



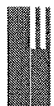
SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilapäivä 1999

**Lordhotel
Helsinki 13.10.1999**

Raportti 6/99



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY

SOODAKATTILAPÄIVÄ 1999

LordHotel, Helsinki, 13.10.1999

OHJELMA

klo

09.00-10.00

Ilmoittautuminen ja kahvi

10.00-10.15

Avaus

Heikki Keskinen, ohjelmatyöryhmän puheenjohtaja

10.15-10.45

CEN-direktiivit, niiden sovellutukset ja vaikutukset

Lasse Lehtonen, Inspecta Oy

10.45-11.15

Soodakattilan uudet materiaalit

Pekka Pohjanne, VTT

11.15-11.30

Tauko

11.30-12.00

Soodakattilan räjähdysmekanismit

Timo Karjunen

12.00-13.15

Lounas

13.15-13.45

SOODASULA-projektin tuloksia: Mikä aiheuttaa pohjaputkien säröilyä?

Mikko Hupa, Åbo Akademi

13.45-14.00

Tauko

14.00-14.30

Sodahuskommitténin esitys

Jon Haag, SNRBC

14.30-15.00

American Forest & Paper Association

Thomas Grant, AF & PA

15.00-15.30

Kahvitauko

15.30-16.00

Lipeiden termodynaaminen mallinnus

Jarmo Heinonen, KCL

16.00-16.30

**Mustalipeän hyödyntäminen ja analysointi-
historiallisia poimintoja 125 vuoden ajalta**

Klaus Niemelä, KCL

17.30-19.00

Cocktailtilaisuus; ABB Power Oy tarjoaa

19.00-

Illallinen



E Turunen

6.10.1999

1(4)

SOODAKATTILAPÄIVÄ 13.10.1999
RECOVERY BOILER DAY 13.10.1999

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
LUENNOITSIJAT LECTURERS			
UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest, Pietarsaari	Heikki Keskinen	x	x
Inspecta Oy, Tampere	Lasse Lehtonen	x	x
Valtion teknillinen tutkimuskeskus, Espoo	Pekka Pohjanne	x	x
SAM Consulting	Timo Karjunen	x	x
Åbo Akademi, Turku	Mikko Hupa	x	x
SNRBC/ÅF-IPK AB, Tukholma	Jon Haag	x	x
American Forest & Paper Association, New York	Thomas Grant	x	x
Oy Keskuslaboratorio Ab, Espoo	Jarmo Heinonen	x	x
Oy Keskuslaboratorio Ab, Espoo	Klaus Niemelä	x	x

SOODAKATTILAPÄIVÄ 1999
RECOVERY BOILER DAY 1999

Yritys <i>Company</i>	Osallistujat <i>Participants</i>	Luennot <i>Lectures</i>	Päivällinen <i>Dinner</i>
OSANAOTTAJAT PARTICIPANTS			
ABB Power Oy, Helsinki	Petri Antola	x	x
	Nils Berglund	x	x
	Antero Hietaluoma	x	x
	Toni Kotiranta	x	x
	Juha Pohjala	x	x
Ahlström Machinery Oy, Soodakattilat, Varkaus/Helsinki	Sirpa Alapuranen	x	x
	Lauri Hämäläinen	x	x
	Heikki Jaakkola	x	x
	Esko Mattelmäki	x	x
	Raimo Paju	x	x
	Kari Saviharju	x	x
	Petri Tikka	x	x
	Esa Vakkilainen	x	x
Anthony Ross Company, Barreiro, Portugal	João Luis Teixeira	x	x
Energia-Ekono Oy, Espoo	Petri Nieminen	x	x
Fortum Power and Heat Oy, Vantaa	Jari Sutinen	x	x
Horizon Pulp and Paper, Kehra, Estonia	Heinrich Suik	x	x
Inspecta Oy, Tampere	Kari Juvonen	x	x
	Markku Koivisto	x	x
	Markku Virtanen	x	x
Jaakko Pöyry Oy, Vantaa	Pekka Heikkinen	x	x
	Sebastian Kankkonen	x	x
	Markku Lehtinen	x	x
	Markku Pekkanen	x	x
	Jyrki Rautakorpi	x	x
	Eija Turunen	x	x
Kemijärven Sellu Oy, Kemijärvi	Antero Raassina	x	x
Oy Keskuslaboratorio Ab, Espoo	Risto Järvinen	x	x
	Kurt Sirén	x	x
	Jorma Torniainen	x	x

SOODAKATTILAPÄIVÄ 1999
RECOVERY BOILER DAY 1999

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
Kvaerner Pulping Oy, Tampere	Jari Ekholm	x	x
	Kari Haaga	x	x
	Marja Heinola	x	x
	Risto Hämäläinen	x	x
	Jouni Koskinen	x	x
	Jouko Kylänpää	x	x
	Markku Laitinen	x	x
	Kai Mäenpää	x	x
	Jussi Orhanen	x	x
	Tuomo Ruohola	x	x
	Antero Salja	x	x
	Kalle Salmi	x	x
	Katariina Wallenius-Rautanen	x	x
Kymi Paper Oy, Kuusankoski	Raine Rantanen	x	x
	Lasse Elojärvi	x	x
Laminating Papers Oy, Kotkan tehtaat	Tuomas Timonen	x	x
	Matti Takala	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno Pulp	Jukka Veitola	x	x
	Jorma Viinikainen	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Kaskinen	Antero Heinävaara	x	x
	Jukka Kiuru	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Kemin sellutehdas	Pauli Harila	x	x
	Jorma Heikkilä	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski	Reijo Anttila	x	x
	Hannu Peltola	x	x
	Jouko Saarinen	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Tekninen yksikkö Äänekoski	Seppo Issakainen	x	x
Oy Metsä-Rauma Ab, Rauma	Reijo Kiuru	x	x
	Marko Pekkola	x	x
Neles Automation, Tampere	Jukka Koskinen	x	x
	Jukka Puhakka	x	x

SOODAKATTILAPÄIVÄ 1999
RECOVERY BOILER DAY 1999

Yritys <i>Company</i>	Osallistujat <i>Participants</i>	Luennot <i>Lectures</i>	Päivällinen <i>Dinner</i>
Pohjola, Helsinki	Thomas Åström	x	x
Stora Enso Oy, Heinolan Fluting	Harri Sihto	x	-
Stora Enso Oyj, Energia, Imatra	Jukka Mikkonen	x	-
Stora Enso Oyj, Imatran tehtaas	Juha Kosonen Seppo Peltola	x x	x x
Stora Enso Fine Papers Oy, Oulu	Juha Parpala	x	x
Sunila Oy, Sunila	Eero Dufva Petri Lundén	x	x
Teollisuusvakuutus, Helsinki	Janne Lumme Jaakko Tukia	x x	- x
UPM-Kymmene Oyj, Energia, Valkeakoski	Juha Kouki	x	x
UPM-Kymme Oyj, Kaukaan sellutehdas, Lappeenranta	Juha-Pekka Juuti Hannu Kytö Olavi Virtanen	x x x	x x x
UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari, Valkeakoski	Olavi Aaltonen	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest, Pietarsaari	Heikki Kojola Pertti Nevala Lars-Martin Wikström	x x x	x x x
Åbo Akademi, Turku	Maritta Kymäläinen	x	-

Lassen Lehtonen

Direktiivi uudisti paineastiakulttuurin

Eurooppalaista politiikkaa ja tavoitteita

Euroopan unionin päämääriä on saavuttaa korkea taso turvallisuuden ja terveyden alalla, ympäristökysymyksissä sekä kuluttajien etua koskevissa asioissa. Tehtävä on vaikea, koska on sovittava 15 jäsenvaltion erilaiset traditiot yksille markkinoille. Niiden vapauttaminen on määrä toteuttaa mahdollisimman pienellä sääntelyllä ja lähes ilman viranomaisohjailua. Tämän ongelman ratkaisuksi komission on julkaisut kaksi mittavaa linjausta, jotka parhaiten tunnetaan dokumenttien englanninkielisillä nimillä New Approach ja Global Approach. Kantavana ideana on vaatimustenmukaisuuden arviointi, englanniksi conformity assessment, joka on kaikille uusille direktiiveille yhteinen vakioitu moduulimenettely, *kuva 1 ja taulukko 2*. Meidän traditiomme heijastuu jo conformity-termin virallisesta suomennoksesta. Alkuperäinen latinaan pohjautuva kielikuva tukee yhdenmukaisuutta, yhtenäisyyttä ja samansisältöisyyttä koko Euroopassa. Meillä taas perinteet tukevat tiukkaa ohjailua, siten käännökseksi tuli vaatimustenmukaisuus.

Komission pelisääntöjen mukaan valtiovalta asettaa tavoitteet, määräykset ja menettelyt. Sitten valmistajat ja tuottajat kantavat vastuun, hakevat tekniset ratkaisut ja ylläpitävät vaatimustenmukaisuutta tarkastuslaitoksen tuella. Tuotteiden toimittajille on annettu mahdollisuus eri vaiheissa valita kilpailevista vaihtoehdoista.

Painelaitedirektiivin erityispiirteet

Uusia suuntaviivoja noudattaen on vahvistettu 20 direktiiviä, *taulukko 1*, joilla tuotteiden teknisiä vaatimuksia harmonisoidaan eli saatetaan samansisältöisiksi jäsenmaissa. Direktiivit ovat lainsäädäntöohjeita, joiden mukaiseksi jäsenmaat muokkaavat oman säädöstönsä. Näihin aikoihin, tarkemmin 29.11.1999, astuu voimaan pitkään valmisteltu painelaitedirektiivi. Kauppa- ja teollisuusministeriö on ahkeroinut saadakseen 80-luvun perua olevan paineastialainsäädännön uusituksi samassa aikataulussa. Painelaitedirektiivi, josta yleisesti käytetään myös lyhennettä PED, on muiden direktiivien joukossa monipuolisin ja soveltamiseltaan vaikein, mitä tulee sen tarjoamiin valinnaisiin moduuleihin ja niiden muunnelmiin, *kuva 2*.

Painelaitedirektiivi on pelkistetyksi ilmaistuna Euroopan laki eikä vain eurooppalainen tarkastuskoodi, standardikokoelma tms. Paineastioista ei voi solmia ns kahden kauppaa, vaan aina on mukana julkinen valvonta. Epäsuotuisten tapahtumien jälkeen tekemisiä ei ratkota pelkästään kansainvälisen kauppalaian ja vakuutus sopimusten pohjalta, vaan myös kyseisen jäsenvaltion rikoslain tms perusteella. Direktiivin oleellisista turvallisuusvaatimuksista tunneta poikkeuksia.

Harmonisoidut standardit

Direktiivi, siis lainsäädäntö, esittää yleisiä oleellisia turvallisuusvaatimuksia ja sitä on pakko noudattaa. Standardi taas esittää teknisiä yksityiskohtia ja on aina vapaaehtoinen. Ongelmana on panna nämä erilaiset lähestymistavat yhteen ja saada standardit tukemaan lain päämäärää. Ratkaisuna on harmonisoitu, direktiivin kanssa yhdenmukaistettu standardi. Tällainen standardi syntyy siten, että EU:n komissio antaa eurooppalaiselle standardisointielimelle CEN:lle valtuutuksen laatia asianomainen standardi, joka sitten pitkän prosessin kuljettuaan vahvistetaan Euroopan yhteisöjen virallisessa lehdessä. Kun sitten valmistaja noudattaa näitä harmonisoituja standardeja, katsotaan painelaitteen täyttävän direktiivin oleelliset turvallisuusvaatimukset. CEN/EN-standardien vapaaehtoisuudesta johtuu, että direktiivin vaatimukset voidaan täyttää myös muiden koodien avulla. Mutta silloin on edessä vaikeampi tie: on tarkoin dokumentoitava tekniset ratkaisut, jotta perusteet voidaan osoittaa markkinavalvontaa suorittaville viranomaisille tarvittaessa jopa 10 vuotta loppuarvioinnin jälkeen.

Painelaitedirektiiviä varten ei ole valmiina yhtään harmonisoitua standardia. Keskeisimmät tuotestandardit, nimittäin lämmittämättömille painesäiliöille prEN 13445-i ja vesiputkikattiloille prEN 12952-i, kiertävät vielä erilaisissa valmistusvaiheissa ja äänestyksissä. Mainittujen standardisarjojen tärkeimmät osat valmistuvat ehkä vuosina 2001-02. Suomen soodakattilayhdistys on työskennellyt tiiviisti mm kattilastandardin kanssa ja voinut vaikuttaa siihen melkoisesti, kun alkutilanteessa soodakattiloiden erityistehtävää ja siitä johtuvaa rakennetta ei oltu otettu lainkaan huomioon. On laskettu, että painelaittevalmistus kaikkineen tarvitsee peräti 800 standardia, joista siis vain pieni määrä harmonisoidaan, ja niiden Valmiusaste on noin 60-70%.

Lakiuudistus Suomessa

Suomessa vahvistettiin loppukesällä uusi painelaitelaki (869/99), asetus tarkastuslaitoksista (890/99) ja asetus kattilalaitosten käytön valvojien pätevyyskirjoista (891/99). Vielä lokakuussa tulevat ulos kauppa- ja teollisuusministeriön päätökset sekä painelaitteista että painelaiteturvallisuudesta. Direktiivi on luettavissa miltei sellaisenaan KTM:n painelaittepäätöksessä. Sitä sovelletaan suunnittelusta ensimmäiseen käyttöönottoon saakka. Sen jälkeistä painelaitteiden käyttöä koskee KTM:n painelaiteturvallisuudesta. Tähän kotimaisen toimivallan käsissä olevaankin osaan direktiivi on vaikuttanut. Lakipaketti astuu voimaan 29.11.1999.

Muutoksen kokonaisvaltaisuutta kuvaa nimen paineastia muuttuminen painelaitteeksi kaikkialla Euroopassa (tryckkärl ☒ tryckbärande anordning; pressure vessel ☒ pressure equipment; Druckbehälter ☒ Druckgeräte). Uudella nimityksellä halutaan täsmentää soveltamisalaa, tarkoitetaan tarkalleen juuri sitä laiteryhmää, jota direktiivi koskee. Suomessa direktiivin painelaitte on laajempi kuin vanha paineastia. Uutena mukana ovat laitekokonaisuudet (esim. painelaitteiden yhdistelmät), paineelliset lisälaitteet (esim. venttiilit), varolaitteet (esim. varoventtiilit, turvallisuuteen liittyvät mittaus-, valvonta- ja säätölaitteet). Vaatimustenmukaisuuden osoituksessa on uusina menettelyinä tyyppitarkastus, vaaran arviointi, ennalta ilmoittamatta tehtävät

satunnaistarkastukset ja näytteentarkastusohjelmat, laatujärjestelmien hyväksikäyttö sekä ns kolmannen osapuolen suorittama hitsauksen pätevänti.

Painelaitteen valmistus uuden kaavan mukaan etenee siten, että valmistaja luokittelee painelaitteen, valitsee sopivan moduulin, todentaa vaatimustenmukaisuuden tarkastuslaitoksen avulla ja kiinnittää laitteeseen CE-merkinnän ja antaa vakuutuksen, *kuva 2*. Sen jälkeen painelaite on otettavissa käyttöön talousalueella ja sellaisissa maissa, joiden kanssa EU tekee direktiivistä vastavuoroisuus- eli MRA-sopimuksen. Yksinkertaisilla painesäiliöillä tällainen sopimus on tehty Australian ja Uuden Seelannin kanssa. Suomesta Inspecta Oy on tässä MRA-sopimuksessa mukana myös konedirektiivin osalta, nimittäin henkilönostimissa ja autonostimissa.

Vaikutukset

Vanhojen kansallisten määräysten mukaan voidaan toimia 29.5.2002 saakka, jonka jälkeen direktiivikäytäntö on ainoa mahdollinen tapa saattaa markkinoille paineastioita EU:ssa ja ETA:ssa. Koska Suomen painelaitteiden valmistus suuntautuu vientiin, on selvää, että monenkirjavat kansalliset määräykset ovat olleet teknisiä kaupan esteitä, joista halutaan päästä mahdollisimman pian eroon. Ensimmäiset CE-merkinnällä varustettavat painelaitteet tehtäneen vuodenvaihteen jälkeen.

Alussa direktiivin soveltaminen vaatii selvittelyjä ja ratkaisujen perustelemista, koska harmonisoituja standardeja ei ole. Eräät suuret maat, kuten Englanti ja Ranska, ovat muuttamassa kansallisia standardejaan direktiivin oleellisten turvallisuusvaatimusten mukaiseksi, jotta sikäläinen valmistava teollisuus pääsee edulliseen kilpailuasemaan. Suomessa on halua käyttää CEN:in valmistelemissä luonnoksia, mutta niitä joudutaan vertaamaan yleisesti tunnettuihin, institutionaalsiin ja käytännössä koettuihin muihin teknisiin suosituksiin. Rakennearineille ei ole vielä eurooppalaista hyväksyntää, joten suunnittelussa on turvallisinta tyytyä testattuihin ja koettuihin materiaaleihin.

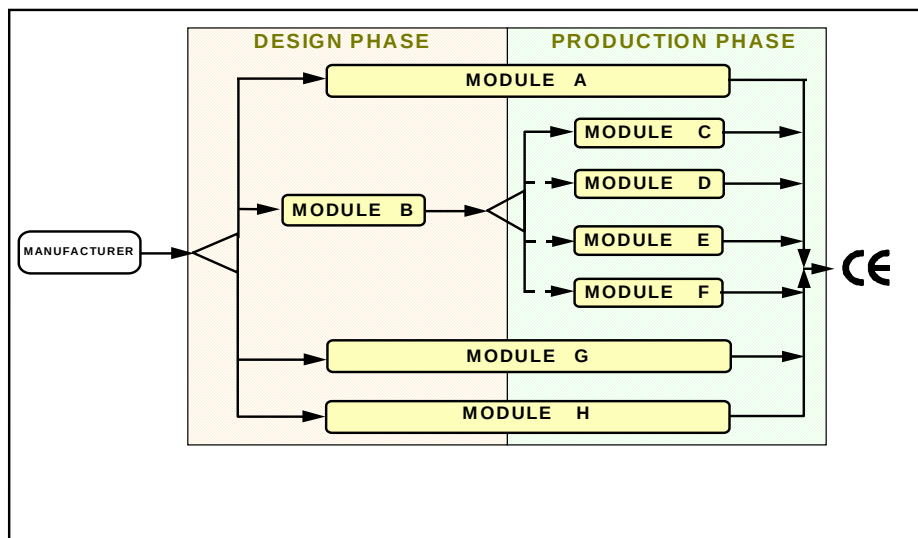
Eräät moduulit herättävät ennakkoluuloja. Erityisesti moduuleissa A ja H on löydetty ns porsaanreikiä ja siten niiden toimivuutta on epäilty. Mikäli direktiivin sisältämä laadunvarmistus epäilyttää ostajaa, on odotettavissa, että ostaja hakee lisäturvallisuutta ja lisää tarkastuksia. Ilmeisesti direktiivin käyttö alkaa sellaisista moduuleista, jotka muistuttavat nykyistä menettelyä ja joista syntyy riittävä todistusaineisto asiakkaiden kysymyksiä ja viranomaisien interventioita vastaan. Soodakattiloiden ja sellutehtaan suurien säiliöiden kokoluokassa käytettäneen moduulia G tai hieman pienemmillä laitteilla B1+F, *taulukko 2*. Laatujärjestelmien hyväksikäyttö edellyttää, että direktiivi on sisäistetty koko valmistusketjussa ja koko organisaatiossa, ja on siksi vaikeammin sisäänaajattavissa kuin yleisesti keskusteluissa esitetään.

Suuret painelaitteet kuten soodakattilat kootaan asennuspaikalla. Kun kattila on määritelty painelaitekokonaisuudeksi syöttöveden venttiilistä päähöyryventtiiliin, ei valmistavalla konepajalla voida laittaa CE-merkintää kattilan osiin, seinäelementteihin tai ekon ja tulistimen osakokoonpanoihin. Tämä merkitsee tarkastuslaitokselle kansainvälistymisen ja yhteistoiminnan haastetta, on kyettävä hoitamaan vaatimustenmukaisuuden todentaminen eli arviointi ja tarkastus koko projektin osalta sekä valmistus- että asennuspaikalla.

Perinteinen kanssakäyminen valmistajan ja tarkastuslaitoksen välillä muuttuu. Tarkastuslaitos ei entisellä tavalla ota vastaan tuotteita, anna niille tarkastustodistusta ja samalla valvo kaiken oikeellisuutta. Valmistaja itse antaa vakuutuksen vaatimustenmukaisuudesta ja vastaa CE-merkinnästä asiakkaille ja viranomaisille. Tarkastuslaitos antaa todentamispalvelun ja vastaa vain tekemästään työstä. Suhde rakentunee pitkäjänteisten sopimusten varaan ja fair play-periaatteelle, mm siksi että valmistaja käyttää CE-merkinnässä tarkastuslaitoksen numeroa. Esimerkiksi Inspectan tunnus on CE 0424.

Direktiivi vaikuttaa epäsuorasti myös painelaitteiden käyttöön kotimaassa, vaikka siltä osin lainsäädäntö on laajemmin kotimaisen politiikan varassa. Eurooppalaisen standardisoinnin periaatteiden mukaan jäsenmaassa ei saa olla CEN:in valmistelemien standardien kanssa rinnakkaista käytäntöä. Niinpä hyllyhimme ilmestyy kohta SFS-EN -standardikokoelmia, joita sitten tutkitaan oli kyseessä uusi tai käytössä oleva painelaite. Direktiivi on eurooppalaista työsuojelu- ja turvallisuus lainsäädäntöä, joten on ymmärrettävää, ettei turvallisuustasossa ole merkitsevää, käytetäänkö painelaitetta ulkomailla vai kotimaassa. Tekninen yhdentyminen jatkuu.

TkL Lasse Lehtonen, Inspecta Oy



Kuva 1 Yksinkertaistettu moduulikartta

Taulukko 1. New Approach directives (= directives providing for the CE marking)

Directive	Number of Directive	Date of application	End of trans. period
1. Low voltage equipment <i>Amendment</i>	73/23/EEC 93/68/EEC	19/8/74 1/1/95	1/1/97 1/1/97
2. Simple pressure vessels	87/404/EEC 90/488/EEC 93/68/EEC	1/7/90 1/7/91 1/1/95	1/7/92 1/1/97
3. Toys	88/378/EEC 93/68/EEC	1/1/90 1/1/95	 1/1/97
4. Construction products	89/106/FEC 93/68/EEC	27/6/91 1/1/95	 1/1/97
5. Electromagnetic compatibility	89/336/EEC 92/31/EEC 93/68/EEC [98/13/EC]	1/1/92 28/10/92 1/1/95 61/1/192	31/12/95 1/1/97
6. Machinery	98/37/EC 98/79/EC	1/1/93 7/6/00	31/12/94 31/12/94 31/12/96 1/1/97
7. Personal protective equipment	89/686/EEC 93/68/EEC 93/95/EEC 96/58/EC	1/7/92 1/1/95 29/1/94 1/1/97	30/6/95 1/1/97
8. Non-automatic weighing instruments	90/384/EEC 93/68/EEC	1/1/93 1/1/95	3 1/12/02 1/1/97
9. Active implantable medical devices	90/385/EEC 93/42/EEC 93/68/EEC	1/1/95 1/1/95 1/1/95	3 1/12/94 14/6/98 1/1/97
10. Gas appliances	90/396/EEC 93/68/EEC	1/1/92 1/1/95	31/12/95 1/1/97
11. Hot water boilers	92/42/EEC 93/68/EEC	1/1/94 1/1/95	31/12/97 1/1/97
12. Civil explosives	93/15/EEC	1/1/95	31/12/02
13. Medical devices	93/42/EEC 98/179/IEC	1/1/95 7/6/00	14/6/98 30/6/01
14. Potentially explosive atmospheres	94/9/EC	1/3/96	30/6/03
15. Recreational craft	94/25/EC	16/6/96	16/6/98
16. Lifts	95/16/EC	1/7/97	30/6/99
17. Refrigeration appliances	96/57/EC	3/9/99	
18. Pressure equipment	97/23/EC	29/11/99	29/5/02
19. Telecom. terminal equipment	98/13/EC	6/11/92, 1/5/92, 1/1/9	
20. In vitro diagnostic medical devices	98/79/EC	7/6/00	7/12/03&05
21. Radio and telecom. Term. equipment	99/5/EC	8/4/00	7/4/00&01

Taulukko 2. Moduulit ja niiden muunnokset

A	Internal control of production	Covers internal design and production control. This module does not require a notified body to take action.
B	EC type-examination	Covers the design phase, and must be followed up by a module providing for assessment in the production phase. The EC type-examination certificate is issued by a notified body.
C	Conformity to type	Covers the production phase and follows module B. Provides for conformity with the type as described in the EC type-examination certificate issued according to module B. This module does not require a notified body to take action.
D	Production quality assurance	Covers the production phase and follows module B. Derives from quality assurance standard EN ISO 9002, with the intervention of a notified body responsible for approving and controlling the quality system for production, final product inspection and testing set up by the manufacturer.
E	Product quality assurance	Covers the production phase and follows module B. Derives from quality assurance standard EN ISO 9003, with the intervention of a notified body responsible for approving and controlling the quality system for final product inspection and testing set up by the manufacturer.
F	Product verification	Covers the production phase and follows module B. A notified body controls conformity to the type as described in the EC type-examination certificate issued according to module B, and issues a certificate of conformity.
G	Unit verification	Covers the design and production phases. Each individual product is examined by a notified body, which issues a certificate of conformity.
H	Full quality assurance	Covers the design and production phases. Derives from quality assurance standard EN ISO 9001, with the intervention of a notified body responsible for approving and controlling the quality system for design, manufacture, final product inspection and testing set up by the manufacturer.
Variants of basic modules	Internal production control, and one or more tests on one or more specific aspect of the finished product	Intervention of a notified body either at design or production stage regarding testing carried out by the manufacturer or on his behalf. The products concerned and the applicable tests are specified in the directive.
Aa2 and Cbis2	Internal production control, and product checks at random intervals	Intervention of a notified body regarding product checks at production stage. The relevant aspects of the checks are specified in the directive.
Dbis	Production quality assurance without use of module B	A technical documentation is required.
Ebis	Product quality assurance without use of module B	A technical documentation is required.
Fbis	Product verification without use of module B	A technical documentation is required.
Hbis	Full quality assurance with design control	A notified body analyses the design of a product or a product and its variants, and issues an EC design examination certificate.

Laitetyyppi	Säiliöt Paineelliset lisälaitteet (PS, V)				Liekillä tai muutoin lämm. (mm kattilat)	Putkistot Paineelliset lisälaitteet (PS, DN)				Varolaitteet (Annex II, kohta 2)		Laitekokonaisuus (Art. 10.2)	
Sisältö (Art. 9)	Kaasu VAA EIV		Neste VAA EIV		vesihöyry tai tulistettu vesi	Kaasu VAA EIV		Neste VAA EIV					
Annex II: Taulukot määrittävät luokan PS, V, DN	1	2	3	4	5	6	7	8	9				
(VAA= vaarallinen sisältö, ryhmä 1, Art. 10; EIV = vaaraton sisältö, ryhmä 2)													
Luokka	Sovellettava menettely. Moduulit ja niiden yhdistelmät					CE -merkintä		Yleensä luokka IV Erikoistapauksissa suojattavan luokka			a) Jokainen osa koko- naisuuden luokkaan b) Yhdistelmä: korkein luokka c) Suojaus: korkein luokka suojattavista		
Hyvä konepajakäytäntö	ks Art. 3.3					Ei							
I	A;A1;D1;E1; B1+D;B1+F; B+E;B+C1;H;B+D;B+F;G;H1					Kyllä							
II	- A1; D1;E1; B1+D;B1+F;B+E;B+C1;H;B+D;B+F;G;H1					Kyllä							
III	- - - - B1+D;B1+F;B+E;B+C1;H;B+D;B+F;G;H1					Kyllä							
IV	- - - - - B+D;B+F;G;H1					Kyllä							

CE- merkintä

Yhteinen tai kaikissa
osissa

Kuva 2. Vaatimustenmukaisuuden arviointimenettelyt painelaitedirektiivissä

UUDET KOMPOUND-PUTKIMATERIAALIT

Pekka Pohjanne, Martti Mäkipää ja Maria Oksa
VTT Valmistustekniikka

Hannu Hänninen ja Pekka Saarinen
TKK Koneenrakennuksen materiaalteknikka

Soodakattilapäivä

13.10.1999

Hotel Lord, Helsinki

TAUSTA

- Soodakattilan pesän rakennemateriaalina on jo pitkään käytetty ns. compound-putkia.
 - Näissä putkissa on esiintynyt sekä säröilyä että paikallista korroosiota.
- Vauriotutkimuksissa on säröilylle tapauksesta riipuen esitetty eri syitä.
 - Terminen väsyminen, jännityskorroosio ja korroosioväsyminen.
 - Ratkaisuksi on esitetty paremmin em. vauriotumismekanismeja kestäviä materiaaleja.

KOMPOUND PUTKIEK PINTAMATERIAALIEK KESTÄVYYS

	Jännityskorroosio vesiliuoksissa		Korroosio sulatteissa		Korroosio kaasuissa		Terminen väsyminen
	Kloridit	NaOH	Polysulfidit	Hydroksidit	300 °C	380 °C	
304L	-	+	+	-	+	+	-
San 38 / In 825	+	++	++	+ (-)	++	+ (-)	+
San 63, In 625	+++	+++	?	++?	++	+ (-)	++

(- = ei kestä, + = kestää, ++ = kestää hyvin, +++ = erinomainen kestävyys)

TAVOITTEET

- Selvittää uusien materiaalien soveltuvuutta soodakattilan pesän alaosan rakennemateriaaleiksi.
 - Termisenväsymisen kestävyys.
 - Jännityskorroosionkestävyys,
 - Kattilan käytönaikana,
 - Kattilan alas- ja ylösajo.
 - Korroosionkestävyys kattilan käytönaikana.
- ➔ Verrata niiden ominaisuuksia perinteisiin materiaaleihin.
- Tuottaa käytännönläheistä perustietoa uusien materiaalien kestävyydestä soodakattilan eri käyttöolosuhteissa sekä antaa soodakattiloiden käynnissäpitoa edistäviä materiaali- ja valmistusteknisiä ratkaisuja.



Termisen väsymisen kokeet Sanicro 65 ja Sanicro 63 compound-putkille.

Pinnoitteiden kemialliset kostumukset.

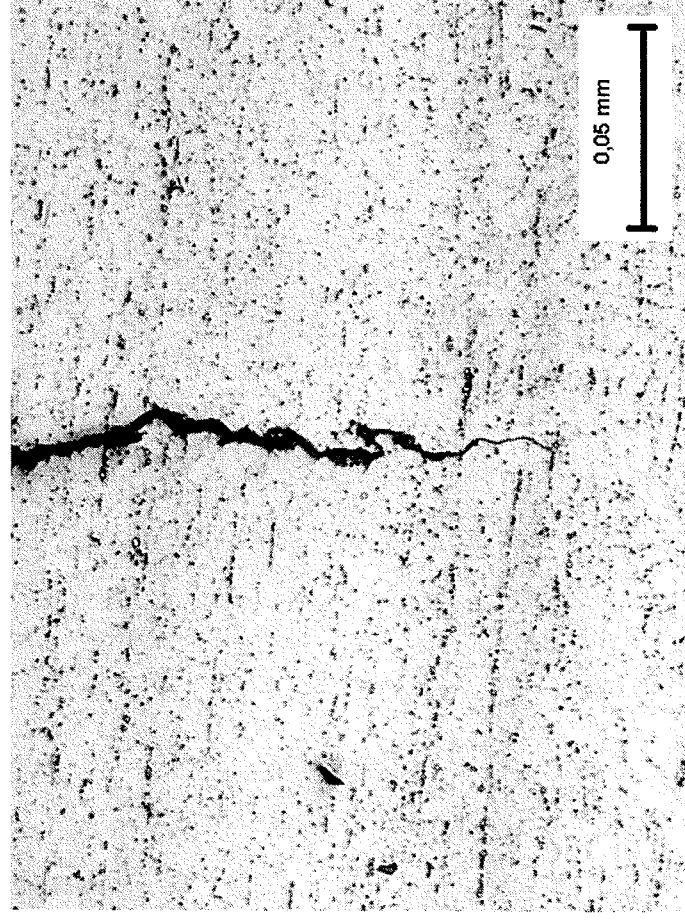
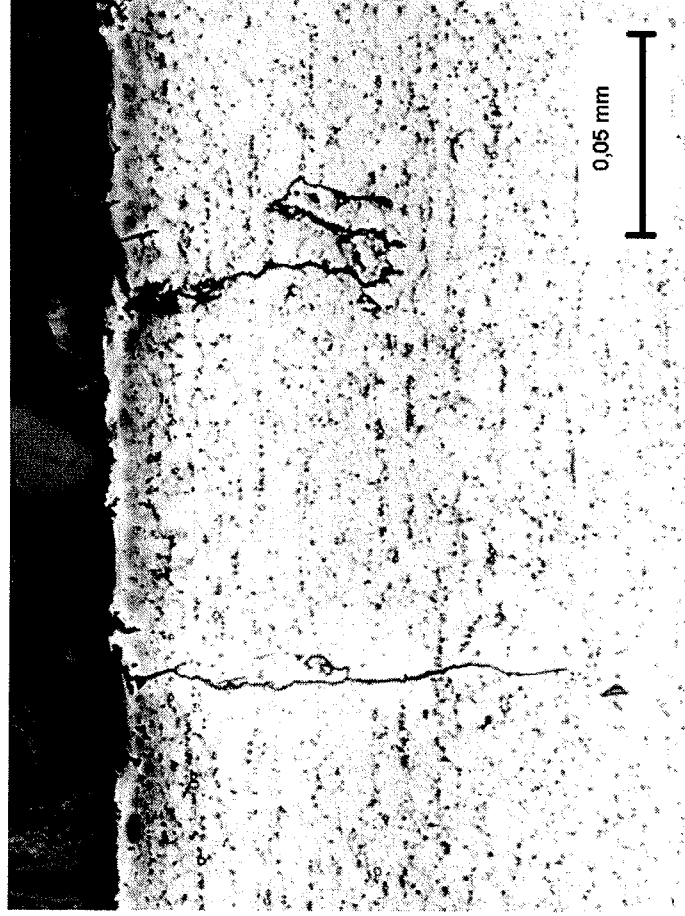
Material	C %	Si %	Mn %	Cr %	Ni %	Mo %	Nb %	Fe %
Sanicro 65	0,01	0,42	0,4	21	61,2	8,4		8,09
Sanicro 63	0,01	0,35	0,38	21,6	62	8,4	3,29	3,66

Termisen väsymisen kokeet: $\Delta T=300-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2000 sykliä.
 $\Delta T=300-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1200 sykliä.
 $\Delta T=300-500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 10000 sykliä.



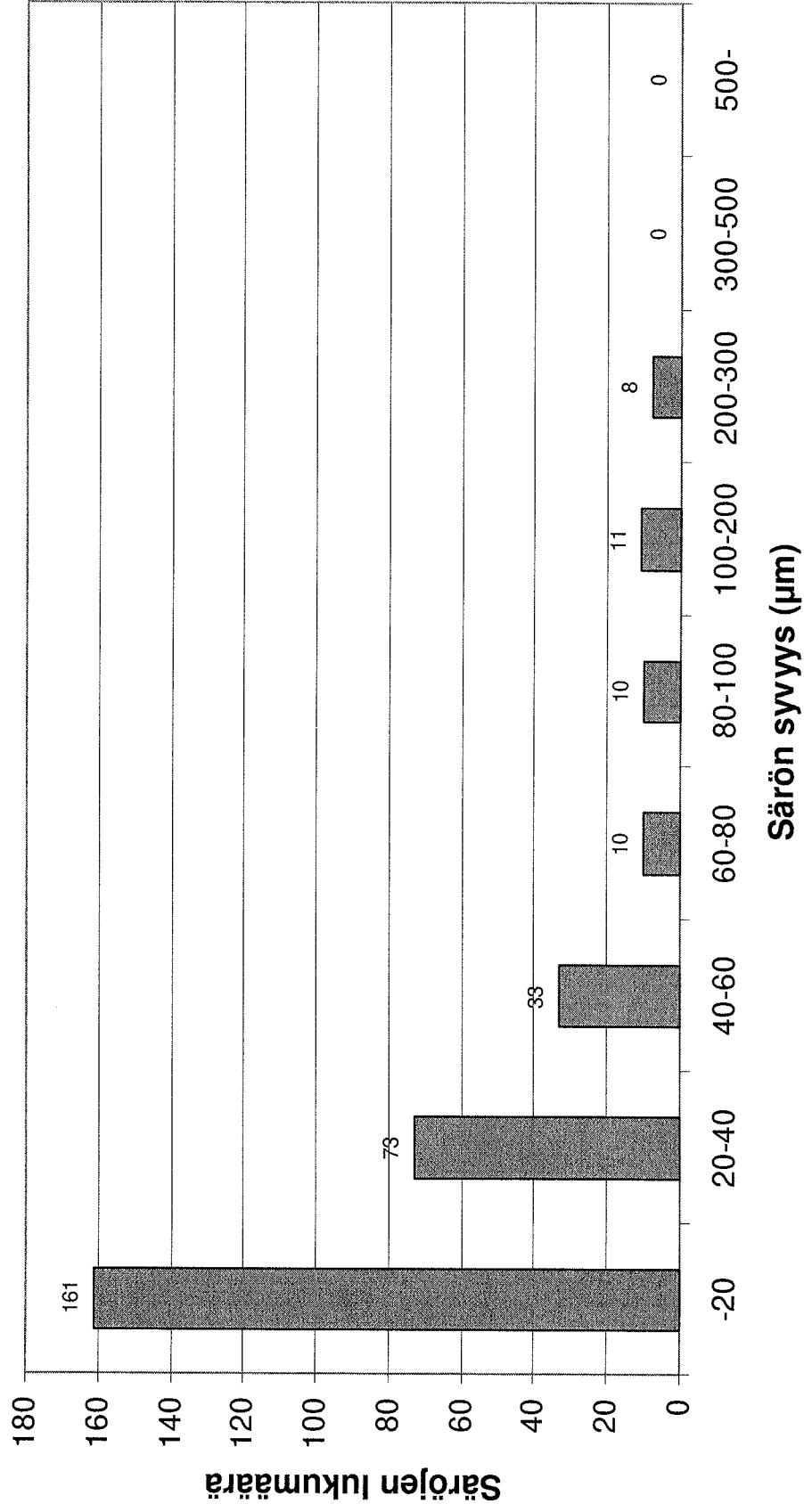
Sanicro 63/4L7

Termisen väsymisen koe: $\Delta T=300-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2000 sykliä





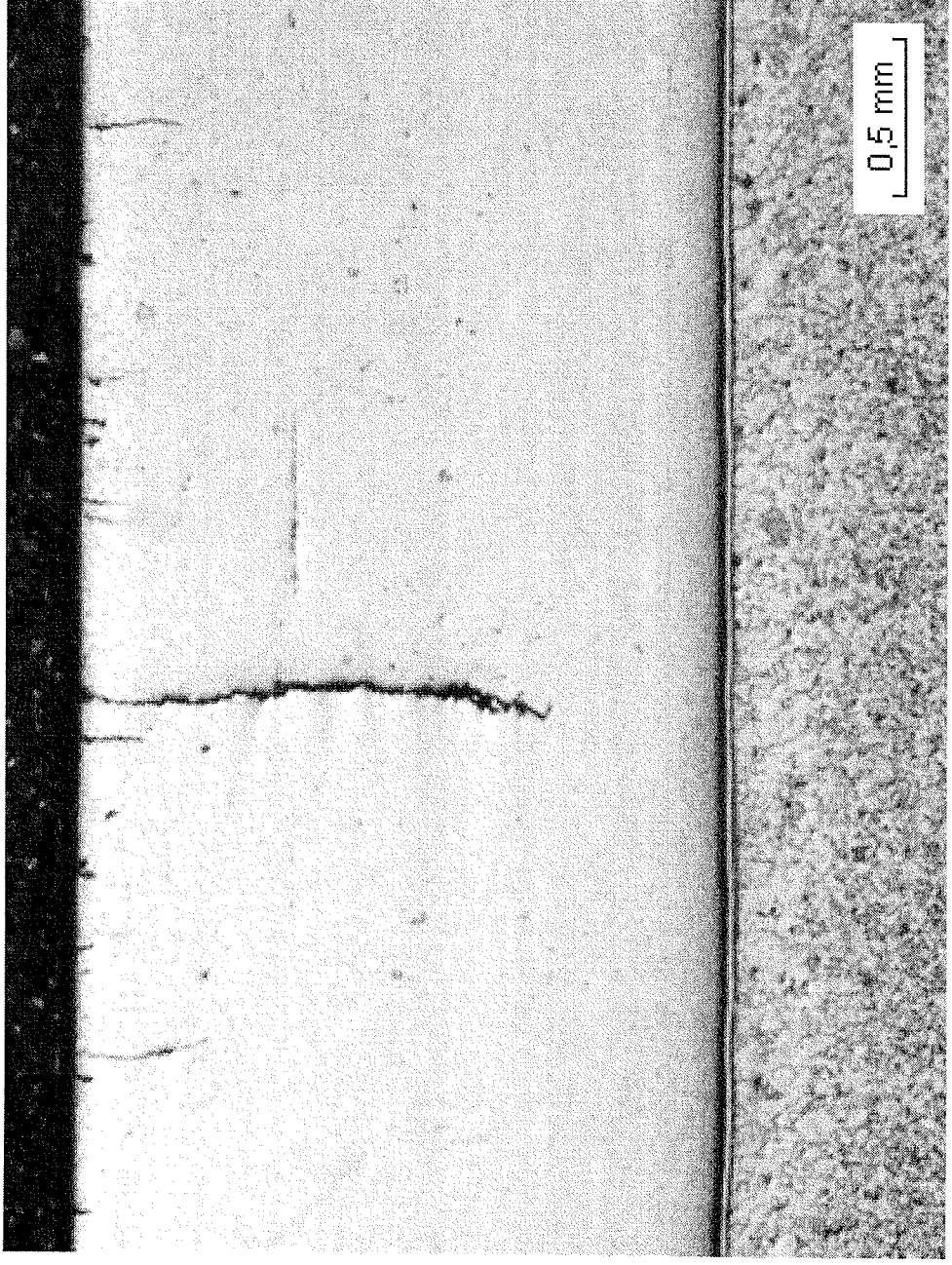
Särösyvyysjakauma San63-näytteessä (300-700 °C, 2000 sykliä)





Sanicro 65/4L7

Termisen väsymisen koe: $\Delta T=300-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2000 sykliä





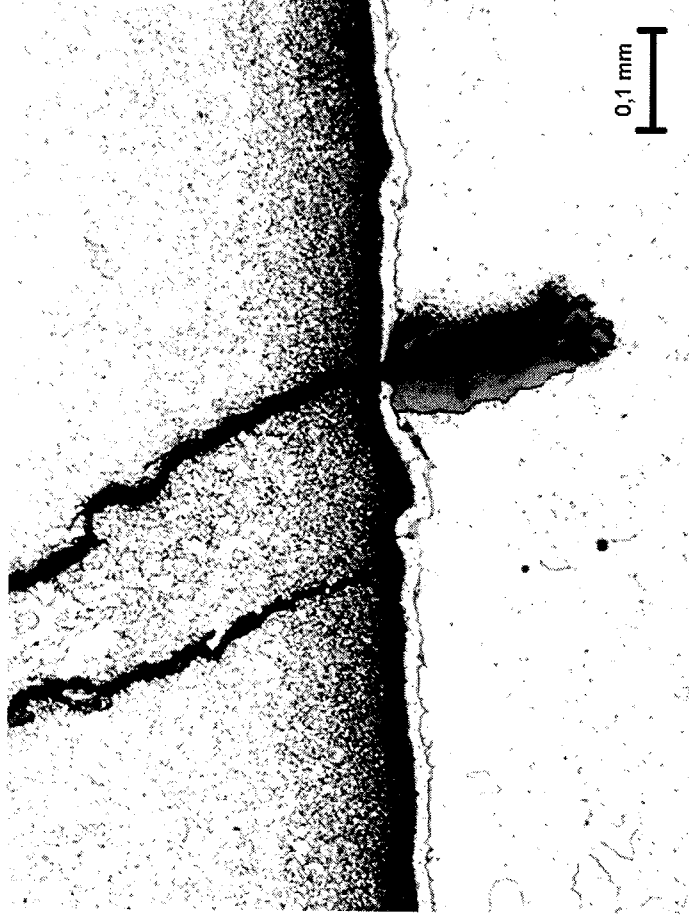
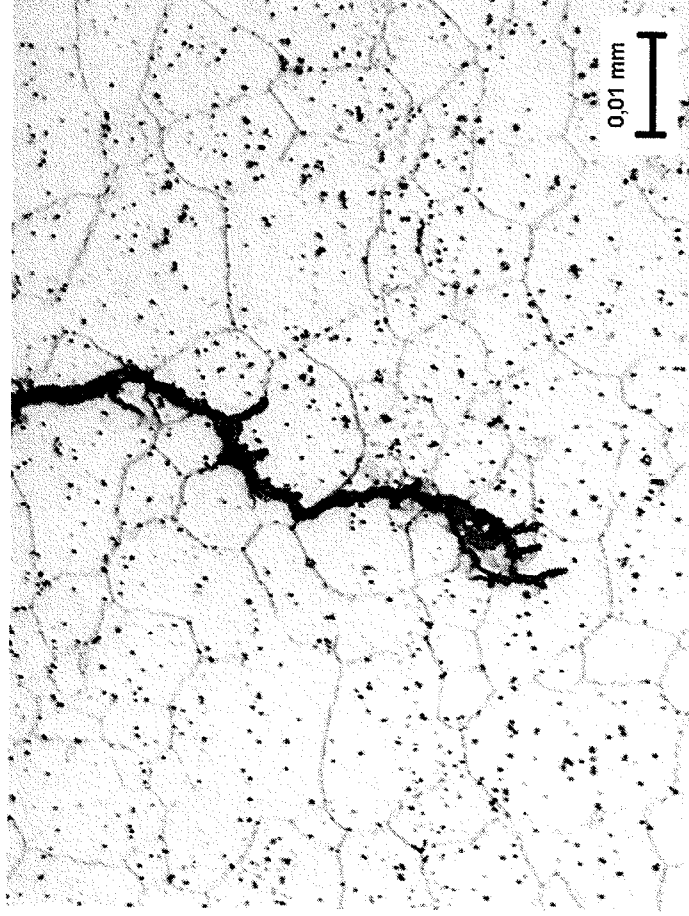
HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Laboratory of Engineering Materials

Pekka Saarinen, Researcher, M.Sc.

