

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0202 Energiatekniikan kandidaatintyö

Sulfiditeetin hallinnan kemikaalilaskennan laatiminen

Työn tarkastaja: Professori Esa Vakkilainen

Työn ohjaaja: DI Kimmo Pakkanen

Lappeenranta 15.02.2018

Tuure Kukka

TIIVISTELMÄ

Opiskelijan nimi: Tuure Kukka

School of Energy Systems

Energiatekniikan koulutusohjelma

Opinnäytetyön ohjaaja: DI Kimmo Pakkanen

Kandidaatintyö 2018

Sivuja 32, kuvia 10

Hakusanat: kemikaalikierto, kemikaalitase, vierasaineet

Tässä kandidaatin tutkielmassa käsitellään sulfaattiselutehtaan kemikaalikiertoa ja kemikaalikierron rikki- ja natriumtasetta sekä niihin vaikuttavia tekijöitä. Kirjallisessa osassa käsitellään myös rikki- ja natriumtaseeseen liittyvää sulfiditeetin ja lipeävarannon säätöä. Yleisimpiä keinoja hallita sulfiditeettia on soodakattilan lentotuhkan ulosotto tai make-up kemikaalin lisäys. Lisäksi työssä käsitellään kemikaalivirtojen mukana tuomia haitallisia vierasaineita, joista hankalimpia ovat kalium ja kloori. Soodakattilan lentotuhkan ominaisuuksiin oleellisesti vaikuttavat prosessissa olevien kaliumin ja kloorin pitoisuudet sekä tulipesän lämpötila.

Työn tarkoituksena oli luoda MS Exceliin laskentatyökalu, jonka avulla voidaan arvioida soodakattilan sähkösuodin tuhkan ulosoton sekä make-up kemikaalin vaikutusta tehtaan sulfiditeettiin sekä natriumin ja rikin määrään prosessissa. Todellisuudessa rikki- ja natriumtaseeseen vaikuttaa monta eri tekijää (mm. pesuhäviöt, suovan palstoitus, savukaasuhäviöt), joita ei ole laskennassa huomioutu. Todellista kuvaa siis sulfiditeetin ja lipeävarannon kehityksestä työkalulla ei voida saada, mutta se helpottaa arvioimaan tuhkan ulosoton sekä make-up kemikaalin lisäyksen vaikutusta niihin.

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä	1-4
Sisällysluettelo	1
Symboli- ja lyhenneluettelo	4
1 JOHDANTO	6
2 Kemikaalikierto	7
2.1 Sulfaattisellu prosessi	7
2.2 Yleistä kemikaalikierrosta	8
2.2.1 Haihuttamo	9
2.2.2 Soodakattila	9
2.2.3 Kaustisointi	11
2.2.4 Meesanpoltto	12
3 Kemikaalitasapaino	13
3.1 Rikin ja natriumin tasapaino	14
3.2 Kemikaalikiertoon tulevat natriumin ja rikin lähteet	15
3.3 Kemikaalikierron rikki- ja natriumhäviöt	17
3.4 Lipeävarannon hallinta	18
3.5 Rikki/natrium -suhteen säätö	19
4 Vierasaineet	21
4.1 Kalium ja kloori sulfaattisellutehtaissa	21
4.2 Kaliumin ja kloorin rikastuminen	22
4.2.1 Kaliumin rikastuminen	22
4.2.2 Kloorin rikastuminen	23
5 Lentotuhkan ominaisuudet	24
6 Laskenta	27
6.1 Työkalu	27
6.2 Laskenta sähkösuodin tuhkan ulosoton taustalla	28
6.3 Laskenta make-up kemikaali tankkauksen taustalla	29
6.4 Sulfiditeetin laskenta	30
7 Yhteenveto	31
Lähdeluettelo	32

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Roomalaiset aakkoset

m	massa	[g, kg, t]
M	moolimassa	[g/mol]
n	ainemäärä	[mol]
V	tilavuus	[l, m ³]
q_m	massavirta	[kg/s]
q_v	tilavuusvirta	[l/s]
t	aika	[s, h]
T	lämpötila	[°C]

Kreikkalaiset aakkoset

ρ	tiheys	[kg/m ³]
--------	--------	----------------------

Alaindeksit

ash	tuhka
BL	mustalipeä
ESP	sähkösuodin

in sisään prosessiin

out ulos prosessista

Lyhenteet

Adt ilmaivattu sellu tonni

TRS Total Reduced Sulphur, pelkistyneet rikkiyhdisteet

1 JOHDANTO

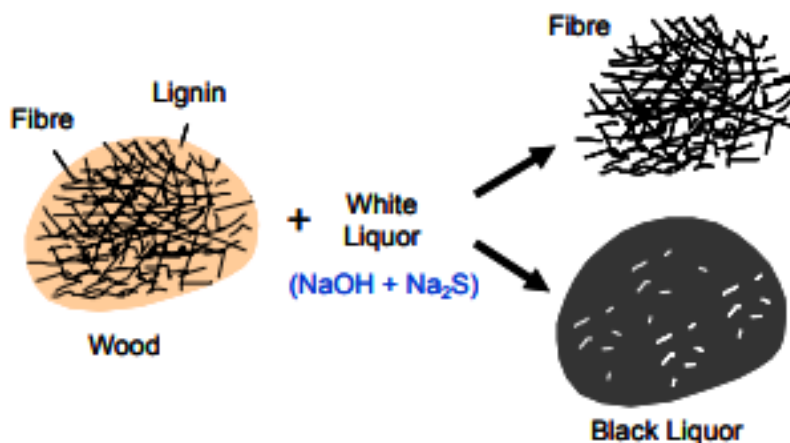
Sulfaattimenetelmä on tärkein ja yleisin kemiallisen sellun valmistustapa. Valmistuksessa puuhaketta keitetään valkolipeässä korkeassa lämpötilassa. Sellun keitossa puusta saadaan poistettua kuituja sitovaa ligniiniä, jolloin hakkeesta saadaan eroteltua kuidut. Valkolipeä sisältää pääasiallisesti natriumhydroksidin (NaOH) ja natriumsulfidin (Na₂S) seosta. Keitossa natriumhydroksidi pilkkoo ligniiniä ja natriumsulfidi nopeuttaa keittoaikaa sekä vähentää selluloosan liukenemistä. Sulfiditeetillä ilmaistaan natriumsulfidin osuus valkolipeän aktiivisten keittokemikaalien määrästä. Liian korkea sulfiditeetti kasvattaa korroosioriskiä ja liian matala huonontaa saantoa sekä hidastaa keittoon tarvittavaa aikaa. Nykyaikaisessa sellutehtaassa sulfiditeetti on tasolla 35–45%. Sulfiditeetillä kuvataan myös kemikaalikierron rikki/natrium -suhdetta. (Knowpulp 2011)

Tässä opinnäytetyössä on kirjallinen ja kokeellinen osuus. Tämän työn kirjallisessa osassa tutkitaan sulfaattisellutehtaan rikki- ja natriumtasapainoa kemikaalikierrossa. Työssä esitellään sulfaattisellutehtaan kemikaalikiertoa ja siihen kuuluvia osaprosesseja. Kemikaalikiertoon tulevia ja poistuvia kemikaalivirtauksia käydään läpi sekä niiden vaikutusta rikki- ja natriumtasapainoon. Työssä esitellään myös keinoja, joilla voidaan vaikuttaa lipeävarannon määrään ja sulfiditeettiin. Kokeellisen osan tavoitteena on luoda laskentatyökalu MS Excelissä sulfiditeetin hallitsemiseksi sulfaattisellutehtaalte. Laskentatyökalun avulla on tarkoitus laskea soodakattilan tuhkan ulosoton ja make-up kemikaalin vaikutusta sulfiditeettiin.

2 KEMIKAALIKIERTO

2.1 Sulfaattisellu prosessi

Sulfaattimenetelmällä valmistetaan kemiallisesti sulfaattisellua, joka on maailmalla yleisin sellun tuotantomuoto. Menetelmässä puuhaketta keitetään valkolipeällä korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Valkolipeällä keittämällä kuituja sitova ligniini saadaan erotettua keitossa. Keittoon tarvittava valkolipeä sisältää pääasiallisesti natriumhydroksidin ja natriumsulfidin seosta. Keittokemikaalien mahdollinen regenerointi on sulfaattiselluprosessin etu muihin kemiallisiin selluprosesseihin verrattuna. Sulfaattikeitosta saadaan kahta tuotetta: ruskeaa massaa (joka sisältää hemiselluloosaa ja selluloosaa) sekä laihaa mustalipeää (joka sisältää ligniiniä ja keittokemikaaleja). Keitosta saatava mustalipeä sisältää korkean energiapitoisuuden, jota voidaan hyödyntää energiantuotannossa soodakattilassa paikallisesti. Mustalipeä sisältää myös arvokkaita keittoon tarvittavia kemikaaleja (natrium- ja rikkiyhdisteet), jotka voidaan regeneroida takaisin keittoon tarvittavaksi valkolipeäksi. Kemikaalien talteenottaminen mahdollistaa kemikaalien jatkuvatoimisen kierrättämisen, mitä kutsutaan kemikaalikierroksi. (Lundström 2007, 4–5) Kuvassa 1 on havainnollistettu sulfaattiselluprosessia.

