

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Vesikierroltaan suljettu
sellutehdas, osaraportti 2**

**TCF-VALKAISUN SUODOSTEN
VAIKUTUS MUSTALIPEÄN
KOOSTUMUKSEEN JA
OMINAISUUKSIIN**

SPL-18719V-03



Vain rahoittajayhtiöille

**VESIKIERROLTAAN SULJETTU
SELLUTEHDAS
TCF-valkaisun suodosten vaikutus
mustalipeän koostumukseen ja
ominaisuuksiin**

Taina Pöllänen

Projektin nimi: Vesikierroltaan suljettu sellutehdas	Projektipäällikkö: Olli Välttilä
Osaprojekti: Mustalipeän haihdutus ja poltto	Osaprojektin päällikkö: Liva Söderhjem
Projektiryhmä: Olli Välttilä, Risto Järvinen, Raimo Rasimus, Reijo Saunamäki, Kurt Sirén, Liva Söderhjem	Tutkimus: Z131-6
Yhteysryhmä: Arvo Fredriksson, Kosti Kukkonen, Kenneth Winberg, Timo Piilonen, Hannu Sonni, Erkki Kiiskilä	Seloste nro: 2166
Asiasanat: black liquor, bleaching filtrates, closed system, evaporation, physical properties, scaling tendency	Pvm: 15.3.1995

TCF-VALKAISUN SUODOSTEN VAIKUTUS MUSTALIPEÄN KOOSTUMUKSEEN JA OMINAISUUKSIIN

TIIVISTELMÄ

Tavoite: Tässä osaprojektissa selvitettiin, miten valkaisu-suodosten yhdistäminen mustalipeään vaikuttaa sen koostumukseen sekä niihin ominaisuuksiin, jotka kuvaavat mustalipeän käyttäytymistä haihdutuksessa.

Suoritus: Tehtiin koesarja, jossa mustalipeään yhdistettiin n. 10 % kuiva-aineeseen esihaihdutettuja TCF-valkaisun suodoksia. Tutkitut ominaisuudet olivat saostumistaipumus, kiehumispisteen kohoama, viskositeetti ja dynaaminen pintajännitys. Myös valkaisu-suodosten vaikutus mustalipeän kalorimetrisen lämpöarvoon selvitettiin, samoin happaman konsentraatin vaikutus mustalipeän pH-arvoon. Lisäksi tehtiin koe, jossa mustalipeään lisättiin kalsiumia ja magnesiumia, ja määritettiin saostumispiste. Käytössä olevien analyysi- ja prosessitietojen perusteella laskettiin, minkä verran epäorgaanisia kemikaaleja tulisi valkaisu-jätevesien mukana takaisin prosessiin.

Tulokset: Saostumispistekokeissa lisäysmäärät olivat 2-4 % valkaisu-suodoksen kuiva-ainetta mustalipeän kuiva-aineesta laskettuna. Näillä lisäysmäärillä valkaisu-suodokset eivät vaikuttaneet mustalipeän saostumistaipumukseen. IR-spektreistä todettiin, että syntyneet saostumat koostuivat natriumsuoloista ja natriumsaippuusta. Näiden kokeiden perusteella ei kuitenkaan voida kokonaan sulkea pois mahdollisuutta, että valkaisu-vesien mukana tulevat vierasaineet edistäisivät haihduttamon likaantumista.

Kalsiumin lisäyskokeessa vastuslangoille saostui kalsiumkarbonaattia. Kokeessa lisätty määrä, 500 mg Ca/kg mustalipeän kuiva-ainetta, vastaa samaa määrää, mikä tulee haihduttamolle valkaisu-suodosten mukana. Likaantumisia on siis odotettavissa, ainakin silloin, jos kalsium on kokonaan liukoisessa muodossa.

Happaman valkaisu-konsentraatin lisääminen ei näytä juuri vaikuttavan mustalipeän pH:hon, joten pH ei ole tekijä, joka rajoittaisi konsentroitujen happamien valkaisu-suodoksien yhdistämistä mustalipeään.

Valkaisu-suodoksen lisääminen mustalipeään laski mustalipeän viskositeettia tietyssä kuiva-ainepitoisuudessa tarkasteltuna. Myös mustalipeä-valkaisu-suodoksen kiehumispiste tietyssä kuiva-ainepitoisuudessa oli alempi kuin alkuperäisen mustalipeän, vaikka lisätty valkaisu-suodos sisältää runsaasti epäorgaanista ainetta. Mustalipeän dynaamiseen pintajännitykseen ei valkaisu-suodoksen lisäyksellä ollut olennaista vaikutusta. Valkaisu-suodosten kuiva-aineiden kalorimetriset lämpöarvot olivat vain noin 25 % mustalipeän kuiva-aineen kalorimetrisestä lämpöarvosta.

Hyödyntäminen: Tuloksia voidaan hyödyntää sellutehtaan vesikiertojen sulkemisessa, kun punnitaan mahdollisuuksia TCF-valkaisun jätevesien palauttamiseksi prosessiin.

ESIPUHE

Tämä työ sisältyy projektiin “Vesikierroltaan suljettu sellutehdas”. Se muodostaa osan haihdutustutkimuksesta. Suljetussa tehtaassa osa valkaisuvesistä joutunee kemikaalikiertoon mustalipeän mukana.

Työn tavoitteena on analyysien ja laboratoriokokeiden perusteella selvittää, vaikeuttaako valkaisuvesien mukana olo olennaisesti mustalipeän haihduttamista.

Työ on osa Keskuslaboratorion ohjelmatutkimuksesta. Suomen Soodakattilayhdistys osallistuu sen rahoitukseen.

SISÄLLYS

1 JOHDANTO	5
2 LABORATORIOKokeet	7
2.1 ESIKokeet	7
2.2 MUSTALIFEÄ JA VALKAISUSUODOKSET	7
2.3 LISÄYSMÄÄRIEN LASKEMINEN	9
2.4 SUORITUS	10
3 TULOKSET	11
3.1 SAOSTUMISTAIPUMUS	11
3.1.1 VALKAISUSUODOSTEN VAIKUTUS	11
3.1.2 Ca:N ja Mg:N LISÄYKSEN VAIKUTUS	13
3.2 pH:N MUUTOS HAPANTA SUODOSTA LISÄTTÄESSÄ	14
3.3 KIEHUMISPISTEEN KOHOAMA	15
3.4 VISKOSITEETTI	16
3.5 DYNAAMINEN PINTAJÄNNITYS	16
3.6 LÄMPÖARVO	16
4 VALKAISUSUODOSTEN VAIKUTUS MUSTALIFEÄN KOOSTUMUKSEEN ...	17
5 JOHTOPÄÄTÖKSET	19
VIITTEET	21
LIITTEET (5 kpl)	
1. Titrauskäyrä	
2. Kiehumispisteen kohoumat	
3. Viskositeetti	
4. TCF-valkaisun suodosten sisältämiä aineita	
5. TCF-valkaisun suodosten vaikutus mustalifeän koostumukseen	
6. Likaantuminen mustalifeähaihduttamossa. Kirjallisuuskatsaus	

1 JOHDANTO

Sellutehtaan vesikiertojen sulkeminen tuonee mustalipeähaihduttamolle yhden uuden sivuvirtauksen: valkaisu-suodokset. Näiden sisältämä kuiva-aine on pääasiassa valkaisuissa käytettäviä kemikaaleja sekä massasta poistunutta orgaanista ainesta. Lisäksi suodoksissa on pieninä pitoisuuksina prosessille vieraita aineita, pääosaksi raaka-aineista peräisin olevia metalleja. Joillakin epäorgaanisilla aineilla, esim. natriumsuoloilla, on taipumus saostua mustalipeän haihdutuksen edistyessä, ja epäorgaanisen aineksen tuonti haihduttamolle saattaa alentaa sitä kuiva-ainepitoisuutta, jossa saostuminen alkaa. Näin valkaisu-suodosten yhdistäminen mustalipeään saattaa edistää haihduttamon likaantumista.

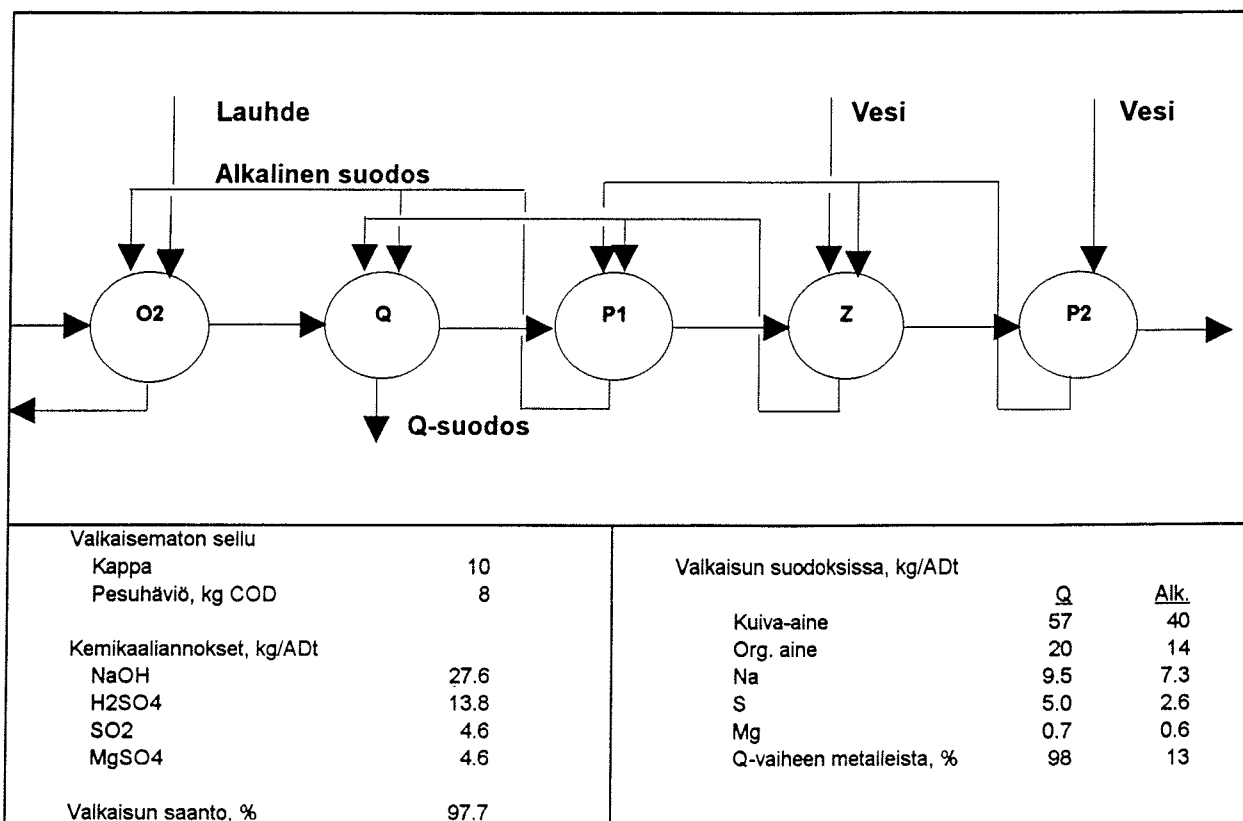
Valkaisun raakavedenkulutusta ja syntyvien jätevesien määrää on pyritty vähentämään sulkemalla vesikiertoja valkaisimon sisällä. Osa pesuvaiheiden suodoksista käytetään edellisten valkaisu-vaiheiden pesussa, mutta osa on poistettava valkaisimolta. Tähän asti vedet on poistettu tehtaalta jätevesinä. Tavoitteena kuitenkin on, että kaikki valkaisimolla syntyvät suodokset voitaisiin palauttaa takaisin prosessiin. Yksi vaihtoehto on valkaisu-vesien haihduttaminen, jolloin lauhteesta saataisiin tehtaalle puhdasta vettä. Myös syntynyt konsentraatti pitäisi pystyä johtamaan takaisin prosessiin, ja yksi vaihtoehto on viedä se kemikaalikiertoon. Tämä voidaan tehdä lisäämällä se joko laihalipeään ennen haihduttamoa tai vahvamustalipeään ennen polttoa.

KCL:n projekti "Vesikierroltaan suljettu sellutehdas" tutkii eri vaihtoehtoja TCF-valkaisun suodosten käsittelemiseksi ja kuiva-aineen viemiseksi sellutehtaan kemikaalikiertoon. Projektissa oletetaan, että TCF-valkaisu suoritetaan sekvenssillä Q-P-Z-P. Kuvassa 1 on esitetty yksi tällaisen sekvenssin vesikytkentä sekä simulointilaskennan tulos toisaalta Q-suodoksen mukana prosessista ulostulevista ainemääristä ja toisaalta alkalisen suodoksen mukana ruskeanmassan pesuun menevistä ainemääristä. On otettava huomioon, että viimeksimainituista osa palaa takaisin sellun mukana valkaisuun ja poistuu Q-suodoksen mukana.

Tämä raportti koskee työtä jossa tutkittiin mahdollisuuksia yhdistää TCF-valkaisun suodosten kuiva-aine mustalipeään. Keväällä ja kesällä 1994 tutkittiin esihaihdutusta Oy Metsä-Botnia Ab:n Kaskisten tehtaalla Ahlströmin Zedivap-pilothaihduttimella. Haihdutuskokeiden tulokset on esitetty erillisessä KCL-selosteessa "TCF-valkaisun suodosten haihduttaminen. Zedivap-pilotkokeet". Kaskisten valkaisu-sekvenssi eroaa ylläesitetystä oletussekvenssistä. Muun muassa Kaskisten ns. avosuodos ja kelatointivaiheen suodos yhdessä vastaavat oletussekvenssin Q-suodosta.

