



Suomen Soodakattilayhdistys ry

LIPEÄTYÖRYHMÄN KOKOUS 1/2016

AIKA 4.4.2016 klo 14.00 – 16.00

PAIKKA Skype

LÄSNÄ

Markus Nieminen	Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Antti Tikkanen	Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Toni Orava	UPM-Kymmene, Kymi, PJ
Erkki Välimäki	Valmet Technologies Oy, Tampere
Keijo Salmenoja	Andritz Oy
Timo Saarinen	Metsä Fibre Oy, Rauma
Markus Engblom	Åbo Akademi, Turku
Esa Vakkilainen	Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Jorma Torniainen	Labtium Oy, Espoo

LIITE 1 Projektitarjous: "Chemistry of biomass combustion" –kirja, ÅA

LIITE 2 Projektitarjous: Pulp mill deposit formation and aging – role of intra-deposit alkali chloride transport, ÅA

LIITE 3 Luonnos projektitarjouksesta: Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion – Phase 3, ÅA

JAKELU

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla
Tiedote: Hallitus Yhdyshenkilöt Lipeätyöryhmä
Sihteeristö

1 POISSAOLOILMOITUKSET

Kokoukseen olivat estyneet osallistumasta:

Mikko Hupa	Åbo Akademi, Turku
Sami Metiäinen	Pöyry Finland Oy, Kouvola
Jouni Hiltunen	Stora Enso Oyj, Varkaus
Juha Koskiniemi	Andritz Oy, Kotka

Tuuli Oljakan tilalla kokoukseen osallistui Keijo Salmenoja.

2 ASIALISTA

Hyväksyttiin asialista muutoksitta.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirjan hyväksyminen päätettiin siirtää seuraavaan kokoukseen.

4 VALMISTUNEET PROJEKTIT

4.1 Mustalipeän ei-newtonilaisuus ja pisaroituminen

Tausta:

Tyypillisesti vahva mustalipeä ei ole newtoninen neste, jolloin viskositeetti riippuu mm. lämpötilan ja kuiva-aineen lisäksi myös leikkausnopeudesta. Tällöin mustalipeä käyttäytyy pseudoplastisesti, eli leikkausohenevasti, jolloin viskositeetti pienenee leikkausnopeutta kasvatettaessa. Pienellä leikkausnopeudella viskositeetti on erittäin suuri, mutta kun leikkausnopeus kasvaa, niin viskositeetti laskee vakiotasolle. Ainakin pisaroitumisessa esiintyy pieniä leikkausnopeuksia ja ilmeisesti myös haihduttimissa. Perinteisesti viskositeetti ilmoitetaan leikkausnopeudessa 288 s-1 eikä pienen leikkausnopeuden suurempaa viskositeettiarvoa yleensä huomioida. Asiaa ei ole merkittävästi tutkittu, koska sopivia paineistettuja helpokäyttöisiä mittalaitteita ei ole ollut yleisesti saatavilla.

Alhaisilla kuiva-aineilla ja alhaisissa lämpötiloissa tehdyt kokeet viittaavat siihen, että ei-Newtonilaisuutta esiintyy kuiva-aineen kohotessa yli 50-70%.

Toteutus ja tavoite:

Tutkimus toteutetaan neljällä erilaisella lipeällä; lehtipuu-, havupuu-, seka- ja eukalyptuslipoilla. Kussakin tapauksessa viskositeettimittaus tehdään viidessä eri lämpötilassa:

- 1. Tehtaan ruiskutuslämpötilassa
- 2. Lämpötiloissa 120 °C, 135 °C, 140 °C ja 150 °C. (135°C on vertailulämpötila, josta on jo olemassa dataa Soodakattilayhdistyksen edellisestä viskositeettityöstä)

Tuloksena saadaan kattava tietokanta erilaisten lipeiden ei-newtonilaisesta käyttäytymisestä.

On todennäköistä, että lipeiden ei-newtonilaisuutta selittää jokin mustalipeän erityinen ominaisuus. Tämän takia kustakin lipeästä määritetään:

- 1. Kuiva-aine
- 2. Jäännösalkali
- 3. epäorgaanisen/orgaanisen aineen suhde
- 4. polysakkaridit

Kokeelliset mittaukset tehdään Labtiumissa. Aalto yliopiston Energiatekniikan laitoksen tutkijat Ari Kankkunen ja Mika Järvinen vastaavat tulosten raportoinnista ja liittävät tulokset soodakattilan toimintaan, erityisesti mustalipeän ruiskutukseen. Myös ei-Newtonilaisuuden vaikutusta putkivirtauksiin, pumppuihin ja haihduttamoihin arvioidaan lyhyesti. Lisäksi yhdellä tehtaalla on tarkoitus tehdä painehäviöön perustuva viskositeettimittaus (on-line mittaus tehtaalla) ja verrata sen tuloksia laboratoriossa saatuun viskositeettitulokseen. Tulokset julkaistaan tieteellisenä julkaisuna.

Tilanne ja aikataulu:

Lipeätyöryhmä hyväksyi raportin julkaistavaksi jo edellisessä kokouksessaan, mutta hallituksen kokouksessa kävi ilmi, että eräällä tehtaalla olisi esimerkki mustalipeän ei-newtonilaisesta käyttäytymisestä. Tästä haluttiin raporttiin maininta ja tehtaalta on pyydetty kommenttia asiaan, mutta vastausta ei ole toistaiseksi saatu. Projektista on annettu lausunto yhdistyksen hallitukselle.

