

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

BH10A0200 Energiatekniikan kandidaatintyö ja seminaari

POLYSULFIDIPROSESSIN VAIKUTUKSET SOODAKATTILALLA

Työn tarkastaja: Varadekaani, TkT Esa Vakkilainen

Työn ohjaajat: Diplomi-insinööri Antti Vainio-Pekka

Diplomi-insinööri Sanna Hämäläinen

Lappeenrannassa 18.11.2013

TIIVISTELMÄ

Tekijän nimi: Esa Parkko

Opinnäytteen nimi: Polysulfidiprosessin vaikutukset soodakattilalla

Teknillinen tiedekunta

Energiatekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö 2013

Sivuja 37, kuvia 5, kuvaajia 13, taulukoita 3, yhtälöitä 10, liitteitä 1

Hakusanat: Polysulfidi, soodakattila, valkolipeän hapetus.

Kandidaatintyön tavoitteena on tutkia polysulfidiprosessin vaikutuksia soodakattilalla. Työssä keskitytään enemmän soodakattilan energiantuotantoon kuin kemikaalien regenerointiin. Tutkimuksen kohteena ovat muutokset polttolipeän lämpöarvossa, kattilan energiantuotanto suhteessa selluntuotantoon, kattilan omakäyttöteho, palamisilma, päästöt sekä likaantuminen. Työssä kerrotaan myös polysulfidilipeän valmistusvaihtoehdot ja historiasta, sekä yleisesti soodakattilasta osana kemiallista sellunkeittoa.

Polysulfidikeitossa sellumassan saannon odotetaan kasvavan verrattuna normaaliin sulfaattisellunkeittoon. Tällöin soodakattilalle päätyy vähemmän poltettavaa orgaanista materiaalia. Oletuksena on, että soodakattilan höyryntuotanto vähenee suhteessa selluntuotantoon.

Tutkimusta tehdään perehtymällä tutkimusjulkaisuihin, haastattelemalla asiantuntijoita sekä laskemalla soodakattilan tuotantoarvoja taselaskentaohjelmalla. Työssä käytetään esimerkkinä tyypillistä modernia soodakattilaa, johon tuloksia sovelletaan.

Saannon parantuessa noin prosenttiyksiköllä soodakattilan höyryntuotanto vähenee 3-5 %. Lipeän sisältämä orgaanisen aineen määrä vähenee ja kattilan kuorma helpottuu. Soodakattilan savukaasuihin saattaa ilmestyä vähäisiä määriä rikkipäästöjä. Kattilan kulumisessa ja likaantumisessa ei ole raportoitu olevan muutoksia.

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä

Sisällysluettelo

Symboli- ja lyhenneluettelo

1 Johdanto	1
2 Polysulfidiprosessi	2
2.1 Historia	3
2.2 Polysulfidin valmistuskemia ja ominaisuuksia.....	6
3 Soodakattila	8
3.1 Kemikaalien talteenotto	8
3.2 Höyryntuotto ja kattilan rakenne	9
4 Tarkasteltavan soodakattilan mahdolliset polysulfidista johtuvat muutokset	15
4.1 Polttoliipeä	15
4.2 Palamisilma, savukaasut ja päästöt.....	18
4.3 Vesi, höyry ja energiantuotanto	23
4.4 Kattilan omakäyttö ja likaantuminen.....	27
4.5 Taselaskentaohjelman tulokset	30
5 Yhteenveto	33
Lähdeluettelo	35
Liitteet	

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Kreikkalaiset

Δ	muutos	
η	hyötysuhde	
ρ	tiheys	[kg/m ³]
v	ominaistilavuus	[m ³ /kg]

Suureet

P	teho	[W]
p	paine	[Pa]
q_m	massavirta	[kg/s]
h	entalpia	[J/kg]

Alkuaineet, yhdisteet

CO	hiilimonoksidi
CO ₂	hiilidioksidi
Mn	mangaani
NaOH	natriumhydroksidi
Na ₂ S	natriumsulfidi
Na ₂ O	natriumoksidi
Na ₂ CO ₃	natriumkarbonaatti
Na ₂ SO ₄	natriumsulfaatti
NO _x	typen oksidit
TRS	haisevat rikkiyhdisteet
SO ₂	rikkidioksidi

Lyhenteet

AA	active alkali
ADt	ilmakuiva sellutonni
EA	effective alkali
Moxy	mead oxydation process
PS	polysulfidi

1 JOHDANTO

Soodakattila on tärkeä osa sulfaattisellutehtaan kemikaalikiertoa. Se käyttää polttoaineenaan sellunkeitossa syntyvää mustalipeää. Soodakattilan tehtävänä on ottaa talteen lipeän sisältämät keittokemikaalit sekä polttaa mustalipeän sisältämä orgaaninen aines, mistä saadaan tehtaalle höyryä ja sähköä.

Normaalissa sellunkeitossa käytetään valkolipeää, jota tuotetaan sellutehtaan lipeälinjalla kaustistamossa. Valkolipeäkeitossa puusta saadaan talteen noin puolet puun sisältämästä kuidusta. Loput liukenevat sellun pesussa laihalipeään ja kulkevat haihduttamon kautta soodakattilalle. Soodakattilalta epäorgaaniset keittokemikaalit kulkevat edelleen kaustistamolle. Tällöin sellutehtaan lipeäkierto on suljettu.

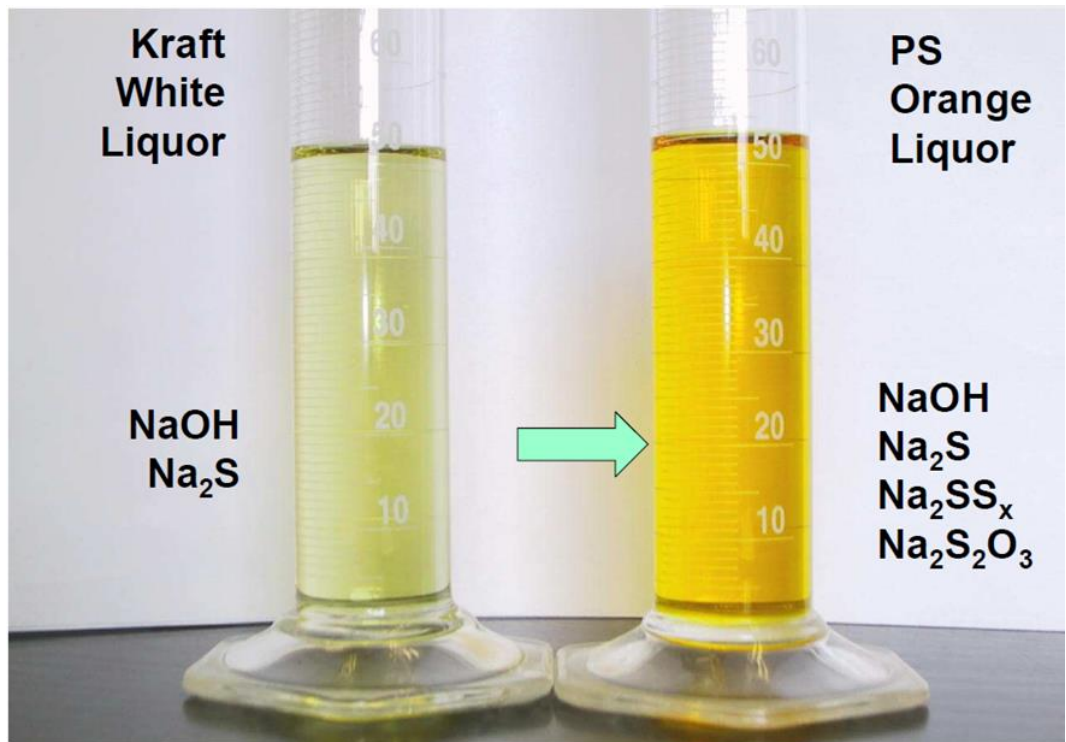
Polysulfidiprosessissa kaustistamolta tuleva valkolipeä muutetaan katalyyttisesti oranssilipeäksi. Oranssilipeäkeitossa keiton saannon odotetaan nousevan, jolloin laihalipeän sisältämän orgaanisen aineen määrä vähenee. Oletuksena on, että tällöin tehdas myös kuluttaa vähemmän puuta sellutonnin kohden ja soodakattilan kuorma helpottuu.

Sellutehtaalle keiton saannolla on taloudellisesti merkitystä. Jos saanto kasvaa, saadaan tällöin samasta puumäärästä isompi osa myyntiin selluksi. Polysulfidimenetelmä ei ole kuitenkaan vielä kovin yleinen, vaikka se on ollut teknisesti saatavilla jo pitkään. Yleisen kustannusnousun takia tehokkuutta lisäävät menetelmät ovat tulevaisuudessa sellutehtaiden mielenkiinnon kohteina.

Tämän työn tavoitteena on tutkia kirjallisuuden perusteella, asiantuntijahaastatteluiden avulla sekä taselaskentaohjelmalla laskemalla polysulfidiprosessista aiheutuvan keiton saannon muutoksen vaikutuksia soodakattilalla. Työssä keskitytään enemmän soodakattilan energiantuotantoon kuin kemikaalien regenerointiin.

2 POLYSULFIDIPROSESSI

Tässä kappaleessa tutustutaan polysulfidiin, sen eri valmistusvaihtoehtoihin ja historiaan. Polysulfidiprosessissa on tarkoituksena muuttaa osa valkolipeän sisältämästä sulfidirikistä hapettamalla alkuainerikiksi. Alkuainemuotoinen rikki estää hemiselluloosaa liukenemasta ligniinin mukana keittoon. Alkuainemuotoinen rikki hapettaa erityisesti glukomannaanin pelkistäviä pääteryhmiä. Tämän vaikutuksesta päätepilkkoutumisreaktio hidastuu ja glukomannaani stabiloituu aikaisessa vaiheessa keittoa. Tällöin entistä isompi osa puusta saadaan selluksi ja pienempi osa päätyy kemikaalikiertoon, eli keiton saanto nousee. Prosessissa syntyvää keittolipeää kutsutaan oranssilipeäksi sen värin vuoksi. Kuva 1 havainnollistaa valkolipeän ja oranssilipeän eroa. (Kovasin 2013).



Kuva 1. Valkolipeä ja oranssilipeä. Oranssilipeä sisältää valkolipeää enemmän alkuainemuotoista rikkiä (Kuva: Kovasin 2013)

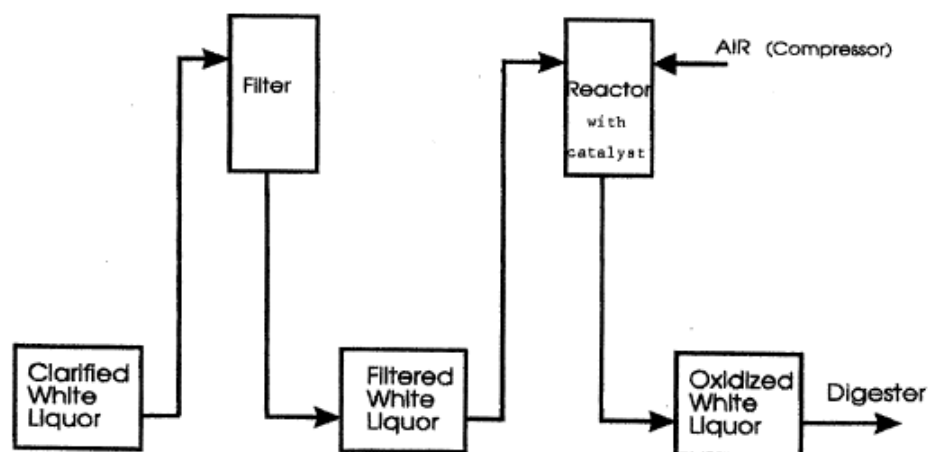
2.1 Historia

Polysulfidikeiton patentoivat ensimmäisenä Yhdysvalloissa Fuller ja Woodside vuonna 1943. Ensimmäiset havainnot saantolisäyksestä julkaisi ruotsalainen Häglund vuonna 1946, kun keittolipeään lisättiin rikkiä. Alfredsson, Samuelson ja Sandstig todistivat Ruotsissa vuonna 1963, että polysulfidi hapettaa hemiselluloosien pelkistäviä pääteryhmiä. Erityisesti glukomannaanin. Ilmiön ansiosta päätepiikkoutumisreaktio hidastuu ja glukomannaani stabiloituu keiton alkuvaiheissa, jolloin saanto kasvaa. Kleppe ja Kringstad tutkivat vuonna 1963 polysulfidin vaikutusta havupuilla sekä lehtipuilla. Heidän tulosten mukaan havupuilla saannon parantuminen johtuu sekä glukomannaanien että selluloosan paremmasta säilymisestä keiton aikana. Lehtipuilla saantoon vaikuttaa pääasiassa ksyylaanin säilyminen, mutta myös glukomannaanien säilymisellä keiton aikana on merkitystä saannolle. (Kleppe 1998).

Laajempaa tutkimusta polysulfidikeitosta tehtiin 1960- ja 1970-luvulla. Huolimatta polysulfidikeiton lupaavista laboratorio- ja tehdaskokoluokkatutkimustuloksista, tekniikkaa otettiin käyttöön tehtailla hyvin vähäisesti. Pääsyyinä polysulfidikeiton hitaalle yleistymiselle oli pelko massan repäisylujuuden heikkenemisestä sekä mahdolliset ongelmat tehtaan kemikaalikierrossa. Lisäsyinä pelättiin mahdollista korroosion lisääntymistä, ja olemassa oli vähän määrittystapoja tehdaskokoluokan saannon muutokselle. Lisäksi yleinen haluttomuus hidasti menetelmän yleistymistä. (Kleppe 1998).

