

Y17 MUSTALIFEÄN POLTTOTEKNISET OMINAISUUDET

Suomen Soodakattilayhdistys ry
PL 27
00131 Helsinki

Puhelin: (90) 469 11
Telefax: (90) 4691 981

Vastaava johtaja: Juha-Pekka Juuti, Kaukas Oy

Yhdyshenkilö: Tuomas Timonen, Energia-Ekono Oy

Vastaavat tutkijat: Liva Söderhjelm, Oy Keskuslaboratorio -
Centrallaboratorium Ab
Mikko Hupa, Åbo Akademi

LIEKKI 2-rahoitus vuonna 1993:	360 000	mk
Oma rahoitus vuonna 1993:	260 000	mk
Muu rahoitus vuonna 1993:	280 000	mk

LIEKKI 2-rahoitus vuonna 1994:	160 000	mk
Oma rahoitus vuonna 1994:	180 000	mk
Muu rahoitus vuonna 1994:	60 000	mk

Tiivistelmä:

Mustalipeiden käyttäytyminen soodakattilassa vaihtelee huomattavasti eri sellutehtaiden lipeiden välillä. Osa vaihtelusta on selitettävissä perinteisesti määritettävien kemiallisen koostumuksen ja fysikaalisten ominaisuuksien avulla. Avoimeksi jää kuitenkin joukko ilmiöitä, jotka ilman selvää yhteyttä em. ominaisuuksiin vaikuttavat merkittävästi palamiseen. Tämän tutkimuksen tarkoitus on määrittää perinteisten ominaisuuksien lisäksi uusin menetelmin lipeiden polttoteknisiä ominaisuuksia sekä etsiä yhteyksiä eri tekijöiden välille.

Tutkimus toteutetaan vuosina 1993 ja 1994 yhteistyössä Suomen Soodakattilayhdistys ry:n, suomalaisten sellutehtaiden, A.Ahlström Oy:n ja Tampella Power Oy:n sekä kahden tutkimuslaitoksen Oy Keskuslaboratorio-Centrallaboratorium Ab:n ja Åbo Akademin kanssa.

1. YLEISTÄ

Tutkimus "Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet" on jaettu kahteen osaan:

A. Mustalipeän koostumus ja fysikaaliset ominaisuudet

B. Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet

Näiden lisäksi uusintakokeiden avulla selvitetään lipeänäytteiden vanhenemisen vaikutusta tutkittaviin ominaisuuksiin. Tämän koesarjan avulla pyritään saamaan tietoa lipeiden säilyvyydestä tutkimuskäytössä.

Projektin johtoryhmänä toimii Suomen Soodakattilayhdistys ry:n lipeätyöryhmä. Työryhmän puheenjohtaja on Pauli Harila Oy Metsä-Botnia Ab Kemin tehtailta sekä jäseninä suomalaisten sellutehtaiden ja soodakattilavalmistajien edustajat. Osaprojektien vastuulliset johtajat raportoivat johtoryhmälle.

Osan A. "Mustalipeän koostumus ja fysikaaliset ominaisuudet" projektiorganisaatio Keskuslaboratoriossa:

Vastuunalainen johtaja Liva Söderhjelm

Tutkijat Jorma Torniainen (analyysit)
Pehr-Erik Sångfors (pintajännitysmittaukset)
Tiina Hausalo (polysakkaridien moolimassa)

Osan B. "Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet" projektiorganisaatio Åbo Akademiassa:

Vastuunalainen johtaja Mikko Hupa.

Projektipäällikkö Rainer Backman (likaantumistaipumus)

Tutkijat Kirsi Laaksonen (yksittäispisarakokeet)
Mikael Forssén (pyrolyysikokeet)
Kevin Whitty (paineistettu termovaaka)
Timo Uusikartano (lipeäpankki)

2. LIPEÄNÄYTTEET

Tutkimuksessa ovat mukana liitteessä 1 luetellut 17 lipeänäytettä. Näytteenoton yhteydessä lipeistä kerättiin seuraavia prosessitietoja:

Näytteenottoajankohta
Puulaji
Keittotapa ja keiton erityispiirteet
Keiton kappa-luku
Valkolipeän sulfiditeetti
Mustalipeään ennen näytteenottoa tulevat sivuvirtaukset

Näytteistä 10 on kotimaisilta-ja 7 ulkomaisilta tehtailta.

Tämän tutkimuksen lisäksi lipeänäytteitä käytetään TKK:n "Mustalipeän pisaroituminen" ja VTT:n "Aerosolit mustalipeän poltossa" projekteissa.

Lipeänäytteet säilytetään ns. "Lipeäpankissa". Tutkimuksessa saadut tulokset tallennetaan tietokantaan.

3. MUSTALIPEÄN KOOSTUMUS JA FYSIKAALISET OMINAISUUDET

3.1 Yleistä

Mustalipeän polttoteknisiä ominaisuuksia tutkittaessa on olennaista, että myös lipeiden koostumus ja fysikaaliset ominaisuudet ovat tiedossa. Muuten ei voida selvittää mistä erilaiset ominaisuudet johtuvat ja miten ne liittyvät sellutehtaan muuhun prosessiin. Lopullisena tavoitteena on mahdollisuus vaikuttaa prosessiin ja ennakoida mahdollisia prosessimuutoksia, kuten keiton jatkamista ja sellutehtaan vesikierron sulkemista.

Polttoteknisten ominaisuuksien yhteyttä koostumukseen ja fysikaalisiin ominaisuuksiin on tutkittu varsin vähän. Eräässä tutkimuksessa todettiin, että suurimolekyylistä ligniiniä sisältävä lipeä turpoaa vähemmän kuin pienimolekyylistä ligniiniä sisältävä lipeä (Miller et al. 1986). Toisessa tutkimuksessa taas arveltiin, että lipeän korkea viskositeetti hidastaa pisaroiden palamista tulipesässä (Clayn et al 1987). Suomalaisten lipeiden käyttäytymistä pisaranpolttokokeissa ja tulosten riippuvuutta koostumuksesta ja viskositeetista on myös tutkittu (Söderhjelm et al 1989). Yleistä korrelaatiota ei löydetty, mutta todettiin, että eri tehtaiden lipeät ovat hyvin erilaisia.

Osaprojektin tutkimus tehdään pääasiassa Keskuslaboratoriossa. Hiili-, vety- ja typpimäärityksiä tekee VTT.

