

APPENDIX I

**Project budget
13.9.2010**

SKYREC

INCREASING RECOVERY BOILER ELECTRICITY GENERATION TO A NEW LEVEL

13.9.2010

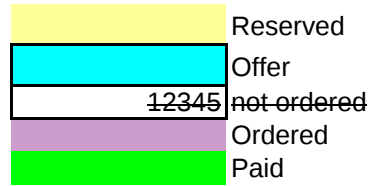
	Ordered	Offers	2008 Paid	2009 Paid	Paid	2010 Ordered	Reserved
WP1 New recovery boiler concepts							
S1 Increasing the range of fuels to be fired in recovery boilers							
- ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 1	7 500,00 €			7 500,00 €			
- ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 2, Wood + lean l	16 500,00 €					16 500,00 €	
- ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 2, Biosludge	7 100,00 €					7 100,00 €	
- ÅA: Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boil	8 500,00 €					8 500,00 €	
S2 Increasing electricity generation from current recovery boilers							
- Pulp mill optimal steam pressure levels	16 000,00 €				8 000,00 €	8 000,00 €	
S3 Recovery boiler as once-through boiler							
- LUT: Recovery boiler as once-through boiler	33 800,00 €			33 800,00 €			
	110000	89 400,00 €					
WP2 Increasing superheated steam temperature							
T1 Analyzing and utilizing existing knowledge							
T2 New superheater materials, choosing							
T3 Corrosion chemistry with high steam values							
- ÅA: Chemistry of recovery boiler flue gas side, laborator	37 000,00 €			15 000,00 €	22 000,00 €		
- VTT: Corrosion study of recovery boiler superheater ma	108 000,00 €			20 800,00 €		87 200,00 €	
T4 Choosing superheater materials for high temperatures							
	175000	145 000,00 €					
WP3 Increasing recovery boiler pressure							
P1 Analyzing and utilizing existing knowledge							
- FRBC material recommendation (KTR)		25 000,00 €					5 000,00 €
P2 Ceramic and metallic components							
- OY: Ceramics in furnace	15 000,00 €					15 000,00 €	
P3 Effect of furnace operation							
- LTU: Dynamic char bed	14 800,00 €			14 800,00 €			
P4 Furnace materials in high pressure materials							
- Boildec: Material testing in furnace	100 264,00 €		19 600,00 €	2 264,00 €	39 200,00 €	39 200,00 €	
- Boildec: Material testing in furnace (reservation)		50 000,00 €					
- VTT: Analyzes for Boildec tests	29 000,00 €			9 000,00 €		20 000,00 €	
- VTT: Analyzes for Boildec extra tests		4 000,00 €					4 000,00 €
	250000	238 064,00 €					

WP4 Ensuring boiler and feedwater quality

V1	Analyzing and utilizing existing knowledge							
	- water quality and water treatment recommendations		25 000,00 €					5 000,00 €
	- VTT: Literature study amines	17 700,00 €		5 310,00 €	12 390,00 €			
	- Teollisuuden vesi: Effect of water quality to airheater corrosion	24 600,00 €			24 600,00 €			
	- Teollisuuden vesi: TOC removal methods and their application	45 000,00 €			18 000,00 €	27 000,00 €		
	- OY: Reduction of TOC from recovery boiler make-up water	10 000,00 €				10 000,00 €		
	- OY: Activated carbon and UV-treatment - field tests	15 500,00 €					15 500,00 €	
	- Teollisuuden Vesi: TOC investment calculations		17 600,00 €					
V2	Development of chemicals testing							
V3	Testing oxygen scavenging chemicals							
	- VTT: Magnetite formation	65 000,00 €			19 500,00 €	45 500,00 €		
V4	Formation of magnetite layer in autoclave							
V5	Formation of magnetite layer in recovery boiler							
		220000	220 400,00 €					
WP5 Co-ordination etc.								
K1	Coordinator	4 800,00 €			2 000,00 €	2 800,00 €		
K2	Secretarial work							
K3	Meetings, information distribution	32 556,52 €		2 690,00 €	12 770,00 €	6 796,52 €		5 300,00 €
K4	Translations		10 000,00 €					
		30000						
Sumr		785000	740 220,52 €	27 600,00 €	192 424,00 €	161 296,52 €	217 000,00 €	19 300,00 €

Ordered work	576 064,00 €
Reservations	114 000,00 €
Total	690 064,00 €
Paid work (13.9.2010)	381 320,52 €
Reported to TEKES (1.1.2008 - 30.4.2010)	250 388,33 €
Difference (13.9.2010)	130 932,19 €
Reported to TEKES (1.12.2009 - 30.4.2010)	110 829,33 €
Estimate to be reported to TEKES (1.5.2010 - 30.10.2010)	189 900,52 €
Estimate to be reported to TEKES (1.12.2011 - 30.6.2011)	204 900,00 €
Funding from TEKES received (1.1.2008 - 31.10.2009)	69 779,50 €
Funding from TEKES received (1.11.2009 - 30.4.2010)	55 414,67 €
Funding from TEKES to be received (1.5.2010 - 30.10.2010)	94 950,26 €
Funding from TEKES to be received (1.11.2010 - 30.6.2011)	102 450,00 €
Estimate funding from TEKES total	322 594,43 €
TEKES funding total	350 000,00 €
Difference	27 405,58 €
Funding from participants collected (7.6.2010)	455 000,00 €
Funding from participants to be collected 2010	- €
Funding from participants total	455 000,00 €
Total	805 000,00 €

2011



20 000,00 €

50 000,00 €

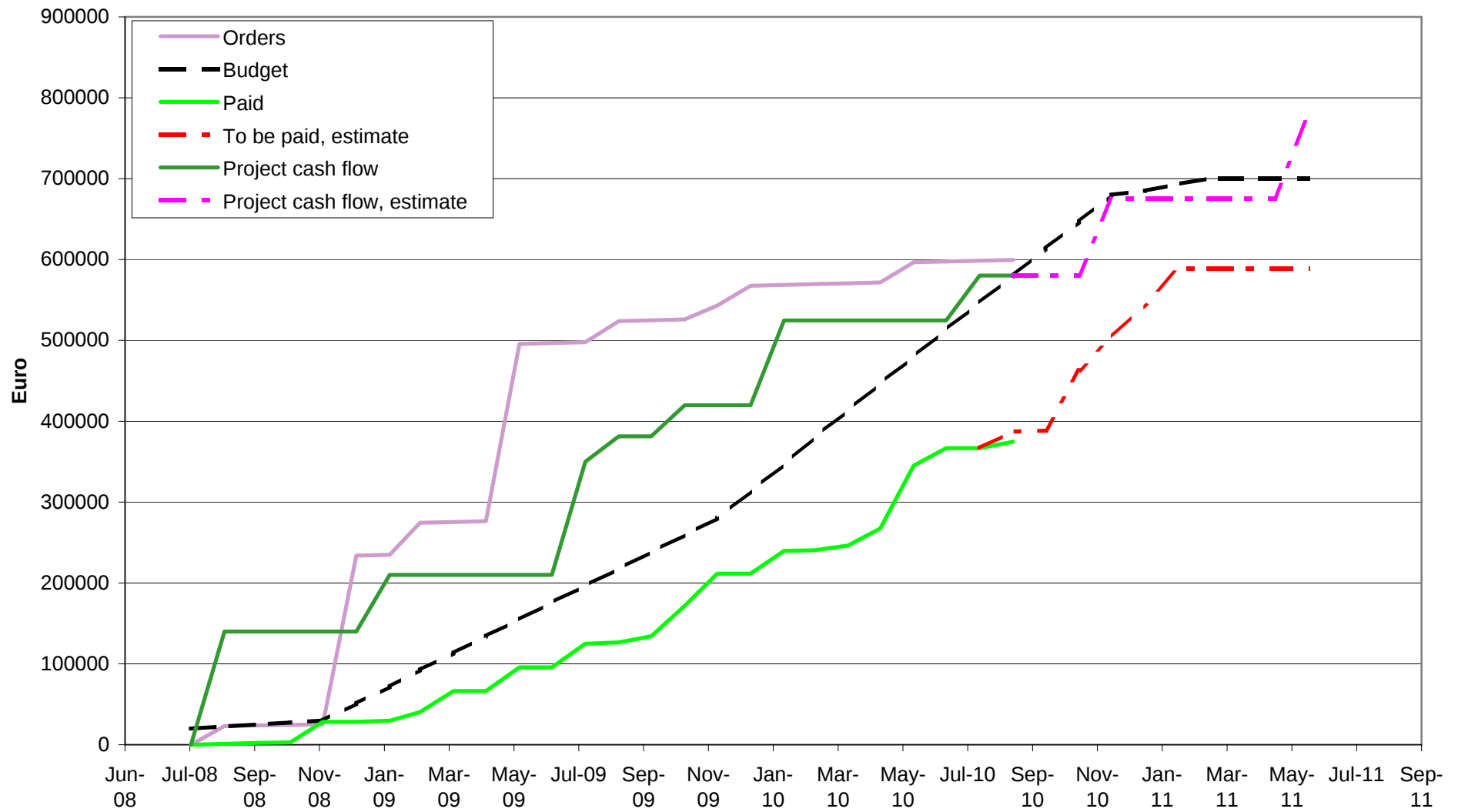
20 000,00 €

5 000,00 €
10 000,00 €

105 000,00 € | 722 620,52 €

APPENDIX II

**Project budget - chart
13.9.2010**

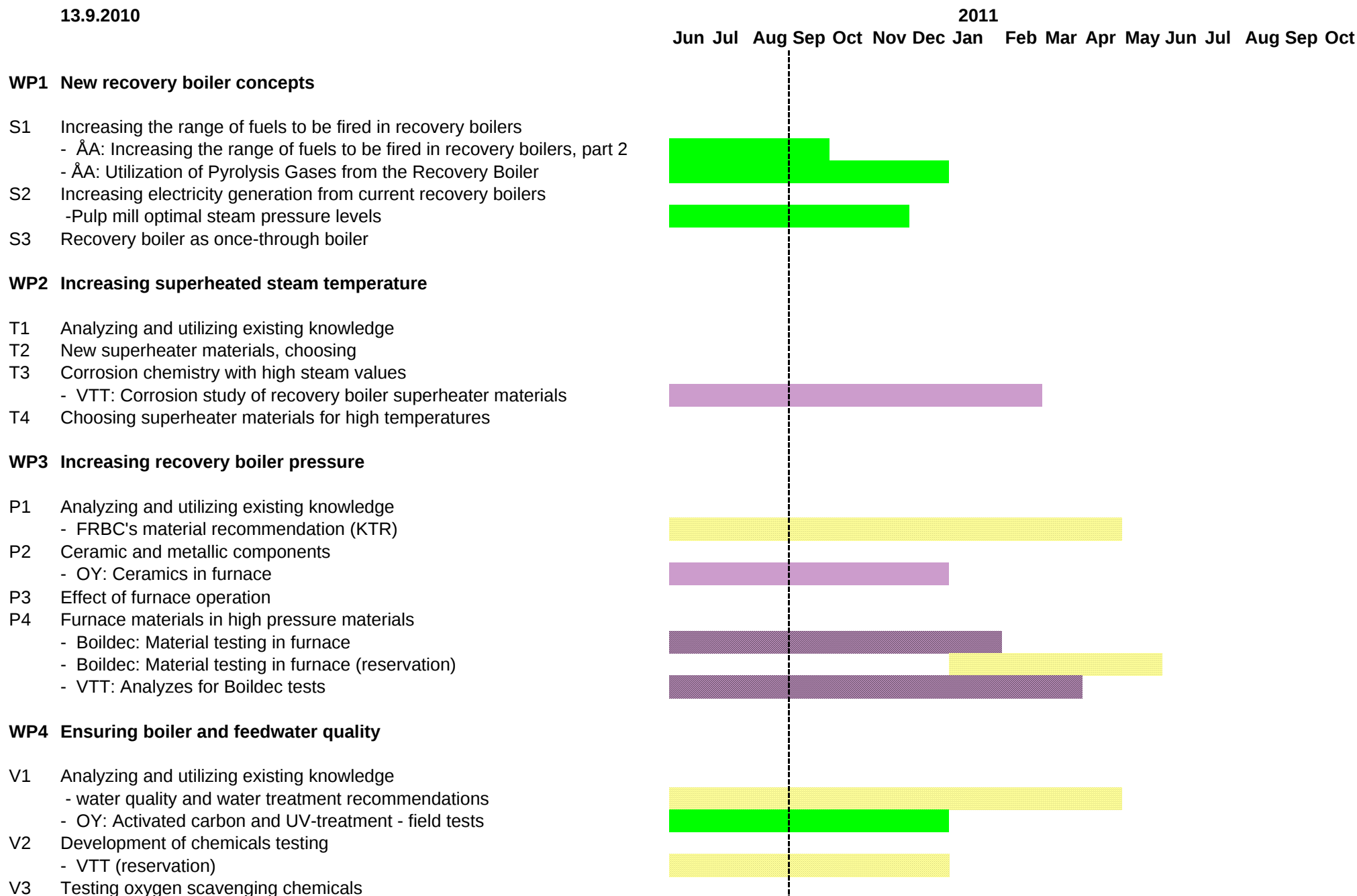


APPENDIX III

**Project schedule
13.9.2010**

SKYREC - schedule

13.9.2010



- V4 Formation of magnetite layer in autoclave
- V5 Formation of magnetite layer in recovery boiler

i

WP5 Coordination and other

- K1 Coordinator
- K2 Secretary services
- K3 Meetings and communication
- K4 Translations

Original start date for project 1.1.2008
Decision from TEKES 24.4.2008
Organisation meeting 5.6.2008
Second meeting 18.9.2008
First order 30.10.2008
Intermediate report nro 1 to TEKES 1.1.2008 - 30.4.2008
Intermediate report nro 2 to TEKES 1.5.2008 - 31.10.2008
Intermediate report nro 3 to TEKES 1.11.2008 - 30.4.2009
Intermediate report nro 4 to TEKES 1.5.2009 - 31.10.2009
Intermediate report nro 5 to TEKES 1.11.2009 - 30.4.2010
Intermediate report nro 6 to TEKES 1.5.2010 - 30.10.2010
Intermediate report nro 7 to TEKES 1.11.2011 - 30.6.2011
Final report to TEKES



	reservation
	original schedule
	extended schedule (if needed)
	forecast
x	preliminary report
a	final report accepted
p	presentation

APPENDIX IV

**Boildec Oy, Timo Karjunen:
Field testing of furnace materials - Test 2 report
7.6.2010**

Subscriber

Soodakattilayhdistys

6.7.2010

FURNACE TUBE TEST PROBE

The aim of this test was to expose selected materials to recovery boiler furnace conditions for 1000 hours so that the average material temperature (on furnace side surfaces) is $440^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Materials tested in this test were 3R12 (304L), San 67, welded 25 % Cr and HR11N.

The test was started by installing the test probe in place on 10th of May at 2:00 pm. Set value for system pressure was set at 7,3 bar(a) for a day and then increased the next day to 8,8 bar(a). The test began when pressure exceeded the set value 7,3 bar(a) on 10th of May 2010 at 6:13 pm. The saturation temperature of heat transfer oil exceeded then 370°C (and was about 20°C more than water saturation temperature at 170 bar pressure).

The test was completed on 23th of June 2010 at 12:11 pm when the probe had been exposed to boiler furnace conditions for 1023 hours. That doesn't include the time needed for repairs, as there was a small leak in the probe during the test.

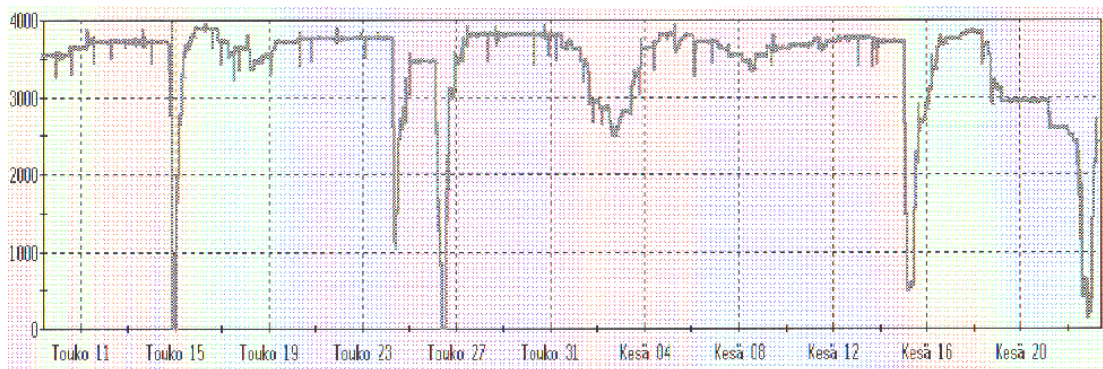
Instrumentation of the test device

The test probe was equipped with two thermocouples, which were installed vertically and horizontally in the middle of the top (3R12) and the lowest (HR11N) test pieces. The set value for system pressure was selected on the basis of the thermocouple readings and the data from previous tests. The pressure was adjusted with a cooling fan regulated by PI controller. When the pressure was set at 8,8 bar(a) the upper thermocouple gave readings around 410°C . The pressure target value was increased to 9,2 bar(a) on 24th June 2010 at 3:05 pm in order to increase temperatures by few degrees.

The probe was also equipped with two electric heating elements to make sure that the system pressure would not drop too low when the tip of the probe is sprayed by black liquor (the probe was installed in an empty liquor gun opening, i.e. close to operating liquor guns). The electric heating elements were automatically turned on/off when temperature of the test device dropped below/increased above a set point. The set point was selected so that the system pressure remained above 4 bars (with saturation temperature more than 330°C) all the time the probe was installed.

Operation of the recovery boiler during the test

In picture 1 is shown the boiler load during the whole test period. It can be seen that the boiler load stayed relatively steady.



Picture 1. Boiler load during the test period (tds/d).

Material temperature, oil temperature and system pressure during the test

In figure 1 is shown the thermocouple temperatures, calculated cooling oil saturation temperature and system pressure between 10th and 31th May before the leakage occurred in the cooling oil circuit.

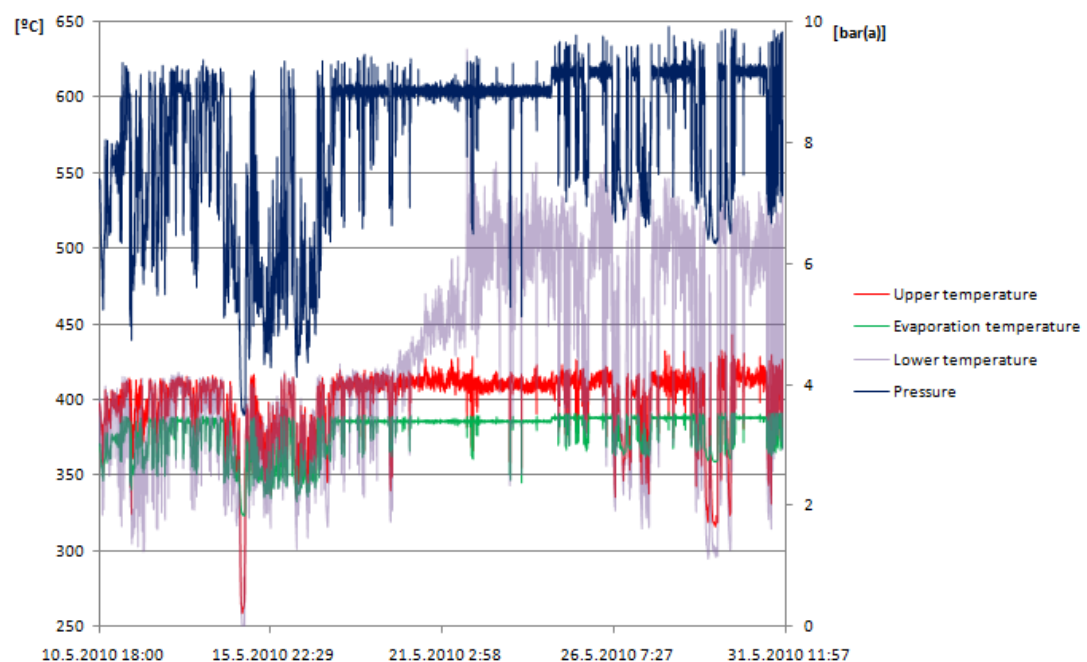


Figure 1. Thermocouple temperatures, system pressure and cooling oil saturation temperature 10. - 31.5.2010.

During the first week of the test the heat flux from the furnace to the tip of the probe wasn't strong enough which can be seen in rapid pressure drops and rises in figure 1 (demonstrated in blue). After one week of operation it was decided to increase one heating element's temperature which is clearly seen in instant rise in pressure. After that the pressure stayed closer to the set value also when the tip got covered with black liquor. When heat flux was steady the fluctuation in pressure was less than 0,5 bar.

The lower one of the two thermocouples broke down on 19th of May and the temperature readings started to climb slowly. That can be seen in figure 1 and is demonstrated in grey. The reason for the failure was probably inadequate casing of thermocouple.

A leak in the cooling oil circuit was discovered on 31th of May. The probe was pulled out from the furnace, cooled down until the next day, repaired and put back into the operation on first of June. After repair the test continued, see results in figure 2.

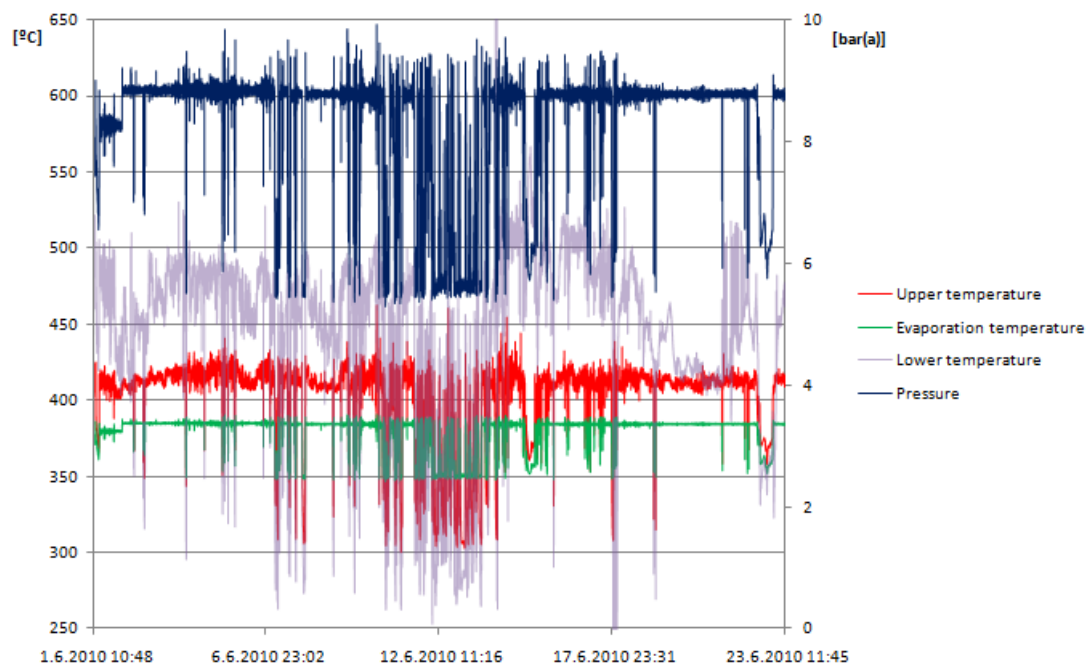


Figure 2. Thermocouple temperatures, system pressure and cooling oil saturation temperature 1. – 23.6.2010.

During the whole test period the system pressure stayed above 8 bar(a) 744 h, i.e. 73 % of the time. In the first experiment the system pressure was above 8 bar(a) 906 hours.

Material temperatures

Temperatures on test piece furnace side surfaces can be estimated by assuming that the heat flux to the tip of the probe is 205 kW/m^2 (as measured in previous tests in 2006), the heat transfer coefficient for 3R12 material at 400°C is $22 \text{ W/m}^2\text{C}$ and for carbon steel $48 \text{ W/m}^2\text{C}$ and material thicknesses are 1,65 mm for cladding and 1,61 mm for carbon steel (the total carbon steel wall thickness is 4,88 mm). With these parameter values, the temperature difference between the tip of the thermocouple and test material surface (hot side) can be calculated to be 22°C .

The thicknesses for different test materials were selected so that the temperature difference over the different test pieces was the same.

According to thermocouple readings the temperature in the middle of the 3R12 test piece was between $400 - 440^\circ\text{C}$ for 752 hours, i.e. 74 % of the whole duration of the test. The average temperature during this 752 hour period was 413°C . As surface temperature was about 22°C higher than the measured temperature, the estimated surface temperature in the test was 435°C for the 3R12 test piece, i.e. very close to the target value of 440°C .

Similar analysis cannot be carried out for the lower test piece, as the lower thermocouple worked properly only for 216 hours. However, the measurement readings show that the temperature in the lower test piece followed closely that of the upper test piece with a slightly (about 2°C) higher values. This can be seen from figure 3, which shows temperature distributions of both thermocouples when the cooling oil pressure was close to its set value ($> 8 \text{ bar(a)}$). The increased frequency of temperatures between 390 and 400°C is due to the fact that at the beginning of the test period the probe pressure fluctuated more than at later stages, as can be seen from figures 1 and 2. However, in this respect the readings of the lower thermocouple are not representative for the whole test period. Consequently, it is likely that the lowest test piece (material HR11N) experienced an average temperature of $435 - 440^\circ\text{C}$ for about the same duration as the other test pieces.

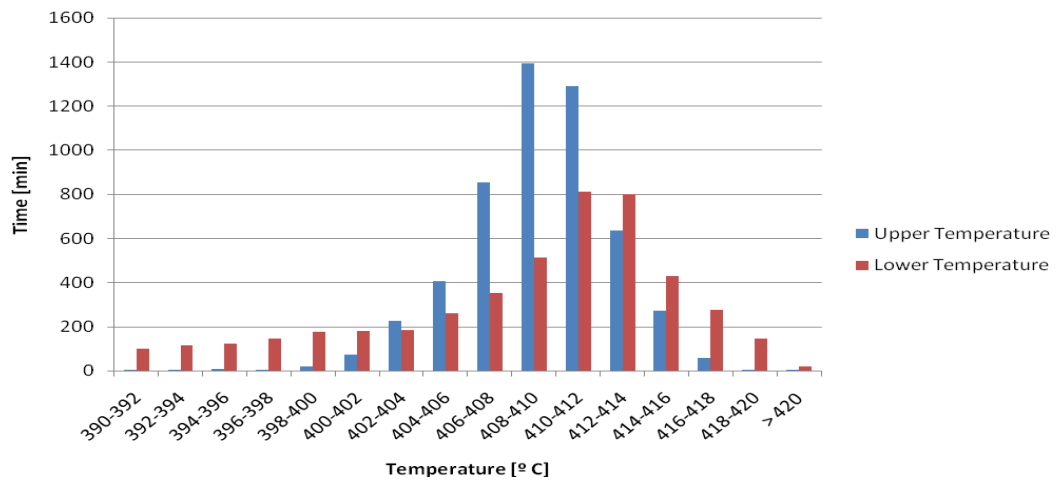


Figure 3. Temperature distribution of thermocouples when cooling oil pressure was close to its set value (> 8 bar(a)).

The maximum temperatures measured throughout the test were very moderate. The upper thermocouple readings exceeded the target material surface temperature 440 °C for 14 minutes with 462°C as maximum. The maximum reading in lower thermocouple during first 216 hours was 424 °C.

Summary

The measured average and maximum temperatures in the middle of the top test piece (material 3R12) were 413°C and 462°C during the periods when the probe pressure stayed close to the set value. Total time that the temperature stayed between 400 - 440 °C was 752 hours, i.e. 74 % of the time.

The estimated average surface temperature for the 3R12 test piece was 435°C for the period of 752 hours.

The measured temperatures in the middle of the lowest test piece (material HR11N) followed closely the temperatures of the upper test piece with a slight (2°C) difference in average temperatures.

The temperatures in other two test pieces were not measured, but there is no reason to believe that they would have been markedly different from those of the upper test piece.

As the estimated surface temperatures in all test pieces were reasonable close to the target value of 440°C for a significant portion of the test duration and there were no uncontrolled excursion of material temperatures, the test was carried out successfully.

APPENDIX V

**Boildec Oy, Timo Karjunen:
Field testing of furnace materials - Test 3 report
17.9.2010**

Subscriber Soodakattilayhdistys

17.9.2010

FURNACE TUBE TEST PROBE

The aim of this test was to expose selected materials to recovery boiler furnace conditions for 1000 hours so that the average material temperature (on furnace side surface) is $440^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Materials tested in this test were 3R12 (304L), San 38, Super 625 and HR11N.

The test was started by installing the test probe in place on 16th of July 2010 at 9:00 am. Set value for the system pressure was set at 7,8 bar(a). The test began when pressure exceeded 7,0 bar(a) on 16th of July at 1:00 pm. The saturation temperature of heat transfer oil exceeded then 370°C (about 20°C more than water saturation temperature at 170 bar pressure).

The test was completed on 6th of September 2010 at 2:36 pm when the probe had been exposed to boiler furnace conditions for 1250 hours. The duration of the test was extended from 1000 to 1250 hours in order to achieve roughly the same operating time at the minimum of 7,0 bar(a) as in the previous test. Now the probe operated at this pressure range for 750 hours, while in the previous test the corresponding time was 830 hours.

The installation and initial settings of the probe

The test probe was equipped with two thermocouples, which were installed vertically and horizontally in the middle of the top and the bottom test pieces. The set value for system pressure was selected on the basis of the thermocouple readings and the data from previous tests. The pressure was adjusted with a cooling fan regulated by PI controller. When the pressure was set at 7,8 bar(a) the upper thermocouple gave readings around 400°C and the lower one temperatures around 406°C . The pressure target value was decreased down to 7,3 bar(a) on 27th of July 2010 at 10:45 am in order to keep the test piece temperatures at allowable level according to thermocouple readings. On 3rd of August at 2:40 pm the pressure target value was increased to 8,5 bar(a) when it was discovered that the thermocouples hadn't been working properly at the time the pressure was decided to decrease.

