

LIITE 1
Tilinpäätös 2014

TASEKIRJA 31.12.2014

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Tilinpäätös tilikaudelta 1.1.2014-31.12.2014

SISÄLLYS

	Sivu
Toimintakertomus	1..18
Tuloslaskelma	19
Tase	20
Liitetiedot	21
Luettelo käytetyistä kirjanpitokirjoista	21
Tositelajit ja säilyttämistapa	21
Tilinpäätöksen allekirjoitus	21
Tilintarkastuskertomus	22
Tase-erittelyt	23
Tili-erittelyt	24..25

TULOSLASKELMA	1.1.-31.12.2014	1.1.-31.12.2013
Varsinainen toiminta		
Tuotot	72 565,00	60 035,00
Kulut	-188 408,93	-69 797,84
Tuotto/kulujäämä	-115 843,93	-9 762,84
Varainhankinta		
Tuotot	291 453,74	142 300,01
Kulut	-176 050,64	-133 808,63
Tuotto/kulujäämä	115 403,10	8 491,38
Sijoitus- ja rahoitustoiminta		
Tuotot	2 440,83	2 381,96
Tuotto/kulujäämä	2 440,83	2 381,96
Avustukset		
Avustukset	-2 000,00	
Tilikauden tulos	0,00	1 110,50

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Y-0982180-9

TASE

VASTAAVAA	1.1.-31.12.2014	1.1.-31.12.2013
LYHYTAIKAISET SAAMISET		
MUUT SAAMISET		
1800 Siirtosaamiset	2 231,92	13 674,14
Alv	6 945,86	
LYHYTAIKAISET SAAMISET	9 177,78	13 674,14
RAHAT JA PANKKISAAMISET		
1910 Nordea	247 441,61	219 949,33
VAIHTUVAT VASTAAVAT	256 619,39	233 623,47

TASE

VASTATTAVAA

OMA PÄÄOMA		
2070 Edel. tilikausien tulos	25 690,18	24 579,68
2030 Peruspääoma	8 246,25	8 246,25
Tilikauden tulos	0,00	1 110,50
OMA PÄÄOMA	33 936,43	33 936,43
VIERAS PÄÄOMA		
LYHYTAIKAINEN		
2760 Ostovelat	37 200,00	4 180,04
2990 Muut velat	185 482,96	195 507,00
LYHYTAIKAINEN	222 682,96	199 687,04
VASTATTAVAA	256 619,39	233 623,47

TILINPÄÄTÖKSEN LIITETIEDOT 31.12.2014

TILINPÄÄTÖKSEN LAATIMISTA KOSKEVAT LIITETIEDOT

Jaksotusperiaatteet ja -menetelmät

Yhtiöllä ei poistettavaa käyttöomaisuutta.

TASEEN VASTATTAVIA KOSKEVAT LIITETIEDOT

Oman pääoman erittely

Oman pääoman muutokset	31.12.2014	31.12.2013	Muutos
Käyttöraho	8 246,25	8 246,25	
Ed. tilikauden voitto/tap	25 690,18	24 579,68	
Tilikauden voitto/tappio	0,00	1 110,50	
Oma pääoma yhteensä	33 936,43	33 936,43	0,00

HENKILÖSTÖÄ KOSKEVAT LIITETIEDOT

Tilikauden aikana yhtiön palveluksessa ei ollut henkilökuntaa.

LASKELMA VOITONJAKOKELPOISISTA VAROISTA

Tilikauden voitto/tappio	0,00
Ed. tilikausien voitto/tappio	25 690,18
Vapaa pääoma yhteensä	25 690,18

KIRJANPITOKIRJAT

Tasekirja	ATK-listoina
Tase-esittelyt	ATK-listoina
Päivä- ja pääkirja	ATK-listoina

TOSITTEIDEN SÄILYTYSTAPA

Yleistositelaji	paperitositteina
Kassatositteet	paperitositteina
Alv-tositteet	paperitositteina
Myyntitositteet	paperitositteina

TILINPÄÄTÖKSEN ALLEKIRJOITUS

Helsingissä / 2015

Kari Ala-Kaila

Jukka Suutela

Timo-Pekka Veijonen

Toni Orava

Kari Haaga

Keijo Salmenoja

Jorma Torniainen

Toni Henriksson

Reijo Hukkanen

Timo Kurki

TILINPÄÄTÖSMERKINTÄ

Johan Weckman
Pricewaterhouse Coopers Oy

TASE-ERITTELYT 31.12.2014

VASTAAVAA

AINEELLISET HYÖDYKKEET

SAAMISET, LYHYTAIKAISET

Tili

1360 Siirtosaamiset

Valmet lasku 130

2 231,92

2 231,92

RAHAT JA PANKKISAAMISET

Tili

1910 Nordea

247 441,61

Rahat ja pankkisaamiset yhteensä

247 441,61

VASTAAVAA YHTEENSÄ

249 673,53

VASTATTAVAA

OMA PÄÄOMA

Tili

2030 Käyttörahassto

8 246,25

Tilikauden voitto/tappio

0,00

Ed. tilikausien voitto/tappio

25 690,18

Oma pääoma yhteensä

33 936,43

VIERAS PÄÄOMA, LYHYTAIKAINEN

Tili

2760 Ostovelat

Åbo Akademia

37 200,00

2990 Muut velat

185 482,96

Alv.

-6 945,86

Lyhytaikainen yhteensä

215 737,10

VASTATTAVAA YHTEENSÄ

249 673,53

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Y-0982180-9

VARSINAINEN TOIMINTA

		1.1.-31.12.2014	1.1.-31.12.2013
Tuotot	3000 Seminaarituotot, 24%	72 565,00	60 035,00
Kulut	3010 Seminaarikulut, 24%	-33 185,42	-38 762,15
	3011 Seminaarikulut, 14%	-13 938,37	-9 789,48
	3012 Seminaarikulut, 0%	-1 138,07	-137,55
	3013 Seminaarikulut, 10%	-1 607,09	-971,36
	3015 50-vuotisjuhlakulut, 24%	-99 728,72	-20 118,30
	3016 50-vuotisjuhlakulut, 0%	-11 408,01	-19,00
	3017 50-vuotisjuhlakulut, 10%	-4 271,45	
	3018 50-vuotisjuhlakulut, 14%	-29 829,21	
Kulut varsinainen toiminta		-195 106,34	-69 797,84

MUUT VARSINAISEN TOIMINNAN KULUT

Kulut	3810 Pankkikulut	-217,07	-145,43
	3820 Taloushallinto	-4 137,67	-11 777,58
	3835 Hallituksen kulut	-1 393,12	
	3840 Hallituksen kulut, 24%	-2 437,98	-312,00
	3850 Vuosikokouskulut, 24%	-7 366,23	-9 231,34
	3855 Vuosikokouskulut, 14%	-1 110,77	-756,23
	3856 Vuosikokouskulut	-79,90	
	3857 Vuosikokouskulut, 10%	-702,69	-613,64
	3860 Apurahat	-2 000,00	-2 000,00
	3865 Kotisivukulut	-2 666,00	-156,00
	3880 Muut kulut	-632,96	-187,75
Kulut muut varsinainen toiminta		-22 744,39	-25 179,97

VARSINAISEN TOIMINNAN

TUOTTO/KULUJÄÄMÄ	-145 285,73	-34 942,81
------------------	-------------	------------

VARAINHANKINTA

Tuotot	5000 Jäsenmaksut	175 300,03	175 300,01
	5005 Jäsenmaksut		-33 000,00
	7020 Muu varainhankinta	116 153,71	
Tuotot varainhankinta		291 453,74	142 300,01
Kulut	5510 Sihteeristö, 24%	-24 981,80	-27 036,50
	5515 Sihteeristö, 0%		-487,47
	5520 Hallitus, 24%	-5 906,00	-4 732,42
	5521 Hallitus		-1 180,67
	5530 Kestoisuustyöryhmä, 24%	-4 212,00	-4 474,00
	5535 Lipeätyöryhmä, 24%	-3 432,00	-1 404,00
	5540 Ympäristötyöryhmä, 24%	-4 853,26	-5 760,58
	5541 Ympäristötyöryhmä, 14%	-537,39	-152,27
	5542 Ympäristötyöryhmä, 10%	-71,00	
	5543 Ympäristötyöryhmä		-31,82
	5545 Automaatiotyöryhmä, 24%	-2 329,08	-2 033,00
	5550 Ohjelmatyöryhmä, 24%	-786,00	-1 784,00
Kulut varainhankinta		-47 108,53	-49 076,73

		1.1.-31.12.2014	1.1.-31.12.2013
PROJEKTIT			
Kulut	5700 Kestoisuustyöryhmä, 24%	-780,00	-6 063,18
	5710 Lipeätyöryhmä, 24%	-58 000,00	-11 900,00
	5720 Ympäristötyöryhmä, 24%	-3 666,00	-18 062,75
	5721 Ympäristötyöryhmä		-8 332,00
	5730 Automaatiotyöryhmä, 24%		-15 116,00
	5740 Ohjelmistotyöryhmä, 24%	-38 954,48	-78,00
	5741 Ohjelmistotyöryhmä, 14%	-4,47	
	5742 Ohjelmistotyöryhmä, 10%	-95,36	
Kulut projektit		-101 500,31	-59 551,93
VARAINHANKINNAN			
TUOTTO/KULUJÄÄMÄ		142 844,90	33 671,35
KOKO TOIMINNAN			
TUOTTO/KULUJÄÄMÄ		-2 440,83	-1 271,46
SIJOITUS JA RAHOITUSTOIMINTA			
	6020 Korkotuotot	2 440,83	2 381,96
Tilikauden tulos		0,00	1 110,50

LIITE 2
Budjettiehdotus 2015

	Toteuma vuodelle 2 013	Budjetti vuodelle 2013	Toteuma Vuodelle 2014	Budjetti vuodelle 2014	Budjetti- suunnitelma 2015
TULOT					
Jäsenmaksut ja muu säännöllinen tuki					
Kattilan käyttäjät	110 500	130 000	110 500	130 000	130 000
Kattilan valmistajat	24 650	29 000	24 650	29 000	29 000
If Vahinkovakuutus	5 950	7 000	5 950	7 000	7 000
Pohjola	3 825	4 500	3 825	4 500	4 500
YIT	7 650	9 000	7 650	9 000	9 000
Pöyry Finland	7 650	9 000	7 650	9 000	9 000
Labtium	3 825	4 500	3 825	4 500	4 500
Inspecta	7 650	9 000	7 650	9 000	9 000
Ulkojäsenet	3 600	3 600	3 600	3 600	3 600
Yhteensä	175 300	205 600	175 300	205 600	205 600
Ennakkojäsenmaksut					
		0		0	0
Kokousten osallistumismaksut					
Konemestaripäivä	25 115	25 000	23 725	25 000	20 000
Soodakattilapäivä	34 920	35 000	29 790	35 000	30 000
Yhteensä	60 035	60 000	53 515	60 000	50 000
Ulkopuolinen rahoitus					
Ulkopuolinen rahoitus yhteensä	0	0	0	0	0
Korkotuotot					
	2 382	1 500	2439	1 500	1 500
TULOT YHTEENSÄ	237 717	267 100	228 815	267 100	257 100

	Toteuma vuodelle 2013	Budjetti vuodelle 2013	Toteuma vuodelle 2014	Budjetti vuodelle 2014	Budjetti- suunnitelma 2015
MENOT					
VARSINAINEN TOIMINTA					
Seminaarikulut					
Konemestaripäivä	21 093	25 000	28 341	25 000	20 000
Soodakattilapäivä	28 567	35 000	25 337	35 000	30 000
Seminaarikulut yhteensä	49 660	60 000	53 678	60 000	50 000
MUU VARSINAINEN TOIMINTA					
Taloushallinto	11 778	14 000	4 148	8 000	5 000
Vuosikokous	10 601	15 000	9 218	12 000	10 000
Pankin palvelumaksut	145	200	168	150	200
Opinnäytetyöapuraha	2 000	2 000	2000	2 000	2 000
Kotisivun ylläpito	156	2 000	1 394	1 000	2 000
Muut ostokulut	188	2 000	571	500	500
MUU VARSINAINEN TOIMINTA YHTEENSÄ	25 180	35 200	20 094	23 650	19 700
VARSINAINEN TOIMINTA YHTEENSÄ	94 978	115 200	73 772	83 650	69 700

	Toteuma vuodelle 2013	Budjetti vuodelle 2013	Toteuma vuodelle 2014	Budjetti vuodelle 2014	Budjetti- suunitelma 2015
MENOT					
JATKUVALUONTEISET TEHTÄVÄT					
Sihteeristötyö					
Sihteeristön työ	19 838	25 000	22 153	22 000	22 000
Kansainvälinen toiminta	7 657	10 000	2 773	8 000	3 000
Sihteeristötyö yhteensä	22 726	35 000	24 926	30 000	25 000
Hallitus ja työryhmät					
Hallitus	6 241	8 000	7 778	8 000	8 000
Kestoisuustyöryhmä	3 510	6 000	3 510	6 000	6 000
Vaurioraportointi	702	1 000	702	1 000	1 000
Lipeätyöryhmä	1 404	6 000	3 432	6 000	6 000
Ympäristötyöryhmä	5 945	6 000	2 184	6 000	6 000
Automaatiotyöryhmä	2 033	6 000	2 117	6 000	6 000
Ohjelmatyöryhmä	1 784	3 000	1 369	3 000	3 000
Hallitus ja työryhmät yhteensä	21 619	36 000	21 092	36 000	36 000
JATKUVALUONTEISET TEHTÄVÄT YHTEENSÄ	49 114	71 000	46 018	66 000	61 000
VARSINAINEN + JATKUVA TOIMINTA	144 055	186 200	119 790	149 650	130 700
PROJEKTIT					
Kestoisuustyöryhmän tehtäväalue					
Suojaussuosituksen päivitys					5 000
Ääninuohous kandidaattityö					0
Sularännien laadunvarmistus ja tarkastusohjeistus					5 000
Kestoisuustyöryhmä yhteensä					10 000
Lipeätyöryhmän tehtäväalue					
Mustalipeän Ei-newtonilaisuus (Aalto/Labtium)					18 000
Black Liquor Evaporation Book (ÅA)					14 750
Reduced Lignin Black Liquor – pyrolysis tests and CFD modeling study (ÅA)					15 000
Understanding Low Temperature Corrosion in Black Liquor Combustion, part 2 (ÅA)					25 000
Lipeätyöryhmä yhteensä					58 000
Ympäristötyöryhmän tehtäväalue					
Soodakattilan käynnistyksen, alasajon ja häiriöiden määrittely					0
Projektivaraus					20 000
Ympäristötyöryhmä yhteensä					20 000
Automaatiotyöryhmän tehtäväalue					
Valvomohälytykset					0
Soodakattilan päästömittausten menetelmät (2007) raportin päivitys					10 000
Projektivaraus					10 000
Automaatiotyöryhmä yhteensä					20 000
Ohjelmatyöryhmän tehtäväalue					
-					0
Ohjelmatyöryhmä yhteensä					0
Muut projektit					
SKY historiikki					42 000

Nettisivujen uusinta + siirto	15 000
Muut projektit yhteensä	57 000
YHTEENSÄ	165 000

	Toteuma vuodelle 2013	Budjetti vuodelle 2013	Toteuma vuodelle 2014*	Budjetti vuodelle 2014*	Budjetti- suunitelma 2015
TYÖRYHMIEN PROJEKTIT	59 505	144 233	65 490	155 750	108 000
MUUT PROJEKTIT			38 755	95 000	57 000
PROJEKTIT YHTEENSÄ	59 505	144 233	104 245	250 750	165 000
MENOT YHTEENSÄ	203 606	330 433	224 741	400 400	295 700
TULOS					
Tulot	237 717	267 100	228 815	267 100	257 100
Menot	203 606	330 433	224 035	403 400	295 700
Tilikauden yli/alijäämä	34 110	-63 333	4 780	-136 300	38 600
Tuleville vuosille kerätyt jäsenmaksutulot					195 507
Projekteihin käytettävissä kaiken kaikkiaan					360 507

*ICRC 2014 kustannukset poistettu

LIITE 3
KMP 2015 palaute

MISSÄ ASIOISSA YHDISTYS ON ONNISTUNUT?

Yhteistyö / tiedottaminen

- Avoin keskustelufoorumi/tiedonjako
- Yhdistää näiden ongelmien parissa työskentelevät henkilöt ratkaisemaan ongelmat
- Tiedon jakaminen
- Saadaan alalla toimivat henkilöt vaihtamaan kokemuksia. Syntyy kontakteja eri sidosryhmien kanssa
- Hyvä foorumi ajatusten ja tietojen vaihtoon
- Tiedon levittäminen kattiloiden käyttäjille, jotta vastaavat vauriot voidaan välttää
- Tiedon keruu&jakaminen selluteollisuuden osajille
- Avoin ilmapiiri säilynyt
- Pitkäaikainen, ainutlaatuinen yhteistyö soodakattilan suunnitteluun, käyttöön ja kehitykseen.
- Työn tulos on ollut tuloksellista ja monet Euroopan maat ovat halunneet osallistua toimintaan.
- Tiedon jaossa toimijoiden välillä.
- Soodakattilayhteisön yhdistäminen

Turvallisuus

- Turvallisuuden kehittäminen/ylläpito soodakattilaympäristössä
- Vaurioiden vähentäminen & henkilövahinkojen pienentäminen

Tutkimusprojektit, raportit, suositukset

- Suosituksissa
- Vaurioiden tutkinta
- Vaurioraportointi
- Soodakattiloiden kehityksen edistäminen

Seminaarit, koulutus, tapaamiset

- Konemestari- ja Soodakattilapäivät
- Vauriokeskustelu on loistava, vaikka venyykin ajallisesti
- Konemestaripäivien koko anti on loistava, muutkin päivät hyviä

MISSÄ ASIOISSA OLISI PARANTAMISEN VARAA?

Yhteistyö/tiedottaminen

- Työvaliokuntien yhteistyö/yhteisprojektit voisivat yleistyä, poikkitieteellistä toimintaa
- Kansainvälisessä toiminnassa on otettu ensiaskeleita ja tämän toivoisi jatkuvan.
- Tiedottaminen ja tiedon jakaminen "osakastahoille", toivon mukaan sivuston päivityksen yhteydessä hoituu kuntoon tämäkin

Tutkimusprojektit, raportit, suositukset

- Vesikemian parhaiten mittauskäytäntöjen kalibrointien vertailussa
- Lyhyt "vika-analyysi" vaurio kehityksestä (mikä juurisyy->miten voidaan ennakoida, tarkastuksilla havaita

Aktivointi/verkostoituminen ja markkinointi

- Kaikkien tehtaiden toiminta yhdistyksessä ei ole aktivoitunut
- Pitää toiminta aktiivisena

Seminaarit, koulutus, tapaamiset

- Kurssit, joihin kutsutaan alan asiantuntijoita luennoimaan
- Vauriokeskustelu pitäisi aloittaa aiemmin

MITÄ AIHEPIIRIÄ YHDISTYKSEN TULISI JATKOSSA ERITYISESTI KEHITTÄÄ?

Yleistä

- Nyt on ajankohtaisia selvityksiä käynnissä, kuten ränniongelmia, tulistimateriaalit -> jatketaan samaan malliin

Materiaalit

- Materiaaliongelmia

Turvallisuus ja koulutus

- Cyber-turvallisuuteen liittyvät asiat
- Soodakattiloiden turvallisen käytön ohjeistuksen päivitykset - toiminnot kattiloiden normaalissa käyttötoiminnoissa (O-tapaturmaa)

Kunnossapito

- Rakennusasteen nostoon liittyvät kysymykset ovat aina ajankohtaisia
- Korjaustyö (laadun hallinta, korjaustyön ohjeistus, miten varmistetaan toiminta ohjeistuksien mukaan)

LIITE 4

**LTR: CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion,
ÅA – executive summary 21.1.2015**

Executive Summary and Conclusions – CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion

Markus Engblom, Nikolai DeMartini

21 January 2015

Lignin removal by precipitation using CO₂ is a technology that is commercially available, and mills are starting to implement it. They are doing this either to obtain the lignin or as a means of reducing the load to the recovery boiler. Lignin removal will affect both the heating value of the black liquor and the amount of char carbon in the black liquor during combustion. The heating value was calculated to change from 13.2 MJ/kg d.s. for the original black liquor to 11.6 MJ/kg d.s. for the 20% reduced lignin case. Thus the HHRR was calculated to be 2.9, 2.6 and 2.3 MW/m² on a LHV basis for the base case, 10% reduced lignin and 20% reduced lignin cases respectively. The calculated adiabatic temperatures are 1240, 1170 and 1130 °C respectively. The amount of fixed carbon (combustible carbon in the char) was found to decrease in combustion experiments with three reduced lignin black liquors and the fraction of fixed carbon to the model was 14.3, 10.3 and 7.4% of the total dry solids for the base case, 10% reduced lignin and 20% reduced lignin cases respectively, while the volatile fraction (kg volatiles/kg d.s.) was assumed to remain the same. This is a key assumption because in addition to reducing the amount of organic material to the boiler, the fraction of that material that forms char is reduced, thus the amount of char to the walls and bed is reduced both because of the reduction in organics to the boiler and the reduction in the amount of char formed. From a practical perspective, the firing changes needed are more significant than if the removal of lignin only affected the total amount of organics to the boiler.

Thus, spraying conditions and/or air distribution will need to be adjusted to maintain the lower furnace temperature and to maintain carbon on the bed, which are needed for high reduction efficiency and low SO₂. Seven different cases were run for a CFD model of the WisaForest recovery boiler. The seven cases were:

- Case 1. Base case at 100% MCR, 3% excess O₂ (wet gases)
- Cases 2 & 3. 10% and 20% lower lignin with the same air distribution, but total air reduced to maintain 3% excess O₂ (wet gases). These runs provide information about carbon distribution in the boiler.
- Cases 4 & 5. 10% and 20% lower lignin with the same total air as cases 2 & 3, but with air redistributed to balance the carbon distribution.
- Cases 6 & 7. 10% and 20% lower lignin with the mean droplet size increased to increase the carbon to the lower furnace to balance the air in cases 2 & 3.

Without changing the air distribution or firing conditions (same droplet size distribution), the removal of lignin was calculated to result in a significant deficit in carbon delivery to the lower furnace. The calculated deficit was 13% and 37% (carbon that would be converted compared to carbon fed) for 10% and 20% lignin removal respectively (cases 2 & 3). To balance the carbon by changing the air distribution (less air to lower furnace, cases 4 & 5) or droplet size distribution (larger droplets, cases 6 & 7) alone required significant changes to these parameters, Table 1.

Table 1. Air distribution and average droplet size distribution for cases 1 and 4-7. In 4&5 the air distribution was adjusted and in 6-7 the air distribution was maintained, but the mean droplet size was adjusted.

Parameter	Case 1	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
Lignin reduction	0%	10%	20%	10%	20%
Primary Air	22	20	15	22	22
Secondary Air	43	40	30	43	43
Tertiary Air	35	40	55	35	35
Mean droplet size (mm)	5.7	5.7	5.7	12.5	23
Excess Temperature (°C)	18.4	18.4	18.4	13.7	6.5

Even for a 10% reduction in lignin, the calculations indicate that both air distribution and spraying conditions will need to be adjusted. To get more carbon to the lower furnace, spraying angle or nozzle will likely need to be changed, especially at lignin removal levels higher than 10%. It does not appear that adjusting black liquor firing temperature alone will be sufficient to maintain the carbon to the bed.

The calculation of additional cases would help clarify how to adjust firing conditions to maintain carbon to the lower furnace and thus maintain the lower furnace temperature. Specifically:

- Reduced lignin 10% and 20%, but with 100% MCR (runs so far have been 97% MCR and 94% MCR respectively)
- Spray tilt (10% and 20% reduced lignin)
- Combination of changes to spray (T or tilt) and air distribution
- Sensitivity analysis – Impact of distribution of carbon between volatiles and char & impact of swelling



PROCESS CHEMISTRY CENTRE



CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion

Markus Engblom, Niko DeMartini
Åbo Akademi

SKY Lipeätyöryhmä meeting 21.1.2015

Objective and CFD runs 1-7

- CFD modeling for studying what operational changes may be needed when firing reduced lignin black liquor
- CFD modeling of Wisaforest recovery boiler
 - **Run 1:** Base Case, 100% MCR, flue gas O₂ 3% (wet)
 - **Runs 2 and 3:** 10% and 20% lignin removed, total air adjusted for flue gas O₂ 3% (wet), other variables unchanged
 - **Runs 4-7:** 10% & 20% lignin removed, modifications to air distribution (Runs 4&5) and liquor spraying (Runs 6&7)

Modeled Black Liquors (1/3)

	Original Black Liquor (wt% d.s.)	Lignin [1] (wt% d.s.)	Composition of reduced lignin BL based: • Lignin content of BL: 36 wt-% • 175 kg H ₂ SO ₄ /ton lignin precipitated [1]
C	32.2	64.5	
H	3.3	6	
N	0.09	0.1	
Na	21.4	0.3	
K	2.4	0.05	
Cl	0.3	0	
Tot. S	6.4	2.5	
SO ₄	5.4	0	
OH	1.74	0	
HHV (MJ/kg d.s.)	13.2	26.5	

1 Tomani, P. The lignoboost process. In Proceedings to The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conf., 2-4 Sept. 2009, Helsinki, Finland, pp. 181-188.

Modeled Black Liquors (2/3)

	Original Black Liquor (wt% d.s.)	10% lower lignin (wt% d.s.)	20% lower lignin (wt% d.s.)
C	32.2	30.9	28.9
H	3.3	3.2	3.03
N	0.09	0.09	0.09
Na	21.4	22.8	23.9
K	2.4	2.6	2.7
Cl	0.3	0.32	0.34
Tot. S	6.4	7.0	7.5
SO ₄	5.4	6.7	7.87
OH	1.74	1.4	1.1
HHV (MJ/kg d.s.)	13.2	12.4	11.6

Modeled Black Liquors (3/3)

	Original Black Liquor	10% lower lignin	20% lower lignin
Liquor d.s. (wt-%)	81.3	81.3	81.3
Volatiles (kg/kg d.s.)	0.337	0.337	0.337
Char-C (kg/kg d.s.)	0.143	0.103	0.074
Inorganics (kg/kg d.s.)	0.516	0.555	0.585
Na ₂ S (kg/kg d.s.)	0.115	0.120	0.121
Na ₂ SO ₄ (kg/kg d.s.)	0.080	0.101	0.118
Na ₂ CO ₃ (kg/kg d.s.)	0.320	0.335	0.345
HHV (MJ/kg d.s.)	13.2	12.4	11.6
LHV (MJ/kg liquor)	8.4	7.8	7.2

Liquor feed and combustion air (Runs 1-3)

	Original Black Liquor	10% lower lignin	20% lower ligning
Liquor feed (tds/d)	5320	5160	5000
Of MCR (%)	100	97	94
Air (kg/s)	272	256	232
Air (Nm ³ /s)	211	199	180
Primary	22%	22%	22%
Secondary	43%	43%	43%
Tertiary	35%	35%	35%
Target flue gas O ₂ (% wet)	3.0	3.0	3.0
HHRR (MW/m ²) based on (HHV / LHV)	3.6 / 2.9	3.3 / 2.6	3.0 / 2.3
T _{adiabatic}	1240 °C	1150 °C	1100 °C

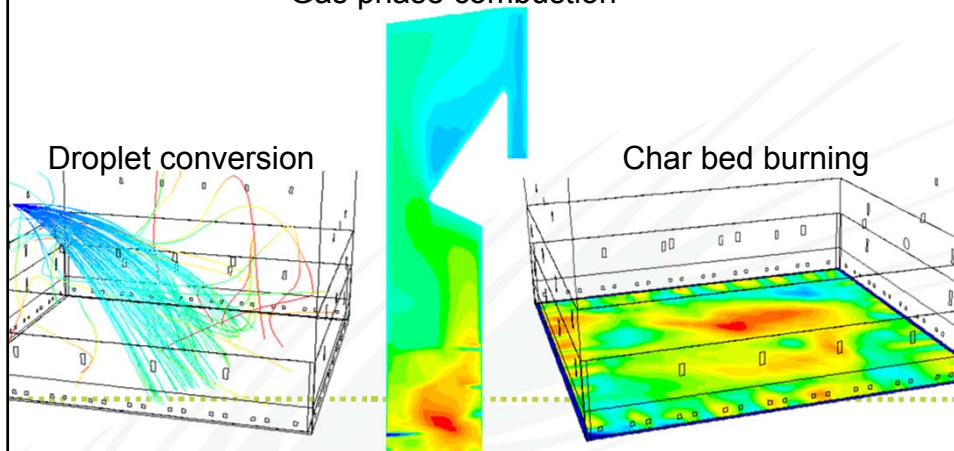
CFD calculation strategy

- Set up Base Case
 - Liquor and air mass flows
 - Droplet size for C-balanced situation
- Reduced lignin cases
 - liquor to 10% or 20% reduced lignin
 - total air for target 3% O₂ (wet flue gas)
 - Other variables remain the same

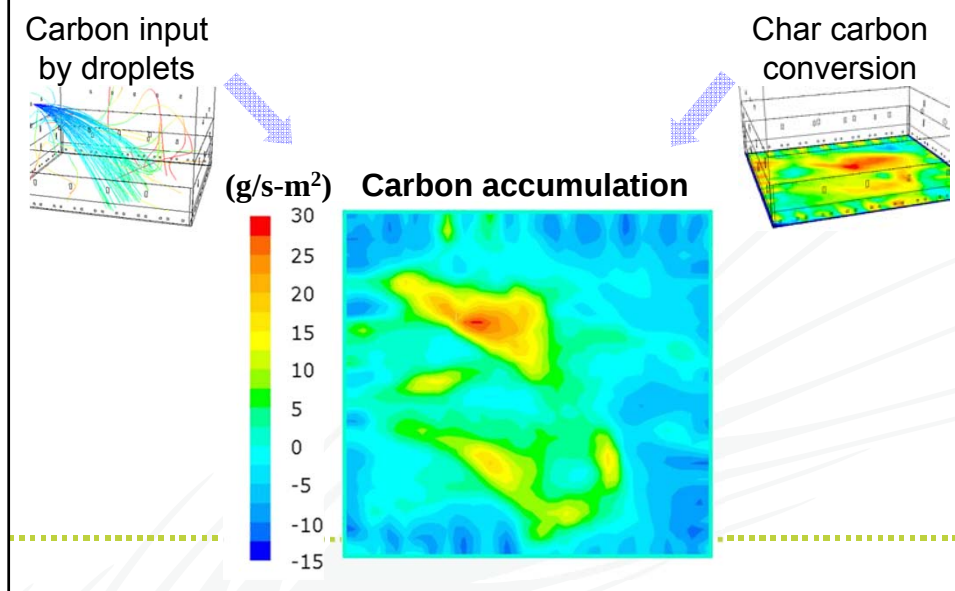
AA CFD Recovery Furnace Model

- Fluent based
- AA sub-models for droplets and char bed

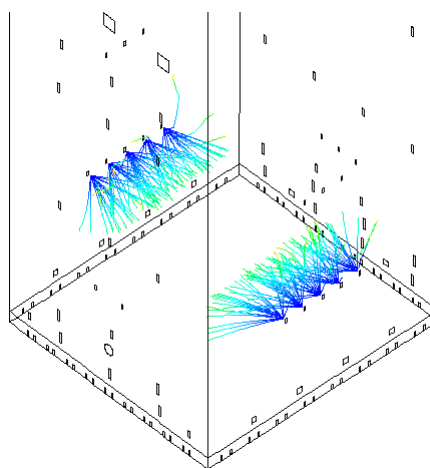
Gas phase combustion



Char bed burning model

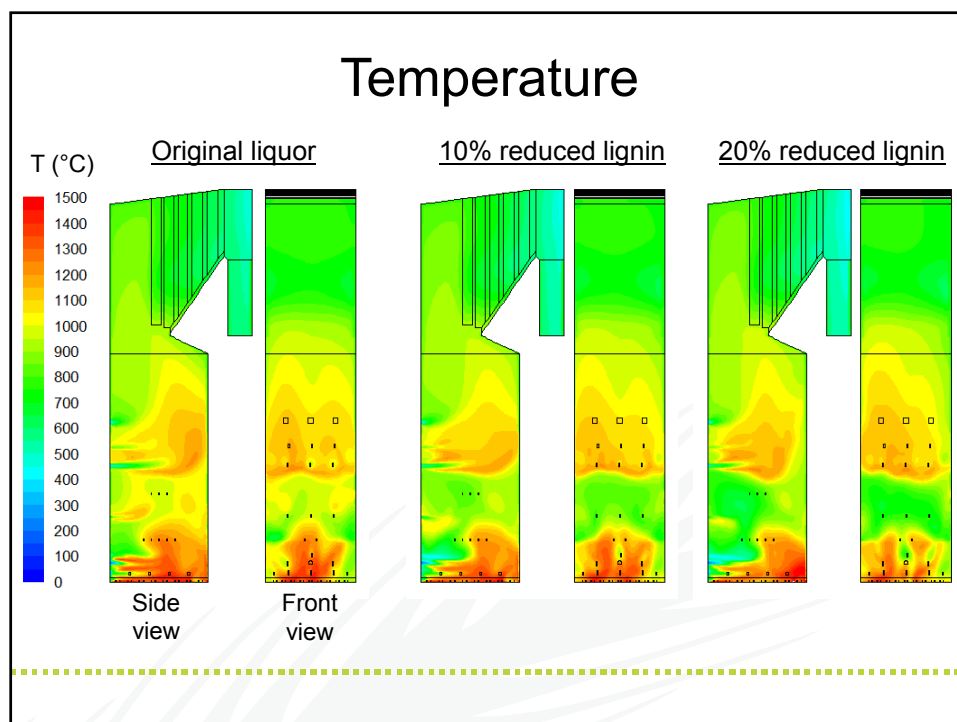


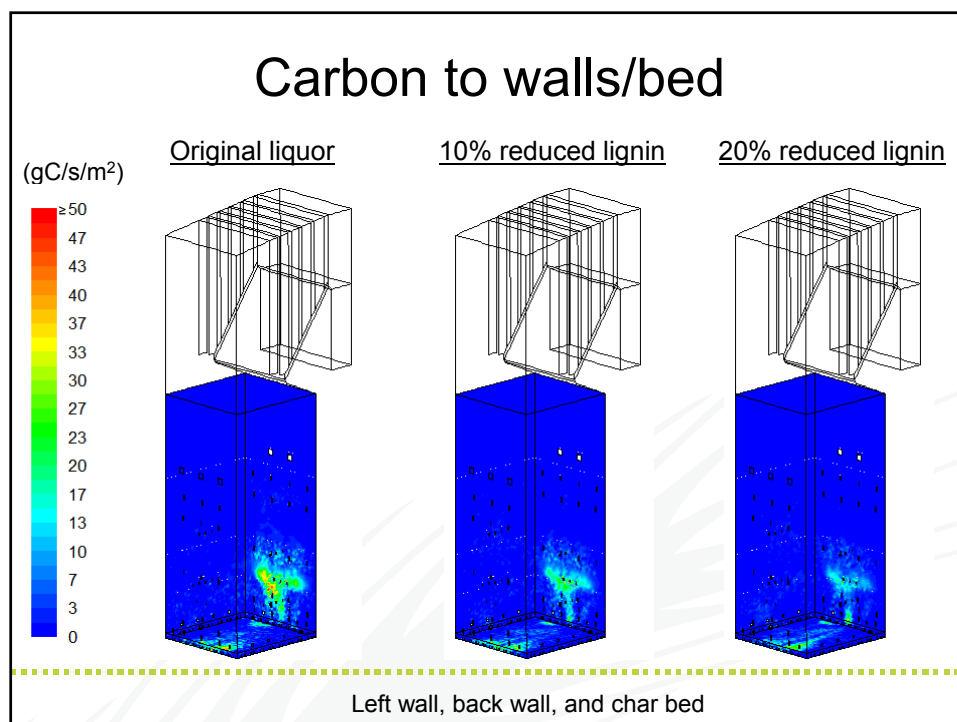
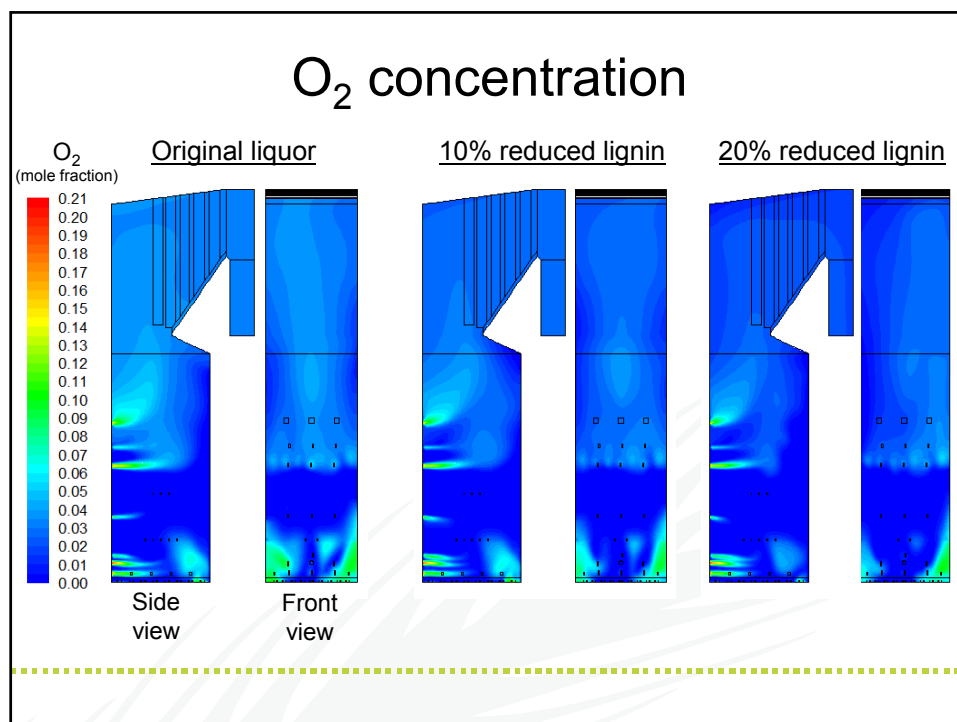
Wisa liquor gun locations

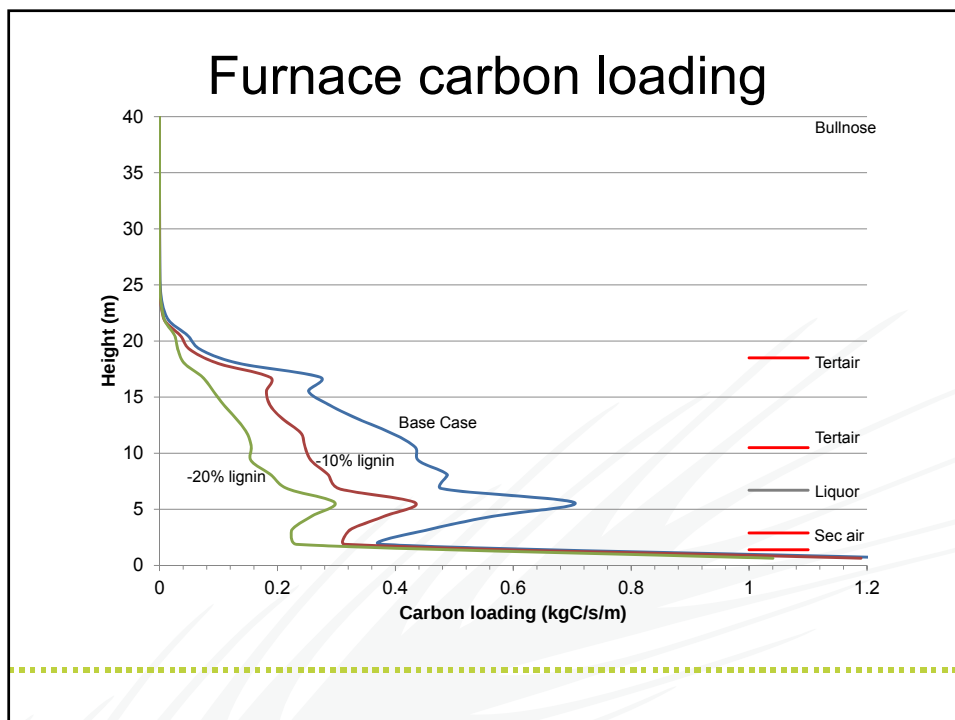
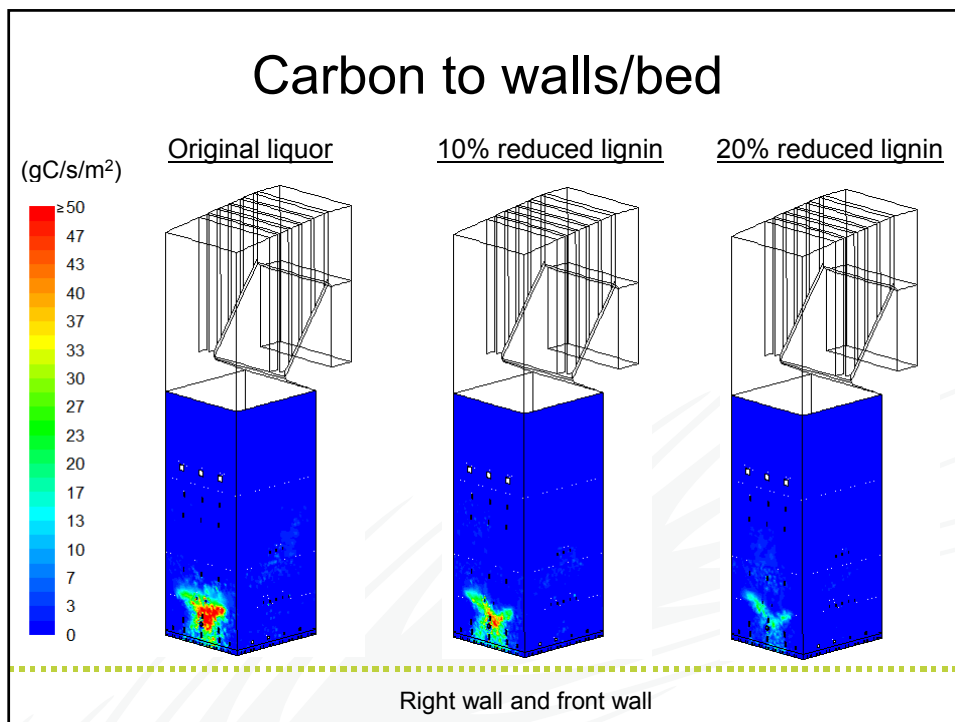