1960- ja 1970-luvulla muutamat tehtaot ympäri maailman, ja niiden joukossa kaksi norjalaista sulfaattisellutehdasta kokeilivat polysulfidikeittoa lisäämällä keittoon alkuainerikkiä. Suurin osa lisätystä rikistä menetettiin rikkidioksidipäästöinä ilmaan. Nämä tehtaot saivat noin 1,5 % - 2 % saannon lisäyksen kuivasta puusta. Sellun ominaisuudet eivät muuttuneet merkittävästi, paitsi sellun jauhautuvuus parani. 1970-luvulla norjalaiset tehtaot hylkäsivät polysulfidikeiton tehtaiden uudelleenjärjestelyiden vuoksi. 1970-luvun puoliväliin mennessä oli selvää, että rikkipäästöjä tehtailla tullaan rajoittamaan, jolloin polysulfidikeittäminen lisäämällä alkuainerikkiä ei ollut enää mahdollista. Polysulfidikeittoa varten oli kehitettävä edullinen menetelmä, jossa muutetaan osa lipeän sulfidirikistä alkuainerikiksi. (Kleppe 1998).

Vuonna 1974 amerikkalainen Mead Corporation esitteli valkolipeän hapetusmenetelmän, jossa natriumrikki muutettiin polysulfidiksi aktiivihiilikatalyytin ja ilman avulla. Menetelmän nimeksi tuli Moxy (=Mead oxydation process) ja sillä voidaan tuottaa polysulfidia lisäämättä prosessiin rikkiä. Ensimmäinen Moxy-prosessi käynnistettiin Mead Corporationin Chillicothen tehtaalla vuonna 1973 ja ensimmäinen Euroopassa menetelmää käyttänyt tehdas oli Norjassa sijaitseva Peterson & Sonin Mossin tehdas vuonna 1976. (Kurittu 1998). Tehdas toimi 1990-luvun loppupuolelle asti. Moxy-prosessi mahdollisti polysulfidikeiton kaupallistamisen. Moxy-prosessin lohkokaavio esitetään kuvassa 2. Japanilainen Chiyoda kehitti kilpailevan tekniikan, joka perustuu katalyyttiseen aktiivihiileen. Sekä Moxy että Chiyoda sopivat tehdaskokoluokkaan. (Howard 1996).

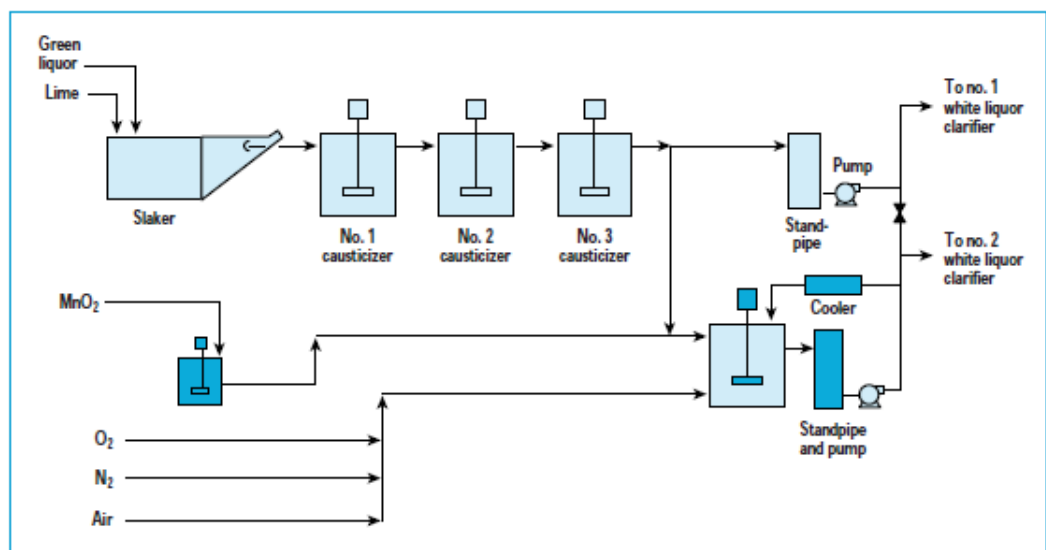


Kuva 2. Moxy-prosessin lohkokaavio (Kuva: Kleppe 1998)

Moxy:n lisenssi päättyi vuonna 1985 Enso Gutzeitin konepajalle. Ahlström Machinery osti konepajan vuonna 1986 ja lopulta lisenssi päättyi Andritzille Ahlström Machineryn oston yhteydessä 2000-luvun alussa. Moxy-laitoksia on toimitettu maailmassa noin kymmenkunta kappaletta, pääasiassa Japaniin. (Kovasin 2013).

1990-luvulla kanadalainen Paprican kehitti kilpailevan polysulfiditekniikan, Papriloxin. Paprilox eroaa Moxysta ja Chiyodasta niin, että se ei vaadi omaa prosessialuetta, vaan se voidaan rakentaa kaustisointilaitoksen yhteyteen

mahdollisesti jo olemassa olevaan kaustisointisäiliöön, sillä kaustisointisäiliö sopii erittäin hyvin polysulfidikatalysoittoriksi. Moxyn tavoin Paprilox on valkolipeän katalyyttinen hapetusprosessi. Katalyyttinä prosessi käyttää kiinteää Mn-oksidia. Kuvassa 3 esitetään Paprilox-prosessin lohkokaavio. (Tench 1999). Paprilox-prosessia on koeajettu 2000-luvun vaihteessa Espanolan tehtaalla Ontariossa, Kanadassa. Ainoa tehdas joka on käyttänyt Paprilox-prosessia tuotannossa, on Hammermillin Selman tehdas Alabamassa. Nykyään kyseinen laitos ei ole toiminnassa. (Kovasin 2013).



Kuva 3. Paprilox-prosessi (Kuva: Tench 1999)

Sulfaattisellunkeiton saantoa on saatu parannettua lisäämällä keittoon antrakinonia. Antrakinonin lisääminen sulfaattisellukeittoprosessiin esiteltiin vuonna 1977. Antrakinonin on todettu nopeuttavan delignifointia ja nostavan samalla keiton saantoa (Sames 2008). Oranssilipeän valmistuksessa lipeän sulfiditeetti laskee. Alemman sulfiditeetin takia keitonopeus alenee jonkin verran. Hidastumista on saatu kompensoitua lisäämällä keittoon antrakinonia. Polysulfidin ja antrakinonin yhdistäminen keitossa onkin todettu lisäävän saantoa enemmän kuin vain toisen menetelmän käyttäminen. Tätä keittomenetelmää kutsutaan PSAQ-keitoksi. (Kovasin 2013).

Saannon parantuminen lisäämällä keittoon antrakinonia, polysulfidia tai molempia nostaa keiton saantoa 1-3 prosenttiyksikköä. Laajat tutkimukset ja eri tehdaskokeilut viimeisten 30 vuoden aikana ympäri maailman puoltavat tätä

tulosta (Macleod 2007b). Vakkilaisen (2013) mukaan kuitenkin tarkka saannon muutos on hankala määrittää, koska prosessiin syötettävän kuivan puun tarkkaa määrää ei tiedetä puun kosteuspitoisuuden vaihtelun takia. (Vakkilainen 2013c).

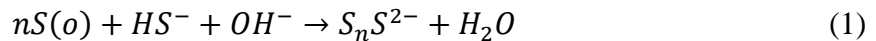
2.2 Polysulfidin valmistuskemia ja ominaisuuksia

Taulukossa 1 verrataan Japanilaisen Shirakawan sekä Hachinohen sulfaattiselutehtaiden valkolipeän ja oranssilipeän koostumuksia. Molemmilla tehtailla oranssilipeää valmistettiin valkolipeää hapettamalla. Polysulfidipitoisuus on tyypillisesti 6-7 g/l. Polysulfidilipeässä on suurempi määrä natriumhydroksidia. Natriumia pelkistyy polysulfidia valmistettaessa. Myös aktiivisen alkalien määrä pienenee ja tehollisen alkalien määrä kasvaa. Oranssilipeässä on pienempi sulfiditeetti ja korkeampi tehollisen alkalien pitoisuus verrattuna valkolipeään. (Nishijima 1995).

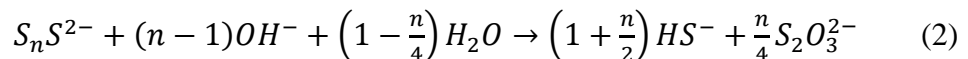
Taulukko 1. Valko- ja oranssilipeän vertailu Japanilaisilla tehtailla (Lähde: Nishijima 1995)

	Shirakawa		Hachinohe	
	White, g/l	Orange, g/l	White, g/l	Orange, g/l
NaOH(as Na ₂ O)	74.3	84.5	72.1	89.7
Na ₂ S(as Na ₂ O)	24.4	11.5	33.9	13.2
AA (as Na ₂ O)	98.7	96.0	106.0	102.9
EA (as Na ₂ O)	86.5	90.3	89.0	96.3
PS (as S)	0	5.7	0	7.4

Hakasen (1997) mukaan polysulfidia voidaan tuottaa sellutehtaalla kolmella eri tavalla. Valkolipeään voidaan lisätä suoraan alkuainerikkiä reaktioyhtälön (1) mukaan:

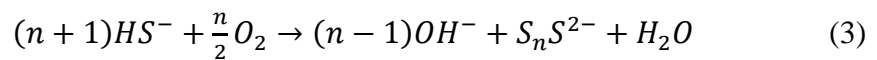


Polysulfidia muodostuu ja samalla vedyn sulfidi-ioneja kuluu hieman. Polysulfideja muodostuu yhtälön mukaisesti sekoituksena, jossa eri polysulfidi-ioneilla n on välillä 1-5. Polysulfidit hajoavat termisesti korkeissa lämpötiloissa rikkivety- ja tiosulfaatti-ioneiksi reaktioyhtälön (2) mukaan:

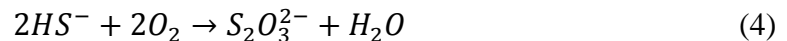


Tässä tapauksessa keitossa on suurempi rikkivetyionipitoisuus kuin normaalissa sulfaattikeitossa. Keiton sulfiditeetti kasvaa, jolloin ylimääräinen rikki poistuu savukaasujen mukana rikkidioksidina. Tätä menetelmää ei voida nykyään käyttää syntyvien rikkipäästöjen takia.

Polysulfidia voidaan tuottaa sulfidin hapetuksella. Vaihtoehtona on erottaa rikki prosessista ja käyttää sitä polysulfidin tuottamiseen reaktioyhtälön (1) mukaisesti. Polysulfidia voidaan tuottaa myös suoralla katalyyttisellä hapetuksella missä osa valkolipeän rikkivedystä hapetetaan polysulfideiksi reaktioyhtälön 3 mukaan:



Moxy-prosessin pääreaktio tapahtuu tämän yhtälön mukaisesti. Lipeän sisältämä rikkimäärä pysyy samana kuin valkolipeässä, mutta rikin koostumus vain muuttuu. Sivureaktiona tässä menetelmässä noin kolmasosa reagoivasta rikkivedystä muodostaa tiosulfaattia reaktioyhtälön (4) mukaan:



Menetelmää käytettäessä keittoon muodostuu huomattavasti vähemmän rikkivetyioneja. Rikkivetyionien vähäisyys muuttaa massan ominaisuuksia. Tämä on epäedullista jos tavoitteena on keittää mataliin kappalukuihin ja samalla pitää massan viskositeetti korkealla.

Kolmas tapa on kahden edellisen tavan kompromissi. Menettelyssä nostetaan valkolipeän sulfiditeettiä hieman ja tämän jälkeen valkolipeä hapetetaan. Menetelmällä on mahdollista pitää rikkivetyionipitoisuus keitossa korkealla tasolla ilman muutosta sellutehtaan yhteisrikkipäästöihin.

Polysulfidisellun ominaisuudet muuttuvat verrattaessa normaaliin sulfaattiselluun. Polysulfidin lisäyksen seurauksena sellun repäisyjuuus vähenee, mutta toisaalta lisääntynyt hemiselluloosapitoisuus antaa sellulle paremman jauhautuvuuden. Tällöin sellu on helpompi jauhaa oikeaan veto-indeksiin ja jauhamisenergiankulutus laskee. (Hakanen 1997).

3 SOODAKATTILA

Tässä kappaleessa käydään läpi soodakattilaprosessi osana sellutehtaan kemikaalikiertoa. Soodakattilan tehtävänä on ottaa talteen sellunkeitossa tarvittavat natrium- ja rikkiyhdisteet, sekä polttaa lipeän sisältämä orgaaninen aines siten, että syntyvä lämpö käytetään hyödyksi reaktioihin, tuhkan sulatukseen sekä höyryn tuottamiseen ja tätä kautta sähköntuotantoon.

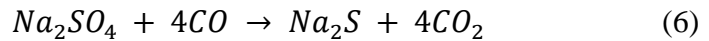
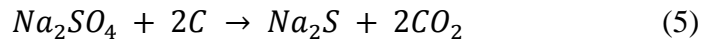
Laihamustalipeää syntyy, kun sulfaattisellun valmistuksessa käytettävät kemikaalit ja puuaines liukenevat keitossa syntyneeseen jäteliemeen. Laihamustalipeän sisältämät kemikaalit otetaan talteen ja ne muutetaan uudelleenkäytettäviksi, eli regeneroidaan talteenotto-osastoilla (haihduttamo, soodakattila, kaustistamo). Samalla soodakattilassa poltetaan lipeän sisältämä orgaaninen aines, jolloin tehtaalle saadaan höyryä ja sähköä. Talteen otetut kemikaalit käytetään uudelleen keitossa, jolloin kemikaalit muodostavat suljetun kierron. (Seppälä 2002, s. 155).