Jos valkaisu-suodosten kuiva-ainevirta on 8 % mustalipeän kuiva-ainevirrasta ja esihaihdutus lopetetaan 10 %:n kuiva-aineseen, laimentaa konsentraatin lisääminen 75 %:sen vahvalipeän 50 %:ksi. Energiatalouden kannalta ei ole järkevää haihduttaa vettä soodakattilassa, joten näin suurta kuiva-ainepitoisuuden laskua tuskin sallitaan. On siis todennäköistä, että valkaisu-suodos-konsentraatti olisi yhdistettävä mustalipeään ainakin ennen loppukonsentroidintia.

Haihdutuskokeissa aikaansaaduilla konsentraateilla tehtiin laboratoriossa jatkokokeita, joissa selvitettiin valkaisuodosten vaikutusta mustalipeän ominaisuuksiin. Konsentraattien koostumuksesta tehtyjen analyysien perusteella arvioitiin valkaisuodosten yhdistämisen vaikutusta mustalipeän koostumukseen. Työssä selvitettiin niitä ominaisuuksia, jotka kuvaavat mustalipeän käyttäytymistä haihdutuksessa. Näitä ovat saostumistaipumus, viskositeetti, kiehumispisteen kohoama ja dynaaminen pintajännitys. Myös valkaisuodosten ja mustalipeä-valkaisuodosseosten lämpöarvot määritettiin. Lisäksi tehtiin koe, jossa selvitettiin, rajoittaako mustalipeän pH:n mahdollinen laskeminen happamien valkaisuodoskonsentraattien sekoittamista mustalipeän joukkoon.



Kuva 1 TCF-valkaisun oletussekvenssi ja eräs sen vesikytkennoistä

2 LABORATORIOKOKKEET

Laboratoriokokeilla pyrittiin selvittämään vaikeuttaako Zedivap-haihdutuksessa saatujen konsentraattien lisäys mustalipeän jatkohaihdutusta. Tämän takia lisättiin eri valkaisuvaiheiden Zedivap-ajojen konsentraatteja tehtaan mustalipeään ja tutkittiin näin saatujen seosten fysikaalisia ominaisuuksia.

Toisessa koesarjassa mustalipeään lisättiin lioteltuja määriä kalsium- ja magnesium-suoloja ja tutkittiin näin saatujen lipeiden ominaisuuksia.

2.1 ESIKOKKEET

Alkuvuodesta 1994, ennen varsinaisten pilothaihdutuskokeiden aloittamista, tehtiin Kaskisten kelatointivaiheen (Q) suodokselle sekä alkaliselle suodokselle esihaihdutuskokeet laboratorioissa. Happivaiheen jälkeisen avopesurin suodosta ei tässä yhteydessä otettu ollenkaan huomioon. Jälkeenpäin kävi ilmi, että myös tämän pesurin suodos johdetaan ulos prosessista. Käsitelty suodosnäytteet on otettu Kaskisten valkaisimolta 10.1.1994. Tehtaalla oli meneillään havupuun TCF-ajo.

Kelatointivaiheen suodos, jonka lähtökuiva-ainepitoisuus oli 0,22 %, haihdutettiin alipainehaihduttimella 1 %:n kuiva-aineseen. Jo tässä vaiheessa oli suodokseen syntynyt sakkaa. Kun suodos oli haihdutettu 3 %:n kuiva-aineseen, erotettiin syntynyt saostuma suodattamalla. IR-spektroskopiolla ja röntgenfluoresenssianalyysillä todettiin, että saostuma oli kalsiumsulfaattia.

Alkalinen suodos haihdutettiin n. 12 %:n kuiva-ainepitoisuuteen. Syntynyt saostuma erotettiin suodattamalla ja kuivattiin samoin kuin happaman suodoksen sakka. IR-spektroskopiolla ja röntgenfluoresenssianalyysillä todettiin, että saostuman komponentit olivat:

- kalsiumkarbonaatti (CaCO_3)
- talkki (magnesiumsilikaatti)
- natriumsulfaatti (Na_2SO_4)
- jokin alumiinisilikaatti (ei kuitenkaan kaoliini).

2.2 MUSTALIPEÄ JA VALKAISUSUODOKSET

Varsinaisissa kokeissa käytetty mustalipeä on otettu OY Metsä-Botnia AB:n Kaskisten tehtaalta 10.3.1994. Myös tällöin tehtaalla oli meneillään havupuun TCF-jakso. Lipeä oli otettu haihduttamolta suovanerotuksen jälkeen, ja sen kuiva-ainepitoisuus oli 35,7 %.

Käytetyt valkaisu-suodokset olivat pilothaihdutuskokeiden konsentraatteja. Haihdutuskokeet sekä suodosvesien koostumukset on selvitetty KCL:n selosteessa "TCF-valkaisun suodosten haihduttaminen. Zedivap-pilotkokeet." Kaskisten valkaisimolla on kolme ulosvirtaavaa suodosta: avopesurin suodos, kelatointivaiheen (Q) suodos sekä peroksidivaiheista peräisin oleva alkalinen suodos. Kaskisten tehtaan avopesurin suodos sekä kelatointivaiheen suodos muodostavat yhdessä happaman metallinpoistovaiheen suodoksen.

Pilotmittakaavaisissa kokeissa haihdutettiin erikseen alkalinen suodos ja hapan suodos. Lisäksi haihdutettiin näiden seos. Kaikissa koepisteissä haihdutus tehtiin sekä havu- että lehti-puusuodoksille, joten haihdutettavia vesiä oli yhteensä kuusi.

Haihdutuskokeet tehtiin kevään ja kesän 1994 aikana. Ensimmäisten koehaihdutusten aikana tehdas käytti TCF-valkaisun alkalista suodosta pesuvetenä happivaiheen jälkeisellä pesurilla. Näin osa tämän suodoksen kuiva-ainevirrasta päätyi mustalipeän joukkoon ja osa seurasi massasulpun mukana avopesurille. Kun koehaihdutuksista oli tehty kolme, tehdas muutti ajomalliaan siten, että alkalisia suodoksia ei enää käytetty pesussa, vaan ne poistuivat prosessista jätevesinä. Ajomallin muutos vaikutti avopesurin suodoksen koostumukseen, joten kolmessa viimeisessä haihdutuskokeessa simuloitiin alkuperäistä ajomallia lisäämällä seoksiin alkalista suodosta ja säätämällä pH rikkihapolla.

Koehaihdutukset tehtiin seuraaville suodoksille:

1. Alkalinen suodos, havupuu
2. Alkalinen suodos, koivu
3. Seos (alkalinen:avopesuri:Q-suodos 1:1:1), havupuu
4. Seos (alkalinen:avopesuri:Q-suodos 1,5:1:1 + H_2SO_4), koivu
5. Hapan suodos (alkalinen:avopesuri:Q-suodos, 0,5:1:1 + H_2SO_4), havupuu
6. Hapan suodos (alkalinen:avopesuri+Q-suodos, 0,5:1:1 + H_2SO_4), koivu

Kaikkien kuuden haihdutuksen konsentraatilla tehtiin Keskuslaboratoriossa jatkokoe, jossa konsentraattia yhdistettiin mustalipeään. Lisäyskokeisiin käytettiin pääasiassa 10 % kuiva-aineeseen haihdutettua konsentraattia.

Kaikkiin näin pitkälle haihdutettuihin konsentraatteihin oli jo muodostunut sakkaa. Sakan määrä eri konsentraateissa vaihteli välillä n. 1-3 g/l. IR-spektristä todettiin, että kaikkien saostumien pääkomponentti oli kalsiumoksalaatti. Tämän lisäksi saostumissa oli talkkia, sulfaattia ja silikaattia. Happamien suodosten sakoissa oli ligniiniä. Sakat olivat hienojakoisia ja hitaasti laskeutuvia. Niitä ei erotettu konsentraateista ennen sekoitusta mustalipeään.

2.3 LISÄYSMÄÄRIEN LASKEMINEN

Saostumistaipumuskokeiden suunnittelussa käytettiin pohjatietona Kaskisten tehtaan TCF-suodoksista alkuvuodesta 1994 tehtyjä analyysyjä. Valkaisusuodosten sisältämä kuiva-ainemäärä haluttiin suhteuttaa tehtaan massatuotantoon sekä talteenotettavan mustalipeän kuiva-ainevirtaan. Mustalipeän kuiva-ainetta oletettiin syntyvän 1800 kg tuotettua massatonnaa kohden. Valkaisusuodosten virtausmäärät ovat oletuksia.

Taulukko 1. Valkaisusuodosten vesi- ja kuiva-ainevirrat.

Suodos	Virtaus, m ³ / ADt	Kuiva- ainepitoisuus, %	Kuiva-ainetta, kg/ADt	Kuiva-ainetta, % mustalipeän kuiva-aineesta
Alkalinen suodos	5	0,7-0,8	35-40	1,9-2,2
Avopesurin suodos	5	0,5	25	1,4
Q-vaiheen suodos	5	0,2-0,3	10-15	0,6-0,8
Yhteensä	15	-	70-80	3,9-4,4

Edellisten perusteella kokeissa päädyttiin seuraaviin lisäysmääriin:

Taulukko 2. Valkaisusuodoksen lisäysmäärät. Luku kuvaa valkaisuodoksen kuiva-aineen määrää %:ina mustalipeän kuiva-aineesta.

Alkalinen suodos	2 % mustalipeän kuiva-aineesta
Seos	4 % mustalipeän kuiva-aineesta
Hapan suodos	2 % mustalipeän kuiva-aineesta

Jälkeenpäin kävi kuitenkin ilmi, että virtaukset Kaskisten valkaisimolla olivat 7-10 m³. Valkaisusuodosten todelliset kuiva-ainevirrat ovat alkalisilla suodoksilla n. 3 %, happamilla suodoksilla n. 5 % ja yhteensä 7-8 %. Näin ollen 2-4 %:n lisäysmäärillä tehdyistä kokeista saatuja tuloksia voidaan pitää vain suuntaa antavina. Edellisten lisäksi tehtiin yksi koe, jossa havuajon seoskonsentraattia lisättiin mustalipeään 10 % kuiva-aineesta laskettuna. Alunperin oli ajateltu, että tämä lisäysmäärä olisi selvästi liioiteltu.

Kokeissa, joissa selvitettiin kalsiumin ja magnesiumin vaikutusta saostumistaipumukseen, lisäysmäärät valittiin valkaisusuodosten analyysien perusteella.

Taulukko 3. Kalsiumin ja magnesiumin lisäykset.

Lisäys	Koe 1.	Koe 2.
Ca, mg/kg mustalipeän kuiva-ainetta	1000	500
Mg, mg/kg mustalipeän kuiva-ainetta	1000	500

Koesarjassa, jossa selvitettiin valkaisusuodosten vaikutusta mustalipeän fysikaalisiin ominaisuuksiin, valittiin lisäysmääräksi 30 % mustalipeän kuiva-aineesta. Suuri lisäysmäärä valittiin siksi, että saataisiin esille näkyviä eroja. Näissä kokeissa käytetty valkaisusuodos oli seos/havupuu-ajon 10 %:n kuiva-aineeseen haihdutettu konsentraatti.

2.4 SUORITUS

Valkaisusuodokset, jotka sekoitettiin mustalipeään, oli alkalista havupuusuodosta lukuun ottamatta esihaihdutettu n. 10 %:n kuiva-aineeseen. Alkalinen havupuusuodos oli keskeytetystä haihdutuksesta, ja sen kuiva-aine oli n. 5 %. Lisäksi alkalisella havupuusuodoksella tehtiin yksi koe, jossa mustalipeään lisättiin alkuperäistä suodosta, jonka kuiva-ainepitoisuus oli n. 0,8 %. Tämä tehtiin siksi, että haluttiin eliminoida mahdollisuus siitä, että konsentraattien saostumat toimisivat emäkitteinä.

Jätevesi lisättiin lipeään huoneen lämpötilassa samalla hitaasti sekoittaen. Tämän jälkeen mustalipeä-valkaisusuodosseos siirrettiin 5 litran kanisteriin ja sekoitusta jatkettiin voimakkaalla ravistelulla. Saostumispiste määritettiin seuraavana päivänä.

Saostumispiste määritettiin Keskuslaboratorion käyttämällä menetelmällä /1/, jossa mustalipeää haihdutetaan astiassa, johon on upotettu vakiojännitteellä lämmittävä vastus. Mittauksissa käytetty pintateho oli 10 W/cm². Koska vastuslangat ovat ympäristöään kuumemmat, alkaa sellaisten saostumien, joiden liukoisuus on lämpötilan suhteen käänteinen, muodostuminen nimenomaan vastuslankojen lähellä. Lankojen pinnalle muodostuu sakkaa, jolloin niiden vastus kasvaa. Tässä pisteessä mustalipeästä määritetään kuiva-aine. Tämä kuiva-ainepitoisuus kuvaa mustalipeän saostumispistettä. Haihdutusastian tilavuus on n. 3 litraa.

Kun saostumispiste oli saavutettu ja kuiva-ainenäyte otettu, jatkettiin haihduttamista vielä jonkin aikaa. Tämä tehtiin siksi, että vastuslangoille haluttiin kerätä saostumaa mahdollista kvalitatiivista analyysiä varten.

Kokeet, joissa mustalipeään lisättiin kalsiumia ja magnesiumia, tehtiin samalla tavalla kuin valkaisusuodosten lisäyskokeet. Kalsium lisättiin kalsiumkloridiliuoksena, jonka pitoisuus oli 100 g/l. Magnesium lisättiin magnesiumsulfaattiliuoksena, jonka pitoisuus oli 200 g/l.

