

“Pulp mill deposit formation and aging – role of intra-deposit alkali chloride transport” –loppuraportti, Åbo Akademi

Deposit sampling at pulp mill – Deposit formation, aging, and Cl transport, Phase 1 Final report executive summary

September 2018
Markus Engblom

Background and objective

A new probe was designed, built, and tested in boiler measurements of up to one week. The longer term objective of the work is to obtain a better understanding of deposit aging, that is changes in deposit morphology and chemistry with time.

Laboratory, pilot, and industrial scale data so far suggests that recovery boiler deposit chemistry and morphology change over time. The understanding so far is that alkali chloride transport can occur within deposits, resulting in densification of the deposit and chloride enrichment within the deposit and also at the deposit-steel interface. These changes can have practical implications for deposit removability and corrosion of the superheater material. However, systematic studies into recovery boiler deposit aging is lacking.

The long term objective of this work is to systematically establish how deposit morphology and chemistry depend on deposit formation and aging, especially on the aging processes connected to the deposit temperature gradient. Ultimately this new information can help the industry manage corrosion in the superheater region of recovery boilers and power boilers. In Phase 1, a new simpler probe for the purpose of collecting samples from recovery boilers was designed, built, and tested in boiler measurements of up to one week. ***The main findings of this work are summarized here. A more comprehensive account of the work is given in a separate report.***

Conclusions

The new probe functioned well in measurements up to one week. Six samples were successfully collected in the Rauma boiler tertiary superheater region. Probe temperature was set to 450 °C, and the flue gas temperature measured with a thermocouple inserted into the boiler was in the range 608-649 °C. Samples were analysed using SEM/EDX.

The main conclusions are:

- New probe tested in experiments of exposure times up to one week
- Some enrichment of chlorine could be observed locally within the deposits, but no clear and general trend of chlorine enrichment with time could be observed.
- The K/(K+Na) ratio was highest in the one-week sample
- It could be observed that the samples tended to become harder with time, most likely due to sintering
- The thicknesses of the collected deposit samples did not increase with exposure time, most likely due to sootblowing
- Sampling with longer exposure times and more repetitions are needed for further investigation

**Soodakattilan ja talteenottokierron vierasainetaseet:
katsaus kirjallisuuteen, Åbo Akademi**

Non-process elements in the recovery cycle of six Finnish pulp mills

Camilla Karlemo

ckarlemo@abo.fi

09/2018

Content

- Why is this topic important?
- Understanding NPEs - past to present
- General information about NPEs
- Problems caused by NPEs
- NPE removal
- This project – general description and key next steps

Why is studying NPEs relevant?

- NPEs can cause operating problems
 - Fouling/scaling/plugging
 - Corrosion
 - Poor efficiency
 - High deadload, low solids content in mud and poor mud settling
 - Gaseous/particulate emissions
 - Na and S imbalance
- Better fundamental knowledge about NPEs is needed, in order to address questions such as;
 - Are there cheaper/better ways to remove NPEs?
 - At which conc. will the NPEs start to cause problems?
 - New EU regulations
- Technological advancements have removed a lot of problems concerning NPEs, but have also made some problems worse and have led to new problems

Understanding NPEs – past to present

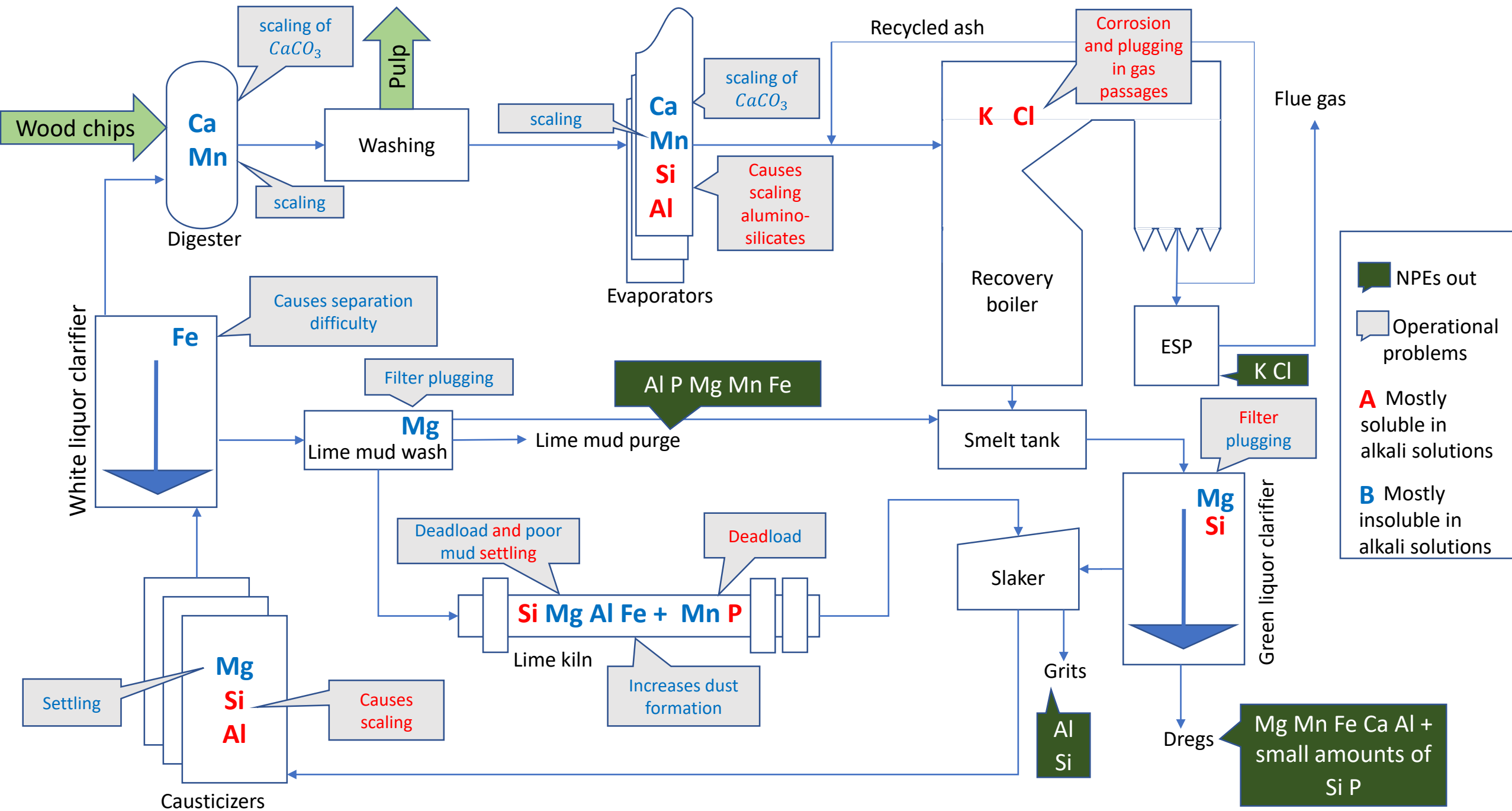
- Older studies/articles
 - Older studies are not always applicable in modern mills
 - Mixed messages in different articles
 - *Ulmgren and Rådeström, 2008 + Wannenmacher et.al., 2005*
 - Studied Mg:Al ratio (hydrotalcite and aluminosilicates)
 - Both indicate that addition of $MgSO_4$ to raw green liquor improves removal of Al. They are however not in agreement on, if Mg affects Si in the liquor
- Present
 - More closed systems in modern Kraft pulp mills!
 - NPE input higher – biofuels used instead of fossil fuels
 - Currently known that NPEs might create more complex compounds with up to 4-5 different elements, older studies focused mostly on single NPE behavior in the cycle