3.1 Kemikaalien talteenotto

Laihamustalipeästä poistetaan ylimääräinen vesi haihduttamalla, jossa lipeän kuiva-ainepitoisuus nostetaan aina 60–80 %:iin. Haihduttamolta tulevaa lipeää kutsutaan polttolipeäksi ja se syötetään soodakattilaan. Jotta kemikaalit saadaan otettua talteen, pitää mustalipeän sisältämä orgaaninen ja epäorgaaninen aines erottaa toisistaan. Tämä tapahtuu polttamalla soodakattilassa lipeän orgaaninen osa, jolloin palamaton, kemikaalit sisältävä epäorgaaninen osa jää tuhkaan. (Huhtinen 2000, s. 163-164).

Mustalipeä on nestemäinen polttoaine, joka on esilämmitetty noin 100–145 °C lämpötilaan. Lipeä syötetään kattilaan yleensä ns. lusikkasuutinta käyttäen. Nopeasti virtaava lipeä törmää suuttimen päässä levyyn ja hajoaa pisaroiksi, jolloin se ruiskuaa leveänä suihkuna kattilaan. Lipeäpisara kuivuu matkalla pohjalla olevaan kekkoon. Tulipesään joutuneet natriumyhdisteet reagoivat hapen ja hiilidioksidin kanssa. Tämän tuloksena syntyy natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) sekä natriumsulfaattia (Na_2SO_4). Suurin osa lipeän sisältämästä natriumsulfidista (Na_2S) päättyy muuttumattomana kekkoon.

Orgaaniset palavat aineet kaasuuntuvat, palavat osittain ja poistuvat keosta. natriumsulfaatti pelkistyy natriumsulfidiksi pääasiassa seuraavien reaktioyhtälöiden (5) ja (6) mukaan:



Natriumsulfaatin pelkistymistä natriumsulfidiksi kutsutaan reduktioksi. Reduktio tapahtuu kuuman hiilen ja kemikaalien läheisen kosketuksen kautta redusoivassa eli ilmapajaassa ympäristössä. Pelkistymisen hyvyys voidaan määrittää ns. reduktioasteena. (Seppälä 2002, s. 157). Reduktioaste voidaan mitata myös viherlipeästä yhtälön (7) mukaan:

$$\text{Reduktioaste (mooli - \%)} = \frac{Na_2S}{Na_2S + Na_2SO_4} \cdot 100\% \quad (7)$$

Nykyään soodakattilan reduktioasteet ovat noin 90–95 % (Vainio-Pekka 2013). Soodakattilan pohjalta sula johdetaan vesijäähdytettyjä sularännejä pitkin liuottajaan. Sula koostuu pääasiassa natriumsulfidista (Na_2S) ja natriumkarbonaatista (Na_2CO_3), joiden osuudet ovat noin 23 % ja 74 %. Loput ovat erilaisia natriumin yhdisteitä. Liuottimessa sula sekoitetaan kaustistamolta saatavaan heikkovalkolipeään, jolloin muodostuu viherlipeää. Viherlipeä johdetaan kaustistamolte valkolipeän, eli varsinaisen keittokemikaalit sisältävän lipeän valmistukseen. (Huhtinen 2008, s. 72).

3.2 Höyryntuotto ja kattilan rakenne

Yleisesti kaikki soodakattilat ovat luonnonkiertokattiloita. Soodakattiloiden kapasiteetin kehitys on ollut tasaisen nopeaa, ja kattilan tärkein ominaisuus on sen käsittelemän kuivan mustalipeän määrä vuorokaudessa (Huhtinen 2008, s. 74). 1980-luvun alussa kattiloiden tyypillinen kapasiteetti oli 1700 tka/vrk, mutta jo 1990-luvun lopulla useamman käytössä olleen kattilan kapasiteetti oli 2500–3500 tka/vrk. Uusimmissa soodakattiloissa tuotantokapasiteetti on jopa 5000 tka/vrk (Macleod 2007a). Nopea kehitys on johtunut polttolipeän kuiva-ainepitoisuuden nostamisesta, ruiskutustekniikasta sekä tietokonepohjaisesta hallinnasta, joka mahdollistaa tasaisemman ajon. Tätä kautta myös höyryntuotanto on kehittynyt. Kun polttolipeän kuiva-ainepitoisuus on noussut 65 %:sta 80 %:iin, päähöyryn

massavirta on noussut noin 7 %. Höyryn massavirran kasvu on yli 2 % jokaista 5 %:n kuiva-ainepitoisuuden nostoa kohden. (Vakkilainen 1999, s. B96).

Vanhoissa soodakattiloissa tyypilliset höyrynarvot ovat 85 baaria ja 490 °C. Näitä arvoja käytetään myös osassa nykyisistä kattiloista, koska korkeammat arvot johtavat suurempaan korroosioriskiin (Vakkilainen 1999, s. B96). Höyrynarvot ovat kehittyneet niin, että joko painetta tai lämpötilaa nostetaan. Korroosioriskin takia ei molempia. Paine voi olla esimerkiksi 124 baaria tai lämpötila 500 °C. Polttolipeän kuiva-ainepitoisuus on nostettu 80–85 %:iin (Macleod 2007a).

Huhtisen (2000) mukaan soodakattilan varsinaiset höyrynkehitykseen osallistuvat osat ovat periaatteessa samanlaiset kuin missä tahansa muussa höyrykattilassa. Modernin soodakattilan höyryntuotannon pääosat ovat membraanirakenteinen eväputkityyppinen tulipesä, kaksivaiheinen primääritulistin, sekundääri- ja tertiääritulistimet sekä kaksiosainen ekonomaiseri.

Soodakattilan palamisilma tuodaan kattilaan yleensä kolmessa tai neljässä vaiheessa. Kemikaalien regeneroituminen sekä orgaanisten aineiden palaminen edellyttävät erityyppiset olosuhteet. Tällöin soodakattilan ilmantuonti jaetaan pelkistävään sekä hapettavaan vyöhykkeeseen. Primääri-ilmantuonnit sijaitsevat kattilan kaikilla seinillä alimpana. Kemikaalien regeneroituminen edellyttää pelkistäviä olosuhteita, jolloin kattilan alaosaan tuodaan niukasti ilmaa. Primääri-ilmaa tuodaan kattilaan sen verran, että keon lämpötila pysyy haluttuna (1000–1100 °C). Primääri-ilmamäärä on noin 30–40 % kokonaisilmamäärästä. Alhaisesta ilmamäärästä johtuen hiili palaa keossa epätäydellisesti, jolloin syntyy hiilimonoksidia. Liian pieni ilmamäärä johtaa keon alhaiseen lämpötilaan ja suureen hiilimonoksidimäärään. Toisaalta liian suuri primääri-ilmamäärä johtaa huonoon reduktioon.

Sekundääri-ilmasuuttimista tuodaan kattilaan ilmaa, jonka tarkoituksena on polttaa keosta kaasuuntuvat komponentit. Sekundääri-ilman osuus on noin 50–60 % kokonaisilmamäärästä. Hapetusvyöhykkeen tarkoituksena on saattaa pelkistymisvyöhykkeessä alkanut palaminen mahdollisimman täydellisesti loppuun tuomalla sinne ilmaa tertiääri-suuttimien kautta. Hapetusvyöhykkeessä pyritään sekoittamaan palamisilma ja palavat kaasut mahdollisimman hyvin keskenään, jotta polttoaine palaa kokonaan. Tähän päästään puhaltamalla

palamisilma kattilaan tarpeeksi nopeasti (60–80 m/s), sopivalla paineella (2000–3000 Pa) ja suuntaamalla ilmasuuttimet oikein. Tertiääri-ilma on yleensä n. 10 % kokonaisilmamäärästä. Soodakattiloissa on savukaasulämmitteisten ilman esilämmittimen sijasta höyrylämmitteiset esilämmittimet. (Huhtinen 2000, s. 163–168).

Tulipesän takaseinä muodostaa tulipesän yläpuolelle nokan, joka ohjaa savukaasut tulistinalueelle. Soodakattiloissa on usein sijoitettu tulistimien eteen membraanirakenteisia verhoputkielementtejä suojaamaan tulistimia liialta lämpösäteilyltä. Savukaasuvirtaukseen nähden tulistinjärjestys on ensin sekundääritulistin, toisena tertiääritulistin ja viimeisenä primääritulistin. Tulistimien jaoissa huomioidaan savukaasujen lämpötilajakauma tulistinalueella ja tuhkan tarttumisominaisuudet. Tulistinalueen jälkeen kaasut virtaavat keittopintaa pitkin alaspäin ja tämän jälkeen tyhjää solaa pitkin ylöspäin. Tämän jälkeen savukaasut virtaavat vastaavasti ekonomaiserien läpi. Ekonomaiserien jälkeen savukaasut johdetaan sähkösuotimille, joiden jälkeen kanavissa on savukaasupuhaltimet. Savukaasupuhaltimet ovat invertterisäädettäviä ja niillä säädetään tulipesän painetta. (Seppälä 2002, s. 161).

Soodakattilan vesi- ja höyryjärjestelmän kierrossa matalapaineinen syöttövesi on kattilakierron jälkeen tulistunutta, korkeapaineista höyryä. Järjestelmä koostuu syöttöveden valmistuksesta, paineistamisesta, esilämmityksestä, höyrystämisestä ja höyryn tulistamisesta. Kattilan luotettavan toiminnan takaamiseksi syöttövesi puhdistetaan ensin mineraaleista. Veden valmistuksen jälkeen vesi kerätään syöttövesisäiliöön, joka toimii myös kaasunpoistajana. Syöttövesisäiliöstä vesi paineistetaan syöttövesipumpulla, josta vesi johdetaan ekonomaisereihin. Ekonomaiserit saavat lämpönsä viimeimmistä savukaasuista. Vesi lämmitetään lähes sen kiehumispisteeseen asti. Esilämmityksen jälkeen vesi johdetaan lieriöön, joista se laskeutuu painovoiman ja tiheyseron takia laskuputkia pitkin kattilan alaosaan ja keittopinnoille. Keittopinnoilla vesi höyrystyy. Kylläinen höyry johdetaan nousuputkia pitkin takaisin lieriöön, jossa höyry erotetaan vedestä. Höyry jatkaa tulistimille. Tulistimien tarkoituksena on kuumentaa höyryä reilusti yli saturaatiopisteen, koska turbiinissa höyrypitoisuus voi olla minimissään 95 %. Päähöyryventtiili säätelee höyryvirtausta, jonka jälkeen höyry virtaa päähöyrylinjaa pitkin turbiinille. (Vakkilainen 1999, s. B122-B123).

Jos vesi pääsee tekemisiin soodakattilan pohjalla olevan sulan kanssa, voi seurata tuhoisa sulavesiräjähdyks. Sulavesiräjähdyksen paineaalto saattaa rikkoa kattilarakenteet. Tämän takia soodakattilat ovat varustettu pikapysäytysjärjestelmillä. Pikapysäytysjärjestelmän tarkoituksena on pysäyttää keon palaminen välittömästi katkaisemalla polttoaineen ja palamisilman syöttö tulipesän alaosaan. Jos vaarana on vuotoveden pääseminen kosketukseen sulan kanssa, suoritetaan pikatyhjennys. Tyhjennyksessä ulospuhalluslinjojen kauko-ohjatut moottoriventtiilit avautuvat, jolloin kattilavesi virtaa ulos joko suoraan tai ulospuhallussäiliön kautta. Kattilaa ei saa kuitenkaan tyhjentää aivan kokonaan, jottei kuuma sulakeko tuhoa tulipesän alaosan putkistoja. Siksi tyhjennys rajataan määräk korkeuteen, esimerkiksi noin kolmeen metriin kattilan pohjasta. (Huhtinen 2000, s. 168).

Soodakattilan rakenteessa merkittävin muutos on ollut siirtyminen kaksilieriörakenteisesta yksilieriörakenteiseen kattilaan. Yksilieriörakenteisen soodakattilan etuina ovat luotettavampi vedenkierron hallinta sekä parantunut turvallisuus ja käytettävyys. Lisäksi yksilieriörakenne mahdollistaa suuremman paineen ja korkeamman kapasiteetin käytön. Nykyiset soodakattilat ovat poikkeuksetta yksilieriökattiloita. (KnowPulp-oppimisympäristö 2011).

Soodakattilan merkittävimmät savukaasupäästöt ovat kiintoaine, eli pölypäästöt (lähinnä natriumsulfaatti), rikkiemissiot (TRS ja SO_2), hiilimonoksidi (CO) sekä typenoksidit (NO_x). Päästöjen määrissä on tapahtunut huomattavaa kehitystä ja nykyisin merkittävimmät päästöt ovat lähinnä hajukaasut ja typen oksidit. Rikkidioksidipäästöjä on saatu vähennettyä merkittävästi kattilan ajotavalla ja CO-päästöt ovat vähentyneet tehokkaalla ilmansyötöllä. Savukaasut puhdistetaan lentotuhkasta, eli pölypäästöistä sähkösuotimilla. Sähkösuodin erottelee pölypartikkelit savukaasuista ja palauttaa ne kemikaalikiertoon. (KnowPulp-oppimisympäristö 2011).