Valkaisusuodoskonsentraattien vaikutusta mustalipeän fysikaalisiin ominaisuuksiin tutkittiin yhden valkaisukonsentraatin osalta. Samoin kuin saostumispistekokeissa mustalipeään sekoitettiin 10 %:n kuiva-aineeseen esihaihdutettua valkaisukonsentraattia. Tarkoituksena oli määrittää alkuperäisestä mustalipeästä, alkuperäisestä valkaisusuodoskonsentraatista sekä näiden seoksesta kiehumispisteen kohoama, viskositeetti ja dynaaminen pintajännitys. Määritykset tehtiin Keskuslaboratoriossa käytössä olevilla menetelmillä.

3 TULOKSET

3.1 SAOSTUMISTAIPUMUS

3.1.1 VALKAISUSUODOSTEN VAIKUTUS

Kokeissa käytetyn mustalipeän saostumispiste oli 49 %. Pienet valkaisukonsentraatin lisäysmäärät (2-4 % mustalipeän kuiva-aineesta) eivät vaikuttaneet saostumispisteeseen. Mustalipeä-valkaisusuodoskonsentraatti-seosten saostumispisteet vaihtelivat välillä 48-52 % (taulukko 4).

Jälkeenpäin kävi ilmi, että näissä kokeissa tehdyt suodoslisäykset olivat vain noin puolet todellisista määristä. Lähimmäksi todellista kuiva-ainevirtaamaa osuivat alkaliset suodokset. Saostumispistekokeissa lisäys oli 2 % mustalipeän kuiva-aineesta, kun todellinen virtaama oli 2,4-3,5 %. Näyttää siltä, että nimenomaan happamien suodosten kuiva-ainevirtaama on tehdyissä saostumistaipumuskokeissa aliarvioitu. Tehty lisäys oli 2 % mustalipeän kuiva-aineesta, todellinen virtaama on yli 5 % mustalipeän kuiva-aineesta. Tämä virhearvio vaikutti myös vesien yhteismäärään. Näissä kokeissa seoskonsentraatteja lisättiin 4 % mustalipeän kuiva-aineesta, todellisuudessa yhteenlasketut kuiva-ainevirrat ovat 7-8 %.

Yhdessä koepisteissä mustalipeään oli konsentraatin sijasta lisätty alkuperäistä alkalista havusuodosta, jonka kuiva-aine oli 0,8 %. Seoksen saostumispiste oli sama kuin koepisteessä, jossa samaa suodosta oli lisätty 5 %:n kuiva-aineeseen konsentroituneena. Tämä viittaa siihen, etteivät valkaisusuodoskonsentraattien sisältämät saostumat toimi emäkiteinä.

Koepisteissä, joissa mustalipeään oli sekoitettu havupuu-ajon seoskonsentraattia, oli saostumispisteen havaitseminen hankalaa. Vastuslankojen vastus ei pudonnut yksiselitteisesti tietyssä pisteessä, vaan virta hiipui hiukan alaspäin. Tämän vuoksi saostumispiste katsottiin saavutetuksi vasta sitten, kun vastuslankojen pinnoille oli muodostunut selvä saostumakerros. On mahdollista, että näin saatu saostumispiste on hieman liian korkea.

Osassa koepisteistä analysoitiin vastuslangoille kertynyt saostuma. IR-spektrin perusteella saostumat koostuivat natriumsuoloista (Na_2SO_4 , Na_2CO_3) sekä natriumsaippuusta.

Koepisteessä, jossa seos/havupuu-suodosta lisättiin 10 % mustalipeän kuiva-aineesta, tuli konsentraatin mukana mustalipeään lisäyksi sulfaattia 4,4 %, karbonaattia 0,2 % ja natriumia 2,7 % (mustalipeän kuiva-aineesta). Mustalipeän natriumsulfaattipitoisuus nousi 3,6 %:sta 9,1 %:iin. Saostumispiste ei tässäkään koepisteessä eroa merkittävästi alkuperäisestä. EDX-spektrin perusteella saostuman pääkomponentit olivat natrium ja rikki.

Se seikka, ettei saostumispiste laskenut tässä kokeessa, poikkeaa aikaisemmista tutkimustuloksista. Aiemmin tehdyssä diplomityössä (vuodelta 1984) /2/ oli tutkittu natriumsulfaatin ja rikkihapon lisäyksen vaikutusta mustalipeän saostumistaipumukseen. Myös tällöin käytettiin KCL:n menetelmää. Kun mustalipeään oli lisätty Na_2SO_4 :a siten, että mustalipeän natriumsulfaattipitoisuus nousi 2,7 %:sta 13,0 %:iin, laski mustalipeän saostumispiste 52 %:sta 44 %:iin. Tiedetään myös, että mustalipeän saostumispiste laskee epäorgaanisen ja orgaanisen aineen suhteen noustessa. Valkaisujäteveden mukana lisätään mustalipeään epäorgaanisen aineksen lisäksi myös jonkin verran orgaanista ainetta. Näin mustalipeän epäorgaaninen:orgaaninen suhde ei muutu samassa suhteessa kuin lisättäessä pelkästään epäorgaanista suolaa. Ristiriita aikaisempien tulosten kanssa selvittyyneen sillä, ettei natriumsuolojen lisäys näissä kokeissa ole ollut merkittävä.

Taulukko 4. Konsentroidun valkaisu-suodoksen vaikutus havumustalipeän saostumistaipumukseen

(ka tarkoittaa konsentroidun suodoksen kuiva-ainetta).

Lisätty suodos	Suodoksen kuiva-aine, %	Lisäys, ka:ta % mustalipeän kuiva-aineesta	Lisäys, kg ka:ta / ADt	pH	Saost. piste %
-	-	-	-	13,7	49
alkalinen/havu	5,0	2	36	13,6	50
alkalinen/havu	0,8	2	36	13,2	50
alkalinen/koivu	9,6	2	36	13,7	50
seos/havu	9,8	4	72	13,5	52 ¹⁾
seos/havu	9,8	10	180	13,5	48 ¹⁾
seos/koivu	11,0	4	72	13,6	49
hapan/havu	10,5	2	36	13,6	48
hapan/koivu	10,1	2	36	13,6	49

1) Näissä koepisteissä saostumispisteen havaitseminen oli hankalaa, sillä lankojen vastus ei kasvanut selvästi. Saostumispiste katsottiin saavutetuksi vasta, kun vastuksille oli syntynyt selvästi havaittava saostumakerros.

Taulukossa 5 on esitetty havupuuseos-konsentraatin lisäysten vaikutus käytetyn mustalipeän koostumukseen.

Taulukko 5. Mustalipeän koostumus ennen ja sen jälkeen seos/havupuu-konsentraatin lisäystä. Lisäysmäärät olivat 4 ja 10 % valkaisusuodoskonsentraatin kuiva-ainetta mustalipeän kuiva-aineesta laskettuna.

	Alkuperäinen mustalipeä	Konsentraattia lisätty 4 %	Konsentraattia lisätty 10 %
Kuiva-ainepitoisuus, %	35,6	32,3	28,7
pH	13,7	13,5	13,5
Na, % kuiva-aineesta	22,2	22,4	22,6
SO ₄ ²⁻ , % kuiva-aineesta	2,4	4,0	6,2
CO ₃ ²⁻ , % kuiva-aineesta	4,7	4,6	4,5
Ca, mg/kg kuiva-ainetta	38,6	321	707
Mg, mg/kg kuiva-ainetta	133	371	696
Al, mg/kg kuiva-ainetta	33,2	38,1	44,8
Si, mg/kg kuiva-ainetta	262	317	392

3.1.2 Ca:N ja Mg:N LISÄYKSEN VAIKUTUS

Valkaisusuodosten tuominen haihduuttamolle nostaa merkittävästi mustalipeän kalsium- ja magnesiumipitoisuutta. Tämän vuoksi selvitettiin myös kalsiumin ja magnesiumin vaikutusta mustalipeän saostumistaipumukseen.

Tehtiin kokeet, joissa mustalipeään lisättiin sekä kalsiumia että magnesiumia, molempia 500 ja 1000 mg/kg mustalipeän kuiva-ainetta. Kalsium lisättiin kalsiumkloridina ja magnesium magnesiumsulfaattina. Yhdisteet valittiin liukoisuuden perusteella siten, että kalsium ja magnesium haluttiin lisätä mahdollisimman runsasliukoisessa muodossa.

Koepisteessä, jossa kalsiumia ja magnesiumia oli lisätty 1000 mg/kg, havaittiin noin 40 %:n kuiva-aineessa vastuslangoille syntynyt ohut saostumakerros. Kerrostuma ei alentanut lankojen vastusta, vaan se löytyi silmämääräisen tarkastuksen perusteella. Kalsiumia on mustalipeässä natriumsuoloihin verrattuna hyvin vähän. Näin vastuslangoille syntyvä ohut saostuma ei välttämättä tule huomatuksi käytetyllä menetelmällä. Tämän vuoksi päätettiin toistaa koe siten, että saostuman syntymistä seurattiin tarkastelemalla vastuslankoja silmämääräisesti n. 15 minuutin väliajoin. Toistossa tehtiin puolta pienemmät kalsiumin ja magnesiumin lisäykset kuin ensimmäisessä kokeessa.

Tässä koepisteessä Ca:n ja Mg:n lisäykset olivat 500 mg/kg. Ensimmäiset merkit saostumisesta havaittiin jo 36 %:n kuiva-aineessa. Tässäkin tapauksessa saostumakerros oli ohut, eikä sen syntyminen nostanut lankojen vastusta. Vaikka saostumaa yritettiin kasvattaa vastuksille, se jäi ohueksi kerrostumaksi. EDX-spektristä näkyi, että kerrostuma sisälsi runsaimmin kalsiumia. Saostumassa ei havaittu magnesiumia.

Jos kalsiumia lisätään 500 mg/kg, edistyy mustalipeän saostumistaipumus ainakin silloin, kun lisätty kalsium on kokonaan liukoissa muodossa. Kokeessa, jossa mustalipeään lisättiin havupuu/seos-konsentraattia 10 % kuiva-aineesta, sen kalsiumpitoisuus nousi lähes 700 mg:aan/kg. Tämän perusteella olisi ollut syytä olettaa, että myös tässä koepisteessä olisi saostunut kalsiumkarbonaattia. EDX-spektrin perusteella 48 %:n kuiva-aineen jälkeen syntyneen saostuman pääkomponentit olivat kuitenkin natrium ja rikki. Kalsiumista oli vain hyvin heikko jälki.

Aiempien tutkimusten perusteella tiedetään, että kalsiumsaostumien syntyminen haihduttamalla on monimutkaisempi kuin puhdas liukoisuusongelma. Kalsiumkarbonaattikerrostumien syntymiseen vaikuttaa pikemminkin vallitseva lämpötila kuin mustalipeän kuiva-ainepitoisuus. Mustalipeän kokonaiskalsiumpitoisuus ei välttämättä korreloi saostumistaipumuksen kanssa. Mahdollinen saostuminen riippuu myös siitä, missä muodossa kalsium on. Mustalipeä sisältää kalsiumia huomattavasti enemmän kuin kalsiumkarbonaatin liukoisuuden perusteella voitaisiin olettaa /3/. Osa kalsiumista on sitoutuneena orgaanisiin yhdisteisiin. IPC:n tutkimuksen mukaan kalsium voi muodostaa kompleksin ligniinin tai oksalaatin kanssa /4/. Kun lämpötila nousee tietyn rajan yli, vapautuu kalsium kompleksista liuokseen ja saostuu karbonaattina.

Lämpöpintojen likaantumista edistävät vesiliukoiset kalsiumyhdisteet kloridi ja asetaatti sekä kalsiumoksalaatti ja kalsiumhydroksidi. Mustalipeässä jo valmiiksi saostuneena oleva kalsiumkarbonaatti ei merkittävästi osallistu lämpöpintojen likaamiseen /5/.

3.2 pH:N MUUTOS HAPANTA SUODOSTA LISÄTTÄESSÄ

Happamilla konsentraateilla tehtiin koe, jolla selvitettiin, kuinka paljon mustalipeä sietää hapanta valkaisu-suodosta, ilman että sen pH laskee alle 11:n. pH n. 11 on merkittävä siksi, että sen alapuolella ligniini alkaa saostua. Tässä 20 % kuiva-aineiseen mustalipeään lisättiin n. 10 % kuiva-aineista valkaisu-konsentraattia (pH 4,5) ja seurattiin pH:n muuttumista. Titrauskäyrä on esitetty liitteessä 1.

Havaittiin, ettei tehdasprosessissa syntyvillä valkaisu-suodosmäärillä ole juurikaan vaikutusta mustalipeän pH:hon. Kun hapanta havupuusuodos-konsentraattia oli lisätty määrää, joka vastaa 10 %:a suodoksen kuiva-ainetta laskettuna mustalipeän kuiva-aineesta, laski pH arvosta 13,2 arvoon 13,1 (taulukko 6). Todellisuudessa tehtaassa syntyvä happamien suodosten kuiva-

ainevirta on n. 5 % mustalipeän kuiva-aineesta laskettuna. Voidaan siis todeta, että Kaskisten kokeissa käytetyillä konsentraateilla ei pH ole tekijä, joka rajoittaisi happaman suodoksen sekoittamista mustalipeän joukkoon.

Taulukko 6. Mustalipeän pH:n muutos hapanta valkaisu-suodoksen konsentraattia lisättäessä.