Työryhmän lausunto:

- Haastava aihe
- Leikkausnopeudet käytännön esimerkkeinä jäi puuttumaan
- Projektin tuloksilla lisättiin tietämystä ja ymmärrystä viskositeetti-ilmiöstä ja sen mahdollisista vaikutuksista tulipesäprosessiin
- Tuloksia voidaan hyödyntää esimerkiksi CFD-malleja kehitettäessä

4.2 [Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion – Phase 2, ÅA](#)

Tausta:

Projektiehdotus on jatko projekti aikaisemmalle projektille: [Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion, ÅA](#)

Yhteenvedo aikaisemman projektin tuloksista:

- Natriumvetysulfaattikokeissa (NaHSO_4) havaittiin pistekorrosiota ja raudan hapettumista, joka viittaa happamaan natriumvetysulfaatti korroosioon. Korroosio kasvoi lämpötilan laskiessa, suurimmat pisteet havaittiin 90 °C lämpötilassa.
- Natriumsulfaatinkokeissa Na_2SO_4 rautaoksideja (korroosiota) muodostui 90 °C lämpötilassa ja vähemmän 100 °C, 110 °C ja 120 °C kaasun lämpötiloissa korroosiota ei havaittu
- Savukaasun sisältämät hydroskooppiset suolat voivat imeä itseensä kosteutta savukaasuista vesikastepistettä korkeamassa lämpötilassa. Savukaasujen kosteuden kasvaessa esim. nuohojen ohittaessa kiinteät suolat liukenevat asteittain ja muodostavat happaman liuoksen joka aiheuttaa korroosiota lämpöpinnoilla.
- Jokaisella suolalla on oma kriittinen kosteus jolloin liukeneminen alkaa -> Tätä ilmiötä eri suoloilla olisi syytä tutkia tarkemmin.

Tavoite:

Jatkoprojektin tavoitteena on selvittää kattavasti eri kosteuden, lämpötilan ja suolojen Na_2SO_4 , Na_2CO_3 , NaCl , KCl ja niiden yhdistelmien vaikutus hiiliteräksen korroosioon. Yhtenä yhdistelmänä myös kattilatuhka. Projektissa käytetään edellisessä vaiheessa kehitettyä koelaitteistoa tutkia hygroskooppisten suolojen vaikutusta hiiliteräksen korroosioon savukaasun lämpötiloissa. Työ tehdään diplomityönä. Kokeilla saavutetaan:

- Pidemmällä aikavälillä mahdollistaa alemmat savukaasun lämpötilat = enemmän energiaa talteen savukaasuista.
- Lyhyellä aikavälillä pyritään ymmärtämään syitä matalan lämpötilan korroosioon (miksi ei havaittu tehdaskokeissa vaikka kokemuksia korroosiosta löytyy) laboratorioskokeiden avulla:

Tilanne / Aikataulu:

Työ on valmis ja julkaistu 13.1.2016. Työryhmä antoi lausunnon projektista hallitukselle.

Yhteenveto tuloksista:

Kokeissa ei havaittu korroosiota kattilatuhkalla, lämpötiloissa 100–110 °C (<60 til-% vettä) ja 110–120 °C (80 til-% vettä). Suolojen absorboiman veden määrään vaikutti enemmän savukaasujen lämpötila kuin savukaasun kosteus. Jo pieni määrä kosteutta riittää suoloille aiheuttamaan korroosiota lämpöpinnalla.

Työryhmän lausunto:

- Korroosiotestejä saatiin toteutettua useilla uusilla suoloilla ja eroja löytyi
- Työssä käytetty punnitus ei toiminut kunnolla korroosion mittaamiseen
- Altistusajat olivat verrattaen lyhyet tosielämään nähden
- Työ eteni aikataulullisesti kuten sovittu ja siitä pidettiin esitys Soodakattilapäivillä

4.3 Reduced Lignin Black Liquor – pyrolysis tests and CFD modeling study, ÅA

Jatkotutkimus [CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion](#)-projektille

Johtopäätökset aikaisemmasta projektista:

- Ligniiniä vähennettäessä (10% tai 20%) keko palaa pois, jos muutoksia ei tehdä
- Pelkät ilmajakomuutokset (Case 4-5) tai ruiskutuslämpötilan muutokset (Case 6-7) tasapainotilaan pääsemiseksi ovat suuria -> näin suuret muutokset eivät mahdollisia todellisuudessa
- Sekä ilmajako että ruiskutuslämpötilaa tulee muuttaa yhdessä

Tavoite:

Selvittää/mallintaa vähäligniinisen mustalipeän palamista soodakattilassa ja siihen tarvittavien muutosten suuruutta (ilmajako, lipeän ruiskutuslämpötila). Åbo Akademin CFD-mallilla lasketaan seuraavat tapaukset:

- Case 8&9 Ligniinin vähennys 10&20% 100% kattilakuormalla
- Case 10&11 Ilmajako/ruiskutuslämpötila muutokset tehdään/laitetoimittajan kanssa
- Case 12&13 sensitiivisyysanalyysi: ligniini- ja lipeän polton vaikutus hiilen jakautumiseen haihtuviin ja sulaan sekä pisanen paisumiseen

Tilanne:

Raportti on julkaistu 13.1.2016. Työryhmän lausunto löytyy jäljempänä.