Mustalipeä sisältää huomattavia määriä epäorgaanisia suoloja. Palamisen ja reaktioiden aikana lämpötilat nousevat korkealle, jolloin merkittävä osa kemikaaleista haihtuu. Pienet suola- ja lipeäkomponentit voivat tempautua savukaasuvirtauksen mukaan. Tämä tuhka kerääntyy lämmönsiirto- ja tulistinpinnoille ja tukkii niitä. Kaikilla soodakattiloilla pintojen tukkeutuminen

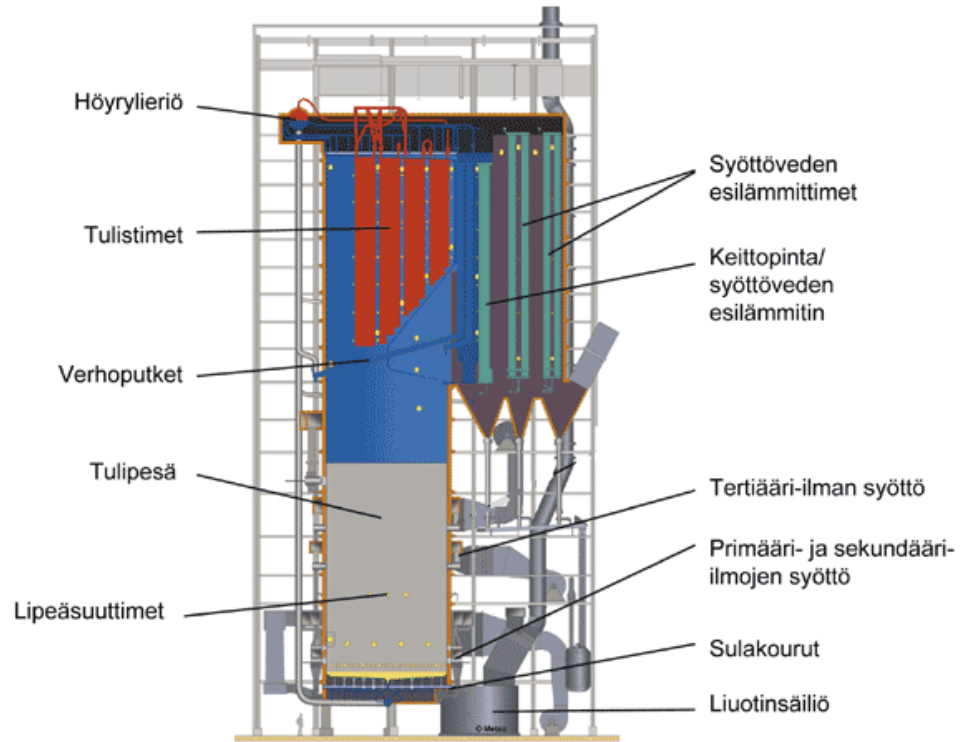
on jossakin määrin kapasiteetin nostoa rajoittava tekijä. Tämän takia lämmönsiirtopintoja nuohotaan jatkuvasti höyrynuohoimilla. Jatkuva nuohous pitää tulipesän paineen tasaisena ja mahdollistaa tasaisen lämmönsiirron. Nuohoimet sijaitsevat yleensä kattilan vasemmalla ja oikealla puolella pareittain. Kuvassa 4 on soodakattilan nuohoin. (Vakkilainen 1999, s. B123-B124).



Kuva 4. Soodakattilan nuohoin. (Kuva: E. Parkko)

Kuvassa 5 esitetään nykyaikainen tyypillinen soodakattila osineen. Kuvasta saa hyvin selville komponenttien keskinäisen sijainnin kattilalla.

Soodakattilan osat



Kuva 5. Modernin soodakattilan osat (Kuva: Muokattu lähteestä KnowPulp-oppimisympäristö)

4 TARKASTELEVAN SODAKATTILAN MAHDOLLISET POLYSULFIDISTA JOHTUVAT MUUTOKSET

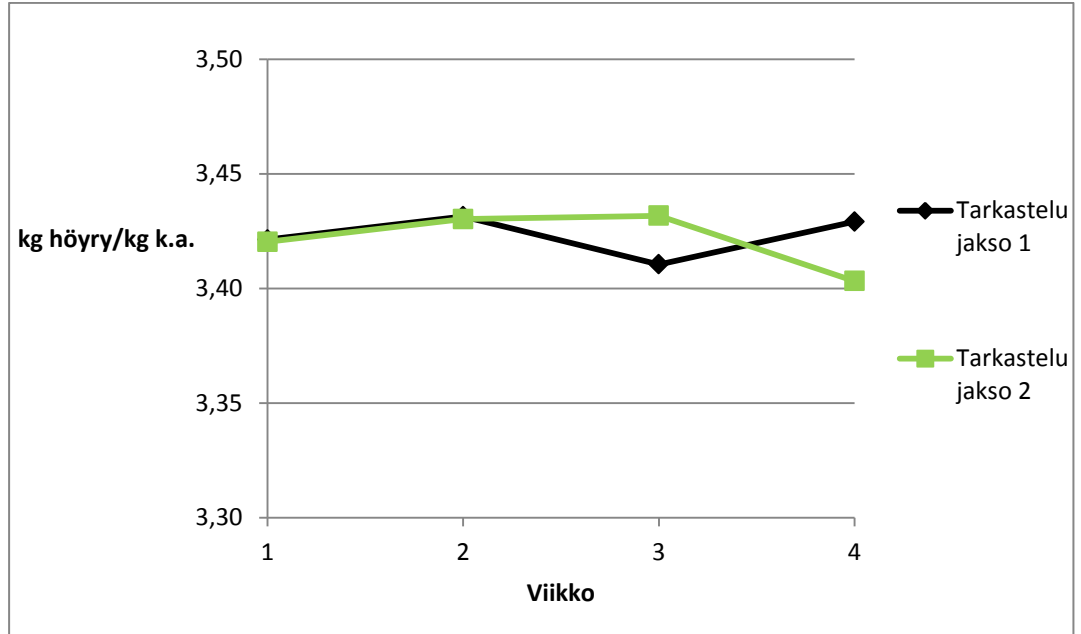
Tässä kappaleessa tarkastellaan polysulfidiprosessin mahdollisesti aiheuttamia muutoksia soodakattilalla kirjallisuuskatsauksen sekä asiantuntijahaastattelujen perusteella. Lisäksi kappaleessa esitellään taselaskennalla saatuja muutosennustuksia soodakattilan höyryntuotannon sekä selluntuotannon suhteen.

Mahdollisia muutoksia sovelletaan kuvan 5 esittämälle tyypilliselle modernille soodakattilalle, jonka tuotantokapasiteetti on 4000 tka/d. Tarkasteltavan kattilan höyrynarvot ovat soodakattilalle tyypilliset 90 baaria ja 490 °C. Tuorehöyryn massavirta kattilalla on täydellä ajolla noin 150 kg/s.

4.1 Polttoliipeä

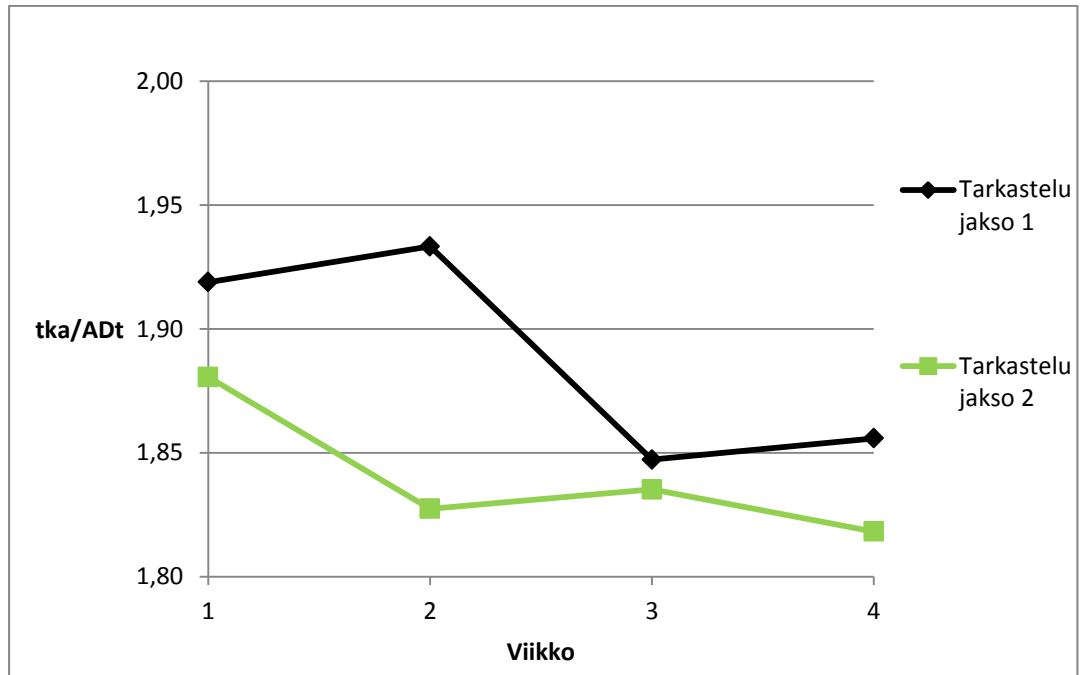
Polttoliipeä pumpataan soodakattilan tulipesään noin 6 m korkeudelta kattilan kaikilta neljältä seinältä. Kattila on varustettu 8 lipeäruiskulla lusikkasuuttimiseen. Käytössä suuttimia on kuorman mukainen määrä (Ahlstrom 1998). Polttoliipeän lämpötila on noin 142 °C tulipesään pumpattaessa. Polttoliipeän kuiva-ainepitoisuus ilman tuhkaa on noin 80 % ja tuhkan kanssa noin 81,2 %. Liitteessä 1 esitetään tuhkallisen polttoliipeän elementaarianalyysi. Analyysin mukaan polttoliipeän kalorimetrinen lämpöarvo on 12,58 MJ/kg. Epäorgaanisen aineen määrä suhteeseen orgaaniseen on 0,69.

Kuvaajassa 1 esitetään kattilan tuottaman höyrymäärän suhdetta kattilaan syötettyyn polttoliipeän kuiva-ainemäärään. Höyryvirtauksen ja kuiva-ainesyötön mittaustuloksista on muodostettu viikoittaiset keskiarvot, joista on muodostettu suhde. Kuvaajasta nähdään, että kiloa kuiva-ainetta kohden on saatu noin 3,42 kiloa höyryä. Sekä tarkastelujakso 1 ja tarkastelujakso 2 kuukausikeskiarvot ovat molemmat 3,42 kiloa höyryä kiloa kuiva-ainetta kohden.



Kuvaaja 1. Kattilan höyrynmäärän suhde kattilaan syötettyyn kuiva-aineen määrään

Kuvaajassa 2 on soodakattilan kuiva-ainevirtauksen ja keittimen selluntuotannon suhde. Kuvaajasta voi päätellä, muuttuko lipeävirtausmäärä suhteessa selluntuotantoon. Kuvaaja on muodostettu viikoittaisista kuiva-ainevirtauksen sekä keittimen selluntuotannon keskiarvoista. Tarkastelujakso 1 keskiarvo on 1,89 tka /ADt ja tarkastelujakso 2 keskiarvo 1,84 tka/ADt. Arvoista voi päätellä, muuttuvatko muut soodakattilan arvot absoluuttisesti. Esimerkiksi vaikka savukaasuja syntyisi saman verran normaalia polttolipeälitraa kohden kuin polysulfidipolttolipeälitraa kohden, voi savukaasuja syntyä silti absoluuttisesti vähemmän sellutonna kohden.



Kuvaaja 2. Polttoliipeän kuiva-ainevirtauksen ja selluntuotannon suhde

Vakkilaisen (2013) mukaan massan saannon kasvaessa lipeän sisältämä orgaanisen aineen määrä vähenee, eli epäorgaanisen ja orgaanisen aineen suhde muuttuu. Tällöin myös lipeän lämpöarvo pienenee. Lämpöarvon pienentyessä saadaan vähemmän höyryä lipeävirtaukseen nähden. Polysulfidilipeällä ei luultavasti ole suuremmin vaikutusta mustalipeän sisältämän epäorgaaniseen aineen määrään ja koostumukseen. Todennäköisin muutos polttoliipeässä lämpöarvon muutoksen lisäksi voi olla lisääntynyt määrä reaktiivista rikkiä. Epäorgaanisten aineiden massaosuuksissa ei kuitenkaan tapahdu suuria muutoksia. (Vakkilainen 2013a).

Taulukossa 2 verrataan Japanilaisen Hachinohen sellutehtaan normaalin sulfaattisellukeiton sekä polysulfidikeiton mustalipeän ominaisuuksia. Polysulfidikeitosta saatu saannon parantuminen on arvioitu tehtaalla olevan noin 1 % -yksikköä kuivasta puusta. Mustalipeän lämpöarvo on tällöin pienentynyt noin 2,3 %. Polttoliipeän orgaanisen aineen pitoisuus on vähentynyt noin 2,6 %. Jos tarkasteltavan soodakattilan tehtaalla tapahtuu vastaavat muutokset, saadaan uudeksi polttoliipeän lämpöarvoksi $12,58 \text{ MJ/kg} \cdot 0,973 = 12,29 \text{ MJ/kg}$. Vastaavasti epäorgaanisen ja orgaanisen aineen suhde olisi $0,69 \cdot 0,974 = 0,67$. Hachinohen tehtaalla on myös todettu, että polysulfidimustalipeän pienempi viskositeetti

helpottaa haihduttamoprosessia, koska lipeä käyttäytyy vakaammin. (Shin-ichi 1991).

Vakkilaisen (2013) mukaan viskositeetin alenemisella ei ole kuitenkaan paljon vaikutusta lipeän ruiskutukseen. Ruiskutusominaisuudet riippuvat enemmän lipeän kiehumapisteen noususta. Ruiskutettava lipeä on korkeassa (~140 °C) lämpötilassa. Ruiskutettaessa lipeää kattilaan, osa lipeän sisältämästä vedestä höyrystyy välittömästi ja osa pysyy vetenä. Lämpötilalla voidaan säätää ruiskutusnopeutta, joka vaikuttaa lipeän pisarakokoon. Mitä kuumempaa lipeä on, sitä isompi tilavuusosuus lipeän sisältämästä vedestä höyrystyy ja nopeuttaa lipeän ruiskutusnopeutta, jolloin pisarakoko pienenee. (Vakkilainen 2013b).