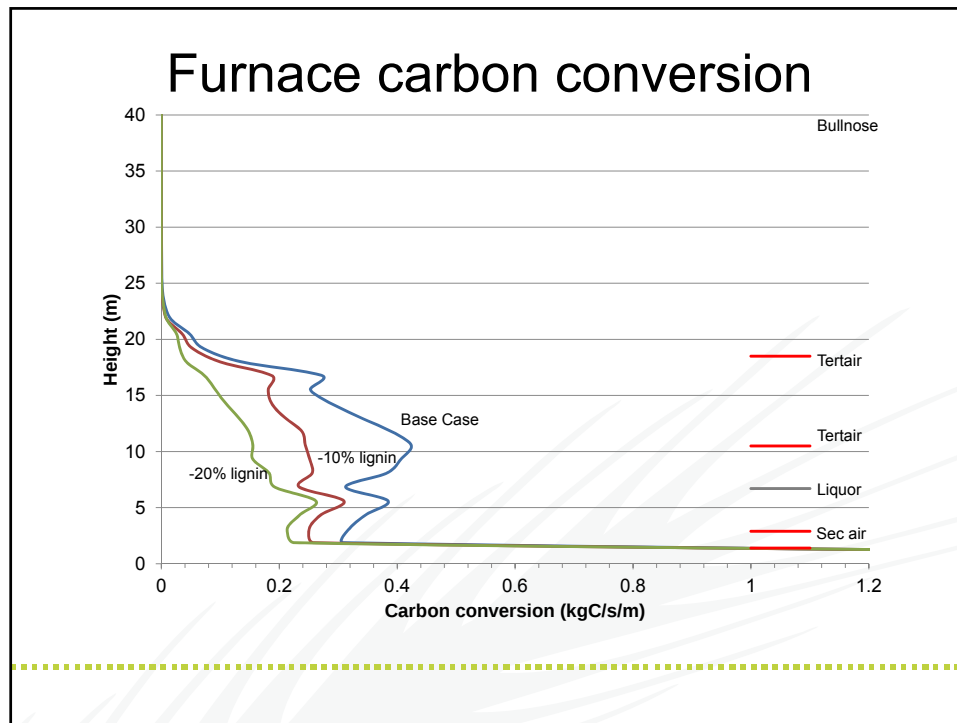
Guns on left and right wall; 5 guns/wall

CFD results









Fate of char carbon

(kg/s)	Base Case	10% reduced lignin	20% reduced lignin
In liquor feed	8.81	6.19	4.30
in-flight conversion	3.90	2.60	1.79
to bed/walls	4.91	3.59	2.51
conversion on bed/walls	4.70	4.37	4.10
carbon accumulation	0.21	-0.78	-1.59

Fate of char carbon

(%)	Base Case	10% reduced lignin	20% reduced lignin
In liquor feed	100.0	100.0	100.0
in-flight conversion	44.3	42.0	41.6
to bed/walls	55.7	58.0	58.4
conversion on bed/walls	53.4	70.5	95.5
carbon accumulation	2.3	-12.5	-37.1

Carbon accumulation and comb. air

	Base Case	10% reduced lignin	20% reduced lignin
carbon accumulation (kg/s)	0.21	-0.78	-1.59
Air to balance carbon accumulation (kg/s)	2.4	-8.9	-18.2

Conclusions - Runs 1-3

- Less char-C with lignin removal
 - Lower furnace less loaded with char-C
 - Dynamic situation of more carbon conversion than delivery
 - Operational changes
 - Reduce prim/sec air (runs 4 & 5) and/or
 - Change spraying – larger droplets (runs 6 & 7)
-

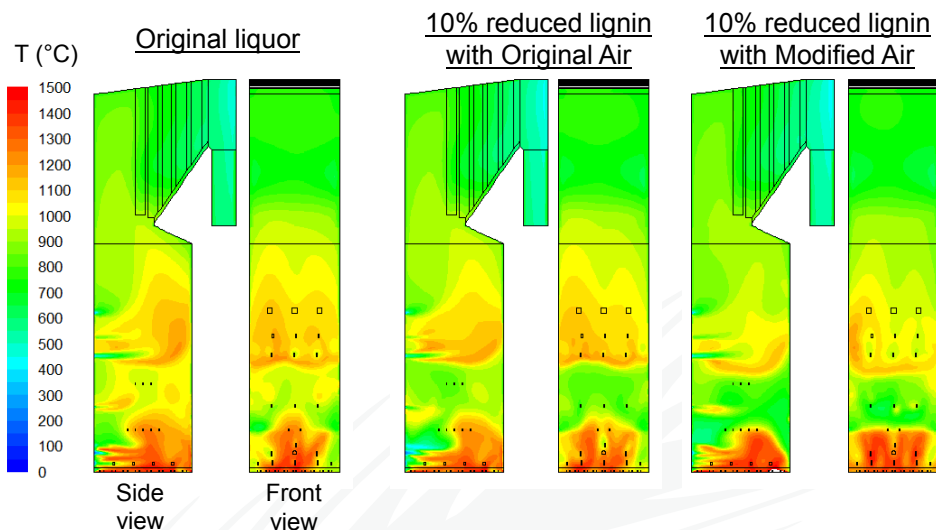
Runs 4 and 5 – Reduced air

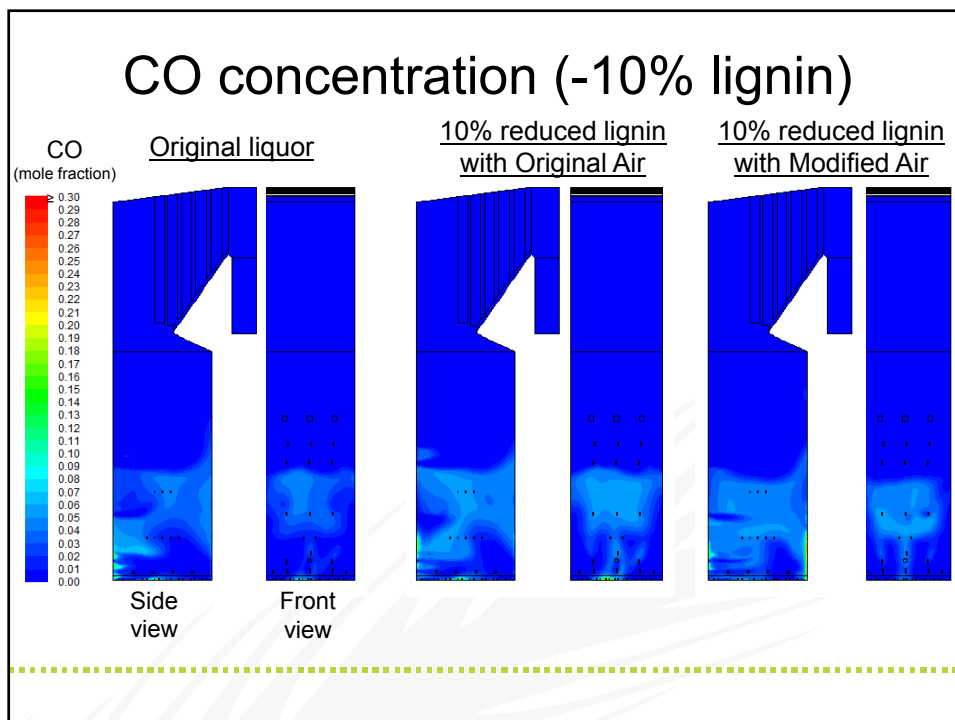
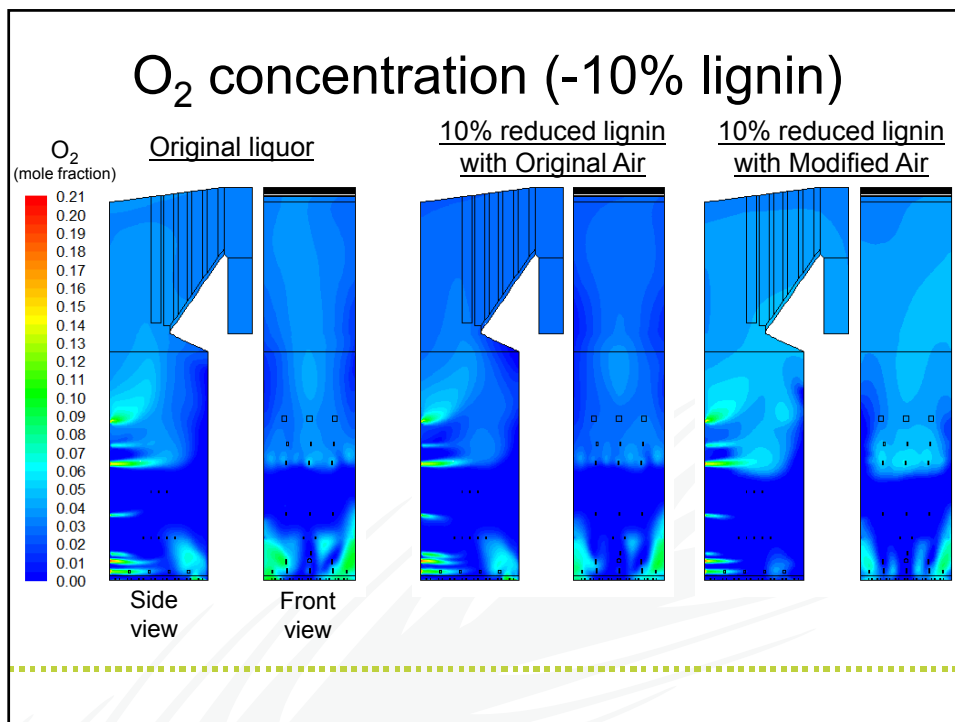
- Primary and secondary air reduced to reflect the reduced char carbon load to the lower furnace
 - CFD calculation objective:
 - Reduce carbon oxidation in lower furnace until carbon balance ≈ 0
 - By reducing prim/sec air
 - Run 4: 10% lignin removed
 - Run 5: 20% lignin removed
-

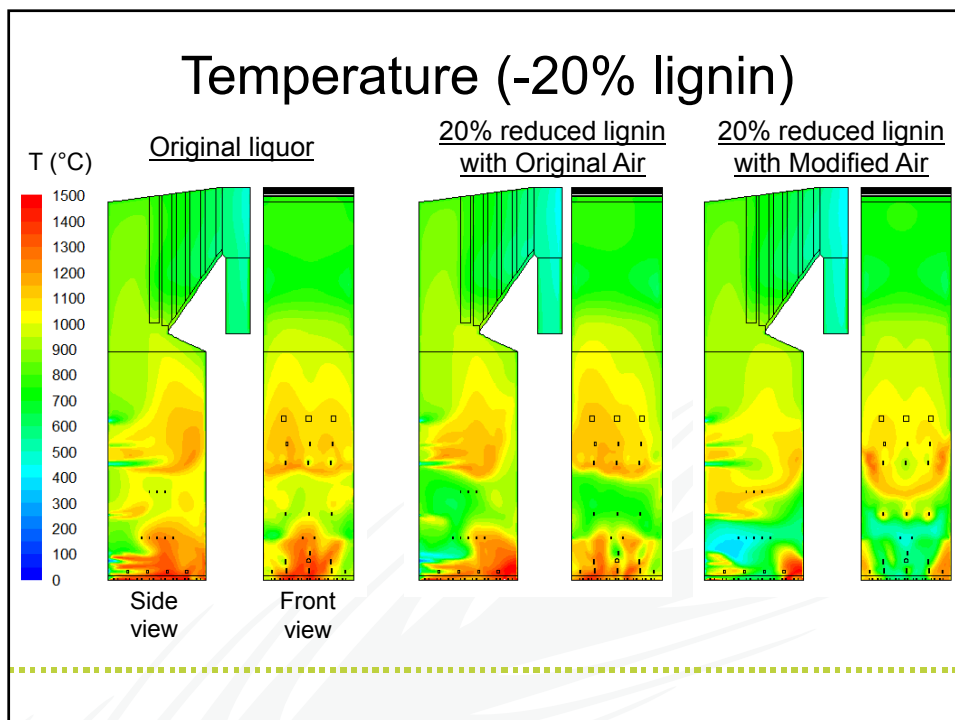
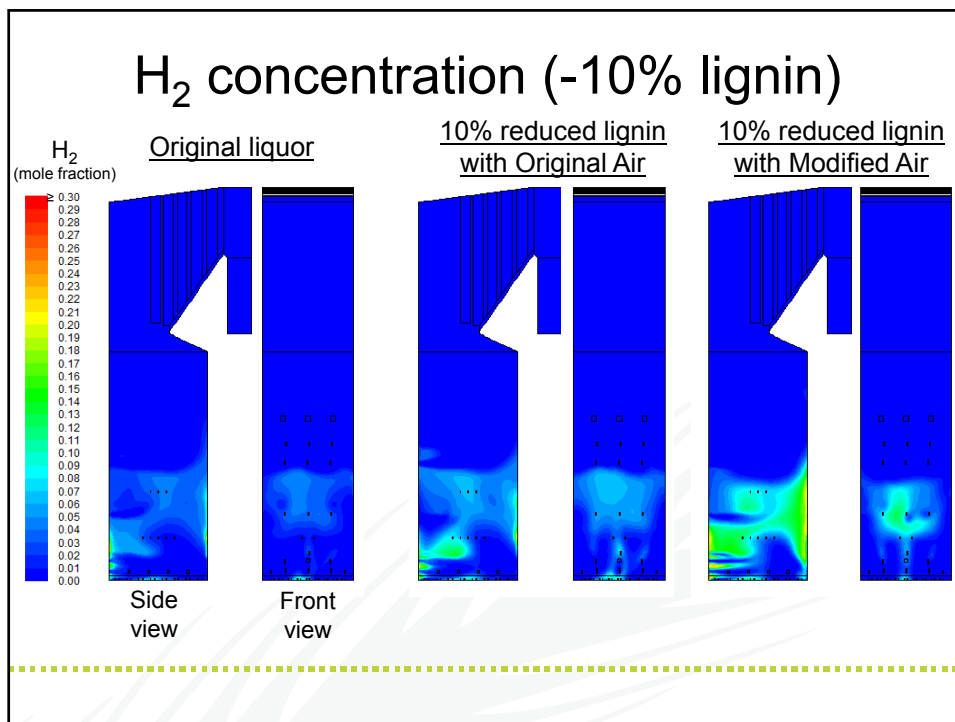
Air Distribution – Runs 4 and 5

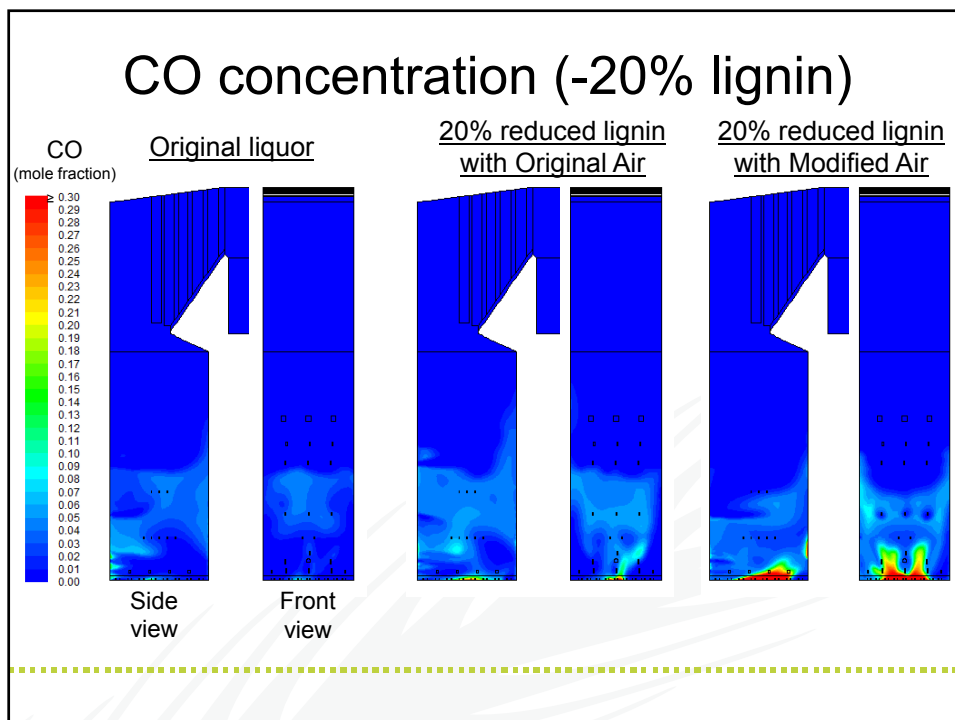
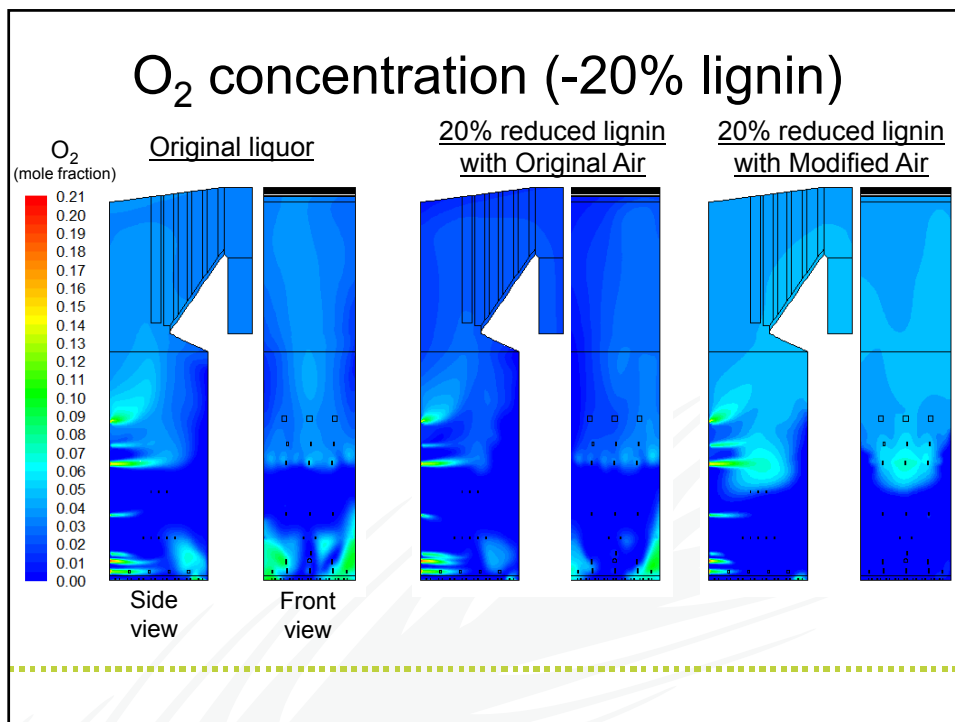
	Run 2	Run 4		Run3	Run 5
Lignin Removed	10%	10%		20%	20%
	Original Air	Modified Air		Original Air	Modified Air
Total Air (kg/s)	256	256		232	232
Primary (kg/s)	56	44		51	35
Secondary (kg/s)	110	97		100	58
Tertiary (kg/s)	90	115		81	139
Primary (%)	22	17		22	15
Secondary (%)	43	38		43	25
Tertiary (%)	35	45		35	60

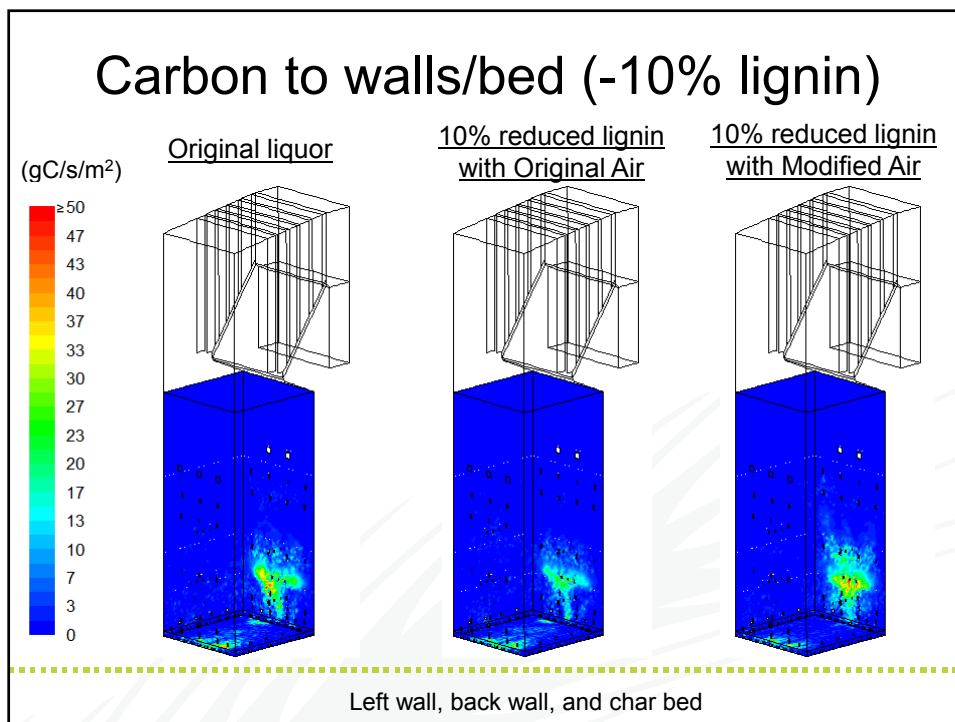
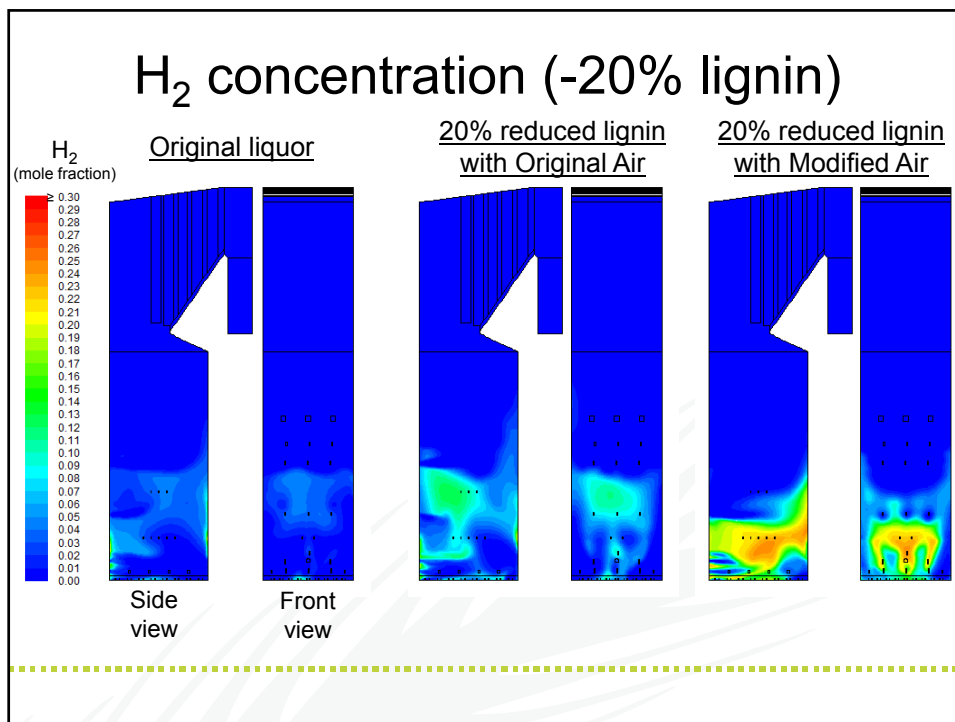
Temperature (-10% lignin)

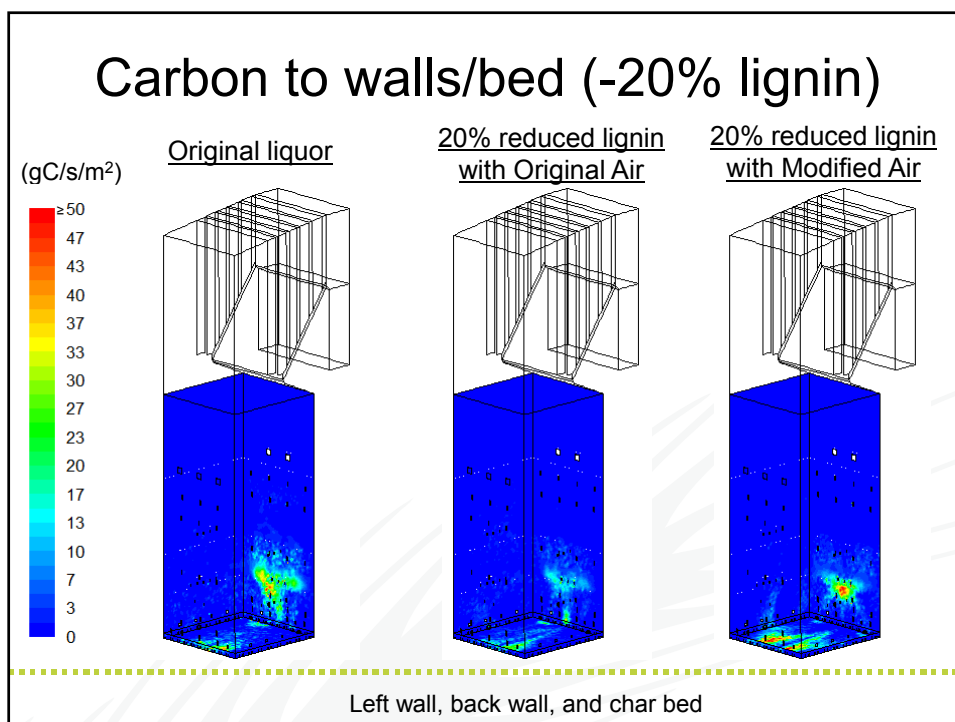
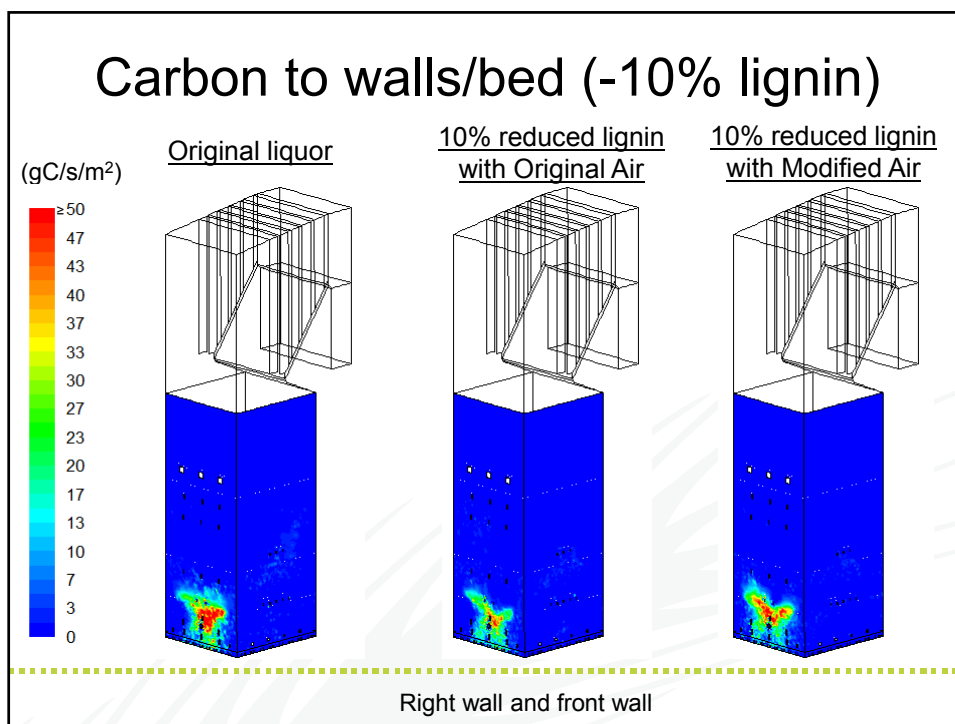


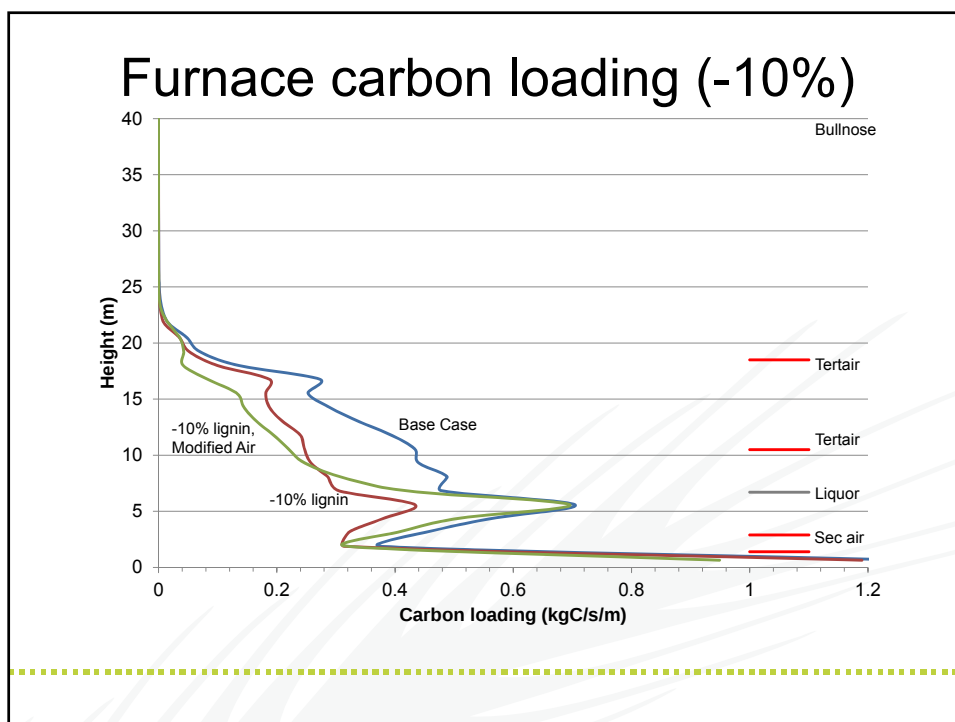
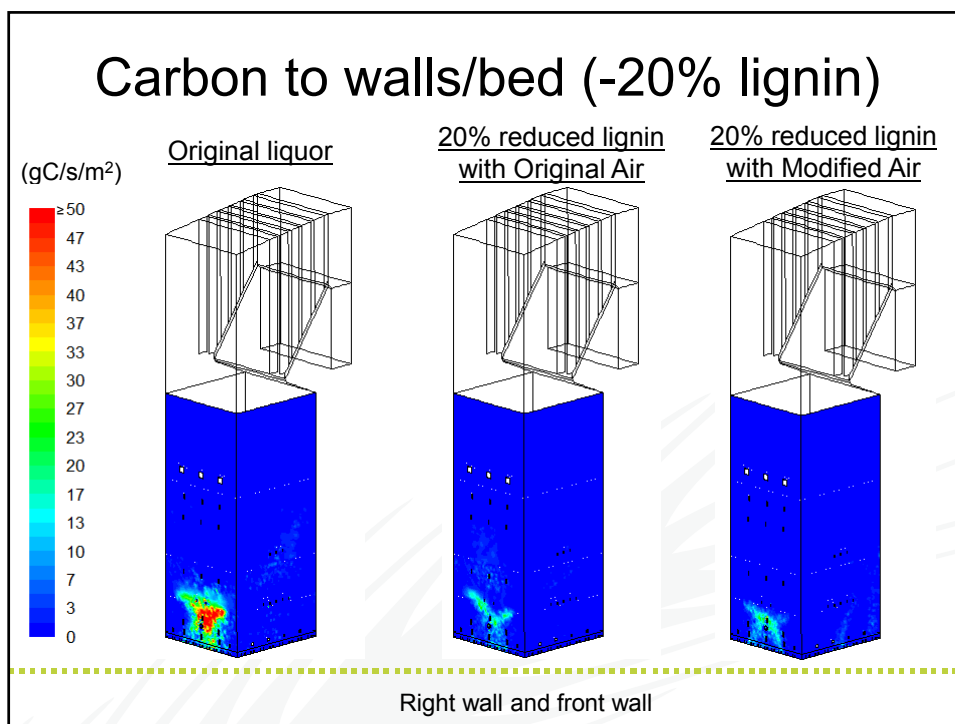




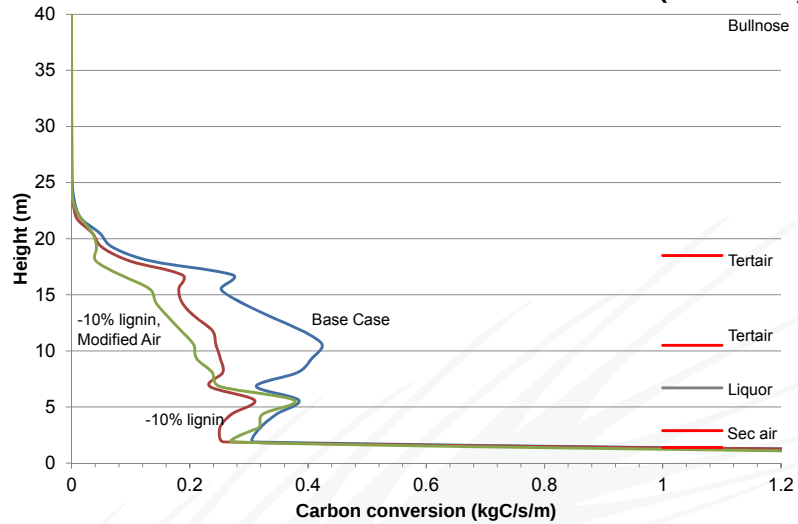








Furnace carbon conversion (-10%)



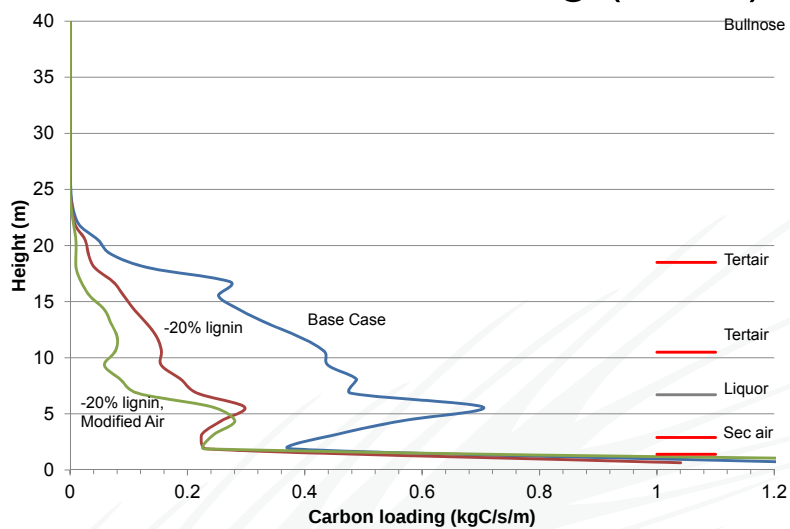
Fate of char carbon (-10%)

(kg/s)	Base Case	10% reduced lignin, Original Air	10% reduced lignin, Modified Air
In liquor feed	8.81	6.19	6.19
in-flight conversion	3.90	2.60	1.79
to bed/walls	4.91	3.59	4.40
conversion on bed/walls	4.70	4.37	4.38
carbon accumulation	0.21	-0.78	0.01

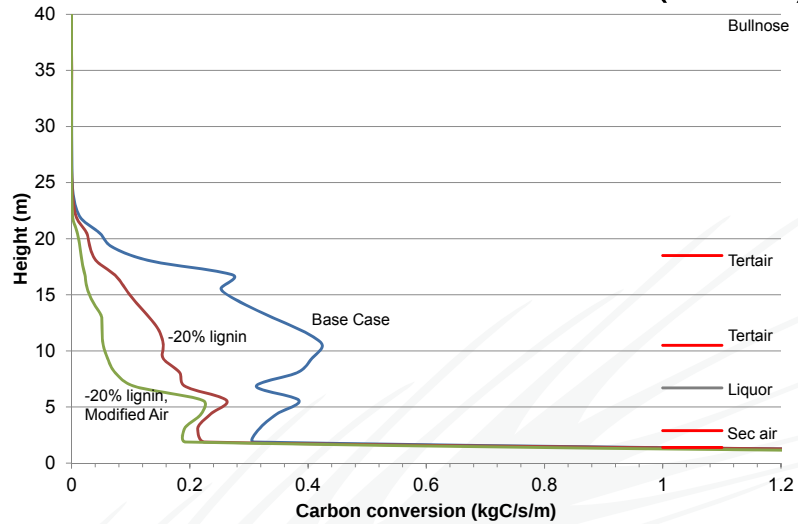
Fate of char carbon (-10%)

(%)	Base Case	10% reduced lignin, Original Air	10% reduced lignin, Modified Air
In liquor feed	100.0	100.0	100.0
in-flight conversion	44.3	42.0	28.9
to bed/walls	55.7	58.0	71.1
conversion on bed/walls	53.4	70.5	70.9
carbon accumulation	2.3	-12.5	0.2

Furnace carbon loading (-20%)



Furnace carbon conversion (-20%)



Fate of char carbon (-20%)

(kg/s)	Base Case	20% reduced lignin, Original Air	20% reduced lignin, Modified Air
In liquor feed	8.81	4.30	4.30
in-flight conversion	3.90	1.79	0.67
to bed/walls	4.91	2.51	3.63
conversion on bed/walls	4.70	4.10	3.68
carbon accumulation	0.21	-1.59	-0.05

Fate of char carbon (-20%)

(%)	Base Case	20% reduced lignin, Original Air	20% reduced lignin, Modified Air
In liquor feed	100.0	100.0	100.0
in-flight conversion	44.3	41.6	15.5
to bed/walls	55.7	58.4	84.5
conversion on bed/walls	53.4	95.5	85.7
carbon accumulation	2.3	-37.1	-1.2

Conclusions - Runs 4 and 5

- Considerable changes to lower furnace air needed to reach carbon balanced situation
 - Base Case: 22% prim / 43% sec / 35% tert
 - Run 4: 17% prim / 38% sec / 45% tert
 - Run 5: 15% prim / 25% sec / 60% tert
- Uncertain if modeled air splits could be used in reality
- Results suggest air distribution adjustment unlikely alone to be sufficient (if even possible) operational change

Conclusions - Runs 1-3

- Less char-C with lignin removal
 - Lower furnace less loaded with char-C
 - Dynamic situation of more carbon conversion than delivery
 - Operational changes
 - Reduce prim/sec air (runs 4 & 5) and/or
 - Change spraying – larger droplets (runs 6 & 7)
-

Runs 6 & 7 – Larger Droplets

- Larger droplets will result in more carbon reaching the lower furnace. The droplet size distribution has been proposed to provide a carbon balance based on the original primary, secondary and tertiary air distribution
 - In practice this larger particle size distribution would be achieved by reducing the firing temperature or changing the spray angle or nozzle
-

CFD runs 6 and 7

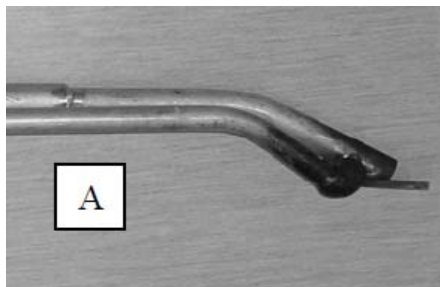
- Objective:
 - Increase char-carbon delivery to lower furnace until carbon balance ≈ 0
 - by increasing droplet size in liquor spray (lower liquor T)
 - Run 6: 10% lignin removed
 - Run 7: 20% lignin removed
-

CFD runs 6 and 7

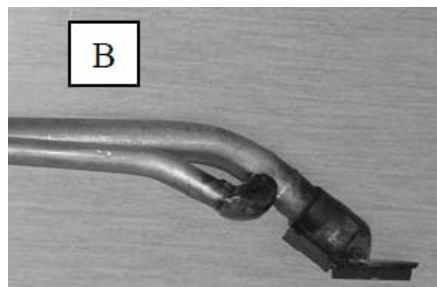
- Droplet size, liquor temperature, droplet velocity, etc – freely adjustable, independent parameters in CFD model
 - For Runs 6 and 7, need to link droplet size, droplet velocity, and liquor temperature to each other in CFD model
 - How are droplet size and droplet velocity connected to liquor temperature?
-

Spray characterization (Miikkulainen et al.)