Yhteenvedo tuloksista:

- Ligniinihöyryssä lipeässä on vähemmän nokimaista hiiltä kuin verrokkilipeässä
- Orgaanisten hiiliyhdisteiden suhteellisessa jaossa haihtuviin ja sulaan ei tapahdu muutosta vastoin ennakko-odotuksia. Suhde haihtuvien ja sulan välillä on 50/50.
- Palavaa hiiltä kulkeutuu tulipesän alaosaan (sulaan) vähemmän mikäli pisarakokoa ei muuteta

Tulokset jos lipeästä vähennetään 20% ligniiniä:

- Jos ilmajako pysyy samana (p22%/s43%/t35%) ruiskutuslämpötilaa pitää pudottaa noin 1 °C.
- Jos halutaan korvata ligniinin talteenoton aiheuttama lämpöarvon alenema syöttämällä enemmän ilmaa (p28%/s40%/t32%) ja lipeää tulipesän alaosaan (korkeampi lämpötila) lipeän lämpötilaa tulee pudottaa noin 3.6 °C
- Tulokset ovat suuria, mutta mahdollista tehdä nykyisillä laitteilla

Työryhmän lausunto:

- Tutkimuksessa saatiin onnistuneesti lisätietoa hiilen jakautumisesta palavaksi hiileksi ja haihtuviin hiiliyhdisteisiin. Myös suunnitellut mallinnukset toivat lisätietoa kattilan ajoparametreista vähänligniinisellä lipeällä.
- Tutkimus valmistui ajallaan ja raportti saatiin vuoden lopussa työryhmän kommentoitavaksi kuten oli sovittu

5 KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

5.1 [Black Liquor Evaporation Book, AA](#)

Tausta:

Kirjan tarkoituksena on perehdyttää nuoria insinöörejä mustalipeän haihdutukseen sellutehtaalla sekä tarjota yksityiskohtaista tietoa mustalipeän ominaisuuksista sekä haihduttamon likaantumisen. Kirjaa voidaan käyttää pohjatietona tieteelliselle tutkimukselle kuin myös haihduttamon yleisten ja likaantumisongelmien selvittämiseen.

Kirjan kirjoittajia ovat Jim Fredrick ja Nikolai DeMartini. SKY:n osuus kirjan kuluista kattaa DeMartinin osuuden. Kirja julkaistaan vuoden 2016 aikana.

Tilanne/Aikataulu:

Sihteeristö selvittää tilanteen Nikolai DeMartinilta, joka ei päässyt kokoukseen mukaan. DeMartini kertoi myöhemmin, että kirjaa työstetään yhä ja käsikirjoitus olisi toukokuun puolivälissä valmis kommentoitavaksi.

6 PROJEKTITARJOUKSET

Lipeätyöryhmä käsitteli sihteeristölle lähetettyjä tarjouksia, joita oli tullut kolme kappaletta.

6.1 ”Chemistry of biomass combustion” –kirja, Åbo Akademi

Tausta ja tavoite:

Åbo Akademi on alkanut suunnittelemaan ”Chemistry of biomass combustion” –nimistä kirjaprojektia. Kirja tiivistäisi yli 25 vuoden kokemuksen ja tiedon polton kemiasta ja olisi ainutlaatuinen teos biomassan polttoprosessien kemian kannalta. Kirja olisi suunnattu pääasiassa nuorille insinööreille, jotka työskentelevät polttotekniikan parissa, mutta se olisi myös perusteos teollisuudelle.

Kirjan toimittajina ovat professori Mikko Hupa sekä tutkijat Nikolai DeMartini ja Markus Engblom. Lisäksi muita Åbo Akademin epäorgaanisen kemian laboratorion tutkijoita osallistuisi kirjoitustyöhön. Biomassan polton parissa tunnetut niin akateemiset kuin teollisuudessakin työskentelevät henkilöt toimisivat kirjan kappaleiden sisällön tarkastajina.

ÅA on saanut kannustusta teollisuuden vaikuttajilta ja yrityksiltä kirjan kirjoittamiselle. Tekijät eivät ole vielä päättäneet teoksen julkaisumuotoa tai -väylää. Liitteessä 1 on Åbo Akademin lähettämä tarjous ja tarkempi kuvaus työstä.

Kustannukset:

Tekijät ovat arvioineet koko projektin työmääräksi noin 15,5 henkilötyökuukautta, joka vastaa 149 000 euroa. Tästä summasta tekijät hakevat ulkopuolisilta rahoittajilta, kuten yhdistyksiltä ja säätiöiltä rahoitusta 60 000 euron edestä. Soodakattilayhdistykseltä tekijät hakevat 20 000 euron sijoitusta.

Finnish Flame Research Committee (FFRC) on lupautunut mukaan työhön 20 000 eurolla ja optiona on myös 10 000 euron osuus. Muilta yhteisöiltä ei ole tullut vielä tukipäätöstä.

Päätös:

Lipeätyöryhmä keskusteli asiasta ja päätti siirtää asian päätöksen yhdistyksen hallitukselle kommenttien kera.

Kommentit:

- Kirja kattaa laajalti biomassan polttoa, josta mustalipeän osuus on vain osa. Monille soodakattiloiden parissa työskenteleville myös biomassakattilat ovat osa työtä, mutta SKY ajaa ensisijaisesti vain soodakattiloihin liittyvää tutkimusta ja työtä.
- Työryhmälle ei ole täysin selvää, olisiko kyseessä enemmän kirjaprojektin tukeminen ainoastaan rahallisesti vai olisiko siinä myös työryhmälle työtä, esimerkiksi kommentoinnin ja tarkistustyön kannalta.
- ÅA työstää parhaillaan haihduttamoihin liittyvää kirjaa, jonka aikataulu on venynyt ja jonka on tarkoitus valmistua tämän vuoden aikana.

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

Tausta:

Åbo Akademin viimeaikaisissa tutkimuksissa on havaittu kloorin siirtymistä suolamaisissa likakerrostumissa, kun likakerrokseen kohdistuu lämpötilagradientti. Kloori siirtyy kaasumaisena kerrostumassa kylmempää kohti eli pinnalle mihin lika on kerrostunut. Tästä johtuu mm. likakerroksen sisäisen koostumuksen vaihtelu ajan kuluessa sekä kerroksen tiheyden muutos. Ilmiö on paremmin tunnettu biomassakattiloiden puolelta, vaan soodakattiloilla tätä ei ole niin paljoa tutkittu.

