

ETY-Soodakattilavaliokunta

SOODAKATTILAPÄIVÄ 1991
Hotelli Haaga, Helsinki 22.10.1991

VK-13802V-01

- Ve 1: - Lopullinen kustannusarvio kasvoi selvittelyn aikana useita kymmeniä milj. mk:a
- Edellytti 13 vko:n seisokkia
 - Muun suunnittelun yhteydessä päädyttiin O₂-vaiheen hankintaan uudelle valkaisulaitokselle ja jatkettun keiton käyttöönottoon Kamyr 2:lla
 - Selvästi huonompi lämpö- ja sähköhyötysuhde
 - Suuremmat kunnossapito- ja käyttökustannukset
 - Edellytti uuden soodakattilan hankkimista 1990-luvun loppupuolella
- Ve 2: - Voitiin mitoittaa siten, että se mahdollistaa seuraavan kehitysohjelman (Kartonki 2) toteutuksen (3.000 tka/d).
- Voitiin suunnitella korkeakuiva-aineiselle lipeälle 74 % (myöhemmin 80 %). Tästä johtuen saavutetaan myös hyvä lipeäkuorma-alue ilman tukiöljyä (1:2) ja alhaiset päästöt.
 - Antoi mahdollisuuden ratkaista ympäristökysymykset kerralla vuosiksi eteenpäin

Molemmat vaihtoehdot edellyttivät muun lipeälinjan osalta kutakuinkin samansuuruiset investoinnit.

Kehitysohjelman pääkohdat, päivitetyt kustannusarviot ja käyntiinlähtöajankohdat:

- Kartonkikone, muutokset	150 MFIM,	IX -90
- Valkaisulaitos	360 " ,	X -90
- Soodakattila	380 " ,	XII -90
- Kuorimo	200 " ,	IX -91
- Biologinen puhdistamo, ym.	160 " ,	-90 - -93
yhteensä	1.250 MFIM	

SOODAKATTILA

PROJEKTINTOTEUTUS:

Tammikuussa 1989 tarkistettiin lipeäkierron mitoitus haihduttamon, kattilan ja valkolipeäosaston osalta. Tällöin päädyttiin käyntiinlähtöjen osalta porrastettuun aikatauluun varsinkin kun osaston kaikki ohjaus- ja valvontatoiminnot keskitettiin uuteen keskusvalvomoon ja koko automaatiojärjestelmä uusittiin. Osaprojektin pääkohteet, kustannusarviot ja käynnistysajankohdat suunniteltiin seuraavasti:

- Soodakattila	300 MFIM,	XII -90
- Haihduttamo	29 " ,	VI -90
- Valkolipeän valmistus	26 " ,	IX -90
- Turpiinien, höyrynjakelun muutos	13 " ,	X -90
- Vesilaitos	12 " ,	VI -90
yhteensä	380 MFIM	

HAIHDUTTAMO: (LIITE 2)

Käytettävissä oli kaksi vuonna 1985 6-vaiheiseksi muutettua haihdutinsarjaa (A ja C). Muutoksen yhteydessä vanhat 5-vaiheiset sarjat täydennettiin yhdellä uudella putkityyppisellä falling-film yksiköllä, joka sijoitettiin sarjoihin 1-yksiköksi. C-sarjan 1-yksikkö toteutettiin 3-lohkoisena ja sarjan loppukuiva-aine saatiin nousemaan 71 - 73 %:iin. Sarjoille lisättiin ulkoisia lämmönvaihtimia haihdutuskapasiteetin kasvattamiseksi. Kapasiteettia on ko. sarjoissa yhteensä n. 110 kg H₂O/s. Tuolloin jäi B-sarja pois käytöstä.

Osana uutta kehitysohjelmaa rakennettiin B-sarja uudestaan keväällä 1990. Tilanahtaudesta johtuen sarja rakennettiin 5-vaiheisena. Vanhoja yksiköitä käytettiin 3 kpl. Uudet, lamelirakenteiset falling-film yksiköt sijoitettiin 1- ja 5-yksiköiksi. 1-yksikkö toteutettiin kolmena erillisenä lohkona. Haihdutuskapasiteettia on käytettävissä seuraavasti:

- A-sarja	45 kg H ₂ O/s	ka 62 - 67 %
- B-sarja	60 "	" 75 %
- C-sarja	60 "	" 73 %
yhteensä	165 kg H ₂ O/s	ka 74 %

A-sarjan lipeällä suoritetaan syöttölipeän vahvistus. Syöttölipeän vahvistuksesta yli jäävän lipeän ka-taso nostetaan B-sarjan 1-yksikössä 75 %:iin. Haihduttamo toimii 2,7 bar:in (yp) höyryllä. Vahvalipeän lämpötila säädetään haihduttamalla, sarjojen jälkeen paisutamalla, sekalipeällä 120 °C:een havulipeällä 125 °C:een.

Soodakattilan vahvalipeäsäiliöt on rakennettu kestämaan 1 bar yli-painetta, jotta voidaan välttää lämpötilan lasku ja lipeän viskositeetin noususta aiheutuvat pumppaus- ja saostumisvaikeudet. Tuhkasuola sekoitetaan sekoitussäiliössä vahvalipeään ja palautetaan takaisin vahvalipeäsäiliöön. Molemmat säiliöt (a 500 m³) on varustettu tehokkailla sekoittimilla.

Lipeäjärjestelmän korkea lämpötilataso ja suolan palautus vahvalipeäsäiliöihin alentavat lipeän viskositeettia (Liite 3) ja tasaavat polttoon menevän lipeän laatuvaihteluita. Vaikka korkeimmat ka-tasot ovat olleet 77 - 78 %, on lipeäjärjestelmä toiminut täysin moitteettomasti.

SOODAKATTILA:

Kun lopullinen päätös uuden soodakattilan hankinnasta saatiin tammiukuussa 1989, oli aikaa käytettävissä suunniteltuun tuotannollisen koekäytön alkuun 23 kk. Lyhyen toteutusaikataulun vuoksi päätettiin soodakattilalaitos hankkia kokonaistoimituksena, jolloin tilaaja hankki suoraan vain maankaivu- ja paalutustyöt sekä erillisen valvomorakennuksen. Tarjouskyselyä ei tehty. Lipeälinjan mitoitus ja teknilliset neuvottelut kolmen toimittajan kanssa käytiin yhtiön oman henkilökunnan toimesta Ekonon avustamana (Liite 4). Projektin toteutus hoidettiin kokonaisuudessaan omalla henkilökunnalla. Kattilalaitoksen toimittamisesta sovittiin Oy Tampella Ab:n kanssa vuoden 1989 maaliskuun lopussa. (Liite 5)

Mitoitusperusteet:

- Kuiva-aineen polttokapasiteetti, taattu	2.600 tka/d
- Kaikki apulaitteet, ym tarkistettu kuormalla	3.000 "
- Minimi lipeäkuorma ilman tukiöljyä, taattu	1.550 tka/d
- Tuorehöyryn paine	85 bar (yp)
- " lämpötila, koko kuormitusalueella	480 °C ± 10 %
- Lipeän kalorimetrinen lämpöarvo	14,5 MJ/kg ka
- Lipeän ka-pitoisuus toimitusrajalla	74 %
- Lipeän lämpötila toimitusrajalla	120 °C
- Syve-lämpötila, norm.	110 °C
- Palamisilman (prim., sek.) lämpötila, norm.	120 °C
- Savukaasujen loppulämpötila Eko 2:n jälkeen	150 °C
- Höyryntuotanto verkkoon (2.600 tka/d)	103,4 kg/s
- Nuohoushöyryn käyttö (2.600 tka/d)	5,0 kg/s
- Rakennepaine	115 bar (yp)

Kattilan päämitat: (Liite 6)

- Leveys	12,572 m
- Syvyys	11,819 m
- Pohjan pinta-ala	148,5 m ²
- Korkeus nokkaan	31 m
- Korkeus kattoon	50,2 m

Paineenalaisten osien toteutus:

- Yksilieriökattila varustettuna riippuvalla keittopinnalla, josta osa on käännetty verhoksi tulipesään. Putkikoot ovat 60,3 mm. Poikittaiset putkijaot ovat, keittopinnassa 190,5 mm, verhossa 381 mm.
- Tulipesän alaosa on tehty Compoundputkista 1,5 - 2,5 m yli tertiääriaukkojen. Compoundin kokonaiskorkeus on 13,9 metriä. Etu- ja takaseinillä Compound ulottuu 1 m pohjan puolelle. Pohja on mustaa lukuunottamatta neljää reunimmaista tuubia molemmilla kattilan sivuseinillä.
- Tulistin on sijoitettu kaasunvirtaussuunnassa järjestykseen sekundääri-, tertiääri- ja primääritulistin. Tulistimien putkikoot ovat 51 mm. Poikittainen jako sekundäärissä ja tertiäärissä on 381 mm, primääritulistimessa jako on 190,5 mm.
- Ekonomaiserin putkikoko on 42,8 mm ja poikittainen putkijako 110 mm.

Vahvalipeä- ja tuhkasuolajärjestelmä: (Liite 7)

Lipeä pumpataan vahvalipeäsäiliöstä 2 epäsuoran esilämmittimen kautta lipeärenkaaseen. Paineistetun lipeäjärjestelmän vuoksi on esilämmitystarve vähäinen (2 - 4 °C). Systeemin lämpötilataso pidetään haluttuna vahvalipeän paisutusta ohjaamalla haihduttamalla (mm. Kamyr 2:n puulajivaihdon yhteydessä). Järjestelmän lämpötilatasoa voidaan säätää myös lipeärenkaasta tulevan paluukierron avulla. Sekoitussäiliön höngät johdetaan kattilaan. Ruiskuja voidaan sijoittaa kullekin seinälle 3 kpl. Normaalisti käytössä on 6 - 8 ruiskua. Ne sijaitsevat pohjasta 8,6 m:n korkeudella. Käytössä on toistaiseksi lusikkasuuttimet kooltaan pääsääntöisesti 22 - 28 mm. Ruiskutus tapahtuu säätämällä seinäkohtaisia lipeämääriä pyrkimyksenä säilyttää valittu ruiskutussymmetria

tulipesässä. Lipeän paineen sallitaan vaihtelevan lievästi. Tuhkasuolalle ei ole erillistä varastosiiloa. Kattilan alasajon yhteydessä tuleva suola liuotetaan vahvalipeäsäiliöihin. Tehdas ei korkeasta sulfiditeettitasosta (valkolipeä 40 %) johtuen voi käyttää Glaubersuolaa häviöitten korvaamiseen, eikä vastaavia laitteita ole myöskään uudelle kattilalle hankittu.

Palamisilmajärjestelmä: (Liite 8 ja 9)

Suuren koon vuoksi päätettiin kattila varustaa neljällä erikseen säädettävällä ilmatasolla. Tertiääritasolla on lisäksi erillinen laimeitten hajukaasujen kattilaan vienti. Sekundääri ja tertiääri on toteutettu yhden metrin porrastuksella.

Primäärisuuttimet sijaitsevat kattilan kaikilla seinillä n. 1,4 m pohjasta. Aukot ovat pieniä (n. 110 cm²) 38,1 cm:n jaolla. Aukoille ei ole toteutettu minkäänlaista säätöä, eikä automaattipuhdistusta. Primääri-ilman määrää ei ole tarkoitus muuttaa kovin paljoa eri kuormitusalueilla. Paine rekisterissä pidetään 7 - 12 mbar:ssa. Tarkoituksena on ylläpitää mahdollisimman tasaiset olosuhteet tulipesän alimmassa osassa.

Alasekundäärisuuttimet sijaitsevat kattilan kaikilla seinillä n. 1,2 m primääristä. Aukot ovat suuria (n. 280 cm²) 1,143 m:n jaolla. Ilman painetaso rekisterissä on yli 35 mbar ja tarkoituksena saada aikaan hyvä tunkeutuvuus. Kuormituksen vaihdellessa aukkoja avataan tai suljetaan symmetria säilyttäen. Pyrkimyksenä on löytää aukoille 2 - 3 asetelua koko kuormitusalueen hallitsemiseksi. Aukkokohostaista säätöä ei ole. Rekisteri on jaettu keskeltä etu- ja takaseinää kahtia tavoitteena palamisen symmetrian ohjaus ja hallinta. Ilma osallistuu voimakkaasti kuormitussäätöön.

Sekundäärisuuttimet sijaitsevat kattilan etuseinällä 2 m ja takaseinällä 3 m alasekundäärin yläpuolella. Aukot ovat suuria (n. 360 cm²) 1,676 m:n jaolla. Tarkoituksena on mahdollisimman hyvän sekoituksen aikaansaaminen nousevaan kaasuvirtaan ja palamisen tehostaminen. Tulipesäkamerat (2 kpl) on sijoitettu sekundääri- aukkoihin. Käytännössä sekundäärin porrastaminen on aiheuttanut keon voimakkaan siirtymisen etuseinän suuntaan ja rajoittanut ko. ilmojen käyttömahdollisuuden suurien lipeäkuormien ajolle. Tulipesäkameroitteen sijoitus edellyttää kuitenkin kahden suuttimen aukipitämistä (n. 10 % ilmasta) kaiken aikaa. Ilman painetaso rekisterissä on 40 mbar. Kattilan yhdistetyt käynnistys- ja kuormaöljypolttimet (10 kpl) sijaitsevat sekundäärin porrastuksen keskellä kaikilla seinillä. Näitten ilma-aukkojen kautta saadaan tarvittaessa sekundääri-ilmaa myös sivuseiniltä. Kuormitusöljykytössä voidaan kattilan lipeäpoltton aikana lisätä höyrystä n. 15 kg/s öljypoltolla.

Tertiäärisuuttimet sijaitsevat kattilan etuseinällä 8,8 m ja takaseinällä 9,8 m alasekundäärin yläpuolella. Aukot ovat suuria (400 cm²) 1,524 m:n jaolla. Laimeat hajukaasut tuodaan omalla puhaltimella erillistä järjestelmää käyttäen keskelle tertiäärisuuttimia. Tertiääri-ilman tarkoituksena on edelleen huolehtia kaasujen sekoittamisesta sekä jälkipalamisesta. Täyttä selvyyttä porrastuksen tarpeellisuudesta ei ole saatu koekäytön aikana. Ilman painetaso rekisterissä on yli 45 mbar.

Yhteenvedona voidaan todeta, että suurissa soodakattiloissa neli-ilmajärjestelmä antaa hyvät mahdollisuudet hallita laaja kuormitus-alue. Pienellä kuormitusalueella kattila toimii kolmi-ilmajärjestelmällä, jolloin tuntuisi luonnolliselta, ettei käytettäisi laisinkaan tertiääri-ilmaa. Meillä toteutettu sekundäärin porrastus aiheuttaa kuitenkin keossa niin suuren siirtymisen (epäsymmetrian) etuseinän suuntaan, ettei ko. ilman käyttöä ole vielä kyetty ratkaisemaan. Suurilla kuormilla tarvitaan kaikki neljä ilmatasoa laajenevan palamistilavuuden hallitsemiseksi. Primääri- ja sekundääri-ilman lämpötila voidaan 8 bar (yp) höyryä käyttämällä nostaa 160 °C:een (norm. 120 °C) keon lämpötilan tukemiseksi erityisen pienillä kattilakuormilla tai öljynpolton aikana. Tertiääri-ilmaa ei esilämmitetä.

Savukaasujärjestelmä: (Liite 10, Liite 11)

Kattilalla on kolme erillistä sähkösuodatinta, joilla on kullakin oma invertterikäyttöinen savukaasupuhallin. Kahta suodinta käytettäessä saavutetaan n. 2.400 tka/d kuormitustaso. Kukin sähkösuodin on jaettu kolmeen kenttään. Lisäksi on hankittu 2-vaiheinen savukaasupesuri pölyn ja rikkiyhdisteitten talteenottoa sekä lämpimän veden valmistusta varten. Tavoitteena on ollut varmistaa alhainen päästötaso savukaasujen osalta. Lämmin vesi käytetään sekundääri-lämpöjärjestelmässä.

Syve- ja höyryjärjestelmä: (Liite 12 ja Liite 13)

Syöttöveden lämpötila on 110 °C. Sitä voidaan säätää alueella 110 - 140 °C. Säättömahdollisuutta käytetään mm. savukaasujen loppulämpötilan rajoitukseen (pidetään yli 147 °C) pienillä kuormilla. Syöttövesipumppuja on kolme, kaksi sähkö- ja yksi höyrykäyttöinen. Kaikki pumpput ovat 100 % pumppuja. Pumppujen käynnistys tapahtuu automaattisesti käynnistyslogiikan avulla. Sähköpumpuilla on hydraulikytkin kierroslukusäätöä varten. Tulistimessa on höyrylle kaksiportainen jäähdytys, toinen ennen ja toinen jälkeen sekundäärin. Jäähdytykseen käytetään kylläisestä höyrystä lauhdutettua vettä, varalla on syöttövesi. Tulistin oli tarkoitettu mitoittaa suurelle painehäviölle, jotta turvataisiin riittävä jäähdytys myös pienillä kuormilla. Tavoitetta ei ole saavutettu. (Liite 17).

Soodalipeäjärjestelmä: (Liite 14)

Kattila on varustettu kuudella sulakourulla, joista vain neljä pidetään auki osakuormilla. Liuottajan höngät pestään erillisellä hönkäpesurilla ennen savukaasupesuriin johtamista. Soodalipeän tiheyden esisäätö tapahtuu liuottajassa ja loppusäätö laihalipeällä laimentamalla pumpun imupuolella. Putkistoja on kaksi, toinen käytössä soodalipeällä toinen laihalipeällä. Vaihto tapahtuu vuoroittain.

Automaatio: (Liite 15)

Kattilan automaatiojärjestelmäksi valittiin Valmetin XD-järjestelmä. Samaan järjestelmään toteutetaan vuoden -91 kuluessa myös kattilan ylatason ohjaus, joka sisältää polton ohjauksen, nuohouksen optimoinnin ja raportoinnin.

VALKOLIPEÄN VALMITUS: (LIITE 16)

Kapasiteetin lisäämiseksi jouduttiin parantamaan soodaliipeän selkeytystä lisäämään valkoliipeän selkeytyskapasiteettia ja uusimaan meesanpesu sekä meesan kuivatussuodin. Uusia laitteita hankittiin seuraavasti;

- Valkoliipeäsuodin	5.500 m ³ /d
- Valkoliipeän varastosäiliö	3.000 m ³
- Meesan varastosäiliö	600 m ³
- Meesasuodin	100 m ²

Entinen valkoliipeäsuodin muutettiin meesanpesimeksi. Vuonna 1972 hankittu 82 m pitkä Ø 3,6 m meesauuni peruskorjattiin pari vuotta sitten. Samassa yhteydessä hankittiin meesan kuivausta ja uunin pölyhäviön pienentämistä varten savukaasukuivuri. Uunin kapasiteetti nousi muutosten jälkeen alkuperäiseen verrattuna lähes kaksinkertaiseksi (≈ 400 t kalkkia/d).

PROJEKTIN TOTEUTUMINEN:

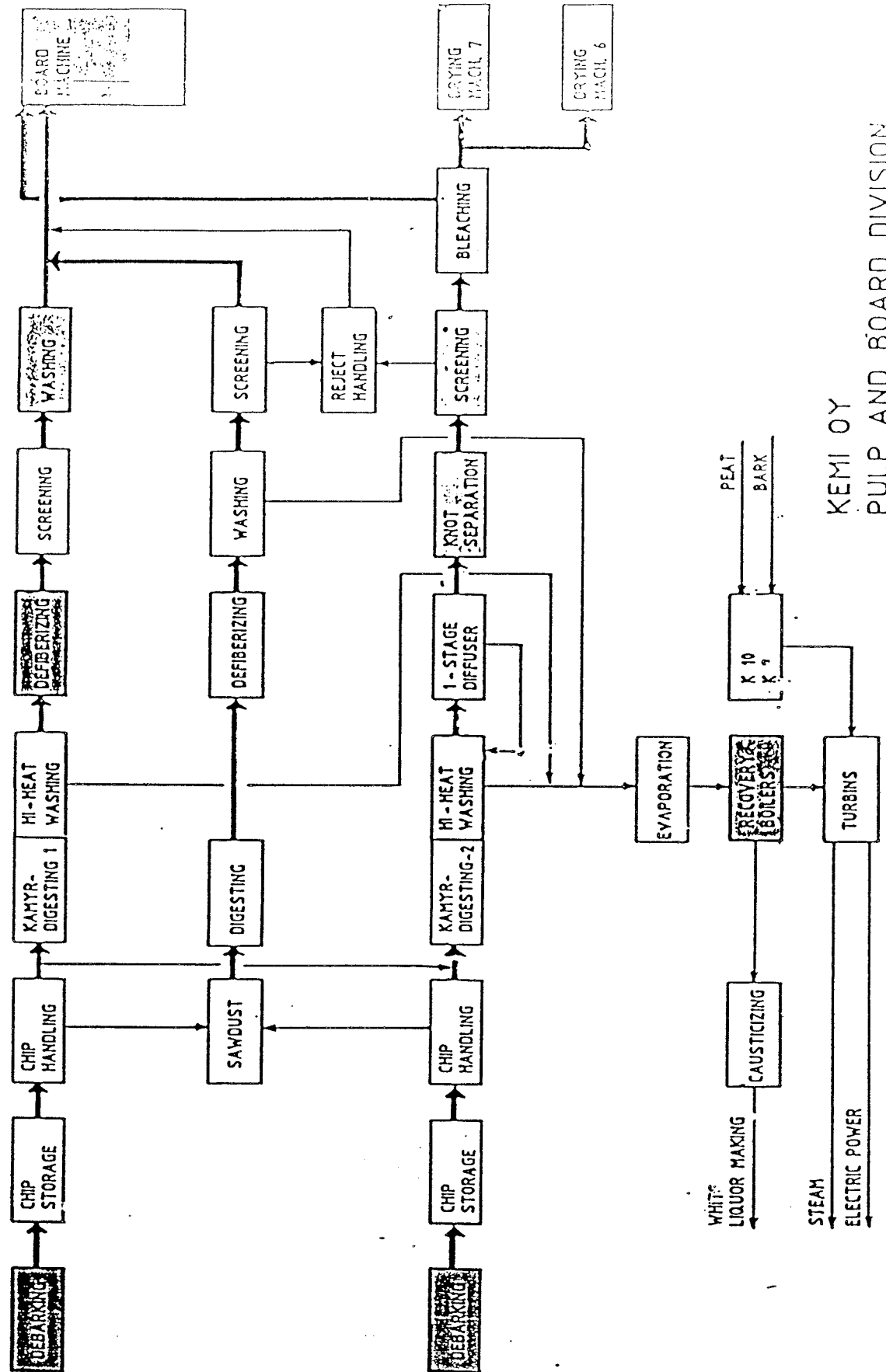
Kaikki lipeälinjan osaprojektit toteutuivat suunnitellussa aikataulussa. Toteutukselle asetetut tavoitteet on pääosin saavutettu. Joiltakin osin viritystyötä ja pieniä muutoksia joudutaan vielä suorittamaan. Kaikki kapasiteetti- ja mitoituslaskelmat on voitu käytännössä todeta oikeiksi. Pieniä heilahteluja kustannusarvion sisällä on tapahtunut, mutta loppusumma pysyy budjetoidussa:

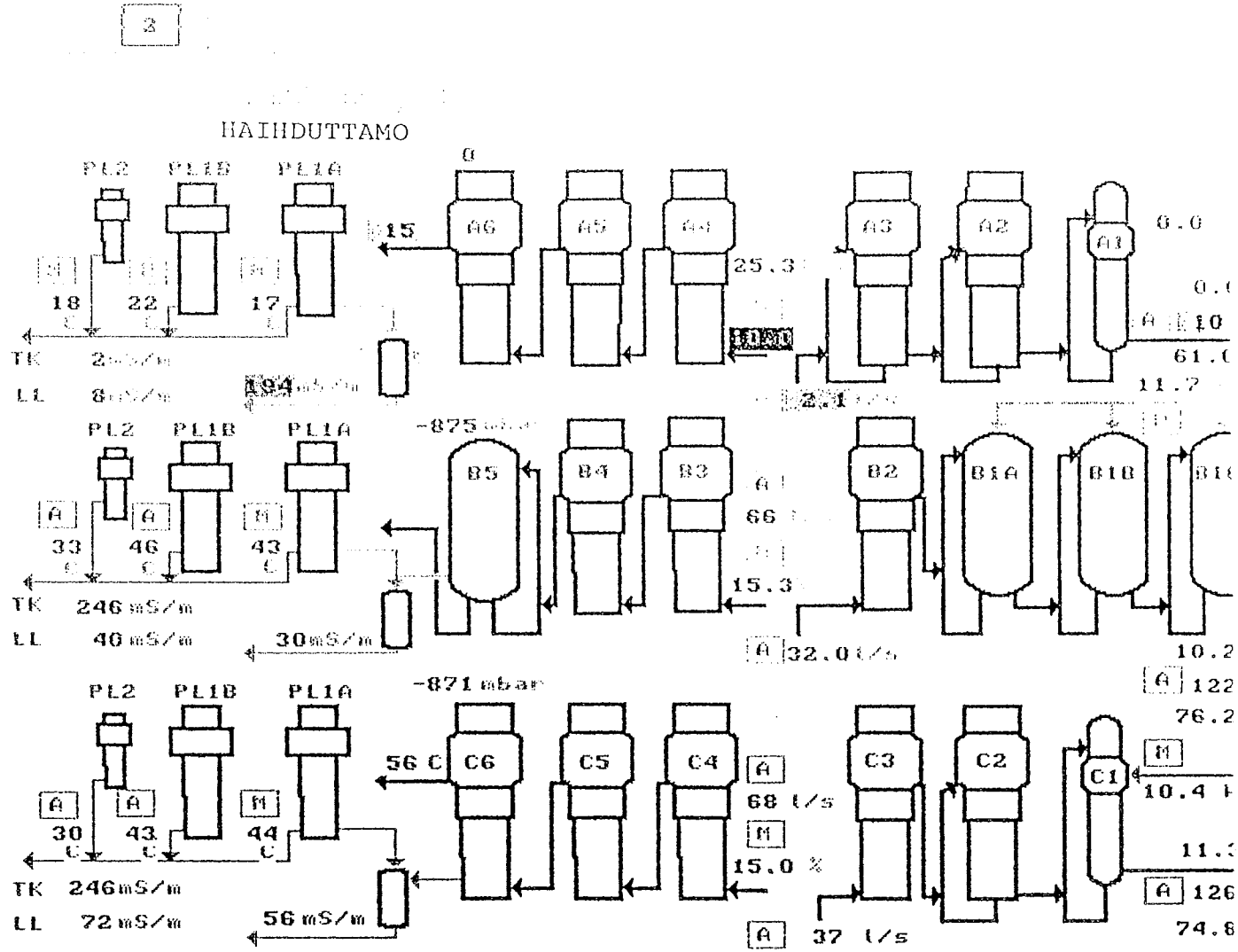
- Soodakttila	291 MFIM
- Haihduttamo	29 "
- Valkoliipeän valmistus	25 "
- Turpiinien, höyrynjakelun muutos	19 "
- Vesilaitos	16 "
yhteensä	380 MFIM

Kattilaprojekti:

Tiukasta aikataulusta huolimatta hanke kyettiin viemään läpi suunnitellulla tavalla. Lipeänpolton aloitus tapahtui jopa viikko suunniteltua aiemmin. Vaikka prosessien viritys on vielä osittain kesken on pääosa tavoitteista jo saavutettu. Polton viritys saatiin heinäkuussa jo niin pitkälle, että tietokoneohjauksen käyttöönotto voitiin tältäösin aloittaa. Nuohouksen ohjauksen käyttöönotto aloitettiin jo keväällä. Nuohoushöyryn tarve on ollut vain n. puolet suunnitellusta. Ainoastaan yksi täydellinen automaatiojärjestelmän aiheuttama käyttöhäiriö on ollut ja lisäksi pari "vähältäpititapausta". Tulipesätoimintojen hyvyys näkyy kattilan tuottaman SO₂-tason alhaisuutena, hyvänä reduktioasteena soodaliipeässä ja korkeana tuhkasuolan pH:na ($\approx 10 - 11$), siitä huolimatta, että lipeäkieron S/Na - suhde on yli 0,4.

Elokuun lopulla suoritettiin kattilalle esitakuumittaukset tilanteen toteamiseksi. Tuloksia on yhteenvetomuodossa koottu liitteeseen 17. Lopullinen takuukoe suoritetaan tämän hetkisten suunnitelmien mukaan ensi marraskuussa ylätason ohjauksen valmistuttua.





VISKOSITEETTIVERTAILU

Käyrä 1: havulipeä haihduttamolta

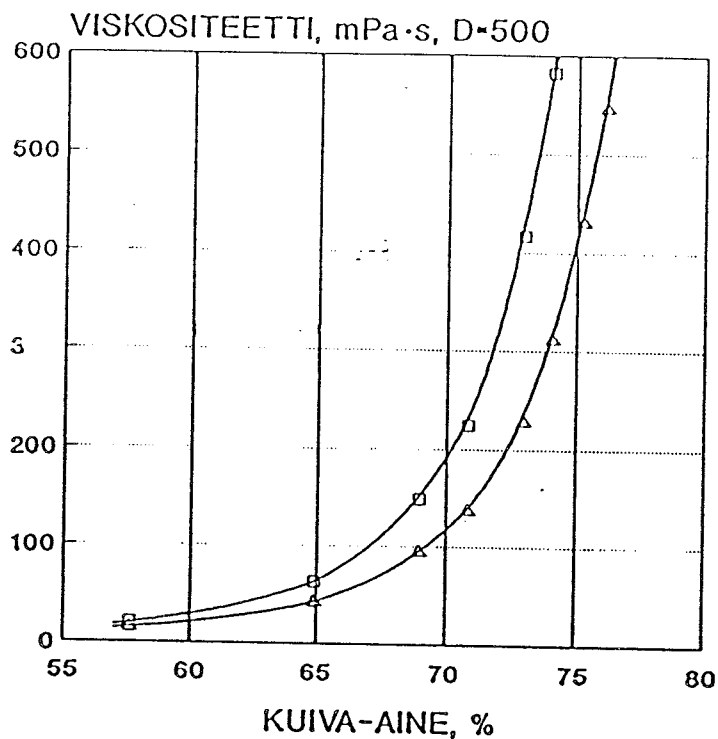
Käyrä 2: havulipeä soodakattilan lipeärenkaassa

Käyrä 3: sekalipeä haihduttamolta

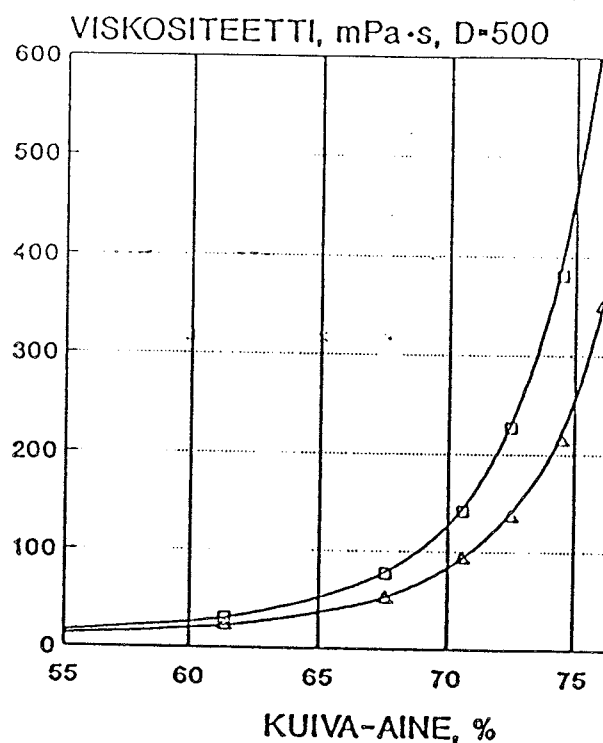
Käyrä 4: sekalipeä soodakattilan lipeärenkaassa

Viskositeetit on määritetty KCL:ssa

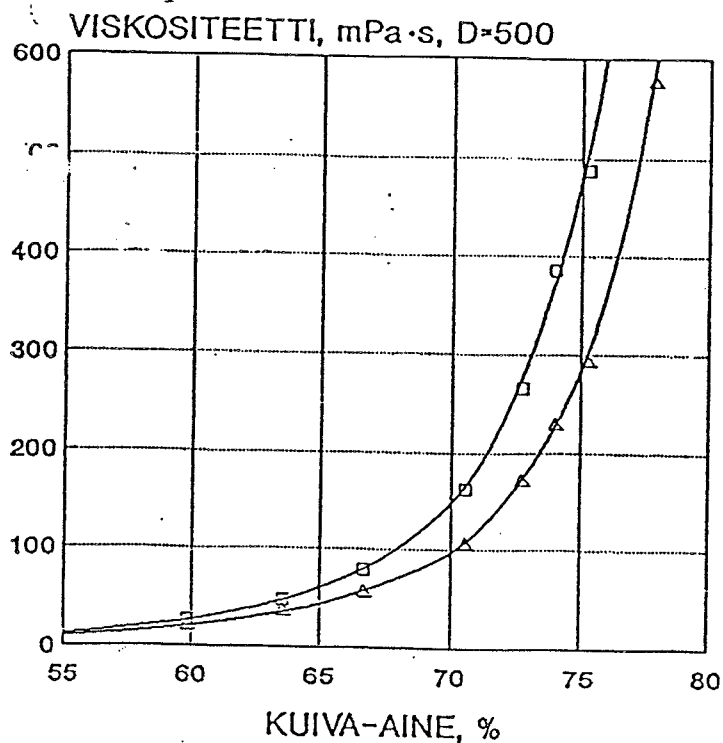
Käyrä 1



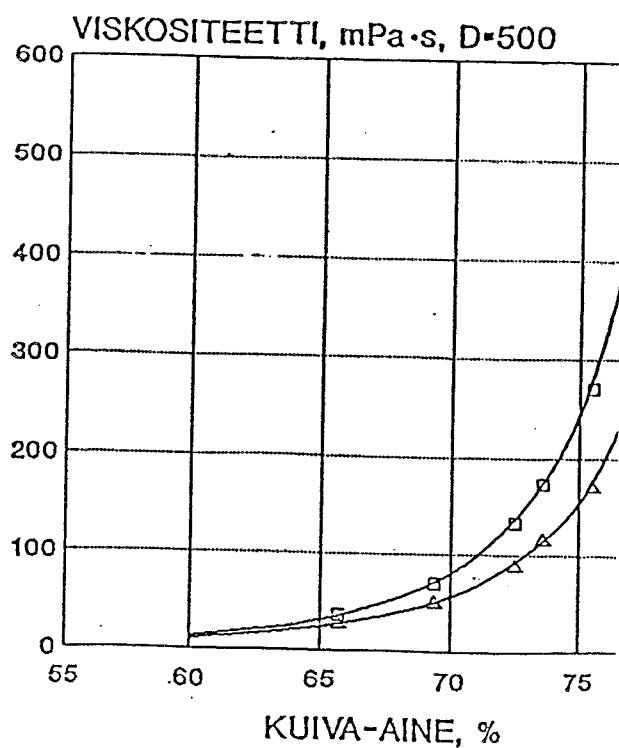
Käyrä 2

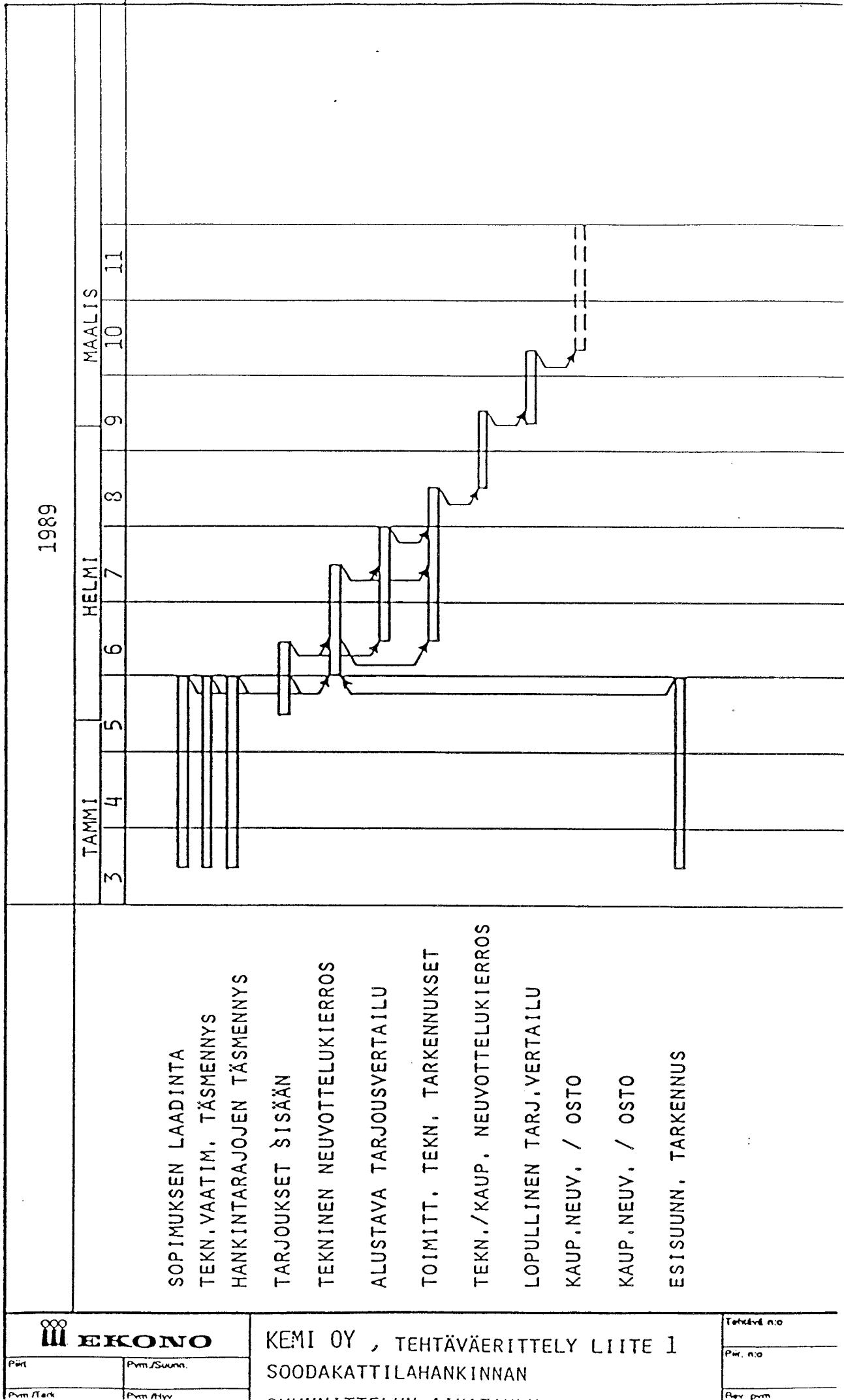


Käyrä 3



Käyrä 4





EKONO

KEMI OY , TEHTÄVÄERITTELY LIITE 1
SOODAKATTILAHANKINNAN

Tehdävi n:o

Päiv. n:o

Rev pvm

Päiv

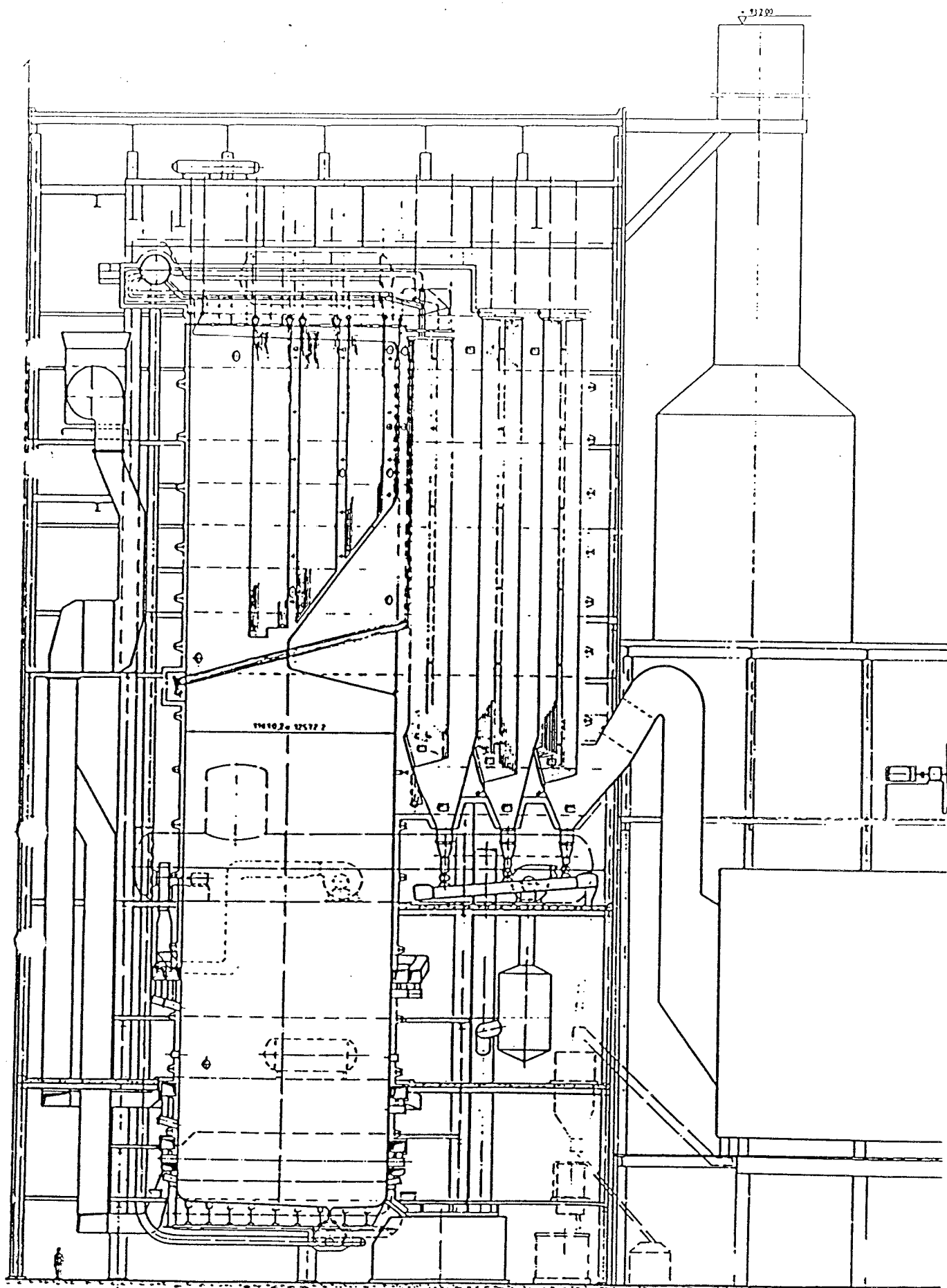
Pvm/Suunn.

