



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Projektien LIEKKI 2- Y60
(+ LIEKKI 2- 524)**

**Soodakattilan sulan tyyppiyhdisteiden
käyttäytyminen talteenottoprosesseissa**

Loppuraportti

**Åbo Akademi
Kymäläinen M., Forssén M., Hupa M.**

Raportti 7/98



Åbo
Akademi
University

Projektien LIEKKI 2- Y60 (+ LIEKKI 2- 524)

**Soodakattilan sulan tyyppiyhdisteiden
käyttäytyminen talteenotto-prosessissa**

LOPPURAPORTTI

Åbo Akademi

**Maritta Kymäläinen
Mikael Forssén
Mikko Hupa**

Turku, 1.11.1998

Esipuhe

Tämä raportti on projektin ”Soodakattilan sulan tyyppiyhdisteiden käyttäytyminen talteenotto-prosessissa” loppuraportti.

Projekti käynnistyi joulukuussa -96 ja päättyi kesällä -98. Projekti oli Suomen Soodakattilayhdistyksen (SKY) LIEKKI 2-hanke nro Y60, joka sai viimeiselle puolelle vuodelle LIEKKI 2-lisärahoitusta korkeakouluprojektina nro 524. Työ suoritettiin Åbo Akademin Polttokemian tutkimusryhmässä. Projektin vastaavana johtajana oli prof. Mikko Hupa, ja projektipäällikkönä aluksi Mikael Forssén ja myöhemmin Maritta Kymäläinen. SKY:n puolesta työtä valvoi lipeätyöryhmä, jonka puheenjohtajana toimi aluksi Juha Kouki, myöhemmin Tapani Niskonen. Työtä rahoittivat ja tukivat myös Ahlstrom Machinery Oy ja Kvaerner Pulping Oy.

Projektin aikana suoritettiin kaksi siihen liittyvää diplomityötä. Hanna Malmin diplomityössä, ”Bildning av ammoniak i alkaliska lösningar inom sulfatmassafabrikens kemikalieåtervinning”, tutkittiin laboratoriokokein ammoniakin muodostumista viherlipeässä. Mats Holmströmin diplomityössä, ”Kvävet i en sulfatmassafabriks kemikalieåtervinningscykel”, selvitettiin tehdasnäytteenottojen ja analyysien avulla typen käyttäytymistä MB Kemin tehtaan kemikaalikierrossa. Oleellinen osa työtä oli eri tyyppiyhdisteiden analyysimenetelmien testaus ja kehitys, jossa merkittävän työn tekivät ÅA:n analyttisen kemian laboratorion Paul Ek ja Stig-Göran Huldén, jotka lisäksi analysoivat suuren määrän näytteitä.

Merkittävä osa työtä oli tehdasnäytteenotot ja analyysit paikan päällä tehtaan laboratoriossa. Tästä osatyöstä suuri kiitos kuuluu sekä Enocellin että MB Kemin tehtaille, jotka molemmat avustivat työn toteutumista suurella työpanoksella ja mahdollisuudella käyttää tehtaiden analysointivalmiuksia.

Kiitos kaikille projektiin osallistuneille ja sitä seuranneille hienosta yhteistyöstä, kommenteista ja tuesta.

Turku, 1.11.1998

Sisältö

Esipuhe Sisältö

	Sivu
1. Tausta	1
2. Tavoite ja toteutus	1
3. Tulokset	
3.1 Analyysimenetelmien valinta ja kehitys	2
3.2 Tehdasmittaukset	5
3.2.1 Sulaliuottaja	6
3.2.2 Kaustisointi ja meesan pesu	6
3.2.3 Keitto ja pesu	6
3.2.4 Haihduttamo	7
3.2.5 Soodakattila	8
3.2.6 Tehdasnäytteiden tyyppiyhdistekoostumus	8
3.3 Laboratoriokokeet	10
4. Yhteenveto ja jatkotutkimukset	12

Viitteet

Opinnäytetyöt ja julkaisut

Liitteet (väliraportit ja konferenssijulkaisu):

- I Kirjallisuusselvitys tyyppiyhdisteistä ja –päästöistä kemikaalikierrossa muualla kuin soodakattilassa
- II Tehdasnäytteiden keräys ja analyysi – ensimmäinen jakso: Typen analysoiminen eri menetelmillä, ja ensimmäiset tehdasmittaukset sulaliuottajan ympäriltä
- III Tehdasnäytteiden keräys ja analyysi – Enocell
- IV Tehdasnäytteiden keräys ja analyysi – MB Kemi
- V Laboratoriokoetulokset: Ammoniakin muodostuminen alkalisissa vesiliuoksissa
- VI Konferenssijulkaisu: ”The Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Process in a Kraft Pulp Mill”, TAPPI Int.Chem. Rec.Conf. 1998.

1. Tausta

Tämän projektin taustalla ovat ennen kaikkea Åbo Akademiassa aiemmin suoritettut mustalipeätyypen palamiskäyttäytymistä ja soodakattilareaktioita käsittelevät tutkimukset, joiden tuloksena on saatu hyvä käsitys soodakattila- NO_x :n muodostumisesta /1,2,3,4,5/. Työssä saatiin myös yllättävä havainto, että osa lipeän tyypestä jääkin sulaan, ja siirtyy näin edelleen kemikaalikiertoon. Tämän havainnon pohjalta lähdettiinkin tarkastelemaan tyyppiä koko kemikaalikierrrossa. Mielenkiintoa tutkimukseen toivat myös muutamat tyypeen liittyvät tarkemmin selvittämättömät tehdashavainnot kuten kokemukset/tuntemukset ammoniakkin hajusta lähinnä kaustistamoalueella /6,7/.

2. Tavoite ja toteutus

Työssä oli tarkoituksena selvittää, mitä sulaan sitoutuneelle tyypelle käy, kun sula joutuu kattilasta liuottimeen ja sidottu tyyppi sitä kautta talteenotto-prosessin liuoksiin. Erityisesti tavoitteena oli selvittää missä muodossa tai muodoissa tämä tyyppi lopulta poistuu talteenotto-prosessista, ja aiheuttaako tämä tyyppi mahdollisesti käyttö- tai päästöongelmia.

Työssä tehtiin tehdasmittauksia, laboratoriokokeita sekä teoreettisia tarkasteluja. Työ oli jaettu eri osatöihin seuraavasti:

- (i) analyysimenetelmien valinta ja sisäänajo
- (ii) tehdasnäytteiden keräys ja analyysi – ensimmäinen jakso
- (iii) laboratoriotutkimukset ja teoreettiset tarkastelut tyyppiyhdisteiden muuntumisesta alkalisissa vesiliuoksissa
- (iv) tehdasnäytteiden keräys ja analyysi – toinen jakso
- (v) raportointi

Työ käynnistyi kirjallisuusselvityksellä, jossa koottiin siihen mennessä julkaistu tieto tyyppiyhdisteistä ja -päästöistä kemikaalikierrrossa muualla kuin soodakattilassa (väliraportti, liite 1). Ensimmäiset tehdasnäytteenotot suoritettiin Enocellin Uimaharjun tehtaalla, ja aluksi keskityttiin sulaliuottajan ympärille ja testattiin typen eri analyysimenetelmiä (väliraportti, liite 2). Tehdasmittauksia liittyen koko kemikaalikiertoon jatkettiin ensin Enocellissä (väliraportti, liite 3) ja myöhemmin MB Kemissä (väliraportti, liite 4).

Laboratoriokokeissa keskityttiin nimenomaan tutkimaan ammoniakkin muodostumista viherlipeäliuoksissa (väliraportti, liite 5).

Projektissa toteutettiin kaksi diplomityötä, muu työ suoritettiin tutkijatyönä Åbo Akademiassa. Hanna Malmin diplomityö /8/ käsitteli ammoniakkin muodostumista alkalisissa liuoksissa, ja Mats Holmströmin diplomityö /9/ liittyi MB Kemissä suoritettuihin tehdasmittauksiin.

Projektin kuluessa on työn tuloksia raportoitu Soodakattilayhdistykselle projektikokousten yhteydessä sekä erillisinä väliraportteina (väliraportit 1-3). Väliraportit 4 ja 5 esitetään nyt ensimmäisen kerran tämän loppuraportin yhteydessä.

3. Tulokset

3.1 Analyysimenetelmien valinta ja kehitys

Oleellinen osa tätä työtä oli erilaisten tehdasnäytteiden analysointi, kuin myös tiettyjen eri tyyppiyhdisteiden reaktioiden tarkempi tutkimus laboratoriokokein, joita molempia varten oli tarve saada käyttöön sopivat analyysimenetelmät. Kaikkiaan tässä työssä tehtiin seuraavia tyypianalyysejä: kokonaistyyppi, ammoniakki (NH_3), syanidi (CN^-), tiosyanaatti (SCN^-) ja syanaatti (OCN^-). Kokonaistyyppianalyysimenetelmien valinnasta ja testauksesta on esitetty tuloksia väliraportissa 2 sekä sulatypen osalta lisäksi myös konferenssijulkaisussa (liite 6). Eri tyyppiyhdisteiden analysointia on kuvattu H.Malmin diplomityössä /8/. Seuraavassa lyhyt yhteenveto.

Kokonaistyyppi

Lipeäkierron näytteistä ainoastaan mustalipeän kokonaistyyppiä oli tähän mennessä tutkittu ja analysoitu systemaattisesti, muiden näytteiden tyypianalyyseistä ei ollut kokemusta. Tätä projektia edeltäneessä projektissa ("Typpikemia mustalipeän poltossa" /10/) oli todettu Kjeldahl-menetelmä luotettavaksi mustalipeätypen analysoimiseksi. Tässä työssä jatkettiin ko.menetelmän testausta ja vertailua (väliraportti, liite 2), ja todettiin, että eri laboratoriot soveltavat standardimenetelmää¹⁾ hieman tosistaan poikkeavalla tavalla, ja että esim. mustalipeätypelle on tarpeen suorittaa analyysi standardimenetelmää selvästi vahvemmallalla

¹⁾ SFS 5505 Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen. Modifioitu Kjeldahlmenetelmä. 1988.

hapotuksella. Keskuslaboratoriossa (KCL) on käytössä Kjeldahl-typipianalyysi nimenomaan mustalipeätyypen määrittämiseksi. Kemikaalikierron muiden lipeä- ja lauhdenäytteiden osalta todettiin, että standardi-Kjeldahl-menetelmä näyttäisi soveltuvan sellaisenaan, tosin huomioiden että useat laboratoriot käyttävät rutiinisti jätevesianalyyseissäänkin ko. standardia vahvempaa hapotusta, mikä varmasti on paikallaan myös näiden lipeä- ja lauhdenäytteiden analysoinnissa. Sulatyyppituloksissa esiintyi poikkeuksellisen suurta hajontaa eri näytteiden välillä, mitä selvitettiin, ensinnäkin vertaamalla kaikkiaan kolmea eri kokonaistyyppianalyysimenetelmää -Kjeldahl, ANTEK® (liite 2) ja ns. Dumas-menetelmä (liite 6)- ja lisäksi erilaisia näytteenkäsittelytapoja. Todettiin, että hajontaa esiintyy analyysimenetelmästä riippumatta, ja että näytteenkäsittelyllä (liuotus veteen tai analysointi suoraan ”kuivana”) ei ollut vaikutusta. Näin ollen on mahdollista että tyyppi olisi epätasaisesti jakautuneena sulassa.

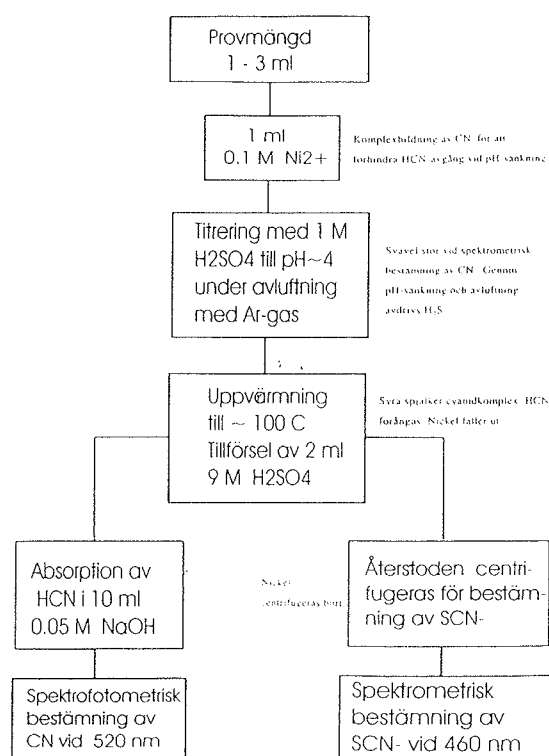
Kokonaistyyppianalyysimenetelmien testauksen pohjalta päädyttiin tässä työssä käyttämään Kjeldahl-menetelmää. Tehdasnäytteet analysoitiin heti paikan päällä tehtaan laboratoriossa, ja tietyt vahva/polttomustalipeänäytteet lisäksi KCL:ssä. Laboratoriokokeisiin liittyvät kokonaistyyppianalyysit suoritettiin ns. mikro-Kjeldahl-menetelmällä, joka tämän työn aikana otettiin käyttöön Åbo Akademiassa.

Ammoniakki

Laboratoriokokeissa, joissa seurattiin nimenomaan ammoniakin muodostumista ajan funktiona, oli tarpeen ottaa käyttöön jatkuvatoiminen NH_3 -analysointi, mitä varten hankittiin NH_3 -elektrodi, ensin nestefaasista mittaava, myöhemmin kaasufaasista mittaava elektrodi [8]. Tämän lisäksi ammoniakkia analysoitiin perinteisemmällä menetelmällä, jossa NH_3 ensin vapautetaan kaasufaasiin alkalisesta näytteestä höyrytislamalla, ja vapautunut $\text{NH}_3(\text{g})$ absorboidaan happoon, jonka pH sitten takaisintitratetaan toisella hapolla. Käytännössä tämä titrimetrinen analyysi on mahdollista suorittaa em.Kjeldahl-analyysiin liittyvänä loppumäärittämisellä eli automaattisella höyrytisluslaitteella ja joko käsintitraamalla tai höyrytisluslaitteeseen liitettyllä automaattisella titraattorilla (esim. Gerhard Vapodest-analysaattori). Tässä työssä laboratoriokokeisiin liittyvät NH_3 -analyysit tehtiin sekä elektrodilla että osittain myös titraamalla, ja tehdasnäytteet analysoitiin heti paikan päällä tehtaan laboratoriossa titrimetrisellä menetelmällä.

Syanidi ja tiosyanaatti

Kiinnostus syanidin (CN^-) ja tiosyanaatin (SCN^-) analysoimiseksi liittyi alkuhypoteesiin, jonka mukaan sula ja edelleen viherlipeäkin saattaisi sisältää näitä typpiyhdisteitä, jotka sitten edelleen mahdollisesti muuntuisivat ammoniakiksi. Ko. näytteiden analysoiminen tavanomaisilla CN^- - ja SCN^- -analyysimenetelmillä osoittautui kuitenkin mahdottomaksi johtuen lähinnä näytteiden häiritsevän korkeasta sulfidipitoisuudesta analysoitavien typpiyhdisteiden pitoisuuteen verrattuna. Ko. ioneille kehitettiinkin Åbo Akademiassa tämän projektin aikana uusi analyysimenetelmä, josta tarkemmin H.Malmin diplomityössä /8/. Kuvassa 1 on esitetty menetelmän päävaiheet.



Kuva 1. Syanidin (CN^-) ja tiosyanaatin (SCN^-) määrittäminen sulfidipitoisesta liuoksesta.

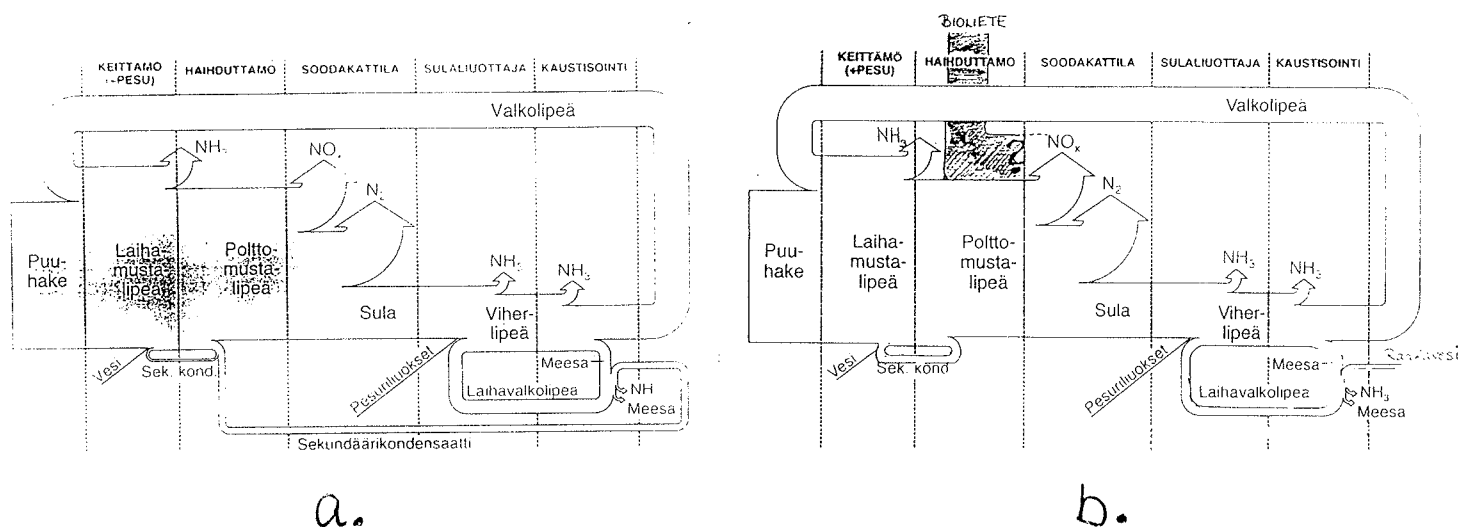
Syanaatti

Kiinnostus syanaatin (OCN^-) analysoimiseksi heräsi projektin kuluessa, kun se todettiin yhdeksi potentiaalisiksi NH_3 :a muodostavaksi yhdisteeksi viherlipeässä. Kuten em. typpi-ionien analysoinnissa, myös monia tavanomaisia syanaattianalyysimenetelmiä häiritsi korkeat sulfidipitoisuudet. Tässä työssä kokeiltiin ja käytettiin erästä standardianalyysimenetelmää /11/, joka tosin perustuu epäsuoraan syanaatin määrittämiseen, eli menetelmä ei ole spesifinen juuri OCN^- -ionin suhteen.

3.2 Tehdasmittaukset

Tehdasmittaustuloksia on käsitelty väliraporteissa 2-4, ja lisäksi konferenssijulkaisussa /liite 6/, joka sisälsi nimenomaan Enocellin mittaustuloksia. Seuraavassa on esitetty tehdasmittausten tärkeimmät päätulokset käsittäen typpikierron yleiskuvauksen ja potentiaaliset päästölähteet. Näissä tuloksissa ovat mukana tehdasnäytteiden kokonaistyyppi- ja ammoniakkitulokset. Sen sijaan muutamien tehdasnäytteiden muiden tyyppiyhdisteiden analyysituloksia on esitetty erikseen viimeisessä kappaleessa (3.2.6 Tehdasnäytteiden tyyppiyhdistekoostumus).

Tehdasnäytteiden typpianalyysien ja prosessivirtaustietojen pohjalta on laadittu yleiskuva typen jakautumisesta kemikaalikierrossa (kuva 2). Typen pääkierto on hyvin vastaava kummassakin tutkitussa tehtaassa, eroja löytyy pääasiassa vähäisempien sivuvirtojen reiteissä. Seuraavassa on typen kulkua seurattu kuvan pohjalta osaprosessi kerrallaan.



Kuva 2. Päätyppivirrat Enocellin (a) ja MB Kemin (b) tehtaiden kemikaalikierrossa.

3.2.1 Sulaliuottaja

Soodakattilalta sulan mukana liuottajalle poistuva typpimäärä on noin kolmasosa kattilalle tulevan mustalipeän tpestä. Sulatyyppimäärä vaihdellee jonkin verran riippuen kattilan ajo-olosuhteista. Sulaliuottajalle tulee vähäinen typpimäärä myös laihavalkolipeässä, ja

suunnilleen vastaava tyypin määrä vapautuu liuottajahöngissä ammoniakina (NH_3). Tämä liuottajahöngäpäästö määrä vaihdellee jonkin verran riippuen liuottajaolosuhteista. Pääosa sulatuksesta jatkaa kuitenkin viherlipeässä edelleen kaustistamolle.

3.2.2 Kaustisointi ja meesan pesu

Kaustistamalla typpeä vapautuu NH_3 :na, tässä määrällisesti noin 20 % kaustistamolle tulevasta typpikuormasta, eli noin 7 % mustalipeän tyyppistä, tosin määrä taas todennäköisesti oleellisesti riippuu prosessiolosuhteista. Meesan mukana poistuva typin määrä on tässä laskettu olevan valkolipeäliuostyyppiä, jolloin meesakiertoon siirtyvä typin määrä riippuu oleellisesti meesan kuiva-aineesta. Pääosa, noin 60 %, kaustistamolle tulevasta typpikuormasta jatkaa valkolipeän mukana keittämölle. Todettakoon, että NH_3 -päästöt laimeisiin hajukaasuihin ovat mahdollisia kaikkialla kaustistamalla ja edelleen, tosin vähäisemmässä määrin meesakierrossakin, missä vain ns. höngkimistä tapahtuu. Tätä NH_3 :n vapautumista alkalisista liuoksista on tarkemmin käsitelty konferenssijulkaisussa /liite 6/.

Meesan typpi siirtyy meesanpesuvaiheessa pääosin laihavalkolipeään, jonka lopullinen typipitoisuus riippuu myös meesanpesunesteen typipitoisuudesta. Enocellissä käytetään meesan pesussa sekundäärilauhdetta, ja MB Kemissä raakavettä. Tästä johtuen MB Kemissä on alhaisempi laihavalkolipeän typipitoisuus, ja sitä kautta hivenen alhaisempi typpikuorma liuottajalle ja edelleen kaustistamolle.

3.2.3 Keitto ja pesu

Pääosa keittoon tulevasta tyyppistä tulee luonnollisesti puuraaka-aineen eli hakkeen mukana. Tämä on orgaanista tyyppiä, mutta tämän lisäksi keittoon tulee myös epäorgaanista, pääosin NH_3 -muotoista tyyppiä valkolipeän mukana. Kuvassa 1 ei ole esitetty sitä osaa hakkeen tyyppistä, joka jää massaan, vaan ainoastaan keitosta kemikaalikiertoon siirtyvä typin määrä, joka tosin edustaakin pääosaa (jopa 90 %) hakkeen tyyppistä. Keitossa osa ammoniakista vapautuu kaasauksissa, ja päättyy ainakin osin täpätin erotusvaiheen jälkeiseen likaislauhdejakeeseen. Tämä keittokaasauksissa vapautuva NH_3 -määrä osoittautui olevan suurempi Kamyr-keittimillä (MB Kemi) kuin SuperBatch-keitossa (Enocell). Tämän seurauksena MB Kemissä laihamustalipeän mukana haihduttamolle siirtyvä NH_3 -määrä verrattuna Enocelliin oli vain noin puolet. Tosin ammoniakin lopullisen kohtalon kannalta tällä ei ole merkitystä, sillä haihduttamolta tämä NH_3 päättyy myös pääosin likaislauhte-

seen, joka sitten yhdistetään keittämöltä tulevan likaislauhteen kanssa ennen syöttöä stripperille.

3.2.4 Haihduttamo

Keittämö/haihduttamoalue, siellä vapautuvat väkevät hajukaasut ja muodostuvat likaislauhteet (osin myös sekundäärilauhteet) ovat typen kokonaiskierron kannalta merkittävä vaihe: osa hakkeen tuestä kierrettyään koko kemikaalikierron, eli muuntuen ensin orgaanisesta epäorgaaniseksi ja edelleen ammoniakiksi, poistuu kierrosta. Tämä poistumisreitti on oleellinen ettei typpi näin ollen rikastu kemikaalikiertoon. Käytännössä kaikki kierroksen kiertänyt typpi vapautuu siis viimeistään heti haihduttamon alkuvaiheessa, pääosin päätyen likaislauhteeseen. Likaislauhteen strippauksessa tämä NH_3 vapautuu edelleen stripperikaasuun, josta useimmiten edelleen erotetaan metanoli erillisessä metanolin ”nesteytys”-vaiheessa. MB Kemin mittauksissa todettiin pääosan stripperikaasun NH_3 :sta lauhtuvan metanoliin. Siellä keittämö/haihduttamo-alueelta kerättyjen väkevien hajukaasujen (sisältäen stripperikaasun metanolierotuksen jälkeen) NH_3 -pitoisuudeksi mitattiin noin 100 – 400 ppm (kuivissa kaasuissa), ja toisaalta metanolin N-pitoisuudeksi noin 25 gN/l. Tässä metanolin N-määritys oli erittäin hankala analyysi, ja tulos vain karkea arvio, ja toisaalta väkevien hajukaasujen pitoisuudesta oli vaikea päästä todellisiin typpivirtauksiin, koska mm. kaasujen kosteuspitoisuutta ei tunnettu.

Enocellissä haihduttamon merkitys typen kannalta rajoittui ainoastaan tuohon edellä mainittuun, kierroksen kiertäneen typen vapautumiseen ammoniakkina, ja loppu keitosta poistuvasta tuestä päätyi polttoon kattilalle. MB Kemissä tilanne oli kuitenkin moninaisempi johtuen lähinnä kahdesta prosessieroavaisuudesta Enocelliin verrattuna: biolietelisyys mustalipeään ja vahvalipeän superkonsentraattorikäsittely. Tuo biolietteen mukana tuleva typpilisäys olisi mustalipeässä noin neljäsosa (teoreettisesti laskien enemmänkin) mustalipeän omasta tuestä. Todennäköisesti tämä lisätyppikuorma päätyisi kattilalle, mutta sitten onkin vaikea yksinomaan tehdasmittauksin osoittaa, mihin se päätyy: mitenkään merkittävästi se ei ainakaan näyttäisi nostavan kattilan NO_x -tasoa eikä sulatypen määrää. Toisaalta MB Kemin mittauksissa todettiin superilta vapautuvien kaasujen NH_3 -pitoisuudet erittäin korkeiksi, vaihdellen 1500 – 3000 ppm (kuivissa kaasuissa). Pitoisuudet riippuivat ainakin osin puulajista, mikä merkitsi että superikäsittely vaikuttaisi

nimenomaan puun mukana tulleeseen orgaaniseen tyypeen eikä ainakaan yksinomaan biolietetyyppeen ammoniakkia vapauttaen.

3.2.5 Soodakattila

Soodakattilan NO_x-mittauksia suoritettiin ainoastaan MB Kemissä. Savukaasun NO_x-typpimäärät olivat karkeasti noin kolmasosa polttoon tulevan lipeän tyypestä, pitoisuuksien ollessa koivulla noin 130-150 ppm, ja havulla noin 80-100 ppm (d.f.g., 3 % O₂). Savukaasun NO_x-taso oli suhteellisen vakio, eikä reagoinut tässä yhteydessä tehtyihin ajomuutoksiin: metanolin/hajukaasujen poiskytkemiseen poltosta tai polton suuntaamiseen ylemmäs kattilassa. Sen sijaan sulan typpimäärissä todettiin vähäistä vaihtelua niin että polton ohjaaminen ylemmäs vähensi aavistuksen sulan typpipitoisuuksia.

MB Kemissä tehdyt sulatypen tarkastelut ränneittäin osoitti, että sulan N-pitoisuus ränneittäin vaihteli enemmän havu- kuin koivuliipeäajossa, ja keskimääräiset N-pitoisuudet olivat havulla noin 0.031 ja koivulla 0.052 p-%. Sulanäytteiden typpipitoisuuden ja reduktioarvojen välillä ei todettu mitään selvää korrelaatiota. Sulan N/Na-pitoisuussuhdetarkastelu osoitti, että määrällisesti sulan typpimäärä vastaa hyvinkin viherlipeän typpimäärää.

3.2.6 Tehdasnäytteiden typpiyhdistekoostumus

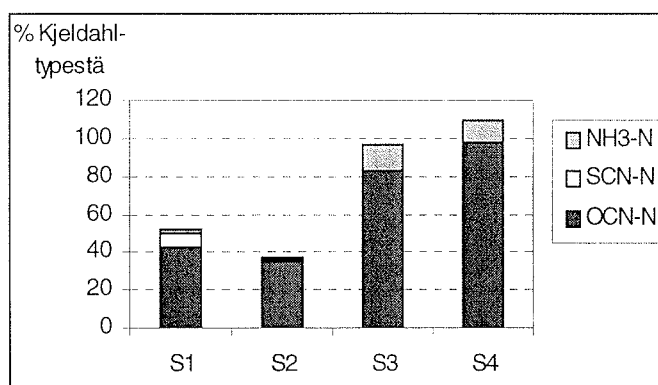
Kuten edellä on esitetty, tehdasnäytteistä analysoitiin pääsääntöisesti kokonaistyyppi ja ammoniakki, jotka voitiin määrittää paikan päällä tehtaan laboratoriossa. Näiden tulosten pohjalta ja yleisesti voidaan todeta kemikaalikierron typpiyhdisteistä seuraavaa:

- Polttomustaliipeä ei sisällä NH₃:a (polttomustaliipeätypen uskotaan olevan sitoutuneena lähes yksinomaan lipeän orgaaniseen ainekseen). Laihamustaliipeän tyyppi vastannee polttomustaliipeän tyyppiä, paitsi sisältää jonkin verran (n. 10-20 % kokonaistypestä) NH₃:a, joka vapautuu heti haihdutuksen alkuvaiheessa. Tästä poikkeuksen tekevät luonnollisesti mahdolliset lisäykset lipeäkiertoon haihduttamalla, kuin myös superkonsentraattorikäsitely.
- Soodakattilassa sulan mukana poistuva tyyppi on muuntunut poltossa orgaanisesta epäorgaaniseksi typeksi. Sulassa ei ole NH₃-typpiä, mutta sen sijaan tyyppiä, joka liuottajalla ja edelleen viherlipeää prosessoitaessa muuntuu hiljalleen NH₃-typeksi.

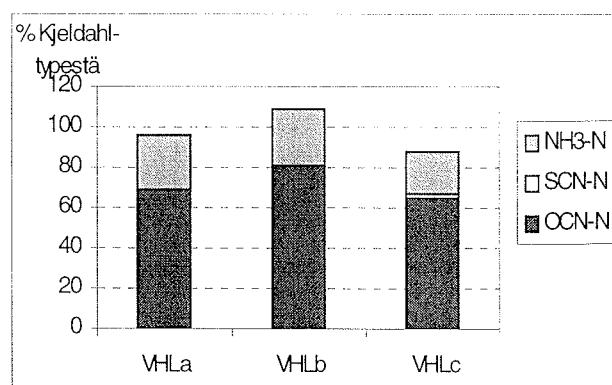
- Valkoliipeän tyyppi oli pääosin NH_3 :a, mutta aina maksimissaan vain noin 80-90 %:sti. Tämä merkitsee, että sulatypen muuntuminen NH_3 :ksi ei ole aivan täydellistä, eli käytännössä pieni osa sulatypestä olisi NH_3 :ksi muuntumatonta tyyppiä.
- Kaikkien lauhdeiden, kuin myös metanolin, tyyppi on yksinomaan NH_3 :a.

Ammoniakkitypen tarkastelu kierrossa kertoo siis jo yksinään melko paljon kierron tyyppikemiasta. Selvittämätöntä tällöin on ensinnäkin mustaliipeän orgaaninen tyyppikoostumus, jonka tarkempi tutkiminen ei kuulunut tähän työhön, ja toiseksi sulan/viherliipeän tyyppi, jota tässä työssä tutkittiin tarkemmin lähinnä laboratoriokokein, joiden tuloksia on esitetty liitteenä 5 olevassa väliraportissa ja seuraavassa luvussa (3.3).

Tässä on esitetty muutaman sula/viherliipeä/valkoliipeä -tehdasnäytteen analyysitulokset eri tyyppi-ionien osalta (kuvat 3 ja 4). Sulanäytteiden tuloksista todetaan, että NH_3 :a on löytynyt jonkin verran, mikä tässä kuitenkin on todennäköisesti näytteenkäsittely- ja analysointivaiheessa muodostunutta. Syanaattitypen osuus on merkittävä, tosin kahden sulanäytteen (S1 ja S2) tyyppi-ionit edustavat vain alle puolta kokonaistypestä. Suurena epävarmuutena näissä kaikissa tuloksissa voidaan kuitenkin pitää syanaattianalyysiä, joka selittämättömästä syystä antoi hyvin vaihtelevia tuloksia. Viherliipeänäytteiden (vhl heti liuottajan jälkeen) tyyppi oli karkeasti noin 20 % NH_3 :a ja loput syanaattia. Valkoliipeänäytteissä NH_3 -pitoisuuden kasvaessa, syanaattipitoisuus vastaavasti laski viherliipeänäytteisiin verrattuna.

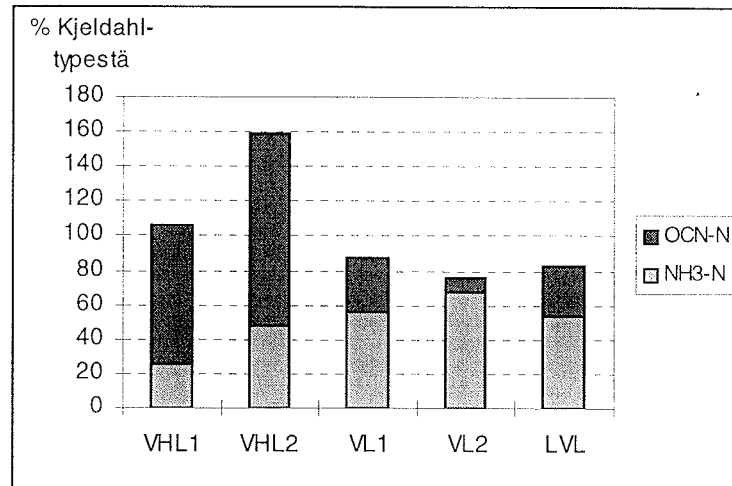


A.



B.

Kuva 3. Enocellin näytteiden OCN^- , SCN^- ja NH_3 -N-osuudet kokonais-N:stä.
 A. Sulanäytteet. B. Viherliipeänäytteet heti liuottajan jälkeen.
 (Huom. näytteistä S3, S4, VHLa, VHLb ei tehty SCN^- -määrittystä.)



Kuva 4. MB Kemin lipeänäytteiden OCN⁻ - ja NH₃-N-osuudet kokonais-N:stä. (Huom. näytteistä ei tehty SCN⁻-määrittystä.)
 VHL1= viherlipeä heti liuottajan jälkeen VHL2= viherlipeä ennen sammutinta
 VL1= kalkkimaito VL2= valkolipeä keittämölle LVL= laihavalkolipeä liuottajalle

3.3 Laboratoriokokeet

Laboratoriokokeita ja niissä saatuja tuloksia on esitetty tarkemmin väliraportissa ”Ammoniakin muodostuminen alkalisisissa vesiliuoksissa – laboratoriokoetulokset” (liite 5). Laboratoriokokeissa pyrittiin identifioimaan alkalisisissa liuoksissa, tässä viherlipeässä, NH₃:a muodostavia typpiyhdisteitä. Koska näiden vahvasti alkalisten ja korkeasulfidisten liuosten analysointi useiden tässä potentiaalisten typpiyhdisteiden osalta osoittautui hankalaksi, ja esimerkiksi syanaatille ei onnistuttu tekemään spesifistä analyysiä, näiden laboratoriokokeiden ja niiden tulosten kineettisillä tarkasteluilla pyrittiin nimenomaan tunnistamaan liuoksessa oleva NH₃:a muodostava yhdiste. Työssä tehtiin seuraavat pääkokeet:

- Tehdasviherlipeiden NH₃-muodostumisnopeus eri lämpötiloissa (80°-95°C).
- Potentiaalisen typpiyhdisteen tunnetut lisäykset sekä synteettiseen että tehdasviherlipeään, ja kyseisten liuosten NH₃-muodostumisnopeus eri lämpötiloissa. Testatut typpiyhdisteet olivat:
 - natriumsyanidi (liuoksessa typpi-ioni: CN⁻)
 - natriumsyanaatti (liuoksessa typpi-ioni: OCN⁻ tai NCO⁻)

Lopuksi tämän työn tuloksia verrattiin kirjallisuudessa esitettyihin tuloksiin.

Aluksi työssä todettiin, että ammoniakkin muodostus tehdasviherlipeässä on hidas reaktio, ja vaatii useita tunteja, jotta lipeän NH_3 -pitoisuus kasvaa n. 30-40 mgN/l, joka on todettu tyypilliseksi NH_3 -pitoisuuden kasvuksi prosessissa liuottajalta kaustistamolle. Reaktio todettiin hyvin lämpötilaherkäksi, aktivoitumisenergian ollessa yli 70 kJ/mol. Tehdaslipeiden NH_3 -analyysissä käytetyt elektrodi- ja titrausmenetelmät antoivat toisistaan valitettavan poikkeavia tuloksia, ja saattaa olla, että nimenomaan elektrodimenetelmä (joka mittaa NH_3 :a kaasufaasista) ei jostain syystä olisi soveltunut tehdasviherlipeän analysointiin. Joka tapauksessa elektrodilla mitatut tulokset olivat etenkin korkeimmissa pitoisuuksissa (> 30mgN/l) titraustuloksia selvästi korkeammat. Viherlipeäsakalla ei todettu olevan merkittävää vaikutusta NH_3 :n muodostumisnopeuteen viherlipeässä.

Synteettisessä viherlipeässä tehtyjen kokeiden perusteella sekä syanidi (CN^-) että syanaatti (OCN^-) todettiin olevan potentiaalisia ammoniakkin muodostajia, eli muodostivat noin karkeasti arvioiden ”sopivan” hitaasti NH_3 :a alkalisisä liuoksessa verrattuna ammoniakkin muodostumiseen tehdasviherlipeässä. Näin ollen, koska synteettisessä viherlipeässä todettu NH_3 -muodostumisnopeus on hyvin vastaava tehdaslipeiden NH_3 -muodostumisnopeuden kanssa, tehdaslipeäkoostumuksella ei näyttäisi olevan vaikutusta NH_3 -muodostumisnopeuteen, ei nopeuttavasti eikä hidastavasti, verrattuna synteettisen viherlipeän koostumukseen, joka sisälsi siis pääkemikaalit (Na_2CO_3 , NaOH , Na_2S).

Syanidilisäykset tehdasviherlipeään osoittivat, että syanidi reagoi hyvin nopeasti tiosyanaatiksi (SCN^-), ja vastaavasti ammoniakkin muodostumista ei juuri voitu havaita. Näin ollen pääteltiin, jos syanidia muodostuisikin sulassa, niin se viimeistään liuotusvaiheessa muuntuisi tiosyanaatiksi. Pieniä määriä tiosyanaattia on havaittu joissain, muttei kaikissa sula/viherlipeänäytteiden tiosyanaattianalyyseissä, kuten edellä esitetyistä tehdasnäytteiden analyysituloksista voidaan havaita.

Syanaattilisäyskokeet tehdasviherlipeään antoivat uskoa, että ammoniakkin muodostuminen tehdasviherlipeässä olisi peräisin syanaatti-ionista. Myös tämän työn tulosten vertailu kirjallisuudessa esitettyihin syanaatin hajoamisreaktion kineettisiin arvoihin tukevat ainakin osin tätä käsitystä. On tosin todettava, että etenkin kahden eri NH_3 -analyysimenetelmän antamat toisistaan poikkeavat tulokset tuovat epävarmuutta johtopäätösten tekemiseen.

4. Yhteenveto ja jatkotutkimukset

Tässä työssä saatiin hyvä yleiskuva siitä, mitä sulaan sitoutuneelle typelle käy talteenotto-prosessissa, kuten kuvassa 2 on esitetty. Selvitys kahdella eri tehtaalla antoi myös jo jonkin verran tietoa eri prosessieroavaisuuksien vaikutuksesta typen kiertoon. Päätyppiyhdiste kemikaalikierrossa todettiin olevan ammoniakki (NH_3), joka alkalisisä liuoksessa esiintyy liuenneena kaasuna, ja on näin ollen tietyllä tavalla liuoksesta helposti vapautuvassa muodossa. Käytännössä tämä merkitsee NH_3 :n vapautumista etenkin prosessin kaikissa mahdollisissa hönkivissä paikoissa. Ammoniakki on siis todellinen päästöongelma joko höngissä sellaisenaan tai laimeiden/väkevien hajukaasujen käsittely/poltto-vaiheissa. Strippauskaasun lauhdutusvaiheessa ammoniakkin uskotaan pääosin liukenevan metanoliin. Vastaavasti, johtuen ammoniakkin suuresta liukoisuudesta, monet sekundäärilauhteet, etenkin likaisemmat lauhteet, saattavat sisältää merkittäviä määriä ammoniakkia. Tämä työ herätti luonnollisesti monia uusia prosessilähtöisiä kysymyksiä, kuten miten ammoniakille käy jos alkalista liuosta hapetetaan, kuten esim. hapetettua valkolipeää valmistettaessa. Toisaalta, erilaisten valkaisu-suodosten yhdistäminen mustalipeään saattaa tuoda mukanaan merkittäviä määriä, ja uusia tyyppiyhdisteitä, joiden vaikutus talteenotto-prosessissa on suuri avoin kysymys. Todettiinhan tässä työssä myös mustalipeään lisättävän biolietetyypimäärän olevan merkittävä, mutta sen lopullinen kohtalo prosessissa jäi vielä avoimeksi.

Työssä selvitettiin tarkemmin vaihetta, kun ammoniakki muodostuu viherlipeässä. Työn perusteella todennäköinen viherlipeän tyyppiyhdiste, joka edelleen muodostaa ammoniakkia, olisi syanaatti (OCN^-). Miten sitten puolestaan syanaatti on muodostunut viherlipeään, jäi tässä työssä vielä avoimeksi kysymykseksi. Syanaatin muodostuminen on mahdollista nimenomaan soodakattilasulassa, mutta kirjallisuustietojen perusteella syanaatin pitäisi olla melko epästabiili, ja hajota (osin syanidiksi) jo yli 700°C :ssa. Sulatypen muodostumisesta ÅA:ssa on tehty tutkimusta aikaisemmassa tyyppi-projektissa lähinnä tutkimalla koksityypen palamisessa/kaasutuksessa muodostuvia NO_x -määriä /4,5,10/. Tuota työtä olisi nyt hyvä jatkaa nimenomaan selvittämällä tarkemmin vaihetta, jossa koksityppi muuntuu epäorgaaniseksi typeksi. Löytyykö sieltä mahdollisesti jokin selitys syanaatin tavanomaista korkeampaan stabiilisuuteen soodakattilasulassa, vai muodostuuko syanaatti vasta sulan poistuessa kattilasta? Vai onko vielä mahdollista, että löytyy jokin toinen syanaatin tavoin viherlipeässä ammoniakkia muodostava tyyppiyhdiste.

Viitteet

- 1 AHO, K., VAKKILAINEN, E., HUPA, M., "Fuel Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis. Part 1: Laboratory Measurements at Different Conditions", *TAPPI JI* 77(5): 121-127 (1994).
- 2 AHO, K., NIKKANEN, S., HUPA, M., "Fuel Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis. Part 2: Comparisons Between Different Liquors", *TAPPI JI* 77(8): 182-188 (1994).
- 3 FORSSÉN, M., HUPA, M., PETTERSSON, R., MARTIN, D., "Nitrogen Oxide Formation During Black Liquor Char Combustion and Gasification", *J. Pulp Paper Sci*, 23 (9): J439-J446 (1997).
- 4 FORSSÉN, M., HUPA, M., HELLSTRÖM, P., "Liquor-to-Liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Nitrogen Oxide Formation Tendency.", *The 1995 TAPPI Engineering Conference*, September 11-15, 1995, Dallas, TX, USA, 825-832 (1995).
- 5 FORSSÉN, M., KILPINEN, P., HUPA, M., NO_x Reduction in Black Liquor Combustion - Understanding Reaction Mechanisms Reveal Novel Operation Strategy Options, 1998 TAPPI International Chemical Recovery Conference, 2-5 June (1998), Tampa, FL, USA, 747-762 (1998).
- 6 TARPEY, T., Addressing Ammonia and Particulate Emissions from a Kraft Smelt Tank, *1995 TAPPI Environmental Conference*, Atlanta, GA, 917-924, (1995).
- 7 TARPEY, T., TRAN, H. and MAO, X., Emissions of Gaseous Ammonia and Particulate Containing Ammonium Compounds from a Smelt Dissolving Tank, *J. Pulp Paper Sci*, 22 (4), J145-J150 (1996).
- 8 MALM, H., Bildning av ammoniak i alkaliska lösningar inom sulfatmassafabrikens kemikalieåtervinning, Diplomityö, Åbo Akademi, 1997.
- 9 HOLMSTRÖM, M., Kvävet i en sulfatmassafabriks kemikalieåtervinningscykel, Diplomityö (tarkastusvaiheessa) Åbo Akademi, 1998.
- 10 FORSSÉN, M., Typpikemia mustalipeän poltossa, Report 95-13, Åbo Akademi, Kemisk-tekniska fakulteten, 1995.
- 11 CLESCERI, L.S., GREENBER, A.E., TRUSSEL, R.R., Standard Methods for the examination of water and wastewater, 17th edition, 1989.
- 12 KYMÄLÄINEN, M., FORSSÉN, M., HUPA, M., "The Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Process in a Kraft Pulp Mill" *Proceedings of the 1998 International Chemical Recovery Conference*, Tampa, FL, USA, p. 19-32, 2-5 June (1998).

Opinnäytetyöt ja julkaisut

MALM, H., Bildning av ammoniak i alkaliska lösningar inom sulfatmassafabrikens kemikalieåtervinning, Diplomityö, Åbo Akademi, 1997.

HOLMSTRÖM, M., Kvävet i en sulfatmassafabriks kemikalieåtervinningscykel, Diplomityö (tarkastusvaiheessa) Åbo Akademi, 1998.

KYMÄLÄINEN, M., FORSSÉN, M., HUPA, M., "The Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Process in a Kraft Pulp Mill" *Proceedings of the 1998 International Chemical Recovery Conference*, Tampa, FL, USA, p. 19-32, 2-5 June (1998).

KYMÄLÄINEN, M., MALM, H., FORSSÉN, M., HUPA, M., "The Origin of Ammonia in and around the Smelt Dissolving Tank", *Poster P-17 at the 1998 International Chemical Recovery Conference*, Tampa, FL, USA, 2-5 June (1998).

LIITE 1



Åbo
Akademi
University

Projektin

**Soodakattilan sulan typpiyhdisteiden
käyttäytyminen talteenottoprosessissa**

VÄLIRAPORTTI

**”Kirjallisuusselvitys typpiyhdisteistä ja –päästöistä
kemikaalikierrossa muualla kuin soodakattilassa”**

**Åbo Akademi
Maritta Kymäläinen**

Turku, 30.12. 1996

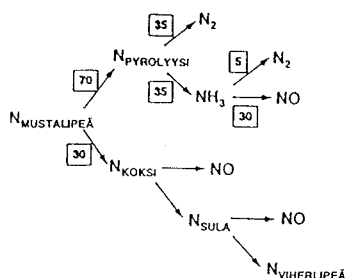
Sisältö

	<u>sivu</u>
1. Tausta	I
2. Typpiyhdisteet ja -päästöt kemikaalikierrrossa	
2.1 Tehdasmittaukset	2
2.2 Teoreettiset näkemykset	4
3. Yhteenveto	6
Viitteet	

1. Tausta

Mustalipeän typen käyttäytymistä on viime vuosina tutkittu lähinnä keskittymällä lipeän palamisprosessissa muodostuviin typpioksidipäästöihin. Laboratoriomittauksilla on selvitetty typen vapautumista palamisen pyrolyysivaiheessa (Aho *et al.*, 1994 a,b; Martin *et al.*, 1994; Iisa *et al.*, 1995) sekä koksen polton yhteydessä (Forssén ja Hupa, 1995). Lisäksi on tutkittu mahdollisia typpioksidin reduktioreaktioita soodakattilaolosuhteissa sekä laboratoriokeuin (Thompson ja Empie, 1993b; Wu ja Iisa, 1994; Iisa *et al.*, 1995) että teoreettisesti (Thompson ja Empie, 1993a; Forssén ja Hupa, 1995). Näiden tutkimusten tuloksena onkin saatu melko hyvä käsitys mustalipeän typen reaktiopoluista soodakattilapolton yhteydessä. Tämän käsityksen mukaan merkittävä osa, jopa noin 20-30% mustalipeän tyypestä jää palamisen pyrolyysivaiheessa koksijäännökseen. Koksen polton olosuhteista riippuen tämä tyyppi voi jäädä kattilan pohjan sulaan ja kulkeutua sitä kautta edelleen talteenottoprosessiin. Tätä käsitystä tukevat myös eräiden tehtaiden sulanäyteanalyysitulokset, joiden mukaan soodakattilasulassa on selvästi löydettävissä tyyppiä (Imeläinen, 1992; Hellström, 1995; Thompson *et al.*, 1995; Tarpey, 1995).

Mustalipeän typpipitoisuus vaihtelee melko paljon, mutta tyypillisesti tyyppiä on noin 0,1% kuiva-aineesta. Tämä tyyppi on peräisin puuraaka-aineesta, sillä jopa 90% puun tyypestä kulkeutuu keittoprosessissa orgaanisesti, pääosin ligniiniin sitoutuneena mustalipeään (Veverka *et al.*, 1993). Tämä tyyppi esiintyy sitoutuneena sekä suoriin ketjuihin että heterosyklisiin rengasrakenteisiin (Martin *et al.*, 1994). Pyrolyysin jälkeen koksiin jäävän typen on todettu olevan edelleen orgaanisessa muodossa, mutta polton jatkuessa osa koksen tyypestä muuntuu epäorgaaniseksi typeksi ja jää koksijäännökseen ja edelleen sulaan (Forssén ja Hupa, 1995). Missä muodossa tämä tyyppi sitten esiintyy sulassa, ja edelleen viherlipeässä, on selvittämättä. Tähän liittyy myös selvittämätön kysymys, missä muodossa ja missä vaiheessa talteenottoprosessia tämä tyyppi lopulta poistuu. Kuvassa 1 on esitetty tämänhetkinen näkemys mustalipeän typen reaktioreiteistä soodakattilassa.



Kuva 1. Mustalipeän typen reaktioreitit soodakattilassa (Forssén ja Hupa, 1995).

2. Typpiyhdisteet ja -päästöt kemikaalikierrossa

2.1. Tehdasmittaukset

Kirjallisuudesta löytyy hyvin vähän julkaistua tietoa typen esiintymisestä kemikaalikierrossa muuten kuin liittyen mustalipeään ja sen polttoon. Tarpey *et al.* (1996) kuitenkin mainitsevat, että sekä tehtailla että laitevalmistajilla on kokemuksia/tuntemuksia ammoniakkin hajusta myös kattila-alueen ulkopuolella, kuten sulan liuotussäiliöiden ja viher- ja valkolipeäselkeyttimien läheisyydessä ja ylipäättään kaustistamolla.

Tarpey (1995;1996) on esittänyt mitattuja sekä kokonais-N- että ammonium-N-pitoisuuksia sulaliuottajan ympärillä ja kaustistamolla. Seuraavassa tärkeimmät huomiot näistä mittauksista:

- Typeä, myös ammonium-N, esiintyy kaikkialla kierrossa (taulukko 1).
- Mittauksista ei ole esitetty täydellisiä N-taseita.
- Typeä on sulassa vain noin 2% lipeän tyypestä. Tarpey esittää, että tulos on epäluotettava johtuen vaikeuksista ottaa edustava sulanäyte.
- Sulaliuottajasta poistuu viherlipeässä huomattavasti enemmän typeä kuin mitä liuottajaan tulee typeä sulan ja heikkolipeän mukana. Tämä tukee oletusta virheellisestä sulanäytteen analyysituloksesta.
- Liuottajan hönkäputkesta mitattiin ammoniakkikaasua (jopa 190 ppm) sekä kerättiin hiukkasia, jotka ensimmäisten analyysien perusteella olivat ammoniumkloridia, mutta myöhempien tarkastusmittausten perusteella ammoniumsulfaattia ja muita ammoniumyhdisteitä muttei kuitenkaan kloridia.

Taulukko 1. Mitattuja ammoniakki- ja kokonaistyyppipitoisuuksia kemikaalikierrossa (Tarpey *et al.*, 1996)

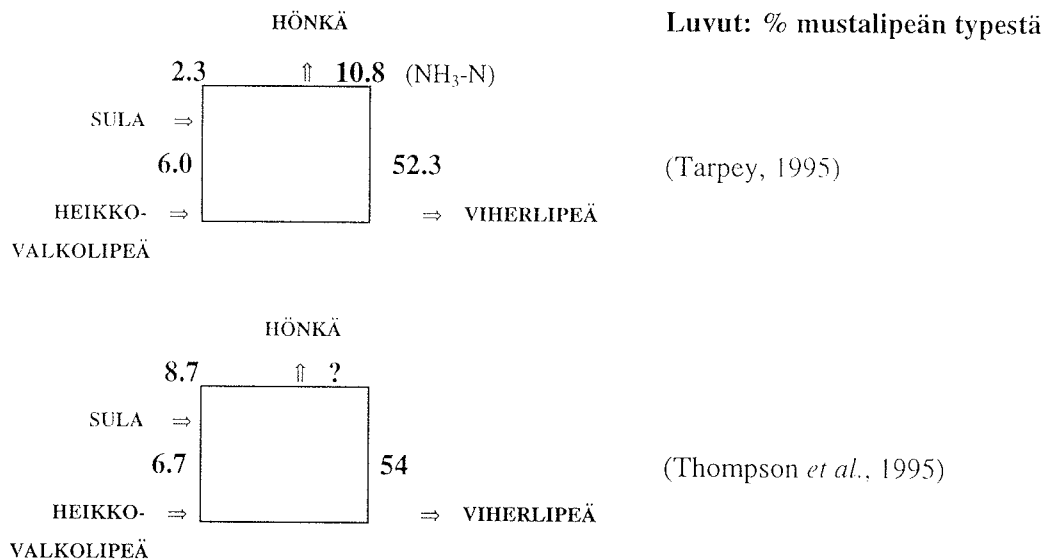
	NH ₃	TKN*
Smelt	2.1 µg/g	27.9 µg/g
Black Liquor	6.4 mg/L	700 mg/L
Green Liquor	19 mg/L	125 mg/L
White Liquor	52 mg/L	80 mg/L
Weak Wash	25 mg/L	30 mg/L

* TKN: Total Kjeldahl nitrogen.