Non-process elements

- “*Elements that do not participate in the pulping process*”
 - possibly creating damage or needless dead load, if let to accumulate
- Enter the system with bark, wood, process water, makeup lime, makeup chemicals and fuel used in lime kiln
- **Elements purged via green liquor dregs**
 - More insoluble in alkali solutions
 - Mg, Ca, Mn, Fe, Pb and Cu
 - Entails other transition metals
 - More easily removed from green liquor dregs
 - Al, and Si are sometimes defined to be in the middle of these two categories
- **Elements accumulated in liquor and lime cycle**
 - More soluble in alkali solutions
 - Al, Si, K, Cl respectively Mg, Al, P (and small amounts of Mn, Fe, Si)
 - Accumulate significantly before being purged by precipitation.

Problems caused by NPEs

Operational problem	Contributing NPEs
Recovery boiler corrosion	Cl, K
Evaporator scaling	Si, Al, Ca, Fe
Poor green liquor filterability	Si, Mg
Poor mud settling	Si, Mg, Al, Fe
Higher dead load in mud	Si, Mg, Al, Fe, P, Mn



Examples on how to prevent NPE buildup

- ! Green liquor dregs is the best place to remove the majority of the NPEs, use **filter** or **clarifier**
 - **Check the source** of the incoming NPE. Can it be prevented by changing the raw materials, the fuel or equipment?
 - Control **Al:Mg ratio** in order to precipitate hydrotalcite $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} * 4(H_2O)$ in green liquor dregs
 - ESP Ash treatment:
 - **Purging** (results also in Na and S losses)
 - Separation of solids from **ash-water slurries**
 - Use **Soot blowers** or **coat** evaporators against scale formations
 - **Adding polymers** or **chemicals** to the suspended dregs
 - Take into consideration **NPE interactions** (see next slide)

Interaction of NPEs

- An experimental study was made by Wolf et.al., 2017 where the interactions of the NPEs were studied.
- The concentrations before and after the green liquor filter was measured. Si and Mg was added to the green liquor before the filtration. The influence Si and Mg had on the solubility of the NPEs (Al, Si and P) was analyzed.
- The results show that Si increases the conc. of Al and Si found after the filtration, whereas the conc. of P has decreased i.e. P has been purged with the filter.
- The addition of Mg in green liquor has helped Al and Si to precipitate and Al and Si are removed with the filter from green liquor. P's solubility on the other hand has increased and it is found after the filtration in green liquor.
- See table on next slide.

	Al	Si	P
Si	++	++	(-)

	Al	Si	P
Mg	--	-	(+)

Interaction of NPEs

		Conc. of NPE in green liq.		
Changing parameters		Al	Si	P
Adjusting green liq. by increasing NPE conc. of	Al	++	+	(+)
	Si	++	++	(-)
	P	(+)	-	++
	Mg	--	-	(+)
	Ca	+	(-)	(-)
Lower pH		-	(+)	(+)
Longer residence time		-	-	(-)
Increased temperature		0	+	0

