



**SAVONIA**

OPINNÄYTETYÖ - AMMATTIKORKEAKOULUTUTKINTO  
TEKNIIKAN JA LIIKENTEEN ALA

# SOODAKATTILAN REDUKTION MÄÄRITTÄMINEN VISUAALISELLA ANALYYSILLÄ

TEKIJÄ: Juho Nurmi

Koulutusala Tekniikan ja liikenteen ala	
Koulutusohjelma/Tutkinto-ohjelma Energiatekniikan tutkinto-ohjelma	
Työn tekijä Juho Nurmi	
Työn nimi Soodakattilan reduktion määrittäminen visuaalisella analyysillä	
Päiväys	15.5.2019
Sivumäärä/Liitteet	52+21 / 7
Ohjaaja(t) Harri Heikura (Savonia), Heikki Lappalainen (Andritz Oy, Varkaus)	
Toimeksiantaja/Yhteistyökumppani(t) Andritz Oy/PKP	
<p>Tiivistelmä</p> <p>Mustalipeän polttaminen on merkittävä energiantuotannon muoto nykypäivän energiakentässä. Mustalipeä on sellun ja paperituotannon tuote, jota pidetään uusiutuvana ja hiilineutraalina polttoaineena. Soodakattilan polttoaineena käytettävä mustalipeä sisältää noin puolet sellunkeittoon käytetystä puun kuiva-aineesta sekä lähes koko keittoon lisätyn kemikaalimäärän ja sisältää näin ollen sekä epäorgaanisia, että orgaanisia aineita.</p> <p>Tulipesän palamistapahtumassa, sellunkeittoprosessissa keittonesteeseen sitoutuneet epäorgaaniset kemikaalit reagoivat ja vapautuvat mustalipeästä. Rikki pelkistyy natriumsulfidiksi ja natrium muodostaa hiilidioksidin kanssa reagoidessaan natriumkarbonaattia. Tämä tulipesässä tapahtuvan reaktion lopputulos, natriumsulfidiksi pelkistyvän natriumsulfaatin määrä, mitataan pelkistymis- eli reduktioasteena, joka ilmoitetaan prosentteina. Prosessin aikana talteenotetut kemikaalit voidaan käyttää selluntuotannossa uudelleen mikä vähentää sen kuluja ja ympäristöpäästöjä.</p> <p>Reduktioaste on tärkeä mittari arvioitaessa soodakattilan toimintaa, ja huono reduktio kertoo palamisessa olevista ongelmista. Huono reduktio johtaa suoraan kemikaalimenetyksiin ja vaikuttaa samalla tavalla taloudellisesti. Olosuhteet, jotka johtavat huonoon reduktioon, vaikuttavat myös kattilan suurempaan likaantumiseen sekä kasvaviin ympäristöpäästöihin, koska kattilan palotapahtuma ei ole tällöin optimi. Reduktioastemittaus on näin ollen hyvä indikaattori joka vaikuttaa kattilan ajotapaan sekä sen säätöihin. Soodakattilan standardireduktiomääritys tehdään sulasta otettavasta lasiputkinäytteestä laboratoriomäärityksenä. Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkimus- ja kehitystyön avulla selvittää, voiko reduktiomittaukseen kehittää nopean, helppokäyttöisen ja tarpeeksi luotettavan mittaustavan, jolla soodakattilan reduktioaste voitaisiin määrittää kemikaalisulasta otetun näytteen visuaalisen analyysin avulla. Työn tavoitteena oli ensin selvittää, onko lasiputkeen ja sulanäytteeseen perustuvan vertailunäytteen mittaustuloksilla vastaavuutta ja voidaanko reduktiomittauksella suorittaa näin ollen kyseisen mittauksen avulla. Toisena tavoitteena oli etsiä, onko sulanäytteistä löydettävissä piirteitä, jotka korreloivat sen reduktioasteen kanssa ja määritellä tapoja, jolla mittaus voitaisiin toistaa luotettavasti.</p> <p>Tutkimuksen tuloksena oli, että vertailunäytteen ja lasiputkinäytteen laboratoriomäärityksissä todettiin olevan vastaavuutta ja näyteaineistosta havaittiin mahdollisia piirteitä, jotka indikoivat jollain tavalla näytteen reduktioasteen määrään. Tämä vastaavuus mahdollistaa sen, että reduktiomittaukselle voi olla mahdollista määrittää mittaustapa, joka perustuu näytteen visuaaliseen analysointiin. Analyysin tarkoituksena ei ole korvata laboratoriotuloksia vaan olla poltonohjauksen tukena, yksinkertaisena ja nopeana mittauksena, jolla on jonkinlainen epätarkkuus verrattuna laboratoriomääritykseen. Työntilajana olevan Andritz Oy:n yrityssalaisuuden piirissä olevaa tutkimus- ja mittaustuloksia sekä järjestelmän yksityiskohtia eikä toimintaperiaatetta ei julkaista tämän opinnäytetyön mukana.</p>	
Avainsanat Reduktio, Soodakattila, Kemikaalikierto, Visuaalinen analyysi	

Field of Study Technology, Communication and Transport			
Degree Programme Degree Programme in Energy Engineering			
Author(s) Juho Nurmi			
Title of Thesis Determining Recovery Boiler Reduction by Visual Analysis			
Date	15.5.2019	Pages/Appendices	52+21 / 7
Supervisor(s) Harri Heikura (Savonia), Heikki Lappalainen (Andritz Oy/PKP)			
Client Organisation /Partners Andritz Oy/PKP			
<p>Abstract</p> <p>Burning black liquor is a significant form of energy production in today's energy field. Black liquor is a pulp and paper by-product that is considered a renewable and carbon neutral fuel. At this point in time, more than 10% of Finland's energy consumption is covered by burning black liquor. A Recovery boiler is a complex production unit that has a very important role in the pulp mill`s energy production and its closed chemical cycle. The black liquor used as fuel for the boiler contains about half of the wood`s dry matter and almost all cooking chemicals and thus contains both inorganic and organic substances.</p> <p>In the combustion process of the recovery boiler organic matter of black liquor burns and produces heat that is converted into very hot high pressure steam in the boiler`s water circulation. At the same time, in the inorganic pulping chemicals react and separate from the black liquor in the furnace. Sulfur is reduced to sodium sulfide and sodium forms sodium carbonite with carbon dioxide. The result of this reaction in the furnace, the amount of sodium sulfate reduced to sodium sulfide, is measured as reduction ratio. The chemicals recovered during the process can be reused in the production, which reduces costs and environmental emissions.</p> <p>The reduction rate is an important indicator for assessing the operation of a recovery boiler. Poor reduction rate in process often indicates problems in combustion, which leads to chemical, and economical losses. Unbalanced combustion that causes poor reduction also affects the higher fouling of the boiler and increasing environmental emissions. The ratio of reduction is therefore an important measure in assessing the success of the combustion, which also affects the boiler`s operating mode and its adjustments. The target of the thesis was to find out a rapid, easy-to-use and reliable method for measuring reduction with visual analysis. The standard reduction measurement is based on glass tube sample of chemical smelt, which is examined in a laboratory. During the thesis, the glass tube and the reference smelt sample measurement results were compared and it was attempted to determine features indicating the degree of reduction of the sample. The second objective of the thesis was to define a system that could reliably repeat the measurement.</p> <p>As a result, the laboratory result of the reference sample and the glass tube sample showed equivalence and a number of possible features indicating the reduction rate of the sample. This equivalence makes it practicable, that it can be possible to determine a measurement method based on visual analysis of the smelt sample. The purpose of the analysis is not to replace the laboratory results but to support the combustion control as a quick measurement with some inaccuracy compared to the laboratory assay. The thesis was commissioned by Andritz Oy. The research and measurement data and system details are confidential information and therefore they are not contained in the thesis.</p>			
Keywords Recovery Boiler, Reduction, Chemical cycle, Visual Analysis			

## ESIPUHE

Mustalipeän polttaminen soodakattilalla on nykypäivänä yksi merkittävistä energiatuotannonmuodoista Suomessa sekä maailmalla ja se luetaan uusiutuvien energiamuotojen joukkoon.

Sain opinnäytetyön aikana hienon mahdollisuuden tutustua pintaa-syvemälle soodakattilan toimintaan ja sen tärkeään osuuteen sellutehtaan toiminnassa ja kemikaalikierrrossa. Orgaanisen palamisen ja epäorgaanisen aineksen reaktioiden yhdistyminen samassa tulipesässä tekee soodakattilasta unii-kin, todella haastavan ympäristön jonka toimintaa pyritään kehittämään jatkuvasti erilaisen tutkimuksen kautta.

Palamisen optimoinnin ja tulipesän tapahtumien ymmärtäminen entistä paremmin on ammatillisesti tulevaisuutta ajatellen hyvin tärkeää. Niin kattila- kun nykYTEKNIKAN siihen antamien mahdollisuuksien opit auttavat minua varmasti monella eri tavalla ja sain paljon kokemusta tuleviin työhaasteisiin. Erilaisten IoT tekniikoiden käyttäminen teollisuusympäristöjen sovellutuksissa on ajankohtaista nykypäivän teknologiaa ja laajenee vauhdilla monille eri sektoreilla myös energiatekniikan käyttökoh-teissa. Se, että sain osallistua tähän kehitykseen ja jonkin uuden luomiseen oli todella hienoa ja kiin-nostavaa työtä. Uuden kehittämisessä halutaan haastaa vanhoja näkemyksiä, mutta on tärkeää, että voi myös nojata siihen suureen työhön mitä on aikaisemmin tehty. Ongelmanratkaisu ja konkreettis-ten, käytännönläheisten, mutta myös luovien ratkaisumallien löytäminen ongelmiin, on mielestäni insinööriä parhaimmillaan ja olen kiitollinen siitä, että sain olla osana tällaista kehitystyötä.

Opinnäytetyö päättää yhden ajanjakson ja haluan kiittää perhettä ja vaimoani siitä mahtavasta tu-esta mitä olen saanut opintojen aikana, vaikka opintojen hyvin suorittamiseksi vaadittu aika on vä-lillä ollut pois perheeltä. Kiitos, Belinda, Tinja, Titus ja Bea, rakastan teitä!

Lisäksi haluan kiittää Heikki Lappalaista ja Andritz PKP:tä tästä kiinnostavasta lopputyöaiheesta ja kaikesta siitä tiedon jakamisesta ja opastamisesta jota perehtyminen aiheeseen ja soodakattilaym-päristöön on vaatinut. Projektissa on työtovereina ollut myös paljon muita ja haluan kiittää Aki Im-mosta, Riku Vihavaista, Aki Nissistä, Matti Malista, Jarkko Brunouta ja Tatu Liimataista sekä kaikkia tutkimuksissa käytetyn tehtaan henkilöstöä ja muita projektiin osallistuneita kaikesta siitä avusta, tiedonjaosta ja aineistosta mitä opinnäytetyöhöni olen saanut.

Varkaudessa 15.5.2019

Juho Nurmi

## SISÄLTÖ

1	JOHDANTO .....	6
1.1	Opinnäytetyön tavoitteet .....	7
1.2	Työn tilaaja .....	7
2	MUSTALIPEÄN PALAMINEN SOODAKATTILASSA JA KEMIKAALIKIERRON REDUKTIO.....	9
2.1	Mustalipeä.....	11
2.2	Soodakattila .....	13
2.3	Mustalipeän palaminen.....	16
2.3.1	Kuivuminen.....	18
2.3.2	Haihtuminen .....	18
2.3.3	Koksin palaminen .....	19
2.3.4	Sulan reaktiot .....	19
2.4	Mustalipeän ruiskutus.....	20
2.5	Tulipesän ilmanjako .....	23
2.5.1	Primääri-ilma .....	24
2.5.2	Sekundääri-ilma .....	24
2.5.3	Tertiääri-ilma .....	25
2.6	Mustalipeän palamisen reaktiot tulipesässä .....	26
2.7	Reduktio.....	30
2.8	Tehokkaan reduktion ja palamisen hyödyt .....	34
3	TYÖN TOTEUTUS JA SEN KUVAUS .....	37
3.1	Reduktion määrittäminen lasiputkinäytteestä .....	38
3.2	Vertailunäytteenotto sulavirrasta.....	39
3.3	Näytteiden tulokset .....	40
4	YHTEENVETO.....	46
4.1	Johtopäätökset .....	47
4.2	Pohdintaa opinnäytetyöstä .....	49
	LÄHTEET JA TUOTETUT AINEISTOT .....	50

## 1 JOHDANTO

Soodakattila on monitahoinen mustalipeän polttamiseen suunniteltu tuotantoväline. Sen yksi pääta-voiteista on tuottaa mahdollisimman tehokkaasti höyryä, sekä näin ollen myös energiaa ja omistajal-leen suoraa taloudellista tulosta ja hyötyä. Soodakattilalla on kuitenkin sen lisäksi hyvin tärkeä osuus sellunvalmistuksen suljetussa kemikaalikierrossa. Sulfaattiselluloosaan valmistuksessa tarvittavat ke- mikaalit ovat kalliita ja tuotantomäärien ollessa suuria, kemikaalit kierrättämällä vähennetään ympä-ristöön vaikuttavia päästöjä sekä saadaan aikaan huomattavia säästöjä. Kaikki tämä antaa mahdolli- suuden siihen, että sellua ylipäätään voidaan valmistaa nykyään kannattavasti.

Soodakattilan sanotaan olevan sellunvalmistusprosessin tärkein ja kallein yksittäinen osa, ja sen toi- mintavarmuus on tärkeää koko sellutehtaan toiminnan kannalta. Soodakattilan kaksoisroolista joh- tuen, kattilan suunnittelu ja sen käyttäminen ovat huomattavasti monimutkaisempaa verrattuna ta- vallisista polttoaineista käytäviin kattiloihin. (Suomen Soodakattilayhdistys 2018.)

Soodakattilassa tapahtuvassa palamisprosessissa orgaaninen aine palaa ja tuottaa palaessaan läm- pöä joka muutetaan kattilan vesikierrossa höyryksi. Samaan aikaan palamistapahtuman aikana sel- lunkeittoprosessissa keittoneesteeseen sitoutuneet sellunkeitonkemikaalit reagoivat ja vapautuvat mustalipeästä tulipesässä. Rikki pelkistyy natriumsulfidiksi ja natrium muodostaa hiilidioksidin kanssa reagoidessaan natriumkarbonaattia. Tämän tulipesässä tapahtuvan reaktion lopputulos, natriumsulfi- diksi pelkistyvän natriumsulfaatin määrä, mitataan pelkistymis- eli reduktioasteena. Palamisprosessin kemiallisena lopputuotena, soodakattilan tulipesän alaosassa olevien sulakourujen kautta, valuu ulos kemikaalisulaa, joka sisältää natriumsulfidia, natriumkarbonaattia ja natriumsulfaattia. Myöhem- min kemikaalikierron aikana, nämä sulassa olevat arvokkaat kemikaalit otetaan talteen ja käsitellään uudelleenkäytettäväksi sellunkeittoon. (KnowPulp 2019.)

Reduktio eli pelkistymisaste on tärkeä mittari arvioitaessa soodakattilan toimintaa, ja huono reduktio kertoo palamisessa olevista ongelmista. Huono reduktio johtaa suoraan kemikaalimenetyksiin ja vai- kuttaa samalla tavalla taloudellisesti. Olosuhteet, jotka johtavat huonoon reduktioon, vaikuttavat myös kattilan suurempaan likaantumiseen sekä kasvaviin ympäristöpäästöihin, koska palotapahtuma kattilassa on tällöin epäpuhdasta. Reduktioaste onkin tärkeä mittari arvioitaessa polton onnistumista, jolloin se vaikuttaa näin ollen myös kattilan ajotapaan sekä sen säätöihin.

Soodakattiloilla reduktioastetta mitataan kemikaalisulasta otettavista näytteistä laboratoriossa tai kemikaalikierron myöhemmässä vaiheessa määrittämällä se viherlipeästä. Kummassakin tapauksessa tuloksen saamisessa on huomattava viive kyseisellä hetkellä vallitseviin tulipesän tapahtumiin näh- den ja mittastuloksen käyttäminen kattilan säädössä suoraan on hankalaa tai hidasta. Reduktion määrittäminen laboratorioanalyysissä kestää prosessina noin 5 tuntia ennen kuin mittaustulokset ovat saatavilla ja viherlipeän reduktioarvo on pitkänajan keskiarvotulos. Sen lisäksi että perinteisten mittaustapojen käyttäminen palamisen sen hetkiseen optimointiin on näin ollen vaikeaa, huonon reduktion vaikutukset voivat olla jo lyhyessäkin ajassa merkittävät.

Lordi Kelvin (1824-1907) sanoi: "Jos et voi mitata sitä, et voi parantaa sitä. -- Kun voit mitata mistä puhut, ja ilmaista sen numeroina, tiedät jotain siitä, mutta kun et voi mitata sitä tai ilmaista sitä numeroina, tietosi ovat vähäisiä ja epätydyttäviä." (Azquotes 2019.)

## 1.1 Opinnäytetyön tavoitteet

Opinnäytetyö liittyy työtilaajayrityksen tutkimus- ja kehitystyöhön, jossa pyritään määrittämään soodakattilassa tapahtuva kemikaalien reduktioaste suoraan kattilasta saatavasta sulanäytteestä visuaalisen analyysin avulla.

Aikaisempi kokemus on näyttänyt, että kemikaalisulasta otetuista näytteistä on näyteaineiston ja asiantuntijoiden tietotaidon avulla mahdollista havainnoida erilaisia piirteitä, joista näytteen reduktioasteen voisi tunnistaa. Reduktiomittauksen standardisulanäyte perustuu lasiputken sisään otettavaan näytteeseen, jonka mittaustulos määritetään laboratoriossa. Opinnäytetyön ensimmäisenä tavoitteena oli selvittää mittauksin, onko sulasta otettavan vertailunäytteen reduktioastemäärityksellä vastaavuutta lasiputkinäytteeseen verrattuna. Tutkimustyön aikana näytteistysprosessille pyrittiin kehittämään toistettavissa olevaa toimintatapaa ja poistamaan mittausympäristön mahdollisesti aiheuttamia häiriöitä sekä vakioimaan sen olosuhteet. Sulasta otettavaan näytteeseen perustuva vertailunäyte analysoitiin samassa laboratoriossa lasiputkinäytteen kanssa samojen standardien mukaisesti ja tuloksia verrattiin keskenään, jotta voidaan sanoa, onko kyseisellä menetelmällä mahdollista saada aikaan luotettavaa reduktioastemääritystä kemikaalisulasta.

Opinnäytetyön toisena tavoitteena oli selvittää, voiko kemikaalisulasta otettavalla näytteellä mitata reduktioasteen määrää riittävällä tarkkuudella visuaalisen analyysin keinoin, kun sitä verrataan standardiin lasiputkinäytteeseen perustuvaan mittaukseen. Kokonaisuutena, tehdyn tutkimuksen ja kehityksen tavoitteena oli määrittää ja tutkia analyysitekniikalla saavutettavan tuloksen tarkkuutta sekä parantaa sitä. Työn aikana pyrittiin myös tutkimaan millä alueilla ja ehdoilla mittauksista voidaan suorittaa kyseisellä tavalla ja määrittämään olosuhteet, mittausympäristö ja mahdollinen tapa, jolla analyysi olisi toistettavissa luotettavasti.

## 1.2 Työn tilaaja

Työn tilaajana on Andritz Oy/PKP ja aihe liittyy Automaatio- ja Diagnostiikkaratkaisujen Tuotepäällikkö M.Sc. Heikki Lappalaisen ja Andritzin hankkeeseen parantaa tulipesän hallintaa soodakattilaympäristössä ja vähentää lämmönsiirtopintojen likaantumista.

ANDRITZ on kansainvälinen teknologiakonserni, joka on yksi maailman johtavista laitosten, laitteiden ja palvelujen toimittajista mm. vesivoimateollisuudelle, sellu- ja paperiteollisuudelle sekä metalli- ja terästeollisuudelle. Myös automaatio on Andritzille tärkeä liiketoimintasegmentti, jossa se tarjoaa laajan valikoiman innovatiivisia tuotteita ja palveluita IoT-sektorilla, tuotenimellä METRIS. Andritzilla on toimintaa yli 40 maassa ja 280 toimipaikassa sekä yli 29000 työntekijää. (ANDRITZ 2019.)

ANDRITZ Oy on itävaltalaisen ANDRITZ AG:n omistama yhtiö joka on yksi maailman johtavista sellu- ja paperiteollisuuden järjestelmien, laitteiden ja palvelujen toimittajista. Sen tuotealueita on mm. puunkäsittely, kuituprosessit, kemikaalien talteenotto ja massankäsittely. Suomessa ANDRITZ-yhtiöiden henkilöstön määrä on noin 1300 henkeä ja sen osaamiskeskukset ovat Kotkassa, Lahdessa, Lappeenrannassa, Savonlinnassa, Tampereella ja Varkaudessa. Yhtiön pääkonttori sijaitsee Helsingissä. (ANDRITZ 2019.)

Opinnäytetyö tehdään yrityksen PKP-divisioonalle, sen tuotekehitystä ja tuotteistusta varten. Opinnäytetyössä on osia, jotka sisältävät salaista yrityksen omaisuutta olevaa tutkimus- ja tuotekehitystietoa, jota ei julkaista opinnäytetyön mukana, vaan ne pidetään erillään tästä julkisesta opinnäytetyönosasta ja kuuluvat työn tilaajalle.

PKP eli Kraft and Paper Mill Services divisioonan tavoitteena on olla pitkäaikainen sellu- ja paperintuottajien kumppani joka tuo nykypäivän teknologiaa nykyisiin tehtaisiin ja kehittämään ratkaisuja tulevaisuuteen. Divisioonan lisäarvopalvelut vaihtelevat laitteiden varaosista, laitosten modernisointiin ja huoltosopimuksiin, jotta varmistetaan prosessialueiden tai tehtaiden kokonaistehokkuus. (ANDRITZ 2019.)



KUVA 1. ANDRITZ.in liiketoiminta-alueet ja esimerkkejä tuotteista (Andritz Pulp&Paper 2018)



## 2 MUSTALIPEÄN PALAMINEN SOODAKATTILASSA JA KEMIKAALIKIERRON REDUKTIO

Nykypäivänä yleisin Suomessa ja maailmalla käytettävä sellunvalmistustapa on sulfaattiselluntuotanto (Kraft pulp). Prosessissa haketta keitetään keittoliemessä, jossa käytetään Natriumhydroksidia (NaOH) ja Natriumsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), liuottamaan puusta sen ligniiniä ja erottamaan selluloosakuidut ligniinistä mahdollisimman vahingoittumattomina.

Sulfaattiselluntuotannossa keittokemikaalina käytetään niin sanottua valkolipeää, jossa natriumhydroksidin ja natriumsulfidin lisäksi on pieniä määriä joitakin muitakin yhdisteitä kuten natriumkarbonaattia, mutta niiden merkitys tapahtumassa on keiton kannalta vähäistä. Sulfaattiprosessi perustuu vahvan alkalisen liuoksen käyttöön, jossa tehollisista alkaleista natriumhydroksidi toimii keitossa ligniiniä pilkkovana kemikaalina ja natriumsulfidi nopeuttaa sen aikana tapahtuvia reaktioita. Näin ollen prosessissa tarvittavaa keittoaikaa voidaan lyhentää ja tuotanto tehostuu. Natriumsulfidin käytöllä keittokemikaalina on myös muitakin hyötyjä. Se muun muassa pienentää natriumhydroksidin aiheuttamaa selluloosan liukenemistä keittonesteeseen ja säilyttää puukuidun lujuuden, jolloin lopputuloksena on lujempi sellu. Peruseriaatteena keittokemikaaleina käytetään kemikaaleja, jotka liuottavat mahdollisimman paljon ligniiniä ja mahdollisimman vähän selluloosaa. Lisäpiire oikeanlaisten keittokemikaalien tarpeesta prosessissa on, että havupuiden sulfaattikeitto ei onnistu yksistään natriumhydroksidia keittokemikaalina käyttämällä. Keittoprosessissa kemikaalien lisäksi tarvitaan lämpöä ja yleensä sulfaattisellun keitossa käytettävä keittolämpötila on 150-170°C. (KnowPulp 2019.)