Thompson *et al.* (1995) tekivät N-mittauksia tavoitteena selvittää lähinnä soodakattilan tyypitase. Sulan N-analyysin perusteella arviolta noin 9% lipeän tyypestä löytyi sulasta. N-analyysit tehtiin myös viherlipoelle, heikkolipoelle ja dregsille. Näistä laskettu sulaliuottajan N-tase antoi vastaavan tuloksen kuin Tarpeyn edellä esitetyt mittaukset, eli viherlipoessa poistuu huomattavasti enemmän typpeä kuin mitä liuottajaan tulee typpeä sulan ja heikkolipeän mukana. Jo aiemmin Thompson ja Empie (1993a) mittasivat nitraattipitoisuuksia soodakattilapöly- ja sulanäytteistä. Kolmen eri sellutehtaan sulanäytteistä löytyi hyvin vaihtelevat määrät nitraattia.

Hellström (1995) on esittänyt yhden suomalaisen soodakattilan sulanäytteen N-analyysituloksen, jonka mukaan typen määrä sulassa olisi noin 30% mustalipeän alkuperäisestä tyypestä.

Tarpeyn (1995) ja Thompson *et al.*:n (1995) esittämien mittaustulosten perusteella laskemani sulaliuottajan tyypitaseet on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2. Sulaliuottajan tyypitaseita perustuen kokonais-N:een paitsi hönkä, joka perustuu NH₃-N:een. Luvut % mustalipeän tyypestä.

Taseista todetaan:

- liuottajasta poistuu huomattavasti enemmän typpeä kuin mitä sinne tulee
- viherlipoen ja heikkovalkolipoen N-määrät ovat hyvin vastaavia:
 - viherlipoessa 52-54 % ja
 - heikkovalkolipoessa 6-7 % *poltoon tulevan mustalipoen typpimäärästä*
- sulan typpimäärä vaihtelee (2-9 % mustalipoen tyypestä)

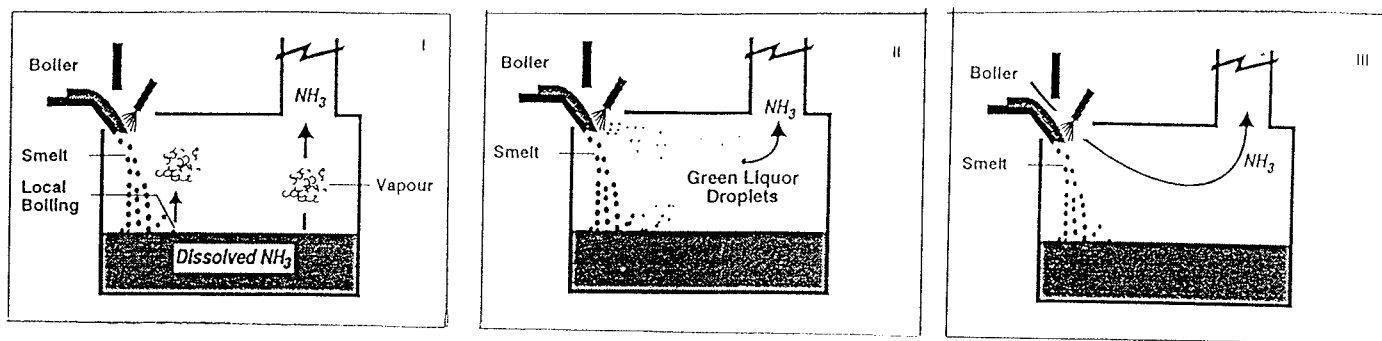
Edellä esitetyn perusteella tehdasmittauksissa on oleellista kiinnittää erityistä huomiota sulanäytteenottoon, näytteen käsittelyyn kuin myös analyysimenetelmän valintaan. Em. tutkimuksissa on ollut käytössä useita erilaisia typpianalyysimenetelmiä seuraavasti:

- kokonais-N: - märkäkemiallinen Kjeldahl-menetelmä (Tarpey, 1995)
 - Antek-analysaattori, jossa kaikki näytteen N-yhdisteet poltetaan 1100°C:ssa happirikkaassa kaasukehässä NO:ksi, joka detektoidaan perustuen kemiluminesenssiin (Thompson *et al.*, 1995)
 - NO_x-muodostumistaipumus-testi (ÅA), jossa näytteen N-yhdisteet hapetetaan 900°C:ssa 10 %:n O₂-pitoisuudessa N₂:ssä NO:ksi, joka detektoidaan perustuen kemiluminesenssiin (Hellström, 1995)
- ammonium-ioni: - ioniselektiivinen elektrodi (Tarpey, 1995)
- nitraatti-ioni: - ionikromatografinen menetelmä (TAPPI Test Method T-699)
(Thompson ja Empie, 1993a)

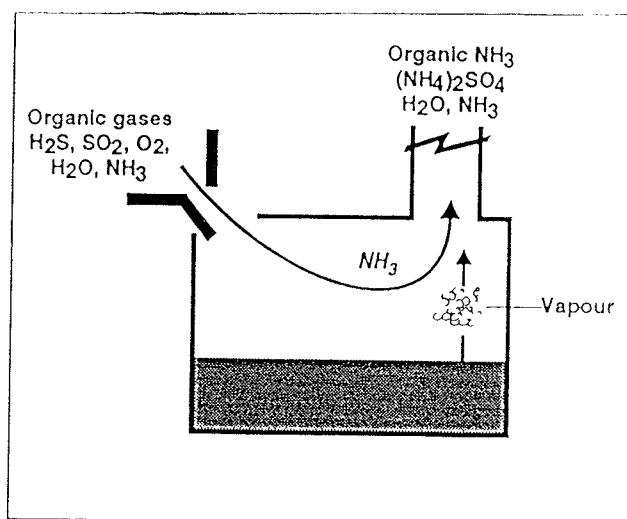
Kyseisten menetelmien soveltuvuutta esim. sula- ja viherlipeänäytteiden analysointiin ei kyseisissä tutkimuksissa ole tarkemmin selvitetty.

2.2 Teoreettiset näkemykset

Tarpey *et al.* (1996) (eli tarkemmin Tran) esittää seuraavanlaisen, kuvan 3 mukaisen näkemyksen typen ja ennen kaikkea ammoniakkin esiintymiselle sulaliuottajassa ja edelleen kaustistamolla. Soodakattilassa vapautunut NH₃ kulkeutuu sulaliuottajaan joko liuenneena tai kaasumaisena "vuotona" (III, kuva 3). Liuennut NH₃ vapautuu viherlipeästä vesihöyryn mukana (I, kuva 3) ja/tai lämpötilanousun seurauksena paikallisesti kiehuva viherlipeästä. Liuennut NH₃ voi kulkeutua liuottajasta liuottajahönpäputkeen myös roiskuvissa viherlipeäpisaroissa (II, kuva 3). Näin vapautunut ammoniakki voi muodostaa rikkikaasujen kanssa ammoniumsulfaattia (kuva 4), jota on mitattu hönpäputken hiukkasista. Tässä yhteydessä Tran perustelee, että ammoniumkloridin esiintyminen hönpäputken hiukkasissa on hyvin epätodennäköistä, koska se vaatisi HCl(g):a, joka taas ei esiinny alkalisissa liuoksissa eikä todennäköisesti pääse mistään muualtakaan liuottajaan.

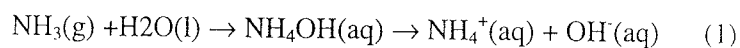


Kuva 3. Ammoniakin muodostuminen liuottajassa ja kulkeutuminen hönkäputkeen (Tarpey *et al.*, 1996).

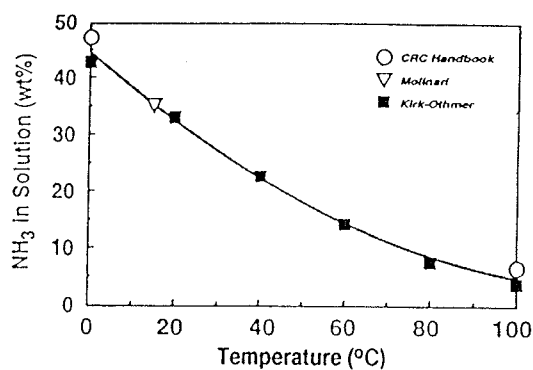


Kuva 4. Ammoniumyhdisteiden (lähinnä $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) muodostuminen hönkäputkessa
 $2\text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) + \text{SO}_2(\text{g}) + 1/2\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{s})$
 (Tarpey *et al.*, 1996).

Ammoniakki on hyvin veteen liukeneva (reaktio 1); liukoisuus pienenee lämpötilan noustessa (kuva 5) ja paineen laskiessa.



Reaktion (1) tasapaino siirtyy vasemmalle OH^- -ionikonsentraation kasvaessa eli pH:n noustessa. Tähän perustuen Tran selittää ammoniakkikaasun vapautumisen kaustistamalla. Kalkin (CaO) syöttö sammuttimeen nostaa pH:ta ja lisäksi myös lämpötilaa, jotka molemmat ajavat ammoniakkia ulos liuoksesta.



Kuva 5. Ammoniakin liukoisuus veteen ilmanpaineessa.

Forssén ja Hupan (1995) mukaan on hyvin todennäköistä, että soodakattilassa lipeän polton pyrolyysivaiheessa koksiin jäävästä tyypestä osa jää kattilasta poistuvaan sulaan, riippuen koksen palamisolosuhteista. He myös selvittivät, onko tyyppi koksissa orgaanisessa vai epäorgaanisessa muodossa: Koksista pestiin epäorgaaninen aines pois, ja pesty koksi poltettiin. Koksen poltossa vapautui tyypeä, mikä osoitti, että pyrolyysin jälkeen koksiin jäävä tyyppi oli orgaanisesti sitoutunutta. Toisessa kokeessa koksen poltto suoritettiin vaiheittain, mistä voitiin todeta, että hiilen kaasuunuttua koksista, tyyppi vielä oli koksijäännöksessä. Tämän tyypin täytyi olla sitoutuneena epäorgaanisiin jäännösuoloihin. Näin ollen sulaliuottajaan tuleva tyyppi olisi epäorgaanisesti sitoutunutta tyypeä.

3. Yhteenveto

Yleisesti voidaan todeta, että kirjallisuudessa on julkaistu hyvin vähän tietoa typen esiintymisestä kemikaalikierrossa muuten kuin liittyen mustalipeään ja sen polttoon. Tiedossa on yksittäisiä tehdashavaintoja ja kokemuksia ammoniakkin hajusta, mutta sen tarkemmin asiaa ei ole tutkittu. Yhdellä USA:n tehtaalla suoritettuja tyyppi- ja ammoniakkipitoisuusmittaustuloksia on julkaistu, mutta kyseisiä tuloksia ei ole kunnolla tarkasteltu. Tämä kirjallisuusselvitys vahvistaa käsitystä, että typen käyttäytyminen kemikaalikierrossa vaatii perusteellista selvitystä.

Viitteet

Aho, K., Vakkilainen, E., Hupa, M., Fuel Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis. Part 1: Laboratory measurements at different conditions., *TAPPI JI* 77(5):121-127 (1994).

Aho, K., Nikkanen, S., Hupa, M., Fuel Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis. Part 2: Comparisons between different liquors. *TAPPI JI* 77(8): 182-188 (1994).

Forssén, M. ja Hupa, M., Typpikemia mustalipeän poltossa, Liekki 2 -projektin 501 loppuraportti, *Report 95-13*, Combustion Chemistry Research Group, Åbo Akademi, 1995.

Hellström, P., Avgång av bränslekväve vid oxidering av svartlutskok. Diplomityö, Åbo Akademi, *Report 95-9*, Combustion Chemistry Research Group, 1995.

Iisa, K., Carangal, A., Scott, A., Pianpucktr, R., Tangpanyapinit, V., Nitrogen Oxide Formation and Destruction in Recovery Boilers, *Proceedings of the 1995 TAPPI International Chemical Recovery Conference*, Toronto, Kanada, B241-B249, 1995.

Imeläinen, K., Biosludge burning in a Recovery Burning, *LIEKKI Combustion Research Program Technical Review 1988-1992*, Project 5-21, p.913-947.

Martin, D.M., Malcolm, E.W., Hupa, M., The Effect of Fuel Composition on Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis, *Eastern State Sections, The Combustion Institute, Fall Technical Meeting Proceedings*, ClearWater Beach, FL, p.294-297, Dec.(1994).

Tarpey, T., Addressing Ammonia and Particulate Emissions from a Kraft Smelt Tank, *Proceedings of the 1995 TAPPI International Environmental Conference*, Atlanta, GA, p.917-924, 1995.

Tarpey, T., Tran, H., Mao, X., Emissions of Gaseous Ammonia and Particulate Containing Ammonium Compounds from a Smelt Dissolving Tank, *J. Pulp and Paper Sci.* 22(4): J145-J150 (1996).

Thompson, L.M. ja Empie, H.J., A Proposed Mechanism for the Depletion of NO_x in a Kraft Recovery Furnace, *Proceedings of the 1993 TAPPI Environmental Conference*, Boston, MA, p.643-646, 1993a.

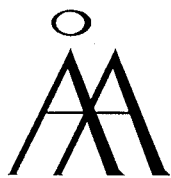
Thompson, L.M. ja Empie, H.J., Kinetics of NO Depletion by Reaction with Molten Sodium Species, Paper 155e. *AIChE 1993 Annual Meeting*, St.Louis, MO, Nov.7-12, 1993b.

Thompson, L.M., Martin, D.M., Empie, H.J., Malcolm, E.W., Wood, M., The Fate of Nitrogen in a Kraft Recovery Furnace, *Proceedings of the 1995 TAPPI International Chemical Recovery Conference*, Toronto, Kanada, B225-B229, 1995.

Veverka, P.J., Nichols, K.M., Horton, R.R., Adams, T.N., On the Form of Nitrogen in Wood and its Fate During Kraft Pulp, *Proceedings of the 1993 TAPPI Environmental Conference*, Boston, MA, 1993.

Wu, S.L. ja Iisa, K., Kinetics of NO Reduction by Black Liquor Char, Paper 251e, *AIChE 1994 National Meeting*, San Fransisco, CA, Nov.13-18, 1994.

LITE 2



Åbo
Akademi
University

Projektin

**Soodakattilan sulan typpiyhdisteiden
käyttäytyminen talteenottoprosessissa**

VÄLIRAPORTTI

**”Typen analysoiminen eri menetelmillä, ja ensimmäiset
tehdasmitaukset sulaliuottajan ympäriltä”**

**Åbo Akademi
Maritta Kymäläinen**

Turku, 13.5. 1997

Esipuhe

Tämä raportti on projektin "Soodakattilan sulan typpiyhdisteiden käyttäytyminen talteenotto-prosessissa" osatyön "(ii) Tehdasnäytteitten keräys ja analyysi - ensimmäinen jakso" loppuraportti. Raportissa käsitellään myös osatyön "(i) Analyysimenetelmien valinta ja sisäänajo" kokonaistypen analyysimenetelmiä.

Projekti on Suomen Soodakattilayhdistys ry:n (SKY ry) LIEKKI 2 projekti numero Y60. Rahottajina toimii TEKES LIEKKI 2 ohjelman kautta, SKY ry, Ahlstrom Machinery Oy ja Kvaerner Pulp Oy.

Työn käytännön suorittajana on Åbo Akademin Förbränningskemiska forskargruppen ja työn valvojana toimii SKY:n lipeätyöryhmä. Pääasiallisena tutkijana toimii Åbo Akademin Maritta Kymäläinen, projektipäällikkönä Mikael Forssén ja vastaavana johtajana Mikko Hupa.

Tässä raportissa esitettyä osatyötä tehtiin joulukuusta -96 maaliskuuhun -97. Työn oleellisena osana olivat näytteenotot ja mittaukset viherlipeäsäiliön ympäriltä Enocell OY:n Uimaharjun sellutehtaalla sekä typpianalyysien suorittaminen tehtaan käyttölaboratoriossa. Lisäksi suoritettiin osalle näytteitä typpianalyysit ulkopuolisissa laboratorioissa eri menetelmiä käyttäen.

Tahdomme kiittää Enocell Oy:n Uimaharjun sellutehtaan henkilökuntaa, erityisesti Sauli Purhoa, Ismo Oravaa, Teuvo Tarenia ja laboratoriohenkilökuntaa työhön osoittamasta kiinnostuksesta, työpanoksesta ja kaikesta avusta, jolla mittaukset, näytteenotot ja analyysit saatiin onnistumaan.

Turku 13.5.1997

Maritta Kymäläinen

Mikko Hupa

Mikael Forssén

Sisältö:

Esipuhe

Sisältö

1.	Typen analysoiminen eri menetelmillä	1
1.1.	Analyysimenetelmät	1
1.1.1.	Kjeldahl-menetelmä	1
1.1.2.	Antek®7000-analysaattori	2
1.1.3.	Muita typpianalyysimenetelmiä	3
1.2.	Näytteenotto	5
1.3.	Analyysitulokset ja niiden tarkastelu	5
1.3.1.	Mustalipeä	5
1.3.2.	Sula	8
1.3.3.	Viherlipeä	9
1.3.4.	Laihavalkolipeä	11
2.	Tehdasmittaukset	12
2.1.	Näytteenotto	12
2.2.	Tehdasajo-olosuhteet	12
2.3.	Analyysitulokset	13
2.4.	Liuottajan taselaskelmat	15
3.	Yhteenveto ja johtopäätökset	16

Viitteet

1. Typen analysoiminen eri menetelmillä

Tätä tutkimusta edeltäneessä projektissa "Typpikemia mustalipeän poltossa" tutkittiin mustalipeätyypin analysointia kolmella eri tyypianalyysimenetelmällä: Kjeldahl-menetelmä, matalalämpötilapolttomenetelmä (LECO) ja korkealämpötilapolttomenetelmä (ANTEK) /1, 2/. Luotettavimmaksi menetelmäksi mustalipeätyypin analysoimiseksi valittiin silloin Kjeldahl-menetelmä.

Tässä projektissa on tarkoitus suorittaa eri lipeäliuosten - kuten musta-, viher- ja valkolipeä - ja sulan tyypianalysointia muutamalla eri sellutehtaalla. Testattaviksi analyysimenetelmiksi valittiin Kjeldahl ja ANTEK. Kjeldahl-menetelmää testattiin lisäksi eri laboratorioissa, jotka lopulta suorittivat analyysin tietyiltä osin modifioituilla tavoilla.

1.1. Analyysimenetelmät

1.1.1. Kjeldahl-menetelmä

Typen määrittämiseksi on olemassa ainakin kaksi SFS-standardoitua Kjeldahl-menetelmää: Kjeldahl- ja modifioitu Kjeldahl-menetelmä.

- SFS 5505 *Jäteveden epäorgaanisen ja orgaanisen typen määrittäminen. Modifioitu Kjeldahlmenetelmä. 1988.* Menetelmässä näytteen orgaaninen tyyppi hajotetaan "rikkihappopolto" kuparikatalysaattorin läsnäollessa ammoniumsulfaatti-muotoon ja näytteen nitraatti ja nitriitti pelkistetään Al-Cu-Zn-pelkistinseoksen avulla. Näin Kjeldahl-typellä tarkoitetaan ammoniakkin, ammoniumin, nitraatin, nitriitin ja orgaanisesti sitoutuneen typen summaa. Toisaalta, orgaanisesta tyypestä todetaan, että aminotyyppi muuttuu melko täydellisesti ammoniumiksi, mutta jos tyyppi on rengasrakenteisissa yhdisteissä (-C-N-C-, -N-O- ja -N-N-sidos), tyyppi muuntuu vain osittain. Mainittakoon, että eräissä vertailunäytetutkimuksissa kahdeksan eri laboratorion välillä todettiin, että esim. pyridiinin (C_5H_5N) keskimääräinen saanto oli 67 % ja hajonta jopa 27 %. Kjeldahl-"poltossa" ammoniummuotoon muuntunut tyyppi vapautetaan alkalisessa vesihöyrytislauksessa ammoniakkin, joka absorboidaan happoon, josta ammonium voidaan edelleen määrittää esim. titraamalla.

- SFS-EN 25663 *Veden laatu. Kjeldahltypen määrittäminen. Mineralisointi seleenin läsnäollessa. 1994.* Menetelmällä määritetään näytteen kolmenarvoinen negatiivinen tyyppi. Tässä Kjeldahltyyppi on näytteen orgaanisen typen sekä ammoniakki- ja ammoniumtypen pitoisuus määritettynä mineralisoinnin jälkeen. Siihen ei sisälly nitraatti-eikä nitriittityyppi eikä välttämättä kaikki orgaanisesti sitoutunut tyyppi, kuten atsidi, atsiini, atso, hydratsoni, nitriitti, nitro, nitroso, oksiimi tai semikarbatsoni-muotoinen tyyppi. Heterosyklisistä tyyppiyhdisteistä saanto saattaa olla epätäydellinen. Menetelmä vastaa suoritukseltaan SFS 5505-standardissa kuvattua "rikkihappopoltoa", muuten paitsi tässä ei ole mukana pelkistintä ja kuparikatalysaattorin sijasta käytetään seleeniä. Tässä standardissa ei kuitenkaan käytetä sanaa "rikkihappopolto" vaan näytteen mineralisointi.

Käytännössä yleisesti todetaan, että modifioidun Kjeldahl-menetelmän tuloksena saadaan kokonaistyyppi ja Kjeldahl-menetelmän tuloksena ns. Kjeldahl-typpi. Mutta kuten menetelmäkuvauksissa mainitaan, myöskään modifioidun Kjeldahl-menetelmän analyysituloks ei aina vastaa näytteen kokonaistyyppipitoisuutta.

Tässä lipeä- ja sulanäytteiden Kjeldahl-typpi määritettiin eri laboratorioissa menetelmillä, jotka pohjautuivat pitkälti jätevesille laadittuun standardiin (SFS 5505). Käytännössä analyysin suoritustavoissa voitiin havaita joitakin eroavuuksia. Taulukkoon 1 on koottu tässä vertailussa mukana olleiden laboratorioiden tietyt yksityiskohdat analyysin suorituksessa. Huomiota on kiinnitetty nimenomaan hapotuksen voimakkuuteen. Menetelmässä on kriittistä nimenomaan hapotus/"poltto"/mineralisointivaihe, eli miten täydellisesti näytteen typpiyhdisteet todella muuntuvat ammoniummuotoon.

1.1.2. ANTEK®7000-analysaattori

ANTEK®-analysaattorissa näyte poltetaan korkeassa happipitoisuudessa 1050°C:ssa ja muodostunut typpioksidi hapetetaan edelleen otsonin avulla virittyneeksi typpidioksidiksi (NO₂*), joka analysoidaan kemiluminesenssi-periaatteella toimivalla typpioksidianalysaattorilla. Menetelmästä on olemassa eurooppalainen esistandardi ENV 12260:1996, joka on vahvistettu suomalaiseksi kansalliseksi standardiksi SFS-ENV 12260:1996 *Veden laatu. Typen määrittäminen. Sitoutuneen typen määrittäminen typpidioksidina polton ja hapetuksen jälkeen kemiluminesenssi-menetelmällä*. Menetelmällä määritetään näytteen ammoniakki-, ammonium-, nitriitti-, nitraattityppi ja sellaiset orgaaniset typpiyhdisteet, jotka hapettuvat typpioksidimuotoon kyseisissä olosuhteissa. Yhdisteet, joissa typpi on sitoutunut joko kaksois- tai kolmoissidoksin, antavat huonoja saantoja. Menetelmää sovelletaan luonnonvesille, juomavesille, jätevesille ja niiden lietteille.

Tässä työssä käytetyssä laitteessa oli näytesyöttö liuosinjektointina, joten se mahdollisti vain nestemäisten näytteiden analysoinnin. Näytettä injektointiin 5 µl. Analysaattorissa käytettiin seuraavia kaasuvirtauksia:

- syöttö-O₂ : 20 cc/min
- syöttö-kantajakaasu Ar: 170 cc/min
- O₂ polttoon: 350 cc/min
- O₂ otsonigeneraattoriin: 30 cc/min

Polttoputki oli halkaisijaltaan 3 cm, noin 40-50 cm pitkä kvartsilasiputki, jossa oli lämmitysvastukset noin 15-20 cm:n pätkällä. Laite kalibroitiin standardiliuoksella, joka oli standardinmukainen 1:1 sekoitus KNO₃ : (NH₄)-suola. Tietoja on koottu taulukkoon 1.

1.1.3. Muita typpianalyysimenetelmiä

Typen määrittämiseksi on olemassa ns. Kjeldahl-typpimenetelmien lisäksi muita märkäkemiallisia menetelmiä ainakin

- SFS 3031 *Veden typen määrittäminen. Peroksodisulfaattihapetus. 1990.* Menetelmä on tulossa myös eurooppalaiseksi (SFS-EN-)standardiksi. Menetelmässä typpi yhdistetään hapetetaan peroksidisulfaatin avulla alkalisisissa olosuhteissa nitraateiksi. Käytännössä hapetus suoritetaan autoklaavissa (200 kPa, n. 120°C, 30 min). Muodostunut nitraatti pelkistetaan nitriitiksi, joka muodostaa tiettyjen reagenssien kanssa atsoväriaineen, jonka absorbanssi mitataan spektrofotometrisesti. Menetelmä ei sovellu vesille, joissa on runsaasti metalleja tai orgaanista ainetta. Käytännössä menetelmä on todettu usein riittämättömäksi jätevesille.

- Ns. Mikro-Kjeldahl-menetelmä, jossa näytettä kuumennetaan rikkihapon ja vetyperoksidin kanssa, ja kokonaiskuumennusaika (n. 10-15 min) on oleellisesti lyhyempi kuin varsinaisissa kjeldahl-menetelmissä (n. 2-3 h). Tavoitteena on, kuten aina kjeldahl-menetelmissä, saattaa näytteen typpi voimakkaasti hapottamalla ammoniummuotoon. Kyseistä menetelmää sovelletaan mm. kaupallisessa Hachin Digesdahl-laitteistossa. Kyseistä laitteistoa on testattu Suomen Ympäristökeskuksen laboratoriossa sedimentti-näytteille, jolloin menetelmä todettiin erittäin tehokkaaksi hapotukseksi ja tulokset olivat hyvin vastaavia varsinaisella Kjeldahl-menetelmällä (SFS 5505) saatujen tulosten kanssa.

Åbo Akademi on ottamassa käyttöön em. Mikro-Kjeldahl-menetelmää, jota tässä yhteydessä testattiin lipeä- ja sulanäytteille. Analyysimenetelmä oli kuitenkin vasta käyttöönotto- ja testausvaiheessa, joten tekijät eivät vielä uskaltaneet antaa tuloksille täyttä luotettavuutta.

TYYPPIANALYYSIMENETELMIÄ

Näytteet: ML Mustalipeä, S Sula, VHL Viherlipeä, LVL Laihavalkolipeä

Kjeldahl-”poltto” eli voimakkaassa hapotuksessa ammoniummuotoon muuntuva typpi

Laboratorio	Näyte	Lisäys- kemikaalit hapotus- kuumenäyksen	Hapotuksen voimakkuus eli H ₂ SO ₄ /ml	ml H ₂ SO ₄ /g ka (VHL-näyte)	Kuennus- lämpötila °C	Kalibrointi/ Kontrollit	Määrittysalue
A. Enocell, tehtaan laboratorio	50 ml (joko suoraan tai laimennosta)	Devardan pelkistin (Al- Cu-Zn-seos); Katalyysaattoriseos (Kjeldahl-tabletti eli 1.5gK ₂ SO ₄ + 0.15g Cu(II)SO ₄ *5H ₂ O)	5	10	185°C, 1 h 365°C, 2 h	hapotus: glysiinikontrolli 2 ja 10 mgN/l	0-30 mgN/l
B. Lahden tutkimus- laboratorio	50 ml (joko suoraan tai laimennosta)	Devardan pelkistin; Katalyysaattoriseokset: Se-seosjauhe 1.5%Se+1.5%Cu ₂ SO ₄ . (2gK ₂ SO ₄ +0.04g Cu(II)SO ₄ *5H ₂ O)-seos	4	3-6	220°C, 1 h 320°C, 1 h 350°C, 1 h	hapotus: EDTA, nitraatti kontrollit, tislau+titraus: NH ₄ -suolastand.	0-30 mgN/l
C. KCL	ML kuivattu ja punnittu suoraan polttoputkeen, n. 1g; S liuotettu; VHL ja S hapetettu ennen hapotusta ja polttoa S: 50ml, VHL: 1ml	ML: Katalyysaattoriseos (Kjeldahl-auto eli 1.5gK ₂ SO ₄ + 7.5 mg Se) S, VHL: Devardan pelkistin; K-Cu-katal.	20 (ML) 2 (VHL, S)	15	ML: ? °C, 1,5h S, VHL: 210°C + 370°C, yht. 3h	hapotus: urea kontrolli tislau+titraus: (NH ₄) ₂ SO ₄ stand.	1 mgN/l (ML)
D. ÅA/ ”Mikro- Kjeldahl”	ML ja S punnittu suoraan polttoputkeen; liuoksia (VHL, LVL) suoraan 2-5 ml	H ₂ O ₂ - 10ml	5	42	n. 400°C, 15 min	tislau: NH ₄ Cl-stand.	1-140 mgN/l

Antek®-analyysaattori eli NOx-muodostus korkeassa lämpötilassa

Laboratorio	Näyte-polttoon	Poltton lämpötila °C	Kalibrointi/ Kontrollit	Määrittysalue
E. Keski-Pohjanmaan Ympäristökeskus	ML punnittu ja liuotettu; S liuotettu; 5 µl liuosnäytettä injektoitu	1050	KNO ₃ + (NH ₄)- suola 1:1 -stand.; glysiini-kontrolli 10 mgN/l	0-45 mgN/l

1.2. Näytteenotto

Musta-, viher- ja laihavalkolipeä sekä sulanäytteet otettiin Enocell OY Uimaharjun sellutehtaalla 21.1.1997.

Lipeänäytteet otettiin suoraan linjasta ämpäriin, josta näytteet jaettiin välittömästi suurisuisiin muovipulloihin (250-1000ml). Pullot täytettiin. Näin jokainen lipeänäyte oli identtinen näyte.

Sulanäytteitä otettiin kahdella eri tavalla. Sulavirrasta otettiin tangon päässä olevalla kupilla sulaa, joka jäähmettyi nopeasti kuppimuotin muotoiseksi palaseksi. Vaihtoehtoisesti sulanäyte otettiin kvartsilasiputkeen, joka työnnettiin sulavirtaan. (Putken koko: pituus 15cm, halkaisija 10mm (ulko) 7mm (sisä)). Näin jokainen sulanäyte oli yksi oma näytteensä. Kaikki sulanäytteet otettiin kattilan yhdestä samasta sularännistä.

1.3. Analyysitulokset ja niiden tarkastelu

Näytteet analysoitiin heti paikan päällä eli tehtaan laboratoriossa kjeldahl-menetelmällä. Lisäksi toimitettiin näytteet seuraaviin paikkoihin:

- Lahden tutkimuslaboratorio - Kjeldahl
- Keskuslaboratorio - Kjeldahl
- Åbo Akademi / Analyyttinen laboratorio - mikro-Kjeldahl
- Keski-Pohjanmaan Ympäristökeskus - ANTEK®

1.3.1. Mustalipeä

Mustalipeä oli virgin-näyte eli mustalipeä ennen suolansekoitussäiliötä.

Mustalipeänäytteen käsittely ennen analysointia vaihteli huomattavasti (taulukko 2). Pipetointi oli mahdollista ainoastaan tehtaan laboratoriossa, kun näyte oli vielä lämmintä ja juoksevaa. Muualla näytettä punnittiin joko laimennosta tai analyysia varten, paitsi KCL:ssä, missä näyte kuivattiin ja analysoitiin laimentamattomana kuivana näytteenä.

Taulukko 2. Mustalipeänäytteen käsittely analyysiä varten.

Laboratorio (Kjeldahl)	ML-näytteen käsittely	Laimennos	ML-kuiva-ainemäärä analyysiin
A. Enocell, tehtaan lab.	laimennos pipetoimalla	5 ml/500 ml	n. 0,5 g
B. Lahden tutkimuslab.	laimennos punnitsemalla	20-40 g/1000 ml	n. 0,7-1,4 g
C. KCL	näytteen kuivaus ja kuivatun näytteen punnitus		n. 1,3 g
D. ÅA, analyttinen lab.	määrän näytteen punnitus suoraan analyysiin		n. 0,12 g
ANTEK®-analysaattori			
E. K-Pohjanmaan ymp.lab.	laimennos punnitsemalla	0,7 g/100 ml	35 µg

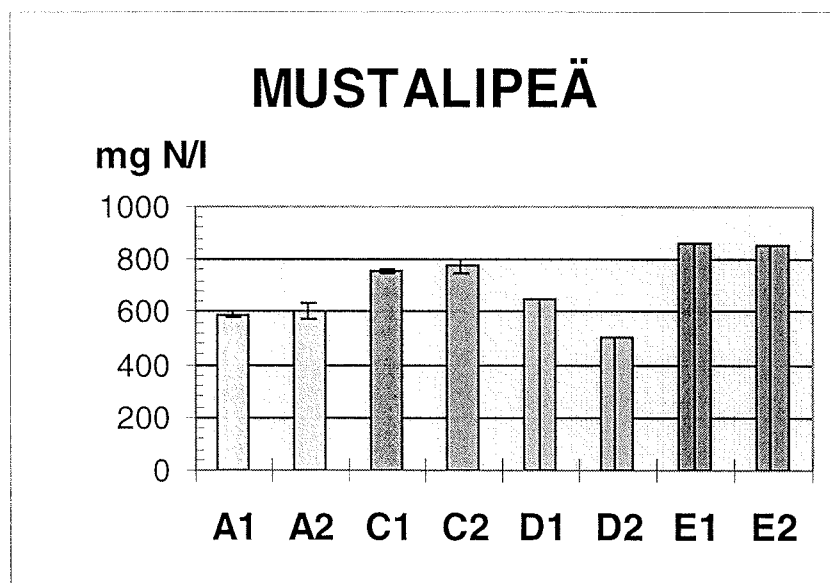
Mustalipeän kuiva-aine määritettiin tehtaan laboratoriossa kuivaamalla näytettä uunissa 105-110°C:ssa kvartsihiekan seassa yön yli (n. 16 h). Mustalipeän kuiva-ainepitoisuudeksi saatiin 70,1 %.

Analyysitulosten laskennassa (taulukko 3) on kyseiselle mustalipeälle käytetty tiheyden kirjallisuusarvoa 1,41 kg/dm³ /3/.

Jokainen laboratorio analysoi kaksi identtistä ML-näytettä. Tulokset on esitetty taulukossa 3 ja kuvassa 1.

Taulukko 3. Mustalipeän N-analyysitulokset. Näyte 21.1.97.
Laboratoriot (A-E) vastaavat taulukossa 1 esitettyjä.

Laboratorionäyte	Analyysipvm	Analyysitulos			Laskennallinen	
		mg/l	mg/kg	mg/kg ka	mg/l	mg/kg ka
A: ML1	21.1.97	591			598	
ML2	21.1.97	606			613	
B: ML1	29.1.97	näyte kuohui polttovaiheessa ulos polttoputkesta - ei tulosta				
ML2	29.1.97					
C: ML1				770	761	
ML2				760	751	
D: ML1	7.2.97	461			650	658
ML2	7.2.97	357			503	509
E: ML1	28.1.97	614			866	876
ML2	28.1.97	609			859	869



Kuva 1. Mustalipeän N-analyysitulokset. A, C ja D: Kjeldahl-N
E: ANTEK®-analyysitulos.

Laboratorioiden A ja C tuloksissa näkyvät myös rinnakkaismäärittysten virherajat. D-laboratorion analyysimenetelmä oli vasta sisäänottovaiheessa eikä ajan puutteen vuoksi rinnakkaismäärittäyksiä tehty, eli tulos on annettu yhden analyysin perusteella. ANTEK®-analysaattorilla oli havaittavissa suurta hajontaa analyysituloksissa. Laite vaati useasti huuhtelua näyteajojen välillä, ja tulos pyrittiin ottamaan ajosta, jossa kontrollit ennen ja jälkeen ajon olivat parhaimmat.

Tuloksissa todetaan huomattavia eroja. KCL:ssä saadut Kjeldahl-tulokset (C1 ja C2; kuivattu näyte) ovat noin 25 % suurempia kuin sellutehtaan labrassa saadut Kjeldahl-tulokset (A1 ja A2; suoraan mustalipeäliuoksesta). Hapetus rikkihapon määränä ilmaistuna on hivenen voimakkaampi KCL:n menetelmässä (taulukko 1). Tiedetään, että mustalipeä sisältää hyvin monenmuotoista tyyppiä orgaanisesti sitoutuneina yhdisteinä /4, 5, 6/. Typpi esiintyy sekä suorissa ketjuissa että rengasrakenteissa. Mm. seuraavia rengasrakenteisia N-yhdisteitä on karakterisoitu mustalipeästä:

- 1-metyylipyrroli /4/
- 1,3-dimetyylipyrroli /4/
- 2-metyylipyridiini /4/
- indoleja /5/
- pyrazoleja /5/
- pyrimidiinejä /5/

Kuten menetelmäkuvauskohdassa mainitaan, Kjeldahl-menetelmän tiedetään määrittävän rengasrakenteisia N-yhdisteitä vain osittain. Kokemuksesta myös tiedetään, että tähän rengasrakenteisten N-yhdisteiden hajoamiseen hapotuksessa voidaan vaikuttaa hapotuksen voimakkuudella.

Näiden tulosten perusteella ei voida päätellä, miten täydellisesti mustalipeän eri orgaaniset N-yhdisteet ovat Kjeldahl-menetelmässä muuntuneet ammoniummuotoon ja edustavat näin ollen Kjeldahl-N-tulosta. Voidaan todeta, että näytteen todellinen kokonaistyyppipitoisuus on suuruudeltaan aina vähintäänkin Kjeldahl-tyypipitoisuus.

ANTEK®-analysaattoritulokset ovat selkeästi Kjeldahl-tuloksia korkeammat (13 % korkeammat kuin KCL:n tulokset). Martin *et al.*:n /5,6/ palamiskokeet osoittivat, että kyseisen analysaattorin poltto-olosuhteissa eri tyyppiyhdisteet muuntuvat hyvinkin erilaisilla saannoilla NO:ksi. Vastaavasti myös matriisin koostumus, eli tässä tapauksessa eri Na-suolojen konsentraatiot (NaOH, Na₂SO₄, Na₂CO₃, Na₂S), vaikutti eri tyyppiyhdisteiden konversioon NO:ksi. Näin ollen menetelmässä on erittäin oleellista, että kalibroitistandardi (kuin myös sen matriisi) vastaa mahdollisimman hyvin näytettä. Koska mustalipeä sisältää useita eri N-yhdisteitä, kalibroitistandardin valitseminen on vaikeaa. Tässä tapauksessa laite oli kalibroitu tavanomaiseen tapaan nitraatti-ammoniumsuolaseoksella. Näin ollen on vaikea arvioida ja hyvin kyseenalaista, miten hyvin ANTEK-analysaattorilla saadut tulokset tässä vastaavat mustalipeänäytteen kokonais-N-pitoisuutta.

1.3.2. Sula

Sulanäytteestä (muottipala tai putki) otettiin osa, joka liuotettiin veteen juuri ennen analyysiä. Kyseinen osa otettiin muottipalan sisäosasta, joka uskottiin säilyneen hapettumattomana.

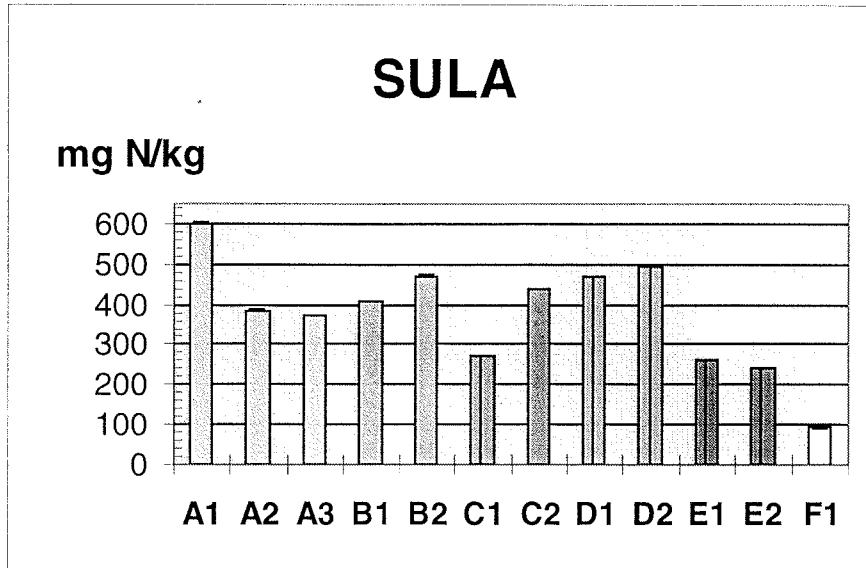
Taulukko 4. Sulanäytteiden käsittely analyysiä varten.

Laboratorio	Sulanäytteen käsittely	Laimennos	Sulanäytteen määrä analyysiä
A. Enocell, tehtaalla lab.	punnitus, liuotus veteen	n. 6 g/ 200ml	n. 1,5 g
B. Lahden tutkimuslab.	punnitus, liuotus veteen	n. 6 g/ 250ml	n. 1,2 g
C. KCL	punnitus, liuotus veteen, sulfidin hapetus sulfaatiksi		
D. ÅA, analyttinen lab.	punnitus suoraan analyysiin		0,2-0,3 g
ANTEK®-analyyttori			
E. K-Pohjanmaan ymp.lab.	punnitus, liuotus veteen	n. 5 g/ 100ml	0,002 g

Jokainen laboratorio analysoi vähintään kaksi erillistä sulanäytettä. Lisäksi yhdestä näytteestä tehtiin NO_x-muodostumiskoe ÅA:n NO_x-muodostumistaipumustestimenetelmällä. Tulokset on esitetty taulukossa 5 ja kuvassa 2. Kuvassa näkyvät laboratorioiden A, B, C (toinen näyte) ja F tulosten rinnakkaismääritysten vaihtelurajat.

Taulukko 5. Sulanäytteiden N-analyysitulokset. Näytteet 21.1.97.
Laboratoriot (A-E) vastaavat taulukossa 4 esitettyjä.
F = ÅA:n NO_x-muodostumistaipumustesti.

Laboratorio/Näyte	Analyysipäivä	Analyysitulokset (mg/kg)
A: S1, muottipala	22.1.97	602
S2, putki	22.1.97	384
S3, muottipala	22.1.97	372
B: S1, muottipala	29.1.97	410
S2, muottipala	29.1.97	470
C: S1, muottipala		470
S2, putki		270
D: S1, muottipala	9.2.97	471
S2, muottipala	9.2.97	495
E: S1, muottipala	27.1.97	261
S2, muottipala	29.1.97	240
F: S1, muottipala		96 mgNO-N/kg



Kuva 2. Sulanäytteiden N-analyysitulokset.

Tuloksista todetaan, että sulan kjeldahl-N-pitoisuudet vaihtelevat välillä 300-600 mgN/kg, keskiarvon ollessa 430 mgN/kg. Sula on hyvin epätasalaatuista, joten on todennäköistä, että eri näytteiden todelliset N-pitoisuudet vaihtelevat aina riippumatta analyysimenetelmästä. Käytännössä on tällöin analysoitava riittävän monta näytettä. Sulan tyyppiyhdisteitä ei toistaiseksi tunneta, joten on mahdoton arvioida, onko typpi sulassa siinä muodossa, että se muuntuu voimakkaassa hapotuksessa ammoniummuotoon eli sisältyy Kjeldahl-N-tulokseen. Tässäkin voidaan todeta, että näytteen todellinen kokonaistyyppipitoisuus on vähintäänkin Kjeldahl-typpipitoisuus. ANTEK®-analysaattorin soveltuvuutta sulanäytteiden N-pitoisuuden analysointiin voidaan arvioida vastaavasti kuin edellä mustalipeänäytteiden yhteydessä on esitetty, eli on hyvin kyseenalaista, miten hyvin ANTEK®-tulokset tässä vastaavat sulan kokonais-N-pitoisuutta, koska laite ei ollut kalibroitu sulan tyyppiyhdisteille. Mielenkiintoista tässä on todeta, että mustalipeän ANTEK®-tulokset olivat Kjeldahl-tuloksia korkeammat, ja sulan ANTEK®-tulokset taas selvästi Kjeldahl-tuloksia alhaisemmat.

Kirjallisuudessa aiemmin esitetyt sulan N-analyysitulokset ovat olleet seuraavia:

- 28 mgTKN/kg sula (TKN=total Kjeldahl nitrogen) /7/
- 155 mg N/kg sula (ANTEK®-analysaattoritulos) /8/

Kyseisten mittausten sulanäytteenotosta ei ole mainintoja. Tässä saadut edellä esitetyt sulan TKN-pitoisuudet (taulukko 5, kuva 2) ovat oleellisesti korkeampia, mikä osittain voi selittyä onnistuneemmalla näytteenotolla.

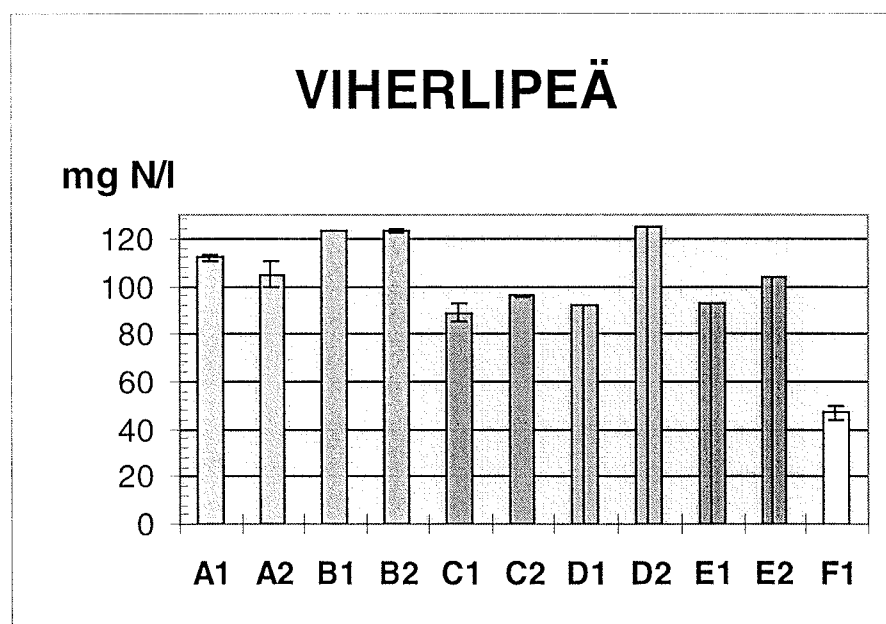
1.3.3. Viherlipeä

Viherlipeänäyte otettiin linjasta sulaliuottajalta viherlipeäsäiliölle. Viherlipeäsakan annettiin laskeutua purkissa, ja analyysiin otettiin näyte kirkkaasta liuoksesta..

Viherlipeäliuoksesta tehtiin tarvittaessa laimennos analyysiä varten. Jokainen laboratorio analysoi kaksi viherlipeänäytettä, jotka olivat identtiset. Lisäksi yhdestä näytteestä tehtiin NO_x-muodostumiskoe ÅA:n testimenetelmällä. Tulokset on esitetty taulukossa 6 ja kuvassa 3. Kuvassa näkyvät myös joidenkin tulosten rinnakkaismääritysten vaihtelurajat.

Taulukko 6. Viherlipeänäytteiden N-analyysitulokset. Näytteet 21.1.97.
Laboratoriot (A-E) vastaavat taulukossa 1 esitettyjä.
F = ÅA:n NO_x-muodostumistaipumustesti.

Laboratorionäyte	Analyysoipvm	Analyyssitulos mg N/l
A: laimennos 1:10 20ml/200ml	21.1.97	112
	21.1.97	105
B: laimennos 1:10	29.1.97	123
	29.1.97	123
C: näyte hapetettu (sulfidi → sulfaatti) ennen analyysiä		89
		96
D: näyte suoraan polttoon (2ml)	7.2.97	90
	7.2.97	125
E: laimennos	27.1.97	93
	27.1.97	105
F:		47 mgNO-N/l



Kuva 3. Viherlipeänäytteiden N-analyysitulokset.

Tuloksista todetaan, että laboratorion C suorittama näytteen hapetus sulfidin muuntamiseksi sulfaatiksi selvästi alentaa Kjeldahltyypitulosta. Muuten voidaan todeta, että Kjeldahltulosten hajonta on suhteellisesti pienempää kuin

mustalipeätulosten hajonta. Alustavat ammoniakkipitoisuusmittaukset osoittivat, että viherlipeän tyypestä olisi noin 20% NH₃-tyyppiä, mutta lopullista tyyppiyhdistekoostumusta ollaan vielä selvittämässä. NH₃-N tulee varmasti Kjeldahltyyppinä, mutta muuten on todettava, kuten edelläkin: ei vielä tunneta, onko loppu tyyppi viherlipeässä siinä muodossa, että se muuntuu voimakkaassa hapotuksessa ammoniummuotoon eli sisältyy Kjeldahl-N-tulokseen. Tässä ANTEK®-tulokset ovat hieman alhaisempia kuin Kjeldahl-tulokset, kuten oli myös sulalla, kun taas mustalipeällä ANTEK®-tulokset olivat vähän korkeammat kuin Kjeldahl-tulokset. Molemmissa tapauksissa ANTEK®-analysaattori oli kalibroitu samoin, joten tulokset osoittavat tunnetun tosiasian: tyyppi musta- ja viherlipeässä on eri muodoissa.

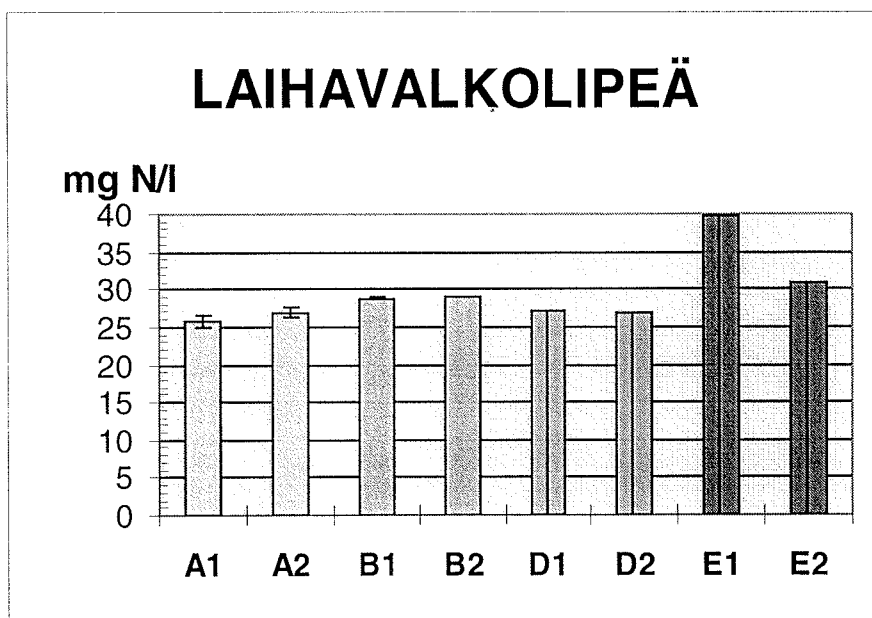
1.3.4. Laihavalkoliipeä

Laihavalkoliipeänäyte otettiin linjasta sulaliuottajalle. Lipeäliuoksesta tehtiin tarvittaessa laimennos analyysiä varten. Jokainen laboratorio analysoi kaksi näytettä, jotka olivat identtiset. Tulokset on esitetty taulukossa 7 ja kuvassa 4. Kuvassa näkyvät myös joidenkin tulosten rinnakkaismääritysten vaihtelurajat.

Taulukko 7. Laihavalkoliipeänäytteiden N-analyysitulokset. Näytteet 21.1.97.
Laboratoriot (A-E) vastaavat taulukossa 1 esitettyjä.

Laboratorionäyte	Analyysipvm	Analyysitulokset mgN/l
A: suoraan 50ml	21.1.97	26
	21.1.97	27
B: suoraan 50ml	29.1.97	29
	29.1.97	29
D: suoraan 5ml	9.2.97	27
	9.2.97	27
E:	27.1.97	40
	27.1.97	31

Tuloksista todetaan, että Kjeldahlitulokset ovat hyvin vastaavia: 27,5 (±1,5) mgN/l. Alustavat ammoniakkipitoisuusmittaukset osoittivat, että laihavalkoliipeän tyypestä olisi noin 70-90% NH₃-tyyppiä. Tämän pitäisi tulla helposti Kjeldahltyyppinä ja olla riippumaton pienistä hapotusvoimakkuuseroista, mikä varmasti osittain selittää tulosten tasaisuuden eri laboratorioden välillä. Tässä ANTEK®-tulokset ovat Kjeldahltuloksia korkeammat.