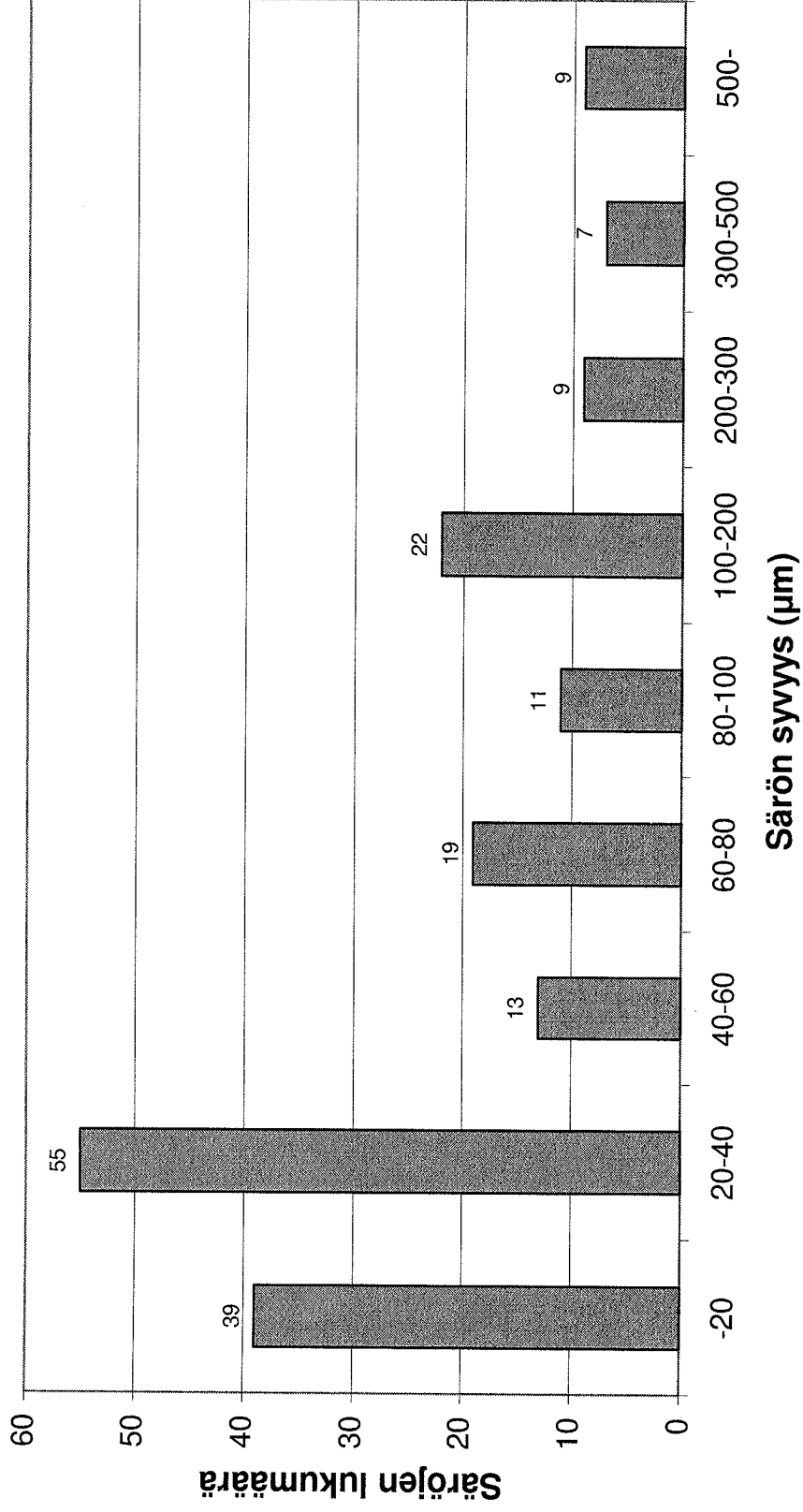
Sanicro 65/4L7

Termisen väsymisen koe: $\Delta T=300-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2000 sykliä





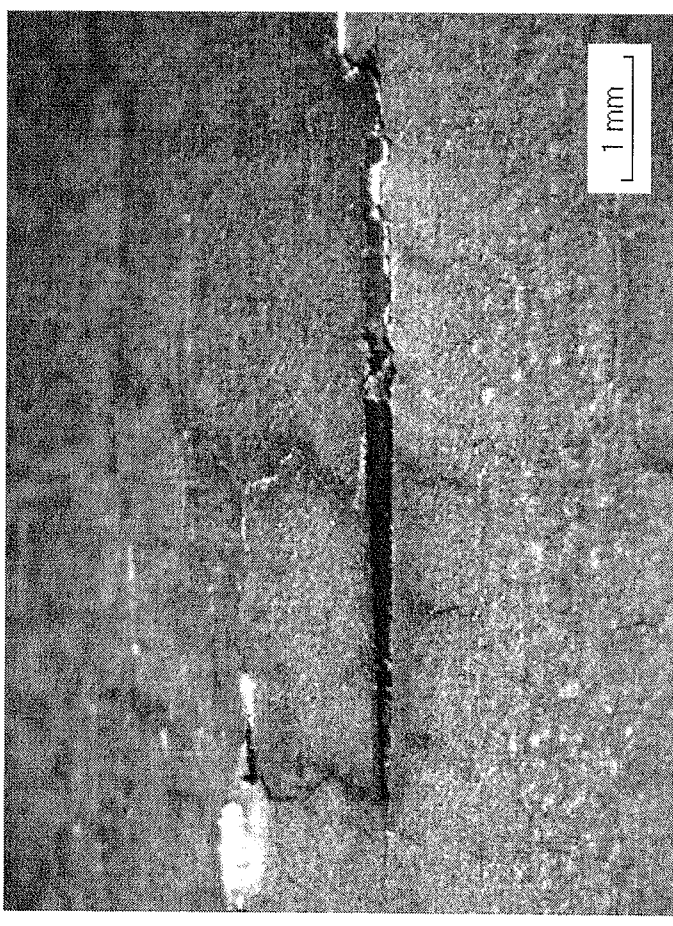
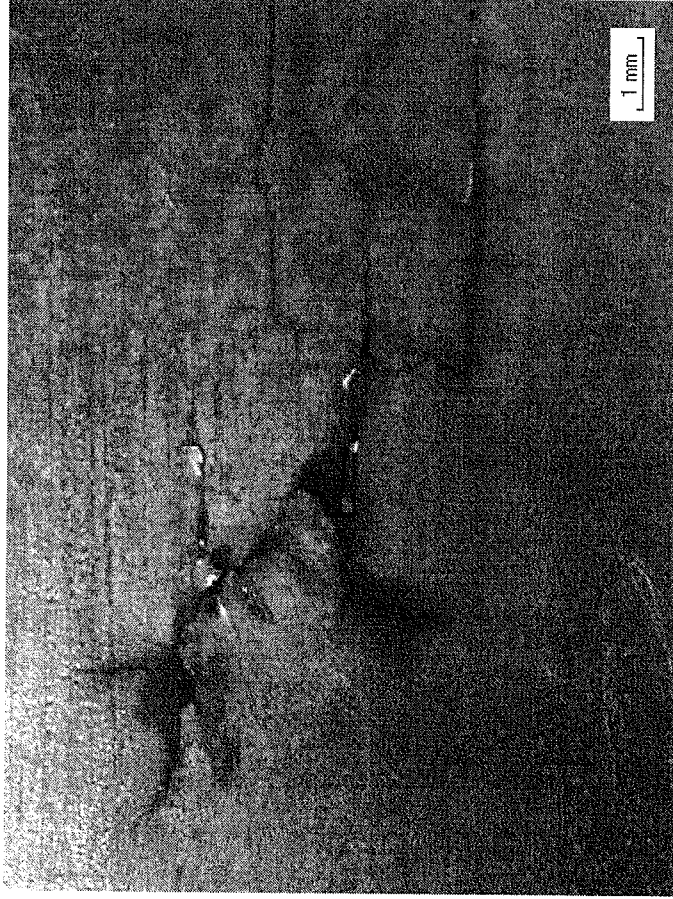
Särösyvyysjakauma San65-näytteessä (300-700 °C, 2000 sykliä)





Sanicro 65/4L7

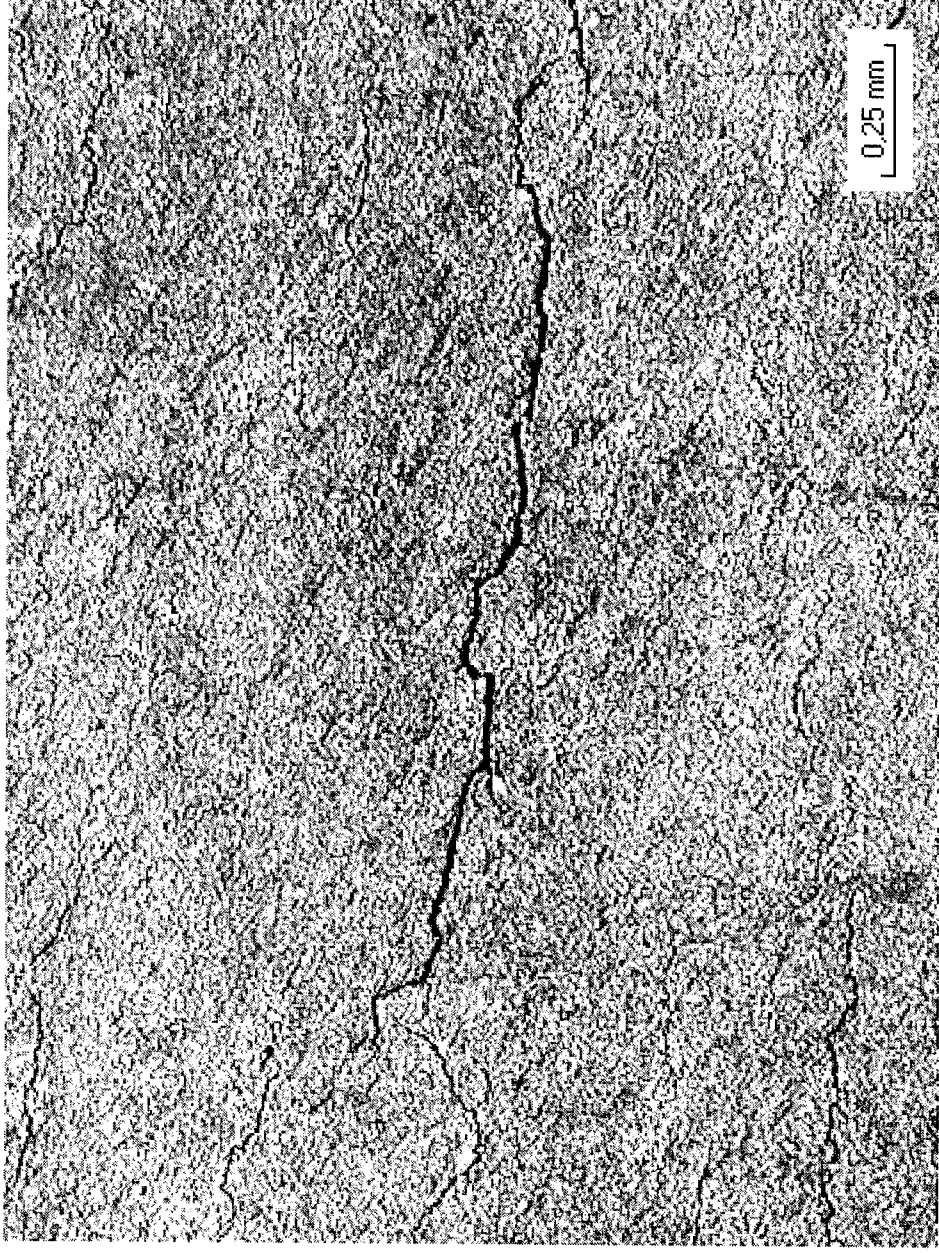
Termisen väsymisen koe: $\Delta T=300-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1200 sykliä





Sanicro 65/4L7

Termisen väsymisen koe: $\Delta T=300-500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 7500 sykliä



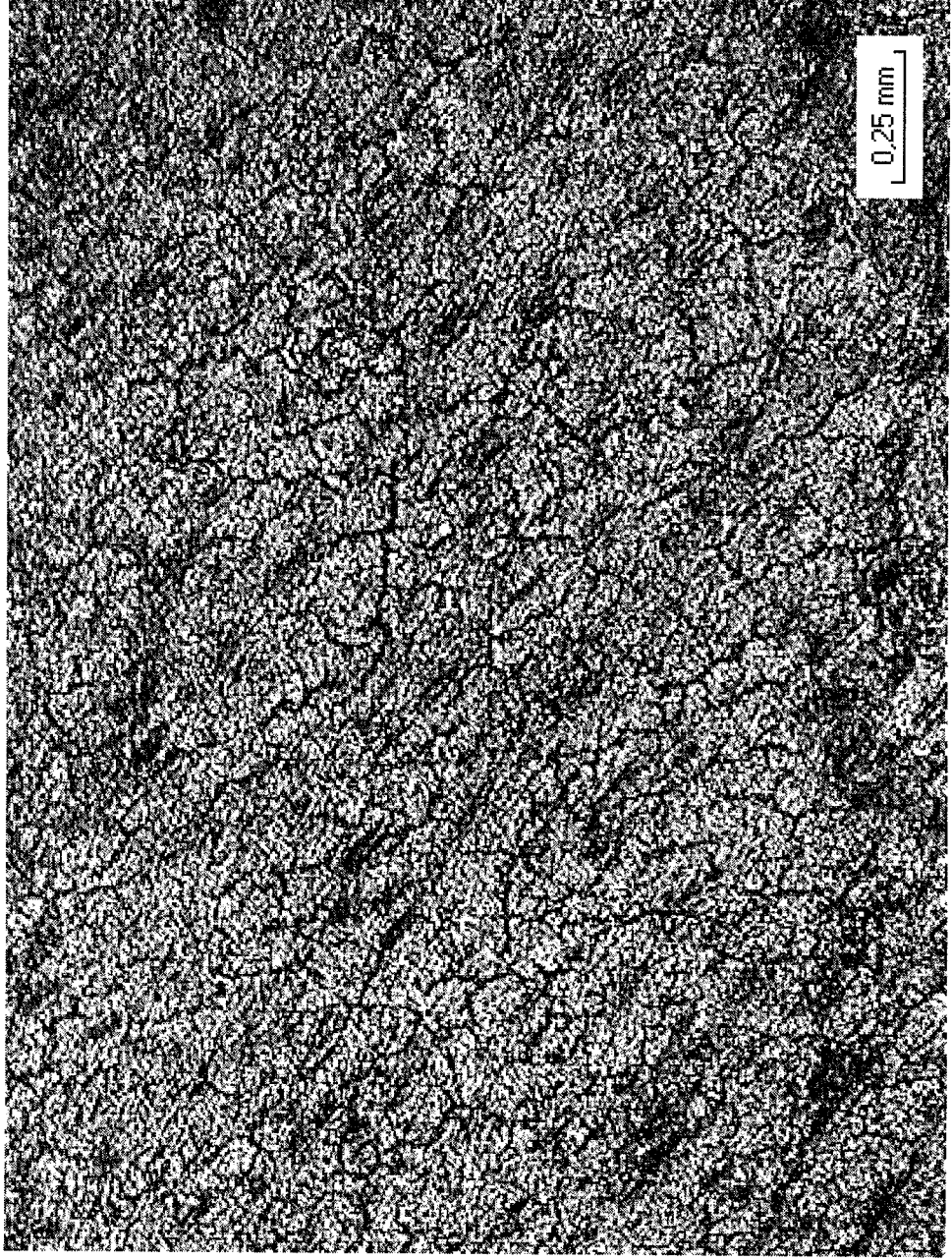


HELSINKI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY
Laboratory of Engineering Materials

Pekka Saarinen, Researcher, M.Sc.

Sanicro 63/4L7

Termisen väsymisen koe: $\Delta T=300-500\text{ }^{\circ}\text{C}$, 7500 sykliä





Yhteenvedo **Sanicro 65** ja **Sanicro 63** compound-putkille tehdyistä termisen väsymisen kokeista.

Sanicro 63 osoittautui kestävämmäksi kuin **Sanicro 65** kaikissa nyt tehdyissä termisen väsymisen kokeissa.

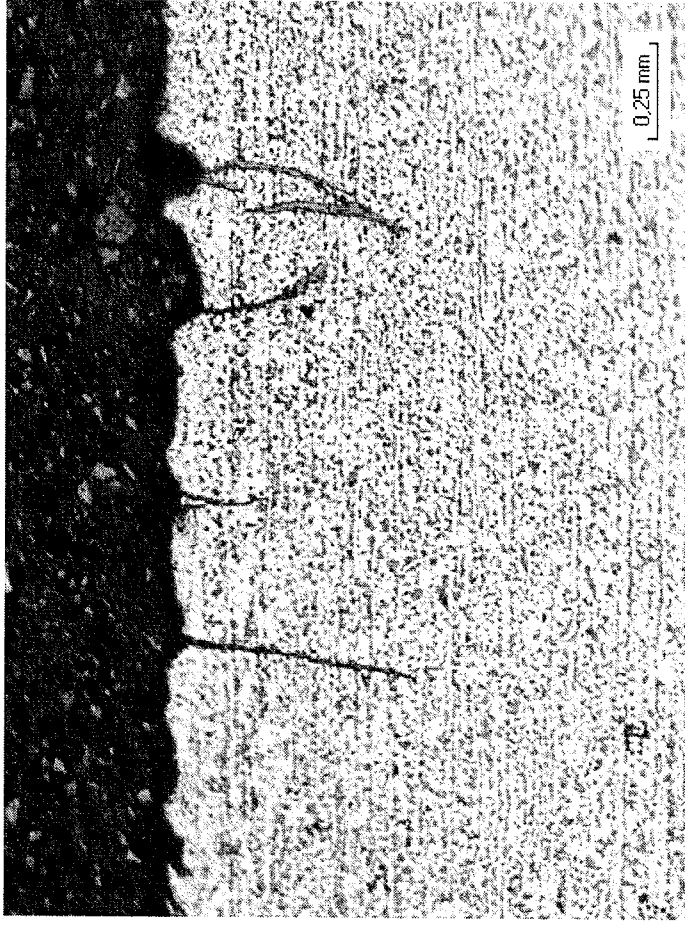
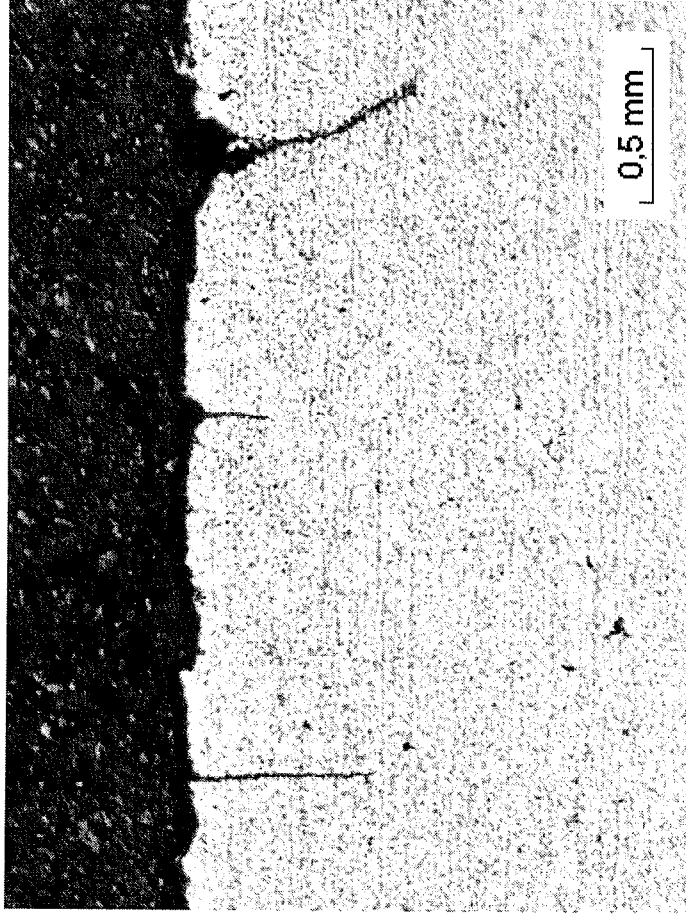
Sanicro 65:n pinnoite vaurioitui paikallisesti hyvin voimakkaasti kun väsytystä ($\Delta T=300-700\text{ }^{\circ}\text{C}$) jatkettiin tarpeeksi pitkään.

Sanicro 63:n pinnoitteeseen muodostui vain hyvin pieniä säröjä.



Hiiliteräs St45,8III

Termisen väsymisen koe: $\Delta T=300-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2000 sykliä





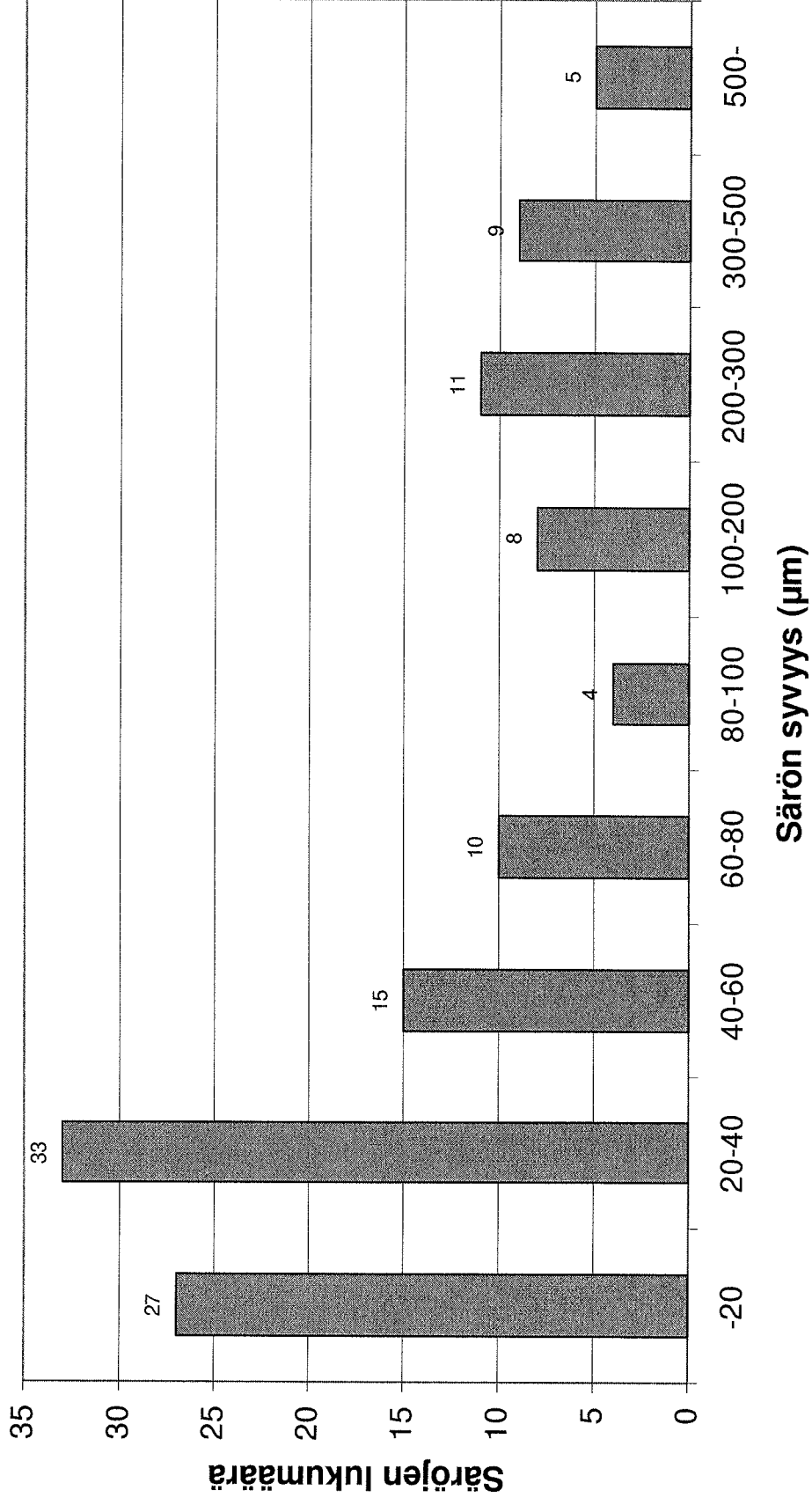
Hiiliteräs St45,8III

Termisen väsymisen koe: $\Delta T=300-700\text{ }^{\circ}\text{C}$, 2000 sykliä





Särösyvyysjakauma St45,8-näytteessä (300-700 °C, 2000 sykliä)





Oak Ridge National -laboratorion viimeisimpiä tutkimustuloksia (Atlanta 1.9.-99):

Mallinnuksella on selvitetty lämpötilapiikit, joilla aksiaalinen jännitys putken kruunussa muuttuu vetojännitykseksi kun palataan käyttölämpötilaan (300 °C):

AISI 304L	350 °C
Alloy 825	430 °C
Alloy 625	470 °C

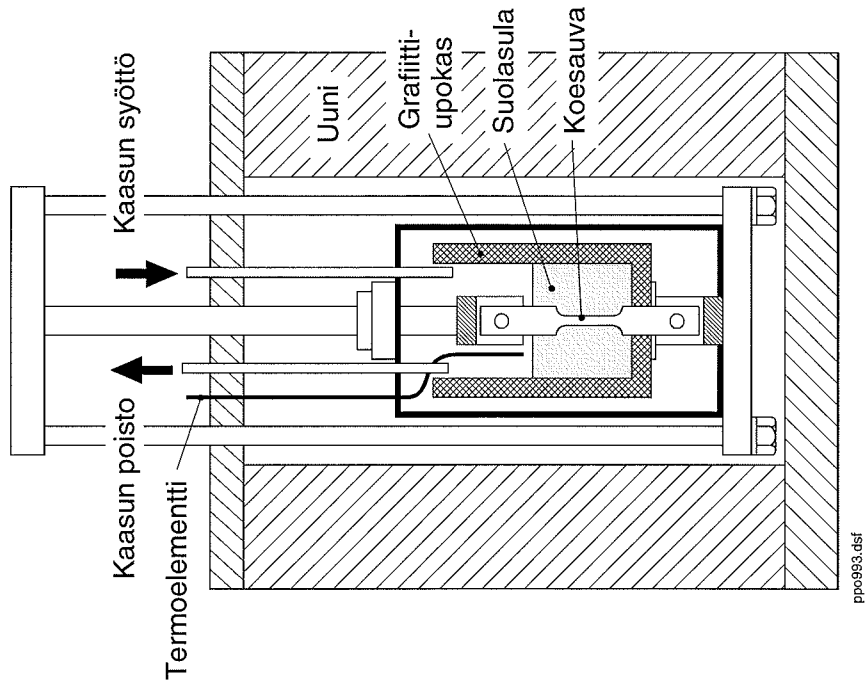
Alloy 625 ja 825 -tyyppiset pinnoitteet ovat osoittautuneet paljon kestävämmiksi säröilyä vastaan kuin 300-sarjan ruostumattomat teräkset.

JÄNNITYSKORROOSIO KATTILAN KÄYTÖN AIKANA (=suolasulien aiheuttama jännityskorroosio):

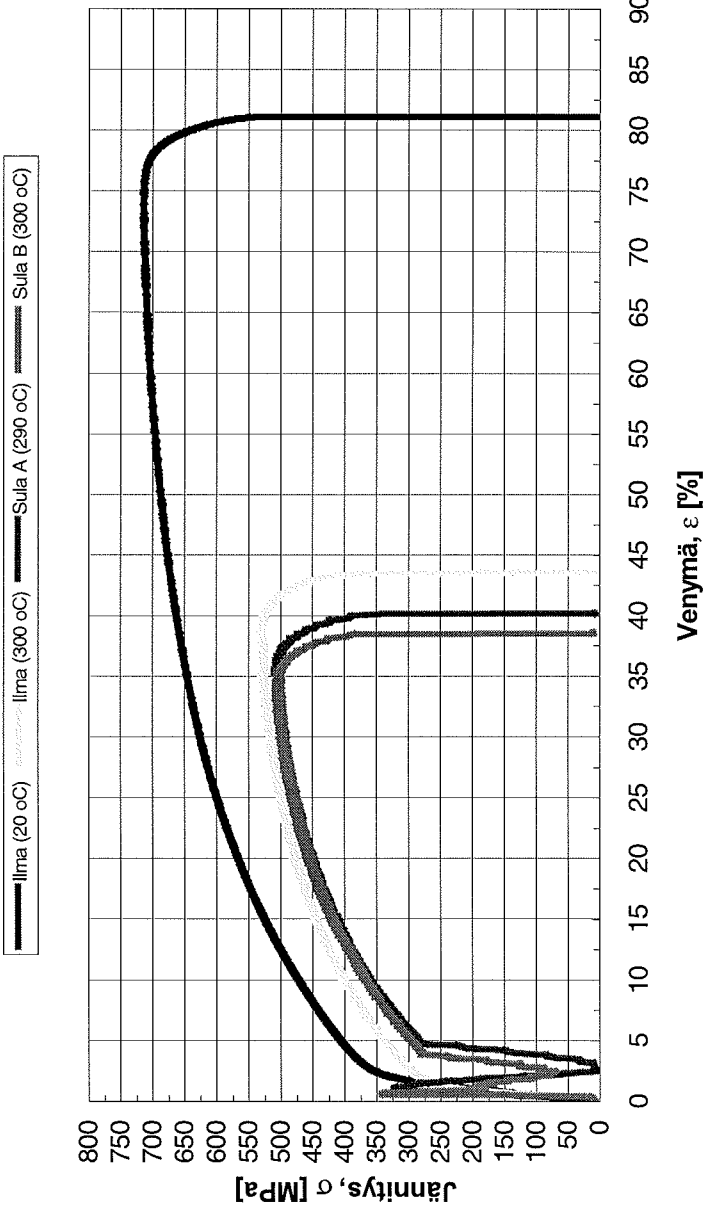
- Millä edellytyksillä suolasulat voivat aiheuttaa jännityskorroosiota perinteisiin tai uusiin soodakattilamateriaaleihin käyttölämpötiloissa.
 - Rikki (S), Kalium (K) ja kloridi (Cl) rikkaat sulat,
 - Matalat sulamispisteet, $T \leq 360^{\circ}\text{C}$ (Mäkipää ym. 1996 ja Mäkipää & Backman 1998).
 - Compound pohjaputkien pintaan ja eviin syntyy vetojännitystila, jos
 - Tapahtuu paikallista ylikuumentumista,
 - Suuruus on riippuvainen ΔT :stä ja
 - Materiaalien lämpölaajenemiskertoimien eroista,
 - $\Delta T = 150^{\circ}\text{C}$ on riittävä aiheuttamaan 304L teräksen pintaan pysyvän vetojännitystilan (Taljat ym. 1997)

JÄNNITYSKORROOSIOKKEET SUOLASULISSA

- Hidasvetonopeuskokeet (SSRT),
- Argon huuhtelu,
- $T = 280...350\text{ °C}$,
- Levysauvat,
- Instrumentoidut kokeet,
 - Johtokyky,
 - Korroosiopotentiaali.

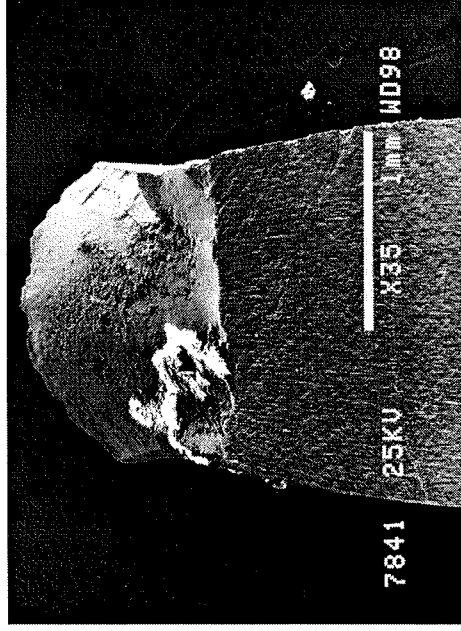


SOMA - SSRT
[AISI 304L, $2 \times 10^{-6} 1/s$]

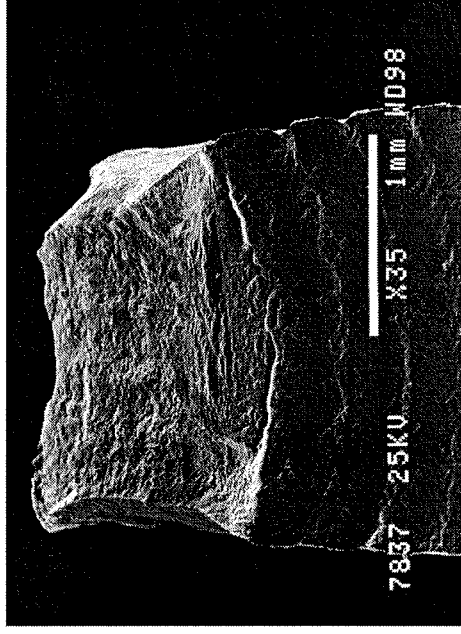


JÄNNITYSKORROOSIO KATTILAN KÄYTÖN AIKANA (=suolasulien aiheuttama jännityskorroosio)

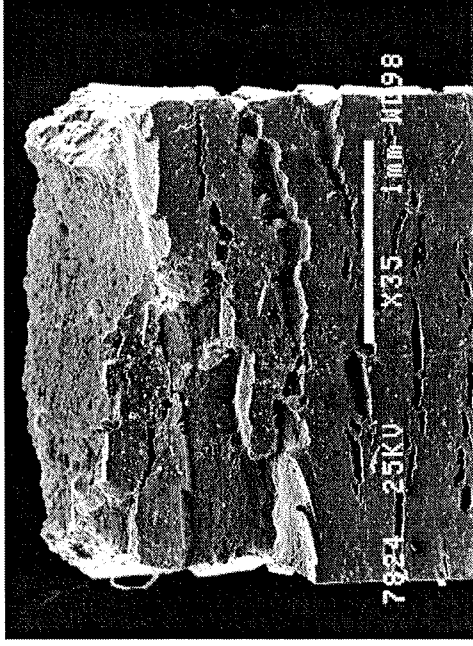
- Kokeet on aloitettu rikki (S), kalium (K) ja kloridi(Cl) rikkaissa sulissa.
- Koostumus on valittu särösakkojen analyysien perusteella ja aiempien projektien tulosten perusteella (Klarin & Mäkipää 1996 ja Mäkipää & Backman 1998).
 - Sekä ilman karbonaattia (Sula A) että karbonaatin kanssa (Sula B),
 - Lämpötila 280...300 °C.
- Kokeet on aloitettu 304L tyypisellä ruostumattomalla teräksellä,
 - Seuraavana on vuorossa IN 825.