Sulfaattiselluntuotannolla on pitkä historia. Pienentäkseen selluntuotannon kemikaalikustannuksia saksalainen G.F Dahl kokeili sulfaattiprosessin käyttöä sellunvalmistuksessa jo v.1789. Kokeiluissa natriumhydroksidin ohella toiseksi aktiiviseksi kemikaaliksi valikoitui natriumsulfidi, mistä oli seurauksena suurempi massansaanto, lujempi sellu ja nopeampi keittovaihe. Tätä syntynyttä sellunvalmistustapaa alettiin nimittää kraft-massaksi, ja itse tuotantomenetelmää sen täydennyskemikaalin, kidevedellisen natriumsulfaatin eli Glauber suolan, mukaan sulfaattiprosessiksi. (Korhonen 2011, 7.)

Kyseinen tuotantotapa on kulkenut pitkän kehityskaaren, niin prosessin tekniikan kuin siihen liittyvien toimitapojen suhteen siihen pisteeseen missä nyt ollaan. Nykyään alkuaikojen tekniikkaa käytettävä sulfaattikeitto ei olisi kilpailukykyinen, eikä ympäristöpoliittisesti hyväksyttävä tapa tuottaa sellua. Ilman kemikaalien talteenottoa ja regenerointia, tuotantoprosessi vaatisi suuren määrän kalliita kemikaaleja, jotka käytön jälkeen joutuisivat jätteeksi ympäristöön. Nämä kaikki seikat ovat vauhdittaneet myös soodakattilankin kehitystä parantamaan prosessia ja sen hyötysuhdetta.

Nykyaikaisissa sellutehtaissa sulfaattikeitto on ylivoimaisesti yleisin selluntuotantomenetelmä. Maailmalla tuotetaan FAO:n (Food and Agriculture Organization of the United Nations) mukaan vuodessa noin 140 miljoonaa tonnia sulfaattisellua. Kymmenen vuoden takainen 130 miljoonan tonnin tuotantomäärä oli Tran ja Vakkilaisen (2007, 1) mukaan jo silloin yli kaksi kolmasosaa sellun vuotuisesta kokonaistuotannosta ja yli 90% kemiallisen sellun tuotantomäärästä.

Sellun keittoprosessin aikana ligniini, joka muodostaa noin puolet puuaineksesta, liukenee keittokemikaaleihin ja muodostaa nestemäisen jakeen, jota kutsutaan laihamustalipeäksi. Koko maailmassa, vuoden aikana käsitellään keittokemikaalina 1,3 miljardia tonnia laihavalkolipeää mistä saadaan n.200 miljoonaa tonnia mustalipeää, jota voidaan polttaa soodakattiloissa (Tran ja Vakkilainen 2007, 1.) Sellun määrään suhteutettuna sulfaattikeitossa syntyvän laihamustalipeän määrä on noin 7-12m<sup>3</sup>/t sellua (Knowpulp 2019).

Mustalipeän polttamisella on sulfaattiselluntuotannon kemikaalientalteenotto-prosessissa kolme pää-tarkoitusta:

- Kierrättää kalliita keittokemikaaleja
- Pientää ympäristön kuormitusta vähentämällä jätettä
- Tuottaa lämpöenergiaa ja välillisesti sähköenergiaa.

Vuotuisella mustalipeän polttomäärällä voidaan ottaa talteen 50 miljoonaa tonnia keittokemikaaleja ja tuottaa 700 miljoonaa tonnia hyvin kuumaa korkeapaineista höyryä. Tämä tekee mustalipeästä viidenneksi tärkeimmän polttoaineen maailmassa. Koska mustalipeä on peräisin puusta, se tekee siitä tärkeimmän uusiutuvan biopolttoaineen varsinkin Suomessa ja Ruotsissa. (Tran ja Vakkilainen 2007, 1.)

Nimelliskapasiteetiltaan 1,2 miljoonaa tonnia havusellua vuodessa käyttävä tehdas tarvitsee toimiakseen esimerkiksi noin 6,7 miljoonaa kuutiota puuraaka-ainetta, ja ostokemikaalina n. 76 000 t/a natriumhydroksidia (NaOH, 50% liuksena) (Pöyry 2015).

Mustalipeän polttaminen soodakattilassa tekee sellutehtaasta energiaomavaraisen joka, tuottaa jopa enemmän energiaa kuin käyttää sitä. Viime vuosien jatkuvat energian ja kemikaalien hinnankorotukset tekevät omavaraisesta energiantuotannosta ja kemikaalikierron tasaisesta toimivuudesta optimaalialueella kuitenkin entistä tärkeämpää. Kun palaminen ja kemialliset reaktiot ovat optimaalisia, myös kattilan energiantuotanto korkealla tasolla ja sen likaantuminen on pienempää. Nykyiset ja tulevat ympäristömääräykset ohjaavat sellutehtaiden tuotantoa enenevässä määrin ja pakottavat ne investoimaan tekniikoihin, joilla parantaa esimerkiksi juuri mustalipeän polttoprosessia ja soodakattilan toimintaa.

Kemikaalikierrossa pelkistymis- eli reduktioaste kertoo sen, kuinka hyvin mustalipeässä kattilaan ruiskutettu natriumsulfaatti on saatu pelkistettyä natriumsulfidiksi. Tässä opinnäytetyössä käsitellään tuon reduktioasteen määrittämistä, miksi se on olennainen mittaus suure sellutehtaan toiminnankannalta ja miten siihen voidaan vaikuttaa. Seuraavissa luvuissa käsitellään mustalipeän palamisprosessin teoriaa sekä niitä seikkoja, jotka vaikuttavat siihen. Tavoitteena soodakattilan optimaalisen palotapahtuman aikana on, että palaminen on mahdollisimman tehokasta, sekä vähäpäästöistä ja, että kattila likaantuisi mahdollisimman vähän ja sen kemikaalienkierto reduktioineen olisi mahdollisimman häviötöntä.

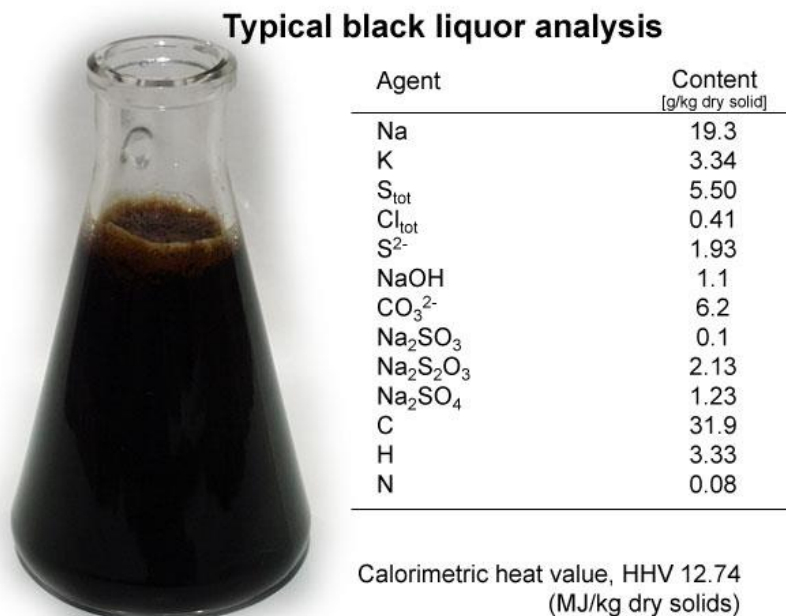
## 2.1 Mustalipeä

Mustalipeä on monimutkainen veteen liuenneiden orgaanisten ja epäorgaanisten komponenttien seos (Chengcong 2017, 7). Sulfaattisellunkeiton keittoneste koostuu valkolipeästä, hakkeen mukana tulevasta vedestä, pasutusvaiheen lausteesta sekä mustalipeälisäyksestä, jolla säädetään keittimen neste-puusuhdetta. Keiton aikana, keittonesteen valkolipeän tehollisten alkalien (Natriumhydroksidi, NaOH.n ja Natriumsulfidi, Na<sub>2</sub>S), sekä lämmön vaikutuksesta, puun ligniini ja muut orgaaniset yhdisteet liukenevat keittonesteseen. Valkolipeässä, jonka pH on noin 14, rikki on miltei täysin sulfidi-ioni muodossa keittoa varten. Keittovaiheessa vaikuttavat alkalit, natriumsulfidi ja natriumhydroksidi, kuluvat keiton kemiallisten reaktioiden aikana hiilihydraattien purkautumisreaktioihin, astyyliryhmien lohkeamiseen sekä happamien ryhmien neutraloimiseen. Keiton aikana keittoliemen aktiivikemikaalit muuttuvat passiivisiksi ja alkalia kuluu havupuusulfaattikeitossa noin 150 kg NaOH/t puuta. (Konola 1995, 10-34.) Kemiallisen massan valmistuksessa syntynyt jäteliemi sisältää n. puolet puun kuiva-aineesta sekä lähes koko keittoon lisätyn kemikaalimäärän ja se sisältää näin ollen sekä epäorgaanisia että orgaanisia aineita. Tämän jäteliemen erotus sellumassasta tapahtuu pesemällä. Tuota pesutulosta nimitetään laihamustalipeäksi. (KnowPulp 2019.)

Pesussa erotetusta laihamustalipeästä poistetaan haihduttamalla vettä haihduttamossa ja syntynyt mustalipeä poltetaan soodakattilassa. Sularäjähdyvaaran vuoksi soodakattilassa poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuuden pitää olla vähintään 58%. Haihduttamolta polttokelpoisessa muodossa tulevan mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on yleensä noin 70 -75%. (KnowPulp 2019.) Nykytekniikalla päästään tätäkin parempiin kuiva-ainepitoisuuksiin. Moderneissa soodakattiloissa käytetään 80-85% kuiva-ainepitoisuuksia (Järvinen 2017), mutta kuiva-aineen mukana kasvava viskositeetti hankaloittaa korkeakuiva-aineisen mustalipeän pumppausta ja ruiskutusta. Polttolipeän suurempi kuiva-ainepitoisuus kasvattaa soodakattilan höyryntuotantoa, vähentää savukaasujen määrää ja vähentää SO<sub>2</sub> päästöjä, mikä aiheuttaa halun nostaa polttoon menevän mustalipeän kuiva-ainepitoisuuksia entistä suuremmiksi. (Vakkilainen 2004, luku 3-9,10.)

Laihamustalipeän kemiallinen koostumus muuttuu pesussa ja haihdutuksessa. Prosessin aikana lipeä saattaa hapettua, sekä veden mukana haihtuvat kaikki ne aineet, joiden haihtuvuus on suurempi tai suurin piirtein sama kuin vedellä. Mustalipeän kuiva-aineesta n. 2/3 on orgaanista ainesta ja 1/3 suoloja, jotka pääosin ovat sitoutuneet orgaaniseen ainekseen. (KnowPulp 2019.) Mustalipeän orgaaniset materiaalit koostuvat ligniinistä, hiilihydraattipohjaisista tuotteista ja muutamista uutteista. Epäorgaaniset yhdisteet taas ovat käytettyjä keittokemikaaleja sekä prosessiin kertyneitä epäpuhtauksia. (Chengcong 2017, 7.) Tyypillinen mustalipeän alkuainekoostumus mäntyä raaka-aineena käyttävässä sulfaattisellutehtaassa on: 34 % hiiltä, 4% vetyä, 36% happea, 19% natriumia, 5% rikkiä, 1,7% kaliumia ja 0,3% klooria (KnowPulp 2019).

Mustalipeä on sellun ja paperituotannon orgaaninen tuote, jota pidetään uusiutuvana ja hiilineutraalina polttoaineena, joten jos mustalipeän käytöllä korvataan fossiilisia polttoaineita, vähennetään haitallisia kasvihuonepäästöjä (ClimateTech 2010).



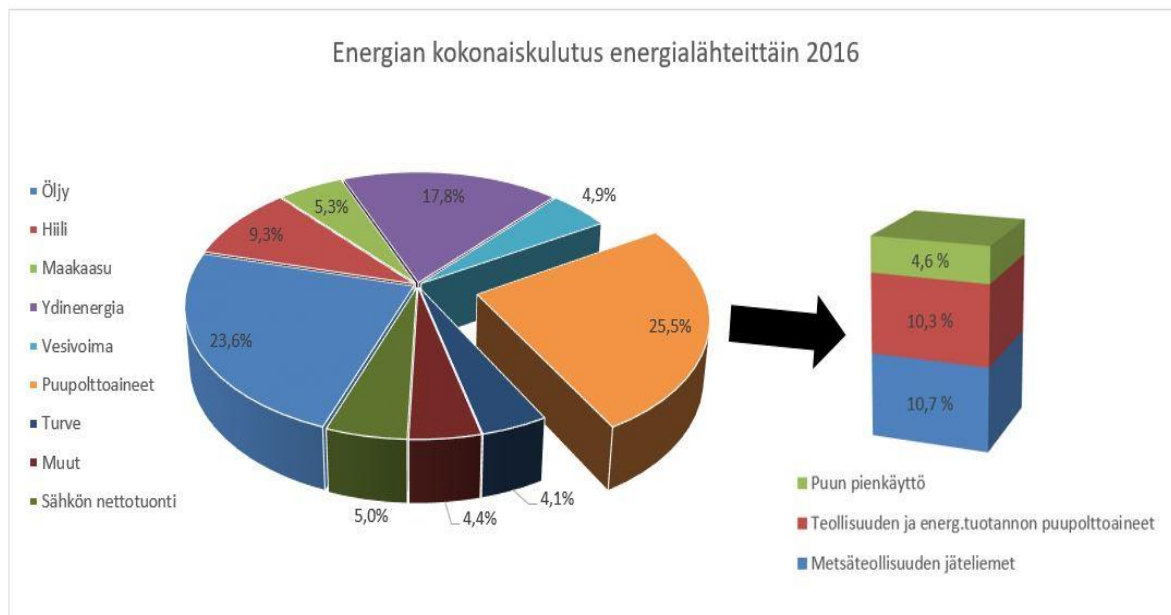
KUVA 2. Mustalipeän esimerkkianalyysi (KnowPulp 2019)

Mustalipeän fysikaaliset ja palamisominaisuudet vaihtelevat tehtaiden välillä ja riippuvat mm. tehtaan sijainnista, keittimen kunnosta, sellun saannosta, puulajista, valkolipeän ominaisuuksista, kemikaalien sekä puumäärän suhteesta ja massan pesun tehokkuudesta. Orgaaninen osa mustalipeästä toimii polttoaineena tehtaan höyryntuotannossa, jota käytetään usein myös sähköntuotantoon. Mustalipeän palaessa lämpö vapautuu ja se muunnetaan soodakattilassa korkeapaineiseksi ja hyvin kuumaksi tulistetuksi höyryksi. Mustalipeän palamisen lämpöarvo on yleensä n. 13-15 MJ/kg, joka vastaa noin 3,5 kg tulistettua höyryä. (Tran ja Vakkilainen 2007, 1,2.)

Mustalipeän polton yhteydessä puhutaan nettolämpöarvosta, joka huomioi sekä veden höyrystymisen, että kemikaalien pelkistymisen vaatiman lämmön (Rantanen 2017, 15).

Mustalipeän sisältämää ligniiniä voidaan toisaalta myös erottaa mustalipeästä ja esimerkiksi kaasuttaa Fischer-Tropsch menetelmällä biodieseliksi tai myydä biomassana ja polttaa. Puhtaan ligniinin lämpöarvo on noin 26MJ/kg, mutta kun mustalipeästä erotetaan ligniiniä, mustalipeän ominaisuudet muuttuvat. Tällöin esimerkiksi sen kiehumapiste kohoaa, viskositeetti alenee vakiolämpötilassa ja mustalipeän lämpöarvo laskee, jolloin tehtaan höyryntuotanto alenee. Ligniinin erottamisen vaikutuksia ja kannattavuutta on tutkittu ja vaikutukset vaihtelevat tilanteen mukaan. Mikäli soodakattila on sellutehtaan tuotannossa pullonkaulana voi ligniinin erottaminen vähentää soodakattilan kuormaa ja mahdollistaa suuremman tuotannon ilman soodakattilan kapasiteetin nostamista joka voi olla taloudellisesti kannattavaa. (Kautto 2008, 2,32,33.)

Ylen (2010) mukaan, 7% Suomen energiankulutuksesta katettiin mustalipeänpoltolla ja sen käyttämistä biopolttoaineena laajemmin tutkitaan jatkuvasti. Tämä kehitys on jatkunut vahvasti eteenpäin. Suomen Tilastokeskuksen tietojen yhteenvedosta nähdään, että vuonna 2016 25,5% Suomen energian kokonaiskulutuksesta tuotettiin puupolttoaineilla ja tästä kokonaiskulutuksesta 10,7% tuotettiin metsäteollisuuden jäteliemillä, joihin mustalipeä kuuluu.



KUVIO 1. Suomen energian kokonaiskulutus energialähteittäin vuonna 2016 (Nurmi 2019, Tilastokeskus 2019 tietojen pohjalta)

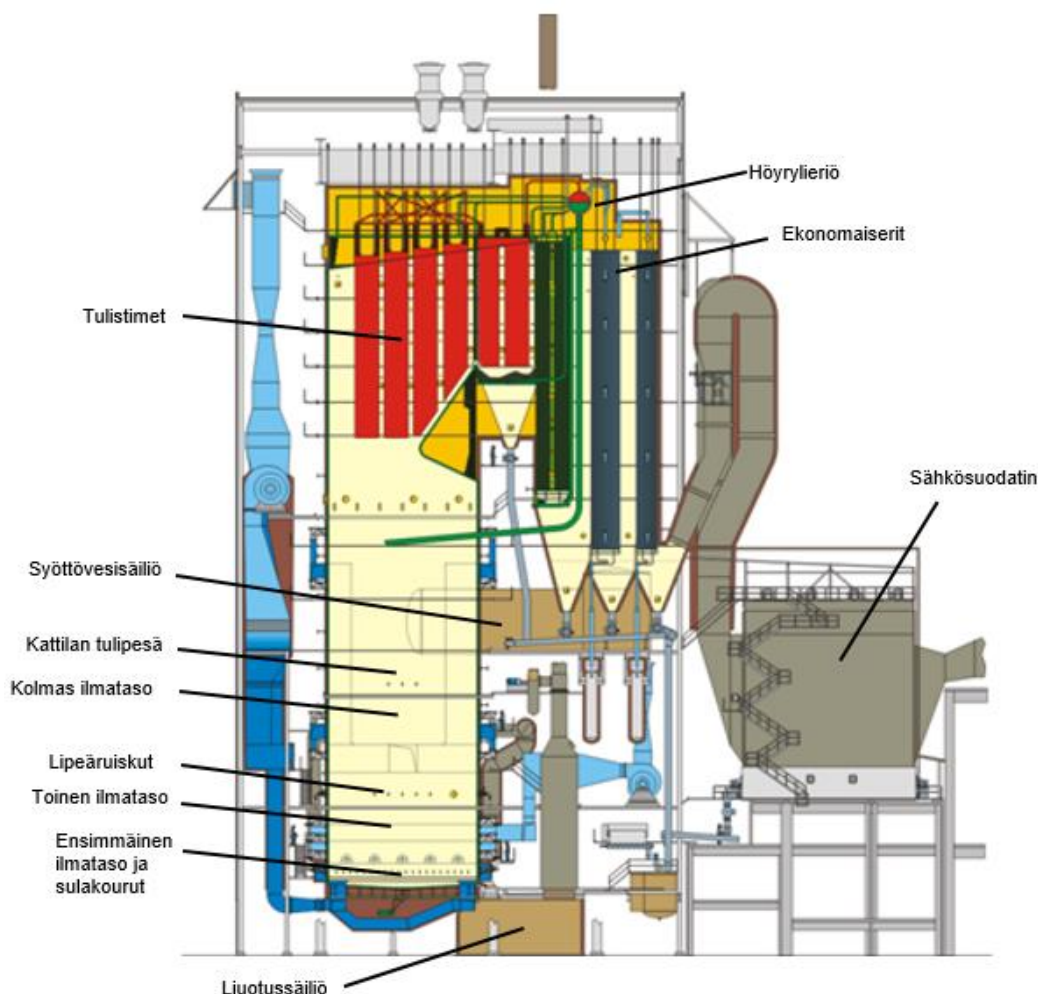
## 2.2 Soodakattila

Soodakattila on mustalipeän polttamiseen suunniteltu höyrykattila, jolla on tärkeä kaksoisrooli toimia eräänlaisena kemikaalien talteenottolaitteistona ja korkeapaineisen höyryn sekä energian tuotantoon soveltuvana yksikkönä sellutehtaassa. Nykyaikaisen ja modernin soodakattilan rakenne on varsin monimutkainen ja sen käyttö, huolto ja suunnittelussa huomioon ottavat seikat monella tavalla vaativampia kuin niin sanottujen normaalien perinteisten polttoaineiden polttamiseen käytettävien voimalaitoskattiloiden.

Nykyaikainen soodakattila on luonnonkiertokattila, jossa on yksi höyrylieriö, leveäaukkoiset tulistimet ja vaakasuuntainen höyryputkista koostuva keittoputkisto tulistimien jälkeen (boiler bank). Soodakattiloiden keskimääräinen koko on kasvanut suuresti viime vuosina haihduttamoista saatavan mustalipeän suuremman kuiva-ainepitoisuuden, polttoaineen paremman ruiskituksen ja nykyaikaisten tietokoneohjausten ansiosta, jotka tuovat palamisprosessiin parempaa vakautta ja ohjattavuutta. (Vakkilainen 2005, 22.)

Soodakattilan tehoa kuvataan kattilan mustalipeän kuiva-aineen polttokyvyllä tonnia/päivässä sekä pähöyryn lämpötilalla ja paineella. Nykyään maailman suurimmassa soodakattilassa Indonesian OKI:ssa nämä luvut ovat 12 000 tka/vrk, 515°C sekä 110 baria ja monen uuden soodakattilan suunnitteluarvot paineen osalta ovat yli 100 baria, ja tuorehöyryn lämpötila yli 500°C. (Andritz 2019.)

Soodakattilassa poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuus määrittelee kattilan suunnittelua ja soodakattilan rakenne riippuu kyseisen sellutehtaan tuottaman mustalipeän ominaisuuksista ja tarvittavasta polttokapasiteetista sekä tuotantovaatimuksista. Kuiva-aineen määrän mukana, kattilan höyryntuotanto kasvaa, sekä savukaasujen lämpöhäviöt vähenevät ja keskimääräinen savukaasuvirtaus pienenee, koska vesihöyryä on vähemmän. Kattiloiden tavoitekuormien kasvaessa kattilarakenteita sekä sen kaikkia osa-alueita pyritään jatkuvasti parantamaan ja esimerkiksi muutokset ilmatasojen suunnittelussa ovat kasvattaneet kattiloiden tulipesälämpötiloja. Yksi suurimmista muutoksista nykyaikaisessa soodakattilassa on ollut siirtyminen yhteen höyrylieriöön koska yhden höyrylieriön kattilat voidaan rakentaa kestävämpiä suurempia paineita ja kapasiteetteja. Yleisesti kaikella kattilan eri osa-alueiden hyväksi tehtävällä kehitystyöllä pyritään parempaan tehokkuuteen ja prosessin hallittavuuteen, joka tarkoittaa tasaisempaa palamista ja suurempaa tuottoa. Soodakattilan perusrakennemalli muuttuu hitaasti, mutta kehitystyö on jatkuvaa ja vahvaa edelleen. Esimerkiksi, tavoite sähköntuotannon maksimoinnista nostaa kattiloissa tavoiteltavaa päänhöyränpainetta ja -lämpötilaa ja tämä vaikuttaa kattilassa käytettäviin ratkaisuihin ja materiaaleihin. Jos päänhöyränpainetta nostetaan 104 bariin ja lämpötila 520°C, soodakattilan sähköntuotantokyky nousee n. 7%, perinteisempään mitoitukseen verrattuna. Tämä tarkoittaa 4000 tka/vrk kattilalla 7 MW lisäenergiaa, mutta samalla, höyrynpaineen ja lämpötilan noustessa usein joudutaan siirtymään entistä parempien teräsmateriaalien käyttöön. (Vakkilainen 2004, luku 2-7.)



KUVA 3. Soodakattilan periaatekuva (Andritz 2019, muokattu Nurmi 2019)

Soodakattilan perusrakenne on hyvin samankaltainen niin sanottujen normaaleja polttoaineita käyttävien luonnonkiertoisten höyrykattiloiden kanssa, mutta se sisältää myös paljon muista höyrykattilatyypeistä puuttuvia, vain soodakattilalle ominaisia piirteitä, laitteita ja rakenteita.

