



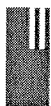
SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilapäivä 1998

**Rantasipi Congress & Business Center
Vantaa 14.10.1998**

Raportti 6/98



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY

SOODAKATTILAPÄIVÄ 1998

Rantasipi Congress & Business Center, Vantaa, 14.10.1998

OHJELMA

klo

09.30-10.00

Ilmoittautuminen & kahvi

10.00-10.15

Avaus

OTR:n puheenjohtaja Heikki Keskinen

10.15-10.45

Sellun ja paperin maailmanlaajuiset kehitysnäkymät

Jaakko Pöyry Consulting Oy, Matti Olkinuora

10.45-11.15

Katsaus VTT:n mustalipeätutkimuksiin

VTT, Paterson McKeough

11.15-11.30

Tauko

11.30-12.00

Mustalipeän kaasutus

Kvaerner Chemrec AB, Ingvar Landälv

12.00-13.15

Lounas

13.15-13.45

Mustalipeähaihduuttamojen saostumat

KCL, Klaus Niemelä

13.45-14.00

Tauko

14.00-14.30

Kloridien vähentäminen ja poisto kemikaalikierrosta

Metsä-Botnia, Kaskinen, Kari Auvinen

Ahlström Machinery Oy, Mika Kottila

14.30-15.00

Ruotsin Soodakattilayhdistyksen esitys

SRBC, Jon Haag

15.00-15.30

Kahvi

15.30-16.00

Valkaisukonsentraatin vienti kemikaalikiertoon

Ahlström Machinery Oy, Erkki Kiiskilä

17.30-19.00

Cocktailtilaisuus

Kvaerner Pulping

19.00-

Päivällinen



E Turunen

7.10.1998

1(4)

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Finnish Recovery Boiler Committee

Soodakattilapäivä 1998
Recovery Boiler Day 1998

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
LUENNOITSIJAT LECTURERS			
Ahlström Machinery Oy, Karhula	Erkki Kiiskilä	x	x
Ahlström Machinery Oy, Varkaus	Mika Kottila	x	x
Jaakko Pöyry Consulting Oy, Vantaa	Matti Olkinuora	-	-
Oy Keskuslaboratorio Ab, Espoo	Klaus Niemelä	x	x
Kvaerner Chemrec AB,	Ingvar Landälv	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Kaskinen	Kari Auvinen	x	x
SRBC/ÅF-IPK AB, Tukholma	Jon Haag	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari	Heikki Keskinen	x	x
VTT, Espoo	Paterson McKeough	x	x

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
OSANAOTTAJAT PARTICIPANTS			
ABB Power Oy, Helsinki	Mika Haikola	x	x
	Antero Hietaluoma	x	x
Ahlström Machinery Oy, Varkaus	Timo Lindh	x	x
	Lasse Mannola	x	x
	Raimo Paju	x	x
	Kari Saviharju	x	x
	Olavi Tervo	x	x
	Petri Tikka	x	x
	Esa Vakkilainen	x	x
	Esa Vihavainen	x	x
CTS-Engineering, Kouvola	Pertti Rimpi	x	-
Enocell Oy, Uimaharju	Ismo Orava	x	x
Enso Oyj, Heinolan Flutingtehdas	Rainer Kokemäki	x	x
Enso Oyj, Imatran tehtaat	Juha Kosonen	x	x
Enso Fine Papers Oy, Oulun tehtaat	Juha Parpala	x	x
Enso Fine Papers Oy, Varkauden sellutehdas	Lassi Kankala	x	x
Enso Fine Papers Oy Veitsiluodon sellutehdas	Kari Halme	x	x
Finnish Chemicals, Joutseno	Lauri Pälli	x	-
Imatran Voima Oy, Vantaa	Ilpo Rätty	x	-
Jaakko Pöyry Oy, Vantaa	Pekka Heikkinen	x	x
	Markku Pekkanen	x	x
	Jukka Suutela	x	x
	Markku Lehtinen	x	x
	Sebastian Kankkonen	x	x
	Eija Turunen	x	x
Keskeytysvakuutusosakeyhtiö OTSO, Helsinki	Bror-Erik Mattsson	x	x

Yritys <i>Company</i>	Osallistujat <i>Participants</i>	Luennot <i>Lectures</i>	Päivällinen <i>Dinner</i>
Oy Keskuslaboratorio Ab, Espoo	Kurt Sirén Jarmo Heinonen Liva Söderhjelm	x x x	x x -
Kvaerner Pulping Oy, Boiler Service Tampere	Jari Ekholm Risto Seppänen Jouko Kylänpää Simo Koski Kalevi Nurminen	x x x x x	x x x x x
Kvaerner Pulping Oy, Recovery Boilers, Tampere	Kari Haaga Petri Nieminen Paula Laakso Tuomo Ruohola Kauko Janka Kai Mäenpää	x x x x x x	x x x x x x
Kvaerner Chemetics, Tampere	Risto Hämäläinen	x	x
Kvaerner Pulping Oy, Evaporators, Tampere	Matti Knuutila	x	x
Kvaerner Pulping Oy, Tampere	Antero Salja	x	x
Kymi Paper Oy, Kuusankoski	Raine Rantanen Timo Suominen Matti Tikka	x x x	x x x
Laminating Papers Oy, Kotka	Tuomas Timonen Matti Takala	x x	- -
Larox Corporation, Lappeenranta	Teemu Tanner	x	x
Lännen Laboratoriot O, Rauma	Pertti Hietaniemi	x	-
Maa ja Vesi Oy, Vantaa	Tarja Kotajärvi	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Kaskinen	Tapani Niskonen Seppo Issakainen	x x	x x
Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi	Pauli Harila	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski	Hannu Peltola	x	x

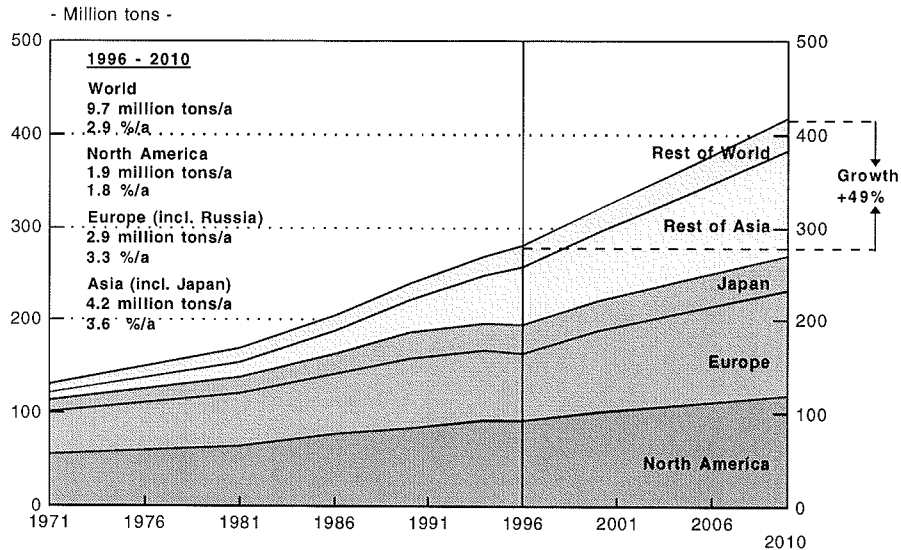
Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
Oy Metsä-Rauma Ab, Rauma	Reijo Kiuru	x	x
	Marko Pekkola	x	x
Metsäteollisuus ry, Helsinki	Anu Karessuo	x	-
	Pirkko Molkentin-Matikainen	x	-
Oy Polyrec Ab, Siivikkala	Erik Uppstu	x	x
Sunila Oy, Sunila	Jukka Henriksson	x	x
	Petri Lundén	x	x
TKK/ Energiatalous- ja voimalaitos- tekniikka, Espoo	Pekka Ahtila	x	x
TKK/Energiatekniikka ja ympäristönsuojelu, Espoo	Pasi Miikkulainen	x	x
	Mika Järvinen	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Kaukaan sellu- tehdas, Lappeenranta	Olavi Virtanen	x	x
	Hannu Kytö	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaaren tehtaat	Kai Nordbäck	x	x
	Martin Wikström	x	x
	Håkan Sjö	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Energia, Valkeakoski	Juha Kouki	x	x
	Olavi Aaltonen	x	x
Valmet Automation Oy, Tampere	Ari Setälä	x	x
	Jukka Puhakka	x	x
ÅF-IPK Ab, Espoo	Anja Klarin	x	x
ÅF-IPK AB, Tukholma	Per Sellerholm	x	x

Matti Olkinuora
Jaakko Pöyry Consulting Oy

“Overall Trends in Global Pulp and
Paper Industry Markets”

Soodakattilapäivä
14.10.1998

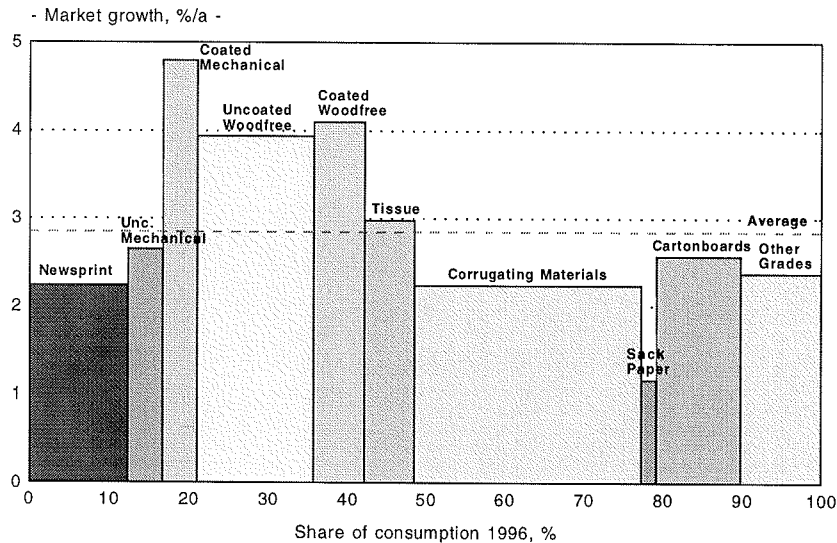
CONSUMPTION OF PAPER AND PAPERBOARD BY REGION IN THE WORLD 1971 - 2010



07PTN01

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

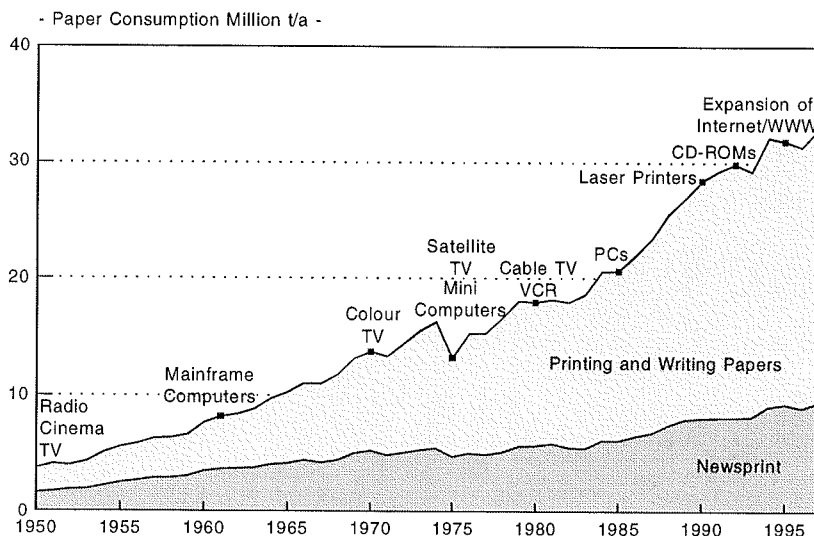
GROWTH RATE OF PAPER AND BOARD CONSUMPTION IN THE WORLD 1996 - 2010



08EY02

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

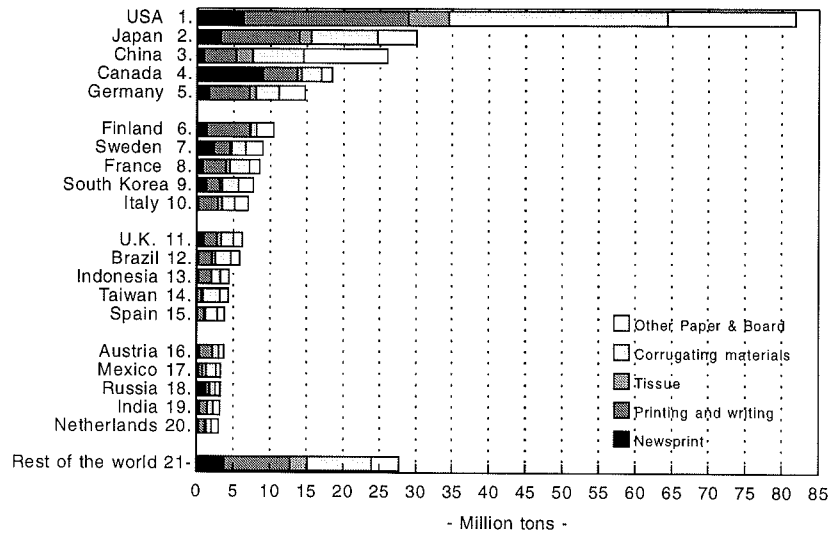
NEWSPRINT AND PRINTING AND WRITING PAPER CONSUMPTION AND THE LAUNCH OF ELECTRONIC MEDIA IN WESTERN EUROPE



MBOMO03

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

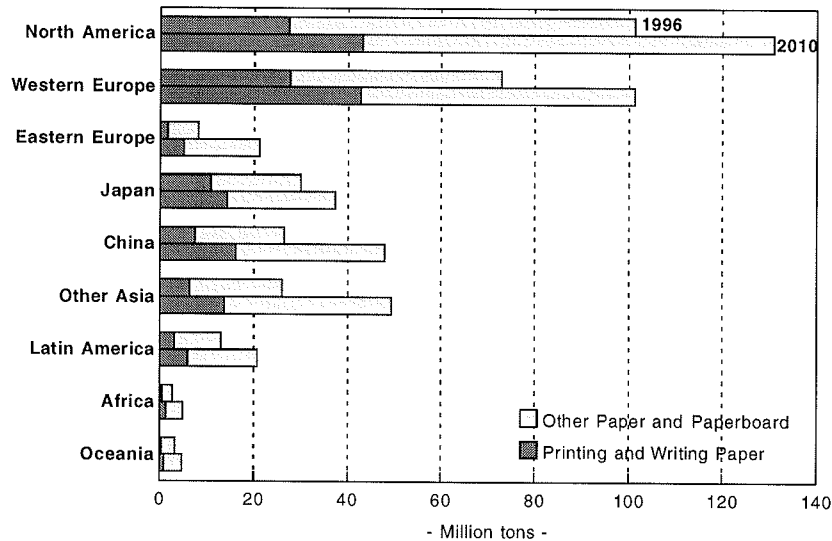
LEADING PRODUCERS OF PAPER AND PAPERBOARD IN THE WORLD 1996



2250A/LH

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

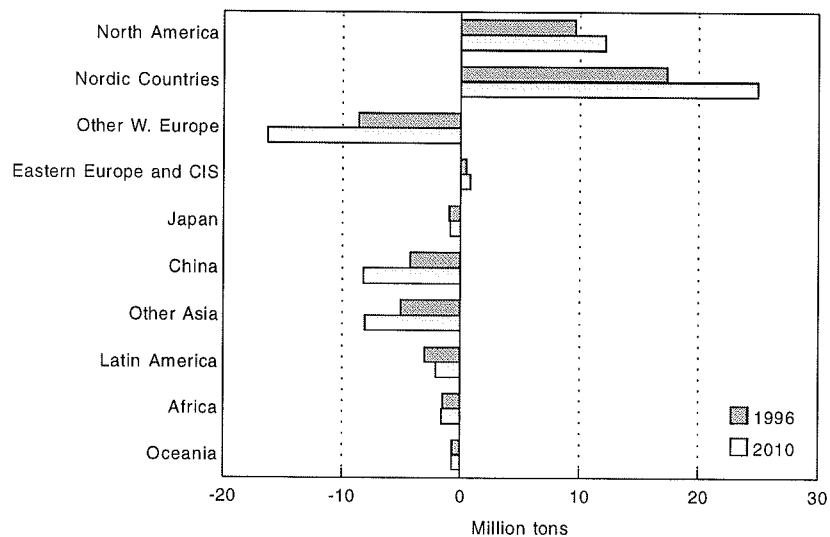
WORLD PAPER PRODUCTION 1996 - 2010



A8MSO01

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

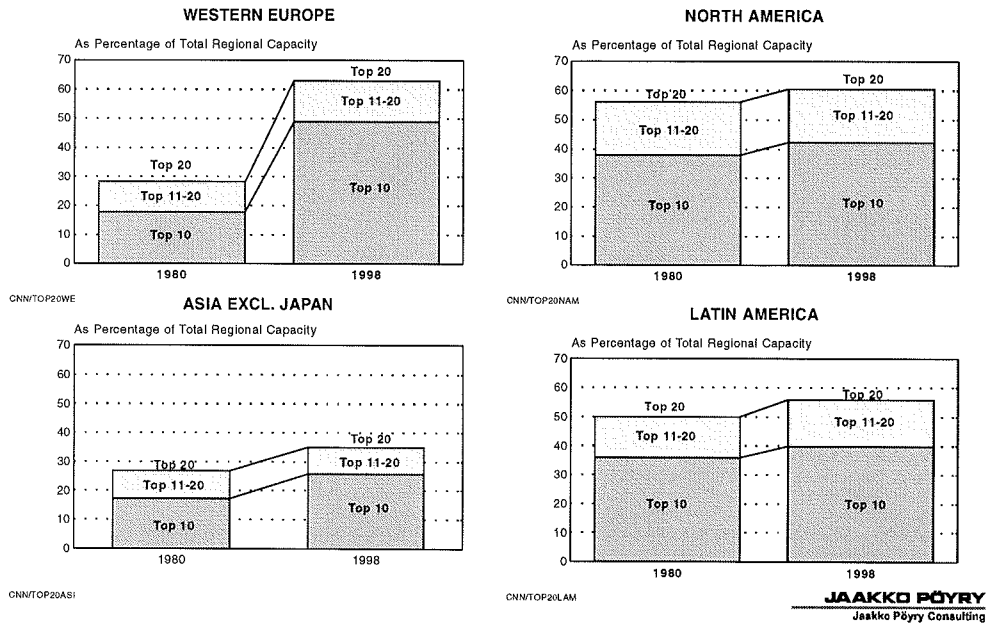
WORLD PAPER AND BOARD NET TRADE 1996 - 2010 BY REGION



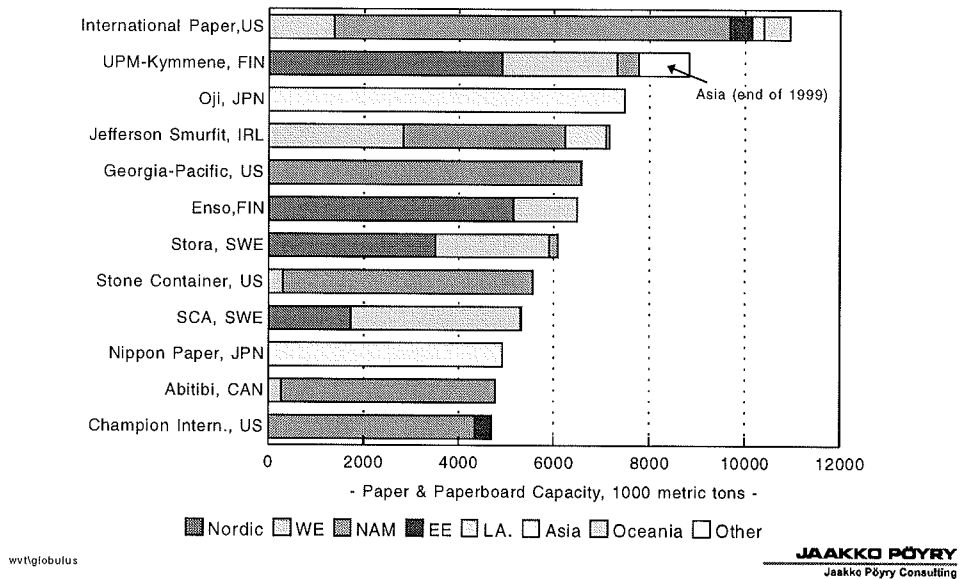
A8MSO02

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

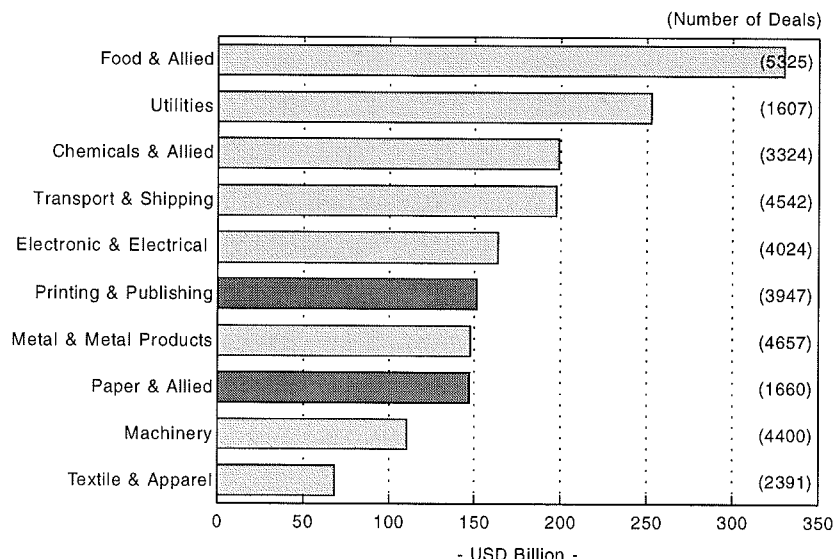
CONCENTRATION LEVEL PAPER AND BOARD INDUSTRY



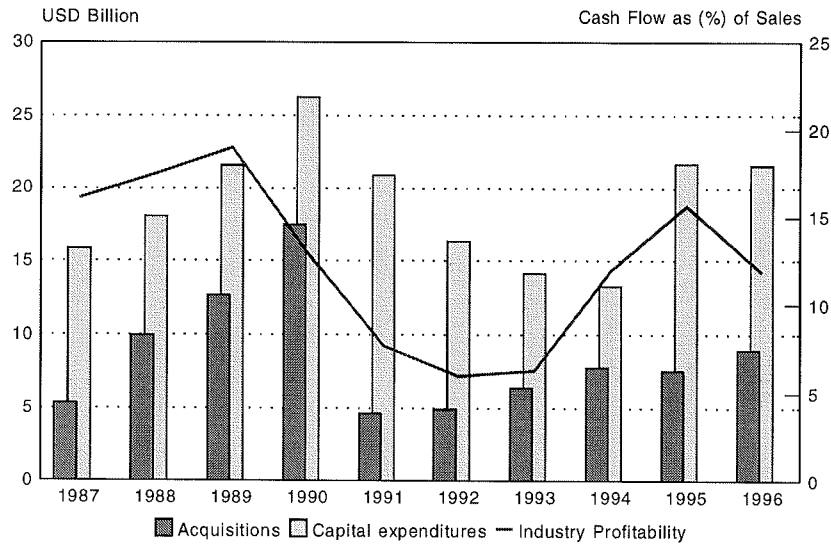
MULTINATIONAL PULP AND PAPER COMPANIES



GLOBAL ACQUISITION ACTIVITY BY SECTOR 1985 - 1997



WORLDWIDE CAPITAL INVESTMENTS PULP AND PAPER INDUSTRY

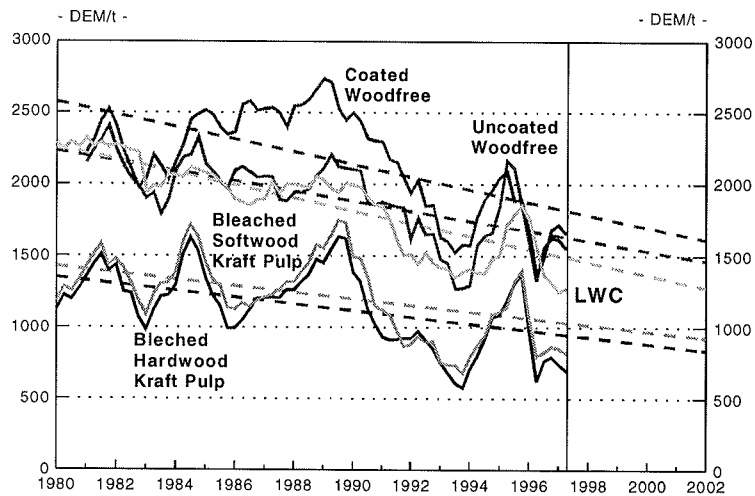


CNN/CAPINV

Source: Securities Data, Pulp and Paper Associations and Jaakko Pöyry Databanks

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

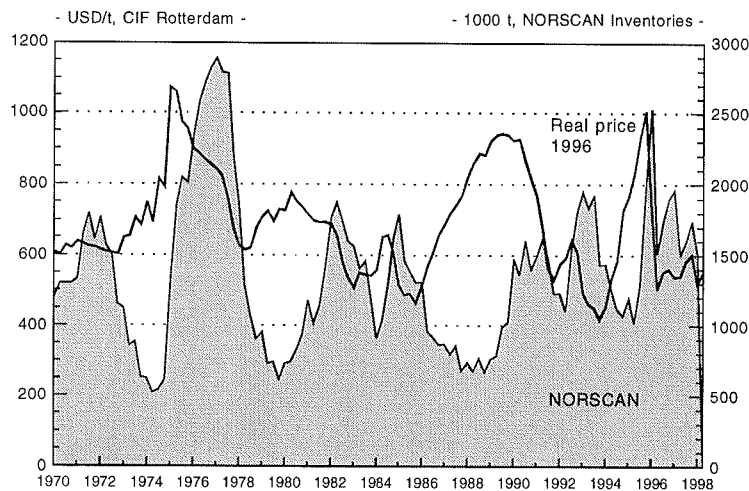
SELECTED PULP AND PAPER GRADES REAL PRICE DEVELOPMENT IN WESTERN EUROPE



E7TT05A

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

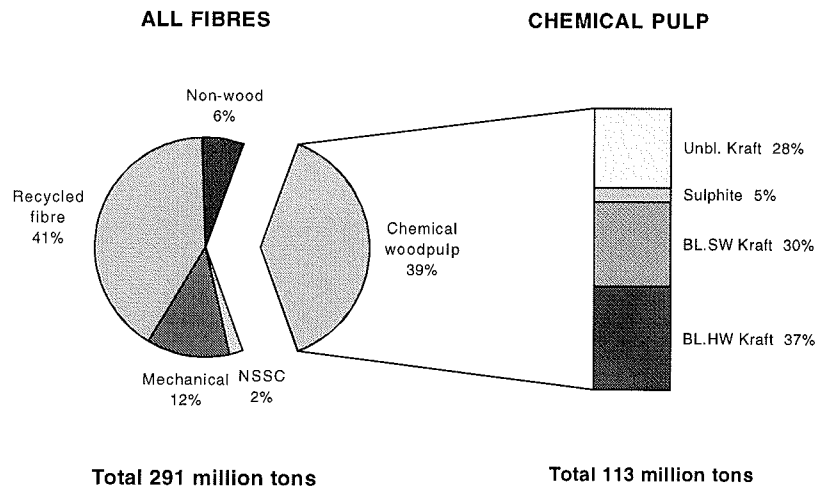
BSKP PRICE DEVELOPMENT IN WESTERN EUROPE



