

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilapäivä 2004

Presidentti Congress Center, Helsinki

14.10.2004

Raportti 5/2004

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2004

Presidentti Congress Center, Helsinki, 14.10.2004

OHJELMA

klo	
09.00 - 09.30	Ilmoittautuminen ja kahvi
09.30 - 09.45	Avaus <i>Klaus Niemelä, KCL</i>
09.45 - 10.15	M-real Alizay – käyttökokemuksia Ranskasta <i>Pauli Harila, M-real Alizay</i>
10.15 - 10.45	LEL-analysaattorin käyttökokemuksia <i>Ari Tamminen, Enwin Oy</i>
10.45 - 11.00	Tauko
11.00 - 11.30	Wisaforestin uusi talteenottolinja <i>Kaj Nordbäck, UPM-Kymmene Oyj Wisaforest</i>
11.30 - 12.00	Päästökauppa <i>Anja Silvennoinen, UPM-Kymmene Oyj</i>
12.00 - 13.00	<i>Lounas</i>
13.00 - 13.30	Soodakattilan SO ₂ päästöihin vaikuttavia tekijöitä – teoriaa ja käytännön mittaustuloksia <i>Jonas Wallén, Kvaerner Power Oy</i>
13.30 - 14.00	Kokemuksia haihdutuksesta korkeaan kuiva-aineseen <i>Heikki Jaakkola, Andritz Oy</i>
14.00 - 14.30	Kahvitauko
14.30 - 15.00	Report from the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee <i>Mikael Ahlroth, SNRBC</i>
15.00 - 15.30	Soodakattila Tulevaisuudessa II – TEKES-projektin esittely; Taustoja ja tavoitteita <i>Keijo Salmenoja, työryhmän PJ; Esa Vakkilainen, projektin koordinaattori</i>
15.30 - 15.45	Tauko
15.45 - 17.00	Soodakattila Tulevaisuudessa II – Jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustuvan lauhteenpuhdistuksen optimointi <i>Ari Mikkeli, diplomityön tekijä (LTY)</i> Soodakattila Tulevaisuudessa II – Materiaalivalinnat, tulipesämittaukset, sulalaskenta <i>Keijo Salmenoja, Esa Vakkilainen, Pekka Pohjanne, Hannu Hänninen, Mikko Hupa</i>
17.00 - 17.30	Yritysesittely, Andritz Oy, Harry Rickman
17.30 - 19.00	Cocktailtilaisuus, Andritz Oy
19.30-	Päivällinen

M-REAL ALIZAY – KÄYTTÖKOKEMUKSIA RANSKASTA

Pauli Harila, M-real Alizay

Soodakattilapäivä 2004

Presidentti Congress Center

Helsinki, 14.10.2004

Pauli Harila

M-real Alizay



In the heart of Normandy, Eure (18 km from Rouen) , a plant one hundred area where 510 people work and M-real Alizay provides 7000 jobs outside.

- A **pulp Mill** Elemental Chlorine free which produces 300 000 tons per year
- A **Paper Mill** which produces per year 300000 tons of fine paper including :
 - 150 000 tons by reels
 - 150 000 tons by reams A4 and A3

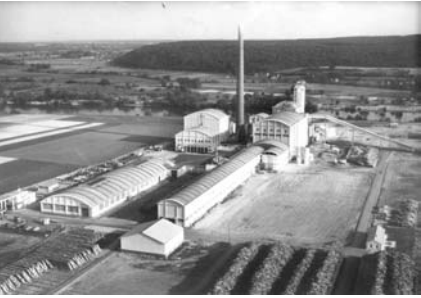


M-real Alizay



An Half Century

From pulp to the paper ..



1951 : Creation of SICA (Textil Pulp)

1954 : Inauguration and start up of textil pulp manufacturing

1963 : Start up of paper pulp manufacturing line

1974 : Construction of water treatment plant

1979 : Construction of biological water treatment plant.

1981 : Stop of the first line and the change of the name for ALICEL

1985 : Take over by Soparges group.

Beginning of the modernisation program of the pulp mill

- The new wood yard,
- continuous digester,
- bleaching tower... :



An Half of Century

From the paper reels to the reams

1989 : Birth of ALIPAP : Construction of paper machine (Investissement de 259 millions of Euros)

1991 : Integration in the MoDo Group. The name of the site is MoDo Paper Alizay
Start up of the paper machine

1994 : Bleaching of the pulp without chlorine (ECF pulp : elemental Chlorine free) Quality
International Certification ISO 9002 MoDo Paper

1997 : Start up of the first cut size line

1999 : Merger between MoDo and SCA the name of this group is M-real
Environmental ISO 14001 Modo Paper



2000 : Integration in Metsa Serla Group

2001 : Modo Paper becomes M-real
Start up of the second cut size line.

2002 : Investissement in a new debarking drum
Renew certification ISO 14001

2003 : Certification ISO 9002 2000 Version



m·real

M-real Alizay

100 Hectares

**300 000 tons of mixed
Hardwood Bleached Kraft pulp**

300 000 tons of fine paper



Alizay pulp mill customers

● Graphics

■ Offices

■ Specialities

Internal Customers

Alizay: 50%

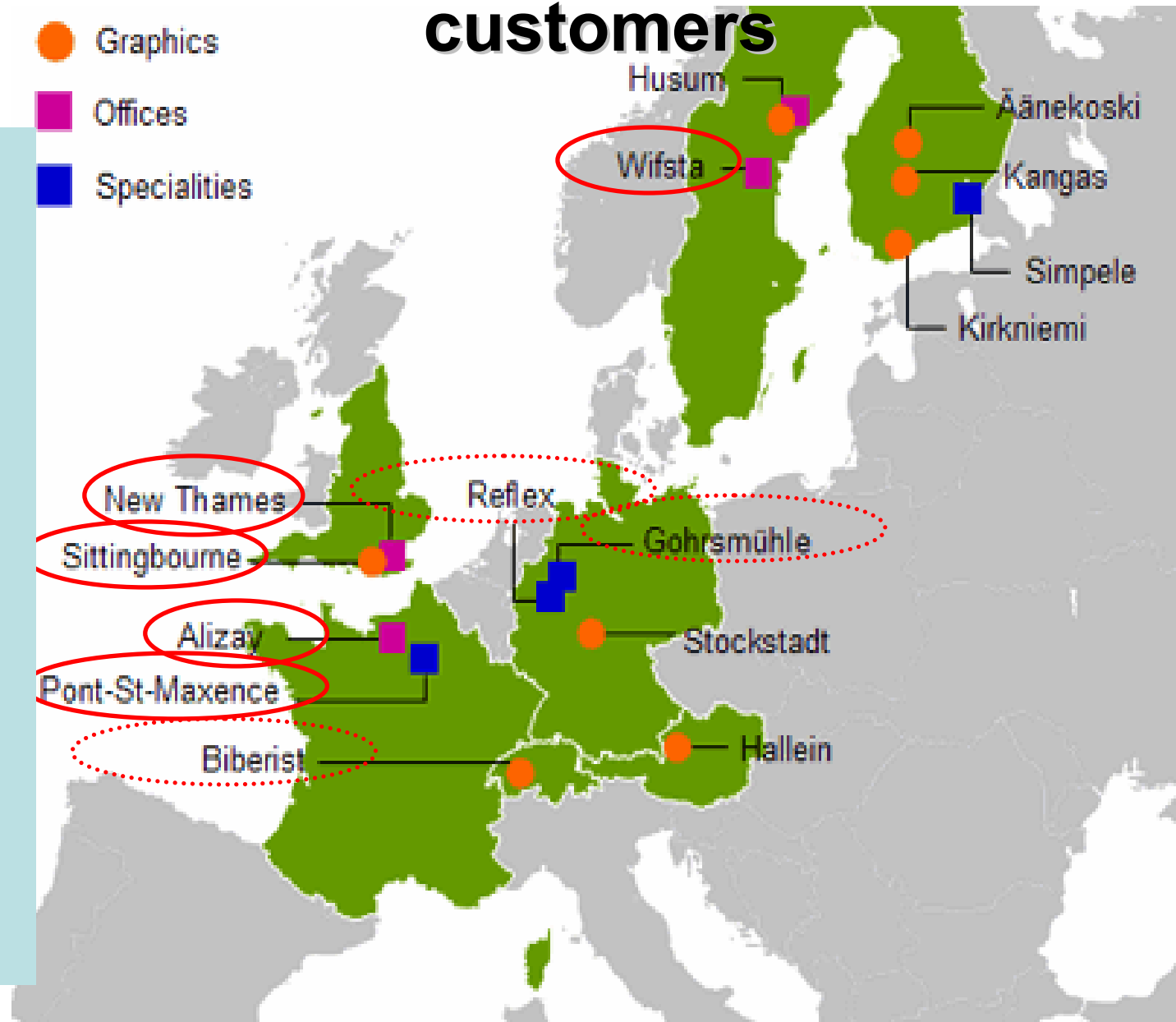
PSM: 25%

UK Paper :10%

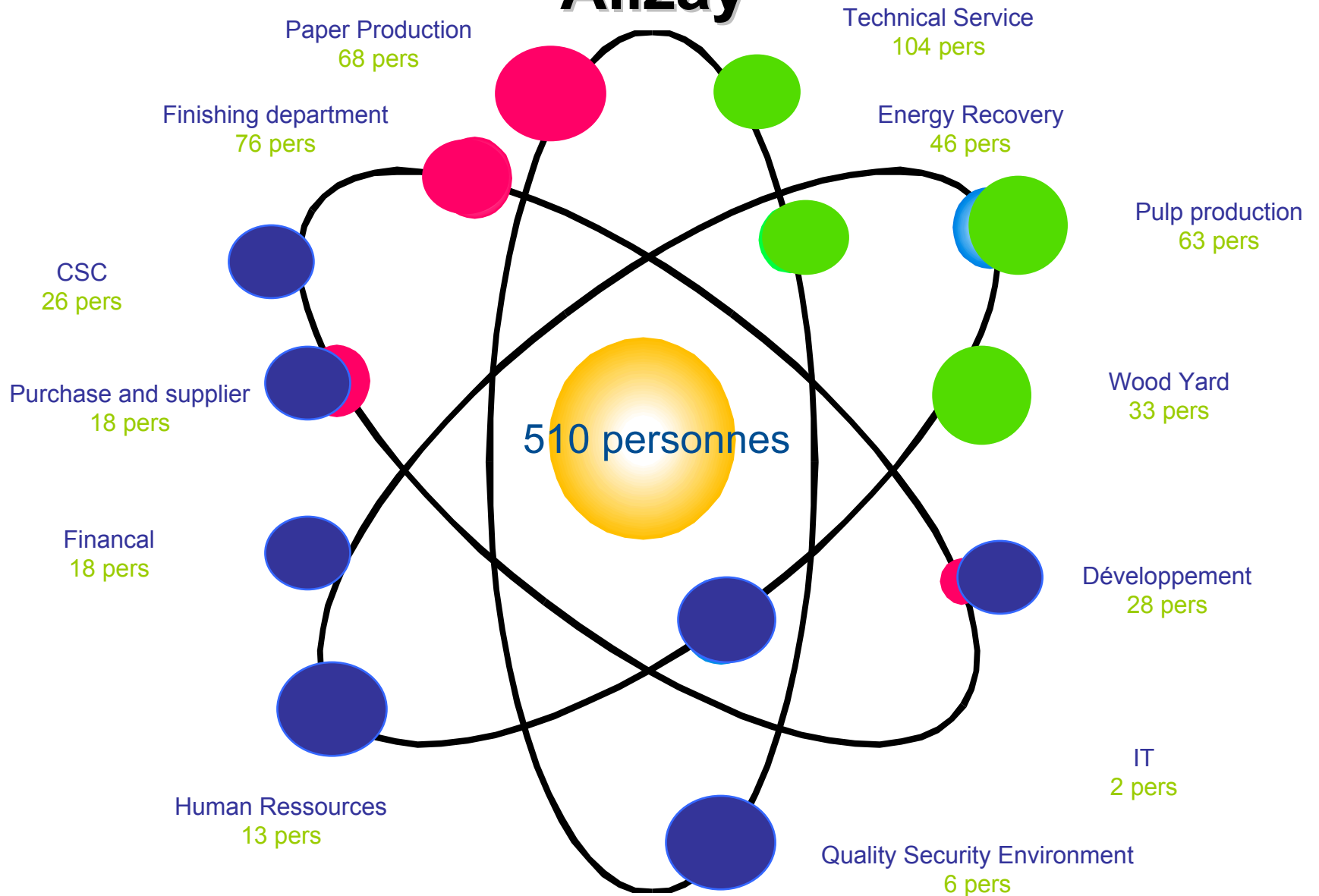
**Wifsta: Rising
(5%)**

Outside group

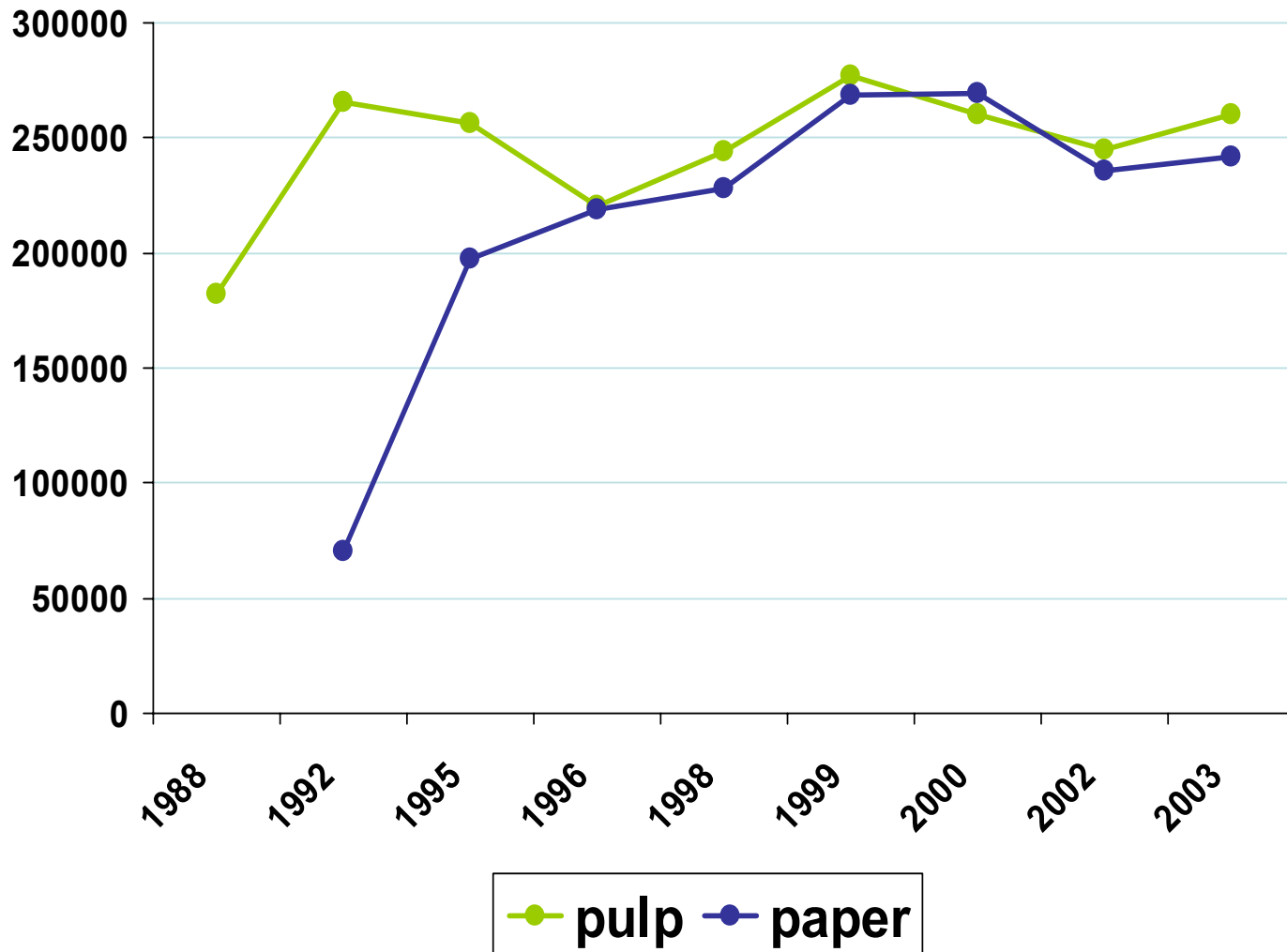
France: 10%



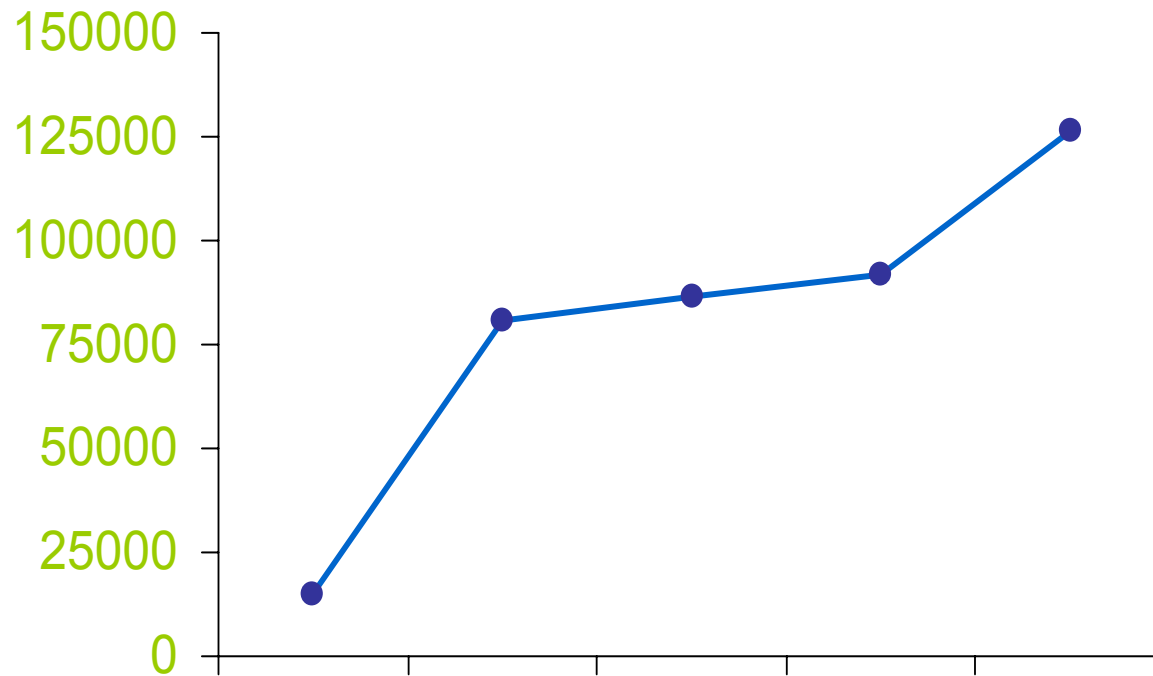
Employee in M-real Alizay



The Production

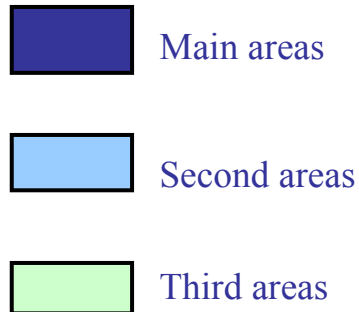


Reams production

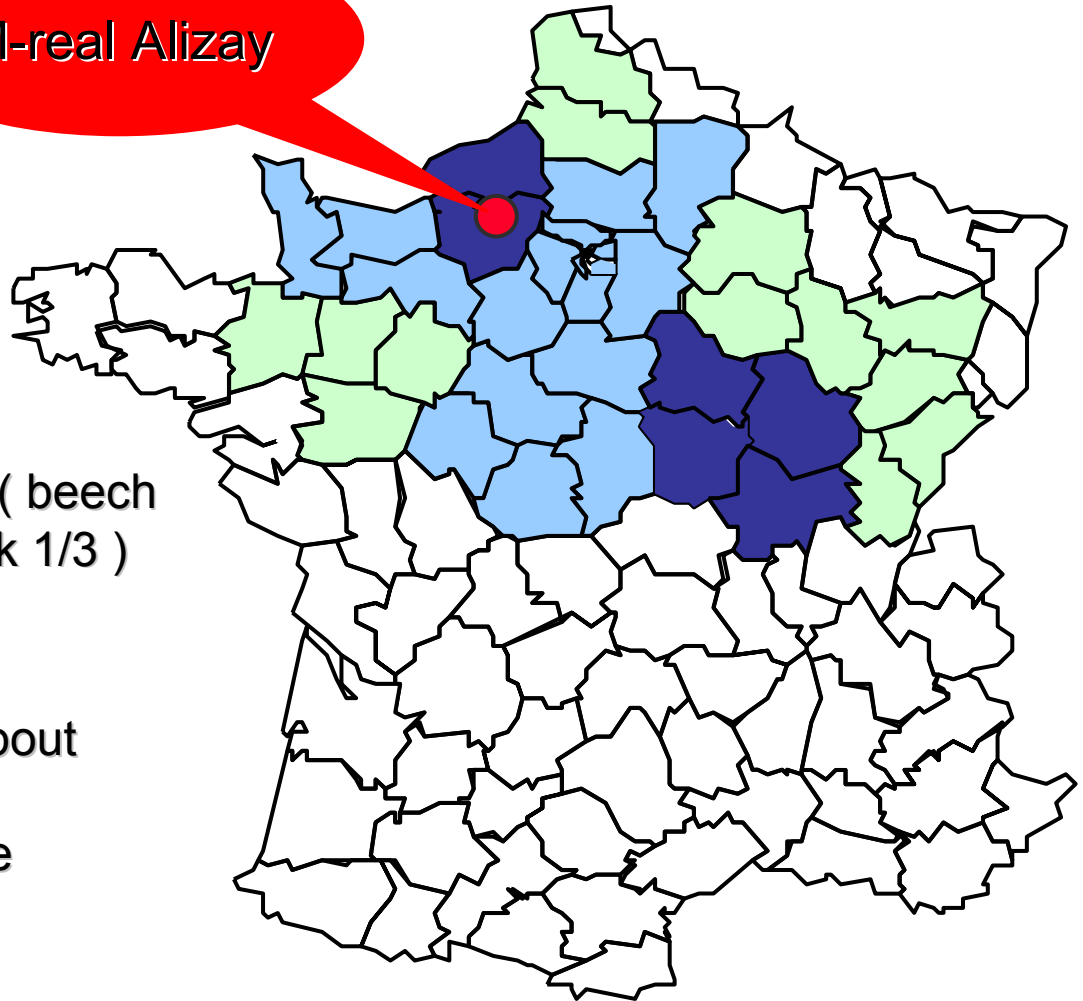


—●— kt

Raw material acquisition



M-real Alizay



80 % mixed hardwood logs (beech 1/3, hornbeam/birch 1/3, oak 1/3)

20 % saw mill chips

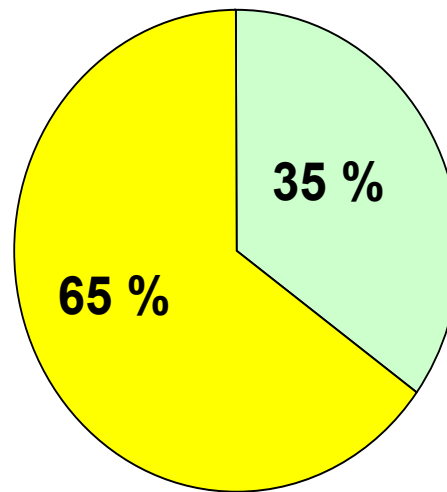
Net increase of the forest about 50 millions m³. Net consumption per year by the paper industry in France 9 millions m³

Wood transportation

By Railroad



By Road



By Railroad By Road

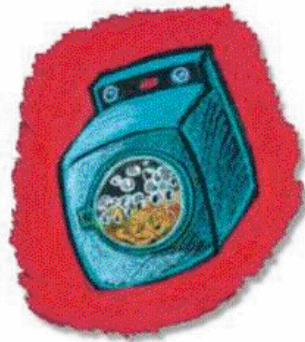
The cooking plant

- One single vessel Kvaerner digester started in 1987
- One atmospheric diffuser



Brown stock screening and washing

- Noss radiscreen and Raditrim
- Black Clawson selectifiers
- Black Clawson 2 stages Chemi Washer



Bleaching plant

- D EP Dn D sequence
- 88.5°Br
- Kvaerner diffusers on top of each tower
- Valmet wash press after D0 diffuser



Drying machine

- 150 m/min
- 3.2 m width
- 980 g/m²

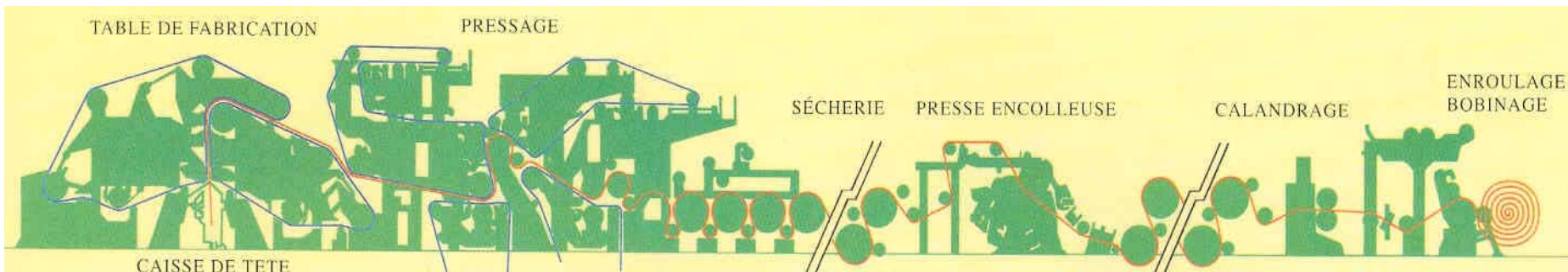


The paper machine



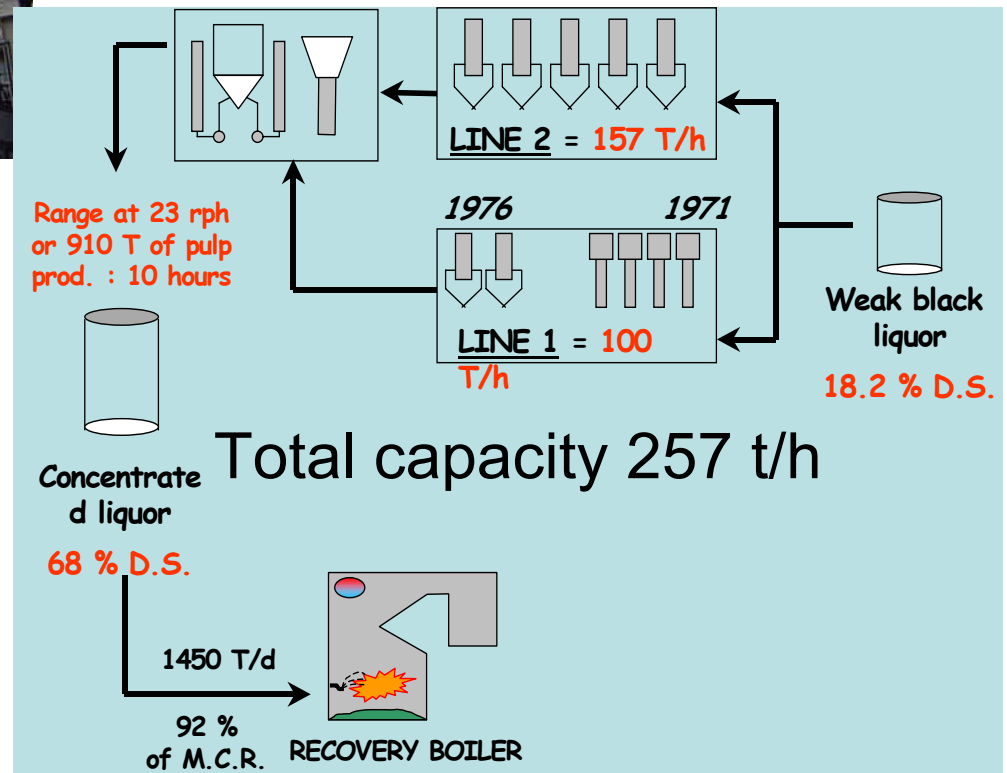
Depuis le démarrage de la Machine à papier en 1991, nous avons produit 12 fois la distance entre la Terre et la Lune

Length	170 m
Height	10 m
Width	10 m
Production capacity	300 000 t/a
Wire width	8,55 m
Production in 24 H	1800 km of paper
Maximum speed	1200 m/ minut
Basic weighth range	60 - 100 g / m ²



Evaporating lines

- 2 interconnected lines
- Line 1 Kestner 1971
- Line 2 HPD 1989



Boilers



- Stein RB 1990
- 210 t/h /60 bar /450 ° C
- Capacity 1450 ds/d
- H=40 m
- Dim. 9,8m*9,8m

• BW / 64 / Stein 91 Bark Boiler

- 130 t/h /45bar /450° C

Turbines

- TG 3 Alsthom 1971 45 bar / 12,8 MW
- TG ABB 1991 60 bar / 27 MW

Causticizing line / Dorr Oliver 1989



- One line (3 causticizers)
- Capacity 3000 m³ / d
- Clarifil and Ecofilter white liquor and lime mud filtration



Lime Kiln / FLS 1989

- Capacity 250 t/d
- Dimensions 96 m*3,3 m

LEL-ANALYSAATTORIN KÄYTTÖKOKEMUKSIA

Ari Tamminen, Enwin Oy

LEL-ANALYSAATTORIN KÄYTTÖKOKEMUKSIA LAIMEIDEN HAJUKAASUJEN KÄSITTELYN YHTEYDESSÄ

Ari Tamminen
Enwin Oy
Kivipöytälänkuja 2
FIN-33920 Pirkkala
FINLAND
tel/fax: +358-3-2664396
email: ari.tamminen@enwin.fi
http:// www.enwin.fi

Yhteistyöryhmä:
Juha Piipponen ja Jukka Peltonen;
Sunila Oy, Kotka
Ilkka Laakso ja Ilkka Autio;
Stora Enso Oyj, Oulun tehdas
Kai Torp, PPM-Systems Oy, Espoo
Ari Tamminen ja Tarja Tamminen, Enwin Oy

TRS- yhdisteiden (hajurikit) ja VOC -yhdisteiden (tärpätti, metanoli) mittaukseen perustuvaa analysaattoria on käytetty alemman räjähdysrajan (LEL) valvontaan laimeiden hajukaasujen keräilyjärjestelmässä Sunila Oy:llä vuodesta 2000 lähtien. Stora Enso Oyj:n Oulun tehtaalle analysaattori on asennettu lokakuun alussa 2004. Analysaattorin tarkoituksena on seurata muutoksia kaasun koostumuksessa ja aikaansaada riittävän aikainen varoitus nousevista pitoisuuksista räjähtävää kaasua. Analysaattorin avulla voidaan myös lyhentää laimeiden hajukaasujen ohitusaikaa häiriötilanteissa ja pienentää hajuhaittoja ympäristössä. Tässä esitetään LEL -analysaattorin toimintaperiaate, mittausalueen valinta ja laskenta sekä virhelähteiden vaikutuksia. Lisäksi esitetään analysaattorin käyttökokemuksia laimeiden hajukaasujen käsittelyssä.

Abstract

Online diagnostics have developed over recent years, and its utilization in process industry has been justified as well as in process control, security control and environmental control. At present, continuous monitoring of DNCG concentrations is not obligatory at Finnish pulp mills

In this paper, we introduce an online LEL-analyzer for monitoring DNCG's lower explosion limits (LEL) in a DNCG collection system. The principle of the LEL-analyzer is to measure separately both TRS-components and TOC-components, and compare the results to certain LEL-values. The analyzer is based on commonly used emission monitoring devices: a thermal converter (thermal oxidizer or incinerator) and an online analyzer of SO₂/TRS and CO₂. The overall principle is to oxidize malodorous gas components at thermal converter into SO₂, CO₂ and water according to combustion reactions of the DNCG components. The main purpose of the analyzer is to follow the concentration changes in the DNCG collection system and more important, to get an early warning of increasing concentrations of explosive gases in the DNCG system.

We discuss briefly of the measuring principle of the analyzer and LEL-calculations, as well as uncertainties affecting the online monitoring of explosive gas concentrations. We show practical solutions of using LEL-analyzer in DNCG control in two Finnish pulp mills, Sunila Oy, Kotka, and Stora Enso Fine Paper, Oulu Mill.

1. Johdanto

Sellutehtaiden ympäristövaikutusten minimoiminen on asettanut paineita hajukaasujen tehokkaalle keräilylle ja käsittelylle ympäristöä säästävällä ja tehtaalle turvallisella tavalla. Hajukaasujen käsittelyssä niiden poltto (terminen hapetus) on yleisin tapa hävittää hajua aiheuttavat yhdisteet. Poltto tapahtuu joko erillispolttolaitoksessa tai soodakattilan tai meesauunin yhteydessä.

Joillakin sellutehtailla on tapahtunut viime vuosina räjähdyksiä, joiden syynä on ilmeisesti ollut räjähtävä pitoisuus räjähdysherkkiä kaasuja nimenomaan laimean kaasun keruujärjestelmässä. Tällaisia tilanteita saattaa esiintyä esim. ylösajotilanteissa seisokin jälkeen. Suomessa räjähdykset ovat toistaiseksi olleet läheltä piti –tilanteita, jolloin henkilövahingoilta on välttytty. Sen sijaan taloudelliset menetykset koko tehtaan alasajoinen ja tuotannon menetyksineen ovat olleet satojen tuhansien eurojen suuruusluokkaa.

On-line diagnostiikka on koko ajan kehittynyt prosessiteollisuudessa ja sen käyttöönotto on perusteltua niin prosessien valvonnassa, turvallisuuden parantamisessa kuin ympäristökuormituksen seurannassa – myös hajukaasujen keräyksessä ja käsittelyssä. Reaaliaikaisen mittaustiedon avulla on mm. mahdollista paikallistaa pitoisuushuippuja aiheuttava lähde ja pyrkiä muokkaamaan sellaiset rutiinit eri tilanteisiin tehtaalla, että räjähdysrajasta pysytään riittävän kaukana, ja hajukaasujen ulosajoaikoja voidaan merkittävästi lyhentää.