Osaprojektissa mustalipeistä määritetään seuraavat pitoisuudet sekä fysikaaliset ominaisuudet:

- | | |
|-----------------------|---------------------------------------|
| 1. Hiili | 15. Hydroksidi |
| 2. Vety | 16. Tiosulfaatti |
| 3. Typpi | 17. Orgaaninen natrium |
| 4. Natrium | 18. Suopa |
| 5. Kalium | 19. Ligniini |
| 6. Kalsium | 20. Ligniinin moolimassajakauma |
| 7. Magnesium | 21. Polysakkaridit |
| 8. Rikki | 22. Polysakkaridien moolimassajakauma |
| 9. Kloori | 23. Lämpöarvo |
| 10. Fosfori | 24. Viskositeetti 110 °C |
| 11. Sulfaatti | 25. Saostumispiste |
| 12. Karbonaatti | 26. Dynaaminen pintajännitys |
| 13. Vaikuttava alkali | 27. Tuhka |
| 14. Sulfidi | |

Kaikille näytteille on jo tehty tarvittavat analyysit. Dynaamisen pintajännityksen määrittäminen on vielä hieman kesken ja polysakkaridien moolimassajakauman määrittäminen menetelmän kehitys alkanut.

3.2 Mustalipeiden koostumus

Liitteessä 2 on esitetty eräitä tuloksia mustalipeäanalyyseistä. Tavalliset sulfaattisellulipeät suomessa ovat epäorgaanisten komponenttien suhteen varsin samanlaisia. Sen sijaa suursaantomassan lipeä ja NSSC-liemi eroavat olennaisesti näistä. Viskositeetinkin suhteen tavallisilla lipeillä ei ole suuria eroja. Orgaanisissa aineissa löytyy enemmän vaihtelua, esim. koivulipeä on erilaista kuin havulipeä. Tulevaisuudessa olisikin syytä kiinnittää lisää huomiota lipeiden orgaanisiin komponentteihin.

Tarkoituksena on määrittää ne parametrit, jotka saattavat vaikuttaa osaprojektissa B tutkittaviin polttoteknisiin ominaisuuksiin. Jatkossa tullaan hakemaan analyysitulosten ja polttoteknisten ominaisuuksien välisiä syy-yhteyksiä.

3.3 Mustalipeän dynaaminen pintajännitys

Pintajännityksellä on merkittävä vaikutus mustalipeän pisaranmuodostuksessa. 80-luvun alussa kehitettiin mustalipeän pintajännityksen mittaukseen ns. staglometrinen menetelmä (Söderhjelm, Koivuniemi 1982). Tämä vastasi hyvin haihdutusprosessia, muttei tulipesän ruiskutusta, jossa tarvitaan dynaamista pintajännitystä.

Dynaaminen pintajännitys eroaa tavanomaisesta staattisesta pintajännityksestä siten, ettei sitä mitattaessa anneta pinta-aktiivisille aineille aikaa vaeltaa pisaran pintaan. Mustalipeä sisältää pinta-aktiivisia aineita, lähinnä rasvahappoja, jotka vaikuttavat olennaisesti mustalipeän pintaominaisuuksiin. Ne vaeltavat pisaran pintaan ja sinne saavuttuaan laskevat pintajännitystä. Vahvalipeällä tämä vaellusaika voi viskositeetista riippuen olla noin 10 - 20 sekuntia.

Pintajännitys mitataan yleensä määrittämällä putoavien pisaroiden massaa tai nesteen pinnassa olevan renkaan irtoamisena. Kumpikin mittaus voidaan suorittaa ainoastaan tasapainotilassa. Tämä vastaa kylläkin haihduttamo-oloja, mutta ei ruiskutusta soodakattilaan. Huoneenlämmössä laihalipeälle staattisen pintajännityksen ollessa noin 25 - 30 mN/m on vastaava dynaaminen pintajännitys noin 40 - 50 mN/m.

Keskuslaboratorioon on hankittu pintajännitysmittari, joka on tarkoitettu nimenomaan dynaamisen pintajännityksen mittaamiseksi. Menetelmä perustuu siihen, että lipeään painetaan ilmaa ja syntyneen ilmakuplan sisäinen paine mitataan. Sillä voidaan tuottaa 1 - 10 kuplaa sekunnissa, jolloin kuplien muodostumisaika on 0,1 - 1 sekunti. Laite käy läpi koko kuplien frekvenssialueen ja piirtää automaattisesti käyrän, josta frekvenssin vaikutus pintajännitykseen ilmenee. On päädytty siihen, että noteerataan 0,2 sekunnin arvot dynaamisena pintajännityksenä.

Muita vaikeuksia ovat hydrostaattisen paineen tarkka määrittely eli kapillaarin täsmällinen upottaminen tutkittavaan mustalipeään, tahmean pinnan muodostuminen näyteastiaan ja näytteen viskositeetin vaikutus tulokseen. Viimeinen on osoittautunut voittamattomaksi esteeksi korkeille kuiva-aineille. Jos nesteen viskositeetti on korkea, aiheuttaa se tietyn vastuksen kuplan muodostumiselle ja korkeilla kuiva-aineilla mitattu suure ei ole pintajännitys vaan jonkunlainen epämääräinen viskositeetin ja pintajännityksen yhteistulos.

Viskositeettia ei voida alentaa nostamalla lämpötilaa, koska mittausastia on avoin ja lämpötilan on pysyttävä selvästi alle kiehumislämpötilan. Näiden ja muiden vaikeuksien voittamiseksi on tehty työtä ja päädytty siihen, että toistaiseksi esitetään pintajännitys kuiva-aineen funktiona.

Liitteissä 3 on esitetty pintajännitys kuiva-aineen ja lämpötilan funktiona kahdelle lipeälle. Niissä olevat katkoviivat edustavat aluetta, jossa viskositeetti on vääristänyt tuloksia. Tuloksista ilmenee, että pintajännitys kasvaa kuiva-aineen funktiona kuiva-aineen ylittäessä noin 20 %. Lämpötilan noustessa pintajännitys laskee.

3.4 Polysakkaridien moolimassajakauma

Varsinkin lehtipuulipeillä polysakkaridien vaikutus viskositeettiin on merkittävä (Söderhjelm et al 1992). Toistaiseksi osataan kuitenkin määrittää vain polysakkaridien määrä mustalipeässä. Molekyylikoosta eli ketjujen pituudesta ei ole tietoa, vaikka tämä varmaankin vaikuttaa viskositeettiin ja sen kautta polttoteknisiin ominaisuuksiin vähintään yhtä paljon kuin määrä. Polysakkaridien moolimassajakauman määrittämistä varten kehitetään parhaillaan menetelmää.

4. MUSTALIFEÄN UUDET POLTTOTEKNISET OMINAISUUDET

4.1 Yleistä

Tutkimus tehdään Åbo Akademiassa, palamisen kemian tutkimusryhmässä. Mustalipeille tehdään testit, joissa määritellään seuraavaksi luetellut 11 polttoteknistä ominaisuutta.