D5JXC50a

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

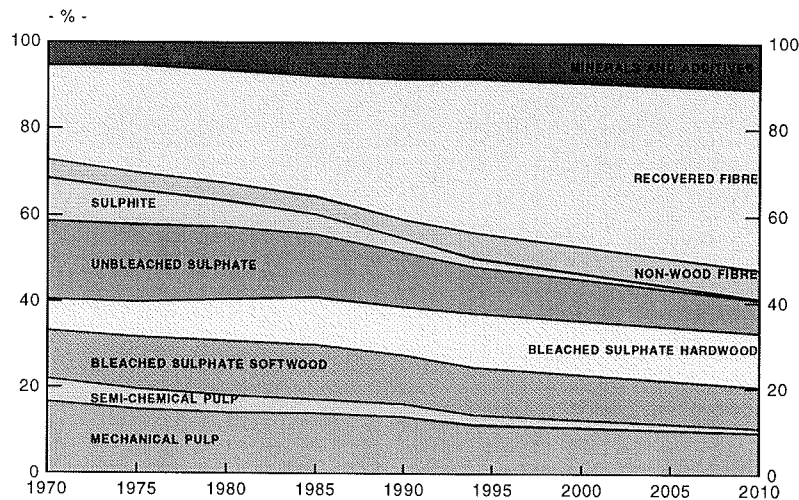
WORLD CONSUMPTION OF TOTAL PAPERMAKING FIBRES BY GRADE IN 1996



M8MSO02a

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

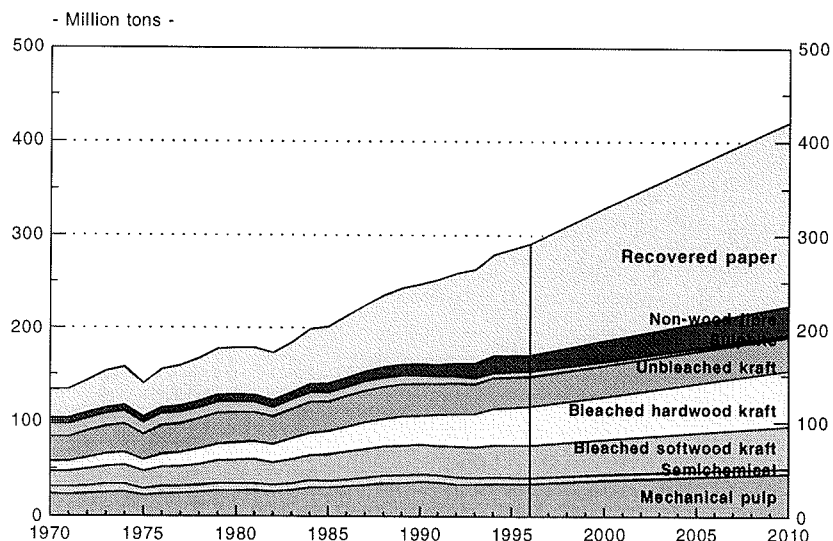
FURNISH COMPOSITION TRENDS IN THE WORLD'S PAPER AND PAPERBOARD MANUFACTURE



S6MSO01

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

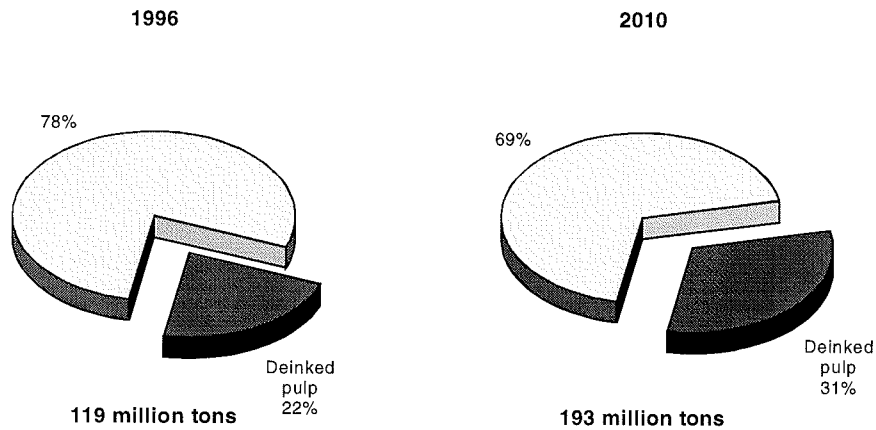
CONSUMPTION OF TOTAL PAPERMAKING FIBRE IN THE WORLD 1970 - 2010



A8PTN02

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

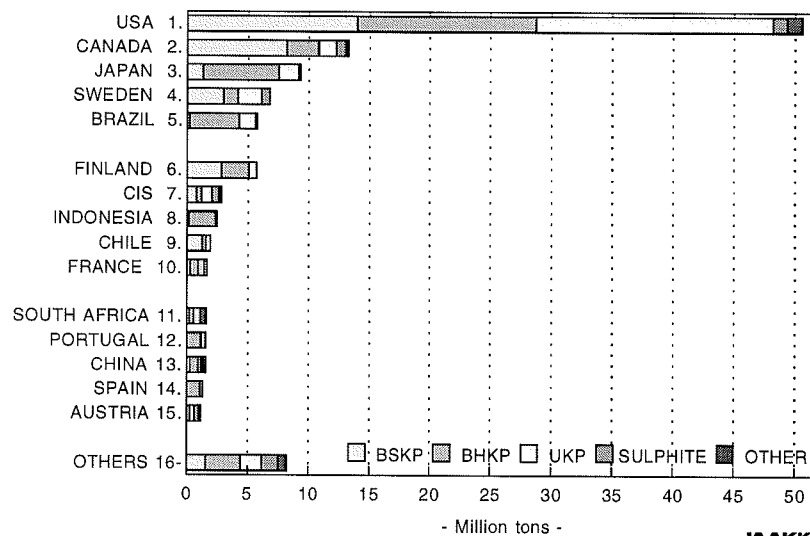
WORLD CONSUMPTION OF RECYCLED FIBRE IN THE PAPERMAKING IN 1996 AND 2010



S6MS002

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

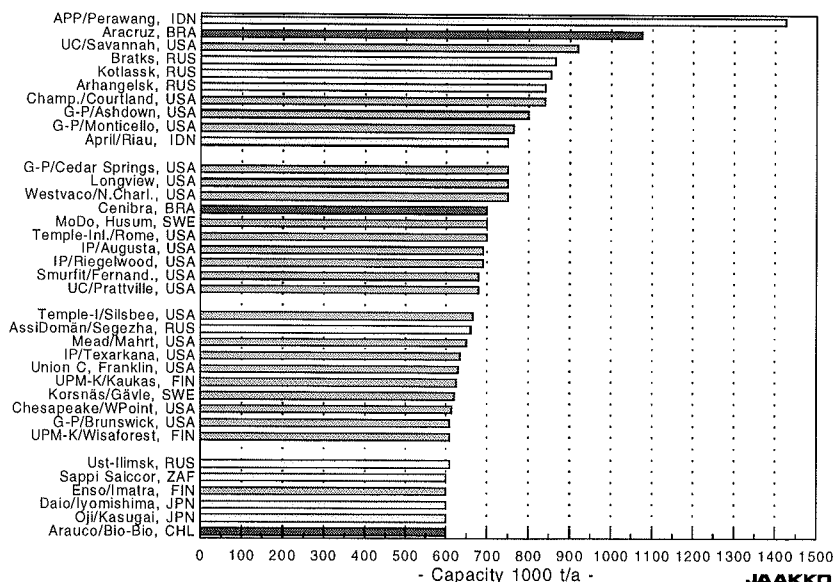
LEADING PRODUCERS OF CHEMICAL WOODPULP IN THE WORLD 1996



M6MS003

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

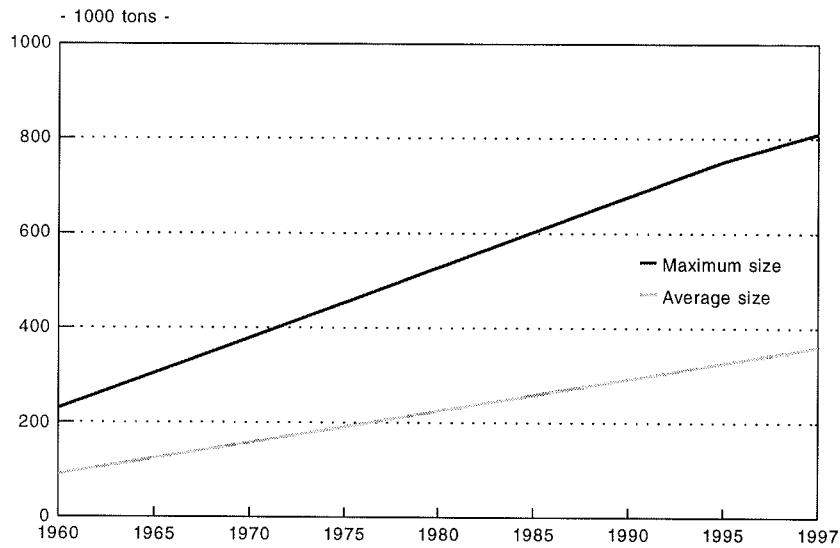
THE LARGEST CHEMICAL WOOD PULP MILLS IN THE WORLD 1997



MSO150A7

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

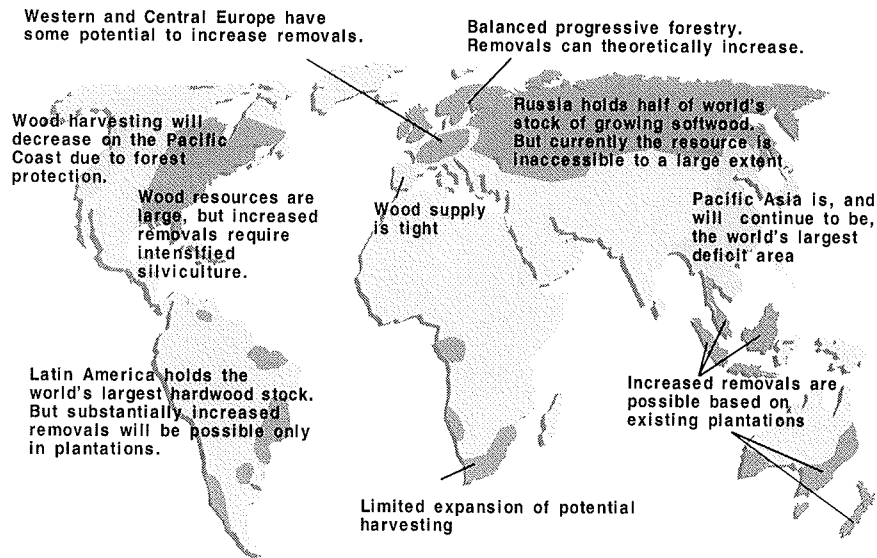
AVERAGE NEW CHEMICAL WOODPULP MILL SIZE



2577LHA

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

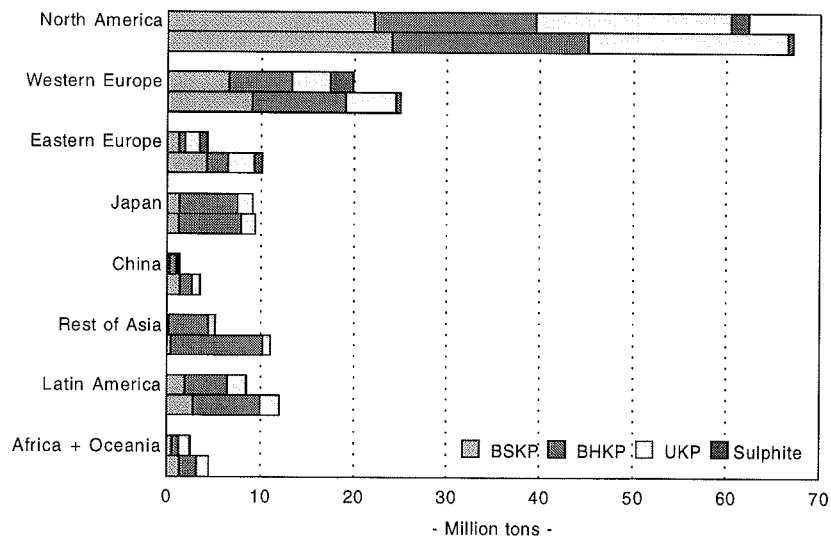
FIBRE RESOURCES



521_2-2

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

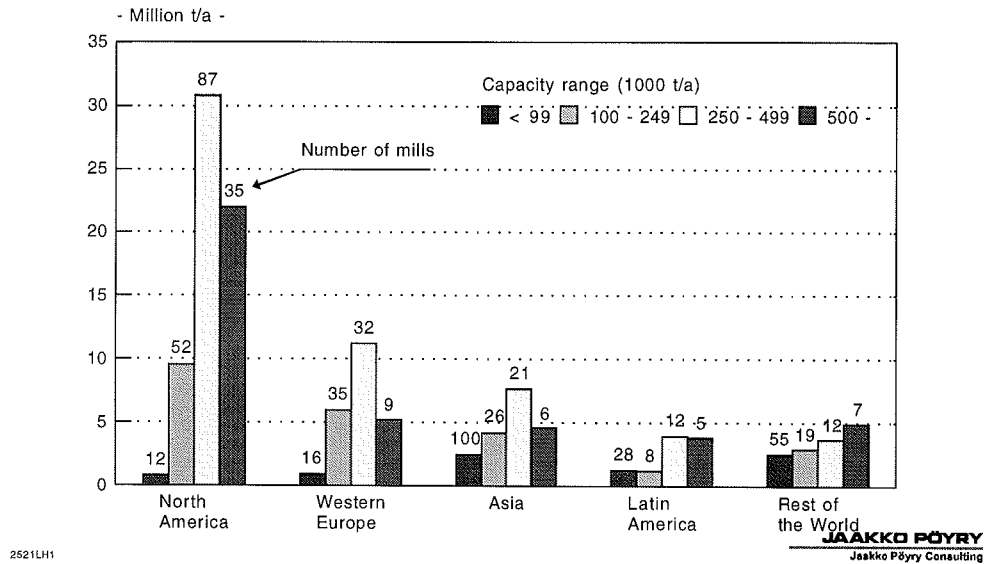
CHANGES IN CHEMICAL WOODPULP PRODUCTION BY REGION AND GRADE IN THE WORLD 1996-2010



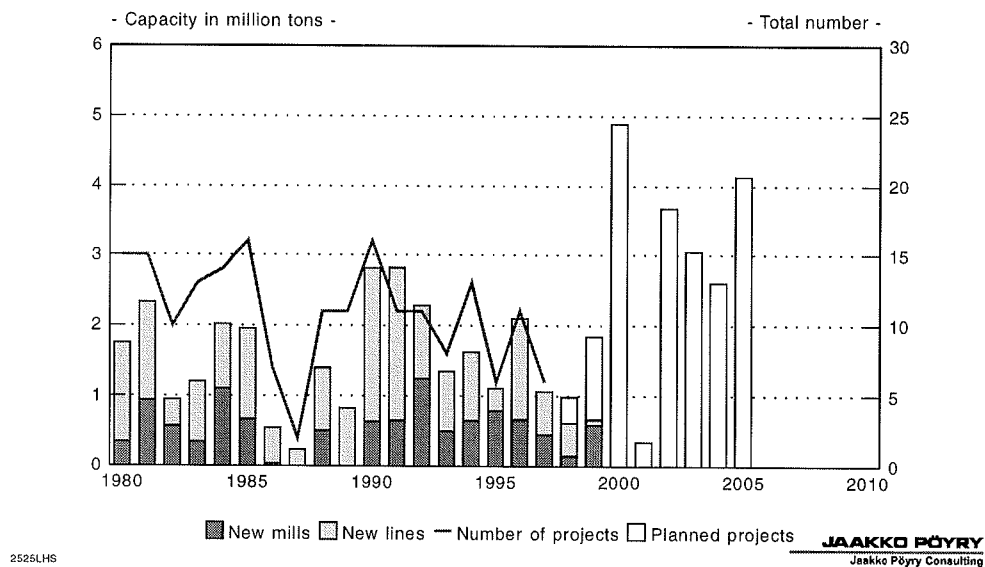
2250E

JAAKKO PÖYRY
Jaakko Pöyry Consulting

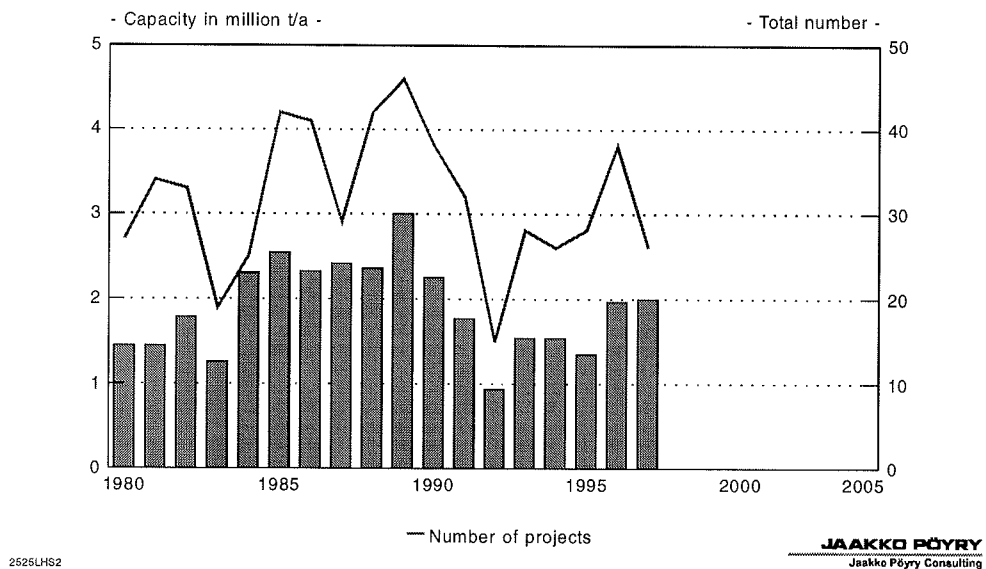
CAPACITY DISTRIBUTION OF CHEMICAL WOOD PULP MILLS BY REGION 1998



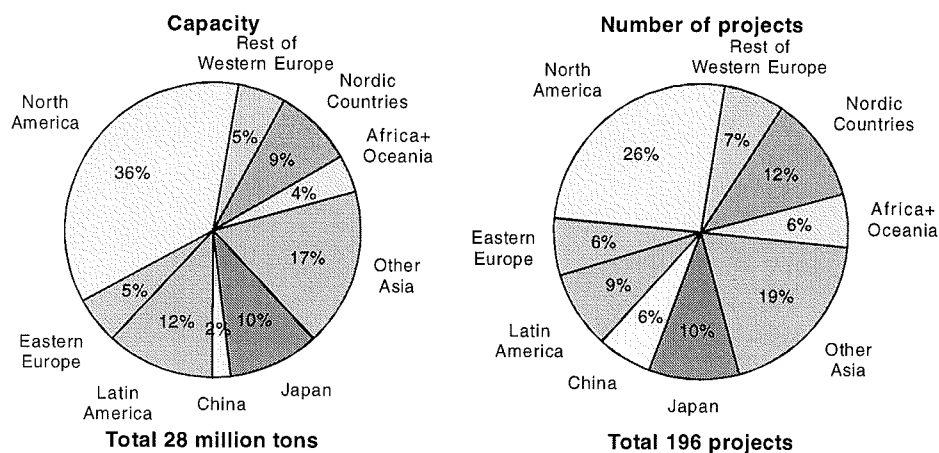
CHANGES IN CHEMICAL WOODPULP CAPACITY WORLD TOTAL 1980 -



EXPANSIONS IN CHEMICAL WOODPULP CAPACITY WORLD TOTAL 1980 -



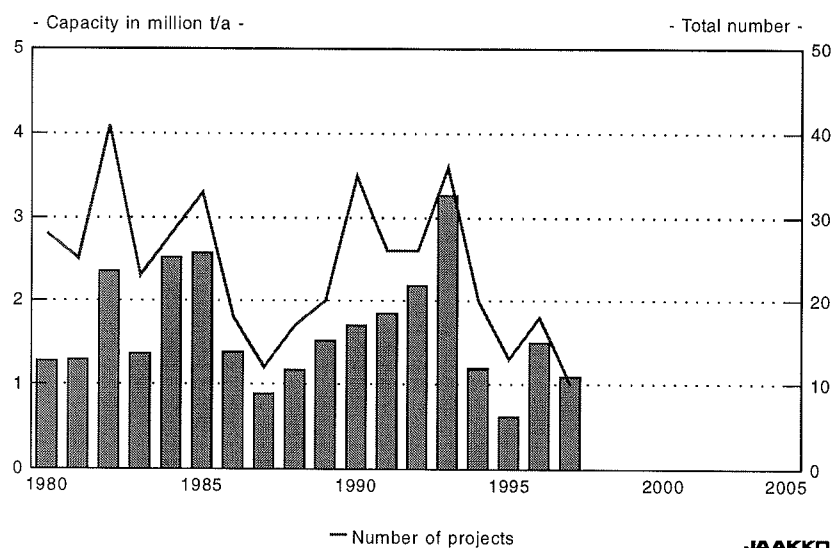
START UPS OF NEW CHEMICAL WOOD PULP MILLS AND LINES 1980-1997



2525LHK

JAAKKO PÖYRY
Jaskko Pöyry Consulting

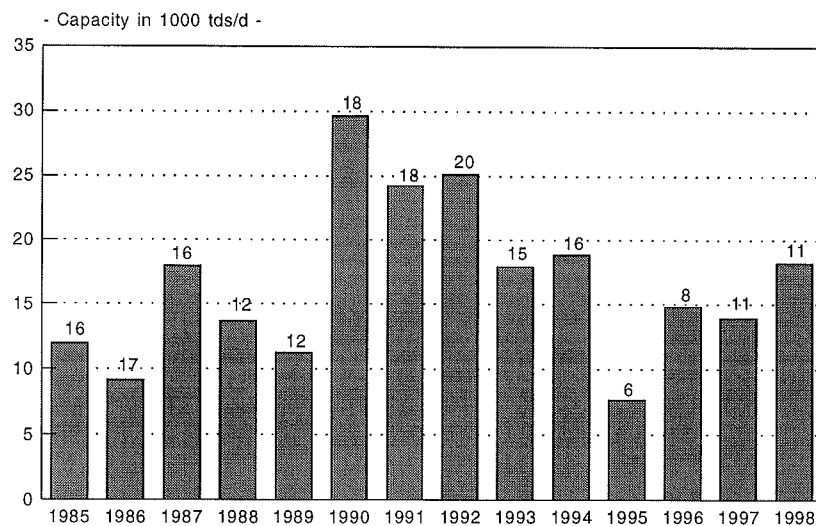
SHUT DOWNS IN CHEMICAL WOODPULP CAPACITY WORLD TOTAL 1980 -



2525LHS3

JAAKKO PÖYRY
Jaskko Pöyry Consulting

ANNUAL START-UPS OF RECOVERY BOILERS IN THE WORLD SINCE 1985



2806ms0a

JAAKKO PÖYRY
Jaskko Pöyry Consulting

KATSAUS VTT:N MUSTALIPEÄTUTKIMUKSIIN

Paterson McKeough ja Jorma Jokiniemi
VTT Energia

Summary in English

The activities of VTT in the area of black-liquor processing are reviewed. Combustion in the recovery boiler is the conventional method of utilising black liquor. VTT's research on the recovery-boiler process covers fluid dynamics, heat transfer, inorganics release, flue-gas reactions, fume chemistry, fume formation and growth, and particle deposition. Models describing these various aspects of the recovery-boiler process are being or have been developed. Some of the models have already been applied in practice. The research has led to a significantly improved understanding of the behaviour of inorganic compounds in the recovery boiler. An outline of VTT's current research work on alternative black-liquor processes - processes such as black-liquor gasification - is also provided.

1. VTT:n laaja toiminta mustalipeän alueella

Sekä prosessitekniikka että materiaalitekniikka ovat aiheina VTT:n soodakattilatutkimuksissa, joita tehdään neljässä yksikössä: VTT Energiassa, VTT Kemiantekniikassa, VTT Valmistustekniikassa ja VTT Automaatiossa. VTT Valmistustekniikan materiaalitutkimusten aiheet ovat mm. soodakattilan korroosio, materiaalit ja kunnossapito. Tänä päivänä soodakattilan materiaalitutkimukset liittyvät ensisijaisesti joko tulipesän alaosaan tai tulistimeen. VTT Automaatiossa on juuri käynnistynyt tutkimus, joka käsittää soodakattilaprosessin dynaamisen simuloinnin. Tutkimuksen tavoitteena on kehittää koulutussimulaattori soodakattilalle. Soodakattilan prosessitutkimukset tehdään pääasiassa VTT Energiassa. Yhdellä osa-alueella (aerosolitekniikka) tutkimus toteutetaan tiivissä yhteistyössä VTT Kemiantekniikan kanssa. Myös mustalipeän vaihtoehtoisia prosesseja tutkitaan ja kehitetään VTT Energiassa. Seuraavassa esitetään yksityiskohtaisemmin VTT:n prosessitutkimukset mustalipeän alueella.

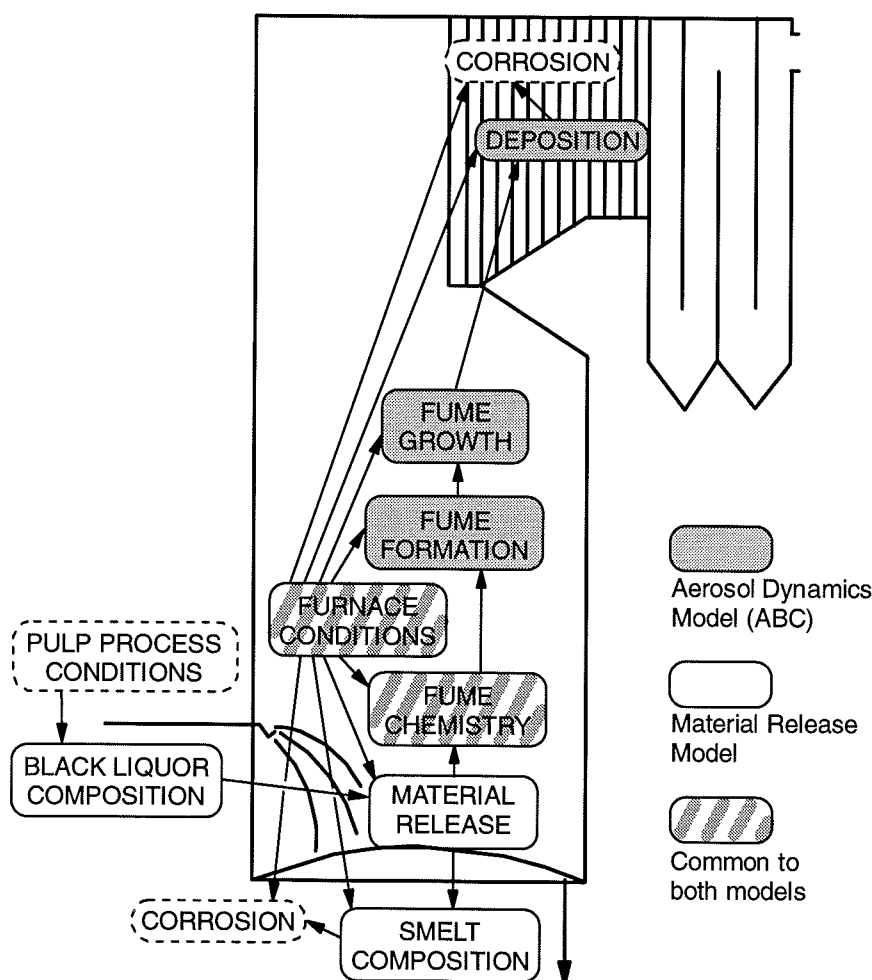
2. Soodakattilaan liittyvät prosessitutkimukset

Tällä hetkellä tärkeimmät hankkeet ja niistä vastaavat tutkimusryhmät ovat:

1. CFD-mallien kehittäminen (virtaukset, palaminen, lämmönsiirto) / Prosessisimuloinnin ryhmä (CFD: Computational Fluid Dynamics)
2. Epäorgaanisten aineiden vapautuminen (mekanismit, termodynamiikka, kinetiikka) / Sellu ja Energia -ryhmä
3. Vapautumismallien kehittäminen mustalipeän pisaralle / Monipolttoainetekniikan ryhmä

4. Epäorgaanisten aineiden reaktiot kaasuvirrassa (termodynamiikka, kinetiikka) / Aerosolitekniiikan ryhmä ja Sellu ja Energia -ryhmä
5. Hiukkasten käyttäytyminen (muodostus, kasvu, depositio) / Aerosolitekniiikan ryhmä.

Tutkimustoiminta käsittää sekä teoriaa että kokeita, hankkeissa 1 ja 5 myös kenttämittauksia. Hankkeiden 2-5 pitkäaikaisena tavoitteena on kehittää kokonaismallia, jolla voidaan kuvata epäorgaanisten yhdisteiden käyttäytymistä soodakattilassa (kuva 1). Mallista olisi hyötyä pyrkimyksissä vähentää soodakattilan likaantumista ja koroosiota.



Kuva 1. Soodakattilan epäorgaanisten aineiden käyttäytymistä kuvaava kokonaismalli. ABC-mallin perusversio on jo valmis.

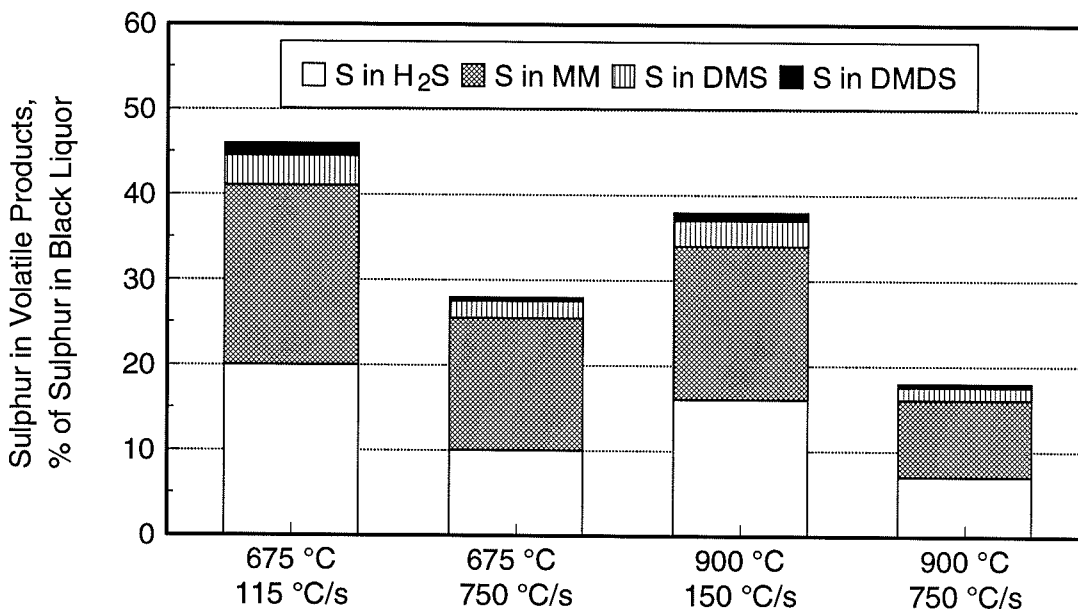
2.1 CFD-mallien kehittäminen / Prosessisimuloinnin ryhmä

Tutkimuksessa, joka tehdään yhteistyössä Ahlstromin Machineryyn kanssa, käytetään CFD:a (Computational Fluid Dynamics) soodakattilan tulipesän tiettyjen alaprosessien mallintamiseen. Tähänastinen työ on painottunut toisaalta mustalipeän palamisvyöhykkeen ja toisaalta tulipesän typpi-

kemian mallintamiseen. Tulokset ovat pääosassa luottamuksellisia. Yksi, kyseistä tutkimusta käsittelevä julkaisu on ilmestynyt /1/.

2.2 Epäorgaanisten aineiden vapautuminen / Sellu ja Energia -ryhmä

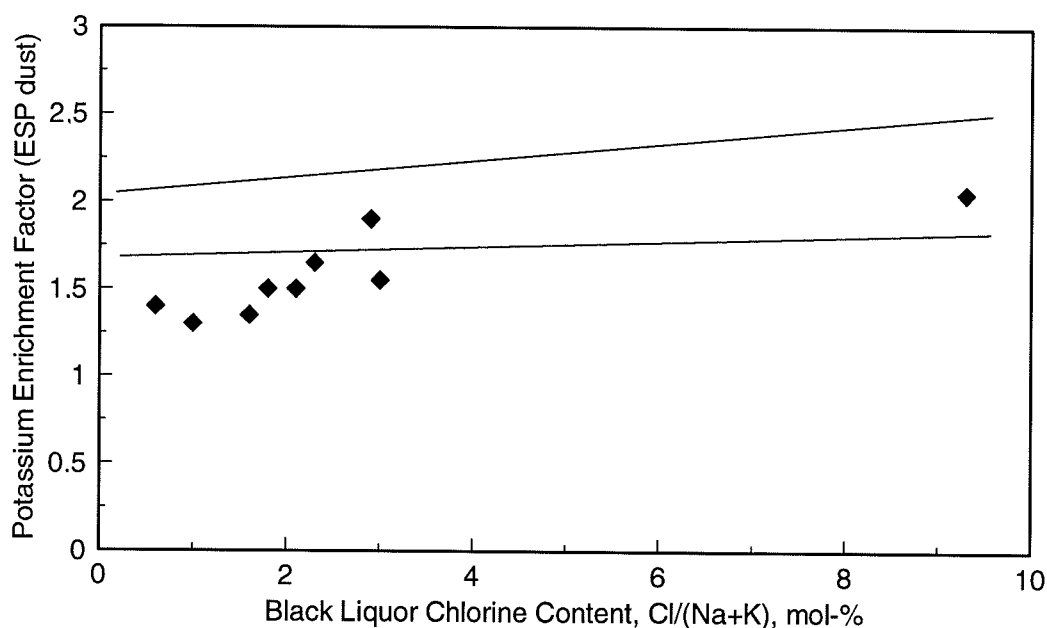
Rikin vapautumista mustalipeästä on tutkittu laboratoriokokeilla /2,3/. Tulosten perusteella on ensimmäisen kerran pystytty esittämään rikin vapautumismekanismit, jotka ovat sopusoinnussa lähes kaikkien havaintojen kanssa. Kyseisen teorian mukaan tärkeimmät rikin vapautumisreaktiot ovat alkalisulfidien reaktiot toisaalta mustalipeän sisältämän ligniinin metoksyyliryhmien kanssa ja toisaalta CO_2 :n ja H_2O :n kanssa. Nämä reaktiot tapahtuvat lämpötila-alueella, jonka yläraja on noin 500°C . Näin ollen rikki vapautuu pääasiallisesti mustalipeän polton pyrolyysivaiheessa ja mitä suurempi on mustalipeän partikkelin lämpenemisnopeus tulipesässä sitä vähemmän rikkiä vapautuu (kuva 2). Tämä tarkoittaa esimerkiksi sitä, että rikin vapautuminen vähenee, jos tulipesän lämpötila nousee, jos mustalipeän kuivaainepitoisuus kasvaa tai jos mustalipeän pisarakoko pienenee /3/. Tällä hetkellä painopiste rikin vapautumista koskevassa kokeellisessa tutkimuksessa on rikin vapautumisreaktioiden nopeuksien mittaaminen. Tietoa käytetään hyväksi mallinnettaessa rikin vapautumista mustalipeän pisarasta/partikkelista (ks. kohta 2.3).



Kuva 2. Rikin vapautumisen riippuvuudet loppulämpötilasta ja lämmitysnopeudesta. Laboratoriokokeiden tulokset.

Myös natriumin, kaliumin sekä kloorin vapautumista on tutkittu kokeellisesti /2,4/. Näissä tapauksissa on saatu tietoa, joka tukee tiettyjä, muuallakin esitettyjä teorioita vapautumismekanismeista. Natriumin osalta kaksi aikaisemmin esitettyä teoriaa ovat samalla tulleet kumotuiksi /3/. Tulokset osoittavat, että natrium, kalium ja kloori vapautuvat pääasiallisesti lämpötila-alueella, joka alaraja on noin 700°C . Toisin sanoen niiden vapautuminen tapahtuu mustalipeän koksen palamisen yhteydessä. Höyrystyvät alkalimetallit muodostuvat reaktioissa alkalikarbonaattien ja hiilen välillä. Mustalipeän sisältämät alkalikloridit höyrystyvät sellaisinaan.

Natriumin, kaliumin sekä kloorin osalta on mielekästä selvittää, kuinka suuret määrät voivat vapautua termodynaamisessa tasapainotilassa. Tätä varten on kehitetty soodakattilan tulipesäprosessille uusi laskentatapa, joka aikaisemmista tavoista poiketen ottaa huomioon alkalisuoloista koostuvien aerosolien muodostumisen reaktiovyöhykkeessä /3/. (Aerosolien muodostusta soodakattilassa on selvitetty toisissa hankkeissa; kohdat 2.4 ja 2.5.) Uusi laskentatapa antaa tuloksia, jotka ovat sopu- soinnussa soodakattilahavaintojen kanssa. Myös tässä ominaisuudessa uusi laskentatapa poikkeaa aikaisemmista. Uudella laskentamenetelmällä saatujen tulosten trendejä on vertailtu kattilatietoihin /3/. Mitään selvää ristiriitaa laskentatulosten ja mittaustietojen välillä ei ole toistaiseksi esiintynyt. Kuvassa 3 vertaillaan kahdelle tapaukselle saatuja, kaliumin rikastumista kuvaavia laskelmatuloksia julkaistuihin mittaustietoihin /5/. Tasapainolaskelmien tulokset, yhdessä vapautumismekanismeista saadun kokeellisen tiedon kanssa, tukevat näkemyksen, jonka mukaan natriumin, kaliumin ja kloorin vapautumisasteet riippuvat ensisijaisesti prosessin olosuhteista (tulipesän lämpötila, mustalipeän pisarointi, mustalipeän kuivaainepitoisuus) ja vain toissijaisesti mustalipeän kemiallisesta koostumuksesta. Mustalipeän koostumuksen tavallisella vaihtuvuusalueella on kaliumin vapautumisaste eniten riippuvainen mustalipeän koostumuksesta /3/.



Kuva 3. Kaliumin rikastumiskerroimet mustalipeän klooripitoisuuden funktiona. Pisteet ovat kattilamittausten tulokset /5/. Viivat ovat tasapainolaskelmien tulokset kahdelle tapaukselle.

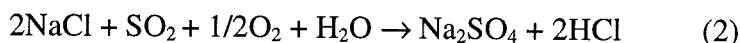
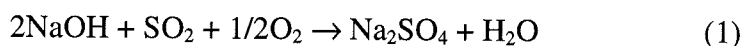
2.3 Vapautumismallien kehittäminen mustalipeän pisaralle / Monipolttoainetekniikan ryhmä

Kaksi vapautumismallia on kehitteillä: toinen rikin vapautumiselle ja toinen natriumin, kaliumin ja kloorin vapautumiselle. Molemmissa mallinnetaan yksityiskohtaisesti aineiden ja lämmön siirto pisan sisällä. Rikin vapautumismalli käsittää kuivamisvaiheen ja pyrolyysivaiheen ja käyttää perustana toisessa hankkeessa saatua kokeellista tietoa rikin vapautumisnopeuksista (ks. kohta 2.2). Toinen malli käsittää koksen palamisvaiheen ja käyttää tällä hetkellä muualla saatua tietoa reaktioiden ki-

netiikasta. Malleja testataan parasta aikaa. Tavoitteena on kehittää sellaiset mallit, jotka voidaan liittää soodakattilan tulipesän CFD-malleihin (ks. kohta 2.1).

2.4 Epäorgaanisten aineiden reaktiot kaasuvirrassa / Aerosolitekniikan ryhmä ja Sellu ja Energia -ryhmä

Tähänastisessa työssä on keskitytty kahteen reaktioon:



Tasapainolaskelmat osoittivat, että reaktio 1 on termodynaamisesti suosittu tulipesän alaosassa mutta reaktio 2 ei ole /3/. Reaktio 2 voi tapahtua tulipesän yläosassa, mutta kaasufaasissa tapahtuvalle reaktiolle on vain rajoitetusti reaktioaikaa, koska natriumkloridihöyry alkaa samanaikaisesti lauhduttaa. Kuten kattilamittaukset osoittavat, reaktion 2 konversio jää käytännössä huomattavasti alle tasapainolaskelmien ennustaman konversion /3/.

Reaktioiden 1 ja 2 nopeuksia on tutkittu aerosolitekniikan ryhmän laminaarivirtausreaktorilla. Tulokset osoittivat, että reaktio 1 on varsin nopea soodakattilan tulipesän lämpötiloissa, niin nopea että monissa tapauksissa reaktion voidaan olettaa etenevän kemiallisen tasapainon mukaisesti. Sen sijaan reaktion 2 konversiot jäivät kokeissa alle tasapainon mukaisten arvojen. Tietoa reaktion 2 kinetiikasta tarvitaan malleihin, joilla on tarkoitus ennustaa epäorgaanisten yhdisteiden käyttäytymistä soodakattilassa. Reaktion 1 seurauksena pääasiassa natriumsulfaattista koostuvia aerosolihiukkasia muodostuu tulipesän alaosassa. Tämä on se ilmiö, joka huomioidaan uudessa tasapainolaskentamenetelmässä (ks. kohta 2.2).