Nozzle A



Nozzle B

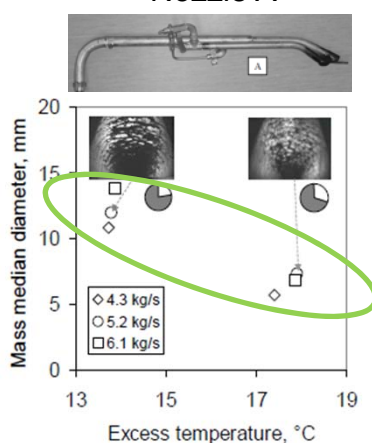


	Nozzle A	Nozzle B
Nozzle pipe diameter	27 mm	28 mm
Splash plate angle	23°	36°
Nozzle exit area reduced by plate?	Partly reduced	Not reduced

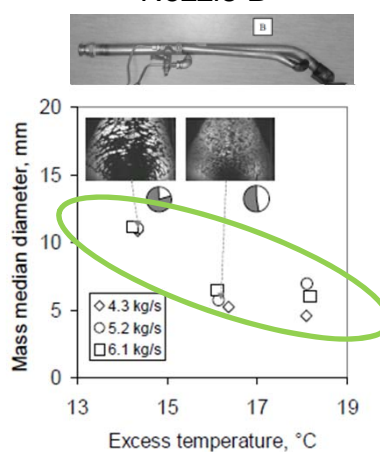
Miikkulainen, P., Kankkunen, A. & Järvinen, M. 2002, "The Effect of Excess Temperature and Flashing on Black Liquor Spray Properties", *IFRF Finnish - Swedish Flame Days 2002*, Vaasa, Finland, 24-25 September
Reprinted with permission from IFRF

Liquor T - droplet size – dependence

Nozzle A



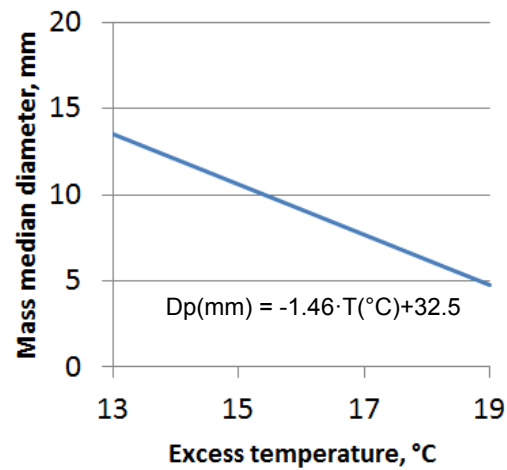
Nozzle B



Miikkulainen, P., Kankkunen, A. & Järvinen, M. 2002, "The Effect of Excess Temperature and Flashing on Black Liquor Spray Properties", *IFRF Finnish - Swedish Flame Days 2002*, Vaasa, Finland, 24-25 September
Reprinted with permission from IFRF

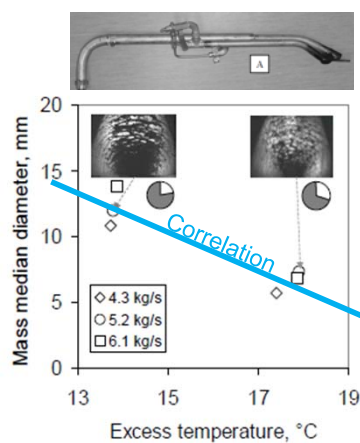
Liquor T - droplet size – dependence

Generic correlation for CFD

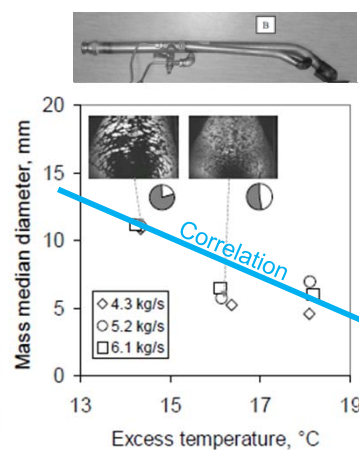


Liquor T - droplet size – dependence

Nozzle A



Nozzle B

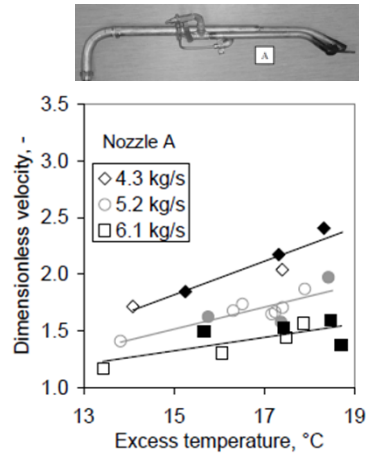


Mikkulainen, P., Kankkunen, A. & Järvinen, M. 2002. "The Effect of Excess Temperature and Flashing on Black Liquor Spray Properties", *IFRF Finnish - Swedish Flame Days 2002, Vaasa, Finland, 24-25 September*

Reprinted with permission from IFRF

Liquor T - droplet velocity – dependence

Nozzle A



Dimensionless velocity, $v(-)$

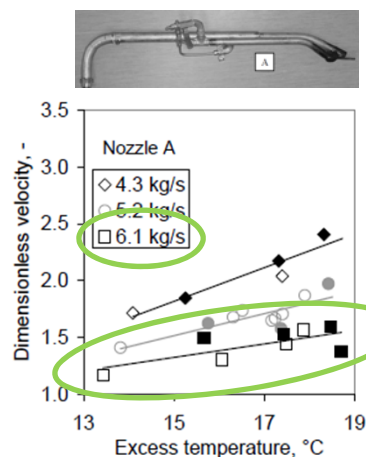
$$v(-) = \frac{\text{Actual Liquor Velocity}}{\text{Liquor Velocity assuming no flashing}}$$

Mikkilainen, P., Kankkunen, A. & Järvinen, M. 2002, "The Effect of Excess Temperature and Flashing on Black Liquor Spray Properties", *IFRR Finnish - Swedish Flame Days 2002, Vaasa, Finland, 24-25 September*

Reprinted with permission from IFRR

Liquor T - droplet velocity – dependence

Nozzle A



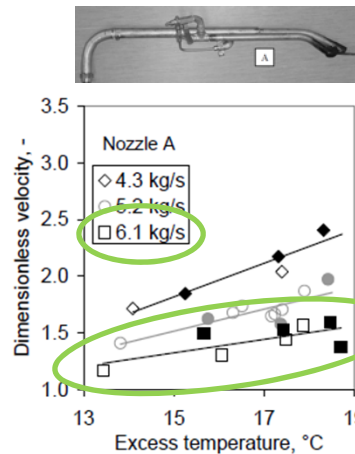
10% and 20% reduced lignin Cases, liquor mass flow ~7 kg/s

Mikkilainen, P., Kankkunen, A. & Järvinen, M. 2002, "The Effect of Excess Temperature and Flashing on Black Liquor Spray Properties", *IFRR Finnish - Swedish Flame Days 2002, Vaasa, Finland, 24-25 September*

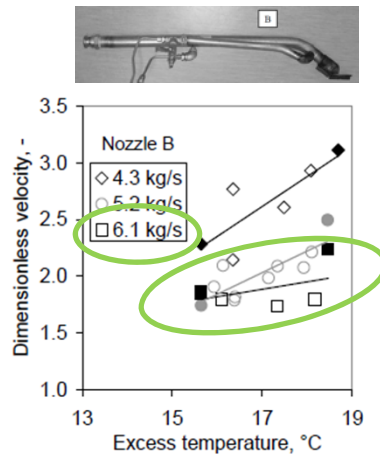
Reprinted with permission from IFRR

Liquor T - droplet velocity – dependence

Nozzle A



Nozzle B

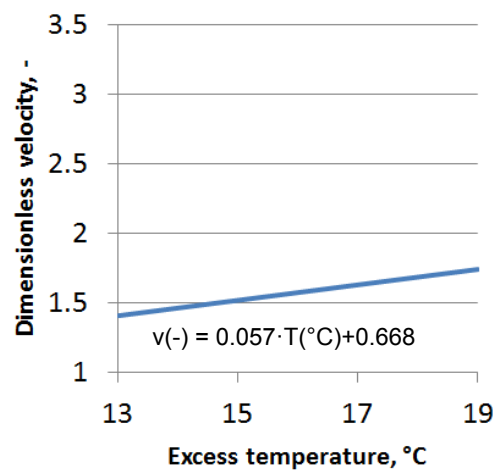


10% and 20% reduced ligning
Cases, liquor mass flow ~7 kg/s

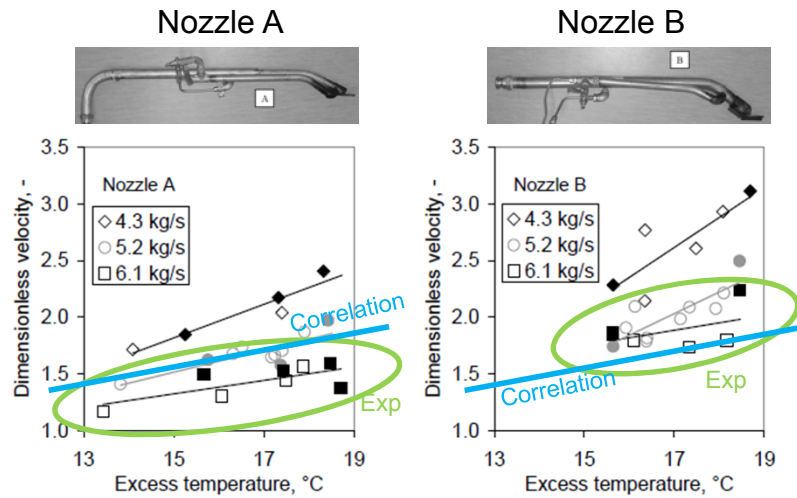
Mikkulainen, P., Kankkunen, A. & Järvinen, M. 2002, "The Effect of Excess Temperature and Flashing on Black Liquor Spray Properties", *IFRF Finnish - Swedish Flame Days 2002, Vaasa, Finland, 24-25 September*
Reprinted with permission from IFRF

Liquor T - droplet velocity – dependence

Generic correlation for CFD



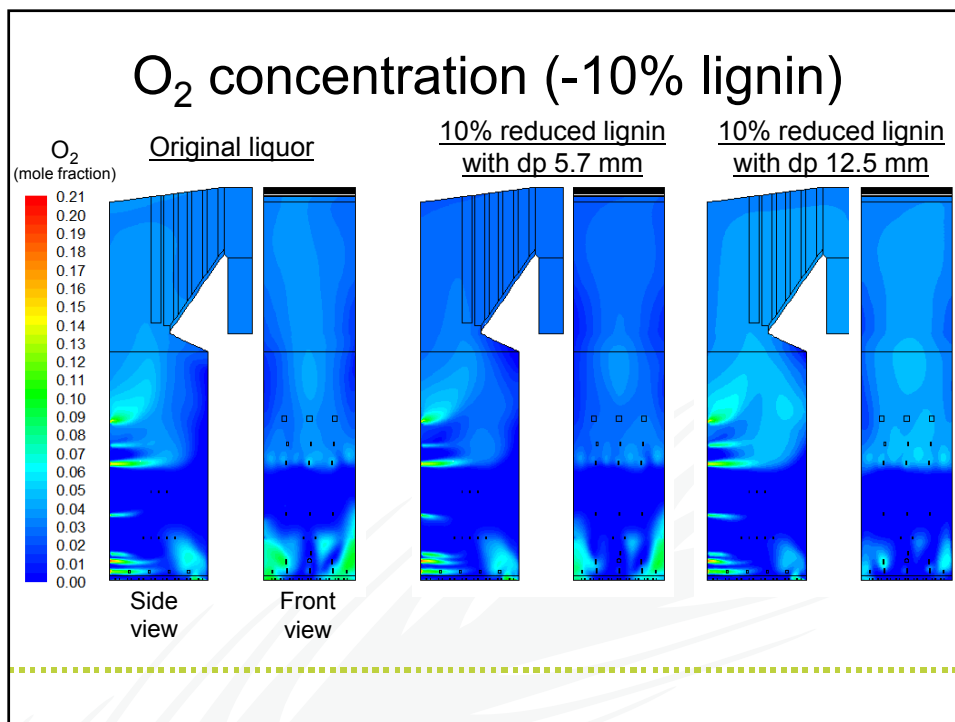
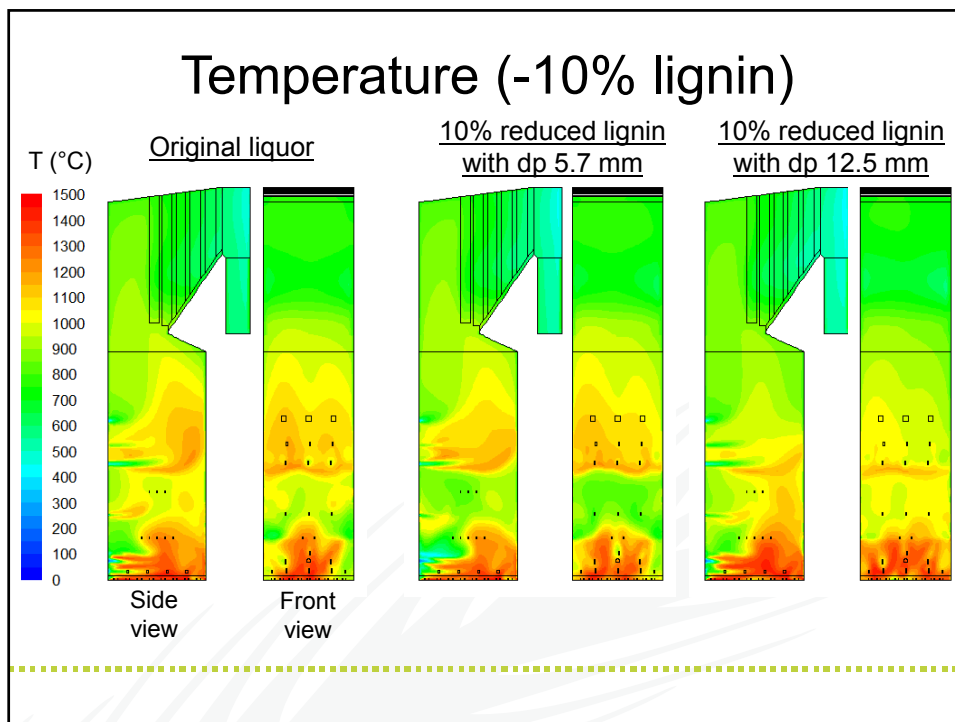
Liquor T - droplet velocity – dependence

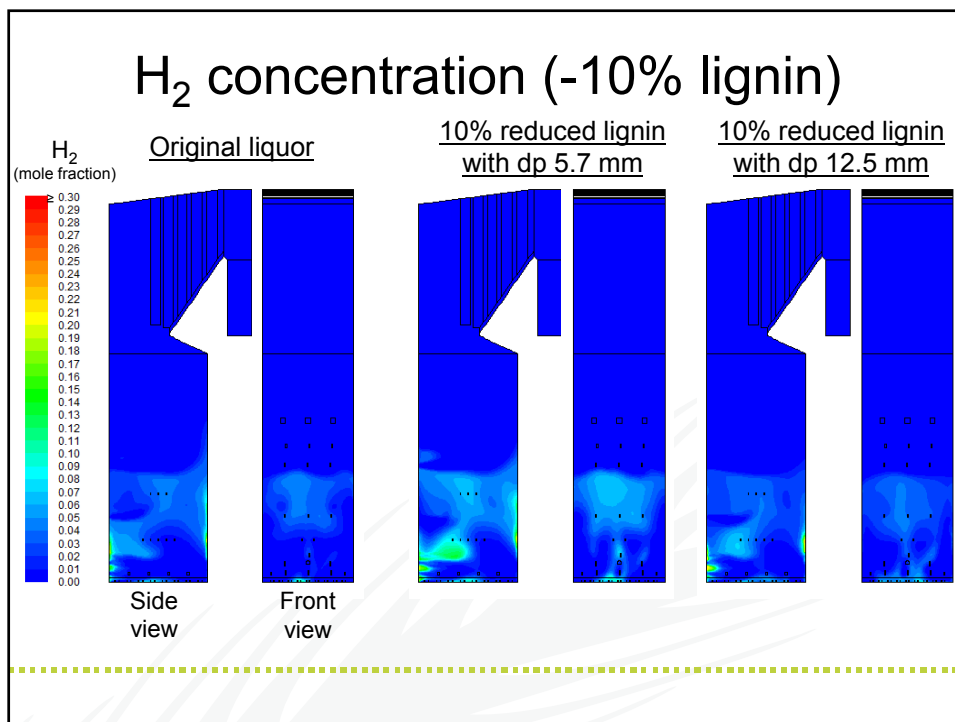
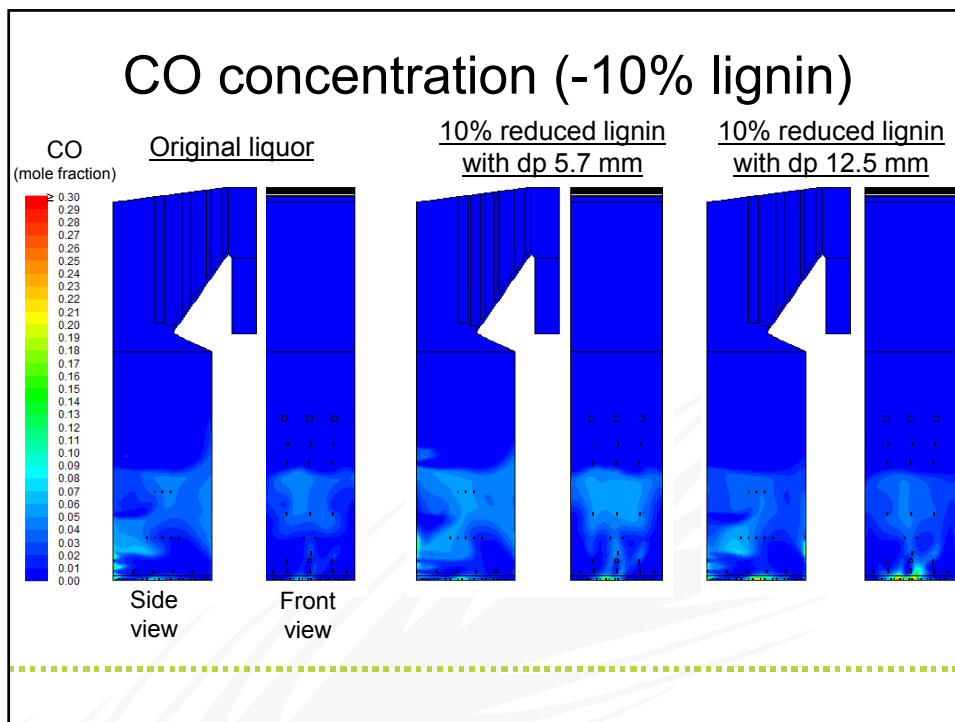


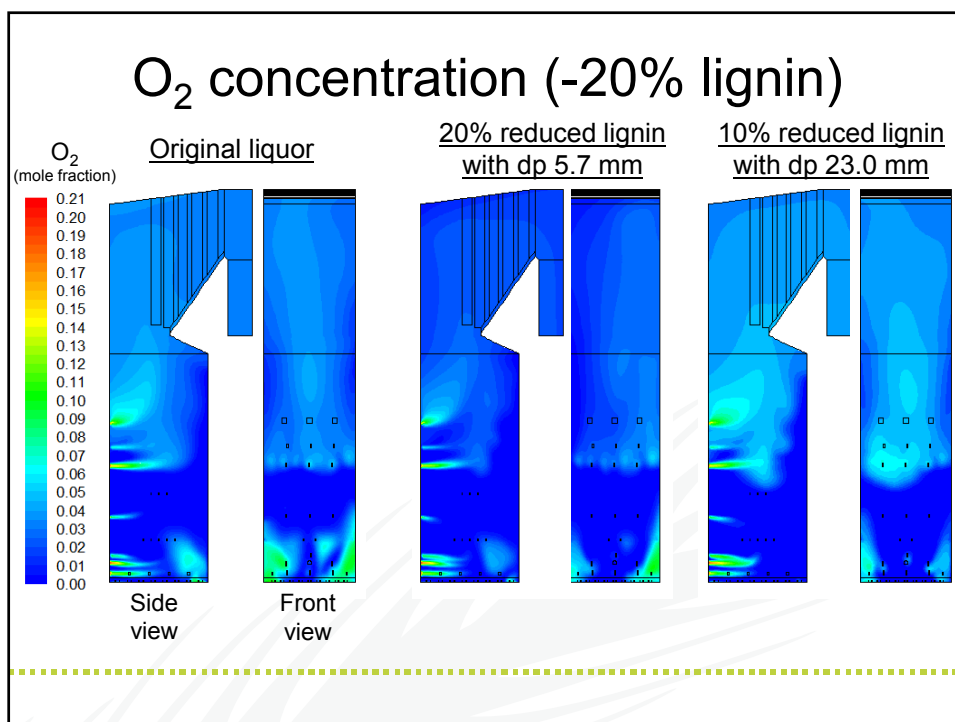
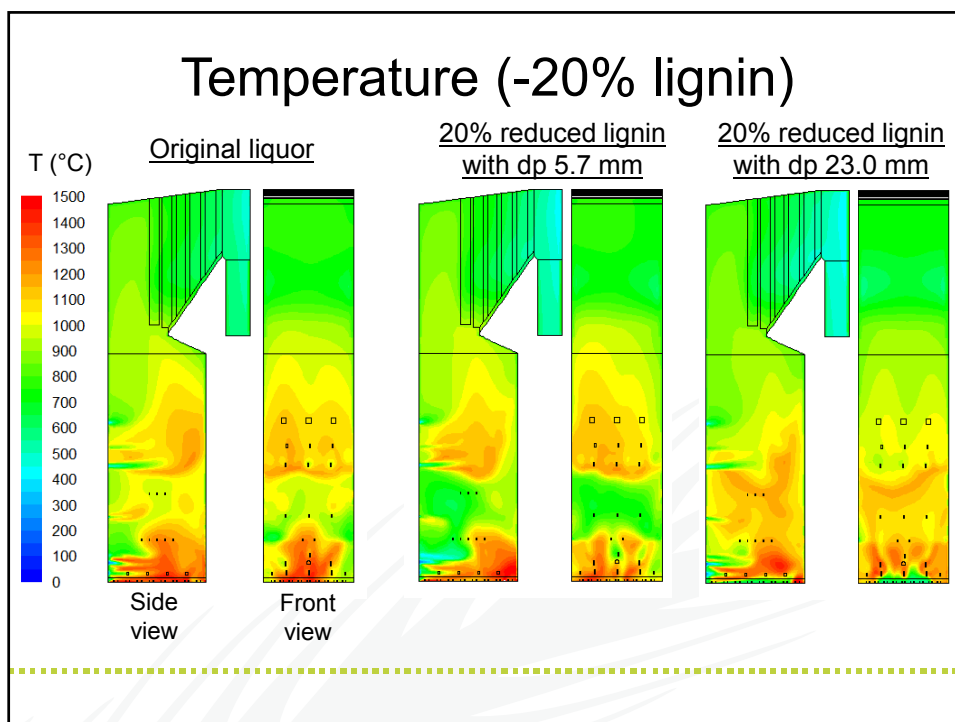
Mikkulainen, P., Kankkunen, A. & Järvinen, M. 2002, "The Effect of Excess Temperature and Flashing on Black Liquor Spray Properties", *IFRF Finnish - Swedish Flame Days 2002, Vaasa, Finland, 24-25 September*
Reprinted with permission from IFRF

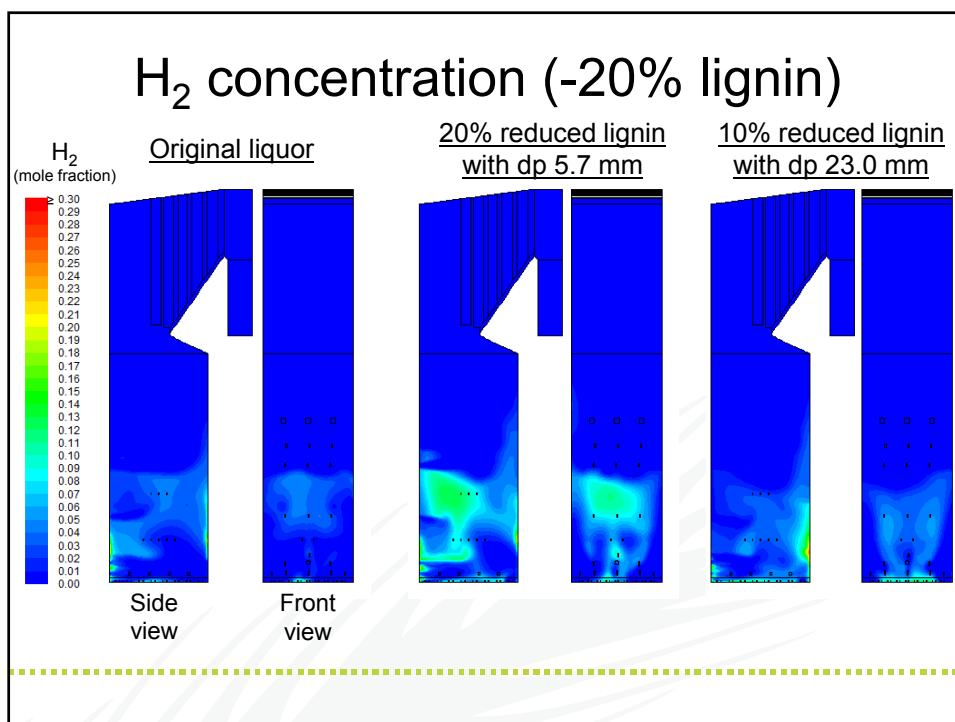
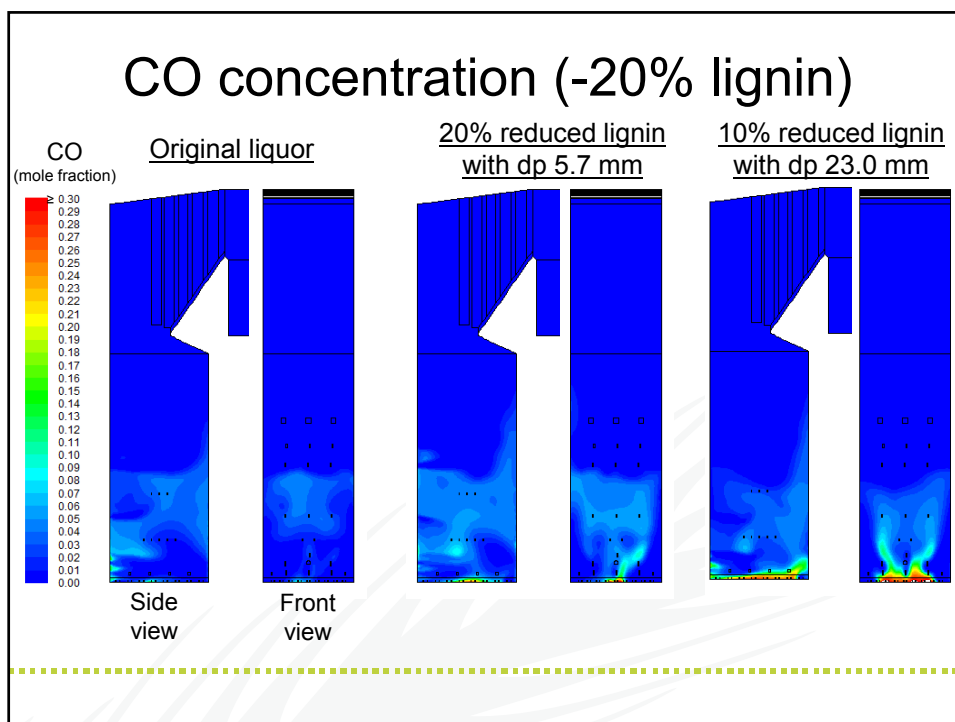
CFD runs 6 and 7 vs. Base Case

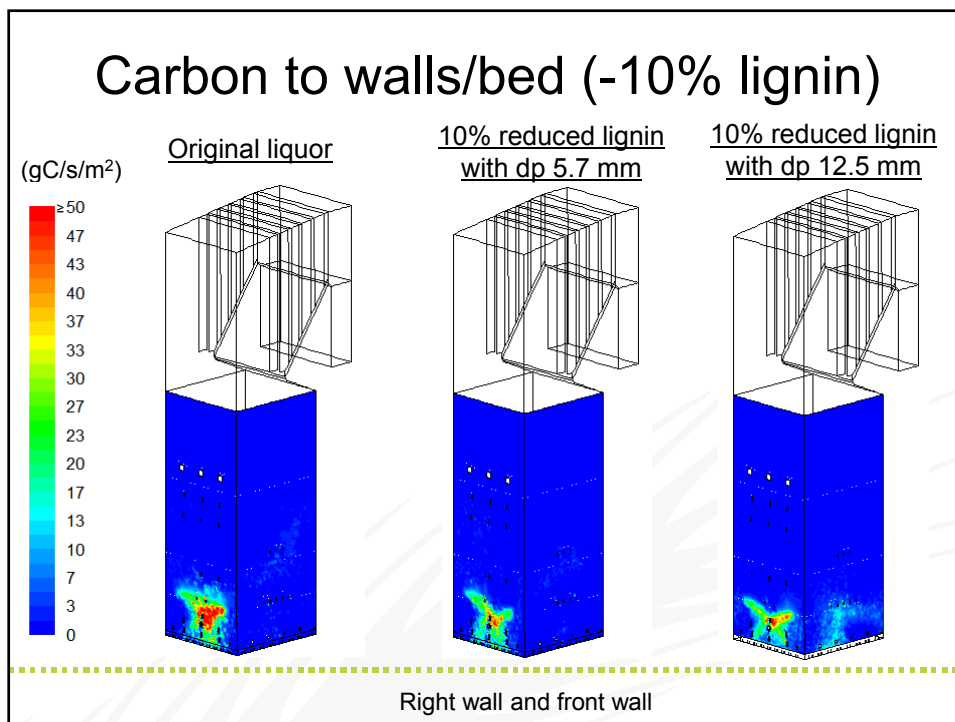
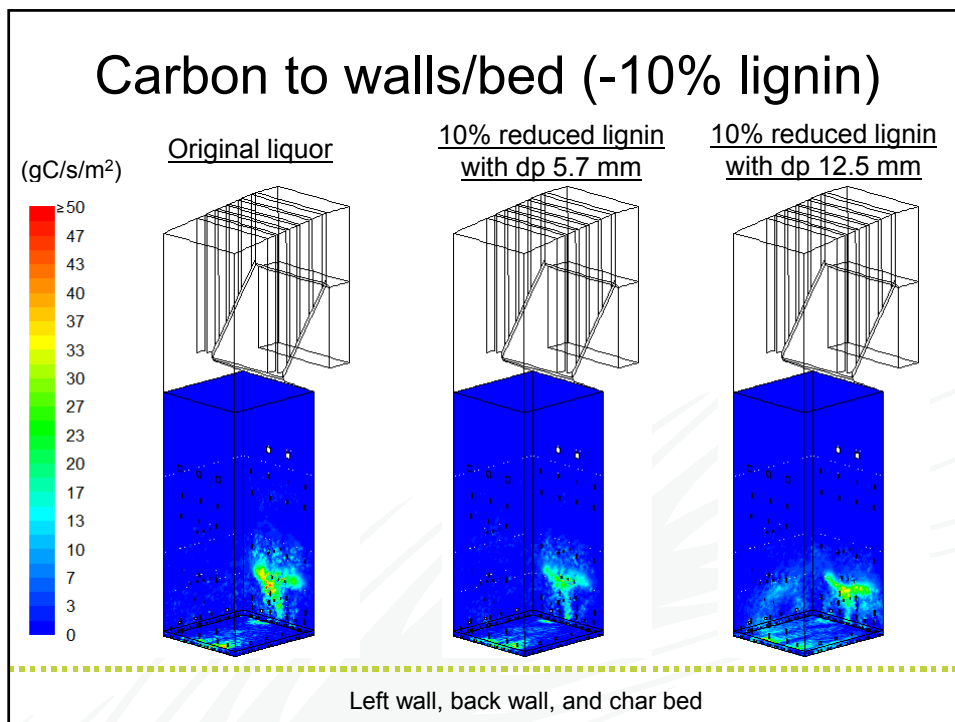
	Base Case	10% reduced lignin (Run 6)	20% reduced lignin (Run 7)
Average droplet size	5.7 mm	12.5 mm	23.0 mm
Initial droplet velocity	15.0 m/s	12.7 m/s	9.2 m/s
Excess temperature	18.4 °C	13.7 °C	6.5 °C
Liquor T changed from Base Case		-4.7 °C	-11.9 °C

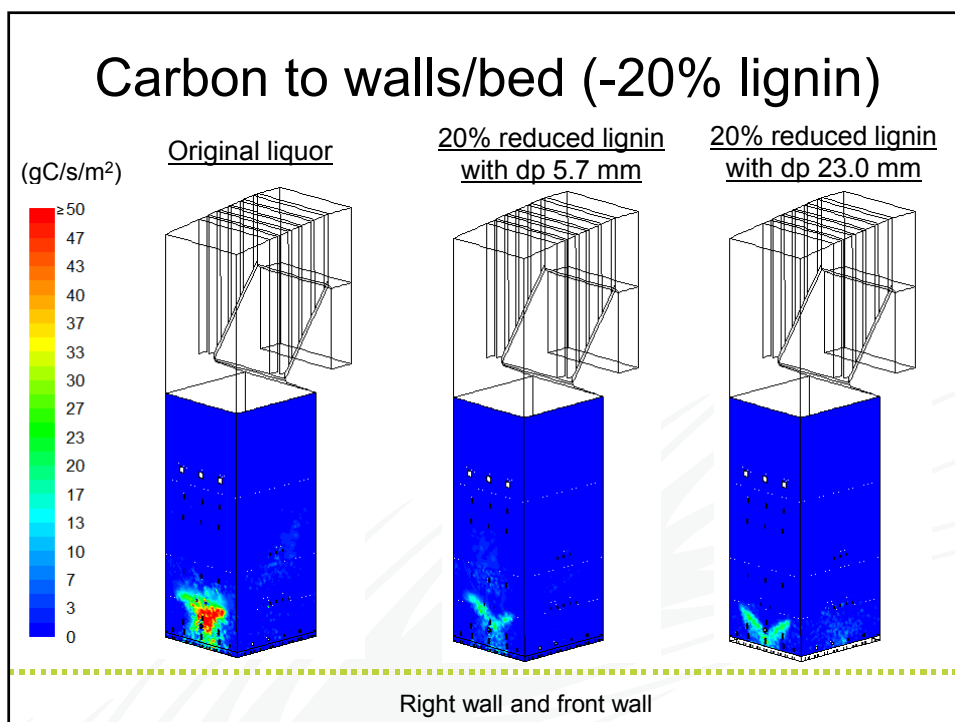
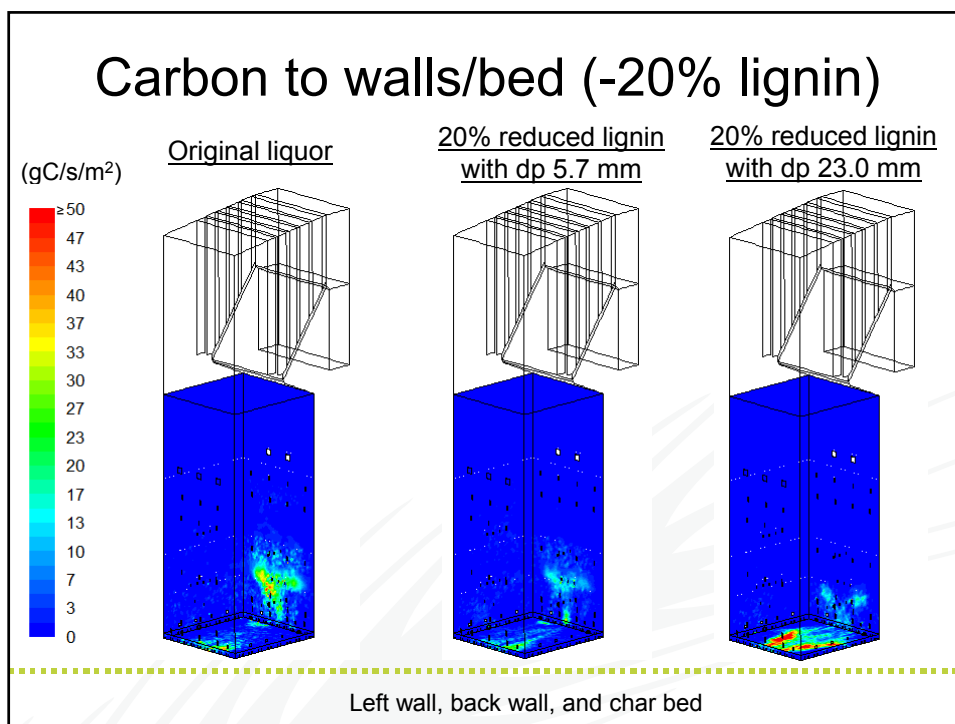


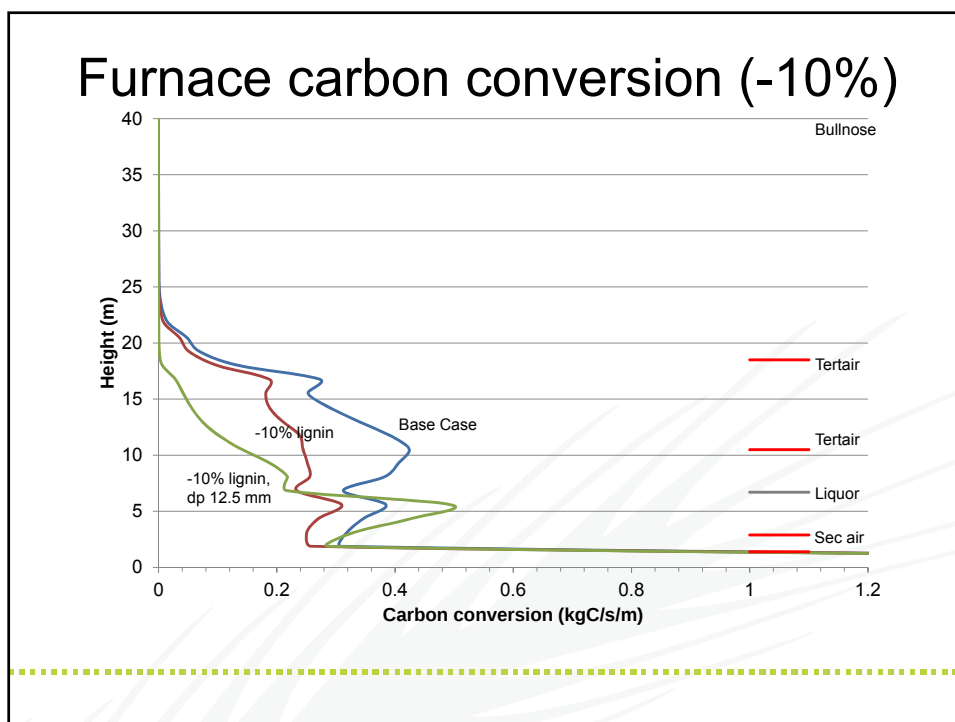
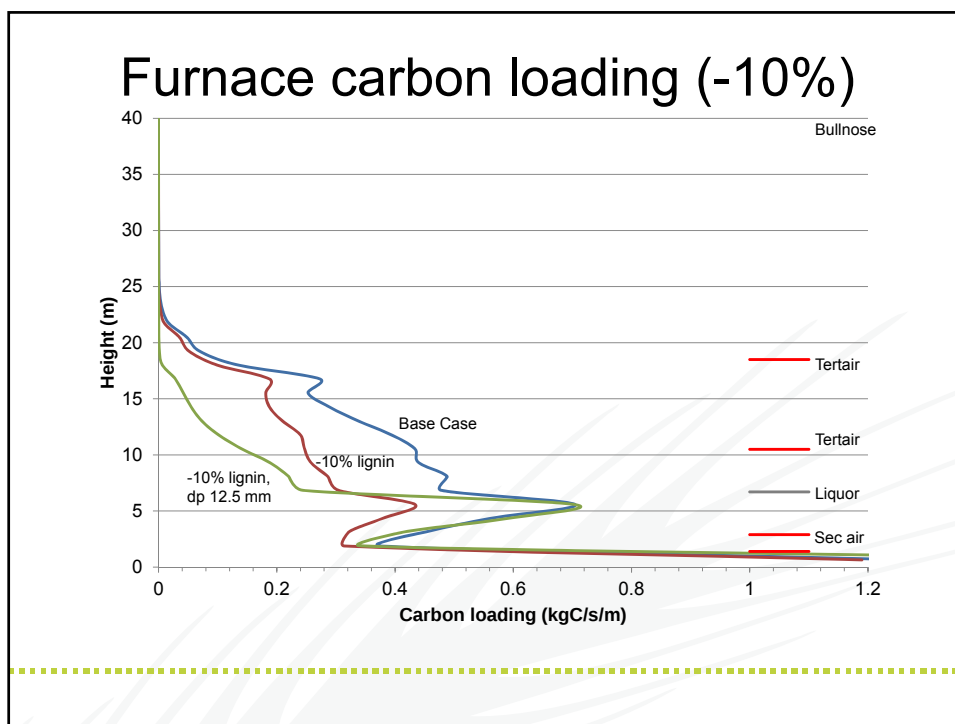