4.2 Mustalipeäpisaran yksittäispolttesti

Mustalipeäpisaran yksittäispolttestissä poltetaan kahdessa lämpötilassa ja vakiokaasukehässä kustakin lipeänäyttestä noin kymmenen vakiokokoista yksittäistä pisaraa. Palamista seurataan videotekniikalla. Lipeille saadaan ominaiset palamisajat hapettavassa kehässä:

1. Pyrolyysi-aika
2. Koksen palamisaika

Lisäksi määritettiin lipeäpisanan lentorataa soodakattilan tulipesän alaosassa olennaisesti säätelevä:

3. Pyrolyysipaisuminen

Testiä on käytetty jo useiden vuosien ajan ja järjestelmä on kehitetty valmiiksi.

Tämä testi on tehty kaikille näytteille lämpötilassa 700 °C ja 800 °C. Testi suoritettiin videokuvaamalla n. 10 mg:n pisanan palaminen ilmassa. Videosta luetaan pyrolyysiaika, koksenpalamisaika ja pyrolyysipaisuminen. Yhteenveto tuloksista on annettu liitteessä 4. Pyrolyysiaika vaihtelee 1.6 ja 4.9 sekunnin välillä eri lipeille. Koksen palamisaika on 3.0 - 4.6 s ja paisuminen 7 - 67 cm³/g.

4.3 Mustalipeäpisanan pyrolyysireaktoritesti

Kiinteille polttoaineille on olemassa standardien mukaisia testejä haihtuvien komponenttien määrän mittaamiseksi. Näissä testeissä polttoaine kuumennetaan varsin hitaasti, eikä saatu tulos kuvaa luotettavasti todellista polttotilannetta, jossa polttoainehiukkasen tai pisanan kuumeneminen pyrolyysin yhteydessä on erittäin nopeaa (Frederick et al 1992a).

Ylläkuvattujen virheiden välttämiseksi mustalipeän pyrolyysireaktoritesteissä pieni määrä lipeänäytettä kuumennetaan nopeasti putkiuunissa inertissä tai pelkistävässä kaasukehässä. Lipeän orgaaninen rakenne hajoaa osittain, lipeä pyrolysoituu ja lipeän haihtuvat komponentit vapautuvat. Analysoitaessa vapautuvia kaasuja saadaan lipeälle ominainen:

4. Pyrolyysisaanto

Testi antaa tietoa siitä, kuinka suuri osa lipeästä palaa kaasupalamisen ja kuinka suuri osa muodostaa ensin koksihiukkasen ja palaa vasta sen jälkeen pääosin keon pinnassa. Pyrolyysisaanto on ominaisuuksien 1-3 lisäksi merkittävässä asemassa kun selvitetään miten tehokkaasti eri lipeitä voidaan polttaa soodakattilan tulipesässä.

Saman kokeen yhteydessä selvitetään myös soodakattilan savukaasupäästöjen kannalta merkittävää ominaisuutta:

- 5. Pyrolyysirikki
- 6. Pyrolyysinatrium
- 7. Pyrolyysityppi
- 7a. Pyrolyysikalium

Viimeaikaisten tutkimustulosten mukaan olennainen osa savukaasujen rikistä, natriumista ja typpioksidista on peräisin pyrolyysivaiheen aikana vapautuvista aineosista (Frederick, Hupa 1991, Frederick et al 1992b). On luonnollista, että savukaasujen pöly-, rikkidioksidi- ja typpidioksidipitoisuus on riippuvainen paitsi kattilan ajotavasta myös miten sitoutuneena ja miten paljon rikkiä, natriumia ja typpeä itse lipeässä on.

Testit ovat täysin uusia. Vastaavia testejä ei tiettävästi ole vielä edes kehitteillä muualla.

4.4 Paineistettu termovaakatesti

Mustalipeän paineenalaiseen kaasutukseen perustuvia prosesseja koskevissa tutkimuksissa on ilmennyt, että lipeät käyttäytyvät eri tavalla myös kaasutuksen yhteydessä. Lipeiden "kaasutettavuus" vaihtelee (Frederick, Hupa 1990, Frederick et al 1992a, Frederick et al 1992c).

Mustalipeäpisanan paineistetussa termovaakatestissä lipeänäyte pyrolysoidaan ja kaasutetaan vakiopaineessa, -lämpötilassa ja -kaasukehässä. Tuloksena saadaan seuraavat lipeäominaisuudet:

- 8. Pyrolyysisaanto paineessa
- 9. Koksin kaasutusreaktiivisuus paineessa

Tässä testissä suoritetaan H_2O/CO_2 -kaasutus kuivalle lipeälle 725 °C ja 800 °C lämpötilassa, 20 bar paineessa. Pyrolyysisaanto vaihtelee 725 °C lämpötilassa 32 - 50 % ja 800 °C lämpötilassa välillä 38 - 52 %.

4.5 Pölyn likaamistaipumus

Soodakattilan likaantumista koskevien tutkimusten perusteella on kehitetty teoreettinen malli kuvaamaan soodakattilassa syntyvän pölyn likaamistaipumusta (Backman et al 1987, Hupa et al 1990). Malli laskee teoreettisissa vakio-olosuhteissa lipeän alkuaineanalyysin, pyrolyysinatriumin ja pyrolyysirikin perusteella kunkin lipeän poltossa muodostuvalle pölylle kaksi likaamistaipumusta:

10. Valumislämpötila T_{70}
11. Tarttumislämpötila T_{15}

Valumislämpötila koskee tulistimiin tulevaa pölyä ja antaa lämpötilan, jonka yläpuolella pöly sisältää yli 70 % sulaa ainesta. Tämän lämpötilan saavuttanut kerrostuma tulistinputkella on juoksevassa muodossa ja T_{70} -arvoa apuna käyttäen voidaan arvioida tulistimien likaantumista eri lipeillä.

Tarttumislämpötila koskee tulistinvyöhykkeen läpäissyttä pölyä ja kuvaa lämpötilaa, jonka yläpuolella pölyn sulaseos sisältää yli 15 % massaosuuden sulaa ja on siten vielä tarttuvassa tilassa. Tämän lämpötilan perusteella voidaan arvioida eri lipeiden taipumusta aiheuttaa keittoputkien ja muiden jälkilämpöpintojen likaantumista.

5. TUTKIMUSSUUNNITELMA VUODELLE 1994

Tutkimuksen mittaustulosten valmistuttua keskitetään huomio tulosten käsittelyyn ja jo aiemmin mainittujen syy-yhteyksien etsimiseen. Projekti saadaan loppuun vuoden 1994 aikana. Tulokset julkaistaan sekä Suomen Soodakattilayhdistys ry:n julkaisusarjassa että tutkimuslaitosten erillisissä artikkeleissa ja raporteissa.