2.5 Hiukkasten käyttäytyminen kattilassa / Aerosolitekniikan ryhmä.

Hiukkasten käyttäytymisen tutkimus soodakattilassa aloitettiin vuonna 1993 soodakattilamittauksilla Oulun (Enso), Kemin (Metsä-Botnia), Kaukaan (UPM Kymmene) ja Kuusankosken (UPM Kymmene) kattiloilla jatkuen vuoteen 1997 asti. Mittauksissa selvitettiin fuumihiukkasten kokoja-kaumat ja kemiallinen koostumus ja lisäksi otettiin joitain depositisondinäytteitä ja kerättiin carry-over hiukkasia. Tarkoituksena on ollut selvittää hiukkasten muodostumismekanismit ja depositio.

Samanaikaisesti mittausten kanssa on kehitetty mallia (ABC-malli) soodakattilassa muodostuvien hiukkasten käyttäytymisen kuvaamiseksi. Malli sisältää kuvaukset kaasufaasin kemiallisesta termodynamiikasta, reaktiokinetiikasta, hiukkasten muodostumisesta ja kasvusta sekä depositiosta lämmönvaihdingpinnoille. Mallintamisen tarkoituksena on ollut kehittää työkalu, jolla voidaan selvittää syyt soodakattilan tukkeutumiseen ja tulistinten korroosioon. Perusmalli on saatiin valmiiksi vuoden 1997 lopussa ja sillä on laskettu erilaisia kattiloita. Laskentatuloksia on verrattu mittaustuloksiin ja yhteenvetona voidaan todeta että mallitulosten vastaavuus mittaustulosten kanssa hiukkaskoon, koostumuksen sekä deposition osalta ovat hyvät /6/. Liitteessä on lisätietoa kehitetystä ABC-soodakattilamallista.

Jatkossa mallilla on tarkoitus selvittää syitä kattiloissa havaittuihin ongelmatilanteisiin.

3. Mustalipeän vaihtoehtoiset prosessit

Maailmalla pyrkimykset kehittää vaihtoehtoja soodakattilaprosessille ovat jatkuneet. Viime vuosina ensisijaisena tavoitteena on ollut kehittää prosessi, jolla voidaan lisätä mustalipeästä tuotettavan sähkön määrää. Kyseisessä prosessissa mustalipeä kaasutettaisiin, tavallisesti paineessa, jonka jälkeen kaasua käytettäisiin kombivoimalan polttoaineena. Kombivoimalassa tuotetaan sähköä sekä kaasuturbiinilla että höyryturbiinilla. Tällä hetkellä näyttäisi kuitenkin siltä, että ruotsalaiseen Kvaerner-Chemrecin tekniikkaan perustuva kombiprosessi on ainoa, jolla on edellytyksiä kaupallistua lähivuosina [7]. Kyseisen prosessin demonstrointia suunnitellaan sekä Ruotsissa että USA:ssa.

VTT Energian nykyinen tutkimustoiminta tällä alalla käsittää laboratoriokokeet, prosessikonseptien kehittelyn sekä eri vaihtoehtojen teknistaloudellisen arvioinnin. Pääaiheet ovat:

1. Kvaerner-Chemrecin mustalipeän kaasutusprosessin arvioiminen
2. Mustalipeän pyrolyysiin perustuvien konseptien tutkiminen ja kehittäminen
3. IDE-keittomenetelmän talteenottokonseptien kehittäminen ja arvioiminen.

Kvaerner-Chemrecin tekniikan mahdollinen demonstroiminen on herättänyt Suomessa uutta mielenkiintoa mustalipeän kaasutusta kohtaan. Sen seurauksena VTT Energialta on viime aikoina tilattu useita Kvaerner-Chemrecin tekniikkaa koskevia selvityksiä. Mustalipeän pyrolyysiin perustuvia konsepteja kehitetään yhteistyössä Ahlstrom Machineryn kanssa. Konseptien keskeisenä ajatuksena on epäorgaanisten suolojen liuottaminen pyrolyysivaiheessa syntyvästä jäännöskoksista ennen koksin loppukäsittelyä. Mustalipeän pyrolyysiä on tutkittu leijukerosreaktorilla ja saatuja tuloksia on käytetty hyväksi kahden eri konseptin kehittelyssä. IDE-prosessi on rikitön keittomenetelmä, jota on kehittämässä suomalainen konsortio (UPM Kymmene, Ahlstrom Machinery ja Rintekno). VTT:n tehtävänä on ollut arvioida eri talteenottovaihtoehtoja kyseiselle keittoprosessille.

Edellä mainittujen tutkimusten tuloksia ei voida tässä vaiheessa tarkemmin esittää. Sekä pyrolyysikonsepteihin että IDE-talteenottoon liittyvien tutkimusten tuloksia tullaan myöhemmin julkaisemaan.

4. VTT:n teknologiaohjelma mustalipeäalalla

VTT Energian mustalipeätutkimukset on kootu yhteen ohjelmaan, jonka johtoryhmänä toimii Suomen Soodakattilayhdistyksen lipeätyöryhmä. Tämän teknologiaohjelman yleistavoitteet ovat mm.:

- lisätä tiedonvaihtoa Suomessa eri tahojen kesken
- tehostaa tutkimustulosten siirtymistä yritysten käyttöön
- lisätä yritysten vaikutusmahdollisuuksia VTT:n tutkimustoimintaan sekä
- toimia linkkinä mustalipeäalan tiedonsiirrossa, seurata mm. Kvaerner-Chemrecin hankkeiden kehittymistä.

5. Loppusanat

VTT:n soodakattilaan liittyvät prosessitutkimukset ovat merkittävästi lisänneet ymmärrystä epäorgaanisten aineiden käyttäytymisestä sekä tulipesässä että savukaasukanavassa. Mallintamistyö jat-

kuu. Joitakin malleja, mm. ABC-aerosolimallia, on jo teollisuudessa käytetty soodakattiloiden toiminnan analysoimisessa.

Viitteet

1. Vakkilainen, E., Kjälman, L., Taivassalo, V., Kilpinen, P. and Norström, T., Proc. 1998 Intl. Chemical Recovery Conf., Vol. 1, TAPPI Press, pp. 245-256.
2. McKeough, P.J., Kurkela, M., Arpiainen, V., Mikkanen, P., Kauppinen, E. and Jokiniemi, J., Proc. 1995 Intl. Chemical Recovery Conf., TAPPI/CPA, pp. A217-A225.
3. McKeough, P.J. and Vakkilainen, E.K., Proc. 1998 Intl. Chemical Recovery Conf., Vol. 2, TAPPI Press, pp. 487-504.
4. McKeough, P., Pyykkönen, M., Arpiainen, V., Paper and Timber, 77(1995)1-2, pp. 39-44.
5. Janka, K., Espo, M., Mäntyniemi, J. and Helke, R., Proc. 1996 TAPPI Engineering Conf., TAPPI Press, pp. 421- 425.
6. Eskola, A.J., Jokiniemi, J.K, Lehtinen, K.E. and Vakkilainen, E., Proc. 1998 Intl. Chemical Recovery Conf., Vol. 2, TAPPI Press, pp. 469-486.
7. Stigsson, L., Proc. 1998 Intl. Chemical Recovery Conf., Vol. 2, TAPPI Press, pp. 663-674.

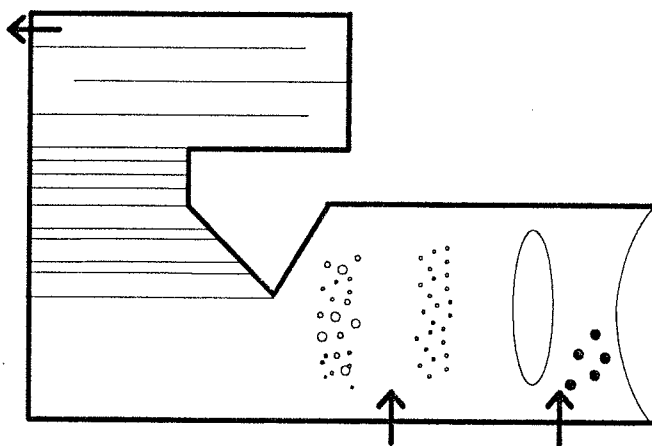
ABC RECOVERY BOILER CALCULATIONS

MODEL:

- Deposition velocities
- Fume particle formation and growth
- Chemical reactions

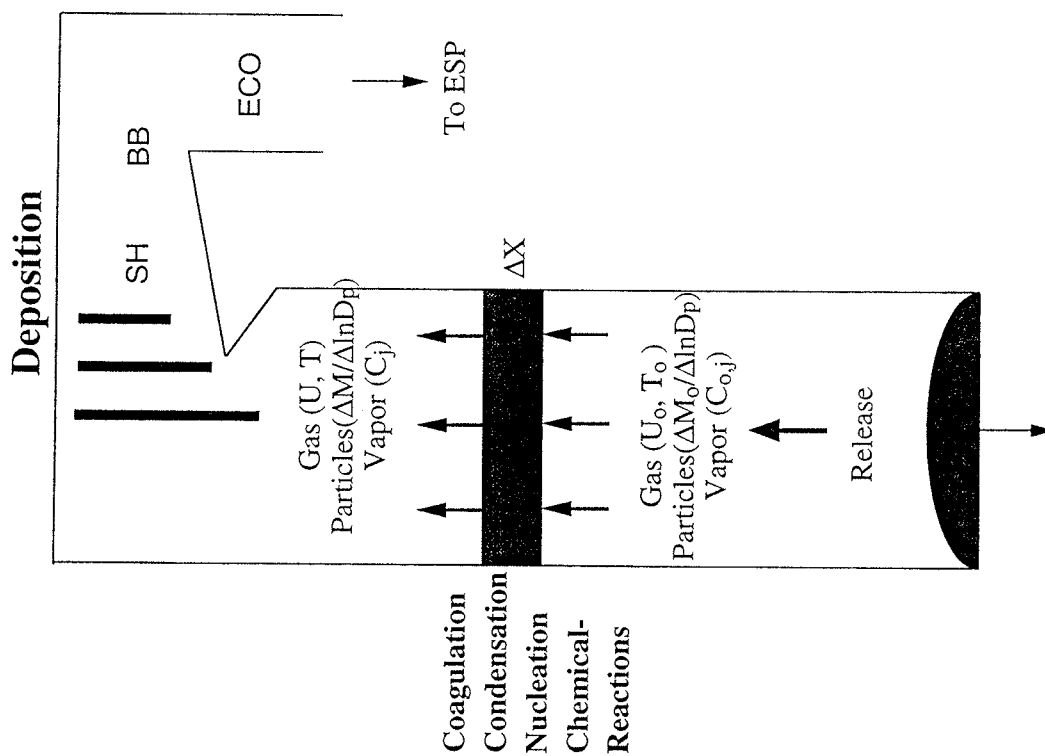
RESULTS:

- Fume particle size distribution and chemical composition
- Deposition layer growth rate and composition



INPUT:

- Air and fuel injection rates
- Black liquor composition and volatilised fractions
- Boiler geometry and operating conditions



LIITE

SCHEMATICS OF THE ABC BOILER MODEL

CHEMREC BLACK LIQUOR GASIFICATION

Ingvar Landälv
Kvaerner Chemrec AB
Floragatan 10B
114 31 STOCKHOLM

Note: This paper consists in large parts of two previous publications regarding the Chemrec Black Liquor Gasification technology. These two papers are "Operating Experience at North America's First Commercial Black Liquor Gasification Plant" by Craig A. Brown and W. Densmore Hunter of Weyerhaeuser and "Chemrec Black Liquor Gasification" by Lars Stigsson of Kvaerner Chemrec both presented at TAPI International Recovery Conference June 1998. The authors have given their permission to the use of their respective publication for which the author of this paper would like to express his appreciation.

BACKGROUND

Overview and Status of Present Recovery Technology

Present kraft chemical recovery is a mature and well standardised technology. Over 500 recovery boilers are operating in the industry with capacities ranging from a few hundred tons as solids per day up to 4000 ton/day. In spite of maturity and considerable improvements over the years, the Tomlinson recovery boiler with Rankine steam cycle has some significant drawbacks:

- Low thermal efficiency
- Low power to heat ratio
- High capital cost
- Complicated maintenance under corrosive conditions
- Risk of smelt water explosions.

Furthermore, the recovery boiler cannot accommodate any significant sodium/sulphur split, which would be a desirable feature for preparation of high sulphidity or polysulphide cooking liquors.

Gasification based recovery of pulping chemicals is addressing the majority of these concerns and would facilitate recovery and preparation of pulping chemicals for use in advanced sodium/sulphur split delignification schemes.

Chemrec / Kamyr / Kvaerner Cooperation

In 1990 the black liquor gasification technology was purchased by Kvaerner PLC through Kamyr AB, a wholly owned subsidiary of Kvaerner. Kvaerner is a leading international actor in the engineering, contracting and construction markets. Through Kvaerner Pulp & Paper, one of Kvaerner's six core businesses, Kvaerner Chemrec is continuing the development and commercialisation of the black liquor gasification process.

BLACK LIQUOR GASIFICATION COMMERCIAL CONFIGURATIONS, BOOSTER & IGCC

Many recovery boilers are presently operating beyond their design capacity, often with a decreased availability and poor performance as a result. The black liquor capacity booster has been developed to enable pulp mills to expand recovery capacity and relieve overloaded recovery boilers.

Although black liquor gasification for incremental capacity can provide an opportunity in many mills, the future of gasification is in the replacement of recovery boilers. The focus of Kvaerner Chemrec's R&D and commercialisation efforts are set on demonstrating full-scale, pressurised oxygen blown BLGCC in the next few years.

The main drivers for black liquor gasification are summarised in table 1.

Table 1 Main drivers for BLGCC

-	High thermal efficiency in IGCC configurations
-	High power yield in IGCC configurations
-	Superior environmental performance
-	Compatibility with biomass gasification
-	Flexibility in recovered chemicals composition
-	No risk for smelt water explosions

EXPERIENCES FROM THE NEW BERN CHEMREC BOOSTER OPERATIONS (Brown/Hunter)

A large (330 TDS/D) atmospheric capacity booster unit was installed at the Weyerhaeuser New Bern mill in North Carolina and began commercial operation in early 1997. The New Bern project is currently well into the second year of operation, and the unit has demonstrated the ability to run at 90% of design capacity, producing good quality green liquor .

NewBern Chemrec Booster Process Overview

The gasification process covers four major process steps:

1. Gasification
2. Gas cooling and green liquor production
3. Gas Scrubbing
4. Gas firing

At New Bern these steps are implemented in the process equipment shown schematically in figure 1. In the gasifier reactor, atomized droplets of black liquor are mixed with air and partially combusted at 950°C (1740°F) in a refractory-lined reactor producing combustible gas and smelt drops. The smelt drops are mainly sodium carbonate (Na_2CO_3) and sodium sulfide (Na_2S). Some of the smelt drops hit the reactor wall and form a thin liquid film of smelt flowing to the outlet of the reactor. The gas formed contains carbon monoxide (CO), carbon dioxide (CO_2), methane (CH_4), hydrogen (H_2), nitrogen (N_2), water vapor (H_2O), and a small amount of hydrogen sulfide (H_2S).

The gas and smelt are cooled in a spray quench immediately upon exiting the refractory lined zone. Raw green liquor is formed from the smelt droplets and excess condensate in the spray quench. This raw green liquor collects in the dissolver at the bottom of the reactor vessel.

The product gas exits the reactor into a high pressure drop venturi followed by a combined tray and packed scrubber column. The venturi scrubber removes alkali particulate in the gas. In the scrubber column, the gas is cooled further and most of the remaining hydrogen sulfide is absorbed in weak wash. In the final scrubber stage the gas passes through sieve trays and a demister array. Excess condensate from the bottom and cooling sections

of the scrubber is recycled to the quench and venturi sprays. Excess weak wash is combined with the green liquor in the quench dissolver.

The cooled and sulfur-cleaned gas is sent to the package power boiler where it is burned along with No. 6 fuel oil and low and high volume non-condensable gases.

Black Liquor Gasification

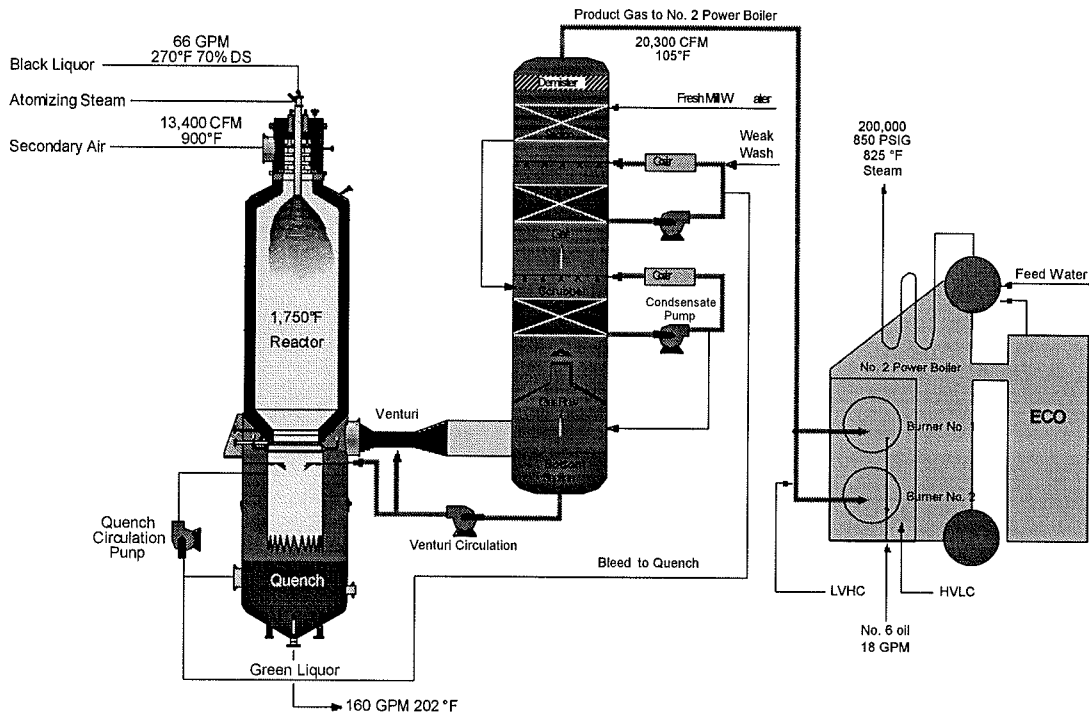


Figure 1. New Bern Black Liquor Process Schematic

Operating Experience

A key performance parameter for the gasifier is green liquor quality - particularly with respect to dregs concentration and characteristics. The settled dregs volume in the gasifier green liquor is generally on par with or better than the recovery boiler liquor. At times, particularly during process upsets, suspended carbon levels in the gasifier green liquor rise to unacceptable levels.

As indicated in figure 2, key factors that has contributed to the limitations in availability includes:

- Reliability of the cooled refractory support ring
- Refractory failure
- Problems with auxiliary equipment
- Pluggage of critical spray circuits

Although not apparent in figure 2, the following have also been key reliability or performance issues:

- Alkali carryover to the power boiler
- Excess H₂S in product gas to scrubber

In the following three of the above mentioned areas are described

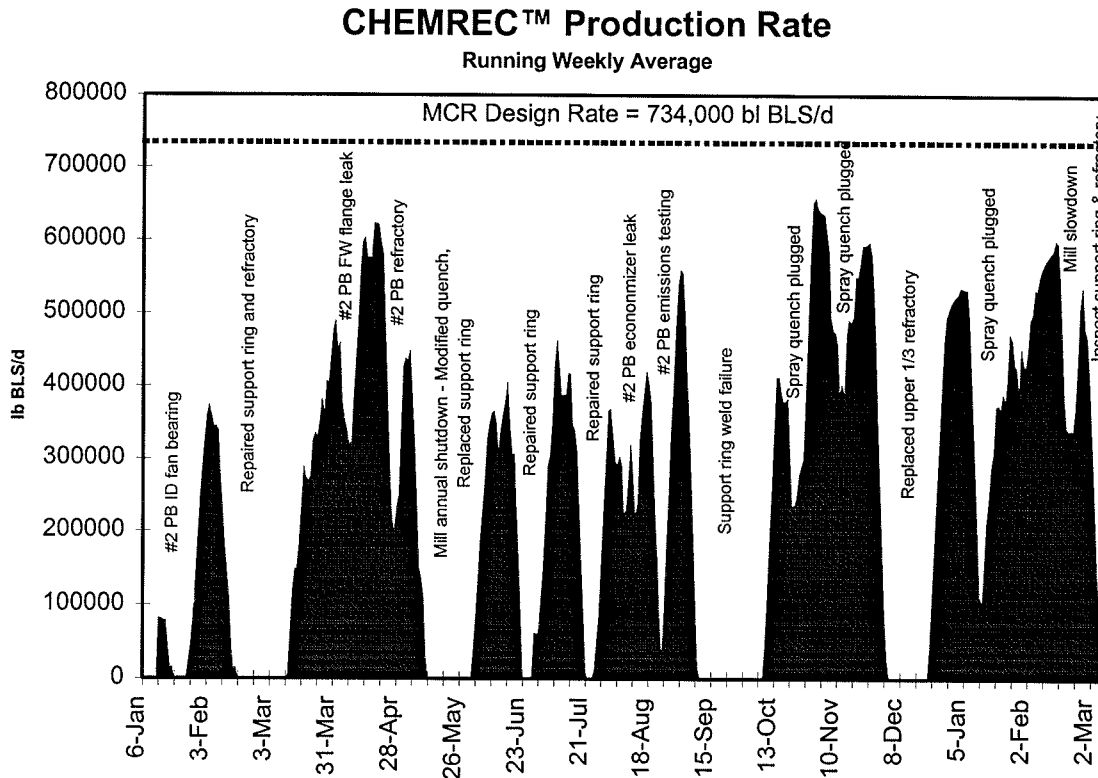


Figure 2: Gasifier Production Rate

Cooled Refractory Support Ring

It is evident from figure 2 that this has been a key problem area. The cooled support ring supports the bottom row of refractory and defines the boundary between the 950°C (1740°F) refractory lined region and the 100-150°C quench-dissolver region. Obviously this presents some challenging design and materials problems. Though similar to smelt spout or lower recovery furnace tubes in some respects, the cooled support ring has the added complication of being subjected to smelt which is superheated 150-200°C above typical recovery applications.

Extensive effort has gone into the design and selection of materials for the current design which was implemented during the April shutdown. In addition to the Kvaerner-Weyerhaeuser team, experts from Oakridge National Laboratory have been studying this problem.

Refractory Reliability

It was reported at the TAPPI Engineering conference last October that the refractory lining was performing reasonably well – especially considering the number of heat-up and cool-down cycles the reactor had been through. Recent experience has altered that perspective. In late November several bricks were lost from the upper part up the reactor. Upon closer examination it was determined that excessive refractory loss was evident in the upper third of the vessel and the decision was taken to replace it with spares on hand.

Due to our experience with the original refractory material we are aggressively pursuing alternatives. Kvaerner have conducted extensive laboratory testing which identified candidate materials which significantly outperform the incumbent both in wear rate and cost/benefit. A new lining has been ordered and is planned to be installed late 1998.

Alkali Carryover to the Power Boiler

As gasifier run time started to improve during the spring of '97 it became apparent that excessive alkali was escaping the gas cleanup system and fouling surfaces in the power boiler. An intensive effort was mounted to

determine the root cause. It was found that by increasing pressure drop across the venturi product gas alkali concentrations dropped by two orders of magnitude. This was accomplished by closing a damper located in the venturi throat originally intended for low load operation. These tests were conducted at about 80% load and will be repeated when we achieve sustained operation at 100%MCR.

PRESSURISED OXYGEN BLOWN BLACK LIQUOR GASIFICATION

Encouraged by the significant interest in black liquor gasification throughout the pulp & paper industry and experiences gained in pilot and commercial gasification operations, Kvaerner Chemrec is advancing its commercialisation efforts towards full scale oxygen blown BLGCC schemes. The first step in this advancement was the erection of a pressurised pilot plant black liquor gasifier and gas clean up system at a Swedish kraft mill in 1994.

Experiences and data from this pilot plant support and confirm the most of the theoretical BLGCC modelling work already well documented. Some of the results however, show encouraging and potentially beneficial deviation from theoretical predictions in past literature. Some of the most important findings from this pilot plant work include:

1. Confirmation that fuel gas of adequate energy value (>200 BTU/SCF) required for reliable operation of gas turbines can be produced with a pressurised, oxygen blown gasifier.
2. Demonstration of fuel gas clean-up processes employed at the pilot plant that can remove impurities, particularly alkaline carryover, to levels sufficiently low for use in modern gas turbines.
3. Demonstration of carbon conversion efficiencies $>99\%$ contrary to some earlier projections of reduced carbon conversion efficiency at elevated gasification pressure.
4. H_2S content in the fuel gas below that predicted by equilibrium modelling.

In order to advance pilot and commercial operating experience, it has been decided to demonstrate the full-scale BLGCC concept including full integration in a commercial fiberline.

BLGCC DEMONSTRATION

In early 1997 Kvaerner Chemrec and AssiDomän agreed to initiate a program for implementation of a full scale oxygen blown black liquor IGCC plant at the AssiDomän Kraftliner Mill in Piteå, Sweden. The gasification unit, designed for a capacity of 550 TDS/D, will relieve the existing overloaded recovery boiler rated at 1700 TDS/D, and facilitate expansion of liner production capacity. Start up is scheduled in first half year 2000. Key basis for design data is given in table 2.

Table 2 BLGCC Demonstration at AssiDomän Kraftliner

Basis for design data

Black liquor capacity	300 - 550 TDS/D
Black liquor temperature	130 - 150°C
Black liquor solids content	70 - 75 %
Gasifier temperature	950 - 1000°C
Gasifier pressure	3 - 3.5 Mpa
Gas clean up	Physical solvent process
Gas turbine	GE LM 2500
Gas turbine power	~ 22 MW
Oxygen plant capacity	270 T/D

THE GASIFICATION TECHNOLOGY IN GENERAL

Gasification of various carbonaceous feedstocks has been practised successfully in the petrochemical and chemical industry for over forty years. These gasification plants are economically attractive commercial operations for production of high value, synthesis gas based chemicals, such as methanol and ammonia. The convergence of several fundamental market drivers has made gasification an increasingly attractive option also in the power generation market, and IGCC technology (Integrated Gasification Combined Cycle) has advanced rapidly towards broad commercialisation. Several full sized projects have been launched and achieved financial closure in the last five years, table 3. Though initially conceived as a power generation technology to burn coal in a more efficient and environmentally favourable way, IGCC power plants now provide additional flexibility to burn heavy oils, petroleum coke as well as solid biomass fuels and could become the principal route for conversion of liquid biomass fuels such as black liquor. The development of black liquor gasification will benefit significantly from the experience base created in these other industries.

While efficient and environmentally friendly generation of power is the primary benefits of IGCC in other industries, gasification of black liquor, has the potential of also splitting sulphur and sodium present in the recovered pulping chemicals into separate process streams. This opens up the opportunity for tailoring the delignification process towards higher yield and/or improved pulp physical properties, a key feature of a versatile kraft chemicals recovery system.

REACTOR CONCEPTS

The booster concept has a reactor operating close to atmospheric pressure. Consequently the size of the reactor becomes comparably big also at moderate capacities. For a booster size of 200-400 TDS/d the reactor size is not limiting from the physical size of view but the heat losses through the wall become a factor of importance. It is therefor vital to minimise these through good insulation accomplished by using a brick lined reactor type. As mentioned earlier the life length of the ceramic lining has been lower than expected and although this problem is well underway to be solved it has triggered the search for alternative solutions.

Since some time Kvaerner Chemrec therefore co-operates with the German company Noell-KRC, a fully owned subsidiary of Preussag. This company offers a reactor equipped with a cooled membrane wall of similar type as in a recovery boiler and thus no ceramic bricks are used. This is the main alternative for the pressurised Chemrec reactor. The heat losses in such a reactor will be somewhat higher than in a corresponding reactor having a brick lining but because the reactor is under high pressure the relative heat loss will be within acceptable limits. The heat loss will also not be a true loss but will be turned into medium pressure steam. See Figure 3.

REVIEW OF THE BLGCC TECHNOLOGY

The oxygen blown black liquor gasification process features an catalytic, entrained flow gasifier with refractory lining or a cooling screen to encase the partial oxidation reactions. The concentrated black liquor (60-85 %) is injected into the upper part of the gasification reactor together with the atomising media and the oxidant. Oxygen of around 95% purity could be supplied through a pipeline or from a dedicated cryogenic air separation plant.

An overview of the BLGCC system including support unit operation islands are shown in figure 4.

A block diagram showing the main blocks in a black liquor IGCC is presented in figure 5. In the gasification reactor the black liquor is decomposed and partially oxidised to form a combustible syngas and a smelt, comprising sodium carbonate and sodium sulphide. The gasifier operates at a temperature between 900-1000°C and at pressures ranging from 2 to 4 MPa, depending on the desired pressure level for gas turbine operation. The syngas separates from the smelt in a quench vessel and exits the gasifier. The smelt is quenched in the bottom of the gasifier where it dissolves to form green liquor.

The syngas, substantially free from alkali compounds, is cooled in a series of heat exchangers and transferred to an absorber/stripper gas cleanup plant for removal of hydrogen sulphide. The absorber/stripper system selectively removes the hydrogen sulphide to form a "sweet" syngas and an acid gas stream of concentrated hydrogen sulphide. The acid gas stream can be further treated in a Claus plant to form elemental sulphur for use in preparation of polysulphide cooking liquors. Alternatively the acid gas stream can be absorbed into green or black liquor or be injected directly into the wood chips impregnation zone. The "sweet" syngas is optionally moisturised, pre-heated and thereafter piped over to the power block.

The key elements of the power block are the gas turbine and the heat recovery steam generator (HRSG). Many mills have steam turbines in good condition and high pressure steam from the HRSG should be combined with HP steam from bark and power boilers for cogeneration of power and steam.

Project Organisation and Commercial Structure

A separate joint venture, Chemrec Kraftliner AB (CHK) has been formed between Kvaerner Chemrec and AssiDomän, intended to serve as a vehicle to order, own and operate the BLGCC plant. The plant will be supplied by Kvaerner Chemrec to CHK under a separate license and supply agreement. A gasification service agreement will cover commercial terms for utility services and other interface services between CHK and the Kraftliner Mill.

The project is presently well into the basic engineering phase.

Project Costs

The overall combined costs of the gasification and power generation facilities including their integration into the mill, are budgeted at around 65 MUSD. These costs include the cost of basic engineering and environmental studies, equipment procurement, construction, pre-operations management and start-up costs. The Joint Venture partners have received a government grant of up to 50% of the approved project cost up to a limit of 237 MSEK. (≈ 30 MUSD)

Kvaerner Chemrec

Goals of the Joint Venture Participants

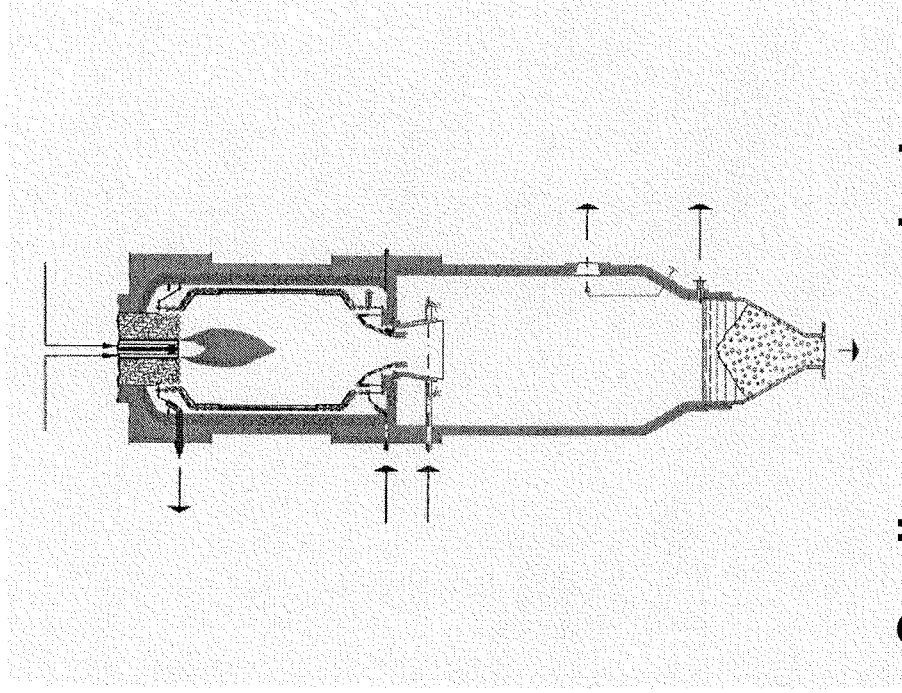
- ☐ AssiDomän wants to demonstrate and get familiar with black liquor gasification in view of its potential to replace its ageing recovery boilers. AssiDomän also needs the extra recovery capacity at the Kraftliner Mill and avoids a major investment to upgrade the existing recovery boiler.
- ☐ Kvaerner Chemrec and AssiDomän want to demonstrate the operability, cost effectiveness and economic viability of the BLGCC technology in a commercial mill environment.
- ☐ Kvaerner Chemrec wants to further demonstrate its new energy and chemicals recovery systems including integration with pulping operations and substantiate BLGCC technology performance expectations and capital and operating costs.

Table 3 IGCC technology commercialisation

Project and country	Feedstock	Gasification technology	Gas turbine model	Power prod'n MW	Status (*)
Cool Water, USA	Coal	Texaco	GE7001E	120	Operated '84 to '89
Buggenum, Holland	Coal	Shell	Siemens V94.2	250	Operating 1994
Wabash River, USA	Coal	Destec	GE 7F	270	Operating 1996
Tampa Electric, USA	Coal	Texaco	GE 7FA	260	Operating 1997
El Dorado, USA	Coke & refinery resid.	Texaco	GE 6B	35	Operating 1996
Sierra Pacific, USA	Coal	KRW	GE 6FA	95	UC, S-Up 1997
Elcogas, Spain	Coal	Krupp-Koppers	Siemens V94.3	330	US, S-Up 1997
Pernis, Holland	Visbroken tar	Shell	GE 6B x 2	115	US S-Up 1997
api ENERGIA, Italy	Visbroken tar	Texaco	ABB GT 13E2	280	UC, S-Up 1999
Isab Energy, Italy	Asphalt	Texaco	Siemens V94.2 x 2	510	UC, S-Up 1999
Sarlux, Italy	Visbroken tar	Texaco	GE 9e x 3	550	UC, S-up 1999

UC = Under construction, S-Up = Start up year.

