



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilapäivä 2000

**Sokos Hotel Vantaa
12.10.2000**

Raportti 8/2000

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2000

Sokos Hotel Vantaa, torstai 12.10.2000

OHJELMA

klo

09.00-09.45	Ilmoittautuminen ja kahvi
09.45-10.00	Avaus <i>Heikki Keskinen, ohjelmatyöryhmän puheenjohtaja</i>
10.00-10.20	Soodakattiloiden tulistinkorroosio <i>Keijo Salmenoja, Kvaerner Pulping Oy</i>
10.25-10.45	Vaihtoehtoinen soodakattilan ilmajärjestelmä <i>Kari Saviharju, Andritz-Ahlstrom Oy</i>
10.45-11.15	TOMLOX (superscript: TM) – Experience of Selective Oxygen Enrichment for Increased Capacity <i>Per Sellerholm, AGA Gas AB</i>
11.15-11.30	Tauko
11.30-12.00	Sulapumppaus <i>Timo Vanhatalo, Kaakon Teollisuuspalvelu Oy</i>
12.00-13.15	Lounas
13.15-13.45	Mäntyöljyn / suovan talteenotto <i>Urho Räsänen, JPI Process Contracting Oy</i>
13.45-14.00	Tauko
14.00-14.30	Report from the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee <i>Mette Jansson, Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee</i>
14.30-15.00	Unique Solutions to Recovery Boiler Problems with Air System Performance, Corrosion and Char Bed Control <i>Steve Vincent, Anthony-Ross Company</i>
15.00-15.20	Kahvitauko
15.20-15.50	Mustalipeälauhteet ja niiden käyttö <i>Klaus Niemelä, KCL</i>
15.50-16.00	Andritz-Ahlstrom Oy:n esittely <i>Raimo Paju, Andritz-Ahlstrom Oy</i>
16.00-16.30	Soodakattilan rakastajat/ Raimo Raivio
17.30-19.00	Cocktailtilaisuus, Andritz-Ahlstrom Oy
19.00-	Päivällinen



E Turunen

9.10.2000

1(5)

SOODAKATTILAPÄIVÄ 12.10.2000
RECOVERY BOILER DAY 12.10.2000

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
LUENNOITSIJAT LECTURERS			
UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaaren tehtaat, Pietarsaari	Keskinen Heikki	x	x
Kvaerner Pulping Oy, Tampere	Salmenoja Keijo	x	x
Andritz-Ahlstrom Oy, Espoo	Saviharju Kari	x	x
AGA Gas AB, Sundbyberg, Tukholma	Sellerholm Per	x	x
Kaakon Teollisuuspalvelu Oy, Imatra	Vanhatalo Timo	x	-
JPI Process Contracting Oy, Espoo	Räsänen Urho	x	x
Swedish-Norwegian Recovery Boiler Com- mittee, Tukholma	Jansson Mette	x	x
Anthony-Ross Company, Barreiro, Portugali	Vincent Steve	x	x
Oy Keskuslaboratorio Centrallaboratorium Ab, Espoo	Niemelä Klaus	x	x
Andritz-Ahlstrom Oy, Varkaus	Paju Raimo	x	x
	Raivio Raimo	x	x

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2000
RECOVERY BOILER DAY 2000

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
OSANAOTTAJAT PARTICIPANTS			
Oy AGA Ab, Espoo	Ahlblad Karl	x	x
Andritz-Ahlstrom Oy, Espoo	Jaakkola Heikki	x	x
	Lindh Timo	x	x
	Mattelmäki Esko	x	x
	Rintala Reijo	x	x
	Storbacka Jan	x	x
	Vakkilainen Esa	x	x
Andritz-Ahlstrom Oy, Karhula	Tikka Petri	x	x
Andritz-Ahlstrom Oy, Varkaus	Hämäläinen Lauri	x	x
	Nieminen Ari	x	x
	Vihavainen Esa	x	x
Andritz-Ahlstrom Oy, Atlanta, GA	Simonen Jorma	x	x
	Simonen Liisa	x	x
Anthony-Ross Company, Barreiro, Portugali	Teixeira, Joao L.	x	x
Babcock & Wilcox, Espoo	Ekdahl Pertti	x	x
CTS-Engineering Oy, Kouvola	Metiäinen Sami	x	x
	Rimpi Pertti	x	x
Dekati Oy, Tampere	Kujanpää Jukka	x	x
	Tamminen Ari	x	x
	Tamminen Tarja	x	x
Enocell Oy, Uimaharju	Matilainen Juha	x	x
	Räty Ilpo	x	x
Fortum Teknologia, Vantaa	Sutinen Jari	x	x

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2000
RECOVERY BOILER DAY 2000

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
Horizon Pulp and Paper, Kehrä, Eesti	Suik Henrik	x	x
Inspecta Oy, Tampere	Alamäki Seppo	x	x
	Lehtonen Lasse	x	x
Inspecta Oy, Jyväskylä	Kasari Seppo	x	x
Inspecta Oy, Kouvola	Purho Heikki	x	x
Inspecta Oy, Lappeenranta	Juvonen Kari	x	x
	Valtanen Tapio	x	x
Inspecta Oy, Vantaa	Api Marko	x	x
Jaakko Pöyry Oy, Vantaa	Heikkinen Pekka	x	x
	Kankkonen Sebastian	x	x
	Lehtinen Markku	x	x
	Pekkanen Markku	x	x
	Rautkorpi Jyrki	x	x
	Turunen Eija	x	x
Kemijärven Sellu Oy, Kemijärvi	Raassina Antero	x	x
Oy Keskuslaboratorio Centrallaboratorium Ab, Espoo	Sirén Kurt	x	x
	Torniainen Jorma	x	x
Kvaerner Pulping Oy, Tampere	Ekholm Jari	x	x
	Haaga Kari	x	x
	Hakulinen Aki	x	x
	Hämäläinen Risto	x	x
	Janka Kauko	x	x
	Koskinen Jouni	x	x
	Kylänpää Jouko	x	x
	Laitinen Markku	x	x
	Mäkelä Anssi	x	x
	Nurminen Kalevi	x	x
	Orhanen Jussi	x	x
	Rautiainen Marko	x	x
	Ruohola Tuomo	x	x
	Salmela Matti	x	x

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2000
RECOVERY BOILER DAY 2000

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
	Salmi Kalle	x	x
	Seppänen Risto	x	x
Kymi Paper Oy, Kuusankoski	Rantanen Raine	x	x
	Suominen Timo	x	x
	Tikka Matti	x	x
Laminating Papers Oy, Kotkan tehtaas	Rautapää Harri	x	x
	Takala Matti	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno Pulp	Veitola Jukka	x	x
	Vesterinen Tuomo	x	x
	Viinikainen Jorma	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Kemin sellutehdas	Harila Pauli	x	x
	Posti Pekka	x	x
Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekosken tehdas	Anttila Reijo	x	x
	Lindell Kari	x	x
	Mäntymaa Jorma	x	x
	Saikkonen Ilkka	x	x
Oy Metsä-Rauma Ab, Rauma	Kiuru Reijo	x	x
Neles Automation Oy,Tampere	Loukiala Mauri	x	x
	Puhakka Jukka	x	x
	Setälä Ari	x	x
PHD Consulting Oy, Vantaa	Karjunen Timo	x	x
Oy Polyrec Ab, Tampere	Uppstu Erik	x	x
Stora Enso Oyj, Heinolan Fluting	Sihto Harri	x	x
Stora Enso Oyj, Energia, Imatra	Mikkonen Jukka	x	x
Stora Enso Oyj, Imatran tehtaas	Hämäläinen Tapani	x	x
	Kosonen Juha	x	x
	Peltola Seppo	x	x
Stora Enso Oyj, Imatran tutkimuskeskus	Veijonen Timo-Pekka	x	-

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2000
RECOVERY BOILER DAY 2000

Yritys Company	Osallistujat Participants	Luennot Lectures	Päivällinen Dinner
Stora Enso Fine Papers Oy, Oulun tehtaat	Hukkanen Reijo	x	x
	Parpala Juha	x	x
Stora Enso Fine Papers Oy, Varkauden tehdas	Hiltunen Jouni	x	x
	Kankala Lassi	x	x
Stora Enso Fine Papers Oy, Veitsiluodon sellutehdas	Nykänen Pekka	x	-
	Ruonala Esa	x	x
Sunila Oy, Sunila	Dufva Eero	x	x
	Lundén Petri	x	x
	Tura Kalevi	x	x
Teknillinen korkeakoulu, Espoo	Ahtila Pekka	x	x
	Miikkulainen Pasi	x	x
Teollisuusvakuutus, Helsinki	Lumme Janne	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Energia, Valkeakoski	Kouki Juha	-	x
UPM-Kymme Oyj, Kaukas, Lappeenranta	Juuti Juha-Pekka	x	x
	Kytö Hannu	x	x
	Virtanen Olavi	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaaren tehtaat	Saari Kari	x	x
	Siltala Sanna	x	x
	Sjö Håkan	x	x
	Westman Carl	x	x
	Wikström Lars-Martin	x	x
UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari, Valkeakoski	Aaltonen Olavi	x	x
	Kinnari Matti	x	x
Vattenfall Sähkömyynti Oy, Hämeenlinna	Nieminen Petri	x	x
Åbo Akademi, Turku	Forssén Mikael	x	x

SOODAKATTILOIDEN TULISTINKORROOSIO

**KEIJO SALMENOJA
KVAERNER PULPING OY**

SOODAKATTILOIDEN TULISTINKORROOSIO

*Keijo Salmenoja, PhD
R&D Manager
Kvaerner Pulping Oy
P.O.Box 109, FIN-33101 Tampere
Finland*

Johdanto

Soodakattila on sellunvalmistuksen talteenotto-prosessin kannalta yksi tärkeimmistä komponenteista. Nykyään soodakattila on myös pääasiallinen sellu- ja paperitehtaan höyryntuottaja, joka käytännössä tarkoittaa lähes koko tehtaan alasajoa soodakattilan käyntihäiriöiden yhteydessä. Tämän takia soodakattilan on toimittava häiriöttömästi ja ilman ei-toivottuja seisokkeja.

Soodakattilan olosuhteista johtuen on tulistimien korroosio yksi potentiaalinen syy ei-toivottujen seisokkien aiheuttajaksi. Normaalisti tulistimien korroosio-ongelmat minimoidaan pitämällä tulistimien materiaalilämpötilat alle lämpötilan, jossa ensimmäiset sulapisarat syntyvät kerrostumiin. Tätä lämpötilaa kutsutaan ensimmäiseksi sulamislämpötilaksi eli FMT:ksi (First Melting Temperature) tai T_0 :ksi. Tämä lämpötila ei yleensä ole sama kuin kerrostuman sulamislämpötila.

Nykyään on olemassa melko hyviä menetelmiä FMT:n arvioimiseksi. Kun tiedetään kerrostuman koostumus, voidaan FMT laskea hyvinkin tarkasti. Menetelmän hyvyys määräytyy pitkälti sen mukaan, miten hyvin kerrostuman koostumus tunnetaan tai pystytään ennustamaan. Kerrostumaa analysoitaessa ei välttämättä löydetä kaikkia kerrostuman sulamisen kannalta oleellisia komponentteja, joista osa saattaa hapettua jo näytteenoton yhteydessä, osa analyysivaiheessa. Lisäksi saattaa kerrostuman koostumus muuttua ajan mukana, jolloin sulamiskäyttäytymisen ennustaminen voi olla hyvinkin hankalaa.

Tämän esityksen tarkoituksena on käydä lyhyesti läpi erilaiset korroosiotyypit, joita soodakattiloiden tulistimissa mahdollisesti esiintyy. Lisäksi pohditaan, miten korroosio-ongelmia voidaan soodakattiloiden tulistimissa vähentää. Muutamalla esimerkkitapauksella tullaan myös esittämään, miten hankalaa korroosionopeuden ennustaminen saattaa joissakin tapauksissa olla.

Korroosiotyypit soodakattiloiden tulistimissa

Käytännössä soodakattilan tulistimissa esiintyy kahdentyypistä korroosiota; (1) kaasumaisten komponenttien aiheuttamaa korroosiota eli ns. kaasufaasikorroosiota ja (2) kerrostuman sulamisen aiheuttamaa korroosiota eli ns. sulafaasikorroosiota. Korkeassa lämpötilassa tapahtuvaa korroosiota kutsutaan yleisesti kuumakorroosioksi (hot corrosion). Kaasufaasikorroosiossa korroosionopeudet ovat tavallisesti huomattavasti alhaisempia kuin sulan kerrostuman aiheuttamassa korroosiossa.

Kaasufaasikorroosio aiheutuu tulistimissa joko kaasumaisista kloori- tai rikkikaasuista. Kaasujen aiheuttaman korroosion edellytyksenä on aina pelkistävät olosuhteet. Hapettavissa olosuhteissa tarvitaan korkeat materiaalilämpötilat ja korkeat korrodoivien kaasujen pitoisuudet. Soodakattilassa kaasumaisista komponenteista rikkivety (H_2S) on pääasiallinen korroosion aiheuttaja. Kloorivety (HCl) ei yleensä aiheuta soodakattilaolosuhteissa tulistinkorroosiota.

Sulafaasikorroosio käynnistyy silloin, kun kerrostuma alkaa sulaa. Tyypillistä sulan aiheuttamalle korroosiolle on suuri korroosionopeus. Sulafaasikorroosiota esiintyy sekä hapettavissa että pelkistävissä olosuhteissa. Pääasiallisia sulafaasikorroosion aiheuttajia ovat lähinnä kloorin ja rikin alkaliset yhdisteet. Peukalosääntönä on pidetty sulafaasikorroosion estämisessä sitä, että tulistimien materiaalilämpötilat pidetään alle FMT, eli lämpötilaa, jossa sulaa alkaa ilmestyä kerrostumaan. Huomattavaa on, että kerrostumat eivät sula yhdessä tietyssä lämpötilassa, vaan tietyllä lämpötilavälillä, joka saattaa olla jopa useita satoja asteita.

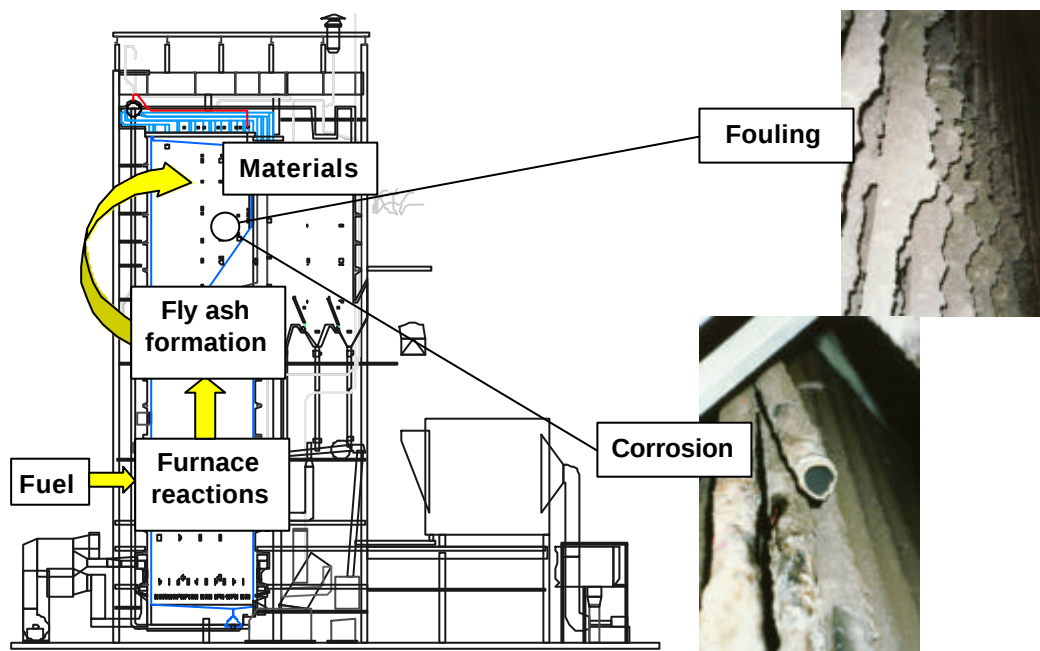
Korroosion ennustaminen

Ensimmäinen askel kohti korroosion estämisestä on luotettavan ennustusmenetelmän olemassaolo. Soodakattiloilla tilannetta helpottaa kerrostumissa olevien komponenttien rajallinen määrä. Soodakattilan kerrostumista löytyy pääasiassa natriumia (Na), kaliumia (K), rikkiä (S), klooria (Cl) ja karbonaattia (CO_3). Kiinteän polttoaineen kattiloissa löytyy näiden lisäksi myös piitä (Si), kalsiumia (Ca), fosforia (P) ja magnesiumia (Mg), jotka tekevät asiat hieman monimutkaisemmiksi.

Soodakattiloissa kerrostuman muodostumisen ennustaminen onnistuu tänä päivänä melko hyvin. Kerrostuman ominaisuuksien perusteella pystytään laskennallisesti määrittämään myös sulamiskäyttäytyminen ja kriittiset lämpötilat, kuten FMT.

Sulafaasikorroosion estämiseksi kerrostuman sulaominaisuuksien tunteminen yleensä riittää. Kaasufaasikorroosion estämiseksi on huolehdittava myös siitä, että tulistinalueella vallitsee hapettavat olosuhteet, ts. poltto on hallinnassa. Soodakattiloissa olevilla HCl-pitoisuuksilla ei hapettavissa olosuhteissa saada korroosiota aikaiseksi.

Pyrkimyksenä on pelkän lipeäanalyyysin pohjalta pystyä ennustamaan onko käytettävän lipeän ominaisuudet korrodoivia vai ei. Käytännössä asiat eivät kuitenkaan ole aivan näin yksinkertaisia. Jotta korroosiota tai tulistimien likaantumista pystyttäisiin ennustamaan pelkän lipeäanalyyysin pohjalta, pitää tietää myös (1) mitä lipeälle tapahtuu tulipesässä, (2) miten ja millaista lentotuhkaa syntyy eli millaiset ominaisuudet muodostuvilla kerrostumilla on. Näiden tietojen pohjalta voidaan sitten arvioida tietyn lipeän likaavuutta ja korrodoivuutta (Kuva 1).



Kuva 1: Polttoaineiden likaavuuden ja korrodoivuuden arviointi.

Figure 1: Estimation of fouling and corrosion propensities of fuels.

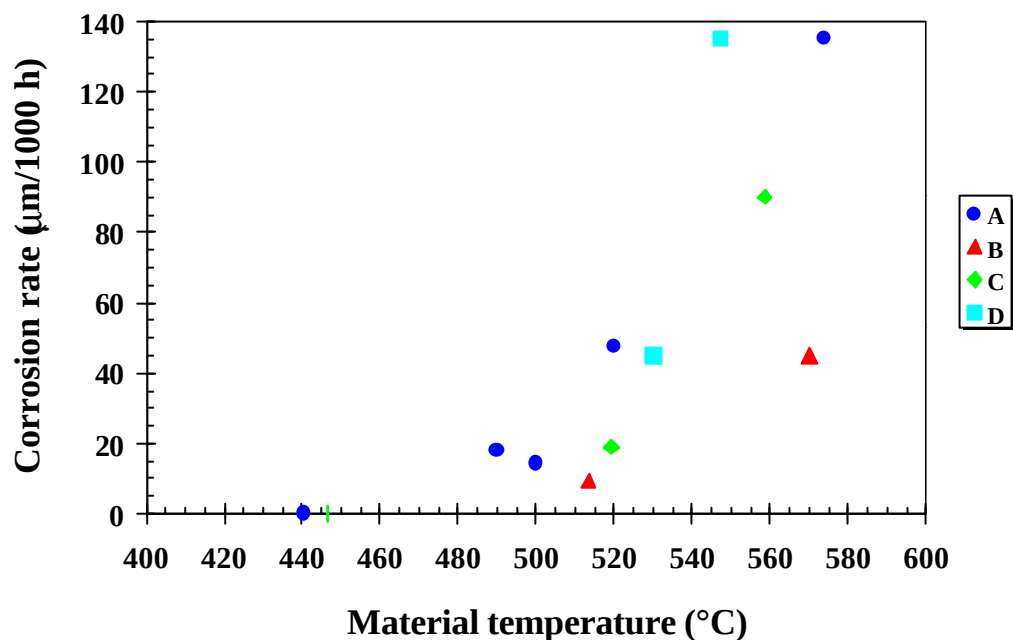
Korroosion estäminen

Korroosion ennustaminen saattaa joissakin tapauksissa olla helpompaa kuin korroosion estäminen etenkin, jos halutaan ylläpitää kohtuullisen korkeat tulistuslämpötilat.

Yleisimmin käytetty menetelmä on pitää tulistimien materiaallämpötilat alle FMT:n.

Tämä on myös käytännössä havaittu hyväksi menetelmäksi. Normaalisti korroosiota ei enää esiinny, kun höyryn ulostulolämpötila pidetään tasolla 455-460 °C. Poikkeuksiakin silti aina esiintyy.

Toinen vaihtoehto on käyttää paremmin korroosiota kestäviä materiaaleja. Tässä vaihtoehdossa korroosionopeus ei aina ole suoraan kääntäen verrannollinen käytettyyn rahamäärään. Parhaimmat tulistinmateriaalit ovat noin 10-20 kertaa kalliimpia kuin perinteiset materiaalit, mutta korroosionkesto saattaa joissakin tapauksissa olla vain 2-3 kertainen. Yleensä joudutaankin tekemään kompromissi kustannusten ja materiaalien kestävyysvälin välillä. Kuvassa 2 on esimerkki soodakattilassa mitatuista korroosionopeuksista eri materiaaleille. Kuten huomataan, kyseisissä olosuhteissa ei materiaalien korroosionopeuksissa ole suuriakaan eroja. Esim. lämpötilassa 560 °C erot ovat suurimmillaan vain noin 4-5 kertaiset. Käytännössä tämä saattaa kuitenkin olla riittävä parannus. Jos esim. huonoimmilla materiaaleilla korroosionopeus 560 °C:ssa on luokkaa 1.0 mm/v, niin parhaimmilla materiaaleilla se on vastaavasti vain 0.2-0.3 mm/v.



Kuva 2: Soodakattilassa mitattuja korroosionopeuksia eri materiaaleille.

Figure 2: Measured corrosion rates for different materials in a recovery boiler.

Tulistinkorroosiota voidaan tehokkaasti vähentää myös tulistimien sijoituksella. Yleensä säteilyn alla tulistimien korrosio on voimakkaampaa kuin konvektiopuolella. Tämä johtuu käytännössä siitä, että säteilypuolella materiaalilämpötilat ovat noin 15-20 °C korkeampia kuin konvektiopuolella. Sijoittamalla tulistimet joko nokan taakse tai käyttämällä tulistimien edessä verhoputkia, voidaan korroosiota vähentää oleellisesti. Verhoputket vähentävät myös merkittävästi tulistimille tulevaa carryoverin määrää pienentäen samalla tulistimien korroosioriskiä.

Olosuhteiden vaikutus korroosioon

Tulistinalueella vallitsevilla olosuhteilla on merkittävä vaikutus korroosioon. Pelkistävät olosuhteet lähes poikkeuksetta aiheuttavat korroosio-ongelmia. Pelkistävillä olosuhteilla tarkoitetaan tilannetta, jossa hapen määrä on niin alhainen, että pelkistäviä komponentteja esiintyy. Happea on kuitenkin myös jonkin verran pelkistävässäkin olosuhteissa. Tehokkaimmin tulistinalueelle syntyy pelkistävät olosuhteet carryoverin vaikutuksesta. Jos lipeäpysarat eivät ole loppuunpalaneet ennen tulistinaluetta, saattaa niiden mukana tulla tulistinalueelle tai tulistimille pelkistävää hiiltä. Hiili joko tehokkaasti polttaa läsnäolevan hapen ja mahdollistaa pelkistyneiden yhdisteiden muodostumisen tai pelkistää jo hapettuneita komponentteja. Esim. kerrostumaan tuleva hiili saattaa pelkistää sulfaatin (Na_2SO_4 , K_2SO_4) sulfidiksi (Na_2S , K_2S). Tällöin kerrostuman sulamisominaisuudet saattavat myös muuttua ratkaisevasti.

Tulistinalueelle carryoverin mukana tuleva hiili merkitsee myös tavallisesti pelkistävien kaasukomponenttien läsnäoloa. Näistä ongelmia aiheuttaa lähinnä rikkivety (H_2S), joka aiheuttaa sulfidikorroosiota. Rikkivety muodostaa sekä raudan (Fe) että nikkelin (Ni) kanssa helposti metallisulfideja (FeS , NiS). Kromi (Cr) sen sijaan muodostaa suojaavan oksidin hyvin myös pelkistävässä olosuhteissa. Etenkin paljon nikkeliä sisältävät materiaalit saattavat menestyä melko heikosti H_2S -ympäristössä. Tämä on otettava huomioon myös materiaaleja valittaessa. Joissakin tapauksissa paljon nikkeliä sisältävät kalliit materiaalit menestyvät huonommin kuin normaalit ja halvemmat materiaalit.

Korroosio-ongelmien selvittäminen

Kun soodakattilan tulistimiin ilmaantuu yllättäen korroosio-ongelmia, ovat hyvät neuvot asian selvittämiseksi tarpeen, mutta eivät välttämättä kalliita. Peruslähtökohta syiden selvittämiseksi on oikea näytteiden otto sekä näytteiden käsittely. Valitettavan usein saa analysoitavaksi siistin, vesipestyn ja joskus jopa kiillotetun putken palasen. Tällaisesta näytteestä suurin osa informaatiosta on kirjaimellisesti huuhtoutunut viemäriin, sillä lähes kaikki korroosion aiheuttajat ovat vesiliukoisia ja suurin osa korroosiotuotteista ovat hygroskooppisia eli reagoivat hyvin hanakasti kosteuden kanssa.

Näyte pitäisi siis ottaa mahdollisuuksien mukaan ennen vesipesua ja säilöä välittömästi kosteudelta suojattuun paikkaan, mieluiten eksikaattoriin. Hyvä näyte sisältää myös kerrostumia mahdollisimman paljon. Tällaisesta näytteestä pystytään selvittämään melko tarkasti korroosion aiheuttaja(t) ja korroosiomekanismi(t).