2. Laimeiden hajukaasujen koostumus ja kaasujen LEL- rajat

Suunniteltaessa sellutehtaan hajukaasujen käsittelyä tehdään kaasujen syttyvyys- ja räjähdyslaskelmat, joiden perusteella eri kaasuvirtaukset luokitellaan laimeisiin ja väkeviin hajukaasuihin. Räjähdysraja lasketaan tyypillisesti seoksen komponenttien avulla. Sellutehtaiden hajukaasut sisältävät pääasiassa erilaisia haisevia rikkiyhdisteitä (TRS= total reduced sulfur), kuten metyylimerkaptania, dimetyylisulfidia, dimetyylidisulfidia, ja rikkivetyä. Lisäksi hajukaasuissa esiintyy VOC -yhdisteitä, pääkomponentteina metanoli ja tärpätyyhdisteet (α -pineeni, β -pineeni, Δ^3 -kareeni, α -terpineoli). Sosiaali- ja terveysministeriön päätös kemikaalien luokitusperusteista ja merkintöjen tekemisestä (979/1997) antaa kaavan syttyvyyden määrittämiselle. Sen pohjana on standardi ISO/DIS 10156, jossa on esitetty palaville ja inerteille kaasuille laskentavakioita. Syttymis- ja räjähdysrajoja laskettaessa on syytä käyttää menetelmää, joka antaa varmasti turvalliset rajat.

Hajukaasut jaetaan niiden väkevyyden ja räjähdysominaisuuksien perusteella laimeisiin (DNCG= dilute non-condensable gases, high volume low concentration= HVLC) ja väkeviin hajukaasuihin (CNCG =concentrated non condensable gases, low volume high concentration=LVHC). Hajukaasut luokitellaan väkeviksi hajukaasuiksi, kun mainittujen yhdisteiden pitoisuudet kaasussa ylittävät niiden ylemmän räjähdysrajan (UEL=upper explosion limit) pitoisuuden. Vastaavasti hajukaasut ovat laimeita hajukaasuja, kun yhdisteiden konsentraatiot ovat alle alemman räjähdysrajan (LEL=lower explosion limit) (ks.taulukko 2). Joskus kaasut on vaikeita luokitella jompaankumpaan ryhmään. Erityisen ongelmallinen kaasu on esimerkiksi hakesiilon hönkäkaasu, joka normaalitilanteessa on luokiteltavissa laimeaksi hajukaasuksi, mutta saattaa muuttua siilon häiriön yhteydessä väkevän kaasun alueelle. Liitettäessä tällaisia hankalia kaasuja laimeiden hajukaasujen keräilyyn piiriin on LEL-ajan reaaliaikainen valvonta hyvinkin perusteltua.

Laimeiden hajukaasujen lähteitä ovat mm. säiliöalue, massan pesu, keittämo, haihduttamon säiliöt, mäntyöljykeittämo sekä kaustisointilaitos. Taulukossa 1. on laimeiden hajukaasujen kaasukomponenttien pitoisuuksia (ppm) joiltakin tehtailla (Soodakattilayhdistys 2002). Tällä

hetkellä laimeiden hajukaasujen koostumuksen jatkuvatoiminen valvonta ei ole pakollista sellutehtaissa. Mittauksia suositellaan tehtäväksi kerran vuodessa.

Taulukko 1. Laimeiden hajukaasujen komponenttipitoisuuksia (yksittäismittauksia). (Lähde: Soodakattilayhdistys 2002 – Hajukaasujen polttopuositus, Suositus 1.)			
	Tehdas A	Tehdas B	Tehdas C
Komponentti	ppm	ppm	ppm
H ₂ S	*	*	1
CH ₃ SH = MM	200	40	70
(CH ₃) ₂ S = DMS	1000	60	160
(CH ₃) ₂ S ₂ = DMDS	90	*	270
C ₁₀ H ₁₆	1500	15	*
CH ₃ OH	900	150	*
C ₂ H ₅ OH	80	*	*
O ₂	*	*	*
NH ₃	200	*	*
H ₂ O	70 000	50 000	*
CO ₂	*	300	*
*ei analysoitu tai havaintorajan alapuolella			

Kaasun räjähdysalueella (ylemmän ja alemman räjähdysrajan välissä) voi räjähdys tapahtua ulkoisen tekijän, kuten kipinän, staattisen sähkön tai korkean lämpötilan vaikutuksesta. Keräily- ja käsittelyjärjestelmien suunnittelulla pyritään välttämään laimeiden kaasujen konsentroituuminen räjähdysalueelle sekä väkevien kaasujen laimentuminen räjähdysalueelle. Hyvänä suunnitteluperiaatteena voidaan laimeiden hajukaasujen keräilyssä pitää sitä, että missään tilanteessa ei ylitetä 30 %:a kaasun alemmasta räjähdysrajasta (LEL).

Yleisimpien hajukaasukomponenttien empiirisesti määritetyt räjähdysrajat (20-25 °C) on esitetty taulukossa 2. Huomioitava on, että räjähdysrajoihin vaikuttaa myös kaasun lämpötila. Noin 100 °C:een lämpötilan nousu aiheuttaa nousua kaasun räjähdysherkkyudessa ja siten LEL -raja-arvo tulisi laskea lämpötila huomioiden, jos lämpötilat ovat korkeat. Laimeiden hajukaasujen tyypillinen lämpötila on normaalisti alle +70 °C. Soodakattilayhdistyksen Hajukaasujen polttopuosituksen 2002 mukaan laimeat hajukaasut jäähdytetään ennen polttoa edeltävää lämmitystä lämpötilaan +40 °C. Näin kaasusta lauhdutetaan mahdollisimman paljon vettä pois. Ennen polttoa kaasu vielä lämmitetään suosituksen mukaisesti n. +90 °C:een lämpötilaan (lämpötilan nousu vähintään 40 °C). Kun esimerkiksi soodakattilassa poltettavia laimeita hajukaasuja lauhdutetaan vesihöyryn poistamiseksi, samalla kaasut voivat myös väkevoityä räjähdysherkkien komponenttien suhteen.

Taulukko 2. Laimean hajukaasun pääkomponentit ja niiden räjähdysrajat				
Komponentti	LEL %	LEL ppmv	UEL %	Itsesyttymislämpötila °C
tärpähti (C ₁₀ H ₁₆)	0,8	8000	-	247
metanoli (CH ₃ OH)	6,7	67000	36,5	464
rikkivety (H ₂ S)	4,3	43000	45,0	260
metyyliimerkaptaani (CH ₃ SH)	3,9	39000	21,8	
dimetyylisulfidi ((CH ₃) ₂ S)	2,2	22000	19,7	206
dimetyylidisulfidi ((CH ₃) ₂ S ₂)	1,1	11000	16,1	300

- LEL = Lower Explosion Limit, alempi räjähdysraja, jonka alapuolella kaasu ei räjähdä ulkoisen tekijän vaikutuksesta
- UEL = Upper Explosion Limit, ylempi räjähdysraja, jonka yläpuolella kaasu ei räjähdä ulkoisen tekijän vaikutuksesta

Taulukosta 2. nähdään, että tärpätin (tärpättikomponentti α -pineenin) LEL -räjähdysraja—arvo (0.8 % = 8000 ppmv) on hajukaasukomponenteista kaikkein kriittisin räjähdysrajan suhteen. Sen vuoksi tärpättikomponenttien pitoisuuden kontrollointi laimeiden hajukaasujen linjoissa onkin tärkeää.

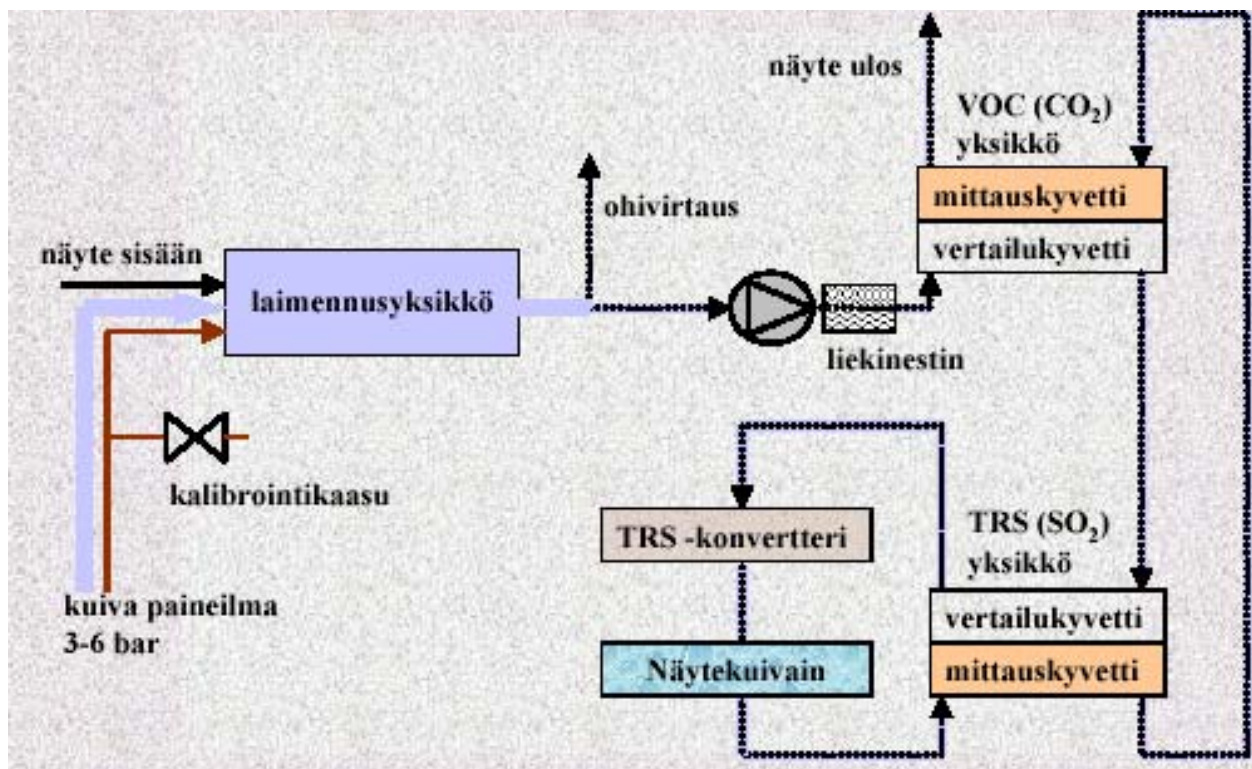
Seisokkien jälkeisissä käynnistyksissä on mahdollista, että hajurikkiyhdisteiden pitoisuus kohoaa räjähdysrajoille joissakin laimean kaasun keruulinjoissa. Myös hakesiilon höngässä voi häiriötilanteissa esiintyä runsaasti TRS -yhdisteitä. Tämän takia olisi hyvä seurata myös hajurikkiyhdisteiden (TRS) pitoisuutta, vaikkakin niiden alemmat räjähdysrajat ovat huomattavasti korkeammat kuin tärpättiyhdisteiden.

3. LEL –analysointilaitteen toimintaperiaate

Tarkastelun kohteena oleva LEL –analysointilaitteisto on suomalaisen laitevalmistajan (PPM-Systems Oy) toimittama analysointilaitteisto, jossa periaatteena on mitata laimeista hajukaasuista erikseen TRS -komponentit ja VOC -yhdisteet ja verrata niiden pitoisuuksia tiettyihin, myöhemmin esitettyihin LEL - raja-arvoihin. Analysointilaitteisto koostuu yleisesti päästömittauskäytössä olevista mittauskomponenteista: termisestä konvertterista, rikkidioksidin ja hiilidioksidin mittalaitteista. Periaatteena on hapettaa hajukaasukomponentit termisessä konvertterissa rikkidioksidiksi, hiilidioksidiksi ja vedeksi yhdisteiden palamisreaktioiden mukaisesti. Tärkeimpien hajukaasukomponenttien (tärpätti, metanoli, metyyliimerkaptaani, dimetyylidisulfidi, dimetyylisulfidi, rikkivety) palamisen /hapettumisen bruttoreaktioyhtälöt on esitetty reaktioissa 1-6, kun hapetus tapahtuu ilmassa.

- (1) $C_{10}H_{16} + 14(O_2 + 3.78N_2) \rightarrow 10CO_2 + 8H_2O + 52.92N_2$
- (2) $CH_3OH + 1\frac{1}{2}(O_2 + 3.78N_2) \rightarrow CO_2 + 2H_2O + 5.67N_2$
- (3) $CH_3SH + 3(O_2 + 3.78N_2) \rightarrow SO_2 + CO_2 + 2H_2O + 11.34N_2$
- (4) $(CH_3)_2S_2 + 5\frac{1}{2}(O_2 + 3.78N_2) \rightarrow 2SO_2 + 2CO_2 + 3H_2O + 20.79N_2$
- (5) $(CH_3)_2S + 4\frac{1}{2}(O_2 + 3.78N_2) \rightarrow SO_2 + 2CO_2 + 3H_2O + 17.01N_2$
- (6) $H_2S + 1\frac{1}{2}(O_2 + 3.78N_2) \rightarrow SO_2 + H_2O + 5.67N_2$

Laitteeseen tuleva laimea hajukaasu laimennetaan kuivalla paineilmassa esim. suhteessa 1:50 (laimennussondi). Tämän jälkeen kaasu johdetaan liekinestimen kautta analysointilaitteelle, jossa aluksi tapahtuu rikkidioksidin hapettuminen konvertterissa rikkidioksidiksi ja hiilivetyjen hapettuminen hiilidioksidiksi. Rikkidioksidipitoisuus ja hiilidioksidipitoisuus mitataan IR -detektorilla. Laitteessa on automaattinollaus sekä mahdollisuus automaattiseen alueen tarkistukseen kalibrointikaasun avulla. Hajukaasun ja laimennusilman itsessään sisältämä hiilidioksidipitoisuus eliminoidaan referenssikyvatin avulla. Referenssikyvatin mittaustulos vähennetään konvertterin jälkeisestä hiilidioksidimittaustuloksesta, jolloin tuloksena saadaan palavien kaasujen tuottama hiilidioksidipitoisuus. Sama periaate on myös rikkidioksidimittauksessa. Kuvassa 1. on LEL -analysointilaitteen periaatekaavio.



Kuva 1. LEL –analysointilaitteen periaatteellinen kaavio.

Täydellinen hapettuminen termisessä konverterissa pyritään varmistamaan riittävällä laimennusilmalla (happia riittävästi) ja viipymäajalla sekä lämpötilalla (+830 °C). Rikkidioksidipitoisuus lasketaan vastaamaan LEL -raja-arvoja kappaleessa 4. esitetyn mukaisesti.

4. Mittaustulosten laskenta räjähdysrajaan

Analysaattorista saadaan ulos laimean hajukaasun TOC- ja TRS -yhdisteiden palamistuotteet, hiilidioksidipitoisuus (CO_2) ja rikkidioksidipitoisuus (SO_2) ppmv -pitoisuuksina. Laskennassa kaikki hiili muutetaan esim. tärpättiyhdisteiksi ja kaikki rikki joksikin TRS -komponentiksi esim. DMS :ksi, jonka jälkeen näitä pitoisuuksia verrataan ko. komponenttien LEL -raja-arvoihin.

Yhden tärpättimoolin hapettuessa syntyy 10 moolia hiilidioksidia. Kaasujen pitoisuudet ppmv -pitoisuuksina mitattuna ovat suoraan verrannollisia moolien määrään. Mitattu CO_2 -pitoisuus olisi tärpätiksi muutettuna 1/10-osa CO_2 -ppmv-pitoisuudesta, jos kaikki hiilidioksidi oletetaan tärpättiyhdisteiksi. Tärpättiyhdisteiden alempi räjähdysraja on hajukaasujen VOC -yhdisteistä alhaisin ja sen räjähdysalue on laaja, minkä vuoksi tärpättiyhdisteiden LEL -raja-arvo on VOC -yhdisteistä turvallisinta valinta LEL -valvontaan.

Vastaavasti yksi mooli dimetyylisulfidia, metyylimerkaptania tai rikkivetyä synnyttää hapettuessaan yhden moolin rikkidioksidia. Niinpä mitattu SO_2 ppmv -pitoisuus olisi sama kuin jonkun näiden hajurikkisyhdisteiden pitoisuus ppmv -pitoisuutena ilmaistuna. Edellä mainituista hajurikkisyhdisteistä alempi räjähdysraja on alhaisin dimetyylisulfidilla (22 000 ppm, Taulukko 1). Tämän takia turvallisinta on valita LEL -vertailuyhdisteeksi juuri dimetyylisulfidi, joka on yksi hajukaasujen pääkomponentti. Laskennallisesti on sama, onko vertailuyhdisteeksi otettu dimetyylisulfidi ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) vai dimetyylidisulfidi ($(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$). Yksi DMDS tuottaisi hapettuessaan 2 moolia rikkidioksidia, mutta sen LEL -raja-arvo olisi puolet alhaisempi. Laskennassa nämä kompensoivat toinen toisensa. Laskentaa on havainnollistettu esimerkin avulla Taulukossa 3.

Taulukko 3. LEL -analysointilaitteen mittaustulosten muuntaminen tärpätti- ja hajurikkipitoisuuksiksi ja vertaaminen LEL -raja-arvoihin.			
Mitattu ppmv - pitoisuus LEL - analysointilaitteella	Laskennalliset vaihtoehtoiset VOC- ja hajurikki-pitoisuudet	LEL -raja- arvot	Pitoisuus %:a komponentin LEL -raja- arvosta
[CO₂] = [TOC] = 18440 ppm	[C₁₀H₁₆] ~ 0.1 * [CO₂] = 1844 ppm	8 000 ppm	0.1 * [CO₂] / 8000 = 23 %
	[CH ₃ OH] = 18440 ppm	67 000 ppm	[CO ₂] / 67 000 = 27 %
[SO₂] = [TRS] = 1380 ppm	[DMS] ~ [SO₂] = 1380 ppm	22 000 ppm	[SO₂] / 22 000 = 6.3 %
	[DMDS] ~ 0.5 * [SO ₂] = 690 ppm	11 000 ppm	0.5 * [SO ₂] / 11 000 = 6.3 %
	[CH ₃ SH] ~ [SO ₂] = 1380 ppm	39 000 ppm	[SO ₂] / 39 000 = 3.5 %
	[H ₂ S] ~ [SO ₂] = 1380 ppm	43 000 ppm	[SO ₂] / 43 000 = 3.2 %

CO₂ ja SO₂ ppmv -mittaustulokset voidaan näin muuntaa vastaamaan tärpätin (C₁₀H₁₆) ja dimetyylisulfidin ((CH₃)₂S) ppmv -pitoisuuksia ja verrata niitä ko. kaasujen LEL -raja-arvoihin (%:a alemmasta räjähdysraja-arvosta). Tällöin nimenomaan yleisimmät hajukaasukomponentit ja alimmat LEL -räjähdysraja-arvot omaavat hajukaasut on turvallisesti otettu huomioon. Jos kaikki hiilidioksidipitoisuus laskettaisiin metanolista johtuvaksi, olisi pitoisuus prosenttia komponentin LEL -raja-arvosta samaa luokkaa kuin tärpätin LEL -raja-arvosta. Metanolista suurin osa kuitenkin pyritään usein nesteyttämään ja polttamaan nesteenä, joten sen pitoisuudet ovat laimeissa hajukaasuissa tavallisesti pienemmät kuin tärpätin pitoisuudet.

Laskenta ei anna absoluuttisia tärpätti- tai TRS -yhdisteiden pitoisuuksia laimeissa hajukaasuissa, mutta se antaa **riittävän tarkkuuden kaasun koostumusmuutosten** seurantaan ja siten kaasun alemman räjähdysrajan valvontaan. Mittausperiaate on yleisesti käytössä orgaanisen kokonaishiilen ja hajurikkisyhdisteiden kokonaispitoisuuksien mittaauksessa savukaasuista ja hajukaasuista.

Hajurikkisyhdisteiden metyyliryhmien hapettuessa syntynyt CO₂-pitoisuus antaa laskettuun tärpättipitoisuuteen tietyn virheen ylöspäin, samoin metanolin hapettuminen. Hajukaasu sisältää myös pieniä määriä muita VOC -yhdisteitä. Virheiden merkitystä LEL -raja-arvovalvontaan on pohdittu kohdassa 5.

5. Virhelähteiden tarkastelu ja virheen merkitys

Hiilidioksidin ja rikkidioksidin laskenta takaisin palaviksi kaasukomponenteiksi on yksinkertaistettu. Todellisuudessa hajukaasuissa esiintyy pääkomponenttien lisäksi myös monia muita pitoisuuksiltaan vähäisiä komponentteja. Toisaalta palaminen ei myöskään tapahdu suoraan bruttoreaktioissa esitetyn mukaisesti. Palaminen tapahtuu aina vaiheittain, syntyy välituotteita, jotka edelleen hapettuvat. Reaktioissa on oletettu täydellinen hapettuminen, mikä saavutetaan riittävällä laimennusilmalla (1:50) ja konvertterin lämpötilan tarkkailulla.

TRS -yhdisteiden ja metanolin hapettuessa niiden metyyliryhmät muodostavat hiilidioksidia. Laskennassa kaikki konvertterissa muodostunut hiilidioksidi on kuitenkin laskettu tärpättisyhdisteiksi (C₁₀H₁₆). Tämä antaa tärpättipitoisuudelle virheen ylöspäin. Räjähdysraja- ja laimennusilman absoluuttista tärpättipitoisuutta oleellisempaa on nähdä LEL -räjähdysraja- lähentelevät muutostilanteet orgaanisten hiilisyhdisteiden pitoisuudessa.

Eri hajukaasukomponenttien aiheuttaman virheen merkitystä on tarkasteltu esimerkkilanteen avulla. Hajukaasun koostumukseksi on otettu tehtaan A laimea hajukaasu taulukosta 2. Hajukaasun komponentit on laskettu hiili- ja rikkidioksidiksi hapettumisreaktion mukaisesti. Taulukosta 4. nähdään, että esimerkkikaasusta muodostuva hiilidioksidi olisi 81 prosenttisesti peräisin tärpättiyhdisteistä. Rikkiyhdisteiden metyyliiryhmät aiheuttaisivat n. 15 %:n virheen tärpättipitoisuuteen, loppu 5 %:ia muodostuisi metanolista ja etanolista. Virhe on kuitenkin ylöspäin, eli LEL -rajaan nähden turvallisella puolella. Periaatteessa laskentaan olisi mahdollista lisätä rikkiyhdisteistä muodostuvan hiilidioksidin vähennys, koska rikkiyhdisteistä muodostuvan rikkidioksidin määrä tiedetään.

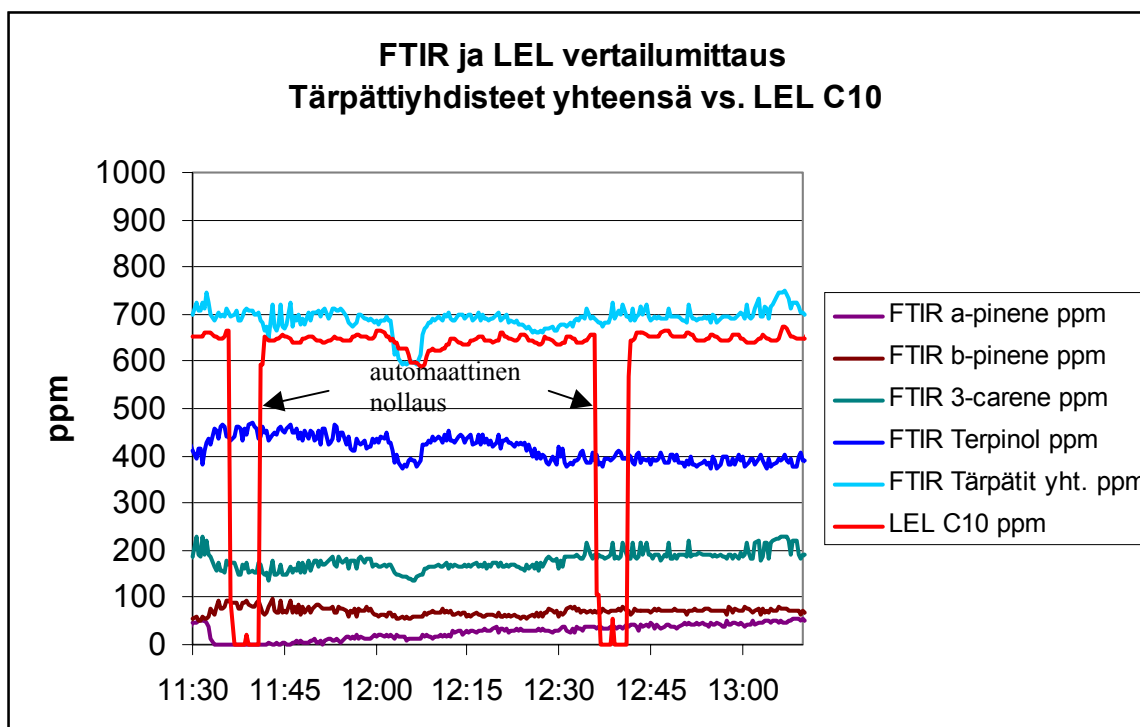
Taulukko 4. Hajukaasukomponenttien vaikutus CO₂-pitoisuuteen.								
	Tehdas A				Hiili	Rikki		
	ppm	mg/m³	mgC/m³	mgS/m³	mgCO₂/m³	mgSO₂/m³	CO₂ ppm	SO₂ ppm
CH ₃ SH	200	393	98	262	360	524	200	200
(CH ₃) ₂ S	1000	2536	982	1309	3599	2618	2000	1000
(CH ₃) ₂ S ₂	90	346	88	236	324	471	180	180
C ₁₀ H ₁₆	1500	8343	7362		26993		15000	
CH ₃ OH	900	1178	442		1620		900	
C ₂ H ₅ OH	80	151	79		288		160	
						Yhteensä:	18440	1380
Tärpätti:							81 %	
Tärpätti ja MeOH:							86 %	
MeOH:							4.9 %	

Analysaattorissa laimennussuhde ja mittausalueet CO₂:lle (TOC) ja SO₂:lle (TRS) valitaan niin, että tarkkuus on parhaimmillaan esim. 20-100 % LEL -raja-arvosta (20% LEL/ 1600 ppm tärpätti eli 16000 ppm CO₂, ja 4400 ppm DMS eli 4400 ppm SO₂). Pienien pitoisuuksien (alle 100 ppm) mittauksen tarkkuus ei tässä sovelluksessa ole tarpeen. Laitteen kalibrointiin tulee aina sisällyttää myös kaasun laimennusjärjestely.

Tehtaan valvontajärjestelmään on mahdollista lisätä myös seoskaasun syttyvyyslaskenta. Tällöin seoskomponentit ovat tärpätti ja dimetyylisulfidi, joiksi CO₂- ja SO₂/TRS-pitoisuudet on laskettu. Toisaalta erilliset hälytysrajat TRS ja VOC -komponenteille asetetaan aina sellaisiksi, että myös yhteenlaskettu kaasuseoksen syttyvyysraja jää riittävän kauaksi.

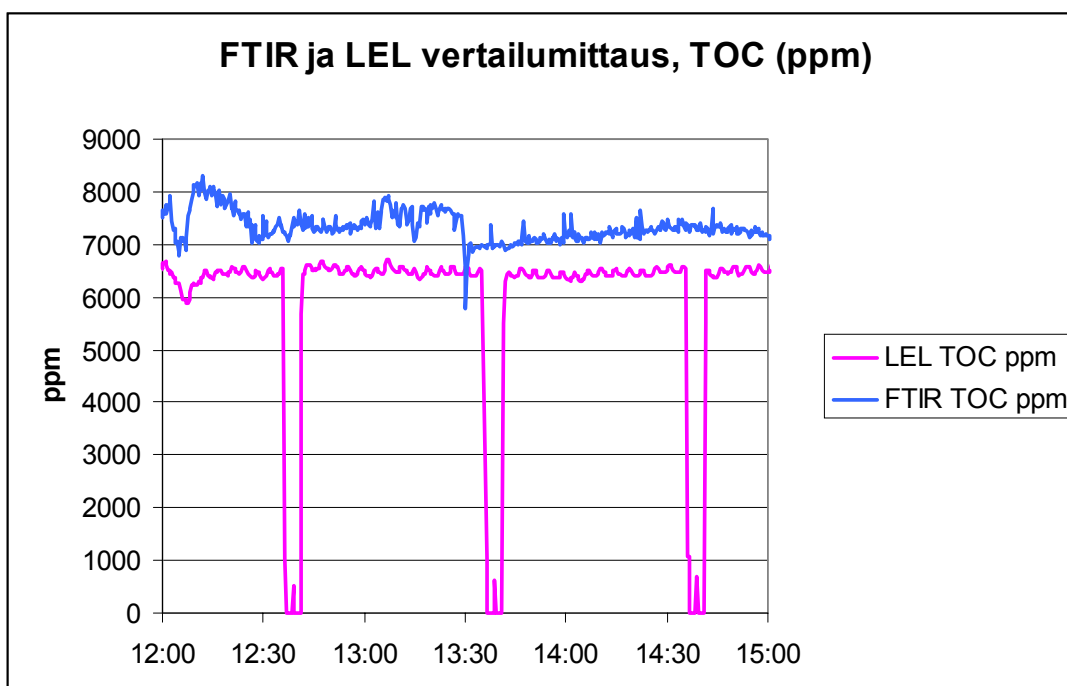
6. Käytännön vertailumittaukset

Vertailumittauksissa FTIR -analysaattorilla mitattiin tärpättiyhdisteitä (α-pineeni, β-pineeni, Δ³-kareeni, α -terpineoli) ja orgaanista kokonaishiiltä laimeasta hajukaasusta. Tuloksia verrattiin ensimmäisen tehtaan koekäyttöön asennetun LEL -analysaattorin tuloksiin. Tärpättikomponenttien summaa verrattiin LEL -analysaattorin CO₂ pitoisuudesta laskettuun C10 pitoisuuteen (Kuva 2.). FTIR:llä mitattua orgaanista kokonaishiiltä (TOC) verrattiin LEL -analysaattorin mittaamaan TOC (CO₂) pitoisuuteen (Kuva 3.).



Kuva 2. FTIR- ja LEL -analysaattorien C- ja S -pitoisten kaasujen mittaustulokset ja vertailu.

Kuvasta 2. nähdään, että laimeiden hajukaasujen tärpättipitoisuudet (FTIR) ja LEL -analysaattorin C10-pitoisuus seurasivat hyvin toisiaan. LEL -analysaattori näytti keskimäärin 6 %:ia (1-12 %) alhaisempaa tulosta kuin FTIR -analysaattori, mikä johtui mm. erilaisista näytekaasun laimennusjärjestelyistä. Lisäksi analysaattoreiden kelloissa oli n. minuutin ero. Mitatut pitoisuudet olivat n.9 % tärpätin LEL -raja-arvosta.



Kuva 3. FTIR ja LEL -analysaattoreiden vertailumittaus, TOC (orgaaninen hiili, kokonaispitoisuus).

Myös kokonaisorgaanista hiiltä mitattaessa mittarit myötäilivät toisiaan. LEL -analysaattorin mittaustulos oli tässäkin tapauksessa hieman alhaisempi kuin FTIR -analysaattorin (keskimäärin 15 %:n ero). Pitoisuuksien vaihtelu on samansuuntainen molemmilla analysaattoreilla, joten laitteet mittaavat samaa asiaa prosessissa

7. Johtopäätöksiä

- Analysaattorin CO₂ -tulokset voidaan riittävällä tarkkuudella laskea tärpättinä laimeissa hajukaasuissa ja verrata pitoisuutta tärpätin (C₁₀H₁₆) alempaan räjähdysrajaan (%:ia LEL räjähdysrajasta). Laskennallinen tärpättipitoisuus on 1/10 osa CO₂-ppmv-pitoisuudesta. Tulos voidaan ilmoittaa %:na tärpätin LEL -raja-arvosta 8000 ppm.
- Laimeissa hajukaasuissa pääasialliset orgaaniset hiilivedyt ovat tärpättiyhdisteitä, metanolia ja etanolia. On turvallista laskea CO₂-pitoisuus tärpättipitoisuudeksi, koska tärpätillä on alhaisin LEL -raja-arvo. Toisaalta tiedetään myös, että tärpättiyhdisteiden pitoisuudet voivat vaihdella joskus voimakkaastikin laimeissa hajukaasuissa.
- LEL -analysaattorin mittaama SO₂/TRS ppmv -tulos voidaan laskea dimetyylisulfidina (CH₃)₂S, joka on yksi hajukaasujen rikkiyhdisteiden pääkomponentti. Koska yksi DMS -mooli tuottaa yhden SO₂ moolin, voidaan SO₂-pitoisuutta verrata suoraan DMS :n LEL -raja-arvoon 22 000 ppm ja laskea pitoisuus %:ia LEL -raja-arvosta.
- LEL -analysaattorin mittausalueet tulee valita siten, että korkeat pitoisuuspiikit pystytään mittaamaan luotettavasti. Pienillä pitoisuuksilla ei kaasujen räjähdysrajoja ajatellen ole merkitystä (Vert. taulukko 1 LEL -räjähdysrajat). Analysaattorin vasteaika tulee olla myös riittävän lyhyt (sekunteja).
- Sekä tärpättiyhdisteiden että TRS -yhdisteiden alemman räjähdysrajan laskenta ja pitoisuuksien vertailu (%:a LEL -raja-arvosta) voidaan hoitaa joko analysaattorin tietokoneella tai tehtaan automaatiojärjestelmässä.
- Rikkiyhdisteiden metyyliryhmien aiheuttamaa virhettä CO₂-pitoisuudesta laskettavaan tärpättipitoisuuteen olisi mahdollista laskennallisesti pienentää, koska rikkipitoisuus mitataan.
- Näytteenottolinjan tulee olla riittävän lyhyt (mielellään <15 m, max. 25 m) ja lämpöeristetty, jotta kaasujen lauhtumista linjaan ei pääse tapahtumaan.
- Laitteen avulla saadaan riittävällä tarkkuudella laimean hajukaasun räjähtävien komponenttien pitoisuusvaihtelut selville. Hälytysraja on asetettava riittävän alas, jotta prosessin ohjauksessa (mm. hajukaasujen reitityksessä) ehditään reagoimaan ennen räjähdysrajan ylitystä.
- Laitteen avulla saadaan indikaatiota siitä, mistä lähteestä ja millaisella ajomallilla syntyvät korkeat VOC -pitoisuudet, mistä taas on peräisin korkeat TRS -pitoisuudet. Reaaliaikaisen mittauksen avulla voidaan parantaa prosessin ohjausta kaikilla ajomalleilla ja oppia eliminoimaan räjähdysriskit pitoisuudet.
- LEL -analysaattorin paikka laimeiden hajukaasujen linjassa tulee valita tapauskohtaisesti. Esimerkiksi soodakattilaan johdettavan laimean hajukaasun veden lauhtumuksen jälkeen hajukomponenttien pitoisuudet nousevat kaasussa, kaasun tilavuusvirta muuttuu ja kaasu konsentroituu hajukomponenttien suhteen. Mittauspaikan valintaan tehtäällä vaikuttaa

voimakkaasti se mihin analysaattorikaappi mahtuu, jotta näytteenottolinja saadaan riittävän lyhyeksi.