Vuosiraportin liitteet:

1. Tutkimuksessa käytetyt mustalipeänäytteet
2. Mustalipeäanalyysien vertailutaulukko
3. Kahden mustalipeän pintajännitys kuiva-aineen ja lämpötilan funktiona
4. Mustalipeäpisanan yksittäispolttestin tuloksia

Mustalipeän Polttotekniset Ominaisuudet

Lipeänäytteet

Nro *)	Lipeänäyte	näyte myös TKK (*) VTT(O)
1	Mänty-sa, eräkeitto	■
(2+3)	Mänty+koivu, erä+vuor	■
4	Mänty-sa, suursaanto	
5	Mänty-sa, jatkettu keitto	○
6	Mänty-sa, jatkettu keitto ja lipeän lämpökäsittely	■○
7	Mänty-sa, happivaihe	○
8	Mänty-sa, happivaihe, bioliete	○
9	Mänty-sa, modifioitu	
10	Koivu-sa, happivaihe	○
11	Eukalyptus-sa	
12	Southern-pine-sa, USA	
13	Mixed, hardwood-sa, USA	
14	Bagasse-sooda, Aasia	
15	Olki-sooda, Aasia	
19	Hardwood-sa, USA	
20	Softwood-sa, USA	
23	NSSC-lipeä	

lipeänäytteiden kokonaismäärä : 17

*) Numerot viittaavat alkuperäisen suunnitelman lipeälistaan

Taulukko 1. Suomalaisen lipeiden tulosten yhdistelmä. Kuiva-aineen koostumus.

“Tavalliset” = näytteet 1, 2, 5, 6, 7, 8, 9, 10.

		<u>“Tavalliset”</u>	<u>Suursaantomassa</u>	<u>NSSC</u>
Hiili,	%	33,2 - 35,8	34,4	33,5
Vety,	%	3,3 - 3,6	3,3	4,0
Typpi,	%	0,06 - 0,08	0,06	0,20
Natrium,	%	19,5 - 25,9	28,6	14,2
Kalium,	%	1,2 - 3,2	1,6	1,1
Rikki,	%	4,6 - 5,7	3,7	7,6
Kloori,	%	0,2 - 0,6	0,5	0,4
Magnesium,	mg/kg	50 - 115 ¹⁾	42	509
Kalsium,	mg/kg	114 - 262	102	1671
Fosfori,	mg/kg	51 - 79	53	444
Natriumsulfaatti,	%	2,4 - 4,4	1,1	5,8
Natriumkarbonaatti,	%	7,2 - 13,2	11,6	< 0,5
Natriumtiosulfaatti,	%	0,5 - 1,1	0,7	0,2
Tehollinen alkali,	%	3,9 - 5,6	11,5	-
Natriumhydroksidi,	%	0 - 2,2	8,5	-
Natriumsulfidi,	%	6,3 - 10,3 ²⁾	5,8	-
Tuhka,	%	45,5 - 52,3	56,1	40,6

1) Happilientä sisältävillä lipeillä 150 - 220 mg/kg.

2) Näytteessä 4 natriumsulfidipitoisuus on vain 4,4 %.

Taulukko 2. Suomalaisen lipeiden tulosten yhdistelmä. Kuiva-aineen koostumus.
Orgaaniset aineet.

		<u>“Tavalliset”</u>	<u>Suursaantomassa</u>	<u>NSSC</u>
Mäntyöljy,	%	0,2 - 1,0	0,3	4,6
Ligniini,	%	32 - 37 ¹⁾	35	27 ²⁾
HMML, % ligniinistä		7 - 13	11	4
Polysakkaridit	%	1,3 - 2,2 ³⁾	3,2	8,4

1) Koivuliipeässä 31 %.

2) Lignosulfonaatti, epätäsmällinen arvo.

3) Koivuliipeässä 3,6 %. Jälkikuumennetussa lipeässä 1,2 %.

Taulukko 3. Suomalaisen lipeiden tulosten yhdistelmä. Kalorimetrinen lämpöarvo ja viskositeetti.

