

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Soodakattilatutkimus tänään ja
huomenna**

60V00856-001

Soodakattilatutkimus tänään ja huomenna

Yhteenveto

Tavoite: Tämän selvityksen tavoitteena on auttaa Suomen Soodakattilayhdistyksen hallitusta ja lipeäryhmää suuntaamaan yhdistyksen tutkimusresursseja mahdollisimman hyödyllisesti jäsenkunnan kannalta. Selvitys on tarkoitettu SKY:n hallitukselle ja työryhmille päätösten pohjaksi ja muille jäsenille lähinnä tietämyksen laajentamiseksi.

Sisältö: Selvityksessä selostetaan Suomessa käynnissä olevia soodakattilaan liittyviä tutkimuksia; vain muutamissa tapauksissa käsitellään myös ulkomaisia töitä. Työssä pyritään valottamaan tutkimuksista saatua tai saatavaa hyötyä sekä pohditaan SKY:n mahdollista tutkimustoimintaa. Laajemmin käsiteltävät aiheet ovat

- haihduttamotutkimukset,
- kattilan likaantuminen,
- päästöjen hallinta,
- syöpymät ja säröt,
- mallinnukset,
- uudet soodakattilaprosessit.

Tulokset: Selvityksestä ilmenee, että Suomessa tehdään soodakattilaan liittyvää tutkimusta varsin monella taholla: ÅA:ssa, TTK:lla, TTKK:lla, KCL:ssä, JY:ssä, Kvaernerillä Ahlströmilla sekä VTT:llä useassa yksikössä.

Pohdinnan tuloksena on päädytty suosittelemaan, että SKY keskittäisi resurssinsa kahteen pääaiheeseen: a) kuitupuolen prosessimuutosten vaikutus lipeän haihdutukseen ja polttoon ja b) kattilan materiaalikysymykset.

Hyödyntäminen: Selvitystä tulisi käyttää yhdistyksen kokouksessa käytävän keskustelun pohjana. Jäsenkunnan kommenttien ja keskustelussa esille tulevien näkemysten perusteella tulisi yhdistyksen hallituksen laatia yhdistykselle tutkimusstrategia ja pitkäaikainen tutkimussuunnitelma.

Soodakattilatutkimus tänään ja huomenna

Yhteenveto

Sisällys

1 Johdanto	3
2 Ajankohtaiset tutkimukset	3
2.1 Haihduttamotutkimukset	4
2.1.1 Mustalipeän koostumus ja ominaisuudet	4
2.1.2 Korkea kuiva-aine	5
2.1.3 Tukkeumat ja korroosio hahduttamossa	5
2.2 Kattilan likaantuminen	6
2.2.1 Hiukkasten muodostus ja kokojakauma	6
2.2.2 Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet	6
2.2.3 Suolan tarttumisominaisuudet	8
2.3 Päästöjen vähentäminen	8
2.3.1 Rikkiyhdisteet	8
2.3.2 Typpiyhdisteet	8
2.3.3 VOC	9
2.4 Materiaalikysymykset kattilassa	10
2.5 Mallinnukset	11
2.5.1 Tulipesän kuvaaminen; CDF-mallit	11
2.5.2 Muu mallinnustyö Suomessa	12
2.5.3 Mallinnustyö Ruotsissa	13
2.6 Uudet soodakattilaprosessit	13
2.6.1 Tutkimus Suomessa	14
2.6.2 Tutkimus ja kehitys Ruotsissa	14
2.6.3 Tutkimus ja kehitys USA:ssa	15
2.7 Muut aiheet	15
3 Tulevaisuuden näkymät	17
4 Tutkimusaiheiden pohdinta	18
5 SKY:n tutkimustoiminnan suuntaaminen	19
5.1 Tavoitteet	19
5.2 Toteuttaminen	20
6 Suositus SKY:lle	22
VIITTEET	23

1 JOHDANTO

Suomen Soodakattilayhdistys, aikaisemmin nimeltään Soodakattilavaliokunta, on teettänyt omia soodakattilaan liittyviä tutkimuksia tai osallistunut tutkimuksiin varsin aktiivisesti jo monen vuoden aikana. Tutkimusten volyymi ilmenee seuraavista suuntaa antavista luvuista, joihin sisältyvät yhdistyksen omien varojen lisäksi kattilavalmistajien osuudet ja julkinen rahoitus (1):

1990	810 000 mk
1991	790 000 mk
1992	991 000 mk
1993	931 000 mk
1994	1 508 000 mk
1995	721 000 mk

Pääosan tutkimuksista ovat muodostaneet mustalipeätutkimukset ja voidaankin sanoa, että Suomessa on taito-tieto tällä alalla mailman huippuluokkaa.

Kun suunnitellaan Soodakattilayhdistyksen panosten suuntaamista vastedes, on luotava kokonaiskuva jo suoritetuista tai työn alla olevista tutkimuksista ja mietittävä niiden hyödyntämistä. Mitä tietoa toivomme saavamme ja mitä olemme saaneet? Mitkä palaset puuttuvat, jotta voimme käyttää olemassa olevaa tietoa hyväksemme? Mitkä ovat tulevaisuuden haasteet? Mihin meidän pitäisi keskittää voimavaramme? Tämän selvityksen tavoitteena on vastata näihin kysymyksiin, jolloin myös tulee pohdittua tulevaisuuden suuntaa.

Selvityksessä tarkastellaan mustalipeän haihdutusta ja polttoa käsittelevää kemiallista ja kemiallis-fysikaalista tutkimusta. Pääosan muodostaa Suomen tutkimuskenttä.

2 AJANKOHTAISET TUTKIMUKSET

Tämän päivän soodakattilatutkimusten pääkohteet ovat:

- a) haihduttamo (korkea kuiva-aine ja tukkeumat),
- b) kattilan likaantuminen (muodostumismekanismit ja haitat),
- c) päästöjen vähentäminen,
- d) syöpymät ja säröt sekä niiden estäminen,
- e) mallinnukset; tulipesän ilmiöiden kuvaaminen,
- f) uudet soodakattilaprosessit,

Useiden kohteiden yhteisenä, visionomaisena tavoitteena on pystyä ennakoimaan sellutehtaan kuitulinjassa tehtävien muutosten vaikutusta mustalipeän haihdutukseen ja polttoon.

2.1 Haihduttamotutkimukset

2.1.1 Mustalipeän koostumus ja ominaisuudet

Varsin kattavia tietoja konventionaalisten mustalipeiden koostumuksesta ja ominaisuuksista löytyy SKY:n teettämästä tutkimuksesta "Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet I, osaraportti 1" (Söderhjelm et al. 1994) ja SKY:n tiedotteesta SPL-18719V-03, joka liittyy KCL:n projektiin "Vesikierroltaan suljettu sellutehdas" (Pöllänen 1995). Mustalipeäanalyysejä tarkennetaan vielä Jyväskylän yliopistossa identifioidulla keitossa syntyviä hiilihydraattien ja ligniinin pienimolekyylisiä hajoamistuotteita, jotka ovat alifaattisia karboksyylihappoja ja ligniinimonomeereja. Näitä syntyy eri suhteessa puulajin ja keiton edistymisasteen mukaan. Havupuu- ja koivulipeät turpoavat ja palavat eri lailla pisanpolttotestissä, ja näyttää siltä, että nämä palamisominaisuudet korreloivat pienimolekyylisten aineiden kanssa. Tutkimusta jatketaan epätavallisilla lipeillä (Alén 1995).

VTT:n Automaatio-yksikössä on tehty diplomityö, joka käsittelee mustalipeän aineominaisuuksien laskentaa (Bergman 1996). Työssä on esitelty kirjallisuuden perusteella mustalipeän eri aineominaisuuksia kuvaavia malleja sekä soodakattilan fysikaalisia ja kemiallisia prosesseja. Mustalipeän aineominaisuusmallien määrittelyä ja laskentaa varten olemassa olevaan ohjelmistoon tehtiin muutoksia, minkä jälkeen ohjelmaa testattiin aiemmin laaditulla nousevakalvohaihduttimen mallilla. Yksinkertaistuksien vuoksi simulointituloksia ei kuitenkaan tässä vaiheessa voida suoraan verrata todellisiin prosesseihin.

Vaikka tuntuukin siltä, että vuosien uurastuksen jälkeen mustalipeän komponentit tunnetaan hyvin, ilmenee ajoittain uusia analyysitarpeita. Viime vuonna on mm. tullut ilmi, että lipeän oksalaatti- ja typpipitoisuuksiin pitäisi kiinnittää huomiota. Oksalaatin pitoisuus on olennaisesti noussut otettaessa käyttöön uusia valkaisumenetelmiä, ja typpi on tullut esille NO_x-kysymysten yhteydessä. Nyt ei enää riitä tieto siitä, että lipeän typpipitoisuus on alle 0,1 % kuiva-aineesta, vaan tarvitaan yksi desimaali lisää.

Uusia, koostumukseen liittyviä kysymyksiä tulee myös esille, kun tehtaiden vesikiertoja suljetaan ja ryhdyttäessä mahdollisesti keittämään ruohokasveja.

Fricke, Univ. of Florida, jatkaa mustalipeän viskositeettitutkimuksiaan. Hänen tutkijaryhmänsä on jo usean vuoden aikana julkaissut töitä, joissa pyritään löytämään keittoparametrien ja viskositeetin yhteyksiä. Tutkimukset ovat jossain määrin teoreettisia, eivätkä ne ole tuoneet olennaista uutta tietoa (Zaman ja Fricke 1996). Viskositeetin alentamista lisäaineiden avulla kokeillaan Kanadassa (Gagnon et al. 1996) ja USA:ssa (Roberts et al. 1996). Fricken ryhmä on äskettäin julkaissut tutkimuksen, joka käsittelee lämpötilan ja kuiva-ainepitoisuuden vaikutusta mustalipeän lämpökapasiteettiin (Zaman et al. 1996).

