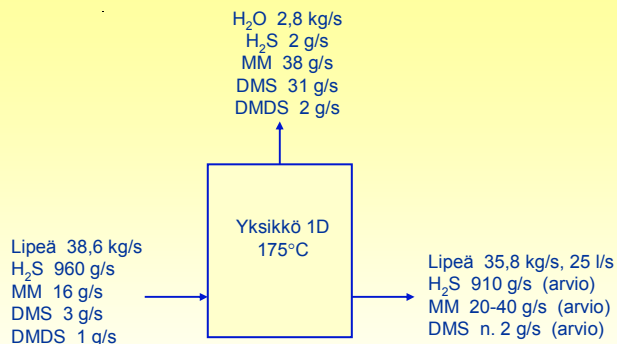


Uusi tieto: haihtuvuudet alenevat merkittävästi kun lipeän ka-pitoisuus kasvaa

13

YHTEEENVETO HAIHDUTUSYKSIKÖN 1D MITTAUSTEN TULOKSISTA

Lipeän H₂S- ja MM-arvot käsittävät sekä ionimuodossa että molekyylimuodossa olevat määrät



- havaittu (MM+DMS):n muodostumisnopeus = 0,08 - 0,11 mol/(l.h)
- kirjallisuustietojen perusteella arvioitu (MM+DMS):n muodostumisnopeus = 0,085 mol/(l.h) (± 30%)

14

KEHITETTY LASKENTAMENETELMÄ / OSA 1

Laskentamenetelmän ensimmäinen osa = Henry-vakioiden laskeminen

- tarvittavat, laboratoriokokeella saatavat empiiriset tiedot :
 - H_2S :n ja MM:n Henry-vakioiden riippuvuudet lipeän kuiva-ainepitoisuudesta yhdessä lämpötilassa
- Henry-vakioiden riippuvuudet lämpötilasta ja pH:sta lasketaan yhdiste-vesiliuos-tietojen sekä teorian pohjalta
- DMS:n haihtuvuus = (liukenemattoman) puhtaan yhdisteen haihtuvuus

15

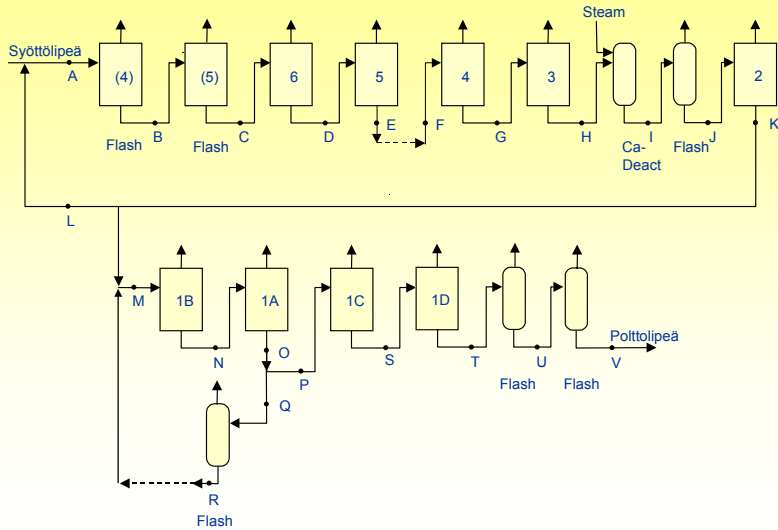
KEHITETTY LASKENTAMENETELMÄ / OSA 2

Laskentamenetelmän toinen osa = rikkiyhdisteiden vapautumisen laskenta

- lähtötiedot:
 - haihduksen syöttölipeän pH ja haihtuvien rikkiyhdisteiden pitoisuudet
 - kunkin vaiheen lipeäpuolen (1) kytchentätapa, (2) kuiva-aineen, veden ja höyryn virtaukset ja (3) lämpötila ja paine
 - H_2S :n ja MM:n Henry-vakiot kyseisissä olosuhteissa
- rikkiyhdisteiden muodostuminen (korkeissa haihdutuslämpötiloissa) lasketaan kirjallisuustietojen pohjalta
- kukin vaihe lasketaan erikseen; laskenta etenee vaiheesta toiseen haihduksen läpi

16

LASKENTAMENETELMÄN SOVELTAMINEN, MUSTALIFEÄN KULKU JOUTSENON TEHTAAN HAIHDUTTAMOLLA



17

TIEDOT JOUTSENON HAIHDUTTAMON LIPEÄVIRROISTA JA HAIHDUTUSOLOSUHTEISTA (suunnitteluarvot)

		Feed BL	Flash Eff 4	Flash Eff 5	Eff 6	Eff 5	Eff 4	Eff 3	Ca-deact.	Ca-deact. Flash	Eff 2
Liquor in	Position		A	B	C	D	F	G	H	I	J
Liquor out	Position	A	B	C	D	E	G	H	I	J	K
	kg/s	308.3	306.9	302.0	260.4	227.4	191.0	155.1	161.9	159.7	124.7
	kg/m ³	1078	1080	1089	1113	1128	1152	1190	1141	1153	1239
	dry solids	20.1 %	20.1 %	20.5 %	23.7 %	27.2 %	32.4 %	39.9 %	38.2 %	38.7 %	49.5 %
Liquor temp.	°C	82.6	79.8	69.7	61.8	70.7	81.7	94.8	134.2	125.2	110.7
Pressure	bar(abs)	0.44	0.29	0.20	0.29	0.44	0.70	1.00	3.09	1.98	1.09
		Sweet-ning Liquor	From Heavy Liquor Flash	Eff 1B	Eff 1A	Heavy Liquor Flash	Eff 1C	Eff 1D	Firing Liquor Flash 1	Firing Liquor Flash 2	
Liquor in	Position		R	M	N	Q	P	S	T	U	
Liquor out	Position	L		N	O	R	S	T	U	V	
	kg/s	31.2		138.0	129.0	57.9	64.1	60.6	59.6	57.9	
	kg/m ³	1239		1302	1333	1371	1349	1355	1388	1443	
	dry solids	49.5 %		62.2 %	66.5 %	68.2 %	72.2 %	76.4 %	77.7 %	80.0 %	
Liquor temp.	°C	110.7		135.6	137.0	116.4	157.5	175.3	160.7	135.3	
Pressure	bar(abs)			1.99	1.99	1.03	3.37	4.64	2.54	1.16	

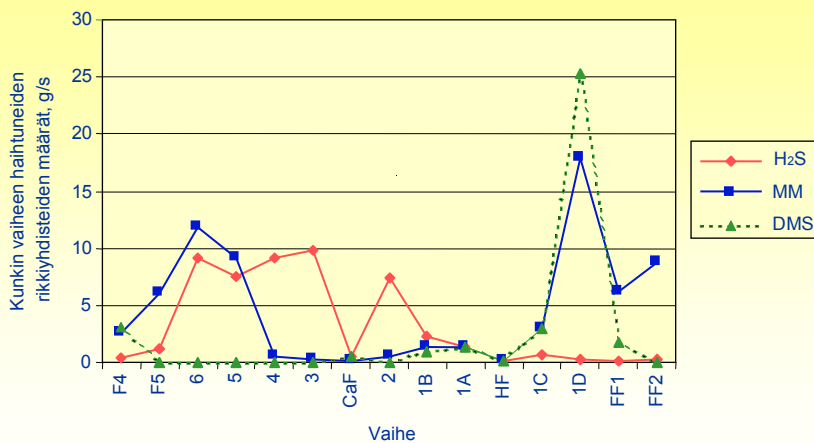
18

ARVIOIDUT HENRY-VAKIOT JOUTSENON TEHTAAN HAIHDUTUSVAIHEISSA

	Flash Eff 4	Flash Eff 5	Eff 6	Eff 5	Eff 4	Eff 3	Ca- deact. Flash	Eff 2
Henry's constant for H_2S , ($\cdot 10^4$) bar/(mol/l)	2,7	1,6	0,8	1,2	1,5	2,2	6,5	1,9
Henry's constant for MM ($\cdot 10^2$) bar/(mol/l)	15	8	4	7	13	23	67	30
	Eff 1B	Eff 1A	Heavy Liquor Flash	Eff 1C	Eff 1D	Firing Liquor Flash 1	Firing Liquor Flash 2	
Henry's constant for H_2S , ($\cdot 10^4$) bar/(mol/l)	2,3	1,8	1,0	2,2	2,3	1,9	0,9	
Henry's constant for MM ($\cdot 10^2$) bar/(mol/l)	56	51	27	68	75	61	39	

19

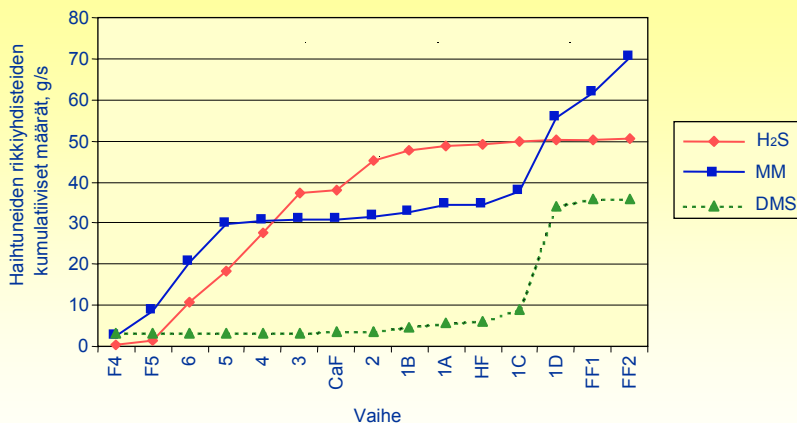
LASKETTU RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN VAIHEITTAIN Joutsenon tehdas



20

LASKETTU RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN KUMULATIIVISESTI

Joutsenon tehdas



Lasketut haihtuneiden rikkiyhdisteiden määrät ovat sopusoinnussa haihduksen suunnitteluarvojen kanssa.

21

RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN MUSTALIFEÄHAIHDUTTAMOLLA

Johtopäätökset:

- ☐ tehtaalla vakioajotilanteessa rikkiyhdisteiden vapautuminen on varsin tasainen suhteessa veden höyrystymiseen
- ☐ laboratoriomittaukset antavat suhteellisen hyvät arviot rikkiyhdisteiden vapautumisesta tehdasolosuhteissa - rikkiyhdisteet vapautuvat myös tehtaan haihdutusyksiköissä hyvin pitkälti tasapainon mukaisesti
- ☐ MM:n ja DMS:n huomattava muodostuminen mustalifeän loppuhaihdutuksessa on yhtäpitävä kirjallisuustiedoista saadun arvion kanssa
- ☐ tutkimuksessa kehitetty empiirinen laskentamenetelmä näyttää toimivalta.

22

RIKKIYHDISTEIDEN VAPAUTUMINEN MUSTALIFEÄHAIHDUTTAMOLLA

Loppuraportti:

- McKeough, P. ja Leppämäki, E., "Rikkiyhdisteiden vapautuminen mustalifeähaihduttamalla", Suomen Soodakattilayhdistyksen Raportti Sarja, 2000.

Excel-pohjaiset laskentaohjelmat:

- Suomen Soodakattilayhdistyksen omistuksessa

Jatkotutkimustarpeet, mm:

- laskentamenetelmän soveltaminen/testaaminen eri tehtailla
- laskentamenetelmän laajentaminen keittämön puolelle

VAARAN ARVIOINTI SOODAKATTILALAITOKSEEN

MIKA KAIJANEN, ELEKTROWATT-EKONO OY

OHJEISTUS KATTILAVUOTOJEN VARALLE

TIMO KARJUNEN, BOILDEC OY

OHJEISTUS KATTILAVUOTOJEN VARALLE

Timo Karjunen
Boildec Oy

JOHDANTO

Soodakattilayhdistys teetti vuonna 2000 selvityksen koskien soodakattilavuotojen valvontaa ja ohjeistusta. Selvitykseen liittyen lähetettiin tehtaille kysely, jossa tiedusteltiin vuotojen valvonnassa käytettyjä jatkuvatoimisia mittauksia. Vastauksissa nimettyjä mittauksia olivat syöttövesi-höyryvirtausten erotus ja akustisen emission mittaukset pienissä vuodoissa ja lieriön pinta, tulipesän paine ja savukaasupuhaltimien kierrosluvut suurissa vuodoissa.

Vastauksissa ei mainittu kattilaveden johtokykyä tai fosfaattipitoisuutta, vaikka esim. Pohjois-Amerikan soodakattilayhdistyksen BLRBAC:n vaurioraporteissa on kuvattu vuotoja, jotka on havaittu kattilaveden laimenemisen perusteella. Koska Suomessa kattilaveden laimenemiseen vuototilanteissa ei oltu kiinnitetty huomiota, kokeiltiin osana selvitystä nykyisten kattilaveden mittausten soveltuvuutta vuotojen valvontaan Stora Enson Oulun tehtaalla, Metsä-Botnian Rauman tehtaalla ja Laminating Papersin Kotkan tehtaalla. Koe tehtiin kasvattamalla ulospuhallusta ja seuraamalla lisäyksen vaikutuksia kattilaveden pH:hon, johtokykyyn ja fosfaatti- ja silikaattipitoisuuksiin. Kokeiden tulosten mukaan vuoto tulipesän tai keittopinnan putkissa johtaa kattilaveden johtokyvyn ja kemikaalipitoisuuksien laskuun, joka on havaittavissa sekä jatkuvatoimisten mittauksien että laboratoriomääritysten avulla, jos vuoto jatkuu riittävän pitkään (useita tunteja) ja on kooltaan vähintään 0,1 – 0,5 % syöttövesivirtauksesta.

Kokeiden tulokset viittasivat siihen, että kattilaveden laimenemista voidaan käyttää apuna vuodon paikantamisessa esim. tilanteessa, jossa kattilassa epäillään olevan vuodon syöttövesi-höyryeron kasvun tai kattilahuonekierroksen aikana tehtyjen näkö- tai kuulohavaintojen perusteella. Käytössä olevissa kattiloiden käyttöohjeissa ei tätä mahdollisuutta kuitenkaan ole huomioitu, joten Soodakattilayhdistys päätti vuonna 2001 käynnistää hankkeen kattilakohtaisten vuodonvalvonta- ja vuototilanteiden hallintaohjeiden laatimiseksi.

Hankkeeseen osallistuivat kolme tehdasta, Metsä-Botnian Joutsenon tehdas, Laminating Papers Oy:n Kotkan tehdas ja UPM-Kymmenen Kymin tehdas, joilla kullakin laadittiin joukko ohjeita ja järjestettiin koulutusta vuototilanteiden tunnistuksesta ja hallinnasta. Ohjeiston laadinnan ja koulutuksen kokemukset ja tulokset koottiin tähän raporttiin, jonka toivotaan edesauttavan vuotojen tunnistuksen ja hallinnan kehittämistä muillakin tehtailla.

Metsä-Botnian Joutsenon tehdas, Laminating Papers Oy:n Kotkan tehdas, UPM-Kymmenen Kymin tehdas sekä Boildec Oy kiittävät Työsuojelurahastoa hankkeelle osoitetusta taloudellisesta tuesta.

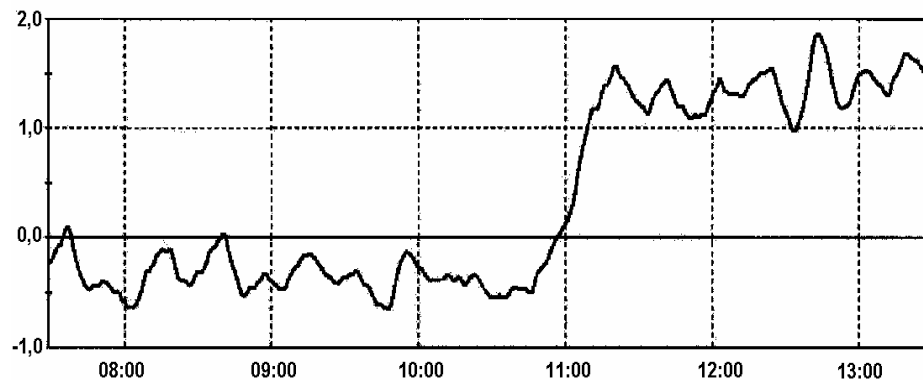
HANKKEEN TOTEUTUS

Hanke toteutettiin jokaisella tehtaalla seuraavissa vaiheissa:

1. kattilan tiiveyden valvonnassa käytettyjen mittauksien ja niistä tehtyjen hälytysten läpikäynti
2. syöttövesi-höyryeron laskennan kehitys ja testaus
3. kattilaveden laimenemisen seurannan testaus
4. ohjeiden laadinta
5. henkilöstön koulutus.

Lisäksi Joutsenon tehtaalla testattiin ohjeiden toimivuutta tehtaalla järjestetyn yhteistoimintaharjoituksen yhteydessä.

Syöttövesi-höyryeron laskennassa kokeiltiin erilaisia laskentatapoja mittauksiin liittyvän kohinan suodattamiseksi ja mittausvirheiden vaikutusten eliminoinemiseksi. Laskentaa testattiin tekemällä kattilaan hallittu vuoto esim. avaamalla keittopinnan tyhjennyslinjan venttiilejä. Erään tällaisen kokeen tulokset on esitetty kuvassa 1.

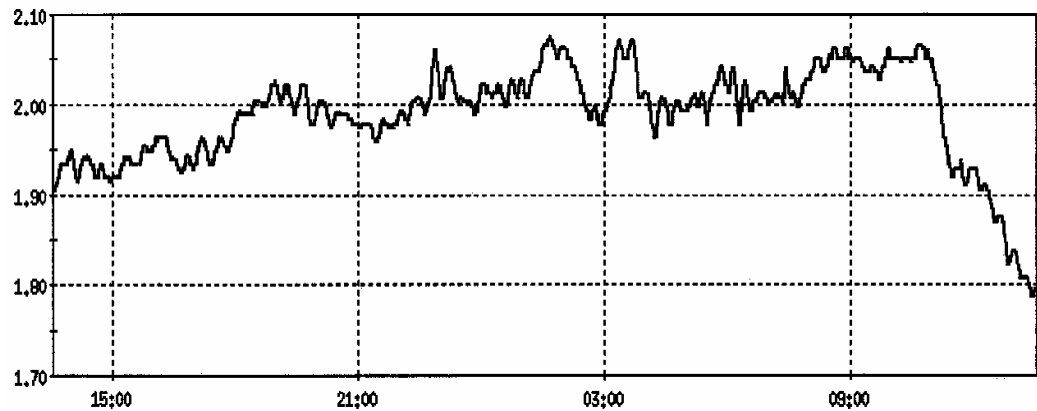


Kuva 1. Syöttövesi-höyryero Joutsenon tehtaan soodakattilassa 5.9.2002. Keittopinnan tyhjennyslinjan venttiilit avattiin noin klo 10.45.