Kattilan tulipesän seinät on valmistettu pystysuuntaisista compound- tai kuumalujista hiiliteräsputkista, jotka on yhdistetty toisiinsa kaasutiiviisti evällä. Kattilan rakentamisessa käytettävät materiaalit vaihtelevat tarvittavien tulipesän ominaisuuksien mukaan. Kattilan yläosassa kaikki kattilaputket on yhdistetty kokoajaputkin ja kammioin, jolloin putkista muodostuu yhtenäinen keittoputkisto. Putkien sisäpuolella virtaava vesi höyrystyy tulipesässä vapautuvan lämpöenergian vaikutuksesta ja lopulta kierrossa muodostunut kylläinen vesi-höyryseos ohjataan höyrylieriöön, jossa höyry sekä vesi erotetaan ja höyry ohjataan tulistimille tulistettavaksi. Toiminnassa ollessaan soodakattilan pohja on kokonaisuudessaan peittyneenä sulaan kemikaalikerrokseen ja kattilan pohjalle pyritään muodostamaan hallittu epäorgaanisista aineista ja koksista koostuva keko. Keossa tapahtuvat mustalipeän orgaanisen aineksen loppuun palaminen ja kemikaalien pelkistyminen eli reduktio vähähappisissa olosuhteissa. Tämä asettaa kattilanpohjaputkille monia esimerkiksi korroosion kestoon liittyviä vaatimuksia ja nykyään lähes aina kattilanpohja on tehty komposiitti- eli compoundputkista jotka yhdistyvät seinäputkiin. (Andritz 2019.)

Muista kattiloista eroten soodakattilan alaosassa on kemikaalisulan poistoa varten sula-aukot, joista pelkistynyt kemikaalisula johdetaan sularännejä myöten liotinsäiliöön. Liotinsäiliöön tullessaan sula sekoitetaan laihavalkolipeään, joka muodostaa viherlipeää, mikä myöhemmin ohjataan kaustistamolle edelleen käsiteltäväksi. Toinen soodakattilalle ominainen rakenne on mustalipeän kattilaan ruiskuttamiseen liittyvät laitteistot, kuten mustalipeän esilämmittimet sekä itse lipeäruiskut, joilla polttolipeästä pyritään sopivalla pisarakoolla ja oikein suunnattuna muodostamaan halutunlainen keko kattilanpohjalle. Ennen kuin mustalipeän polttaminen kattilassa voidaan aloittaa, kattila on ensin lämmitettävä käynnistyspolttimien avulla. Käynnistyspolttimissa tai lipeäruiskutuksen tukena kuormapolttimissa käytetään yleensä polttoaineena öljyä tai kaasua, jotka tarvitsevat kattilaan omat järjestelmänsä. Kattilaan syötettävää palamisilmaa varten soodakattilassa on yleensä kolme ilmatasoa, primääri, sekundääri ja tertiääri, joilla kaikilla on oma vaikutuksensa mustalipeän polton tarpeissa palamisilman syötössä. Juuri oikealla palamisilmansäädöllä on tärkeä osa palamisprosessissa ja eri ilmanjakotavoilla voidaan hallita kattilan tulipesän tapahtumia sekä sen vaikutuksia esimerkiksi juuri reduktioon. (KnowPulp 2019.)

Tulipesän katossa roikkuvat tulistimet ovat yleensä kattilan yläosassa olevan ulokkeen suojassa, joka suojelee tulistimia suoralta lämpösäteilyltä ja ohjaa savukaasuvirtausta tulistimille. Tällä alueella savukaasut ovat vielä niin kuumia, että halutut korkeat tulistuslämpötilat saavutetaan mutta tulistinputkien ylikuumenemisvaara on pienempi. Tuo uloke, jonka englanninkielinen termi on bullnose, jakaa kattilan karkeasti kahtia, tulipesään ja lämmönsiirtopintoihin. (Laitinen 2016, 8.) Tulistimissa, tulistinputkien sisällä virtaava höyry, tulistetaan korkeampaan lämpötilaan, jotta muun muassa laitoksen sähköntuotannon hyötysuhde olisi parempi. Mitä kuumempaa höyry saadaan johdetuksi höyryturbiiniin, sitä enemmän siitä saadaan liike-energiaa. Joissakin kattiloissa tulistimien edessä on

lisäksi verhoputkisto joka estää palamattomien mustalipeä hiukkasten pääsyn tulistimille ja suojaa tulistimien pintaa suoralta lämpösäteilyltä ja korroosiolta. (Höyrykattilatekniikka 2004, 188-293.) Poltonaikana syntyneet savukaasut johdetaan tulistimien jälkeen vaakasuuntaiseen keittoputkistoon, jossa savukaasujen lämpö käytetään höyryntuotantoon. Savukaasut sisältävät huomattavia määriä lentotuhkaa, jota pyritään irrottamaan lämmönsiirtopinnoilta säännöllisellä höyrynuohouksella. Lentotuhka koostuu yli 90% natriumsulfaatista ja noin 10% natriumkarbonaatista. Tämä savukaasukanavien tuhkasuppiloista sekä sähkösuodattimesta erotettu tuhka otetaan talteen ja johdetaan sekoitussäiliöön. Talteenotettu tuhka sekoitetaan mustalipeään ja ruiskutetaan kattilan tulipesään uudelleenpolttoa varten. (Tuononen 2012, 9.)

Soodakattilassa on yleensä kaksi pystysuuntaisiin savukaasukanaviin sijoitettua syöttöveden esilämmitintä eli ekonomaiseria. Syöttöveden esilämmittimet lämmittävät syöttövedettä ennen sen kattilaan syöttämistä. Esilämmittimillä kattilan hyötysuhdetta saadaan parannettua ja sen savukaasut jäähtymään lähelle syöttöveden lämpötilaa. Savukaasuvirrassa olevia ekonomaisereita on myös nuohotava säännöllisesti höyrynuohouksella niiden aukipysymiseksi. Yleisin kattiloissa käytettävä nuohouslaitetyyppi on pyörivä nuohouspää, joka on asennettu kattilan lämmönsiirtoalueen kylkeen. (Höyrykattilatekniikka 2004, 194-196.) Nuohoimen päässä on suutin, josta höyry purkautuu äänennopeudella ja irrottaa tuhkan lämpöpinnoista. Yleensä nuohoimia on soodakattilassa kymmeniä ja yhdellä nuohoimella saadaan katettua suurempi pinta-ala lämmönsiirrinpinnasta, kun laitteen nuohoinpää pyörii samalla kun se liikkuu kattilan sisään ja ulos. (Vakkilainen 2005, luku 7-18.)

Soodakattilan vesi/höyry-järjestelmällä itsessään ei ole varsinaisesti mitään tekemistä kemikaalien erottamisen kanssa, ja kemikaalikierron kannalta kemikaalit voitaisiin erottaa ilman palamisessa syntyvää lämmöntalteenottamistakin. Kattilan alaosalla ja sen toiminnalla taas on merkittävä vaikutus soodakattilan tuottamaan reduktioon ja kattilan kemikaalikierron suorituskykyyn. Näihin suureisiin suuresti vaikuttavista seikoista ovat muun muassa lipeäruiskutuksen toiminta ja ruiskuista lähtevien lipeäpisaroiden koko sekä primääri- ja sekundääri-ilman syöttö. (KnowPulp 2019.) Jos esimerkiksi ruiskutettavat nestepisarot ovat liian pieniä, pisarat lähtevät palamisilman ja savukaasujen mukana kattilassa ylöspäin päätymättä koskaan kehoon. Tämä taas lisää carry-overia eli savukaasuissa olevien partikkeleiden määrää ja aiheuttaa likaantumista sekä kattilan yläosien korroosiota. Ruiskutuksessa liian suuret pisarat vuorostaan pyrkivät kertymään keon pinnalle ja jäähdyttävät sitä jolloin kemikaalien reduktio huononee sekä kattilan pohjalla oleva keko kasvaa liian suureksi. (Laitinen 2016, 8.)

Lipeäruiskutuksen ja ilmatasojen vaikutusta palamiseen käsitellään lisää seuraavissa luvuissa.

### 2.3 Mustalipeän palaminen

Mustalipeässä oleva orgaaninen aine on hyvin helposti kaasuuntuvaa ja yli 80% siitä voi vapautua pyrolyysin aikana kaasuna, jolloin suurin osa mustalipeän orgaanisesta palamisesta tapahtuu kaasufaasissa. Hiileen verrattaessa mustalipeän palaminen on hyvin erityyppistä, koska hiiltä poltettaessa vain 30% siitä kaasuuntuu palamistapahtumassa. Suuri määrä haihtuvia aineita vaikuttaa



näin ollen mustalipeän palamisprosessiin ja sen hallintaan, koska kaasut palavat nopeammin kuin kiinteät aineet. (Järvinen 2017, 11-14) Mustalipeän lämpöarvo on yksi huonoimmista teollisuuspoltoaineista sen suuren epäorgaanisen osuuden takia. Suuri vesipitoisuus, huono lämpöarvo ja suuri tuhkapitoisuus tekevät mustalipeän polttoprosessista vaikeaa. Mustalipeän 35% tuhkapitoisuus ja tuhkan kemikaalikomponenttien matala n. 750 °C sulamislämpötila aiheuttavat helposti kattilan likaantumista ja jopa tukkeentumista. (Järvinen 2017, 13) Mustalipeä ruiskutetaan kattilaan useilla lipeäruiskuilla ja tavoitteena on yleensä tuottaa hyvin pieniä pisaroita, jolla maksimoidaan palamisaste ja lämpötila. Mustalipeäpisaroiden palaminen jaetaan tyypillisesti neljään eri vaiheeseen, jolloin jaottelu on hyvin samankaltainen muiden biopolttoaineiden kanssa. Palamisen aikana mustalipeäpisara kuitenkin paisuu enemmän kuin mikään muu teollinen polttoaine, joka johtuu sen korkeasta haihtumisasteesta ja pisaran pinnan ominaisuuksista. (Vakkilainen 2005, luku 4-1.)

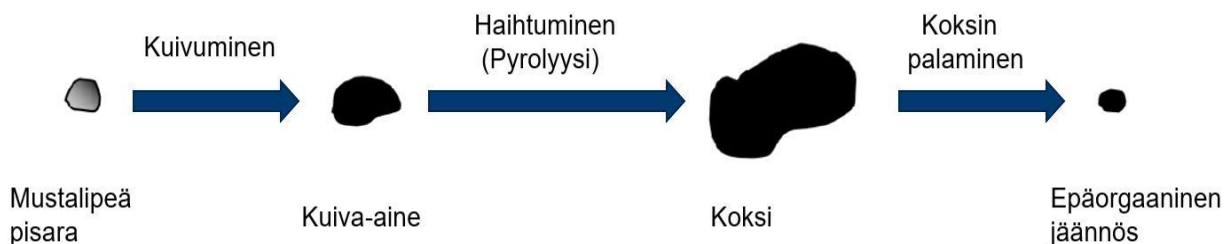
Vakkilainen (2005) taulukoi kirjassaan palamisen vaiheet seuraavasti:

TAULUKKO 1. Palamisen päävaiheet kattilassa, 2mm mustalipeäpisaralle (Vakkilainen 2005, luku 4-1)

Vaihe	Tapahtumat	Aikaväli (s)
Kuivuminen	Veden höyrystyminen, alkulaajenemisen jälkeen pisaran halkaisija pysyy muuttumattomana	0,1 – 0,2
Haihtuminen	Näkyvä liekki, syttyminen, pisaran paisuminen, haihtuvien komponenttien kaasuuntuminen	0,2 – 0,3
Koksin palaminen	Liekin katoaminen, reduktio eli pelkistymisreaktiot, halkaisijan kutistuminen	0,5 – 1,0
Sulan reaktiot	Uudelleenhapettuminen, halkaisija pysyy vakiona tai kasvaa	Kauan

Todellisuudessa palamisen vaiheet ovat päällekkäisiä johtuen palamisen nopeudesta ja palamisen eri vaiheista pisaroiden eri osissa. Sillä aikaa, kun pisaran pinta on kuiva ja sen haihtuminen on alkanut, pisaran sisus ei ole vielä kuivunut. (Vakkilainen 2005, luku 4-2.)

Mustalipeän paisumisesta ja sen vaikutuksesta lipeän palamisprosessiin tehdyssä tutkimuksessa, Chen Chengcong (2017, 8) jakaa suurnopeuskameralla tehtyjen testien perusteella mustalipeän polttoprosessia ja sen tapahtuma-aikoja kolmeen vaiheeseen: kuivumiseen, pyrolyysiin ja koksin palamiseen.



KUVA 4. Mustalipeän palamisvaiheet (Chengcong 2017, käännös Nurmi 2019)

### 2.3.1 Kuivuminen

Kuivuminen on veden haihtumista mustalipeäpisarasta, joka määritellään usein palamisen puuttumisena, ja tapahtumassa ei ole näkyvää liekkiä. Veden haihtuminen vaati lämpöä ja se etenee niin nopeasti kuin lämpöä siirtyy pisaraan. Mustalipeäpisaran halkaisija kasvaa 1,3-1,6 kertaiseksi ensimmäisten millisekunttiensa aikana kattilassa ja kun vesi alkaa haihtua, pisaran tiheys pienenee, mutta halkaisija pysyy samana. Turpoaminen alkaa uudelleen palamisen seuraavassa vaiheessa, jonka aikana pisaran kosteus on vielä tyypillisesti noin 5%. (Vakkilainen 2005, luku 4-2.)

Chencong (2017, 8) mukaan kuivausvaihe kestää keskimäärin 1-2 sekuntia, jonka aikana pisaroiden lämpötilan on 150-300°C, jolloin vesi haihtuu niistä nopeasti ja kuivausvaiheen aikana jotkut orgaaniset aineet alkavat hajota.

### 2.3.2 Haihtuminen

Kun mustalipeä kuivuu ja sen lämpötila nousee, metaanin, hiilidioksidin, vedyn ja rikkivedyn vapautuminen käynnistyy. Haihtumisvaiheelle on ominaista mustalipeäpisaran tilavuuden kasvaminen, haihtuvien kaasujen vapautuminen ja näkyvä liekki. Juuri liekki on tyypillisin kriteeri määritettäessä haihtumisajan pituutta. Haihtumisen aikana kaasujen vapautuminen on niin suurta, että happi ei pääse koskettamaan pisaran pintaa ja sen olosuhteet muistuttavat pyrolyysiä tai lämpenemistä inertissä ympäristössä. Mustalipeän haihtuminen on yleensä nopea prosessi ja riippuu olennaisesti lämmön siirtymisestä lipeään. Vakkilaisen (2005) mukaan pelkkää pyrolyysiä, käytetään terminä usein virheellisesti haihtumisvaiheesta. Haihtumisen aikana tapahtuva kirkkaan keltaisen liekin ilmaantuminen merkitsee näkyvän palamisen alkamista ja liekki leviää nopeasti koko pisaran ympärille. Orgaanisten aineiden massiivinen hajoaminen alkaa ja haihtuvat aineet alkavat palaa. Nestepisaran koko ja lämpötila kasvavat nopeasti, kunnes pisaran lämpötila saavuttaa ympäristön lämpötilan. Tämä vaihe kestää noin 0,5-2 sekuntia, jonka aikana pisara on paisunut merkittävästi. (Vakkilainen 2005, luku 4-3.) Palamisen aikana pisara voi paisua 20-30 kertaiseen kokoon, alkuperäiseen tilavuuteensa verrattuna, ja saavuttaa maksimiarvonsa vaiheen lopussa mikä näkyy kirkkaan keltaisen liekin kaatoamisena (Chengcong, 2017, 8; Miller, Clay, Lonsky, 1989).

Pisaran paisumisella ja volymetrillä laajenemisella on käytännön merkitystä sen syttyvyyteen ja carry overin, eli hiukkasten kulkeutumiseen savukaasun mukana soodakattilassa (Miller, Clay, Lonsky 1989, 101-120). Paisuminen nopeuttaa palamisreaktioita ja pisaran reaktiivisuus sekä palamisominaisuudet kasvavat, jota voidaan selittää suuremmalla käytettävissä olevalla pinta-alalla. Mustalipeäpisaran paisumista on tutkittu paljon ja siihen vaikuttavia tekijöitä on useita. Paisumista varten pisaran on täytettävä kaksi ehtoa. Siinä pitää olla kaasun tuotantoa ja pisaran pintaominaisuudet ovat oltava muovimaiset. Paisumisominaisuudet vaihtelevat lipeätyyppien ja niiden kemiallisten ominaisuuksien mukaan. Esimerkiksi mustalipeässä oleva ligniinin määrä vaikuttaa merkittävästi pisaran paisumisen suuruuteen. Reaktioon vaikuttavat myös kattilassa olevat olosuhteet, muun muassa kattilan lämpötila, kaasu-ympäristö ja paine. Korkeampi lämpötila, happipitoisuus ja paine johtavat pienempään pisaran paisumiseen. Suuresti turvonneet pisarat nousevat yleensä savukaasujen

mukana kattilan yläosiin ja aiheuttavat kattilan likaantumista sekä korroosiota ja kuormittavat sähkösuodattimia. Vähän turvonneet pisarat taas putoavat kekkoon liian aikaisin, ollessaan vielä kuivumis- tai haihtumisvaiheissa. (Chengcong 2017, 10.) Mustalipeän palamisprosessissa haihtumisen aikana tapahtuu myös suuri määrä muita reaktioita. Haihtumisvaiheen aikana muun muassa rikki vapautuu dimetyylisulfidina ja metyylimerkaptaanina, tapahtuu natrium häviöitä ja haihtumisen aikana kulutetaan merkittävä osa mustalipeässä olevasta hiilestä. Haihtumisen tai pyrolyysin lopuksi palamaton hiili ja suurin osa epäorgaanisista aineista jäävät mustalipeäkoksiin. (Vakkilainen 2005, luku 4-4-6.)

### 2.3.3 Koksin palaminen

Laboratoriokokeissa kiinteän hiilen palaminen alkaa, kun näkyvä liekki sammuu. Käytännössä haihtuminen ja koksin palaminen ovat osittain päällekkäisiä tapahtumia, jotka tapahtuvat pisaran lennon ja keossa palamisen aikana. Palamisen aikana lähes kaikki epäorgaaniset aineet rikkiä lukuun ottamatta pysyvät koksin mukana ja mustalipeäkoksi sisältää hiiltä, natriumkarbonaattia, natriumsulfaattia ja natriumsulfidia. Koksin kiinteä hiili palaa koksin pinnalla olevan hapen kanssa ja mustalipeäpartikkeli kutistuu hitaasti orgaanisen aineksen palaessa pois. Koksin palamisen kesto riippuu hapen määrästä mustalipeäpartikkelin ympärillä. Korkealla happimäärällä palaminen kestää 2-5 sekuntia, tai jos happitaso on alhainen, palamisaika pidentyy useita kymmeniä sekunteja. Koksin palaminen tapahtuu hehkumalla eikä siinä ole näkyvää liekkiä. Prosessin aikana hiukasten lämpötila kasvaa suotuisaksi reduktion eli pelkistymisen syntymiselle, ollen lopulta paljon korkeampi kuin ympäristön lämpötila. Juuri koksin palamisvaihe on ratkaisevassa osassa pelkistymisreaktiossa koska sen aikana koksissa jäljellä oleva hiili reagoi natriumsulfaatin ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) kanssa muodostaen natriumsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ). (Vakkilainen 2005, luku 4-6.) Lopulta loppuun palaneen partikkelin rakenne romahtaa ja epäorgaaninen jäännös muodostaa kemikaalisulaa, joka pääosin sisältää natriumsulfidia ja natriumkarbonaattia (Laitinen 2016, 16). Prosessin aikana muodostuva reduktioaste riippuu vahvasti tulipesän alaosan ja keon lämpötilasta ja reduktioasteen ylittäessä 95%, pelkistymisprosessi muuttuu hyvin hitaaksi ja sitä korkeammat reduktioasteet vaativat pitkää sula-aikaa (Vakkilainen 2005, luku 4-6).

### 2.3.4 Sulan reaktiot

Kun hiilen palaminen on päättynyt, mustalipeäpisara on kutistunut sulaksi jähmeäksi nestepisaraksi, jossa on jäljellä sen epäorgaaninen jäännös, kemikaalisula. Kattilan pohjalla oleva kemikaalisula poistuu kattilasta noin  $900^\circ\text{C}$  lämpötilassa sen alaosassa olevista sulakouruista, joita pitkin se johdetaan kattilan ulkopuolella olevaan liuotussäiliöön. Kattilan alaosassa oleva hapen läsnäolo kuitenkin herkästi hapettaa juuri muodostuneen natriumsulfidin ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) takaisin epätoivotuksi natriumsulfaattiksi ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), jollei kattilan pohjalle ole muodostunut sopivan paksuista kekoa estämään hapen vaikutusta kemikaalisulaan. (Chengcong, 2017, 9-10.) Koksin tulisikin saavuttaa kattilan pohja ennen loppuun palamistaan, jotta sinne saadaan muodostumaan sopivan kokoinen keko reaktiivista materiaalia, mutta vastaavasti mustalipeäpisara ei kuitenkaan saisi saavuttaa pohjaa vielä liian aikaisessa

palamisprosessin haihtumisvaiheessa niin, että pisarat pääsisivät kecoon vielä märkänä, mikä laskee keon lämpötilaa ja huonontaa reduktioa (Vakkilainen 2005, luku 4-7).

## 2.4 Mustalipeän ruiskutus

Mustalipeä ruiskutetaan soodakattilaan pyrkien kattamaan tulipesän koko pohjapinta-ala siihen tarkoitukseen suunnitelluilla pisaroivilla ruiskuilla, joita on olemassa useaa eri tyyppiä. Yleisimmät ruiskutyypit ovat niin sanotut lusikka- ja purkkiruiskut. (Andritz 2019.) Yhteisenä tavoitteena niillä on hajottaa mustalipeävirta sopiviksi pisaroiksi palamista varten. Mustalipeä ei atomisoidu hienoksi sumuksi vaan pikemminkin karkeiksi pisaroiksi, joiden halkaisija on keskimäärin 2-3 millimetriä, jotta palamaton materiaali voi tavoittaa keon. Ruiskutuksen määrä vaikuttaa kattilan tehoon sekä kokonaisvaltaisesti sen toimintaan. Ruiskutuksen tavoitteena on saada aikaan tarvittava teho kohtuullisella likaantumismopeudella, sallituissa päästörajoissa sekä säilyttäen vakaan ja turvallisen toiminnan. Jos ruiskujen pisarakoko ja suuntaus ovat oikeita, tulipesän pohjalle muodostuu lumikasaa muistuttava keko. (Vakkilainen 2005, luku 9-1.) Tähän päästäkseen kattilan käyttöä valvova operaattori voi vaikuttaa kattilan toimintaan kulloiseenkin tilanteeseen valittavalla ilmamäärämällä ja mustalipeän ruiskutukseen vaikuttavilla tekijöillä kuten paineella tai lipeän lämpötilalla, jotka vaikuttavat lipeän viskositeettiin. (KnowPulp 2019.)



KUVA 5. Purkkiruiskussa tapahtuvaa lipeän pisaroitumista (Nurmi 2019)

Mustalipeä johdetaan sekoitussäiliöstä, jossa siihen on lisätty tuhka, lämmittimiin, jossa polttolipeä lämmitetään höyryn avulla haluttuun lämpötilaan. Lämmittimiltä lipeä tuodaan syöttölinjoja myöten ruiskuille, joilla se ruiskutetaan kattilaan noin 6-8 metrin korkeudelta tulipesänpohjasta mitattuna. (Knowpulp 2019.) Ruiskujen määrä, koko ja suuttimien tyyppi vaihtelevat soodakattiloiden välillä, mutta yleensä ne sijaitsevat symmetrisesti joka seinällä. Näin ollen myös ruiskujen ominaisuudet vaihtelevat suuresti, mutta jokaisella suutintyypillä on oma optimaalinen toimintapisteensä. Suuttimet on yleensä valittu aiempien kokemusten perusteella, joilla pyritään pitämään kattilan toiminta tehokkaana ja ruiskutettava pisarakoko oikeana. (Vakkilainen 2005, luku 9-2.)