- **Pelkkä LEL -valvontamittari ei yksinään takaa turvallisempaa hajukaasujen käsittelyä, vaan pitää myös luoda rutiinit yllättävien korkeiden pitoisuuksien varalle. Ohjeista on selvittävä mm. missä vaiheessa ryhdytään toimenpiteisiin, mitä tehdään hälytyksen tapahtuessa ja mihin kaasuja johdetaan, tai miten kaasujen laimennus toteutetaan.**

8. Vuonna 2004 käytössä olevat LEL -analysaattorit

8.1 Sunila Oy, Kotka

Sunilassa otettiin v. 2000 alusta käyttöön ensimmäinen pelkästään tärpätin mittaukseen perustuva LEL -analysaattoriversio. Vuoden 2001 alusta Sunilassa on ollut käytössä yhtäaikaiseen TRS – ja tärpättimittaukseen perustuva laite. Sunilan analysaattori on asennettu laimeiden hajukaasujen linjaan ennen lauhdutuspesuria.

Sunilan LEL -analysaattori on osoittautunut käytössä poikkeuksellisen vähän huoltoa vaativaksi verrattuna muihin instrumentteihin. Laite on tehtaan normaalin ennakkohuollon piirissä, ja kalibroidaan 1krt/kk käyttäen 1% H₂S ja 2% maakaasua kalibrointikaasuina. Laitteen toiminnassa ei ole ilmennyt katkoksia koko käyttöjakson aikana. Varaosana vain yksi lämpövastus on vaihdettu kertaalleen.

Laitteiston mittaussignaalin ylittäessä TRS :n tai tärpätin osalta lukitusrajan (esim. 30 % LEL) avataan laimennusilmanotto 50 % auki. Laimennusilma voidaan aukaista myös portaittain pitoisuuden noustessa lisää (esim. 35-40 % LEL:stä → ilma 100 % auki). Pitoisuuden edelleen noustessa hajukaasut käännetään ohitukselle. Uudelleen hajukaasut otetaan takaisin käsittelyyn ja laimennusilmanotto suljetaan, kun molempien jakeiden pitoisuus on laskenut riittävästi. Käytännössä on havaittu, että pitoisuusvaihteluiden tapahtuessa pitoisuudet voivat nopeasti kohota korkeallekin, joten lukitusrajat on syytä pitää riittävän alhaalla ja käytännön toimintasuunnitelmat selkeinä.

Sunilassa on käytännössä havaittu, että hakesiilon kaasujen osalta lämpötilamittaus hakesiilon yläosasta ei aina kerro, onko kaasussa korkeita pitoisuuksia. Lämpötila saattaa myös jäädä korkealle hakesiilon yläosassa, vaikka pitoisuudet ovat jo laskeneet. Mikäli osa hakesiilon kaasuja ohjataan ohitukseen lämpötilamittauksen perusteella, voi ohitus jäädä tarpeettoman pitkäksi aikaa auki, mikä aiheuttaa turhaan pitempää hajuhaittaa ympäristössä. LEL-analysaattorin viestin perusteella kaasu voidaan ohjata polttoon aikaisemmin kuin pelkän lämpötilamittauksen perusteella.

8.2 Stora Enso Fine Paper, Oulu Mill

Oulussa LEL-analysaattori on otettu käyttöön 4.10.2004. Laitteistossa on lämpösaattotut näytteenottolinjat sekä ennen laimeiden hajukaasujen lauhdutuspesuria että sen jälkeen. Pesurin jälkeinen näytteenotto on sijoitettu ulos katolle. Laimean hajukaasulinjan laimennusilmaa ohjataan Oulussa LEL -analysaattorin mittaussignalin perusteella.

9. Kirjallisuuslähteitä

Burgess T., Young R., The explosive nature of noncondensable gases. Proceedings of Tappi Environmental Conference 1992, pp. 81-95.

Tamminen, A., Tamminen T. Sunila Oy:n laimeiden hajukaasujen LEL –analysaattorin vertailu FTIR –analysaattoriin. Enwin Oy, tutkimusraportti, Pirkkala, 2003

Hokynar S., Sulfaattisellun valmistuksessa syntyvät hajukaasut ja niiden räjähdysrajat. TKK, diplomityö 1999.

ISO 10156:1996 Ed. 2, TC58/SC2: Gases and mixtures – Determination of fire potential and oxidizing ability for the selection of cylinder valve outlets.

Recommended good practice for the thermal oxidation of waste streams in black liquor recovery boilers, The Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee, 1999.

Sosiaali- ja terveysministeriön päätös (979/1997) kemikaalien luokitusperusteista ja merkintöjen tekemisestä

Sosiaali- ja terveysministeriön päätös (1058/1999) kemikaalien luokitusperusteista ja merkintöjen tekemisestä annetun sosiaali- ja terveysministeriön päätöksen muuttamisesta.

Zabetakis M.G., Flammable characteristics of combustible gases and vapors. US Bureau of Mines Bulletin 627, Government Printing Office, Washington DC, 1965

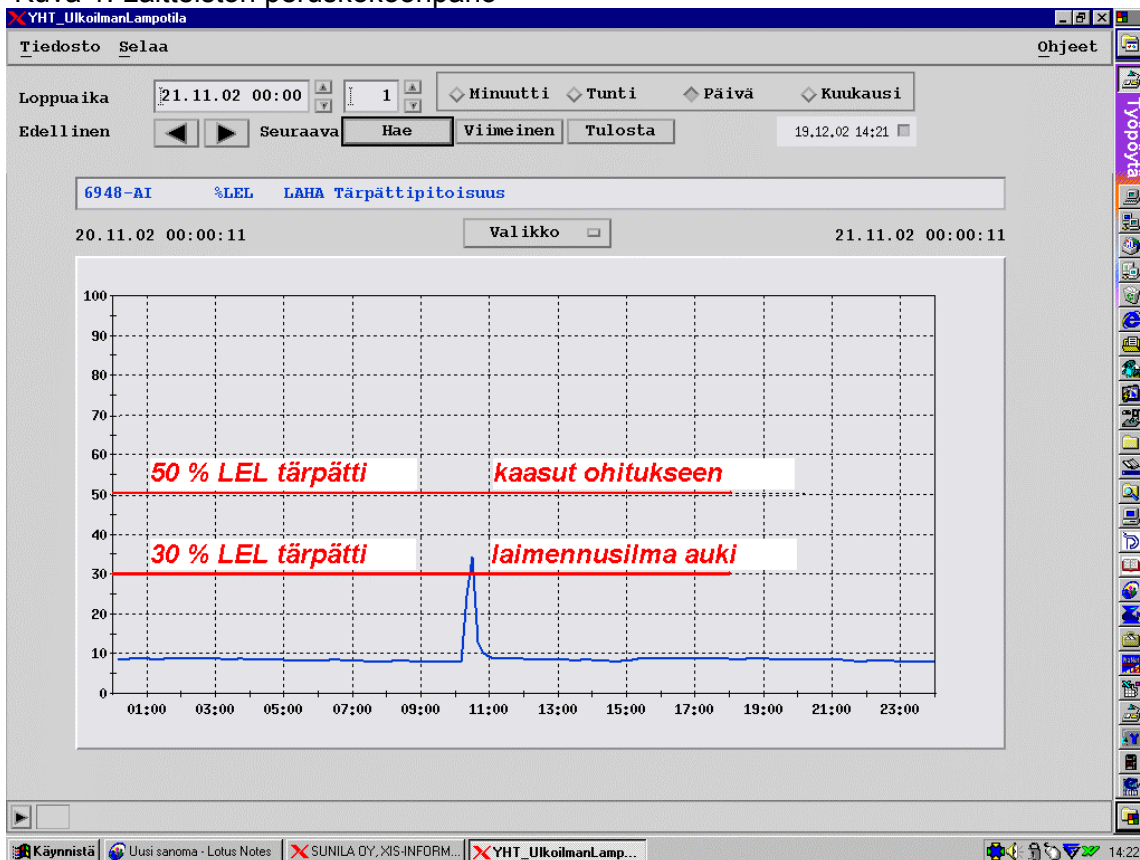
Vakkilainen E. Hajukaasujen polttosuositus. Suomen Soodakattilayhdistys ry., 2002.

PPM Systems Oy. LEL-Analysaattorin valmistajalta saatuja tietoja

Tamminen T. LEL-analyzer for DNCG control, Seminar essay, 2003.



Kuva 1. Laitteiston peruskokoonpano

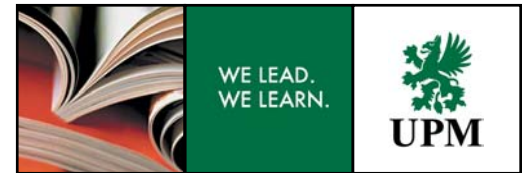


Kuva 2. Ehdotus hajukaasujen lukituksista.

WISAFORESTIN UUSI TALTEENOTTOLINJA

Kaj Nordbäck, UPM-Kymmene Oyj Wisaforest

UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest Pietarsaari



WISA-800 projekti

Edellytykset

Puunhankinta-alue antoi edellytykset puuraaka-aineiden puolelta kapasiteetin nostoon, sen lisäksi kuitulinjat oheislaitteineen pienin muutoksin kykenevät käsittelemään suuremman kapasiteetin. Talteenottolinjat olivat rajoittavana tekijänä ja lähenivät teknisen käyttöikänsä loppua.

Miksi

Laitekanta oli hyvin kirjava ja monimutkainen, laitteiden tekninen käyttöikä lähenei loppuaan. Mittavia korjauksia olisi tarvittu varsinkin soodakattila ja haihduttamo alueella ja lipeälinjat rajoittivat osittain jo tuotantoa kun välttämättömät päivittäiset pesu- ja huoltotyöt piti tehdä.

[-> siirry kuviin](#)

Projektin sisältö

- Uusi talteenottolinja
- Purukeittäjä
- Havukuitulinjan keitto- ja kuivatuskapasiteetin nosto
- Jäteveden jäähdytystornit

Odotukset

- Korkea sähköntuotanto
- Korkea käytettävyys ja huoltoystävällisyys
- Alhaiset emissiot
- Sekundäärienergian optimaalinen käyttö
- Yksinkertaisuus ja helppo käytettävyys
- Työsuojelu

Projektin läpivienti

- ❖ Esisuunnitelmien ja tarkennettujen taselaskelmien, vertailujen jälkeen Wisaforest / Wisapower allekirjoittivat päälaitesopimuksen 29.5.2002 Andritz Oy:n kanssa. Soodakattilan ja haihduttamon osalta toimitus oli lähes avaimet käteen periaatteella, kun taas kaustistamon ja meesauunin osalta Wisaforest vastasi putkiston hankinnasta ja asennuksesta. Turbiinin ja generaattorin toimituksesta vastasivat Siemens ja mäntyöljylaitoksen toimittivat Electrowatt-Ekono Oy ja Polargas Oy.
- ❖ Yhteistyö Andritz Oy:n projektiryhmän ja WISA-800 projektiorganisaation välillä oli onnistunut. Projektiryhmät oli molempien puolelta organisoitu osa-alueittain, jolloin vastuut olivat selvät ja mahdollisissa ongelmatilanteissa päästiin heti ratkaisemaan ongelmaa hyvässä yhteisymmärryksessä. Koska ongelmia syntyy helposti toimittajan alihankkijan tai alihankkijan alihankkijan toiminnasta, kun komentoketjut näin ollen kasvavat hyvin pitkiksi, tulee työmaan olla hyvin organisoitu.

- ❖ Työmaalla oli parhaimmillaan yli 900 henkilöä ja noin 120 alihankkijaa. Painelaitehitaajat olivat suomalaisia ja saksalaisia. Kokonaismiestyötuntimäärä nousi asennustyömaalla 1,8 miljoonaan ja tapaturmataajuus 10,6 tapaturmaa/1 000 000 h (työkyvyttömyys >3d) sekä menetetty työaika >3d 0,1%. Kaiken kaikkiaan projekti eteni suunnitellusti aikataulun ja budjettien mukaisesti.

[Kuva 1 Aikataulu](#)

Käyttökokemuksia

- ❖ Suunniteltu käynnistys soodakattilan ja haihduttamon osalta oli 2.4.2004 ja kaustistamon osalta 4.4.2004. Haihduttamo käynnistettiin lipeän haihdutukseen jo 31.3.2004 jotta soodakattilalla olisi lipeää poltettavana 2.4.2004, näin myös tapahtui.
- ❖ Soodakattilan ja haihduttamon käynnistys onnistui hyvin ilman suurempia ongelmia. Tehtaan vuorokautinen tuotantoennätys tehtiin muutaman päivän jälkeen käynnistyksestä ja kuukausiennätys heti toukokuussa, jolloin käynnistystä voidaan pitää vähintäänkin onnistuneena. Täydellistä suoritusta himmensi vain puhaltimien muutamat invertterihäiriöt. [-> siirry kuvaan](#)
- ❖ Käyntiinajon jälkeen hajukaasujärjestelmiä ja tulipesäprosessia viriteltiin ja lopulliset hajukaasujärjestelmän muutokset tehtiin juhannusseisokissa, samoin sekundäärirasseja vaihdettiin seisokissa. Varapolttimella on ajettu koeajo-ohjelmaa, jotta soihtu saadaan toimimaan optimaalisesti laajalla käyttöalueella. Kattila on osoittautunut helpoksi ja vakaaksi operoitavaksi samoin höyryntuotanto on ollut erinomaista, likaantumisen taipumusta ei ole vielä havaittu.

- ❖ Haihduttamolla on 2-yksikköä jouduttu pesemään tavallista useammin ja juhannusseisokissa todettiin lamellien tukkeutumisen syyksi kuituligniinisakka ja burkiitti, juhannusseisokin jälkeen ei haihduttamolla ole ollut ongelmia tukkeutumisen johdosta. 85% kuiva-aineen saavuttamisessa ei ole ollut ongelmia.
- ❖ Kaustistamolla valkolipeän ja viherlipeiden sakkapitoisuudet ovat olleet ajoittain koholla johtuen kankaiden rikkoutumisesta samoin meesasuolettimien kankaita on rikkoutumisen takia vaihdettu. Meesauunilla jäädyttäjien tukkeutumista esiintyi ajoittain. Uuden meesasuolettimen pesutehokkuus on hyvä ja meesan kuiva-aineet olleet korkeita.
- ❖ Uusi talteenottolinja ei pelkästään nostanut tehtaan kapasiteettia vaan myös päästöt sellutonnia kohden ovat laskeneet ja energiatuotannossa olemme päässeet aivan eri tasolle.

PÄÄSTÖKAUPPA

Anja Silvennoinen, UPM-Kymmene Oyj



Päästökauppa ja CO2

Anja Silvennoinen

UPM



- **Mitä päästökauppa on**
- **Miten päästöjä on myönnetty suomeen ja ruotsiin**
- **Onko uuden laitoksen kilpailukyky Suomessa kansainvälisellä tasolla**
- **Miten energiatehokkuutta voidaan parantaa**

Hiilidioksidipäästöjen (CO₂) vähentämiseen muovaa toimintaympäristöä



- Rio de Janeiron ilmastopöytäkirja v. 1992 oli ensimmäinen toimenpide ilmastonmuutoksen torjumiseksi kasvihuonekaasupäästöjä vähentämällä
- Kioton pöytäkirja vuonna 1997 vahvisti määrälliset tavoitteet,
 - EU:lle -8 % vuosina 2008-2012 verrattuna vuoden 1990 tasoon
- EU:n taakanjaossa Suomi hyväksyi tavoitteekseen vuoden 1990 tason vuosien 2008 – 2012 keskimääräisenä vuosipäästönä
- Kansallinen ilmastostrategia v. 2001
- Suomi ratifioi Kioton pöytäkirjan v. 2002
- Päästökauppa on ensimmäinen Euroopan Yhteisön laajuinen toimenpide kasvihuonekaasujen vähentämiseksi



**CO₂ päästöjen vähentäminen tulee muovaamaan
liiketoimintaympäristöä – vaikutuksen laajuus ja
mekanismi riippuvat poliittisista päätöksistä**

Kasvihuonekaasujen vähentämisen vaatimukset vaikuttavat lyhyellä ja pitkällä aikavälillä



Välittömät vaikutukset

- **päästökauppa lisää kustannuksia**
 - päästöoikeudet
 - sähkön markkinahinnan nousu
 - polttoaineiden hinnan nousu
 - uusia haasteita (päästökaupan hallinta, toiminnan entistä tarkempi ennustaminen ym.)
- **puupohjaisten polttoaineiden kysyntä kasvaa ja hinta nousee**

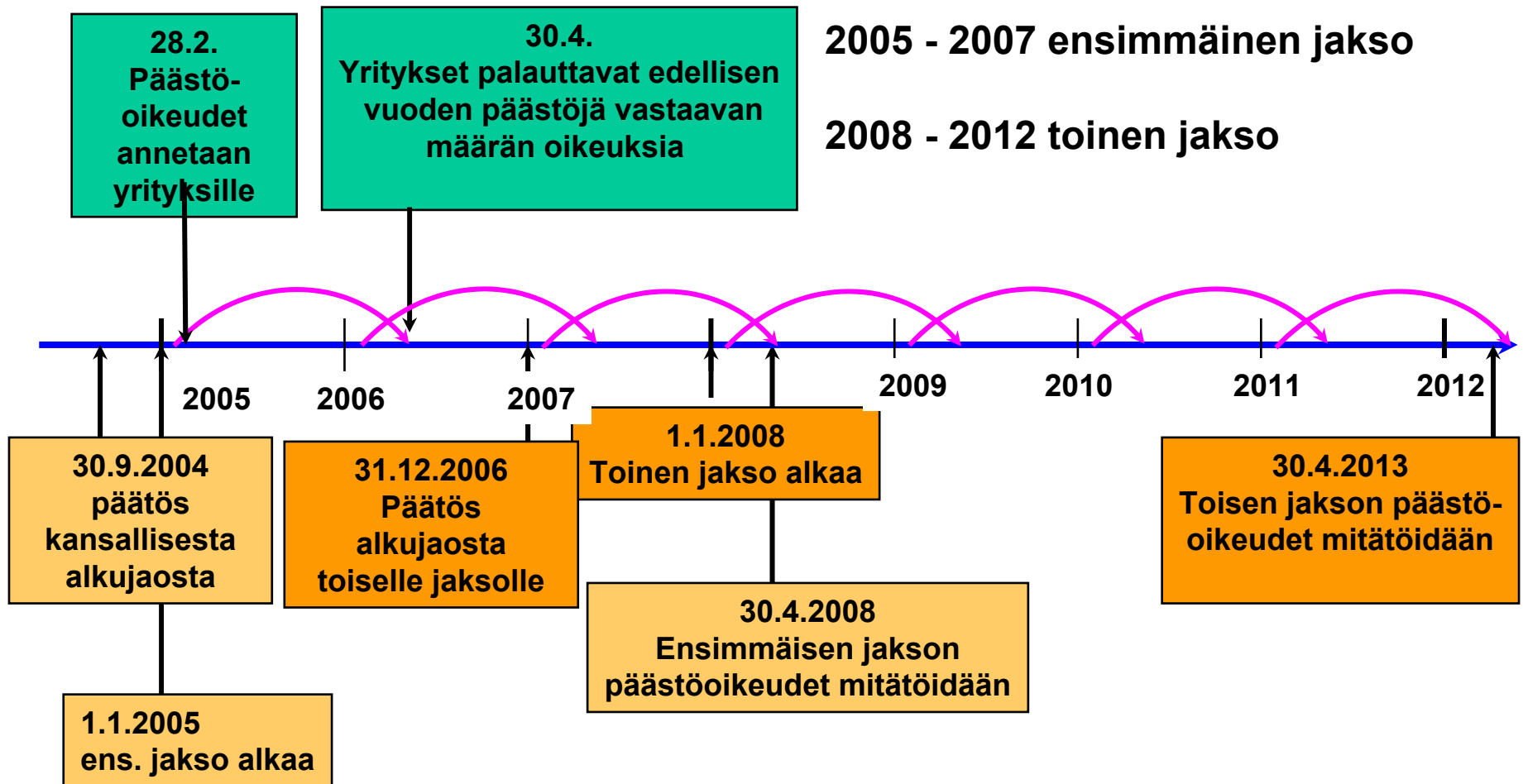
Pitemmällä aikavälillä

- **puun käyttö energian tuotannossa; vaikutus kuitupuun hintaan**
- **metsien rooli hiilinieluna**
- **ydinvoiman hyväksyttävyys**
- **fossiilisten polttoaineiden hyväksyttävyys**
- **vaikutukset liikennesektoriin (EU:n toiseksi suurin päästäjä)**

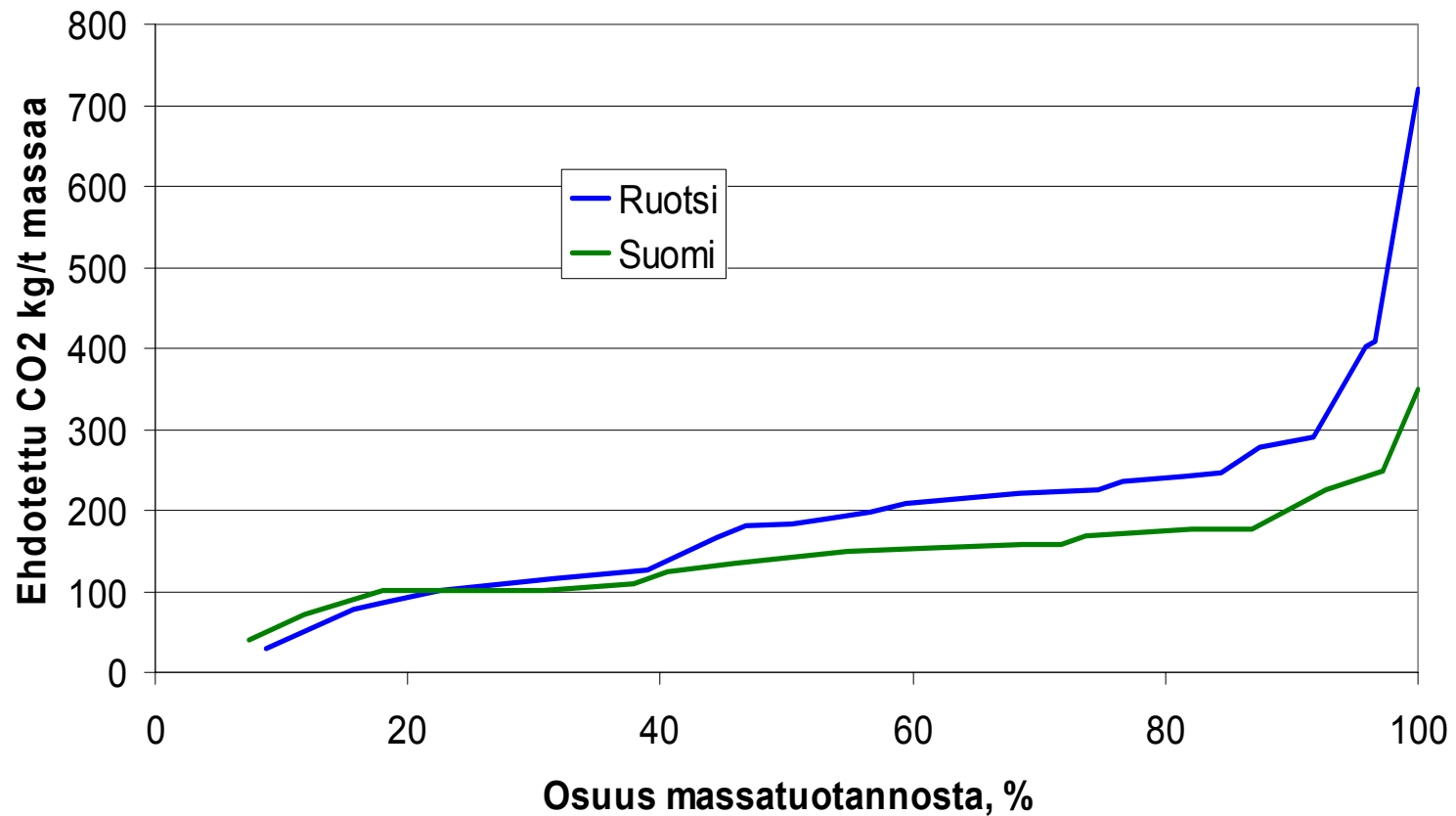


Eurooppalaisen teollisuuden kilpailukyky heikkenee jos vain EU vähentää kasvihuonekaasupäästöjä

EU:n pääsökauppa; EUN päästökaupan jaksot



Ehdotetut päästömäärät sellutehtaille



CO2 päästömäärä sellutehtaalle



- **Oltava kansainvälisesti linjassa**
- **Uuden soodakattilan päästön pitää sisältää**
 - vuotuisten seisokkien ylös- ja alasajon
 - varauksen häiriöpäästöjen hoidolle
 - väkevien hajukaasujen polttimeen tukiliekien tarpeen
- **Uuden meesauunin päästön pitää sisältää**
 - taattuun täydenkuorman energian kulutukseen perustuva
 - seisakkien energiakulutus
- **Hajukaasujen käsittelyn päästön pitää sisältää**
 - soihdun käynnissäpidon
 - hajukaasukattilan

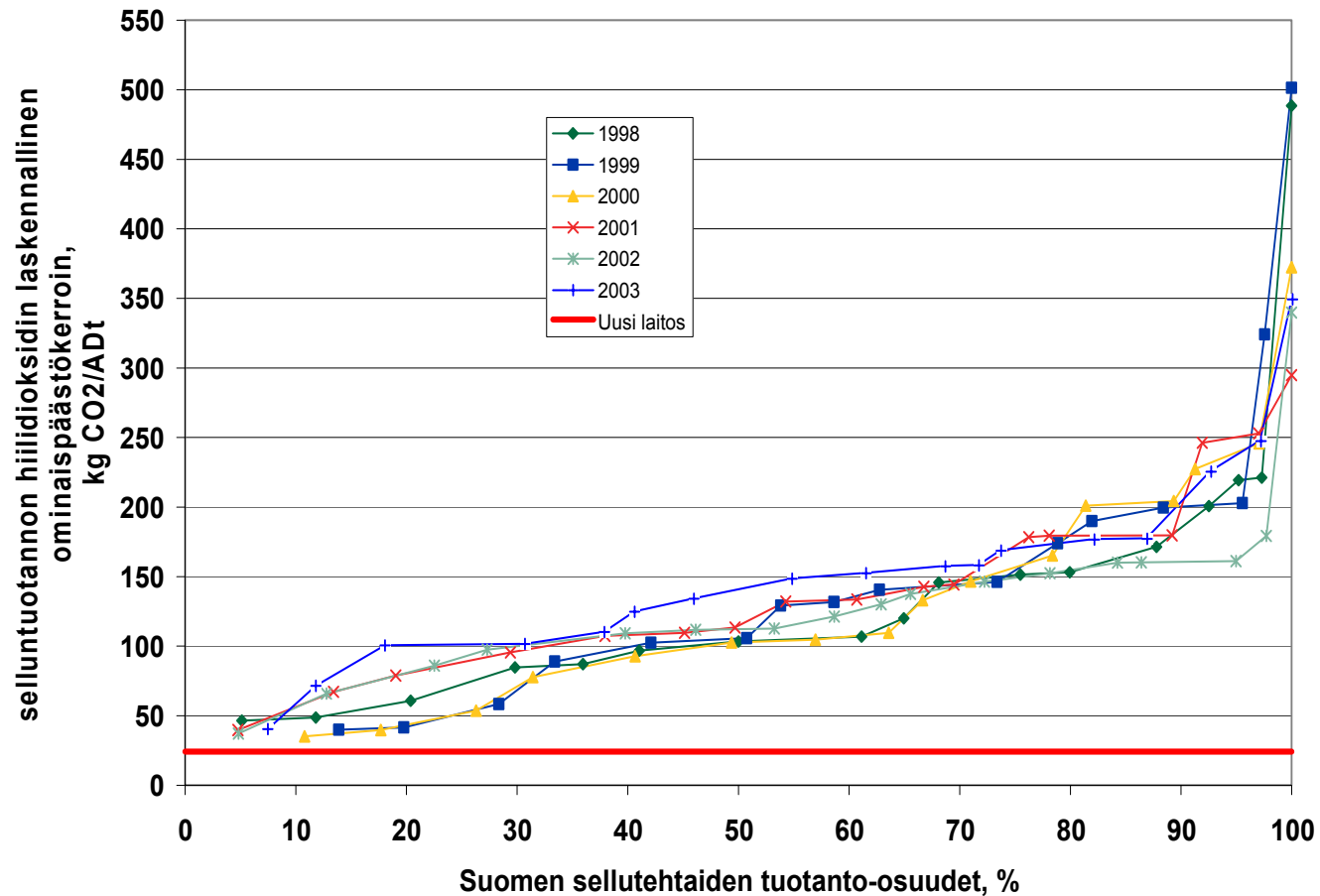


- **Päästökauppalaki N:o 638**
- **Vanhoille laitoksille toteutuneiden päästöjen perustella**
- **Uusille laitoksille ”käytetään alaryhmän vastaavan toiminnan alhaisinta toteutunutta vuosittaista ominaispäästökerrointa”**



- **Suomi jakaa päästöoikeuksia uusille laitoksille**
Päästökauppalaki 28 § ”laitoksen nimellisen lämpötehon, laitostyyppin vuotuisen käyntiajan ja vertailupolttoaineena käytettävän polttoaineen polton ominaispäästöjen mukaan”.
- **Kuitenkin teollisuuslaitoksille jotka kuuluvat alaryhmiin A1 tai A2 on kirjattu poikkeus; ”käytetään vastaavan toiminnon (prosessin tai sen osan) alhaisinta toteutunutta vuosittaista ominaispäästökerrointa vuosina 1998 – 2002”.**
- **Jos näin menetellään on tämä omiaan aiheuttamaan kohtuuttomuutta päästökaupan osapuolille.**
- **Ruotsi käyttää arviota ja puhuu laitoksesta ei yksittäisten laitteiden minimistä.**
- **Saksa käyttää pohjana asiantuntija-arviota ja puhuu laitoksesta ei yksittäisten laitteiden minimistä.**

Suomen päästöt vs uusi laitos



Uuden soodakattilan CO2-päästö



- **Uusi moderni soodakattila ei jatkuvassa käytössä ollessaan käytä fossiilisia polttoaineita primääripolttoaineensa mustalipeän polttoon.**
- **Sen sijaan fossiilisia polttoaineita kuluu**
 - alas- ja ylösajoon
 - häiriöihin
 - väkevien hajukaasujen tukiliekkiin

Uuden meesauunin CO2-päästö



- **Uusi moderni meesauuni käyttää fossiilisia polttoaineita primääripolttoaineena polttaessaan meesaa kalkiksi**
- **Sen lisäksi fossiilisia polttoaineita kuluu**
 - seisakkeihin
 - häiriöihin
- **Monessa uunissa harjoitetaan jätteenpolttoa mm. mäntyöljyn hävitystä. Miten tällaiset uunit luokitellaan Päästökauppalaan mukaan ja ovatko ne sen tarkoittamia vastaavan toiminnan laitteita.**



- **Sellutehtailla syntyy väkeviä- ja laimeita hajukaasuja jotka pitää nykyisten ympäristömääräysten mukaan pyrkiä hävittämään. Laimaita hajukaasuja käytetään polttolaitosten ilmana. Väkevät hajukaasut poltetaan erillisellä polttimella tai polttolaitoksella. Uusi moderni hajukaasujen käsittely käyttää fossiilisia polttoaineita apu- ja tukipolttoaineena**

**SOODAKATTILAN SO₂ PÄÄSTÖIHIN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ –
TEORIAA JA KÄYTÄNNÖN MITTAUSTULOKSIA**

Jonas Wallén, Kvaerner Power Oy

Soodakattilan SO₂ päästöihin vaikuttavia tekijöitä -teoriaa ja käytännön mittaustuloksia

Kari Haaga, Jonas Wallén ja Anne Aikio

Kvaerner Power Oy

Tampere

TIIVISTELMÄ

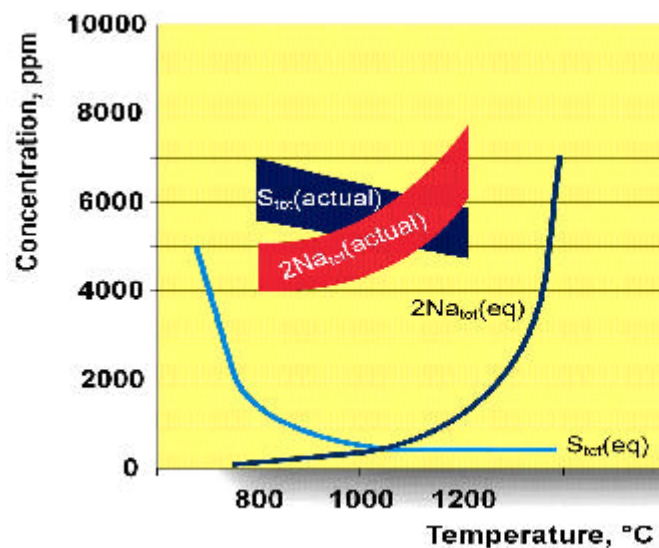
Tämän tutkimuksen tarkoituksena on esitellä soodakattilan rikkipäästöihin vaikuttavia tekijöitä teorian sekä käytännön mittausten perusteella. Tutkimuksen tieto perustuu 25 toiminnassa olevan soodakattilan ajoparametrien vertailuun sekä erilaisten prosessiparametrien laskentaan. Tarkasteltujen kattiloiden polttolipeän nimelliskuormat vaihtelivat 200 - 4000 t ka./vrk ja kuiva-ainepitoisuus oli alimmillaan 60% ja ylimmillään 85%.

Työssä tarkastellaan kuinka eri parametrit vaikuttavat rikkipäästöjen muodostumiseen. Tarkasteltavia kattilaparametreja ovat muun muassa pohjan lämpökuorma sekä mustalipeän ominaisuudet. Mustalipeän ominaisuuksista tärkeimpiä ovat lipeän kuiva-ainepitoisuus, rikki/natrium-kalium –moolisuhde sekä sähkösuodintuhkan karbonaattipitoisuus ja pH. Kattiloiden mitattuja SO₂ päästöjä verrataan myös alan uusimpiin tutkimuksiin ja -teorioihin.

