

Finnish Recovery Boiler Committee

SKYREC STEERING COMMITTEE MEETING VI

TIME June 3rd, 2009 10.00 – 16.00

PLACE Sokos Hotel Seurahuone, Lahti

PARTICIPANTS

Steering group:

Lasse Koivisto	Andritz Oy, Varkaus
Matti Tikka	UPM-Kymmene Oyj, Kymi, chairman
Keijo Salmenoja	Suomen Soodakattilayhdistys ry, Rauma
Kari Haaga	Metso Power Oy, Tampere
Timo-Pekka Veijonen	Stora Enso Oyj, Pulp Competence Center Imatra
Timo Peltola	Sandvik, Helsinki
Urban Forsberg	Sandvik, Stockholm
Mika Paju	Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno
Hiroshi Matsuo	Suomitomo Metals, London

Group members without a right to vote:

Esa Vakkilainen	LUT (Lappeenranta University of Technology), Project coordinator, Lappeenranta
Outi Pisto	Finnish Recovery Boiler Committee, secretary

During item 6.2.

Maija Vidqvist	Teollisuuden Vesi Oy
Jani Vuorinen	Teollisuuden Vesi Oy

During item 6.3.

Markku Orjala	VTT
---------------	-----

APPENDIXES

- | | |
|-----|--|
| I | Project budget |
| II | Boildec Oy: Field experiments with different composite tube materials, an interim report |
| III | VTT: Furnace test material analysis, intermediate report (in Finnish) |

- | | |
|------|---|
| IV | Åbo Akademi: Project intermediate report
Part 1: Co-firing of black liquor and biomass – laboratory combustion tests
Part 2: Corrosion behaviour of four steels under reducing conditions |
| V | LUT: Once-through and reheater recovery boiler concepts, an intermediate report |
| VI | LUT: Heat transfer properties of the recovery boiler char bed – cooling rate simulation, an intermediate report |
| VII | University of Oulu, offer: Ceramics in furnace (in Finnish) |
| VIII | VTT, offer: Effect of water quality and different chemicals on magnetite layer properties (in Finnish) |
| IX | Teollisuuden Vesi Oy, offer: TOC-removal methods and applicability for recovery boiler make-up water treatment (in Finnish) |
| X | Markku Orjala: VTT's probe for deposit formation and high temperature corrosion monitoring |
| XI | VTT, offer: Corrosion study of superheater tube materials (field tests) (in Finnish) |

DISTRIBUTION

Steering committee and their substitutes
Durability Sub Committee
Board of the FRBC
OMP, MNN, EPT/Arkisto



1 ABSENCES

Martti Korkiakoski, Reijo Hukkanen and Olli Talaslahti were not able to attend the meeting. Kari Haaga was present as a substitute of Kalle Salmi.

2 MEMO OF THE PREVIOUS MEETING

On page 3 the meeting noted that reference material has not been chosen.

On page 4 item 7.1.1 “and **totally** 3 tests are conducted”.

Accepted with above mentioned things noted.

3 BUDGET

Reporting to TEKES by 30.6. Full reporting with updated budget to be sent to steering committee meeting participants.

Project budget is presented in Appendix I.

4 SCHEDULE

The original schedule of the project is January 1, 2008 – June 30, 2010. Starting of the project was delayed because the decision of the project funding was received from Tekes in late April 2008.

It is possible to apply a one year extension to the project.

5 ONGOING PROJECTS

5.1 WP3: Increase of steam pressure

TP3: Field tests of candidate furnace materials for high temperatures

The work has been ordered from Boildec Oy and first invoice 19.600 € + VAT has been paid. Analysis of the test materials has been ordered from VTT.

Timo Karjunen’s intermediate report on the subproject is presented in Appendix II. VTT’s interim report on the test material analysis is presented in Appendix III (in Finnish).

Project commenting to be done by Kestoisuustyöryhmä.

5.2 WP1: New recovery boiler concepts in electricity production

S1: Broadening RB fuel flexibility

Laboratory combustion tests for co-firing black liquor and biomass has been ordered from Åbo Akademi.

Åbo Akademi's intermediate report on the subproject is presented in Appendix IV (part 1).

Åbo Akademi to present proposal for next steps by August 2009.