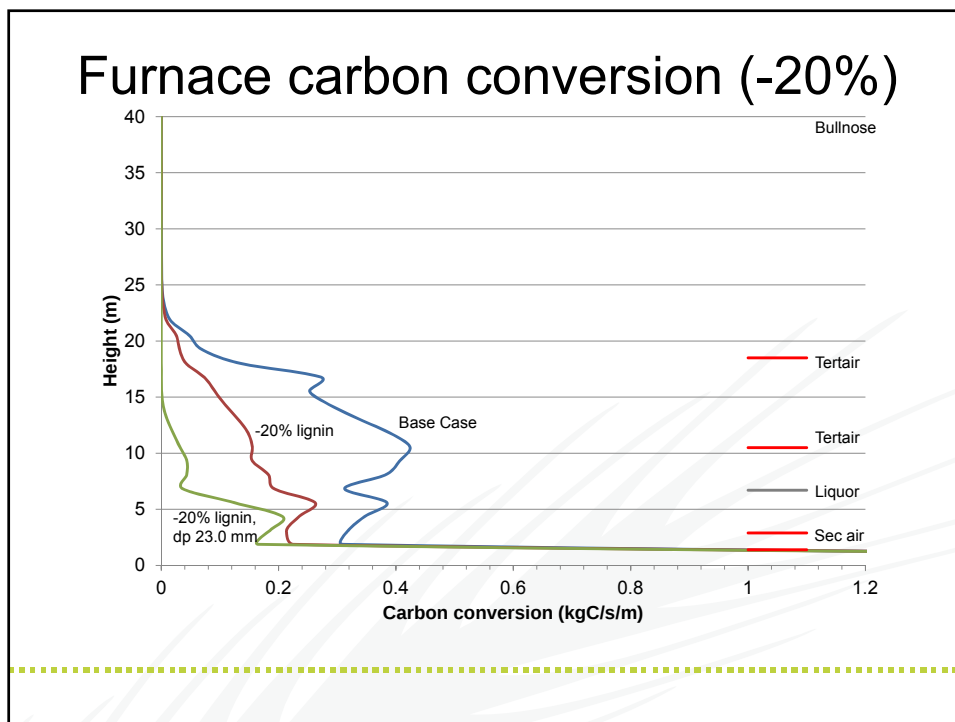
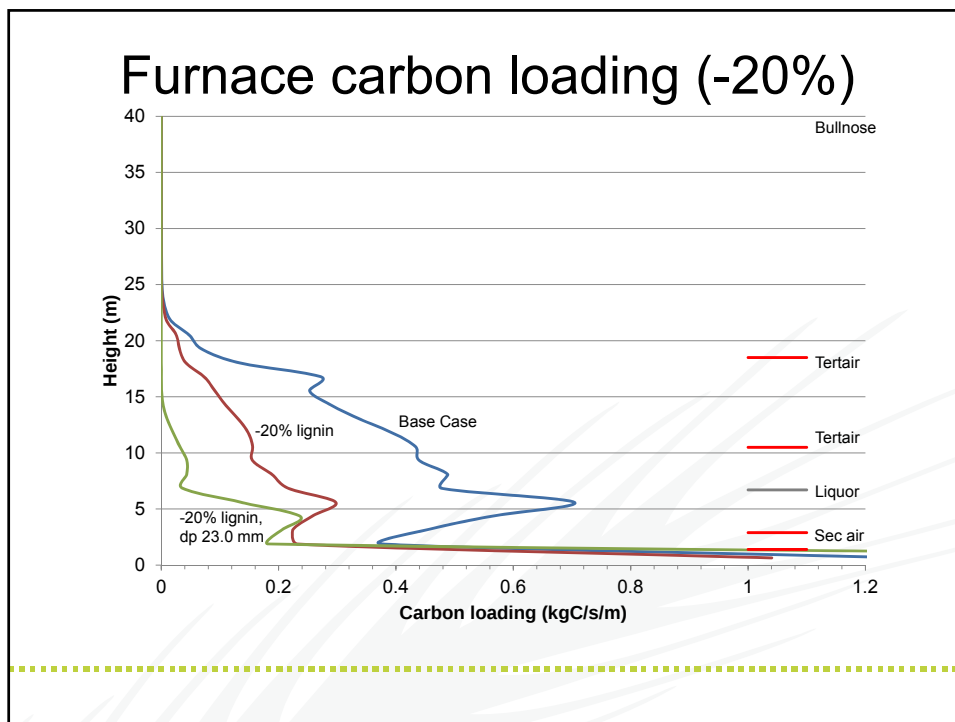


Fate of char carbon (-10%)

(kg/s)	Base Case	10% reduced lignin, dp 5.7 mm	10% reduced lignin, dp 12.5 mm
In liquor feed	8.81	6.19	6.19
in-flight conversion	3.90	2.60	1.01
to bed/walls	4.91	3.59	5.18
conversion on bed/walls	4.70	4.37	5.16
carbon accumulation	0.21	-0.78	0.02

Fate of char carbon (-10%)

(%)	Base Case	10% reduced lignin, dp 5.7 mm	10% reduced lignin, dp 12.5 mm
In liquor feed	100.0	100.0	100.0
in-flight conversion	44.3	42.0	16.3
to bed/walls	55.7	58.0	83.7
conversion on bed/walls	53.4	70.5	83.4
carbon accumulation	2.3	-12.5	0.3



Fate of char carbon (-20%)

(kg/s)	Base Case	20% reduced lignin, dp 5.7 mm	20% reduced lignin, dp 23.0 mm
In liquor feed	8.81	4.30	4.30
in-flight conversion	3.90	1.79	0.24
to bed/walls	4.91	2.51	4.05
conversion on bed/walls	4.70	4.10	4.02
carbon accumulation	0.21	-1.59	0.03

Fate of char carbon (-20%)

(%)	Base Case	20% reduced lignin, dp 5.7 mm	20% reduced lignin, dp 23.0 mm
In liquor feed	100.0	100.0	100.0
in-flight conversion	44.3	41.6	5.7
to bed/walls	55.7	58.4	94.3
conversion on bed/walls	53.4	95.5	93.6
carbon accumulation	2.3	-37.1	0.7

Conclusions - Runs 6 and 7

- With lignin removal and air split unchanged considerably larger droplets are needed to reach carbon balanced situation (= "steady operation")
 - Estimated to correspond to a decrease in liquor temperature of 4.7 °C or 11.9 °C when 10% or 20% lignin removed respectively
 - Results suggest both liquor temperature and air distribution will need to be adjusted
-

Conclusions - Runs 1-7

- Less char-C with lignin removal
 - Lower furnace less loaded with char-C
 - Operational changes
 - Reduce prim/sec air **and**
 - Change spraying – larger droplets
-

Conclusions – candidates for additional runs

- Reduced lignin 10% and 20%, but with 100% MCR (runs so far have been 97% MCR and 94% MCR respectively)
 - Spray tilt (10% and 20% reduced lignin)
 - Combination of changes to spray (T or tilt) and air distribution
 - Sensitivity analysis – Impact of distribution of carbon between volatiles and char & impact of swelling
-

LIITE 5

**LTR: Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion,
ÅA – raportti 2.12.2014**

Understanding Low Temperature Corrosion in Black Liquor Combustion

Niklas Vähä-Savo, Emil Vainio, Nikolai DeMartini, Patrik Yrjas & Mikko Hupa

Åbo Akademi University

2 December 2014

1. Summary and Conclusions

A laboratory set-up to study low temperature corrosion was built and tested. The set-up worked as planned and stable water vapor concentrations were maintained. Corrosion of carbon steel coupons, measured as weight change, with either Na_2SO_4 or NaHSO_4 salt placed on top of the coupon was studied at the temperatures 90, 100, 110 and 120°C, Figure 1. The water vapor concentration was 60 vol% in the experiments, simulating the localized high humidity that can be seen near soot blowers. For the NaHSO_4 covered samples, pitting was found as well as an iron sulfate corrosion product, which is consistent with acid bisulfate solution corrosion. Corrosion increased with decreasing temperatures, with deeper pits at the lowest temperatures. For the Na_2SO_4 experiments, iron oxide formation was observed at 90°C and to a lesser extent at 100°C. No corrosion was observed at 110°C and 120°C under Na_2SO_4 .

Hygroscopic salts will absorb water above the water dew point. At a given temperature, the humidity at which a salt absorbs water is called the humidity of deliquescence. Based on the data available from literature, at 60 vol-% water the temperature at which the salts were expected to absorb water was 91 °C for Na_2SO_4 and 106 °C for NaHSO_4 . The corrosion seen is consistent with absorption of water by the salts, but this is occurring at a slightly higher temperature than would be expected based on predictions for the humidity of deliquescence based on the literature. Further research is needed both to map the conditions under which low temperature corrosion can occur and to measure the humidity of deliquescence for salts and salt mixtures at conditions relevant to recovery boilers.

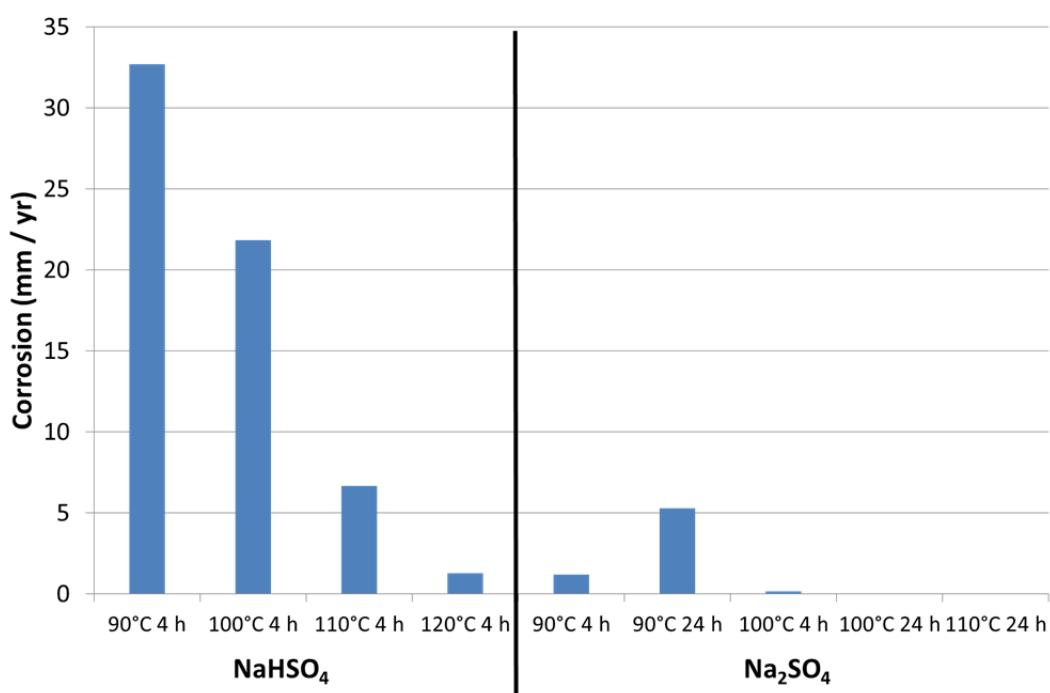


Figure 1. Calculated annual corrosion layer thickness based on mass loss after washing off corrosion layer in 4h and 24h tests.

Contents

1. Background.....	4
2. Experimental.....	4
3. Results	7
3.1. Experimental setup.....	7
3.2. Corrosion results.....	9
3.2.1. <i>Visual inspection</i>	<i>9</i>
3.2.2. <i>Weight change</i>	<i>10</i>
3.2.3. <i>SEM analysis</i>	<i>11</i>
3.2.3.1. <i>Experiments with NaHSO₄ salt.....</i>	<i>11</i>
3.2.3.2. <i>Experiments with Na₂SO₄ salt</i>	<i>13</i>

1. Background

Historically, some low temperature corrosion has been observed in recovery boilers. However, the underlying cause has not been clearly documented. One hypothesis had been the presence of a sulfuric acid dew point. This was the driving force for maintaining an elevated flue gas temperature. For companies to drop their flue gas temperatures lower and consider changing the construction materials of flue gas stacks, it is important to understand the cause of low temperature corrosion and map the conditions in which it can occur.

Corrosion probe studies and $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ measurements have shown that there is no H_2SO_4 and thus no acid dew point in modern recovery boilers. Furthermore, the measurements at Heinola, where there was high SO_2 , indicate that even in a high SO_2 environment, there is no acid dew point. However, at Heinola, we did see an elevated dew point that was above the water dew point, but well below the acid dew point. The fly ash in recovery boilers contains hygroscopic salts, such as Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , and NaHSO_4 etc. These salts may have an impact on the corrosion of the heat exchangers in the flue gas duct. Hygroscopic salts will absorb moisture from the flue gas at a temperature higher than the pure water dew point. When the humidity in the flue gas reaches a critical level the solid salt particle transforms into an aqueous solution, which would lead to corrosion of the heat exchanger. Different salts have their own specific relative humidity at which the particle starts to absorb moisture. This is referred to as the relative humidity of deliquescence. A literature review found that salts can absorb water above the water dew point and that a salt such as NaHSO_4 can absorb water 10-20 °C above the water dew point depending on the relative humidity in the gas. Thus, one leading hypothesis is that if hygroscopic salts are present, water can be absorbed during periods of high humidity and form an aqueous solution at the steel surface, resulting in corrosion.

This initial study is focused around setting up and testing a reactor system for these low temperature corrosion studies and to make the first runs with NaHSO_4 and Na_2SO_4 salts and varying reactor temperature (90-120°C).

2. Experimental

The first part of this study was to set up a reactor system with stable temperature and water vapor concentration. Maintaining stable conditions throughout the experiment is crucial when studying low temperature corrosion due to water uptake by salts. Fluctuations in the water vapor concentration or temperature could lead to false interpretation of the results.

A schematic picture of the final experimental setup is shown in Figure 1. To create a constant feed of water vapor, the water is pumped with a Masterflex L/S pump at a constant flow to the steam generator. The steam generator consists of a thin pipe with heating. The temperature in the steam generator was set to 165°C in order to insure that water was vaporized at a constant rate. The hot steam was mixed with N_2 , O_2 and CO_2 , and the temperature of the wet gas

mixture flowed to a temperature regulator in which the temperature of the wet gas mixtures was cooled to the desired temperature. After the temperature regulator unit the wet gases flowed through a preheater before entering the quartz reactor, where the corrosion samples were placed, located in a tube furnace. The back end of the quartz reactor was heated to minimize water condensation and water from flowing back into the reactor. The wet gases exited the tube furnace to a water condenser unit where water was condensed and finally dry gases were vented out. With this setup the gas composition, gas flow, water vapor content and temperature can be easily adjusted.

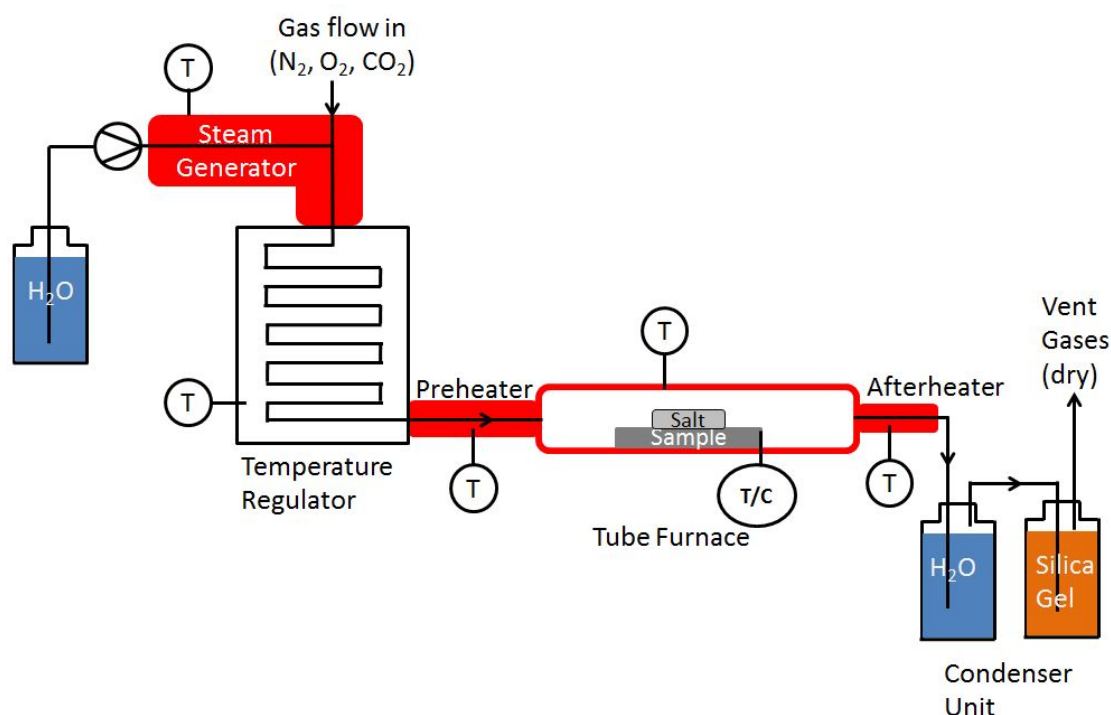


Figure 1. Schematic picture of the experimental setup.

The experimental plan for this work is shown in Table I. The corrosion of carbon steel (ST45) coupons was measured. The gas composition used during the experiments was 60% H₂O, 31% N₂, 7% CO₂, and 2% O₂ and the flow of wet gases was 2 Nl/min. This represents a gas composition near the soot blowers, i.e. a flue gas that is diluted with water vapor. The salts studied were sodium sulfate (Na₂SO₄) and sodium bisulfate (NaHSO₄) and the exposure time was 4 hours with some runs 24 hours to validate the 4 hour test results. The temperatures used during the experiments were between 90, 100, 110 and 120°C.

Table I. Experimental plan

Run	Salt	Temperature (°C)	Water vapor content (%)	Time (h)	Steel
1	NaHSO ₄	90	60	4	Carbon Steel
2	NaHSO ₄	100	60	4	Carbon Steel
3	NaHSO ₄	110	60	4	Carbon Steel
4	NaHSO ₄	120	60	4	Carbon Steel
5	Na ₂ SO ₄	90	60	4	Carbon Steel
6	Na ₂ SO ₄	90	60	24	Carbon Steel
7	Na ₂ SO ₄	100	60	4	Carbon Steel
8	Na ₂ SO ₄	100	60	24	Carbon Steel
9	Na ₂ SO ₄	110	60	24	Carbon Steel
10	Na ₂ SO ₄	120	60	4	Carbon Steel

The corrosion samples were 2x2 cm coupons of carbon steel and between 3-4 coupons were used during one experiment. The coupons were weighed before salt addition and roughly 0.1 g of the studied salt was added on top of the coupon. The carbon steel coupons with salts on top placed on the sample tray are shown in Figure 2. A thermocouple is located at the tip of the sample tray to record the temperature close to the samples during the experiments.

**Figure 2. Carbon steel coupons with salt in top placed on the sample tray.**

After the experiment one coupon was molded in epoxy and the cross section of the coupon was analyzed with scanning electron microscope (SEM). The remaining 2-3 coupons were washed with ultrapure water to remove the salt residue and then dried with acetone. The cleaned coupons were photographed and weighed in order to determine the weight change. The surface of one cleaned coupon was also analyzed with SEM.

3. Results

3.1. Experimental setup

The water pump was calibrated to obtain the desired water flow to the steam generator, and thus the desired vapor concentration during the experiments. After the experiments the weight difference in the water container was determined in order to calculate the exact water vapor concentration during the experiment. The target gas composition, gas composition with the measured highest water vapor concentration, lowest water vapor concentration and the average gas composition of all of the experiments are shown in Table II. From Table II it can be seen that with the experimental setup the water vapor concentration was within 1.3% of the desired water vapor concentration.

Table II. Target gas composition and gas composition at the measured highest, lowest, and average water flows during the experiments.

	Target (vol %)	Average (vol%)	Highest (vol %)	Lowest (vol %)
H ₂ O	60	59.3	59.9	58.7
N ₂	31	31.6	31.1	32
CO ₂	7	7.1	7	7.2
O ₂	2	2	2	2.1

The recorded temperatures at the sample tray for the 4 hour NaHSO₄ experiments are shown in Figure 3, 4 hour Na₂SO₄ experiments in Figure 4, and the 24 hour Na₂SO₄ experiments in Figure 5. When the experiments started it took roughly 30 minutes for the temperature inside the tube furnace to stabilize. This is because the steam exits the generator at 165 C and the other temperature controllers have to adjust to get the system temperature down to the target temperature. However, the key is that the temperature is only very slightly above the target temperature for those approximately 30 minutes and won't affect the corrosion results. The temperature was stable during the experiments and the tube furnace was suitable for running experiments in low temperatures. For some reason during the 24 hour 90°C Na₂SO₄ experiment every 4 hours a small decrease in temperature was detected. The reason behind this regular decrease remained unknown.

Based on the observations during the experiments and the measured temperature and water vapor concentration, the experimental setup worked well. The temperature was stable during the experiments and the desired water vapor content was obtained with the experimental setup.

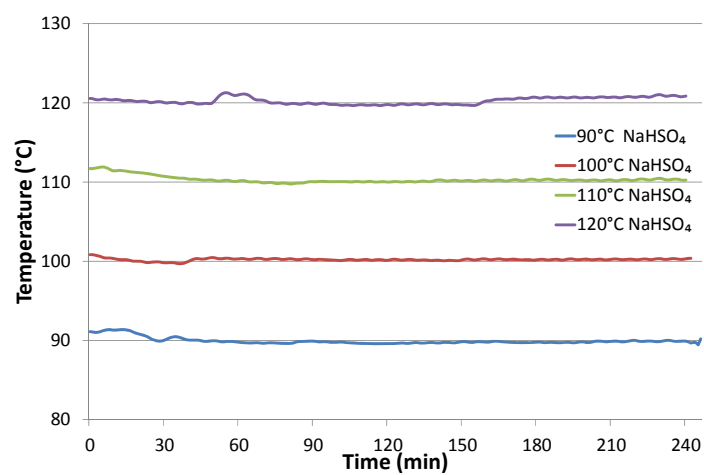


Figure 3. Temperature during 4 hour NaHSO₄ experiments.

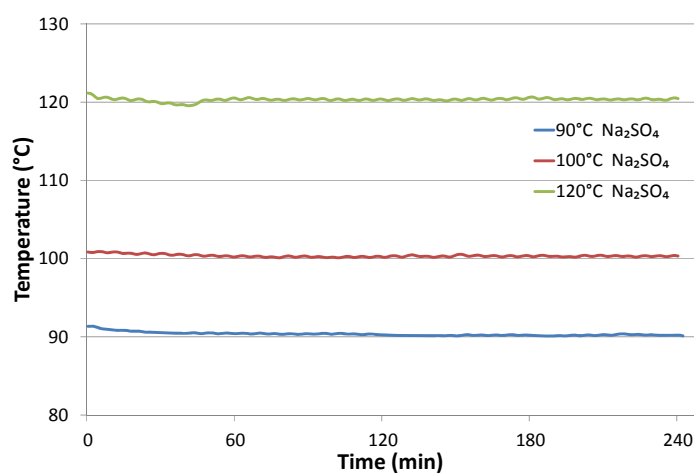


Figure 4. Temperature during 4 hour Na₂SO₄ experiments.

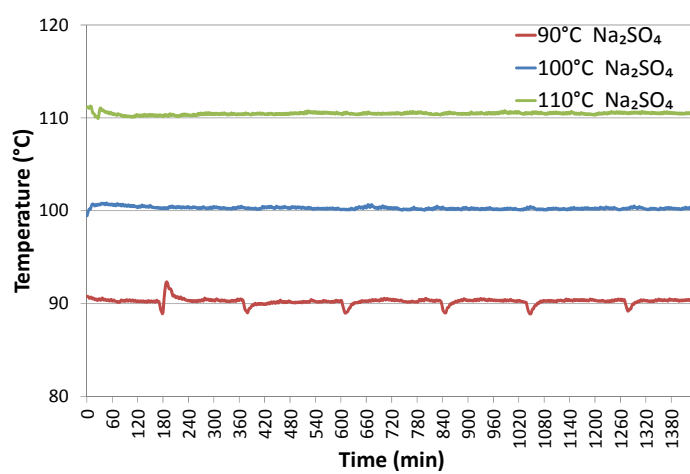


Figure 5. Temperature during 24 hour Na₂SO₄ experiments.

3.2. Corrosion results

3.2.1. Visual inspection

A photograph of the carbon steel coupons after the experiments before washing is shown in Figure 6. Sodium bisulfate was extremely hygroscopic, and absorbed moisture from the wet gas flow in all conditions. This can be seen as there was little to no salt remaining on the coupon after the experiments. This was not expected. Based on literature data for the humidity of deliquescence, it was expected that the temperature at which water would no longer be absorbed was ____ °C. Sodium sulfate is much less hygroscopic, and the salt was only slightly moist at the lower temperatures. It can be seen that the salt cake for the Na_2SO_4 experiments are more intact.

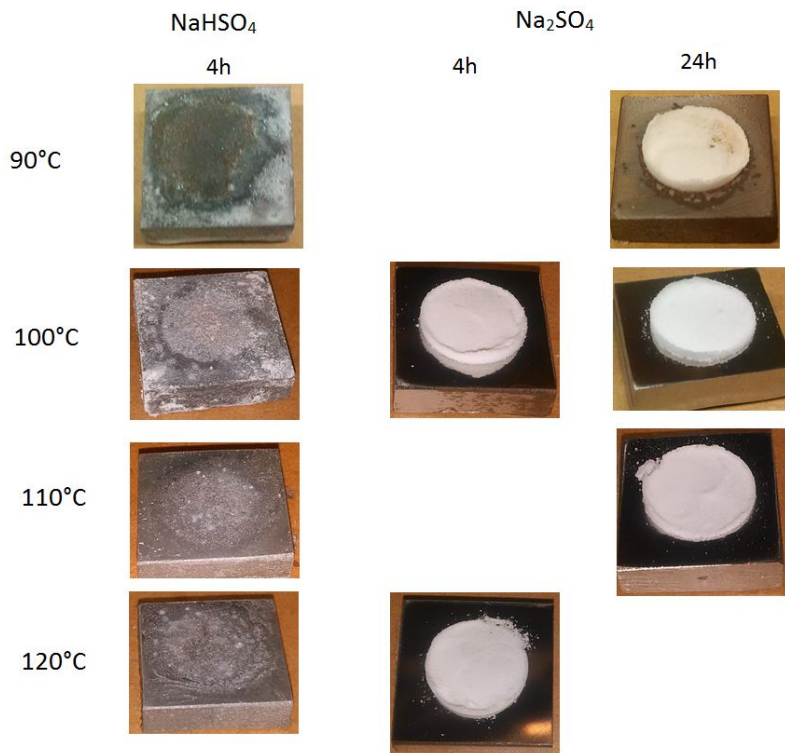


Figure 6. Corrosion samples after the experiments.

Figure 7 shows the carbon steel coupons after the salt residue was washed off. After the visual inspection it was clear that NaHSO_4 caused corrosion of the carbon steel at all temperatures with the corrosion being more severe the lower the temperature. This is due to the formation of an acidic bisulfate solution on the coupon. In the experiments with Na_2SO_4 , no corrosion was visible after the 110°C and 120°C. After the 4 h experiments at 90°C and 100°C small spots of corrosion could be observed. To these results, 24h runs were made. These runs showed the same, that corrosion occurs at 90°C and 100°C, with more corrosion at 90°C than 100 °C. The corrosion experiment with Na_2SO_4 at 110 °C was run for 24 hours since if corrosion were to occur at 4 hours it would have been very slight. The coupon from the 24 hour run at 110 °C, however, showed no corrosion.

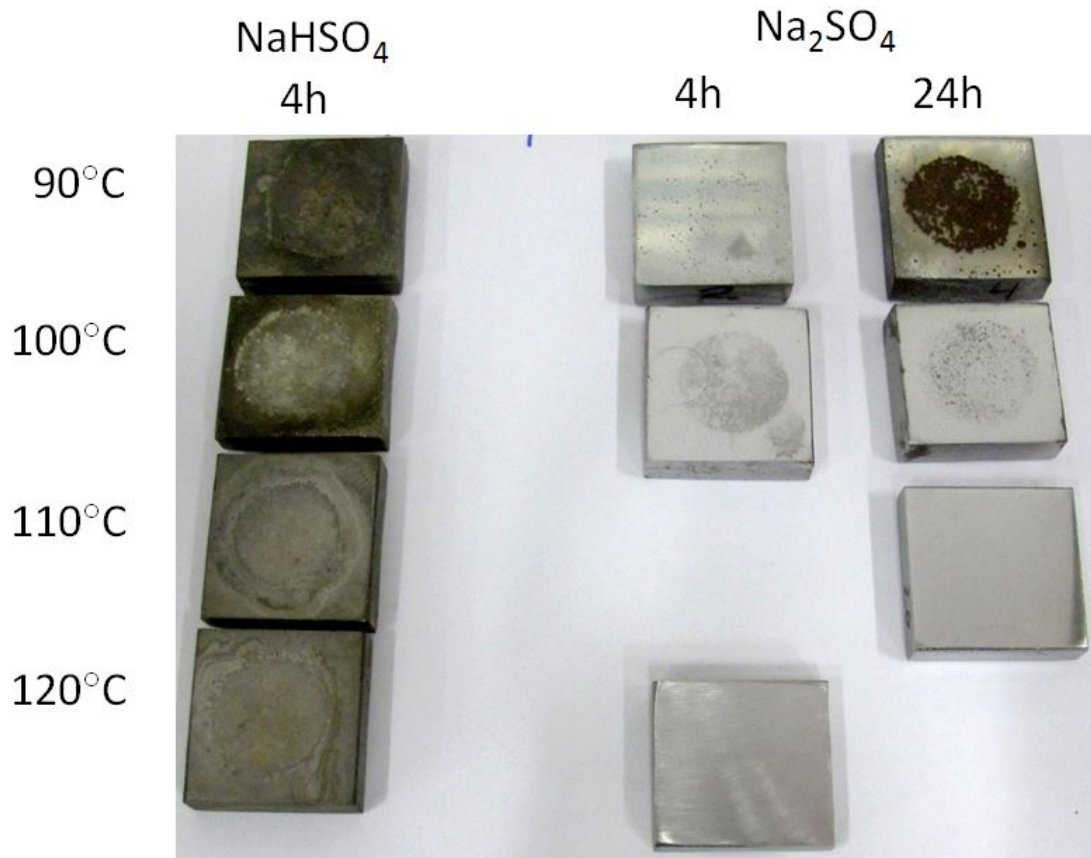


Figure 7. Visual inspection of the corrosion samples after washing

3.2.2. Weight change

After the experiment the carbon steel coupons were washed to remove the salt residue and then weighed in order to determine the weight change due to corrosion. Generally, the corrosion layer is removed during the washing process and the weight loss is due to the removal of the corrosion product. This weight was compared to the initial coupon weight, Figure 8. The results clearly show that the corrosion was more severe for the NaHSO_4 covered carbon steel samples at lower temperature than at higher temperatures. The 4 h 90°C Na_2SO_4 experiment showed a slight increase in weight after the experiments because the iron oxide was not removed by the washing process. The coupon from the 24 h 90°C Na_2SO_4 experiment, in which the corrosion was more severe, showed a decrease in weight. The formation of iron oxide during the 100°C Na_2SO_4 experiments was so low that no weight change was recorded. At higher temperatures no corrosion product was formed with Na_2SO_4 .

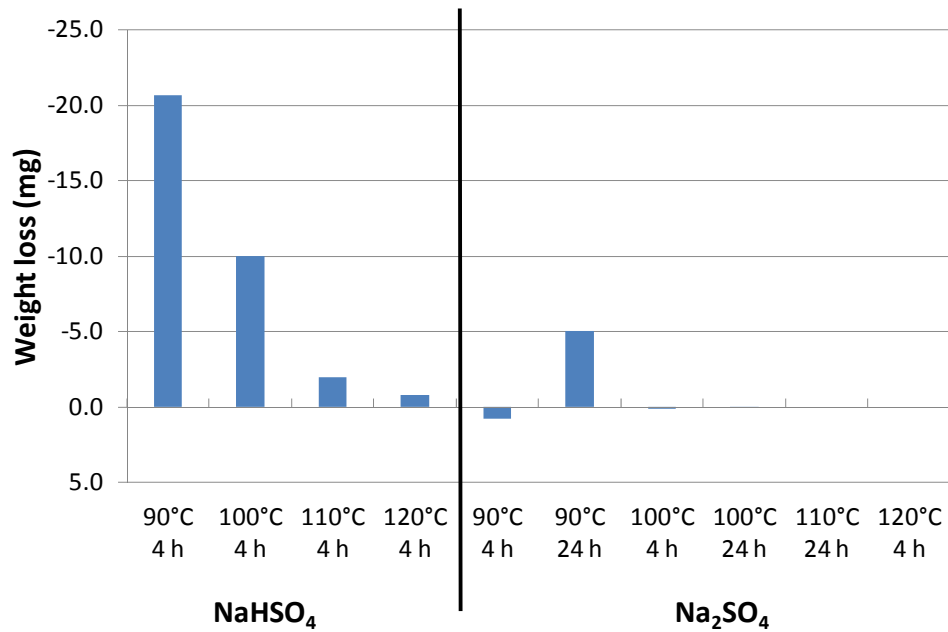


Figure 8. Material loss of the carbon steel samples due to corrosion.

3.2.3. SEM analysis

3.2.3.1. Experiments with NaHSO₄ salt

Figure shows the cross section SEM image of the carbon steel covered with NaHSO₄ after the 4h exposure at 90°C. The white flakes are pieces of metal originating from the cutting and polishing of the cross section sample. The dark grey areas are the epoxy mold and the light grey is either salt or salt mixed with the corrosion product. From the SEM image clear pitting corrosion can be observed. This is consistent with acidic corrosion due to the acid bisulfate solution produced when NaHSO₄ absorbed water from the gas. The corrosion products consisted of a mixture of iron, sodium, sulfur and oxygen (analysis spots 1 and 2 on the figure). The spot analysis (spot 3) showed clearly that FeSO₄ is formed as a corrosion product.

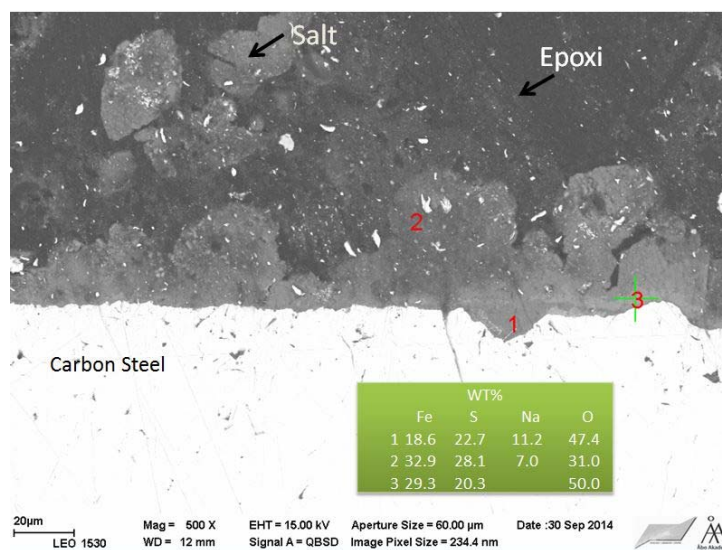


Figure 9. Cross section SEM image of the NaHSO₄ covered carbon steel after 4 h and 90°C experiment.

Figure clearly shows the pits formed from the acid corrosion after exposure with NaHSO₄ for 4h and 100°C. The pits are about 10µm deep and are filled with FeSO₄. Increasingly deep pits were observed with decreasing temperature.

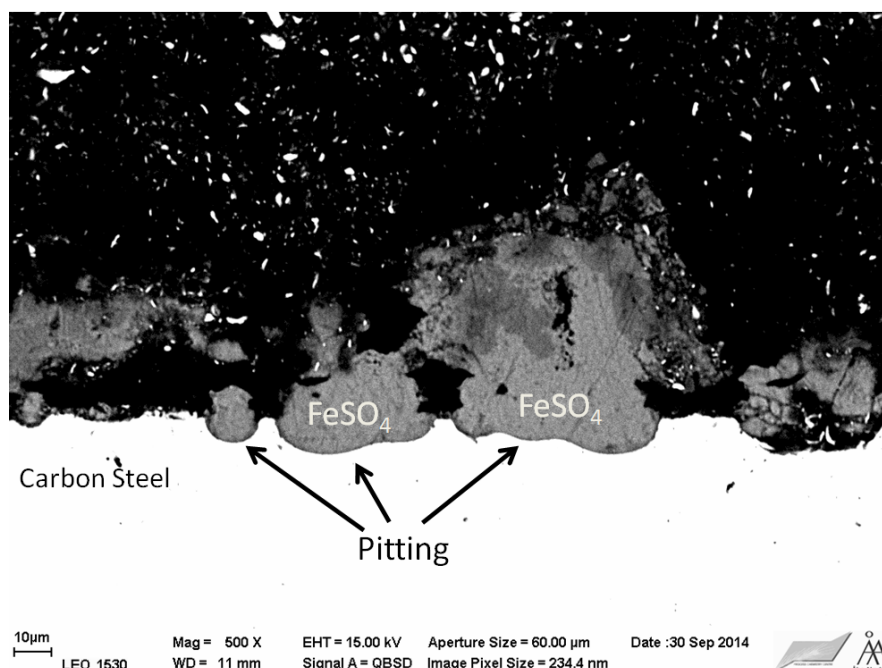


Figure 10. Cross section SEM image of the NaHSO₄ covered carbon steel after 4 h and 100°C experiment.

Figure 9 shows the top surface of the washed carbon steel coupons after the experiments with NaHSO₄ at different temperatures. After washing, some corrosion product (FeSO₄) remained on the surface of the carbon steel sample used in the 90°C experiment. The corrosion was more severe at lower temperatures than at higher. At the lowest temperature the whole sample was corroded, while at higher temperatures pit corrosion was only detected on the surface of the carbon steel sample. The cross section SEM images of the NaHSO₄ covered carbon steel samples showed increasingly deep pits at decreasing temperature; for the 90°C case the pits were around 19 µm deep, for 100°C 10 µm deep, and for 110°C the pits were approximately 4 µm deep. The pit depth for the 120°C NaHSO₄ corrosion sample was not measured.

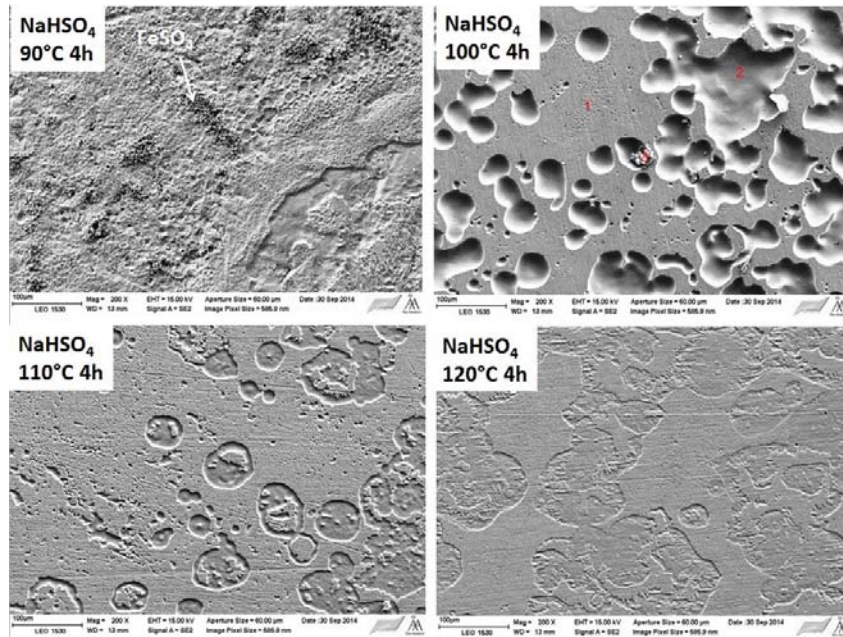


Figure 9. SEM surface image using 200x magnification with secondary electron detector of the washed NaHSO₄ corrosion coupons.

3.2.3.2. Experiments with Na₂SO₄ salt

Figure 10 shows the SEM cross section image of the carbon steel sample covered with Na₂SO₄ after 24h exposure at 90°C. The black in the Figure is the epoxy, lightest grey is the steel and the darkest grey is the salt crystals. There was a clear corrosion layer on top of the carbon steel which consisted of iron oxide (spot 2 in Figure 10) and had an average thickness of roughly 10 µm. Unlike with the NaHSO₄ samples, there is not pitting. This is characteristic of water dew point corrosion.

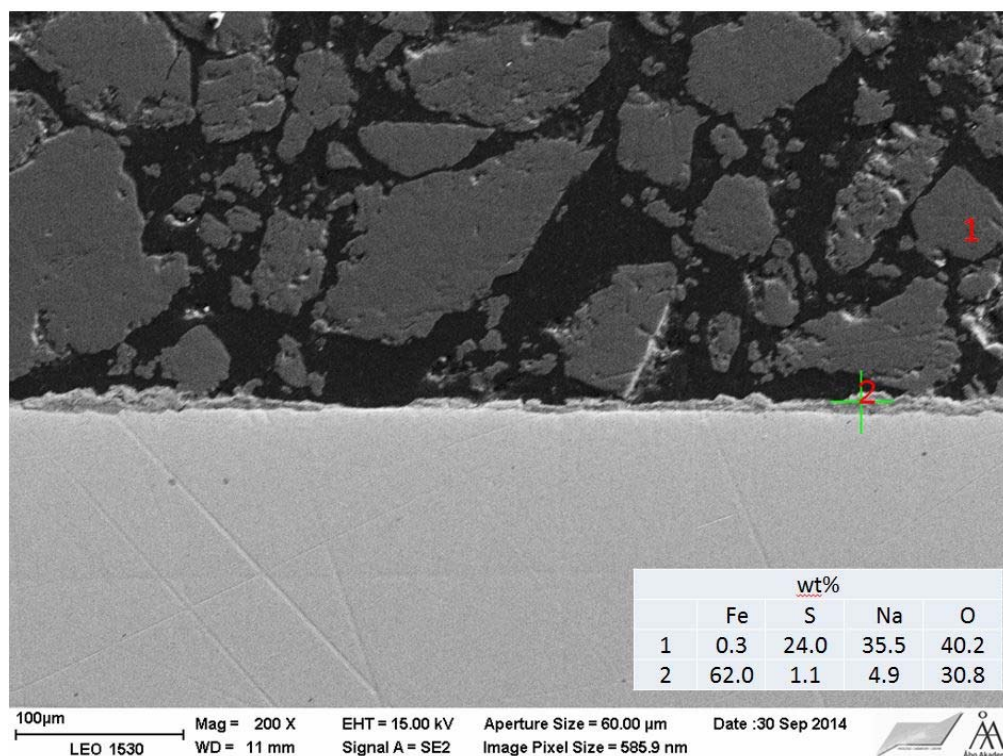


Figure 10. Cross section SEM image of the Na₂SO₄ covered carbon steel after 24 h 90°C experiment.