Kuva 4. Laihavalkoliipeänäytteiden N-analyysitulokset.

2. Tehdasmittaukset

Enocell OY Uimaharjun sellutehtaalla otettiin näytteitä Kjeldahl-N-analyysiä varten ja suoritettiin NH_3 -pitoisuusmittauksia hönkäputkista 3.-5.2.97. Tässä yhteydessä keskityttiin ottamaan näytteet ja suorittamaan mittaukset sulaliuottajan ympäriltä.

2.1. Näytteenotto

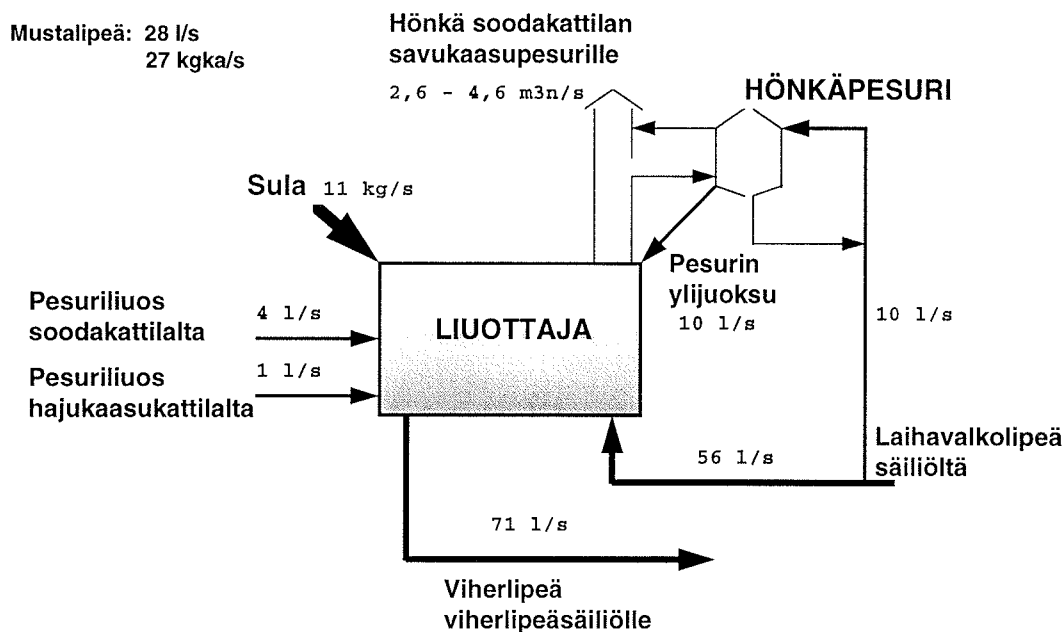
Lipeänäytteet otettiin suoraan linjasta näytepurkkeihin. Sulanäytteitä otettiin kahdella eri tavalla sekä kuppimuottiin että lasiputkeen, kuten kohdassa 1.2. Näytteenotto on esitetty.

Sulaliuottajan hönkäputkessa sekä ennen että jälkeen hönkäpesurin suoritettiin ammoniakkimittauksia kaasun kuplitusmenetelmällä. Kaasua (sisälsi myös mahdolliset hiukkaset) imettiin kolmen kuplituspullon ja yhden tyhjän pullon läpi n. 2 l/min. Tyhjä pullo asetettiin sarjaan ennen kuplituspulloja kaasun suuren kosteuspitoisuuden vuoksi. Myös tyhjään pulloon kerääntyneestä lauhteesta määritettiin ammoniakkipitoisuus. Hönkäputkesta mitattiin kaasun nopeus Pitot-putkimenetelmällä, kaasun lämpötila ja kosteus. Hönkäputkimittaukset ja ammoniakkimääritykset kokonaisuudessaan suoritti Dekati Measurements Oy.

2.2. Tehdasajo-olosuhteet

Tehdas ajoi vakiona 2/3 koivua, 1/3 mäntyä. Näytteenottopäivänä mustalipeäsyöttö kattilalle oli hieman keskimäärästä alhaisempi, noin 26-28 l/s virgin-lipeää, kun tavallisesti n.32-33 l/s. Vastaavsti myös viherlipeä- ja laihavalkolipeävirtaukset liuottajalla olivat tavallista alhaisempia. Kuvassa 5 on esitetty sulaliuottaja siihen liittyvine virtoineen.

Virtaukset näytteenottohetkellä



Kuva 5. Sulaliuottaja ja virtaukset näytteenottohetkellä.

2.3. Analyysitulokset

Mustalipeän kuiva-aine määritettiin tehtaan laboratoriossa kuivaamalla näytettä uunissa 105-110°C:ssa kvartsihiekan seassa yön yli (n. 16 h). Mustalipeän kuiva-ainepitoisuudeksi saatiin 69,0 %.

Kjeldahl-analyysitulokset

Analyysit suoritettiin heti paikan päällä sellutehtaan laboratoriossa. Tulokset on esitetty taulukossa 8. Lipeistä analysoitiin kaksi näytettä (1 ja 2) jotka oli otettu prosessista samanaikaisesti eri näytepurkkeihin.

Mustalipeä analysoitiin myös KCL:ssä, ja tulos oli 770mgN/kgka. Taulukossa 8 esitetty 510mgN/l vastaa noin 528mgN/kg ka, kun lipeän kuiva-aine on 69% ja tiheys 1,4kg/l.

Taulukko8. Tehdasnäytteiden Kjeldahl-N-analyysitulokset.

Näyte	Laimennos ml/ml	Tulos (keskiarvo) mgN/l	mgN/kg	hajonta ±
Mustalipeä, virgin:				
ML1	5 / 500	501		4
ML2	5 / 500	520		15
		keskiarvo: 510		
Viherlipeä:				
VHL1	20 /200	104		5
VHL2	20/200	94		1
		keskiarvo: 99		
Laihavalkolipeä:				
LVL1	-	22		1
LVL2	100 /200	24		0
		keskiarvo: 23		
Pesuriliuos soodakattilalta:				
SPL1	20/200	90		2
Pesuriliuos hajukaasukattilalta				
SPL2	-	15		0
Hönkäpesurin kiertolipeä:				
HPY1	-	23		1
HPY2	100/200	26		0
		keskiarvo: 25		
Sulanäytteet:	g/200ml			
S1, muottipala	5,37		377	0
S2, muottipala	5,58		391	1
S3, muottipala	6,26		332	-
S4, muottipala	5,53		350	-
S5, muottipala	5,58		306	-
S11, putki	2,57		446	-
S12, putki	5,36		390	-
			keskiarvo: 370	70

Liuottajahönkäputken ammoniakkimittaukset

Hönkäputkesta mitattiin NH₃-pitoisuudet sekä ennen että jälkeen hönkäpesurin. Käytännössä kuitenkin todettiin, että tulokset varsinkin ennen pesuria ovat hyvin epäluotettavat: hönkäputki ei täyttänyt suoran putkiosuuden vaatimusta pitot-mittauksessa, ja kaasu oli niin märkää, että pitot-mittaus oli hankala toteuttaa. Lisäksi oli hyvin todennäköistä, että ensimmäiseen keräyspulloon pääsi liuottajasta roiskuvia viherlipeäpisaroita, mikä kuplituksen jatkuessa kasvatti epämääräisesti seuraavien kuplituspullojen pitoisuuksia.

Hönlkäputkesta jälkeen pesurin saatiin kaksi suhteellisen onnistunutta kuplitusta, toinen 15 min ja toinen 30 min. Näiden perusteella NH₃-pitoisuudet vaihtelivat välillä noin 300-700 mgNH₃/m³n (kuiva kaasu). Kaasun kosteudeksi mitattiin 1,2 kgH₂O/kg kuivaa kaasua. Tilavuusvirtausarvoksi saatiin 3,6 m³n/s (kuiva kaasu). Tilavuusvirtausmittaus suoritettiin heti kuplitusmittausten jälkeen, ja tekijä antaa tulokselle jopa ±30%:n suhteellisen virherajan. Näiden tulosten perusteella hönlkäputken NH₃-N-virtaukseksi saadaan noin 0,9-2,1 gN/s.

2.4. Liuottajan taselaskelmat

Taulukossa 9 ja kuvassa 6 on esitetty sulaliuottajan tasearvoja näytteenottohetkellä. Liuosten virtaustiedot on saatu tehtaalta, ja sulavirtaus on laskettu olettaen, että virgin-lipeän kaikki natrium ja rikki on sulassa joko sulfidina tai sulfaattina riippuen reduktioasteesta (tässä 96%), ja loppu natrium on karbonaattina.

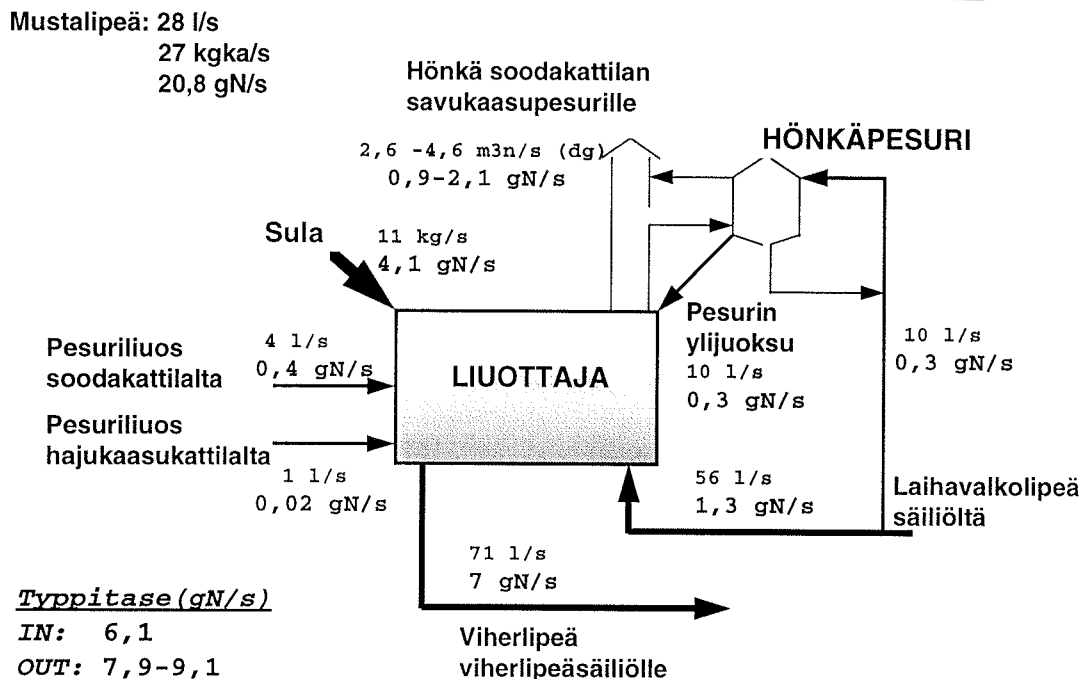
Taulukko 9. Sulaliuottajan tasearvoja.

Virta	Virtaus l/s	kg/s	Kjeldahl-N mgN/l	mgN/kg	N-virtaus gN/s	N-virtaus % ML:n N:stä
SISÄÄN:						
Sula		11	370		4,1	19,7
Laihavalkolipeä	56		23		1,3	6,3
Pesuriliuos soodakattilalta	4		90		0,4	1,9
Pesuriliuos hajuk.kattilalta	1		15		0,02	0,1
Hönlkäpesurin ylijuoksu	10		25		0,3	1,4
SUMMA					6,1	
ULOS:						
Viherlipeä	71		99		7,0	33,7
Hönlkä	2,6-4,6 m ³ n/s				0,9 -2,1	4,3 - 10,1
SUMMA					7,9-9,1	

Mustalipeän virtaustiedot:

Mustalipeä, virgin	l/s	kgka/s	mgN/kg ka (KCL)	N-virtaus gN/s
	28	27	770	20,8

Virtaukset näytteenottohetkellä



Kuva 6. Sulaliuottajan tasearvoja näytteenottohetkellä.

Todetaan, että sulaliuottajan tyypitaseessa esiintyy typen kiertoa takaisin tasealueeseen. Hönkäkaasujen ammoniakityppi palautuu ainakin osittain soodakattilan savukaasupesurilta pesuriliuoksen (pH neutraali) mukana takaisin liuottajaan. Vastaavasti osa vierhlipeän tuestä palautuu laihavalkoliipeän mukana takaisin liuottajaan.

Näiden tulosten perusteella sulassa on n. 20% mustalipeän tuestä. Liuottajahönkien typpimäärä on noin 4-10% mustalipeän tuestä. Vierhlipeässä on tuestä jopa yli 30% mustalipeän tuestä, mikä näin jatkaa kierrossa edelleen.

3. Yhteenveto ja johtopäätökset

Lipeiden Kjeldahl-analyysituloksissa havaittiin suurta hajontaa. Voidaan todeta, että standardi modifioitu Kjeldahl-menetelmä (jätevesille) ei ole riittävä ainakaan mustalipeälle. Kjeldahl-menetelmän hapotuksen voimakkuus on käytännössä vielä tarkemmin tutkittava mustalipeälle soveltuvaksi. Vastaavat tarkistukset on syytä tehdä myös vierhlipeälle ja sulalle.

Sulaliuottajan tyypitase on tässä välttävästi kartoitettu. Ottaen huomioon, että tässä saadut sulan Kjeldahl-analyysitulokset ovat todennäköisesti todellista pitoisuutta jonkin verran alhaisempia, jolloin liuottajaan tuleva typpimäärä olisi todellisuudessa tässä esitettyä suurempi. Toisaalta myös vierhlipeän todellinen typpipitoisuus on todennäköisesti hivenen tässä esitettyä suurempi. Lisäksi hönkämittauksen

epätarkkuus on liian merkittävä taseen kannalta. Kun nämä seikat on saatu tarkennettua, tase asettuu varmasti tyydyttävälle tasolle.

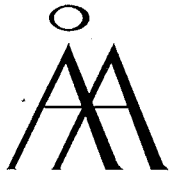
Kuten osin edellä esitetyn pohjalta on perusteltua, työ jatkuu seuraavasti:

- musta- ja viherlipeän sekä sulan Kjeldahl-analysoinnin "herkkyystarkastelu"
- sulan, viher- ja heikkovalkolipeän typpiyhdisteiden karakterisointi
- kyseisten yhdisteiden käyttäytyminen prosessiolosuhteissa
- mittaukset seuraavalla tehtaalla, kun analyysimenetelmän varmuus on saavutettu

Viitteet:

1. Forssén, M. ja Hupa, M., Typpikemia mustalipeän poltossa, LIEKKI 2 - projektin 501 loppuraportti, *Report 95-13*, Combustion Chemistry Research Group, Åbo Akademi, 1995.
2. Forssén, M., Hupa, M., Pettersson, R., Martin, D., Nitrogen oxide release during black liquor char combustion and gasification, *Proceedings of the 1995 TAPPI International Chemical Recovery Conference*, Toronto, Kanada, B231-B239, 1995.
3. ETY, Energiatauloudellinen yhdistys, *Kemiallisen puunjalostusteollisuuden jäteliemien fysikaaliset ominaisuudet*, Raportti 11/1984.
4. Niemelä, K., *Low-Molecular Weight Organic Compounds in Birch Kraft Black Liquors*, Väitöskirja, TKK, Helsinki, 1990.
5. Martin, D., Malcolm, E., Hupa, M., The effect of fuel composition on nitrogen release during black liquor pyrolysis, *Proceedings of the Eastern States Section - The Combustion Institute*, Fall Technical Meeting, 1994, p. 294.
6. Martin, D. ja Malcolm, E., The impact of black liquor composition on the release of nitrogen in the kraft recovery furnace, *Proceedings of the 1995 TAPPI Engineering Conference*, 833-840, 1995.
7. Tarpey, T., Addressing Ammonia and Particulate Emissions from a Kraft Smelt Tank, *Proceedings of the 1995 TAPPI International Environmental Conference*, Atlanta, GA, p.917-924, 1995.
8. Thompson, L.M. ja Empie, H.J., A Proposed Mechanism for the Depletion of NO_x in a Kraft Recovery Furnace, *Proceedings of the 1993 TAPPI Environmental Conference*, Boston, MA, p.643-646, 1993.

LITE 3



Åbo
Akademi
University

Projektin

**Soodakattilan sulan typpiyhdisteiden
käyttäytyminen talteenottoprosessissa**

VÄLIRAPORTTI

**”Tehdasnäytteiden keräys ja analyysi –
Enocell”**

**Åbo Akademi
Maritta Kymäläinen**

Turku, 21.11. 1997

Esipuhe

Tämä raportti on projektin "Soodakattilan sulan typpiyhdisteiden käyttäytyminen talteenotto-prosessissa" osatyön "(iv) Tehdasnäytteiden keräys ja analyysi - toinen jakso" väliraportti nimeltään "Enocell".

Projekti on Suomen Soodakattilayhdistys ry:n (SKY ry) LIEKKI 2 projekti numero Y60. Rahoittajina toimivat TEKES LIEKKI 2 ohjelman kautta, sekä SKY ry, Ahlström Machinery Oy ja Kvaerner Pulping Oy.

Työn käytännön suorittajana on Åbo Akademin Förbränningskemiska forskargruppen ja työn valvojana toimii SKY:n lipeätyöryhmä. Tämän osatyön tutkijana Åbo Akademiassa on toiminut Maritta Kymäläinen, projektipäällikkönä Mikael Forssen ja vastaavana johtajana Mikko Hupa.

Tähän raporttiin on koottu eri ajankohtina Enocellin Uimaharjun sellutehtaalla otettujen näytteiden analyysituloksia, joiden pohjalta on laadittu typen kokonaistase kyseisessä kemikaalikierrossa.

Tahdomme kiittää Enocell Oy:n Uimaharjun sellutehtaan henkilökuntaa, erityisesti Sauli Purhoa, Ismo Oravaa, Teuvo Tarenia ja laboratoriohenkilökuntaa työhön osoittamasta kiinnostuksesta, työpanoksesta ja kaikesta avusta, jolla mittaukset, näytteenotot ja analyysit saatiin onnistumaan.

Turku, 21.11.1997

Maritta Kymäläinen

Mikael Forssen

Mikko Hupa

Sisältö:

1.	Johdanto	1
2.	Analyysitulokset ja niiden tarkastelu	1
2.1.	Kjeldahl-analyysitulokset	2
2.2.	Ammoniakkianalyysitulokset	4
3.	Hölkämittaukset	4
	Hölkä viherlipeäsäiliöltä ja -selkeyttimeltä	5
	Hölkä sammutinlajittimelta	5
4.	Taselaskelmat	5
4.1.	Sulaliuottaja	7
4.2.	Viherlipeä	8
4.3.	Kaustisointi	9
4.4.	Valkolipeä- ja meesaecofiltteri	10
4.5.	Kjeldahl-N-pitoisuuksien vertailu kokonaisalkalipitoisuuksiin kaustistamolla	11
4.6.	Haihduutamo	12
4.7.	Typen Sankey-diagrammi	13
5.	Yhteenveto	
Liite 1.	Kjeldahl-N-analyysituloksia Enocellin näytteistä	
Liite 2.	Ammoniakkianalyysituloksia Enocellin näytteistä	
Liite 3.	Laihavalkolipeävirta viherlipeään ennen selkeytintä	
Liite 4.	Tiheysarvoihin perustuva virtausarvojen laskenta meesacon tasealueella	
Liite 5.	Meesavirtauksien laskenta perustuen meesan kuiva- ainepitoisuuteen Meesan typpivirtauksien laskenta	

1. Johdanto

Tämän projektin osatyön “(ii) Tehdasnäytteiden keräys ja analyysi - ensimmäinen jakso” - raportissa esitettiin tehdasmittauksia, jotka keskittyivät sulaliuottajan ympärille. Samanaikaisesti (3.-5.2.97) kuin myös myöhemmässä vaiheessa (mm. 11.-12.3.97) otettiin näytteitä myös muualta talteenotto-prosessista samalla tehtaalla (Enocell, Uimaharju). Kyseisistä näytteistä tehtiin sekä NH_3 -pitoisuusmäärittäyksiä että Kjeldahl-N-analyysit. NH_3 -analyysit liittyivät tämän projektin puitteissa tehtyyn diplomityöhön, joka esiteltiin Soodakattilayhdistyksen projektikokouksessa 25.8.97. Tässä raportissa on esitetty ja tarkasteltu eri ajankohtina Enocellin talteenotto-prosessista otettujen näytteiden typpianalyysituloksia. Lisäksi analyysitulosten pohjalta on laskettu typelle osataseita ja laadittu typen kulkua kyseisessä talteenotto-prosessissa kuvaava ns. Sankey-diagrammi.

2. Analyysitulokset ja niiden tarkastelu

2.1. Kjeldahl-analyysitulokset

Näytteet analysoitiin pääsääntöisesti heti paikan päällä eli tehtaan laboratoriossa Kjeldahl-menetelmällä. Tulokset on koottu taulukkoon 1 (liite 1).

Viherlipeänäytteitä otettiin heti liuottajan jälkeen ja myöhemmästä prosessivaiheesta selkeyttimen jälkeen. Liuottajan jälkeen viherlipeä menee tasaussäiliöön, jonka jälkeen siihen tulee vähäinen laihavalkoliipeälisäys ennen selkeytintä, jossa erotetaan viherlipeäsakka, ns. dregs (kts. kohta 3.2. Viherlipeä). Viherlipeänäytteiden Kjeldahl-typipitoisuudet ovat olleet hyvin samaa tasoa eri ajankohtina, keskimäärin hieman yli 100 mgN/l.

Kalkkimaitonäyte otettiin kaustisoinnin jälkeen ennen valkoliipeän ja meesan erotusta. Kalkkimaito on siis viherlipeää, johon on lisätty kalkkia ja sen jälkeen läpikäynyt kaustisointireaktiot. Valkoliipeä on kalkin (tässä vaiheessa ns. meesan) erotuksen jälkeen kalkkimaidosta saatu liuos. Sekä kalkkimaidon että valkoliipeän Kjeldahl-N-pitoisuudet ovat hyvin samaa tasoa eri ajankohtina, keskimäärin noin 80 mgN/l.

Kun meesaan valkoliipeäerotuksen jälkeen lisätään “pesuvettä”, ja pesun jälkeen meesa erotetaan, jäljelle jäänyt liuos on laihavalkoliipeää. Laihavalkoliipeän Kjeldahl-N-pitoisuudet vaihtelivat selvästi eri ajankohtina (22-33 mgN/l). Tähän vaihteluun saattaa olla syynä nimenomaan “pesuveden”, joka Enocellissä on sekundäärilauhdetta, määrä- ja N-pitoisuusvaihtelut.

Laihamustaliipeä on lipeä keittämöltä ennen haihduttamoa. Laihamustaliipeän kuiva-aine vaihteli eri ajankohtina, ollen esim. 13,3% (4.2.), 15,0% (18.2.) ja 15,4% (12.3.). Kyseistä kuiva-ainetta vastaavat lipeän tiheydet ovat noin 1,04, 1,06 ja 1,08 kg/l. Näiden perusteella on laskettu analyysituloksesta (mg/l) N-pitoisuus mgN/kg ka (taulukko 1). Tuloksista todetaan eri ajankohtina kuin myös samana ajankohtana melko suuri hajonta. Tämä johtuu mahdollisesti sekä näytteen epähomogeenisuudesta että analyysintavaikeuksista - näyte oli kovin kuohuvaa.

Mustalipeänäyte on lipeä ennen suolanlisäystä eli ns. virgin-lipeä. Aluksi (21.1. ja 4.2.) näyte pipetoitiin analyysiin, jolloin tulos saatiin per ml. Pipetointi todettiin kuitenkin erittäin hankalaksi ja epätarkaksi tavaksi, joten myöhemmät analyysit (10.3.) suoritettiin punnitsemalla lipeä, jolloin tulos saatiin per kg. Lisäksi myöhempien Kjeldahl-menetelmätestien yhteydessä todettiin, ettei aluksi (21.1. ja 4.2.) käytetyn standardi-Kjeldahlmenetelmän hapotus ollut riittävä virgin-lipeälle, ja analyysitulos jäi näin liian alhaiseksi. Kyseisille näytteille (21.1. ja 4.2.) luotettavampi analyysitulos on KCL:ssä mitattu 770 mgN/kgka. Tämän jälkeen Kjeldahl-menetelmän hapotusta testattiin tehtaan laboratoriossa, ja myöhemmin tehdyt menetelmän hapotusta testattiin tehtaan laboratoriossa, ja myöhemmin tehdyt analyysit (10.3.) ovat jo luotettavia. Kyseisen lipeän (10.3.) N-pitoisuudeksi saatiin 841 mgN/kgka (keskiarvotulos), joskin hajonta eri näytteiden välillä oli melko suuri (783 - 888 mgN/kgka). Virgin-lipeiden kuiva-ainepitoisuudet olivat: 70,1%(21.1.), 69,0% (4.2.) ja 70,6% (10.3.).

Sulanäytteitä otettiin kahtena eri ajankohtana. Eri näytteiden pitoisuudet vaihtelivat selvästi johtuen todennäköisesti sulan epähomogeenisuudesta - 370-600mgN/kg (21.1.) ja 310-450 mgN/kg (4.2.).

Soodakattilan savukaasupesurilta tulevan liuoksen N-pitoisuus vaihteli huomattavasti kahtena eri ajankohtana: 90 mgN/l (4.2.) ja 48 mgN/l (11.3.). Sen sijaan hajukaasukattilan savukaasupesurilta tulevan liuoksen pitoisuus oli eri päivinä hyvin samaa tasoa 13 ja 15 mgN/l.

Meesan pesussa käytettävä sekundäärilauhde tulee sekundäärilauhdesäiliöltä, jonne se on kerätty haihduttamon 5. ja 6. yksiköstä ja pintalauhduttimesta. Myös likaislauhteiden strippauskolonnista tuleva puhdistettu likaislauhde kerätään samaan säiliöön. Sekundäärilauhteesta on yksi analyysitulos, 20 mgN/l.

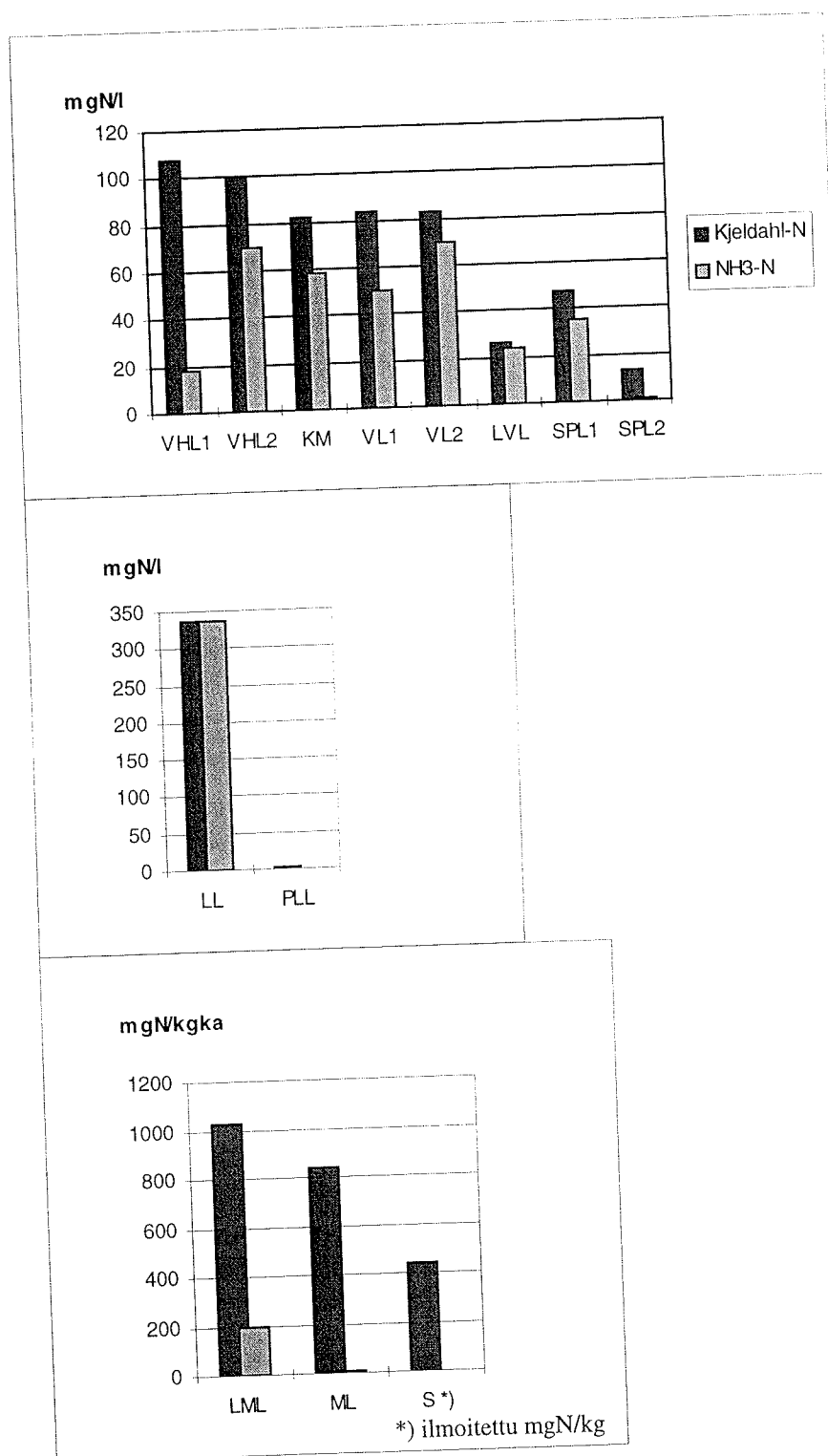
Likaislauhde ja stripattu likaislauhde analysoitiin kerran, 11.3. Likaislauhde kerätään sekä keittämöltä että haihduttamolta, ja se puhdistetaan strippauskolonnissa. Strippaukseen tuleva likaislauhde sisälsi paljon typpeä, 338 mgN/l, joka vapautui käytännöllisesti katsoen kaikki strippauksessa.

2.2. Ammoniakkianalyysitulokset

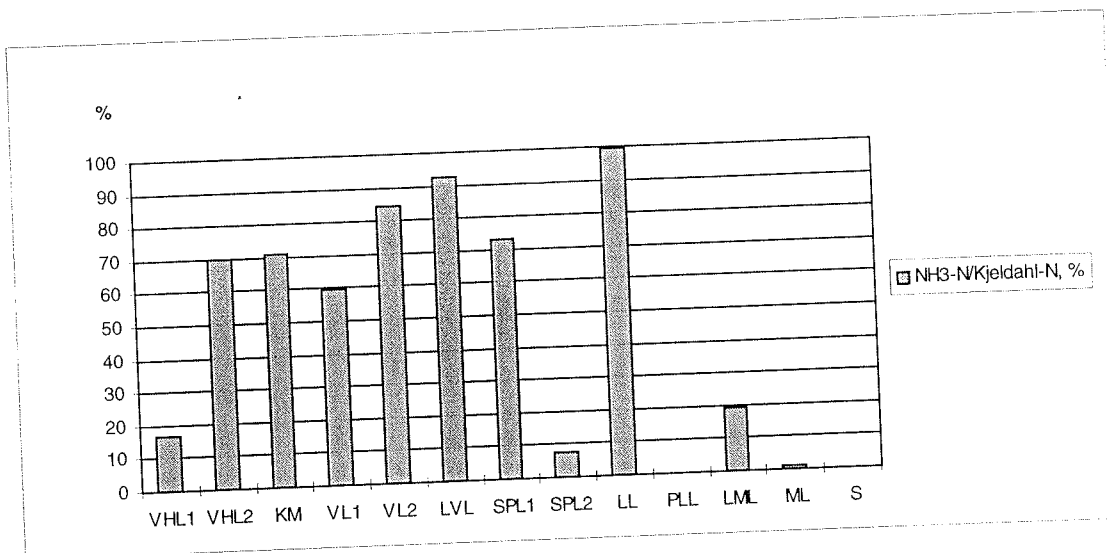
Ammoniakkipitoisuusmääritykset tehtiin pääsääntöisesti NH₃-elektrodilla, osin myös Kjeldahl-laitteistolla tehtäällä. Samanaikaisesti analysoitiin myös kyseisten näytteiden Kjeldahl-N-pitoisuus. Tulokset on esitetty taulukossa 2 (liite 2) ja kuvissa 1 ja 2. Tuloksissa esiintyvät näytelyhenteet ovat seuraavat:

VHL1	Viherlipeä liuottajalta
VHL2	Viherlipeä selkeyttimeltä
KM	Kalkkimaito
VL1	Valkoliipeä valkoliipeäecosuotimelta
VL2	Valkoliipeä valkoliipeäsäiliöltä keittämölle
LVL	Laihavalkoliipeä
SPL1	Pesuriliuos soodakattilan savukaasupesurilta
SPL2	Pesuriliuos hajukaasukattilan savukaasupesurilta
LL	Likaislauhde

PLL	Stripattu likaislauhde
LML	Laihamustalipeä
ML	Virgin-mustalipeä
S	Sula



Kuva 1. Näytteiden NH₃-ja Kjeldahl-N-pitoisuuksia.



Kuva 2. Näytteiden (kuva 1) NH₃-N:n %-osuus Kjeldahl-N:stä.

Todetaan, että viherlipeän NH₃-pitoisuus kasvaa prosessin edetessä: liuottajalta NH₃-pitoisuus on n. 20 % Kjeldahl-N:stä ja selkeyttimeltä kaustistamolle tultaessa se on jo n. 70 %. Laihavalkoliipeän tyyppi on jopa n. 90 %:sti NH₃:a. Soodakattilan savukaasupesurilta tuleva liuos sisältää huomattavasti NH₃:a (n. 70 %), kun taas hajukaasukattilalta tulevan liuoksen vähäinen typpimäärä on jotain muuta kuin NH₃-muotoista tyyppiä. Likaislauhteen tyyppi on täysin NH₃:a. Laihamustaliipeän tyypeistä noin 20 % on NH₃:a, kun taas virgin-lipeässä NH₃:a ei ole juuri lainkaan. Myöskään sulasta ei ole löydetty ammoniakkia.

3. Hönkämittaukset

Sulaliuottajan hönkiä mitattiin 3.- 4.2., ja nämä tulokset on esitetty tätä edeltäneessä raportissa. Seuraavana päivänä, 5.2. pyrittiin mittamaan hönkien NH₃-pitoisuuksia myös muualla kaustistamossa.

Tehtaan arvion mukaan merkittävin hönkijä kaustistamolla on sammutinlajitin. Muita hönkijä ovat viherlipeäsäiliö ja -selkeytin, kaustisointisäiliöt, sakkasuodin, valkoliipeä- ja meesaecofiltterit, valkoliipeä- ja laihavalkoliipeäsäiliöt. Nämä kaikki em. kaustistamon höngät johdetaan laimeina hajukaasuina meesauunille, ja osa paikoista hönkii jonkin verran jatkuvasti tai ajoittain myös ulos.

Hönkämittaukset onnistuttiin jotenkin suorittamaan kahdesta kohteesta:

- "yhteishönkä" viherlipeäsäiliöltä ja -selkeyttimeltä
- hönkä sammutinlajittimelta

Hönkä viherlipeäsäiliöltä ja -selkeyttimeltä

Hönkämittaus oli mahdollista suorittaa kahdesta eri kohdasta: ulkona säiliöiden päällä uloshönkivän putken päästä tai sisällä keräilyyn menevästä linjasta. Jos mittaus suoritetaan ulkona, suljetaan keräilyyn menevä linja ja näin saadaan varmasti mitattua kaikki, mutta käytännössä ainakin virtausmittaus on hankala toteuttaa. Keräilylinjasta

mitattaessa osa höngistä saattaa karata ulos (liian pieni imu hönkämäärään nähden) tai höngissä on mukana ilmaa (liian suuri imu hönkämäärään nähden). Virtausmittaus on luonnollisesti helpompi suorittaa keräilylinjasta kuin uloshönkivän putken päästä. Tässä päädyttiin suorittamaan mittaus sisällä keräilylinjasta.

Kohteessa suoritettiin kolme kuplitusta, kukin 15 min. Ensimmäiseen pulloon, joka oli tyhjä, kerääntyi kaikissa kuplituksissa lauhdetta 10-12ml (pH 8-9). Kyseisen lauhteen kuin myös neljän kuplituspullon NH_3 -pitoisuudet mitattiin. Näiden perusteella NH_3 -pitoisuudet vaihtelivat välillä noin 3500-4800 $\text{mgNH}_3/\text{m}^3\text{n}$ (kuiva kaasu). Tilavuusvirtausarvoksi saatiin 0,2 $\text{m}^3\text{n/s}$ (kuiva kaasu). Tilavuusvirtausmittaus suoritettiin heti kuplitusmittausten jälkeen, ja tekijä antaa tulokselle jopa $\pm 30\%$:n suhteellisen virherajan. Näiden tulosten perusteella kohteen $\text{NH}_3\text{-N}$ -virtaukseksi saadaan noin 0,6-0,8 gN/s.

Hönkä sammutinlajittimelta

Mittaus suoritettiin ulos katolle menevästä linjasta siten, että keräilyyn menevä linja suljettiin. Mittauspaikka oli erittäin hankala. Kohteesta suoritettiin ainoastaan yksi kuplitus, 10 min. Ensimmäiseen keräilypulloon, joka oli tyhjä, tuli lauhdetta noin 4 ml, pH 11. Kuplituspulloista tulokseksi saatiin 720 $\text{mgNH}_3/\text{m}^3\text{n}$ (kuiva kaasu), ja tilavuusvirtaukseksi 0,7 $\text{m}^3\text{n/s}$ (kuiva kaasu). Tilavuusvirtausmittaus suoritettiin juuri ennen kuplitusta. Tämän perusteella kohteen $\text{NH}_3\text{-N}$ -virtaukseksi saadaan noin 0,4 gN/s.

Kokonaisuutena voidaan todeta, että hönkämittaukset olivat hyvin epätarkkoja. Virtauksissa todettiin suurta vaihtelua, kuin myös NH_3 -pitoisuuksissa. Mittaukset kuitenkin selvästi osoittivat, että höngissä esiintyy korkeitakin NH_3 -pitoisuuksia.

4. Taselaskelmat

Seuraavat taselaskelmat perustuvat virtausarvoihin, joita voidaan pitää tyypillisinä Enocellin arvoina suhteellisen kovalle tasaiselle ajolle. Tällainen ajotilanne oli ainakin näytteenottoajankohtina 21.1., 5.2. ja 11.- 12.3., joten taselaskennassa on huomioitu analyysitulokset kyseisiltä päiviltä (liite 1).

Seuraavassa on esitetty ensin osataseita, ja lopuksi on esitetty niiden pohjalta laadittu ns. Sankey-diagrammi typelle.

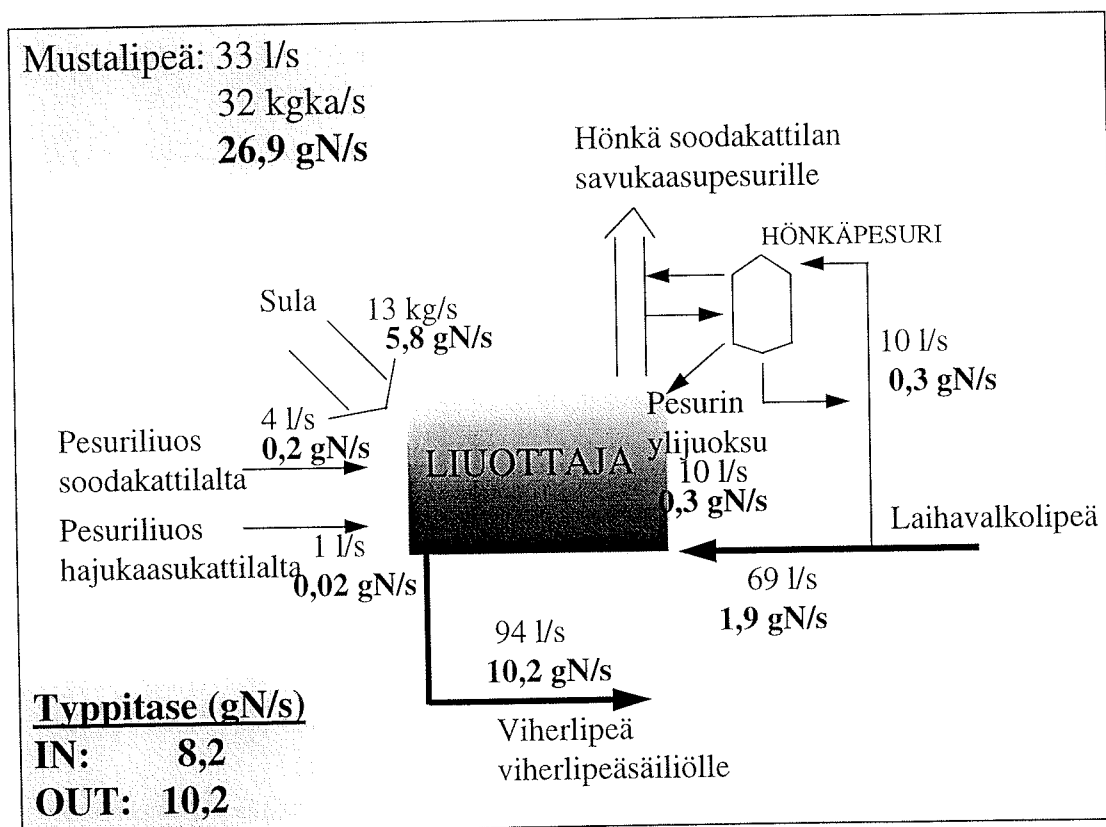
4.1. Sulaliuottaja

Enocellin sulaliuottajalle on esitetty taselaskelmat jo tätä edeltäneessä raportissa. Kyseinen tase perustui mittauksiin 4.2.97, jolloin liuottajalla tehtiin myös NH_3 -mittauksia hönkäputkesta. Tällöin kuorma kattilalle ja edelleen liuottajalle oli noin 20 % alhaisempi kuin tyypillinen kovan ajon kuorma. Seuraavassa esitetty liuottajan taselaskelma edustaa tyypillistä suhteellisen kovaa ajoa, ja laskennassa on käytetty vastaavien ajopäivien analyysituloksia. Hönkämittauksia vastaavasta tilanteesta ei oltu tehty.

Kuvassa 3 on esitetty tasealue, joka käsittää sulaliuottajan. Sulamäärä on laskettu perustuen virgin-lipeävirtaukseen (33 l/s; ka 69 %), olettaen, että kaikki virgin-lipeän Na (19,0 p-%) ja S (5,36 p-%) on sulassa, ja rikin reduktio on 96 %. Viherlipeävirtaus liuottajalta perustuu tunnettuun arvioon, että kyseistä mustalipeävirtausta vastaava viherlipeävirtaus kaustistamolle on 98 l/s. Tämän perusteella on laskettu viherlipeävirtaus liuottajalta (liite 3) 94 l/s, joka vastaa hyvin myös prosessimittauksia. Liuottajaan tulevat pesuriliuos- ja laihavalkolipeävirrat perustuvat prosessimittauksiin.

Taseesta todetaan, että sisääntuleva typpimäärä on noin 20 % poistuvaa typpimäärää pienempi, vaikkei poistuvassa määrässä ole edes huomioitu hönkien mukana poistuvaa typpeä. Hönkämittauksissa 4.2. todettiin korkeita NH_3 -pitoisuuksia hönkäkaasuissa, ja tuolloin typpivirtaus hönkien mukana laskettiin olevan noin 1-2 gN/s. Tämä huomioiden sisääntuleva typpimäärä olisi jopa noin 30 %:a ulostulevaa pienempi. Epätarkkuutta taseeseen tuovat ainakin sulanmäärän arviointi (laskenta) kuin myös sulan epähomogeenisuudesta johtuvat analysointivaikkeudet.

Taseesta voidaan myös todeta, että viherlipeän typpivirta on noin 38 % mustalipeän N-virrasta.

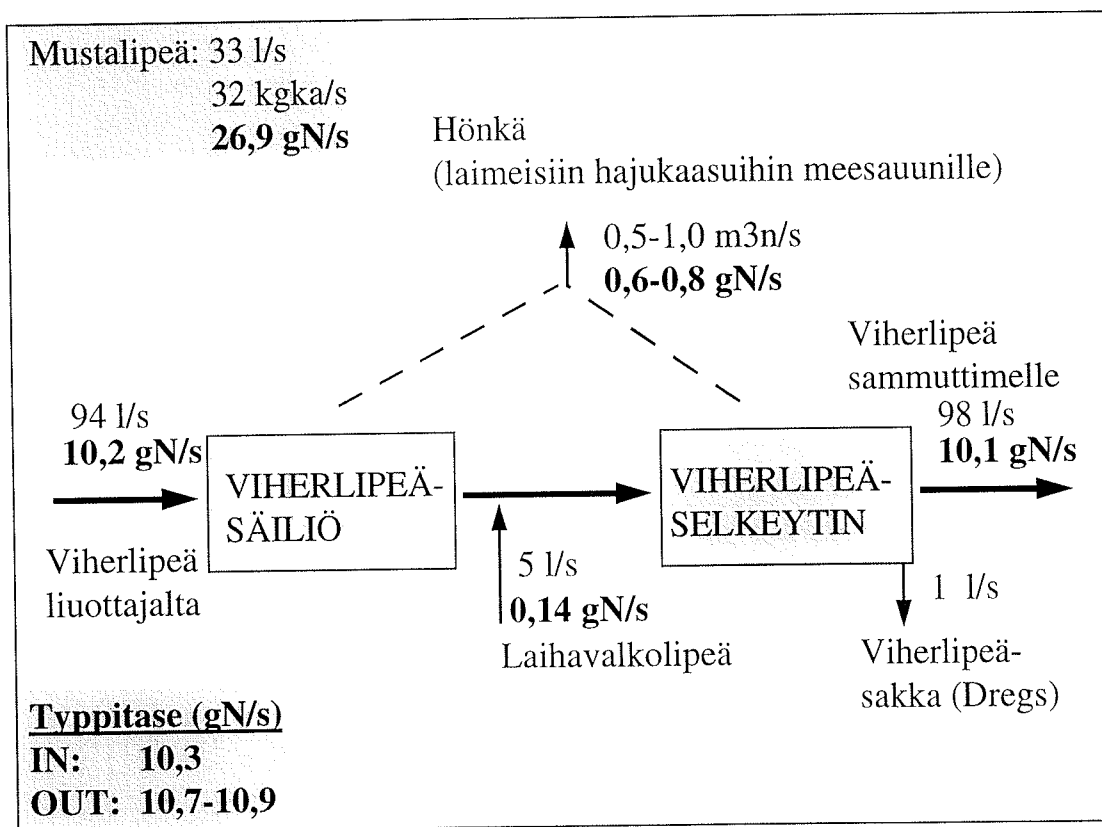


Kuva 3. Sulaliuottajan typpitase.

4.2. Viherlipeä

Kuvassa 4 esitetty tasealue käsittää viherlipeäsäiliön ja -selkeyttimen ennen kaustistamoa. Normaalitilanteessa, kun mustalipeäsyöttö polttoon on noin 32-34 l/s, viherlipeäsyöttö kaustistamolle eli sammuttimelle on noin 95-100 l/s. Tässä on valittu tunnettu viherlipeäsyöttö kaustistamolle, 98 l/s. Viherlipeäsäiliön jälkeen viherlipeään lisätään laihavalkolipeää ennen selkeytintä. Tästä ei ole määramittausta, joten tässä laihavalkolipeävirtaus on laskettu perustuen lipeiden kokonaisalkaliansiinäytöksiin, mikä on esitetty liitteessä 3.

Tase täsmää kohtuullisesti. Hönkämittaukset olivat tässä hyvin epätarkkoja, ja jos katsotaan liuostaseen perusteella, niin hönkien mukana poistuva NH_3 -määrä olisi tässä prosessivaiheessa hyvin vähäinen.

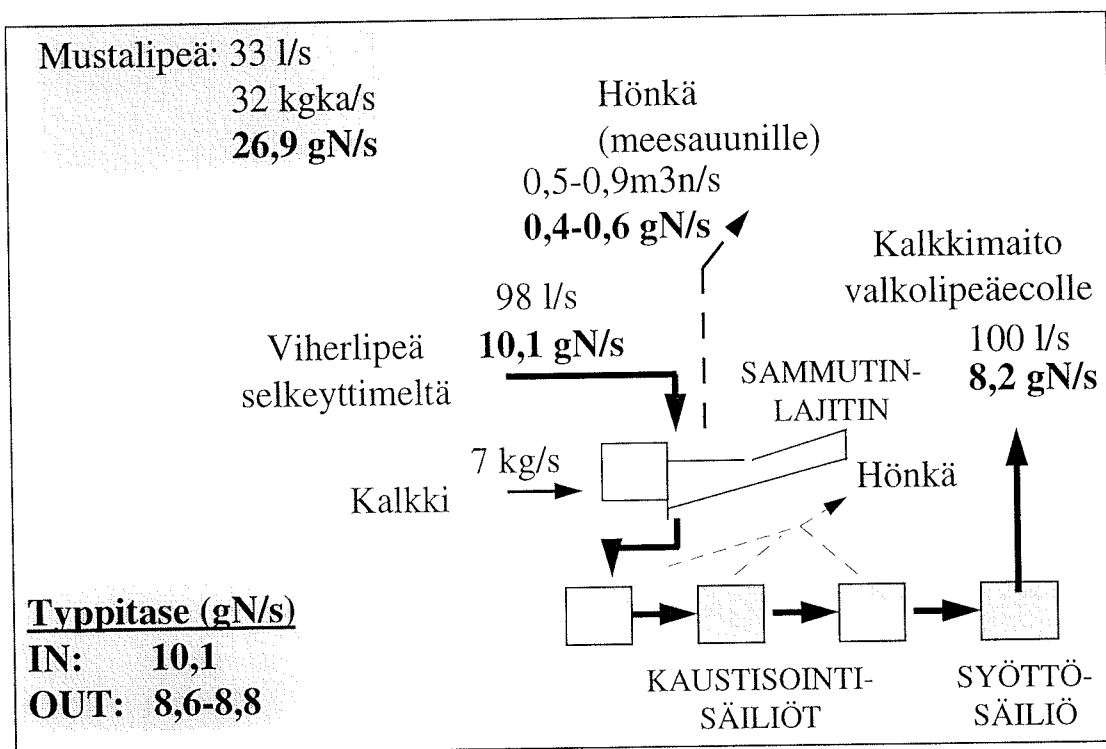


Kuva 4. Viherlipeäalueen typpitase.

4.3. Kaustisointi

Kuvassa 5 esitetty tasealue käsittää itse kaustisoinnin ennen valkolipeäecofiltteriä. Viherlipeävirtaus sammutinlajittimelle on tunnettu, 98 l/s. Kalkkisyöttö sammuttimelle on arviolta noin 7 kg/s eli noin 2 l/s, kun kalkin tiheys on noin 3,3 kg/l. Kalkkimaitovirtaus kaustisoinnista valkolipeäecosuotimelle on näiden yhteenlaskettu virtaus, 100 l/s.

Hönkämittaukset olivat tässäkin hyvin epätarkkoja, ja jos katsotaan liuostaseen perusteella, niin hönkien mukana poistuva NH_3 -määrä olisi tässä prosessivaiheessa aika merkittävä, jopa 2 gN/s. Tässä suoritettiin yksi hönkämittaus sammuttimella, ja on huomattava, että myös kaustisointisäiliöt hönkivät merkittävästi.



Kuva 5. Kaustisointialueen tyypitase.

4.4. Valkolipeä- ja meesaecofiltteri

Kuvassa 6 esitetty tasealue käsittää valkolipeä- ja meesaecosuotimen. Kalkkimaito suodatetaan valkolipeäecolla, jossa saadaan näin erotettua keittämölle menevä valkolipeä ja pesuun menevä meesa. Meesan pesuun käytetään runsaasti sekundäärilauhdetta, joka tulee sekundäärilauhdesäiliön likaiselta puolelta, jonne lauhde on kerätty haihduttamon 5. ja 6.-yksiköistä, pintalauhduttimelta ja strippauksesta. Pesty meesa suodatetaan meesaecofiltterillä, jossa saadaan erotettua laihavalkolipeä ja meesa.

Tasealueesta ei ollut saatavilla virtausmittaustietoja. Tiedetään, että laihavalkolipeää käytetään sulaliuottajalla, hönkäpesurilla ja viherlipeän laimennuksessa ennen selkeytintä. Tyypillisessä kovaa ajoa vastaavassa tilanteessa virtaus liuottajalle on noin 69 l/s, hönkäpesurille 10 l/s ja viherlipeän laimennukseen 5 l/s, yhteensä 84 l/s. Tämän virtaustiedon ja mitattujen tiheysarvojen perusteella on laskettu kuvassa 6 esitetyt muut virtaukset (liite 4). Toisaalta keittämölle tulevan valkolipeän päiväkeskiarvoksi laskettiin tehtaalla 75,4-75,6 l/s, joka vastaa hyvin em. tiheysarvoista laskettua valkolipeävirtausta (74 l/s).