Työn tavoite ja sisältö:

Projektin tarkoituksena on selvittää kerrostuman morfologian ja kemian muutosta ajan mukaan sekä likakerrostuman muodon mukaan. Erityistarkastelussa on kerrostuman yli vaikuttavan lämpötilagradientin riippuvuus kerrostuman ikään. Työn auttavat ymmärtämään sooda- ja voimakattilan likakerroksen muodostumisesta ja siihen vaikuttavia tekijöitä sekä siitä johtuvaa korroosiota.

Työssä tutkitaan kerrostumanäytteitä leijupetikattilasta sekä soodakattilasta SEM/EDX-kuvantamisen avulla. Näytteiden keräily tapahtuisi SKY:n yhdeltä tai useammalta jäsenetehtaalta. Näytteet kerättäisiin ainakin kahdesta eri kohdasta savukaasujen kulkureitin varrelta. Näytteenotossa hyödynnettäisiin erityisiä näytesondeja, jonka pinnalle likakerros muodostuu. Kerrostumia kerättäisiin aikavälillä 20 min–1000 h.

Tarjous työstä löytyy Liitteestä 2.

Kustannukset:

Tutkimusryhmä hakee työlle SKY:ltä 15 000 euron tukea. Summa kattaa ÅA:n tekemät näytteiden keräilyt sekä niiden analysoinnin.

Päätös:

Lipeätyöryhmä päätti ehdottaa projektia hallitukselle, mikäli budjetissa on varaa muiden hyväksytyjen projektiehdotusten jälkeen.

Kommentit:

- Työn tulosten käytännön hyöty on melko vähäinen ja työryhmä toivoi enemmän käytännöllisyyttä
- Toisaalta tämän tyylistä perustutkimusta ei välttämättä toteuteta ilman SKY:n kaltaisten yhdistysten tukea, joten tukea on hyvä antaa vaikkei tuloksia voisi suoraan hyödyntääkään teollisuudessa

6.3 Understanding low temperature corrosion in BL combustion – Phase 3, Åbo Akademi

Projekti on jatkotyö saman sarjan aiemmille osille: [Phase 1](#) ja [Phase 2](#). Tarjous oli luonnos ja siihen on mahdollista neuvotella muutoksia.

Tausta:

Projektin aiemmissa osissa on selvinnyt, ettei rikkihapolle löydy kastepistettä soodakattiloissa ja alin mahdollinen savukaasujen lämpötila määräytyy teräspinoilla korroosiota aiheuttavien suolojen hygroskooppisen luonteen mukaan. Oleellinen

huomio on, ettei muilla suoloilla kuin NaHSO_4 :llä todettu tapahtuvan korroosiota 110 °C lämpötilassa.

Työn tarkoitus ja kuvaus:

Työn tarkoitus on saada varmistus Phase 2:ssa saaduille tuloksille tekemällä vastaavat kokeet pidemmällä aikaskaalalla ja epäisotermisiä oloja hyödyntäen. Lisäksi tutkittaisiin useampia suolayhdisteitä, joista yksi olisi hieman hapan (esimerkiksi Heinolan kattilasta peräisin oleva suola). Työssä selvitettäisiin myös happamien savukaasujen (SO_2 , HCl) vaikutus korroosioon.

Työ teetetäisiin diplomityönä ja se valmistuisi vuoden sisään aloituksesta. Tarjous josta löytyy tarkempi kuvaus työstä on Liitteessä 3.

Kustannukset:

Työn hinta on 25 000 euroa (+alv).

Päätös:

Työryhmä katsoi työn antavan lisäarvoa projektin edellisille osille ja täydentävän oleellisesti niiden tuloksia. Työ katsottiin olevan hyvä päätös projektikonaisuudelle. Näin ollen lipeätyöryhmä päätti esittää hankkeen hyväksymistä ensisijaisena vaihtoehtona esillä olleista tarjouksista yhdistyksen hallitukselle.

7 PROJEKTIEHDOTUKSET

7.1 Biolietteen polton vaikutukset kattilassa ja lipeälinjalla

Kommentit:

- Olisiko tarkoitus kasata kaikki tähän mennessä oleva tutkimustieto ja tehdä sen lisäksi analyysyjä?
- Mitä aineita/yhdisteitä tutkittaisiin ja millaisilla pitoisuuksilla?
- Aiheesta tehty diplomityö 2006 LTY:ssa: ”Sellutehtaan lietteiden termokemiallinen prosessointi”, Niko Metsämuuronen.

Päätös:

Työryhmän mielestä tutkimustuloksia aiheesta olisi hyvä kasata, mutta ennen päätöstä pitäisi selvittää työn tekijä, aikataulu sekä työn laajuus. Työryhmä päätyi pitämään aiheen vielä projektiehdotusten listalla.

7.2 Suolallisen mustalipeän kuiva-aineen määrittäminen ja tuloksen ilmaisu

Kommentit:

- Kuiva-aineesta puhuttaessa täytyy erottaa kolme asiaa:
 - liuennut kiintoaine
 - liukenematon kiintoaine
 - kokonaiskuiva-aine

- Liuennutta kiintoainetta ei voi määrittää lipeästä jonka kuiva-aine on yli 50%.
- Refraktometri mittaa vain liuennutta kiintoainetta (kuiva-ainetta). Kaikki liukenemattomat suolat menee ohi refraktometrin ohi, esim. tuhka, suopa
- Hyvin vaikea asia todentaa. Käytäntö on että refraktometri kalibroidaan laboratiomittauksen perusteella. Tällöin tulee pientä heittoa, mille ei voi mitään.

Päätös:

Lipeätyöryhmä ei nähnyt asiassa tarvetta projektille.