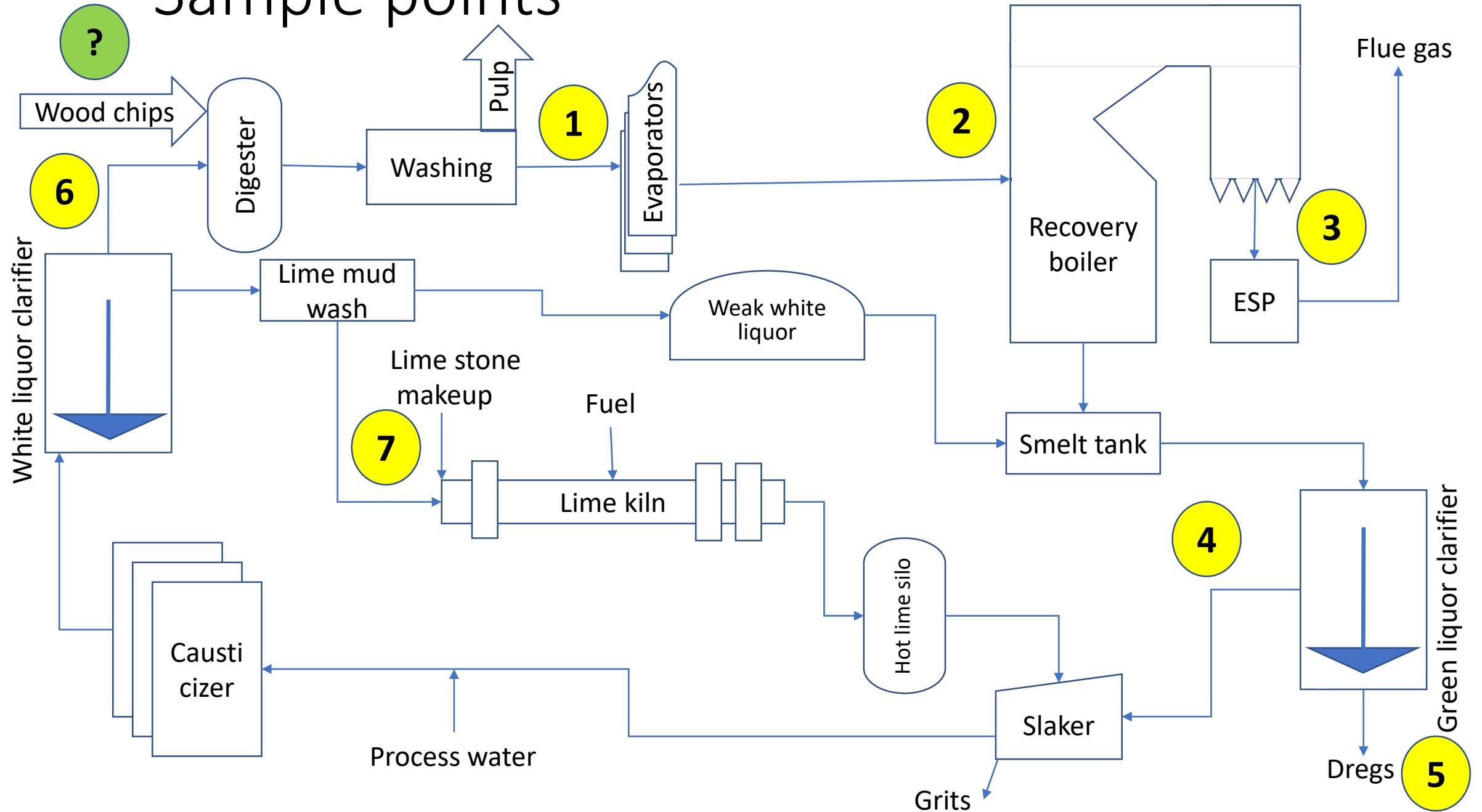
++	strong increase
+	increase
(+)	a tendency (under 95 % significance) to increase
--	strong decrease
-	decrease
(-)	a tendency (under 95 % significance) to decrease
0	No effect

This project - general

- 6 Kraft Pulp Mills in Finland
- 7 sample points per mill
- The examined NPEs:

Description	NPE
Liquor chemicals	Na, S
High solubility in liquor	Cl, K, Al, Si, P
Low solubility in liquor	Mg, Ca
Analyzed only in the ESP ash	F, Hg

Sample points



Next steps

[illegible]

Selected references

Non-process elements in a bleached kraft pulp mill with a high degree of system closure - state of the art. **Ulmgren, P.** 111997, 1997, Nordic Pulp and Paper Research Journal, pp. 31-41.

Effect of non-process elements on kraft mill efficiency. **Taylor, K.** Victoria, BC, Canada : PAPTAC Parksville Conference, 2007.

Svensson, J. Non-process Elements in the Green Liquor System. Lund, Sweden : Lund University, Department of Chemical Engineering, 2012.

New Challenges Regarding Non-Process Elements in the Liquor/Lime Cycle. **Bialik, M., Jensen, A. and Ahlroth, M.** Stockholm, Sweden : Innventia AB, 2014.

Evaluation of sources and routes of non-process elements in a modern eucalyptus kraft pulp mill. **Doldán, J., Poukka, O., Salmenoja, K., Battegazzore, M., Fernandez, V., Eluén, I.** 72, 2011, O Papel, Vol. 7, pp. 47-52.

Na₂CO₃-Na₂SO₄-double salt scaling in black liquor evaporators: solubility experiments in model solutions. **Bialik, M., Jensen, M.** Stockholm, Sweden : RISE Bioeconomy (Innventia AB), 2017.

Thank You!

Lietteiden analysointitarjous, Labtium Oy

Suomen Soodakattilayhdistys
Antti Tikkanen

Lietteen analysointi (alustava tarjous)

Tarjouksemme käsittää lietteen pääkomponenttien analysoinnin

Työn tavoitteena on tutkia biolietteen polton vaikutuksia soodakattilassa ja lipeälinjalla

Tarjoukseemme sisältyvät määritykset on esitetty liitteessä.

Yhden näytteen analyysikustannukset ovat **1400 € (+ALV)**.

Jos näytteitä on esim. 9 kappaletta, on kokonaiskustannus **12 600 € (+ALV)**.