SKY on kiitettävästi tukenut mustalipeän kemiallisiin ja fysikaalisiin analyysimenetelmiin liittyvää, lähinnä Keskuslaboratoriossa suoritettua tutkimustyötä. Tuloksena on syntynyt varsin selvä kuva sulfaattimustalipeän luonteesta sekä runsaasti analyysitietoa, jota voidaan käyttää hyväksi lipeiden vertailussa. Tästä saatava hyöty on vaikeasti arvioitavissa. Kattilalaitosten henkilöstön tietojen taso on tietysti noussut ja on ehkä ollut helpompi ymmärtää haihdutukseen ja polttoon liittyviä ilmiöitä. Eniten lienevät hyötyneet kattilanvalmistajat, jotka ovat saaneet sellaisia analyysi- ja määritystuloksia, joita ei aikaisemmin ole ollut saatavissa ja jotka ovat vaikuttaneet lähinnä haihduttamojen suunnitteluun.

2.1.2 Korkea kuiva-aine

Käytännössä saavutetaan Suomessa jopa 80 %:n k.a. sulfaattimustalipeällä. Seuraava askel olisi kiinteän lipeän valmistaminen. Sitä ei ainakaan Suomessa tällä hetkellä julkisesti tutkita, vaikka sitä muualla pohditaankin (Hupa 1997).

2.1.3 Tukkeumat ja korroosio haihduttamossa

Suomessa on tehty muutama varsin mittava selvitys haihduttamon likaantumisen (Suojaletto 1986 ja Timonen 1991). Kummassakaan työssä ei ongelman ratkaisua löytynyt, mutta selvitykset tarjoavat hyvät lähtökohdat uusille tutkimuksille. KCL:ssa tehdään alkuvuodesta 1997 esiselvitys, jonka perusteella päätetään lähdetäänkö syvällisemmin tutkimaan likaantumisongelmaa, sen mekanisme ja mahdollista ratkaisua.

ÅA:ssa on nykyään pieni "kertakäyttöinen" haihdutinputki kerrostumien muodostuksen tutkimista varten. Alkavaa EU-projektia varten rakennetaan Keskuslaboratorioonon pilot-haihdutin, jonka avulla tutkitaan haihdutus- ja saostus/kiteytys-menetelmien soveltuvuutta happamien ja neutraalien valkaisuodosten puhdistukseen.

Ahlströmilla on tutkittu tämän ja huomispäivän haihduttamon korroosiota. Happidelignifointi on

tuonut mukanaan korkeammat lipeän magnesiumpitoisuudet (Klarin 1995) ja vesikiertoja suljettaessa noussevat pitoisuudet yhä. Kun haihduttamon lämpötilat samalla kohoavat, korkeammista kuiva-aineista johtuen, ovat magnesium-silikaatti-hydraatti saostumat todennäköisiä. Näiden alle tulee jäämään aggressiivinen nestekerros, johon mm. kloridi rikastuu. Tulevaisuudessa on siten harkittava uudelleen haihduttamoissa käytettävien terästen laatukysymyksiä.

2.2 Kattilan likaantuminen

2.2.1 Hiukkasten muodostus ja kokojakauma

VTT Aerosoliteknikan ryhmä (yhteisryhmä VTT Kemiantekniikka/ Esko Kauppinen ja VTT Energia/Jorma Jokiniemi), on vuodesta 1992 tutkinut aerosolien muodostusta soodakattilassa. Tavoitteena on selvittää mekanismit, jotka johtavat kattilan likaantumiseen ja laatia ennakoiva matemaattinen malli, joka kuvaa suolakerrostumien kasvun riippuvuutta mustalipeän ominaisuuksista ja kattilan ajoparametreista (Kauppinen 1996). Lähtökohtana on tietty määrä höyrystynyttä suolaa, joka savukaasussa tiivistyy aerosoleiksi ja muodostaa depositiota. LIEKKI-projektissa nimeltään "Soodakattilan likaantuminen ja siihen vaikuttavien tekijöiden hallinta - hiukkasten muodostus ja depositio" tehtiin kokeellinen työ Metsä-Botnian Kemin ja UPM-Kymmenen Kaukaan ja Kuusankosken tehtailla. Siinä mitattiin hiukkasten koko ja massa sekä määritettiin niiden koostumus ja mikro- sekä makrorakenne. Aerosolihiukkasten muodostumiselle tehtiin laskennallinen herkkyytstarkastelu, joka aloitettiin tulipesän kuumimmasta päästä. Laskennassa käsiteltiin

- poltossa vapautuneiden aineiden keskinäisiä suhteita ja kokonaismääriä,
- tiivistymisydinten määrää ja kokoa,
- hapettavia/pelkistäviä olosuhteita,
- lämpötilagradienttia tulipesän alaosassa.

Tulokset osoittivat, ettei soodakattilan happipitoisuudella ollut vaikutusta hiukkaskokoon eikä tulipesän lämpötilagradientilla hiukkasten massajakaumaan. Työ jatkuu ainakin vuoden 1997 loppuun. Jatkosuunnitelmat, jotka liittyvät kiinteästi mallinnukseen, selostetaan kohdassa 2.5.2.

Savukaasukanavia tukkivan suolan muodostuksesta ollaan nyt sitä mieltä, että suurin osa natriumin höyrystymisestä tapahtuu korkeassa lämpötilassa olevista, putoavista hiukkasista ja keosta. Pyrolyysivaiheen alemmassa lämpötilassa, 700-800°:ssa, natriumhävikki on pienempi.

2.2.2 Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet

Mikko Hupa, Rainer Backman ja Mikael Forssén ovat tuottaneet sarjan polttoteknisiä tutkimuksia, joiden osatavoitteena on soodakattilan likaantumisen mekanismin selvittäminen. Tarkoituksena on selvittää miten suuri osa kiintoaineesta irtoaa palamisen yhteydessä ja mitkä tekijät siihen vaikuttavat. Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet **I**:ssa keskityttiin uusien tutkimusmenetelmien kehittämiseen ja lipeäpankin luomiseen. **II**-osassa käytettiin näitä menetelmiä ja lipeitä hyväksi pisaran pyrolyysivaihetta tutkittaessa. Polttotekniset ominaisuudet **III** on vielä käynnissä. Sen sisältö on a) pisaranpolttotesteissä saatujen karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin, b) selvitys natriumin vapautumisesta koksien ja karbonatin reaktioiden seurauksena, c) selvitys natriumpitoisten yhdisteiden lisäyksen vaikutuksesta natriumin vapautumiseen koksista ja d) koksien ja karbonaatin reaktion kinetiikan mittaaminen DTA/TGA-laitteella (Hupa 1996). Näihin projekteihin sisältyvä tyypitutkimus käsitellään kohdassa 2.3.2

Keskeisen osan tuloksista muodostavat pyrolyysivaiheen natriumhävikit, jotka vaihtelivat eri lipeillä välillä 0-45 mg Na per g k.a. lämpötilassa 700° ja välillä 1-95 mg per g k.a. 900°ssa. Hävikit olivat suurimmillaan lipeillä, joiden natriumpitoisuus oli korkein. Muuta selvää yhteyttä mustalipeään ei löydetty. Eri natriumsuoloja (Na_2CO_3 , NaCl , Na_2SO_4 ja $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) lisättäessä lipeään ennen polttokokeita ilmeni, että natriumin hävikki 900 °ssa lisääntyi kaikilla lipeillä, lukuunottamatta sitä, johon oli lisätty Na_2CO_3 . Natriumia poistui jopa enemmän kuin jälkikäteen lisätty määrä siitä lipeästä, johon oli lisätty $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Myös runsaasti NaCl sisältävällä lipeällä esiintyi natriumhävikin kasvamista. Näitä lisäyskokeita tehtiin vain yhdellä lipeällä (kotimainen sa-tehdas, havupuu, jatkettu keitto). Jos käynnissä olevassa jatkotyössä, Polttotekniset ominaisuudet **III**, osoittautuu, että nämä tulokset pätevät yleisesti, on tutkimus hyödynnettävissä siten, että natriumtiosulfaattiin kiinnitetään erityistä huomiota ja tutkitaan sen muodostumismekanismeja ja mahdollisia vähentämiskeinoja.

Suomessa on siten kaksi toisistaan riippumatonta tutkimusta, jossa kummassakin tutkitaan kondenssipölyn muodostumista päämääränä tulipesämallin luominen ja tukkeumien hallinta. Ne ovat luonteeltaan varsin erilaiset ja täydentävät toisiaan. Kun VTT:n tutkimuksessa lähtökohtana on, että tietty määrä ainetta on höyrystynyt tulipesässä, ja sen jatkokäyttäytymistä seurataan, pyrkii ÅA kuvaamaan pisaran käyttäytymistä tulipesän oloissa.

Lisäksi on Tampellalla (Kvaernerillä) tehty isompi mittaussarja, jossa on verrattu kondenssipölyn määrää ja luonnetta suomalaisilla ja pohjoisamerikkalaisilla kattiloilla (Janka ja Mäntyniemi 1996). Myös Kanadassa on käynnissä tutkimus, joka tähtää natriumin poistumismekanismin selvittämiseen (Gairns et al. 1996).

2.2.3 *Suolan tarttumisominaisuudet*

Åbo Akademiassa on sekä kokeellisesti että teoreettisesti selvitetty eri suolaseosten sulamisominaisuuksia ja niiden kautta määritetty suolojen tarttumistaipumuksia (Backman 1995).

Uusimman mallin mukaan voidaan mustalipeän koostumuksen ja kattilan kuorman perusteella arvioida kondenssipölyn ja carry-overin koostumus ja koostumuksen perusteella voidaan laskea suolojen tarttumis- ja valumislämpötilat. Mallin perustana on empiirinen koetoiminta, jonka tuloksia on käytetty hyväksi. Carry-overin ja kondenssipölyn koostumuksesta hän on faasidiagrammien avulla arvioinut suolan olomuotoja ja määrittänyt niiden tarttumis- ja valumislämpötilat. Tarttumis- ja valumislämpötilojen välisellä lämpötila-alueella suola tarttuu keittoputkistoon muodostaen tukkeumia. Tarttumis- ja valumislämpötilojen perusteella voidaan päätellä mihin kohtaan kattilaa suolat asettuvat ja muodostuuko paksuja kerrostumia. Tätä laskentamenetelmää on käytetty hyväksi KCL:n suljettuun vesikiertoon liittyvässä tutkimuksessa (Söderhjelm 1996).