7.3 Lipeäkierron kemiallisten parametrien optimointi

Lipeätyöryhmän mielestä aihe on kovin laaja ja soodakattila vaikuttaa lipeäkiertoon vain yhdeltä osin. Aihe olisi varmasti mielenkiintoinen, mutta tällä erää liian laaja.

7.4 Muita projekti-ideoita:

- Soodakattilan tukkeutumisen hallinta
- Kiehumispisteen nousu
- Vierasaineet

8 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

Muiden työryhmien kuulumiset siirrettiin seuraavaan kokoukseen.

9 MUUT ASIAT

Klaus Niemelä (VTT, Espoo) ja Outi Mäkinen (Metsä Fibre, Äänekoski) ovat ilmaisseet halukkuutensa liittyä Lipeätyöryhmään. Työryhmä toivotti heidät tervetulleiksi mukaan työryhmän toimintaan ja odottaa heiltä aktiivista osallistumista.

10 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous sovittiin pidettävän keskiviikkona 8.6.2016. Alustavasti sovittiin, että kokous on Skype-kokous, mutta se voidaan tarpeen vaatiessa muuttaa myös perinteiseksi kokoontumiseksi.

Vakuudeksi

Antti Tikkanen

LIITE 1

**Projektitarjous:
"Chemistry of biomass combustion" –kirja, ÅA**

Proposal: Writing of textbook “Chemistry of biomass combustion”

Prepared by: Markus Engblom and Nikolai DeMartini
29 March 2016

A textbook with the working title “Chemistry of biomass combustion” is planned to be written at Åbo Akademi University. The book would represent over 25 years of concentrated knowledge on combustion chemistry, and it would be a unique book focused on the role of chemistry in biomass combustion processes.

The content of the book would be valuable knowledge for a graduating engineer starting his/her career in any field of industry related to combustion. In addition, the book would be useful as a reference tool for engineers in industry. The table of contents is found as attachment to this proposal.

The editorial team of the book consists of Professor Mikko Hupa and researchers Nikolai Demartini and Markus Engblom. Several researchers at the Laboratory of inorganic chemistry at Åbo Akademi are planned to be involved as chapter authors. Acknowledged authorities within the field of biomass combustion working in academia and industry will function as chapter reviewers.

So far, the planned book has received support in the form of endorsements from several companies (Amec Foster Wheeler, Andritz, Clyde-Bergemann, International Paper, UPM-Kymmene, Valmet). The endorsement letters are found as attachment to this proposal.

The estimated man months for writing and editing the book chapters are included in the attached table of contents. A total of 15.5 man months is estimated to be needed. This corresponds to 149 000 euro. Part of the work is planned to be carried out by persons with own financing. In addition, the Laboratory of inorganic chemistry can cover some of the remaining costs, and a large portion of the work will in practice be done without compensation, leaving a threshold sum of about 60 000 euro needed as external financial support.

The amount applied for from Soodakattilayhdistys is 20 000 euro. The funding applied for would be used to cover cost for writing and editing of the book. The writing of the book and funding applied for would be conditional on the book project receiving a threshold amount of funding.

We are currently in the process of applying for additional funding from other sources. So far, we have received a commitment from the Finnish Flame Research Committee to support the book with 20 000 euro, with possible 10 000 euro additional support to be decided on later in case this sum would be needed to bring the total support to the threshold amount.

Summary of current and planned financial support

FFRC: 20 000 euro commitment +10 000 euro to be decided on later if needed

SKY: applied sum 20 000 euro

Remaining financing to be applied for from foundations / funds: 20 000 euro

Chemistry of biomass combustion

Table of contents

Estimated man months given in parenthesis

1. Introduction (1.5 mm)
 - 1.1. Fuel energy utilization – importance of combustion
 - 1.2. Towards more efficient and cleaner combustion – importance of understanding combustion chemistry
 - 1.3. “What is a steam boiler and what does it do?”
2. Gas burning - fundamental gas flames (1.5 mm)
 - 2.1. Premixed flame
 - 2.2. Non-premixed / diffusion flame
3. Fuel Analysis and Burning Characteristics (1.5 mm)
 - 3.1. Why is fuel characterization important - implications for practical boiler design and operation
 - 3.2. Burning of solid and char forming fuels – stages of combustion
 - 3.3. Proximate analysis
 - 3.4. Ultimate analysis
 - 3.5. Elemental analysis
 - 3.6. Ash and ash-forming matter
 - 3.7. Heating value
 - 3.8. A look at selected fuels – their characteristics, similarities and differences
 - 3.8.1. Coal, Wood, Torrefied biomass, Pyrolysis oil, Agro fuels, RDF, ...
4. Combustion Technologies – principles and practice of selected fuel conversion techniques (1.5 mm)
 - 4.1. Burner firing and pulverized fuel combustion
 - 4.2. Grate firing
 - 4.3. Fluidized bed combustion
 - 4.3.1. Bubbling fluidized bed
 - 4.3.2. Circulating fluidized bed
 - 4.4. Black liquor recovery boiler