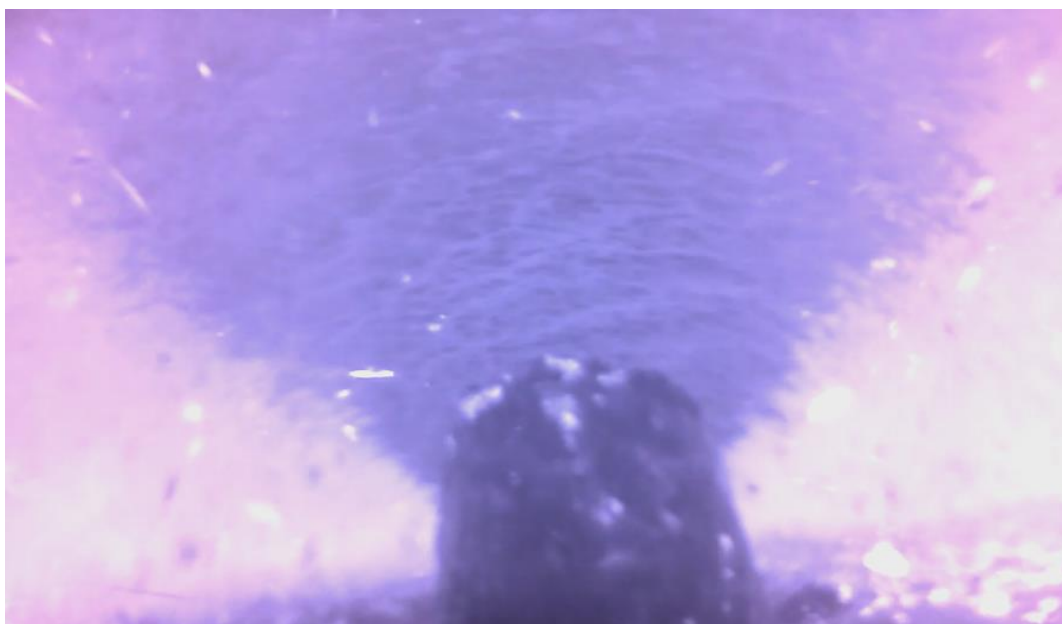
Lusikkaruiskussa lipeävirta, putkesta ulos tullessaan, törmää ruiskun kärjessä olevaan levyyn, joka hajottaa nesteen viuhkamaiseksi levyksi, joka hajoaa ja muodostaa pisaroita. Tapahtuman aikana nestelevyissä tapahtuu kaksi mekanismia. Pintajännitys muodostaa levyn pintaan aaltoja jotka muodostavat pintaan paikallista epävakautta, jolloin se hajoaa nauhoiksi, jotka romahtavat sylinterimäisiksi säikeiksi ja lopulta muodostavat pisaroita. Toinen mekanismi aiheuttaa repeämiä nestelevyissä olevissa rei`issä, jotka laajenevat nopeasti, jolloin mustalipeän säikeet rikkoutuvat pisaroiksi. Kun kattilan suuttimen koko ja tyyppi on valittu sopivaksi, mustalipeän virtausta ja muodostuvien pisaroiden kokoa säädellään sen paineen, sekä lämpötilan avulla, joilla voidaan vaikuttaa mustalipeän viskositeettiin. Yleensä kattiloilla mitataan ruiskutuksen kokonaisvirtausnopeus vain syöttölinjasta, mutta mustalipeän virtaukselle saataisiin paras hallittavuus, mittaamalla ja säätämällä kunkin seinän tai jopa kunkin ruiskun virtausta erikseen. Ruiskutuslämpötila ja paineen aiheuttama kiehumispisteen nousu määrittävät nesteen nopeuden ruiskun kurkussa, jossa suurempi nopeus johtaa pienempiin pisaroihin. Virtausnopeutta pienentämällä pisarakoko suurenee, kun ruiskutuslämpötilaa tai painetta pienennetään. Suuremmat pisarat vähentävät pienempien pisaroiden kulkeutumista ylöspäin kattilassa savukaasujen mukana ja vähentävät kattilan yläosien likaantumista. (Vakkilainen 2005, luku 9-2.) Kattilaan syötettävän polttolipeän pisarakokoa yleensä säädetään pitämällä polttolipeälinjojen paine vakiona ja säätämällä lipeän lämpötilaa (Knowpulp 2019).



KUVA 6. Lusikkaruisku (Andritz, Pohto 2010)

On tärkeää minimoida mustalipeäpisaroiden kulkeutuminen tulistinalueelle. Osittain palaneet, haihtumisvaiheeseen lopussa ja kaksin palamisen alussa olevat pisarat kuljettavat sisällään sulaa matalan sulamispisteen omaavaa epäorgaanista ainetta. Pisarat tarttuvat helposti lämpöpinnoille sekä tulistiimiin ja tukkivat kattilan nopeasti. Vielä palamisvaiheessa olevat pisarat sisältävät myös rikkivetyä joka syövyttää kattilan tulistinputkia. Palamisessa tavoitteena oleva kattilan kuuma alaosa parantaa lipeän kuivumista, mikä helpottaa kattilan ajoa tehden sen vähemmän herkäksi lipeän muutoksille, jolloin myös ruiskutuksen pisarakokoa voidaan kasvattaa. (Knowpulp 2019.)

Mustalipeän ominaisuudet vaihtelevat eri tehtaiden välillä sekä käytettävän puun mukaan, mutta jopa saman tehtaan tuotannossa voi olla huomattavia muutoksia keiton tai puun lähteen takia. Tämä kaikki vaikuttaa mustalipeän ruiskutukseen ja sen pisaroitumiseen. Epätoivottavia ominaisuuksia ruiskutuksessa on ruiskutetun lipeän joutuminen kattilan seinille. Tapahtumaan vaikuttavat, itse lipeän ominaisuuksien lisäksi, ruiskutuksen ominaisuudet ja ruiskujen likaantuminen, minkä takia niitä on säännöllisesti puhdistettava. Itse pisaroiden lentämiseen ja niiden lentorataan vaikuttavat muun muassa mustalipeän ominaisuudet, kuiva-ainepitoisuus, pisaroiden paisuminen ja ruiskujen koko. Esimerkiksi havupuumustalipeällä on suuren paisumisensa takia palamisprosessin aikana kattilassa suuremmat kitkavoimat, jonka seurauksena pisarasuihkun tunkeutuminen kattilaan on pienempi. Tätä pidetään syynä siihen, että suurempi osa lehtipuun mustalipeästä päätyy kattilan seinille korkeammissa palamislämpötiloissa. Näiden seikkojen lisäksi ruiskutuksen kasvava paine ja lämpötila pienentävät ruiskutuksen kekon päätyvää osaa ja lisäävät seinille joutuvaa materiaalia. Ruiskutuspaineen ja lämpötilan säädön lisäksi ruiskutusta voidaan säätää myös itse ruiskuilla, jossa suuremmat ruiskut siirtävät palamista lähemmäksi vastakkaista seinää, mahdollistaen pidemmän palamisajan. Pienemmät ruiskut taas liikuttavat palamista korkeammalle tulipesässä koska pienemmät pisarat palavat nopeammin, hajoavat nopeammin ja kulkeutuvat savukaasujen mukana helpommin. Ruiskutuksen joutumista seinille voidaan näin ollen vähentää myös sopivalla ruiskutyypillä ja ruiskutuskulmalla. (Vakkilainen 2005, luku 9-5.)



KUVA 7. Mustalipeäruiskun tuottama viuhkamainen ruiskutusmuoto jossa aaltokuvio (Andritz, 2019)

Kuten on huomattu, ruiskutuksen muodostaman keon kokoon ja muotoon voidaan suuresti vaikuttaa mustalipeän ruiskutuksella ja siinä tehdyillä valinnoilla. Vakaa ruiskutuskeko tulipesän pohjalla parantaa reduktioastetta, mutta tilanne voi muuttua ja vaikuttaa vahingollisesti pelkistymistehokkuuteen hyvinkin nopeasti jo pelkästään ylläolevien ruiskutukseen vaikuttavien ominaisuuksien takia. Likaantuneet ruiskut, muutokset lipeän ominaisuuksissa sekä kattilan kuormassa, yhdistettynä huolimattomaan käyttöön vaikuttavat keoon sekä sen toimintaan. Muutoksia tuotannossa voi tapahtua nopeasti, ja näihin muutoksiin olisi tärkeä päästä kiinni mahdollisimman nopeasti, esimerkiksi juuri säännöllisen reduktiomittauksen avulla. Opinnäytetyön aikana tehdyn tutkimuksen aikana muutosten keossa ja tulipesän olosuhteissa huomattiin olevan hyvinkin nopeita ja vaikutukset reduktion muodostumiseen vaihtelevan tulipesän eri osissa. Ruiskutuksen parametrien ja ominaisuuksien muuttaminen sekä niiden asennon tai sijainnin muutos ei välttämättä pelkästään tuo haluttua tulosta keoon ja sen toimintaan. Keon muotoon ja pisaroiden kulkeutumiseen tulipesässä vaikuttaa myös palamiseen tarvittava ilmantuonti, jota käsitellään seuraavassa luvussa.

## 2.5 Tulipesän ilmanjako

Mustalipeän orgaanisen aineksen palaminen tarvitsee ilman sisältämää happea ja soodakattilan ilmajärjestelmän tulisikin olla mahdollisimman joustava, jotta happea voidaan syöttää oikea määrä, juuri sinne missä sitä tulipesäreaktioiden puolesta tarvitaan. Palamisen kattilan ilmajärjestelmälle asetamat tärkeimmät vaatimukset ovat, palamisilman suuri sekoittuminen ja sen oikea jakelu. Soodakattilan oikeassa palamisilmanjaossa on useita huomioitavia seikkoja. Sen lisäksi, että kattilassa tarvitaan ilman sisältämää happea koko sillä alueella, jossa on olemassa palavia kaasuja, on kattilan pohjalla olevan keon myös saatava sitä koko pinta-alalleen. Tämän kaiken lisäksi, ilmansyöttö tulisi olla vielä järjestetty niin, että palamisprosessi tapahtuu mahdollisimman alhaalla kattilassa. Jotta kaikki tämä pystytään huomioimaan, palamiseen tarvittava ilma syötetään kattilaan yleensä kolmen ilmatason eli ilmarekisterin kautta, joilla varmistetaan täydellinen palaminen ja minimoidaan päästöt. Näistä alimmat eli primääri- ja sekundääri-ilma ovat esilämmitettyjä tulipesän alaosan palamisen helpottamiseksi, kun taas ylimmän eli tertiäärirekisterin kautta kattilaan syötettävä ilma on normaalisti kylmää, koska kylmällä esilämmittämättömällä ilmalla on suurempi tunkeutuvuus tulipesään. (Know-Pulp 2019.)

Kattilaan syötettävä palamisilma otetaan yleensä korkealta kattilarakennuksen sisältä joka takaa tasaisen lämpötilaprofiilin kattilarakennuksessa ja vähentää kattilan lämpöhäviöitä. Ilmajärjestelmässä olevien, yleensä höyrytoimisten palamisilmanlämmittimien rooli on nostaa kattilan lämpötilaa, mikä vähentää tarvittavia lämmönsiirtopintoja ja lisää lämmön siirtymistä höyryyn. Jotta kattilan sisällä tapahtuvia ilmapirtauksia voidaan säätää, kattilan seinillä olevien ilmasuuttimien virtausta voidaan ohjata ilmarekistereissä olevilla säätöpelleillä ja palamisilmapuhaltimilla. Optimaalisten ilmaolosuhteiden ja säädettävyyden takia ilmatasojen suuttimien puhtaus on tärkeää. Tästä syystä ilma-aukoilla on omat puhdistimet, jotka pyrkivät säännöllisellä puhdistussekvenssillä takaamaan jatkuvasti tasaisen palamisilman virtauksen. Nykyaikaiset ilmajärjestelmät ohjaavat suurimman osan palamisilmasta kattilan alaosaan, jonka tavoitteena on ylläpitää korkeampi lämpötila ja yhtenäinen kaasujen nopeu-

denjakauma kattilan alaosassa. Suurin osa uusista innovaatioista keskittyykin juuri ilman sekoittumisen kasvattamiseen ja ilmasuihkujen parempaan tunkeutumiseen kattilan alaosissa. (Vakkilainen 2005, luku 7-2-4.)

### 2.5.1 Primääri-ilma

Ilmatasoista alimpana sijaitsee primääri- eli ensiörekisteri, jonka etäisyys on noin 1-1,5 metriä kattilan pohjasta. Primääri-ilman yhtenä tavoitteena on säädellä keon muotoa ja paikkaa, sekä pitää se pois kattilan sivuseiniltä. Primäärirekisterin kautta kattilaan syötettävä ensiöilma tuo happea keon reuna-alueille ja antaa ilmaa keossa olevalle koxsin palamiselle. Tämän lisäksi sillä on tärkeä osa päästöjen sekä kattilan kuormitusasteen hallinnassa sekä siinä, että keoon saadaan sopiva lämpötila muun muassa tehokkaalle reduktion muodostumiselle. Ilmamäärän puutoksen aiheuttamassa liian kylmässä keossa palamisen tehokkuus laskee, jolloin keko saattaa nousta liian korkeaksi ja sula pääsee primääri-ilman tuloaukkoihin ja sitä kautta jopa kattilahuoneeseen. (KnowPulp 2019.)

Primääri-ilman tehokas ilma-alue ulottuu kuitenkin vain noin metrin etäisyydelle seinistä ja sopivan ilmanjaon takia primääri-ilma aukot on sijoitettu tasaisin välein kaikille seinille. Yleinen toimivaksi havaittu ilma-aukkojen väli on n.650 mm ja niiden korkeus/leveys suhde on 1,5-2. Suurempi aukkojen etäisyys edellyttäisi korkeampaa primääri-ilmanpainetta mutta liian suuri paine tai ilmamäärä aiheuttaa kattilan alaosaan pystysuuntaisia pyörteitä, jotka haittaavat polttoliipeän lentämistä keoon. Primääri-ilmatason aukkipysyminen pyritään takaamaan paineilmakäyttöisillä rassaimilla ja omilla ilma-aukkoikohtaisilla säätöpelleillä, jonka lisäksi primääri-ilma aukot suunnataan yleensä 10-45° alaspäin, jonka tarkoituksena on estää sulan pääseminen ilma-aukkoihin, joka voi vahingoittaa niitä. (Vakkilainen 2005, luku 7-4.)

### 2.5.2 Sekundääri-ilma

Sekundääri- eli toisella ilmatasolla ilma johdetaan juuri keon yläpuolelle, normaalisti n. 1-2 metriä ensiörekisteristä ylemmäs, tuomaan happea keon keskiosaan. Sekundääri-ilman päätehtävä on pitää keko halutun kokoisena ja antaa ilmaa haihtuvien yhdisteiden palamiseen sekä palamisreaktioihin tulipesän alaosassa ja säädellä keon yläosan paikkaa. (Knowpulp 2019.) Sekundääri-ilma on päävas-  
tuussa palamisilman sekoittumisesta tulipesässä ja pääohjaintaso, ilmansyötössä jota säätämällä voidaan vaikuttaa merkittävästi päästöihin ja reduktioasteeseen. Suuria kuiva-ainepitoisuuksia käytettäessä, haasteena ei yleensä ole miten pitää keko kuumana, vaan miten pitää se riittävän korkeana. Oikealla ilmajaon suunnittelulla, suunniteltu palaminen tapahtuu kattilan alaosassa ja tällöin koko kattilan korkeutta voidaan käyttää savukaasujen jäähdyttämiseen ennen tulistimia. Tämä vähentää lämmityspintojen likaantumista ja tulistimien korroosiota. Ilmasuihkujen voimakkuus vaikuttaa vahvasti ilman sekoittumiseen ja ilman heikko tunkeutuvuus aiheuttaa keon koon kasvua sekä keon keskiosan jäähtymistä. (Vakkilainen 2005, luku 7-4.) Liian voimakkaiden sekundääri-ilmasuihkujen käyttäminen taas lisää lipeäpisaroiden karkaamista tulistinalueelle ja likaa lämpöpintoja (Knowpulp 2019).



Sekundääri-ilmalla pyritään polttamaan kaikki haihtuvat kaasut, joita keosta nousee. Tämä palaminen säteilee lämpöä takaisin kehoon ja auttaa ylläpitämään korkeaa petilämpötilaa. Täydellinen palaminen vaatii, että palavat ainekset ja ilma ovat sekoittuneet mahdollisimman tehokkaasti koko keon pinta-alalta. Ilman tehokas sekoittuminen tulipesässä tuo lisäksi vakautta palotapahtumaan ja sitä voidaan parantaa oikein mitoitetuilla ja asetetuilla ilma-aukoilla. Sekundääri-ilma-aukkojen asettelun pitäisikin samalla olla joustava, jotta ilmanjaossa voidaan käyttää erilaisia kattilan käytön vaatimia ilmamalleja. Nykyaikaisessa ilmajaossa sekundääri-ilma aukot ovat kahdella seinällä ja aseteltu etu- ja takaseinille. Limitetyllä asettelulla on tavoitteena yrittää kattaa ilmasuihkuilla horisontaalisesti koko kattilan poikkipinta-ala ja aikaansaada mahdollisimman hyvä sekoittuminen. Ilma-aukkojen etäisyys toisiinsa nähden voi vaihdella jopa 2,5 metriin asti ja aukkojen määrän suositellaan olevan symmetrinen seinien kesken. (Vakkilainen 2005, luku 7-5.)

### 2.5.3 Tertiääri-ilma

Kolmas eli tertiäärirekisteri sijaitsee noin 8 metrin korkeudella ja yleensä etu- ja takaseinällä. Sen tarkoituksena on polttaa jäljellä olevat palavat aineet jotka nousevat kattilan alaosaan ja varmistaa kaasujen loppuun palaminen tulipesässä. (KnowPulp 2019.) Ilmatason tehokas alue pitäisi ulottua pitkälle kattilan keskelle, johon yleensä päästään sillä, että kylmällä palamisilmalla on suurempi tunkeutuvuus ja se tuodaan kattilaan vielä suurella nopeudella. Kolmannen ilmatason tavoitteena on myös tasoittaa ilman virtausta ennen tulipesän yläosaa. (Vakkilainen 2005, luku 7-5.) Ilma-aukot onkin yleensä sijoitettu kattilaan etu- ja takaseinille lomittain, jolloin virtaukset eivät törmää tulipesän keskellä ja aiheuta siten nopeuspiikkiä vaan sekoittuvat tasaisesti. (KnowPulp 2019.) Usein etuseinällä on yksi ilma-aukko enemmän kuin takaseinällä joka lisää sekoittumista. Etuseinän suurempi ilmamäärä pakottaa virtausta takaseinälle jolloin oikein suunniteltu kattilan nokka voi toimia tehokkaana virtauksen kasvattajana ja parantaa savukaasuvirtausta. (Vakkilainen 2005, luku 7-5.)

Soodakattilan ilmanjaolla on suuri vaikutus palamiseen ja tulipesän olosuhteisiin, joten uusia kehitystapoja siihen pyritään löytämään jatkuvasti.

Perinteisessä ilmajärjestelmässä alaspäin kulkeva virtaus seinien vieressä synnyttää kattilan keski-osaan voimakkaan virtauksen ylöspäin, joka työntää lipeäpisaroita tulipesän yläosaan ennen niiden palamista. Kun keskimääräinen virtaus ylöspäin on noin 5 m/s, keskellä se voi olla jopa 15-20 m/s. Nykyaikaisessa vertikaali-ilmajärjestelmässä sekundääri- ja tertiääri-ilma tuodaan tulipesään usealta tasolta, jossa kussakin on etu- ja takaseinille limittäin aseteltuja ilma-aukkoja mutta primääriaukot ovat perinteiseen tapaan yhdessä tasossa kaikilla seinillä. Uuden vertikaalijärjestelmän avulla pystytään tasoittamaan savukaasujen nopeusjakamaa ja ilman sekoittumista koko tulipesän alueelle. Vertikaalijärjestelmässä, usealla tasolla olevat ilma-aukot ovat lähempänä toisiaan, joten alaspäin suuntautuvaa virtausta ei synny, mutta vaakatasossa tarkasteltaessa aukot ovat kaukana toisistaan, joten ilman sekoittuminen on tehokasta. Tämä tehostaa polttoaineen palamista ja aikaansaa näin ollen kattilalle korkeamman polttokapasiteetin perinteiseen ilmajärjestelmään verrattuna. Toinen järjestelmän tuoma hyöty on alhaisempi savukaasupäästöjen taso, matalat hiilimonoksidi (CO) sekä happimolekyylit (O<sub>2</sub>) -arvot. Etenkin kattilan tuottamien typenoksidin NO<sub>x</sub>-päästöjen tason on todettu

laskevan merkittävästi. Vertikaali-ilmajärjestelmä ei myös luo voimakasta virtausta tulipesän keskelle, jolloin carry-overin eli palamattomien hiukasten määrä savukaasun mukana on pienempi, mikä vähentää kattilan likaantumista, tukkeentumisvaaraa ja korroosiota. (Andritz, Pohto 2010, 55,56.)

Colin MacCallum (2014) esittelee laajasti artikkelissaan, *Maximize then optimize the reduction efficiency in a kraft recovery boiler* toista uudentyyppistä ilmajärjestelmän kehitysmallia jota on tutkittu ja kokeiltu maailmalla. Tämä ilmajärjestelmä perustuu primääri-ilman jakoon vain kahdelle seinälle. Järjestelmällä tavoiteltavat hyödyt ovat hyvin samat eli parantaa kaasujen sekoittumista, lisätä lämpötilaa kattilan alaosissa, parantaa keon hallintaa ja toimivuutta sekä vähentää päästöjä ja likaantumista. Järjestelmän toimivuutta on testattu useissa laitoksissa, mutta sen käyttö ei ole vielä laajentunut yleisesti. (MacCullum 2014, 3-7.)

## 2.6 Mustalipeän palamisen reaktiot tulipesässä

Mustalipeän sisältämä natrium ja rikki erotetaan mustalipeästä polttamalla se soodakattilan tulipesässä. Kemikaalit voitaisiin erottaa ilman palamisessa syntyvän lämmöntalteenottamistakin ja soodakattilan vesi/höyry-järjestelmällä ei ole varsinaisesti mitään tekemistä kemikaalien erottamisen kanssa. (KnowPulp 2019.)

Pelkistyminen ja palaminen eli hapettuminen, ovat vastakkaiset reaktiot ja molempia on vaikea saavuttaa samassa tulipesässä. Muut soodakattilan palamiselle asetetut vaatimukset ovat vieläkin monimutkaisempia. Sillä tulisi olla korkea lämpötehokkuus, alhainen likaantumisherkkyys tuhkaa vastaa sekä olla ympäristöystävällinen ja tuottaa vähän päästöjä. Siksi soodakattilan optimointi on vaikeaa. Tulipesässä tapahtuvat useat prosessit ovat hyvin monimutkaisia ja samanaikaisia. Kaikki tulipesän ja sulan reaktiot eivät ole vielä täysin tiedossa, vaikka tutkimusta on tehty paljon ja edistymistä siinä on tapahtunut aivan viime vuosinakin. Mahdollinen syy tarkkojen tietojen puuttumiseen voi olla sulan ja keon materiaalien monimutkainen luonne ja haastavat olosuhteet autenttisiin tutkimuksiin sekä alan asiantuntijoiden vähäinen määrä. (Vakkilainen 2005, luku 5-1.)