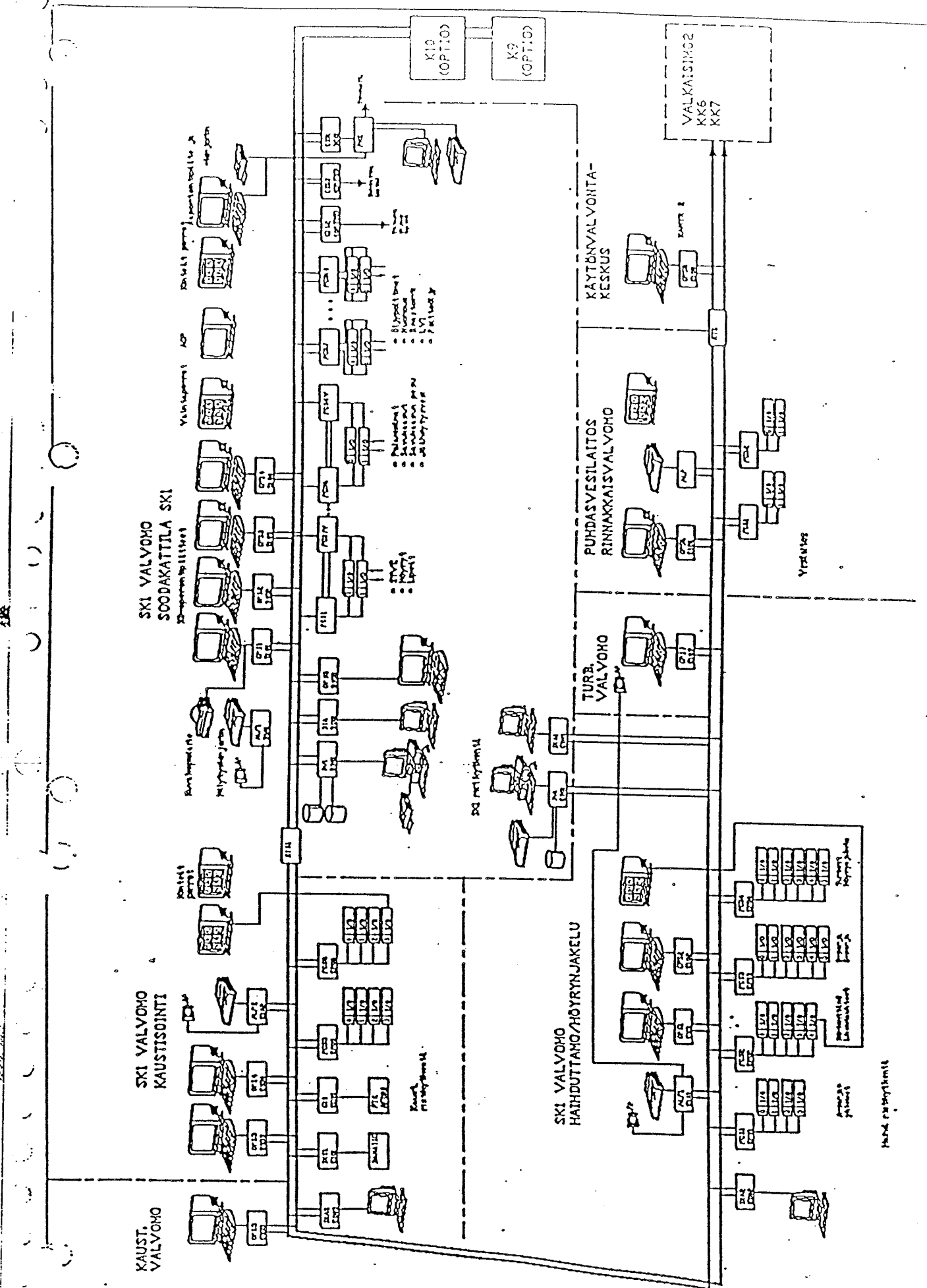
Pvm/Tark

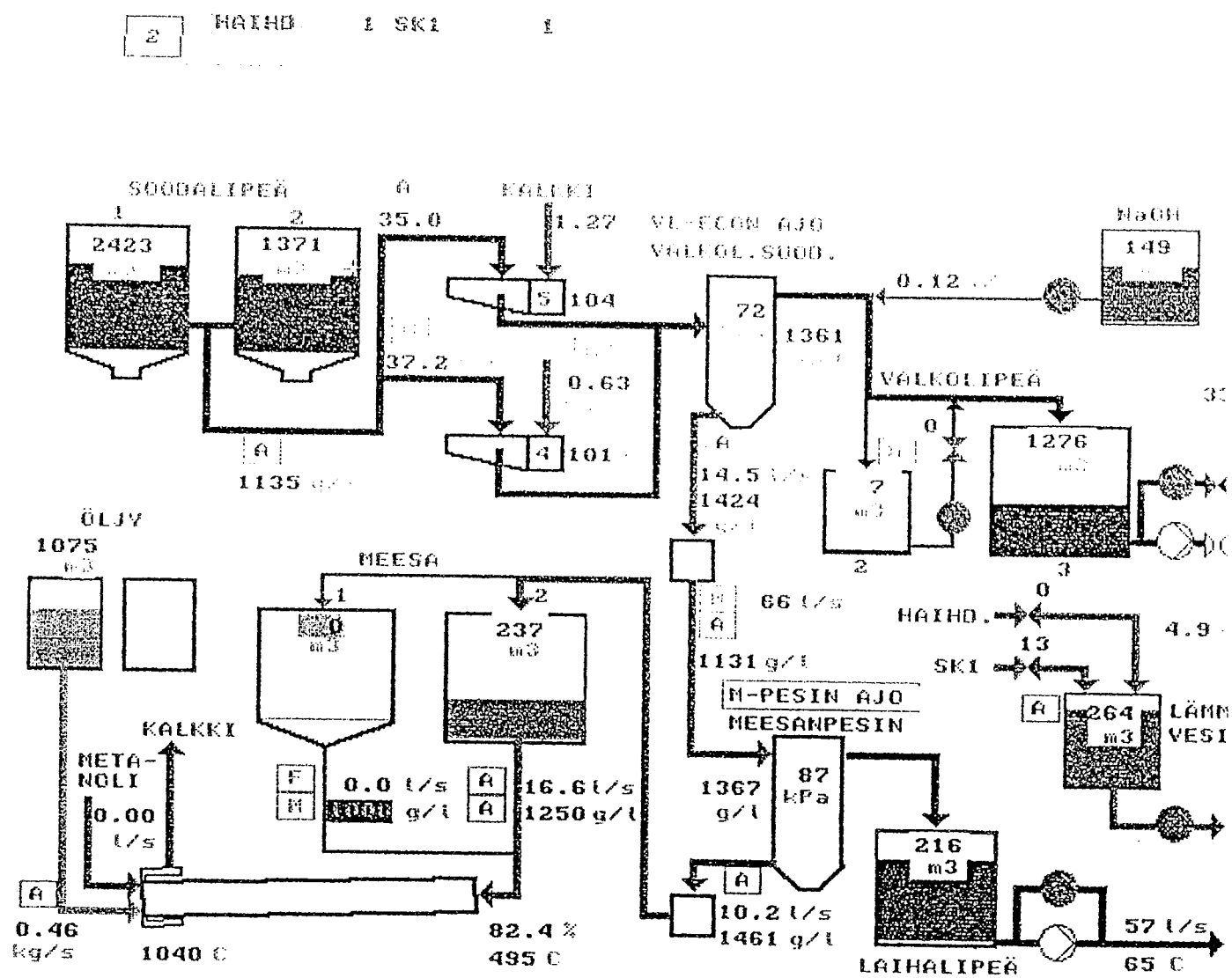
Pvm/Alw

SK1 TOTEUTUSAIKATAULU

SOPIMUS	HUHTIKUU 1989
RAKENNUSTYÖ ALKOI	KESÄKUU 1989
PAINEEALAISTEN OSIEN ASENNUS	MAALISKUU 1990
HARJAKAISET	5.4.1990
VESIPAINEKOE	15.8.1990
PEITTAUS	MARRASKUU 1990
POLTON ALOITUS	10.12.1990
TUOTANNOLLINEN KOEKÄYTTÖ	21.12.1990
LUOVUTUS	26.3.1991







30.09.1991

1 (5)

SK 1
ESITAKUUKOKEET

Takuuedellytykset

Mustalipeä:

	koe 1	koe 2	koe 3	mitoitus
S	6.5	6.3	6.7	5.4
C	34.7	33.8	36.3	37.5
H	3.5	3.7	3.3	3.6
N	0.24	0.21	0.18	0
Na	21.7	21.0	21.3	19.6
O ₂	33.36	34.99	32.22	32.8
lämpöarvo MJ/kg	14.7	14.2	15.0	14.5
kuiva-aine	73.8	74.7	72.9	74

Myös kattilan muut käyttöarvot olivat takuuedellytysten mukaiset. Takuuedellytysten kohdan 3 mukaista periaatetta ei voitu täysin toteuttaa, sillä maksimi kapasiteetin mukaista höyrytystä ei voitu tehtaas tilanteen takia saavuttaa.

Takuuarvojen ja koetulosten vertailu

1. Kattilan polttokapasiteetti

Esitakuukokeessa ajettiin seuraavat kuormitustasot:

27.8	tka/24h	2400
28.8	tka/24h	2600
29.8	tka/24h	1550

2. Höyrynskehitys verkkoon

Höyrynskehitys verkkoon esitakuukokeessa:

kuormalla	2400 tka/24h	kg/s	95.3
kuormalla	2600 tka/24h	kg/s	99.0

Höyryns kehitystä öljypolttimilla lipeän polton päälle ei todettu kokeen aikana, sillä tehtaas höyryverkkoon ei mahtunut enempää höyryä. Samasta syystä kuormitustasolla 2600 tka/24 h ei höyrystystä nostettu ylemmäs.

3. Tulistettu höyry

Tulistetun höyryns lämpötila	°C	480 ± 10
kuorma-alueella	tka/24 h	1550-2600

30.09.1991

2

Tulistetun höyryn lämpötila 480°C saavutettiin kuormitusalueella 1550 - 2600 tka/24 h. Lämpötilan vaihtelualue oli +0°C ja -8°C.

Tulistetun höyryn puhtaus

		mit.	takuu
silikaatti pitoisuus	mg/l	0.00	0.02
kokonaisrauta	mg/l	0.00	0.02
natrium	mg/l	0.00	0.01

4. Savukaasujen lämpötila ennen keittoputkistoa

Ei ylitä ennen keittoputkistoa virtauspoikkipinnan keskimääräisenä arvona °C 575

Missä tahansa mittauspisteessä kahden tunnin keskiarvona. °C 625

Kokeessa saatiin keskimääräinen arvo 600°C. Lämpötilan mittauspiste on ennen hilaputkia, kun takuu on määritelty niiden jälkeen. Laskennallisesti korjattu tulos 575°C.

5. Palamattomat kaasut

Ekonomaiserin jälkeen kuivien kaasujen CO -pitoisuus enintään, kun O₂ -pitoisuus on korkeintaan 3 % kuivissa kaasuissa mitattuna ennen ekoa

mg/nm³ 200

Keskimääräinen arvo esitakuukokeessa kuormalla 2400 tka/24 h hapen ollessa 2.4 %

mg/nm³ 6

6. Savukaasujen rikkiyhdisteet

O₂ -pitoisuuden ollessa max 3 % kuivissa kaasuissa keskimääräinen H₂S -pitoisuus kuivissa kaasuissa ei ylitä kuin korkeintaan 5 % käyttöajasta

mg/nm³ 6

Esitakuukokeessa keskimääräinen H₂S -pitoisuus savukaasuissa kuormalla 2400 tka/24 h

mg/nm³ 2.3

Maksimi arvon ollessa

mg/nm³ 4.5

SO₂ -pitoisuus ekonomaiserin jälkeen kuivissa savukaasuissa kuukausikeskiarvona enintään alla olevan taulukon mukainen vastaavalla moolisuhteella.

30.09.1991

3

moolisuhde (S/Na)	SO ₂ -pitoisuus mg/nm ³
0.3	100
0.35	200
0.40	400
0.45	1100

Esitakuukokeessa keskimääräinen SO₂ -pitoisuus savukaasuissa kuormalla

2400 tka/24 h. (lipeän S/NA = 0.42)

mg/nm³ 3.7

7. Savukaasujen pölypitoisuus

Savukaasujen pölypitoisuus sähkösuotimien jälkeen keskimäärin kuivista kaasuista laskettuna, kun mitkä tahansa kaksi kammiota on käytössä ja kuorma on 2200 tka/24 h

mg/n³ 400

Kun kolme kammiota on käytössä ja kuorma 2600 tka/24 h

mg/nm³ 100

Esitakuukokeessa kuormalla 2600 tka/24 h, kun kolme kammiota on päällä saatiin pölypitoisuudeksi

mg/nm³ 35

<u>Kattilan kuorma tka/24 h</u>	<u>2400</u>	<u>2600</u>
---------------------------------	-------------	-------------

8. Savukaasujen lämpötila ekon jälkeen

Savukaasujen lämpötila ei ylitä ekon jälkeen °C

153 157

Esitakuukoe

148 150

9. Tulistimen painehäviö ei ylitä

bar 14 16

Esitakuukoe

bar 8 10

10. Savukaasupuolen painehäviö

pa 3650 4100

Esitakuukoe

pa 2460 2750

30.09.1991

4

11. Reduktioaste sulassa

Reduktioaste sulassa laskettuna moolisuhteena			
Na ₂ S/ (Na ₂ SO ₄)	%	96	96
Esitakuukokeessa	%	95.7	94

12. Savukaasupesuri

PESURIN AJOMALLI

Pesuvaihe

Pesuvaihetta ajettiin neuvottelussa 1.8.1991 sovitulla tavalla. Pesuliuksen pH arvoksi säädettiin 8, ja pesuliusta poistettiin vakio määrä 5 l/s. Pesurille tulevan savukaasun SO₂- ja pölypitoisuudet olivat pienet, joten pesuliuoskierron konsentraatio jäi alhaiseksi 2,04 g Na/l.

Lämmöntalteenotto

Pesurille tuotiin raakavettä lämmöntalteenottoon mitoitussarvoa enemmän, koska raakaveden lämpötila oli n. 17 °C (mitoitussarvo 10 °C). Tällä varmistettiin, että pesurin lämmöntalteenotto-takuu saavutetaan. Tulostarkastelussa tuotettuna lämminvesimääränä on käytetty lämmöntalteenottoon tuotua vesimäärää, koska vain osa tuotetusta vedestä menee määramittauksen kautta, eli lauhtuvan veden määrää ei ole huomioitu.

YHTEENVETO MITTAUSTULOKSISTA

I Mitoitussarvot (takuuedellytykset)

				27.8.91	28.9.91
Kattilan kuorma	t/vrk	2200	2600	2400	2600

1 Savukaasut sisään

- määrä kosteana	m ³ n/s	130.6	154.4	140	150.5
- kosteus	t-%	24	24	23	23
- lämpötila	°C	150	157	149.8	152.6
- pölypitoisuus	mg/m ³ n	400*	100	36.7	66.7
kuivassa					
- SO ₂ -pitoisuus	mg/m ³ n	430	430	4.0	7.6

* = 2 sähkösuotimen kammiota käytössä

2 Hönkäkaasut sisään

- määrä kosteana	m ³ n/s	13.5	15	12.5	12.5
- kosteus	t-%	31	31	36	36
- lämpötila	°C	70	70	73	73

30.09.1991

5

II Toimintatakuut

		takuu	takuu	27.8.91	28.8.91
1	Lämminvesituotanto				
-	talteenotto MW	47.70	58.1	64.8	63.06
	lämpömäärä				
*	vesi ulos l/s	215	257	300	280
*	vesi ulos °C	63	64	69.3	70.1
*	vesi sisään °C	10	10	17.7	16.3
	Tuotetun veden laatu				
-	pH	3.5-5	3.5-5	6.3	6.4
-	Na -pitoisuuden kasvu max mg Na/1	55	55	2.4	3.7
2	SO ₂ - talteenotto				
-	ennen pesuria mg/m ³ n	430	430	4.0	7.6
-	piippu mg/m ³ n	43	43	2.5	4.2
3	Jäännöspölypitoisuus				
-	ennen pesuria mg/m ³ n	400	100	36.7	66.7
-	piippu mg/m ³ n	100	50	18.0	13.26
4	Painehäviö				
-	pesurin laipasta huippuun Pa	800	1000	685	764

**OY METSÄ-BOTNIA AB:N KEMIN TEHTAIDEN
BW-SOODAKATTILAN VESINUOHOUKKEILU
1980-1982 JA JATKOSEURANTA 1982-1988**

1
YLEISTÄ

Vesinuohouskokeilun ensisijaisena tarkoituksena oli tutkia nuohouksen vaikutusta soodakattilan tulistinputkien kestävyys-
todellisissa käyttöolosuhteissa, kokeissa seurattiin myös
vesinuohouksen tehoa ja tehtiin nuohoustulosten perusteella
muutoksia laitteiston toiminta-arvoihin. Koetuloksista
arvioitiin myös vesinuohouksella saavutettavia energiasäästöjä.
Kokeet kestivät noin kaksi vuotta.

Vesinuohousta jatkettiin kattilalla varsinaisen kokeen jälkeen
vuoteen 1990 asti, jonka jälkeen kattila jäi varakattilaksi.
Tutkimuksen rahoittajina olivat Kauppa- ja Teollisuusministeriö
ja Teollisuuden Lämpöteknisen kerhon soodakattilajaos.

2
KOEKATTILA JA NUOHOUSLAITTEISTO

Vesinuohouskokeet suoritettiin Metsä-Botnia Oy:n BW-kattilalla,
jonka polttokapasiteetti on noin 450 tka/d.
Tulistinalueen höyrynuohoimet (4 kpl) vaihdettiin Tampellan
vesinuohouskokeita varten kehittämiin vesinuohoimiin. Kattilan
poikkileikkaus ja nuohoimien sijoitus Liite nro 1.
Laitteiston kytkentä on esitetty liitteessä 2.

3
TULOKSET

3.1
Tulistinputkien kestävyys ja käyttöiän
arviointi putkinäytteiden perusteella

3.1.1
Lähtötilanne

Kattilan nykyiset tulistintuubit on asennettu joulukuussa 1974,
liite 3 ja 4. Alkuosa tulistimesta on tehty materiaalista
15Mo3 Ø 63,5 x 6,3 mm ja kuumempi pää 13CrMo 44 Ø 63,5 x 6,3 mm.
Jäljempänä niitä nimitetään alkuperäisiksi tuubeiksi.
Vesinuohouskokeilu on aloitettu kesäkuussa 1980. Vesinuohoin
on 15Mo3- ja 13CrMo 44- alueiden välissä, joten kummatkin
materiaalit kuuluvat kokeen piiriin.
Vesinuohousta aloitettaessa on asennettu 1 m:n mittaiset
tuubinäytteet materiaaleista 15Mo3, 13 CrMo44 ja SIS 2343,
2 kpl näytettä jokaisesta materiaalista.
Puolet näytteistä irroitettiin ja tutkittiin 2 vuoden käytön
jälkeen kesällä -82 ja loput 4 vuoden käytön jälkeen kesällä -84,

Alkuperäisistä tuubeista on otettu näytteitä ja tutkittu

- 3 vuoden vesinuohouksen jälkeen, kesällä -83
1 kpl 13 CrMo 44
- 6 vuoden vesinuohouksen jälkeen, syksyllä -85
1 kpl 13 CrMo 44 ja 1 kpl 15 Mo 3
- 8 vuoden vesinuohouksen jälkeen, kesällä -88
1 kpl 13 CrMo 44

3.1.2

Tutkimuksen tulokset

- Mikrorakenteessa ei ollut tapahtunut muutoksia käyttämättömään materiaaliin verrattuna. (tutkittu 2 vuoden käytön jälkeen otetuista näytteistä).
- Iskusitkeys-koe tehty SIS 2343 -tuubille 2 vuoden käytön jälkeen, ei eroja käyttämättömään vertailutuubiin.
- Seinämänpaksuusmittauksissa ei ole todettu oleellisia eroja muihin alueisiin verrattuna.
- Särötarkastuksia on tehty näytteiden oton yhteydessä vesinuohouksen alueella mahdollisimman laajasti. (magneettipartikkelitarkastuksia fluorisoivalla nesteellä). Säröjä on paikallaan olevista tuubeista löydetty ensi kerran syksyllä -86. Kesällä -88 puhdistettu lähes kaikki tuubit nuohoimen linjalta $\pm 0,5$ m:n korkeudelta, nuohoimen puolelta.
- 15 Mo3 -tuubeissa ei säröjä voitu todeta.
- 13 CrMo44 -tuubeissa oli säröverkostoa kaikissa tarkastetuissa tuubeissa.
Näytteeksi valittiin 1 kpl pahimmista tuubeista.
Näyttää, että säröt pystytään kattilaolosuhteissa erottamaan, kun niiden syvyys on vähintään 0,2...0,3 mm, ja pinta on puhdistettu hiomanauhalla kirkkaaksi.
- VTT on suorittanut joka näytteestä särötutkimukset stereo-valomikroskoopilla sekä hieistä valokuvaamalla.
- = Materiaali SIS 2343, jota oli vain näytteiksi asennetuissa koepätkissä.
 - Jo 2 vuoden käytön jälkeen oli ulkopinnalla runsaasti säröjä, joista osa oli edennyt raerajoja pitkin, osa rakeiden läpi.
Suurimmat todetut olivat 0,1 mm:n syvyisiä.

- 4 vuoden käytön jälkeen todettu enimmäissyvyys n. 0,25 mm. Murtumat teräväkärkisempiä, kuin niukkaseosteisilla materiaaleilla. Austeniittistä materiaalia ei ole tämän jälkeen ollut tulistimessa.

= Materiaali 13CrMo44

- 2 vuoden käytön jälkeen todettu näytteestä hyvin kapeina havaittavia kuoppia tai säröjä.
- 3 vuoden vesinuohouksen jälkeen todettu alkuperäisestä tuubista tiheä murtuma-alkujen verkosto stereomikroskoopilla ja valomikroskoopilla pyöreäkärkisiä korroosioväsymismurtuman alkuja.
Max syvyys 0,1 mm.
- 4 vuoden käytön jälkeen todettu näytteestä matalia murtuman alkuja, melko leveitä ja pyöreäkärkisiä, useita kappaleita/mm². Enimmäissyvyys 0,12 mm.
- 6 vuoden vesinuohouksen jälkeen todettu alkuperäisestä tuubista oksidin täyttämiä lämpöshokkien aiheuttamille korroosioväsymismurtumille tyypillisiä murtuman alkuja. Tiheys pitkittäisleikkauksissa muutamia/mm.
Max syvyys 0,3 mm.
- 8 vuoden vesinuohouksen jälkeen kesällä -88 todettu alkup. tuubeista, että säröt tulevat esiin magneettijauhetarkastuksella ja näytteeksi valittu yksi tuubeista, joissa säröt näkyvät selvimmin. Tutkimuksissa VTT todennut säröjen max syvyydeksi 0,3 mm, mutta koska pinta oli puhdistettu hiomanauhalla särötarkastusta varten, on todennäköistä, että max särösyvyys on ollut n.0,4...0,5 mm.

= Materiaali 15Mo3

- 2 vuoden käytön jälkeen todettu näytteestä hyvin kapeina havaittavia kuoppia tai säröjä ja lisäksi muutama kapea rakeiden läpi edennyt särö.
- 4 vuoden käytön jälkeen todettu näytteestä matalia murtuman alkuja, melko leveitä ja pyöreäkärkisiä, useita kpl/mm.
Enimmäissyvyys 0,1 mm kohdassa, jossa oli magnetoimalla todettu 2 kpl näyttämää. (muualla ei näyttämiä ja säröt pienempiä).

- 6 vuoden vesinuohouksen jälkeen syksyllä -86 todettu alkuperäisestä tuubista max 0,05 mm:n syvyisiä oksidin täyttämiä kuoppia tai uria.
Todennäköisesti alkuvaiheessa olevia korroosioväsymismurtumia.
- Kyseistä materiaalia ei ole sen jälkeen tutkittu.
- Säröillyt alue on tuubin ulkopinnalla nuohouksen puolella siten, että säröt pienenevät nolille, kun mennään n. 90° nuohoimen linjasta, tuubin takana ei säröjä ole todettu. Näytteiden korkeus on $\pm 0,5$ m nuohoimen keskilinjasta (putken pituus n.1m). Säröt ovat lähes yhtä voimakkaita koko matkan.
- Tuubien sisäpintaa ei ole viime vuosina tarkastettu, eikä tutkittu mikrorakennetta tai iskusitkeyttä.

3.1.3 Johtopäätökset

- Materiaali SIS 2343 (austeniittinen) säröili kaikista voimak kaimmin. Säröjen syvyys 4 vuoden käytön jälkeen (kesä -84) 0,25 mm.
Kyseinen materiaali ei sovellu vesinuohottaviin tulistimiin. Ehkä joku toinen austeniittinen materiaali olisi käyttökelpoinen?
- Materiaali 13CrMo44 (niukkaseosteinen) säröilee, mutta ei käytetyissä olosuhteissa kovin joutaisasti. Muita ongelmia ei ole todettu.
Viimeinen tutkimus kesällä -88, jolloin vesinuohous on ollut käytössä n. 8 vuotta. Vesisuihkun koskettava pinta säröillyt kauttaaltaan, näkyy magnetointitarkastuksella (muutamia säröjä/mm). Säröjen max syvyys n. 0,4 ... 0,5 mm.
Jos etenemä on lineaarista, saavuttavat säröt 1 mm syvyyden n. 5 vuodessa (v. -93; n. 13 vuoden vesinuohouksen aikana).
- Materiaali 15Mo3 (niukkasaosteinen).
Säröily on vähäisempi kuin 13CrMo44:llä. Säröilyn lisäksi ei ole todettu muita ongelmia.
Viimeinen tutkimus syksyllä -86, jolloin löydettyjen säröjen max syvyys on ollut n. 0,05 mm.
Kesällä -88 ei säröjä saatu esiin magn. jauhetarkastuksessa (syvyys ilmeisesti < 0,2 mm).

3.2 Nuohousteho

Laitteiston toiminta-arvot, kokeen alussa, kokeen lopussa ja jatkoseurannassa olivat:

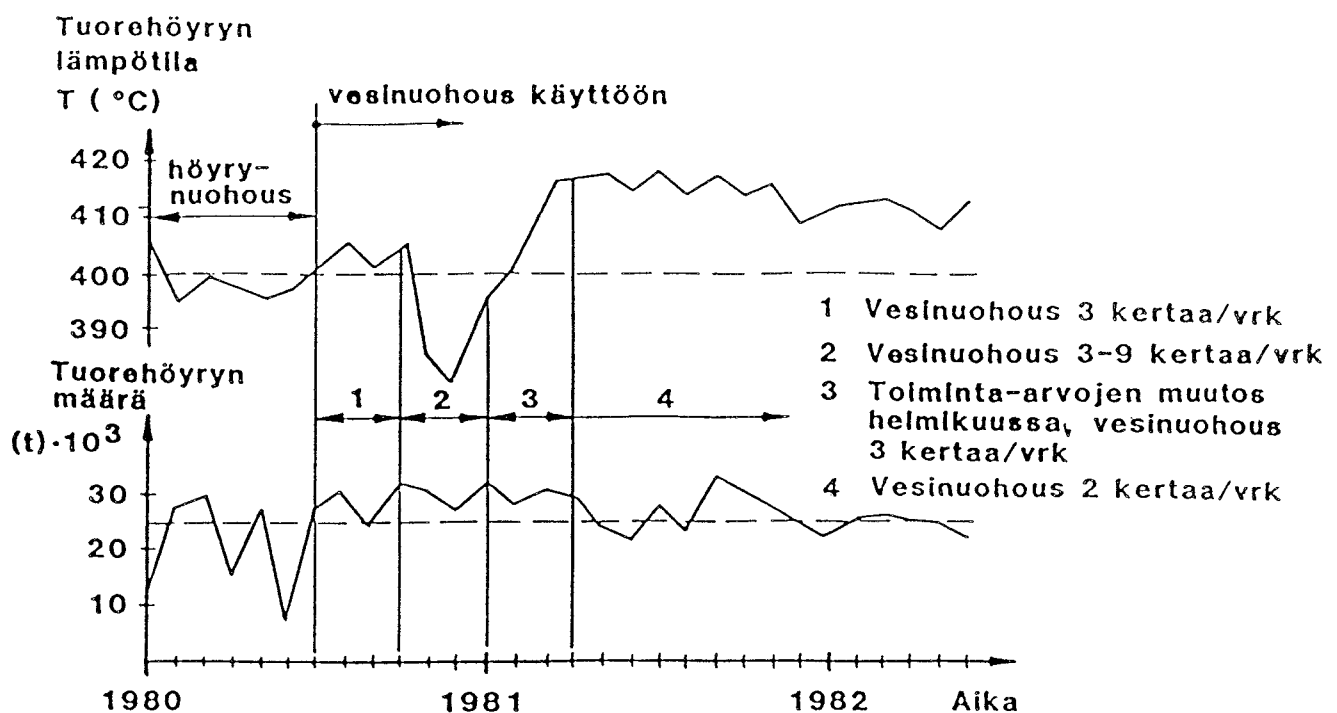
	1980	1982	1983-1990
Vesimäärä l/s	0,65	0,9-1,0	1,5
Paine bar	?	16-17	14-15
Nuohoimien toiminta-aika min.	5	7	7
Suuttimet (2 kpl) Ø mm	3,0	3,7	3
Suuttimien kaltevuuskulma °	5	10	6

Nuohousvetenä käytettiin suolatonta vettä, jonka lämpötila oli n. 20°C.

Näillä toiminta-arvoilla tulistinta nuohottiin 1-2 kertaa vuorokaudessa.

Kattilan uusinnan jälkeen 1983 nuohous suoritettiin 1-2 kertaa vuorossa, paine-eron perusteella.

Nuohoustehoa seurattiin tuorehöyryn lämpötilan perusteella. Kuvassa 1 on esitetty tuorehöyryn kuukausikeskiarvot koeajalta. Tuorehöyryn lämpötilataso on ollut vesinuohouksella noin 17°C (jopa 50°C, 1983-1990) korkeampi kuin höyrynuohouksella. Nuohousvesimäärä on ollut noin 20 % aikaisemmin tarvittusta tulistimen nuohoushöyrymäärästä.



Kuva 1 Tuorehöyryn lämpötilan ja määrän kuukausikeskiarvot

Tulistimen nuohousvesimäärä on ollut noin 12 t/d pienempi kuin tulistimien nuohoushöyrymäärä, nuohoustulos oli parempi kuin höyrynuohouksella.

Tuorehöyryn lämpötilan muutokset vesinuohouksen aikana ja sen jälkeen kuva 2.

Tuorehöyryn lämpötila



Kuva 2 Tuorehöyryn lämpötila vesinuohouksen aikana ja sen jälkeen

3.3 Käyttökokemukset

Silmämääräisissä tarkastuksissa on havaittu, että ne alueet joihin vesisuihku osuu, puhdistuvat hyvin. Sen sijaan putkien takapinnoille on jäänyt kerrostumia.

Seisokeissa raskeilla suoritetuissa tulistajan puhdistuksissa suola irtosi helposti tulistajan pinnasta.

Nuohoimien läpivientien alapuolen seinäputket ovat alttiita syöpymiselle, koska kulmaventtiilin kiinnimenon jälkeen putkeen jäänyt vesi valui ulos nuohoimista kattilan ulkopuolen seinäpinnalle.

Nuohoimien yleisimmät toimintahäiriöt

- poksit vuotivat
- kulmaventtiilit vuotivat ja jumittelivat
- voiteluhuollosta huolimatta nuohoimissa käyttöketjut venyivät ja jumittelivat.

3.4 Käyttöturvallisuus

Vesinuohous ei ole aiheuttanut vaaratilanteita kokeilun ja jatkoseurannan aikana.

3.5

Saavutetut säästöt

3.5.1

Energiasäästö

Nuohoushöyryhäviön pienenemisen ja puhtaammasta tulistimesta johtuvan kattilahyötysuhteen nousun vuoksi energiasäästö Metsä-Botnia Oy:n BW-kattilassa oli suuruusluokkaa 50-60 GJ/d (0,2 GJ/tka).