The probe was also equipped with electric heating elements to make sure that the system pressure would not drop too low when the probe is covered by black liquor (the probe was installed in an empty liquor gun opening, i.e.

close to operating liquor guns). The electric heating elements were automatically turned on/off when temperature of the test device dropped below/increased above a set point. The set point was selected so that the system pressure would remain above 4 bars (with saturation temperature more than 330°C) at all times.

The results

Although the intention was to use only the black liquor sprays which in the past had been shown to yield relatively stable load on the test probe, the instructions to the operators were misinterpreted and, as a result, black liquor sprayed on the probe nearly constantly during the first 230 hours (between 16th and 26th of July). As a result, probe pressure remained low most of the time. During this period it was also discovered that heating elements were not working properly. Consequently, probe pressure fluctuated more than in the previous tests. However, the pressure fluctuations during the first week were tolerated without any test material temperature surges above 450°C, see Figure 1. The graph shows the thermocouple temperatures, calculated cooling oil saturation temperature and probe pressure between 16th and 27th of July.

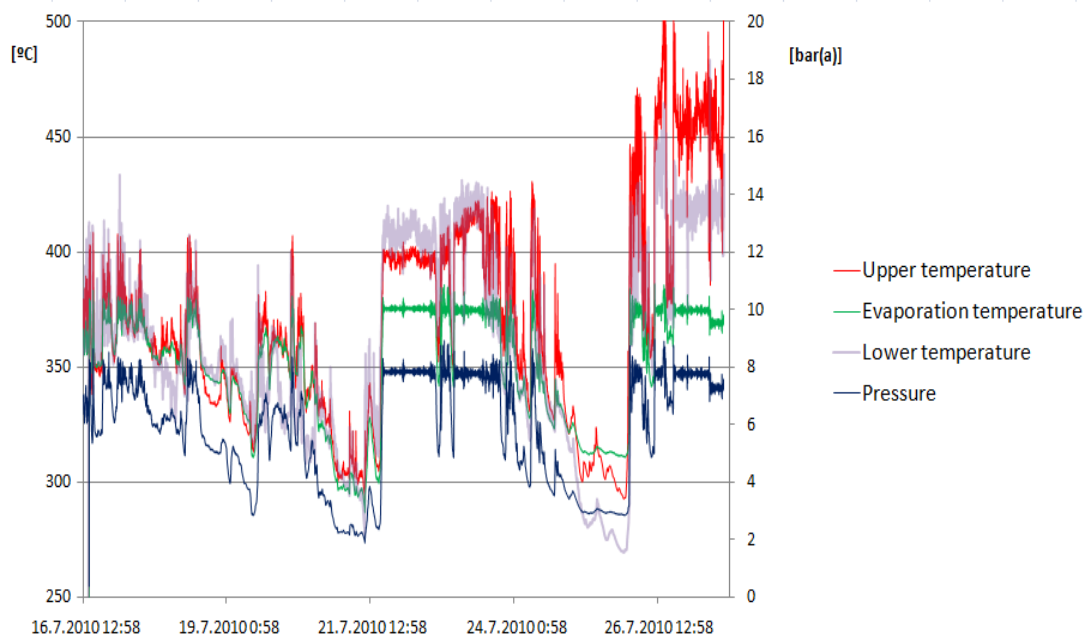


Figure 1. Thermocouple temperatures, system pressure and cooling oil saturation temperature 16. - 27.7.2010.

Both of the thermocouples broke down on 26th of July and the temperature readings started to climb and fluctuate. That can be seen in figure 1. The reason for the failure was probably inadequate casing of thermocouple.

The locations of operating black liquor guns were corrected on 26th of July, and, as a result, probe pressure fluctuations were scaled down considerably, see figures 1 and 2.

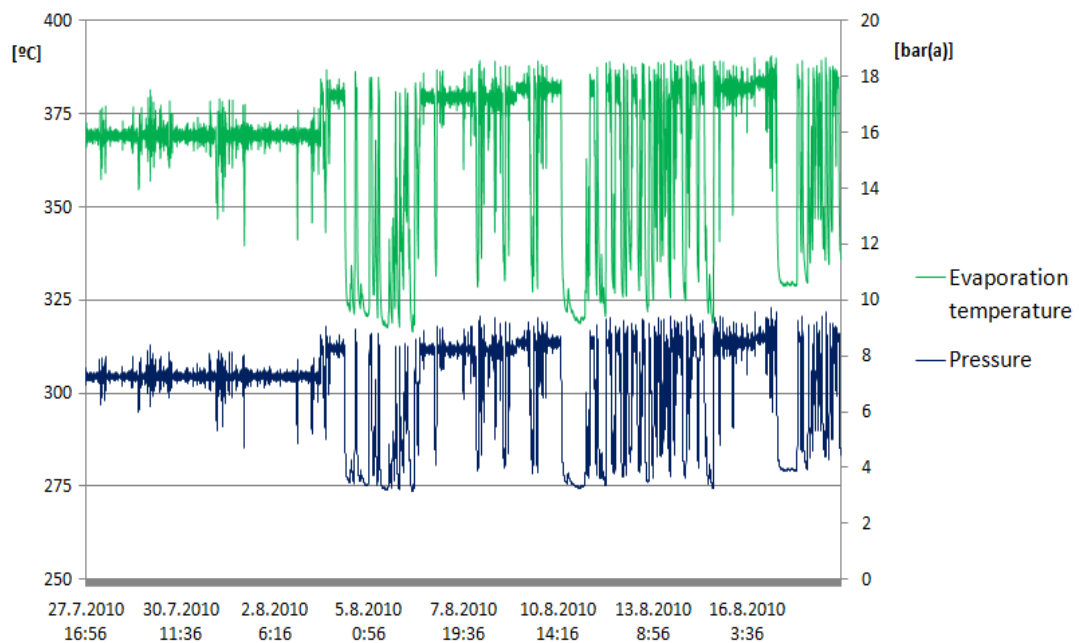


Figure 2. System pressure and cooling oil saturation temperature 27.7-18.8.2010.

The pressure fluctuations reappeared on 4th of August, but the probe pressure could still be controlled with the heating elements above about 3 bars (a). Consequently, there was no risk of departure from nucleate boiling and the associated temperature peaks.

However, electrical heaters deteriorated 23.8. so that probe pressure could not be fully controlled, see Figure 3.

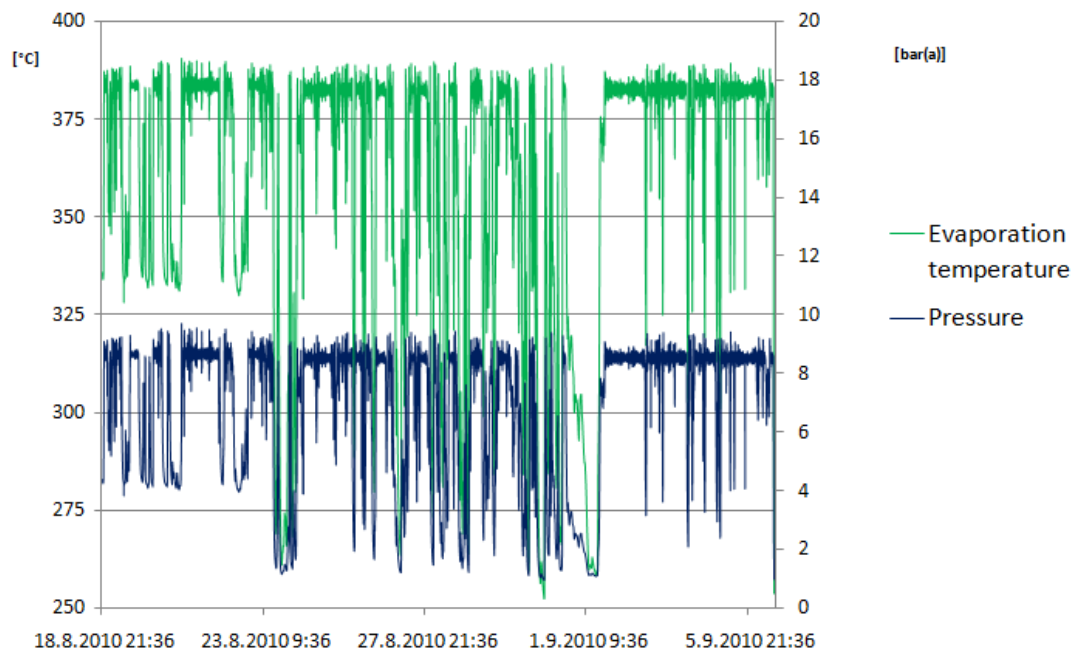


Figure 3. System pressure and cooling oil saturation temperature 18.8 – 6.9.2010.

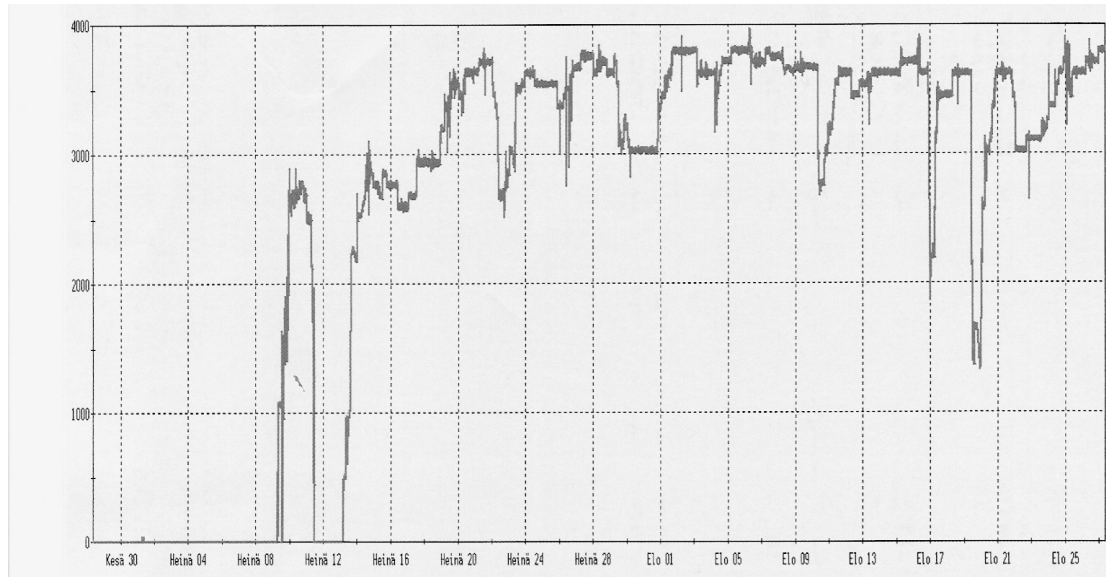
Consequently, there were about 10 – 15 instances in which the probe pressure decreased so that oil saturation temperature dropped below 300°C. In such conditions heat transfer crisis in the cooling side is possible. Should such crisis occur, test material temperatures could increase to about 600°C. Such temperature peaks, lasting 15 – 90 minutes, were experienced in few cases in the tests in the previous project.

However, in most cases the probe does not experience a heat transfer crisis even when probe pressure is low. For example, in the test no 3 in the previous project probe pressure dropped to 1 bar(a) (or below) about 40 times during the first 250 hours. Yet there was only one temperature surge, during which test material temperature increased to about 600°C for about 15 minutes, during that period.

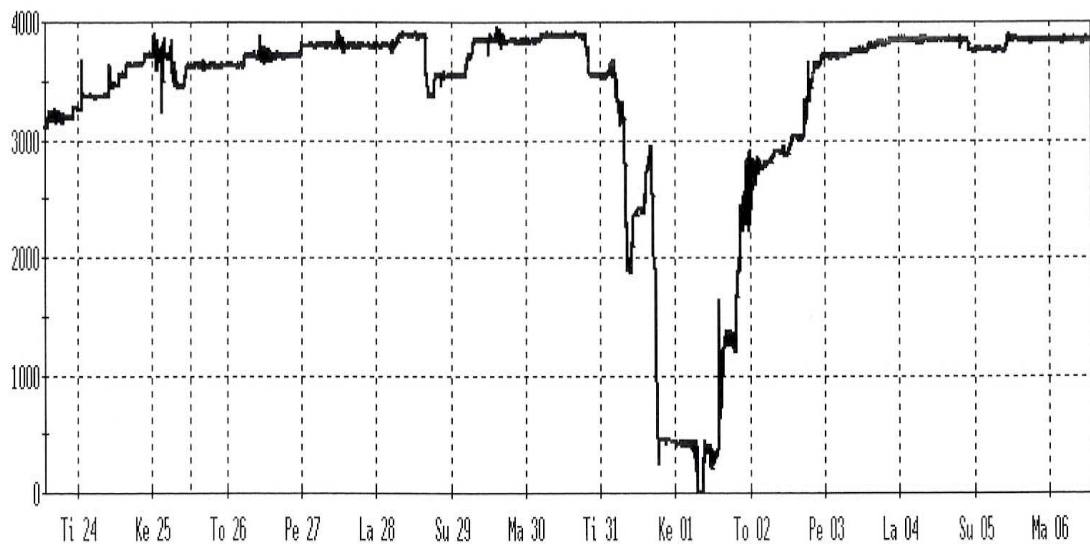
Since now there was less than 15 instances probe pressure dropped to 1 bar (a) or below, there is more than 90 % probability that no temperature excursions were experienced. Therefore it is most likely that the test was carried out as planned. Unfortunately this cannot be confirmed, as thermocouples did not function reliably at the later stage of the test, when periods of low probe pressure were encountered.

Operation of the recovery boiler during the test

The boiler load (dry solids/day) during the whole test period is shown in pictures 1 and 2. It can be seen that the boiler load stayed relatively steady with few short exceptions.



Picture 1. Boiler load during the test period between 16.7 – 25.8.2010 (tds/d).



Picture 2. Boiler load during the test period between 24.8 – 6.9.2010 (tds/d).

Summary

The test materials were recovered after an exposure of 1250 hours. However, the test material temperatures were close to the target only a portion of this time, as the probe pressure could not be kept high enough all time.

The duration the test materials were exposed to furnace conditions at high temperature was estimated by integrating the time the probe pressure was above 7 bar (a). This pressure was selected as a cutting point since the saturation temperature of heat transfer oil is at this pressure about 370°C, i.e. about 20°C more than water saturation temperature at 170 bar pressure and about 10°C less than the saturation temperature in the pressure set point of 8,5 bar(a).

The probe pressure was above 7 bars (a) for 750 hours in this test, while in the previous test the corresponding figure was 833 hours.

The heating elements used for controlling the probe pressure above a set minimum level deteriorated during the test so that the probe pressure could not be efficiently controlled during the last two weeks. During this period the probe pressure decreased in few instances to such a low level that a heat transfer crisis was possible. However, judging from the experiences gained in the previous experiments, there is more than 90 % likelihood that no such crisis was experienced and, consequently, temperature excursions were avoided. This, unfortunately, can not be fully confirmed, as thermocouples were no longer operable during this period.

APPENDIX VI

**VTT, Pekka Pohjanne:
Analyses of furnace materials – preliminary results – in Finnish
31.8.2010**

SKYREC

Tulipesän sondinäytteiden analysointi

- Alustavia tuloksia sondista 4

KTR 31.8.2010

VTT Technical Research Centre of Finland

Korroosionopeuden määrittäminen – alkuperäiset suunnitelmat

Perustuu massamuutosten sekä näytepaksuuden ja paksuusprofiilin määrittämiseen

A. Painohäviöt/massamuutokset - tehdään kaksivaiheisena:

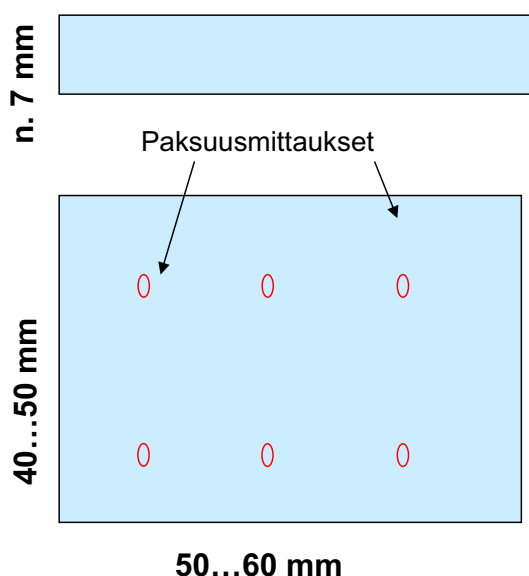
- I. Ennen näytteiden sondiin asennusta:
 - Näytteiden tarkka punnitus & pinta-alamittaus
- II. Kokeen jälkeen näytteiden sondista irrotuksen jälkeen:
 - Pienen näytepalan irroitus edustavasta kohdasta, palan punnitus & pinta-alamittaus
 - **Painohäviö/massamuutos saadaan laskettua pinta-alan skaalauksen avulla**

B. Paksuusmittaukset

- I. Ennen sondiin asennusta:
 - Kohdistuspisteet näytteen takapinnalle & paksuusmittaus hiotusta pinnasta (6 pistettä). **Hiotulla pinnalla 0,005 mm vaatimus ei ole ongelma.**
- II. Kokeen jälkeen näytteiden sondista irrotuksen jälkeen:
 - 2 poikkileikkaushiettä takapinnalle merkittyjen kohdistuspisteiden kohdalta
 - Paksuusmittaukset poikkileikkaushieistä joko optisella metalli-/mittamikroskoopilla tai hieistä kuva-analyysillä. Tarkkuutta heikentävät mm. poikkeamat kohdistuspisteistä, kallistusvirheet sekä paksut näytteet.
 - **0,005 mm vaatimus ei ole mahdotonta, mutta saavuttaminen vaatii tarkkuutta (= työtä).**

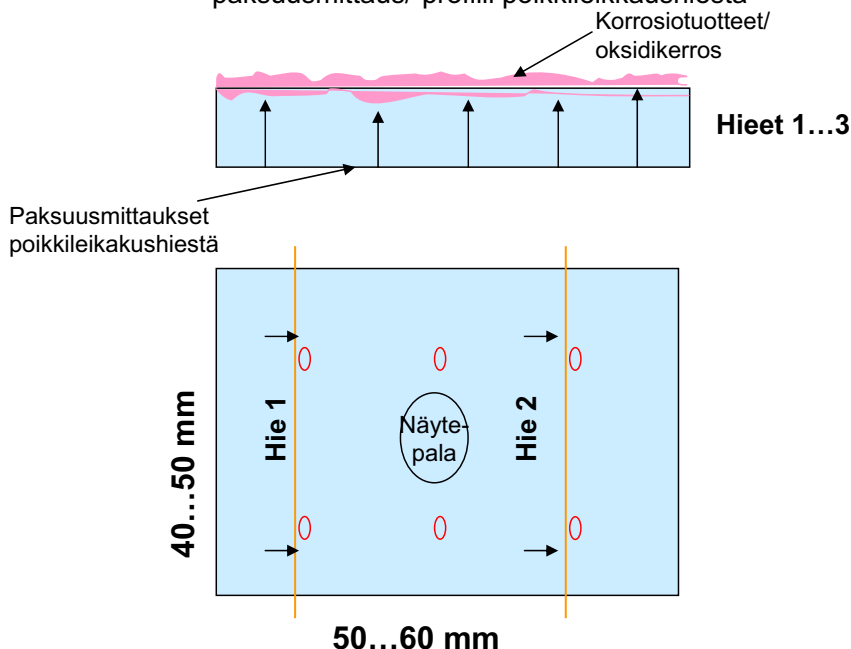
Ennen näytteiden hitsausta sondiin

- Näytteiden hionta
- Nollakohta-/kohdistusmerkinnät takapinnalle (näytteet hitsataan kiinni, jolloin reunat menetetään)
- Paksuusmittaus 6 kohdasta korroosionopeuden laskentaa varten
- Tarkka pinta-alan määrittäminen ja punnitus painohäviön määrittämistä varten



Kokeen jälkeen

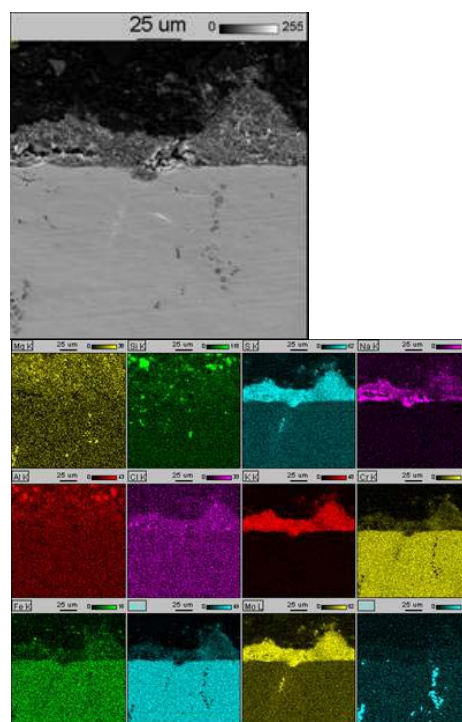
- Näytteiden irroitus sondista timanttileikkurilla
- Pienen näytepalan irroitus painohäviömitatuksia varten, näytteen tarkka pinta-alan määrittäminen ja punnitus
- 2. poikkileikkaushiettä samoista kohdista samoista kohdista kuin lähtömittaukset sekä paksuusmittaus/-profiili poikkileikkaushiestä



Näytteiden karakterisointi - toteutusehdotus

Karakterisointi:

- Korroosionmuoto, korroosiotuotekerrosten koostumus ja rakenne poikkileikkaushiestä (samat kuin paksuusmittauksissa),
 - Optinen metallografia,
 - SEM/EDS koostumusanalyysit
- Pinnoitteiden huokoisuus, rakenne (ruisku- ja hitsauspinnoitteet)
 - Optinen metallografia,
 - SEM/EDS koostumusanalyysit



Sondi 4 – Alustavia tuloksia

Sondi 4 – Näytteet ennen koetta/hitsausta sondiin



Sondi 4 - Näytteet ennen koetta/hitsausta sondiin



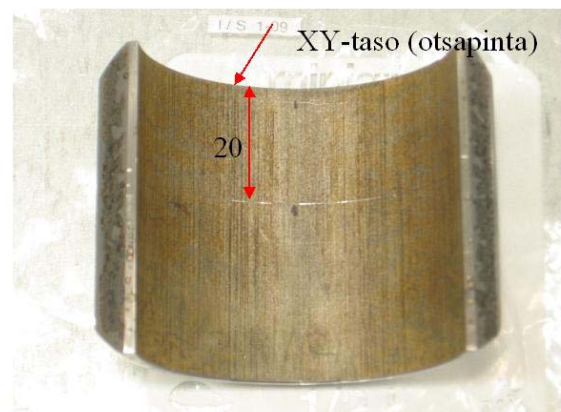
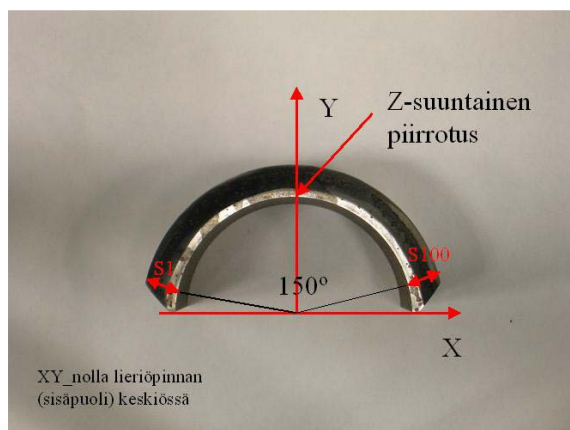
Sondi 4 - Näytteet ennen koetta/hitsausta sondiin



Sondi 4 - Näytteet ennen koetta/hitsausta sondiin

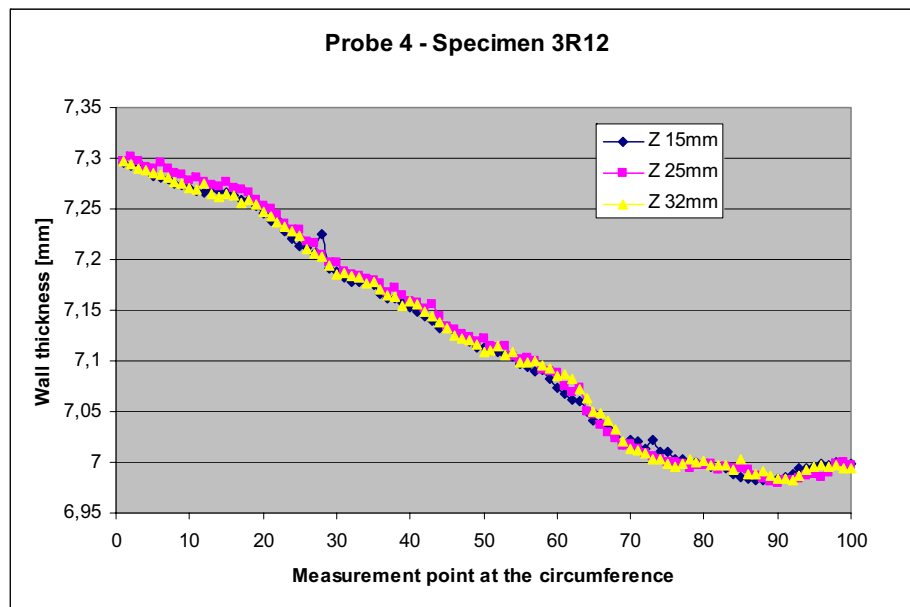


Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)

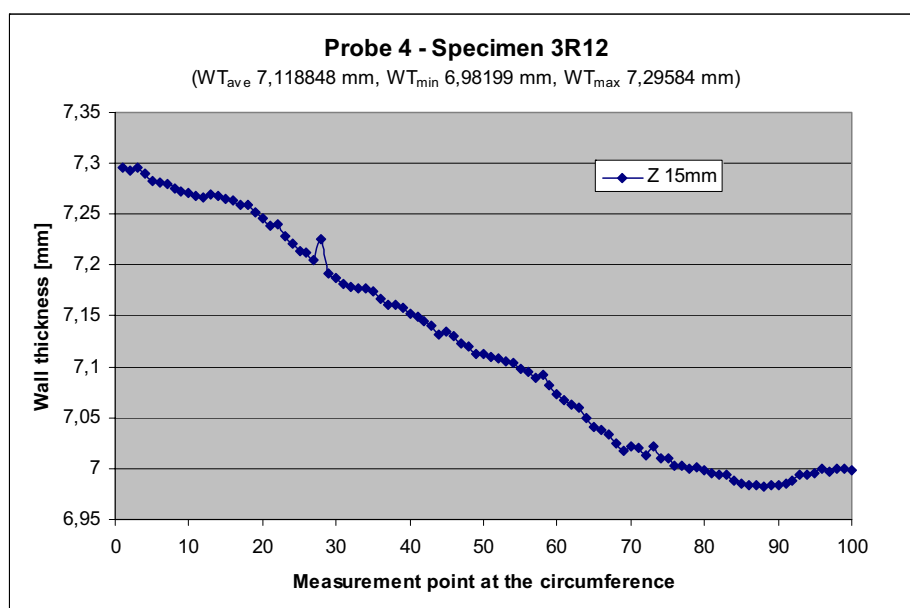


- Koko näytteen kehä (100 mittapistettä)
- Kolme kohtaa 15 mm, 25 mm ja 32 mm

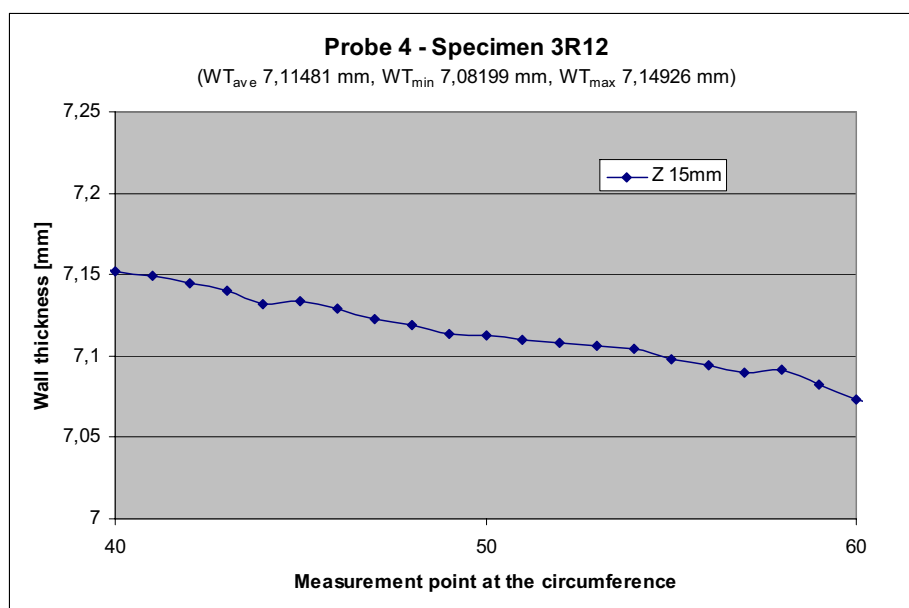
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



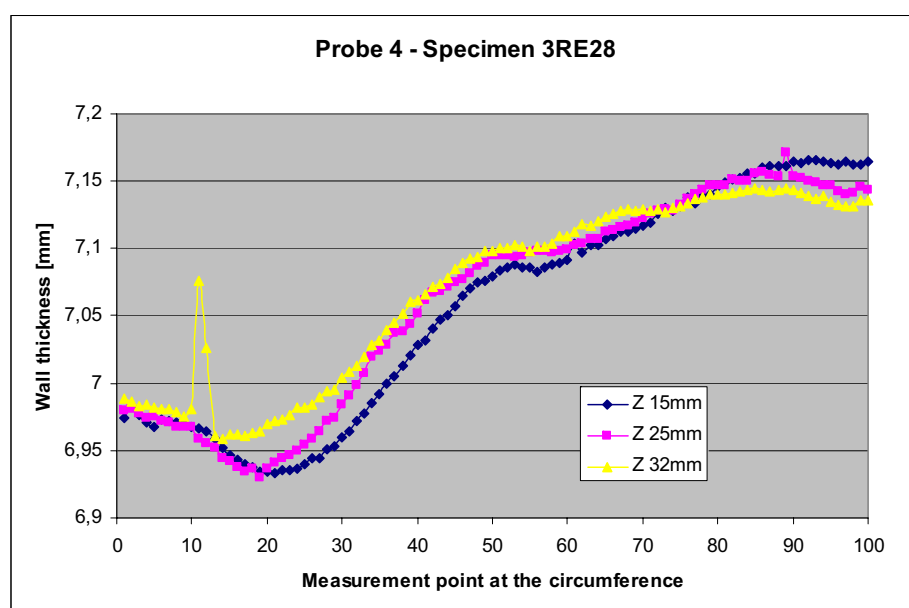
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