Chemrec Gasifier Design



Cooling screen design

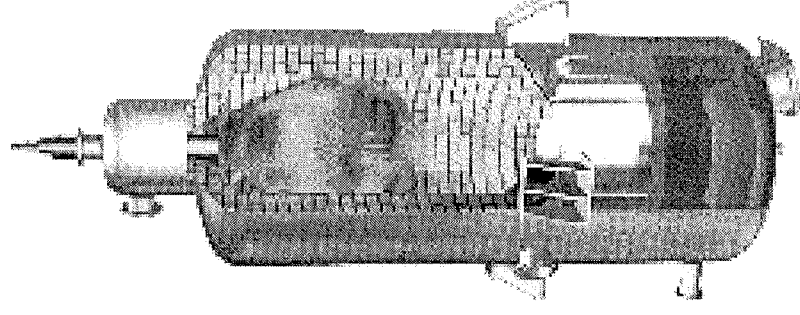


Fig 3. Refractory design

BLGCC Chemicals Recovery

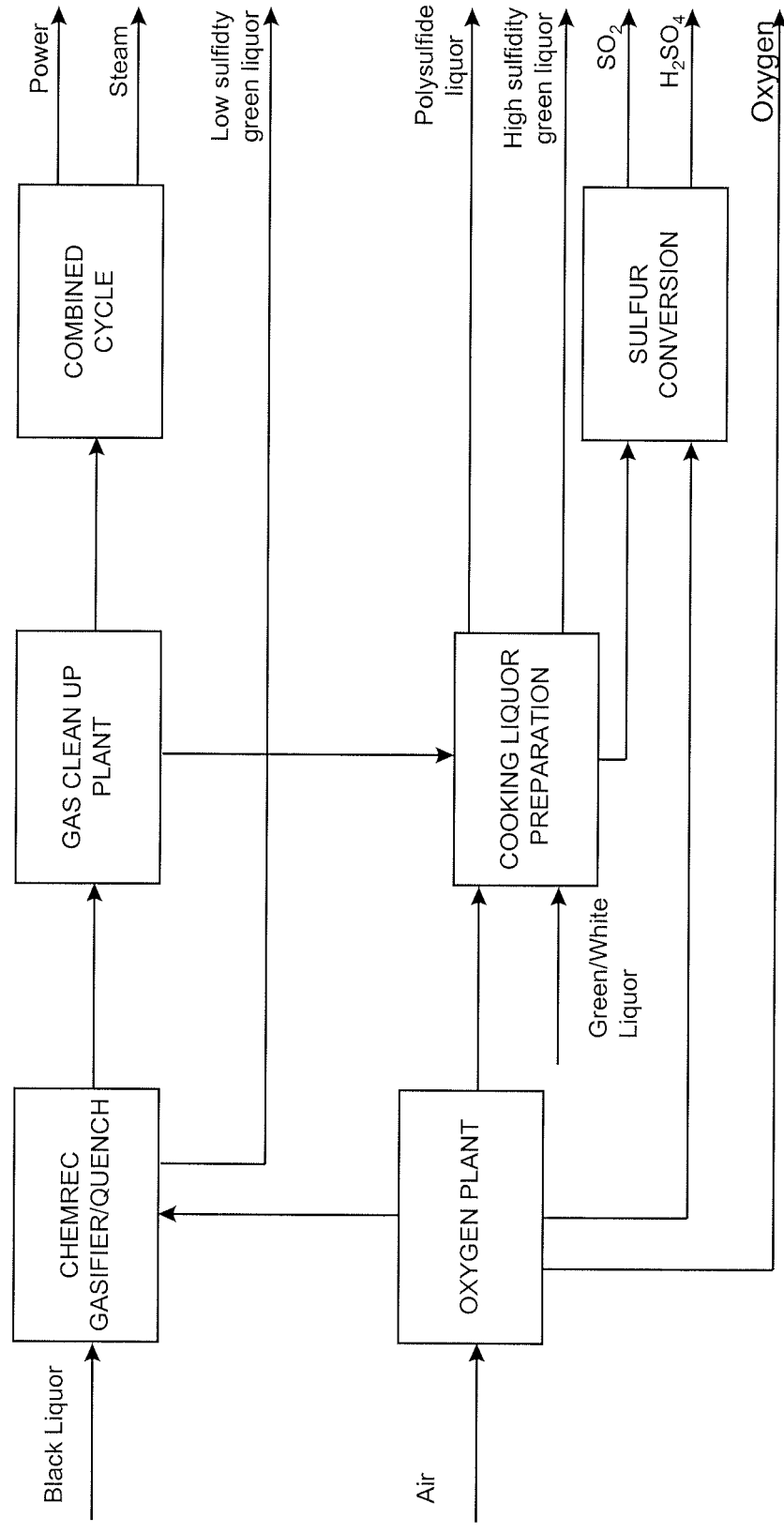


Fig 4.

Chemrec Oxygen-Blown Black Liquor Gasification

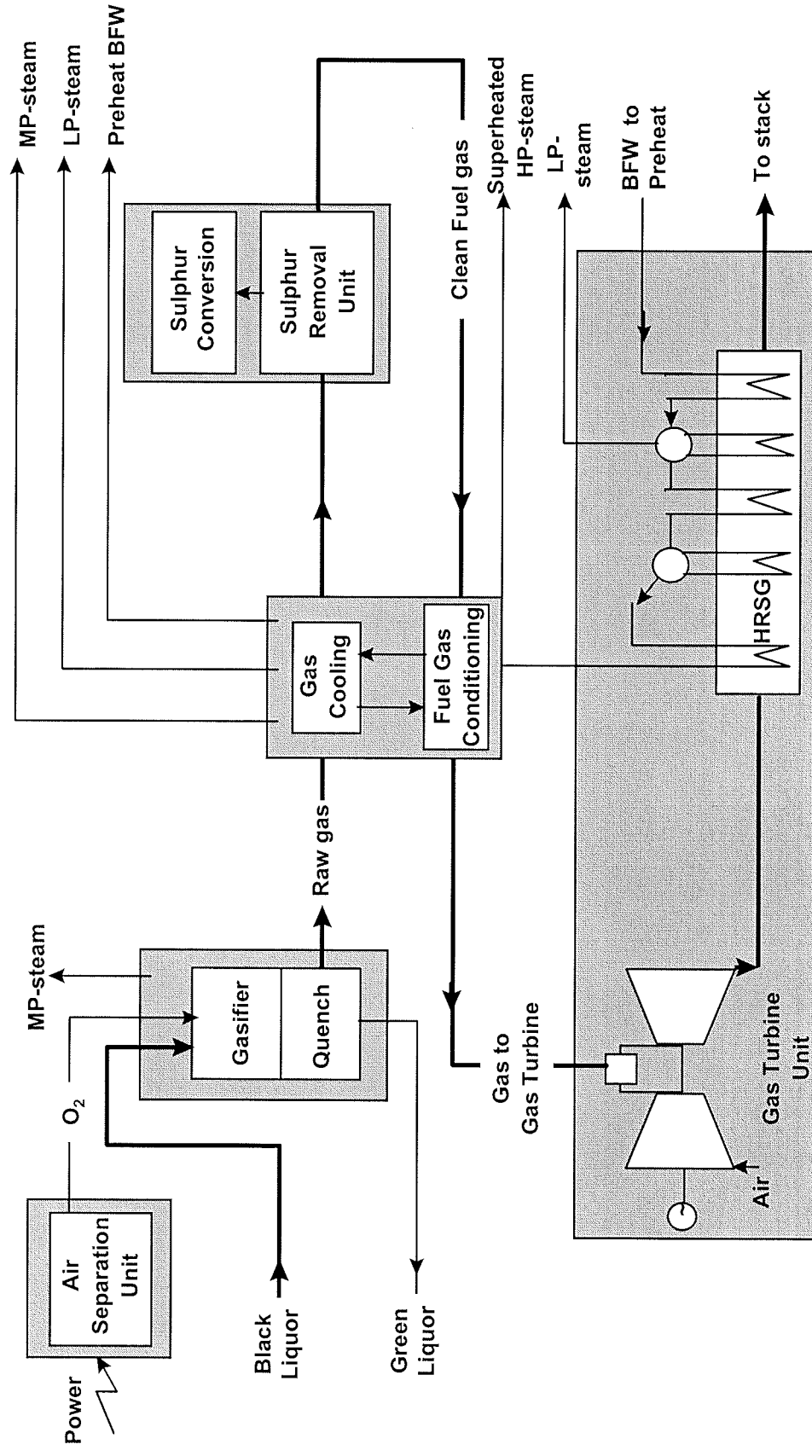


Fig 5.

MUSTALIPEÄHAIHDUTTAMOJEN SAOSTUMAT

Klaus Niemelä

Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab

PL 70, 02151 ESPOO

(sähköposti: klaus.niemela@kcl.fi)

TIIVISTELMÄ

Esityksessä annetaan kirjallisuuteen ja eräisiin Keskuslaboratorion projekteihin perustuva yleiskatsaus mustalipeähaihduttamojen tärkeimmistä saostumatyypeistä, näiden saostumien muodostumismekanismeista sekä niiden torjuntamenetelmistä. Tärkeimmät haihduttamosaostumat puuta keittävillä sulfaattiselutehtailla ovat natriumsuolasaostumat ja kalsiumkarbonaattisaostumat, sen sijaan silikaattisaostumia tavataan lähinnä vain ruohokasveja keittävillä tehtailla.

Natriumsuolasaostumista tärkeimpänä pidetään burkeittia $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$, joskin muitakin samantyyppisiä suoloja on haihduttamoilta todettu. Nämä saostumat muodostuvat yleensä tietyssä lipeän kuiva-ainepitoisuudessa ja ovat tavallisesti poistettavissa säännöllisillä haihdutinyksiköiden pesuilla. Natriumsuolasaostumat sisältävät yleensä 10–20 % ligniiniä ja lisäksi muuta orgaanista materiaalia.

Hankalasti poistettaviin saostumiin kuuluvat kalsiumkarbonaattisaostumat, joita voidaan tavata sekä esi-imetyksellisiä syrjäytyseräkeittoja, tavanomaisia eräkeittoja että vuokeittoja tekevillä tehtailla. Saostumaa muodostava kalsiumkarbonaatti syntyy haihduttamoilla, eikä täten lipeän mukana kulkeutuva kiinteä kalsiumkarbonaattimateriaali ole merkityksellisessä asemassa. Analysoimalla näiden saostumien sisältämiä orgaanisia komponentteja on saatu alustavaa perustietämystä siitä, mihin orgaanisiin kantaja-aineisiin haihduttamoilla vapautuva reaktiivinen kalsium on mahdollisesti ollut sitoutuneena.

BLACK LIQUOR EVAPORATOR SCALES – SUMMARY

The main types of black liquor evaporator scales are reviewed, based on selected literature and on certain projects carried out at the Finnish Pulp and Paper Research Institute. Kraft pulp mills using wood as raw material may suffer from sodium salt scales and from calcium carbonate scales, whereas silicate scales are more common at mills pulping non-wood material.

The principal constituent of sodium salt scales is burkeite $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$, even though some related compounds may also be found. These scales typically also contain some 10–20% of lignin, in addition to various other organic constituents. The scales can usually be controlled with the help of regular washing procedures.

The calcium carbonate scales may be more problematic, as their removal usually requires acid cleaning or pressure drilling. These scales are formed as a result of a reaction between calcium and carbonate ions; the calcium ions are liberated from certain organic mediators or complexing agents under the prevailing conditions. Analysis of organic matter in these scales has helped understand their formation mechanisms.

1. JOHDANTO

Tässä esityksessä tarkastellaan mustalipeähaihduttamoilla esiintyviä saostumia sekä niiden muodostumiseen ja torjuntaan vaikuttavia tekijöitä. Materiaali pohjautuu kirjallisuustietojen lisäksi eräissä Keskuslaboratorion projekteissa tuotettuun aineistoon. Suurin osa nyt kuvatuista ja tutkituista saostumanäytteistä on peräisin kotimaisilta tehtailta.

Esityksessä annetaan ensin lyhyt kuvaus saostumatutkimusten pääsuuntaviivoista menneiltä vuosikymmeniltä, minkä jälkeen kuvataan tärkeimmät kotimaisilla tehtailta esiintyvät saostumatyypit ja menetelmiä näiden saostumien vähentämiseksi tai torjumiseksi. Lisäksi kuvataan viime aikoina Keskuslaboratoriossa lisättyjä valmiuksia saostumien analysoinnissa, sekä lopuksi esitellään meneillään olevaa Suomen Soodakattilayhdistyksen teettämää esiselvitystä, joka liittyy mustalipeän haihdutukseen ja polttoon.

2. SAOSTUMATUTKIMUSTEN HISTORIAA

Tietävästi ensimmäisen analyysin mustalipeähaihduttamolla muodostuvasta saostumasta teki Jalo Ant-Wuorinen vuonna 1931, todetessaan Porin Paperitehdas Oy:ltä kerätyn näytteen sisältävän alumiinisilikaattia, permutiittia. Tärkeimmät saostumatyypit tunnettiin kohtalaisen hyvin jo 1950-luvulle tultaessa, jolloin haihduttamoilta oli todettu alumiinisilikaatista, natriumsulfaatista, kalsiumkarbonaatista sekä orgaanisesta materiaalista + kuiduista koostuneita saostumia. Natriumkarbonaatin esiintymisen natriumsulfaattisaostumien joukossa totesi ensimmäisenä Kubelka (1954), jota voidaan näinollen pitää burkeiittisaostumien löytäjänä. 1960-luvulla ilmestyi varsin vähän mustalipeähaihduttamojen saostumia käsittelevää kirjallisuutta, kun taas seuraavaa vuosikymmentä voidaan monessakin mielessä pitää alan tutkimuksen kulta-aikana: tällöin tehtiin useita perusteellisia selvityksiä, joissa paneuduttiin erityisesti burkeiitti- ja kalsiumkarbonaattisaostumien muodostumiseen ja torjuntaan liittyviin kysymyksiin (esim. Grace 1975, 1976, Andrews ja Grace 1977, Frederick ja Grace 1977, 1979a, 1979b, Novak 1979). Näitä kysymyksiä on tutkittu edelleen vaihtelevissa määrin 1980- ja 1990-luvuilla; tältä kaudelta on peräisin mm. suurin osa aihetta käsittelevistä väitöskirjoista (taulukko 1).

Taulukko 1. Mustalipeähaihduttamojen saostumaongelmia käsitteleviä väitöskirjoja.

Tekijä	Vuosi	Aihe
Branch	1991	Burkeiittisaostumat, mallisysteemit, tehdaskokeet
Bremford	1996	Burkeiittisaostumat, tehdaskokeet
Kay	1991	Likaantumisen vaikutus haihduttamoon
Novak	1979	Burkeiittisaostumat, mallisysteemit
Sandquist	1983	Mustalipeän reologia, (burkeiitti)saostumat
Söderhjelm	1988	Mustalipeän reologia, (burkeiitti)saostumat
Westervelt	1981	Kalsiumkompleksi ligniinin malliaineen kanssa

Suomessa mustalipeähaihduttamojen saostumia on tutkittu viimeisen 10–15 vuoden aikana vaihtelevassa määrin mm. eräillä tehtailta ja eräissä korkeakouluissa (diplomitöiden ja erilaisten projektien muodossa), Keskuslaboratoriossa ja laitevalmistajien tutkimuksissa (esi-

merkiksi diplomitöiden muodossa). Haihduttamosaostumiin liittyviä diplomitöitä edustavat mm. Joupin (1986), Suojalehdon (1986), Timosen (1991) ja Kauppisen (1998) työt.

Keskuslaboratorion tutkimuksissa selvitettiin 1980-luvulla mm. burkeittisaostumien muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä ja kehitettiin laitteisto mustalipeän saostumistaipumuksen arviointiin (Söderhjelm 1988). Keskuslaboratorion viimeaikaisimmat saostumatutkimukset liittyvät sekä kalsiumkarbonaatti- että burkeittisaostumiin ja näiden saostumien sisältämien orgaanisten komponenttien karakterisointiin tarkoituksena mm. selvittää, onko joillain tietyillä mustalipeän orgaanisilla yhdisteillä keskeinen rooli näiden saostumien muodostumisessa. Eräitä tähän liittyviä tutkimustuloksia esitellään seuraavassa luvussa.

3. TÄRKEIMMÄT SAOSTUMATYYPIT

Perusteellisia kansallisia mustalipeähaihduttamojen saostumaongelmiin liittyviä kartoituksia on tehty Yhdysvalloissa (Grace 1975, Schmidl ja Frederick 1988), Kanadassa (Mitra 1985) ja Suomessa (Timonen 1991). Eräitä kartoitusten tuloksia on koottu taulukoihin 2 ja 3, joiden kohdalla on syytä huomata että yksi tehdas on saattanut kärsiä samanaikaisesti useammasta eri saostumatyypistä (esimerkiksi kuidut + orgaaninen + eäorgaaninen materiaali).

Taulukko 2. Eri saostumaongelmista kärsineiden sulfaattitehtaiden lukumäärä Kanadassa (Mitra 1986).

Saostuma	Tehtaita	Saostuma	Tehtaita
Kalsiumkarbonaatti	8	Kuidut	3
Burkeiitti	13	Orgaaniset saostumat	2
Pii	3	Ei saostumia	5
Alumiinisilikaatti	3	Ei tietoa	21

Taulukko 3. Eri saostumaongelmien esiintyminen Suomen sulfaattitehtaissa (Timonen 1991).

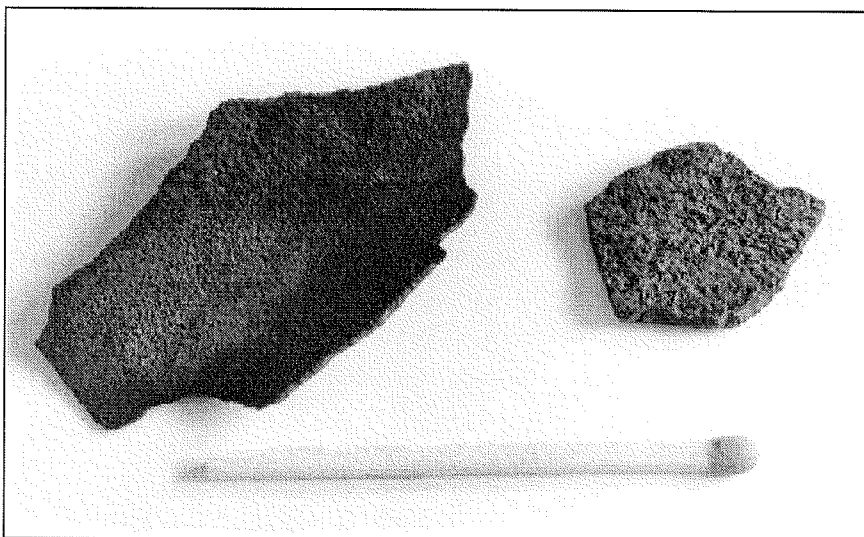
Saostuma	Tehtaita	Saostuma	Tehtaita
Kalsiumkarbonaatti	4	Kuidut	7
Burkeiitti	14	Orgaaniset saostumat	10
Piisaostumat	-	Ei saostumia	1
Alumiinisilikaatti	-	Ei tietoa	2

Tavallisimmat saostumatyypit puuta raaka-aineenaan käyttävillä tehtailla ovat burkeiitti (tai natriumsuolasaostumat yleensä) ja kalsiumkarbonaatti, joskin alumiinisilikaattisaostumia saattaa myös esiintyä. Hyvin harvoin tavataan kuitenkin pelkästään epäorgaanisista suoloista koostuneita saostumia, vaan ne sisältävät tavallisesti vaihtelevia määriä ligniiniä, suopaa ja muuta orgaanista materiaalia. Tämän materiaalin karakterisointiin on kuitenkin toistaiseksi kiinnitetty varsin vähän huomiota.

Saostumien epäorgaaninen materiaali saattaa koostua useista eri suoloista, kuten natriumsuoloista ja kalsiumkarbonaatista. Ajoittain tavataan kuitenkin hyvin homogeenisiakin saostumia, jotka koostuvat lähes yksinomaan kalsiumkarbonaatista tai esimerkiksi silikaateista. Jälkimmäiset liittyvät kuitenkin lähes yksinomaan ei-puuaineksen keittoon.

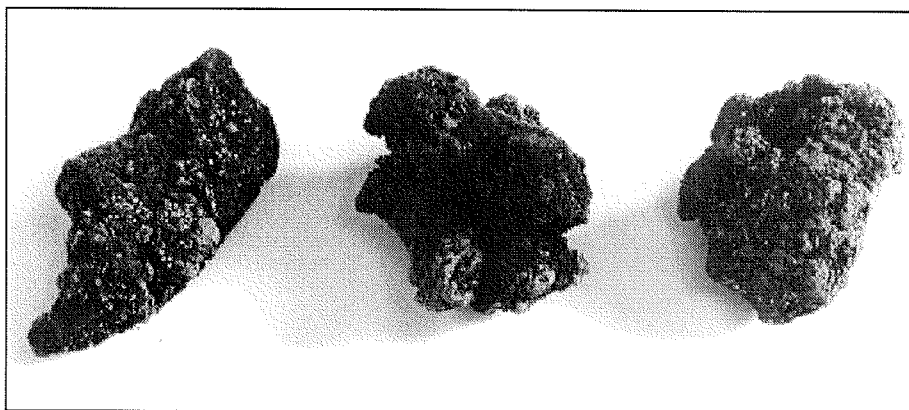
3.1 Natriumsuolasaostumat

Tunnetuin mustalipeähaihduttamojen natriumsuolasaostumista on natriumkarbonaatin ja natriumsulfaatin muodostama kaksoissuola burkeiitti, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2 \text{Na}_2\text{SO}_4$. Burkeiitin lisäksi saostumat sisältävät muitakin samantyyppisiä natriumsuoloja (Novak 1979). Kyseessä on hyvin harvinainen luonnossa esiintyvä mineraali, jonka ensimmäisen kerran kuvasi muuan W.E. Burke 1920-luvulla eräältä amerikkalaiselta suolajärveltä. Sitäkin yleisempi burkeiitti on mustalipeähaihduttamojen 1- ja 2-yksiköissä, sillä sen muodostuminen yleensä edellyttää riittävän korkeaa kuiva-ainepitoisuutta (tavallisesti yli 45 %). Burkeiitti saostuu harvoin yksin. Esimerkiksi kuvan 1 tapauksessa haihduttamon putkiin muodostui ensin kerros kalsiumkarbonaattia, jonka päälle burkeiitin muodostuminen alkoi.



Kuva 1. Erään sellutehtaan putkihaihduttamon seinämältä kerätty noin 1 mm paksuinen kalsiumkarbonaattikerrostuma, jonka päälle oli kasautunut helpommin irtoavaa burkeiittia.

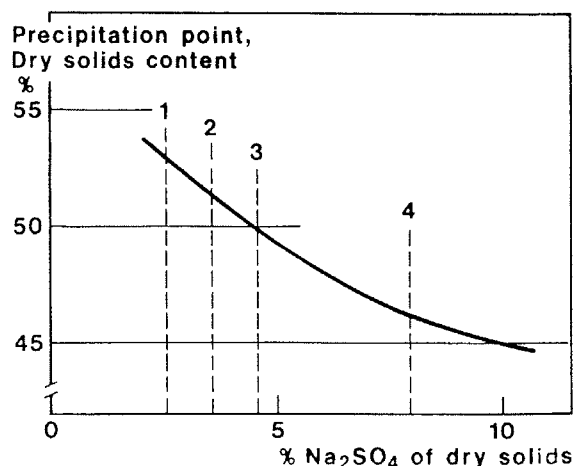
Tavallisesti burkeiittisaostumat sisältävät 50–80 % natriumsuoloja, muun materiaalin ollessa esimerkiksi ligniiniä (jopa 20 %) ja muuta orgaanista materiaalia, kuten suopaa, mustalipeän hydroksihappoja ja polysakkarideja. Ligniinisäostumaan voidaan vaikuttaa esimerkiksi pitämällä lipeän jäännösalkalitaso riittävän korkealla (esim. Anon. 1987). Esimerkkejä haihduttamoilta kerätyistä burkeiittia sisältävistä saostumista on annettu kuvassa 2.



Kuva 2. Esimerkkejä burkeiittisaostumista.

Riittävän puhtaat burkeittisaostumat ovat yleensä hyvin vesiliukoisia, ja näitä saostumia torjutaankin säännöllisillä pesuilla. Lisäksi burkeiitin muodostukseen haihduttamoilla voidaan vaikuttaa pyrkimällä korkeaan reduktioasteeseen (kuva 3) ja yleensäkin pitämällä lipeän sulfaattitaso alhaisena, huolehtimalla riittävän korkeasta lipeän alkalitasosta, tehostamalla suovan (Uloth ja Wong 1986) ja kuitujen erotusta sekä emäkiteiden käytöllä.

Kuva 3. Burkeiitin saostumispisteen riippuvuus lipeän sulfaattipitoisuudesta, von Matérnin ja Maripuun (1983) mukaan. Tapaus 1) vastaa tavanomaista mustalipeää, tapaus 2) alhaista (85–90 %) reduktioastetta ja tapaukset 3) ja 4) sellaisia tilanteita, joissa klooridioksidin tuotannossa muodostunutta jätehappoa on käytetty runsaasti mäntyöljyn palstoitukseen.

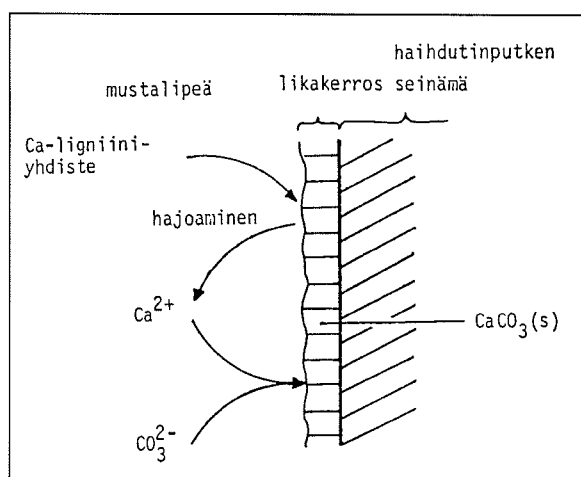


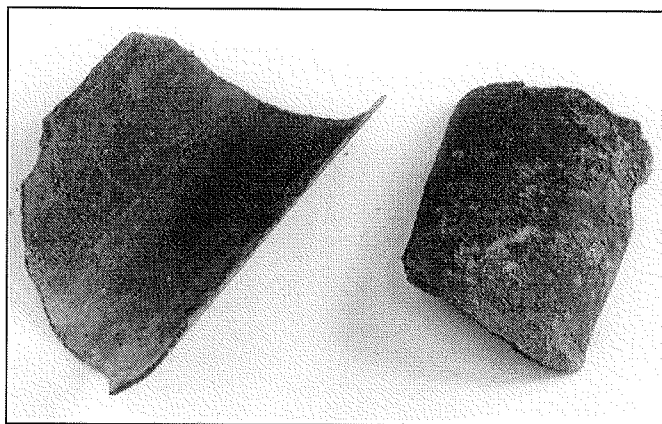
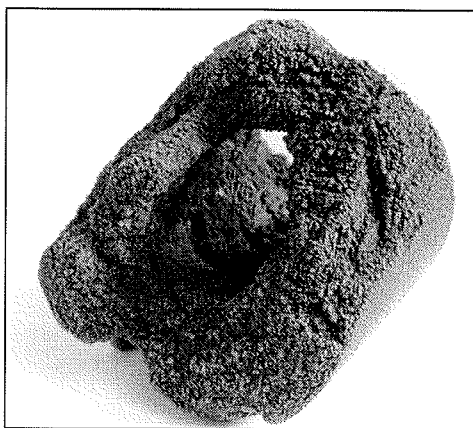
3.2 Kalsiumkarbonaattisaostumat

Kalsiumkarbonaattisaostumia esiintyy vaihtelevassa määrin erityyppisiä keittoja (tavanomaiset eräkeitot, esi-imeytykselliset eräkeitot ja vuokeitot) tekevien tehtaiden haihduttamoilla. Näiden saostumien muodostumiseen vaikuttavia tekijöitä on tutkittu jo runsaan 20 vuoden ajan, mutta sitä huolimatta monet tärkeätkin yksityiskohdat ovat edelleen riittämättömästi tunnettuja. Kirjallisuudessa on kuvattu lukuisia esimerkkejä siitä, miten kalsiumkarbonaattisaostumia voi muodostua sekä tavanomaisia eräkeittoja että esi-imeytyksellisiä eräkeittoja (kuten RDH- ja SuperBatch-keitot) tekevillä tehtailla. Ilmeistä on, että näissä kahdessa päätapauksessa saostumien muodostumismekanismeissa tai muodostumiseen vaikuttavissa tekijöissä on toisaalta joitain eroavaisuuksia, ja toisaalta joitain yhtäläisyyksiä.

Kalsiumkarbonaattisaostumat muodostuvat haihduttamoilla in-situ, mikä puolestaan merkitsee sitä että lipeässä jo ennestään olevat kiinteät kalsiumkarbonaattipartikkelit ovat tässä suhteessa vaarattomia. Perusmekanismi on esitetty kuvassa 4, ja esimerkkejä saostumista on koottu kuviin 5–8.

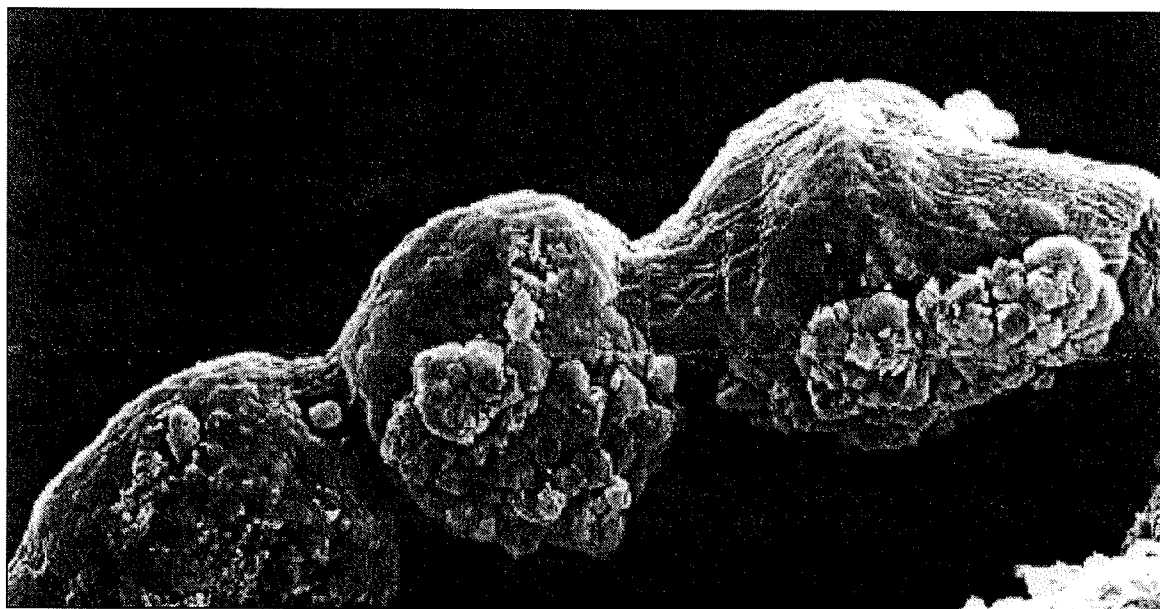
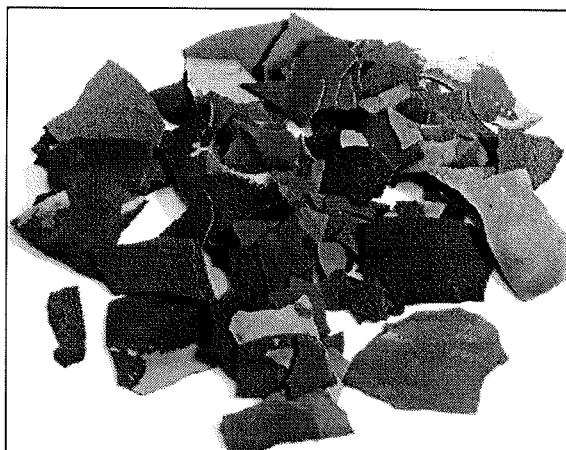
Kuva 4. Useimmin esitetty mekanismi kalsiumkarbonaattisaostuman muodostumiselle (piirtänyt Jouppi, 1986): lipeässä liukoissa muodossa esiintyvä kalsium vapautuu haihduttamon olosuhteissa (tietyssä lämpötilassa) orgaanisesta kantaja-aineestaan ja reagoi välittömästi karbonaatin kanssa muodostaen lämpöpinnalle kovan saostumakerroksen. Ilmeisesti orgaanisen kantaja-aineen rakenne riippuu ainakin jossain määrin puulajista ja keittotavasta. Osa kantajamateriaalista saattaa jäädä osaksi saostumaan.



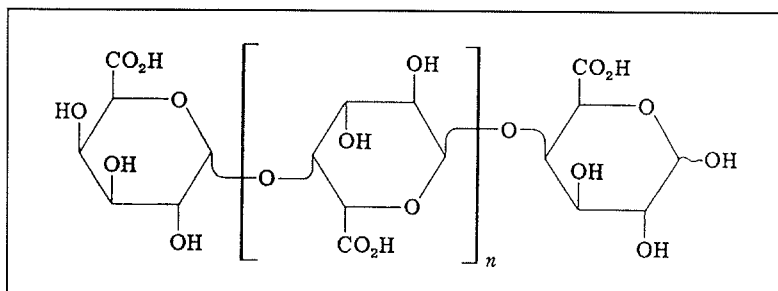


Kuvat 5–8. Esimerkkejä haihduttamoilta kerätyistä erilaisista kalsiumkarbonaattisaostumista: näytteet putkiihaiduttimilta (kuvat 5 ja 6, yllä) sekä lamelliihaiduttimelta (kuva 7). Jälkimmäiset ovat tässä tapauksessa noin 1 mm paksuja kerrostumia.