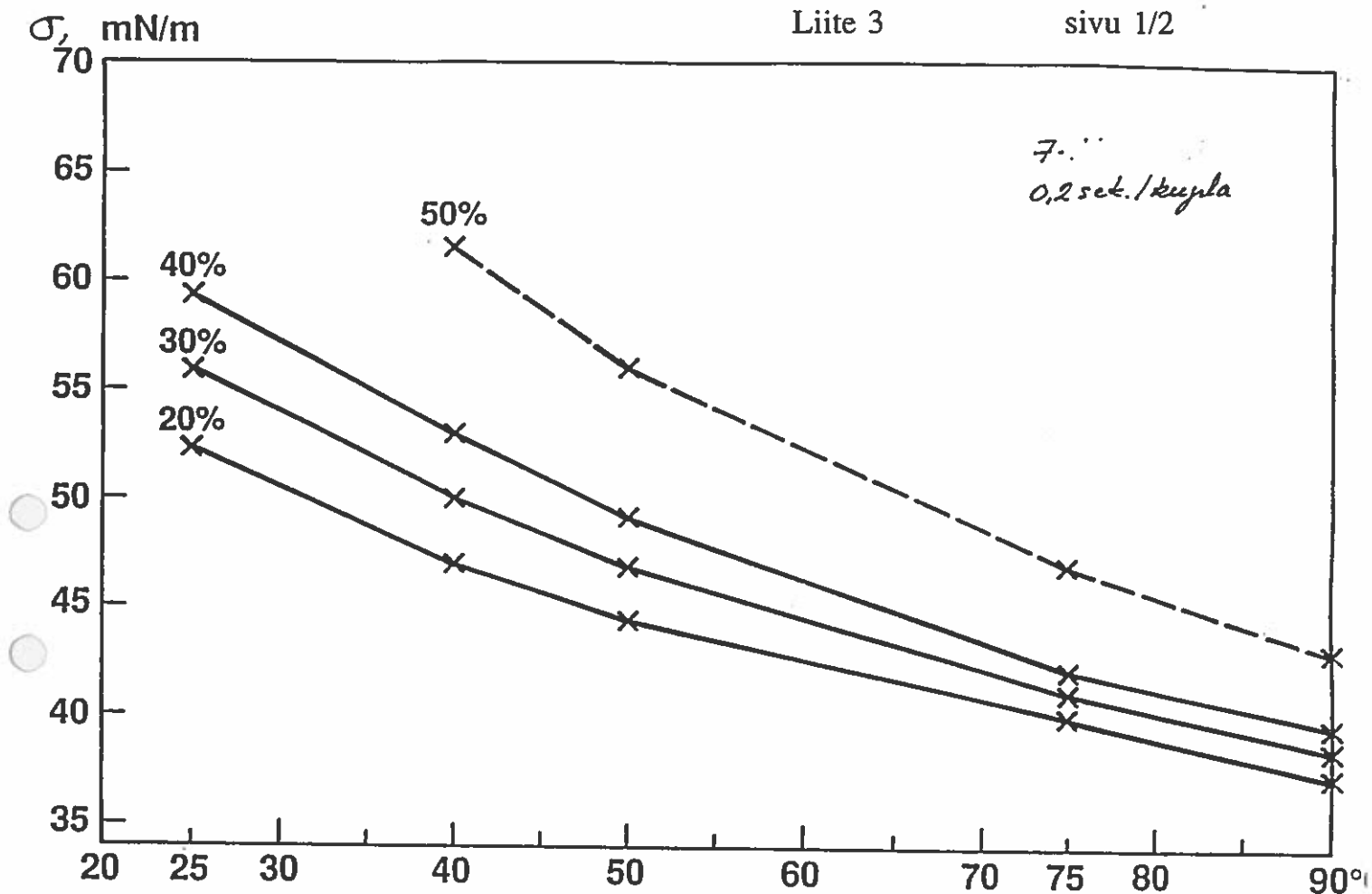
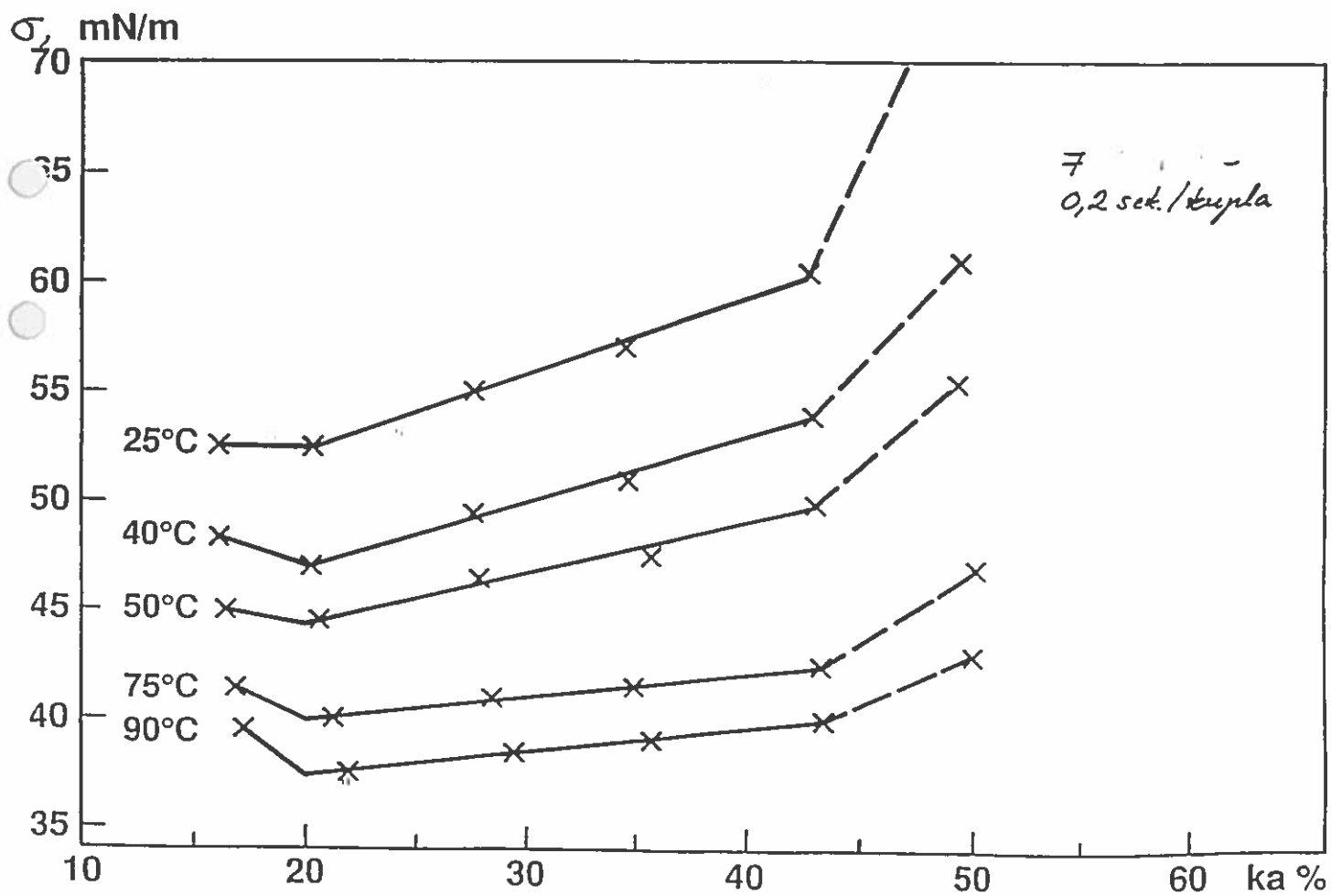
		<u>“Tavalliset”</u>	<u>Suursaantomassa</u>	<u>NSSC</u>
Lämpöarvo,	MJ/kg	13,6 - 14,2	13,6	14,2
Viskositeetti,	mPa.s	70 - 115 ^{*)}	1900	115

^{*)} Jälkikuumennetun lipeän viskositeetti 45 mPa.s.