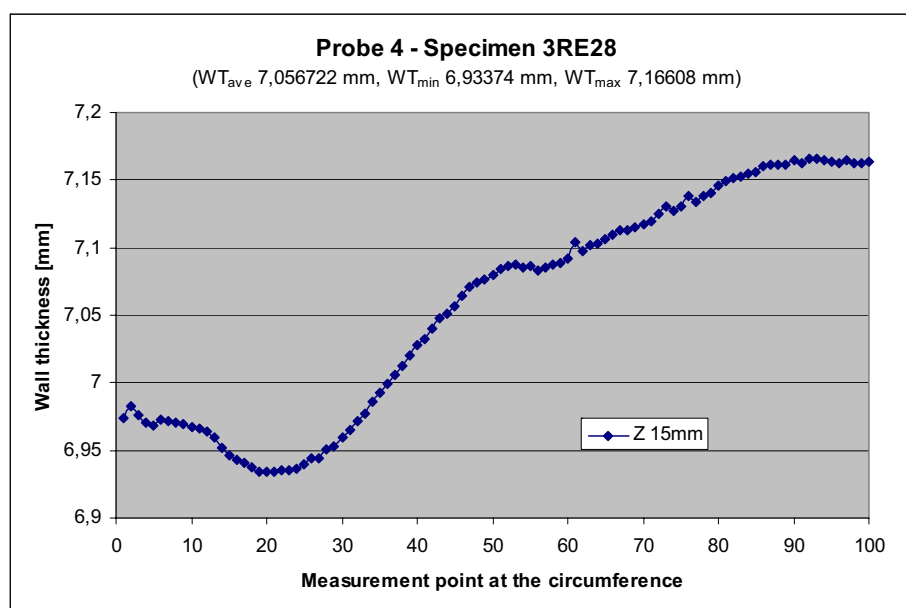
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



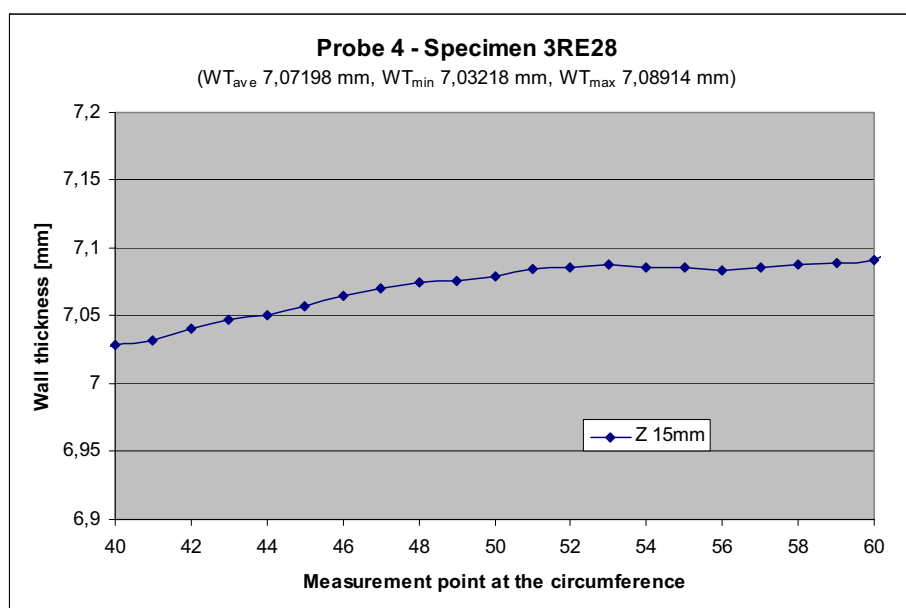
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



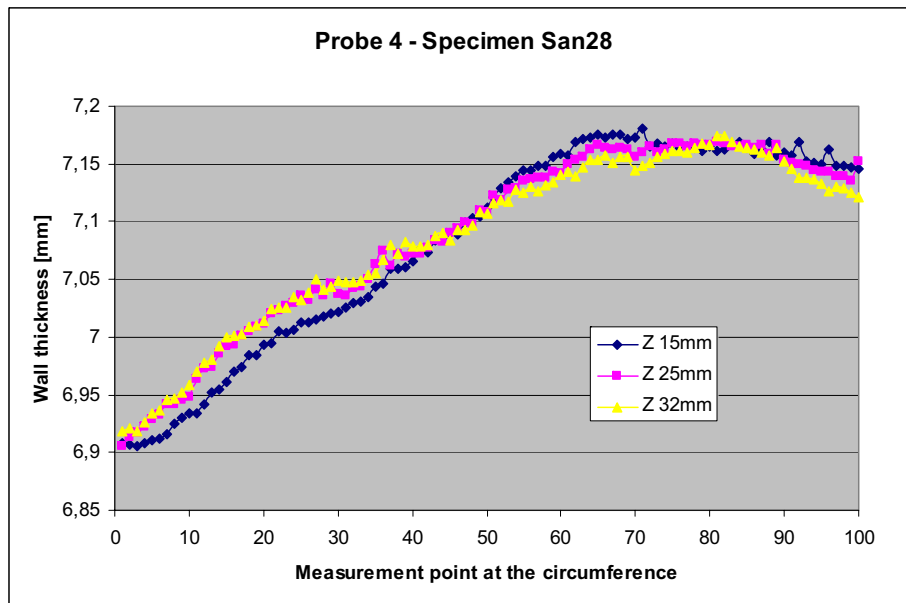
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



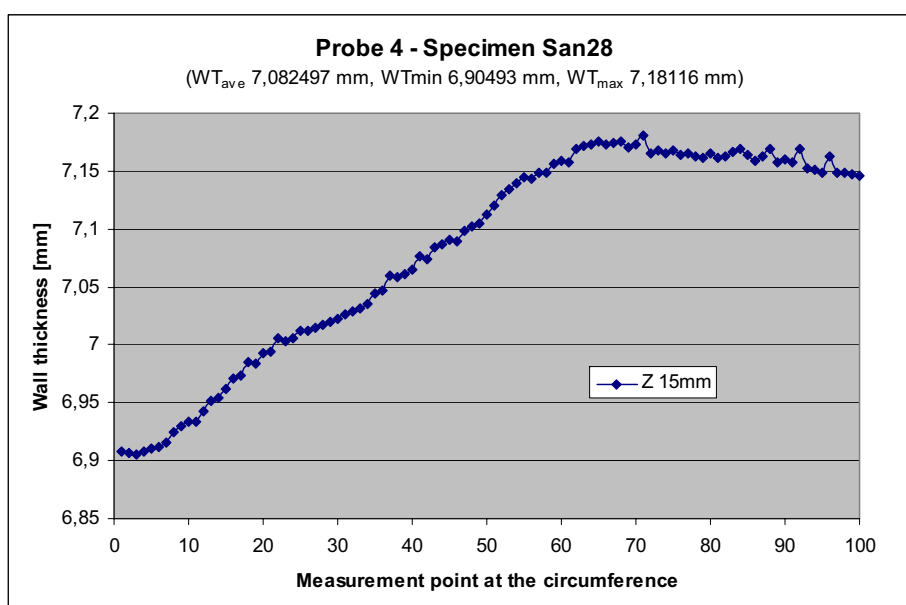
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



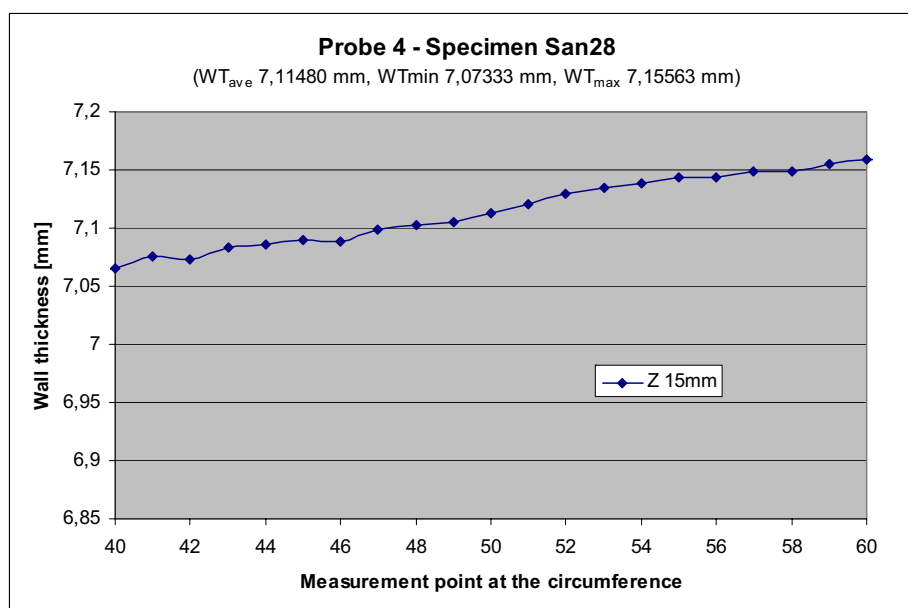
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



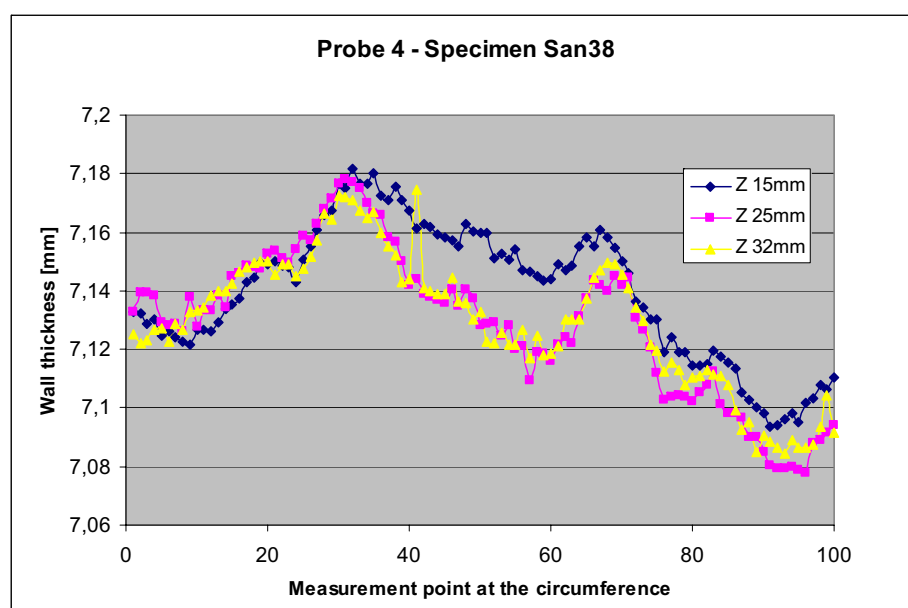
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



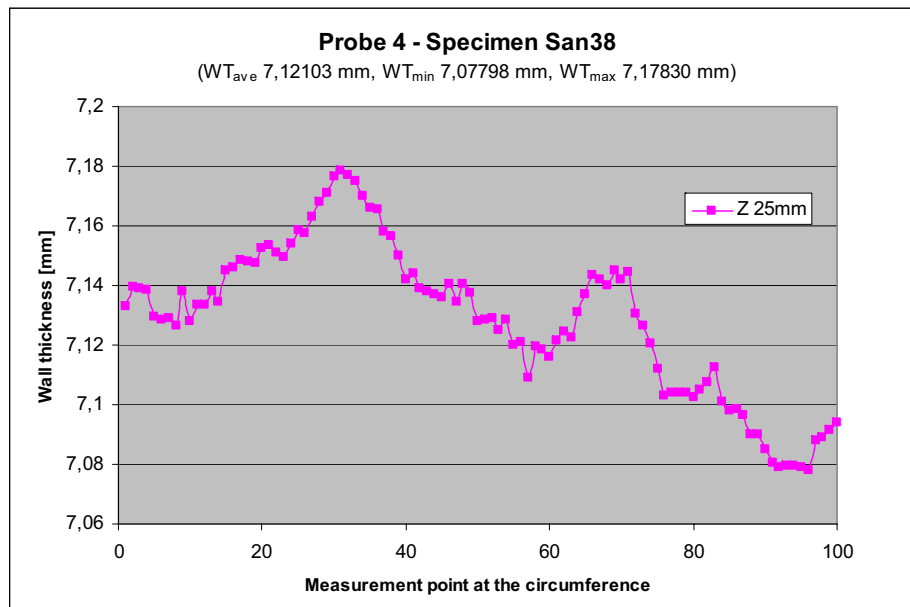
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



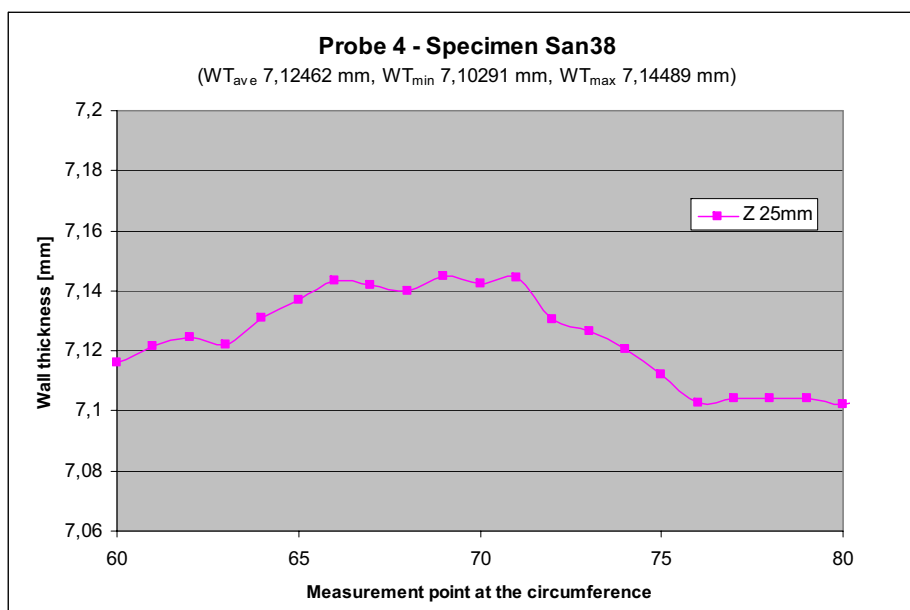
Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



Sondi 4 - Paksuusmittaukset ennen hitsausta sondiin (Mikes)



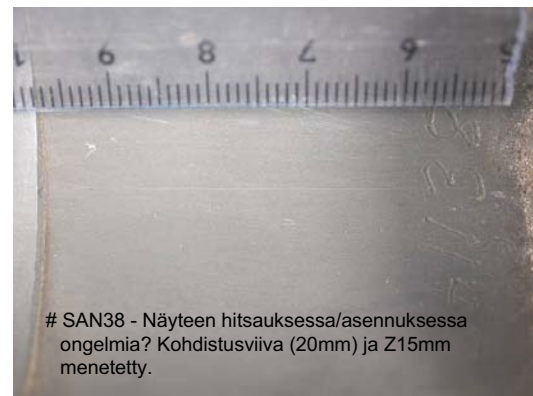
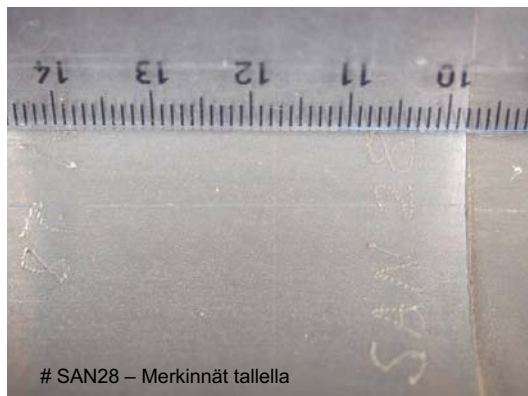
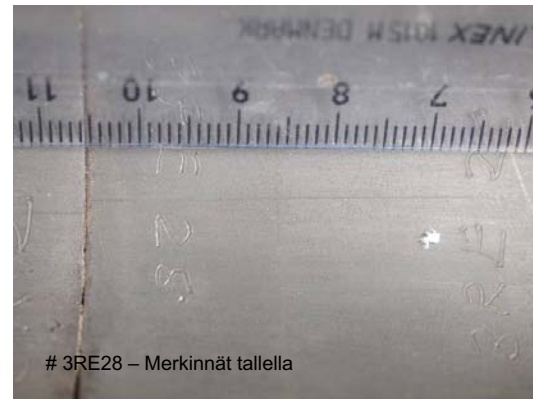
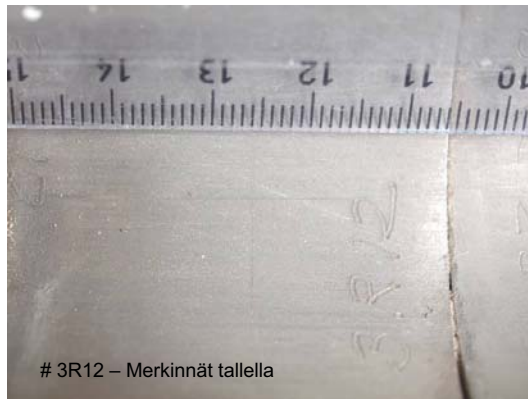
Sondi 4 – Kokeen jälkeen ennen paloittelua



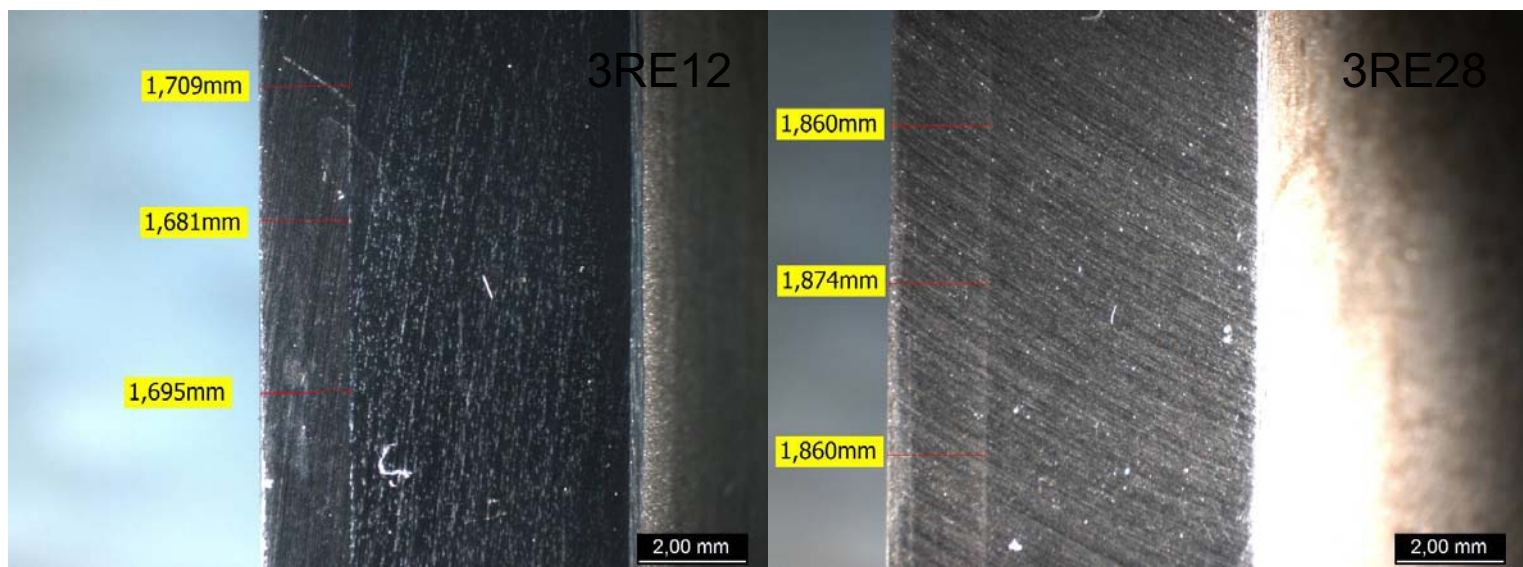
Sondi 4 – Kokeen jälkeen ennen paloittelua



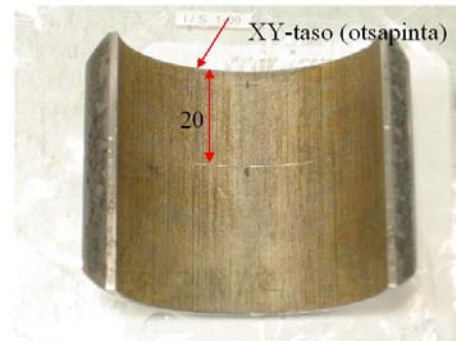
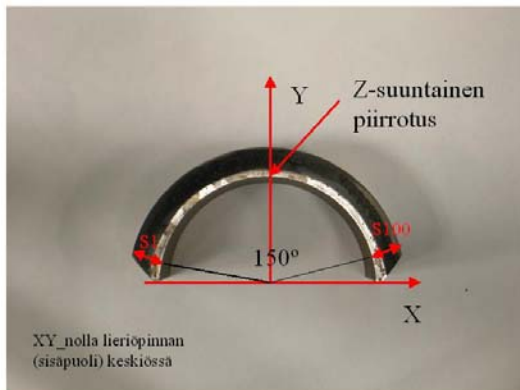
Sondi 4 – Näytteiden sisäpinnat kokeen jälkeen ennen paloittelua



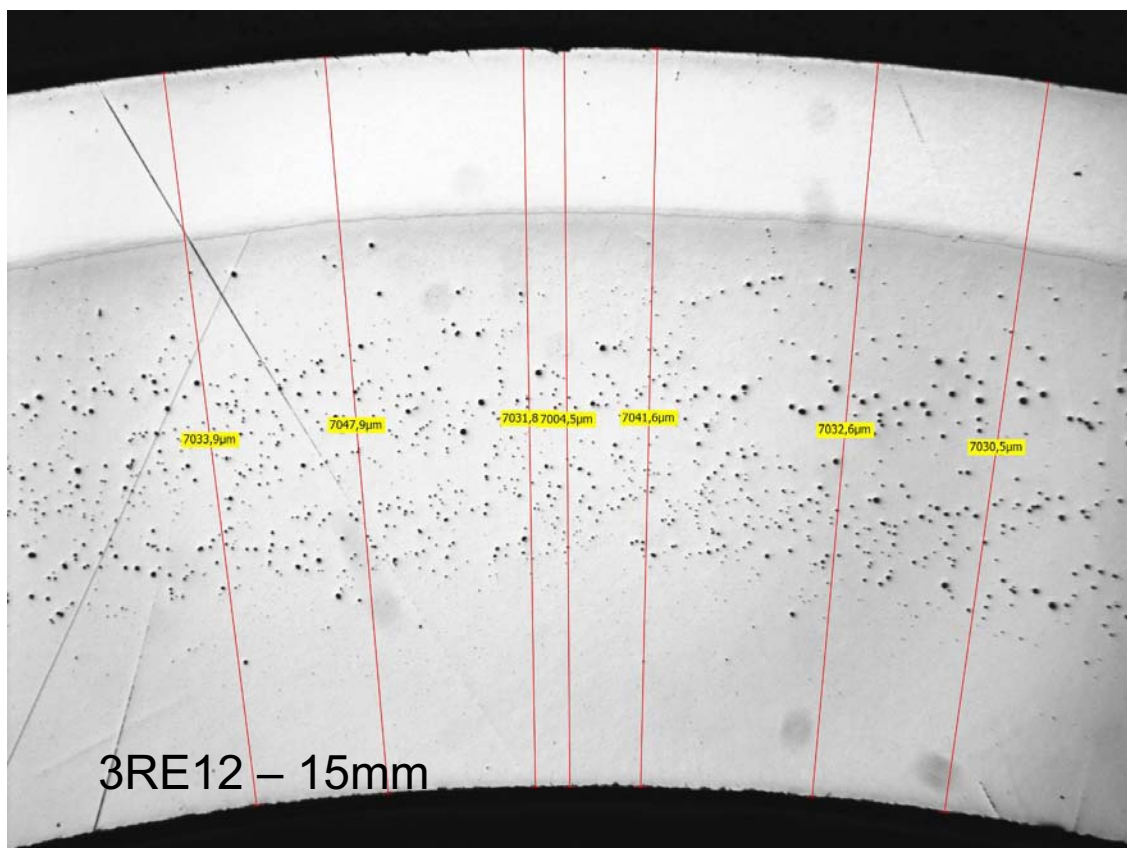
Sondi 4 - Näytteet

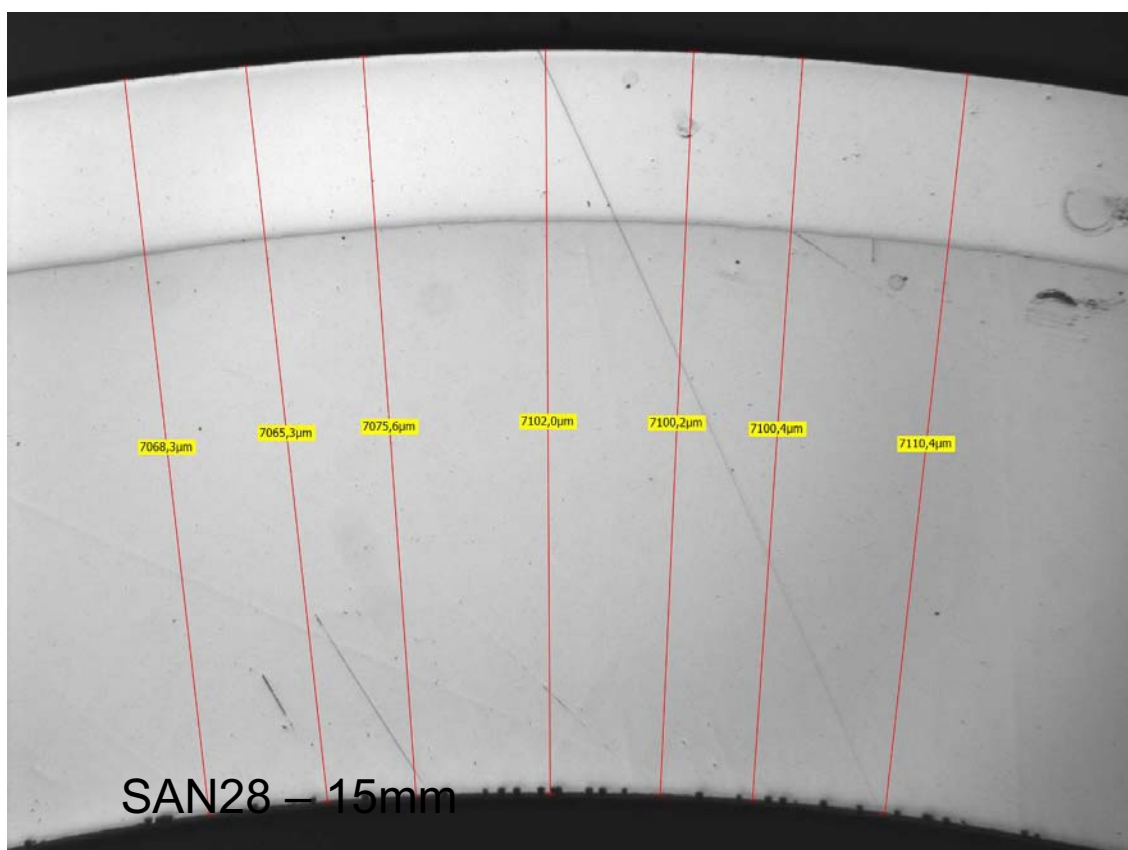
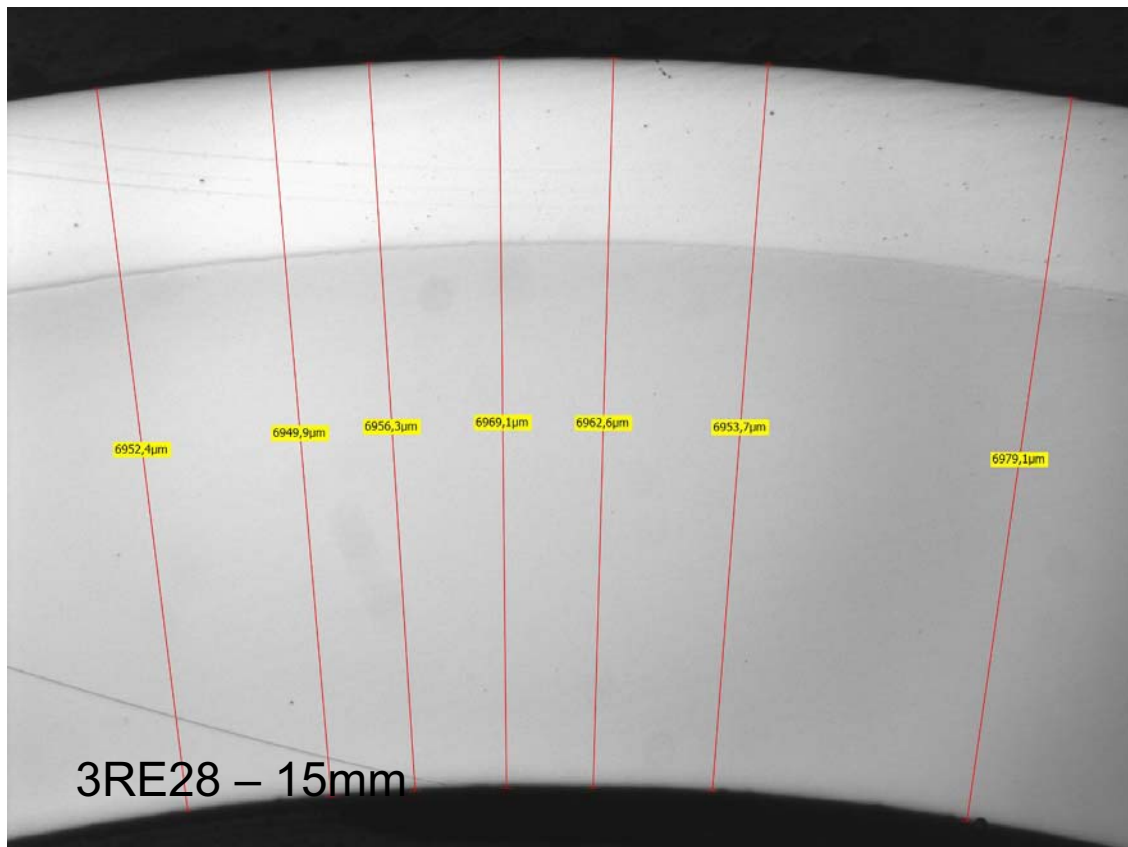