- 5. Theoretical analysis of combustion processes - the process engineers' "Toolbox" (1.5 mm)
 - 5.1. Stoichiometry / mass and energy balances
 - 5.1.1. Air factor
 - 5.1.2. Flue gas calculation
 - 5.2. Chemical equilibrium
 - 5.2.1. Closed system (example: gas composition as function of temperature)
 - 5.2.2. Open system (example: deposit in contact with flue gas)
 - 5.2.3. Adiabatic flame temperature
 - 5.3. Kinetics
 - 5.3.1. Gas phase kinetics
 - 5.3.2. Char oxidation kinetics
 - 5.4. Mixing - mass transfer in combustion
- 6. Emissions (3 mm)
 - 6.1. Unburned gases – incomplete combustion
 - 6.1.1. CO, H₂, C_xH_y
 - 6.2. Acidic gases
 - 6.2.1. NO_x
 - 6.2.1.1. Formation (fuel, thermal, prompt)
 - 6.2.1.2. Effect of firing technique and boiler operational parameters
 - 6.2.1.3. Mitigation (primary measures, secondary: SNCR, SCR)
 - 6.2.2. SO_x
 - 6.2.2.1. Formation, reduction/capture
 - 6.2.2.2. Mitigation (primary and secondary measures)
 - 6.3. Greenhouse gases
 - 6.3.1. CO₂, H₂O, CH₄, N₂O
 - 6.4. Particulate matter – fly ash
 - 6.4.1. Heavy metals
 - 6.4.2. Dioxins, furans, and PAH
 - 6.5. Combustion process interactions – “If one emission component is minimized, what happens to the others?”
- 7. Fuel ash (2 mm)
 - 7.1. Ash related challenges in practical boiler operation
 - 7.2. Ash deposits and melting behavior
 - 7.3. Heavy metals
 - 7.4. Boiler cleaning, ash removal, and ash utilization

8. Corrosion (2 mm)

8.1. Ash deposits

8.2. Gas phase corrosion

8.3. Dew point corrosion

8.4. Corrosion in different parts of boilers – players and mechanisms

Editing of figures/tables/layout (1 mm)

Man months in total: 15.5

Varkaus, 31.8.2015

International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, FFRC

To whom it may concern,

I have reviewed the proposed plan for a book on combustion chemistry edited by Professor Mikko Hupa. This book would represent over 25 years of concentrated knowledge on combustion chemistry. This would be a unique book focused on the role of chemistry in combustion processes.

This is valuable knowledge for a graduating engineer starting his/her career in any field of industry related to combustion. This is also a book that we feel would be useful for our engineers as reference tool. I am therefore writing to endorse the application for funding from the FFRC in support of this book project.



Edgardo Coda Zabetta, Dr.
Director, R&D and Patents, Amec Foster Wheeler
[Relanderinkatu 2, Varkaus, 78201, Finland]
D +358 10 393 7845 M +358 400 250 712
edgardo.coda@amecfw.com amecfw.com

International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, FFRC

To whom it may concern,

I have reviewed the proposed plan for a book on combustion chemistry edited by Professor Mikko Hupa. This book would represent over 25 years of concentrated knowledge on combustion chemistry. This would be a unique book focused on the role of chemistry in combustion processes.

This is valuable knowledge for a graduating engineer starting his/her career in any field of industry related to combustion. This is also a book that we feel would be useful for our engineers as reference tool. I am therefore writing to endorse the application for funding from the FFRC in support of this book project.

Respectfully Yours,



Keijo Salmenoja
Technology Director
ANDRITZ Oy

ANDRITZ Oy

Tammasaarencatu 1

FI-00180 Helsinki, Finland

Phone: +358 (0)20 450 5555

Fax: +358 (0)20 450 5109

www.andritz.com

Domicile/Kotipaikka: Helsinki

VAT: FI10453978

Y-tunnus: 1045397-8

Invoicing address:

ANDRITZ Oy

P.O. Box 34

FI-57101 Savonlinna, Finland

Other locations in Finland:

Hollola, Kotka, Savonlinna,

Tampere, Varkaus



Clyde Bergemann GmbH, Postfach 10 01 18, 46485 Wesel

International Flame Research Foundation –
Suomen kansallinen osasto,
FFRC

Ihre Zeichen:
Your ref.

Ihre Nachricht vom
Your message dt.

46485 Wesel, Schillwiese 20
Wesel, 7.9.2015

To whom it may concern

I have reviewed the proposed plan for a book on combustion chemistry edited by Professor Mikko Hupa. This book would represent over 25 years of concentrated knowledge on combustion chemistry and it would be a unique book focused on the role of chemistry in combustion processes. This is valuable knowledge for a graduating engineer starting his/her career in any field of industry related to combustion. We think this is also a book that would be useful for our engineers as reference tool.

Therefor I am writing to endorse the application for funding from the FFRC in support of this book project.

Clyde Bergemannn GmbH



Dr. Christian Mueller
Managing Director



Zentrale/Head Office:

Gesch.-F./President:

Bank:
Commerzbank AG
Deutsche Bank AG

Clyde Bergemann GmbH - Maschinen- und Apparatebau - Schillwiese 20 - D-46485 Wesel
Tel./Phone: +49 281 815-0 Teletax: +49 281 53750 - www.clydebergemann.de

Dipl.-Ing., MSc. Franz Bartels (Vorsitzender/CEO), Dipl.-Ing., B.ENG (HONS) Ralph Ludwig, Dr.-Ing. Christian Mueller
Reg.-Gericht: Duisburg, Handelsreg.: HRB 11 205 - USt/VAT: DE 81 11 29 685 - Finanzamt Wesel: 130/5916/0276

Kto./Acc.:
132415100
016835700

BLZ:
35040054
35070030

IBAN:
DE91 3564 0064 0132 4151 00
DE22 3507 0030 0010 6357 00

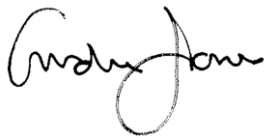
SWIFT:
COBA DE 336
DEUT DE 336

International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, FFRC

To whom it may concern,

I have reviewed the proposed plan for a book on combustion chemistry edited by Professor Mikko Hupa. This book would represent over 25 years of concentrated knowledge on combustion chemistry. This would be a unique book focused on the role of chemistry in combustion processes. Information of this nature specific to the combustion of biomass is not presently available in an organized and peer reviewed format.

The proposed contents will be valuable knowledge for a graduating engineer starting his/her career in any field of industry related to combustion. In the pulp and paper industry we utilize a wide variety of biomass fuels and combustion methods, and where a fundamental understanding provided by the proposed contents will be an important building block for optimization of this equipment. This is also a book that we feel would be useful for our engineers as reference tool. I am therefore writing to endorse the application for funding from the FFRC in support of this book project.