JOHDANTO

Nykyaikaiset soodakattilat toimivat korkeilla tulipesän alaosan lämpötiloilla, joka johtuu osaksi korkeasta lipeän kuiva-ainepitoisuudesta. Tällöin rikkidioksidipäästöt ovat yleensä lähellä nollaa tai korkeintaan vain muutamia kymmeniä mg/Nm³. Kattiloiden ilmajärjestelmät ovat parantuneet viimeisen vuosikymmenen aikana tarkoittaen sitä, että polttoaineen ja ilman sekoittuminen on hyvää ja siten palaminen on tehokasta. Riski SO₂ -päästöjen muodostumiseen kasvaa lipeän kuiva-ainepitoisuuden laskiessa, ilmantuonnin ollessa heikkoa ja/tai toimittaessa korkealla lipeän rikki/natrium -pitoisuudella. Tällöin SO₂ -piikit voivat pahimmillaan nousta jopa muutamiin tuhansiin mg/Nm³.

Seuraava kuva esittää rikin ja natriumin vapautumista tulipesässä eri lämpötila-alueilla.



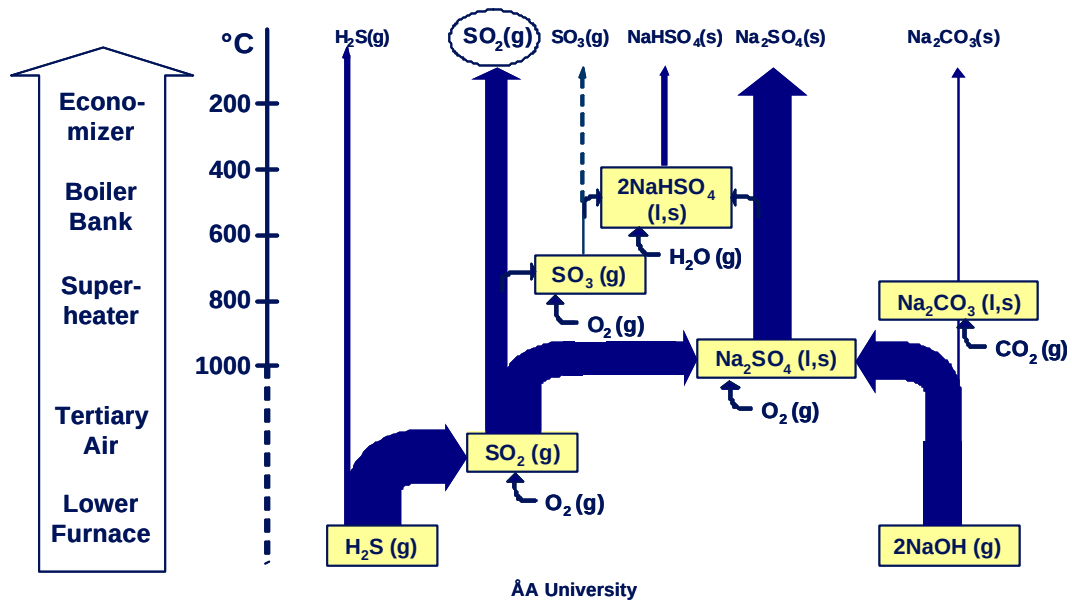
Kuva 1. Lämpötilan vaikutus rikin ja natriumin vapautumiseen soodakattilan tulipesässä. Kuvassa sekä laskennallisia tasapainokäyriä (ohuet viivat) että mitattuja todellisia kattila-arvoja (paksut viivat) [2]

Osa keossa reagoimattomasta rikistä ja natriumista siirtyy savukaasuvirtaan. Pääasiallisesti lämpötila sekä lipeän rikki/natrium -suhde säätelevät savukaasuihin vapautuvien yhdisteiden koostumuksia ja keskinäisiä suhteita tulipesässä [1]. Pesän lämpötilan noustessa natriumyhdisteiden osuus kasvaa ja rikkiyhdisteiden vähenee, vastaavasti lämpötilan laskiessa rikkiyhdisteiden osuus kasvaa ja natriumin osuus pienenee [3].

Erittäin tärkeä tekijä savukaasujen rikki-natriumkemiassa on se, että vapautuuko kaasuihin suhteessa enemmän rikkiä $S/Na_2 > 1$ vai natriumia $S/Na_2 < 1$. Korkeilla lämpötiloilla S/Na_2 -moolisuhde on alle yhden ja natrium on hallitseva komponentti tulipesässä. Tällöin ylijäämä natrium sitoo syntyneen rikin muodostaen natriumsulfaattia (Na_2SO_4), jolloin rikkipäästöt kattilasta vähenevät. Moolisuhteen ollessa käänteinen ja/tai lämpötilan ollessa matala rikkipäästöt saattavat kohota huomattaviksi. Vahvojen hajukaasujen polttaminen soodakattilassa sekä öljyn apupoltto osakuormilla, vaikuttavat myös S/Na_2 -suhteeseen ja näin ollen päästöjen muodostumiseen [3].

Oheisissa kuvissa 2 ja 3 on esitetty rikin ja natriumin tärkeimmät reaktiot savukaasuissa alkaen tulipesän keossa vapautuvista komponenteista, natriumhöyryjen ja rikkivedyn muodostumisesta sekä päättyen savukaasujen poistumiseen kattilasta [1]. Kuvaajat perustuvat osin teoreettisiin laskentoihin ja osin suoritettuihin kenttämittauksiin [2].

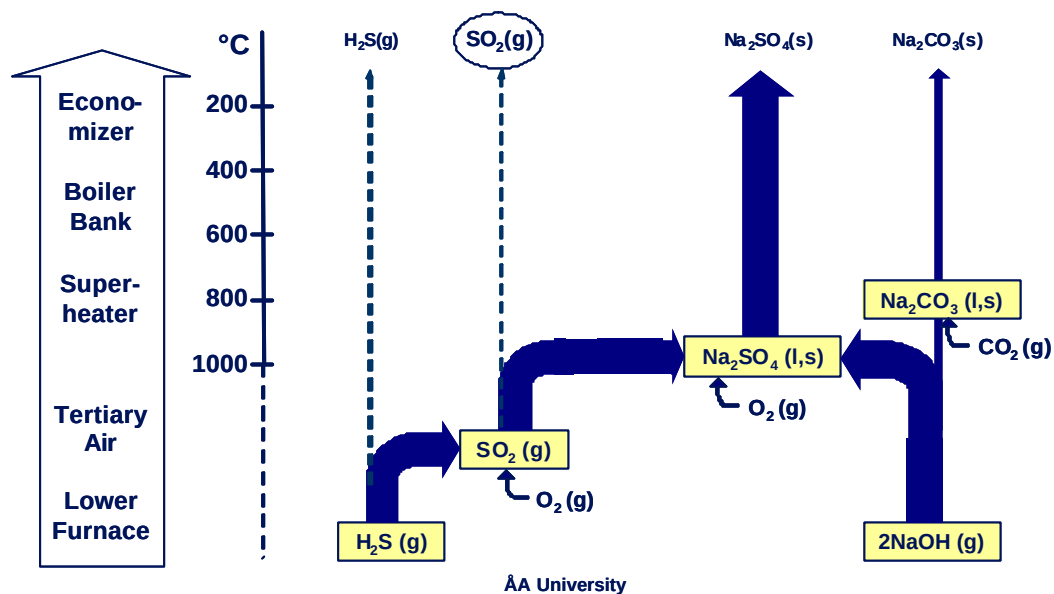
Nuoli kuvien vasemmassa laidassa kuvaa kattilakorkeutta ja yhdisteiden perässä suluissa olevat lyhenteet kuvaavat yhdisteen olomuotoa; (g) on kaasu, (s) on kiinteä ja (l) on neste. Kuvassa olevat pienemmät laatikot kuvaavat savukaasuissa tapahtuvia reaktioita ja reaktionuolien vahvuus kuvaa komponentin osuutta savukaasuissa. Molempien kaavioiden yläosassa näkyvät sähkösuotimelle tulevat lopputuotteet ja niiden keskinäiset osuudet [1, 3].



Kuva 2. Rikin ja natriumin reaktioita soodakattilan tulipesässä sekä savukaasuissa. Savukaasujen S/Na₂ moolisuhde = 1.5 (kylmä peti, korkea sulfiditeetti) [1]

Kuten kuva 2 osoittaa, keon käydessä kylmänä rikkivedyn vapautuminen keosta kasvaa ja rikkidioksidin muodostuminen voimistuu. Tällöin natriumia ei ole riittävästi sitomaan kaikkea muodostuvaa rikkiä ja seurauksena on rikkipäästöjen lisääntyminen. Lentotuhka ei sisällä juuri lainkaan natriumkarbonaattia, jolloin happamien sulfaattien (NaHSO₄) osuus tuhkassa lisääntyy. Tämä saattaa aiheuttaa mm. sähkösuodin tuhkan pH:n alenemista, lämpöpintojen likaantumista ja mahdollisesti korroosiota erityisesti ekonomaiserialueella ja savukaasukanavissa.

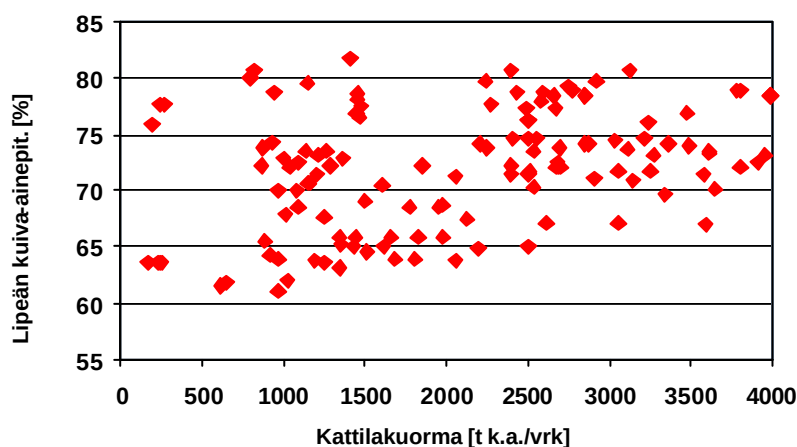
Kuva 3 puolestaan osoittaa, kuinka keon käydessä kuumana rikkivetyä edelleen vapautuu, mutta vähemmässä määrin kuin edellisessä tapauksessa. Natriumia on ylimäärin sitomaan muodostunut rikki natriumsulfaatiksi. Tällöin lentotuhkan karbonaattipitoisuus ja pH nousevat, jolloin tuhka ei ole enää tarttuvaa.



Kuva 3. Rikin ja natriumin reaktioita soodakattilan tulipesässä sekä savukaasuissa. Savukaasujen S/Na₂ moolisuhde = 0.8 (kuuma peti, matala sulfiditeetti) [1]

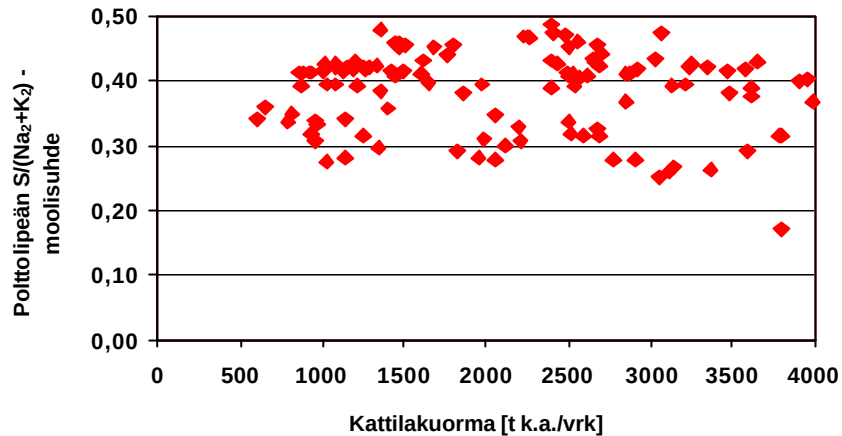
TULOKSET JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tämän tutkimuksen tieto perustuu 25 toimivan kattilan prosessiarvoihin ja päästömittauksiin. Prosessitietoa on kerätty 80-luvun alkupuolelta lähtien muun muassa erilaisten mittauskokeiden yhteydessä ja työssä on tarkasteltuna noin 90 edustavaa rikki-päästömittausta. Kuvasta 4 nähdään tarkasteltujen ajopisteiden määrä lipeän kuiva-ainepitoisuuden ja kuorman funktiona. Kuten kuvasta voidaan huomata, tarkasteltujen kattiloiden kuorma vaihtelee laajalla alueella; aina muutamasta sadasta tonnista muutamisiin tuhansiin lipeätonneihin asti. Kuiva-ainepitoisuus vaihtelee noin 60% ja 85% välillä. Pienempien kattiloiden kuiva-ainepitoisuudet vaihtelevat tyypillisesti 60-70% välillä ja suuremmilla kattiloilla vaihteluväli on 70-80%.



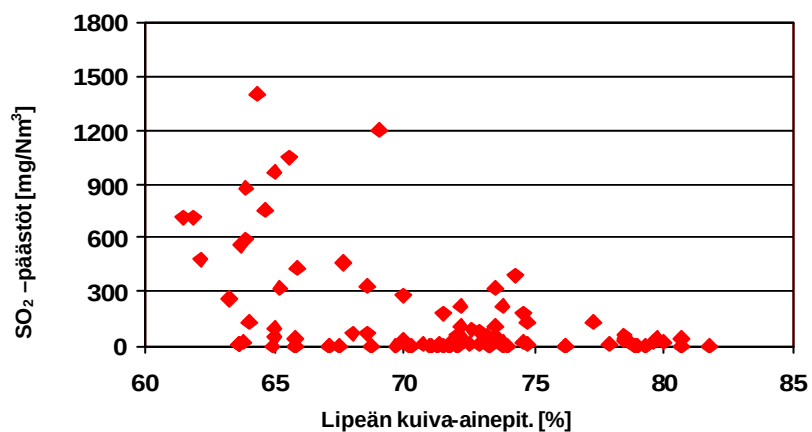
Kuva 4. Kattiloiden kuiva-ainekuormat [t k.a./vrk] sekä mustalipeän kuiva-ainepitoisuus

Kuva 5 puolestaan esittää mustalipeän $S/(Na_2+K_2)$ -moolisuhteen vaihtelua kattilan kuorman funktiona. Kuten kuvasta nähdään, moolisuhde vaihtelee merkittävästi eri kattiloilla ja siten eri tehtailla. Pohjoismaissa moolisuhde on tyypillisesti korkeampi (35-45%) kuin esimerkiksi Pohjois-Amerikassa (20-35 %) [3].



Kuva 5. Kattiloiden kuiva-ainekuormat [t k.a./vrk] sekä polttoaineen rikki/(natrium + kalium) - suhde

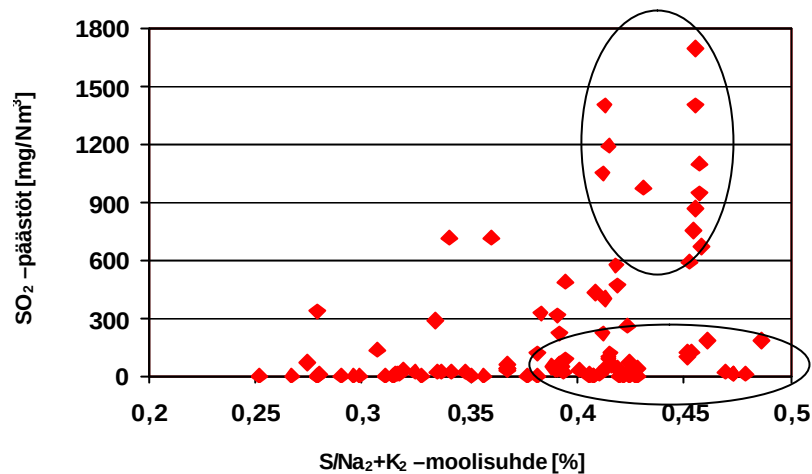
Kuva 6 osoittaa selvästi rikkipäästöjen ja lipeän kuiva-ainepitoisuuden riippuvuuden. Lipeän kuiva-ainepitoisuuden laskiessa rikkipäästöt nousevat huomattavasti ja niiden hajonta vaihtelee nolasta jopa muutamiin tuhansiin mg/Nm^3 . Kuiva-aineen kasvaessa rikkipäästöt vastaavasti pienenevät ja päästöjen hajonta on vähäisempää kuin matalilla lipeän kuiva-aineilla. Kun kuiva-aine ylittää n. 75%, SO_2 päästöjä ei käytännössä esiinny. Lipeän kuiva-ainepitoisuuden noustessa marginaali kattilan ajamiseen SO_2 päästöjen suhteen kasvaa. Matalammilla kuiva-aineilla kattilan ajaminen on ”tarkempaa”, jolloin esimerkiksi hyvän ilmajärjestelmän ja säätöjärjestelmän merkitys kasvaa.



Kuva 6. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuudet sekä mitatut SO_2 päästöt

Kuva 7 esittää rikkipäästöjen ja lipeän rikki/natrium-kalium -suhteen riippuvuutta. Päästöjen riippuvuus on jälleen selvästi havaittavissa. Mitä korkeampi lipeän rikki/natrium-kalium suhde on, sitä enemmän päästöjä

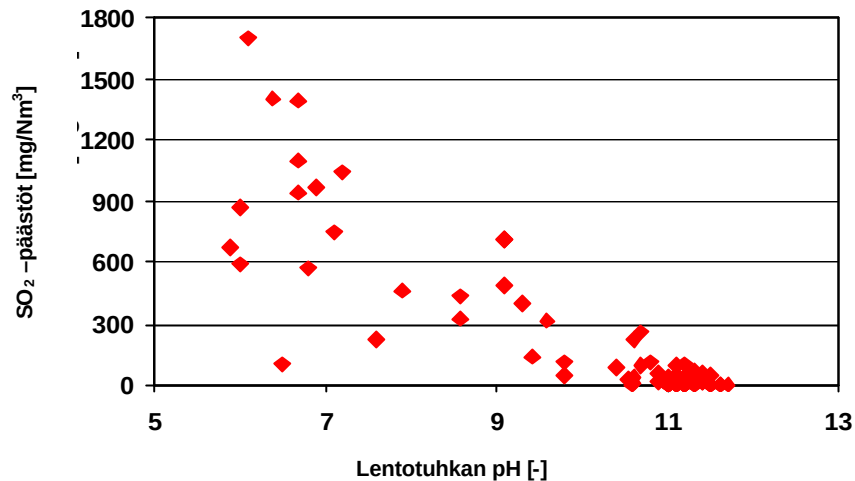
muodostuu. Korkeammilla $S/(Na_2+K_2)$ -suhteilla päästöjen hajonta jälleen kasvaa (ympyrät kuvassa). Rikkipäästöjen hajonta korkeilla $S/(Na_2+K_2)$ -suhteilla kuvastaa hyvin kattiloiden erilaisia tulipesän prosessiolosuhteita; joillakin korkean ”sulfiditeetin” kattiloilla SO_2 päästöt ovat erittäin alhaisia, koska tulipesän alaosa (keko) on kuuma. Toisissa kattiloissa on ns. kylmä alaosa johtuen mm. matalasta lipeän kuiva-aineesta ja ”vanhanaikaisesta” ilmajärjestelmästä. Kuten kuvasta nähdään, $S/(Na_2+K_2)$ -moolisuhteen ylittäessä 37 %, todennäköisyys SO_2 päästöjen muodostumiselle kasvaa ja kattilan ajaminen rikkipäästöittä on entistä haastavampaa.



Kuva 7. Polttoliipeden rikki/(natrium + kalium) – suhde sekä mitatut SO_2 päästöt

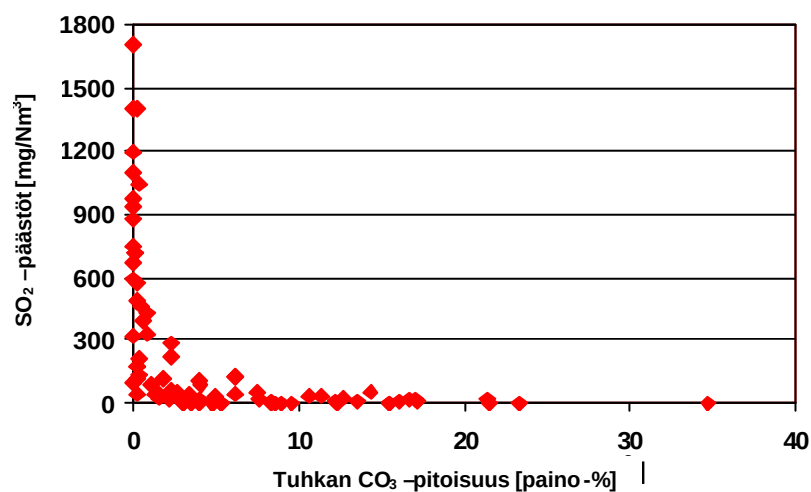
Edellä mainittujen parametrin lisäksi päästöihin vaikuttaa myös kattilan kuorma. Suuremmilla lipeän nimelliskuormilla palaminen on tehokkaampaa ja tulipesän lämpötilat korkeita, jolloin päästöt vähenevät..

Seuraavat kuvat (8 ja 9) osoittavat, että tuhkan pH:lla ja karbonaattipitoisuudella voidaan selvästi ”ennustaa” rikkipäästöjen muodostumista. Lentotuhkan pH:ta mitataan säännöllisesti kattiloilla ja sen avulla voidaan hyvin tarkastella kattilan tulipesän prosessiolosuhteita. Lentotuhkan pH:n pudotessa alle kymmenen, rikkipäästöjä alkaa muodostua selvästi voimakkaammin. Tuhkan pH:n ollessa välillä 10-12 todennäköisyys rikkipäästöjen muodostumiselle on pieni.



Kuva 8. Mitatut SO₂ päästöt ja vastaava analysoitu lentotuhkan pH

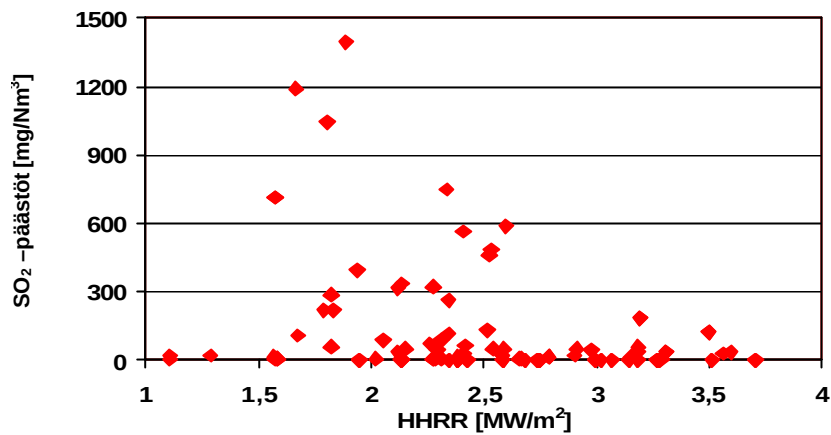
Karbonaattipitoisuuden ja rikkipäästöjen välisen yhteyden selittää tuhkan koostumus (kuva 9). Jos pesässä ei ole tarpeeksi natriumia sitomaan syntynyttä rikkiä ja muodostamaan karbonaatti-yhdisteitä, SO₂ päästöriski kasvaa. Vastaavasti tuhkan karbonaattipitoisuuden ollessa korkea natrium sitoo syntyneen rikin ja SO₂ -päästöt laskevat. Taitekohtana rikkipäästöjen muodostumiselle näyttäisi olevan 2-4 painoprosentin karbonaattipitoisuus tuhkassa. Suuremmilla karbonaattimäärillä päästöjen muodostuminen näyttäisi olevan epätodennäköistä.



Kuva 9. SO₂ -päästöjen riippuvuus lentotuhkan karbonaattipitoisuudesta

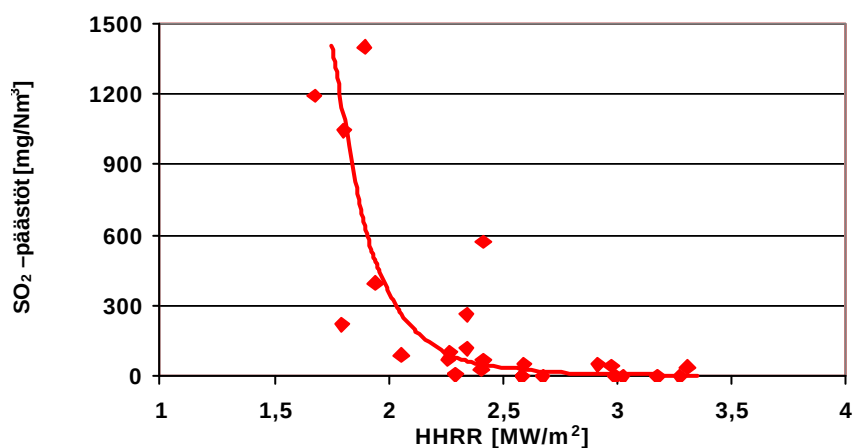
Kuva 10 esittelee pohjan lämpökuorman (Hearth Heat Release Rate, HHRR) ja rikkipäästöjen välisen yhteyden. Lämpökuormalaskenta perustuu lipeän kuiva-ainekuorman ja korkeamman lämpöarvon tuottaman energian laskentaan. Jaettaessa tuotu lämpömäärä tulipesän pohjan pinta-alalla saadaan pohjan lämpökuormitus yksikkönä MW/m². Tämä on yksi palamistehokkuuden määrittelymuoto, joka kertoo sen, että paljonko energiaa vapautuu lipeän palamisen yhteydessä kattilan pohjaneliötä kohden. Samaa kokoluokkaa olevilla kattiloilla korkea lipeäkuorma johtaa luonnollisesti korkeampaan pohjan lämpökuormitukseen. Kuvasta 10

nähdään, kuinka alemmilla ($<2,8 \text{ MW/m}^2$) pohjan lämpökuormilla rikkipäästöjä esiintyy ja vastaavasti korkeammilla lämpökuormilla ($>2,8 \text{ MW/m}^2$) rikkipäästöjen osuus pienenee.



Kuva 10. Tulipesän pohjan lämpökuorma (HHRR) sekä mitatut SO_2 -päästöt

Kuvasta 10 voi kysyä, että miksi SO_2 -päästöjen muodostumisessa hajonta kasvaa alhaisemmilla pohjan lämpökuormilla? Yhtenä selittävänä tekijänä voidaan pitää lipeän $\text{S}/\text{Na}_2+\text{K}_2$ -suhdetta ("sulfiditeettia"). Kuten kuva 7 osoitti, lipeän "sulfiditeetin" ja rikkipäästöjen välillä on selvä yhteys. Tätä yhteyttä tutkittiin lisää jakamalla kuvan 10 tulokset useisiin erillisiin $\text{S}/\text{Na}_2+\text{K}_2$ -moolisuhteisiin, jotta nähtäisiin onko lipeän "sulfiditeetilla" todella yhteys päästöjen hajontaan pienemmillä lämpökuormilla. Kuva 11 havainnollistaa SO_2 -päästöjen ja lämpökuorman välistä riippuvuutta, kun lipeän rikki/natrium-kalium -moolisuhte on jaettu välille 40-45%. Kuten kuvasta nähdään, lipeän rikkipitoisuuden vaikutus on selvä. Vain yksi piste ei istu kuvaajaan niin hyvin kuin pitäisi, mutta selityksenä mahdollisesti voidaan pitää päästömittauksen ajankohtaa (70-luvun loppua) sekä ajettavan lipeän kuiva-ainepitoisuutta (64 %).



Kuva 11. Tulipesän pohjan lämpökuorma (HHRR) sekä mitatut SO_2 -päästöt polttolipeän rikki/natrium + kalium-suhteen ollessa välillä 40-45 %

YHTEENVETO

Tässä työssä mitatut sekä lasketut tulokset tukevat erittäin hyvin alan viimeisimpiä tutkimuksia ja tuloksia. Lipeän rikki/natrium -suhde, palamistehokkuus, lipeän kuiva-ainepitoisuus ja kuorma yhdistettyinä tehokkaaseen ilmajärjestelmään (ilman ja polttoaineen sekoittumiseen) ovat avaintekijöitä rikkipäästöjen optimoinnin kannalta.

Kuten oheisista tuloksista voitiin nähdä, rikkipäästöjen muodostuminen saattaa kasvaa voimakkaasti ajettaessa soodakattilaa korkealla lipeän sulfiditeetilla. Jotta päästöt voidaan paremmin minimoida tällaisessa tilanteessa, vaaditaan korkeaa lipeän kuiva-ainepitoisuutta ja lisäksi modernia ilmajärjestelmää. Kuten kuvasta 7 huomattiin, mm. ajotavalla voidaan alentaa huomattavasti SO₂ -päästöjä, vaikka lipeän rikkipitoisuus olisi korkea.

Soodakattiloissa poltetaan nykyään yhä enenemässä määrin muiden prosessien synnyttämiä hajurikkiyhdisteitä, kuten vahvoja ja heikkoja hajukaasuja. Lisäksi nykyajan soodakattilat polttavat suopaa, metanolia, tärpättiä ja biolietettä. Tämä erilaisten ainevirtojen johtamin soodakattiloihin aiheuttaa kattilalle luonnollisesti mm. suurempaa rikki- että typpikuormitusta. Tällöin myös esimerkiksi SO₂ päästöt voivat helposti kasvaa, jos prosessissa ei ole tarpeeksi natriumia sitomaan syntyneitä ”lisärikkiyhdisteitä”. Tämän vuoksi on erittäin tärkeää, että ylimääräiset ainevirtaukset kattilaan huomioidaan ajoissa, ja niiden mahdollisia vaikutuksia päästöihin selvitetään jo kattiloiden suunnitteluvaiheessa. Keräilysysteemejä laajennettaessa on lisäksi tärkeää etukäteen huomioida lisääntynyt hajurikkimäärä ennen niiden turvallista johtamista olemassa olevaan soodakattilaan.

Viitteet

1. Hupa, M., ”Kraft Recovery Boilers – chapter 2: recovery boiler chemistry”, edited by T. N. Adams, Tappi Press (1997).
2. Hupa, M., ”Recovery boiler chemistry – the picture becomes sharper”, Paper and Timber, 75(5):2-11 (1993).
3. Haaga, K. ”AEL Keittokemikaalien regenerointi”. Kvaerner Power Oy (ent. Pulpig) soodakattilatuotelinja, 2001.

**KOKEMUKSIA HAIHDUTUKSESTA KORKEAAN
KUIVA-AINEESEEN**

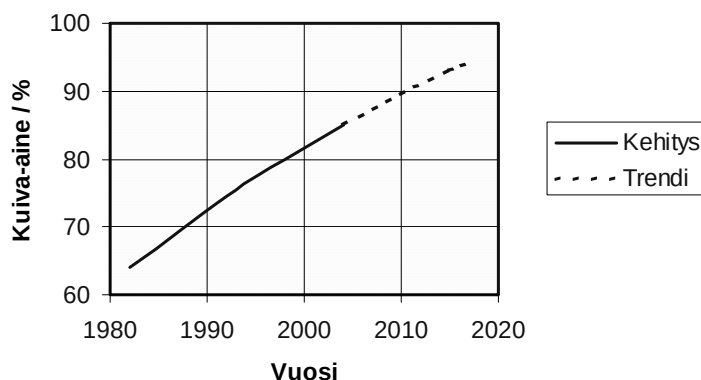
Heikki Jaakkola, Andritz Oy

Suomen Soodakattilayhdistys
SOODAKATTILAPÄIVÄ 2004

KOKEMUKSIA HAIHDUTUKSESTA KORKEAAN KUIVA-AINEESEEN

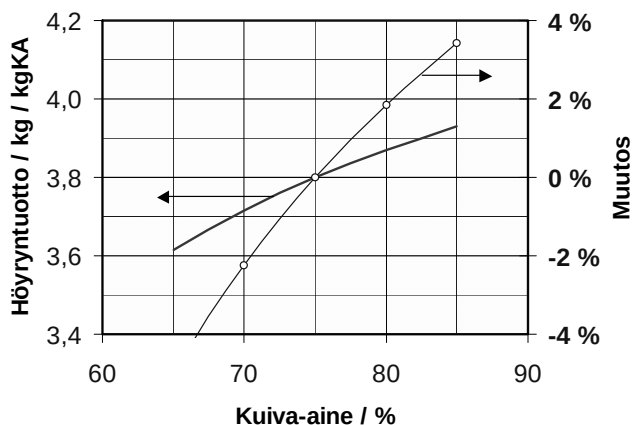
1. Yleistä

Sellutehtaiden energiatehokkuutta on jatkuvasti parannettu ja päästöjen määrää pienennetty nostamalla soodakattilassa poltettavan lipeän kuiva-ainepitoisuutta. Kun polttolipeän väkevyyttä nostetaan, haihduttamon lämpöpinnat kasvavat, loppuväkevöintiin tarvitaan välipainehöyryä ja rakennemateriaalien vaatimukset kasvavat. Soodakattilassa saavutettavat edut kompensoivat kuitenkin haihduttimen lisääntyneet kustannukset selkeästi. Polttolipeän väkevyyden on jatkuvasti noussut keskimäärin 10 % / 10 vuotta haihdutus- ja soodakattilatekniikoiden kehittyessä, kuva 1.



Kuva 1. Polttolipeän KA:n kehitys

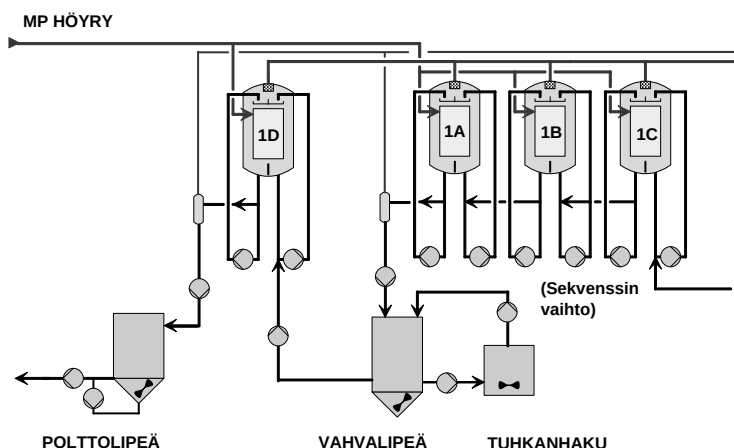
SO₂-päästöt voidaan minimoida jo KA-pitoisuudella 75 %, mutta soodakattilan höyryntuotanto kuiva-aine kiloa kohden nousee lipeän väkevyyden noustessa, kuva 2.