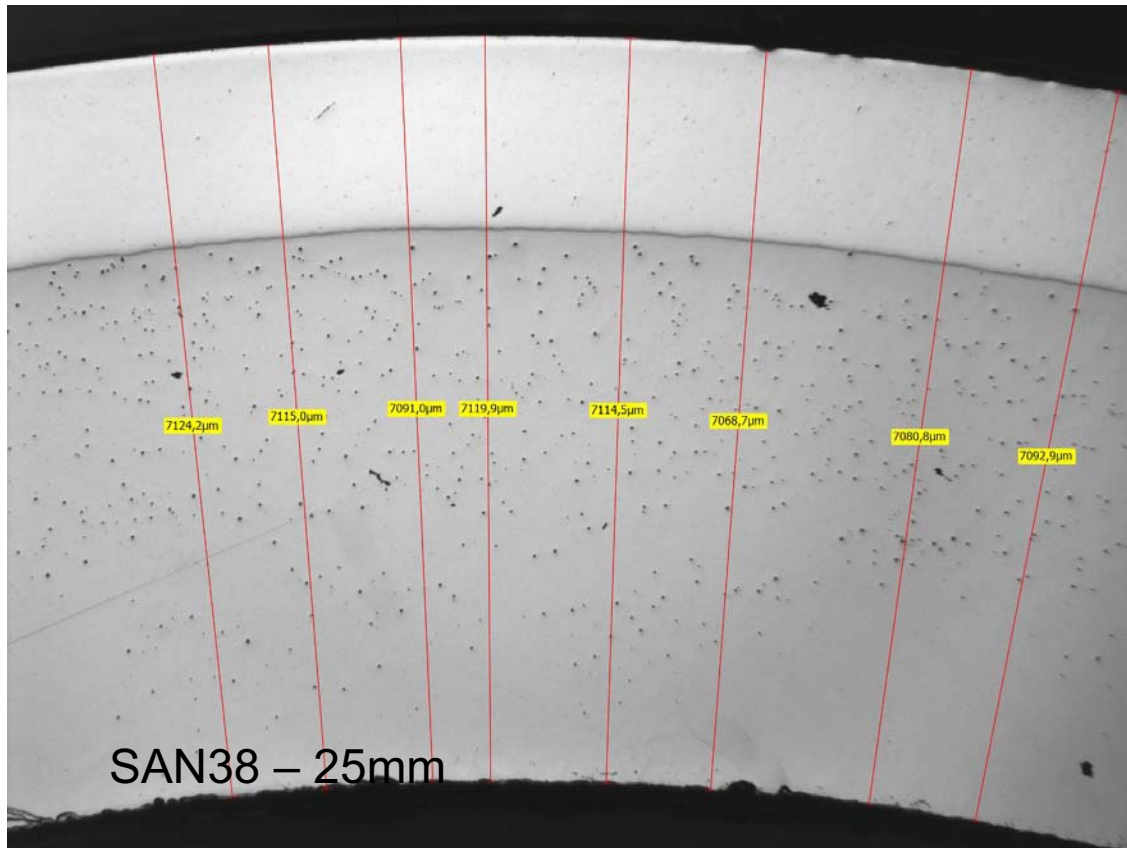
Sondi 4 - Paksuusmittaukset kokeen jälkeen



- Poikkileikkaushiestä optisella metallimikroskoopilla ja kuvankäsittelyohjelmalla
 - ✓ 3R12, 3RE28 ja SAN 28 näytteiden huipusta (~ Mikes S40...S60) ja "syvyydestä" Z 15mm
 - ✓ SAN 38 huipun läheltä (~ Mikes S60...S80) ja "syvyydestä" Z 25mm



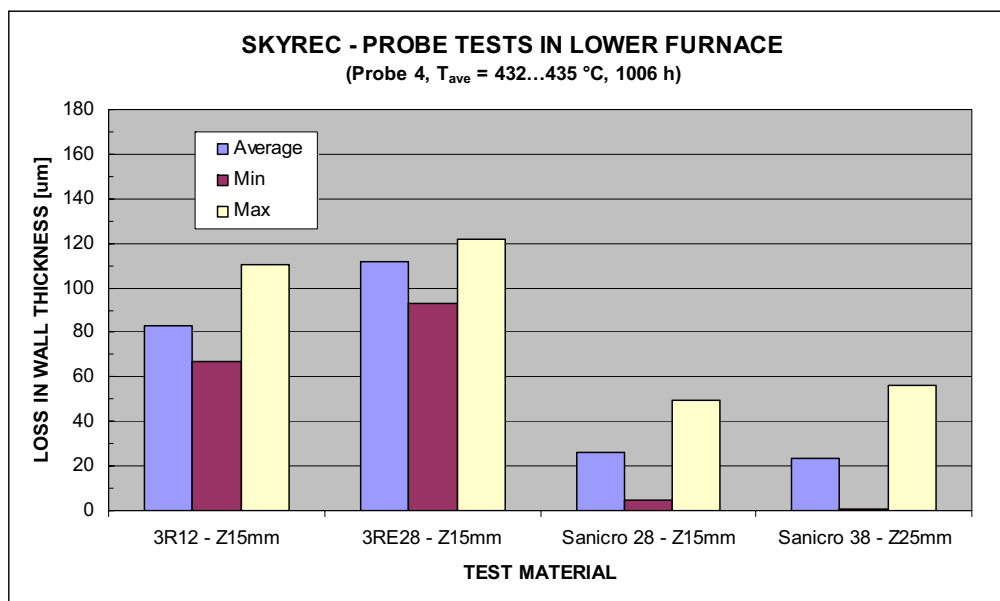




Sondi 4 - Paksuusmittaukset kokeen jälkeen

Material/ Measurement location	Wall thickness (at pos. 15 mm)					Decrease in wall thickness in 1000 h		
	Measurement position	Initial [mm] (Measured by Mikes) Note: min./max. values are not used in calculations		After the 1000 h test [mm] (OM from cross section)			[mm]	[µm]
3R12 - Z15mm	At the apex	Average	7,11481	Average	7,0318	Average	0,0830	83
		min.	7,08199	min.	7,0045	max.	0,1103	110
		max.	7,14926	max.	7,0479	min.	0,0669	67
3RE28 - Z15mm	At the apex	Average	7,07198	Average	6,9604	Average	0,1115	112
		min.	7,03218	min.	6,9499	max.	0,1221	122
		max.	7,08914	max.	6,9791	min.	0,0929	93
Sanicro 28 - Z15mm	At the apex	Average	7,11480	Average	7,0889	Average	0,0259	26
		min.	7,07333	min.	7,0653	max.	0,0495	49
		max.	7,15563	max.	7,1104	min.	0,0044	4
Sanicro 38 - Z25mm	20° from the apex	Average	7,12462	Average	7,1009	Average	0,0237	24
		min.	7,10291	min.	7,0687	max.	0,0559	56
		max.	7,14489	max.	7,1242	min.	0,0004	0

Sondi 4 - Paksuusmittaukset kokeen jälkeen



Sondit 4 ja 5

- ✓ Poikkileikkaushiellä ei saada luotettavaa/tarkkaa tietoa seinämänpaksuudenmuutoksista eikä siten myöskään korroosionopeuksista
- ✓ Kokeillaan näytteiden paksuusprofiilien mittausta vk. 36
 - Enemmän mittapistettä, kohdistusongelman merkitys pienenee(?)
 - Sondi 4
 - 3R12, 3RE12 ja SAN28 – kohdat Z25 mm ja Z32 mm)
 - SAN38 – kohta Z32 mm (vain tämä jäljellä)
 - Sondi 5 – kaikki näytteet (3R12, HR11N, SAN38, Super 625)
 - Poikkileikkaushieet vk 36/37 (Z15 mm)
 - Paksuusprofiilit (Z25 mm ja Z32 mm) vk. 36



**VTT creates business from
technology**

APPENDIX VII

**VTT, Pekka Pohjanne:
Analyses of furnace materials - preliminary results – in English
31.8.2010**

SKYREC

Analysis of the furnace test materials - *Preliminary results from probe test 1*

KTR 31.8.2010

VTT Technical Research Centre of Finland

Korroosionopeuden määrittäminen – alkuperäiset suunnitelmat

Perustuu massamuutosten sekä näytepaksuuden ja paksuusprofiilin määrittämiseen

A. Painohäviöt/massamuutokset - tehdään kaksivaiheisena:

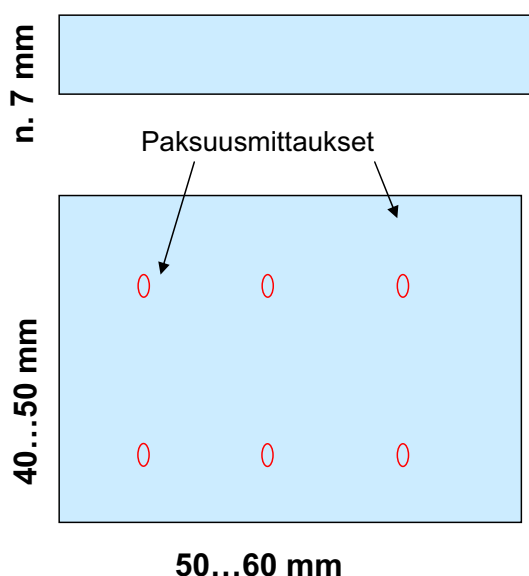
- I. Ennen näytteiden sondiin asennusta:
 - Näytteiden tarkka punnitus & pinta-alamittaus
- II. Kokeen jälkeen näytteiden sondista irrotuksen jälkeen:
 - Pienen näytepalan irroitus edustavasta kohdasta, palan punnitus & pinta-alamittaus
 - **Painohäviö/massamuutos saadaan laskettua pinta-alan skaalauksen avulla**

B. Paksuusmittaukset

- I. Ennen sondiin asennusta:
 - Kohdistuspisteet näytteen takapinnalle & paksuusmittaus hiotusta pinnasta (6 pistettä). **Hiotulla pinnalla 0,005 mm vaatimus ei ole ongelma.**
- II. Kokeen jälkeen näytteiden sondista irrotuksen jälkeen:
 - 2 poikkileikkaushiettä takapinnalle merkittyjen kohdistuspisteiden kohdalta
 - Paksuusmittaukset poikkileikkaushieistä joko optisella metalli-/mittamikroskoopilla tai hieistä kuva-analyysillä. Tarkkuutta heikentävät mm. poikkeamat kohdistuspisteistä, kallistusvirheet sekä paksut näytteet.
 - **0,005 mm vaatimus ei ole mahdotonta, mutta saavuttaminen vaatii tarkkuutta (= työtä).**

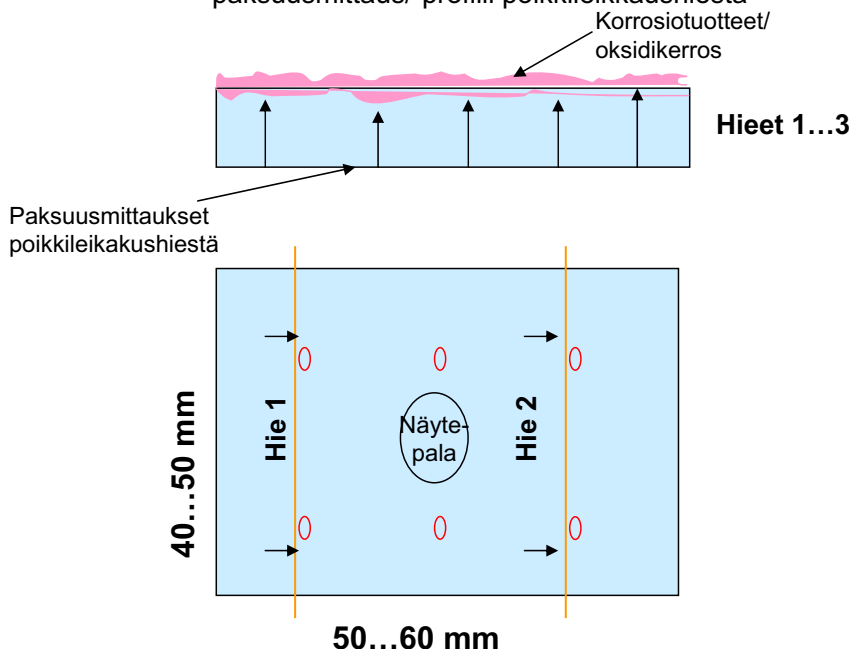
Ennen näytteiden hitsausta sondiin

- Näytteiden hionta
- Nollakohta-/kohdistusmerkinnät takapinnalle (näytteet hitsataan kiinni, jolloin reunat menetetään)
- Paksuusmittaus 6 kohdasta korroosionopeuden laskentaa varten
- Tarkka pinta-alan määrittäminen ja punnitus painohäviön määrittämistä varten



Kokeen jälkeen

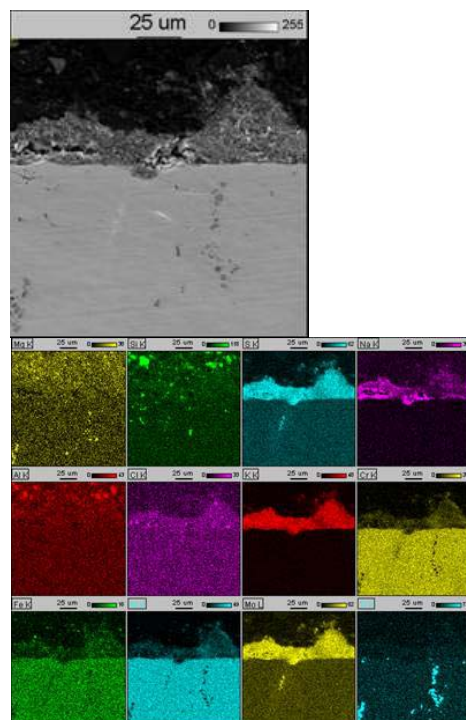
- Näytteiden irroitus sondista timanttileikkurilla
- Pienen näytepalan irroitus painohäviömitatusta varten, näytteen tarkka pinta-alan määrittäminen ja punnitus
- 2. poikkileikkaushiettä samoista kohdista samoista kohdista kuin lähtömittaukset sekä paksuusmittaus/-profiili poikkileikkaushiestä



Näytteiden karakterisointi - toteutusehdotus

Karakterisointi:

- Korroosionmuoto, korroosiotuotekerrosten koostumus ja rakenne poikkileikkaushiestä (samat kuin paksuusmittauksissa),
 - Optinen metallografia,
 - SEM/EDS koostumusanalyysit
- Pinnoitteiden huokoisuus, rakenne (ruisku- ja hitsauspinnoitteet)
 - Optinen metallografia,
 - SEM/EDS koostumusanalyysit



Probe 1 – Preliminary results

Probe 1 – Before test/welding to the probe



Probe 1 – Before test/welding to the probe



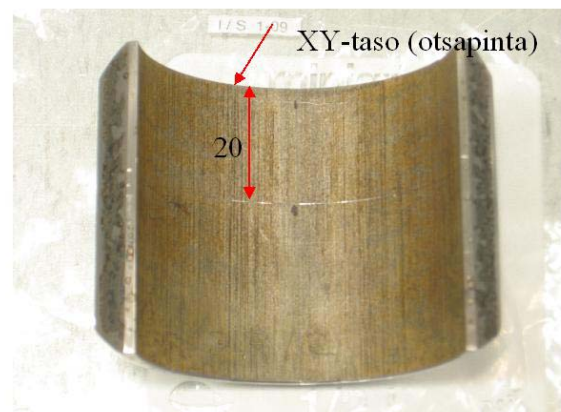
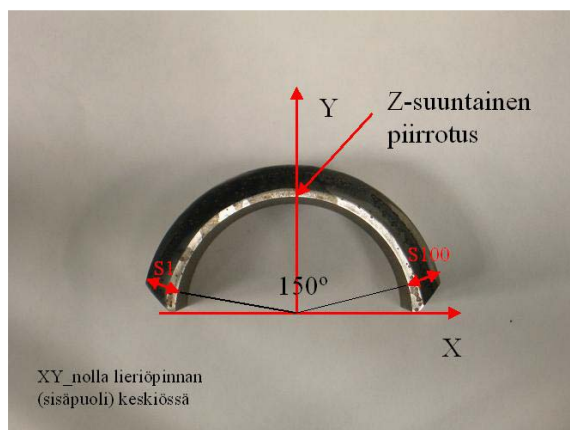
Probe 1 – Before test/welding to the probe



Probe 1 – Before test/welding to the probe

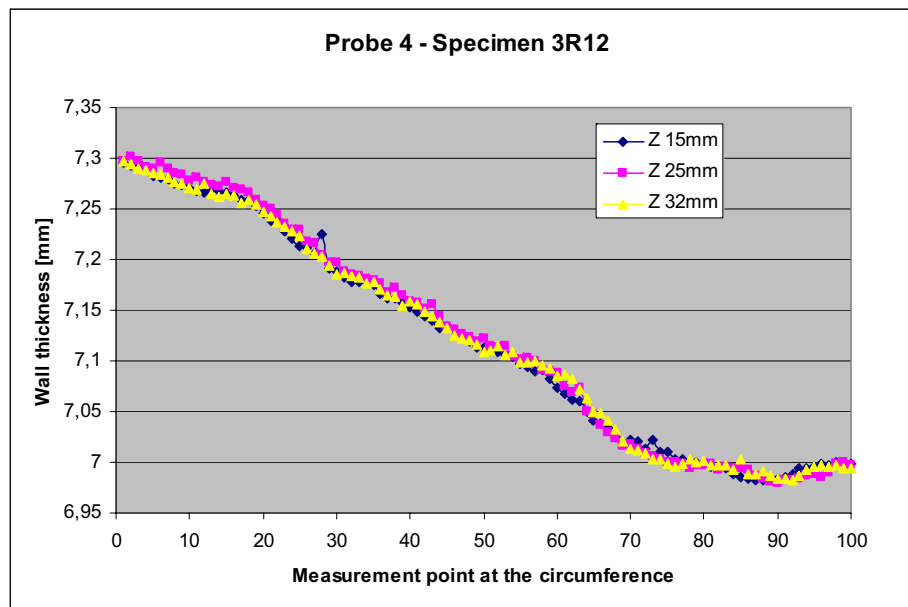


Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)

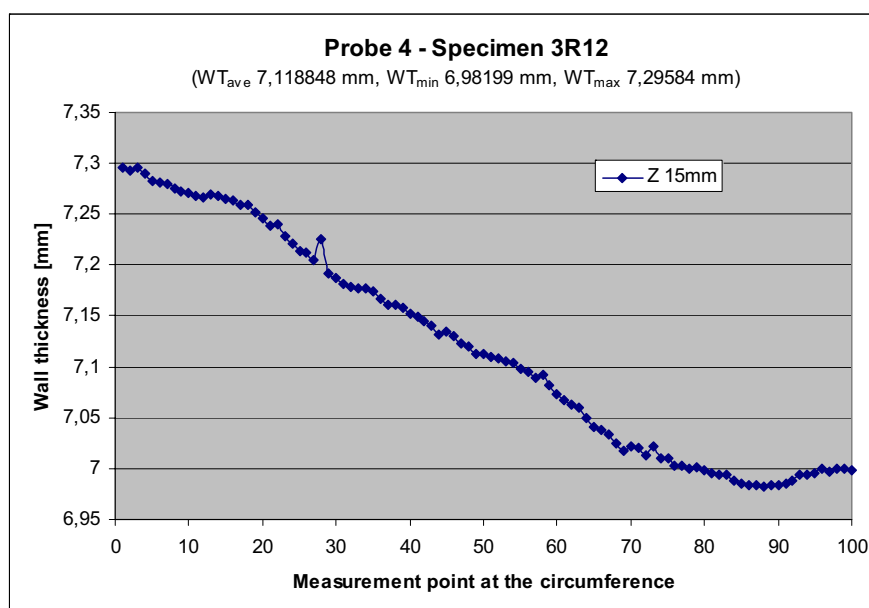


- Whole sample circumference (100 measurement points)
- Three points 15 mm, 25 mm ja 32 mm

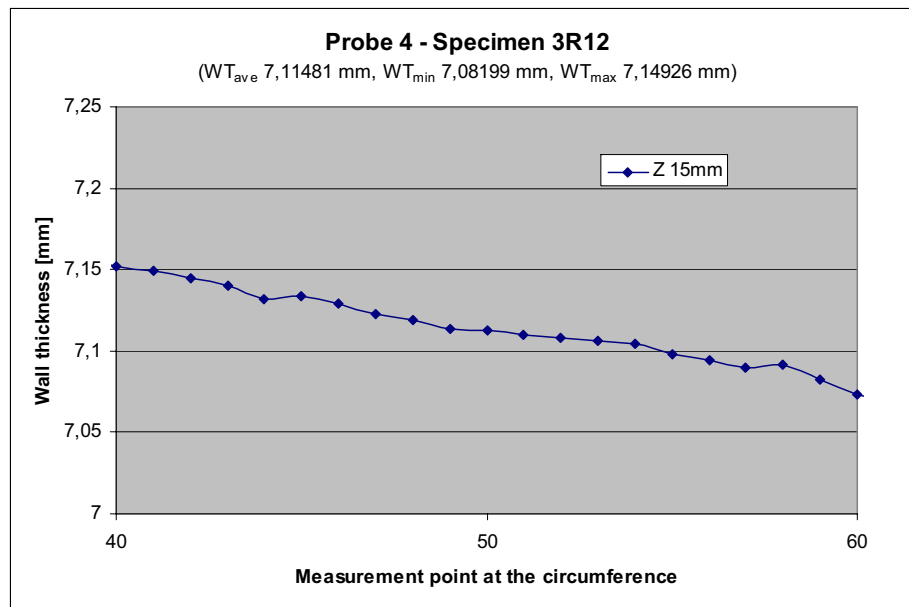
Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



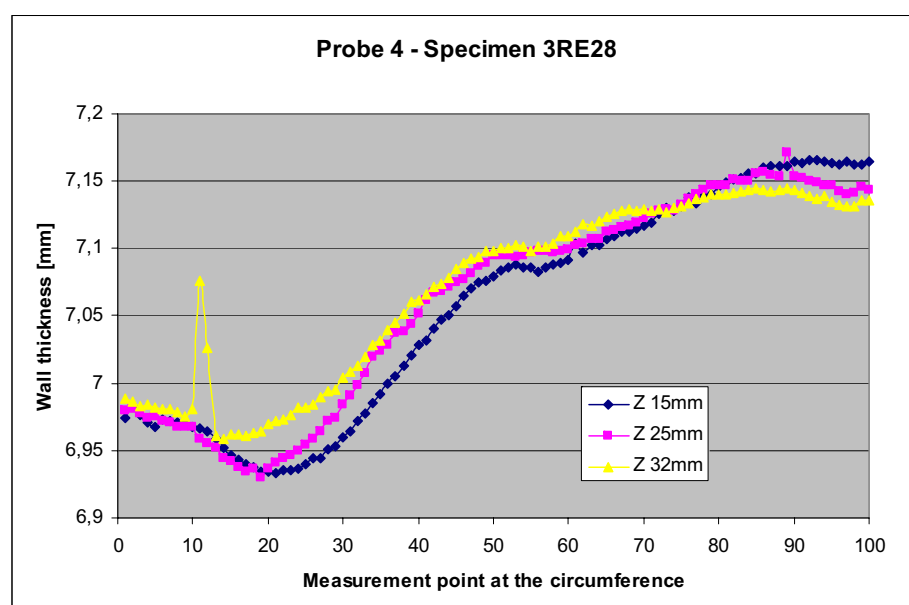
Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



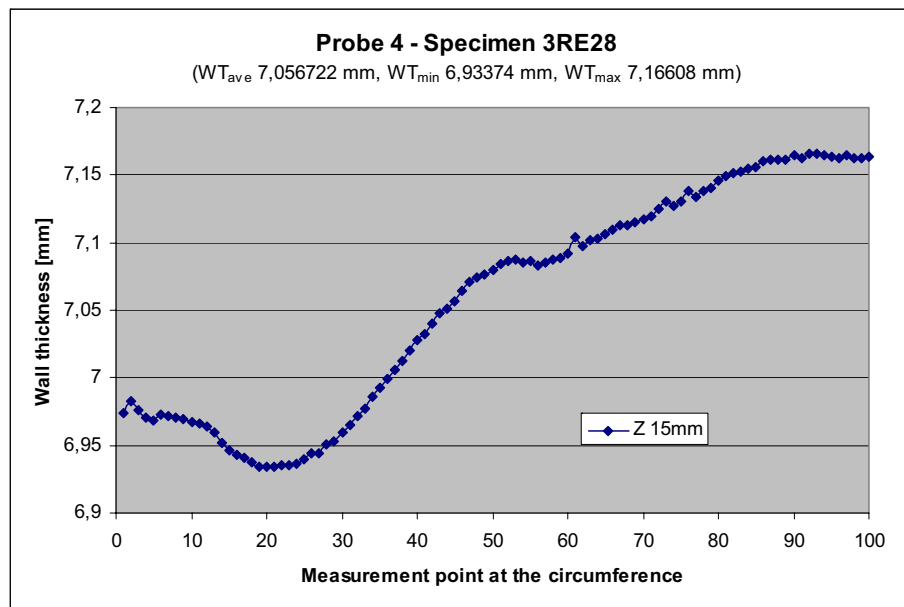
Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



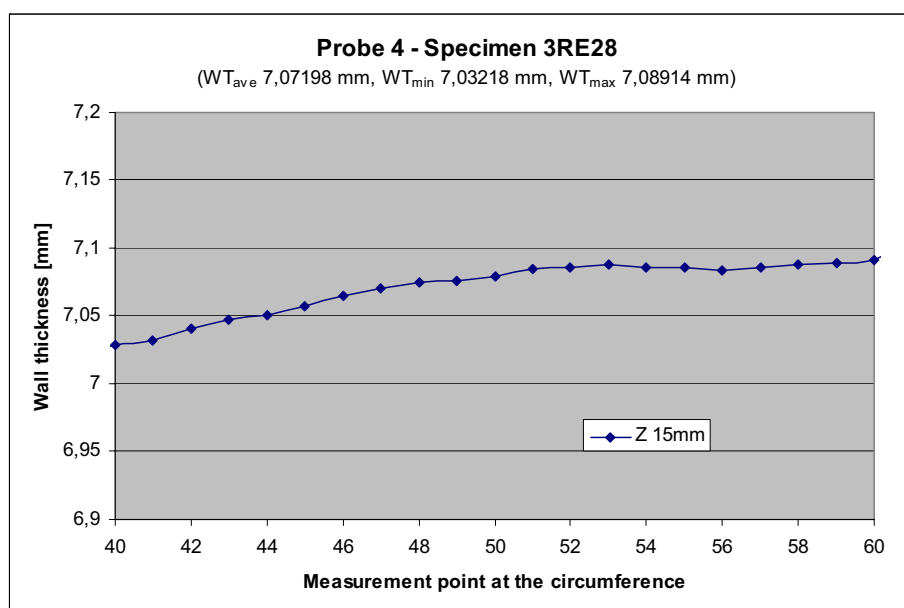
Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



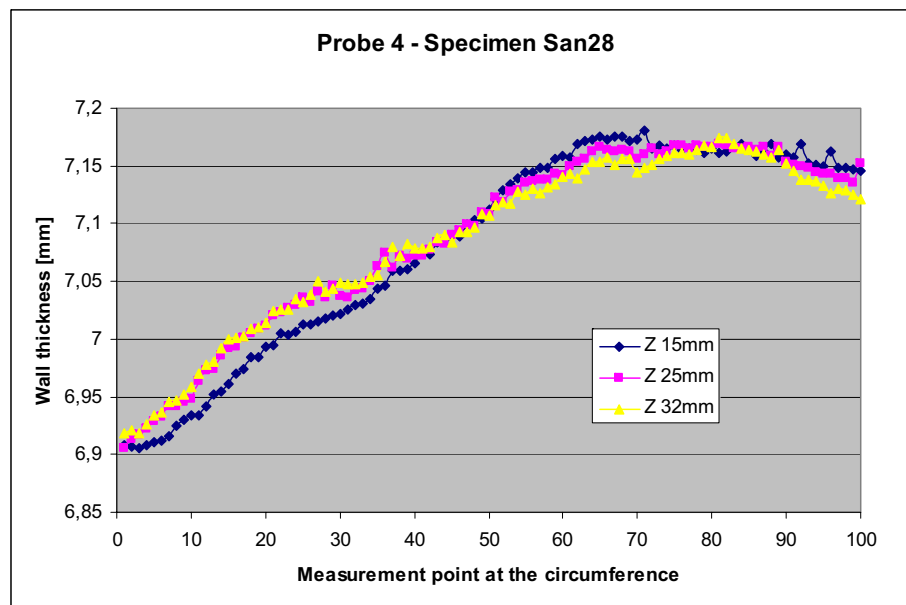
Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