3.5.2

Rahalliset säästöt

Vesinuohouksella saavutettavat rahalliset säästöt on tapauskohtaisesti arvioitava, koska niiden suuruus riippuu useista tekijöistä, joita ovat mm. prosessitekijät, marginaalipolttoaineen hinta, sähkönhinta ja kattilan vuotuinen käyttöaika. Metsä-Botnia Oy:n tapauksessa vesinuohouksella saavutettavaksi vuotuiseksi säästökseksi arvioitiin 460.000 markkaa (5 mk/tka).

4

JATKOTOIMENPITEET

- Seuraavat tarkastukset ja näytteenotot kannattaisi tehdä tulevaisuudessa. Tällöin tulisi tehdä molemmille materiaaleille:
 - Särötarkastuksia magneettipartikkelimenetelmällä (nuohoimen puolelle, myös ylemmäksi ja alakäyriin)
 - Seinämänpaksuusmittauksia (myös vertailu nuohouksen puolen ja taustan kesken)
 - Näytteenotto 1 + 1 kpl (pituus > 1 m), joista tutkittava
 - säröt nuohouksen puolella ulkopinnassa
 - onko säröjä muodostunut sisäpintaan
 - onko säröjä taustapinnassa
 - kuinka laajalta alueelta säröjä löytyy/tiheys ja syvyys
 - mikrorakenteen tarkastus nuohouksen puolelta (harkittava)
 - iskusitkeyden tarkastus nuohouksen puolelta (harkittava)
 - Tarkastusten ja tutkimusten pohjalta lujuusopillinen tarkastelu putkien todennäköisestä jäljellä olevasta käyttöiästä.

5
YHTEENVETO

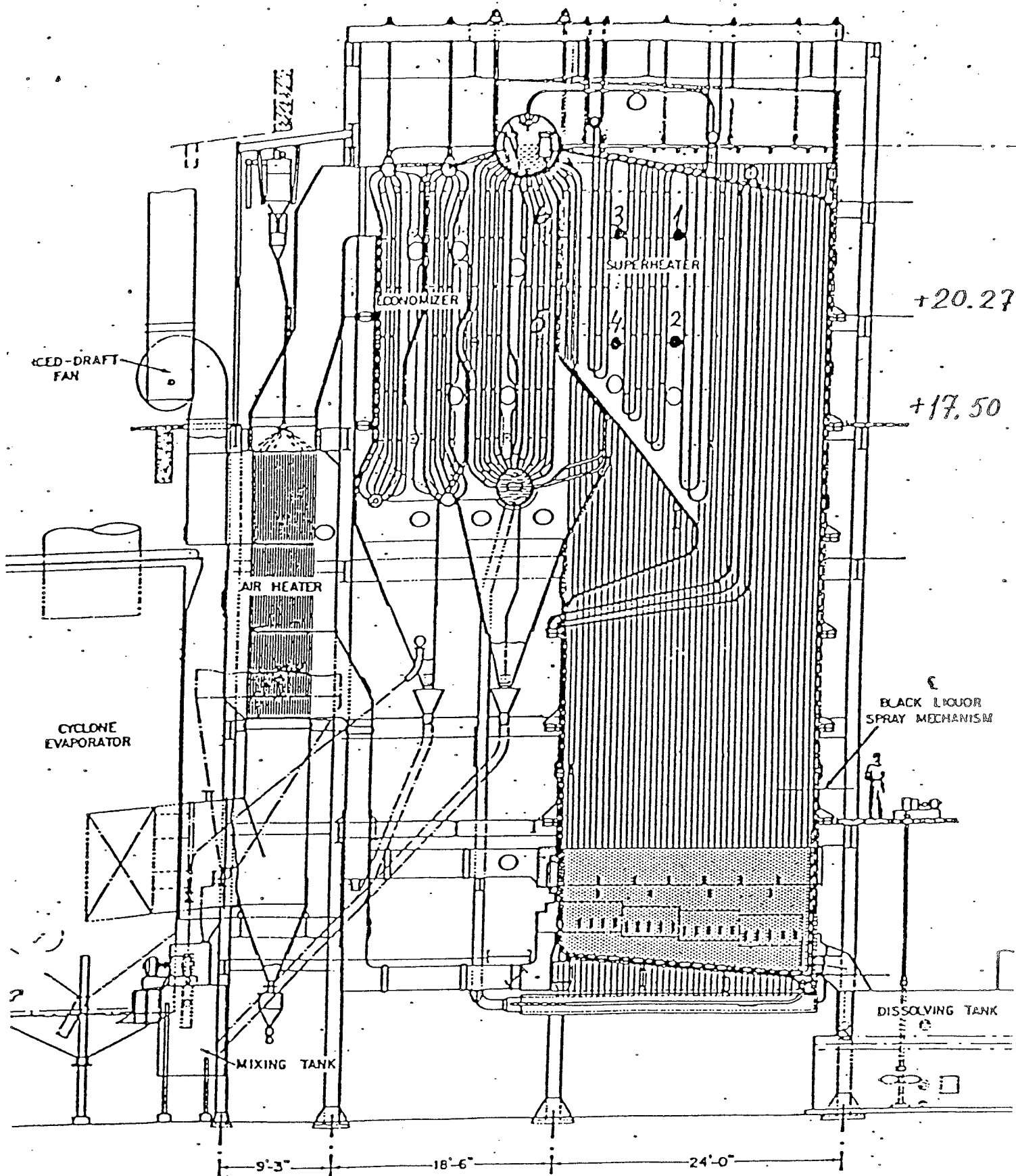
Koetulosten perusteella tulistimien vesinuohous oli selvästi taloudellisempi kuin höyrynuohous.

LÄHTEET

- (1) E Kinanen, soodakattilan tulistimien vesinuohouskokeet, Muistiot, tarkastusohjelma ja tutkimusraportti VK-91207-01..12, Ekono Oy/TLK-SKJ, 17.10.1979...29.12.1982
- (2) P Kittilä, B&W-soodakattila, tulistimien vesinuohous, tuubien kestävyys, käyttöiän arviointi putkinäytteiden perusteella, Muistio T732023/9/88, Metsä-Botnia Oy 9.9.1988
- (3) Oy Metsä-Botnia Ab:n vesinuohouskokeilun käyttöosaston muistiinpanot

LIIITE 1

Vesinuohaimet n:o 1, 2, 3 ja 4



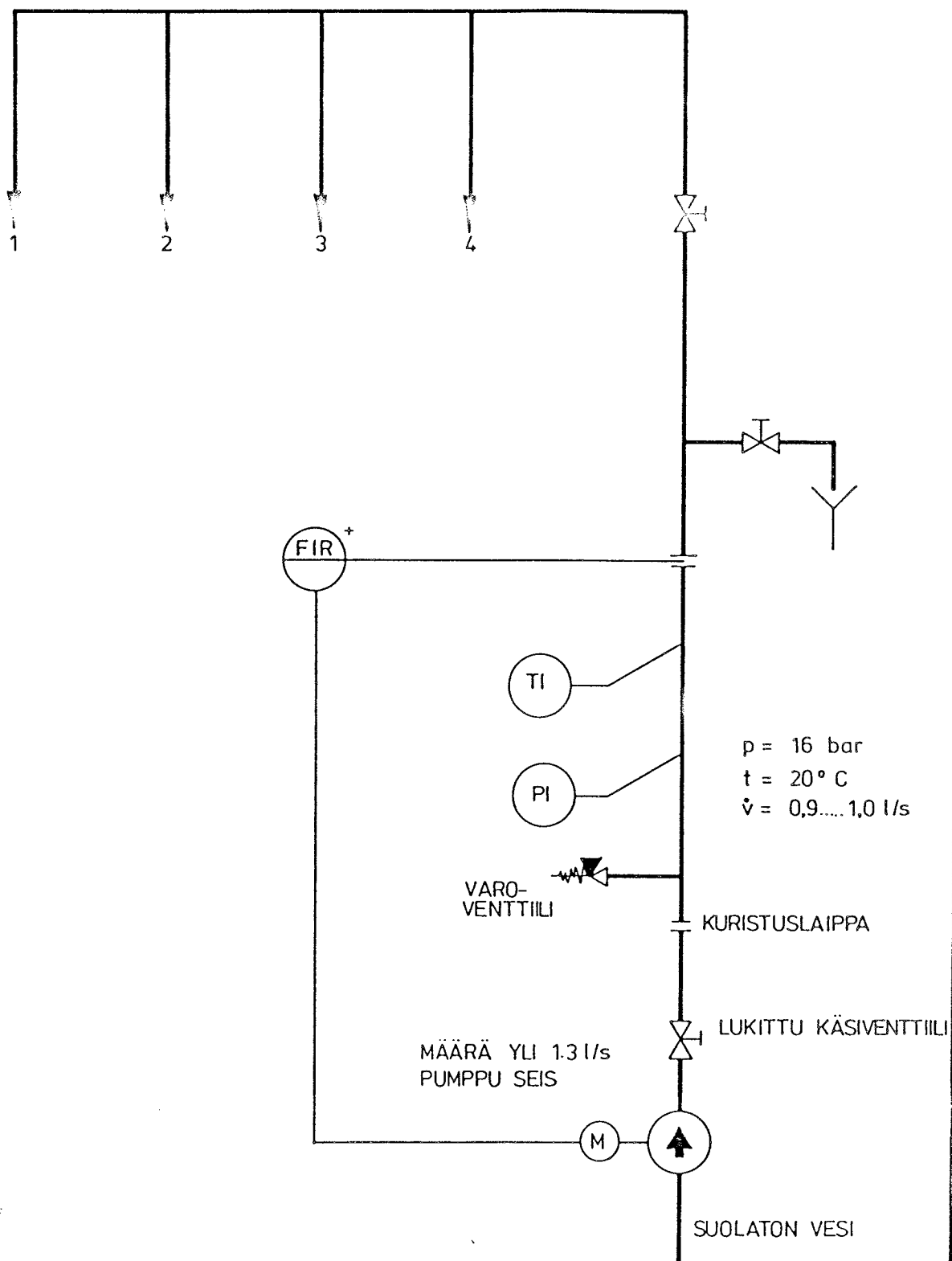
225 TON RECOVERY UNIT

A/B KEMI O/Y

KARIHAARA, FINLAND

B & W CONTRACT NO. S-9799

VESINUOHOIMET



A

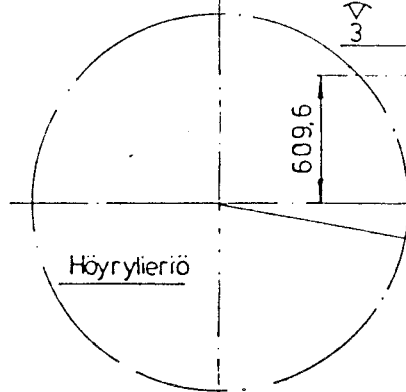
B

C

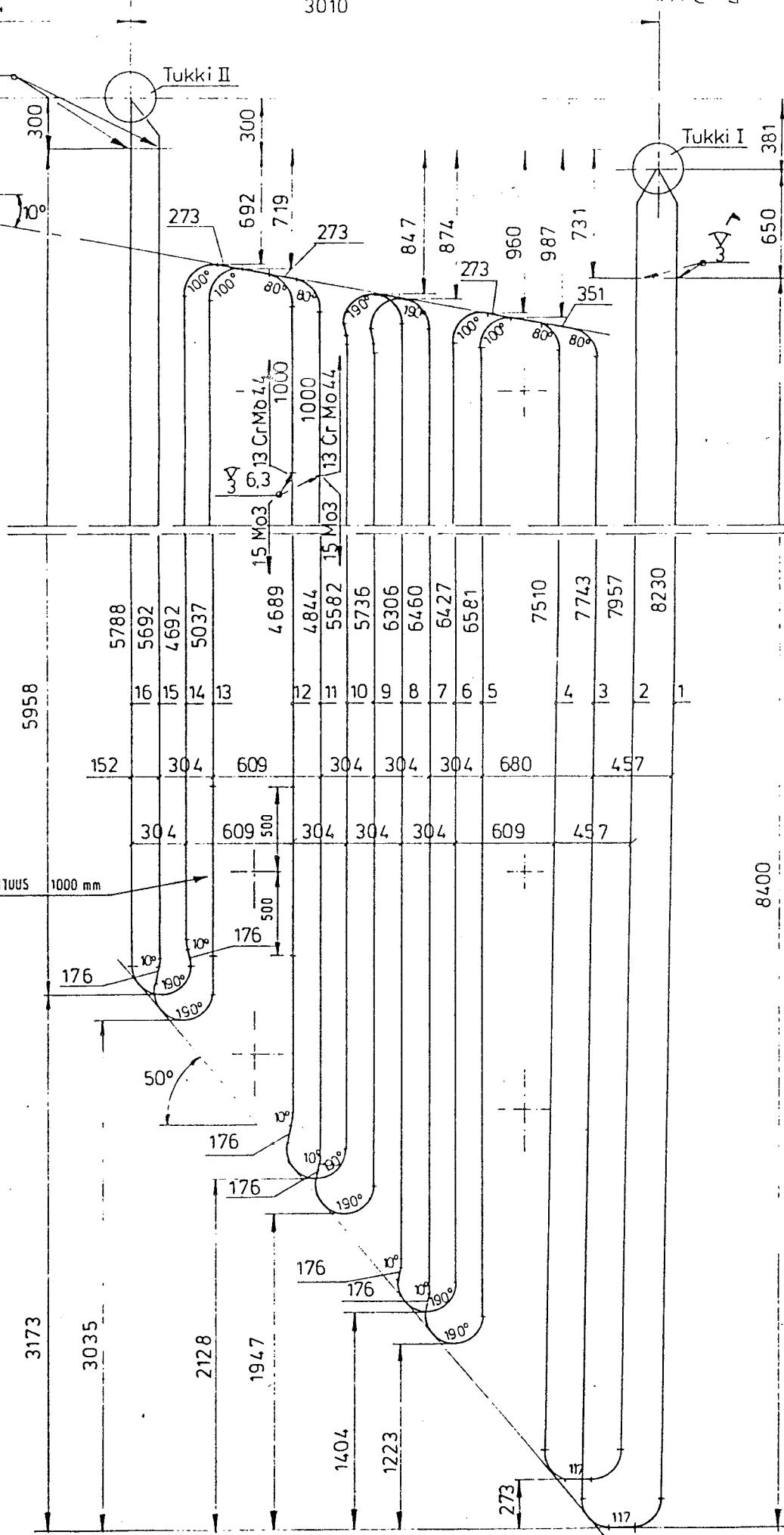
D

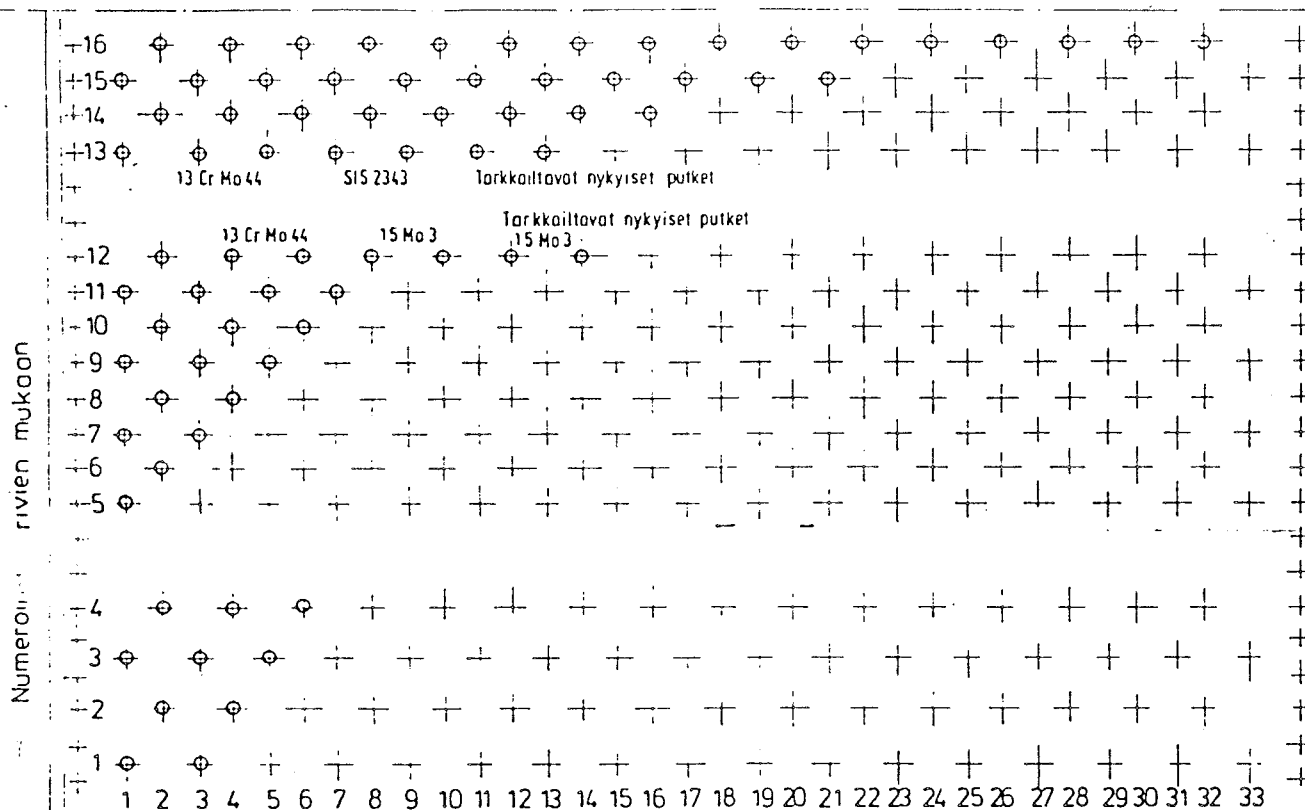
E

F



NÄYTEPUTKIEN PITUUS 1000 mm





Numerointi elementtijonojen mukaan

KATTILAN ETUPUOLI

TUUBIEN NUMEROINTI: Ensinnä elementtijonon numero ja sitten rivin numero
esim. tuubi 10/8 tarkoittaa elementtijonoa 10, rivi 8.

KÄYRIEN MERKINTÄ: esim. yläkäyrä 10/8-10 tarkoittaa että yläkäyrä on elementtijonossa 10 ja on 8-10 rivin välillä

- Tuolit I ja II
Mitat: $\phi 11\frac{3}{4}'' \times 1'' \triangleq 298,45 \times 25,4 \text{ mm}$
Materiaali: 106 B (hiiliateräs saumattomille putkille korkeisiin lämpötiloihin)
- Tuubit, rivit 1...12
Tukista lähtö
Mitat: $2\frac{1}{2}'' \times 0,0220'' \triangleq 63,5 \times 5,589 \text{ mm}$
Materiaali: SA-210 (ASTM-A-210-46), (keskihiilinen teräs saumattomien kattila- ja tulistintuubeihin)
Tuubit
Mitat: $\phi 63,5 \times 6,3$ Materiaali: 15 Mo 3 / III
- Tuubit, rivit 13...16
Tukista lähtö
Mitat: $2\frac{1}{2}'' \times 0,240'' \triangleq 63,5 \times 6,096 \text{ mm}$
Materiaali: SA-213 (ASTM-A-213-46) (Ferritiittinen tai austeniittinen seostettu teräs, saumattomiin kattila-tulistin- tai lämmönvaihdin tuubeihin)
Tuubit
Mitat: $\phi 63,5 \times 6,3$ Materiaali: 13 Cr Mo 44 / III
- Tuubit hö-lieriöstä tulistimen I-tukkiin
Alkuperäiset: Lukumäärä 14 kpl
Mitat: $3\frac{1}{4}'' \times 0,180'' \triangleq 82,55 \times 4,572 \text{ mm}$
Materiaali: SA-178c (hiiliateräs hitsattuihin kattilatuubeihin)

Osa	Kpl	Esineen nimitys - Mitat		Piirust. No	Osa	Aine	Huomautuksia
Substi		Ulköy Nro	Piir.	2101 75	Standardi	Taloustila	Paino
Lohko		Osa	Tark.				
390		VO	Hv.				
B&W KATTILAN TULISIJAN TUKIT JA TUUBIT						KEMI Oy	
						239880 a	



EKONO ENERGY

ENER GROUP

MUSTALIFEÄHAIHDUTTAMOJEN LIKAANTUMIS- JA
TUKKEUTUMISONGELMAT SUOMEN
SULFAATTISELLUTEOLLISUUDESSA

ETY-SOODAKATTILAVALIOKUNTA
22.10.1991 Tuomas Timonen

1. JOHDANTO

Saostumisella ja likaantumisella tarkoitetaan kiinteän kerrostuman tarttumista haihduttimen lämmönsiirtopintoihin. Saostuma muodostuu mustalipeässä liukenemattomina olevista aineista. Likaantumista aiheuttavista tekijöistä ollaan yleisesti varsin yksimielisiä, mutta tulkinnat niiden vaikutuksista ja vaikutusmekanismeista vaihtelevat huomattavasti.

Haihduttamon kannalta saostumat voivat olla joko ainoastaan lämpöpintaa likaavia tai sekä likaavia että virtauksen estäviä. Merkittävä ominaisuus on myös saostuman poistettavuus lämpöpinnalta. Helpoimpia ovat veteen ja laihalipeään liukenevat ja vaikeimpia happoliukoiset kerrostumat. Ongelmallista on lämmönvaihdinpintojen tukkeutuminen, jonka seurauksena koko yksikön toiminta häiriintyy tai keskeytyy ja se on puhdistettava mekaanisesti.

Sellutehtaiden haihduttamot on alunperin mitoitettu niin, ettei vähäisestä likaantumisesta johtuva haihdutuskapasiteetin putoaminen rajoita sellun tuotantoa. Puhdistukset voidaan sen vuoksi yleensä sijoittaa vuosiseisokkien yhteyteen. Mustalipeän haihdutus joudutaan kuitenkin joissain tapauksissa lopettamaan kokonaan, varsinkin silloin, kun lämpöpintojen likaantuminen on nopeaa ja ongelmia ei pystytä rakaisemaan käytönteknisillä keinoilla. Pahimmassa tilanteessa, jos esim. säiliökapasiteetti on prosessin kannalta kriittinen tekijä, koko tuotantoprosessi joudutaan keskeyttämään.

Likaantumista tutkittaessa on haihduttamon lisäksi tarkasteltava myös puuraaka-ainetta, puun esikäsittelyä ja koko kemikaalikiertoa. Laitteiden toiminta ja ominaisuudet vaikuttavat myös olennaisesti likaavien aineiden kulkeutumiseen kemikaalikierrossa. Haihduttamossa likaantumiseen vaikuttavat prosessikytkentä, virtaus- ja lämpötekniset ominaisuudet. Likaantumisen aiheuttaja voi olla lähes mikä tahansa sulfaattiselluprosessin kemiallinen tai fysikaalinen tekijä. (KALVO 2)

2. MUSTALIPEÄHAIHDUTTAMOJEN KERROSTUMAT

Mustalipeä on saostumia aiheuttavien aineiden kuljettaja. Sen kuiva-aineesta on noin kaksi kolmasosaa puusta peräisin olevaa orgaanista ainesta ja loput pääasiassa keittokemikaaleja ja epäpuhtauksia sisältäviä epäorgaanisia yhdisteitä. Ongelmia aiheuttavat lähinnä lipeän mukana oleva "kuollut", ei-aktiivinen kemikaaliaine ja epäpuhtaudet. Niitä tulee kiertoon kaikkien materiaalivirtojen mukana, mutta nykyaikaisessa pitkälle suljetussa selluprosessissa niiden poistuminen on vähäistä. Yleensä epäorgaanisten inerttien kemikaalien osuus koko kierrosta on 20-25 %. Natriumkarbonaatin osuus tästä on kaksi kolmannesta ja loppu on pääasiassa natriumsulfaattia. Epäpuhtauksien, kuten raudan, alumiinin, silikaatin jne. osuus jää yleensä noin kahden prosentin tasolle.

Kerrostumien aiheuttajat voidaan jakaa kahteen ryhmään sen mukaan ovatko ne saostuneita jo ensimmäiseen haihdutinvaiheeseen johdettavassa laihaliipeässä (mustalipeän kiintoaine), vai saostuvatko ne haihdutuksen aikana esim. kuiva-ainepitoisuuden noustessa. Yleensä kerrostuma syntyy, kun jonkin mustalipeään liuenneen ainesosan liukoisuusraja ylittyy. On kuitenkin harvinaista, että kerrostumasta löytyy ainoastaan yhtä ainetta. Vaikka lipeän sisältämät, sinänsä liukoiset yhdisteet yleensä muodostavat kerrostuman pääosan, on niiden joukossa aina myös joitain muita aineksia, kuten hiekkaa, kuituja, ligniiniä ja joitakin alkuaineita (Cr, Fe, Mg, Mn jne.). Likaantumisen syynä voi edellä mainittujen lisäksi olla virtauksen häiriintymisestä seuraava mustalipeän kuivuminen seinämiin tai lämpöpinnan korrosio.

Vesiliukoisia natriumsaostumia muodostuu, kun mustalipeän kuiva-ainepitoisuus ylittää Na-suolojen liukoisuusrajan. Ensimmäisenä alkaa kiteytyä kaksoissuola burkeiitti ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$) kuiva-ainetasolla 45-55 %. Tehdasolosuhteissa se on ainoa natriumpohjainen kerrostuma jota on löydetty haihdutettaessa alle 75 % kuiva-aineessa. Korkeammissa kuiva-ainepitoisuuksissa alkavat eri teorioiden mukaan myös muut Na-suolat erottua, mutta niiden ei pilot-kokeissa ole todettu aiheuttavan ongelmia.

Kalsiumkarbonaatin saostuminen alkaa, kun mustalipeään pieninä pitoisuuksina sitoutuneet kalsiumyhdisteet hajoavat ja luovuttavat kalsiumia kiteytymisen raaka-aineeksi. CaCO_3 -kerrostumien muodostuminen ei ole pelkästään liukoisuusongelma, sillä kaikista näytteistä on löydetty myös jotain orgaanista ainetta. Kerrostumat eivät liukene veteen eivätkä laihempaan lipeään, joten niiden poistamiseen tarvitaan happopesu tai mekaaninen puhdistus. Kemikaalikierron kalsiumista suurin osa on peräisin puuraaka-aineesta. Kokopuuhakkeen käyttö selluntuotannossa lisää kalsiumin määrää prosessissa, sillä puun kuori ja oksat sisältävät sitä moninkertaisen määrän runkopuuhun verrattuna.

Kalsiumin liukoisuus on yleensä varsin alhainen, joten se ei rikastu alkalikiertoon, vaan poistuu sellumassan tai meesasakan mukana. Tekijöistä, jotka vaikuttavat kalsiumin jakaantumiseen sellumassan ja mustalipeän kesken ei kuitenkaan löytynyt tutkimustietoa, joten ongelmaa ei pysty lähestymään sitä kautta.

Natrium (Na), alumiini (Al) ja pii (Si) muodostavat tietyissä olosuhteissa haihduttamon lämpöpinnalle lasimaisen, vaikeasti poistettavan kerrostuman. Saostuminen alkaa, kun alumiinin ja piin pitoisuus mustalipeässä kasvaa yli liukoisuusrajan. Alumiini ja pii tulee kemikaalikiertoon puuraaka-aineesta, make-up-kemikaaleista ja raakavedestä. Na-Al-silikaattikerrostumaongelmat ovat useimmissa tapauksissa seurausta prosessikierron sulkeutumisesta, kokopuuhakkeen käytöstä ja meesauunin puupolttoaineesta.

Mustalipeän orgaaniset aineet, joita kerrostumista on löydetty, ovat puusta peräisin olevat kuidut, ligniini, suopa ja betulinoli sekä keittoon joissain tapauksissa lisättävä antrakinoni. Puun orgaanisia yhdisteitä löytyy yleensä epäorgaanisten saostumien joukosta, mutta vain harvoin yksin. Pelkän orgaanisen kerrostuman muodostuminen ei ole mahdotonta, mutta se on yleensä seurausta jostain häiriöstä selluprosessissa tai haihduttamon toiminnassa.

Mustalipeän kuitupitoisuuden kasvu kiihdyttää haihduttamon lämpöpintojen likaantumista. Kuituja on kaikkien tyyppisissä kerrostumissa, mutta varsinkin täysin tukkeutuneissa ja kiinnipalaneissa haihdutinputkissa. Lehtipuukeiton mustalipeän kuitupitoisuus on yleensä korkeampi kuin havupuukeitosta saatavan mustalipeän.

Ligniini saostuu, kun mustalipeän pH laskee alle 11,5. Haihdutuksessa niin tapahtuu harvoin, mutta siitä huolimatta ligniiniä esiintyy kerrostumissa. Tutkimuksissa on havaittu, että ligniini pystyy kuljettamaan mukanaan kalsiumia, joten se voi olla yksi CaCO_3 -kerrostumien raaka-aineen lähde. Saostunutta ligniiniä saattaa joutua haihduttamolle mäntyöljyn keiton emäveden mukana, jos sen neutralointi on jäänyt vajaaksi ja ligniini ei ole ehtinyt kunnolla liueta takaisin lipeän joukkoon.

Suovan erotuksen taloudellinen merkitys vaihtelee mäntyöljytuotannon kannattavuuden takia, mutta se on teknisesti merkittävää, sillä huono suovanerotus aiheuttaa ongelmia haihduttamolla. Mustalipeän suopapitoisuus vaikuttaa olennaisesti haihduttamon likaantumiseen. Suopa voi kuljettaa mukanaan kalsiumia CaCO_3 -kerrostumien raaka-aineeksi, se voi itse kiinnittyä kerrostumiksi ja lisäksi sen on todettu nopeuttavan Na-pohjaisten saostumien muodostumista.

3. HAIHDUTTAMO-ONGELMAT SUOMESSA

Suomen mustalipeähaihduttamojen likaantumis- ja tukkeutumisongelmia tutkittiin kyselyjen ja selvitysten avulla. Ainoaksi varsinaiseksi ongelmaksi osoittautui burkeiitin ja orgaanisten aineiden saostuminen. Satunnaisia kalsiumkarbonaatti-saostumia ilmeni vain neljällä kyselyyn vastanneella tehtaalla. Yhtään alumiini-silikaattikerrostumaa ei raportoitu. Näitä ns. vaikeampia haihduttamo-ongelmia voidaan pitää varsin vähäisinä koko maata ajatellen.

Ruotsissa natrium-alumiini-silikaattikerrostumista johtuvat ongelmat ovat varsin yleisiä. Tämän diplomityön puitteissa ei kuitenkaan ruvettu selvittämään miksi Suomen ja Ruotsin välillä on tällainen eroavuus. Amerikassa 80-luvun alussa tehdyssä tutkimuksessa kalsiumkarbonaatin ja burkeiitin aiheuttamia saostumisongelmia ilmeni yhtä paljon ja muitakin vaikeampia kerrostumatyyppejä löytyi useista tehtaista. Kanadassa tehdyn vastaavanlaisen selvityksen tulokset olivat lähes samanlaiset kuin tässä diplomityössä. Burkeiitti oli myös siellä pääasiallinen ongelmien aiheuttaja. Näiden eri tutkimusten vertaileminen toisiinsa ei ole mielekästä, sillä niiden suoritustapa ja tulosten analyysikriteerit eivät ole tiedossa. Diplomityön tulokseen vaikuttaa myös merkittävästi se, että Suomessa on viime vuosina tehty merkittävää haihduttamojen kehitystyötä ja sen seurauksena selluteollisuudessa on otettu käyttöön uusinta haihduttamotekniikkaa.

Tutkimuksessa lähdetään siitä, että kaikilla tehtailla tapahtuu burkeiitin saostumista ja orgaaniset kerrostumat ovat varsin yleisiä, mutta muita ongelmia ilmenee vain satunaisesti. Näiden kaikkien edellämainittujen tekijöiden seuraukset haihduttamon toimintaan sekä niiden vaikutus ovat sitten kriteereinä selvityksessä. Jaottelin haihduttamot edellisen perusteella seuraaviin kolmeen ryhmään:

RYHMÄ 1. Ongelmattomat haihduttamot

RYHMÄ 2. Erityisjärjestelyjä vaativat haihduttamot

RYHMÄ 3. Ongelmalliset haihduttamot

Ensimmäiseen ryhmään, "ongelmattomat haihduttamot", kuuluvat tehtaot, joilla burkeiitin tai muiden mustalipeän aineiden saostumisongelmat on onnistuttu välttämään ennaltaehkäisevillä toimenpiteillä. Näitä ovat mm. säännölliset, ei kuitenkaan usein tapahtuvat pesuohjelmat, vaiheiden kierrätykset tms. Haihduttamoa voidaan pitää ongelmattomana, kun sen toiminta ei keskeydy tai häiriinny saostumien tai muiden vikojen takia, eikä se aiheuta ylimääräisiä kustannuseriä laitokselle.

Toisen ryhmän tehtailla haihduttamon saostumat ovat ensimmäisen ryhmän tehtaita suurempi ongelma, minkä takia niillä joudutaan turvautumaan erityisjärjestelyihin jatkuvan toiminnan takaamiseksi. Haihduttamon tukkeutumia joudutaan avaamaan mekaanisesti, mutta avausväliksi riittävät normaalien tuotantoseisokkien välit. Haihduttamojen pesuväli on varsin tiheä ja lohkoja joudutaan ottamaan jatkuvasti pois toiminnasta.

Ongelmallisten haihduttamojen ryhmään on määritelty tapaukset, joissa saostuma aiheuttaa jatkuvia toimintahäiriöitä, haihdutustehon huomattavaa laskua tai tuotantoseisauksia. Joissain tapauksissa haihduttamon mekaaninen puhdistus joudutaan tekemään useammin kuin normaaleissa tuotantoseisokeissa.

Jako on varsin karkea ja se pohjautuu näkemykseen yksittäisen haihduttamon toimivuudesta koko maan tilanteesta arvioituna. Analyysin perustana oleva kokonaistoimivuus antaa kuitenkin hyvän kuvan haihduttamosta osana sulfaattiselluprosessin kemikaalikiertoa. Taulukossa 1 suomalaisten tehtaiden jakautuminen edellä esitettyjen kriteerien mukaan.

TAULUKKO 1. Suomen sulfaattisellutehtaiden jakautuminen haihduttamo-ongelmien mukaan.

Suomen sa-tehtaat	20 kpl.
RYHMÄ 1.	7 kpl.
RYHMÄ 2.	7 kpl.
RYHMÄ 3.	4 kpl.
Tarkastelun ulkopuolella	2 kpl.

Näiden ryhmien ulkopuolelle jäävät ns. muut ongelmat ovat seurausta pääasiassa konstruktiovirheistä tai toimintahäiriöistä haihduttamon ulkopuolisissa prosessin osissa. Teknisistä ongelmista kärsiviksi katsotaan sellaiset laitokset, joissa jokin suunnittelu-, valmistus- tai prosessitekkinen virhe aiheuttaa ongelmia. Nämä viat on varsin vaikea tunnistaa, mutta tunnusmerkkinä pidetään sitä, että ratkaisu pyritään löytämään haihduttamon korjausten avulla. Muutamilla haihduttamoilla ongelmia epäillään teknisiksi, mutta niiden pääasiallinen aiheuttaja voi olla myös jokin toinen tekijä.

Ulkopuolisista tekijöistä yksiselitteisiä ongelmia aiheuttivat pääasiassa jonkin kemikaalikierron osan toimintahäiriöt, kuten soodakattilan reduktioasteen putoaminen, kaustisoinnin heikentyminen, korvauskalkin laadun heikkeneminen, mustalipeän kuitusuodattimen ohitus jne. Kuidun määrän lisääntyminen aiheutti varsinkin falling film-haihduttimen jakolevyjen tukkeutumista, mutta varsinaisille lämpöpinnoille ongelma ei edennyt.

Teknisesti suurin muutos haihduttamojen likaantumisominaisuuksien kannalta on ollut mustalipeän virtaussuunnan vaihtuminen. Falling film-tyyppi, jossa lipeän virtaussuunta on ylhäältä alas, on vallannut 80-luvun alun jälkeen markkinat rising film-haihduttamoilta. Myös tämän työn tulosten perusteella voidaan tehdä se johtopäätös, että rising film-haihduttimet ovat huomattavan likaantumisherkkiä erilaisten selluprosessin tai yksikön itsensä häiriötilanteiden seurauksena. Poikkeuksena voidaan mainita yksi rising film-haihduttamo, joka on toiminut suurimmaksi osaksi moitteettomasti. Siihen vaikuttaa kuitenkin merkittävästi prosessin stabiili tila. (KALVO 6)

Toinen seikka, joka on vähentänyt merkittävästi ongelmia on se, että haihduttamojen oikeat ja likaantumista ehkäisevät ajotavat hallitaan paremmin kuin aikaisemmin. Haihduttamo toimii tästä syystä vakaasti ja prosessimuutokset, joihin varsinkin rising film-haihduttamo on herkkä reagoimaan, ovat vähentyneet.