SKY:n tukemat tutkimukset VTT:llä ja ÅA:ssa ovat tuoneet lisätietoa mekanismeista, jotka johtavat pölyn muodostumiseen ja sen käyttäytymiseen kattilan savukaasuputkistossa. Tutkimustulosten soveltaminen käytäntöön häämöttää kuitenkin vielä hyvin kaukana. Koska pöly aiheuttaa jatkuvia vaikeuksia ja jopa tuotannon rajoituksia joillakin kattiloilla, on toivottavaa, että tutkimukset johtavat pölyn hallintaan. Mahdollisesti voidaan kattilan konstruktio tai ajotapa joskus muuttaa sellaiseksi, ettei pölyä muodostu tai ettei siitä ole haittaa. Tässä vaiheessa on kuitenkin ennenaikaista arvioida näiden tutkimusten käytännön soveltamismahdollisuuksia. On myös muistettava, että vaikkakin pölyongelmaan löytyisi ratkaisu, carry-over ongelma jää olemaan.

2.3 **Päästöjen vähentäminen**

2.3.1 *Rikkiyhdisteet*

Sen jälkeen kun mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on saatu nostetuksi yli 70 %:n ei rikkidioksidista enää ole ympäristöhaittaa. Myös n.s. hajurikki on haihduttamon ja soodakattilan kohdalta saatu lasketuksi tyydyttävälle tasolle, joten kattilan rikkipäästöjä ei enää tutkita Suomessa. Sellutehtaan laimeiden hajukaasujen poltto soodakattilassa saattaa kuitenkin vielä olla ongelmallista.

2.3.2 *Typpi yhdisteet*

NO_x-päästöt muodostavat ajankohtaisimman ilmansuojeluongelman. Varsinaisia raja-arvoja Suomessa on toistaiseksi varsin vähän, mutta ne yleistynevät lähivuosina. Vuonna 1994 Suomen

sellutehtaiden NO_x -päästö oli 9 360 t NO_2 . Koivumassaa keitetessä NO_x -päästöt ovat korkeampia kuin havupuuta keitetessä. NO_x :n muodostumista tutkitaan ainakin Suomessa, Ruotsissa ja USA:ssa.

Hupan johtaman ryhmän aikaisemmissa tutkimuksissa on selvitetty NO :n muodostumisreitit mustalipeän poltossa. Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet II-projektissa (1995-1996) on tutkittu typpimonoksidin muodostumistaipumusta eri lipeillä. Typen sitomismuodon vaikutusta typpioksidin muodostumiseen poltossa selvitettiin lisäämällä eri typpiyhdisteitä lipeään ja mittaamalla muodostuneen typpioksidin määrää. Kokeet osoittivat, että typpioksidin määrä korreloi mustalipeän typpipitoisuuden kanssa. Niissä kävi ilmi, että typenoksidin muodostuminen lisääntyi siitä riippumatta lisättiinkö typpi pyridiiniin vai syanidin muodossa. Pisanpolttokokeissa mitatut typpioksidin määrät muutettiin laskemalla NO -emissioarvoiksi ja todettiin, että ne vastasivat soodakattiloilla mitattuja arvoja. Koetulosten perusteella voitiin laskea sulan mukana poistuvan typen määrä, ns. koksi- NO . Lämpökäsittelyjä lipeitä tutkittaessa ilmeni, että NO_x -päästöjen määrät vähenivät lämpökäsittelyjä lipeitä poltettaessa. Ahon lisensiaattityössä on raportoitu samansuuntaisia tuloksia (Aho 1994). Tästä pääteltiin, että typpeä poistuisi lipeästä lämpökäsittelyn yhteydessä. Aineisto oli kuitenkin siinä määrin rajoitettua, ettei varmoja johtopäätöksiä voida tehdä.

Tätä tutkimusta voidaan hyödyntää siten, että jatkossa kiinnitetään erityistä huomiota mustalipeän typpipitoisuuteen. Vesikiertoja suljettaessa ei typpipitoisuuksien pidä sallia kasvavan. ÅA:ssa suoritettava jatkotutkimus siitä, miten typpi jatkaa matkansa viherlipeässä, antanee lisätietoja mahdollisista poistumisreiteistä. Myös varmistettua tietoa siitä, väheneekö todellakin mustalipeän typpipitoisuus lämpökäsittelyssä, odotetaan mielenkiinnolla.

ÅF-IPK:ssa Lars Anderson tutkii NO_x :n muodostumista sooda- ja kuorikattiloissa. Östrandissa on tehty kokeita, jotka ovat tukeneet Mikko Hupan teorioita. Tällä hetkellä esillä oleva keino NO_x -päästöjen vähentämiseksi on ammoniakkin ruiskuttaminen savukaasuihin. Ureasta ei enää puhuta (Warnqvist 1996).

IPST:ssa (Institute of Paper Science and Technology) on suoritettu samansuuntaista tutkimusta kuin Åbo Akademiassa. Eräässä väitöskirjassa (Martin 1995) selostetaan typen esiintymismuotoja lipeässä, arvioidaan niiden analyysimenetelmiä ja tutkitaan pyrolyysivaiheen tekijöiden vaikutusta. Typpi on pääasiassa orgaanista, sisältyen heterosyklisiin viisi- ja kuusirenkaisiin yhdisteisiin tai suoriin amiiniketjuihin. Tulosten perusteella väitetään, että typpioksidin muodostukseen vaikuttaisivat epäorgaaniset suolat sekä typen esiintymismuodot lipeässä. Työtä ei jatketa.

2.3.4 VOC

Soodakattiloiden VOC (volatile organic compound)-päästöjä on mitattu usealla soodakattilan piipusta Suomessa. Mittaukset eivät aina ole vertailukelpoisia, koska toiset käsittävät vain savukaasuja, kun toisiin taas sisältyy myös liuottajan hönkä. Tulokset ovat varsin vaihtelevia, eikä tiedetä tarkkaan, mikä niihin vaikuttaa. USA:ssa tehdyssä tutkimuksessa on todettu, että 78 % sellutehtaiden VOC-päästöistä on metanolia (Purho, 1996). Syynä lienevät vielä käytössä olevat harpat.

Arvellaan, että VOC-päästöt tulevat olemaan yleisen mielenkiinnon kohteina ennen pitkää.

2.4 Materiaalikysymykset kattilassa

Korroosiotutkimukset Suomessa ovat lähinnä kohdistuneet tulipesän pohjassa esiintyviin säröihin (jännityskorroosio). Jos sellutehtaiden vesikiertoja tulevaisuudessa suljetaan siten, että prosessille vieraat aineet rikastuvat lipeään, piste- ja rakokorroosio voivat myös muodostua ongelmalliseksi.

VTT:llä korroosiotutkimusta tehdään Valmistustekniikka-yksikössä, jossa Martti Mäkipää on korkealämpötilan termodynamiikan ja korroosion asiantuntija. Hänen johdolla on tehty yksi tutkimus, jossa selvitettiin sulan koostumuksen vaikutusta sen ominaisuuksiin (sulamispisteet, virtausmallit). Polysulfidin ja lisääntyvän kaliumin ja kloorin pitoisuuden vaikutus otettiin erityisesti huomioon. Jatkotutkimus, joka keskittyy sulan ilmiöiden mallinnukseen, liittyy kohdassa 2.5.2 selostettuun Backmanin tulipesämalliin. Kattilan pohjan syöpymisestä, kun lipeä pääsee putkien kanssa kosketukseen, on jo jonkin verran tuloksia, jotka osoittavat, ettei polysulfidi yksinään aiheuta korroosiota, vaan syöpymistä syntyy vasta kloridin ja kaliumin myötävaikutuksesta (Mäkipää et al. 1996).

Jatkotutkimusten suunnitelma on valmisteilla Data City Centerissä. Tarkoituksena on monitoroida kattilan pohjan olot ja rekisteröidä kaikki kemialliset ja termodynaamiset muutokset, jotta sen jälkeen voidaan tutkia materiaaleja. Työ on jaettu siten, että ÅA selvittää ympäristötekijöitä, tässä tapauksessa lähinnä keon kemiaa, kun taas TKK ja VTT vastaavat materiaalin asiantuntemuksesta. Backman pyrkii laatimaan yleisluontoisen mallin, jonka avulla on tarkoitus arvioida kaikkien epäorgaanisten seosten sulamiskäyttäytymistä soodakattilassa, eli keon, seinämäputkien kerrostumien, carry-overin ja kondenssipölyn sulamis- ja valumispisteet. Tarkoitus on, että tulosta voidaan käyttää hyväksi korroosioeksymysten ratkaisuissa. Mallin validointityö, jossa käytetään DTA:ta ja korkealämpötilamikroskooppia, vie vielä noin vuoden ajan. Työ sisältyy LIEKKI-ohjelmaan (Backman 1996).

Soodakattilan korroosioalan asiantuntemusta on mm. prof. Hannu Hännisellä TKK:n Kone-tekniikan osastolla. Hän tutkii parhaillaan termistä väsymistä. Vuodelle 1997 suunnitellaan tutkimusta koskien pinnoitusten ja uusien pohjamateriaalien kestävyyttä. Pinnoitustutkimusta tehdään yhdessä VTT:n Valmistustekniikka-yksikön Pekka Pohjanteen kanssa. Sekä TKK:lla että VTT:llä on hyvät laboratoriolaitteet ja hyvä asiantuntemus, jotka täydentävät toinen toisiaan. Tutkimuksesta on jo ollut käytännön hyötyä. TKK:lla on myös käynnissä akustista emissiomittausta koskeva tutkimus SKY:lle, josta raportti on valmisteilla. Hannu Hänninen on Kestoisuustyöryhmän jäsen ja hänellä on tiedot siitä, mitä Suomessa ja muuallakin tutkitaan. Hyvä yhteistyö jatkuu.