Espoo 4.9.2018



Jorma Torniainen
Asiakkuuspäällikkö – Teollisuus

Liite Tarjoukseen sisältyvät analyysit

	Liete
HHV (Dry MJ/kg)	x
LHV (Dry MJ/kg)	x
LHV (Wet MJ/kg)	x
Kuiva-aine (wt-%)	x
Tuhka 815 °C, (wt- % :DS)	x
Sodium (Na) (wt- %:DS)	x
Carbon (C) (wt- %:DS)	x
Hydrogen (H)(wt- %:DS)	x
Nitrogen (N) (wt- %:DS)	x
Sulphur (S) (wt- %:DS)	x
Potassium (K)(wt- %:DS)	x
Chloride (Cl) (wt- %:DS)	x
Oxygen (O) (wt- %:DS)	x
Aluminium(Al) (wt- %:DS)	x
Zinc (Zn) (wt- %:DS)	x
Lead (Pb) (wt- %:DS)	x
Calcium (Ca) (wt- %:DS)	x
Magnesium(Mg) (wt- %:DS)	x
Phosphorus (P) (wt- %:DS)	x
Iron (Fe) (wt- %:DS)	x
Tin (Sn) (wt- %:DS)	x
Silicon (Si) (wt- %:DS)	x
Sulfaatti, SO ₄ ⁼ (wt-% DS)	x
Karbonaatti,CO ₃ ⁼ (wt-%DS)	x
Hinta/näyte	1 400 €

**Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa 2018,
Lappeenrannan teknillinen yliopisto LUT**



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

PROJEKTIEHDOTUS

Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa 2018

Soodakattilayhdistys ry

1.9.2018-30.10.2019

Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto
Professori Esa Vakkilainen



1 JOHDANTO

Suomen Soodakattilayhdistys on aiemmin 2004, teettänyt Diplomityön jonka perusteella on valmistunut ”Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa”. Report 3/2004, 3.5.2004, 80 p. Raportissa tarkoitus on ollut edistää mustalipeän turvallista polttoa ja käsittelyä soodakattiloilla.

Raportissa käydään läpi 2004 Suomessa toimineet soodakattilat, niiden polttokapasiteetit, lipeän ruiskutus ja ilmanjaot. Raportti tehtiin niin että kaikkien osallistuneiden tehtaiden yhdyshenkilöt täyttivät kupongin jossa halutut arvot.

Vuonna 2019 vietetään Soodakattilayhdistyksen 55-vuotisjuhlaa muun muassa juhlaseminaarilla. Juhlaseminaarissa olisi mielenkiintoista esitellä suomalaisten soodakattiloiden nykytilaa ja muutoksia joita on tapahtunut edellisen raportin jälkeen.

On selvää että nykyiset polttotavat ovat muuttuneet mm. kuiva-aineen nousun takia. Siksi Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto /Energiatekniikan osasto uskoo pystyvänsä avustamaan Soodakattilayhdistystä mustalipeän turvallista polttoa ja käsittelyä soodakattiloilla tähtävässä projektissa.

2 TAVOITTEET

Työssä kootaan yhteen Soodakattilayhdistyksen valitseman, tehtaista ja toimijoista koostuvan ryhmän valvonnassa nykyisin käytössä olevat polttotavat suomalaisilla soodakattiloilla. Samalla selvitetään miten polttotavat ovat muuttuneet edellisestä raportista. Lisäksi mietitään onko erilaisilla polttotavoilla selkeitä syitä.

Työn kuvaus:

- Vuoden 2004 raportin päivitys syksyn 2018 tiedoilla. Päivitettävät asiat koskevat pääosin lipeän ruiskutusparametrejä ja -laitteistoja sekä soodakattilan ilmajakoja
- Tietoja kerätään lähettämällä tehtaille kyselylomakkeet elo-syyskuussa 2018, joista koostetaan vuoden lopulla yhteenveto. Koostettuja tietoja käsitellään yhdessä SKY:n lipeätyöryhmän kanssa.
- Tulokset esitellään Konemestaripäivillä tammikuussa 2019 ja työ julkaistaan maaliskuussa. Lisäksi pidetään esitys 55-vuotisjuhlaseminaarissa kesäkuussa 2019.
- Loppuraportti sisältää yhteenvedon työssä tehdyistä tarkasteluista. Lisäksi raportissa esitetään ehdotuksia polttotavoista.



3 RAPORTOINTI JA AIKATAULU

3.1 Raportti

Työn loppuraportti kirjoitetaan suomeksi. Työstä pidetään suomekielinen esitelmä konemestaripäivillä tammikuussa 2019 ja englanninkielinen esitelmä yhdistyksen seminaarissa toukokuussa 2019. Työstä raportoidaan muuten sen kestäessä Suomen Soodakattilayhdistykselle sen haluamalla tavalla.

3.2 Tehtaat

Projektin toteutuminen vaatii tehtaiden osallistumista.

3.3 Aikataulu

Projekti aloitetaan heti kun sen sisältö, toteutustapa ja aikataulu on sovittu. Lappeenrannan Teknillinen Yliopisto Energiatekniikka on valmis aloittamaan heti, kun Soodakattilayhdistys on saanut aikaan asiaa koskevan päätöksen.

Lopullinen raportti valmistuu vuoden päästä aloituksesta.

4 RESURSSIT JA YHTEISTYÖ MUIDEN KANSSA

Projektin organisaatio

Projektin vastuullinen johtaja: Esa Vakkilainen (LUT/Professori)

Tämän projektin työ ja tulokset tukevat Soodakattilayhdistyksen tavoitetta talteenotto-osasto turvallisuuden parantamiseksi ja erityisesti soodakattilan ajon kehittämiseksi.



KUSTANNUSARVIO JA RAHOITUSSUUNNITELMA

Projektin kokonaiskustannus on 6 000 euroa.

Tämä ei sisällä erityisiä mittauskampanjoita tehtailla. Projektin raportin painatuksesta vastaa Soodakattilayhdistys.

Maksutavasta sovitaan yhdistyksen halun mukaan.