Figure 11 shows the surface SEM images of the washed carbon steel samples after the 4 hour experiments at different temperatures. At 90 °C, there are clear areas of iron oxide on the surface. At 100 °C, there has been significantly less corrosion of the surface, but iron oxide is still detected. No visible corrosion was seen in the corrosion coupon after the 4 hour experiment at 120°C.

Figure 12 shows the SEM images of the surfaces of the washed carbon steel samples after the 24 hour experiments at different temperatures. The same trend with the carbon steel samples was noted after the 4 h experiments as after the 24h experiments. The severest corrosion was seen at 90 °C, some corrosion at 100 °C and no corrosion at 110 °C.

The fact that corrosion is seen at 100 °C, indicates that more work needs to be done to measure the humidity of deliquesce for sodium sulfate at conditions relevant to the recovery boiler.

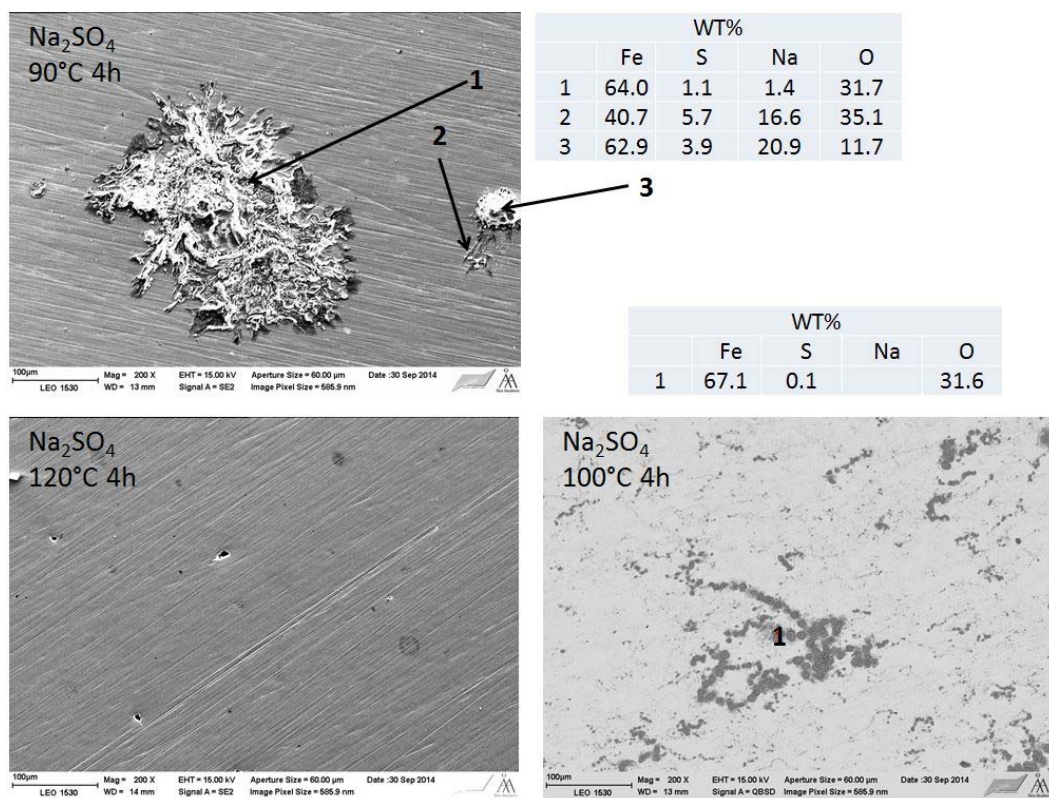


Figure 11. SEM surface image using 200x magnification of the washed Na₂SO₄ corrosion coupons after 4 hour exposure.

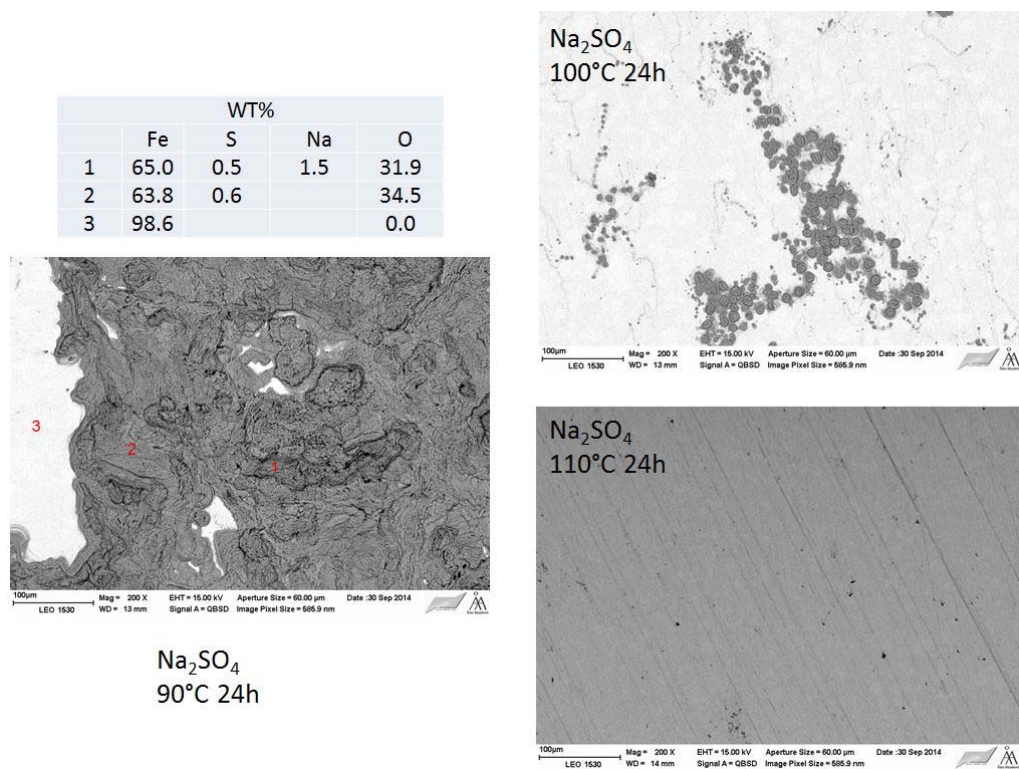


Figure 12. SEM surface image using 200x magnification of the washed Na₂SO₄ corrosion coupons after 24 hour exposure.

LIITE 6

**YTR: Soodakattilan käynnistys-, pysäytys- ja häiriöjaksojen määrittely –
yhteenveto kyselyn tuloksista12.2.2015**



Markus Nieminen

18.12.2014

SOODAKATTILAN KÄYNNISTYS-, PYSÄYTYS- JA HÄIRIÖJAKSOJEN MÄÄRITTELY - PROJEKTI

Yhteenveto tehtaiden ehdotuksista ja mielipiteistä käynnistys-, pysäytys ja häiriöjaksojen määrittelyistä.

Vastaukset:

- Kotka Mills
- MF Kemi
- MF Joutseno
- MF Äänekoski
- SE Imatra
- SE Enocell
- UPM Kymi
- UPM Wisa

Soodakattilan ylösajojakso päättyy kun (voi luetella useita kriteerejä):

- Päähöyryn virtaus, ylösajojakso päättyy kun virtaus on yli 65% höyrykehityksestä
- Päähöyryn virtaus, ylösajojakso päättyy kun virtaus on yli 57% höyrykehityksestä
- Ilmataso, ylösajojakso päättyy kun tertiääri-ilmataso käynnistyy
- Mustalipeävirtaus, ylösajojakso päättyy kun virtaus on yli 60% lipeän virtauskapasiteetista
- Mustalipeävirtaus > 35% nimellisestä
- Kattila on päällä kun on lipeä tulet ja päähöyryventtiili auki. Parempi olisi määrittää jokin minimi kuorma, esim. hajukaasujen poltto ehto täyttyy
- Sulaa alkaa virtaamaan liuottajaan

Soodakattilan alasajojakso alkaa kun (voi luetella useita kriteerejä):

- Päähöyryn virtaus, alasajojakso alkaa kun virtaus laskee alle 65% höyrykehityksestä
- Päähöyryn virtaus, alasajojakso alkaa kun virtaus laskee alle 57% höyrykehityksestä
- Tukiöljy, alasajojakso alkaa kun tukiöljyn poltto käynnistyy
- Mustalipeävirtaus, alasajojakso alkaa kun virtaus on alle 60% lipeän virtauskapasiteetista
- Höyryvirtaus < 35% nimellisestä
- Meillä ei ole määritelty ”alasajojaksoa”. Kattila pois päältä kun lipeätuli loppuu
- Mustalipeän polton kuorma laskee alle 75% nimelliskapasiteetista
- Apupolttoainetta joudutaan käyttämään alasajoon mustalipeä polton tukemiseksi

Kattila on normaaliajossa kun seuraavat ehdot täyttyvät

- Kattila on päällä (savukaasupuhallin + lipeän poltto tai kaasutulet päällä)
- Väkevien hajukaasujen polttolupa päällä
- Hakeruuvi päällä
- Sähkösuotimet eivät ole häiriössä
- Kattila on päällä (seuraavat ehdot täyttyvät)



Markus Nieminen

18.12.2014

- savukaasupuhallin päällä
- öljypoltin päällä tai höyrykuorma yli 43% nimelliskapasiteetista
- savukaasun lämpötila piipussa yli 130 C
- Lipeän poltto yli 70% nimelliskapasiteetista
- Sähkösuotimet eivät ole häiriössä

Miten määritellä soodakattilan häiriöjakso: (voi luetella tyypillisimpiä tapauksia):

Esim. polttolipeän parametrien avulla, jos liian suuri tai pieni -> häiriö

- Kuiva-aine
- Lämpötila
- Paine

Pieni kuorma

Väkevien hajukaasujen poltto estynyt

Tukipoltto päällä

Höyryntuotanto alle 45% nimellisestä

Sähkösuodattimen toiminta (jännite ja virta), suodattimen kenttiä pois päältä alle suunnitellun.

- Päästöehdot voimassa jos yksi kentistä pois päältä (kolme kammiota joissa kolme kenttää).

Kuiva-ainepitoisuus:

- Mustalipeän kuiva-aine on alle 70%

Sähkösuodattimen häiriötila:

- Lipeän poltto päällä ja kaksi tai useampi suodin kolmesta on häiriössä
- Lipeäpoltto on päällä ja kolme tai useampi suodin neljästä on pois
- Yksi tai useampi suodin pois ja kattilan teho enemmän kuin 75% nimelliskapasiteetista
- Kaksi tai useampi suodin pois ja kattilan teho enemmän kuin 70% nimelliskapasiteetista
- Sähkösuodin on pois päältä kun kolmesta kentästä kaksi tai useampi kenttä on pois käytöstä.
- Sähkösuodattimen häiriöajaksi lasketaan aika jolloin seuraavat ehdot toteutuvat yhtäaikaaisesti:
 - Kattila on päällä
 - Lipeän poltto päällä
 - Yhden sähkösuotimen kentistä kaksi on tai useampi on pois käytöstä
 - Kyseisen sähkösuotimen molemmat pellit ovat auki
- Sähkösuodattimen häiriöajaksi lasketaan aika jolloin seuraavat ehdot toteutuvat yhtäaikaaisesti:
 - Kattila on normaaliajossa
 - Kolme kammiota on pois päältä



Markus Nieminen

18.12.2014

Savukaasupesuri häiriötila:

- Lipeän poltto päällä ja savukaasupesuri on pois päältä (pumppu pois päältä)
- Savukaasupesurin häiriötilanteessa ei lasketa vuorokausilupaehtoon verrannollista TRS pitoisuutta.

Liottajasta, vahvalipeäsäiliöstä ja sekoitussäiliöstä syntyy laimeita hajukaasuja, jotka poltetaan soodakattilassa. Jos hönkien poltto on estynyt, ne voidaan ajaa liuottajan hönkäpesurin ja savukaasupesurin kautta soodakattilan piippuun, jolloin ne kulkevat päästömittausten kautta. Hönkien ohitustilanteita pidetään häiriötilanteina, joiden aikana ei lasketa vuorokausilupaehtoon verrannollista TRS pitoisuutta. Sen sijaan ohitukset huomioidaan laimeiden hajukaasujen käsittelyn lupaehtoon noudattamisessa ja TRS –päästörajat ylittävän 220h/a ajan laskennassa silloin kun luparaja ylittyy.

- Liuottajan hönkäpesurin ohitus
 - Lipeän poltto päällä ja liuottajan hönkäpuhallin ei ole käynnissä ja venttiili auki pesurille
- Sekoitussäiliön hönkien ohitus
 - Venttiili ohitukseen auki ja TRS-päästö yli 10 mg/m³(n)
- Vahvalipeäsäiliön hönkien ohitus, häiriötila jos TRS-päästö on yli 10 mg/m³(n)
 - Lipeän poltto päällä ja venttiili ohitukseen auki

LIITE 7

**LTR: Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen,
Labtium/Aalto-yliopisto – alustava raportti 21.1.2015**

Mustalipeän ei-Newtonilaisuus

Ari Kankkunen, Jorma Torniainen, Mika Järvinen

Aalto-yliopisto, Insinööritieteiden korkeakoulu, Energiatekniikan laitos
Labtium Oy

|

Tiivistelmä

Draft

Draft

KÄYTETYT MERKINNÄT

Symbolit

A	Pinta-ala, m^2
a	Cassonin viskositeettimallin vakio
K	Vakio
n	Ei-Newtonilaisuuteen liittyvä vakio
T	Absoluuttinen lämpötila, K
u	Nopeus, m/s
v	Nopeus, m/s
$\dot{\gamma}$	Leikkausnopeus, 1/s
μ	Dynaaminen viskositeetti, Pa·s
μ_a	Näennäinen (apparent) viskositeetti, Pa·s
μ_0	Nollaleikkausnopeuden viskositeetti, Pa·s
τ	Leikkausjännitys, N/m ²

SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä

Sisällysluettelo

Käytetyt merkinnät

- 1 Johdanto
 - 1.1 Tausta
 - 1.2 Viskositeetti
 - 1.3 Mustalipeän viskositeettiin vaikuttavat tekijät
 - 1.4 Mustalipeän ei-Newtonilaisuutta kuvaavat yhtälöt
- 2 Kokeet
 - 2.1 Näytteenotto
 - 2.2 Viskositeettinmittausmenetelmä
 - 2.3 Koelipeät
 - 2.4 Viskositeetit leikkausnopeuden muuttuessa
 - 2.5 Viskositeettimittauksen kalibrointi
 - 2.6 Kapillaariviskometri
 - 2.7 Kapillaariviskometrin kalibrointi
- 3 Mustalipeän käsittelyn vaiheet
 - 3.1 Haihdutin
 - 3.2 Pumput
 - 3.3 Putkistot
 - 3.4 Suutinputki
 - 3.5 Lusikka
 - 3.6 Kalvo, rihmat ja pisarat
- 4 Pisan muodonmuutos
 - 4.1 Simulointi OpenFoam-ohjelmalla
- 5 Johtopäätökset
 - 5.1 Ei-Newtonilainen viskositeetti
 - 5.2 Merkitys soodakattilan toimintaan
 - 5.3 Pohdintaa tulosten hyödyntämideoista
 - 5.3 Jatkotutkimus

Lähdeluettelo

Liite 1 Havulipeän viskositeettikäyrät

Liite 2 Lehtipuulipeän viskositeettikäyrät

Liite 3 Sekalipeän viskositeettikäyrät

Liite 4 Eukalyptuslipesän viskositeettikäyrät

Liite 5 Kemiaalliset analyysit

Liite 6 Kalibrointiöljyn N4000 ominaisuudet

Liite 7 Kalibrointiöljyn N75 ominaisuudet

Draft

1 JOHDANTO

1.1 Tausta

Mustalipeällä on todettu olevan ei-Newtonilaisia ominaisuuksia kun kuiva-aine on korkea [1,2] tai jopa alle 70 % kuiva-aineilla [3]. Erityisesti suomalaiset koivulipeät olivat ei-Newtonilaisia Söderhjelmin [4] käyttämissä olosuhteissa ko. lipeille. Sellunkeittoprosessit sekä käytetyt puulajit ovat erilaisia eri tehtailla ja prosessit ovat muuttuneet Söderhjelmin 1988 julkaisemien tutkimusten jälkeen.

Mustalipeiden ei-Newtonilaisuudesta ei kuitenkaan ole ollut saatavilla paljoakaan tietoa. Sopivia laitteita ei ole myöskään yleisesti käytössä. Labtiumissa on käytettävissä erityisesti mustalipeän käsittelyyn tarkoitettu viskometri. Erityispiirteinä siinä on helppo lämpötilan säätö, helppo kuiva-aineen muuttaminen ja kiehumisen estävä paineistettu mittaustila kiehumispisteen yläpuolisissa lämpötiloissa tapahtuvalle viskositeetin määrittelykselle.

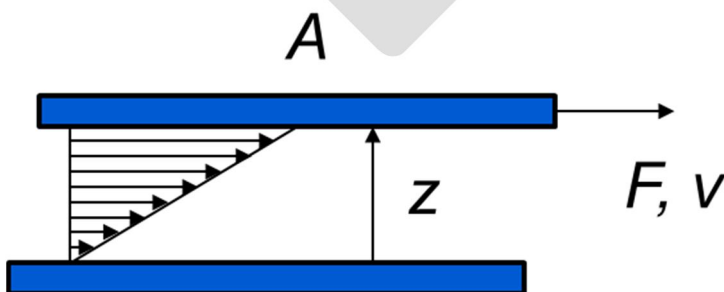
Ei-Newtonilaisuuden vaikutuksesta pisaroitumiseen on vähän tutkimustietoa. Nesteet, joiden viskositeetti kasvaa leikkausnopeuden pienentyessä, ovat periaatteessa huonosti pisaroituvia. Pisaroitumisen välivaiheissa, rihmojen ja pisaroiden muodostumisessa ovat leikkausvoimat ja muutosnopeudet pieniä. Tällöin pisaran muodostus voi jäädä kesken suuren viskositeetin takia ja syntyy isoja ei-pyöreitä pisaroita.

1.2 Viskositeetti

Viskositeetti on yksi olennaisimmista mustalipeän ruiskutukseen liittyvistä ominaisuuksista jotka vaikuttavat soodakattilan toimintaan. Viskositeetti kuvaa nesteen kykyä vastustaa liikettä. Kuvassa 1 on esitetty viskositeetin vaikutus yksinkertaisessa tilanteessa. Vedetään A kokoista levyä nopeudella v , etäisyydellä z pinnasta, voimalla F . Leikkausjännitys on tällöin (1)

$$\tau = \frac{F}{A} = \mu \frac{dv}{dz} = \mu \frac{v}{z} \quad (1)$$

jossa μ on viskositeetti.



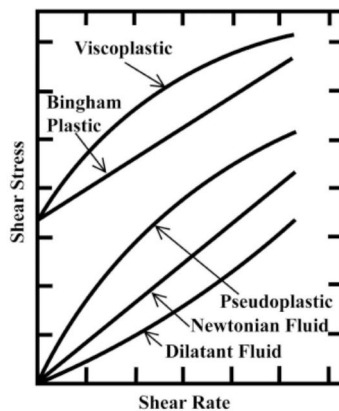
Kuva 1. Nopeusjakauma nesteessä levyjen välissä.

Nesteiden käyttäytyminen voidaan jakaa Newtonilaisiin sekä ei-Newtonilaisiin. Esitetään leikkausjännityksen ja leikkauksnopeuden riippuvuus seuraavasti.

$$\tau = \mu \left(\frac{du}{dz} \right)^n = \mu \dot{\gamma}^n = \mu_a(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (2)$$

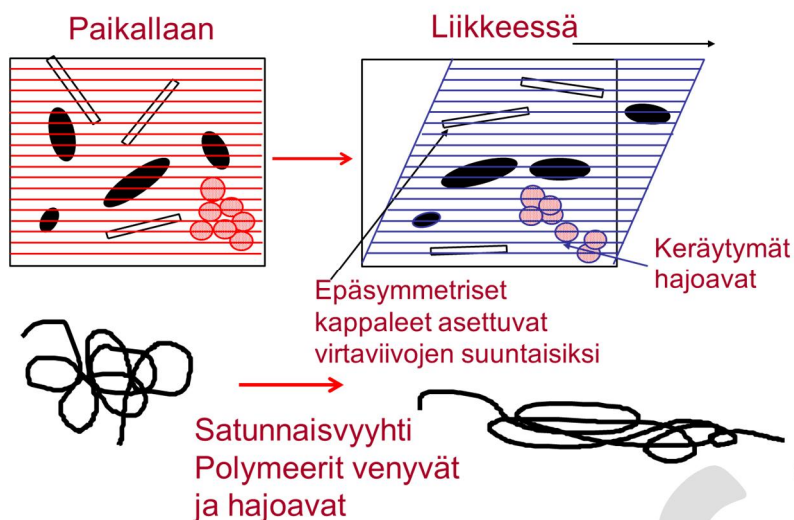
jossa μ_a on näennäinen (apparent) viskositeetti, joka on leikkauksnopeuden $\dot{\gamma}$ funktio. Potenssi n on 1 Newtonilaisille nesteille ja erisuuri kuin 1 ei-Newtonilaisille nesteille.

Newtonilaisen nesteen viskositeetti pysyy vakiona, vaikka leikkauksnopeus muuttuu. Ei-Newtonilaisen nesteen viskositeetti riippuu leikkauksnopeudesta. Leikkauksnopeuden, pseudoplastisten, nesteiden näennäinen viskositeetti alenee, kun leikkauksnopeus kohoaa. Leikkauksnopeuden on yleisin ei-Newtonilaisen viskositeetin muoto. Dilatanttisten nesteiden viskositeetti kohoaa, kun leikkauksnopeus kohoaa. Jos näennäinen viskositeetti riippuu sekä leikkauksnopeudesta että leikkaavan tilanteen kestosta, on kyseessä thiksotrooppinen neste. Viskoplastisten nesteet käyttäytyvät kuten kiinteät elastiset aineet myötörajaan asti. Kuvassa 2. on esimerkki näistä tilanteista.



Kuva 2. Newtonilaisen ja ei-Newtonilaisten nesteiden leikkausjännityksen riippuvuus leikkauksnopeudesta [1].

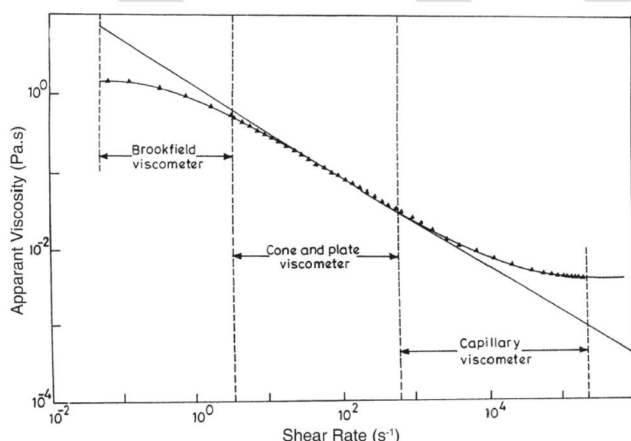
Mustalipeän käyttäytyminen on leikkauksnopeudesta, silloin kun mustalipeä on ei-Newtonilaista. Leikkauksnopeuden voi johtua ei-pyöreiden partikkelien asettumisesta virtauksen suuntaiseksi, rihmasykeröiden oikentumisesta tai klustereiden hajoamisesta, kuten kuvassa 3 on esitetty.



Kuva 3. Leikkausohennemisen syyt

Mustalipeää pidetään Newtonilaisena alhaisilla kuiva-ainepitoisuuksilla ja korkeilla lämpötiloilla. Korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla mustalipeä saattaa olla ei-Newtonilaista, joskin korkea lämpötila vähentää ei-Newtonilaisuuden merkitystä Zamanin ja Fricken [5] mukaan. Bagassimustalipeä on Yangin ym. [6] mukaan ei-Newtonilaista jo 43 ja 56 %:n kuiva-aineilla, kun lämpötila on alle 65°C. Söderhjelm [7] mukaan korkea kuiva-aineinen ei-Newtonilainen mustalipeä on joskus pseudoplastista ja havupuun viskositeetti on hiukan alhaisempi kuin lehtipuun.

Ei-Newtonilaista virtausta on tutkittu laajimmin liittyen erilaisten polymeerien ominaisuuksiin. Polymeereille soveltuvia yhtälöitä on hyödynnetty mustalipeän ei-Newtonilaisien ominaisuuksien määrittämisessä, mm. Wight [8] ja Fricke ja Zaman [2]. Kuvasta 4 nähdään erään polymeerin seoksen näennäinen viskositeetti eri leikkausnopeuksilla sekä nollaleikkausnopeutta (käyrän vasen pää) ja ääretöntä leikkausnopeutta (käyrän oikea pää) vastaavat tasaantuneet näennäisen viskositeetin alueet. Lisäksi kuvassa on esitetty eri leikkausnopeusalueille soveltuvat viskometrityypit. Kapillaariviskometri sopii alueelle 900-200000 1/s.



Kuva 4. Nollaleikkausnopeus ja äärellisiä leikkausnopeuksia erälle polymeerille [1].

Kattavimman tutkimuksen mustalipeän viskositeetista ovat julkaisseet Fricke ja Zaman [2] 1998. He totesivat, että kaikista mustalipeän ominaisuuksista juuri viskositeetti vaihtelee eniten. Vaihteluväli voi olla jopa satakertainen. Erilaisiin mittaustilanteisiin Frickellä ja Zamanilla oli

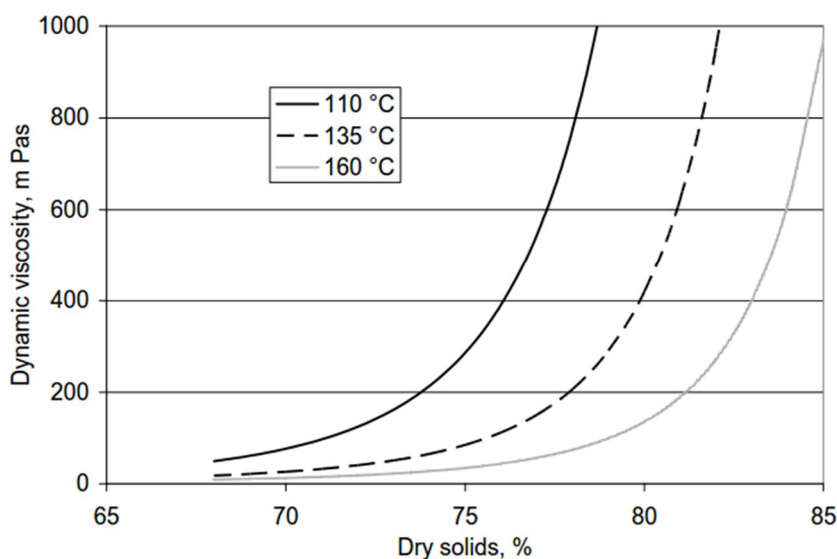
kahdeksan erilaista viskometria, monet modifioitu juuri mustalipeälle soveliaiksi. Tämä mahdollisti laajat viskositeettialueet ja myös viskoelastisuuden tutkimisen. Mittareita voitiin myös vertailla keskenään paremman luotettavuuden saavuttamiseksi.

Fricke ja Zamanin [2] tutkimuksessa korkeimmat kuiva-aineet jäivät hiukan pienemmälle huomiolle. Kuiva-ainepitoisuudet ovat koonneet viimeisen viidentoista vuoden aikana, joten nykyisten mustalipeiden viskositeetin tutkiminen on nähty tarpeelliseksi.

Mielenkiintoinen uusi menetelmä on kehitetty VTT:llä, Haavisto et al. [9]. Siinä mitataan ultraäänen avulla mustalipeän virtausnopeusprofiili putkessa ja lasketaan sen perusteella näennäinen viskositeetti. Menetelmällä voinee selvittää tulevaisuudessa mustalipeän ei-Newtonilaisia ominaisuuksia.

1.3 Mustalipeän ei-Newtonilaiseen viskositeettiin vaikuttavat tekijät

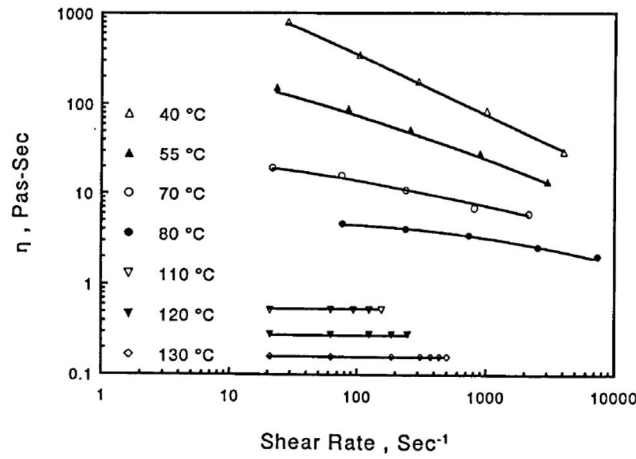
Zaman and Fricke [10] esittävät, että alle 50 % kuiva-aineella oleellisia viskositeettiin vaikuttavia muuttujia ovat lämpötila ja kuiva-ainepitoisuus. Muita muuttujia ovat keittotapa, joka vaikuttaa mm. kiintoaineiden koostumukseen ja ligniinin molekyylipainoon. Kuvassa 5 on esitetty erään mustalipeän viskositeetin riippuvuus lämpötilasta ja kuiva-ainepitoisuudesta Miikkulaisen [11] mukaan.



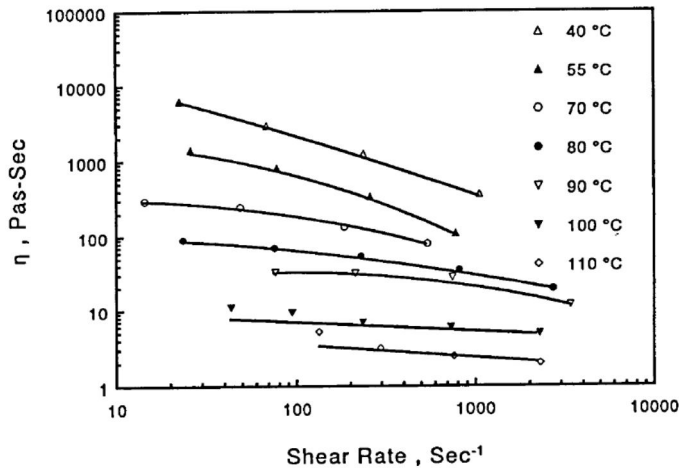
Kuva 5. Mustalipeän viskositeetin riippuvuus kuiva-ainepitoisuudesta ja lämpötilasta (leikkausnopeus 288 1/s).

Suuri molekyylisen ligniinin osuus vaikuttaa viskositeettiin merkittävästi Söderhjelmin [12] mukaan. Polysakkariinit lisäävät koivumustalipeän viskositeettia. Jäännösalkalin kohoaminen korottaa mustalipeän viskositeettia.

Ruiskutuksen kannalta relevantin tutkimus mustalipeän kuiva-aineesta on Zamanin ja Fricke [5] tutkimus vuodelta 1991. Kuvissa 6 ja 7 on esitetty mustalipeän viskositeetti kahdella eri kuiva-ainepitoisuudella. Korkeissa lämpötiloissa ei-Newtonilaisuus on vähäistä, mutta korkealla kuiva-aineella kuitenkin havaittavissa. Kyseisessä tutkimuksessa ei kuitenkaan mitattu pieniä leikkausnopeuksia, alle 20 1/s.



Kuva 6. Viskositeetti kuiva-ainepitoisuudella 75.4 % [5].



Kuva 7. Viskositeetti kuiva-ainepitoisuudella 84.1 % [5].

1.4 Mustalipeiden ei-Newtonilaisuutta kuvaavia yhtälöitä

Pseudoplastisten nesteiden leikkausjännitystä kuvataan yksinkertaisimmillaan yhtälöllä

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (3)$$

jossa K on vakio, $\dot{\gamma}$ on leikkausnopeus ja n on vakio, jonka arvo on alle yhden.

Zaman ja Fricke [5] ehdottivat nollaleikkausnopeuden viskositeetin yhtälömuodoksi korkeilla kuiva-aineilla

$$\mu_0 = A \exp\left(\frac{BT_0}{T - T_0}\right) \quad (4)$$

jossa μ_0 on nollaleikkausnopeuden viskositeetti, T absoluuttinen lämpötila, T_0 on lämpötila, jossa vapaatilavuus on nolla, A on vakio ja B on vakio suhteessa molekyyliketjujen pyörimiseen.

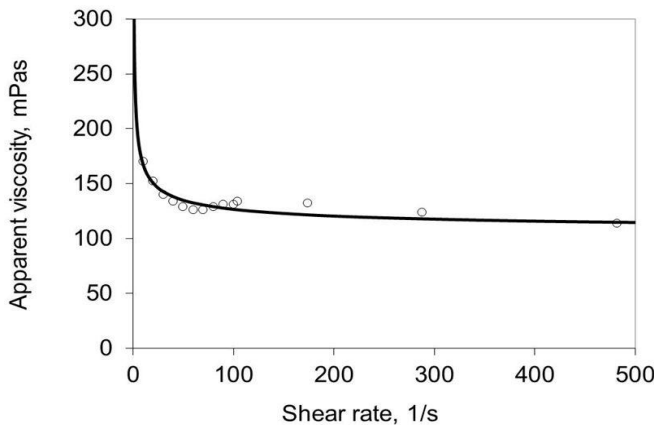
Zaman ja Fricke [5] määrittivät lasittumislämpötilan muutamille lipeätyypeille kalorimetrillä. Lasittumislämpötilaa he käyttivät lipeän viskositeetin laskemiseen. Menetelmä on monimutkainen ja tulokset eivät ole yleistettävissä kaikille lipeille ilman kokeellisia mittauksia. Suomalaisille mustalipeille lasittumislämpötilanmittausta ei ole tehty.

Huomionarvoista on, että Zaman ja Fricke [5,13] eivät mitanneet viskositeetteja pienillä alle 100 1/s leikkausnopeuksilla korkeissa lämpötiloissa. Söderhjelm [12] mittasi korkeilla kuiva-aineilla 70 1/s asti, mutta ei tätä alemmilla leikkausnopeuksilla. Pisaranmuodostuksen kannalta juuri nämä tilanteet ovat oleellisia. Mahdollisesti siis kannattaa etsiä oma paremmin soveltuva yhtälömuoto, joka perustuu tässä projektissa mitattuihin viskositeetteihin.

Järvinen [14] ehdotti yhtälömuodoksi Cassonin viskositeettimallia

$$\mu = \mu_{\infty} (1 + a\dot{\gamma}^{-0.5})^2 \quad (5)$$

jossa μ_{∞} on viskositeetti suurilla leikkausnopeuksilla lämpötilan ja kuiva-aineen funktiona ja a on vakio. Malli ei huomioi lämpötilaa tai kuiva-ainetta muuttujaksi, joten sitä voidaan käyttää vain tilanteille, joista on ainakin yksi viskositeettimittaus ko. lämpötilalle. Kuvassa 8 on esitetty leikkausnopeuden ja näennäisen viskositeetin riippuvuus erälle mustalipeälle.



Kuva 8. Cassonin mallin mukainen mustalipeän viskositeetti ja koedata.

Adamsin [15] ehdottama yhtälömuoto on

$$\log_{10}(\mu_{\infty} / \mu_w) = \frac{y_s / T}{b - cy_s / T} \quad (6)$$

jossa μ_w on veden viskositeetti ja T on absoluuttinen lämpötila. b ja c ovat kokeellisia vakioita.

Mustalipeiden viskoelastisuutta ovat tutkineet Zaman ja Fricke [13]. Viskoelastisuus kuvaa materiaalin kykyä palautua aiempaan muotoonsa. Mustalipeät olivat viskoelastisia alhaisissa, alle 85°C, lämpötiloissa. Korkeammissa lämpötiloissa viskoelastisuutta ei esiintynyt, vaikka kuiva-ainepitoisuus oli korkea. Pisaranmuodostuksen viimeisissä vaiheissa viskoelastisuuden merkitys olisi joka tapauksessa vähäinen, koska nopeasti palautuvia tapahtumia ei esiinny. Lusikalla ja suuttimen ulostuloaukossa nopeiden pakotettujen suunnanmuutosten yhteydessä viskoelastisuudella voisi olla merkitystä, jos ruiskutettavan mustalipeän lämpötila olisi epänormaalin alhainen.

2 KOKEET

2.1 Näytteenotto

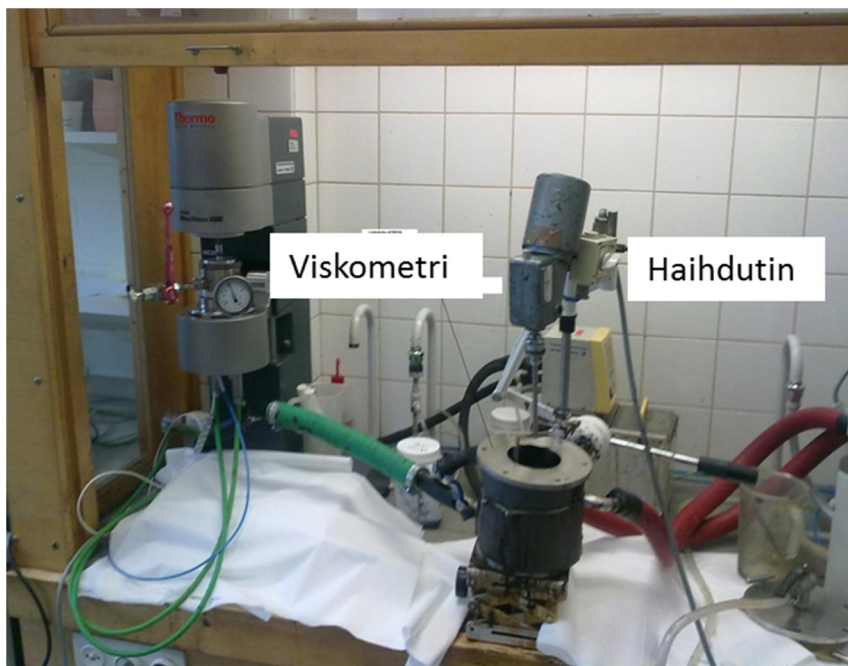
Normaalisti mustalipeänäyte otetaan tehtailla siten, että kiehuvastä lipeästä karkaa höyryä näytteenoton yhteydessä. Riippuen tehtaan mm. näytteenottojärjestelmästä, lipeästä, ruiskutuslämpötilasta, kuiva-ainepitoisuudesta voi karanneen höyryn määrä vaikuttaa mitattuun kuiva-ainepitoisuuteen. Tämän tutkimuksen yhteydessä näyte otettiin paineistettavalla näytteenottimella, jossa höyryä ei päässyt karkaamaan ja vertailunäyte normaalilla menettelyllä. Eukalyptuslipeälle näyte on otettu pelkkästä normaalilla menetelmällä. Kuvassa 9 on esitetty paineistettava näytteenotin.



Kuva 9. Paineistettava näytteenotin.

2.2. Viskositeetinmittausmenetelmä

Tutkittiin 4 erilaisen lipeän viskositeettia Labtiumin Haake RheoStress 6000 with Haake Pressure Cell D100/200 viskometrillä. Kuvassa 10 on esitetty koejärjestely. Lämmitys/kuivatusastiassa (evaporation unit) mustalipeän lämpötila ja kuiva-aine säädetään sopiviksi, jonka jälkeen mustalipeä siirretään paineilman avulla viskometrin mittatilaan. Mittatilan kuorenlämpötila säädetään automaattisesti haluttuun lämpötilaan tietokoneohjelman avulla. Tasaantumisan jälkeen tietokone ajaa viskositeettimittauksen eri leikkausnopeuksilla ja muodostaa viskositeettikäyrän. Viskositeetti perustuu aina viskositeettikäyrään, jolloin yksittäisten mittapisteiden aiheuttama virhe voidaan karsia manuaalisesti hylkäämällä ko. piste.



Kuva 10. Viskometri ja lämmitys/haihdutusastia.