Taulukko 2. Polysulfidin vaikutukset polttolipeään Japanilaisessa Hachinohen sellutehtaalla (Lähde: Shin-ichi 1991)

	Kraft	Polysulfide
Heat value, <i>MJ/kg</i>	14.49	14.16
Organic content, <i>percent of dry solids</i>	54.9	53.5
Viscosity (@70 % dry solids), <i>cP</i>	820	755

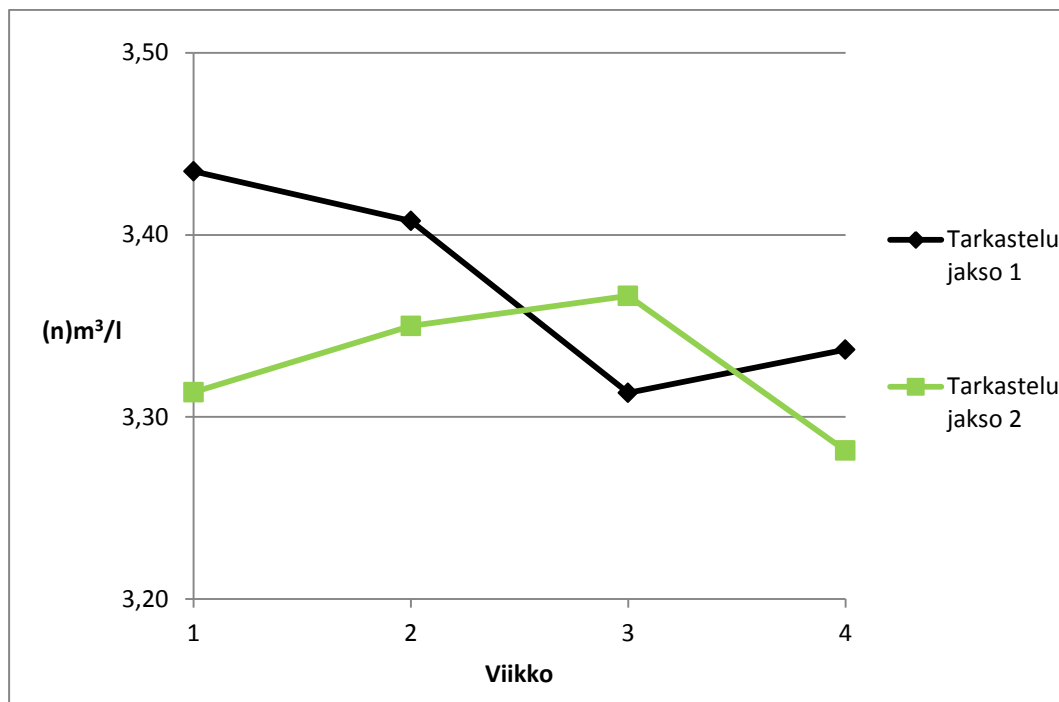
4.2 Palamisilma, savukaasut ja päästöt

Tarkasteltavassa soodakattilassa palamisilma tuodaan kattilaan kolmessa tasossa; primääri-, sekundääri- ja tertiääri-ilmana. Sekundääri- ja tertiääri-ilmat on jaettu vielä ylä- ja alatasoihin. Palamisilma imetään kattilarakennuksen yläosasta sekä ulkoilmasta. Primääri-ilmaa esilämmitetään välipainehöyryllä 150 °C primääri-ilman esilämmittimessä mustalipeän palamisen tehostamiseksi. Primääri-ilma syötetään tulipesään kattilan kaikille seinille tasaisesti sijoitetuilla suuttimilla. Sekundääri-ilma esilämmitetään matalapainehöyryllä 120 °C lämpötilaan sekundääri-ilman esilämmittimessä. Esilämmityksen jälkeen sekundääri-ilmakanava jakautuu kahtia. Sekundääri-ilmaa menee pääasiassa etu- ja takaseinälle. Sivuseinillä on neljä pienempää ilmansyöttöaukkoa seinää kohden. Sekä primääri-ilma että sekundääri-ilmapuhaltimet on varustettu invertterisäädöillä. Lisäksi häiriötilanteita varten puhaltimissa on johtosiipisäädöt. (Ahlstrom 1998).

Tarkasteltavan kattilan tertiääri-ilma jakautuu kahteen osaan. Ensimmäinen osa on varsinainen tertiääri-ilmasysteemi, jolla syötetään kattilahuoneesta imettyä ilmaa kattilan etuseinämän suuttimien kautta tulipesään. Tätä ilmaa ei esilämmitetä. Toinen ilmatasosysteemi koostuu laimean hajukaasun systeemistä, johon on mahdollista imeä myös ulkoilmaa, kun hajukaasua ei ole tarpeeksi saatavissa. Tätä ilmaa ei esilämmitetä. Molemmat systeemit jakautuvat tertiääri- ja ylätertiääri-ilmasuuttimiin. Molemmilla systeemeillä on omat puhaltimet ja niitä säädetään invertterisäädöllä. Häiriötilanteita varten puhaltimissa on johtosiipisäätö. Savukaasut imetään kattilasta ulos sähkösuodattimien kautta kolmella savukaasupuhaltimella. Myös sähkösuotimia on kolme kappaletta. Savukaasupuhaltimet on varustettu invertterikäytöllä. Yksi puhaltimista säättää vetoa ja loput tasaavat kuormaa. (Ahlstrom 1998).

Kuvaajassa 3 esitetään kattilaan syötettävän kokonaisilmamäärän sekä syötettävän polttolipeämäärän suhdetta. Kuvaaja on muodostettu mittaustuloksista laskemalla yhteen primääri-, sekundääri- sekä tertiääri-ilmojen kulutukset. Ilmankulutuksesta sekä polttolipeän syötöstä on laskettu viikoittaiset keskiarvot, joista on muodostettu suhteet. Tarkastelujakso 1 kuukausikeskiarvo on $3,37 \text{ (n)m}^3/\text{l}$ ja vastaavasti tarkastelujakso 2 kuukausikeskiarvo $3,33 \text{ (n)m}^3/\text{l}$.

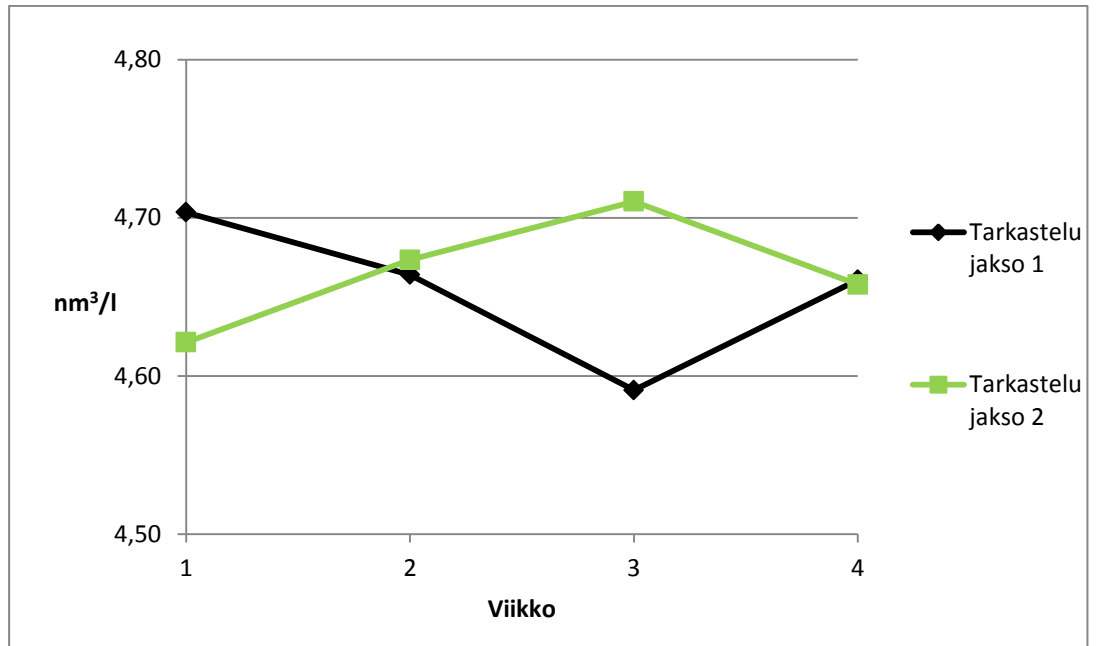
Vakkilaisen (2013) mukaan poltossa käytettävästä ilmamäärästä voi päätellä kuinka paljon orgaanista ainetta, eli palavaa polttoaineessa on. Jos orgaanisen aineen määrä vähenee, tällöin kattila kuluttaa vähemmän palamisilmaa. Kuvaajassa pitäisi näkyä siis selkeä pudotus polysulfidiprosessin käyttöönoton jälkeen. (Vakkilainen 2013a).



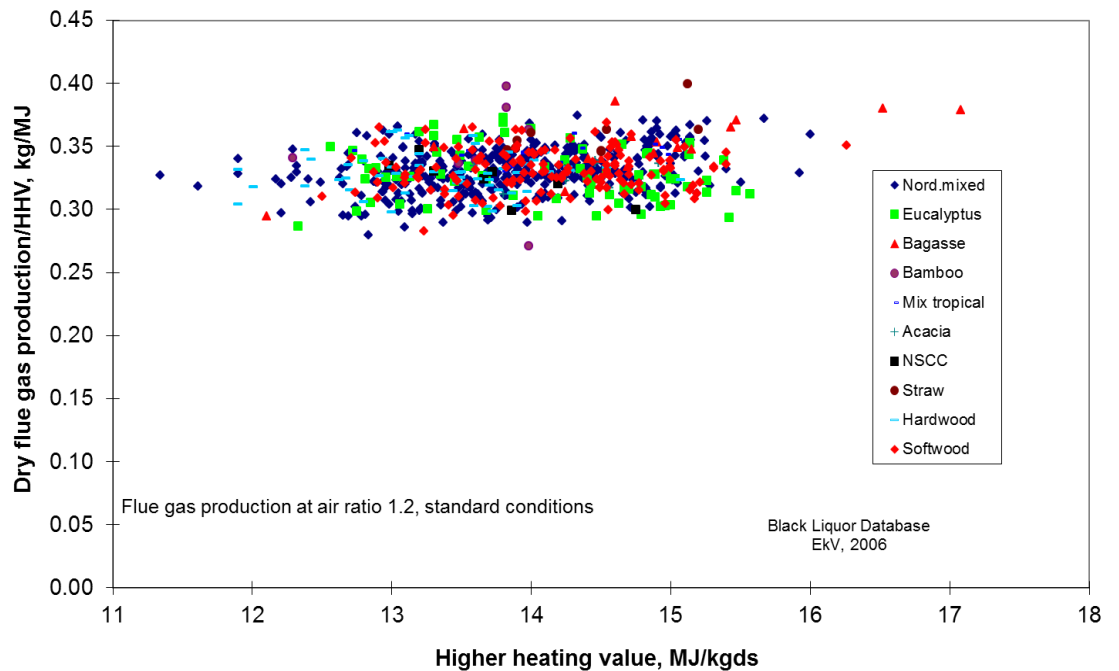
Kuvaaja 3. Kattilaan syötettävän ilmamäärän ja polttoliipeän suhde

Kuvaajassa 4 esitetään kattilan tuottamaa savukaasumäärää suhteessa kattilaan syötettävään polttoliipeän määrään. Kuvaaja on muodostettu vastaavalla tavalla kuin kuvaaja 3, eli savukaasuvirtauksesta on muodostettu viikkokeskiarvot ja näitä tuloksia verrataan viikoittaisiin polttoliipeävirtauksen keskiarvoihin. Tarkastelujakso 1 kuukausikeskiarvo on 4,65 (n)m³/l ja vastaavasti toisen tarkastelujakson 4,67 (n)m³/l.

Kuvaajassa 5 on polttoliipeän kalorimetrinen lämpöarvon vaikutus savukaasujen määrään. Kuvaajasta nähdään, että savukaasuja muodostuu lähes vakiosti lämpöarvosta riippumatta megajoulea kohden. Tällöin savukaasujen määrä ei tule muuttumaan lämpöarvon mahdollisen muutoksen takia vaan enemmän tämä riippuu lipeävirtauksen määrästä. Jos virtausmäärät muuttuvat polysulfidimuutoksen jälkeen, muuttuu tällöin myös absoluuttinen savukaasujen määrä. (Vakkilainen 2013b).