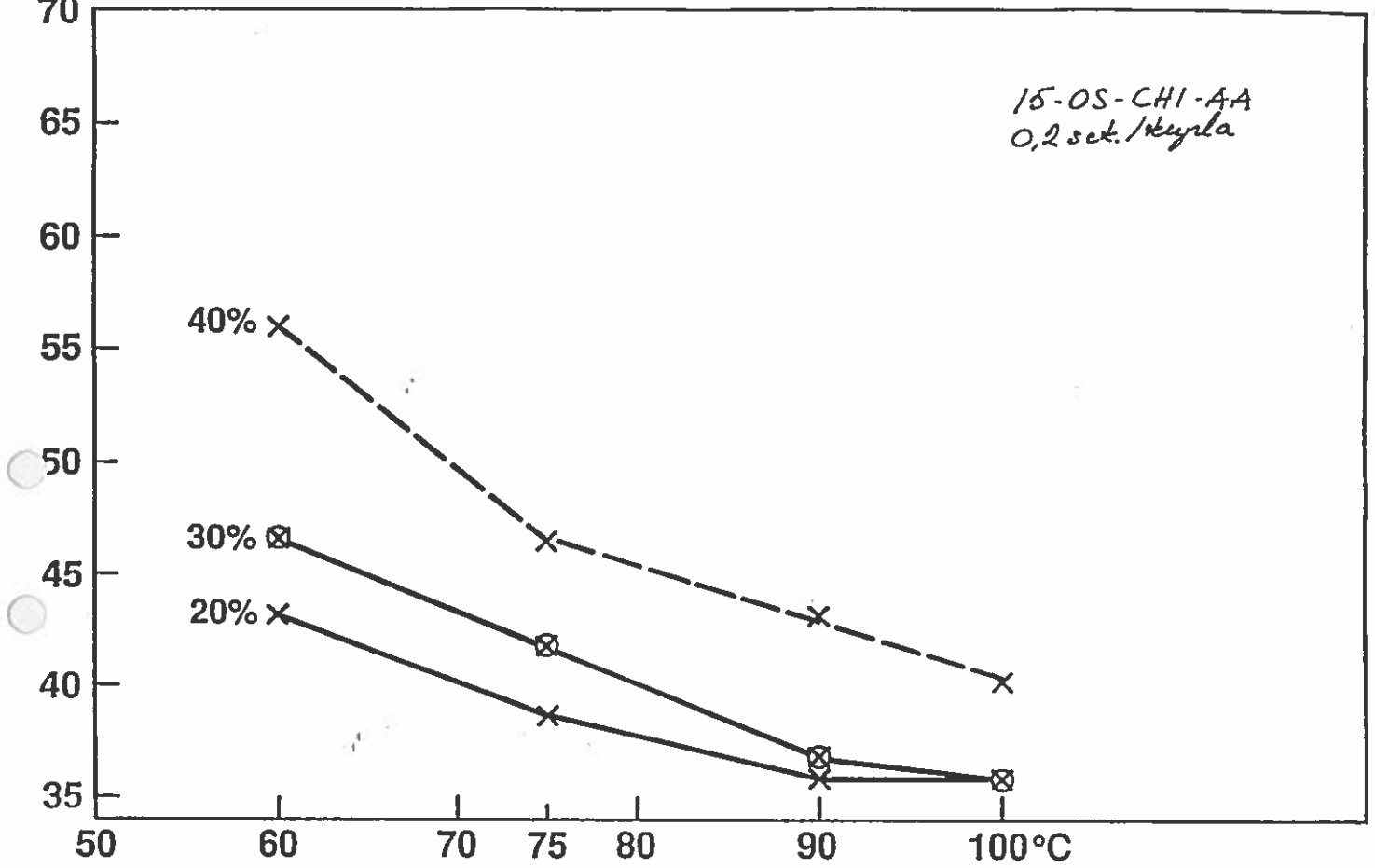
σ , mN/m

Liite 3

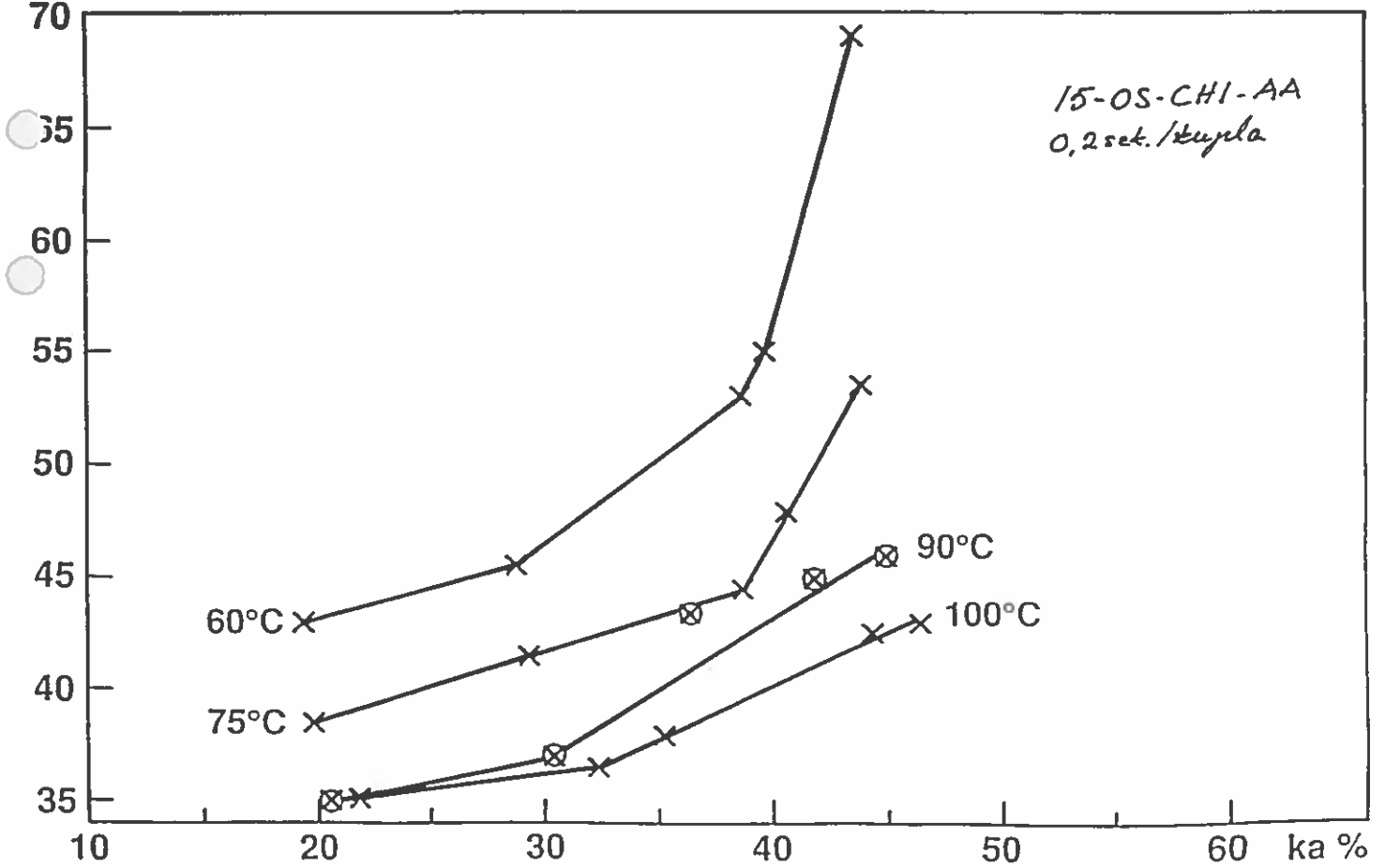
sivu 1/2

 σ , mN/m

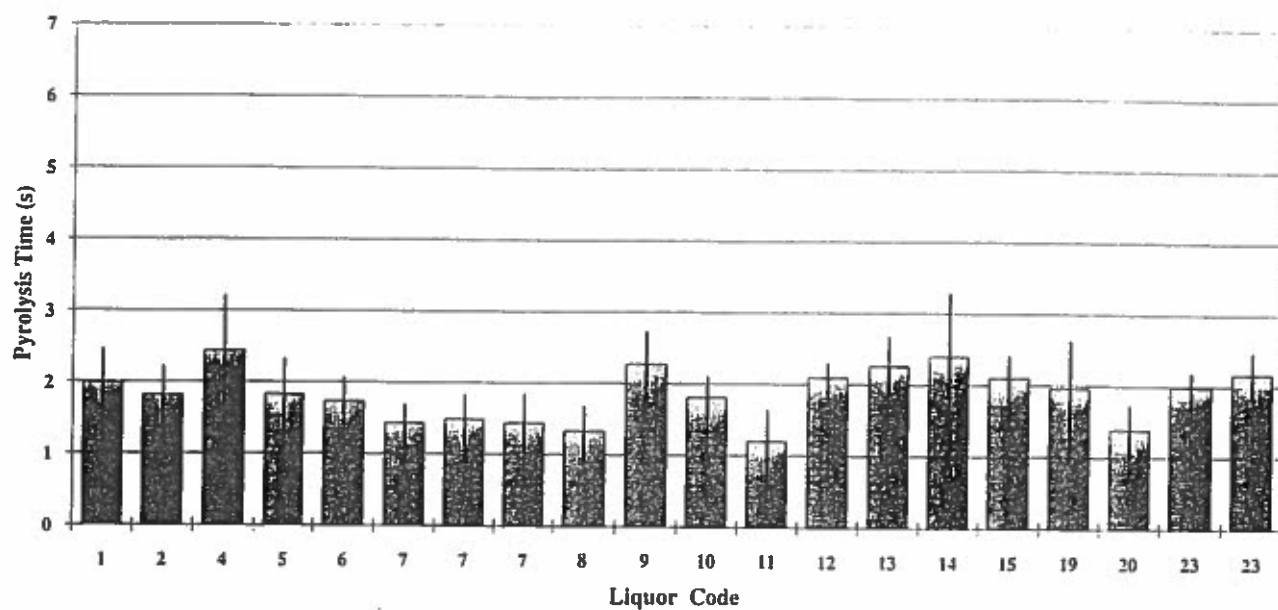