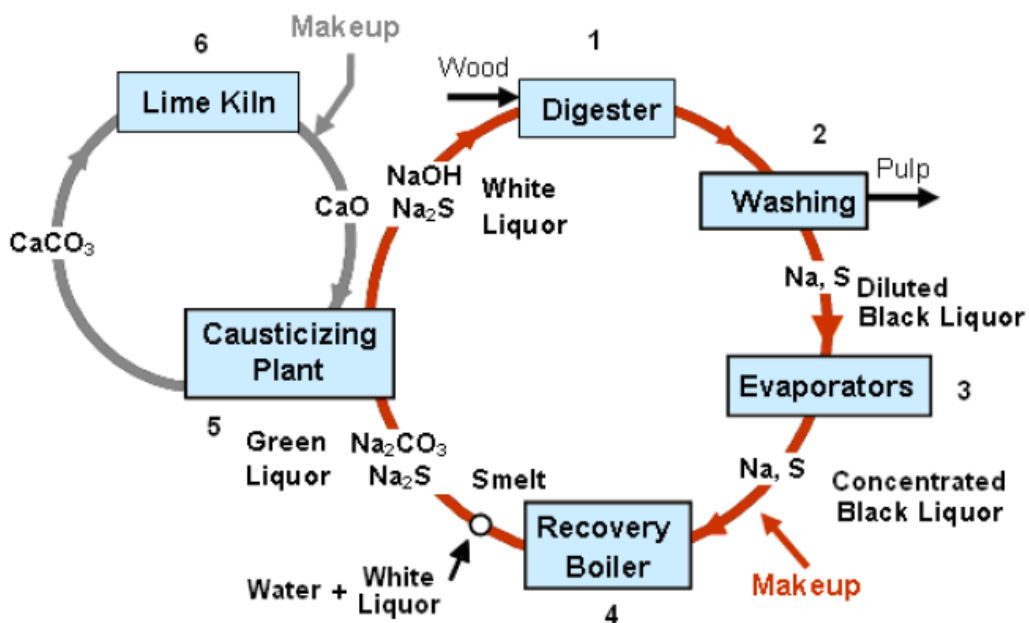


Kuva 1. Sulfaattisellu prosessi (Tran & Vakkilainen 2008)

2.2 Yleistä kemikaalikierrosta

Kemikaalikierron tärkeimmät tehtävät ovat prosessikemikaalien talteenottaminen sekä energian tuottaminen mustalipeän orgaanisella osalla. Kemikaalikierto voidaan yleisesti jakaa lipeäkiertoon, kalkkikiertoon sekä soodakattilan ja meesauuniin lentotuhkakiertoon. Lipeäkierrossa kiertää alkaliin liukenevia kemikaaleja, kuten natriumia, rikkiä ja vierasaineita. Kalkkikiertoon kertyy ja jää kiertämään alkaliin liukenemattomat kemikaalit, kuten kalsium ja vierasaineita. Lentotuhkakiirroissa esiintyvät kemikaalit, jotka kaasuuntuvat helposti. (Knowpulp 2011)

Kuvassa 2 on esitelty sulfaattisellutehtaan kemikaalikierto. Punaisella värillä merkitty kierto esittää lipeäkierto ja harmaalla merkitty kierto esittää kalkkikiertoa.



Kuva 2: Sulfaattisellutehtaan kemikaalikierto (Saturnino 2012, 2)

2.2.1 Haihuttamo

Haihuttamo koostuu useista sarjaan kytketyistä haihdutinyksiköistä. Haihuttamon päätehtävä on nostaa keittämöltä tulevan mustalipeän sekä siihen sekoitettujen lisävirtojen kuiva-ainepitoisuutta, jonka seurauksena mustalipeän lämpöarvo kasvaa. Kuiva-ainepitoisuuden nostaminen tapahtuu askelittain haihdutinyksiköissä, joissa jokaisessa yksikössä poistetaan vettä mustalipeästä höyrystämällä lämmönsiirtimien ja prosessihöyryn avulla. Keittämöltä tulevan laihan mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on 15–20% ja haihdutuksen jälkeen polttoon menevä kuiva-ainepitoisuus on 70–80%. (Lundström 2007, 5)

Mustalipeän haihdutuksen lisäksi haihuttamalla talteenotetaan keitosta syntyviä sivutuotteita, kuten suopaa, metanolia ja tärpähtiä. Tärkein sivutuote on suopa, josta valmistetaan erillisessä keittämössä mäntyöljyä. Parhaiten suopa erottuu mustalipeästä, kun kuiva-ainepitoisuus on 25–35%. Suopa kerätään talteen ensimmäisten haihuttimien jälkeen erillisissä välilipeä säiliöissä. Välilipeäsäiliöissä suopa erottuu mustalipeästä säiliön pintaan tiheuserojen ja tarpeeksi pitkän seisotusajan avulla. Metanoli kerätään talteen haihdutuksen aikana sen tiivistyessä likaislauhteeseen. Likaislauhteesta metanoli puhdistetaan stripperin avulla. Metanoli poltetaan tehtaalla yleensä soodakattilassa tai meesauunissa. (Knowpulp 2011)

2.2.2 Soodakattila

Haihuttamolta tuleva vahva mustalipeä poltetaan soodakattilassa. Soodakattilalla on kaksi päätehtävää: mustalipeän orgaanisen aineen polttaminen ja tästä syntyvän palamislämmön talteenottaminen sekä keittokemikaalien talteenotto. Mustalipeän polttamisessa vapautuva lämpöenergia siirretään talteen soodakattilan höyry/vesi – järjestelmässä kattilaveteen. Soodakattilalla tuotettua höyryä tarvitaan sellutuotannossa moneen eri prosessiin. Suurimpia höyryn kuluttajia ovat keiton lämmittäminen, mustalipeän haihdutus ja kuivauskoneella sellun kuivaus. Ylijääneellä höyryllä tuotetaan sähköä turbiinin ja generaattorin avulla. Orgaanisen aineksen polttamisen lisäksi mustalipeän epäorgaaniset kemikaalit reagoivat tulipesän pohjalla. Soodakattilan pohjalle

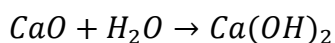
muodostuva sulatuhka sisältää pääasiassa natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) ja natriumsulfidia (Na_2S). Orgaanisen aineen palamisen loputtua sulatuhka on voimakkaasti pelkistyneessä tilassa. Natriumsulfidi hapettuu helposti natriumsulfaatiksi (Na_2SO_4). Sulatuhka pyritään poistamaan kattilasta ennen natriumsulfidin hapettumista. Soodakattilan toimintaa voidaan arvioida reduktioasteen avulla. Reduktio- tai pelkistymisaste kertoo, kuinka suuri osa natriumsulfaatista on saatu pelkistymään natriumsulfidiksi. (Knowpulp 2011)

$$\text{Reduktioaste} = \frac{\text{Na}_2\text{S}}{\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_4}$$

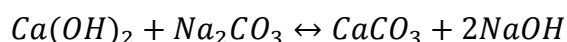
Sulatuhka poistetaan kattilan pohjalta valuttamalla se sularännien kautta liuottajaan. Liuottajassa sulatuhka sekoitetaan laihan valkolipeän kanssa, jolloin siitä muodostuu viherlipeää. Pieni, mutta merkittävä osa palamisesta syntyvästä tuhkasta on lentotuhkaa, joka absorboi savukaasuihin ja siirtyy savukaasuvirtojen mukana kattilan yläosiin. Savukaasuista lentotuhka kerätään talteen kahdesta syystä: se sisältää arvokkaita prosessiin tarvittavia kemikaaleja ja ympäristöä ei haluta saastuttaa. Lentotuhka sisältää pääasiassa natriumsulfaattia (NaSO_4) ja natriumkarbonaattia (Na_2CO_3). Lentotuhka sisältää myös pienempiä määriä klooria, kaliumia ja rikkiä. Kloori ja kalium ovat prosessin kannalta inerttejä, kuormaa aiheuttavia alkaleja. Lentotuhka kerätään soodakattilan suppiloista sekä sähkösuodattimelta. Suppilot sijaitsevat syöttöveden esilämmittimien alapuolella ennen sähkösuodattimia. Sähkösuodattimilla erotellaan loput lentotuhkat savukaasuista. Lentotuhka kerätään sulkusyöttimien ja kuljettimien avulla sekoitussäiliöön, jossa se sekoitetaan haihduttamolta tulevaan vahvaan mustalipeään. Toinen vaihtoehto on sekoittaa tuhka mustalipeään haihduttamalla ennen viimeistä väkevöintivaihdetta. (Lundström 2007, 5–7)

2.2.3 Kaustisointi

Kaustisoinnilla tarkoitetaan soodakattilan sulan sisältämän natriumkarbonaatin (Na_2CO_3) muuntamista keitossa tarvittavaksi natriumhydroksidiksi (NaOH). Sulan sekoituessa liuottajassa olevaan laihaan valkolipeään syntyy viherlipeää. Laiha valkolipeä saadaan pääsääntöisesti meesan pesusta. Viherlipeä sisältää pääasiassa sulan sisältämiä natriumkarbonaattia ja natriumsulfidia. Se sisältää myös muita natriumyhdisteitä (mm. NaOH :a, Na_2SO_4 :a, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$:a ja NaCl :a) ja liukenemattomia yhdisteitä. Viherlipeässä olevia liukenemattomia yhdisteitä on noin 0,03–0,1% (mm. nokea, metallioksiedeita, silikaatteja ja muita epäpuhtauksia). Viherlipeän käsittely alkaa liukenemattomien yhdisteiden erottamisella eli sakan poistolla. Sakka voidaan poistaa viherlipeästä selkeyttämällä tai suodattamalla. Sakasta poistettu viherlipeä sekoitetaan sammuttajassa kalkin eli kalsiumoksidin (CaO) kanssa, jossa kalkki reagoi eksotermisesti viherlipeän veden kanssa muodostaen kalsiumhydroksidia ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) eli sammutettua kalkkia. Syötetyn kalkin mukana tulee myös sammumatonta kalkkia sekä epäpuhtauksia, jotka poistetaan sammuttajasta lajitinkoneiston avulla. (Knowpulp 2011)



Sammutettu kalkki ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ja natriumkarbonaatti (Na_2CO_3) reagoivat keskenään synnyttäen natriumhydroksidia sekä kalsiumkarbonaattia eli meesaa (CaCO_3).