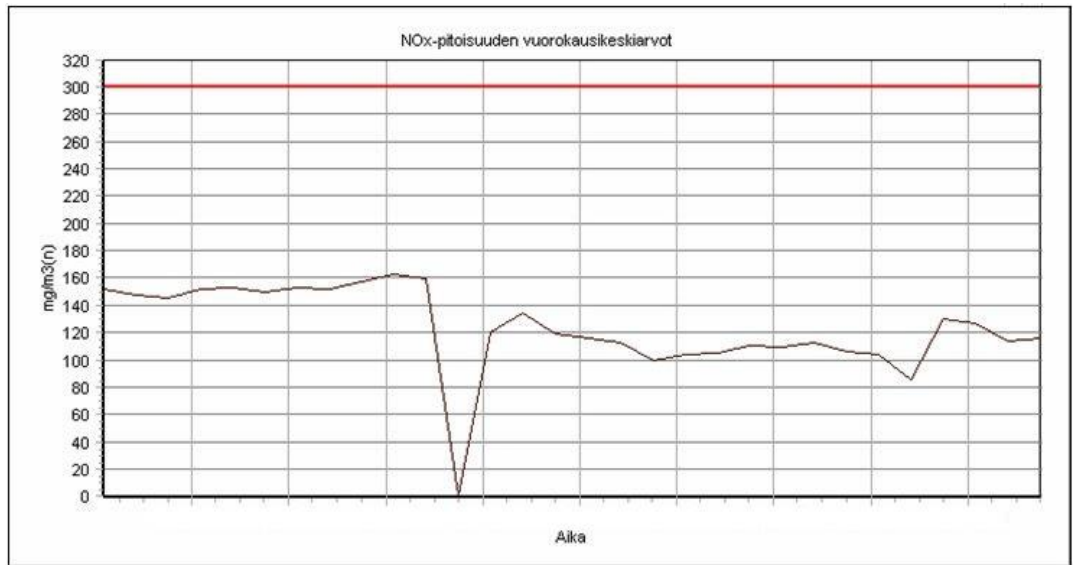
Kuvaaja 4. Kattilan tuottaman savukaasumäärän ja polttolipeän suhde



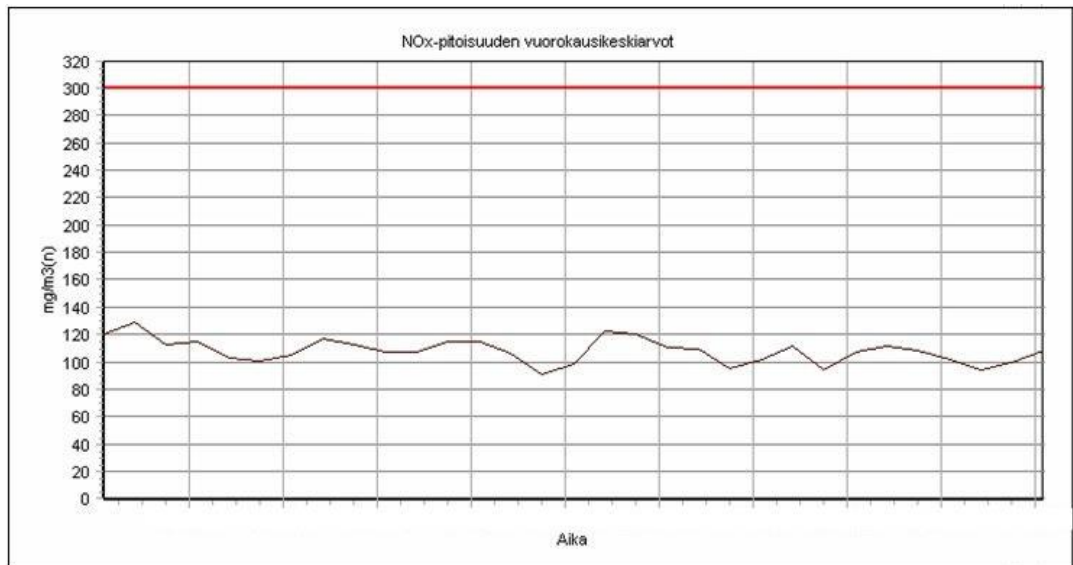
Kuvaaja 5. Lämpöarvon vaikutus savukaasujen määrään (Lähde: Vakkilainen 2000)

Tarkasteltavassa kattilassa poltettava polttolipeä on korkeassa kuiva-ainepitoisuudessa (~80 %). Korkeaa kuiva-ainepitoista polttolipeää käyttäville kattiloille on tyypillistä hyvä rikin sidontakyky, jolloin rikkipäästöjä ei ole. Toisaalta näille kattiloille haasteena ovat suuremmat typpimäärät savukaasuissa. Kuvaajassa 6 esitetään tarkastelujakso 1 typenoksidipäästöjen

vuorokausikeskiarvot ja kuvaajassa 7 tarkastelujakso 2 vastaavat. Ympäristöluvan raja-arvo on $300 \text{ mg}/(\text{n})\text{m}^3$, joka on merkitty kuvaajiin punaisella viivalla. Tarkastelujakso 1 kuukausikeskiarvo on $127,6 \text{ mg}/(\text{n})\text{m}^3$ ja tarkastelujakso 2 kuukausikeskiarvo $108,4 \text{ mg}/(\text{n})\text{m}^3$. Tarkastelujakso 1 kuvaajassa näkyvä laskupiikki johtuu kattilan hetkellisestä alasajosta. Tarkastelujakson alussa NO_x -pitoisuus on ollut korkeammalla poltossa käytetyn suuremman ilmakertoimen takia. Ilmakertoimen muutoksen jälkeen NO_x -päästöt ovat vähentyneet.



Kuvaaja 6. Soodakattilan tarkastelujakso 1 typenoksidipäästöt



Kuvaaja 7 Soodakattilan tarkastelujakso 2 typenoksidipäästöt

Hiukkaspäästöille ei odoteta merkittäviä muutoksia, sillä nykyinen hiukkastaso on jo hyvin matala. Pienempää tasoa on jo teknisesti hankala saavuttaa. TRS- ja SO₂-päästöt soodakattilalla on molempina vertailujaksoina ollut nolla.

Vakkilaisen (2013) mukaan polysulfidilla voi olla eniten vaikutusta rikkioksidi (SO₂) päästöihin. Tarkasteltavalla sellutehtaalla on ajettu melko korkealla sulfiditeetillä, jolloin lipeä sisältää paljon reaktiivisia ja reagoimattomia rikkiyhdisteitä. Polysulfidi saattaa lisätä reaktiivisen rikin osuutta mustalipeässä, joka voi näkyä soodakattilalla pieninä rikkipäästöinä. Typenoksidoissa vaikutuksena voi olla yhdisteiden koostumuksen muutos, joka on hankala tutkia. Todennäköisesti typen muodostumisen määrässä ei pitäisi tapahtua isoa muutosta. Jos kattilan kuorma helpottuu polysulfidin ansiosta, tällöin myös typenoksidien määrä vähenee, mutta tämä on enemmän kattilan kuorman funktio kuin polysulfidin. Hiilimonoksidi- ja TRS-päästöt eivät riipu niinkään lipeästä vaan polttotekniikasta (mm. hiilimonoksidi on hapen määrän funktio). Tällöin polysulfidilla ei ole vaikutusta häkä- ja TRS-päästöihin. Pölypäästöihin on hankala ottaa kantaa, koska pölymittaus ei ole kovin luotettava. (Vakkilainen 2013a).

4.3 Vesi, höyry ja energiantuotanto

Tarkasteltava soodakattila on varustettu kolmella syöttövesipumpulla; pienen kapasiteetin ja täyden kapasiteetin sähkökäyttöiset pumput sekä täyden kapasiteetin höyryturbiinipumppu. Käytön aikana ajetaan yhdellä pumpulla. Pumpulla säädetään paine-eroa syöttövesiventtiilien yli. Turbiinipumppu toimii lähinnä varapumpuna mahdollisten sähkökatkosten ja laiterikkojen varalta. (Ahlstom 1998).

Syöttövesipumpulta vesi virtaa kahden ekonomaiserin läpi joiden jälkeen vesi johdetaan Dolezal-lauhduttimeen. Dolezal-lauhdutinta käytetään kylläisen lauhteen tuottamiseen. Kylläistä lauhdetta käytetään tulistetun höyryn lämpötilan säätöön. Dolezaliin johdetaan lieriöstä kylläistä höyryä ja sitä jäähdytetään ekonomaiserista tulevalla syöttövedellä. Dolezal-lauhduttimen jälkeen syöttövesi johdetaan lieriöön. (Ahlstom 1998).

Hiukan kiehumislämpötilaa kylmempi syöttövesi jaetaan tasaisesti lieriön alaosaan, josta se johdetaan lasku- ja alakiertoputkien sekä jakokammioiden avulla tulipesän pohja- sekä seinäputkilla ja keittopintaputkistoille. Soodakattilan kiertoluku on keskimäärin 15 eli yhtä höyrystyvää kiloa kohti kattilassa kiertää 15 kiloa vettä. Höyry palautuu lieriöön, jossa siitä erotellaan pisarat pisaranerotimilla. Tämän jälkeen höyry virtaa tulistimiin, joita kattilassa on kolme kappaletta; primääri-, sekundääri- ja tertiääritulistin. Tertiääritulistimen jälkeen höyryputket yhdistyvät päänhöyryputkeksi jota pitkin höyry siirtyy turbiinille. (Ahlstom 1998).

Kuvaajassa 8 esitetään soodakattilan tuottamaa höyrynmäärää suhteessa keittimeen tuotuun hakemäärään. Mittaussuureiden välillä olevan viiveen takia mittauksissa on laskettu viikoittaiset summat paljonko kattila on yhteensä tuottanut höyryä [GJ] ja paljonko keittimeen on tuotu puuhaketta [t]. Näistä viikoittaisista summista on muodostettu suhde. Kattilan tuottama höyryenergiämäärä on laskettu höyryn tilapisteen avulla. Kattilan tuottaman höyryn paine ja lämpötila ovat lähes vakiot kattilan suunnitteluarvot, eli höyryn lämpötila on noin 490 °C ja paine 90 baaria. Mittaustulosten mukaan näissä arvoissa ei tapahdu merkittäviä muutoksia. Tällöin höyryn entalpialle voidaan käyttää tilapisteen mukaista vakioarvoa, $h(490\text{ °C}, 90\text{ bar})=3361,9\text{ kJ/kg}$. Höyryn entalpialla kerrotaan höyryn massavirta, jolloin saadaan kattilan höyrynteho yhtälön (8) mukaan:

$$P = q_m \cdot h \quad (8)$$

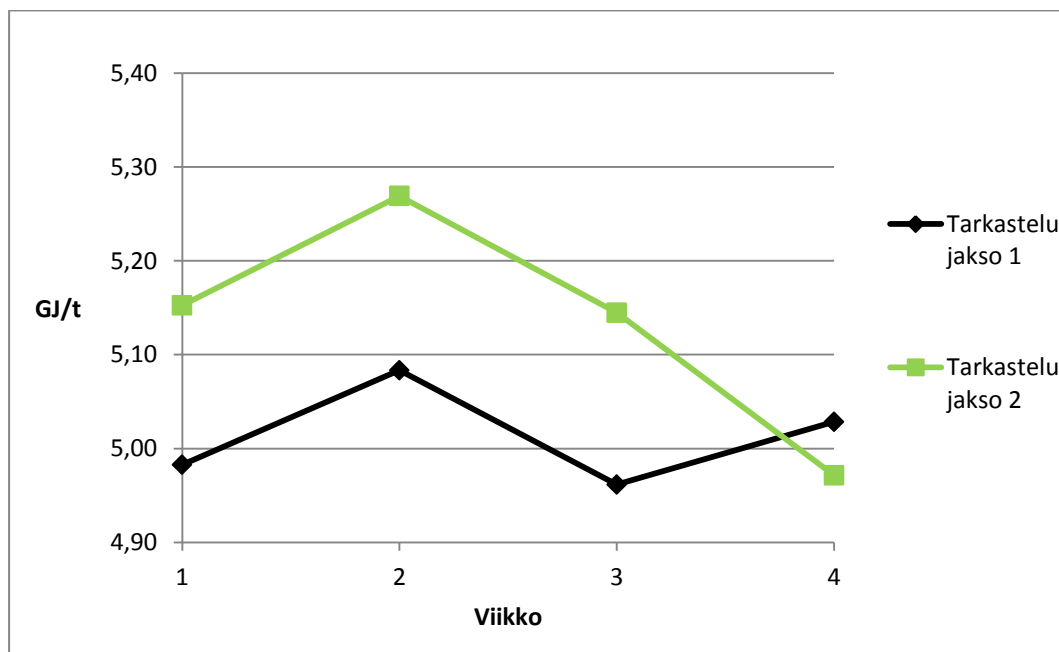
, missä q_m = höyryn massavirta [kg/s]

h = höyryn entalpia [kJ/kg]

Esimerkiksi
$$P = 141,0 \frac{\text{kg}}{\text{s}} \cdot 3361,9 \frac{\text{kJ}}{\text{kg}} = 473,9 \text{ MW}$$

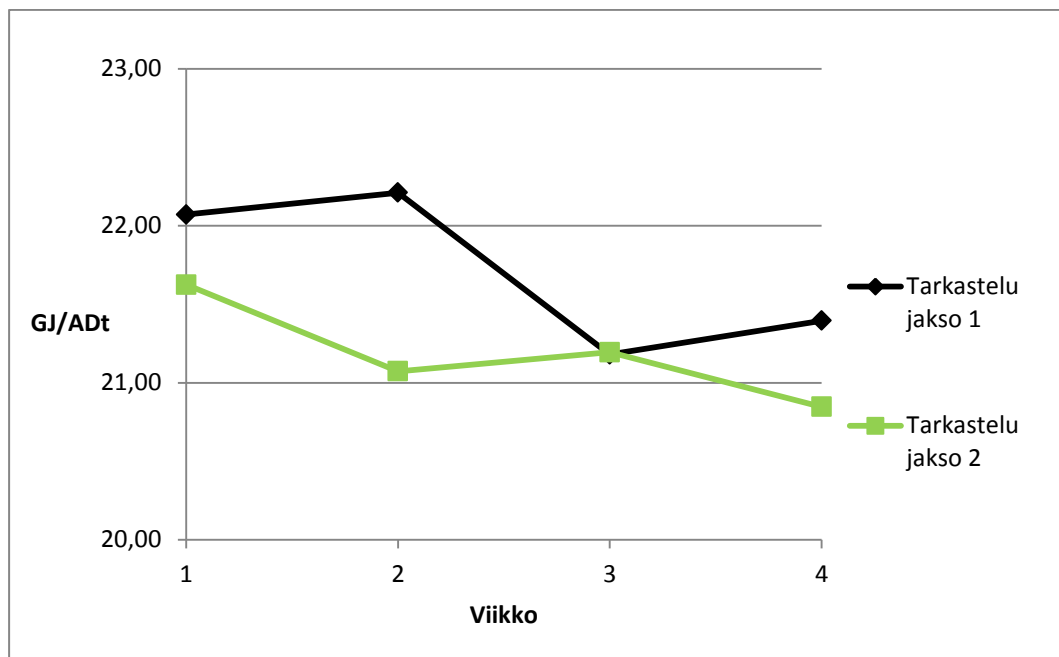
Jokaiselle tarkastelujakson mittaustunnille on laskettu esimerkin mukaisesti höyrynteho [MW]. Näistä on laskettu viikoittaiset höyryenergiatsummat [MWh] ja tulokset on muunnettu gigajouleiksi [GJ]. Hakkeensyötön virtausmäärän yksikkö on mittaustuloksissa kg/s, jolloin yksikkö on muunnettu t/h. Pitää huomioida, että mittauksessa on kyseessä märkä haketonni, jolloin hakkeen kosteus vaihtelee. Eli

tällöin myös kuivan hakkeen virtausmäärässä on vaihtelua. Vertailujakso 1 keskiarvo on 5,01 GJ/t ja vertailujakso 2 keskiarvo 5,13 GJ/t. Hake on kuvaajan mukaan selvästi kuivempaa tarkastelujakso 2 aikana koska tällöin haketonnia kohden saadaan enemmän energiaa.