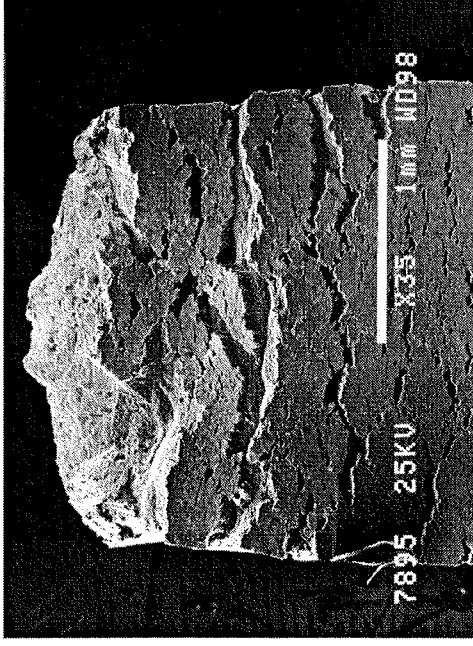
304L SSRT: Ilma 25 °C



304L SSRT: Ilma 300 °C



304L SSRT: Sula A 300 °C



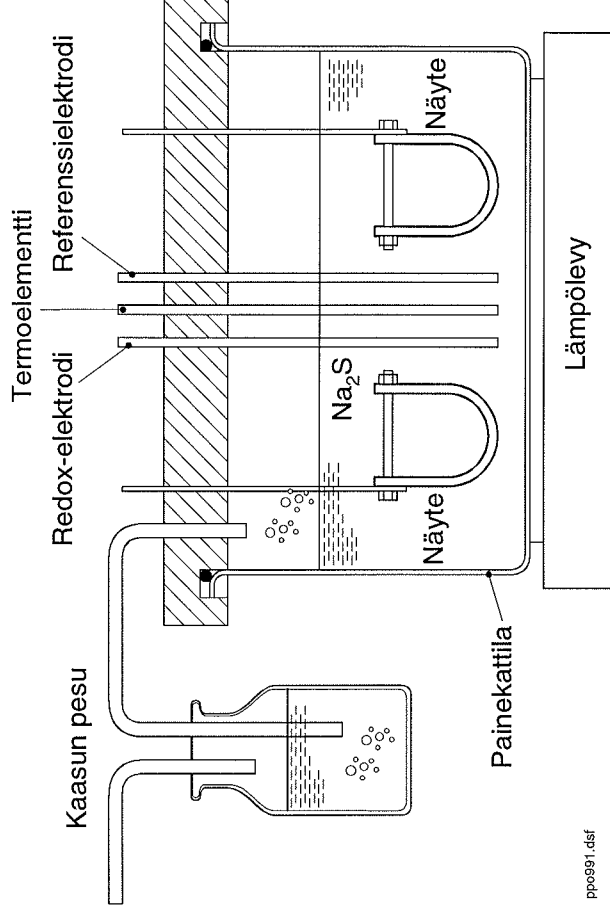
304L SSRT: Sula B 300 °C

JÄNNITYSKORROOSIO KATTILAN ALAS- JA YLÖSAJON AIKANA:

- Millä edellytyksillä jännityskorroosiota voi esiintyä soodakattilan alas- ja ylösajon aikana:
 - Hydratoitunut Na_2S .
 - Muut ympäristöt?
- Uusien ja perinteisten soodakattilamateriaalien vertailu:
 - Jännityskorrosion kynnysjännitystasot.
 - Kriittinen lämpötila, murtumisaika / särönkasvunopeus.
- Akustisen emission käyttö särönkasvun monitoroinnissa.
- Voidaanko säröilyalttiuteen vaikuttaa esimerkiksi sähköisellä suojauksella?

JÄNNITYSKORROOSIO KATTILAN ALAS- JA YLÖSAJON AIKANA

- Staattiset kokeet,
 - U-sauvat ja C-renkaat.
- Sähkökemialliset mittaukset,
 - Koroosio- ja redoxotentiali, polarisaatiomittaukset.
- Akustinen emissio

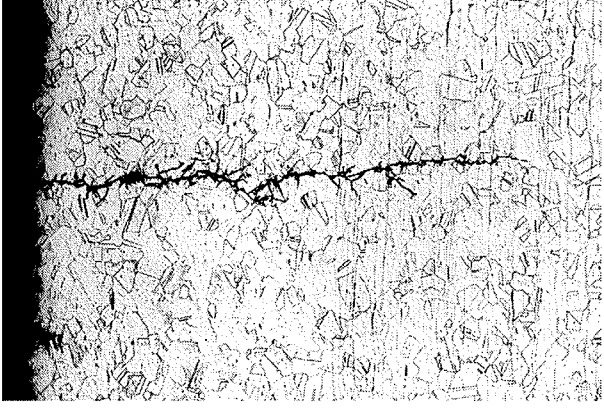
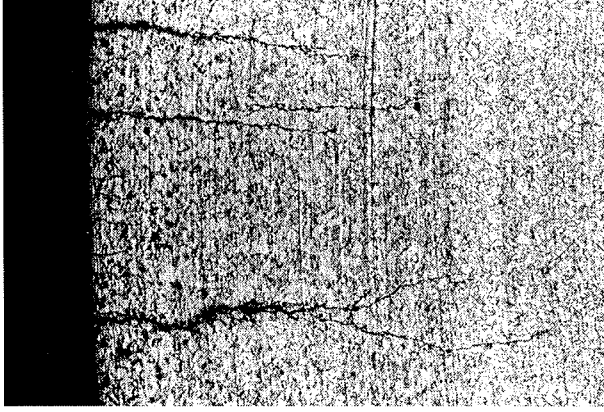
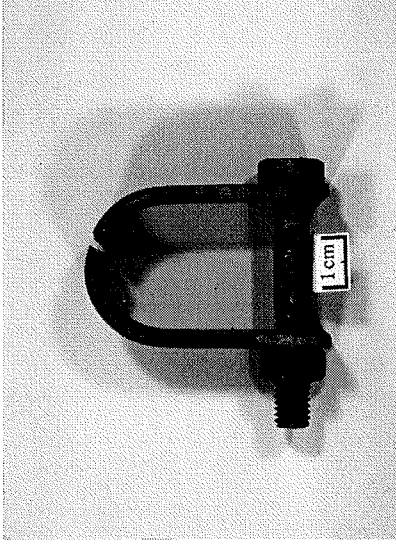


JÄNNITYSKORROOSIO KATTILAN ALAS- JA YLÖSAJON AIKANA:

Puhdas $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$:

- AISI 304L teräs murtui jännityskorroosiolla noin 20 tunnin kuluessa, lämpötilavälillä 150...200 °C.
 - Säröt rakeiden läpi eteneviä säröjä (TGSCC).
- Säröjä myös AISI 304L kompond putkesta valmistetussa koesauvoissa.
 - Säröt kasvaneet pinnoitteen läpi,
 - Eivät etene hiiliteräkseen,
 - Säröt rakeiden läpi eteneviä säröjä (TGSCC).
- Vastaavassa kokeessa hiiliteräs ei murru.

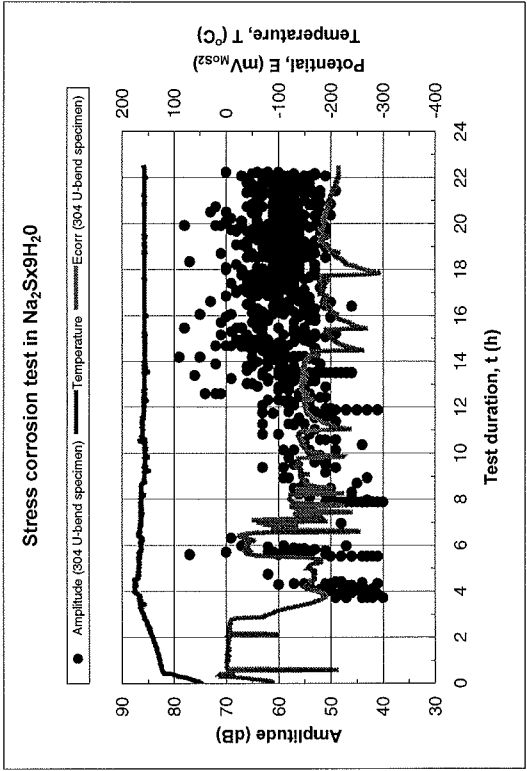
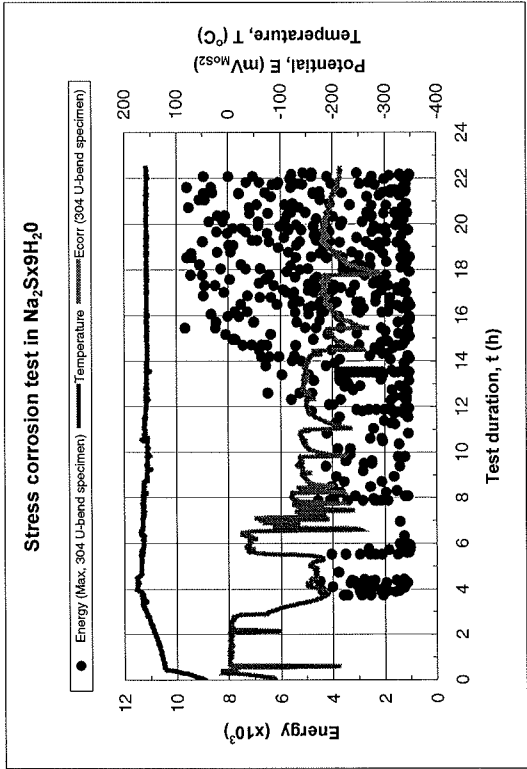
**Tyypillisiä jännityskoroosiosäröjä AISI 304 teräksessä kidevedellisessä
natriumsulfidissa tehdyn kokeen jälkeen [T = 170 °C, 20 h]**





JÄNNITYSKORROOSION MONITOROINTI

AISI 304L, Na₂S x 9H₂O



OAK RIDGE PROJEKTI / Paprican: Singbeil, D. ym. 1999

- Jännityskorroosiota tapahtuu erityyppisissä hydratoituneissa $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{S}$ -ympäristöissä (200 °C).
 - 5, 10, 20 p% Na_2S .
 - Särönkasvunopeudet 0,01...0,11 mm/h.
 - Jännityskorroosiota tapahtuu myös hydratoituneessa sulassa lämpötilavälillä 160...180 °C.
 - Lämpötilassa +300 °C seos on kuivaa eikä säröjä synny.
- Suosituksia:
 - 304L/SA210: Estä pesuveden pääsy kontaktiin kuuman keon ja pohjan kanssa.
 - Pesun voi tehdä nopeammin eli aloittaa korkeammassa lämpötiloissa jos pohjan materiaalina on Alloy 625 tai 825.

YHTEENVETO

- Alustava näyttö siitä, että rikastuman kaltaisessa ympäristössä voi käyttölämpötiloissa syntyä jännityskorroosiota.
- AISI 304 teräs säröilee sekä kattilankäyttöolosuhteita että alas- ja ylösajoa simuloivissa kokeissa.
- Eri materiaalien termisen väsymisen kestävyyksissä on eroja. Runsaasti seostetut materiaalit (Alloy 625 ja San63) ovat osoittautuneet kestävämmiksi kuin muut.

Soodakattiloiden räjähdysmekanismit

Timo Karjunen

Esitelmä Soodakattilapäivillä 13.10.1999

Esitelmä on lyhennelmä Suomen Soodakattilayhdistykselle tehdystä selvityksestä.

Soodakattilaräjähdykset 1990-luvulla

Soodakattiloissa tapahtuvien räjähdysten taajuus on vuosien saatossa laskenut, mutta räjähdyksiä ei ole saatu kokonaan eliminoituna. Pohjois-Amerikassa on BLRBAC:n tilastojen mukaan 1980- ja 90-luvuilla tapahtunut keskimäärin kolme havaittavia vahinkoja aiheuttanutta räjähdystä vuodessa (tulipesä- ja liuotinallasräjähdykset yhteen lukien) eli noin yksi räjähdys 100 käyttövuotta kohden.

Suomessa oli 1996 käytössä 23 kattilaa, joten mikäli taajuus on sama, tulisi Suomessa räjähdyksiä tapahtua noin joka neljäs vuosi. Viimeksi kuluneen kymmenen vuoden aikana tällaisia räjähdyksiä on tapahtunut 10.11.1992 Yhtyneet Paperitehtaat Oy:n Tervasaaren tehtaalla Valkeakoskella, 8.10.1995 Veitsiluoto Oy:n Kemin tehtaalla ja 11.10.1997 UPM-Kymmenen Kaukaan tehtaalla Lappeenrannassa. Ensimmäisessä tapauksessa oli kyseessä kaasuräjähdys kattilan tulipesässä, kun taas muut räjähdykset tapahtuivat liuottajassa. Näiden kokemusten perusteella räjähdyksiä tapahtuu Suomessa yhtä taajaan kuin Pohjois-Amerikassa, olkoonkin että hyvin voimakkaita räjähdyksiä, jotka olisivat aiheuttaneet henkilövahinkoja tai usean kuukauden mittaisen seisokin, ei Suomessa ole tapahtunut viimeisen 30 vuoden aikana.

Kattilavuodon seurauksena on tulipesäräjähdyksiä tapahtunut viimeisen kymmenen vuoden aikana Tervasaaren ohella Yhdysvalloissa Romessa, Ruotsissa Östrandissa ja Vallvikissa sekä Venäjällä Svetogorskissa. Seuraavassa esitetään nämä tapaukset lyhyesti.

Tervasaassa häiriö alkoi, kun valvomossa havaittiin hälytys lieriön pinnan alarajasta klo 22.45. Samalla syöttövesivirtaus nousi 200 t/h (piirturin näytön yli). Vesipinta laski edelleen lukitusrajaan, jolloin kuivakiehuntasuoja sammutti kattilan. Polttoilmapuhaltimet pysähtyivät (3 kpl primääri, sekundääri + kuormituspolttinten puhallin) ja öljy- ja kaasupolttimet sammutettiin. Polttoliipeäpumppu pysäytettiin käsin. Liipeäruiskut otettiin pois ja liipeäkierto laitettiin pesulle. Päähöyryventtiilit suljettiin kattilapaineen ollessa 40 bar, jonka jälkeen lieriön pinta tuli normaalikorkeuteen. Tämän jälkeen pysäytettiin syöttövesipumppu. Vuotokohta paikallistettiin höyrystinosaan tuhkasuppilossa havaitun veden perusteella. Tulipesässä ei havaittu vettä. Vedon aikaansaamiseksi savukaasupuhaltimien alipainetta suurennettiin 0:sta 20 mbariin ja primääri-ilmasuuttimien tarkistuslaseista poistettiin joka toinen. Toimenpiteistä huolimatta klo 24.05 tapahtui tulipesäräjähdys, jonka seurauksena tulipesän kaikki neljä nurkkaa avautuivat kulumistaan useiden metrien matkalta. Sidepalkit avautuivat myös nurkistaan kulmien murtotappien katketessa. Koko tapahtuman alkuun panijaksi osoittautui höyrystinosan putken hitsausaumaan tullut vuoto, jonka aiheuttama vesisuihku kulutti viereisen putken niin ohueksi, että se lopulta repeytyi. Repeytynyt aukko oli n. 10 x 25 mm. Palavia kaasuja ei saatu tuuletettua pois tulipesästä, koska kuivakiehuntasuojan toiminta esti kattilan ilmapuhaltimien käytön kattilan tuulettamiseksi. Räjähdysten aiheuttama seisokki oli 7 vrk.

Romessa räjähdys tapahtui Tampellan vuonna 1988 toimittamassa kattilassa. Kattilaa oltiin ajamassa ylös, kun primääritulistimesta kuultiin melua, jonka jälkeen mustalipeän ruiskutus lopetettiin. Lieriön pinta pysytteli kuitenkin alhaalla huolimatta epätavallisen suuresta syöttövesivirtauksesta. Useita henkilöitä meni katsomaan sekundääri-ilmatasolle, mikä tilanne on kattilassa. Vettä nähtiin satavan tulipesän pohjalle ja tulipesästä kuultiin jyryää. Pian tähän jälkeen suoritettiin pikapysäytys. Jyrynä toistui noin 5 min pikapysäytyksen jälkeen. Kun kattilaa tarkastettiin 16 h myöhemmin, havaittiin sekä sekundääritulistinputken että verhoputken peräseinän puolelta läheltä kiehutuspintaa katkenneen. Vuotojen synnyn ajankohtaa tai järjestystä ei voitu tarkasti määrittää, mutta tulistinvaurioiden uskotaan syntyneen, kun mustalipeän ruiskutusta lisättiin nopeaan tahtiin ylösajon aikana. Räjähdysten seurauksena yksi kattilan kulmista pullistui n. 20 cm rikkoen tukikehän pidikkeet. Korjausseinäkin pituus oli 6 vrk.

Östrandissa häiriö alkoi sähkökatkolla, joka aiheutti kattilan alasajon. Verkkoyhteyden palaututtua muutama minuutti myöhemmin myös sähköt tehtaalla saatiin käyttöön, mutta paineilmajärjestelmään ei saatu riittävää painetta. Turbosyöttövesipumppu kuitenkin pyöri jatkuvasti. Päähöyryventtiili jäi puolittain auki, kuten se oli sähkökatkon alkaessa. Noin tunti häiriön alun jälkeen kattilasta kuultiin melua. Noin 15 min myöhemmin tapahtui räjähdys. Kattilahuoneessa olleen käyttömiehen mukaan räjähdys kuului kattilan yläosasta. Myöhemmin havaittiin yhden primääritulistimen putken katkenneen, mutta tiedossa ei ole, tapahtuiko katkeaminen ennen vai jälkeen räjähdysten. Häiriön uskotaan kuitenkin edenneen niin, että lieriön täyttymisen seurauksena syöttövettä virtasi tulistimiin, jossa kylmähokki sai aikaan putken katkeamisen hitsauksestaan. Turbopumpun jatkuvan käytön takia vuodosta saattoi vettä päästä tulipesään jopa 100 m³. Räjähdysten aiheuttamien vaurioiden korjaaminen vaati 23 vrk pituisen seisokin.

Vallvikissa räjähdys aiheutui yli 50 cm pituisesta repeämästä tulipesän vasemmalla seinällä olleessa putkessa. Vuodon seurauksena tulipesän paine kohosi, jolloin suojausjärjestelmä sulki kaikki ilmapuhaltimet 30 s putkihalkeaman jälkeen, katkaisi polttoaineen syötön ja sulki primääri- ja sekundääri-ilmapellit. Savukaasupuhallin pysyi käynnissä. Noin 40 s suojausjärjestelmän laukaisusta lieriön vesipinnan lasku aktivoi pikapysäytyksen. Noin 15 min putkihalkeaman jälkeen kattilahuoneessa ollut käyttömies kuuli tulipesän yläosasta räjähdysten, ja muutama sekunti myöhemmin tapahtui hyvin voimakas räjähdys tulipesän pohjalla. Luultavasti ensimmäinen räjähdys oli kaasuräjähdys, joka sai aikaan kattilan pohjalla olleen veden ja sulan nopean sekoittumisen ja höyryräjähdysten. Räjähdys aiheutti laajoja vaurioita tulipesässä. Kattilahuoneessa syttyi voimakas tulipalo, joka aiheutti vakavaa tuhoa sähkö- ja instrumenttikaapeleille. Räjähdysten seurauksena uusittiin tulipesä, sekundääritulistin, verho ja huomattava osa sähkö- ja instrumenttikaapeleista. Räjähdys aiheutti 4 kk seisokin.

Svetogorskissa häiriö alkoi vuodolla keittoputkistossa n. 20 cm alalieriön yläpuolella. Lieriön pinnan lasku laukaisi kuivakeittosuojan. Vuodon löytämiseksi pyrittiin lieriössä pitämään pintaa syöttövettä pumppaamalla. Noin 15 min myöhemmin vuoto paikallistettiin keittoputkistoon ja pumppu pysäytettiin. Noin 40 min kuluttua tästä tapahtui voimakas räjähdys, jonka syynä pidetään vesivuotoa tulipesään nokan ja sivuseinän viereisestä aukosta. Räjähdys aiheutti 4 kk seisokin.

Erikoista useimmissa em. tapauksissa on, että paikalla olleiden mukaan nopean, äkillisen paukahduksen sijasta räjähdys kuultiin jyrynenä, joka Östrandissa ja Vallvikissa voitiin myös paikallistaa kattilan yläosaan. Havaintojen perusteella räjähdysten syynä on voinut

olla palavien kaasujen kerääntyminen tulipesään vesivuodon aikaan, kuten Tervasaassa oletetaan tapahtuneen. Kuitenkin sekä käyttöhenkilökunnan että kattilan automatiikan toiminta kattilavuodoissa on suunniteltu olettaen, että räjähdysvaaran aiheuttaa nimenomaan tulipesän pohjalle vuotava vesi.

Räjähdysmekanismi

Höyryräjähdys

Vesivuotojen aikana tapahtuvien räjähdysten syynä pidetään usein höyryräjähdystä, jossa sulan joukkoon päässyt vesi höyrystyy hyvin äkillisesti. Höyryräjähdysten ajatellaan jakautuvan neljään vaiheeseen: sekoittumiseen, laukaisuun, räjähdysten etenemiseen ja seoksen laajentumiseen. Veden ja sulan kohdatessa vesi alkaa höyrystyä muodostaen höyrykalvon nesteiden rajapinnalle. Höyrykalvo ei ole tasapaksu, vaan sen paksuus vaihtelee ajallisesti ja paikallisesti, ja vaihtelun kasvaessa riittävästi pääsevät sula ja vesi suoraan kosketuksiin. Tämän seurauksena lämmönsiirto nopeutuu äkillisesti, jolloin syntyvä paineisku hajottaa höyrykalvon laajemmaltikin. Höyrykalvon hajoaminen voi tapahtua spontaanisti tai se voidaan saada aikaan ulkoisella painepulsilla, joka synnytetään esim. pienellä räjähdyspanoksella. Panoksen sanotaan tällöin laukaisevan räjähdysten. Laukaisun seurauksena syntyy itseään vahvistava paineaalto, joka etenee nopeasti seoksen läpi hajottaen höyrykalvon sulan ja veden väliltä laajalla alueella. Vesi höyrystyy siten liki samanaikaisesti suuressa tilavuudessa, joka paineistuu höyryn paisumisen takia.

Räjähdyskseen liittyviä vaaratekijöitä ovat etenemisvaiheeseen liittyvä paineaalto, aaltoa seuraava staattinen paineistuminen ja paisuvan höyryn liikkeelle sysäämät nestemassat.

Räjähdysten voimakkuutta ja niihin osallistuvien sula- ja vesimassojen suuruutta on arvioitu sekä pienessä mittakaavassa tehtyjen kokeiden tulosten että todellisten räjähdysten aiheuttamien vahinkojen perusteella.

Vuonna 1975 käynnistettiin Ruotsissa tutkimusohjelma, jonka tavoitteena oli etsiä keinoja sulavesiräjähdysten hallintaan. Keskeisen osan ohjelmaa muodostivat kokeet, joissa pieni määrä vettä (10 – 100 g) saatettiin suolasulan (massa 10 – 30 kg) sisään. Koetulosten perusteella tutkimuksen tekijät esittivät, että soodakattilan, jonka mitat ovat 10 m x 10 m x 30 m, paineistamiseen kulmanaukeamisrajalle tai lähelle sitä tarvitaan räjähdys, johon osallistuu vähintään 80 – 135 kg vettä.

Tulipesän paineistamiseen kulmanaukeamisrajalle tarvittava vesimäärä voidaan arvioida myös laskennallisesti. Kun kattilan tilavuudeksi oletetaan 3000 m³ ja kulmanaukeamisrajaksi 6 kPa, niin räjähdyskseen tarvittavaksi vesimääräksi saadaan 75 kg. Todellisuudessa vettä tarvitaan tätä enemmän, koska osa vedestä höyrystyy tulipesässä rauhallisesti ja energiaa kuluu paineistumisen ohella myös rakenteiden muodonmuutoksiin.

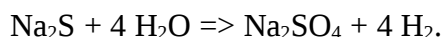
Käytännössä räjähdyskiin johtaneiden vesivuotojen suuruus on vaihdellut laajalla alueella. Kuten esim. Östrandin tapaus osoittaa, tulipesään voi vuotaa vettä suuria määriä pitkän aikaa ilman räjähdystä. Toisaalta räjähdyskiä on tapahtunut myös normaalin käytön aikana ilman ennakkovaroitusta. Tällainen tapaus on tiedossa mm. Yhdysvalloista, jossa räjähdysten syynä oli pieni vuoto (3 mm x 6 mm) tulipesän pohajssa. Vuoto ei ollut havaittavissa esim. syöttövesi- ja höyryvirtausmittauksista.

Kaasuräjähdyks

Kaasuräjähdyks tulipesässä on mahdollinen, mikäli keosta vapautuu vetyä ja muita palavia kaasuja niin paljon, että niiden pitoisuus tulipesässä ylittää palorajan. Normaalissa huoneen lämpötilassa on vedyn palamisen edellytyksenä, että seoksessa on vähintään 4 % vetyä. Paloraja laskee lämpötilan noustessa 0.5 – 1 %/100°C, joten kuumissa seoksissa palo voi käynnistyä jo muutaman prosentin vetypitoisuudessa. Syttymisen jälkeen palorintama etenee aluksi hitaasti (nopeus luokkaa 5 - 10 m/s), mutta erityisesti suurissa tilavuuksissa rintaman nopeus voi kasvaa vetypitoisuuden ollessa alhainenkin niin, että palopaine nousee yli tulipesän kulmanaukeamisrajan.

Palavien kaasujen lähteenä pidetään soodakattiloissa tavallisesti yksinomaan mustalipeää ja tukipolttoaineita, mutta erityisesti vesivuodon seurauksena palavia kaasuja voi syntyä myös muilla tavoin. Pienen mittakaavan kokeissa on mm. todettu, että suolasulan koostumuksen ollessa sopiva sula ja vesi reagoivat keskenään, jolloin reaktiotuotteena syntyy vetyä. Koetulosten perusteella ainakin puhtaan natriumin, Na₂S, Na₂SO₄:n ja hiilen reaktiot veden kanssa ovat mahdollisina vetylähteitä.

Vetypaloon tarvittavat vesi- ja sulamäärät voidaan arvioida karkeasti olettaen, että vetyä vapautuu yksinomaan reaktiossa



Jos oletetaan, että olosuhteet tulipesässä ovat täysin homogeeniset ja tulipesän lämpötila on 500°C ja tilavuus 8600 m³ (12 x 12 x 60), tarvitaan vetyä (paloraja n. 1.5 %) 130 m³ eli 2000 mol. Vettä tällaisen vetymäärän vapauttamiseen tarvitaan sama moolimäärä, massaltaan 36 kg. Natriumsulfidia reaktiossa kuluu puolestaan 500 mol eli 40 kg. Mikäli veden kanssa reagoi natriumsulfidin sijasta puhdas natrium, jota sulan joukossa on mittausten mukaan n. 1 %, edellyttää em. vetymäärän vapautuminen, että veden kanssa kosketuksiin pääsevän sulan massa on kokonaisuudessaan noin 4000 kg.

Vedyn palamisenergia on 120 MJ/kg, joten em. vetymäärän palaminen vapauttaisi energiaa tulipesään yhteensä 480 MJ. Vastaava energiamäärä vapautuu räjähdyksessä, jossa panoksena on 120 kg trotyyliä. Näin voimakkaan räjähdysten seuraukset olisivat katastrofaaliset. Käytännössä tällaisia räjähdyksiä ei onneksi ilmeisesti tapahdu, vaan olosuhteet tulipesässä ovat yleensä epähomogeeniset, jolloin palo rajoittuu osaan tulipesää.

Palavat kaasut, erityisesti vety, nousevat ilmaa kevyempinä helposti ylöspäin, joten kaasuräjähdyksien vaikutusten voidaan odottaa keskittyvän tulipesän yläosaan. Pohjan vauriot jäävät puolestaan tavallisesti vähäisiksi, koska pohjan lähellä ei ole palamisilmaa palon tarvitsemaa määrää. Analysoitaessa tapahtuneita räjähdyksiä on vaurioiden jakauma ollut huomattavan usein edellä kuvatun kaltainen. Esim. Pohjois-Amerikassa tehdyssä selvityksessä, jossa käytiin läpi 18 räjähdystä, 60 % tapauksista pohjan rakenteellisten vahinkojen osuudeksi arvioitiin vain 0 - 6 % kokonaisvahingoista.

Tulokset viittaavat siihen, että tapahtuneista räjähdyksistä huomattava osa on ollut kaasuräjähdyksiä, vaikka ne kattilavuodon takia on yleensä luokiteltu höyryräjähdysiksi.

Vesivuotojen tunnistus ja paikantaminen

Tulipesäräjähdyksen vaara on suurin silloin, kun kattilassa on vuoto, josta purkautuu joko vettä suoraan tulipesään tai höyryä, joka estää palokaasujen poistumisen tulipesästä palamisen ollessa keskeytynyt. Operaattoreiden kannalta tilanteen tekee ongelmalliseksi se, että nykyisellään ei kattiloissa ole käytettävissä mittauksia, joiden avulla vuodon koko ja paikka voitaisiin varmuudella määrittää valvomosta käsin. Tämän vuoksi joko suojaustoimenpiteet, kuten pikapysäytys ja pikatyhjennys, joudutaan aloittamaan tietämättä varmasti, pääseekö vuodon seurauksena vettä tulipesään, tai vuodon paikka joudutaan varmentamaan kattilahuoneesta käsin.

Käytännössä on havaittu (Tervasaari, Rome, Östrand, Vallvik, Svetogorsk), että isossakin vuodossa käyttöhenkilökunta pyrkii varmistamaan vuodon paikan kattilan ollessa edelleen paineistettuna ennen suojaustoimenpiteiden käynnistämistä tai pian niiden automaattisen käynnistymisen jälkeen. Tähän ohjaa myös nykyinen suomalainen ohjeistus, jonka mukaan esim. pikatyhjennyksen suorittaminen edellyttää, että todetaan vuoto kattilan osassa, josta vettä pääsee tulipesään tai on perusteltuja syitä epäillä sellaisen vuodon olemassaoloa (KLTK:n suojeluohje G7). Käytännössä ohjeen vaatimusten täyttäminen edellyttää usein oleskelua kattilahuoneessa vuodon aikana.

Tapahtuneissa räjähdyksissä on välttytty vakavilta henkilövahingoilta lähinnä hyvän onnen ansiosta. Esim. Vallvikissa käyttömies oli kattilahuoneessa räjähdysketkellä, mutta lensi räjähdysten voimasta onneksen suoraan ovelle, josta pääsi pois kattilahuoneesta.

Vastaavien läheltä piti-tilanteilta välttämiseksi jatkossa on käytettävissä ainakin seuraavat keinot:

- otetaan käyttöön esim. massa- tai kemikaalitaseen, vuodon aiheuttaman äänen tai tuhkan kosteuden seurantaan perustuvia järjestelmiä, joilla vuodot voidaan tunnistaa ja paikantaa valvomosta käsin
- otetaan käyttöön palavien kaasujen mittaus savukaasuista, jonka avulla voidaan havaita palavien kaasujen kerääntyminen tulipesään kattilavuodon aikana
- vuodoista ja niihin varautumisesta laaditaan koulutusmateriaalia ja kattilakohtaiset häiriöohjeet, joissa mm.
 - määritetään tilanteet, joissa pikapysäytys ja -tyhjennys käynnistetään ilman, että vuodon sijainti varmennetaan kattilahuoneesta
 - huomioidaan kaasuräjähdyksen vaara kattilavuotojen aikana

Vuodon valvontaa tehostavilla toimenpiteillä voidaan mahdollisesti helpottaa erityisesti pienien pohjavuotojen tunnistusta, joihin liittyy huomattava tulipesäräjähdyksriski. Pienet vuodot muissa osissa kattilaa eivät sinänsä ole merkittävä haitta kattilan käytölle, mutta saattavat aiheuttaa kulumista muissa putkissa, jolloin äkillisen putkimurtuman vaara kasvaa (vrt. Tervasaaren tapaus).

Tuhkan kosteuden seurannan etuna on, että se voisi mahdollistaa pikapysäytyksestä päättämisen yksinomaan valvomomittauksien perusteella, kun tuhkan kosteuden perusteella voidaan ensin varmistaa, että vuoto ei ole ekonomaisissa.

Automaattiset suojaukset ja pikapysäytys

Soodakattilat ovat varustettu automaattisella suojausjärjestelmällä, jonka tehtävä on mm. ajaa kattila turvallisesti alas kattilavuodon sattuessa. Tavallisesti automaattinen suojaus

käynnistyy kattilasuojan menetyksestä, joka seuraa joko lieriön pinnan laskusta tai tulipesän paineistumisesta. KLT:n ohjeen edellyttämät suojaustoimenpiteet ovat öljyn ja kaasun polton lopetus, polttoliipeäpumppujen pysäytys, polttoliipeän säätöventtiilien sulkeutuminen ja tuuletuksen esto. Vaikka ohjeessa ei mainita erityisesti paloilmän säätöä, on joillakin kattiloilla lisätty seuraustoimintoihin primääri-, sekundääri- ja tertiääri-ilmapuhaltimien ja primääri- ja sekundääri-ilmapeltien ohjaus. Nämä seuraustoiminnot käynnistyvät tavallisesti yksinomaan lieriön pinnan alittaessa suojausrajan, jonka vuoksi ko. suojausketjua kutsutaan kuivakeittosuojaksi. Tapa, jolla puhaltimia ja peltejä ohjataan, vaihtelee kattiloiden välillä huomattavasti.

Yleensä vakaviin käyttöhäiriöihin suunnitellut suojaustoiminnot varmennetaan niin, että toiminnot käynnistyvät tarvetilanteessa automaattisesti ja, mikäli automaattinen suojaus ei jostain syystä toimi, voi operaattori laukaista suojauksen myös manuaalisesti. Soodakattiloissa ei tätä yleistä periaatetta ole aina noudatettu, vaan osa vesivuodoissa tarvittavista suojaustoiminnoista käynnistyy vain jos operaattori tekee pikapysäytyksen. Tällaisia manuaalisesti käynnistettäviä toimenpiteitä ovat (kattilasta riippuen) mm.

- nuohouksen pysäyttäminen
- tuhka- ja suolakuljettimien pysäyttäminen
- sähkösuotimien suurjännitteen poiskytkentä
- syöttöveden säätö- ja sulkuventtiilien sulkeminen
- syöttövesipumppujen pysäyttäminen
- paloilmapuhaltimien ja -peltien ohjaus.

Em. toimenpiteiden käynnistyminen yksinomaan operaattorin toimesta voi käytännössä johtaa siihen, että toimenpiteet käynnistyvät viiveellä tai ne jäävät kokonaan tekemättä. Tähän viittaa myös kokemukset tapahtuneista räjähdyksistä. Aikaisemmin esitellyistä räjähdyksistä ilmeisesti ainoastaan Romessa tehtiin operaattorin toimesta pikapysäytys, ja sielläkin vasta ensimmäisen räjähdysen jälkeen.

Suojaustoimintojen käynnistymisen varmentamiseksi voidaan jatkossa harkita em. toimenpiteiden liittämistä osaksi kattila- tai kuivakeittosuojaa. Todennäköisesti paras ratkaisu olisi koota erillinen vesivuotosuoja, jonka laukaisuehdot ja seuraustoiminnot ovat suunniteltu erityisesti kattilavuotojen varalle. Laukaisuehtoihin voitaisiin harkita sisällytettävien ehtojen mm. kattilan paineesta, höyryvirtauksesta ja syöttövesi- ja höyryvirtauksen erosta, joiden avulla varmistetaan viiveetön alasajo esimerkiksi tulistinvuodoissa, joissa lieriön pinta ei laske. Seuraustoimintoina puolestaan voitaisiin harkita samoja kuin pikapysäytyksessä. Erityisesti kaasuräjähdysten ehkäisemiseksi tulisi automaattisiin suojaustoimintoihin lisätä paloilmapuhaltimien ja -peltien ohjaus niin, että palokaasujen kertyminen tulipesään kattilavuodon aikana on luotettavasti estetty. Samalla voidaan harkita savukaasupuhaltimien ohjauksen sisällyttämistä suojaustoimintoihin ja operaattorihjeisiin.

Yhteenveto

Soodakattiloissa tapahtuu vahinkoja aiheuttavia räjähdyksiä (tulipesä- ja liuotinallasräjähdykset ml.) noin kerran 100 käyttövuodessa. Viimeaikaiset käyttökokemukset viittaavat siihen, että räjähdysten taajuudessa ei ole eri maiden välillä huomattavia eroja.

Kokemuksesta tiedetään, että kattilavuotoihin liittyy tulipesäräjähdyksen vaara, mikäli vettä pääsee vuodosta tulipesän pohjalle. Tällaisten räjähdysten syynä pidetään tavallisesti sulan ja veden kohdatessa tapahtuvaa höyryräjähdystä. On kuitenkin kokemuksia myös räjähdyksistä, joissa tehdyt havainnot (kattilan yläosasta kuulunut jyrinä, rakenteellisten vahinkojen keskittyminen kattilan keski- ja yläosiin) viittaavat siihen, että kyseessä on höyryräjähdysten sijasta kaasuräjähdykset.

Kaasuräjähdykset ovat mahdollisia, mikäli mustalipeän pyrolyysikaasut tai sulan ja veden kohdatessa syntyviä palokaasut kerääntyvät vedon puuttuessa tulipesään. Tuhoisaan kaasuräjähdykseen riittää teoriassa pieni määrä vettä, joten ainoa käytettävissä oleva keino kaasuräjähdyksien eliminoinnissa on estää palokaasujen kerääntyminen tulipesään riittävällä tuuletuksella. Tämä edellyttää, että paloilmapiuhaltimien ja -peltien ohjaus sisällytetään sekä automaattiseen suojaukseen että pikapysäytyksen seuraustoimintoihin. Tuuletuksella voidaan edelleen varmentaa huolehtimalla, että savukaasupuhaltimet ovat vuodon aikana toiminnassa ja että niiden kierrosluku on riittävän korkea.

Kokemukset tapahtuneista tulipesäräjähdyksistä osoittavat tarpeen parantaa käyttöturvallisuutta vuototilanteissa. Käytettävissä olevia keinoja ovat vuotojen valvonnan kehittäminen, vuototilanteisiin sovellettavien ohjeiden laadinta ja käyttöhenkilökunnan koulutus.

Lähteet

Bergman, S. G. A., Laufke, H. Recovery Boiler Explosions, The Swedish Steam Users Association, SPCI-Report 35, Ruotsi, 1979.

Gairns, S., Kubes, G., van Heiningen, A., Sodium loss mechanisms and the formation of reduced sodium during the fast pyrolysis of kraft black liquor, Proceedings of 1995 International Chemical Recovery Conference, B113 - B118.

Grace, T., Robinson, R.R., Energetics of Smelt/water Explosions, NUREG/CR-4745, U.S. Nuclear Regulatory Commission, U.S.A., 1986.

Kumar, R. K., Flammability limits of hydrogen-oxygen-diluent mixtures, Journal of Fire Science, 3, 245 – 262, 1985.

Rogers, C. E., Markant, H. P. Bluehosh, H. N., Interaction of smelt and water, Tappi 44, 2, 146 - 151, 1961.



Förbränningskemiska
forskargruppen

Kemisk-Tekniska Fakulteten
Lemminkäinenengatan 14-18 B
FIN-20520 Åbo, Finland
Tel. (02) 215 31
Fax. (02) 215 4780

Combustion Chemistry
Research Group

Department of Chemical Engineering
Lemminkäisenkatu 14-18 B
FIN-20520 Turku, Finland
Tel. (int. + 358 2) 215 31
Fax. (int. + 358 2) 215 4780

**Soodakattilan tulipesäprosessi ja
materiaalien kestävyys –
SOODASULA-projektin tuloksia:**

Mikä aiheuttaa pohjaputkien säröilyä?

Mikko Hupa
Maritta Kymäläinen
Rainer Backman

Soodakattilapäivä
13.10.1999
Helsinki

SOODASULA-PROJEKTI

Soodakattilan tulipesäprosessi ja materiaalien kestävyys -projekti, lyhennetyltä nimeltään ”Soodasula”, aloitettiin kesäkuussa 1996 ja se päättyi kesällä 1999. Projekti kuului Tekesin KESTO -teknologiaohjelmaan (”Materiaalit energiatekniikan palveluksessa”), jonka koordinaattorina toimi Pertti Heinonen Kuopion Teknologia-keskus Teknia Oy:stä.

Soodasula-projektin yritysosapuolia olivat Ahlstrom Machinery Oy, Kvaerner Pulping Oy, Metsä-Botnia Oy, Telatek Oy, Laadunvarmistus Oy ja DCC (DataCity Center Oy), joka toimi projektikoordinaattorina. Koordinoinnin vastuullisena johtajana DCC:ssä toimi Niilo-Tapani Saarinen, ja projektipäällikkönä Jarmo Enala.

Tekesin edustajana projektin johtoryhmässä oli Sisko Sipilä. Osallistuvista yrityksistä projektin johtoryhmätyöskentelyyn ja projektikokouksiin osallistuivat mm. seuraavat henkilöt: Kari Saviharju ja Lasse Koivisto (Ahlstrom Machinery), Kari Mäkelä, Kauko Janka ja Kalle Salmi (Kvaerner Pulping), Pauli Harila ja Antero Heinävaara (Metsä-Botnia), Jaakko Tenkula ja Pasi Pölkki (Telatek & Laadunvarmistus).

Soodasula-projekti oli läheisesti yhteydessä Savcor-Consulting Oy:n yritysprojektiin ”Sellutehtaan soodakattilan pohjan on-line monitorointijärjestelmä”, joka myös oli osana KESTO-ohjelmaa. Näin ollen Soodasula-projektin työskentelyyn osallistui aktiivisesti myös Savcor, ja sieltä mm. Martti Pulliainen, Arttu Laitinen ja Timo Laurila.

Projektin tutkimusosapuolia olivat VTT Valmistustekniikka ja Åbo Akademi, Förbränningskemiska forskargruppen. Tutkimusosapuolien edustajina johtoryhmätyöskentelyyn osallistuivat VTT:ltä Kari Lahdenperä, Martti Mäkipää ja Maria Oksa ja ÅA:lta Mikko Hupa, Rainer Backman ja Maritta Kymäläinen.