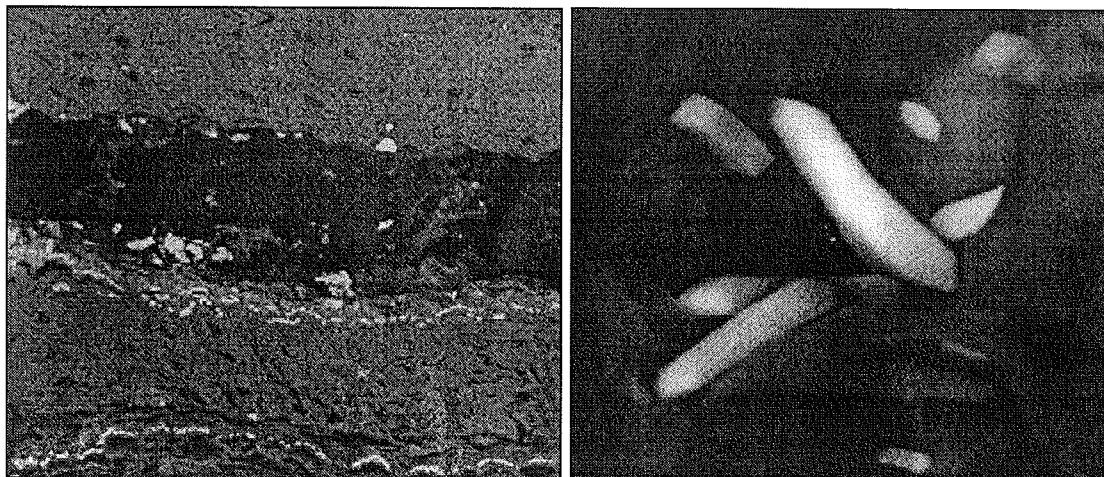
Saostumien joukosta voidaan ajoittain löytää myös kuituja, joiden pinnalle ja myös sisäpuolelle on saostunut kalsiumkarbonaattia (kuva 8, alla).



Edellä mainitun kalsiumia kompleksoivan ja siten sitä liukoisessa muodossa kuljetavan orgaanisen kantaja-aineen luonteesta ei ole päästy riittävän hyvin perille. Täysin mahdollista onkin, että tämä vaihtelee jossain määrin sekä puulajin että keittomenetelmän mukaan. Toistaiseksi tiedetään, että ainakin rasva- ja hartsihapot (suopakomponentit) sekä tietyt ligniinityypiset pienimolekyyliset yhdisteet voivat sitoa mustalipeän kalsiumia. Lipeään kalsium tulee hakkeen mukana. Puussa valtaosa kalsiumista esiintyy pektiinin karboksyylihap-poryhmiin sitoutuneena eli kalsiumpektaattina (kuva 9), kun taas kuoressa tätäkin suurempi osuus esiintyy kalsiumoksalaattina (kuvat 10 ja 11).



Kuva 9. Pekiinin (polygalakturonaatin) rakenne. Valtaosa puun kalsiumista on sitoutunut tämän polysakkaridin karboksyyliiryhmiin. Pektiiniä on puusta tavallisesti alle 1 %.

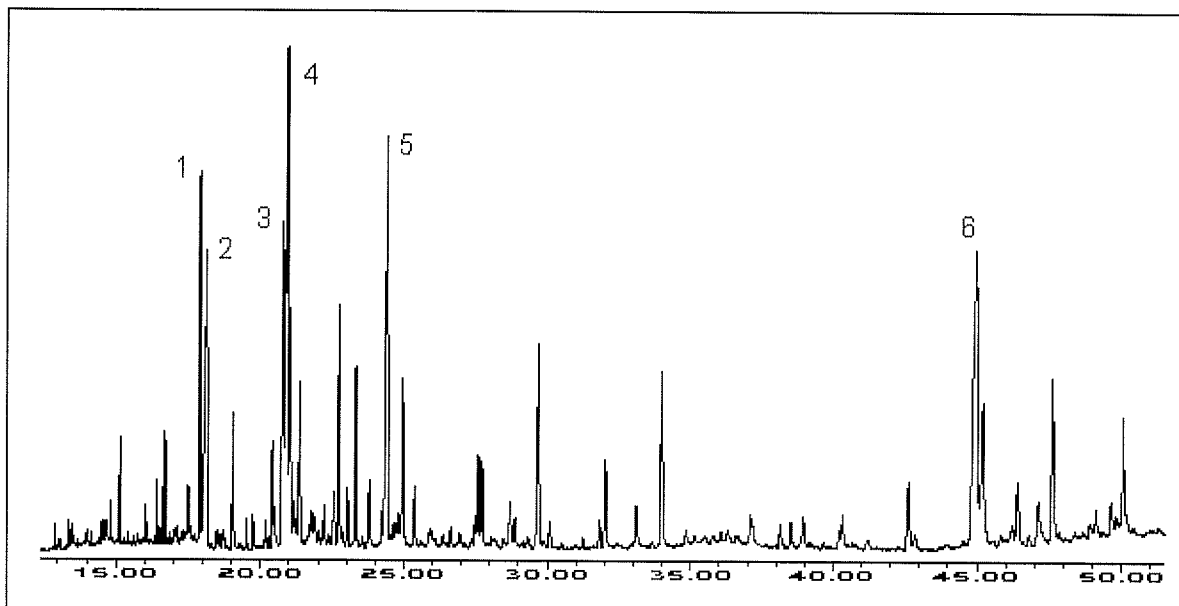


Kuvat 10 ja 11. Mikroskooppikuvat männyn kuoren sisältämistä kalsiumoksalaattikiteistä. Suurenos vasemmalla 250-kertainen, oikealla 1800-kertainen. Lipeään joutuneen kalsiumoksalaatin tiedetään purkautuvan haihduttamon olosuhteissa vapauttaen reaktiivista kalsiumia, joka voi täten osallistua kalsiumkarbonaattisaostumien muodostumiseen. Koska kalsiumpitoisuudet kuoressa ovat tavallisesti 5–10-kertaisia itse puuhun nähden, auttaa hyvä kuorinta vähentämään näitä saostumia.

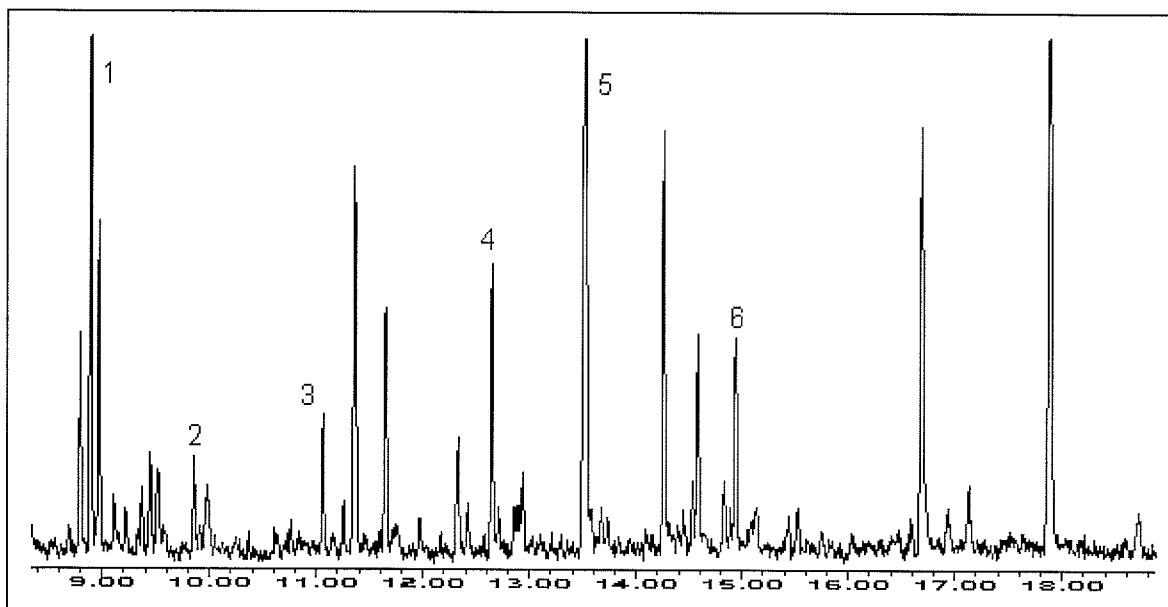
Puusta lipeään siirtynyt pektiini pilkkoutuu pienimolekyylisiksi karboksyylihapoiksi noin 100 °C lämpötilassa, jolloin viimeistään pektiinin mukana kulkevan kalsiumin voidaan olettaa vaihtavan kantajamateriaalia tai kompleksinmuodostajaa. Mahdollisesti ainakin osa kalsiumista sitoutuu tässä vaiheessa rasva- ja hartsihappojen kalsiumsuoloiksi tai mahdollisesti esimerkiksi ligniinistä peräisin olevien aromaattisten polyhydroksiyhdisteiden muodostamaksi kompleksiksi. Mikäli kyseessä on esi-imeytyksellinen syrjäytyseräkeitto, osa lipeää johdetaan imeytysvaiheen jälkeen haihduttamolle, jolloin kalsiumin vapautumiselle korkeammassa lämpötilassa ja siten kalsiumkarbonaattisaostumien muodostumiselle on hyvät edellytykset. Vastaavantyyppistä kalsiumkarbonaattisaostumien muodostumista tapahtuu esimerkiksi vuokeiton yhteydessä; näiden saostumien muodostumista onkin pyritty ehkäisemään samantyyppisin menetelmin (kuten myöhemmin kuvataan).

Mielenkiintoista kuitenkin on, että kalsiumkarbonaattisaostumia saattaa muodostua myös sellaisten tehtaiden haihduttamoilla, joilla koko syöttölipeä on jo keiton aikana käynyt korkeammassa lämpötilassa kuin mihin haihduttamolla päädytään. Kysymykseen siitä, miksei kaikki reaktiivinen kalsium ole vapautunutkin jo keiton aikana, ei ole toistaiseksi saatu kattavaa vastausta. Yleisesti ottaenhan tiedetään, että esimerkiksi tavanomaisessa eräkeitossa huomattava osa kalsiumista saostuu jo keiton aikana (esim. yli 150 °C lämpötilassa) karbonaattina kuitujen pinnalle (esim. Hartler ja Libert 1973). Lipeän kalsium-profiileja keiton aikana ovat lisäksi tutkineet Lidén et al. (1996) ja Magnusson et al. (1998).

Keskuslaboratoriossa on viime aikana tutkittu sekä burkeiitti- että kalsiumkarbonaattisaostumien sisältämiä orgaanisia komponentteja. Tällöin on voitu osoittaa, että esimerkiksi kalsiumkarbonaattisaostumat saattavat sisältää sellaisia pienimolekyyllisiä yhdisteitä, kuten rasva- ja hartsihappoja (kuva 12) ja katekoleja (kuva 13), joiden tiedetään kykenevän sitomaan kalsiumia mustalipeäolosuhteissa. Näiden yhdisteiden kokonaisrooli saostumien muodostuksessa on kuitenkin yhä epäselvä, mm. siitä syystä etteivät ne *välttämättä* kuitenkaan sitoudu saostumaan vapautettuaan ensin kalsiumia. Lisäksi on huomattava, että ainakin katekolit ovat varsin lämpöherkkiä yhdisteitä, joten todetut katekolimäärät vastaavat ilmeisesti vain pientä osaa reaktioihin alunperin osallistuneista yhdisteistä.



Kuva 12. Erästä kalsiumkarbonaattisaostumasta eristetyn mäntyöljyfraktion kaasukromatografinen analysointi. Eräitä tunnistuksia: 1, palmitiinihappo; 2, alkuainerikki (S_8); 3, linolihappo; 4, öljyhappo; 5, dehydroabietiinihappo; ja 6, β -sitosteroli.



Kuva 13. Erästä saostumasta löydettyjen voimakkaasti kalsiumia kompleksoivien aromaattisen dihydroksiyhdisteiden (katekolisten) kaasukromatografinen erotus (yhdisteet 1–6).

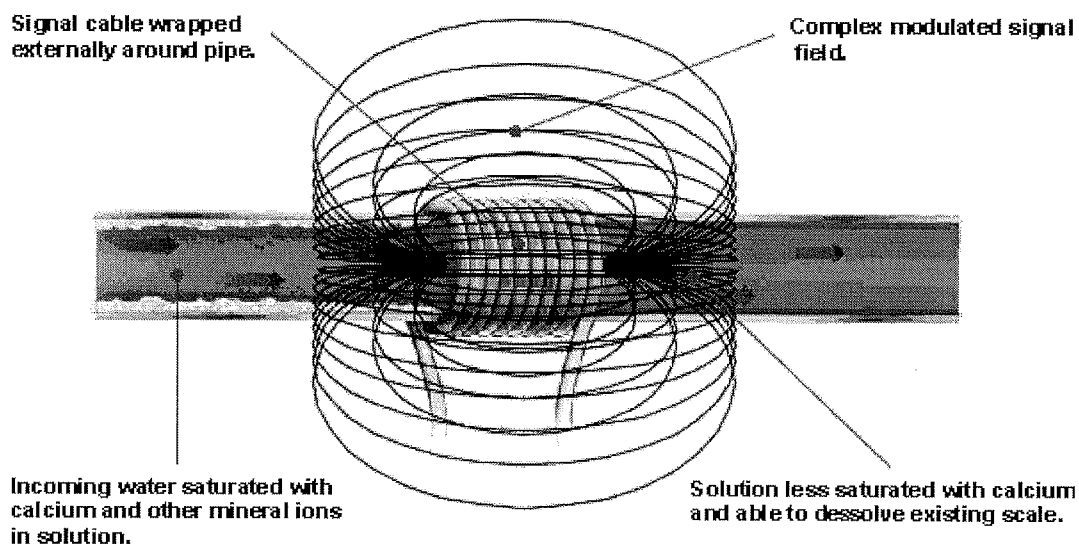
Kalsiumkarbonaattisaostumien torjunta. – Kuten jo aikaisemmin mainittiin, saat-
taa kalsiumkarbonaattisaostumia esiintyä myös vuokeiton yhteydessä (esim. Markham ja
Bryce 1980). Tämän vuoksi näitä on pyritty torjumaan ainakin jossain määrin vastaavanlaisin
menetelmin. Tällaisia menetelmiä ovat esimerkiksi EDTA:n (esim. Basciano ja Livingstone
1983, Broillette et al. 1990) ja muiden lisäaineiden (esim. Konopa 1997) käyttö, erilaiset
magneettiset ja sähköiset menetelmät (esim. Amos et al. 1997, Cho 1997, vrt. Baker ja Judd
1996), sekä lipeän terminen käsittely, ns. deaktivointi (Haas 1989, Digón et al. 1992, Kauppi-
nen 1998).

Deaktivoinnissa syöttölipeän taipumusta muodostaa kalsiumkarbonaattisaostumia
lämpöpinnoille vähennetään lämpökäsittelmällä lipeää ennen sen johtamista tiettyyn haih-
duttamoyksikköön. Tällaisia reaktoreita on käytössä eräiden kotimaisten tehtaiden lisäksi
ainakin eräällä ranskalaisella tehtaalla (Digón et al. 1992). Koska kalsiumkarbonaattisaos-
tumien muodostuminen on voimakkaasti lämpötilariippuvainen reaktio, on näiden saostumien
muodostumisen todettu vähentyneen esim. eräillä amerikkalaisilla tehtailla, jotka ovat voineet
laskea haihduttamoilla höyryn lämpötilaa mustalipeän hapetuksen johdosta (esim. Mullen ja
Mayotte 1988).

Koska huomattava osa kalsiumia voi tulla keittoon puun kuoren mukana, on kuo-
rinnalla tärkeä merkitys. Kalsiumkarbonaattisaostumia voidaan ratkaisevasti vähentää myös
tehostetulla suovan ja kuitujen erotuksella. Tämä viittaa mm. siihen, että huomattava osa
reaktiivisesta kalsiumista saattaa lipeässä kulkeutua juuri rasva- ja hartsihappojen kalsium-
suoloina.

Muodostuneet kalsiumkarbonaattisaostumat eivät ole pestävissä vedellä, vaan näiden
poistoon on käytettävä joko happopesua tai voimakkaita porauskäsittelyjä.

Sähköisiä ja magneettisia menetelmiä on kokeiltu ja on myös käytössäkin erilaisten
saostumien torjuntaan sekä sellu- että paperitehtailla, ja ainakin eräissä tapauksissa näiden on
raportoitu tehoavan myös kalsiumsaostumiin. Esimerkiksi ns. Scalewatcher-menetelmää käy-
tetään Chon (1997) mukaan mm. sekä kalsiumkarbonaatin torjuntaan vuokeitossa että useilla
tehtailla pirssoniittisaostumien torjuntaan viherlipeälinjoilla (kuva 14).



Kuva 14. Kalsiumsaostumien torjunta amerikkalaisella Scalewatcher-menetelmällä (Cho 1997).

Muita kalsiumsaostumia. – Kalsiumkarbonaatin lisäksi on mustalipeähaihduttamoilta todettu hyvin harvoin muita kalsiumsuoloja. Tällaisia komponentteja ovat esimerkiksi pirssoniitti ($\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ja kalsiumfosfaatti. Näiden osuudet ovat kuitenkin olleet yleensä hyvin pieniä. Pirssoniitin muodostuminen edellyttää hyvin korkeita karbonaattipitoisuuksia, minkä johdosta se on huomattavasti tavallisempi saostuma esimerkiksi viherlipeälinjoissa (esim. Frederick et al. 1990). Kalsiumoksalaattia on haihduttamosaostumista voitu todeta vain vähäisiä määriä.

3.3 Muut saostumat

Muita kotimaisten haihduttamosaostumien mahdollisesti sisältämiä komponentteja ovat mm. magnesiumhydroksidi, eräät rautayhdisteet ja silikaatit. Näiden määrät ovat kuitenkin yleisesti ottaen hyvin pieniä, esimerkiksi magesiumpitoisuudet ovat viime aikoina korkeimmillaan olleet muutaman prosentin luokkaa. Silikaatit muodostavat hyvin ongelmallisen saostuman erityisesti ruohokasveja käyttävillä tehtailta (samoin kuin esim. sokeritehtailta, vrt. Walthew 1994). Kotimaisilta tehtailta kerätyissä saostumanäytteissä on esimerkiksi piitä viime aikoina kuitenkin todettu enimmillään noin yhden prosentin verran.

4. SOODAKATTILAYHDISTYKSEN ESISELVITYS

Soodakattilayhdistyksen tilaamana ilmestyi vuonna 1997 Liva Söderhjelmin tekemä selvitys soodakattilatutkimuksen nykytilasta. Tämän pohjalta asetti yhdistyksen hallitus kaksi ad hoc -työryhmää kartoittamaan tarkemmin niitä aihepiirejä, joista teetetään esiselvityksiä yhdistyksen pidemmän aikavälin tutkimustyön suunnittelulle.

Toisen työryhmän aiheena oli kuitupuolen prosessimuutosten vaikutus mustalipeän haihdutukseen ja polttoon. Työryhmän ehdotuksesta on päätetty teettää esiselvitys aiheesta ”Puun delignifioinnin eri vaiheissa muodostuvat liukoiset ja haihtuvat yhdisteet – vaikutukset mustalipeän polttoon ja haihdutukseen”. Esiselvityksestä vastaa Keskuslaboratorio, ja työ on tarkoitus saada päätökseen marraskuun 1998 loppuun mennessä.

Esiselvitys toteutetaan ensisijaisesti kirjallisuuskatsauksena, johon liittyy myös selluteollisuuden, laitevalmistajien, korkeakoulujen ja tutkimuslaitosten piirissä tehtäviä haastatteluja. Sekä katsaus- että haastatteluosuudessa pyritään luomaan kokonaiskuva tutkittavan aiheen nykytilasta ja keskeisistä jatkotutkimusalueista, pyrittäessä ennakoimaan mahdollisten keittoon ja valkaisuun liittyvien prosessimuutosten vaikutuksia.

Teollisuuden edustajilta toivotaan (marraskuun 1998 alkuun mennessä) mahdollisimman laajalti näkemyksiä ja kommentteja keskeisistä (haju)kaasuihin ja mustalipeään sekä sen haihdutukseen ja polttoon liittyvistä tutkimustarpeista ja selvitystä vaativista kysymyksistä. Alustavien kaavailujen mukaan tullaan hajukaasujen kohdalla kiinnittämään huomiota mm. kysymyksiin niiden muodostumismekanismeista, muodostumiseen vaikuttavista tekijöistä keiton ja valkaisun aikana, ja ongelmapaikoista sekä hallintaan liittyvistä vaikeuksista. Mustalipeän kohdalla eräänä keskeisimpänä teemana on kysymys siitä, mitä sellaisia muutoksia on tapahtunut tai on tapahtumassa keitossa ja valkaisussa, jotka saattavat vaikuttaa mustalipeän koostumukseen ja sitä kautta sen haihdutukseen ja polttoon. Tähän selvitykseen liittyviä kommentteja ottaa Keskuslaboratoriossa vastaan Klaus Niemelä, puh. 09-4371 519; fax 09-464 305; e-mail klaus.niemela@kcl.fi).

5. KIRJALLISUUTTA

Tähän luetteloon on koottu esimerkkejä keskeisimmästä viime aikoina ilmestyneestä saostumia ja saostumien torjuntaa käsittelevästä kirjallisuudesta. Kaikkiin näihin töihin ei kuitenkaan ole viitattu itse tekstissä. Kohtalaisen kattavana saostumia käsittelevänä yleisteoksena voidaan pitää Bottin (1995) laatimaa teosta.

Almond CB ja Hedrick RH 1985. Sodium salt control in black liquor evaporators. 1985 Tappi International Recovery Conference, New Orleans, USA, April 28–May 1, 1985, s. 197–201.

Amos W, Lyons S, Bernard L ja Goehring M 1997. The use of magnetic device to eliminate hard calcium scale formation. Tappi Pulping Conference, San Francisco, USA, October 19–23, 1997, s. 19–30.

Andrews BD ja Grace TM 1977. “Study of evaporator scaling”. Soluble carbonate sulfate scales. Project 3234, Report two. A progress report to members of the Institute of Paper Chemistry. January 25, 1977. 150 s.

Anon 1985a. Westvaco mill solves evaporator scaling with pressurized liquor filter. Tappi J. 68(1985):5, 177.

Anon. 1987. Avoiding precipitation of lignin in falling-film evaporators. Energy Technol. (1987):6, 4–5.

Ant-Wuorinen J 1931. Mustaliipeän haihduttamisessa syntyvästä kivennäissaostumasta. Tekn. Aikakausl. 21(1931), 444–445; julkaistu myös Suom. Kemistil. 4(1931):8–9, 98–100.

Balch J ja Moore DK 1997. The role of chemistry in resolving evaporator / concentrator problems. Tappi Pulping Conference, San Francisco, USA, October 19–23, 1997, s. 1055–1060.

Baker JS ja Judd SJ 1996. Magnetic amelioration of scale formation [review paper]. Water Res. 30(1996):2, 247–260 [katsaus sisältää 86 kirjallisuusviitettä].

Basciano CR ja Livingstone L 1983. EDTA treatment of evaporator scale – a safe cost effective alternative to nitric acid cleaning. Tappi Pulping Conference, Houston, TX, USA, October 24–26, 1983, s. 353–357.

Bott TR 1995. Fouling of Heat Exchangers. Elsevier. 524 s.

Branch CA 1991. Heat transfer and heat transfer fouling in evaporators with kraft pulp black liquor. Väitöskirja, The University of Auckland, New Zealand. 135 s. + liitt.

Bremford DJ 1996. An investigation of the performance of multiple-effect evaporators for kraft black liquor. Väitöskirja, The University of Auckland, New Zealand. 247 s.

Brouillette R, Kerridge R ja Milette G 1990. On-line EDTA de-scaling of a continuous digester. Pulp Pap. Can. 91(1990):5, T173–T177.

Cho WL 1997. Scale in alkaline pulping. Report from Scalewatcher® North America, Inc.

Digón S, Ljungkvist K ja Ader J 1992. Energy recovery from difficult black liquor. European Seminar on New Technologies for the Rational Use of Energy in the Pulp and Paper Industry, Strasbourg, France, September 16–18, 1992, s. 135–142.

Frederick WJ ja Grace TM 1977. A study of evaporator scaling. Calcium carbonate scales. Project 3234. Report three. A progress report to members of the Institute of Paper Chemistry. November 15, 1977. 136 s.

Frederick WJ ja Grace TM 1979a. Preventing calcium carbonate scaling in black liquor evaporators. Sth. Pulp Paper Mfr. 42(1979):8, 22, 24 ja 42(1979):9, 21–29.

Frederick WJ ja Grace TM 1979b. Analysis of scaling in a black liquor evaporator. AIChE Symp. Ser. 75(1979):189, 95–101.

Frederick WJ, Krishnan R ja Ayers RJ 1990. Pirssonite deposits in green liquor processing. Tappi J. 73(1990):2, 135–140.

Golike GP, Pu Q, Holman KL, Carlson KR, Wollwage PC, Folster HG ja Rankin S 1998. NAELS: a new method for calculating equilibrium solubility of burkeite and sodium carbonate in black liquor. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 1, 403–418.

Gore C 1998. Falling film evaporator and concentrator fouling in an RDH bleached pulp mill (one mill's experience). International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 1, 33–39.

Grace TM 1975. A survey of evaporator scaling in the alkaline pulp industry. Project 3234, Report one. A progress report to members of the Institute of Paper Chemistry. September 22, 1975. 67 s.

Grace TM 1976. Solubility limits in black liquors. AIChE Symp. Ser. 72(1976):157, 73–82.

Haas ME 1989. Thermal deactivation reduces scaling rate in Kamyr digesters. Tappi J. 72 (1989):2, 87–90.

Hartler N ja Libert J 1973. The behaviour of certain inorganic ions in the wood/white liquor system. Svensk Papperstidn. 76(1973):12, 454–457.

Hedrick RH ja Kent JS 1992. Crystallizing sodium salts from black liquor. Tappi J. 75(1992): 12, 107–111.

Jouppi M 1986. Mustalipeähaihduttamon tukkeutumisen syyt ja keinot likaantumisen välttämiseksi. Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu, energiatekniikan laitos. Diplomityö. 62 s.

Kauppinen M 1998. Haihduttamon likaantuminen ja sen taloudelliset vaikutukset. Diplomityö, Lappeenrannan teknillinen korkeakoulu. 81 s.+ liitt.

Kay J 1991. The effect of fouling on the overall performance of multiple effect evaporators. Väitöskirja, The University of Auckland, New Zealand.

Konopa J 1997. Multiple effect evaporator throughput extension with unique chemistry. *Pap. Age* 113(1997):8, 16–17. Esitetty myös: Tappi Pulping Conference, San Francisco, USA, October 19–23, 1997, s. 1041–1044.

Kubelka V 1954. Zanášení odparek na černý loup v sulfátových celuloskách. *Chem. Zvesti* 8(1954):6, 385–397.

Lidén J, Lindgren P, Lukkari I ja Söderberg C 1996. The relationship between wood species, CaCO_3 -scaling and calcium balance in the kraft cook. 5th International Conference on New Available Techniques, Stockholm, Sweden, June 4–7, 1996. Part 1: 498–507.

Magnusson S, Sjölander C ja Lidén J 1998. Calcium supersaturation and evaporator scaling. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998, s. 379–383.

Markham LD ja Bryce JRG 1980. Formation of calcium carbonate scale in a continuous digester. *Tappi* 63(1980):4, 125–127.

Mitra DN 1985. Kraft pulping in Canada: evaporator operating practices. 71st Annual Meeting, Technical Section, Canadian Pulp and Paper Association. Montreal, Quebec, January 31–February 1, 1985. Preprints B: B95–B107.

Mullen T ja Mayotte LG 1988. Effects of black liquor oxidation on overloaded evaporators. *Pulp Pap. Can.* 89(1988):5, T159–T163.

Novak L 1979. Sodium salt scaling in connection with evaporation of black liquors and pure model solutions. Väitöskirja, Chalmers Tekniska Högskola, Institutionen för kemisk apparat-teknik. 161 s.

Reyngoud AW, Whyte IJ ja Stooze P 1994. Restoring the circulation in a continuous digester. *Appita* 47(1994):2, 134–136.

Rosier MA 1997. Model to predict the precipitation of burkeite in the multiple effect evaporator and techniques for controlling scaling. *Tappi J.* 80(1997):4, 203–209.

Ryan T 1980. Increased alkali residual improves recovery operations at Calcasieu. *Pulp Pap.* 54(1980):6, 191–193.

Sandquist K 1983. Rheological properties of black liquor and fouling of heating surfaces at high dry solids content. Väitöskirja, Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden. 19 s. + liitt.

Schmidl W ja Frederick WJ 1998. Current trends in evaporator fouling. International Chemical Recovery Conference, Tampa, FL, USA, June 1–4, 1998. Vol. 1, 367–377.

Suojalehto J 1986. Tutkimus erään sulfaattiselluloosatehtaan haihduttamon likaantumiseen vaikuttavista tekijöistä. Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, selluloosatekniikan laboratorio. 112 s. + liitt.

Suren A 1995. Scaling of black liquor in falling film evaporator. Diplomityö, Georgia University of Technology, USA. 134 s.

Söderhjelm L 1988. Characterization of black liquor with respect to evaporation and combustion [väitöskirja]. Teollisuuden Keskuslaboratorion Tiedonantoja, no. 593. 60 s. + liitt.

Söderhjelm L 1997. Soodakattilatutkimus tänään ja huomenna. Suomen Soodakattilayhdistys ry:n raporttisarja, raportti 2/97. 25 s.

Timonen T 1991. Mustaliipeähaihduttamojen likaantumis- ja tukkeumisongelmat Suomen sulfaattiselluteollisuudessa. Diplomityö, Teknillinen korkeakoulu, konetekniikan osasto. 83 s. + liitt. 15 s.

Uloth VC ja Wong A 1986. The effect of black liquor soap content on evaporator capacity: Part I - Na_2CO_3 - Na_2SO_4 scaling. Pulp Pap. Can. 87(1986):7, T267–T273.

von Matérn F ja Maripuu M 1983. Inkrustproblem: Indunstningen orättvist beskylld. Cellulosa (1983):2, 17–20 [specialedition av Kem. Tidskr. 95(4)].

Walthew DC 1994. Evaporator fouling. Literature review. Communications from the Sugar Milling Research Institute, University of Natal, Durban, South Africa, No. 159. 83 s.

Westervelt HH 1981. A study of the calcium complex of the potassium salt of catechol-4-sulfonate in aqueous, alkaline media. Väitöskirja, The Institute of Paper Chemistry. 117 s.

SOODAKATTILAPÄIVÄ 1998
Suomen Soodakattilayhdistys Ry
14.10.1998 Vantaa

KLORIDIEN POISTO SULFAATTISELLULOOSATEHTAAN KEMIKAALIKIERROSTA

DI Mika Kottila
Ahlstrom Machinery Oy

ABSTRACT

When aiming at better closure of the process streams, pulp mills have to take into consideration the non-process chemicals entering the mill with raw materials and process chemicals. The most harmful of these chemicals are chloride and potassium. Accumulation of chloride and potassium lower the melting point of the recovery boiler ash, causing deposits and plugging of flue gas passages. Also the risk of corrosion increases. All this can result in losses of production.

Chloride and potassium are enriched in the recovery boiler ash. Removal of chloride from the ash has been considered as an attractive possibility to control the chloride level in the mill's recovery cycle. An essential part of the chloride removal research project by Ahlstrom Machinery Corporation was made up of the experimental trials on mill site with a full-scale unit. The main goal of the tests was to demonstrate the selected process and to evaluate its potential restrictions. Na_2SO_4 was crystallized by concentrating recovery boiler ash-water solution and crystals were separated from the solution. Chloride and most of the potassium remained in liquid phase enabling dumping of these non-process elements.

The overall results gained in the pilot tests on mill site matched well with the theories and statements presented in literature. According to the results, the concept fulfils the original goals set to the process. A Cl removal efficiency of 90 % can be attained and over 80 % of alkaline can be returned to the recovery cycle. Potassium behavior depends more on the operation parameters and can be optimized in process design.

YHTEENVETO

Pyrittäessä suljetumpaan kemikaalikiertoon sellutehtaiden pitää kiinnittää huomiota raaka-aineiden ja prosessikemikaalien mukana tehtaalle tulevien prosessiin kuulumattomiin yhdisteisiin. Näistä kemikaaleista vahingollisimpia soodakattilan kannalta ovat kloridi- sekä kaliumyhdisteet. Kloridin ja kaliumin lisääntyminen kemikaalikierrossa alentaa soodakattilan tuhkan sulamispistettä, aiheuttaen saostumia ja tukkeutumia savukaasukanaviin. Myös korroosioriski lisääntyy. Nämä yhdessä voivat aiheuttaa tuotannon alenemista.

Kloridi ja kalium rikastuvat soodakattilan tuhkassa. Kloridin poistoa tuhkasta on pidetty kiinnostavana mahdollisuutena kontrolloida kloriditasoa tehtaan talteenottokierrossa. Oleellinen osa Ahlstrom Machinery Oy:n kloridinpoistoprosessin kehityksestä suoritettiin tekemällä tutkimuksia tehtaalla täysimittaisella yksiköllä. Kokeiden päätavoite oli testata valittu prosessi ja arvioida sen mahdolliset rajoitteet. Na_2SO_4 kiteytettiin konsentroimalla soodakattilan tuhka-vesiliuos ja näin syntyneet kiteet erotettiin liuoksesta. Kloridi ja suurin osa kaliumia säilyi nestetilassa mahdollistaen näiden yhdisteiden poistamisen.

Kaikki tulokset, jotka saatiin koelaitostesteissä tehtaalla, olivat yhdenmukaisia kirjallisuudessa esitettyjen teorioiden ja lausuntojen kanssa. Tuloksien mukaan malli täyttää prosessille asetetut alkuperäiset tavoitteet. Kloridin 90 %:n poistoteho voidaan saavuttaa ja yli 80 % alkalista voidaan palauttaa talteenottokiertoon.

Kaliumin käyttäytyminen riippuu enemmän käyttöparametreista ja voidaan optimoida prosessisuunnittelussa. Kloridinpoistolaitos on tehokas tapa estää kloridin ja kaliumin epäedulliset vaikutukset kemiallisella sellutehtaalla

JOHDANTO

Moderni teknologia ja prosessin tarkempi seuranta ovat alentaneet sellutehtaiden häviöitä tehden prosesseista suljetumpia. Monet valkaistunsulfaattisellun tuottajat ovat luopuneet alkuainekloorin käytöstä. Sellutehtaat ovat ottaneet käyttöönsä ECF-valkaisumenetelmät sekä investoinneet moderneihin kuitulinjoihin (jatkettu keitto, happidelignifiointi), mitkä tekijät yhdessä ovat johtaneet tehtailla sulkemisasteen nostoon sekä veden korkeampaan uudelleenkierrätykseen.

Tällainen kehitys pakottaa poistamaan tehtaan kemikaalikierrosta kerääntyneet prosessiin kuulumattomat elementit, mitkä tulevat tehtaaseen raaka-aineiden sekä prosessikemikaalien mukana.

Koska kloridi ja kalium ovat emäслиukoisia, ne kasaantuvat talteenottokierrossa. Tiedetään, että nämä elementit rikastuvat soodakattilan kiertotuhkassa. Kloridi ja kalium alentavat tuhkan sulamispistettä, mikä voi johtaa tukkeentumisen lisääntymiseen aiheuttaen puolestaan kattilan kapasiteetin ja käytettävyyden alenemista sekä suurempaan korroosioriskii /1,2,3/.