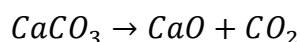
Kaustisointireaktiossa ensimmäisen 10-20 minuutin aikana reaktiosta on tapahtunut noin 70 – 90%, minkä jälkeen reaktio hidastuu. Kaustisointireaktio saavuttaa tasapainotilan, jonka jälkeen reaktio ei enää etene. Kaikkea natriumkarbonaattia ei saada muutettua keittoon tarvittavaksi natriumhydroksidiksi. Reaktio alkaa jo sammuttajassa, mutta sitä jatketaan vielä noin 1–2 tuntia kaustisointisäiliöissä tasapainotilan saavuttamiseksi. Kaustisointireaktion onnistumista voidaan mitata laskemalla kaustisointiastetta. Kaustisointiin menevän viherlipeän kokonaisalkaalipitoisuutta pidetään yleensä 165–175 g NaOH/l , jolloin voidaan saada teoriassa kaustisointiasteeksi 85–87%. (Knowpulp 2011)

$$\text{Kaustisointiaste} = \frac{\text{NaOH}}{\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3}$$

Kaustisointireaktiossa saadaan keittoon tarvittavat aktiiviset kemikaalit, mutta niistä on erotettava reaktion mukana tuoma meesa. Valkoliipeän erotuksessa voidaan käyttää selkeytystä, paineistettuja sukka-suotimia, paineistettuja kiekkosuotimia, painesuodattimia sekä imurumpusuodattimia. Tavoitteena on saada valkoliipeän meesapitoisuus tasolle 20–30 mg/l. Erotuksesta saatu valkoliipeä varastoidaan keittoa varten. (Knowpulp 2011)

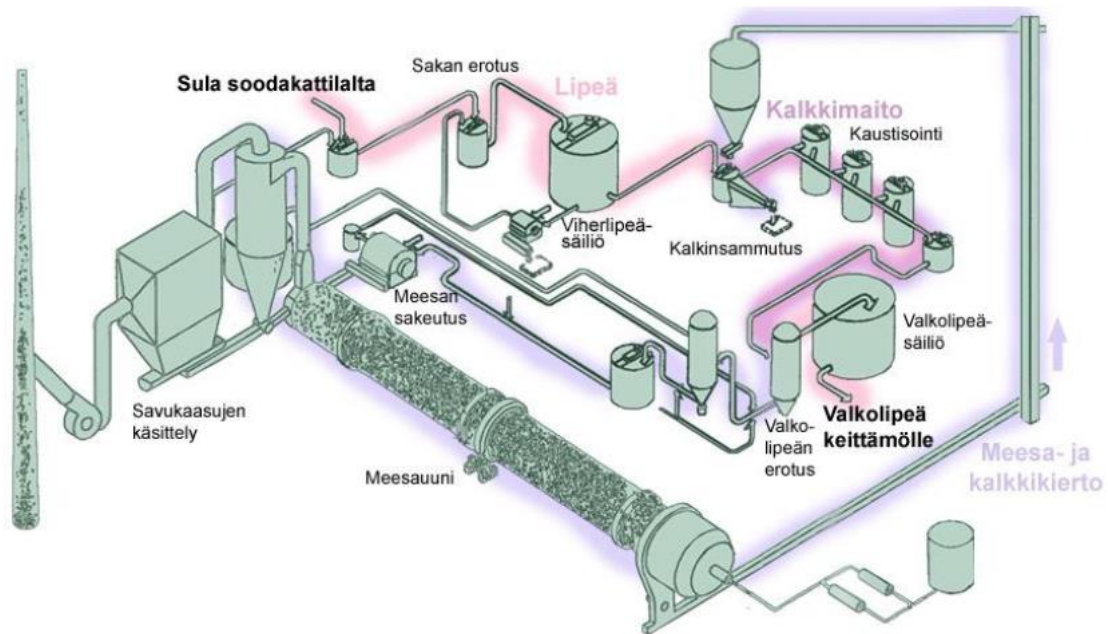
2.2.4 Meesanpoltto

Meesanpoltton tarkoituksena on lämmön avulla saada meesa (CaCO_3) muutettua kaustisointiin uudelleenkäytettäväksi kalsiumoksidiksi (CaO).



Meesanpoltto tunnetaan myös kalkkikiertona, joka on osana kemikaalikiertoa. Valkoliipeän erotuksesta saatava meesa on kalsiumkarbonaatin ja veden seos, joka on lietemäisessä olomuodossa. Ennen meesanpolttoa meesan kuiva-ainepitoisuutta nostetaan meesasuolettimen avulla. Meesasuolettimella kuiva-ainepitoisuus saadaan nostettua tyypillisesti 75–85%. Lisäksi suolettimella pestään meesasta epäpuhtauksia sekä vesiliukoisia alkaleja pois. Suolettimelta saatu meesa siirtyy meesakuivuriin, jossa meesa kuivataan meesauuniin savukaasujen avulla saavuttaen lähes 100% kuiva-ainepitoisuus. Meesauuni on tiilillä vuorattu sylinteri, joka on vaakatasoon nähden hieman kalteva (2,5% kaltevuus). Uunia pyöritetään käyttökoneiston avulla ja tyypillisesti pyörimisnopeus on 0,5 – 1,5 rpm. Uunin alapäässä eli polttopäässä on poltin, jossa voidaan polttaa tehtaasta riippuen maakaasua, öljyä, tuotekaasua, metanolia ja mäntyöljyä. Uunissa meesa liikkuu hitaasti alaspäin savukaasuja nähden vastaiseen suuntaan. Meesa alkaa hajota kalsiumoksidiksi ja hiilidioksidiksi 850°C lämpötilassa. Reaktionopeus kasvaa lämpötilan noustessa, joten sopivan reaktionopeuden saavuttamiseksi poltto suoritetaan noin 1100°C. Uunista saatu kalkki jäädytetään

polttopäässä olevalla jäädyttimellä ennen varastointia. Meesauunin savukaasut sisältävät lentotuhkaa, joka sisältää suurimmilta osin meesayhdisteitä. Lentotuhka kerätään talteen sähkösuodattimien avulla ja palautetaan uunin syöttöpäähän. (Knowpulp 2011)



Kuva 3. Kaustisoinnin ja meesauunin rakenne (Knowpulp 2011)

3 KEMIKAALITASAPAINO

Kemikaalitasapaino on sellutehtaan toiminnan kannalta oleellisia tekijöitä. Tässä opinnäytetyössä keskitytään lipeäkierron esiintyviin natriumin ja rikin tasapainon hallintaan.

3.1 Rikin ja natriumin tasapaino

Yleisesti sulfiditeetillä esitetään sellutehtaan rikin ja natriumin kemiallista tasapainoa. Sulfiditeettiin ei ainoastaan vaikuta rikin ja natriumin määrä lipeässä, vaan se on myös riippuvainen soodakattilan reduktioasteesta sekä kaustisoinnin kaustisointiasteesta. Moderneissa sellutehtaissa rikki/natrium -suhde on 0,3–0,4, joka tarkoittaa sulfiditeettinä 30–42%. (Kontu 2010, 21)

Sulfiditeetti voidaan laskea, kun tunnetaan natriumsulfidin ja natriumhydroksidin määrä valkolipeässä.

$$\text{Sulfiditeetti} = \frac{Na_2S}{NaOH + Na_2S}$$

Rikki/natrium -suhteen pysyessä vakiona, kemikaalikierrosta poistuvat ja tulevat virtaukset ovat yhtä suuret natriumilla ja rikillä. Rikki/natrium -suhdetta voidaan säädellä lisäämällä make-up kemikaalia tai poistamalla prosessista kemikaalia.