TAUSTA JA TAVOITTEET

Soodakattiloiden pohjan ”kaksimetalliputkien”, ns. compound-putkien, säröily ja korrosio ovat olleet tutkimuksen kohteena jo useita vuosia sekä Suomessa että Pohjois-Amerikassa. Säröily etenee tyypillisesti läpi compound-putken ulomman, austeniittisen putkiosan, mutta pysähtyy sitten sisempään hiiliteräspanneeseen. Säröilyä on havaittu useissa kattiloissa eri puolilla maailmaa. Säröilyjälkien ja lujuuslaskelmien perusteella on päätelty, ettei säröilyä voida ainakaan yksinomaan selittää austeniittiseen putken osaan putken valmistuksen yhteydessä tai kattilan käytön aikana lämpötilaerojen kautta syntyvien mekaanisten jännitysten aiheuttaman termisen väsymisen avulla.

Aikaisempien tutkimusten perusteella onkin yleisesti päädytty siihen, että säröily on ns. jännityskorroosiota, eli säröilyn edellytyksenä on – paitsi ulompaan, austeniittiseen putkeen muodostuva vetojännitys – myös putkiin vaikuttava korrosiivinen ympäristö.

Aikaisempien tutkimusten perusteella korroosion aiheuttavaa ympäristöä ei kuitenkaan ole tarkemmin saatu selvitettyä. Korroosion aiheuttajaksi on ajateltu kattilan ajon aikana jäähdytetyn pohjaputken (n. 300 °C) pintaan muodostuvaa sulaa faasia. Pohjasulan normaalit aineosat, natriumin ja kaliumin karbonaatti, sulfidi ja kloridi eivät kuitenkaan seoksenakaan sula alle 500 °C lämpötiloissa, joten ne ovat kiinteässä muodossa jäähdytetyn pohjaputken pinnalla. Sulan läsnäolo pohjaputkien pinnalla edellyttää siis joko huomattavasti ylikuumentuneita putkipintoja tai pinnoille muodostuvia muita matalalla sulavia yhdisteitä.

Yhtenä vaihtoehtona on myös ajateltu sitä, että putkien korroosio aiheutuu kattilan alasajon yhteydessä tapahtuvan vesipesun seurauksena. Pesuvedet kerääntyvät kattilan pohjalle ja muodostavat pohjan suolojen kanssa voimakkaasti alkalisen vesiliuoksen, jonka on laboratoriokokeissa todettu aiheuttavan austeniittisen teräksen korroosiota.

Tätä jälkimmäistä mahdollisuutta, pesun aikana tapahtuvan korroosion aiheuttamaa säröilyä, tutkitaan parhaillaan sekä Suomessa (Tekesin KESTO-ohjelman ”SOMA-projekti”) että Pohjois-Amerikassa (US-DOE:n projekti Oak Ridge National Laboratoryn johdolla).

SOODASULA-projektissa keskityttiin selvittämään säröilyä aiheuttavan jännityskorroosion mahdollisuutta itse kattilan ajon aikana

SOODASULA-projekti koostui useista osatöistä, joiden yhteisenä tavoitteena oli selvittää:

- missä määrin pohjaputkien jännityskorroosiota voi tapahtua kattilan ajon aikana
- mitkä tekijät vaikuttavat tällaiseen ajon aikaiseen korroosioon, sekä
- mitä mahdollisuuksia on ajon aikaisen korroosion estämiseen.

Projekti koostui seuraavista osatöistä:

- Soodakattilan pohjan on-line-mittaukset
- Kekonäytteitten kerääminen ja analysointi
- Keon käyttäytymiseen liittyvät mallilaskelmat ja laboratoriokokeet
- Yritysten omat tutkimukset

Tässä esityksessä käydään läpi projektin kolmen ensimmäisen osatyön tärkeimmät tulokset perustuen kunkin projektiosapuolen tekemiin omiin osaraportteihin. Yritysten omat tutkimukset ovat olleet luottamuksellisia.

TULOSTEN YHTEENVETO

Tämä projekti koostui useista eri osatöistä, joiden yhteisenä tavoitteena oli selvittää soodakattilan pohjan compound-putkien säröilyä aiheuttavan kattila-ajon aikaisen jännityskorroosion mahdollisuutta – voiko pohjalle ajon aikana muodostua korroosiota aiheuttavat olosuhteet, mitkä tekijät ovat tämän taustalla ja mitä mahdollisuuksia on tämän estämiseen. Ilmiötä tutkittiin kehittämällä soodakattilan pohjan on-line-mittausmenetelmiä ja tulkitsemalla niiden mittaustuloksia, analysoimalla kekonäytteitä ja suorittamalla mallilaskelmia ja laboratoriokokeita.

Tulokset osoittivat usealla eri tavalla, että mahdollista jännityskorroosiota aiheuttavan sulan faasin muodostuminen aivan pohjaputkien pinnalle on tietyissä erityistilanteissa ajon aikana mahdollista. Tätä indikoivat sekä pohjan sähköiset on-line-mittaukset että kekonäytteiden analyysit ja niistä lasketut näytteiden sulamiskäyttämiset. Tätä tukivat myös alustavat laboratoriokoetulokset, joissa selvitettiin tiettyjen aineiden kulkeutumista ja rikastumista keossa lämpötilagradientin vaikutuksesta. Tietyissä kekonäytteissä todettu merkittävä rikin, kaliumin ja kloorin rikastuminen aivan pohjaputkea vasten olleeseen ohueen kerrokseen oli tässä tutkitussa keossa tapahtunut ilman vesipesujen vaikutusta.

Keossa havaitut ajonaikaiset muutokset olivat joko eriasteisia suhteellisen lyhytaikaisia tai hitaasti tapahtuvaa asteittaista muutosta. Tällaisten muutostilanteiden, ja ääritapauksessa sulan faasin, syntymiseen ovat vaikuttamassa ennen kaikkea keon koko, lämpövuot ja keon kemia.

Tässä työssä selvitettiin soodakattilan keon pohjalla vallitsevia olosuhteita ja niihin liittyvää mahdollista pohjaputkien ajonaikaista jännityskorroosiota. Työssä tehtiin erilaisia on-line-mittauksia aivan pohjaputkien pinnalla, analysoitiin pohjaputkien läheisyydestä otettuja kekonäytteitä ja tarkasteltiin kekoa mallilaskelmin ja laboratoriokokein.

Pohjan on-line-mittauksia suorittivat Savcor-Consulting Oy, erityisesti keon ominaisvastusmittaus, ja VTT Valmistustekniikka, keon ultraäänimittaukset. Molempia menetelmiä testattiin myös laboratorio-olosuhteissa. Laboratoriotestit osoittivat tietyt alkalisuolan sulamiskäyttäytymiselle tyypilliset ominaisvastusarvot, joita sitten voitiin käyttää varsinaisten tehdasmittausten tulosten tulkinnassa. Todettiin, että menetelmä toimi hyvin ja tulokset olivat toistettavia.

Mittausten mukaan keon pohjalla, pohjaputkien pinnoilla ei ajon aikana tavallisesti esiinny sulaa faasia. Monitoroiduissa kattiloissa havaittiin kuitenkin lyhyitä ajanjaksoja, jolloin sulaa faasia ilmeisestikin esiintyi. Nämä tilanteet ovat todennäköisesti seurausta kattila-ajossa tapahtuneisiin suurempiin muutoksiin, jotka vaikuttavat keon muotoon ja paksuuteen. Tällaisia ovat mm. nopeat muutokset kuormatasossa, lipeän laadussa ja lipeän syöttölämpötilassa.

Yhdellä monitoroidulla kattilalla todettiin ominaisvastuksen hidas asteittainen lasku kuukausien aikana, mikä viittaa tiettyjen aineiden hitaaseen siirtymiseen ja rikastumiseen keon pohjalle.

Ultraääneen perustuvaa mittausmenetelmää testattiin soodakattilakeon mittauksiin ensimmäistä kertaa. Menetelmä antoi useita indikaatioita akustisen kontaktin häviämisestä keon pohjalla, mutta syynä saattoi olla sulafaasin lisäksi esim. pohjakerroksen mekaaninen irtoaminen pohjasta tmv, mikä vielä vaatii lisäselvitystä. Merkittävää oli, että useissa pohjalla mitatuissa muutostilanteissa sekä sähköiset mittaukset, kuten keon ominaisvastus, että ultraäänimittaukset reagoivat samanaikaisesti, ja näihin lyhyisiin muutostilanteisiin liittyi vielä lämpötilapiikkejä, jopa n. 60 °C, jotka joko edelsivät tai seurasivat, tyypillisesti useita tunteja, mitattuja keon muutostilanteita. Johtopäätösten tekoa tulosten aikariippuvuudesta häiritsi mittauspisteiden sijainti eri kohdissa pohjaa, sillä todennäköisesti pohjalla tapahtuvat kekomuutokset ovat hyvinkin paikallisia.

Työssä tehdyillä uusilla näytteenottomenetelmillä saatiin aivan pohjaputkia vasten olleita kekonäytteitä, jotka oli otettu ennen kattilan vesipesua. Analyysit osoittivat, että keon koostumus aivan pohjaputkien pinnalla poikkesi merkittävästi keskimääräisestä koostumuksesta. Keon pohjalle oli rikastunut rikkiä, kaliumia ja klooria. Tämä rikastuminen vaihteli eri kattiloilla ja eri kohdissa pohjaa samalla kattilalla. Rikin osalta todettiin, että n. 10-30 % rikistä oli muussa muodossa kuin tässä analysoidut sulfidi, sulfaatti, tiosulfaatti ja sulfiitti, ja tämän osuus oli suurin lähinnä pohjaputkia olevassa keon kerroksessa. Ko. rikin muotoa ei voitu identifioida suoraan, mutta kyseessä on luultavasti polysulfidi, mahdollisesti disulfidi, Na_2S_2 .

Näiden analyysitulosten perusteella Åbo Akademin uudella sulamismallilla lasketut sulamiskäyrät antoivat näiden kekonäytteiden ensimmäiseksi sulamispisteeksi n. 360 °C. Sulamismallilaskelmat osoittivat myös, miten disulfidin läsnäolo voi selvästi pudottaa tyypillisen kaliumia ja klooria sisältävän suolaseoksen sulamislämpötilaa n. 500 °C:sta lähelle 300 °C:tta.

Kekonäyteanalyyseissä todetulle rikin, kloorin ja kaliumin rikastumismekanismin esitettiin uusi hypoteesi, joka perustuu keon sisällä pohjan lähellä huokosissa tapahtuvaan lämpötilagradientin vauhdittamaan höyrystymis- ja härmistymisprosessiin. Tätä hypoteesiä tukee näiden rikastuneiden alkuaineiden taipumus muodostaa helposti haihtuvia yhdisteitä.

Yhteenvedona voitiin todeta, että kattilan pohjaputkien pintaan muodostuu sopivissa olosuhteissa kattilan ajon aikana keskimääräisestä keon koostumuksesta voimakkaasti poikkeava kerros. Tähän kerrokseen, joka on tyypillisesti vain n. 1 mm vahvuinen, rikastuu rikkiä, kaliumia ja klooria. Rikastumisen ansiosta kerrokseen voikin tietyissä erityistilanteissa ajon aikana muodostua sula faasi, joka voi olla osatekijänä havaittuun pohjaputkien austeniittisen teräspinnan jännityskorroosioon.

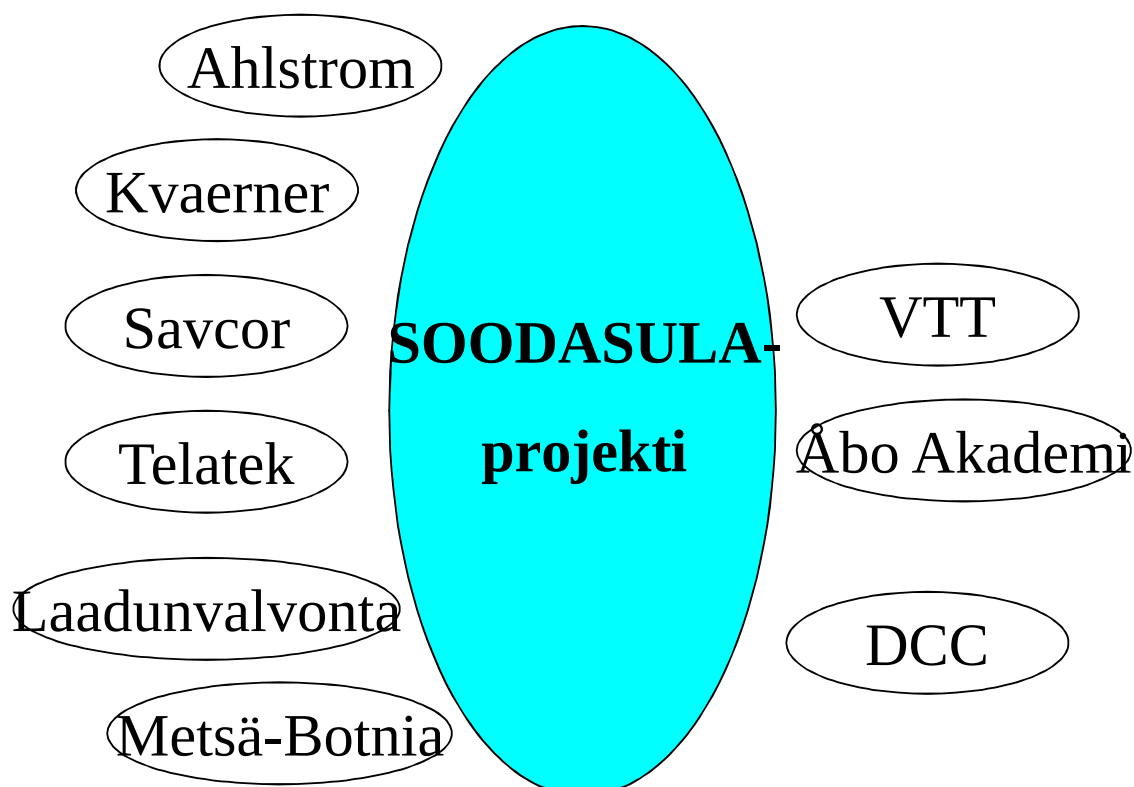
Soodakattilan tulipesäprosessi ja materiaalien kestävyys SOODASULA-projektin tuloksia:

Mikä aiheuttaa pohjaputkien säröilyyn?

**Mikko Hupa
Åbo Akademi**

**Soodakattilapäivä
13.10.1999 Helsinki**

Projektiosapuolet



Projektin tutkimusosapuolet

- VTT
Valmistustekniikka Kari Lahdenperä
- Åbo Akademi
Polttokemian tutkimusryhmä Rainer Backman
Mikko Hupa
Maritta Kymäläinen

Soodasula-projekti

- Tausta ja tavoitteet
- Soodakattilan pohjan on-line mittaukset
- Kekonäytteiden kerääminen ja analysointi
- Mallilaskelmat ja laboratoriokokeet
- Yritysten omat tutkimukset

Soodasula-projekti

Tavoitteet:

- **missä määrin pohjaputkien jännityskorroosiota voi tapahtua kattila-ajon aikana**
- **mitkä tekijät vaikuttavat tällaiseen ajonaikaiseen korroosioon**
- **mitä mahdollisuuksia on ajonaikaisen korroosion estämiseen**

Soodasula-projekti

Tausta

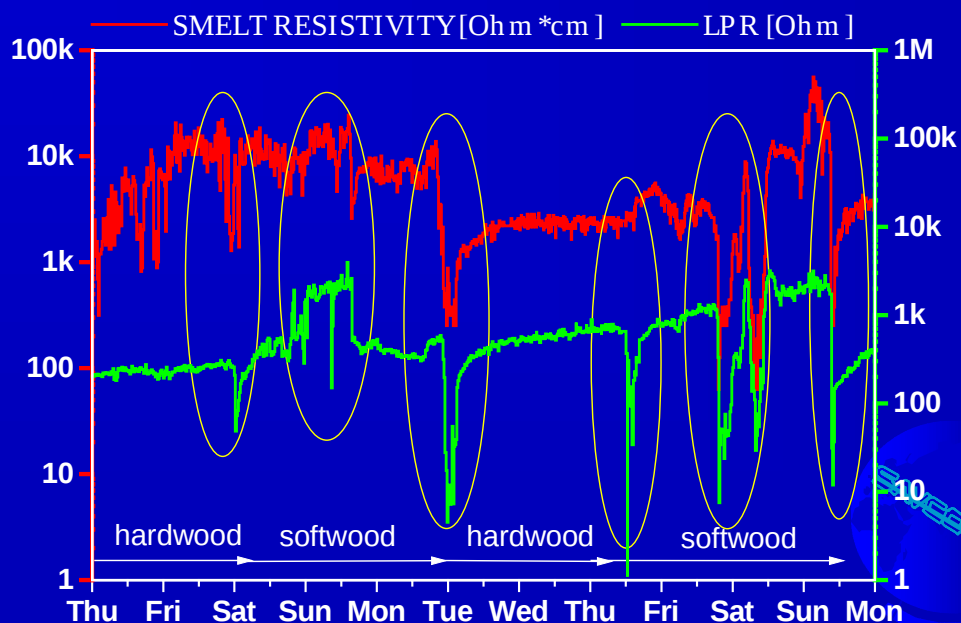
Pohjaputkien säröily

- **jännityskorroosio**
- **Alasajon yhteydessä (vesipesu)**
- **Ajon aikana (sulakontakti)**

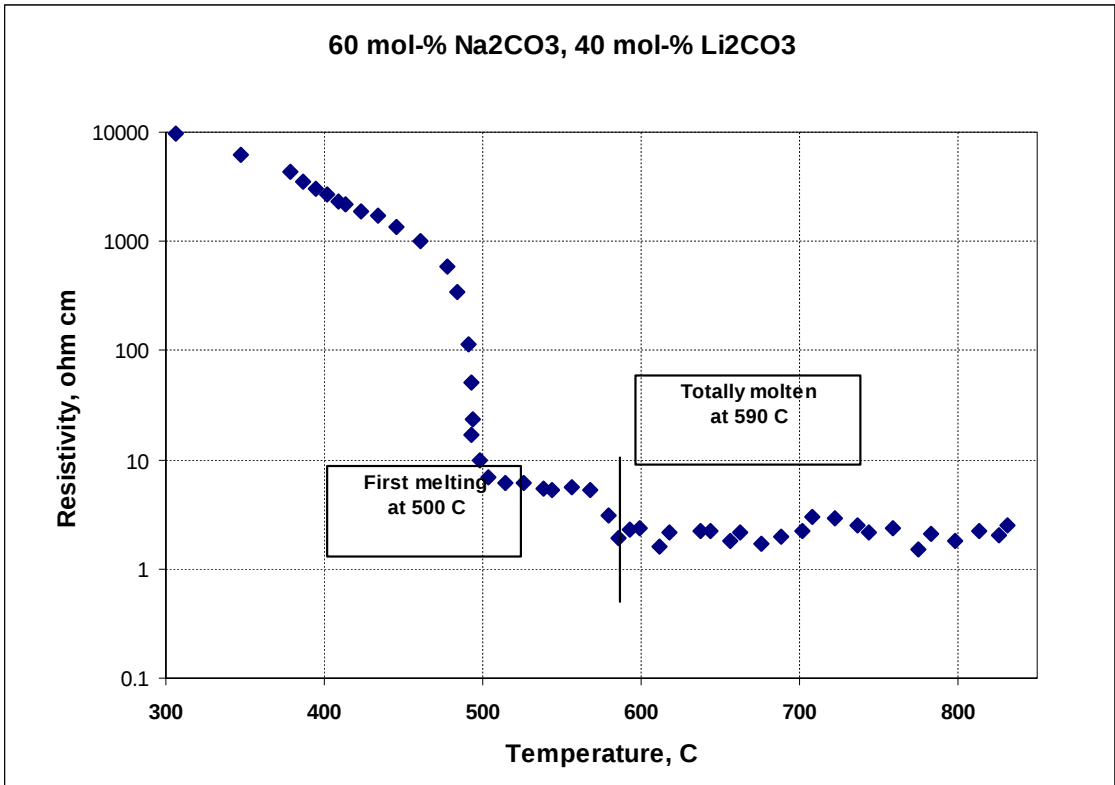
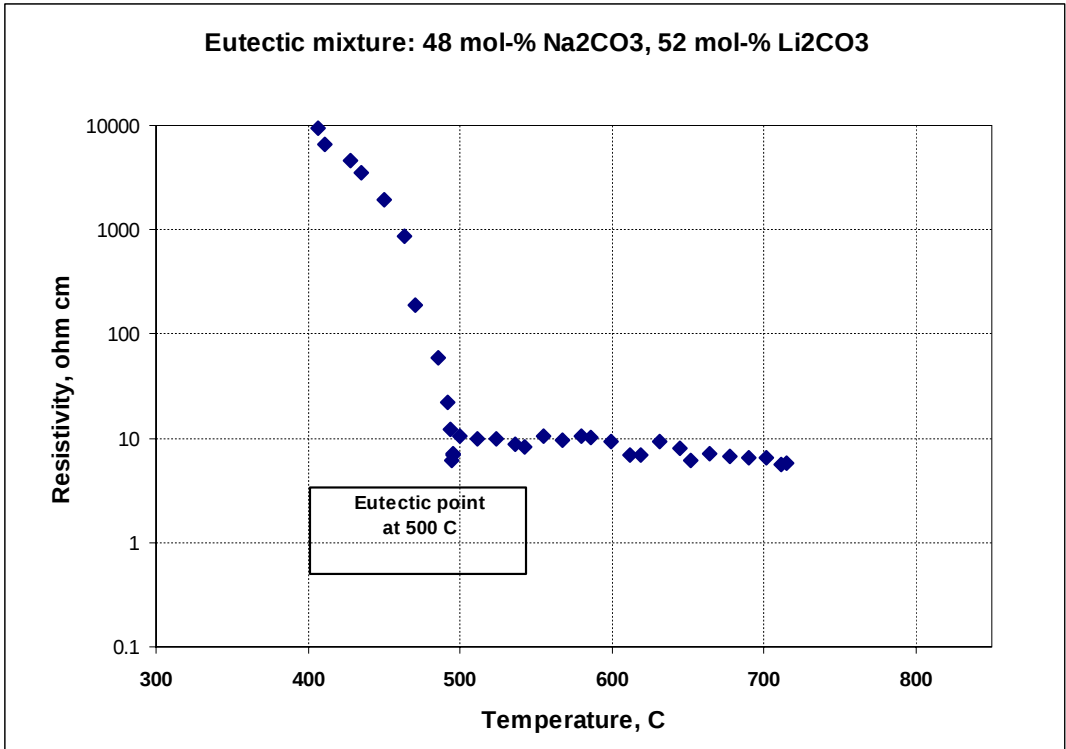
Soodakattilan pohjan on-line mittaukset

- Sähkökemialliset mittaukset,
Savcor-Consulting Oy
- Ultraäänimittaukset,
VTT Valmistustekniikka

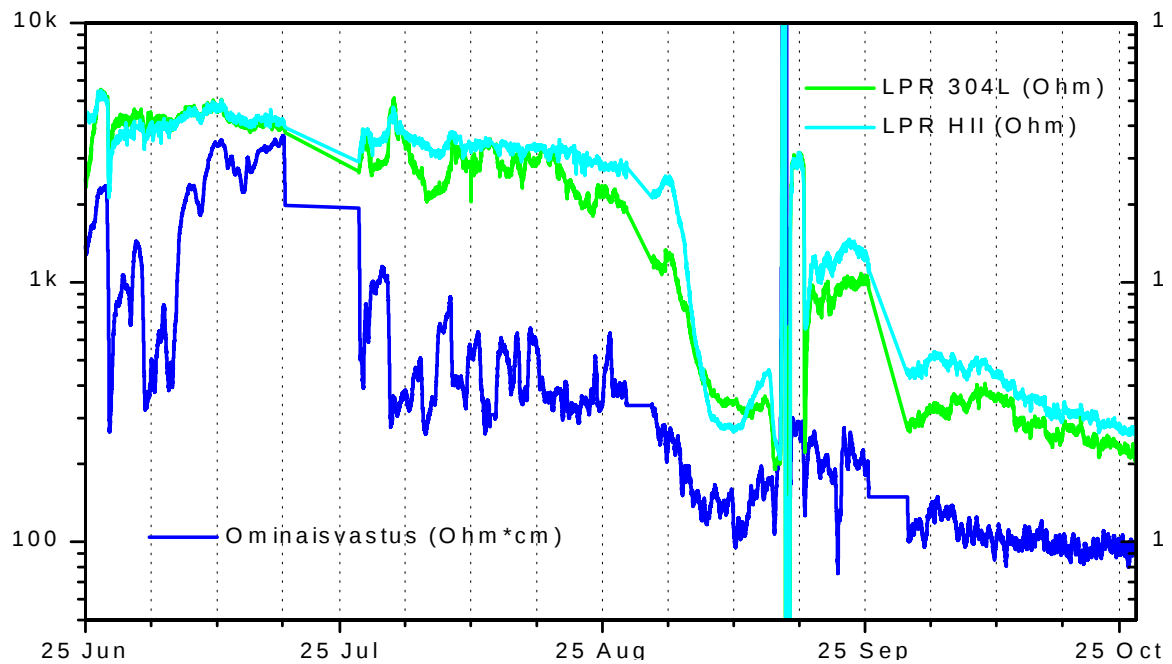
Monitoring results during regular boiler operation



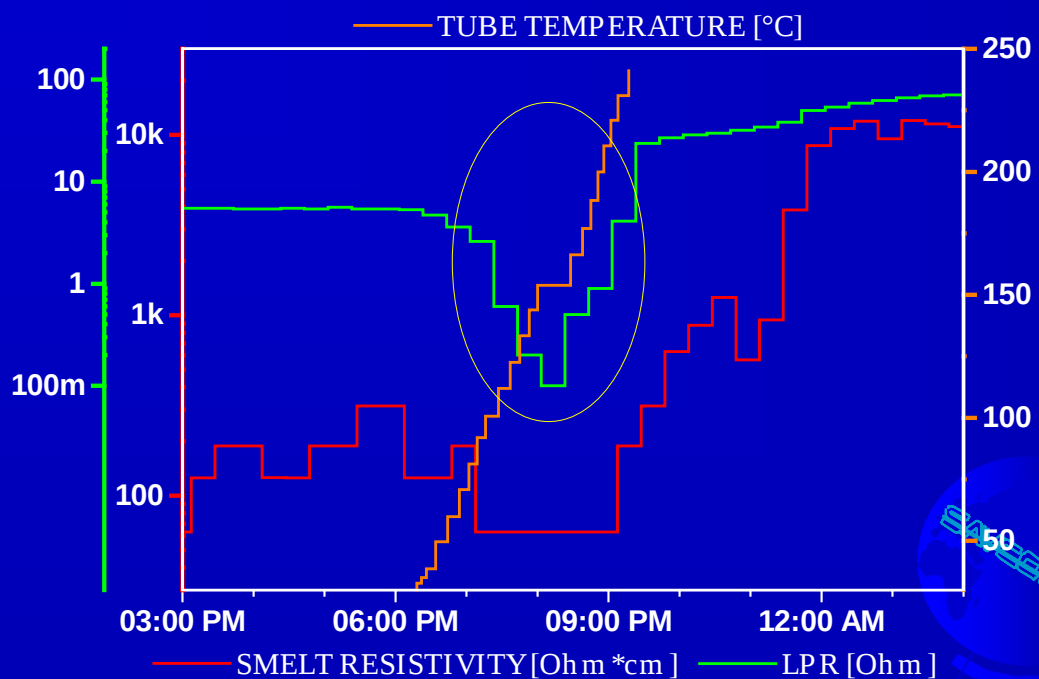
Suolaseoksen resistiivisyys mittaus laboratoriuunissa



Keon ominaisuuksien hidas muutos ajan funktiona



Boiler start-up



Yhteenveto pohjan sähköisistä on-line-mittauksista (Savcor)

- toimiva ja toistettavia tuloksia antava mittausmenetelmä
- indikoi hyvin keon pohjan korroosio-olosuhteita ja sulan faasin läsnäoloa
- mittaussignaalien tulkinta sulan faasin indikointiin varmistui laboratoriomittauksin
- ajon aikana ei yleensä sulaa faasia
- sulaa faasia ilmeisesti läsnä vain hetkellisesti
- reagoi suurempiin muutoksiin kattilan ajossa
- tulistinvesipesun aikana vesi pääsee nopeasti keon alle
 - korroosioriski kasvaa, näkyy selvimmin ylösajossa
- ominaisvastuksen asteittainen lasku pidemmän ajan kuluessa: mahdollisesti pohjan kemian hidas muutos rikastumisen vaikutuksesta

Soodasula-projekti

- Tausta ja tavoitteet
- Soodakattilan pohjan on-line mittaukset
- *Kekonäytteiden kerääminen ja analysointi*
- Mallilaskelmat ja laboratoriokeet
- Yritysten omat tutkimukset

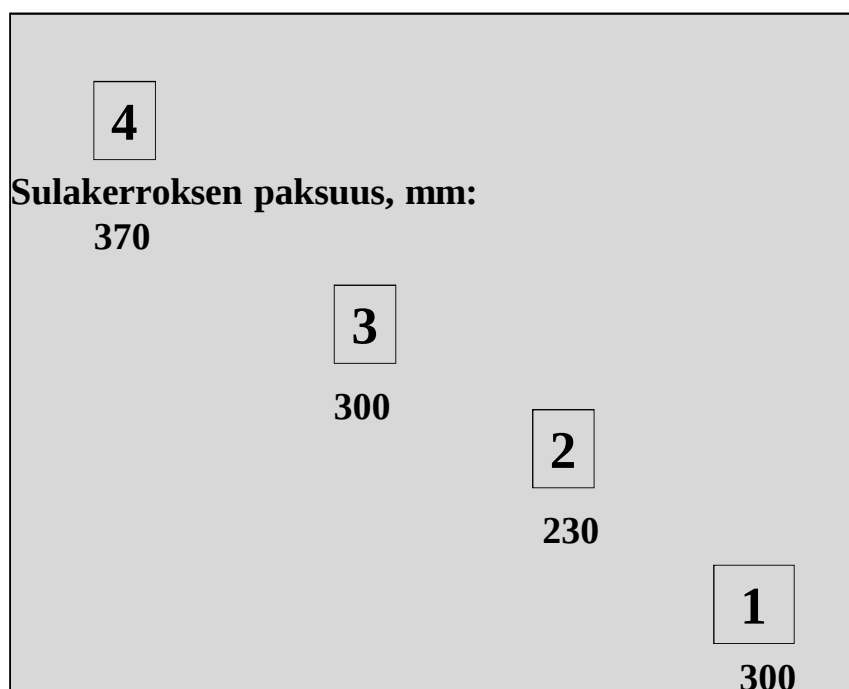
Kekonäytteenotot soodakattiloilla

Kekonäytteet ennen vesipesua seisokin aikana:

- Keon yläpuolelta “piikkaamalla” (tehdas A)
- Alapuolelta kattilapohjan läpi poraamalla (tehdas B)
- Sularänniaukosta “piikkaamalla” (tehdas B)

Kekonäytteenotot, tehdas A

sularännit

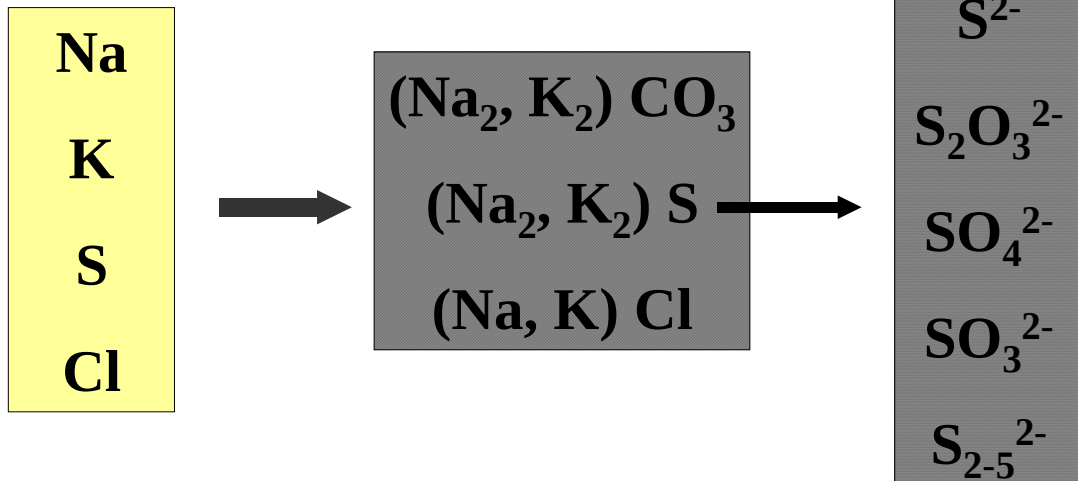


etuseinä

Kekonäytteiden analysointi

Pääalkuaineet

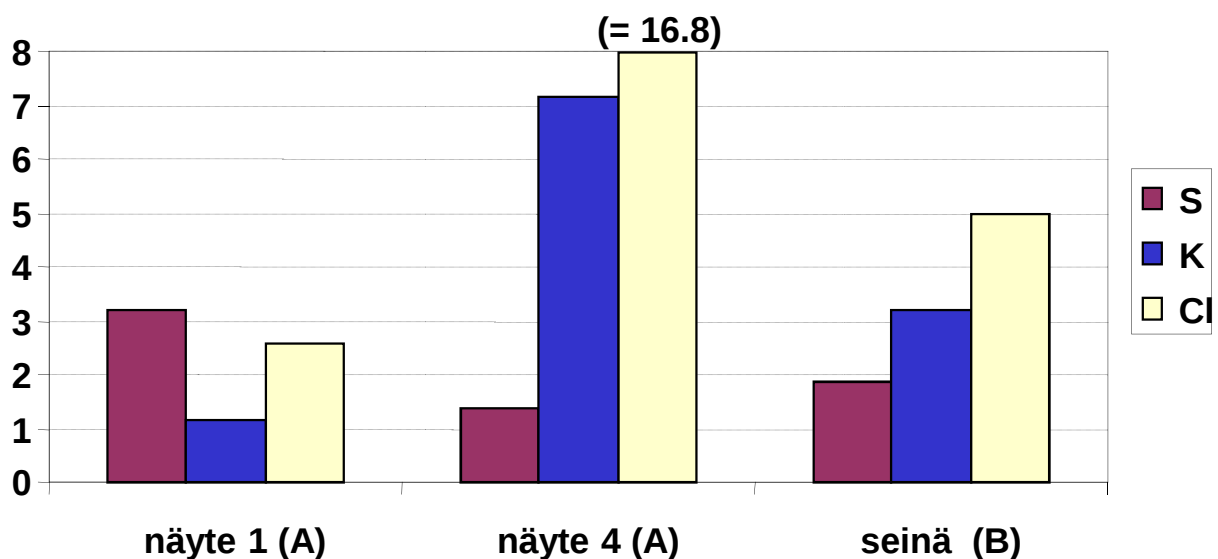
Yhdistekoostumus



Rikastuminen pintakerrokseen

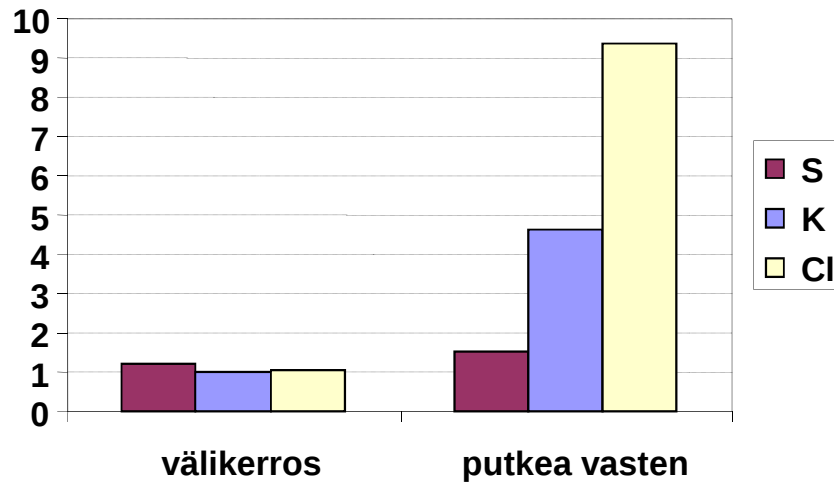
verrattuna bulkkinäytteeseen *)

(Tehtaat A ja B)

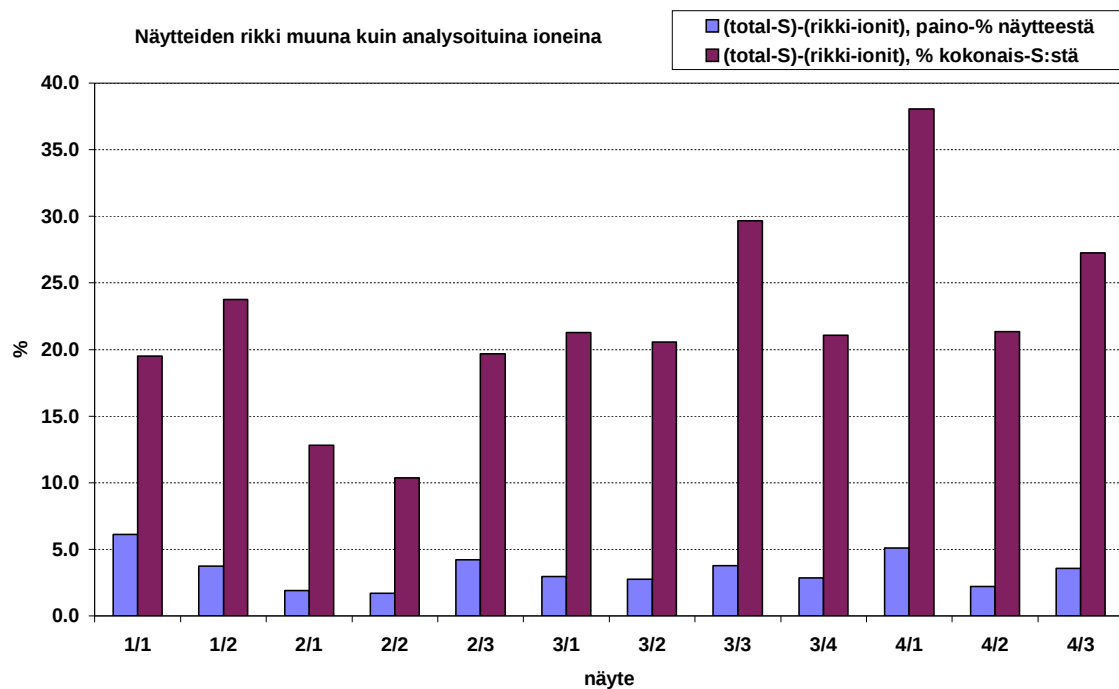


*) Laskettu esim. rikille: $(\text{S}/\text{Na}_2 + \text{K}_2)_{\text{pintanäyte}} / (\text{S}/\text{Na}_2 + \text{K}_2)_{\text{bulkkinäyte}}$

Rikastuminen porausnäytteessä verrattuna bulkkikerrokseen

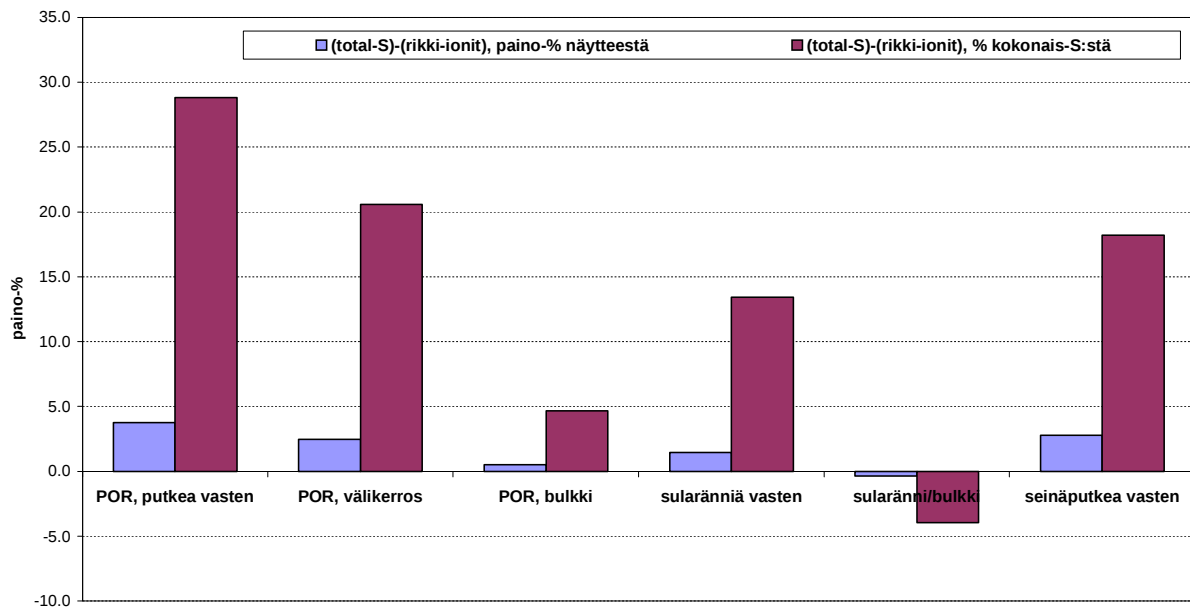


Näytteiden rikki muuna kuin analysoituina ioneina (Tehdas A, piikatut näytteet)