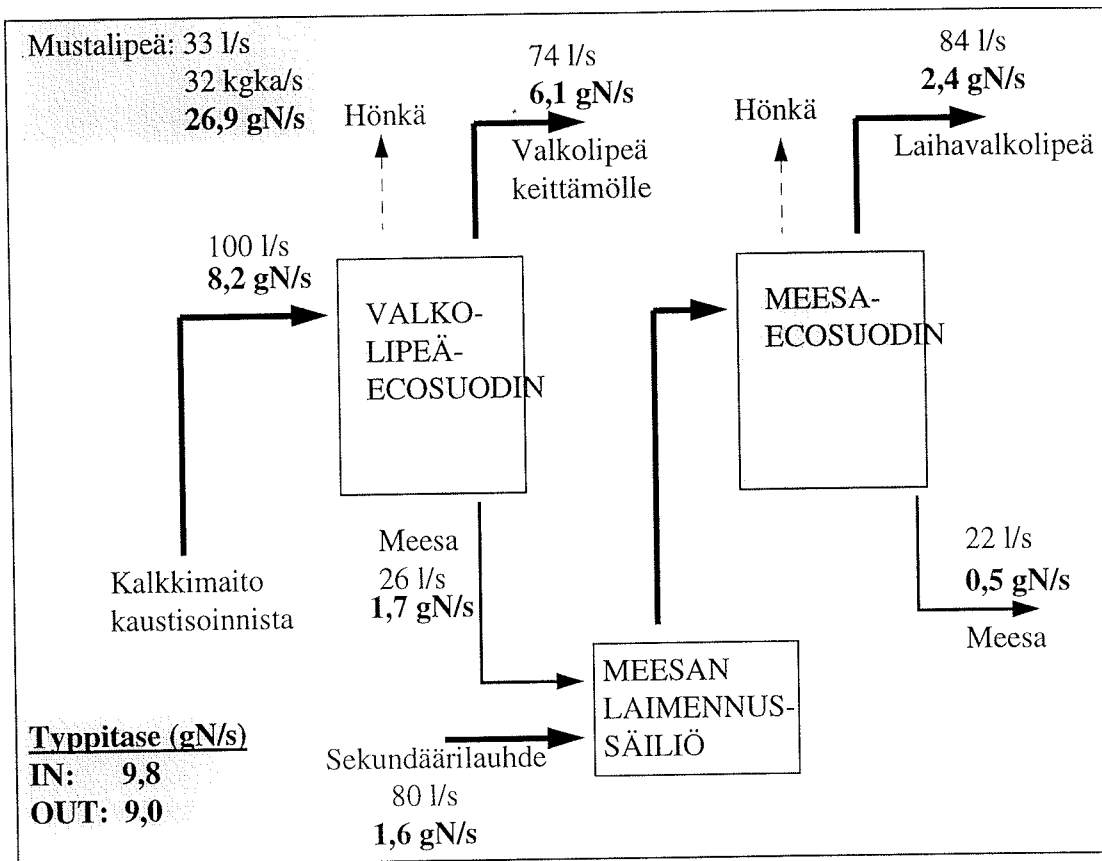
Toisaalta meesavirtauksia voidaan laskea myös esim. perustuen meesan kuiva-ainepitoisuuksiin. Tehtaalla ei ollut kuitenkaan saatavilla mitattuja ka-pitoisuuksia, mutta laitevalmistajan tietojen mukaan yleiset kuiva-ainepitoisuudet meesalle voisivat olla 38% valkolipeäecon jälkeen ja 42% meesaecon jälkeen. Näiden perusteella lasketut meesavirtausarvot on esitetty liitteessä 5. Todetaan, että kahdella eri tavalla lasketut meesavirtaukset (liitteet 4 ja 5) ovat hyvin vastaavia (liite 5).

Meesaecolta meesan mukana poistuvan typen määrä voidaan laskea olettaen, että tyyppi on täysin liukoisena. Tämä on laskettu liitteessä 5. Vastaavasti on myös laskettu valkolipeäecolta meesan mukana poistuva typpimäärä (liite 5).

Sekundäärilauhdenäytettä ei otettu samanaikaisesti muiden näytteiden kanssa, vaan näyte on otettu 23.4. Tällöin lauhteen N-pitoisuus oli noin 20 gN/l, jonka perusteella on laskettu kuvassa 6 esitetty lauhteen N-virtaus.

Hönkämittauksia ei kyseiseltä alueelta tehty.

Todetaan, että merkittävä määrä typpeä jatkaa valkolipeän mukana keittämölle. Tämä typpimäärä on noin 23 % mustalipeän tyypestä. Laihavalkolipeän tyyppi on peräisin sekä meesasta että haihduttamoalueelta tulevasta sekundäärilauhteesta, jakautuen tässä hyvinkin tasan näiden kesken.



Kuva 6. Valkolipeä- ja meesaecosuodatinalueen typpitase.

4.5. Kjeldahl-N-pitoisuuksien vertailu kok.alkalipitoisuuksiin kaustistamalla

Tiettyjen lipeiden kokonaisalkalialaalyysi- ja Kjeldahl-N-tuloksia (4.-5.2.97) on vertailtu taulukossa 3. Kokonaisalkalipitoisuudet määritetään tehtaalla rutiinisti kerran vuorossa.

Vertailussa todetaan, että valkolipeän kokonaisalkalipitoisuus on n. 96 % viherlipeän kokonaisalkalipitoisuudesta, johtuen lähinnä laihavalkolipeälisäyksen (pieni lisäys ennen viherlipeäselkeytintä) ja kalkkilisäyksen aiheuttamista laimennusvaikutuksista. Toisaalta laihavalkolipeälisäyksen ja kalkin mukana tulevat Na_2O -lisäykset ovat kumpikin esim. kalkkimaidossa noin 1 g Na_2O /l. Valkolipeän N-pitoisuus on kuitenkin vain n. 80 % viherlipeän N-pitoisuudesta. Tähän vaikuttavat luonnollisesti myös laihavalkolipeän ja kalkin lisäykset, mutta loppu on selitettävissä typen karkaamisella hönkien mukana.

Laihavalkolipeän kokonaisalkalipitoisuus on alle 20 % viherlipeän kokonaisalkalipitoisuudesta, ja typen pitoisuus vastaavasti jopa yli 20 %. Tämän perusteella tyyppi olisikin seurannut hyvin kokonaisalkalia, eikä mitään em. tyyppi”häviötä” hönkien mukana olisikaan tapahtunut. Tämän havainnon perusteella oli tarve selvittää mistä laihavalkolipeään tulee ”lisätyppiä”. Ainoa prosessivirta valkolipeän erotuksen jälkeen ennen laihavalkolipeän erotusta on meesan pesussa käytettävä sekundäärilauhde. Lauhteen N-pitoisuudeksi saatiin 20 mgN/l (liite 1), joten osa laihavalkolipeän tyypestä on peräisin kyseisestä lauhteesta, ja osa tulee meesan mukana valkolipeän erotuksesta.

Taulukossa 3 on myös esitetty lipeäliuosten N/Na₂-moolisuhde, josta myös todetaan edellä esitetyt huomiot:

- valkolipeän N/Na₂-suhde on n. 85% viherlipeän N/Na₂-suhteesta
- N/Na₂-suhde laihavalkolipeässä on selvästi korkeampi kuin viher- ja valkolipeässä.

Taulukko 3. Lipeäliuosten kokonaisalkali- ja typpipitoisuuksien vertailu.

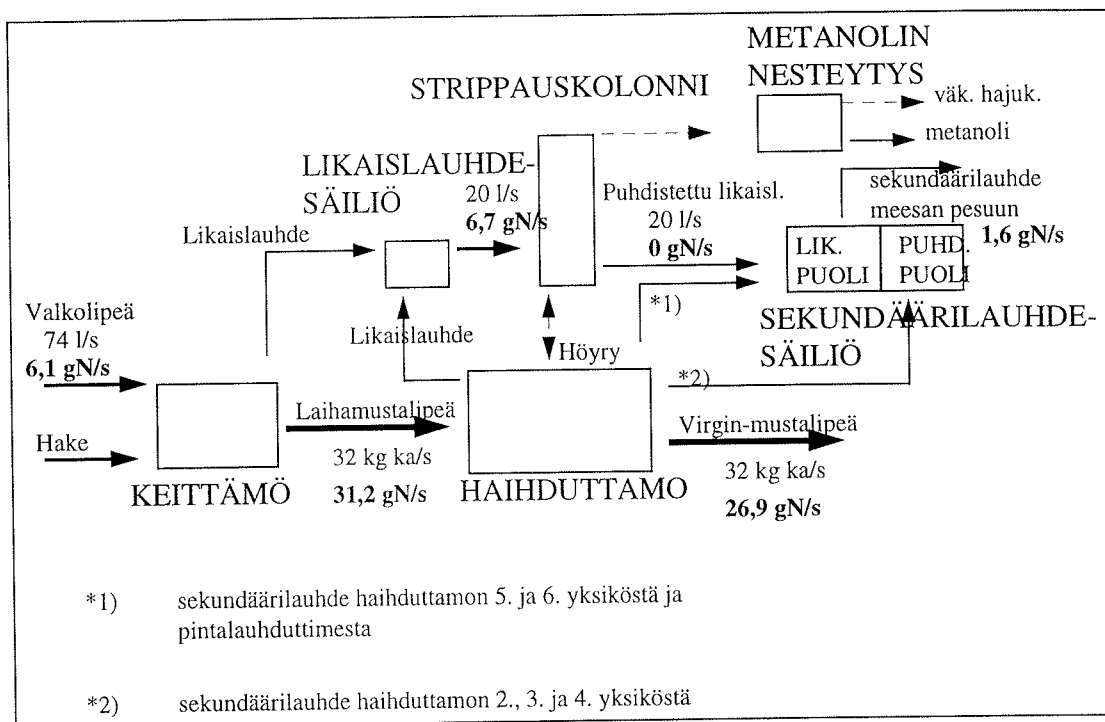
	<u>viherlipeä</u>	<u>kalkkimaito</u>	<u>valkolipeä</u>	<u>laihavalkolipeä</u>
<u>kok.alkali</u> <u>gNa₂O/l</u>	127	122	122	20
<u>% viherlipeän</u> <u>kok.alkali-</u> <u>pitoisuudesta</u>	100	96	96	16
<u>kjeldahl-N</u> <u>mgN/l</u>	99	81	80	23
<u>% viherlipeän</u> <u>N-pitoisuudesta</u>	100	82	81	23
<u>N/Na₂-</u> <u>moolisuhde</u>	3.4	2.9	2.9	5.1 (x10 ⁻³)

4.6. Haihduttamo

Haihduttamoalueelta otettiin joitakin yksittäisnäytteitä analyysiin. Kuvassa 7 on haihduttamovirtausten kannalta yksinkertaistettu kaavio, jossa on pääasiassa esitetty tässä yhteydessä analysoidut näytevirtaukset.

Virgin-mustalipeävirtaus on tunnettu (33 l/s; 32 kgka/s), ja on oletettu, että laihamustalipeässä on vastaava kuiva-ainevirta. Likaislauhteiden kokonaisvirtaus stripperille vaihtelee välillä 15-26 l/s, ollen keskimäärin 20 l/s. Tässä oli analysoitu yksi likaislauhtenäyte, joka oli kerätty sekä keittämöltä että haihduttamolta. Puhdistetun likaislauhteen N-pitoisuus oli mitätön, eli stripperillä vapautui käytännöllisesti kaikki likaislauhteen typpi.

Taseesta todetaan, että likaislauhteen sisältämä typpimäärä vastaa hyvin valkolipeän mukana keittoon tulevaa typpimäärää. Ammoniakkianalyysituloksista todettiin, että laihamustalipeä sisälsi NH₃-N:ä, mutta virgin-lipeä ei. Laihamustalipeän NH₃-N-virtaus on 6,3 gN/s, mikä vastaa hyvin em. valkolipeän ja likaislauhteen typpimäärää. Tämän perusteella likaislauhteen typpi olisi pääasiassa peräisin haihduttamolta eikä keittämöltä. Likaislauhteen typpi vapautuu stripperillä NH₃:na, ja johdetaan Enocellissä polttoon hajukaasukattilalle.

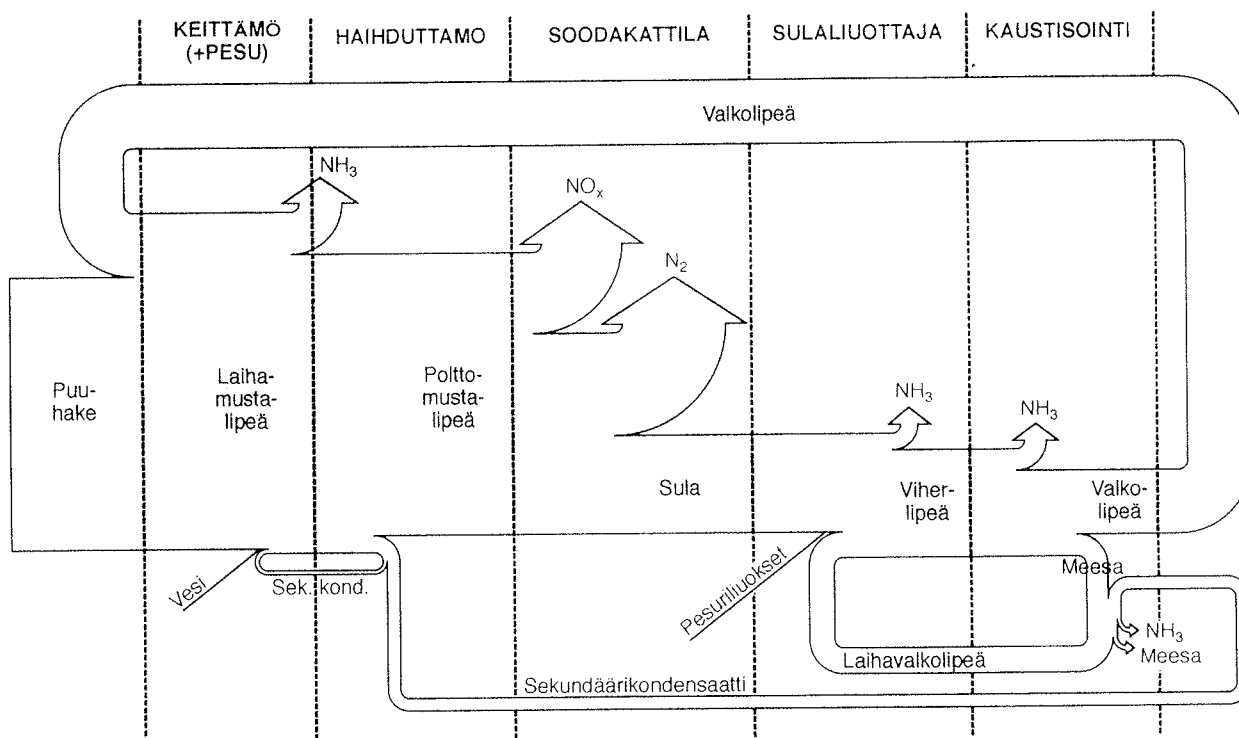


Kuva 7. Haihduttamoalueen typpivirtoja.

4.7. Typen “Sankey-diagrammi”

Kuvassa 8 esitetty typen jakautuminen kierrossa on laadittu edellä esitettyjen taselaskentojen perusteella ja seuraavin oletuksien:

- soodakattilan NO_x -päästö on oletettu olevan 100 ppm(v) NO_2 savukaasuissa
- viherlipeän “tarvitsema” typpimäärä on oletettu tulevan sulasta, eli kuva perustuu viherlipeän N-analyysi- ja virtaustietoihin, ei sulan tuloksiin
- sulaliuottajan N-päästö höngissä on arvioitu olevan 7 % mustalipeän tyypestä (perustuu mittauksiin 4.2.97)
- koko kaustistamoalueen (sulaliuottajalta meesan erotukseen valkolipeä-ecofilterille) NH_3 -päästö höngissä perustuu oletukseen, että kunkin osataseen erotus $N_{\text{in}} - N_{\text{out}}$ (ilman hönkämittauksia) vastaa NH_3 -päästöä höngissä



Kuva 8. Typen tase Enocellin kemikaalikierrrossa.

5. Yhteenveto

Taselaskelmat osoittivat, että merkittävin osa sulaliuottajalta lähtevästä tyypestä jatkaa valkolipeän mukana keittoon. Valkolipeän tyyppi on pääosin NH_3 -tyyppiä, joka Enocellissä todennäköisesti vapautuu haihdutuksen alkuvaiheissa, kerätään likaislauhteeseen, josta se taas vapautuu strippauksessa. Tämä NH_3 -typpimäärä vastaa noin neljäsosaa polttoon tulevan mustalipeän tyypestä eli vastaa lähes tyypillistä soodakattilan savukaasun NO_x -typpimäärää. Pieni osa NH_3 -tyyppiä joutuu haihduttamalla myös sekundäärilauhteeseen, jossa se kulkeutuu edelleen meesan pesuun.

Valkolipeän erotuksesta tulevan meesan sisältämä tyyppi siirtyy meesanpesuun ja suurelta osin lopulta laihavalkolipeään. Laihavalkolipeän mukana tämä tyyppi tulee puolestaan takaisin viherlipeään sulaliuottajassa.

Kaustistamoalueen höngät kerätään laimeisiin hajukaasuihin, jotka Enocellissä poltetaan meesauunilla. Tämän mukaan niissä oleva NH_3 -typen määrä olisi noin 10 % polttoon tulevan mustalipeän tyypestä. Sen lisäksi NH_3 :a vapautuu sulaliuottajan höngissä, jotka Enocellissä johdetaan soodakattilan savukaasupesurille. Tässä määrä olisi arviolta noin 7 % polttoon tulevan mustalipeän tyypestä.

Kjeldahl-N-analyysituloksia Enocellin näytteistä							
Näyte	Näytepvm	Kjeldahl-N-pit. mgN/l	hajonta + / -	Taselaskennassa käytetty arvo			
					mgN/l	mgN/kg ka	
Viherlipeä liuottajalta:					108		
VHLA1	21.1.	112	1				
VHLA2		105	6				
VHL1A1	4.2.	104	4				
VHL1A2		94	1				
VHL1A	11.3.	107	2				
VHL(12.3)	12.3.	108	0				
Viherlipeä selkeyttimen jälkeen:					103		
VHL2/1	4.2.	101	1				
VHL2/2	4.2.	99	2				
VHL2A	11.3.	103	5				
Kalkkimaito:					82		
VL1/1	5.2.	81	1				
VL1/2	5.2.	82	1				
VL1A	12.3.	82					
Valkolipeä (ecofiltteriltä säiliölle):					82		
VL1	5.2.	81	1				
VL2	5.2.	79	2				
VL2A	12.3.	84	1				
Valkolipeä (säiliöltä keittämölle):					83		
VL3	12.3.	83	2				
Laihavalkolipeä:					28		
LVL1	21.1.	26	1				
LVL2		27	1				
LVL1	4.2.	22	1				
LVL2		24	1				
LVL	12.3.	33	0				
Laihamustalipeä:		mgN/l (mgN/kgka)			135	976	
LML1	4.2.	138 (1001)	6				
LML2		131 (950)	6				
LML	18.2.	155 (975)					
LML	12.3.	157 (941)					
		185 (1113)					
Mustalipeä, virgin:						841	
ML1	21.1.	591 (602)	9				
ML2		606 (617)	31				
ML1	4.2.	501 (519)	4				
ML2		520 (538)	14				
		mgN/kg ka					
ML1	10.3.	783					
ML2		868					
ML3		860					
ML4		888					
ML5		807					
ML6		832					
ML7		852					

LIITE 1 (2/2)

Näyte	Näytepvm	Kjeldahl-N-pit. mgN/l	hajonta + / -	Taselaskennassa käytetty arvo		
				mgN/l	mgN/kg ka	
Pesuriliuos soodakattilalta liuottajalle:				48		
SPL1	4.2.	90	2			
SPL1	11.3.	48	1			
Pesuriliuos hajukaasukattilalta liuottajalle:				13		
SPL2	4.2.	15	0			
SPL2	11.3.	13	1			
Sekundäärilauhde meesan pesuun:				20		
23.4.	100/200ml	20	1			
Likaislauhde stripperille:				338		
LL	11.3.	338	2			
Puhdistettu likaislauhde stripperiltä:				3		
PLL	11.3.	3	0			
Sula:		mg/kg			mg N/kg	
S1	21.1.	602			448	
S2		384				
S3		372				
S4		410				
S5		470				
S1	4.2.	377				
S2		391				
S3		332				
S4		350				
S5		306				
S11		446				
S12		390				

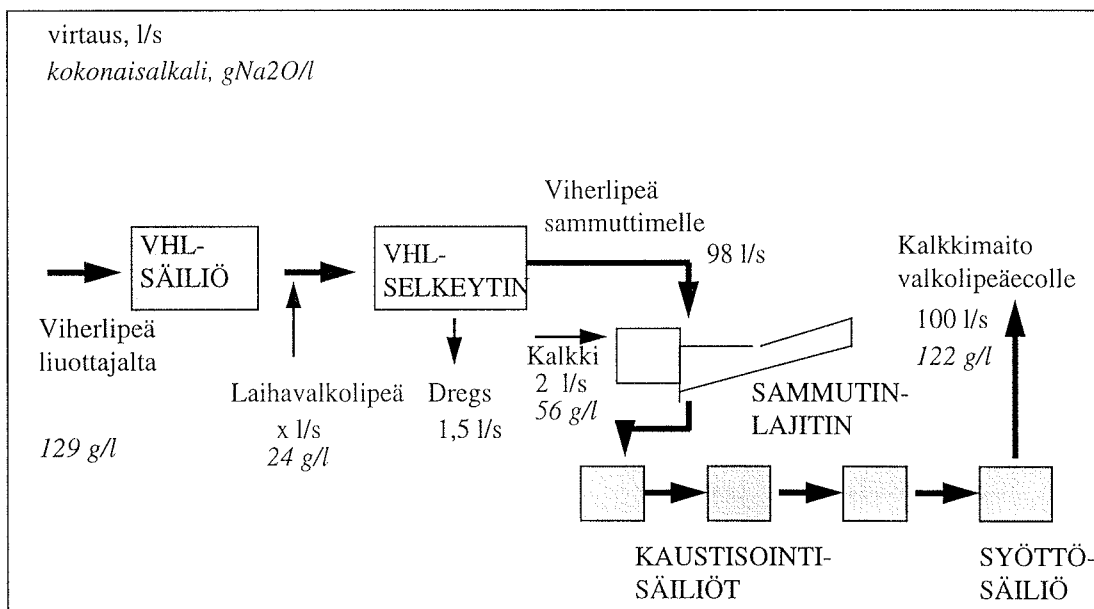
Ammoniakkianalyysituloksia Enocellin näytteistä			
Näyte	Näytepvm	NH ₃ -N-pit. mgN/l	Kjeldahl-N-pit. mgN/l
Viherlipesä liuottajalta:			
VHL1	12.3.	18	108
Viherlipesä selkeyttimen jälkeen:			
VHL2	4.2.	70	100
Kalkkimaito:			
KM	12.3.	58	82
Valkolipesä (ecofiltteriltä säiliölle):			
VL1	12.3.	50	84
Valkolipesä (säiliöltä keittämölle):			
VL2	12.3.	70	83
Laihavalkolipesä:			
LVL	21.1.	24	26
Likaislauhde:			
LL	11.3.	337	338
Puhdistettu likaislauhde:			
PLL	11.3.	-	3
Pesuriliuos soodakattilalta liuottajalle:			
SPL1	11.3.	35	48
Pesuriliuos hajukaasukattilalta liuottajalle:			
SPL2	11.3.	1	13
		mgNH ₃ -N/kg ka	mgN/kg ka
Laihamustalipesä:			
LML	12.3.	198	1027
Mustalipesä, virgin:			
ML	10.3.	11	841
		mgNH ₃ -N/kg	mgN/kg
Sula:			
S	21.1.	0	440

LAIHAVALKOLIPEÄVIRTA VIHERLIPEÄÄN ENNEN SELKEYTINTÄ

Lipeiden kokonaisalkalipitoisuuksia, gNa₂O/l:

Näyte	Kokonaisalkali gNa ₂ O/l
Viherlipeä liuottajalta	129
Kalkkimaito	122
Laihavalkolipeä	24

Viherlipeävirtaus sammuttimelle on tunnettu, 98 l/s. Lisäksi tunnetaan kalkkisyöttö sammuttimelle, n. 7kg/s eli noin 2 l/s, kun kalkin tiheys on noin 3,3 kg/l. Prosessiarvoja laihavalkolipeävirtauksen, x, laskemiseksi on esitetty seuraavassa kuvassa:



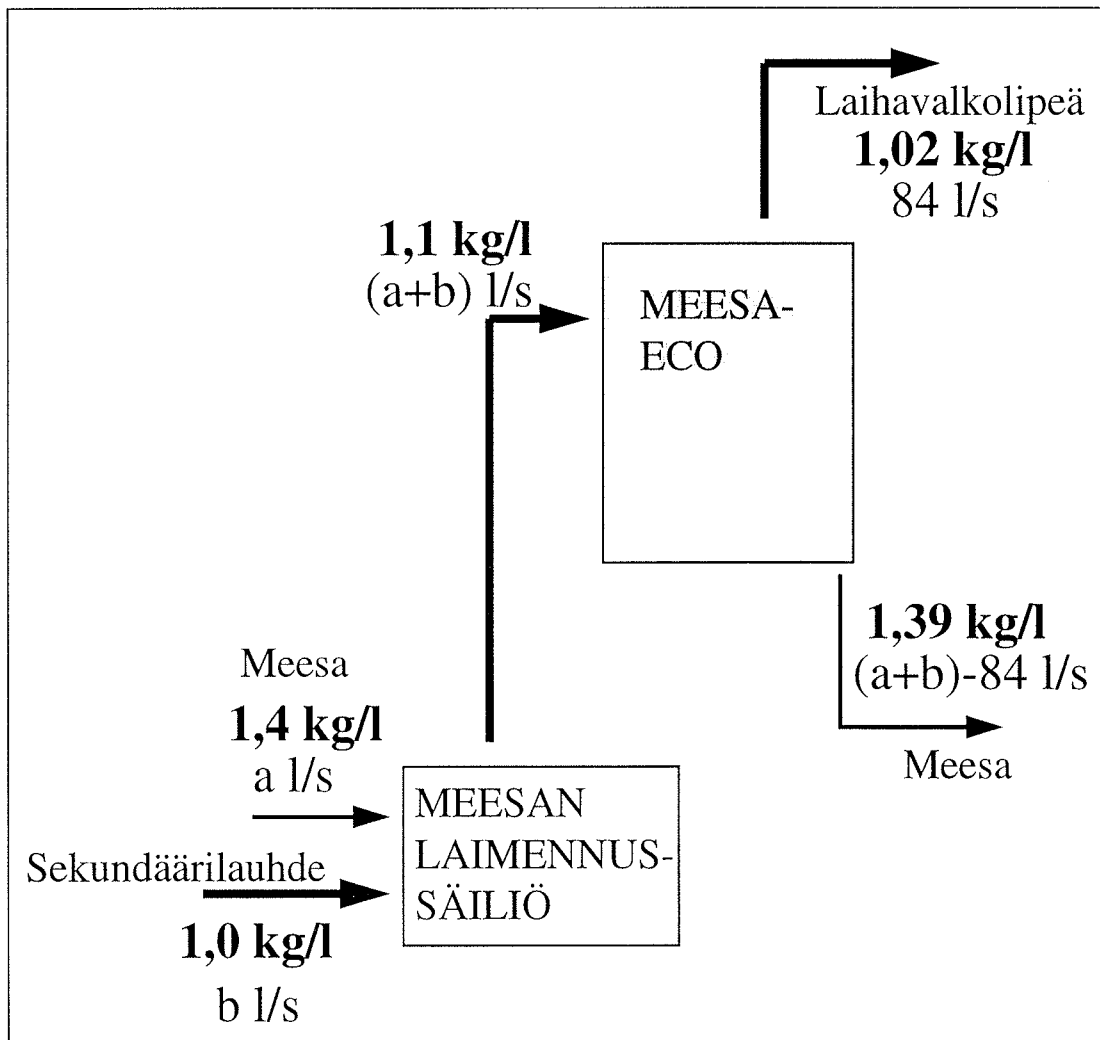
Kuvan perusteella saadaan seuraava ratkaistava yhtälö laihavalkolipeävirtauksen, x, laskemiseksi:

$$(99,5-x) \text{ l/s} * 129 \text{ g/l} + x \text{ l/s} * 24 \text{ g/l} = 100 \text{ l/s} * 122 \text{ g/l} + 2 * 56 \text{ g/l}$$

$$\Rightarrow x \approx 5 \text{ l/s}$$

TIHEY SARVOIHIN PERUSTUVA VIRTAAUSARVOJEN LASKENTA
MEESAECON TASEALUEELLA

Kuvassa on esitetty mitatut tiheysarvot ja tunnettu laihavalkoliipeävirtaus, joiden perusteella on laskettu meesavirtaus valkoliipeäecolta, a l/s, ja sekundäärilauhdevirtaus, b l/s, sekä meesavirtaus meesaecolta.



Kuvan perusteella saadaan:

$$1,4 \cdot a + b = 1,1 \cdot (a+b)$$

$$\Leftrightarrow 0,3 \cdot a = 0,1 \cdot b$$

$$\Leftrightarrow a = 0,33 \cdot b$$

$$(0,33 \cdot b + b) \cdot 1,1 = 1,02 \cdot 84 + [(0,33b + b) - 84] \cdot 1,39$$

$$\Leftrightarrow 1,463 \cdot b = 85,68 + (1,33 \cdot b - 84) \cdot 1,39$$

$$\Leftrightarrow 0,386 \cdot b = 31,08$$

$$\Leftrightarrow b \approx 80,5 \text{ l/s} \approx 80 \text{ l/s}$$

$$\Rightarrow a = 26 \text{ l/s}$$

MEESAVIRTAUKSIEN LASKENTA PERUSTUEN MEESAN KUIVA-AINEPITOISUUTEEN

Olkoon kalkkilisäys 7 kg/s ja olkoon se CaO:a.

Kyseinen kalkki on valkolipeäcon jälkeisen meesan kuiva-ainetta CaCO_3 -muodossa, eli virtaus on silloin 12,5 kg/s.

Olkoon meesan kuiva-aine valkolipeäcon jälkeen 38 % (laitevalmistajan tieto), jolloin saadaan:

$12,5/0,38 = 32,9$ kg meesaa/s, jonka tiheys 1,4 kg/l, saadaan

meesavirtaukseksi valkolipeäcon jälkeen 23 l/s.

Vastaavasti meesaecon jälkeen:

Olkoon meesan kuiva-aine meesaecon jälkeen 42 % (laitevalmistajan tieto), jolloin saadaan:

$12,5/0,42 = 29,8$ kg meesaa/s, eli

meesavirtaus meesaecon jälkeen 21 l/s.

Verrataan liitteessä esitettyjä tiheysarvojen perusteella laskettuja virtauksia tässä meesan kuiva-ainepitoisuuden perusteella laskettuihin virtausarvoihin:

Laskenta-arvot perustuen
virtausten tiheystietoihin meesan ka-pitoisuuteen

meesavirtaus

valkolipeäcon jälkeen	26	23
meesaecon jälkeen	22	21

MEESAN TYPPIVIRTAUKSIEN LASKENTA

Laskenta perustuu oletukseen, että meesan typpi on täysin liukoissa muodossa.

Olkoon meesan kuiva-aine **meesaecon jälkeen** 42 %, virtaus 22 l/s ja tiheys 1,39 kg/l. Saadaan 30,6 kg/s, josta kuiva-ainetta 12,8 kg/s ja "laihavalkolipeäliuosta" 17,8 kg/s, jonka tiheys 1,02 kg/l ja N-pitoisuus 28 g/l.

Saadaan "liuosvirtaukseksi" 16,8 l/s ja **N-virtaukseksi 0,47 gN/s.**

Olkoon meesan ka **valkolipeäcon jälkeen** 38 %, virtaus 26 l/s ja tiheys 1,4 kg/l.

Saadaan 36,4 kg/s, josta kuiva-ainetta 13,8 kg/s ja "valkolipeäliuosta" 22,6 kg/s, jonka tiheys 1,1 kg/l ja N-pitoisuus 82 g/l.

Saadaan "liuosvirtaukseksi" 20,5 l/s ja **N-virtaukseksi 1,68 gN/s.**

LIITE 4



Åbo
Akademi
University

Projektin

**Soodakattilan sulan typpiyhdisteiden
käyttäytyminen talteenottoprosessissa**

VÄLIRAPORTTI

**”Tehdasnäytteiden keräys ja analyysi –
MB Kemi”**

**Åbo Akademi
Maritta Kymäläinen
Mats Holmström**

Turku, 20.10. 1998

Esipuhe

Tämä raportti on projektin “Soodakattilan sulan tyyppiyhdisteiden käyttäytyminen talteenotto-prosessissa” osatyön “(iv) Tehdasnäytteiden keräys ja analyysi – toinen jakso” väliraportti “MB Kemi”, jossa käsitellään MB Kemin sellutehtaalla marraskuu –97 – maaliskuu –98 välisenä aikana tehtyjen mittausten tuloksia. Oleellisena osana tätä raporttia on vertailu Enocell Uimaharjun sellutehtaalla aiemmin tehtyihin mittauksiin, jotka on vastaavasti raportoitu marraskuussa –97.

Projekti on Suomen Soodakattilayhdistys ry:n (SKY ry) LIEKKI 2 projekti numero Y60. Rahoittajina toimivat TEKES LIEKKI 2 ohjelman kautta, sekä SKY ry, Ahlstrom Machinery Oy ja Kvaerner Pulping Oy.

Työn käytännön suorittajana on Åbo Akademin Förbränningskemiska forskargruppen ja työn valvojana toimii SKY:n lipeätyöryhmä. Tämä osatyö suoritettiin pääosin Mats Holmströmin diplomityönä, ohjaajana Maritta Kymäläinen ja valvojana prof. Mikko Hupa.

Tahdomme kiittää MB Kemin sellutehtaan henkilökuntaa työhön osoittamasta kiinnostuksesta, työpanoksesta ja kaikesta avusta, jolla mittaukset, näytteenotot ja analyysit saatiin onnistumaan.

Turku, 20.10.1998

Maritta Kymäläinen
Mats Holmström
Mikko Hupa

Sisältö:

	<u>Sivu</u>
1. Tausta	1
2. Tavoitteet	1
3. Tulokset ja niiden tarkastelu	1
3.1 Eri osaprosessien typpitaselaskelmat ja sulatyyppitarkastelut	
3.1.1 Liuottaja	2
- Liuottajan typpitaseet	
- Sulan typpi ränneittäin ja korrelaatio reduktioon	
- Sulan natrium ja N/Na-suhde	
3.1.2 Kaustisointi	4
3.1.3 Keittäminen	5
3.1.4 Haihduttamo	6
- Biolietelisyksenvaikutus mustalipeän typpikuormaan	
3.1.5 Yhteenvetovertailu Enocell ↔ MB Kemi	7
3.2 Puulajivaihtojen (havu – koivu) vaikutus kemikaalikierron typpimääriin	8
3.3 Kattila-ajomuutoskokeet	9
4. Yhteenvedo	11

Liitteet:

1. Sulaliuottajan typpitaselaskelmat
2. Sulan typpipitoisuudet ja rikkireduktiot ränneittäin
3. Sulan natriumpitoisuudet ja typpi/natrium suhteet
4. Kaustisoinnin typpitaselaskelmat
5. Keittämön typpitaselaskelma
6. Yhteenvetotaulukko: Enocell ↔ MB Kemi
7. MB Kemin näytteenottoviikon tuotanto/ajosuunnitelma
8. Lipeänäytteiden kokonais-N ja NH₃-N-pitoisuudet eri näytteenottojaksoilla
9. Kattilan NO_x- ja sulan N-pitoisuustulokset kattila-ajomuutoskokeissa
10. Hajukaasulinjojen NH₃- mittaustuloksia

1. Tausta

Tämän projektin ensimmäiset tehdasmittaukset suoritettiin Enocell Oy:n sellutehtaalla Uimaharjussa, ja tuloksena saatiin hyvä yleiskuva typen käyttäytymisestä kyseisessä kemikaalikierrossa /1,2/. Saadut tulokset tukivat ja selittivät monia aiemmin selvittämättömiä tehdashavaintoja, joissa typpi on oleellisena tekijänä, kuten ammoniakkin haju kaustistamolla ja hajukaasukattilan NO_x-päästöt. Tehdasmittauksia jatkettiin MB Kemin tehtaalla, ensinnäkin saadaksemme vertailuaineistoa Enocellin tuloksiin kuin myös kartoittaaksemme tarkemmin tiettyjen prosessierojen vaikutusta typen käyttäytymiseen yleensä koko kierrossa, ja erityisesti sulatypen määrään.

Mittaukset suoritettiin Mats Holmströmin diplomityönä Åbo Akademin kemisk-tekniska fakultetenissa. Kyseinen diplomityö (ruotsink.) sisältää mm. kaikki yksityiskohtaiset mittaustulokset ja käytetyt analyysimenetelmät. Tämä suomenkielinen raportti perustuu kyseiseen diplomityöhön ja tässä on esitetty työn tärkeimmät päätulokset johtopäätöksineen.

1. Tavoitteet

MB Kemin sellutehtaalla suoritettujen mittausten yleistavoitteet olivat seuraavat:

- selvittää typen käyttäytymistä tehtaan koko kemikaalikierrossa, ja verrata tuloksia Enocellin tehtaalla aiemmin suoritettun selvityksen tuloksiin
- selvittää eri puulajien (koivu, havu) vaikutus kemikaalikierron typpimääriin
- lisäksi selvittää tarkemmin soodakattilasta sulan mukana poistuvan typen määrää:
 - ensinnäkin vakio kattila-ajossa selvittää mahdolliset typpipitoisuuserot eri sularännien välillä sekä pitoisuuksien mahdollinen korrelaatio sulan reduktioasteeseen
 - toiseksi selvittää tiettyjen eri kattila-ajotilanteiden vaikutus sulan tyypeen kuin myös samalla savukaasun NO_x-määrään

2. Tulokset ja niiden tarkastelu

Seuraavassa on tarkasteltu ensin (luku 3.1) mittaustuloksia ja tehty tehtaiden välistä vertailua osaprosessi kerrallaan, minkä tuloksena on laadittu yhteenveto tiettyjen prosessierojen vaikutuksesta typen kulkuun kemikaalikierrossa. Toisessa osassa (luku 3.2.) on tarkasteltu eri puulajien vaikutusta kemikaalikierron typpimääriin. Kolmannessa luvussa (luku 3.3.) on selvitetty soodakattilan ajomuutoskokeet.

/1/ Väli raportti SKY:lle: "(iv) Tehdasnäytteiden keräys ja analyysi – Enocell"

/2/ Kymäläinen, M., Forssén, M., Hupa, M., The Fate of nitrogen in the chemical recovery process in a kraft pulp mill, Proc. of International Chemical Recovery Conference 1998, pp.19-32.

3.1 Eri osaprosessien tyypitaselaskelmat ja sulatyyppitarkastelut

3.1.1 Liuottaja

Liuottajan tyypitaseet

Liuottajan tyypitaselaskelmakuvat on esitetty liitteessä 1: yksi Enocellin liuottajataase, ja neljä eri MB Kemin liuottajataasetta, joista kaksi koivulipeääjaoa ja kaksi havulipeääjaoa. MB Kemissä on kolme eri keitintä, joista vain yksi eli pääkeitin vaihtaa puulajia koivulle, kaksi muuta keittää aina havua. Näin ollen kaikista keittimistä yhdistetty mustalipeä ja tästä edelleen koko kierron lipeävirrat ovat maksimissaan noin 67 %:sti koivua ja 100 %:sti havua. Enocellissä tyypillinen lipeäkoostumus on puolestaan keskimäärin 2/3 koivua ja 1/3 havua, mikä näin ollen vastaa koostumukseltaan Kemin ”koivu”-jaksoja. Kemin taseet on mitattu eri ajankohtina, yleisesti siten, että lajinvaihto keitossa (eli pääkeitinissä) on tapahtunut noin kaksi vuorokautta ennen kutakin mittausjaksoa. Lisäksi Kemin taseissa ”koivu 2” ja ”havu 2” on esitetty tyypivirtausarvot tietyllä vaihteluvälillä, joka on kahden eri peräkkäisen kattila-ajotilanteen tulos, ja jotka on tarkemmin selitetty myöhemmin kappaleessa 3.3.

Kuvissa (liite 1) on esitetty kokonaistyyppivirtaus, gN/s, ja ammoniakkityypivirtaus suluissa, myös gN/s. Kuvissa on myös annettu vastaava mustalipeävirtaus ja sen tyypivirtaus kattilalle. Koska kattilakuorma eri taseissa on erilainen, on vertailun helpottamiseksi kuvaan laskettu myös eri liuottajavirtausten (sula, viherlipeä, laihavalkolipeä) tyypikuormien suhde mustalipeän tyypeen. Todettakoon, että hönkämittauksia ei tehty, joten taseessa ei ole huomioitu hönkien mukana mahdollisesti (ja todennäköisesti) poistuvaa ammoniakkityypimäärää.

Tuloksista voidaan todeta seuraavaa:

- Pääosa liuottajan tyypestä tulee sulassa, sillä laihavalkolipeän mukana tuleva tyyppi on max. noin 20 % liuottajan (viherlipeän) tyypestä ja eri pesuriliuosten tyypikuorma liuottajalle on mitätön, johtuen lähinnä kyseisten pesuriliuosten alhaisista virtausmääristä.
- Liuottajalta poistuva tyypivirta (OUT) on suurempi kuin sisääntuleva (IN). Tämä piirre on yleinen kaikissa taseissa, sekä Enocellissä että MB Kemissä. Koska oletettavasti tyyppiä poistuu myös höngissä, todellinen tase-ero (OUT-IN) on vielä suurempi kuin mitä kyseiset laskelmat osoittavat. Syitä tähän tase-eroon on pohdittu lähemmin myöhempanä, kun tarkastellaan eri sularännien välistä eroa kuin myös eri näytteiden N/Na-moolisuhteita. Kyseinen tarkastelu kuitenkin osoitti, että pääselityksenä näyttäisi olevan virheellisyydet ja epätarkkuudet virtausarvoissa, todennäköisesti lähinnä sulamäärän laskennassa.
- Laskelmien mukainen sulatypen osuus mustalipeän tyypestä oli noin 20-25 %, kun se viherlipeän tyypimäärän perusteella pitäisi olla noin 30-33 %.
- Laihavalkolipeän tyypikuorma on Enocellissä noin kaksinkertainen Kemiin verrattuna.

Tämä johtuu meesanpesuvaiheessa käytettävän pesunesteen typpipitoisuus-erosta, eli Enocellissä käytetään sekundäärilauhdetta ja vastaavasti Kemissä raakavettä. Näin ollen, kun käytetään raakavettä meesanpesussa, typpikuorma viherlipeän mukana kaustistamolle jää noin 10 % alhaisemmaksi kuin käytettäessä sekundäärilauhdetta (tämä luonnollisesti pätee vain, kun muut olosuhteet, puulajit ym. ovat vakiot).

- Sulassa ei ole NH_3 -muotoista typpeä.
- Laihavalkolipeän typpi on pääosin (80-90%) NH_3 -typpeä.
- Liuottajalta poistuvan viherlipeän tyypestä on noin 20 % NH_3 -typpeä.

Sulan typpi ränneittäin ja korrelaatio reduktioon

Eri ränneistä otettujen sulanäytteiden typpipitoisuudet ja rikin reduktioarvot sekä havu- että koivuliipeäajolle on esitetty liitteessä 2. Kustakin rännistä on otettu kaksi näytettä: ensin yksi kustakin rännistä (näyte 1), ja sitten toinen kierros eli toinen näyte kustakin rännistä (näyte 2), ja yhteen näytteenottokierrokseen kuluva aika oli n. 20 min, joka näin ollen vastasi yhdestä rännistä suoritettujen näytteenottojen välistä aikaeroa. Kustakin näytteestä tehtiin yksi laimennos (n. 40 g sulaa/ 200 ml H_2O), josta tehtiin kaksi kokonaistyyppimääritystä (näytteet a ja b). Samasta laimennoksesta määritettiin edelleen myös reduktiot sekä Na-pitoisuudet. Havuliipeäajolle on esitetty kaikkien kuuden sularännin tulos, kun taas koivuliipeäajossa kuudes eli oikeimman puoleisin ränni oli tukossa.

Tuloksista voidaan todeta seuraavaa:

- Havuliipeäajon sulan keskimääräinen typpipitoisuus on noin 0.031 p-%, kun se koivuliipeäajossa on noin 0.052 p-% (olettaen sulan tasainen jakautuminen eri ränneille).
- Havuliipeäajossa sulan typpipitoisuus ränneittäin vaihtelee enemmän kuin koivuliipeällä, ja alhaisimmat pitoisuudet ovat oikeinpuoleisimmissa ränneissä.
- Havuliipeäajon reduktioarvot ovat hivenen huonommat, keskimäärin 92.9 %, ja vastaavasti koivuliipeällä 94.4 %. Näytteiden typpipitoisuuden ja reduktioarvojen välillä ei todettu mitään selvää korrelaatiota (liite 2:2/2).

Sulan natrium ja N/Na-suhde

Eri ränneistä otettujen sulanäytteiden natriumpitoisuudet ja typpi/natrium moolisuhteet sekä havu- että koivuliipeäajolle on esitetty liitteessä 3.

Todetaan, että

- sulan keskimääräinen natriumpitoisuus on korkeampi koivuliipeäajossa kuin havuliipeäajossa: koivuliipeällä 443.3 gNa/kg ja havuliipeällä 401.5 gNa/kg
- sulan N/Na-moolisuhde vaihtelee ränneittäin, ollen koivuliipeällä noin 1.8-2.2 mmol/mol ja vastaavasti havuliipeällä 0.9-1.6 mmol/mol

Natriumpitoisuusmääritysten avulla pyrittiin ennen kaikkea tarkistamaan liuottajatasetta.

Ensinnäkin seuraavassa on tehty tarkastelu puhtaasti pitoisuustarkasteluna, ilman virtausarvoja, seuraavasti:

Tunnetaan koivulipeäajolle seuraavat N/Na-moolisuhteet:

Sula:	1.8 – 2.2 mmol/mol	
Laihavalkolipeä:	3.3 mmol/mol	(10 gNa ₂ O/l, 15 mgN/l)
Viherlipeä:	1.8 mmol /mol	(130 gNa ₂ O/l, 105 mgN/l)

Tämän mukaan sulan tyyppi riittäisi hyvinkin selittämään viherlipeän N/Na-suhteen. Näin ollen se ”pitoisuuslisä”, joka tulisi laihavalkolipeän mukana liuottajalle vastaisi liuottajalla vapautuvaa typpimäärää. (Kuriositeettina todettakoon, että hönkien mukana poistuva N-määrä MB Kemissä olisi näin ollen noin 4 % mustalipeän tyydestä, kun se Enocellissä tehtyjen hönkämittausritysten perusteella arvioitiin olevan noin 7 %.)

Toinen tapa on huomioida virtausarvot, eli käyttämällä edellä esitetyissä liuottajan tyypitaseissa käytettyjä virtausarvoja saadaan liuottajalle laskettua karkea Na-tase (Na₂O:na laskettuna) seuraavasti (koivulipeäajo, ”koivu 2”):

IN:	Sula	443.3 gNa/kg = 585.3 gNa ₂ O/kg → 12.4 kg/s x 585.3 gNa ₂ O/kg = 7.41 kgNa ₂ O/s
	Laihavalkolipeä	67 l/s x 10 gNa ₂ O/l = 0.67 kgNa ₂ O/s YHTEENSÄ: 8.08 kgNa₂O/s
OUT:	Viherlipeä	78 l/s x 130 gNa ₂ O/l = 10.14 kgNa₂O/s

Na-tase antaisi tulokseksi, vastaavasti kun kaikki edellä esityt N-taseetkin, että ulosmenevä ainevirta on suurempi kun liuottajalle tuleva ainevirta.

Näiden molempien tarkastelujen tulos viittaisi siihen, että liuottajatasissa esiintynyt tyypitaseongelma, eli se, että viherlipeän mukana näyttäisi aina poistuvan enemmän tyyppiä kuin mitä liuottajalle tulee, johtunee virtausarvojen virheellisyyksistä/epätarkkuuksista. Todettakoon tässä, että esimerkiksi sulavirtausmäärän laskenta on suoritettu perustuen tiettyyn polttolipeäanalyyysiin, joka on ollut vakio, tietyn aiemmissa tutkimusyhteyksissä otetun MB Kemin lipeänäytteen tulos. Tämän projektin puitteissa ei tehty täydellisiä polttolipeän analyysejä.

3.1.2 Kaustisointi

Kaustisoinnin tyypitaselaskelmakuvat on esitetty liitteessä 4: yksi Enocellin tase ja yksi MB Kemin tase havuajolle. Kuten liuottajatasissaakin, kuvissa on esitetty sekä kokonaistyyppi- että NH₃-typpivirtaukset (suluissa). Kaustisointi käsittää tässä sammutuksen, kaustisointisäiliöt sekä meesan erotuksen (valkolipeän suodatuksen).

Tuloksista todetaan seuraavaa:

- Kaustisointiin tulevasta typpikuormasta noin 60 % jatkaa valkolipeän mukana keittämölle, loput jakautuneet aika tasan kahtia: toisen osan vapautuessa NH_3 :na kaustistamolla ja toisen osan jatkaessa meesan mukana meesanpesuun.
- Valkolipeän mukana keittoon jatkava typpi on noin reilu viidennes mustalipeän tyypestä.
- Kaustisointiin tulevan viherlipesän tyypestä on NH_3 -muodossa Enocellissä noin 70 %, ja vastaavasti MB Kemissä vain n. 50 %. Tämä MB Kemin alhainen NH_3 -typen osuus oli tyypillinen kaikissa ajotilanteissa, sekä koivu- että havulipeälle, ja johtuneet todennäköisesti viherlipesän lyhyemmästä viipymästä liuottajalta kaustistamolle, Enocelliin verrattuna.
- Valkolipeän tyypestä on NH_3 -muodossa Enocellissä reilu 80 %, ja MB Kemissä tyypillisesti noin 70-80 %, vaihdellen hieman eri ajojaksojen välillä.

3.1.3 Keittäminen

Keittämön typpitaselaskelmakuvat on esitetty liitteessä 5: yksi Enocellin tase ja kaksi MB Kemin tasetta, joista toinen koivu- ja toinen havuajolle.

Hakkeen typpipitoisuuksia ei määritetty. Keittämötaseen avulla voidaan kuitenkin karkeasti tarkastella, mitä laskennallisesti saadaan hakkeen N-pitoisuudeksi.

Kemin koivuajossa keskimääräinen teoreettinen hakemäärä on noin 1.28 t/tka (mustalipesän kuiva-ainetta kohden), ja kun taseessa (liite 5) esitetty ka-virtaus on 21.7 kg ka/s, saadaan hakesyötöksi 27.8 kg/s. Kun tase-erotus (OUT-IN) on 17.5 gN/s, saadaan hakkeen N-pitoisuudeksi 0.629 gN/kg eli 0.063 p-%. (Tämä siis pätee, kun oletetaan että kaikki puun typpi liukenee keitossa.) Koivuajossa hake on karkeasti 2/3 koivua, 1/3 havua. Käyttämällä kirjallisuudessa esitettyjä ko. puulajien N-pitoisuuksia: koivu 0.08-0.096 p-% ja havu 0.048-0.049 p-% //, hakkeen teoreettinen N-pitoisuus vaihtelee välillä 0.069 – 0.080 p-%.

Vastaavasti havuajolle saadaan ensinnäkin keittämötaseen perusteella 0.036 p-% ja kirjallisuusarvo havuhakkeelle on em. 0.048-0.049 p-%.

Näiden keittämötasetarkastelujen mukaan hakkeen typpi olisi keitossa pääosin liuennut: koivuajossa n. 78-91 %:sti ja havuajossa n. 75 %:sti. On kuitenkin muistettava, että kyseinen tarkastelu perustuu laskennalliseen hakesyöttömäärään ja hakkeen N-pitoisuuden kirjallisuusarvoihin.

Keittämötaseessa on mielenkiintoista seurata nimenomaan NH_3 -typen käyttäytymistä: jatkaako keittoon pääasiassa valkolipeän mukana tuleva NH_3 edelleen laihamustalipesään vai vapautuuko se keittämöllä hönkiin. Lisäksi avoin on myös kysymys, muodostuuko ammoniakkia keiton aikana. Todettakoon, että Enocellissä on

SuberBatch-eräkeittäjä ja MB Kemissä kaksi jatkuvatoimista Kamyr-keitintä. Tuloksista todetaan:

- Laihamustalipeän mukana haihduttamolle menee NH_3 :a enemmän Enocellissä kuin Kemissä: noin 20 % ja 10 % laihamustalipeän kokonaistypestä, vastaavasti.
- Kamyr-keitinten kaasauksissa vapautuisi hieman enemmän NH_3 :a kuin SuperBatch-kaasauksissa.
- Keitossa puusta muodostuvan NH_3 :n määrä ei olisi merkittävä.

3.1.4 Haihduttamo

MB Kemin haihduttamoalueen mittaukset tukivat monia Enocellissä tehtyjä havaintoja:

- Stripperille menevän likaislauhteen tyyppi (NH_3) on pääosin peräisin haihduttamon likaislauhdejakeesta, vähäisemmässä määrin keittämöltä tulevasta jakeesta.
- Likaislauhteen tyyppi vapautui lähes täydellisesti stripperillä, tosin Kemissä vapautumiinen ei aina ollut yhtä täydellistä kuin Enocellissä, johtuen todennäköisesti stripperin ylikuormituksesta.
- Stripperillä vapautuva N-määrä on merkittävä, noin 20-25 % polttomustalipeän typpimäärästä.

Lisäksi Kemissä koetettiin analysoida stripperikaasun metanolilauhdutusyksiköstä saatua metanolia. Analyysivaiketuksista johtuen tulos jäi aika epävarmaksi, mutta sen mukaan, metanolin N-pitoisuus olisi ollut merkittävä, jopa 24.7 gN/l, mikä vastaisi typpivirtana noin 2.7 gN/s, kun metanolimäärä on noin 0.1 kg/s. Tämä metanolin typpimäärä on karkeasti 60-80 % likaislauhteen tyyppimäärästä (joka tässä siis vastaisi myös stripperikaasun typpimäärää). Tässä ei tosin ollut käytettävissä likaislauhde- ja metanolianalyysituloksia vastaavilta ajankohdilta. Joka tapauksessa varovasti arvioiden, tämän perusteella stripperikaasun NH_3 näyttäisi siis lauhtuvan merkittävässä määrin metanoliin.