Natrium tasapainon tilaa prosessissa voidaan päätellä pitkälti alkalien määrästä. Alkalien määrä prosessissa pysyy yleensä suhteellisen vakiona. Alkalien määrän kasvaessa prosessissa myös lipeän tilavuus kasvaa, jolloin natrium tasapaino on positiivinen. Nykyaikaisessa tehtaassa rikin tasapaino on yleensä positiivinen, jonka vaikutus voidaan huomata sulfiditeetin kasvuna. Tämän seurauksena rikkiä pitää poistaa prosessista sulfiditeetin kasvun hillitsemiseksi. (Kontu 2010, 19)

3.2 Kemikaalikiertoon tulevat natriumin ja rikin lähteet

Kemikaalikiertoon natrium ja rikki tulevat pääasiassa keittoon tulevan hakkeen ja tehtaalla käytettävien make-up kemikaalien sekä usein myös valkaisuun käytetyn klooridioksidin valmistuksessa syntyvän sivutuotteen mukana. Pelkkää rikkiä kemikaalikiertoon tulee happideligfionissa käytettävästä magnesiumsulfaatista sekä meesauunin polttoöljystä. Mäntyöljyn palstoituksesta tulee myös kemikaalikiertoon rikkiä, jos palstoitus tehdään rikki- tai jätehapolla ja sivutuotteena syntyvä emävesi ohjataan kemikaalikiertoon. (Knowpulp 2011)

Hakkeen mukana tulevat natrium ja rikki riippuvat käytetystä puulajista sekä puun kasvatuspaikasta. Esimerkiksi kuivan männyn puuaines sisältää natriumia 15 mg/kg ja rikkiä 94 mg/kg (Alakangas at el. 2016, 58).

Kemikaalikierron kemikaalihäviöitä tasoitetaan lisäämällä make up- kemikaalia, joka on tehtaasta riippuen natriumsulfaattia (Na_2SO_4) tai natriumhydroksidia (NaOH). Tehtaan rikki/natrium -suhde vaikuttaa käytetyn make-up kemikaalin valintaan. Natriumsulfaatin käyttäminen make-up kemikaalina nostaa tehtaan sulfiditeettia, ja on harvoin tarpeellista nykyaikaisessa sellutehtaassa. Korkean rikki/natrium -suhteen omaavissa tehtaissa käytetään make-up kemikaalina natriumhydroksidia, jota lisätään happidelignifointiin. (Knowpulp 2011)

Valkaisuun käytettävän klooridioksidin (ClO_2) valmistuksesta syntyvien sivutuotteiden koostumukseen ja määrään vaikuttaa tehtaalla käytettävä tekniikka. Klooridioksidin valmistuksessa käytettävän menetelmän valinta riippuu taloudellisuudesta, raaka-aineiden saatavuudesta sekä siitä, minkälaisen vaikutuksen syntyvä sivutuote aiheuttaa tehtaan sulfiditeettiin. Klooridioksidia valmistetaan pelkistämällä natriumkloraattia (NaClO_3) sopivalla pelkistimellä sopivan happamissa olosuhteissa. Valmistuksessa happona käytetään yleensä rikkihappoa ja pelkistimenä menetelmästä riippuen natriumkloridia, rikkidioksidia, metanolia tai vetyperoksidia. Menetelmästä riippuen sivutuotteena saadaan natriumsulfaattia, joka on neutraalissa kiteisessä olomuodossa tai

vesiliuokseen lionneena ns. jätehappona tai happamana natriumseskvisulfaattina ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). (Knowpulp 2011)

Esimerkiksi kidemäisessä olomuodossa oleva natriumsulfaatti sekoitetaan usein mustalipeän sekaan. Jätehappoa voidaan käyttää kemikaalikierron pH säätelyyn tai make-up kemikaalina mäntyöljykeittämöllä. (Andersson 2014, 7)

Keiton jälkeen sellusta poistetaan happidelignifionissa jäännösligniiniä hapen ja alkalien avulla. Magnesiumsulfaattia käytetään inhibiittorina happidelignifionnissa, mikä suojaa hiilihyaatteja ja parantaa saantoa. Polttoöljyä käyttävissä meesauuneissa rikkiä sitoutuu poltettavaan meesaan, joka sekoittuu kaustisoinnissa valkolipeään. (Knowpulp 2011)

Haihduuttamalla erotetusta suovasta saadaan happoa ja lämpöä lisäämällä erotettua mäntyöljyä (Andersson 2014, 9). Mäntyöljyn erotuksessa syntyy hapanta emävetä, jonka pH:n arvolla ohjataan mäntyöljykeittämöön syötettävän hapon määrää. Sivuvirtana syntyvä emävesi neutraloidaan natriumhydroksidilla ja palautetaan haihduttamolle kemikaalikiertoon (Kontu 2010, 25). Rikkihapon tai jätehapon kulutuksen määrää voidaan vähentää hapottamalla hiilihapolla suopaa. Hiilidioksidi ja vesi muodostavat paineen avulla hiilihappoa, jolla neutraloidaan suopaa ennen rikkihapon ja jätehapon lisäämistä (Knowpulp 2011). Hiilidioksidilla neutralointi vähentää kemikaalikiertoon tulevaa rikin määrää.

3.3 Kemikaalikierron rikki- ja natriumhäviöt

Kemikaalikierron rikkihäviöt muodostuvat pääasiassa ruskea massan pesuhäviöinä, soodakattilan ja meesauunin savukaasuissa sekä hajukaasuina. Natriumia kemikaalikierrosta poistuu etupäässä pesuhäviöinä ja lentotuhkan mukana soodakattilasta. (Knowpulp 2011)

Keitossa kuituihin liukenee orgaanista ainesta kuitujen sisälle sekä kuituihin absorboituneena. Massan pesun tavoitteena on erottaa kuidut ja mustalipeä mahdollisimman pienin kemikaalihäviön. Massan pesua suoritetaan keiton jälkeen, happivaiheessa ja valkaisussa. Pesun onnistumista kuvataan usein pesuhäviönä, joka ilmaisee pestyn massan natriumin ja rikin määrän. (Kolari 2006, 16)

Pesuhäviön määrä riippuu voimakkaasti kuitulinjan pesun suorituskyvystä. Prosessin olosuhteet, kuten pH ja pesulämpötila, vaikuttavat natriumin sitoutumiseen kuituihin. Pesuteho vaikuttaa vapaan sitoutumattoman natriumin määrään pesuliuoksessa, mikä poistuu viimeisessä pesulaitteessa massan kanssa. Rikki ei imeydy kuituihin, vaan se poistuu kemikaalikierrosta massan mukana olevassa pesunesteessä. (Kontu 2010, 35)

Kaasumaiset häviöt muodostuvat etupäässä erilaisista rikkiyhdisteistä, joista yleisimpiä ovat rikkidioksidi (SO_2) ja rikkivety (H_2S) (Saturnino 2012, 6). Monet sellun valmistuksen osaprosessit tuottavat hajukaasuja, jotka sisältävät pelkistyneitä rikkiyhdisteitä (TRS). Keitin, haihuttamo, sulan liuotus, mäntyöljykeitäminen ja yleisesti lipeäprosessit tuottavat pelkistyneitä rikkiyhdisteitä (Knowpulp 2011). TRS- kaasut sisältävät yleensä rikkivetyä (H_2S), metyylimerkaptania (CH_3SH), dimetyylisulfidia (CH_3SCH_3) ja dimetyylisulfidia ($\text{CH}_3\text{S}_2\text{CH}_3$) (Saturnino 2012, 6). Nykyaikana ympäristönsuojelu- ja viihtyvyysyistä hajukaasut kerätään talteen ja palautetaan kemikaalikiertoon. Hajukaasut käsitellään yleensä polttamalla soodakattilassa tai meesauunissa. (Knowpulp 2011) Polttaessa hajukaasujen rikkiyhdisteet hapettuvat rikkidioksidiksi. Soodakattilassa polttaessa suurin osa muodostuneista rikkidioksidoista reagoi tulipesästä höyrystyneen natriumin kanssa muodostaen natriumsulfaattia, hiilidioksidia ja suolahappoa. (Kipinoinen 2013, 31) Moderneissa soodakattiloissa ja

meesauuneissa kaasumaisia päästöjä hallitaan sähkösuotimille sekä mahdollisilla savukaasupesureilla, joten kaasumaiset häviöt ovat suhteellisen pieniä sulfiditeetin kannalta. (Knowpulp 2011)

Satunnaisia rikki- ja natriumhäviötä ilmenee myös ylikaadoissa ja ylijuoksuissa. Lipeähäviöissä rikki ja natrium ovat samassa suhteessa kuin ne esiintyvät lipeässä. (Knowpulp 2011) Viherlipeän käsittelyssä sakan mukana kemikaalikierrosta poistuu lisäksi natriumia ja rikkiä.