Vaatus kloridinpoistoprosessista Ahlstrom Machinery Oy:n maailmanlaajuiselta asiakaskunnalta oli alkusysäys tutkimus- ja kehitysprojektiin, jonka tarkoitus oli tutkia ja kehittää menetelmä Cl:n ja K:n poistamiseksi prosessista. Ahlstromin sisällä projekti on toteutettu kahden tuotelinjan yhteisprojektina: Recovery Boilers ja Heat Engineering ovat jakaneet vastuun projektin toteuttamisesta.

KLORIDIN JA KALIUMIN VAIKUTUS SOODAKATTILAN LIKAANTUMISEEN

Kloridin ja kaliumin vaikutusta soodakattilan likaantumiseen on laajalti tutkittu. Eritoten viime vuosina tutkimustyö on kiihtynyt johtuen ilmeisistä tarpeista.

Ahlstrom Machinery Oy on systemaattisesti kerännyt tietoa soodakattiloiden toiminnoista. Kuvat 1 ja 2 esittää kloridi- ja kaliumpitoisuuksia 18 sellutehtaassa Suomessa, Pohjois-Amerikassa ja Kaakkois-Aasiassa. Kuva 1 esittää tuhkaa sähkösuotimelta ja kuva 2 mustalipeää. Analyyseihin sisältyy myös viimeisimmät tulokset.

Vastaavat rikastamiskertoimet perustuen yllämainittujen kuvien analyysituloksiin on esitetty kuvissa 3 ja 4.

Rikastaminen on tavallisesti määritelty sähkösuotimen tuhkan pitoisuuden suhteessa mustalipeän pitoisuuteen. Laskelmissa pitoisuudet on ilmaistu kloridin moolisuhteessa ja vastaavasti kaliumin suhteessa natriumin ja kaliumin yhteismäärään.

Kloridin rikastamistekijät vaihtelevat melkoisesti 0.2:sta 6.8:aan, keskiarvon ollessa n. 3. Kaliumin rikastamistekijät osoittavat vähemmän vaihtelua; välillä 1 – 2.8. Keskiarvon ollessa 1.6. Nämä luvut ovat alempia kuin useimmat muiden lähteiden ilmoittamat tiedot.

Tuhkan koostumus riippuu kilpailevista reaktioista. Syy kloridin ja kaliumin rikastumiseen on natriumin ja kalium kloridien korkeampi höyrystyminen kuin muilla natriumyhdisteillä.

Soodakattiloissa, joissa on korkea tulipesän lämpötila, on taipumusta alhaisempaan kaliumin ja kloridin rikastumiskertoimeen sähkösuotimen tuhkassa. Vaikka kloridia ja kaliumia höyrystyy enemmän, niiden suhteellinen sisältö höyryssä vähenee, kun natriumyhdisteet lisääntyvät. Tämä voi olla osittain selitys edellä mainittuihin mataliin rikastumiskertoimiin. Aikaisemmat tiedot saattavat olla korkeampia johtuen matalammasta tulipesän lämpötiloista. Ahlstromin viimeaikaiset tulokset perustuvat soodakattiloiden korkeampaan kuiva-ainepitoisuuteen ja vastaavasti korkeampaan tulipesän lämpötilaan.

Soodakattiloissa, joissa on korkea SO₂ -pitoisuus, on yleensä alhaisempi kloridin rikastumiskerroin. On todettu, että SO₂ muuttaa NaCl:n ja KCl:n HCl:ksi ja sulfaateiksi alentaen kloridin rikastumista lentotuhkassa.

Erilaiset mitattavissa olevat indeksit on suunniteltu kuvaamaan tuhkan pyrkimystä muodostaa kerrostumia. Tarttumispiste (T₁₅) on määritelty lämpötilana, missä 15 % tuhkasta on sulana. Kuva 5 osoittaa kloridin ja kaliumin vaikutuksen tarttumispisteeseen /4/. Erityisesti klorideilla näyttää olevan suuri vaikutus tarttumispisteeseen

KLORIDIN JA KALIUMIN POISTOMENETELMÄT

Useissa ratkaisumalleissa on ehdotettu kaliumin ja kloridin poistoa mitä erilaisimmista kemikaalikierron prosessivirroista. Kuitenkin kiertotuhkan käsittelyä voidaan pitää kaikkein tehokkaimpana vaihtoehtona johtuen rikastumisesta. Kun kloridin rikastumiskerroin sähkösuotimen tuhkassa on 2:n yläpuolella, vastaava tekijä muille virtauksille oli joko lähellä tai alle 1 /1/.

Itse tuhkan poistamisen lisäksi on useita muita menetelmiä ehdotettu tuhkan käsittelyyn. Näihin kuuluvat uuttaminen, sähkökemialliset menetelmät, ionin vaihto, neste-neste-erotus, kalvoerotus, ultrasuodatus, käänteisosmoosi, jäähdytyskiteytys ja haihdutuskiteytys /5,6,7,8/. Muutamat näistä menetelmistä on testattu ainoastaan laboratoriossa. Useimmat käytännön kokemukset on saatu haihdutuskiteytyksestä. Ahlstrom Machinery Oy on valinnut tämän vaihtoehdon, koska se tarjoaa yksinkertaisen, selkeän ja toimivan tekniikan kloridin ja kaliumin poistamiseksi. Lisäksi se sisältää toimintoja, jotka ovat jo käytössä sellutehtaalla.

ARC (ASH RECRYSTALLIZATION PROCESS) PROSESSIN TEHDASMITTAKAAVAISET KOKEET

Kiteytyslaitos sijaitsee UMP-Kymmene Oy:n Pietarsaaren tehtaalla. Se pystyy käsittelemään tuhkaa n. 5 t/h.

ARC prosessin yksinkertaistettu virtauskaavio on esitetty kuvassa 6. Prosessi perustuu natrium kloridin (NaCl) korkeampaan liukoisuuteen veteen verrattuna natrium sulfaatin liukoisuuteen.

Prosessissa soodakattilan kiertotuhka liuotetaan kuumaan veteen. Tuhkaliuos syötetään tyhjiössä toimivaan haihduttamoon. Kun valta osa vedestä on haihdutettu, Na_2SO_4 kiteytyy muodostaen kideliuoksen. Tämä syötetään tyhjörumpusuodattimeen, missä Na_2SO_4 – kiteet suodatetaan konsentroituneesta runsaskloridisesta emäliuoksesta.

Na_2SO_4 – kiteet liuotetaan uudelleen mustalipeään ja palautetaan talteenottokiertoon. Osa emäliuossuodoksesta kierrätetään uudelleen takaisin haihduttamoon. Loppuosa, sisältäen liukoista kloridia ja kaliumia, poistetaan nestemäisenä jätteenä tai kiteytetään.

Tulokset

Kiteet sisälsivät melkein yksinomaan Na_2SO_4 eikä ollenkaan kloridia. Kloridin häviö johtuu nesteliuoksesta, joka jäi kiteiden mukaan. Koelaitostulokset ja myöhemmät laboratoriotestit osoittivat, että muiden aineosien käyttäytyminen johtuu enemmän prosessiolosuhteista, kuten myös oli ennakoitu kirjallisuuden perusteella. Erityisesti kaliumin kiteytyminen näytti olevan riippuvainen lämpötilasta.

Kokeet eivät ilmaisseet käytännöllisesti katsoen mitään oireita likaantumisesta lämpöpinnoilla. Lämmönsiirtokerroin voidaan pitää samalla korkealla tasolla

pitkääikaisten ajojen aikana. Kuvassa 7 esitetään suhteellinen lämmönsiirtokerroin ajosta, missä kidepitoisuus oli pidetty kohtalaisen korkeana.

Perustuen koelaitokselta saatuihin tuloksiin voidaan osoittaa, että

- lämmönsiirto on tehokasta
- koelaitoksen korroosio vaikutti lähes olemattomalta (käyttöaika oli liian lyhyt lopulliseen arviointiin)
- kloridin 90 %:n poistotehokkuus on saavutettavissa
- kaliumin poistotehokkuus on selvästi riippuvainen prosessiparametreista, mutta se voidaan optimoida prosessisuunnittelussa
- talteenottokiertoon palautettava natriumaste voidaan pitää korkeana, yli 80 %.

KLORIDIN JA KALIUMIN HALLINTA

Kloridinpoistoprosessin suunnittelu mahdollistaa tehtaan erikoisvaatimusten huomioonottamisen. Valittu, lopullinen kloriditaso määrää laitoksen käyttötehon, esim. mikä määrä kiertotuhkaa pitäisi käsitellä.

Kuvassa 8 on esimerkki 2 000 ADT/d sellutehtaan kloriditaseesta. Siinä on valittu lopullinen kloriditaso hyvin matalaksi, 0.18 % mustalipeäkuiva-aineesta, kun alkuperäinen arvo on ollut 1.5 %. N. 50 % sähkösuotimen tuhkasta on käsitelty. Rikastumiskertoimenä on käytetty arvoa 3. Kuvassa 8 esitetty vakiintunut tilanne saavutetaan useiden viikkojen jälkeen kloridinpoistolaitoksen käyttöönotosta. Sähkösuotimen tuhkan kiteytyksessä poistettu kloridi ja soodakattilan muut kloridi häviöt yhdessä kemikaalikierron muiden häviöiden kanssa ovat samansuuruisia kloridilisien kanssa, kun prosessi on tasapainossa. Jos oletetaan pesu, valkaisu ja muiden satunnaisten häviöiden olevan nolla. Voidaan prosessiin sallia "make-up", minkä suuruus on 0.73 kg Cl/ADT ja prosessi pysyy tasapainossa.

Kaliumin käyttäytyminen riippuu natriumin kierrätyksestä. Jos pieni lasku natriumin talteenottoasteessa voidaan hyväksyä, voidaan kaliumin pitoisuutta mustalipeässä alentaa. Prosessin natriumhävikkien ollessa 4.4 kg/ADT (75 %:n talteenottotehokkuudella) kalium konsentraatio mustalipeässä laskee 4.1 %:sta 0.8 %:iin (rikastumiskertoimen ollessa 1.8). Jos vaaditaan 80 %:n natriumin palautusta, kaliumtaso laskee vain 1.6%:iin mustalipeässä.

Kuvassa 9 on tutkittu kloridinpoistolaitoksen vaikutusta tuhkan tarttumispisteeseen. Käyttöolosuhteet on muutettu pisteestä 1 pisteeseen 2. Tarttumispiste on kohonut 530-540°C (980-1000°F):sta yli 720°C:seen (1320°F). On todennäköistä, että muutos huomattaisiin myös soodakattilan käytössä.

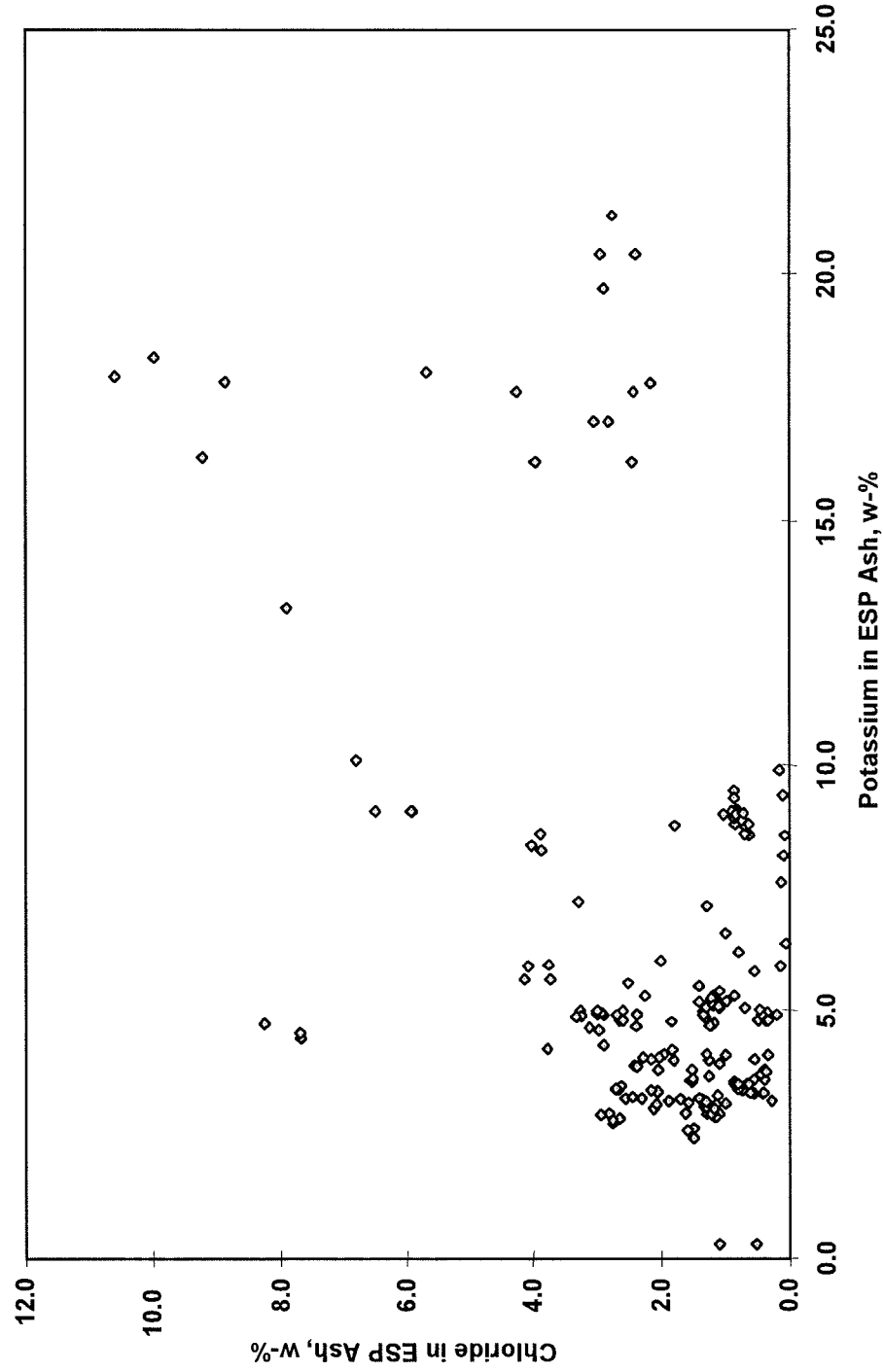
Kuvassa 10 on esimerkki 2000 ADT/d sellutehtaan kloriditaseesta. Mustalipeän Cl pitoisuus pystytään pitämään 0.5%:ssa, kun 100 % sähkösuotimen tuhkasta käsitellään. Kloridia poistuu lähes 3 kg /ADT

VIITTEET

1. Tran, H.N., Barham, D. and Reeve, D.W.: Chloride and Potassium in the Kraft Chemical Recovery Cycle. Pulp & Paper Canada 91(5). 1990.
2. Vakkilainen, E.K., Frederick, W.J., Reis, V.V. and Wåg, K.J.: Potassium and Chloride Enrichment during Black Liquor Combustion. Laboratory and Mill Measurements and a Mechanistic Model. International Chemical Recovery Conference. CCPA and TAPPI. Toronto 1995.
3. Hupa, M., Backman, R., Skrifvars, B-J. and Hyöty, P.: The Influence of Chlorides on the Fireside Behavior in the Recovery Boiler. Tappi Journal 73(6). 1990.
4. Tran, H.N.: How Does a Recovery Boiler Become Plugged?. Tappi Journal 69(11). 1986
5. Moy, W.A., Joyce, P. and Styan, G.E.: Removal of Sodium Chloride from Kraft Recovery Systems. Pulp & Paper Canada 75(4). 1974.
6. Jemaa, N. Thompson, R., Paleologou, M. and Perry, R., Inorganic Non-Process Elements in the Kraft Recovery Cycle: Sources, Levels, Process Effects, and Options for Removal, 9th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, P3-1, June, 1977.
7. Ulmgren, P., Non-Process Elements in a Bleached Kraft Pulp Mill with Increased System Closure, Tappi Minimum Effluent Mills Symposium Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 1996.
8. Tateishi, M., Togunaka K., Arakawa, Y., Maeda, T., Plugging Prevention of Recovery Boiler by Character Improvement of the Ash Which Used Potassium Removal Equipment. International Chemical Recovery Conference. TAPPI. Tampa 1998.

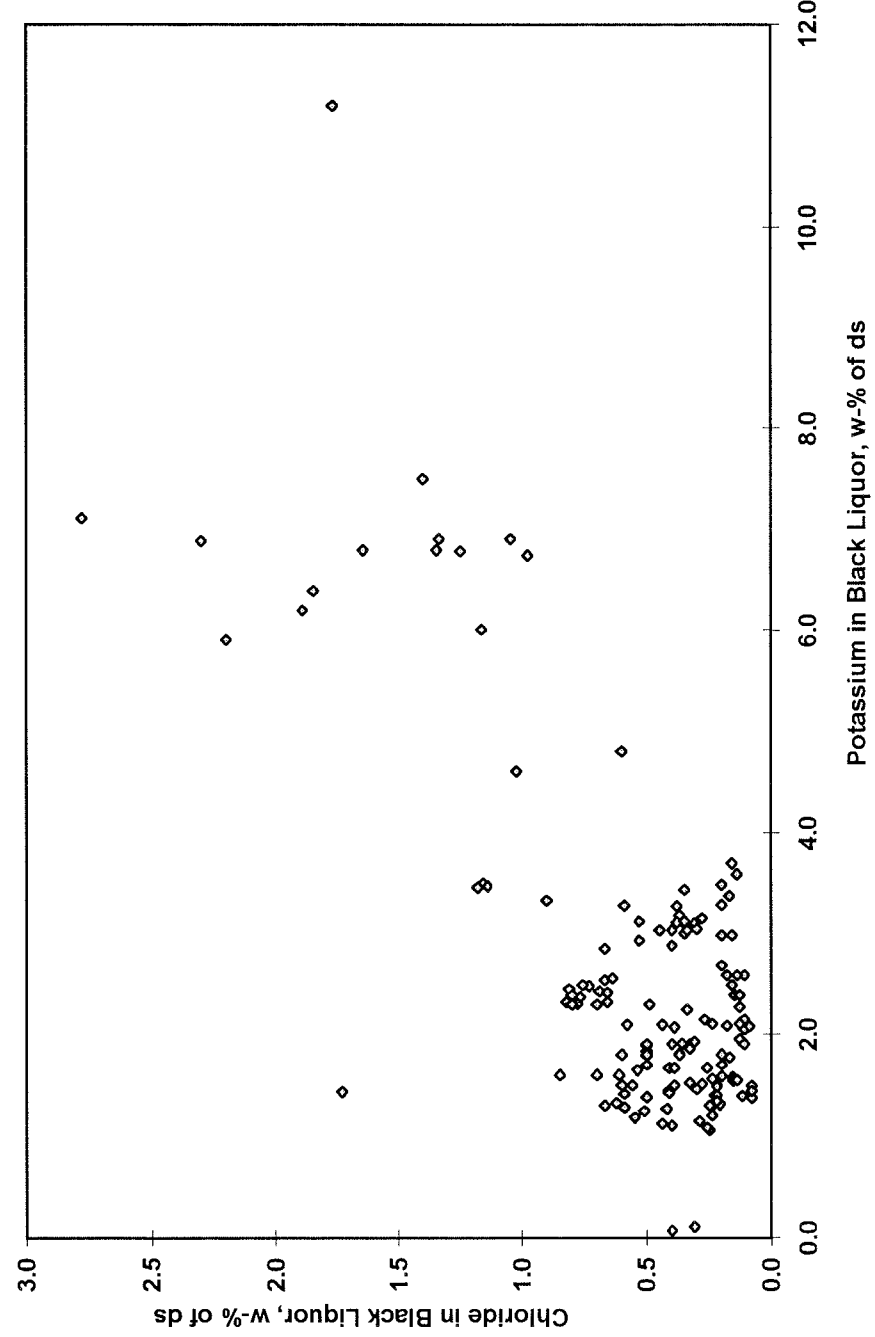
Removal of Chlorides from Chemical Circulation in the Kraft Pulp Mill

Chloride and Potassium Content in ESP Ash



Removal of Chlorides from Chemical Circulation in the Kraft Pulp Mill

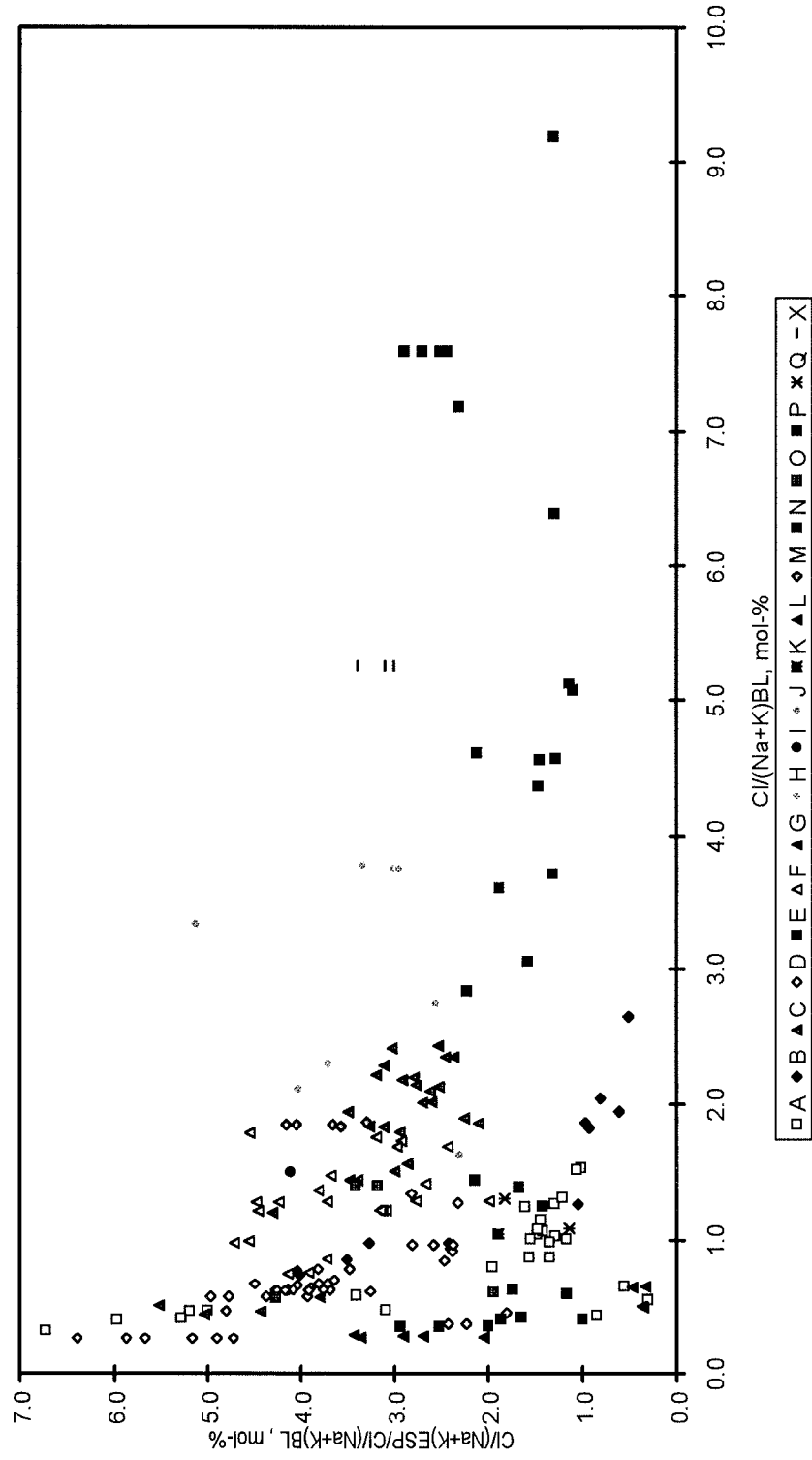
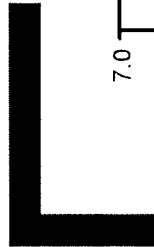
Chloride and Potassium Content in Black Liquor



Kuva 2



Removal of Chlorides from Chemical Circulation in the Kraft Pulp Mill Chloride Enrichment

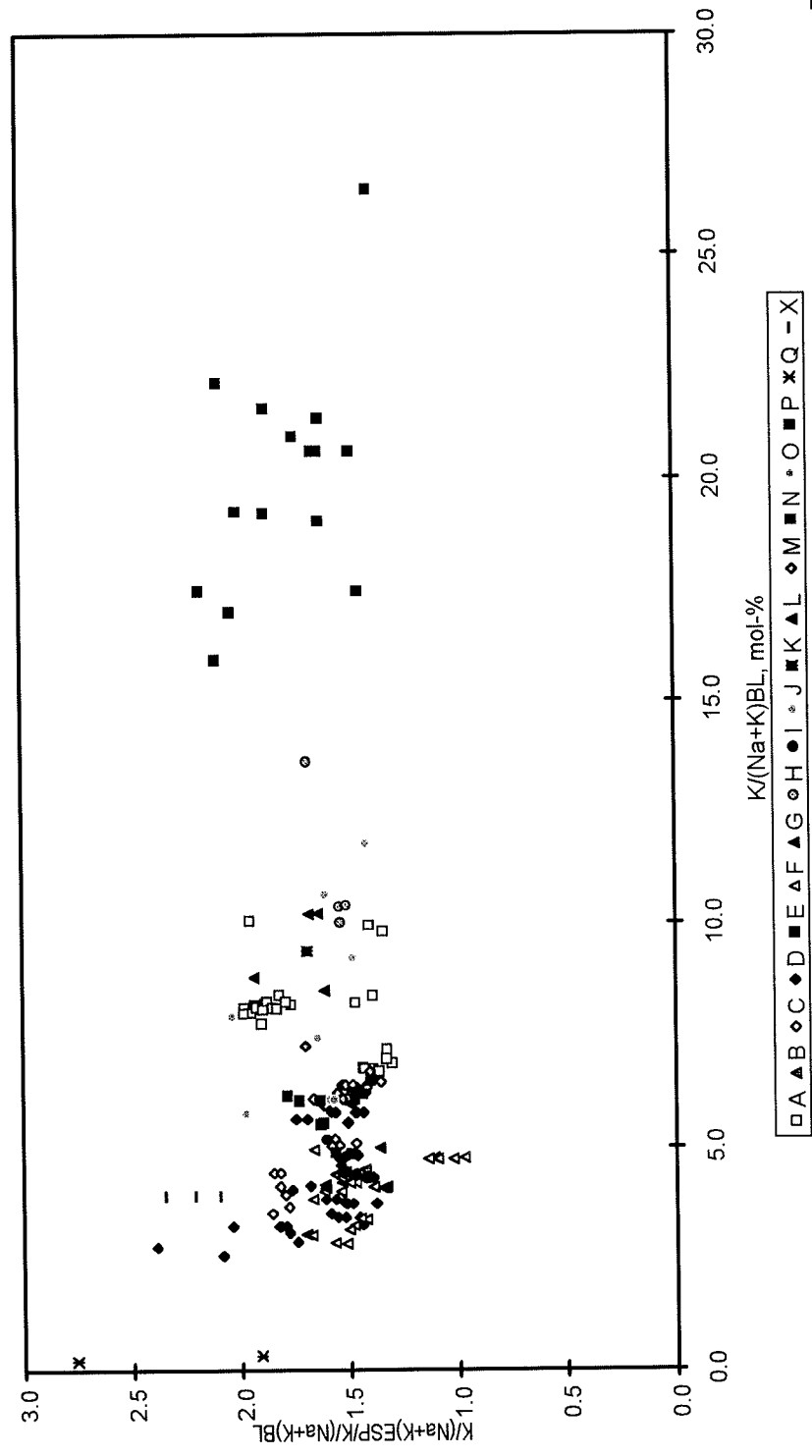


Kuva 3



Removal of Chlorides from Chemical Circulation in the Kraft Pulp Mill

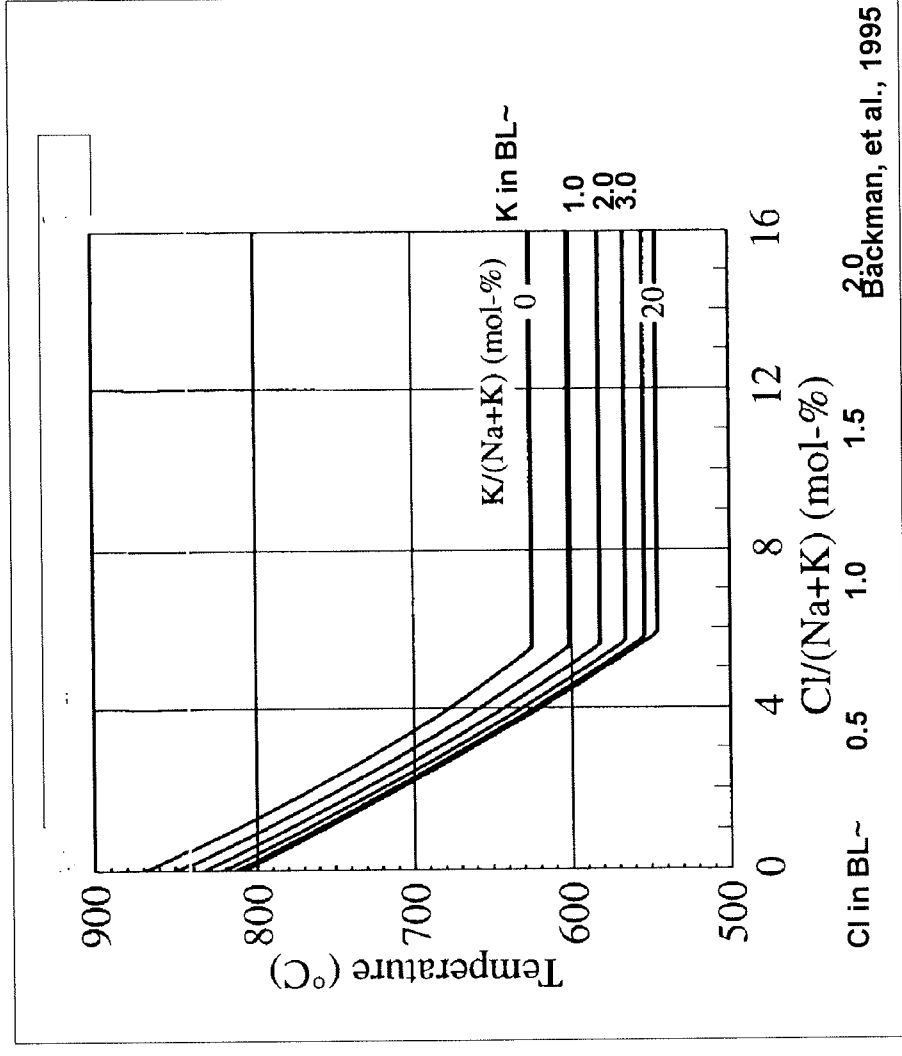
Potassium Enrichment



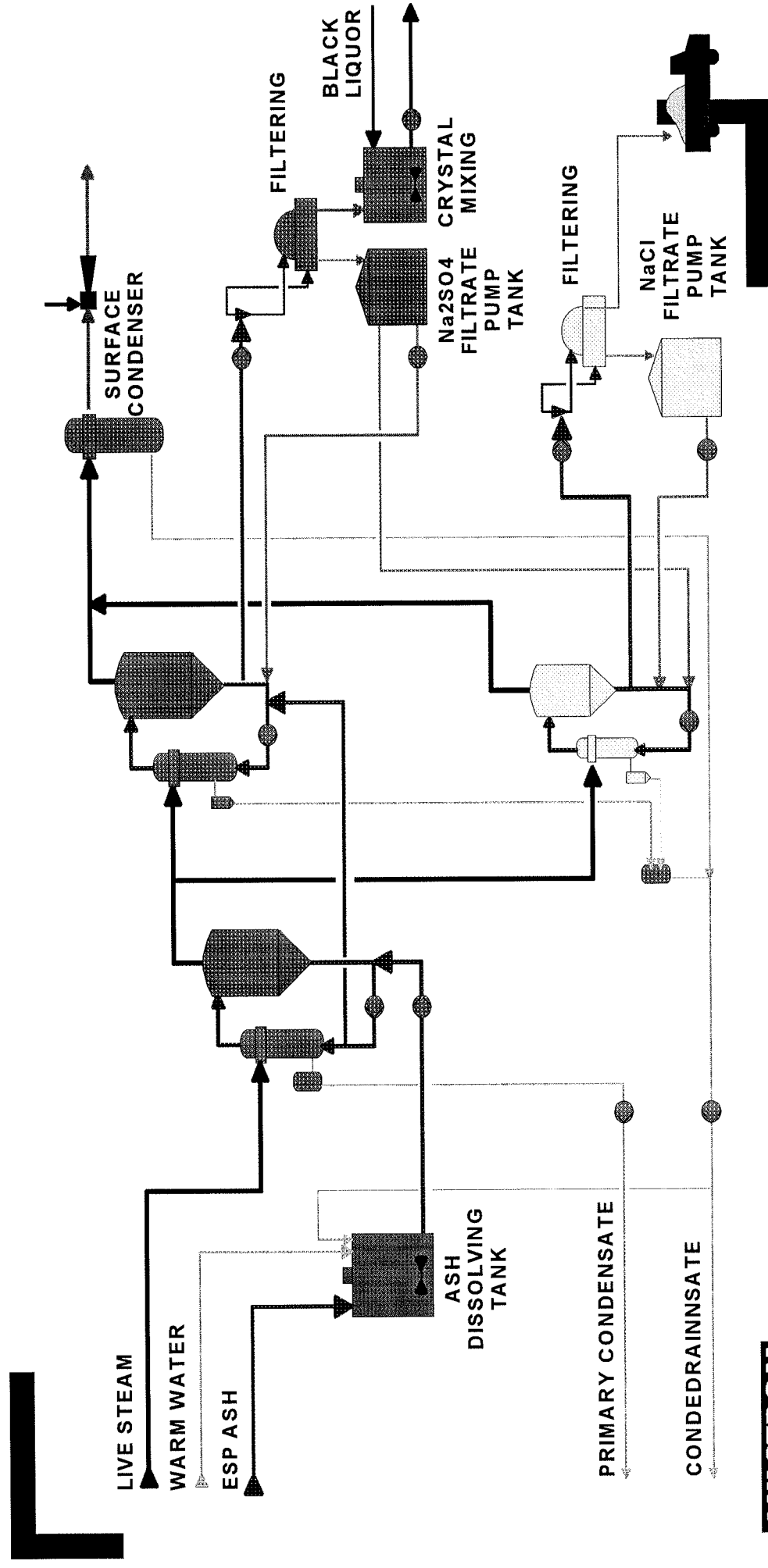
Removal of Chlorides from Chemical Circulation in the Kraft Pulp Mill