Kun syöttövesi-höyryeron laskenta saatiin toimimaan halutulla tavalla, laadittiin syöttövesi-höyryerosta hälytys. Asetetut hälytysrajat vaihtelivat eri tehtailla alueella 0,25 - 0,8 kg/s.

Kokeissa selvitettiin myös höyrystinosaan tulevan vuodon vaikutusta kattilaveden johtokykyyn ja fosfaattipitoisuuteen. Kattilaveden johtokykyä voitiin seurata kaikilla tehtailla käytössä olleilla jatkuvatoimisilla johtokykymittareilla. Esimerkki kattilaveden johtokyvyn käyttäytymisestä ko. tilanteessa on esitetty kuvassa 2. Tulokset ovat samaisesta kokeesta kuin kuvan 1 syöttövesi-höyryero.

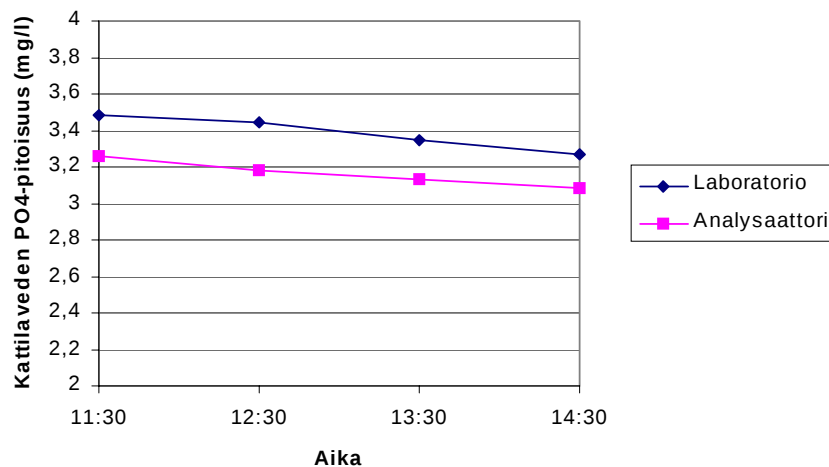
Kattilaveden fosfaattipitoisuuden muutoksia seurattiin Kymin ja Joutsenon tehtailla keräämällä kattilavedestä näytteitä 0,5 – 1 tunnin välein ja analysoimalla näytteiden fosfaattipitoisuus laboratoriossa. Kotkassa laboratoriomäärittysten ohella kattilaveden fosfaattipitoisuutta seurattiin myös jatkuvatoimisella analysaattorilla.



Kuva 2. Kattilaveden johtokyky 4.-5.9.2002 (vesityslinjan venttiilit avattiin 5.9. noin klo 10.45.)

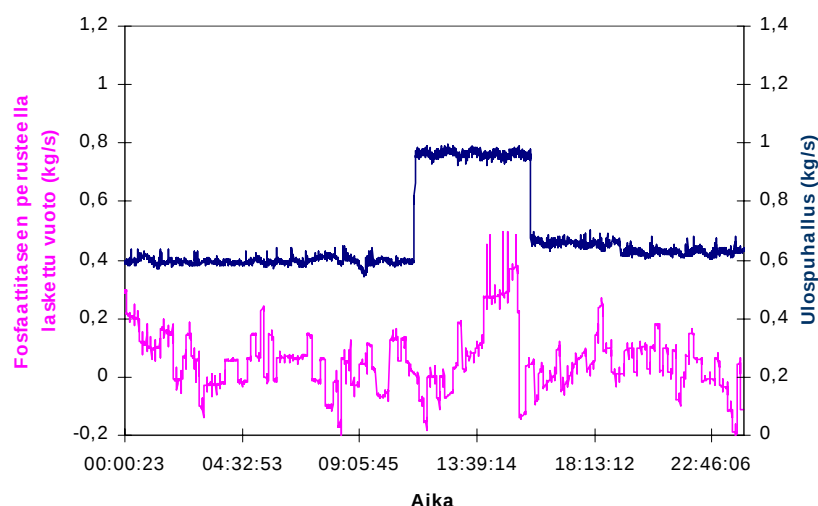
Kattilaveden johtokyvyn havaittiin kokeissa laskevan aina, kun vuoto kattilassa oli riittävän suuri. Fosfaattipitoisuuden seuranta sen sijaan ei kaikilla tehtailla toiminut alkuun odotetulla tavalla. Syynä tähän oli, että fosfaattipitoisuuden määrittämisessä käytetty laite toimi ko. tehtaalla epäluotettavasti. Puutteen korjaamiseksi fosfaattipitoisuuden määrittystä varten hankittiin uusi laite.

Kotkan tehtaalla, jossa fosfaattipitoisuutta seurattiin sekä jatkuvatoimisen analysaattorin että laboratoriossa tehtyjen määritysten avulla, tulokset olivat hyviä (kuva 3).



Kuva 3. Kattilaveden fosfaattipitoisuus laboratoriomääritysten ja jatkuvatoimisen analysaattorin tulosten mukaan 20.5.2003 tehdyn kokeen aikana. Kokeessa kattilan ulospuhallusta lisättiin 0,38 kg/s verran.

Jatkuvatoimisen analysaattorin tuloksia käytetään Kotkassa syöttötietoina Kattilavahti-ohjelmaan, joka seuraa kattilan tiiveyttä jatkuvasti laskemalla kattilan fosfaattitaseen perusteella ”höyrystinvuodon”. Kokeessa laskettu höyrystinvuoto yhdessä kattilan ulospuhalluksen kanssa on esitetty kuvassa 4.



Kuva 4. Kattilavahdin laskema höyrystinvuoto ja kattilan ulospuhallus Kotkan tehtaan soodakattilassa 20.5.2003.

Tehtyjen kokeiden perusteella laadittiin ohjeet niihin tilanteisiin, joissa kattilan automaatiojärjestelmä tekee hälytyksen, joka voi olla vuodon aiheuttama. Tällaisiksi hälytyksiksi valittiin seuraavat:

1. hälytys suuresta syöttövesi-höyryerosta
2. hälytys korkeasta tulipesän paineesta
3. hälytys matalasta lieriön pinnasta
4. hälytys suuresta höyrystinvuodosta (Kotka).

Lisäksi jokaisella tehtaalla laadittiin erilliset ohjeet kattilasuojan laukeamisesta sekä kattilan tiiveyden määräaikaiskoestuksesta.

Ohjeet laadittiin vuokaaviomuotoon, jotta ohjeen seuraaminen olisi mahdollisimman helppoa.

Ohjeet pyrittiin laatimaan niin, että hälytyksen tapahtuessa tarkistetaan ensin muita kuin hälyttäneitä mittauksia seuraamalla, onko kyseessä vuoto, muu häiriö tai mittalaitevika. Mikäli kyseessä on vuoto, tyhjenetään kattilahuone ja arvioidaan vuodon paikka ensin valvomossa luettavissa olevien mittauksien perusteella. Tällaisia mittauksia ovat kattilaveden johtokyky (ja fosfaattipitoisuus, jos aikaa on käytettävissä näytteiden keruuseen ja analysointiin) ja akustisen emission seuranta, mikäli tällainen järjestelmä on käytössä. Päätökset koskien kattilahuoneessa työskentelyä tehdään vasta sen jälkeen, kun vuoto on paikannettu edellä mainittujen mittauksien perusteella joko höyrystinosaan (keittopintaan tai tulipesän putkiin) tai muualle (ekonomaisereihin tai tulistimiin). Mikäli vuoto on mahdollisesti vaarallisessa osassa kattilaa, tapahtuu työskentely kattilahuoneessa ainoastaan käytönvalvojan luvalla ja erityistä varovaisuutta noudattaen.

Ohjeiden toimivuutta testattiin Joutsenon tehtaan yhteistoimintaharjoituksessa, jonka aiheena oli tulipesäräjähdys. Harjoituksessa kattilaan tehtiin kaksi ”vuotoa”, joista ensimmäinen tehtiin lisäämällä ulospuhallusta noin 1 kg/s verran, kun ulospuhalluksen arvo syöttövesi-höyryeron laskennassa oli lukittu, ja toinen avaamalla keittopinnan vesityslinjan venttiilejä. Harjoituksessa vuoron tehtävänä oli analysoida tilanne ja päättää toimenpiteistä tilanteesta, jossa syöttövesi-höyryeron kasvusta saadaan hälytys.

Harjoituksessa vuoro paikansi vuodon kattilan höyrystinosaan ja päätti pikapysäytyksen teosta tasan kolme tuntia vuodon teon jälkeen. Noin puolet tästä ajasta kului hälytyksen saamiseen syöttövesi-höyryeron laskennan aikaviiveiden takia.

Vuodon aikana kattilahuoneessa työskenneltiin ainoastaan 10 – 20 minuuttia, kun vuoromestari teki pikaisen kattilahuonekierroksen kattilan eristeiden tarkistamiseksi. Jos vuotoa ei olisi paikannettu höyrystinosaan kattilaveden johtokyvyn ja fosfaattipitoisuuden seurannan avulla, kattilahuoneessa olisi vuodon aikana työskennelty arviolta vähintäänkin 1 – 2 tunnin ajan. Kattilahuoneesta käsin ko. vuodon havaitseminen olisi ollut hyvin vaikeaa, joten työskentelyä vuodon paikantamiseksi olisi luultavasti jatkettu vieläkin pidempään. Mikäli vuoto olisi tänä aikana kasvanut nopeasti ja vettä olisi päässyt sulan kanssa kosketuksiin, olisi henkilövahinkojen vaara ollut tällöin ilmeinen.

JATKOTOIMENPITEET

OKA-hankkeen yhteydessä kehitettyjen kattilan tiiveyden valvontamenetelmien tehokkuutta seurataan jatkossa muutaman kuukauden välein tehtävissä koestuksissa. Koestus voidaan tehdä esim. lisäämällä kattilan ulospuhallusta, kun ulospuhalluksen arvo syöttövesi-höyryeron laskennassa on vakioitu, ja seuraamalla, että lisäyksestä tulee hälytys syöttövesi-höyryeron kasvusta. Koestuksessa tehtävän vuodon koko voidaan arvioida myös kattilaveden fosfaattipitoisuuden muutosten perusteella, joten koestus on onnistunut, kun näin laskettu vuodon koko ja syöttövesi-höyryeron muutos vastaavat toisiaan.

Säännöllinen koestus varmistaa mittauksien ja hälytysten toiminnan ohella myös sen, että käyttöhenkilökunnan valmius kattilavuotojen hallintaan säilyy.

Todelliseen testiin OKA-hankkeessa kehitetyt menetelmät ja ohjeet joutuvat, kun hankkeessa mukana olleen tehtaan soodakattilaan tulee vuoto. Tähän asti tällaisilta vuodoilta on kuitenkin onneksi välttytty.

OKA-hankkeessa laaditut ohjeet sopivat pohjaksi myös muille tehtaille. Ohjeita ei kuitenkaan voida käyttää sellaisenaan, vaan ne tulee sovittaa kutakin tehdasta ja kattilaa vastaaviksi.

SOODAKATTILAN PÄÄSTÖT

KARI SAVIHARJU, ANDRITZ OY

Soodakattilan päästöt

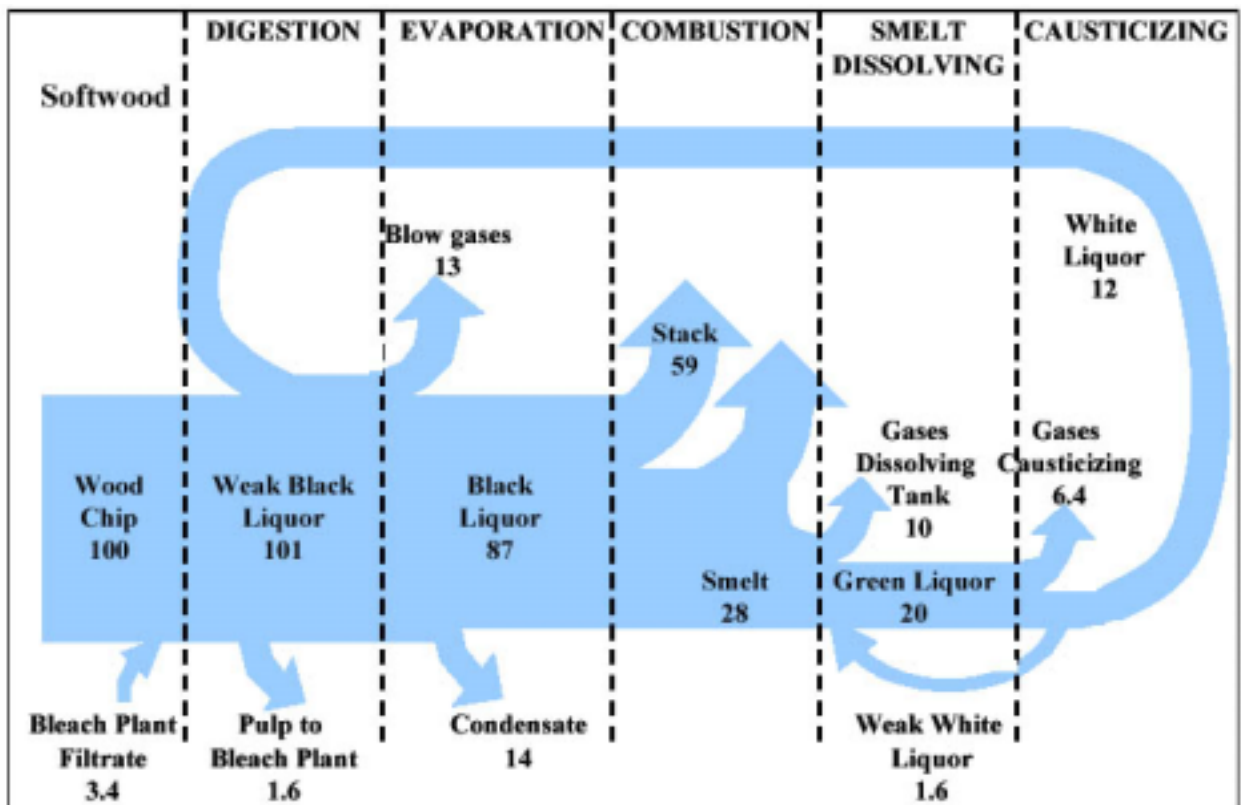
1. Yleistä

Soodakattilan päätehtävä on edelleen kemikaalien ja energian talteenotto. Päästöihin liittyvät takuut vaikuttavat kuitenkin erittäin paljon kattilan designiin tänä päivänä. Eräät vaatimuksista ovat keskenään ristikkäisiä; toisen alentaminen nostaa toista päästöarvoa. Lisäksi erittäin matalat päästövaatimukset vaikuttavat epäedullisesti kattilan ajoon. Soodakattilan päästöarvot kokonaisuutena ovat monin osin vähäiset verrattuna vaikkapa voiman tuotantoon; siispä päästöjäkin pitäisi tarkastella kokonaisuutena, jossa eri tekijät otetaan painollaan huomioon.

Seuraavassa on tarkasteltu päästöjen muodostumista ja Andritz Oy:n kokemuksia toimittamistaan kattiloista. Laajin tarkastelu on tässä typen oksideista.

2. Typen oksidit

Typen oksidien lähde soodakattilasta on puun mukana tehtaalle tuleva typpi, josta 10-15 % vapautuu keitossa, loput poltossa. Tyypitaseen ja -päästöjen kannalta erikoista on, että merkittävä osa mustalipeän tyypestä tulee ulos sulan mukana. Tästä osa vapautuu viherlipeästä laihoihin hajukaasuihin, osa lähtee keittolipeän mukana "toiselle" kierrokselle päätyen likaislauhteisiin ja pääosin stripperin kautta metanoliin, tai väkeviin hajukaasuihin jos MeOH:a ei nesteytetä.



Kuva 1. Tehtaan tyypitase (EU/ Rempulp-projekti). Kuvassa 59 % N:stä menee savukaasuihin NO_x :na ja N₂ :na

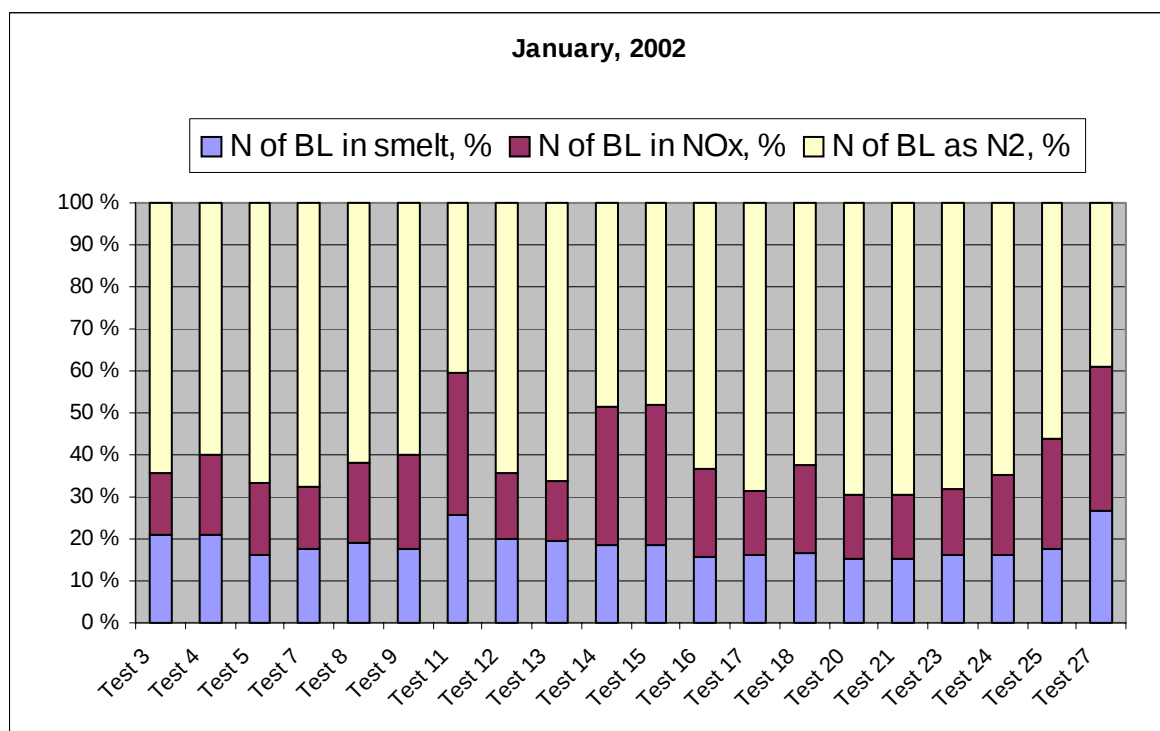
Kun lipeä ruiskutetaan tulipesään tapahtuu lipeän pyrolyysi, missä suuri osa mustalipeän sisältämästä tyypestä siirtyy pyrolyysikaasuihin ammoniakkina. Loppu jää koksiin, toistaiseksi tuntemattomana rakenteena ja säilyy laboratoriokokeiden mukaan (Åbo Akademi) siinä aivan koksinpolttovaiheen loppuun; ts. niin kauan kuin mukana on hapetuskelpoista hiiltä. Tämä tyyppi tulee OCN-yhdisteenä sulan mukana liuottajaan, missä tuloksena on jälleen ammoniakkia veden kanssa tapahtuvan reaktion seurauksena. Siispä liuottajan höngissä ja muissakin laivoissa hajukaasuissa on ammoniakkia.