S3: Recovery boiler as a once-through boiler – concept study

The work has been ordered from Lappeenranta University of Technology (LUT).

LUT's intermediate report on the subproject is presented in Appendix V.

In order to be able to utilise the results of this subproject in superheater material tests, it has been agreed in the Steering committee meeting I/2009 that tasks 1 and 2 in Vakkilainen's proposal will be ready in June 2009.

Intermediate meeting for comments to be held in 25th June at Pöyry Vantaa.

5.3 WP2: Increase of steam temperature

TM2: Corrosion chemistry with high steam values

1. Laboratory tests of superheater materials

The work has been ordered from Åbo Akademi.

Åbo Akademi's intermediate report on the subproject is presented in Appendix IV, part 2. Åbo Akademi to report more fully during next meeting.

5.4 WP3: Increase of steam pressure

TP2: Effect of the furnace heat load on the recovery boiler designing

Heat transfer properties of the recovery boiler char bed – cooling rate simulation is ordered from LUT and is ongoing. The work is to be done as M.Sc. thesis by the end of August 2009.

LUT's intermediate report on the subproject is presented in Appendix VI.

5.5 WP4: Development of water treatment

V01: Literature survey on degradation of organic compounds

Project is concluded and the final report was accepted.

V03: Development of water treatment and quality control

Maija Vidqvist, Teollisuuden Vesi Oy presented their study on TOC measurements at Stora Enso Laminating Papers mill.

Project final report was accepted.

6 PROPOSALS

6.1 WP3: Increase of steam pressure

TP1: Ceramic structural materials

University of Oulu has send a new proposal on mill tests of the ceramic structural materials, Appendix VII.

Mr. Hukkanen to continue negotiations

6.2 WP4: Development of water treatment

V02: Layer formation in autoclave tests

VTT has offered a study on Effect of water quality and different chemicals on magnetite layer properties, see Appendix VIII (in Finnish).

The work was decided to be ordered.

V03: Development of water treatment and quality control

Maija Vidqvist, Teollisuuden Vesi Oy presented their offer (Appendix IX) on project continuation. "Ion exchange and organic load" (part a) and "TOC removal methods" (part b) were decided to be ordered.

The work will be carried out during autumn 2009.

6.3 WP2: Increase of steam temperature

TM3: Mill tests of superheater materials

Markku Orjala presented VTT's probe for deposit formation and high temperature corrosion monitoring, see Appendix X. VTT's offer for corrosion field tests of superheater tube materials is presented in Appendix XI.

VTT is able to start the work in the beginning of October.



The work was decided to be ordered.

Comments:

Diameter of the material rings (48 mm) may be a problem, because it is not a standard diameter in recovery boilers (63,5 mm, 51 mm, 57 mm). If e.g. 51 mm tube is given then removing material to 48 mm is possible. For 57 mm and 63,5 mm one needs to cut the tube and bend it to smaller diameter before welding.

Water is used as a cooling medium 20 – 30 l/min. Amount of water is measured and controlled and can be shut down in case of leakage. Automatic shut-off valve would be needed. One possibility could be to suck water through the probe instead of using pressurized system. Mr. Orjala to present safety system to Mika Paju in August.

In case of leakage the results are not lost if the test has been run over about 150 hours.

7 OTHER ISSUES

Urban Forsberg will replace Siw Åsberg as a substitute of Timo Peltola.

8 NEXT MEETINGS

The next meeting will be held at Metso Power, Tampere on September 8th at 10.00 a.m.