Esa Vakkilainen

Suomen sellutehtaiden yhteydessä toimivat jätevedenpuhdistamot



Biolietteen polton vaikutukset soodakattilassa ja lipeälinjalla

	Biolietteen poltto	Paperikone	Kartonkikone	(C)TMP-tehdas	Saha tms.	Muuta
Metsä Fibre						
Joutseno	Soodakattila			X		
Kemi	Soodakattila		X		X	
Rauma		X				kunnalliset
Äänekoski			X			CMC-tehdas, kunnalliset jv.
Stora Enso						
Enocell					X	
Heinola			X			
Imatra	Soodakattila?	X	X	X		
Oulu		X				Muita tehtaita?
Sunila						
Varkaus			X		X	Kalan- viljelylaitos
Veitsiluoto		X				
UPM						
Kaukas		X			X	
Kymi	Kuorikattila	X				
Pietarsaari	Soodakattila		X			
Kotkamills			X			

“Sintering tendencies of dust from Finnish recovery boilers” –esityskalvot



Johan Gadolin
PROCESS CHEMISTRY CENTRE



Sintering tendencies of dust from Finnish recovery boilers

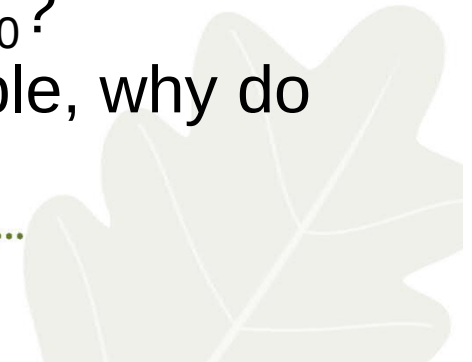
Project proposal

Emil Vainio; Tor Laurén; Markus
Engblom; Leena Hupa



Background

- Sintering of deposits is a problem leading to unwanted shut-downs
- Sintering depends on:
 - Fume composition
 - Particle size distribution
 - Temperature (channeling, load)
 - Gas atmosphere (SO_2)
 - Soot blowing
- T_0 is one indication of sintering behaviour
- Deposit aging, sulfation increasing T_0 but could lead to reactive sintering
- Effect of sulfide from carry-over, lowering T_0 ?
- With all the fundamental knowledge available, why do some boilers experience plugging?



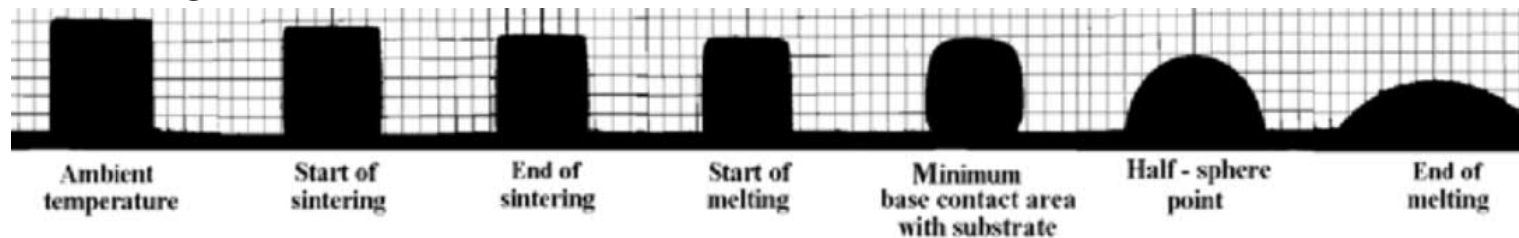
Objective

- Better understanding of sintering tendencies of dust from different recovery boilers in Finland
- Comparison of boilers, both with and without problems with sintering



Methods

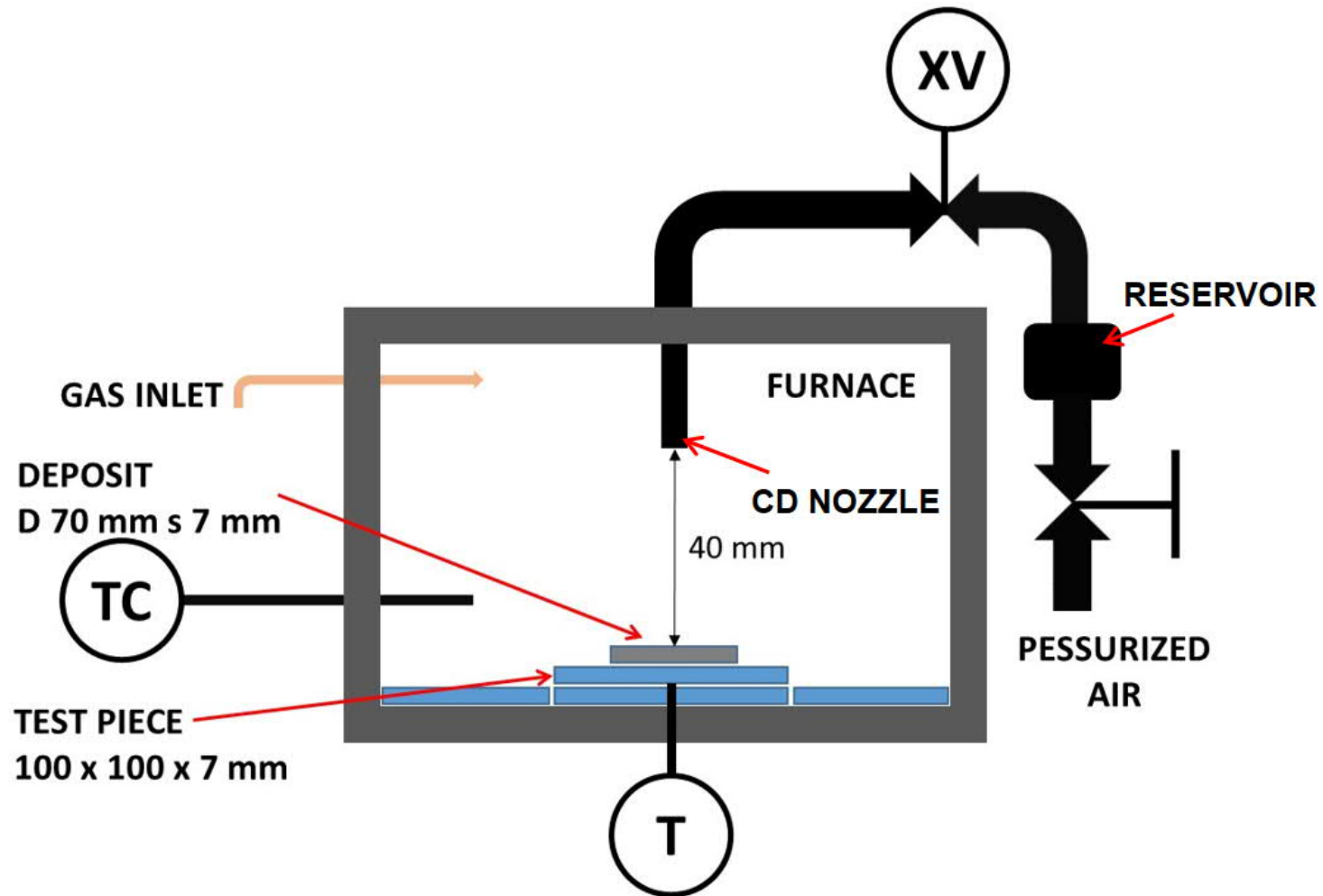
- Simulated soot-blowing experiments (different PIP)
- Hot stage microscopy
 - Sintering
 - Melting