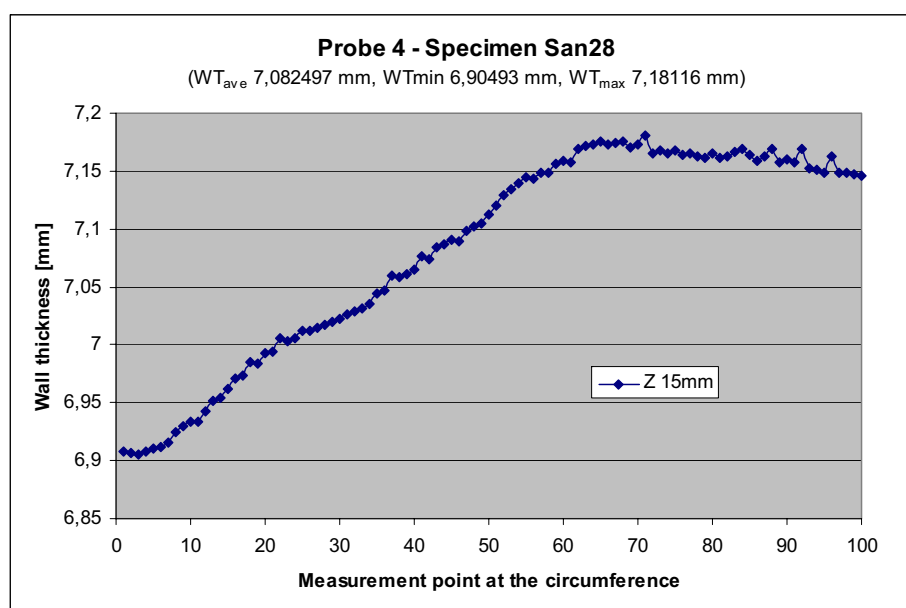
Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



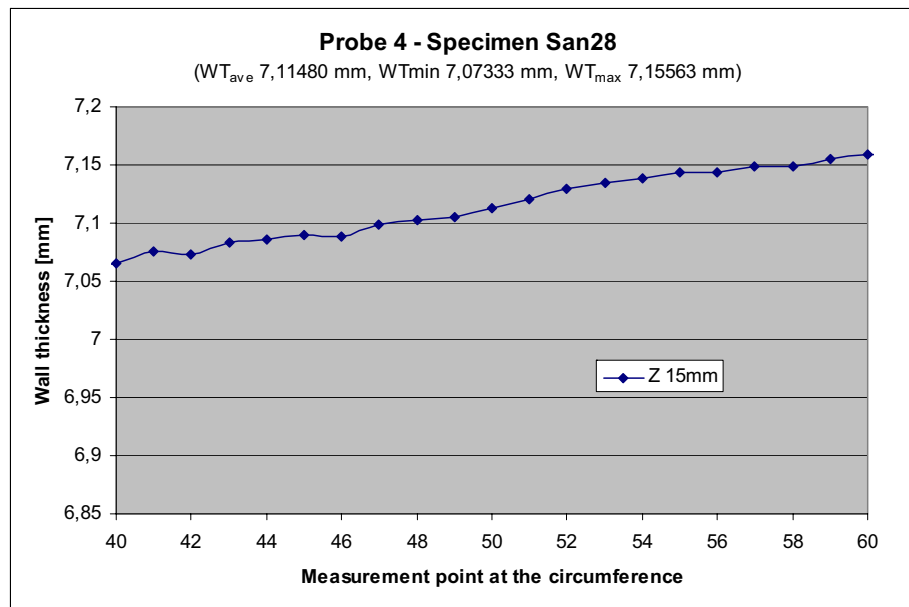
Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



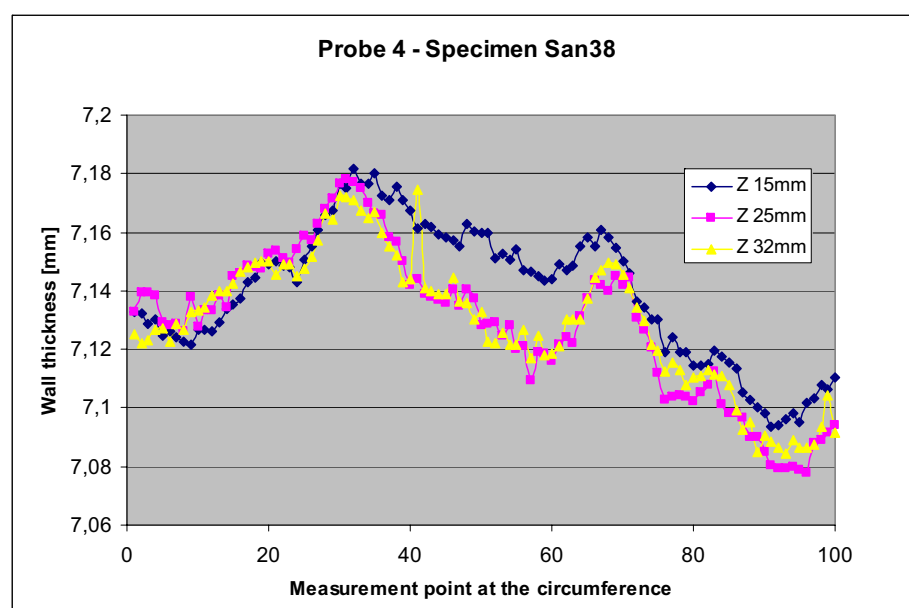
Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



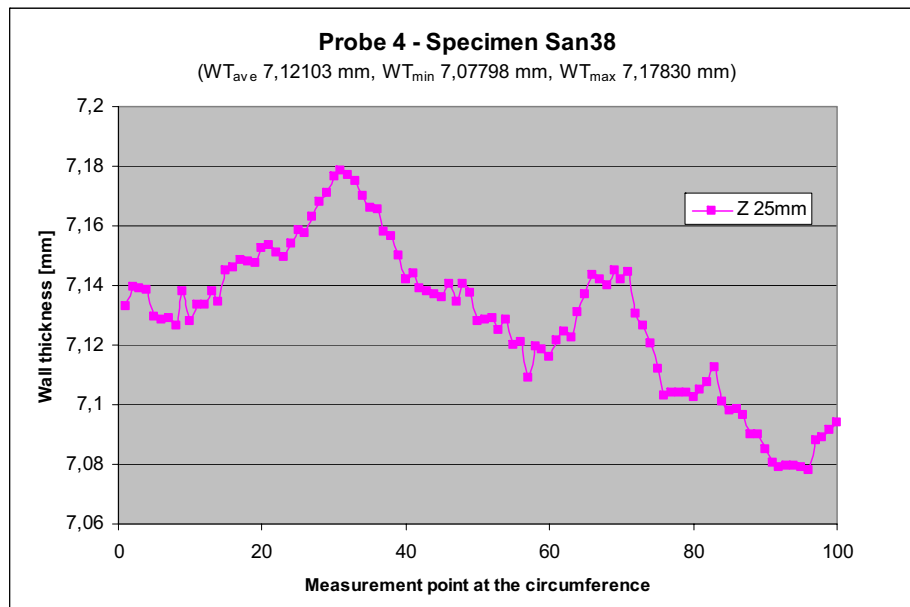
Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



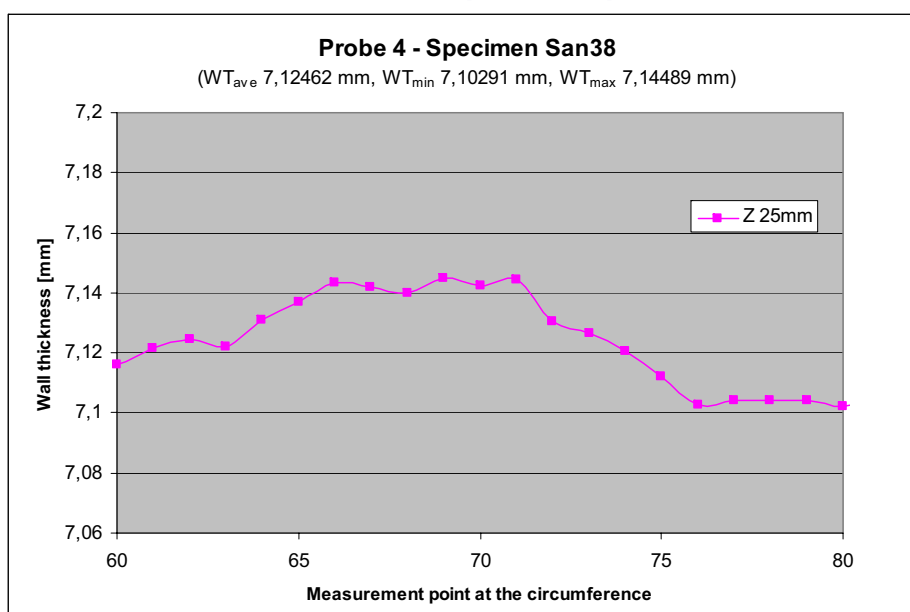
Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



Probe 1 – Thickness measurements before welding to the probe (Mikes)



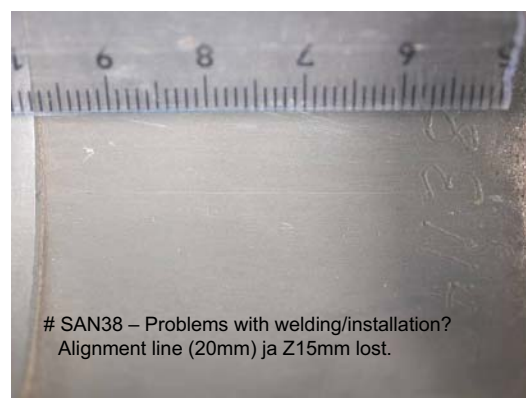
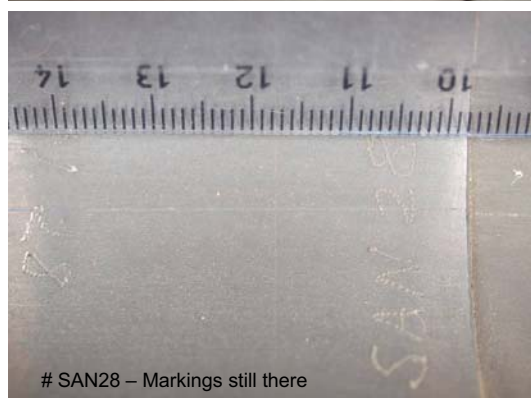
Probe 1 – After test, before cutting to parts



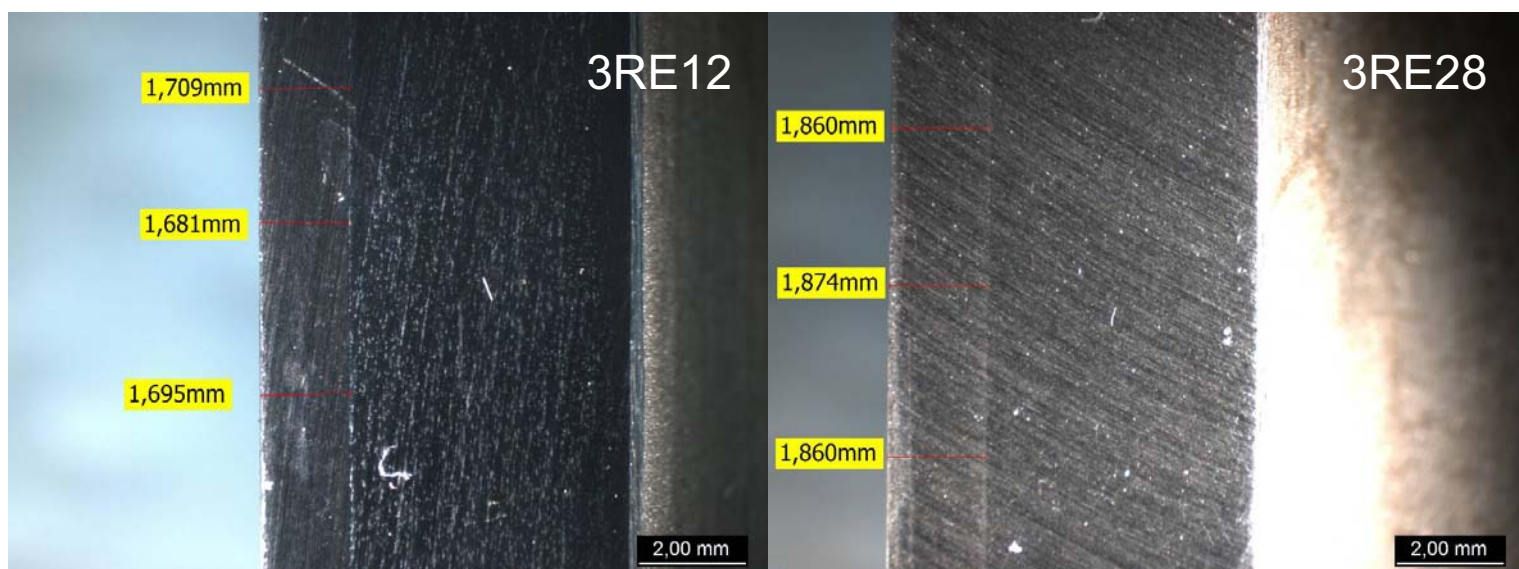
Probe 1 – After test, before cutting-off



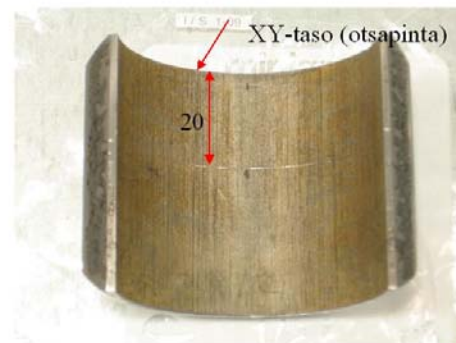
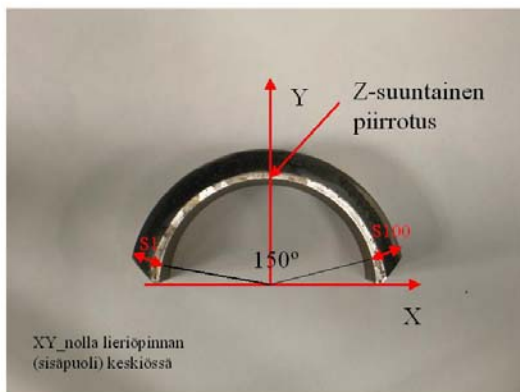
Probe 1 – Inner surface after the test, before cutting-off



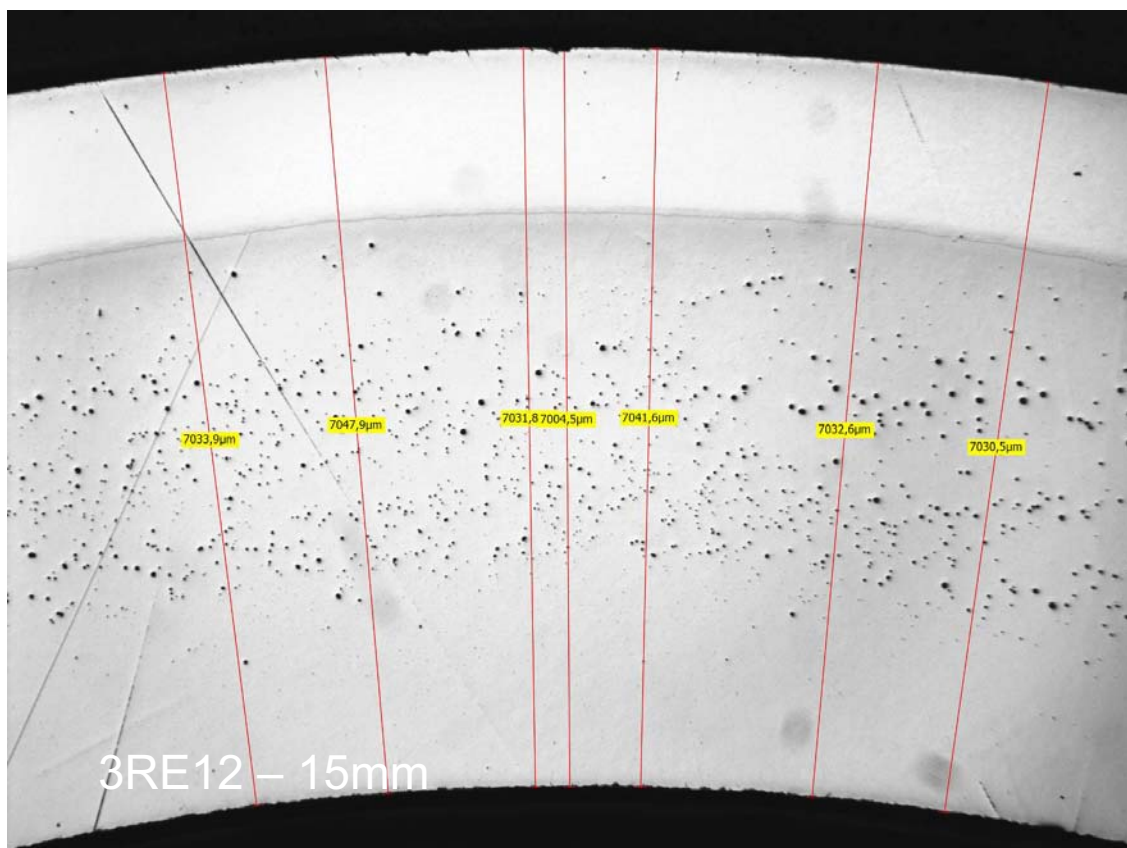
Probe 1 - Samples

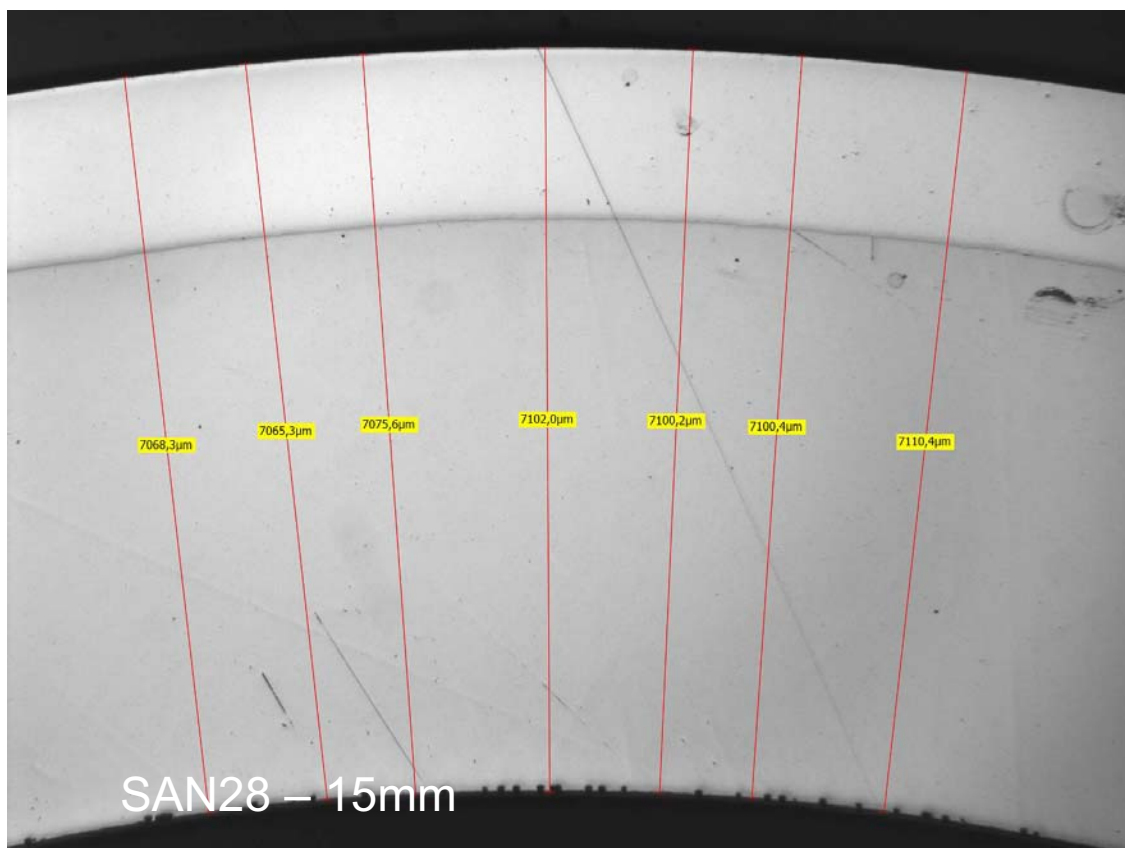
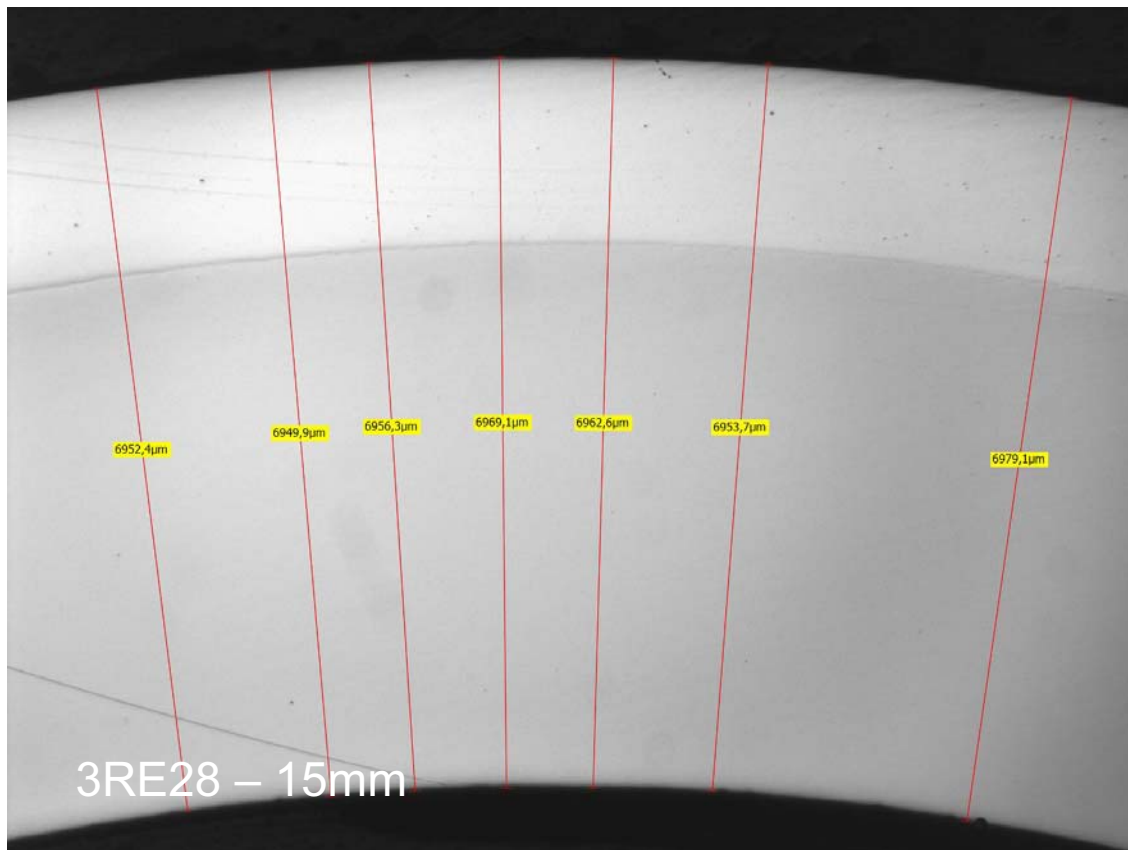


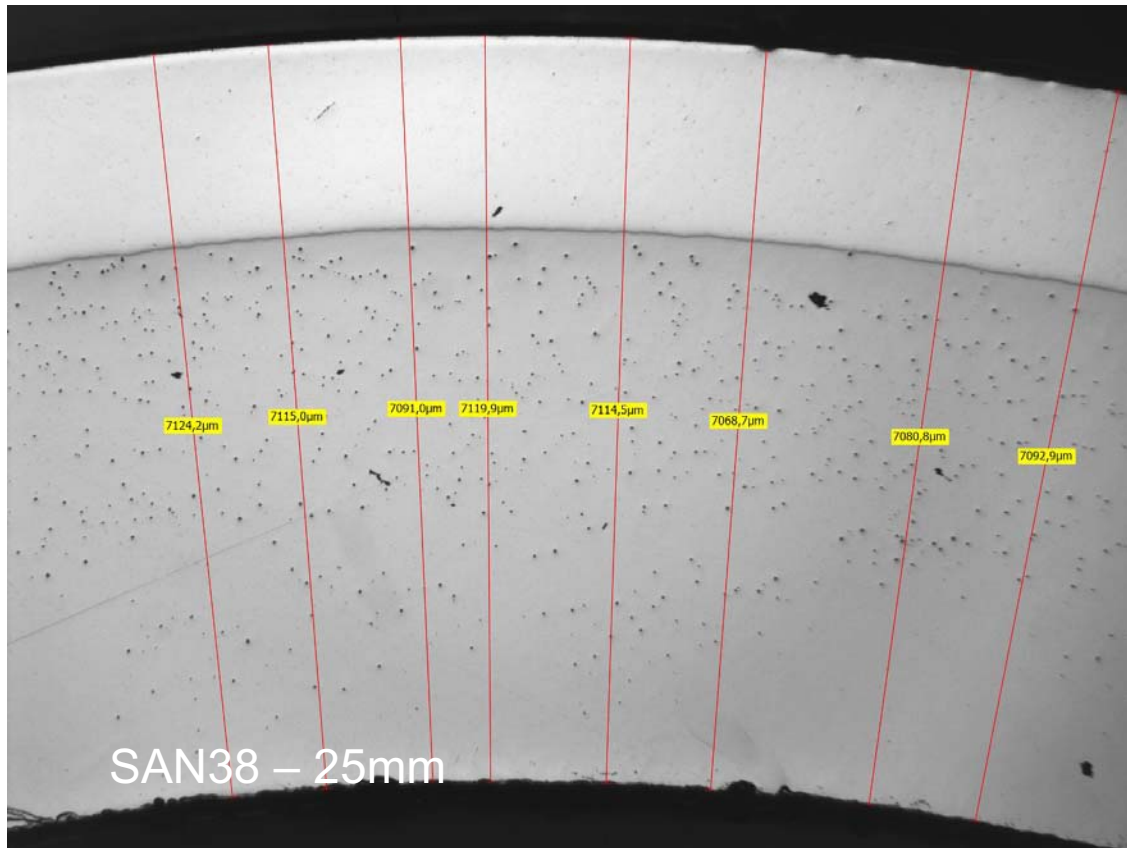
Probe 1 – Thickness measurements after the test



- Cross section with optical metalloscope and image processing
 - ✓ 3R12, 3RE28 ja SAN 28 at the apex (~ Mikes S40...S60) and "depth" Z 15mm
 - ✓ SAN 38 near the apex (~ Mikes S60...S80) and "depth" Z 25mm



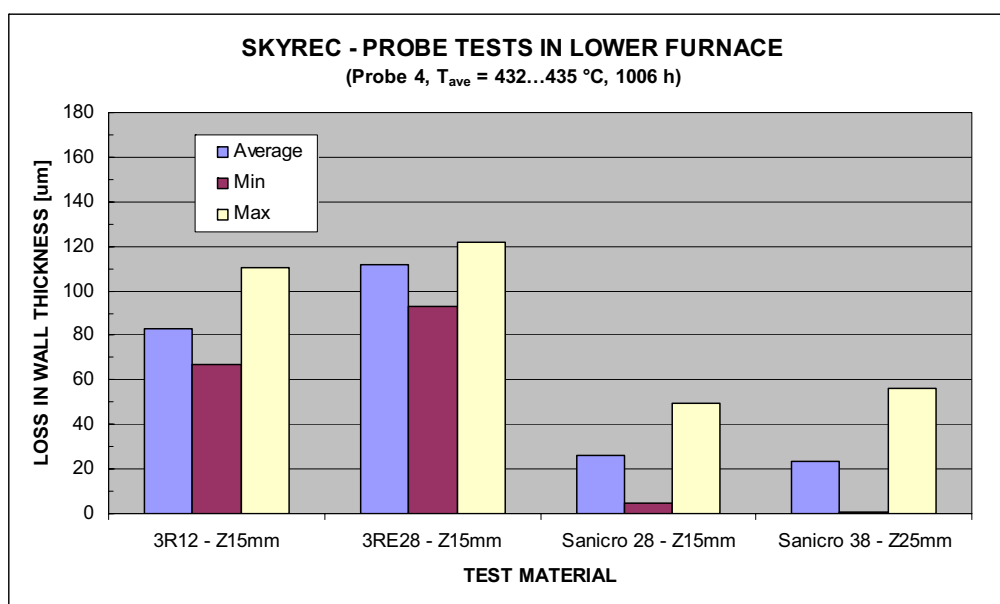




Probe 1 – Thickness measurement after the test

Material/ Measurement location	Wall thickness (at pos. 15 mm)					Decrease in wall thickness in 1000 h		
	Measurement position	Initial [mm] (Measured by Mikes) <i>Note: min./max. values are not used in calculations</i>		After the 1000 h test [mm] (OM from cross section)			[mm]	[µm]
3R12 - Z15mm	At the apex	Average	7,11481	Average	7,0318	Average	0,0830	83
		min.	7,08199	min.	7,0045	max.	0,1103	110
		max.	7,14926	max.	7,0479	min.	0,0669	67
3RE28 - Z15mm	At the apex	Average	7,07198	Average	6,9604	Average	0,1115	112
		min.	7,03218	min.	6,9499	max.	0,1221	122
		max.	7,08914	max.	6,9791	min.	0,0929	93
Sanicro 28 - Z15mm	At the apex	Average	7,11480	Average	7,0889	Average	0,0259	26
		min.	7,07333	min.	7,0653	max.	0,0495	49
		max.	7,15563	max.	7,1104	min.	0,0044	4
Sanicro 38 - Z25mm	20° from the apex	Average	7,12462	Average	7,1009	Average	0,0237	24
		min.	7,10291	min.	7,0687	max.	0,0559	56
		max.	7,14489	max.	7,1242	min.	0,0004	0

Probe 1 – Thickness measurement after the test



Probe 1 and 2

- ✓ Cross section measurements does not produce reliable / accurate information of wall thickness loss and thus the corrosion rates
- ✓ The thickness profile of the samples will be measured week 36 at MIKES (Centre for Metrology and Accreditation)
 - More measurement points, alignment problem should become smaller(?)
 - Probe 4
 - 3R12, 3RE12 ja SAN28 – (points Z25 mm ja Z32 mm)
 - SAN38 – point Z32 mm (only this is left)
 - Probe 5 – all samples (3R12, HR11N, SAN38, Super 625)
 - Cross sections weeks 36/37 (Z15 mm)
 - Thickness profiles (Z25 mm ja Z32 mm) week 36



**VTT creates business from
technology**

APPENDIX VIII

VTT, Mikko Vepsäläinen
Effect of water quality and different chemicals on magnetite layer
properties – presentation
30.8.2010

Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin

Koetulokset SKYREC CS projektista

Mikko Vepsäläinen
21.4.2010

Sisältö

- Tutkimuksen tavoite
- Tutkimuksen rajaukset
- Käytetyt tutkimusmenetelmät
- Tulokset
 - Alkaloivien amiinien terminen hajoaminen
 - Magnetiittikalvon muodostuminen
- Tulosten tarkastelu
- Johtopäätökset

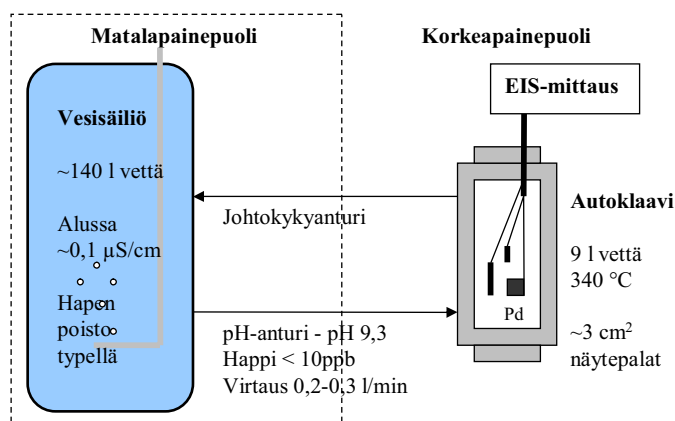
Tutkimuksen tavoite

- Soodakattiloiden lämpötilojen ja paineiden nosto vaikuttaa myös kemikaalien hajoamiseen ja magnetiittikalvon ominaisuuksiin.
- Alkaloivien amiinien hajoamista $>300\text{ °C}$ lämpötilassa ei ole juurikaan tutkittu.
- Amiinien hajotessa voi muodostua:
 - Orgaanisia happoja mm. etikka- ja muurahaishappoa (hapen läsnäollessa)
 - Muita pienemmän molekyylipainon amiineja
 - Muita orgaanisia yhdisteitä mm. alkoholeja
 - Ammoniakkia
- Alkaloivien amiinien vaikutusta hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin 340 °C :ssa ei tunneta.