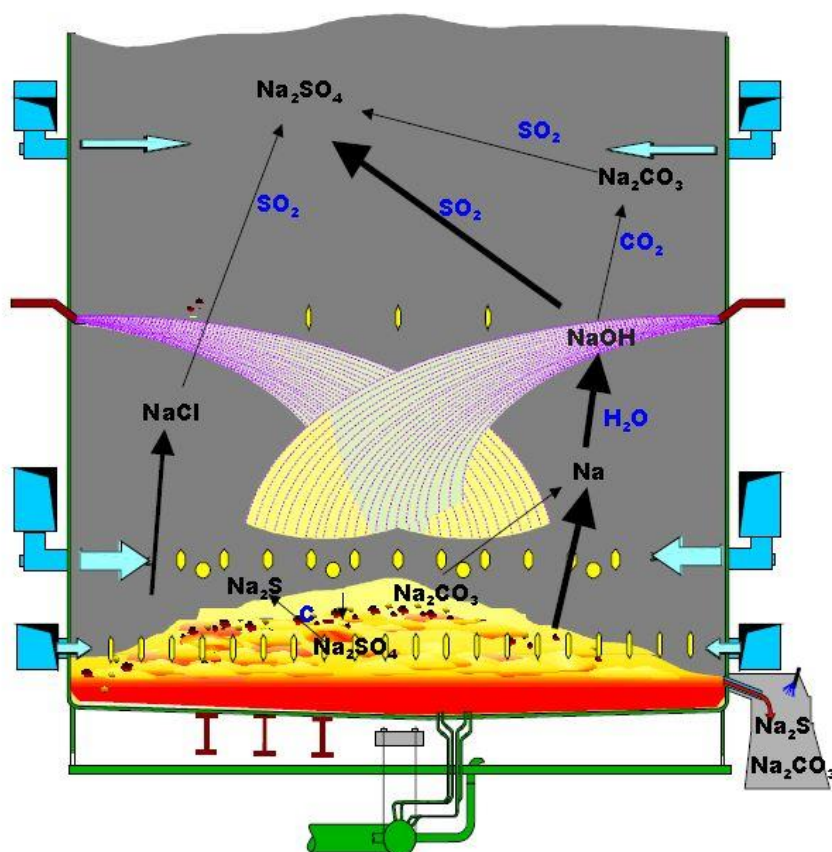
Koska tulipesän prosessit ovat hyvin monimutkaisia ja siihen liittyy paljon muitakin kemiallisia reaktioita ja kemikaaleja kuin mihin tämä opinnäytetyö liittyy, keskitytään nyt vain tulipesässä tapahtuvaan natriumin pelkistymis- eli sulfaatti-sulfidi-prosessiin ja sen mahdollistavaan mustalipeän orgaanisen aineksen palamiseen.

Soodakattilan tulipesä voidaan jakaa tulipesässä tapahtuvien reaktioiden takia kolmeen osaan: hapettumis- kuivaus- ja pelkistymisvyöhykkeeseen, joissa tärkeimmät kemialliset reaktiot tapahtuvat. Mustalipeä ruiskutetaan kattilaan, jossa se ensin kuivuu, kaasuuntuu ja syttyy palamaan matkallaan kattilan pohjalle, pelkistymisvyöhykkeellä olevaan keoon. Mustalipeän orgaanisen puuaineksen palaminen ja epäorgaanisten keittokemikaalien pelkistyminen ja regeneraatio vaativat erilaisia olosuhteita. Sopivalla primääri-ilman syötöllä kattilan pohjalle pyritään luomaan tarvittavat pelkistävät olo-

suhteet, joissa keon pinnalla palavalle koksille on sopivasti ilmaa keon koko pinta-alalla ja keon lämpötila saadaan pidettyä halutunlaisessa noin 1000-1200 asteen lämpötilassa, jotta happi ei reagoisi jo muodostuneen natriumsulfidin kanssa. (Laitinen 2016, 17-20.)

Ilmanjaossa liian pieni primääri-ilmamäärä vähentää palamista ja viilentää kekoa, kun taas liian suuri ilmamäärä johtaa natriumsulfaatin huonoon reduktioon. Toisaalta taas, jotta soodakattilaan ruiskutettavan mustalipeän orgaaninen aines palaa mahdollisimman tehokkaasti tulipesässä ja tuottaa lämpöenergiaa hyöryntuottamiseksi, palaminen tarvitsee oikean määrän happea koko sille alueelle, jossa on palavia kaasuja. Sekundääri-ilmalla eli toisella ilmatasolla poltetaan keossa kaasuuntuneet komponentit ja tertiääri- eli kolmannella ilmatasolla kattilan yläosaan tuodaan tulipesän hapetusvyöhykkeeseen kaikki loppu tarvittava palamisilma, jotta palaminen saatetaan mahdollisimman tehokkaasti loppuun ja varmistetaan orgaanisen aineen hyvä palamistulos ja alhaiset päästöt. (Knowpulp 2019.)

Hapetusvyöhykkeen reaktiot liittyvät pääosin savukaasujen muodostumiseen ja rikki- ja natriumkaasujen hapettumiseen. Kattilan alaosassa vapautuvat hiilimonoksidi, natrium-, vety- ja rikkisulfidikaasut hapettuvat tertiääri-ilmassa, kun ne tulevat kattilan yläosaan. Näiden kaasujen lisäksi kattilassa muodostuu vesihöyryä, kun mustalipeän vesi haihtuu ja orgaaniset kaasut vapautuvat, jolloin natriumhydroksidi (NaOH) reagoi hiilidioksidin (CO<sub>2</sub>) kanssa muodostaen natriumkarbonaattia (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ja vettä (H<sub>2</sub>O). (Laitinen 2016, 18.)

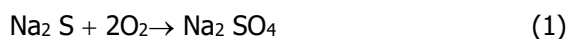


KUVA 8. Natriumin reaktiot soodakattilan alaosassa (Vakkilainen, 2005)

Tulipesän alaosa ja tulipesän pohjalla oleva keko ovat ratkaisevan tärkeitä koko sulfaattisellun soodakattilaprosessissa. Keko koostuu pääasiassa hiilestä, natriumsulfaatista ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), natriumsulfidista ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) ja natriumkarbonaatista ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Hiilellä on vahva kaksoisrooli keon toiminnassa ja keko koostuu useista kerroksista. Keon ylimmässä aktiivisessa kerroksessa palava hiili keon pinnalla tuottaa reaktiossa tarvittavan lämmön keossa, mutta sen lisäksi keossa tapahtuvassa sulfaatti-sulfidikierrossa hiili reagoi natriumsulfaatin  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  kanssa tuottaen natriumsulfidia  $\text{Na}_2\text{S}$ . Kyseinen reduktioprosessi on hidas ja tarvitsee tietyn määrän aikaa saavuttakseen korkean tason. (Vakkilainen 2005, luku 5-12.) Keon aktiivisen kerroksen alla on ydin, joka koostuu kylmemmästä jähmettyneestä sulasta ja hiilestä. Keossa oleva koksi on tiheydeltään kevyempää kuin sula ja muodostaa huokoisen rakenteen, joka kelluu sulan pinnalla. Keon huokoisuus vähenee mitä lähemmäs kattilan pohjaa tullaan ja keon sisällä oleva lämpötila laskee sitä mukaa kun etäisyys sen pinnasta kasvaa. Sula alkaa vähitellen jähmettyä, kun sen lämpötila laskee alle  $800^\circ\text{C}$  ja n.  $760^\circ\text{C}$  sula kiinteytyy ja kattilan pohjaputkien päälle muodostuu keon kiinteä epäorgaaninen pohjakerros. (Laitinen 2016, 19.) Kattilasta ulosvirtaava sulavirta poistuu kattilasta sulakouruja pitkin jotka ovat hieman pohjaa korkeammalla. Kouruissa poistuvan sulavirran lämpötila on tyypillisesti n.  $800-900^\circ\text{C}$ .

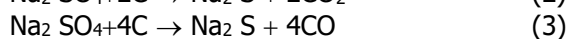
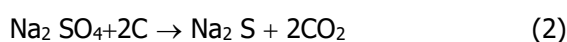
Vakkilaisen (2005) teoksessa *Kraft recovery boilers - Principle and Practise* kerrotaan tutkimuksesta, jossa tulipesässä tapahtuvasta natriumin sulfaatti-sulfidikierrosta on löydetty kolme kilpailevaa reaktiota:

Hapetusvyöhykkeellä tapahtuva sulfidin hapettuminen:

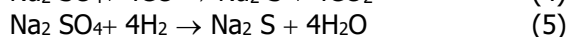
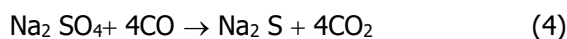


ja

Pelkistysvyöhykkeellä keossa tapahtuvat natriumin kemialliset reaktiot:



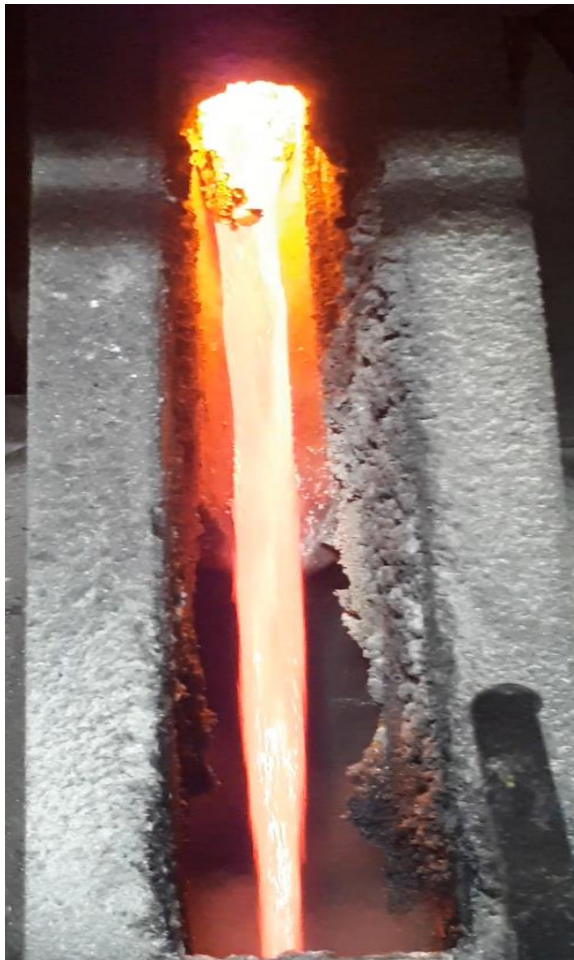
Tämän lisäksi myös pienempiä määriä natriumsulfaatista pelkistyy natriumsulfidiksi hiilimonoksidin ja vetykaasun vaikutuksesta hapettumisvyöhykkeellä (Persson, 2016, 4).



Keossa tapahtuva kemikaalien reduktio on tutkimusten mukaan kuitenkin huomattavasti nopeampaa kuin kaasuisissa tapahtuvat reaktiot, joten tehokkaan reduktion edellytys on kattilan pohjalla olevan keon tarpeeksi suuri koko. Mustalipeän ruiskutus tulisikin optimoida niin, että merkittävä osa pisaroista osuu keon pinnalle, kun koksen palaminen on vielä kesken. Keon liiallinen kasvu on kuitenkin ei-toivottu ominaisuus ja ruiskutusta on säädettävä keon palamiskapasiteetin mukaan. Tasapaino-olosuhteissa täydellinen pelkistymisaste sulassa voidaan saavuttaa, kun palamisen aikana paikallinen ilmakerroin pysyy alle 0,8, joka tarkoittaa sitä, että palamiseen syötettävä happimäärä on 80 % siitä

määrästä, joka tarvittaisiin hiilivetyjen täydelliseen hapettamiseen. Todellisuudessa reduktioasteen kasvaminen korkeilla reduktioasteilla on niin hidasta, että on vaikea päästä täydelliseen reduktioon. (Hupa 2007, luku 4.4-2.)

Mustalipeän ruiskutettavan pisarakoon säätäminen on keskeisimpiä parametrejä keon lämpötilan hallinnassa ja keon optimaaliset pelkistymisolosuhteet luodaan pitämällä hapen määrä sopivana kattilan alaosissa. Jo pelkistyneillä aineksilla on suuri taipumus reagoida hapen kanssa spontaanisti uudelleen ja keon aktiivinen pintakerros estää tämän hapen reagoimisen sulan yhdisteiden kanssa, mikä parantaa reduktiota. Paikallinen lämpötilan nousu jossakin keon pisteessä voi kuitenkin muuttaa keon huokoista rakennetta ja johtaa paljaiden sula-altaiden muodostumiseen, mikä vaikuttaa reduktioon mutta aiheuttaa myös kattilan seinä- ja lattiaputkien korroosiota. (Laitinen 2016, 20.) Natriumin kemiallisten reaktioiden tuotteena muodostuvat natriumsulfidi ja natriumkarbonaatti valuvat huokoisen keon läpi ja lopulta soodakattilan alaosassa olevista sulakouruista ulos valuva kemikaalisula sisältää natriumsulfidia ( $\text{Na}_2\text{S}$ ), natriumkarbonaattia ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) ja reagoimatta jäänyttä natriumsulfaattia ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Tuo sulakouruista jatkuvasti valuva kemikaalisula johdetaan liuotussäiliöön, jossa sula liotetaan laihavalkolipeään, jolloin lopputuloksena syntyy viherlipeää. Muodostunut viherlipeä johdetaan liuotussäiliöstä kaustistamoon edelleen prosessoitavaksi ja viherlipeän sisältämästä kalsiumkarbonaatista tehdään kalkin avulla natriumhydroksidia eli valkolipeää, jota voidaan käyttää taas uudelleen sellunkeittokemikaalina. (KnowPulp 2019.)



KUVA 9. Kemikaalisulan virtaus ulos soodakattilasta sulakourua pitkin (Nurmi 2019)

Aiemmin sellun keitossa käytetyt keittokemikaalit jouduttiin ostamaan joka kerta aina uudestaan ja keiton jälkeinen mustaliipeä hävitettiin käsittelemättömänä vesistöön. Uusien keittokemikaalien ostaminen teki sellun tekemisestä kallista ja kemikaalien hävittäminen ympäristöön pilasi luontoa. Soodakattilan kehitys onkin paljolti alun perin näiden kalliiden ja tärkeiden kemikaalien takaisinkierättämisen ja talteenoton aikaansaannosta. (Lipponen 2014, 8.)

## 2.7 Reduktio

Tulipesäprosessin aikana tapahtuneen natriumsulfaatin pelkistymisen tehokkuutta natriumsulfidiksi kuvataan suurella reduktioaste ja sen onnistumisen tulos ilmaistaan prosentteina.

Hyvä reduktioaste vaatii korkeaa lämpötilaa, pientä happimäärää ja hyvää ilmanjakoa kattilassa sekä hiilen läsnäoloa reaktioissa. Hyvän reduktion kannalta on välttämätöntä, että sulan peitto on oikea ja kattilan pohjalle muodostuu keko, jossa kemialliset reaktiot pääsevät tapahtumaan oikealla tavalla. Moderneilla soodakattiloilla voidaan saavuttaa noin 95-97% reduktioaste sulasta mitattuna ja yleisimmin se esitetään natriumsulfidin ja natriumsulfaatin moolisuhteella. Mitä korkeampi reduktio on, sen vähemmän kierrossa on keitossa reagoimatonta natriumsulfaattia. Tämä kuollut kuorma voi johtaa muun muassa haihduttimien likaantumiseen, mitä on poistettava kalliilla pesuilla. (Vakkilainen 2005, luku 9-12.)

Reduktioaste voidaan määrittää kaavalla:

$$\text{Reduktioaste} = \frac{Na_2S}{Na_2S + Na_2SO_4} * 100\% \quad (4)$$

jossa  $Na_2S$  on natriumsulfidi (moolia) ja  $Na_2SO_4$  on natriumsulfaatti (moolia).

Reduktioaste on tärkeä mittari soodakattilan suorituskyvyn arvioinnissa. Vakaa ja johdonmukainen natriumsulfidipitoisuus on kriittinen tekijä sulfaattisellunvalmistusprosessissa kuitujen ominaisuuksien suojaamiseksi keittimessä ja sillä on vaikutusta siihen, miten hyvin kaustisoinnin ja meesauunin alueet toimivat. Jos soodakattila ei muodosta sopivaa pelkistymisvyöhykettä natriumsulfidiksi muuntamisen optimoinniksi, sekä sellumassan laatu, että lipeän kierto voivat kärsiä ja kalliita kemikaaleja on lisättävä lipeäkiertoon sopivan rikki-natriumsuhteen säilyttämiseksi. (Butler, Ikäheimo, Kokkonen 2013, 1.)

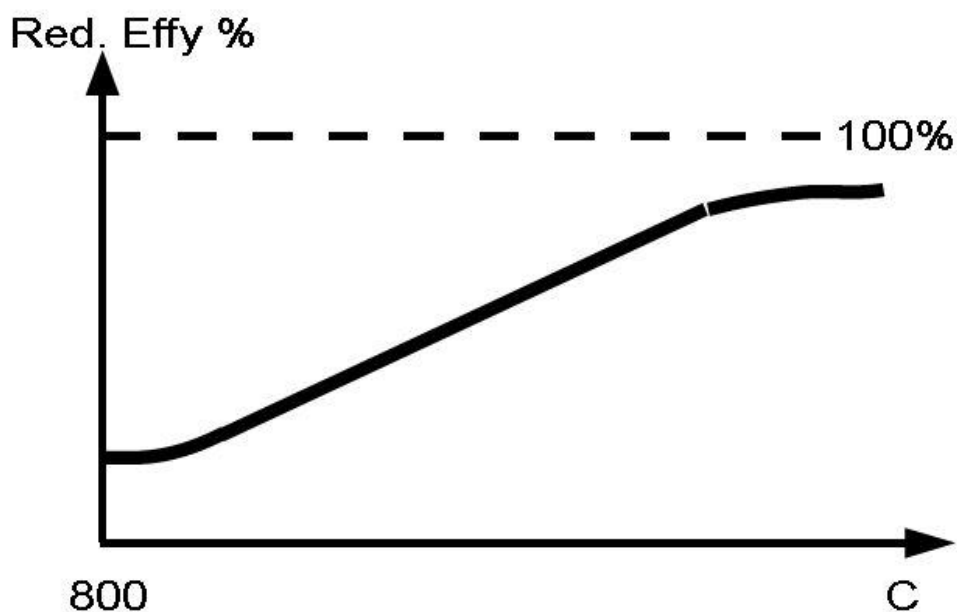
Jokaisen kattilan alaosalla on optimaalinen toimintalämpötila, OOT (Optimum Operating Temperature) jossa reduktion tehokkuus on suurinta. Mikä tahansa muutos tässä lämpötilassa yleensä näkyy alhaisempana reduktiona. OOT on riippuvainen useista tekijöistä. Siihen vaikuttaa kattilan kuorma, palamisilmajärjestelmän rakenne, keon muoto ja hallinta sekä polttoliipeän lämpötila ja paine. Näistä muuttujista kattilan kuorma on riippuvainen tuotannon määrästä. Ilmajärjestelmän joustavuus ja hallittavuus, alkuperäisestä järjestelmän toteutuksesta. Ja operaattorilla on keon muotoon ja hallintaan rajattu vaikutus, lipeän lämpötilalla ja paineella. (MacCullam 2014, 1.)

Reduktion riippuvaisuutta kattilan kuormasta ja tulipesän alaosan sekä keon lämpötilasta tukee useat raportit. Helmikuussa 2003 Canadian Croftonissa RB4 soodakattilalla tehdyissä testeissä lämpötilan ja kuorman huomattiin vaikuttavan reduktion määrään taulukossa 2 esitetyllä tavalla.

TAULUKKO 2. Kattilan kuorman ja keon keskimääräisen lämpötilan vaikutus reduktioasteeseen Crofton RB4, helmikuu 2003 (MacCullam 2014, 2).

Ruiskutusmäärä, lb ds/d	3,400,000	4,000,000	4,500,000
Keon lämpötila, °C	939	980	1008
Reduktioaste, %	88.8	92.5	93.4

Kun testeissä kattilaan ruiskutettavan mustalipeän määrä kasvatettiin ja keon lämpötilaa saatiin nostettua, reduktioaste nousi lähes 5%. Toisessa raportissa taas viitataan Suomessa tehtyyn tutkimukseen, jossa kattilaan tehtyjen muutosten avulla reduktioaste nousi 90%: sta 95%: een, kun tulipesän alaosan lämpötila nousi 150 °C. Näiden ja muiden tutkimusraporttien perustella näyttää, siltä että reduktioaste seuraa käyrää, joka on riippuvainen tulipesän alaosan ja keon lämpötilasta. (MacCullam 2014, 2.)



KUVA 10. Tulipesän alaosan ja keon lämpötilan vaikutus reduktioasteeseen (MacCullam, 2014)

Käyrän alaosassa, juuri sen lämpötilan yläpuolella, jossa kemikaalien regeneraatio alkaa, reduktioreaktiot ovat hyvin hitaita ja reduktioaste kasvaa hitaasti lämpötilan mukana. Käyrän yläosassa taas lämpötilan kasvulla on enää hyvin vähän vaikutusta reduktioasteen kasvuun, mutta palamisen ja suuremman lämpötilan siirtyminen alemmas tulipesässä tuo hyötyjä lämmönsiirtymisessä tulipesän seinämiin ja savukaasujen lämpötilaan. (MacCullam 2014, 2.)

Pelkistymisreaktion nopeus riippuu voimakkaasti lämpötilasta ja prosessin aktivoiva energia-alue on noin 120-170 kJ/mooli. Reduktion määrän sanotaan, karkeasti, tuplautuvan joka kerta, kun lämpötila nousee 50-60 °C. (Hupa 2007, luku 4.4-4.)

Reduktion tehokkuutta ja kattilan toimintaa voidaan näin ollen parantaa mutta säädöt tarvitsevat tuekseen säännöllisiä reduktiomittauksia. Mitä lähemmäksi prosessissa päästään reduktion online-mittausta sen parempaan ja tasaisempaan tuotantoon soodakattilalla voidaan päästä. Reduktion määrittäminen on tähän mennessä vaatinut näytteen kemiallista määrittystä joko sulasta tai viherlipeästä, mikä on hidasta ja näin ollen mittaustulosta ei ole voinut käyttää polttoprosessin optimointiin kuin viiveellä. Sulanäytteestä saatavaan reduktion mittaustuloksen saaminen laboratorioprosessilla kestää noin viisi tuntia ja myös viherlipeästä määritettävässä reduktiomittauksessa on huomattava viive itse tapahtumahetkeen nähden.

Markkinoilla on olemassa näytelaitteistoa reduktion jatkuvatoimiseen määrittämiseen viherlipeästä, mutta, mittaustapahtuman viiveen lisäksi, laitteisto on hyvin kallista. Laitteiston arvioitiin 2014 maksavan noin 300 000-400 000 \$ ja sen asennuksen tuovan kustannuksia noin 125 000-250 000 \$. (MacCullam 2014, 1.)

Reduktion määrittäminen viherlipeästä kertoo reduktioasteen keskiarvona noin kahden tunnin ajalta, riippuen liuotussäiliön koosta ja sulavirrasta eikä näin ollen kerro tarpeeksi kattilassa olevasta tilanteesta juuri kyseisellä ajan hetkellä. Soodakattilan perustason automaation yhtenä tavoitteena on ylläpitää hyvät stabiilit olosuhteet tulipesässä jatkuvasti, jotta kemikaalien regenerointiprosessin hyötysuhde on koko ajan mahdollisimman hyvä, koska se vaikuttaa suoraan kemikaalien talteenoton tasoon ja kertoo myös kokonaisvaltaisesti polttoprosessin onnistumisesta. Kun reduktiosta on saatavilla mittatieto juuri siitä hetkestä mikä kattilassa vallitsee parasta aikaa, voidaan sitä käyttää paremmin polttoprosessin optimoinnissa ja säädössä. Operaattorit ja poltonohjaus tarvitsevat monipuolisia mittareita havainnoidakseen kattilan toimintaa ja tehdäkseen säätöjä tai korjauksia, joilla tuotanto on jatkuvasti korkealla tasolla ja tuotannon vaihteluväli olisi pienempi. Palamisen optimointi ja pyrkiminen kasvattamaan sen reduktioastetta vaikuttaa suoraan myös kattilan pienempään likaantumiseen ja päästöihin. Orgaanisen materiaalin epäpuhdaspalaminen kasvattaa myös viherlipeässä olevan sakan määrää joka on poistettava kierrosta. (Lappalainen 2018.)

Tehtaiden laboratorioresurssit ovat rajallisia. Mittauksessa oleva viive ja viherlipeästä reduktiomittauksen tekevä laitteiston korkea hinta ovat kaikki siihen vaikuttavia seikkoja, että reduktiomittauksiin tarvittaisiin mittaustapa, joka on nopea, helppokäyttöinen sekä riittävän tarkka, jotta sitä voitaisiin käyttää kattilan säätöön tarkentavien laboratoriomittausten ohella.

Aikaisemman kokemuksen perusteella, sulanäytteistä on nähtävissä erilaisten indikaattorien avulla sulan reduktioaste ja kokeneiden pitkään soodakattilan näytteistysten kanssa töitä tehneiden henkilöiden on mahdollista tunnistaa noita piirteitä näytteistä (Lappalainen 2018, Vihavainen 2018).





KUVA 11. Reduktioasteen määrittäminen sulanäytteestä (Vihavainen 2018)

Tämän opinnäytetyön tarkoitus on siis selvittää, ovatko näytteistä visuaalisella-analyysillä saatavat reduktiotulokset miten luotettavia ja millaiseen korrelaatioon niillä päästään lasiputkinäytteistä tehtäviin laboratorionäytteisiin verrattuna. Tutkimuskysymyksiä työn aikana ovat: Onko mittaustapa uskottava ja millä ehdoilla? Millä alueella menetelmä on käytettävissä? Näytteiden hapettuminen ja sen merkitys?