σ , mN/m



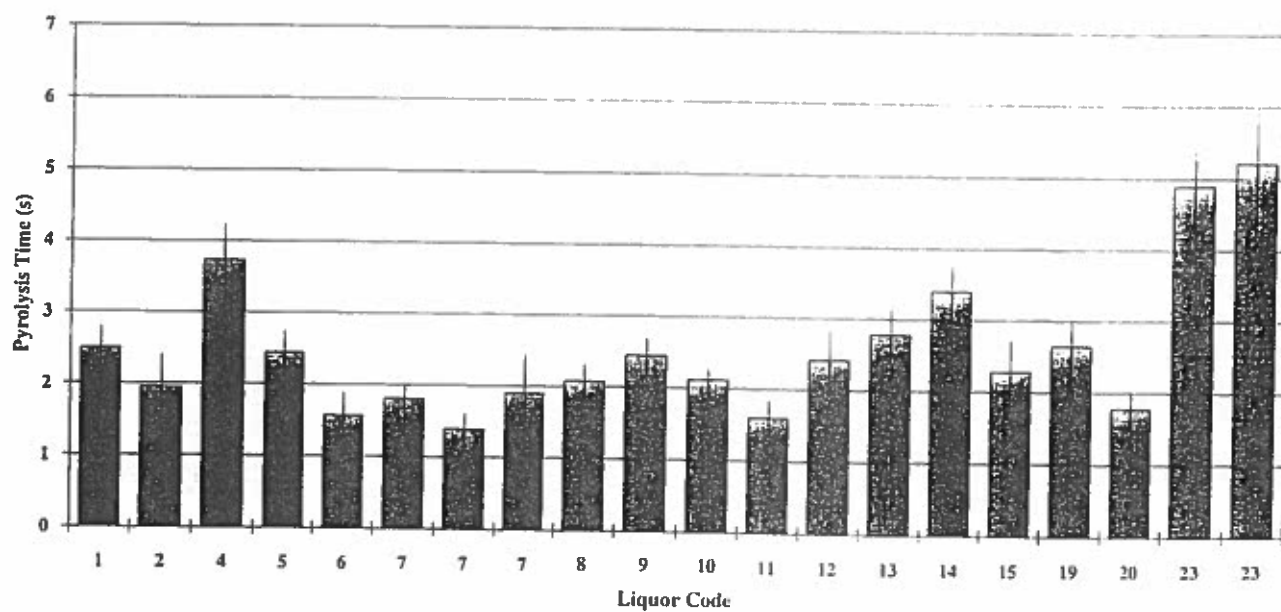
σ , mN/m



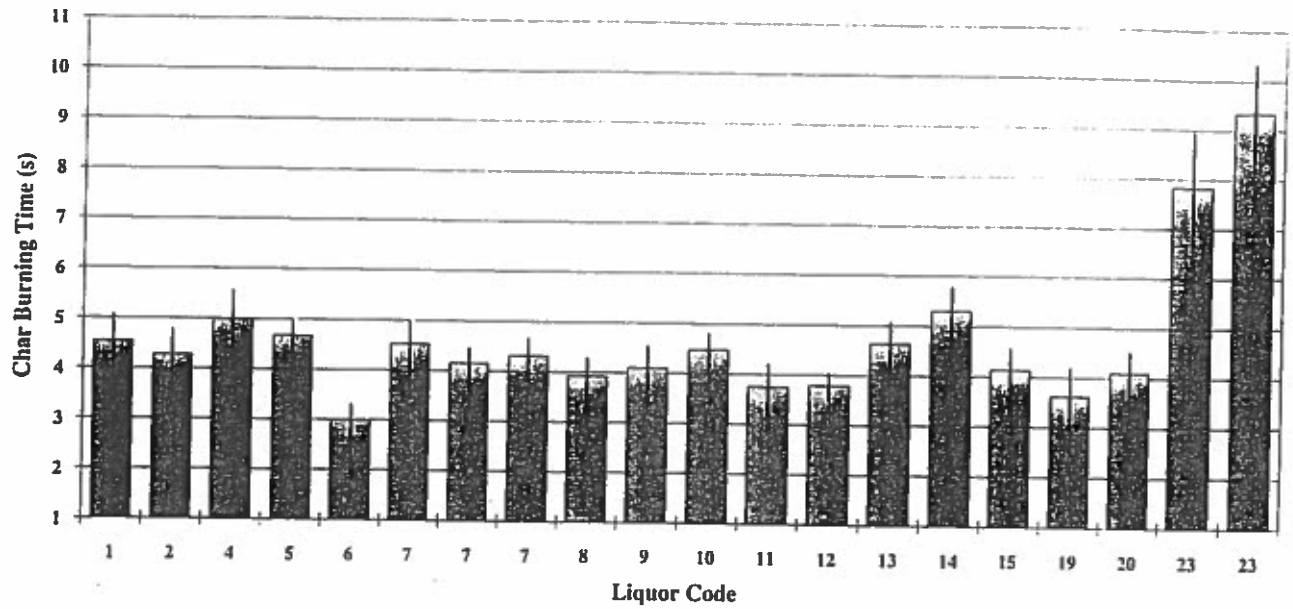
Single Droplet Pyrolysis Times at 700 °C