Toinen tärkeä asia korroosion selvittämiseksi on kattilan viimeaikaisen käyttöhistorian läpikäynti. Tämä on hyvin tärkeää etenkin, jos kyseessä on vanha soodakattila. Vastaamalla seuraviin kysymyksiin, voidaan melko usein päätellä milloin ongelmat ovat alkaneet ja millaisista korroosionopeuksista on ollut kyse:

- a) onko viimeaikoina tehty muutoksia kattilan ajomalleihin?
- b) onko lipeän ominaisuudet muuttuneet?
- c) onko kattilan kuorma muuttunut?

Kattilan kuormaa kasvatettaessa pikkuhiljaa vuosien saatossa tulee ennemmin tai myöhemmin vastaan kattilan kapasiteettirajat. Kattilan kuorma saattaa yksinkertaisesti olla aivan liian suuri sen kapasiteettiin nähden. Tämä voi johtaa liian korkeisiin lämpötiloihin tulistinalueella ja lisätä palamattoman carryoverin määrää tulistinalueella ja kerrostumissa.

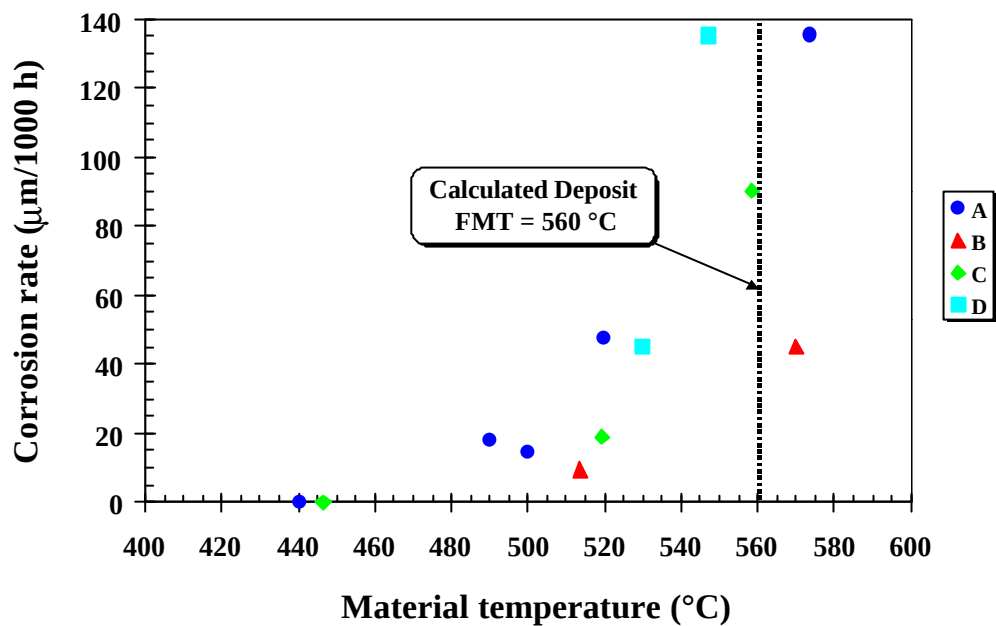
Korroosio-ongelmia selvitettäessä tulee vastaan myös tapauksia, joissa tulistimien korroosionopeus on ollut useita millimetrejä vuodessa, mutta kerrostuma-analyysien perusteella lasketut sulamiskäyrät eivät tue sulien faasien läsnäoloa kerrostumissa. Taulukossa 1 on esitetty eri soodakattiloista kerättyjen kerrostumien laskennalliset lämpötilat: FMT, T_{15} , T_{70} ja T_{100} . Vaikka laskennallisesti saatu FMT oli korkeampi kuin käytetyt tulistimien materiaalilämpötilat, lähes kaikissa kattiloissa esiintyi tulistimien korroosiota.

Taulukko 1: Kerrostuma-analyysien perusteella lasketut sulamiskäyttäytymiset eri soodakattiloissa.

Table 1: Calculated melting behavior of deposits in various recovery boilers.

Temperature (°C)	A	B	C	D	E
T_{Steam}	480	480	480	480	480
FMT	577	620	582	560	582
T_{15}	794	785	766	730	760
T_{70}	824	842	807	805	805
T_{100}	830	859	820	820	815
Observed Corrosion	Yes	Yes	Yes	Yes	No

Jos oletetaan, että säteilyalueella materiaalilämpötilat ovat noin 50 °C ja konvektiopuolella noin 35 °C korkeampia kuin höyrynlämpötila, niin taulukon 1 mukaan korroosion pitäisi käynnistyä 515-530 °C:ssa. Kerrostuma-analyysien perusteella laskettujen sulamisominaisuuksien mukaan yhdessäkin tapauksessa FMT ei ollut edes kovin lähellä lämpötilaa, jossa korroosio mittausten mukaan käynnistyi. Pienimmillään tämä lämpötilaero oli noin 30 °C. Kuvassa 3 on eräs mitattu tapaus, jossa korroosio käynnistyi huomattavasti alemmassa lämpötilassa kuin mitä laskennallisesti osoitettiin. Kyseisessä tapauksessa laskennallinen FMT oli 560 °C.



Kuva 3: Soodakattilassa mitattuja korroosionopeuksia eri materiaaleille. Kuvaan on merkitty myös laskennallinen FMT.

Figure 3: Measured corrosion rates for different materials in a recovery boiler. Calculated FMT is also shown.

Kuten kuvasta havaitaan, mitatut korroosionopeudet olivat FMT:n kohdalla jo melko korkeita. Onko hyvänä pidetty kriteeri (FMT) siis sittenkin huono? Vai onko FMT:n laskenta jotenkin puutteellista? Laskennassa tuskin on puutteita, ja hyväksi havaittu peukalosääntö ei välttämättä sekään ole huono. Kyseinen esimerkki vain osoittaa, että on myös sellaisia tekijöitä, jotka vaikuttavat kerrostuman sulamisominaisuuksiin, mutta eivät välttämättä näy kerrostuma-analyyseissä. Nämä tekijät saattavat aiheuttaa eroja laskettujen ja todellisten arvojen välille. Suurin ongelma onkin tietää, milloin kyseiset tekijät ovat ratkaisevassa roolissa tulistinkorroosion synnyssä.

Yhteenveto

Soodakattiloiden tulistinkorroosio on yksi potentiaalinen syy ei-toivottuihin seisokkeihin. Tulistimien korroosio-ongelmia aiheuttavat soodakattiloissa lähinnä kloori, rikki ja alkalit. Normaalisti tulistinkorroosiota hallitaan soodakattiloissa pitämällä materiaalien lämpötilat alle FMT:n. Laskennallisesti pystytään ennustamaan kerrostumien koostumus ja sulamiskäyttäytyminen. On kuitenkin tapauksia, joissa kerrostuma-analyysien perusteella lasketut sulamisominaisuudet eivät tue käytännössä havaittuja ilmiöitä. Joissakin tapauksissa tulistimien korroosio on alkanut huomattavasti alemmissa lämpötiloissa kuin laskennallisesti saatu FMT ennustaa. Tämä kertoo lähinnä siitä, että on muitakin tekijöitä, jotka eivät välttämättä näy kerrostuma-analyyseissä, mutta vaikuttavat kerrostuman sulamisominaisuuksiin.

VAIHTOEHTOINEN SOODAKATTILAN ILMAJÄRJESTELMÄ

**KARI SAVIHARJU
ANDRITZ-AHLSTROM OY**

VAIHTOEHTOINEN SOODAKATTILAN ILMAJÄRJESTELMÄ

Kari Saviharju, Andritz-Ahlstrom Oy

Taustaa

Soodakattiloiden ilmajärjestelmät ovat kehittyneet pienin askelin, mutta tasaisesti viimeisen 15 vuoden aikana. Merkittävimmät kehityskohteet ovat olleet tulipesän keskiosan pystyvirtauksen, "savukaasuhissin" pienentäminen sekundääri-ilmasuihkuja lomittamalla, sekä tertiääri-ilmasuihkujen voimistaminen ja porrastaminen. Sekundääri- ja tertiääri-ilma-aukkojen koot ovat myös kasvaneet ja ilma-aukkoihin on ilmestynyt rassaimia.

Kehitystyö on perustunut pitkälti tulipesän numeeriseen laskentaan, sillä kattavien virtaus- ja lämpötilakenttien mittaaminen pesästä on vieläkin aika toivotonta puuhaa, kun kustannukset pidetään kohtuullisina.

Vertikaalinen ilmajärjestelmä edustaa alan viimeisintä kehitystä ja sen kehittämisessä on käytetty hyväksi numeerista laskentaa sekä yksittäisten ilma-aukkojen että koko tulipesän toiminnan arvioinnissa. Tekniikan isä ja patentoija on Erik Uppstu, jonka kanssa Andritz-Ahlstrom on tehnyt sopimuksen yksinoikeudesta keksintöön.

Ensimmäinen "täydellinen" järjestelmä rakennettiin StoraEnson tehtaalte Skutskäriin, yhtiömme uusiessa SP 7:n koko tulipesän. Kauppa tehtiin 26.1.1999 ja lipeänpoltto aloitettiin 9.11. Ennen tätä uusintaa oli Erik Uppstu myynyt tehtaalte konsulttipalveluja joiden kautta kattilalla oli toteutettu "miniversio" vertikaalijärjestelmästä, mistä saaduilla kokemuksilla oli tietenkin ratkaiseva merkitys asiakkaan valitessa polttojärjestelmää soodakattilan modernisointiin.

SÖDRA CELL AB:n kanssa solmimme 25.8 sopimuksen Värön tehtaalte tulevasta 2100/3100 t/d kuiva-ainetta polttavasta soodakattilasta, johon tulee vertikaalinen ilmajärjestelmä. Tämä tilaus oli samalla ensimmäinen uusi, kokonainen soodakattila, jonka toimitamme Ruotsiin.

Uuden tekniikan edut

Vertikaalisen ilmajärjestelmän perusetu on kaasujen tasainen vertikaalinen virtausjakautuma, samalla ilmasuihkujen välinen sekoittuminen on tehokasta. Syy tulokseen piilee ilmasuihkujen indusoimassa virtauskentässä; suurella nopeudella tulipesään syötetty ilma imee väistämättä ympäriltään ilmaa. Tämä imu saa tyypillisesti aikaan voimakkaan pystysuuntaisen kaasuvirtauksen, seinien lähellä (erityisen helposti nurkissa) alaspäin ja keskellä pesää ylöspäin. Tämä kaasuhissi tempaa mukaansa lipeäpisaroita ja pienentää tulipesän hyödyllistä tilavuutta. Vertikaali ilmajärjestelmä mahdollistaa carry-overin pienentämisen.

Kun suihkut synnytetään pystyriveihin, korostuu edellämainittu imuvaikutus vaakasuunnassa, suihkujen välillä eikä pystysuunnassa. Suihkujen välimatkan ollessa toisiinsa nähden sopivan väljä, syntyy näin tehokas pyörteily suihkujen väliin ja itse suihkuihin. Pystysuunnassa nopeudet pysyvät pieninä, mikä mahdollistaa tulipesän tilavuuden tehokkaan hyödyntämisen.

Kun tulipesää tarkastellaan keostapain, on sekundääri-ilmojen huuhteleva pinta-ala pienempi kuin perinteisissä ilmajärjestelmissä, mistä seurauksena on tasaisemmin redusoiva kaasuprofiili keon yläpuolella, mistä seuraa parantunut reduktioaste.

Vanhoissa ilmajärjestelmissä tulipesän alaosan ilmasuihkut ovat vaakasuunnassa lähellä toisiaan, mistä seuraa törmäämisiä ja suihkujen taipumista toistensa tieltä. Tämä näkyy tulipesän simuloinneissa; vertikaalijärjestelmän laskenta konvergoituu nopeasti koska järjestelmä on stabiili. Perinteisen järjestelmän laskenta saattaa vaatia jopa 10 000 iterointikierrosta konvergoituakseen.

Voimakas sekoittuminen kaasusuihkujen välillä, ja tulipesän tilavuuden tehokas hyödyntäminen, mahdollistavat kattilan ajamisen matalalla hapella.

Ilmojen porrastus vertikaalisuunnassa useaan tasoon, Skuskärissä 13 tasoa, tuovat voimakkaan vaiheistuksen tulipesään, mistä seuraa matala typen oksidien taso. Tämä taso riippuu viimekädessä myös tulipesän lämpötilaprofiilista. Haluttaessa todella matala NO_x-taso, pitää pesän yläosan lämpötilan olla sopivan matala, mieluiten 900 °C:n suuruusluokkaa.

Vertikaalinen ilmajärjestelmä nostaa jonkin verran tulipesän yläosan lämpötilaa, johtuen viimeisten suutinten sijainnista lähellä nokkaa. Mikäli vertailukohtana on tulipesä, jossa "kaasuhissi" on voimakas, on vaikutus päinvastainen.

Skutskärin kattilan säätöalue on myös hyvä, 1200-2800 t/d ilman tukipolttoainetta kun kuiva-aine on 74 %. Maksimi kuorma joka kattilalla on poltettu on yli 3000 t/d, maksimi rajaa ei ole voitu hakea koska kattilan alkuperäisten syöttöpumppujen kapasiteetti estää sen.

Ilmajärjestelmän toteutus riippuu siitä tarvitaanko mahdollisimman tehokas typenoksidien rajoittaminen. Mikäli mitoitusta ei tarvitse tehdä sen mukaan, voidaan tyytyä simulointien mukaan "sekundääri-ilma-alueen" vertikaalisuuteen, jolloin tulipesän compound-rajaa voidaan laskea siitä mihin raja vedetään lähelle nokkaa ulottuvassa vaihtoehdossa.

Vertikaali-ilmajärjestelmän ainoaksi haitaksi on osoittautunut lay-outin vaikeutuminen; koska tasot sijaitsevat lähellä toisiaan ei tasoja voida rakentaa hyvän Andritz-Ahlstromin perinteen mukaisesti, vaan tasoille joudutaan tekemään ritilätaso-tikasyhdistelmiä.

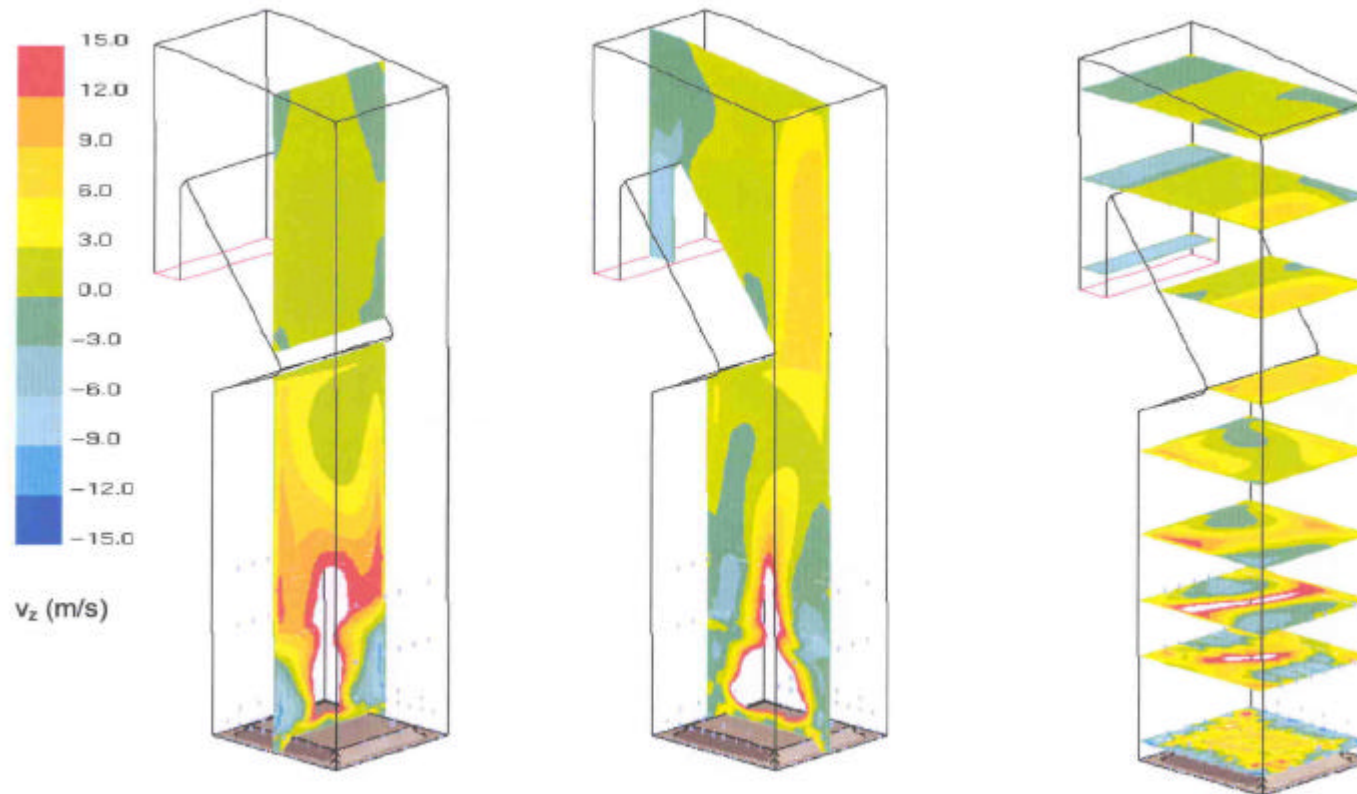
Yhteenveto

Vertikaali-ilmajärjestelmä on osoittanut potentiaalisuutensa Skutskärin kattilassa ja ensimmäinen uusi soodakattila tähän teknologiaan perustuen on toimituksessa. Kaikkien etujen maksimointi edellyttää vielä mittauksia sekä simulointeja, mutta uskomuksemme on että Erik Uppstun aikanaan tekemä keksintö tulee merkittävästi parantamaan soodakattiloiden suorituskykyä.

Simulation of Air Systems

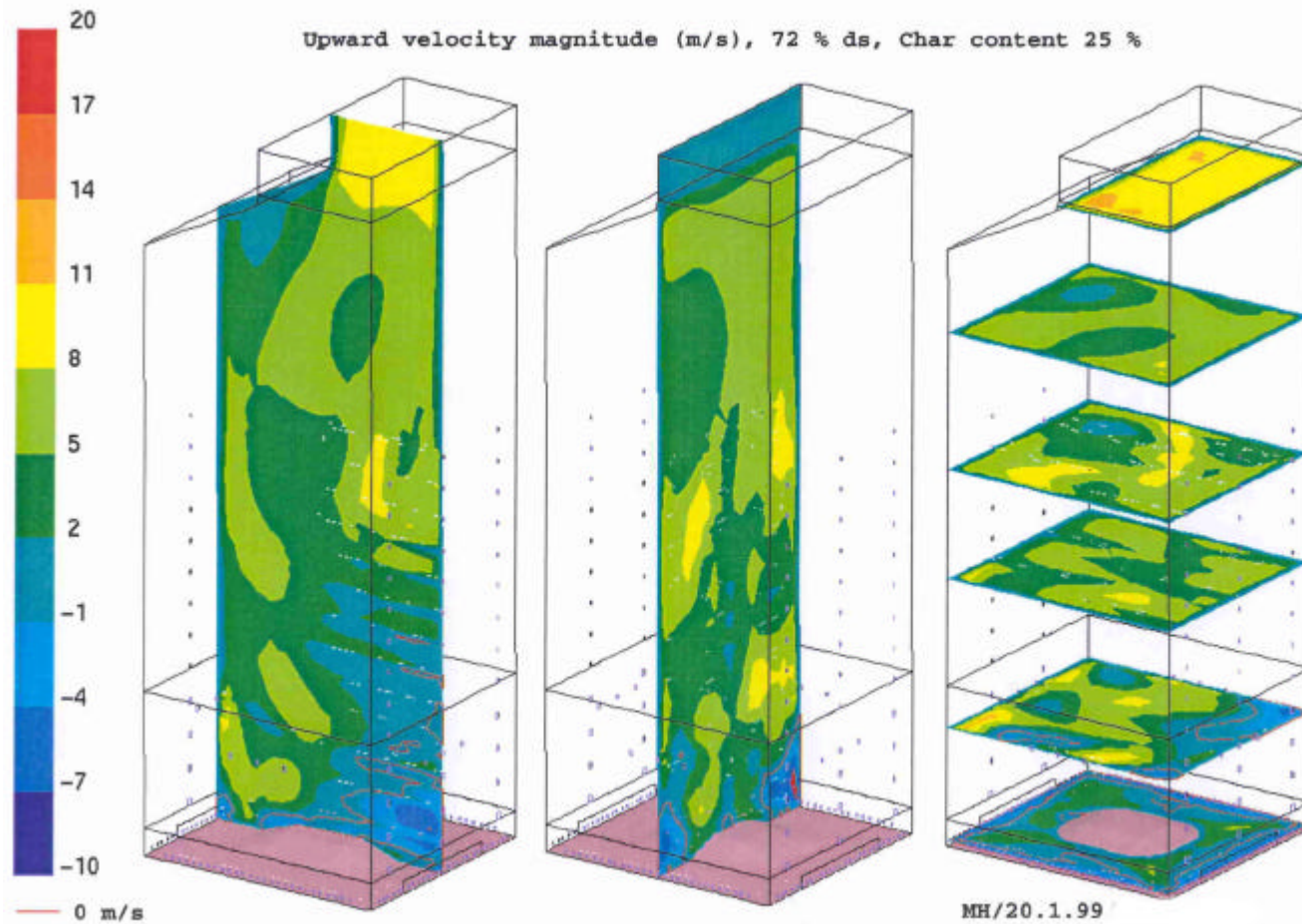
Traditional three level air system

Case3, Preliminary results 2.5.2000, Upward velocity



Simulation of Air Systems

Vertical air system



Vertical air system benefits

- Higher capacity from the furnace through even vertical profiles
 - upward gas velocity
 - gas concentrations
 - temperature
- Less carryover because of missing upward “lift” in the middle of the furnace
- Less local corrosion through more even gas concentration profiles, the overall material requirements are same as in “traditional” air systems
- Good mixing, low excess oxygen in flue gases
 - less flue gases, higher capacity
 - lower NO_x emissions
 - low TRS-emissions

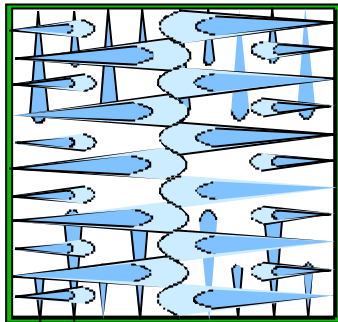
Vertical air system benefits, continued

- Possibility to low NO_x emissions
 - effective staging
 - low oxygen
 - final figure depends on liquor nitrogen and furnace loading (temperature in the air staging area)
- High lower furnace temperature
 - Very high reduction
 - high carbonate in fly ash, improvement in sticky behavior
- More consistent operation, less space for “own” operation modes

Air Systems from Andritz-Ahlstrom

Traditional interlacing air system

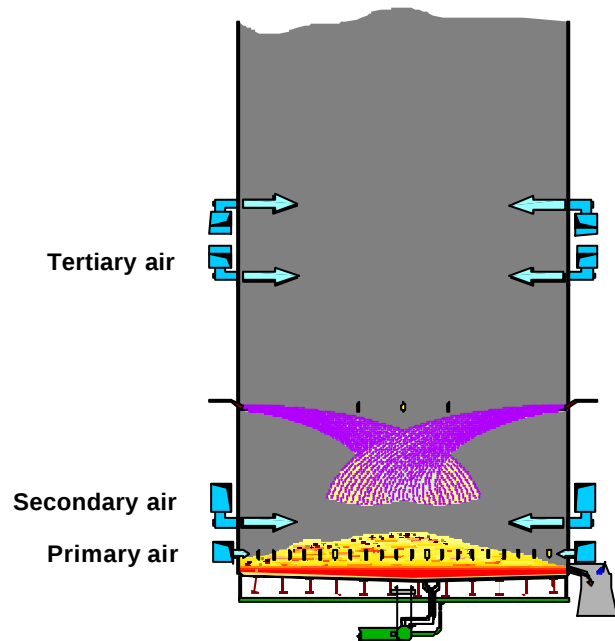
Secondary air level



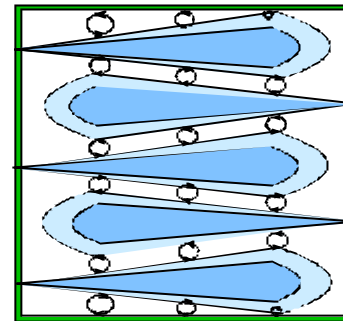
$$2 \times 11 + 2 \times 9 = 40 \text{ secondary air ports}$$

$$2 \times (6+5) = 22 \text{ tertiary air ports}$$

$$S = 62$$

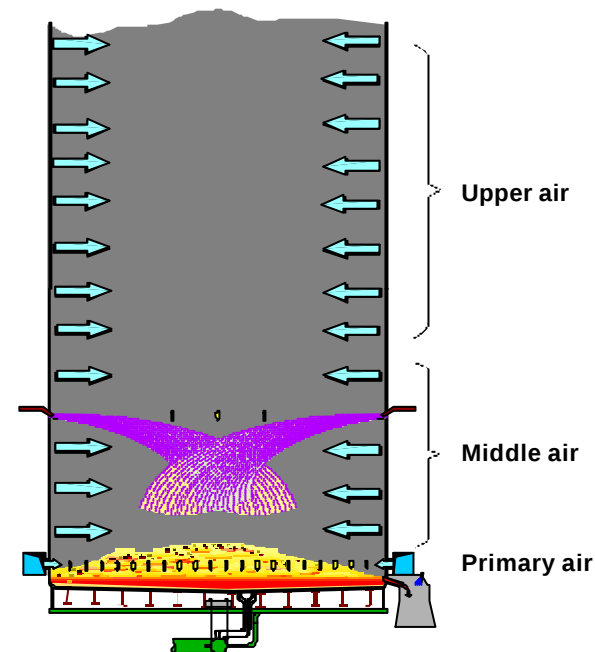


New vertical air system



$$12 \times (3+2) = 60 \text{ ports (low NOx)}$$

$$6 \times (3+2) = 30 \text{ ports ("normal" NOx)}$$



**TOMLOX (SUPERSCRIPT: TM) – EXPERIENCE OF SELECTIVE
OXYGEN ENRICHMENT FOR INCREASED CAPACITY**

**PER SELLERHOLM
AGA GAS AB**

TOMLOX™

– *experience of selective oxygen enrichment for increased capacity*

Anders Kjörk and Anders Kullendorff
S.E.P. Scandinavian Energy Project AB

&

Per Sellerholm, AGA Gas AB, and Kent Sandquist, Excelentec AB

&

Leif Sjöberg and Thomas Sjögren
StoraEnso Norrsundet

BACKGROUND

Oxygen enrichment for increased efficiency in connection with combustion may seem to be obvious if the cost of oxygen is acceptable. However for a recovery boiler it is not so easy. Both the boiler design and the process in general imposes large restrictions when it comes to increased capacity with or without oxygen.