- Chronoamperometry, new method
 - Studying conductivity of the sample
- SEM/EDX
- Calculation of sample melting behavior (T_0 to T_{100}) with FactSage
- Deposit probe measurements
- Sintering models available in literature



Methods – soot blowing experiments



PIP normally 3 bar, can be changed

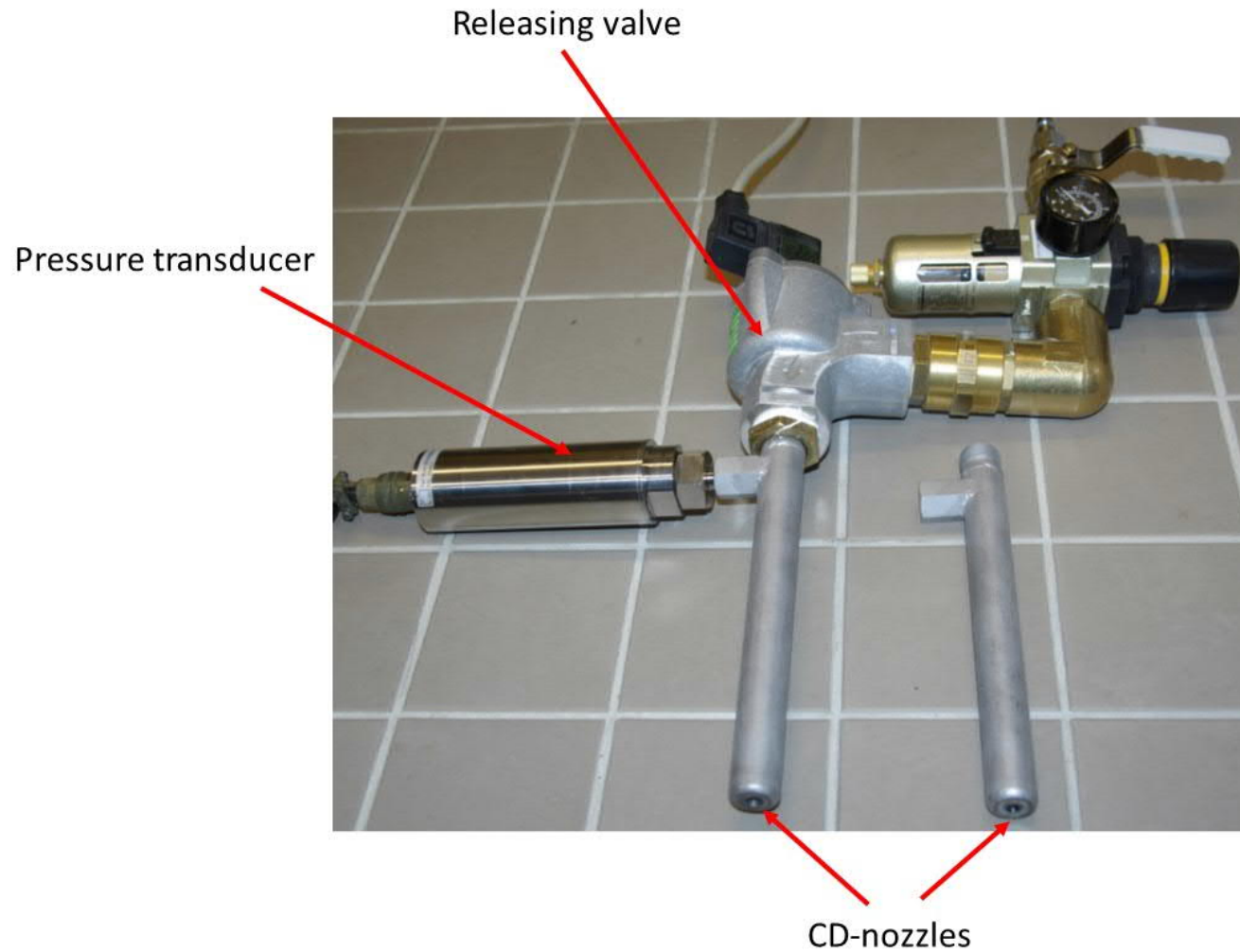


Scope of work