Biolietelisyksen vaikutus mustalipeän typpikuormaan

MB Kemin erityispiirre verrattuna Enocelliin on biolietelisyys mustalipeään. Tämän lisäyksen merkitystä tyypin kannalta on tarkasteltu seuraavassa, ensin laskennallisesti, sitten perustuen tässä työssä analysoitujen lipeiden N-pitoisuuksiin.

Laskennallinen tarkastelu:

Olگون:	mustalipeävirtaus	30 kgka/s (n. 2600 tka/d)
	sekalipeä, N-pit.	800 mgN/kg ka
⇒	N-virtaus	24 gN/s

	Biolietelisyys	0.2 kgka/s (noin 15–20 tka/d)
	Biolietteen N-pit.	5.5 p-% ka:sta (analyysitulος saatu MB Kemiltä)
⇒	N-virtaus	11 gN/s

Eli biolietteen mukana tuleva N-kuorma olisi noin puolet tyypillisen sekapolttolipeän typpikuormasta. (Tässä käytetty biolietteen N-pitoisuutta 5.5 p-%, joka on mieluummin yläkanttiin, myös N-pitoisuus n. 4 p-% on mahdollinen.)

Analysoitiin lipeänäytteet, jotka oli otettu ennen ja jälkeen biolietelisyksen:

Mustalipeä ennen biolietelisyästä:

790 mgN/kg ka

sivuvirtaus, n. 10 % B-sarjan virtauksesta = 1.5 kgka/s

⇒ 1.19 gN/s

Yhdistetty virtaus (mustalipeä + bioliete):

1.5 + 0.2 kgka/s = 1.7 kgka/s

jonka analysoitu N-pitoisuus: 4310 mgN/kgka

⇒ 7.33 gN/s

⇒ biolietteen N-virtaus: (7.33 – 1.19) = **6.14 gN/s**

Eli biolietteen mukana tuleva N-kuorma olisi noin neljäsosa tyypillisen sekapolttolipeän typpikuormasta. Tämä analyysiin pohjautuva tulos on siis vain puolet edellä esitetystä laskennallisesta tuloksesta. Syynä voi olla mm. lähinnä hetkelliset vaihtelut biolietelisyksimäärissä, kuin myös tämänhetkisen biolietteen N-pitoisuuden mahdollinen poikkeama tässä käytetystä analyysituloksesta (5.5 p-%). Joka tapauksessa tässä analysoitujen lipeänäytteiden perusteellakin laskettua biolietteen typpikuormaa voidaan pitää merkittävänä lisänä mustalipeän normaaliin typpimäärään.

Lisäksi voidaan verrata kahden mustalipeänäytteen, jotka on otettu kauempaa biolietelisyiskohtaa, typpianalyysituloksia, tässä laihamustalipeä ja polttomustalipeä. Tätä tarkastelua hankaloittaa oleellisesti se, että on vaikea tietää ovatko kyseiset näytteet vastaavia, toisin sanoen pohjautuvatko molemmat lipeät samalle puulajille (johtuen esim. säiliövaikutuksesta). Tässä on valittu näytteet, jotka on otettu kun lajinvaihdosta on kulunut tasan kaksi vuorokautta.

Laihamustalipeä (ilman NH₃-N:ä): 536 mgN/kg ka

Polttomustalipeä: 728 mgN/kg ka

⇒ ”Lisäys-N”: (728 – 536) mgN/kg ka x 30 kgka/s = **5.8 gN/s**

Jos polttolipeä ei tässä ole vielä ”puhdasta” havua, sen N-pitoisuuskantaan ei ole vielä saavuttanut minimiään, vaan siinä vaikuttaa koivujakson korkeammat N-pitoisuudet, mikä näin ollen antaisi tulokseksi liian suuren ”lisäys-N”-määrän. Joka tapauksessa tämän laskelman mukainen N-määrä vastaisi aika lähelle biolietteen N-määrää, mikä näin ollen osoittaisi että biolietteen N olisi pääosin polttomustalipeässä, eikä näin ollen esim. olisi ainakaan merkittävästi vapautunut haihduttamon loppuvaiheiden aikana.

3.1.5 Yhteenvertailu Enocell ↔ MB Kemi

Liitteessä 6 esitettyssä taulukossa on lyhyesti koottuna tietyt prosessieroavaisuudet tarkastellun kahden tehtaan välillä, ja näistä johtuvat vaikutukset typen käyttäytymiseen ja kiertoon.

Yleisesti voidaan todeta, että pääosa tuestä kiertää kummassakin prosessissa hyvin vastaavasti, ja pääerot löytyvät pienempien sivuvirtojen ”kohtalossa”.

3.2 Puulajivaihtojen (havu – koivu) vaikutus kemikaalikierron typpimääriin

Eri puulajien vaikutusta kemikaalikierron typpimääriin seurattiin neljän päivän jaksolla, jolloin lajinvaihto (koivu – havu) keitossa tapahtui ensimmäisenä päivänä ja siitä taas kahden vuorokauden kuluttua (havu – koivu) (kts. tuotantosuunnitelma, liite 7). Lajinvaihto tapahtuu vain pääkeittimellä (Kamyr2), kaksi muuta pienempää keitintä keittävät aina havua, jolloin koivun osuus yhdistetyssä lipeässä on max. noin 2/3. Puhdasta koivulipeänäytettä tässä näytteenotossa edusti ainoastaan laihamustalipeänäyte, joka oli otettu heti keittimen jälkeen. Analyysitulokset on liitteessä 8.

Kamyr 2-keittimen laihamustalipeän tuloksista todetaan, että puhtaan koivulipeän N-pitoisuus on noin 0.112 p-% ka:sta ja puhtaan havulipeän N-pitoisuus on puolestaan noin 0.064 p-%, eli havulipeän N-pitoisuus on 57 % koivulipeän N-pitoisuudesta. Tämä ero johtuu pääosin tietysti puuraaka-aineiden erilaisesta typpipitoisuudesta. Lisäksi oleellisesti vaikuttaa myös keitto, joka tässäkin tapauksessa on suoritettu hyvin erilaisesti kun kyseessä on koivu tai havu: Koivu on keitetty kappaan 19 saannolla 50.5 ja havu kappaan 33 saannolla 43.5, alkaliannoksen ollessa molemmissa keitoissa 17.5 %. Tarkemman tarkastelun perusteella tästä seuraa, että puun kulutus olisi noin karkeasti laskien havulle 1.2 tpuuta/tka ja koivulle 1.3 tpuuta/tka (tässä siis laskettu mustalipeän kuiva-ainetta kohti). Jos nyt oletetaan molempien puulajien typen liukenevan keitossa vastaavasti¹⁾, niin mustalipeän N-pitoisuusero näiden puulajien välillä tulee hivenen suuremmaksi kuin mitä pelkän puulajien N-pitoisuuseron perusteella voisi päätellä. Kirjallisuusarvojen perusteella laskettu havun N-pitoisuus koivun pitoisuudesta vaihtelee välillä 51 – 62 %, riippuen mm. koivulajista.

Edelleen tarkasteltaessa Kamyr2-keittimen laihamustalipeää todetaan, että sen ammoniakkitypen osuus on suhteellisen vakio, eli määrä vaihtelee kokonaistyyppimäärän eli puulajin mukaan. Edellä esitettyjen taselaskelmien mukaan, keitossa ei pitäisi oleellisesti muodostua ammoniakkia, vaan laihamustalipeän NH₃ olisi peräisin valkolipeästä, jolloin laihamustalipeän absoluuttiseen NH₃-määrään vaikuttaisi vain valkolipeäannostus eikä puulaji. Vaikka tässä molemmissa keitoissa oli sama alkaliannostus, keittosaantoerosta johtuen havulipeän epäorgaanisen osuus kuiva-aineesta olisi noin 32 % kun se koivulipeässä olisi noin 35 %. Näin ollen tämä osittain selittää laihamustalipeän NH₃-typen suurempaa määrää koivukeitossa verrattuna havukeittoon. Mutta silti jää vielä avoimeksi kysymys, onko puulajilla sittenkin vaikutusta laihamustalipeän NH₃-määrään, mikä näin ollen tarkoittaisi että ammoniakkia, tosin ei merkittävässä määrin, muodostuisi keitossa.

Kamyr1-keittimen laihamustalipeä on siis aina havulipeää, mutta keiton kappaa vaihtelee ollen tyypillisesti joko 33 tai 93. Laihamustalipeän N-pitoisuus näyttäisi hivenen laskevan, kun siirrytään kapasta 33 kappaan 93. Keitoissa käytetyn erilaisen alkaliannostelun vuoksi, orgaanisen osuus lipeässä on kuitenkin molemmissa keitoissa suunnilleen sama, noin 68 %. Näin ollen N-pitoisuusero näiden kahden erikappaisen keiton välillä täytyisi selittyä esim. orgaanisen jakeen erilaisella koostumuksella tai

1) Huomioiden teoreettiset erot ko. puulajien ligniinipitoisuudessa ja keittojen kappaero saadaan tulokseksi, että molemmissa keitoissa noin 91-92 % puun alkuperäisestä ligniinistä liukenee. Eli jos nyt puun tyyppi on pääosin ligniiniin sitoutunutta, niin molemmissa keitoissa tyyppiä liukenisuudesta samassa suhteessa.

esim. sillä että tyypeä liukenisi ligniinistä epätasaisesti ja enemmän nimenomaan mentäessä kohti alemmaa kappaa.

Purueräkeittimestä tulevan laihamustalipeän typpipitoisuus näyttäisi vaihtelevan hyvin satunnaisesti johtuen todennäköisesti mm. raaka-aineen epähomogeenisuudesta.

Polttolipeä on kaikkien edellä mainittujen laihamustalipeiden yhdistelmälipeä, jolloin sen N-pitoisuuskin vaihtelee puhtaan havu- ja koivulipeän välillä. Lisäksi polttolipeän N-pitoisuuteen vaikuttaa biolietteen tyyppi. Polttolipeän N-pitoisuuksissa todetaan myös ns. säiliövaikutus, mikä tarkoittaa että lajinvaihto keitossa näkyy kemikaalikierrossa tietyllä viiveellä. Yleisesti tässä esitetyistä tuloksista voidaan todeta, että soodakattila-liuottaja-alueella viive olisi noin 1.5 vrk, kaustisointiin menossa noin 2 vrk ja keittämölle menevässä valkolipeälinjassa jopa yli 3 vrk. Koska kyseisellä tehtaalla lajinvaihtoja tapahtuu juuri 2-3 päivän välein, on koko kierron käsittävän edustavan tasetilanteen aikaansaaminen erittäin hankalaa.

3.3 Kattila-ajomuutoskokeet

Soodakattilalla toteutettiin tiettyjä ajomuutoksia, joiden vaikutusta sulan tyypeen kuin myös savukaasun NO_x -pitoisuuksiin tutkittiin. Ajomuutoskokeet toteutettiin kahtena päivänä, toinen havulipeäpoltolla ja toinen koivulipeäpoltolla.

Kattilassa poltetaan tavallisesti mustalipeän lisäksi jatkuvasti väkeviä hajukaasuja ja metanolia, lisäksi usein vähän öljyä. Näissä kokeissa öljy oli koko ajan pois, sen sijaan hajukaasujen/metanolin polton vaikutus oli osa tutkimusta. Lipeäpoltossa pyrittiin toteuttamaan tietyt muutokset tavoitteena koksen palamisen suuntaaminen ylöspäin, tapahtuvaksi vähäisemmässä määrin keossa enemmän ”ilmassa”, jonka vaikutusta em. typen jakautumiseen tutkittiin. Tehdyt ajomuutokset on esitetty tarkemmin seuraavassa.

Havulipeäpoltto, 16.3.98

Ajomuutokset:

1. vaihe: - kytketään sekä metanolin että väkevien hajukaasujen syöttö kattilaan pois (myös öljypoltto ollut pois päältä)
2. vaihe: - tavoitellaan pienempää pisaraa, palamista ylös
 - $T_{\text{lipeä}} = 138^{\circ}\text{C} \rightarrow 139^{\circ}\text{C}$
 - $p_{\text{lipeä}} = 1.3 \text{ bar} \rightarrow 1.6 \text{ bar}$ (1 lipeäsuutin edestä pois)
 - lipeäsuuttimia suunnataan ylöspäin
 - primääri-ilmaa lisää, 1.5 m^3 (tertiäristä pois)

Näytteenotot: Yksi polttomustalipeänäyte

Sulat

Viherlipeä

Laihavalkolipeä

- ”prov 1 ja 2” ennen 2.ajomuutosta, ”prov 3” 2. ajomuutoksen jälkeen

NO_x -mittaus ja sulan N-pitoisuustulokset esitetty liitteessä 9.

Havainnot:

- savukaasun NO_x-pitoisuudessa (90 – 100 ppm, 3% O₂) ei havaittavaa muutosta kummankaan ajomuutoksen jälkeen. NO_x:na noin 26-32 % mustalipeän tyydestä.
- 2. ajomuutoksen jälkeen sulan N-pitoisuudet vasemman puoleisissa ränneissä laski, oikealla nousi
- sulan keskiarvo N-pitoisuus
 - ennen 2. ajomuutosta 319 mgN/kg
 - ajomuutoksen jälkeen 306 mgN/kg,kun oletetaan sulan jakautuvan tasan eri ränneille
- sulan reduktiossa ei selvää muutosta

Koivulipeäpoltto, 18.3.98

Ajomuutokset:

1. vaihe
 - lisätään alasekundääri-ilmaa, vähennetään tertiääri-ilmaa
 - lipeäsuuttimia suunnataan ylöspäin
 - lipeän painetta lisätään
2. vaihe
 - otetaan metanoli ja väkevät hajukaasut polttoon

Näytteenotot kuten havuajossa, paitsi tässä

- ”prov 1 ja 2” ennen 1.ajomuutosta, ”prov 3” 1. ajomuutoksen jälkeen

NO_x-mittaus ja sulan N-pitoisuustulokset esitetty liitteessä 9.

Havainnot:

- NO_x-taso laskee (140 – 120 ppm) 1. ajomuutoksen aikana, mutta samanaikaisesti jäännöshappikin laskee ja CO nousee. NO_x:na noin 31-36 % mustalipeän tyydestä.
- ajomuutoksen jälkeisen sulan N-pitoisuudet laskevat joka rännillä, oikean puoleisissa ränneissä eniten
- sulan keskiarvo N-pitoisuus
 - ennen ajomuutosta 534 mgN/kg
 - ajomuutoksen jälkeen 481 mgN/kg,kun oletetaan sulan jakautuvan tasan eri ränneille
- sulan reduktiossa ei selvää muutosta

Kaiken kaikkiaan voidaan todeta ettei kyseiset ajomuutokset kummallakaan lipeällä vaikuttaneet kovinkaan paljon savukaasun NO_x:iin eikä sulan N-pitoisuuteen:

- Metanoli/hajukaasujen poltolla ei näyttänyt olevan mitään vaikutusta savukaasun NO_x-pitoisuuteen.

-Palamisen ohjaaminen ylös pienensi sulan typpipitoisuutta, havuajossa aavistuksen, koivuajossa hivenen selvemmin. Vaikutus NO_x:iin oli olematon.

Koejakson yhteydessä mitattiin erikseen myös hajukaasulinjojen NH₃-pitoisuuksia – sekä ns. tehtaan linjasta että superin linjasta. Tehtaan linjan kaasut kerätään keittimen ja haihduttamon ympäriltä, muualta kuin superista, jonka kaasut siis johdetaan

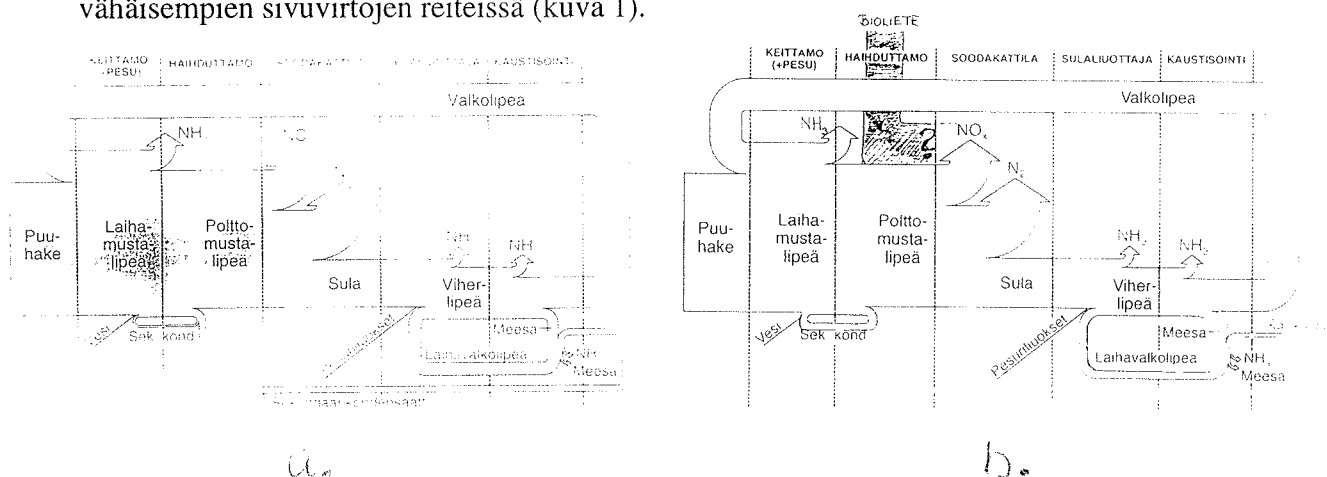
erikseen, paineistettua linjaa pitkin kattilalle. Eri päivien mittaustuloksia on esitetty liitteessä 10. NH_3 -pitoisuudet on ilmoitettu kuivissa kaasuissa, ja todellinen kaasujen kosteus on tuntematon.

Todetaan, että

- Tehtaan kaasujen NH_3 -pitoisuudet vaihtelivat välillä 100 – 400 ppm.
- Superikaasujen NH_3 -pitoisuudet vaihtelivat välillä 1500 – 3000 ppm. Koivulipeäpäivinä (18.-19.3.) pitoisuudet olivat keskimäärin 1.5 – 2 –kertaisia verrattuna havulipeäpäiviin (16. – 17.3.).

4. Yhteenveto

Yleiskuva typen käyttäytymisestä MB Kemin tehtaan kemikaalikierrossa on pääosin vastaava kuin aikaisemmin tutkitussa Enocellissä. Eroja löytyy pääasiassa vähäisempien sivuvirtojen reiteissä (kuva 1).



Kuva 1. Päätyypivirrat Enocellin (a) ja MB Kemin (b) tehtaiden kemikaalikierrossa.

Erikoisuutena MB Kemin tehtaalla oleva biolietelisyys tuo, toistaiseksi vielä selvittämättömän lisän typpivirtoihin. Tässä mitattiin, että tuo lisäys olisi mustalipeässä noin neljäsosa (teoreettisesti laskien jopa puolet) mustalipeän omasta tyypestä. Todennäköisesti tämä lisätyppikuorma päättyisi kattilalle, mutta sitten onkin vaikea yksinomaan tehdasmittauksin osoittaa, mihin se päättyy: mitenään merkittävästi se ei ainakaan näyttäisi nostavan kattilan NO_x -tasoa eikä sulatypen määrää.

Sulatypen tarkastelu ränneittäin osoitti, että sulan N-pitoisuus ränneittäin vaihteli enemmän havu- kuin koivulipeäajossa, ja keskimääräiset N-pitoisuudet olivat havulla noin 0.031 ja koivulla 0.052 p-%. Sulanäytteiden typpipitoisuuden ja reduktioarvojen välillä ei todettu mitään selvää korrelaatiota. Sulan N/Na-pitoisuussuhdetarkastelu osoitti, että määrällisesti sulan tyyppi vastaa hyvinkin viherlipesäntyyppiä, jolloin laihavalkolipesäntä mukana liuottajalle tuleva typpimäärä olisi potentiaalinen hönkäästä liuottajalta.

Keittämötaseen perusteella lasketut hakkeen typpipitoisuudet olivat realistisia (siis kirjallisuusarvoja vastaavia) ottaen huomioon ettei kaikki tyyppi liukene keitossa. Tässä saatiin, että hakkeen tyyppi olisi liuennut keitossa MB Kemin koivajossa n. 78-91 %:sti ja havuajossa n. 75 %:sti. Lisäksi keittämötarkastelu osoitti, että varovasti arvioiden Kamyr-keitinten kaasauksissa vapautuisi hieman enemmän NH_3 :a kuin

SuperBatch-kaasauksessa. Pääosa valkolipeän ammoniakista jatkaisi kuitenkin laihamustalipeään, olettaen ettei keitossa muodostu merkittäviä määriä uutta ammoniakkia.

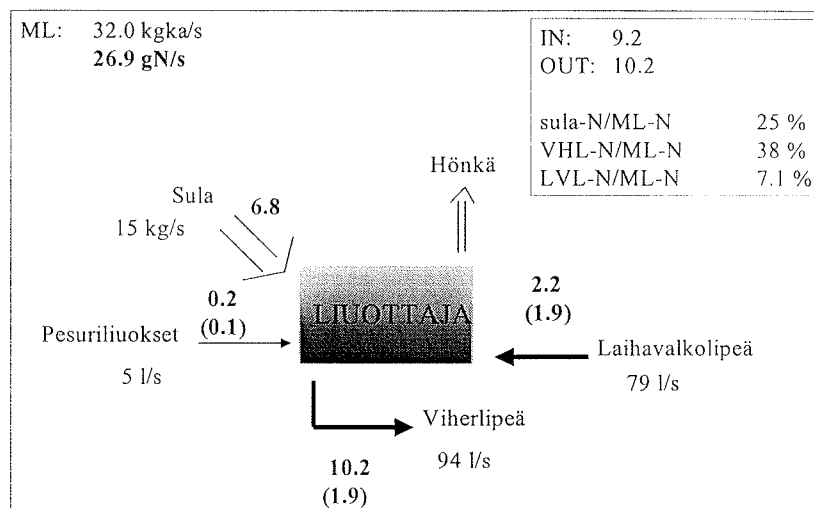
Lauhdutetun metanolijakeen N-pitoisuus todettiin merkittäväksi, ja se edusti pääosaa stripperillä strippauskaasuun vapautuvasta N-määrästä.

Jatkuvat lyhytaikaiset lajivaihtelut MB Kemin pääkeittimellä merkitsevät huomattavia typpikuormavaihteluja kemikaalikierrossa. Maksimissaan ero on lajivaihtavan keittimen laihamustalipeässä, ollen noin 1.8 -kertainen siirryttäessä havulta koivulle. Muualla kierrossa kuormavaihteluja tasaavat ensinnäkin kun eri keitinten laihamustalipeät yhdistetään ja edelleen erilaiset säiliöviiveet läpi koko kierron, niin että koko kemikaalikiertoa kattavaa vakiopuulajitilannetta on erittäin vaikea saavuttaa, koska lajinvaihto tapahtuu niin useasti.

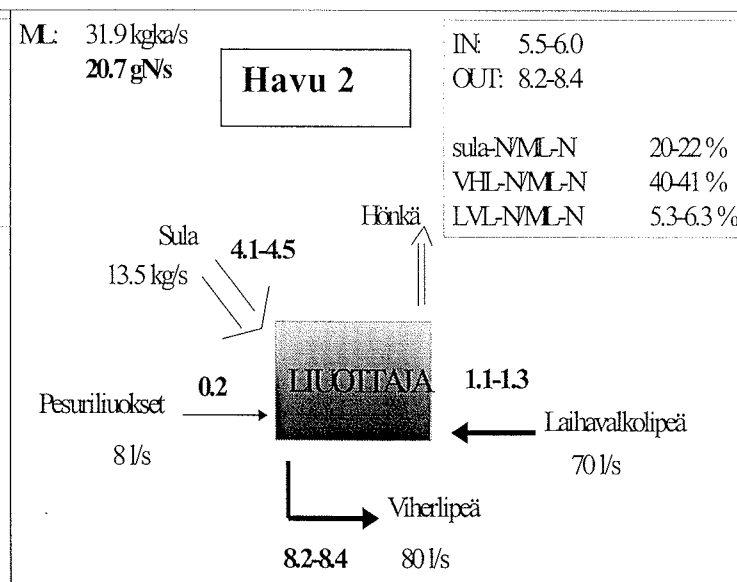
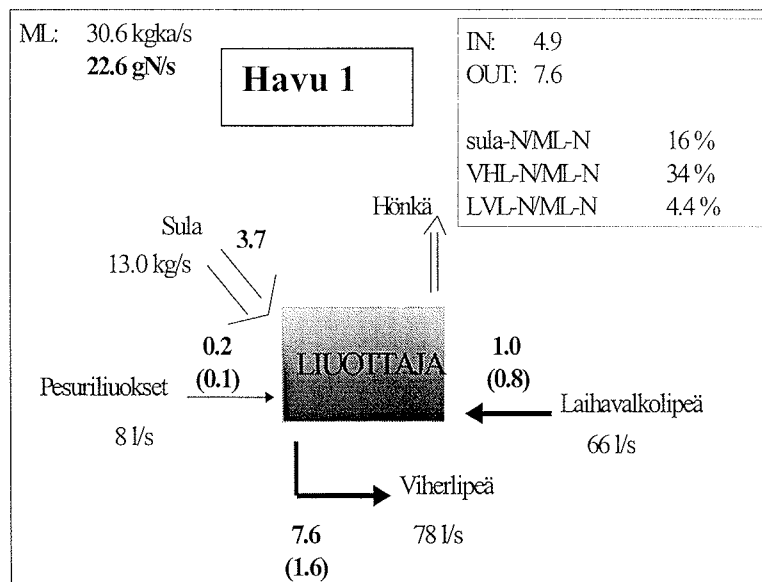
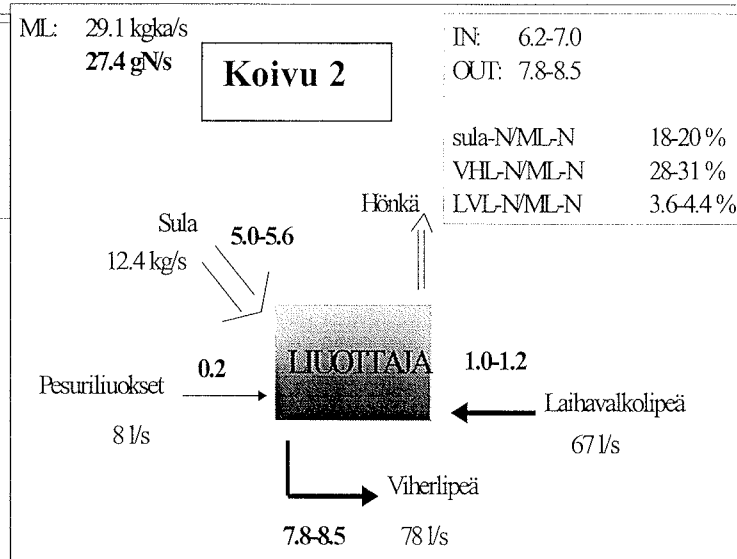
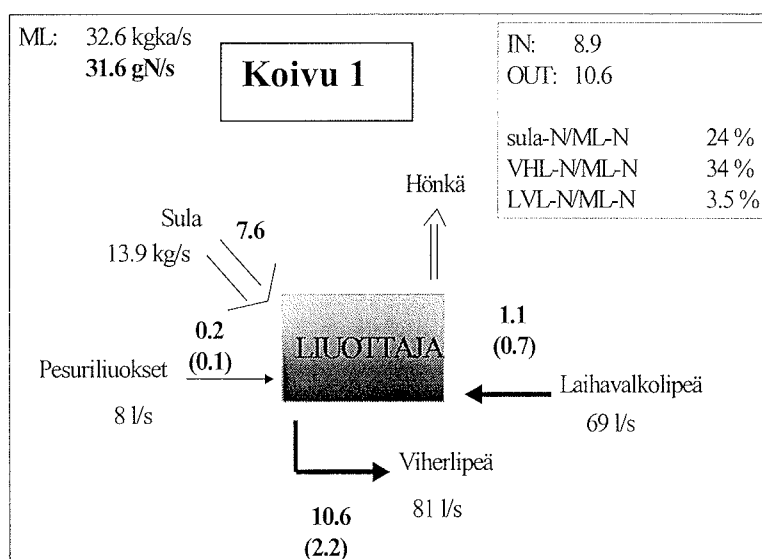
Soodakattilan ajomuutoskokeilut osoittivat, että varsinkin savukaasun NO_x -taso on suhteellisen vakio, eikä reagoinut tässä yhteydessä tehtyihin ajomuutoksiin: metanolin/hajukaasujen poiskytkemiseen poltosta tai polton suuntaamiseen ylemmäs kattilassa. Sen sijaan sulan typpimäärissä todettiin vähäistä vaihtelua niin että polton ohjaaminen ylemmäs vähensi aavistuksen sulan typpipitoisuuksia.

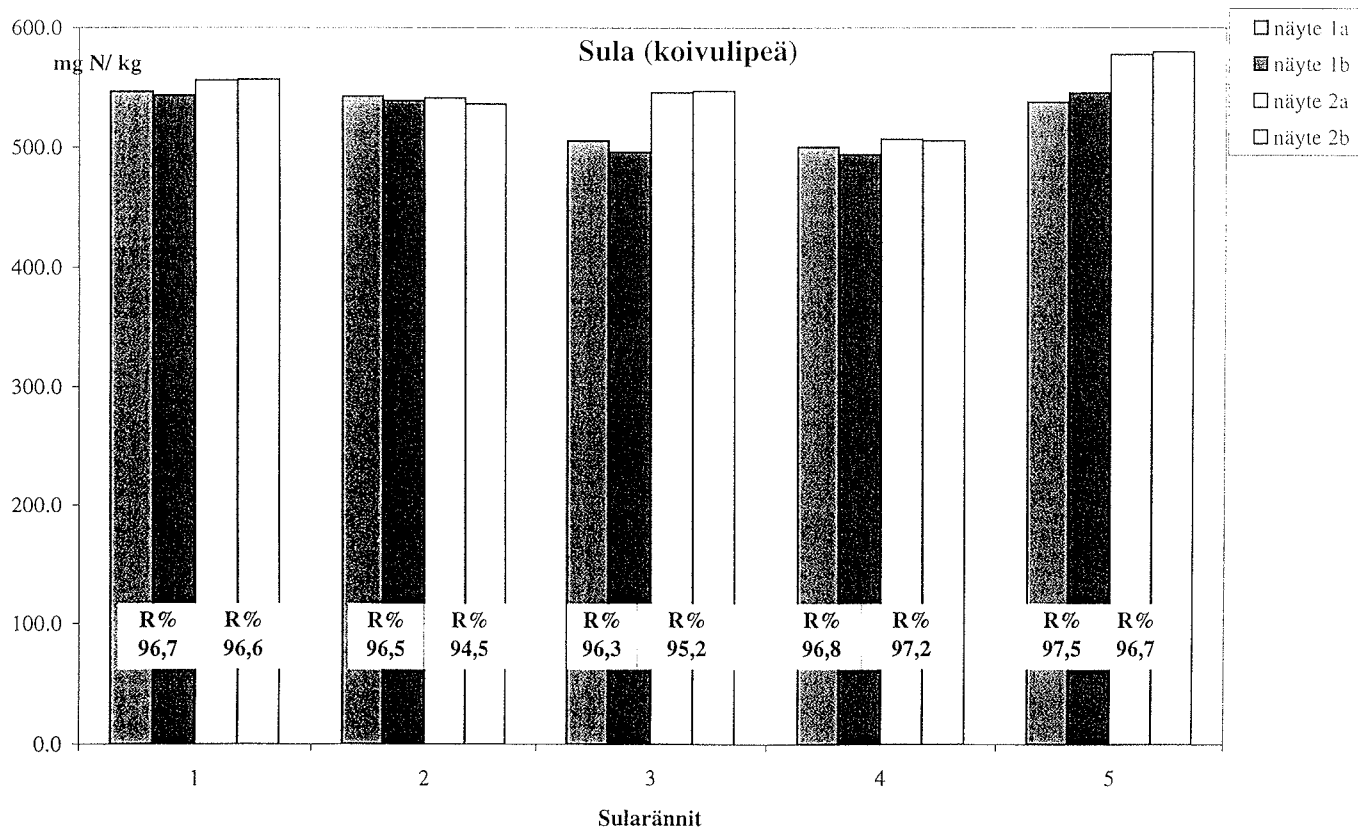
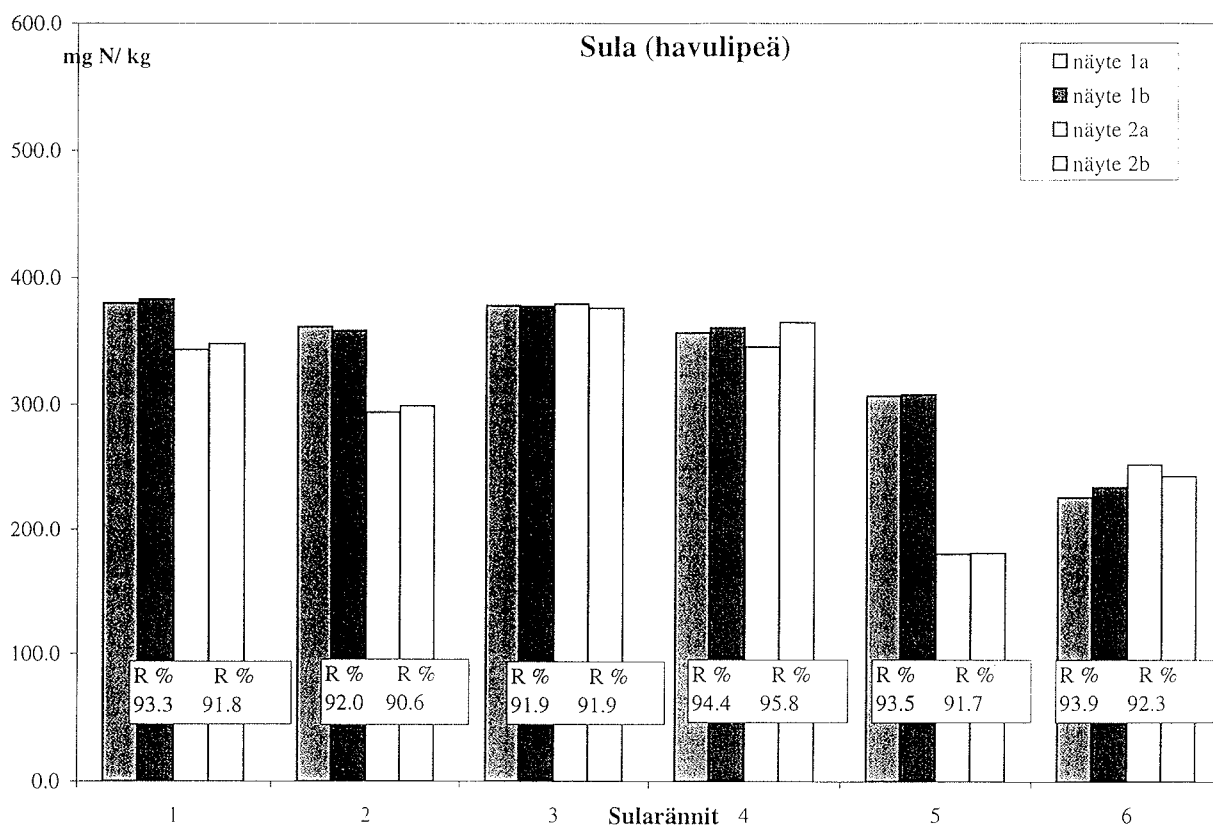
Enocell:

gN/s
Kjeldahl-N (NH ₃ -N)

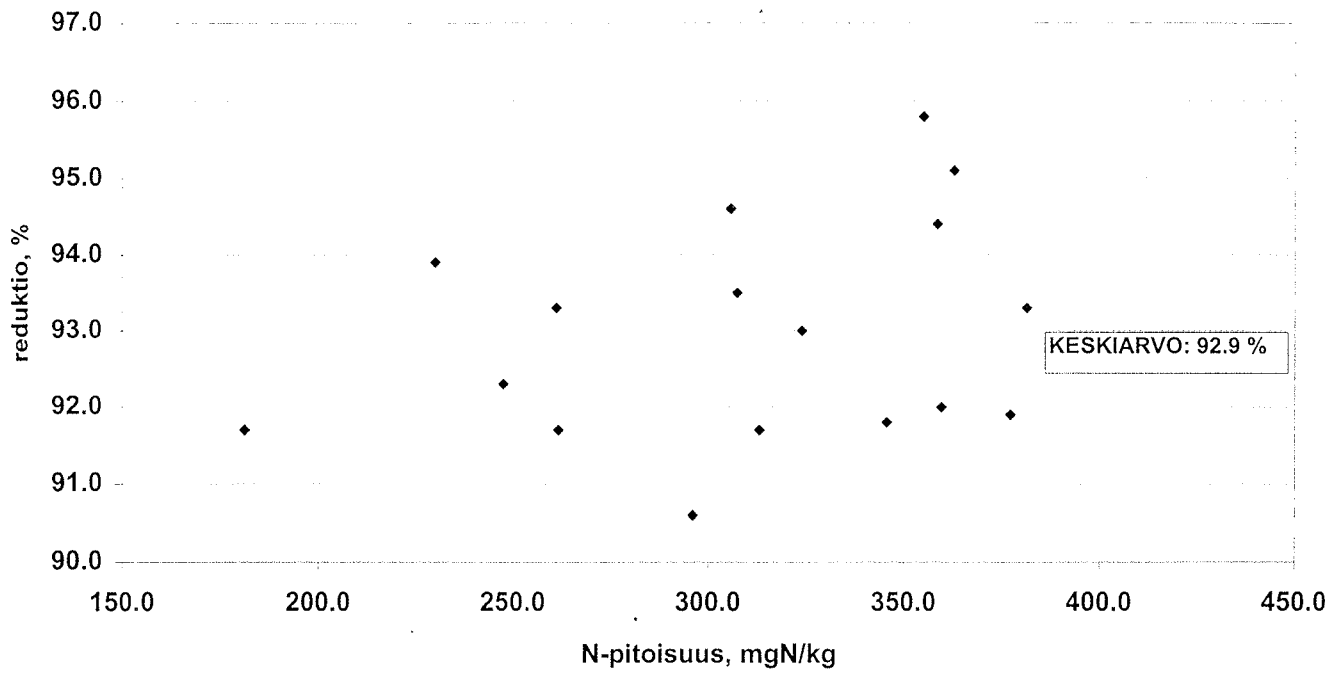


Kemi:

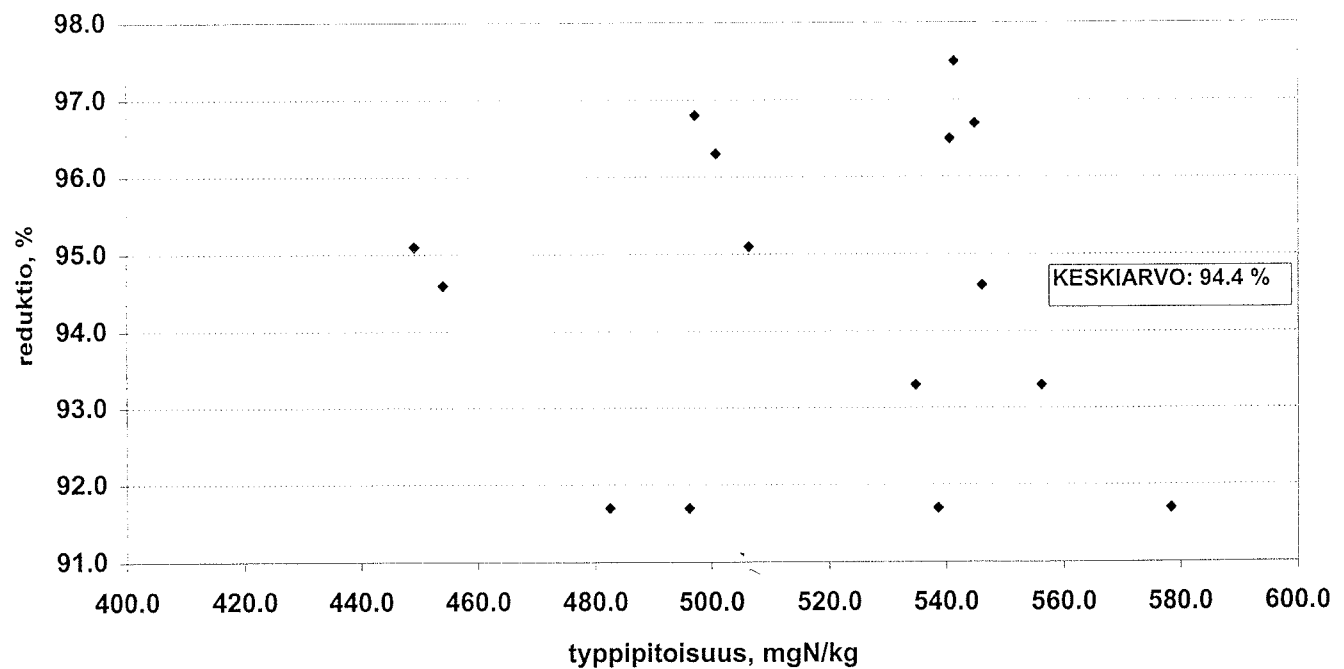


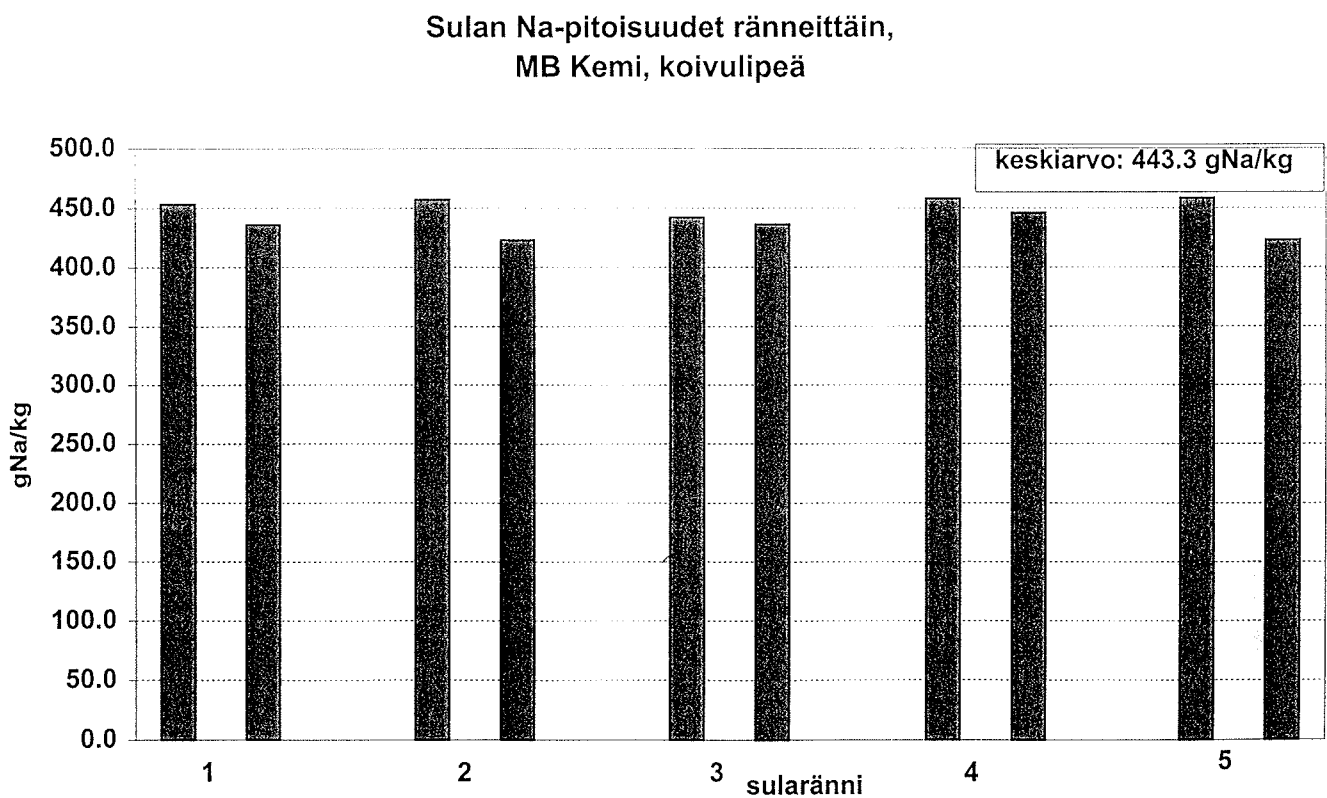
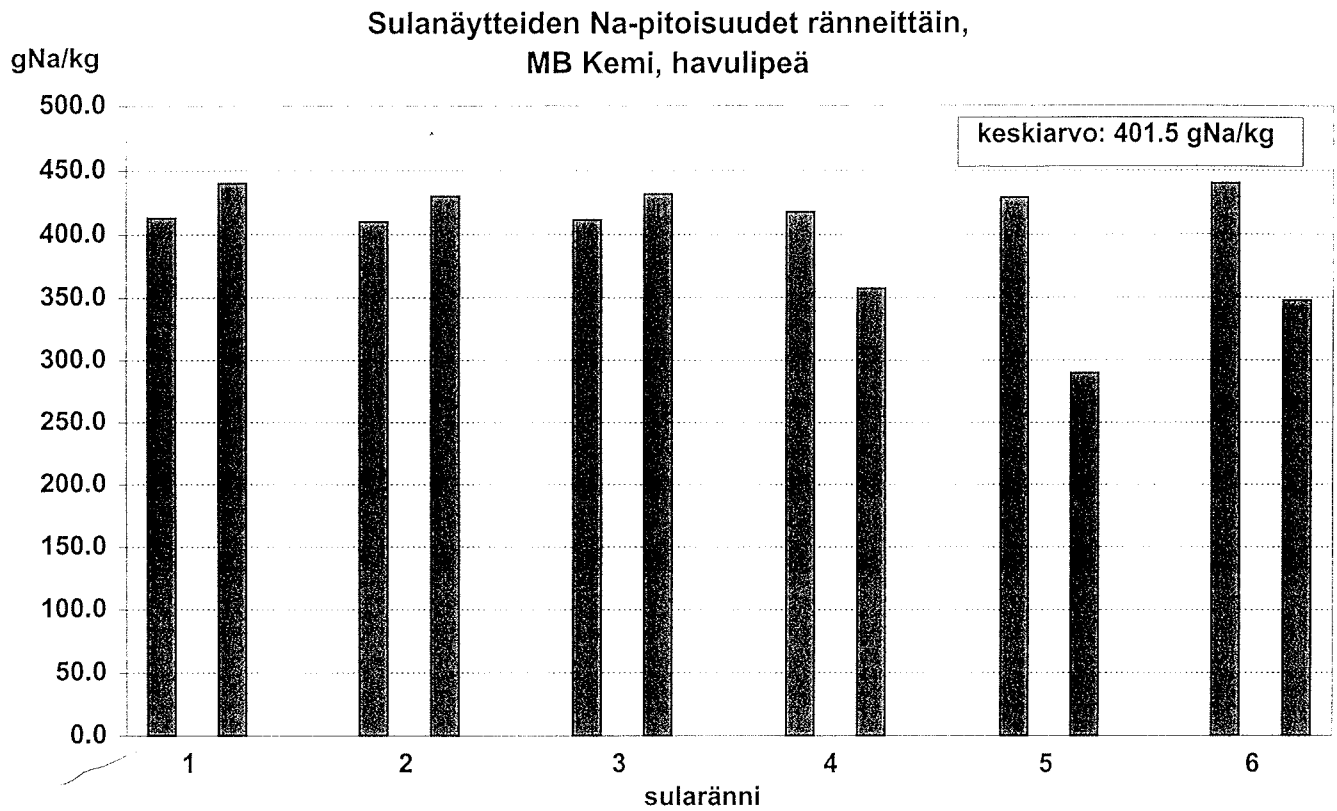


Sulan reductio vs. typpipitoisuus,
MB Kemi, havulipeä

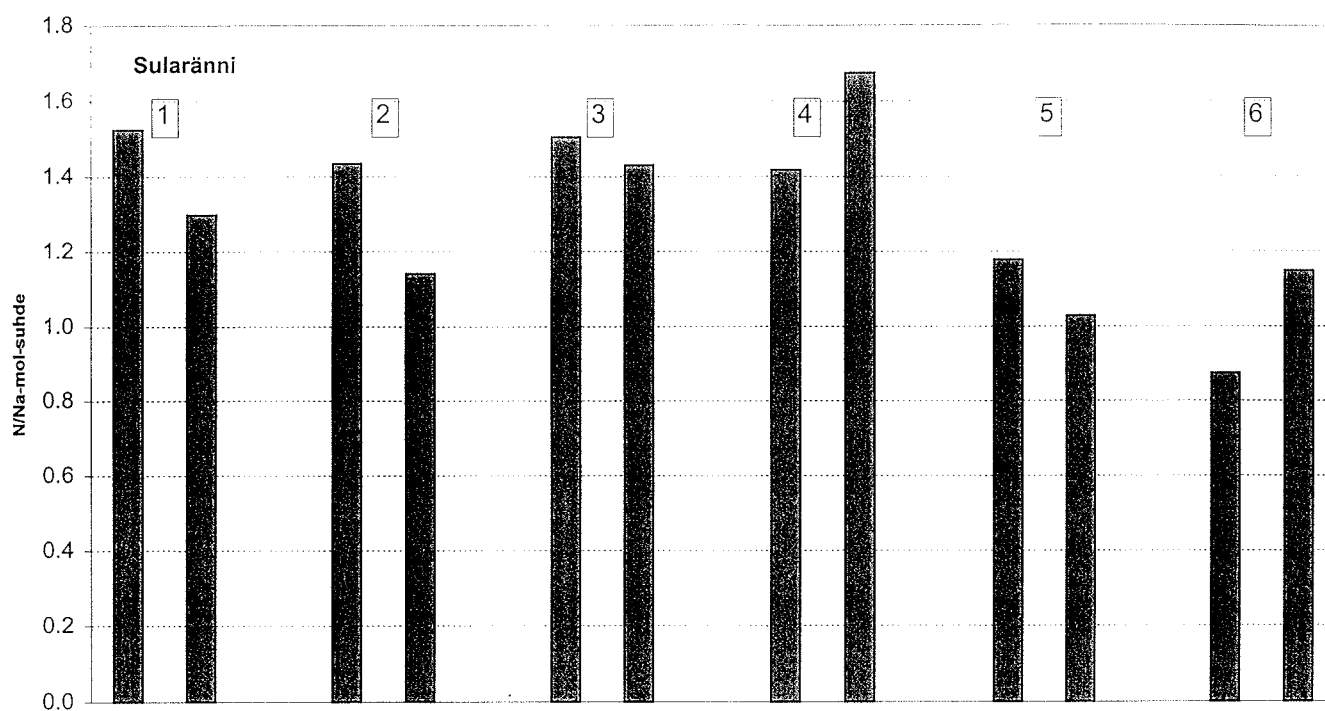


Sulan reductio vs. typpipitoisuus,
MB Kemi, koivulipeä

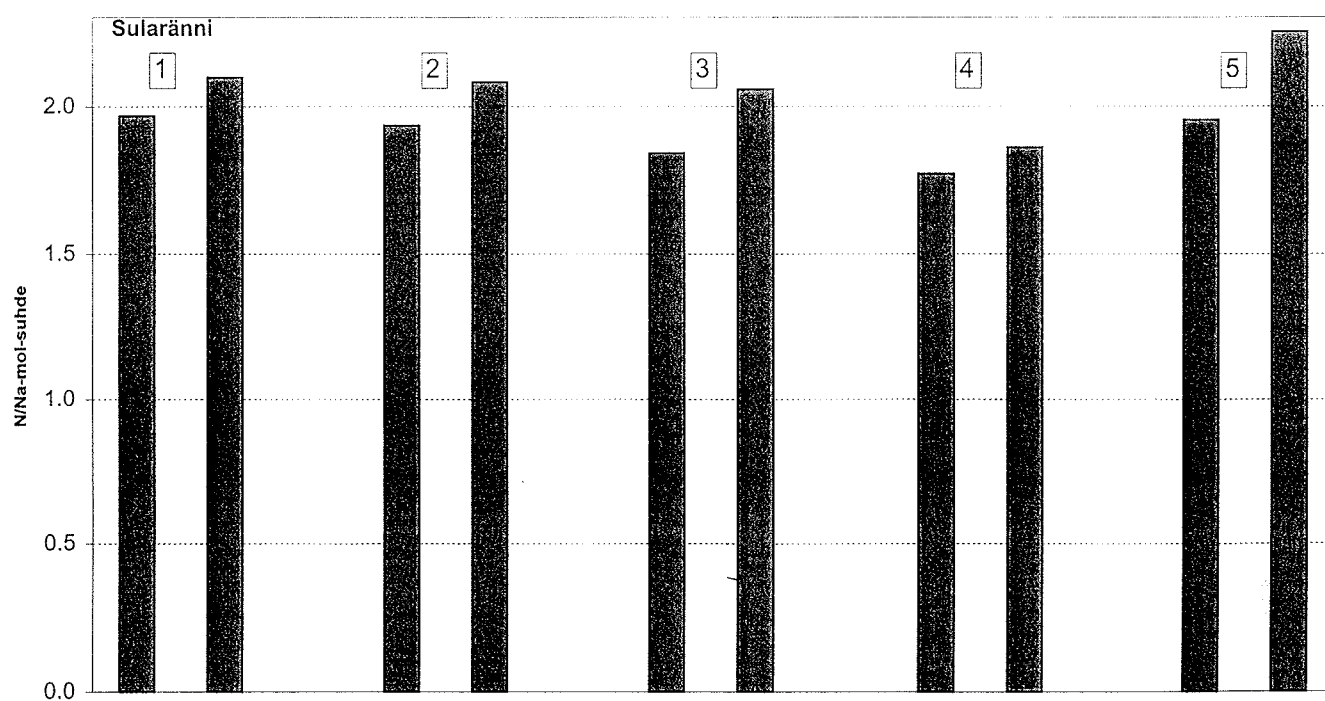


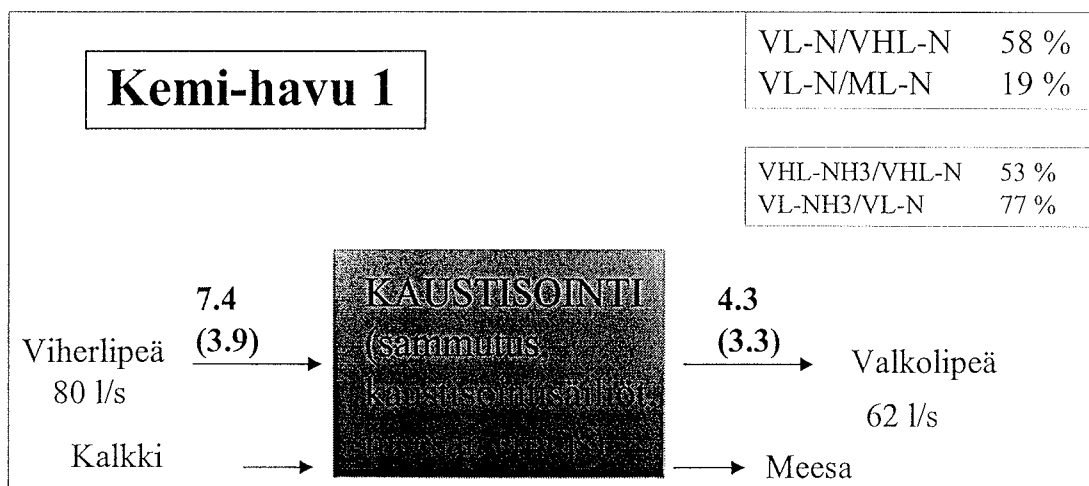
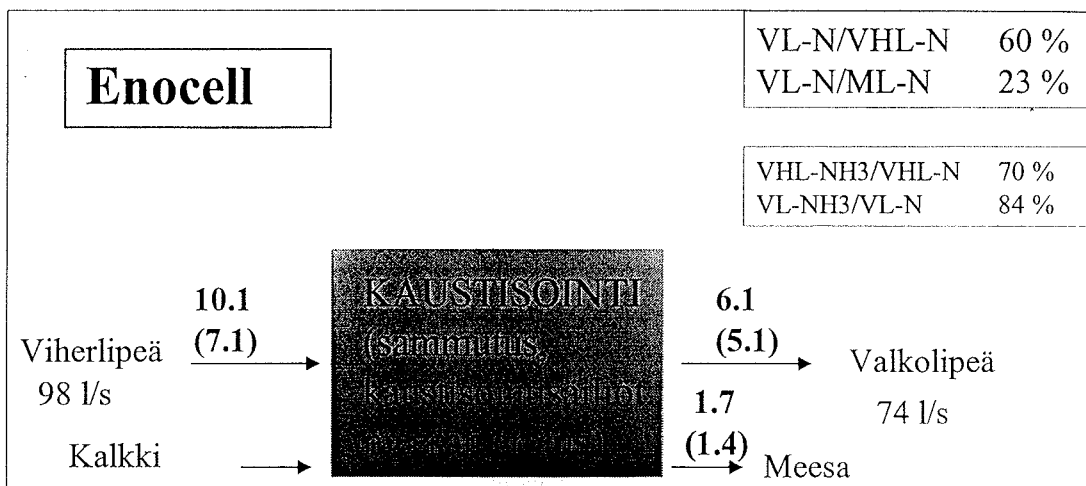