Already in 1982 AGA made tests together with MODO to increase the capacity in a recovery boiler at the Domsjö Mill by enriching the combustion air with oxygen. The conclusion was that the capacity of the sulphite boiler could be increased by 17% and the need for support oil firing reduced by 20%. The amount of oxygen together with oxygen prices at that time made the method profitable only when pulp prices were very high. The idea of adding oxygen in the same way as AGA had done has later also been proposed by others. Applications for patents for several of such process ideas have also been filed.

Based on a completely new process idea from S.E.P. on how oxygen should be added in the best way a joint R&D program was started by AGA and S.E.P.. By the method one can greatly increase boiler capacity and at the same time minimize the need for oxygen. The theoretical evaluations initially made showed that the method should be profitable even in a normal recession period for the pulp industry for a mill where the recovery boiler is the limiting factor for the pulp production.

The method has been demonstrated at the StoraEnso mill i Norrsundet, Sweden, and has been given the name TOMLOX™, TOML after Tomlinson and OX after Oxygen. AGA and a new established company Excelentec are now marketing the new process.

TOMLOX™ – PROCESS

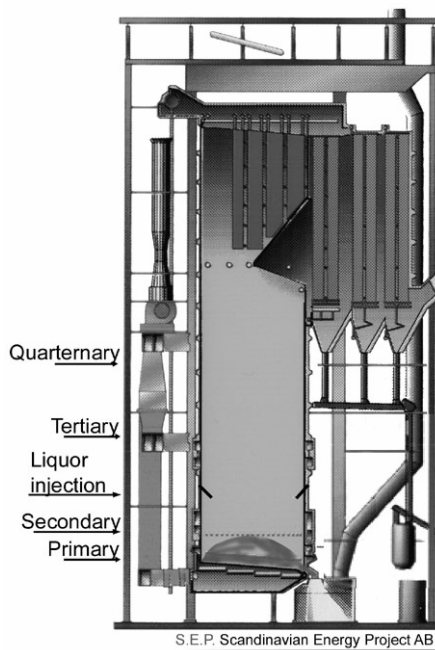
The Kraft Black Liquor Recovery Boiler

A modern kraft recovery boiler has three or four air levels out of which two are located below the liquor guns. After air register two i.e. at liquor gun level the combustion condition is normally slightly reducing with an air factor of $\lambda=0,90$ to $0,95$. The air factor after the furnace is normally $\lambda=1,05$ to $1,10$. Due to environmental reasons there is a wish to keep the air factor low and prolong the combustion.

Normally it is the flue gas side, which is capacity limiting even if there occasionally might be steam side bottlenecks e.g. boiler water circulation, superheater pressure drop. When it comes to the flue gas side it is primarily the entrainment of liquor droplets and the chemical fume, which may cause problem by fouling and plugging with frequent and costly stops for cleaning as a consequence.

The TOMLOX™ Oxygen Enrichment

The basic idea is to control the flue gas velocity at the liquor gun level and at the same time keep the temperature in the lower part of the furnace at the same level as before the enrichment started. With enriched air proportionally less nitrogen has to be heated up and as a consequence the amount of primary/secondary air can be reduced. A part of the withdrawn air is instead added as tertiary/quarternary air for complete combustion.



Several advantages is gained

- higher load with kept availability
- lower velocities in lower furnace reduces the entrainment
- more reducing conditions i.e. lower λ in the lower furnace
- lower NO_x emissions
- increased reactivity
- a somewhat increased boiler efficiency due to lower flue gas flow and excess air
- higher heat transfer in the furnace due to higher gas emissivity

TOMLOX™ means that the adiabatic combustion temperature increases. This together with a relatively high level of CO₂ and H₂O leads to an increased heat pick up in the furnace. A positive influence has also been noted on the ESP performance.

A Comparison with other Oxygen Enrichment Concepts

AGAs original Domsjö concept as well as other proposals means that one uses oxygen to increase combustion in the lower furnace. The result is an increased temperature and increased production. New constraints as increased entrainment, higher NO_x, more SO₂ along with a high oxygen demand will soon be limiting. Thus the increased temperature is in it self soon a load constraint.

TOMLOX™ means that instead of increasing combustion that one goes in the opposite direction i.e. increases gasification and this at the same furnace temperature. Produced pyrolysis gases are then burnt above the liquor gun level with proportional more air.

VERIFICATION IN NORRSUNDET

General

It is obvious that for a potential commercial use one has to make thorough general analysis. The specific object has to be studied in detail both from technical, economical as well as commercial aspects.

StoraEnso Norrsundets SP70 was early recognized to be a suitable commercial full-scale demonstration object. The boiler was at a first preliminary evaluation technically very suitable without cumbersome technical bottlenecks. In addition Norrsundet had a wish to increase capacity. A cooperation agreement was signed with StoraEnso with the following program plan.

Program plan

The project can in short be summarized as follows

- technical evaluation including project engineering
 - * process evaluation of the boiler
 - * safety analysis
 - * project engineering and installation
 - * education
- test period 1 – three weeks
 - * establish the basis at 100% load
 - * gradual load increase to different decided loads max 122%
 - * a thorough analysis of different degrees of oxygen enrichment along with air distribution
 - * evaluation
- test period 2 – eight month long term test with respect to
 - * fouling
 - * corrosion
 - * other potential long term effects
- final report

THE PROJECT AND RESULT

The Technical Phase

The technical analysis showed that maximum capacity increase should be set to 122%. The limiting factor was the circulation limit set by the boiler supplier for boiler water circulation. All other potentially limiting equipment should have sufficient capacity. The only remark made was that the lack of control dampers in primary air level along with tertiary air system capacity could be directly limiting.

Test Period 1

The test period was three weeks where one should

- week 1 - establish operation with oxygen enrichment
- week 2 - see what capacity could be reached with oxygen
- week 3 - run stable on a planned increased capacity level of 10%

The 2nd November the first oxygen was fed to the recovery boiler SP70. In the evening the 5th the operators observed a water leak on the outside of the boiler SP70 above noose level. One made a normal shut down of the boiler and the insulation was removed. An outside water leak was found in connection with a buckstay attachment. The leak had most likely existed for a longer time, as there was a secondary hole in the cover plate. After repair and pressure test an additional leak was found in the opposite boiler wall. It should be mentioned that SP70 was acid cleaned for the first time in at least 15 years at the yearly overhaul just before the tests started.

November 7th liquor firing was started and the 8th the operation with oxygen was on line again. The conclusion was that the leaks had nothing to do with TOMLOXTM operation. After the stop the boiler was in continuous operation until the end of the test period the 20th of November.

Qualitative conclusions from the November tests were

- Capacity could be increased 22% above what has previously been defined as maximum capacity, which corresponded to 65% above the original design.
- The boiler could burn more liquor without any practical operating disturbances. The smelt spouts were working satisfactory, it were easier to keep the air ports clean, the size and shape of the bed could be controlled, the quality of the smelt was the same and the ESP seemed to work better than at normal operation.
- Emissions were kept within set limits and were more stable. The expected reduction in NO_x was less than expected. However in periods where low NO_x was measured. The average reduction in NO_x was about 10%.
- With TOMLOXTM one gets besides the positive effects of reduced flue gas volume in the lower part of the furnace also a more intensive combustion which also seems to reduce entrainment.
- The operators accepted the new technique in a positive manner. The fears for an increased risk for fire at an elevated level of oxygen content diminished with the practical exercises and measurements, which were made in the boiler house during the test period.
- Due to the changed combustion characteristics in the furnace the economical outcome of the technique has significantly improved
- The tertiary air fan and the tertiary air register limited the redistribution of air to this register. With oxygen enrichment to this air as a substitute for the air which could not be redistributed it was possible to keep the flue gas temperature before the superheater at the same level as before or even reduce it.
- Decision to proceed with long term tests in the beginning of 1999.

Test Period 2 – Long Term Test

The 8th of February, 1999, the long-term test started with TOMLOXTM in Norrsundet. In comparison with the almost trouble free November test the continuous TOMLOXTM operation caused several surprises. In the beginning of 1999 the sulphidity in Norrsundet was considerably higher than in November due to process changes outside the boiler. This resulted in a considerably higher sulphur emission from SP70 during one period of time. With normal sulphidity of about 36% one had been able to control the SO₂-release by adjusting oxygen levels. The high sulphidity problem was solved by measures in the mill.

At the same time the operators experienced that the smelt spouts were blocked more and more frequently. The smelt spouts on boiler SP70, which is of Götaverken design, had earlier caused problems. No measures could solve the problem. The night to the 9th of April one of the smelt spouts clogged every 10 minutes and the operator turned off the oxygen after midnight. Everything seemed to stabilize but at 6 AM there was a heavy smelt rush and the boiler had to be fired down.

Late in the evening the same day SP70 was in operation again. The week after trimming of the boiler was made and the big difference one found was that more primary air had to be moved to the front to sustain good combustion. Due to the low amount of primary air at TOMLOXTM operation and the original boiler design it was difficult to redistribute air to the front. To ensure a pressure margin it was decided to proceed with the TOMLOXTM operation at a somewhat higher oxygen primary air ratio as what was the case in November.

Operating Disturbances

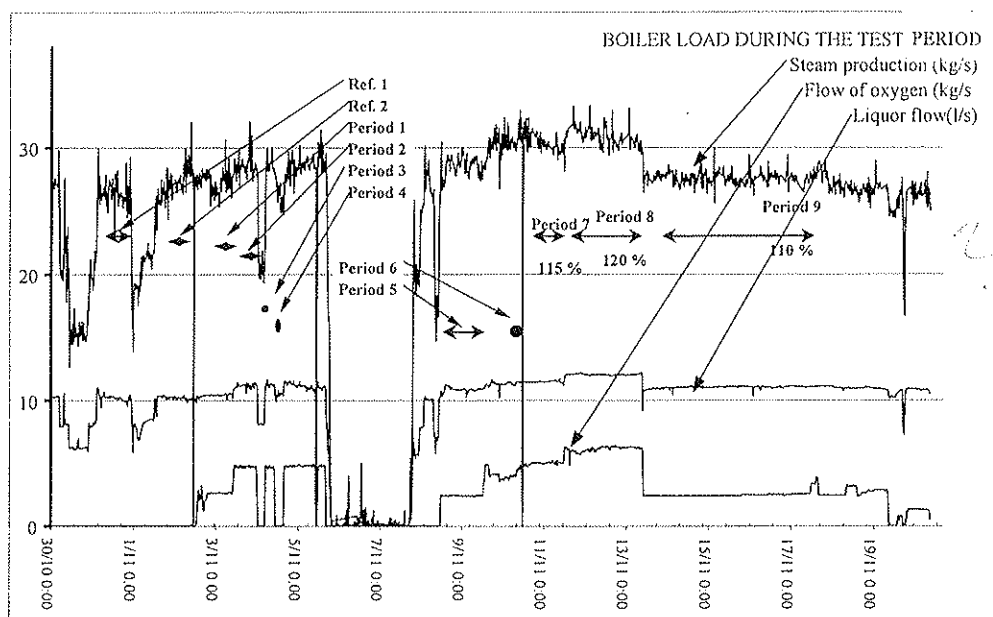
During the test periods several disturbances of importance has occurred

- Two tube leakages during test period 1
- Smelt break through at three occasions
- A tube leak in the boiler bank (near mud drum corrosion)
- An excessive flow through the smelt spout openings
- Broken dissolving tank agitator
- A superheater leakage
- A leakage 500 mm below the screen header

The explanation to all the tube leakage's can be related to the age of the boiler, 30 years. The boiler was chemically cleaned for the first time in at least 15 years, which even can have cleaned existing cracks.

Process Result

The first tests were performed in November 1998. During the first week the system were trimmed to verify all transmitters etc worked properly. After this the boiler was operated on a stable load which was above the previous maximum capacity, see figure below. A reference period and three more periods with stable load were chosen for a detailed evaluation.



The exact load level can be determined in several ways. Some data are given in the following table. At practical operation it is the liquor flow to the boiler alternative supplied power, which is being used. To even out variations in liquor properties the steam production can be a more correct measure. However for SP70 this is difficult as the steam pressure and boiler blow down varies considerably. The most common capacity measure is the dry substance burnt. A problem is that the dry substance cannot be measured directly. Either it is being calculated from the measured airflow and a registered dry substance, or an indirect method is used where one determines it from the steam flow and the boiler efficiency. Following table gives calculated dry substance flow.

		REFERENCE	110%	115%	120%
Liquor flow	ℓ/s	10,2	11,1	11,5	12,1
Air distribution	%	46~48~5	43~42~16	41~40~19	41~40~19
Steam flow	kg/s	26,5	27,6	30,4	31,0
Blowdown	kg/s	0,4	1,4	0,0	0,7
Sootblowing	kg/s	2,0	1,9	1,8	1,8
Heat input	MW	116,3	126,1	131,0	137,5
Virgin liquor flow	tts/day	811	868	930	958
Liquor flow to boiler	tts/day	870	927	994	1 025

* Tertiary air fan limiting.

Entrainment, fouling and plugging

In a recovery boiler there are two types of deposits causing plugging. The first is caused by chemical dust, which is formed when gaseous sulphur and sodium compounds is formed and condensed. This dust is commonly called "fume" and is relatively easy to remove by sootblowing if the chemical composition is right. The single most important factor when it comes to the composition is the temperature in the lower furnace. Too high a temperature gives a high alkali release with a portion of carbonate in the dust, which gives a higher dust pH.

During the first test week the boiler was operated very warm which caused problem with high dust load even if there was no tendency for clogging. At the end of the test period when the oxygen was removed it was noted that the pH of the dust became low and at the same time high SO₂ contents were measured. The boiler was operated at a too low temperature and an acid dust was produced which cause a stop of an ash conveyer from the ESP. It was possible to control the combustion and dust pH, SO₂ and the amount of dust when the boiler was operating with oxygen enrichment. One can therefore draw the conclusion that plugging due to wrong chemical composition can more easily be avoided when operating oxygen enrichment.

The other type of deposition, which can cause plugging, is the "physical entrainment". When this physical entrainment reaches the upper parts of the boiler the more narrow sections starts to be plugged. After some time when the plugging increases the pressure drop also increases. As a consequence the flue gas fans will not be able to perform after some time and the boiler must be stopped for cleaning. One of the key principles of TOMLOX™ is to reduce upward flue gas flow which will reduce this type of carry over.

During the long-term test started in February 1999 the gas side pressure increased on an average of 6 Pa/day at a fairly constant load level of 130 MW burnt. The heat pickup decreased during the same period with about ½ °C/day. Both figures can be considered to be normal and no signs of increased deposition rate were observed. Dust measurements after the economizer at TOMLOX™ operation at 12% above previous maximum gave an increased average dustload from 16 g/m³n (dry gas) at 100% to 17 g/m³n (dry gas) before the ESP. Dust emissions after the filter was somewhat reduced according to the operation instruments.

Emissions

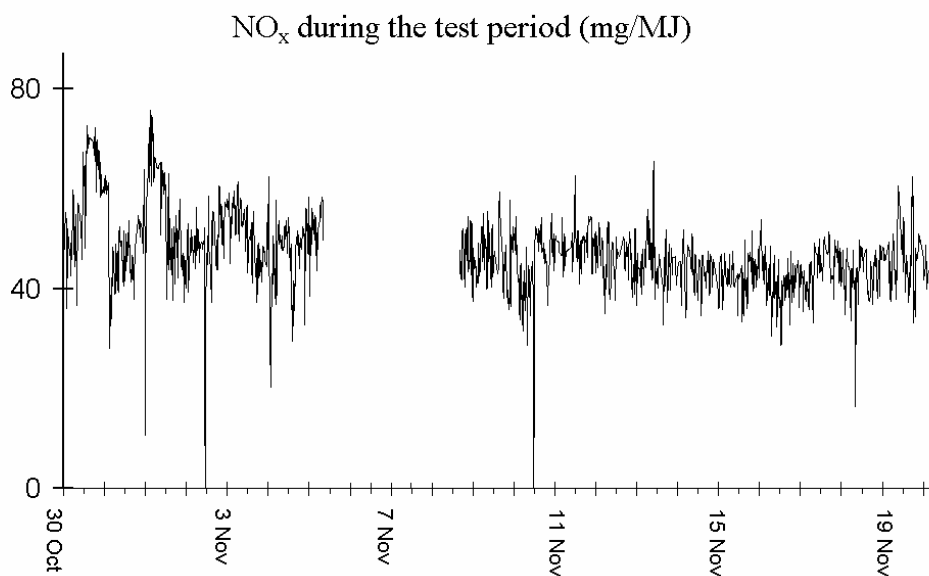
The emissions from the boiler at normal operation during the three evaluation periods are given in the table below. Two results are obvious; first excess air could be kept on a lower level without unacceptably high CO emission and secondly the SO₂ emission was significantly reduced. The lower sulphur emission is a consequence of increased furnace temperature. The higher furnace temperature was a result of the lacking possibility to redistribute enough air from the lower furnace to the upper part. The reason was the tertiary air fan capacity along with the problems to control and reduce the primary air enough.

The lower excess air indicates that the mixing in the furnace was more complete than under the reference test. This coincides well with the general impression that the combustion was more intensive. The result of the excess air reduction result in an efficiency increase corresponding to 0,6 kg/s live steam.

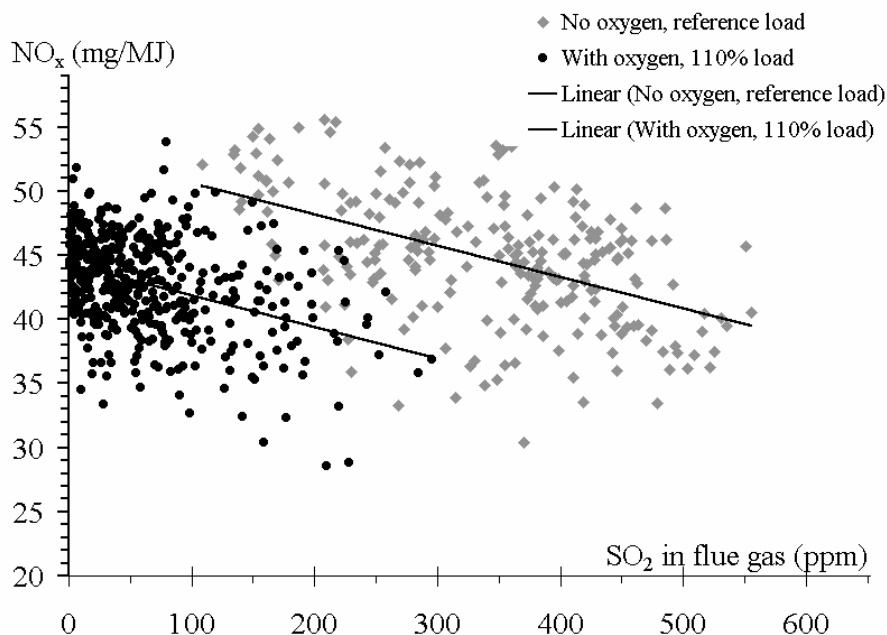
	REFERENCE	110%	115%	120%
<i>O₂ after boiler bank</i> %vol.	3,3	3,0	2,9	2,8
<i>NO in stack</i> ppm	59	55	62	63
<i>NO_x</i> mg/MJ	47	43	48 *)	47 *)
<i>CO before scrubber</i> ppm	406	205	297	365
<i>SO₂ before scrubber</i> ppm	48	64	15	7

*) The tertiary fan was limiting.

Of special interest during the test was to study NO_x emissions, see figure below. As can be seen there are large variations even if the curve is based on 12 minutes average values.



One relatively obvious tendency to a lower emission level can be seen during the end of week two and the beginning of week three when the boiler was operated on a very stable load of 110%. This can be seen even more clearly if these 110% values is compared with values registered under a reference period in January, se figure below.



The Fall 1999 Maintenance Stop

During the fall stop in 1999 a thorough inspection was made. The primary air ducts was modified to get a better front wall pressure. A new tertiary air system was installed, which eliminates the limitations in the tertiary air system. The mentioned modifications made it possible to operate the boiler at a 110% load over the previous maximum without TOMLOXTM. Since the fall stop in 1999 the recovery boiler has not been operated with TOMLOXTM. However the installation of TOMLOXTM is still in place and will be used when so is needed.

SHORT ON ECONOMY

Pulp and paper industry has since many years suffered from low profitability. Heavy investments in capital intensive equipment have resulted in low return on investment. TOMLOXTM makes it possible in many cases to increase capacity substantially with very low investments. How much one can increase capacity and to what cost has to be studied from case by case. Pulp prices determines whether the process should be used or not. The TOMLOXTM process has good profitability even at normal pulp prices.

CONCLUSIONS

It can be concluded that performed full-scale tests with the TOMLOX™ process has verified theoretical process evaluations. The reality has even turn out to be better. This due to some "neglected" positive contributions, which has proven to have a greater influence than expected.

Finally great thanks to the StoraEnso Norrsundet and its personal and StoraEnso Research for a very active support in the development of the TOMLOX™ process.

SULAPUMPPAUS

TIMO VANHATALO
KAAKON TEOLLISUUSPALVELU OY

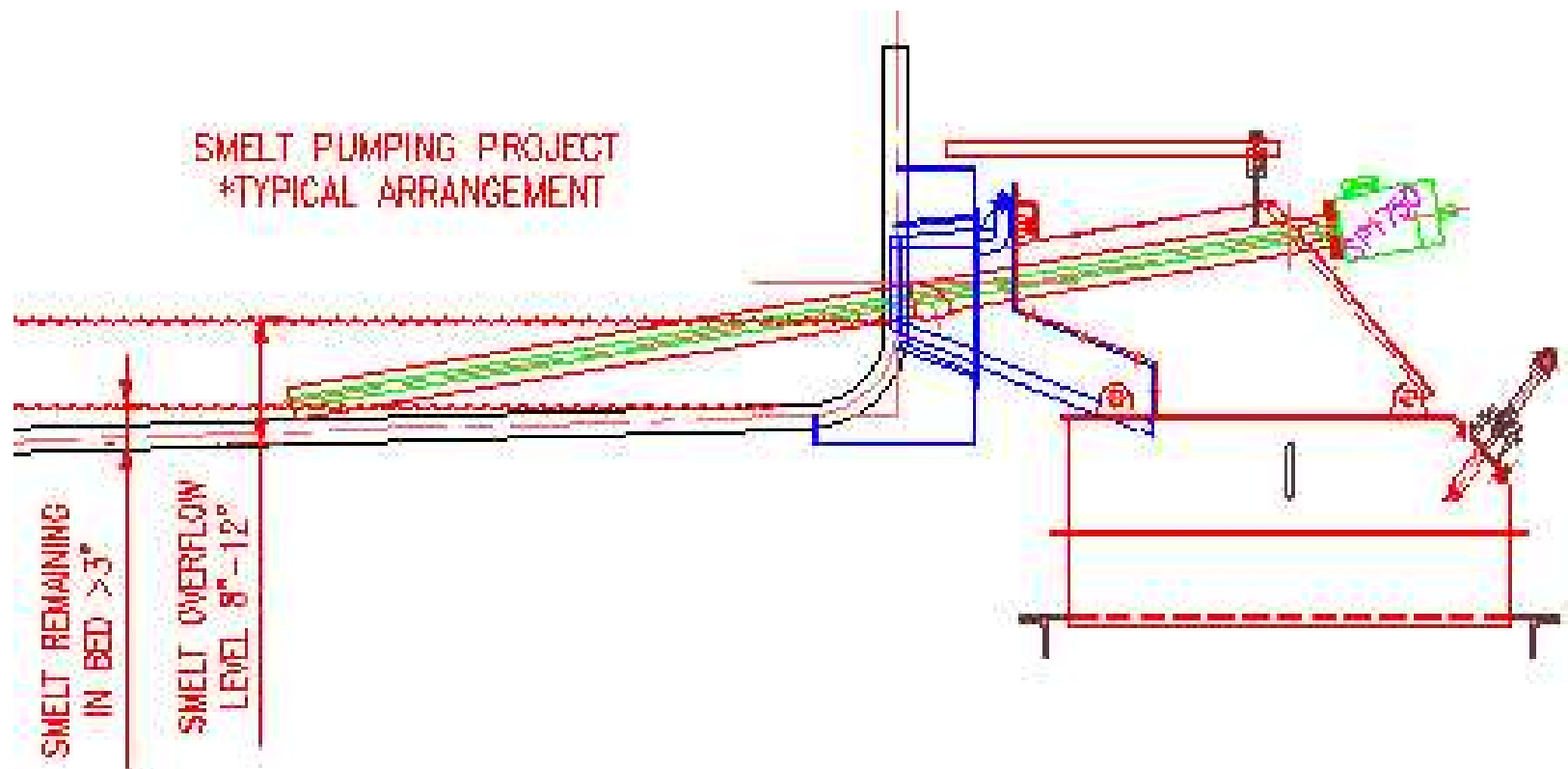
Kuka pumppaa

- * USA:ssa, Kanadassa ja Etelä-Amerikassa Andritz Ahlstrom KTP Oy:n antamalla lisenssillä
- * Suomessa KTP Oy huolehtii
- * Muualla maailmassa Andritz-Ahlstromilla on yksinmyyntioikeus