Sticky Temperature of Deposits

- + 600 °C preferred
- $\text{Cl}/(\text{Na}+\text{K}) > 5$ requires lower superheating
- K not so important



Removal of Chlorides from Chemical ARC Plant Flow Diagram

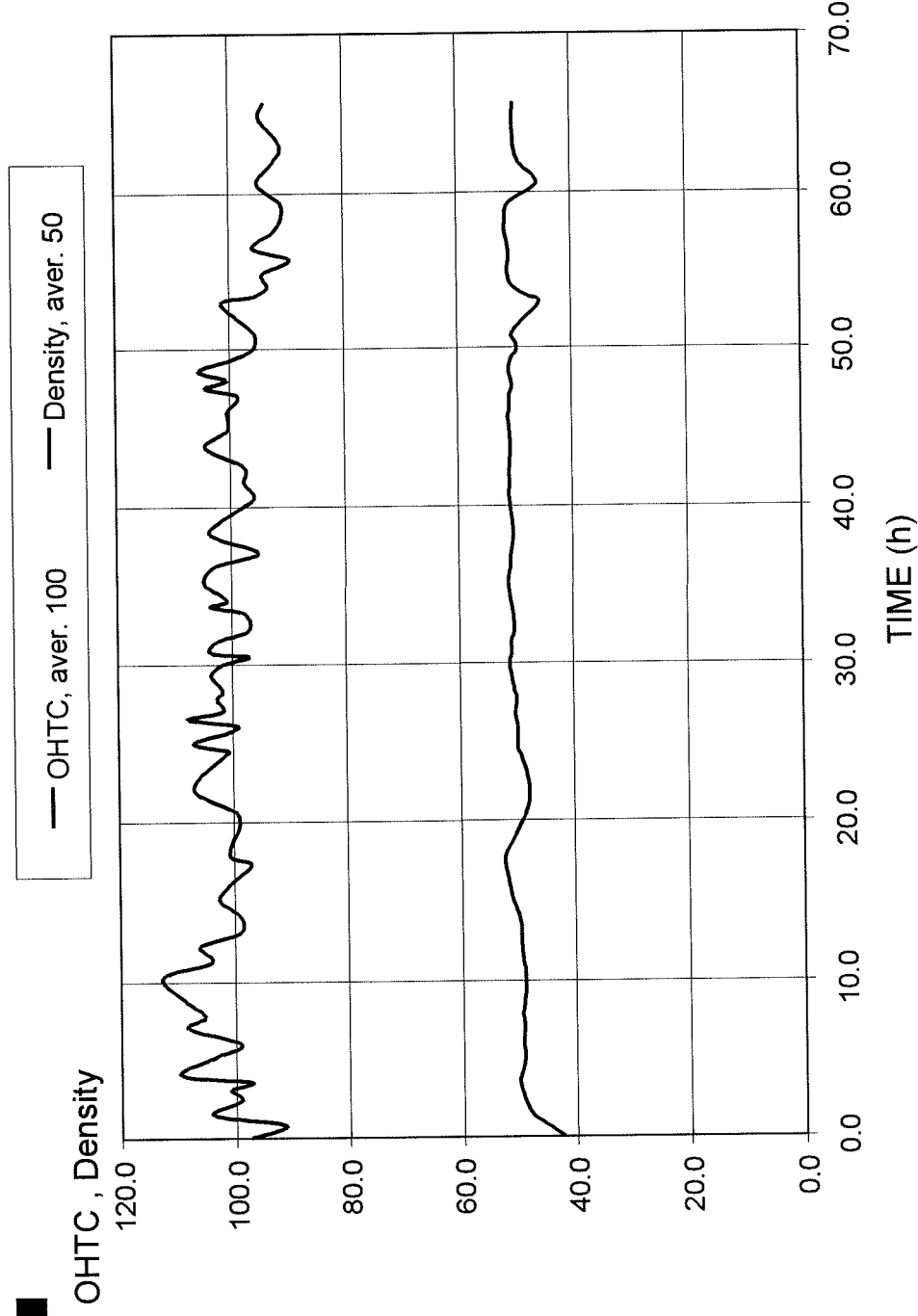


Kuva 6

FILENAME-22- 5/97PPT\35MM

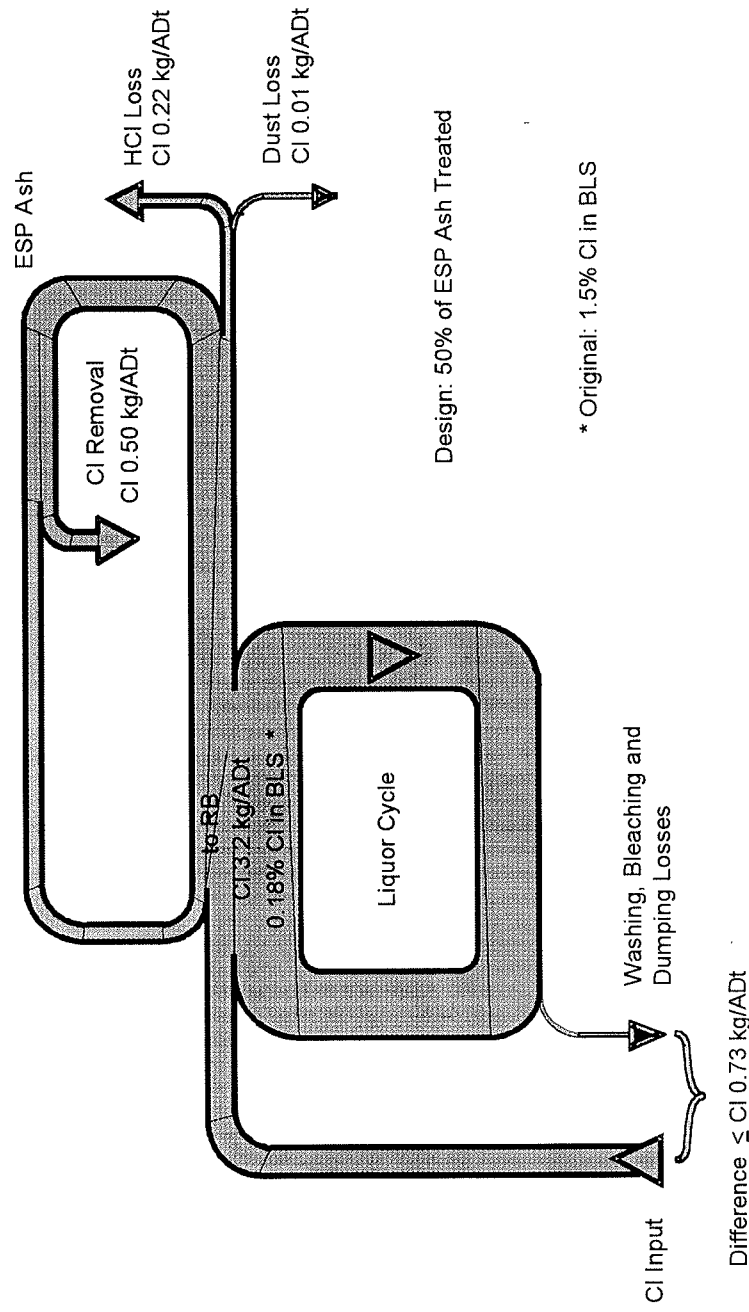
Removal of Chlorides from Chemical Circulation in the Kraft Pulp Mill

Heat Transfer during a Test Run



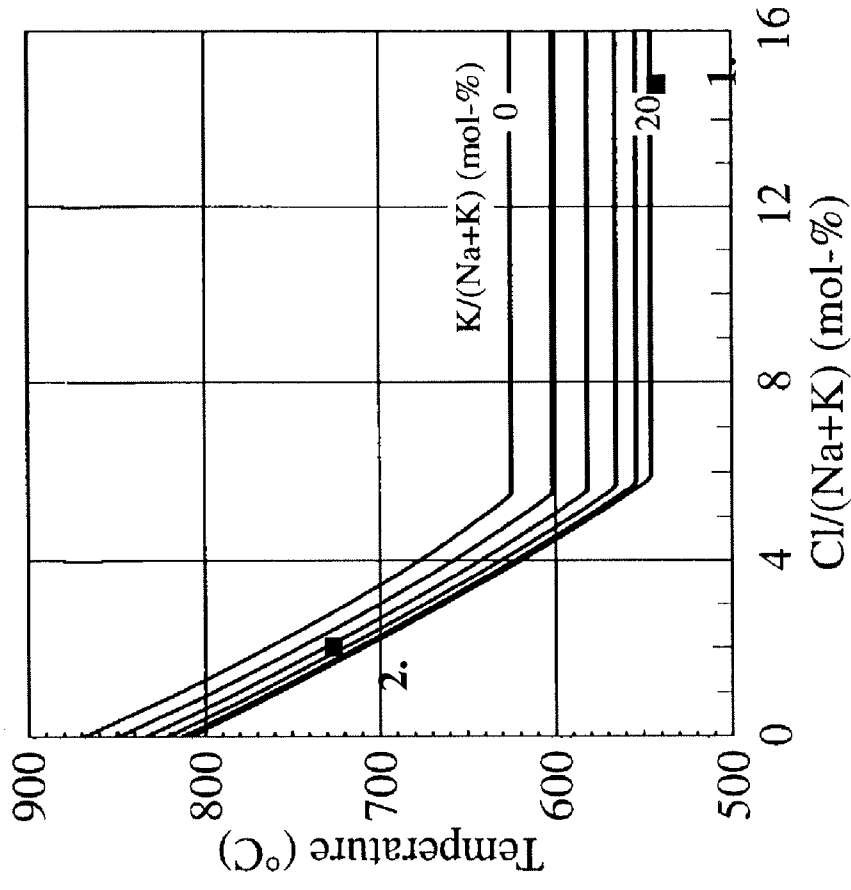
Removal of Chlorides from Chemical Circulation in the Kraft Pulp Mill

Chlorine Balance in a 2000 ADt/day Mill



Removal of Chlorides from Chemical Circulation in the Kraft Pulp Mill

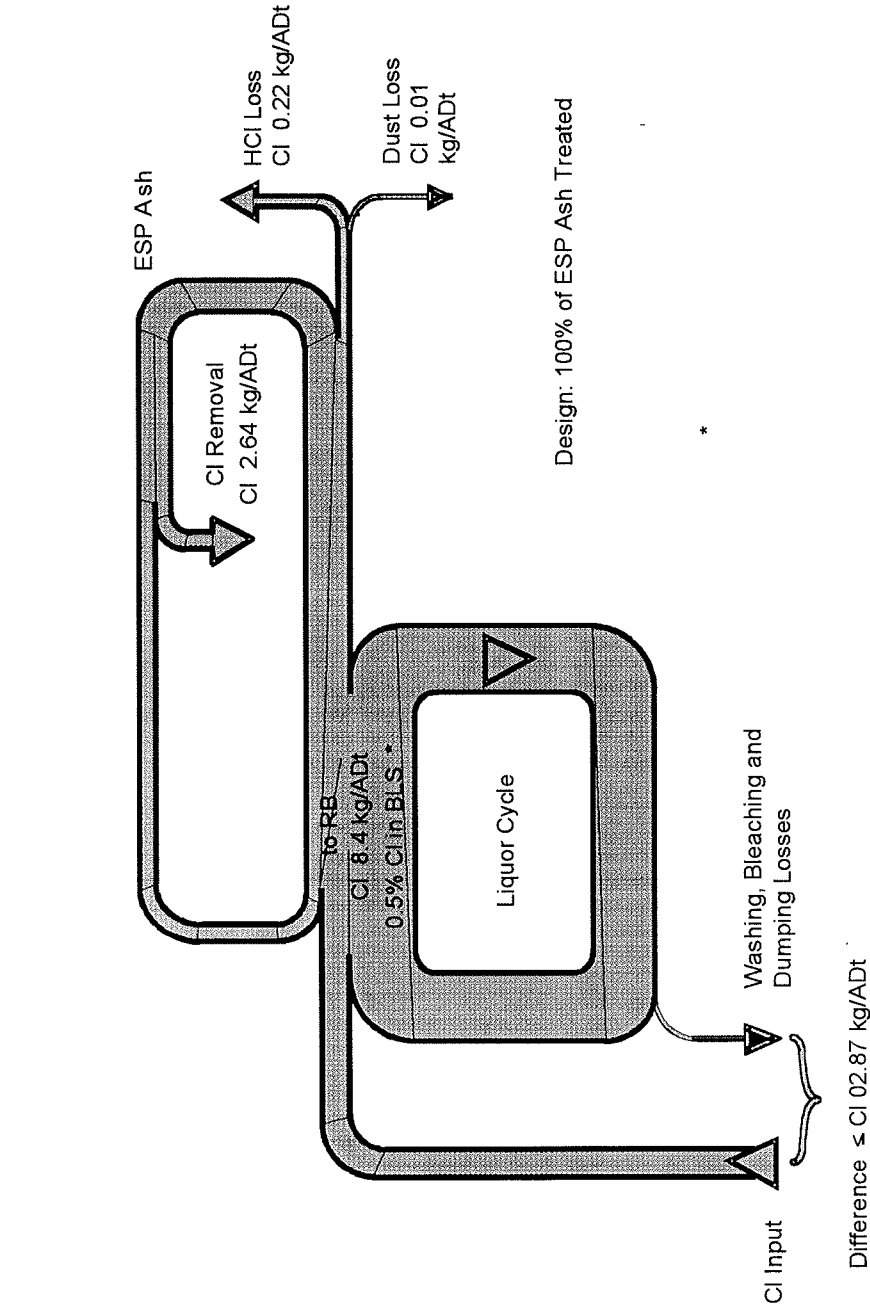
Chloride Removal Impact on Sticky Temperature



Kuva 9

Removal of Chlorides from Chemical Circulation in the Kraft Pulp Mill

Chlorine Balance in a 2000 ADt/day Mill



Report from the Swedish - Norwegian Recovery Boiler Committee

Jon Haag, ÅF-IPK AB, Sweden
(Secretary in the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee)

Abstract

This report is a summary of the activities of the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee (SNRBC) during the last year. To start with I will give you a brief overview of our history and organization. Further on there will be information about our recovery boiler operator meeting, education, incidents, recommendation and some national and international activities.

The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee has existed since 1965. Initially, the main purpose of the committee was to come up with recommendations on how to handle a water leakage into a recovery boiler furnace. As a result of this, the name of the Committee was the Emergency Shutdown Procedures Committee. In 1972 the name changed to its current name, "Sodahuskommittén". The reason for this name change was the increased need to look at other safety issues associated with recovery boilers and their surroundings. Safety is still our number one priority.

The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee represents 23 mills in Sweden and two mills in Norway. The total number of recovery boilers in Sweden and Norway is 34, two of these are located in Norway. These mills constitute our members, and from them we get 90 percent of our annual budget, which is in total about 2 million SEK. Our primary goal is to keep our members up to date with documentation on what is going on concerning recommendations, incidents and other recovery boiler activities, like information from this meeting and more. We also aid our members in other activities such as in planning educational programs and compiling of new standards.

The education of recovery boiler operators is ongoing. Close to 400 operators have been certified and over 500 have entered the course program. A new block of courses are beeing designed by the Education Planning Group, one of which had its premiere in September, and two more are to come during 1999. The committee is also involved with the ongoing compilation of the new European Union boiler code together with the Finnish committee. Our co-operation with the Finnish recovery boiler committee started in 1997 and is still ongoing, for example, we are considering a joint presentation at the American equivalent of the Recovery Boiler Day in February 1999. The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee is also doing a revision of its safety recommendations. One especially interesting recommendation that will be published during the fall is the "Recommendations regarding Emergency Shutdown Procedure and Rapid Drain", one of the ground stones in our business.

Summary of 1998 activities

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

In May each year we arrange the annual conference for recovery boiler operators together with a host mill. This year the conference was held in Piteå, with SCA Packaging Munksund AB as the host. In 1999 Tofte, Norway will co-arrange the conference with SNRBC.

At least twice a year the Swedish Committee meets the Finnish one to exchange information and discuss ongoing or planned co-operations. This exchange is growing and we hope we can make a joint presentation of the two Committees, as a Scandinavian presentation, at the AF&PA Conference in USA in February 1999.

The AF&PA Recovery Boiler Program Conference is one of the international activities that the SNRBC participate in. This year it was in February, where Per Sellerholm, ÅF-IPK, held a presentation about the SNRBC. This conference today, the *Suomen Soodakattilapäivä*, is another and then there is an equal conference in Sweden the 19th of November this year.

The most important function of the Committee is to secure safety and good operation of recovery boilers. In discussions on these issues, which are always together with our member mills, Inspection Companies, the National Board for Occupational Health, the Papermakers Union, suppliers and specialists, we strive to keep a high level of safety and to make recovery boiler departments a "nice" place to be.

The information from our organization is received by our members in form of Information pamphlets, Recommendation pamphlets, messages and not least, education of operators. During 1998 we intend to release four new recommendations and at least one Information pamphlet from the Incident subcommittee about smelt leakage. Together with SUM, The Pulp and Paper Industry Educational Center in Markaryd, we plan courses for recovery boiler operators. This is a success that I will come back to later on.

The SNRBC organization

The Swedish Recovery Boiler Committee has existed since 1965. Initially, the main purpose of the committee was to come up with recommendations on how to handle a water leakage into a recovery boiler furnace. As a result of this, the name of the Committee was the Emergency Shutdown Procedures Committee. In 1972 the name changed to its current name, "Sodahuskommittén". The reason for this name change was the increased need to look at other safety issues associated with recovery boilers and their surroundings. Safety is still our number one priority.

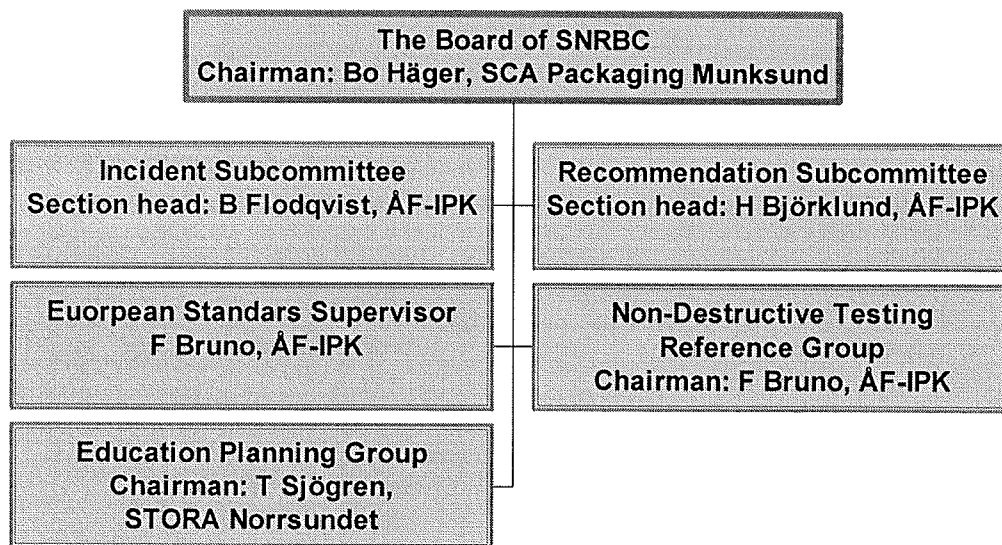
The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee (Sodahuskommittén)
c/o Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse, BOX 8133, 104 20 Stockholm, Sweden
Phone + 46 657 10 00, Fax + 46 653 91 36

Principal for the Committee is the Steam Boiler Association's Research Foundation, ÅFORSK, and they are responsible for the administrative work within the committee. The ÅFORSK appoints the secretary of the committee, which has always been an employee at ÅF-IPK. The Committee Board is appointed by the members at the Annual Meeting, except for the secretary. The Board has in total 14 members, nine mill representatives and the other four represent the Swedish Papermakers Union, the National Board of Occupational Health, certified Inspection Companies and suppliers.

The annual budget is about 2 million SEK, of which 90 percent comes from member fees. The 1998 fee is 0,20 SEK per ADt pulp that the mill produces according to their concession. As part of their membership the mills get documentation on what is going on concerning recommendations, incidents and other recovery boiler activities, like information from this meeting and more. We also aid our members in other activities such as planning educational programs and in compiling of new standards.

The committee has two permanent subcommittees, one concentrates on incidents and the other one on recommendations. However, from one year to another there are different temporary work groups set into place. For example, at the moment a Reference work group is rewriting the documents about Non-Destructive Testing (NDT) and one person, Fredrik Bruno (ÅF-IPK) is supervising the CEN standard compilation.

Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee Organization 1998



The Annual Conference for Recovery Boiler Operators

The interest for the annual conference for recovery boiler operators is increasing for each year. In May 1998 the 14th conference was held in Piteå and the host was SCA Packaging Munksund AB. The conference was visited by 104 people, which continues the conference's trend of growing for each year. Last year the main issue up to discussion was mill organization with respect to the increased knowledge and responsibility of the operators. This year it was astonishing how excited the assembly was during the discussions. You could hardly make a fair recreation in the minutes. The most absorbing issues were education and personal safety. The content of the agenda were, except for education and safety, deposits, smelt leakage, control system and the operators contact with the Recovery Boiler Committee.

A discussion about advantages and disadvantages with DCS, computerized control system, lead to some good conclusions. If the operators them selves are allowed to take part in the designing phase of the screens in a new DCS, then the transition from panel to PC will be easier. Some mills even had simulation programs for several months before the change in control system, this was clearly favorable. The only disadvantage that came up with the DCS system was its difficulty to avoid some alarms and the longer start-up times compared with manual start-up in some cases. One solution could be to use other, or more, priority levels in the alarm functions.

The educational program with short courses for recovery boiler operators is very popular. With increased knowledge the feeling of responsibility also increases, which in turn requires more education. The general opinion was that you will never get too educated. Regarding safety and recovery boiler handling the majority of the assembly thought that the on-going courses was enough, but there is a need for other subjects too. The information from the Education Planning Group was that more is to come. I will return to that in the Education section.

Mill safety and the understanding of risks is remarkably better now then during the 1970's. During that time you could hardly talk about the risks in our industry. The reason for that was that people in the surroundings, and sometimes at the mill too, would get scared. Today we have an open dialogue and people want to know about the dangers. Education and information from our Committee is one way to spread this knowledge.

The respect for major alarms and emergency alarms has clearly increased. The operators care about their own safety. They are interested in what protection wear they have, in what condition the boiler is in and so on. A good example of how to use the operators new position and knowledge comes from Korsnäs, Gävle. The Rescue Service has agreed to educate one operator per shift in their rescue routines. This will result in better co-operation during a disaster relief. This type of "exchange" of favors would be appreciated at all mills.

Education

The recovery boiler courses for operators have been running since 1993. So far around 530 operators have entered the education program and about 400 have been certified. The certificate is like a driving license for independent operation of recovery boilers. The certificate is proof of passed courses and at least one year experience of independent operation of a recovery boiler. The statistics now shows that most of the active operators have participated in these courses, and there is a need for new courses. Operation, control and safety are now complete and now the Education Planning Group, a subgroup to SNRBC, together with SUM have designed three new courses. These next-stage courses are titled:

SAFETY, OPERATIONAL COSTS and NEW TECHNIQUES.

The first course treats safety from a legal point of view, the second will give the operators a better idea of what economic effects change in the production might have, and the third is more a review of the market and state-of-art technology. The last course might wake up the curiosity and willingness to improve the production. All in all it is a fact that operators will be able to be even more independent and have more responsibility tomorrow. The question of mill reorganization is still current. There have come some signals from different levels that operators should be independent but not alone. Team-building is also important, but as it is difficult to teach team-building in a course it will be a task for each individual mill.

Incidents

Since October 1997 until September 1998 there have been no serious incidents. But as I was writing this I was informed that there had been a recovery boiler explosion at the Vallvik Mill in the mid of Sweden. Right now we have no details about the incident, so further information will come later on. All in all 13 incidents have been reported. Each of these incidents was investigated by the Incident subcommittee. During our investigation we invite someone from the mill in question, to explain the accident, the action that was taken and to give a more detailed picture of the situation when the incident occurred. This provides the Committee the possibility to discuss the incident from both a technical and a human point of view. By spreading this detailed information about the incident to both production managers and operators, we might be able to prevent a similar incident in the future.

Among the latest incidents we have seen a small trend, three out of eight incidents during 1998 were smelt leakages from the bottom of a boiler. These accidents were not so serious, but they did lead to different kinds of personal risks.

- In one specific case, the smelt ran down in the sewer, which had standing water left in it. One operator stood by watching the glowing smelt under the water surface. This time nothing happened, no explosion, but the recommendation is of course to have dry-bottom channels in the sewers under the boiler house.
- In another case smelt was put a container filled with trash on fire. No material of any kind should be placed under the boiler house. External fires and explosions must be considered as well.

We have performed detailed investigations regarding boiler bottom construction, and tube wall and beam structures and we will produce an information pamphlet about our conclusions. The most important thing is whether water-smelt contact occurs or not.

One important news item is that we have asked for authorization from our member mills that inspection companies should be allowed to openly tell the Committee what they find during inspections despite of their professional secrecy. This will only concern facts in direct association with the work of the Incident subcommittee. The reason for this is to simplify our investigations and to make our incident information more helpful.

We are planning to produce a proposal for a *Minor book about Incidents - Causes and Actions*. The name is not set as it is yet in the synopsis stage and we must determine how the project is best financed. Our intention is to make a small manual that spreads knowledge about incidents, how to discover them, how to act, and how to avoid or minimize damages and personal injury. More or less a handbook for younger operators and operation engineers.

Recommendations

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

B6 - "Recommendations regarding emergency protection and level guards for recovery boilers"

A2 - "Designation and terms for recovery boiler parts"

B8 plus C8 about "Recommendations regarding Emergency Shutdown Procedure and Rapid Drain"

The last two recommendations are the heart of the matter for the Committee, and they have been discussed and checked several times during the last years at our Board meetings, by the member mills and within the reference subcommittee. Some important parts have been changed, and we hope that it is all to the better.

The major news regarding these new recommendations is that we now in B6 recommend to stop the recovery boiler if the level in the steam drum gets too high. Before, we only recommended to stop firing if the level was low.

Actions in Sweden

In 1996 the Swedish kraft mill in Frövi did some major rebuilds, in which the recovery boiler was one of them. When the start-up was approaching everything was delayed because of the detailed control and inspection program. This led to discussions between Frövi and the National Board for Occupational Health, and later on the SNRBC was asked to work out a new guideline regarding non-destructive testing. Fredrik Bruno, ÅF-IPK, has been chairman for a special reference group, including people from accredited inspection companies and from the industry, that has done the majority of the work. The problem is that recovery boilers have been classed as very dangerous boilers with a 100 % inspection requirement. The initial proposals from Fredrik Bruno's work is treating inspections of superheater parts within boilers. These will still have 100 % inspection requirements for extremely high temperature zones, but for more normal temperatures the demands will be somewhat easier. For example, double X-ray testing films might not be necessary for all welded butt joints as it is today. The work is more or less a collaboration between the National Board for Occupational Health and the reference group with Fredrik Bruno as the Chairman.

Before entering in to 1999 the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee will hopefully go virtual. In one of our projects this year we have put 30 000 SEK into producing a site on the Internet for SNRBC. The reasons are several such as to follow the trends in information technology and to make the information more open and easily accessible. However, we primarily hope to establish more frequent contact with our member mills and a more effective administration, less copies, less mail orders and less time in preparing material. The site will be constructed in two separate parts, one open part and one "members-only" area that requires a password. We will supply our members with minutes, recommendations and more, in original design for reading and printing. In the future our Data Base of Incidents will be available directly on the Internet, with a search function that helps you to find the information you want.

European Standards

In the SNRBC we have decided that it is important to follow, and to some extent, affect the compilation of the new European Union boiler code 97/23/EC, especially within work group 2 and 3 handling Materials, Manufacturing and Control for pressurized boilers and Equipment for pressurized boilers respectively.

In the beginning we focused our work to fit the new boiler code to recovery boiler operation. However, we found that this was not the most effective way to handle these standards due to the large amount of material in our recommendations, so we changed our tactics towards the work groups. The best solution will probably be to keep the standards as open as possible for operation of recovery boilers and to avoid that future operation of new boilers will be hindered by the new code. This future code together with our recommendations will be a great starting point for design, application and operation of recovery boilers. Some additions are already secured, like rapid drain and the usage of composite tubes, issues that perhaps would have been difficult with the standards.

The SNRBC has planned to keep following the work with the European standards at least for one more year, and about 5 percent of the budget has been allocated for this. According to the schedule all parts of the new code, PED, should be prepared by May 1999. Then PED will take effect by November 29 1999 with a transition period until May 2002.

International

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

The American equivalent of the Recovery Boiler Conference, arranged by AF&PA's recovery boiler program, is usually placed in February each year. This year Per Sellerholm, the former secretary of the SNRBC, held a presentation at their Conference in Atlanta. For several years we have had an information exchange with the Americans and we plan to continue to take care of this relationship.

The SNRBC and The FRBC are considering to make a joint presentation at the 1999 AF&PA conference to describe our Committees as one Scandinavian unit. This can be successful for many reasons:

- Primarily to sum up our incidents and statistics to a level closer to the Americans
- an increased number of recovery boilers with more total production hours will be more informative to present at the conference
- and a chance to show the Scandinavian position in the pulp and paper industry as a united power.

SOODAKATTILAPÄIVÄ 1998
Suomen soodakattilayhdistys Ry
14.10.1998

Recycling of bleach plant filtrate dry solids to chemical recovery

Erkki Kiiskilä
Ahlstrom Machinery Co.

This paper discusses the option to recycle the recovered bleach plant filtrates to chemical recovery system of a kraft pulp mill. During the past few years the first full scale applications with a bleach plant water consumption of even 5 m³/ADTm have been buildt and the water consumption has been reduced both in ECF-and TCF-bleaching.

As a first step towards the vision of closed bleach plant the alkaline filtrates are recycled to oxygen stage and brown stock washing and its heat value and chemicals are recovered in black liquor recovery system. The mills and suppliers have got their first feed back from the existing installations and most of the fears of process draw-backs have disappeared

The next step is most obviously the recycling of acid filtrates. In TCF-plant they could be evaporated and the concentrate can be mixed with black liquor without any significant extra arrangement. In ECF-plants the chlorides require a removal system. With present ECF-technology it seems, however that treating the fly ash of a recovery boiler removes enough chlorides to keep the chloride level in liquor system in proper limits. Tests to evaporate and concentrate acidic filtrates are under way in several locations.

The influence of bleach plant filtrates on the properties of black liquor is discussed. Generally not very much is seen when the filtrates and black liquor are mixed due to the small amount of dry solids in filtrates when compared with black liquor mass flow.

In principle it is possible to make the recovery also in a separate incinirator but due to the extra investment required it is hardly attractive. It seems that with TCF-filtrates definitely and with ECF-filtrates when a proper chloride removal system has been installed the recovery boiler is the right place to destruct the organics and recover the heat and chemicals from the concentrates.

SOODAKATTILAPÄIVÄ 1998
Suomen Soodakattilayhdistys Ry
14.10.1998 Vantaa

Valkaisusuodosten kuiva-aineen vienti kemikaalikiertoon

TkT Erkki Kiiskilä
Ahlstrom Machinery Oy

1. Johdanto

Sellu- ja paperiteollisuuden vedenkäytön vähentämisen yhteydessä suuri osa tehdystä tutkimuksesta on keskittynyt tiettyjen kriteerien mukaisten kiertovesien tuottamiseen eri tekniikoita kuten membraaneja ja haihdutustekniikkaa hyväksi käyttäen. Tutkimuksen kohteena on ollut mm. valkaisusuodokset, TMP- ja CTMP-laitosten jätevedet, kuorimovedet ja eräät paperitehtaan sisäiset kiertovedet. On voitu osoittaa, että kierrätetty prosessivesi on riittävän puhdasta korvaamaan raakavettä vaativissakin käyttökohteissa. Eräissä tapauksissa tehdyt kokeilut ovat jo johtaneet teollisiin sovellutuksiin, jotka ovat olleet tuotannollisessa käytössä jo useita vuosia.

Perinteisesti suurimmat odotukset ovat kohdistuneet valkaisu-jätevesien määrän pienentämiseen ja suljetun vesikiertokonseptin toteutumiseen selluteollisuudessa /1,2/. Eräs syy tähän on ollut sulfaattiselluprosessin tehokas talteenottojärjestelmä, johon suodosten loppukäsittely voitaisiin sujuvasti liittää. Mikäli esim. jäteveden haihdutuksen yhteydessä jouduttaisiin haihduttamon lisäksi suorittamaan merkittäviä lisäinvestointeja jätteen hävittämiseen esim. erillisellä polttolaitoksella, tehtaiden kannalta kokonaiskustannukset nousisivat merkittävästi. Myös nämä seikat on otettava huomioon vedenkäytön vähentämisen kokonaiskustannusvaikutusta arvioitaessa.

Valkaisusuodosten luonnollinen loppukäsittelypaikka on sellutehtaan kemikaalikierto. Tällöin niiden sisältämän orgaanisen aineksen lämpöarvo tulee hyväksikäytettyä soodakattilassa ja samalla niiden sisältämät epäorgaaniset aineet hyödynnettyä kierrättämällä ne takaisin prosessiin. Massavirtojen suhde mustalipeän kuiva-aineen ja valkaisusuodosten kuiva-aineen välillä on sellainen, että tarvittava kapasiteetti on järjestettävissä ilman merkittäviä lisäinvestointeja.

Great Lakesin kokemusten pohjalta prosessiin rikastuvan kloridin todettiin olevan esteenä valkaisu-jätevesien johtamiselle kemikaalikiertoon /4/. Verrattuna silloisiin valkaisuprosesseihin on nykyinen kloridimäärä ECF-valkaisun myötä oleellisesti vähentynyt ja on esitetty keitto-happivalkaisu-valkaisu-konsepteja, joissa prosessiin tuleva kloridimäärä klooridioksidin käytöstä huolimatta on vain tasolla 4-5 kg Cl/tp /3,5/. Kemikaalikierrrossa tämä kloridipitoisuustaso on yleisen käsityksen mukaan vielä hallittavissa suhteellisen pienillä investoinneilla käsittelemällä soodakattilan lentotuhkaa siten, että tavoitetaso 3 - 5 g Cl/l valkolipeässä voidaan säilyttää /4/.

Vielä suurempaa edistysaskelta vedenkäytön vähentämisessä on merkinnyt TCF-valkaisun käyttöönotto eräissä tehtaissa /5/. Mikäli valkaisu on kloorikemikaaleista vapaa, valkaisu-jätevesien johtamisessa kemikaalikiertoon tulee tarkastella lähinnä suodosten määrää ja NPE-aineista (Non Process Elements) johtuvia mahdollisia häiriöitä. Sulkemalla alkalinen suodosfraktio vastavirtaan happivalkaisuun ja ruskean massan pesuun on eräissä tapauksissa päästy tasolle 5 m3 ulosjohdettavaa suodosta massatonnia kohti. Tällä tasolla liikuttaessa alkaa myös happaman jakeen käsittely, konsentrointi ja kuiva-aineen johtaminen kemikaalikiertoon tuntua realistiselta.