Yleisin burkeiittisaostumien ehkäisymenetelmä on ensimmäisen haihdutinvaiheen lohkojen virtausjärjestyksen muuttaminen 4 - 8 tunnin välein, joka on käytössä kaikissa moderneissa falling film-haihduttamoissa. Lisäksi lähes kaikkia haihduttamoja pestiin ainakin kerran viikossa. (KALVO 8)

Useissa tehtaissa on tehty muutostöitä vanhoista rising film-yksiköistä falling film-tyyppisiksi, mutta niissä on ilmennyt yllättävän paljon teknisistä seikoista johtuvia ongelmia. Ainakin kahdessa tehtaassa on havaittu ilmiö, jossa rakenteellisesta virheestä johtuva painehäviö höyryn nousuputkessa kasvaa liian suureksi ja höyryn virtaussuunta kääntyy mustalipeään nähden vastakkaiseksi. Sen seurauksena lipeän jako ja virtaus häiriintyvät. Ongelmasta pyritään pääsemään eroon konstruktioita muuttamalla.

Normaalia korkeampaan kuiva-ainetasoon siirtyminen tuntuu moderneilla haihduttamoilla ainoastaan parantavan tilannetta. Lipeän lämpökäsittelyä ja superkonsentraattoria käyttävillä tehtailla haihduttamo toimii kaikkein ongelmattomimmin. Tästä havainnosta ei kuitenkaan kannata olla liian varma, sillä tutkimustuloksia ja käyttökokemuksia ns. vaikeiden mustalipeiden ja muuten ongelmallisten tehtaiden osalta ei ole vielä julkaistu riittävästi.

4. SAOSTUMIEN EHKÄISEMINEN

Saostumien muodostumista haihduttamalla voidaan estää useilla eri toimenpiteillä. Osa niistä on toteutettavissa varsin helposti, mutta muutamat vaativat merkittäviä muutoksia koko prosessissa tai ovat kalliita, joten niiden käyttökelpoisuus on kyseenalaista. Normaaleissa käyttötilanteissa pyritään löytämään mahdollisimman yksinkertainen ja nopeasti apua antava ratkaisu, joten pitkäaikaisia tutkimuksia itse tehdasolosuhteissa ei ole juurikaan tehty.

Vesiliukoisten, burkeiittista ja orgaanisista aineista muodostuneiden saostumien ehkäisy ja hallinta voi tapahtua esimerkiksi taulukossa 2.4 esitettyjen toimien avulla. Burkeiittisaostumien muodostumismekanismista johtuen olisi tärkeää tuntea sen liukoisuusraja, mutta käyttöolosuhteissa riittävän usein tapahtuva määräyty ei ole käytännössä mahdollista.

TAULUKKO 2. Vesiliukoisten saostumien ehkäiseminen lipeän laatuun ja haihduttamon toimintaan vaikuttavin keinoin.

1. LIPEÄN LAATU

Hyvä reduktioaste

Hyvä kaustisointiaste

Sivuvirtausten lisäys vahvalipeään

Vältetään alkalien lisäystä lipeään

Minimoidaan kuidun määrä lipeässä

2. HAIHDUTTAMON TOIMINTA

Kidelipeän syöttö likaantuvaan yksikköön
(Emäkideteoria)

Lipeän takaisinkiertäminen

Haihdutinlohkojen virtausjärjestyksen
säännöllinen muuttaminen

Haihduttamon stabiili ajo

5. EMÄKIDETEORIA

Natriumin kaksoissuola burkeiitti alkaa saostua, kun mustalipeän kuiva-ainepitoisuus haihdutuksen aikana ylittää natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin liukoisuusrajan. Emäkideteorian avulla kiteytymistä pyritään ohjaamaan lämpöpinnoilta mustalipeän sisälle. Teoria perustuu havaintoon, että burkeiittikerrostumien muodostuminen lämpöpinnalle vähenee korkeissa kuiva-aineissa.

Tarkasteltavalla kiteytymisprosessilla tarkoitetaan tapahtumaa, jossa nestemäisestä olomuodosta erottuu järjestynyt kiinteä partikkeli, kide. Aine alkaa kiteytyä liuoksesta, jos sen kiinteän faasin kemiallinen potentiaali on pienempi kuin vastaavan liuenneen nestemäisen faasin kemiallinen potentiaali. Jos potentiaali on sama, on liuos kylläinen. Tasapaino määrittelee aineen liukoisuusrajan johonkin nesteeseen. Kiteytyminen alkaa, kun aineen konsentraatio liuoksessa kasvaa, tasapainotila ylitetään ja liuoksesta tulee ylikylläinen. Kiteytyminen jaetaan kahteen vaiheeseen, kiteytymiskeskusten muodostumiseen ja kiteen kasvamiseen.

Pääkriteeri kiteytymiskeskusten muodostumismekanismien jaottelulle on jonkin toisen kidemuodon läsnäolo. Primäärinen reaktio tapahtuu ilman, että liuoksessa on läsnä muita kiteitä. Primäärissä, homogeenisessa kiteytymisessä ei ole mukana mitään kiinteää olomuotoa. Heterogeenisen reaktion aikaansaa jokin vieras pinta, kuten seinämä, epäpuhtaus, kuitu tms. Sekundääriseksi kideytymisen muodostumiseksi kutsutaan mekanismeja, joka alkaa ylikylläisessä liuoksessa, kun siinä on läsnä ns. emäkiteitä. Syntymekanismi voidaan emäkiteiden alkuperän mukaan jaotella kolmeen ryhmään. Näennäisessä kiteytymisessä emäkiteitä lisätään liuokseen eikä varsinaisia uusia kiteitä oikeastaan synny. Todellisessa kiteytymisessä kidekeskuksia alkaa muodostua emäkiteiden ja liuenneen aineen keskinäisen vuorovaikutuksen seurauksena. Kontaktireaktio, edellyttää emäkiteen ja jonkin toisen kiinteän pinnan, kuten seinämän tms. välistä vuorovaikutusta. (KALVO 7)

Sekundääriset reaktiot ja varsinkin sen kontaktimuoto ovat yleisimpiä kiteytymismekanismeja. Kideydinten muodostuminen saa alkunsa, kun emäkide joutuu kosketuksiin jonkin kiinteän pinnan kanssa. Mekanismi jakaantuu kolmeen osaan: energiansiirto pinnasta emäkiteeseen, mikroskooppisten ydinten muodostuminen ja joidenkin ydinten kasvaminen makroskooppisiksi kiteiksi.

Kiteen kasvaessa olomuodon muutos lähtöaineista jatkuu, tapahtuu aineensiirtoa liuoksesta kiinteään partikkeliin. Aineensiirtomekanismi kahden faasin välillä on monimutkainen ja sille on esitetty useita teorioita. Kaikissa teorioissa on kuitenkin jouduttu tekemään reaktiota yksinkertaistavia oletuksia ja varmaa selitystä kiteen kasvamiselle ei vielä ole keksitty.

Emäkideteoria voidaan selittää varsin yksinkertaisesti kiteytymisnopeutta esittävän kuvan avulla. Kiteytyminen alkaa lipeän laadusta riippuen tietyssä kuiva-ainepitoisuudessa. Kiteiden luonnollinen muodostumispaikka on mustalipeäkalvon ja lämpöpinnan välinen rajakerros, sillä siinä lämpötila ja natriumin konsentraatio ovat korkeimmillaan. Primääri-homogeeninen sekä sekundääriset todellinen ja kontaktinen kideytymisen muodostumismekanismit ovat todennäköisiä tässä tilanteessa, joten kiteytymistä tapahtuu seinämille. Kuiva-ainepitoisuuden edelleen noustessa lipeässä on riittävästi kideytymiä, jolloin kiteytyminen voi tapahtua myös lipeän sisällä. Kuiva-ainepitoisuutta edelleen nostettaessa kiteytyminen lämpöpinnalle alkaa vähentyä. (KALVO 9)

Emäkideteoriaa soveltamalla kriittinen kuiva-ainetaso, jossa kiteytymistä tapahtuu lämpöpinnalle, pyritään ohittamaan ja siirtämään kidelipeän avulla kokonaan mustalipeän sisälle. Tämä on mahdollista, kun kideytymisen muodostumista hallitsee sekundäärinen näennäinen reaktio. Uusia kideytymiä ei silloin varsinaisesti synny, vaan kiteytyminen tapahtuu emäkiteiden pinnalle mustalipeän sisällä.

Erään haihdutinvalmistajan tekemissä mallituskokeissa selvitettiin pilot-haihduttimella eri olosuhteiden vaikutusta haihduttamon ensimmäisen vaiheen likaantumiseen. Kidelipeän syötöllä todettiin olevan vaikutus ensimmäisen haihdutinvaiheen keskimmäisen B-lohkon likaantumiseen. Ero ilman kidelipeää ajettuihin kokeisiin oli selvä. Lämmönvaihdinputkien pinnat pysyivät puhtaina ja lämmönsiirtokertoimet pysyivät vakioina, eivätkä ne ilmaisseet minkäänlaista likaantumista. Toisaalta kidelipeällisessä ajossa, jossa oli mukana myös eukalyptuslipeää, yksikkö likaantui pahasti. Tämän perusteella voidaan todeta, että kaikkia likaantumiseen vaikuttavia tekijöitä kidelipeän syöttö ei ehkäise. Eukalyptuslipeä oli kuitenkin poikkeuksellisen hankalaa ja aiheutti samaan aikaan ongelmia myös muissa haihduttamon vaiheissa.

Kidelipeän syöttö haihduttimeen on käytössä kahdella tehtaalla. Molempien ongelmoina ovat olleet haihduttamon lämpöpintojen nopea likaantuminen ja sen seurauksena jatkuvat toimintakatkokset. Haihduttamon ensimmäistä vaihetta jouduttiin kriittisimpinä aikoina pesemään jopa kerran kahdeksassa tunnissa. Kolmas esimerkki on laitokselta, jossa kokeiltiin kolmelohkoisen ensimmäisen vaiheen likaantumiskäyttäytymistä ilman lohkojen virtausjärjestyksen kierrätystä. Kokeessa todettiin, että kahden viikon koejaksolla yksi lohko likaantui muita huomattavasti enemmän ja tukkeutuneiden tuubien määrä oli moninkertainen verrattuna kahteen muuhun lohkoon.

Kidelipeän käytön vaikutusten tarkastelu ei ole aivan yksiselitteistä, sillä molemmissa tapauksissa, joissa lisäystä tehdään, on toteutettu myös ajomallien ja teknisiä muutoksia haihduttamolla. Ajojaksot ilman kidelipeän lisäystä ei ole tehty, joten selvää referenssiä kidelipeän vaikutuksesta ei voi saada.

6. YHTEENVETO

Suomessa haihduttamojen suurimpia ongelmia ovat burkeiitti-kerrostumat ja niihin liittyneet orgaaniset aineet. Kalsiumkarbonaatti-saostumia löytyi vain muutamia, joten tilanne niiden osalta on koko maata ajatellen hyvä. Muita kerrostumatyyppejä ei ilmennyt tai niiden aiheuttamat haitat ovat niin pieniä, ettei niitä tunnistettu.

Haihduttamon likaantumisongelmia tutkittiin sekä mustalipeän käyttäytymistä että haihduttamon laitetekniikkaa selvittämällä. Lipeän laatutekijät ja niihin vaikuttavien prosessimuuttujat täytyy tuntea, sillä niiden vaikutus lämpöpintojen likaantumistodennäköisyyteen on suuri. Haihduttamon laitetekniikka on myös tutkittava, sillä se voi aiheuttaa likaantumisen kannalta kriittisen tilanteen syntymisen. Yksittäisiä tekijöitä täytyy tarkastella lipeäkierron kokonaisuuden kannalta. Ongelma likaantumistutkimuksissa on, ettei kaikkien muuttujien vaikutuksia voida selvittää, sillä se vaatisi perusteellista ja pitkäaikaista tutkimusta koko prosessin osalta. Jos likaantumistutkimuksia ei tehdä koko selluprosessia käsittävänä, ei myöskään saada selville ongelmien koko laajuutta. Ainoastaan haihduttamoon keskittymällä jää huomaamatta useita ongelman ratkaisun kannalta tärkeitä tekijöitä.

Sulfaattiselluprosessissa on suljettu kemikaalikierto, jonka toiminnalla ja dynamiikalla on mustalipeän laadun kautta huomattava merkitys haihduttamon likaantumiseen. Kemikaalikierron sulkeutumisasteen lisääntyessä haitallisten, ei-aktiivisten aineiden poistuminen kierrosta vähenee ja niiden aiheuttamat ongelmat lisääntyvät. On todennäköistä, että se aiheuttaa uudentyyppisiä ongelmatilanteita myös Suomessa.

Haihduttamon laitetekniikalla on suuri ero uusien ja vanhojen haihdutintyyppien välillä. Työn tuloksissa kävi ilmi, että vanhojen rising film-haihduttamojen ongelmat ovat vaikeampia ja niitä ilmenee useammin kuin hyvin toimivilla moderneilla falling film-haihduttamoilla. Haihduttamon oikea mitoitus ja sen sovittaminen koko prosessin toimintaan on myös tärkeää, jos halutaan välttää likaantumisongelmia.

Haihduttamon likaantumisongelmia pitäisi ensisijaisesti vähentää selluprosessia parantamalla. Ongelman aiheuttaja täytyy löytää ja sen jälkeen mahdollisuuksien mukaan korjata. Todellisen syyn löytäminen ei kuitenkaan ole helppoa, sillä se vaatii prosessin pitkäaikaisen seurannan lisäksi haihduttamotekniikan perusteellista tuntemusta. Likaantumisnopeuden selvittäminen jonkin prosessimuutoksen funktiona täytyy myös selvittää, jotta tiedetään, onko jostain toimenpiteestä apua.

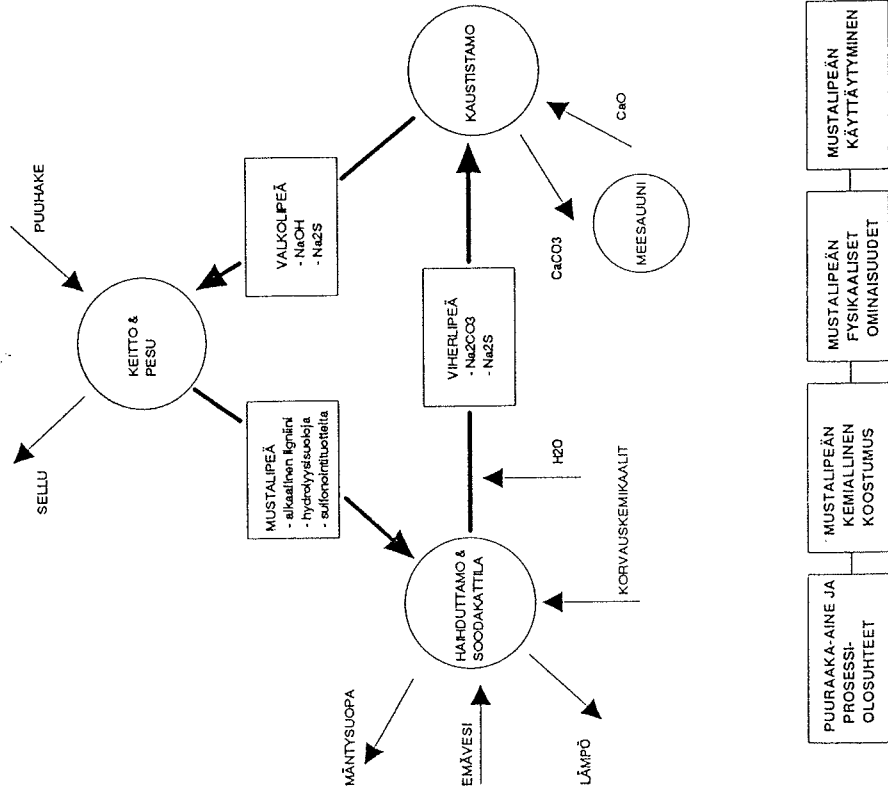
Burkeiitin aiheuttamia likaantumisongelmia voidaan vähentää emäkideteoriaa soveltamalla. Sen mukaan saostuminen siirtyy lämpöpinnoilta mustalipeän sisälle, jos lipeässä on riittävästi emäkiteitä. Pilot-kokeista saadut tulokset ovat olleet vakuuttavia menetelmän toimivuudesta, mutta tehdaskokemuksia ei ole vielä riittävästi. Kriittinen kuiva-ainetaso voitaisiin ohittaa myös haihdutinyksikössä lipeän takaisinkiertäyksellä siten, että syötettävän lipeän kuiva-ainepitoisuus on alle kiteytymispisteen ja haihduttimessa kiertävän lipeän yli kriittisen kiteytymispisteen. Molemmat menetelmät perustuvat siihen, että ne auttavat ohittamaan burkeiitin kiteytymisen kannalta vaikeimman kuiva-ainetason.

Jatkotutkimuksissa täytyy keskittyä jonkin yksittäisen ongelman selvittämiseen. Tämän työn pohjalta voi esittää muutamia keskeisiä alueita, joiden tutkimisesta olisi tulevaisuudessa hyötyä. Kalsiumkarbonaatti-kerrostumat puuttuivat Suomesta lähes kokonaan, mutta se ei merkitse etteikö tilanne voisi pahentua. Tämän takia olisi syytä selvittää miksi esim. Ruotsissa ja USA:ssa on näitä kerrostumia ja meillä ei. Kalsiumin jakautumista mustalipeän ja sellumassan välillä olisi myös selvitettävä.

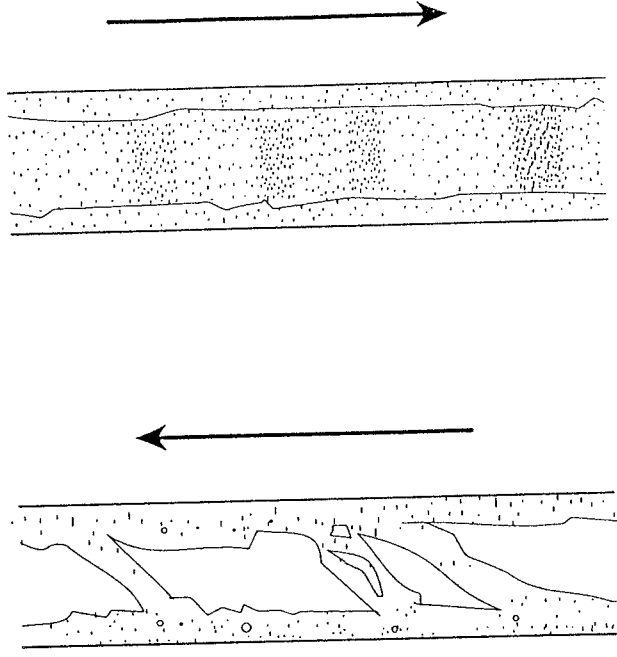
Mänty- ja koivusuovan eroja likaantumistaipumukseen nähden pitäisi tutkia. Sen avulla voitaisiin kehittää menetelmiä, jotka vähentäisivät suovan aiheuttamia likaantumisongelmia.

Falling film-haihduttimiin ja korkeaan kuiva-aineeseen siirtyminen on saatavilla olevien tulosten mukaan parantanut haihduttamojen toimintaa. Kehityksen puolueeton jatkoseuranta on kuitenkin ainoa tapa selvittää niiden toimivuus ja soveltuvuus suuremmassa mittakaavassa.

MUSTALIPEÄN OMINAISUUKSIIN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ



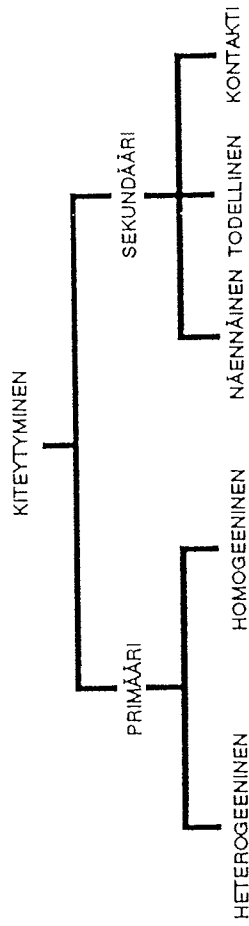
MUSTALIPEÄN VIRTAAUS LÄMPÖPINNALLA



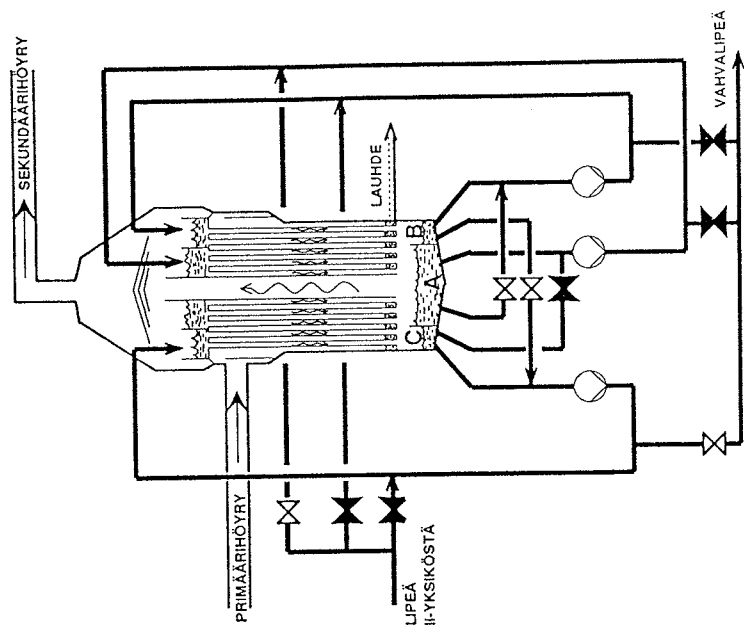
RISING FILM
 (VUOROTTAINEN
 EPÄSTABIILI VIRTAAUS)

FALLING FILM
 (VALUVA KALVO,
 RENGASVIRTAAUS)

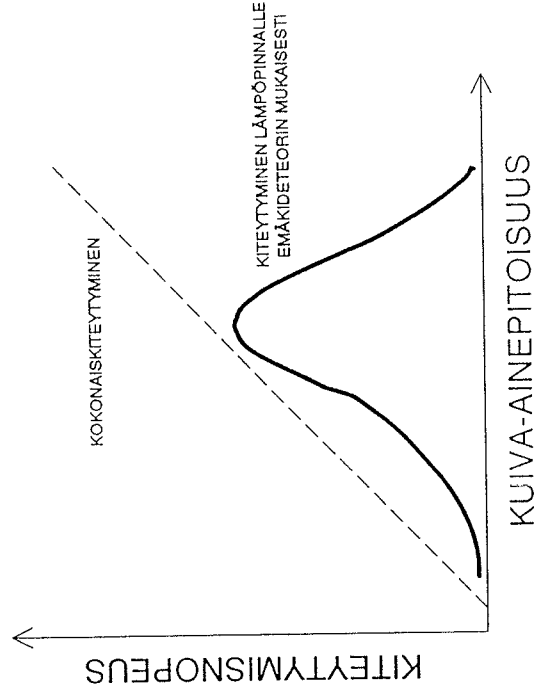
KIDEYDINTEN MUODOSTUMISMEKANISMIT



KOLME-VAIHEINEN PUTKI, FALLING FILM-HAIHDUTIN



EMÄKIDETEORIAN MUKAINEN LIKAANTUMISNOPEUS



SOODAKATILAN POHJAN KORROOSIO**1. Yleistietoja**

Valmistaja Ahlström, varkaus

Päämitoitussarvot	1500 tka/24h
	80 bar
	480°C
	62 kg/s

Käyttöönottovuosi 1977

Suunnittelupaine 100 bar

Nykyiset käyttöolosuhteet

- kapasiteetti 1900 tka/24h
- lipeän kuiva-ainepitoisuus 63 - 70 %
- lieriön paine 90 - 95 bar
- tulistettu höyry 80 bar, 480°C
- tuotantosuhde havu/koivu 65/35 %

2. Tulipesän rakenne ja muutokset

Alkuperäinen pohja oli tehty compound-putkista, joiden välissä oli austeniittinen evä. Pohjassa oli satoja päittäishitsejä, jotka yhtä lukuunottamatta ovat olleet virheettömiä ja ongelmattomia. Yhdestä pohjaputkesta poistettiin n. 300 mm pituinen lommoutunut osa 80-luvun puolivälissä. Kyseinen vaurio aiheutui pudonneesta tulistinelementistä. Täystarkastuksen yhteydessä v. 1985 pohjasta poistettiin yksi vialliseksi epäilty hitsaussauma.

Tulipesän sivuseinien alaosa on uusittu v. 1988 Ahlströmin toimesta. Kyseisen korjauksen aikana tarkastettiin pohjan hitsaussaumamat ja todettiin ne virheettömiksi. Havaintoja putkien syöpymisestä ei tehty.

Tulipesän etu- ja takaseinät sekä pohja uusittiin syksyllä 1990 Stemservice Oy:n toimesta. Seinien ja pohjan paneelihitsaus tehtiin Tampellan konepajalla Tampereella. Evämateriaaliksi valittiin compound. Pohjan jakoputkien istutus tehtiin suoraan putkeen, kun se alkuperäisessä konstruktiossa oli tehty levennyskappaleeseen. Ennen käyttöönottoa pohja pyyhittiin räteillä ja peitettiin säteilylämmön suojaamiseksi mustalipeällä.

Poistetussa vanhassa pohjassa havaittiin säröjä ja lukuisia syöpymisalueita. Liite 1

Soodakattila on pesty pohjan käyttöönoton jälkeen kolme kertaa. Ensin jouluna 1990, jolloin pohja jäi suolan ja veden peittämäksi kahdeksi viikoksi. Toinen pesu tehtiin kevätseisokissa v. 1991, jolloin pohja liotuksen ja vesi-imuroinnin jälkeen tarkastettiin. Tarkastusraportti on liitteenä 2. Tarkastuksessa havaitut syöpyneet kohdat hiottiin ja pohja kokonaisuudessaan peitattiin laimealla (10 - 15 %) typpihapolla. Peittausliuos huuhdottiin runsaalla vedellä ja pohjalle ruiskutettiin ennen käynnistystä lipeäkerros. Havaitut syöpymät olivat halkaisijaltaan 0,5 - 4,0 mm. Syvyydet 0,1 - 0,5 mm. Kyseiset syöpymät olivat niin pyöreäpohjaisia, ettei niitä havaitse tunkeumanesteellä, vaan ne etsittiin visuaalisena tarkastuksena. Syöpymät oli putken keskellä. Suuremmassa määrin niitä esiintyi sulan ja kiinteän keon raja-alueella.

Kolmannen kerran kattilan pesu suoritettiin juhannusseisokkiin mentäessä 19. - 21.6.1991. Kattilanpesun aikaan mitattiin koko ajan pesuveden, kattilanpohjan sekä kattilanpohjalle laitettujen koekappaleiden potentiaalit. Samassa yhteydessä analysoitiin pesuvesi eri alkuaineiden suhteen, mitattiin pesuveden pH, Cl, tiosulfaatti sekä lämpötila. Lisäksi tehtiin jännityskorroosiokokeita pesuvedellä. Tutkimukset suorittivat VTT ja Savcor. Pesuveden analysoinnin suoritti KCL. Tutkimuksissa ei tullut esiin syitä, joiden johdosta korroosio olisi johtunut kattilan pesusta.

Touko-kesäkuun vaihteessa otettiin seuraavat näytteet: valkolipeä, hapetettu valkolipeä, O₂-suodos, polttolipeä, viherlipeä sekä sulanäyte havu- ja koivuajolla. Pesun yhteydessä otettiin näytteet myös kolmesta kohdasta kekoa sekä liukenemattomasta keon jäänteestä. KCL:n tulokset liitteenä 3. Tuloksissa ei ollut mitään poikkeuksellista. Kaliumin ja fluorin? osuudet ovat suurehkoja. Liite 4

Pohjan tarkastuksessa havaittiin, että niissä kohdissa, jotka hiottiin ja peitattiin kevätseisokissa olivat virheettömät. Keväällä peitatuissa kohdissa oli syöpymiä, joita oli nyt myös pohjaputkien kyljissä ja yhdessä paikassa evässä. Syöpymät olivat alkaneet mekaanisista painumista, valmistuksessa syntyneistä hakkaamista sekä hitsausroiskeista.

Tarkastuksen jälkeen pohjasta hiottiin suurimmat syöpymät pois (0,5 mm). Tämän jälkeen pohja kuulapuhallettiin (Cr-Ni-kuulalla 0,1-0,3 mm). Pohja puhdistettiin huolellisesti ja peitattiin sekä huuhdeltiin kuten kevätseisokissa. Myöskin lipeäkerros ruiskutettiin pohjalle. Lipeä tuotiin Metsä-Sellun tehtailta, lipeän sulfiditeetti oli n. 38 %.

3. Soodakattilan olosuhdemuutokset

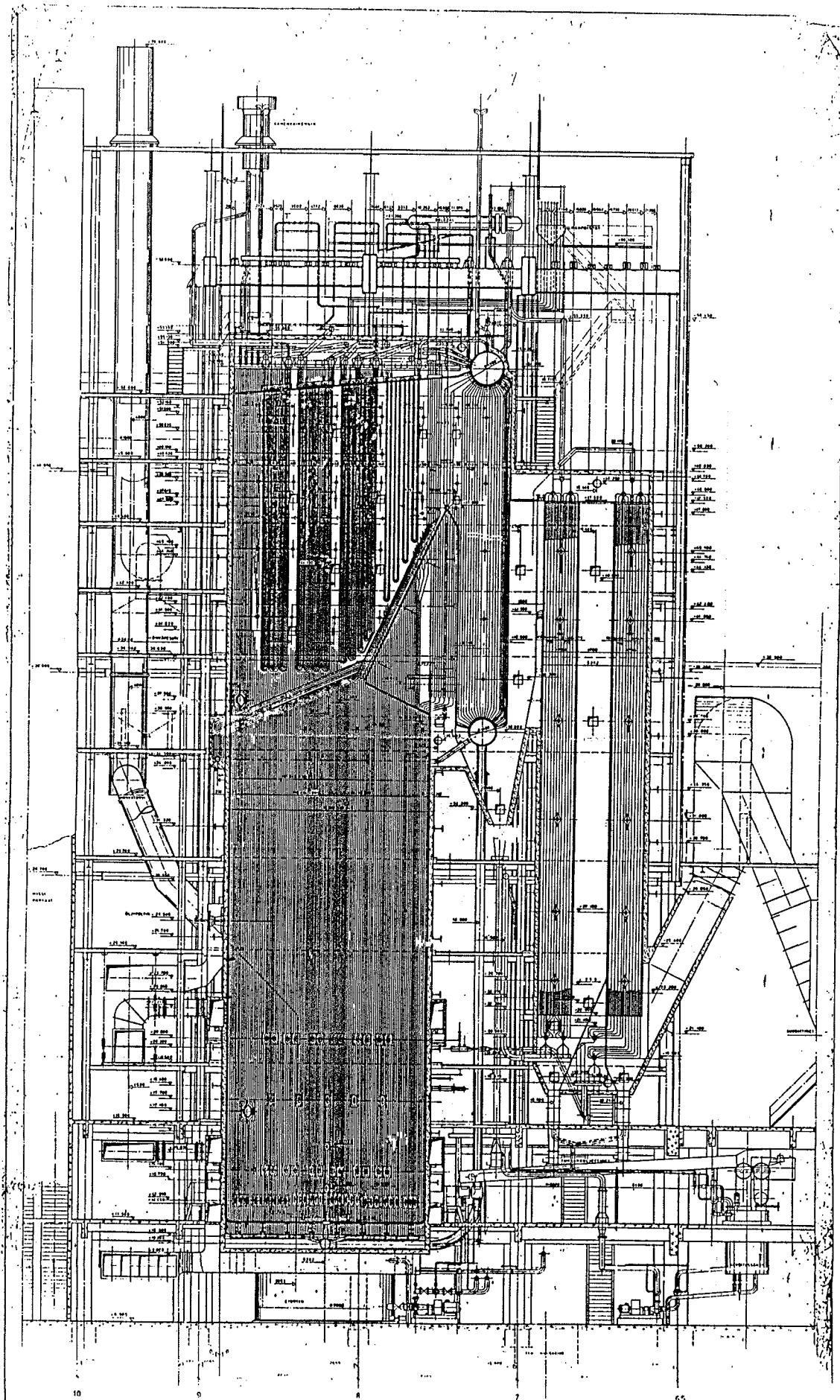
Soodakattilan olosuhteet ovat muuttuneet olennaisesti 1988-1990 välisenä aikana. On otettu käyttöön mm. soodakattilan sekundääri-ilmojen pyöritys (turbotus), happivalkaisu, soodakattilan pesuvedet on johdettu taikaisin lipeäkiertoon, suolaa ei ole poistettu systeemistä jne. Parhaiten muutokset selvinnevät liitteenä 5 olevasta muistiosta (26.9.1991 T Niskonen). Lipeän sulfiditeettitaso on ollut tänä aikan korkea (35 - 47 %), keon lämpötila on noussut n. 50 oC pyörrepoltolla, palaminen on siirtynyt alemmaksi. Liitteessä 6 soodakattilan prosessiolosuhteista.

4. Soodakattilan korroosion syyt

Mitään ehdottoman varmaa syytä ei ole vielä tiedossa. Tällä hetkellä todennäköisin syy on pesän olosuhteiden muuttuminen korkeiden sulfiditeettiarvojen ja nousseiden palamislämpötilojen johdosta.

Liitteenä 7, Savcorin raportti, 24.9.1991, korroosion mahdollisista syistä. Joulukuussa on Kaskisissa 3 viikon seisokki, jolloin pohja jälleen tarkastetaan ja tarkastellaan korroosiotilannetta.

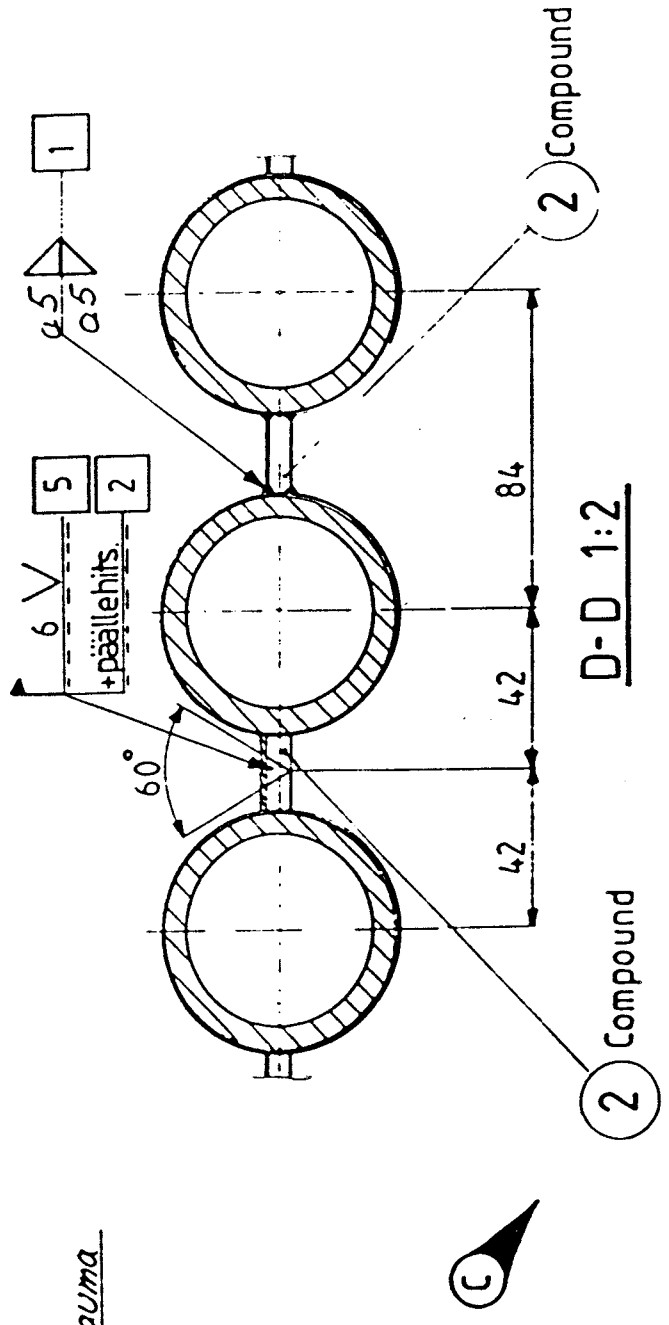
Soodakattila Kaskinen



[5] *5*

Pohjaputket ksk.

Elementtien välinen sauma



6	3R12		W1.4306/HZ	E	Avesta P5		
5	Fe37B	s = 5...10	Fe37B	MIG	Avesta 309 L		
	4L7(SS1435)	Ø63,5x6,3	4L7(SS1435)	TIG	DMO-IG		
	Rst 37-2	s = 6	Rst 37-2	E	OK 48.00		
4	15Mo3	Ø63,5x6,3	15Mo3	TIG	DMO-IG		
				E	OK 74.78		
3	15Mo3	Ø63,5x6,3	Fe37B	TIG	DMO-IG		
			4L7(SS1435)	E	OK 48.00		
2***	3R12 (SS2352)	Ø63,5x6,3	4L7 (SS1435)	TIG/MIG	AVESTA P5		
			Rst 37-2	E	OK 67.60		
1	3 R12 (SS2352)	Ø63,5x6,3	Compound	Jauhe-kaari	OK Autrod 16.75 + OK Flux 1093		
HITSIN N:o	AINE	MITAT	AINE	MITAT	HM*	ESIKUUM.	HEHK
	RAKENNEOSA I		RAKENNEOSA II		SAUMAN HITSAUS	LAMPOKASITTELY	AIKA

HITSAUSSUUNNITELMA

* Hitsausmenetelmä

** Tai vastaava

*** Päällehitausten paksuus min 1,5 mm.

C		Muut materiaali ja lisätty mittoja	16.5-90.22
B		Lisätty mm. tarkastuksia	4.5-90.25
A		Mittia 77 → 115	25.4-90.22
Tunnus	Kohta	Muut	...