Kuvaaja 8. Kattilan tuottama energiamäärä suhteessa keittimen hakkeensyöttöön

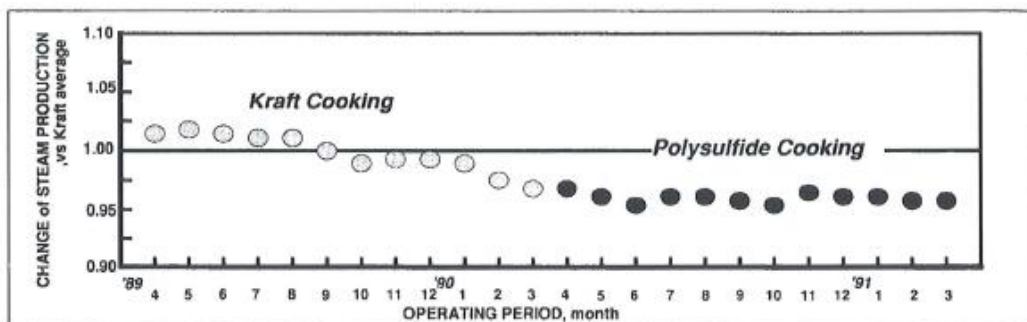
Vastaavasti kuvaajassa 9 esitetään soodakattilan tuottama höyryenergiämäärä suhteessa keittimen tuottamaan sellumäärään. Selluntuotantomäärän mittausta on otettu keittimen kuormasta. Mittaustuloksissa tuotantovauhti on yksikössä ADt/d, jolloin yksikkö on muunnettu muotoon ADt/h. Selluntuotantomääristä on summattu viikoittaiset summat [ADt] ja näitä summia verrataan kattilan tuottamaan viikoittaisiin höyryenergiämääriin [GJ]. Tarkastelujakso 1 keskiarvo on 21,7 GJ/ADt ja tarkastelujakso 2 keskiarvo on 21,2 GJ/ADt.



Kuvaaja 9. Kattilan tuottama höyryenergiämäärä suhteessa keittimen tuottamaan sellumäärään

Tehtaan oman teknisen kuukausiraportin mukaan soodakattilan lämmöntuotanto lipeällä on tarkastelujakso 1 aikana ollut 18,8 GJ/ADt ja tarkastelujakso 2 aikana 19,1 GJ/ADt. Eroja selittänee se, että kuukausiraportin tuloksissa ei jätetä mittaustuloksista pois poikkeavuuksia, esimerkiksi keittimen alasajoa. Myös energiamäärän laskentapa yhtälöllä 8 selittänee eroja. Joka tapauksessa tuloksia pystyy vertailemaan polysulfidimuutoksen jälkeen.

Kuvaajassa 10 on Japanilaisen Hachinohen sellutehtaan soodakattilan höyryntuotannon kuvaaja. Kuvaajassa verrataan höyryntuotantoa ennen ja jälkeen polysulfidimuutoksen. Kuvaajasta näkee selkeän pudotuksen höyryntuotannossa polysulfidimuutoksen jälkeen. Tehtaalla on ollut hyvin vaikeaa mitata tarkkaa saannon lisäystä, mutta se on arvioitu olevan noin 1 % -yksikköä kuivasta puusta. Kuvaajasta nähdään, että polysulfidikeiton aikana höyryntuotanto on pudonnut lähes 5 % verrattuna normaaliin sulfaattisellunkeittoon. (Shin-ichi 1991).



Kuvaaja 10. Vaikutukset soodakattilan höyryntuotannossa Japanilaisessa Hachinohen sellutehtaalla (lähde: Shin-ichi 1991)

4.4 Kattilan omakäyttö ja likaantuminen

Tyypillisesti voimalaitoskattilan suurimmat omakäyttäjät ovat syöttövesipumppu, lauhdepumppu, savukaasupuhaltimet, ilmapuhaltimet sekä polttoaineen käsittelyjärjestelmät (Kaikko 2012). Kuvaajassa 11 esitetään laskennallisesti saatuja omakäyttötehojen suhdetta keittimen selluntuotantoon. Omakäyttötehot on arvioitu laskemalla tehot syöttövesipumpulle, palamisilmapuhaltimille (primääri, sekundääri ja tertiääri) sekä savukaasupuhaltimille ja nämä tehot on summattu yhteen. Syöttövesipumpun tehontarvetta voidaan arvioida yhtälöllä (9):

$$P = \frac{v \cdot \Delta p}{\eta} \cdot q_m \quad (9)$$

, missä v = veden ominaistilavuus $[m^3/kg]$

Δp = paineennousu $[Pa]$

η = hyötysuhde

q_m = massavirta $[kg/s]$

Veden ominaistilavuutena laskuissa on käytetty paineennousun noin puolivälin arvoa, eli kylläisen veden ominaistilavuutta paineessa $p=58$ baaria. Kylläisen veden tiheydeksi samassa paineessa saadaan $\rho=761,76 \text{ kg/m}^3$. Veden ominaistilavuus on käänteisluku tiheydestä, jolloin saadaan $v=0,001313 \text{ m}^3/kg$. Paineennousu syöttövesipumpulla on mittausten mukaan keskimääräisesti ollut yli 115 baaria. Valitettavasti mittauksissa ei ole syöttövesisäiliön painetta, jolloin laskuissa on käytetty paineennousun arvioksi $\Delta p=115$ baaria. Pumpuille

tyypillinen hyötysuhde on J. Larjolan mukaan $\eta=0,7$ (Larjola 2011). Massavirta otetaan mittaustuloksista joka tunnilta.

Esimerkiksi

$$P = \frac{0,001313 \frac{m^3}{kg} \cdot 11500 kPa}{0,7} \cdot 139,0 \frac{kg}{s} \approx 3000 kW$$

Sekä palamisilma- että savukaasupuhaltimien tehontarvetta voidaan arvioida yhtälöllä (10):

$$P = \frac{\Delta p \cdot q_v}{\eta} \quad (10)$$

,missä Δp = paineen nousu puhaltimessa [Pa]

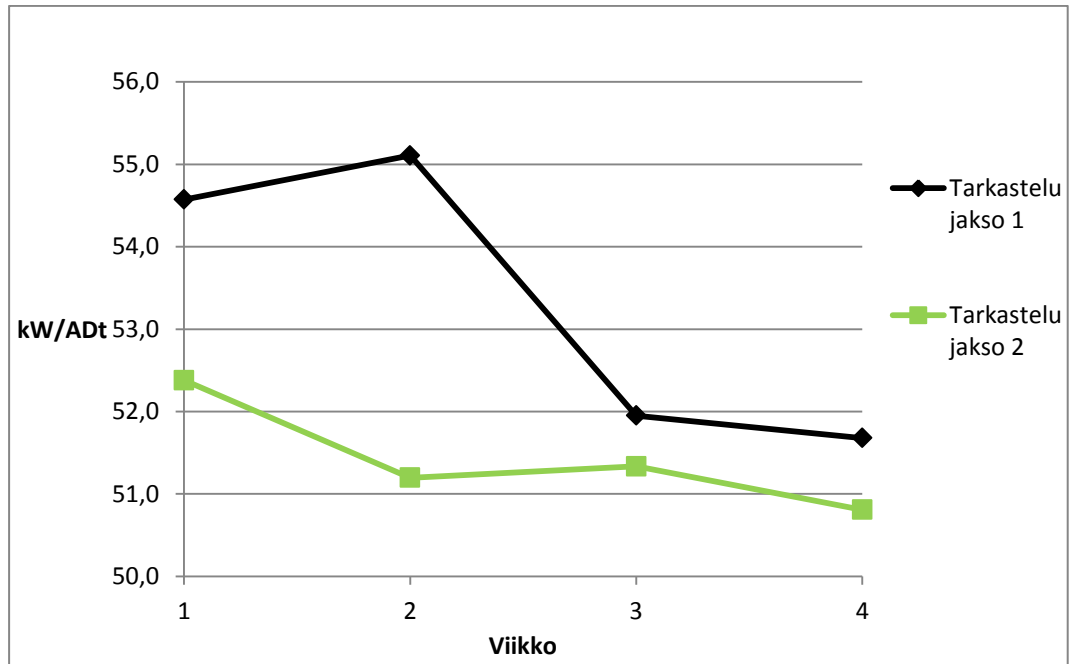
q_v = tilavuusvirta [m³/s]

η = hyötysuhde

Mittauksissa on arvot kaikkien puhaltimien paineen nousuista sekä tilavuusvirroista. Savukaasupuhaltimilla on yksi yhteinen tilavuusvirran mittausta, jolloin laskuissa on oletettu, että savukaasuvirtaus jakaantuu tasaisesti jokaiselle puhaltimelle. Hyötysuhteena voi J. Larjolan mukaan puhaltimilla käyttää $\eta=0,7$ (Larjola, 2011). Esimerkiksi tertiääri-ilmapuhaltimelle tehontarve:

$$P = \frac{6,0 kPa \cdot 32,3 m^3/s}{0,7} \approx 277 kW$$

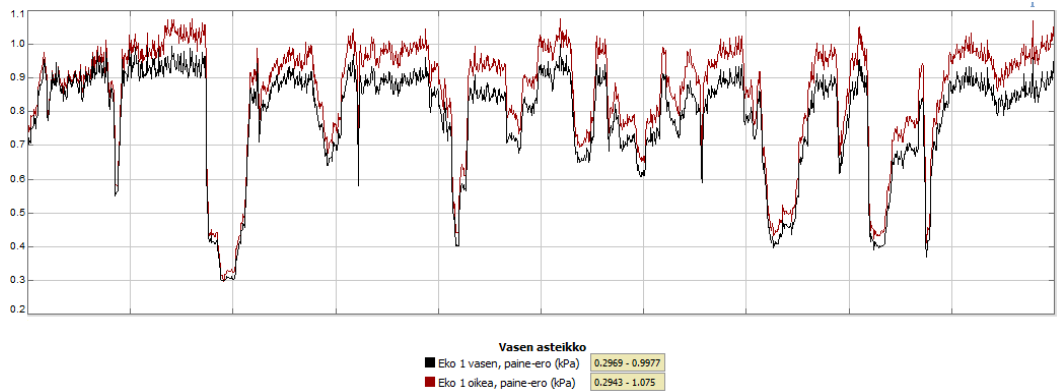
Vuoden 2012 kesäkuun omakäyttöteho keittimen sellutonna kohden on 53,3 kW/ADt ja heinäkuun 51,4 kW/ADt. Tarkastelujakso 1 aikana toteutettu kattilan ilmantuonnin muutos näkyy kuvaajassa selvästi tehontarpeen vähenemisenä. Kattilan omakäyttöteho sellutonna kohden odotetaan pienenevän, jos polysulfidimustalipeä sisältää vähemmän poltettavaa. Tällöin palamisilmaa tarvitaan vähemmän ja savukaasuja syntyy vähemmän.



Kuvaaja 11. Puhaltimien ja syöttövesipumpun laskennallinen yhteisteho suhteessa keittimen selluntuotantoon

Vakkilaisen (2013) mukaan mahdollisesti kattilalle polysulfidin takia ilmaantuvat pienet SO₂-päästöt voivat aiheuttaa korroosiota kattilan rakenteissa. Vaikutukset eivät kuitenkaan ole suuria ja ne vaativat huomattavan pitkän tarkasteluvälin, jotta asia voidaan todeta varmaksi. (Vakkilainen 2013a). Kuitenkaan polysulfidiprosessia käyttäneillä tehtailla ei ole raportoitu korroosio-ongelmia soodakattilalla.

Kattilan likaantumista voidaan mitata esimerkiksi ekonomaisereiden ja keittopintojen painohäviöiden muutoksella. Mitä enemmän painehäviöt kasvavat, sitä enemmän kattila on tukkeessa. Myös nuohouksen määrä ja nuohoushöyryn kulutus kertovat kattilan likaisuudesta. Kuvaajassa 12 on ekonomaiseri 1 paineeron kehitys tarkastelujaksoilta. Paine-ero on kuvaajan mukaan pysynyt melko tasaisena noin 0,9 kilopascalissa. Nuohoushöyryn kulutus on tarkastelujaksolla 1 ollut koko jakson ajan 4,6 kg/s ja tarkastelujakso 2 ajalta keskiarvona 4,9 kg/s.



Kuvaaja 12. Ekonomaiseri 1: paine-eron kehitys tarkastelujaksojen aikana

Jotta kattilan likaantumisesta polysulfidin käytön aikana saataisiin luotettava kuva, pitäisi tätä tarkastella huomattavasti pidemmältä aikaväliltä kuin kahdelta kuukaudelta. Kattila likaantuu tasaisesti ja hitaasti, jolloin likaantumista tulisi verrata useamman vuoden paine-eromittauksista. Tehtailla, joilla polysulfidiprosessi on toteutettu, ei kuitenkaan ole raportoitu normaalista prosessista poikkeavia likaantumisongelmia.