Tutkimuksen rajaukset

- Tutkimuksen alussa huomattavia ongelmia johtimien eristysten ja lämpötilan/paineen säädön kanssa.
→ Siirryttiin panos-kokeista vesikiertoon.
- Käytetystä koelaitteistosta oli mahdollista ottaa näytteitä ainoastaan vesitilasta, jolloin amiinien ja hajoamistuotteiden jakautumista höyryyn ei voitu tutkia.
- Amiinien hajoamistuotteista määritettiin vain etikka- ja muurahaishappo ja ammoniakki.
- Veden heikko johtokyky asetti rajoitteita sähkökemiallisille mittausmenetelmille.

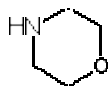
Menetelmät



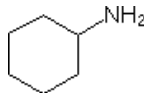
1. Hiotut ja esihapetetut näytteet autoklaaviin.
2. Veden vaihto, ioninvaihtimen läpi kierrätys ja kuplitus.
→ J.kyky ~0,1 µS/cm, O₂ <10ppb
3. Ammoniakin tai amiinin syöttö
→ pH piirissä 9,3 ± 0,1
4. Paineen säätö ja lämmitys
→ 160 bar ja 340 °C
5. EIS-mittaukset ja näytteet 15h, 40h ja 72h jälkeen.
6. Kokeen lopetus ja näytteiden kuvaus SEM:llä

Menetelmät

- Kokeissa käytetyt amiinit:



Morfoliini
MW 87,12 g/mol



Sykloheksyyliamiini
MW 99,12 g/mol

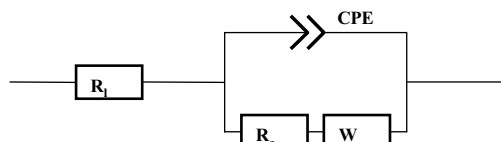


2-amino-2-metyyli-1-propanoli
MW 89,14 g/mol

- Amiinien puhtaus ≥ 99%

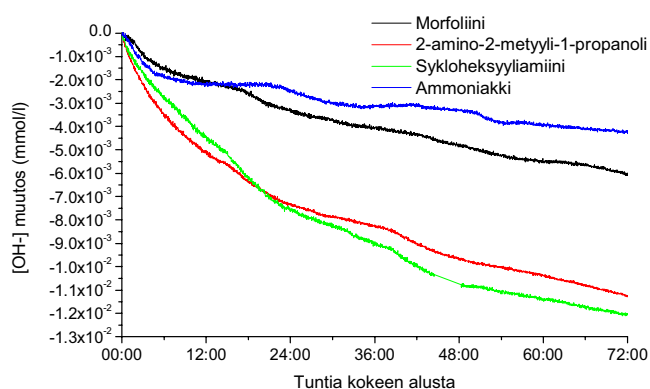
Menetelmät

- Kokeiden aikana hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksia seurattiin EIS- ja potentiaalimittausten avulla.
- EIS-tuloksia voidaan tarkastella ns. sijaiskytkentäpiirin avulla, jossa tuloksiin sovitetaan sähkökomponentteja mm. vastuksia ja kondensaattoreita.



- Tässä tutkimuksessa EIS-tuloksista laskettiin aineensiirtovastusten arvot.

Tutkimustulokset amiinien terminen hajoaminen



- Amiinien hajoaminen voitiin todeta online-pH mittarin avulla.
- Amiinien helposti haihtuvat hajoamistuotteet jakaantuvat myös säiliön kaasutilaan.
- $[\text{OH}^-]$ laskettiin 1. kertaluvun reaktionopeusvakiot
 - Morfoliini $5,27 \cdot 10^{-5}$
 - Sykloheksyyliamiini $6,10 \cdot 10^{-5}$
 - AMP $8,71 \cdot 10^{-5}$
- Morfoliini termisesti kestävin.
- 2-amino-2-metyyli-1-propanoli oli selvästi nopeimmin hajoava.
- CE-määritysten tulokset tukevat pH-mittauksia.

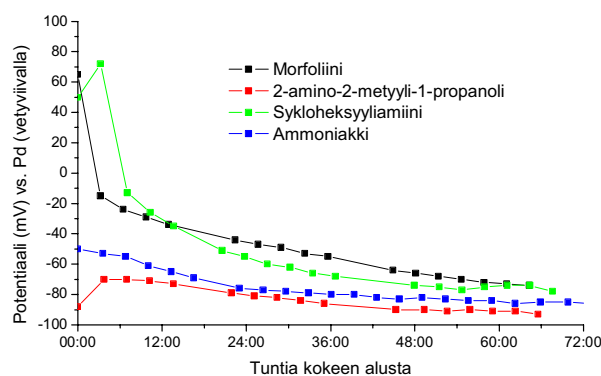
Tutkimustulokset

amiinien terminen hajoaminen

	Näyte	Morfoliini	CHA	AMP	Formiaatti	Asetaatti	Ammonium
Morfoliini	Ref (90 °C)	3,6	ND	ND	< LOD	0.3	< LOQ
	Ref (340 °C)	3,5	0.7	ND	< LOD	0.3	< LOQ
	Koeaika 16h	3,50	0.5	ND	< LOD	0.3	< LOQ
	Koeaika 40h	3,3	0.5	ND	< LOD	0.3	ND
	Koeaika 69h	3,4	0.5	ND	< LOD	0.4	< LOQ
AMP	Ref (90 °C)	<LOQ	ND	1.5	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Ref (340 °C)	ND	ND	1.3	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Koeaika 15h	<LOQ	<LOQ	<LOQ	< LOD	< LOQ	1.2
	Koeaika 40h	ND	ND	ND	< LOD	0.4	ND
	Koeaika 70h	ND	ND	ND	< LOD	0.4	ND
CHA	Ref (90 °C)	ND	2.1	ND	< LOD	0.4	< LOQ
	Ref (340 °C)	ND	1.7	ND	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Koeaika 15h	<LOQ	1.7	ND	< LOD	0.4	< LOQ
	Koeaika 40h	<LOQ	1	ND	< LOD	0.3	< LOQ
	Koeaika 70h	<LOQ	<LOQ	ND	< LOD	< LOQ	0.5
	LOD	0.25	0.25	0.25	0.1	0.1	0.25
	LOQ	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25	0.5

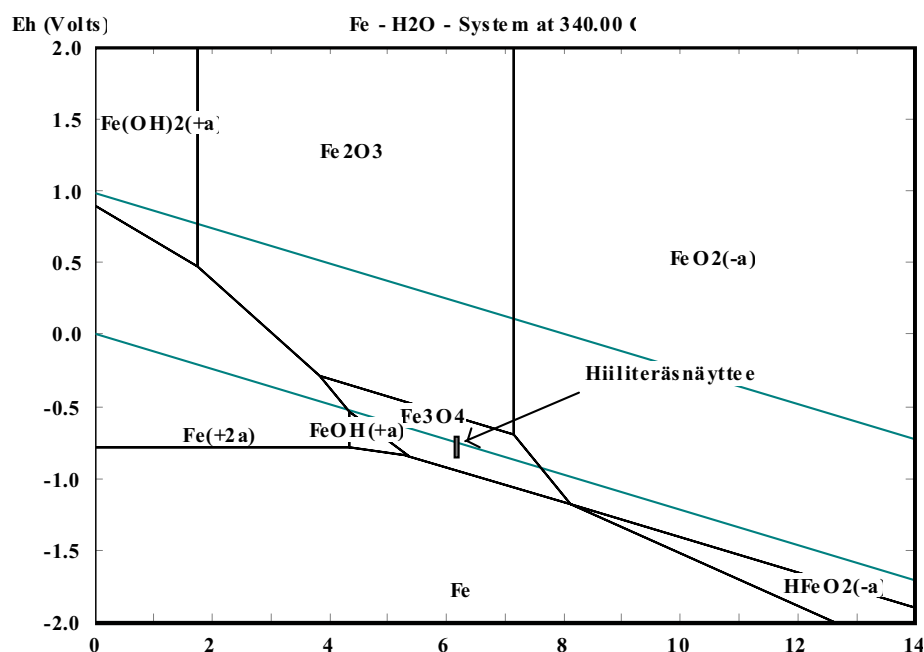
Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen



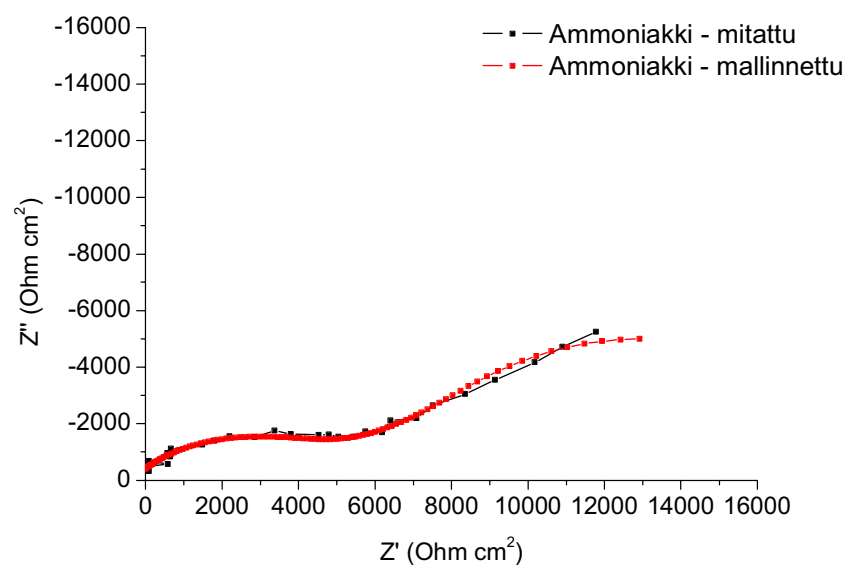
- Veden alhaisen happipitoisuuden johdosta hiiliteräsnäytteiden potentiaali oli lähellä vetyviivaa.
- Näytteiden potentiaali oli kaikilla kemikaaleilla samalla alueella, kun koeaika oli >12h.
- Näytteiden potentiaali ei muuttunut merkittävästi kokeen aikana.
- Esihapetettujen ja hiottujen näytteiden potentiaaleissa ei ollut merkittävää eroa.

Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen



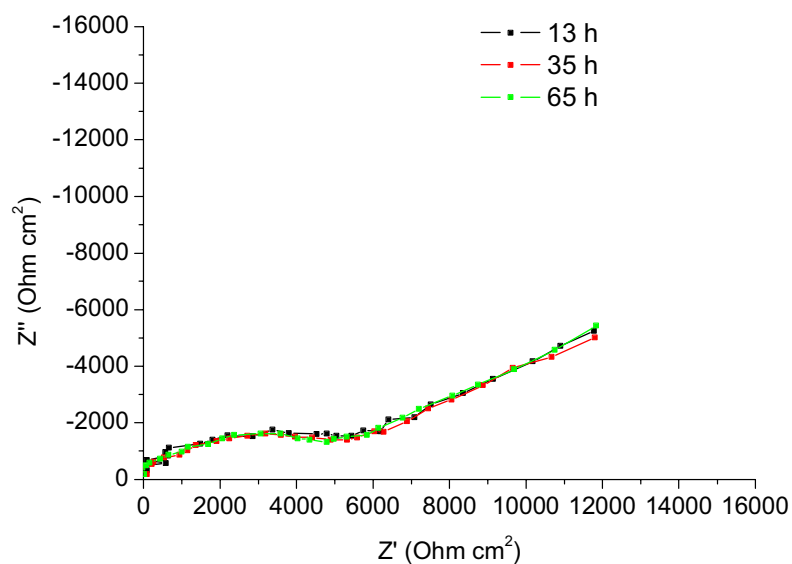
Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

Mallinnettu ja mitattu - ammoniakki



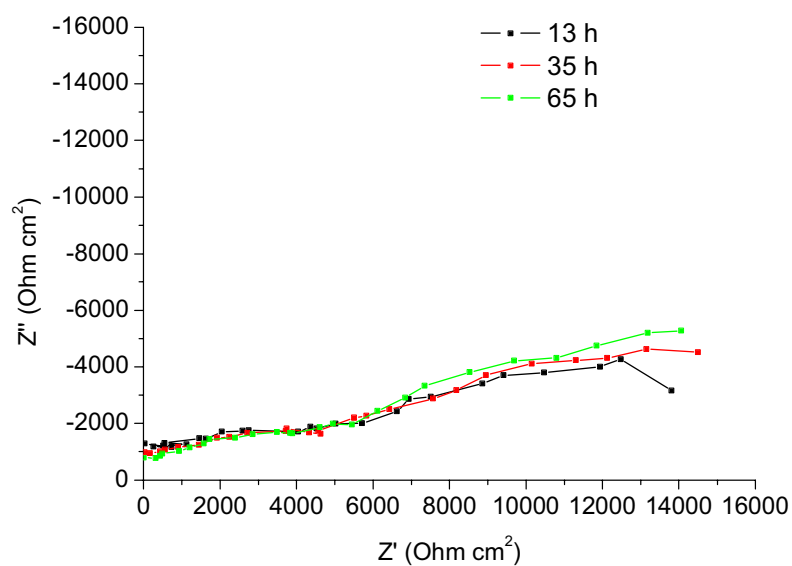
Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

Hiottu näyte - ammoniakki



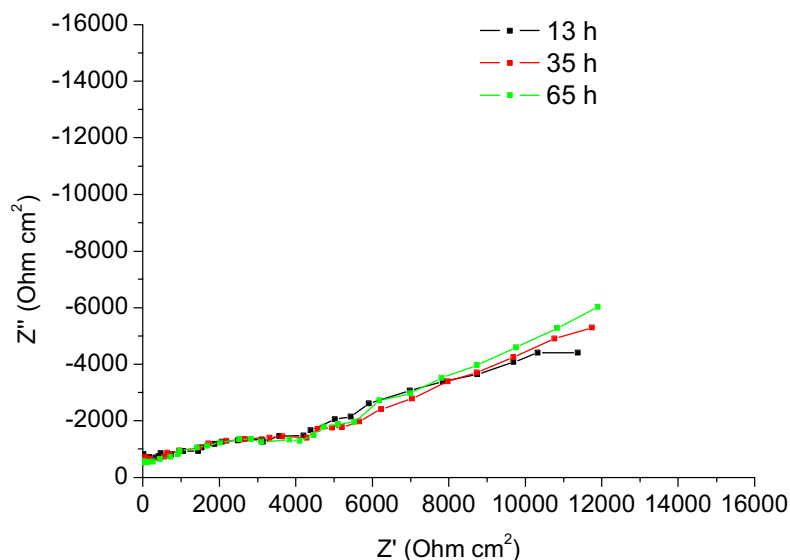
Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

Hiottu näyte - morfoliini



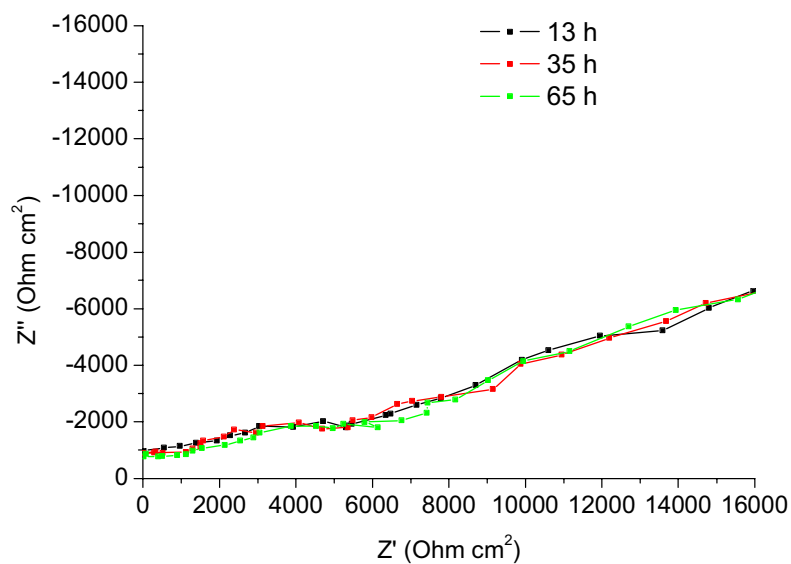
Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

Hiottu näyte - sykloheksyyliamiini



Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

Hiottu näyte – 2-amino-2-metyyli-1-propanoli

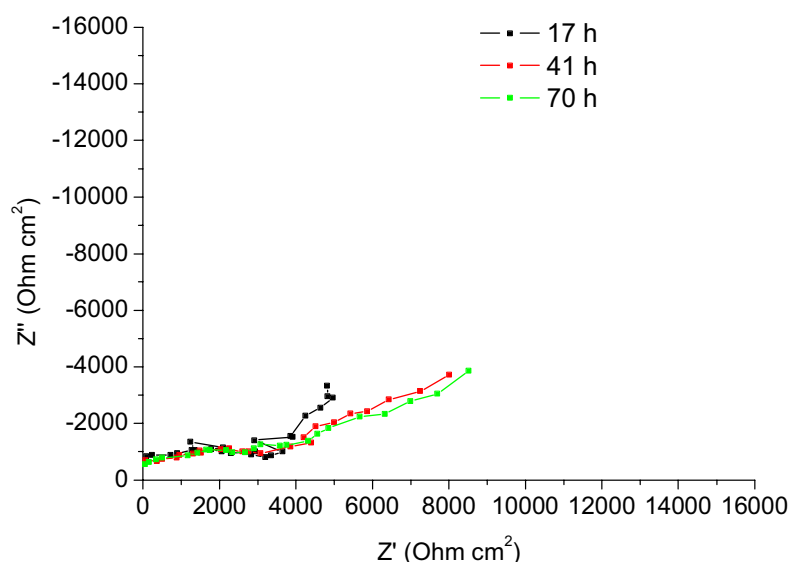


Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

- Hiottujen näytteiden EIS-tuloksissa oli huomattavaa kohinaa ensimmäisten mittausten aikana (< 13h).
 - Magnetiittikalvon muodostuminen.
 - Amiinien terminen hajoaminen etenkin sykloheksyyliamiinilla ja 2-amino-1-metyyli-1-propanolilla.
- Morfoliinia ja sykloheksyyliamiinia sisältävässä vedessä hiottujen näytteiden EIS-mittausten matalien taajuuksien vaihekulma kasvoi kokeen aikana.
 - Amiinien hajotessa diffuusio oksidikerroksen läpi hidastui.
- Ammoniakilla ja 2-amino-2-metyyli-1-propananolilla ei merkittävää muutosta hiottujen näytteiden EIS-kuvaajissa 13h jälkeen.
 - 2-amino-2-metyyli-1-propanoli <0,5 mg/l 15h jälkeen.

Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

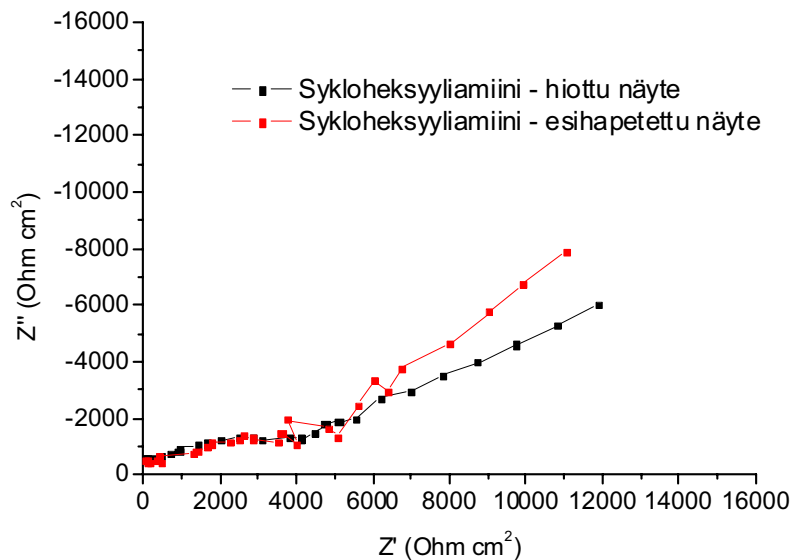
Esihapetettu näyte – morfoliini



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

Esihapetettu ja hiottu näyte - sykloheksyyliamiini



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

- Esihapetettujen näytteiden EIS-tuloksissa näkyi selvä muutos kokeen aikana ainoastaan morfoliinia käytettäessä.
- Morfoliinilla matalien taajuuksien impedanssin itseisarvo kasvoi ja vaihekulma laski kokeen aikana.
 - Diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui amiineja sisältävässä vedessä.
- Warburg-kertoimien mukaan diffuusio oli kuitenkin kokeen lopussa hitaampaa esihapetettujen näytteiden läpi jokaisella amiinilla.
- Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että sykloheksyyliamiini ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli hajosivat täydellisesti kokeen aikana.

Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

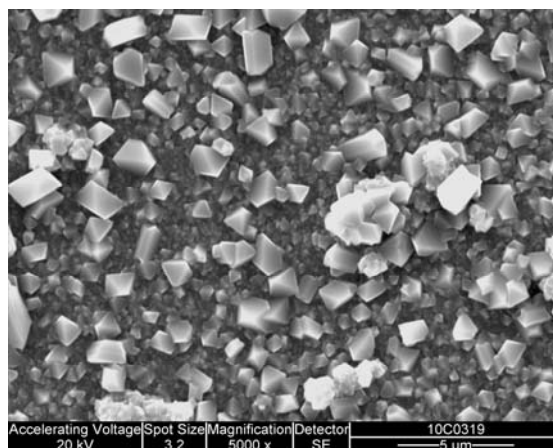
Näyte	Hiottu näyte R_w (Ω cm ²)	Esihapetettu näyte R_w (Ω cm ²)
Ammoniakki	14185	
Morfoliini	13499	13508
2-amino-2-metyyli-1-propanoli	19913	14849
Sykloheksyyliamiini	15769	16441

- Aineensiirtovastus on kääntäen verrannollinen korroosionopeuteen.
- Näytteiden korroosionopeuksissa ei ollut merkittäviä eroja eri amiineilla tai esihapetetuilla ja hiottuilla näytteillä.
- Diffuusiokerroin suuruusluokkaa $1,1 \cdot 10^{-17}$ cm²s⁻¹.

Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

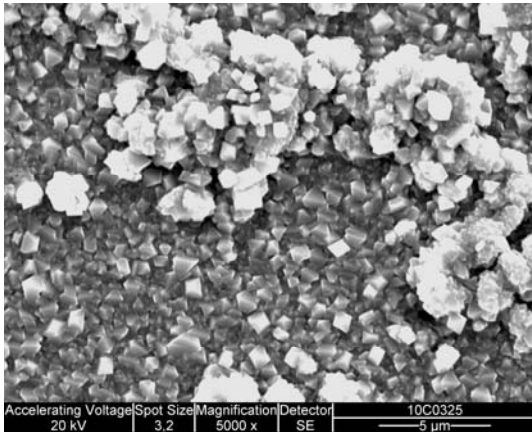
Ammoniakki



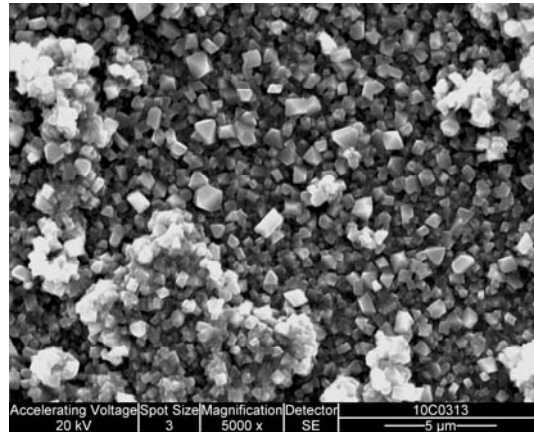
Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

Sykloheksyyliamiini



Hiottu näyte

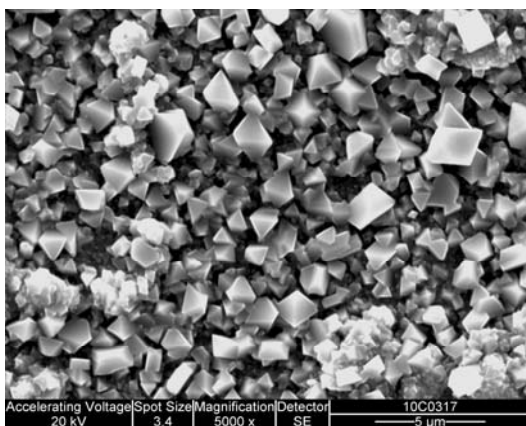


Esihapetettu näyte

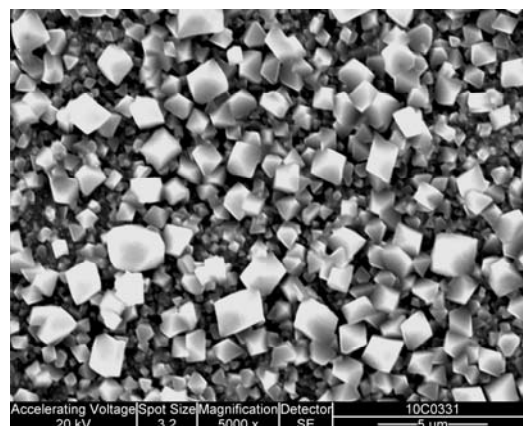
Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

Morfoliini



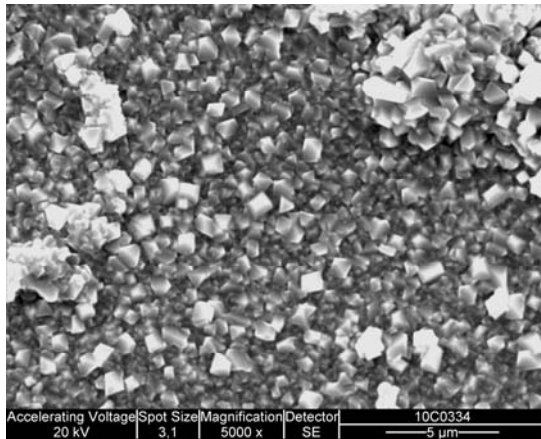
Hiottu näyte



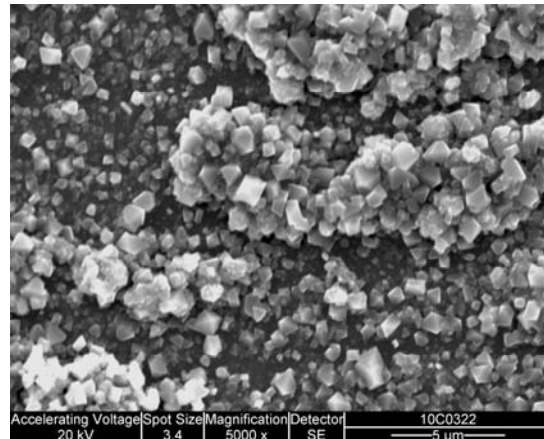
Esihapetettu näyte

Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

2-amino-2-metyyli-1-propanoli

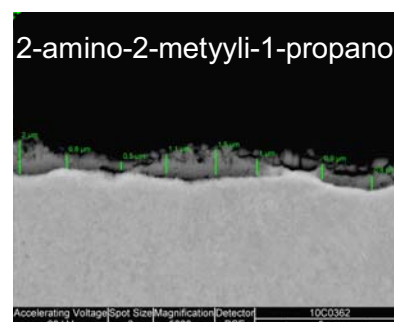
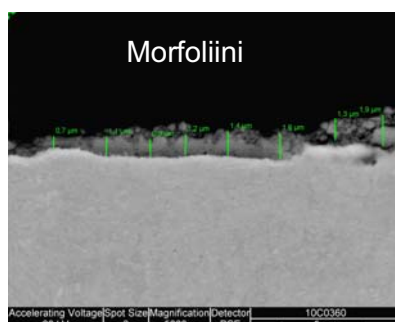
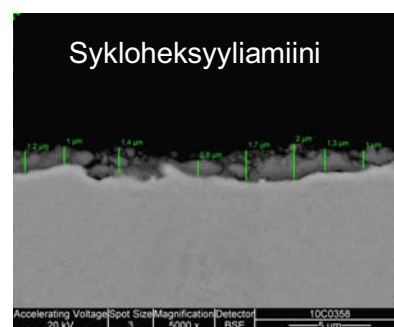
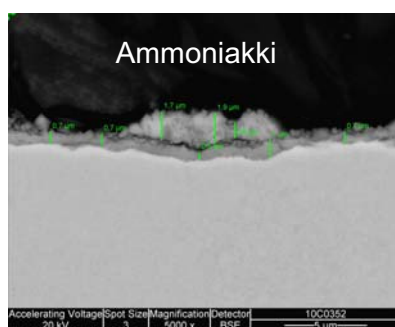


Hiottu näyte



Esihapetettu näyte

Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Weight % Error</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom % Error</i>
<i>C</i>	0.66	+/- 0.04	1.85	+/- 0.12
<i>O</i>	24.95	+/- 0.17	52.11	+/- 0.35
<i>Al</i>	2.55	+/- 0.05	3.16	+/- 0.06
<i>Mn</i>	0.51	+/- 0.06	0.31	+/- 0.04
<i>Fe</i>	70.97	+/- 0.33	42.46	+/- 0.20
<i>Mo</i>	0.35	+/- 0.05	0.12	+/- 0.02
<i>Total</i>	100.00		100.00	

Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

- Ammoniakissa ja morfoliinissa olleiden näytteiden pinnalla enemmän suuria oksidipartikkeleita.
- Esihapetetuissa näytteissä enemmän suuria oksidikerääntymiä kuin hiotuissa näytteissä.
- Magnetiittikerroksen paksuus näytteiden pinnalla oli 0,7-1,3 µm.