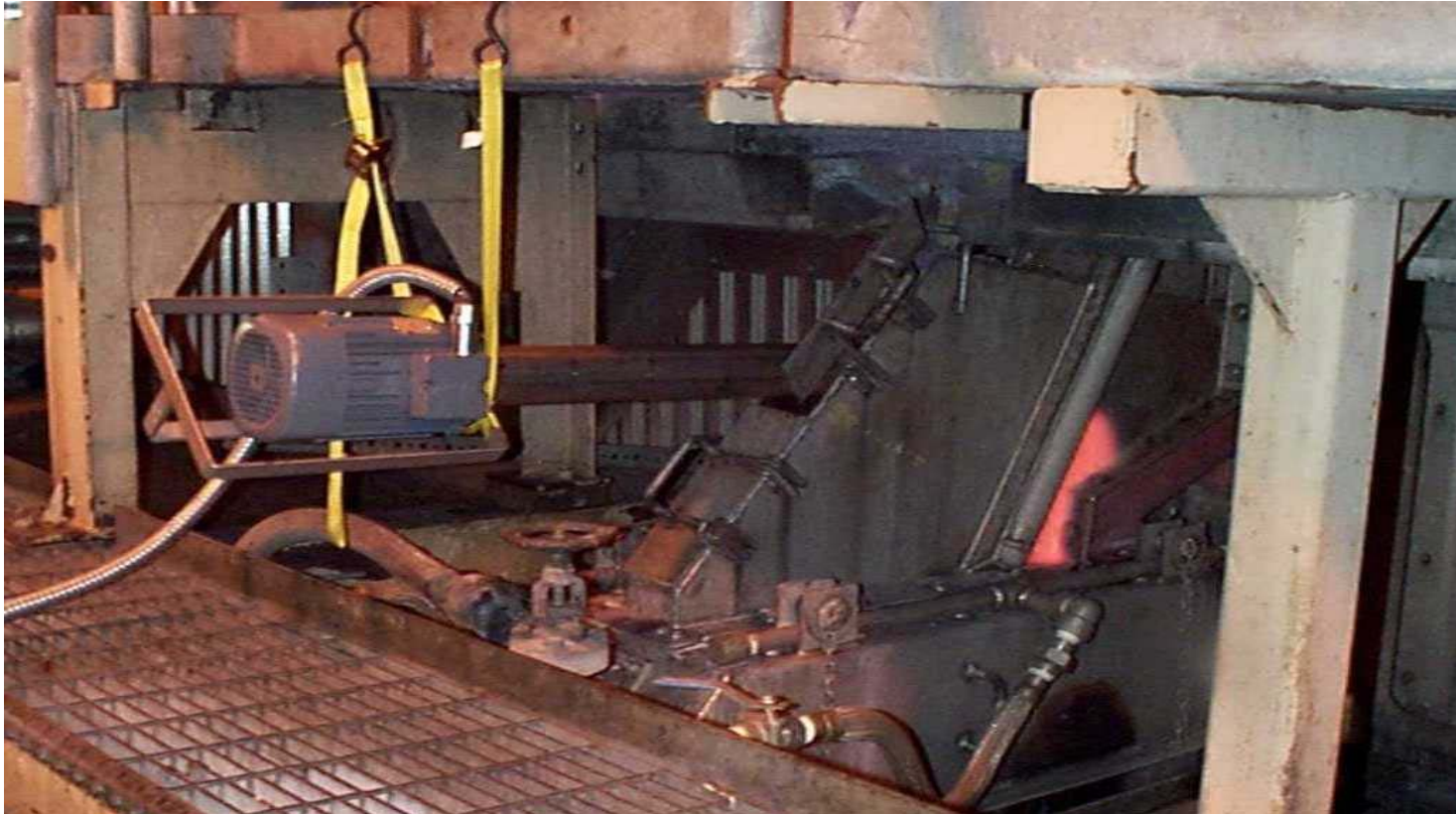
Mitä Sulapumppaus on

- * Normaali kattilassa jäljellä oleva soodasula poistetaan erikoispumpulla sulakouruaukkojen kautta
- * Soodasula pidetään juoksevassa muodossa öljypolttimien tai kaasun avulla
- * Sula pumpataan kouruille ja käsitellään kuten normaalissa prosessissa
- * Pohjalle jäljelle jäävä ja kovettunut sula poistetaan lämpimällä vedellä tai korkeapainepesulla

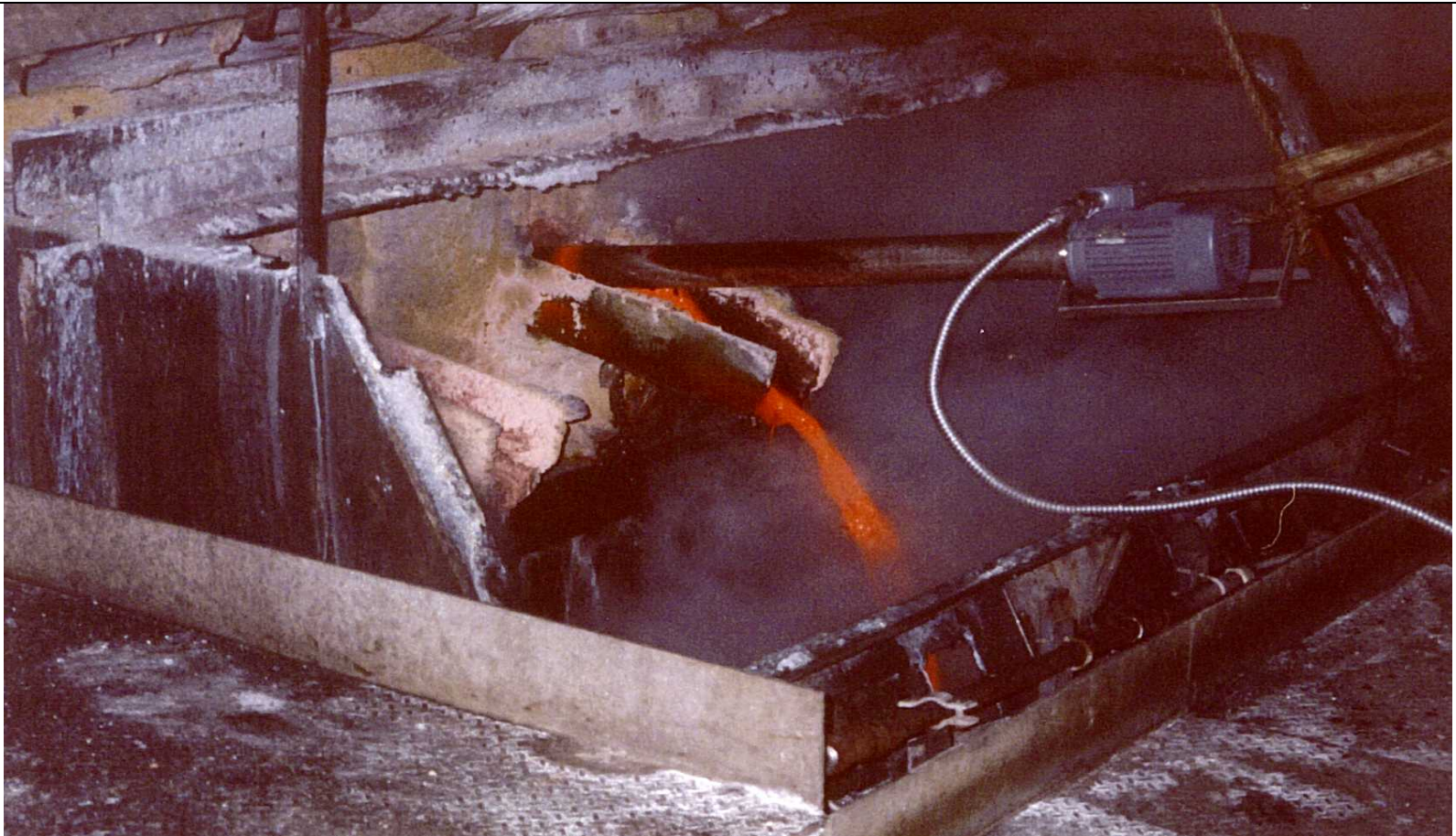
Normaali sulan pumppausjärjestely



Sulapumppu asennettuna



Sulapumppu toiminnassa



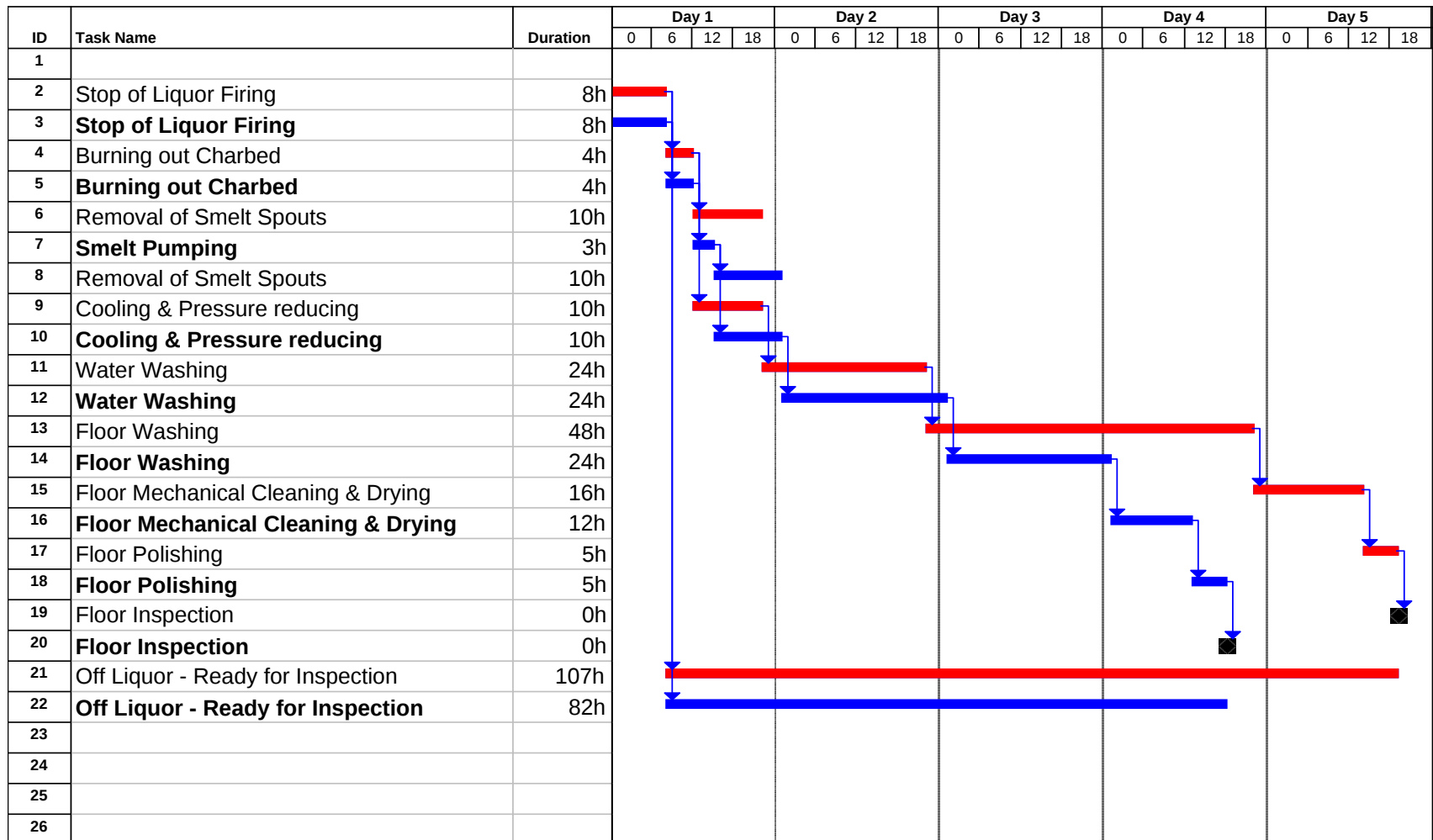
Edut

- * Lyhyempi sesokkiaika
- * Säästö kemikaaleissa
- * Poistaa vesipesun mahdollisesti aiheuttamat vahingot pohjaputkissa
- * Työvoimakustannussäästöt

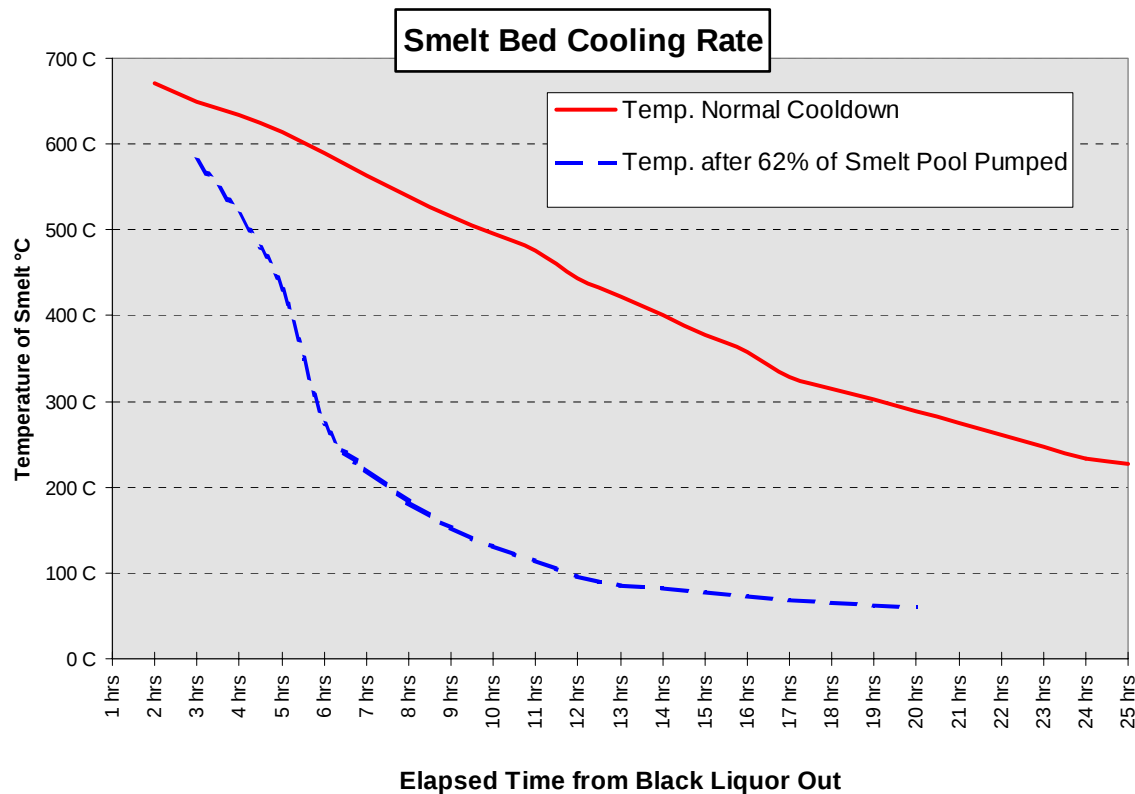
Ajan säästö

- * Pumppaus kestää vain 2-4 tuntia
- * Pohjan puhdistus 12-24 tuntia nopeampi
- * Kattilan vesipesu voidaan aloittaa
aiemmin

KAAKON TEOLLISUUSPALVELU Oy



Pedin jäähtymisnopeus



Kemikaalien säästöt

* NaOH & Na₂SO₄ Säästö

200 - 400 EUR/m³ pumpattua sulaa

* Ympäristöystävällinen

Yhteys vesipesun ja pohjaputkien säröjen välillä

“Löydöissä esitettiin että säröt soodakattilan pohjalla on aiheutunut korroosiosta kattilan alas ja ylösajojen aikana kun sula hydrotoituu joutuessaan kosketuksiin pesuveden kanssa tai mahdollisesti kattilassa olevan vesihöyryn kanssa”
Kansainvälinen korroosiosymposium massa- ja paperiteollisuus pp.185-188 (1998)

Suositukset pohjaputkien säröjen välttämiseksi

Andritz-Ahlstromin mukaan säröjä voidaan välttää:

- * Suorittamalla vesipesu vasta pohjaputkien lämpötilan ollessa alle 150°C
- * Poistamalla sula joka kerta ennen vesipesua sillä säröytymisvaara on myös olemassa kattilaa käynnistettäessä

Referenssit

Vuodesta 1998:

- * 37 onnistunutta pumppausta
- * Yhteensä 566 m³
- * Keskimäärin 15 m³
- * Eniten kerralla 53 m³ (Uimaharju)

Asiakaspalaute

“Asiakas oli erittäin tyytyväinen suoritettuun sulapumppaukseen. Asiakas sanoi vesipesun odotusajan lyhentyneen 24 tunnista 12 tuntiin ja kenties säästäneen lisäksi tästä 12 tuntia mitkä olisivat kuluneet kattilan pohjan vesipiikkauksessa, säästäneen tuhansia dollareita kemikaaleissa, sekä työvoimakustannuksissa pohjan pesun osalta.”

**Asiakkaan kommentti; CE Boiler;
Elokuu ‘99;**

Milloin pumppaus voidaan suorittaa

- * “Vaaka” pohja
- * Sula-aukot riittävän korkealla
- * Ahlstrom, Tampella, Kvaerner, CE,
- * Sulan lämpötila $< 850\text{ }^{\circ}\text{C}$
- * Sula juoksevassa muodossa

Pumppausta ei kannata suorittaa

- * Vino pohja
- * Sula-aukot hyvin matalalla
- * B&W, Götaverken, Kvaerner
- * Sulan lämpötila yli 850 °C
- * Sula jähmeää tai kovettunut





Seuraavat suoritettavat pumppaukset

- * Rosenthal Saksa 22.9.2000
- * Gruvön Ruotsi 14.10.2000
- * 5 pumppausta USA:ssa (Lokakuu. 2000)

MÄNTYÖLJYN/SUOVAN TALTEENOTTO

URHO RÄSÄNEN
JPI PROCESS CONTRACTING OY

Tall oil recovery

Urho Räsänen

12 October 2000

SIGNIFICANCE OF TALL OIL RECOVERY IN A PULP MILL

- Tall oil production has small value compared to pulp production
- Poor soap separation causes scaling problems in the evaporation plant
- Residual soap in black liquor may bring adjusting problems in the recovery boiler
- Soap burning can take 2 – 5 % of the recovery boiler capacity
- "Dirty soap" requires even 50 % more sulphuric acid in acidulation
- Low yield means tall oil losses and loading of recovery boiler

REASONS FOR PROBLEMS IN SOAP SEPARATION

Soap is not “salted out” properly

- Too low black liquor concentration
- Too high temperature
- Too low salt concentration

Black liquor tanks are improper

- Black liquor flow velocity is too high
- Piping arrangement is poor and major part of soap flows to black liquor outlet

Operation of soap separation is careless

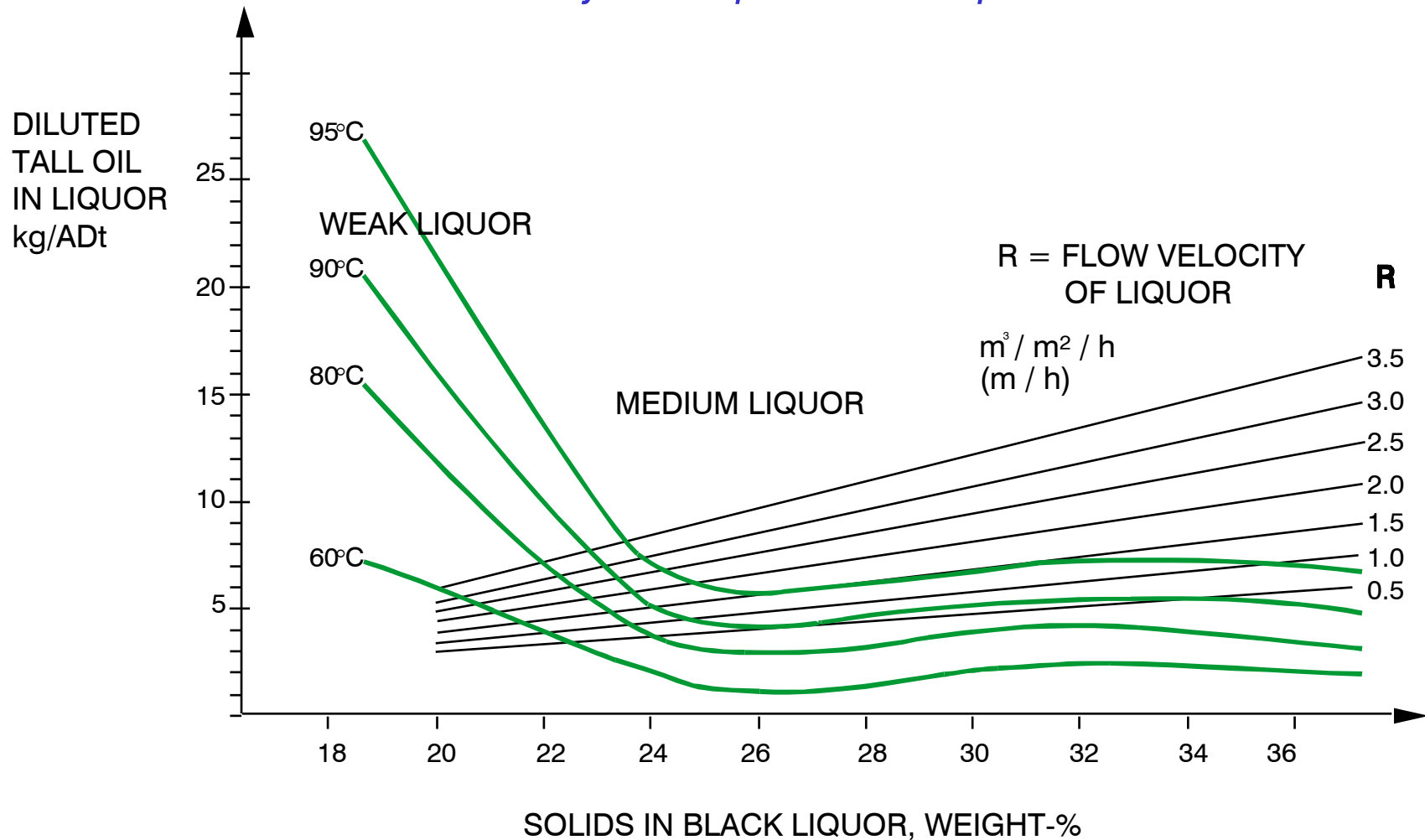
- Measuring of the soap layer should be arranged
- Soap separation should be done regularly

Too much fibres in black liquor

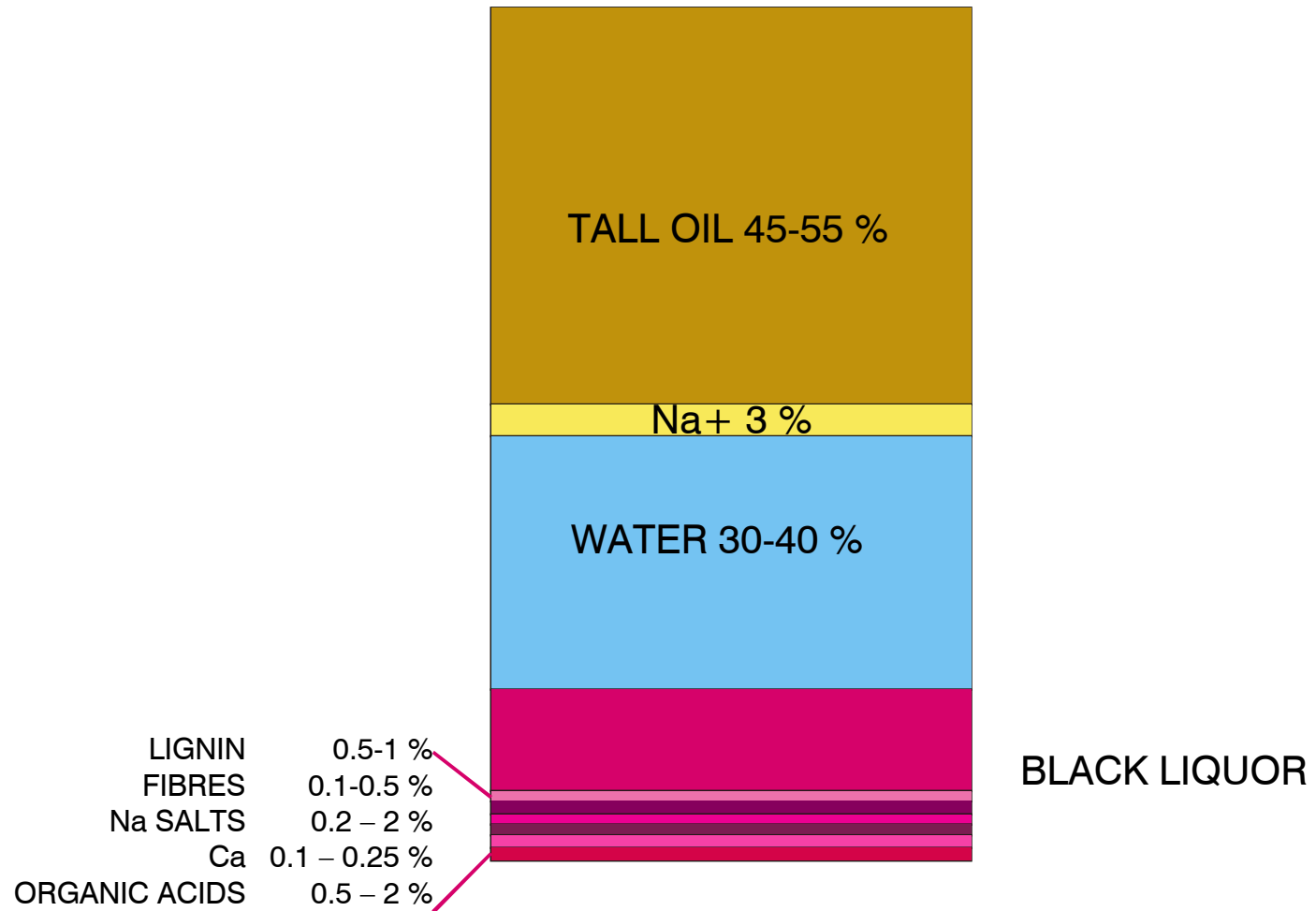
- New cooking methods may increase fibre concentration in BL. Max. is 20-40 mg/l, Fibres are collected to soap, which increases soap density. Better black liquor filtration is needed.