Kuva 2. Soodakattilan höyryntuotto KA:n funktiona. Höyry tuoton muutos, referenssi 75 %. [1]

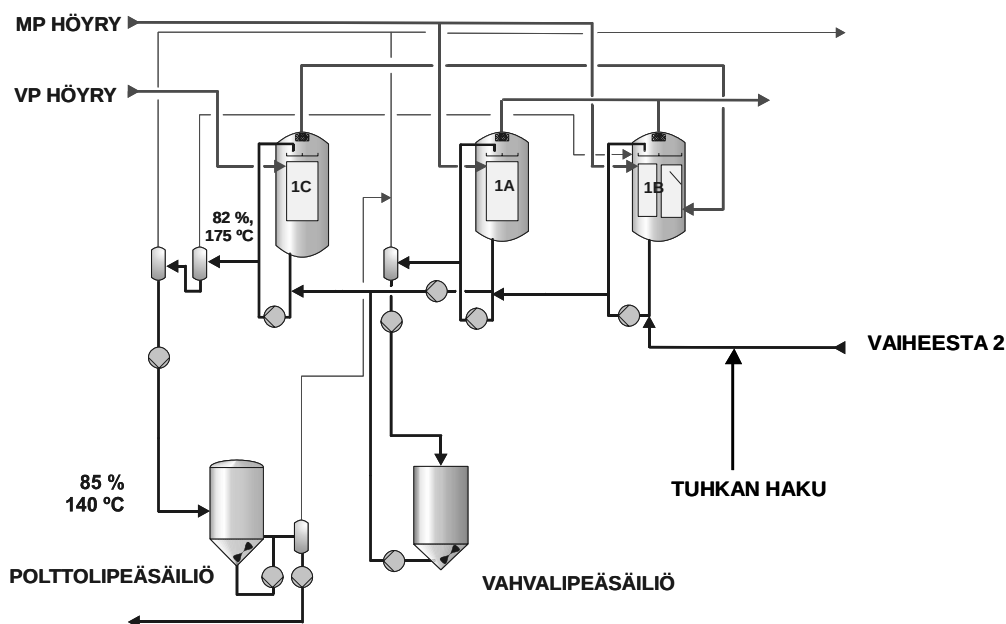
2. Korkean kuiva-aineen haihdutin

Tavanomainen suomalainen haihdutin tuottaa polttoliipeää 75 %:n kuiva-ainepitoisuudessa. Matalan viskositeetin johdosta lipeä voidaan varastoida paineettomassa polttoliipeäsäiliössä. Ensimmäinen vaihe koostuu useammasta yksiköstä ja niiden likaantumisen estämiseksi, burkeitin saostuminen lämpöpinnoille, haihduttimet toimivat joko ns. kiteytystekniikan tai sekvenssivaihdon periaatteella.



Kuva 3. Sekvenssivaihdolla (1A-1C) ja kiteytystekniikalla (1D) varustettu tavanomainen haihdutin.

Korkean kuiva-aineen (+ 80%) haihduttimen virtauskaavio, kuva 4., muistuttaa suuresti tavanomaista haihdutinta



Kuva 4. Korkean kuiva-aineen haihdutin.

Lipeän kuiva-aineen noustessa, sen viskositeetti ja kiehumispiste nousevat merkittävästi. Tämän vuoksi korkean kuiva-aineen haihduttimet eroavat tavanomaisista mm:

- polttolipeäsäiliö on paineistettu, lämpötila 135 – 140 °C, paine 1,5 – 2 bar(a)
- viimeisessä konsentraattorissa käytetään välipainehöyryä, lämpöpinnan suunnittelu paine 16 bar ja lämpötila 250 °C, lipeän lämpötila 160 – 175 °C
- haihdutin on usein varustettu lipeän lämpökäsittelyllä (LHT)
- polttolipeäsäiliö, viimeinen konsentraattori ja kierrätys- sekä polttolipeäputkiston materiaali ruostumattoman teräksen sijasta Duplex-teräs

3. Lämpöpintojen likaantuminen

Kun mustalipeää väkevöidään, burkeittia (natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin kaksoissuola) alkaa saostua n. 50 - 55 %:n kuiva-ainepitoisuudessa. Kun lipeä on haihdutettu 75 %:n väkevyyteen, suurin osa burkeitista on jo saostunut, joten konsentroitaessa +80 %:n väkevyyteen suolojen saostuminen konsentraattorin lämpöpinnalle ei eroa merkittävästi muista 1-vaiheen yksiköistä. Käytännössä on kuitenkin havaittu, että mitä korkeampi kuiva-aine on yksikössä, sitä pienemmälle kuormalle (kg höyryä / m² / h) yksikkö on mitoitettava pesutarpeen vähentämiseksi. Samoin on hyvä "tasata" höyryn syöttö eri yksiköihin niiden kuiva-ainepitoisuuksiin suhteutettuna.

Lipeän koostumuksesta riippuen hyvin suunnitellun korkean kuiva-aineen haihduttimen 1-vaiheiden pesuväli on 1 – 8 viikkoa tai jopa useita kuukausia. Pesut suoritetaan yleensä matalapainehöyry-yksiköissä yhtä aikaa ja välipaineyksikössä erikseen. Poltto- ja vahvalipeäsäiliöiden ansiosta haihduttimen kapasiteetti laskee vain vähän pesujen aikana eikä soodakattilan toiminta häiriinny.

Pesu on syytä tehdä hyvin: riittävän pitkä pesuaika takaa puhtaat lämpöpinnat, jolloin niiden likaantuminen on huomattavasti hitaampaa kuin huonosti pestyn pinnan; burkeitti alkaa kiteytyä nopeasti likaiselle pinnalle.

4. Polttolipeän viskositeetti ja lämpökäsittely

Mustalipeän viskositeetti alkaa useimmiten kasvaa hyvin nopeasti kun KA nousee yli 75-78%:n. Haihdutuksessa viskositeetin nousu kompensoidaan nostamalla lipeän lämpötilaa ja viskositeetin vaikutus haihdutukseen on vähäinen. Soodakattilassa polttolipeän korkea viskositeetti vaikuttaa merkittävästi kattilan toimintaan:

Optimiolosuhteet lipeän ruiskutukselle (pisaran koko ja lentorata)

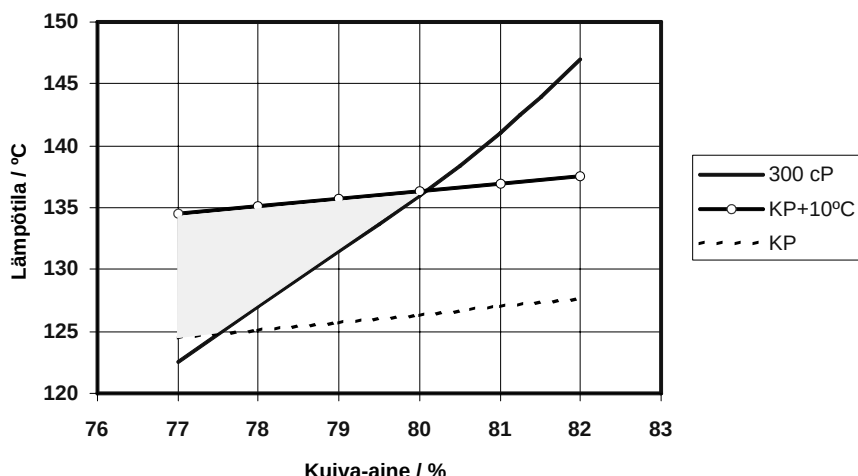
- viskositeetti 100 – 300 cP
- lämpötila 7 – 10 °C yli kylläisen lämpötilan

Korkea viskositeetti:

=> lipeä ruiskutettava liian korkeassa lämpötilassa

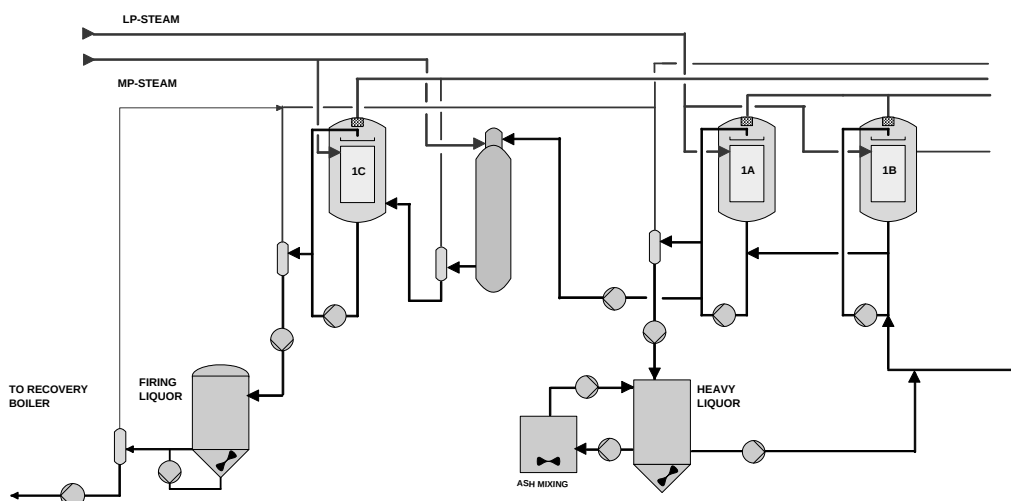
- carryover kasvaa
- likaantumisriski kasvaa
- tuhkakierto kasvaa
- pisaran lentorata pitenee, pisarat seinälle

Kuvassa 5. on esitetty erään polttoliipeän viskositeetti, 300 cP, kuiva-aineen ja lämpötilan funktiona sekä optimi ruiskutus ikkuna (varjostettu alue).



Kuva 5. Polttoliipeän optimi ruiskutus olosuhteet eräälle lipeälle. KP = lipeän kiehumispiste.

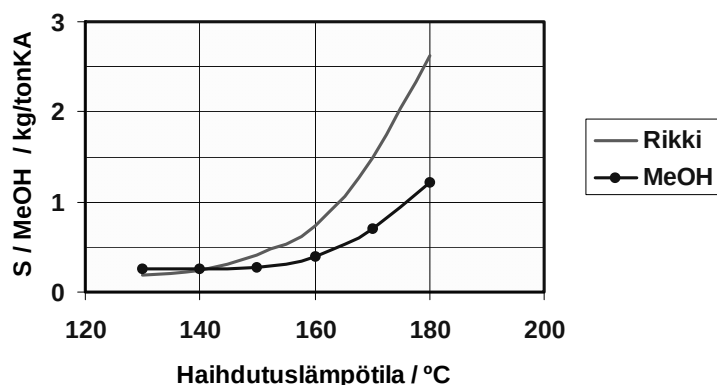
Kuvaajan mukaan maksimi KA ruiskulle on 80%. Ajettaessa lipeää esim. 82 %:n pitoisuudessa, lämpötilan tulisi olla yli 145 °C ja carryover lisääntyisi. Kun energiatehokkuuden parantamiseksi polttoliipeän väkevyyttä halutaan nostaa, voidaan lipeä lämpökäsitellä 175 – 195 °C:n lämpötilassa, pitoaika 15 – 30 min. Tällöin viskositeetti laskee ja lipeän väkevyyttä optimi ikkunassa voidaan nostaa 2 – 5 %-yksikköä. Lämpökäsittely suoritetaan konsentraattorissa 170 – 180 °C: lämpötilassa. Tehokkain viskositeetin lasku saadaan erillisessä LHT reaktorissa 190 – 195 °C:n lämpötilassa, kuva 6.



Kuva 6. Lipeän lämpökäsittely LHT-reaktorissa.

5. Rikin ja metanolin vapautuminen korkean kuiva-aineen haihduttimessa

Kun lipeä haihdutetaan yli 160 °C:n lämpötiloissa osa lipeän polysakkariideista hajoaa ja sen tuloksena syntyy metanolia ja TRS-yhdisteitä.



Kuva 7. Metanolin ja TRS-rikin vapautuminen lipeän lämpötilan funktiona.

Korkean kuiva-aineen konsentraattorista (160 – 180 °C) poistuva sekundäärihöyry sisältää huomattavasti em. yhdisteitä. Tämän vuoksi sekundäärihöyry voidaan lauhduttaa esim. kuvan 4 mukaisesti vaiheen 1B omassa, segregoinnilla varustetussa lamellipaketissa. Tällöin metanoli ja TRS-yhdisteet saadaan johdettua muun likaislauhteen joukkoon ja edelleen stripperiin.

6. Rakennemateriaalien valinta

Korkeisiin kuiva-aineisiin haihdutettaessa lipeän alkalitaso (NaOH + Na₂S) nousee voimakkaasti ja korroosioriski kasvaa. Erityisesti jännityskorroosiota saattaa esiintyä ruostumattomissateräksissä (AISI304/316), yleiskorroosion vaikutus on yleensä vähäisempi. Korkean kuiva-aineen haihduttimia on ollut käytössä jo lähes 10 vuotta, tänä aikana vaurioita on ollut mm:

- jännityskorroosiosta
 - AISI316 jo 135 °C:n lämpötiloissa, myös höyrykanavissa
 - AISI304 lämpötila > 160 °C ja korkea alkali
- yleiskorroosio/eroosio polttoliipeälinjoissa ja paisunta-astioissa
- korkea alkalitaso suurin riski

Duplex teräksissä, 2205 ja SAF2304, ei ole toistaiseksi havaittu jännityskorroosiota ja yleiskorroosiokin on yleensä hyvin vähäistä.

Nykyisin haihduttimen rakennemateriaaliksi valitaan pääsääntöisesti (tarkistettava EA ja NaOH / Na₂S):

- Kun KA < 75 % ja lämpötila < 140 °C
 - AISI 304 / 1.4301
- Kun KA >> 75 % JA / TAI lämpötila >> 140 °C
 - 2205 / SAF2304
- Hajukaasujärjestelmät
 - AISI 316 / 1.4436

7. Yhteenveto ja tulevaisuuden näkymät

Korkean kuiva-aineen haihduttimia, HD haihduttimia, on ollut käytössä jo lähes 10 vuotta, tällä hetkellä korkein polttolipeän KA on 85 %. Uuden tekniikan käyttöönotossa on aina pienempiä tai suurempia yllätyksiä. Merkittävin "yllätys" aiheutui materiaalivalinnoista, joitain korkean kuiva-aineen yksiköitä valmistettiin AISI316:sta. Teräs osoittautui sopimattomaksi: yleiskorroosio oli nopeaa ja useita jännityskorroosio vaurioita esiintyi, onneksi ilman henkilövahinkoja. Myös uusien keittoprosessien lipeän korkea viskositeetti on joissain tapauksissa pienentänyt polttolipeän ruiskutus ikkunaa.

Kokemuksista voidaan todeta:

- polttolipeän viskositeetti on erittäin merkittävä soodakattilan kannalta
=> lämpökäsittelyn tarve
- paineistettu polttolipeäsäiliö tarvitaan kun KA >> 75 %
- konsentraattorien kuorma (kg höyry / m²/ h) mitoitettava matalaksi
=> 1-vaiheiden pinta-ala tyypillisesti 1 / 3 koko haihduttimen pinnasta
=> höyry jaettava eri 1-yksiköihin KA:n perusteella
=> likaantuminen ei nopeudu merkittävästi
- yksiköiden pesut tehtävä huolellisesti (pesun "hyvyyden" seuranta)
- vahva- ja polttolipeäsäiliö yhdistelmä mahdollistaa soodakattilan keskeytymättömän käytön myös pesujen aikana
- HD yksiköiden sekundäärihöyry lauhteiden käsittely huomioitava suunnittelussa
- rakennemateriaalit valittava huolellisesti
=> alkalitason hallinta

Tulevaisuudessa sellutehtailta vaaditaan yhä korkeampaa energiatehokkuutta ja polttolipeän väkevyys nousee yli 90 %:n. Lamelli pilot-haihduttimella on lipeää väkevöity yli 92 %:n ja lipeää on myös poltettu soodakattilassa. Eli valmiudet yli 90 %:n väkevyisen polttolipeän tuottamiseen ovat jo olemassa, kehitystyötä tarvitaan vielä lipeän poltossa.

Viite

1. Chemical Pulping 6B, Fapet Oy, 1999, s. B107

**REPORT FROM THE SWEDISH-NORWEGIAN
RECOVERY BOILER COMMITTEE**

Mikael Ahlroth, SNRBC

Sodahuskommittén – Ruotsalaisnorjalainen Soodakattilakomitea

Vuosikatsaus 2004

Mikael Ahlroth
Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitean sihteeri
Sähköposti: mikael.ahlroth@af.se

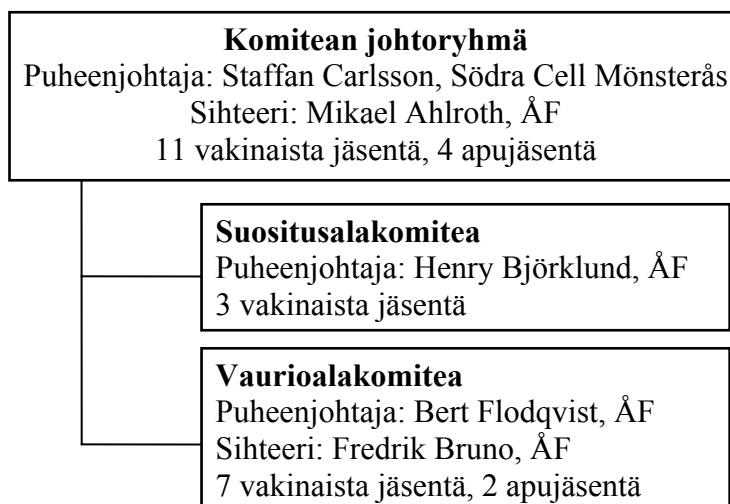
Johdanto

Ruotsalaisnorjalaisen soodakattilakomitean vuosikatsaus sisältää tietoa komitean organisaatiosta, komitean jäsenten kattiloista, vauriokatsauksen sekä tietoa komitean uusista suosituksista.

Ruotsalaisnorjalainen Soodakattilakomitea

Ruotsalaisnorjalainen Soodakattilakomitea edustaa 23 sellutehdasta Ruotsissa ja kaksi Norjassa. Jäsenillämme on yhteensä 33 soodakattilaa, joista kaksi Norjassa. Norjalainen Borregaard, jolla on vanicellin hävityskattila Sarpsborgissa, on myös komitean jäsen. Muita jäseninä ovat kaksi katsastusyhtiötä, kaksi laitetoimittajaa, Ruotsin Paperintyöntekijöiden liitto sekä Ruotsin valtiollinen työturvallisuusviranomainen. Komitean toiminta rahoitetaan jäsenmaksuilla. Jokainen tehdasjäsen maksaa 20 äyriä per tonnia luvanvaraista selluntuotantoa. Laitetoimittajat maksavat tehdasjäsenten keskiarvoa vastaavan summan.

Komitea on aatteellinen yhdistys jonka päämiehenä toimii ÅF:n Tutkimussäätiö ÅForsk. Komitealla on kaksi vakinaista alakomiteaa: Vaurioalakomitea, joka selvittää jäsenten ilmoittamat vauriot sekä Suositusalakomitea, joka laatii suosituksia soodakattiloiden käytöstä ja laitteistuksesta. ÅF-Celpap hoitaa komitean jokapäiväistä toimintaa. Komitean organisaation on seuraavanlainen, Kuva 1:



Kuva 1 Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitean organisaation

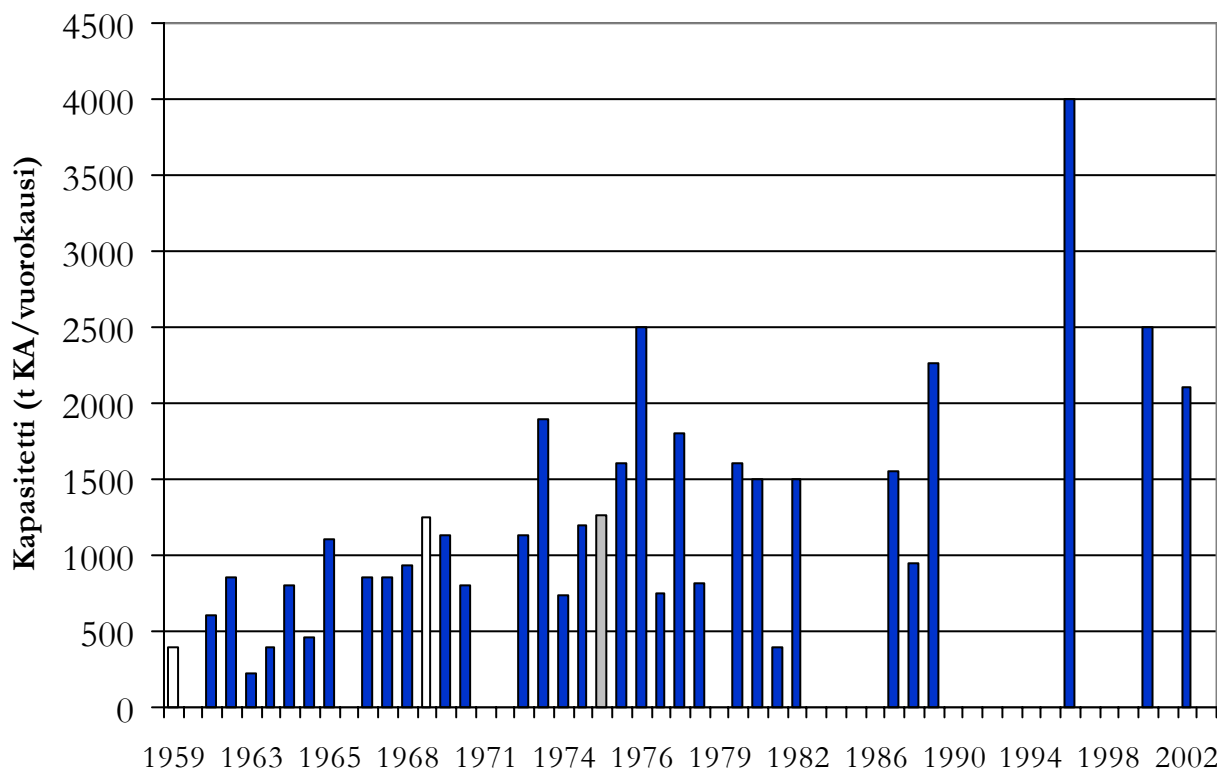
Ruotsalaisnorjalainen Soodakattilakomitea perustettiin 1965 nimellä ”Nödnedelningskommittén”. Perustamisajankohtana pääpaino oli suositusten laatiminen sula-vesiräjähdyksen ennalta ehkäisemiseen. Myöhemmin komitean toiminta laajeni muihin soodakattilan käyttöä ja turvallisuutta liittyviin asioihin ja nimi muutettiin ”Sodahuskommittén”:iksi. Turvallisuus on tänäkin päivänä komitean esisijainen prioriteetti.

Komitean toimintakuvaan kuluu seuraavat momentit:

- Soodakattilaprosessin tietämyksen lisääminen ja syventäminen.
- Ympäristön ja työympäristön parantaminen
- Tutkia ja raportoida jäsenten soodakattilavaurioita
- Laatia suosituksia soodakattilan, oheislaitteiston ja soodakattilarakennuksen rakenteesta ja käytöstä.
- Myötävaikuttaa soodakattilateknologian kehitykseen.

Jäsenten kattilakanta

Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitean tehdasjäsenillä on yhteensä 33 soodakattilaa. Kattiloiden ikä- ja kapasiteettijakauma on näytetty Kuva 2:ssa.



Kuva 2. Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitean jäsenten kattilakanta.

Kuten kuvasta näkyy, kattilakanta Ruotsissa ja Norjassa on melko iäkäs. Keskivertokattila (kuvassa harmaa pylväs) on noin 29 vuotta vanha. Myöskin keskivertokattilakoko on suhteellisen pieni, 1257 t KA/vuorokaudessa. Tosin Stora Enso Skoghallin uuden kattilan myötä, Kuva 3, Ruotsin vanhin kattila sekä toinen yli 30 vuotta vanha kattila siirtyvät historian (kuvassa näkyvät valkoiset pylväät).

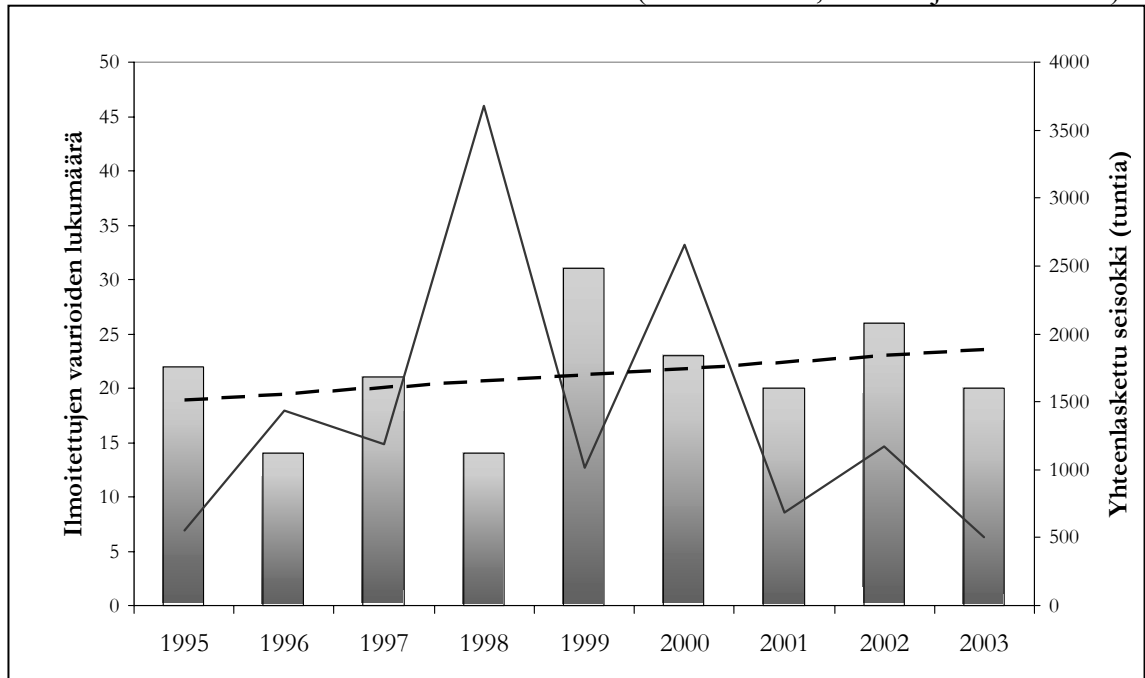


Kuva 3. Ruotsin uusiin soodakattila, Skoghall Vänern järven pohjoisrannalla. (Kuva Akerkvaerner Oyj:n luvalla.)

Skoghallin soodakattila tulee saamaan saman luokan höyryarvot kuin Wisaförestin uusi kattila (höyrypaine yli 100 bar, tulistus yli 500°C), tosin koko on ”vain” 2200 t KA/vuorokaudessa.

Vauriot 2003

Vuonna 2003 komitealle ilmoitettiin 20 vauriota (katso Kuva 4, Kuva 5 ja Taulukko 1).

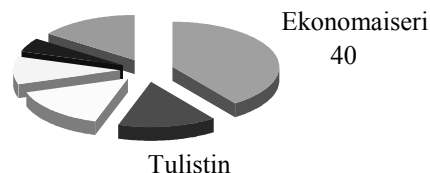


Kuva 4. Ilmoitettujen vaurioiden lukumäärä ja vuosiseisokki 1995-2003.

Taulukko 1. Vuonna 2003 ilmoitetut vauriot

Numero	Vauriotyyppi	Seisokki (tuntia)
03-01	Ekonomaiservuoto	37
03-02	Ekonomaiservuoto	33
03-03	Ekonomaiservuoto	18
03-04	Tulistinvuoto ja pikatyhjennys	74
03-05	Vuoto keittoputkistossa	70
03-06	Ekonomaiservuoto	58
03-07	Ekonomaiservuoto	31
03-08	Ekonomaiservuoto	39
03-09	Tulistinvuoto	(Vuosihuolto)
03-10	Vuoto seinäputkessa nokan yläpuolella	(Vuosihuolto)
03-11	Sulavuoto	-
03-12	Vuoto keittoputkistossa	32
03-13	Ekonomaiservuoto	30
03-14	Ekonomaiservuoto	40
03-15	Tulistinvuoto	45
03-16	Vuoto seinäputkessa	(Vuosihuolto)
03-17	Höyryvuoto nuohoimessa	-
03-18	Nuohojen sisäputken laipan re- peäminen	-
03-19	Keittoputkiston putkissa seinän ohenemista	(Vuosihuolto)
03-20	Mustaliipeän vaahtoutumista ja kaasuräjähdy	(Vuosihuolto)

Kattilakannan ollessa niin ikääntynyt, ei ole yllätys, että ekonomaiserivauriot ovat niin yleistä. Samalla voidaan todeta että vaurioiden määrä on lievässä nousussa (Kuva 4), mutta vaurioiden aiheuttama vuotuinen yhteenlaskettu seisokki on taas laskussa. Vielä on liian aikaista sanoa, onko tämä seisokkiajan lyheneminen tehokkaimpien korjausmenetelmien ansiota. On myöskin mahdollista että tarkastusmenetelmien paraneminen johtaa siihen, että vauriot löydetään aikaisemmassa vaiheessa, jolloin mitään suurta vauriota ei pääse tapahtumaan.



Kuva 5. Vuoden 2003 vauriot osa-alueittain.

Vuoden 2003 vaurioista kaksi vauriota olivat tavanomaista vakavampia. Näistä ensimmäinen, Vaurio 03-10, sai alkunsa kun soodakattilaa ajettiin alas vuosihuoltoa varten. Ennen vesipesua kattila tarkastettiin visualisesti jolloin huomattiin että nokan alapuolella kattilan seinällä valui vettä alas keon päälle pieneen lätäkköön. Nokasta tippui ”sade-pisaroita” lätäkköön. Kattilarakennus evakuoitiin 15:sta tunniksi ennen jatkotoimenpiteitä.

Vuotokohta oli putkessa nokan yläosassa, vanhan harjateräksen kohdalla (Kuva 6). Vuotokohdan pinta ala oli noin kaksi neliösenttimetriä. Kattilaa korjattiin noin kymmenen vuotta sitten, jolloin harjaterästä hiottiin. Luultavasti putki vaurioitui tämän yhteydessä. Tämä seinänosa tarkastettiin uudestaan, jolloin löydettiin useita muita särön alkua harjateräksen kohdalla. Koko harjateräs poistettiin ennaltaehkäisevänä toimenpiteenä.



Kuva 6 Vuotokohta seinäputkessa harjateräksen kohdalla nokan yläosassa.

Toinen vakava vaurio viime vuonna oli vaurio 03-20. Tämäkin vaurio sattui vuosihuollon yhteydessä. Mustalipeäsäiliöistä sekoittajat olivat olleet pysäytettyinä tiivistysveden puutteen vuoksi. Mustalipeäsäiliön ja sekoitussäiliön välinen putkiyhteys oli myöskin poikki. Sekoitussäiliön sisällä oli kaksi miestä suorittamassa huoltotyötä.

Vesijohto oli saatu taas kuntoon ja koko tapahtumasarja sai alkunsa kuin mustalipeäsäiliöiden sekoittajat käynnistettiin uudelleen. Pienellä viiveellä alkoi mustalipeän voimakas vaahtoutuminen. Kattilan ruiskutasolla olleet kaasunilmaisimet antoivat kaasuhälytyksen. Sekoitussäiliön sisällä olleet miehet haistoivat kaasun ja poistuivat kattilarakennuksesta viipymättä. Pian tämän jälkeen kuultiin pieni räjähdys kattilahuoneessa. Räjähdys oli luultavasti sattunut sekoitussäiliön läheisyydessä, toisin mitään laitevauriota ei löydetty.

Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitea katsoo tämä tapahtumaketjun vakavaksi asiaksi. Komitean toimesta on aloitettu tutkimusprojekti selvittämään mitä mustalipeäsä tapahtuu sen ollessa sekoittamaton muutaman vuorokauden ajan.

Taulukko 2. Vuoden 2004 ilmoitetut vauriot (tammikuu-syyskuu)

Numero	Vauriotyyppi	Seisokki (tuntia)
04-01	Korkea tiheys liuotussäiliössä	-
04-02	Ekonomaiserivuoto	21
04-03	Ekonomaiserivuoto	45
04-04	Sulavuoto	4,5 päivää
04-05	Sulavuoto	29

Uudet suositukset

Komitean perustamisesta lähtien, suositusten laatiminen on ollut komitean päätoimiala. Tänä vuonna käytämme yli 75 000 euroa ja huomattavan määrän vapaaehtoista työtä jäsenten taholta uusien suositusten laatimiseen ja vanhojen päivittämiseen.

Suosituksia on jaettu kuuteen eri osa-alueeseen:

- A. Ammattitermit ja käsitteet
- B. Rakenne ja laitteet
- C. Käyttö ja käyttöhäiriöt
- D. Tarkastus ja huolto
- E. Koulutus
- F. Turvamääräykset

Taulukko 3. Tänä ja viime vuonna on julkaistu yksitoista suositusta:

- A3** Ruotsalais- Norjalaisen Soodakattilakomitean yleiset ehdot
- B1** Soodakattilan rakenne ja laitteet
- B5** Soodakattilarakennuksen turvalaitteet ja turvajärjestelyt
- B8** Laitteet soodakattilan pikasulkua ja pikatyhjennystä varten
- B9** Soodakattilan nuohomet
- B13** Laitteet ja turvajärjestelmät öljyn ja kaasun polttamiseen soodakattilassa
- B16** Laitteet ja turvajärjestelmät polttamisen soodakattilassa
- C1** Kriittiset tapaukset ja käyttöhäiriöt soodakattilassa
- C8** Toimenpiteet veden tunkeuduttua kattilan tulipesään
- C9** Hävityspoltaminen
- E1** Suositus soodakattilakäyttäjän koulutuksesta ja sertifiointista

Taulukko 4. Seuraavat suositukset ovat työn alla:

- D3 Putkimateriaalin paksuussuositus

Ruotsinkieliset suositukset ovat jäsenten saatavina maksutta. Suositukset ovat myöskin myytävänä ulkopuoliselle taholle.

Koulutus

Ruotsissa SUM (Skogsindustrins Utbildning Markaryd) vastaa soodakattiloiden käyttäjien koulutuksesta yhteistyössä Soodakattilakomitean kanssa. Soodakattilakäyttäjä suorittaa ensin kahden vuoden pituisen sertifiointikoulutuksen. Yhteensä 675 soodakattilakäyttäjää on sertifioitu vuosina 1994 -2003. Sertifiointin jälkeen voi vielä suorittaa turvallisuuskurssin. SUM on viime vuoden aikana kehittänyt yhteistyössä laitetoimittajan kanssa uuden simulaattorikurssin. Kurssin tarkoituksena on parantaa soodakattilakäyttäjän turvallisuusajattelua ja auttaa käyttäjää reagoimaan oikein vakavan käyttöhäiriön sattuessa. Noin kaksikymmentä käyttöhäiriötä on mallinnettu. Kurssin pääsyvaatimuksena on suoritettu sertifiointikoulutus sekä turvallisuuskurssi.