2.3 Koelipeät

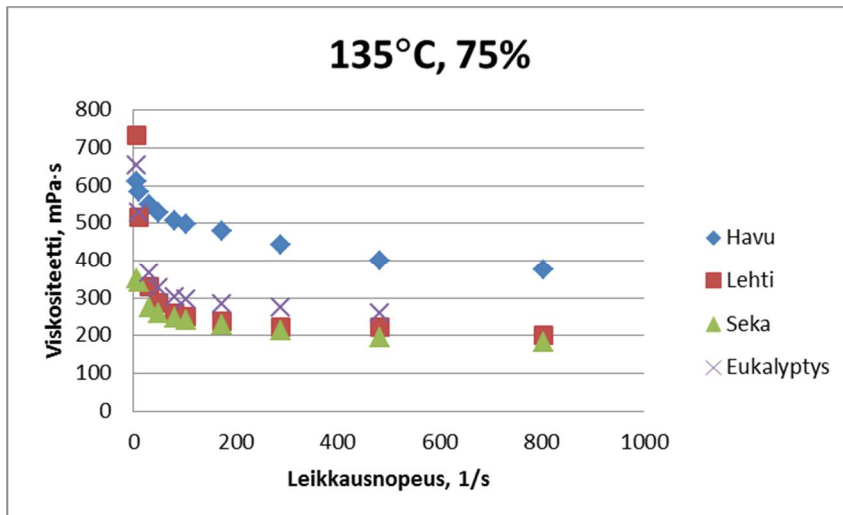
Taulukko 1. Koelipeät

Lipeälaatu	Ruiskutus lämpötila	Kuiva-aine pitoisuus				Kiehumispisteen	
		Tehdas	Lab. normaali	Lab. paineistettu	Teoreettinen	nousu	
	°C	%	%	%	%		°C
Havupuu	134.6	75.7	73.7	73.1	74.5		18.3
Lehtipuu	126	70	73.1	71.2	72.1		15
Seka	144	81.8	81.8	82.7	82.7		28
Eukalyptus	-	-	77.8	-			-

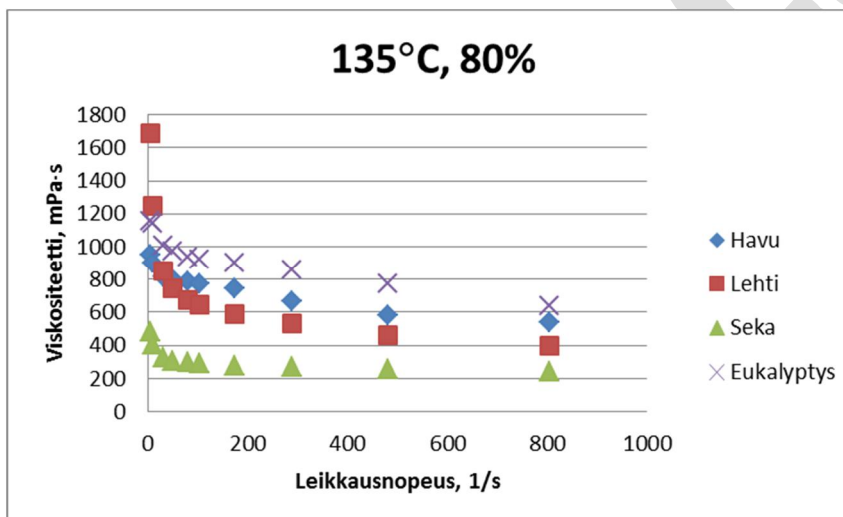
Taulukossa 1 on esitetty neljä kuiva-ainepitoisuutta. Ensimmäinen on tehdasinstrumentoinnin antama, toinen perinteisellä näytteenottomenetelmällä otettu mustalipeänäyte ja kolmas on paineistetulla menetelmällä otettu näyte. Neljäs on teoreettinen tapaus, jossa kaikki höyry on karannut näytteestä. Paineistettu näytteenotin alensi kuiva-ainepitoisuutta 0.6% ja 1.9 % havu- ja lehtipuulipeillä. Sekalipeällä kuiva-ainepitoisuus näytti kohonneen 0.9 %, joka on yllättävä tulos.

2.4 Viskositeetit leikkausnopeuden muuttuessa

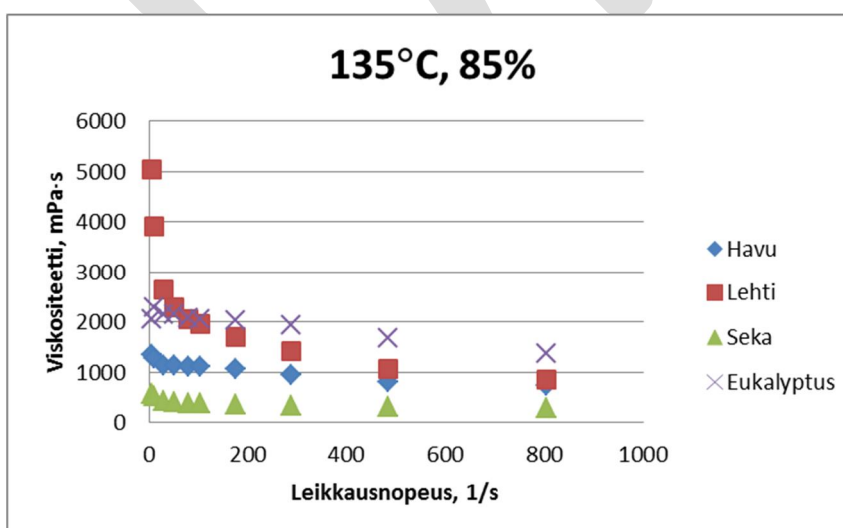
Viskositeetin leikkausnopeuden riippuvuus kolmella kuiva-ainepitoisuudella on esitetty kuvissa 11-13. Kuiva-ainepitoisuudet on redusoitu samaan kuiva-aineeseen mittaustuloksesta (Liitteet 1-4) vertailun mahdollistamiseksi. Havaitaan, että kaikissa tapauksissa pienillä leikkausnopeuksilla mustalipeä on ei-Newtonilaista. Lehtipuun ja eukalyptuksen viskositeetit muuttuvat eniten pienillä leikkausnopeuksilla, kun kuiva-ainepitoisuus on 75%. Korkeimmalla kuiva-ainepitoisuudella 85% muuttuu lehtipuun viskositeetti moninkertaiseksi pienillä leikkausnopeuksilla, kun taas eukalyptuksen viskositeetti kohoaa vain vähän. Havupuulla muutos on pienin, alle 100%, mutta kuitenkin merkittävä.



Kuva 11. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 75% kuiva-ainepitoisuudella.

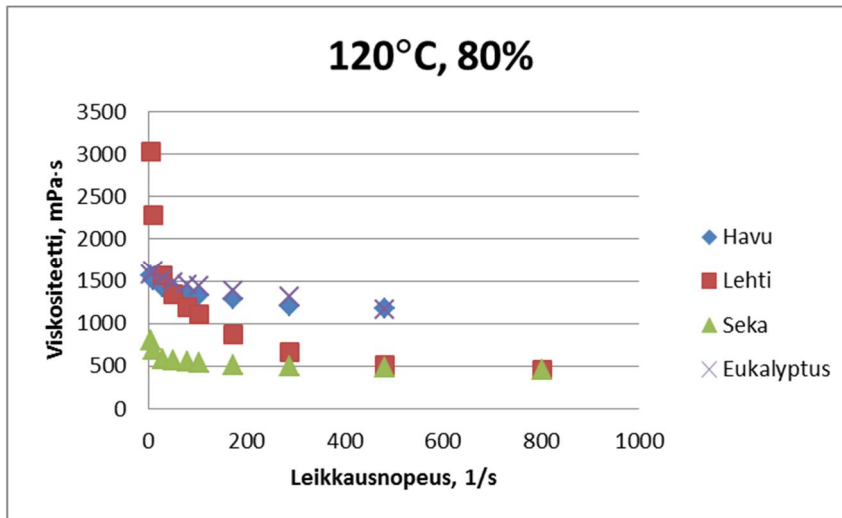


Kuva 12. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 80 % kuiva-ainepitoisuudella.

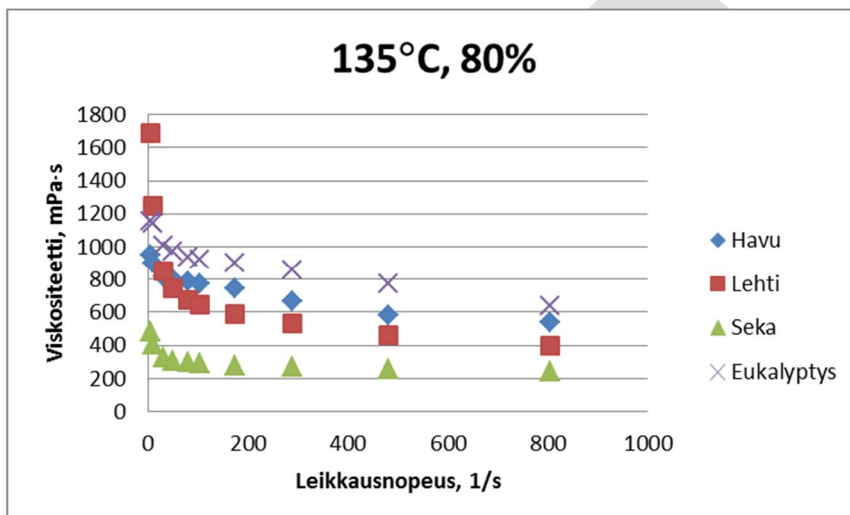


Kuva 13. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 85% kuiva-ainepitoisuudella.

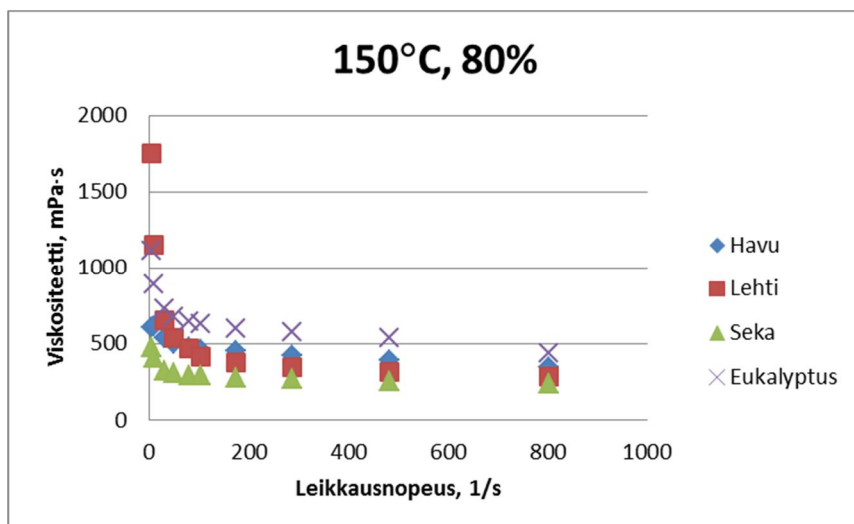
Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuutta eri lämpötiloissa on tutkittu kuvasarjassa 14-16. Lehtipuun viskositeetti muuttuu eniten, 4-6 kertaiseksi, alhaisilla leikkausnopeuksilla ja myös eukalytuksen viskositeetti kasvaa paljon leikkausnopeuden pienentyessä. Havupuun viskositeetti kohoaa vähiten, mutta kuitenkin yli 50%, leikkausnopeuden pienentyessä arvoon 5 1/s.



Kuva 14. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 120°C:een lämpötilassa.



Kuva 15. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 135°C:een lämpötilassa.



Kuva 16. Viskositeetin leikkausnopeusriippuvuus 150°C:een lämpötilassa.

Merkillepantavaa on, että kaikilla lipeillä viskositeetti kohosi leikkausnopeuden pienentyessä, joskin alin mitattu leikkausnopeus oli vain 5 1/s. Yhtälössä (5) ei oleteta nollaleikkausnopeudelle äärellistä viskositeettia, päinvastoin kuin Zaman ja Fricke [5] oletivat polymeereihin perustuvien yhtälöidensä perusteella. Oikeaa yhtälömuotoa ei voi tietää ennen mittauksia nyt toteutettua pienemmillä leikkausnopeuksilla.

Viskositeettiin vaikuttavat polysakkaridipitoisuudet on esitetty liitteessä 5. Korkein polysakkaridi pitoisuus, 4 %, on lehtipuulipeällä. Lehtipuu on myös ei-Newtonilaisin yhdessä eukalyptuksen kanssa. Havu- ja sekalipeän polysakkaridipitoisuudet olivat 1,2% ja 1,6%.

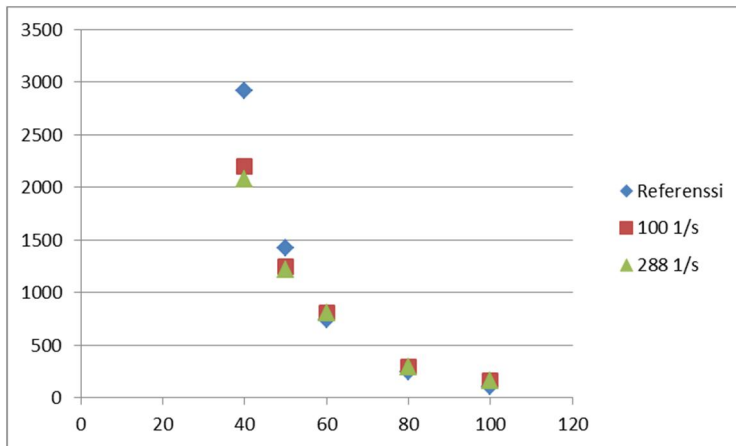
Jäännösalkalipitoisuus lehtipuulipeällä oli 3.2%. Havu- ja sekalipeän jäännösalkalipitoisuudet olivat 4,6% ja 4,3%.

2.5 Viskositeettimittauksen kalibrointi

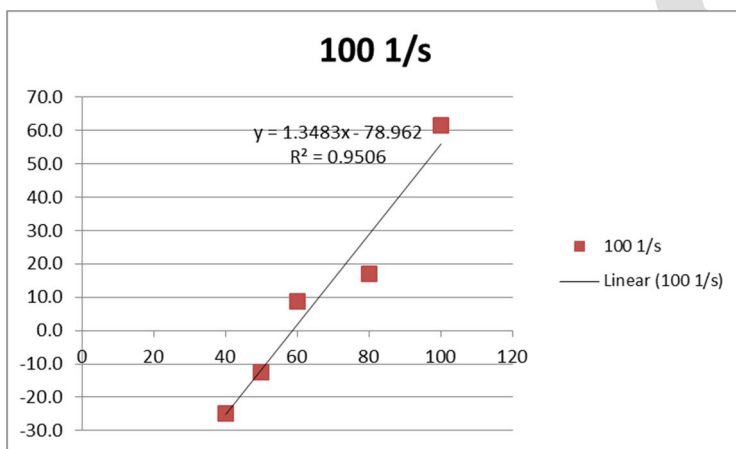
Haake RheoStress 6000 with Haake Pressure Cell D100/200 kalibroitiin käyttäen kalibrointiöljyä ISO 170251 / ISO Guide 34 VISCOSITY AND DENSITY REFERENCE STANDARD N4000. Liitteessä 6 on esitetty kalibrointiöljyn kuvaus tarkemmin. Taulukossa 2 on esitetty kalibroinnin tulos. Kuvassa 17 on esitetty referenssinesteen viskositeetti ja viskositeetit leikkausnopeuksilla 100 1/s ja 288 1/s. Silmämääräisesti arvioiden mittaustulos seuraa kohtuullisen hyvin referenssinesteen viskositeettia eri lämpötiloissa. Kuvissa 18 ja 19 on esitetty virheen prosentuaalinen suuruus. Virheen suuruus on jokseenkin lineaarisesti riippuvainen lämpötilasta. Koska virhe on merkittävä, ei yritetä etsiä vakioita lipeiden ei-Newtonilaisuuden yhtälöihin 3-6. Labtium on ryhtynyt selvittämään viskometrin valmistajan kanssa syytä lämpötilariippuvaan virheeseen.

Taulukko 2. Viskositeetti lämpötilan muuttuessa

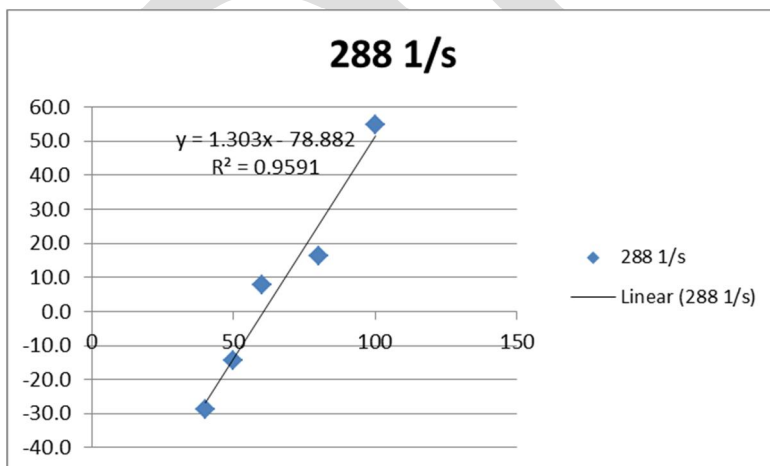
Lämpötila, °C	Sertifioitu arvo mPas	Mitattu arvo, 100 1/s mPas	Mitattu arvo, 288 1/s mPas	Ero 100 1/s mPas	Ero 288 1/s mPas	Ero 100 1/s %	Ero 288 1/s %
40	2921	2195	2080	-726	-841	-24.9	-28.8
50	1423	1245	1218	-178	-205	-12.5	-14.4
60	744.7	810	802	65.3	57.3	8.8	7.7
80	247.6	290	288	42.4	40.4	17.1	16.3
100	102.1	165	158	62.9	55.9	61.6	54.8



Kuva 17. Referenssinesteen ilmoitettu viskositeetti ja kahdella leikkausnopeudella mitattu viskositeetti.



Kuva 18. Virhe % leikkausnopeudella 100 1/s.



Kuva 19. Virhe % leikkausnopeudella 288 1/s.

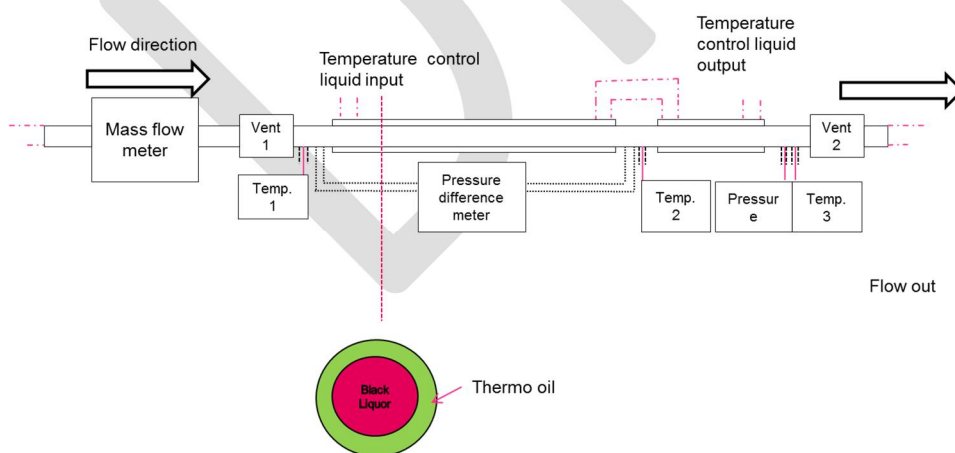
2.6 Kapillaariviskometri

Viskositeetti mitattiin yksinkertaisella kapillaariviskometrillä soodakattilalla. Laitteisto on esitetty kuvassa 20. Mustalipeä otetaan lipeärenkaalta ja johdetaan pienen massavirtamittarin läpi kapillaariviskometriin ja siitä edelleen taustalla näkyvään ruiskutuskammioon.

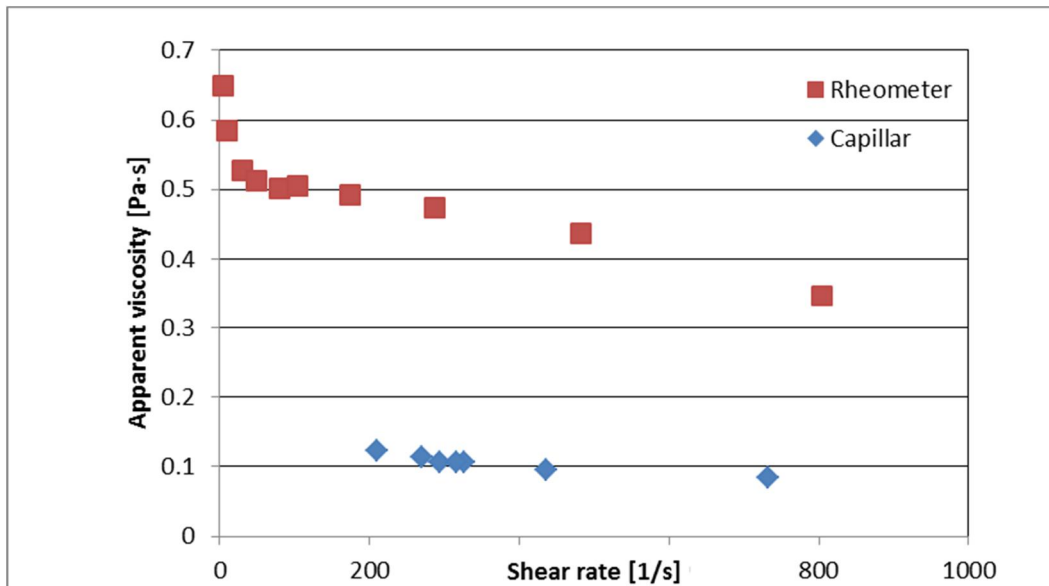
Kuvassa 21 on kuvattu laitteiston periaate. Venttiilien 1 ja 2 avulla säädetään virtausta siten, ettei lipeä pääse kiehumaan. Kaksoisvaippaputkella ja ulommassa putkessa virtaavalla lämmitetyllä termoöljyllä pidetään lipeän lämpötila vakiona. Lämpötila laskee 2-3 °C matkalla lipeä renkaalta koelaitteistolle. Paine-eroanturilla mitattiin mustalipeän paineen muutos koelaitteistossa, jolloin näennäinen viskositeetti voidaan laskea. Kuvassa 22 on esitetty kapillaariviskometrillä mitattu näennäinen viskositeetti leikkausnopeuden muuttuessa ja vastaava tilanne redusoituna HaakeRheometer viskometrin mitattutuloksista. HaakeRheometrin antama viskositeetti on yli kolminkertainen verrattuna kapillaarimittarin tulokseen. Kapillaariviskometrillä ei päästä pieniin leikkausnopeuksiin, alle 200 1/s.



Kuva 20. Koelaitteisto soodakattilalla.



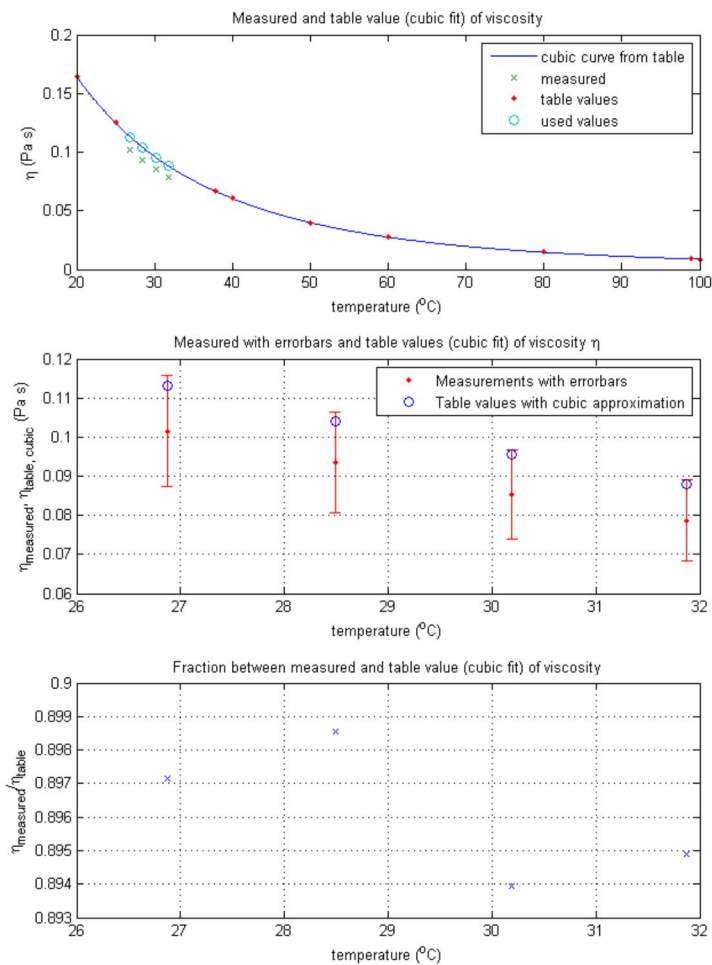
Kuva 21. Kapillaariviskometrin periaatekaavio.



Kuva 22. Näennäinen viskositeetti eri leikkausnopeuksilla mitattuna HaakeRheometrilla ja kapillaariputkella. Havulipeä 73.1% ja 129°C.

2.7 Kapillaariviskometrin kalibrointi

Kapillaariviskometri kalibroitiin standardiöljyn ISO 17025 avulla. Liitteessä 7 on esitetty kalibrointiöljyn tiedot tarkemmin. Tarkkuudeksi laboratoriossa saatiin 15 % ja tehtaalla mittaukset olivat merkittävästi epätarkempia. Sopivilla massavirroilla laite soveltuu tehdasmittauksiin, mutta laitteen käyttäminen on työlästä ja huolellisuutta vaativaa. Kuvassa 23 on esitetty laboratoriossa suoritettun kalibrointimittauksen tulos eri leikkausnopeuksilla. Kalibrointimittaus on esitetty tarkemmin Jukka Koskerannan erikoistyössä [16].



Kuva 23. Kapillaariviskometrin kalibrointimittaus laboratoriossa.

3 MUSTALIPEÄN KÄSITTELYN VAIHEET

3.1 Haihdutin

Jos tarkastellaan mustaliipeän elinkaarta tehtaalla haihduttimilta lähtien, viskositeetin vaikutus on suurin haihduttamalla loppupäässä ja sen vaikuttaa olennaisesti valuvan nestekalvon käyttäytymiseen sekä lämmön- ja aineensiirron osalta että likaantumisen kannalta. Leikkausnopeudet ovat pieniä, joten mustaliipeän ei-Newtonilaisuus voi haihduttimen viimeisissä vaiheissa olla merkitsevää.

3.2 Pumput

Viskositeetti vaikuttaa myös pumppujen ja sekoittimien vaatimaan tehoon sekä virtaukseen putkistoissa. Pumpuissa leikkausnopeudet ovat suuria eikä ei-Newtonilaisuus siten ole oleellista pumpun toiminnalle.

3.3 Putkistot

Putkistot on mitoitettu suuriksi, jota painehäviö olisi alhainen. Esimerkiksi mustalipeää pumpataan soodakattilalle putkissa, joiden sisähalkaisija on 110 mm. Massavirta on esimerkiksi 60 l/s sisältäen takaisinkiertäykseen menevän osuuden. Leikkausnopeudeksi saadaan noin 500 1/s. Näennäinen viskositeetti ei muutu merkittävästi ei-Newtonilaisuuden takia.

3.4 Suutinputki

Putkistoissa ja juuri ennen ruiskua mustalipeän paine on korkeampi kuin sen kiehumispaine, eikä kiehumista siis voi tapahtua. Juuri ennen suuttimen ulostuloa aukkoa (0-20 cm) alkaa kiehumisen paineen laskiessa riittävän alas. Tällöin mustalipeän kuiva-ainepitoisuus kohoaa kiehumista vastaavan kuiva-aine muutoksen verran ja samalla mustalipeän viskositeetti kohoaa hiukan.

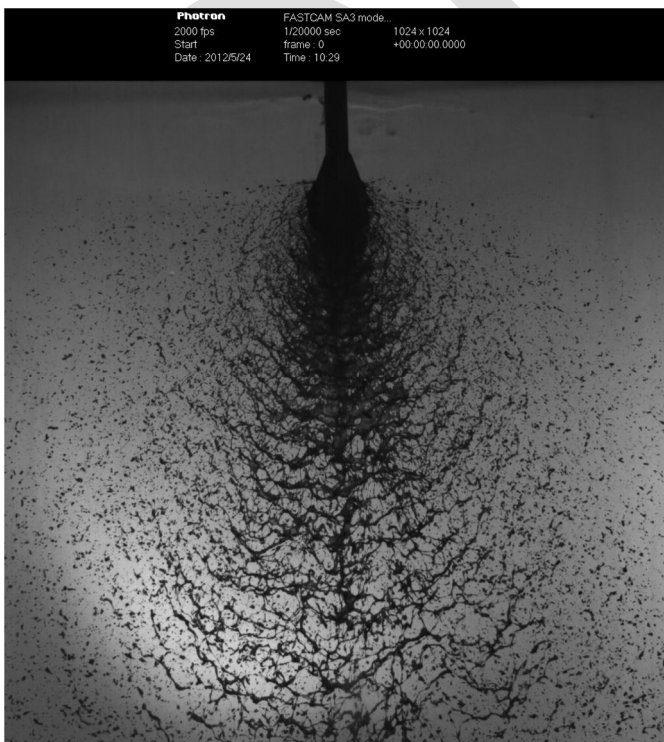
Suutinputkessa virtausnopeudet ovat muutamia metrejä sekunnissa ja vastaavat leikkausnopeudet paljon yli 100 1/s. Suutinputkessa ei-Newtonilaisuus ei siis vaikuta merkittävästi.

3.5 Lusikka

Lusikalla ja juuri ennen lusikkaa virtausnopeudet ja leikkausnopeudet ovat suuria verrattuna virtauksen poikkipinta-alaan. Ei-Newtonilaisuus ei ole oleellista näennäisen viskositeetin arvolle.

3.6 Mustalipeäkalvo, rihmat ja pisarat

Kuvassa 24 on esitetty kalvon muodostuminen heti lusikan jälkeen. Kun mustalipeä kalvo on jättänyt lusikan, pienevät leikkausta aiheuttavat voimat. Samalla viskositeetti kohoaa, jos mustalipeä käyttäytyy ei-Newtonilaisesti, kuten mittaukset osoittivat pienille leikkausnopeuksille.



Kuva 24. Mustalipeäkalvo, rihmat ja pisarat heti suuttimen jälkeen koeruiskutusammiossa kuvattuna.

Viskositeetin kohoaminen jatkuu suuttimen ulkopuolella tulipesässä. Mustalipeän sisältämä paineistettu höyry pullistaa ja rikkoo syntyvää mustalipeäkalvoa ja siitä muodostuvia rihmoja ja pisaroita. Kuiva-aine pitoisuus etenkin kalvon, rihmojen ja pisaroiden pinnalla laskee. Samanaikaisesti leikkausnopeus pienenee, kun leikkausta aiheuttavat voimat pienenevät ja viskositeetti kasvaa. Tässä tilanteessa mustalipeän ei-Newtonilaiset ominaisuudet ovat voimakkaimmillaan ja vaikuttavat pisaroiden kehittymiseen, kuivumiseen ja palamiseen oleellisesti.

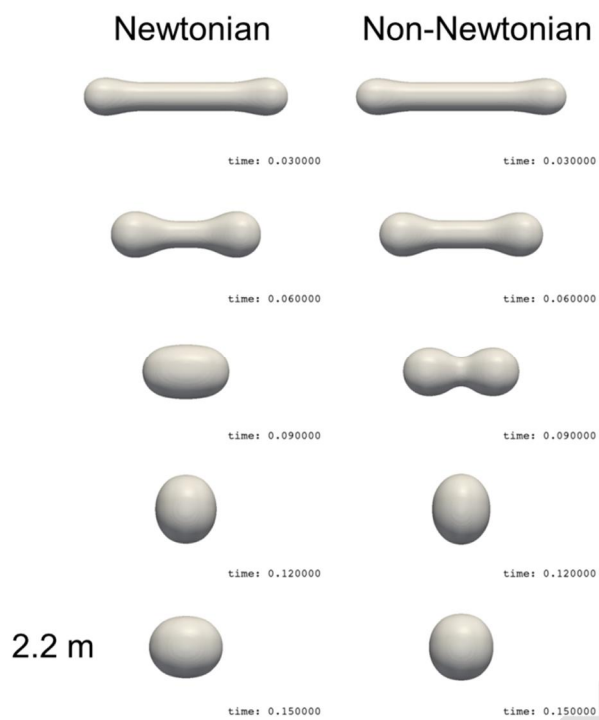
4 PISARAN MUODONMUUTOS

4.1 Simulointi OpenFoam-ohjelmalla

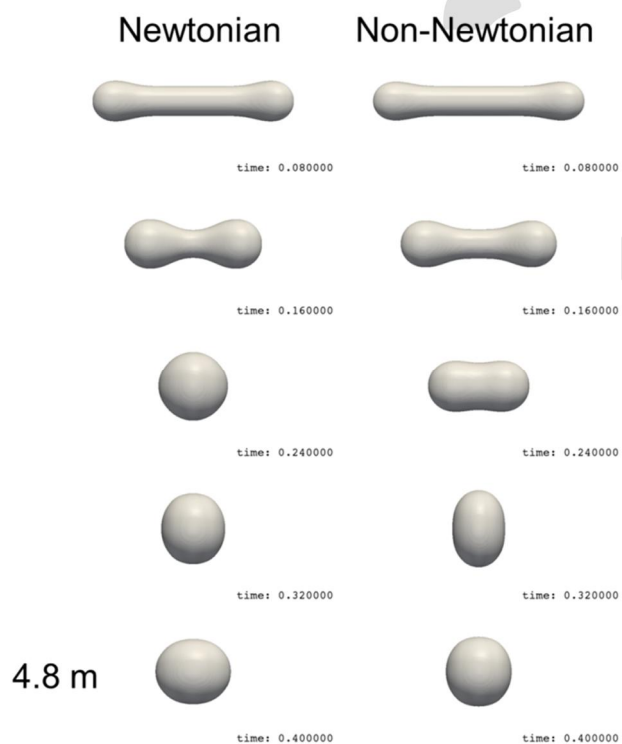
Käytettiin ANSYS FLUENT ohjelmaa pisaroitumisen laskentaan, vapaan pinnan laskenta, 3D kuvaus. Kärnän ja Järvisen [17] laskennassa 1 mm, 3 mm ja 8 mm pisarat venytettiin 8:1 sylintereiksi ja päästettiin vapaaksi ja annettiin pintajännityksen vetää ne kokoon. Ei-Newtonilaisen lipeän viskositeetin oletettiin olevan suurella leikkausnopeudella 300 mPa·s ja Newtonilaisen lipeän 300 mPa·s. Kuvasarjassa 25-27 on esitetty tuloksia muodonmuutosnopeudesta.

Ei-Newtonilaisuus hidastaa esimerkkitapauksessa oleellisesti muodonmuutosta. Tämän seurauksena palaminen olisi nopeampaa ja pisaroiden hidastuvuus suurempi kuin Newtonilaisen nesteen samassa tilanteessa. Ei-Newtonilaisen lipeän pisarat päätyisivät siis eri kohtaan keossa ja niiden hiilipitoisuus poikkeaisi Newtonilaisen lipeän hiilipitoisuudesta keon pinnalla.

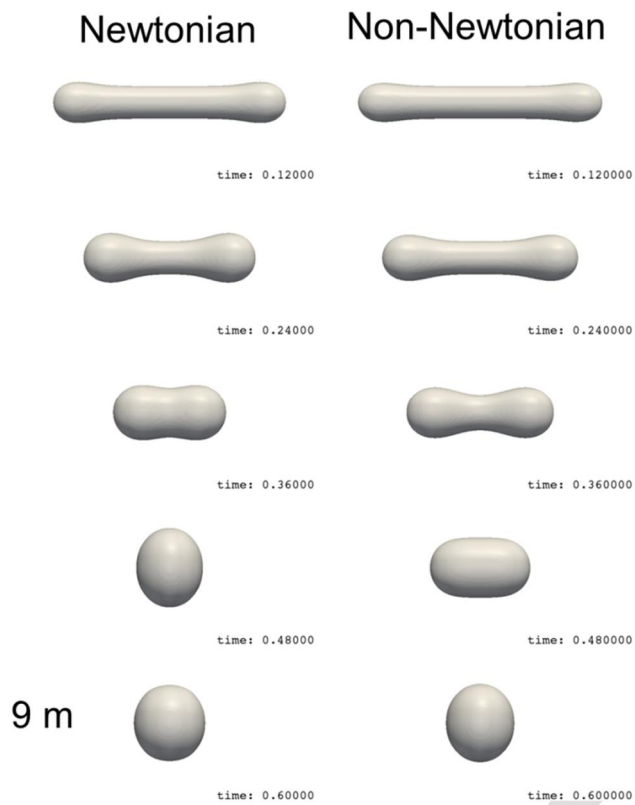
Laskennassa on huomioitu pelkästään viskositeetin ja pintajännityksen vaikutus muodon muutokseen. Kuvassa 27 on esitetty lisäksi muodonmuutos eri ajanhetkinä 8 mm:n pisaralle. Todellisuudessa pisaran lämpötila, kuiva-ainepitoisuus ja muoto muuttuisivat tulipesässä. Etenkin höyryn vapautuminen rihmoista ja pisaroista sekä pintajännityksen väärä arvo voivat vaikuttaa merkittävästi pisaroiden muotoon, lentorataan ja palamiseen. Ilman huolellista simulointia tai kokeellista mittausta, on vaikea sanoa kuinka suuri vaikutus ei-Newtonilaisuudella on soodakattilan toimintaan.



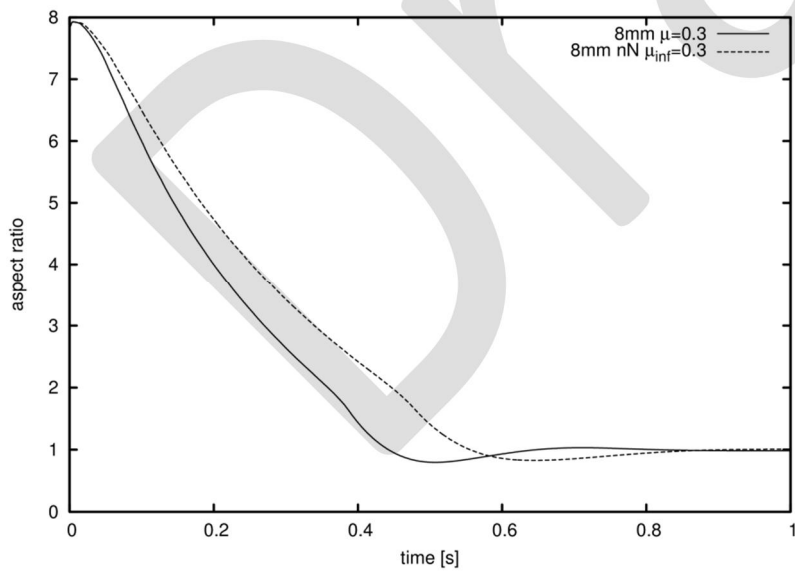
Kuva 25. 1 mm pisarat, 300 mPa·s, 0-0.15 s.



Kuva 26. 3 mm pisarat, 300 mPa·s, 0-0.4 s.



Kuva 27. 8 mm pisarat, 300 mPa·s, 0-0.6 s.



Kuva 28. Newtonilaisen ja ei-Newtonilaisen 8 mm:n pisaran muodonmuutos.

5 JOHTOPÄÄTÖKSET

5.1 Ei-Newtonilainen viskositeetti

Pienillä leikkausnopeuksilla, alle 50 1/s, ovat kaikki tutkitut lipeät ei-Newtonilaisia, pseudoplastisia. Viskositeetti kohoaa ja ei-Newtonilaisuus lisääntyy, kun mustalipeän lämpötilaa alennetaan tai kuiva-ainepitoisuutta kohotetaan. Kirjallisuuden perusteella viskoelastisuus ei ole merkittävää mustalipeälle käytetyissä lämpötiloissa ja kuiva-ainepitoisuuksilla.

5.2 Merkitys soodakattilan toimintaan

Alhaisilla kuiva-ainepitoisuuksilla ei-Newtonilaisuus ei vaikuta haihduttimien toimintaan. Haihdutinsarjan loppupäässä korkeilla kuiva-ainepitoisuuksilla ei-Newtonilaisuus voi vaikuttaa haihduttimen toimintaan. Pumpuissa leikkausnopeudet ovat korkeita, joten ei-Newtonilaisuuden merkitys on vähäistä. Putkistoissa ei-Newtonilaisuus voi alentaa hiukan näennäistä viskositeettia. Mustalipeän siirtoputket on takaisinkierätyksineen mitoitettu niin, että leikkausnopeus on tasaisen viskositeetin alueella eikä viskositeetti siis alene. Myös suutinputkessa ja lusikalla leikkausnopeudet ovat suuria, eikä ei-Newtonilaisuutta tarvitse huomioida.

Lusikan jälkeen tilanne on erilainen. Mustalipeäkalvon ja pisaroiden ympärillä leikkausvoimat ja leikkausnopeudet ovat pieniä ja ei-Newtonilaisuus korottaa viskositeettia. Viskositeettia lisää myös kalvon, rihmojen ja pintojen kuivuminen tulipesäolosuhteiden takia. Rihmojen ja pisaroiden muodonmuutokset hidastuvat, jolloin pisaroiden lentoradat lyhenevät ja samalla kuivuminen ja palaminen tehostuvat rihmojen pisaroita suuremman pinta-alan takia. Tämä vaikuttaa keon muotoon ja koostumukseen sekä intensiivisimmän palamisen sijaintiin tulipesässä.

Tutkijoille, jotka kehittävät soodakattilan ruiskutusta tai haihduttimia, havainnot mustalipeän ei-Newtonilaisista ominaisuuksista ovat tärkeitä. Näiden tulosten pohjalta voidaan kehittää tarkempia pisaroitumis- ja ruiskunmalleja sekä tehokkaampia haihduttimia.

5.3 Pohdintaa tulosten hyödyntämisideoista

Tulokset ovat uusia ja mielenkiintoisia. Pienillä leikkausnopeuksilla korkeakuiva-aineinen mustalipeä on ei-Newtonilaista, jopa käytetyillä korkeilla lämpötiloilla. Suurilla leikkausnopeuksilla mustalipeä käyttäytyy Newtonilaisen nesteen tavoin normaalisti käytetyillä kuiva-ainepitoisuuksilla ja lämpötiloilla.