SOAP SEPARATION

Solubility of soap in black liquor



CRUDE SOAP COMPOSITION



REASONS FOR PROBLEMS IN SOAP ACIDULATION

Black liquor content is too high

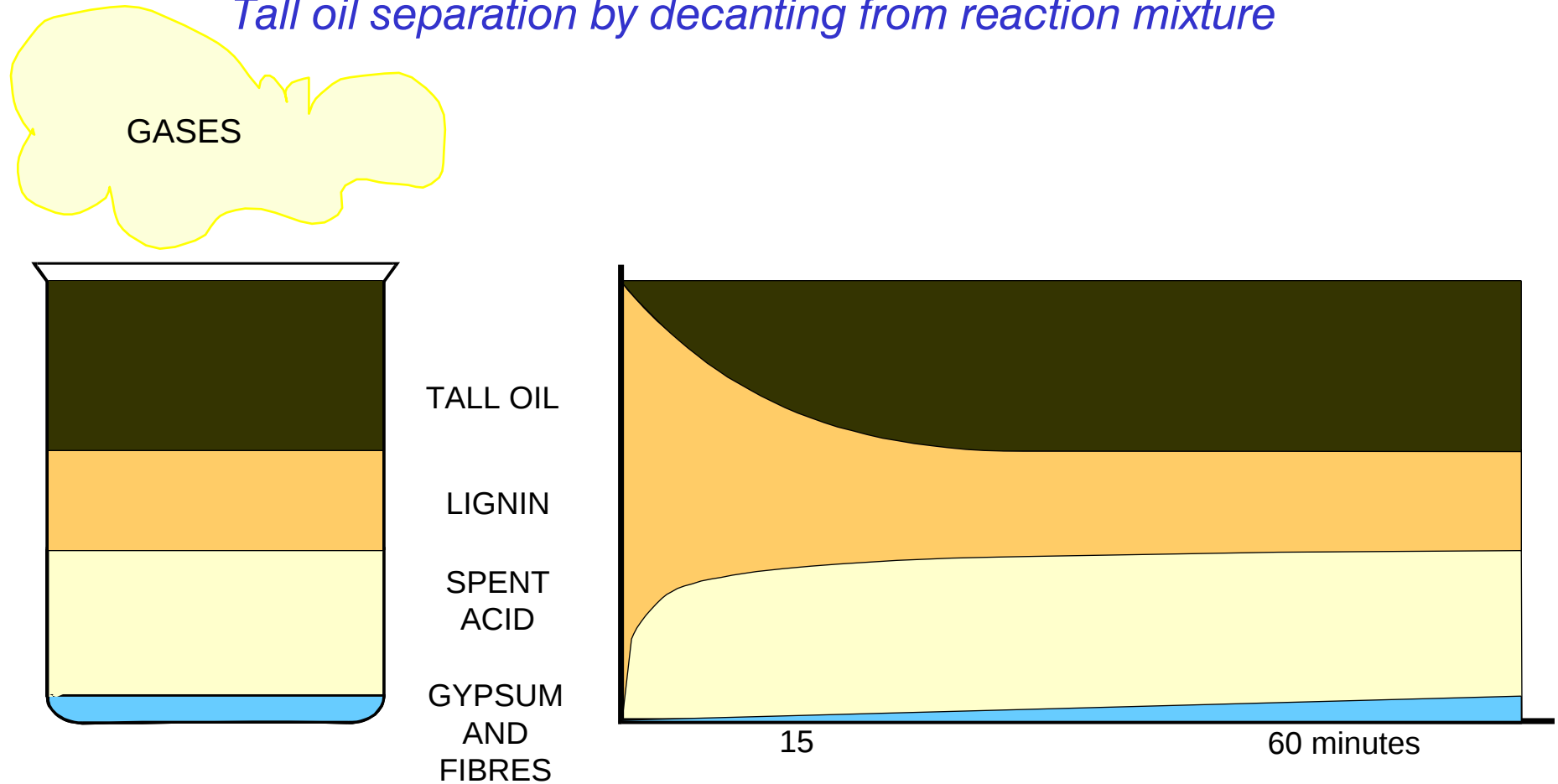
- If concentration of lignin or fibre is over 1 %, black liquor content is too high
- Impurities may decrease tall oil yield from 98 % to 60 %
- Decreased yield increases acid consumption from average 200 kg/t CTO to 300 kg/t CTO
- Low yield means tall oil losses to be burned
- Acidulation plant tends to get plugged often which means extra work for operators
- Calcium content of soap should be under 0.25 % in order to avoid scaling in the plant

Capacity of the plant is too low

- Capacity can be improved improving soap quality
- Maybe investing in a new plant is needed

SOAP ACIDULATION

Tall oil separation by decanting from reaction mixture



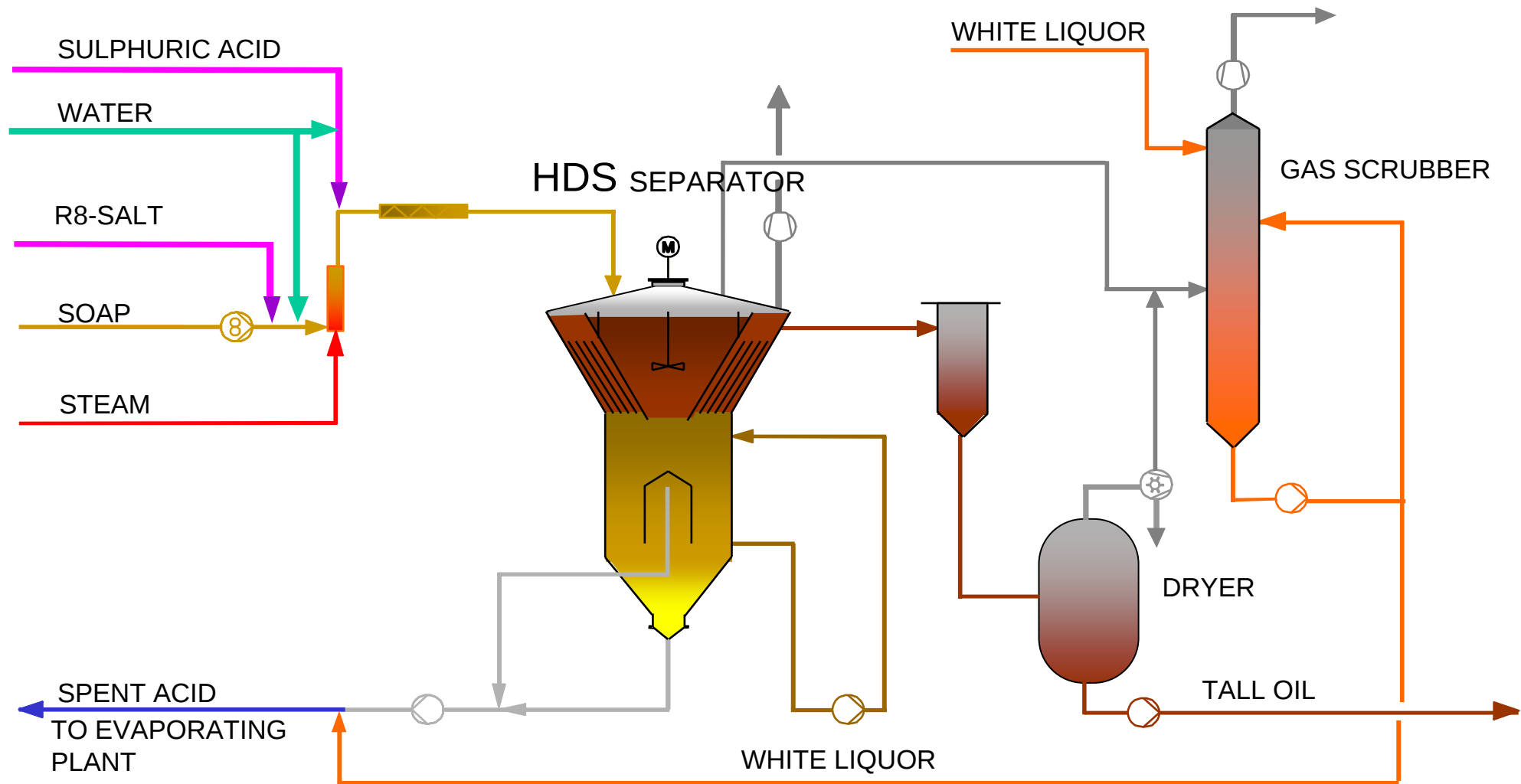
SOME MEANS TO AVOID PROBLEMS

- Soap separation can be improved by injecting air to black liquor. Injecting should be done by a proper ejector.
- An efficient black liquor filtration is important
- Pumping soap through a separate filter has improved soap quality
- Black liquor should be separated from soap in a decanting tank. Wet soap should be pumped to the bottom and soap taken out from the top. Black liquor should be drained regularly (automatically) from the bottom.
- Soap should be homogenised (by recirculating) before feeding to the acidulation plant

Pumping problems of soap

- Because of pumping problems soap is diluted with water which will cause separation problems in acidulation

ACIDULATION PLANT



REFERENCES

- ➔ 1999 AssiDomän Kraftliner, Piteå, Sweden
- ➔ 1999 Phoenix Pulp and Paper Mill, Nanning, P.R. China
- ➔ 1998 Södra Cell, Mönsterås, Sweden
- ➔ 1997 MoDo Paper, Husum, Sweden
- ➔ 1996 Cariboo Pulp & Paper, British Columbia, Canada
- ➔ 1996 Cell Krems Ltd, Poland
- ➔ 1995 Metsä-Rauma, Finland
- ➔ 1993 Qingzhou Pulp Mill, P.R. China
- ➔ 1990 Joutseno Pulp, Finland
- ➔ 1989 Enocell, Finland
- ➔ 1987 Sunila, Finland
- ➔ 1986 Arizona Chemicals, Port St. Joe, USA

**REPORT FROM THE SWEDISH-NORWEGIAN
RECOVERY BOILER COMMITTEE**

**METTE JANSSON
SNRBC**

Sodahuskommittén

REPORT FROM THE SWEDISH-NORWEGIAN RECOVERY BOILER COMMITTEE

Mette Jansson, ÅF, Sweden

E-mail: mette.jansson@ipk.af.se

(Secretary of the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee)

This is a report on the activities in the Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee during the last year. It has been a good year for our members with no larger incidents in any of the 33 recovery boilers in operation. There have of course been some minor incidents, of which I have selected a few to report here. I will also inform on our work with a number of new recommendations, the new EU-standards, education of operators, and our international work.

Incidents

13 incidents were reported to the Incident Subcommittee last year after your Recovery Boiler Day. During 1999 in total 31 damages were reported. So far this year 14 incidents have been reported. All of these are listed in Table 1, and a few are discussed below.

A possibly very dangerous incident took place last fall in Moss, Norway (incident 9916). During a scheduled maintenance stop, severe corrosion was discovered on the flue gas side of the roof tubes (i.e. face down). The reason for checking the tubes at this time was the experience from Skärblacka, Sweden, where thin roof tube sections were discovered during a rebuild and retrofit of the boiler in 1997.

In Moss, the remaining tube wall thickness at several locations was only 1 mm (even down to 0.7 mm) to be compared with the original 6.3 mm. Analysis of removed tube sections indicates corrosion. Up to 11 000 points were measured after this thin location had been found and resulted in the replacement of 52 tubes of 3 m length and 6 tubes of 5 m length. The shut down had to be prolonged with 8 days because of these damages.

These thin areas were large and along the tube. If they had not been found at this early stage the ruptured section of the tube could have become large with great amounts of water flowing into the furnace.

Sodahuskommittén

We have discussed whether the intermediate pressure of the boiler (~ 40 bars), has influenced the corrosion or if the mechanism is similar to the near mud drum corrosion mechanism investigated by Singbeil. Hupa and Backman published in 1983 an interesting diagram explaining the difference between hydrosulphate corrosion and pyrosulphate corrosion, which indicated that low-pressure boilers could be more affected than high-pressure boilers, see Figure 1.

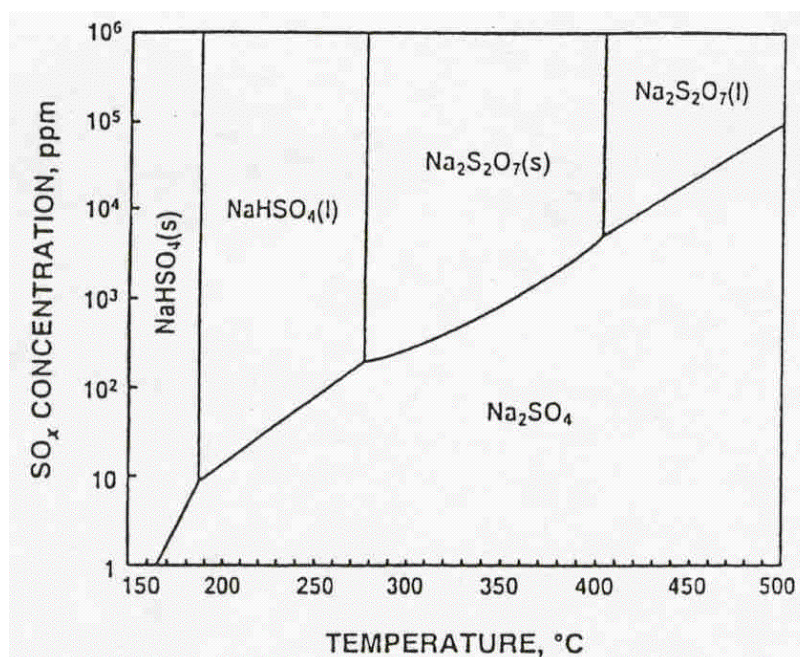


Figure 1. Source: Backman, R, Hupa, M. 4th International Symposium on Corrosion in the Pulp & Paper Industry.

These incidents clearly show the importance of checking roof tubes at regular intervals and the value of suitable measuring equipment. In this case the primary investigation was performed with the eddy-current test method. The thinning was expected to be found on the upper side of the tube, so the probe was calibrated only for that side and not the flue gas side. Follow-up measurements were made with ordinary ultra sonics. A special group within our Committee is currently working on available methods and apparatus for fast scanning with eddy current measurement of tubes in cooperation with an instrument company.

Another incident that could have had a dangerous outcome was the cracks found on the firing liquor system to the recovery boilers in Husum (incident 9918 and 9919). A new system was installed during the fall 1997, at the same time as the dry solid content of

Sodahuskommittén

the liquor was increased from 65% to 75%. Also the temperature was increased at the time.

A leak was to be repaired on the firing liquor feed-pipe to recovery boiler 8 during a scheduled maintenance stop. When they test pressured the pipe it burst, not were the reparation had been done, but at a new place. Further test pressuring revealed even more cracks in the same pipe, and in the pressurized liquor tank. A metallographic investigation of the pipes done in SS 2343 showed that the cracks were a result of stress corrosion.

This case revealed that with a high dry solids content and with a high residual alkali from the digester, there is now a risk to reach into the main caustic stress cracking range of stainless steels. When designing for high dry solids firing, the liquor piping and storage tanks have to be designed with materials with a better resistance to caustic stress corrosion cracking; for example Duplex stainless steels (like the steel SAF 2304).

Table 1. Incidents during the last year.

9914	Smelt leakage in furnace floor, Norrsundet, SP70
9915	Smelt leakage in furnace floor, Norrsundet, SP70
9916	Corrosion of roof tubes, Moss
9917	Smelt leakage in furnace floor, Norrsundet, SP70
9918	Corrosion, liquor pipes, Husum
9919	Stress corrosion, liquor tank, Husum
9920	Melt leakage, Skoghall
9921	Economizer leak, Vallvik
9922	Economizer leak, Moss
9923	Acid in the boiler water, Mönsterås
9924	Melt leakage, Norrsundet
9925	Stress corrosion in the compound layer in floor tubes, Lövholmen
9926	Economizer leak, Lövholmen
0001	Acid in the boiler water, Vallvik
0002a	Convection, Husum
0002b	Leakage in superheater, Husum
0003	Economizer leak, Husum
0004	Burn caused by ash, Mörrum
0005	Economizer leak, Husum
0006	Liquor in the boiler water, Dynäs
0007	Large flow of melt, Frövi
0008	Oil fire in boiler insulation, Gruvön T3
0009	Crystallization in dissolver, Gruvön T3
0010	Economizer leak, Iggesund
0011	Superheater leak, Husum TP7
0012	Melt leakage, Norrsundet
0013	Superheater leak, Frövi
0014	Superheater leak, Aspa

Sodahuskommittén

New recommendations

When the committee was founded 35 years ago, in 1965, the main purpose was to study and establish recommendations for actions to prevent disasters caused by water leakage in the furnace. Safety is still the over-all concern of the committee, and our three subcommittees for incidents, recommendations and education do a great amount of work.

Four new recommendations were published in the beginning of the year:

- *B17 – Recommendations regarding piping arrangements between evaporation plant and recovery boiler*
- *B12 – Recommended system for emergency power*
- *C10 – Recommended actions in case of divergent drum level*
- *F2 – Safety instructions for the recovery boiler area*

In process of being revised are among others:

- *B2 – Construction of recovery boiler buildings*
- *B14 – Arrangements of alarms in operator rooms*
- *B19 – Equipment for liquor firing*
- *C3 – Firing of liquor and auxiliary fuels*
- *C9 – Firing for destruction*
- *C11 – Leakage of gases and liquids*
- *D6 – Water side inspection and acid cleaning of feed water equipment*

The recovery boiler committee has 41 current recommendations, and our members can since recently get them directly from our website. Another fresh thing on our website is the discussion forum for recovery boiler operators, where they can ask colleagues from other mills about advice or just share experiences. Not all of our operators have access to the Internet from the operator room yet, but it looks like we are going there.

The new EU-standards

A good example of the benefits of the cooperation between our committees, the Swedish-Norwegian and the Finnish, is the work with the compilation of the new European Union boiler standard. Our committees have actively participated in the work groups handling *Materials, Manufacturing and Control for Pressurized Boilers and Equipment for pressurized boilers*. This work is to be finalized soon.

Sodahuskommittén

Education

We now have 504 certified recovery boiler operators, of these 60 are certified this year. Our Education Planning Group is now developing a new educational program. The goal is not to change the content, but to improve the methods of teaching to make the education more efficient. Today the operators have to spend a number of days away from the mill every time they take a course. A considerable part of the education will be taken care of "from home" in the future, thanks to CBT (Computer Based Training) distributed via CD-ROMs or the Internet.

International

We have, again this year, had a fruitful cooperation with the committees from North America and Finland. In February we participated in a recovery boiler conference arranged by the American Forest & Paper Association. At this conference we also presented some info from the Finnish RB Committee. I think that both parts are satisfied with the arrangements, and we will continue the joint presentations.

A somewhat special event in our international work took place in Ruzomberok in the Slovak Republic in April, when a number of mills from Europe formed their own RB Committee: Middle European Recovery Boiler Committee. Mette Jansson attended this first two-day meeting to inform them about the Swedish committee, and also to help with the arrangements of their committee. People from mills in the Slovak Republic, the Czech Republic, and Poland participated in the meeting.

It will naturally take some time to build up a well-functioning organization, especially when funding is a problem, but they have formed a steering committee and their main mission will be to create an incident bank. The committee will meet once or twice a year, always at a different mill, and the work will be funded by the participating mills as a participation fee. They have also decided that the language used in the committee will be English.

The Swedish-Norwegian Recovery Boiler Committee will continue to help the Middle European Recovery Boiler Committee also in the future.

**UNIQUE SOLUTIONS TO RECOVERY BOILER
PROBLEMS WITH AIR SYSTEM PERFORMANCE,
CORROSION AND CHAR BED CONTROL**

**STEVE VINCENT
ANTHONY-ROSS COMPANY**



ANTHONY-ROSS COMPANY

A Clyde Blowers Company

Recovery Boiler Day 2000

Vanta, Finland, October 12, 2000

Unique Solutions to Recovery Boiler
Problems with Air System Performance,
Corrosion and Char Bed Control _(V2)

Steven Vincent
Marketing Manager

Anthony-Ross Company
5600 SW Arctic Drive, Suite 100
Beaverton, Oregon, USA 97005
Phone: (503) 641-0545
Fax: (503) 643-1303
e-mail: stevev@anthonyross.com

Unique Solutions to Recovery Boiler Problems with Air System Performance, Corrosion and Char Bed Control.

Mr. Steven Vincent
Marketing Manager
Anthony-Ross Company
Beaverton, Oregon, USA

Abstract:

Recovery boiler combustion air supply must be recognized as a multi-level, integrated system that provides operators with the opportunity and flexibility to optimize boiler performance. Anthony-Ross Company has developed a unique approach to air system design that addresses problems that can arise when combustion air levels are considered independently. What is often overlooked when designing air systems to achieve greater process loading, is the vital need to increase combustion process stability and simplify the operation so that fewer operators are able to better manage the boiler. If the boiler does not have the system design and mechanical "tools" to run with less operator effort in a more consistent, stable, repeatable fashion, then better boiler performances cannot be reliably achieved.

Introduction:

The current economics of pulp mill operation require the recovery boiler to run at higher throughput, higher thermal and reduction efficiencies, with longer runtime, less emissions, and using fewer operators than ever before. Challenging the furnace to perform at higher loads can lead to premature plugging, unacceptable emissions, char bed instability, corrosion in the lower furnace, and operator errors. In general, operating boiler systems above initial design conditions increases the risk of failure. Figure 1 illustrates the following air system guidelines discussed in this paper, which are necessary to achieve greater recovery long-term boiler loading.

Improved boiler performance depends upon the following factors:

- Improved char bed control is the pivotal objective that must be accomplished prior to achieving greater long-term boiler loading.
- The design and operation of all three air levels determine the extent of utilization of the furnace volume for heat adsorption and minimized carryover.
- Combustion air nozzles must be able to withstand greater thermal and corrosive attack, be easier to replace, provide repeatable air jet characteristics, and have flexibility to adapt to changing operational conditions.
- Improved vertical air and heat distribution is necessary to achieve greater loading with longer run-times.
- At higher loads, the mixing time constants for air and fuel must be faster due to less residence time inside the furnace.

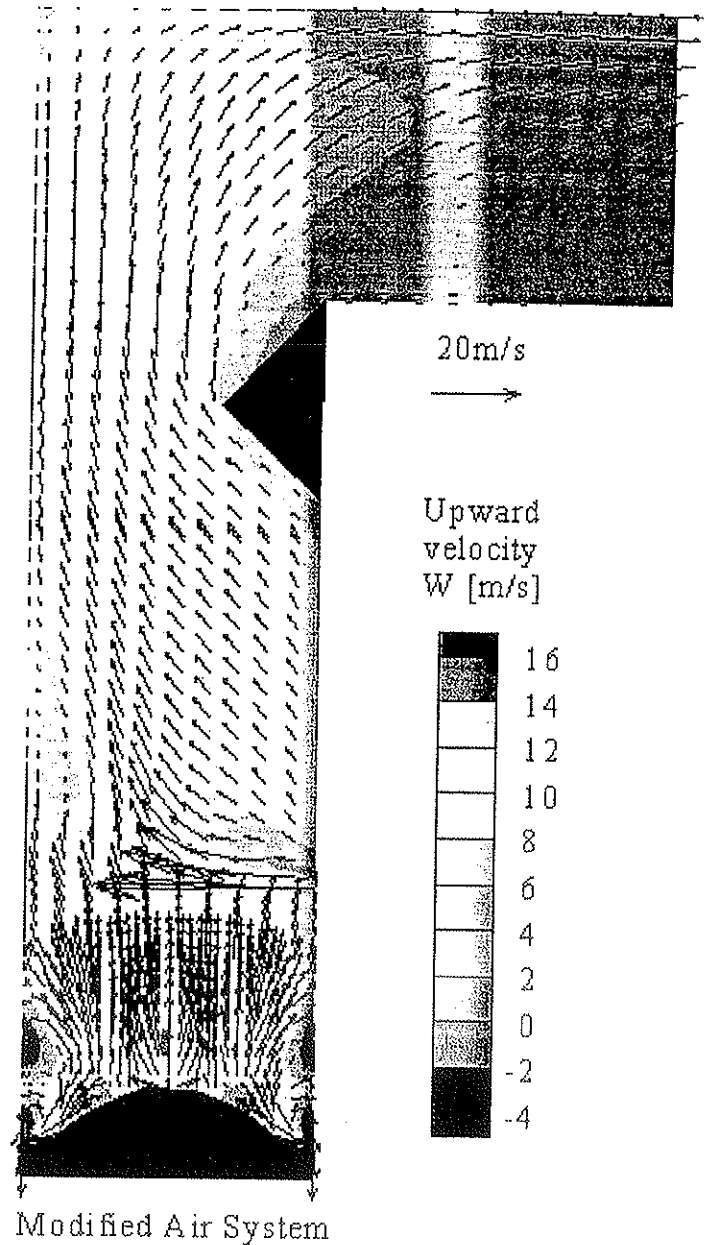


Figure 1
Recovery boiler cross-sectional view of
improved flue gas velocity profile at very high
liquor loading

CFD Model illustration courtesy of Process
Simulations Inc., Vancouver, BC

At higher loads or "speeds", there is less time to respond to disturbances, and the impact of disturbances is usually greater. With regard to combustion of the fuel, there is increasingly less residence time that the combustion air stays inside the furnace volume as the load increases. What goes *in* has to go *out* and if you add more air *in*, then it has to go *out* faster due to the fixed furnace volume. *The first combustion challenge at higher liquor loading relates to the simple fact that there is less time to mix and completely burn the fuel.*

Higher liquor loading also means that the boiler has to cope with higher thermal and corrosive attack. The ability to keep the equipment sufficiently cooled may be at risk when the solids loading increases. With regard to the combustion air system, air nozzles are typically at risk to burnout, and/or castings are depleted at a faster rate. Boiler water circulation is also an issue to investigate, but this paper will focus on the combustion air system only. *A second combustion challenge at higher liquor loading relates to better design of the air nozzles to handle higher heat loading combined with better vertical distribution of the heat released from the combustion of the black liquor.*

Because black liquor has a high inorganic content, and the firing system sprays the liquor across the majority of the flue gas flow path, some of the liquor droplets become entrained with the flue gases and are transported to the upper furnace where they can deposit on the boiler tubes. The flue gases and the combustion air system is clearly the transport medium for moving inorganic material from the lower furnace to the upper heat transfer areas. Several studies have shown that carryover is related to the flue gas flow, with higher flue gas flows resulting in higher carryover. The rate of ash accumulation in the upper furnace is a function of both the mechanical carryover and the fume generated. *A third combustion challenge at higher liquor loading is to move as much of the combustion air above the liquor spray as possible to minimize the rate of ash accumulation.*

These challenges are inter-related and affected by the design and performance of the entire

combustion air system. It is important to understand the interactions between the different levels of the air system and the effect changing one level has on the other levels. **Anthony-Ross Company has developed a unique, multi-level approach to air system design that addresses the problems that arise when levels do not have the capability to achieve first principle objectives.** What is often overlooked when designing air systems to achieve greater process loading, is the vital need to increase the stability of the combustion process and simplify the operation so that the few remaining operators are able to better manage the boiler. The combination of fewer people, higher performance demands and less reaction time for disturbance correction makes the need for better, more reliable air nozzle automation vital to fully optimize the process. Combustion stability can be improved if the air port nozzles are improved at each air level. If the operators do not perceive the boiler is stable, process optimization will not be considered. If it is difficult for the operators to maintain optimum boiler performance, the opportunities for gaining the benefits are very low. If the boiler does not have the system design and mechanical "tools" to run with less operator effort in a more consistent, stable, repeatable fashion, then better boiler performances cannot be reliably achieved. In the highly competitive pulp and paper industry, achieving good boiler performance requires the operators to become "business partners", who are able to achieve production goals using the most optimum methods.