A handwritten signature in black ink, appearing to read "Andrew Jones". The signature is fluid and cursive, with a large loop at the end of the last name.

Dr. Andrew K. Jones

Senior Engineering Fellow

International Paper

September 1st, 2015

9/4/2015



**International Flame Research Foundation
Suomen kansallinen osasto, FFRC**

To Whom It May Concern,

I have reviewed the proposed plan for a book on combustion chemistry edited by Professor Mikko Hupa. This book would represent over 25 years of concentrated knowledge on combustion chemistry. This would be a unique book focused on the role of chemistry in combustion processes.

This is valuable knowledge for a graduating engineer starting his/her career in any field of industry related to combustion. This is also a book that we feel would be useful for our engineers as reference tool. I am therefore writing to endorse the application for funding from the FFRC in support of this book project.

Sincerely Yours

Antti Raukola
Manager, Power Plant Development
UPM Energy
Hatanpään Valtatie 24B
33101 Tampere, Finland

Endorsement letter	1/1
[Version]	
[Reference]	Sonja Enestam
Combustion Chemistry Book endorsement letter Valmet	4.9.2015

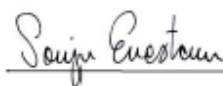
International Flame Research Foundation – Suomen kansallinen osasto, FFRC

To whom it may concern,

I have reviewed the proposed plan for a book on combustion chemistry edited by Professor Mikko Hupa. This book would represent over 25 years of concentrated knowledge on combustion chemistry. This would be a unique book focused on the role of chemistry in combustion processes.

This is valuable knowledge for a graduating engineer starting his/her career in any field of industry related to combustion. This is also a book that we feel would be useful for our engineers as reference tool. I am therefore writing to endorse the application for funding from the FFRC in support of this book project.

Turku, 4.9.2015



Sonja Enestam
Manager, R&D Customer Relations
Pulp & Energy-wide R&D
Valmet Technologies Oy

LIITE 2

Projektitarjous:

Pulp mill deposit formation and aging – role of intra-deposit alkali chloride transport, ÅA

Proposal: Pulp mill deposit formation and aging – role of intra-deposit alkali chloride transport

Markus Engblom, Daniel Lindberg, Leena Hupa

Background

Recent experiments carried out in the laboratory at Åbo Akademi University with granular salts have shown alkali chloride transport to occur within the deposit when a temperature gradient is present over the deposit. The practical implication of this is that Cl is transported towards the cooler heat transfer surface, resulting in a higher Cl concentration at the heat transfer surface than in the bulk. We want to know if this phenomenon occurs in deposits in recovery boilers and biomass boilers, particularly those firing bark. To accomplish this we will pull boiler deposits (both shorter and long term) from one recovery boiler and one biomass boiler.

For the laboratory experiments we have mixed NaCl or KCl with Na₂SO₄ or K₂SO₄, respectively, and melted the salts, then cooled and crushed the mixture. The melting gives us a uniform salt mixture. The ground salt is then placed on top of the test metal on an air cooled probe which is placed in an electrically heated oven. This results in a temperature gradient through the deposit. The temperatures chosen have been representative of the superheater region and result in a molten layer at the outer part of the deposit while the salt below this remains solid.

The transport of chloride takes place as gas phase diffusion. The vapor pressure of chlorides is higher than for the sulfate salt and the vaporized alkali chloride deposits on the cooler surface of the salt layer below it. The temperature difference over the deposit, thus drives the system to a new distribution of the alkali chloride in the deposit. Figure 1 shows alkali chloride crystals formed on top of salt grains within the deposits as result of the alkali chloride transport. Alkali chloride is also transported toward and deposited on the steel surface. As result of the transport the deposit chemical composition changes locally with time due to enrichment of alkali chlorides. In addition, the deposit densifies, that is, its porosity decreases with time.

The newly identified intra-deposit transport process occurs also in boiler environments. Based on published descriptions of deposit morphology, alkali chloride transport is concluded to take place in straw-fired boilers (see Figure 1). So far, deposits from pulp mill boilers have not been investigated since this area of research is new, and it is currently not clear to which extent alkali chloride transport affects the deposit morphology and chemistry in pulp mill boilers. It is expected to be more important in power boilers than recovery boilers because the deposits in recovery boilers are not porous, but this needs to be confirmed. The observed changes in deposit chemistry and morphology potentially have a role in superheater corrosion and deposit removability. There is a need for better understanding of the role of the temperature gradient induced alkali chloride transport in boiler deposit formation and aging.

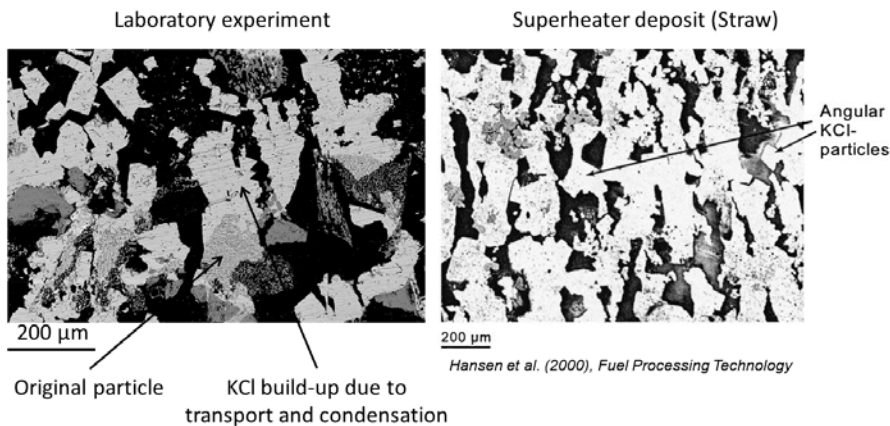


Figure 1. SEM/EDX deposit cross section images from laboratory experiments and boiler deposits showing localized build-up of KCl within deposits due to temperature gradient induced transport.