Johtopäätökset

- Alkaloivien amiinien terminen hajoamisnopeus 340 °C; morfoliini < sykloheksyyliamiini < 2-amino-2-metyyli-1-propanoli.
- Alkaloivilla amiineilla vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin sekä hiottuilla että esihapetetuilla näytteillä.
- Aineensiirtovastusten mukaan korroosionopeuksissa ei ollut merkittävää eroa eri amiinien ja hiottujen sekä esihapetettujen näytteiden välillä.
- Magnetiittikalvo muodostui hiottujen näytteiden pinnalle <12h kokeen aloittamisen jälkeen.
- Ammoniakissa ja morfoliinissa olleiden näytteiden pinnalla enemmän suuria oksidipartikkeleita.

Mahdolliset jatkotutkimukset

- Osa 1: Kemikaalien hajoamistuotteiden määrittäminen
 - Kokeet staattisella autoklaavilla
 - Kemikaalien pitoisuus suurempi kuin aiemmassa kokeessa
 - Kemikaalien hajoamistuotteiden kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen määrittäminen vedestä ja höyrystä
- Osa 2: Kemikaalien ja hajoamistuotteiden vaikutus magnetiittikalvon muodostumiseen ja ominaisuuksiin
 - Kokeet kiertovesipiirissä
 - Autoklaavin tilavuus pienempi suhteessa kiertovesisäiliöön -> kemikaalit eivät hajoa merkittävästi kokeen aikana
 - Kiertovesipiiriin lisätään amiineja ja/tai hajoamistuotteita, joiden vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin seurataan sähkökemiallisilla mittauksilla

APPENDIX IX

University of Oulu and CEWIC, Tero Luukkonen
TOC removal methods, field tests of activated carbon, UV-treatment and
RO-treatment - presentation
30.8.2010

Aktiivihiili, UV-käsittely ja käänteisosmoosi soodakattilalaitoksen lisäveden TOC:n poistossa

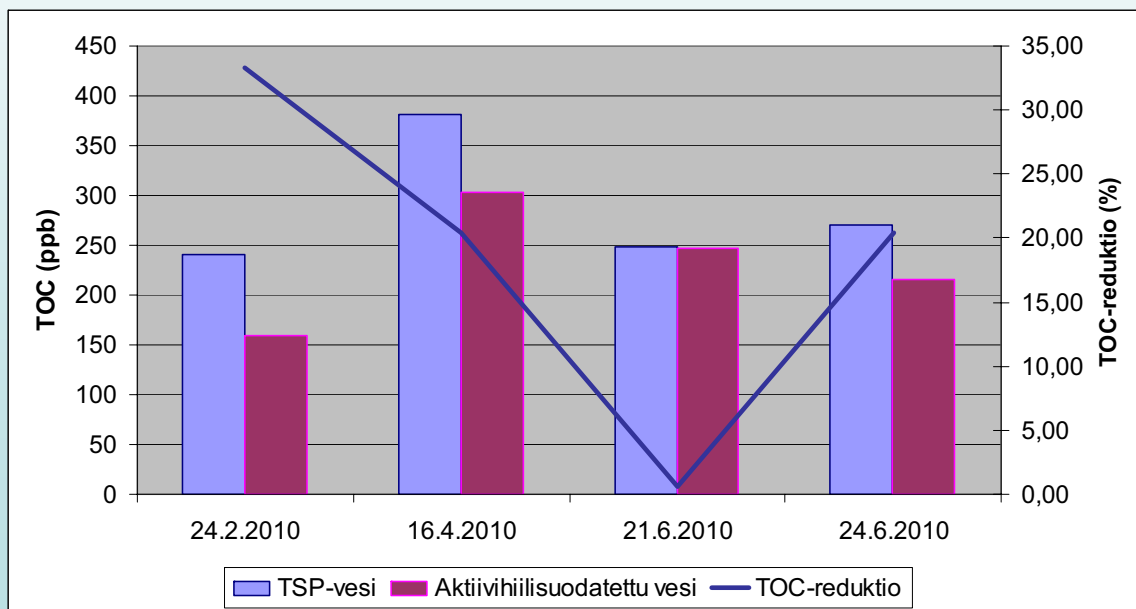
Tero Luukkonen, 31.8.2010

Esityksen sisältö

1. Aktiivihiilikokeiden tuloksia
 - TOC-tulokset
 - Pesäkelukumääritykset
 - Aktiivihiilen biologisen toiminnan herätyskokeet
 - Aktiivihiili ja sekavaihdin
 - Johtokykymittausten tuloksia
 - Muut kokeet
2. UV-kokeiden tilanne
3. RO-selvityksen tilanne

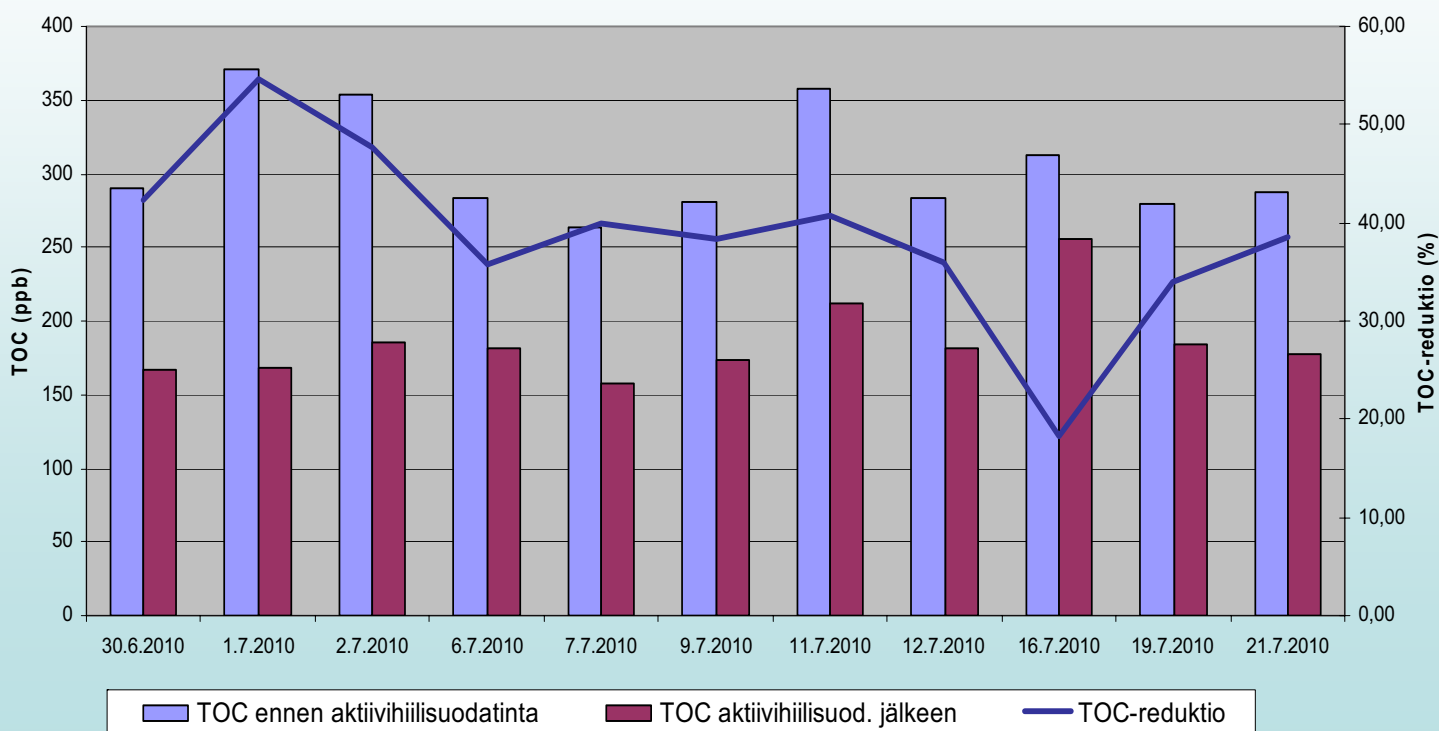
TOC-tulokset, 1/3

- Aktiivihiilisuodattimessa sama hiilipatja 24.2. - 28.6.2010
- Toiminta epätehokasta verrattuna ed. projektin yhteydessä havaittuihin TOC-reduktioihin



TOC-tulokset, 2/3

- 28.6. käyttöön otetun hiilipatjan tulokset



TOC-tulokset, 3/3

- 28.6. käyttöön otetun hiilipatjan toiminta parempaa kuin 24.2. - 27.6.2010, mutta reduktio ei silti ole yhtä hyvä kuin vuoden 2009 lopulla tehdyissä kokeissa
- Mahdollinen syy: raakaveden korkeampi TOC tai TOC:n erilainen koostumus

Pesäkelukumääritykset

- Pesäkelukumäärä kasvaa aktiivihiiisuodattimessa → suodattimessa biologista aktiivisuutta

Näyte	Pesäkeluku (36 °C, 48 h)	Pesäkeluku (22 °C, 68 h)
TSP-vesi, 2.7.2010	0	4
Aktiivihiiisuodatettu, 2.7.2010	3	7

Aktiivihiilen biologisen aktiivisuuden herätys, 1/2

- Kokeiltu siirtää suodatin aiempaan prosessivaiheeseen (ennen suolanpoistosarjaa): todennäköisesti veden desinfiointiin käytetty kloori häiritsee

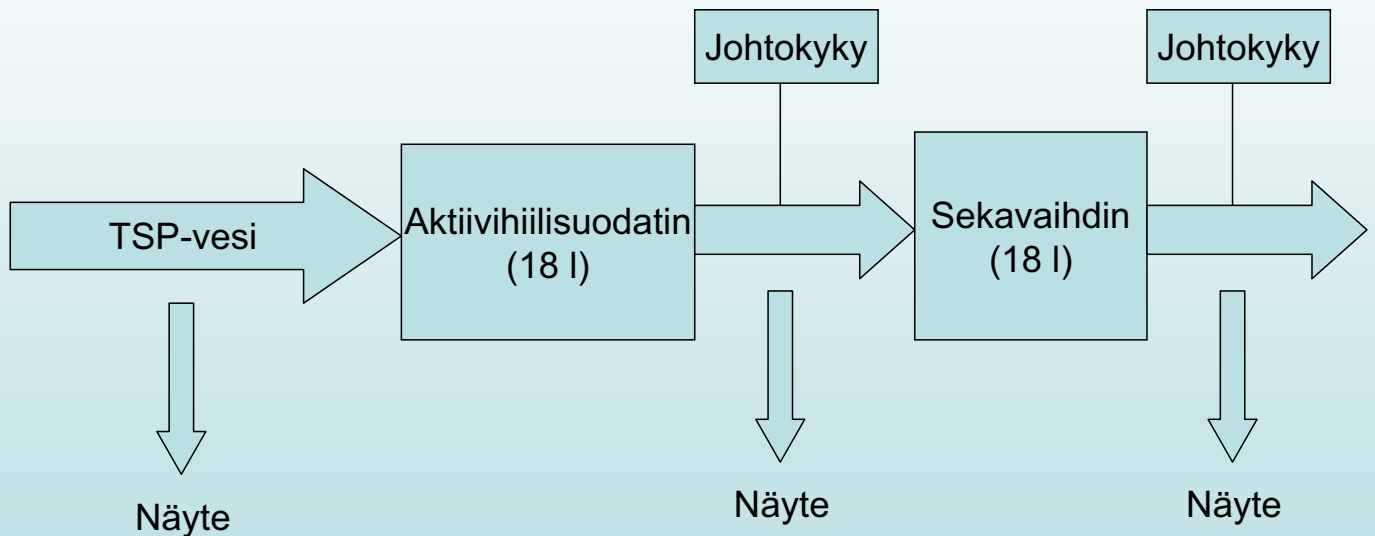
Näyte	TOC (ppm)
Kem. puhd. vesi, ennen välisäiliötä	2,21
Aktiivihiilisuodatettu	2,63

Aktiivihiilen biologisen aktiivisuuden herätys, 2/2

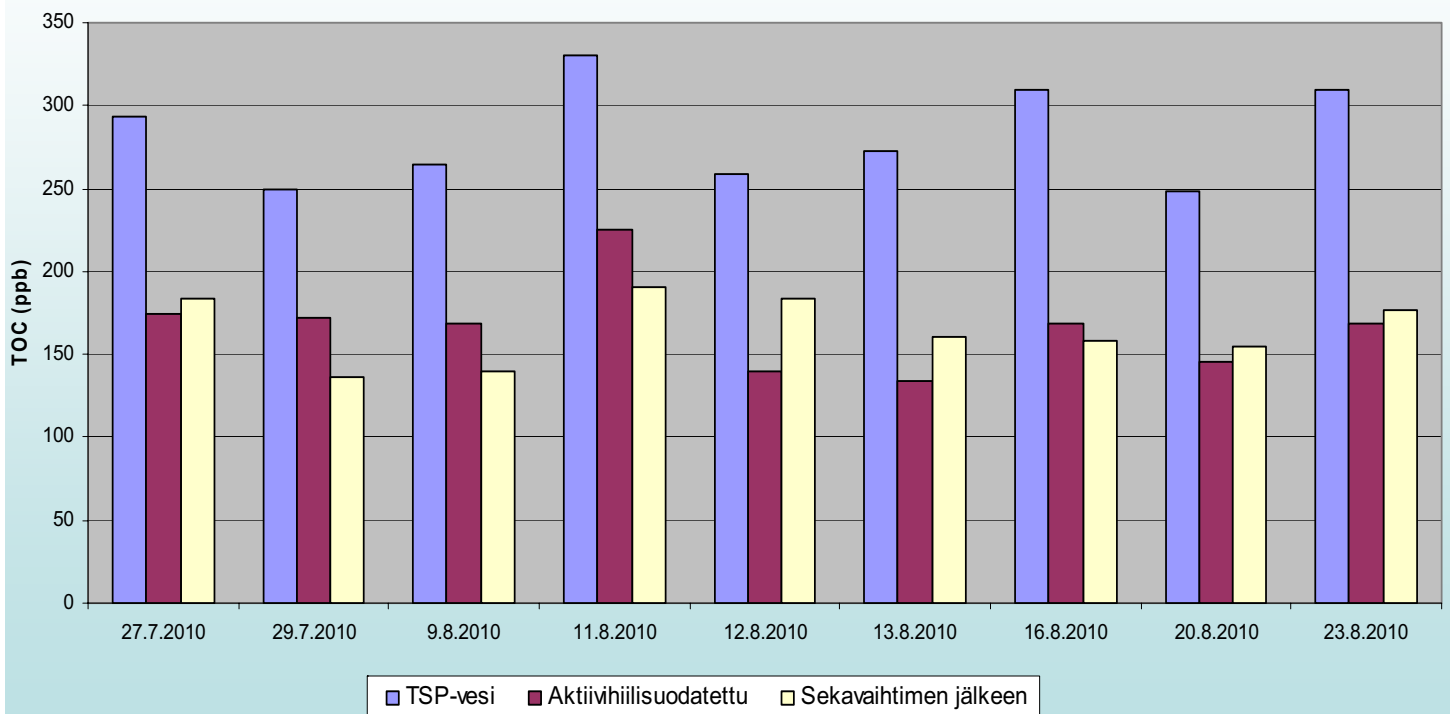
- Uuden aktiivihiilipatjan joukkoon kokeiltiin lisätä käytössä ollutta aktiivihiiltä (Oulun Veden Hintan puhdistuslaitokselta)
- Tarkoitus oli saada käytetyn hiilen mukana aktiivista mikrobikantaa
- Hiilen lisäyksellä ei kuitenkaan havaittu olevan vaikutusta puhdistustulokseen

Aktiivihiihi + sekavaihdin, 1/4

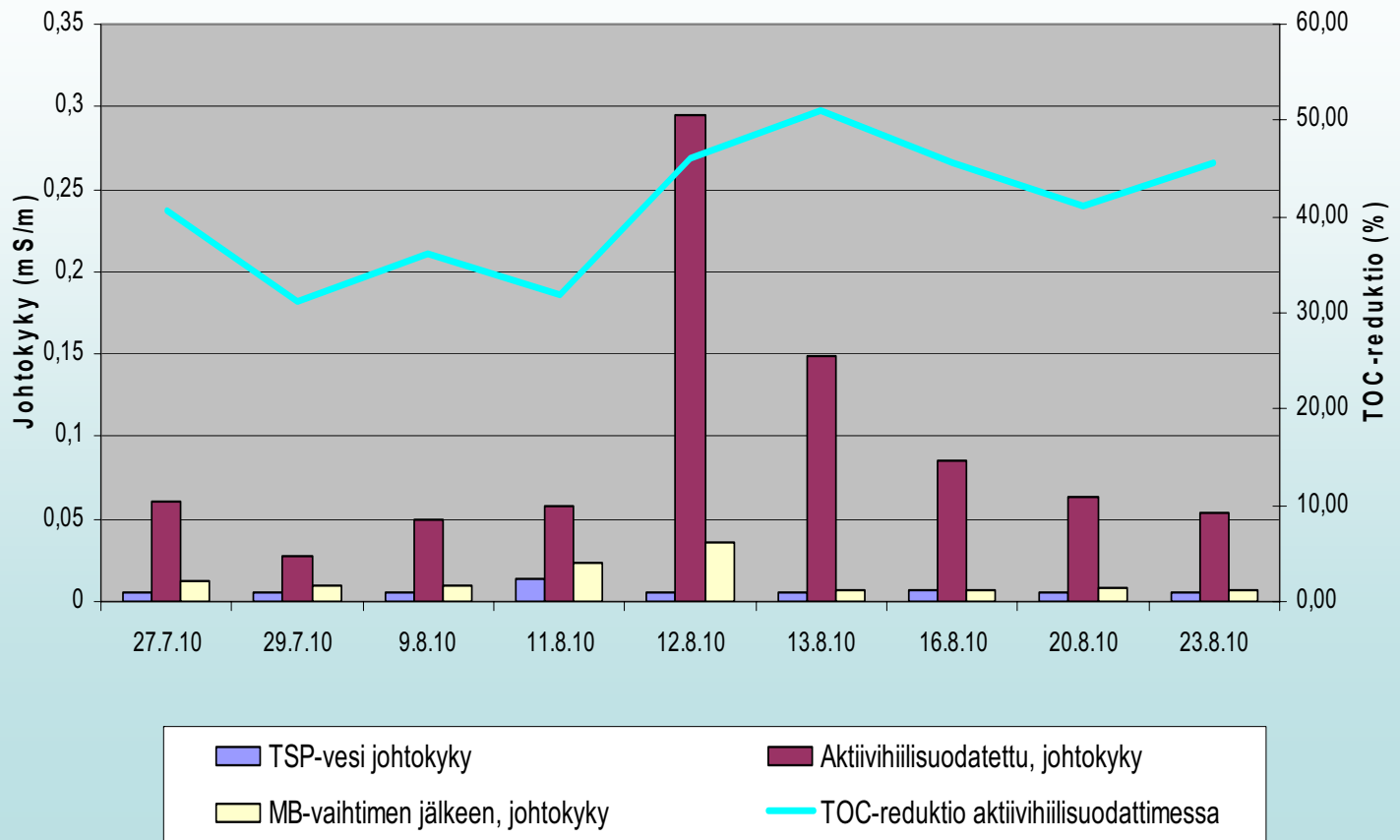
- Koejärjestelyt:



Aktiivihiihi + sekavaihdin: TOC-mittausten tulokset, 2/4



Aktiivihiiili + sekavaihdin: johtokyky, 3/4



Aktiivihiiili + sekavaihdin, 4/4

- Ed. kuvaajassa näkyy 12.8. käyttöön otettu käytetty hiili johtokyvyn piikkinä
- Johtokyky laskee kokeen edetessä
- Johtokyvyllä ei ole selkeää korrelaatiota TOC-reduktion kanssa (ed. kuvaajan perusteella)
- Aiheesta tehdään lisäkokeita

Muut kokeet

- Aktiivihiilen osalta tullaan tekemään myös seuraavia kokeita:
 - BET-analyysit hiilestä
 - Kokojakaumamääritykset vesinäytteistä
 - Ionikromatografiamääritykset: asetaatti- ja formiaattipitoisuudet
 - LC-OCD: tarkat veden orgaanisten aineiden karakterisoinnit
- Joitain määrityksiä jo tehty, esim. kokojakaumien osalta

UV-käsittely, 1/3

- TOC-poistoon soveltuvien laitteiden valmistajia:
 - Hanovia (maahantuoja IP-Produkt)
 - Edustaja tavattu 25.8., kokeiden toteutus selviää viikolla 36, koelaitte ollaan saamassa
 - Aquafine (maahantuoja Sarlin)
 - Saatu hintatietoja, ei koelaitetta saatavissa

UV-käsittely, 2/3

- Hanovialta tarjotut laitteet (sähköpostikeskusteluissa):
 - TOC 200 ppb → 100 ppb, kahdeksan lamppua, budjettihinta 54 000 €
 - Pienimmän testilaitteen budjettihinta 11 700 €

UV-käsittely, 3/3

- Aquafinelta tarjotut laitteet:
 1. 2 kpl SCD 1450 H
 - Virtaus 118,2 m³/h
 - TOC sisään max. 300 ppb, TOC ulos < 100 ppb
 - Hinta 86 500 €
 2. SCD 1200 H
 - TOC sisään 300 ppb, TOC ulos 200 ppb
 - Hinta 42 200 €
 3. SCD 1000H
 - TOC sisään 200 ppb, TOC ulos 150 ppb
 - Hinta 34 500 €

Käänteisosmoosi, 1/2

- Tiedustelu lähetetty:
 - HyXo: tarjouspyyntö tulee syyskuun alussa
 - Prominent: lähetetty esitteitä, mahdollista vuokrata koekäyttöön soveltuva laitteisto (peräkärriyssä)
 - HOH: tarjouspyyntö lähetetään lähiaikoina, mahdollista saada referenssitietoa Pietarsaaren Ahlholmens Kraftilta (siellä käytössä HOH:n toimittama RO-laitteisto), myös koelaitte saatavilla

Käänteisosmoosi, 2/2

- Vuokrattava koelaitteisto peräkärriyssä:



- Vuokrahinta n. 200 € / vko

Kysyttävää, kommentoitavaa?

Tero Luukkonen

tero.luukkonen@jp-analysis.fi

0445353695

APPENDIX X

**University of Oulu and CEWIC, Tero Luukkonen
TOC removal methods, field tests of activated carbon, UV-treatment and
RO-treatment – Hanovia meeting memo
25.8.2010**

Muistio Hanovia-kokouksesta

Aika: 25.8.2010 klo 9.00- 14.00

Paikka: Stora Enso, Oulu, kokoushuone NH215

Paikalla: Tero Luukkonen (JP-analysis), Jaakko Pellinen (JP-analysis), Reijo Hukkanen (Stora Enso), Halim Mirza (Hanovia), Felix Tallqvist (IP-Produkter)

Kokouksen aluksi esiteltiin lyhyesti tutkimusprojektiin osallistuvat tahot, tutkimuksen tavoitteet, ongelmanmäärittely ja UV-käsittelyltä toivottavat tulokset. Esityksen piti Tero Luukkonen.

Halim Mirza esitteli Hanovian taustoja ja joitain case-esimerkkejä. Käsiteltiin tulevia kokeita.

Hanovian omistaa Halma Group. Hanovia kuuluu Halma Group:in Halma UV Group -osaan, joka keskittyy erilaisten UV-sovellusten kehittämiseen. Hanovia vastaa teollisuusmittakaavan UV-laitteiden tutkimuksesta, suunnittelusta ja valmistamisesta. Hanovialla on oma R&D-osastonsa ja se tekee runsaasti yhteistyötä tutkimusten osalta mm. yliopistojen kanssa. UV-laitteita valmistetaan desinfiointia ja TOC:n poistoa varten. UV-tekniikkaa TOC:n poistossa on käytetty jo noin 20 – 25 vuotta, pääasiassa esim. mikroelektroniikka- ja lääketeollisuudessa ultrapuhtaan veden valmistamiseen. Pelkän UV-valon lisäksi on mahdollista käyttää hapettimia tehostamaan prosessia.

Case-esimerkkinä tarkasteltiin Thaimaassa sijaitsevaa voimalaitosta, jossa UV-käsittelyä käytetään alentamaan kattilan lisäveden TOC-pitoisuutta. Aiemmin voimalaitoksella oli käytössä RO-käsittely TOC:n alentamiseksi, mutta sen avulla saavutettiin vain 0,27 ppm:n TOC-taso. RO-päästi lävitseen pienen koon orgaanisia yhdisteitä. UV-käsittelyn avulla saavutettiin noin 50 ppb:n taso.

Hanovialta on saatavissa joustavasti monille eri virtaamille soveltuvia laitteita. Laitteet koostuvat kammion, joka on desinfiointi- ja TOC-poistoon sama, sekä sopivasta määrästä UV-lamppuja (aallonpituusprofiili riippuu käyttötarkoituksesta). Laitteissa on optiona automaattinen UV-lamppujen puhdistin. Käyttöpaineista esimerkkinä erään kammion paine on noin 10 bar.

UV-käsittely hajottaa orgaanisen aineen valohapetuksen kautta. UV-käsittelyn jälkeen orgaaninen aines hajoaa karbonaateiksi ja pienemmiksi orgaanisiksi yhdisteiksi. Orgaanisista yhdisteistä osa on sähköisesti varautuneita, joten UV-käsittelyn jälkeen havaitaan kohonnut johtokyky. Tämän vuoksi UV-käsittelyn jälkeen prosessissa tulee sijaita MB-vaihdin. UV-lamppujen ja kammion valinnalla voidaan estää neutraalien orgaanisten yhdisteiden muodostuminen UV-käsittelyssä.

Hanovia tiedusteli mahdollisuutta saada lista Soodakattilyhdistys ry:n jäsenistä sekä mahdollisuutta liittyä yhdistykseen.

Keskusteltiin tulevista käytännön kokeista. Hanovian edustaja lupasi toimittaa ilmaiseksi sopivan UV-kammion ja lampun kokeita varten. Sovittiin, että kokeen tuloksia luovutetaan Hanovialle vastineeksi yhteistyöstä. Käytännössä koe suoritetaan sijoittamalla UV-laite suolanpoistosarjaan anioninvaihtimien jälkeen (ennen MB-vaihdinta) noin 40 m³/h virtaamalle. Käyttämällä suurempaa laitetta ja virtaamaa saadaan edustavampi tulos kuin pienellä laitteella ja virtaamalla. UV-laitteen jälkeen otetaan sivuvirtauksesta vettä pilot-kokoluokan MB-vaihtimeen. Johtokykyä mitataan online-mittauksella. Kokeen kesto voi hyvinkin lyhyt, sillä UV-laitteen ei tarvitse olla käytössä pitkiä aikoja, jotta sen toiminta voidaan todeta – tällöin myös hukkaan menevän veden määrä jää kohtuulliseksi, vaikka virtaama on suurehko.

APPENDIX XI

**Teollisuuden Vesi Oy, Maija Vidqvist
TOC removal methods and their applicability in make-up water
treatment – summary report
11.8.2010**

Soodakattilayhdistys

TOC-poistomenetelmät

Yhteenveto

Yleistä

TOC eli orgaaninen hiili syöttövedessä tai kattilavedessä on peräisin joko lisävedestä, käytettävistä orgaanisista kattilavesikemikaaleista tai lauhteen epäpuhtauksista. Kevään 2010 aikana valmistuneessa kirjallisuusselvityksessä paneuduttiin lisäveden orgaanisen aineen poistoon eri tekniikoilla. Kirjallisuustyö oli osa Soodakattilayhdistyksen projektia ”Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle”. Tässä yhteenvedossa on tuotu esille kirjallisuustyön päätulokset, havainnot eri menetelmien soveltuvuudesta sekä pohdintaa mahdollisiksi jatkotutkimushankkeiksi.