Itse simulaattori koostuu valvomosta, jossa kaksi käyttäjää voi harjoitella, sekä tarkkailuhuoneesta, jossa kaksi käyttäjää tarkkailee simulointiskenaariota. Simulaattorissa käytetty kattilamalli on yleinen kattilamalli, ei siis minkään tehtaan mallinnettu kattila. Normaalisti yhteen koulutusryhmään kuuluu kaksi paria käyttäjiä jotka harjoittelevat vuorotellen simulaattorissa ja tarkkailijoina. Lopuksi pidetään yhteinen palaveri jossa käydään läpi molemmat simulaatiot. Simulaattorikurssi on ollut koekäytössä viime vuodesta lähtien ja ensimmäinen virallinen kurssi tullaan pitämään tämän syksyn aikana.

Tutkimustoiminta

Perinteisesti Ruotsalaisnorjalaisen soodakattilakomitean tutkimustoiminta on ollut lähes olematonta. Tänä ja viime vuonna on komitean aloitteesta aloitettu kolme pienimuotoista tutkimusprojektia:

- ❑ Käytännön kokemuksia pohjaputkien suojaamisesta keraamisten levyjen avulla kun kattilaa ajetaan ylös vuosihuollon jälkeen. Projekti sai alkunsa kun tehdasjäsenille lähetettiin kyselylomake mitä materiaalia kyseinen tehdas käytti pohjaputkien suojaksi. Vastaukset vaihtelivat puunhalkojen ja keraamisten massojen ja levyjen välillä. Komitea haluaa selvittää onko keraamisten levyjen käyttö tarpeellista ja tarvittaessa laatia siitä suosituksen.
- ❑ Selvitys mustalipeän vaahtoutumisesta ja mahdollisesta kaasunkehityksestä mustalipeäsäiliössä sekoittajan käynnistyessä seisokin jälkeen. Viitaten vaurioon 03-10, komitea haluaa selvittää perin pohjin syy-yhteyden mustalipeän vaahtoutumisen, kaasunkehityksen ja mahdollisen räjähdysvaaran välillä.
- ❑ Ekonomaiserivahingot ja miten ne voidaan ehkäistä. Kuten vauriotaulukosta käy ilmi, niin ekonomaiserit ovat suurin yksittäinen vauriokohde komitean tehdasjäsenten kattiloissa. Projektin tarkoituksena on koota kaikki saatavilla oleva tieto ekonomaiserivaurioista Pohjoismaista sekä Yhdysvalloista ja muokata ne tehdasjäsenille käyttökelpoiseen muotoon.

**SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA II –
TEKES- PROJEKTIN ESITTELY;
TAUSTOJA JA TAVOITTEITA**

*Keijo Salmenoja, työryhmän PJ
Esa Vakkilainen, projektin koordinaattori*



Soodakattilan materiaalit tulevaisuudessa

SoTu2-Projekti



Esa Vakkilainen

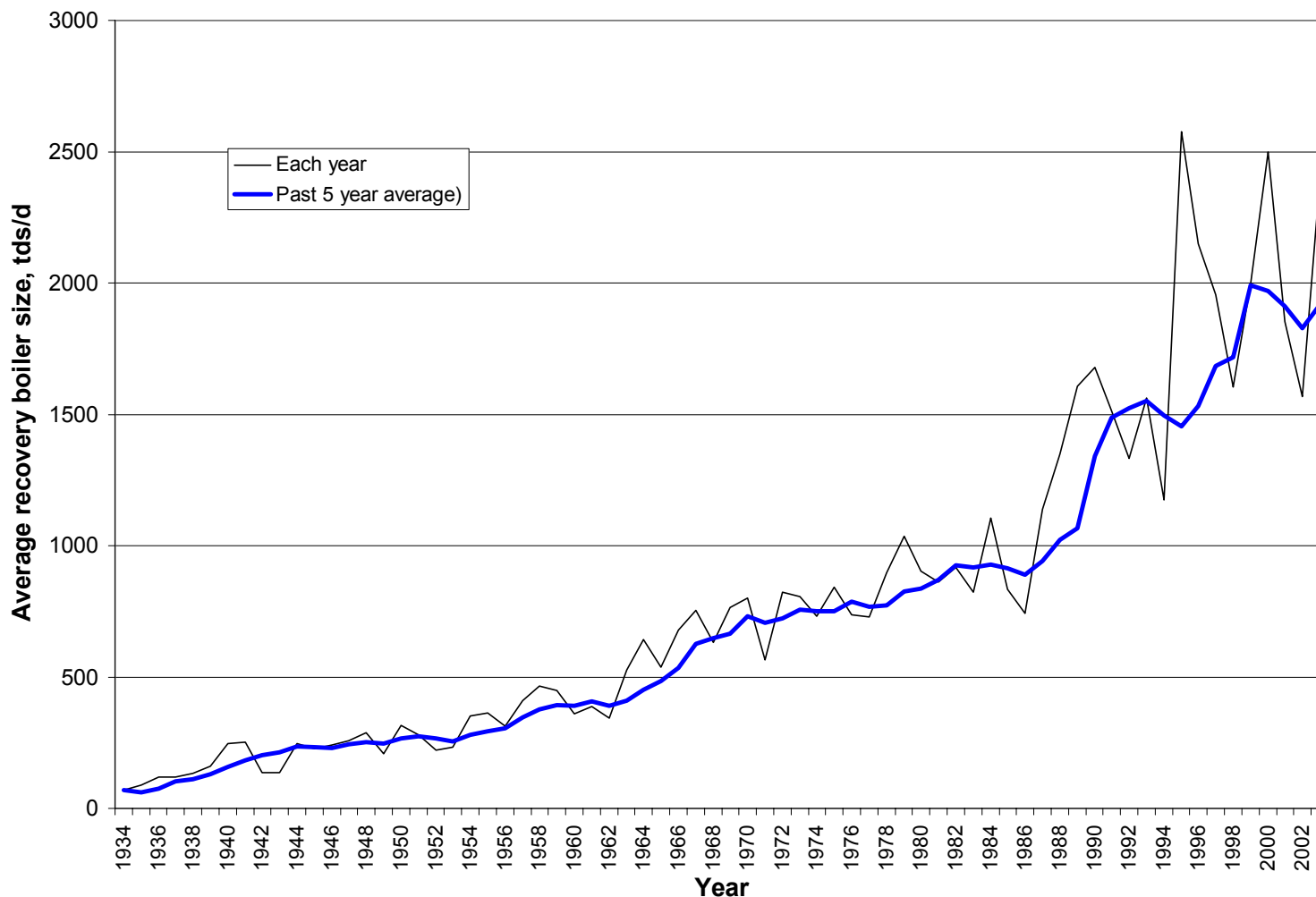
Keijo Salmenoja

SoTu2 – Taustaa

- Soodakattilan koko kasvaa
- Mustalipeän kuiva-aine nousee
- Isoissa ja uusissa yksiköissä korkea tuorehöyryn lämpötila
- Korkea lämpötila vaatii korkeaa painetta

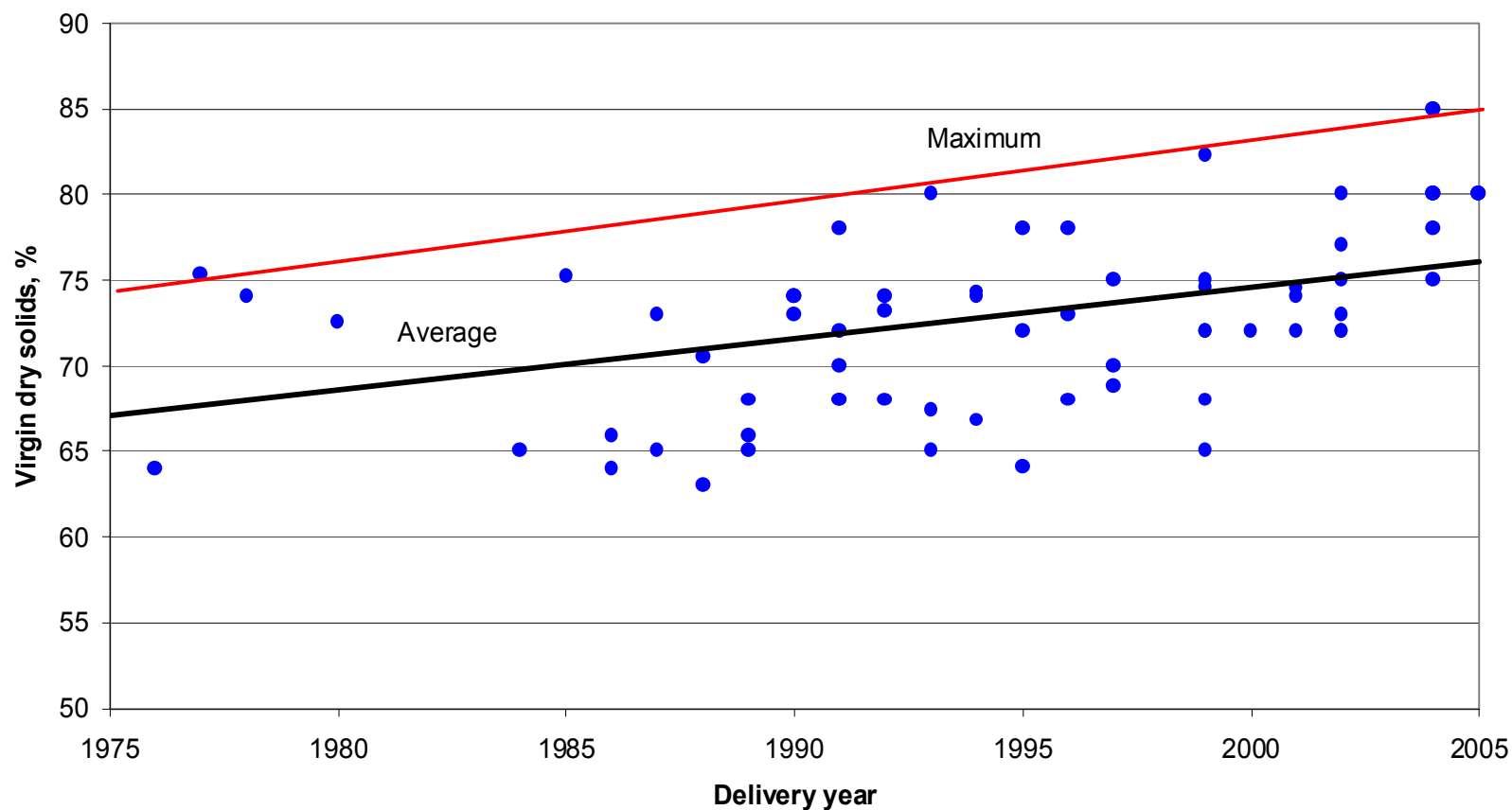
SoTu2 – Taustaa

Soodakattilan koko kasvaa 4% vuodessa



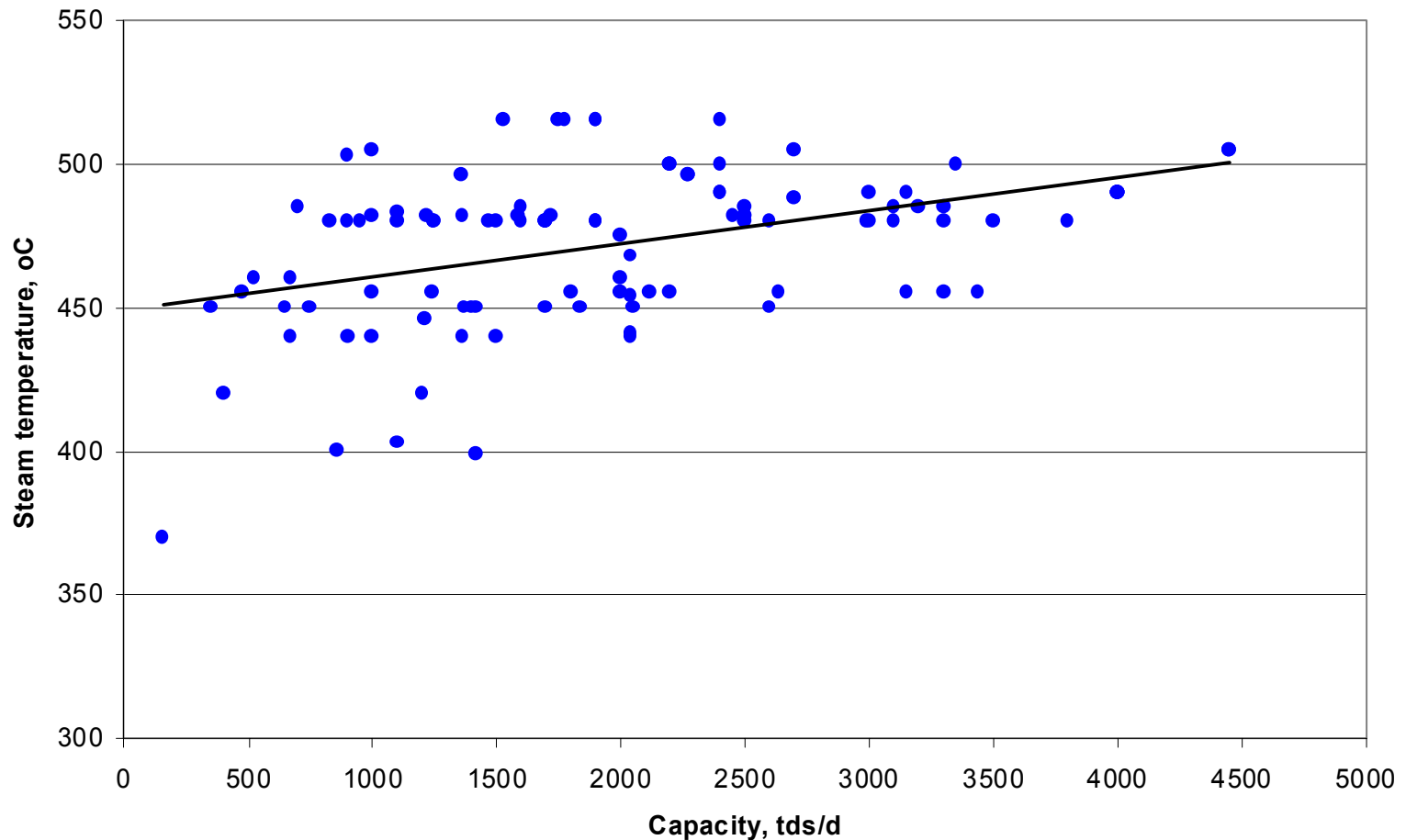
SoTu2 – Taustaa

Mustalipeän kuiva-aine nousee



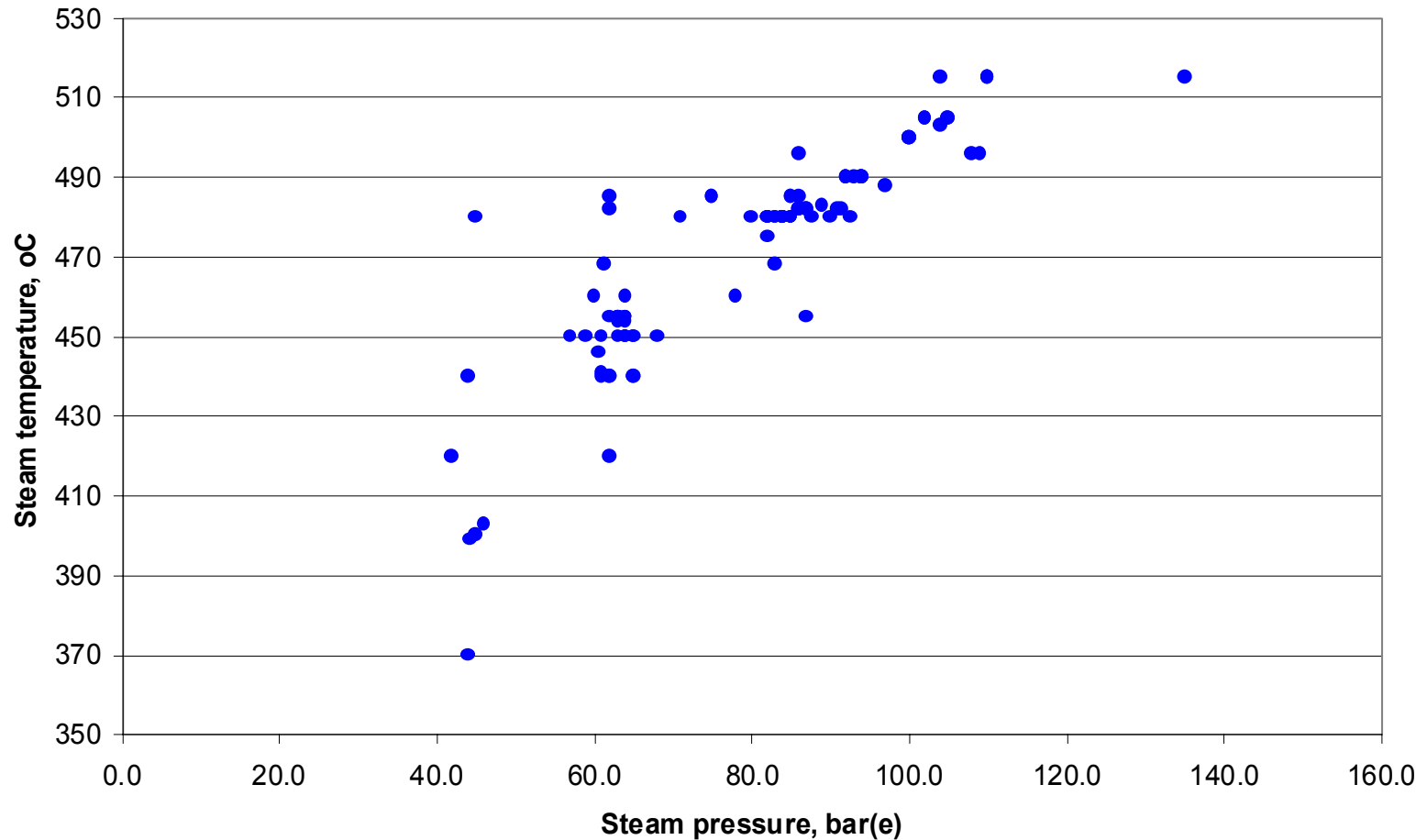
SoTu2 – Taustaa

Isoissa yksiköissä korkea höyryn lämpötila



SoTu2 – Taustaa

Korkea paine vastaa korkeaa lämpötilaa



SoTu2 - Tavoitteet

- Rakennusasteen nosto, jolloin saadaan lisäsähköä soodakattiloista
- Turvallisen materiaalisuosituksen kehittäminen uusiin ja käytössä oleviin soodakattiloihin
- Soodakattilan vesikemian erityispiirteiden ratkaisu niin, että vaurioilta voidaan jatkossa välttyä
- Epäpuhtauskemia lipeäkierrossa hallintaan poistojen avulla
- Olemassa olevat käyttökokemukset hyödynnettävä alussa (esim. Japani)

SoTu2 - Keinot

- Kirjallisuustutkimukset ja tavoitteiden täsmennykset
- Laboratoriokokeet
- Kenttäkokeet
- Käyttötekniikoiden kehittäminen
- Projekti jaetaan pieniin osakokonaisuuksiin projektin hallitsemiseksi

SoTu2 - Tehtäväalueet

- Epäpuhtauskemia
- Tulistinkorroosio ja materiaalivalinta
- Tulipesäkorroosio ja materiaalivalinta
- Vesi-höyrykierron vaatimukset
- Koordinointi

SoTu2 – Tehtäväalueet

Epäpuhtauskemia

- Lipeäkierron eri aineosien vaikutus soodakattilan materiaalivalintaan ja käytettävyyteen
- Erityinen painopistealue on vierasaineet
- Näitä lipeäkiertoon rikastuvia epäpuhtauksia, joiden tutkimus on erityisen tärkeää, ovat kalium ja kloori
- On perustellusti esitetty, että riittävän matalilla kloorin ja kaliumin epäpuhtaustasoilla soodakattiloissa voidaan käyttää samoja rakennearvoja kuin perinteisissä voimalaitoskattiloissa, kun nykyisin käytettävissä olevat materiaalivaihtoehdot osataan hyödyntää

SoTu2 – Tehtäväalueet

Tulistinkorroosio

- Soodakattilan korroosiossa on avainasemassa mustalipeän sisältämät epäpuhtaudet kuten kalium ja kloori, sekä myös rikki (sulfiditeetti)
- Korkean sulfiditeetin vaikutuksesta polysulfidipitoisuudet kohoavat lämmönsiirtopinnoilla, tulipesän aukoissa, tulistimissa ja kattilan pohjalla
- Kloorin, kaliumin ja polysulfidien vaikutuksesta suolojen sulamislämpötilat voivat alentua niin paljon, että suolasulia voi esiintyä nykyistä runsaammin lämmönsiirtopinnoilla, kun pintojen lämpötila nousee tavoiteltaessa korkeampia rakennusasteita

SoTu2 – Tehtäväalueet

Tulipesäkorroosio

- Kattilan rakennepaineen noustessa 84 bar:sta 160 bar:iin kattilaveden lämpötila nousee vastaavasti 310 °C:sta 360 °C:een
- Säteilylämmönsiirron vaikutuksesta voi tulipesän seinämän putken lämpötila kohota paikallisesti, jolloin kriittinen lämpövuoto ylittyy
- Perinteisesti käytetty seinämateriaali AISI 304L ei enää välttämättä kestä kohonneita höyrynarvoja
- Vauriomekanismeja
 - *pelkistävä korroosio rikkiyhdisteistä*
 - *vesipesu*
 - *terminen väsyminen*

SoTu2 – Tehtäväalueet

Vesi/höyrykierto

- Soodakattiloiden lauhteiden palautus on tyypillisesti 70%
- Palautetut lauhteet korkeassa lämpötilassa, epäpuhtaita ja sisältävät kaasuja
- Täyssuolanpoistoa voidaan käyttää
- Suuresta lisävesiosuudesta aiheutuu myös tarve korkeampaan lisäveden laatuun
- Hydratsiinia korvaavia kemikaaleja markkinoilla runsaasti, joiden sopivuudesta korkeapaineisiin kattiloihin ei ole varmuutta
- Edellä olevasta on osoituksena lisääntyneet kattilavauriot korvaavia kemikaaleja käytettäessä - jo nykyisillä kattilapaineilla

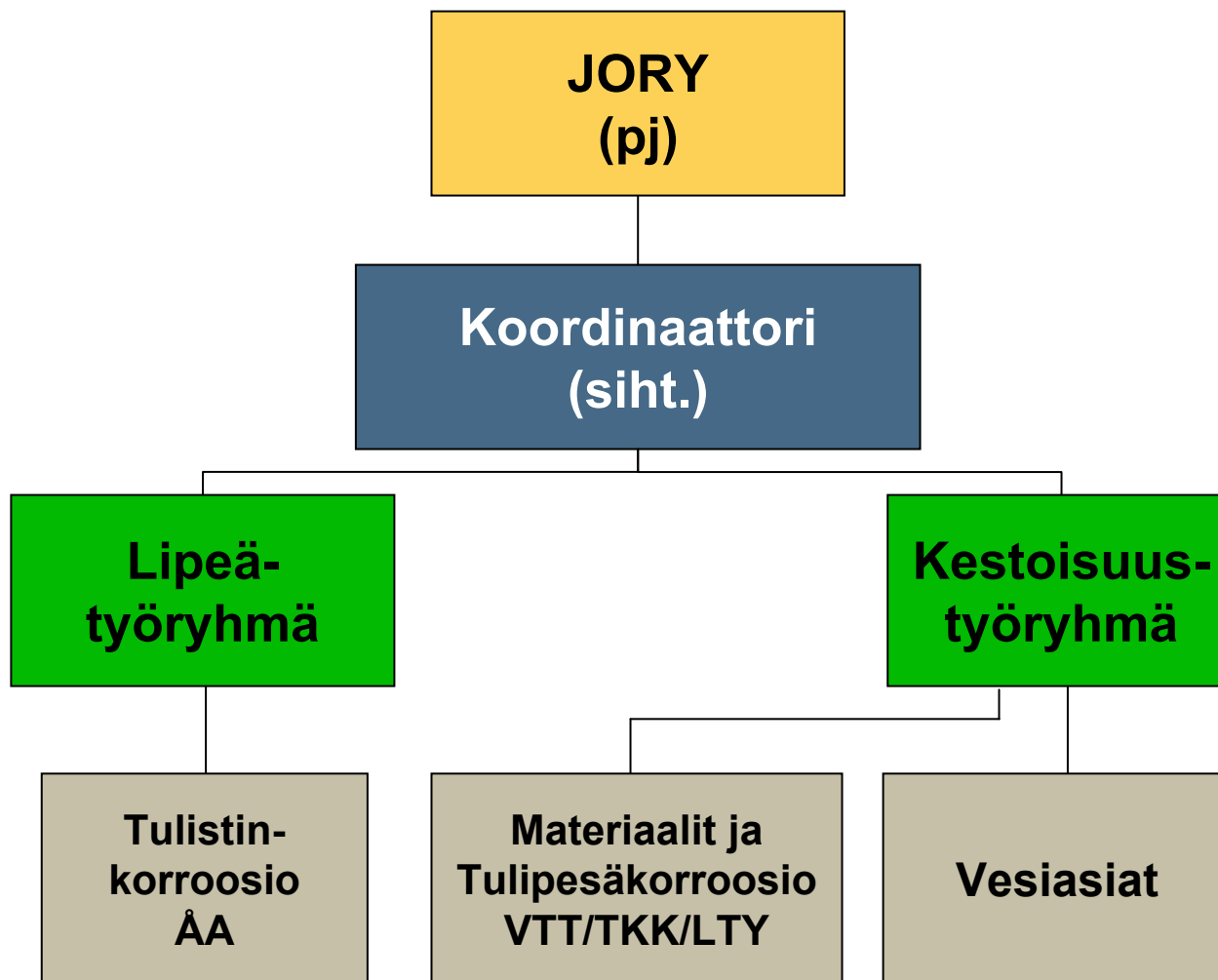
SoTu2 - Organisointi

- Perustetaan TEKES projekti, jolle haetaan rahoitusta
- Rahoituksen hakija on Suomen soodakattilayhdistys
- Rahoituksen hakija vastaa kokonaisuudesta ja rahoituksen ohjauksesta (laskuttaa muita rahoittajia suunnitelmansa mukaan)
- Suomen Soodakattilayhdistys raportoi TEKES:lle projektin etenemisestä ja tuloksista ja tekee kustannustilityksen
- Projektin vastuullinen johtaja on soodakattilayhdistyksen hallituksen puheenjohtaja
- Soodakattilayhdistys on yksi rahoittaja johtoryhmässä

SoTu2 - Koordinointi

- Projektille perustetaan johtoryhmä, joka tekee projektin talouteen ja osakokonaisuuksiin liittyvät päätökset
- Projektin osaprojektien toimintaa koordinoidaan soodakattilayhdistyksen lipeätyöryhmässä ja kestoisuustyöryhmässä.
- Projekti pitää yhteyttä kansainvälisiin projekteihin, joissa tehdään tätä projektia hyödyntävää työtä
- Työssä noudatetaan projektin luottamuksellisuudesta sovittuja menettelytapoja

SoTu2 - Organisaatio



SoTu2 - Johtoryhmä

■ Keijo Salmenoja	Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma	(pj)
■ Lasse Koivisto	Andritz Oy, Varkaus	
■ Tor Lönnqvist	Sandvik Materials Technology, Helsinki	
■ Jukka Mikkonen	Stora Enso Oyj, Energia, Imatra	
■ Kalle Salmi	Kvaerner Power Oy, Tampere	
■ Matti Tikka	UPM-Kymmene Oyj, Kymi	(SKY ry)
■ Martti Korkiakoski	TEKES	

Äänivallattomat edustajat:

■ Esa Ruonala	Stora Enso Oyj, Veitsiluoto, Kemi	(LTR)
■ Reijo Hukkanen	Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulu	(KTR)
■ Esa Vakkilainen	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa	(siht.)

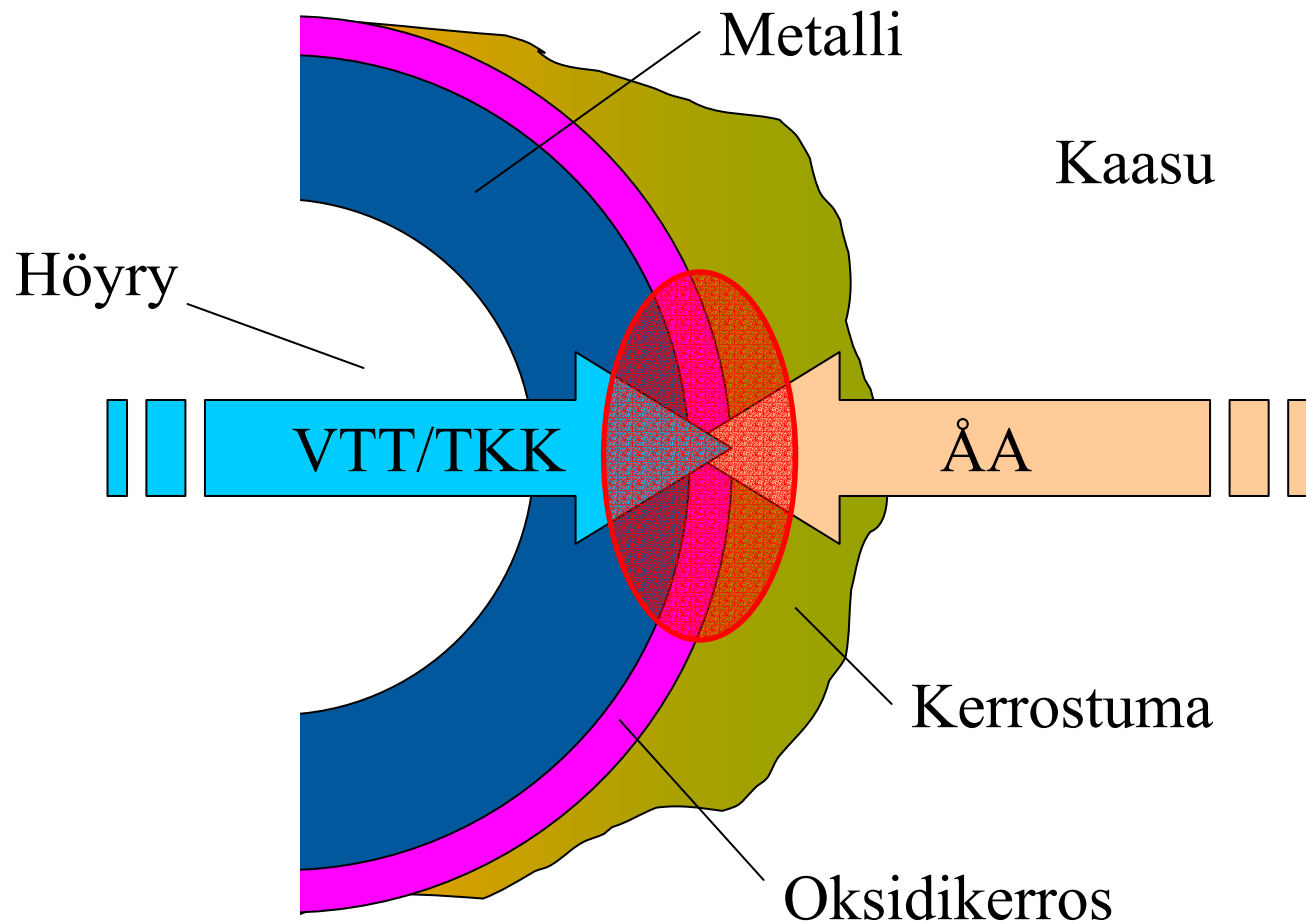
SoTu2 - JORY:n tehtävät

- Ohjata ja valvoa projektia teknisesti ja taloudellisesti
- Hyväksyä projektisuunnitelma ja valvoa sen toteutumista
- Vastata raportoinnista TEKES:lle
- Vastata projektin budjetista ja sen toteutumisesta

SoTu2 - Budjetti

Rahoitus	€	Menot	€
Andritz	55 000	Epäpuhtauskemia	40 000
Kvaerner Power	55 000	Tulistinkorroosio	280 000
Metsä-Botnia	55 000	Tulipesäkorroosio	165 000
Stora Enso	55 000	Vesi-höyrykierto	140 000
UPM-Kymmene	55 000	Muut	65 000
Sandvik Steel	55 000	Koordinointi	80 000
SKY ry	55 000		
Tekes 50 %	385 000		
Yhteensä	770 000	Yhteensä	770 000

SoTu2 - Yhteistyö/rajapinnat



SoTu2 – Käynnissä olevat/valmistuneet projektit

- Yhteenvedo suomalaisten soodakattiloiden kalium- ja klooritasoista (KCL)
- Tehdasnäytteet – suolojen analysointi (KCL/ÅA)
- Materiaalivaihtoehtojen valinta (VTT/TKK)
- Konventionaalisissa lieriökattiloissa käytetyt ajotavat (Boildec)
- Ioninvaihto lauhteenpoistossa (DI-työ, LTY, Stora-Enso)
- Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia (ÅA)
- Materiaalien sulfidoitumis- ja mustalipeäkokeet (VTT)
- Soodakattilan tulipesän alaosan korroosion kenttätutkimus (LTY)
- Kirjallisuusselvitys jännityskorroosiosta (VTT)

SoTu2 – Tulistinkorroosio

Valitut materiaalit korroosiokokeisiin

		Sandvik	KPOY	Andritz	Botnia	VTT	S-E	UPM	Esa
	AISI 347	★	★		★	★		★	★
2	Sanicro 28	★	★		★	★	★		
	Sanicro 36Mo	★				★	★	★	★
4	Sanicro 63	★	★	★	★	★	★		
1	Esshete 1250	★	★	★	★	★	★	★	★
3	HR11N		★	★	★	★	★	★	
5	T91		★	★				★	
6	10CrMo9-10 (T24)		★	★	★		★		
	AC 66			★					

SoTu2 – Tulipesäkorroosio

Valitut materiaalit korroosiokokeisiin

		Sandvik	KPOY	Andritz	Botnia	VTT	S-E	UPM	Esa
1	■ AISI 304L	★	★	★	★	★	★	★	★
	■ Sanicro 28	★	★			★	★		
4	■ Sanicro 36Mo	★	★			★	★	★	★
5	■ Sanicro 65	★	★	★	★	★	★		
2	■ Sanicro 38	★	★	★	★	★	★	★	★
	■ HR11N		★	★	★				★
3	■ Sandvik 4C54		★	★	★	★		★	★
	■ Sanicro 69		★			★	★		