First Principle Functions Of Each Combustion Air Level

Figure 2 shows the lower furnace air system including the char bed, and liquor spray. From a *first principle* standpoint, the following describes each air level responsibility.

Primary air is required to control the perimeter of the char bed to provide smelt drainage pathways. Thus the primary air must supply sufficient oxygen to consume the fuel at the perimeter of the bed, which also provides heat to liquefy the inorganic material for proper flow of the smelt. These objectives explain why there are so many primary port openings that are

located at the lowest elevation on all four walls. However, primary air is often overused. High amounts of primary air can keep the bed low, correct for poor secondary air performance, and develop sufficient port pressures (air flow velocity) to keep the char bed away from the port openings. Too much primary air also makes it easier for the operators to keep the ports clean.

Primary port area is a key consideration, but this unfortunately has several tradeoffs as well. Less primary port area will result in higher primary port pressures that will make it easier to keep the bed away from the openings with less air. This is fine for steady-state combustion conditions. However, liquor-firing disturbances exclusively impact the primary air ports because they are

located at the lowest elevation. During char bed disturbance conditions, one corrective action is to significantly *increase* the airflow to the affected areas. During these upset conditions, a larger primary air port opening is beneficial to be able to supply more oxygen to the affected areas. Without sufficient primary air port flow area, char bed disturbances will have a longer recovery time. Thus, the *ideal size* for primary air port area really depends upon operating conditions.

The common disadvantages of using too much primary air include greater mechanical carryover, re-oxidation of reduced sulfates, and too high localized heat flux, which overheats the air nozzles or castings, causing costly damage.

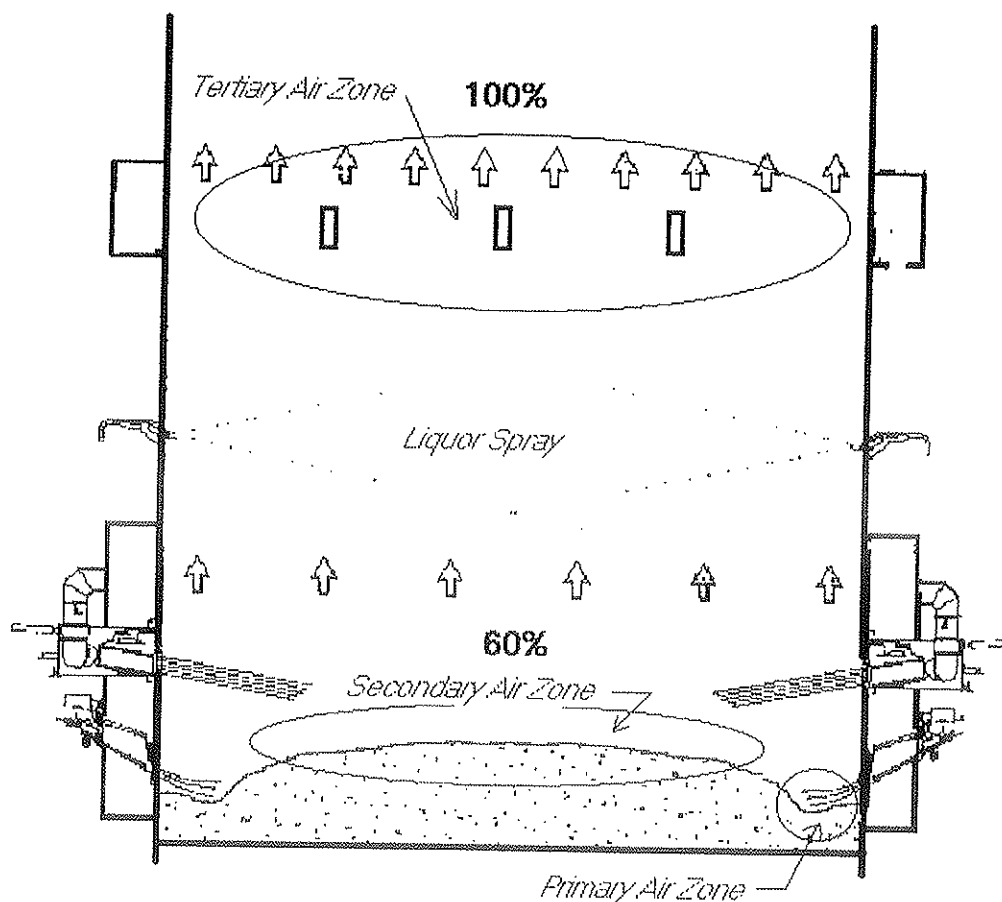


Figure 2
Combustion air areas of responsibility

Secondary air is required to deliver oxygen to the central zone of the smelt bed to consume the organic material and limit the growth (height) of the bed. Sufficient heat is needed from the center zone combustion to also dry the liquor droplets before they deposit on the bed. Sub-stoichiometric combustion conditions are needed to keep the chemical reduction potential as high as possible.

There are many differences among the boiler vendors regarding the secondary air ports. Height, arrangement, placement of ports, and the size of the secondary ports all have an impact on the secondary air system's ability to achieve the center bed control with the least amount of air. If the secondary air ports are too high (elevation) above the primary port level, the char bed will grow to high levels *unless too much secondary air is used*. The char bed grows until it reaches a steady-state level where the oxygen is supplied at the rate the fuel deposits. Designs incorporating many small secondary air port openings may provide peripheral distribution flexibility, but have the disadvantage of too little mass of each individual air jet. This can result in insufficient penetration of air to the center of the bed and subsequent bed growth that is too high. Again, the operator can always overload the primary/secondary air combination and burn more liquor in suspension, but this also increases the mechanical carryover and risk of rapid boiler pluggage. The arrangement of secondary air ports on all four walls also leads to the formation of harmful high-speed/high-temperature center-core flue gas properties. In that case, all air jets meet in the middle of the furnace, collide and turn upward, causing the middle of the furnace to have a high velocity flue gas stream. Some boiler vendors use a "vortex" secondary air design to limit center char bed growth. However, vortex flow patterns are known to create low-pressure centers, which also causes high vertical velocities.

While the initial boiler vendor configuration of the secondary air ports is usually sufficient if the boiler is operated near design loads, increasing boiler loading above design conditions almost always requires improvement to the secondary air level. Figure 3 shows the common center

flue gas core formation that is so detrimental to boiler performance as boiler loads increase above original design conditions.

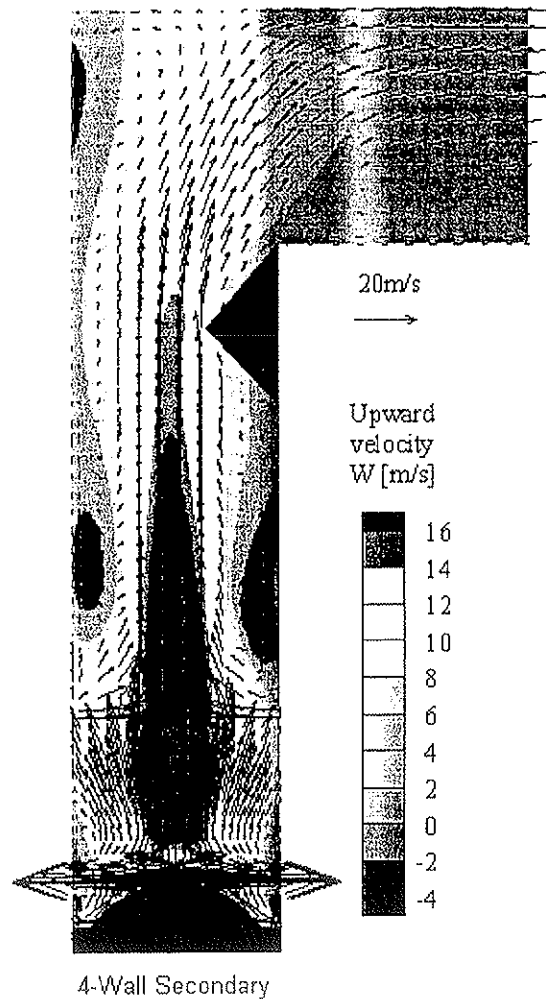


Figure 3
Harmful high flow/high temperature center-core flue gas pattern

CFD Model illustration courtesy of Process Simulations Inc., Vancouver, BC

The harmful center-core flue gas pattern shown above can be initiated by either:

- Four-wall secondary
- Vortex combustion air flow pattern.

A weak tertiary air system has little impact to correct this problem. Opposing alignment of tertiary air ports with many openings also contributes to high speed center-core formation.

Limiting the growth of the char bed is a very important operational consideration, especially when the boiler is loaded very heavily and operating closer to boiler limits. A high char bed presents increased risk to disturbances. Blackouts, bed fall-overs, load excursions, smelt drainage blockage, localized overheating, etc. can disrupt production and damage equipment.

Tertiary air supplies the remaining oxygen required to consume rising combustibles within the flue gas stream and to oxidize TRS gases produced but not burned in the lower furnace. This is the last chance to impact the flue gas formation and correct undesirable conditions. Because tertiary air is located at a higher elevation in the furnace, it must perform the mixing of air and fuel as rapidly as possible due to the little remaining furnace volume for mixing (*less residence time*). Good mixing can be defined as uniform flue gas flow and temperature profile across the furnace, with minimum remaining combustibles occurring at the closest elevation possible to the tertiary air introduction. The objective is to achieve fuel burnout as rapidly as possible so the largest amount of furnace volume remains to absorb the heat released. In addition, the cross-sectional flue gas flow must be corrected to be as uniform as possible to prevent high velocity zones from lifting too much inorganic content from the lower furnace.

While boiler vendors differ considerably in tertiary air system design, the one constant is under-designed air capacity for high boiler loading (above design conditions). It is almost impossible to correct poor flue gas flow formations with tertiary air flow less than 25% of the total air, or with opposing air jet alignment. Sufficient momentum and large interlaced air port arrangement on two walls are needed to achieve good mixing speeds and performances. Vortex flue gas flow patterns must be eliminated because the resulting low-pressure centers create high velocity/temperature center core patterns. The success of a correctly designed interlaced tertiary air system is highly dependent upon the effectiveness of the primary and secondary air system. The amount of

combustion air that can be introduced at the tertiary air level is largely determined by the effectiveness of the primary and secondary air to keep the char bed in stable condition. Increasing the percent solids of liquor fired can help to move more air above the spray, but the performance of the primary and secondary air system has the biggest impact. The more air that is required to keep the char bed in control, the less air that can be used at the tertiary air level. The operators can simply add more tertiary air than necessary, but that alone will not reduce carryover, nor is it beneficial to boiler thermal efficiency. The common misunderstanding is that tertiary air "holds down" the carryover. Instead, it is a *reduction in combustion air used below the liquor spray that reduces carryover*. With reduced primary and secondary airflow, the tertiary air can be increased to complete combustion and straighten out the flue gas flow patterns.

Improved Air Distribution

At boiler liquor loading above design conditions and/or on boilers that are volume challenged (operating at high loading relative to furnace size), combustion air distribution is the single biggest factor to successfully achieving long term improved boiler performances. However, adequate control of the char bed is the pivotal condition that must first be satisfied.

A good definition of adequate char bed control is the condition of stable formation with less than 60% of total air needed at the primary and secondary air levels combined. The operators will always strive to keep the char bed stable and avoid disturbances. However, unless they have the mechanical system flexibility at the primary and secondary port openings to control the char bed with less air, they cannot reduce airflow below the liquor spray. At elevated boiler liquor loading, proper combustion air distribution requires that the tertiary air system must be the predominant incremental air used to consume the additional fuel. The boiler's *ideal* air distribution curve is shown in the following Figure 4.

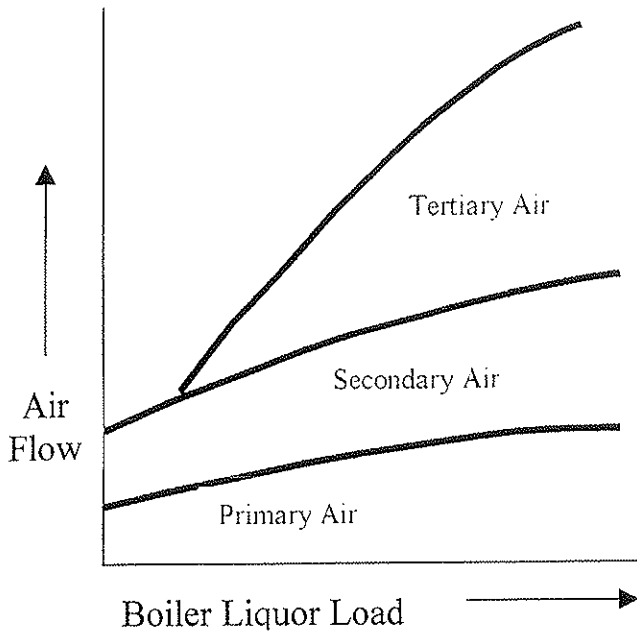


Figure 4

Ideal combustion air distribution

The actual air to fuel ratio for each air level depends upon the effectiveness of the char bed formation system (primary air, secondary air, liquor spray, liquor concentration) to adequately control the char bed with the minimum amount of combustion air below the spray.

Anthony-Ross Integrated Solution

The redistribution of the combustion air supply must be recognized as a multi-level, integrated approach. While it's possible to upgrade the individual levels of air supply and see improved results, an integrated 3-level system coordinating the levels together provides the best chance to maximize the performance of the boiler. Fixed-sized air port openings do not provide the operators with the flexibility to fine-tune the operation. Air requirements change as the loading and operating conditions change. The flexibility must exist at the port nozzle to change the system resistance as the load changes. However, port dampers must be designed and installed so that they truly impact system resistance at the port, and not at some orifice that is setback a distance from the actual opening. Air port nozzles must also be able to handle greater heat loading and be designed for easy replacement when wear inspections dictate. Figure 5 below shows the degradation of conventional combustion air nozzles due to high heat loading combined with insufficient air nozzle cooling capacity design.



Figure 5

Typical air nozzle burnout at primary and secondary air ports

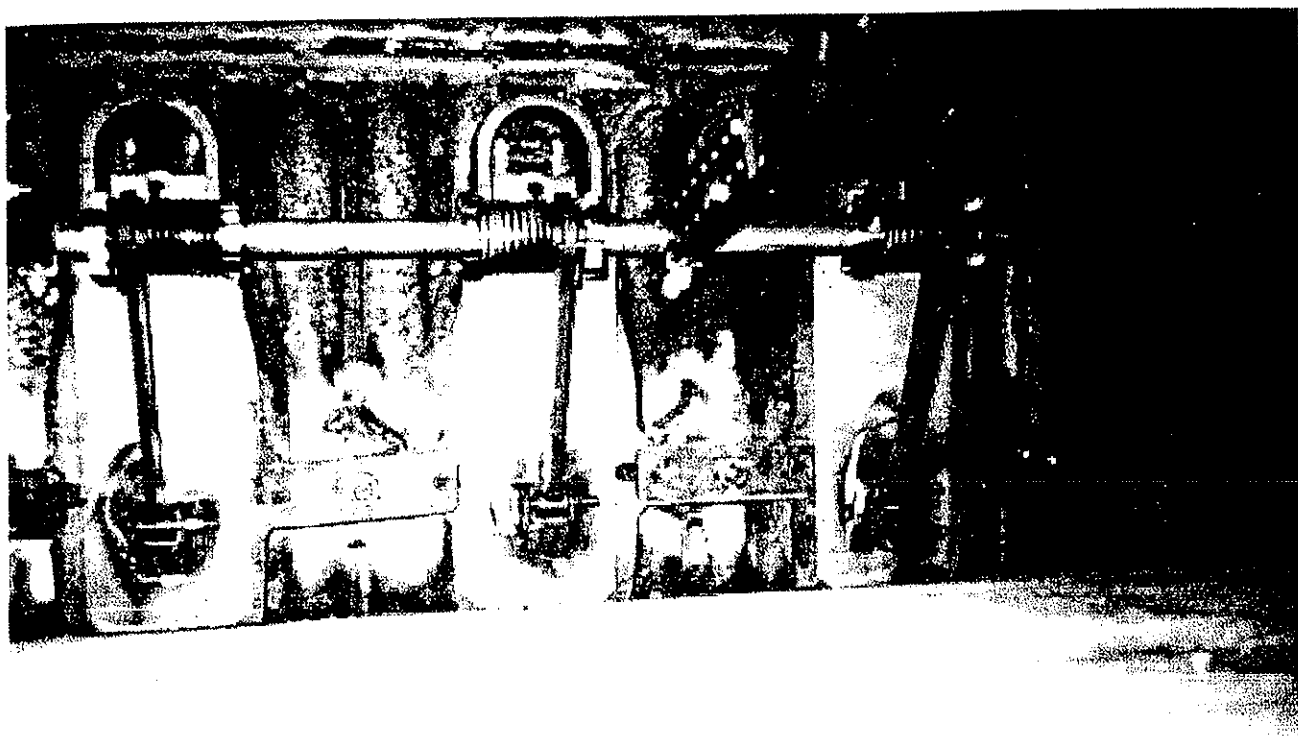


Figure 6
Port Damper Assembly (PDA) inside the primary windbox
(Dampers shown full closed)

Primary Level

Anthony-Ross Company's Automatic Port Cleaners (APC) at the primary level are well known and proven on more than 250 recovery boiler installations. The patented "index-cleaning" technique has been the industry favorite automatic port cleaning system, with more than 70% market share world-wide.

In 1992, Anthony-Ross introduced the Port Damper Assembly (PDA) shown in Figure 6. Inclusion of the PDA provides operators with the "tool" to adjust the primary port area using a reliable, non-sticking guillotine damper. The close proximity of the damper blade establishes control of the system resistance at the port, allowing operators to utilize the jet to keep the bed farther away from the port opening and spread out the heat flux load. The dampers are grouped by windbox and an actuator provides easy damper adjustment, infinite damper

positioning, and an override for immediate retraction (opening) when required.

Several boiler vendor OEM windbox designs do not accommodate the installation of the PDA, and their original port nozzles may be subject to repetitive corrosion and cracking near the port opening. Anthony-Ross' *wide-open* windbox design combined with primary port castings eliminates crotch plate corrosion and crack propagation, and prevents cold side corrosion. The castings are sacrificial and replaceable, although improved material composition has dramatically extended casting life and greatly reduced the "yearly" allocation of manpower typically dedicated to repair in this area. The Anthony-Ross windbox is designed to accept the PDA and provides maximum tolerance to smelt intrusion and reliable smelt containment. Figure 7 shows the APC/PDA mounted on an Anthony-Ross windbox with new castings.

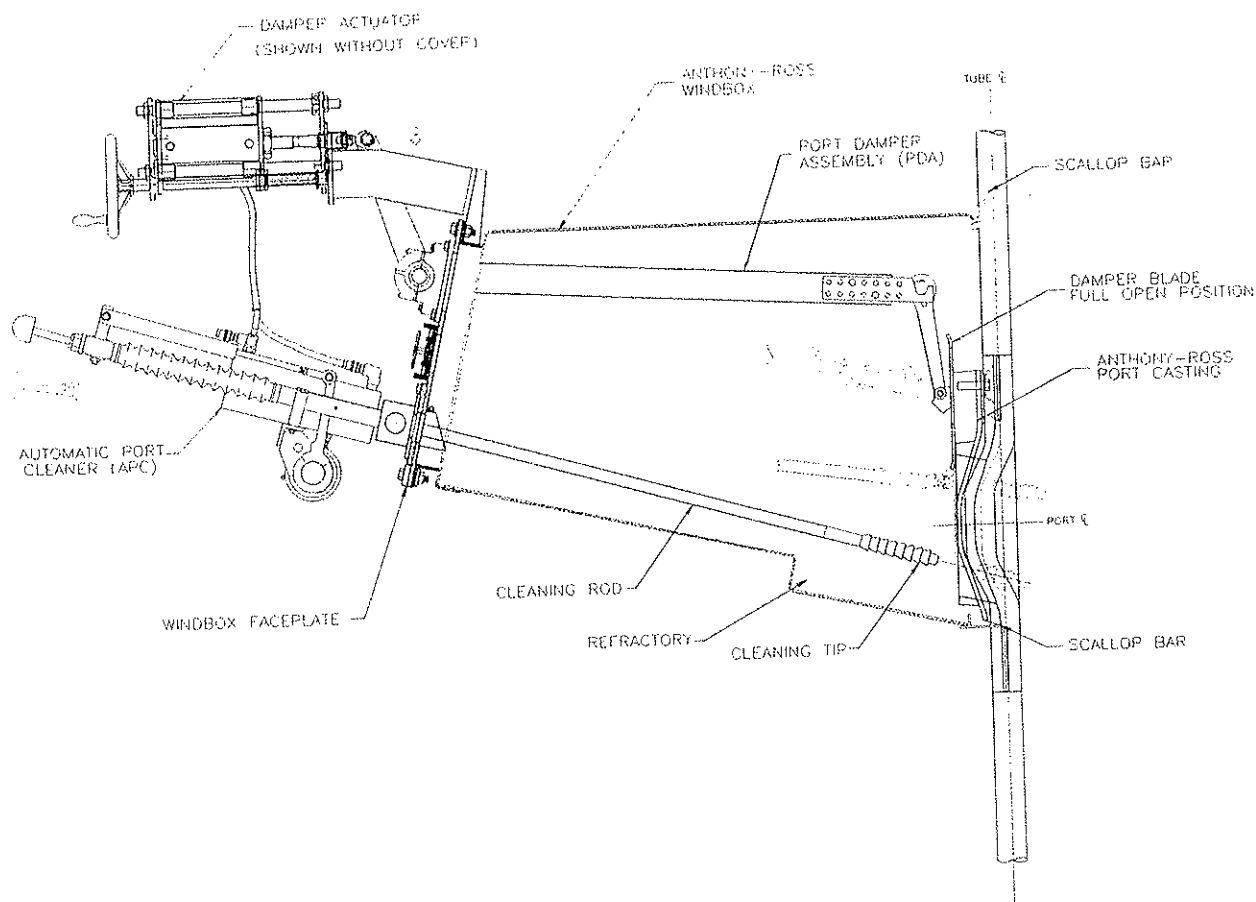


Figure 7
**Anthony-Ross Automatic Port Cleaner (APC), Port Damper
 Assembly (PDA), windbox and port castings**

With the complete application of the Anthony-Ross primary air system design, the existing primary air ports are entirely reused, but their performance capabilities are significantly improved. Higher port pressures, in lieu of more airflow, are used to define and shape the smelt drainage perimeter. With the reduced volume of primary air at higher pressure, the capability to safely reduce the combustion air below the spray is achieved. Operators are given the flexibility to correct for non-ideal fuel distributions that can result in uneven smelt bed formation and conditions. They also have a faster disturbance rejection handle with the higher static pressure reserve behind the port dampers.

Secondary Level

Boiler vendor OEM secondary designs vary in many ways. Some offer many small ports on all

four walls positioned too far above the top of the smelt bed. These are only marginally effective in controlling the height of the bed. Other designs locate secondary ports low enough to have a reasonable expectation of improving the char bed conditions, but don't include effective dampers or automatic port cleaners required to maximize the effort. Still other designs don't include secondary level ports at all and rely on the primary level ports to provide the majority of the combustion air supply. Anthony-Ross offers options for all of them to improve OEM secondary air systems.

On boilers where existing secondary air ports are installed at the correct elevation, the standard Anthony-Ross Autoport™ provides automatic velocity dampers to develop good air stream formation and mass flow in order to reach the center of the bed. The dampers can either be

manually positioned or remotely set from the control room. Remote control requires DCS output to I/P transducers that control pneumatic positioners included on the damper module. The automatic cleaners maintain consistently clean air ports. The Autoport™ is housed in either a "through-the-windbox" or "stand-alone" style nozzle, which includes manual rodding access, viewing windows, isolation dampers, feed ducts and expansion joints.

When secondary ports are located too high (elevation) to be effective, the Anthony-Ross Directional Autoport System™ (DAS) can "aim" the air jets down toward the char bed. The DAS provides operators the mechanical flexibility to angle the air jet from zero degrees (horizontal) to 30 degrees downward. By supplying oxygen lower in the furnace at the center bed zone, less secondary air can be used to keep the char bed in control. As with all Autoports™, automatic cleaners are available with the DAS to clean the ports and maintain jet performance characteristics. The DAS units typically adapt to existing ductwork. Anthony-

Ross provides a port register plate or port casting to maximize the available port size (tube opening) while maintaining tube protection from automatic or manual cleaning. Figure 8 shows the DAS unit.

Boilers with four-wall secondary systems can benefit from the DAS installation on the two sidewalls. The front and rear wall openings can be blocked off with steel plate and refractory if not removed altogether.

For boilers without true secondary air ports, Anthony-Ross recommends an interlaced design with several large ports on each of the sidewalls, approximately 40 inches above the primary level.

In any recovery boiler retrofit design, the Autoport™ provides operators with the best available air port nozzle with the flexibility, repeatability, and reliability to keep the center char bed zone under control using the minimum amount of secondary air.