3.4 Lipeävarannon hallinta

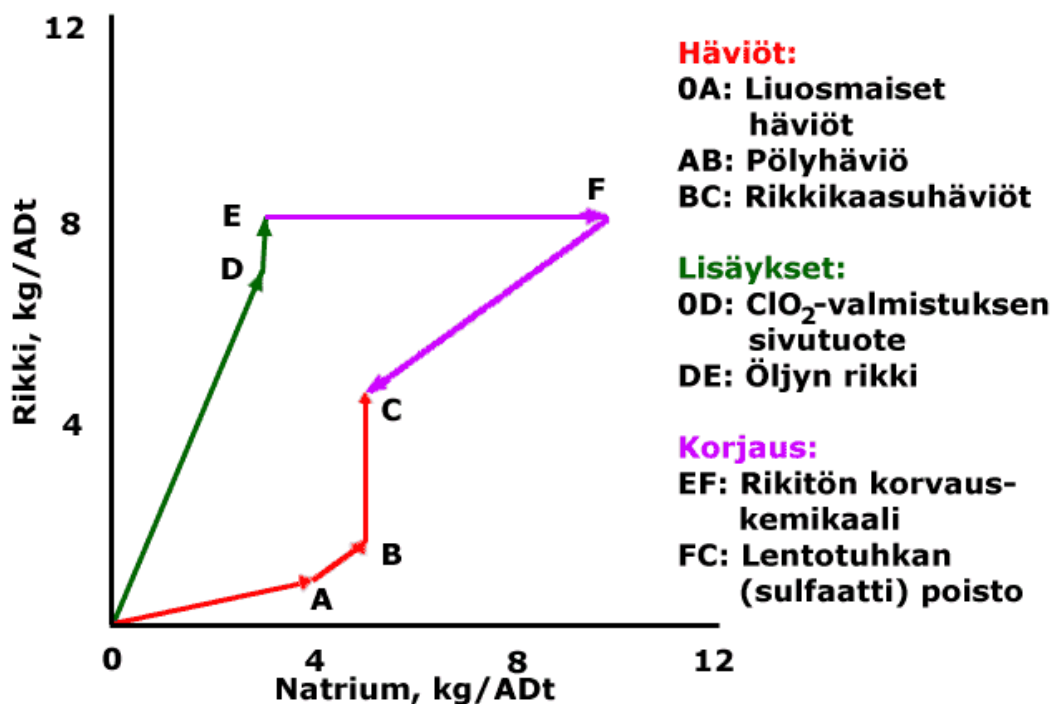
Lipeävarantoa voidaan arvioida pääpiirteittäin natriumin määrällä prosessissa. Lipeävarantoon vaikuttaa myös inertin aineksen määrä kemikaalikierrossa. Yleisesti lipeävarantoa voi olla liikaa tai liian vähän säiliöissä, mikä voi aiheuttaa ongelmia tehtaan hallinnassa. Varantoa voidaan hallita poistamalla tai lisäämällä natriumpitoisia kemikaaleja kemikaalikierrosta. Make-up kemikaaleina voidaan käyttää esimerkiksi natriumsulfaattia, natriumhydroksidia tai natriumkarbonaattia. Make-up kemikaalin valinnassa tulee huomioida sen vaikutus sulfiditeettiin. (Knowpulp 2011)

Laajasti käytetty menetelmä lipeävarannon pienentämiseen on ohjata soodakattilan lentotuhkaa jätevedenkäsittelyyn. Lentotuhkaa poistamalla prosessista häviää myös rikkiä, joka tulee huomioida vaikutuksena sulfiditeettiin. Rikki- ja natriumtasapainon ollessa hallinnassa voidaan valkolipeää mahdollisesti myydä muille tehtaille ja pienentää samalla omaa varantoa. (Kontu 2010, 21–22)

3.5 Rikki/natrium -suhteen säätö

Rikki/natrium -suhteen säätöä hoidetaan lisäämällä make-up kemikaaleja tai poistamalla kemikaaleja kemikaalikierrosta. Rikki/natrium -suhteen säätäminen vaikuttaa samaan aikaan lipeävarantoon. Tasapainon hallinnan tavoitteena on minimoida ostettavien make-up kemikaalien kustannuksia ja samalla vähentää kemikaalikierrosta ympäristöön joutuvien kemikaalien määrää. (Kontu 2010, 22) Prosessista poistettavan tai lisättävän kemikaalin valinta tehdään sen mukaan, mikä on kemikaalin rikki/natrium -suhde ja kemikaalikierron korjaustarve (Knowpulp 2011).

Säädettäessä rikki/natrium -suhdetta tulee tietää prosessin staattinen ja dynaaminen tila (Knowpulp 2011). Staattisessa tilassa rikki/natrium-suhde pysyy vakiona, jolloin tulevat ja poistuvat virtaukset ovat yhtä suuret. Natriumia ja rikkiä poistuu yhtä paljon kemikaalikierrosta kuin sitä tulee siihen. Staattinen tasapaino on teoreettinen tila, jossa arvioidaan eri tulevien ja poistuvien virtausten määrää tuotettua sellutonna kohden (ADt). Dynaamisella tilalla tarkoitetaan kehityksen suuntaa eli mihin suuntaan rikki/natrium -suhde on muuttumassa. (Andersson 2014, 13) Kuvassa 4 on esitelty tasapainosäätöä vektoridiagrammin avulla ilmaistuna.



Kuva 4. Vektoridiagrammi esimerkki kemikaalikierron rikki- ja natriumtaseesta. (Knowpulp 2011)

Prosessista voidaan joutua poistamaan tarvittaessa kemikaaleja, kun sulfiditeetti on kohonnut liian korkeaksi ja lipeävaranto ei anna mahdollisuutta lisätä rikkivapaata natriumkemikaalia. Poistettaessa ylijäämäkemikaali tulee huomioida seuraavia tekijöitä:

1. Poistokohta tulee valita siten, että vaikutus tasapainoon tulee mahdollisimman nopeasti esille.
2. Poistettavan kemikaalin pitoisuus on mahdollisimman suuri poistovirrassa.

Esimerkiksi soodakattilan lentotuhkan ulosotto on laajasti käytetty menetelmä, jolla hallitaan rikki- ja natriumtasetta. Soodakattilan lentotuhkan rikki/natrium -suhde on huomattavasti suurempi kuin valkolipeässä. Soodakattilan lentotuhkan rikki/natrium -suhde on tavallisesti 0,83–1,02. (Kontu 2010, 22-23)

4 VIERASAINHEET

Puun, prosessivesien, valkaisu- ja make-up kemikaalien mukana sulfaattiselluprosessiin tulee ei haluttuja alkuaineita. Kyseisillä vierasaineilla ei ole sellun valmistuksen kannalta hyötyjä. Yleisimpiä vierasaineita ovat kloori, kalium, alumiini ja pii. Alkaliseen liuokseen liukenevat vierasaineet rikastuvat kemikaalikiertoon. Yhä kasvavissa määrin sellutehtaissa olevat kierrot sulkeutuvat ympäristöllisistä sekä taloudellisista syistä. Käyttökemikaalien yhä tarkempi kierrättäminen on mahdollistanut vaikeiden vierasaineiden rikastumisen kemikaalikierrrossa. Vierasaineet voivat aiheuttaa eri osaprosesseissa korroosiota, eroosiota ja energiahäviöitä. (Vakkilainen 2002, 2)

Osa vierasaineista ei reagoi kemikaalikierrrossa, mutta ne aiheuttavat ylimääräistä kuormaa. Vierasaineet voidaan jakaa kahteen osaan: niihin, jotka poistuvat viherlipeä sakan mukana sekä niihin, jotka rikastuvat kemikaalikiertoon. Vaikeammat vierasaineet ovat kalium ja kloori, jotka rikastuvat kemikaalikiertoon. Nämä aiheuttavat soodakattilassa tukkeutumista ja korroosiota. (Lundström 2007, 11)

4.1 Kalium ja kloori sulfaattisellutehtaissa

Kalium ja kloori rikastuvat kiertoon, kunnes ne saavuttavat mahdollisen vakaan pitoisuuden. Kaliumin ja kloorin pitoisuuteen kemikaalikierrrossa vaikuttavat kemikaalien ja raaka-aineiden mukana tulevien vierasaineiden määrä, kiertojen sulkeutuneisuus ja sulfiditeetti. Korkea sulfiditeetti kasvattaa natriumkloridin höyrystymistä sulasta ja vaikuttaa savukaasujen mukana olevaan kloorin määrään. Tehtaan normaalilla käynnillä klooria sitoutuu kiertoon puun, valkaisukemikaalien ja pienemmissä määrin prosessiveden ja make-up kemikaalien mukana. Kaliumia kiertoon tulee lähinnä pelkästään puun mukana. Kaliumin ja kloorin pitoisuudet vaihtelevat tehtaiden välillä suuresti riippuen raaka-aineiden ja kemikaalien mukana tulevien vierasaineiden pitoisuuksista sekä kiertojen sulkeutuneisuudesta. (Lundström 2007, 12)