TARKASTUSKERTOMUS

Soodaskattilat/After Sales
R. Kähkönen

Varkaus
17.10.1990

1 (1)

Tilaaja OY METSA-BOTNIA AB, Kaskinen

Kohde Soodakattila 1500 tka/24 h

Pohjan tarkastus

Irroitetuille pohjalohkoille oli suoritettu korkea-painepesu vedellä.

Ennen tarkastusta pinta puhdistettiin karkealla harjalla mahdollisista, vielä irtoavista/irtonaisista partikkeleista. Varsinaisen tarkastuksen aikana ylimääräisen tunkeumanesteen poistoon käytettiin juoksevaa vettä ja samanaikaista harjausta pehmeällä harjalla. Pinnan kuivaus suoritettiin paineilmalla.

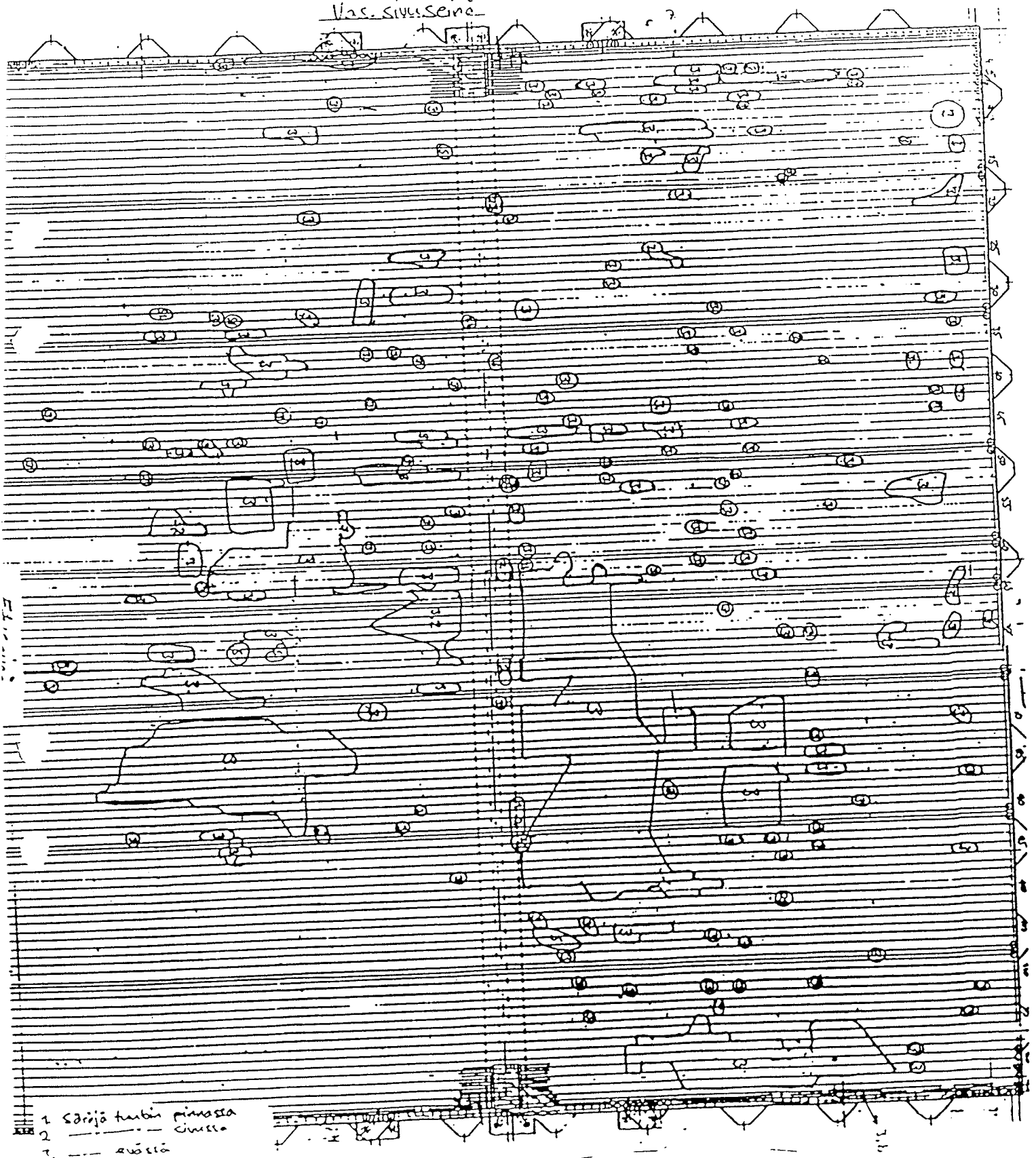
Tarkastuksessa löytyi pääasiassa evässä olevia poikittaisia säröjä/säröalueita, mitkä sijoittuivat enimmäkseen pohjan keskiosalle. Suurimmat säröt ulottuivat poikittaisina läpi evän, joidenkin "nousemista" pituushitsiin ja jopa putkelle asti.

Lisäksi löytyi yksittäisiä, osittain erittäin pahoja syöpymiä putkipinnoilta, niidenkin esiintymisalueena pääosin pohjan keskialue, tosin enemmänkin kattilan etupuolella.

T-kappaleeseen liittyvältä supistusosalta pohjaputkessa löytyi myös muutamia pitkittäisiä ja poikittaisia säröjä putkipinnoilla.

Kamparaudassa, kattilan pohja- ja seinäputkien yhtymäkohdassa, esiintyi paikallisia, jo silmämääräisestäikin havaittavia, suuria, poikittaisia ja pitkittäisiä säröjä vähäisessä määrin.

Vas. sivuseinä



- 1 Särjätunin pinnassa
- 2 Särjätunin pinnassa
- 3 Särjätunin pinnassa

Ennenkintä - pohjoisen säijä
 0 - pohjoisen säijä
 1 - pohjoisen säijä

Oik. sivuseinä



Oy Huber Testing Ab
PU/Box 120, 01511 VANTAA
Puh./Tel. 90-81 811
Telefax 90-8181 708
Pääkonttori: Seinäjoki

TTK:N hyv. päätös nro 1677/922/90

TARKASTUSPÖYTÄKIRJA

INSPECTION REPORT

Tunkeumanestetarkastus / Liquid penetrant examination

Liite 2
UUU9821

Tarkastussuunnitelma nro / Inspection plan no.	Työ nro / Work no.	TTM nro	Pöytäkirja nro / Report no.
Tilauksen ohje	63-2-0048		S084/91
			Snv / Sheet 1/8

Tilauja / Purchaser Oy Metsä - Botnia Ab	Valmistaja / Manufacturer Lapuan Metall Oy			
Laitos / Plant Soodakattila K-16215	Tarkastuspaikka / Place of inspection Kaskinen			
Tarkastuskohde / Inspection object Tulipesä pohjan putket.				
Piirustus nro / Drawing no. 190036/C	Rev. nro	Perusaine / Base material Compound	Valmistusvaihe / Fabrication condition Käytössä ollut	
Hitsi nro / Weld no. -		Nimellismitat / Nominal dimensions Ø 63.5 x 6.53	Lämpökäsittelyt / Heat treatment condition -	
Hitsaaja / Welder -		Liitostyyppi / Type of joint -	Pinnan laatu / Surface condition Puhdas Siilo	Lämpö / Temperat. +18 °C
Tarkastusohje / Inspection procedure ☒ SFS 3287	Rev. nro	Laatuvaatimus / Quality requirement Ei pinta	Tarkastusala / Scope of examination 100%	
Menetelmä / Method ☒ Värillinen / Colour contrast ☐ Fluoresoiva / Fluorescent		Tunkeumaneste on / Penetrant used ☒ Vesipesuinen / Water washable ☐ Emulsio käsit. / Post emulsif.	☐ Liuotimella poistett. / Solvent removable	
Puhdistusmenetelmä / Cleaning method 9PR 5		Tunkeumaneste / Penetrant Ardrox Red	Vaikutus aika / Penetration time 20 min.	
Jälkipuhdistus / Post exam. cleaning Vesipesu		Kehittäjä / Developer Ardrox Developer	Vaikutus aika / Development time 10-35 min.	
Vaistus / Light Valonheittimet		Lisätietoja / Supplementary data		

Huomioit / Observations
Pohjan ja sivuseinän välisissä tiivistelitsauksissa todettu säröjä sivut 7 ja 8.
Varsinaisissa pohja putkissa ei löytöty säröjä, mutta niissä oli runsaasti pyöreitä syöpiä halkaisijaltaan 0,5 mm - 4,0 mm. Syövytykset 0,1 - 0,4 mm. Kyseiset syövytykset ovat niin pyöreä pohjaisita ettei niitä pysty indikoimaan tunkeumanestellä, vaan ne on otettava visuaalisena tarkastuksella.

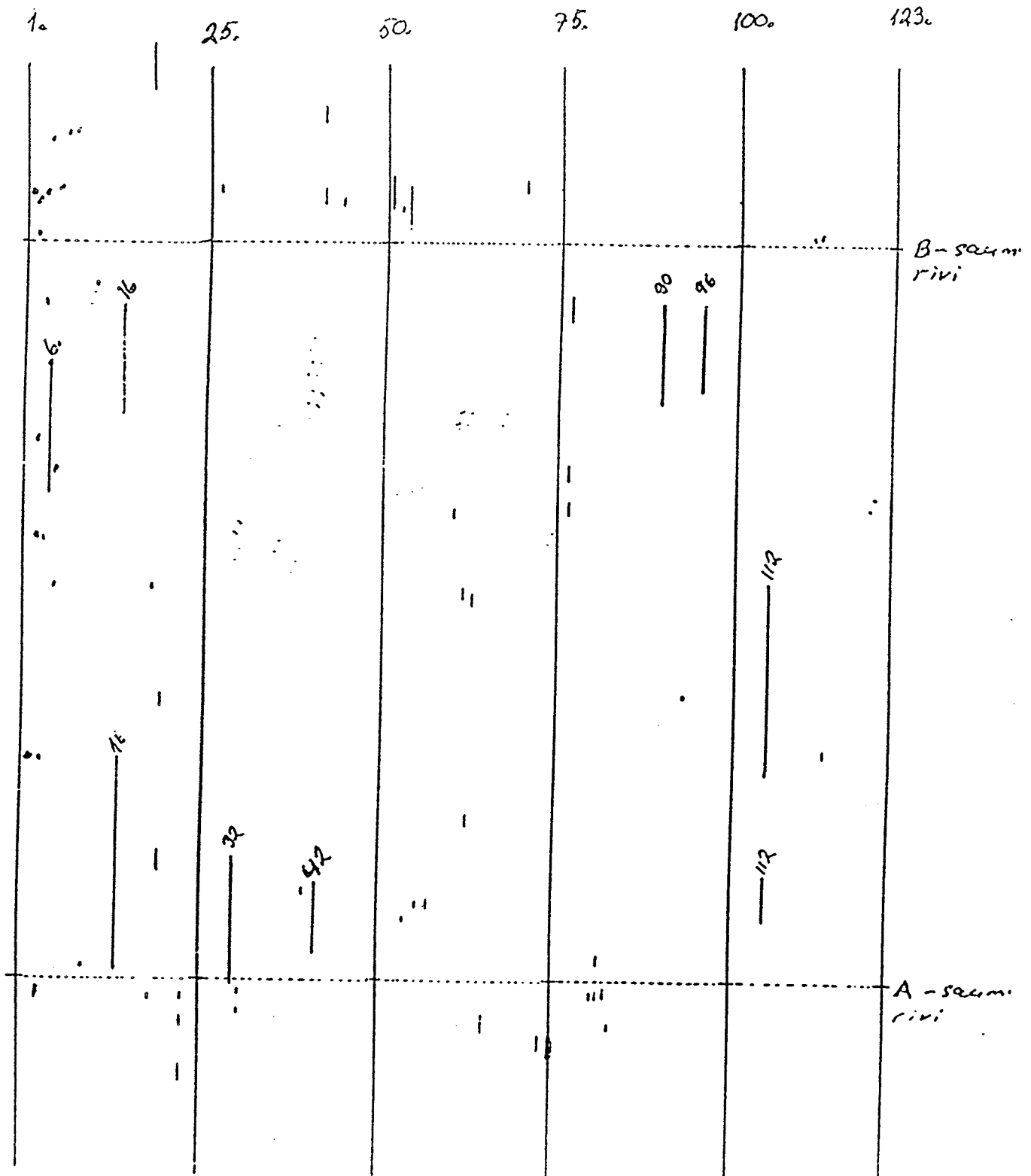
Tarkastustulokset / Results of inspection	Täyttää vaatimukset / Fulfills requirements	El täytä vaatimuksia / Does not fulfill requirements
Tarkastajan nimi / Name of Inspector STORIKI	Allekirjoitus / Signature Kaskinen	Päivä / Date 26/4-91
Valvoja / Supervisor	Pöytäkirjan tarkastanut / Report inspected	Päivä / Competence A Näkötesti SNT TCI A STUM 6045-112-P



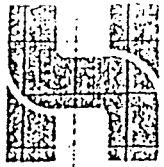
HUBER TESTING

PT-Q+k. nio S 084/91
Sivu 2/8

Takaseinä = TS



Etuseinä ES



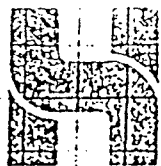
HUBER TESTING

PT-jtk. N:o 5084/91
Sivu 3/8

Putket numeroidu vasemmalta sivusta lähtien.

Saumarivi A on etuseinänpuoleinen saumarivi
Saumarivi B on takaseinänpuoleinen saumarivi
Mitta A → ES on etäisyys A:sta etuseinään
Mitta A → TS on etäisyys A:sta takaseinään
Mitta B → ES on etäisyys B:stä etuseinään
Mitta B → TS on etäisyys B:stä takaseinään

Putki N:o	Virhealueen Sijainti	Virhealueen pituus	Havainnot
3	A → TS 2270	Paikallinen	1 kpl pyöreä
3	B → TS 840	— " —	2 " — " —
4	A → ES 110	80 mm	4 " — " —
4	A → TS 4250	Paikallinen	1 " — " —
4	B → TS 35	— " —	1 " — " —
4	B → TS 840	— " —	1 " — " —
4	B → ES 2430	— " —	1 " — " —
5	A → TS 2270	— " —	1 " — " —
5	A → TS 4100	— " —	1 " — " —
5	B → ES 850	— " —	1 " — " —
5	B → TS 840	— " —	1 " — " —
6	B → TS 1000	— " —	5 " — " —
6	B → ES 1000	1500 mm	20 " — " —
8	B → TS 520	Paikallinen	1 " — " —
8	B → ES 2450	— " —	2 " — " —
8	B → ES 3300	150 mm	10 " — " —
9	B → TS 1030	20 mm	pitäessään kolo
10	B → TS 1200	Paikallinen	3 kpl pyöreä
16	A → TS 160	2100 mm	Φ 0.5 - 4.0 pyöreä
16	B → ES 700	1200 mm	2 40 kpl pyöreä



HUBER TESTING

PT-otk. N:o 5084/91
Sivu 4/8

Putket numeroitu vasemmalta oikealle
luki'en.

Saumarivi A on etuseinänpuoleinen saumarivi
Saumarivi B on takaseinänpuoleinen saumarivi
Mitta A → ES on etäisyys A:sta etuseinään
Mitta A → TS on etäisyys A:sta takaseinään
Mitta B → ES on etäisyys B:stä etuseinään
Mitta B → TS on etäisyys B:stä takaseinään

Putki N:o	Virhealueen Sijainti	Virhealueen pituus	Havainnot
20	B → TS 1450	500 mm	240 kpl Ø 0,5 - 3,0
21	A → TS 3600	Paikallinen	3 kpl pyöreitä
21	A → ES 230	— " —	6 " — " —
22	A → TS 1040	200 mm	6 " — " —
22	A → TS 2800	100 mm	3 " — " —
24	A → ES 150	Paikallinen	3 " — " —
24	A → ES 460	— " —	1 " — " —
24	A → ES 960	100 mm	Krympäysput- kossa (kallut tait- tuksessa) ei por- teita
—			
—			
—			
28	B → TS 630	25 mm:ä pitkä	Porokattainen kolo
32	A → TS 0	1050 mm	240 kpl Ø 0,5 - 2,0
34	A → ES 50	22 mm:ä pitkä	Pituussuunt. kolo
34	A → ES 220	15 mm:ä pitkä	Pituussuunt. kolo
40	A → TS 890	Paikallinen	3 kpl pyöreä
41	B → TS 520	— " —	10 " — " —
41	B → TS 1100	250 mm	10 " — " —
42	A → TS 250	950 mm	Useita — " —
45	B → TS 650	Paikallinen	4 kpl — " —
49	B → TS 650	400 mm	Useita — " —



OY KESKUSLABORATORIO - CENTRALLABORATORIUM AB

THE FINNISH PULP AND PAPER RESEARCH INSTITUTE

Kemiall. analyysi / Jorma Torniainen/aj

18.9.1991

A 511-208

Oy Metsä-Botnia Ab
Antero Heinävaara
64260 KASKINEN

TILAUKSENNE 1103148, 7.6.1991

Olemme analysoineet lähettämämme näytteet, jotka liittyvät Metsä-Botnian Kaskisten tehtaiden soodakattilan syöpymiin. Näytteet koostuivat havu- ja koivujaksolta otetuista lipeä- ja sulanäytteistä, ennen pesua otetuista kekonäytteistä, pesun aikana otetuista pesuvesistä sekä pesun jälkeisistä sakkanäytteistä.

Näytteet oli merkitty seuraavasti:

I Havu- ja koivujaksolta otetut näytteet

- | | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| 1. Havu, polttolipeä | 6. Koivu, polttolipeä |
| 2. Havu, O ₂ -suodos | 7. Koivu, O ₂ -suodos |
| 3. Havu, häpetetty valkolipeä | 8. Koivu, häpetetty valkolipeä |
| 4. Havu, viherlipeä | 9. Koivu, keittämön valkolipeä |
| 5. Havu, sulanäyte | 10. Koivu, viherlipeä |
| | 11. Koivu, sulanäyte |

II Ennen pesua otetut kekonäytteet

12. Sulanäyte, 3 ränni
13. Sulanäyte, takaseinän prim. aukosta
14. Sulanäyte, 6 rännistä sisään

III Pesun aikana otetut pesuvesinäytteet

- | | |
|---------------------------------|---------------------------------|
| 15. Pesuvesi 19.6.91, klo 12.15 | 19. Pesuvesi 19.6.91, klo 22.15 |
| 16. Pesuvesi 19.6.91, klo 14.15 | 20. Pesuvesi 19.6.91, klo 2.15 |
| 17. Pesuvesi 19.6.91, klo 16.15 | 21. Pesuvesi 20.6.91, klo 6.15 |
| 18. Pesuvesi 19.6.91, klo 18.15 | 22. Pesuvesi 20.6.91, klo 12.15 |

Lisäksi pesuvesistä tuli kolme ylimääräistä näytettä, joita ei sopimuksen mukaan toistaiseksi ole analysoitu. Nämä näytteet oli merkitty:

- Pesuvesi 19.6.91, klo 12.45
- Pesuvesi 19.6.91, klo 20.15
- Pesuvesi 20.6.91, klo 10.15



18.9.1991

A 511-208

IV Pesun jälkeen otetut sakkanäytteet

23. Sakka "Sågfors" 1)
24. Sakka "Auranen" 2)

- 1) Näyte oli kirjekuoressa, jonka päällä luki Sågfors ja se tuli samalla kertaa kuin pesuvedet ja kekonäytteet.
2) Jarmo Auranen lähetti näytteen myöhemmin.

Analyysituloksemme ovat liitteinä olevissa taulukoissa.

Oy KESKUSLABORATORIO -
CENTRALLABORATORIUM Ab
pp

Liva Oksanen Lauri Auranen

LIITT.



A 511-208

18.9.1991

Oy METSÄ-BOTNIA Ab

KASKINEN

Soodakattilan pohjan syöpymiin liittyvien
näytteiden kemialliset analyysitulokset

OY KESKUSLABORATORIO — CENTRALLABORATORIUM AB

Katuosoite: Tekniikantie 2, Otaniemi, Espoo
Gatuadress: Teknikvägen 2, Otnäs, Esbo

Postiosoite: PL 136, 00101 Helsinki
Postadress: PB 136, 00101 Helsingfors

Puhelin: (90) 43 711
Telefon: (90) 43 711

Teletex: 1001522 KCLsf
Teletex: 1001522 KCLsf

Telefax: (90) 464 305
Telefax: (90) 464 305

18.9.1991

A 511-208

I Havu- ja koivujakson näytteiden analyysitulokset

A. Polttoliipet ja O₂-suodokset

			1.	2.	6.	7.
Kuiva-aine		%	68,2	2,0	66,5	2,3
Kuiva-aineen						
tuhka		%	51,8	66,1	53,1	68,5
hiili	C	% *)	33,3	23,8	30,6	20,8
vety	H	% *)	3,6	2,2	3,4	2,0
typpi	N	% *)	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
rikki (tot)	S	%	5,5	7,0	5,9	6,8
natrium	Na	%	20,1	24,3	21,8	26,4
kalium	K	%	2,1	2,3	2,2	2,3
kalsium	Ca	%	0,01	0,05	0,01	0,05
kloori	Cl	%	0,3	0,9	0,3	0,8
rauta	Fe	mg/kg	27,0	ei määr.	25,0	ei määr.
fosfori	P	mg/kg	41,0	ei määr.	57,5	ei määr.
magnesium	Mg	%	0,04	0,6	0,01	0,2
pii	Si	%	0,09	ei määr.	0,05	ei määr.
natriumkarbonaatti	Na ₂ CO ₃	%	9,7	25,9	8,5	28,5
natriumsulfaatti	Na ₂ SO ₄	%	5,3	18,5	7,5	21,9
natriumsulfidi	Na ₂ S	%	7,6	ei hav.	6,2	ei hav.
natriumtiosulfaatti	Na ₂ S ₂ O ₃	%	1,5	5,0	2,3	3,1
polysulfidi	S	%	1,1	0,5	0,8	0,2
kalorimetrinen lämpöarvo		MJ/kg	13,87	8,42	12,67	7,29
Näytteen tiheys (25 °C)		kg/dm ³	ei määr.	1,0112	ei määr.	1,0134

*) määritetty VTT:llä

II Ennen pesua otetut kekonäytteet

Näytteet olivat metalliputkissa, joita ei ollut lainkaan suojattu päistä. Putken päistä poistettiin osa näytteestä ja loput liuotettiin veteen, johon jäi jonkin verran liukenematonta osaa. Tulokset on ilmoitettu saapumistilan kuiva-aineessa.

				12.	13.	14.
Näytteen						
hiili	C	% *)		0,5	2,4	0,3
rikki (tot)	S	%		10,5	11,1	11,6
natrium	Na	%		40,8	40,1	42,2
kalium	K	%		3,9	4,0	4,2
kalsium	Ca	mg/kg		45,3	47,3	68,5
kloori	Cl	%		0,3	0,4	0,3
rauta	Fe	mg/kg		69,8	161	161
fosfori	P	mg/kg		18,7	9,6	32,5
magnesium	Mg	%		2,7	2,6	0,7
natriumkarbonaatti	Na ₂ CO ₃	%		66,2	74,1	63,6
natriumsulfaatti	Na ₂ SO ₄	%		6,8	3,7	8,3
natriumsulfidi	Na ₂ S	%		21,6	24,9	23,3
natriumtiosulfaatti	Na ₂ S ₂ O ₃	%		0,9	1,0	0,8
polysulfidi	S	%		0,3	0,6	0,2

*) Näytteen liukenemattoman osan hehkutushäviö (550 °C) laskettuna alkuperäistä näytettä kohden.

18.9.1991

A 511-208

III Pesuvesinäytteet

			15.	16.	17.	18.
Näytteen						
rikki (tot)	S	g/l	61,9	29,6	35,7	19,6
natrium	Na	g/l	99,7	62,9	67,2	44,8
kalium	K	g/l	14,6	7,6	8,3	4,9
kalsium	Ca	mg/l	33,3	160	51,3	28,8
rauta	Fe	mg/l	169	152	122	64,2
fosfori	P	mg/l	31,4	6,3	9,1	16,0
magnesium	Mg	g/l	0,4	0,2	0,2	0,2
natriumkarbonaatti	Na ₂ CO ₃	g/l	40,6	45,6	40,5	40,1
natriumsulfaatti	Na ₂ SO ₄	g/l	255	99,8	144	76,1
natriumsulfidi	Na ₂ S	g/l	1,5	13,3	5,9	6,5
natriumtiosulfaatti	Na ₂ S ₂ O ₃	g/l	1,0	2,0	1,8	1,1
polysulfidi	S	g/l	0,01	< 0,01	< 0,01	0,03
pH			12,6	13,5	13,1	13,1
tiheys (25 °C)		kg/dm ³	1,2353	1,1431	1,1670	1,1071

			19.	20.	21.	22.
Näytteen						
rikki	S	g/l	4,9	3,7	2,7	7,5
natrium	Na	g/l	15,0	13,2	9,4	24,4
kalium	K	g/l	1,5	1,3	0,9	2,3
kalsium	Ca	mg/l	20,6	236	77,3	12,6
rauta	Fe	mg/l	14,2	15,3	16,9	7,2
fosfori	P	mg/l	4,1	6,5	3,5	8,0
magnesium	Mg	g/l	0,09	0,1	0,08	0,01
natriumkarbonaatti	Na ₂ CO ₃	g/l	18,0	18,6	12,7	33,4
natriumsulfaatti	Na ₂ SO ₄	g/l	11,1	5,3	3,0	5,5
natriumsulfidi	Na ₂ S	g/l	5,6	5,6	3,6	13,5
natriumtiosulfaatti	Na ₂ S ₂ O ₃	g/l	0,6	1,0	0,8	0,9
polysulfidi	S	g/l	0,03	< 0,01	0,01	0,07
pH			13,0	13,0	12,8	13,4
tiheys (25 °C)		kg/dm ³	1,0327	1,0277	1,0176	1,0494

IV Pesun jälkeen otetut sakanäytteet

Näytteet olivat hyvin epähomogeenisia ja niissä oli havaittavissa selviä valkoisia kohtia. Analyysiä varten näytteestä lohkaistiin suurehko palanen, joka sisälsi sekä valkoisia kohtia että muuta osaa. Palanen jauhettiin mahdollisimman homogeeniseksi jauheeksi, josta osa liuotettiin veteen analyysijä varten. Alla olevat tulokset on ilmoitettu saapumistilan kuiva-aineessa.

			23.	24.
Näytteen				
rikki	S	%	9,6	9,9
natrium	Na	%	74,3	38,6
kalium	K	%	6,9	3,5
kalsium	Ca	mg/kg	375	240
kloori	Cl	%	0,2	0,2
rauta	Fe	mg/kg	447	149
fosfori	P	mg/kg	43,7	120
magnesium	Mg	%	1,3	0,3
vanadiini	V	mg/kg	ei määr.	11,5
nikkeli	Ni	mg/kg	ei määr.	1,2
natriumkarbonaatti	Na ₂ CO ₃	%	47,8	59,0
natriumsulfaatti	Na ₂ SO ₄	%	2,2	3,3
natriumsulfidi	Na ₂ S	%	19,5	17,6
natriumtiosulfaatti	Na ₂ S ₂ O ₃	%	4,2	5,3
polysulfidi	S	%	0,2	1,6

Lisäksi näytteestä 24. suoritettiin röntgenfluoresenssianalyysi sakan epäorgaanisten pääkomponenttien selvittämiseksi. Röntgenfluoresenssianalyysi on kvalitatiivinen tai puolikvantitatiivinen menetelmä, jolla saadaan esille alkuaineet magnesiumista alkaen. Näytteen 24. spektrissä näkyi ainoastaan rikki ja kalium (natriumia ei pystytty havaitsemaan) sekä jälkiä nikkelistä, kuparista, sinkistä ja kromista. Myös näytteen valkoisesta kohdasta ajettiin röntgenfluoresenssispektri, jonka perusteella voidaan todeta, että pääkomponentit ovat samat kuin näytteen muussa osassa. Lisäksi molempien kohtien klooripitoisuudet määritettiin kvantitatiivisesti ja tulokseksi saatiin molempien kohdalla 0,2 %.

B. VALKO- JA VIHHERLIPEÄT

				3.	4.	8.	9.	10.
Näytteen								
hiili	C	g/l *)	0,3	1,8	0,7	0,5	0,9	
rikki (tot)	S	g/l	26,6	24,4	25,9	23,4	22,8	
natrium	Na	g/l	108	96,3	103	98,2	95,5	
kalium	K	g/l	4,7	18,8	9,1	8,9	8,9	
kalsium	Ca	mg/l	1,5	285	4,9	5,3	79,6	
kloori	Cl	g/l	0,6	0,6	0,6	0,5	0,5	
natriumkarbonaatti	Na ₂ CO ₃	g/l	39,0	167	34,6	31,7	129	
natriumsulfaatti	Na ₂ SO ₄	g/l	9,8	5,3	9,7	20,0	5,8	
natriumsulfidi	Na ₂ S	g/l	0,1	56,4	ei hav.	46,2	49,2	
natriumtiosulfaatti	Na ₂ S ₂ O ₃	g/l	64,3	3,9	57,8	4,0	3,5	
polysulfidi	S	g/l	1,4	0,1	1,7	0,2	0,1	
tiheys (25 °C)		kg/dm ³	1,2013	1,1895	1,1977	1,1667	1,1881	

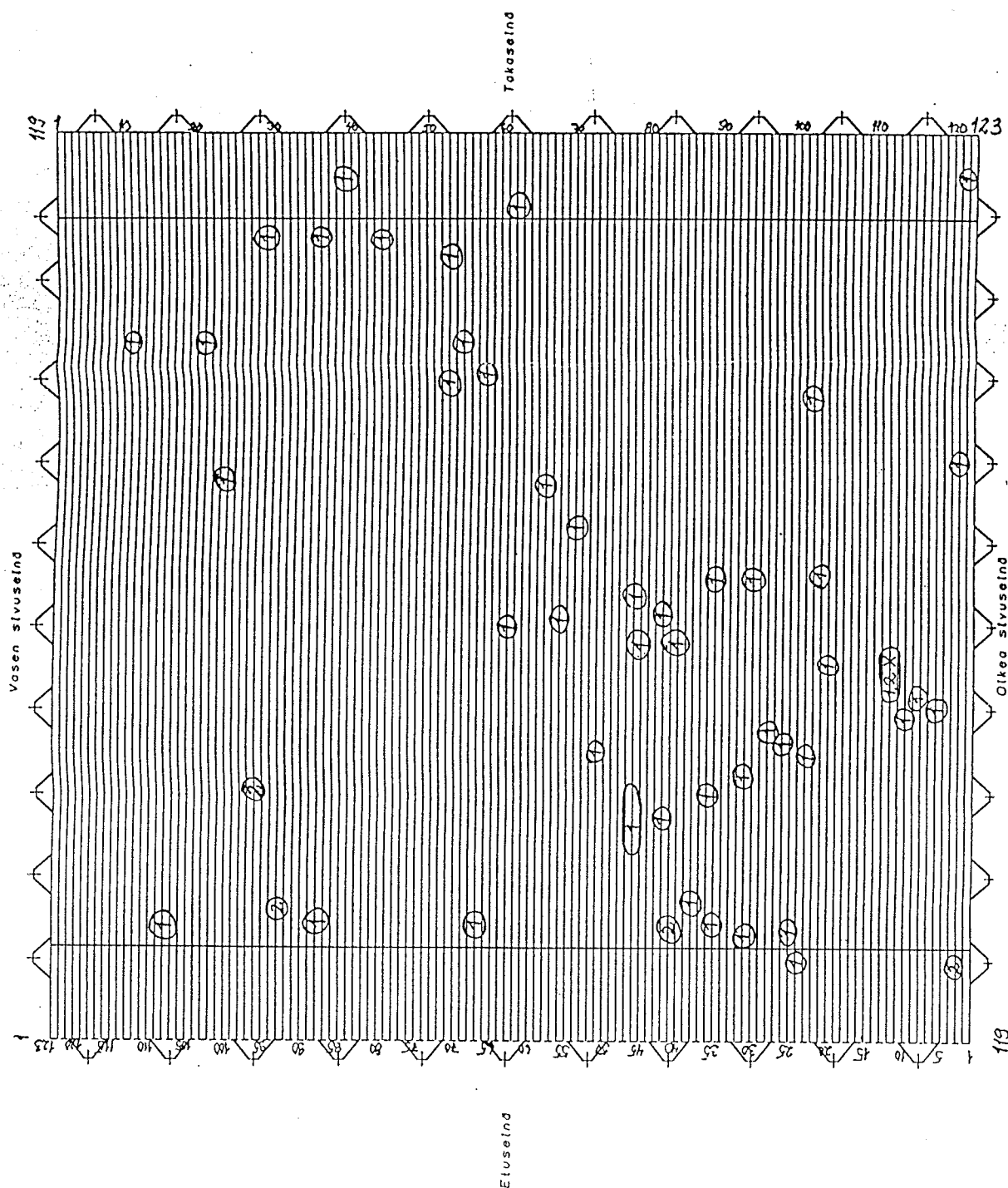
*) Näytteen suodatusjäännöksen hehkutushäviö (550 °C). Hiilipitoisuudet saattavat olla jonkin verran liian suuria, koska parafiiniöljyä, jolla näytteet oli suojattu, tuli väkisinkin mukaan näytteiden suodatuksessa.

C. SULANÄYTTEET

Sulanäytteet olivat lasiputkissa upotettuina parafiiniöljyyn. Putkien päistä leikattiin mahdollisesti hapettunut osa pois, ja loput liuotettiin veteen, johon jäi jonkin verran liukenematonta osaa. Tulokset on ilmoitettu saapumistilan kuiva-aineessa.

			5.	11.
Näytteen				
hiili	C	% *)	0,8	1,1
rikki (tot)	S	%	11,2	10,4
natrium	Na	%	44,0	44,1
kalium	K	%	3,9	3,8
kalsium	Ca	mg/kg	78,5	84,2
kloori	Cl	%	0,3	0,3
fluori	F	mg/kg	260	250
rauta	Fe	mg/kg	54,8	46,8
fosfori	P	mg/kg	138	179
magnesium	Mg	mg/kg	590	250
natriumkarbonaatti	Na ₂ CO ₃	%	65,1	78,0
natriumsulfaatti	Na ₂ SO ₄	%	2,4	1,6
natriumsulfidi	Na ₂ S	%	24,8	23,9
natriumsulfiitti	Na ₂ SO ₃	%	2,8	1,4
natriumtiosulfaatti	Na ₂ S ₂ O ₃	%	0,5	0,8
polysulfidi	S	%	0,3	0,3

*) näytteen liukenemattoman osan hehkutushäviö (550 °C) laskettuna alkuperäistä näytettä kohden.



Pohjan yläpuolen visuaalinen
torkkastus 100%

Merkinöjen selitykset:

① = Painuma/syöymä pinnassa

② = Painuma/syöpymä kylässä

X = Syōpyma² havi² the silmama²ni²-
seshi

YKINISSÄ VSS/ICOCÄ ESINITYY

VIKATYYPPINÄ: Mekaanisia painau-

nia/sycpymia, wainibizessa sycpymia

neita hakkaunia, suoty: 1:12:0.

1891
Hauke, Heinrich

LUPA NR0: 2928/922/90

[illegible]

OY METSÄ-BOTNIA AB
Kaskisten tehdas

MUISTIO

1(4)

TNi

26.09.1991

A3F4

SOODAKATTILAN KORROOSITUTKIMUS

Aika 23-24.9.1991

Paikka MB-Kaskinen

Läsnä A. Klarin Ahlström

K. Auvinen MB

A. Heinävaara MB

J. Mikkonen MB

T. Niskonen MB

R. Joronen MB (osan aikaa)

A. Virkkala MB (osan aikaa)

1. Yhteenveto

A. Klarin tekee selvityksen Oy Metsä-Botnia Ab Kaskisten soodakattilan korroosion syistä. Selvitys liittyy osana Ahlströmin Suuomeen toimittamien soodakattiloiden korroosion syiden selvittämiseen. Työ valmistuu vuoden 1991 loppuun mennessä. Kaskisten osalta arviointi perustuu soodakattilan käytön historian analysointiin, asiasta tehtyihin muihin selvityksiin ja lipeä ym. analyysihin.