Lisätty suodos	Suodosta lisätty, % ka:ta mustalipeän kuiva-aineesta			
	-	10	20	30
hapan/havu	13,2	13,1	13,0	12,8
hapan/koivu	13,1	13,0	12,8	12,7

3.3 KIEHUMISPISTEEN KOHOAMA

Kaikkien kuuden haihdutuskokeen konsentraatista määritettiin kiehumispisteen kohoama kuiva-aineen funktiona. Lisäksi selvitettiin seos/havupuu-suodoksen vaikutusta mustalipeän kiehumispisteeseen. Tehtiin mittaussarja, jossa määritettiin kiehumispisteen kohoamakäyrät käytetystä alkuperäisestä mustalipeästä, alkuperäisestä havupuu/seos-valkaisu-suodoksesta sekä näiden seoksesta. Kaikki mittaustulokset on esitetty liitteessä 2.

Kuiva-ainealueella 45-80 % oli valkaisu-suodoksen kiehumispiste alempi kuin käytetyn mustalipeän. 50 %:n kuiva-aineessa mustalipeän kiehumispiste oli 107,7°C ja valkaisu-suodoksen 105,6°C. Kuiva-aineen noustessa kiehumispisteiden ero kasvoi, koska mustalipeän kiehumispiste nousi jyrkemmin kuin valkaisu-suodoksen. Mustalipeä-valkaisu-suodos-seoksen kiehumispistekäyrä seuraa koko kuiva-ainealueella 45-85 % mustalipeän käyrää. Seoksen kiehumispiste oli kuitenkin koko alueella n. 2°C alempi kuin alkuperäisen mustalipeän.

Kiehumispisteen kohoamaan vaikuttaa liuenneen orgaanisen ja epäorgaanisen aineen moolisuus. Koska epäorgaanisten suolojen moolimassat ovat mustalipeän orgaanisiin aineisiin verrattuna pieniä, on kiehumispisteen kohoama herkkä epäorgaanisten suolojen pitoisuuden kasvulle. Valkaisu-suodokset sisältävät enemmän epäorgaanista ainetta kuin mustalipeä. Näin ollen odotettiin, että valkaisu-suodosten lisäys nostaisi mustalipeän kiehumispistettä. Seosten kiehumispisteet ovat kuitenkin samassa kuiva-ainepitoisuudessa tarkasteltuna alempia kuin mustalipeän. Ero johtuu todennäköisesti siitä, että valkaisu-suodoksissa ja myös mustalipeä-valkaisu-suodoksessa osa epäorgaanisesta aineksesta saostuu. Saostunut aines ei nosta kiehumispistettä.

3.4 VISKOSITEETTI

Alunperin oli tarkoitus määrittää viskositeettikäyrät kaikille kuudelle valkaisusuodokselle. Mittaukseen liittyvän haihdutuksen aikana tapahtui kuitenkin saostumista. Happamien ja seosvesien mittauksessa syntyneet kiteet tukkivat viskometrin ja häiritsivät näin mittausta. Viskositeettikäyrät saatiin mitattua ainoastaan alkalisille suodoksille. Ne on esitetty liitteessä 3.

Mustalipeän sekä mustalipeä-valkaisusuodosseoksen viskositeettikäyrät kuiva-aineen funktiona on esitetty liitteessä 3. Alkuperäisen seos/havupuu-valkaisusuodoksen viskositeettia ei saatu mittaukseen liittyvän haihdutuksen aikana tapahtuvan saostumisen vuoksi määritettyä.

Valkaisusuodoksen lisääminen alensi mustalipeän viskositeettia. Alkuperäisen mustalipeän viskositeetti oli 70 %:n kuiva-aineessa 210 mPas ja mustalipeä-valkaisusuodosseoksen viskositeetti samassa kuiva-ainepitoisuudessa 135 mPas. Tämä johtunee epäorgaanisen aineen määrän suhteellisesta kasvusta. Viskositeetin nousuun vaikuttaa niemenomaan suurimolekyylinen orgaaninen aines.

3.5 DYNAAMINEN PINTAJÄNNITYS

Valkaisukonsentraatin lisääminen ei olennaisesti muuta mustalipeän dynaamista pintajännitystä. Alkuperäisen mustalipeän näennäinen pintajännitys oli 55 %:n kuiva-aineessa 54,3 mN/m ja mustalipeä-valkaisusuodosseoksen pintajännitys samassa kuiva-aineessa oli 52,8 mN/m.

3.6 LÄMPÖARVO

Valkaisukonsentraattien kalorimetriset lämpöarvot sekä elemantaarianalyysit on esitetty taulukossa 7. Kalorimetriset lämpöarvot vaihtelivat välillä 3,9-5,2 MJ/kg kuiva-ainetta. Tämä on vain noin 25 % mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvosta.

Taulukko 7. TCF-valkaisun suodosten kuiva-aineiden kalorimetriset lämpöarvot ja elementaarianalyysit.

Suodos	Lämpöarvo MJ/kg ka:ta	C % ka:sta	H % ka:sta	N % ka:sta	S % ka:sta
alkalinen/havu	5,15	15,6	1,53	0,13	10,1
alkalinen/koivu	4,68	14,8	1,58	0,11	8,78
hapan/havu	3,87	11,1	1,12	0,30	14,9
hapan/koivu	3,98	11,4	1,31	0,35	14,8
seos/havu	4,07	12,3	1,39	0,15	12,4
seos/koivu	4,03	11,6	1,35	0,20	13,3

Valkaisusuodoksen vaikutus mustalipeän kalorimetrisen lämpöarvoon selvitettiin kahdella lisäyskokeella, joissa havumustalipeään lisättiin seos/havupuu-suodosta (Taulukko 8). Koska valkaisuodosten lämpöarvo on pieni, ne alentavat mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvoa. Toisaalta ne myös kasvattavat polttoon menevää kuiva-ainevirtaa ja näin mustalipeän energiamäärän sellutonnin kohden laskettuna pitäisi periaatteessa nousta.

Taulukko 8. Seos/havupuu-valkaisuodoksen vaikutus havumustalipeän kalorimetrisen lämpöarvoon. Laskettaessa mustalipeän energiamäärää sellutonnin kohden on oletettu, että mustalipeän kuiva-ainetta syntyy 1700 kg/ADt.

Näyte	Lisäys % ka:sta	Kalorimetrinen lämpöarvo	
		MJ/kg ka:ta	GJ/ADt
alkuperäinen mustalipeä	-	13,92	23,664
seos/havu	8	12,86	23,611
seos/havu	20	12,04	24,562

4 VALKAISUSUODOSTEN VAIKUTUS MUSTALIPEÄN KOOSTUMUKSEEN

Kaskisten haihdutuskokeiden yhteydessä määritettiin TCF-valkaisun suodosten sisältämiä epäorgaanisten aineiden pitoisuuksia. Analyysitulosten ja tehtaan ilmoittamien virtausmäärien perusteella arvioitiin, millaisia määriä epäorgaanista ainetta tuotettua massatonna kohden valkaisuodokset sisältävät. Tämän perusteella voitiin myös arvioida, miten niiden yhdistäminen mustalipeään muuttaisi sen koostumusta. Arviot tehtiin lähinnä niille alkuaineille ja

yhdisteille, joilla on tai voi olla vaikutusta haihduttamon tai soodakattilan lämpöpintojen likaantumiseen. Haihduttamon likaantumisen kannalta olennaisia ovat natriumsuolat ja mahdollisesti oksalaatti sekä vierasaineista kalsium, magnesium, alumiini ja pii. Soodakattilan likaantumiseen ja korroosioon vaikuttavat kalium ja kloori.

Eri valkaisu-suodosten virtaamat vaihtelivat välillä 7-10 m²/ADt, yhteensä n. 20-30 m²/ADt. Valkaisu-suodosten kuiva-ainevirrat vaihtelivat välillä 41-137 kg/ADt eli 2,4-8,1 % mustalipeän kuiva-aineesta (taulukko 9).

Taulukko 9. TCF-valkaisu-suodosten kuiva-ainevirtaamat Kaskisten valkaisuimolla.

Suodos	Puulaji	Kuiva-ainevirta, % mustalipeän ka:sta
Alkalinen	Havu	3,5
Alkalinen	Koivu	2,4
Hapan	Havu	5,2
Hapan	Koivu	5,2
Seos	Havu	8,1
Seos	Koivu	7,6

TCF-valkaisu-suodosten epäorgaaniset pääkomponentit ovat natrium ja sulfaatti. Suodosten natriumpitoisuudet vaihtelevat välillä 23-25 % kuiva-aineesta ja sulfaattipitoisuudet välillä 29-47 % kuiva-aineesta. Karbonaattipitoisuudet vaihtelevat välillä 0,6-7,5 % kuiva-aineesta. Lisäksi suodokset sisältävät suurimman osan niistä vierasaineista, jotka ovat keiton ja pesemön jälkeen jääneet massaan. Näistä kalsiumin ja magnesiumin määrät ovat huomattavia. Liitteessä 4 on esitetty valkaisu-suodosten mukana tulevia epäorgaanisten aineiden määriä verrattuna mustalipeässä oleviin määriin. Liitteessä 5 on esitetty, miten valkaisu-suodokset muuttaisivat mustalipeän koostumusta.

Valkaisu-suodosten lisääminen ei vaikuta merkittävästi mustalipeän natriumpitoisuuteen. Sen sijaan sulfaattipitoisuus saattaa jopa kaksinkertaistua, jos kaikki TCF-valkaisussa syntyneet suodokset yhdistetään mustalipeään. Sulfaattia tulee näistä valkaisu-suodoksista yhteensä n. 50-60 kg/ADt, kun mustalipeän mukana kulkeutuva sulfaattimäärä on luokkaa 30-50 kg/ADt /6/. TCF-valkaisu-suodosten sisältämä sulfaattimäärä riippuu käytetystä valkaisu-ekvenssistä. Jos valkaisu kuluessa tarvitaan pH:n säätöä alaspäin, käytetään yleensä rikkihappoa, joka tuo prosessiin sulfaattia.

Valkaisu-suodokset tuovat mukanaan myös vierasaineita. Mustalipeän sisältämistä vierasaineista nousee kalsium- ja magnesiumipitoisuus merkittävästi, kumpaakin näistä alkuaineista kulkeutuu valkaisu-suodosten mukana noin 1 kg/ADt.

Kalsium poistuu kemikaalikierrosta kalkkikiertoon, joten se ei rikastu prosessissa. Suurin osa magnesiumista poistuu viherlipeäsakan mukana. Jos jäljelle jäävä magnesiummäärä on suuri, se voi kuitenkin aiheuttaa ongelmia kalkkikierrossa. Tällöin on magnesiumin poistamiseksi poistettava prosessista kalkkia, ja tämä aiheuttaa ylimääräisiä kustannuksia. Mikäli valkaisuodokset yhdistetään mustalipeään ennen haihdutusta, voi niiden mukana tuleva kalsium jo ensimmäisellä kierroksella, ilman mitään rikastumista, moninkertaistaa mustalipeän kalsiumpitoisuuden. Tämä voi johtaa kalsiumkarbonaattikerrostumien syntymiseen mustalipeähaihduttamon lämpöpinnoille.

Alumiinia valkaisuodokset toisivat prosessiin n. 10-40 g/ADt ja piitä noin 200 g/ADt. Nämä määrät eivät ensimmäisellä kierroksella moninkertaista pitoisuuksia mustalipeässä, mutta alkaliliukoisina alumiini ja pii voivat rikastua kemikaalikiertoon. Piin ja alumiinin vaikutuksesta on selvitys liitteenä 6 olevassa kirjallisuuskatsauksessa, kohta 2.3. Piin poistamista tutkitaan erillisenä alaprojektina.

Kaliumia valkaisuodokset tuovat 0,03-0,4 kg/ADt ja klooria n. 1 kg/ADt. Nämä määrät eivät ensimmäisellä lisäyskierroksella juurikaan vaikuta pitoisuuksiin mustalipeässä.

IPC:n tutkimusten mukaan kalsiumkerrostumien syntyyn vaikuttavia orgaanisia yhdisteitä mustalipeässä ovat oksalaatti sekä sellainen ligniini, jonka aromaattisessa renkaassa on ortoasemassa kaksi hydroksyyli ryhmää /7/. Näin mustalipeässä oleva kalsiumoksalaatti osallistuisi lämpöpintojen likaamiseen luovuttamalla korkeissa lämpötiloissa kalsiumia kerrostumien raaka-aineeksi. Oksalaattia on sekä mustalipeässä että suovassa /5/, ja sitä tuovat mukanaan myös valkaisuodokset. Tällä saattaa olla osuutta haihduttamon likaantumiseen. Oksalaatin muodostumisesta, esiintymisestä ja vaikutuksesta tehdään erillinen selvitys.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

TCF-valkaisun suodosten yhdistäminen mustalipeään nostaa huomattavasti sen sulfaatti-, kalsium- ja magnesiumpitoisuutta. Lisäksi suodokset tuovat mukanaan oksalaattia.

TCF-valkaisun suodokset tuovat mukanaan sulfaattia määrän, joka suurimmillaan voi kaksinkertaistaa mustalipeän sulfaattipitoisuuden. Näissä kokeissa se ei vaikuttanut lipeän saostumispisteeseen ehkä siitä johtuen, että alkuperäisen lipeän sulfaatti pitoisuus oli matala. On myös huomioitava, ettei lipeän natriumpitoisuus sanottavasti noussut suodosvesiä lisättäessä. Burkeitin muodostus jäi näin ollen käytännöllisesti katsoen muuttumattomaksi.

Kalsiumia ja magnesiumia valkaisusuodokset tuovat mukanaan määrän, joka moninkertaistaa kyseisten alkuaineiden pitoisuuden mustalipeässä jo ensimmäisellä kierroksella. Ainakin kalsiumpitoisuuden nousu voi aiheuttaa likaantumisongelmia haihduttamalla. Kalsiumin ongelmallisuutta saattaa lisätä se, että valkaisusuodokset sisältävät myös oksalaattia. Kalsiumoksaatti on niukkaliukoinen ja lisäksi sillä voi olla osuutta kalsiumkarbonaattikerrostumien syntymiseen mustalipeähaihduttamalla.