Pumpuissa, putkistoissa ja suuttimissa mustalipeä käyttäytyy Newtonilaisen nesteen tavoin. Ruiskutuksen jälkeen tulipesässä leikkausnopeudet ovat pieniä ja mustalipeä tämän takia ei-Newtonilaista. Pelkän ei-Newtonilaisuuden huomioiminen pisaran muodonmuutokseen on tehtävissä luvussa neljä esitetyllä tavalla. Tulipesässä muodostuneiden rihmojen ja pisaroiden muodon muutoksen laskeminen on vaikeaa, koska samanaikaisesti mustalipeä kokee höyrynkuplien laajenemisen ja höyryn vapautumisen, tulipesäsäteilyn kuivattavan vaikutuksen ja tulipesän kuumat kaasuvirtaukset. Mittaus- ja laskentamenetelmiä pisaroiden todelliselle käyttäytymiselle tulipesässä pitäisi kehittää, jotta tulipesän käyttäytymistä voitaisiin luotettavasti ennustaa. Aiempiin laskelmiin nähden pisaroiden muodonmuutos on todellisille ei-Newtonilaisille pisaroille hitaampaa, kuin Newtonilainen viskositeetti antaa olettaa. Oletettavasti viskositeetin kasvaessa lämpötilaa tulisi hiukan kohottaa, jotta ruiskutus- ja polttamisolosuhteet pysyisivät ennallaan. Samanaikaisesti pitäisi huomioida ruiskutuslämpötilan ja kiehumispisteen välinen lämpötilaero, joka vaikuttaa suihkun

nopeuteen ja pisarakokoon. Täydellisessä optimoinnissa huomioitaisiin mm. tarvittava uusi ruikutuskulma ja uudelle tilanteelle optimoitu ilmanjako.

Tutkimuksessa käytetyn on-lineviskometrin tarkkuudeksi arvioitiin laboratoriossa huoneenlämpöisellä kalibrointinesteellä 15%. Tehtaalla tarkkuus on huonompi, koska lämpötilan ja virtauksen säätö ovat vaikeampia. Laitteen asettelu ja virittely vaati paljon etukäteisvalmisteluja. Kapillaariviskometrista olisi kuitenkin kehitettävissä jatkuvatoiminen mittalaite. Laitetta voitaisiin käyttää esimerkiksi ruiskutuksen ohjaukseen, jolloin voitaisiin reagoida viskositeettimuutoksiin jo ennen keossa tai palamisessa havaittuja muutoksia. Samansuuntaista tietoa syntyy kuiva-ainemittauksella, mutta aina kuiva-ainepitoisuus ei ennusta viskositeettia tarkasti, esimerkiksi suolan lisäyksen, puulaadun, jäännösalkalin muutoksen tai muun prosessimuutoksen yhteydessä. On myös mahdollista, että viskositeetin mittaaminen jälkikäteen laboratoriossa johtaa erilaiseen lopputulokseen, kuin viskositeetin mittaaminen jatkuvatoimisesti tehtaalla. Mustalipeän jäädyttäminen ja laboratoriossa tapahtuva uudelleen lämmittäminen ja näytteenkäsittely voivat vaikuttaa mustalipeän mitattaviin ominaisuuksiin.

Useammasta erikokoisesta putkesta koostuvalla kapilaarityyppisellä viskometrillä voitaisiin tutkia ruiskutettavan mustalipeän ei-Newtonilaisuutta jatkuvatoimisesti. Kapillaariviskometrin tarkkuus huononee pienillä leikkausnopeuksilla, joten mittaukselle ei nähdä tarvetta. Ei-Newtonilaisuus liittyy ligniinin ja polysakkaridien pitoisuuksiin, joten mahdollisesti liuosten ei-Newtonilaisuutta voitaisiin käyttää näiden pitoisuuksien määrittämiseen.

Normaalisti näytteenotto tapahtuu paineistamattomaan astiaan, jolloin osa mustalipeän höyrystä pääse karkaamaan. Nyt testattu paineistettu näytteenotin vangitsi kaiken höyryn näytteen sisään myöhempää kuiva-ainepitoisuuden määrittämistä varten. Havu- ja lehtipuulipeän tapauksessa normaalin näytteenottotavan kuiva-ainepitoisuus kohosi 0,6 ja 1,9 prosenttiyksikköä, kun se olisi voinut kohota teoreettisesti maksimissaan 1,4 ja 0,9 prosenttiyksikköä. Sekalipeällä normaalin näytteenottotavan kuiva-ainepitoisuus oli alentunut 0,9 prosenttiyksikköä, kun se olisi voinut kohota maksimissaan 1,5 prosenttiyksikköä. Osa tuloksista viittaa virheeseen näytteenoton tai käsittelyn jossain vaiheessa.

Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on tärkeä suure, jonka pohjalta muut mustalipeän ominaisuudet, kuten kiehumapisteennousu ja viskositeetti lasketaan. Yhden prosenttiyksikön virhe vaikuttaa kuiva-aineeltaan 80 % olevan mustalipeän kiehumapisteeseen 1 °C ja viskositeettiin yli 30 %. Ruiskutuksen ja pisaroitumisen kannalta erot ovat merkityksellisiä. Kuiva-aineen ollessa tätä korkeampi, yhden prosenttiyksikön epätarkkuus vaikuttaa vielä enemmän. Koska kaikki aiemmat kuiva-aineen määrytykset on tehty normaalilla menettelyllä, jossa osa höyrystä karkaa, on jatkossakin perusteltua käyttää vanhaa näytteenottomenetelmää. Samalla vältetään uuden paineistetun menetelmän aiheuttamat lisäkustannukset.

5.4 Jatkotutkimus

Varmistetaan Haake RheoStress 6000 viskometrin toiminta mustalipeälle soveltuviissa lämpötiloissa. Kalibroinnin yhteydessä mitattu viskositeetti etenkin korkeissa lämpötiloissa vaikutti seuraavan huonosti kalibrointiöljyn viskositeettia.

Pisaroitumiseen ja haihduttimen viimeisissä vaiheissa leikkausnopeudet ovat pieniä ja ei-Newtonilaisuus vaikuttaa merkittävästi. Viskositeettia ei mitattu alle 5 1/s leikkausnopeuksille. Ei tiedetä, kasvaisiko viskositeetti äärettömiin pienillä leikkausnopeuksilla vai olisiko viskositeetille olemassa vakioarvo pienillä leikkausnopeuksilla. Tällainen vakioarvo (eli nollaviskositeetti)

esiintyy polymeereillä pienillä leikkausnopeuksilla. Mustalipeän käyttäytyminen erittäin pienillä leikkausnopeuksilla pitäisi selvittää.

Ligniinin molekyylipituus olisi hyvä mitata liittyen tutkittaviin mustalipeisiin. Todennäköisesti molekyylipituus liittyy olennaisesti viskositeettiin ja etenkin ei-Newtonilaiseen viskositeettiin.

Viskoelastisuutta ei tämän tutkimuksen yhteydessä tutkittu. Kirjallisuuden perusteella viskoelastisuutta esiintyy Zaman ja Fricke [13] mukaan alle 85°C lämpötiloissa, mutta ei yli 120°C lämpötiloissa. Mustalipeälle aihetta ei ole tutkittu merkittävästi, vaikka esimerkiksi polymeereilla viskoelastisuus on tärkeä suure.

Pisaran muodonmuutoksen mallinnusta on jatkettava OpenFoam-ohjelmalla. Mallia voidaan validoida kokeellisesti esim. ei-Newtonilaisen ksanttaaniseoksen avulla. Viritetään ksanttaanirihma pysty-tai vaakasuuntaisesti, jolloin voidaan kuvata rihman kasaan vetäytyminen hallitusti katkaistulle rihmalle. Vaikka tilanne ei kuvaa mustalipeäpisaraa tulipesässä, on mallin validointi yksi askel mustalipeäpisaran tulipesäkäyttäytymisen ymmärtämisessä. Pisaroitumisen, kuivumisen ja palamisen todellinen eteneminen tulipesäolosuhteissa on selvitetävä. Yhdistämällä pisaran käyttäytymisen mallintaminen ja kuvaukset tulipesässä hallituissa olosuhteissa mahdollistavat tulevaisuudessa entistä paremman pisaroiden palamisen, keon muodostumisen ja likaantumisen hallinnan tulipesässä.

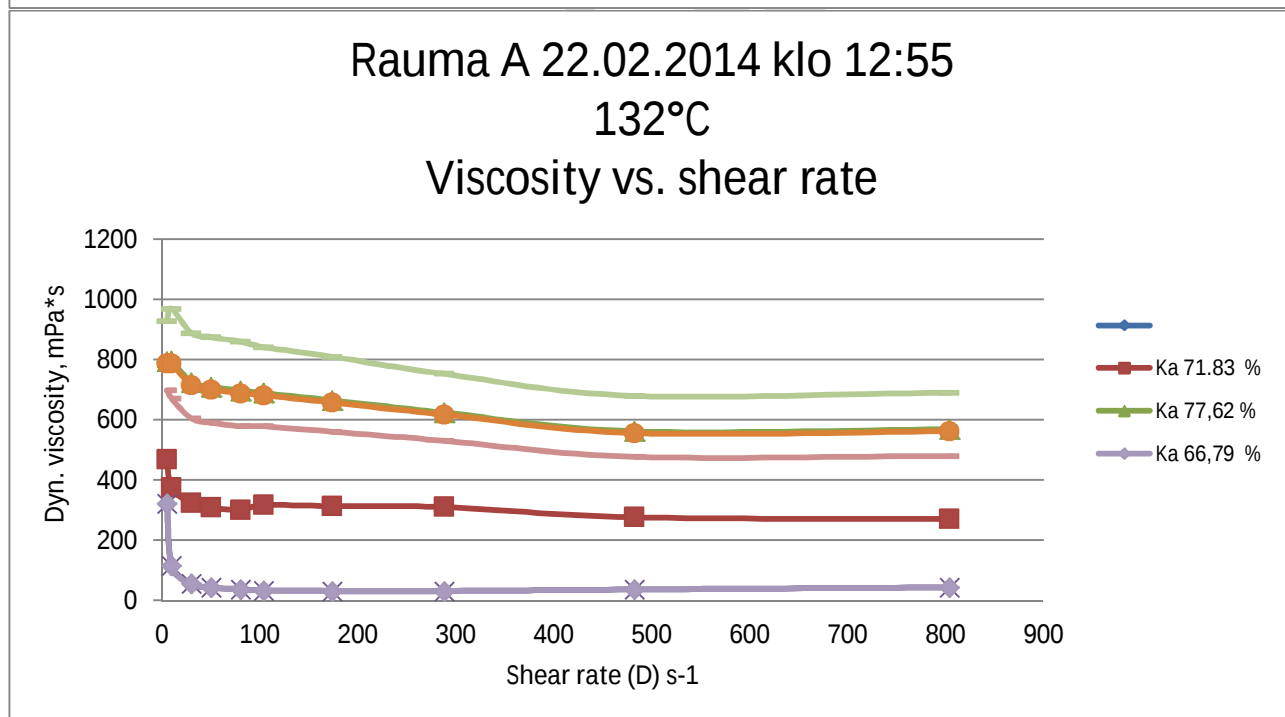
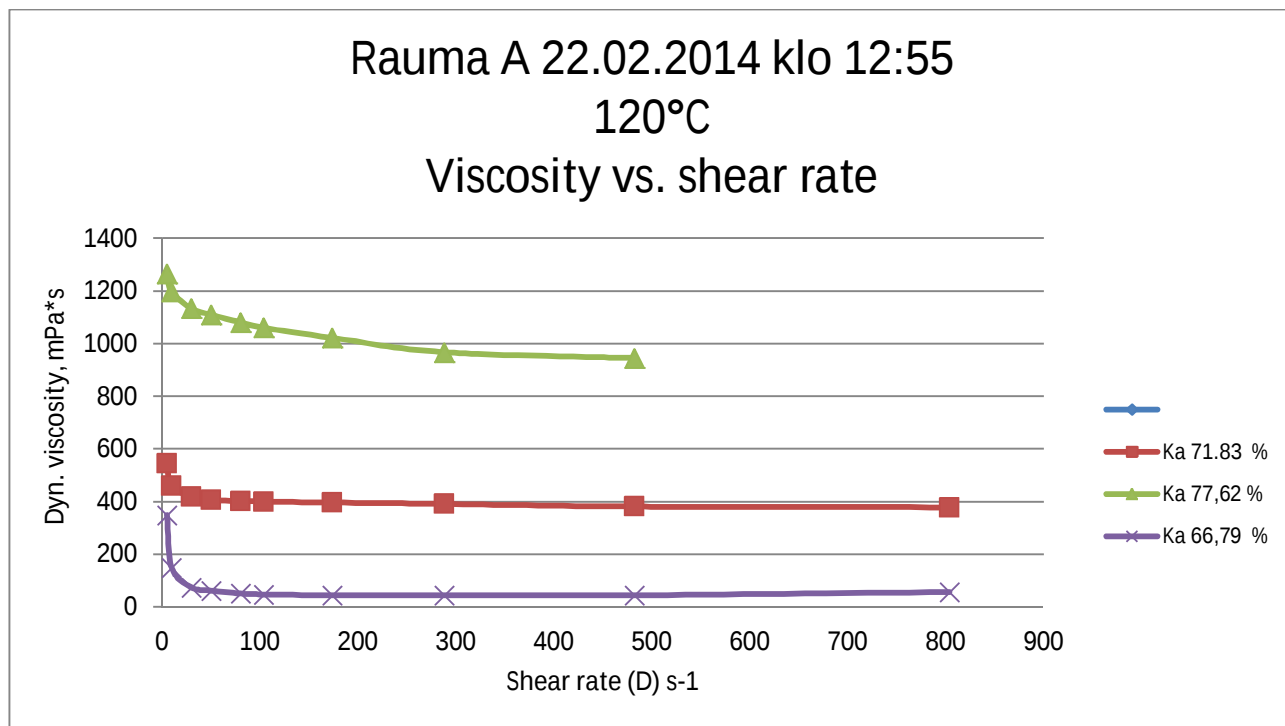
LÄHDELUETTELO

1. Chhabra, R.P. Richardson, J.F.. (2008). Non-Newtonian Flow and Applied Rheology - Engineering Applications (2nd Edition). Elsevier.
2. Fricke, A., L., Zaman, A., A., A Comprehensive Program to Develop Correlations for Physical Properties of Kraft Black Liquor, Final Report, The University of Florida, May 1998.
3. Söderhjelm, Liva, Factors Affecting the Viscosity of Strong Black Liquor, Appita Journal 41(1988):5, 389-392.
4. Söderhjelm, L., Viscosity of Strong Black Liquor from Birch, Paper and Timber, vol 70, 1988, 348-355.
5. Zaman A. A., Fricke A. L., Viscosity of Black Liquor up to 130°C and 84% Solids, AIChE Proceedings, 1991Forest Products Symp., pp. 59-77 (1991).
6. Yang R., Chen K., Liu Y. Chen Q., Shear-Thinning Properties of Non-Wood Kraft Pulping Waste Liquor, J. Cent. South Univ. Technol. (2007)s1-0522-04.
7. Söderhjelm, L., Characterization of Kraft Black Liquor with Respect to Evaporation and Combustion, Dissertation, Helsinki University of Technology, Laboratory of Pulping Technology, Helsinki, 1998.
8. Wight, M., Co, A., Fricke, A.L., Viscosity of Black Liquor by Cone and Plate and Parallel Disk Viscometry, AIChE Symposium Series: 77(207), 9-12 (1981).
9. Haavisto, S., Salmela, J., Järvinen, M., Kankkunen, A., Koponen, A., Application Of Ultrasound Velocity Profiling For Measuring Flow Behavior Inside Black Liquor Nozzles, International Chemical Recovery Conference, Tampere, Tampere-Talo, Finland, 8-13 June, 2014. Helsinki 2014, Finnish Recovery Boiler Committee, 2014, pp. 271-278.
10. Zaman A. A., Fricke A. L., Correlations for Viscosity of Kraft Black Liquors at Low Solids Concentrations. AIChE Journal, Vol. 40, No. 1, 1994, 187-192.
11. Miikkulainen, P., Spray Formation of High Dry Solids Black Liquor in Recovery Boiler Furnaces, Dissertation, Department of Mechanical Engineering, Helsinki University of Technology, 2006.
12. Söderhjelm, L., Viscosity of Strong Black Liquor, Paperi ja Puu, 68 (1986):9, 642-652.
13. Zaman, A. A., Fricke, A. L., Viscoelastic Properties of High Solids Softwood Kraft Black Liquors, Ind. Eng. Chem. Res., 1995, 34 (1), pp 382-391.
14. Järvinen, M., Kankkunen, A., Virtanen, R., Miikkulainen, P., Heikkilä, V.P, A One-Dimensional 2-Phase Flow Model and Experimental Validation for a Flashing Viscous Liquid in a Splash Plate Nozzle, Atomization and Sprays, to be published 2015.

- |
15. Adams, T.N, Frederick, J.M., Grace, T.M., Hupa, M., Iisa, K., Jones, A.K, Tran, H., Kraft Recovery Boilers, Tappi Press, Atlanta, 1997.
 16. Koskenranta J., Calibration of Black Liquor Viscometer, 15 June, 2014, Aalto University, School of Engineering, Department of Energy.
 17. Kärnä, A., Järvinen, M., Kankkunen, A., CFD Modeling and Experiments of Droplet Formation of Non-Newtonian Liquids, to be submitted 2015