Korroosiotutkimusta tehdään usassa paikassa Suomessa. TKK:n Materiaali- ja kalliotekniikan osastolla Korroosiolaboratoriossa tehdään tkorroosiotutkimusta, mutta se ei sivua soodakattilan ongelmia. Muu korroosioalan asiantuntemus on kaupallisen yrityksen käsissä (Savcor), jonka toimesta on käynnissä pohjan antureita koskeva laitekehityshanke. Huber Testing kehittää kattilan pohjan automaattista tarkastusjärjestelmää, jonka avulla myös pinnoitteen alla olevat viat voidaan todeta. Tämä hanke on saanut julkista lainaa. Lisäksi on kattilatoimittajilla pienimuotoisia tutkimuksia vireillä.

2.5 Mallinnukset

2.5.1 Tulipesän kuvaaminen; CFD-mallit

Usealla taholla on 1980-luvusta lähtien kehitetty *virtausteknisiä malleja* (computational fluid dynamics, CFD) soodakattilalle. Malleja on käytetty sekä kattilasuunnittelussa että trouble-shootingissa. CFD-mallit ratkaisevat kaasujen massa-, liike- ja energiayhtälöt tuottaen tietoa kaasujen nopeuksista, lämpötiloista ja väkevyyksistä. Niiden avulla on yritetty ratkaista tukkeutumiseen, ilmajakoon ja lipeän syöttöön liittyvät ongelmat. Uusimmat CFD-mallit kuvaavat virtausteknisiä yksityiskohtia ja niiden avulla voidaan jo nyt ennustaa savukaasujen CO-pitoisuuksia (Grace 1996). SO₂:n, NO_x:n ja HCl:n kohdalla mallit ovat käytettävissä vasta kun luotettavat lähtötiedot ovat olemassa (Hupa 1997).

Mustalipeän *polttua kuvaavat mallit* ovat vielä epävarmalla pohjalla. Polttoa on vaikea hallita, koska se jakautuu pisaralle, seinämille ja keolle. *Pisaran lentorataa* ei myöskään ole voitu mallintaa hyvällä tarkkuudella. Siihen vaikuttavat alkunopeuden ja -suunnan, gravitaation ja kaasuvirtausten lisäksi vaikeasti hallittavat suureet kuten pisaran alkuperäinen kokojakauma sekä turpoaminen ja kutistuminen. *Pisaran palamismalleja* on viime vuosina kehitetty merkittävästi. Ne perustuvat laboratorioissa suoritettuihin yksittäispisarapolttokokeisiin, eikä tuloksia ole vielä pystytty vertaamaan todellisiin oloihin (kts. kohta 2.2.1). *Palamista keossa ja seinämällä* kuvaavat mallit ovat vielä

varsin keskeneräiset. Grace suhtautuu mallinnustyöhön jossain määrin kriittisesti. Hän toteaa, että voidaksemme täydellisesti hyödyntää tämän päivän malleja tarvitaan vielä:

- Pisanpalamismalli, joka vastaa soodakattilan tulipesäoloja.
- Malli, joka kuvaa aerosolien muodostumista tulipesässä.
- Kekomalli, johon liittyy keon muodon ennustaminen.
- Malli, joka kuvaa palamista tulipesän seinämällä.

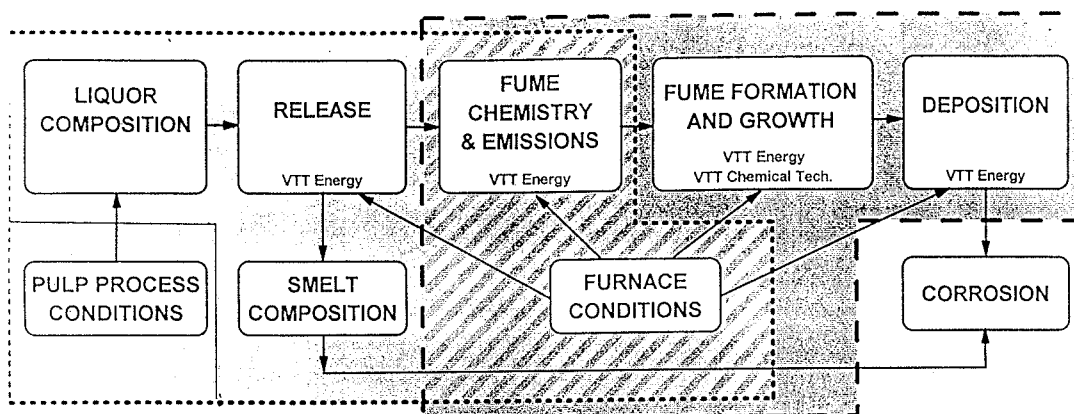
Åbo Akademin mallinnustutkimukset on suoritettu yhteistyössä Oregon State Univ:n (Jim Frederick) kanssa. Frederick keskittyi ns. release-mallien luomiseen, jotka perustuvat pisanpolttotesteissä saatuihin tuloksiin. Hänen mallinsa tähtäävät rikin ja natriumin vapautumisen laskemiseen eri lämpötiloissa ja prosessioiloissa. ÅA:ssa pyritään tulipesän kokonaismallitukseen, josta Frederickin työ muodostaa osan. Erityistä huomiota kiinnitetään typen kemiaan (Hupa 1996).

Reijo Karvinen TTKK:lla on yhdessä Kauko Jankan (Kvaerner) kanssa kehittänyt tulipesän numeerisen mallinnuksen varsin pitkälle. Työ perustuu ÅA:n pisanpolttokokeissa saatuihin tuloksiin. N.s. yläosan ilmiöt näyttävät nyt olevan hallinnassa ja pian valmistuu lisensiaattityö koskien keon kemian mallitusta. Ilmajaon vaikutus NO_x -päästöihin lienee työn alla (Karvinen 1996). TTKK osallistuu myös VTT:n Aerosoliryhmän tutkimukseen, jossa tarkastellaan soodakattilan olosuhteiden (kemiallinen kinetiikka, sekoittuminen, muuttuvat virtaukset) vaikutuksia kattilan likaantumiseen.

2.5.2 Muu mallinnustyö Suomessa

VTT:n Energia-osastolla mallinnustyötä johtaa Jorma Jokiniemi. Siinä keskitytään epäorgaaniseen kemiaan ja käytetään hyväksi VTT:n korkeatasoista tietämystä aerosolien dynamiikasta. Työn rakenne ilmenee oheisesta kaaviosta. Malli on puhtaasti mekanistinen eli se perustuu termodynamiin tasapainolaskelmiin ja kinetiikkaan. Välittömänä tavoitteena on ennustaa kondenssipölyn muodostumista ja hiukkasten kasvunopeutta kattilan eri lämpötila-alueilla. Tulevaisuudessa voidaan ehkä joskus ennustaa ja hallita myös kuitupuolenkin muutosten vaikutuksia, vaikkakaan massan valmistusprosessin ja mustalipeän koostumuksen välistä yhteyttä ei nyt tutkita, eikä ehkä tullakaan tutkimaan VTT:llä. Jos tämäkin osa liitetään malliin, olisi yhteistyökumppani haettava TTK:ltai KCL:stä. Työtä on toistaiseksi rahoitettu VTT:n varoilla, mutta tulevaa mallia on tarkoitus hyödyntää kaupallisesti. Mallin avulla voidaan jo nyt ennustaa saostumien koostumus ja kasvunopeus mustalipeän koostumuksen ja kattilan käyttöparametrien perusteella. Validointiin pyritään lähiaikoina. Vuoden 1997 loppuun mennessä koko mallin pitäisi olla käytettävissä (McKeough 1996, Jokiniemi 1996). VTT Automaatio pyrkii hyödyntämään tätä työtä omissa

kehitysprojekteissaan. Kts. myös kohtaa 2.2.1.



VTT Automaation johdolla suunnitellaan isomman projektin käynnistämistä, jonka tavoitteena olisi hyödyntää eri osapuolten osaamista Suomessa ja kehittää soodakattilamalli, joka pystyisi selvittämään eri ilmiöiden yhteisvaikutuksia. M.m. sellaiset tekijät kuin päästöt, likaantumiset, korroosio ja vesikiertojen sulkeminen tulisivat huomioon otetuiksi. Tämä työ ei perustu dynaamiseen malliin, vaan sen lähtökohta on säätötekniinen. Tutkimushankkeen toteutuminen on tässä vaiheessa epäselvä.

2.5.3 Mallinnustyö Ruotsissa

Projektin johtaja on STFI:n V. Kaul, mutta KTH:n Blasiac näyttää olevan keskeinen henkilö. ÅA on yhteistyökumppani. Projektin laajuus ei ole tiedossa, mutta työ on kestänyt ainakin vuoden 1996 alusta ja jatkuu kevääseen 1997, mahdollisesti vielä pitemmälle. Siihen sisältyy kolmeulotteisen CFD-mallin kehittäminen (KTH ja STFI) ja validointi.

Malli lienee jo tehty. Validointia varten on kehitetty menetelmä, jolla tutkitaan ilman sekoittumista ja viipymistä kattilan tulipesässä. Se perustuu merkkikaasujen käyttöön. Värön tehtaassa lienee tehty mittauksia kesän 1996 aikana. Alustavat tulokset osoittavat, että mittausmenetelmä toimii ja mallia voidaan käyttää tulipesän virtausten kartoitukseen (Warnqvist 1996).