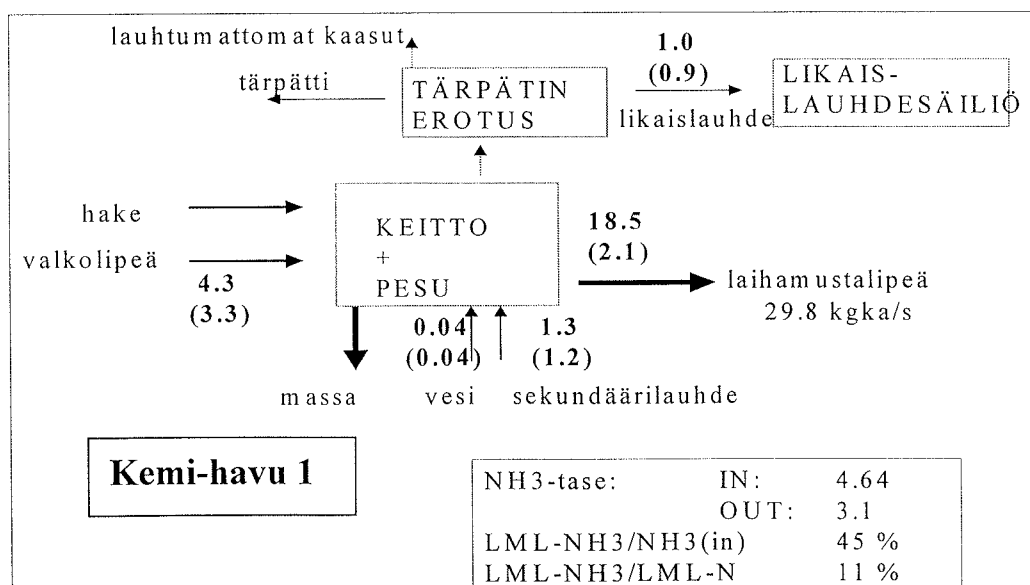
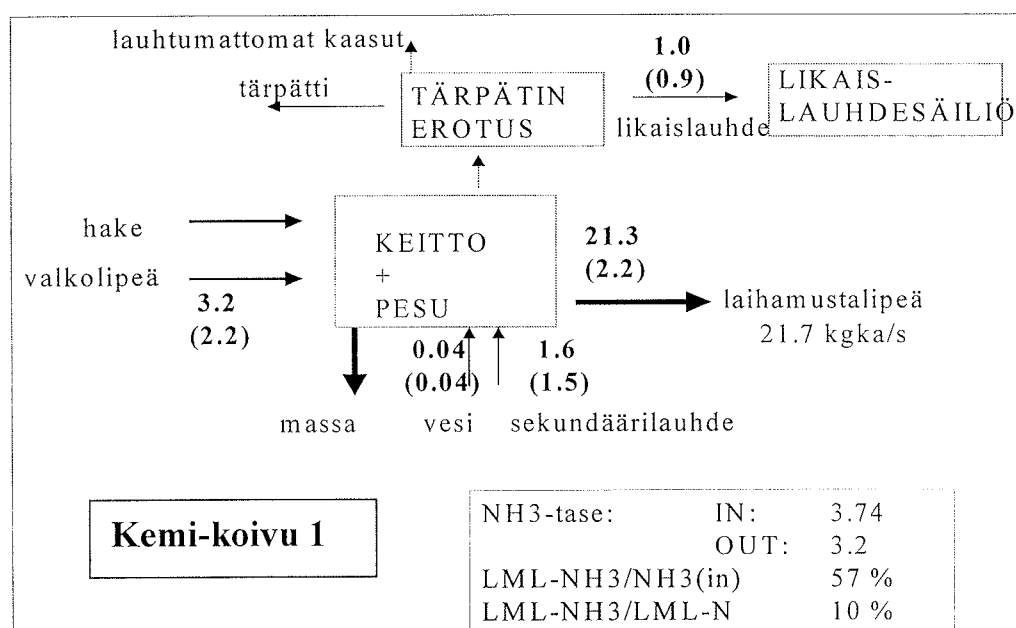
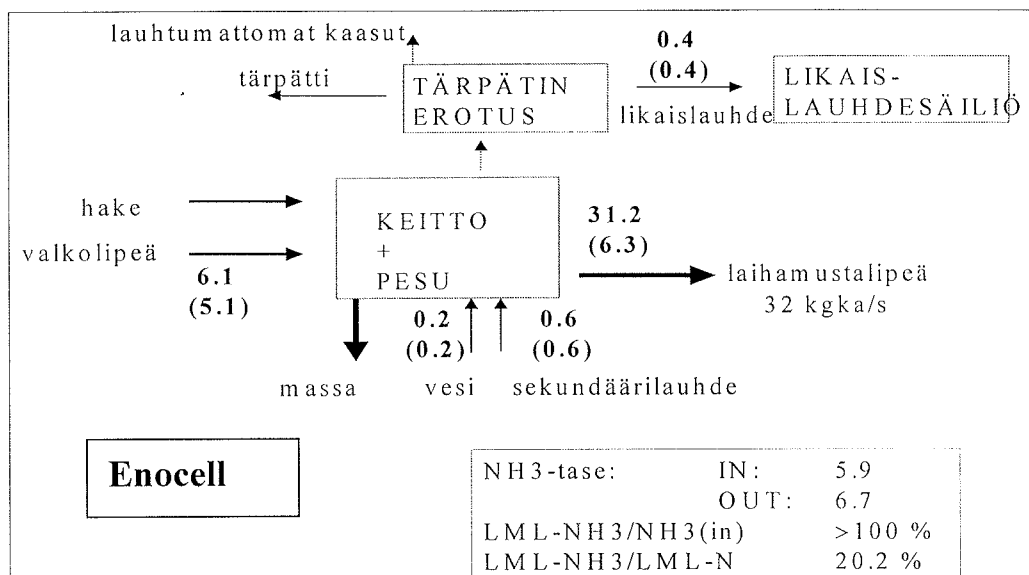
Sulan N/Na-mol suhde ränneittäin (havuaajo)



Sulan N/Na-mol-suhde ränneittäin (koivuajo)







YHTEENVETO ENOCELL ↔ MB KEMI Tiettyjen prosessierojen yleisvaikutukset typen kiertoon

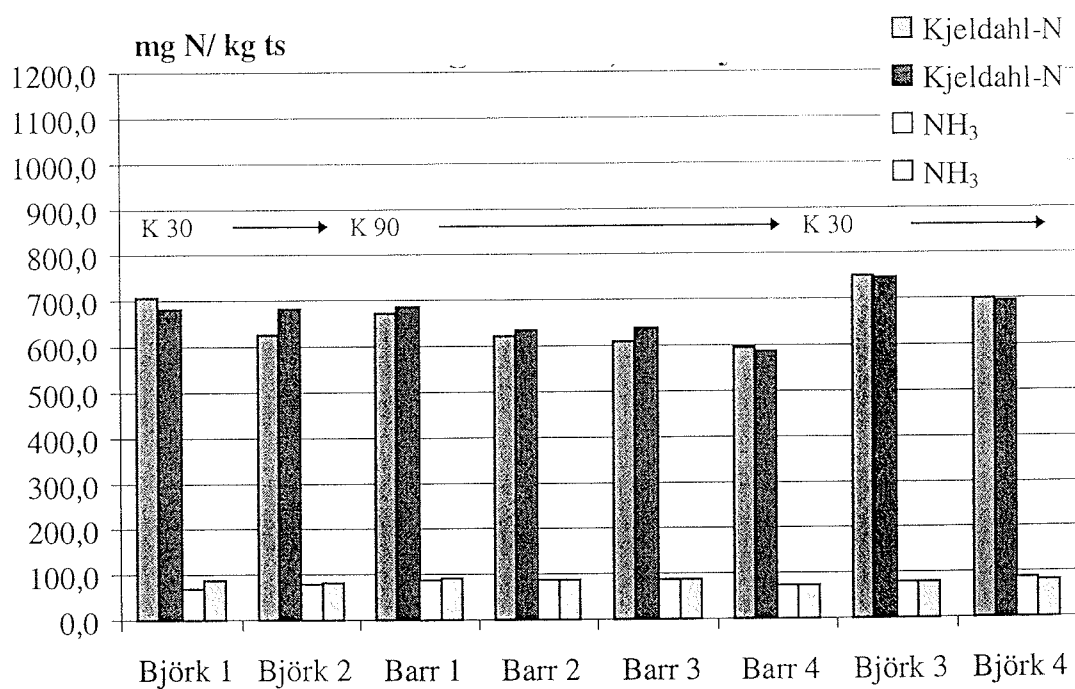
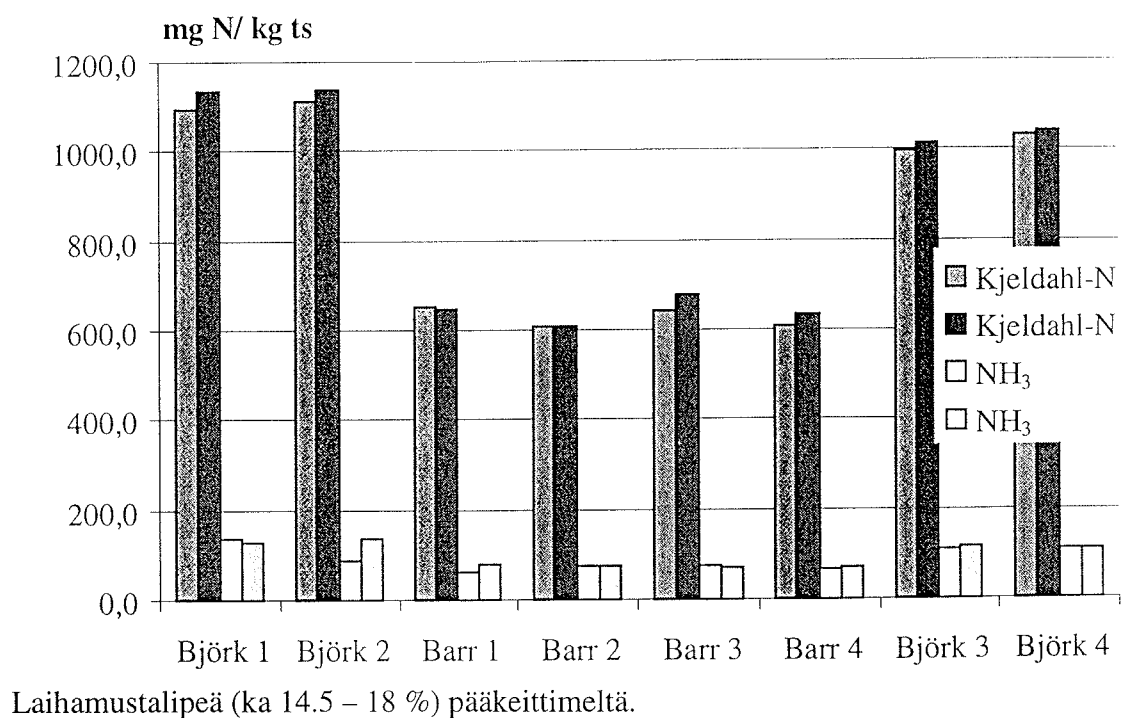
<u>Prosessivaihe</u>	<u>Enocell</u>	<u>MB Kemi</u>	<u>Vaikutus tyypeen</u>
1. Sekundäärilauhteen keräys (ei likaislahde)	Likainen jae, käytetään meesansuun: pintalauhdutin + 5. ja 6. yksikkö + stripattu likaisl. Puhdas jae, käytetään massansuun: muualta haihduttamosta	Kerätty muista kuin 1. ja viimeisestä vaiheesta, käytetään massansuun	MB Kemiissä: enemmän tyypeä (NH ₃) massanpesuun
2. Meesan pesu	Sekundäärilauhde (likainen jae)	Raakavesi	MB Kemiissä: vähemmän tyypeä laihavalkoliipeän mukana liuottajalle, ja sitä kautta hivenen alhaisempi N-kuorma kaustistamolle
3. Keittoprosessi	SuperBatch-eräkeitto	Kamyr jatkuva	MB Kemiissä: enemmän NH ₃ (g) vapautuu keittämöllä - vähemmän NH ₃ :a laihamustaliipeässä haihduttamolle
Keittoprosessi	Sekä havu- että koivu"batcheja", ja mustaliipeä suht. vakioiti 2/3 koivua, 1/3 havua	jatkuvat, lyhytaikaiset havu/koivuvaihtelut pääkeittimellä, ja mustaliipeä vaihtelee puhtaasta havusta - max 2/3 koivuun	MB Kemiissä: merkittäviä N-kuormavaihteluja kierrossa, emissiovaihteluja (NO _x , NH ₃)
4. Stripperi	normaali kuorma	mahd. ylikuormitettu	MB Kemiissä: hivenen NH ₃ (aq):a puhdistetussa likaislahhteessa
5. Biolietelisyys	ei	välimustaliipeään, n. 0.5 % ka:sta (15 - 20 tka/vrk)	Korkea tyyppikuorma (noin neljäsosa (?) sekaliipeän tyyppikuormasta) haihduttamolle ja todennäköisesti aina kattilalle asti

LIITE 6.

Näytteenottoviikon tuotanto-/ajosuunnitelma

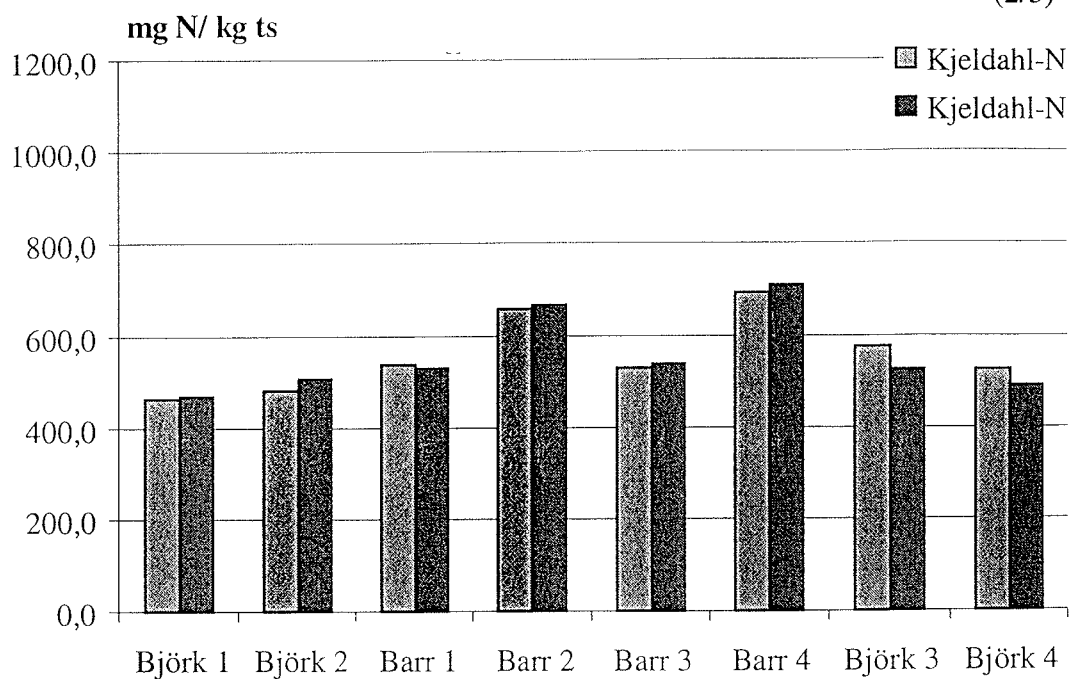
12.12 1997 JAKSO	12.12 pe	13.12 la	14.12 su	15.12 ma	16.12 ti	17.12 ke	18.12 to
Kamyr 1 havu	IIII IIII IIII 528	IIII IIII IIII 488	IIII IIII IIII 499	IIII IIII IIII 500	IIII IIII IIII 500	IIII IIII IIII 600	IIII IIII IIII 501
Kamyr 2 Koivu	0	(((	(((	(((	(((	(((	(((
Havu	IIII IIII IIII 1050	IIII IIII IIII 614	IIII IIII IIII 1300	IIII IIII IIII 433	IIII IIII IIII 0	IIII IIII IIII 867	IIII IIII IIII 433
Puru havu	IIII IIII IIII 100	IIII IIII IIII 107	IIII IIII IIII 120	IIII IIII IIII 107	IIII IIII IIII 100	IIII IIII IIII 113	IIII IIII IIII 107
Keitto yht. t/ vrk	1678	1619	1919	1707	1600	1813	1807

Näytteiden kokonais-N ja NH₃-N-pitoisuudet eri näytteenottojaksoilla
(jaksot esitetty liitteessä 7).



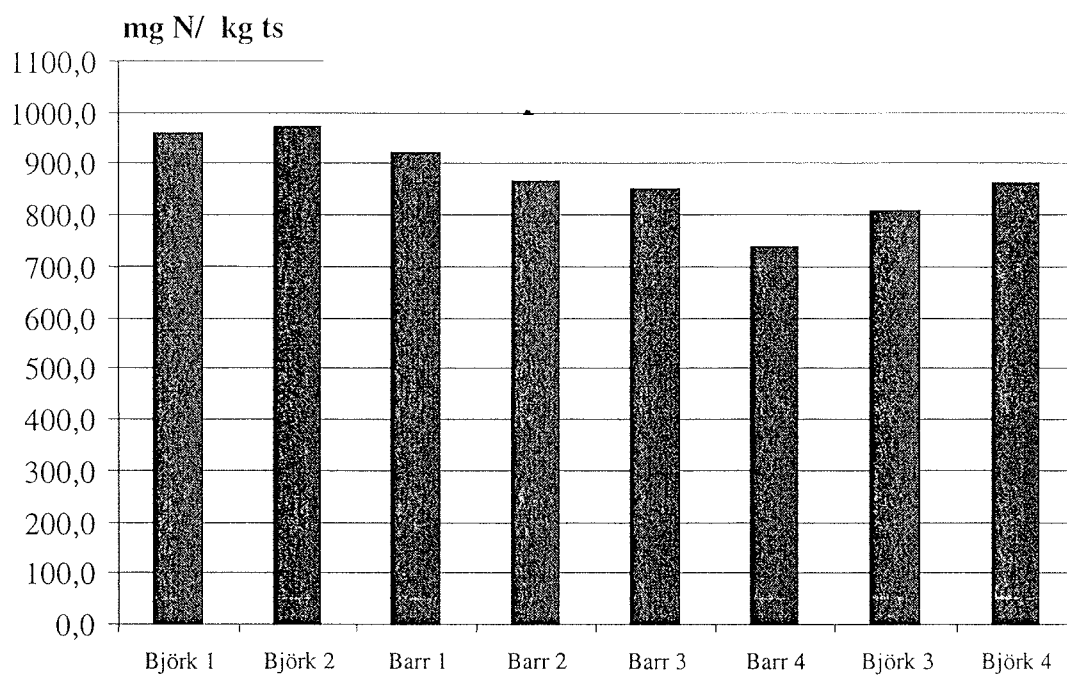
LITE 8.

(2/5)

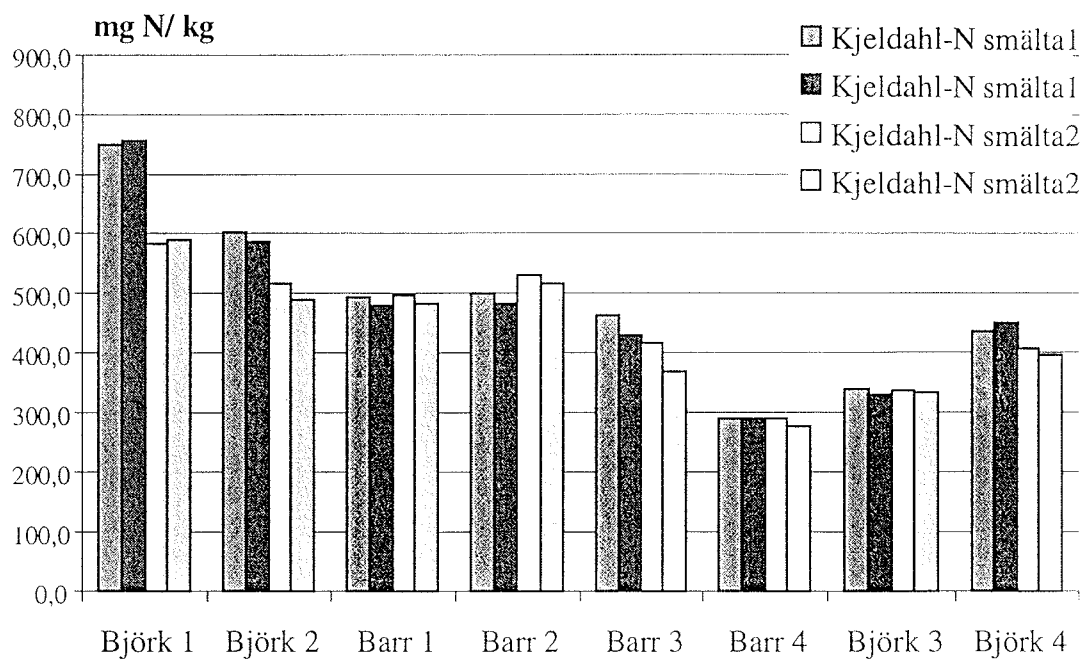


Laihamustalipeä (ka 13.9 – 18 %) purukeittimeltä havua.

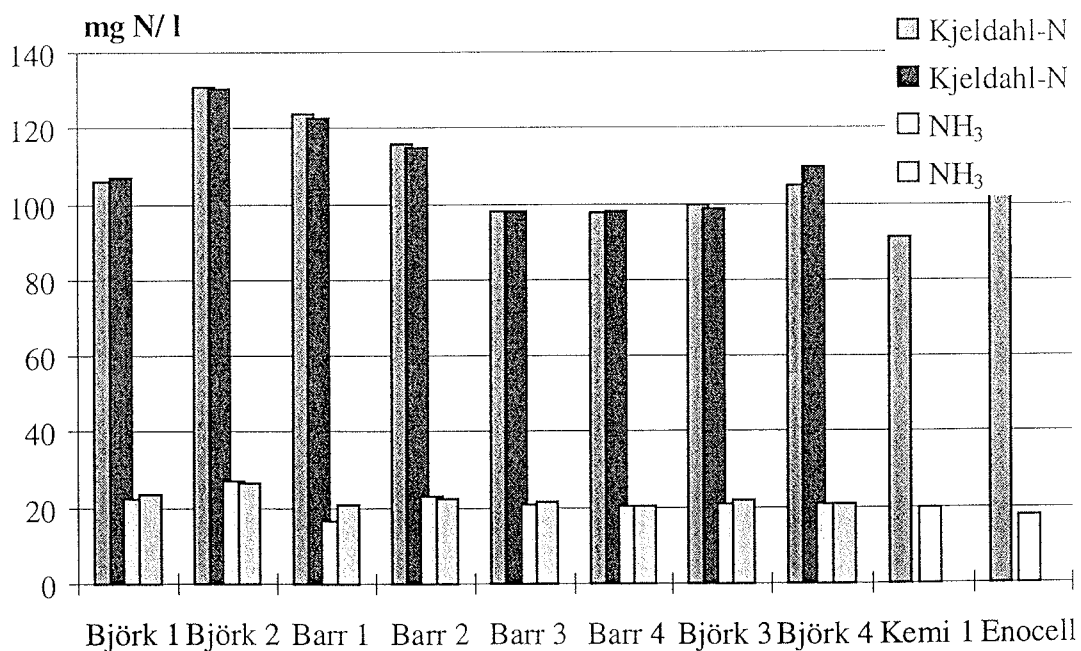
Huom! Keitossa aina



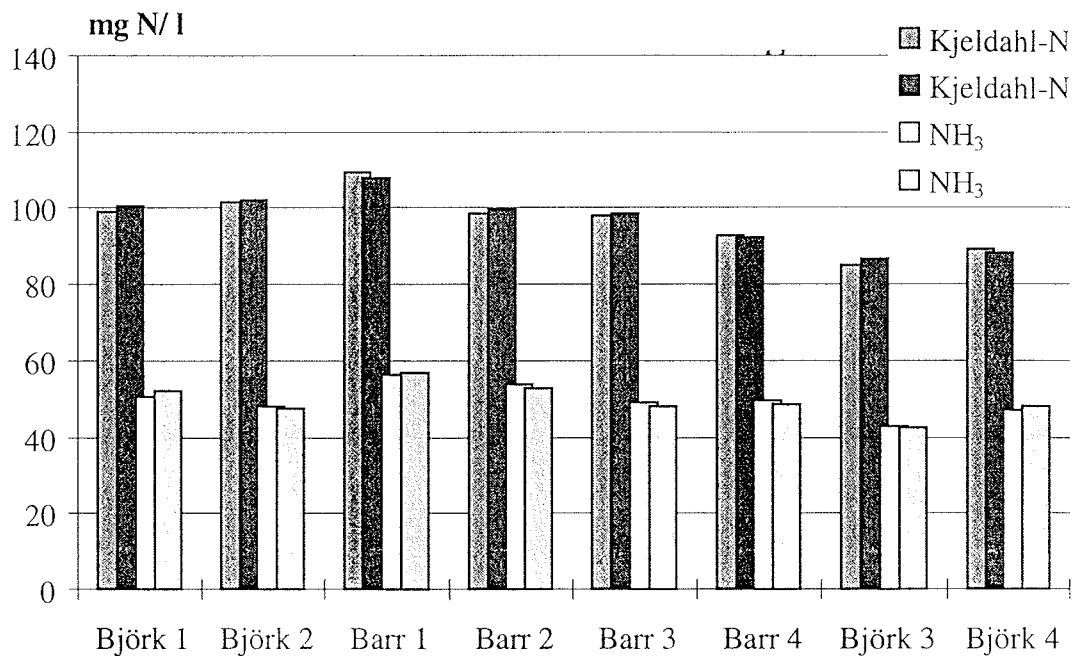
Polttolipeä kattilalle (ka 80.6 – 84.7 %).



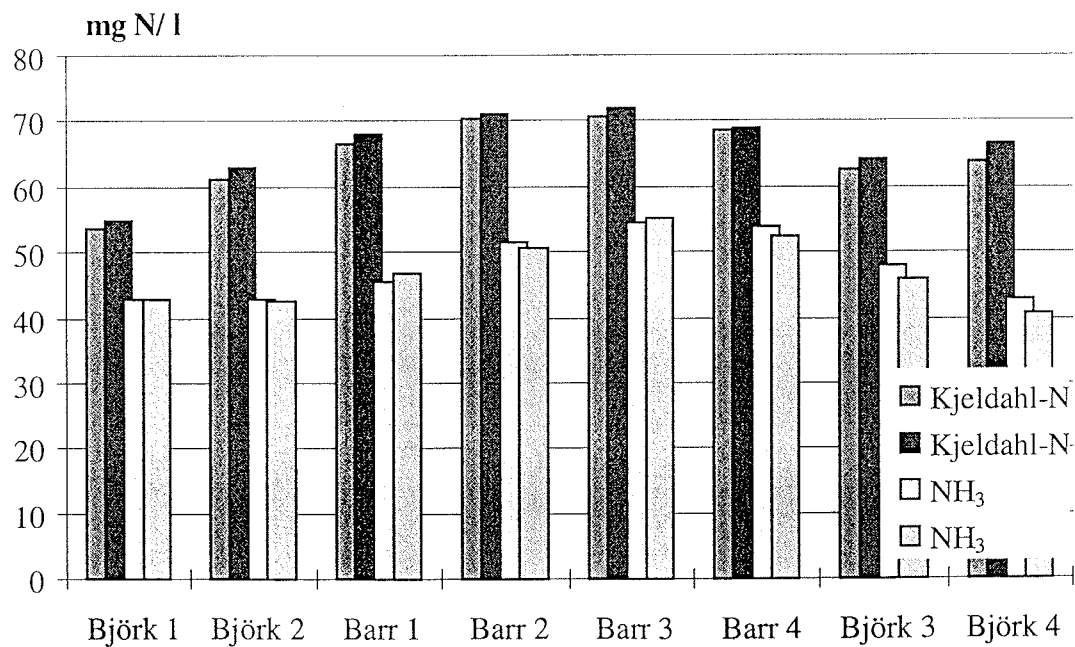
Sula, neljäs ränni vasemmalta lukien.



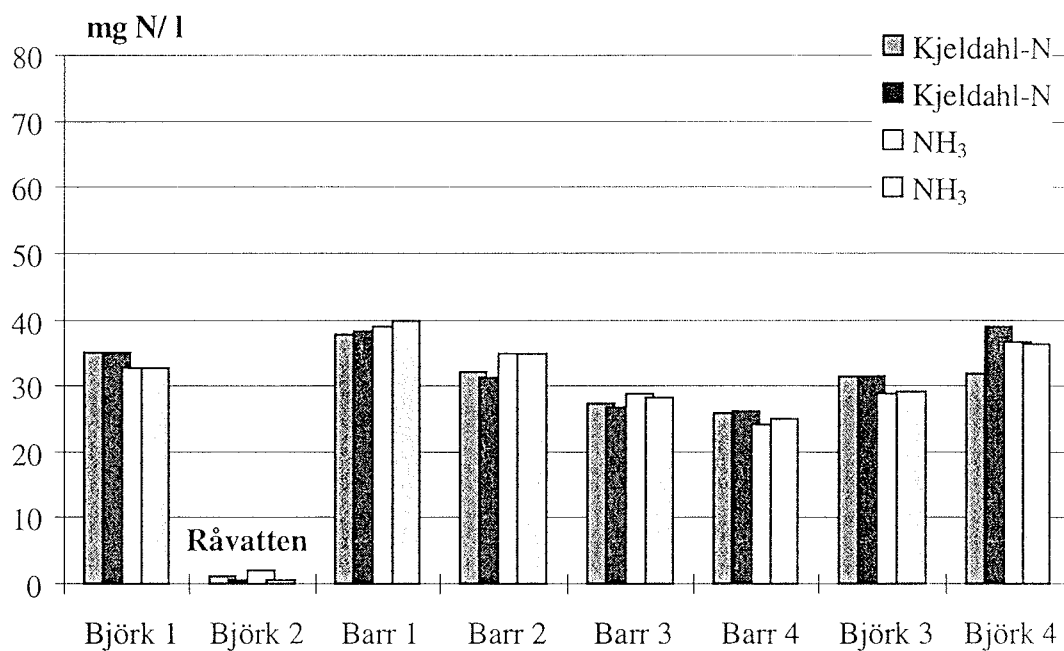
Viherlipeä liuottajalta.



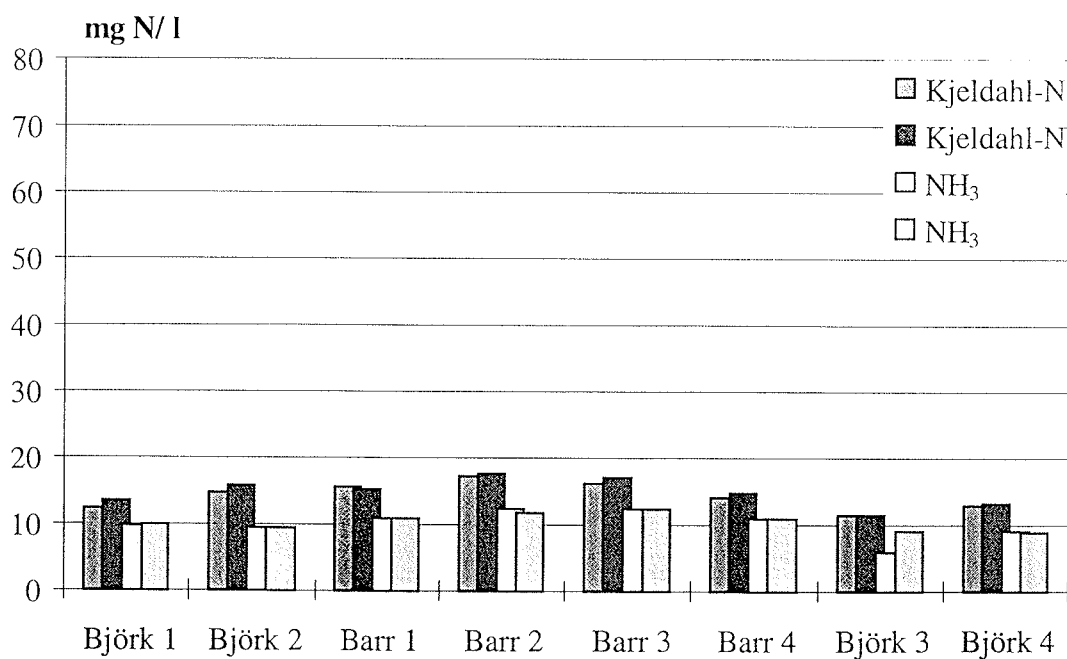
Viherlipeä sammuttajalle.



Valkolipeä keittämölle.

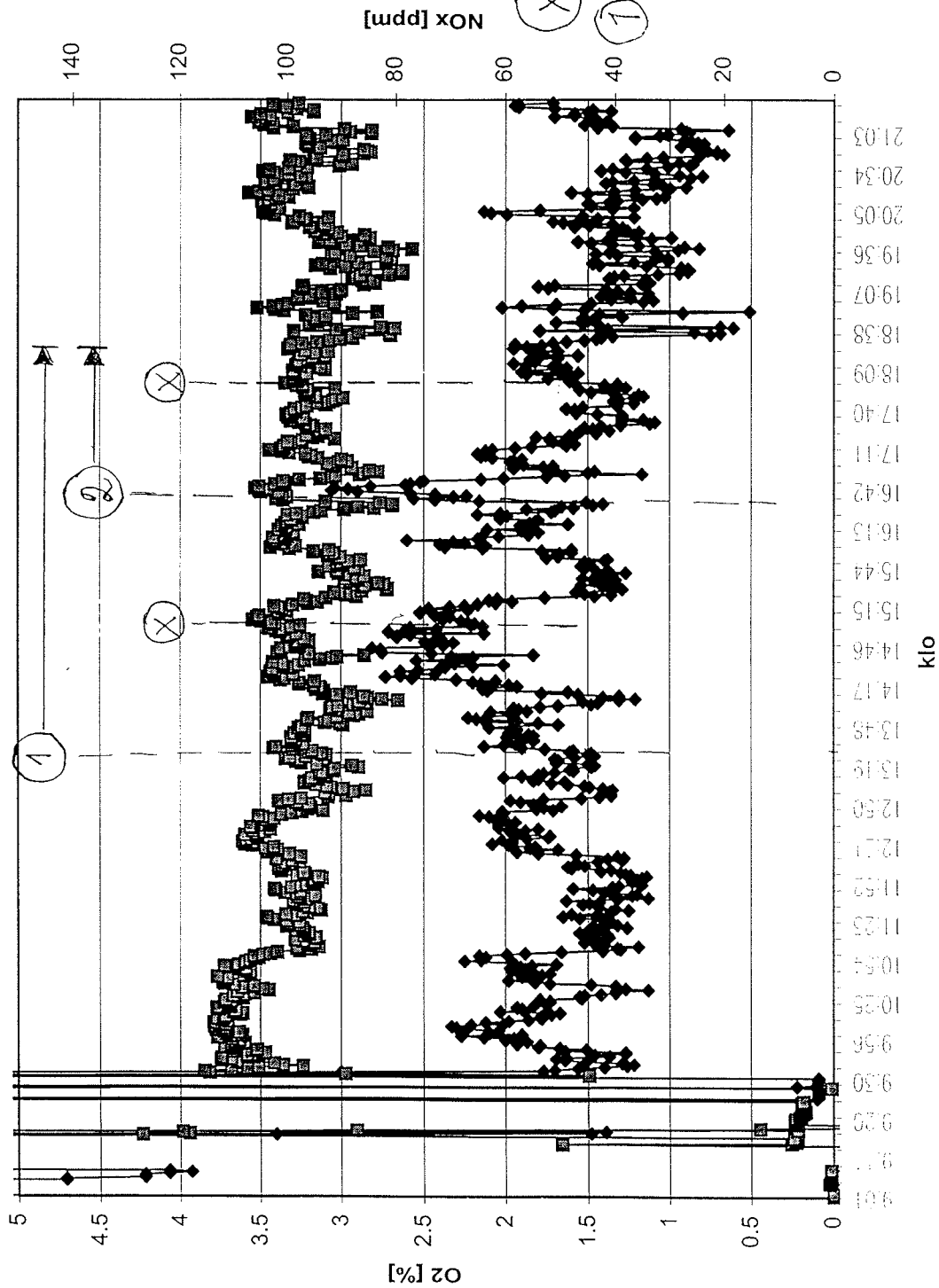


Sekundäärikondensaatti.



Laihavalkolipeä meesan pesusta liuottajalle.

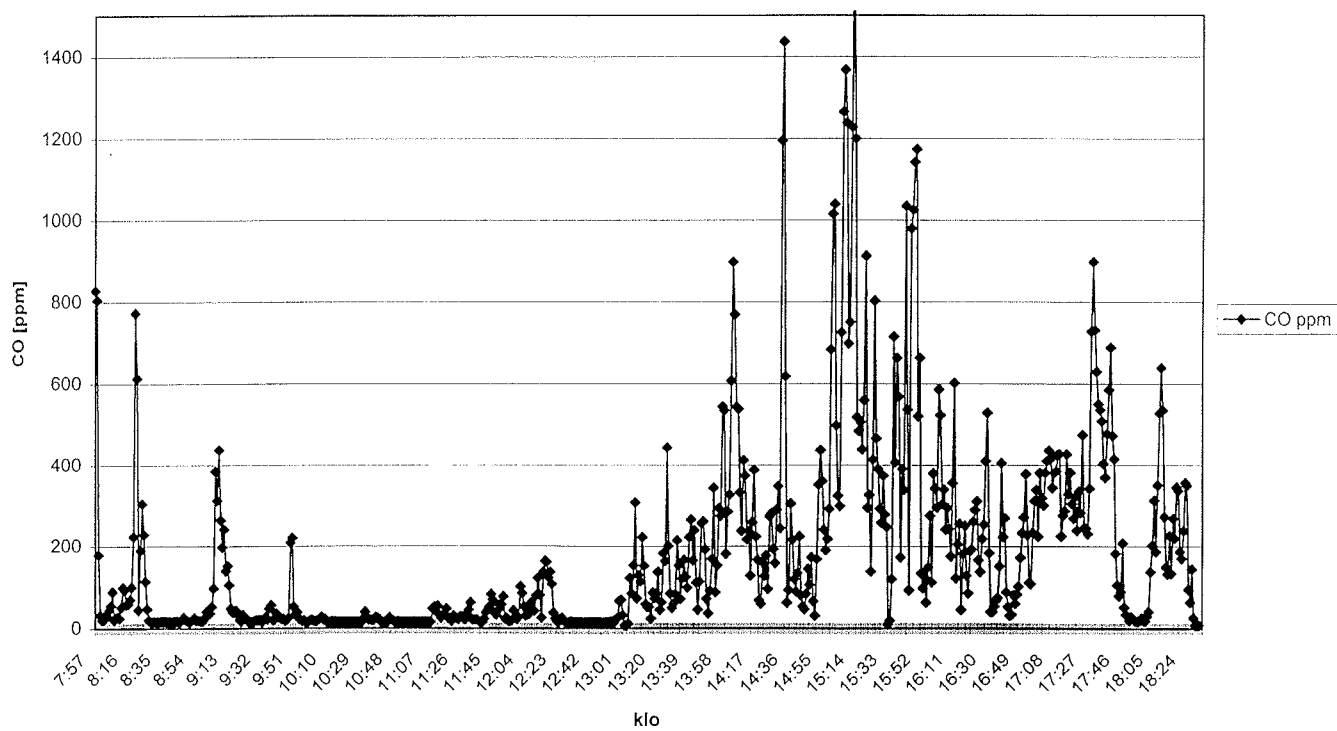
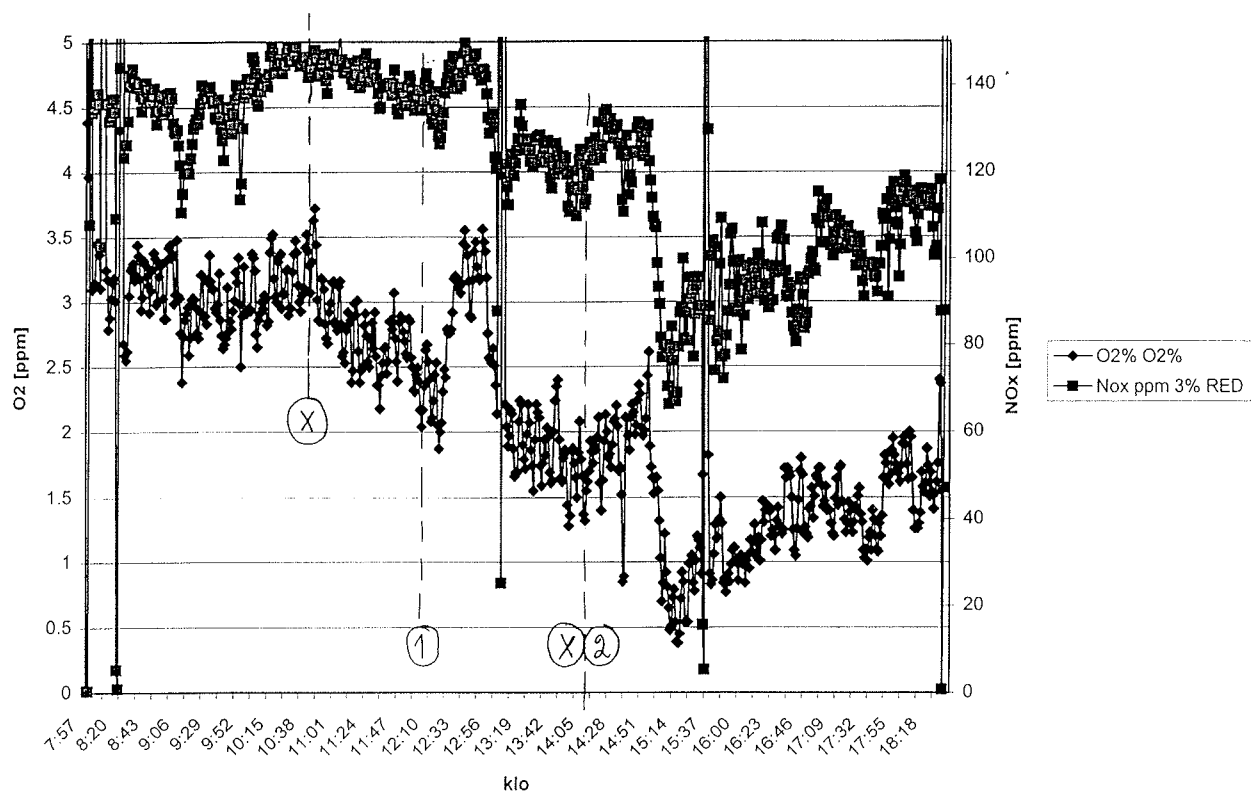
16.3.98 SAVUKAASUT



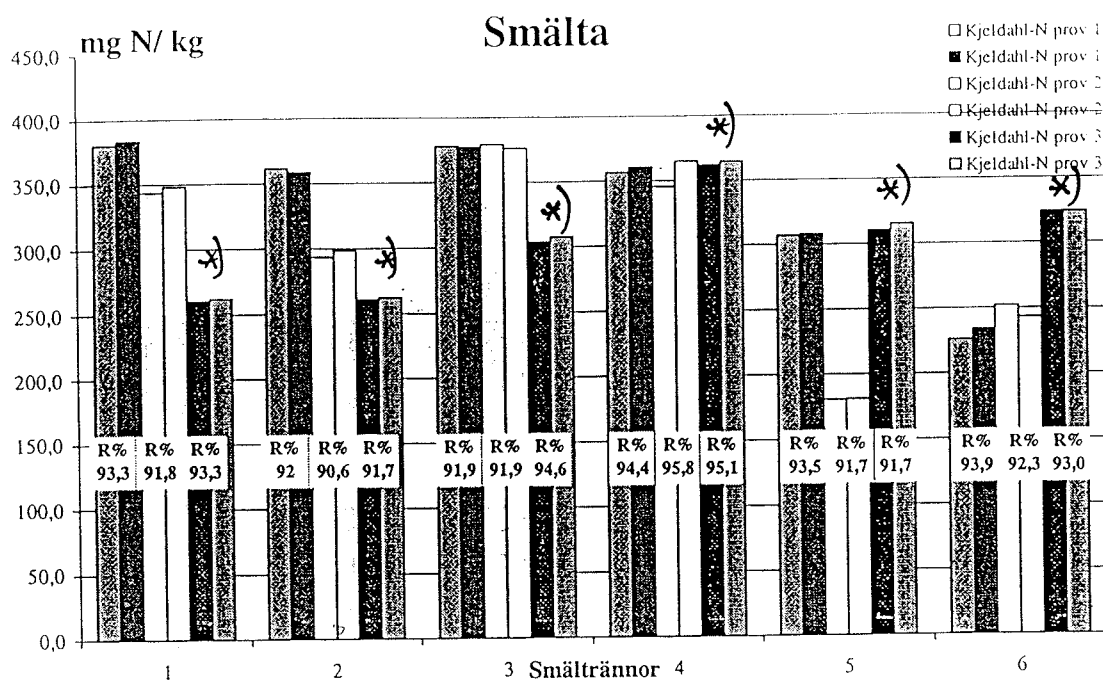
—◆— O₂% O₂%
 —■— NO_x ppm 3% RED

① Näytteenotto
 ② ajonvauhdit

18.3.98 SAVUKAASUT

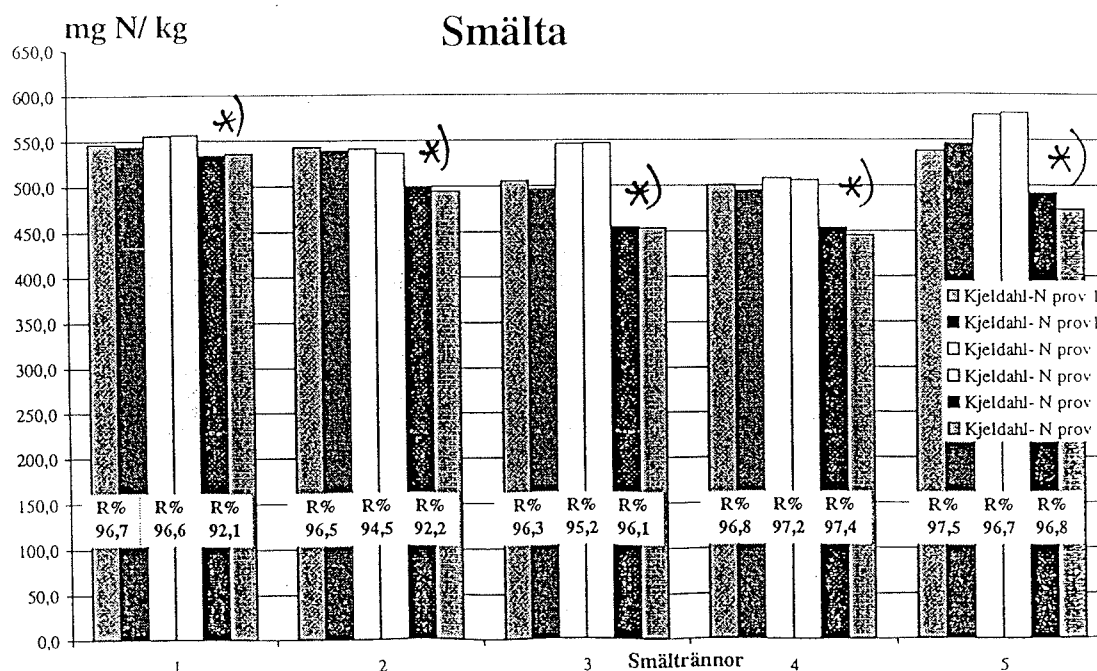


Havuaajo, 16.3.



*) ajomuutoksen jälkeen

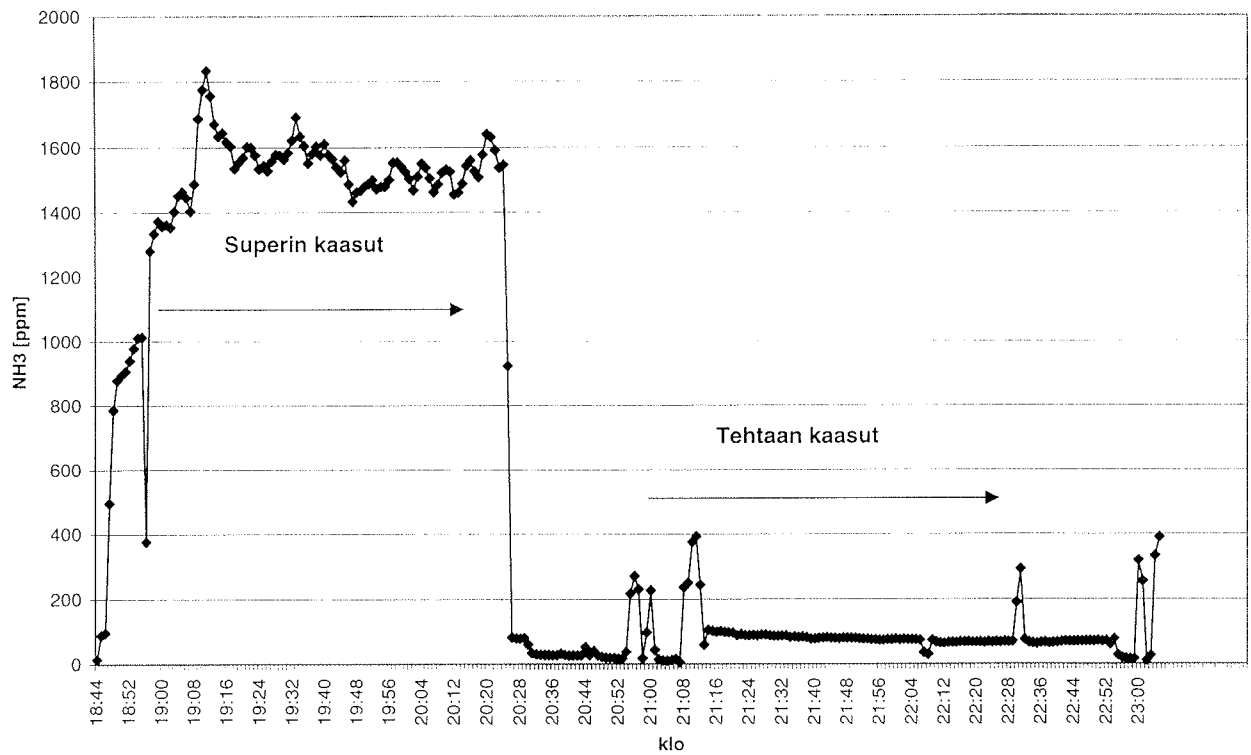
Koivuajo, 18.3.