Kalsiumin lisäyskokeessa todettiin, että vastuslangoille saostuu kalsiumkarbonaattia, mutta tämä ei välttämättä aiheuta vastuksen kasvua. Kokeessa lisätty määrä, 500 mg Ca/kg mustalipeän kuiva-ainetta, vastaa samaa määrää kuin valkaisusuodosten mukana tulee haihduttamolle. Likaantumisia on siis odotettavissa ainakin silloin, jos kaikki tämä kalsium on liukoisessa muodossa.

Kalsiumkerrostumien syntyminen mustalipeähaihduttamalla ei ole pelkkä liukoisuusongelma. Mustalipeä sisältää kalsiumia enemmän kuin kalsiumkarbonaatin liukoisuuden perusteella voitaisiin olettaa. Nykytietämyksen mukaan lämpöpintojen likaamiseen osallistuu se osa kalsiumista, joka on liukoisessa muodossa tai voi haihduttamo-olosuhteissa muuttua liukoiseksi. Jälkimmäiseen ryhmään kuuluu kalsium, joka on mustalipeässä orgaanisten kompleksiyhdisteiden muodossa. Pelkkä mustalipeän kalsiumin kokonaispitoisuuden tarkastelu ei riitä ennustamaan kalsiumkerrostumien syntymistä. Kirjallisuuden mukaan likaantumista aiheuttavia kalsiumyhdisteitä ovat oksalaatti, asetaatti, hydroksidi ja kloridi. Asiaa on tarkemmin selvitetty liitteessä 6, kohta 2.2.

Suodosten yhdistäminen mustalipeään ei ensimmäisellä lisäyskierroksella moninkertaista sen alumiini- tai piipitoisuutta. Sekä alumiini että pii ovat kuitenkin alkaliliukoisia, eikä niillä ole luonnollista poistumistietä kemikaalikierrosta. Jos alumiini ja pii pääsevät rikastumaan prosessissa, saattavat ne aiheuttaa haihduttamalla erittäin vaikeasti poistettavia likakerrostumia. Jos valkaisusuodokset viedään kemikaalikiertoon, on huolehdittava siitä, että alumiini ja pii eivät pääse rikastumaan.

Valkaisusuodoksen lisääminen mustalipeään laskee mustalipeän viskositeettia tietyssä kuiva-ainepitoisuudessa tarkasteltuna. Tämä johtunee epäorgaanisen aineksen määrän suhteellisesta kasvusta. Mustalipeä-valkaisusuodoksen kiehumispiste tietyssä kuiva-ainepitoisuudessa oli alempi kuin alkuperäisen mustalipeän, vaikka valkaisusuodokset sisältävät runsaasti epäorgaanista ainetta. Kiehumispisteen aleneminen johtunee epäorgaanisen aineksen saostumisesta. Mustalipeän dynaamiseen pintajännitykseen ei valkaisusuodoksen lisäyksellä ollut olennaista vaikutusta.

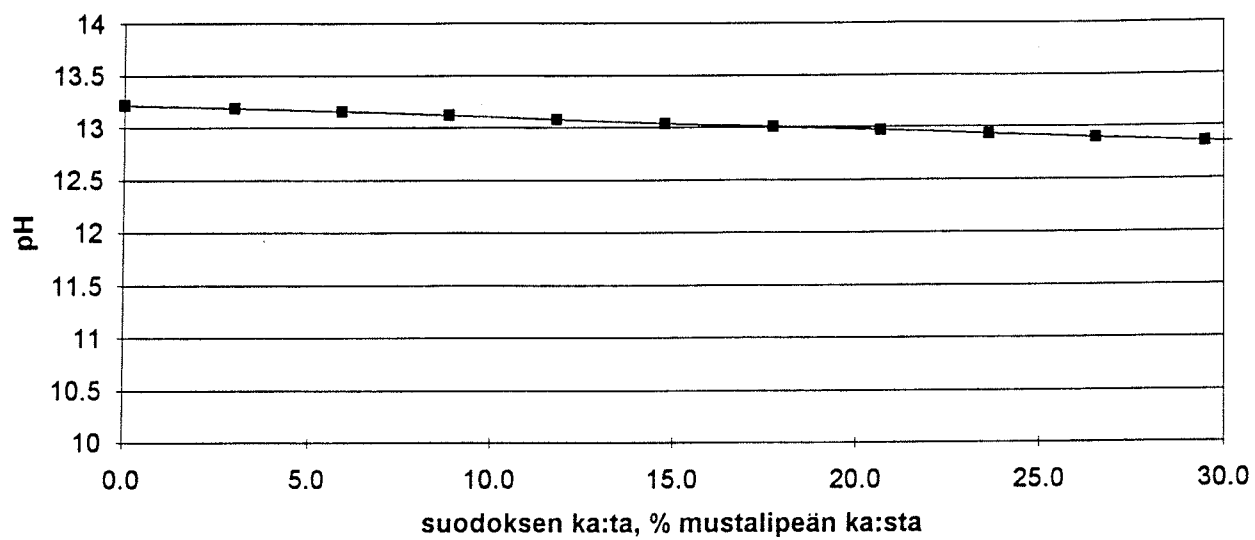
Valkaisusuodosten kuiva-aineen kalorimetriset lämpöarvot ovat 3,9-5,2 MJ/kg. Tämä on n. 25 % mustalipeän kuiva-aineen kalorimetrisestä lämpöarvosta. Valkaisusuodosten yhdistäminen mustalipeään laskee sen kuiva-aineen lämpöarvoa.

Mustalipeän fysikaalisten ominaisuuksien tai pH:n muutokset eivät näytä rajoittavan valkaisusuodosten yhdistämistä mustalipeään. Sen sijaan haihduttamon puhtaana pitäminen voi olla ongelmallista. Valkaisusuodosten mukana tuleviin vierasaineisiin sekä sulfaattipitoisuuden kasvuun ja oksalaattiin kannattaa kiinnittää erityistä huomiota.

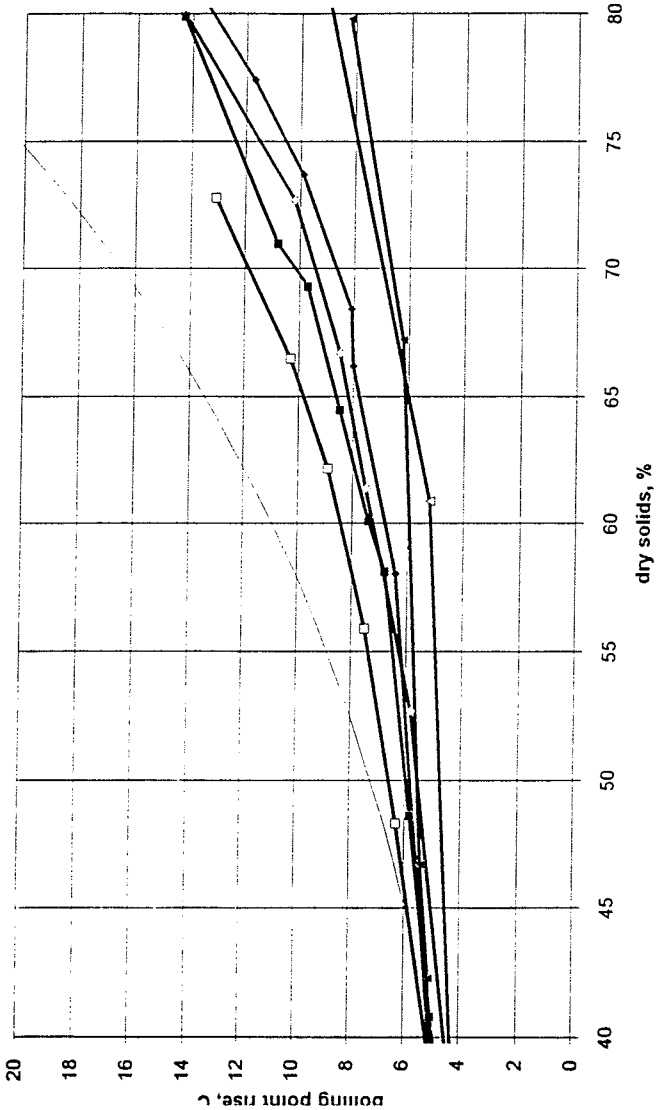
VIITTEET

1. Söderhjelm, L., Virkola, N.-E., Fagerström, P. Evaluation of black liquor scaling tendency by a laboratory method. Pulp & Paper Canada, 87(1986):9, T359-T362.
2. Fagerström, P. Korvauskemikaalien ja sivuvirtaamien vaikutus mustalipeän fysikaalisiin ominaisuuksiin. Diplomityö. Helsingin Teknillinen Korkeakoulu, Puunjalostusosasto. Espoo 1984.
3. Leiviskä, K. Kirjallisuuskatsaus haihduttamojen likaantumisesta. ETY/Haihdutus-projekti. Report 98, Oulun yliopisto, Prosessitekniikan osasto. 1985.
4. Harrison, R. New operational strategies for kraft evaporators can reduce scale. Pulp & Paper, 54(1980):3, 156-159.
5. Lamy, E. J. Process changes reduce mill's concentrator fouling problems. Pulp & Paper 53(1979):14, 92-95.
6. Soodakattilayhdistyksen teettämä selvitys mustalipeiden koostumuksesta ja ominaisuuksista 1993.
7. Frederick, W. J., Grace, T. M., Preventing Calcium Carbonate Scaling In Black Liquor Evaporators, Southern Pulp and Paper Manufacturer, 42(1979):8, s. 22-24.

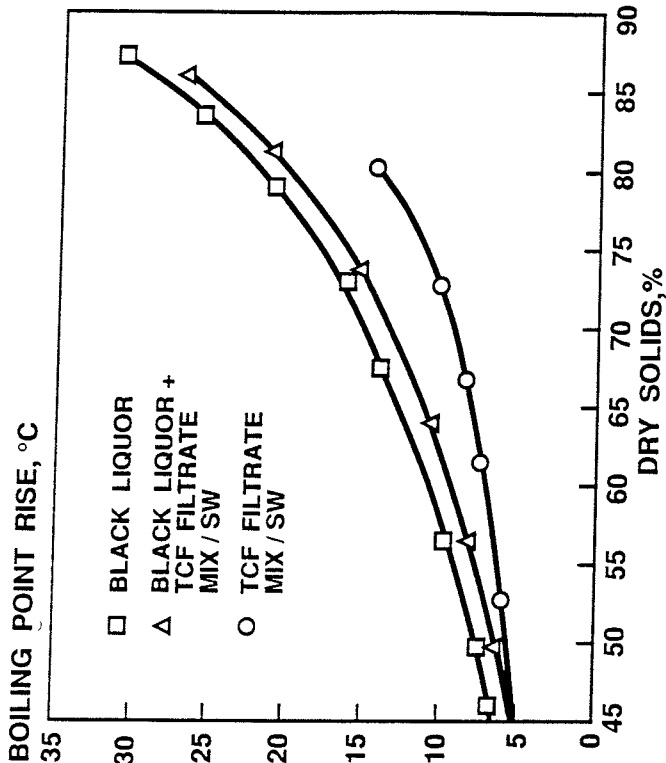
**Mustalipeän pH:n muutokset havupuun TCF-ajon hapanta suodosta
lisättäessä**



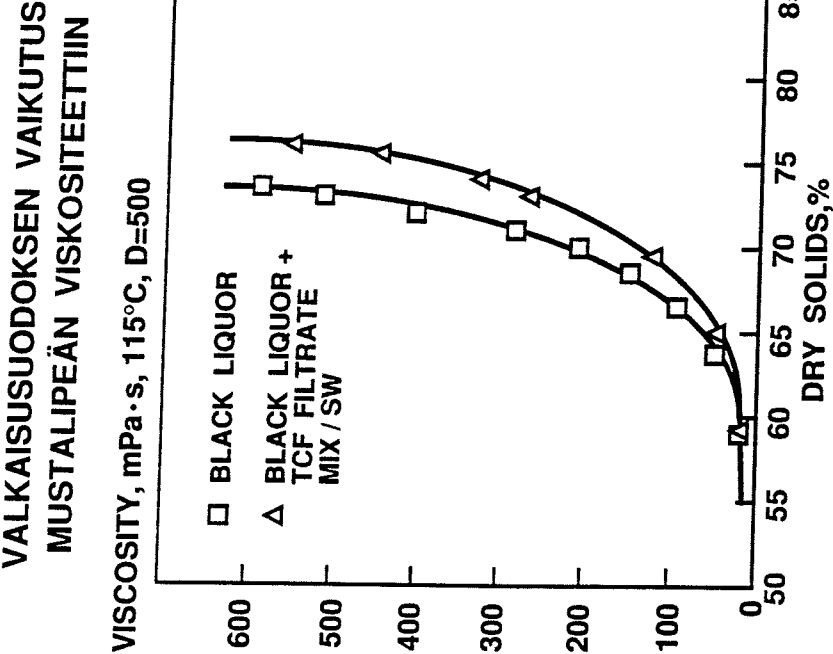
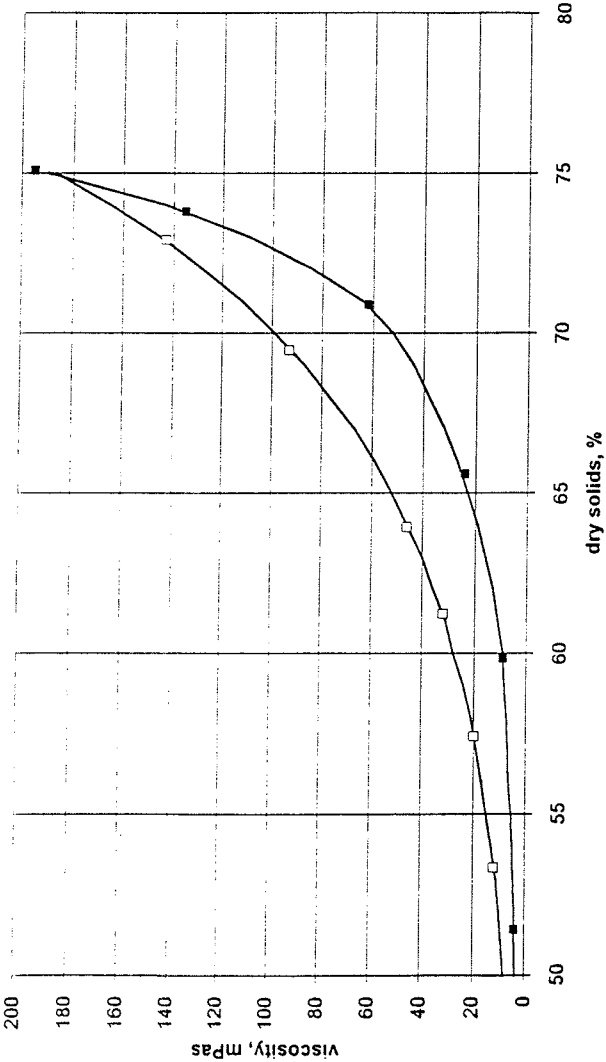
Boiling point rise of the concentrates