2.6 Uudet soodakattilaprosessit

Kaasutukseen perustuvaa mustalipeän polttoa tutkittiin Suomessa, Ruotsissa ja Yhdysvalloissa useammalla taholla 1980-luvulla. Useimmat projektit eivät johtaneet jatkoon. Tämän hetken

tunnetuin yritys on ruotsalainen Chemrec (Kvaerner Pulping), jolla on pilotmittakaavainen laitos (vastaa 190 000 t/v sellua) Fröviforsissa Ruotsissa. Tämä laitos toimii ilman paineessa. Fröviforsin kaasutuslaitos ei ole jatkuvasti toiminnassa, mutta se on toiminut hyvin silloin, kun sitä on haluttu käyttää. Isompi laitos on myyty USA:han (Weyerhaeuser). Skoghallissa on pieni paineenalainen laitos kokeita varten ja Kvaerner on ilmoittanut aikovansa rakentaa isomman paineellisen laitoksen Ruotsissa. Skoghallissa olevassa paineellisessä (20 baaria) pilot-laitoksessa on saatu melko puhdas kaasu, mutta puhdistusyksikön rakenteesta ei ole tarkempia tietoja saatavana.

Energiataloudellisesti ei ilmakehän paineessa toimiva kaasutus ole edullinen, vaan ainoastaan paineenalainen laitos antaa huomattavan taloudellisen edun. Paineellisesta kaasutuksesta saatavan sähköenergiasaannon pitäisi olla noin kaksinkertainen nykyiseen soodakattilaprosessiin verrattuna, joten tätä prosessia kehitetään voimakkaasti. Sen etuna on myös rikki- ja natriumvirtojen erottaminen. Paineellinenkin kaasutus puolustanee paikkansa tällä hetkellä ainoastaan lisäkapasiteetin antajana. Grace arvelee kuitenkin, että ensimmäinen soodakattilaa korvaava kaasutuslaitos saatetaan rakentaa jo ennen vuotta 2005.

2.6.1 *Tutkimus Suomessa*

Suomessa ei suurimittaista kaasutustutkimusta tällä hetkellä tehdä. VTT:llä Paterson McKeough seuraa tilannetta aktiivisesti ja on valmis tekemään asiaan liittyviä selvityksiä tilauksesta (McKeough 1996). ÅA:ssa on tehty mustalipeän kaasutusta koskeva tutkimus, johon on osallistunut amerikkalaisia ja ruotsalaisia tutkijoita. Kaasutuskokeita on tehty yksittäispisarauunissa erilaisten lipeden eroavuuksien selvittämiseksi (Vakkilainen 1996).

2.6.2 *Tutkimus ja kehitys Ruotsissa (Warnqvist 09-04)*

Björn Warnqvist toimii ohjelman *Sulfatåtervinning/svartlutsförgasning* koordinaattorina. Ohjelma on kolmevuotinen (1994-07-01 - - 1997-06-30) ja sen budjetti on 3 milj SEK vuotta kohti. Rahoittajia ovat NUTEK, selluteollisuus, laitetoimittajat (Kvaerner Pulping, ABB) ja energian toimittaja (Vattenfall). Tavoitteena on kehittää mustalipeän kaasutukseen liittyvää taito-tietoa Ruotsissa. Ohjelman perustutkimusluontoiset tulokset julkaistaan vähitellen, ilmeisesti tahallisen hitaasti. Joitakin osia saatetaan jättää kokonaan julkaisematta. Tutkimukseen sisältyvät seuraavat projektit:

Prosessikemia: KTH, Christer Sjöström. Ei tarkempia tietoja.

Vetykarbonaattipitoisten viherlipeiden kaustisointikinetiikka: CTH, Kemisk apparattekniik, Hans Theliander. Koska suuri osa rikistä saadaan talteen rikkivedyn muodossa, laskee viherlipeän pH siinä määrin, että viherlipeän karbonaatista merkittävä osa muuttuu vetykarbonaatiksi. Vetykarbonaatin kaustisointiin tarvitaan enemmän kalkkia kuin natriumkarbonaatin kaustisointiin ja lisäksi kaustisointi on hidasta. Theliander on löytänyt tien ongelmien ratkaisemiseksi. Tämä työ tulee pian julkaistavaksi.

Kaasutus yhdistettynä autokaustisointiin TiO_2 :lla: CTH, Hans Theliander. Tämä tie näyttää mahdolliselta, mutta tutkimus on hyvinkin keskeneräinen. TiO_2 on erityisen edullinen kaasutukseen matalassa lämpötilassa, alle 700° . Tätä prosessia tutkitaan myös Kanadassa pilot-mittakaavassa 1 kg k.a. per h (Zeng ja van Heiningen 1996). Autokaustisointi-prosesseissa koko kalkkikierto poistuu sulfaattimassan valmistuksesta.

Mustalipeän kaasutusprosessille vieraiden aineiden kemia: STFI, Per Ulmgren. Ulmgren on tutkinut kalsiumin kemiaa ja työskentelee nyt ainakin vanadiinin parissa.

Kaliumin ja kloridin poistaminen kaasutukseen perustuvista talteenottosysteemeistä: LTH, Kemisk apparattekniik, Gharib Aly. Kaliumkloridin kiteyttämistä valko- ja viherlipeistä tutkitaan. Pyritään löytämään optimaalinen lämpötila ym. olot.

Rikkivedyn desorptio vesiliuoksista: LTH, Kemisk Teknologi, Mats Wallin.

2.6.3 Tutkimus ja kehitys USA:ssa

USA:ssa on useita yrityksiä vireillä. Niistä pisimmälle edistynyt lienee StoneChem, jonka Thermochem (MTCI) niminen laitos on kaupallisesti saatavana. Tässä prosessissa kaasutus tapahtuu höyryn avulla. Osa reaktiokaasusta poltetaan pulssipolttokammiossa, josta saadaan kaasutukseen tarvittava energia. Kaasulla on korkea vetypitoisuus ja sen lämpöarvo on korkeampi kuin mitä muilla mustalipeäkaasutusmenetelmillä on saatavissa. Pilot-ajoja suoritettiin 1994-1995 ja nyt haetaan täyden skaalan laitoksen ostajaa.

Myös ABB:lla ja B&W:lla tutkitaan mustalipeän kaasutusta (Grace 1996).

2.7 Muut aiheet

Nykyinen vahvan mustalipeän *kuiva-aineen määritysmenetelmä* antaa liian korkean kuiva-ainepitoisuusarvon. Tätä on KCL:ssa selvitetty viime vuosina, mutta selvitystyö ei ole vielä johtanut yksityiskohtaiseen menetelmäsuositukseen. Työtä on KCL:ssa viimeistelemässä J. Torniainen.

Kemissä Metsä-Botnialla käyttöön otettu kaksivaiheinen keitto merkitsee huomattavaa edistystä *mäntyöljyn keittoprosessissa*. Jatkotutkimuksista tai tutkimustarpeista ei ole tietoa.

Pisaranmuodostusta suuttimissa on tutkittu SKY:n myötävaikutuksella TKK:n Virtaustekniikan laboratoriossa aina vuodesta 1990. LIEKKI-ohjelmaan sisältyvien projektien tavoitteena on ollut selvittää mustalipeän pisaroitumiseen vaikuttavia tekijöitä ja kehittää parempia suuttimia. Ensimmäisessä projektissa "Mustalipeäruiskutuksen pisarakoko" (1990 - 1991) tutkittiin kokeellisesti eri tekijöiden vaikutusta lusikkasuuttimen pisarakokojakaumaan. Tutkimusta varten rakennettiin mustalipeän ruiskutukseen soveltuva laitteisto. Pisarakokomittaukset onnistuivat korvikenesteillä ja laimennetulla huoneenlämpöisellä mustalipeällä, muttei kuumalla polttolipeällä. Suurnopeusvalokuvakameralla visualisoitiin kalvon hajoamista. Kalvon paksuuden, aineominaisuuksien ja virtausnopeuden välisiä yhteyksiä ja näiden vaikutusta pisarakokoon arvioitiin (Mikkanen 1991). Toisessa projektissa "Mustalipeäsuuttimien kehitys" kehitettiin kahta suutintyyppiä, Hoover- ja kalottisuutin, joilla pyrittiin parempaan pisaroiden hallintaan. Tehdaskokeiden perusteella Hoover-suutin osoittautui sopivammaksi korkeassa kuiva-aineessa (75%). Laboratoriokokeissa todettiin kuitenkin, että suurilla virtausmäärillä kalotti-suuttimen antama pisarakoko oli tasaisempi. Pienillä virtauksilla Hoover-suutin taasen oli edullisempi. Kokeelliseen työhön liittyvät vaikeudet aiheuttivat sen, ettei työ johtanut helposti hyödynnettäviin tuloksiin.

Tutkimusta jatkettiin 1993-1994 TKK:n Energiatekniikan ja ympäristösuojelun laboratoriossa kehittämällä kuva-analyysipohjainen pisarakoon mittaamenetelmä. Laitteistoa käytettiin suutinten pienoismallien pisarakoon ja pisaroiden muodon määrittämiseen. Pisarakoon todettiin muuttuvan kiehumispisteen läheisyydessä. Samoin havaittiin "pisaroiden" olevan rihmamaisia tai pallomaisia riippuen mustalipeästä ja sen viskositeetista (Helpiö 1995, Kankkunen 1995).

Vuosien 1995-1996 projektissa "Paineistetun kaasutuksen pisaroituminen" selvitettiin mustalipeän kiehumiseen liittyvää teoriaa, mitattiin tehdasmittakaavan suuttimien ominaisuuksia koesumutuskammiossa paineessa ja tutkittiin erilaisten sumutustapojen vaikutusta kattilan toimintaan tehdasmittakaavassa (Nieminen 1996). Lisäksi rakennettiin endoskooppi, joka mahdollistaa kuvaukset tulipesässä.

Tutkimus on tähän asti ollut melko teoreettista eikä se ole ollut helposti hyödynnettävissä. Se on kuitenkin osoittanut, ettei lipeän viskositeetilla ole odotusten mukaista vaikutusta pisaran kokoon. Tutkimuksen suunta ehkä nyt muuttuu siten, että sen avulla voidaan tulevaisuudessa ratkaista soodakattilan konkreettisia ajo-ongelmia. TKK:n piirissä on vuosien mittaan syntynyt mustalipeän polttoon liittyvää asiantuntemusta, jota voitaisiin hyödyntää. SKY ei kuitenkaan enää osallistu

rahoitukseen.