4.2 Kaliumin ja kloorin rikastuminen

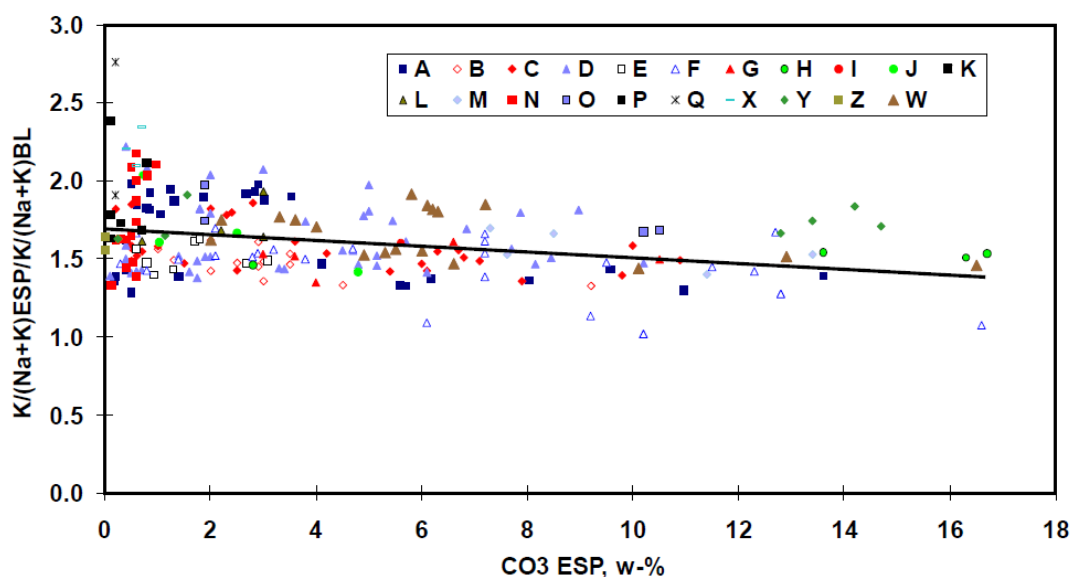
Kalium ja kloori höyrystyvät luontaisen korkean höyrynpaineen avulla tulipesästä ja lennossa olevista mustalipeä partikkeleista. Lentotuhka sisältää suhteessa enemmän kaliumia ja klooria kuin mustalipeä korkean höyrynpaineen takia. Soodakattilan alaosan tulipesän lämpötilalla on merkitys kaliumin, kloorin ja rikin pitoisuuksissa tuhkassa. Kloorin ja kaliumin määrää kemikaalikierrossa on perinteisesti hallittu poistamalla sähkösuodattimien lentotuhkaa prosessista. Tuhkaa poistamalla prosessista häviää myös samalla keittoon tarvittavia kemikaaleja. (Vakkilainen 2002, 7)

4.2.1 Kaliumin rikastuminen

Kalium höyrystyy natriumia herkemmin tulipesän alaosassa korkeamman höyryn paineen avulla, ja tyypillisesti rikastuu lentotuhkaan. Natriumin ja kaliumin määrään mustalipeässä sekä tuhkassa vaikuttaa muiden aineiden määrät. Tämän takia kaliumpitoisuutta ilmaistaan kaliumin moolisuhteena kaliumin ja natriumin summaan. Kaliumin rikastuminen määritellään tavallisesti sähkösuotimen lentotuhkan kaliumpitoisuutta vertaamalla mustalipeän kaliumpitoisuuteen. (Vakkilainen 2000)

$$Rikastuminen_K = \frac{\frac{K_{ESP}}{K_{ESP} + Na_{ESP}}}{\frac{K_{BL}}{K_{BL} + Na_{BL}}}$$

Kuvaan 5 on kerätty 21 eri sellutehtaan kaliumin rikastumisen arvoja suhteessa pölytuhkan karbonaattipitoisuuteen. Kaliumin rikastumiskertoimeksi saadaan arvoja 1 – 2,5 välille. Kuvasta voidaan huomata, että karbonaatin määrän kasvaminen pölytuhkassa pienentää kaliumin rikastumista tuhkaan. Karbonaatin määrän lentotuhkassa vaikuttaa tulipesän lämpötila. Lämpötilan nousu tulipesässä laskee kaliumin rikastumista tuhkaan. (Vakkilainen 2000)



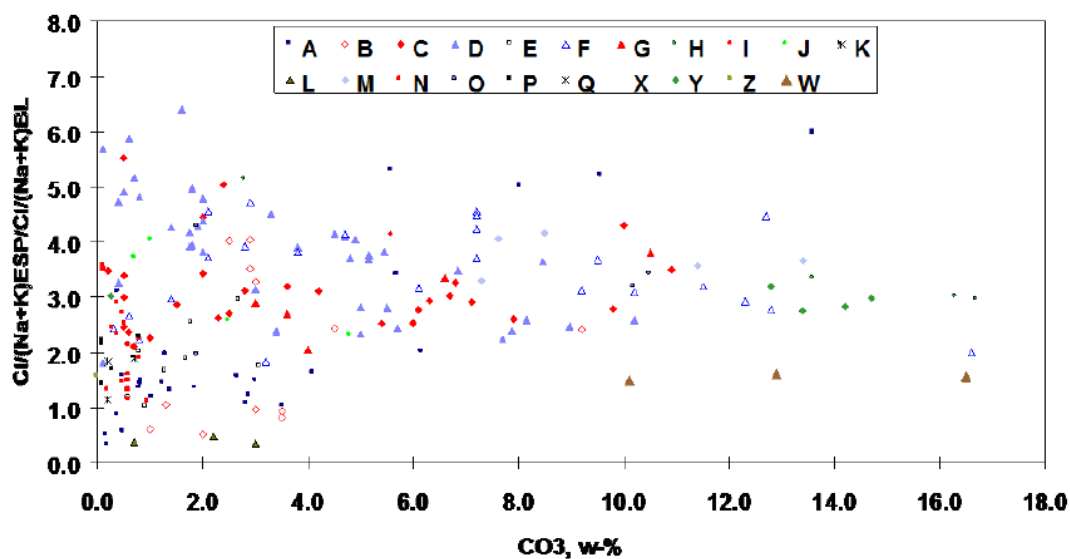
Kuva 5. Kaliumin rikastuminen sähkösuodin tuhkaan (Vakkilainen 2000)

4.2.2 Kloorin rikastuminen

Kloorilla on korkeampi höyrynpaine tulipesän alaosassa kuin natriumilla ja kaliumilla. Kloorin pitoisuus ilmaistaan moolisuhteena natriumin ja kaliumin pitoisuuteen. Kloorin rikastuminen määritellään tavallisesti sähkösuotimen lentotuhkan klooripitoisuuden suhteena mustalipeän klooripitoisuuteen. (Vakkilainen 2000)

$$Rikastuminen_{Cl} = \frac{\frac{Cl_{ESP}}{K_{ESP} + Na_{ESP}}}{\frac{Cl_{BL}}{K_{BL} + Na_{BL}}}$$

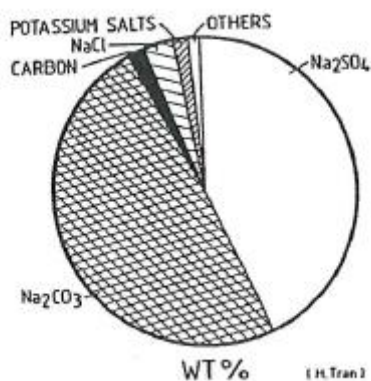
Kuvaan 6 on kerätty 21 eri sellutehtaan kloorin rikastumiskertoimen arvoja suhteessa sähkösuodin tuhkan karbonaatti pitoisuuteen. Kloorin rikastumiskertoimelle saadaan arvoja 0,3 – 6 väliltä ja keskiarvoksi näistä saadaan 2,9. Kloorin voidaan sanoa rikastuvan lentotuhkaan enemmän suhteessa kaliumiin. Karbonaatin määrän vaikutusta rikastumiseen on kuvaajasta vaikeampi todeta, mutta korkeammilla karbonaattipitoisuuksilla rikastuminen lähtee pienen laskuun. Tämä viittaisi siihen, että lämpötilan nousu laskee kloorin rikastumista lentotuhkaan. (Vakkilainen 2000)



Kuva 6. Kloorin rikastuminen sähkösuodin tuhkaan. (Vakkilainen 2000)

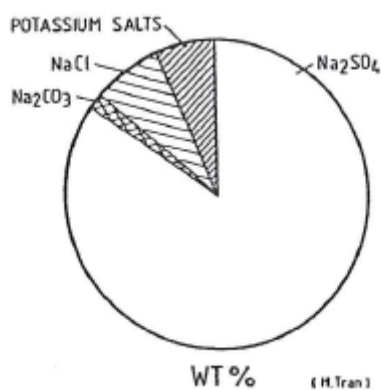
5 LENTOTUHKAN OMINAISUUDET

Soodakattilan lentotuhka sisältää pääasiassa natriumsulfaattia (NaSO_4) ja natriumkarbonaattia (Na_2CO_3). Lentotuhkassa on myös pienempiä määriä klooria, kaliumia ja rikkiä. Soodakattilan lentotuhka voidaan jakaa karkeisiin carry-over hiukkasiin, keskisuuriin hiukkasiin sekä mikronia pienempiin aerosolihiukkasiin. Carry-over hiukkaset ovat peräisin mustalipeän jäänteistä, jotka sekoittuvat savukaasuvirtaan. Tulipesästä karanneet carry-over hiukkaset voivat palaa tulipesässä tai savukaasuvirrassa. Carry-over hiukkaset ovat tyypillisesti 100–1000 μm kokoisia ja ne aiheuttavat lähinnä kerrostumia tulistinvyöhykkeellä ja loput erottuvat savukaasukanavassa pääsääntöisesti savukaasuista tuhkasuppiloihin. Kuvassa 7 on esitetty tyypillinen carry-over hiukkasista muodostuvan tuhkan koostumus.