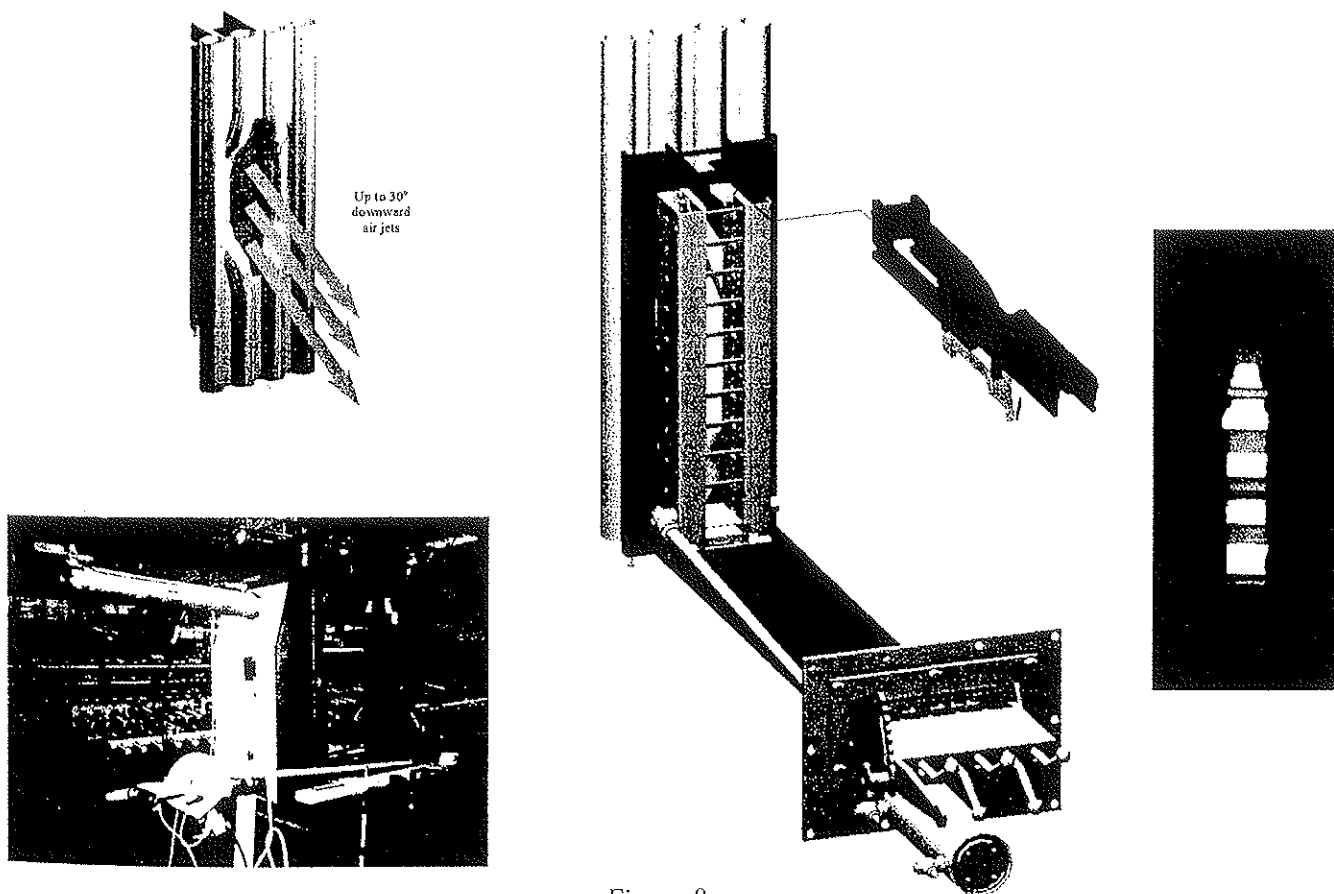


Figure 8
Anthony-Ross Directional Autoport System (DAS)

Tertiary Level

Boiler vendor OEM designs at the tertiary level also vary greatly. As boiler load increases, more of the combustion should take place above the liquor spray in order to minimize the mechanical carryover of the liquor droplets, minimize the fume production and distribute the heat load over more of the furnace.

Anthony-Ross recommends either a five or seven port, interlaced tertiary arrangement on the front and rear walls. The larger number of ports is located on the wall opposite the bull nose. The new port opening locations and size are dependent upon boiler volume, loading and

expected operating parameters. The tertiary system should be sized to handle up to 50% of the total air demand, although under typical operation, the tertiary level would provide approximately 40% of the air supply. The existing tertiary fan and ductwork may or may not be used, depending upon design and performance requirements. In all cases, Anthony-Ross strives to maximize the capacity, flexibility, and influence of the tertiary air while minimizing the installation duration, cost and impact. Figure 9 shows an Anthony-Ross Autoport™, including pneumatic positioner. Figure 10 shows the Autoport cleaning head from inside the boiler.

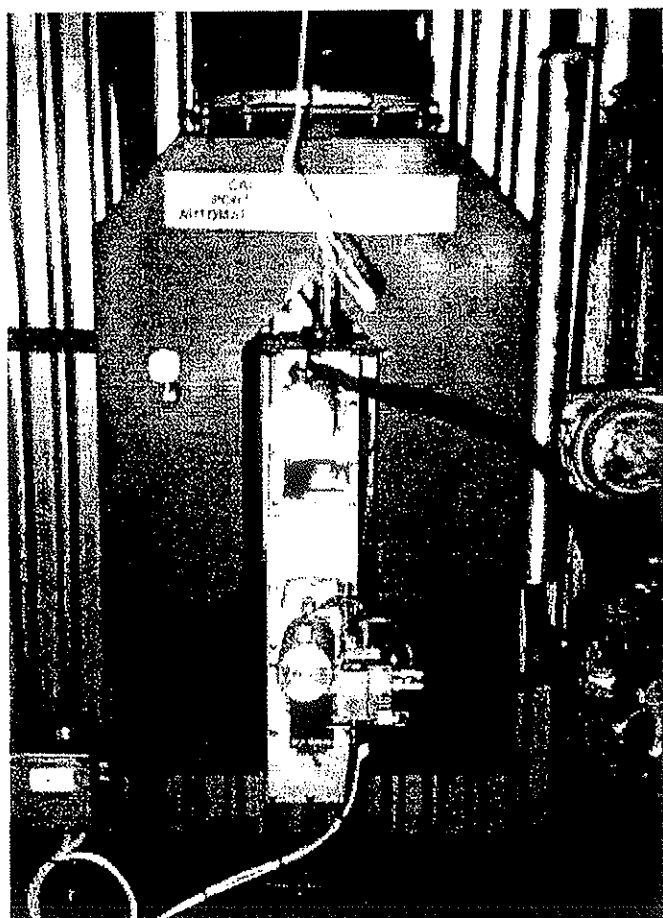


Figure 9
Anthony-Ross Autoport™



Figure 10
Autoport cleaning head extended through the port during cleaning cycle

Conclusion

The increasing process demands to safely challenge recovery boiler performance require creative new solutions. Financial and environmental considerations demand a re-evaluation of how the boiler works and is controlled. To establish repeatable, consistent and effective results, it is necessary to employ the best tools available to optimize boiler processes. Gaining operator support requires that optimization be made easier and with less risk to run more efficiently. The systems described herein provide operators with the flexibility to meet and exceed operating goals.

- Primary APC/PDA, plus castings and open windboxes, to maintain bed control, improve combustion and prevent corrosion with less primary air.
- Revised secondary port arrangements combined with the DAS or standard Autoport™ provides the ability to control char bed height and complete liquor drying for improved combustion.

- High energy interlaced tertiary air is proven to enhance combustion, reduce excess air, reduce upper furnace temperature, and better utilize the volume of the boiler.
- At all levels, the air port nozzles are improved with both controllable dampers and automatic port cleaners. Some dampers also provide exit jet trajectory adjustment flexibility.

The safe reallocation of combustion air from primary and secondary levels to the tertiary level, provides an opportunity to maximize performance, loading and stability. The performance benefits include higher thermal and chemical efficiencies, longer boiler run-times, reduced emissions, and a more stable combustion firing that results in less variability in the process. Tangible results are achievable largely because the improvements in the air nozzle automation makes it easier for the operators to focus on the business of economically operating the boiler rather than on manual labor to perform routine functions.

MUSTALIPEÄLAUHTEET JA NIIDEN KÄYTTÖ

**KLAUS NIEMELÄ
OY KESKUSLABORATORIO –
CENTRALLABORATORIOUM AB
(KCL)**

MUSTALIPEÄLAUhteET JA NIIDEN KÄYTTÖ

Klaus Niemelä

Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab (KCL)

PL 70, 02151 ESPOO

sähköposti: klaus.niemela@kcl.fi

Tiivistelmä

Sellutehtaan vesikiertojen sulkeminen edellyttää mm. mustalipeälauhteiden käyttöä massan pesuun valkaisun yhteydessä. Tähän liittyviä kysymyksiä on viime vuosina tutkittu KCL:ssä laajasti, ja esityksessä annetaan esimerkkejä eräistä keskeisistä tuloksista. Näiden mukaan tyypillisten sekundäärilauhteiden käyttö valkaisussa ei heikennä massan kappalukua, viskositeettia, eikä vaaleutta, eikä liioin lisää sen virrehajun voimakkuutta. Tulokset olivat tässä suhteessa varsin yhteneväiset riippumatta siitä käytettiinkö lauh-teita valkaisun alkuvaiheita vai loppuvaiheita kuvaavissa olosuhteissa. Erikseen todet-tiin vielä, ettei lauh-teiden käyttö lisännyt massan virhemakua tai toksisuutta. Tutkimus-ten aikana kyettiin lisäksi tuntuvasti lisäämään tietoutta lauh-teiden sisältämistä haihtu-vista rikkiyhdisteistä ja muista epäpuhtauksista.

Kotimaisilla tehtailla tehty selvitys osoitti mm. sen, että 13 tehdasta käyttää sekundääri-lauhteita ruskean massan tai happidelignifoidun massan pesuun, kuusi tehdasta käyttää niitä valkaisussa, ja yhdeksän tehdasta käyttää niitä meesun pesuun tai muihin valko-lipeän valmistukseen liittyviin sovelluksiin.

Black liquor evaporation condensates and their reuse – abstract

Recent detailed investigations at KCL have shown that typical secondary condensates may be widely used as wash water during bleaching, without interfering with mass properties such as kappa number, viscosity, brightness, off-odour, off-flavour, and toxicity. A survey carried out at the Finnish pulp mills revealed a few pioneering appli-cations of this type.

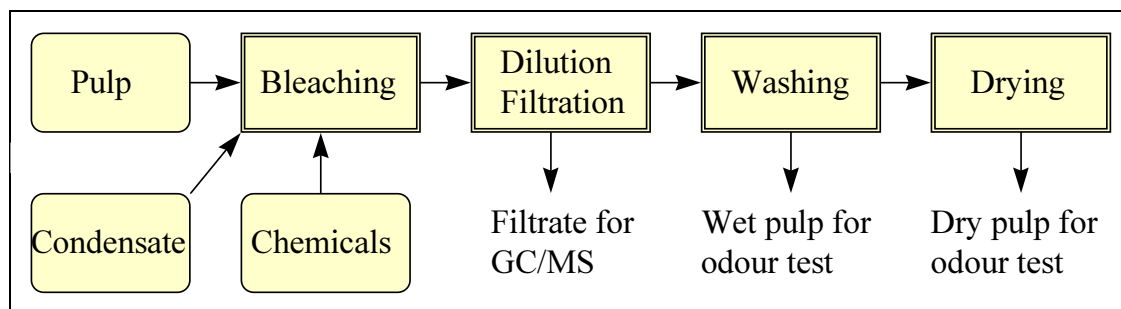
Johdanto

KCL:ssä on viime vuosina tutkittu useita sellutehtaan vedenkäytön vähentämiseen ja vesikiertojen sulkemiseen liittyviä kysymyksiä. Eräs viimeaikainen tutkimuskohde käsittelee mustalipeälauhteiden käyttöä massan pesuun valkaisun yhteydessä, ja tästä mahdollisesti aiheutuvia erilaisia ongelmia. Perinteisemmin mustalipeälauhteita on käytetty esimerkiksi ruskean massan ja meesan pesussa. Kierroiltaan suljetussa sellutehtaassa kuitenkin osa näistä käytöistä korvautuu valkaisusuodosten haihdutuslauhteilla (esim. Pekkanen ja Kiiskilä 1996), jolloin tehtaan vesitase edellyttää mm. mustalipeälauhteiden käyttöä valkaisimolla. Tähän liittyviä keskeisimpiä KCL:n tutkimustuloksia tarkastellaan lyhyesti tässä esityksessä. Lisäksi käsitellään eräitä uusia havaintoja lauhteiden sisältämien epäpuhtauksien luonteesta, sekä esitetään tämänhetkinen tilannekatsaus mustalipeälauhteiden käytöstä kotimaisilla sellutehtailla.

Lauhteiden käyttömahdollisuudet massan valkaisussa

Mustalipeälauhteiden käytöstä valkaisun yhteydessä on julkaistu laboratoriomittakaavan tuloksia (Annola et al. 1995) tai tehdastason kokemuksia (Emilsson et al. 1997, Gu et al. 1998, Ström 1999) toistaiseksi hyvin niukalti. Raportoidut tulokset ovat kuitenkin olleet pääsääntöisesti varsin rohkaisevia.

KCL:ssä on tehty vuosina 1997–1999 lukuisia valkaisukokeita (kuva 1), joissa on käytetty joko tyypillisiä valkaisusekvenssin alku- tai loppuvaiheiden olosuhteita, sekä tehtailta hankittuja sekundäärilauhteita tai erilaisia sekundääri- ja likaislauhteiden seoksia (referensseissä käytetty puhdasta vettä lauhteiden sijaan). Kokeissa on seurattu lauhteiden vaikutusta massan eri ominaisuuksiin ja valkaisukemikaalien kulutukseen.



Kuva 1. Valkaisukokeiden yleinen suoritus tutkittaessa lauhteiden käytön vaikutuksia.

Yksityiskohtaisemmin on käytetyt massat, lauhteet, ja valkaisuolosuhteet (P-, D-, Z-, ja Paa-vaiheet sekä erilaiset sekvenssit) sekä tehdyt analyysit kuvattu muualla (Niemelä et al. 1998, 1999, 2000). Valtaosa kokeista tehtiin kuitenkin kahdessa erillisessä sarjassa. Ensimmäisessä sarjassa käytettiin happidelignifioitua massaa ja tyypillisiä P-, D-, Z- ja Paa-vaiheiden (sekvenssin alussa) olosuhteita, ja päähuomio kiinnitettiin mahdolliseen hajun siirtymiseen lauhteista massaan.

Toisessa koesarjassa käytettiin O/O–D–Eop-vaiheiden jälkeistä massaa, ja sekvenssiä jatkettiin laboratorio-olosuhteissa eri vaiheilla (Z/Q–D, Z/Q–P, Paa/Q–P, tai D/Q–P) siten, että lauhteita käytettiin pesuvetenä toiseksi viimeisessä vaiheessa 4–6 m³/t. Massoista analysoitiin tyypilliset massaominaisuudet (kappaluku, viskositeetti, vaaleus, PC-luku) sekä virrehaju, eräissä tapauksissa myös virhemaku ja toksisuus.

Massojen virrehaju (hajun voimakkuus ja hajuprofiili) ja niiden aiheuttama virhemaku arvioitiin aistinvaraisesti KCL:ssä kehitetyin menetelmin, jotka perustuvat 10-jäsenisen arviointiraadin käyttöön (esim Söderhjelm ja Eskelinen 1986, Söderhjelm ja Pärssinen 1985, Söderhjelm 1986). Arvioinneissa käytetään seuraavaa virhemaun tai virhejaun voimakkuusasteikkoa:

- 0: ei virrehajua (virhemakua)
- 1: juuri havaittava virrehaju (virhemaku)
- 2: heikko virrehaju (virhemaku)
- 3: selvä virrehaju (virhemaku)
- 4: voimakas virrehaju (virhemaku)

Pestyt massat jaettiin kahteen osaan (kuva 1), joista toinen osa toimitettiin hajuarviointiin märkinä arkkeina (kuva-ainepitoisuus 20–22 %). Toisesta osasta valmistettuja arkkeja puolestaan kuivattiin ennen hajuarviointeja yön yli 60 °C lämpötilassa. Näistä massoista käytetään myöhemmin nimityksiä *märkä* ja *kuiva*.

Lauhteiden vaikutukset yksittäisissä valkaisu vaiheissa. – Massojen hajuintensiteetit on koottu taulukoihin 1 ja 2, mutta hajuprofiileista on mahdollista esittää vain pari esimerkkiä (liite 1). Voidaan ensinnäkin todeta, että sekundäärilauhteella tehdyt kolme referenssikoetta (taulukko 1) antoivat varsin yhtenäiset tulokset osoittaen, että märkään massaan jäi lauhteesta melkoisesti virrehajua (intensiteetit 3,3–4). Kuivauksen yhteydessä valtaosa hajusta kuitenkin poistui (intensiteetit 0,8–1,4).

Taulukko 1. Massojen hajuintensiteetit käytettäessä valkaisussa tyypillistä sekundääri-lauhdetta.

Käytetty valkaisukemikaali	Valkaistu lauhteen kanssa		Valkaistu ilman lauhdetta	
	Märkä massa	Kuiva massa	Märkä massa	Kuiva massa
Vesi (alkureferenssi)	3,3	1,3	1,4	1,3
Vetyperoksidi	1,4	0,9	1,0	0,6
Peroksietikkahappo	1,8	1,4	1,5	0,7
Vesi (välireferenssi)	3,4	0,8	1,2	0,6
Klooridioksidi	1,9	0,8	1,7	0,7
Otsoni	3,3	2,5	3,2	1,9
Vesi (loppureferenssi)	4,0	1,4	1,1	1,0

Taulukko 2. Massojen hajuintensiteetit käytettäessä valkaisussa sekundäärilauhteen (90 %) ja likaislauhteen (10 %) seosta.

Käytetty valkaisukemikaali	Valkaistu lauhteen kanssa		Valkaistu ilman lauhdetta	
	Märkä massa	Kuiva massa	Märkä massa	Kuiva massa
Vesi (alkureferenssi)	3,7	2,7	1,1	0,6
Vetyperoksidi	1,2	0,6	1,2	0,6
Peroksietikkahappo	1,1	0,1	0,9	0,2
Klooridioksidi	2,2	1,2	1,4	0,6
Otsoni	2,7	2,3	2,8	2,2

Kun vastaavat käsittelyt tehtiin käyttäen vetyperoksidia, peroksietikkahappoa tai klooridioksidia valkaisukemikaalina, jäi jopa märkien massojen hajuintensiteetti kaikissa tapauksissa alle karkean raja-arvon 2 (taulukko 1) – alhaisimmat arvot todettiin vetyperoksidia käytettäessä.

Otsonin käyttö valkaisukemikaalina johti kaikkein suurimpiin hajuarvoihin (taulukko 1). Vertailu lauhteessa ja puhtaassa vedessä tehtyjen otsonointien kanssa kuitenkin osoittaa, että haju on valtaosaksi peräisin itse otsonista tai sen reaktiotuotteista, eikä johdu lauhteen käytöstä. Huomattava osa otsonin käyttöön liittyvistä hajutyypeistä esiintyy selkeästi epämiellyttävällä alueella. Nykyisissä sekvensseissä otsonivaihetta ei käytetä viimeisenä valkaisuvaiheena, joten otsonin käytöstä peräisin olevat hajut ehtivät tuhoutua sitä seuraavien vaiheiden aikana.

Kun käytetystä lauhtesysteemistä tehtiin huomattavasti edellistä likaisempaa lisäämällä siihen 10 % likaislauhdetta, olivat saadut tulokset (taulukko 2) yllättävän yhtenäiset niiden kanssa jotka saatiin puhtaalla sekundäärilauhteella. Jopa ilman valkaisukemikaalia tehdyn käsittelyn jälkeen märän massan hajuarvo oli "vain" 3,7.

Käytetyistä valkaisukemikaaleista vetyperoksidi ja peroksietikkahappo olivat selvästi tehokkaimmat – erityisesti kuivien massojen hajuintensiteetit olivat peroksietikkahappokäsittelyjen jälkeen suorastaan oudon alhaiset. Klooridioksidi- ja otsonivaiheiden jälkeen hajuintensiteetit ja vastaavat profilit olivat hyvin samantyyppiset kuin pelkkää sekundäärilauhdettakin käytettäessä, joskin hieman kohonneet hajuintensiteetit voidaan todeta klooridioksidin kohdalla.

Lauhteiden vaikutukset valkaisusekvensseissä. – Sekvensseihin liittyvissä kokeissa seurattiin valkaisun loppupäässä käytetyn lauhteen vaikutusta hajun lisäksi useisiin muihinkin massan ominaisuuksiin (taulukko 3).

Taulukko 3. Lauhteiden vaikutus valkaisutulokseen, käytettäessä lauhteita pesuvetenä toiseksi viimeisessä valkaisuvaiheessa (kaksoisviivan jälkeen).

Valkaisusekvenssi Massaominaisuus	Käytetty lauhde		
	Ref. (vesi)	Sek.-lauhde	Lauhdeseos*
O/O–D–Eop--Z/Q–D			
Kappaluku	0,7	0,7	1,2
Viskositeetti, mg/l	680	660	680
Vaaleus, % ISO	88,7	87,8	84,6
PC-luku	0,81	1,05	–
Haju, märkä/kuiva	1,1/1,3	1,8/1,4	3,2/2,8
O/O–D–Eop--Z/Q–P			
Kappaluku	1,2	0,9	1,1
Viskositeetti, mg/l	630	660	660
Vaaleus, % ISO	86,8	87,7	86,9
PC-luku	0,52	0,43	0,55
Haju, märkä/kuiva	1,9/1,0	1,9/1,0	2,6/1,8
O/O–D–Eop--Paa/Q–P			
Kappaluku	1,2	1,2	–
Viskositeetti, mg/l	640	660	–
Vaaleus, % ISO	87,3	87,3	–
PC-luku	0,42	0,47	–
Haju, märkä/kuiva	1,5/0,9	1,0/0,6	–
O/O–D–Eop--D/Q–P			
Kappaluku	0,7	0,9	–
Viskositeetti, mg/l	720	720	–
Vaaleus, % ISO	89,6	89,0	–
PC-luku	0,26	0,29	–
Haju, märkä/kuiva	1,6/0,8	1,5/0,9	–

*Sekundäärilauhteen (67 %) ja likaislauhteen (33 %) seosta ei käytetty kaikissa sekvensseissä.

Ylläolevien tulosten mukaan ei sekundäärilauhteen käyttö pesuvetenä valkaisun loppuvaiheessa heikennä massan laatua, mitattuna kappaluvun, viskositeetin, vaaleuden, PC-luvun, tai hajun avulla. Eräissä yksittäisissä tapauksissa voidaan silti todeta esimerkiksi pientä vaaleuden laskua sekundäärilauhteen käytön aikana, joskin eräät tulokset näyttäisivät ajoittain viittaavan jopa kyseisen lauhteen positiivisiin vaikutuksiin. Ilmeistä kuitenkin on, että tällöin on kysymyksessä hajontaa joka riippuu muista tekijöistä kuin itse lauhteen vaikutuksista. Aikaisemmin on tietävästi vain yhdessä julkaistussa tutkimuksessa (Annola et al. 1995) vastaavasti osoitettu, että sekundäärilauhteiden käyttö on mahdollista valkaisun yhteydessä. Kyseisessä tutkimuksessa osoitettiin lauhteiden soveltuvan massan pesuvedeksi otsoni- ja peroksidivaiheissa.

Eräissä koesarjoissa käytettiin vertailun vuoksi epärealistisen likaisia lauhdeseoksia, jotta voitaisiin havaita tiettyjä äärimmäisiä lauhteiden käytöstä aiheutuvia vaikutuksia. Nämä vaikutukset näyttävät koskevan ensisijaisesti massan vaaleutta, mutta eivät juurikaan esimerkiksi sen viskositeettia tai kappalukua. Erilliset virhemaku- ja toksisuusmääritykset osoittivat lisäksi, ettei likaistenkaan lauhteiden käyttö jättänyt massoihin minikäänlaista havaittavaa virhemakua, eikä massojen toksisuudessa tapahtunut merkittäviä muutoksia.

Erillisissä koesarjoissa osoitettiin, että sekundäärilauhteen käytöstä aiheutuva valkaisukemikaalien kulutus on hyvin vähäistä. Tässä suhteessa on muista valkaisuvaiheista peräisin olevan liuenneen aineen aiheuttama kulutus todennäköisesti huomattavampaa.

Yhteenveto. – Tulokset osoittavat varsin yhtäpitävästi, ettei tyypillisten sekundäärilauhteiden käyttö valkaisun yhteydessä lisää massan virrehajua. Hajuprofiilien tarkastelu osoitti lisäksi useissa tapauksissa, että massoihin jäävä haju on huomattavilta osin peräisin valkaisukemikaaleista tai niiden reaktiotuotteista, eikä niinkään itse lauhteesta. Hie-
man yllättäen todettiin myös, että jopa kohtalaisen likaisen sekundääri- ja likaislauhteiden seoksen käyttö lisäsi massojen virrehajua korkeintaan hyvin vähäisessä määrin.

Massojen alhaiset hajuintensiteetit lauhteiden käytön jälkeen viittaavat selkeästi siihen, että käytetyt valkaisukemikaalit kykenevät hapettamaan haisevimpia yhdisteitä hajuttomiin ja todennäköisesti myös vesiliukoisiin muotoihin. Tätä on muualla hyödynnetty

mm. lauhdeiden otsoni-, vetyperoksidi- ja hypokloriittipuhdistuksissa (Karelin et al. 1975, Davies et al. 2000, Dufresne et al. 2000).

Massojen kappalukuun, viskositeettiin, vaaleuteen ja PC-lukuun ei käytetyillä sekundäärilauhteilla ollut sanottavaa vaikutusta. Sen sijaan likaisempien lauhdeseosten käyttö laski erityisesti massojen vaaleutta. Virhemakuanalyysit osoittivat selkeästi, ettei lauhdeiden käytöstä aiheudu massoihin virhemakua. Eräille massoille tehty toksisuusanalyysit osoittivat, etteivät lauhdeilla pestyt massat olleet sen toksisempia kuin puhtaalla vedelläkään pestyt.