4.5 Taselaskentaohjelman tulokset

Tässä kappaleessa esitetään tulokset, jotka saatiin E. Vakkilaisen tekemällä Excel-pohjaisella BLHHVCalc-taselaskentaohjelmalla. Ohjelma laskee annetuista keiton ja valkolipeän parametreista keitossa syntyvän mustalipeän kuiva-aineen kalorimetrisen lämpöarvon ja tämän avulla mm. kuiva-ainemassavirran soodakattilalle sekä soodakattilan höyryntuotannon valkaisuatomia, kuivaa sellutonnaa kohden. Ohjelman laskentaparametrit perustuvat teoksen Kraft Recovery Boilers taulukkoon 3-6 (Adams 1997, s79). Ohjelmalla pystyy simuloimaan saannon vaikutusta soodakattilalla muuttamalla suoraan ohjelmaan syötettävää keiton saantoa. Ohjelmaan syötettiin selluntuotannon määräksi 2000 tonnia valkaisuatomia selluloosaa vuorokaudessa. Puulajiksi valittiin mänty, jolloin ohjelma automaattisesti täyttää tiedot puun kemiallisesta koostumuksesta. Valkolipeän sulfiditeettina käytettiin arvoa 40 % ja polttolipeän kuiva-ainepitoisuutena 80 %. Myös keiton ja lipeän tarkempia ominaisuuksia voi muuttaa, mutta mittauksessa ei näitä ohjelman vakio-arvoja muutettu.

Taulukossa 3 esitetään ohjelmalla saatuja arvoja, kun saantoa on muutettu. Selluntuotanto pysyy ohjelmassa vakiona, eli tässä tapauksessa syötetyssä 2000

ADt/d. Tällöin ohjelma laskee tarvittavan puumäärän, joka muuttuu saannon mukaan. Kuvaajassa 13 on kattilan tuottaman höyrynmäärä suhteessa keiton saantoon. Höyryntuotanto vähenee voimakkaasti saannon kasvaessa. Esimerkiksi saannon kasvaessa 44 %:a 45 %:n, vähenee höyryntuotanto 3,3 % valkaistua sellutonna kohden. Kattilan kuiva-ainekuorma vähenee samalla saannon muutoksella 3,5 %. Vastaavasti jos saanto kasvaa kaksi prosenttiyksikköä esimerkiksi 44 %:a 46 %:n, vähenee höyryntuotanto ohjelman mukaan 6,4 % valkaistua sellutonna kohden. Tässä tapauksessa kattilan kuiva-ainekuorma vähenee 6,9 %.

Ohjelman mukaan polttolipeän lämpöarvo nousee saannon kasvaessa. Tämä johtuu siitä, että ohjelmaan syötetyn aktiivisen alkalien määrä puuta kohti pysyy vakiona. Eli kun saanto nousee, tarvitaan samaan sellumäärään vähemmän puuta, mutta alkalimäärä puuta kohden pysyy samana. Tällöin lämpöarvossa ei tapahdu isoja muutoksia. Lisäksi ohjelma olettaa, että ligniinipitoisuus jakaantuu koko ajan samalla tavalla. Alkalimäärää kasvattamalla, myös lipeän lämpöarvo pienenee. Ohjelma yliarvioi lipeän lämpöarvoa sillä ohjelma ei huomioi esimerkiksi inerttien aineiden kiertoa lipeän seassa, esimerkiksi kaliumin ja kloorin, joita todellisuudessa on lipeän seassa hyvin paljon. (Vakkilainen 2013c).

Taulukko 3. Taselaskentaohjelmalla saatuja tuloksia

Saanto %	Puuta t/d	Org. M. lipeässä kg/t	HHV MJ/kg ka	Höyry GJ/t valkaistu sellu	Mustalipeä tDS/d
38	4986.1	1584.0	14.96	35.2	4778.4
39	4858.3	1517.7	14.98	34.0	4598.1
40	4736.8	1454.7	14.99	32.8	4426.7
41	4621.3	1394.7	15.01	31.7	4263.9
42	4511.3	1337.6	15.02	30.6	4108.8
43	4406.4	1283.2	15.04	29.6	3960.8
44	4306.2	1231.3	15.06	28.6	3819.6
45	4210.5	1181.6	15.08	27.7	3684.7
46	4119.0	1134.1	15.09	26.7	3555.6
47	4031.4	1088.7	15.11	25.9	3432.0
48	3947.4	1045.1	15.13	25.1	3313.6
49	3866.8	1003.3	15.15	24.3	3200.0
50	3789.5	963.2	15.17	23.6	3090.9
51	3715.2	924.7	15.19	22.8	2986.2
52	3643.7	887.6	15.21	22.1	2885.4
53	3575.0	851.9	15.23	21.5	2788.5

**Kuvaaja 13.** Taselaskentaohjelman tuloksista muodostettu kuvaaja soodakattilan höyryntuotannon ja keittimen saannon suhteesta

5 YHTEENVETO

Työssä perehdyttiin polysulfidiprosessin vaikutuksiin soodakattilalla. Lisäksi polysulfidiprosessia käytiin yleisesti läpi. Tutkimusta tehtiin tutustumalla polysulfidin historiaan, tuotantoon ja perehtymällä soodakattilan toimintaan. Työssä käytettiin esimerkkinä modernia, nykyisin tyypillistä soodakattilaa. Työssä keskityttiin enemmän soodakattilan energiantuotantoon, kuin kemikaalien regenerointiin.

Työssä valittiin tarkasteltavaksi polttolipeän ominaisuudet, soodakattilan ilmankulutus ja päästöt, höyrynergiantuotanto, soodakattilan omakäyttöteho ja likaantuminen. Tavoitteena oli etsiä kirjallisuuden, tutkimusraporttien sekä asiantuntijahaastatteluiden perusteella mahdollisia muutoksia soodakattilalla. Lisäksi aihetta tutkittiin soveltamalla tilannetta soodakattilan taselaskentaohjelmalla.

Tarkka saannon muutos on hankala määrittää, koska prosessiin syötettävän kuivan puun tarkkaa määrää ei tiedetä puun kosteuspitoisuuden vaihtelun takia. Massan saannon kasvaessa lipeän sisältämä orgaanisen aineen määrä vähenee, eli epäorgaanisen ja orgaanisen aineen suhde muuttuu. Tällöin myös lipeän lämpöarvo pienenee. Jos orgaanisen aineen määrä vähenee, tällöin kattila kuluttaa vähemmän palamisilmaa. Polysulfidilipeällä ei luultavasti ole suuremmin vaikutusta mustalipeän sisältämän epäorgaaniseen aineen määrään ja koostumukseen. Polysulfidi saattaa lisätä reaktiivisen rikin osuutta mustalipeässä, joka voi näkyä soodakattilalla pieninä rikkipäästöinä. Jos kattilan kuorma helpottuu polysulfidin ansiosta, tällöin myös typenoksidien määrä vähenee, mutta tämä on enemmän kattilan kuorman funktio kuin polysulfidin.

Mahdollisesti kattilalle polysulfidin takia ilmaantuvat pienet SO₂-päästöt voivat aiheuttaa korroosiota kattilan rakenteissa. Vaikutukset eivät kuitenkaan ole suuria ja ne vaativat huomattavan pitkän tarkasteluvälin, jotta asia voidaan todeta varmaksi. Kuitenkaan polysulfidiprosessia käyttäneillä tehtailla ei ole raportoitu korroosio-ongelmia soodakattilalla. Myöskään normaalista poikkeavaa likaantumisongelmia ei ole raportoitu kirjallisuudessa.

Hachinohen sellutehtaalla polysulfidikeiton on arvioitu lisäävän saantoa noin 1 % -yksikköä kuivasta puusta. Tällä tehtaalla polysulfidikeiton aikana höyryntuotanto on pudonnut saannon lisäyksen vaikutuksesta lähes 5 % verrattuna normaaliin sulfaattiselunkeittoon. Taselaskentaohjelman mukaan saannon muuttuessa prosenttiyksikön, vähenee höyryntuotanto soodakattilalla noin 3 %.

LÄHDELUETTELO

Adams, T. 1997. Kraft Recovery Boilers. Wm. Frederick, J. Grace, T. M. Hupa, M. Iisa, K. Jones, A. K. Tran, H. Atlanta, GA: TAPPI press. 381 s. ISBN 0-9625985-9-3.

Ahlstrom, 1998, Soodakattilan käyttöohje.

Hakanen, A. Teder, A. 1997. Modified kraft cooking with polysulfide: yield, viscosity and physical properties. TAPPI Journal. Vol. 80, No. 7. s. 189-196.

Howard, D. 1996. Anthraquinone and polysulfide-Applicability for use in pulp mill operations. TAPPI Pulping Conference. Nashville.

Huhtinen, M. Kettunen, A. Nurminen, P. Pakkanen, H. 2000. Höyrykattilatekniikka. Painos 5. Helsinki: Oy Edita Ab. 379 s. ISBN 951-37-3360-2.

Huhtinen, M. Korhonen, R. Pimiä, T. Urpalainen, S. 2008. Voimalaitostekniikka. Keuruu: Otavan Kirjapaino Oy. 342 s. ISBN 978-952-13-3476-4.

Kaikko, J. 2012. Voimalaitosopin perusteet-kurssi. Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto. Lappeenranta.

Kleppe, P. J. Minja, R. J. A. 1998. The possibilities to apply polysulphide-AQ pulping in kraft mills. TAPPI press: Atlanta, GA, Vol. 1, s. 113.

KnowPulp-oppimisympäristö. 2011. Prowledge Oy. Haettu 10.6.2013 osoitteesta <http://www.knowpulp.com/suomi/>.

Kovasin, K. 2013. Polysulfidiprosessin vaikutukset: Prosessi & massa. PP-esitys.

Kurittu, H. 1998. Patenttinro 5,843,316. United States.

Larjola, J. 2011. Pumput, puhaltimet ja kompressorit-kurssi. Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto. Lappeenranta.

Macleod, M. 2007a. Higher Liquor Solids, Steam Pressure, Characterize New Recovery Boilers. Pulp & Paper, September, Vol. 81, No. 9, s. 34-37.

Macleod, M. 2007b. The top ten factors in kraft pulp yield. Paperi ja Puu - Paper and Timber, Vol. 89, No. 4, s. 1-7.

Nishijima, H. Inaba, R. Smith, M. 1995. Review of polysulfide/AQ pulping to date in Japanese kraft mills and the impact on productivity. TAPPI Pulping Conference; TAPPI press: Atlanta, GA, s. 31-40.

Sames, J. 2008. A Comprehensive mechanism for antraquinone mass transfer in alkaline pulping. Tohtoritutkinto, Georgia Institute of Technology, School of Chemical and Biomolecular Engineering. Georgia U. S.

Seppälä, M. 2002. Kemiallinen metsäteollisuus 1, Paperimassan valmistus. Klemetti, U. Kortelainen, V-A. Lyytikäinen, J. Siitonen, H. Sironen R. Painos 2. Saarijärvi: Gummerus Kirjapaino Oy. 195 s. ISBN 952-13-1142-8.

Shin-ichi, H. 1991. New Polysulfide Pulping Process at Shirakawa and Hachinohe. TAPPI Pulping conference.

Tench, L. et al. October 1999. Mill-scale implementation of Paprican's process for polysulfide liquor production in kraft mill causticizers, Part 1:Batch trials and process optimization. TAPPI Journal, Vol. 82, No. 10, s. 120-129.

Vainio-Pekka, A. 2013. Diplomi-insinööri. Joutseno. Haastattelu, 13.6.2013.

Vakkilainen, E. 1999. Chapter 13: Recovery boiler. Teoksessa; Gullichsen, J. Fogelholm, C-J. Chemical Pulping -Papermaking science and technology. Helsinki: Fapet Oy. 497 s. ISBN 952-5216-06-3.

Vakkilainen, E. 2000. Estimation of elemental composition from proximate analysis of black liquor. Paperi ja Puu - Paper and Timber, Vol. 82, No. 7, s. 450 – 454.

Vakkilainen, E. 2013a. TkT; Varadekaani, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Energiatekniikan osasto. Lappeenranta. Haastattelu, 2.7.2013.

Vakkilainen, E. 2013b. TkT; Varadekaani, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Energiatekniikan osasto. Lappeenranta. Haastattelu, 6.9.2013.

Vakkilainen, E. 2013c. TkT; Varadekaani, Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Energiatekniikan osasto. Lappeenranta. Haastattelu, 13.11.2013.

LIITTEET

Liite 1. Polttoliipeän elementaarianalyysi

Suolallinen polttoliipeä	Kuiva-aine	%	81,2
Kuiva-aineen:			
tuhka		%	58,0
hiili	C	%	30,7
vety	H	%	3,3
typpi	N	%	0,08
natrium	Na	%	21,8
kalium	K	%	2,2
alumiini	Al	mg/kg	30
barium	Ba	mg/kg	7,0
kalsium	Ca	mg/kg	320
kupari	Cu	mg/kg	1,0
rauta	Fe	mg/kg	15
magnesium	Mg	mg/kg	290
mangaani	Mn	mg/kg	97
fosfori	P	mg/kg	100
pii	Si	mg/kg	320
vanadiini	V	mg/kg	< 5
sinkki	Zn	mg/kg	15
rikki	S	%	7,0
kloori	Cl	%	0,08
karbonaatti	CO ₃ ⁼	%	5,6
sulfaatti	SO ₄ ⁼	%	7,8
sulfidi	S ⁼	%	3,1
jäännösalkali	NaOH	%	3,7
ligniini		%	31,4
polysakkaridit		%	1,3
oksalaatti	C ₂ O ₄ ⁼	g/kg	3,2
mäntyöljy		%	0,6
kuitupitoisuus		mg/kg	75,1
metanoli	CH ₃ O	mg/kg	29
etanoli	C ₂ H ₅ OH	mg/kg	6,5
tärpätti		mg/kg	< 0,3
epäorg./org -suhde			0,69
kalorimetrinen lämpöarvo		MJ/kg	12,58
tehollinen lämpöarvo		MJ/kg	9,65