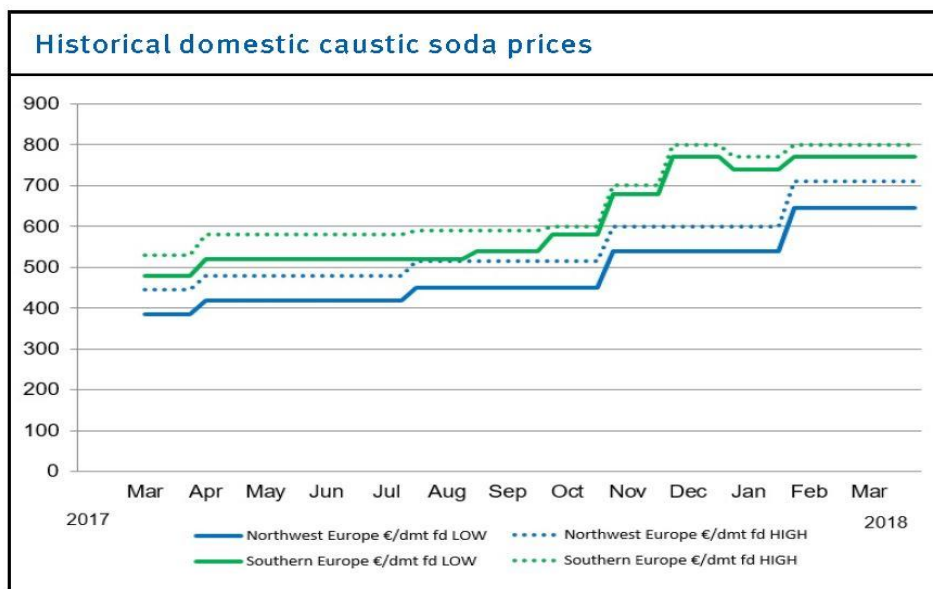
Reduktion mittaaminen on yleensä hyvin tehdaskohtaista. Toiset mittaavat sen kerran päivässä, toiset kerran kuussa, jotkut eivät tee sitä ollenkaan. Juuri mittaustapahtuman saaminen helpoksi ja nopeaksi on avain siihen, että reduktiosta saatavan informaation avulla voidaan vaikuttaa soodakattilan palamistapahtumaan. Reduktion säännöllisestä mittaamisesta ja sen tulosten käyttämisestä palamisen säädössä saatavia hyötyjä on jo käsitelty jonkin verran edellä, mutta seuraavassa luvussa, tehokkaan reduktion ja palamisen hyötyjä reduktioon tarkastellaan suoraan tehtaan talouden kannalta.

## 2.8 Tehokkaan reduktion ja palamisen hyödyt

Soodakattilan optimoinnin tavoite on kokonaispalamisprosessin vakiointi niin, että kattilan käytön turvallisuus lisääntyy, hyötysuhteet paranevat, päästöt pienenevät ja kattilan likaantuminen on mahdollisimman pientä sekä nuohoushöyryn käyttö on optimissaan. Soodakattilan tulipesän keosta ja sen toiminnasta on ympäristön olosuhteiden haastavuuden takia hankala saada kunnollista tietoa muuten kuin epäsuorasti reduktioasteen ja kattilan likaantumisen kautta. Tarkan optimaalisen säädön kannalta oleellista on, että kaikki mittaukset olisivat kyseisen palamishetken tapahtumia ja näin käytettävissä online säätöön. (KnowPulp 2019.)

Jotta kemikaalikierto ja soodakattilan höyryntuotanto olisi mahdollisimman tehokasta, soodakattilan toiminta on oltava tasaista ja olosuhteet niin palamiselle kuin kemikaalien regeneroinillekin on oltava koko ajan otolliset. Soodakattilan palamistapahtuman optimoinnista saatavalla paremman reduktioasteen saavuttamisella on suora rahallinen hyöty. (Lappalainen 2018.)

MacCullam (2014, 1) viittaa raportissaan esitykseen, jossa oli tutkittu pelkästään 2-3% reduktioasteen nousun tuovan 1000 tka/vrk soodakattilalla vuodessa säästöjä 300 000 - 400 000\$. Testissä parhaita reduktioon vaikuttavia seikkoja oli havaittu olevan primääri- ja sekundääri-ilmanjaon säätäminen oikein, palamisen hallinta ja keon optimikoko, jonka lisäksi mustalipeän viskositeetilla havaittiin olevan vaikutusta tähän tapahtumaan mutta vähemmässä määrin.



KUVA 12. Lipeän eli Natriumhydroksidin (NaOH) hinta-analyysi Euroopassa 2017-2018 Q2 (Argus 2018), dmt = dry metric ton

Korkean reduktion tuomia suorita säästöjä syntyy esimerkiksi myös kemikaalikierrossa tarvittavien korvauskemikaalien tarpeesta. Natriumhydroksidin (NaOH) hintakehitys on ollut viime aikoina vahvasti ylöspäin. Vuoden 2018 alussa hinta oli noin 600-700 €/kuiva-aine tonni, eikä tämä markkina-

analyysien mukaan ole ohimenevä asia vaan hinnat pysyvät jatkossakin korkeina. NaOH:n kansainvälisten markkinoiden vuotuisen kasvun odotetaan olevan 5,92% ja saavuttavan 56687,66 miljoonan dollarin markkinan vuoteen 2027 mennessä. (MarketWatch 2018.)

Kemikaalien kulutus on sellutehtaalla merkittävä kuluerä. Pöyryn tekemässä ympäristövaikutusten arviointiohjelmassa suunnitteilla olevan Finnpulpin nimelliskapasiteetiltaan 1,2 miljoonaa tonnia havusellua vuodessa tuottavan biotuotetehtaan arvioidaan tarvitsevan ostokemikaalina natriumhydroksidia (NaOH) n. 76000 t/vuodessa (50% liuksena). (Pöyry 2015.)

Näin ollen, ostokemikaalina pelkästään natriumhydroksidin aiheuttama vuotuinen kustannus tämänkaltaisessa tehtaassa on vuodessa laskennallisesti kymmeniä miljoonia euroja, jolloin säästöpotentiaali kemikaalien kierrätyksessä on valtava. Prosessin ollessa epävakaa ja reduktion ollessa pitkiä aikoja huono, laitoksen euromääräiset tappiot ovat nopeasti hyvin suuria. Reduktioasteen jatkuvalla seurannalla, oikeilla säädöillä sekä ajomallilla ja palamisen hallinnalla voidaan saada aikaan pelkästään kemikaalikierrosta merkittäviä säästöjä ja kilpailuetua.

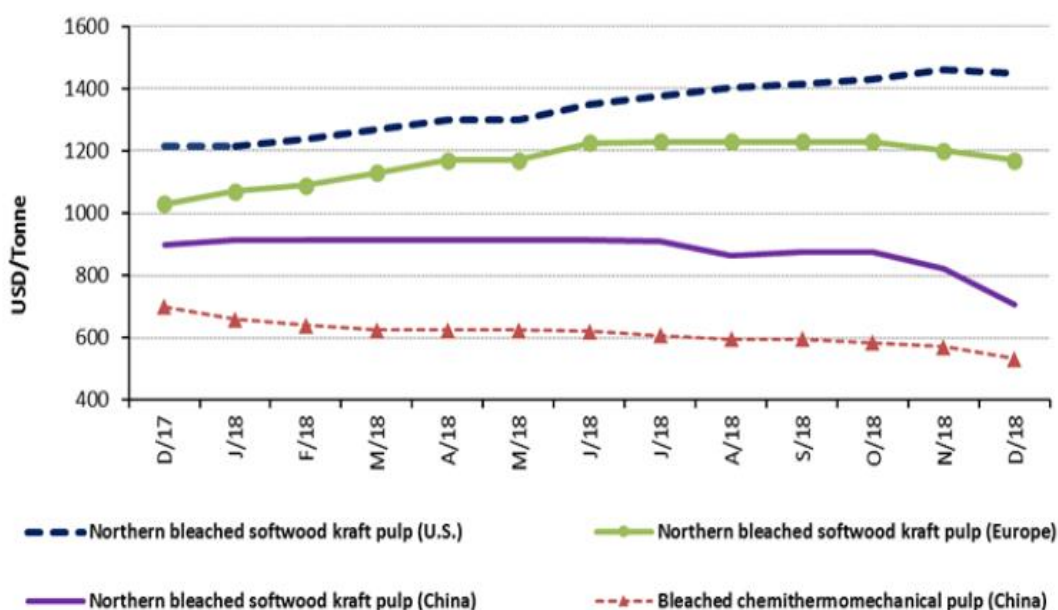
Tehokas palaminen vaikuttaa myös kattilan ja prosessin pienempään likaantumiseen. Orgaanisen materiaalin epäpuhdas palaminen voi kasvattaa suuresti viherlipeän sakan määrää, joka aiheuttaa ongelmia prosessissa. Viherlipeän pohjasakan määrä on yleensä noin 0,1% lipeämäärästä ja koostuu pääasiassa (noin 50% tai yli) hiilestä sekä lisäksi muista vierasmateriaaleista kuten liukenemattomista metallikarbonaateista, sulfaateista, sulfideista, hydroksideista ja ei-puuperäisistä kuiduista. (Biermann 1996, 113,114.)

VTT Energian 2001 julkaiseman tutkimuksen mukaan (Lohivaara, Mäkinen, Sipilä 2001) sellutehtailla syntyy viherlipeä- eli soodasakkaa 5-20 kg sellutonna kohden. Tämä muodostuva sakka on kemikaalikierrossa häiritsevä komponentti, joka on saatava pois ja se loppusijoitetaan usein suoraan kaatopaikalle. Finnpulpin uuden sellutehtaan ympäristövaikutusten arviointiohjelmassa. (Pöyry 2015) arvioidaan 10 kg/sellutonna sakkamäärän tarkoittavan 13 000 tonnin vuotuista jätemäärää, joka aiheuttaa kustannuksia ja vaatimuksen loppusijoituspaikasta.

Muita suoria taloudellisia vaikutuksia huonosta palamisesta ja alhaisesta reduktiosta on, että huono reduktioaste prosessissa kasvattaa alkaliin kuollutta kuormaa, eli keitossa reagoimattoman natriumsulfaatin määrää kierrossa. Tämä kuorma aiheuttaa ongelmia muun muassa likaantumisenä haihduttamon toiminnassa, sekä tarpeena kalliiseen pesuun. Toinen huomattava kuluerä sellutehtaalle on mustalipeän huonon palamisen aiheuttama soodakattilan lämmönsiirtopintojen ja savukaasukanavien likaantuminen ja jopa tukkeutuminen.

Soodakattilan tukkeutumisen takia mustalipeän polttaminen on keskeytettävä ja kattila pestävä, mikä voi aiheuttaa pahimmassa tapauksessa tarpeen ajaa alas jopa koko laitos pesun ajaksi. Jo pesun aiheuttamat kulut ovat euromääräisesti korkeita, mutta mikäli seisokin takia menetetään koko sellutehtaantuotanto, kulut ovat huomattavat.

Jos esimerkkilaskennassa käytetään tämän hetkistä sellun markkinahintaa, joka on noin 1000 €/tonni ja sellutehtaan tuotanto vuodessa on 1,2 miljoonaa tonnia, kuten Finnpulpin suunnitteleman biotuotetehtaan tuotannoksi suunnitellaan, jo pelkkä yhden päivän selluntuotantomenetyks tarkoittaisi noin 3,3 miljoonaa euroa. Kuluista puuttuvat vielä sähköntuotannon menetykset ja nykyaikaisen sellutehtaan muun tuotannon arvo sekä itse ongelman korjaamiseksi tarvittavat kulut, joten suunnitelmattomia tuotantoseisokkeja pyritään välttämään ja lyhentämään lähes kaikin mahdollisin keinoin. Tasainen, häiriötön tuotanto on koko prosessiketjun tulosta ja tarvitsee kaikilla sellutehtaan osa-alueilla tarkkaa prosessin monitorointia ja säätöä.



KUVA 13. Sellun hintakehitys vuonna 2018 (Natural Resources Canada 2018, Brian McClay & Associates Inc 2018)

Palamisessa olevat ongelmat vaikuttavat näin ollen kokonaisvaltaisesti myös prosessin muihin osiin, kuten esimerkiksi juuri sakan ja likaantumisen määrään, eivätkä pelkästään tulipesän tapahtumiin tai soodakattilan tuotantoon. Näiden ongelmien ja tuotannonvaihtelun vaikutukset kertautuvat hyvin nopeasti tehtaiden tuotantomäärien ollessa suuria.

Tuotannon optimoinniksi tarvitaankin paljon mittausta, säätöä, laskentaa ja kehitystyötä eikä selluntuotanto sekä soodakattilaprosessi eroa tästä. Reduktiomittauksen arvo onkin paljon muutakin kuin olla pelkkä kemikaalikierron indikaattori ja kehitystyö sen tekemiseksi nopeammaksi tuo lisää mahdollisuuksia käyttää reduktiomittauksen tuomaa informaatiota muun mittausdatan kanssa yhdessä parempaan palamisen hallintaan.

### 3 TYÖN TOTEUTUS JA SEN KUVAUS

Työ toteutettiin tutkimus- ja kehitystyönä yhteistyössä Andritzin ja projektin asiantuntijoiden kanssa. Projektin aikana kerättiin paljon tutkimustietoa ja mittaustuloksia, joita analysoidaan tässä opinnäytetyössä. Työn edetessä, projektissa saatua tietoa ja tutkimustuloksia on dokumentoitu ja koottu yhteen yrityksen tulevaa käyttöä varten. Reduktioasteen määrittämiseksi tehtiin mittaus sekä näyttemäärittelyä, otettiin sulanäytteitä ja teetettiin satoja laboratoriomäärytyksiä vertailu- ja lasiputkinäytteistä. Kaikella tällä näytteistykseällä haluttiin selvittää mittausten ja näytteenoton luotettavuutta sekä toistettavuutta ja onko näytteistä määritettävissä vertailukelpoinen tulos soodakattilan reduktioasteesta.

Mittaukset ja näytteenotto suoritettiin Andritzin määrittämistä kohteista, oikeissa tuotanto-olosuhteissa ja käyttäen niitä standardeja menetelmiä, joita luotettavalle näytteenotolle ja reduktion määrittämiseksi laboratoriotutkimuksissa on. Tutkimuksessa visuaalisen analyysin tuloksia verrataan laboratoriotutkimuksissa saatuihin lasiputkinäytteiden reduktioarvoihin, joita käytetään tulosten perustana. Näille kahdelle arvolle pyrittiin löytämään mahdollisimman hyvä vastaavuus keskenään ja kehittämään saatuja tuloksia tämän vaatimuksen mukaisesti. Laboratoriolle toimitetut kemikaalisulanäytteet otettiin mittaustandardin mukaisina lasiputkinäytteinä, jotka käsiteltiin mahdollisimman nopeasti niiden mahdollisen hapettumisen estämiseksi. Samalla lasiputkinäytteiden kanssa sulasta otettiin visuaalista analyysiä varten vertailunäyte, joka lähetettiin samaan laboratorioon vertailunäytteen ja lasiputkinäytteen vastaavuuden määrittämiseksi. Näytteenoton yhteydessä tehtyistä havainnoista pyrittiin tekemään ja kirjaamaan huomioita ja näin tunnistamaan reduktion määrittämiseen vaikuttavia indikaattoreita.

Opinäytetyön aikana tutkimuksessa kertyneestä näyteaineistosta pyrittiin määrittämään yhdessä asiantuntijoiden kanssa niitä piirteitä, joista kemikaalisulassa tapahtuneen reduktioasteen voisi tunnistaa. Projektin aikana prosessille pyrittiin löytämään ja määrittämään tavat, jolla se on toistettavissa ja riittävän tarkka tuotannolliseen käyttöön.

Tuotekehitystyön tavoitteena oli selvittää, onko löydettävissä luotettava, helppokäyttöinen ja nopea mittaustapa, jolla pystytään määrittelemään soodakattilassa tapahtuva kemikaalien reduktioaste. Kun mittaus on helppokäyttöinen ja nopea, tätä mittaustulosta voidaan käyttää paremmin optimoimaan polttotulosta. Mittausta voidaan tällöin käyttää apuna kattilan ajomallin säädössä ja, ottamalla reduktiomittaus tuotannon jokapäiväiseen käyttöön sillä voitaisiin päästä kiinni palamisen ongelmiin ja muiden mittausten tukena vaikuttaa tulipesän olosuhteisiin. Opinnäytetyön tavoitteena oli tutkia kuinka hyvin vertailunäytteeseen perustuva visuaalinen näytetulos vastaa laboratorion määrittämiä reduktiotuloksia ja millä ehdoilla ja alueella sitä voidaan käyttää tunnistamaan reduktioastetta sulanäytteistä sekä auttaa kehittämään saatuja tuloksia tarkemmaksi. Tutkimusten aikana tehtiin satoja yhtäaikaista näytteenottoja sulavirrasta joiden tulokset ovat myös aikaleimaisesti yhdistettävissä laitoksen muuhun DCS dataan mahdollisia lisätutkimuksia varten. Tulosten luotettavuuden arvioinniksi, tutkimuksen aikana tehtiin sivutestejä sulavirran tasalaatuisuudesta ja siitä miten arka näyte on hapettumiselle sekä miten hapettuminen vaikuttaa näytteeseen.

### 3.1 Reduktion määrittäminen lasiputkinäytteestä

Reduktioasteen määrittäminen laboratorioissa suoritetaan standardin mukaisesti lasiputkinäytteestä. Standardin mukaisessa lasiputkinäytteistyksessä soodakattilan sularännistä tulevasta kemikaalisolasta otetaan sulavirran keskeltä näytteenottoa varten tehdyllä putkenpidikkeellä sulanäyte lasiputkeen. Putki viedään näytteenottimella suoraan sularännistä tulevan sulavirran alle, jolloin näyteputki täyttyy sulalla. Sula jähmettyy lasiputken sisälle ja putkenpää suojataan heti näytteenoton jälkeen hapettumisen estämiseksi. (Lappalainen 2018.)

Näytteet toimitetaan laboratorioon, jossa putken sisällä oleva kiinteään muotoon muuttunut sula irrotetaan lasiputkesta. Näytteestä poistetaan hapettuneet päät ja loppunäyte hienonnetaan huumareissa. Sula liuotetaan keitettyyn ionivaihdettuun veteen suhteessa n.10 g näytettä/50 ml vettä. On tärkeä, että näyte ei jää hapettumaan mihinkään vaan se liuotetaan heti lasiputkesta irrotuksen jälkeen. Liuotetun näytteen annetaan seistä ja sakan laskeutua kaksi tuntia. Näytteen titraukseen käytetään liuoksen kirkasta osaa. (Laboratorio työohje 2016.)

Sakaton näyte lisätään asetonin ja formaldehydiliuoksen seokseen ja seoksen pH säädetään 3:ksi. Sivureaktioiden välttämiseksi näytteen lisäämisen jälkeen on toimittava viivyttämättä ja näyteliuos titrataan lyijyperkloraatiliuoksella, jonka aikana formaldehydi sitoo häiritsevät rikkiyhdisteet sulfidin ja sulfitin. Prosessin aikana siihen lisätään asetonia lyijysulfaatin liukoisuuden pienentämiseksi, jolloin määrittämisen herkkyys ja tarkkuus paranevat. Laboratorion mittausepävarmuus reduktiolle on  $\pm 0,34\%$ . (Laboratorio työohje 2016.)

Laboratoriomäärittämisen ja laskennan tuloksena saadaan muun muassa näytteen titrautuva alkali, eli natriumhydroksidipitoisuus NaOH g/l ja reduktioaste.

$$\text{Reduktioaste \%} = \frac{\text{Na}_2\text{S (Na}_2\text{SO}_4:\text{na}) * 100}{\text{Na}_2\text{S (Na}_2\text{SO}_4:\text{na}) + \text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (5)$$

jossa  $\text{Na}_2\text{S}$  on natriumsulfidi, ja  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on natriumsulfaatti.

Kokonaisuudessaan prosessi, näytteenotosta käyttökelpoisiin tuloksiin, kestää jopa viisi tuntia. Testien aikana, sulasta otettiin samalla kertaa lasiputkinäytteiden kanssa vertailunäyte, joka analysoitiin laboratorioissa aivan samalla tavalla. Kehitysprosessin aikana tuotannossa olevan soodakattilan sularänneistä otettiin satoja yhtäaikaista lasiputki- ja vertailunäytteitä, joista kaikista tehtiin viralliset laboratoriomäärittämiset ja tuloksista pyrittiin määrittämään lasiputkinäytteen ja vertailunäytteen välistä korrelaatiota.

Pohjoismaissa noudatettavat Scandinavian Pulp, Paper and Bord Testing Comitteen menetelmät standardiin reduktionmäärittämiseen ovat esimerkiksi SCAN-N 31:94, SCAN-N 5:83, SCAN-N 6:64, SCAN-N 6:85 testimenetelmien julkisissa toimintaohjeissa (ks. Kemesta 2019).

### 3.2 Vertailunäytteenotto sulavirrasta

Samalla kertaa lasiputkinäytteen kanssa sulakourusta virtaavasta kemikaalisulasta otettiin vertailunäyte sulanäytteen visuaalista analyysiä varten. Lasiputki- ja vertailunäytteen välinen näyteväli oli hyvin lyhyt ja näytteillä pyrittiin saamaan lähes yhtäaikainen vertailukelpoinen otos sulavirrasta.

Kiinteytynyt sulanäyte jauhettiin sekä liuotettiin välittömästi keitettyyn ionivaihdettuun veteen laboratorion reduktiomääritystä varten. Näytteen hapettumisaika sulasta vesiliuokseen pyrittiin pitämään mahdollisimman pienenä ja sen kokonaiskesto oli hyvin lyhyt.

Liuotettu näyte käsiteltiin laboratoriossa lasiputkinäytteen työohjeen mukaisesti ja näytteistä saatiin vertailutulokset analyysiä varten. Kokonaisuutena, yhdellä näytteenottosekvenssillä saimme tuloksena laboratorion numeriset reduktioastetulokset lähes samalla ajan hetkellä sulasta otetusta lasiputki- ja vertailunäytteestä ja tutkimuksen aikana otetuista näytteistä pyrittiin määrittämään piirteitä, jotka indikoivat näytteen reduktioasteesta.

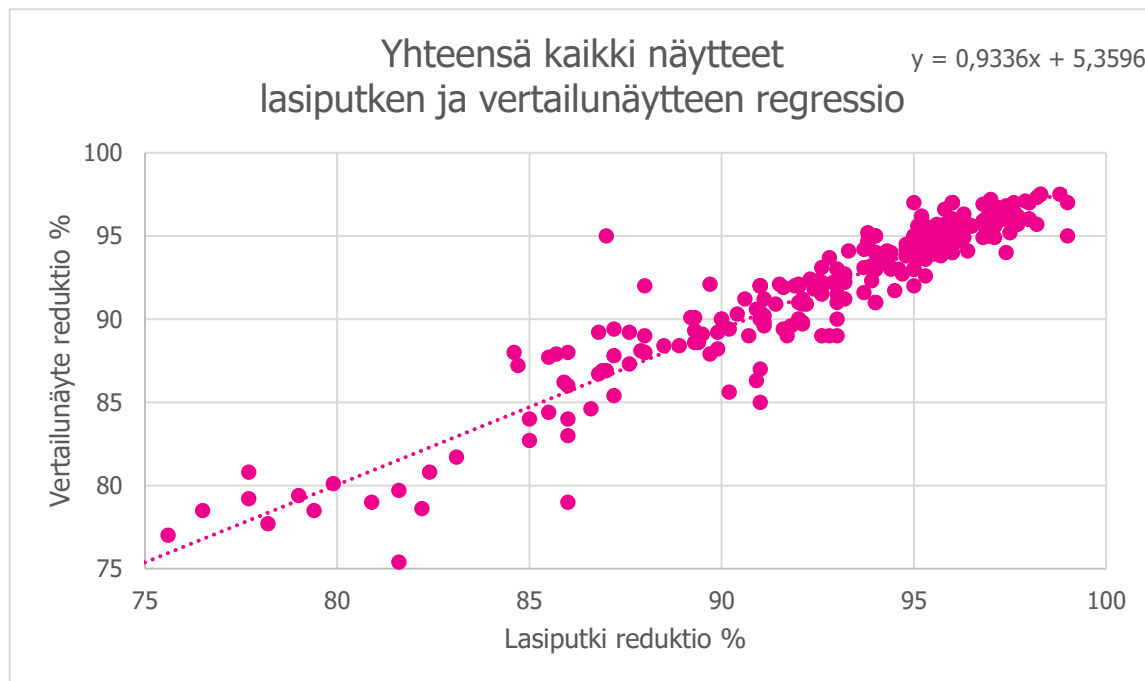
Projektin aikana tuloksena saadut tutkimus- ja mittaustulokset reduktion määrittämiseksi vertailunäytteistä visuaalisella analyysillä kuuluvat yrityssalaisuuden piiriin eikä niitä julkaista tämän työn yhteydessä.