2. Prosessi-arvoja ja teknisiä tietoja

- jätehappoa n. 0,3 l/s ClO₂-laitokselta mäntyöljykeittämöön
- pesulipeää syöttölipeäsäiliöön n. 130 l/s
- tuotannosta koivua n. 1/3 ja havua 2/3
- polttolipeän kuiva-aine ollut n. 67 % havulla ja n. 65 % koivulla. Nyt vastaavat arvot ovat 70 ja 68 % suolanhakujärjestelmän muutoksen jälkeen.
- vahvalipeäsäiliön tilavuus 600 m³; maksimi viive säiliössä ennen polttoa 6-7 tuntia

TNi

26.09.1991

- starttipolttimia etu- ja takaseinillä 3+3 kpl
sivuseinillä 1+1 kpl (ei käytetä yleensä)
- öljyä käytetään vain ylösajossa
- tuontilipeän määrä kasvanut
- matalammat keittokapat happivaiheen startin jälkeen
- hukkalipeää 200 m³/d
- kiertosuolan määrä n. 200 ... 250 t/d
- tuotantomäärät ovat olleet seuraavat:
 - vuosi 1986; 3263000 ts
 - vuosi 1987; 353000 ts
 - vuosi 1988; 365000 ts
 - vuosi 1989; 376000 ts
 - vuosi 1990; 344000 ts

3. Prosessi- ja ajotapamuutokset

- soodakattilan pesuvedet otettu "talteen" vuodesta 1987 lähtien
- osa vedestä johdettu viherlipeän selkeyttimeen ja sitä kautta kiertoon ja osa hukkalipeäsäiliön kautta syöttölipeäsäiliöihin ja sieltä haihduttamolle
- keittimen anodinen suojaus toteutettu 1987; vaikutus lipeän ominaisuuksiin ?
- soodakattilan pohjan puhdistus tehty seisokkien yhteydessä vuodesta 1987 lähtien, aikaisemmin vain kattilan täystarkastuksen yhteydessä 1985 sekä ensimmäisen saumavuodon jälkeen 1978
- uusi viherlipeän selkeytin otettu käyttöön syksyllä 1987
- suolat haetaan puolivahvalla lipeällä sekoitussäiliö 2:sta ja palautetaan puolivahvalipeäsäiliöön ennen väkevöittimeen johtamista vuodesta 1987 lähtien; tätä ennen perinteinen systeemi
- palamisilman "turbotus" aloitettu 1988 ensin havulla ja koivulla 1989
- koivulla lopetettu, koska keko hävisi ja aiheutui hallittesemattomia sularyöppyjä
- kattilan SO₂-päästö pudonnut tasolta 1500 mg/m³ tasolle alle 100 mg/m³
- sulfiditeetti noussut tasolle 40 ajoittain jopa 45:een (maalis-huhtik. 1989, vastaava kaustisiteetti n. 80)
- tällä hetkellä turbotus vähäistä, mutta vaikutus nähtävissä SO₂-tasona (n. 300 mg/m³) ja

TNi

26.09.1991

sulfiditeetitasona 35-37 (kaust. 75)

- ns. kakkos sekundääriaukot rakennettu (1988) etu- ja takaseinille ruiskujen yläpuolelle ja muutettu 1990 ruiskujen alapuolelle n. 1 m sek. aukoista ylöspäin, joiden käyttöä ei ole jatkettu, koska oleellista vaikutusta ei havaittu
- tokokuun 1988 seisokista alkaen ajettaessa kattila ylös, pohja on aina täytetty sula-aukkoihin asti puolivahvalla lipeällä (kuiva-aine n. 55 - 58 %)
 - toimenpiteen tarkoituksena suojata pohjaa ja estää säröjen syntyminen
 - lipeäkerroksen paksuus n. 10 cm eli lepeää yht. n. 10 m³; kerroksen arvioitu haihtumisaika 2-4 tuntia
 - seisokkeja ollut tämän jälkeen lokak. -90, vappu ja juhannus -91
- jätehapon poltto lopetettu 1.12.1988
 - koostumus likimain seuraava:
 - 450 g/l rikkihappoa, NaCl 1,02 g/l ja NaClO₃ 0,36 g/l
- väkevien hajukaasujen poltto meesauunissa, tärpätin talteenotto ja metanolin nesteytys vuodesta 1988
- happivalkaisu otettu käyttöön lokakuussa 1989
- MgSO₄:n lisäys valkolipeään havulla 3-4 kg/ts
- hapen lisäys meesauunin palamisilmaan
- kaikki puu kuorittu toukokuusta 1990 lähtien
 - kuorilinja 2 (havu) toukokuu 1990
 - kuorilinja 1 (koivu) marraskuu 1990
 - ranaklinjan puru mennyt polttoon aikaisemmin nyt keittoon
- tulistimissa osittainen höyryn ohivirtaus painehäviön pienentämiseksi vuodesta 1989, joka kuitenkin poistettu v. 1990
 - samassa yhteydessä uusittu IV-tulistin
- ClO₂-laitoksen kapasiteetin nosto n. 14 t/d ... 25 t/d vuonna 1990
- avopesu otettu käyttöön vuonna 1990; ei merkitystä voimalaitoksen kannalta
 - suodokset suoraan jätevesilaitokselle
- kuohanestoaaineita käytetty enenevässä määrin
 - saattavat alentaa yhdisteiden sulamispistettä fluorista ja fosforista johtuen

TNi

26.09.1991

4. Korjaustoimia

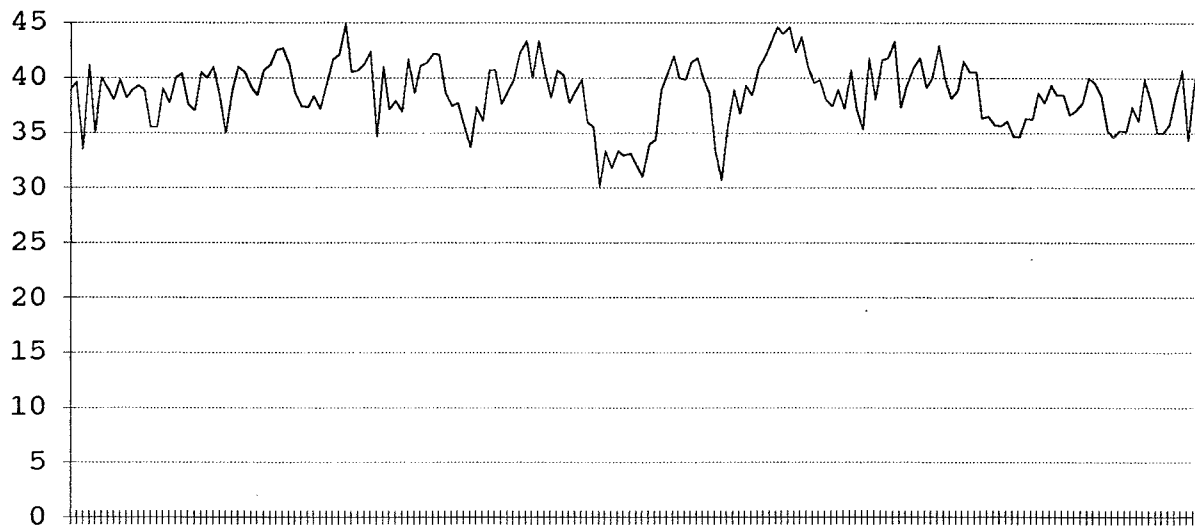
- compoundin ja mustan rajan vesivuoto marrask. 1987
- soodakattilan sivuseinät (compound-osa) uusittu 1988
- uusittu halkeilevien compound-hitsien vuotoja alusta lähtien
- soodakattilan pohja uusittu lokakuussa 1990 sekä samassa yhteydessä etu- ja takaseinä sekä IV-tulistin
- uudet seinät compound osalta kokonaan saumattomia
- compound-rajaa nostettu samalla 1 metri

5. Korroosiohavaintoja

- säröjä ollut vähän ja vain evissä
- seinien korroosiosta havaintoja viimeisen 2-3 vuoden ajalta
- syöpymistä havaittu myös mustalla alueella (galvaanista syöpymistä?)
- hitsaussaumojen (musta/compound) syöpymisiä ollut 70-luvulta lähtien; korjattu päälle hitsaamalla
- korjattu kirkkaalla lisäaineella pohjaan asti, myös alkuperäisissä saumoissa käytetty kirkasta lisäainetta, jolloin saumoja on halkeillut ja vuotoja ollut
- pohjan osalla (normaalisti sulan alla olevat saumat) kestäneet
- uusissa compound-putkissa havaittavissa mekaanisen "käsittelyn" jälkiä
- tulistinkäyrien kuluminen vähentynyt alkuajoista lähtien merkittävästi

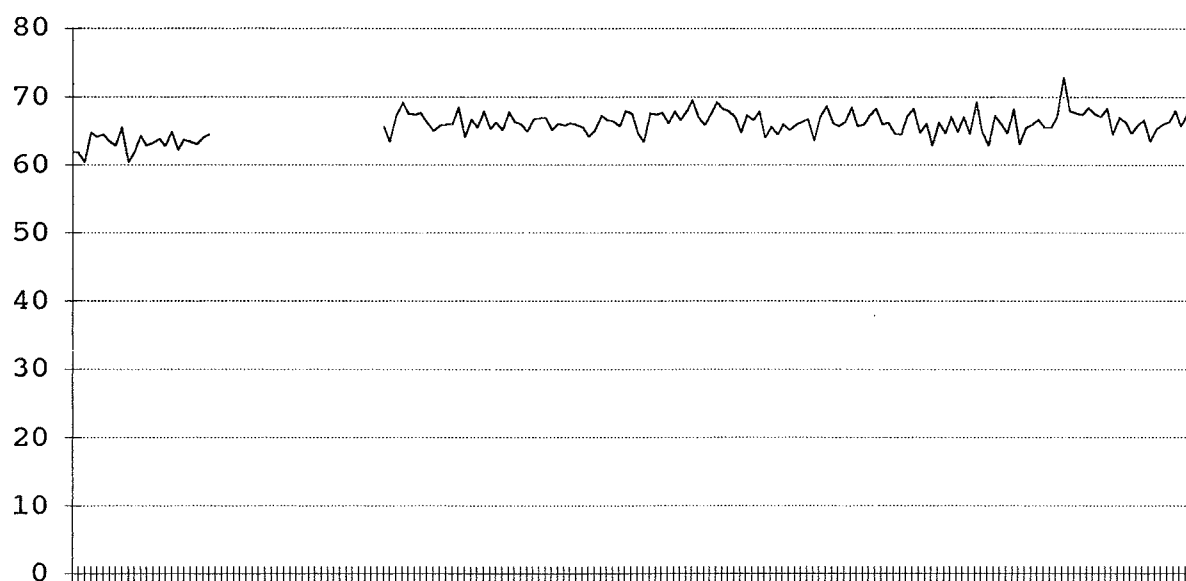
Tapani Niskonen

VALKOLIPEAN SULFIDITEETTI 1.1.1986 - 15.3.1991

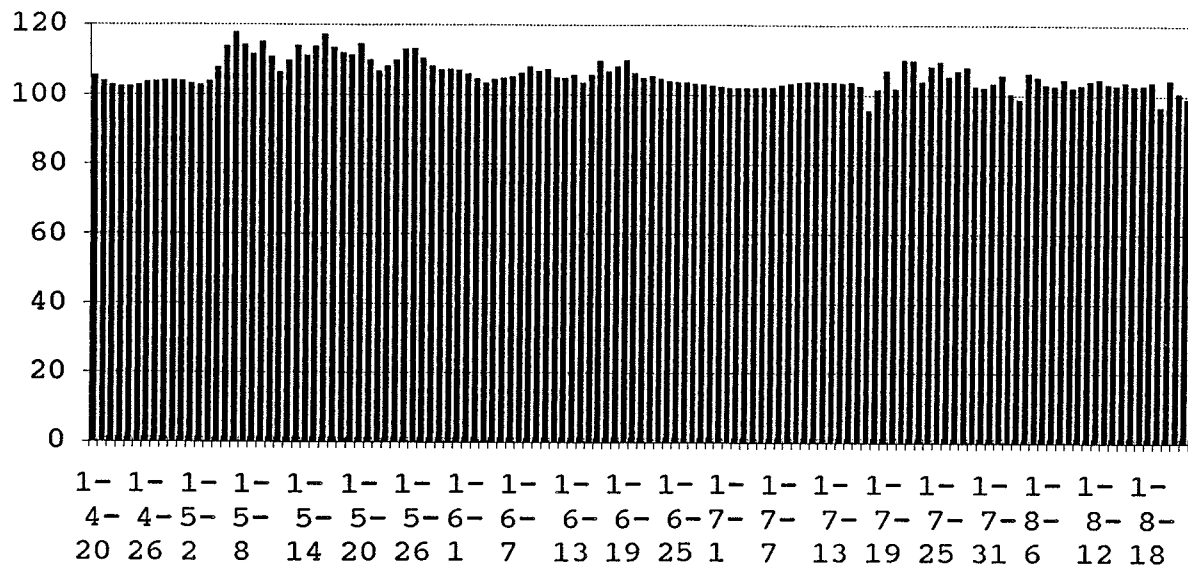


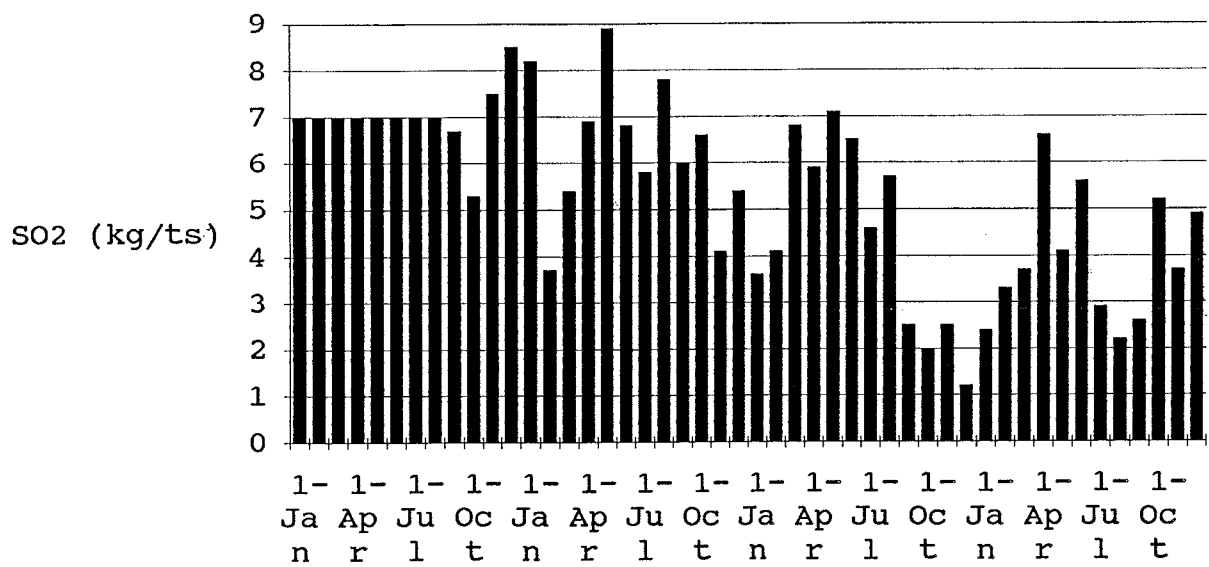
X

POLTTOLIPEN KUIVA-AINE 1.1.1986 - 15.3.1991

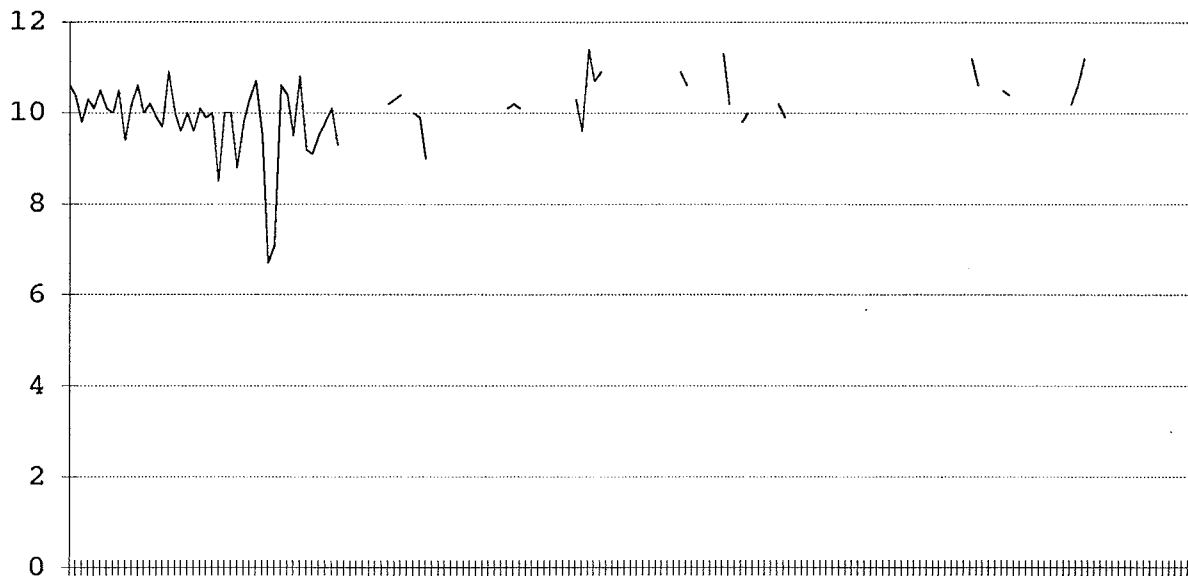


VALKOLIPEAN VAIKUTTAVA ALKALI G/L 20.4 - 21.8.1991

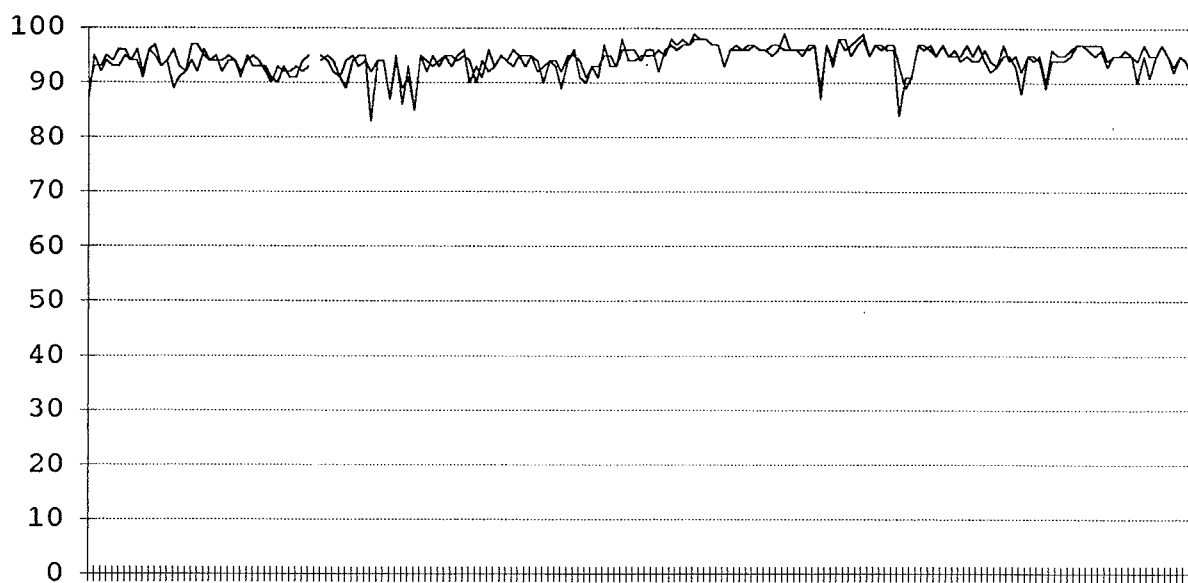


SOODAKATTILAN SO2-PAASTOT (kg/ts) 1.1.1986 -
31.12.1989

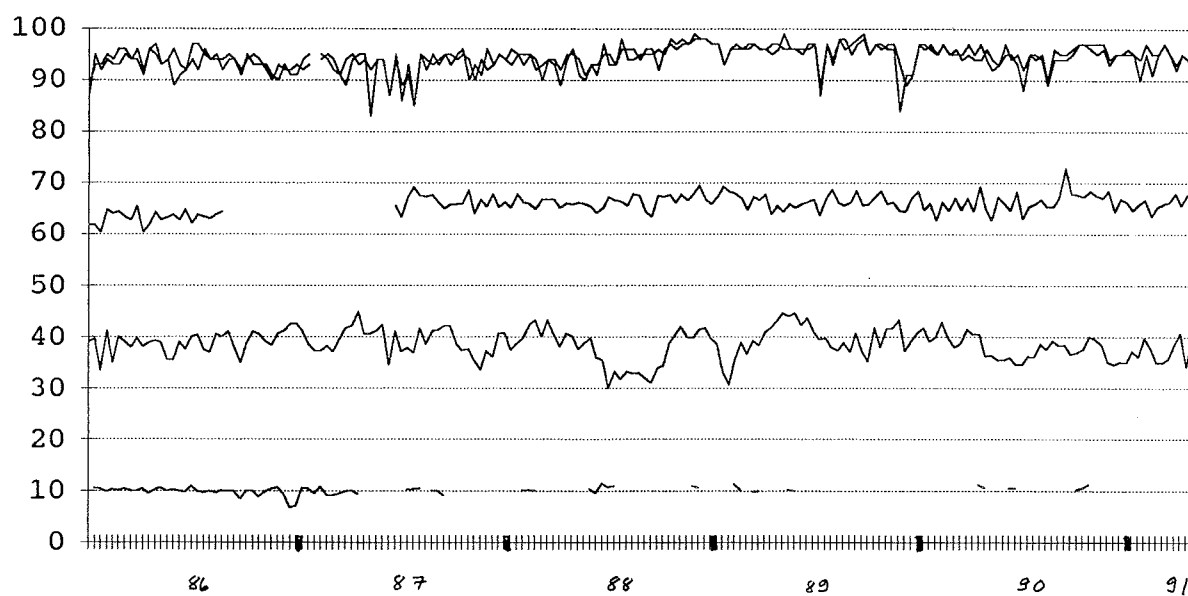
LENTOTUHKAN PH 1.1.1986 - 15.3.1991



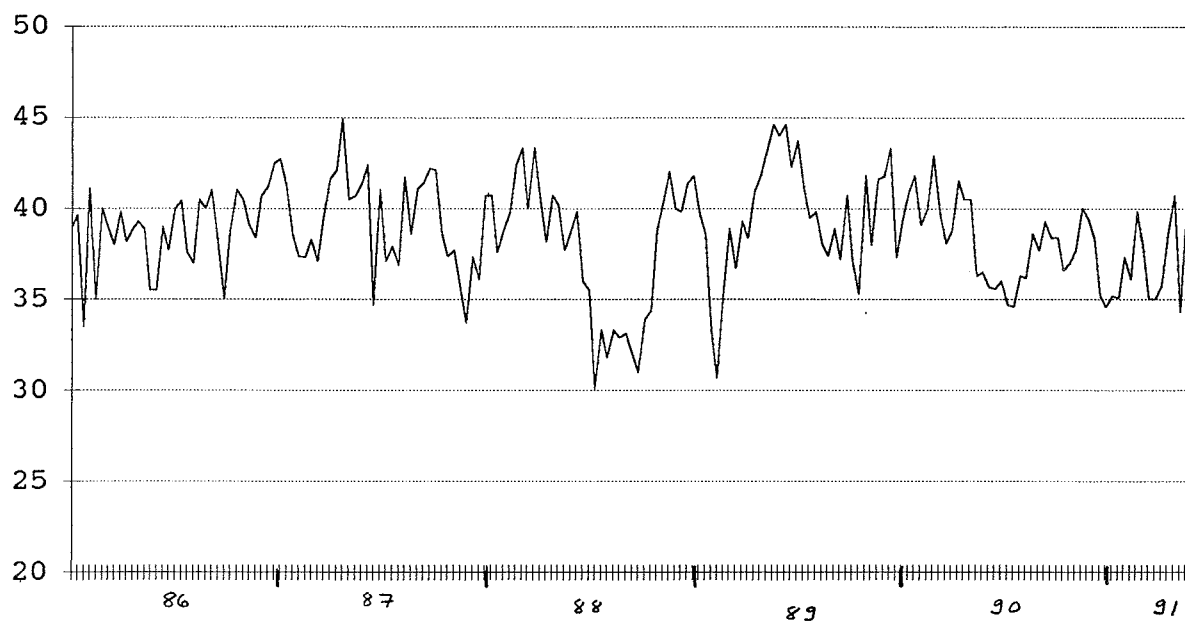
VIHERLIPEAN REDUKTIOT 1.1.1986 - 15.3.1991



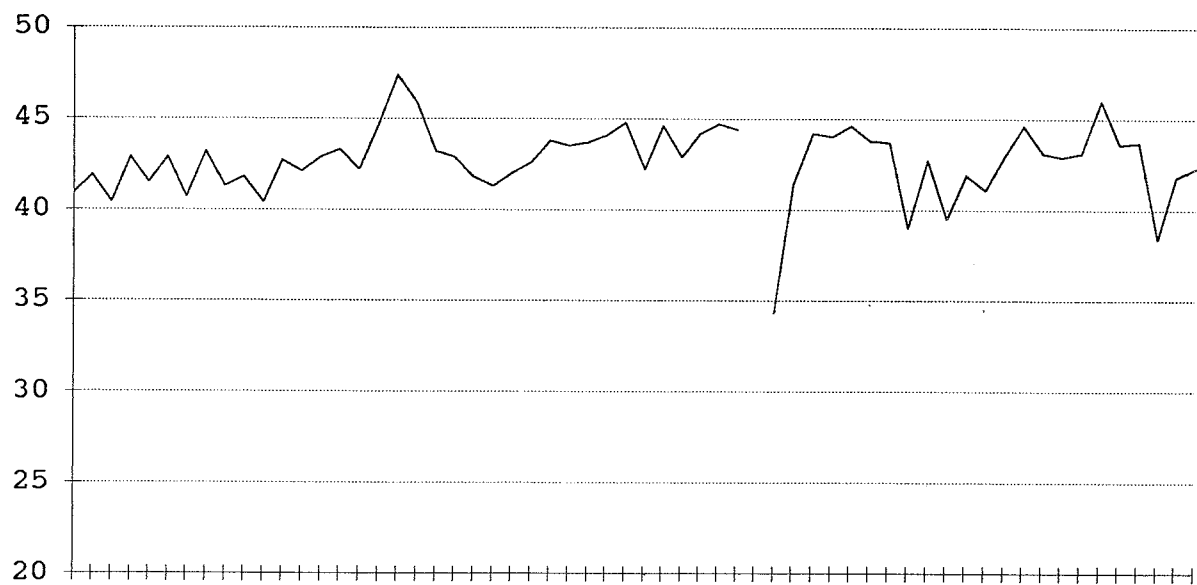
REDUKTIOT, POLTTOLIPEAN KUIVA-AINE, SULFIDITEETTI
JA LENTOTUHKAN PH 1.1.1986 - 15.3.1991



VALKOLIPEAN SULFIDITEETTI 1.1.1986 - 15.3.1991



VALKOLIPEAN SULFIDITEETTI 1.3. - 30.4.1989





Oy Metsä-Botnia Ab
Kaskisten tehtaat
Antero Heinävaara

24.9.1991

Kaskinen

TIIVISTELMÄ KASKISTEN SELLUTEHTAAN SOODAKATTILAKORROOSION MAHDOLLISISTA SYISTÄ

Soodakattilan korroosiota voi periaatteessa tapahtua

- a) käytön aikana
- b) vesipesun aikana
- c) edellisten yhteisvaikutuksesta.

Tarkastellaan erikseen kattilan compound- ja hiiliteräsoosan korroosiota.

KOMPOUND-OSAN KORROOSIO

Tarkastellaan syöpymien esiintymistä kattilassa. Voidaan todeta, että

- a) ne liittyvät aina putken pinnalla oleviin mekaanisiin vaurioihin tai virheisiin. Tasainen putken pinta on passiivinen.
- b) evähitsissä ei ole korroosiovaurioita, ei myöskään hitsin lämpövyöhykkeessä. Poikkeuksena putkilevylohkojen asennussaumat, jotka olivat osittain pahasti syöpyneet.
- c) syöpymien esiintymistiheys oli pohjassa ja seinien alaosassa (primääri-ilma-aukkoihin asti) suurimmillaan. Ne vähenivät seinällä ylöspäin mentäessä. Tosin syöpymät ylempänä olivat keskimäärin syvempänä.

Juhannuksena 1991 tehtyjen tutkimusten mukaan (VTT ja Savcor Oy) korroosiovauriot eivät ole voineet tulla kattilan pesun aikana. Korroosio voisi edetä niin, että pesun aikana aktivoituneet syöpymäalut eivät passivoidu kattilan käynnistytyn ja käytön aikana. Tämä mekanismi on kuitenkin epätodennäköinen, koska korroosiovaurioita on myös korkealla seinillä ja koska kloridipitoisuudet pesuvedessä ja käynnistytyn lisätyssä mustalipeässä ovat kohtuullisen pieniä. Korroosiovauriot ovat syntyneet siis lähinnä käytön aikana.



Korroosio käytön aikana johtunee putkien pinnalle jähmettyneen sulan aggressiivisuuden kasvusta. Todennäköisin korroosiota aiheuttava syy liittyy rikkiyhdisteiden aggressiivisuuden (tiosulfaatin, polysulfidin ja sulfidin konsentraatio ja aktiivisuus) lisääntymiseen (vrt. Ahlersin telefax 1.5.1991). Klorideilla ja fluorideilla saattaa olla oma osuutensa yhdessä epästabiilien rikkiyhdisteiden ruostumattoman teräksen passiivikalvon murtumisessa. Yksinään kloridi ei siihen pystyne näissä olosuhteissa mitatuilla konsentraatioilla.

Jähmettyneen sulan aggressiivisuuden kasvu liittyy ensisijaisesti pyörrepolton aiheuttamaan lämpötilan nousuun keossa ja kattilan alaosassa. Polttoliipeän kuiva-aineen nousulla on samansuuntainen vaikutus. Happivalkaisu saattaa vaikuttaa eri rikkiyhdisteiden väliseen tasapainoon.

Myös putken pintalämpötila on noussut n. 10 °C kattilan paineen lisäyksestä johtuen. Jähmettyneen sulan ja putken pintalämpötilan välisellä lämpötilagradientilla on mitä ilmeisimmin ratkaiseva merkitys putken pinnalle syntyvän passiivikalvon tiiveyteen ja korroosionestokykyyn. Toisin sanoen lämpötilagradientin kasvu yhdessä edellä mainittujen aggressiivisten ionien kanssa voi tehdä passiivikalvon huokoiseksi.

Kemiallisen aggressiivisuuden kasvun ohella oleellinen tekijä korroosiossa on galvaaninen efekti syöpyvän pisteen ja ympäröivän passiivisen pinnan välillä.

Uudessa kattilaseinässä on evähitsin materiaalia parannettu, joten ne lisäävät vielä galvaanista vaikutusta putken pintavirheissä.

Toisaalta kattilan historialla on mitä todennäköisimmin oleellinen vaikutus korroosionkestävyydessä. Ts. alhaisella sulfiditeetilla ja matalammassa lämpötilassa ajettu kattila on passivoinut putken hyvin eikä se ole enää yhtä arka ainakaan tilapäiselle aggressiivisuuden kasvulle.

Uusi putkisto pitäisi saada jo ennen käyttöönottoa mahdollisimman homogeeniseksi ja passivoituneeksi. Ajan oloon saatetaan kuitenkin havaita, ettei ruostumaton teräs (SS2333) enää sovellu nykyisiin näin ankariin ajo-olosuhteisiin. Kattilan valmistajan kannattaa varautua lähivuosina materiaalitason nostoon, sillä ajo-olosuhteet tuskin helpottuvat.

HIILITERÄKSEN KORROOSIO

On todennäköistä, että hiiliteräsoosan korroosio on rikkiyhdisteiden aiheuttamaa korkealämpötilakorroosiota. Edellisessä kohdassa kuvattu aggressiivisuuden kasvu on johtanut hiiliteräsputkiston nopeaan joskin suhteellisen tasaiseen syöpymiseen.



Syöpyneen putken pinnalta tehtyjen analyysien perusteella näyttää siltä, ettei klorideilla ole osuutta korroosioon.

Tämä on syytä kuitenkin tarkastaa analyysien seuraavassa seisokissa.

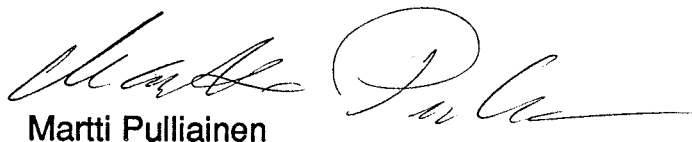
LOPPUTOTEAMUS

Pääsyy kattilan korroosioon on mitä todennäköisimmin pyörrepolto.

Kattilan ikää voidaan mielestämme huomattavasti jatkaa, jos kattilaan asennetaan jatkuva korroosionseurantalaitteisto. Tällöin pystytään välttämään kaikkein aggressiivisimmat ajomallit.

Ikää lisäävä toimenpide on suorittaa säännöllisin välein putkiston pinnan homogenisointi. Paras tällä hetkellä tiedossa oleva tapa on kuulapuhallus ja sen jälkeen typpihappopassivointi.

SAVCOR-CONSULTING OY



Martti Pulliainen

Sulan ja viherlipeän reduktioasteen määrittäminen

Selvitys ja alustava suositus

Sisältö:	JOHDANTO	1
	1 SOODAKATTILAVALIOKUNNAN KYSELYN TULOKSET	2
	1.1 Näytteenotto	2
	1.2 Näytteen säilytys	2
	1.3 Määrittämenetelmä	3
	2 MITEN NÄYTE PITÄISI OTTAA?	3
	2.1 Näytteenotto sulasta	4
	2.2 Näytteenotto viherlipeästä	4
	3 MITEN PITÄISI TEHDÄ MÄÄRITYS?	4
	3.1 Määrittelmä	4
	3.2 Määrittämenetelmä	5
	4 ALUSTAVA SUOSITUS	6
	VIIITTEET	7
	LIITE	8

JOHDANTO

Soodakattilan toiminnan arvostelun yhtenä perustana on ns. reduktio- eli pelkistysaste.

Tällä hetkellä on vaikeata verrata eri kattilalaitosten reduktioarvoja, koska sekä näytteenotto että määrittäksen suoritustapa ovat erilaisia eri laitoksissa.

Olisi kuitenkin toivottavaa, että eri laitosten ilmoittamat reduktioarvot olisivat keskenään vertailukelpoisia ja tämän takia on Soodakattilavaliokunnan toimesta tehty reduktioasteen määrittästä koskeva

kysely tehtaille. Tämä selvitys sisältää yhteenvedon saaduista vastauksista sekä suosituksen koskien näytteenottoa, näytteen säilytystä ja määrityksen suorittamista.

Liitteenä on luettelo aiheeseen liittyvistä SCAN- ja KCL-menetelmistä.

1 SOODAKATTILAVALIOKUNNAN KYSELYN TULOKSET

Kyselyyn vastasi 19 tehdasta ja kumpikin kattilatoimittaja.

1.1 Näytteenotto

Useimmilla tehtailta näyte otetaan viherlipeästä. Sulaa tarkkaillaan säännöllisesti vain kolmessa tehtaassa.

Sulanäytteet otetaan kourusta. Viherlipeänäytteet otetaan joko liuottajasta (3 tehdasta) tai liuottajan jälkeisestä putkesta.

Sulaa tarkkaillaan kerran tai kaksi viikossa. Kattilatoimittajat ottavat näytteet muutaman tunnin välein silloin, kun on kyse takuuajosta tai prosessitutkimuksesta. Viherlipeällä näytteenottoväli on vuoro tai vuorokausi. Yksi tehdas ilmoittaa ottavansa viherlipeänäytteen viikon välein.

Näytettä otettaessa sulakourusta käytetään lasiputkea. Viherlipeänäyte otetaan putkesta. Kahdessa tehtaassa on näytteenottolaite jossa on jatkuva virtaus, muissa on näytehana pumpun painepuolella (kahdessa tehtaassa näytehana on imupuolella). Yksi tehdas käyttää keräilynäytettä. Kuuden tehtaan näytteenottotekniikasta ei ole tarkkaa tietoa.

Näytteet ottaa käyttöhenkilöstö kaikissa tehtaissa.

1.2 Näytteen säilytys

Viherlipeänäytteiden säilytysaika ennen analyysia on yleensä lyhyt. Usealla tehtaalla tehdään määrittäminen "heti" tai viimeistään tunnin sisässä näytteenotosta. Toisissa tehtaissa viive on 3 - 5 tuntia. Muutamassa tehtaassa viive on pitkä viikonloppuisin; perjantai-illan näyte tulee tutkittavaksi vasta maanantaina. Keräilynäytettä käyttä-vässä tehtaassa viive on epämääräinen.

Sulanäytteiden analysointia joudutaan odottamaan kauemmin.

Näytteet säilytetään melkein poikkeuksetta täysissä, suljetuissa purkeissa. Sulanäytteet ovat lasiputkessa tai teräskipossa (1 tehdas).

1.3 Määrittymenetelmä

1.3.1 Määritelmä

Reduktioasteelle käytetään kaksi eri määritelmää:

$$1) \frac{S}{S + SO_4} \qquad 2) \frac{S}{S_{\text{kok}}}$$

Ensin mainitun kaavan nimittäjässä on sulfidin ja sulfaatin summa, toisen kaavan nimittäjässä on kokonaisrikki.

17 tehdasta ja toinen kattilatoimittaja noudattavat ensinmainittua määritelmää. Kaksi tehdasta, toinen kattilatoimittaja ja KCL käyttävät jälkimmäistä.

Määrittelyssä käytetään useanlaisia menetelmiä, joista monet ovat vanhentuneita.

2 MITEN NÄYTE PITÄISI OTTAA ?

Näytteenottokohtien vaihtoehdot ovat sula ja viherlipeä. Tutkittaessa sulaa näyte otetaan kourusta joko lasiputkeen tai teräskippoon. Viherlipeänäyte tulee parhaiten joko liuottajasta tai liuottajalta menevästä putkesta, esim. pumppujen painepuolelta.

Vain sulanäyte antaa todellisen kuvan kattilan toiminnasta, sillä viherlipeän reduktioasteeseen vaikuttaa liuottajaan tulevan nesteen, tavallisesti laihan valkolipeän rikkiyhdisteiden pitoisuudet. Toisaalta on sulanäytteiden ottaminen hankalampaa kuin viherlipeänäytteen ottaminen, joten sulanäytettä vieroksutaan jonkun verran.