Objective

The objective of this work is to begin to 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.

Description of work

The main activities of the proposed work would consist of deposit sampling at a Kraft recovery boiler and a bark boiler (BFB) and analysis of deposit cross sections using SEM/EDX. The sampling campaign is planned to be carried out in co-operation with one or more of the industrial partners in SKY. This proposal deals with funding to cover the Åbo Akademi part of the sampling campaign and deposit SEM/EDX and supporting analyses.

Boiler deposits are planned to be sampled/obtained in at least two locations along the flue gas path in the convective sections of the boilers. This provides information on the influence of heat transfer surface and flue gas temperatures, as well as deposit porosity. Deposit probes will be used to collect samples. By varying the exposure time of the probe inside the furnace, deposits of different age will be obtained. Comparison of the different-aged deposits provides information about the deposit aging process. Probe exposure times ranging from 20 minutes to 1000 hours will be used. In addition, deposit samples are planned to be collected from the boiler heat transfer surfaces during annual shut-downs.

The cross sections of the collected deposits will be analysed using SEM/EDX. Deposit cross sections will be analysed and compared to investigate the effects of deposit formation (e.g. carry-over vs. fume) and aging (e.g. evidence of alkali chloride transport). In addition, a deposit alkali chloride transport model developed at Åbo Akademi will be utilized to support analysis of the deposit SEM/EDX images. The transport model has earlier been shown to predict well the alkali chloride transport in laboratory deposits.

The expected outcome of the work is a better understanding of how pulp mill boiler deposits are formed and how their properties change during aging. In particular, this work is expected to

provide first evidence on the role of the intra-deposit temperature gradient induced alkali chloride transport in pulp mill boiler deposits.

Schedule

The work is expected to be completed during 2016.

Cost

The amount applied for is 15 000 euro.

LIITE 3

**Luonnos projektitarjouksesta:
Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion – Phase 3,
ÅA**

Draft Proposal: Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion – Phase 3

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

14 December 2015

In our work on SKY projects on low temperature corrosion, we have established that there is no sulfuric acid dew point in Kraft recovery boilers and that the lowest temperature flue gases can be lowered to is determined by the hygroscopic nature of salts that condense on steel surfaces. We have studied the corrosion of carbon steel under hygroscopic salts at isothermal conditions. The conditions used in phase 2 are given in Table 1. The key finding was that for most salts/H₂O concentrations, 110 °C was a temperature where corrosion was not observed except for NaHSO₄.

This is a proposal for a DI student to study four topics to carry this earlier work further:

- o More salts from boilers including some samples with at least slightly acidic salts (ex. Heinola)
- o Determine if acidic gases (SO₂, HCl) impact the extent of corrosion
- o Some longer runs (time and conditions to be agreed on with SKY)
- o Gradient furnace tests

More salts

In phase 2 we looked at two precipitator ashes from the same mill, but firing black liquor from different wood species. Both of these ashes had at least some carbonate present. It would be worthwhile to look at ashes that could contain at least some NaHSO₄. We saw in our earlier studies that NaHSO₄ is extremely hygroscopic. It may result in some water absorption at significantly higher temperatures than ashes without NaHSO₄.

Acidic gases

Acidic gases are not expected to influence corrosion under dry conditions. However, we would like to confirm that these gases are not dissolved in absorbed water. If they are, this could result in greater corrosion through the formation of an acidic solution. To test this idea we will run parallel tests with and without acidic gases present and compare the extent of corrosion.

Longer runs

Our runs have been 4 or 24h. Four hours appears to be long enough to see corrosion, but at higher temperatures, it is not long enough to measure the extent of corrosion. It is also a very short time so from an industrial perspective, some longer tests would be useful. Which conditions and the length of the tests will be agreed upon with SKY.

Gradient furnace tests

In the isothermal tests, both the metal and gas are at the same temperature, but in the case of heat transfer surfaces in a flue gas, the metal is at a lower temperature than the gas. We know for example from long term probe tests in the economizer region and short term probe tests after the ESP that in Kraft recovery boiler, the temperature of the probe has to be near the dew point for corrosion to occur. However, in our isothermal tests where the gas temperature is much lower, we have corrosion at much higher metal temperatures. Therefore, select tests in a gradient furnace would provide some useful information about how to understand the impact of both metal and flue gas temperature as it relates to water absorption and low temperature corrosion.

Deliverables

A DI thesis would be completed within 1 year of approval of the plan. Changes will be made to the proposal based on comments from SKY.

Cost

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

Table 1. Conditions for corrosion tests in phase 2. All tests carried out with carbon steel coupons under a gas atmosphere containing O₂, CO₂ H₂O and N₂.

Salt	H ₂ O (vol%)	Temp (°C)	Time (h)
Na ₂ SO ₄	27	80	4
		90	4
	60	100	4
		100	24
		110	24
Na ₂ CO ₃	80	90	4
		100	4
		110	24
		120	24
Na ₂ SO ₄ -Na ₂ CO ₃ (90:10)	27	80	24
NaCl	80	110	24
		120	24
KCl	80	110	24
		110	4
		120	24
PA1	27	70	24
		80	24
		90	24
		100	24
		110	24
	60	100	4
		110	4
		120	4
	80	110	24
PA2	27	100	4
		110	4
	60	100	4
		110	4
NaHSO ₄	0	150	4
	27	80	4
		90	4
	60	120	4
		130	4
		140	4
		150	4