Näytteiden rikki muuna kuin analysoituina ioneina (Tehdas B, porausnäyte ja sula-aukon kautta piikatut näytteet)

Näytteiden rikki muuna kuin analysoituina ioneina



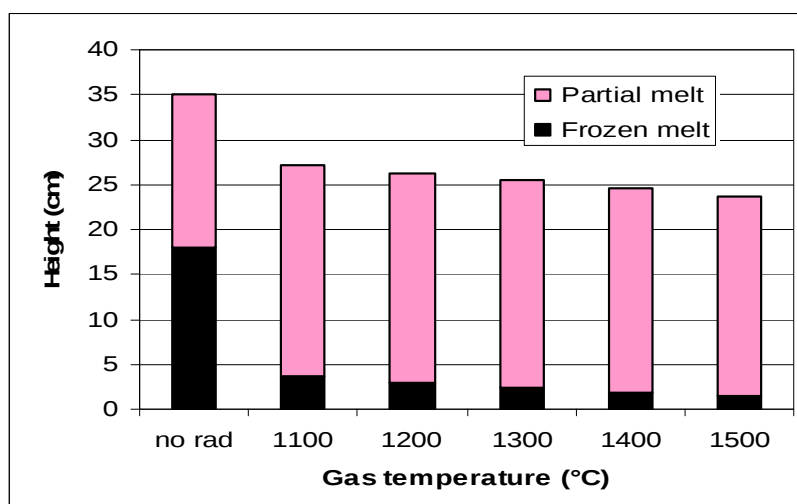
Yhteenveto kekonäytteistä

- näytteenotoilla edustavia kekonäytteitä ilman vesipesun vaikutusta
- pohjaputkea vasten olevan ohuen pintakerroksen koostumus selvästi keskimääräisestä koostumuksesta poikkeava
- rikin, kaliumin ja kloorin rikastuminen todettu, vaihtelua eri kattiloilla ja myös eri kohdissa pohjaa
- 10-30 % rikistä muussa muodossa kuin sulfidi, sulfaatti, tiosulfaatti tai sulfiitti;
on mahdollisesti disulfidi Na_2S_2

Soodasula-projekti

- Tausta ja tavoitteet
- Soodakattilan pohjan on-line mittaukset
- Kekonäytteiden kerääminen ja analysointi
- *Mallilaskelmat ja laboratoriokokeet*
- Yritysten omat tutkimukset

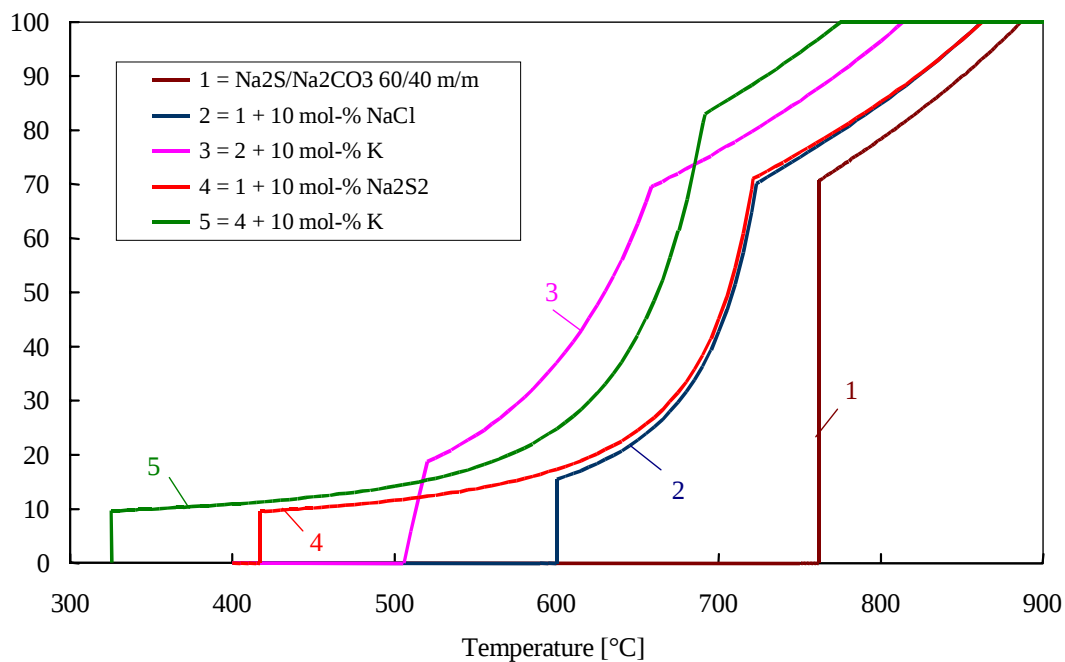
Keon kiinteän ja osittain sulan pohjakerroksen paksuus



Floor temperature		300 C
Bed surface temperature		1000 C
Absorptivity frozen melt		0.999
Absorptivity partial melt		0.1
Absorptivity liquid melt		0.001
Emissivity of gas phase		0.2
Emissivity floor plate		1
Bed III	SU = 0.3	KA = 0.1
	RE = 0.95	CL = 0.06
TOTAL HEIGHT OF THE BED = 0.5 meter		

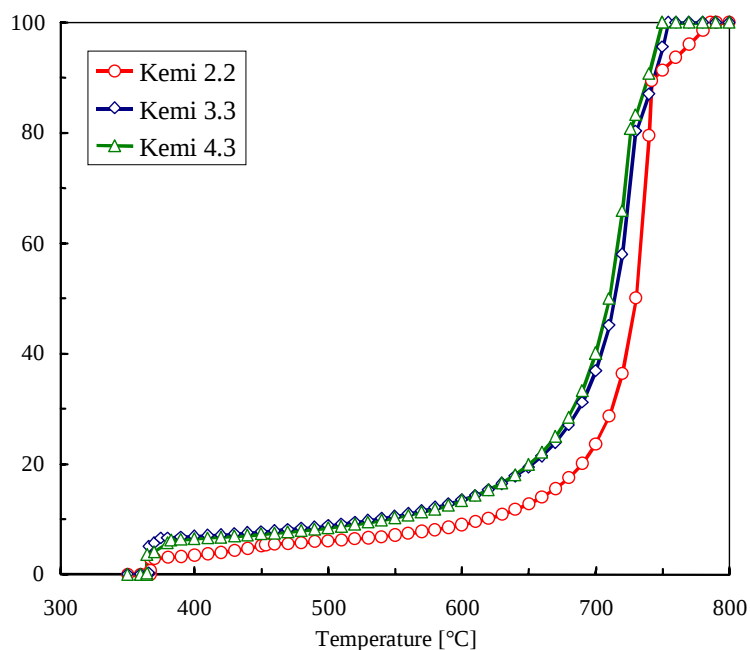
Laskennalliset sulamiskäyrät keon erilaisille koostumuksille

Portion molten phase
[wt-%]

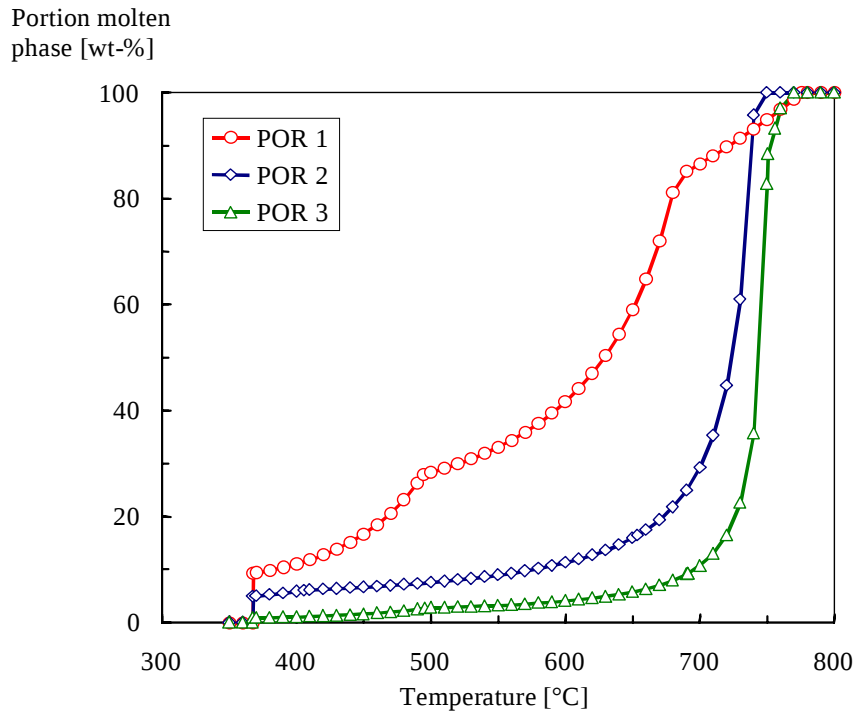


Kekonäytteiden laskennalliset sulamiskäyrät (Tehdas A)

Portion molten
phase [wt-%]



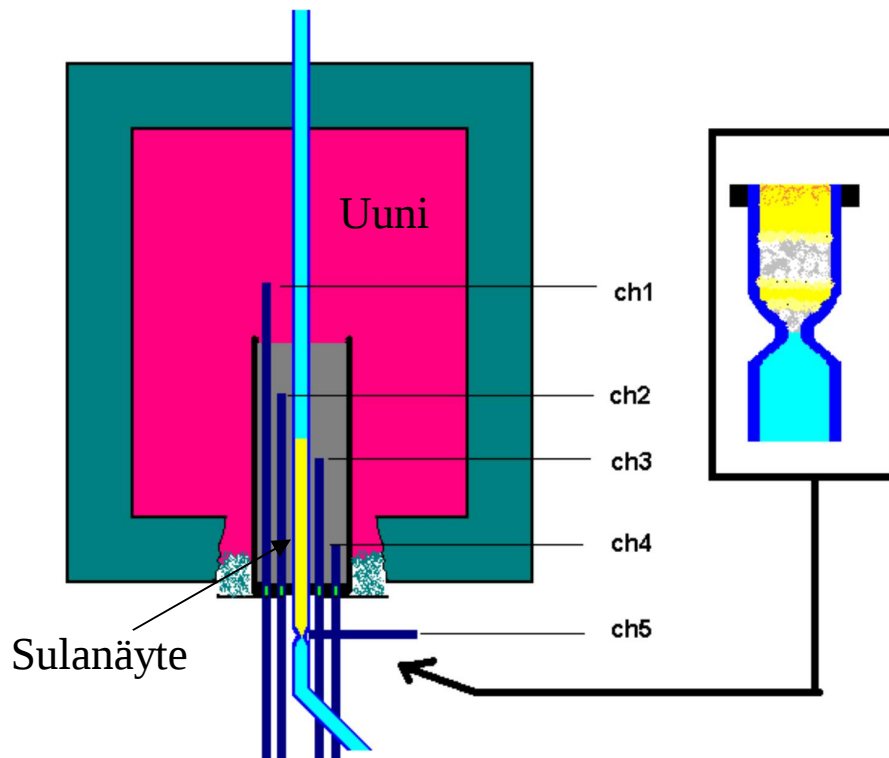
Porausnäytteen eri kerrosten laskennalliset sulamiskäyrät



Yhteenveto keon käyttäytymisen mallintamisesta

- pohjaa suojaava kiinteä kerros ääriolosuhteissa mahdollisesti hyvinkin ohut
- ÅA:n sulamismalliin sisällytetty polysulfidit: sulamiskäyttäytymisen laskenta mahdollinen laajalla koostumusalueella
- mallissa mukana suolaseoksen kanssa tasapainossa olevan kaasukehän koostumuksen laskenta
- kalium ja kloori laskevat seoksen sulamispistettä n. 500°C:een; disulfidit jopa lähelle 300°C
- kekonäytteiden analyysikoostumusten perusteella laskettujen sulamiskäyrien mukaan ensimmäinen sp. n.360°C

Rikastumisilmiötutkimusten koejärjestely



Yhteenveto rikastumisilmiöön liittyvistä kokeista

- Hypoteesi, joka perustuu keon sisällä pohjan lähellä huokosissa tapahtuvaan lämpötilagradientin vauhdittamaan höytystymis- ja härmistysprosessiin: rikastuneilla aineilla taipumus muodostaa helposti haihtuvia yhdisteitä
- ilmiön tutkimiseen kehitetty laboratoriolaitteisto, ja ensimmäiset koetulokset lupaavia

Soodasula-projekti

Johtopäätökset

- Sulafaasi pohjaputkien pinnalla:
 - sähkövastusmittaukset
 - S / K / Cl - rikastuminen
 - kekoostumuksesta laskettu sulaminen
 - Riippuu keon koosta/muodosta ja kemiasta ja kattilan ajosta
- Ajonaikainen korroosio mahdollinen
 - Onko tärkeämpi kuin alasajon aikainen?

Report from the Swedish - Norwegian Recovery Boiler Committee

Jon Haag, ÅF-IPK AB, Sweden

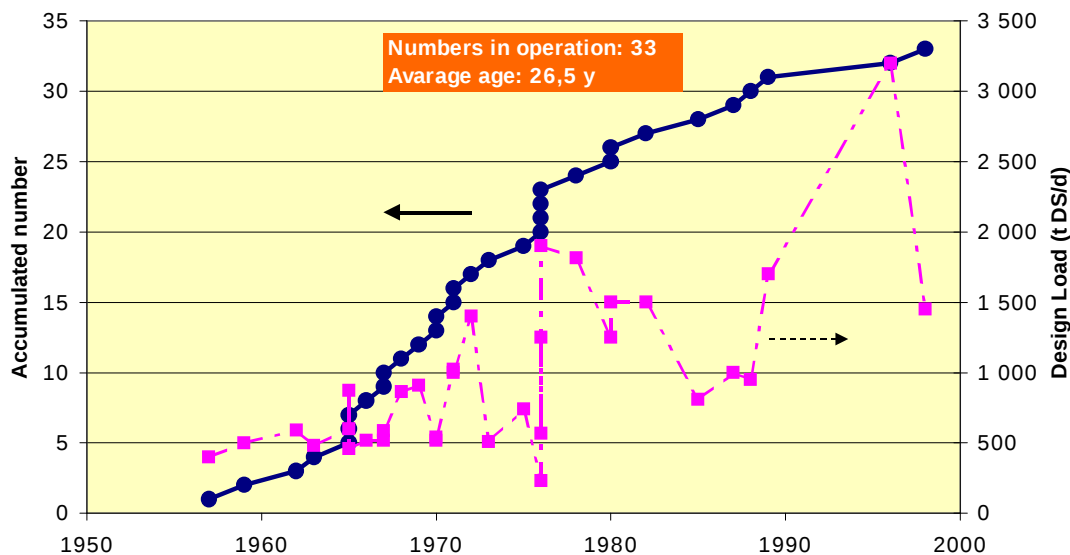
(Secretary in the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee)

Abstract

This is a report of the on-going activities that the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee (SNRBC) had during 1998/99. For our history I refer to previous presentations in the years 1997 and 1998.

The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee represents 23 mills in Sweden and two mills in Norway. The total number of recovery boilers in operation in Sweden and Norway is 33, two of these are located in Norway. These mills constitute our members, and from them we get 90 percent of our annual budget, which is about 2 million SEK. By the organized work to prevent incidents and to help our members in improving safety and secure operation, we have had quite few incidents in Sweden and Norway. Except for the last two years explosions we have been luckily spared from severe incidents. No person has died because of recovery boiler operation since 1947. Though we have a very aged fleet of recovery boilers in our

**Year of delivery for Recovery Boilers
in Sweden and Norway**



countries, an average age of 26.5 years.

The training program for recovery boiler operators is ongoing. Close to 450 operators have been certified and over 560 have entered the course program. The committee is also involved with the current compilation of the new European Union boiler code, PED, together with the Finnish committee. The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee is also present on the Internet by now.

The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee (Sodahuskommittén)

c/o Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse, BOX 8133, 104 20 Stockholm, Sweden

Phone + 46 657 10 00, Fax + 46 650 91 18

Summary of 1999 activities

During the year our Committee has four Board Meetings, of which the first one is connected to the Annual Meeting. The day before a board meeting we always have the Incident Subcommittee meeting. The second important Subcommittee group, the one for recommendations, has its own schedule, which is dependent on the stage at which the revisions of recommendations are. In addition to these ordinary issues a lot of work has been done by single persons or smaller groups in other areas, such as new European boiler code (PED), the Committee on the Internet and our databank of incidents for recovery boilers in Sweden and Norway.

In the end of May we arrange the annual conference for recovery boiler operators, it is always hosted by a member mill. For the first time in our history we visited a Norwegian mill this year, Tofte Industrier on the West Coast of the Oslo fjord. It was a glorious day at a clean mill with a marvelous view. Tofte has a certain part in their "Health, Environment and Safety-program" called Green & Clean, which has the purpose to maintain the mill area free from garbage and with more lawns and trees. Every group or shift in the production has a specific task to fulfill once or twice a week, and as we could see on this visit it works out fine.

Our co-operations with other committees are in progress. We still have meetings with the Finnish Committee and we participate in international recovery boiler related conferences. This year we also initiated co-operation with some of the countries in Eastern Europe with a first meeting with mill managers from Bulgaria, Czech Republic, Slovak Republic and Poland. This meeting was connected to the first Recovery Boiler Seminar in Ruzomberok, Slovak Republic, a Seminar that will be repeated annually or bi-annually hosted by different mills in the area. There is a strong will to start a committee for safe operation and improved maintenance of recovery boilers, just like our committees.

The AF&PA Recovery Boiler Program Conference is one of the international activities in which the SNRBC participate. This year it was in February, where Jon Haag, ÅF-IPK, held a presentation about the SNRBC. This conference today, the *Suomen Soodakattilapäivä*, is another and then there is a similar conference in Sweden the 18th of November this year.

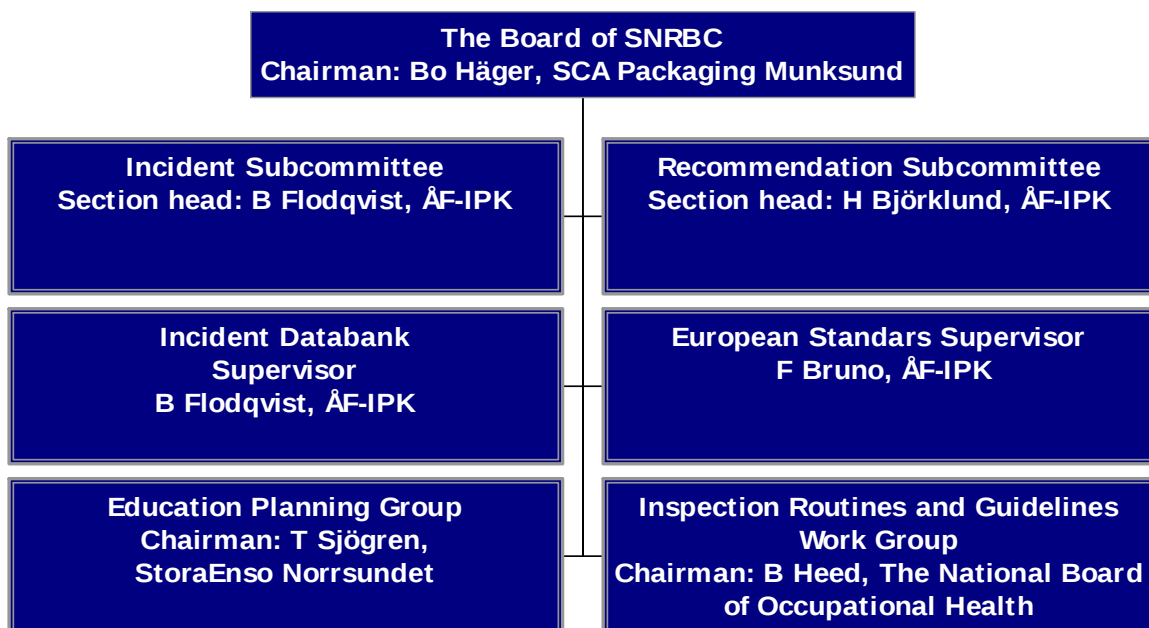
The information from our organization is received by our members in the form of Information pamphlets, Recommendation pamphlets, messages and not least, education of operators. All this information together with the valuable data bank of incidents are supposed to be accessible via Internet. By now we are doing our utmost to complete the recommendations, to compile the incidents of the last decade in the data bank and to connect all documents to our Homepage, but lack of time is slowing the progress down.

The budget and our program

The annual budget is about 2 million SEK, of which 90 percent comes from member fees. The 1999 fee is 0,20 SEK per ADt pulp that the mill produces according to their operating permit. As part of their membership the mills get documentation on what is going on concerning recommendations, incidents and other recovery boiler activities, like information from this meeting and more. We also aid our members in other activities such as planning educational programs and in compiling of new standards.

The committee has two permanent subcommittees, one concentrates on incidents and the other one on recommendations. This work contributes with the largest part of our budget, about 20 to 30 % each. It is the purpose to maintain this as our main issues. However, from one year to another there are different temporary work groups set into place. For example, we are following the compiling of the new Pressure Equipment Directive (PED) together with the Finnish Committee, and from our side it is Fredrik Bruno (ÅF-IPK) who supervises the PED work group.

Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee Organization 1999



Education

Education and competence management is one of our key businesses. In our recommendations we have guidelines for education and certification of operators. As head principal for the education program we have SUM, The Swedish Pulp And Paper Educational Center in Markaryd. There is at least one man representing SUM in our Education planning group within SNRBC and so we have the opportunity to affect the education and the courses for recovery boiler operators.

In Sweden and Norway we have a total of about 650 recovery boiler operators that have been listed at SUM of which 562 have entered the course program. The recovery boiler courses for operators have been running since 1993. The certification of operators ends with a certificate that is like a driving license for independent operation of recovery boilers. The certificate is proof of passed courses and at least two-year experience of independent operation of a recovery boiler.

As the major part of our recovery boiler operators are certified we are now looking for new ways of education. One idea is to make the ground level courses a multi-medial education that can be partly made “at home”. This should be combined with other courses in class, just to keep the exchange of experiences that is appreciated by all people involved in the education.

It is stated within the committee that well educated operators are a key factor for safe and easy operation of the recovery boiler. All of the operators may not necessarily follow courses, but for those interested it should be possible. By this time we have some kind of a break point, when changing from a course program that everybody needed to new educational opportunities.

New courses that have been scheduled are:

- Safety from A Legal Point of View, where the operators learn the routines and the rules that is important to know if something occurs.
- Operation Economics, dealing with operational costs, maintenance and other economic related issues.
- New Techniques, where the core issues are new equipment and knowledge regarding firing in recovery boilers.

Incidents

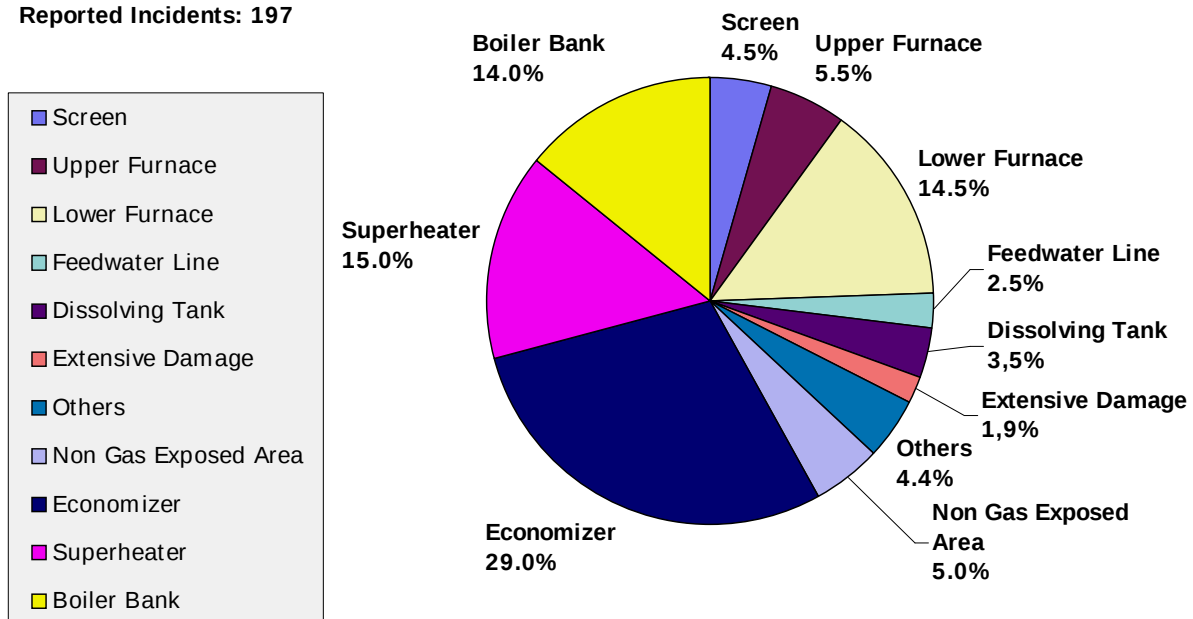
Since October 1998 until September 1999 there have been one serious incident. All in all 20 incidents have been reported, of which one was a gas explosion in Husum (MoDo) connected to start-up phase with oil-burners and one smelt-water explosion in Vallvik, the Rottneros Group. The later was an extreme explosion and damaged the entire furnace.

Table: Incidents 1998 and 1999

9801:	Smelt leakage in furnace floor, Aspa	9901	Leak in economizer, Tofte
9802	Leak in economizer, AssiDomän Kraftliner	9902	Leak in economizer, Korsnäs
9803	Rupture in primary SH, Munksund	9903	Stress rapture in SH, Munksund
9804	Leak in economizer, Moss	9904a	Leak in economizer by the upper header, Lövholmen
9805	Smelt leakage in furnace floor, Billingsfors	9904b	Leak in economizer close to lower header, Lövholmen
9806	Smelt leakage in furnace floor, AssiDomän Kraftliner	9905	Cracks in economizer, Lövholmen
9807	Leak in economizer, Moss	9906	Tube rupture at SH, Husum
9808	Gas explosion in furnace, Husum	9907	Stress rupture in SH, Frövi
9809	Leakage in primary SH II, Norrsundet	9908	Leakage in primary SH II, Norrsundet, SP70
	<i>September 1998 and further</i>	9909	Smelt leakage in furnace floor, Norrsundet, SP70
9810	Leakage in Boiler Bank, Husum	9910	Leakage in Screen, Norrsundet, SP70
9811	Leakage in Screen, Norrsundet	9911	Overflow in dissolving tank, Norrsundet, SP70
9812	Leakage on insulation side, Norrsundet	9912	Near Drum Corrosion, Norrsundet, SP70
9813	Leakage in primary air preheater, Norrsundet	9913	Smelt leakage in furnace floor, Norrsundet, SP70
9814	Smelt-water explosion caused by tube rupture, Vallvik		
9815	Leak in economizer, Lövholmen		

Last year we had a trend of smelt leakage in the furnace floor at several mills. This seems to be an increasing part of the incidents and the SNRBC now supports an initiating research program about correlation between operation conditions, closure of mills and smelt leaks. The first report is scheduled at the 30th of November 1999.

The statistics will be more accurate when our databank is in full operation and in use, but a simplified model with just a few major categories gives this pattern for the years 1988 to 1999.

Incidents 88-99**Reported Incidents: 197****Rottneros, Vallvik mill the 24th of September 1998**

The Vallvik Mill belongs to the Rottneros Group in Sweden. The mill has a production of 190 000 ADt/a of ECF/TCF/UKP pulp. The recovery boiler was a Götaverken built in 1974, with a load of 1000 t DS/24 h.

On the night of September 24 the recovery boiler suffered a serious explosion. No person was injured, one operator suffered some bruises and scratch marks. The entire furnace was damaged, the bottom fell down to the ground and the walls opened up at several positions. Kværner Pulping was contracted to do all repairs, which were finished at the 28th of January 1999.

The incident started with a tube rupture at 00:41 A.M. according to the control system data. The rupture was on tube 38 on the left wall, 950 mm above liquor gun NR 3 and 450 mm below the tertiary airports. **A 540-mm long opening** was found on that tube, just above the studding level. Water/steam flow into the furnace. 30 sec after the rupture the pressure increased in the furnace and the security system stopped all FD fans and fuel supply. The ID fans were still running. After another 40 sec the ESP started automatically because of low water level in the steam drum.

One dull explosion was heard 15 minutes after the tube rupture, and just another 5-sec later the smelt-water explosion occurred. Two possible theories to explain the explosions are that explosive gases collected in the upper part of the furnace ignited, initiating the smelt-water explosion. Or that something from the upper furnace fell down to the bed, mixing water and the hot smelt. In what way the final explosion was initiated doesn't change the classification – Smelt-water explosion.

REPORT FROM SWEDEN AND NORWAY

The ruptured tube had a thinning in the damaged zone. The tube was as thin as 0.5-1 mm. The very next tube had spot zones with 2-3 mm thickness. The reason for this thinning is not clear, because the same tube, NR 38, has been tested in the last year's inspections just 500 mm above the cracked zone. According to the 1997 inspection the tube (NR 38) had a wall thickness of 3,2 mm, which is about s_{min} for this boiler.

The short distance to the tertiary airports, Rotafire technique since 1991, the increased black liquor dry solids in late 1997 or increased recycling of liquors within the mill might have an effect on the corrosion/erosion of the tube.

The Vallvik mill had a complete insurance covering all material damages and the production loss in connection with the incident. At January 28 the recovery boiler was started, but the following weeks had their problems of which a lot were related to the remaining deposits of liquors and other materials in the system.

Recommendations

As mentioned before, revision and editing of recommendations is our major item in budget and work plans. In Sweden and Norway our recommendations are meant to be guidelines for suppliers, constructors and the mills. But more and more the recommendations are treated as "laws", from a legal point of view the only documents that can prove or refute a failure in case of an accident. Insurance companies use the recommendations in their judgements of incidents and insurance premium issues.

The new recommendations that are printed or will be printed later this year include:

B 18 - "Recommendations regarding safety systems for recovery boilers"

B 17 - "Recommendations regarding piping arrangements between evaporation plant and recovery boiler"

C 10 - "Recommended actions in case of divergent drum level"

F 2 - "Safety instructions for the recovery boiler area"

In process of being revised are among others:

D 6 - "Recommendation for water side inspection and acid cleaning of feed water equipment"

B 12 - "Recommended system for temporary power and air supply"

B 2 - "Recommendations regarding construction of recovery boiler buildings"

The recommendation **B 18** has been in progress for two years. It is a difficult subject to treat in a good manner. Computer system and digital signals must be transferred into some concrete guidelines for physical firing of black liquor and all the safety systems that are in operation. Efforts have been made to keep the systems divided in three separate parts:

REPORT FROM SWEDEN AND NORWAY

- A. Safety System. Must be totally reliable, “error free” redundant with two or three ways control.
- B. Supervision system. Not influenced from control system. Must not give signal errors causing unnecessary shutdowns.
- C. Control System: controlled by operator and to certain extent possible to adjust.

Now this work is ready to be printed, but before finishing it a comparison with the future PED must be done. Until then we will use it as a provisional recommendation.

To make these documents more “alive” we will now make them accessible via Internet. Further on there will hopefully be a search function related to all recommendations, but not today.

Internet

We strive to keep as good contact as possible with the operators and the control rooms. Last year we opened our site on the Internet, an open part and one member’s only area. In 1999 we have put piece after piece of our work and information documents into the Homepage, but it is far from complete. By today we have the most of our current minutes printable or as download documents in place. Some of our recommendations are there to, as a trial of how they best should be displayed.

In the future we hope to have a complete recommendation collection and our data bank of incidents as the most important parts of the Homepage. However, it is the things that now are missing which are the most wanted and we have quite a workload to add everything.



The members of the board have informed us that the operators are using the Internet to get information. So it is really being used. The goal is not to have a beautiful site that a lot of external persons want to see, we shall keep it plain and simple just to easily find the information.

In the near future there is meant to be a discussion room in operation, a part of the Homepage where everyone in operation, production and other member positions will be able to put questions and get answers. So far there have been problems to find the right solution.

Most of the site is made for members only, thus it's all in Swedish. When get the time we will produce parts in English, like summaries and information. The point is to spread our news and to be more connectable for our foreign partners in Finland, North and South America and perhaps in Eastern Europe as well.

Right now we are trying to find the best way of making the recommendations available for our members via Internet. Some of the most recently revised recommendations are listed on the site, see below.



Instead of looking for the collection in the control room you will know that the latest version is always available on the Internet.

Most of the mills have Internet or Intranet in all control rooms, some of them had not Internet connection for everyone, but via a gateway in their Intranet they are all able to see the www.sodahuskommitten.a.se site directly. This will hopefully improve our direct contact with the operators, our priority persons of concern.

European Standards

In the SNRBC we have decided that it is important to follow, and to some extent, influence the compilation of the new European Union boiler code 97/23/EC, called the Pressure Equipment Directive or abbreviated to just PED. We have actively participated in the work groups number 2 and 3 handling *Materials, Manufacturing and Control for pressurized boilers* and *Equipment for pressurized boilers* respectively. This work has been done together with our colleagues in Finland, Mr. S Kankkonen and Mr. M Hukki.

The SNRBC and the FRBC were requested by the EC to put our considerations together in one document, which was done in mid August this year. For more information regarding the new standard, please look at TUKES site on Internet (www.tukes.fi/english/pressure/instructions/).

The committee found it most convenient to keep the standards as open as possible regarding operation of recovery boilers just to avoid future conflicts in operation of new boilers due to the new directive. This future code together with our recommendations will be a great starting point for design, application and operation of recovery boilers. Some additions are already secured, like rapid drain and the usage of composite tubes, issues that perhaps would have been difficult with the standards without the considerations from Scandinavia.

International

The SNRBC has some international assignments as well. One of these is to give this presentation at the Finnish Recovery Boiler Conference, which we have participated in for the last years. This is a good way to keep up the collaboration with your Finnish Committee, something that we hope will continue in the future.

In May 1999 there was a meeting in the Slovak Republic in connection to a seminar about recovery boiler operation and maintenance. This meeting was arranged to discuss possible start-up direction of a comparable committee as SNRBC or the FRBC. Attendants were eight mill managers from Czech Republic, Slovak Republic, Bulgaria and Poland as well as Jon Haag from the SNRBC and Bert Flodqvist from the Incident Subcommittee. The outcome from this meeting was that efforts shall be done to construct at least some kind of Incident Committee. Besides the countries mentioned, interest also exists in Hungary, Rumania and perhaps in Russia. One obstacle right from the start is language. Already in this first meeting a translator was necessary. Another thing is the economy – a committee needs a budget and someone has to decide a cost of membership. The countries in question have quite different currencies, which may lead to different prices from time to time. However, the problems with both languages and currencies will probably soon be eased by the fact that countries that in the future will apply for membership in the EC must use English or German and try to fix their currency towards the EURO.

For the moment we have a contact in the Slovak Republic, Jan Belko at the SCP mill in Ruzumberok. Through him they will inform the SNRBC how to proceed in this co-operation,

The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee (Sodahuskommittén)

c/o Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse, BOX 8133, 104 20 Stockholm, Sweden

Phone + 46 657 10 00, Fax + 46 650 91 18

REPORT FROM SWEDEN AND NORWAY

and meanwhile we are applying for grants or contributions from different sources to support some of the coming work economically.

**REVIEW OF THE
AMERICAN FOREST & PAPER ASSOCIATION
RECOVERY BOILER PROGRAM**

**By
Thomas J. Grant
American Forest & Paper Association
New York, New York**

**October 13, 1999
Finnish Recovery Boiler Committee
Helsinki, Finland**

On behalf of the American Forest & Paper Association's Recovery Boiler Program, I would like to express our greetings to the Finnish Recovery Boiler Committee and our many friends here. I am very pleased to be here in your country again. I must thank the Committee and Sebastian for inviting me to present a review on the recovery boiler activities in the U.S.

To give you a little background, the AF&PA was formed in 1993 with the merger of the American Paper Institute (API), the National Forest Products Association (NFPA) and the American Forest Council (AFC). Thus, with the consolidation of these three groups, we now have pulp, paper and paperboard manufacturers, sawmills and lumber mill owners, and the forest landowners with membership of approximately 700 companies - from small sawmill operators to large companies producing pulp, paper, wood products and lumber for building homes. The main function of the trade association is lobbying for the industry's interests and concerns for regulations affecting the daily operations of the companies. We handle a good many statistical activities regarding the production of pulp, paper and wood products. In addition, the Association is very active in areas pertaining to recycling, reforestation and concerns of the forest products.

The AF&PA Recovery Boiler Program was formed in 1974 for the purpose of bringing together all U.S. companies operating recovery boilers, to improve procedures and guidelines for the safe operation of recovery boilers. Currently, 41 companies (pending the mergers going on) operate 216 boilers in 130 mills in the United States. When we look at chart 1, we can see a history of recovery boiler explosions in the U.S. in five years spans, along with the days of outage, since the 1958 period. The companies decided collectively to try to reduce those explosions by combined efforts of exchanging techniques and practices for improving safety and efficiency of the recovery boilers. Charts 2 and 3 show the impact the AF&PA Program had in helping reduce these upsets. We did not have an explosion from early 1993 until mid-1996 and sorry to say we experienced another one in 1997. Apparently, there was a screen tube problem and a sootblower was stuck for sometime. Damage was not too extensive but the boiler was out for several days. As you can see, we were averaging better than 3 explosions a year in the 1970's and 1980's.

The goal of the Program continues to be to improve the operation, maintenance, safety and efficiency of recovery boilers. Three subcommittees oversee various areas in achieving the Program's goal. These three subcommittees are as follows:

- Research and Development
- Operation and Maintenance
- Organization and Training.

Membership in each subcommittee consists of company representatives who are involved in the day-by-day concerns of their respective areas related to recovery boilers. Chart 4 lists the publications produced by the committees. We also work very closely with the Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee (BLRBAC), which has produced a number of publications related to the safe operation of recovery boilers. (Chart 5 shows this listing.)

While it is clear that a great deal of progress has been made, the subcommittees and members realize that there are still areas that we need to improve our knowledge in operating recovery boilers more safely and efficiently. In addition, there are other areas that need to be further investigated to reduce serious operator errors. Training programs, operational safety seminars and maintenance guidelines reflect the greater awareness of the human factor in achieving the specified objectives of the AF&PA Recovery Boiler Program and the safe and reliable operations of recovery boilers.

The Operation and Maintenance Subcommittee realized in the early years of the Program that there was need to publish information that could be useful to the operators. The Subcommittee developed the Recovery Boiler Reference Manuals, and has since updated and revised them to include the most up-to-date practices and procedures. These three volumes are:

Volume I - Inspection and Nondestructive Testing

Volume II - Maintenance and Repair Analysis, and Repair Guidelines and Practices

Volume III - Operational Effects and the Case History Descriptions

This subcommittee also wrote the publication for safety audit guidelines, which was developed as a comprehensive and generic system of auditing so that each mill may regularly evaluate the overall safety and reliability of the boiler operations. The subcommittee also produced guidelines and checklists for new boilers. These were developed based on past and current boiler failures and associated operating problems and through discussions with industry operating personnel, equipment manufacturers, and construction personnel. This document is not intended to serve as a complete boiler specification but can serve as a checklist of major topics and items to be resolved by the manufacturer and the user during boiler specification and proposal discussions.

To further improve the safe operation of the boilers, the subcommittee sponsored a seminar in 1985 for boiler superintendents, which pointed out the need for training, maintenance and other concerns of operation. Since that time, we have sponsored three operational safety seminars a year for operators, superintendents and maintenance personnel which have proven most successful. In 1998, we had 144 attend the seminars and in 1999 only two seminars were held due to travel restrictions by some mills, but we had 120 attendees. These seminars are considered most helpful and informative by providing both formal and informal open forums for the discussion of problems and situations in the safe and reliable operation of recovery boilers. We are once again coordinating with the Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee (BLRBAC) to sponsor a Repair Procedures Seminar in the spring of 2000. The purpose of this seminar is to further enhance the development and knowledge of those people involved in repair procedures of recovery boilers. It will be a one and a half days session with presentations from experts in these fields. With more people leaving for retirement and/or transfers, the seminar is planned for young and/or new engineers to the recovery boiler operations, since we have to make them, in addition to others, more aware of the unique situations in this area. We anticipate approximately 350 people to attend.

The subcommittee continues to monitor and analyze recovery boiler explosions and incidents. We also work closely with BLRBAC in this area as well as in the development of guidelines for the safe operation of the boilers.

The Organization and Training Subcommittee developed a very modern and comprehensive training program by revising and updating the former James River Company training program so that it would be generic. It was developed to provide training for personnel involved in operating recovery boilers and designed to cover all processes for the safe and efficient operation of recovery boilers. The intend was for the use by operators, supervisors, technical support personnel and anyone else who needs to understand the workings of the recovery process. It is organized into nine modules with specific areas of operation - as we can see from Chart 6. For each module, there is a Technical Manual for use of the “students” and an Instructor Guide for aiding the instructors in presenting the material. The information is meant to be generically applicable to all operating Tomlinson-type kraft black liquor recovery boilers, regardless of age or manufacturer. There are nearly 1,300 pages of text and hundreds of illustrations and diagrams in the Technical Manual and almost 1,400 pages of text, 315 overhead transparencies and 380 handout sheets modified for classroom use.