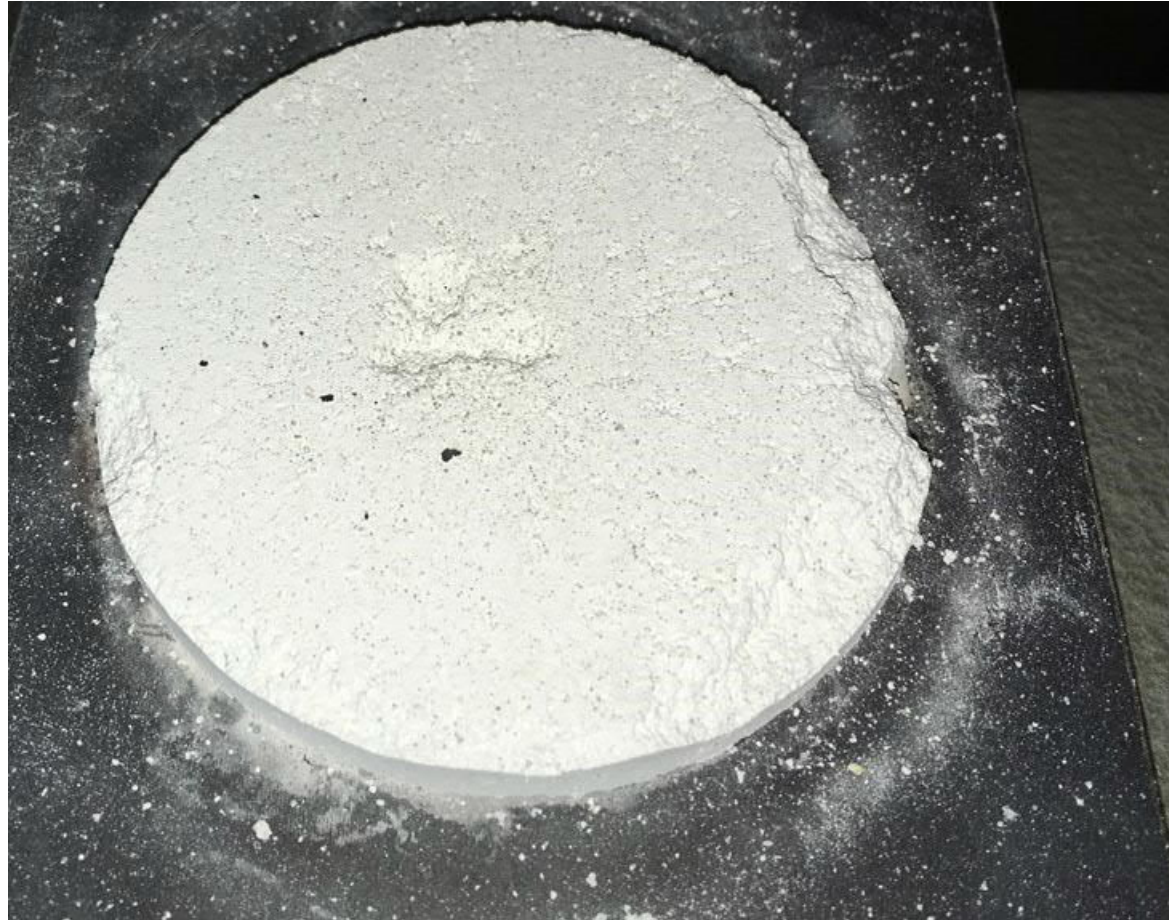
- Master thesis
 - Literature review
 - Laboratory work
 - Soot-blowing (deposit sampling from boilers)
 - Electrochemical to measure sintering rate?
 - Hot stage microscopy
 - Deposit analysis
 - SEM/EDX
 - Thermodynamic calculations (T_0 to T_{100})
 - Deposit probe measurements?
 - Discussion of results in the context of mill environment/data