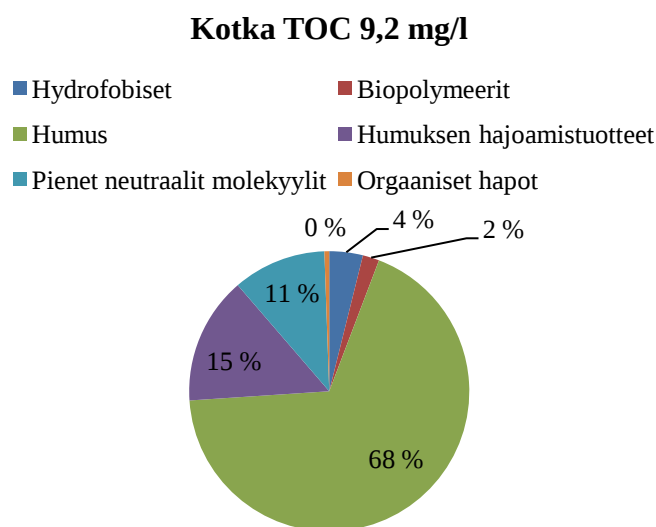
Orgaaninen aines lisävedessä

Soodakattiloiden lisävesi valmistetaan poikkeuksetta Suomen laitoksilla samalla tekniikalla. Ensimmäisenä vaiheena on kemiallinen saostus joko alumiini- tai rautapohjaisella kemikaalilla tai näiden yhdistelmällä. Saostuksessa poistetaan kiintoaine sekä luonnon orgaanisesta aineesta ”humuksesta” suuri osa. Näin puhdistettu kemiallinen vesi johdetaan ioninvaihtosarjoille, joissa suolanpoiston yhteydessä poistuu samanaikaisesti tehokkaasti myös orgaanista ainetta. Suomen laitoksilla orgaanisen aineen määrää on totuttu mittaamaan KMnO_4 -luvun avulla. Se kuvaa kemiallista hapenkulutusta ja kertoo suhdeluvun orgaanisen aineen määrästä ts. on se osa orgaanisesta aineesta, joka hapettuu KMnO_4 -liuoksen avulla. KMnO_4 -luvun sijaan käytetään myös TOC-mittausta, joka kertoo orgaanisen hiilen määrän vedessä, mg C/l. Kumpikaan näistä mittauksista ei kuitenkaan kuvaa sitä, millä tavalla orgaaninen aines jakautuu esim. eri molekyylikokoihin tai ovatko yhdisteet varauksellisia tai varauksettomia.

Työn yhteydessä teetettiin sekä Rauman (Botnia) että Kotkan (Laminating Papers) laitosten raakavedestä sekä eri vaiheista käsitellyistä vesistä orgaanisen aineen määrittämiä LC-OCD-menetelmällä. Analyysin avulla veden orgaaninen aines voidaan jakaa sekä molekyylitason että varauksen perusteella eri jakeisiin seuraavasti:

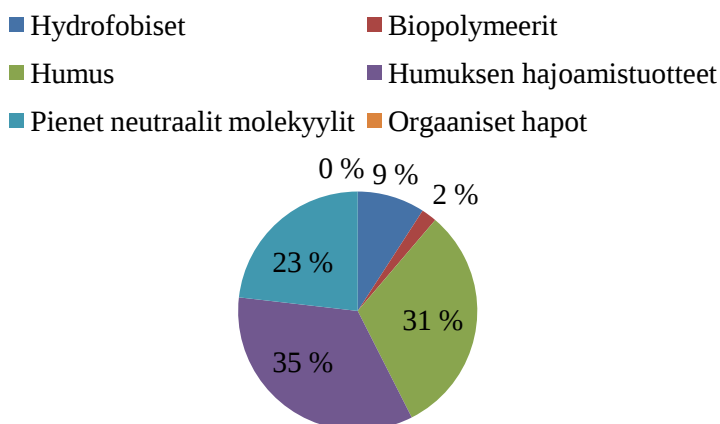
- Hydrofobinen orgaaninen aine
- Hyrdofiilinen orgaaninen aine, joka jakautuu edelleen
 - Biopolymeerit (varaukseton)
 - Humus (varauksellinen)
 - Humuksen hajoamistuotteet (varauksellinen)
 - Pienen molekyylipainon neutraalit orgaaniset yhdisteet (varaukseton)
 - Pienen molekyylipainon orgaaniset hapot (varauksellinen)

Kuvissa 1-3 on esimerkkitulokset (näytteenotto 27.11.2009) raakaveden analyysistä ja orgaanisen aineen jakautumisesta Kotkassa raakavedessä sekä kemiallisen saostuksen ja ioninvaihtosarjan jälkeen. Analyysistä nähdään, että perinteisen käsittelyn jälkeen veteen jää varauksettomia komponentteja, jotka eivät erotu kummassakaan prosessissa.



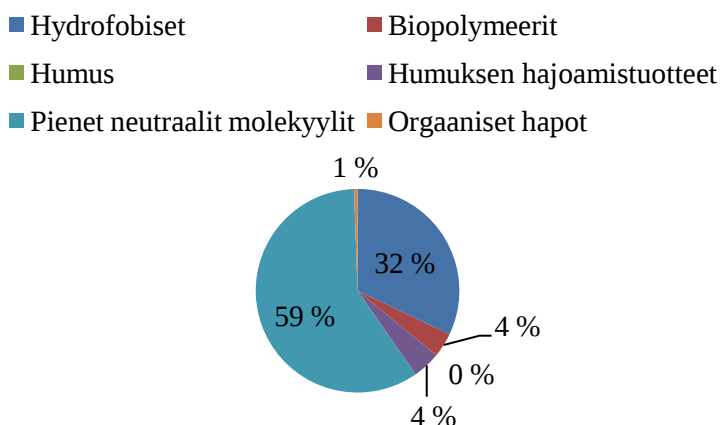
Kuva 1. Orgaanisen aineen jakautuminen raakavedessä

Kotka TOC 3,0 mg/l



Kuva 2. Orgaanisen aineen jakautuminen kemiallisesti käsitellyssä vedessä

Kotka TOC 0,18 mg/l



Kuva 3. Orgaanisen aineen jakautuminen ionivaihdetussa vedessä

Orgaaninen aines ja ioninvaihto

Ioninvaihdon osuus orgaanisen aineen poistossa vähäsuolaisilla pintavesillä on suuri. Kuvista 2 ja 3 voidaan nähdä, että ioninvaihdon poistettavaksi jää noin 30 % (3 mg/l) alkuperäisestä TOC-määrästä. Rauman kohdalla suhteellinen osuus on pienempi, noin 20 %, mutta kokonaismäärän ollessa kuitenkin suurempi (> 4 mg/l). Suolanpoistoon on siis löydettävä hartsit, jotka poistavat tehokkaasti orgaanista ainetta sekä suoloja ja samanaikaisesti sitä on suojeltava orgaaniselta likaantumiselta. Nämä voivat olla usein toistensa vastakohdat ja saatetaan löytää hyvä hartsit, jotka ei likaannu, mutta ei toisaalta poistakaan orgaanista ainetta. Vastaavasti vahva yleisesti käytetty styreenipohjainen geelihartsit voi olla ongelma, jos orgaaniselle aineelle ei anneta

elvytyksessä riittävästi aikaa poistua hartsista. Tämä näkyy erityisesti, kun verrataan uusia vastavirtaelvytettyjä prosesseja vanhoihin myötävirtaelvytettyihin prosesseihin. Uusissa prosesseissa kemikaalimäärät sekä kontaktiajat ovat aiempaa pienemmät ja hartsien elpyminen orgaanisesta aineesta ei ehdi tapahtua niin hyvin kuin aiemmin.

Harts- ja prosessivalinnalla on merkitystä siihen, miten ioninvaihto suhtautuu korkeaan ($> 3 \text{ mg TOC / l}$) orgaanisen aineen määrään. Perinteisesti heikkoa anionihartsia on täyssuolanpoistossa käytetty vahvan anionin edessä poistamaan mineraalihapot vedestä ennen vahvaa anionia. Vahvaksi anioniksi valitaan yleensä tyyppin I styreeniharts, jos heikot hapot (CO_2 ja SiO_2) muodostavat anionikuormasta yli 30 %. Jos veden koostumus on sellainen, että anioninvaihtimet keskittyvät käyttöjakson aikana lähinnä orgaanisen aineen poistoon epäorgaanisten anionien määrän jäädessä vähäiseksi, tulisi harts- ja prosessivalinta tehdä sen mukaisesti. Tällöin heikon anionimassan tilalle voidaan harkita vahvaa tyyppin II styreenihartsia (geeli), joka elpyy tehokkaammin ja poistaa tehokkaammin orgaanista kuin heikko anioniharts. Vedenlaadun takaaminen jäisi tässä tilanteessa edelleen tyyppin I styreenihartsille vahvassa anionivaihtimessa. Vaihtoehtoisesti heikko anioni voidaan valita niin, että sen orgaanisen aineen poistotehokkuus on mahdollisimman hyvä (suuren geelifaasin huokoisuuden makrohuokoinen akryyliharts esim. IRA35).

Nykyistä enemmän huomiota tulisi lisäksi kohdistaa humus-/scavengersuodattimille. Oikealla hartsitäytöllä ja oikein käytettynä näillä vaihtimilla on mahdollisuus poistaa lähes kaikki vedessä poistettavissa oleva orgaaninen aine ennen täyssuolanpoistolaitosta tasolle alle 1 mg/l . Tämä parantaisi myös kationivaihtimien toimintaa, sillä osa humuksesta (humushapot) saostuu matalassa pH:ssa ja saattaa aiheuttaa kationivaihtimen mekaanista likaantumista.

TOC-poiston muut menetelmät

Analyysituloksista nähdään, että haluttaessa parantaa orgaanisen aineen poistoa on siihen käytettävä saostuksen ja ioninvaihdon lisäksi muita menetelmiä. Sekä ioninvaihdossa että saostuksessa epäpuhtauksien poisto perustuu niiden varaukseen. Lisäveden orgaanista kuormaa nostavat ioninvaihdon jälkeen varauksettomat pienemmät ja isommat molekyylit. Niidenkin tehokas poisto edellyttää joko muiden tekniikoiden ottamista käyttöön vanhojen rinnalle tai laitoksen uudistamista paremmin orgaanisen aineen poistoon soveltuvilla menetelmillä. Näitä menetelmiä ovat esimerkiksi UV-tekniikat yhdistettynä hapetuskemikaalien käyttöön, kalvotekniikat (käänteisosmoosi sekä nanosuodatus) sekä aktiivihiilisuodatus tai muut adsorptiotekniikat.

Taulukossa 1 on tuotu esille menetelmien eroja ja toimivuutta orgaanisten aineiden sekä suolanpoistossa.

Taulukko 1. TOC-poistomenetelmät

Menetelmä	Periaate	TOC-poistoaste	Huomiot ja kommentit
UV-AOP	Hajottaa tehokkaasti varauksettomia molekyylejä OH-radikaalien avulla. Hajoamistuotteet ovat edelleen poistettavissa esim. ioninvaihtotekniikalla.	50 % > 50 % ioninvaihtotekniikkaan yhdistettynä	Toimii hyvin ioninvaihtotekniikkaan yhdistettynä. Voidaan asentaa joko ennen humussuodatinta tai sarjan jälkeen ennen sekavaihdinta. Muutamia laitoksia asennettu TOC:n poistamiseksi ioninvaihdon yhteyteen takuurajan 0,2 mg/l TOC saavuttamiseksi.
UV- 185 nm	Hajottaa orgaanisia molekyylejä joko hiilidioksidiksi tai pienemmiksi komponenteiksi.	40...70 %	Käytetään valmistettaessa ultrapuhdasta vettä käänteisosmoosin jälkeen. Ei ole kilpailukykyinen, kun veden TOC-pitoisuus on yli 0,1 mg/l.
Käänteisosmoosi	Poistaa erittäin tehokkaasti suurimman osan kaikesta orgaanisesta aineesta, kun molekyyl koko > 100 g/mol tai kun epäpuhtaudet ovat varauksellisia.	> 95 %	On paras käytettävissä oleva tekniikka varauksettomien biopolymeerien ja neutraalien pienimolekyylisten orgaanisten aineiden poistamiseen. Tarvitsee tehokkaan esikäsittelyn, vähintään orgaanisten aineiden poiston sekä raudan, mangaanin ja alumiinin poiston.
Nanosuodatus	Poistaa tehokkaasti tiettyä molekyyl kokoa (> 300...500 g/mol) suuremmat orgaaniset aineet.	80...90 %	On vaihtoehtoinen menetelmä kemialliselle saostukselle sekä ensimmäisen vaiheen suolanpoistolle. Käytössä suuressa mittakaavassa esim. Norjassa. Poistaa samanaikaisesti silikaattia sekä suoloja 50...80 %.
Aktiivihiili-suodatus	Poistaa aluksi erittäin hyvin orgaanista ainetta (hydrofobiset sekä biopolymeerit).	20...80 %, noin 50 % biologisesti aktiiviselle suodattimelle	Käytetään laajasti juomavesilaitoksilla erityisesti hajun ja maun parantamiseksi. Ei poista pieniä komponentteja.

Johtopäätökset ja jatkotutkimusehdotukset

Pääsääntöisesti Suomen laitoksilla lisäveden laatu on hyvää. Prosessiteollisuudessa suhteellisesti enemmän orgaanista kuormaa aiheuttaa suuri lisäveden kulutus, kun paljon lauheteita jää palautumatta syöttövedeksi. Käyttöön otettu tekniikka saostuksella ja ioninvaihdolla on edelleen kustannustehokas ja toimiva ratkaisu lisäveden valmistamiseksi. Tarvittaessa laadun parantamiseksi on olemassa teknisesti toimivia vaihtoehtoja ja kullekin laitokselle paras ratkaisu ei välttämättä ole samaa tekniikkaa.

Tavoiteltaessa TOC-tasoa 0,2 mg/l suolattomalle lisävedelle tulee laitospäätöksellä tarkastella eri vaihtoehtoja tasapuolisesti:

- onko nykyisessä prosessissa vielä sellaisia komponentteja, jotka eivät toimi suunnitellulla tavalla? Humussuodatin? pH:n säätö tai kemikaalin syöttö saostuslaitoksella?
- voidaanko vastavirtaelvytteisten ioninvaihtimien orgaanisen aineen poistoa parantaa/likaantumista vähentää?
- parantaako heikon anionihartsin vaihtaminen vahvaan anionihartsin tilannetta?
- voidaanko humussuodattimen toimintaa parantamalla parantaa koko laitoksen lisäveden laatua?
- miten muut tekniikat vaikuttavat laitoksen kapasiteettiin tai veden laatuun yleensä?
- millaisen tilan laitteet tarvitsevat?
- mitä laitteet ja hartsit, aktiivihiilet, lamput sekä kalvot maksavat? mitä laitteiden käyttö maksaa?
- löytyykö laitoksille toimittajia?
- mitä ioninvaihtotekniikkaan perustuva lauhteenpuhdistus merkitsisi orgaanisen aineen kierrolle ja esimerkiksi lauhteen laadulle?
- miten ottaa TOC huomioon uutta laitosta suunniteltaessa?
- mitä muita hyötyjä paremmasta veden laadusta on ja miten parempi veden laatu vaikuttaa laitoksen muihin kustannuksiin mm. kemikaalien käyttö, korrosio ja peittaukset?

APPENDIX XII

Teollisuuden Vesi, Maija Vidqvist
Advantages of improving recovery boiler make-up water quality -
investment and operation costs - OFFER
9.9.2010

Soodakattilayhdistys ry.

TARJOUS NRO 154/10

Lisäveden laadun parantamisen kustannukset ja hyödyt soodakattiloilla

- tavoitteena TOC-taso < 0,2 mg/l (0,1 mg/l) lisävedessä

Kiitämme tarjouspyynnöstänne ja tarjoamme teille suunnittelutyötä seuraavasti:

Työn tavoite

Työn tavoitteena on aiempien mittausten ja selvitysten perusteella tuoda esille, millä kustannuksilla lisäveden laadun parantaminen on soodakattilalaitoksilla mahdollista.

Tarjouksen sisältö

Kustannustarkastelu tehdään sekä uusille että vanhoille lisäveden valmistuslaitoksille ja siihen otetaan mukaan seuraavat menetelmät:

- käänteisosmoosi
- UV-tekniikka kemiallisella hapetuksella
- nanosuodatus
- aktiivihiilisuodatus

Kustannustarkastelua varten otetaan yhteyttä laitetoimittajiin ja pyydetään heiltä tarjoukset eri ratkaisuihin. Tarkasteluun otetaan mukaan varsinaisten investointikustannusten lisäksi laitteiden käyttökustannukset sekä muita laitteiden suunnitteluun ja valintaan tarvittavia tietoja ml.

- laitetiedot sis. paino- ja mittatiedot,
- veden kulutus,
- vaikutus kapasiteettiin ja veden laatuun,
- sähkön kulutus,
- jätevesien määrä ja niiden hyötykäyttö sekä
- mahdolliset tarvittavat kemikaalit ja niiden kulutus.

Työn dokumentointi:

Työ raportoidaan Word-dokumenttina. Laitetoimittajatiedot ja heiltä saadut tarjoukset sekä tekniset tiedot toimitetaan sellaisenaan raportin liitteenä.

Aikatauluehdotus:

Työn aloitus sis. aloituspalaveri	31.10.2010 mennessä
Lisäveden laadun parantamisen kustannukset	30.3.2010 mennessä

Hinta €, alv 0%

Työn kokonaishinta on 17 600 €.

Työ sisältää kuvatun työn, matkakustannukset kotimaassa sekä raportoinnin.

Asiakkaan vastuut

Asiakkaan vastuulla on nimetä työlle vastuuhenkilö/-ryhmä, jonka kanssa pidetään aloituspalaveri, sovitaan tarvittaessa esimerkkilaitoksista ja lähtötiedoista sekä sovitaan raportoinnin tasosta loppukäyttäjien tarpeet huomioiden.

Yhteyshenkilö

Maija Vidqvist
Puh. 040 503 1258
E-mail maija.vidqvist@teollisuudenvesi.fi

Tarjouksen voimassaoloaika

Tarjous on voimassa 31.10.2010 asti.

Maksuehdot

Maksuerät:	
1. Tilauksesta	40 %
2. Kokeiden ja raporttien valmistuttua	60 %

Maksuehto on 14 pv netto.

Muut ehdot

KSE 1995 mukaan.

Kunnioittaen,

Teollisuuden Vesi Oy
Maija Vidqvist

APPENDIX XIII

**Oak Ridge National Laboratory, James R. Keiser
Improving Heat Recovery In Biomass-Fired Boilers - quarterly report
July 21, 2010**

Quarterly Progress Report
Covering Period April 1, 2010 to June 30, 2010
Date of Report – July 21, 2010

Award Number: DE-FC36-04GO17884

Project Title: Improving Heat Recovery in Biomass-Fired Boilers

Project Period: October 1, 2009 to September 30, 2012

Recipient Organization: Oak Ridge National Laboratory, P.O. Box 2008, Oak Ridge, TN

Partners: Alstom Power, cost sharing partner
Andritz Oy, cost sharing partner
Babcock & Wilcox, cost sharing partner – not in original group
Domtar Corporation, cost sharing partner
FM Global, cost sharing partner
FPInnovations-Paprican, participant and cost sharing partner
Foster Wheeler, cost sharing partner – not in original group
Georgia Institute of Technology, participant and cost sharing partner
Haynes International, cost sharing partner
International Paper, cost sharing partner
MeadWestvaco, cost sharing partner
Metso Power, cost sharing partner – not in original group
OutoKumpu, cost sharing partner
Rolled Alloys, cost sharing partner
Sandvik Materials Technology, cost sharing partner – not in original gp
SharpConsultant, participant
Special Metals, cost sharing partner
ThyssenKrupp VDM, cost sharing partner
Weyerhaeuser Company, cost sharing partner

Technical Contact: James R. Keiser, MS 6156, Oak Ridge National Laboratory, P.O. Box 2008, Oak Ridge, TN 37831-6156, Telephone: 865-574-4453, Fax: 865-241-0215, E-mail address: keiserjr@ornl.gov

Business Contact: Craig A. Blue, MS 6134, Oak Ridge National Laboratory, P.O. Box 2008, Oak Ridge, TN 37831-6134, Telephone: 865-574-4351, Fax: 865-574-4351, E-mail address: blueca@ornl.gov

DOE Project Monitor: Mahesh Jha, Telephone: 303-275-4740, E-mail address: Mahesh.Jha@go.doe.gov

DOE Project Monitor: Chad Sapp, Telephone: 303-275-4877, E-mail address: chad.sapp@go.doe.gov

DOE HQ Contact: Bob Gemmer, Telephone: 202-586-5885, E-mail address: Bob.Gemmer@ee.doe.gov

DOE Contract Specialist:

1. **Project Objective:** The goal of this project is to improve heat recovery in biomass-fired boilers by enabling these boilers to operate with higher superheater tube temperatures thus improving the energy efficiency in the many industries that use biomass as fuel including the chemical, petrochemical, steel, and forest products industries. The challenge to obtaining increased energy efficiency is to clearly identify all operative corrosion mechanisms in the superheaters when operating at temperatures above the first melting point of the deposits, and then address solutions to each of these mechanisms in turn. This will be achieved by a program that combines theoretical thermodynamic analyses, laboratory studies and in situ probes to explore and expand the operating envelope of future biomass-fueled steam generating systems.
2. **Background:** High energy prices are an increasingly critical component of manufacturing costs in North American process industries and are likely to become even more significant as traditional fossil fuels become more scarce and more contaminated. The effect of these increased costs, combined with the new emphasis on greenhouse gas reduction, is presenting a challenge to energy intensive industries that currently consume large amounts of fossil fuels. In response, companies are looking to non-traditional fuels based on biomass to help address these critical issues and allow them to remain competitive in a global marketplace.

Relative to most fossil fuels, biomass-based fuels are extremely inhomogeneous and contain significant impurities, such as chlorides, alkali metals and heavy metals that deposit on heat transfer surfaces. While these deposits may reduce the overall energy efficiency of the boiler, their principal effect is to cause rapid corrosion of heat transfer surfaces that approach, or exceed, the first melting point of the deposits. As a consequence, boilers burning biomass have largely been limited to operating with superheater steam temperatures of less than 510°C (950°F) and steam pressures of less than 11 MPa (1600 psi). Most existing biomass boilers in North America operate at substantially lower steam temperatures and pressures, particularly those utilized as waste utility boilers.

While small, incremental gains in energy efficiency can be met by improving operation of existing biomass-fired boilers, much larger gains could be obtained by designing and building biomass boilers that operate with substantially higher pressures and superheater steam temperatures than is the current practice. To gain this enhanced energy efficiency and retain operational reliability, challenging materials problems in the areas of high temperature strength and environmental degradation must be overcome, particularly at temperatures near or above the first melting point of the superheater tube deposits.

3. **Accomplishments:** A visit was made to Georgia Institute of Technology to discuss the possibility of a graduate student conducting studies of metal oxide solubility in molten salts that have the composition of deposits that collect on superheater tubes in biomass-fired boilers. Three members of the research team visited Foster Wheeler offices in Livingston, NJ to discuss this project and the possibility of Foster Wheeler becoming a participant in the project. In mid-June, three team members traveled to Finland and Sweden where they met with a number of people from industrial and research organizations interested in this research. Discussions addressed the research project as well as specifics on the conditions and materials to be used in the laboratory and field tests.
4. **Progress and Status:**
Task 1. Conduct critical review of technology status
The participants in the project continue to collect reprints of papers and reports of relevance to the project.

During the third quarter, the project's co-investigators met with Prof. Preet Singh of Georgia Institute of Technology to discuss the possibility of having a graduate student conduct corrosion studies that would be of relevance to the project. In particular, studies would likely address the solubilities of chromia, alumina and silica in selected molten salts. These arrangements have not been formalized, but discussions are continuing.

The investigators also traveled to Livingston, New Jersey to meet with four Foster Wheeler research staff members. Foster Wheeler is the world's leading supplier of circulating fluidized bed power boilers, and they have supplied more than 50 boilers designed to burn biomass or mixtures that include biomass as one component of the fuel. They expect that use of biomass fuels in the US will initially be dominated by co-firing with coal. The best performing materials in testing conducted by Foster Wheeler have been 622 weld overlay and NF709. The Foster Wheeler staff members also discussed several approaches to controlling superheater corrosion – operating above the dew point of corrosive deposits, moving the superheater out of the flue gas stream to a less corrosive location, and removing chlorides from biofuels.

Foster Wheeler's R & D director, Horst Hack, said they would like to be a participant in our project, and they would provide suggestions of sites that we might want to consider for insertion and exposure of corrosion probes.

During the latter part of June, the investigators traveled to Finland and Sweden where they met with staff of two boiler manufacturers, several government and university research facilities, a power company and a tube manufacturer. Discussions at all these facilities concentrated on the performance of superheater materials exposed to deposits in biomass-fired boilers. Andritz Oy and Foster Wheeler Energia Oy are the boiler manufacturers who were visited at their facilities in Varkaus, Finland. Andritz staff described their experience with recovery boiler superheaters while the Foster Wheeler Energia staff provided information on their experience with the large number of biomass-fired boilers they have supplied. They offered some advice on selection of superheater tube materials and on the laboratory and field testing we have planned.

Meetings held at Åbo Akademi in Turku, Finland were particularly worthwhile because of the current research activities being conducted there as well as the opportunity to discuss some aspects of the Finnish government funded project on recovery boiler superheater materials (SKYREC). Of particular interest are studies on reaction of metal oxides with potassium chloride and development of thermochemical models to predict the likelihood of corrosion in combustion environments. We agreed with Prof. Mikko Hupa, chair of the university's Process Chemistry Centre, to collaborate on the metal oxide solubility studies. Discussions with Prof. Hupa brought up some important issues with the laboratory corrosion studies, and these will be considered as the conditions of the laboratory studies are defined. We also intend to coordinate our project studies with those being conducted in the SKYREC project. This should help with our understanding of the degradation of chromia forming alloys by molten salts.

A meeting at Vattenfall Power Consultant in Racksta, Sweden, provided an opportunity to learn more about the company and their patented Chlorout technology to convert alkali chlorides to high melting point alkali sulfates thus avoiding the problem with superheater tube degradation by potassium chloride. We also learned they have a very favorable experience on use of the Foster Wheeler design of moving the final superheater stage into the fluidized bed. They indicated an interest in becoming an industrial partner in our project.

The final stop was in Sandviken, Sweden, at Sandvik Materials Technology, an industrial partner in our project, where we learned about their experiences with superheaters and biomass boilers. They

have considerable experience with both chromia and alumina forming alloys and are developing a new alumina forming nickel based alloy. Consequently, the Sandvik researchers have an interest in the Alumina-Forming Austenitic alloys being developed at ORNL. They do not have samples of their new alloy available for inclusion in our tests, but they are planning to provide tubes of several different alloys for our laboratory and field studies.

Task 2. Quantify financial benefits of increased superheater tube temperatures

Suitable software appears to be available through a consultant, and efforts are underway to determine the best arrangement for getting access to this software.

Task 3. Conduct laboratory corrosion in environments simulating superheater conditions in biomass fired boilers

While the three lead investigators were together in Finland and Sweden, discussions were held to address the issues of experiment design, selection of sample material, selection of salt environment and test temperature. Significant progress was made in resolving these questions.

Task 4. Measure corrosion rates of alternate materials in superheater environments below, at, and above the deposit melting point temperature

While the three lead investigators were together in Finland and Sweden, discussions were held to address the issues of corrosion probe design, selection of sample material, selection of boiler environments and exposure temperature. Significant progress was made in resolving these questions.

Task 5. Report on project activities and prepare final report summarizing project results

During the visit to Foster Wheeler in the US and the various sites in Finland and Sweden, a presentation describing this project was made in order to inform them about the project objectives and testing plans.

5. Scope Issues:

None

6. Patents:

None

7. Publications/Presentations:

As described in Task 5, presentations describing the project were made at all the sites visited.

8. Plans for Next Quarter:

- Complete plans for laboratory corrosion studies
- Identify sources of tube materials for fabrication of corrosion samples and corrosion probes
- Identify sites for exposure of corrosion probes
- Continue evaluation of existing software for calculation of energy benefits

9. Commercialization Status:

Commercialization efforts will be conducted in collaboration with boiler manufacturers and boiler operators. Those discussions will be initiated after results of laboratory and field testing are available and initial energy benefits calculations have been made.

Task/ Milestone Number	Title or Brief Description	Task/Milestone Completion Date				Progress Notes
		Original Planned	Revised Planned	Actual	Percent Complete	
1	Initiate critical review of technology status	11/1/09		10/1/09	100%	Collecting reports and papers, met with European researchers
2	Complete determination of laboratory test plan	9/30/10			25%	Work delayed by problems setting up FPInnovations subcontract
3	Complete determination of corrosion probe test plan	9/30/10			25%	
4	Initiate laboratory corrosion testing	10/31/10			5%	
5	Initiate corrosion probe testing	12/31/10			5%	
7	Complete oxide solubility tests in molten salt solutions	1/31/11				
8	Initiate energy benefits calculations	6/30/11				
9	Complete at least 4 meetings with participants including kick-off meeting and annual meeting	9/30/12			25%	Kick-off meeting conducted December 10 th and 11 th , 2009
10	Complete final report	9/30/12				

Project Spend Plan							
Quarter	From	To	Estimated Federal Share of Outlays	Actual Federal Share of Outlays	Estimated Recipient Share (Cost Share) of Outlays	Actual Recipient Share (Cost Share) of Outlays	Cumulative Actual Outlays (Federal + Recipient)
	Start	12/31/09		42.3K		36.0K	78.3K
2Q10	1/1/10	3/31/10		63.3K		1.5K	64.8K
3Q10	4/1/10	6/30/10		136.9K		13.7K*	150.6K
4Q10	7/1/10	9/30/10	139.5K		45.0K		
1Q11	10/1/10	12/31/10	153.5K		95.0K		
2Q11	1/1/11	3/31/11	153.5K		100.0K		
3Q11	4/1/11	6/30/11	153.5K		100.0K		
4Q11	7/1/11	9/30/11	153.5K		100.0K		
1Q12	10/1/11	12/31/11	143.5K		100.0K		
2Q12	1/1/12	3/31/12	143.5K		85.0K		
3Q12	4/1/12	6/30/12	143.5K		65.0K		
4Q12	7/1/12	9/30/12	143.5K		65.0K		
Totals			1,327.5K	242.5K	755.0K	51.2K	293.7K

* Estimate based on attendance at meetings during this quarter