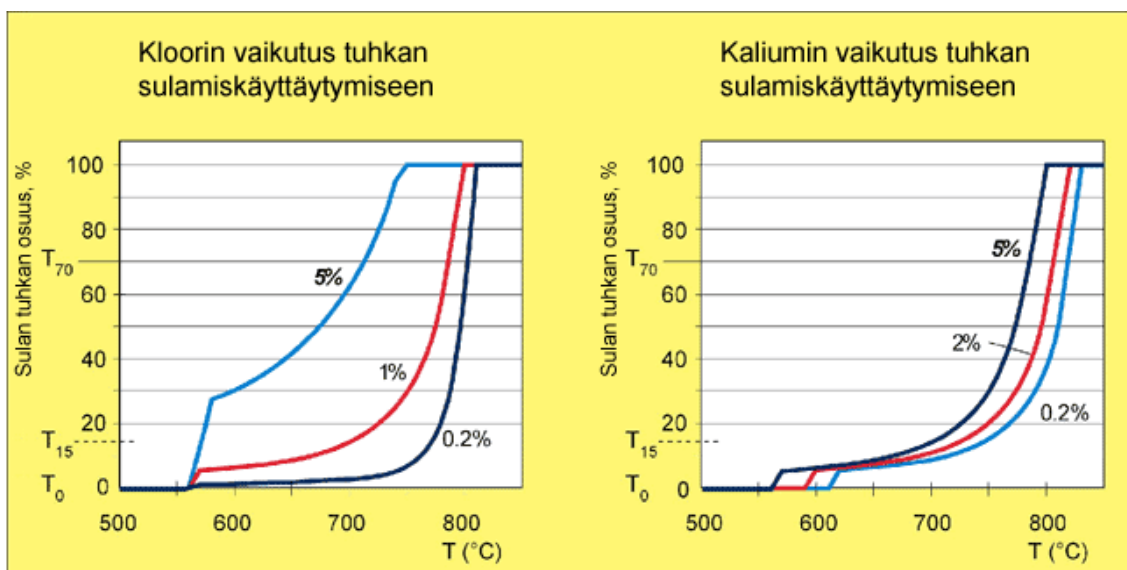
Kuva 7. Carry-over hiukkasista muodostuvan tuhkan koostumus. (Skrifvars at el. 1997)

Keskikokoiset hiukkaset ovat kooltaan 1–100 μm ja ovat käyttäytymiseltään carry-over hiukkasten kaltaisia. Aerosolihiukkaset höyrystyvät tulipesästä ja savukaasujen viilentyessä savukanavassa ne tiivistyvät muodostaen tyypillisesti 0,5 –1,0 μm kokoisia hiukkasia. Kyseiset hiukkaset aiheuttavat kerrostumia savukaasukanavan kylmimpiin osiin kuten keittoputkiin ja ekonomaiseriin. Sähkösuodattimien tuhka sisältää pääasiassa kyseistä aerosolihiukkasista koostuvaa tuhkaa. (Salmenoja 2014) Kuvassa 8 on esitetty tyypillinen aerosolihiukkasista muodostuvan tuhkan koostumus.



Kuva 8. Aerosolihiukkasista muodostuvan tuhkan koostumus. (Skrifvars at el. 1997)

Lentotuhkan tarttuvuusominaisuudet savukaasukanavassa riippuvat lämpötilasta sekä tuhkan koostumuksesta. Soodakattilan lentotuhkan sulamiskäyttäytyminen vaikuttaa sen tarttuvuuteen. Soodakattilan lentotuhkan suolaseokset sulavat tyypillisesti asteittain lämpötilan kasvaessa. Tuhkan sulan osuuden kasvaessa 15% se alkaa liimautumaan lämpöpinnolle aiheuttaen kerrostumia. Tuhkan sulan osuuden ollessa alle 15% tuhka kimpoaa lämpöpinnosta pois. Sulan osuuden määrän kasvaessa yli 70% kerrostuman ulkopinta alkaa valua ja kerrostuman kasvu loppuu. Kaliumin ja kloorin määrän kasvaminen tuhkassa laskee sulamislämpötilaa ja vaikuttaa sitä kautta voimakkaasti tulistinalueen likaantumiseen. (Skrifvars et al. 1997) Kuvassa 9 on esitetty kloorin ja kaliumin määrän vaikutusta tuhkan sulamiskäyttäytymiseen. Kloorin määrän kasvaminen tuhkassa vaikuttaa voimakkaasti lämpötilaan, jolloin tuhka alkaa muodostamaan kerrostumia. Kaliumin määrän kasvaminen laskee lämpötilaa, jolloin tuhka alkaa sulaa.



Kuva 9. Kloorin ja kaliumin määrän vaikutus tuhkan sulamiskäyttäytymiseen. (Knowpulp 2011)

6 LASKENTA

Laskentaosuudessa käydään läpi MS Exceliin tehdyn laskentatyökalun käyttämistä sekä sen taustalla olevaa laskentaa.

6.1 Työkalu

Laskentatyökalulla voidaan laskea sähkösuodin tuhkan ulosoton sekä make-up kemikaalin vaikutusta tehtaan lipeävarantoon. Työkaluun syötetään aluksi säiliöissä olevan natriumin ja rikin määrä tonneina. Rikin ja natriumin määrän pohjalta työkalu määrittelee rikki/natrium -suhdetta sekä sulfiditeettiä alku- ja lopputilanteessa. Sähkösuodin tuhkaa voidaan laskentatyökalussa poistaa prosessista neljällä eri venttiilin kulmalla (25 %, 50 %, 75 %, 100%), jonka jälkeen määritellään haluttu ulosottoaika tunteina. Make-up kemikaalina käytetään 50% natriumhydroksidi liuosta, jota syötetään happivaiheeseen. Työkaluun syötetään make-upin tilavuusvirta sekä tankkausaika tunteina.

Alkutilanne:	
<u>Lipeävaranto (Säiliöt):</u>	
Na [t]	1800
S [t]	500
S/Na	0,278
Sulfiditeetti [%]	39,25
<u>Tuhkan ulosotto:</u>	
Venttiilinkulma (25,50,75,100)	75
Ulosotto aika [h]	5
<u>Make-up:</u>	
NaOH 50% [l/s]	0,1
Tankkausaika [h]	8

Lopputilanne:	
<u>Lipeävaranto:</u>	
Na [t]	1798,73
S [t]	498,68
S/Na	0,277
Sulfiditeetti [%]	39,18
Muutos [%-yks.]	-0,08
<u>Tuhka häviöt: (-)</u>	
Na [t]	2,534
= NaOH 50% [l]	5762,41
S [t]	1,320
K [kg]	274
Cl [kg]	35
<u>Make-up : (+)</u>	
Na [t]	1,267
= NaOH 50% [l]	2880

Kuva 10. Laskentatyökalu, jossa punaisella on merkitty syötettävät alkuarvot.

Lähtötietojen pohjalta työkalu määrittelee tuhkan mukana prosessista poistuvan rikin ja natriumin määrän sekä lisättävän make-up kemikaalin natriumin määrän. Edellä mainituista määristä lasketaan myös sitä vastaava make-up kemikaalin määrä litroina.

Rikki- ja natriumtaseeseen vaikuttaa tehtaalla moni tekijä (mm. pesuhäviöt, suovan palstoitus, savukaasuhäviöt), joita kirjallisessa osassa esiteltiin. Laskentatyökaluun ei ole määritelty näiden vaikutusta rikki- ja natriumvarannon muutokseen ja todellista kehitystä sulfiditeettiin tällä ei voida määrittää. Työkalulla voidaan arvioida pelkästään tuhkan ulosoton sekä make-up kemikaalin vaikutusta natriumin ja rikin määrään, sekä tätä kautta helpottaa sulfiditeetin hallintaa. Lisäksi työkalu laskee myös tuhkan mukana poistuvia kalium- ja kloorihäviöitä.

6.2 Laskenta sähkösuodin tuhkan ulosoton taustalla

Tuhkahäviöiden määrittäminen alkaa sähkösuodin tuhkan alkuainepitoisuuksien arviointina. Alkuaineiden pitoisuuksina laskuissa käytetään tehtaan lentotuhkan laboratoriomittauksista saatua dataa. Laskentaan käytetään pitoisuuksien keskiarvoja välillä 20.4.2017 – 12.1.2018 suoritetuista mittauksista.