The Research and Development Subcommittee has done its share of work for the Program with its many research projects over the years. It has published another textbook, **“KRAFT RECOVERY BOILERS”**, which is primarily intended for people who work every day in pulp and paper mills as a reference textbook on recovery boilers. The target audience is made up of the engineering, technical, and supervisory staff at mills, but the book contains enough breadth and depth to satisfy the non-specialist designer, consultant, student, and researcher. Strong emphasis was placed on producing a book with many of the typical values, practical examples, and clear diagrams of equipment and processes. The book was written by renowned recovery boiler experts, such as Drs. Grace, Tran and Hupa, includes 11 chapters relating to almost all aspects

concerning the recovery process. It has proven to be most helpful to expert engineers as well as to the new people to the recovery area.

The Expert Advisory System is another project that the subcommittee developed with Stone & Webster Engineering. This is a multiple alarm situation system for recovery boiler operations. It consists of an artificial intelligence system that embodies the experience and judgmental decision-making capabilities of recognized human experts in the safe operation of recovery boilers. This system provides guidance to operators in situations involving multiple alarms from the control system, complex problems in the mill and unusual circumstances, which normally require independent judgment and experience. Companies have been advised to look at the possible use of various leak detection systems in their mills so that there is at least one system in place.

The R&D Subcommittee sponsored a multiple-phase research project with the ultimate goal to develop effective field corrosion monitoring methods and procedures for testing for corrosion in the lower furnace. An extensive database was developed aimed at three promising technologies: electrical resistance, electrochemical probe, and thin layer activation technology. The project is under the direction of the Technical Advisory Group of AF&PA at the Institute of Paper Science and Technology (IPST). The project is expected to be completed by the end of the year.

The R&D Subcommittee also recently completed another major project which involved the kraft recovery modeling study at the University of British Columbia and the IPST with the guidance and support of Dr. Grace, Åbo Akademi, major boiler manufacturers and other noted researchers. The purpose of the project was to develop modeling capability for kraft recovery boilers that can be used to extend recovery boiler design or operating variables. Such a model can serve as a basis for changes in recovery boiler designs and operating practices leading to improved safety and reliability, greater capacity utilization, more effective emission control and greater energy efficiency. Great strides were made in this area and IPST will continue to further the codes used for the project.

The first two tasks of the “**Smelt Bed Cooling Immediately After an ESP**” study sponsored by the R&D Subcommittee at the University of Toronto under Dr. Tran have been completed. These are:

- Task I - Review and Interpretation of Available Information
- Task II - Assessment of Accelerated Bed Cooling Methods.

Various coolants have been used to try shorten the boiler down time. Recently there have been increasingly numerous reports of successful experiences in cooling beds with sodium bicarbonate and carbon dioxide (CO₂). The objective of this study is to examine the methods that have been used in the industry and to determine the critical factors for successfully accelerating bed cooling.

It is now clear that accelerated cooling of char beds is technically feasible and should be cost-effective for the majority of ESPs. The use of sodium bicarbonate and the use of liquid carbon dioxide show the most promise. Both methods have been used successfully at a number of mills, and have proved to be capable of cooling beds to the point where water washing can begin in less than 12 hours from the start of cooling use. Currently, there is more experience with bicarbonate. There are indications that liquid CO₂ might ultimately have the greatest potential. We plan to test these methods in a boiler shortly and will have more to report on this study after the tests. An update report will be presented at the annual AF&PA Recovery Boiler Conference in February.

At our annual meetings and conference held in this past February, manufacturers and vendors presented their perspectives on the latest design/operating breakthroughs and optimization of recovery boiler operational techniques. A few different presentations were made on the status of work in the area of gasification in recovery boilers; an update on the Oak Ridge Advanced Materials for use in the boilers project; a status report on the research projects in the Agenda 2020 program with funding by DOE. The aim of the Conference is to keep not only AF&PA Recovery Boiler Program members informed of the status of current projects, but also boiler manufacturers, vendors, insurers, as well as the remainder of the recovery boiler community.

Objectives of the microstructural study in the Advanced Material research at Oak Ridge involve the characterization of microstructure of composite tubes, measurement as to how composition and properties vary by manufacturer, size, cladding composition, location within the tube as well as fabrication history. The study also involves residual stress measurements, and modeling studies. Some of the participants in the study visited Sweden and Finland to discuss the status of programs on recovery boiler composite tube degradation and to promote mutual exchanges of experiences and information.

An Energy Performance Task Force for Agenda 2020 is working to develop projects with a vision for the future. Several gasification projects are currently underway with funding from DOE. Some others are:

- Black liquor gasification kinetics
- Detection and control of deposition on pendant tubes of recovery boilers
- Growth and property development of convection pass deposits in recovery boilers.

Our next annual meetings and conference will be held in February 2000 and we will have presentations on the progress of the gasification projects; the Advanced Materials research at Oak Ridge, in addition to other topics of interest.

The final Cluster Rules (April 15, 1998) has had no direct impact on air emissions from recovery furnaces. They will be regulated under the proposed MACT II rule. The only Cluster Rule requirements of potential importance are those that deal with spills, leaks, and intentional diversions of black liquor and its by-products, soap and turpentine. The Cluster Rule requires each facility to prepare Best Management Practices (BMPs) to deal with these events. EPA's proposed MACT II rule (April 15, 1998) targets emissions from

combustion sources in the chemical recovery area: smelt dissolving tanks, lime kilns and recovery furnaces. Initially, all of the following were discussed for compliance options:

- Conversion of DCE units to NDC's
- BLO controls
- Dry bottom ESPs and ash handling for NDCs
- Very tight PM/metals limits

The industry was generally happy with the proposed MACT II rule, but others, such as the states, pollution equipment vendors, and environmental groups, filed comments suggesting that:

- the particulate limits should be more stringent
- existing NDCs should have dry ESP systems
- conversion of DCEs to NDCs should be required
- the proposed opacity limits are too high.

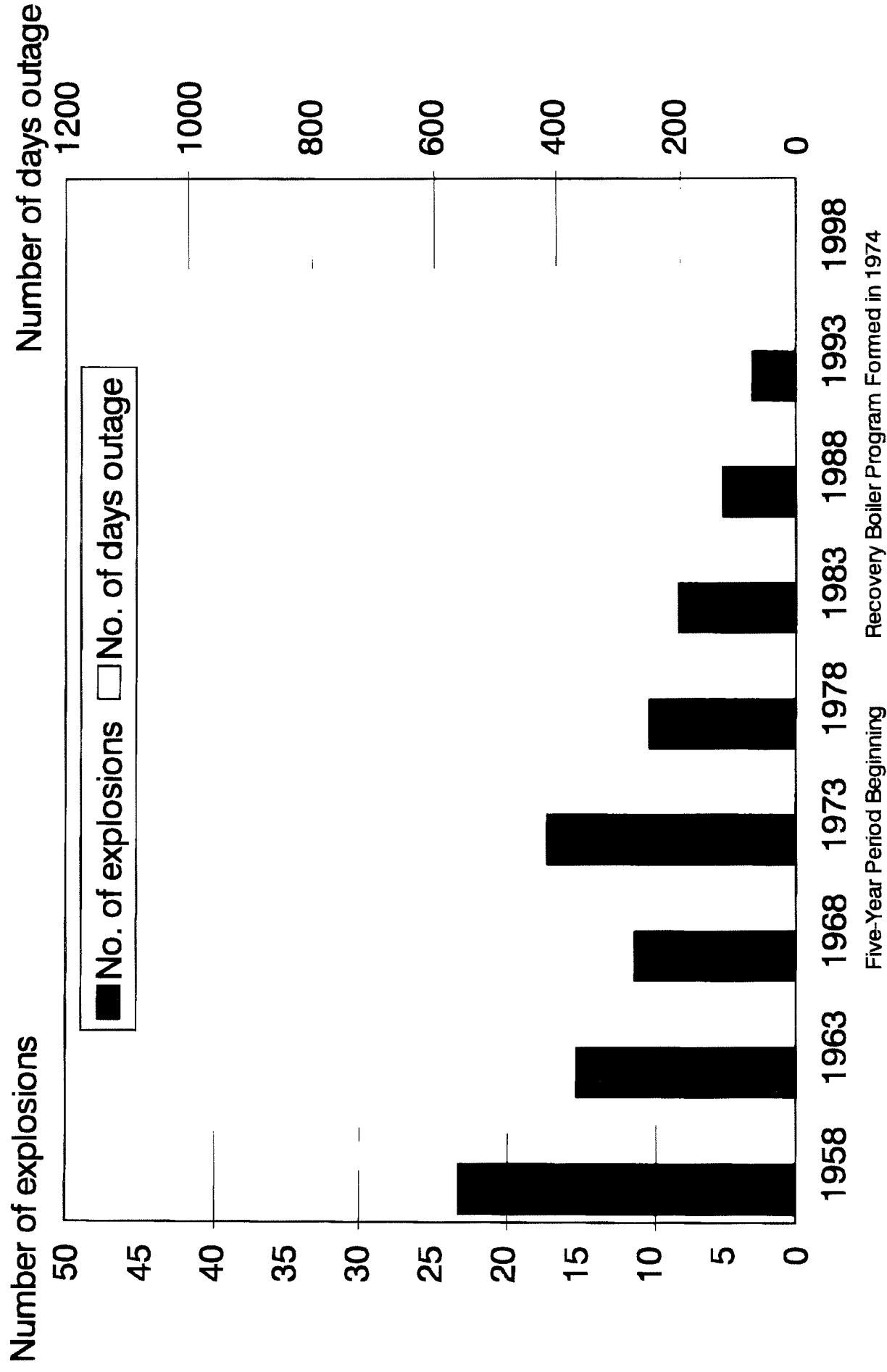
At the time of this writing, EPA is giving serious consideration to tightened particulate and metals limits, dry ESP systems for NDCs, and required conversion of DCE recovery furnaces to NDCs. The industry is marshaling resources to counter these efforts. (We have approximately 80 Direct Contact Evaporator units in operation in the U. S.) **(I plan to have an update on the status of this situation at the time of this presentation.)**

I hope this presentation of the AF&PA Recovery Boiler Program has given you a better idea of what we are doing and our efforts to meet the objective of operating recovery boiler more safely and efficiently.

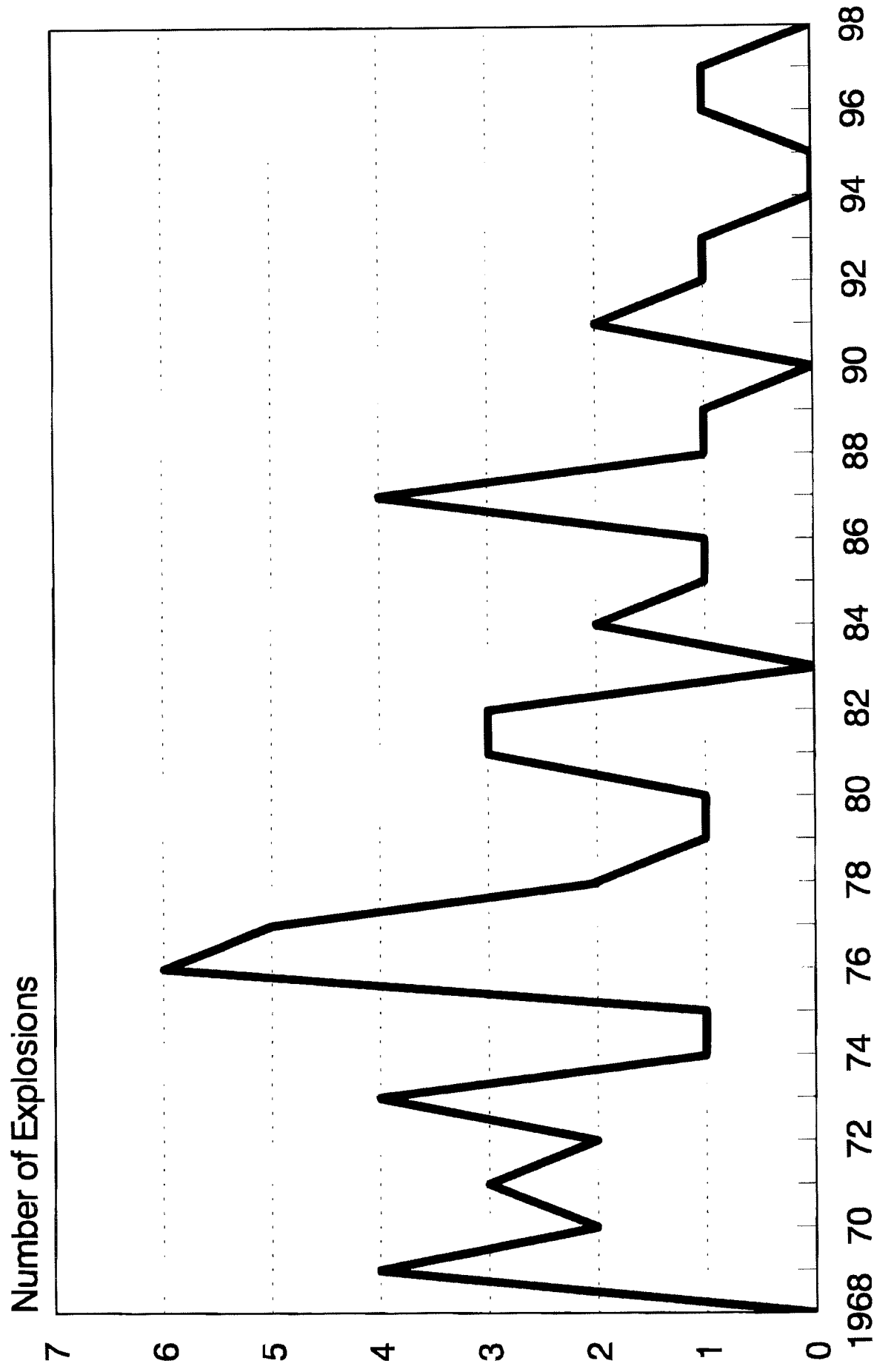
Thank you very much for your attention and inviting me.

RECOVERY BOILER EXPLOSIONS/OUTAGES

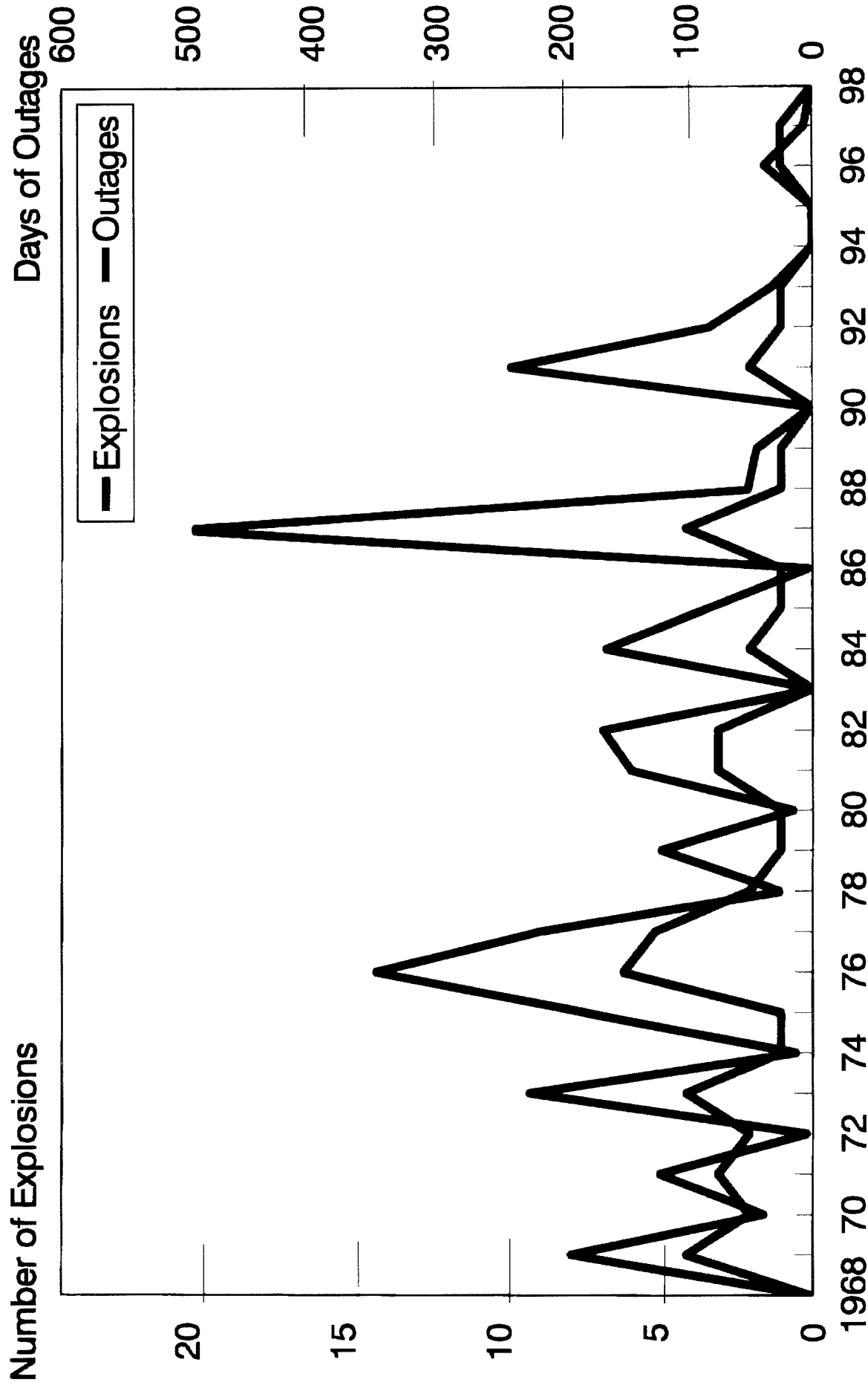
1958 - 1998



U.S. RECOVERY BOILER EXPLOSIONS



NUMBER OF EXPLOSIONS OF RECOVERY BOILERS & NUMBER OF DAYS OF OUTAGES (U.S. only)



AMERICAN FOREST & PAPER ASSOCIATION

Recovery Boiler Program

893 Mc Lean Avenue Yonkers NY 10704
Phone 914-776-6697 Fax 914-776-6698

AF&PA RECOVERY BOILER PUBLICATIONS

RECOVERY BOILER TRAINING PROGRAM

Incorporates the latest technology - generically applicable to all recovery boilers. Includes 9 modules for Technical Guide of 1,300 pages of text and hundreds of illustrations and diagrams, and 9 modules for Instructor Guides consisting of detailed instructions - 1,400 pages of text, 313 overhead transparencies and 378 handout sheets for classroom use.

RECOVERY BOILER REFERENCE MANUAL

Three volumes of reference material for corporate engineers, boiler operators, supervisors as well as all others involved in inspections and repairs of recovery boilers.

Volume I	Chapter I - Inspections
	Chapter II - Nondestructive Testing
Volume II	Chapter III - Maintenance and Repair Analysis
	Chapter IV - Repair Guidelines and Practices
Volume III	Chapter V - Operational Effects
	Chapter VI - Case History Descriptions

RECOVERY BOILER SAFETY AUDIT GUIDELINES

Developed by AF&PA Operations and Maintenance Subcommittee based on a general consensus of current procedures employed in pulp mills. The purpose of the recovery boiler audit program is to reduce the risk of explosions by evaluating the overall safety and reliability of black liquor recovery boiler operations.

GUIDELINES AND CHECKLIST FOR SPECIFICATION AND CONSTRUCTION OF NEW BLACK LIQUOR RECOVERY BOILERS

Developed by AF&PA Operations and Maintenance Subcommittee to improve existing procedures and lead to a safer, more reliable recovery boiler. It is not intended to serve as a complete boiler specification but can serve as a checklist of major topics and items to be resolved by the manufacturer and the user during boiler specification and proposal discussions.

"KRAFT RECOVERY BOILERS"

A new comprehensive recovery boiler textbook by the AF&PA and written by seven recovery boiler experts. The book was edited Dr. Terry Adams with contributions from Drs. Jim Frederick, Tom Grace, Mikko Hupa, Honghi Tran, Andy Jones and Kristiina Iisa. It covers all aspects of recovery boilers including: black liquor properties, combustion chemistry, black liquor and char bed burning, air and liquor systems, plugging, corrosion, design, safety and control. The book may be ordered through TAPPI Press, P. O. Box 102556, Atlanta, GA 30368-0556.

(Over)

BLACK LIQUOR RECOVERY BOILER
ADVISORY COMMITTEE - PUBLICATIONS

- 1. Recommended Good Practice for Firing of Auxiliary fuel in Black Liquor Recovery Boilers**
- 2. Recommended Good Practice for Safe Firing Black Liquor in Black Liquor Recovery Boilers**
- 3. Recommended Rules for Personnel Safety for Black Liquor Recovery Boilers**
- 4. Recommended Emergency Shutdown Procedure (ESP) and Procedure for Testing ESP System for Black Liquor Recovery Boilers**
- 5. Recommended Good Practice - Fire Protection in Direct Contact Evaporators and Associated Equipment**
- 6. Installation Check List and Classification Guide for Instruments and Control Systems Used in Operation of Black Liquor Recovery Boilers**
- 7. Waste Stream Advisory**
- 8. Recommended Training Program Guidelines for Black Liquor Recovery Boilers and Associated Systems**

AMERICAN FOREST &
PAPER ASSOCIATION

Recovery Boiler Program
893 Mc Lean Avenue Yonkers NY 10704
Phone 914-776-6697 Fax 914-776-6698

AF&PA RECOVERY BOILER PROGRAM

MODULE I

PULP & PAPER MILL PROCESS OVERVIEW
AND OPERATING SAFETY INFORMATION

MODULE II

RECOVERY BOILER SYSTEM INFORMATION

MODULE III

RECOVERY BOILER WATER AND STEAM SYSTEMS

MODULE IV

COMBUSTION AIR/FLUE GAS SYSTEMS

MODULE V

AUXILIARY FUEL SYSTEMS

MODULE VI

COMBUSTION OF BLACK LIQUOR IN A RECOVERY BOILER

MODULE VII

SMELT DISSOLVING TANK SYSTEM

MODULE VIII

GENERAL OPERATING PRACTICES
INTRODUCTION TO INSTRUMENTATION

MODULE IX

EMERGENCY SHUTDOWN PROCEDURE AND
INTRODUCTION TO BOILER INSPECTION

LIPEIDEN TERMODYNAAMINEN MALLINNUS

Jarmo Heinonen
Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab (KCL)
PL 70
02151 ESPOO
(email: Jarmo.Heinonen@kcl.fi)

TIIVISTELMÄ

KCL:ssä kehitetty lipeämalli ennustaa epäorgaanisten yhdisteiden liukoisuuksia laajalla konsentraatiovälillä ja todellista prosessia vastaavissa lämpötiloissa. Lipeämalli pohjautuu yli 5000 kirjallisuudesta etsittyyn liukoisuus- ja aktiivisuuskeroinpisteeseen ja täydentäviin käytännön kokeisiin. Se sisältää kemikaalikierron pääkomponentit eli Na-, K-, OH, CO₃-, SO₄-, S- ja Cl-ionit ja on siten käyttökelpoinen lipeäkierron lisäksi myös sähkösuodintuhkaa koskevissa vesiliuoksissa. Mallia voidaan hyödyntää etsittäessä mahdollisia kloridin ja kaliumin poistokeinoja kemikaalikierrosta tai sitä voidaan käyttää jo olemassa olevien poistoprosessien optimoinnissa. Mallin on todettu simuloivan hyvin burkeitti- ja karbonaattisaostumia, jotka ovat ongelmallisia mustalipeän haihdutuksessa. Se on hyödyllinen myös arvioitaessa viherlipeän kiteytysprosessia. Kaiken kaikkiaan lipeämalli on osoittautunut nopeaksi ja tarkaksi apuvälineeksi ratkottaessa lipeäkiertoon ja sähkösuodintuhkan vesiliuoksiin liittyviä ongelmia.

Esitelmässä käydään läpi lyhyesti lipeämallin kehittämisessä käytetyt teoriat ja menetelmät sekä osoitetaan esimerkein mallin toimivuus erilaisissa lipeäsystemeissä.

ABSTRACT

A thermodynamic model of the multicomponent system, Na-K-OH-Cl-CO₃-SO₄-S-H₂O, was developed for predicting chemical equilibria in the kraft pulp mill liquor cycle. This liquor model predicts solubilities in a wide temperature range and in high concentrations. It is based on over 5000 experimental solubility and activity coefficient data points. The liquor model can be used for searching novel or optimizing existing chloride and potassium removal methods. Other applications of the model are e.g. prediction of burkeite and carbonate formation in black liquor and evaluation of the green liquor crystallization process. The results show that the model is a fast and accurate tool for studying and solving problems in the liquor cycle.

This presentation describes how thermodynamic solubility model can be utilized in aqueous kraft recovery systems. It briefly examines the theory, the methods, and discusses the results and the applications of the model.

1. JOHDANTO

Jo pitkään on yritetty kehittää yleistä mallia, jolla voitaisiin ennustaa eri aineiden käyttäytymistä ja konsentraatioita sellutehtaan lipeäkierrossa. Alkuaineiden lukuisuus, laajat konsentraatioalueet ja suhteellisen korkeat lämpötilat lipeissä ovat kuitenkin vaikeuttaneet mallintamista. Tarve tällaiselle laskentamallille on kuitenkin kasvanut, kun yleisenä trendinä on ollut vesikiertojen sulkeminen ja sitä myötä on haluttu tutkia puun ja valkaisu-kemikaalien mukana tulevien vierasaineiden käyttäytymistä kemikaalikierrossa.

Termodynaamisia malleja on käytetty laajalti geokemiallisissa systeemeissä mineraalien liukoisuuksia ennustettaessa. 1980-luvun alussa Harvie, Weare ja Møller kehittivät kemiallisen tasapainomallin (HMW-malli) luonnon vesisysteemeille perustuen Pitzerin aktiivisuuskertoimien malliin [1]. HMW-mallilla voidaan laskea liukoisuuksia monikomponenttisille vesiliuossysteemeille korkeissa konsentraatioissa. Suurin puute HMW-mallin soveltamisessa prosessiteollisuuden ongelmiin on ollut se, että Pitzerin parametrit ovat rajoittuneet huoneen lämpötilaan [2-6].

Pitzerin aktiivisuuskertoimimallia on hyödynnetty useissa sellutehtaan kemikaalikiertoa koskevilla ongelmissa. Esimerkkinä tästä voidaan mainita tasapainolaskentaohjelma Naels, jolla on laskettu burkeitin ja natriumkarbonaatin liukoisuustasapainoja mustalipeässä [7]. Lisäksi Sandelin on [8] soveltanut Pitzerin yhtälöitä kaasujen liukoisuuksiin skrubberivesissä.

KCL on tutkinut mahdollisuuksia poistaa prosessille vieraita aineita kahdessa sellutehtaan vesikiertojen sulkemista koskevassa projektissa. Fosforin poistamista viherlipeästä tutkittiin fysikaalis-kemiallisia laskentamenetelmiä käyttäen [9]. Viherlipeää kuvaavalla karkealla laskentamallilla tehtiin aluksi teoreettisia laskelmia fosforin käyttäytymisestä eri kemikaalilisäysten funktiona. Saadut tulokset olivat hyvin lupaavia ja yhtäpitäviä käytännön kokeiden kanssa.

Pidemmälle menevästä kemikaalikierron ja vesiliuostasapainojen mallintamisesta uskotaan olevan hyötyä etsittäessä vaihtoehtoja kloridin, kaliumin ja muiden prosessille vieraiden aineiden poistamiselle kemikaalikierrosta. Laskentamallia voitaisiin hyödyntää jatkossa vesikierroltaan suljetun sellutehtaan kemikaalitasapainolaskelmissa sekä yleisesti selluprosessiin liittyvissä vesiliuostasapainojen tutkimisessa.

2. TEORIA

Lipeämalli perustuu Pitzerin aktiivisuuskertoimimalliin ja sen modifikaatioon HMW-malliin. Pitzerin aktiivisuuskertoimimalli on johdettu seuraavanlaisesta eksessiivisen Gibbsin energian* viriaaliyhtälöstä [1]:

$$\frac{G^{ex}}{RT} = n_w \left[f(I) + \sum_i \sum_j \lambda_{ij}(I) m_i m_j + \sum_i \sum_j \sum_k \mu_{ijk} m_i m_j m_k \right] \quad (1)$$

* $G^{ex} = G^{re} - G^{id}$; eksessi funktio = funktio reaaliseoksessa – funktio ideaalisessa seoksessa

missä G^{ex} on eksessiivinen Gibbsin energia, $f(I)$ kuvaa Debye-Hückel-tyyppistä termiä ionivahvuuden funktiona, $\lambda_{ij}(I)$ ja $\mu_{ijk}(I)$ ovat toinen ja kolmas viriaalikerroin ionivahvuuden funktiona, n_w on veden massa ja m_i on osalajin i molaalisuus [$\text{mol/kg}_{\text{H}_2\text{O}}$].

Kun yhtälö (1) derivoidaan jokaisen systeemin sisältämän komponentin ainemäärän suhteen, saadaan yhtälöt osmoottiselle kertoimelle ja aktiivisuuskertoimelle. HMW-modifikaatiota käyttäen osmoottinen kerroin ja aktiivisuuskertoimet voidaan ilmaista yhtälöin:

$$\phi - 1 = f(z_i, m_i, I, \beta_{ca}^{(0)}, \beta_{ca}^{(1)}, \beta_{ca}^{(2)}, C_{ca}^\phi, \theta_{cc}, \theta_{aa}, \psi_{cca}, \psi_{caa}) \quad (2a)$$

$$\ln \gamma_a = f(z_i, m_i, I, \beta_{ca}^{(0)}, \beta_{ca}^{(1)}, \beta_{ca}^{(2)}, C_{ca}^\phi, \theta_{aa}, \psi_{cca}, \psi_{caa}) \quad (2b)$$

$$\ln \gamma_c = f(z_i, m_i, I, \beta_{ca}^{(0)}, \beta_{ca}^{(1)}, \beta_{ca}^{(2)}, C_{ca}^\phi, \theta_{cc}, \psi_{cca}, \psi_{caa}). \quad (2c)$$

Yhtälöissä 2a, 2b ja 2c, alaindeksit a ja c viittaavat anioniin ja kationiin, z on ionin varaus ja m on molaalisuus. Parametrit $\beta_{ca}^{(0)}$, $\beta_{ca}^{(1)}$, $\beta_{ca}^{(2)}$ ja C_{ca}^ϕ kuvaavat anionin ja kationin välistä vuorovaikutusta. Monikomponenttisysteemin parametrit θ_{cc} ja θ_{aa} antavat vuorovaikutuksen saman merkkisten ionien välillä. Parametrit ψ_{cca} ja ψ_{caa} huomioivat vuorovaikutuksen kolmen ionin välillä eli joko kationin, kationin ja anionin tai kationin, anionin ja anionin välillä. Kaikki nämä edellä luetellut parametrit ovat lämpötilasta riippuvaisia.

Monikomponenttisysteemien liukoisuuksien ja konsentraatioiden mallitus vaatii matemaattisen algoritmin tasapainotilan selvittämiseksi. Normaalisti liukoisuus-tasapaino lasketaan minimoimalla systeemin kokonais Gibbsin energia. Useimmat kaupalliset laskentaohjelmat sisältävät itsessään tällaisen minimointialgoritmin. Kaupallisissa ohjelmissa on usein omat rajoitteensa, jolloin kirjallisuudesta on löydettävissä eri algoritmivaihtoehtoja minimointiin [5, 10].

Systeemin kokonais Gibbsin energian selvittämiseksi on tiedettävä systeemin sisältämien osalajien termodynaamiset ominaisuudet ja arvot. Nämä taas riippuvat siitä, kuinka systeemin osalajien termodynaamiset arvot kiinnitetään. Kirjallisuudessa esiintyy kaksi eri kiinnitysvaihtoehtoa Pitzerin aktiivisuuserroinmalliin perustuvassa tasapainolaskennassa. Ensimmäisessä vaihtoehdossa vetyionin termodynaamisten funktioiden arvot asetetaan nolllaksi [11]. Tällöin on tiedettävä kuitenkin muiden ionien lämpökapasiteetit lämpötilan funktiona, mikä tapahtuu esimerkiksi HKF-mallia (Helgeson, Kirkham, Flowers) käyttäen [12]. Tätä kiinnitystä käytetään tavallisimmin ja sen etuina on se, että fysikaalis-kemialliset taulukkokirjat antavat termodynaamisten funktioiden arvot yleensä juuri tässä tilassa. Toisessa vaihtoehdossa kaikkien vesiliuoksessa olevien ionien termodynaamiset funktiot asetetaan nolllaksi [11, 13]. Tällöin saostuvien aineiden standardiset Gibbsin energiat on määritettävä erikseen liukoisuustietojen perusteella.

3. MENETELMÄT

Suurin osa kirjallisuudessa esiintyvistä vesiliuossysteemien mallinnuksesta perustuu lämpötilaan 25 °C, mutta jonkin verran on tehty työtä myös korkeammissa lämpötiloissa [11, 13-14]. Kuitenkin malli, joka mahdollisimman hyvin kuvaa lipeäsystemejä, vaatii vähintäänkin tarkasteluväliksi 25-150 °C.

Nancy Møller et al. [11, 13] ovat mallittaneet systeemin $\text{Na-K-Ca-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ lämpötilavälillä 0-250 °C Pitzerin aktiivisuuskertoimella hyväksi käyttäen. Koska kyseinen systeemi sisältää lipeäsystemien ioneja, oli se hyvä lähtökohta ($\text{Na-K-Cl-SO}_4\text{-H}_2\text{O}$) mallin kehittämiseksi.

Karbonaatin ja sulfidin sisällyttäminen malliin vaati laajan kirjallisuushaun [15-21], jolla etsittiin mahdollisimman täydellisesti olemassa olevat liukoisuustiedot ja aktiivisuuserointiedot kyseisille systeemeille. Haun yhteydessä todettiin, että kaliumin ja sulfidin välisen vuorovaikutuksen kuvaamiseksi ei löydy riittävästi liukoisuustietoja. Tämän vuoksi tehtiin laboratoriokokeita tarvittavien parametrien selvittämiseksi.

Natriumin ja kaliumin vuorovaikutusparametrit karbonaatille ja natriumin vuorovaikutusparametrit sulfidille laskettiin kirjallisuudesta saatujen liukoisuustietojen pohjalta, sovittamalla ne seuraavanlaisen yhtälön muotoon:

$$P(T) = a + b \cdot T + c \cdot T^2 \quad (3),$$

missä T on lämpötila ja a, b ja c ovat säädettäviä vakioita.

Yhteenvedon mallin kehittämisestä voidaan sanoa, että jokainen mallin parametri on arvioitu huolellisesti luottamatta mihinkään kirjallisuudesta löydettyyn arvoon.

4. MALLIN SOVELTAMINEN

4.1. Kloridin ja kaliumin poisto sähkösuodintuhkasta

Kloridi ja kalium ovat ongelmallisia alkuaineita selluprosessissa, koska ne suuren liukoisuutensa vuoksi akkumuloituvat tehtaiden kemikaalikiertoon. Niiden tiedetään rikastuvan soodakattilan sähkösuodintuhkaan, mistä johtuen useimmat kloridille ja kaliumille kehitetyt poistoprosessit perustuvat juuri tämän tuhkan käsittelyyn. Kloridin ja kaliumin erottamisessa sähkösuodintuhkaliuksesta käytetään yleensä haihdutus/kiteytys- tai uuttoprosesseja.

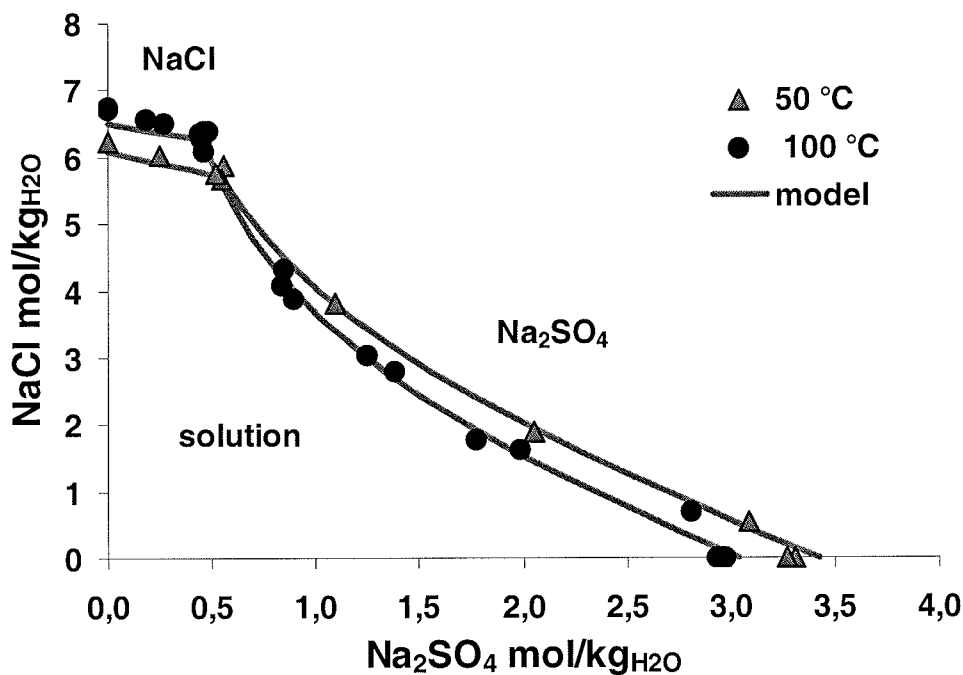
Sähkösuodintuhka on 80-90 prosenttisesti natriumsulfaattia, loppuosa on kaliumia (0-10 p-%), kloridia (0-10 p-%) ja karbonaattia (0-10 p-%). Sähkösuodintuhkan koostumuksen perusteella sen vesiliuoksessa voidaan ajatella vallitsevan seuraavat, kloridin ja kaliumin kannalta tärkeät, tasapainot : $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-H}_2\text{O}$ ja $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ (kuvat 1 ja 2).

Kuvasta 1 voidaan päätellä, että sähkösuodintuhkaliuosta haihduttamalla saostuu natriumsulfaattia, kunnes natriumkloridi saavuttaa tason 6 mol/kg_{H₂O}. Tällöin jäljellä oleva sulfaattikonsentraatio olisi luokkaa 0.6 mol/kg_{H₂O}. Tähän natriumkloridin huomattavasti natriumsulfaattia korkeampaan liukoisuuteen perustuvat kaikki haihdutukseen, kiteytykseen ja uuttoon pohjautuvat kloridinpoistoprosessit.

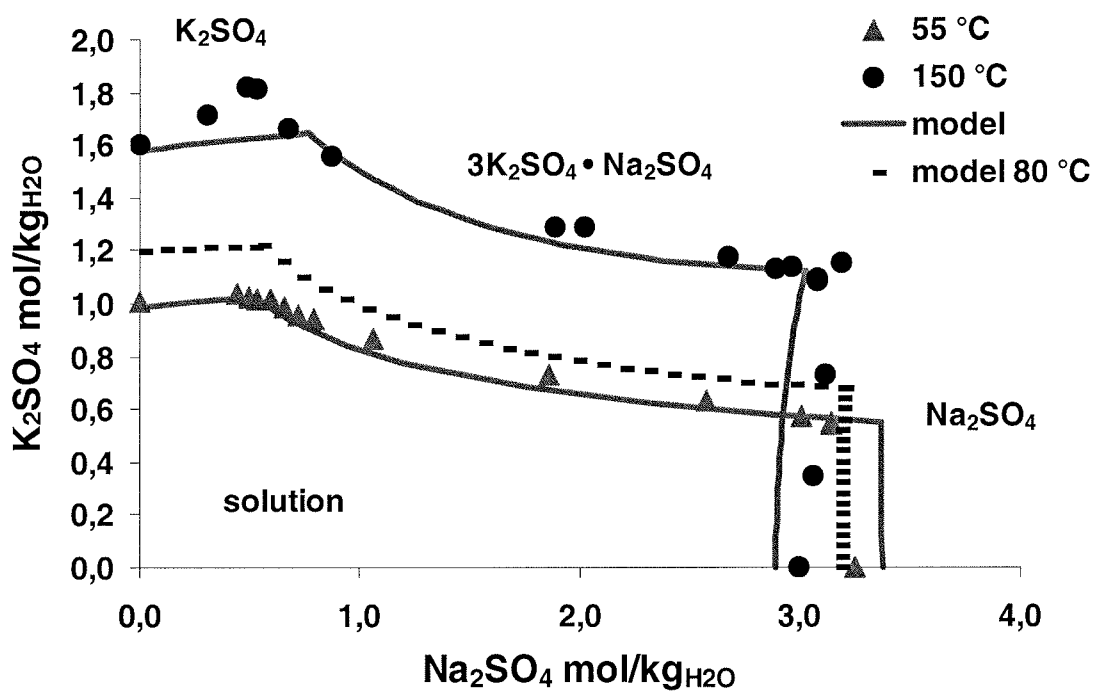
Kuvassa 2 on esitetty kalium- ja natriumsulfaatin välinen liukoisuussysteemi. Kuvasta havaitaan, että kaliumkonsentraation saavuttaessa 0.6-1 mol/kg_{H₂O} tason, alkaa saostua glaseriittia ($3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$). Tämä tarkoittaa käytännössä, ettei kaliumin tapauksessa haihdutus/kiteytys- tai uuttoprosessilla voida saavuttaa kloridia vastaavaa poistotehokkuutta.