Pyrolyysissä vapautunut NH_3 hapettuu tulipesässä lopulta osin NO :ksi ja N_2 :ksi.

Hapetusmekanismeista on olemassa kohtuullisen hyvä kuva, ongelmaksi muodostuu ettei paikallisia tulipesäolosuhteita tunneta riittävän tarkasti. Tästä syystä pesän eri vyöhykkeiden rooli päästöjen muodostuksessa ei ole kvantitatiivisesti selvä.

Ammoniakin käyttäytyminen hapettavissa oloissa on mielenkiintoinen; korkeassa lämpötilassa se muodostaa NO_x :a, matalammassa lämpötilassa se reagoi jo syntyneen NO :n kanssa pelkistäen sen N_2 :ksi ja vesihöyryksi. Redusoivaa menetelmää (SNCR) käytetään päästöjen vähentämiseen mm. leijukerroskattiloissa, ja se on potentiaalinen keino myös soodakattiloissa jos reaktiovyöhyke on sopivassa lämpötilassa (käytössä Japanissa). Kymmenen vuotta sitten SNCR:llä tehtiin kokeita Suomessa ja Ruotsissa. Eräissä tapauksissa koettiin melkoista korroosiota kun koejärjestelyt eivät olleet riittävän hyvät. Kun lämpötilaa vielä lasketaan tarvitaan hapetuksen avuksi katalyytti, jolloin menetelmää kutsutaan SCR:ksi. Menetelmä on laajalti käytössä voimakattiloissa, soodakattiloille se ei ole toistaiseksi kaupallista tekniikkaa, vaan kokeiluasteella olevaa.

Tunnettua on, että soodakattilan matalat NO_x -arvot edellyttävät riittävän alhaista loppuunpolttovyöhykkeen lämpötilaa ja siellä matalaa happitasoa. Suorittamalla loppuunpoltto useassa vaiheessa, alenevat päästöt edelleen. Lämpötilaa koskeva vaatimus edellyttää uudelta kattilalta korkeutta, olevassa kattilassa, josta puristetaan mahdollisimman suuri kapasiteetti ulos, lämpötilakriteeri ei täyty – päästöt nousevat. Matala happitaso edellyttää että palaminen on hyvää, pisarahissiä ei esiinny ja pesässä on viiveaikaa, ja hyväksytään jonkin verran CO :ta savukaasuissa (muutenhan CO -päästö olisi isossa kattilassa alle 10 ppm) .



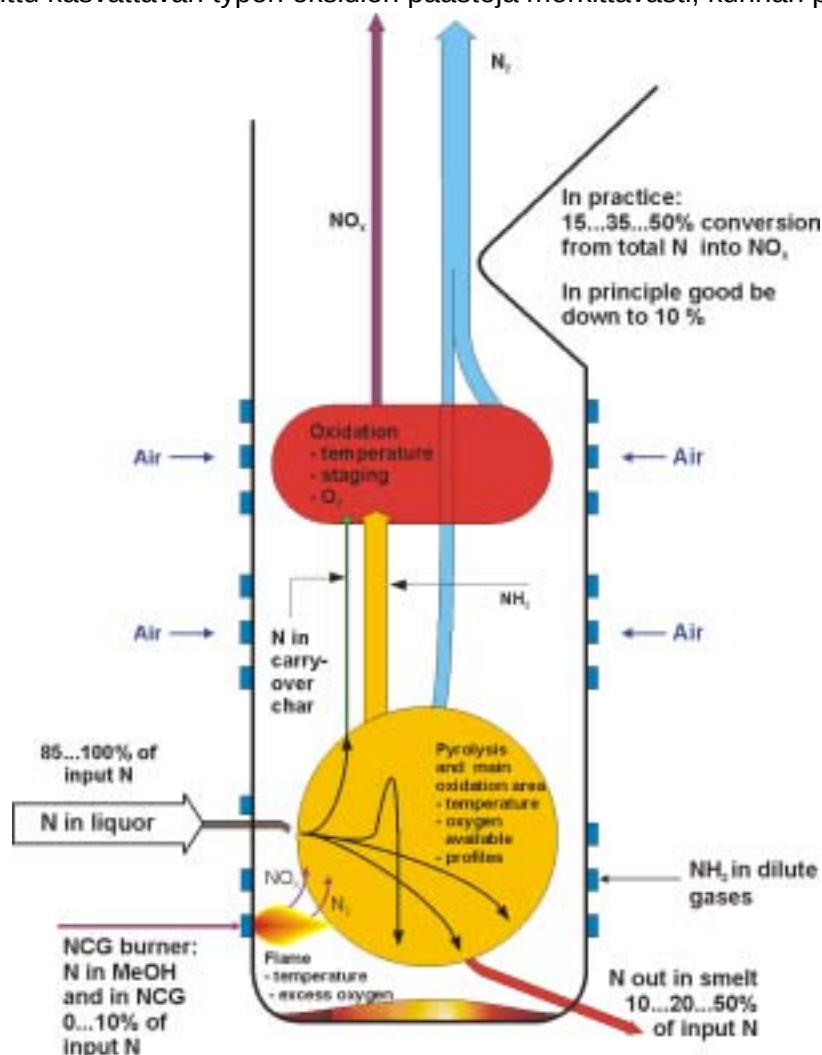
Kuva 2. Soodakattilan, jossa vertikaali-ilmajärjestelmä, tyyppitase ajoparametreista riippuvana

Pisarahissillä ja carry-overilla on itsessään vaikutusta NO_x –päästöihin; tulipesän hapettavalla vyöhykkeellä palava pieni pisara vapauttaa NO :na savukaasuihin mm. sen osan lipeässä sisääntulevasta N :stä, joka alapesässä poistuu pesästä sulan mukana.

Kun halutaan matala typen oksidien päästö, ei myöskään alapesän lämpötila saa olla liian korkea, koska tuolloin mm. pyrolyysissa pisarasta ammoniakiksi vapautuvan typen määrä kasvaa. Tämäkin kytkee yhteen kattilan kuormitettavuuden ja typen oksidien päästöt; alussa päästöt ovat pienemmät, mutta otettaessa pesästä maksimi kapasiteetti irti päästöt kasvavat. Alapesän lämpötilaa koskeva vaatimus on ristiriidassa rikin oksidien vähentämisessä tarvittavien prosessiolosuhteiden kanssa; tuolloin lämpötila pitäisi maksimoida.

Kun tehdään soodakattilalle N -tase ja on kyse tämän päivän kuiva-ainetasosta, sekä kunnon kuormitustasosta, noin 30-35 % mustalipeän tyyppistä konvertoituu NO_x :ksi. Vertikaalisella polttojärjestelmällä varustetuissa Andritz-kattiloissa on saavutettu taas normaalikäytössä alle 15 % konversio. Tällöin mitoituksen lähtökohtana on ollut tarve matalasta tasosta.

Tulipesän alaosassa poltettavien, NH_3 –pitoisten metanolin, väkevien hajukaasujen tai laihojen hajukaasujen ei ole havaittu kasvattavan typen oksidien päästöjä merkittävästi, kunhan poltto-olosuhteet ovat oikeat.



Kuva 3. Mitattuja soodakattiloiden tyyppitaseita

2. Rikin oksidit

Rikin oksidien päästöissä on kyse taseesta, jossa toisella puolella on lipeästä pyrolyysissä syntyvien kaasumaisten rikkiyhdisteiden määrä ja toisella puolen savukaasuihin höyrystyvien sekä poltossa sinne siirtyvien alkalien määrä. Pyrolyysivyöhykkeen korkea lämpötila pienentää "kaasumaisen" rikin määrää ja kasvattaa alkalien määrää savukaasuissa; seurauksena on SO₂ – päästön alenema. Käytännössä tämä tarkoittaa että lipeän kuiva-aineen nosto, alapesän polton intensiteetin kasvattaminen lipeäkuormalla sekä stökiometriaa lähestyvällä ilmanjaolla pienentävät päästöjä. Vastaavasti sulfiditeetin nousu keitossa ja lipeän efektiivisen lämpöarvon lasku kasvattavat päästöjä.

Kaasumaisissa yhdisteissä vapautuvien rikkiyhdisteiden määrä on tyypillisesti 20-35 %, mutta voi olla enemmän jos kuiva-aine on matala ja pesä kylmä.

Sulfiittilipeällä vapautuu pyrolyysissä merkittävästi enemmän rikkiä kaasumaisissa yhdisteissä kraft-lipeään verrattuna; tästä syystä sulfiittikattiloiden rikin oksidien päästöt ovat korkeat.

Väkevien hajukaasujen rikki, ja lämpökäsittelyssä vapautuva rikki ovat kaikki kaasumaisessa muodossa, mistä syystä niiden vaikutus on voimakas ja pitää arvioida tarkasti jottei voimakasta likaantumista tapahdu lämpöpinnoilla. Väkevien hajukaasujen ekvivalentti määrä mustalipeään laskettuna on 3-5- kertainen todelliseen määrään verrattuna.

Jos savukaasujen SO₂ -pitoisuus nousee korkeaksi, syntyy savukaasuihin myös happamia sulfaatteja, jotka voivat aiheuttaa voimakasta korroosiota, erityisesti kattilan peräpäässä.

3. Kiintoaine ja pienhiukkaset

Tulipesästä savukaasuissa lähtevä pienhiukkasten määrä riippuu pesän kuormituksesta ja polttoolosuhteista; mitä kovempi rasitus per pohjan ala sitä korkeampi hiukkaskuorma.

Sähkösuodattimen toiminnan kannalta oleellista on todellinen savukaasuvirta per keräysala, ja pienhiukkasten sähköiset ominaisuudet. Runsaasti klooria ja kaliumia sisältävät lipeät ovat potentiaalisesti vaikeita suodattimen toiminnan kannalta. Uusien soodakattiloiden pölytakuut ovat Euroopassa tyypillisesti luokkaa 30- (50) mg/ m³ n, mitoitusmarginaaleista johtuen arvot ovat käytännössä selvästi alhaisempia.

Pienhiukkaset ovat terveyden kannalta merkittävä riskitekijä ja tulevat mukaan lupaehtoihin. Soodakattilalle tämä tulee olemaan haaste, sillä soodakattilan pölypäästö on pienhiukkasia, ts. vaikka päästö ilmaistuna mg/m³n on pieni, voi hiukkasten lukumäärä per m³n olla suuri. Mahdollisia seurattavia suureita ovat esim. PM₁₀ ja PM_{2.5}, so. hiukkaset, joiden koko on ≤ 10 tai 2.5 µm. Pienhiukkasten luku savukaasuissa riippuu pesän kuormituksesta koska on kyse höyrystymisestä ja palamisesta savukaasuihin vapautumisesta, lipeän ainesosista (helposti höyrystyvät aineosat) ja toisaalta lämpötila- sekä viivehistoriasta lämpöpintojen alueella.

4. Raskasmetallit

Raskasmetallien rikastuminen polttoprosesseissa riippuu tyypillisesti tulipesän lämpötilasta. Voimapuolella rikastuminen on kivihiilellä pölypoltossa moninkertainen esimerkiksi leijukerrospoltoon verrattuna. Nykyaikaiset sähkösuodattimet erottavat soodakattilan lentopölyssä olevat raskasmetallit hyvin, palauttaakseen ne sekoitussäiliöön ja uudelle kierrokselle. Tästä syntyy tarve kontrolloida metallien taseita tehdastasolla; uusi haaste kun tehtaita rakennetaan alueille joilla raaka-aineiden metallipitoisuudet eroavat pohjoismaalaisista. Raskasmetallien kontrolli saattaa johtaa tarpeeseen pitää sähkösuodatin päällä raskasöljypoltossa öljyn V- ja Cr- pitoisuuksien johdosta.

5. HCl

HCl-päästöt riippuvat luonnollisesti lipeän klooritasosta sekä siitä onko savukaasuissa rikkidioksidia, mikä pitää Cl:n pitkään kaasumaisessa muodossa. Kun SO₂ häviää savukaasusta,

putoaa HCl-päästö nopesti alle 1 mg/m^3 :n ja Cl:n rikastumiskerroin lentotuhkassa nousee arvoon 3...3.5...4.

6. TRS ja muut hajut

Laihojen ja väkevien hajukaasujen talteenotosta sekä poltosta on tullut standardi menettely. Uusissa kattiloissa kuivatut lihat hajukaasut, sisältäen liuottajan höngät, ovat osa palamisilmaa, jota käytetään sekä sekundääri-että tertiääri-ilmana riippuen tarpeista.

Väkevät kaasut ja nesteytetty metanoli poltetaan taas väkevien hajukaasujen polttimessa tulipesän alaosassa. Andritz Oy:n ratkaisuihin uusiin kattiloihin, poltin on osa sekundääri-ilmajärjestelmää, millä varmistetaan tarvittava jäähdytys. Liuottajan höngkien kuivaus ja käyttö palamisilmana on vähentänyt soodakattilan TRS-päästöjä merkittävästi. Piipusta ulostuleva pitoisuus on uusissa kattiloissa normaalikäytössä luokkaa 1 ppm tai alle.

7. CO ja muut palamattomat kaasut

Palamattomien kaasujen pitoisuudet ovat erittäin matalat, alle 10-(20) ppm, nykyaikaisissa, isoissa soodakattiloissa koska tulipesän koon määrää lämmönsiirto, ei palamisaika. Viiveajaksi muodostuu tällöin yli 5 sekuntia, tai jopa lähes 10 sekuntia. Luonnollisesti sekoituksen pitää olla hyvä tässäkin tapauksessa, voimakasta pisarahissiä ei saa olla, tai lipeää ei saa ruiskuttaa liian pieninä pisaroina. Matalat typen oksidit vaativat mahdollisimmat alhaista ilmakerrointa, jolloin CO-päästö kasvaa. Vertikaalissa ilmajärjestelmässä tyypillinen päästöarvo on tuolloin 100-150 ppm ja happitaso jopa alle 1 %.

8. PCDD ja PCDF

Kun savukaasuissa on SO_2 :ta Cl siirtyy merkittävältä osin HCl-kaasuna savukaasuissa taivaalle. Kun kattila muuttuu pulloksi ja rikin oksidien päästö menee nolnaan, siirtyy kloori NaCl:ksi ja KCl:ksi. Jos lisäksi lämpöpinnat ovat hyvin puhtaat PCDD- ja PCDF-yhdisteiden synnyn kannalta tärkeällä lämpötila-alueella, voivat päästöt olla suuret verrattuna soodakattiloiden normaalisti hyvin alhaisiin päästöihin, jotka ovat tyypillisesti alle 0.1 ng/m^3 . Luonnollisesti lipeän klooritason nousu lisää muodostumisriskiä. EPER-direktiivi (96/61/EC) määrittelee ekvivalentille päästövirralle T_{eq} arvon 10^{-3} kg/a . Mikäli päästötaso on em. 0.1 ng/m^3 , redusoituna 6 % happitasoon, T_{eq} 2000 tds/d soodakattilasta on $0.28 \cdot 10^{-3} \text{ kg/a}$.

9. Kasvihuonekaasut

Mustalipeä on sinänsä uusiutuva energialähde, mutta näköpiirissä oleva kasvihuonekaasujen vähentäminen, sekä siihen liittyvät luvat, EU:ssa 2005 alkava CO_2 -kauppa, sekä muut vähentämismekanismit luovat tarvetta kasvattaa soodakattilasta saatavaa sähkösaalista, pienentää omakäyttöä (sähkö ja lämpö, mm. nuohous) ja kasvattaa tänä päivänä hukkaan menevien energiavirtojen talteenottoa sekä käyttöä (savukaasu, liuottajan hönkä). Tämä tarve edellyttää höyryn arvojen nostoa, jonka edellytyksenä ovat Cl- ja K-tasojen hallinta, sekä polton hyvä kontrolli, paremmat materiaalit eri osissa kattilaa ja rakenteelliset yksityiskohdat.

Esilämmitysjärjestelmien tehostaminen sekä ilmojen että syöttöveden osalta ovat myös oleellisia tekijöitä, ja vaikutukseltaan samansuuruisia höyryn parametrien noston kanssa. Tällöin myös lipeän kuiva-ainetasoa pitää nostaa ja polton ilmakerrointa laskea. Andritz Oy toimittaa parhaillaan Wisaforestin talteenottoa, jossa näitä näkökohtia toteutetaan.

Suomen metsäteollisuus on edelläkävijä maailmalla biomassojen energiakäytössä ja seuraava potentiaalinen parannus energiajärjestelmissä on edellä mainittujen jätelämpöjen hyötykäyttö, esimerkiksi kuoren yms. kuivaukseen.

Nykyisillä markkinoilla suomalaisten laitevalmistajien voimavarat eivät riitä mustalipeän paineistetun kaasutuksen kehittämiseen ja kaupallistamiseen, sillä rahoitustarve on luokkaa 300 miljoonaa euroa ja kannattava laitostyyppi (johtuu mm. kaasuturbiinista) vaatii luokkaa 1 M ADt/a tehdaskokoa. Sähkösaalis kasvaisi tuolloin yli puolitoistakertaiseksi mihin parhailla soodakattilaratkaisuilla tullaan pääsemään.