VALKAISUODOKSEN VAIKUTUS MUSTALIPEÄN
KIEHUMISPISTEEN NOUSUUN



Viscosities of the concentrates



TCF - SUODOSTEN MUKANA TULEVAT EPÄORGAANISET AINEET

	MUSTA-LIPEÄ	VALKAISUSUODOKSET					
		ALKALISET		HAPPAMAT		SEOKSET	
		havu	koivu	havu	koivu	havu	koivu
kuiva-aine, kg/ADT	n. 1700	59	41	89	88	137	129
Na, kg/ADT	306 - 374	15	11	22	20	34	32
K, kg/ADT	17 - 51	0,06	0,03	0,1	0,4	0,2	0,2
SO ₄ , kg/ADT	27 - 50*	19	12	42	40	61	54
CO ₃ , kg/ADT	69 - 127*	4,3	3,1	0,6	<0,6	2,9	0,8
Cl, kg/ADT	3,4 - 15	0,5	0,4	0,7	0,6	1,2	0,9
C ₂ O ₄ , kg/ADT		0,7	0,7	0,8	0,8	1,2	0,4
Ca, g/ADT	68 - 425	100	61	992	1114	1012	999
Mg, g/ADT	51 - 476	488	146	685	769	867	954
Al, g/ADT	12 - 85	3,1	0,5	21	36	22	14
Si, g/ADT	221 - 646	103	25	215	210	232	185
P, g/ADT	102 - 255	11	3,6	35	32	22	41
Ba, g/ADT		1,6	1,2	6,5	4,5	6,7	9,8
B, g/ADT	34 - 136	-	-	-	-	-	-
Cu, g/ADT	1,7 - 5,1	0,2	0,0	1,5		0,5	
Fe, g/ADT	10 - 75	1,3	0,3	16	22	15	13
Mn, g/ADT	68 - 170	9,0	0,8	34	38	26	37
V, g/ADT	1,7 - 153						
Zn, g/ADT	1,7 - 39	1,7	0,3	11	15	7,3	14

* luvut saatu "Mustaliipeän polttotekniset ominaisuudet" selvityksestä.

TCF-SUODOSTEN VAIKUTUS MUSTALIPEÄN KOOSTUMUKSEEN

	ALKUPERÄINEN MUSTALIPEÄ	MUSTALIPEÄ-VALKAISUSUODOS-SEOS					
		lisätty suodos					
		alkalinen havu	alkalinen koivu	hapan havu	hapan koivu	seos havu	seos koivu
kuiva-aine, kg/ADT	1700	1759	1741	1789	1788	1837	1829
koostumus:							
SO ₄ , g/kg	24	34	29	46	46	57	55
CO ₃ , g/kg	47	48	48	45	45	45	44
Na, g/kg	220	221	221	223	221	225	223
K, g/kg	10-30	10-29	10-29	10-29	10-29	9-28	9-28
Cl, g/kg	2-9	2-9	2-9	2-9	2-9	3-9	2-9
Ca, mg/kg	40-250	95-298	74-279	592-792	661-861	588-782	583-788
Mg, mg/kg	30-300	306-567	113-377	411-668	459-715	500-750	549-800
Al, mg/kg	7-50	9-50	7-49	19-59	27-68	18-58	14-54
Si, mg/kg	200-400	252-445	210-405	310-500	308-498	311-496	287-473

6. LIKAANTUMINEN MUSTALIPEÄHAIHDUTTAMOSSA

SISÄLLYSLUETTELO

6.1 JOHDANTO

6.2 KERROSTUMAT JA NIIDEN SYNTYMEKANISMIT

6.2.1 Natriumsuolat

6.2.2 Ca-pohjaiset saostumat

6.2.3 Alumiini-silikaattisaostumat

6.2.4 Muut

6.3 LIKAANTUMISEEN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ

6.3.1 Olosuhteet

6.3.2 Suovanerotus

6.3.3 Sivuvirtaukset

6.3.4 Tehtaan vesikiertojen sulkeminen

6.4 YHTEENVETO

6. LIKAANTUMINEN MUSTALIFEÄHAIHDUTTAMOSSA

6.1 JOHDANTO

Mustalifeä sisältää puusta keitossa liuenneen orgaanisen aineksen sekä lähes kaikki keittoon valkolifeään mukana tulleet epäorgaaniset kemikaalit. Lisäksi se sisältää pieniä määriä kemikaalikiertoon kuulumattomia aineita, jotka ovat peräisin puusta, raaka-vedestä tai korvauskemikaaleista.

Laihamustalifeän kuiva-aine on alle 20 %. Tehtaan energiatalouden kannalta on edullista poistaa mustalifeästä haihduttamalla niin paljon vettä kun on mahdollista. 80-luvun puolivälissä käytössä olleella tekniikalla pidettiin mustalifeän haihdutettavuuden ylärajana 65-70 % kuiva-ainetta. Uusissa korkean kuiva-aineen prosesseissa saatetaan kuiva-aine nostaa jopa yli 80 %:iin.

Haihduttimien likaantuminen aiheutuu mustalifeässä olevista liukenemattomista komponenteista. Näistä osa on jo alunperin liukenemattomia ja osa sellaisia, jotka muuttuvat liukenemattomiksi haihdutuksen edistyessä. Yleensä haihduttimien lämpöpinnat likaantuvat lifeäpuolelta. Höyrypuolen likaantuminen on harvinaisempaa, mutta sitäkin esiintyy. Likakerroksen lämmönjohtavuus on metallipintoihin verrattuna huono, joten likaantuminen pienentää haihduttimen lämmönsiirtokerrointa (K-arvoa). Lisäksi likakerrostumat saattavat tukkia osan haihdutintubeista. Käytännössä tämä merkitsee haihdutuksen energiankulutuksen kasvua ja haihduttamon kapasiteetin laskemista /1/.

Tässä luvussa esitellään pääpiirteittäin mustalifeähaihduttamoilla esiintyvät likakerrostumatyyppit ja niiden syntymekanismit. Lisäksi käsitellään lyhyesti haihdutuksen olosuhteiden, suovan erotuksen sekä sivuvirtausten vaikutusta likaantumiseen. Mustalifeähaihduttamojen likaantumisesta on aiemmin tehty useampiakin kattavia kirjallisuustutkimuksia /2,3,4/, joten tässä on tyydytty suhteellisen suppeaan esitykseen.

6.2 KERROSTUMATYYPIT JA NIIDEN SYNTYMEKANISMIT

Haihduttamojen likaantuminen johtuu siis sellaisista mustalifeässä olevista liukenemattomista aineista, jotka tarttuvat lämpöpinnoille. Näitä ovat esimerkiksi mustalifeässä kuolleena kuormana olevat epäorgaaniset suolat sekä eräät orgaaniset komponentit. Myös prosessille vieraat aineet saattavat muodostaa saostuvia yhdisteitä. Haihduttamon kannalta ovat tunnetusti ongelmallisia kalsium, alumiini ja pii.

Haihduttamalla esiintyvät likakerrokset koostuvat yleensä yhdestä tai useammasta seuraavan tyyppisistä saostumasta /5/:

- natriumsuolat
- kalsiumkarbonaatti
- natrium-alumiinisilikaatit
- orgaaniset ainekset (kuidut, suopa tai ligniini)

Näistä kolme ensimmäistä on laihalipeässä liuenneina. Natriumsuolat, kalsiumkarbonaatti ja natriumalumiinisilikaatit alkavat saostua vain mikäli niiden pitoisuus ylittää liukoisuusrajan. Natriumsuoloista burkeiitti alkaa saostua n. 50 %:n kuiva-aineessa. Suopa saostuu 25-30 %:n kuiva-aineessa ja ligniiniä saostuu, jos mustalipeän pH laskee alle 11,5:n /6/.

Laihalipeässä liukenemattomana olevia komponentteja ovat esimerkiksi kuidut ja ruostepartikkelit.

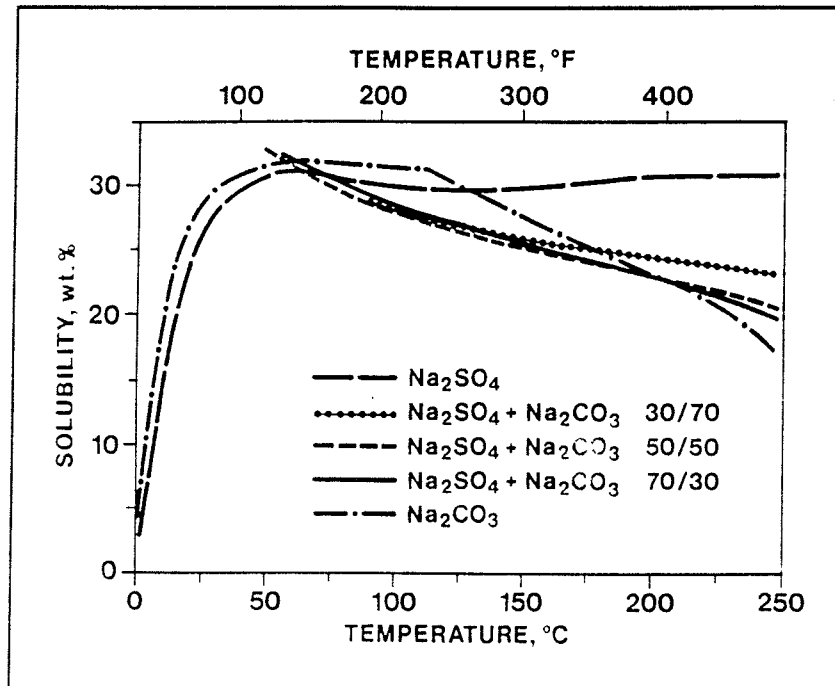
Suomen mustalipeähaihduttamojen likaantumis- ja tukkeutumisonglemia on selvitetty 1990-luvun alussa tehtyjen kyselyjen avulla /2/. Kyselyyn vastasi 19 tehdasta. Suomalaisten haihduttamojen ongelmaksi osoittautuivat lähinnä burkeiitin sekä orgaanisten aineiden saostuminen. Satunnaisia kalsiumkarbonaattisaostumia ilmeni neljällä tehtaalla. Alumiini-silikaattikerrostumia ei raportoitu yhtäkään.

6.2.1 Natriumsuolat

Haihduttamon likaantumisen kannalta olennaisia suoloja ovat natriumkarbonaatti ja natriumsulfaatti. Ne saapuvat keittoon valkolipeän mukana ja koska ne eivät osallistu varsinaisiin keittoreaktioihin ne päätyvät keitosta mustalipeään. Natriumkarbonaatin pitoisuuteen valkolipeässä vaikuttaa kaustisointiaste. Natriumsulfaatin pitoisuuteen vaikuttaa soodakattilan reduktioaste. Myös mustalipeän hapettuminen prosessin eri vaiheissa voi lisätä sulfaatin määrää. Mustalipeässä on natriumkarbonaattia 6,5-12,5 % kuiva-aineesta ja natriumsulfaattia 1-8 % kuiva-aineesta /6/. Ennen korvauskemikaalien lisäämistä näiden yhteenlaskettu pitoisuus mustalipeässä on yleensä 8-16 % ja ne muodostavat suurimman osan kemikaalikierron niinsanotusta kuolleesta kuormasta.

Natriumsuolat ovat laihamustalipeässä liuenneina. Haihdutuksen edistyessä saavutetaan kuitenkin liukoisuusraja, jonka jälkeen suolat alkavat saostua. Saostuva suola voi olla natriumkarbonaatti (Na_2CO_3), natriumsulfaatti (Na_2SO_4) tai näiden kaksoissuola burkeiitti ($2\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$). Muut natriumsuolat pysyvät liuenneina aina 70-75 % kuiva-ainepitoisuuteen saakka /7/.