SoTu2 - Testattavat materiaalit

Tulistimet:

1. **T24**
2. **T91**
3. **ESSHETE 1250**
4. **HR11N**
5. **SANICRO 28**
6. **SANICRO 63**

Tulipesä:

1. **AISI 304L**
2. **SANICRO 38**
3. **SANDVIK 4C54**
4. **SANICRO 36 Mo**
5. **SANICRO 65**

SoTu2 - Tutkimuksen kulku

Teoriasta - käytäntöön

Yhteenveto suomalaisten soodakattiloiden kalium- ja klooritasoista
Tehdasnäytteet – suolojen analysointi

Materiaalivaihtoehtojen valinta

**Konventionaalisissa
lieriökattiloissa käytetyt ajotavat**

**Kirjallisuusselvitys
jännityskorroosiosta**

**Ioninvaihto
lauhteenpoistossa**

**Materiaalien
sulfidoitumis- ja
mustaliipeäkokeet**

**Soodakattilan
savukaasupuolen
korroosiokemia**

**Soodakattilan tulipesän
alaosan korroosion
kenttätutkimus**

**Soodakattilan
tulistinkorroosion
kenttätutkimus**

**SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA II –
JÄÄHDYTYKSEEN JA TÄYSSUOLANPOISTOON PERUS-
TUVAN LAUHTEENPUHDISTUKSEN OPTIMOINTI**

Ari Mikkeli, diplomityön tekijä (LTY)

Jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustuva lauhteen puhdistus

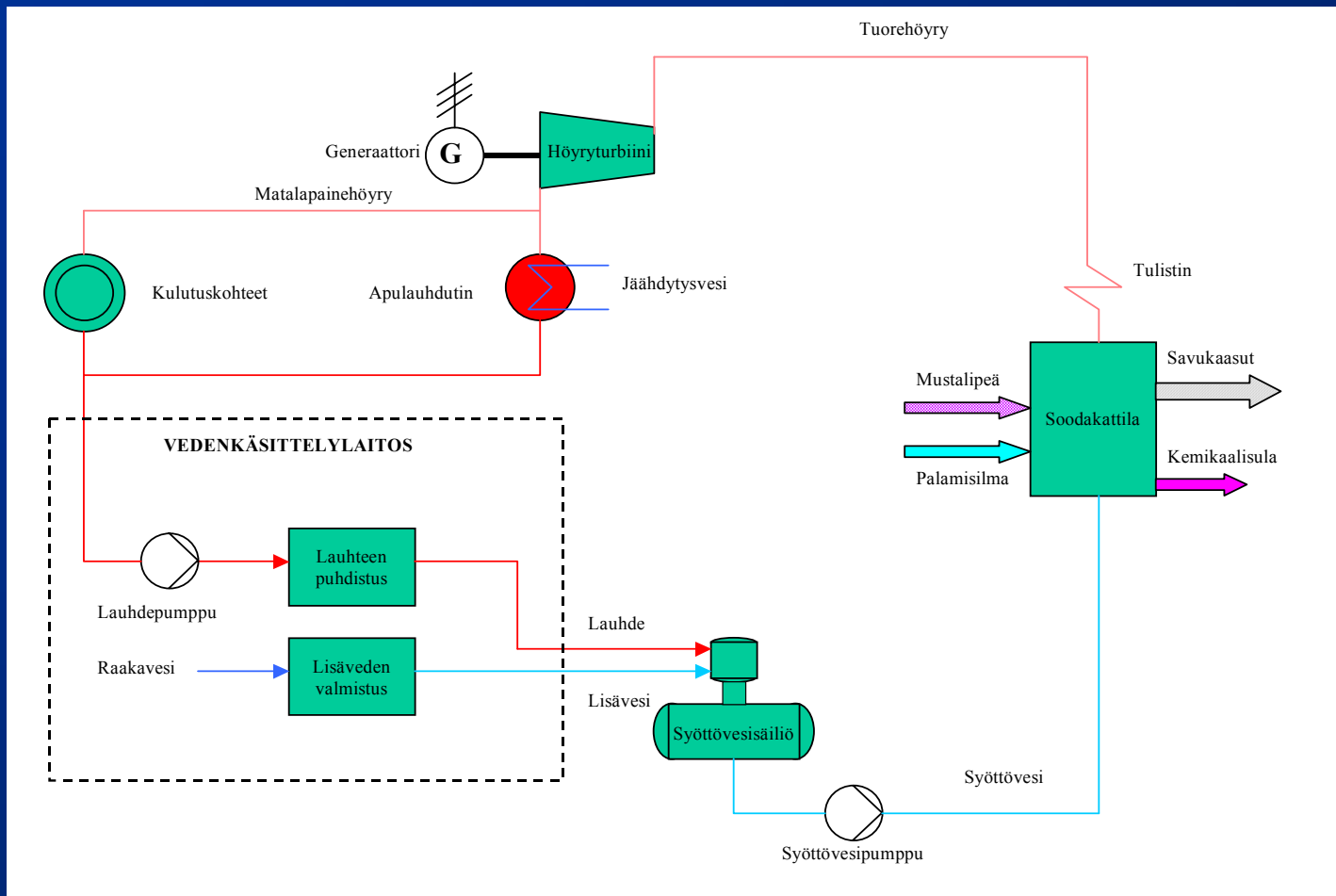
Ari Mikkela

14.10.2004

Diplomityön taustaa...

- ✓ Viime vuosina soodakattilaitoissa esiintynyt vakavia vaurioita
 - Lauhteenpuhdistuslaitoksilla otettu käyttöön täyssuolanpoistoon perustuvat menetelmät
- ✓ Laitoskoon ja käyttöpaineiden kasvaessa myös lauhteenpuhdistuksen optimoinnin tarve kasvaa
 - Ratkaisuilla merkittävä vaikutus laitosten investointikustannuksiin, energiatalouteen ja toimivuuteen

Soodakattilan vesihöyry-piiri



Diplomityön tavoitteet

- ✓ Tutkia ioninvaihtohartsien pitkäaikaista toiminnallista lämpötilakestävyyttä kirjallisuustutkimuksin ja kuormituskokein
- ✓ Optimoida eri kytkentävaihtoehdot lauhteenpuhdistuslaitokselle
- ✓ Selvittää veden jälkiannostelukemikaalien ja ulospuhalluksen epäpuhtauksien vaikutusta ioninvaihtohartsien vanhenemiseen
- ✓ Selvittää jatkuvan ulospuhallusveden takaisin kierrätyksen energiatalous

Ioninvaihtohartsien koeajot

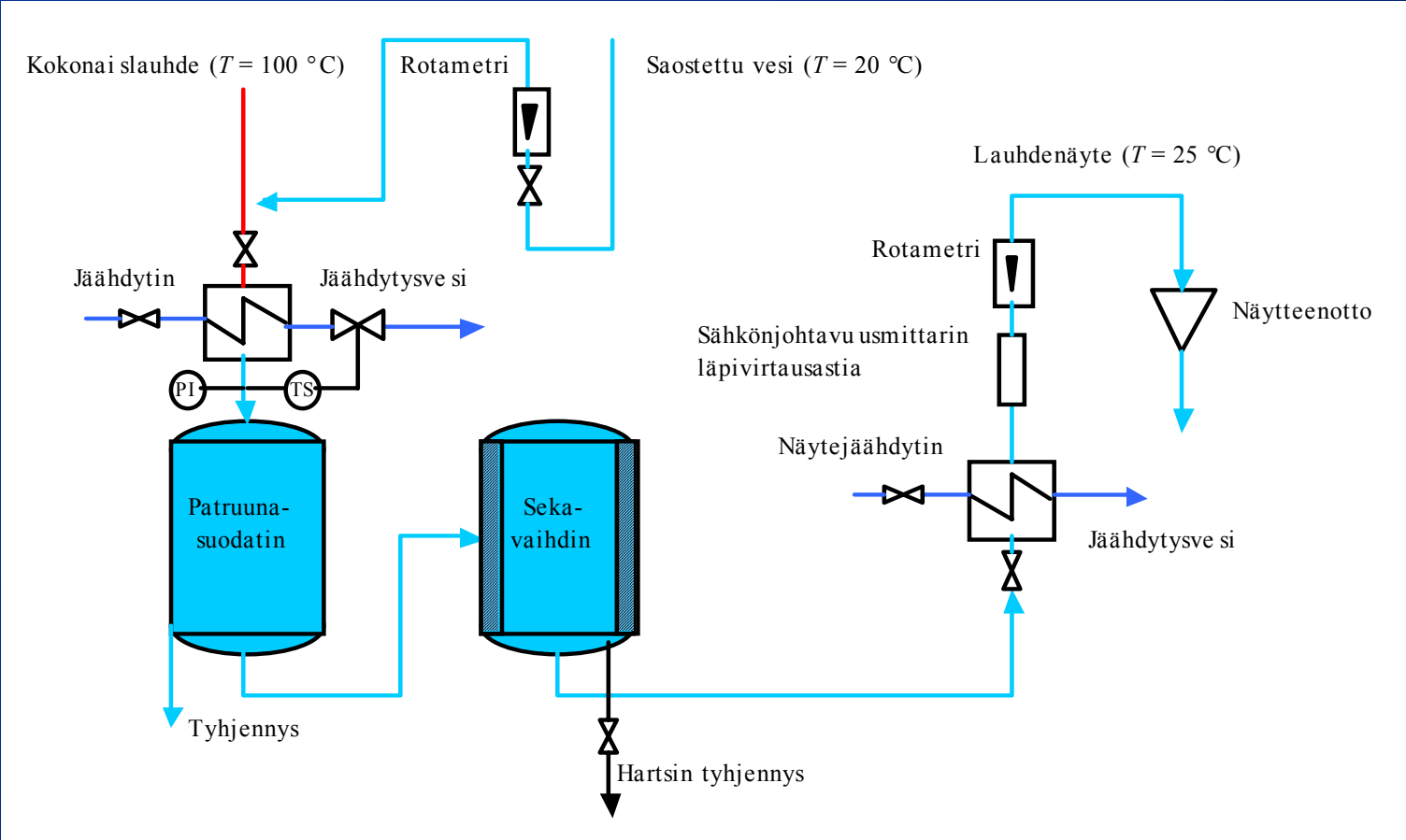
✓ Lähtökohta

- Tutkia sekavaihtimessa käytettyjen anioni- ja kationihartsien pitkäaikaista lämpötilankestävyyttä
- Selvittää lämpötilan vaikutusta mm. anionihartsin silikaattivuotoon

✓ Mittaukset

- Mittaukset suoritettiin Kotkan tehtaiden vedenkäsittelylaitoksella
- Kuormituskokeissa näytelauhteena käytettiin prosesseista palautuvaa lauhdetta. Silikaattikoeajoissa lauhteen sekaan syötettiin kemiallisesti puhdistettua vettä
- Koeajolaitteistossa lauhde ja kemiallisesti puhdistettu vesi puhdistettiin patruunasuotimella ja sekavaihtimella, jossa käytettiin vahvoja anioni- ja kationihartseja → Room and Haas analysoi hartsit
- Kokeiden aikana seurattiin lauhdenäytteen sähkönjohtavuutta, rautapitoisuutta, natriumpitoisuutta, kaliumpermanganaattikulutusta ja silikaattipitoisuutta

Koeajolaitteisto



Koeajolaitteisto



Numeroiden selitykset

1. Jäähdyttimet
2. Patruunasuodin
3. Sekavaihdin
4. Sähkönjohtavuusmittarin läpivirtausastia ja anturi
5. Näytelauhteen rotametri
6. Saostetun veden rotametri
7. Sähkönjohtavuusmittari

Ioninvaihtohartsien lämpötilankestävyyteen liittyvien koeajojen tiedot

✓ Koeajo 1

- Lauhdenäytteen lämpötila sekavaihtimessa 60 °C ja virtaus 2 l/min
- Sekavaihtimessa anionihartsia 1,4 l ja kationihartsia 1,4 l
- Koeajon kesto 18 päivää

✓ Koeajo 2

- Lauhdenäytteen lämpötila sekavaihtimessa 80 °C ja virtaus 2 l/min
- Sekavaihtimessa anionihartsia 1,4 l ja kationihartsia 1,4 l
- Koeajon kesto 21 päivää

Ioninvaihtohartsien lämpötilankestävyyteen liittyvien koeajojen tulokset

✓ Koeajot 1 ja 2

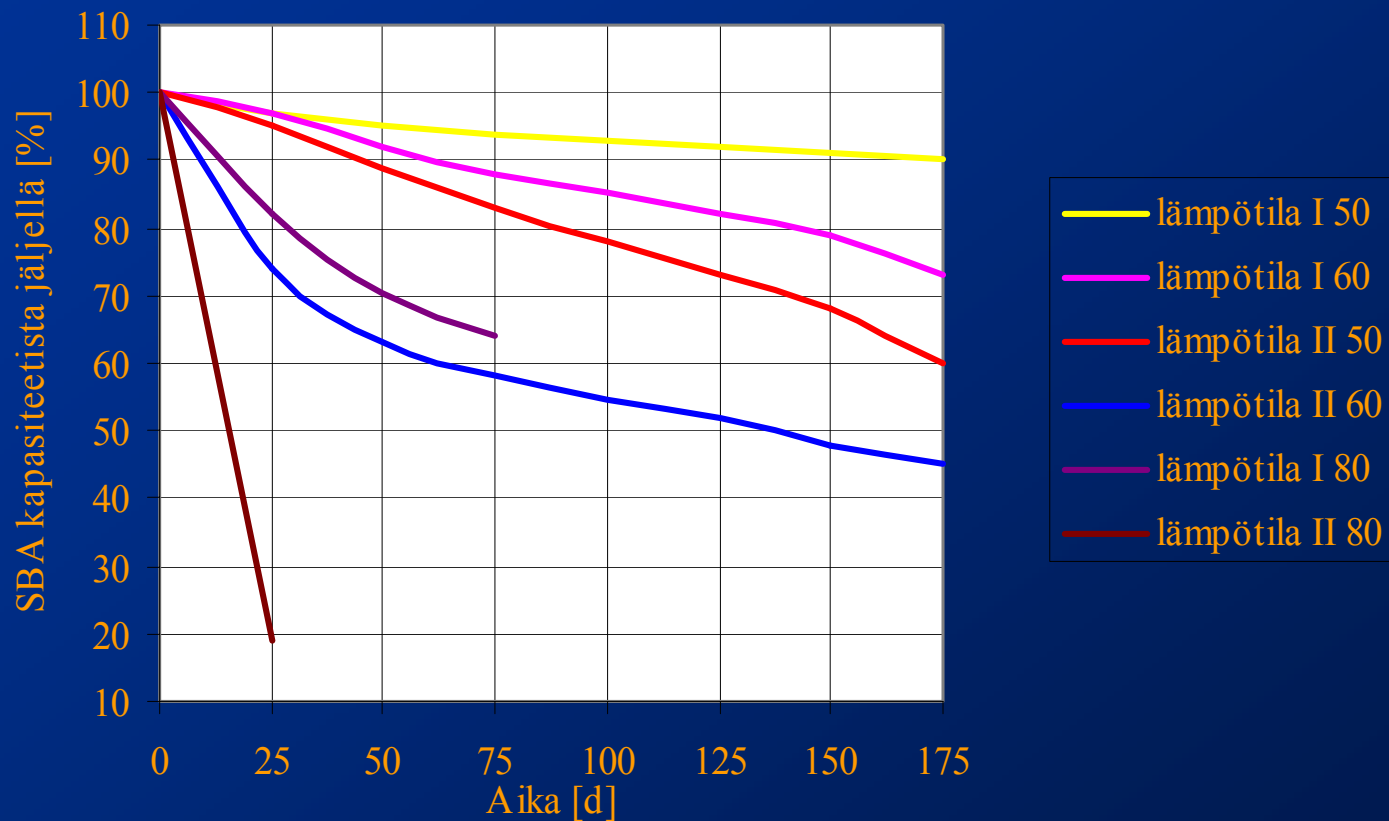
Epäpuhtauksien pitoisuudet ja ohjearvot

- Sähkönjohtavuus $<0,007 \text{ mS/m}$ ($<0,03 \text{ mS/m}$)
- Silikaattipitoisuus $0,000 \text{ mg/l}$ ($<0,02 \text{ mg/l}$) (prosesseista palaavassa laauhteessa silikaattipitoisuus alle $0,01 \text{ mg/l}$)
- KMnO_4 -kulutus $<0,8 \text{ mg/l}$ ($<3 \text{ mg/l}$)
- Rautapitoisuus $<0,01 \text{ mg/l}$ ($<0,02 \text{ mg/l}$)
- Natriumin analysointimenetelmän tarkkuus ei riittävä (liian puhdas vesi)
- Kokeiden aikana ei havaittu muutoksia epäpuhtauksien pitoisuuksissa

Hartsien analysoinnit

- Anionihartsit: kapasiteettihäviö 5 % (60°C) ja 10 % (80°C)
 - Kationihartsit: ei muutoksia
- Hartsit olivat hyvässä kunnossa koeajon jälkeen

Ioninvaihtohartsien kuormituskäyrät



Vahvan anionihartsin tyyppi 1 (Amberlite IRA-400) ja tyyppi 2 (Amberlite IRA-410) kuormituskäyrät ajan funktiona

Ioninvaihtohartsien silikaattikoeajojen tiedot

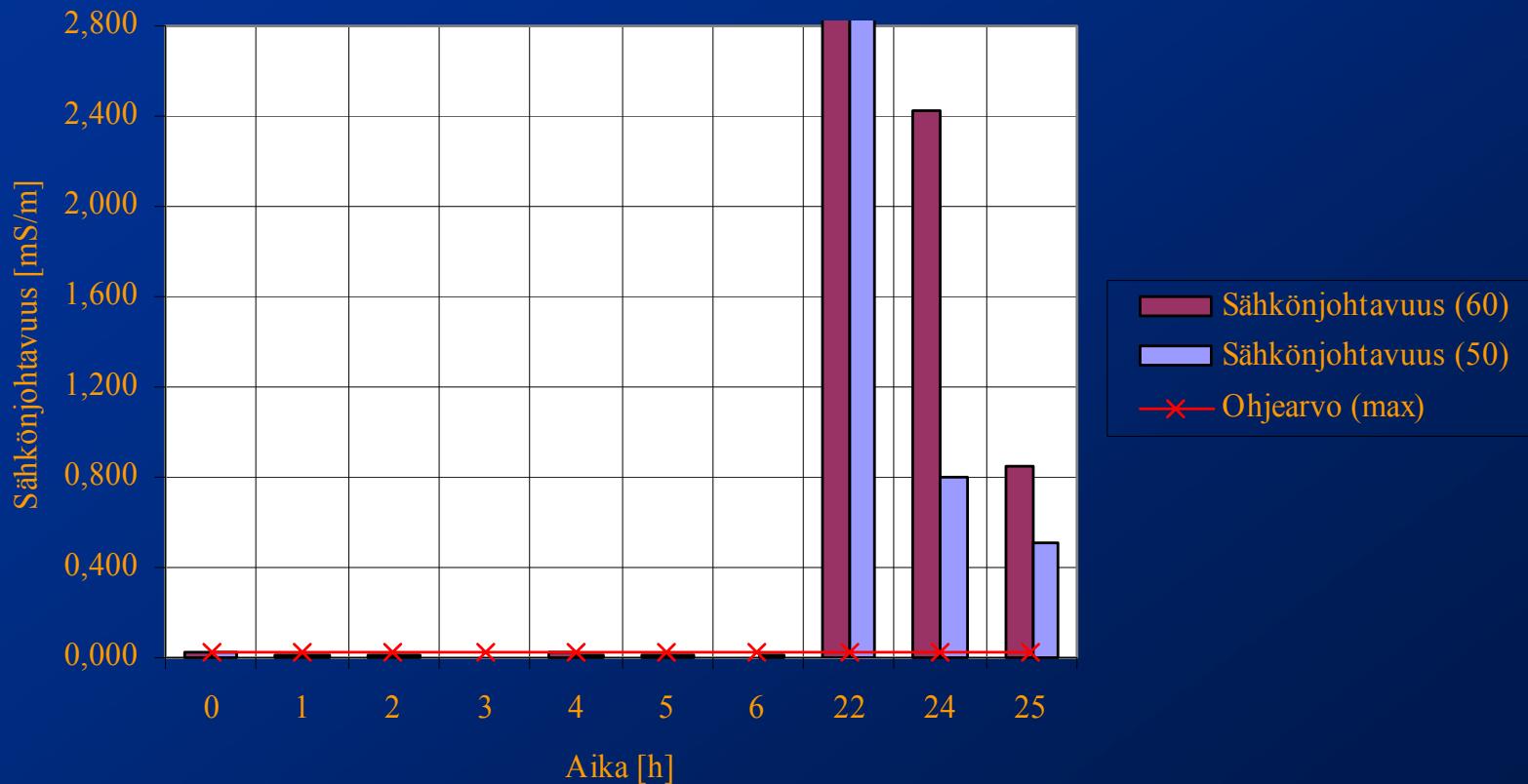
✓ Koeajo 3

- Lauhdenäytteen lämpötila sekavaihtimessa 60 °C ja virtaus 2,5 l/min
- Sekavaihtimessa anionihartsia 1,4 l ja kationihartsia 1,4 l
- Kokeen alussa: lauhteen virtaus 1,5 l/min ja kemiallisesti puhdistetun veden virtaus 1,0 l/min
- 6 tuntia kokeen alusta: lauhteen virtaus 1,1 l/min ja kemiallisesti puhdistetun veden virtaus 1,4 l/min
- 22 tuntia kokeen alusta: lauhteen virtaus 2,5 l/min

✓ Koeajo 4

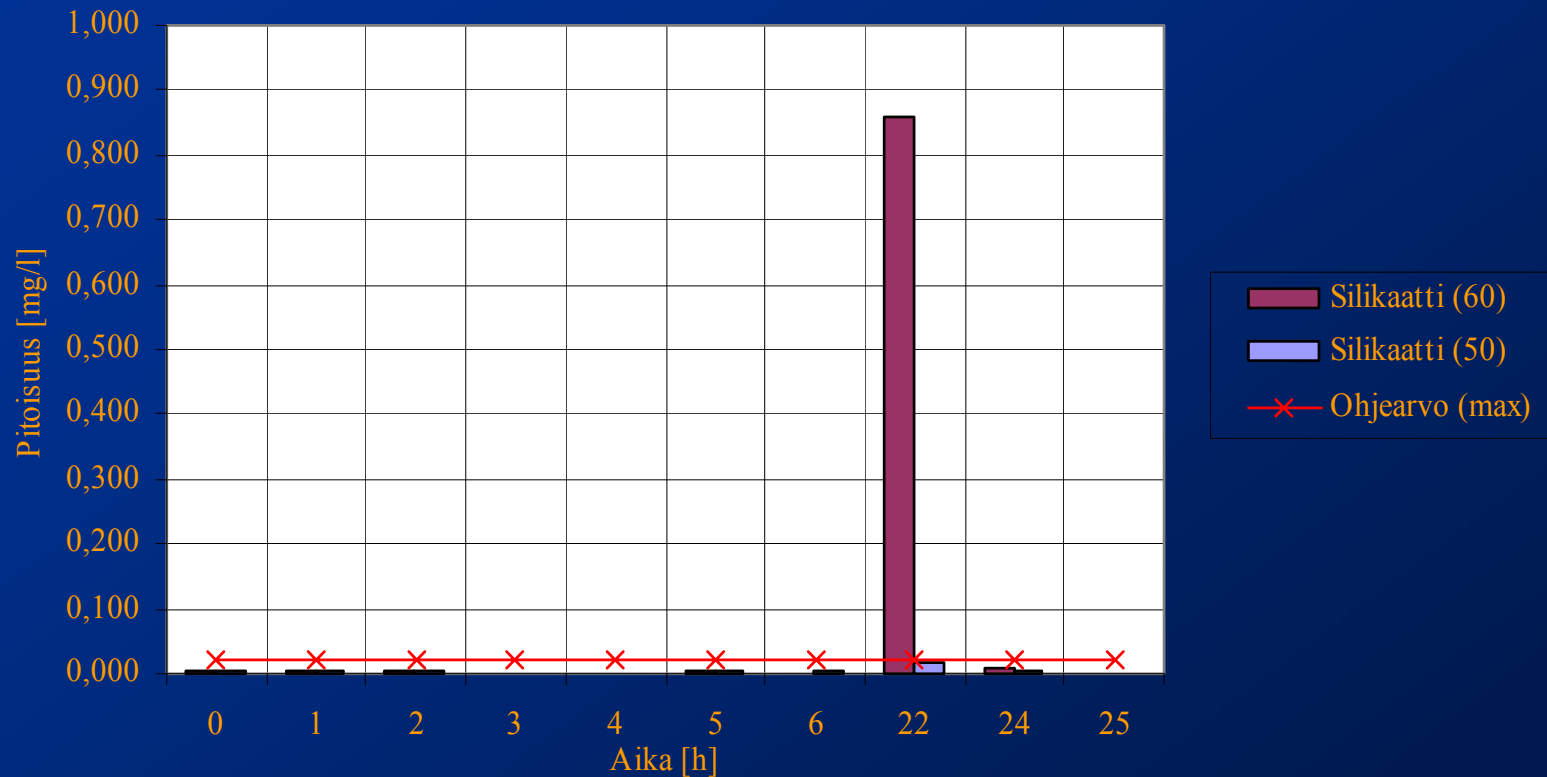
- Lauhdenäytteen lämpötila sekavaihtimessa 50 °C ja virtaus 2,5 l/min
- Koeajossa 4 samanlaiset olosuhteet kuin koeajossa 3

Ioninvaihtohartsien silikaattikoeajojen tulokset



Lauhdenäytteen sähkönjohtavuus ajan funktiona sekavaihtimen jälkeen

Ioninvaihtohartsien silikaattikoeajojen tulokset



Lauhdenäytteen silikaattipitoisuus ajan funktiona sekavaihtimen jälkeen

Jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustuva lauhteen puhdistus

✓ Tavoite

- Poistaa epäpuhtaudet (silikaatit, suolat, rautayhdisteet) prosesseista palautuvista lauhteista → maksimaalinen lauhteen palautus → energiatalous

✓ Lähtökohta

- KytKentä: mekaaninen suodatus ja suolanpoisto

Kotkan tehdas

- Precoatsuodatin (mekaaninen massa) + erilliset sekavaihtimet lisävedelle ja lauhteelle
- Sekavaihtimen toimintalämpötila 35 °C

Pietarsaaren tehdas

- Precoatsuodatin (mekaaninen massa + ioninvaihtohartsit) + yhteinen sekavaihdin lisävedelle ja lauhteelle
- Sekavaihtimen toimintalämpötila 40-45 °C

Kytchentävaihtoehtojen esittely

✓ Kytchentävaihtoehdot

- Erilliset sekavaihtimet lisävedelle ja lauhteelle (Kotka)
- Yhteinen sekavaihdin lisävedelle ja lauhteelle (Pietarsaari)
- Lauhteiden ja lisäveden puhdistus yhteisellä suolanpoistolinjalla

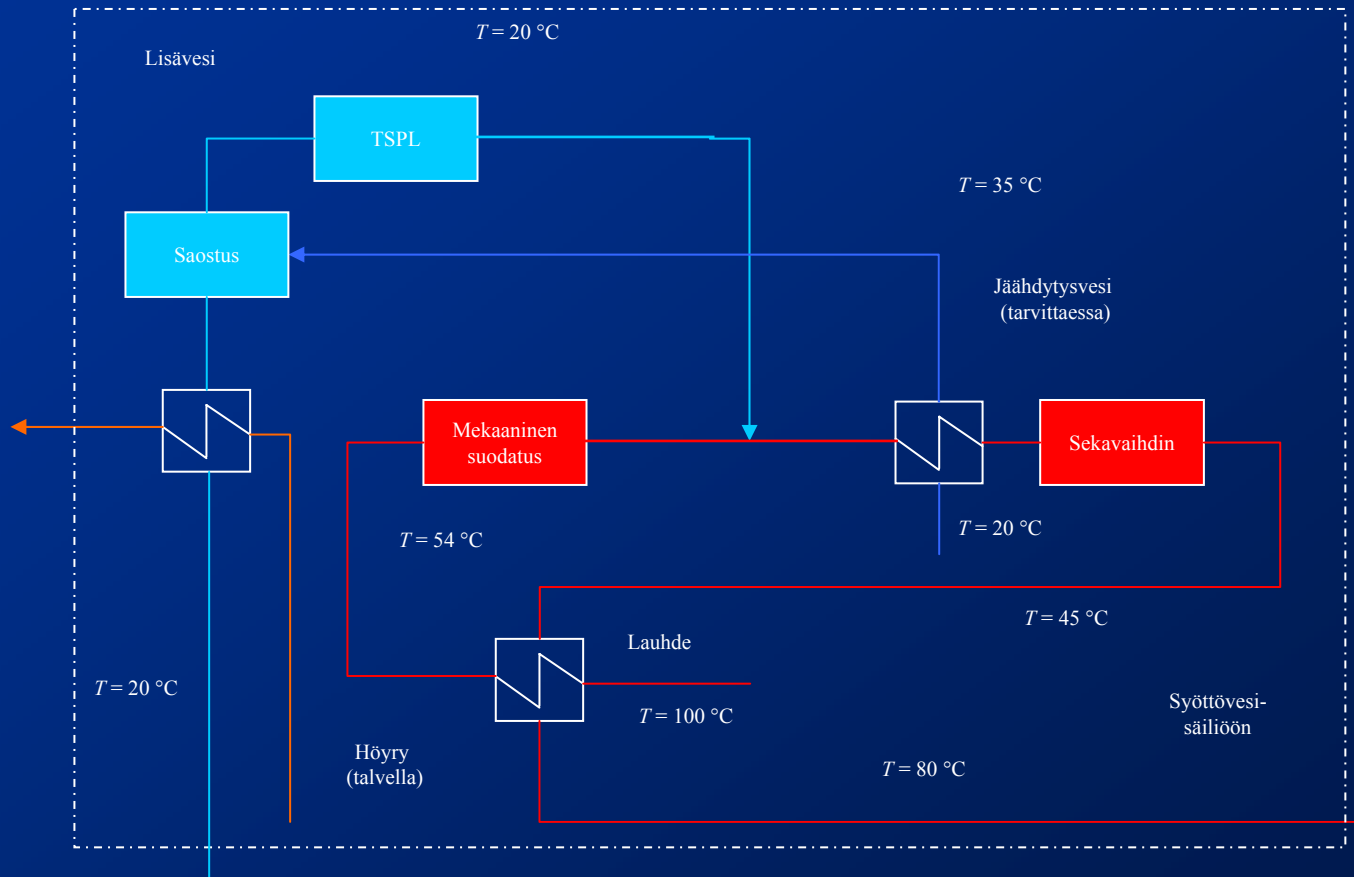
✓ Energiataselaskenta ja kustannukset

- Energiataseet kuudelle lauhteenpuhdistuslaitokselle (syöttövesimäärä 37 kg/s – 180 kg/s) → vuotuiset energiakustannukset
- Investointikustannukset eri kytkentävaihtoehdoille (syöttövesimäärä 67 kg/s)
- Elvytettävien hartsien korvaaminen kertakäyttöhartseilla (syöttövesimäärä 67 kg/s)

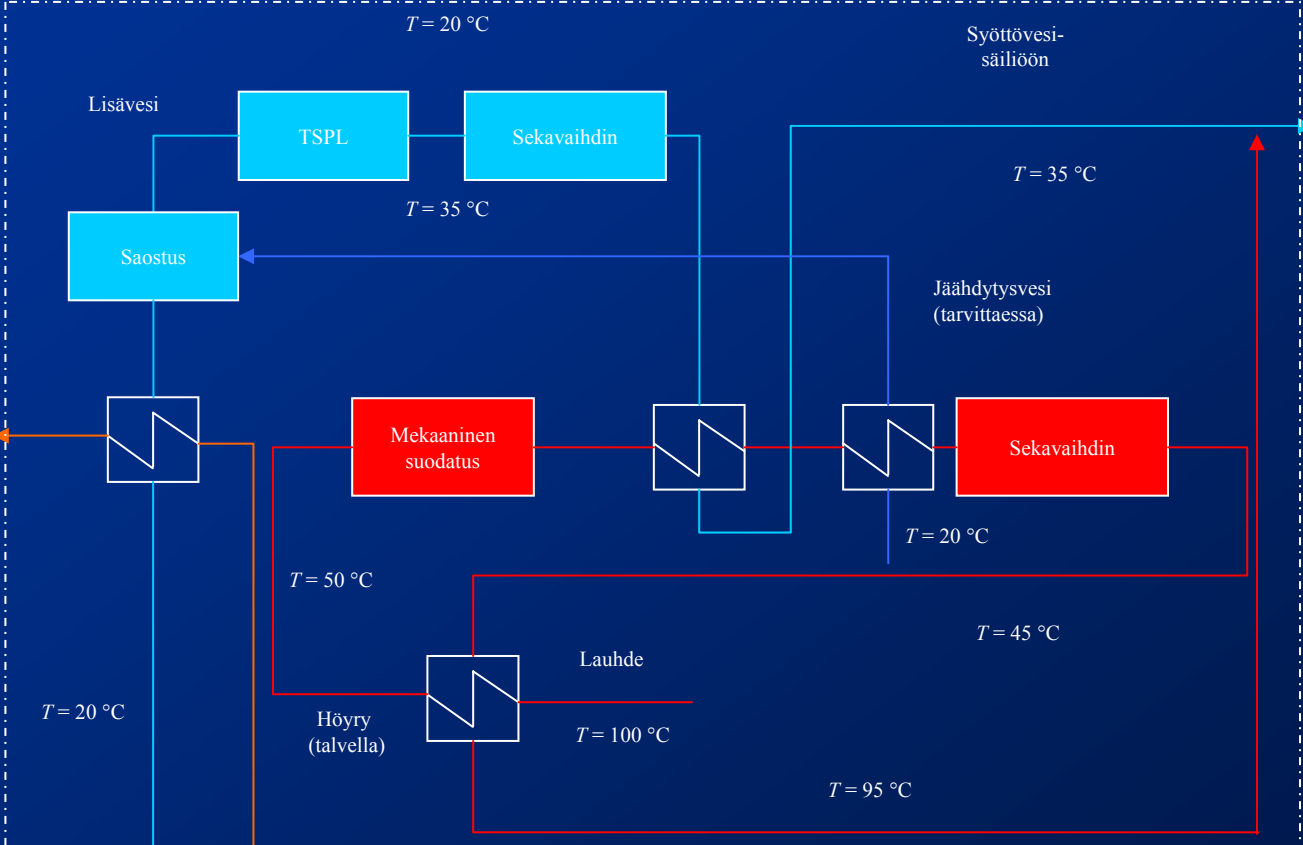
Taselaskennan alkuarvot

Suureet	Yksikkö	Määrä
lämpötilat tuleva lauhde raakaveden lämpötila kesäkuukausina (K)	°C	100 20 60 200
Lauhteen palautusprosentti läuhteen ja raakaveden lämpötila (max) sekavaihtimelle	%	75
Käyttövuosi Käyttöaika	h/a	8520
Energian hinta	€/MWh	13
Takaisinmaksuaika	a	5
Korkoprosentti	%	10