Sularäjähdyksen tutkimiseksi on SKY:lle esitetty rahoitusanomus projektille “Vesivuodoista aiheutuvat räjähdysriskit soodakattilassa ja niiden ehkäisy (SKY:n lipeätyöryhmä 1996). Työn suorittaja olisi Timo Karjunen, Enercon Oy. SKY ei ole pitänyt projektia kaikkein kiireellisimpänä ja on lykännyt työn toteuttamista.

3 TULEVAISUUDEN NÄKYMÄT

Yleistä. Sulfaattisellun valmistus ei ole paikallaan polkeva prosessi, vaan pyrkimykset korkeampaan saantoon, parempaan massaan ja pienempiin ympäristöhaittoihin johtavat jatkuviin muutoksiin tehtailla. SKY:n on syytä olla tietoinen siitä, mitä kehitys tuo mukanaan, ja parhaalla mahdollisella tavalla valmistautua, ja pyrkiä vaikuttamaan, kehitykseen.

Massan keitto. Viimeisen kahdenkymmenen vuoden aikana sellun keittoa on pyritty viemään yhä pidemmälle ja pidemmälle, mutta tähän trendiin on nyt tullut muutos. Happidelignifioinnin kehittyminen on johtanut siihen, että kappaluvut tällä hetkellä osoittavat nousevaa suuntaa. Tämä muutos heijastuu tietysti mustalipeään, ainakin siten, että sen viskositeetti nousee, vaikkakaan nousu ei voi olla jyrkkä, niin kauan kun pysytään valkaistavan massan valmistuksessa. Super Batch-keittojen yleistyminen vaikuttaa päinvastaiseen suuntaan; lipeän viskositeetti alenee (Söderhjelm 1989). Uusia haihduttamo-ongelmia on esiintynyt viime aikoina.

Muita näköpiirissä olevia muutoksia ovat pyrkimykset isoalkalisiin keittoihin ja korkeaan sulfiditeettiin keiton alkuvaiheessa. Hakkeen imeytys viherlipeään on omiaan nostamaan mustalipeän karbonaattipitoisuutta, mikä ei voi olla vaikeuttamatta haihdutusta. Erilaisten valkolipeiden käyttö keiton eri vaiheissa tulee edellyttämään, että on mahdollista erottaa natriumin ja rikin kierrot toisistaan.

Vesikiertojen sulkeminen. Sellun valmistusprosessia ollaan muokkaamassa kohti suljettua vesikiertoa. Tämä edellyttää suuria muutoksia ei ainoastaan valkaisussa vaan myös kemikaalien talteenotossa. Jos valkaisun liemet viedään mustalipeän joukkoon, joko sellaisinaan tai puhdistettuina, tulee soodakattilan epäorgaaninen kuorma kasvamaan, mikä tuo vaikeuksia mukanaan. Varsinkin kalium ja kloori ovat ongelmallisia aineita soodakattilassa. Kemikaalien talteenoton kannalta olisivat sellaiset ratkaisut helpompia, joissa valkaisun happamat liemet käsiteltäisiin erillisinä, mutta tämän vaihtoehdon tekniset ratkaisut puuttuvat yhä.

Ruohokasvien hyväksikäyttö. Sellun valmistus ruohokasveista, lähinnä ruohohelpistä, on todettu

mahdolliseksi ja väitetty jopa kannattavaksi. Jos Suomessa hyödynnetään ruohoja, tulevat näidenkin keittojen liemet haihdutettaviksi ja poltettaviksi, todennäköisesti yhdessä mustalipeän kanssa. Eräs keittotapa perustuu fosfaattilipeän käyttöön, josta syntyy hyvin vaikeasti haihdutettava liemi (Janson et al. 1996).

4 TUTKIMUSAIHEIDEN POHDINTA

Mustalipeän koostumus ja perusfysikaaliset ominaisuudet. Aihepiiri on varsin hyvin hallinnassa, eikä analyysimenetelmien kehittämistä kannata jatkaa. Malleihin liittyvät osatutkimukset saattaisivat kuitenkin olla paikallaan, kts kohtaa 2.5.2.

Lipeän kuiva-aineen nostaminen. Ei tunnu ajankohtaiselta. Vesikierto saattaa käydä ahtaaksi, jos nykyisten kattiloiden kuormitusta yritetään nostaa.

Haihduttamon tukkeumat. Tämä on tuotantoa rajoittava tekijä, jonka vaikutus korostuu vesikiertoja suljettaessa. Runsaasti materiaalia on olemassa, mutta perusmekanismien tunteminen puuttuu. Kiintoaine pitäisi saada kulkemaan lipeän mukana, eli lämpöpinnoille asettuminen pitäisi estää. Voidaanko lämpöpintoja käsitellä siten, etteivät saostumat tartu niihin, voidaanko saostumista ohjata hallitusti? Tästä aiheesta on KCL:ssa alkamassa ns. esitutkimus, joten yhteistutkimus KCL:n kanssa voisi olla mahdollinen.

Kattilan likaantuminen. Tämäkin on tuotantoa rajoittava tekijä. Sitä tutkitaan kuitenkin niin monella taholla, ettei SKY:n kannata käynnistää omaa yritystä. Jos "Polttotekniset ominaisuudet III:ssa" saatavat tulokset vahvistavat sen, että pyrolyysissä poistunut natriummäärä kasvaa voimakkaasti, kun lipeän tiosulfaattipitoisuus nousee, olisi kuitenkin tiosulfaatin pitoisuuteen kiinnitettävä huomiota ja ryhdyttävä toimenpiteisiin syntymismekanismin selvittämiseksi. SKY:n tehtävänä voisi olla laboratoriossa saavutettujen tulosten testaaminen kattilalaitoksilla.

Päästötutkimukset. NO_xin vähentäminen on ajankohtaisin aihe. Siihen liittyvä selvitys on työn alla ÅA:ssa. SKY:n rooli voisi rajoittua mittareiden kokeiluihin tai tehdaskokeisiin siinä vaiheessa kun Ruotsin tutkimukset ovat mahdollisesti johtaneet sovellettaviin vähentämiskeinoihin.

VOC-tilannetta pitäisi selvittää. Mitkä ovat Suomen soodakattiloilla mitatut päästöt, ja mitkä tekijät vaikuttavat niihin? Meidän pitäisi itse tietää missä olemme, ennenkuin viranomaiset tai ympäristöjärjestöt puuttuvat asiaan.

Materiaalit kattilassa. Korroosiotutkimuksia tehdään useassa paikassa Suomessa ja tässä voisi

SKY:llä olla koordinaattorin tai promoottorin rooli. Julkista rahoitusta lienee saatavissa. Kattilan olot muuttuvat vesikiertoja suljettaessa, ja poltettaessa hajukaasua sekä lietteitä soodakattilassa. Uudet ympäristöt vaativat uusia materiaaleja. SKY:n pitäisi lähteä pitkäaikaiseen yhteistyöhön TKK:n ja VTT:n kanssa. Edellytyksenä on myös yhteistyö materiaali- ja kattilatoimittajien kanssa.

VARO-tiedoston kehittäminen siten, että vaurioraportit luokitellaan ja ryhmitellään liittyä kattiloiden materiaalihallintaan. Valmiita luokitusjärjestelmiä on muualta saatavissa.

Monitoroimalla olennaisia tietoja kattilan kunnosta voidaan korjausvälejä pidentää. Esim. akustisten emissiomittausten hyödyntämistä pitäisi selvittää. Vakuuttava näyttö menetelmän luotettavuudesta tarvitaan, jotta viranomaisetkin voisivat sen hyväksyä.

Mallinnukset. Työtä tehdään niin monella taholla, että SKY:n tuskin on syytä lähteä mukaan omalla projektilla. Luonteeltaan mallinnustyö sopii huonosti SKY:n työryhmien toimintaan. Voidaan kuitenkin harkita, olisiko SKY:n jäsenten ainutlaatuinen tietämys sekä kuitupuolesta että talteenottopuolesta hyödynnettävissä mallinnustyössä. Esim. VTT:n mallista puuttuva yhteys kuitupuoleen olisi paikattavissa SKY:n toimesta (kts. kohtaa 2.5.2). SKY voisi myös osallistua mallien lähtöarvojen mittaamiseen, mallien validointiin tai mallinnustöiden koordinointiin.

Uudet soodakattilaprosessit. SKY:n tulisi aktiivisesti seurata kehitystä.

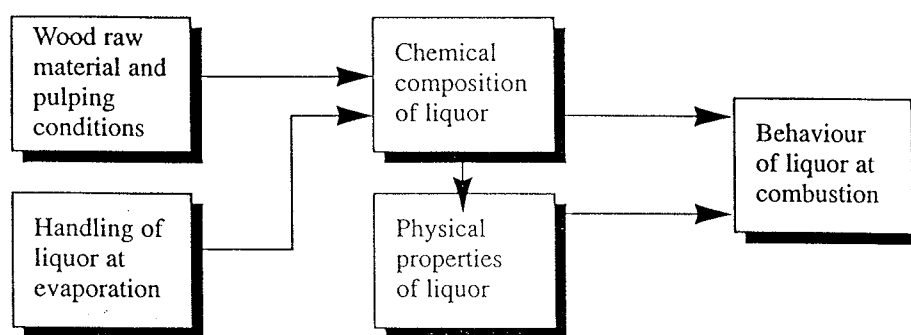
5 SKY:n TUTKIMUSTOIMINNAN SUUNTAAMINEN

5.1 Tavoitteet

SKY ei ole mikään tutkimusorganisaatio, mutta kuitenkin se elin Suomessa, joka parhaiten tuntee soodakattilaan liittyvät ongelmat. Näin ollen SKY:n pitää huolehtiakseen jäsenkuntansa eduista edesauttaa alansa tutkimusta Suomessa. Yhdistyksen tutkimusbudjetti on kuitenkin siinä määrin rajallinen, että toiminta on suunniteltava erittäin tarkasti. Ei tunnu uskottavalta, että tutkimusbudjettiin tulisi olennaisia muutoksia.