10. Yhteenveto

Sellutehtaiden talteenottokattiloiden päästöt ovat vähentyneet erittäin voimakkaasti viimeisten vuosikymmenien aikana, selkeästi enemmän kuin voiman tuotannossa, tai muissa teollisuuslaitoksissa. Merkittävä osa tästä on seurausta rakenteellisista muutoksista, mitkä liittyvät ennen kaikkea keittomenetelmiin sekä lipeän kuiva-aineen nousuun. Viime vuosina ympäristössä selkeästi tuntunut parannus liittyy haisevien yhdisteiden keräilyyn ja polttoon. Nykyisin päästöjen rajoitus tapahtuu lupakäytännön kautta, jossa kaikkia päästöjä tarkastellaan erikseen ja vertaillaan vastaavalla tavalla kerättyyn tietoon muissa tehtaissa ja maissa. Tämän lähestymistavan heikkous on se ettei päästöjen keskinäistä riippuvuutta ja eri soodakattiloiden kuormitustasojen, lipeiden ominaisuuksien ym. eroja oteta tällöin huomioon. Parannus olisi sellainen lupakäytäntö, missä riippuvuudet otetaan huomioon. Yksinkertainen esimerkki on happamoittavat päästöt - SO_2 ja NO_x ; miksi viranomaiset eivät tarkastele niiden ekvivalenttia arvoa, ja anna tehtaiden sekä laitetoimittajien hakea annetuissa puitteissa investointien ja käytön kannalta optimiratkaisua.

**SANDVIK COMPOSITE TUBES FOR RECOVERY BOILERS,
EXPERIENCES AND INSTALLATIONS**

ANDERS WILSON, SIW ÅSBERG, AB SANDVIK STEEL, SWEDEN

COMPOSITE TUBES FOR BLACK LIQUOR RECOVERY BOILERS

Anders Wilson, Siw Åsberg
Sandvik Materials Technology
811 81 Sandviken, Sweden

ABSTRACT

In the Black Liquor Recovery Boiler application the material should be able to handle multitude of failure mechanisms. The tubes should resist the corrosion induced by the sulfur/chlorine/hydroxide containing flue gas on the fireside; stress corrosion and thermal fatigue cracking (both on the water/steam side and from the smelt region in the floor), and simultaneously, meet the mechanical strength required in pressure vessel applications. These demands are often in conflict with each other from a material point of view, (e.g. a material with a high Cr-concentration will give better corrosion resistance, a carbon steel will combat stress corrosion cracking but if the carbon steel is alloyed to such high Cr-concentration, the material will become brittle at the service temperature). Furthermore, these demands differ with the locations in the boiler. In order to meet this variety of conflicting demands Sandvik has developed a series of different composite tube combinations for use in BLRB's. For instance, in the superheater position the corrosion is mainly depending on the composition of the deposits. Here, Sandvik Sanicro28/T22 composite tubes will be able to offer an enhanced corrosion resistance. In the floor region on the other hand, the failure mechanism seems to be a mixture of thermal fatigue and stress corrosion cracking. Here, Sandvik Sanicro38/SA210-A1 has proven to withstand the aggressiveness of the environment with excellence.

INTRODUCTION

Composite tubes consist of two concentric components metallurgical bonded to each other. By selecting component material, each optimized with respect to, e.g., corrosion resistance and mechanical properties; it is possible to obtain a tube that meets conflicting material requirements.

Composite tubes were developed in the 1960's, in order to solve the corrosion problems in Black Liquor Recovery Boilers (BLRB) in the Pulp and Paper industry. The outside of the composite tube must withstand a corrosive boiler environment. The inside of the composite tube acts as a load carrier and also resists stress corrosion caused by the water. Successful operating experience with composite tubing has led to over 1.5 million meters of industrial installations and the development of more than half a dozen commercially available composite tube combinations.

MANUFACTURING

Composite tubes are manufactured by means of hot extrusion. The outer and inner components are machined to close tolerances and assembled into a billet, which is heated and extruded. The high temperature and high pressure during the extrusion process produce the metallurgical bond between the components. The tubes are cold worked (cold pilgered) and heat treated before the final tests. Very essential for the heat transfer of the tubes is a good bond between the carbon and the stainless steel components. Thus, in the ultrasonic examination not only surface defects but also disbonding can be detected. The guaranteed thickness of the components is also verified by non-destructive testing. The tubes are mechanically tested in order to fulfill the requirements according to ASME, DIN and PED.

FABRICATION

Bending

Composite tubes can be cold and hot bent. By using hot bending, a composite tube can be bent to hairpins with an intact bond. For details, please contact Sandvik.

Butt-welding

Butt welding of composite tubes is partly the same as welding a carbon steel tube to a carbon steel tube. This type of weld is well known and provides structural stability for long time services. Before the welding an edge preparation should be carried out. To minimize a mix up with stainless steel into the carbon steel weld, a peel-back of the stainless steel layer is recommended. On top of the carbon steel weld a stainless steel weld is added. To compensate the dilution from the carbon steel weld, the filler metal is normally overalloyed as compared to the outer component of the composite tube. Such butt welds are not subjected to embrittlement and are not sensitive to stress corrosion cracking from the inside. A composite tube can be butt welded to a carbon steel tube by simply welding the inner component to the carbon steel using a similar type of edge preparation.

Panel welding

For fabrication of tangential wall panels or membrane wall panels and when welding austenitic stainless steels or Ni-base alloys, hot cracking has to be avoided. This is carried out either by choosing an austenitic filler metal capable of forming a ferritic solidification mode or by decreasing the welding speed. When welding with membranes, bevelling is necessary for membranes with a thickness of more than 4 mm. The membranes could be made of low-alloyed steel, composite material or stainless steel. During welding it is important to get as little penetration as possible into the stainless steel layer. A penetration that is more than 2/3 of the thickness of the stainless steel layer will affect the transition zone between the stainless and the low alloyed steel negatively and this may result in hot cracking or the formation of brittle weld structures.

PROPERTIES

Chemical composition

Table 1 provides a comparison between the chemical composition of Sandvik composite tubes.

Table 1. Chemical composition of composite tube components in weight % (balance Fe).

Sandvik	Standard	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
3R12	TP304L	≤0.03	0.45	1.3	18.5	10	
Sanicro 38	Mod. Alloy 825	≤0.025	≤0.5	0.8	20	38	2.5 1.7 Cu ≤1.0 Ti
Sanicro 28	UNS N08028	≤0.020	≤0.7	≤2.0	27	31	3.5 1.0 Cu
3RE28	TP310	≤0.08	≤1.5	≤2.0	25	20	
4L7	SA210-A1	0.19	0.3	0.7			
HT8	SA213-T22	0.10	0.25	0.5	2.25		1.0

Sanicro 38 is a modified UNS N08825

Thermal expansion

Table 2 provides a comparison between the coefficients of thermal expansion for SA210-A1, TP304L, and Sanicro 38. From a basic point of view, it can be suggested that more closely matching coefficients of thermal expansion between the carbon steel and stainless layer will result in less thermal stresses between the two components, which result in a lower risk for initiation of thermal fatigue. As can be seen from Table 2, Sanicro 38 more closely match the carbon steel's thermal expansion coefficient than TP304L does.

Table 2. Coefficients of thermal expansion $\mu\text{m}/(\text{m},^{\circ}\text{C})$

Temp. $^{\circ}\text{C}$	SA-210-A1	TP 304L	Sanicro 38	Sanicro 28
20-100	12.3	17	14	15
20-200	12.8	17	14.6	15,5
20-300	13.5	17.5	14.9	16
20-400	14.0	18	15.1	16
20-500	14.3	18	15.3	16,5

Corrosion resistance

Having been alloyed with 38% nickel, Sanicro 38 offers much higher resistance to chloride and sodium hydroxide induced corrosion. Results of tests in chloride and sodium hydroxide, compare corrosion rates of chromium alloyed stainless steels with varying nickel contents. These results suggest that the increased nickel content of Sanicro 38 over Sandvik 3R12 (TP304L) will substantially reduce the corrosion rate. In the presence of chlorides, Sanicro 38 is more resistant to stress corrosion cracking.

FURNACE WALL TUBES

The fireside corrosion performance of TP304L/SA210-A1 as furnace wall composite tubes has been in general excellent. However, in the future the environment might be more aggressive due to higher dry-solids percentage of the black liquor. This results in a higher combustion temperature. There is also a trend of increasing the steam pressure and steam temperature. If the corrosion rate should increase, a more corrosion resistant layer such as Sanicro 28 or Sanicro 38 might be the optimum solution.

AIRPORTS

Corrosion of carbon steel/stainless steel caused by molten alkali hydroxides near airports in the lower furnace area of BLRB boilers has been examined. NaOH has been shown to exist in deposits on the cold side of the tubes even though it is easily transformed into Na_2CO_3 in the lower furnace by reaction with CO_2 . Molten NaOH readily attacks Cr_2O_3 under oxidizing conditions, forming sodium chromate (Na_2CrO_4) [6].

There are three critical requirements for this type of corrosion to occur:

1. Molten hydroxide
2. High chromium - low nickel alloys
3. Oxygen

The risk of corrosion may be reduced if condensed alkali hydroxides on the tubes is avoided. This can perhaps be achieved by improved airport design.

Experiences from installations made in Sweden and USA, shows that in these cases, the higher nickel alloyed Sanicro38 composite tubes have reduced the corrosion problems.

SMELT SPOUT OPENING

Based on laboratory fatigue testing and service experience, Sanicro 38 composite tubes appear to be more resistant than TP304L composite tubes. However, report of cracking in Alloy 825 composite tubes (Sanicro 38 and similar tubes) suggests that this is not an optimum solution. It is likely that the fluctuation in thermal load varies a lot from boiler to boiler, which may influence the cracking susceptibility. Some failures could be related to the design of the smelt openings. Sandvik does not recommend using Sanicro 38 especially in those cases when liquid smelt is in contact with the tubes.

Sanicro 38 composite tubes have been installed in smelt openings in more than 15 boilers in USA and Canada. These tubes have been tested in about 50 openings. Of these, 3 openings have been operating 4 to 6.5 years, 10 openings for 3 years, about 20 openings between 1 to 2 years and the remaining for less than one year. There are also a few installations of Sanicro 65 in smelt spout openings.

FLOOR TUBES

Composite tubes of 304L/SA210-A1 have also been installed as floor tubes in more than 300 BLRB's worldwide. In early 1990's, cracking of 304L layer in composite floor tubes was a widespread problem. Even though no serious accident has occurred due to these cracks, the greater number of cracks indicates that this problem should be taken seriously. In most cases where the cracks have been found, the crack tends to halt at the stainless steel – carbon steel interface. If the crack continues to grow, it will mainly propagate along the bond zone interface and, if the cracking is allowed to proceed, this results in that the outer TP304L layer spalls off. Such cracking can easily be detected during inspection, and thus, such composite tubes have an advantage in giving an early warning signal that cracking is going on before a failure will occur.

Failure analyses on cracked TP304L composite floor tubes have revealed the cause of failure to be either the effect of thermal fatigue, stress corrosion cracking, or the synergistic effect of both. The cracks typically start from the outer surface as a rather straight, wide branch, followed by many small, narrow and lightning type of branches. In either case, they are transgranular in nature, progressing to, and following along, the carbon/stainless interface, but rarely penetrating into the carbon steel component. Cracks have been found both along the side of the tube at the toe of the tube to membrane weld, as well as on the crown of the tube.

Thermal fatigue is the result of cyclical stress variations due to cyclical variations in temperature. Stress corrosion cracking (SCC), on the other hand, usually results from a constant tensile stress, and is environmentally assisted. Increases in the concentrations of chlorides, hydroxides, sulfides, stresses and temperature, will increase the potential for SCC. It has been suggested that stress corrosion cracking of floor tubes may be attributed to the presence of such elements during water washing of the floor. Subsequent drying can lead to the concentrations of these elements, which will increase the likelihood for SCC. Whether these two modes of failure are acting independently or synergistically, a composite material is required with a higher tolerance to SCC and/or an increased resistance to thermal fatigue. To combat the cracking problem a composite tubes combination (Sanicro 38/SA210-A1) has been developed. Sanicro 38 composite tubes provide both higher resistances against SCC and thermal fatigue.

The first installation of Sanicro 38 was made in 1991. In this installation, Sanicro 38/SA210-A1 test panel replaced TP304L composite tubes that had started to crack after 6 months operation. The test panel was removed in 2001 and an installation of more than 800 meters of Sanicro 38 composite tubes was made. The removed test panel showed no cracking and no measurable corrosion after 10 years in service. In this boiler, normally 50 to 100 new cracks were found in TP304L composite tubes during the annual inspections. There are today more than 50 floor tube installations of Sanicro 38 composite tubes. Of these installations, three are complete floors installations in Finland, USA, Canada and later this year also in Chile.

SANICRO 38 COMPOSITE TUBES, DELIVERIES/EXPERIENCES

As from 1988-Oct. 2003, Sandvik has produced/delivered more than 47 000 meters of Sanicro 38 composite tubing.

No cracking has been found in any Sanicro 38 floor tube installations.

There is currently one installation in USA (approx. 300 meters) where Sanicro 65 composite tubes are installed as floor tubes.

SUPERHEATER COMPOSITE TUBES

Composite tubes of TP310/T22 and Sanicro 28/T22 (UNS N08028/SA213-T22) have been installed as superheater tubes in BLRB and Bark Fired Boilers. In most cases a composite tube is installed as an outer bend of the superheater elements. The high Cr-content in grade TP310 (25%) and Sanicro 28 (27%) provides corrosion resistance against sulfidation and the inside grade T22 is resistant against SCC (stress corrosion cracking) starting from the steam side. Today there are more than 80 installations of superheater composite tubes in BLRB.

CONCLUSIONS

As exhibited by their history in BLRB, composite tubes do indeed offer a superior alternate to carbon steel or low alloyed steel. The main application has been furnace walls in BLRB and Sandvik composite tube 3R12/4L7 (TP304L/SA-210 A1), has been installed in more than 300 boilers around the world. However the findings in recent years of cracks in BLRB composite tube floors, and the corrosion of studed carbon steel tubes, have suggested that a better alternative must be sought out. Composite floor tubes in Sanicro 38 may offer this safer, more cost-effective alternative over the life of the boiler.

When exploring alternatives for floor tubes, Sanicro 38 composite tubes should be granted due consideration. Given the fact that it compared to Tp304L composite tubes offers superior:

- corrosion resistance
- SCC resistance in chloride bearing environments
- thermal fatigue characteristics

In addition Sanicro 38 composite tube has:

- proven welding techniques
- 10 years of failure free in-service experience

**VIRTAUSMALLINNUKSEN (CFD) KÄYTTÖ SOODAKATTILOIDEN
SUUNNITTELUSSA JA TUOTEKEHITYKSESSÄ**

VILLE-PEKKA HEIKKILÄ, KVAERNER POWER OY

VIRTAUSMALLINNUKSEN (CFD) KÄYTTÖ SOODAKATTILOIDEN SUUNNITTELUSSA JA TUOTEKEHITYKSESSÄ

Ville-Pekka Heikkilä, Kvaerner Power Oy

1. MITÄ ON CFD? MIKSI KÄYTÄMME SITÄ?

CFD tulee sanoista Computational Fluid Dynamics, ja sen voi suomentaa suoraan laskennalliseksi virtausdynamiikaksi. Arkisempi termi on virtausmallinnus. Kyseessä on laskentamenetelmä ja työkalu, jota hyödynnetään virtaavassa aineessa tapahtuvien ilmiöiden tutkimisessa sekä virtaaviin aineisiin liittyvien sovellusten kehittämisessä. Teollisuudessa on lukuisia sovelluksia ja tuotteita, jotka liittyvät aineen virtaukseen. Näitä ovat esim. polttolaitteet, pumput ja puhaltimet, putket ja kanavistot, lämmönsiirtimet, jäähdyttimet, sekoittimet, paperikoneet ja lentolaitteet.

Tietokoneiden laskentatehon kasvu on mahdollistanut CFD:n rutiinomaisen käytön osana suunnittelua ja tuotekehitystä. Kattilasovelluksissa prosessin mittaaminen on vaikeaa ja usein jopa mahdotonta, joten CFD on verraton väline prosessin tutkimisessa kattavasti. Sen avulla on helppo arvioida tietyn muutoksen vaikutusta prosessiin, ja se tapahtuu tosielämään verrattuna kustannustehokkaasti ja ilman tapaturma- tai räjähdysvaaraa. Lähes aineettomana hyödykkeenä virtausmallinnuksen aiheuttama ympäristökuormitus on hyvin alhainen.

CFD ei kuitenkaan poista mittaamisen tarvetta, vaan toimii työkaluna mittausten rinnalla ja niihin tukeutuen. Mallinnuksella ei ole tarkoituksenmukaista ennustaa tarkkoja absoluuttisia arvoja, esim. lämpötilaa pisteessä A, vaan paremminkin tutkia eri muutosten aiheuttamia trendejä ja tehdä herkkyystarkastelua, eli tutkia sitä miten eri tekijät vaikuttavat prosessiin ja kuinka paljon.

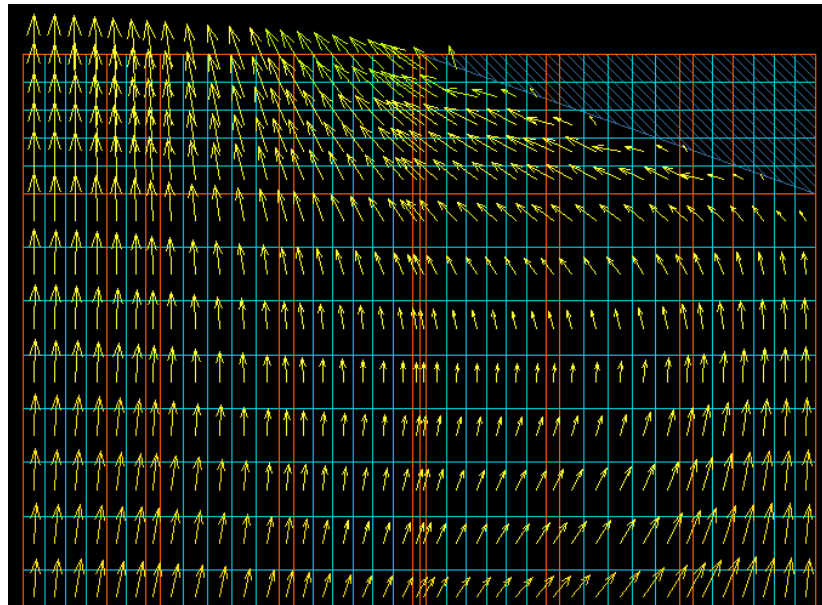
2. LASKENTAPERIAATE

Laskenta perustuu virtausta hallitsevien yhtälöiden numeeriseen ratkaisuun iteroinnin avulla. Oleellista on virtaavan aineen paikallisen virtausnopeuden ja -suunnan ratkaiseminen. Ratkaisun on toteutettava seuraavat periaatteet:

- massan säilyminen
- liikemäärän säilyminen
- energian säilyminen

Virtausmallinnusta voidaan siis pitää luonteeltaan taselaskentana, jossa muodostettavia taseita on lukumääräisesti hyvin paljon, jopa miljoonia. Taseet muodostetaan erikseen jokaiselle laskentapisteelle

eli kopille, joita on tapauksesta riippuen joitakin satoja tuhansia. Mikäli mallinnetaan palamista, lasketaan kullekin komponentille (esim. CO, O₂ ja CO₂) omat koppikohtaiset taseensa. Kuvassa 1 nähdään esimerkki koppijaosta ja virtausprofiilista tulipesässä nokan alapuolella.