Sulasta on ruotsalaisessa tutkimuksessa todettu, että sen koostumus vaihtelee lyhyessä ajassa. 20 min:n sisässä otetun 10 näytteen reduktioaste vaihteli välillä 88 - 94 %. Puolet vaihtelusta saattaa olla peräisin näytteen käsittelystä ja analyysistä; toinen puoli edustaa sulan laadun todellista vaihtelua. Tekijät selittävät runsasta vaihtelua sillä, että keossa muodostuu eri koostumusta omaavia vyöhykkeitä. Sulaa tutkittaessa pitäisi siten aina ottaa useita näytteitä (1).

Näytteenottokohdat olisi valittava siten, että takuukokeissa, prosessitutkimuksissa ja pitkäaikaisessa seurannassa otetaan näytteet sulasta, mutta jokapäiväinen rutiininomainen tarkkailu voi perustua viherlipeänäytteisiin.

2.1 Näytteenotto sulasta

Näytteenotto on järjestettävä siten, ettei näytteessä oleva sulfidi pääse hapettumaan. Jos kuuma näyte joutuu kosketukseen ilman kanssa, sulfidi muuttuu tiosulfaatiksi



Suomessa näyte on tapana ottaa lasiputkeen, joka sitten tulpataan kummastakin päästä. Tästä näytteenottotavasta ei ole mitään syytä luopua.

Ruotsissa käytetään kierteisestä putkesta tehtyä kuppia (60 mm x 27 mm), jonka pohja on hitsattu umpeen. Toinen pää suljetaan mutterilla heti näytteenoton jälkeen. Kun näyte on jäähtynyt, voidaan se irroittaa kupista naputtamalla ja liuottaa veteen analyysia varten (1).

2.2 Näytteenotto viherlipeästä

Viherlipeänäyte on otettava kertanäytteenä. Keräilynäyte ei ole asiallinen hapettumisen takia. Pullo otetaan täyteen ja suljetaan tarkasti. Laboratoriomääritys tehdään mahdollisimman pian.

3 MITEN PITÄISI TEHDÄ MÄÄRITYS?

3.1 Määritelmä

Suomessa on perinteisesti määritelty reduktioaste sulfidi/sulfidi + sulfaatti:ksi. Vaihtoehtona on kirjata kokonaisriikki nimittäjään, kuten Ruotsissa on tapana ja kuten SCAN-testissa suositellaan. USA:ssa ja Kanadassa käytetään molempia tapoja, useammin kuitenkin sulfidin ja sulfaatin summa nimittäjässä. Tuloksissa on usean prosenttiyksikön ero sulaa tutkittaessa, ja 5-9 prosenttiyksikön ero viherlipeänäytteellä. Ero on pääasiassa peräisin tiosulfaatista ja se on korostunut siirryttäessä happivalkeaisuun. Siihen vaikuttaa liuottajan neste, joka usein on laihaa valkolipeää.

Tapa käyttää sulfidin ja sulfaatin summaa nimittäjässä on peräisin

niiltä ajoilta, jolloin sulfaatin määrittäminen bentsidiinia käyttäen oli huomattavasti helpompaa kuin kokonaisrikin gravimetrinen määrittäminen. Bentsidiinin käyttö on myöhemmin kielletty ja kokonaisrikin määrittäminen on vastaavasti tullut helpommaksi kun on keksitty titraus perjodaatilla, joten ero muodostuu enää siitä, että kokonaisrikin määrittäminen vaatii hapetuksen peroksiidilla ja ylimäärän poiskeittämisen.

Kokonaisrikin käyttäminen nimittäjässä antaa oikeamman kuvan soodakattilan aikaansaamasta reduktiosta. Se on myös käyttökelpoinen pohja tehtaan rikkitaseen laadinnassa ja sillä saadaan arvoja, jotka ovat vertailukelpoisia ainakin ruotsalaisten arvojen kanssa. Olisi syytä kaikissa tehdaslaboratorioissa siirtyä määrittämään reduktio sulfidin ja kokonaisrikin suhteena.

3.2 Määrittämenetelmä

3.2.1 Sulfidi

Määrittämenetelmiä on monta. Usealla tehtaalla on käytössä abc-titraus joko vanhalla indikaattorisysteemillä (SCAN-N 2:63 tai SCAN-N 2:88) tai uudemmalla potentiometrisellä systeemillä (SCAN-N 30:85). Jälkimmäinen on käytännöllisempi, varsinkin jos käytettävissä on automaattinen titraattori. abc-titrauksista laskettu sulfidi on epätarkka, koska se muodostuu kahden ison luvun erotuksesta. Se ei ole suositeltava reduktiomäärittäykseen.

Tarkin menetelmä on potentiometrinen titraus elohopeakloridilla (SCAN N 31:85). Suhteellinen hajonta (toistettavuus) on 0,5 %. Menetelmä antaa oikean tuloksen (1). Tulokseen sisältyy polysulfidin sulfidi-ioni. Varjopuolena on ensimmäisen luokan myrkyn, elohopeakloridin käsittely. Tosin ovat lipeät sinänsä myrkyllisiä korkeine sulfidipitoisuuksineen ja varsinkin abc-titrauksessa vapautuu myrkyllistä rikkivetyä. Koulutetut laborantit osaavat pelkäämättä käyttää elohopeasuoloja, mutta kouluttamattomia joudutaan erityisesti varoittamaan.

Sulfidi voidaan myös määrittää titrimetrisesti lyijyperkloraatilla. Etuna on saman reagenssin käyttö sulfidi- ja sulfaattimäärittäyksissä. Tulos jää vähän liian pieneksi, mutta virhe on vakio ja se on korjattavissa kertoimella (2).

Muutamalla tehtaalla on käytössä jodometriseen titraukseen perustuva menetelmä. Tästä menetelmästä ei selosteen laatijalla ole kokemusta, mutta tulokseksi saadaan todennäköisesti liian korkea reduktioaste, koska tiosulfaatti titrautuu sulfidin mukana.

3.2.2 Kokonaisriikki

Paras menetelmä kokonaisriikin määrittämiseksi on titraus lyijyperkloraatilla (SCAN-N 5:83 tai KCL 56b:81). Lipeän rikkiyhdisteet hapetetaan vetyperoksidilla ja muodostunut sulfaatti titrataan lyijyherkkää elektrodia käyttäen. Verrattaessa eri laboratorioissa saatuja tuloksia on suhteellisen tarkkuuden (uusittavuuden) todettu olevan 1 - 2 %.

3.2.3 Sulfaatti

Mikäli edellä olevasta esityksestä huolimatta halutaan määrittää sulfaatti, on syytä luopua hitaasta gravimetrisestä menetelmästä (SCAN N 6:64 ja KCL 57:64) jotka molemmat on korvattu uusilla standardeilla, SCAN N 6:85 ja KCL 57b:81. Uudet standardit perustuvat titraukseen lyijyperkloraatilla.

Myös ionikromatografinen määrittäminen on nopea ja tarkka. Titrauksesta bariumkloridilla ei KCL:ssa ole kokemusta.

4 ALUSTAVA SUOSITUS

Suosittelaa, että Suomessa siirrytään yhtenäiseen menettelyyn reduktioasteen määrittämisessä:

- Näyte otetaan sulasta silloin kun reduktioaste tulee ilmoitettavaksi jollekin ulkopuoliselle tai kyse on takuuaajasta tai prosessitutkimuksesta. Pitkäaikainen kattilan seuranta edellyttää myös sulan säännöllistä tutkimista esim. kerran kuukaudesta. Ensimmäisiä näytteitä otettaessa on syytä ottaa muutamia rinnakkaisnäytteitä ja selvittää vaihtelun määrää. Sen jälkeen tulee harkittavaksi voidaanko tyytyä yhteen näytteeseen, vai olisiko aina otettava useita näytteitä.

Viherlipeänäyte on käyttökelpoinen tehtaan käytöntarkkailussa.

- Sulanäyte otetaan joko lasiputkeen, joka tulpataan, tai kippoon, joka suljetaan välittömästi näytteenoton jälkeen. Kuuma sulanäyte ei saa joutua kosketukseen ilman kanssa. Kiinteä, jäähtynyt sula säilytetään joko näytteenottoputkessa, kipossa tai tiiviisti suljetussa muovipurkissa.

Viherlipeä otetaan näytenpurkkiin siten, että purkki tulee aivan

täyteen. Purkki suljetaan välittömästi. Sellaista keräilynäytettä, jossa astia vähitellen täytetään pienillä annoksilla tulee välttää.

- Reduktioaste määritetään sulfidin suhteena kokonaisrikkiin.
- Määrittäminen suositellaan tehtäväksi siten, että sulfidin suhteen noudatetaan menetelmää SCAN-N 31:85 (titraus elohopeasuolalla). Jos elohopeasuolaa halutaan välttää, voidaan käyttää lyijyperkloraattititrausta ja korjauskerrointa.

Kokonaisrikkimäärittäminen suositellaan tehtäväksi menetelmän SCAN-N 5:83 mukaan (hapetus vetyperoksidilla ja syntyneen sulfaatin titraus lyijyperkloraatilla).

- Työturvallisuuteen laboratoriossa on kiinnitettävä erityistä huomiota, sula ja viherlipeä sekä lyijyperkloraatti ja elohopeakloridi ovat myrkyllisiä aineita.

VIITTEET

1 Rådeström, R., Sjöström, L.: Bestämning av reduktionsgrad i smälta och grönlut. SCAN FORSK-raportti 501 (1987).

2 Lokka, E.: Potentiometric determination of sulphide in white and green liquors using a lead ion selective electrode. Paperi ja Puu 61 (1979):3, 153-164.

1991-10-21

Liva Söderhjelm

SCAN- ja KCL-menetelmät. Luettelo

SCAN-N 2:63 ja SCAN-N 2:88 ovat teknisesti samoja menetelmiä. Ainoastaan terminologia on muuttunut. Ne määrittelevät kokonaisalkalin, vaikuttavan alkalin ja tehollisen alkalin määritykset valko- ja viherlipeästä. Menetelmät ovat vanhanaikaisia ja perustuvat ns. abc-titrauksiin indikaattoreilla. Niitä korvaa SCAN N-30:85, jossa titraus on potentiometrinen ja helposti sovellettavissa nykyaikaisille automaattisille titraattoreille.

Näillä menetelmillä saaduista tuloksista sulfidi on laskettavissa. Se on kuitenkin kahden ison luvun erotus, joten tulos on epätarkka.

SCAN-N 31:85 esittää sulfidin määritystä titrimetrisesti elohopeasuolaa käyttäen. Menetelmä on tarkka.

SCAN-N 5:83 ja KCL 56b:81 määrittelevät kokonaisrikin määrityksen. Lipeän rikkiyhdisteet hapetetaan vetyperoksidilla ja titrauksessa käytetään lyijyperkloraattia. Menetelmä on tarkka.

SCAN-N 6:85 ja KCL 57b:81 määrittelevät sulfaatin määrityksen valko- ja viherlipeästä. Ne perustuvat titraukseen lyijyperkloraatilla. Menetelmät ovat tarkkoja.

SCAN-N 6:64 ja KCL 57:64 ovat samoja. Kummassakin menetelmässä sulfaatti määritetään gravimetrisesti. Menetelmät ovat vanhentuneita.

Suomalaisten sellutehtaiden hajukaasujen keräilyjärjestelmät

1. Hajukaasujen lähteet

Sulfaattisellun keitossa syntyy hajuja, koska yhtenä keit-
tokemikaalina käytetty natriumsulfidi (Na_2S) reagoi keiton
aikana muodostaen pelkistyneitä rikkiyhdisteitä kuten
rikkivetyä (H_2S), metyylimerkaptania (CH_3SH), ja metyy-
lisulfideja (esim. $(\text{CH}_3)_2\text{S}$). Näiden yhdisteiden haju on
epämiellyttävä ja hajun aistimiseen tarvittava pitoisuus
ilmassa on hyvin pieni. Esimerkiksi rikkivedyn hajun tun-
nistuskynnys on noin 1800 kertaa pienempi kuin rikkidioksi-
dilla. Taulukkoon 1 on koottu joiden haisevien yhdisteiden
hajukynnyksiä.

TAULUKKO 1. Eräiden haisevien yhdisteiden hajukynnyk-
set ja räjähtävät pitoisuudet ilmassa /1/

	ppm	%
H_2S	0,0004-0,005	4,5-45,5
CH_3SH	0,0004-0,003	2,2-9,2
$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	0,001-0,01	3,9-21,8
$(\text{CH}_3)_2\text{S}_2$	-	1,1-2,0
CH_3OH	100	6-36,5

Paitsi keittimestä haisevia yhdisteitä vapautuu keitetyn
massan jatkokäsittelyssä, kemikaalikierron eri vaiheissa,
lauhteiden käsittelyssä, massa-, lipeä-, suopa- yms. säili-
öistä, viemäreistä jne.

Seuraavaan taulukkoon on koottu sulfaattisellutehtaan
hajulähteet ja hajukaasumäärät edellä kuvatun jaottelun
mukaisesti. Lisäksi taulukossa on soodakattilan ja meesau-
nin savukaasumäärät.

TAULUKKO 2. Sulfaattisellutehtaan hajukaasumäärät /1/

	m^3/ts	kgS/ts
Väkevät hajukaasut		
- eräkeittimen puskukaasut	5-15	0,4-0,8
- eräkeittimen keitinkaasutus	1-3	0,1-0,2
- vuokeittimen paisuntakaasut	0,5-1,5	0,1-0,4
- haihduttamon lauhtumattomat	1-10	0,4-0,8
- likaislauhteiden strippaus	15-25	0,5-1,0

Laimeat hajukaasut

- pesemön höngät		
- imusuodatinpesemö	1000-1500	0,05-0,1
- painesuodatinpesemö	1-2	0,01-0,05
- säteispesemö	1-2	0,01
- mäntyöljynkeittämön höngät	2000-3000	0,5-0,2
- säiliöhöngät	20-30	0,5-0,2
- liuotinsäiliön höngät	500-1000	0-0,05

Savukaasut

- meesauuni	800-1500	0,2-0,08
- soodakattila	9000-12000	0,05-0,10

Liitteessä 1 on esitetty eräkeiton ja vuokeiton kaas- ja lauhdevirtojen periaatekaavio /1/.

2. Ilmansuojelupäätökset

Käytettävissä olevien ilmansuojelupäätösten (13 kpl) mukaan kaasumaisten rikkiyhdisteiden päästöt ovat keskimäärin 5,7 kgSO₂/ts ja ne määrätään 90-luvun aikana pudotettavaksi tasolle 2-4 kgSO₂/ts. Tämä pakottaa tehtaat väistämättä tehostamaan hajukaasujen, erityisesti laimeiden hajukaasujen keräilyä. Toistaiseksi päätöksissä on kuitenkin velvoitettu vain kaksi tehdasta tekemään suunnitelma tai selvitys laimeiden hajukaasujen keräilystä ja hävittämistä /2/,/3/.

3. Hajukaasujen käsittely suomalaisilla sellutehtailla

Hajukaasujen keräily on mahdollista suorittaa kahdessa järjestelmässä:

Väkevä järjestelmä, jossa siirrettävä kaasuseos pyritään pitämään nk. ylemmän räjähdysrajan yläpuolella. Kaasut kerätään suljetussa järjestelmässä ja siirtoon käytetään höyryejektoreita.

Laimea järjestelmä, jossa siirrettävä kaasuseos pyritään pitämään alemman räjähdysrajan alapuolella. Tällöin tarvitaan laimentavaa kaasua, jona yleensä käytetään ilmaa.

ETY-Soodakattilavaliokunnan jäsenenä on yhteensä 20 sellutehdasta, joille kaikille lähetettiin kysely tehtaan hajukaasujen käsittelyjärjestelmistä. Kyselyyn vastasi joko kirjallisesti tai suullisesti 18 tehdasta. Lisäksi tietoja kerättiin käytettävissä olleista tehtaiden ilmansuojelupäätöksistä, laitevalmistajilta, tehtaiden esitteistä ja EKONon arkistosta. Seuraavassa on lueteltu eri hajukaasujen käsittelymenetelmät:

ESITELMÄ

ETY-Soodakattilavaliokunta

Soodakattilapäiväpäivä 1991

Hajukaasujen keräilyjärjestelmät

Asmo Rantanen, Energia-Ekono Oy

20.10.1991

3

Keittämön väkevät kaasut	
- hajukaasukattila	9 kpl
- meesauuni	5 kpl
- pesuri	1 kpl
- ei käsitellä	4 kpl
- ei selkeää vastausta	1 kpl
Haihduuttamon stripperikaasut	
- metanolin nesteytys	kpl
- meesauuni	9 kpl
- ei selkeää vastausta	1 kpl
Muut haihduuttamon väkevät kaasut	
- hajukaasukattila	8 kpl
- meesauuni	7 kpl
- pesuri	3 kpl
- ei käsitellä	2 kpl

Hajukaasukattilan varalaitteena väkevien hajujen poltossa on poltin 4:llä tehtaalla ja meesauuni 2:lla tehtaalla. Kolmelle hajukaasukattilalle ei ilmoitettu varakäsittelymenetelmää. Lisäksi yksi tehdas ilmoitti toiseksi varatieksi pesurin.

Meesauunin varalaitteena väkeville kaasuille on 2:lla tehtaalla poltin ja 3:lla tehtaalla pesuri. Yksi tehdas ei ilmoittanut varajärjestelmää. Yksi tehdas ilmoitti toiseksi varatieksi pesurin.

Pesu ja lajittelu (laimeita kaasuja)	
- hajukaasukattila	1 kpl
- soodakattila	2 kpl
- pesuri	3 kpl
- ei käsitellä	8 kpl
- ei selkeää vastausta	5 kpl
- suljetut pesulaitteet	1 kpl
Valkaisu (klooripitoisia kaasuja)	
- ei valkaisua	1 kpl
- pesuri	12 kpl
- ei käsitellä	2 kpl
- ei selkeää vastausta	5 kpl
Haihduuttamon laimeat kaasut	
- hajukaasukattila	5 kpl
- soodakattila	3 kpl
- pesuri	3 kpl
- ei käsitellä	6 kpl
- ei selkeää vastausta	3 kpl
Mäntyöljyn keitto (laimeita)	
- hajukaasukattila	3 kpl
- soodakattila	3 kpl
- pesuri	8 kpl
- ei käsitellä	3 kpl
- ei selkeää vastausta	3 kpl

ESITELMÄ

ETY-Soodakattilavaliokunta

Soodakattilapäiväpäivä 1991

Hajukaasujen keräilyjärjestelmät

Asmo Rantanen, Energia-Ekono Oy

20.10.1991

4

Valkaisukemikaalien valmistus

- ei valkaisimoa 1 kpl
- pesuri 12 kpl
- ei käsitellä 1 kpl
- ei selkeää vastausta 6 kpl

Soodakattila

Tehtailla on tällä hetkellä käytössä 25 soodakattilaa.

Kattiloiden lukumäärä tulee kuitenkin ensi vuonna laskemaan 2:lla, joten seuraavassa on käsitelty vain 23:a kattilaa.

Savukaasut

- savukaasupesuri 14 kpl

Liuottajan höngät (laimeita)

- hönkäpesuri 14 kpl
- hönkäpesuri+savukaasupesuri 6 kpl
- savukaasupesuri 3 kpl

Sekoitusäiliö (laimeita)

- hönkäpesuri 4 kpl
- hönkäpesuri+savukaasupesuri 3 kpl
- savukaasupesuri 2 kpl
- soodakattila 1 kpl
- sk:n sähkösuodin 1 kpl
- ei käsitellä 6 kpl
- ei vastausta 6 kpl

Kaustisoinnin kalkinsammutin

- meesauuni 2 kpl
- meesauunin pesuri 2 kpl
- pesuri 8 kpl
- ei käsitellä 3 kpl
- ei selkeää vastausta 5 kpl

Meesauunin savukaasut

- savukaasupesuri 13 tehtaalla
- ei selkeää vastausta 1 kpl

Hajukaasukattilan savukaasut

- oma pesuri 7 kpl
- soodakattilan pesuri 1 kpl
- ei selvää vastausta 1 kpl

Biologinen puhdistamo

- meesauuni 1 kpl
- poltin, varalla soodakattila 1 kpl
- ei ole 1 kpl
- ei selvää vastausta 12 kpl
- ei käsitellä 5 kpl

Liitteissä 2-6 on esitetty joidenkin suomalaisten tehtaiden hajukaasujen keräily- ja käsittelyjärjestelmien periaate-kaavioita. Osa esitetyistä järjestelmistä on vielä rakenteilla.

ESITELMÄ

ETY-Soodakattilavaliokunta

Soodakattilapäiväpäivä 1991

Hajukaasujen keräilyjärjestelmät

Asmo Rantanen, Energia-Ekono Oy

20.10.1991

5

Lähteet:

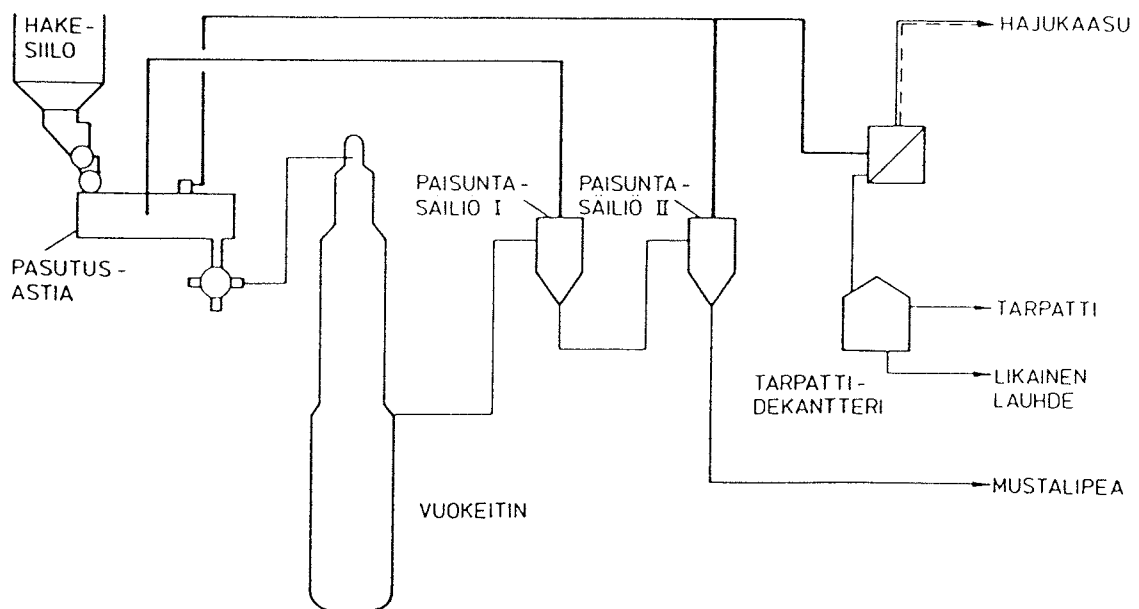
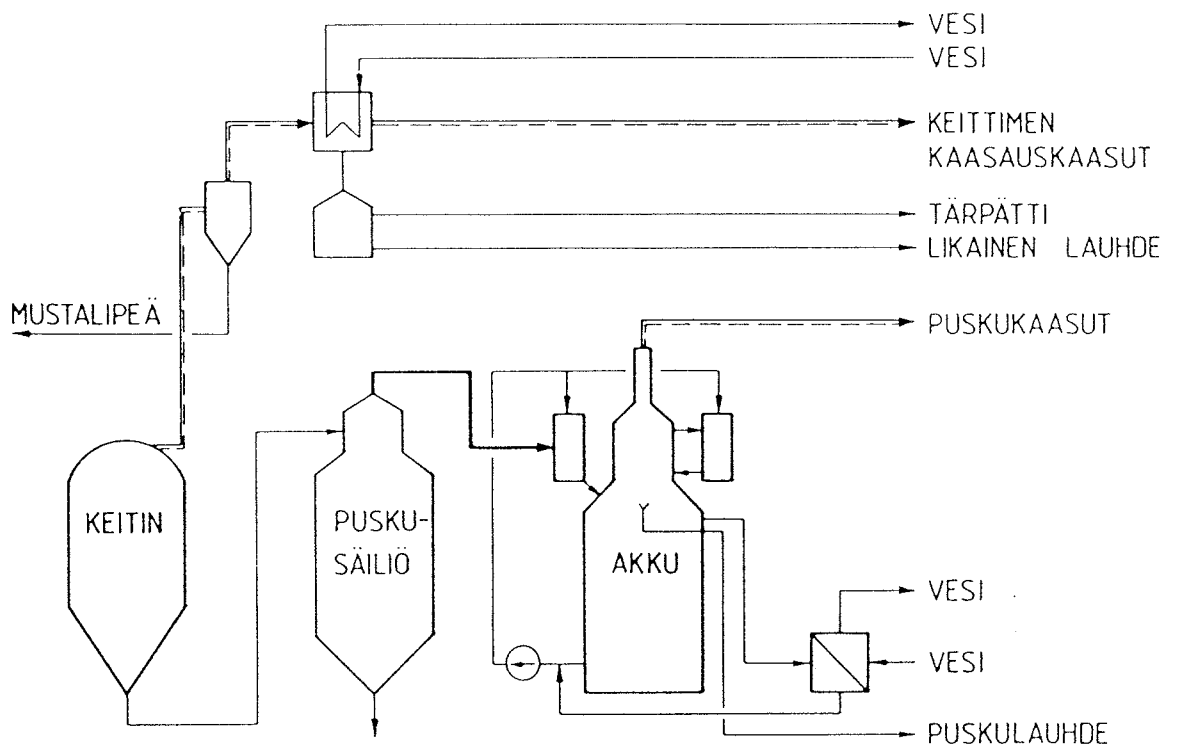
- /1/ Puumassan valmistus, osa 2, Suomen Paperi-insinöörien Yhdistys, Turku 1983
- /2/ ETY-soodakattilavaliokunta, Ympäristötyöryhmän kokous III/90, kokousmuistio EV-11692V-02
- /3/ Sellutehtaiden ilmansuojelupäätösten vertailua, Ympäristöalan asiantuntijakurssin projektityö, Helsingin Yliopisto, T. Kurttio, H. Pajala, 1990

Liitteet 6 kpl

ESITELMÄ
ETY-Soodakattilavaliokunta
Soodakattilapäivä 1991
Hajukaasujen keräilyjärjestelmät
Asmo Rantanen, Energia-Ekono Oy

LIITE 1

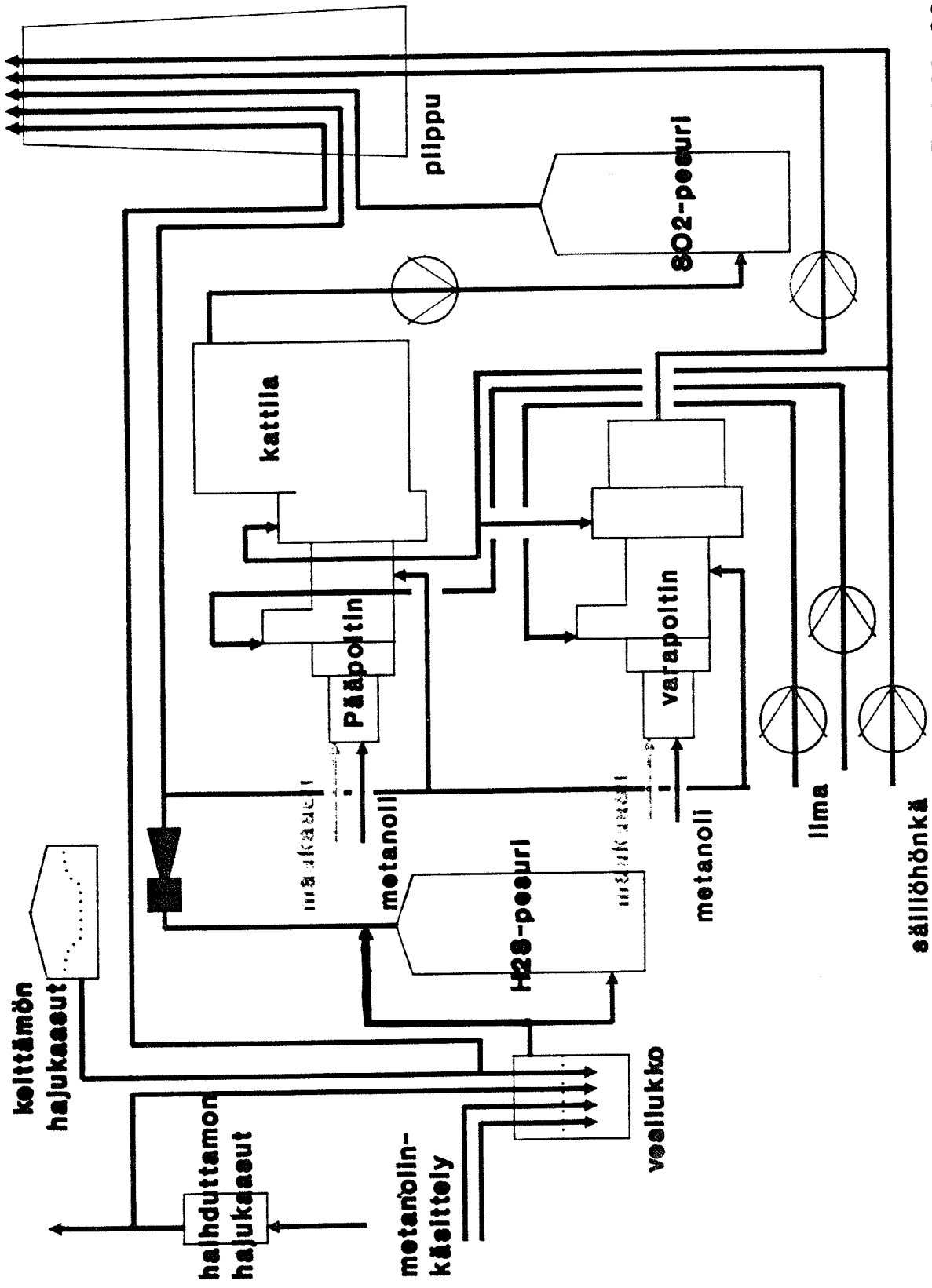
20.10.1991



ESITELMÄ
ETY-Soodakattilavaliokunta
Soodakattilapäivä 1991
Hajukaasujen keräilyjärjestelmät
Asmo Rantanen, Energia-Ekono Oy

LIITE 2

20.10.1991



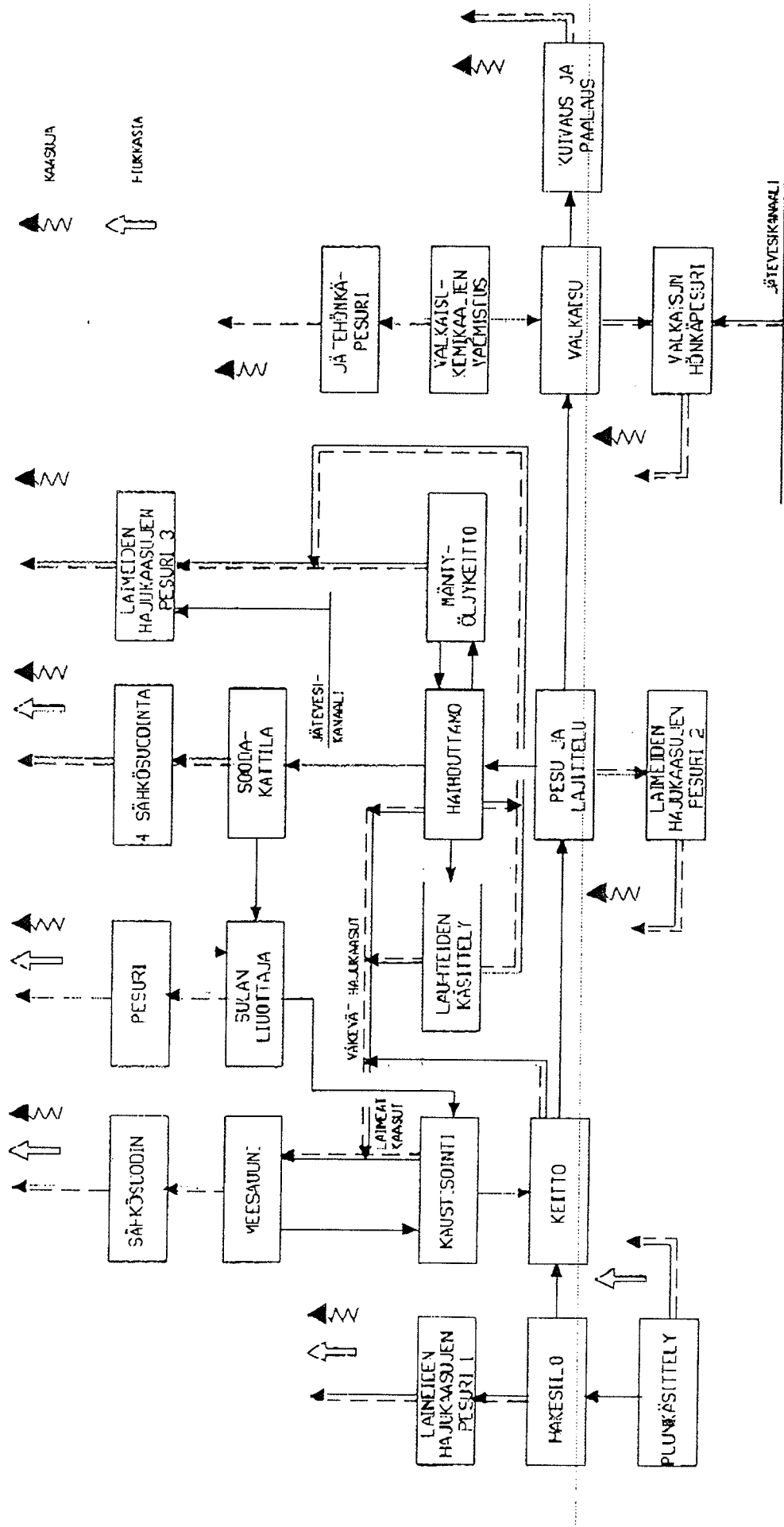
AP 12.02.1990

ESITELMÄ
ETY-Soodakattilavaliokunta
Soodakattilapäivä 1991
Hajukaasujen keräilyjärjestelmät
Asmo Rantanen, Energia-Ekono Oy

LIITE 3

20.10.1991

KAASUMAISET PÄÄSÖT TEHTAALTA

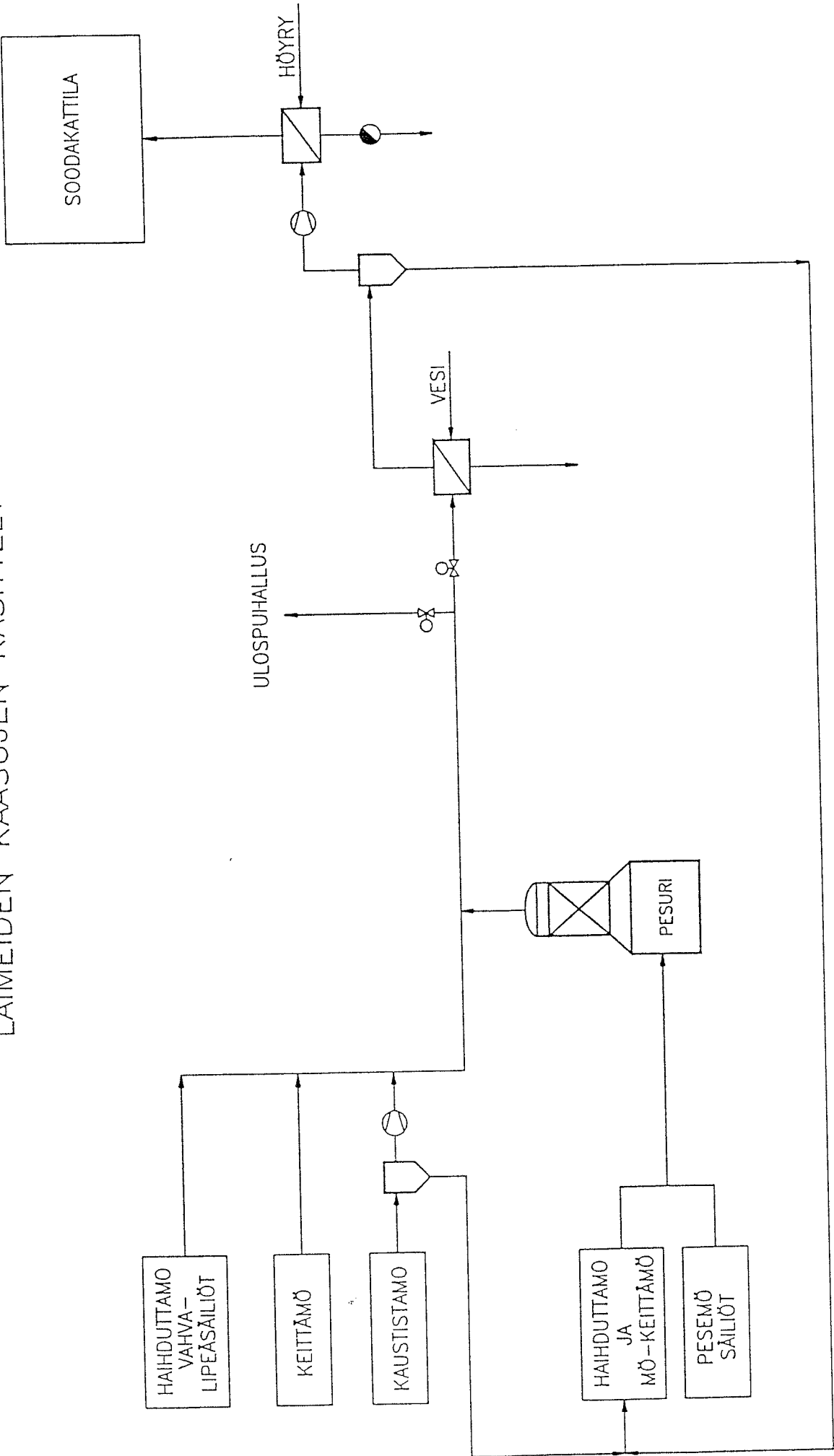


ESITELMÄ
ETY-Soodakattilavaliokunta
Soodakattilapäivä 1991
Hajukaasujen keräilyjärjestelmät
Asmo Rantanen, Energia-Ekono Oy