Single Droplet Pyrolysis Times at 800 °C

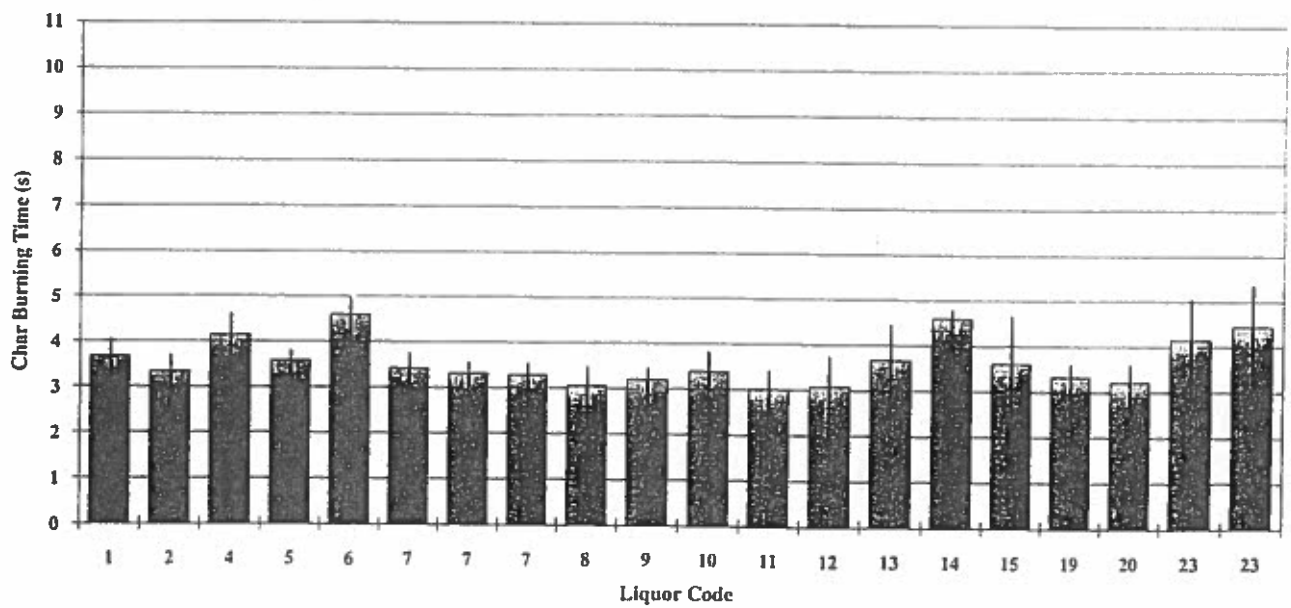


Single Droplet Char Burning Times at 700°C

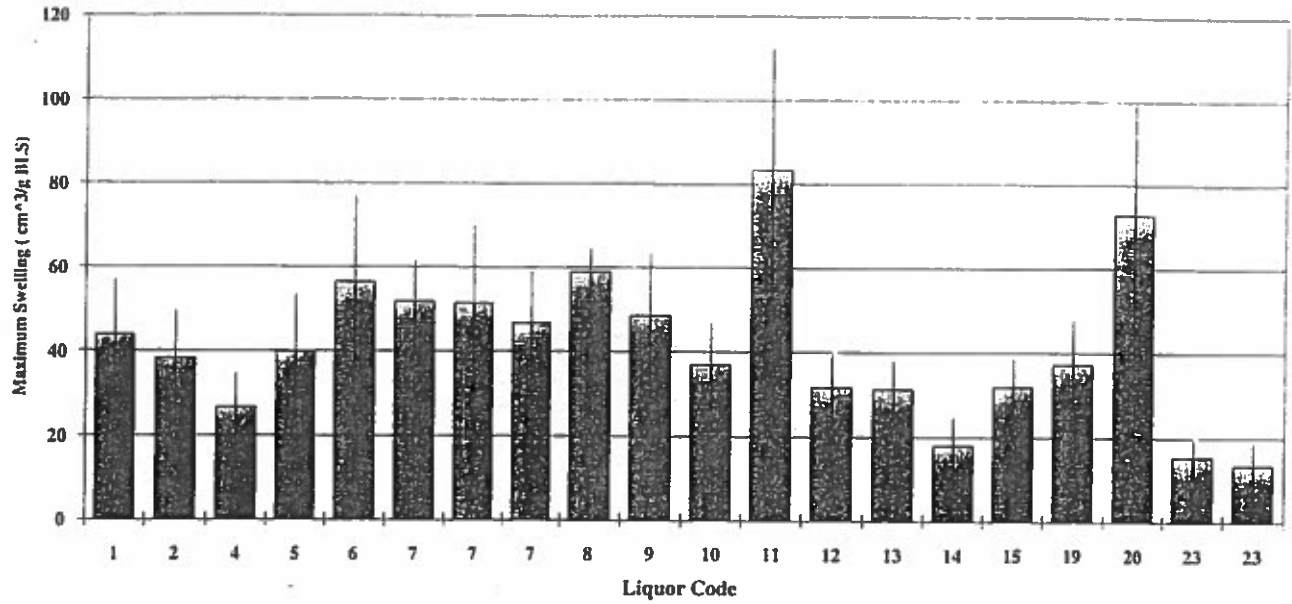


CHT-800C.XLC

Single Droplet Char Burning Times at 800°C



Single Droplet Maximum Swelling at 700°C



SWE-800C.XLC

Single Droplet Maximum Swelling at 800 °C