Kuviin on merkitty systeemin kokeelliset liukoisuuspisteet sekä lipeämallin simuloima liukoisuustasapaino kyseisissä koelämpötiloissa. Systeemissä K_2SO_4 - Na_2SO_4 - H_2O on simuloitu myös tasapainotila 80 °C:ssa, koska useimmat poistoprosessit operoivat lähellä tätä lämpötilaa. Havaitaan että, lipeämalli ennustaa systeemin liukoisuuksia erittäin hyvin.

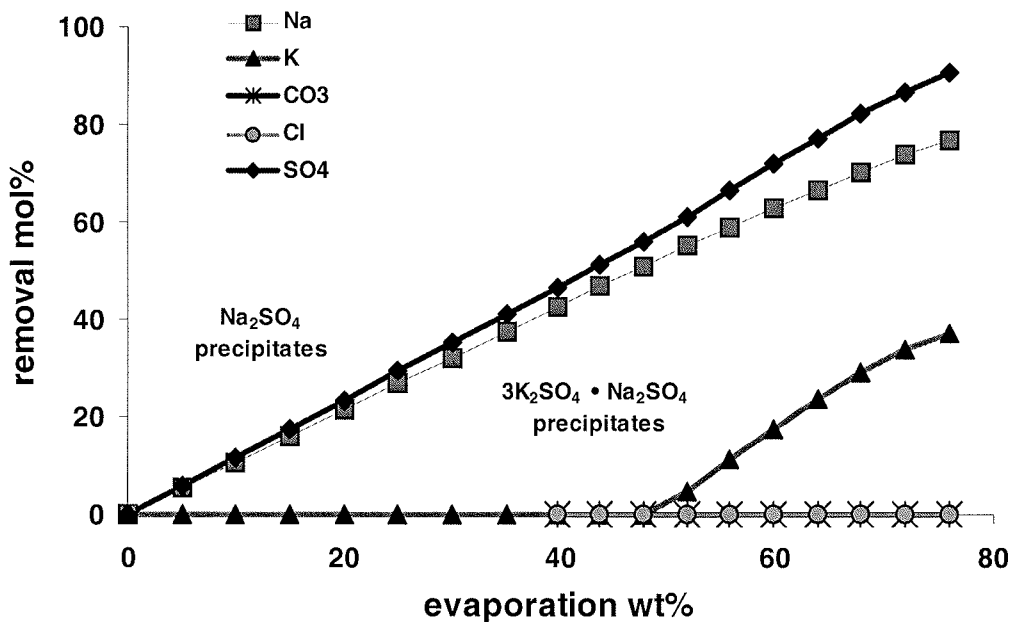
Kuva 3 esittää kaliumin ja kloridin poistoon liittyvää haihdutus/kiteytysprosessia (esimerkiksi Ahlstromin ARC-prosessi [22]), jossa emäliuosta on kierrätetty sähkösuodintuhkan liuotussäiliöön. Tällöin saadun ja haihdutukseen johdettavan liuoksen kloridi- ja kaliumpitoisuus on alkuperäistä sähkösuodintuhkaa korkeampi. Kunkin komponentin poistuminen liuosfaasista on annettu haihtudutuksen funktiona. Mallin tulokset osoittavat, kuinka aluksi saostuu Na_2SO_4 . Myöhemmässä vaiheessa haihdutuksen edetessä ja liuoksen kaliumkonsentraation kasvaessa alkaa saostua myös glaseriittia ($3K_2SO_4 \cdot Na_2SO_4$).



Kuva 1. Systeemi $NaCl$ - Na_2SO_4 - H_2O lämpötiloissa 50 ja 100 °C. Mallin ja koetulosten vertailu keskenään.



Kuva 2. Systeemi Na_2SO_4 - K_2SO_4 - H_2O lämpötiloissa 55, 80 ja 150 °C. Mallin ja koetulosten vertailu keskenään.



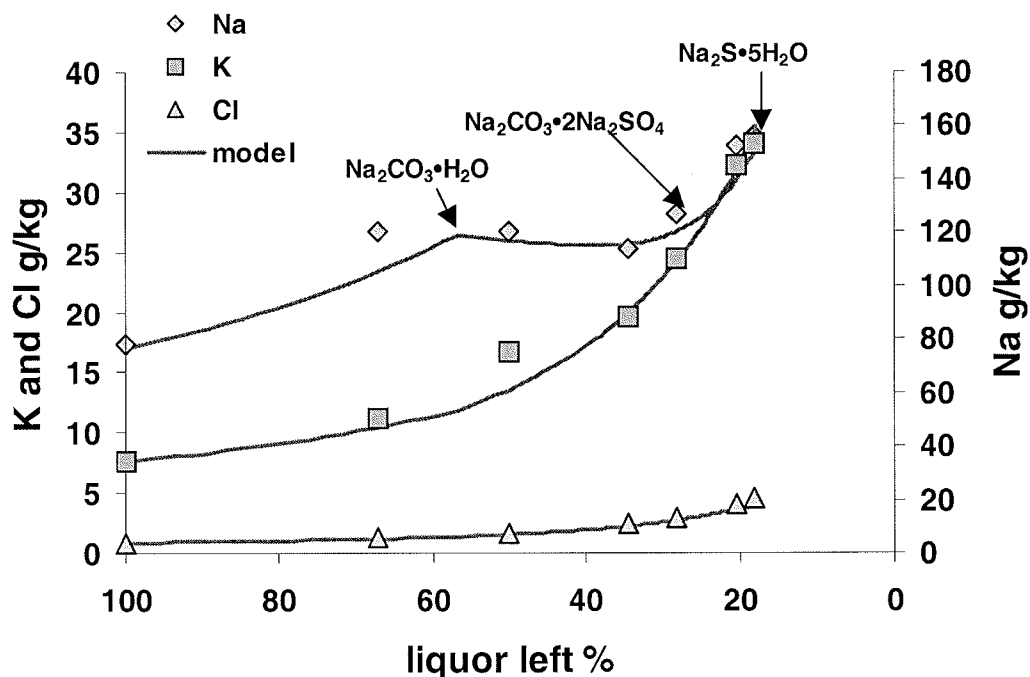
Kuva 3. Lipeämallin simuloima sähkösuodintuhkan vesiliuoksen haihdutus lämpötilassa 80 °C. Eri komponenttien poistuminen on kuvattu haihdutuksen funktiona. Haihdutuksen lähtöpiste kuvaa kylläistä liuosta.

4.2. Viherlipeäkiteytys

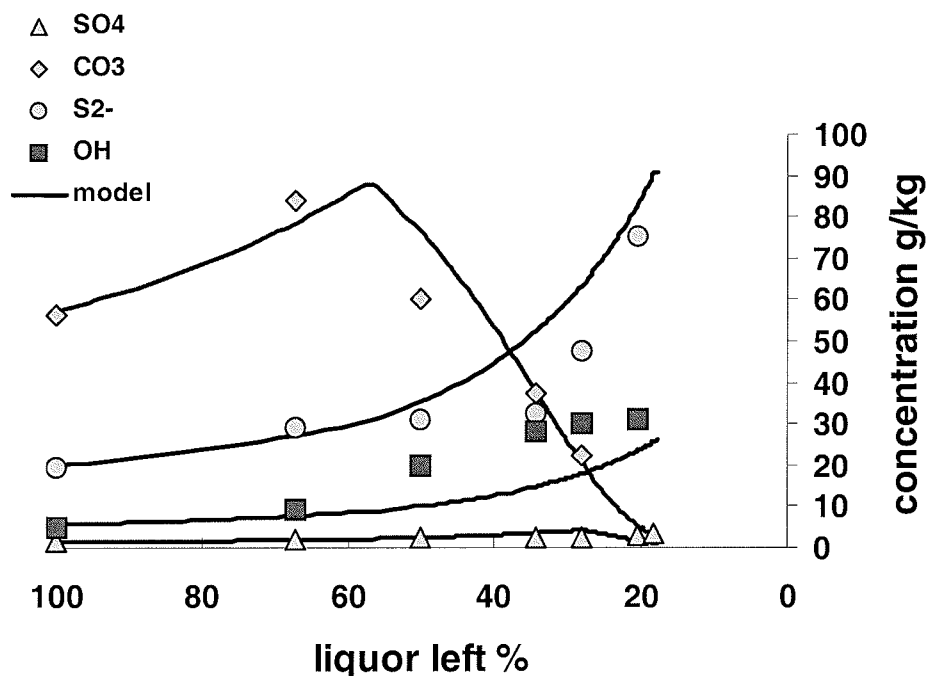
Rikitöntä natriumhydroksidia on ehdotettu käytettäväksi vesikierroltaan suljetun sellutehtaan keitossa, happivaiheen delignifioinnissa ja valkaisussa [23]. Rikitöntä NaOH:ia voidaan valmistaa viherlipeän kiteytyksestä saadusta natriumkarbonaatista. Tämä menetelmä mahdollistaisi myös tehtaan rikki/natrium-taseen hallinnan.

Kuva 4 esittää viherlipeäkiteytystä, jossa viherlipeää on haihdutettu natriumkarbonaatin saostamiseksi. Komponenttien pitoisuus liuosfaasissa on annettu jäljellä olevan liuoksen funktiona. Natriumkonsentraatiokäyrän suunnanmuutoksista voidaan päätellä, milloin viherlipeässä tapahtuu saostumista. Natriumkarbonaatti ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) alkaa saostua, kun liuosta on jäljellä 55 % alkuperäisestä viherlipeän painosta. Burkeiittia ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$) saostuu, kun liuosta on jäljellä alle 30 % ja natriumsulfidia ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) alkaa saostua, kun alkuperäistä viherlipeän painosta on alle 20 % jäljellä. Burkeiitin saostuminen viherlipeäkiteytyksen aikana riippuu viherlipeän sulfaattipitoisuudesta. Jos sulfidipitoisuus on korkea ja sulfaattipitoisuus matala, saattavat natriumsulfidi ja burkeiitti alkaa saostua samanaikaisesti. Jos viherlipeän kaliumpitoisuus on korkea, voi glaseriitti ($3\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4$) saostua ennen natriumsulfidia.

Kuvassa 5 on annettu edellä kuvatun viherlipeäkiteytyksen OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} ja SO_4^{2-} pitoisuudet. Kuten kuvat osoittavat lipeämalli simuloi viherlipeän kiteytystä hyvin.



Kuva 4. Na-, K- ja Cl- konsentraatiot viherlipeässä jäljellä olevan lipeäosuuden funktiona lämpötilassa 80 °C. Lipeämallin ja kokeellisten tulosten vertailu.



Kuva 5. Viherlipeän OH^- , S^{2-} , CO_3^{2-} ja SO_4^{2-} konsentraatiot jäljellä olevan lipeäosuuden funktiona lämpötilassa 80 °C. Lipeämallin ja kokeellisten tulosten vertailu.

4.3. Mustalipeän haihdutus

Monilla tehtailla mustalipeän haihdutuksessa ongelmalliseksi on muodostunut burkeiitin ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$) ja natriumkarbonaatin saostuminen lämpöpinnoille. Mallin ja tasapainolaskennan avulla voidaan arvioida ennalta, missä kuiva-ainepitoisuuksissa saostumista alkaa tapahtua ja miten kriittinen saostumipiste muuttuu lämpötilan ja koostumuksen funktiona. Malli ei tietenkään anna tarkkoja ja absoluuttisia arvoja, mustalipeän monimuotoisuudesta ja toisaalta tarvittavien analyysien epätarkkudesta johtuen, vaan malli kuvaa suurin piirtein, millä konsentraatioalueella saostumista tapahtuu ja miten tasapaino muuttuu, kun jokin prosessiparametreista (lämpötila, karbonaatti- tai sulfaattipitoisuus, orgaaninen aines, alkali, sulfidi ym.) muuttuu.

Kuvassa 6 on esitetty natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin välinen liukoisuus lämpötiloissa 100 ja 150 °C. Tästä liukoisuussysteemistä nähdään, että burkeiitti saostuu laajalla alueella ja puhtaat lähtöaineet saostuvat ainoastaan liukoisuuskäyrän ääripäissä. Natriumkarbonaatin liukoisuus laskee lämpötilan muuttuessa 100 °C:sta 150 °C:een, kun taas natriumsulfaatin liukoisuus pysyy vakiona kyseisellä lämpötila-alueella. Kuvasta voidaan karkeasti päätellä karbonaatin ja sulfaatin konsentraatioalueet, joilla mustalipeässä voidaan odottaa burkeiitin saostumisongelmia. Lipeämalli simuloi jälleen koetuloksia tässä liukoisuussysteemissä kiitettävästi.

Kuvat 7-11 esittävät laskelmia erään suomalaisen sellutehtaan mustalipeälle. Taulukossa 1 on esitetty laskelmissa käytetyn mustalipeän koostumus.

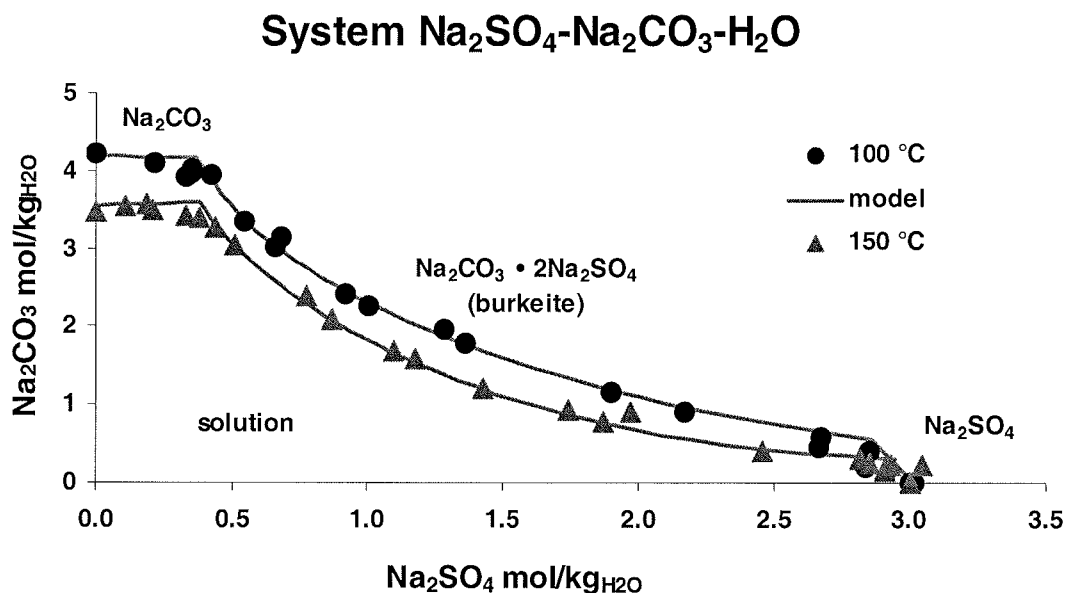
Kuvissa 7 ja 8 on simuloitu lämpötilan vaikutusta eri komponenttien saostumiseen mustalipeästä haihdutuksen aikana. Kuva 7 esittää kemiallista tasapainoa eli missä kuiva-

ainepitoisuudessa burkeitin tai natriumkarbonaatin pitäisi alkaa saostua. Laskelmat osoittavat, että tarkastellulla mustalipeällä burkeitti on ensimmäinen saostuva yhdiste ennen natriumkarbonaattia. Havaitaan lisäksi, että burkeitin liukoisuus pienenee lämpötilan kasvaessa. Myös natriumkarbonaatin liukoisuus yksin tarkasteltuna pienenesi lämpötilan funktiona, mutta koska burkeitti ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_4$) sitoo itseensä natriumkarbonaattia, korkeammissa lämpötiloissa natriumkarbonaatin saostuminen tapahtuu korkeammassa kuiva-ainepitoisuudessa.

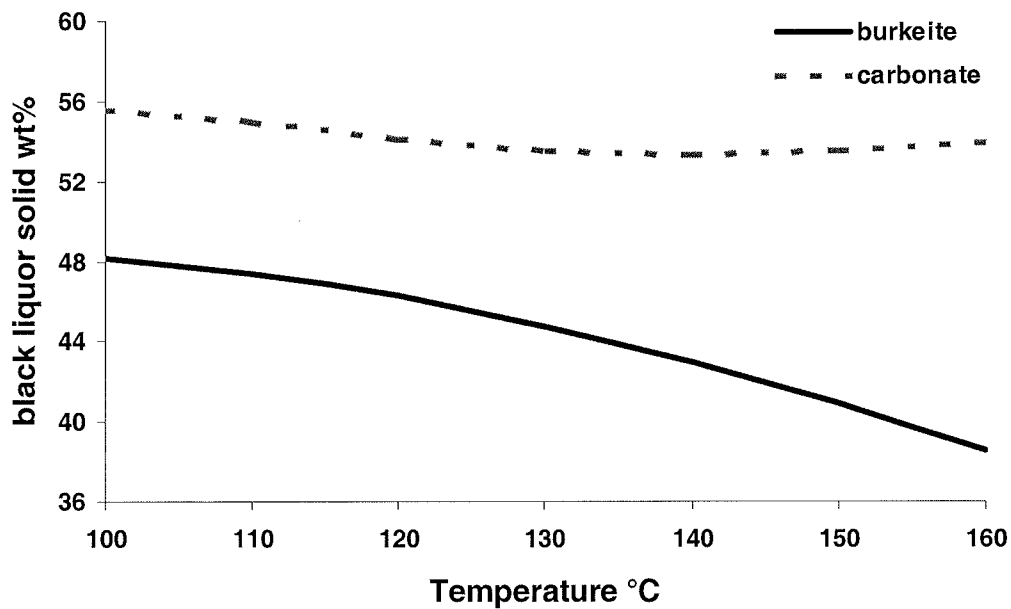
Taulukossa 1 annettu liukoisuusraja poikkeaa laskelmissa esitetystä, koska todellisissa olosuhteissa saostuminen tapahtuu ylikylläisestä tilasta ja malli laskee todellisen kemiallisen tasapainon. Kuvassa 8 on esitetty mustalipeiden todellisen (ei kemiallinen tasapaino) ensimmäisen saostumispisteen muutos lämpötilan funktiona. Laskelmiin vaadittavat korjausparametrit on tehty olettaen, että analyysissä liukoisuusrajan määrittäminen on tapahtunut 120 °C:ssa. Kaikki kuvissa 8-11 esitetyt mustalipeän saostumispistettä kuvaavat laskelmat on tehty 120 °C:ssa.

Taulukko 1. Laskelmissa käytetyn mustalipeän koostumus ja ensimmäinen saostumispiste.

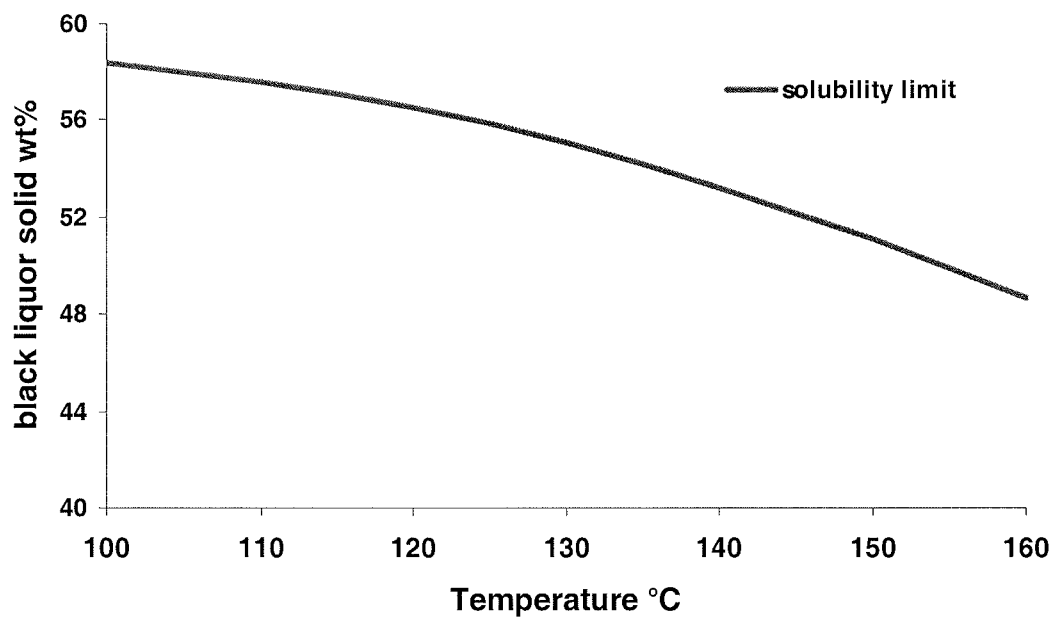
	Na	K	Cl	S	Na_2CO_3	Na_2SO_4	NaOH	Inorg/org	Solubility limit
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	ratio	bls %
BLS	18.7	0.9	0.07	5.3	6.5	2.2	1.3	0.46	56.5



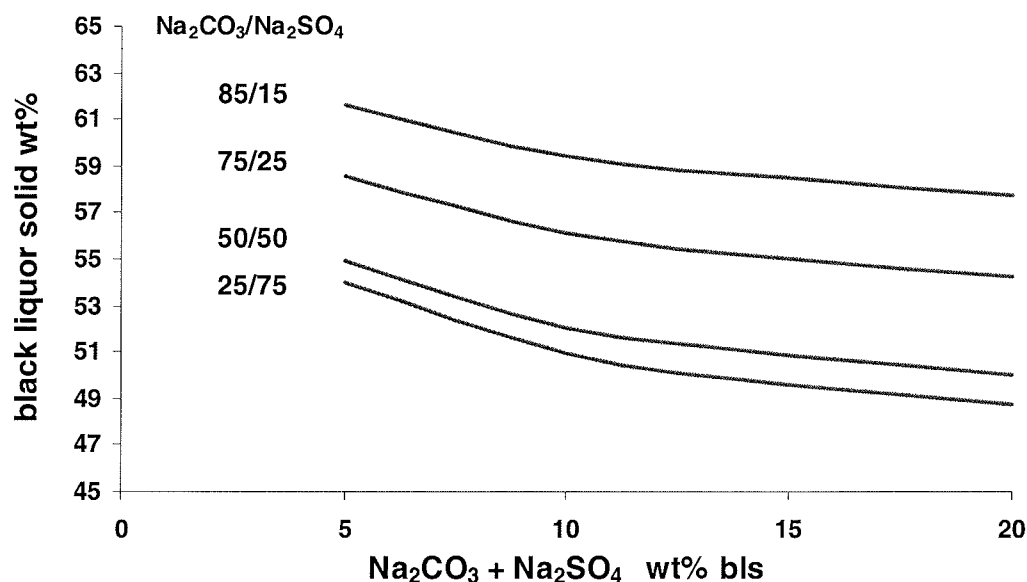
Kuva 6. Systeemi Na_2SO_4 - Na_2CO_3 - H_2O lämpötiloissa 100 ja 150 °C. Mallin ja koetulosten vertailu keskenään.



Kuva 7. Burkeiitin ja natriumkarbonaatin ensimmäinen saostumispiste lämpötilan funktiona.

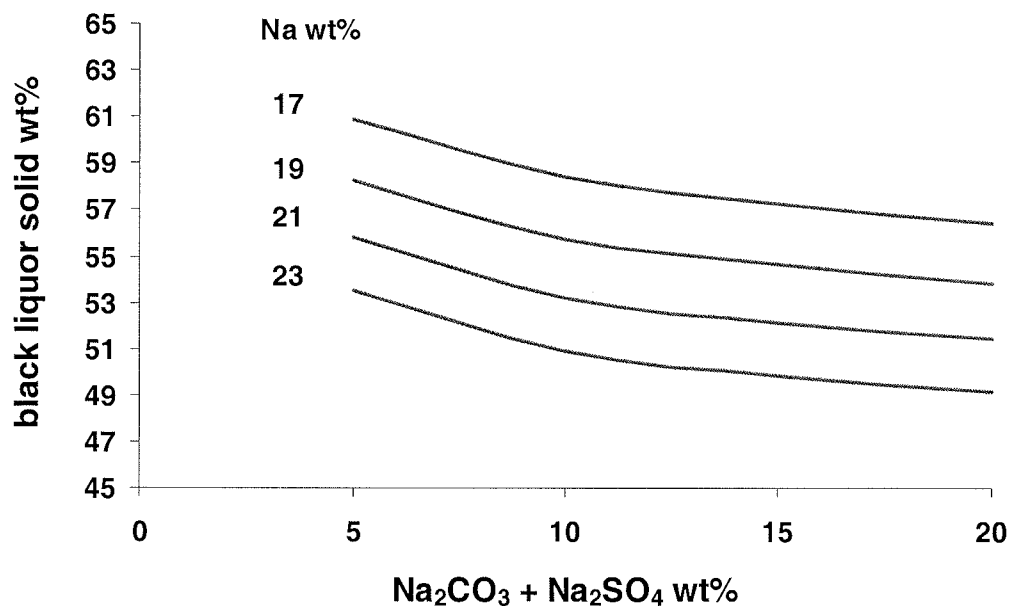


Kuva 8. Mustaliipeän todellinen ensimmäinen saostumispiste lämpötilan funktiona.

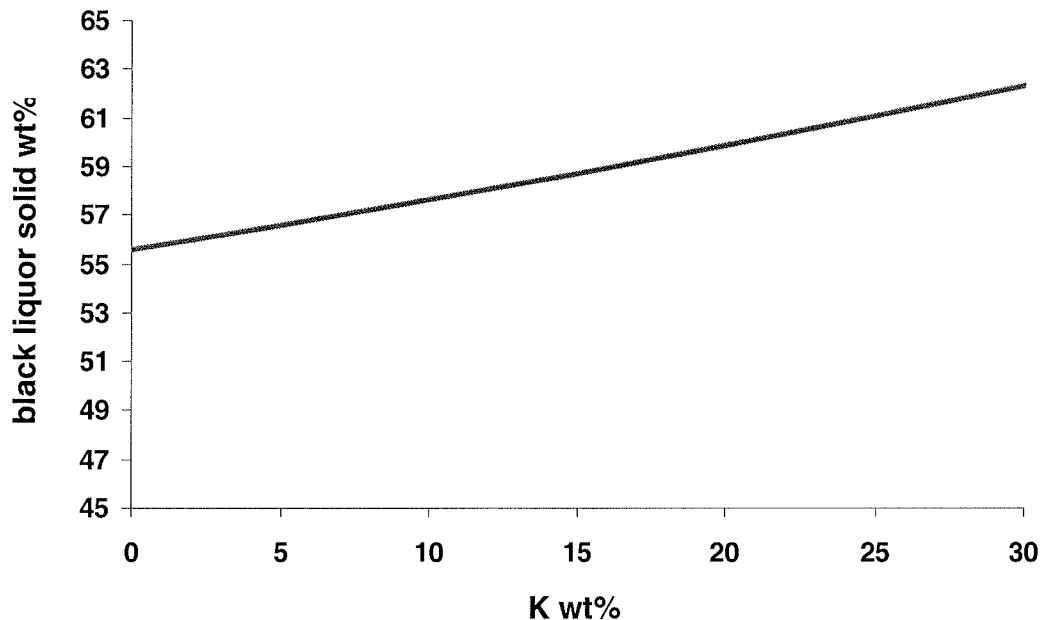


Kuva 9. Na₂CO₃/Na₂SO₄-suhteen muutoksen vaikutus ensimmäiseen saostumispisteeseen natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin yhteisen pitoisuuden funktiona.

Kuva 9 esittää mustalipeän ensimmäistä saostumispistettä natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin yhteisen pitoisuuden funktiona erilaisilla Na₂CO₃/Na₂SO₄-suhteilla. Tavallisesti Na₂CO₃/Na₂SO₄-suhde tehtaassa vaihtelee 50/50 ja 85/15 välillä ja natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin yhteinen osuus 7-16 painoprosentin välillä. Ensimmäisen saostumispisteen havaitaan muuttuvan huomattavasti, kun karbonaattipitoisuus kasvaa suhteessa sulfaattipitoisuuteen. Vastaavasti sulfaattipitoisuuden nousu karbonaattiin nähden vaikuttaa ainoastaan vähän saostumispisteeseen.



Kuva 10. Natriumin kokonaismäärän vaikutus ensimmäiseen saostumispisteeseen natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin yhteisen pitoisuuden funktiona.



Kuva 11. Kaliumpitoisuuden vaikutus ensimmäiseen saostumispisteeseen.

Kuvassa 10 on esitetty laskelma natriumin kokonaispitoisuuden vaikutuksesta ensimmäiseen saostumispisteeseen natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin yhteisen pitoisuuden funktiona. Laskelmat osoittavat, että burkeiitin saostuminen aikaistuu natriumpitoisuuden noustessa.

Kuva 11 esittää kaliumpitoisuuden vaikutusta mustalipeässä ensimmäiseen saostumispisteeseen. Lipeämallin mukaan kaliumpitoisuuden lisääntyessä burkeiitti alkaa saostua korkeammassa kuiva-ainepitoisuudessa.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET JA JATKOSUUNNITELMAT

Kuten edellä esitetyt tulokset osoittavat, lipeämalli toimii hyvin kemikaalikiertoa vastaavissa prosessilämpötiloissa ja korkeissa konsentraatioissa. Malli ennustaa kloridi- ja kaliumkonsentraatioita erilaisissa olosuhteissa ja on siten erinomainen apuväline etsittäessä vaihtoehtoja näiden alkuaineiden poistamiseksi kemikaalikierrosta. Mallia voidaan käyttää myös muunlaisten prosessiongelmien simulointiin, kuten viherlipeäkiteytyksessä tai burkeiitti- ja karbonaattisaostumien ennustamiseen mustalipeässä.

Lipeämallin lämpötila-aluetta ollaan laajentamassa lähiaikoina välille 0-250 °C. Kalsiumin sisällyttäminen malliin on mahdollista pienellä työmäärällä, jolloin kaustisointiin ja kalsiumsaostumiin liittyvät simuloinnit ovat mahdollisia. Piin, fosforin ja alumiinin liittäminen olemassa olevaan mallikokonaisuuteen on myös suunnitteilla.

6 VIITTEET

1. Harvie C. E. and Weare J. H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-SO₄-H₂O system from zero to high concentration at 25°C. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 44 (1980), p. 981 - 997.
2. Pitzer K. S., Thermodynamics of Electrolytes I: Theoretical Basis and General Equations. *J. Phys. Chem*, 77 (1973), p. 268 - 277.
3. Pitzer K. S. and Mayorga Guillermo, Thermodynamics of Electrolytes II: Activity and Osmotic Coefficients for Strong Electrolytes with One or Both Ions Univalent. *J. Phys. Chem*, 77 (1973), p. 2300 - 2307
4. Pitzer K. S. and Kim J. J., Thermodynamics of Electrolytes IV: Activity and Osmotic Coefficients for Mixed Electrolytes. *J. Amer. Chem. Soc.*, 96 (1974), p. 5701 - 5707.
5. Harvie, C. E., Møller, N. and Weare, J. H., The prediction of mineral solubilities in natural waters: the Na-K-Mg-Ca-H-Cl-SO₄-OH-HCO₃-CO₃-CO₂-H₂O system to high ionic strengths at 25°C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 48 (1984), p. 723-751.
6. Kim, H-T., Frederick, W. J., Evaluation of Pitzer Ion Interaction Parameters of Aqueous Electrolytes at 25 °C. 1. Single Salt Parameters, *J. Chem. Eng. Data*, 33 (1988), p. 177-184.
7. Golike G.P., Pu Q., Holman K.I., Carlson K.R., Wollwage P.C., Folster H.G. and Rankin S., NAELS: A New Method for Calculating Equilibrium Solubility of Burkeite and Sodium Carbonate in Black Liquor, TAPPI International Chemical Recovery Conference, Tampa, 1998, pp. 403-418.
8. Sandelin K., Chemical Equilibrium in Flue Gas Scrubbers and in Aqueous Solutions of Combustion Residues, Report 98-4, Licentiate Thesis, Åbo Akademi, 1998.
9. Heinonen J., Fosforin poistaminen viherlipeästä, Diplomityö, TKK (1995), 79 s.
10. White, W.B., Johnsson, S.M. and Dantzic, G.B., Chemical Equilibrium in Complex Mixtures, *J. Chem. Phys.*, 28 (1958), p. 751-755.
11. Møller, N., The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-Ca-Cl-SO₄-H₂O system, to high temperature and concentration, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 52 (1988), p. 821-837.
12. Tanger IV, J.C. and Helgeson, H.C., Calculation of the Thermodynamic and Transport Properties of Aqueous Species at High Pressures and Temperatures: Revised Equations of State for The Standard Partial Molal Properties of Ions and Electrolytes, *Am. Jour. Sci.*, 288 (1988), p. 19-98.
13. Møller, N., The prediction of mineral solubilities in natural waters: A chemical equilibrium model for the Na-K-Ca-Cl-SO₄-H₂O system to high concentration from 0 to 250C, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53 (1989), p. 2503-2518.

14. Pabalan, R.T. and Pitzer, K.S., Thermodynamics of NaOH(aq) in hydrothermal solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51 (1987), p. 829-837.
15. Linke W.F., *Solubilities of Inorganic and Metal Organic Compounds*, 1979, 4. Ed., Vol. 1 and 2.
16. Silcock H.L., *Solubilities of Inorganic and Organic Compounds*, 1979, Vol. 3 parts. 1-3.
17. Trandafelov, D., Montchev, S., Study on the Ternary Aqueous-Salt System Na_2S - Na_2CO_3 - H_2O in Connection with Its Use in Pulp Mills., *Communications of the Department of Chemistry*, 1 (1968):2, pp. 123-127.
18. Trandafelov, D., Montchev, S., Khadyhieva, L. and Nikolova, M., Separation and Utilization of Inorganic Salt Contained in Green Liquor from Monosulfite Semichemical Pulping. I The Ternary System Na_2S - NaOH - H_2O ., *Khim. Ind. (Sofia)* 4 (1969):5, pp. 159-161.
19. Reeve, D.W., Sodium Chloride Recovery from a Bleached Kraft Pulp Mill., Master Thesis (1969), Department of Chemical Engineering, University of Toronto.
20. Reeve, D.W., Sodium Chloride Recovery from Kraft Pulp Mills., Doctoral Thesis (1971), Department of Chemical Engineering, University of Toronto.
21. Timoshenko, V.V., Zubkova, E.M. and Meshkova, L.V., Solubility in the Systems Na_2^{2+} , $\text{K}_2^{2+} \mid \text{CO}_3^{2-}$, SO_4^{2-} - H_2O at 35 and 100°, and Na_2^{2+} , $\text{K}_2^{2+} \mid \text{CO}_3^{2-}$, Cl_2^{2-} - H_2O at 75 and 100°. *Zh. Prikl. Khim.*, 47 (1974):8, pp. 1848-1851.
22. Kottila, M., Kloridien poisto sulfaattiselluloosatehtaan kemikaalikierrosta, Soodakattilapäivä (1998), Raportti 6/98.
23. Välttilä O., Pekkala, O., Lehtonen, J. and Varhimo, A., Closed Cycle Kraft Mill with On-Site NaOH Preparation for Delignification and TCF Bleaching, TAPPI Pulping Conference 1998, pp. 953-964.

MUSTALIPEÄN HYÖDYNTÄMINEN JA ANALYSOINTI

Historiallisia poimintoja 125 vuoden ajalta

Klaus Niemelä

Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab

PL 70, 02151 ESPOO

sähköposti: klaus.niemela@kcl.fi

TIIVISTELMÄ

Kuitumateriaalin soodakeitto ja sulfaattikeitto aloitettiin tehdasmittakaavassa 1860- ja 1880-luvuilla. Ensimmäiset mustalipeäanalyytit tehtiin varsin pian keittomenetelmien levitessä, ja jo 1890-luvulla tunnettiin useita mustalipeän orgaanisia yhdisteitä tai näiden muodostamia fraktioita. Vuosisadan vaihteen tienoilla kiinnitettiin analyyseissä runsasta huomiota myös haihtuviin yhdisteisiin, mikä johti monien tärkeiden yhdisteiden (kuten metanolin ja asetonin) löytymiseen. Tämä puolestaan lisäsi huomattavasti mielenkiintoa rinnakkaistuotteita kohtaan, ja vuoteen 1915 mennessä useilla tehtailla otettiin tärpätin ja mäntyöljyn lisäksi talteen myös arvokasta metanolia. Mustalipeän kuumennuskäsittelyillä kyettiin metanoli-, aseton- ja öljy-saantoja lisäämään tuntuvasti. Tämä johti eräisiin tehdassovelluksiin, joista merkittävin oli Baijerissa vuosina 1922–1929 toteutettu Rinman-menetelmä.

Rinman-menetelmän osoittauduttua epätaloudelliseksi kiinnitettiin huomiota mm. dimetyyli-sulfoksidin ja dimetyylisulfidin sekä erilaisten fenolisten yhdisteiden valmistukseen mustalipeästä. Edellinen vaihtoehto on toteutettu kahdessa tehtaassa, mutta fenolien tuotannossa ei päästy pilot-kokeita pidemmälle.

Muita mustalipeästä eristettyjä tai valmistettuja rinnakkaistuotteita edustavat sulfaattiligniini ja sen johdannaiset, mutta runsasta polysakkarideista peräisin olevaa hydroksihappojaetta ei ole vielä kyetty hyödyntämään. Yhä yksityiskohtaisemmat analyysitulokset mustalipeän monimutkaisesta kemiallisesta koostumuksesta eivät ole aivan viime vuosina rohkaisseet uusiin kokeiluihin rinnakkaistuotteiden valmistuksessa.

HISTORY OF BLACK LIQUOR RESEARCH – SUMMARY

This paper briefly summarises progress in the characterisation and exploitation of organic black liquor material. The first studies were made as early as in the 1870s, and by the end of the 19th century several black liquor compounds or compound fractions were known. At that time, there was also a lot of interest in volatile compounds, which resulted in recovery of methanol (in addition to turpentine and tall oil) at several mills by 1915. Increased yield of acetone, methanol and other products could be achieved by high-temperature black liquor treatments, resulting in some mill-scale applications in the 1920s. Currently, however, only selected products (such as dimethyl sulphide and dimethyl sulphoxide) are manufactured from black liquor.

1. JOHDANTO

Uuden vuosisadan kynnyksellä katsotaan luottavaisina tulevaisuuteen – niin selluteollisuuden piirissä kuin missä muualla tahansa. Paikallaan voi samalla olla myös kurkistus ajassa taaksepäin: mitä mustalipeästä tiedettiin sata vuotta sitten tai sitäkin ennen, ja miten mustalipeää tuolloin hyödynnettiin, jos mitenkään? Entä millaisin askelin on mustalipeätuntemus edennyt tämän vuosisadan aikana?

Tässä esityksessä pyritään vastaamaan juuri noihin kysymyksiin, painottaen mustalipeän kemiallista koostumusta sekä valikoidusti erilaisten rinnakkaistuotteiden valmistusta. Sen sijaan erilaiset tekniset kysymykset, kuten mustalipeän haihdutus ja poltto sekä vastaavat laittekehitykset on jätetty tarkastelun ulkopuolelle. SKY:n 30-vuotisjuhla-julkaisusta löytyy mm. soodakattilan kehityshistoriaa kuvaava kirjoitus (Hyöty 1994).

2. MUSTALIPEÄTUTKIMUKSEN ALKUVUODET

Selluloosan valmistus soodamenetelmällä alkoi tunnetusti Yhdysvalloissa vuonna 1860 ja Euroopassa 1860- ja 1870-lukujen vaihteessa. Suomen ensimmäinen soodasellutehdas aloitti toimintansa 1875. Sulfaattimenetelmällä tuotettiin selluloosaa ensimmäisen kerran tehdasmitakaavassa 1880-luvun alussa, Suomessakin jo 1886.

Ensimmäiset mustalipeän koostumusta käsittelevät julkaisut alkoivat ilmestyä varsin pian soodasellutuotannon alettua Euroopassa (Christiansen 1913). Tietävästi aivan ensimmäiseksi ennätti tuntemattomaksi jäänyt tutkija (Anon. 1875; kuva 1), joka totesi mustalipeän sisältävän “hartsihappoja, humushappoja, etikkahappoa, hiilihappoa, ja eräitä muita hartsimaisia tuotteita”.

Vorschlag zur Gewinnung des Vanillins als Nebenproduct.

Zur Fabrication des Holzstoffes auf chemischem Wege behandelt man Nadelhölzer in eisernen Kesseln unter hohem Druck mit einer Lösung von Natriatron.

Die hierbei resultirende Lauge besteht nach den Untersuchungen des Verfassers aus dem Natronsalzen von Harzsäuren, Humusäuren, Essigsäure, Kohlensäure und einigen anderen harzartigen Körpern. In dieser Lauge mußte das Natronsalz des Vanillins vorhanden sein, wenn dasselbe nicht unter dem hohen Druck und der entsprechend hohen Temperatur zerstört worden war.