Kysymys, johon ensimmäiseksi on otettava kantaa kuuluu: keskitetäänkö voimat **päivän ongelmiin vai pitkäjännitteisiin tutkimuksiin?** Tyypilliset päivän ongelmat ovat emissiotietojen keruu tai mittareiden vertailut. Pitkäaikaiset tutkimukset saattavat liittyä kuitupuolen prosessimuutosten vaikutusten arviointiin tai korvaavien polttoprosessien seurantaan. SKY:n hallituksen ja jäsenkunnan tulee pohtia kysymystä tutkimuksen pitkäjännitteisyydestä ja voimavarojen oikeasta jakautumisesta eriluonteisiin tutkimuksiin.

Kuitupuolen muutosten ennakointi. Seuraavassa esitetty malli (kaavio) osoittaa syy-yhteyksien ketjun. Polttotekniset ominaisuudet II ja III- nimiset projektit sekä VTT:n aerosolitutkimukset tähtäävät mustalipeän kemiallisten ominaisuuksien ja polton välisen yhteyden selkeyttämiseen. Tietyt KCL:n ja TKK:n aikaisemmat tutkimukset ovat valottaneet keiton ja sivuvirtojen vaikutuksia lipeän kemiallisiin ja fysikaalisiin ominaisuuksiin. Mallin oikea puoli on siten tulossa hallintaan. Vasen puoli, sen sijaan, on varsin epäselvä, varsinkin kun vanhemmissa tutkimuksissa ei ole osattu ottaa huomioon niitä liemiä, jotka vesikierron sulkemisen yhteydessä joutuvat mustalipeän sekaan. Jos kuitupuolen muutoksia halutaan ennakoida, on tähän työhön ryhdyttävä pitkäjännitteisesti.



Materiaalien hallinta. Tämä aihe liittyy luontevasti SKY:n toimintaan. Korroosiokysymysten parissa kamppaillaan kentällä päivittäin, joten materiaalien oikea valinta ja käsittely sisältyvät SKY:n toiminnan tavoitteisiin. VARO-tiedoston kehittäminen liittyy olennaisesti kestoisuuskysymyksiin.

5.2 Toteuttaminen

SKY:llä on hyvät edellytykset vaikuttaa kaikkeen Suomessa tehtävään soodakattila-alan tutkimustyöhön. Sen piirissä ovat ne tahot, jotka parhaiten pystyvät identifioimaan tämän hetken ongelmat ja myös arvioimaan tulevaisuuden massanvalmistuksen suunnat ja sen mukanaantumat vaikutukset soodakattilaan. Näin ollen on SKY:n asiantuntemus suomalaisissa tutkimushankkeissa korvaamaton. SKY ei kuitenkaan ehkä aina ole pystynyt hyödyntämään tätä erikoisasemaansa. Syynä voivat olla:

- pitkäjännitteisen tutkimuspolitiikan puuttuminen,
- rajalliset varat,
- henkilöstöresurssien puute.

Viimeksi mainittu rajoite johtunee siitä, että tutkimustoimintaa suunnittelevat ja ohjaavat yhdistyksen hallitus ja työryhmät, joiden kaikki jäsenet toimivat oman työnsä ohella. Aikaa ei riitä tutkimustoimintaan siinä laajuudessa kun olisi tarpeellista.

SKY:n tutkimusprofiilia pitäisi terävöittää siten, että SKY voisi paremmin hyödyntää Suomessa saatavissa olevaa julkista rahoitusta. LIEKKI-ohjelmassa hallitus olisi voinut olla edustettuna seurantaryhmässä. Hallituksen tulisi pohtia, miten ja millä resursseilla profiilia nostetaan.

SKY:n roolia tutkimuskentällä tulisi täsmentää. Voisiko SKY:toimia Suomessa tehtävän soodakattila-alan tutkimustyön koordinaattorina, vai tulisiko sillä olla asiantuntijan rooli LIEKKI- tai vastaavan julkisen ohjelman suhteen? Onko SKY sopiva opinnäytetöiden teettäjä? Jos katsotaan, että SKY:llä tulisi olla asiantuntija- tai koordinaattoritehtävä valtakunnallisessa tutkimuksessa, on sen organisaatiota muutettava siten, että hallituksen käytettävissä on henkilö tai henkilöryhmä jolla on realistiset mahdollisuudet paneutua tutkimuksiin. Nykyisillä hallituksen jäsenillä ja sihteerillä ei ole riittävästi aikaa tällaiseen, varsinkin kun henkilövaihdoksia tapahtuu kovin usein. Tällainen asiantuntijatoiminta on tietenkin myös ostettavissa.

Omat tutkimukset vai osallistuminen muiden projekteihin? Ottaen huomioon resurssien niukkuuden ei tunnu realistiselta, että SKY lähtisi yksinään toteuttamaan laajoja pitkäjännitteisiä tutkimushankkeita. Sen sijaan SKY voisi toimia aloitteen tekijänä ja koordinaattorina suurissa hankkeissa, joissa rahoitusta tulisi usealta taholta ja suorittajiakin voisi olla useita (vrt. Poltto-tekniiset ominaisuudet 1). Tämä toiminta edellyttää kuitenkin, että yhdistyksellä on resursseja tutkimusten suunnitteluun ja ohjaamiseen. Rahallisten resurssien lisäksi olisi varattava vaadittava pätevyys.

Pienemmät ja kiireellisemmät hankkeet tulisi toteuttaa yhdistyksen omassa piirissä.

Mahdolliset yhteistyökumppanit. Luonnollisimmat yhteistyökumppanit ovat kattila-toimittajat. Muita läheisiä ryhmiä ovat vakuutusyhtiöt ja materiaalien toimittajat, joiden mielenkiinnon kohteina ovat korroosiokysymykset. Mittalaitteiden valmistajat saattavat osallistua tiettyihin projekteihin. Jos kysymyksessä on kuitupuolen tuntemuksen hyödyntäminen, KCL (tai TKK) ovat luonnollisia partnereita. Korroosioasioissa TKK (Konetekniikan osasto, Materiaalitekniikan laboratorio) ja VTT (Valmistustekniikka-yksikkö) ovat ensisijaisesti mukana. Suomen muut yliopistot ja tutkimuslaitokset saattavat myös tarjota hyviä mahdollisuuksia, joten SKY:n tulee jatkuvasti olla tietoinen siitä, mitä milloinkin Suomessa parhaiten hallitaan. Tutkimusten suorittajien suhteen SKY:n ei kuitenkaan pidä sitoutua lopullisesti.

Kokemus on osoittanut, että asioiminen ulkomaisten kumppanien tai suorittajien kanssa yleensä muodostuu siinä määrin vaikeaksi, ettei siihen pidä turvautua, ellei siitä ole huomattavaa hyötyä.

6 SUOSITUS SKY:lle

Suosittelaa, että SKY:n tutkimustoiminta keskittyy kahteen pääalaan:

a) kuitupuolen prosessimuutosten vaikutus lipeän haihdutukseen ja polttoon

Tavoitteena olisi voida ennakoida muutosten vaikutusta. Tähän sisältyisi aktiivinen yhteistyö KCL:n kanssa "Suljettu vesikierto"-jatkoprojektin puitteissa. SKY:n tulisi osallistua nyt valmisteilla olevan uuden projektin suunnitteluun. ÅA voisi mahdollisesti osallistua hankkeeseen polttokokeiden suorittajana. Yhteistyötä VTT:n Energia-yksikön kanssa mallitustehtävässä tulisi myös harkita. Tähän hankkeeseen tulisi saada julkista rahoitusta.

b) kattilan materiaalikysymykset

Tavoitteena olisi kattilan eliniän (tai korjausvälien) pidentäminen materiaalin valinnan ja käyttöparametrien optimoinnin avulla. Yhteistyökumppanit olisivat TKK ja VTT. Tähänkin hankkeeseen tulisi saada julkista rahoitusta.

VARO-tiedoston kehittämistä ei enää pitäisi lykätä.

Joihinkin ajankohtaisiin **lyhytjännitteisiin** selvityksiin tai tehdaskokeisiin pitäisi SKY:n varata resursseja. Tutkimustoiminnan yhtenä panostuskohteena saattaa esim. tehdaskoe NO_x-mallin validoimiseksi myöhemmin mahdollisesti tulla tarpeelliseksi.

Analyysitoiminnassa SKY:n jäsenten huomiota pitäisi kiinnittää muutamiin kohteisiin, joiden merkitys on ilmennyt viime aikoina tehdyissä tutkimuksissa:

Mustalipeän oksalaattipitoisuus tulisi sisältyä rutiininomaisesti tehtäviin mustalipeä-analyyseihin, jotta sen vaikutus haihduttamon tukkeutumiseen käytännössä selviäisi.

Jotta opittaisiin hallitsemaan NO_x-päästöjä, tulisi mustalipeän tarkan typpipitoisuuden myös sisältyä rutiininomaisiin analyyseihin. ÅA:n käynnissä olevan typpiprojektin tuloksia tulisi hyödyntää.

SKY:n tulisi **seurata** koko soodakattilaan liityvää tutkimuskenttää Suomessa siten, että jäsenet aina voivat saada ajankohtaista tietoa siitä, mitä tutkimuksia missäkin on käynnissä. Tietyt ulkomailla

käynnissä olevat kehitystyöt, kuten soodakattilaa korvaavien prosessien edistyminen, tulisi sisällyttää tehtävään. Hallituksen tulisi miettiä miten tämä tehtävä voidaan hoitaa. Elleivät omat henkilöresurssit riitä, olisi tehtävään käytettävä ulkopuolista laitosta. Tehtävästä voitaisiin neuvotella esim. Energia Ekonon ja KCL:n kanssa. Jotta jäsenkunta pysyy tietoisena tärkeimpien tutkimusten saavutuksista, jatkettaisiin nykyistä käytäntöä pitämällä yhdistyksen jäsenille vuosittainen luentopäivää . Voidaan myös ajatella matka- ja konferenssikertomusten jakaamista jäsenistölle.