Kuva 1.

Ennen varsinaista laskentaa on esikäsittelyvaihe, jossa piirretään virtausalueen geometria, valitaan käytettävät mallit sekä annetaan laskennan reunaehdot. Reunaehtoja ovat esimerkiksi sisään-virtauksen määrä ja lämpötila, ulosvirtauskohdan sijainti, poltto-aineen koostumus ja seinän pintalämpötila. Esikäsittelyn jälkeen tietokoneen annetaan iteroida taseyhtälöitä niin kauan, ettei olennaista muutosta ratkaisussa enää tapahdu. Tähän kuluu aikaa 1-3 vrk riippuen valitusta koppeluvusta sekä ratkaistavien suureiden määrästä.

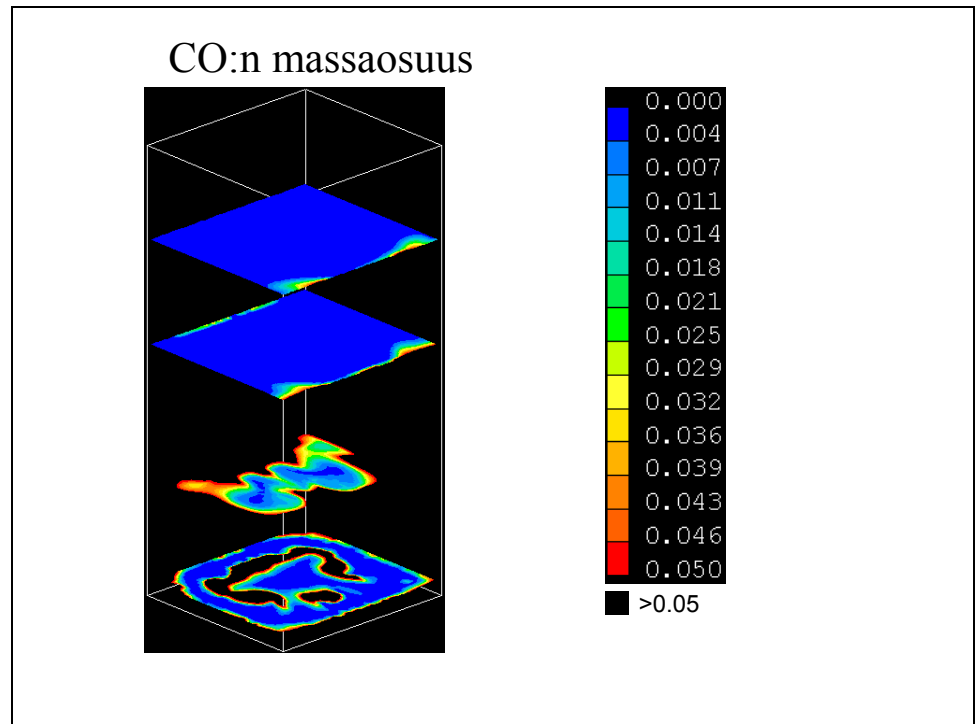
Laskennan tuloksena saadaan suuri numeroarvotiedosto, jonne on tallennettu kopeittain kaikki lasketut suureet. Jälkikäsittelyvaiheessa numerotiedostoa visualisoidaan värikuvina ja tehdään johtopäätöksiä. Numerotiedostosta saadaan myös tulostettua pinta-integraaleja, esim. CO-pitoisuus ulosmenossa, tai siitä voidaan siirtää dataa tavanomaiseen taulukkolaskentaan.

3. VIRTausmallinnus Kvaernerilla

Virtausmallinnusta on Kvaerner Powerissa hyödynnetty jo lähes 20 vuoden ajan. Mallinnuksen juuret ovat yliopistomaailmassa, mutta tietokoneiden nopeutuminen on mahdollistanut CFD:n käyttöönoton osana teollisuuden jokapäiväistä suunnittelu- ja kehitystyötä. Kvaerner Power hyödyntää mallinnusta sekä sooda- että voima-kattiloiden kehittämisessä. Työkalua on kehitetty yhteistyössä yliopistojen (TTY, ÅA, TKK) kanssa ja osittain Tekesin tukemana. Laskenta pohjautuu kaupallisiin ohjelmistoihin. (Aiemmin Phoenix, nykyään Fluent.)

3.1 Esimerkki A

Suurehkossa soodakattilassa havaittiin mustien putkien syöpymistä tulipesän yläosassa. Asian tutkimisen yhteydessä tehtiin pesän virtausmallinnus, jossa huomioitiin mahdollisimman tarkoin käytössä ollut ajotapa. Kuvassa 2 on esitetty laskennan antamat CO-pitoisuudet pesän poikkileikkauksilla.

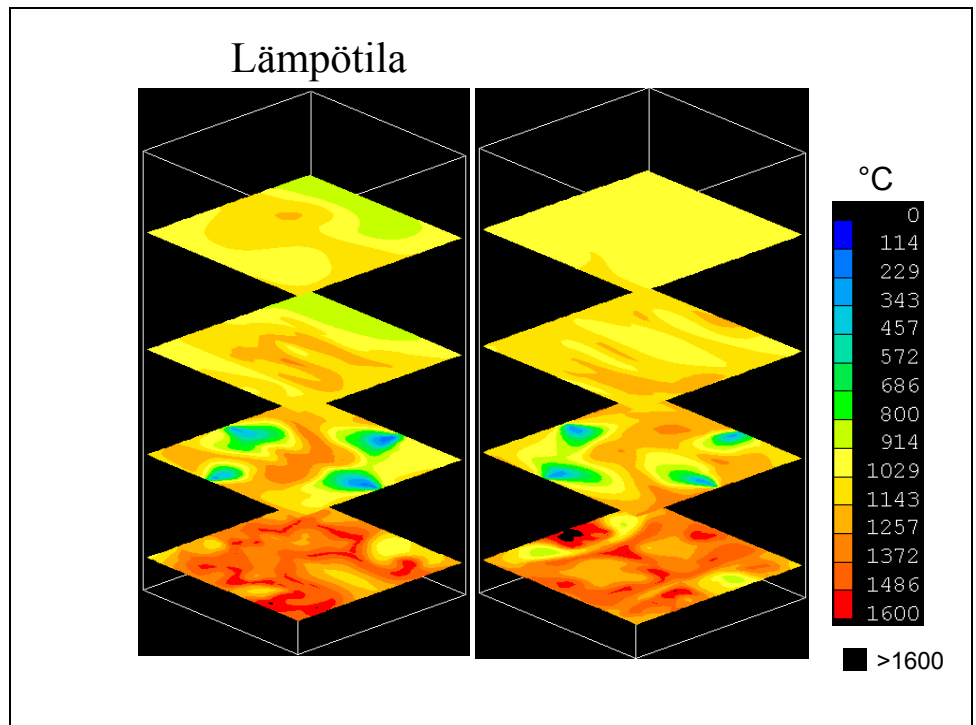


Kuva 2.

Ylimmällä leikkauksella nähdään pesän etunurkissa korkeat CO-pitoisuudet, joiden sijainti on lähes identtinen havaittujen syöpymien kanssa. Tuloksista pääteltiin kyseessä olevan todennäköisesti sulfidikorroosion, joka ilmenee hapettomissa olosuhteissa kuten myös CO. Mallinnus siis osoitti syy-yhteyden, jonka perusteella prosessia voidaan kehittää niin, että korkeat CO-pitoisuudet (ja samalla pelkistyneet rikkiyhdisteet) mustan putken alueella saadaan eliminoidua.

3.2 Esimerkki B

Keskikokoiseen soodakattilaan asennettiin uusia ilma-aukkoja niin, että voitiin siirtyä kahden seinän sekundääri-ilmasyöttöön aiemman neljän seinän sekundäärin sijaan. Molemmat järjestelmät mallinnettiin pitäen kaikki muut reunaehdot paitsi sekundääri-ilman syöttö vakioina. Kuvassa 3 vasemmalla on pesän lämpötilaprofiili vanhalla ja oikealla uudella ilmajärjestelmällä.



Kuva 3.

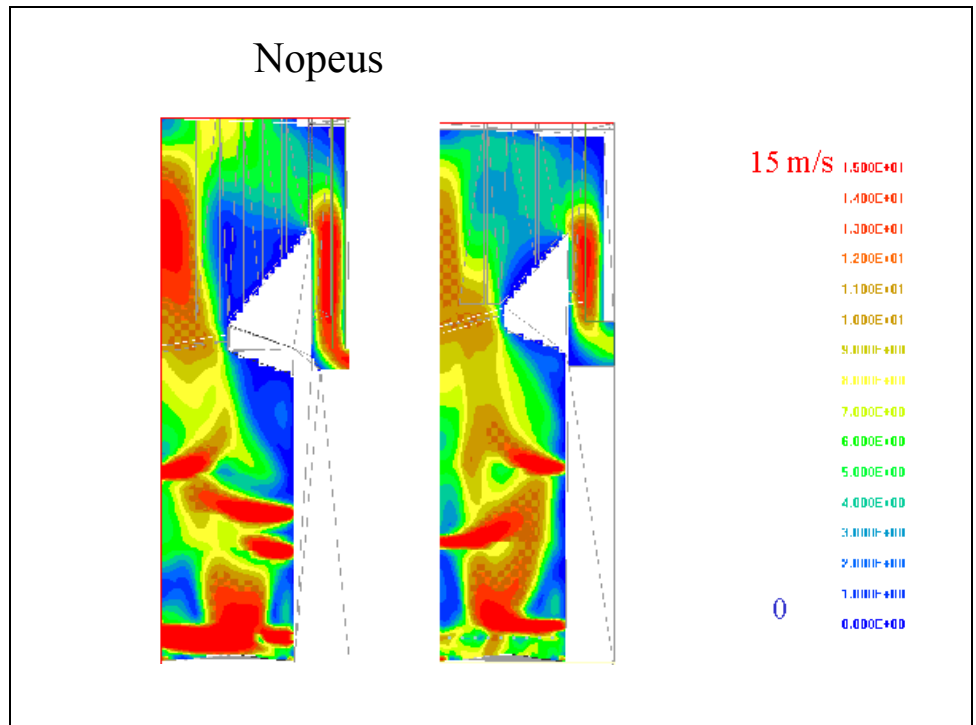
Katsottaessa ylintä leikkausta, joka on vähän nokan alapuolelta, nähdään uudella ilmajärjestelmällä selvästi tasaisempi ja keskilämpötilaltaan matalampi profiili. Mallinnuksen mukaan savukaasun lämpötila pesän jälkeen olisi uudella ilmajärjestelmällä 35 °C alempi. Havainnot laitokselta kertoivat lämpötilan pudonneen noin 25 °C, mikä perustuu savukaasun loppulämpötilasta ja höyrypuolelle siirtyneestä lämmöstä takaperin laskettuun arvoon.

Tässäkin tapauksessa mallinnus ennusti muutoksen oikein, vaikka-kaan ei täysin tarkasti. Tarkkuutta heikentää esimerkiksi tulipesän lämmönsiirron riippuvuus monesta eri tekijästä, kuten likaantumises- ta sekä kaasun ja partikkelien säteilyominaisuuksista.

Jos mallinnus ennustaa lopputuloksiin vain pientä muutosta, kannat- ta johtopäätöksissä olla varovainen.

3.3 Esimerkki C

Mallinnuksen avulla voidaan arvioida ja optimoida tulistinalueen te- hokkuutta erilaisilla geometrioilla. Uuden soodakattilan suunnittelu- vaiheessa vertailtiin kahta erilaista ratkaisua, ja mallinnuksen ennus- tamat nopeusjakaumat kattilan keskilinjalla on esitetty kuvassa 4.

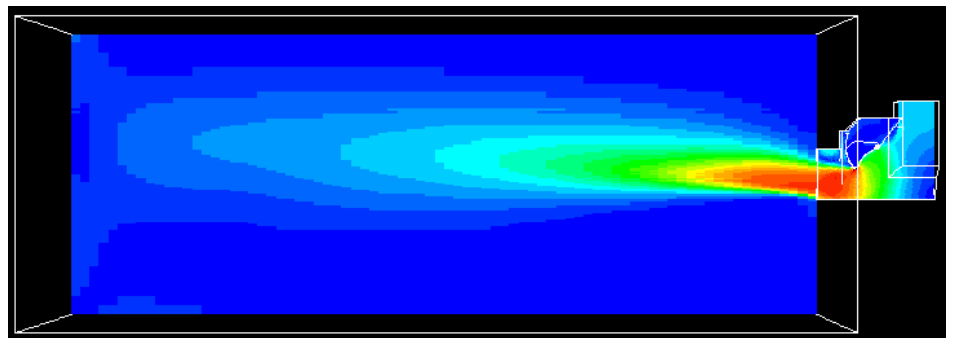


Kuva 4.

Kuvan 4 ensimmäisessä tapauksessa nähdään nokan yläpuolella laaja sininen alue, joka merkitsee matalaa virtausnopeutta ja lämmönsiirtoa, jolloin suunnitellun tulistustilanteen saavuttaminen vaikeutuu. Nokan päälle syntyy suuri pyörre, jossa myös savukaasun lämpötila on matala. Vaihtoehtoisessa tapauksessa pyörre on selvästi pienempi ja tulistinalue toimii tehokkaasti. Käyvilta kattiloilta tehdyt lämpötilamittaukset antavat todisteita kylmän pyörteen olemassaolosta tietyissä tapauksissa.

3.4 Esimerkki D

Eräs tärkeistä mallinnuskohteista on ilmasuuttimen toiminta. Laskennan avulla voidaan tutkia ilmasuihkun muotoa ja tunkeutuvuutta tulipesässä erilaisilla suuttimilla. Toisaalta ollaan kiinnostuneita virtauksesta suuttimen sisällä sekä sen aiheuttamasta painehäviöstä. Mallinnuksen avulla suutinta voidaan kehittää myös niin, että aukkojen mahdolliset palamisongelmat minimoidaan. Kuvassa 5 on esitetty nopeusjakauma ilmasuihkun tunkeutuessa tulipesään.



Kuva 5.

4. TULEVAISUUS

Tietokoneiden laskentanopeus tulee mitä ilmeisimmin edelleen kasvamaan, mikä ei välttämättä merkitse CFD-laskenta-aikojen olennaista lyhenemistä. Laskennat ajetaan jatkossakin öisin, jolloin prosessoritehoa on hyvin vapaana. Suurempi laskentateho voidaankin ulosmitata suurempana koppelukuna, jolloin geometriset muodot tulevat tarkemmin huomioitua, tai sitten ottamalla käyttöön monimutkaisempia ja raskaampaa laskentaa vaativia malleja esim. turbulenssin ja palamisen laskennassa.

Mallinnuksen tarkkuus ei toimi tällä hetkellä tuotekehityksen pullonkaulana, vaan nykyiselläkin tarkkuudella kattilasovelluksissa on nähtävissä runsaasti kehityspotentiaalia. Havainnot tosielämästä (kattilalaitoksilta) ovat hyvin tärkeitä kehityksen todentamiseksi ja mallien hienosäätämiseksi. Omalla sarallaan yliopistomaailma ja ohjelmistotalot tekevät työtään CFD:n kehittämiseksi, mikä tulee viiveellä hyödynnettäväksi myös kattilateknologian parissa.

SOODAKATTILAN LENTOTUHKAN HYÖTYKÄYTÖN MAHDOLLISUUDET

KLAUS NIEMELÄ, KCL

SOODAKATTILAN LENTOTUHKAN HYÖTYKÄYTTÖMAHDOLLISUUDET

Klaus Niemelä

Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab (KCL)

PL 70, 02151 ESPOO

sähköposti: klaus.niemela@kcl.fi

Tiivistelmä

Kotimaisilla sellutehtailla poistetaan soodakattilan lentotuhkaa vaihtelevia määriä, etupäässä vesistöihin liuotettavaksi. Tätä saatetaan rajoittaa tulevaisuudessa, jolloin lentotuhkan käsittelemiseen on löydettävä muita vaihtoehtoja. Eräs mahdollisuus on puhdistaa sen pääkomponentti, natriumsulfaatti, muun teollisuuden käyttöön. Tehty selvitys osoitti, että natriumsulfaattia käytetään vuosittain maailmanlaajuisesti yli 4 miljoonaa tonnia. Käytölle ennustetaan jatkuvaa 2–3 %:n kasvua lähes kaikkialla maailmassa, ja kaikilla natriumsulfaatin pääkäyttöalueilla: pesuaine-, tekstiili-, lasi- ja selluteollisuudessa. Tällä hetkellä on olemassa useita vaihtoehtoisia menetelmiä natriumsulfaatin puhdistamiselle soodakattilan lentotuhkasta, joten tällaiseen hyötykäyttöön on periaatteessa riittävät valmiudet.