KUVA 14. Jauhettu vertailunäyte (Andritz 2019)

### 3.3 Näytteiden tulokset

Tutkimuksen aikana otettiin satoja lähes yhtäaikaisia lasiputki- ja vertailunäytteitä samasta tuotantokäytössä olevasta soodakattila z:sta. Näiden mittaustulosten pohjalta on mahdollista arvioida lasiputki- sekä vertailunäytteen reduktioasteen verrannollisuutta ja vertailunäytteen tulosten eroja standardeihin lasiputkinäytteisiin verrattuna.



KUVIO 2. Lasiputki- ja vertailunäytteen laboratorionmääritysten regressio

Tuloksista on havaittavissa, että vertailunäytteen laboratoriotuloksilla on verrannollisuutta lasiputkinäytteeseen ja näin ollen vertailunäytteestä on mahdollisuus havainnoida reduktioasteen muutoksista johtuvia piirteitä ja indikaatioita. Koko tutkimusajalta tuloksena saatu lasiputki- ja vertailunäytteen laboratoriotulosten erotuksen keskiarvo on 1,25% ja erotuksen keskihajonta 1,10%

Otoskeskihajonta on laskettu kaavalla:

$$\text{Erotuksen keskihajonta } s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}} \quad (6)$$

jossa  $x_i$  on muuttujan arvo,  $\bar{x}$  on otoksen keskiarvo ja  $n$  on havaintoyksiköiden määrä.

Tuloksista on huomattavissa yksittäisiä mittaustapahtumia joissa mittaustulokset poikkeavat huomattavasti toisistaan. Nämä tapaukset ovat kuitenkin hyvin yksittäisiä ja mittausprosessissa on voinut tapahtua tällöin joku häiriö, joka on voinut vaikuttaa tulokseen, koska mittausdata ei tue tällaisia heittoja systemaattisesti.



Näin laskettuna otoskeskihajonta kuvaa sitä hajontaa, jonka sisälle mahtuu 68% havainnoista. Mikäli halutaan, että 95% tapahtumista mahtuu hajonnan sisälle, tulee hajonnan estimaattina käyttää arvoa  $2s$ . Otoskeskihajonta tarkkuusmittana perustuu siihen, että se ilmoittaa alueen, johon seuraavan mittauksen tuloksen tulisi tietyllä todennäköisyydellä osua. Tästä syystä otoskeskihajontaa voidaan kutsua myös yksittäisen havainnon keskivirheeksi. (Aalto 2019, 5.)

Näytetapojen erotuksen varianssi on 1,21% joka kuvaa miten kaukana muuttujan arvo on sen odotusarvosta. Jos varianssi on suuri, poikkeavat arvot paljon ja varianssin ollessa pieni keskimääräinen poikkeama on pieni.

Varianssi on laskettu kaavalla:

$$\text{Erotuksen varianssi } s_x^2 = \frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{(n-1)} \quad (7)$$

jossa  $x_i$  on muuttujan arvo,  $\bar{x}$  on otoksen keskiarvo ja  $n$  on havaintoyksiköiden määrä.

Keskiarvon epätarkkuudelle voidaan laskea arvio, jota kutsutaan keskiarvon keskivirheeksi, ja ilmoittaa sen alueen, jolle seuraavan mittausarjan keskiarvo 68% todennäköisyydellä osuu. (Aalto 2019, 5)

Näytteiden erotuksen keskiarvon  $\bar{x}$  epätarkkuuden arvio  $\Delta\bar{x}$  laskettu kaavalla:

$$\text{Keskiarvon epätarkkuus } \Delta\bar{x} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}} \quad (8)$$

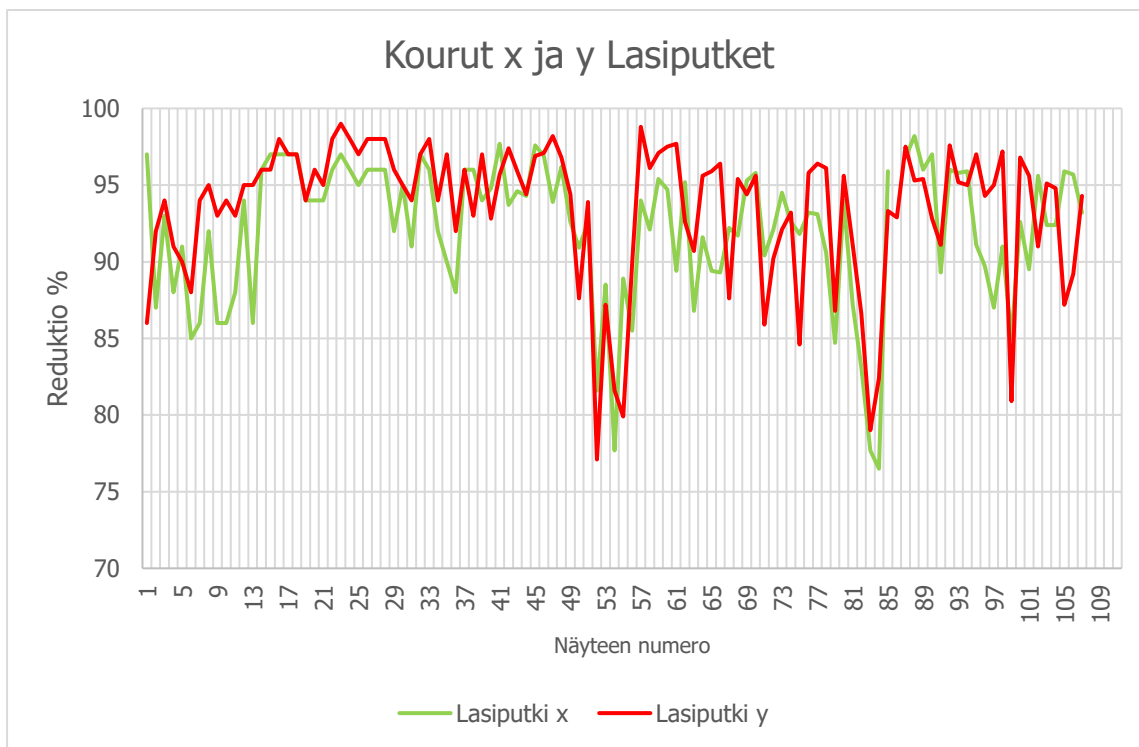
jossa  $x_i$  on muuttujan arvo,  $\bar{x}$  on otoksen keskiarvo ja  $n$  on havaintoyksiköiden määrä.

Tällä tavalla keskiarvon epätarkkuudeksi saadaan  $\pm 0,06\%$ .

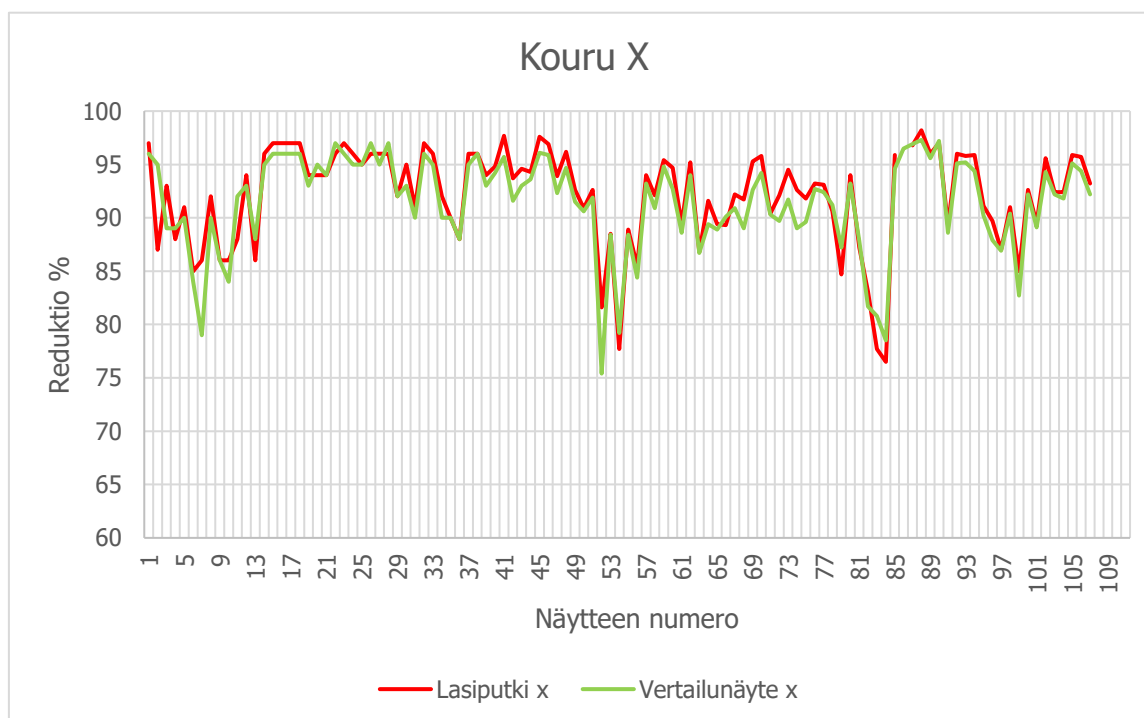
Reduktiomittausten laboratorion mittausepävarmuus on  $\pm 0,34\%$ .

Kuviossa 3 kourukohtaisista mittaustuloksista on myös havaittavissa, että reduktiossa on selviä kourukohtaisia eroja ja näin ollen reduktioarvot vaihtelevat samassakin kattilassa palamisolosuhteiden ja sen mukaan, miten tulipesän palamiseen vaikuttavat asiat ovat kunnossa kattilan eri osissa. Tutkimusten aikana kävi ilmi, että muutokset keossa ja tulipesässä voivat olla hyvinkin nopeita, mikä vaikuttaa myös kattilan reduktioasteeseen. Joten kattilan reduktiomittauksen parantamisella ja viemällä sitä lähemmäksi online tapahtumaa sekä yhdistämällä siihen kaikki muu mittausdata mitä kattilasta on saatavilla, voi olla mahdollista päästä kiinni entistä tarkempaan tietoon itse palamistapahtumasta eri puolilla kattilaa.

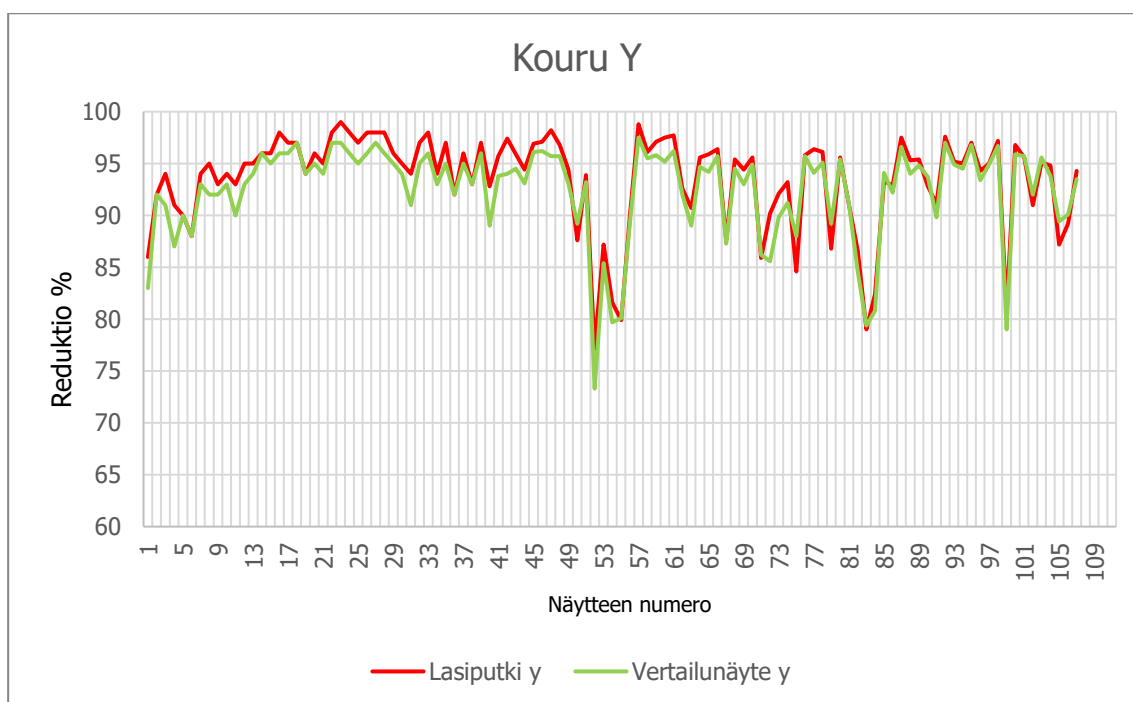
Numeerisilla arvoilla kattilan eri osista, pystytään arvioimaan palotapahtuman onnistumista ja voidaan päästä optimoimaan palotapahtumaa tulosten mukaisesti. Yksi yhteinen reduktiomittauksen arvo ei välttämättä kerro tulipesän koko tilannetta, saati sitten jos tulos on viiveellä saatava pitkänajan keskiarvo viherlipeästä.



KUVIO 3. Kourujen X ja Y lasiputkireduktio



KUVIO 4. Kouru X reduktion laboratoriomittaukset

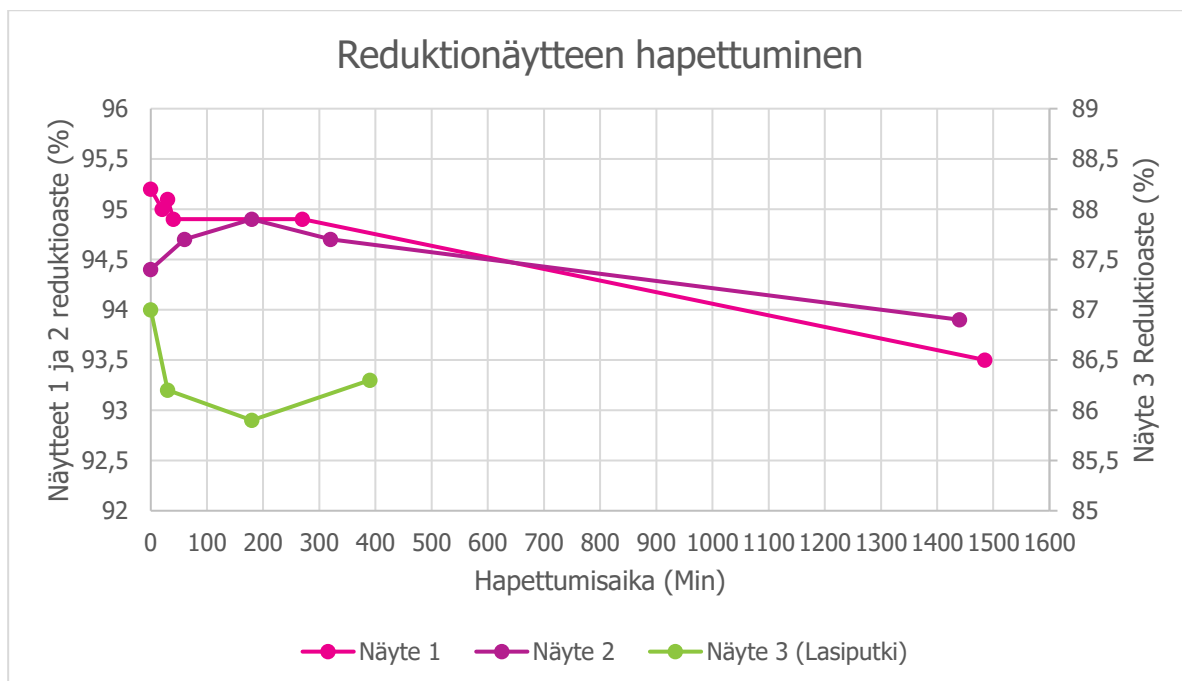


KUVIO 5. Kouru Y reduktion laboratoriomittaukset

Yhteenvedona mittauksista voidaan todeta, että lasiputki- ja vertailunäytteellä on verrannollisuutta kuten myös kuvioden 4 ja 5 diagrammit osoittavat niiden seuraavan hyvin lähellä toisiaan. Tämä antaa mahdollisuuden sille, että vertailunäytteestä määritettävissä olevilla indikaattoreilla on mahdollista päästä arvioimaan soodakattilan reduktion määrää laboratoriomittausten ohella. Käyttökelpoiseen tulokseen päästäkseen, määritetyillä piirteillä on oltava korrelaatio laboratorionäytteisiin verrattuna. Analyysi ei kuitenkaan korvaa lasiputkinäytettä standardina mittaustapahtumana vaan antaa tuloksen, joka voi olla merkittävä poltonohjauksen tukikeino.

Tutkimusten aikana sulanäytteille tehtiin hapettumistestejä, joissa näyte otettiin ja käsiteltiin samalla tavalla kuin kaikki muut näytteet ja analysoitiin näytteen lähtötilanne. Testissä jäljelle jäänyt sulanäytteen jauhettu materiaali jätettiin hapettumaan ilman kanssa laakeaan astiaan, jotta sillä olisi mahdollisimman paljon kontaktipintaa hapettumista varten. Tästä materiaalista otettiin myöhemmillä ajanhetkillä näytteitä, jotka liuotettiin ja analysoitiin samalla tavalla kuin alkuperäinen sulanäyte. Näillä testeillä haluttiin päästä selville voiko lasiputken ja vertailunäytteen keskimääräinen n. 1% ero reduktioasteesta johtua näytteistyksen aikana tapahtuneesta hapettumisesta. Oletuslähdekohta tutkimuksien aikana oli, että sulanäyte on hyvin aggressiivinen hapettumaan. Hapettumistestejä tehtiin niin lasiputki- kuin vertailunäytteistä.

Tuloksina näistä testeistä saatiin, kuten kuvioista 6 voi huomata, hyvin erilaisia tuloksia kuin alkuoletama hapettumisen vaikutuksista oli. Jauhetun sulanäytteen reduktioasteen mittausarvo ei muuttunut ensimmäisten 400 minuutin aikana käytännössä lainkaan, vaan laboratoriotulokset näytteen reduktioasteesta pysyivät mittausepävarmuuden sisällä. Siitä eteenpäin näytteiden reduktioaste lähtee hitaasti laskemaan ja tehdyn testin perusteella 4 vrk jälkeen alkuperäisestä näytteenotosta näytteen laboratoriomääritys on vielä lähes puolet alkuperäisestä, 94,4% -> 42,9 %.

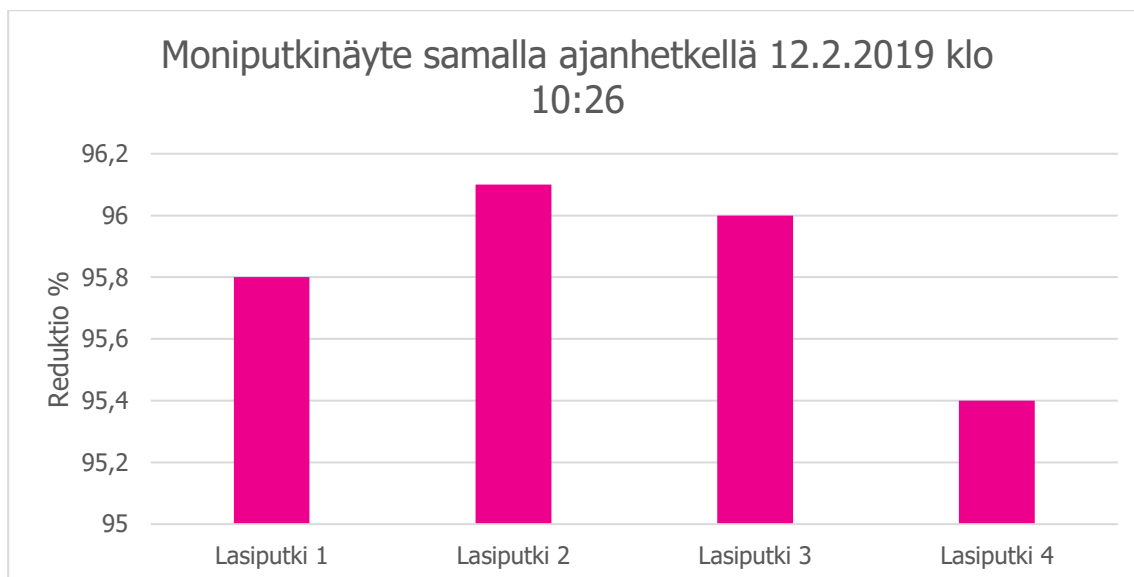


KUVIO 6. Reduktionäytteen hapettumistestin tuloksia

Saadut tulokset eivät tue reduktionäytteen aggressiivista hapettumista ja sulanäyte jähmettyneenä ollessaan ei näytä olevan altis hapettumiselle sekä näin ollen aiheuttamaan virhettä reduktiomäärityksessä. Tulokset ovat kuitenkin niin poikkeukselliset lähtöolettaisiin nähden ja, vaikka kaikki tutkimuksen aikana tehdyt mittaukset antoivat samansuuntaisia tuloksia, tällä näytemateriaalilla on aikaista tehdä suoria johtopäätöksiä. Sulanäytteen hapettuminen ja sen vaikutukset näytteistykseen tarvitsevat lisämittauksia ja vaatisivat laajemman oman tutkimuksensa, mikäli sen vaikutuksia haluttaisiin tutkia tarkemmin.

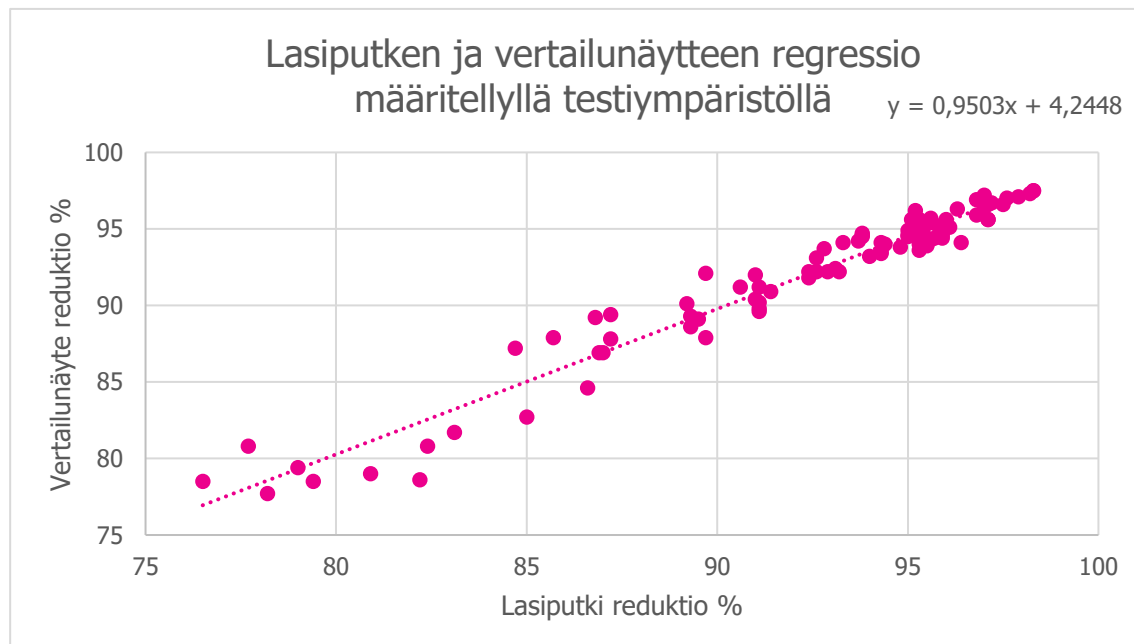
Tutkimusten aikana tehtiin myös testi, jossa samalla ajanhetkellä ja samalla näytteenottimella otettiin sulavirrasta useampi lasiputkinäyte. Kokeella pyrittiin selvittämään sulavirran homogeenisuutta eli onko sularännissä virtaava sula tasalaatuista ja onko näytteenottohetkellä ja sen paikalla näin ollen mahdollisesti vaikutusta mittaustulokseen. Kaikki lasiputket käsiteltiin samalla tavalla ja laboratoriomääritykset tehtiin samassa laboratoriossa.