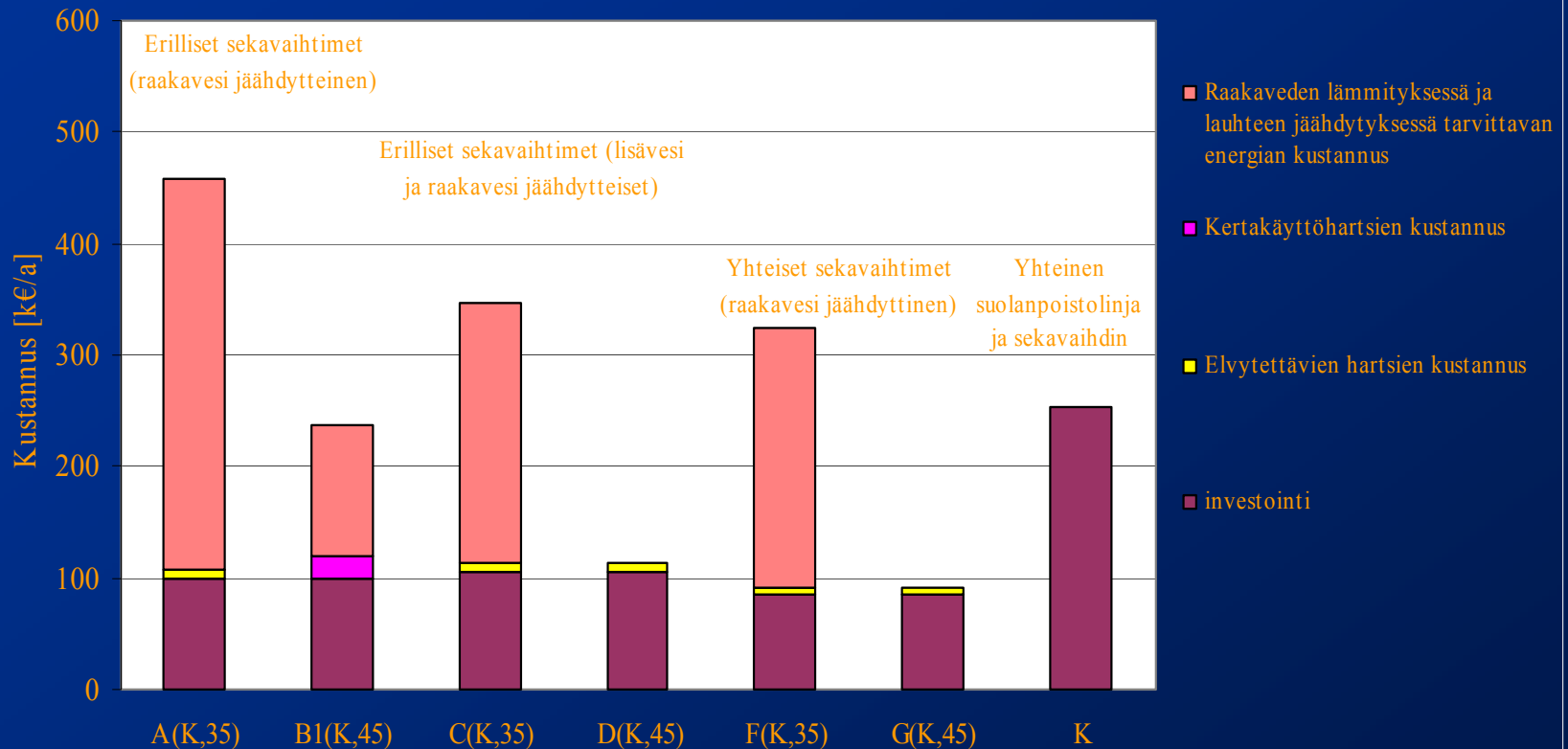
Yhteinen sekavaihdin G(K,45)



Erilliset sekavaihtimet D(K,45)



KytKentävaihtoehtojen kustannusjakaumat



KytKentävaihtoehtojen kustannusjakaumat (lauhteenpuhdistuslaitos mitoitettu 67 kg/s virtaukselle)

Optimi kytkentävaihtoehdot

- ✓ Vanhat laitokset, joissa lauhteet on puhdistettu precoatsuotimella ja lisäveden puhdistuksessa on käytetty sekavaihdinta
 - Kytkestävaihtoehdot D(K,45) (erilliset sekavaihtimet)
 - Vuotuiset kustannukset 113 k€/a (67 kg/s)
- ✓ Uudet laitokset ja vanhat laitokset, joissa lauhteet on puhdistettu precoatsuotimella ja lisäveden puhdistuksessa ei ole käytetty sekavaihdinta
 - Kytkestävaihtoehdot G(K,45) (yhteiset sekavaihtimet)
 - Vuotuiset kustannukset 91 k€/a (67 kg/s)

Ulospuhallusveden energiatalous ja epäpuhtauksien vaikutus ioninvaihtohartseihin

✓ Tavoite

- Hyödyntää ulospuhallusveden energiasisältö
- Selvittää epäpuhtauksien ja jälkiannostelukemikaalien vaikutus ioninvaihtohartseihin

✓ Energiataselaskenta

- Kuudelle eri soodakattilalle (syöttövesimäärä 37 kg/s – 180 kg/s)
- Ulospuhallusvesi johdetaan lieriöstä ulospuhallussäiliöön
- Ulospuhallussäiliössä paisunut höyry johdetaan syöttövesisäiliöön
- Ulospuhallussäiliöstä vesi johdetaan lämmöntalteenoton kautta lisäveden valmistukseen (ennen suolanpoistolaitosta)

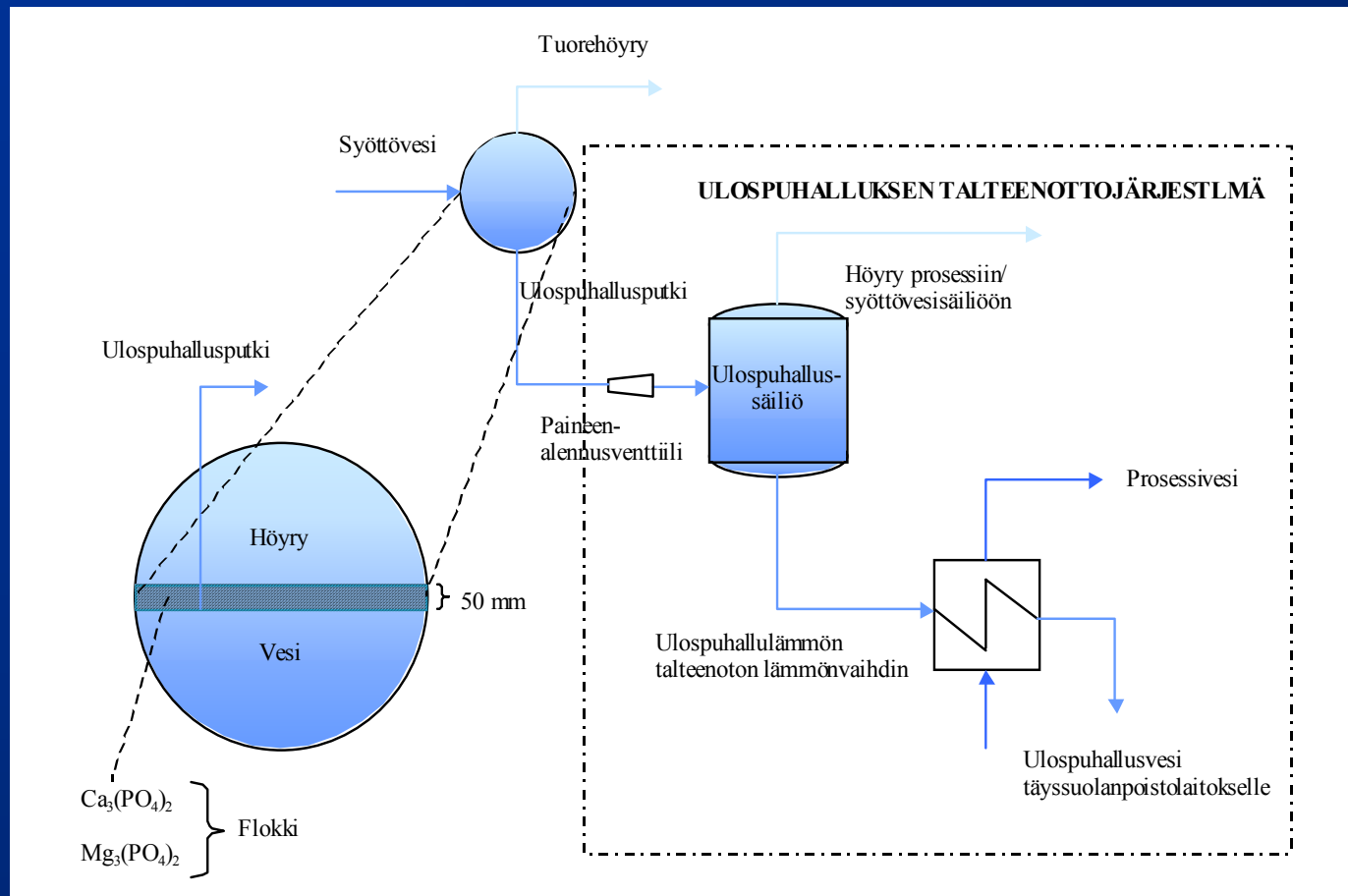
✓ Epäpuhtaudet ja jälkiannostelukemikaalit

- Ulospuhallusveden epäpuhtaudet arvioitiin kattilaveden epäpuhtauksien perusteella
- Epäpuhtaudet suhteutettiin kemiallisesti puhdistetun veden epäpuhtauksiin
- Arvioitiin epäpuhtauksien vaikutus ioninvaihtohartseihin

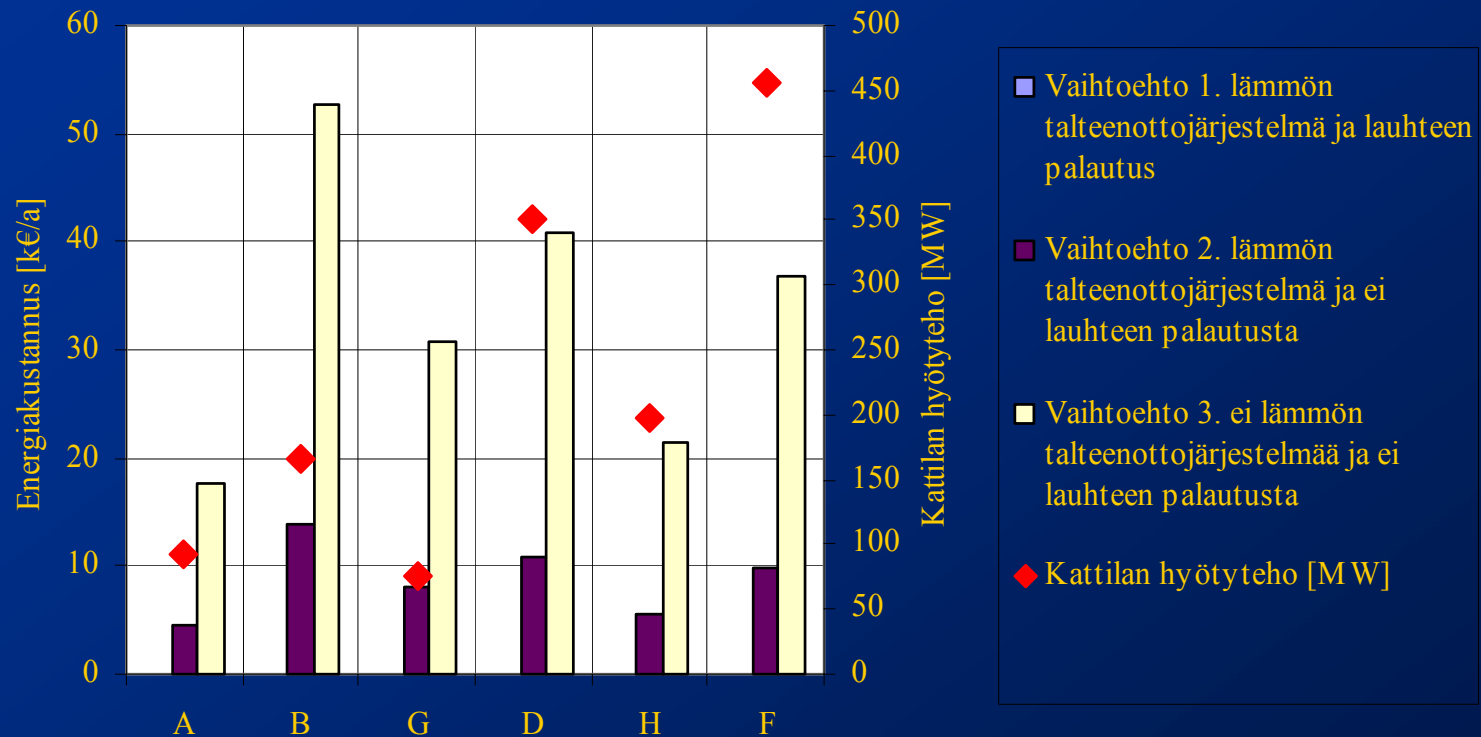
Taselaskennan alkuarvot

Suureet	Yksikkö	Määrä
lämpötilat Ulospuhallushöngän lämpötila ulospuhallussäiliön jälkeen	°C	143 138 38
Ulospuhallusveden lämpötila ulospuhallussäiliön jälkeen Ulospuhallusveden lämpötila lämmöntalteenoton jälkeen	%	75
Käyttöaika	h/a	8520
Energian hinta	€/MWh	13
Ulospuhallusvirtauksen osuus höyryvirrasta	%	0,5 - 2,3
Ulospuhallussäiliön paine	MPa	0,39

Ulospuhallusveden talteenottojärjestelmä

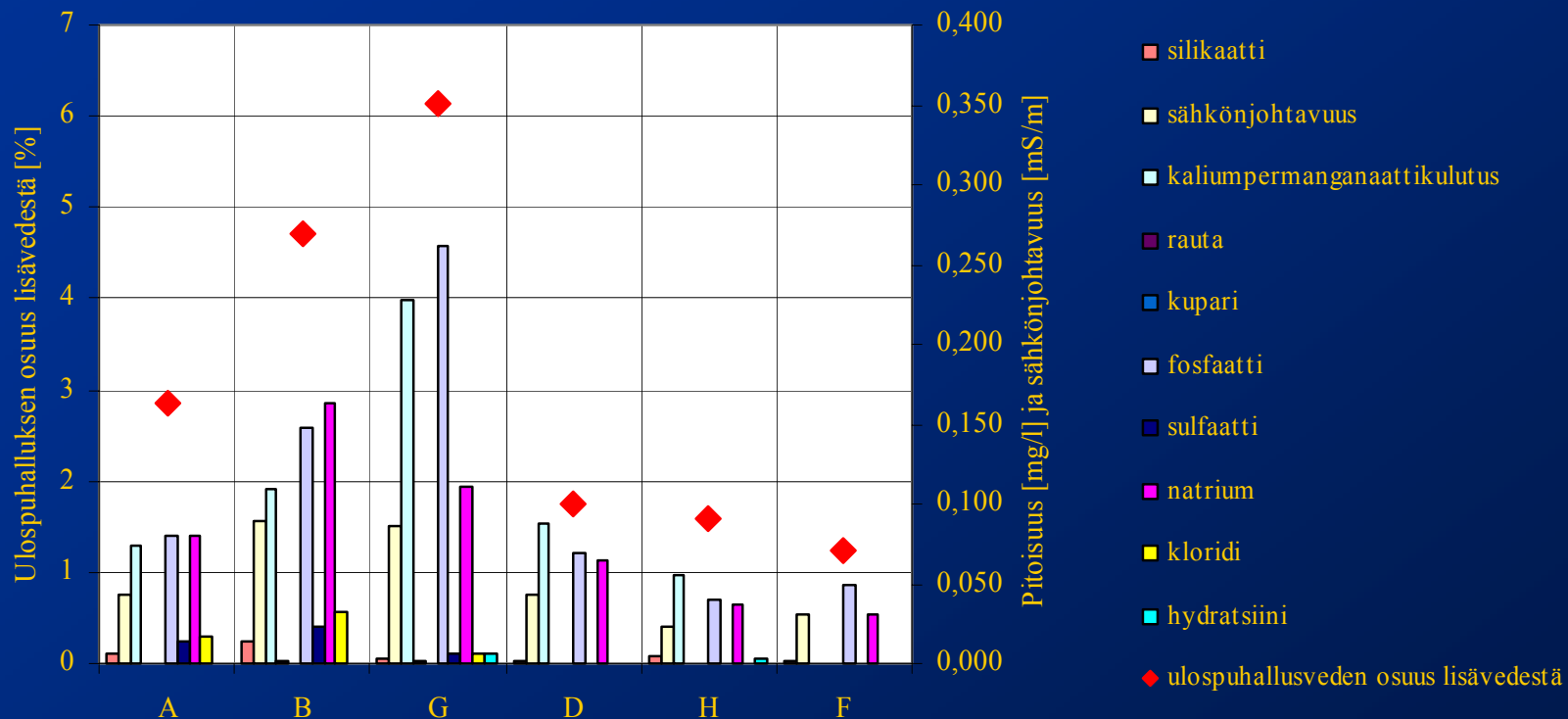


Ulospuhallusveden talteenottojärjestelmän energiakustannukset



Soodakattiloiden ulospuhalluslämmöntalteenoton energiakustannukset kolmelle eri kytkentävaihtoehdolle ja soodakattiloiden hyötytehot

Ulospuhallusveden epäpuhtauksien vaikutus lisäveden valmistuksessa



Soodakattiloiden ulospuhallusveden epäpuhtauksien vaikutus kemiallisesti puhdistetun veden epäpuhtauksien pitoisuuksiin ja ulospuhallusveden osuus lisävedestä

Ulospuhalluksen epäpuhtauksien vaikutus ioninvaihtohartseihin

✓ Silikaatti- ja suolapitoisuus

- Ulospuhallusvedessä määrät vähäisiä verrattuna kemiallisesti puhdistetun veden määriin → ei merkittävää vaikutusta hartseihin

✓ Rauta- ja kupariyhdisteet

- Ulospuhallusvedessä määrät vähäisiä verrattuna kemiallisesti puhdistetun veden määriin → ei merkittävää vaikutusta hartseihin
- Voidaan poistaa ioninvaihtohartseista tekemällä kunnostuspesu suolahapolla

✓ Orgaaninen aines

- Kemiallisesti puhdistetun veden KMnO_4 -kulutus kasvaa 4 % → ei merkittävää vaikutusta hartseihin

Ulospuhalluksen jälkiannostelukemikaalien vaikutus ioninvaihtohartseihin

✓ Jälkiannostelukemikaalit

- Fosfaatti, ammoniakki, amiinit (ei kalvoa muodostavat), kovuussuolat (magnesium ja kalsium) voidaan poistaa ionivaihtimella
- Natrium ja kalium karkaavat kationivaihtimen läpi. Natriumhydroksidiliuos elvyttää vahvaa anionivaihdinta → silikaatti irtoaa
- Hydratsiini reagoidessaan hapen kanssa saattaa muodostaa vetyperoksidia → Ioninvaihtohartseille kriittinen pitoisuusraja on 1 µg/l

...Yhteenveto

✓ Kuormituskokeet ja silikaattikoeajot

- Anionihartsin silikaattivuoto voimistuu lämpötilan noustessa → silikaattivuoto kasvaa nelinkertaiseksi, kun lämpötila nousee 20 °C:sta 60 °C:een
 - Anionihartsi ei kestä yli 60 °C:een lämpötilaa
 - Kationihartsin suolanpoistolle kriittinen lämpötilaraja 100 °C
- SEKAVAIHTIMEN OPTIMILÄMPÖTILA 45 °C

✓ Kytkentävaihtoehtojen optimointi

- Taloudelliset näkökohdat ja hartsien toimintarajat huomioiden paras vaihtoehto on kytkentä, jossa lauhteet puhdistetaan precoatsuotimessa ja sekavaihtimessa, joka on yhteinen lisäveden kanssa
- Jos edellä esitetyssä kytkennässä sekavaihtimen toimintalämpötila on 45 °C ja lauhteen palautusprosentti on 75, niin energiakustannukset ovat 0 k€/a (Ei huomioitu häviöitä)

...Yhteenveto

- ✓ Ulospuhallusveden energiatalous ja epäpuhtauksien vaikutus ioninvaihtohartseihin
 - Ulospuhallusveden talteenotolla energiasäästöä 6 – 53 k€/a riippuen laitoksesta ja nykyisestä kytkennästä
 - Ulospuhallusveden talteenottojärjestelmän ja vedenkäsittelylaitoksen etäisyydellä merkittävä vaikutus investointikustannuksiin (putkilinjojen ja pumppauksen tarve)
 - Ulospuhallusveden epäpuhtauksien pitoisuuksilla ei merkittävää vaikutusta kemiallisesti puhdistetun veden laatuun ennen suolanpoistolaitosta → ei vaikutusta hartsien vanhenemiseen

**SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA II – MATERIAALIVALINNAT,
TULIPESÄMITTAUKSET, SULALASKENTA**

*Keijo Salmenoja, Esa Vakkilainen, Pekka Pohjanne,
Hannu Hänninen, Mikko Hupa*



Soodakattilan materiaalivaihtoehtojen valinta

Esa Vakkilainen

Pekka Pohjanne

Hannu Hänninen

Materiaalivaihtoehtojen valinta

- ” SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA –
materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti ” raportti ilmestyy
Soodakattilayhdistyksen raporttisarjassa
- Tekijät; Pekka Pohjanne, VTT Tuotteet ja tuotanto, Hannu
Hänninen ja Timo Kiesi, TKK Koneenrakennuksen
materiaalitekniikan laboratorio

Tulistin korroosio

- On yleisesti tiedossa että soodakattilan korroosiossa on avainasemassa mustalipeän sisältämät epäpuhtaudet kuten kalium ja kloori sekä myös rikki (sulfiditeetti).
- Sulfiditeetin vaikutuksesta polysulfidipitoisuudet kohoavat lämmönsiirtopinnoilla, tulipesänaukoissa, tulistimissa ja kattilan pohjalla.
- Kloorin, kaliumin ja polysulfidien vaikutuksesta suolojen sulamispisteet voivat alentua niin paljon että suolasulia mahdollisesti voi esiintyä nykyistä runsaammin lämmönsiirtopinnoilla kun pintojen lämpötila nousee tavoiteltaessa korkeampia rakennusasteita.

Seosaineiden vaikutus tulistinmateriaalien korroosionkestävyyteen

Seosaine	Vaikutus korroosionkestävyyteen
Kromi	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Mangaani	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Molybdeeni	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Niobi	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Koboltti	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Typpi	+ Parantaa pieninä määrinä raerajakorroosion kestoa
Nikkeli	Ei vaikutusta alle 600 °C lämpötiloissa.
Hiili	- Heikentää korroosionkestävyyttä
Rauta	- Heikentää korroosionkestävyyttä
Pii	- Heikentää korroosionkestävyyttä

(Fujikawa 1999, Kaneko 1998, Mitsubishi 2002, Sandvik 2004a, Sumitomo 1997)

Nykyisin käytössä olevia tulistinmateriaaleja

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Kompound-materiaalit			
Austeniittiset ruostumattomat teräkset			
AISI 310	3RE28	Sandvik	Sandvikin compound-versio AISI 310.
	Unifuse 310	WSI	Hitsauspinnoite.
Nikkeliseokset			
UNS N08028	Sanicro 28	Sandvik	Käytössä tulistimissa.
Alloy 825	Unifuse 825	WSI	Ei soodakattiloissa.
Alloy 625	Unifuse 625	WSI	Ei soodakattiloissa.

Nykyisin käytössä olevia tulistinmateriaaleja...

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Austenittiset ruostumattomat teräkset			
1.4982	Esshete 1250	Sandvik	Yleinen tulistinmateriaali hiilikattiloissa.
AISI 310	Sandvik 7RE10	Sandvik	Sandvikin AISI 310 monotuubi versio.
AISI 321	Sandvik 6R35 Nippon Steel	Sandvik Nippon Steel	Käytössä tulistimissa.
AISI 347	Sandvik 8R40	Sandvik	Monotuubi.
AISI 309	Sumitomo HR2M SUS 309	Sumitomo Nippon Steel	Käytössä tulistimissa (510-525 °C).
TP310HCbN	HR3C	Sumitomo	Käyttökokeissa (510-525 °C).
TP316		Sumitomo	Käytössä tulistimissa (alle 480 °C).
Nikkeliseokset			
Alloy 825	HR11N	Sumitomo	Käyttökokeet tehty tulistimissa (525-540 °C)
Incoloy 800H		Sandvik	Käytössä Pohjois-Amerikassa.

Mahdollisia tulistinmateriaaleja

	Cr	Ni	Mo	Si	Cu	Al	Mn	C	Fe	Other
AISI 347	17,5	10,3		1,3		0,7	1,6	0,08	68,4	Nb, Ta
Sanicro 28	27,0	31,0	3,5		1,0		0,1	0,01	37,3	
Sanicro 36Mo	27,0	34,0	5,4				5,0		25,2	Nb=3,0, N
Sanicro 63	21,0	62,9	8,5	0,5			0,5	0,03	3,0	Nb = 3.5, P, S
Esshete 1250	16,0	11,0	1,3	1,0			7,0		62,5	V, Nb
HR11N	28,5	41,2	1,1	0,1			0,5	0,01	28,6	N
T91	9,0	0,3	1,0	0,2		0,0	0,5	0,11	88,7	Cb, N
10CrMo9-10	2,3		1,0				0,5		96,1	
AC 66	27,0	32,0		0,3		0,0	0,8	0,06	39,2	Ce, Nb

Pohjaputkien vauriot

- Compound-putkissa säröilyä esiintyy soodakattilan alaosassa tyypillisesti kolmessa eri paikassa: pohjaputkissa sekä ilma- ja sula-aukoissa.
- Säröjä on todettu putkien ylä- ja sivupinnoilla sekä putkia yhdistävissä evissä että evä-putkihitseissä.
- Säröilyn ohella on pohjaputkien ruostumattomissa pintakerroksissa todettu myös pistemäisiä syöpymiä.
- Useimmiten säröjen eteneminen pysähtyy ruostumattoman teräksen ja hiiliteräksen rajapintaan.
- Eniten hiiliteräkseen asti kasvaneita säröjä on todettu ilma- ja sula-aukkojen lähellä (Singbeil ym. 1997).
- Useimmissa tapauksissa pohjaputkien säröilyn on todettu olevan ympäristövaikutteista ja sillä on jännityskorroosiolle tyypillisiä piirteitä.
- Joskin myös puhtaita termisen väsymisen säröjä on todettu (Odelstam 1987, Saarinen ym. 2000).

Tulipesä korroosio

- Kattilan rakennepaineen noustessa 84 bar:sta 160 bar:iin kattilaveden lämpötila nousee vastaavasti 310 °C:sta 360 °C:een.
- Säteilylämmönsiirron vaikutuksesta voi tulipesän seinämän putken lämpötila kohota paikallisesti, jolloin kriittinen lämpövuoto ylittyy
- Vauriomekanismeja
 - pelkistävä korroosio rikkiyhdisteistä
 - vesipesu
 - terminen väsyminen

Seosaineiden vaikutus korroosionkestävyyteen pelkistävässä polysulfidisulissa (~redusoiva käyttö)

Seosaine	Vaikutus
Kromi	+ Parantaa kestävyyttä
Niobi	+ Parantaa kestävyyttä
Molybdeeni	+ Parantaa kestävyyttä
Titaani	+ Parantaa kestävyyttä
Koboltti	+ Parantaa kestävyyttä
Rauta	- Heikentää kestävyyttä

(Mäkipää ym. 1996, Mäkipää & Backman 1998 ja Mäkipää ym. 2001, Sandvik 2004a).

Seosaineiden vaikutus sulfidoitumiskestävyyteen

Seosaine	Vaikutus sulfidoitumiskestävyyteen
Kromi	+ Parantaa kestävyyttä estämällä rikin diffuusiota.
Pii	+ Parantaa kestävyyttä estämällä rikin diffuusiota.
Alumiini	+ Parantaa kestävyyttä estämällä rikin diffuusiota.
Koboltti	+ Parantaa kestävyyttä suurina pitoisuuksina estämällä rikin diffuusiota.
Mangaani	+ Parantaa kestävyyttä muodostamalla pysyviä rikkiyhdisteitä ja estää rikin ja nikkelin sekä kromin välisiä reaktiota.
Molybdeeni	+ Parantaa kestävyyttä.
Niobi	+ Parantaa kestävyyttä.
Nikkeli	- Heikentää kestävyyttä.
Rauta	- Heikentää kestävyyttä.

(Mäkipää ym. 2001, Krupp VDM 2000)

Seosaineiden vaikutus korroosionkestävyyteen alkalisissa sulfidiliuoksissa (~pesu)

Seosaine	Vaikutus
Kromi	+ Parantaa sekä korroosion että jännityskorroosion kestävyttä.
Nikkeli	+ Parantaa jännityskorroosionkestävyyttä korkeilla pitoisuuksilla ($Ni > 30 \%$). - Puhtaalla nikkelillä on alkalisissa sulfidiympäristöissä huono korroosionkestävyys.
Molybdeeni	- Heikentää korroosionkestävyyttä väkevissä lipeäliuoksissa matalilla kloridipitoisuuksilla. + Parantaa korroosionkestävyyttä väkevissä lipeäliuoksissa korkeilla kloridipitoisuuksilla.

(Adouard ym. 1989, Honda ym. 1991, Rondeli ym. 1997).

Seosaineiden vaikutus termisen väsymisen ominaisuuksiin (~lämpötilapiikkejä)

Seosaine	Vaikutus TF-ominaisuuksiin
Ni	+ korkea Ni-pitoisuus pienentää lämpölaajenemiskerrointa – korkea Ni-pitoisuus laskee lämmönjohtavuutta
Fe	+ korkea Fe-pitoisuus lisää lämmönjohtavuutta
Cr	+ korkea Cr-pitoisuus pienentää lämpölaajenemiskerrointa - korkea Cr-pitoisuus laskee lämmönjohtavuutta

(ASM 2002, Mitsubishi 2002)

Nykyisin käytössä

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Hiiliteräs			
SA210-A1, St45.8 III			Käytössä edelleen pohjan keskiosissa: Suomi ja USA ei tapitusta, Ruotsissa ja Japani tapitettu Seinien yläosien materiaali
Austeniittiset ruostumattomat teräkset			
AISI 304L			Yleisimmin käytössä oleva tulipesän materiaali
AISI310	TP310S	Sumitomo	Kawasakin käyttämä tulipesän materiaaliratkaisu. Korvannut 304L materiaalin 10 vuotta sitten. Compound-raja ylimpien ilma-aukkojen tasalla.
AISI 309	Unifuse 309	WSI	Pohja, seinät, kompoud-hiiliteräsliitokset Käytetty 16 vuotta
Ferriittiset ruostumattomat teräkset (hitsauspinnoitteena)			
18 %Cr-pinnoite		Mitsubishi	Mitsubishin käyttämä ratkaisu. Käytetty yli 30 vuotta
25 %Cr-pinnoite		Mitsubishi	Korvannut 18 %Cr materiaalin. Käytetty yli 5 vuotta
	Unifuse 625	Welding ServicesInc.	Ensimmäiset kokeilut sula-aukoissa ja -ränneissä Koepaneeleja pohjissa ja Primääri-ilma-aukot

Nykyisin käytössä jatkoa

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Nikkeliseokset			
Alloy 825	Sanicro 38	Sandvik	Käytetään 304L materiaalin sijasta tulipesän pohjalla ja alaosissa sekä aukoissa, 10 vuotta ilman ongelmia
	HR11N	Sumitomo	Sumitomon vastine Sanicro 38:lle
	Unifuse 825	Welding Services Inc.	Hitsauspinnoite
Alloy 625	Sanicro 63	Sandvik	Ensimmäiset kokeilut sula-aukoissa Koepaneeleja pohjissa, Ilma-aukot
	Sanicro 65	Sandvik	Koepaneeleja pohjissa, kokeiluja sula-aukoissa
	Super 625	Sumitomo	Kawasaki miettii käyttöä pohjassa ja aivan seinien alaosissa.
	Unifuse 625	Welding Services Inc.	Ensimmäiset kokeilut sula-aukoissa ja -ränneissä Koepaneeleja pohjissa Primääri-ilma-aukot

Materiaalit - jatkossa

- Teoreettinen tutkiskelu korroosioalttiudesta
 - Koetoiminta
 - Laaditaan materiaalisuositus tulipesäalueelle
 - Valittiin kokeiltavat materiaalit
-
- Soodakattilayhdistys laatii uuden materiaalisuosituksen korvaamaan vanhan

Materiaalivaihtoehtoja pohja & seinät

	Cr	Ni	Mo	Si	Cu	Al	Mn	C	Fe	Other
AISI 304L	19	9,5							71,4	
Sanicro 28	27,0	31,0	3,5		1,0		0,1	0,01	37,3	
Sanicro 36Mo	27,0	34,0	5,4				5,0		25,2	Nb, N
Sanicro 65	21	61	8,4	0,35			0,38		8,8	
Sanicro 38	21	38	2,5	0,3	1,7		0,8		35,6	Ti
HR11N	28,5	41,2	1,1	0,1			0,5	0,01	28,6	N
Sandvik 4C54	26,5			0,5			0,8	0,20	71,8	N
Sanicro 63	21,0	62,9	8,5	0,5			0,5	0,03	3,0	Nb, P, S
Sanicro 69	30,0	60,0		0,5			0,5	0,02	9,0	

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, Elektrowatt- Ekono Oy, 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)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 22.1.2004, esitelmät
Oy Metsä-Botnia Ab, Rauman tehdas/Hotelli Raumanlinna
22.1.2004 (16A0913-E0055)

- 2/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2003
25.3.2004 (16A0913-E0057)

- 3/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa
Tuukka Juvonen
3.5.2004 (16A0913-E0058)

- 4/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 25.3.2004, KCL, Espoo
Pöytäkirja (16A0913-E0059)

- 5/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 14.10.2004
Presidentti Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0060)