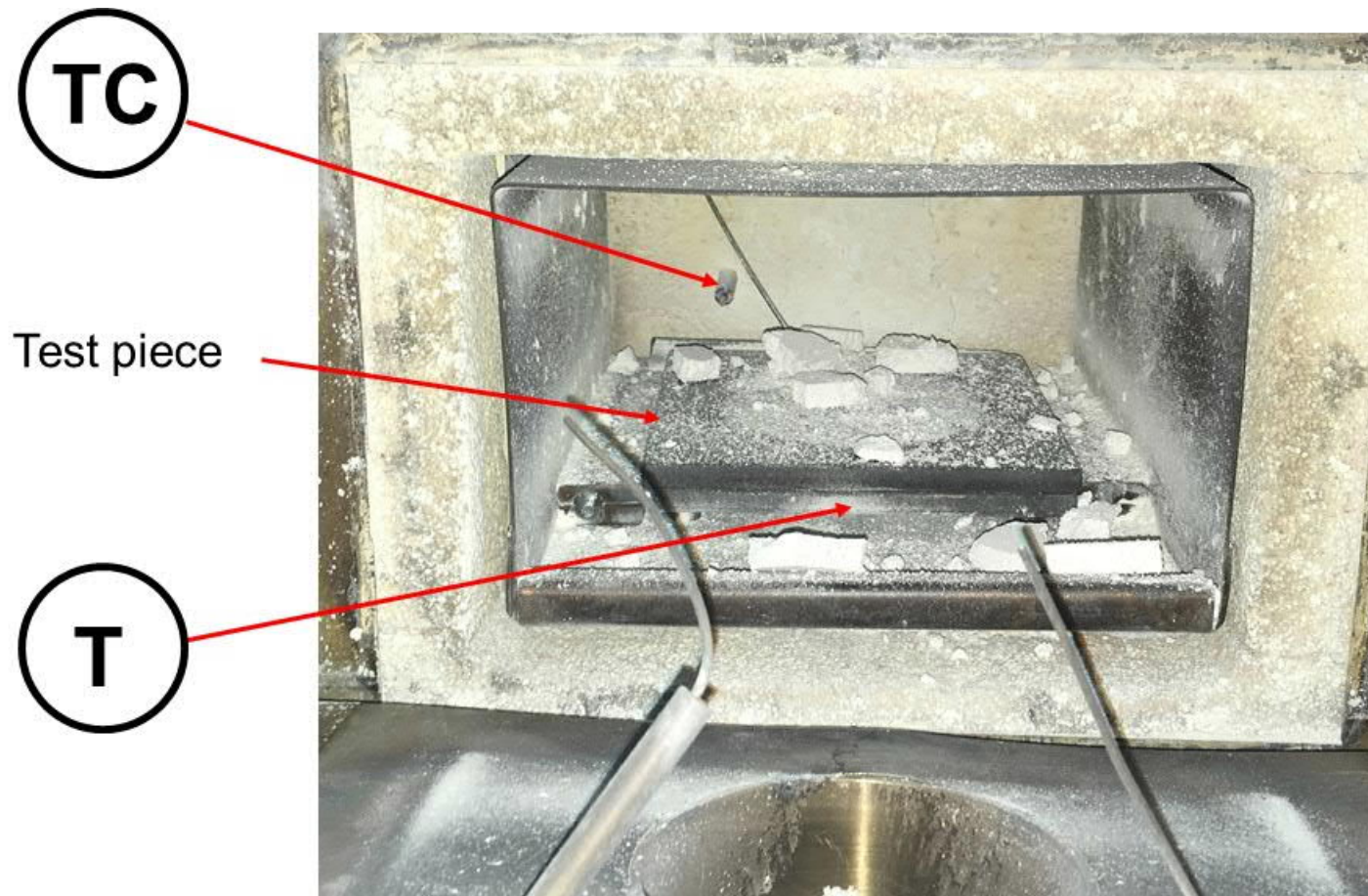
Blowing device



Test piece with deposit



Furnace



”Muiden työryhmien toiminta” –esityskalvot



Muiden työryhmien toiminta



Käynnissä olevat projektit

- KTR: [Sularännisuositus](#)
 - Tavoite: Yhdistyksen vauriotietokantaan on raportoitu useita sularännivauriota viimeisen kahden vuoden aikana. Koska vaurioita on ollut normaalia enemmän, kestoisuustyöryhmän päätti käynnistää projektin jonka tavoitteena tehdä sularännien laadunvarmistus- ja tarkastusohjeistus.
- YTR: [Soodakattilan NOx-päästön riippuvuus puuraaka-aineen typpipitoisuudesta](#)
 - Tavoite: Selvittää mustalipeän typpipitoisuuden korrelaatio puun typpipitoisuuteen sekä maaperän vaikutus. Ensimmäisessä vaiheessa tehdään kirjallisuuskatsaus.
- ATR/YTR: [Soodakattilan päästömittausten menetelmät](#)
 - Tavoite: Käydä läpi kattavasti päästömittaussasioita päästötiedon tuottamisesta aina päästöjen raportointiin asti. Tuloksena kattava tietopaketti savukaasupäästöistä. Selvityksessä käsitellään muun muassa uuden BAT:n tuomia vaatimuksia savukaasupäästöille, mitä mahdollisesti tulee huomioida tulevaisuudessa.
 - Loppuraportti on saatu, ja se käsitellään seuraavassa YTR:n kokouksessa



Käynnissä olevat projektit

- YTR: [NCG-järjestelmien turvallisuusauditointi, syntyvät hajukaasumäärät ja koostumukset, tyypilliset onnettomuuteen johtavat syyt - prosessikonseptitarkastelut](#)
 - Tavoite: Työn tavoitteena on tehdä esiselvitys yhdistyksen hajukaasusuosituksen päivitystä varten.
 - Loppuraportti on saatu, ja se käsitellään seuraavassa YTR:n kokouksessa
- YTR: [Selvitys tyypillisistä savukaasuvirroista \[m³/ADt\] eri puulajeilla](#)
 - Tavoite: Selvitys on varautumista seuraavan BAT-referenssidokumentin valmisteluun. Projektin tavoitteena on selvittää, miten tehtaan käyttämä puuraaka-aine vaikuttaa soodakattilan tyypillisiin savukaasuvirtoihin [m³/ADt]. Sellutehtaan käyttämä puulaji vaikuttaa sellun saantoon ja talteenottoon menevään orgaanisen määrään.
- YTR: [Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting Nox](#)
 - Tausta: NO_x-päästörajat ovat kiristyneet viime vuosina ja oletus on että ne tulevat kiristymään myös tulevaisuudessa. Alhaisempiin päästöihin voidaan päästä lisäämällä ymmärrystä typen reaktioista ja tyypipäästöjen muodostumisesta soodakattilan tulipesässä. Yksi työkalu tähän on matemaattinen mallintaminen.



Käynnissä olevat projektit

- ATR: [Soodakattiloiden vesi-höyrypiirin määramittausmenetelmät](#)
 - Tavoite: Viime vuosina kattiloiden (voima- ja soodakattilat) ja turbiinien takuumittausten yhteydessä on tullut esille ongelmia vesi-höyrypiirin määramittauksiin liittyen. Selvityksen tarkoitus on lisätä ymmärrystä takuiden järkevästä määrittelystä, tarvittavista mittapisteistä ja takuukokeiden laajuudesta.
 - Työ ja loppuraportti esitellään Soodakattilapäivillä lokakuussa 2018 Tampereella.
- [Opinnäytetyöpalkinto 2018](#)
 - Yksi hakemus tullut määräajassa; Kimmo Penttinen, LUT - Soodakattilan tukkeutuminen
 - Hallitus päättää 13.9. pidettävässä kokouksessa palkinnon myöntämisestä.