SKY:n tutkimustoiminnan laajuudesta ja suunnasta tulee keskustella yhdistyksen kokouksessa. Sen jälkeen hallituksen tulee laatia **pitkäjännitteinen tutkimusstrategia**, jonka perusteella tarvittavat resurssitkin tulee varata.

VIITTEET

Ako, K.: Nitrogen oxides formation in recovery boilers. Lisensiaatintyö. Åbo Akademi Kemisk-tekniska fakulteten 1994.

Alén, R.: Analysis of degradation products as a new approach for characterizing the combustion properties of kraft black liquors. Proc.Int. Chem. Rec. Conf. Toronto 1995, A 205-A209.

Backman, R.: Keskustelu 1996.

Backman, R. et al.: Flue gas chemistry in recovery boilers with high levels of chlorine and potassium. Proc.Int.Chem.Rec.Conf., Toronto 1995, A95-A103.

Bergman, N.: Mustalipeän aineominaisuuksien ja reaktioiden laskenta dynaamisessa simuloinnissa. Diplomityö, TKK, Kemian tekniikan laitos, 1996.

Gairns, S.A., Kubes, G.J., van Heiningen, A.R.P.: Sodium Loss Mechanisms and the Formation of Reduced Sodium During the Fast Pyrolysis of Kraft Black Liquor. Pulp Pap.Can. **97** (1996):6,46-51.

Gagnon, P. et al.: Black liquor viscosity control with a flow additive: La Tuque mill trial. 82 Ann. meet.Techn.Sect. CPPA, 1996, B169-175.

Grace, T.M.: A critical review of computer modeling of kraft recovery boilers. Tappi J. **79** (1996):7, 182-190.

Grace, T.M.: Bring on the gasifiers. PIMA Mag. **78** (1996):4, 42-43.

Helpiö, T.: Pisaroituminen paineistetuissa voimalaitosprosesseissa. Lisensiaatintyö TKK

Hupa, M.: Keskustelut 1996 ja 1997.

Hupa, M.: Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet III. Työsuunnitelma 1996.

Janka, K., Mäntyniemi, J.: Field Study of the Factors Affecting the Fouling Tendency of Recovery Boilers. Proc.TAPPI 1996 Eng.Conf., 421-426.

Janson, J. et al.: Phosphate-based pulping of agrofibre including papermaking and spent liquor recovery. *Nordic Pulp Paper Res.J.* **11** (1996):1, 4-9,14.

Jokiniemi, J.K. et al.: Modeling fume formation and deposition in kraft recovery boilers. *Tappi J.* **79** (1996):7, 171-181.

Kankkunen, A.: Mustalipeän pisaroituminen lusikkasuuttimessa. *Lisensiaatintyö TKK* 1995.

Karvinen, R.: Keskustelu 1996.

Kauppinen, E.: Soodakattilan likaantuminen ja siihen vaikuttavien tekijöiden hallinta - hiukkasten muodostuminen ja depositio. *LIEKKI 2 Vuosikirja* 1996. Projektiraportit, 877-897.

Martin, D.M.: Pyrolysis of fuel nitrogen from black liquor. *IPST, Ph.D.Thesis*, 1995. Ref. *ABIPC* 2308,1996.

McKeough, P.: Keskustelu 1996.

Mikkanen, P.: Mustalipeäkalvon pisanmuodostus. *Diplomityö TKK:n Virtaustekniikan laboratorio* 1991.

Mäkipää, M. et al.: Corrosion of BLRB Floor Tubes in Reduced Kraft Smelts. *Proc.TAPPI 1996 Eng.Conf.*, 681-692.

Nieminen, K.: Experiments on black liquor splashplate nozzle performance. *Diplomityö TKK* 1996.

Purho, S.: Keskustelu 1996.

Pöllänen, T.: Vesikierroltaan suljettu sellutehdas. TCF-valkaisun suodosten vaikutus mustalipeän koostumukseen ja ominaisuuksiin. *SKY:n tiedote SPL-18719V-03*, 1995.

Roberts et al.: Novel Approach to Black Liquor Viscosity Reduction Using Salt Additives. *Tappi J.* **79** (1996):8, 167-174.

SKY:n lipeäryhmän kokouksen III/96 muistio.

Suojalehto, J.: Tutkimus erään sulfaattisellutehtaan haihduttamon likaantumiseen vaikuttavista tekijöistä. *Diplomityö, TKK, Puunjalostusosasto*, 1986.

Söderhjelm, L.: Sellutehtaan vesikierron sulkeminen, osaraportti 4. Vaikutus mustalipeän polttoon. *SKY:n tiedote SPL-18719-006*, 1996.

Söderhjelm, L., Torniainen, J., Sågfors, P-E.: Mustalipeiden polttotekniset ominaisuudet. Osaraportti 1. Lipeiden ominaisuudet. *SKY:n raportti* 1994.

Timonen, T.: Mustalipeähaihduttamojen likaantumis- ja tukkeutumisongelmat Suomen sulfaattiselluteollisuudessa. *Diplomityö TKK:n Konetekniikan osastolla* 1991.

Vakkilainen, E.: Seurantaryhmäpuheenjohtajien vuosikatsaukset. Seurantaryhmä n:0 5: Mustalipeä. *LIEKKI 2 vuosikirja* 1996, osa 3, 88.

Warnqvist, B.: Keskustelu, 1996.

Zaman, A.A., Fricke, A.L.: Effect of pulping conditions and black liquor composition on newtonian viscosity of high solids kraft black liquors. *Ind.Eng.Chem.Res.* **35** (1996):2, 590-597.

Zaman, A.A., Tavares, S.A., Fricke, A.L.: Studies on the heat capacity of slash pine kraft black liquors: Effects of temperature and solids concentration. *J.Chem.Eng.Data* **41** (1996):2, 266-271, ref. ABIPC 3338 (Sept. 1996).

Zeng, L., van Heiningen, A.R.P.: Pilot Fluidized-Bed Testing of Black Liquor Gasification and its Direct Causticization with TiO_2 . *Proc. 1996 TAPPI Minimum Effluent Mills Symp.*, 365-380. Ref. ABIPC 3339 (Sept. 1996).

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

P:\EV\SKY\SIHT\RAPSARJA.WPD

- 1/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1996, 31.1.1996 Kokkola, esitelmät
SJO-22010-001
- 2/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta, Vuosikertomus 1995
SJS-22000-001
- 3/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Energiatekniikan laitos (Julkaisu 70)
Kankkunen A.: Mustalipeän pisaroituminen lusikkasuuttimessa (lisansiaatintyön lyhennelmä)
SPL-18718-003
- 4/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Energiatekniikan laitos (Julkaisu 72)
Nieminen K.: Kokeellinen tutkimus mustalipeälusikkasuuttimen toiminnasta (diplomityön lyhennelmä)
SPL-18718-004
- 5/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Energiatekniikan laitos (Julkaisu 73)
Helpiö T.: Mustalipeän sumutus paineistetussa sumutuskammiossa (lisansiaatintyön lyhennelmä)
SPL-18718-005
- 6/96 KCL (Seloste 2255)
Söderhjelm L.: Sellutehtaan vesikierron sulkeminen, osaraportti 4, Vaikutus mustalipeän polttoon
SPL-18719-006
- 7/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1996, 27.3.1996 Kotka, Pöytäkirja
SJO-22011-001
- 8/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Materiaalitekniikan laboratorio
Hänninen H., Ilola R.: Compound-putken termisen ruiskupinnoitteen karakterisointi
SPK-18712-004
- 9/96 Åbo Akademi, Kemisk-Tekniska Fakulteten, Förbränningskemiska forskargruppen
Backman R., Forssén M., Hupa M. & Uusikartano T.: Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet II
SPL-20803-007
- 10/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1996, 10.10.1996 Helsinki, esitelmät
SJO-22012-001

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1997, 23.-24.1.1997 Pyhätunturi, esitelmät
60V00320-001
- 2/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Söderhjelm, L.: Soodakattilatutkimus tänään ja huomenna
60V00856-001

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

P:\EV\SKY\SIHT\RAPSARJA.WPD

- 1/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1996, 31.1.1996 Kokkola, esitelmät
SJO-22010-001
- 2/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta, Vuosikertomus 1995
SJS-22000-001
- 3/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Energiatekniikan laitos (Julkaisu 70)
Kankkunen A.: Mustalipeän pisaroituminen lusikkasuuttimessa (lisansiaatintyön lyhennelmä)
SPL-18718-003
- 4/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Energiatekniikan laitos (Julkaisu 72)
Nieminen K.: Kokeellinen tutkimus mustalipeälusikkasuuttimen toiminnasta (diplomityön
lyhennelmä)
SPL-18718-004
- 5/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Energiatekniikan laitos (Julkaisu 73)
Helpiö T.: Mustalipeän sumutus paineistetussa sumutuskammiossa (lisansiaatintyön lyhennelmä)
SPL-18718-005
- 6/96 KCL (Seloste 2255)
Söderhjelm L.: Sellutehtaan vesikierron sulkeminen, osaraportti 4, Vaikutus mustalipeän polt-
toon
SPL-18719-006
- 7/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1996, 27.3.1996 Kotka, Pöytäkirja
SJO-22011-001
- 8/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Materiaalitekniikan laboratorio
Hänninen H., Ilola R.: Kompound-putken termisen ruiskupinnoitteen karakterisointi
SPK-18712-004
- 9/96 Åbo Akademi, Kemisk-Tekniska Fakulteten, Förbränningskemiska forskargruppen
Backman R., Forssén M., Hupa M. & Uusikartano T.: Mustalipeän uudet
poltto-ominaisuudet II
SPL-20803-007
- 10/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1996, 10.10.1996 Helsinki, esitelmät
SJO-22012-001

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1997, 23.-24.1.1997 Pyhätunturi, esitelmät
60V00320-001
- 2/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Söderhjelm, L.: Soodakattilatutkimus tänään ja huomenna
60V00856-001