Selvityksen keskeiset tulokset

- Natriumsulfaatti on merkittävä epäorgaaninen kemian teollisuuden peruskemikaali, jonka maailmanmarkkinoiksi arvioidaan tällä hetkellä runsaat neljä miljoonaa tonnia. Euroopan osuus on noin yksi kolmasosa.
- Markkinoiden on ennustettu lisääntyvän jopa 700 000 tonnilla vuoteen 2006 mennessä.
- Keskeisimmät natriumsulfaattia käyttävät teollisuuden alat ovat pesuaine-, tekstiili-, lasi- ja selluteollisuus.
- Natriumsulfaatista saadaan noin 2/3 kaivosteollisuudesta ja 1/3 muun kemian teollisuuden sivutuotteena.
- Kotimaassa natriumsulfaattia tuottaa vain yksi valmistaja, Säteri, tuotannon ollessa noin 30 000 tonnia vuodessa. Suurin osa tästä menee vientiin, osoittaen varsin pientä kotimaista kulutusta.
- Useimpien valmistajien tuotteissa on natriumsulfaattipitoisuus > 99,5 %.
- Soodakattilan lentotuhka sisältää noin 75–95 % natriumsulfaattia, sekä vaihtelevia määriä natriumkarbonaattia ja natriumkloridia, sekä vastaavia kaliumsuoloja. Sellaisenaan se soveltuu huonosti muun kemian teollisuuden käyttöön.
- Kaliumin ja kloridin poistamiseksi lentotuhkasta on kehitetty lukuisia prosessivaihtoehtoja, joita voitaisiin hyödyntää myös kaupallisen natriumsulfaatin eristämisessä.

1. JOHDANTO

Metsäteollisuuden kiinteät jätteet ovat viime vuosina olleet lisääntyneen mielenkiinnon kohteena (esim. Toikka 1998, 1999, Rokka et al. 2000, Räsänen et al. 2000, Soukka et al. 2000, Toikka ja Pesari 2000, Axegard ja Backlund 2002), Huomiota on tyypillisesti kiinnitetty syntyvien jätemäärien vähentämiseen, niiden mahdolliseen hyötykäyttöön ja erinäisiin ympäristönäkökohtiin, kuten jätteiden loppusijoitukseen.

Merkittävimmät sellutehtaiden kiinteät jätteet ovat erilaiset lietteet, soodasakka, meesa, kuorikattilan tuhka, ja soodakattilan lentotuhka. Näistä soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttömahdollisuuksia on toistaiseksi pidetty erityisen vaatimattomina ja täten vähäisen mielenkiinnon kohteena, koska:

1. Soodakattilan lentotuhka on koostumukseltaan epäpuhdasta natriumsulfaattia, jonka markkina-arvo sellaisenaan on hyvin vähäinen.
2. Lentotuhkaa poistetaan kotimaassa soodakattilasta yleensä ainoastaan tehtaan natriumrikkittaseen tasapainottamista varten. Tämä määrä voi vaihdella tehtaittain huomattavasti, esimerkiksi Suomessa viime aikoina välillä 0–12 kg sellutonnin kohti. Muualla lentotuhkaa voidaan poistaa myös lipeäkierron kalium- ja kloriditasojen alentamiseksi.
3. Poistettu lentotuhka on useimmiten voitu liuottaa vesistöön sen pienen ympäristökuormituksen vuoksi.

On kuitenkin mahdollista, että soodakattilan lentotuhkan liuottamista vesistöön tai sijoittamista kaatopaikoille ryhdytään jossain vaiheessa rajoittamaan, tai tähän liittyviä lupaehtoja tiukennetaan. Mikäli tilanne muuttuu näiltä osin, joudutaan sellutehtailla etsimään muita vaihtoehtoja poistettavan lentotuhkan käsittelemiseksi. Mahdollisiin ratkaisuihin kuuluu mm. riittävän puhtaan natriumsulfaatin erottaminen lentotuhkasta. Tältä pohjalta käsitellään seuraavia kysymyksiä:

1. Natriumsulfaatin nykyinen valmistus ja käyttö kotimaassa, Euroopassa, ja maailmanlaajuisesti, sekä tähän liittyvät viimeaikaiset suuntaukset ja mahdolliset ennustettavissa olevat tulevaisuuden näkymät.
2. Soodakattilan lentotuhkan koostumus ja natriumsulfaatin eristämiseen soveltuvat puhdistusprosessit.

2. NATRIUMSULFAATTI – VALMISTUS JA KÄYTTÖ

2.1 Natriumsulfaatin valmistus ja markkinat

Natriumsulfaatin tuotanto koko maailmassa on tällä hetkellä runsaat 4–5 milj. tonnia (taulukot 1–2); hieman eri lukuja on ilmoitettu "tuotannolle" (Kostick 1997) ja "markkinoille" (GIA 2002). Vertailun vuoksi voidaan todeta, että ammoniumsulfaatin vuosituotannoksi arvioidaan maailmanlaajuisesti noin 3,5 miljoonaa tonnia, bariumsulfaatin tuotannoksi noin 7 miljoonaa tonnia, ja kalsiumsulfaatin (kipsin) tuotannoksi runsaat 100 miljoonaa tonnia. Myös alumiini- ja kaliumsulfaattia tuotetaan miljoonia tonneja vuodessa.

Taulukko 1. Natriumsulfaatin tuotanto (tonnia) maittain 1990-luvulla (Kostick 1997). Taulukossa lueteltujen maiden lisäksi tuotantoa on ainakin jossain määrin myös Norjassa, Puolassa, Romaniassa ja Sveitsissä.

Country	1993	1994	1995	1996	1997
Natural:					
Argentina (mirabilite)	6,554	7,978	10,604	21,726	15,000
Canada	320,000	317,000	311,000	323,000	305,000
Chile	1,433	1,668	2,488	1,745	1,800
China	900,000	950,000	1,000,000	1,160,000	1,450,000
Egypt	25,600	25,000	25,000	25,000	25,000
Iran	280,000	280,000	280,000	280,000	280,000
Mexico (bloedite)	500,000	527,228	500,000	525,000	525,000
Netherlands	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
South Africa	36,380	44,544	43,971	46,947	55,000
Spain	650,000	600,000	637,525	630,000	600,000
Turkey (concentrates)	170,680	307,049	314,192	300,000	300,000
Turkmenistan	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
United States	327,000	298,000	327,000	306,000	318,000
Total	3,340,000	3,480,000	3,570,000	3,740,000	3,990,000
Synthetic:					
Austria	120,000	120,000	100,000	100,000	100,000
Belgium	250,000	250,000	250,000	250,000	250,000
Bosnia and Herzegovina	1,000	500	500	500	500
Brazil	9,000	9,000	9,000	9,000	9,000
Chile	46,000	43,168	43,000	40,000	41,000
Finland	30,000	30,000	34,000	36,000	36,000
France	62,000	65,000	117,000	124,000	120,000
Germany	106,789	113,000	110,000	120,000	120,000
Greece	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Hungary	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
Italy	125,000	125,000	125,000	125,000	125,000
Japan	229,346	200,111	206,893	193,439	195,000
Macedonia	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Netherlands	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000
Pakistan	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Portugal	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
Serbia and Montenegro	3,668	3,500	3,500	3,000	3,000
Spain	150,000	150,000	150,000	150,000	100,000
Sweden	100,000	100,000	100,000	--	--
Turkey	30,000	30,000	30,000	30,000	30,000
United Kingdom	90,000	90,000	60,000	70,000	50,000
United States	210,000	293,000	318,000	296,000	262,000
Total	1,640,000	1,700,000	1,740,000	1,630,000	1,520,000
Grand total	4,980,000	5,180,000	5,310,000	5,370,000	5,520,000

Taulukko 2. Natriumsulfaatin maailmanmarkkinat (kilotonnia) alueittain vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

Region/Country	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
USA	609.45	598.76	592.12	590.94	598.60	613.48	633.08	0.64
Canada	130.09	130.57	131.14	131.78	133.57	136.49	140.53	1.29
Japan	475.52	477.32	479.37	481.67	489.67	501.96	518.31	1.45
Europe	1310.12	1321.41	1333.87	1347.69	1384.24	1444.97	1527.10	2.59
Asia-Pacific	430.02	436.24	443.00	450.29	466.87	492.47	525.00	3.38
Middle East	382.21	389.98	398.28	407.17	423.38	447.90	478.58	3.82
Latin America	380.05	391.02	402.75	415.30	433.15	457.37	488.41	4.27
Rest of World	304.04	312.50	321.51	331.12	344.99	364.49	390.14	4.24
World Total	4021.50	4057.80	4102.04	4155.96	4274.47	4459.13	4701.15	2.64

Noin 2/3 natriumsulfaatin tuotannosta perustuu kaivosteollisuuteen (luonnon natriumsulfaatti) ja 1/3 erilaisissa kemian prosesseissa syntyvän rikkihapon tai natriumsulfaatin talteenottoon ja puhdistukseen (synteettinen natriumsulfaatti).

Hyvin suuri osa kaikesta tuotetusta natriumsulfaattista käytetään Euroopassa (taulukko 2), jossa merkittävimmät käyttäjät ovat Saksa, Ranska, Italia ja Englanti (taulukko 3).

Taulukko 3. Natriumsulfaatin markkinat (kilotonnia) Euroopassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

Region/Country	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
France	216.87	218.39	220.03	221.79	226.37	235.28	248.24	2.28
Germany	292.95	295.05	297.43	300.19	308.80	324.42	344.00	2.71
Italy	179.39	180.62	181.93	183.33	188.08	195.39	204.77	2.23
UK	180.32	181.39	182.55	183.80	188.17	195.26	205.39	2.19
Spain	95.78	96.56	97.50	98.70	101.42	106.19	112.61	2.73
Russia	47.32	47.70	48.15	48.67	50.06	52.44	55.58	2.72
Rest of Europe	297.49	301.70	306.28	311.21	321.34	335.99	356.51	3.06
Total	1310.12	1321.41	1333.87	1347.69	1384.24	1444.97	1527.10	2.59

Natriumsulfaatin valmistus ja markkinat Suomessa. – Suomen osalta ei Global Industry Analysts -raportti sisällä yksityiskohtaisempia analyysyjä (GIA 2002), mitä ilmeisimmin varsin pienen markkinaosuuden vuoksi. Natriumsulfaattia on kotimaassa viime vuosina valmistanut ainoastaan Säteri Oy Valkeakoskella, missä sitä erotetaan noin 30 000 tonnia vuodessa viskoosikuitujen valmistuksen yhteydessä (taulukko 1). Tuotannosta yli 70 % menee vientiin.

2.2 Natriumsulfaatin käyttökohteet – markkinakatsaus

Tässä luvussa tarkastellaan natriumsulfaatin markkinoita sen keskeisimpien käyttökohteiden kannalta. Natriumsulfaatin maailmanlaajuiset pääkäyttökohteet ovat:

1. Pesuaineteollisuus osuus noin 40 %.
2. Tekstiiliteollisuus osuus noin 20 %.
3. Puunjalostusteollisuus osuus noin 13 %.
4. Lasiteollisuus osuus noin 13 %.
5. Muu käyttö osuus noin 14 %.

Taulukoissa 4–9 on vertailtu natriumsulfaatin nykyistä käyttöä eri kohteisiin koko maailmassa, Yhdysvalloissa, Euroopassa, Japanissa, muualla Aasiassa, ja Latinalaisessa Amerikassa. Lisäksi on esitetty arviot käytön kehityksestä vuoteen 2006 saakka. Maailmanlaajuinen ennuste osoittaa natriumsulfaatin käytön kasvavan lähes tasaisella 2,4–2,8 prosentin vuosivauhdilla kaikilla käyttöalueilla, kasvun ollessa kuitenkin selvästi voimakkainta Euroopassa.

Taulukko 4. Natriumsulfaatin maailmanmarkkinat (kilotonnia) käyttökohteittain vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	1583.36	1596.44	1612.45	1633.50	1682.76	1762.36	1866.57	2.78
Textiles	824.25	831.21	839.75	849.91	871.99	907.49	954.27	2.47
Pulp & Paper	520.59	524.44	529.50	535.82	549.85	571.64	600.13	2.4
Glass	515.74	521.85	529.01	536.95	553.10	577.24	607.97	2.78
Others	577.56	583.86	591.33	599.78	616.77	640.40	672.21	2.56
Total	4021.50	4057.80	4102.04	4155.96	4274.47	4459.13	4701.15	2.64

Taulukko 5. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Yhdysvalloissa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	276.57	271.04	266.97	266.31	270.30	279.08	290.25	0.81
Textiles	108.26	106.37	105.25	104.99	106.25	108.37	111.62	0.51
Pulp & Paper	78.35	76.74	75.86	75.75	76.58	78.04	80.14	0.38
Glass	65.45	64.80	64.63	64.60	65.31	66.62	68.28	0.71
Others	80.82	79.81	79.41	79.29	80.16	81.37	82.79	0.40
Total	609.45	598.76	592.12	590.94	598.60	613.48	633.08	0.64

Taulukko 6. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Euroopassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	486.32	490.60	495.30	500.52	514.96	539.21	572.49	2.76
Textiles	284.76	286.91	289.30	291.92	299.03	311.24	327.86	2.38
Pulp & Paper	163.97	165.24	166.65	168.21	172.38	179.52	189.18	2.41
Glass	182.02	183.81	185.79	187.97	193.53	202.59	214.04	2.74
Others	193.05	194.85	196.83	199.07	204.34	212.41	223.53	2.47
Total	1310.12	1321.41	1333.87	1347.69	1384.24	1444.97	1527.10	2.59

Taulukko 7. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Japanissa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	181.31	182.04	182.86	183.77	187.08	192.69	200.40	1.68
Textiles	91.98	92.25	92.57	92.94	94.25	96.27	98.78	1.20
Pulp & Paper	60.25	60.39	60.57	60.77	61.74	63.16	64.84	1.23
Glass	76.34	76.72	77.14	77.61	78.89	80.78	83.36	1.48
Others	65.64	65.92	66.23	66.58	67.71	69.06	70.93	1.30
Total	475.52	477.32	479.37	481.67	489.67	501.96	518.31	1.45

Taulukko 8. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) muualla Aasiassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

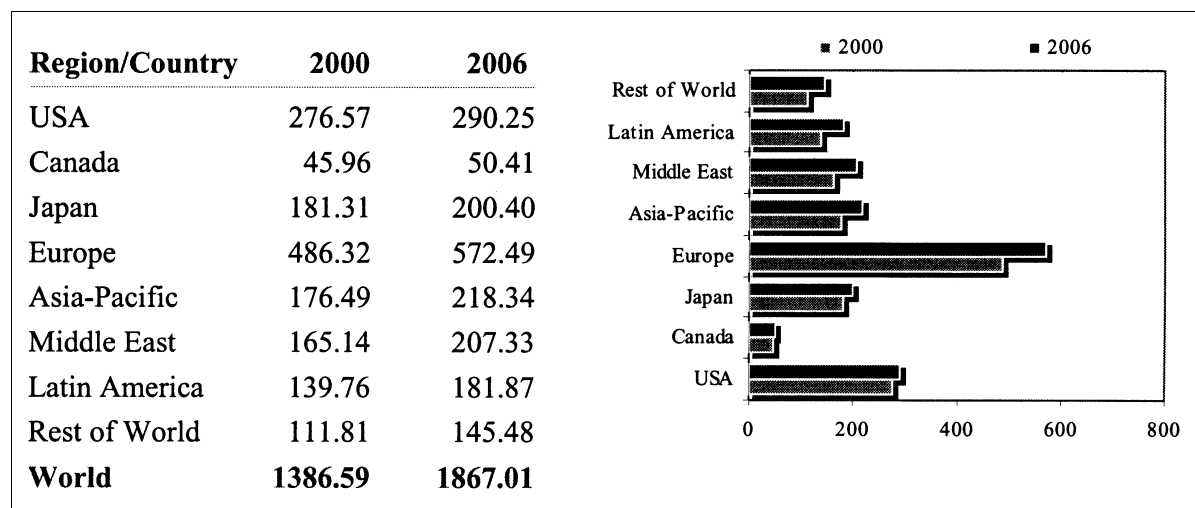
End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	176.49	179.14	182.01	185.10	192.50	204.05	218.34	3.61
Textiles	102.61	103.94	105.40	106.98	110.29	115.81	123.10	3.08
Pulp & Paper	64.88	65.79	66.78	67.85	70.15	73.59	78.15	3.15
Glass	40.79	41.44	42.15	42.90	44.62	47.30	50.32	3.56
Others	45.25	45.93	46.66	47.46	49.31	51.72	55.09	3.33
Total	430.02	436.24	443.00	450.29	466.87	492.47	525.00	3.38

Taulukko 9. Natriumsulfaatin käyttö (kilotonnia) Latinalaisessa Amerikassa vuonna 2000 sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002).

End-Use Segment	2000	2001	2002	2003	2004	2005	2006	CAGR%
Detergents	111.81	115.05	118.50	122.17	127.67	135.33	145.48	4.48
Textiles	60.63	62.14	63.76	65.48	68.10	72.05	76.73	4.00
Pulp & Paper	40.02	40.98	42.00	43.10	44.78	47.33	50.26	3.87
Glass	37.26	38.38	39.57	40.84	42.47	44.59	47.72	4.21
Others	54.32	55.95	57.68	59.53	61.97	65.19	69.95	4.30
Total	304.04	312.50	321.51	331.12	344.99	364.49	390.14	4.24

2.3 Natriumsulfaatin käyttökohteet – tekninen katsaus

Natriumsulfaatti pesuaineteollisuudessa. – Natriumsulfaattia käytetään vuosittain suuria määriä pesuaineteollisuudessa, erityisesti Euroopassa (kuva 1). Käyttö on keskittynyt yksinomaan pulverimuotoisiin pesuaineisiin, joissa natriumsulfaatti toimii inerttinä, edullisena täyteaineena ja valkoisen värin antajana. Lisäksi natriumsulfaatin lisääminen pulverimaisiin pesuaineisiin parantaa sen käsiteltävyyttä ja auttaa itse pesutapahtumassa, nopeuttaen pesuaineen liukenemista. Nestemäisissä pesuaineissa ei natriumsulfaattia käytetä.



Kuva 1. Natriumsulfaatin käyttömäärät (kilotonnia) alueittain pesuaineteollisuudessa vuonna 2000, sekä ennuste vuoteen 2006 (GIA 2002). Kokonaissumman kohdalla vuodelle 2000 on taulukossa virhe, oikean arvon tulisi olla 1583.36 (vrt. taulukko 4).

Pesuaineet saattavat tyypillisesti sisältää natriumsulfaattia esimerkiksi noin 10–30 %, mutta eräissä tuotteissa sen pitoisuus on saattanut olla huomattavastikin korkeampi (jopa 60 %). Tavallisesti pesuaineissa käytettävän natriumsulfaatin puhtaus on luokkaa 99,7–99,9 %.