Draft

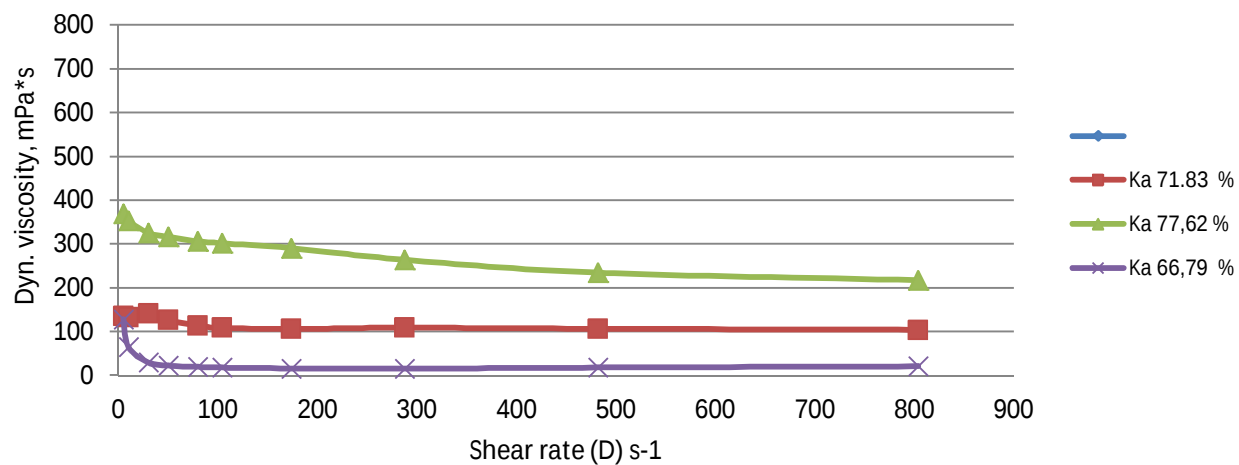
Liite1 Havulipeän viskositeettikäyrät



Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

135°C Corrected

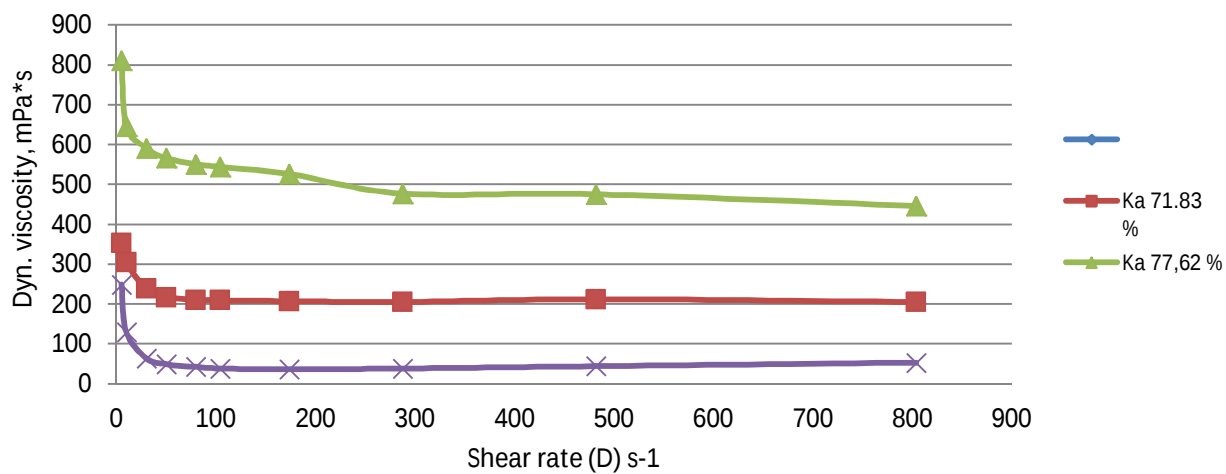
Viscosity vs. shear rate



Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

140°C

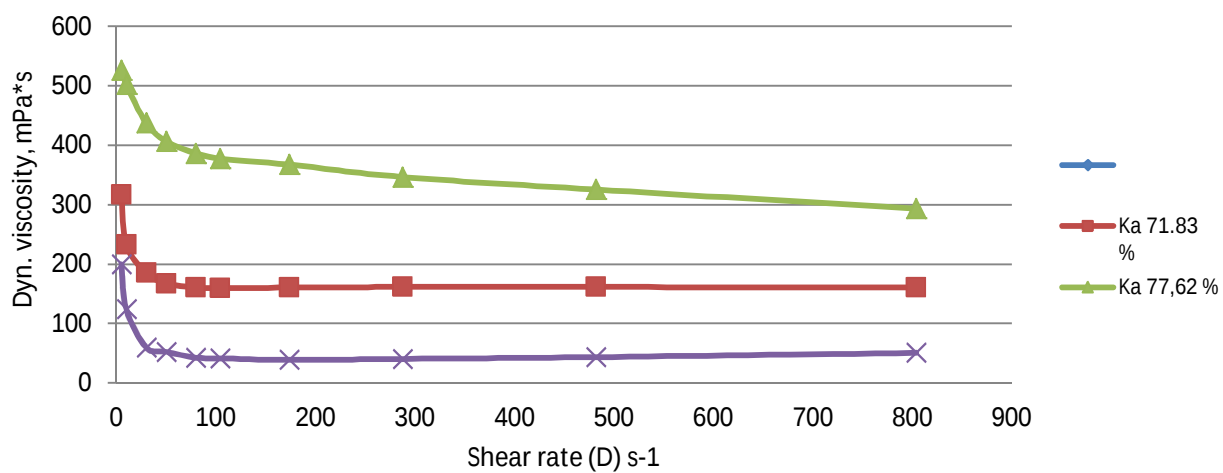
Viscosity vs. shear rate



Rauma A 22.02.2014 klo 12:55

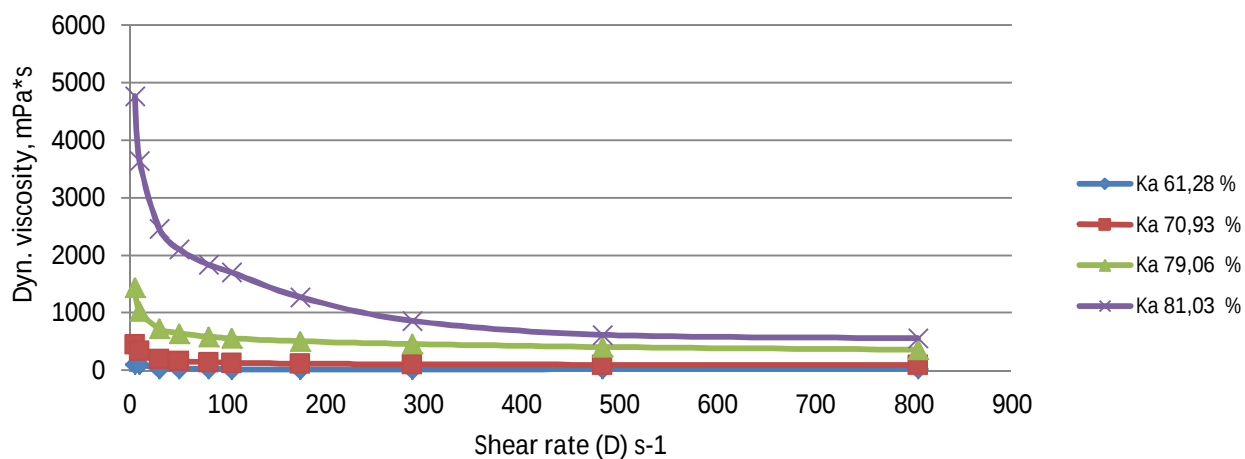
150°C

Viscosity vs. shear rate

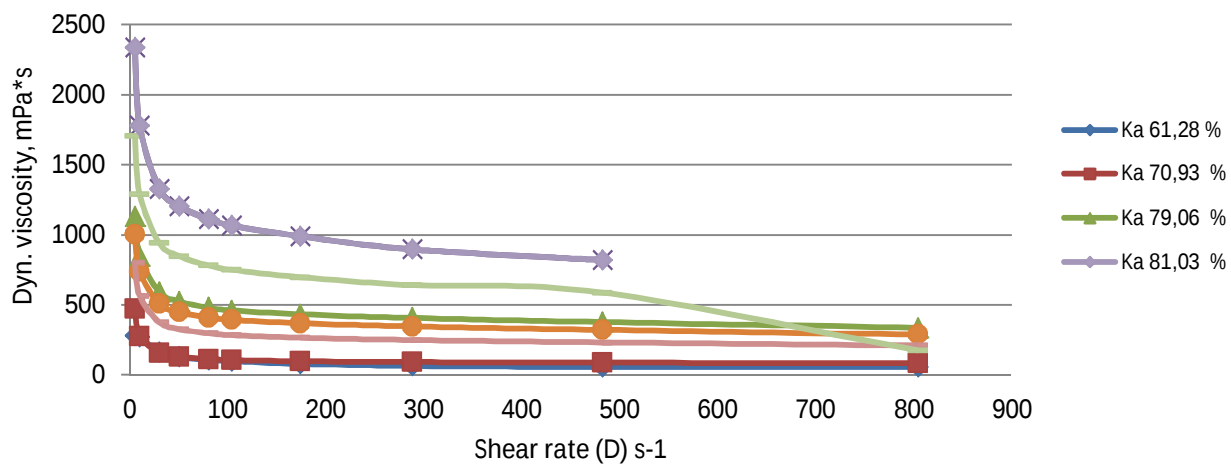


Liite 2 Lehtipuulipeän viskositeettikäyrät

ÄKI 24.4.2014 Klo 12:00
120°C
Viscosity vs. shear rate

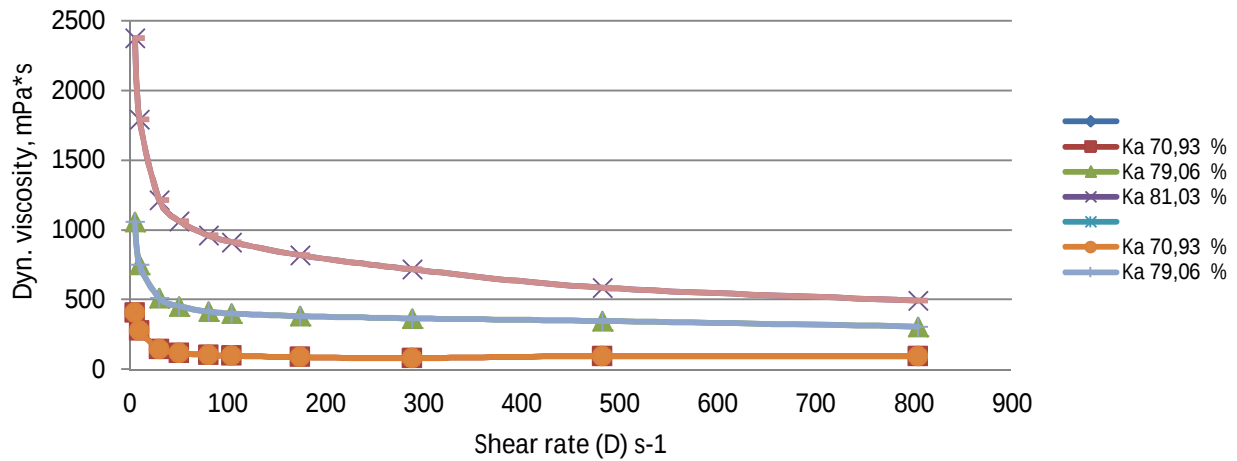


ÄKI 24.4.2014 klo 12:00
132°C
Viscosity vs. shear rate



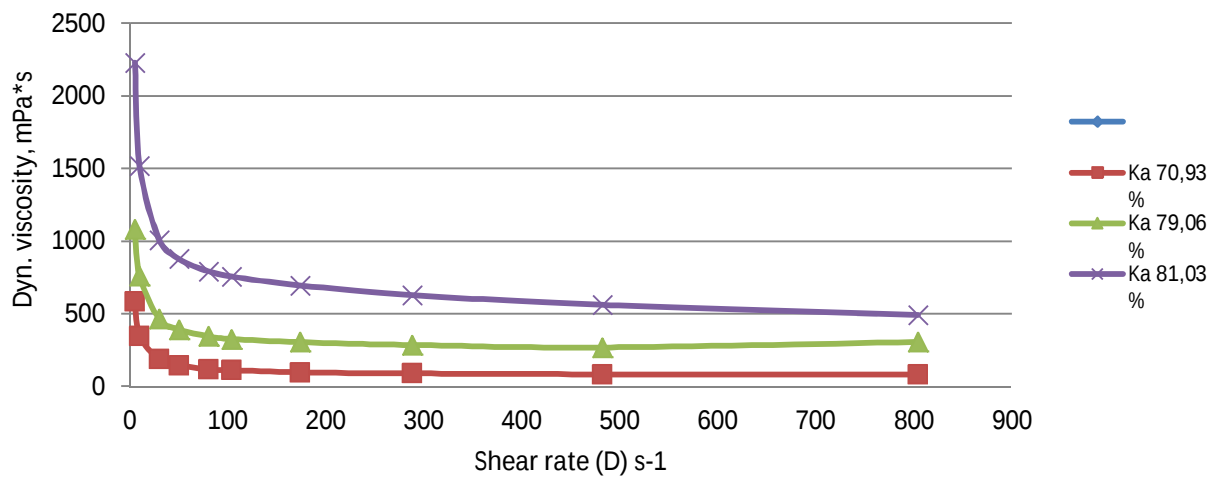
ÄKI 24.4.2014 Klo 12:00
135°C

Viscosity vs. shear rate



ÄKI 24.4.2014 klo 12:00
140°C

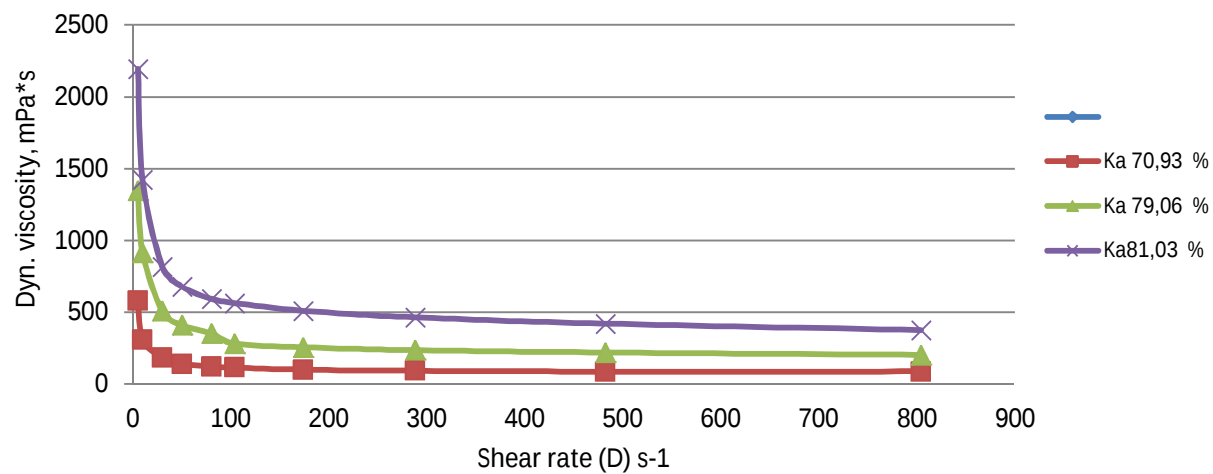
Viscosity vs. shear rate



ÄKI 24.4.2014 klo 12:00

150°C

Viscosity vs. shear rate

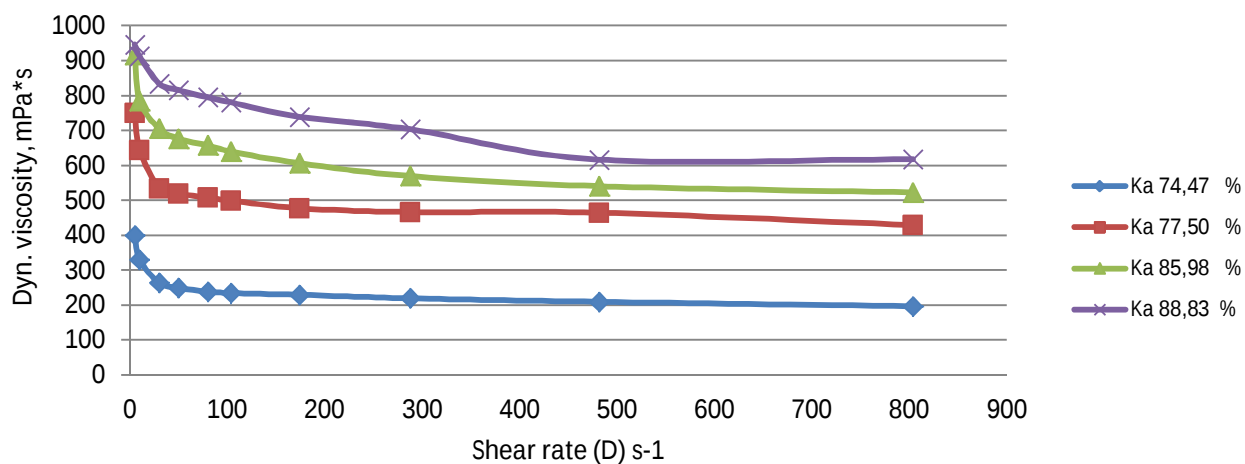


Liite 3 Sekalipeän viskositeettikäyrät

Kymi 26.3.14 klo 10:30

120°C

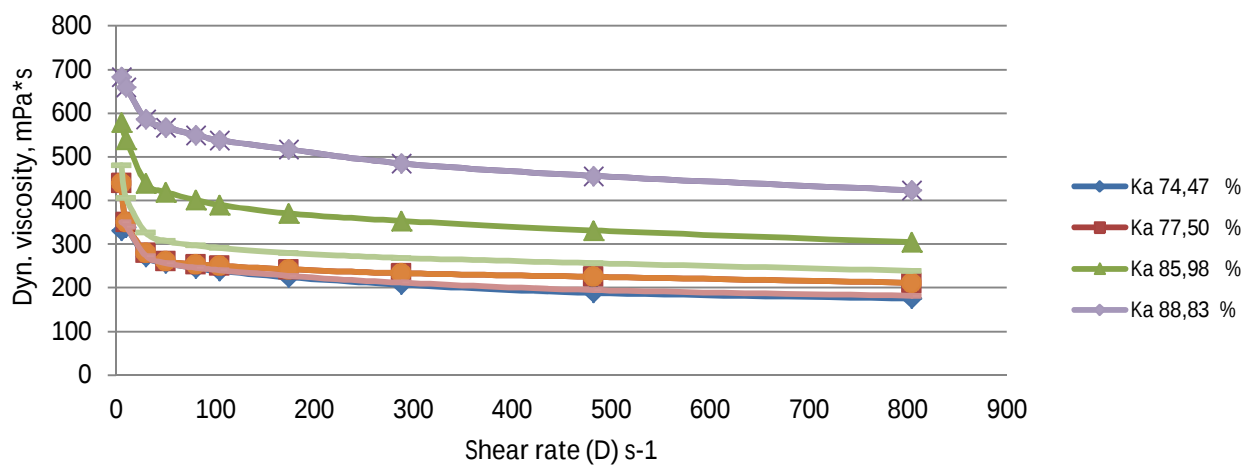
Viscosity vs. shear rate



Kymi 26.3.2014 klo 10:30

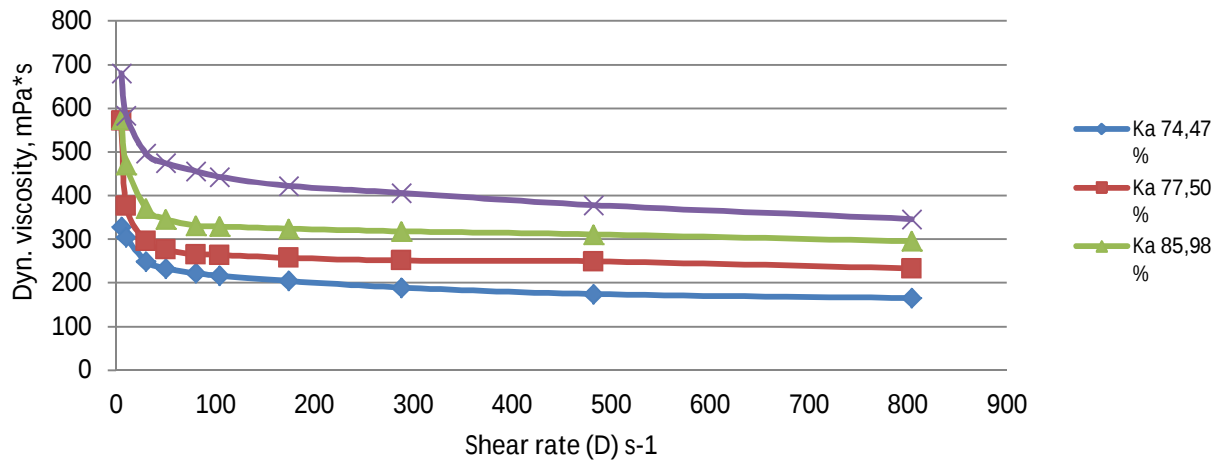
135°C

Viscosity vs. shear rate



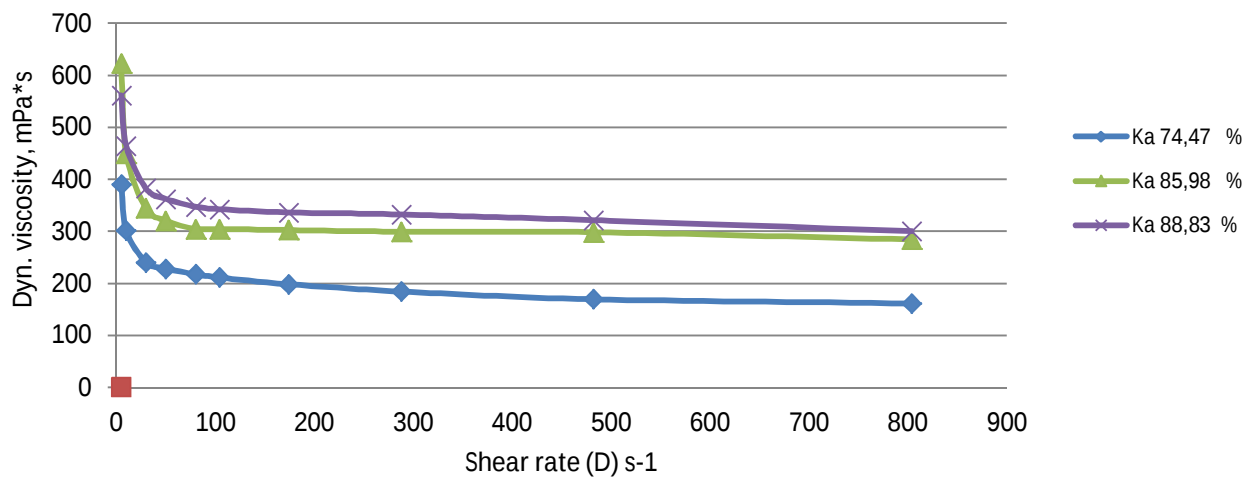
Kymi 26.3.2014 klo 10:30
140°C

Viscosity vs. shear rate



Kymi 26.3.2014 klo 10:30
143°C

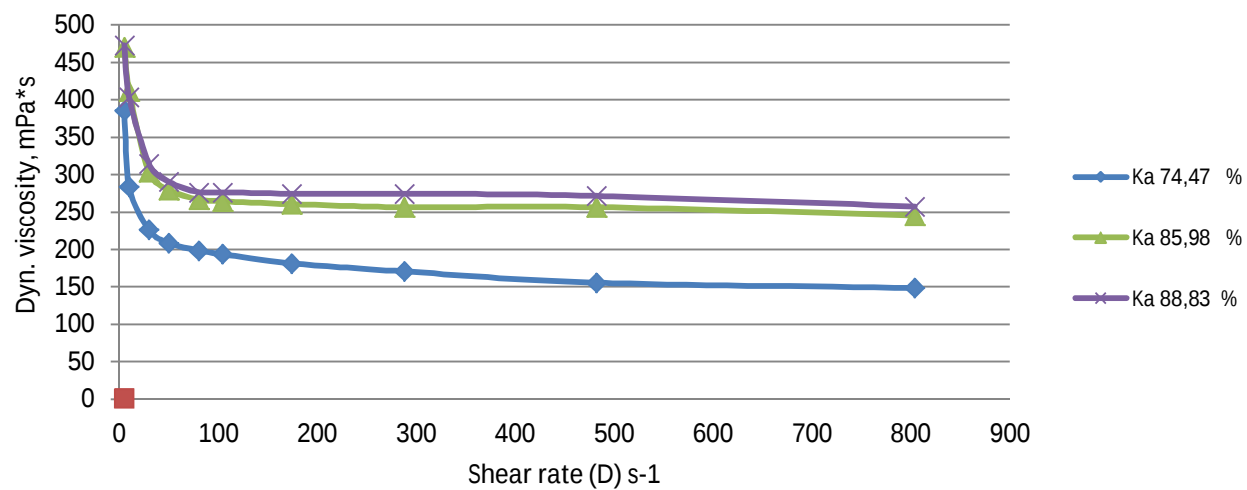
Viscosity vs. shear rate



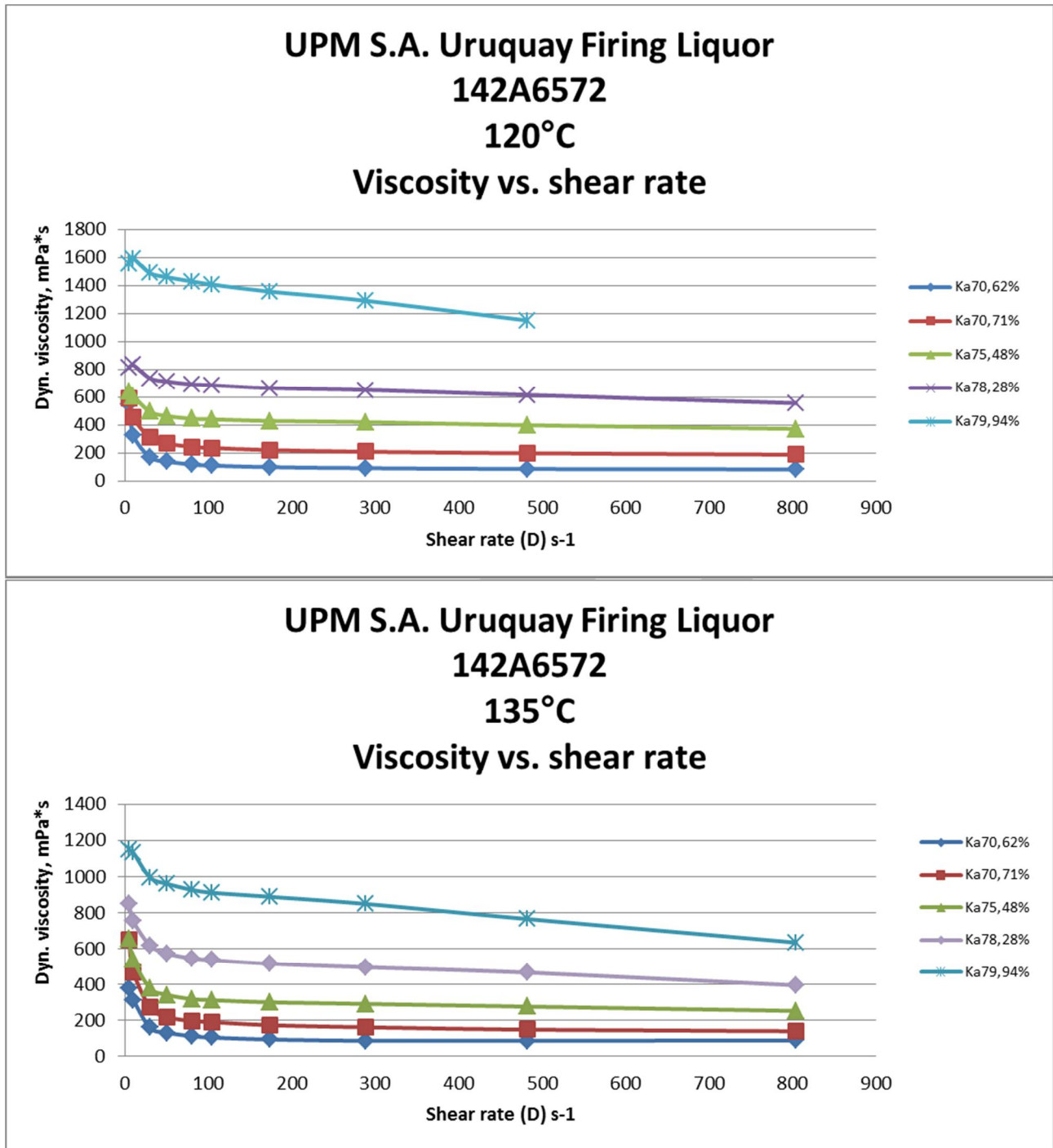
Kymi 26.3.2014 klo 10:30

150°C

Viscosity vs. shear rate

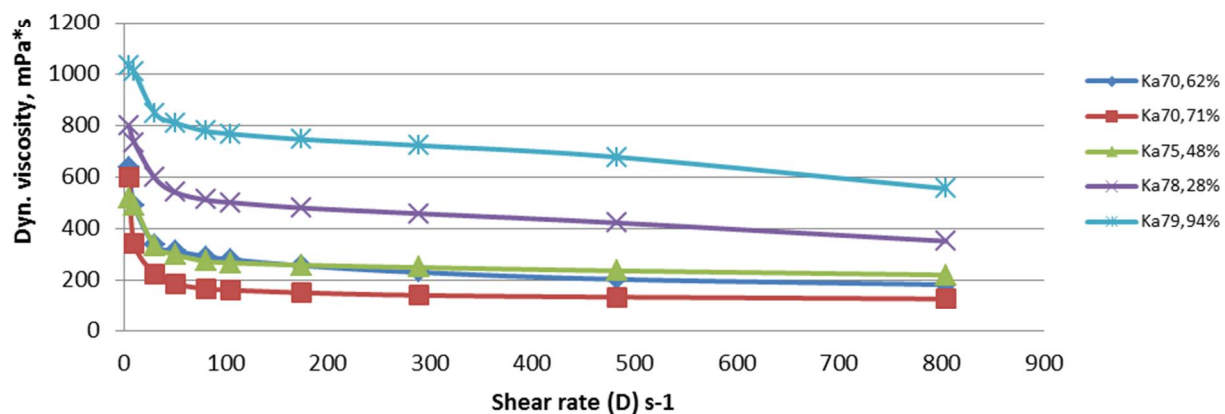


Liite 4 Eukalytuslipeän viskositeettikäyrät



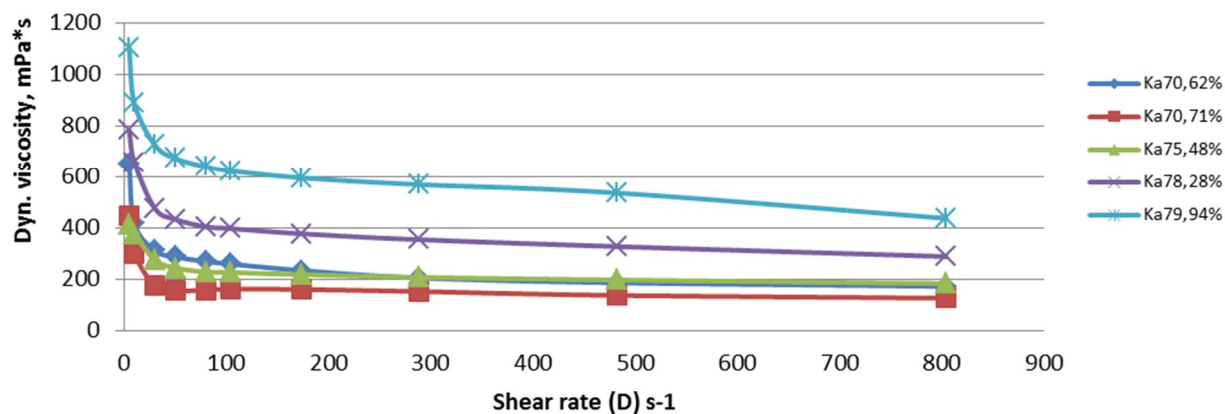
**UPM S.A. Uruguay Firing Liquor
142A6572
140°C**

Viscosity vs. shear rate



**UPM S.A. Uruguay Firing Liquor
142A6572
150°C**

Viscosity vs. shear rate



Liite 5 Kemialliset analyysit

				<i>Rauma</i> 20.2.2014	<i>Kymi</i> 26.3.2014	<i>Äänekoski</i> 25.4
Kuiva-aine		%	SCAN-N 22:77	73.1	82.7	71.2
Kuiva-aineen						
tuhka		%	KCL 59:83	56.3	58.2	56.3
hiili	C	%	ASTM D 5373	31.1	28.9	30.5
vety	H	%	ASTM D 5373	4.4	3.4	3.7
typpi (Kjeldahl)	N	%	SFS 5505 modif.	0.062	0.073	0.116
natrium	Na	%	SCAN-N 37:98	21.7	22.1	21.6
kalium	K	%	SCAN-N 37:98	2.7	3.4	2.8
alumiini	Al	mg/kg	SCAN-N 38:10	32	23	22
barium	Ba	mg/kg	SCAN-N 38:10	4.4	8.0	5.6
kalsium	Ca	mg/kg	SCAN-N 38:10	360	230	120
kupari	Cu	mg/kg	SCAN-N 38:10	2.5	< 1	< 1
rauta	Fe	mg/kg	SCAN-N 38:10	17	12	8.7
magnesium	Mg	mg/kg	SCAN-N 38:10	390	160	190
mangaani	Mn	mg/kg	SCAN-N 38:10	63	60	66
fosfori	P	mg/kg	SCAN-N 38:10	89	120	130
pii	Si	mg/kg	SCAN-N 38:10	290	260	180
vanadiini	V	mg/kg	SCAN-N 38:10	15	< 5	15
sinkki	Zn	mg/kg	SCAN-N 38:10	15	29	24
rikki	S	%	SCAN-N 38:10			
kloori	Cl	%	AOX-laite	0.2	0.2	0.2
karbonaatti	CO ₃ ⁼	%	SCAN-N 32:98	5.2	6.2	6.1
sulfaatti	SO ₄ ⁼	%	KCL 71:81	7.2	7.0	6.3
sulfidi	S ⁼	%	SCAN-N 31:94	3.6	2.7	2.3
jäännösalkali	NaOH	%	SCAN-N 33:94	4.6	4.3	3.2
polysakkaridit		%	HPAEC-PAD	1.2	1.6	4.0
epäorg./org.-suhde			KCL 61:83	0.67	0.71	0.64
kalorimetrinen lämpöarvo		MJ/kg	Autom. kalorimetri	13.18	12.20	12.73
tehollinen lämpöarvo		MJ/kg				
Näytteen tehollinen lämpöarvo		MJ/kg				
Dynaaminen viskositeetti		mPa*s				

Liite 6. Kalibrointiöljy N4000

CERTIFICATE OF CALIBRATION

ISSUED BY PARAGON SCIENTIFIC LIMITED

Date of Issue: **23-Jul-13** Certificate No. **UHD1322**





0649 4589

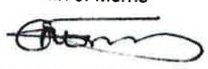


UKAS-accredited calibration laboratory No. 0649 accredited to ISO/IEC 17025
UKAS accredited reference material producer No. 4589 accredited to ISO Guide 34

2 Kelvin Park, Dock Road, Birkenhead, Wirral, CH41 1LT, England
 Telephone: +44 (0) 151 649 9955 Fax: +44 (0) 151 649 9977
 e-mail: sales@paragon-sci.com Web Site: www.paragon-sci.com

Page 1 of 1 pages
Approved Signatory

Name **Mr. J. Morris**

Signature 

ISO 17025 / ISO Guide 34 VISCOSITY AND DENSITY REFERENCE STANDARD

Temperature		Viscosity				Density
(°C)	(°F)	mm ² /s (cSt)	mPa's (cP)	SUS	SFS	(g/mL)
		Kinematic	Dynamic			
20.00	68.00	17952	15852			0.8830
25.00	77.00	11395	10030			0.8802
37.78	100.00	3965	3461			0.8729
40.00	104.00	3351	2921			0.8718
50.00	122.00	1643	1423			0.8661
60.00	140.00	865.2	744.7			0.8607
80.00	176.00	291.5	247.6			0.8494
98.89	210.00	127.2	106.7			0.8389
100.00	212.00	121.8	102.1			0.8384

Paragon Scientific Ltd. certifies that the kinematic viscosity measurements have been made in accordance with ASTM D 2162 using long capillary Master Viscometers at all temperatures. See also ASTM D 445, D 446, D 2171, ISO 3104, ISO 3105, IP 71 Sections 1 and 2 and IP 222. The viscosity data reported is based on the primary standard of pure water at 20°C (ITS-90) having a value of 1.0034 mm²/s (cSt) ± 0.17%, as adopted by NIST, ASTM, IP and ISO (ISO 3666). Density measurements were made in accordance with ASTM D 1480. Temperature measurements were made using thermometers specified in ASTM D 2162 which have a current calibration traceable to the National Physical Laboratory (NPL), National Institute Standards and Technology (NIST) and other recognised national standards laboratories. SUS and SFS values have been calculated in accordance with ASTM D 2161 where stated. The calibrations of this product are traceable to NIST.

Uncertainties:

Viscosity Range	Expanded Uncertainty	
	Kinematic Viscosity mm ² /s (cSt)	Dynamic Viscosity mPa's (cP)
0.3 to 7.4	± 0.07 %	± 0.07 %
7.4 to 10	± 0.09 %	± 0.09 %
10 to 30	± 0.12 %	± 0.12 %
30 to 72	± 0.14 %	± 0.14 %
72 to 180	± 0.15 %	± 0.15 %
180 to 520	± 0.17 %	± 0.17 %
520 to 1000	± 0.19 %	± 0.19 %
1000 to 2700	± 0.20 %	± 0.20 %
2700 to 8000	± 0.22 %	± 0.22 %
8000 to 82 500	± 0.23 %	± 0.23 %

Uncertainties stated on this certificate do not include the uncertainty for the value of the viscosity of water at 20°C (ITS-90) having a value of 1.0034 mm²/s (cSt) ± 0.17%.

Density Uncertainties: Expanded Uncertainty ± 0.01 %

The reported expanded uncertainty is based on a combined standard uncertainty multiplied by a coverage factor of *k*=2, providing a level of confidence of approximately 95%.

The evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.

Notes: The shelf life of this product is guaranteed until the expiry date, provided the bottle is unopened and stored at ambient temperature (15 to 30°C). The guarantee is void if the bottle seal is broken but the product should remain stable for 3 months after opening if stored correctly. Filtration of product before use is not necessary. No minimum volume is required to guarantee homogeneity.

Units: Kinematic Viscosity: 1 cSt = 10⁻² St = 10⁻⁶ m²/s = 1 mm²/s
 Dynamic Viscosity: 1 mPa's = 10⁻³ Pa's = 1 cP = 10⁻² P
 Dynamic Viscosity = Kinematic Viscosity x Density (at the same temperature)

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service (UKAS). It provides traceability of measurement to recognised national standards, and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory (NPL) or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory. UKAS is one of the signatories to the Multilateral Agreement of European co-operation for Accreditation (EA) for the mutual recognition of calibration certificates issued by accredited laboratories.



Liite 7. Kalibrointiöljy N75

CERTIFICATE OF CALIBRATION				 		
ISSUED BY PARAGON SCIENTIFIC LIMITED						
Date of Issue: 25-Apr-14		Certificate No. U1713				
				Page 1 of 1 pages Approved Signatory		
UKAS accredited calibration laboratory No. 0649 accredited to ISO/IEC 17025 UKAS accredited reference material producer No. 4589 accredited to ISO Guide 34 6 Prenton Way, North Cheshire Trading Estate, Prenton, Wirral, UK. CH43 3DU. Telephone: +44 (0) 151 649 9955 Fax: +44 (0) 151 649 9977 e-mail: sales@paragon-sci.com Web Site: www.paragon-sci.com				Name Mr. J. Morris Signature 		
ISO 17025 / ISO Guide 34 VISCOSITY AND DENSITY REFERENCE STANDARD						
Standard type: N75		Lot No: 1123110		Expiry Date: 24-Apr-16		
Temperature		Viscosity				Density
(°C)	(°F)	mm ² /s (cSt) Kinematic	mPa·s (cP) Dynamic	SUS	SFS	(g/mL)
20.00	68.00	196.9	164.0			0.8327
25.00	77.00	150.5	124.9			0.8297
37.78	100.00	81.33	66.84			0.8218
40.00	104.00	73.78	60.53			0.8204
50.00	122.00	49.03	39.93			0.8144
60.00	140.00	34.09	27.55			0.8083
80.00	176.00	18.41	14.66			0.7961
98.89	210.00	11.46	8.992			0.7846
100.00	212.00	11.18	8.764			0.7839

Paragon Scientific Ltd. certifies that the kinematic viscosity measurements have been made in accordance with ASTM D2162 using long capillary Master Viscometers at all temperatures. See also ASTM D445, D446, D2171, ISO 3104, ISO 3105, IP 71 Sections 1 and 2 and IP 222. The viscosity data reported is based on the primary standard of pure water at 20°C (ITS-90) having a value of 1.0034 mm²/s (cSt) ± 0.17%, as adopted by NIST, ASTM, IP and ISO (ISO 3666). Density measurements were made in accordance with ASTM D1480. Temperature measurements were made using thermometers specified in ASTM D2162 which have a current calibration traceable to the National Physical Laboratory (NPL), National Institute Standards and Technology (NIST) and other recognised national standards laboratories. SUS and SFS values have been calculated in accordance with ASTM D2161 where stated. The calibrations of this product are traceable to NIST.

Uncertainties:

Viscosity Range	Expanded Uncertainty	
	Kinematic Viscosity mm ² /s (cSt)	Dynamic Viscosity mPa·s (cP)
0.3 to 7.4	± 0.07 %	± 0.07 %
7.4 to 10	± 0.09 %	± 0.09 %
10 to 30	± 0.12 %	± 0.12 %
30 to 72	± 0.14 %	± 0.14 %
72 to 180	± 0.15 %	± 0.15 %
180 to 520	± 0.17 %	± 0.17 %
520 to 1000	± 0.19 %	± 0.19 %
1000 to 2700	± 0.20 %	± 0.20 %
2700 to 8000	± 0.22 %	± 0.22 %
8000 to 82 500	± 0.23 %	± 0.23 %

Uncertainties stated on this certificate do not include the uncertainty for the value of the viscosity of water at 20°C (ITS-90) having a value of 1.0034 mm²/s (cSt) ± 0.17%.

Density Uncertainties: Expanded Uncertainty ± 0.01 %

The reported expanded uncertainty is based on a combined standard uncertainty multiplied by a coverage factor of $k=2$, providing a level of confidence of approximately 95%.

The evaluation has been carried out in accordance with UKAS requirements.

The shelf life of this product is guaranteed until the expiry date, provided the bottle is unopened and stored at ambient temperature (15 to 30°C). The guarantee is void if the bottle seal is broken but the product should remain stable for 3 months after opening if stored correctly. Filtration of product before use is not necessary. No minimum volume is required to guarantee homogeneity.

Notes:

Units: Kinematic Viscosity: 1 cSt = 10⁻² St = 10⁻⁶ m²/s = 1 mm²/s
 Dynamic Viscosity: 1 mPa·s = 10⁻³ Pa·s = 1 cP = 10⁻² P
 Dynamic Viscosity = Kinematic Viscosity x Density (at the same temperature)

This certificate is issued in accordance with the laboratory accreditation requirements of the United Kingdom Accreditation Service (UKAS). It provides traceability of measurement to recognised national standards, and to units of measurement realised at the National Physical Laboratory (NPL) or other recognised national standards laboratories. This certificate may not be reproduced other than in full, except with the prior written approval of the issuing laboratory. UKAS is one of the signatories to the Multilateral Agreement of European co-operation for Accreditation (EA) for the mutual recognition of calibration certificates issued by accredited laboratories.



LIITE 8

**LTR: Reduced Lignin Black Liquor – pyrolysis tests and CFD modeling
study – tutkimussuunnitelma ja tarjous 26.1.2015**

**Proposal: Reduced Lignin Black Liquor –pyrolysis tests and CFD modeling study**

Prepared by: Nikolai DeMartini; Markus Engblom; Anders Brink

This proposal includes CFD calculations and some supporting experimental work for the combustion of reduced lignin black liquor. This is a follow up of 7 cases calculated in 2014. The cases proposed in this study are:

- Cases 8 & 9: Reduced lignin 10% and 20%, but with 100% MCR (the total flow of reduced lignin black liquor increases to maintain the heat load to the recovery boiler)
- Cases 10 & 11 Combination of changes to spray temperature and air distribution for 10% and 20% reduced lignin black liquor (based on guidelines from industry)
- Cases 12 & 13 Sensitivity analysis – Impact of distribution of carbon between volatiles and char & impact of swelling

One of the key parameters used in the CFD modeling is the distribution of the black liquor organics between the volatile fraction and the fixed carbon fraction in the char. Previous combustion experiments indicated that the amount of volatilized carbon stays about the same for the reduced lignin black liquors while the amount of fixed carbon in the char decreases [Vähä-Savo, Tappi J., 13(8), 81-90 (2014)]. These earlier results included combustion tests at 900 °C, 10% O₂ and pyrolysis at 800 °C. In the combustion tests the devolatilization times were approximately the same with lignin removal as without it. The yields of fixed carbon decreased in the pyrolysis tests. These results combined led to the assumption we have used in the CFD calculations that pyrolysis yields are the same, but fixed carbon yield decreases. In this proposed work, pyrolysis experiments will be carried out with black liquor droplets at 900 and 1000 °C using short time intervals until only smelt remains. The resulting chars will be gasified in CO₂ to determine the content of fixed carbon. This is necessary because at 900 °C and above, alkali volatilization becomes more significant during pyrolysis and weight loss alone is not a sufficient measure of fixed carbon. Both a softwood and a hardwood black liquor plus the same liquors with 10% and 20% lignin reduction will be used in this work. These laboratory tests will help clarify the division between char carbon and volatiles carbon.

Deliverables

The results of six CFD case studies will be reported.

The results for the carbon distribution between the volatiles and fixed carbon will be reported and utilized to help set the parameters in the CFD sensitivity study.

Time schedule & reporting

We will begin running cases 8 & 9 when the project is approved.

The pyrolysis experiments will begin at the same time.

For cases 10 & 11, we will be in contact with the Wisaforest mill, however additional input may be needed by the boiler manufacturer and/or other third party concerning operating conditions.

Cases 12 & 13 can be run once we have the results of the pyrolysis experiments.

The results will be reported as a power point presentation in the fall, 2015 Lipeätyöryhmä meeting. The written report will be submitted by the end of the year.

Invoicing

The cost of the work is:

15 000€ + VAT

The project will be invoiced after the report is sent.

Turku, 26 January 2015

Nikolai DeMartini, PhD
Senior Researcher

Patrik Yrjas, PhD
Project Manager

LIITE 9

ATR: Hyvät hälytyskäytännöt – yhteenveto 12.3.2015

1 HYVÄT HÄLYTYSKÄYTÄNNÖT

1.1 Yleistä

Hälytys on automaatiojärjestelmän huomiofunktio, jolla operaattoreiden huomio kiinnitetään toimenpiteitä vaativaan prosessitapahtumaan, kuten poikkeustilanteeseen tuotannossa. Prosessi ”pyytää” operaattorin apua toimiakseen suunnitellulla tavalla. Perustapauksessa prosessisuureille määritellään kiinteät varoitus- ja hälytysrajat. **MALLIPIIRI**. Tämä perinteinen ”hälytys/mittaus”-periaate” on johtanut usein hälytystulvaan, jolloin operaattori ei ehdi käsitellä tai edes huomata kaikkia hälytyksiä. Myös useasti tai aiheettomasti tulevat hälytykset ylikuormittavat operaattoreita ja voivat johtaa jopa hälytysten huomiotta jättämiseen.

Tämän ohjeen tarkoituksena on kerätä hyviä käytäntöjä hälytysten käsittelystä ja mahdollisuuksista karsia hälytyksiä.

1.2 Hälytysten määritelmä

Hälytykset ovat ei-toivottuja tiloja prosessissa ja ovat yleensä ennakoimattomia, mutta joskus seurauksia aikaisemmista tapahtumista. Yleisesti hälytykset voidaan jakaa järjestelmä- ja prosessihälytyksiin. **Prioriteettiluokitus tai aluejako** esim. työasema kohtaisesti

- A-hälytys: Hälytys laitteesta joka aiheuttaa vaaran henkilöille tai laitteille
- B-hälytys: Hälytys ei aiheuta vaaraa henkilöiden tai laitteiden turvallisuudelle
- Prosessihälytys: Hälytys valvoo prosessiarvojen (lämpötila, paine, virtaus jne.) pysymistä suunnitelluissa rajoissa

1.3 Hälytysten suunnittelu

Hälytysjärjestelmän tehtävänä on havahduttaa operaattori prosessissa tapahtuvista poikkeamista ja antaa ymmärrettävä informaatio kohteen tilasta. Operaattori voidaan havahduttaa poikkeavasta tilasta käyttämällä mm. vilkkuvaa valoa tai näyttösymbolia, äänimerkkiä tai näytölle tulostuvaa sanallista viestiä. Informaation täytyy olla ymmärrettävä ja siitä tulee ilmetä hälytyksen prioriteetti, sijainti sekä aika milloin tapahtuma joko ylittää tai alittaa sallitun raja-arvon. Kun hälytyksen syy poistuu ja passivoituu, poistuu hälytys myös näytöltä.

Prosessisuunnittelussa ensimmäisiä tehtäviä ovat käydyt keskustelut ajotavoista, joiden tuloksena saadaan ajotapakuvaukset prosessista. Suunnittelun myötä syntyvät hälytysluettelot, jotka toimivat lähtötietoina automaatio suunnittelulle. Prosessisuureille määritellään tässä vaiheessa varoitus- ja hälytysrajat, jonka seurauksena tulee paljon hälytyksiä, osa näistä hälytyksistä on turhia. Jokaisen hälytyksen suunnitteluperusteet tulisikin jo tässä vaiheessa miettiä harkiten, jotta suunnittelijat voisivat tehdä tarvittavat estologiat ja näin estää tarpeettomat hälytykset.

1.3.1 Hälytysten suunnittelun suosituksia

Hälytysten suunnittelussa tulee ottaa huomioon inhimilliset tekijät ja rajoitukset. Järjestelmän ei tulisi kuormittaa operaattoreita hälytystulvalla. Hälytysmäärän vähentäminen antaa operaattoreille enemmän aikaa ohjata ja valvoa prosesseja. Laitosta

voidaan ajaa suuremmalla varmuudella ja vähemmällä määrällä tuotannonpysäytyksiä joka parantaa kannattavuutta. Taulukoissa on esitetty hälytysmäärän tärkeys.

Taulukko 1. Keskimääräinen tulevien hälytysten lukumäärä/minuutti

Hälytysten lukumäärä/min	Seurausvaikutus
Yli 1 hälytys/min	Hälytyksiä jää käsittelemättä
Yksi hälytys/2 min	Hälytyksiä voi jäädä käsittelemättä
Yksi hälytys/5 min	Hälytykset hallittavissa
Alle 1 hälytys/10 min	Hälytykset ehditään käsitellä

Taulukko 2. Seurausvaikutukset operaattorin toimintaan erilaisilla tulevien hälytysten lukumäärillä/minuutti.

Hälytysten lukumäärä/min	Seurausvaikutus
Yli 10 hälytystä/min	Ylittää operaattorin suorituskyvyn ja johtaa todennäköisesti koko hälytysjärjestelmän hylkäämiseen
2-10 hälytystä/min	Asettaa kovia vaatimuksia operaattorille
Alle 1 hälytys/min	On normaalisti käsiteltävissä, jos ohjaustoimenpiteet eivät ole monimutkaisia.

Jokaisen hälytyksen tulee vaatia operaattorilta jonkinlaisen toimenpiteen, joko fyysisen tai henkisen. Tämä toimenpide tulee olla selkeästi määritelty hälytyksen suunnittelijan toimesta. Jos toimenpidettä ei voi määritellä, hälytys on turha. Hälytyksellä tulee aina ja kaikissa tilanteissa olla todellinen merkitys operaattorille. Lisäksi operaattorille tulisi antaa riittävästi aikaa suorittaa määritetyt toimenpiteet.

Jokaisen hälytyksen tulee olla aiheellinen ja motivoida prosessintarkasteluun. Hyvän hälytyksen tunnusmerkkejä ovat:

- Relevantti: hälytetään vain tapahtumista, jotka vaativat toimenpiteitä.
- Uniikki: hälytyksen tulee yksilöllinen, ei kahta hälytystä samasta asiasta
- Sopiva (ajallisesti): hälytys tulee oikeaan aikaan, ei liian aikaisin eikä liian myöhään
- Priorisointi: Hälytyksen tulee näyttää tärkeysjärjestys jolla hälytyksiin reagoidaan
- Ymmärrettävyys: Hälytysinformaation pitää olla selvää ja helposti ymmärrettävää.
- Diagnosoitava: Hälytyksestä voi tunnistaa ongelmakohdan
- Neuvoa-antava: Hälytys indikoi mitä toimenpiteitä tulisi tehdä
- Tarkentava: Kriittisten hälytysten tulisi erottua muista hälytyksistä

1.4

Hälytysmäärien vähentäminen

Hälytysmäärien vähentämisen ensimmäisiä toimia on etsiä usein esiintyvät hälytykset ja selvittää järjestelmällisesti syyt hälytyksiin esimerkiksi viikoittain tai kuukausittain.

Tulleet hälytykset käydään läpi kokouksessa ja tehdyt päätökset/muutokset dokumentoidaan. Yksinkertaiset viat kuten väärät hälytysrajat on helppo ja nopea korjata. Vikahälytykset voivat liittyä myös kunnossapitoon. Viat voivat olla aiheellisia ja tällaisiin vikoihin tulisikin puuttua korjaustoimenpiteillä ennen kuin suurempi vika aiheuttaa onnettomuuden.

Hälytyksiä tulee voida valita, ryhmitellä ja lajitella tarpeen mukaan:

- Ryhmittely – ja lajittelukriteereinä voivat olla esim. aika, osajärjestelmä, prosessialue, prioriteetti. Operaattorin tulee voida helposti saada esiin tiedot mm. käytöstä poistetuista ja hyllytetyistä hälytyksistä

Turhien hälytysten vähentämisen tulee perustua niiden muodostumisen estämiseen mieluummin kuin turhan informaation näkymisen estämiseen käyttöliittymissä. Sopivia keinoja ovat mm. signaalien suodatus, kuollut alue, viiveet sekä estologiikat.

Esimerkkejä mahdollisista periaatteista:

- Alkutapahtuman tunnetut seuraushälytykset voidaan karsia
- Rinnakkaiset hälytykset samasta asiasta voidaan karsia
- Epäkunnossa, huollossa tai testattavana olevista laitteista ja osajärjestelmistä tulevat hälytykset voidaan karsia
- Prosessin tilan avulla on mahdollista karsia turhia hälytyksiä

Varmistetaan, että kriittiset hälytykset erottuvat muista hälytyksistä:

- Tärkeimmät hälytykset tulee esittää kaikissa näytöissä vakiopaikalla ja niiden tulee erottua muista hälytyksistä. Hälytyksen prioriteetti voidaan ilmaista väreillä.

Hälytetään vain primäärisestä syystä, ei seurannaistapahtumista:

- Usein vika tai häiriö aiheuttaa seurannaistapahtumia, jolloin hälytyksiä tulee operaattorin kannalta hankalina ryöppyinä. Ongelma voidaan poistaa estologiikkaa käyttämällä, jolloin primäärisyy ilmoitetaan hälytyssivulla ja vian paikantaminen helpottuu.

Hälytetään vain toimenpiteitä vaativista tapahtumista:

- Hälytyssivuille tulee ilmoituksia normaaleista käyttötoimenpiteistä, jolloin esimerkiksi pumpun pysäyttämisestä saadaan virtausmittauksen alarajahälytys. Tällaisissa tapauksissa hälytys on turha.

Varmistetaan, että operaattori pääsee hälytyksestä suoraan häiriössä olevaan osaprosessinäyttöön:

- Hälytyslistalta tulee päästä häiriöön liittyvään kaavionäyttöön ja toimintaohjeeseen.

Signaalin värähtelystä johtuvat hälytykset:

- Toisinaan mittauksissa esiintyy signaalin värähtelystä johtuvia useita peräkkäisiä hälytyksiä ja nämä aiheuttavat hälytyssivujen täyttymisen. Mittaussuureiden arvon heilahduksista aiheutuvat ylimääräiset hälytykset estetään signaalin suodatuksen, kuolleen alueen tai sopivan viiveen avulla.

Tulosignaali vika

- Mitta-alueiden rajojen tarkastaminen, kun mitta-alue mene yli tai alle alueiden. Nämä aiheuttavat mittaussivun, joka yleensä tarkoittaa, että mittaussivun on joko

katkos tai oikosulku. Raja-arvot on tehty määrittelemällä konfigurointisymbolin parametrit millä sallitaan mittauksien ylittävän tai alittavan normaalit mitta-alueet.

Tarjotaan tehokkaat välineet hälytysinformaation käsittelemiseen

- Käytetään hyödyksi historiatietokantoja käyttämällä näihin tarkoitettuja ohjelmia.

Tuetaan hälytyskäsittelyn suorituskyvyn arviointia ja toiminnan jatkuvaa kehittämistä:

- Raportit voitaisiin tulostaa kunnossapidon viikkopalaveriin, jolloin voitaisiin arvioida korjaustoimenpiteet viallisille laitteille.
- Myös ohjelmien käyttöön opastus ja koulutus mahdollistavat hälytyskäsittelyn suorituskyvyn ja kehittämisen paranemisen.

Lisää luettavaa:

1. EEMUA. 2013. Alarm systems - A guide to design, management and procurement.
2. Suomen Automaatioseura ry. 2010. Valvomo - suunnittelun periaatteet ja käytännöt.
3. ANSI-ISA-18.2.2009. Management of Alarm Systems for the Process Industries
4. IEC 62241 2004. Nuclear Power Plants – Main control room – Alarm functions and presentation
5. HPR-354 2002. Recommendations to alarms systems and lessons learned on alarm system implication.
6. Hollified B & Habibi E. 2007. Alarm management – Seven effective methods for optimum performance. Instrumentation, Systems, and Automation Society (ISA)

LIITE 10

**LTR: Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion,
part 2, ÅA – tutkimussuunnitelma ja tarjous 3.12.2015**

**Proposal: Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion – Phase 2**

Prepared by: Nikolai DeMartini; Emil Vainio; Patrik Yrjas & Mikko Hupa

3 December 2014

Historically, some low temperature corrosion has been observed in recovery boilers. However, the underlying cause has not been clearly documented. One previously held hypothesis was the presence of a sulfuric acid dew point. This was the driving force for maintaining an elevated flue gas temperature. For companies to drop their flue gas temperatures lower and consider changing the construction materials of flue gas stacks, it is important to understand the cause of low temperature corrosion. This proposal is for a DI thesis study of the influence of salt composition, humidity and temperature on low temperature corrosion.

This work would build on the first year study in which a system was built and tested with the salts Na_2SO_4 and NaHSO_4 at one steam concentration (60 vol-%) and four different temperatures (90, 100, 110 and 120 °C). Those initial results have now been reported to SKY. The system worked very well; there was good stability in both steam flow and temperature and 4 hours was found to offer sufficient time to measure corrosion. In this initial study, water dew point corrosion was seen for Na_2SO_4 up to 100 °C, although the level of corrosion was very low, while corrosion was seen up to 120 °C when the salt was NaHSO_4 . This is due to the difference in the hygroscopic nature of the two salts.

What is now needed is to test a number of salts, both alone and as mixtures at different humidities and temperatures to map out the influence of deposit chemistry, temperature and humidity on low temperature corrosion. This is an excellent topic for a DI Thesis as it is both scientifically and commercially relevant and the scope is sufficiently large to make for a quality thesis. All tests would be run with 2x2 cm carbon steel coupons. Corrosion will be measured using SEM-EDX and by measuring the weight loss after cleaning the corroded sample.

The salts suggested for testing are Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaCl, KCl, mixtures of pure salts representative of upper furnace deposits and at least 2 deposits taken from the upper furnace of a recovery boiler. The salt mixtures will be melted, cooled and then crushed. The steam concentrations to be tested are between 20 and 80 vol-% and the temperatures will be chosen in 10 °C increments so that there is at least one temperature where there is no corrosion and one temperature where there is corrosion. These temperatures will vary according to the concentration of steam in the gas. The corrosion is expected to closely follow the humidity of deliquescence, illustrated in Figure 1 below.

The matrix will not be able to cover all salt humidity combinations, but the matrix will be sent to SKY for comments before initiating the thesis.

**Deliverables.**

- A DI thesis with an initial mapping of the influence of salt composition, humidity and temperature on low temperature corrosion of carbon steel
- The planned matrix will be send to SKY for comments before starting the project

The cost for the work planned here is **25 000€** + VAT.

Nikolai DeMartini, Senior Researcher

Mikko Hupa, Professor

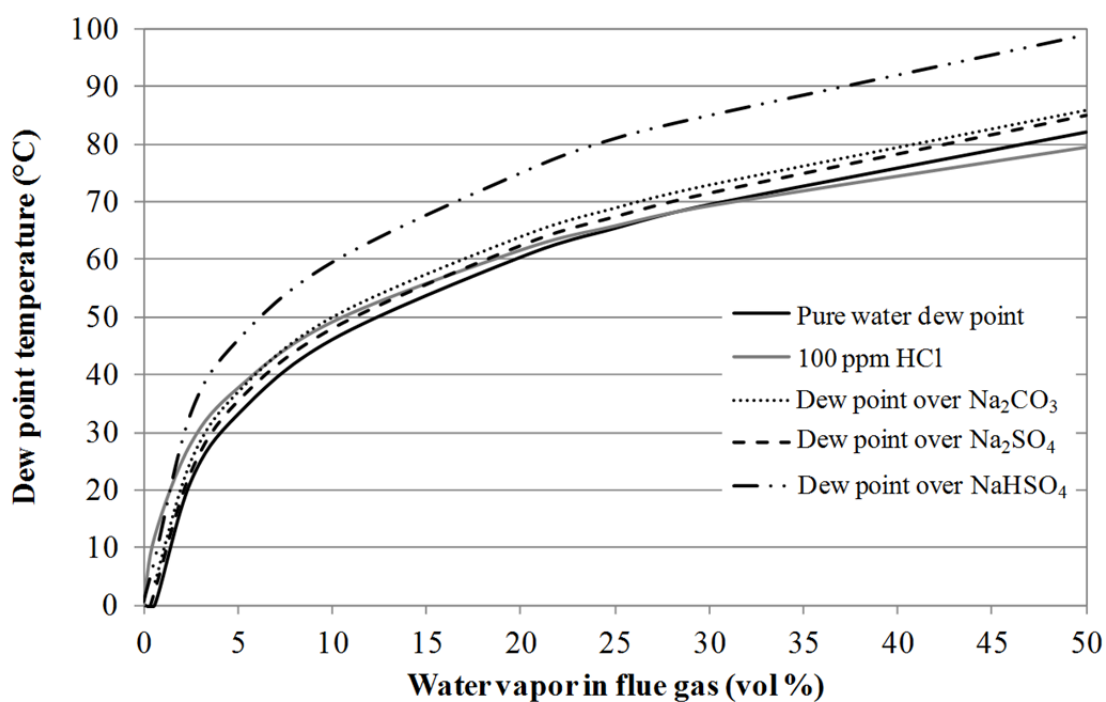


Figure 1. Pure water dew point, HCl dew point, and dew point over hygroscopic salts (Na₂CO₃, Na₂SO₄ and NaHSO₄) as a function of water vapor concentration.

LIITE 11
Replico Oy - jäsenhakemus 23.02.2015

Replico Oy
Aumakivenhaara 4
52110 Majavesi

16.2.2015

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Hallitus
c/o Pöyry Finland Oy
PL 4
01621 Vantaa

JÄSENHAKEMUS

Replico Oy hakee jäsenyyttä Suomen soodakattilayhdistyksestä.

PERUSTELUT

Replico Oy on halukas kehittämään aktiivisesti soodakattilayhdistyksen toimintaa. Yrityksen tarkoituksena on myös kehittää Soodakattiloiden tarkastusprojekteja puolueettomasti, huomioiden turvallisuus- ja taloudellisuus-näkökohdat.

Replico Oy järjestää mm. Kattilatarkastuskoulutuksia, joissa otetaan huomioon soodakattiloiden rakenne ja komponentit, soodakattiloiden erityistarpeet, vikaantuminen, vaurioituminen ja niiden välttäminen. Lisäksi koulutuksessa huomioidaan tarkastusmenetelmien kehittyminen, seisakkien hektisyyden huomioiminen suunnitelmallisuudella ja dokumenttien laadun parantaminen, sekä kattavan raportoinnin edistäminen.

Perusajatuksena on saada soodakattiloilla toimiville tarkastajille tietoa, jotta he sopisivat parhaimmalla tavalla nykytehtäiden tarpeisiin.

SOODAKATTILAYHDISTYKSEN TOIMINNASSA

Replico Oy on osallistunut Kestoisuustyöryhmän kokoonpanoon 2/2014 →. Replico Oy:ssa työskenteleviä henkilöitä on osallistunut aikaisemminkin kestoisuustyöryhmään ja aktiivisesti Soodakattilayhdistyksen toimintaan jo vuodesta 2006.

SUOSITTELIJAT

Henkilö	Yritys / Tehdas	Sähköposti	Puhelin
Toni Wahlman	MF-Joutseno	toni.wahlman@metsagroup.com	050-5281034
Ismo Tapalinen	UPM-Kaukas	ismo.tapalinen@upm.com	040-6787730
Tero Arvilommi	SE-Sunila	tero.arvilommi@storaenso.com	050-5298353
Raine Rantanen	UPM-Kymi	raine.rantanen@upm.com	040-5463948
Martti Hirttiö	MF-Äänekoski	martti.hirttio@metsagroup.com	040-7595372
Kalle Salmi	Boiler Consulting Oy	kalle.salmi@gmail.com	040-5125868
Jarmo Latva	Kotkamills Oy	jarmo.latva@kotkamills.com	040-7547279
Kalle Kostamo	MF-Kemi	kalle.kostamo@metsagroup.com	044-5047199



Replico
Pekka Salmi