Kuten kuvion 7 diagrammista nähdään suurimman ja pienimmän laboratoriomäärityksen erotus on  $0,7\% \pm 0,34\%$ . Tämän testin tulokset kertovat, että samalla ajanhetkelläkin sularännissä voi virrata erilaisen reduktion omaavaa sulaa. Näin ollen, näytteenoton ajanhetkellä sekä sillä mistä kohtaa ja miten paljon näytettä otetaan, voi olla merkitystä yhtä lailla reduktionäytteen tulokseen, kuin näytteen mahdollisella hapettumisella. Mutta mikäli halutaan määrittellä vielä tarkemmin näiden tekijöiden vaikutuksia näytteenoton tuloksiin, on tehtävä lisätutkimuksia.



KUVIO 7. Testi, näytteenotto useaan lasiputkeen samanaikaisesti, tulokset

Tutkimustuloksista on havaittavissa, miten näytteistyksen toimintatapojen ja näytteenoton vakioinnin kehitys on vaikuttanut mittaustuloksiin. Kuviosta 8 on havaittavissa, että tarkemmin määritellyllä ja vakioidulla näytteenotolla, mittaustuloksista on saatu poistettua häiriötekijöitä ja pystytty vähentämään näytteenottoon vaikuttavia muuttujia. Vakioidulla näytteenotolla, lasiputki- ja vertailunäytteen mittausten erotuksen keskihajonnaksi saatiin  $0,72\% \pm 0,07\%$  joka on vastaava kuin moniputkinäytteen tulos.



KUVIO 8. Lasiputki ja vertailunäytteen vastaavuus kehitetyllä näytteenottotavalla

Projektin aikana näistä sadoista kehitys- ja tutkimustyön aikana otetuista näytteistä, joihin oli yhdistettävissä laboratorion määrittämät reduktioaste tulokset, pyrittiin tunnistamaan ja määrittämään niitä piirteitä, jotka muuttuvat reduktioasteen muutoksen mukana. Tutkimustulokset ja piirteet ovat yrityssalaisuuden piirissä ja tilaajayrityksen tuotekehityksen omaisuutta eikä niitä julkaista tässä opinnäytetyössä.

## 4 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli tutkia voiko sellutehtaan kemikaalikiertoon kuuluvaa soodakattilan natriumsulfaatin reduktiota natriumsulfidiksi mitata visuaalisen analyysin keinoin. Aikaisemmin on käynyt ilmi, että kokeneet asiantuntijat voivat näytteistä saamaansa kokemuksensa avulla havainnoida soodakattilan sulanäytteistä piirteitä, joista reduktioaste näytteessä voidaan määrittää. Työnaikana tavoitteena oli tutkia millaisella tarkkuudella ja millä ehdoilla kyseistä määrittelyä voi suorittaa visuaalista analyysiä hyväksi käyttäen. Mikäli on mahdollista siirtää tätä asiantuntijoiden tietotaitoa ja määrittää nuo piirteet sulanäytteistä, soodakattilan reduktiota pystytään mittaamaan huomattavasti nopeammin kuin aikaisemmin.

Reduktion mittausarvo on tärkeä indikaattori palamistapahtuman onnistumisesta soodakattilassa. Hyvällä tai vaihtoehtoisesti huonolla reduktiolla voi olla merkittävä vaikutus sellutehtaan taloudelliseen tulokseen ja kattilan likaantumiseen sekä sen päästöihin. Raporteissa on esimerkiksi esitetty arvio, jossa oli tutkittu 2-3% reduktioasteen nousun tuovan vuodessa 1000 tka/vrk soodakattilalla säästöjä 300 000 - 400 000 \$. Tämän arvion jälkeen, muun muassa kemikaalikustannukset ovat nousseet, ja potentiaaliset säästöt reduktioasteen kasvussa ovat nykyään vielä tätäkin suuremmat.

Reduktioasteen määrää kattiloilla kuitenkin mitataan hyvin kirjavasti. Jotkut mittaavat reduktioasteen kerran kuukaudessa toiset kerran päivässä tai joillakin on jatkuvatoiminen laite mittaamassa sitä viherlipeästä. Kaikille näille mittauksille on yhteistä, että niitä ei pysty yhdistämään online mittaukseen kattilan muiden mittausten kanssa. Mittaustuloksissa on viive juuri sen hetkiseen palotapahtumaan nähden ja näin ollen niitä on vaikeaa ottaa huomioon kattilan ajossa. Laboratoriomittauksissa on usean tunnin viive näytteenottoon nähden ja reduktion mittaus viherlipeästä antaa tulokseksi keskiarvon noin kahden tunnin takaisista tulipesän tapahtumista.

Hyvä reduktioaste vaatii muodostuakseen korkeaa lämpötilaa, pientä happimäärää ja hyvää ilmanjakoa kattilassa sekä hiilen läsnäoloa reaktioissa. Kaikkiin näihin suureisiin voidaan vaikuttaa kattilassa, jotta sen pohjalle muodostuu sopiva lumikasaa muistuttava keko, jossa kemikaalien reduktio pystyy tapahtumaan hyvissä olosuhteissa ja riittävän pitkän ajan. Jotta säätöjä voidaan tehdä oikein, on tärkeä tietää tulipesän kyseinen palamishetken tilanne, jossa hyödynnetään automaatiojärjestelmän antamaa tietoa ja tulipesäkameroiden antamaa informaatiota.

Reduktioasteen mittausmenetelmän kehittäminen ja mittausprosessin nopeutuminen antavat mahdollisuuksia säätää kattilan palotapahtumaa lähemmäksi sitä, että kattilan tuottama reduktioaste on tasaisempaa ja reduktioaste on korkeampi. Minulla oli hieno mahdollisuus tämän opinnäytetyön ajan päästä työskentelemään projektin parissa, joka pyrki kehittämään mittaustapaa, jolla reduktioasteen pystyisi määrittämään soodakattilan sulanäytteestä visuaalisen analyysin keinoin. Tällä nopeammalla mittaustavalla päästään lähemmäksi kiinni tulipesässä olevaan palotapahtumaan ja tulipesän eri osien olosuhteisiin, koska mittaustapahtuma on mahdollista suorittaa eripuolilla kattilaa

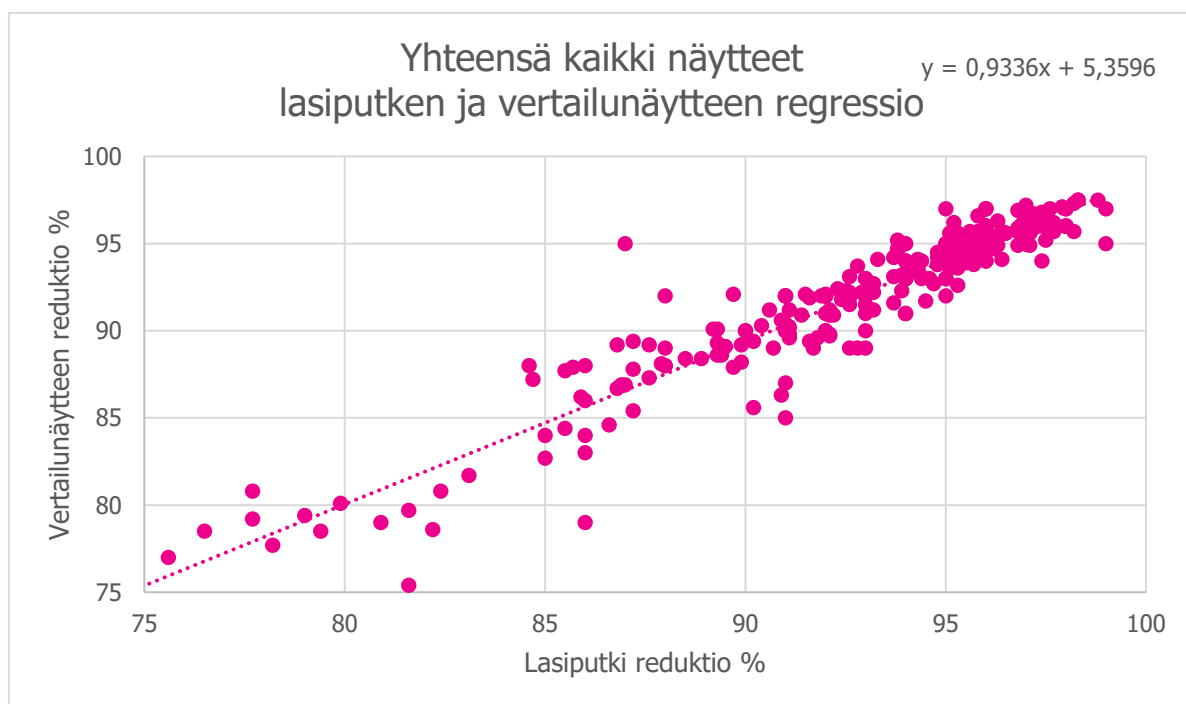
## 4.1 Johtopäätökset

Perinteinen, standardin mukainen soodakattilan reduktiomittaus tapa on lasiputkinäytteestä tehtävä reduktiomääritys, jossa laboratoriomäärityksen ja laskennan tuloksena saadaan muun muassa näytteen titrautuva alkali eli natriumhydroksidin määrä (NaOH) g/l ja näytteen reduktioaste voidaan määrittää kaavalla:

$$\text{Reduktioaste \%} = \frac{\text{Na}_2\text{S (Na}_2\text{SO}_4\text{:na)} * 100}{\text{Na}_2\text{S (Na}_2\text{SO}_4\text{:na)} + \text{Na}_2\text{SO}_4} \quad (5)$$

jossa  $\text{Na}_2\text{S}$  on natriumsulfidi, ja  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  on natriumsulfaatti.

Johtopäätöksenä tehdyn tutkimuksen tuloksista voidaan pitää sitä, että sulakourusta otetulla vertailunäytteellä ja siitä tehdyllä laboratoriomäärityksellä on korrelaatio standardin mukaiseen reduktiomääritykseen lasiputkinäytteestä. Erotuksen keskiarvo lasiputkinäytteeseen verrattaessa on koko tutkimusaineiston perusteella  $1,25\% \pm 0,06\%$  kun laboratorion mittausepä-tarkkuus on  $\pm 0,34\%$ . Näytteiden erotuksen keskihajonnaksi tulee  $1,10\%$ .



KUVIO 8. Lasiputki- ja vertailunäytteiden laboratoriotulosten korrelaatio

Tämän korrelaation johdosta, mikäli vertailunäytteistä on havaittavissa piirteitä, jotka muuttuvat reduktioasteen mukana, näytteistä voi olla mahdollista määrittää jollakin tarkkuudella numeerisia tai luokittelevia tuloksia reduktioasteen määrästä.

Tuloksista on kuitenkin huomattavissa yksittäisiä tapahtumahetkiä, joissa mittaustulokset poikkeavat jonkin verran toisistaan. Nämä tapaukset ovat kuitenkin hyvin yksittäisiä ja mittausprosessissa on voinut tapahtua tällöin joku epätarkkuus, joka on voinut vaikuttaa saatuun tulokseen mutta mittausdata ei tue tämänkaltaisia heittoja systemaattisesti.

Tutkimuksessa saatujen tulosten mukaan, näytteistyksen aikana otetuista sulanäytteistä on mahdollista havaita useampia mahdollisia eri piirteitä, jotka muuttuvat reduktioasteen mukana. Sen perusteella näyttää, että näytteistä voi olla mahdollista tehdä visuaalinen analyysi, jolla näytteen reduktioasteen voi tunnistaa jollakin tarkkuudella.

Visuaalisen analyysin lopputuloksena reduktioasteen arvo voisi olla esimerkiksi mahdollista luokitella luokkiin:

- Reduktio alle -75%
- Hyvin huono reduktio 75%-80%
- Huono reduktio 80%-85%
- Keskiverto reduktio 85%-90%
- Hyvä reduktio 90%-95%
- Erinomainen reduktio yli 95%

Tai vaihtoehtoisesti reduktioasteelle voidaan antaa suora analyysin antama numerinen arvo, jolla on tietty epätarkkuus ja se toimii suuntaa antavana juuri sen hetken tuloksena tulipesän palotapahtumaa arvioitaessa. Projektinaikaiset mittaustulokset näyttävät, että reduktioaste keossa kattilan eripuolilla voi olla hyvinkin erilainen ja sulavirran reduktioaste voi vaihdella hyvin nopeasti.

Tutkimusten yhteydessä kävi ilmi, että reduktioasteen määrässä on huomattavia mitattuja kourukohtaisia eroja, joka tukee sitä päätelmää, että tulipesän eri puolilla olevat erot olosuhteissa vaikuttavat reduktion määrään ja niistä lopulta muodostuu se keskiarvo, joka on havaittavissa myöhemmin liottimesta saatavana viherlipeän reduktioarvona. Näin ollen tulipesän eri osat voivat toimia hyvinkin eri tavalla ja kattilan palotapahtuma voi olla vinossa ja kaukana optimista, vaikka viherlipeän reduktioarvot olisivatkin hyväksyttäviä tai tasaisia.

Tutkimusten aikana tehtiin myös testi, jossa samalla ajanhetkellä ja samalla näytteenottimella otettiin sulavirrasta useampi lasiputkinäyte. Kaikki lasiputket käsiteltiin samalla tavalla ja laboratoriomääritykset tehtiin samassa laboratoriossa. Tämän testin tulokset kertoivat, että samalla ajanhetkelläkin sularännissä voi virrata erilaisen reduktion omaavaa sulaa. Kuten kuvion 7 diagrammista pystyi huomaamaan suurimman ja pienimmän laboratoriomääritetyn tuloksen erotus on  $0,7\% \pm 0,34\%$ , jolloin esimerkiksi näytteenoton ajanhetkellä ja paikalla voi olla vaikutusta tuloksiin koska sulavirtakaan ei vaikuta tasalaatuiselta aivan eksaktin tarkkaan reduktioasteenmäärittelyyn.



## 4.2 Pohdintaa opinnäytetyöstä

Sellutehtaan kemikaalikiertoon tärkeällä tavalla liittyvään soodakattilan kemikaalireduktioon kiinnitetään huomiota kirjallisuustutkimuksen perusteella hyvin vaihtelevasti, vaikka sen taloudelliset sekä ympäristölliset vaikutukset ovat merkittäviä.

Reduktion määrittäminen prosessina on nykyisin hyvin hidasta ja kertoo numerisen säätöön käytettävissä olevan mittausarvon pitkällä viiveellä, joten sen käyttäminen soodakattilan säädössä on hankalaa. Tämän ajan lyhentäminen murto-osaan ja lähelle online tilannetta on mullistava ajatus ja tuo uusia mahdollisuuksia käyttää reduktioarvoa hyväksi soodakattilan ajotavan optimoinnissa tai tulipesän palotapahtuman onnistumisen arvioinnissa.

Tutkimustyön aikana tehtiin poikkeuksellisen paljon reduktiomittauksia tuotannossa toimivalta soodakattilalta ja pyrittiin selvittämään aikaleimaisesti kourukohtaista sulareduktioastetta sekä näytteenottoon vaikuttavien seikkojen vaikutuksia mittauksen tuloksiin. Mittauksia haluttiin tehdä runsaasti, jotta voitaisiin selvittää voiko reduktioasteen havaita riittävän tarkasti sulanäytteestä ja korreloiko se laboratorion lasiputkinäytteiden kanssa. Mittausaineiston tulosten yhdistäminen laitoksen DSC dataan voisi tuoda esille myös paljon lisää muita asioita reduktion ja tulipesän tapahtumien yhdestä. Näiden mahdollisesti jopa uusien aineistosta löytyvien tekijöiden selvittäminen vaatii kuitenkin lisää tutkimustyötä ja mittausdatan yhdistämistä.

Sain opinnäytetyön aikana hienon mahdollisuuden osallistua yrityksen tutkimus- ja kehitystyöhön, jolla pyritään tuottamaan yritykselle uusi tuote. Projektin aikana olen saanut nähdä merkittävän osan tuosta tuotekehityspolusta, joka sen on käytävä läpi, jotta tuotetta voidaan alkaa myydä. Kehitystyön aikana esille nousee väkisinkin haasteista ja asioita joita on tarpeen parantaa, joten se on hyvin mielenkiintoista ja uusia asioita tehdessä asioita joutuu miettimään monesti uudella tavalla.

Tutkimuksen mittaustulokset antoivat myös mielenkiintoisia tuloksia sulanäytteen hapettumisesta sekä sulavirran tasalaatuisuudesta. Kun halutaan selvittää lisää soodakattilan sulan ja siihen vaikuttavia ominaisuuksia, tarvitaan edelleen lisätutkimuksia, vaikka soodakattilan ja mustalipeän ympäristössä tutkimusta onkin tehty jo pitkään. Opinnäytetyön tutkimuksessa sivutuloksina saadut tulokset esimerkiksi eivät tue sitä näkemystä, että sulanäyte jähmettyneenä ollessaan hapettuu merkittävästi heti kun se pääsee ilman kanssa tekemisiin. Nämä tulokset kuitenkin vaatisi lisätutkimuksia, jotta asiasta voitaisiin tehdä varmoja päätelmiä. Sulakourussa virtaavan sulan tasalaatuisuuden selvittäminen ja tutkiminen on huomattava seikka arvioitaessa reduktiomittauksen virhearviota ja näytteenottoon vaikuttavia seikkoja. Näiden kaikkien seikkojen merkityksen selvittäminen reduktiomäärityksessä vaatii lisätutkimuksia ja voisivat olla varteenotettavia tutkimuskohteita tulevaisuudessa.

## LÄHTEET JA TUOTETUT AINEISTOT

- AALTO, 2019. Fysiikan ja matematiikan menetelmien studio. Mittaustulosten käsittely. Aalto University School of Science. Saatavilla 13.2.2019. [https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/884063/mod\\_resource/content/1/AloitusMatsku.pdf](https://mycourses.aalto.fi/pluginfile.php/884063/mod_resource/content/1/AloitusMatsku.pdf)
- AZQUOTES, 2019. Lord Kelvin Quotes. Saatavilla 13.2.2019. [https://www.azquotes.com/author/7873-Lord\\_Kelvin](https://www.azquotes.com/author/7873-Lord_Kelvin)
- ANDRITZ, intranet, 2019. Saatavissa Andritz käyttäjätunnuksilla 30.4.2019
- ANDRITZ, Pohto, 2010. Soodakattila virtaukset ja Vesi-höyrykierto. Saatavissa Andritz käyttäjätunnuksilla 24.1.2019
- ANDRITZ PULP&PAPER, intranet, 2018. The Leading Technology Supplier of the P&P Industry. Powerpoint. Saatavissa Andritz käyttäjätunnuksilla 6.3.2019. Käännetty Suomeksi.
- ARGUS, 2018. Analysis of the price drivers for European caustic soda in 2Q 2018. Argus Media. Saatavilla 20.1.2019. <https://bit.ly/2AQja4v>
- BIERMANN, Christopher J, 1996. Handbook of Pulping and Papermaking. Academic Press. ISBN- 13: 978-0-12-097362-0
- CHENGCONG, Chen, 2017. Combustion behavior of black liquors – droplet swelling and influence of liquor composition. University of Jyväskylä. ISBN 978-951-39-7246-2
- CLIMATETECH, 2010. Black liquor gasifiers for the paper and pulp sector. Saatavilla 15.1.2019 <https://www.climatetechwiki.org/technology/black-liquor>
- FAO, 2019. Food and Agriculture Organisation of the United Nations, statistic. Saatavilla 15.1.2019 <http://www.fao.org/faostat/en/#data/FO>
- HUPA, Mikko, 2007. Recovery boiler chemical principles. Åbo Akademi University. Department of Chemical Engineering
- HÖYRYKATTILATEKNIikka, Huhtinen, Kettunen, Nurminen, Pakkanen, 2004. Edita Prima Oy ISBN 951-37-3360-2
- JÄRVINEN, Mika, 2017. Black Liguor and Recovery boilers. Aalto University
- KAUTTO, Jesse, 2008. Ligniinin erottaminen mustalipeästä. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
- KEMESTA, 2019. Scandinavian Pulp, Paper and Board Testing Committeeen menetelmät. SCAN-testimenetelmät. Saatavilla 14.2.2019 <http://www.kemesta.fi/fin/julkaisut/scan-testimenetelmat/>
- KNOWPULP, oppimisympäristö, 2019. Saatavissa Savonia Ammattikorkeakoulun käyttäjätunnuksilla 16.3.2019 <http://www.knowpulp.fi>
- KORHONEN, Pauli, 2011. Sellutehtaan keittokemikaalien regenerointi. Satakunnan Ammattikorkeakoulu
- LABORATORIO TYÖOHJE, 2016. Viherlipeän ja soodasulan natriumsulfaattipitoisuus ja reduktioaste. Laboratorio X, Andritz Sähköposti
- LAITINEN, Minna, 2016. Kraft recovery boiler dissolving tank mass and energy balance. Lappeenranta university of technology

- LAPPALAINEN, Heikki 2018. Keskustelu opinnäytetyön tavoitteista
- LIPPONEN, Torsti, 2014. Soodakattiloiden ilmanpäästöjen tarkastelu. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.
- MACCULLAUM, Colin, 2014. Maximize then optimize the reduction efficiency in a kraft recovery boiler. BLRBAC
- MARKETWATCH, 2018. Caustic Soda 2018 Global Market to Reach US\$ 56687.66 million and Growing at CAGR of 5.92% by 2027. Saatavilla 20.1.2019. <https://www.marketwatch.com/press-release/caustic-soda-2018-global-market-to-reach-us-5668766-million-and-growing-at-cagr-of-592-by-2027-2018-12-10>
- MILLER, CLAY, LONSKY, 1989. The influence of composition on the swelling of kraft black liquor during pyrolysis. Chemical Engineering Communications, 75:1, 101-120, DOI: [10.1080/00986448908940671](https://doi.org/10.1080/00986448908940671).
- NATURAL RESOURCES CANADA, 2019. Current lumber, pulp and panel prices. Saatavilla 29.1.2019 <https://www.nrcan.gc.ca/forests/industry/current-prices/13309>
- PERSSON, Josef, 2016. Measurement of Reduction efficiency in Green liquor using a NIR Spectrometer. Luleå University of Technology. Department of Civil, Environmental and Natural Resources Engineering
- PÖYRY, 2015. Finnulp Oy, Uuden havusellutehtaan ympäristövaikutusten arviointiohjelma. Saatavilla 20.1.2019 [http://www.finnulp.fi/files/media/Finnulp\\_YVA-ohjelma\\_01062015.pdf](http://www.finnulp.fi/files/media/Finnulp_YVA-ohjelma_01062015.pdf)
- SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS, 2018. Saatavissa 30.12.2018 <http://www.soodakattilayhdistys.fi/soodakattila>
- TILASTOKESKUS, 2019. Energian kokonaiskulutus energialähteittäin. Saatavilla 15.1.2019 [https://pxhopea2.stat.fi/sahkoiset\\_julkaisut/energia2017/html/suom0000.htm](https://pxhopea2.stat.fi/sahkoiset_julkaisut/energia2017/html/suom0000.htm) jonka perusteella tehty itse yhteenveto ja kaavio.
- TUONONEN, Jonne, 2012. Soodakattilan nuohouksen tehostaminen. Kymenlaakson Ammattikorkeakoulu
- VAKKILAINEN, Esa.K, 2005. Kraft recovery boilers – Principles and practice. Suomen Soodakattilayhdistys. ISBN 952-91-8603-7
- VIHAVAINEN, Esa, 2018. Smelt sampling & analyses, visual evaluation of reduction efficiency EP ash and Black liquor sampling & analyses. Andritz Pulp&Paper. Saatu sähköpostilla 3.1.2019
- YLE, Lähteenmäki, 2010. Mustalipeällä eväät biopoltonesteeksi. Saatavilla 11.1.2019 <https://yle.fi/uutiset/3-6156804>