Natriumsulfaatin edullinen hinta natriumkarbonaattiin, silikaatteihin ja zeoliitteihin verrattuna on lisännyt ja tulee jatkossakin lisäämään sen käyttöä pesuaineteollisuudessa (kuten kuvassa 1 ennustetaan). Mahdollisen kotimaisen käytön laajuudesta ei saatu yksityiskohtaisia tietoja. Kuten aikaisemmin on kerrottu, vain noin 20 % Suomessa tuotetusta 30 000 natriumsulfaattitonniasta jää kotimaahan, mutta sen jakautumaa eri käyttökohteisiin ei ole julkistettu.

Natriumsulfaatti tekstiiliteollisuudessa. – Natriumsulfaatin laaja käyttö tekstiiliteollisuudessa perustuu sen kykyyn auttaa väriaineen tasaisessa jakaantumisessa kuituihin – varsinaiseen värjäykseen natriumsulfaatti ei osallistu eikä se liioin sitoudu kuituihin. Tekstiiliteollisuudessa tavallisesti käytetään vähintään 99,7 %:n puhtauden omaavia natriumsulfaattilaatuja. Lisäksi näiden tulisi sisältää mahdollisimman vähän rautaa, kalsiumia, magnesiumia, kuparia ja sinkkiä sillä nämä saattavat muodostaa väriaineiden kanssa liukenemattomia komplekseja tai aiheuttaa muita ongelmia.

Vuonna 2000 käytettiin koko maailman natriumsulfaattituotannosta tekstiiliteollisuudessa noin 824 250 tonnia, arvion ollessa 954 270 tonnia vuodelle 2006 (GIA 2002). Noin kolmasosa tästä käytetään Euroopassa.

Natriumsulfaatti lasiteollisuudessa. – Natriumsulfaatin käyttö lasiteollisuudessa perustuu sen kykyyn parantaa lasin sulamiskäyttäytymistä ja poistaa haitallisia kaasukuplia. Lisäksi natriumsulfaatin käyttö vähentää kuonanmuodostusta lasin pinnalle. Useimpiin lasisulatteisiin on natriumsulfaatin liukoisuus yhden painoprosentin luokkaa, mikä asettaa tiettyjä rajoituksia sen käytölle.

Natriumsulfaatin edullinen hinta verrattuna muihin vastaaviin kemikaaleihin lasiteollisuudessa (natriumoksidi, arseenitrioksidi, antimonitrioksidi) on keskeisimpiä syitä sen suosioon ja lisääntyvään käyttöön. Noin yksi kolmasosa kaikesta lasiteollisuudessa käytettävästä natriumsulfaatista käytetään Euroopassa.

Perinteisesti lasiteollisuudessa on käytetty luonnon natriumsulfaattia, sen suuremman puhtausasteen johdosta. Synteettisen natriumsulfaatin merkitys tälläkin alueella on kuitenkin viime vuosina lisääntynyt, koska riittävän puhtaita laatuja on saatu markkinoille. Tyypillisesti lasiteollisuudessa vaaditaan yli 99,7 %:n puhtautta ja pientä (alle 0,2 %) natriumkloridipitoisuutta.

Natriumsulfaatti puunjalostusteollisuudessa. – Puunjalostusteollisuudessa natriumsulfaattia on käytetty yksinomaan sulfaattikeiton korvauskemikaalina, mikä onkin aikaisemmin ollut jopa sen pääasiallinen käyttökohde. Edelleen noin 11–14 % maailman natriumsulfaatista käytetään tähän tarkoitukseen, mille Global Industry Analysts (GIA 2002) ennustaa jopa pientä kasvua lähitulevaisuudessa. Tämän mukaan puunjalostusteollisuuden käyttömäärä nousisi tasolta 520 000 tonnia tasolle 600 000 tonnia vuosina 2000–2006.

Selluteollisuuden korvauskemikaalina käytetyltä natriumsulfaatilta on tavallisesti vaadittu noin 96–98 %:n puhtautta, mutta tänä päivänä useat valmistajat tuottavat tähänkin tarkoitukseen jopa yli 99,7 % puhdasta tuotetta. Eräs tällainen laatu, sisältäen 99,5–99,75 % natriumsulfaattia, on peräisin natriumvetykarbonaatin valmistusprosessista ja on väriltään vaaleankeltaista.

Natriumsulfaatti muussa teollisuudessa. – Natriumsulfaatista vain noin 11–16 % käytetään muissa kuin yllä kuvatuissa sovelluksissa. Tällaisia käyttökohteita ovat esimerkiksi:

- Kaliumsulfaatin ja natriumaluminiumsulfaatin valmistus.
- Natriumsulfidin, natriumtiosulfaatin ja natriumsilikaatin valmistus.
- Rikkihapon ja natriumhydroksidin valmistus.
- Lisäaineena painomusteissa, keraamisissa tuotteissa, ja lukuisissa muissa tuotteissa.
- Lisäaineena elintarvikkeissa, farmaseuttisissa tuotteissa, ja karjan rehuissa.

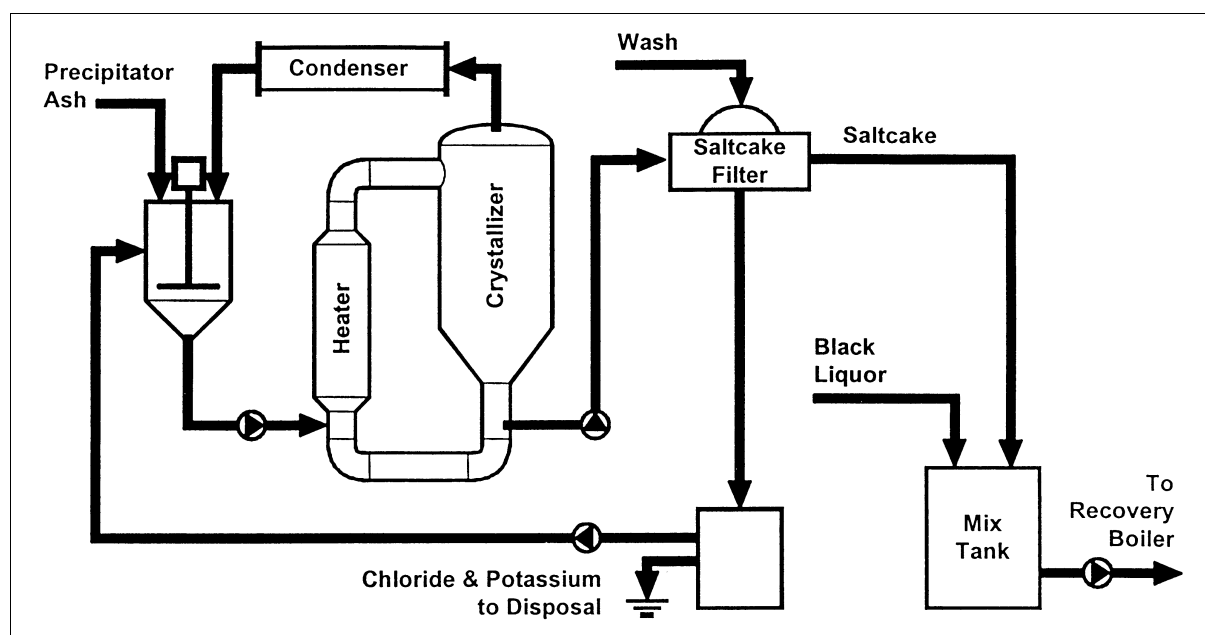
3. SOODAKATTILAN LENTOTUHKA JA SEN KÄSITTELY

Soodakattilan lentotuhkan pääkomponentti on tunnetusti natriumsulfaatti, minkä lisäksi se sisältää vaihtelevia määriä natriumkarbonaattia, natriumkloridia, ja vastaavia kaliumsuoloja. Tyypilliset vaihteluvälit ovat seuraavat:

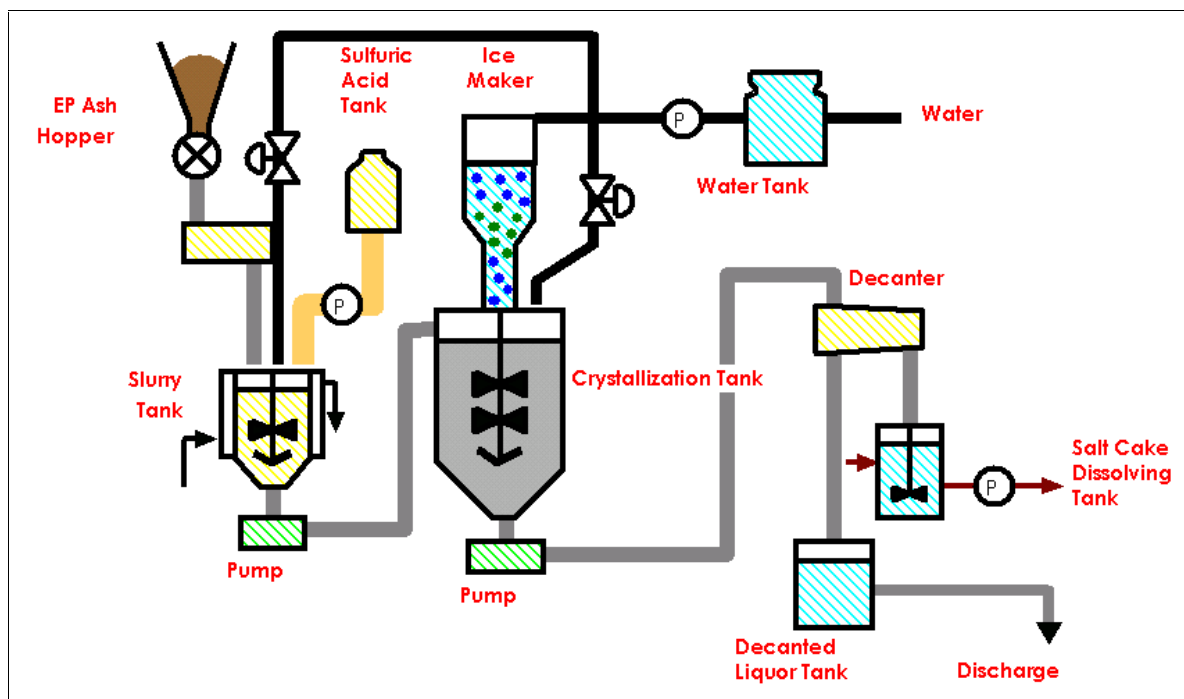
- Natriumsulfaatti 65–95 %; natriumkarbonaatti 0–20 %.
- Natriumkloridi 2–10 %; kaliumyhdisteet 5–10 %.

Kaliumin ja kloridin rikastuminen mustalipeästä soodakattilan lentotuhkaan on hyvin tunnettua ja perusteellisesti selvitettyä. Kaliumin ja kloridin poistamiseksi lentotuhkasta – ja siten koko kemikaalikierrosta – on kehitetty monia vaihtoehtoisia ratkaisuja, joista lupaavimmat ovat jatkuvassa käytössä useillakin tehtailla. Näiden poistosta jäljelle jäänyt, puhdistettu natriumsulfaatti on useimmin palautettu kemikaalikiertoon, mutta eräissä tapauksissa siitä on saatu myös myyntiin kelpaavaa tuotetta. Keskeisimmät lentotuhkan käsittelyprosessit ovat:

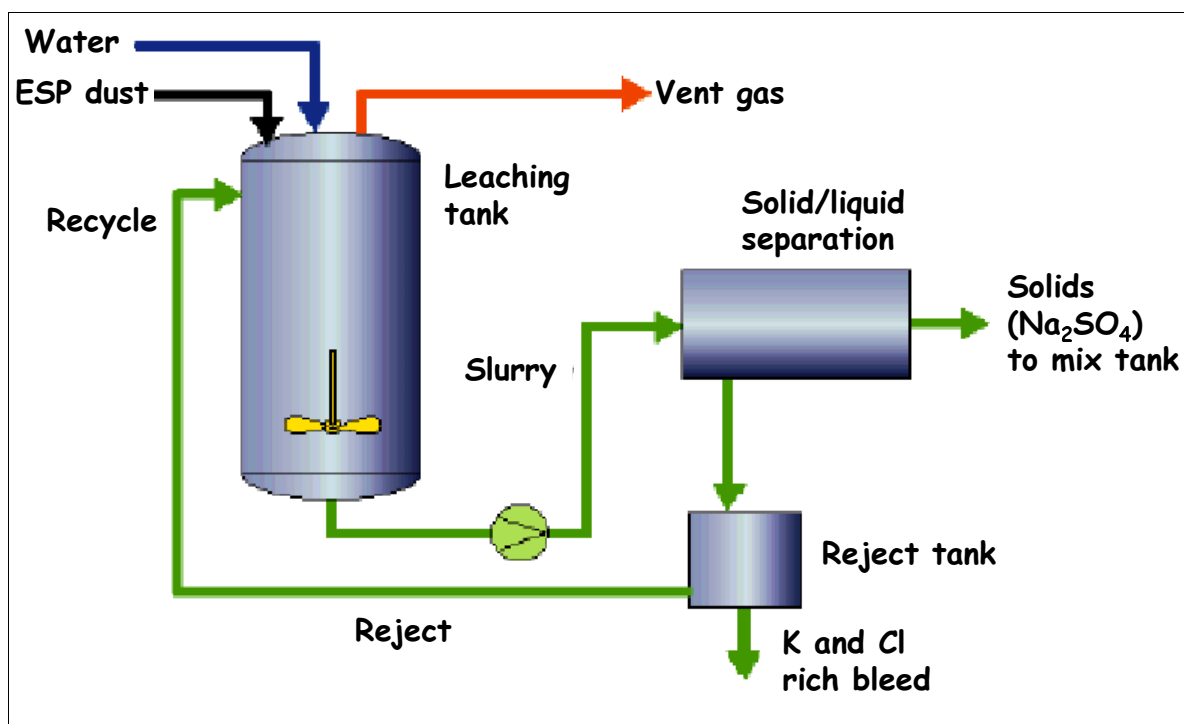
1. Uudelleenkiteytys haihduttamalla. Kehitetty useita prosessivaihtoehtoja, kuten CRP-prosessi (Chloride Removal Process, kehittäjä Sterling Pulp Chemicals, kuva 2), PDR-prosessi (Precipitator Dust Recovery, kehittäjä Eka Chemicals) ja ARC-prosessi (Ash Recrystallization, kehittäjä Andritz Oy). Näistä ensinmainittu prosessi on ollut usean vuoden ajan toiminnassa kahdella yhdysvaltalaisella tehtaalla.
2. Uudelleenkiteytys jäähdyttämällä. Toteutettu useilla japanilaisilla sellutehtailla (kuva 3).
3. Uutto. Toteutettu eräällä kanadalaisella sellutehtaalla 1970-luvulla (Blackwell ja Hitzroth 1992) ja Aracruzissa vuodesta 2002 alkaen (Bergström 2002, kuva 4).
4. Elektrodialyysi. Lentotuhkan natriumsulfaatin hajottamista sähkövirran ja ioninvaihtokalojen avulla rikkihapoksi ja natriumhydroksidiksi on toistaiseksi tutkittu vain laboratorio- ja pilot-mittakaavassa (Rapp ja Pfromm 1998). Suomessa tätä kysymystä on tutkittu myös VTT:llä.
5. Ioninvaihto. Toistaiseksi on julkaistu vain laboratorio- ja pilot-mittakaavan tutkimuksia, joista tunnetuimmat liittyvät Papricanin PDP-prosessiin (Jemaa et al. 1999).



Kuva 2. CRP-prosessin yksinkertaistettu kaavio (Earl ja Lawless 1998). Erotettu natriumsulfaatti (saltcake) johdetaan takaisin tehtaan kemikaalikiertoon.



Kuva 3 Kaliumin ja kloridin poisto soodakattilan lentotuhkasta japanilaisella jäähdytyskiteytys-prosessilla (Tran ja Arakawa 2001). Puhdistettu natriumsulfaatti (salt cake) palautetaan kemikaali-kiertoon.



Kuva 4. Soodakattilan lentotuhkan uuttoprosessi Aracruz in tehtaalla (Bergström 2002).

Kotimaassa on viime vuosina liuotettu vesistöön alle 20 000 tonnia soodakattilan lentotuhkaa, Ruotsin vastaavan luvun ollessa noin 60 000 tonnia (Sangfors ja Landner 2000). Koko maailmassa vain muutamalla tehtaalla (Kostick 1997, Salmenoja ja Berglund 2002) erotetaan tänä päivänä soodakattilan lentotuhkaa (tai siitä puhdistettua natriumsulfaattia) myyntiin.

Lähes poikkeuksetta on yllä kuvattujen prosessien tavoitteena ollut kaliumin ja kloridin poisto kemikaalikierrosta, jolloin natriumsulfaattivirta on tyypillisesti palautettu kemikaalikiertoon. Näitä prosesseja ei siis ole optimoitu mahdollisimman puhtaan, hyötykäyttöön soveltuvan natriumsulfaatin tuottamiseksi. Silti voidaan niistä saatuja kokemuksia hyödyntää laajalti etsittäessä kotimaan oloihin ja tarpeisiin mahdollisimman hyvin soveltuvia prosesseja. Tämä kuitenkin edellyttää, että ensin selvitetään tarkemmin mihin puhtausasteeseen on tarkoituksenmukaisinta pyrkiä. Koska natriumsulfaatille ennustetaan lähivuosiksi lisääntyvää kysyntää, on sopivan tuoteryhmän ja siihen liittyvien markkinoiden löytymiselle ainakin teoreettiset mahdollisuudet.

Mikäli puhtaan natriumsulfaatin erottaminen lentotuhkasta osoittautuu kannattavaksi vaihtoehdoksi ja tuotteelle löydetään riittäviä markkinoita, jää ratkaistavaksi onko mielekästä pyrkiä perustamaan esimerkiksi yksi puhdistuslaitos koko maan sellutehtaiden tarpeisiin, pienempien tehdas- tai aluekohtaisten laitosten sijaan. Tällöin tulee myös ratkaistavaksi tietyt lentotuhkan käsittelyyn liittyvät ongelmat.

Soodakattilan lentotuhkan luonteenomaisiin piirteisiin kuuluu sen hienojakoinen, helposti pölyävä esiintymismuoto, mihin samalla liittyy alhainen tiheys. Tämä aiheuttaa suuria, osin vielä ratkaisemattomia vaikeuksia lentotuhkan käsittelylle ja kuljetukselle. Mahdollisia vaihtoehtoja voi olla sen liuotus veteen, mutta tällöin glaubersuolan (dekahydraatin) muodostuminen sitoo suuret määrät vettä. Eräitä menetelmiä lentotuhkan tiivistämiseksi (ja natriumsulfaatin erottamiseksi) on ehdotettu, mutta silti tämä on jatkon kannalta yksi oleellisimpia kysymyksiä vaatiessa vielä jatkotutkimuksia.