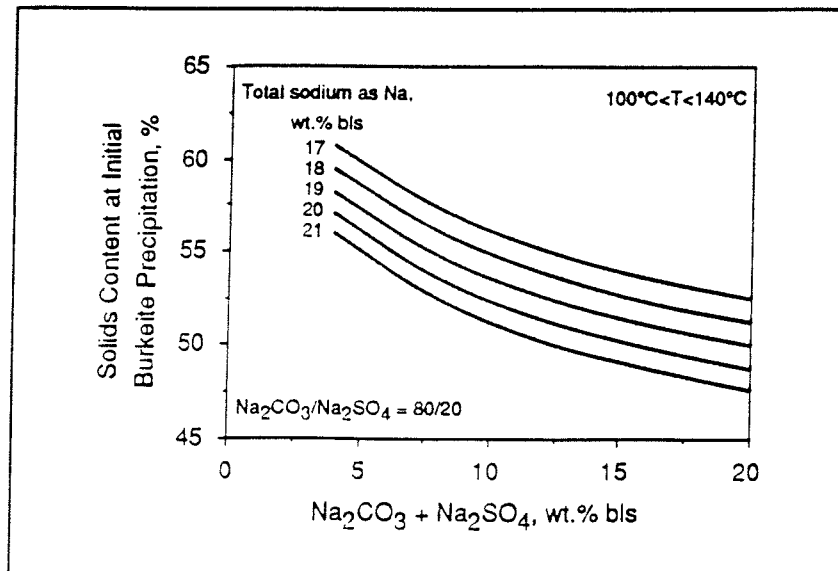
Yleensä ensimmäisenä alkaa saostua burkeiitti. Normaalisti tämä tapahutuu kuiva-aine alueella 45-55 %. Burkeiitin liukoisuuteen vaikuttaa mustalipeän natriumpitoisuus, kuiva-ainepitoisuus, natriumsulfaatti ja -karbonaattipitoisuus sekä sulfaatti/karbonaatti seossuhde. Kuvassa 4.1 on esitetty natriumkarbonaatin, -sulfaatin ja niiden seosten liukoisuus lämpötilan funktiona. Lämpötila-alueella 50-250°C näiden liukoisuus laskee lämpötilan noustessa. Tämä on haihdutuksen kannalta ongelmallista, sillä lämpötila lämpöpinnoilla on jonkin verran korkeampi kuin ympäröivän mustalipeän. Näin burkeiitin saostuminen alkaa juuri lämpöpintojen välittömässä läheisyydessä. Natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin liukoisuus laskee loivasti lämpötilan noustessa, kun liikutaan lämpötila-alueella 50-130°C. Tämän yläpuolella, lämpötila-alueella 130-250°C natriumkarbonaatin liukoisuus laskee jyrkemmin /8/.



Kuva 6.1. Natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin liukoisuus veteen lämpötilan funktiona [7,8].

Natriumsuolojen saostumista haihduttamalla ei pystytä estämään, joten on kehitetty tapoja, joilla saostumisen aiheuttamia ongelmia voidaan vähentää. Ongelmien torjunnan kannalta on oleellista tietää se kuiva-ainetaso, jossa saostuminen alkaa.

Grace[9] on kehittänyt laskentamallin saostumispisteen ennustamiseksi. Hänen mukaansa saostumispisteeseen vaikuttavat eniten mustalipeän natrium-, karbonaatti- ja sulfaattipitoisuus sekä sulfaatin ja karbonaatin suhde. Kuvassa 4.2 on esitetty näiden tekijöiden vaikutus burkeittin saostumispisteeseen. Gracen mukaan lämpötilan vaikutus tähän on vähäinen.



Kuva 6.2. Natriumsulfaatin ja natriumkarbonaatin pitoisuuden vaikutus siihen kuiva-ainepitoisuuteen, jossa burkeiitti alkaa saostua mustalipeästä /7,9/.

Keskuslaboratoriossa on käytössä kokeellinen menetelmä saostumispisteen määrittämiseksi /10/. Tässä mustalipeää haidutetaan vastuksella lämmitettävässä astiassa. Vastuksen jännite putoaa kun sen pinnalle alkaa saostua suoloja. Tämän kuiva-ainepitoisuuden on todettu vastaavan burkeiitin saostumispistettä.

Natriumpohjaiset saostumat ovat vesiliukoisia. Saostuma liukenee myös mustalipeään, jonka kuiva-aine on saostumispisteen alapuolella. Moderneissa laskevakalvo-tekniikkaa käyttävissä haihduttamoissa ehkäistään burkeiittisaostumien aiheuttamia ongelmia muuttamalla ensimmäisen haihdutinvaiheen lohkojen virtausjärjestystä säännöllisesti 4-8 tunnin välein /2/.

Toinen ehdotettu keino on kidelipeän syöttö likaantuvaan yksikköön. Tämä perustuu ns. emäkideteoriaan, jonka mukaan lisättäessä lähellä saostumispistettä olevaan mustalipeään natriumsuolakiteitä, nämä toimivat kiteytymiskeskuksina. Tällöin suolat saostuisivat lämpöpintojen sijasta emäkiteiden pinnoille kasvattaen niitä. Lisäksi oletetaan, että näin muodostuvat suuret kiteet puhdistaisivat lämpöpintoja hankautuessaan niitä vasten /11/.

6.2.2 Ca-pohjaiset saostumat

Kalsiumkarbonaatti ei juuri koskaan muodosta haiduttamossa likakerrosta yksinään, vaan mukana on ligniiniä, kuituja, suovanyhdisteitä ja natriumsuoloja.

Nykytietämyksen mukaan kalsiumkarbonaattisaostumat syntyvät erilaisten orgaanisten kalsiumyhdisteiden kautta. IPC:n tutkimusten mukaan /12/ mustalipeässä suspensiona oleva CaCO₃ ei muodosta kerrostumia lämpöpinnoille. Saostuvan kalsiumin täytyy kulkeutua haihduttamolle liuenneessa muodossa esimerkiksi

kalsiumkloridina, -hydroksidina, -asetaattina tai -oksalaattina. Suovassa on oksalaattia, joka voi jo keitossa muodostaa kalsiumin kanssa liukoisen yhdisteen. Myös sellaiset ligniini johdannaiset, joiden aromaattisessa renkaassa on orto asemassa kaksi OH-ryhmää, voivat muodostaa kalsiumin kanssa liukoisen kompleksiyhdisteen /9/. Osa näistä komplekseista on termisesti epästabiileja, joten lämpötilan noustessa ne hajoavat vapauttaen Ca^{2+} -ioneja. Nämä taas reagoivat mustalipeässä olevan karbonaatin kanssa muodostaen kalsiumkarbonaattia. Kalsiumkarbonaatin liukoisuus mustalipeään on pieni, ja kun kyllästymispitoisuus on saavutettu alkaa saostuminen.

Meesasakan vaikutuksesta haihduttamon lämpöpintojen likaantumiseen on vastakkaisia tutkimustuloksia. Erään tutkimuksen mukaan meesan mukana kulkeutuva kalsium aiheuttaa ongelmia prosessissa /13/. Toisaalta on tutkimustuloksia, joiden mukaan kiinteä kalsiumkarbonaatti ei osallistu likakerrosten kehittymiseen /12/.

Kalsiumkarbonaattikerrostumien muodostumista säätelee lämpötila ja mahdollisesti pH. Korkeissa lämpötiloissa kalsiumkarbonaattikerrostumien muodostuminen riippuu vahvasti lämpötilasta. Frederikin ja Gracen mukaan /14/ kriittinen lämpötila on 120-130°C. Tämän yläpuolella saostumisnopeus kaksinkertaistuu 3-4°C:n lämpötilannousua kohden.

Kalsiumkarbonaattikerrostumat eivät liukene veteen eivätkä laihempaan lipeään, joten niiden poistamiseksi tarvitaan joko happopesu tai mekaaninen puhdistus. Käytännössä kalsiumkarbonaatti esiintyy likakerroksissa yhdessä muiden likakomponenttien, esim. natriumsuolojen tai orgaanisen aineksen kanssa. Tällöin osa saostumasta saattaa liueta vesi- tai laihalipeäpesussa, jolloin kalsiumkarbonaattikerros muuttuu huokoiseksi ja helpommaksi poistaa /1,15/.

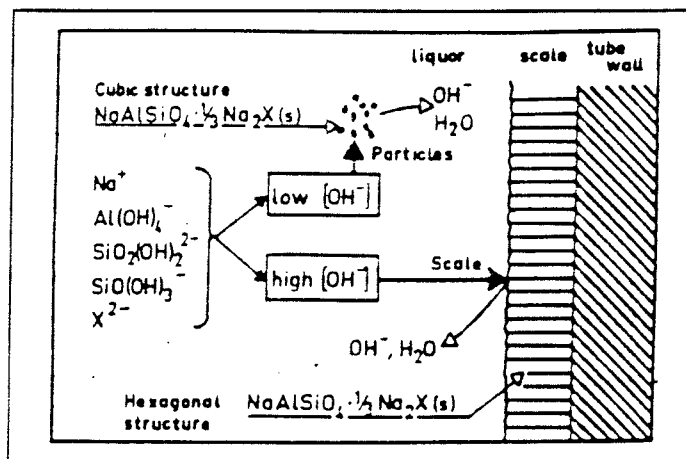
6.2.3 Alumiini-silikaattisaostumat

Alumiini ja pii voivat tietyissä olosuhteissa saostua haihduttamalla muodostaen lämpöpinnoille kovan lasimaisen kerrostuman. Saostuminen alkaa kun alumiinin ja piin pitoisuus mustalipeässä nousee yli liukoisuusrajan. On todettu, että saostumien syntyyn vaikuttaa eniten Al-pitoisuus. Likaantumisvaikeuksia on ilmennyt tehtailla, joilla Al-pitoisuus on yli 0,02 % mustalipeän kuiva-aineesta /3/. Erään tutkimuksen mukaan valkaistavien massalaatujen valmistuksessa laihalipeän (ka-% n. 15) alumiinipitoisuus voi olla korkeintaan 40 mg/l ja silikaattipitoisuus 60 mg/l, ilman että keitossa ja muissa prosessin osissa syntyy saostumia /16/.

Tutkimusten mukaan silikaattikerrostuma haihduttamalla koostuu useimmiten natriumin ja alumiinin kaksoissuolasta $\text{NaAlSiO}_4 \cdot 1/3\text{Na}_2\text{X}$, jossa X voi olla CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , 2OH^- tai 2HS^- /17,18/. Ulmgrenin mukaan tämän saostumiseen mustalipeässä vaikuttavat pH (jäännösalkali), ligniinipitoisuus, kuiva-aine, kationiväkevyys ja vähäisessä määrin lämpötila /17,18,19/.

Ulmgren /20/ on tutkinut natriumalumiinisilikaatin kaksoissuolojen muodostumista puhtailla aineilla tehtyjen liukoisuuskokeiden avulla. Näissä havaittiin, että silikaatti saostuu kahdessa kidemuodossa, heksagonaalisena ja kuutiollisena. Kidemuoto riippuu lähinnä liuoksen hydroksidi-ioni väkevyydestä (kuva 4.3). Jos se on korkea (yli 0,7 mol/l) syntyy lähinnä heksagonaalisia kiteitä, jotka muodostavat

lämpöpinnoille kovia saostumia. Mikäli hydroksidi-ionipitoisuus on alle 0,7 mol/l muodostuu vain kuutiollista kidemuotoa, joka on jossain määrin amorfinen. Se jää liuokseen kiinteinä partikkeleina eikä saostu lämpöpinnoille. Erään tutkimustuloksen mukaan lämpöpinnoille syntyy saostumia, jos mustalipeän pH on yli 13,8. Na-Al-silikaattikerrostumia on löytynyt ainoastaan haihduttamojen vahvanpään yksiköistä, joten riippuvuutta pH:sta voidaan pitää varsin luotettavana.



Kuva 6.3. Kiinteän natriumalumiinisilikaatin muodostumismalli Ulmgrenin mukaan /20/.

Mustalipeän ligniinipitoisuuden kasvaessa, eli keitetäessä alhaisempaan kappalukuun, voi Al-pitoisuus nousta korkeammaksi ilman, että saostumista tapahtuu. Ulmgrenin mukaan tämä johtuu siitä, että ligniinijohdannaiset, joiden fenolirenkaassa on orto-asemassa hydroksyyli-ryhmät, voivat muodostaa keitossa alumiinin kanssa kompleksiyhdisteitä. Toisin kuin vastaavat kalsiumyhdisteet, nämä ovat hyvin kestäviä.

Natriumalumiinisilikaattikerrostuma on lasimainen ja kova. Sen lämmönjohtavuus on erittäin huono. Kerrustuma ei liukene veteen, laihempaan lipeään eikä happoihin, joten sen poistaminen on hankalaa. Silikaattikerrostumia pidetäänkin vakavampina haihduttamo-ongelmina kuin esimerkiksi natriumsuola- tai kalsiumkarbonaattikerrostumia.

Alumiinisilikaatin muodostamat kerrostumat eivät toistaiseksi ole muodostaneet ongelmia suomalaisissa haihduttamoissa. Kemikaalikierron sulkemisasteen kasvattaminen sisältää kuitenkin riskin, että alumiinin ja piin määrä kierrossa kasvaa.

6.2.4 Muut

Likakerroksissa esiintyvä orgaaninen aines voi olla esimerkiksi suopaa, kuituja tai ligniiniä.

Suopa ei juurikaan muodosta yksin kerrostumia, mutta sitä löytyy usein epäorgaanisten kerrostumien seasta. Suopa voi kiinnittyä suoraan seinämään sitoen samalla kuituja. Näin syntyy epätasainen pinta, johon epäorgaaniset kiteet helposti kiinnittyvät. On todettu, että suovan läsnäolo kiihdyttää natriumkarbonaatti-natriumsulfaatti-likakerrostumien syntyä /21/.