Natrium- ja rikkihäviöitä määrittäessä tulee tietää tuhkan ulosoton massavirta eri venttiilin kulmilla. Alkuperäisessä suunnitelmassa oli suorittaa mittaukset näiden massavirtojen määrittämiseksi, mutta aikataulun venymisen johdosta nämä jätettiin pois. Tulevaisuudessa suoritettavista mittauksista saadut arvot voidaan myöhemmin sijoittaa työkaluun. Alkuainehäviöt m_{x_out} määritellään seuraavalla kaavalla työkalussa:

$$m_{x_out} = q_{m_ash} \cdot (m_x - \%) \cdot t_{ash_out} \quad (1)$$

Missä q_{m_ash} on tuhkan ulosoton massavirta [t/h]

$m_x - \%$ on alkuaineen pitoisuus tuhkassa [mg/kg]

t_{ash_out} on tuhkan ulosottoaika [h]

6.3 Laskenta make-up kemikaali tankkauksen taustalla

Tehtaalla käytetään make-up kemikaalina 50% natriumhydroksidiliuosta. Ensiksi määritellään liuoksessa olevan natriumin massa litrassa liuosta m_{Na}/V_{NaOH} . Natriumin massa liuoksessa määritellään työkalussa seuraavalla kaavalla:

$$\frac{m_{Na}}{V_{NaOH}} = \rho_{50\%NaOH} \cdot \frac{M(Na)}{M(NaOH)} \cdot 0,5 \quad (2)$$

Missä $\rho_{50\%NaOH}$ on 50% NaOH liuoksen tiheys [kg/l]

$M(Na)$ on natriumin moolimassa [g/mol]

$M(NaOH)$ on natriumhydroksidin moolimassa [g/mol]

50% natriumhydroksidiliuoksen tiheys on 1,53 kg/l (Työterveyslaitos 2017). Kaavasta 2 saadaan natriumin massaksi liuoksessa:

$$\frac{m_{Na}}{V_{NaOH}} = 1,53 \frac{kg}{l} \cdot \frac{23 \frac{g}{mol}}{40 \frac{g}{mol}} \cdot 0,5 = 0,44 \frac{kg}{l}$$

Make-up tankkauksen mukana tulevan natriumin määrä $m_{Na_{in}}$ voidaan määrittellä seuraavalla kaavalla:

$$m_{Na_{in}} = \frac{m_{Na}}{V_{NaOH}} \cdot q_{v_makeup} \cdot t_{makeup} \cdot 3600$$

Missä q_{v_makeup} on make-up:in tilavuusvirta prosessiin [l/s]

t_{makeup} on make-up:in tankkausaika [h]

6.4 Sulfiditeetin laskenta

Työkalussa sulfiditeetti määritellään tehtaan säiliöiden sisältämän rikin ja natriumin määrän pohjalta. Sulfiditeetti lasketaan alkutilanteessa sekä lopputilanteessa laskettujen muutosten pohjalta. Sulfiditeetti lasketaan työkalussa seuraavalla kaavalla:

$$\text{Sulfiditeetti (\%)} = \frac{m(\text{Na}_2\text{S})}{m(\text{Na}_2\text{S}) + m(\text{NaOH})} \cdot 100\% \quad (3)$$

Missä $m(\text{Na}_2\text{S})$ on natriumsulfidin massa säiliöissä [t]

$m(\text{NaOH})$ on natriumhydroksidin massa säiliöissä [t]

Natriumsulfidin määrä arvioidaan säiliöissä olevan rikin määrän pohjalta seuraavalla kaavalla:

$$m(\text{Na}_2\text{S}) = \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} \cdot M(\text{Na}_2\text{S}) \quad (4)$$

Missä $m(\text{S})$ on rikin määrä säiliöissä [g]

$M(\text{S})$ on rikin moolimassa [g/mol]

$M(\text{Na}_2\text{S})$ on natriumsulfidin moolimassa [g/l]

Natriumhydroksidin määrä arvioidaan säiliössä olevan natriumin määrän pohjalta, josta vähennetään natriumsulfidin muodostukseen kulunut natriumin määrä. Natriumhydroksidin määrä voidaan laskea seuraavalla kaavalla:

$$m(\text{NaOH}) = \left(\frac{m(\text{Na})}{M(\text{Na})} - 2 \cdot \frac{m(\text{S})}{M(\text{S})} \right) \cdot M(\text{NaOH}) \quad (5)$$

Missä $m(\text{Na})$ on natriumin määrä säiliöissä [g]

7 YHTEENVETO

Tämän kandidaattityön kirjallisessa osassa on käyty pääpiirteittäin läpi sulfaattisellutehtaan kemikaalikiertoa ja keittokemikaalien talteenottoa. Kemikaalikierrossa on keskitytty pääasiassa lipeäkiertoon ja sen kemikaalitasapainon hallintaan. Lipeäkierron yhtenä tärkeimpänä kemikaalitasapainon mittarina käytetään sulfiditeettia. Sulfiditeettiin vaikuttaa olennaisena osana rikki- ja natriumtase. Työssä on esitetty kemikaalikiertoon tulevia ja poistuvia kemikaalivirtauksia, jotka vaikuttavat rikin ja natriumin määrään prosessissa. Rikki- ja natriumtaseisiin vaikuttavat tekijät ovat riippuvaisia erilaisten osaprosessin toteutuksesta tehtailla. Tehdaskohtaisiin rikki- ja natriumtaseisiin vaikuttamalla hallitaan sulfiditeettia sekä lipeävarantoa. Yleisimpiä keinoja vaikuttaa sulfiditeettiin sekä lipeävarantoon on make-up kemikaalien lisääminen sekä soodakattilan sähkösuodin tuhkan ulosotto. Kemikaalivirtausten mukana kemikaalikiertoon tulee myös vierasaineita, joista hankalimpia ovat kloori ja kalium. Päästöjen vähentäminen sekä kiertojen sulkeutuneisuus mahdollistavat vierasaineiden rikastumisen kiertoon, mikä voi aiheuttaa korroosiota, eroosiota ja energiahäviöitä. Esimerkiksi kloorin ja kaliumin määrän kasvaminen prosessissa vaikuttaa soodakattilan lentotuhkan sulamiskäyttäytymiseen, jolla näyttää olevan suora vaikutus tulistinalueen likaantumiseen.

Laskentaosuuden tavoitteena oli luoda laskentatyökalu MS Exceliin, minkä tarkoituksena on laskea soodakattilan tuhkanulosoton mukana lähteviä natrium- ja rikkihäviöitä sekä laskea make-up kemikaalin mukana tuomaa natriumin määrää. Make-up kemikaalin sekä tuhkan ulosoton yhteisvaikutuksen pohjalta työkalulla voidaan arvioida muutosta sulfiditeettiin. Alkuperäisenä tavoitteena oli myös suorittaa mittauksia soodakattilan tuhkan ulosotton määrään liittyen, mutta aikataulullisista syistä ne jätettiin pois tästä työstä. Rikki- ja natriumtaseeseen tehtaalla vaikuttaa moni tekijä (mm. pesuhäviöt, suovan palstoisuus, savukaasuhäviöt), joita ei ole huomioitu tähän laskentatyökaluun. Todelliseen sulfiditeetin sekä lipeävarannon kehitykseen laskentatyökalulla ei pystytty, mutta sillä voidaan kuitenkin arvioida make-upin sekä tuhkan ulosoton suuntaa antavaa vaikutusta sulfiditeettiin.

LÄHDELUETTELO

Alakangas Eija, Hurskainen Markus, Laatikainen-Luntama Jaana & Korhonen Jaana. 2016. Suomessa käytettävien polttoaineiden ominaisuuksia. VTT. 263 sivua. ISBN 978-951-38-8419-2. s. 58

Andersson Per. 2014. A dynamic Na/S balance of a kraft pulp mill. Master thesis. Karlstad University. Department of Engineering and Chemical Science, Chemical Engineering. 54 sivua. s. 7,9,13

Tran Honghi, Vakkilainen Esa K. 2008. Increasing Energy and Chemical Recovery Efficiency in the Kraft Process. TAPPI. [Viitattu: 10.1.2018] [Saatavilla: <https://www.tappi.org/content/events/08kros/manuscripts/1-1.pdf>]

Kipinoinen Mikko, 2013 Soodakattilalaitosten energiantuotannon lisääminen. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Energiatekniikka. Lappeenranta. 102 sivua. s. 31

KnowPulp, 2011. Prowledge Oy. sellutekniikan ja automaation oppimisympäristö [viitattu 1.12.2017]. [Saatavilla: <http://www.knowpulp.com/suomi/>]

Kolari Seppo. 2006. Sulfaattiselluloosatehtaan rikki- ja natriumtase sekä kemikaalikierron malli. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. kemiantekniikka. Lappeenranta. 90 sivua. s.16

Kontu Timo. 2010. Sulfaattisellutehtaan rikki- ja natriumtase. Diplomityö. Aalto -yliopisto. Selluloosatekniikka. Espoo. 90 sivua. s. 19–35

Lundström Jimmy. 2007. Chloride and potassium balances in the future energy efficient pulp mills. Master of Science Thesis. Royal Institute of Technology. The Department of Fibre and Polymer Technology. Division of Wood Chemistry and Pulp Technology. Tukholma. 81 sivua. s.4–7, s. 11–12

Salmenoja Keijo. 2014. Kraft recovery boiler dust chemistry – Implications from operating boilers. ANDRITZ.

Saturnino Daniel Moreira. 2012. Modeling of Kraft Mill Chemical Balance. Doctoral thesis. University of Toronto. Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry. Toronto. 164 sivua. s. 2, 6

Skrifvars B-J., Hupa M. & Hyöty P. 1997. Åbo Akademi & Oy Tampella Ab. Lentotuhkan tarttuvuusominaisuudet.

Työterveyslaitos. 2017. Onnettomuuden vaaraa aiheuttavat aineet –turvallisuusohjeet. Natriumhydroksidi. [Viitattu 12.2.2018] [Saatavilla: <http://www.ttl.fi/ova/naoh.html#ots7>]

Vakkilainen Esa. 2002. Kaliumin ja kloorin käyttäytyminen soodakattilassa. Soodakattilayhdistys ry. SOTU-hanke. s. 2, 7

Vakkilainen, Esa, 2000, Predicting ash properties in recovery boilers. Conference on Behavior of Inorganic Material in Recovery Boilers, June 4-9, 2000, Bar Harbor, Maine.