Dahin gehende Versuche ergaben durch den intensiven Vanille-Geruch das Vorhandensein dieses Körpers. Der Geruch trat immer dann hervor, wenn man obige Lauge mit Säuren behandelte und einige Tage stehen ließ. Es ist bei den wenigen Versuchen, die Verf. über diesen Gegenstand nur anstellen konnte, nicht gelungen, das krystallisirte Vanillin zu erhalten; es sollen daher die dazu eingeschlagenen Wege hier nicht näher angegeben werden. Vielmehr will Verf. die diesem Industriezweig nahe stehenden Kreise durch diese Notiz auf die Gewinnung des Vanillins aus den Laugen der Holzstofffabriken, die seiner Ansicht nach ausführbar und rentabel ist, aufmerksam gemacht haben.

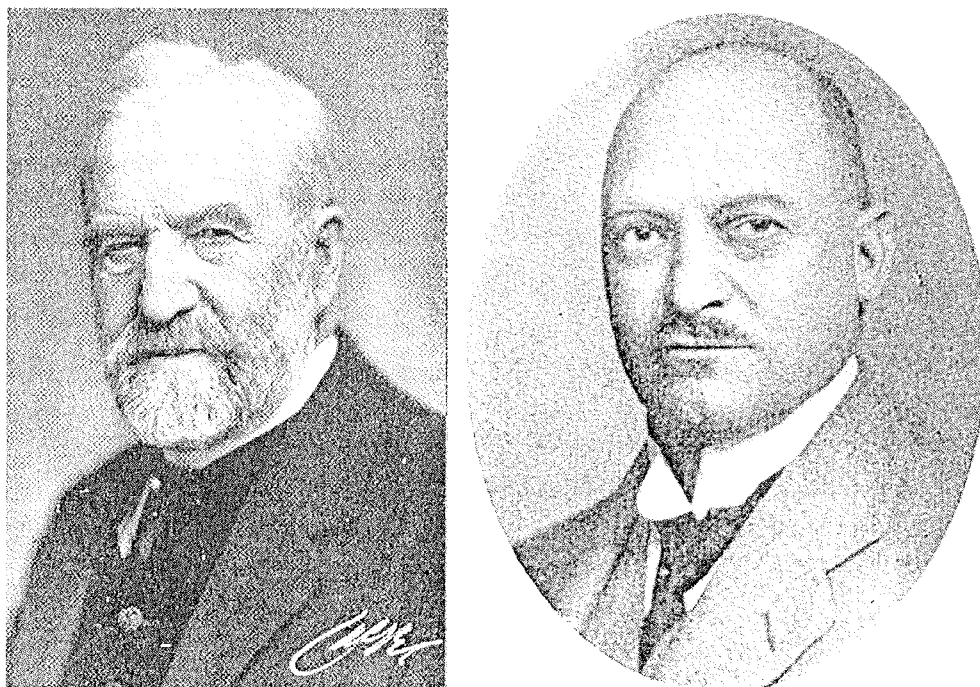
Im Mai 1875.

Kuva 1. Tietävästi ensimmäinen mustalipeän kemiallista koostumusta käsittelevä julkaisu, jonka tekijä on valitettavasti jäänyt tuntemattomaksi. Lyhyen kirjoituksen otsikko “Ehdotus vanilliinin talteenottamiseksi sivutuotteena” tähyää kauas tulevaisuuteen.

Lisäksi tuntemattomaksi jäänyt tutkija uskoi mustalipeän sisältävän vanilliinin natriumsuolaa, ja arveli tältä pohjalta vanilliinin valmistuksen voivan tulla kyseeseen selluteollisuuden rinnakkaistuotteena. Kesti kuitenkin vielä lähes 80 vuotta, ennenkuin Enkvist ja Alfredsson (1953) osoittivat mustalipeän todella sisältävän vanilliinia – tällä välin oli vanilliinia kuitenkin valmistettu sulfiittijäteliemestä jo useilla tehtailla (valmistetaan edelleen 3 tehtaalla).

Lisätietoa mustalipeän koostumuksesta julkaisivat 1800-luvun lopulla vielä mm. Knösel (1876) ja Tauss (1890). Edellisen ansioihin kuuluvat mm. ensimmäisen alkalisen keiton aikana muodostuvan typpiyhdisteen, trimetyyliamiinin, identifiointi. Tämän lisäksi hän löysi lipeästä pieniä määriä oksalaattia – kyseinen havainto sai odottaa vahvistusta tasan 100 vuotta (Löwendahl et al. 1976). Taussin ansioihin puolestaan kuuluu mm. lipeän orgaanisen materiaalin fraktiointimenetelmien kehittäminen, vaikkei hän pyrkinytkään identifioimaan uusia yksittäisiä yhdisteitä.

Huomattavimman panoksen (sooda)mustalipeäanalytikkaan antoi vuosisadan vaihteessa kuitenkin Klason (1893, kuva 2), joka laajensi myöhemmin tutkimuksensa myös sulfaattimustalipeän analysointiin (Klason ja Segerfelt 1911). Klason (1893) tutki mustalipeänsä niin perusteellisesti, että vielä 60 vuotta myöhemmin saattoi Adler (1953) todeta, että tietomme mustalipeän koostumuksesta on säilynyt tämän ajan käytännöllisesti katsoen muuttumattomana. Klasonin (1893) työn merkitystä on lähemmin käsitelty sen 100-vuotisjuhlakirjoituksessa (Niemelä 1993), joten tässä tyydytään vain tiettyihin pääkohtiin.



Kuvat 2 ja 3. Mustalipeätutkimuksen pioneereja. Vas. professori Peter Klason (1848–1937), oik. dosentti Erik Ludvig Rinman (1874–1937).

Klasonin eräät merkittävimmät löydöt liittyvät alifaattisiin polyhydroksihappoihin; hän totesi että keiton aikana jopa lähes 20 % puusta muuttuu tällaisiksi hiilihydraattipohjaisiksi yhdisteiksi. Hän jopa kykeni eristämään ja tunnistamaan erään tietyn yhdisteen (galaktometasakariinihapon), mistä hän päätteli puun sisältävän galaktoosi-nimistä hiilihydraattia.

Muita Klasonin (1893) tekemiä löytöjä olivat mm. muurahais- ja etikkahappo sekä fenoliset yhdisteet. Lisäksi hän totesi tuoreen soodamustalipeän tuoksuvan trimetyyliamiinille mutta tuoksun muuttuessa myöhemmin vastaamaan vanilliinia. Tämän todetessaan Klason ei ollut tietoinen Knöselin (1876) trimetyyliamiinihavainnosta, mutta myöhemmin Klason ja Person (1906) eristivät tätä yhdistettä raakatärpätistä.

Jos ei Klason aikanaan tuntenut kaikkia aikaisempia julkaisuja ("Något meddelande om en närmare undersökning af denna affallsprodukt förekommer ej i litteraturen"), ei amerikkalainen Griffin (1902) ollut tehnyt taustatyötään sen paremmin ("no attempt at analysis of this complex liquid has ever been made"). Hänen analyysituloksistaan on koottu yhteenveto taulukkoon 1.

Taulukko 1. Lehtipuumustalipeän koostumus Griffinin (1902) mukaan.

	Per cent.
Silica.....	0.11
Iron and aluminum oxides.....	0.02
Calcium oxide.....	0.05
Magnesium oxide.....	0.00
Potassium oxide.....	0.69
Sodium oxide.....	25.69
Carbon dioxide.....	3.43
Absolute acetic acid.....	9.89
Organic matter extracted by naphtha, boiling under 60°.....	1.56
Ether.....	7.14
Absolute alcohol.....	28.26
Water.....	17.02
Total alkalies estimated with normal acid by incineration of the evaporated liquor...	44.25

Tutkiessaan sulfaattimustalipeän koostumusta Klason ja Segerfelt (1911) totesivat mm. sulfaattiligniinin sisältävän orgaanisesti sitoutunutta rikkiä. Eristämästään hydroksihappofraktiosta he löysivät suuria määriä kokonaan uutta yhdistettä, jonka he nimesivät sapiinisakkariniinapoksi. Tämän päivän hiilihydraattikemistit tuntevat sen β -glukoisosakkariinihappona ja tietävät, että kyseessä on merkittävin selluloosan ja glukomannaanin alkalinen pilkkoutumistuote.

Klasonin lisäksi mustalipeitä tutkivat 1900-luvun alkupuolella etupäässä Rinman (kuva 3) ja vähäisemmässä määrin mm. Hägglund (1924). Rinmanin monipuolista panosta tarkastellaan luvussa 3.

Vuosisadan alussa tutkittiin lipeään liuenneiden yhdisteiden lisäksi suorastaan hämmästyttävän tarkoin erilaisia keiton aikana muodostuvia tai mustalipeästä tislautuvia haihtuvia yhdisteitä. Niinpä ennen vuotta 1910 oli useiden tutkijoiden (lähinnä Klason ja Person 1906, Bergström ja Fagerlind 1907, 1908a, 1908b, Klason 1908, Falk 1909) työn tuloksena tunnistettu seuraavat haihtuvat yhdisteet: ammoniakki, asetoni, metanoli, rikkivety, metyyliimerkaptaani, allyyliimerkaptaani, dimetyylisulfidi, dimetyylidisulfidi, ja monoterpeenit (tärpähti). Näiden löytöjen myötä virisi melkoinen innostus sellunkeiton rinnakkaistuotteisiin ja niiden talteenoton kehittämiseen.

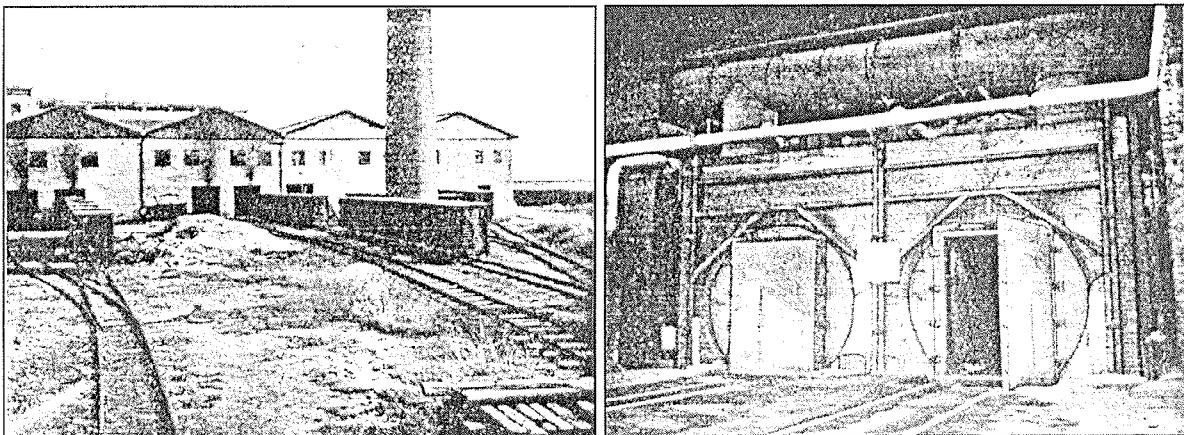
3. RINNAKKAISTUOTTEET MIELENKIINNON KOHTEENA

Ensimmäinen alkalisen keiton yhteydessä valmistettu rinnakkaistuote oli soodatärpätti, jonka talteenotto aloitettiin vuonna 1875 Leganin tehtaalla Danzigin lähellä (Faudel 1876, Knösel 1907, Rodowski 1924). Tuotteen hyvä laatu pilaantui kuitenkin yllättäen kertaheitolla, kun kyseisellä tehtaalla siirryttiin sulfaattimenetelmään vuonna 1884. Runsaasti tehtaalle harmia aiheuttanut tärpätti johtikin pian koko tehtaan tuhoon – kirjaimellisesti (Knösel 1907). Niinpä (sulfaatti)tärpätin talteenotosta ja puhdistuksesta kiinnostuttiin lähemmin vasta parikymmentä vuotta myöhemmin (esim. Klason ja Person 1906).

Mäntyöljyyn liittyvää historiikkaa ei käsitellä tässä yhteydessä lähemmin (vrt. McKee ja Blengsli 1936). Voidaan kuitenkin lyhyesti todeta, että varsinaisen mäntyöljyn talteenotto alkoi Ruotsissa vuoden 1901 paikkeilla. Melkoista pioneerihenkeä osoitti kuitenkin se tehdas, jossa jo 1870-luvun lopulla harjoitettiin yksinkertaista kaksivaihekeittoa siten, että puun lievän alkalikuumennuksen yhteydessä otettiin talteen sekä tärpätti että pihkafraktio (Wiegand 1878).

Metanolin ensimmäistä löytöä (Bergström ja Fagerlind 1908a) pidettiin tuolloin niin merkittävänä, että jo vuonna 1912 ainakin viidellä tehtaalla otettiin metanolia talteen arvokkaana sivutuotteena (Bergström 1912). Talteenotto saavutti huippunsa Ruotsissa vuoden 1930 paikkeilla, jolloin 100-prosenttista metanolia saatiin noin 500 tonnia (Bergström 1948). 1950-luvun jälkeen ei metanolia ole kuitenkaan otettu sivutuotteena talteen sulfaattikeiton yhteydessä teolliseen käyttöön.

Metanolin, tärpätin, ja mäntyöljyn talteenottoa pääsi vuoden 1910 molemmin puolin seuraamaan aitiopaikalta Erik Rinman (kuva 3). Tutustuttuaan näkemäänsä sekä alan kirjallisuuteen, ja tehtyään vielä lisäksi joukon omia tutkimuksia (Rinman 1911), hän päätti omistaa loppuelämänsä mustalipeän orgaanisen materiaalin hyödyntämiselle. Rinmanin tunnetuimmaksi keksinnöksi jäi hänen nimeään kantava mustalipeän alkalikuumennusmenetelmä (Rinman 1923, 1924), joka ruotsalaisen koevaiheen jälkeen oli käytössä eräällä saksalaisella tehtaalla usean vuoden ajan (kuvat 4–5).



Kuvat 4 ja 5. Näkymiä Regensburgin tehtaalta Baijerista, jossa Rinman-menetelmä oli käytössä vuosina 1922–1929.

Rinman-menetelmästä ei kuitenkaan tullut suurta menestystä, vaikka sillä voitiinkin valmistaa arvokkaita tuotteita kuten metanolia, asetonia, ja erilaisia öljyjakeita (Strupp 1931). Niinpä Rinman viettikin viimeiset vuotensa pyrkien keksimään menetelmäänsä oleellisia parannuksia. Siinä onnistumatta hän kykeni kuitenkin koko ajan säilyttämään – aikalaisten kuvauksen mukaan – hurtin huumorintajunsa.

Erilaisia lipeän alkalikuumennusmenetelmiä tutkittiin (ja vähäisessä määrin sovellettiin muillakin tehtailla) runsain mitoin 1910–1940 luvuilla (esim. Beadle ja Stevens 1909, White ja Rue 1917, Schmidt 1931, Johansson 1942, Lewis 1945). Eräissä tapauksissa pyrkimyksenä oli valmistaa vaikkapa etikkahappoa, mihin tarkoitukseen esimerkiksi esparton mustalipeää pidettiin hyvin sopivana. Tuonaikaisesta kiinnostuksesta mustalipeän hyödyntämiseen kertovat mm. laajat saksalaiset patenttikatsaukset (Schrohe 1925, Schmid 1931).

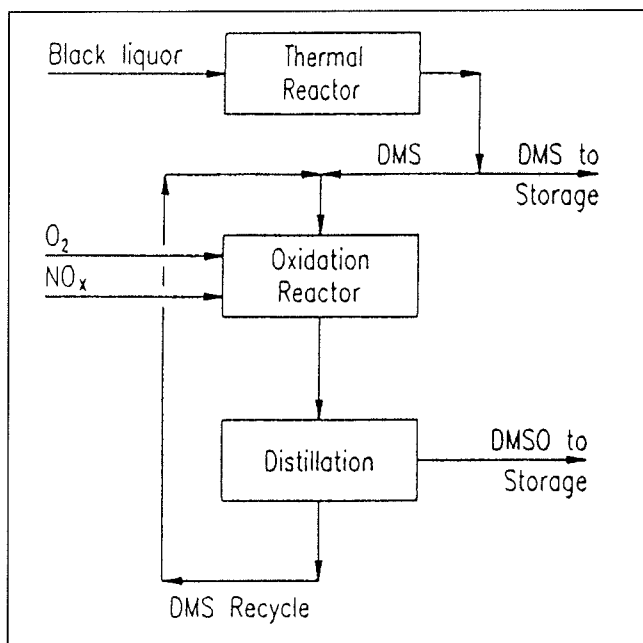
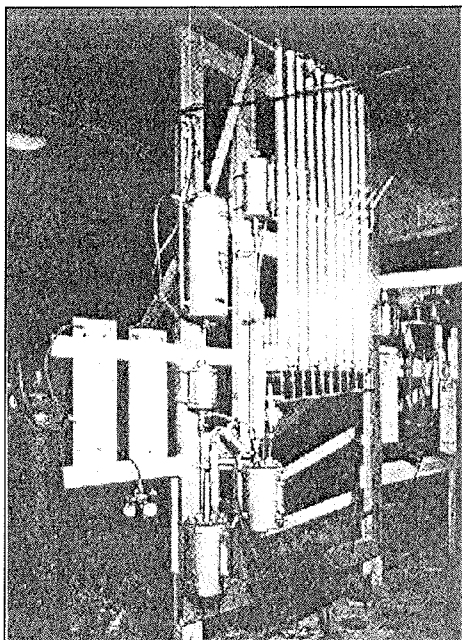
Modifioitua Rinman-menetelmää tutkittiin 1940-luvulla esimerkiksi Keskuslaboratoriossa, mutta teollisiin sovelluksiin ei enää päädytty. Taulukkoon 2 on koottu käyttökelpoisten jakeiden saantoja eri menetelmin (Johansson 1942).

Taulukko 2. Mustalipeän alkalikuumennustuotteiden saantoja (massatonnaa kohti) eri menetelmillä.

	Johansson 1921 Natronkrätfumasselut	Regensburg 1917–19 Natronkrätfumasselut	Wallin 1921 Natronblekumasselut inkl. tryckupphettning	Rinman 1931 Svartlut BaO + CaO	Helsingfors- Wingqvist 1940 Sulfatkräftumasselut	
					Lab. lut inkl. tryck- upp- hettning	Fabr. lut inkl. tryck- upp- hettning
Metylalkohol, kg	39	23,8	66	32	—	—
Aceton, kg . . .	23	10,5	36	44	28,5	30,8
Butanon, kg . . .	21	10,0	26	20	14,3	15,4
Acetonolja, kg . .	17	11,9	26	8	17,8	19,3
Lättolja, kg . . .	} 52	} 42,1	17	25	86	122
Tungolja, kg . . .			114	15	44	74
Summa kg	152	98,3	285	144	190,6	261,5
Gas, m ³	250	?	600	206	204	199

Kun Rinman-menetelmän tulevaisuus vaikutti sinetöidyltä, kiinnostuttiin erityisesti Suomessa 1940-luvulla dimetyylisulfoksidista, dimetyylisulfidin hapetustuotteesta. Tähän liittyvän historiikin on Smedslund (1966) elävästi kuvannut. Laboratoriotutkimusten jälkeen dimetyylisulfoksidia voitiin valmistaa Enso-Gutzeitin Kotkan tehtaalla pilot-mittakaavassa 1940-luvun lopulla (kuva 6). Erään 3,5-päiväisen kokeen aikana 90-prosenttista tuotetta saatiin 112 kg.

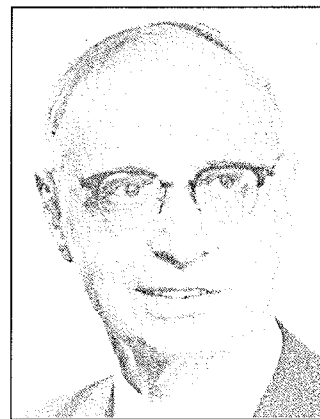
Teollisiin sovelluksiin ei Suomessa kuitenkaan päästy. Tätä nykyä maailmassa toimii kaksi tehdasta, jotka valmistavat dimetyylisulfidia tai dimetyylisulfoksidia mustalipeästä korotussa lämpötilassa rikkilisäyksen jälkeen. Amerikkalaisessa Bogalusan tehtaassa tuotanto (kuva 7) aloitettiin 1960 (Haller 1962, Herschler ja Jacob 1965), ja venäläisessä Mariiskin tehtaassa 1973 (Vedernikov ja Maksimov 1974). Edellisen tuotanto on 450 t/a sulfoksidia ja 3600 t/a dimetyylisulfidia, jälkimmäisen kapasiteetti on noin 100 t/a sulfoksidia. Viime vuosina ei Mariiskissa tietävästi ole saavutettu kapasiteetin mukaisia tuotantolukuja.



Kuvat 6 ja 7. Dimetyylisulfoksidin valmistuksessa käytetty pilot-laitteisto Kotkassa 1940-luvulla (Smedslund 1966), ja Bogalusan tehtaan prosessikaavio rikkiyhdisteiden valmistamiseksi (Katzen 1996). Dimetyylisulfidin saanto on noin 3 % mustalipeän kuiva-aineesta.

Mustalipeän alkalikäsittelyjen yhteydessä on ehdottomasti mainittava prof. Terje Enkvist (kuva 8), joka tutki yli 20 vuoden ajan lähinnä fenolisten yhdisteiden valmistusta mustalipeästä. Teollisiin sovelluksiin tällä alalla ei kuitenkaan ole päästy.

Kuva 8. Terje Enkvist (k. 1975) toimi Helsingin yliopistossa orgaanisen kemian professorina vuodesta 1951 vuoteen 1971. Tänä aikana hän julkaisi lukuisia töitä mm. mustalipeän kuumennuskäsittelyistä fenolisten yhdisteiden ja muiden käyttökelpoisten tuotteiden valmistamiseksi, sekä kehitti vaadittavaa analytiikkaa (esim. Enkvist 1961, 1975, Enkvist ja Lindfors 1966). Eräänä erityisen mielenkiinnon kohteena hänellä olivat katekoliset yhdisteet; analyttisistä saavutuksista voidaan esimerkkinä mainita 2-hydroksi-2-metyylisyklopentenonin varhainen toteaminen mustalipeästä (Enkvist et al. 1954).

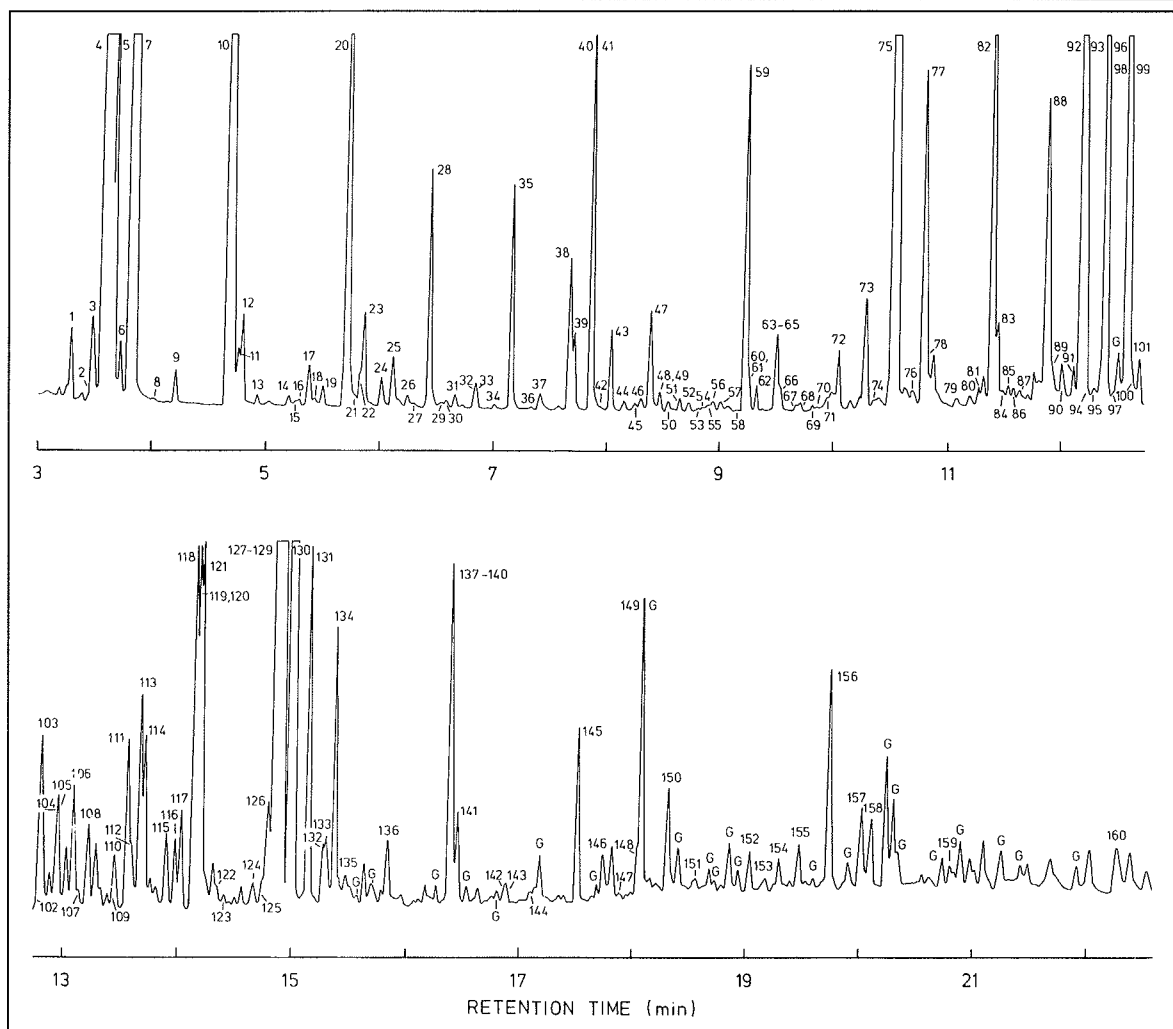
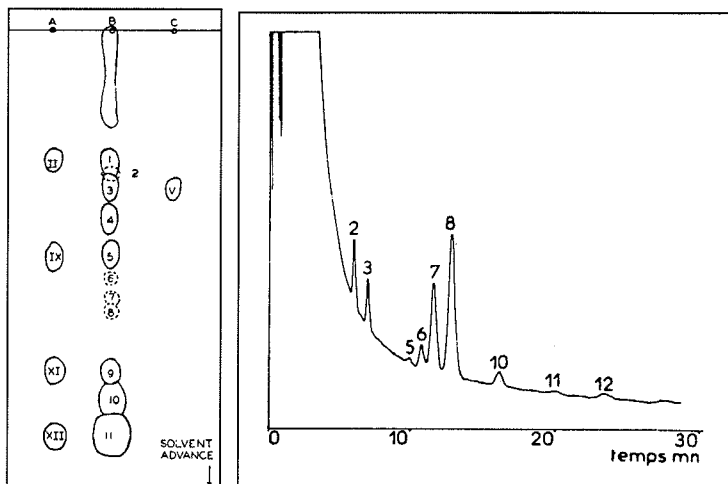


Mitä moninaisimpia muita tuotteita on vuosikymmenien saatossa pyritty eristämään tai valmistamaan mustalipeästä. Kaupalliselle tasolle on päässyt sulfaattiligniinin eristäminen ja synteettisen lignosulfonaatin valmistus, sen sijaan esimerkiksi hapetus vanilliiniksi (esim. Fargues et al. 1996) tai vaikkapa fermentointi sitruunahapoksi (Potvin et al. 1988) ovat jääneet suuren mittakaavan toteutuksia vaille. Teollisiin sovelluksiin ei ole liioin johtanut intensiivinen Suomessa lähinnä 1980-luvulla tehty työ (esim. Alén 1988) mustalipeän hydroksi-happojen hyödyntämiseksi.

4. KROMATOGRAFIA MUSTALIPEÄTUTKIMUKSEN PALVELUKSESSA

Mustalipeän analytiikassa tapahtui vain nimellistä edistystä siirryttäessä 1920-luvulta 1950-luvulle. Tänä aikana Antoniani (1940) tutki kultavihman soodamustalipeän koostumusta, ja mm. Kimble (1942) pyrki karakterisoimaan mustalipeän väriä muodostavia yhdisteitä. Vasta kromatografisten menetelmien esiinmarssi 1950-luvulta alkaen avasi uudet mahdollisuudet mustalipeän(kin) tutkimuksessa, esimerkkinä kuvat 9–11.

Kuvat 9–11. Mäntymustali-
peän hydroksihappojen kroma-
tografisen analytiikan kehitty-
minen paperikromatografiasta
(Green 1956) ensimmäisen
kaasukromatografisen sovel-
luksen (Monzie-Guillemot ja
Monzie 1966) kautta nykyai-
kaiseen kapillaarikaasukro-
matografiaan (Niemelä 1988;
“G” viittaa tunnistamattomaan
guajasyyliyhdisteeseen).



Viimeisen 20–30 vuoden aikana on kromatografisia menetelmiä ja muita nykyaikaisen orgaanisen analytiikan tarjoamia mahdollisuuksia sovellettu mustaliipeätutkimuksissa ahkerasti. Tämän seurauksena satoja pienimolekyyllisiä yhdisteitä on identifioitu – tuntemattomia on yhä runsaasti – ligniinin rakenneyksiköitä on selvitetty yhä tarkemmin, polysakkaridien koostumuksista on saatu yhä uutta tietoa, ja ligniini-hiilihydraattisidoksia on karakterisoitu (yhteenvedot: Niemelä ja Alén 1999a, 1999b). Voidaan vain arvailla, miten tuo kaikki nyt käytettävissä oleva tieto olisi vaikuttanut vaikkapa Rinmanin ja Enkvistin projektisuunnitelmiin.

5. VIITTEET

Adler E 1953. Some Swedish contributions to wood chemistry. A brief historical survey. *Svensk Papperstidn.* 56(1953):14, 517–522.

Alén R 1988. Sulfaattikeitossa sivutuotteina syntyvien alifaattisten karboksyylihapojen hyödyntäminen. *Kemia-Kemi* 15(1988):6, 565–569.

Anon. 1875. Vorschlag zur Gewinnung des Vanillins als Nebenprodukt. *Dinglers Polytechn. J.* 216(1875), 372.

Antoniani C 1940. Kultavihman soodamustalipeen koostumus [italiaksi]. *Chim. Ind. (Ital.)* 22(1940):6, 271.

Beadle C ja Stevens HO 1909. The production of acetates from esparto and soda wood pulp liquors. *World Pap. Trade Rev.* 51(1909):23, 945–948.

Bergström H 1912. Methylalkoholherstellung im Zusammenhang mit dem Kochen von Zellstoff. *Papier-Fabrikant* 10(1912), 677–678.

Bergström H 1948. Biprodukter vid framställning av sulfatcellulosa. *Cellulosa och papper (SPCI 1908–1948)*, s. 346–363.

Bergström H ja Fagerlind O 1907. Undersökning af sulfatterpentin. *Jernkontorets Ann., Bihang* 8(1908), 33–35.

Bergström H ja Fagerlind O 1908a. Biprodukter vid framställning af natroncellulosa. *Jernkontorets Ann., Bihang* 9(1908), 575–587.

Bergström H ja Fagerlind O 1908b. Biprodukter vid framställning af natroncellulosa. II. Undersökning af oljor, erhållna genom kondensering af ångor från kokaren. *Jernkontorets Ann., Bihang* 9(1908), 649–665.

Christiansen C 1913. Über Natronzellstoff. Seine Herstellung und chemischen Eigenschaften. Von Gebrüder Borntraeger, Berlin. 155 s.

Enkvist T 1961. Work carried out in Helsingfors concerning useful products from lignin. *Pap. Puu* 63(1961):11, 657–662.

Enkvist T 1975. Phenolics and other organic chemicals from kraft black liquors by disproportionation and cracking reactions. Appl. Polym. Symp. 28(1975), 285–295.

Enkvist T ja Alfredsson B 1953. Low molecular substances of lignin origin in black liquors from sulphate and soda pulping of spruce wood. Tappi 36(1953):5, 211–216.

Enkvist T, Alfredsson B, Merikallio M, Pääkkönen P ja Järvelä O 1954. Formation of methylcyclopentenolone by digestion of spruce wood with sodium hydroxide at 100° C. Acta Chem. Scand. 8(1954):1, 51–59.

Enkvist T ja Lindfors T 1966. Framställning av organiska kemikalier ur cellulosa-avlutar genom alkalibehandling. Pap. Puu 68(1966):11, 639–648.

Falk H 1907. Ueber Beiprodukte bei der Sodazellulose-Fabrikation. Papier-Fabrikant 7 (1909):19, 469–472.

Fargues C, Mathias Á ja Rodrigues A 1996. Kinetics of vanillin production from kraft lignin oxidation. Ind. Eng. Chem. 35(1996):1, 28–36.

Faudel M 1876. Ueber Cellulose-Fabrikation. Dinglers Polytechn. J. 219(1876), 428–436.

Green JW 1956. Alkaline pulping I. Saccharinic acids in kraft black liquor. Tappi 39(1956):7, 472–477.

Griffin ML 1902. Proximate analysis of spent sulfate liquor from the reduction of poplar wood for paper stock, by the soda process, with a description of the method. J. Am. Chem. Soc. 24(1902), 235–238.

Haller AK 1962. Sulfur chemicals production at Bogalusa. Tappi 45(1962):8, 132A–133A.

Herschler RJ ja Jacob SW 1965. DMSO – a new drug from lignin. Tappi 48(1965):6, 43A–45A.

Hyöty P 1994. The history of recovery boiler. Teoksessa: 30 years recovery boiler co-operation in Finland, Suomen Soodakattilayhdistys, Helsinki, s. 9–22.

Hägglund E 1924. Untersuchungen über den Aufschluß von Fichtenholz mit Alkali und das Verhalten der verschiedenen in Lösung gegangenen Holzbestandteile bei der Druckerhitzung auf hohe Temperaturen. Cellulosechemie 5(1924), 81–87.

Johansson D 1942. Utvinning av kemiska produkter ur svartlut. Svensk Papperstidn. 45 (1942):15, 293–299.

Katzen R 1996. Higher-value by-products from kraft pulping. Pulping Conference, Nashville, TN, USA, October 27–31, 1996, Book 2, s. 619–622.

Kimble GG 1942. The colored materials of alkaline cooking liquors. Pap. Trade J. 115(1942): 3, 37–46.

Klason P 1893. Bidrag till kännedomen om sammansättningen af granens ved samt de kemiska processerna vid framställning af cellulosa därur. Tekn. Tidskr., Afd. Kemi Met. 23(1893): 3, 33–39.

Klason P 1908. Undersökning af vid sulfatcellulosatillverkning erhållen terpentinolja. Svensk Papperstidn. 11(1908), 226 & 231–232.

Klason P ja Person H 1906. Raffinering af vid sulfatcellulosafabrikationen erhållen terpentinolja (s. k. sulfatertentin). Svensk Papperstidn. 9(1906):23, 177–178.

Klason P ja Segerfelt B 1911. Om det kemiska förloppet vid framställning af sulfatcellulosa. Arkiv Kemi Miner. Geol. 4(1911):6, 1–20.

Knösel T 1876. Einiges über Cellulosefabrikation. Dinglers Polytechn. J. 222(1876), 257–265 & 354–363.

Knösel T 1907. Die Zellstofffabrikation nach dem Natron-, bezw. Sulfatverfahren. Wochenblatt Papierfabr. 38(1907):17, 1293–1296.

Lewis HF 1945. The recovery of byproducts from kraft black liquors by the Goodell process. Pap. Trade J. 120(1945):20, 45–48.

Löwendahl L, Petersson G ja Samuelson O 1976. Formation of carboxylic acids by degradation of carbohydrates during kraft cooking of pine. Tappi 59(1976):9, 118–121.

McKee RH ja Blengsli HL 1936. Historical development of the tall oil industry. Pap. Trade J. 103(1936):12, 34–35.

Monzie-Guillemet D ja Monzie P 1966. Analyse de mélanges d'acides sacchariniques par chromatographie en phase gazeuse. Techn. Rech. Pap. 4(1966):8, 74–79.

Niemelä K 1988. GLC-MS studies on pine kraft black liquors. Part I. Identification of monomeric compounds. Holzforschung 42(1988):3, 169–173.

Niemelä K 1993. 100th anniversary of the first detailed analysis of black liquor. 7th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry, Beijing, P.R. China, May 25–28, 1993, Vol. III, s. 600–605.

Niemelä K ja Alén R 1999a. Puun delignifoinnin eri vaiheissa muodostuvat liukoiset ja haihtuvat yhdisteet. Kirjallisuuskatsaus ja esiselvitys Suomen Soodakattilayhdistys ry:lle. KCL seloste 2397 (1999), 131 s.

Niemelä K ja Alén R 1999b. Characterization of pulping liquors. Teoksessa: Analytical methods in wood chemistry, pulping, and papermaking, E Sjöström ja R Alén (toim.), Springer, Berlin, s. 193–231.

Potvin J, Desrochers M ja Arcand Y 1988. Fermentation of kraft black liquor for the production of citric acid by *Candida tropicalis*. Appl. Microbiol. Biotechnol. 28(1988), 350–355.

Rinman EL 1911. Framställning af cellulosa ur ved enligt natronlut- eller sulfat-metod med samtidig utvinning af vedens öfriga beståndsdelar i form af värdefulla biprodukter. Svensk Kem. Tidskr. 23(1911):7, 163–170.

Rinman EL 1923. Det rinmanska systemet för tillverkning av cellulosa och kemiska produkter. Svensk Papperstidn. 26(1923), 158–162.

Rinman EL 1924. Rinman process for cellulose manufacture. Paper 35(1924), 224–226.

Rodowski OWA 1924. Manufacturing turpentine as a by-product in the sulphate pulp making process. Pap. Trade J. 78(1924):3, 75–76.

Schmid W 1932. Die Verwertung der Zellstoff-Ablaugen. Patentliteratur 1925–1931. O.E. Verlagsgesellschaft, Berlin.

Schmidt H 1931. Die Gewinnung von Acetat aus Schwarzlaugen der Natronzellstoff-Fabrikation. Zellst. Pap. 11(1931):5, 259–260.

Schrohe A 1925. Die Verwertung der Zellstoff-Ablaugen. Patentliteratur 1912–1924. O.E. Verlagsgesellschaft, Berlin. 140 s.

Smedslund T 1966. Mustanlipeän ihmerohto – DMSO. Kem. Teoll. (1966):6, 513–520.

Strupp E 1931. Ueber die Schwelung von Zellstoff-Ablaugen. Papier-Fabrikant 29(1931): 23A, 52–71.

Tauss H 1890. Verhalten von Holz und Cellulose gegen erhöhte Temperatur und erhöhten Druck bei Gegenwart von Natronlauge. Dinglers Polytechn. J. 276(1890), 411–428.

Vedernikov VG ja Maksimov VF 1974. Dimetyylisuulfoksidin valmistus Mariiskin tehtaalla [venäjäksi]. Bum. Prom. (1974):6, 19–20.

White AH ja Rue JD 1917. Methyl alcohol and acetone as by-products of the soda pulp industry. Metall. Chem. Eng. 16(1917):1, 182–186.

Wiegand L 1878. Herstellung der Cellulose. Dinglers Polytechn. J. 227(1878), 463–464.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1998, 22.1.1998 Tampere, esitelmät
60V01308-V070-001
- 2/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta, Vuosikertomus 1997
60V01295-V070-001
- 3/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1998, 26.3.1998 Tampere, Pöytäkirja
60V01309-V080-001
- 4/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Automaatio- ja turvajärjestelmien sähkönsyötöt
Insinööritö
60V00930-V070-004
- 5/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Sirén, K, Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä
Kirjallisuuskatsaus, 17.7.1998
16A0913-8, 00-A221-16A/E1
- 6/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1998, 14.10.1998 Vantaa, esitelmät
16A0913-9, 00-A221-16A/E2
- 7/98 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Projektien LIEKKI 2- Y60 (+ LIEKKI 2- 524)
Soodakattilan sulan tyyppiyhdisteiden käyttäytyminen talteenottoprosesseissa
Loppuraportti, Åbo Akademi
Maritta Kymäläinen, Mikael Forssén, Mikko Hupa, 1.11.1998 Turku
16A0913-16, 00-A221-16A/E3

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1999, 20.-21.1.1999 Joensuu, esitelmät
16A0913-21, 00-A221-16A/E4
- 2/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta. Vuosikertomus 1998.
16A0913-26, 00-A221-16A/E5
- 3/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1999, 25.3.1999 Lappeenranta, Pöytäkirja
16A0913-31, 00-A221-16A/E6
- 4/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Niemelä, K/ Jyväskylän yliopisto, Alén, R
Puun delignifioinnin eri vaiheissa muodostuvat liukoiset ja haihtuvat yhdisteet
Kirjallisuuskatsaus ja esiselvitys, 2.5.1999
16A0913-36, 00-A221-16A/E7
- 5/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Sirén, K, Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä
15.4.1999
16A0913-38, 00-A221-16A/E8
- 6/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1999, 13.10.1999 Helsinki, esitelmät
16A0913-48, 00-A221-16A/E9