Myös kuituja löytyy likakerrostumista. Mustalipeän korkea kuitupitoisuus kiihdyttää haihduttamon likaantumista. Usein lehtipuumustalipeiden kuitupitoisuus on korkeampi kuin havupuumustalipeiden.

Ligniini saostuu kun mustalipeän pH laskee alle 11,5:n. Käytännössä tämä tapahtuu erittäin harvoin. Saostunutta ligniiniä voi tulla haihduttamolle mäntyöljykeitämön emäveden mukana. Jos klooridioksidilaitoksen jätehappo syötetään mustalipeään epätasaisesti, saattaa pH paikallisesti laskea liian alas, jolloin ligniiniä saostuu.

On todettu /22/, että polysakkaridit saostuvat jo laihalipeässä, jos sitä seisotetaan huoneen lämpötilassa. Näin tapahtuu lehtipuulipeällä, mutta ei havupuulipeällä. Tämän perusteella voidaan olettaa, että ligniinisakan joukossa voi olla myös polysakkarideja, ainakin, kun on kyse lehtipuumustalipeästä. Polysakkaridien mahdollisesta saostumisesta haihduttamo-olosuhteissa tai niiden osuudesta haihduttamojen likaantumiseen ei kuitenkaan ole tutkimustuloksia.

6.3 LIKAANTUMISEEN VAIKUTTAVIA TEKIJÖITÄ

6.3.1 Olosuhteet

Haihduttamon likaantumiseen vaikuttaa myös haiduttimien tyyppi, lämpöpintojen sileys sekä prosessiolosuhteet haihduttamolla. Käytännössä on havaittu, että nousevakalvotyyppiset haihduttimet ovat herkempiä likaantumaan kuin laskevakalvotyyppiset /2/. On myös olemassa tutkimustuloksia, joiden mukaan täysin sileät lämpöpinnat eivät likaannu /23/.

Perinteisellä monivaihehaihduttamolla haihdutusvaiheiden lämpötilat ovat alueella 50°C:sta noin 120°C:een. Uusissa korkean kuiva-aineen prosesseissa (lämpökäsittely ja superkonsentraattori) saattaa mustalipeän lämpötila nousta 190°C:een. Tiedetään, että kalsiumkarbonaattisaostumien muodostumisnopeus kiihtyy yli 130°C lämpötiloissa. Lämpökäsittelylaitosten ja superkonsentraattoreiden likaantumisen ei ole kuitenkaan julkaistu tietoja. Mikäli haihduttamon höyrypuolen ja lipeäpuolen lämpötilaero on suuri, nopeutuu lämpöpintojen likaantuminen.

Mustalipeän pH vaikuttaa ainakin natriumalumiinisilikaattikerrostumien muodostumiseen. Mikäli pH on yli 13,8 saattaa saostumia syntyä. Mikäli mustalipeän pH on hyvin alhainen saattaa mustalipeän ligniini saostua. Tämä tapahtuu kuitenkin vasta, jos pH on alle 11,5 /6/.

6.3.2 Suovan erotus

Suopa saostuu mustalipeästä 25-30 %:n kuiva-ainetasolla. Onnistunut suovan erotus on haiduttamon puhtauden kannalta oleellista. Ensinnäkin mustalipeään jäävät suopapartikkelit voivat tarttua suoraan lämpöpinnoille tai osaksi jo syntyneeseen saostumaan. Lisäksi suopa kuljettaa mukanaan kalsiumia, joka on kalsiumkarbonaattikerrostumien raaka-ainetta /24,25/.

6.3.3 Sivuvirtaukset

Mustalipeähaihduttamolle mahdollisesti tulevia sivuvirtauksia ovat mäntyöljykeittämön emävesi ja klooridioksidilaitoksen jätehappo. Nämä molemmat tuovat mukanaan epäorgaanista ainetta ja siten alentavat kuiva-ainepitoisuutta, jossa burkeitin saostuminen alkaa /21,26/.

Klooridioksidilaitokselta tulevan jätehapon koostumus riippuu käytetystä klooridioksidin valmistusmenetelmästä. Mikäli jätehappo syötetään laihalipeän joukkoon, on varottava, että se ei aiheuta ligniinin saostumista. Mäntyöljykeiton emävesi saattaa sisältää saostunutta ligniiniä, mikäli neutralointi on jäänyt vajaaksi eikä ligniini ole ehtinyt liueta takaisin lipeän joukkoon /27/. Ennen polttoa vahvalipeään lisätään sähkösuotimen tuhka ja joissakin tapauksissa korvauskemikaaleja. Yleensä näiden lisäys tapahtuu haihduttamon jälkeen sijoitetussa sekoitussäiliössä, joten niillä ei ole vaikutusta haihduttamon likaantumiseen.

6.3.4 Tehtaan vesikiertojen sulkeminen

Sellutehtaan vesikiertojen sulkemisen vaikutukset haihduttamon likaantumiseen riippuvat luonnollisesti siitä minne valkaisuolta tulevat jätevedet johdetaan. Valkaisujätevedet sisältävät natriumsuoloja, varsinkin natriumsulfaattia. Näiden tuominen mustalipeän joukkoon saattaa alentaa sitä kuiva-ainepitoisuutta, jossa burkeitin saostuminen alkaa.

Puu sisältää pieniä pitoisuuksia raskasmetalleja, jotka jakautuvat keitossa mustalipeään ja massaan. TCF valkaisuissa metallit poistetaan massasta happopesussa ja/tai kelatointiaineiden avulla. Jos näiden vaiheiden jätevedet johdetaan käsittelemättöminä kemikaalikiertoon, on vaarana näiden prosessiin kuulumattomien aineiden rikastuminen. Kun vesikiertoja suljetaan vähenevät ne kohdat prosessissa, joissa kemikaalikiertoon kuulumattomat aineet voisivat poistua. Haihduttamon kannalta ongelmallisia alkuaaineita ovat ainakin kalsium, alumiini ja pii. Kelatointivaiheessa käytettyjen kompleksinmuodostajien (EDTA, DTPA) pysyvyys haihduttamo-olosuhteissa on huono /28/.

6.4 YHTEENVETO

Mustalipeähaihduttamojen likakerrostumat koostuvat yleensä natriumsuoloista, kalsiumkarbonaatista, natriumalumiinisilikaateista tai orgaanisesta aineksesta. Lämpöpintojen likakerrokset saattavat sisältää yhtä tai useampaa näistä tyypeistä. Suomalaisilla haihduttamoilla on esiintynyt natriumsuolakerrostumia sekä satunnaisia kalsiumkarbonaattikerrostumia.

Na_2SO_4 :n ja Na_2CO_3 :n kaksoissuolan burkeitin saostuminen alkaa yleensä, kun mustalipeän kuiva-ainetaso on 45-55 %. Natriumsuolakerrostumat liukenevat veteen ja laihempaan lipeään, joten niiden aiheuttamat likakerrokset ovat poistettavissa pesulla tai virtausjärjestyksen muuttamisella. Sensijaan kalsiumkarbonaattikerrostumien poistamiseen tarvitaan happopesu tai mekaaninen puhdistus. Kalsiumkarbonaattikerrostumat syntyvät mustalipeässä liuenneena olevan kalsiumin reagoidessa karbonaatin kanssa. Osa liuenneesta kalsiumista on mustalipeässä kompleksiyhdisteinä. Osa näistä on termisesti epästabiileja, joten kalsiumkarbonaatti-kerrostumien muodostumisnopeus kasvaa yli 120°C lämpötiloissa. Vaikeasti poistettavia natriumalumiinisilikaattisaostumia syntyy, mikäli mustalipeän alumiini- ja piipitoisuus nousevat yli liukoisuusrajan.

Likakerrostumissa esiintyviä orgaanisia aineita ovat kuidut, ligniini ja suopa. Suopa vaikuttaa myös kalsiumkarbonaattisaostumien syntyyn, koska se kuljettaa mukanaan näiden raaka-ainetta kalsiumia. Hyvä suovanerotus ja mustalipeän riittävän alhainen kuitupitoisuus ovat tärkeitä haihduttamon puhtaana pysymisen kannalta.

Haihduttamolle tulevat sivuvirtaukset, kuten mäntyöljykeitämön emävesi ja klooridioksidilaitoksen jätehappo, tuovat haihduttamolle epäorgaanista ainetta, joka alentaa mustalipeän saostumispistettä.

Tehtaan vesikiertojen sulkeutuessa saatetaan haihduttamolle tuoda myös valkaisimon jätevedet. Näiden mukana tulevat natriumsuolat saattavat alentaa sitä kuiva-ainepitoisuutta, jossa saostuminen alkaa. Myös prosessiin kuulumattomien alkuaineiden rikastuminen kemikaalikierrossa voi nopeuttaa haihduttamojen likaantumista. Haihduttamojen kannalta tunnetusti ongelmallisia aineita ovat kalsium, alumiini ja pii.

LÄHDELUETTELO

1. Inkruster i sulfatfabriker. SPCI-meddelande nr 36, SPCI, Tukholma 1981, 55 s.
2. Timonen, T. Mustalipeähaihduttamojen likaantumis ja tukkeutumisonglemat suomessa. Diplomityö, TKK, konetekniikan osasto, Espoo 1991, 72 s.
3. Suojalehto, J. Mustalipeähaihduttamon likaantuminen. Erikoistyö, TKK, Puunjalostusosasto, 1985, 55 s.
4. Leiviskä, K. Kirjallisuuskatsaus haihduttamon likaantumisesta. ETY/Haihdutus-Projekti, Report 98, Oulu 1985, 32 s.
5. Maripuu, M. A., von Matern, F. A computerized system for the process conditions affecting fouling in evaporators for black liquor - "CRUSTNIX". The world pulp and paper week "New available techniques and current trends", Part I, SPCI, April 7-10 1987, Tukholma, 333-338.
6. Harrison, R. E. The effects of kraft black liquor properties and evaporator operation on scaling, Proceedings of Southeast regional conference: Kraft mill process and product engineering. IPC, Ga., Oct. 26 1987, Atlanta, 3-18.
7. Adams, T., Frederick, J. Kraft recovery boiler physical and chemical processes. New York, USA 1988, 256 s.
8. Novak, L. Sodium salt scaling in connection with evaporation of black liquor and pure model solutions. Svensk Papperstidn. 82(1978):8, 240-245.
9. Grace, T. M. Solubility limits in black liquor. AIChE Symp. Ser. 72(1976):157, 73-83.
10. Söderhjelm, L. Evaluation of black liquor fouling tendency by a laboratory method. International Chemical Recovery Conference Proceedings, Book 2, TAPPI, April 28-May 1 1985, New Orleans, 187-196.
11. Hedrick, R. H., Kent, J. S. Crystallizing sodium salts from black liquor. Tappi J. 75(1992):12, 107-111.
12. Frederick, W. J., Grace, T. M. Preventing calcium carbonate scaling in black liquor evaporation. Proceedings of Southeast regional conference: "Kraft mill process and product engineering", IPC, Oct. 26 1978, Atlanta, Ga., 19-34.
13. Keitaanniemi, O. Undesirable elements in causticizing systems. Tappi J. 65(1982):7, 89-92.
14. Frederick, W. J., Grace, T. M. Analysis of scaling in black liquor evaporator. AIChE Symp. Ser. 75(1979):184, 95-101.

15. Lamy, E. J. Concentrator fouling. 1979 Spring conference, Harrison hot springs, CPPA, May 23-27 1979, 72-79.
16. Ulmgren, P. The removal of aluminum from the recovery system of a closed kraft pulp mill. Nordic Pulp & Paper Research Journal 2(1987):1, 4-9.
17. Ulmgren, P. Inkrustbildningen styrs av mängden utlöst lignin. STFI-kontakt (1985):2, 6-7.
18. Ulmgren, P. Tillsätt magnesium för att få ut aluminium ur kemikaliesystemet. STFI-kontakt (1983):4, 6-7.
19. Ulmgren, P. The removal of aluminium from the recovery system of a closed kraft pulp mill. International chemical recovery conference, book 2, CPPA/TAPPI, april 28-may 2 1985, New Orleans, 299-303.
20. Ulmgren, P. Consequences of build-up of non-process chemical elements in closed kraft recovery cycles - Aluminosilicate scaling, A chemical model. International Conference on recovery of pulping chemicals, CPPA/TAPPI, Sept. 22-25 1981, Vancouver, 30-44.
21. Uloth, V. C., Wong, A. The effect of black liquor soap content on evaporator capacity Part I: Na_2CO_3 - Na_2SO_4 scaling. International chemical recovery conference, TAPPI, April 28-May 1 1985, New Orleans, 187-196.
22. Söderhjelm, L., Sångfors P.-E., Janson, J. Black liquor viscosity, Influence of polysaccharides. Paperi ja Puu 74(1992):1, 56-58.
23. Sandquist, K. Rheological properties and evaporation of black liquor at high dry-solids content Part II: Evaporation. Pulp Paper Can. 84(1983):3, 83-88.
24. Harrison, R. New operational strategies for kraft evaporators can reduce scale. Pulp & Paper 54(1980):3, 156-159.
25. Lamy, E., J. Process changes reduce mill's concentrator fouling problems. Pulp & Paper 53(1979):12, 92-95.
26. Fagerström, P. Korvauskemikaalien ja sivuvirtaamien vaikutus mustalipeän fysikaalisiin ominaisuuksiin. Diplomityö, TKK, Puunjalostusosasto, 1984, 85 s.
27. Pelttari, M. Mäntyöljyn palstointi. Sellutehtaan kemikaalikierto, 21-21.3 1984, Kuusankoski, INSKO 40-84 V, 10s.
28. Väänänen, V. EDTA:n ja DPTA:n stabilisuus korkeissa lämpötiloissa ja voimakkaasti emäksisissä oloissa. KCL-tiedote 134. 1994.