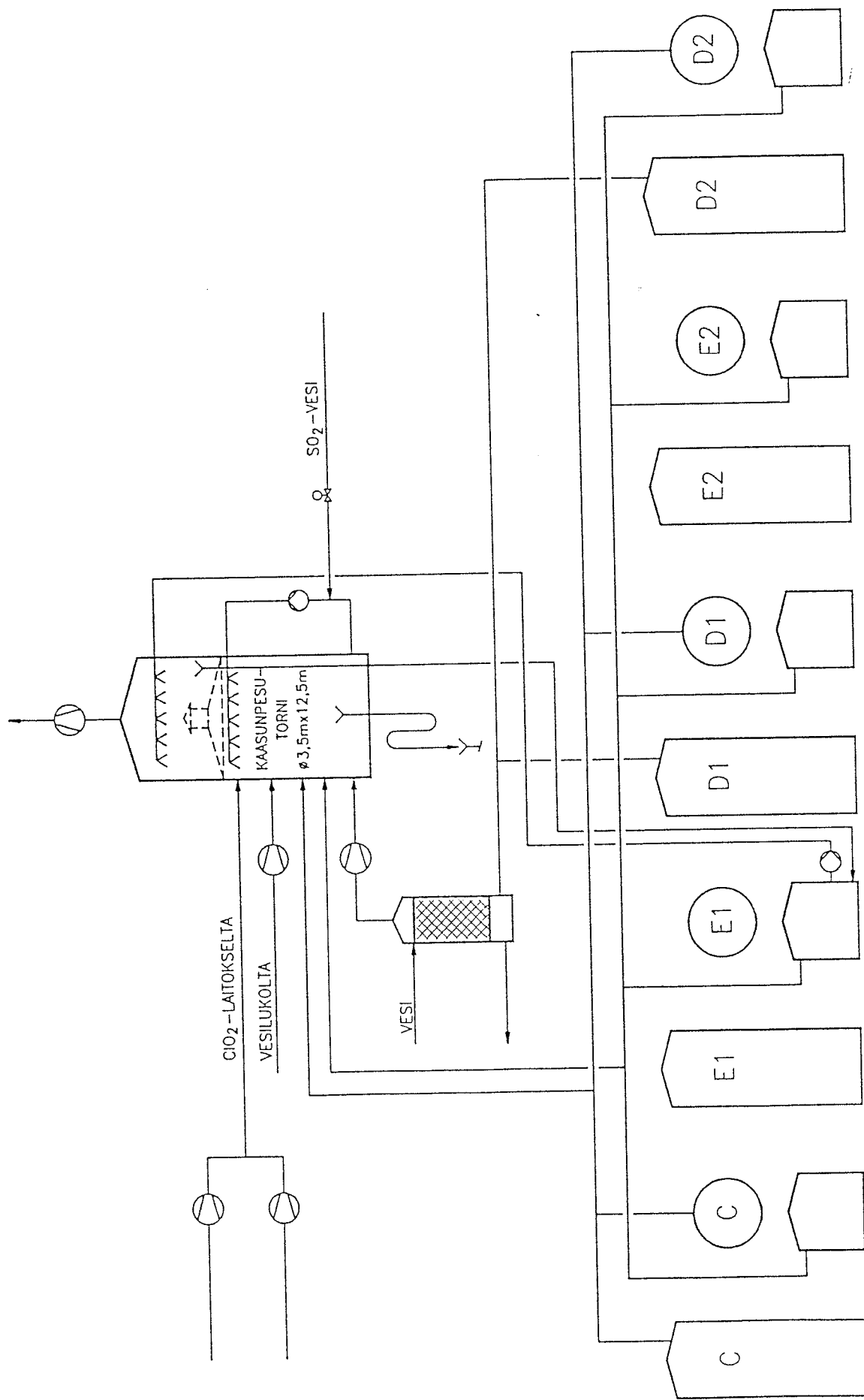
LIITE 4

20.10.1991

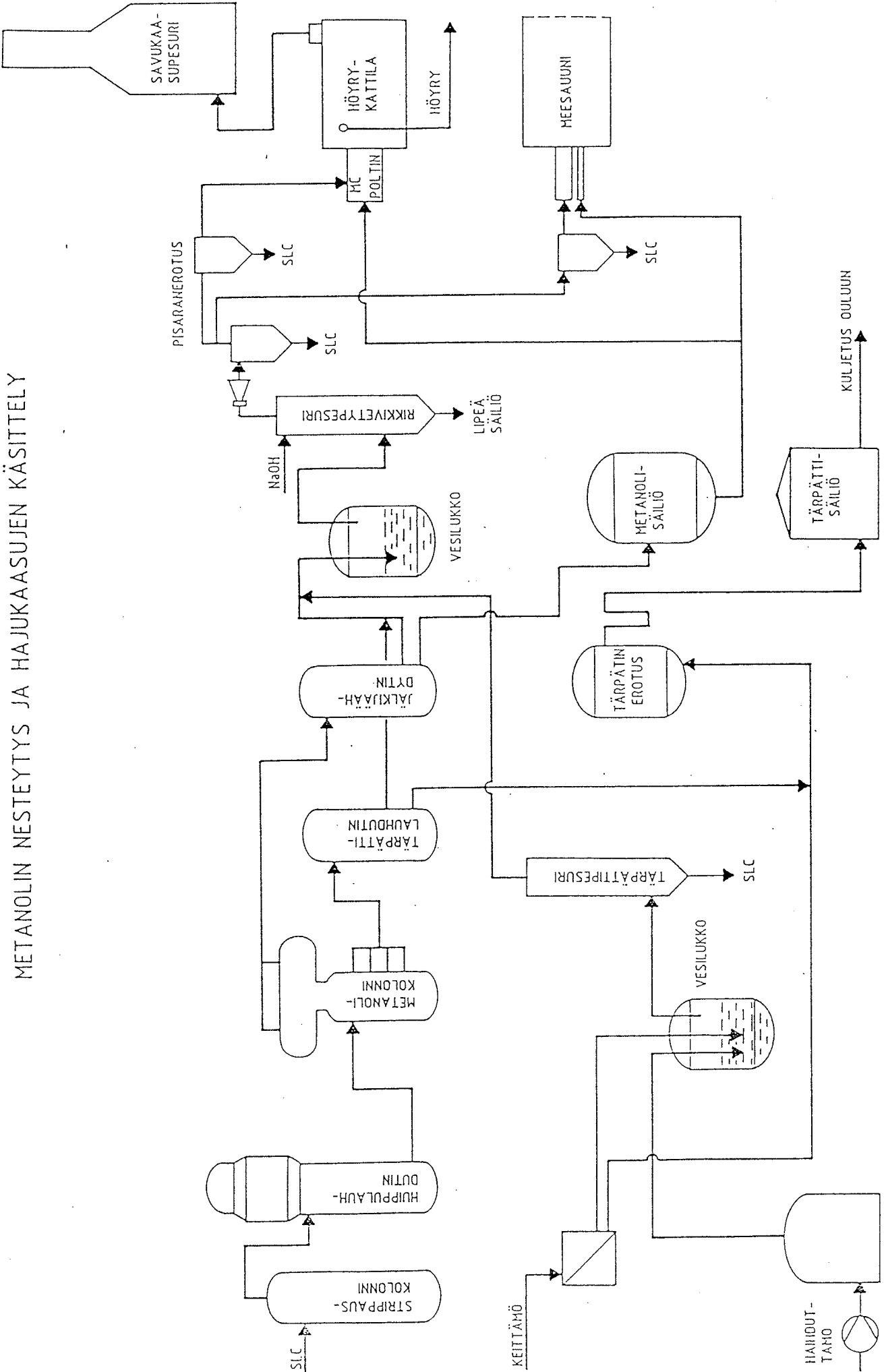
LAIMEIDEN KAASUJEN KÄSITTELY



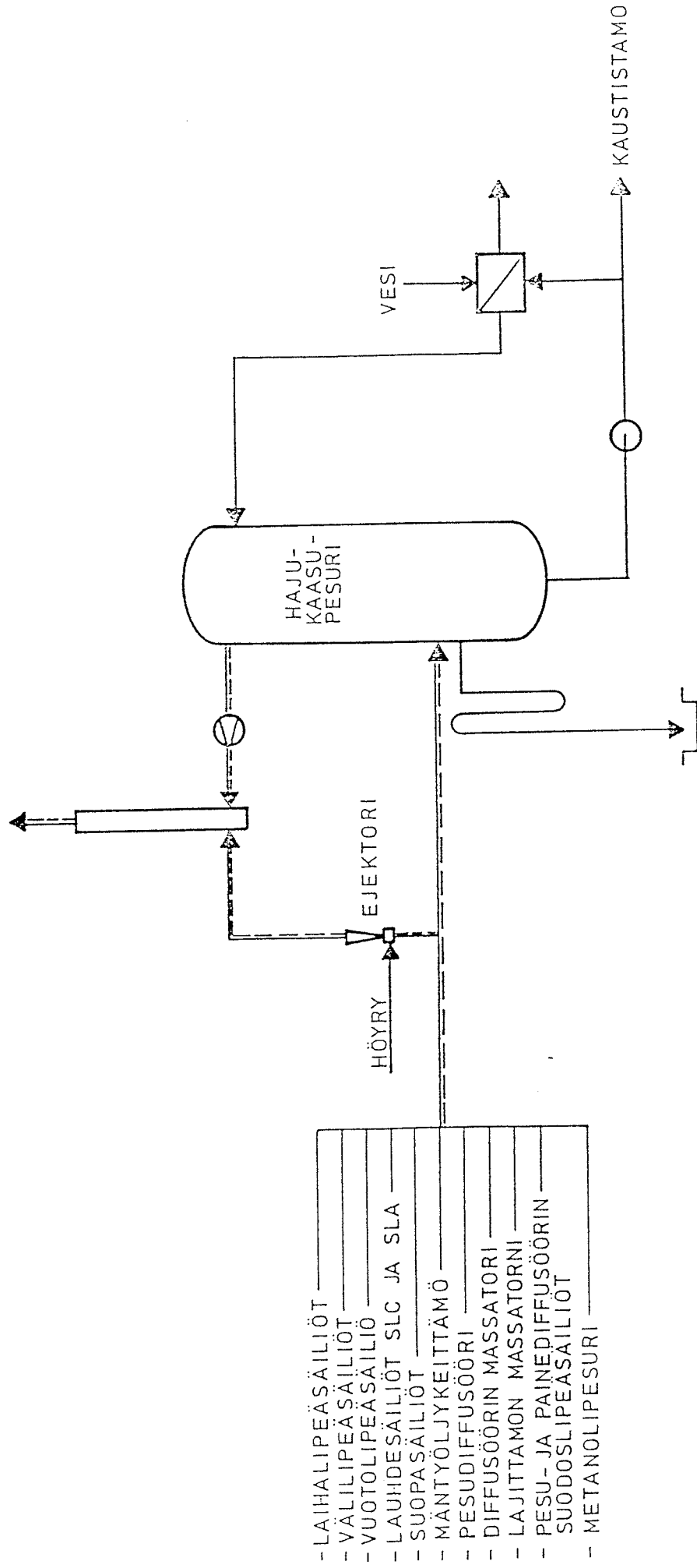
VALKAISIMON KAASUNPESUJÄRJESTELMÄ

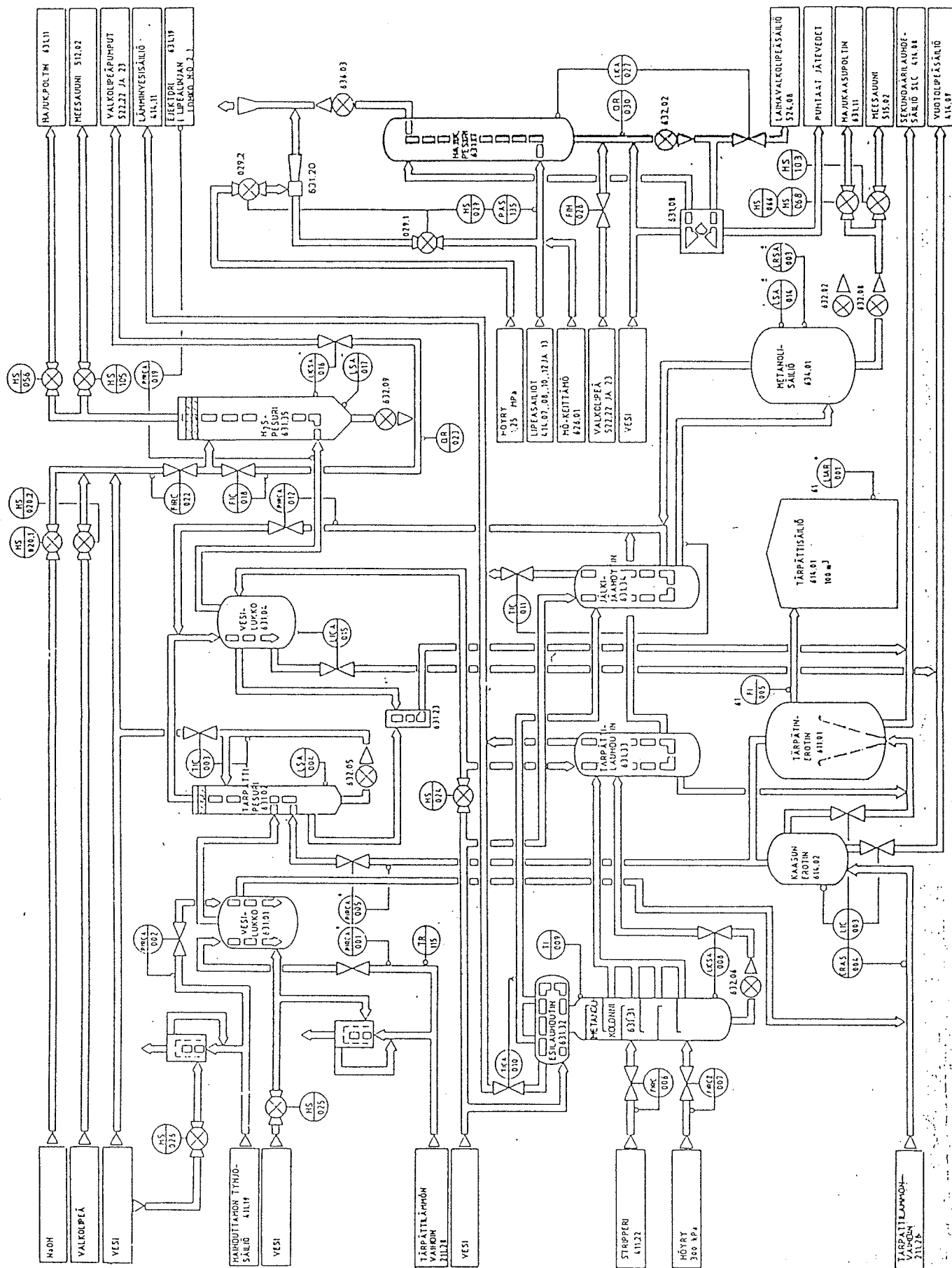


The diagram illustrates a complex industrial process for methanol distillation and wastewater treatment. The process begins with raw materials (Savukaa-Supesuri, Höyry-Kattila) and proceeds through several distillation columns (Metanoli-Koloni, Jälkiää-Dytin, Tärpätin-Lähdutin, Tärpätin-Erotus) and storage tanks (Metanoli-Säiliö, Tärpätin-Säiliö). The process also includes treatment units (Pisaraherotus, Rikkivetypesuri) and a final product (Kuljetus Ouluun). The diagram is labeled with various components and flow paths, including 'METANOLIN NESTEYTYYS JA HAJUKAASUJEN KÄSITTELY' (Methanol Distillation and Gas Treatment) and 'HÄIVÄTÄHO' (Wastewater Treatment).



LAIHOJEN HAJUKAASUJEN KÄSITTELY





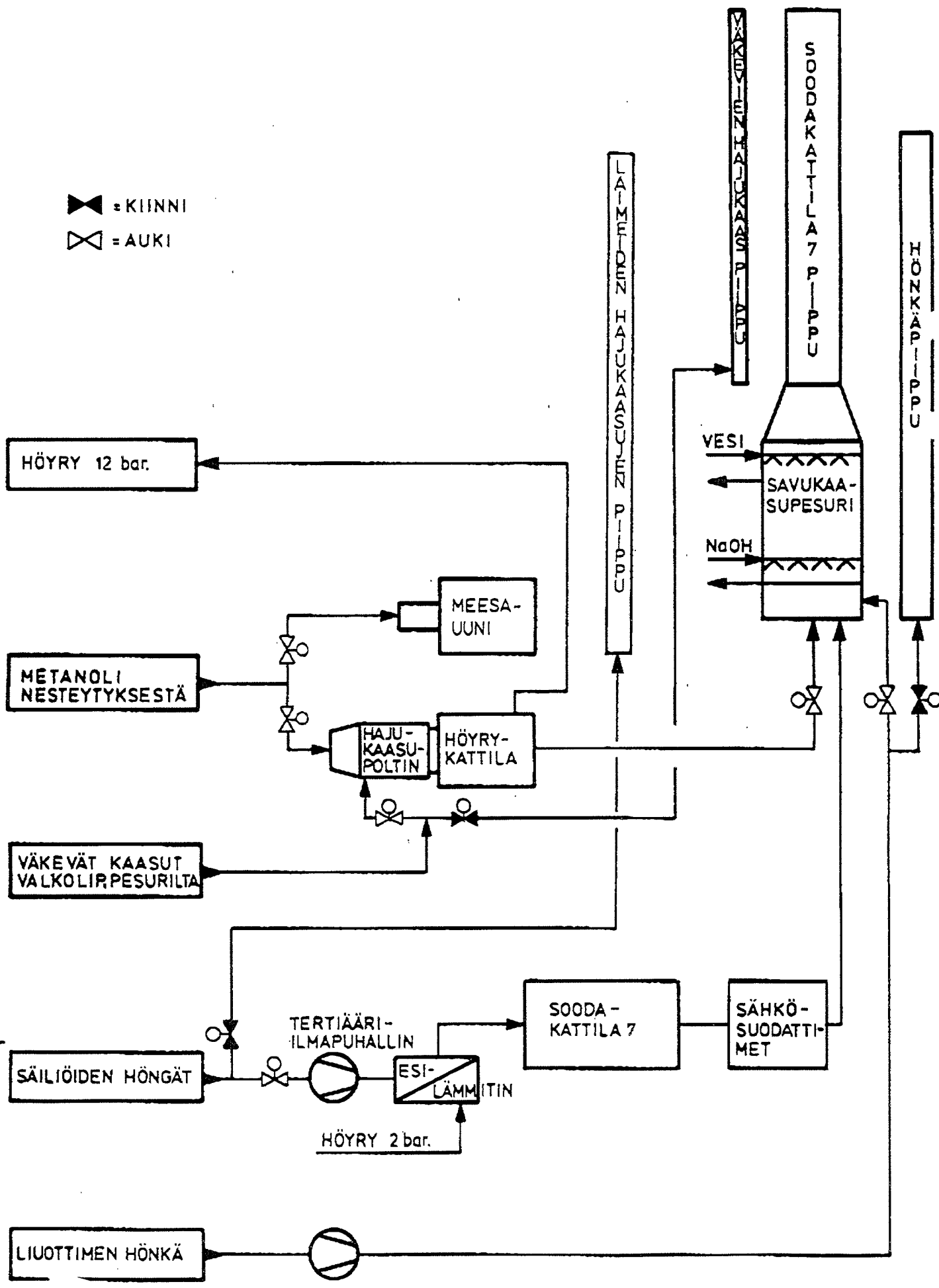
ESITELMÄ
ETY-Soodakattilavaliokunta
Soodakattilapäivä 1991
Hajukaasujen keräilyjärjestelmät
Asmo Rantanen, Energia-Ekono Oy

LIITE 5

20.10.1991

☒ = KIINNI

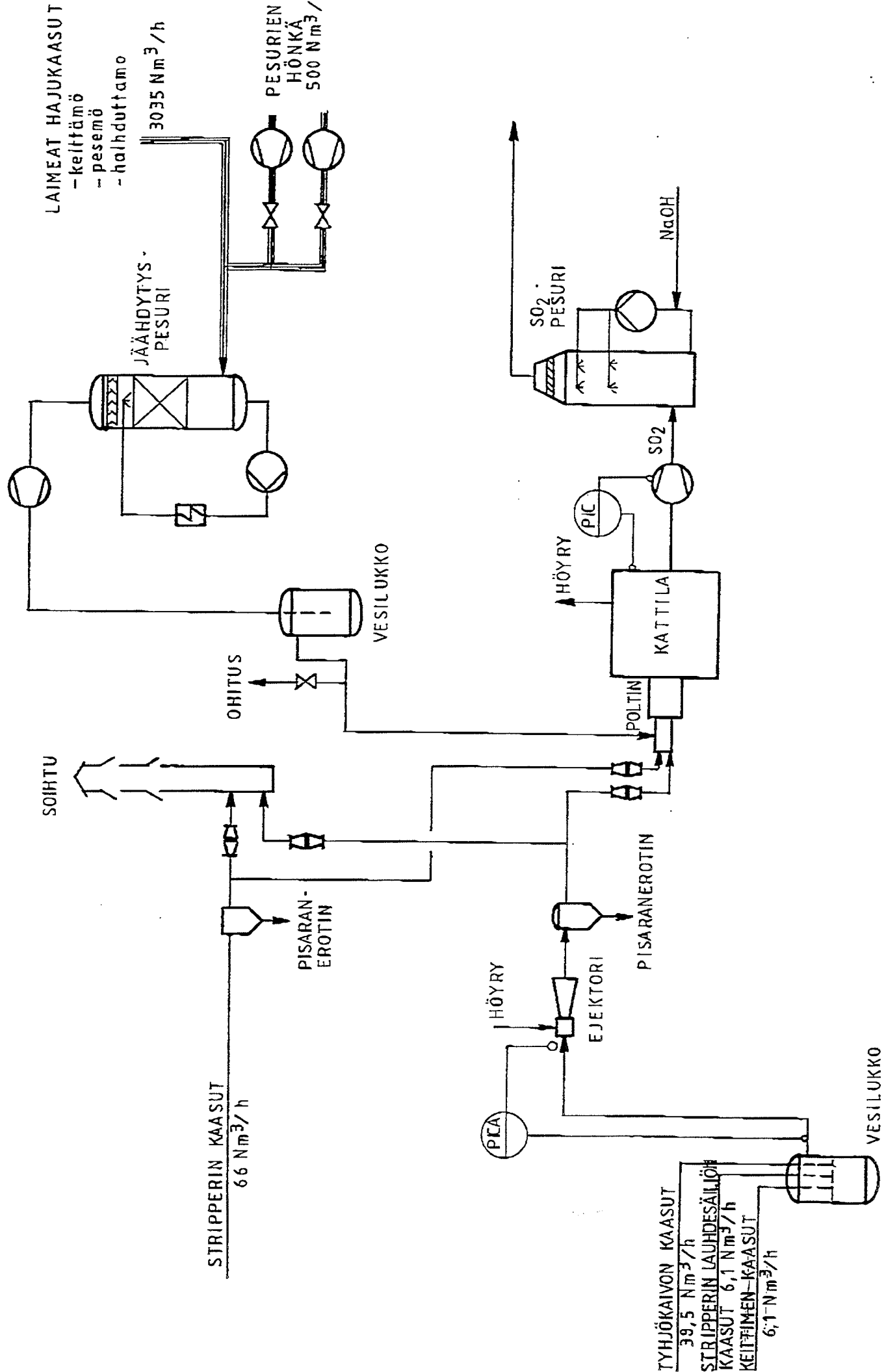
☒ = AUKI



ESITELMÄ
ETY-Soodakattilavaliokunta
Soodakattilapäivä 1991
Hajukaasujen keräilyjärjestelmät
Asmo Rantanen, Energia-Ekono Oy

LIITE 6

20.10.1991



A.AHLSTRÖM CORPORATION
AHLSTRÖM MACHINERY
RESEARCH AND DEVELOPMENT
Erkki Kiiskilä
14.10.1991

SOODAKATTILAPÄIVÄ 1991

UDET TALTEENOTTOTEKNIIKAT

1. Johdanto

Tämänkin vuosikymmenen alkaessa näyttää edelleen siltä, että sulfaattisel-luloosa säilyttää edelleen dominoivan menetelmän asemansa primäärikuidun valmistuksessa. Samoin voidaan todeta, että soodakattila ja siihen perustuva konventionaalinen talteenottotekniikka ei ole saanut toistaiseksi vakavasti otettavaa kilpailijaa.

Sulfaattisellun perinteiset edut ovat säilyneet:

- prosessi voi käsitellä kaikkia puulaatuja
- kuitu on korkealaatuista
- kemikaalikustannukset ovat matalat korkean talteenottoasteen johdosta
- prosessi on energiaomavarainen
- prosessin ympäristövaikutukset ovat pienet

Toisaalta myös menetelmän varjopuolet ovat myöskin säilyneet:

- matala saanto
- kuidun vaikea valkaistavuus
- korkeat investointikustannukset

Viime vuosina erityisesti ympäristötekijät ovat aiheuttaneet paineita pienentää rikin ja kloorin käyttöä selluloosan valmistuksessa. Kiristyvät rikkipäästörajat ja pienenevä kloorin käyttö valkaisussa ovat myös vaikuttamassa talteenottojärjestelmän kehitykseen ja mitoittamiseen.

Trendi pyrkii matala-kappaiseen keittoprosessiin, happivalkaaisuun ja sitä kautta mahdollisesti kloorikemikaaleista vapaaseen kaiduvalmis-tukseen lisää liuenneen orgaanisen aineksen kierrätystä polttoon. Tämä lisää tarvittavaa haihdutus- ja polttokapasiteettia vastaavassa määrin.

Vaikka sulfaattiprosessin kemikaalien talteenottotekniikka on periaatteiltaan sama kuin kymmeniä vuosia sitten on sille asetetut vaatimukset muuttuneet tuntuvasti. Käytettävyyden, automaatio-, ympäristö-vaatimukset ja turvallisuus ovat kaikki ohjanneet kehitystä omalta suunnaltaan laitekoon samanaikaisesti kasvaessa. Tehtaiden entistä tiukemmat päästörajat ovat jo johtamassa tilanteeseen, että talteen-ottoprosessin perinteisten tehtävien, lämmön ja kemikaalien talteenoton ohella sen ympäristösuojelullinen tehtävä tulee korostumaan.

Soodakattilan korvaavaa tekniikkaa ei vielä ole näköpiirissä sellaisella kehitysasteella, että sen käyttöönotto olisi todennäköistä tällä vuosikymmenellä. On myös selvää, että perinteisessäkin soodakattila-prosessissa on vielä paljon kehityspotentiaalia käyttämättä.

2. Soodakattila

Toistaiseksi ei mustalipeälle ja sen sisältämälle ligniinille energia-tuotannon ohella ole nähtävissä vaihtoehtoisia käyttökohteita. Samoin perustekniikassa ei ole nähtävissä vallankumouksellisia muutoksia.

Mustalipeän polton perustutkimus on aktivoitunut 1980-luvulla voimakkaasti. Mustalipeän fysikaalisten ominaisuuksien ymmärtäminen, polttokinetiikka ja soodakattilan viratustekninen simulointi ovat kaikki olleet apuna perusprosessin kehittämisessä.

Ehkä näkyvimmat kehitysaskeleet soodakattilaprosessissa ovat olleet koko ja kehittyneen haihdutintekniikan myötä noussut kuiva-ainepitoisuus lipeässä. Myös tulevaisuudessa haihdutintekniikan kehitys ja lipeän polttotekniikka kulkevat entistä tiiviimmin yhdessä. Hyvä esimerkki tästä trendistä on hiljattain käyttöön otettu lipeän lämpökäsittely viskositeetin alentamiseksi, joka sallii 80 %:n kuiva-ainepitoisuuden käytön soodakattilassa.

Keitto- ja valkaisutekniikassa näköpiirissä oleva kehitys jatkettuun delignifiointiin ja kloorivapaaseen valkaisuun lisää paineita lisätä olemassa olevien soodakattiloiden kapasiteettia. Tällöin puhutaan n. 5-15 %:n kapasiteettilisäyksestä samalla massatuotannolla.

Uusien kuitulinjojen osalta vaatimus kasvavasta linjakoosta on johtanut myös soodakattiloiden koon nopeaan kasvuun. Syy tähän on sellutehtaan korkeat investointikustannukset. Vaikka kattiloiden keskikoko maailmassa on n. 1200 tka/vrk, tämän päivän suurimmat yksiköt ovat jo lähes 3000 tka/vrk ja eräissä projekteissa on harkittu jopa 4000 tka/vrk kokoluokkaa.

Kasvavan koon myötä myös materiaalitekniikka saa jatkuvasti yhä keskeisemmän roolin kattilan kehitystyössä. Materiaalitekniikan tärkeys korostuu edelleen tehtaiden sulkemisasteen kasvaessa ja häviöiden pienetessä.

Ympäristösuojelun suhteen mustalipeä on turvallinen polttoaine. Rikkidioksidiemissio on nykytekniikalla alle 50 ppm, pöly-emissiota alle 100 mg/Nm³ ja NO_x-emissiot alle 100 ppm. Myöskään merkittäviä raskasmetallipäästöjä ei esiinny. Näyttää siltä, että perinteinen soodakattila pystyy hyvin asianmukaisilla puhdistuslaitteilla varustettuna kattamaan 1990-luvun ilmansuojeluvaatimukset.

Oma vaikutuksensa kattilaan voi olla myös laimeiden hajukaasujen käsittelyllä asetettavilla vaatimuksilla. Kaasuvolyymien ollessa suuri ja pitoisuuksien pieni ei sulfaattiselluloosatehtaan ympäristössä ole juurikaan muuta paikkaa niiden käsittelemiseksi kuin soodakattila.

3. Paineistettu poltto

Vaatimukset nostaa sähkönkehityshyötysuhdetta ja pienentää mustalipeän polttoyksikön fyysistä kokoa ovat aktivoineet uudelleen paineistetun kaasutuksen tutkimuksen. Tavoitteena on ollut paitsi itse reaktorin niin myös uuden voimalakonseptin kehittäminen.

Vaikka huomattavia tutkimushankkeita onkin tekeillä, paineistetun kaasutuksen teollisen soveltamisen arvellaan olevan vielä varsin kaukana.

Mustalipeän paineistetun kaasutustekniikan tutkimus aloitettiin Yhdysvalloissa jo 1970-luvulla ja prosessin ensimmäiset pilot-kokeet suoritettiin Champion International Co:n toimesta 1980-luvun alussa. Kaasutus tapahtui n. 900-1000 C:n lämpötilassa, jolloin kemikaalit ovat sulassa tilassa ja liuotetaan paineellisena. Korkea paine estää myös sula-vesi-räjähdyksen vaaran. Rockwell Internationalin hiilikaasutustekniikkaa soveltamalla menetelmä demonstroitiin myös pilot-laitteistossa. Onnistuneista pilot-kokeista huolimatta prosessi ei ole saanut teollisen mittakaavan sovellutuksia ja Champion-projekti on lopetettu.

Suomessa VTT on käynnistänyt v. 1989 paineistetun kaasutuksen tutkimuksen. Tavoitteena on tutkia mahdollisuuksia normaalia soodakattilaprosessia korkeamman rakennushyötysuhteen omaavan voimalaitoskonseptin toteuttamista paineistettua kaasutustekniikkaa käyttäen.

Tässä projektissa tutkittava kaasutusprosessi tapahtuu matalassa lämpötilassa (600-730 C), jolloin rikki kaasuuntuu rikkivetynä ja ja natriumkarbonaatti säilyy kiinteässä muodossa. Syntyvä rikkivety absorpoidaan valkolipeään paineellisessa märkäpesurissa. Projektin pilot-kokeet alkavat leijukerrosreaktorilla ensi talven aikana.

Kiinteäfaasikaasutuksen etuina sulakaasutusprosessiin verrattuna pidetään pienempiä materiaaliongelmia ja vähäistä alkaliyhdisteiden höyrystymistä.

Tietyvästi myös ABB on aloittanut kiinteäfaasi-kaasutusta koskevat tutkimukset. Reaktoritekniikka on hiilen paineistetusta kaasutuksesta tuttu leijukerrostekniikka.

Lisäksi Kamyr AB on suorittanut sulareaktoriin perustuvia paineistetun kaasutuksen tutkimuksia. Käytännön koetoiminta on kuitenkin koskenut lähinnä atmosfääristä kaasutusta. Reaktorin lämpötilan säädössä käytetään apuna SKF:n kehittämää plasmatekniikkaa.

v

o

4. Uudet soodakattilaprosessit

Paineistettun polttotekniikan ohella on tällä hetkellä kehitteillä myös muita uusia polttotekniikoita.

4.1. MTCI

MTCI-prosessi perustuu mustalipeän epäsuoraan pyrolyysiin. Mustalipeä ruiskutetaan tässä menetelmässä natriumkarbonaattipartikkeista muodostuvaan leijukerrokseen. Leijukerros saadaan aikaan reaktorissahöyryn tai kierrätetyn prosessikaasun kierrätyksen avulla. Mustalipeä pyrolysoituu ja hiilijäännös kaasuuntuu höyryn vaikutuksesta.

Kaasutuksen vaatima lämpö tuodaan reaktoriin epäsuorasti reaktoriin asennettujen putkien kautta. Tehokas lämmönsiirto aikaansaadaan ns. pulssipoltolla, joka tapahtuu putkien sisällä. Lämpötila on 600-650C.

Menetelmää on testattu pilot-kokein ja jatkuvatoiminen koereaktori on rakenteilla Yhdysvalloissa.

4.2. Plasmakaasutus

SKF:n plasmakaasutuksen tavoitteena oli kehittää mustalipeän kaasutusprosessi, jossa korkeaa lämpötilaa käyttämällä aikaansaadaan natriumkarbonaatin terminen hajoaminen ja sitä kautta valmistaa natriumhydroksidi suoraan polton yhteydessä. Menetelmä on demonstroitu pilot-skaalassa.

Menetelmä ei ole autogeeninen vaan vaatii lisäenergiaa sähkön muodossa. Korkea sähkönkulutus on johtanut menetelmän jatkokehittelystä luopumiseen.

4.3. Rikittömät prosessit

Mikäli massan valmistus tapahtuu ilman rikkiä, saa talteenottoprosessi yhden vapausasteen lisää, koska pelkistystä ja vaiheistettua polttoa ei tarvita.

Rikittömyyden soodakeittoa käyttävissä tehtaissa on eräissä tapauksissa voitu mennä soodakattilatekniikasta poikkeaviin ratkaisuihin.

DARS-prosessi on toteutettu tehdasmittakaavaisesti kahdessa tehtaassa. Dars-prosessi perustuu mustalipeän hapettavaan leijukerrospolttoon, jossa syntyvä natriumkarbonaatti sidotaan petihiekkana käytettyyn rautaoksidiin. Syntyvästä natriumferraatista alkali voidaan uuttaa

natriumhydroksidina valkoliipeäksi ja kierrättää. Tehdasmittaiset kokemukset eivät ole olleet kovin lupaavia. Ensimmäinen Australiaan rakennettu laitos saavutti n.50% kapasiteetin ja toinen Tanskaan rakennettu laitos on pysähdyksissä tehtaan jouduttua lopettamaan toimintansa.

Uutta rikitöntä talteenottotekniikkaa edustavat myös ensimmäiset tehdasmittaiset orgaanisia liuottimia massanvalmistuksessa käyttävät tehtaot. Tällöin haihduttamoon liittyy metanolin tai etanolin erotus mustaliipeästä ennen polttoa. Koska kekoa ei tarvita, voi kattila olla tyypiltään enemmän etupesällä varustettua sulfiittikattilaa muistuttava, ja sula voidaan poistaa suoraan polttokammioista.

5. Yhteenveto

Ideaaliselle talteenotto asetettavat vaatyimukset voidaan määritellä seuraavasti:

- pienin mahdollinen sula-vesi-räjähdysriski
- korkein mahdollinen energian ja kemikaalien talteenottoaste
- hyvä käytettävyys ja ohjattavuus
- ympäristöystävällisyys

Vaatimukset Tomlinson-menetelmän korvaavalle prosessille ovat korkeat ja erityisesti käyttövarmuutensa vuoksi konventionaalinen prosessi on säilyttänyt lujan asemansa. Kynnys vaihtoehtoisen tekniikan tehdasmittaiselle soveltamiselle on edelleen korkea.

Tästä reunaehdosta huolimatta kehitystyötä tehdään sekä uuden tekniikan että perinteisen tekniikan edelleenkehittämisen osalta. 1980-luvulla tehty perustutkimus on antanut paljon uusia lähtökohtia talteenotto-laitteiden ja prosessin kehittämiseksi.