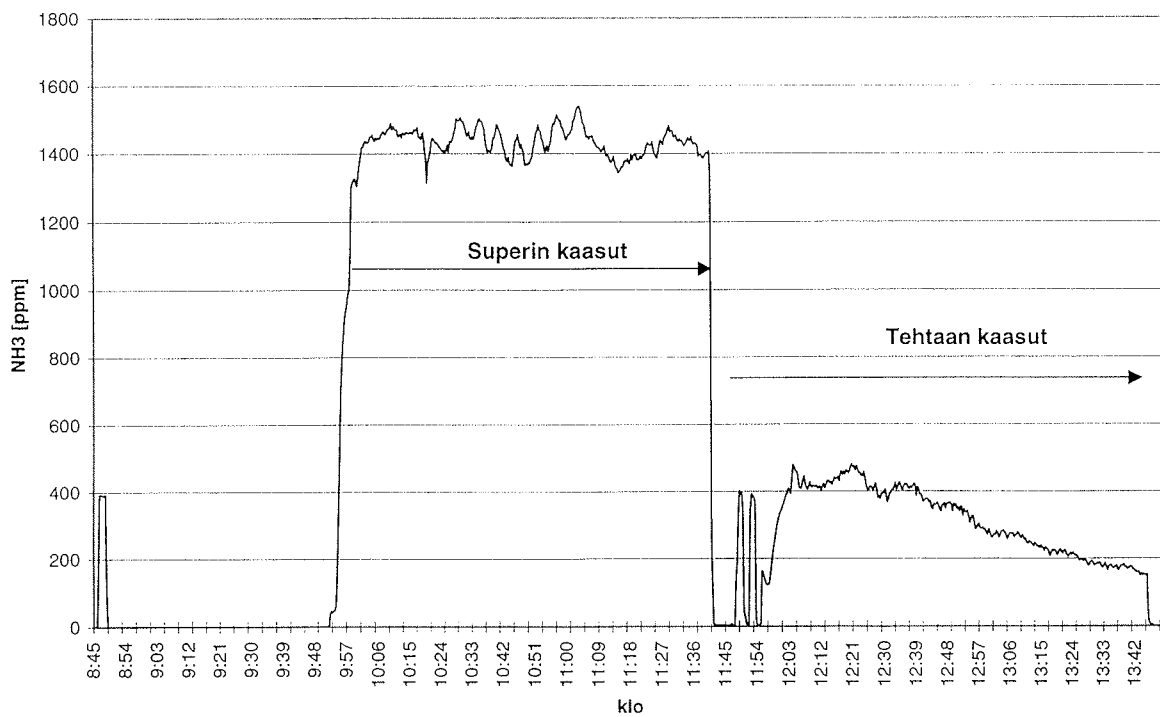
*) ajomuutoksen jälkeen

LIITE 10
(1/2)

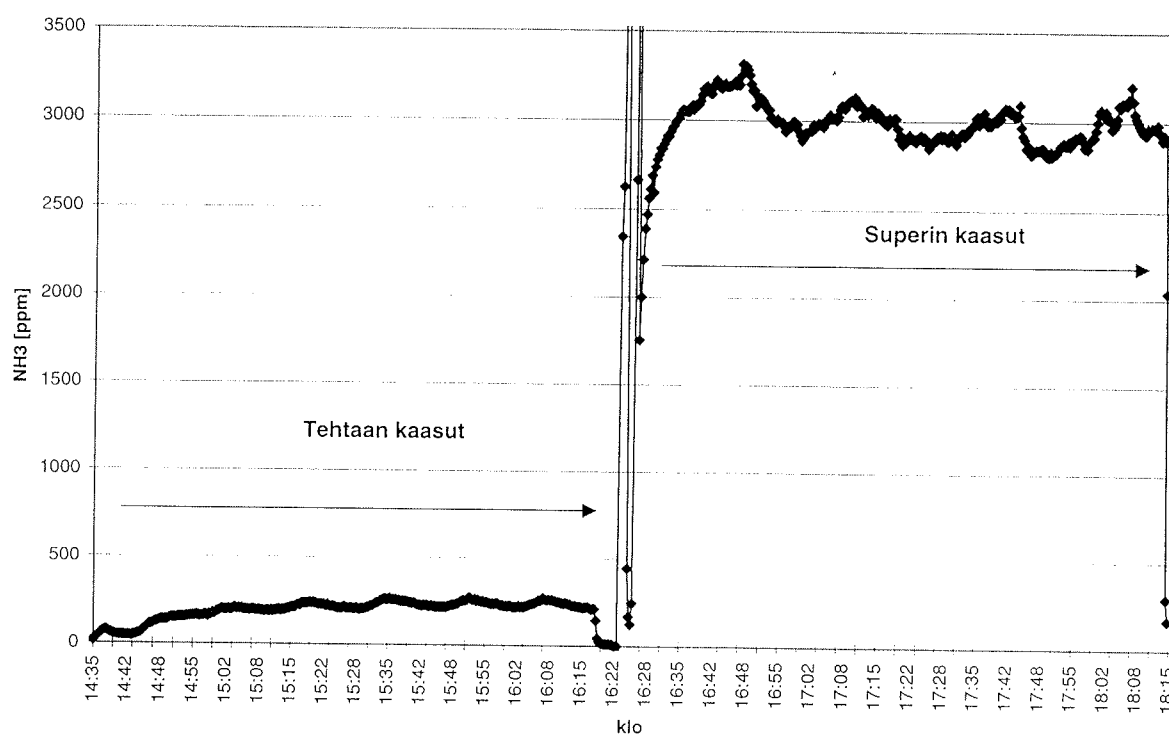
16.3.98 HAJUKAASUT



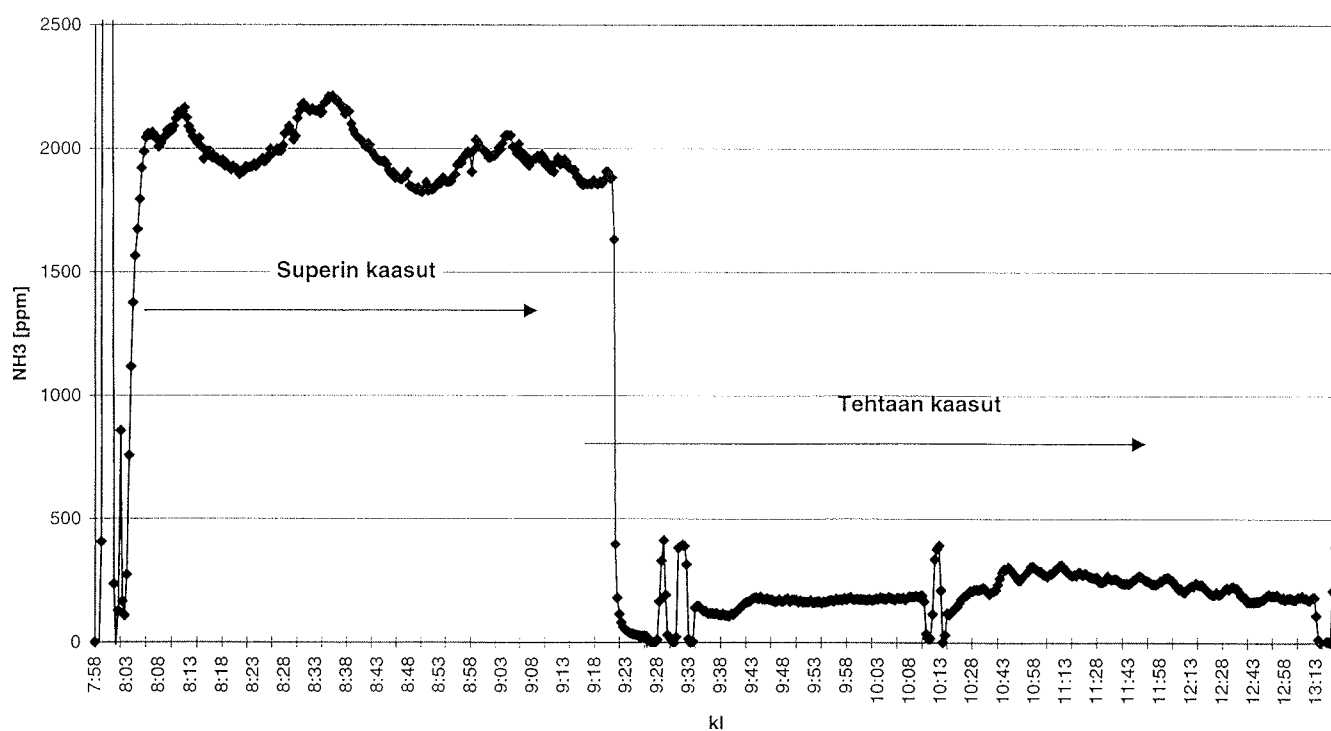
17.3.98 HAJUKAASUT



18.3.98 HAJUKAASUT



19.3.98 HAJUKAASUT



LIITE 5



Åbo
Akademi
University

Projektin

**Soodakattilan sulan typpiyhdisteiden
käyttäytyminen talteenottoprosessissa**

VÄLIRAPORTTI

**”Laboratoriokoetulokset: Ammoniakin
muodostuminen alkalisissa vesiliuoksissa”**

**Åbo Akademi
Maritta Kymäläinen**

Turku, 26.10. 1998

Sisältö:

1.	Tausta	1
2.	Koelaitteisto, analyysit ja kokeiden suoritus	1
3.	Tulokset	
3.1	Ammoniakin muodostuminen tehdasviherlipeässä	2
3.2	Ammoniakin muodostuminen syanidista (CN^-) ja syanaatista (OCN^-)	
3.2.1	Kokeet synteettisessä viherlipeässä	5
3.2.2	Kokeet tehdasviherlipeässä	7
3.3	Koetulosten vertailu kirjallisuusarvoihin	8
4.	Johtopäätökset	11
	Viitteet	

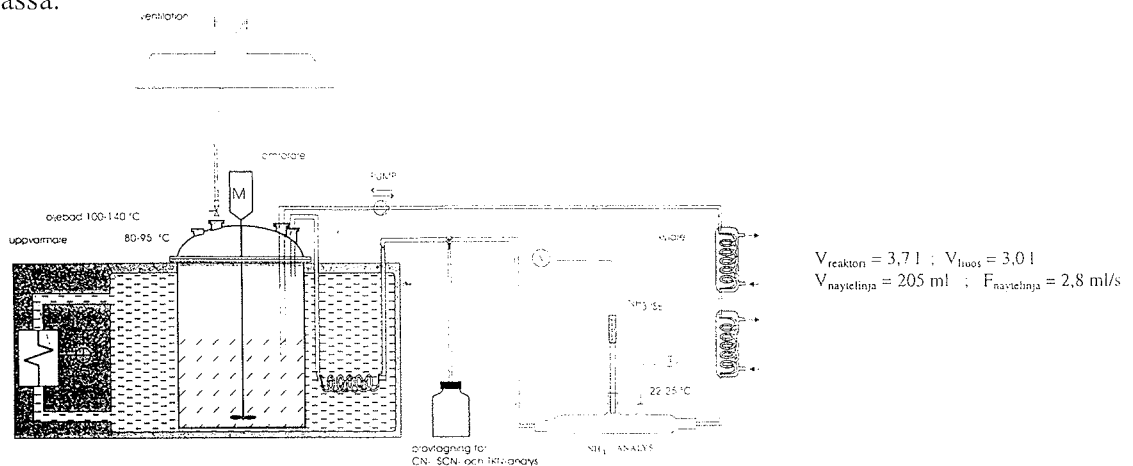
1. Tausta

Tämän projektin yhtenä tavoitteena on ollut selvittää, missä muodoissa sulan tyypiyhdisteet löytyvät tyypillisissä talteenottoliuosten (liuottimen, kaustistamon jne.) olosuhteissa. Laboratoriotutkimusten tarkoituksena oli tukea tätä selvitystä tutkimalla muutaman valikoidun tyypiyhdisteen muuntumista laboratorio-olosuhteissa. Tehdasnäytteitä analysoitaessa todettiin, että ensinnäkin sulassa ei ole ammoniakkimuotoista tyyppiä, ja toiseksi viherlipeän ammoniakkipitoisuus kasvaa prosessissa niin, että sen NH_3 -pitoisuus on n. 20 % kokonaistypestä liuottajalta lähtiessä ja jopa n.60-50 % kokonaistypestä kaustistamolle saapuessa. Tämän havainnon perusteella pääteltiin, että sula ja edelleen viherlipeä sisältää jotain epäorgaanista tyypiyhdistettä, joka prosessiolosuhteissa hitaasti muuntuu ammoniakiksi. Laboratoriokokeilla tätä havaintoa lähdettiin selvittämään, eli tutkimaan mikä tai mitkä tyypiyhdisteet ovat potentiaalisia ammoniakin muodostajia alkalisissa liuoksissa.

Projektin tämä osatyö - (iii) Laboratoriotutkimukset ja teoreettiset tarkastelut tyypiyhdisteiden muuntumisesta alkalisissa vesiliuoksissa”- aloitettiin Hanna Malmin diplomityönä – ”Bildning av ammoniak i alkaliska lösningar inom sulfatmassa-fabrikens kemikaliåtervinning” -, joka valmistui kesällä -97, ja on tuolloin toimitettu Soodakattilayhdistykselle. Työ jatkui edelleen laborantti- + tutkijatyönä Åbo Akademiin kesään -98 asti. Tähän työhön saatiin myös lisäprojektirahoitus TEKESistä, ja tämä pieni osatyö oli puhtaasti korkeakouluhanke (LIEKKI 2 524). Tähän raporttiin on koottu päätulokset em. diplomityöstä kuin myös jatkoprojektista.

2. Koelaitteisto, analyysit ja kokeiden suoritus

Laboratoriokokeissa käytetty koelaitteisto on esitetty kuvassa 1. Ammoniakkimittaus suoritettiin aluksi (diplomityövaiheessa) jatkuvatoimisesti linjasta, kuten kuvassa on esitetty, mutta myöhemmissä kokeissa mittausta ei enää onnistuttu selvittämättömästä syystä suorittamaan jatkuvatoimisesti, vaan siirryttiin näytteenottoihin jäähdytyslinjan jälkeen. Koska tutkittavat reaktiot havaittiin erittäin hitaiksi, myös näytteenottoihin perustuva analysointi oli aivan riittävä. Sekä NH_3 -elektrodista että itse koelaitteiston testauksesta on kerrottu yksityiskohdat H.Malmin diplomityössä. Työssä käytettyjä muita analyysimenetelmiä on lisäksi selitetty tämän projektin loppuraportin tekstiosassa.



Kuva 1. Laboratoriokoelaitteisto.

Kokeet

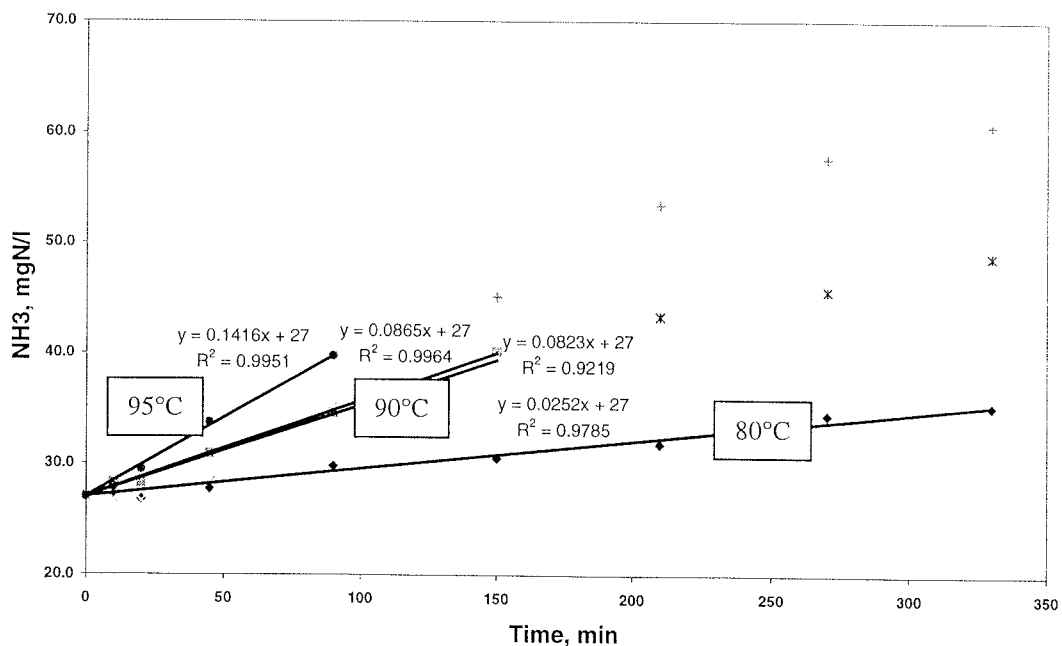
Kuten edellä mainitaan, laboratoriokokeissa pyrittiin identifioimaan alkalisissa liuoksissa, tässä viherlipeässä, NH_3 :a muodostavia typpiyhdisteitä. Koska näiden vahvasti alkalisten ja korkeasulfidisten liuosten analysointi useiden tässä potentiaalisten typpiyhdisteiden osalta osoittautui hankalaksi, ja esimerkiksi syanaatille ei onnistuttu tekemään spesifistä analyysiä, näiden laboratoriokokeiden ja niiden tulosten kineettisillä tarkasteluilla pyrittiin tunnistamaan liuoksessa oleva NH_3 -muodostava yhdiste. Työssä tehtiin seuraavat pääkokeet:

- Tehdasviherlipeiden NH_3 -muodostumisnopeus eri lämpötiloissa (80°C - 95°C).
- Potentiaalisen typpiyhdisteen tunnetut lisäykset sekä synteettiseen että tehdasviherlipeään, ja kyseisten liuosten NH_3 -muodostumisnopeus eri lämpötiloissa. Testatut typpiyhdisteet olivat:
 - natriumsyanidi (liuoksessa typpi-ioni: CN^-)
 - natriumsyanaatti (liuoksessa typpi-ioni: OCN^- tai NCO^-)

3. Tulokset

3.1 Ammoniakin muodostuminen tehdasviherlipeässä

Ammoniakin muodostumista tehdasviherlipeässä mitattiin eri lämpötiloissa ja eri viherlipeillä, näytteet sekä Enocellistä että MB Kemistä. Viherlipeä oli lipeää heti liuottajan jälkeen, jolloin sen alku- NH_3 -pitoisuus oli tyypillisesti (tyypenä laskien) n. 20–30 mgN/l. Kuvassa 2 on esitetty yhden viherlipeän (MB Kemi) NH_3 -muodostuminen kolmessa eri lämpötilassa. Todetaan, että NH_3 -muodostumisnopeus on hyvin hidaskas, ja kyseisellä tehtaalla todettu NH_3 -pitoisuuden kasvu pitoisuudesta noin 20 mgN/l pitoisuuteen noin 45 mgN/l, mentäessä liuottajalta kaustistamolle, veisi aikaa tämän kokeen perusteella esim. 90°C :ssa noin viisi tuntia.



Kuva 2. Ammoniakin muodostuminen tehdasviherlipeässä eri lämpötiloissa.

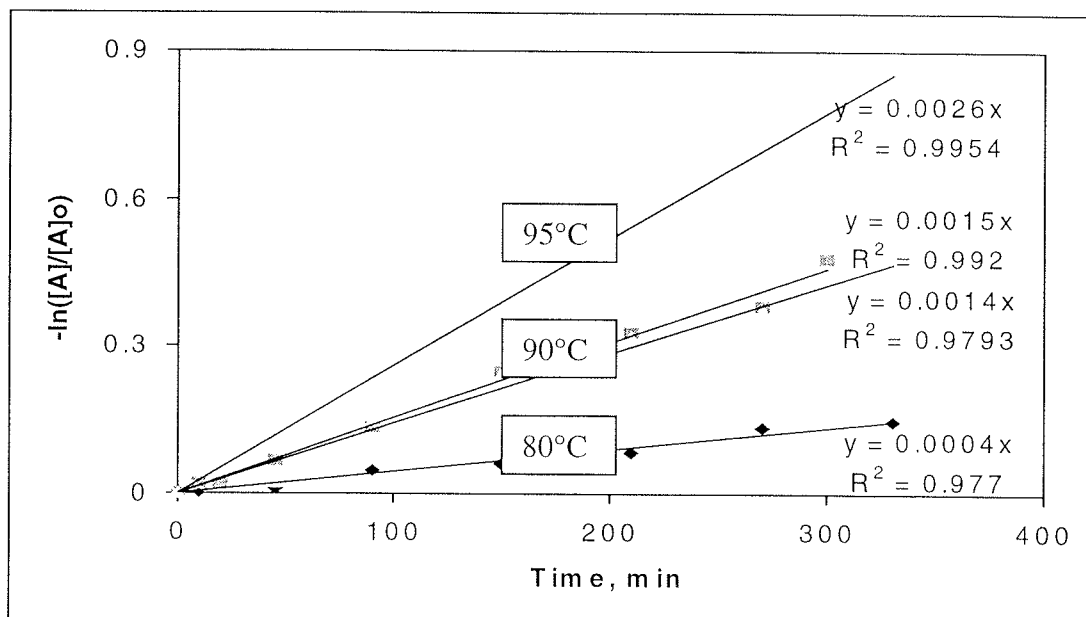
Kyseisessä kuvassa 2 esitettyä mittausdataa analysoitiin tekemällä seuraavat oletukset:

- NH_3 :a muodostavan yhdisteen A konsentraatio viherlipeässä laskettiin olevan kokonaistyyppi- ja NH_3 -N-pitoisuuksien erotus. Eli yhdiste A oletettiin olevan NH_3 :n lisäksi ainoa N-yhdiste viherlipeässä, ja tällöin myös ainoa NH_3 :a muodostava yhdiste.
- Yhdisteen A oletettiin muodostavan selektiivisesti ammoniakkia eikä mitään muita N-yhdisteitä,

Tämän perusteella reaktionopeusarvot, k , eri lämpötiloissa laskettiin perustuen seuraavaan yhtälöön:

$$\ln(C_A/C_{A0}) = kt$$

eli testattiin onko ko. NH_3 -muodostumisreaktio ensimmäisen kertaluvun reaktio yhdisteen A suhteen. Kuvaaja $\ln(C_A/C_{A0})$ vs. t (kuva 3) antaa tulokseksi origon kautta kulkevat lineaariset suorat, mikä osoittaa reaktion olevan ensimmäistä kertalukua A:n suhteen.

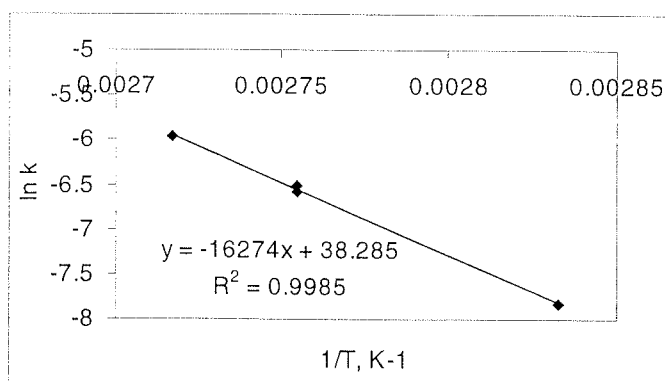


Kuva 3. Koetulosten (kuva 2) ”ensimmäisen kertaluvun reaktio” –testi.

Kuvassa 3 esitettyjen reaktiokertoimien lämpötilariippuvuus laskettiin Arrheniuksen yhtälön mukaan (kuva 4) olevan:

$$k = 4.24 \times 10^{16} e^{-135302/RT}$$

jonka mukaan aktivoitumisenergian arvoksi saadaan noin 135 kJ/mol.



Kuva 4. NH_3 -muodostumisreaktion Arrhenius-kuvaaja.

Ammoniakin muodostumista viherlipeässä tutkittiin kahdella eri ajankohtana prosessista otetutulla MB Kemin viherlipeällä, ja yhdellä Enocellin viherlipeällä. Kokeessa käytetyt viherlipeät sisälsivät jonkin verran normaalia viherlipeäsakkaa, joka oli luonnollisesti tullut näytteen mukana prosessista. Kokeen aikana otetut näytteet analysoitiin sekä kaasufaasi-NH₃-elektrodilla että titrausmenetelmällä. Taulukkoon 1 on koottu eri viherlipeiden tulokset, jotka kaikki on laskettu käyttämällä edellä esitettyä ensimmäisen kertaluvun laskentamenetelmää. Todetaan, että

- eri NH₃-analyysimenetelmät antavat hyvin erilaisen tuloksen
- eri viherlipeiden NH₃-muodostumisnopeudet ovat aika hyvin vastaavia (kun verrataan saman analyysimenetelman sisäisiä tuloksia)

Taulukko 1. Kineettisiä arvoja eri tehdasviherlipeiden NH₃-muodostumisreaktiolle. Kokeissa käytetty kahta eri NH₃-analyysimenetelmää. Viherlipeät: Kemi 1, Kemi 2, Enocell
Analyysimenetelmät: kaasufaasi-NH₃-elektrodi, titraus

	Kemi 1, elektrodi	Kemi 2, elektrodi	Kemi 1, titraus	Kemi 2, titraus	Enocell, elektrodi
k, min ⁻¹	$4.24 \times 10^{16} e^{-135302/RT}$		$2.3 \times 10^7 e^{-72902/RT}$		$9.7 \times 10^{11} e^{-102345/RT}$
E _a , kJ/mol	135		73		102
k _{80°C} , min ⁻¹	0.0004		0.0004		0.0007
k _{93°C} , min ⁻¹	0.0021	0.0017	0.0009	0.0007	
k _{95°C} , min ⁻¹	0.0026		0.0012		0.0029

Jos lasketaan taulukossa 1 annettujen tietojen pohjalta esim. nopein ja hitain ammoniakin muodostuminen 93°C:ssa, jota voidaan pitää realistisena prosessilämpötilana, saadaan:

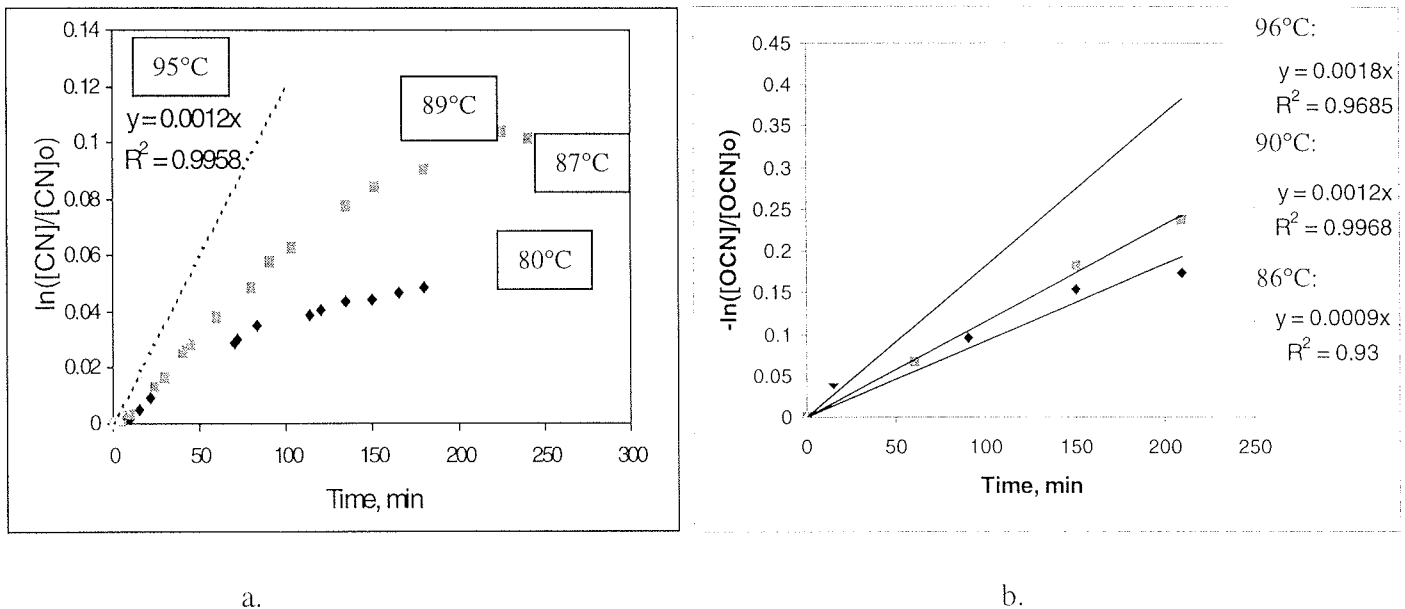
$$\begin{aligned} \text{Nopein:} \quad -r_A = r_{\text{NH}_3} &= 0.0021 \text{ [A]} & (\text{mgN dm}^{-3} \text{ min}^{-1}, \text{ tai mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}) \\ \text{Hitain} \quad -r_A = r_{\text{NH}_3} &= 0.0007 \text{ [A]} \end{aligned}$$

Syytä edellä esitettyihin eri analyysimenetelmien antamien tulosten suureen poikkeavuuteen ei tässä onnistuttu selvittämään. Eri viherlipeiden välistä pientä eroa voidaan osin selittää esim. viherlipeän sisältämien tiettyjen metallien eräänlaisella katalyyttisellä vaikutuksella, ja että näiden metallien pitoisuudet, vaikkakin ovat aina hyvin alhaisella tasolla, saattavat vaihdella eri lipeiden välillä. Tässä työssä tehtiinkin sarja kokeita, joissa testattiin viherlipeäskan mahdollista vaikutusta NH₃-muodostumisnopeuteen vakioämpötilassa käyttämällä ”normaalia” tehdasviherlipeää, jossa oli sakkaa, ja lipeää, josta sakan oli annettu laskeutua ennen lisäystä reaktoriin. Titraustulosten mukaan sakalla ei tuntunut olevan selvää vaikutusta NH₃:n muodostumisnopeuteen. Sen sijaan elektrodimittausten mukaan näytti siltä, että sakka olisi nopeuttanut NH₃:n muodostumista. Tämä saattaa tosin olla viittaus siihen suuntaan, että nimenomaan viherlipeäsakka aiheutti häiriötä elektrodimittaukseseen.

3.2 Ammoniakin muodostuminen syanidista (CN⁻) ja syanaatista (OCN⁻)

3.2.1 Kokeet synteettisessä viherlipeässä

Kirjallisuustarkastelun perusteella todettiin, että ainakin syanidi sekä syanaatti ovat potentiaalisia NH₃:a muodostavia yhdisteitä alkalisisissa liuoksissa. Näiden NH₃:n muodostumisreaktioita tutkittiin ensin ns. synteettisessä viherlipeässä, johon tehtiin tunnetut typpi yhdistelisykset. Näiden kokeiden tuloksia analysoitiin vastaavasti kun edellä on esitetty, eli käyttämällä ensimmäisen kertaluvun reaktioyhtälömallia. Näitä tuloksia on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5. Ammoniakin muodostuminen synteettisessä viherlipeässä, johon lisätty a. NaCN (120 mgN/l) b. NaOCN (90 mgN/l).

Kuvassa esitetyt tulokset syanidille on analysoitu elektrodilla ja syanaatille titrausmenetelmällä. Kuitenkin tässä, eli synteettisessä viherlipeässä mitatut NH₃-pitoisuudet eivät näillä kahdella eri menetelmällä poikenneet toisistaan niin merkittävästi kuin edellä tehdaslipeäanalyyseissä todettiin. Tässä esim. syanaatille elektrodimittaustulokset antoivat k-arvoiksi 90° ja 96°C:ssa 0.0007 min⁻¹ ja 0.0015 min⁻¹ vastaavasti, kun ne kuvassa esitettynä eli titrausmenetelmällä saatuina ovat 0.0012 min⁻¹ ja 0.0018 min⁻¹. Eli tässä elektrodimittustulokset antavat hieman alhaisemmat k-arvot titraustuloksiin verrattuna, kun taas tehdaslipeässä todettiin selvästi päinvastoin.

Ammoniakin muodostuminen syanidista näyttäisi seuraavan ensimmäistä kertalukua selvästi ainoastaan ylimmässä lämpötilassa. Sen sijaan syanaatin NH₃:n muodostumisreaktio näyttäisi olevan selvemmin ensimmäistä kertalukua. Syanaattia tutkittiin lisäksi myös tekemällä eri suuruisia OCN-lisäyksiä (70 –200 mgN/l) synteettiseen viherlipeään vakiolämpötilassa 90°C:ssa, ja ensimmäisen asteen reaktion k-arvot 90°C:ssa todettiin vaihtelevan välillä 0.009-0.0015 min⁻¹, mikä vaihtelu todennäköisesti selittyy koeolosuhteiden/analyysien valitettavalla epätarkkuudella. Samanaikaisesti katsottiin karkeasti myös synteettisen viherlipeän

karbonaattipitoisuuden vaikutusta syanaatin NH_3 -muodostusreaktioon: synteettisen viherlipeän karbonaattipitoisuudet 105 g/l ja 10 g/l antoivat tulokseksi hyvin vastaavat NH_3 -muodostumisnopeudet.

Laskemalla edelleen Arrheniuksen mukaisen reaktionopeuden lämpötilariippuvuuden saadaan syanaatin NH_3 :n muodostumisreaktiolle syntetisessä viherlipeässä kuvassa 5 esitettyjen tulosten perusteella:

$$k = 1.13 \times 10^8 e^{-76262/RT} \text{ eli aktivoitumisenergia on noin } 76 \text{ kJ/mol}$$

Käyttämällä ensimmäisen kertaluvun yhtälömallia (myös syanidille), saadaan NH_3 :n muodostumisreaktiolle 93°C:ssa:

$$\text{syamidille: } r_{\text{NH}_3} \cong 0.0010 [\text{CN}^-] \text{ (elektrodi)}$$

$$\text{syanaatille: } r_{\text{NH}_3} = 0.0015 [\text{OCN}^-] \text{ (titraus)}$$

$$r_{\text{NH}_3} = 0.0010 [\text{OCN}^-] \text{ (elektrodi)}$$

joissa sekä $[\text{CN}^-]$ - että $[\text{OCN}^-]$ -pitoisuus tyypinä ilmaistuna

Vertaamalla näitä edellä esitettyihin tehdasviherlipeissä todettuihin NH_3 :n muodostumisreaktionopeuksiin vastaavassa lämpötilassa, todetaan, että sekä syanidi että syanaatti ovat potentiaalisia ammoniakkin muodostajia, eli näiden kokeiden perusteella muodostavat noin karkeasti arvioiden ”sopivan” hitaasti NH_3 :a alkalisessa liuoksessa. Tosin NH_3 :n muodostuminen syanidista ei näyttänyt seuraavan hyvin ensimmäisen asteen yhtälömallia.

Seuraavassa on vielä verrattu ammoniakkin muodostumisnopeuksia synteettisessä - ja tehdasviherlipeässä keskenään:

Synteettisessä viherlipeässä (+syanaatti) todettiin lämpötilassa 93°C:

$$k = 0.0015 \text{ min}^{-1} \text{ (titraus)}$$

$$k = 0.0010 \text{ min}^{-1} \text{ (elektrodi),}$$

ja Arrhenius-yhtälöksi titraustulosten perusteella:

$$k = 1.13 \times 10^8 e^{-76262/RT} \text{ eli aktivoitumisenergia on noin } 76 \text{ kJ/mol}$$

MB Kemin kahdessa eri tehdasviherlipeässä lämpötilassa 93°C:

$$\text{Titraus: } k = 0.0009 \text{ min}^{-1} \text{ (Kemi 1)}$$

$$k = 0.0007 \text{ min}^{-1} \text{ (Kemi 2)}$$

ja Arrhenius-yhtälöksi Kemi 1-lipeälle:

$$k = 2.3 \times 10^7 e^{-72902/RT} \text{ eli aktivoitumisenergia on noin } 73 \text{ kJ/mol}$$

Tämä vertailu näyttäisi, että synteettisessä viherlipeässä todettu syanaattiperäinen NH_3 -muodostumisnopeus on hyvin vastaava tehdaslipeiden NH_3 -muodostumisnopeuden kanssa. Ja jos tämä tehdaslipeän NH_3 -muodostuminen nyt on syanaattiperäistä, voitaisiin todeta, että tehdaslipeäkoostumuksella ei juurikaan olisi vaikutusta NH_3 -muodostumisnopeuteen, ei nopeuttavasti eikä hidastavasti. Näin ollen edellä spekuloidut tässä työssä todetut mahdolliset erot NH_3 :n muodostumisreaktionopeuksissa eri tehdaslipeiden välillä, ovat tässä työssä johtuneet mahdollisesti ennemminkin koe-olosuhteiden/analyysitulosten epätarkkuuksista kuin mistään lipeäkoostumuseroista eri lipeiden välillä. Toisaalta, kuten edellä on todettu, tehdasviherlipäkokeissa elektroditulokset antoivat selvästi korkeampia absoluuttia k-arvoja, kuin myös sen suurempia lämpötilariippuvuuksia eli aktivoitumisenergian arvoja kuin titraustulokset. Eli elektrodimitaustulosten perusteella NH_3 :n muodostuminen olisi selvästi nopeampaa tehdas- kuin synteettisessä viherlipeässä (jossa syanaattia).

3.2.2 Kokeet tehdasviherlipeässä

Tehdasviherlipeisiin tehtiin tunnettuja syanidi- ja syanaattilisäyksiä. Kuten H. Malmin diplomityössä on tarkemmin esitetty, todettiin, että syanidilisäys tehdasviherlipeään johti hyvin nopeasti tiosyanaatin eli SCN^- :n muodostumiseen, ja vastaavasti ammoniakkin muodostumista ei juuri voitu havaita. Kirjallisuustietojen pohjalta [1] on tunnettua, että syanidit muodostavat tiosyanaattia mm. tiosulfaatin ja polysulfidien kanssa, esim. reaktio (1).



Onkin todennäköistä, että tehdasviherlipeässä esiintyy sekä tiosulfaatti- että mahdollisesti polysulfidi-ionejakin, jotka aikaansaavat kyseisen reaktion. Näin ollen voidaan päätellä että, jos syanidia muodostuisi sulassa, tulisi liuottajalle ja edelleen viherlipeään, se hyvin nopeasti muodostaisi ko. liuoksessa tiosyanaattia. Pieniä määriä tiosyanaattia on havaittu joissain, muttei kaikissa sula/viherlipeänäytteiden tiosyanaattianalyseissä.

Em. reaktio (1) saattaa olla myös syynä, että synteettisissä viherlipeissä todettu NH_3 -muodostus syanidista ei noudattanut ensimmäisen kertaluvun reaktiota, koska NH_3 -muodostusreaktio ei todennäköisesti ollutkaan ainoa syanidia kuluttava reaktio, eikä näin ollen ollut oikein laskea syanidipitoisuutta huomioimalla vain NH_3 -muodostukseen kuluva N-määrä. Eli on mahdollista, että myös synteettisessä viherlipeässä olisi tapahtunut sulfidin (synteettisen lipeän ainoa alkuperäinen rikki-ioni) osittaista pientä hapettumista kokeen aikana, joka edelleen olisi johtanut tiosyanaatin muodostumiseen.

Syanaattilisäyksiä tehtiin kahteen eri tehdasviherlipeään. Viherlipeisiin tehtiin tunnetut syanaattilisäykset ja kokeet suoritettiin vakioämpötilassa. Viherlipeän alkuperäinen syanaattikonsentraatio oletettiin olevan kokonais-N- ja NH_3 -N-pitoisuuksien erotus. Koetuloksista laskettiin NH_3 -muodostumisreaktion k-arvot käyttäen taas ensimmäisen kertaluvun reaktioyhtälömallia. Vakioämpötilassa tehdyissä kokeissa näiden laskettujen k-arvojen pitäisi olla vastaavia keskenään, kuin myös vastaavia kyseisen viherlipeän NH_3 -muodostumisreaktion k-arvon kanssa, joka saatiin ilman mitään syanaattilisäystä lipeään, mistä voitaisiin päätellä juuri syanaatin olevan se ammoniakkia muodostava yhdiste viherlipeässä.

Ensimmäinen koesarja tehtiin Enocellin viherlipeällä, ja käyttämällä NH_3 -mittauksessa elektrodia. Toinen koesarja tehtiin MB Kemin viherlipeällä, ja käyttämällä NH_3 -mittauksessa titrausmenetelmää. Kyseisten analyysimenetelmien käyttö määräytyi tässä yksinkertaisesti vain sillä, että Enocellin kokeiden aikana ei vielä ollut käytössä titrausmenetelmää, ja toisaalta sitten MB Kemin viherlipeäkokeiden aikana tässä yhteydessä elektrodimenetelmän kanssa oli taas vaikea saada luotettavia tuloksia. Koetuloksista lasketut k-arvot on esitetty taulukossa. Tässä titrausmenetelmällä saadut k-arvot (93°C) vaihtelevat välillä $0.0007 - 0.0010 \text{ min}^{-1}$, ja vastaavasti elektrodimittaustulokset antavat k-arvoiksi (90°C) $0.0018-0.0036$. Eli k-arvon hajonta on huomattavasti pienempi titraustulosten perusteella, ja toisaalta titraustulokset antavat tulokseksi selvästi alhaisemmat k-arvot, mikä jo edellä todettiin tehdasviherlipeiden NH_3 -analyysien yhteydessä. Tässä varsinkin titrausmenetelmällä saatujen tulosten perusteella voitaisiin päätellä, että syanaatti vaikuttaa hyvin potentiaaliselta typpi-yhdisteeltä, joka tehdasviherlipeässä on ammoniakkin muodostuksen syy ja alkuperä.

Taulukko. NaOCN-lisäykset tehdasviherlipeisiin: kokeelliset k-arvot.
VHL 1 = MB Kemin viherlipeä
VHL 2 = Enocellin viherlipeä

VHL 1	Titraus		VHL 2	Elektrodi	
OCN-lisäys mg N/l	$k_{93^{\circ}\text{C}}$ min^{-1}	R^2	OCN-lisäys mg N/l	$k_{90^{\circ}\text{C}}$ min^{-1}	R^2
60	0.0008	0.973	40	0.0025	0.900
90	0.0010	0.971	70	0.0036	0.984
150	0.0010	0.993	140	0.0029	0.991
0	0.0007	0.989	0	0.0018	- *)

*) laskettu taulukossa 1 annettuun kyseisen viherlipeän (Enocell) Arrhenius-yhtälöön.

3.3 Koetulosten vertailu kirjallisuusarvoihin

Syanidi

Syanidi reagoi alkalisessa liuoksessa ammoniakiksi ja formiaatiksi seuraavan alkalista hydrolyysiä kuvaavan reaktion mukaisesti /2/:



Reaktiolla on ollut käytännön merkitystä, ainakin tutkittaessa jätevesissä olevan syanidin hävittämistä /3/. Reaktio on tunnetusti hidas, joten tavoitteena on ollut mm. paineistuksen kautta (ja samalla siis korkeammassa lämpötilassa) saavuttaa riittäviä reaktionopeuksia, jotta tämä yksinkertainen menetelmä, alkalinen hydrolyysi, olisi sovellettavissa esim. tiettyjen tehdasjätevesien käsittelyssä.

Reaktion (2) on todettu olevan ensimmäistä kertalukua syanidin suhteen, ja alkalisissa olosuhteissa (pH 9-14) riippumaton pH:sta /3/.

Reaktiolle on esitetty seuraavia reaktionopeusvakion arvoja (viitteen /3/ tuloksista laskien):

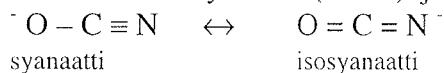
Taulukko. Syanidihydrolyysireaktion (2) kineettisiä arvoja:

T, °C	k, min^{-1}	liuoksen pH
80	$0.00016 = 1.6 \times 10^{-4}$	-
80	$0.00022 = 2.2 \times 10^{-4}$	12.6
94	$0.00085 = 8.5 \times 10^{-4}$	11.5
94	$0.00075 = 7.5 \times 10^{-4}$	12.6
94	$0.00085 = 8.5 \times 10^{-4}$	13.5

Tässä työssä todettiin syanidille 95°C:ssa: $k = 0.0012 \text{ min}^{-1} = 12 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ olettaen ensimmäisen kertaluvun reaktio. Tosin tässä työssä, eli sulfidipitoisessa liuoksessa saadut tulokset osoittivat, että tulosten tarkastelussa olisi pitänyt huomioida myös toinen syanidia kuluttava reaktio (1), eli tiosyanaatin muodostuminen, josta edellä onkin jo esitetty enemmän.

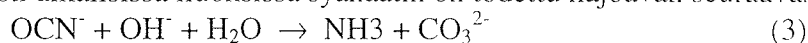
Syanaatti

Syanaatti on hapon, HNCO, suola. Tämän epäorgaanisen suolan anionilla on kaksi tautomerista muotoa: syanaatti (OCN^-) ja isosyanaatti (NCO^-):



Syanaatin isomeeri-ioni on puolestaan fulminaatti-ioni (ONC^- tai CNO^-).

Vahvasti alkalisissa liuoksissa syanaatin on todettu hajoavan seuraavasti /4/:



Syanaatin hajoamista alkalisissa olosuhteissa ovat tutkineet ainakin Taufel *et al.* /5/, Lister /6/, Kemp ja Kohnstam /7/ ja Jensen /4,8/.

Listerin kokeissa /6/ liuoksen NaOH-pitoisuudet vaihtelivat välillä 1-24 g/l alkusyanaattipitoisuuksien vaihdellessa 3-7 g/l. Reaktionopeuden todettiin olevan riippumaton OH^- -ionikonsentraatiosta eli pH:sta, kun se käytännössä oli yli noin 9. Tällöin todettiin 1. kertaluvun reaktio syanaatin suhteen:

$$-r_{\text{OCN}^-} = k_1 [\text{OCN}^-], \text{ jossa } k_1\text{-arvoiksi saatiin}$$

$$k_1 = 1.08 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad 65^\circ\text{C}$$

$$5.4 \times 10^{-4} \quad 81^\circ\text{C}$$

$$30 \times 10^{-4} \quad 100^\circ\text{C}$$

ja aktivoitumisenergiaksi 98 kJ/mol.

Karbonaatin todettiin selvästi katalysoivan reaktiota, ja tämän vaikutuksesta reaktionopeus ei enää noudattanut ensimmäistä kertalukua ainoastaan syanaatin suhteen: reaktionopeus todettiin olevan suoraan verrannollinen paitsi OCN^- konsentraatioon myös CO_3^{2-} pitoisuuteen:

$$-r_{\text{OCN}^-} = k_1 [\text{OCN}^-] + k_2 [\text{CO}_3^{2-}], \text{ jolloin } k_2\text{-arvoksi saatiin}$$

$$k_2 = 6.2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad 100^\circ\text{C}$$

Karbonaatin ja syanaatin välistä yhteyttä ei osattu mekanismitasolla selittää, mutta koska karbonaatti on alkalisen hydrolyysireaktion (3) tuote, reaktiota voidaan sanoa tiettyssä määrin autokatalyyttiseksi. Tutkitut Na_2CO_3 -pitoisuudet vaihtelivat välillä 10-80 g/l.

Jensenin /4,8/ kokeissa sekä OH^- - että CO_3^{2-} pitoisuudet vaihtelivat välillä 1-10 g/l. Katalysoimattoman (ei karbonaattia) reaktion k-arvoiksi saatiin:

$$k_1 = 1.7 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \quad 70^\circ\text{C}$$

$$17.0 \times 10^{-4} \quad 94^\circ\text{C}$$

ja aktivoitumisenergiaksi 100 kJ/mol

Karbonaattikatalysoidun reaktion reaktionopeusyhtälössä he esittivät mukana myös OH^- :n vaikutuksen:

$$-r_{\text{OCN}^-} = k [\text{OCN}^-], \text{ jossa } k = k_1 + p ([\text{CO}_3^{2-}]/[\text{OH}^-]), \text{ jossa } p\text{-arvoksi saatiin}$$

$$p = 3.4 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Verrattaessa Jensenin tulosta Listerin k_2 -arvoon, todetaan 100°C :ssa

$$k_2 = 6.2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ (Lister)} \quad p = 5.2 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1} \text{ (Jensen, ekstrapolointi)}$$

Taulukkoon on koottu tämän työn tuloksia, ja verrattu niitä Jensenin esittämän reaktionopeusyhtälön perusteella laskettuihin k-arvoihin. Jensenin ns. katalysoidun reaktionopeuden laskennassa on käytetty vakio-karbonaatti- ja hydroksidi-pitoisuutta: $63 \text{ gCO}_3^{2-}/\text{l}$ ja $15 \text{ gOH}^-/\text{l}$.

Taulukko. Tässä työssä saatuja ammoniakin muodostumisen reaktionopeusvakioarvoja, ja Jensenin /4/ mukaan laskettuja syanaatin hajoamisreaktion reaktionopeusvakioarvoja.

Reaktionopeusvakioarvoja eri lämpötiloissa, k-arvot, x 10 ⁽⁻⁴⁾							Aktivoitumisenergia,	
<u>Oma työ, NH3:n muodost.</u>	<u>T, C</u>	<u>80</u>	<u>86</u>	<u>90</u>	<u>93</u>	<u>95</u>	<u>96</u>	Ea, kJ/mol
Tehdasvihertipeä:								
titraus		4.0		6.0 ; 7.0	7.0 ; 9.0	12.0		73
elektrodi		4.0 ; 7.0		14.0 ; 15.0	17.0 ; 21.0	26.0 ; 29.0		102 ; 135
OCN-lisäykset:								
Synteettinen vihertipeä:								
titraus			9.0	12.0			18.0	76
elektrodi				7.0			15.0	
Tehdasvihertipeä:								
titraus					8.0 -10.0			
elektrodi					25.0 - 36.0			
<u>Kirjallisuusarvot /4/</u>								
Syanaatin hajoaminen								
katalysoimaton		4.6	8.2	11.8	15.5	18.5	20.2	100
katalysoitu		5.5	9.7	14.1	18.6	22.4	24.5	

Tässä työssä synteettisessä viherlipeässä saadut syanaattikoetulokset vastaavat melko hyvin kirjallisuusarvoja kahdessa kolmesta tutkitusta lämpötilasta: korkeimmassa lämpötilassa (96°C) tämän työn k-arvo jää alhaisemmaksi, ja tästä johtuen myös k-arvon lämpötilariippuvuus (Ea-arvo) jää hieman alhaisemmaksi kuin mitä Jensen on saanut. Tässä työssä tehdyn yhden kokeen perusteella ei voitu havaita mitään karbonaattikatalyysiiä, toisin sanoen karbonaattipitoisuuden lasku normaalista noin yhteen kymmenesosaan (n. $100 \text{ gNa}_2\text{CO}_3/\text{l}$, $10 \text{ gNa}_2\text{CO}_3/\text{l}$), ei vaikuttanut merkittävästi ammoniakinmuodostumisreaktionopeuteen.

Kuten jo edellä on useasti todettukin, tätä työtä häiritsi kahden eri NH₃-analyysimenetelmän antamat toisistaan poikkeavat tulokset nimenomaan tehdasviherlipeäanalyyseissä. Tässä yhteenvedossakin todetaan, että vertaamalla titraustuloksia keskenään, vastaavat NH₃-muodostumisnopeus tehdasviherlipeässä (ilman mitään lisäyksiä) ja OCN⁻lisäyksestä aiheutuva NH₃-muodostumisnopeus tehdasviherlipeässä hyvin toisiaan. Jensenin arvoihin verrattuna näiden kokeiden k-arvot ovat hivenen alhaisempia (93°).

Tehdasviherlipeän NH₃-muodostumisnopeus titraustulosten mukaan on alhaisempi, kun taas elektroditulosten mukaan hivenen korkeampi (etenkin korkeimmissa lämpötiloissa) kuin Jensenin reaktionopeudet.

4. Johtopäätökset

Tämän työn perusteella todennäköinen typpiyhdiste, joka muodostaa NH_3 :a viherlipeässä on syanaatti.

On todennäköistä, että syanaatti muodostuu jo sulassa, eli koksitypen muuntuessa epäorgaaniseksi typeksi. Tätä vaihetta voisi verrata vaikka yhteen kaupalliseen tapaan valmistaa syanaattia: urean ($\text{OC}(\text{NH}_2)_2$) annetaan reagoida natrium/kaliumkarbonaattisulan kanssa korkeassa lämpötilassa, josta todetaan, että esim. n. 600°C :ssa ja yli, reaktio on erittäin kiivas (tosin ko.lämpötila on liian korkea niin että tapahtuu ureanhajoamista ja -häviöitä) /9/. Lisäksi on mainittu useita reaktioita, joissa syanaatti reagoi suoraan erilaisten orgaanisten amiinien kanssa muodostaen jopa hyvin erilaisia heterosyklisiäkin orgaanisia yhdisteitä. Sulassa tosin tämän tietenkin pitäisi tapahtua päinvastoin, eli syanaatin pitäisi ”irrotta” aminorakenteisten orgaanisten yhdisteiden hajotessa. Nämä kuitenkin osoittavat, että syanaatin muodostuminen sulassa on täysin mahdollista.