Tällöin kuitenkin on otettava huomioon tehtaan kokonaiskemikaalitase. Nykyisillä matalilla häviötasoilla prosessin sulkeutuminen edellyttää valkaisuissa käytettyjen rikki- ja natriumkemikaalien kierrätystä takaisin prosessiin myös valkaisun osalta, jotta tase pysyisi tasapainossa /5,10/.

2. Vedenkäytön vähentämisen vaikutuksia valkaisimossa

Valkaisun vedenkäyttöä vähennettäessä ensimmäiset vaikutukset näkyvät jo itse valkaisimolla, jossa suljettu kytkentä aiheuttaa tiettyä orgaanisen ja epäorgaanisen aineksen rikastumista suodoksiin, kunnes uusi tasapainotila on saavutettu. Tyypillisesti modernin valkaisun kytkentä on sellainen, että valkaisu suodokset jakaantuvat erilliseen alkaliseen ja happamaan fraktioon.

Kokemukset tehdassovellutuksista ovat osoittaneet, että valkaisu suodosten vastavirtakytkentä voi tietyissä tapauksissa aiheuttaa saostumia prosessilaitteisiin. Lähinnä merkittäviä ovat tässä mielessä kalsiumoksalaatti, kalsiumkarbonaatti ja bariumsulfatissaostumat /7,8,11/.

Valkaisimon pesureiden ja muiden laitteiden kannalta ongelmallisimpana pidetään kalsiumoksalaattia, jota syntyy paitsi keitossa niin myös happivaiheessa ja hapettavissa valkaisu vaiheissa n. 0.5-1.0 kg /ts /9/. Jo raakapuu itsessään sisältää n. 0.1-0.4 kg oksaalihappoa tonnia kuiva-ainetta kohti. Lisäksi on todettu, että sitä muodostuu myös liuenneesta orgaanisesta aineksesta suodosten kuumavarastoinnin yhteydessä.

Oksalaatin liukoisuus kasvaa lämpötilan noustessa ja pH:n laskiessa. Lisäksi valkaisu vesissä olevat orgaaniset aineet lisäävät sen liukoisuutta sitomalla kalsiumioneja liukoiksi kompleksi yhdisteiksi. Yleensä oksalaatin saostumisriskin katsotaan olevan pahimmillaan pH-alueella 4-8. Kun pH on <4, on oksalaatti protolysoituneena ja pH:n ollessa >8 saostaa läsnäoleva karbonaatti kalsiumin kalsiumkarbonaattina. Tyypillisesti oksalaatin saostumista tapahtuu, kun hapan kalsiumia sisältävä suodos ja alkalinen hapettavasta valkaisu vaiheesta tuleva oksalaattipitoinen suodos sekoittuvat.

3. Alkalisen jakeen tuonti kemikaalikiertoon

Alkalisen jakeen mukana mustalipeään tuleva ainemäärä on mustalipeän kokonaiskuiva-ainevirtaamaan nähden suhteellisen pieni ja kahden alkalisen virtaaman sekoittuessa ei myöskään tapahdu liukoisuuksien kannalta merkittäviä pH-muutoksia, joten sekoituskohta voidaan varsin vapaasti valita. Kokemuksia on kertynyt sekä TCF-valkaisun alkalisen jakeen että ECF-valkaisun EO-vaiheen suodoksen käyttäytymisessä.

Korsnäsin tehtaalla Gävlessä kokeiltiin vuonna 1996 EO-suodoksen palautusta kemikaalikiertoon. Tehtaan valkaisu sekvenssi on D(EO)DD. Kokeissa todettiin nopeasti kohonnut kloridipitoisuus soodakattilan lentotuhkassa, joka johtui ensimmäisen D-vaiheen puutteellisen pesun takia EO-vaiheeseen joutuvasta kloorista. Soodakattilan todettiin tukkeutuvan em. syystä niin usein, että se alkoi näkyä tehtaan tuotannossa. Tämä ongelma ratkaistiin pesua tehostamalla /11/. Aluksi esiintyi myös edellä mainittuja oksalaattikerrostumia, joista kuitenkin selvittiin sopivilla pH-säädöillä.

Hyvin positiivisia kokemuksia on myös raportoitu Championin Cantonin tehtailta /4/, jossa on otettu käyttöön BFR-prosessi (BFR = Bleach Filtrate Removal) D(EO)D-valkaisussa. Tehdas palauttaa vastavirtaan happivaiheeseen n.80 % D100+EO-suodoksista. Prosessiin on lisäksi liitetty kloridin ja kaliumin poisto lentotuhkauutolla ja kalsiumin ja magnesiumin poisto ensimmäisen D-vaiheen suodoksista ionivaihdolla. Raportoidut kokemukset ovat yleisesti ottaen hyviä, mutta vaikeuksia on esiintynyt ionivaihtimen käytettävyydessä.

Skandinaviassa alkalijakeen palautus on toteutettu useissa TCF-tehtaissa. Vaikeudet täälläkin ovat liittyneet kalsiumoksalaatti- ja kalsiumkarbonaattisaostumiin alkalisen ja happaman jakeen sekoittuessa keskenään. Itse pääprosessissa mustalipeän haihdutuksessa tai poltossa mainittavia vaikutuksia ei ole voitu todeta enempää asiasta tehdyissä laboratoriotutkimuksissa kuten ei myöskään tehdasmitassa.

4. Happaman jakeen haihdutus

Tavallisin konsepti valkaisuon happaman jakeen käsittelemiseksi on sen konsentrointi pH:n säädön jälkeen ja konsentraatin sekoitus mustalipeään. Hapan jae sisältää kuiduista liukenevia metalleja ja ECF-valkaisuun kyseessä ollessa pääosan klorideista ja pH:n säätöön käytetystä rikkihaposta syntynyttä sulfaattia.

Konsentroidin aikana, erityisesti mikäli hapanta suodosta on neutraloitu, niukkaliukoisten metallien ja piin liukoisuusraja ylitetään ja huomattava osa näistä saostuu. Kokemusten mukaan tällä ei ole kuitenkaan kovin suurta lämpöpintoja likaavaa vaikutusta. Mikäli saostumia syntyy, niiden puhtaanapito voidaan hoitaa sopivilla pH:n säädöillä. Saostuneet metallit on kuitenkin edullista poistaa suhteellisen pienestä konsentraattivirrasta ennen sen johtamista mustalipeän joukkoon.

Haihdutettavan jakeen määrää voidaan mahdollisesti pienentää, jos osa happamasta suodatuksesta voidaan käyttää sellaisenaan tai neutraloituna heikkovalkolipeän sijasta kaustiosintiprosessissa. Tällöin huomiota on kiinnitettävä suodoksessa olevaan nollakuituun, joka voi aiheuttaa häiriöitä prosessilaitteissa.

Valkaisuon happaman jakeen konsentroidinista haihduttamalla on sekä pilot- että tehdasmittaisia kokemuksia. TCF-valkaisuun Q-vaiheen suodoksen haihdutus on toteutettu Frövi'ssä Ruotsissa viime syksynä. 2-vaiheisen haihduttamon kapasiteetti on 64 t haihdutettua vettä tunnissa ja suodos haihdutetaan 0.7 %:n kuiva-ainepitoisuudesta 12 %:iin. Haihduttamo on kytketty höyrypuolelta 6-vaiheisen mustalipeähaihduttamon jälkeen lisävaiheiksi ja sillä on oma lauhdutin. Matala kiehumapisteen kohoama sallii edullisen jätelämmön käytön. Konsentraatti on yhdistetty mustalipeään ja kuiva-aine palaa näin ollen soodakattilassa.

ECF-valkaisuun kloridipitoisen jäteliemen haihdutusta tutkitaan parasta aikaa Stora Gruvossa pitkäaikaisilla tämän vuoden alusta alkaneilla kokeilla. Zedivap-MVR-koehaihduttimen kapasiteetti on 2.5 t H₂O tunnissa ja suodos konsentroidaan 0.3 %:n kuiva-ainepitoisuudesta 25 %:iin. Tavoitteena on pitkäaikaiskokeen tekeminen prosessiparametrien ja korroosion ja menetelmän kannattavuuden selvittämiseksi.

5. Konsentraattien ominaisuudet ja vaikutus mustalipeän ominaisuuksiin

Valkaisu-suodoks-konsentraattien ominaisuuksiin kuuluu tyypillisesti suhteellisen korkea vesi- ja tuhkapitoisuus ja matala lämpöarvo. Moderni TCF-tai ECF-valkaisu on lisäksi tyypillisesti suunniteltu siten, että suodokset poistuvat valkaisuimolta kahdessa jakeessa, joista toinen on alkalinen ja toinen hapan.

Lauhteiden puhtauden kannalta on edullista pyrkiä säätämään suodosten pH neutraaliksi tai lievästi alkaliseksi. pH:n säätö estää happojen haihtumisen suodoksista. pH ei kuitenkaan vaikuta metanolin käyttäytymiseen, minkä johdosta lauhteet on käyttökohteesta riippuen vielä stripattava. Arvioitaessa polttoaineen ominaisuuksia ja loppusijoitusta on pH:n säätöön tarkoitukseen käytetyt kemikaalit tai suodokset muistettava ottaa laskelmissa huomioon. Lisäksi pH:n säätö on myös eduksi metallien saostamisen kannalta.

Korkea vesi- ja tuhkapitoisuus aiheuttaa sen, että konsentraatin lämpöarvo on matala. Tällöin tuntuisi järkevältä pyrkiä mahdollisimman korkeaan kuiva-ainepitoisuuteen tai jopa täysin kuivaan tuotteeseen. Konsentraattien käsiteltävyys vaikeutuu kuitenkin oleellisesti korkeassa kuiva-ainepitoisuudessa syntyvien suolasaostumien vuoksi. Suhteellisen kuiva-ainevirran ollessa verrattain pieni ei loppukuiva-ainepitoisuuden maksimointi kuitenkaan aina ole taloudellisesti järkevää. Tavallisesti erillishaihduttimissa pyritään 12-20 %:n kuiva-ainepitoisuuteen ja jäljellä oleva vesi poistetaan mustalipeähaihduttimissa.

Taulukko 1. Esimerkkejä yhdistettyjen suodosten koostumuksesta TCF- ja ECF-valkaisimoissa

		ECF	TCF
Hiili	(% ka:sta)	16.7 – 21.6	14.9
Vety	(% ka:sta)	1.5 – 2.2	1.6
Happi	(% ka:sta)	14.7 – 25.4	37.5
Natrium	(% ka:sta)	19.9 – 22.7	20.2
Rikki	(% ka:sta)	1.8 – 10.2	12.0
Kloori	(% ka:sta)	17.5 – 26.7	1.1
Kal. lämpöarvo	(MJ/kgka)	5.7 – 8.1	5.1

Yleisesti ottaen valkaisukonsentraattien vaikutus mustalipeän ominaisuuksiin on melko marginaalinen, koska se merkitsee vain n. 5-8% lisäystä kuiva-ainevirtaamaan. Kuiva-aineen lämpöarvo on matala, 4-5 MJ/kg ka. Mustalipeän lämpöarvon kannalta tämä merkitsee n. 0.5 MJ/kg ka laskua mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvossa massatonnille lasketun lämmönkehityksen pysyessä lähes muuttumattomana tai noustessa hieman. Taulukossa 1 on muutamia esimerkkejä valkaisukonsentraattien koostumuksesta.

Valkaisujätevedet sisältävät merkittävän määrän sulfaattia, 50-60 kg Na₂SO₄/ts. Tämä on samaa suuruusluokkaa kuin mustalipeässä normaalisti oleva sulfaattimäärä ja voi siirtää sitä rajapistettä, missä burkeriitin saostuminen alkaa. Tämä on otettava haihduttamon pesusekvenssejä suunniteltaessa huomioon.

Palamisteknisissä tutkimuksissa on todettu, etteivät lipeän ominaisuudet merkittävästi muutu, vaikka siihen lisätään valkaisuvesikonsentraatteja. Eräissä tutkimuksissa on todettu, että lipeän paisuminen vähän pienenee ja kokonaispalamisaika hieman pitenee /12/.

6. Konsentraatin loppusijoitusvaihtoehdot

Jätevesihaihdutuksesta tulevien konsentraattien loppukäsittelyvaihtoehtoja on lukuisia, ainakin teoriassa. Kaatopaikkasijoitus, biologinen käsittely, märkäpoltto ja poltto voimalaitoskattilassa ovat yleisemmin esille tulleet vaihtoehdot.

Kaatopaikkasijoitusta kuitenkin vierastetaan ympäristösyistä erityisesti jätemaksujen käyttöönoton jälkeen. Lisäksi konsentraatit sisältävät vesiliukoisia aineita, joiden joutuminen vuotovesiin voi olla ongelma. Samoin biologinen loppukäsittely, kompostointi ja märkäpoltto soveltuvat parhaiten oleellisesti konsentraatteja (COD:n suhteen) laimeampien jätevirtojen käsittelyyn. Lisäksi ne tuntuvat olevan prosessien luonteen vuoksi vieraita erityisesti sellu- ja paperitehdasympäristössä.

Realistiseksi käsittelyvaihtoehdoksi jäänee useimmissa tapauksissa lähinnä konsentraattien poltto, mikäli kaatopaikkasijoitus ei ole mahdollista. Tällöin harkittaviksi vaihtoehdoiksi tulee jätteen erillispoltto tai sen poltto tehtaan muiden polttoaineiden seassa sekapolttona.

6.1. Konsentraattien erillispoltto

Konsentraattien erillispolttoa on harkittu ensimmäisenä vaihtoehtona lähes joka projektin alkuvaiheessa. Motiivina on ollut prosessimiesten halu pitää tehtaan päävoimantuotanto riippumattomana konsentraatin mahdollisesti aiheuttamista häiriö- ja korroosio-ongelmista. Edelleen syntyvä ainevirta on suhteellisen pieni eikä polttolaitetta ole nähty kovin suureksi investoinniksi. Vaihtoehdoiksi on tarjottu mini-soodakattilaa, happipolttoa ja smeltterityypisiä hävityspolttolaitteita.

Lähemmät tarkastelut ovat kuitenkin osoittaneet tämän vaihtoehdon olevan lopulta varsin monimutkainen. Vaikka konsentraatin kuiva-ainevirta on pieni, sen mukana tuleva vesimäärä ja korkea tuhkapitoisuus aiheuttavat huomattavan suuren tukipolttoainetarpeen polton yhteydessä.

Tämä johtaa siihen, että ollakseen järkevä investointi polttolaitokselta edellytetään energian talteenottoa. Tällöin laitoksen hinta tulee jo merkittäväksi, usein jopa kaksinkertaistaen alkuperäisen investoinnin. Vaikka energia saadaankin talteen, erillispolttolaitoksen koko on energiankehityksen kannalta liian pieni, jotta laitokselle saataisiin järkevä takaisinmaksuaika energiainvestointina.

Mikäli tehtaalla on käytettävissä happea, voi hapen käyttö tukipolttoaineen korvaajana kuitenkin tarjota suhteellisen kompaktin erillispolttolaiteratkaisun.

6.2. Konsentraattien sekapolttto

Käytännön sovellutuksissa jätevesikonsentraattien sekapolttto tehdään muun energian tuoton yhteydessä on lopulta todettu toistaiseksi ainoaksi toimivaksi ratkaisumalliksi. Tällöin kysymykseen tulevat lähinnä soodakattila ja/tai kuorikattila. Yleensä tilanne näyttää olevan lopulta sellainen, ettei konsentraatti merkittävästi vaikuta yleensä suurten voimakattiloiden kapasiteettiin. Molempien kattiloiden polttolämpötilamarginaali on luonnostaan sellainen, ettei ylimääräistä tukipolttoainetta tarvita.

Mutta on pidettävä mielessä, että konsentraattijae on polttoaine, jonka koostumus on tunnettava tarkasti, jotta epämiellyttäviltä yllätyksiltä välttyttäisiin. Kuorikattilan kannalta kriittisin on konsentraatin tuhkan sulamispiste ja alkalipitoisuus, jotka liian korkeina saattavat aiheuttaa sintraantumisen- ja likaantumisongelmia erityisesti leijukerroskattiloissa. Soodakattila kestää luonnostaan korkeita alkalipitoisuuksia.

Kaikissa sellu- ja paperiteollisuuteen toimittamissamme haihdutinlaitoksissa konsentraatti on lopulta päätetty polttaa soodakattilassa.

Valkaisuodoksien osalta sekä ECF- ja TCF- valkaisuissa tulee nähdäkseni kysymykseen vain soodakattilapolttto sen korkean alkali- ja rikkipitoisuuden takia.

Savukaasuemissioiden kannalta ongelmallisia aineita kuten raskasmetalleja valkaisu-jätevedet eivät yleensä sisällä merkittäviä määriä. Asia on kuitenkin tarkastettava tapauskohtaisesti. Erityisesti tämä koskee soodakattilaa, joka on integroitu sellutehtaan suljettuun kemikaalikiertoon ja on altis erilaisille rikastumisilmiöille.

Suomessa tehdyn poltto- ja prosessitekniikan tutkimustyön ansiosta esiintulevat potentiaaliset ongelmat osataan tänä päivänä kuitenkin jo hyvin arvioida ja ennakoida. Suurin epävarmuus liittyy yleensä polttoaineen lopulliseen koostumukseen ja vaihtelutoleranssiin.

Konsentraatin kloridipitoisuus on luonnollisesti mahdollisen korroosion takia tärkeä. Molemmissa tapauksissa TCF-valkaisu-konsentraattien yhteenlaskettu kloorimäärä on yleensä niin alhainen, <1 kg Cl/ts, ettei se merkittävästi muuta tehtaan mustalipeäkierron klooritasetta.

ECF-valkaisu-jätteen osalta tilanne on toinen. Mikäli nämä suodokset palautetaan prosessiin, kloridimäärä on pienimmilläänkin niin suuri, esim ns. Mini-ECF:llä 4-5 kg Cl/ts, että erillinen kloridinpoisto on tarpeen. Tämä voidaan toteuttaa dumpaamalla soodakattilan lentotuhkaa, uuttamalla kloridi ja kalium lentotuhkasta tai puhdistamalla lentotuhkaa sähkökemiallisesti.

Mikäli sisääntuleva kloridimäärä on korkea, ei lentotuhkan käsittely riitä poistamaan kaikkea kloridia. Tällöin joudutaan harkitsemaan kloorin poistoa viher- tai valkolipeästä esim kiteyttämällä.

6. Yhteenveto

Valkaisimon alkalisen jakeen kytkeminen kemikaalikiertoon on jo toteutettu onnistuneesti tehdasskaalassa niin TCF- kuin eräissä ECF-valkaisua käyttävissä tehtaissa. TCF-valkaisun happaman Q-suodoksen haihdutus ja kytkentä talteenottoon on myös sujunut ilman suurempia yllätyksiä. Kokemuksia on alkanut karttua myös ECF-valkaisun sulkemisesta.

Yhteenvetona voidaan sanoa, että valkaisimon sisäisen vedenkierrätyksen yhteydessä haihdutuksessa syntyvien konsentraattien loppukäsittelylle toimivimmalta ratkaisulta vaikuttaa poltto soodakattilassa. Tällöin on mahdollista pitää vedenkäytön vähentämiskustannukset järkevissä rajoissa. Mikäli kloriditaseen hallinta tuottaa vaikeuksia soodakattilan tukkeentumisen ja/tai korroosion takia, on tähänkin saatavilla toimivia kloridinpoistoratkaisuja.

Viitteet

1. Broman, P.G., Lindberg, H., *Working towards Ecobalance*, 1997 TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium, October 23-24, 1997, San Francisco, CA, Proceedings, pp.9-21
2. Axelgård P., Carey, J., Folke, J., Gleadow, P., Gullichsen, J., Pryke, D.C., Reeve, D.W., Swan, B., Uloth, V., *Minimum-Impact mills: Issues and Challenges*, 1997 TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium, October 23-24, 1997, San Francisco, CA, Proceedings, pp.1-8
3. Axelgård, P., Warnquist, B., *Lite klordioxid möjligt i hårt slutna massabruk*, Svensk Papperstidning/Nordisk Cellulosa 100 (1997) :3, pp.43-45
4. Caron, J.R., Delaney, G., *Initial learnings from the BFR demonstration*, 1997 TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium, October 23-24, 1997, San Francisco, CA, Proceedings, pp.73-78
5. Warnquist, B., *Lite klordioxid möjligt i hårt slutna massabruk*, Svensk Papperstidning/Nordisk Cellulosa 100 (1997):4, pp.45-46
6. Kiiskilä, E., *The effects of water circuit closure in a pulp mill*, Paperi ja Puu 76 (1994):8, pp.574-579
7. Ulmgren, P., Rådestrom, R., *Calcium Oxalate in Bleach Plant Filtrates*, 1997 TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium, October 23-24, 1997, San Francisco, CA, Proceedings, pp.51-62
8. Välttilä, O., Pöllänen, T., Kiiskilä, E., Kuusio, M. *Experience in evaporation of TCF bleach plant filtrates*, 1995 Pulping Conference, October 1-5, Chicago, TAPPI Proceedings, pp.69-76
9. Elsander, A., Ek, M., Gellerstedt, G., *Oxalic acid formation during ECF and TCF bleaching of kraft pulp*, 1997 TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium, October 23-24, 1997, San Francisco, CA, Proceedings, pp.63-66
10. Warnquist, B., *Handling alkali and sulfur balances in closed-cycle bleached kraft pulp mills-Options, Technology and Costs*, 1996 TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium, January 22-24, 1996, Atlanta, GA, Proceedings, pp.33-37
11. Sävelin, P., Bergkvist, L., *Closure of the EO stage in the ECF bleach plant*, 1997 TAPPI Minimum Effluent Mills Symposium, October 23-24, 1997, San Francisco, CA, Proceedings, pp.67-71
12. Alen, R., Siistonen, H., *Relationships between the chemical composition and the combustion properties of black liquor*, 1998 International Recovery Conference, June 1-4, 1998, Tampa FL, TAPPI Proceedings, Vol.1, pp.185-192

Valkaisusudosten kuiva-aineen
vienti kemikaalikiertoon
Recycling of bleach plant filtrate
dry solids to chemical recovery
SOODAKATTILAPÄIVÄ 1998

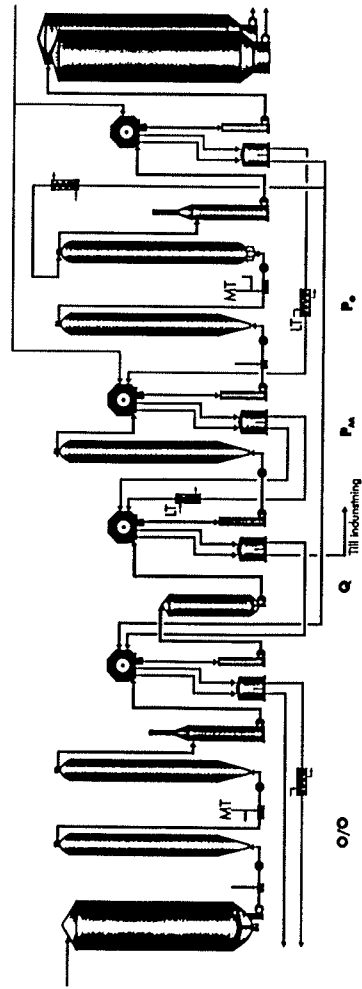
Erkki Kiiskilä

Ahlstrom Machinery Oy

Ahlstrom Machinery Group

Syrgas- och TCF-Blekeri
O/O - Q - P_A - P_O

259 ADMT/D SWSA, 342 ADMT/D HWSA

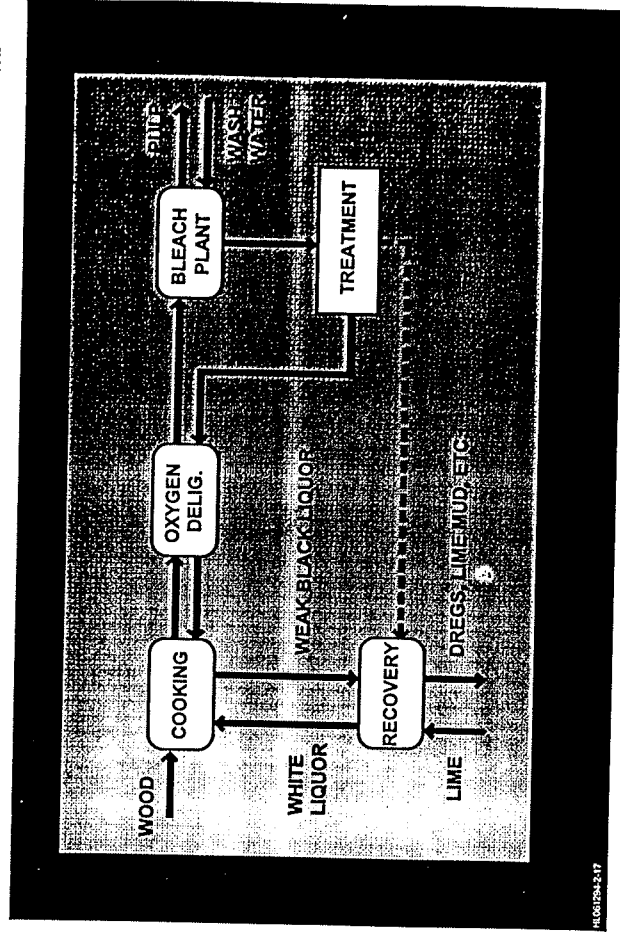


Bleach plant filtrate recycling State of Art

- Industrial practise today 20 m³/ADTM
- State of art in open system 10 m³/ADTM
- State of art in 1/2-closed system with alkaline recycle (TCF) 5 m³/ADTM
- A long term vision is still a closed bleach plant with 0 m³/ADTM filtrate discharge both in ECF and TCF bleaching

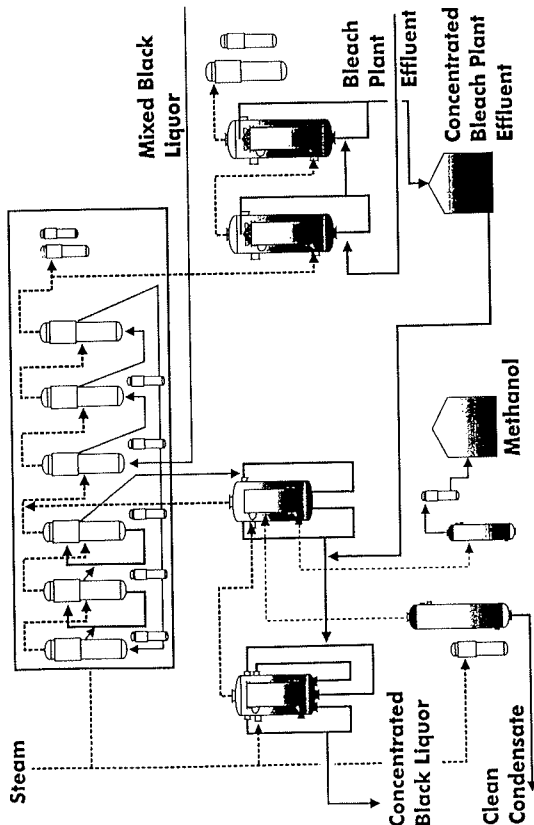
Ahlstrom Machinery Group

Treatment of Filtrates



ZEDIVAP BPE EVAPORATOR

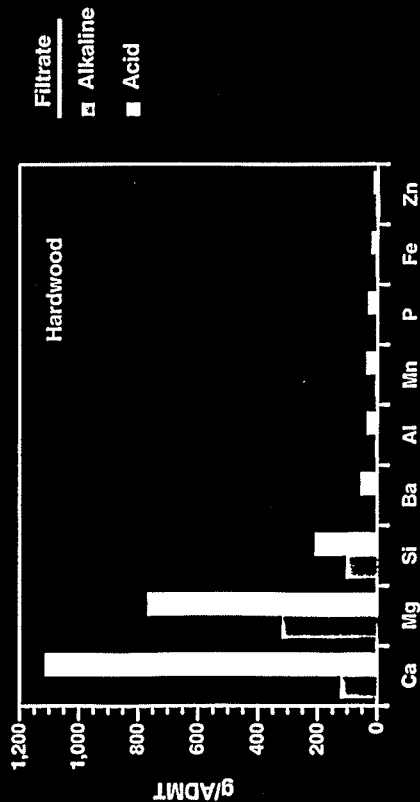
AssiDomän, Frövi



Ahlstrom Machinery Group

Metals in TCF Filtrates

Example, Mill Data



© 2005 Ahlstrom Machinery Group

Bleach Plant

Comparison of dry solids in a conventional black liquor to the collected dry solids from a TCF bleaching sequence

Dry solids	Bleach plant filtrates		Black liquor	
	kg/admt	%	kg/admt	%
C	106.3	100.0	1638	100.0
H	31.4	29.5	586	35.7
O	5.0	4.7	59	3.6
S	40.5	38.1	582	35.5
Na	8.3	7.8	75	4.6
Mg	20.2	19.0	322	19.6
NHV	1.0	0.09	0.4	0.02
	4-7		11.7	

Anions of Concern in the Fiberline

Anion	Source
Oxalate	Lignin Reactions
Carbonate	Lignin Reactions White Liquor
Sulfate	Sulfuric Acid White Liquor

© 2005 Ahlstrom Machinery Group

Decreasing the water

consumption in a bleach plant

- Counter-current washing is causing a partial mixing of acidic and alkaline filtrates
- This can cause the precipitation of calcium oxalate (pH 2-8), calcium carbonate (pH > 8-12) and barium sulfate (pH 2-12)
- Low temperature favors the precipitation of calcium oxalate and barium sulfate, high temperature favors calcium carbonate precipitation

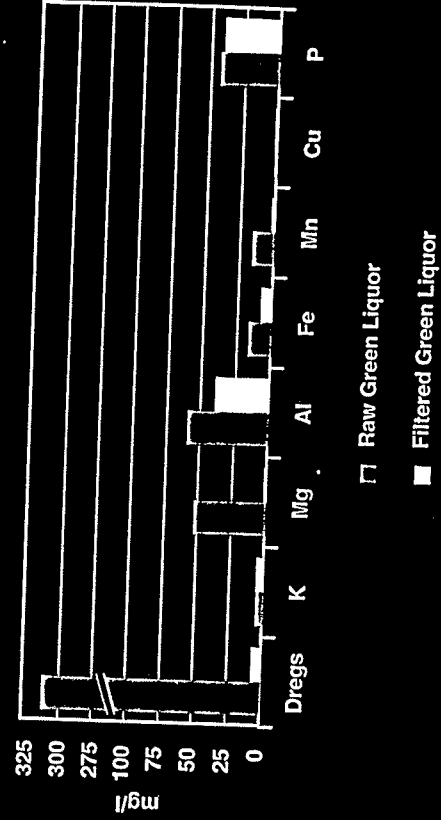
Ahlstrom Machinery Group

Metals

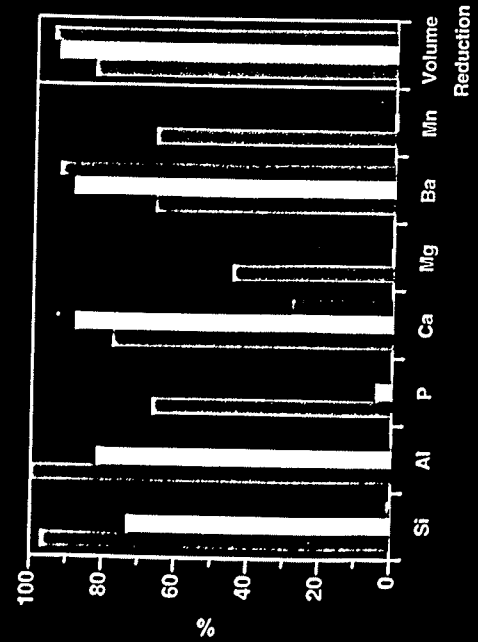
Metals in Streams, Sequence QPP, kg/admt

	Q-filtrate	PP-filtrate	Black liquor
Dry solids	7.6	31.3	1600
Na	1.23	8.03	288
K	0.09	0.02	48.0
Ca	0.38	0.13	0.32
Fe	0.004	0.002	0.08
Mg	0.21	0.10	0.11
Mn	0.02	0.005	0.08
Al	<0.004	<0.003	0.11
Si	0.05	0.01	0.80
Ba	0.003	0.001	0.01
Cd	0.00005	0.000001	<0.0002
Pb	0.0001	<0.00001	<0.003
Hg	<0.00002	<0.00001	<0.00002
V	<0.00002	<0.00001	<0.01
As	<0.00002	<0.00001	<0.02
Cr	<0.00002	<0.00001	<0.001
Se	<0.00004	<0.00003	<0.005

Green Liquor Filtration Example



Metals Precipitated During Pilot Evapoartion of TCF Filtrates, Softwood



Concentrate treatment alternatives

- Landfilling
- Biological treatment
- Wet combustion
- Separate incineration
- Power boiler
- Recovery boiler

Separate incinerators

- Does not disturb the main process
- Commercially available/references
- Investment costs
- Requires max. dry solids
- Refractory lining/Corrosion
- Support fuel
- Not a justified energy investment

Power (bark) boiler

- An existing boiler
- No need for support fuel
- Marginal investment
- Energy recovered
- No chemical recovery
- NOT suitable for high alkali waste
- NOT suitable for filtrate concentrates

Recovery boiler

- Energy recovered
- Chemicals recovered
- Designed for high alkali fuel
- No support fuel needed
- Sensitive for chloride corrosion but stands certain amount of chlorine input if fly ash is treated
- Investments tolerable

Recovery Boiler as a Combustor

- Enso Kotka TMP-filtrate waste 7 t ds/d
- Stora Billerud Fors CTMP filtrate 26 t ds/d
- Enso Varkaus Debarking filtrate 13 t ds/d
- Borregaard A/S Sarsborg Sulfite bleaching filtrate 260 t ds/d
- Assi Domän Frövi TCF Q-bleaching filtrate 11 t ds/d
- Stora Gruvö ECF bleaching filtrate ?

Conclusions

- Recycling of alkaline bleach plant filtrates into chemical recovery is done successfully both in TCF and ECF bleach plants
- Concentrating of acidic filtrates by evaporation is tested in TCF and ECF bleach plants and done in a mill scale in TCF bleach plant
- Influence of recycling in main process and equipments is well-known and the potential problems can be technically solved

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