Mustalipeälauhteita käytetään jo valkaisuun eräillä kotimaisilla tehtailla ja mm. Södra Cell AB:n tehtailla Ruotsissa (Emilsson et al. 1997). Kotimaisilla tehtailla tehty selvitys osoitti, että eräissä tapauksissa lauhdeita on voitu käyttää aivan sekvenssien loppupäässäkin. Näiden kokemusten (samoin kuin laboratoriokokeidenkin) pohjalta on ilmeistä, että mikäli lauhdeet soveltuvat aivan loppuvaiheissa käytettäväksi ilman massan hajuongelmia, voidaan samoja lauhdeita vastaavasti käyttää missä tahansa aikaisemmassakin vaiheessa. Tämä johtuu yksinkertaisesti massan hajutasojen laskusta valkaisun edetessä, mikä on osoitettu esimerkiksi voimakkaasti haisevien aldehydien kohdalla koivusulfaattimassan OQPQP-valkaisun ja havusulfaattimassan OOPQP-valkaisun aikana (Øyaas et al. 1999).

Eri tehtaiden tarpeet ja valmiudet hyödyntää mustalipeälauhteita valkaisun yhteydessä käytettäväksi saattavat riippua useista tekijöistä, kuten lauhdeiden puhtausasteesta ja teknisistä ratkaisuista valkaisimoilla (Sebbas 1988). Useat tehdassovellukset ja tämänkin työn tulokset osoittavat, että monien tehtaiden puhtaimmat sekundäärilauhteet voivat soveltua ilmeisen hyvin käytettäväksi sellaisenaan. Modernit haihduttamoratkaisut tarjoavat kuitenkin tarvittaessa mahdollisuuksia yhä puhtaampien lauhdeiden tuottamiseen.

Toinen lauhdeiden mahdolliseen käyttöön liittyvä tekninen kysymys koskee pesureita ja niiden yhteyteen rakennettuja valmiuksia koota ja käsitellä lauhdeista ympäristöön vapautuvia haihtuvia komponentteja. Tällöin lauhdeita voidaan valkaisimolla todennäköisesti käyttää vain, mikäli ne ovat riittävän puhtaita tai hajukaasujen keräilyyn on kiinnitetty riittävästi huomiota.

Loppuyhteenvedon voidaan todeta, että vaikka lauhdeiden käytöstä valkaisu-yhteydessä on saatu rohkaisevia kokemuksia sekä laboratoriomittakaavassa että eräiltä tehtailta, on aina suositeltavaa tehdä riittävästi tapauskohtaisia esikokeita ja kartoituksia ennen uusien tehdastason sovellusten käyttöönottoa. Tämänkin työn yhteydessä KCL:ssä hankitut uudet valmiudet ja saadut kokemukset ovat tuolloin tehtaidenkin käytettävissä.

Lauhteiden haihtuvat epäpuhtaudet

Lauhetutkimusten yhteydessä on KCL:ssä voimakkaasti panostettu myös lauhdeiden sisältämien haihtuvien epäpuhtauksien yhä yksityiskohtaisempaan analysointiin, mikä onkin johtanut kymmenien uusien lauhdekomponenttien identifioimiseen (yleensä hyvin pienissä pitoisuuksissa). Nyt voidaan kuitenkin esittää vain taulukon 4 mukainen karkea yhteenveto (vrt. Blackwell et al. 1979, Niemelä ja Alén 1999).

Taulukko 4. Eri yhdisteiden tai yhdisteryhmien karkeat pitoisuusalueet (mg/l) tutkituissa mustalipeälauhteissa.

Yhdiste(ryhmä)	Sekundäärilauhde	Likaislauhde
Metanoli	100–1500	3000–12000
Etanoli	5–30	100–500
1-Propanoli	0–1	20–100
Asetoni	1–20	50–200
Asetaldehydi	1–10	20–200
Dimetyylisulfidi	0–10	20–1000
Dimetyylidisulfidi	0–5	200–500
Muut sulfidit	0–5	50–1000
Tiofeenit	0–2	50–1000
Muut rikkiyhdisteet	0–5	50–500
Alkoholit ja ketonit (> 3-hiiliset)	0–3	20–200
2-Syklopentenonit	5–30	200–2000
Monoterpeenit	5–100	1000–15000
Seskviterpeenit	5–25	100–500
Diterpeenit	0–20	50–200
Guajakoli	5–30	200–1000
Muut aromaattiset yhdisteet	0–10	20–200
Typpiyhdisteet	0–2	10–100
Haihtuvat hapot	1–10	?
Hydroksihapot	0–30	?
Muut yhdisteet	0–50	100–1000

Lauhteiden käytöstä kotimaisilla tehtailla

Elokuussa 2000 osoitettiin kotimaisille sulfaattitehtaille kysely, jonka avulla selvitettiin erinäisiä lauhteiden muodostumiseen, käyttöön ja puhdistukseen liittyviä kysymyksiä. Kattavat vastaukset saatiin kaikilta tehtailla, mistä kiitokset vastaajille. Eräitä keskeisiä kyselyn tuloksia on seuraavassa tarkasteltu lyhyesti.

Primäärilauhteet käytetään kaikilla tehtailla kattilavetenä, sen sijaan sekundäärilauhteiden käytössä on huomattavasti enemmän eri syistä johtuvia tehdaskohtaisia eroja. Kaikkiaan 13:lla tehtaalla sekundäärilauhteita käytetään ruskean massan tai happidelignifioidun massan pesuun, ja kuudella tehtaalla massan pesuun valkaisun yhteydessä (vaihtelevia määriä ja vaihtelevissa kohdissa sekvenssiä). Lauhteiden käytöstä valkaisun yhteydessä ei näillä tehtailla ole ilmennyt mainittavia ongelmia.

Meesun pesuun ja muissa valkolipeän valmistukseen liittyvissä kohteissa käytetään sekundäärilauhteita säännöllisesti yhteensä yhdeksällä tehtaalla. Monet tehtaat käyttävät lauhteita lisäksi mm. haihduttamojen pesuihin.

Likaislauhteet stripataan kaikkiaan 15:lla tehtaalla, ja lähes kaikissa tapauksissa puhdistetut lauhteet johdetaan sekundäärilauhdesäiliöihin edellä kuvatuilla tavoilla käytettäväksi. Likaislauhteiden, keittämölauhteiden ja tärpättierotuksesta saatujen lauhteiden lisäksi stripataan muita lauhteita (kuten likaisimpia sekundäärilauhteita) vain poikkeustapauksissa; tosin tiettyä kiinnostusta ns. B-lauhteiden strippaamiseen on muualla ainakin jonkin verran havaittavissa (esim. Danielsson ja Håkansson 1996, Mattson 1996, Emilsson et al. 1997).

Metanolin nesteytystä tehdään yhteensä kymmenellä kotimaisella tehtaalla, joista 1970-luvulla aloittaneita on yksi, 1980-luvulla alottaneita neljä, ja 1990-luvulla nesteytyksen aloittaneita viisi. Runsaasti rikkiyhdisteitä sisältävä metanoli kelpaa käytännössä vain polttoon. Useimmilla tehtailla metanoli poltetaan hajukaasukattilassa, parilla tehtaalla kuitenkin soodakattilassa ja parilla meesauunissa. Nesteytetystä metanolista yhteensä kuudella tehtaalla erotetaan vielä tärpättiä, joka useimmiten johdetaan metanolin kanssa samaan polttokattilaan.

Viitteet

- Annola TL, Hynninen P ja Henricson K* 1995. Effect of condensate use on bleaching. *Pap. Puu* 77(1995):3, 111–115.
- Blackwell BR, MacKay WB, Murray FE ja Oldham WK* 1979. Review of kraft foul condensates. Sources, quantities, chemical composition and environmental effects. *Tappi* 62(1979): 10, 33–37.
- Danielsson G ja Håkansson M* 1996. Steam stripping of contaminated condensates from the black liquor evaporation plants. Minimum Effluent Mills Symposium, TAPPI, Atlanta, GA, USA, January 22–24, 1996, 273–276.
- Davies DT, Christy T ja O'Connor B* 2000. Combatting odour problems in a kraft mill using hydrogen peroxide. CPPA, 86th Annual Meeting, Montreal, Quebec, Canada, February 1–3, 2000, Preprints B, B221–B224.
- Dufresne R, Caouette L, Norval GW ja Kanfers CJ* 2000. Treatment of clean condensate using catalytically enhanced oxidation. CPPA, 86th Annual Meeting, Montreal, Quebec, Canada, February 1–3, 2000, Preprints A, A257–A265.
- Emilsson K, Danielsson G ja Håkansson M* 1997. Extended stripping and usage of evaporator condensates at Värö mill, Sweden. Minimum Effluent Mills Symposium, TAPPI, San Francisco, CA, USA, October 23–24, 1997, 191–197.
- Gu Y, Edwards L, Ledbetter R ja Jaegel T* 1998. A systems engineering approach to kraft mill condensate use. Pulping Conference, TAPPI, Montreal, Canada, October 25–29, 1998, Book 2, 909–917.
- Karelin YA, Khabarov OS ja Salamatov YP* 1975. Use of ozone in a combined system for the purification of kraft mill effluents [in Russian]. *Vodn. Res.* (1975):3, 137–140.
- Mattsson H* 1996. Extended treatment of secondary condensates from the sulphate process by vapour stripping. Minimum Effluent Mills Symposium, Atlanta, GA, USA, January 22–24, 1996, 269–271.
- Niemelä K ja Alén R* 1999. Puun delignifioinnin eri vaiheissa muodostuvat liukoiset ja haihtuvat yhdisteet. Kirjallisuuskatsaus ja esiselvitys. Suomen Soodakattilayhdistys ry, raporttisarja, raportti 4/99, 130 s.
- Niemelä K, Saunamäki R, Osmonen R-M ja Rasimus R* 2000. Julkaisematon KCL seloste.
- Niemelä K, Saunamäki R ja Rasimus R* 1998. Studies on the use of black liquor evaporation condensates at different bleaching stages. CELLUCON 98, Pulp for Paper-making – Fibre and Surface Properties, Turku, Finland, December 14–16, 1998, 9 s. (Proceedings painossa).

Niemelä K, Saunamäki R ja Rasimus R 1999. Use of black liquor evaporation condensates at different bleaching stages. 10th International Symposium on Wood and Pulping Chemistry, Yokohama, Japan, June 7–10, 1999, Vol. II, 458–463.

Øyaas K, Gromsrud Dolmen M, Leirset I, Kvernes Rygg E ja Lenes M 1999. Effect of bleaching processes on the odour of pulp. 27th EUCEPA Conference, Crossing the Millennium Frontier, Emerging Technical and Scientific Challenges, Grenoble, France, October 11–14, 1999, 89–93.

Pekkanen M ja Kiiskilä E 1996. Options to close the water cycle of pulp and paper mills by using evaporation and condensate reuse. Minimum Effluent Mills Symposium, Atlanta, GA, USA, January 22–24, 1996, 229–243.

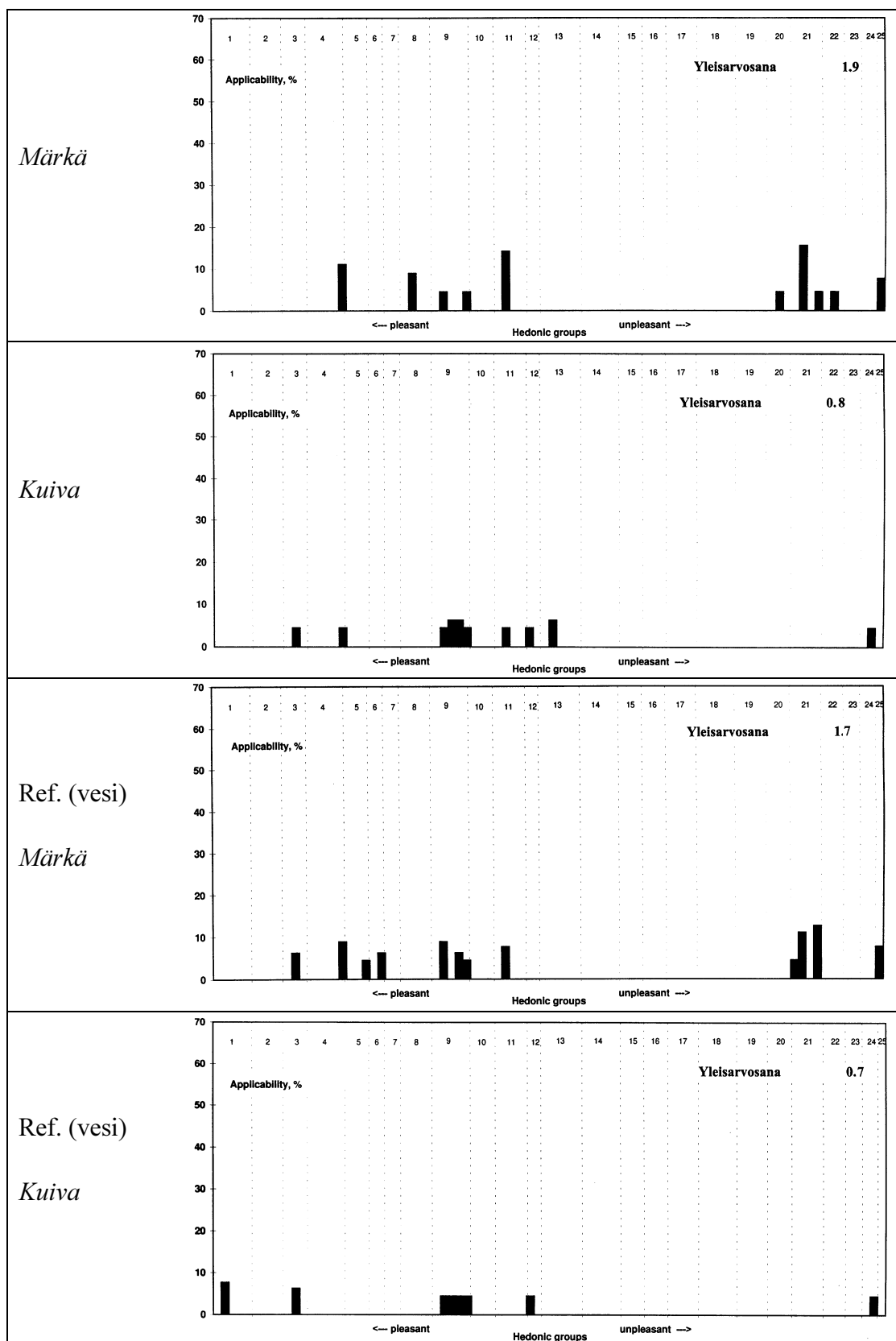
Sebbas E 1988. Reuse of kraft mill secondary condensates. Tappi J. 71(1988):7, 53–57.

Söderhjelm L 1986. Testing paper products for smell and taint. International Process and Materials Quality Evaluation Conference, Atlanta, GA, USA, September 21–24, 1986, 61–65.

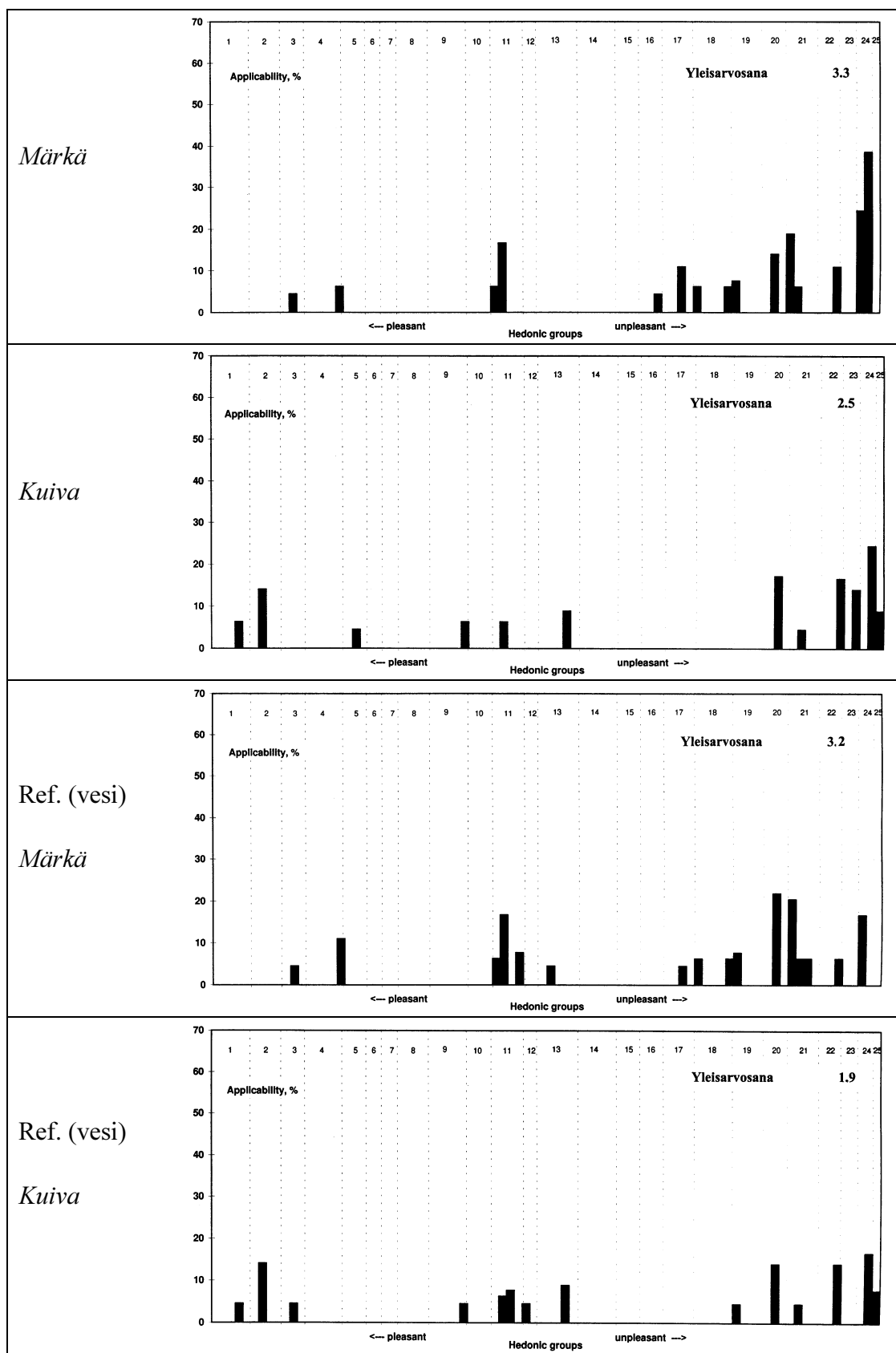
Söderhjelm L ja Eskelinen S 1985. Characterisation of packaging materials with respect to taint and odour. Appita 38(1985):3, 205–209.

Söderhjelm L ja Pärssinen M 1985. The use of descriptors for the characterisation of odour in packaging materials. Pap. Puu 67(1985):8, 412–416.

Ström M 1999. Kondensatregning – ett steg mot kretsloppsanpassad massafabrik. Svensk Papperstidn. 102(1999):6, 57–59.



Liite 1a. Massan hajuprofiilit käytettäessä valkaisussa sekundaarilauhdetta ja klooridioksidia. Vasemmalla miellyttävien ja oikealla epämiellyttävien hajujen osuudet. Referenssivalkaisuiissa (alimmat kuvat) on lauhteen sijaan käytetty puhdasta vettä.



Liite 1b. Massan hajuprofiilit käytettäessä valkaisussa sekundaarilauhdetta ja otsonia. Vasemmalla miellyttävien ja oikealla epämiellyttävien hajujen osuudet. Referenssi-valkaisuissa (alimmat kuvat) on lauhteen sijaan käytetty puhdasta vettä.

SOODAKATTILAN RAKASTAJAT

RAIMO RAIVIO

SOODAKATTILAN RAKASTAJAT

Omituisten otusten kerho

Sellutehtaille etsiytyy yleisestikin ihmistyyppi, joka tykkää letkuttamisesta ja sieltä valikoituu sitten aivan erikseen viha- rakkaussuhteessa elävä soodakattilan rakastaja. Minä tosin hankkiuduin soodakattilan lämmittäjäksi aikoinaan vain siksi, koska isäni oli sitä mieltä, että miehen on saatava työstään lämpimänsä! Eikä primääritasolla tosiaankaan ole tarvinnut palella. Myöhemmin aloin ymmärtää paremmin kattilan ympärillä hyöriviä outoja ihmistyyppisiä ja lopulta luulen oivaltaneeni jotain. No minähän jouduin kuin sattumalta maailman parhaalle, joskin hyvin vaikeasti hoidettavalle kattilalle.

Metafora

Vanhempi soodakattilan rakastaja vertaa mieluusti soodakattilaa naiseen, koska: - se vuotaa aina jostain,

- se käyttäytyy hyvin vain, kun sitä rassaa jatkuvasti
- se on lämmin
- siinä voi polttaa näppinsä
- se on arvoituksellinen ja joskus arvaamatonkin
- se on kaunis - se on käyttäjälleen uskollinen
- tiettyyn rajaan saakka - se ei hevin antaudu vieraalle
- jos tukkii rännin niin keko alkaa kasvaa
- Suhde saattaa ruveta säröilemään...

Suhteita

Motto eli tunnuslause on ollut runollisesti sanoen semmoinen, että kun tuli sammua niin sali tummuu, eikä sen tulen anneta sammua. Tietynlainen viha- rakkaussuhdehan siinä yleensä kehittyy, kun on olemassa jatkuvan toiminnan vaatimus. Niinpä soodakattilanrakastajat ovatkin syvästi kiintyneitä kattilaansa ja pitävät sitä tietenkin maailman parhaana, joskin hyvin vaikeasti hoidettavana. Aidon soodakattilan rakastajan tuntee jo hajusta ja myöskin palaneista kulmakarvoista. Ruokatotumuksetkin ovat vähän erikoisia. Suolaa pitää olla joka paikassa, mutta se onkin sitä kevyt- eli glaubersuolaa. Lempijuoma on black liquer eli musta ryssä. Blandingina käytetään yleisesti kuumaa valkolipeää. Ja kuten me kaikki jo tiedämme, väkisin ei kannata yrittää yhtään mitään. Paidan rinnoissa on palaneita reikiä ja lahkeet ovat lyhentyneet sularännin roiskeista.

Aikoja ja tapoja

Soodakattila on muuttunut vuosien mittaan. Harpat ovat jääneet pois. Tämä on vahinko. Perinteisesti harppojen takana käytiin salatupakalla kun oltiin kimpassa tupakkalakossa. Harpan takana vuoromestari myös haukkui juopot ja käytiin siellä muitakin henkilökohtaisia keskusteluja. Harpan pesu oli myös tietynlainen mieskunnan koetinkivi. Katsottiin kuinka laihalla liemellä uskaltaa ajaa turvautumatta tukiöljyn polttoon.

Liehuva liekinvarsi

Liekinvalvonta kuuluu nykyään itsestään selvästi tukiöljypolttimiin. Toisin oli ennen. Silmä kovana lämmittäjät vahtivat ruiskutusaukoista tulta ja sen kirkkautta. Öljytulilla oli öljypolttimilla oma liekinvartija- nuorin lämmittäjistä. Polttimen sytytys tapahtui petrooliin kastetulla rievulla, ns. luntulla. Palamisilma säädettiin silmämääräisesti taikka sitten pelti käännettiin vanhaan tiettyyn asentoon.

Turnajaiset

Viikon kohokohta oli lanssauspäivä (Ruots. Lansning = Peitsitaistelu) Lanssauksessa lipeän poltto lopetettiin ja vapaavuorolaiset rakennusosastolla vahvistettuna hyökkäsivät tukkeutuneen tulistimen kimppuun koukkuraudoin ja joskus myös vesiletkuin, mikä oli kyllä ankarasti kiellettyä mutta hyvin tehokasta. Osa porukasta pesi ekoja ja jos oli kuulanuohous, niin kuulien pesussa kului rattoisasti nuoren apulämmittäjän vapaapäivä. Muuten kaikki oli samanlaista kuin nytkin, mutta pienempää. Konsultit häärivät nurkissa ja uusia oppeja kokeiltiin käyttöön. Vaihtelevalla menestyksellä.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestari-iv 1999, 20.-21.1.1999 Joensuu, esitelmät
16A0913-21, 00-A221-16A/E4
- 2/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta. Vuosikertomus 1998.
16A0913-26, 00-A221-16A/E5
- 3/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1999, 25.3.1999 Lappeenranta, Pöytäkirja
16A0913-31, 00-A221-16A/E6
- 4/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Niemelä, K/ Jyväskylän yliopisto, Alén, R
Puun delignifioinnin eri vaiheissa muodostuvat liukoiset ja haihtuvat yhdisteet
Kirjallisuuskatsaus ja esiselvitys, 2.5.1999
16A0913-36, 00-A221-16A/E7
- 5/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Sirén, K, Kaliumin ja kloorin poisto viherlipeää kiteyttämällä
15.4.1999
16A0913-38, 00-A221-16A/E8
- 6/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1999, 13.10.1999 Helsinki, esitelmät
16A0913-48, 00-A221-16A/E9
- 7/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Karjunen Timo, Kaasuräjähdykset soodakattiloissa vesivuotojen aikana
27.10.1999
16A0913-52, 00-A221-16A/E10
- 8/99 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Lehtinen. M, BLRBAC syyskokous; matkaraportti.
27.10.1999
16A0913-53, 00-A221-16A/E11

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestariiv 2000, 26.-27.1.2000
Imatran Valtionhotelli/Joutseno Pulp, esitelmät
16A0913-65, 00-A221-6A/E12
- 2/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Jaakko Pöyry Oy, Pekkanen Markku
Soodakattilassa poltettavat ainevirrat
19.1.2000
16A0913-66, 00-A221-16A/E13
- 3/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Jaakko Pöyry Oy, Jussila Pekka
Savukaasuanalysointikartoitus
23.3.2000
16A0913-68, 00-A221-16A/E14
- 4/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta. Vuosikertomus 1999
16A0913-73, 00-A221-16A/E15
20.3.2000
- 5/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
VTT Energia, Paterson McKeough
Rikkiyhdisteiden vapautuminen mustalipeän haihdutuksessa
Kokeet yhdellä mustalipeällä.
16A0913-78, 00-A221-16A/E16
23.3.2000
- 6/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Lehtinen. M, BLRBAC kevätkokous; matkaraportti.
16A0913-82, 00-A221-16A/E17
25.4.2000
- 7/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2000, 30.3.Oulu, Pöytäkirja
16A0913-85, 00-A221-16A/E18
- 8/2000 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 2000, 12.10.2000
Sokos Hotel Vantaa, esitelmät
16A0913-99, 00-A221-16A/E19