4. VIITTEET

Axegard P ja Backlund B 2002. Solid waste from pulping process. Minimization and conversion to useful by-products. Invest. Tec. Pap. 39(2002):148, 26–31.

Bergström U 2002. Increased pulp production in Aracruz Celulose SA, experiences from RB retrofits and ash leaching. Soodakattilapäivä, Helsinki, 10.10.2002, 7 s.

Blackwell B ja Hitzroth A 1992. Recycle of bleach plant extraction stage effluent to the kraft liquor cycle: a theoretical analysis. International Chemical Recovery Conference, Seattle, WA, USA, June 7–11, 1992, Book 2, 329–350.

Earl PF ja Lawless DF 1998. Recovery of sodium chloride from a kraft pulp mill for re-use in bleaching chemical manufacture. International Pulp Bleaching Conference, Helsinki, Finland, June 1–5, 1998, Book 2, 643–648.

GIA [Global Industry Analysts, Inc.] 2002. Sodium sulfate. A global strategic business report. Global Industry Analysts, Inc., San Jose, CA, USA, 667 s.

Jemaa N, Paleologou N, Thompson R, Richardson B, Brown C ja Sheedy M 1999. Chloride removal from the kraft recovery boiler ESP dust using the precipitator dust purification (PDP) system. Pulp Pap. Can. 100(1999):7, 46–53.

Kostick DS 1997. Sodium sulfate. Teoksessa: Minerals yearbook. Vol. I: metals and minerals. U.S. Geological Survey, 1997, s. 72.1–72.3 + liitt.

Rapp H-J ja Pfromm PH 1998. Electrodialysis field test for selective chloride removal from the chemical recovery cycle of a kraft pulp mill. *Ind. Eng. Chem. Res.* 37(1998):12, 4761–4767.

Rokka A, Pesari J ja Marttila E 2000. Metsäteollisuuden sivuainevirtojen käsittely- ja hyödyntämisvaihtoehtojen vaikutus hiilidioksidipäästöihin. Tutkimusraportti EN B-138, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan osasto, 97 s. + liitt.

Räsänen J, Soukka R, Marttila E, Hammo S, Pesari J ja Toikka M 2000. Metsäteollisuuden merkittävimpien sivuainevirtojen tarkastelu hyötykäytön kannalta. Tutkimusraportti EN B-139, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan osasto, 129 s. + liitt.

Salmenoja K ja Berglund M 2002. Zero effluent pulp and paper mill – myth or reality? 7th International Conference on New Available Technologies, Stockholm, Sweden, June 4–6, 2002, 101–105.

Sangfors O ja Landner L 2000. Sodapannans elfilterstoft – utsläppsmängder och miljökonsekvenser. SSVL Miljö 2000, Rapport nr. 2, 20 s.

Soukka R, Liimatainen P, Rokka A, Toikka M ja Marttila E 2000. Materiaalivirrat ja energiankäyttö metsäteollisuusintegraatissa ja niihin liittyvät toimintastrategiat ympäristövaikutuslähtöisesti. Tutkimusraportti EN B-141, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan osasto, 47 s. + liitt.

Toikka M 1998. Soodasakan ja tuhkan määrän minimoiminen ja hyötykäytön edistäminen sellu- ja paperiteollisuudessa (diplomityö). Kaakkois-Suomen ympäristökeskus, Alueelliset ympäristöjulkaisut 82, 82 s.

Toikka M 1999. Sellu- ja paperiteollisuuden jätteiden käsittely ja hyötykäyttö. Kaakkois-Suomen ympäristökeskus, Alueelliset ympäristöjulkaisut 131, 92 s.

Toikka M ja Pesari J 2000. Metsäteollisuuden sivutuotteiden käsittelyyn ja hyödyntämiseen liittyvät toimintatavat ja säädöspohja. Tutkimusraportti EN B-140, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan osasto, 111 s.

Tran H ja Arakawa Y 2001. Recovery boiler technology in Japan. Engineering, Finishing and Converting Conference, San Antonio, TX, USA, September 16–20, 2001 (held December 2–6, 2001), 13 s.

REPORT FROM THE SWEDISH-NORWEGIAN RECOVERY BOILER COMMITTEE

METTE JANSSON, SNRBC

Sodahuskommittén

REPORT FROM THE SWEDISH-NORWEGIAN RECOVERY BOILER COMMITTEE

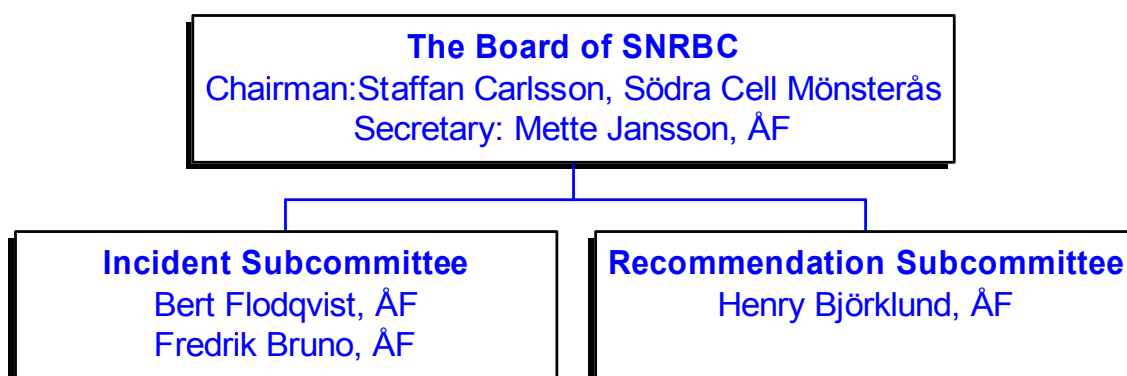
Mette Jansson, ÅF, Sweden
Secretary of the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee
E-mail: mette.jansson@af.se

This is a report on the activities in the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee during the last year. In this report you will find information on the committee, the occurred incidents, and the new recommendations.

The Committee

The Committee represents 23 mills in Sweden and two mills in Norway. The total number of recovery boilers in operation in Sweden and Norway is 33, two of these are located in Norway. All these mills pay a yearly fee of 20 öre/ADt. Other members are two inspection companies, two boiler manufacturers, the Pulp and Paper Labor Union, and the Swedish Government Occupational Safety and Health Administration.

The Committee is a non-profit organization (in legal terms a foundation with the Committee as its governing Board) headed by the ÅF Research Foundation. The Committee has two permanent subcommittees, one works with incidents and the other one with recommendations. The daily business of the committee, with writing of recommendations and investigating incidents, is run by ÅF, a leading consulting and engineering company for the forest industry.



The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee was founded in 1965 with the main purpose to study and establish recommendations for actions to prevent disasters caused by water leakage in the furnace. After a number of years, the purpose of the Committee has been broadened into other areas of recovery boiler safety and the name was changed to “Sodahuskommittén” – Recovery Boiler Committee. Safety is still today the over-all concern of the committee, including the following objectives:

Sodahuskommittén

- ❑ Increased and deepened knowledge about the recovery boiler process.
- ❑ Improved working conditions and environment.
- ❑ Study and report incidents.
- ❑ Publish recommendations on the construction and operation of recovery boilers, their auxiliary equipment and buildings.
- ❑ Contribute to the development of recovery boiler technology.

Incidents

During the year 2002 in total 26 incidents were reported from our member mills, which is more than an average year. As you can see in Figure 1, the trend is going slightly upwards. Despite this, we don't believe that the number of incidents is increasing, only that the reporting to the committee is fluctuating. It is however a fact that the average boiler age is increasing, it's now 28 years. Most boilers have of course been rebuilt during the years, but it's still an old park of boilers.

Unfortunately, for the first time since 1947, a man died in a Swedish recovery boiler 2002.

All of the incidents 2002 are presented in Table 1 and Figure 2, and a few of them are discussed below.

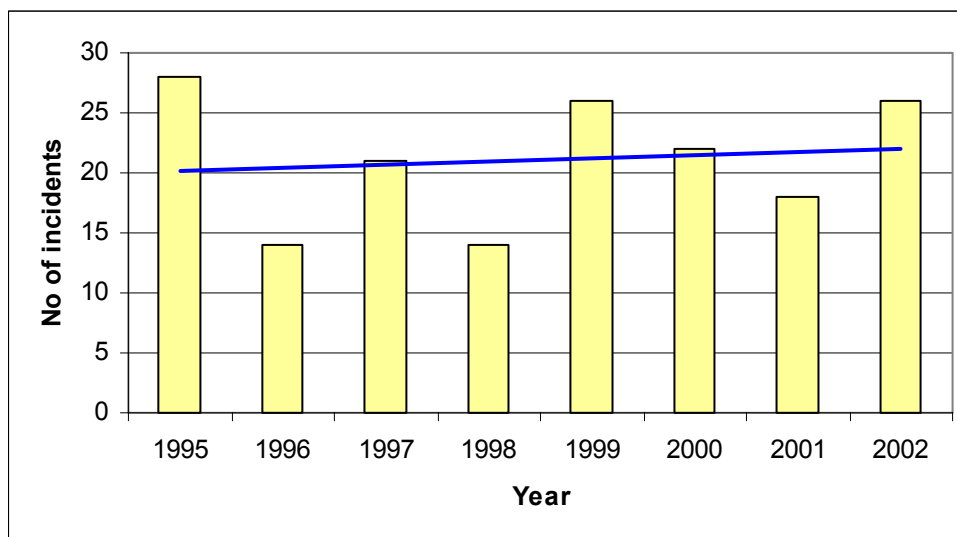


Figure 1 *Number of incidents 1995-2002.*

Sodahuskommittén

Table 1 *Incidents during the last year.*

No	Incident headline	Stand time
02-01	Smelt leakage	142 hrs
02-02	Superheater leak	(142 hrs)
02-03	Leak in feed water pipe	24 hrs
02-04	Economizer leak	15 hrs
02-05	Superheater leak	42,5 hrs
02-06	Floor tube leak	228 hrs
02-07	Leak in feed water pipe	45 hrs
02-08	Water through liquor gun (this incident was mentioned last year)	>40 hrs
02-09	Fall from safety roof	Scheduled stop
02-10	Fire in precipitator insulation	Start
02-11	Superheater corrosion	Scheduled stop
02-12	Economizer leak	
02-13	Economizer leak	28 hrs
02-14	Economizer leak	1 hr
02-15	Corrosion from inside of tube	Scheduled stop
02-16	Wall tube leak	Scheduled stop
02-17	Boiler bank leak	Scheduled stop
02-18	Boiler bank leak	Scheduled stop
02-19	Economizer leak	0 hrs
02-20	Economizer leak	381 hrs
02-21	Boiler bank leak	0 hrs
02-22	Economizer leak	
02-23	Smelt leakage	37 hrs
02-24	Economizer leak	24 hrs
02-25	Leak next to primary air port	
02-26	Economizer leak	24 hrs

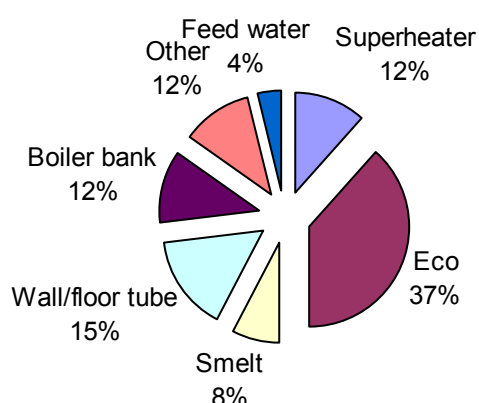


Figure 2 *Incidents during the last year per area.*

Sodahuskommittén

Incident 02-06

One mill had an incident where water entered the lower furnace through a **crack in a floor tube**. Luckily there was no explosion, only some loud noise like firecrackers. The crack was formed from the inside (Fig. 3) of the tube and we believe poor circulation is the reason to the crack in this compound tube. The boiler was standing for almost 10 days after this incident.



Figure 3 *Cracks inside the floor tube.*

Incident 02-09

During a scheduled stop at a mill in the south of Sweden a **man died after a fall from the safety roof** (Fig. 4) in the recovery boiler. The man who worked for an external company did not have appropriate safety equipment when building the safety roof, so when he for some reason accidentally fell from the roof he hit the floor and died. The man was not connected to a safety rope.

This incident has raised the question of how to transport injured or dead persons from a furnace or from other places at a mill where the entrance is narrow.



Figure 4 *Safety roof.*

Sodahuskommittén

Incident 02-10

During a start-up after installing a new precipitator **the precipitator insulation caught fire** (Fig 5) and there was a strong gas evolution. The organic binding agent in the insulation couldn't take the high flue gas temperature. This shows the importance of detailed technical knowledge for both the mills and the suppliers.



Figure 5 *The precipitator after the fire.*

So far this year 8 incidents have been reported to the committee, see Table 2 below.

Table 2 *Reported incidents Jan – Sept 2003.*

No	Incident headline	Stand time
03-01	Economizer leak	37 hrs
03-02	Economizer leak	33 hrs
03-03	Economizer leak	18 hrs
03-04	Superheater leak	74 hrs
03-05	Boiler bank leak	70 hrs
03-06	Economizer leak	58 hrs
03-07	Economizer leak	31 hrs
03-08	Economizer leak	39 hrs

Sodahuskommittén

New recommendations

Since the beginning in 1965 the main mission of our committee has been safety questions. This year alone we spend more than 600 000 SEK, 25 % of the total budget, on developing new recommendations.

The recommendations are divided into six areas:

- A. Technical terms and concepts
- B. Construction and equipment
- C. Operation and operational interruptions
- D. Inspection and maintenance
- E. Education
- F. Safety conditions

Last year five new recommendations were published:

- C3** – ***Firing of black liquor and auxiliary fuels***
- C2** – ***Information on RB operation and operational disturbances***
- F1** – ***Recovery boiler supervision***
- F2** – ***Recovery boiler safety instructions***
- B14** – ***Arrangements of alarms in operator rooms***

C3 treats general conditions and rules when firing black liquor and auxiliary fuels. C2 presents guidelines how to prevent disturbances and the measures to take if disturbances do occur.

B14, F1 and F2 are all products of new Swedish regulations. For example, all mills have to show their safety instruction (F2) to the notified body each time they perform the regulated inspection of the boiler.

In process of being revised are among others:

- B13** – ***Equipment and safety systems for incineration of oil and gas in RB's***
- B16** – ***Equipment and safety systems for incineration in recovery boilers***
- C1** – ***Critical conditions and occasions in the recovery boiler building***
- C9** – ***Incineration***
- D3** – ***Thickness of tube materials***
- D6** – ***Water side inspection and acid cleaning of feed water equipment***
- B5** – ***Safety equipment in recovery boiler buildings***

Of these B13, B16 and C9 are finalized and will be printed soon.

All recommendations are available in Swedish only.

TOM GRANT

The Research & Development Subcommittee of AF&PA has done a lot of work over the years and continues to look to see what research can be done to improve safety and efficiency in operating the boilers. Last year, the work in research at the University of Toronto was completed, including a video of the tests, on the Smelt Bed Cooling immediately after an ESP. This work showed ways to cool the bed quickly to limit downtime to a minimum and thus avoid lost production time. In continuing research in this area, we recently completed a study on "Thermal Characteristics of Char Bed Materials." A complete summary review will be published on this project within the next few weeks. "Damage Mechanisms" is another project we are researching to develop documents which define/describe the various damage mechanisms that can afflict the different process components in a number of chemical process industries. It will use recommended practices to determine whether damaged equipment is fit-for-service. This document is expected to be published by year-end. The project "Non-Destructive Technologies for Detecting Water-side Deposits" is expected to be completed by year-end. The goal of this project is to identify non-destructive methods for cost-effectively scanning large tube areas for water-side deposit locations. The Committee will determine whether what further research is needed in this area after it has analysed the recommendations. Overheat floor tube failures was a project that the Committee did research into and is considering possibly furthering that study. Several other projects are being considered for research. The Committee will be reviewing these and deciding which can fit into the budget.

Regards
Tom Grant

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilalaitosten käyttämät kemikaalit, jatkuvatoimiset analysaattorit,
veden laatutiedot ja sovelletut laatuarvot
Kurkela Sinikka
11.1.2002 (16A0913-0033)
- 2/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 2002, 24.1.2002
UPM-Kymmene Oyj, Kaukas/Scandic Hotel Patria, Lappeenranta, esitelmät
16A0913-00034
- 3/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2001
11.3.2002 (16A0913-E0035)
- 4/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2002, 21.3.2002, Vapriikki, Tampere
Pöytäkirja (16A0913-E0037)
- 5/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Raportti vetyhauraudesta kuudessa kattilassa
Sinikka Kurkela
2.5.2002 (16A0913-E0038)
- 6/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vetyhyökkäys ja kattilavesinormit
Timo Karjunen
21.5.2002 (16A0913-E0039)
- 7/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kartoitus liuotinsäiliön instrumentoinnista
Pekka Jussila/Jaakko Pöyry Oy
18.8.2002 (16A0913-E0040)
- 8/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 2002, 10.10.2002
Marina Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0041)
- 9/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Rikkiyhdisteiden vapautuminen mustalipeähaihduttamalla
(16A0913-E0042)
- 10/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila tulevaisuudessa - esiselvitysraportit
Joulukuu 2002 (16A0913-E0043)
- 11/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
NOx Soodakattiloissa
4.12.2002 (16A0913-E0045)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 23.1.2003, esitelmät
Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulun tehdas
23.1.2003 (16A0913-E0047)
- 2/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttö. Esiselvitys Soodakattilayhdistykselle
KCL/Klaus Niemelä
18.2.2003 (16A0913-E0048)
- 3/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
EPER – päätöksen vaikutukset soodakattiloiden päästöjen raportoinnissa
KCL/ Esko Talka, Simo-Pekka Vanninen
18.2.2003 (16A0913-E0049)
- 4/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2002
18.3.2003 (16A0913-E0046)
- 5/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Suopaselvitys
Urho Räsänen, Elecrowatt-Ekono, Jaakko Pöyry Group
24.3.2003 (16A0913-E0050)
- 6/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 27.3.2003, Jaakko Pöyry Oy, Vantaa
Pöytäkirja (16A0913-E0051)
- 7/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
OKA-hankkeen loppuraportti
Boildec Oy/Karjunen Timo
9.9.2003 (16A0913-E0053)
- 8/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 16.10.2003
Presidentti Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0054)