Toisaalta, todetaan, että syanaatti hajoaa lämmitettäessä seuraavasti /10/:

- $500\text{--}700^\circ\text{C}$: $5 \text{ NaOCN} \rightarrow 3 \text{ NaCN} + \text{Na}_2 \text{CO}_3 + \text{N}_2 + \text{CO}_2$
- $> 700^\circ\text{C}$: $4 \text{ NaOCN} \rightarrow 2 \text{ NaCN} + \text{Na}_2 \text{CO}_3 + \text{N}_2 + \text{CO}$
- lisäksi 700°C :ssa tapahtuu syanaatin pelkistyminen CO :n vaikutuksesta lähes kvantitatiivisesti: $\text{NaOCN} + \text{CO} \leftrightarrow \text{NaCN} + \text{CO}_2$, mutta ylemmissä lämpötiloissa yleensä hajoaminen on hallitsevampaa kuin pelkistyminen

Näiden perusteella olisi todennäköistä että syanaatti on hyvin epästabiili sulan lämpötiloissa. Näin ollen syanaatin muodostuminen viherlipeään pitäisi tapahtua syanidin kautta, eli syanidin hapettumisen seurauksena. Tämän hapettumisen taas pitäisi tapahtua hyvin nopeasti ennen kuin syanidi-ioni taas reagoi rikki-ionien kanssa tiosyanaatiksi, mikä tässä työssä todettiin tapahtuvan viherlipeäliuoksessa.

Kuten edellä esitetystä teoreettisesta johtopäätöstarkastelusta todetaan, syanaatin muodostuminen jää tässä vielä arvailujen varaan.

Viitteet

1. Luthy, R. ja Bruce, S., Kinetics of Reaction of Cyanide and Reduced Sulfur Species in Aqueous Solution, *Env. Sci. & Tech.*, 13 (12), 1481-1487 1979.
2. Gmelin, Anorganische Chemie, 21 Natrium, 1949.
3. Kuhn, A.T. ja Rice, C.L., Alkalisch Hydrolyse von Zyaniden, Zyanaten und Dicyan, *Oberfläche-Surface*, 18 (5), 119-123 1977.
4. Jensen, M., On the Kinetics of the Decomposition of Cyanic Acid, II: The Carbonate Catalysis, *Acta Chem. Scand.*, 13 (4), 659-664 1959.
5. Tafel, K., Wagner, C., Dunwald, H., *Z. Elektrochem.*, 34, 115, 1928.

6. Lister, M. W., Some Observations on Cyanic Acid and Cyanates, *Can. J. of Chemistry*, 33, 426 1955.
7. Kemp, I.A. ja Kohnstam, G., The Decomposition of Inorganic Cyanates in Water, *J. Chem, Soc.*, 900-911 1956.
8. Jensen, M., On the Kinetics of the Decomposition of Cyanic Acid, *Acta Chem. Scand.*, 12 (8), 1657-1670 1958.
9. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A 8.
10. Gmelin, Anorganische Chemie, 21 Natrium, 1382-1386, 1949.

LIITE 6

Konferenssijulkaisu:

**Kymäläinen, M., Forssén, M., Hupa, M.,
"The Fate of Nitrogen in the Chemical Recovery Process
ina Kraft Pulp Mill"**

**TAPPI, International Chemical Recovery Conference,
June 1-4, 1998, Tampa, FL, USA**

THE FATE OF NITROGEN IN THE CHEMICAL RECOVERY PROCESS IN A KRAFT PULP MILL

M.Kymäläinen, M.Forssén and M.Hupa
Åbo Akademi University, Turku, Finland

ABSTRACT

It is known that green liquor contains significant amounts of nitrogen, in particular ammonia. It has been suggested that this ammonia originates in the recovery boiler smelt /1/. However, little or no reliable information has been available concerning the fate of this nitrogen further in the recovery cycle.

The nitrogen and the ammonia content of different liquor samples of the chemical recovery process at a Finnish pulp mill were analyzed, and the nitrogen mass balance of the whole recovery process was performed.

Practically no NH_3 was found in smelt samples. The smelt nitrogen was found to be in a form which slowly converted to ammonia under the process conditions. The green liquor leaving the dissolver contained clearly less ammonia than the green liquor entering the slaker, about 20 % and 70 % of its Kjeldahl nitrogen, respectively.

The nitrogen of weak wash entering the smelt dissolver was mostly in the form of NH_3 . Some NH_3 had maybe also been formed from the smelt nitrogen in the dissolver and was released in the vent stack gases. The green liquor nitrogen, originating mostly both in smelt and weak wash, corresponded to almost 40 % of the black liquor nitrogen, suggesting that in the recovery boiler, a third of the black liquor nitrogen had to remain in the smelt. The major part, about 60 %, of the green liquor nitrogen left the recovery process along with white liquor into the cooking process. A minor part, less than 20 %, continued into weak wash, thus coming back to the smelt dissolver. The rest, about 20 % of the green liquor nitrogen, was assumed to exit the process as NH_3 around the slaker and the causticizers. The nitrogen found in white liquor was mostly in the form of NH_3 and was released mainly during the first stages of black liquor evaporation, less during the cooking. This NH_3 was then condensed into foul and secondary condensates. The stripping of the foul condensates was then found to be the main exit point for ammonia in the recovery process, the amount of this ammonia nitrogen being very significant and corresponding almost to a typical NO_x emission of a recovery boiler.

1. INTRODUCTION

Nitrogen, in reactive forms, enters the pulping process and, further, the chemical recovery system of a kraft pulp mill mainly with wood chips. During digesting the wood nitrogen has been found to transfer primarily to black liquor /2/. The nitrogen content of black liquor is typically around 0.05-0.15 % by weight, and it varies somewhat depending on wood species, being slightly higher in birch than in pine liquors /3/. The form of the nitrogen in black liquor, i.e., how the nitrogen in black liquor is bound, is not fully understood, and hardly any quantitative data on different compounds are available. The nitrogen has been found to occur mostly in organic compounds, both in straight chains and in heterocyclic ring structures, presumably mostly bound in lignin /2,4,5/. Nitrogen-containing organic compounds, like several amino acids, pyrroles, pyridines, pyrimidines, and indoles have been found in black liquors. In addition, Martin et al. /5/ have reported a significant amount of nitrogen, even one third of the total black liquor nitrogen, to be in the inorganic form, mostly as nitrate, in a southern pine black liquor. On the other hand, Martin and Malcolm /6/ have found later, based on an analysis of lignin, that the liquor nitrogen is mainly associated with the lignin further suggesting little to no nitrogen to be associated with the inorganics. In these studies on the liquor nitrogen composition, it is not clearly mentioned whether a weak or strong black liquor has been analyzed, or further, if the liquors analyzed were oxidized or not.

The behavior of the liquor nitrogen in the recovery boiler has been extensively studied in the last years, both by laboratory tests and by NO_x measurements in the boiler flue gases, as well as by kinetic modelling. In the previous

experimental works at Åbo Akademi University (ÅAU) by Aho et al. /3/ and by Forssen et al. /1/, the fate of nitrogen during black liquor burning has been clarified and the key routes for nitrogen in black liquor combustion have been suggested, as shown in Figure 1 /1/. These studies showed that about a third of the liquor nitrogen will be bound in the char residue, and may remain in the salt residue leaving the furnace along with the smelt. The present work is a continuation of the research on the black liquor nitrogen at ÅAU, and in this work the main focus was to elucidate the fate of the smelt nitrogen further in the recovery process.

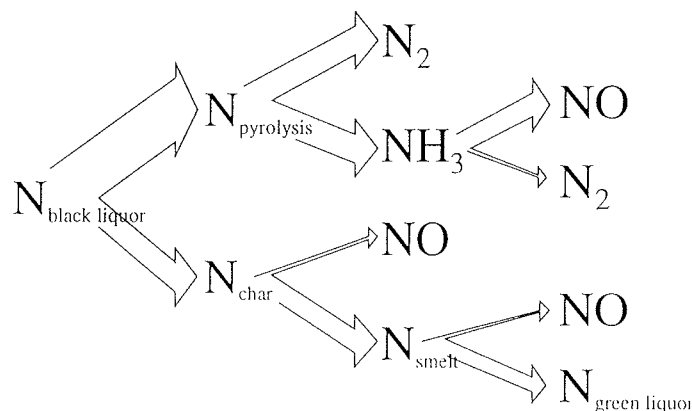


Figure 1. Suggested fuel nitrogen pathways in black liquor combustion /1/.

Prior to the present work, very little information has been published concerning the nitrogen elsewhere in the recovery cycle than in black liquor burning. In general, the odour of NH_3 has been noticed in the causticizing plant in many mills, but little work has been done to explain these emissions. Some recent studies by Tarpey et al. /7,8/ have focused on the cause of the ammonia release, especially in particulates, from a smelt dissolving tank. Tarpey /7/ has also published some nitrogen and ammonia analysis results of several liquor samples from the recausticizing plant, but no explanation for these results nor any mass balance for nitrogen has been given. On the other hand, Thompson et al. /9/ have reported, based on a mass balance of a recovery furnace, that only about 9 % of the black liquor nitrogen entering the boiler leaves with the smelt. This smelt nitrogen, however, was found to be far too little to explain the nitrogen content of the green liquor leaving the smelt dissolver, and the reason for this large difference was unknown.

The purpose of the present work was to clarify the fate of the smelt nitrogen in green liquor and in the rest of the recovery cycle. In particular, it was of interest to find out in which forms the nitrogen takes in the process and in which forms it finally leaves the recovery cycle, and what are the potential main exit points for nitrogen in the process. The work is based both on laboratory works and mill measurements, and this paper deals mostly with the results of the latter.

2. EXPERIMENTAL

2.1 Sampling

The measurements were conducted at a Finnish kraft pulp mill, the production of which is around 2000 ton pulp/day. The mill utilizes a batch digesting process and both hardwood and softwood kraft pulps are produced.

A simplified general flow sheet of the recovery process, excluding lime mud dewatering and calcining, is shown in Figure 2. The recovery cycle consists, among other things, of one-line evaporation and causticizing plants and a recovery boiler, the design capacity of which is around 2800 tds/d. Noncondensable Gases (NCG) from the recovery cycle are collected and burned: high concentration, low volume (HCLV) gases from digesting and evaporation, including stripper gas as well as methanol are burned in a separate incinerator where also low concentration, high

volume (LCHV) gases from the evaporation plant are conducted, whereas LCHV gases from the causticizing plant are burned in the lime kiln.

Samples from different points of the recovery cycle were collected for analysis. The main sampling points are shown in Figure 2, and the corresponding process streams, in Table 1.

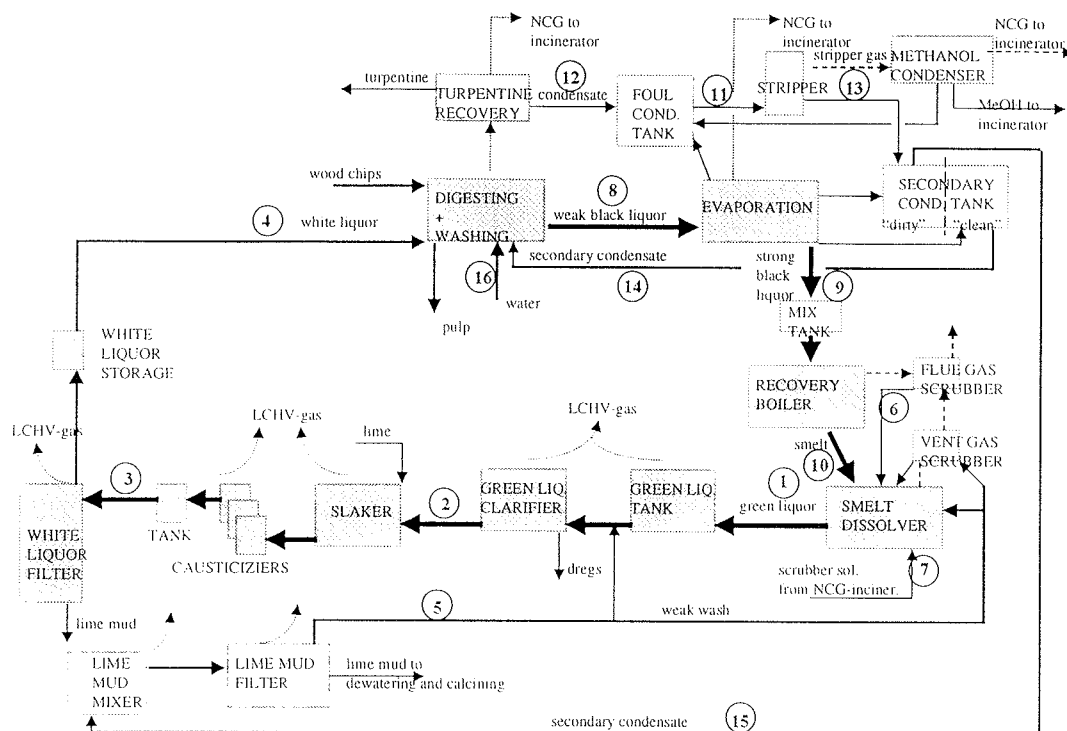


Figure 2. The main sampling points (1-16) in the recovery process of a kraft pulp mill.

Table 1. The main sampling points shown in Figure 2.

1	GL1,	Green liquor from dissolver
2	GL2,	Green liquor from clarifier to slaker
3	WL1,	White liquor from causticizers
4	WL2,	White liquor to digesters
5	WW,	Weak wash
6	SS1,	Scrubber solution from flue gas scrubber of recovery boiler
7	SS2,	Scrubber solution from flue gas scrubber of NCG-incinerator
8	WBL,	Weak black liquor from digesters
9	SBL,	Strong black liquor, virgin (before mixing tank)
10	S,	Smelt from a smelt spout
11	FOUL,	Untreated contaminated ("foul") condensate to stripper
12	COND,	Condensate from digesters
13	TC,	Treated condensate from stripper to storage tank
14	SC1,	Secondary condensate to pulp washing
15	SC2,	Secondary condensate to lime mud washing
16	WATER,	Warm water to pulp washing

Liquid samples, like black, green and white liquors, and condensates, were taken into plastic containers (0.5-1 liter), which were filled completely full and sealed immediately after sampling. Smelt samples from the recovery boiler smelt spouts were taken in two different ways: either with a steel mug or with a quartz glass tube. When

sampling with a mug (about 100 cm³), the sample was wrapped in aluminum foil and kept in a plastic bag, and the sample for the analysis was then taken from the inside of the original sample piece. Thus, contact of the smelt samples with air was minimized, and an unoxidized part of the sample piece was used for the analysis.

Most of the samples were analyzed immediately at the mill. Some samples were stored at room temperature and analyzed after a certain time in order to compare the results with results obtained from the samples analyzed promptly. The sample containers were kept closed during the storage. The time elapsed between sampling and analysis varied from a few hours to months. As shown in Table 2, the Kjeldahl nitrogen content of the liquors was found to remain constant during the storage, within the accuracy limits of the method of analysis.

Table 2. Storage of two liquor samples, and their Kjeldahl nitrogen content.

	storage time before analysis	Kjeldahl nitrogen mg/l
GREEN LIQUOR	a few hours	108
	3 months	109
WHITE LIQUOR	a few hours	84
	six weeks	82

Samplings were carried out during the year '97, under various process conditions (Table 3). The main idea was not to study the effects of process conditions in detail but just to see if there are any variations of nitrogen level in the recovery cycle during the different sampling periods.

Table 3. Sampling periods.

Period #	Month in '97	Boiler load tds/d	Hardwood % in cooking
1	Jan.	2610	63
2	Feb.	2550 ^{*)}	60
3	March	2560	60
4	Sep.	2760	60
5	Oct.	2110	100

*) in the beginning of the period, 2120 tds/d

2.2. Nitrogen Analysis

For determining the nitrogen, several different analytical methods are available. In the present work, the Kjeldahl method was preferred because these analysis facilities were available at the mill thus making it possible to analyze the samples directly after the sampling. First, it was necessary to study the applicability of the Kjeldahl method for the nitrogen analysis of the samples. Three different analysis methods for black liquor nitrogen have earlier been studied by Forssén et al./1/, and the tested Kjeldahl analysis method was found to be suitable for the low nitrogen level of the black liquor. One should note, however, that many modifications of the Kjeldahl method are in use today. A general standard Kjeldahl method for waste water analysis, in use at the mill, is known to yield results which include ammonia, nitrate, nitrite and organically bound nitrogen, but having some limitations with complex organic structures. In the present work, the form of the nitrogen in most of the samples was unknown, and the applicability of the standard Kjeldahl method was thus questionable. This was tested with some smelt and liquor samples, first, by comparing the Kjeldahl results obtained by various laboratories which used the analysis under slightly different conditions, and, in addition, by testing different analysis conditions ourselves. Furthermore, some Kjeldahl results were compared with the nitrogen results based on two different high temperature combustion analysis methods, one ultimately detecting the nitrogen in oxidized form and the other, in reduced form, as N₂. Some details about the Kjeldahl method and the main principles of the two combustion methods are described in the sections below. After that, the applicability and repeatability of the Kjeldahl method for the samples needed to be analyzed in this work are shortly discussed.

Methods

In general terms, the Kjeldahl method always includes an acid digestion and distillation. Most important is the digestion under which the decomposition of nitrogenous matter to ammonia occurs. Varying amounts of sulfuric acid are required for the decomposition, depending on the composition of the sample. In addition to sulfuric acid, potassium sulfate as a boiling point raiser, and copper or selenium as catalysts are generally used in the digestion. The digestion temperature is normally increased stepwise to about 350°-370°C, and the total digestion time is around 2-3 hours. Digestion times may be reduced considerably by using, for instance, hydrogen peroxide, in addition to sulfuric acid, to accelerate the oxidation. In this work, both methods were used. The slower method will be referred to as the standard Kjeldahl and the quicker method as Micro Kjeldahl. In all the Kjeldahl methods, after the acid digestion, the nitrogen is in the form of ammonia. This ammonia is recovered by distillation, after alkalization, into a standard acid, where it can be determined by various means. Here, ammonia was absorbed into boric acid, and the ammonia was then either titrated with another acid, or determined by an ion-selective electrode.

In the high temperature combustion methods, the samples are burned at a high temperature, 1050°-1100°C. In another method, the NO, formed during combustion, is further brought into contact with ozone, to form NO₂*, the chemiluminescent emission of which is measured by the analyzer /10/. Here, a commercial analyzer, called ANTEK 7000N was used /11/. In the other method, the NO is reduced to N₂, which is detected by a gas chromatograph having a thermal conductivity detector. In this work, an analyzer, called Carlo Erba NA 1500 Series 2, was used. This method of analysis will be referred to as Dumas method /12/.

Applicability and Repeatability

For liquid samples, like green and white liquors, and condensates, the standard Kjeldahl method seemed to be suitable. However, for black liquor, the standard Kjeldahl method was found to be too "mild", and more sulfuric acid was required for complete oxidation. Otherwise this work indicated that, in principal, the Kjeldahl method is suitable for black liquor, as reported earlier also by Forssén et al./1/.

In the present work, weak black liquor (ds. about 16 %) was pretreated for the Kjeldahl analysis in two different ways which resulted in clearly different analysis values (Table 2). The liquor was either dried or not, and the undried liquor was pipetted whereas the dried liquor was weighted for the analysis. Drying of liquor, using both water bath and vacuum method, lowered the liquor nitrogen content by about 15-20 % as compared to the nitrogen content of undried liquor. The reason for this difference is discussed later in this paper. Drying of strong black liquor (ds. about 70%), instead, did not have any significant effect on the liquor Kjeldahl nitrogen content.

Table 2. The Kjeldahl analysis results of weak black liquor (ds. about 16 %).

Sampling time Sample pretreatment for the analysis Kjeldahl result mgN/kgds	period 3 undried, pipetted	period 3 water bath dried, weighted (ds. about 70%)	period 4 undried, pipetted	period 4 vacuum dried, weighted (ds. 100%)
	1020	870	930	740

The Kjeldahl results shown above (Table 2) are average values of two or more parallel determinations. A certain variation was found in the Kjeldahl results of parallel samples, typically no more than ± 4 % for replicate samples. Typical results of a Kjeldahl analysis for strong black liquor are given in Table 3.

Table 3. Kjeldahl analysis results for a strong black liquor sample (ds. 70%).

Sample quantity, g	Kjeldahl result, mgN/kgds
0,76	890
0,88	810
0,89	825
1,35	850
1,41	785
1,65	865
1,87	855
average	840
stdev	33

As described above, smelt samples were taken in two different ways: either with a steel mug or with a quartz glass tube. For the Kjeldahl analysis, a few grams of smelt were either dissolved into distilled water or used as such for the analysis. The smelt Kjeldahl nitrogen content did not vary significantly with the sampling method or the pretreatment for the analysis, although large variation was found in the nitrogen content between different sample pieces, as shown in Figure 3. Here, several smelt sample pieces were taken with a steel mug, one after another from a smelt spout, twelve pieces for the Kjeldahl analysis and seven, for the Dumas analysis. Five sample pieces (1-5) were analyzed by dissolving a few grams into water and taking two parallel samples from the solution for the standard Kjeldahl analysis, whereas seven sample pieces (6-12) were analyzed by taking two dry smelt samples from a sample piece directly to the Micro Kjeldahl analysis without dissolving into water. The reproducibility of the Kjeldahl analysis of the smelt solutions (samples 1-5) was good, within 2 %. For the Dumas analysis, two samples of tens of milligrams of finely crushed material from a sample piece (13-19) were taken. As can be seen in Figure 3, the Dumas analysis results showed also large variation between different samples, slightly larger variation than the Kjeldahl analysis. The variation between different samples in both analysis methods is probably due to the possible inhomogenous nature of smelt.

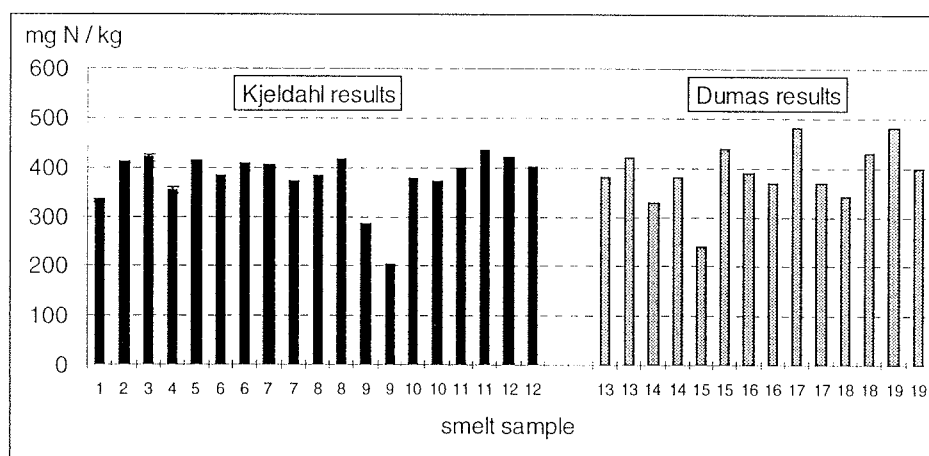


Figure 3. Nitrogen content of smelt samples analyzed by Kjeldahl and Dumas methods.

2.3 Other Analysis

Ammonia (NH_3) was determined either by a NH_3 -gas-selective electrode or titrimetrically. In the titration method NH_3 was first liberated from alkalinized samples by steam distillation, then, absorbed into acid solution which then was titrated with another acid.

The dry solids content of black liquor was determined by drying with sand at 105°C for 18 to 24 hours (SCAN-N 22:77).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Kjeldahl Nitrogen and Ammonia Results

Kjeldahl nitrogen results of the samples (Figure 2 and Table 1) taken during a sampling period are given in Table 4, to provide data for mass balance calculations. In addition, ammonia results and the ratio of ammonia nitrogen to Kjeldahl nitrogen are given. The results are also shown in Figure 4.

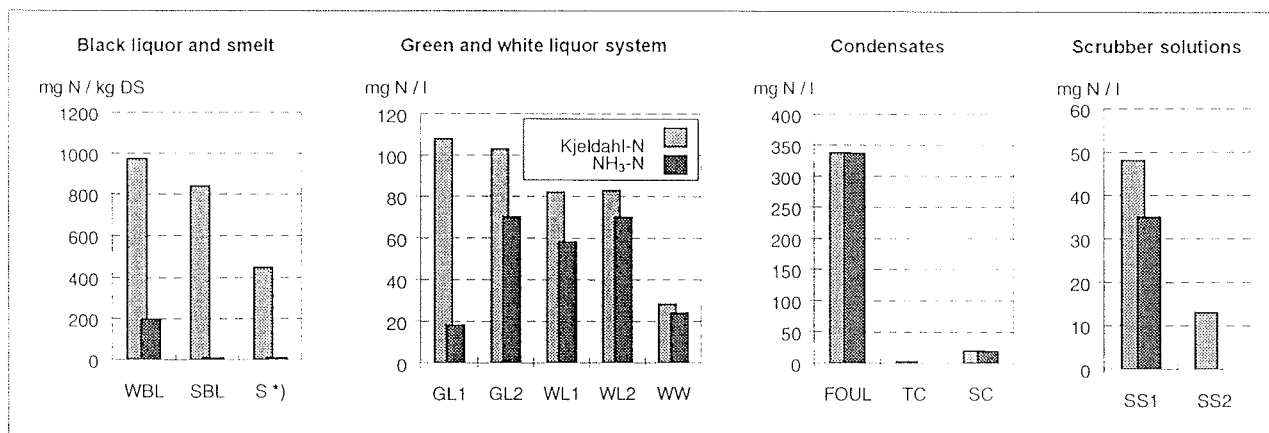
Table 4. Kjeldahl nitrogen and ammonia analysis results.

Sampling point	Sample	Kjeldahl N mgN/l	NH ₃ -N mg N/l	NH ₃ -N/ Kjeldahl-N, %
1	GL1, Green liquor from dissolver	108	18	17
2	GL2, Green liquor from clarifier to slaker	103	70	68
3	WL1, White liquor from causticizers	82	58	70
4	WL2, White liquor to digesters	83	70	84
5	WW, Weak wash	28	24	86
6	SS1, Scrubber solution from flue gas scrubber of rec. boiler	48	35	73
7	SS2, Scrubber solution from flue gas scrubber of NCG-inciner.	13	0	0
8	WBL, Weak black liquor from digesters	976 *)	198 *)	20
9	SBL, Strong black liquor, virgin (before mixing tank)	840 *)	11 *)	1
10	S, Smelt from a smelt spout	448 **)	9**)	2
11	FOUL, Untreated contaminated ("foul") condensate to stripper	338	337	100
12	COND, Condensate from digesters	338	341	100
13	TC, Treated condensate from stripper to storage tank	3	0	0
14	SC1, Secondary condensate to pulp washing	10	n.a.	
15	SC2, Secondary condensate to lime mud washing	20	19	100
16	WATER, Warm water to pulp washing	4	n.a.	

presented as *) mg/kgds

**) mg/kg

n.a., not analyzed



*) mg N / kg smelt

Figure 4. Kjeldahl nitrogen and ammonia analysis results. (Sample codes as above in Table 4.)

As shown in Figure 4, hardly any ammonia nitrogen was found in smelt samples. The nitrogen of weak wash coming to the smelt dissolver was mostly as ammonia. The green liquor to slaker contained clearly more ammonia

than the green liquor from dissolver, about 70 % and 20 % of the Kjeldahl nitrogen, respectively. Based on these data, it seems evident that the nitrogen coming with smelt to the dissolver and continuing further with green liquor to the causticizing converts to ammonia in green liquor. No significant conversion takes place in the dissolver but during green liquor processing, as in surge tanks and in clarifiers. This finding was further studied by making a few laboratory tests, the results of which are briefly described below.

Strong black liquor was found to be practically free from ammonia, but weak black liquor, instead, contained a significant amount of ammonia. This indicates clearly that the ammonia nitrogen of weak black liquor volatilizes when drying (evaporating) the liquor, which, for example, explains the difference in the results of Kjeldahl analyses of native and dried weak liquor presented above. In addition, this means that, in the process, probably most of the ammonia nitrogen must leave the liquor already during the first stages of evaporation.

The nitrogen of the foul condensate, a combined stream from evaporators and batch digesters to the stripper was solely in the form of ammonia. This ammonia was efficiently removed through the steam stripping of condensate, resulting in treated condensate free of nitrogen.

Kjeldahl results of weak and strong black liquor, smelt, and green liquor samples taken during different sampling periods are given in Figure 5. Every result here is an average value of several parallel determinations. Some but no any large variation in the sample nitrogen content from one sampling period to another can be seen.

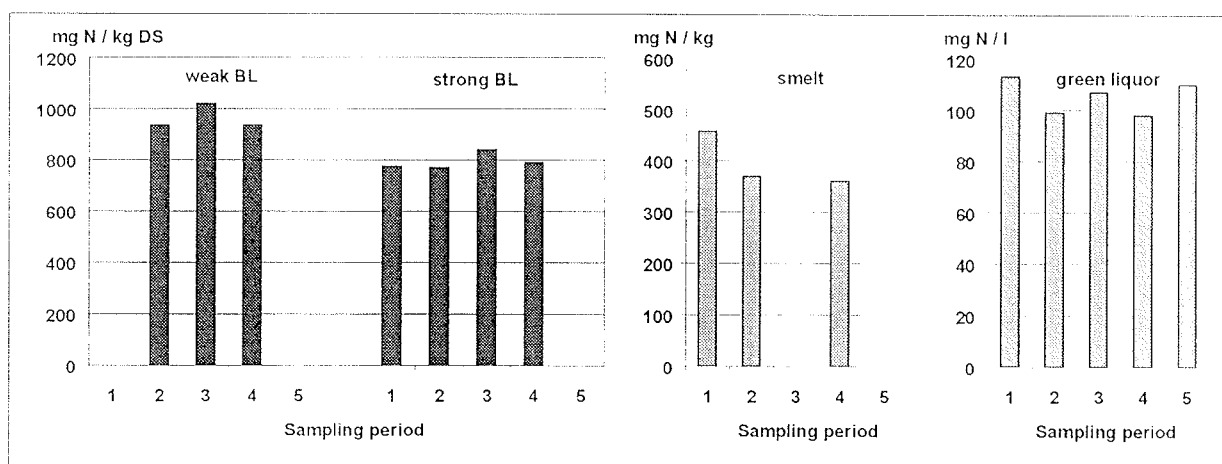


Figure 5. Variation of nitrogen concentration in black liquor, smelt and green liquor.

3.2 Ammonia Formation in Green Liquor

As presented above (Fig. 4), a conversion of the nitrogen in green liquor into the form of ammonia is evident. So far, the origin of this ammonia has been unknown. In this work, laboratory measurements were done to clarify the formation of NH_3 in green liquor. First, the temperature dependence of the NH_3 formation in mill green liquor was studied. Then, well controlled additions of certain nitrogen compounds were done to both mill and synthetic green liquor, in order to find the key reactions responsible for ammonia formation. A result obtained, concerning ammonia formation in a mill green liquor, is presented below. More results as well as a description of the batch reactor system are given in our poster for this Conference.

As shown in Figure 6, the formation rate of NH_3 in the green liquor studied was found to be fairly slow, the rate ($\text{mgNH}_3 \text{ dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$) being around 0.18 at 96°C . Based on this, a dwell time of about six hours is required for the green liquor in the process from the dissolver to the slaker, to increase its ammonia content to correspond to the measured values of the green liquors as given in Table 4. Based on a literature survey done in this work, one

potential nitrogen compound which forms ammonia in alkaline solutions is a cyanate (OCN^-) ion. An analysis method for cyanate gave as a result 189 mg OCN/l for the studied green liquor, which results in a k-value (reaction rate constant) of 0.0024 for the rate at 96°C shown in Figure 6. This k-value equals to the value calculated based on kinetic equations for the cyanate reactions in alkaline conditions published by Jensen/13/. This finding suggests that NH_3 formation in the green liquor may be due to cyanate ions in the liquor.

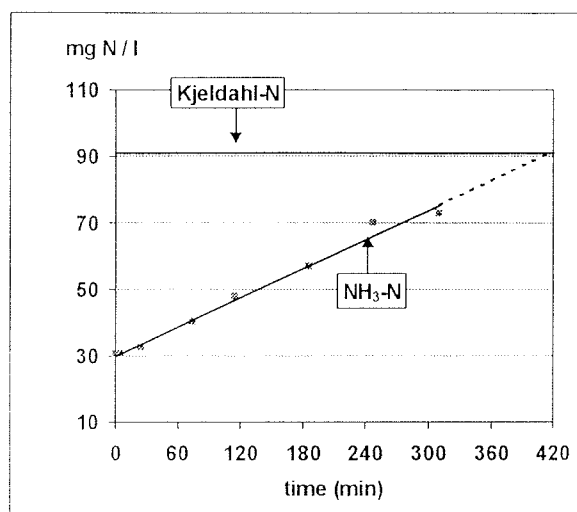


Figure 6. The formation of ammonia in a mill green liquor at 96°C .

3.3 Ratio of Nitrogen to Sodium in Various liquors

The molar ratio of nitrogen to sodium (N/Na_2) in four liquors are presented in Table 5. The ratio of N/Na_2 in the input stream to the causticizing plant (green liquor) was clearly higher as compared to the ratio in the white liquor coming out from the causticizing. (The input of sodium with lime to the causticizing was, as calculated, negligible.) This means that nitrogen must leave the liquor more readily than sodium in the causticizing plant (during slaking and causticizing), the loss being about 15 % of the nitrogen coming to the slaker.

Weak wash, instead, had clearly the highest N/Na_2 -ratio. This was caused by the nitrogen content of the secondary condensate used for the lime mud washing.

Table 5. The molar ratio of N/Na_2 in green and white liquors and weak wash.

	Green liquor to slaker	White liquor from causticizers	White liquor to digesters	Weak wash
N/Na_2 -ratio ($\times 10^{-3}$)	3.4	2.9	2.9	5.1

3.4 Nitrogen Mass Balance

The mass balance for nitrogen around the chemical recovery cycle was performed on the basis of the Kjeldahl analysis results shown above in Table 4 and the flow data. Most of the flow values are based on the process measurements and/or were, in addition, calculated based on the density or active alkali content values of the liquor streams. The smelt flow to the dissolver was estimated by assuming that all sodium and sulfur in virgin black liquor, 19,0 and 5,4 weight %, respectively, end up in the smelt, the sulfur reduction being 96 %. Here, the load to the recovery boiler was 32 kgds/s, corresponding to the green liquor flow of 98 l/s to the causticizing. In Figure 7,

the amount of nitrogen is expressed as grams per second. Values estimated but not measured are marked with an asterisk (*).

During a sampling period, a few vent gas measurements for detection of ammonia were made by absorbing NH_3 (both gaseous and particulates) into acid impinger solution (according to the standard method VDI 2461). In the measured vent gases, that is, a vent gas from the smelt dissolver, a combined vent gas from the green liquor tank and the clarifier, and a vent gas from the slaker, very high concentrations of NH_3 were detected, i.e., around 300-700, 3000-4000 and 700 $\text{mgNH}_3/\text{m}^3\text{n}$ (dry gas), respectively. Because of the difficulties encountered in gas flow measurements, no reliable mass balance data could be obtained. Thus, all the nitrogen flow values of the vent gases presented in Figure 7 are estimated based on the balance around the process unit.

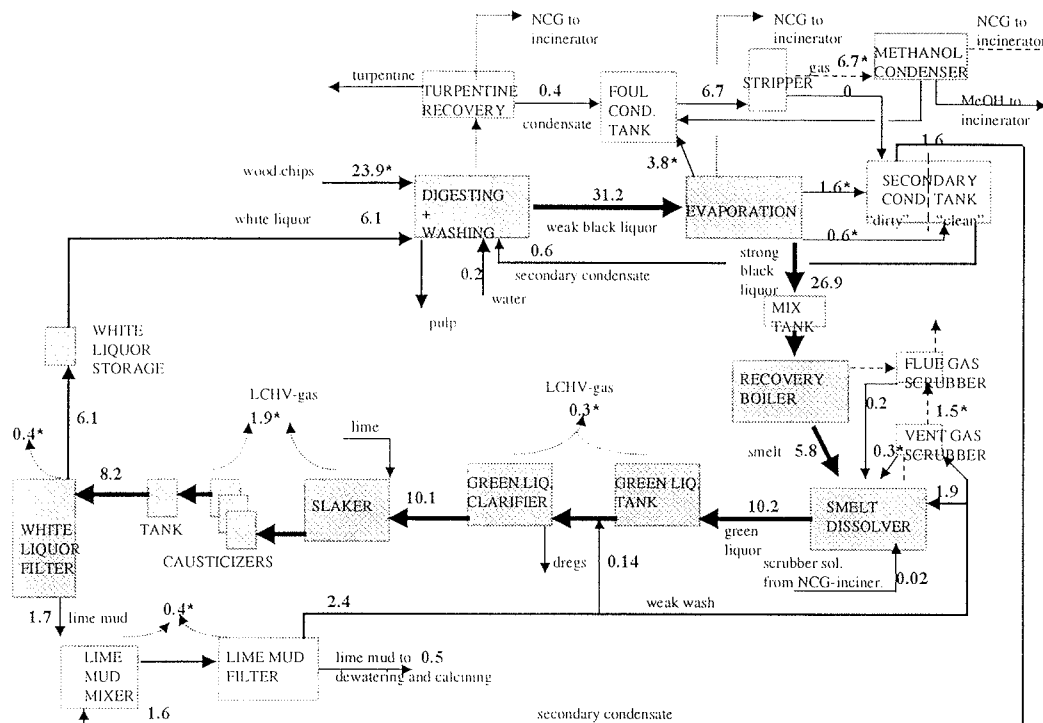


Figure 7. Nitrogen flows in the recovery cycle of a mill. Units: gN/s.

* : estimated (not measured) values

Nitrogen enters the recovery cycle with the wood chips. The nitrogen content of the chips was not determined in this work, but the amount of the wood chip nitrogen was estimated based on the balance around the digester system, assuming the vent gas nitrogen flow to equal the amount of the nitrogen found in the condensate from turpentine recovery. The major part of the white liquor nitrogen entering the digester is in the form of ammonia, representing a nitrogen flow of 5.1 gN/s (84 % of its total nitrogen flow). A significant amount of the weak black liquor nitrogen (about 20 %) was also found to occur in ammonia, representing a nitrogen flow of 6.2 gN/s. This suggests that most of the weak black liquor ammonia nitrogen originates in the white liquor, but some ammonia nitrogen enters the weak black liquor also within the secondary condensate and water used for pulp washing. This ammonia nitrogen of weak black liquor was then found to be released mostly at the beginning of evaporation and probably ended up in condensates, mostly in foul condensate, which, in turn, was treated by stripping, thus releasing the ammonia to the gas phase.

The stripped condensate and the condensate from the last stages of the evaporator were combined and then further used for lime mud washing, thus introducing some ammonia nitrogen to weak wash. Secondary condensate from the first stages of the evaporator, which is "the cleaner side" of the evaporator, was, instead, collected separately

from the dirtier condensates and further used for the pulp washing, thus introducing a minor quantity of ammonia to weak black liquor.

According to these measurements, about 22 % of the black liquor nitrogen entering the recovery boiler leaves with the smelt. However, it was found, based on the mass balance around the smelt dissolver, that the smelt nitrogen entering the dissolver was not quite enough to explain the amount of the green liquor nitrogen leaving the dissolver. The smelt nitrogen should have been about a third of the black liquor nitrogen, to have a balance around the smelt dissolver. So far, the reasons for this difference are unknown, but, as explained above, large variation was found in the nitrogen content between different smelt sample pieces. We thus need to work further, to verify this finding.

The vent stack gas from the dissolver was first scrubbed with weak wash and further conducted to the flue gas scrubber of the recovery boiler, which was operated at a pH of about 7.1. The scrubber solution was conducted to the dissolver, but its input to the nitrogen mass balance around the dissolver was, however, found to be quite insignificant. Respectively, the significance of the nitrogen flow of the scrubber solution from the NCG incinerator was even less.

The green liquor nitrogen leaving the dissolver corresponded to almost 40 % of the black liquor nitrogen introduced to the recovery boiler. Based on the balance calculations, as well as on the N/Na_2 ratio results shown above in Table 5, a significant loss of nitrogen was found to occur around the slaker and the causticizers, the loss being 15 -20 % of the green liquor nitrogen. This probably indicates that some ammonia was released to the gas phase which, in this case was conducted as LCHV gases to the lime kiln. The major part, about 60 %, of the green liquor nitrogen, however, left the recovery process into the cooking process within the white liquor. A minor part, less than 20 %, continued with the lime mud and further mostly into the weak wash thus coming back to the smelt dissolver.

4. DISCUSSION

Forssén et al./1/ have recently suggested that the char nitrogen fixed in the smelt would be the source of the ammonia earlier reported to be present in the green liquor and in the vent gases from the dissolver. This assumption is still valid, and based on this work, it seems evident that the smelt nitrogen is in a form which slowly converts to ammonia under process conditions. But how the ammonia itself behaves under varied process conditions is briefly discussed below.

In this paper, the term ammonia has been used to refer to both ammonium ions (NH_4^+) and ammonia (NH_3) in the solution. An equilibrium exists between ammonium ions and un-ionized or free ammonia, depending on the pH of the solution, according to Figure 8 (left). In addition to the equilibrium between ammonium and ammonia in solution, another important equilibrium between aqueous and gaseous NH_3 is formed which, in turn, is very sensible to temperature. The temperature sensibility of this equilibrium can be seen in the right part of Figure 8, which shows the concentration of the gaseous NH_3 above the solution containing various amount of aqueous NH_3 . Based on this theory, once the green liquor nitrogen converts to ammonia, due to the high pH-value of the liquor, the ammonia exists as aqueous NH_3 and readily goes to the equilibrium with the gaseous NH_3 above the solution. In practice, this means, as an example, that, depending on the temperature and openness of the process step, various amounts of NH_3 may escape from the liquor phase. This study suggested, however, that quite vigorous and throughout treatment of the liquor, rather with steam, is needed to strip out all the NH_3 from the liquor. Only the evaporation step and steam stripping seemed to be effective ways to release all the aqueous NH_3 .

Once the ammonia is stripped out from the foul condensate, it may either stay in the gas phase or dissolve into water/methanol during the methanol condensing stage. Supposing that there is no methanol condensing stage, i.e., the ammonia stays in the gas phase, it is interesting now to examine the fate of this ammonia. In this case, this ammonia is conducted along with the HCLV gases to the incinerator. Assuming that the total amount of the HCLV gases is around $40 \text{ m}^3/\text{t}$, calculations show the NH_3 concentration to be about one volume percent in these HCLV gases. After burning the HCLV gases, this ammonia would result in a NO_x emission of around 1900

ppm(v)NO₂ (dry f.g., O₂=3%) assuming a 100 % conversion of NH₃ to NO_x. Typical measured values of NO_x in the flue gases of this incinerator have been around 800-1500 ppm(v)NO₂ (dry f.g., O₂=3%), which indicates that the conversion of the NH₃ to NO_x would have been around 40-80 %. No NO_x measurements were done in this work, and the NO_x values given here originate in some earlier measurements during the years 1993-95. The fact that some ammonia may also be absorbed by the condensing methanol does not change these conclusions, because, in this case, both methanol and the HCLV gases were conducted to the same incinerator.

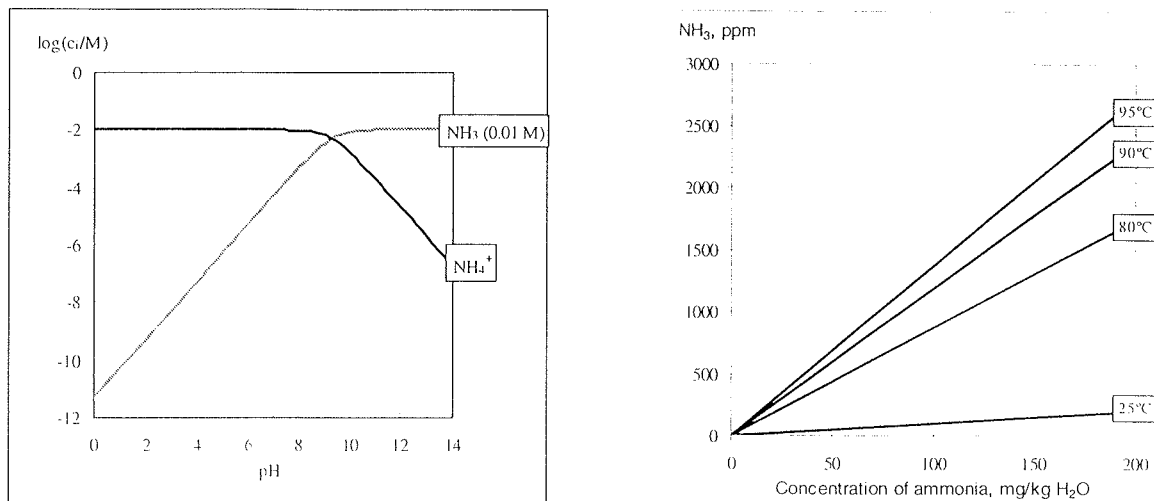


Figure 8. Left: NH₃/NH₄⁺-equilibrium as a function of pH in aqueous solution (25°C). Total concentration 0.01 M. Right: Concentration of gaseous NH₃ over aqueous solution as a function of aqueous NH₃ concentration. Temperature as parameter.

5. CONCLUSIONS

The primary purpose of this work was to study the fate of the smelt nitrogen in the green liquor and further down the recovery cycle. Much effort was put on the sampling at a pulp mill and on the analysis work. In addition, laboratory measurements were done to study in detail the ammonia formation in green liquor, the result of which is given in this paper.

The present nitrogen analysis results of mill samples support some findings of Tarpey [7] at another mill. The total nitrogen concentration of several liquors, like black liquor, green and white liquor and weak wash, are very much at the same level in both studies. In this work, the nitrogen mass balance of the recovery cycle was worked out for the first time, and a few interesting findings were revealed.

The smelt nitrogen was found to be in a form which slowly converted to ammonia under the process conditions. The green liquor leaving the dissolver contained clearly less ammonia than the green liquor entering the slaker, about 20 % and 70 % of its Kjeldahl nitrogen, respectively. Based on our laboratory tests, the ammonia formation rate in green liquor is relatively slow and takes about six hours at 96°C, to have the liquor ammonia content correspond to these measured values.

The total amount of the green liquor nitrogen, originating both in smelt and weak wash, corresponded to almost 40 % of the black liquor nitrogen. This means that about a third of the black liquor nitrogen had to remain in the smelt after burning. The major part, about 60 %, of the green liquor nitrogen left the recovery process and passed into the cooking process along with the white liquor. The rest of the green liquor nitrogen was partly released in the causticizing plant, part of it continued with the lime mud further into the weak wash, thus coming back to the smelt dissolver.

Assuming that no significant quantities of ammonia are formed from the wood chips during cooking, the white liquor ammonia was found in the weak black liquor, the ammonia of which accounted for some 20 % of its total nitrogen. This ammonia was found to be released from the liquor at the beginning of the evaporation, and it ended up mostly in foul condensates and a minor part, in the secondary condensates. The latter of these, a minor nitrogen flow in the secondary condensate used for the lime washing, passed the recovery boiler and ended up mainly in the weak wash, but otherwise all the white liquor nitrogen which once left the causticizing never entered it again. So, in general, nitrogen did not tend to accumulate in the recovery cycle, but it was effectively removed from the liquor system in gaseous form, as ammonia.

The following potential exit points were revealed for ammonia from the process: First, a significant amount of nitrogen, in the form of NH_3 , was bled from the cycle to HCLV gases at stripping of foul condensates. In the mill studied, the HCLV gases were treated by condensing out the methanol, after which the HCLV gases as well as methanol were burned in a separate incinerator. Secondly, another significant NH_3 release from the liquor cycle was found to occur in the causticizing plant, around the slaker and the causticizers, to LCHV gases, the amount of the release being little less than a half of the above mentioned release to the HCLV gases in the stripper. In this case, the LCHV gases from the causticizing plant were burned in the lime kiln. In addition, a minor amount of NH_3 was found to be released in the smelt dissolver, where the vent gas was further conducted to the flue gas scrubber of the recovery boiler.

Based on this work, an overall picture of the fate of nitrogen in the chemical recovery process of the studied pulp mill is presented in Figure 9. For the picture, a NO_x release of 100 ppm(v) in the recovery boiler was assumed. Otherwise, the overview figure is based on the above given balance values (Fig. 7), and on an assumption that the missing part of the green liquor nitrogen originates in the smelt, as also explained above.

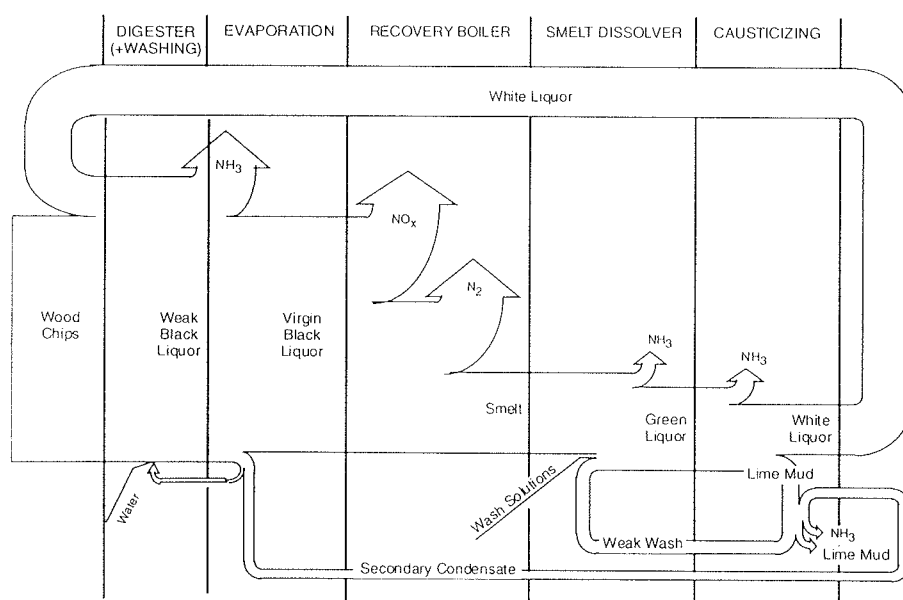


Figure 9. An overview of the nitrogen flows in the recovery cycle.

The authors wish to remind that this work was performed at one pulp mill only, and the results may not be directly generalized and transposed on another mill, because of possible process variations between the mills.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors wish to extend their special thanks to the mill staff for their cooperation. Ph.D. Rainer Backman is acknowledged for doing the thermodynamic equilibrium calculations. M.Sc. Hanna Malm is acknowledged for doing the laboratory measurements. This work is part of the Combustion and Gasification Research Program LIEKKI 2 in Finland. The support from the Finnish Recovery Boiler Committee, Ahlstrom Machinery Oy, and Kvaerner Pulpung Oy is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Forssén, M., Hupa, M., Pettersson, R., Martin, D., Nitrogen Oxide Formation During Black Liquor Char Combustion and Gasification, *J. Pulp Paper Sci*, 23 (9):J439-J446 (1997).
2. Veverka, P., Nichols, K., Horton, R., Adams, T., On the Form of Nitrogen in Wood and its Fate During Kraft Pulping, 1993 TAPPI Environmental Conference, Boston, MA, 777-780 (1993).
3. Aho, K., Nitrogen Oxides Formation in Recovery Boilers, Lic. Tech. Thesis, Åbo Akademi University, 1994.
4. Niemelä, K., Low-Molecular Weight Organic Compounds in Birch Kraft Black Liquors, Ph.D. Dissertation, Technical University of Helsinki, 1990.
5. Martin, D., Malcolm, E., Hupa, M., The Effect of Fuel Composition on Nitrogen Release During Black Liquor Pyrolysis, Eastern States Section, The Combustion Institute, Fall Technical Meeting Proceedings, Clearwater Beach, FL, 294-297, 1994.
6. Martin, D. and Malcolm, E., The Impact of Black Liquor Composition on the Release of Nitrogen in the Kraft Recovery Furnace, 1995 TAPPI Engineering Conference, Dallas, TX, 833-840 (1995).
7. Tarpey, T., Addressing Ammonia and Particulate Emissions from a Kraft Smelt Tank, 1995 TAPPI Environmental Conference, Atlanta, GA, 917-924, (1995).
8. Tarpey, T., Tran, H. and Mao, X., Emissions of Gaseous Ammonia and Particulate Containing Ammonium Compounds from a Smelt Dissolving Tank, *J. Pulp Paper Sci*, 22 (4), J145-J150 (1996).
9. Thompson, L., Martin, D., Empie, H., Malcolm, E., Wood, M., The Fate of Nitrogen in a Kraft Recovery Furnace, 1995 TAPPI Chemical Recovery Conference, Toronto, Canada, B225-229, (1995).
10. Standard DIN 38409 (1990) and Standard ISO/TC 147 SC 2 N 275 (1993).
11. ANTEK Instruments Inc., 7000 Installation Operation Service Manual, Houston, TX, USA, 1991.
12. Kirsten, W. and Hesselius, G., Rapid Automatic High Capacity Dumas Determination of Nitrogen, *Microchemical Journal*, 28, 529-547 (1983).
13. Jensen, M., On the Kinetics of the Decomposition of Cyanic Acid, II: The Carbonate Catalysis, *Acta Chem. Scand.*, 13 (4), 659-664 (1959).

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
- 3/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Ohje soodakattilan päästöjen laskentaan
60V00924-002
- 4/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta, Vuosikertomus 1996
60V00914-001
- 5/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1997, 20.3.1997 Rauma, Pöytäkirja
60V00927-001
- 6/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilalaitoksen suojaussuositus 1997
60V00326-V070-001
- 7/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1997, 22.10.1997 Helsinki, esitelmät
60V00928-V070-001
- 8/97 Åbo Akademi, Kemisk-Tekniska Fakulteten, Förbränningskemiska forskargruppen
Forssén M., Enestam S., Backman R., Hupa M., Oy Polyrec Ab; Uppstu E.: Mustalipeitten
karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin
60V00630-V070-005

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