APPENDIX I

Project budget

SKYREC

INCREASING RECOVERY BOILER ELECTRICITY GENERATION TO A NEW LEVEL

		Ordered	Offers	2008	2009	2010	
WP1	New recovery boiler concepts						
S1	Increasing the range of fuels to be fired in recovery boilers						
	- AA: Increasing the range of fuels to be fired in recovery boiler	7 500.00 €			7 500.00 €		
	- AA: Increasing the range of fuels to be fired in recovery boilers (reservation)		25 000.00 €		10 000.00 €	15 000.00 €	
S2	Increasing electricity generation from current recovery boilers						
S3	Recovery boiler as once-through boiler						
	- LTU: Recovery boiler as once-through boiler	33 800.00 €				33 800.00 €	
	- TTK: Recovery boiler as once-through boiler		100 000.00 €				
		50000	66 300.00 €				
WP2	Increasing superheated steam temperature						
T1	Analyzing and utilizing existing knowledge						
	- TTK (reservation)		25 000.00 €				
T2	New superheater materials, choosing						
T3	Corrosion chemistry with high steam values						
	- AA: Chemistry of recovery boiler flue gas side, laboratory m	37 000.00 €			37 000.00 €		
	- AA: Chemistry of recovery boiler flue gas side, development of corrosion pro		15 000.00 €				
	- AA: Chemistry of recovery boiler flue gas side, mill measurements		83 000.00 €				
	- VTT: Corrosion study of recovery boiler superheater materi	109 000.00 €			62 400.00 €	41 600.00 €	
	- VTT: Analyzes for test materials						
	- Savcor: Superheater materials mill measurements		20 000.00 €				
T4	Choosing superheater materials for high temperatures	161000	171 000.00 €				
WP3	Increasing recovery boiler pressure						
P1	Analyzing and utilizing existing knowledge						
	- FRBC material recommendation (KTR)		25 000.00 €				
P2	Ceramic and metallic components						
	- OY: Ceramics in furnace		17 200.00 €				
	- OY: Laboratory testing of ceramics		16 877.00 €				
P3	Effect of furnace operation						
	- LUT: Dynamic char bed	14 800.00 €			14 800.00 €		
P4	Furnace materials in high pressure materials						
	- Boildec: Material testing in furnace	94 080.00 €		9 800.00 €	74 480.00 €	9 800.00 €	
	- Boildec: Material testing in furnace (reservation)		50 000.00 €				
	- VTT: Analyzes for Boildec tests	29 000.00 €			19 000.00 €	10 000.00 €	
		255000	230 080.00 €				

	Tilattu työ
	Varaus
	Saatu tarjous
12345	Ei tilata

tarjoukset pyydetään alkuvuodesta 2009

tarjoukset pyydetään keväällä 2009

WP4 Ensuring boiler and feedwater quality

V1	Analyzing and utilizing existing knowledge				
	- VTT: Literature study amines	17 700.00 €		5 310.00 €	12 390.00 €
	- Teollisuuden vesi: Effect of water quality to airheater corrosion		94 350.00 €		
			59 200.00 €		
	- Teollisuuden vesi: Effect of water quality to airheater corros	24 600.00 €			24 600.00 €
	- Teollisuuden vesi: TOC-research a + b	45 500.00 €			45 500.00 €
	- OY: TOC research		12 000.00 €		
	- Boildec: Recommendation for water quality control in recovery boilers		11 200.00 €		11 200.00 €
V2	Development of chemicals testing				
	- VTT (reservation)		40 000.00 €		
V3	Testing oxygen scavenging chemicals				
	- VTT: Magnetite formation	65 000.00 €		19 500.00 €	45 500.00 €
V4	Formation of magnetite layer in autoclave				
	- VTT: How different water chemicals affect magnetite layer formation in carbo		65 000.00 €		
V5	Formation of magnetite layer in recovery boiler				
		220000	216 000.00 €		
WP5	Co-ordination etc.				
K1	Coordinator	4 000.00 €			4 000.00 €
K2	Secretarial work				
K3	Meetings, information distribution		15 690.00 €	2 690.00 €	8 000.00 €
K4	Translations		10 000.00 €		10 000.00 €
Summary		706000	713 070.00 €	17 800.00 €	335 170.00 €
					185 900.00 €
	Ordered work	481 980.00 €			
	Reservations		190 690.00 €		

APPENDIX II

**Boildec Oy: Field experiments with different composite tube materials
an interim report**

FIELD EXPERIMENTS WITH DIFFERENT COMPOSITE TUBE MATERIALS

First interim report

Boildec has received test tubes for the following materials:

- R12/4L7-63.5-6.53
- San28/HT7-63.5-6.53
- San38/4L7-63.5-6.53
- 3RE28/HT8-63.5-6.53
- San67/4L7-63.5-6.53

Four test tubes were cut, measured and welded forming one side of steam generator (the side facing the furnace). Steam formed in the generator is cooled in condenser and the liquid (heat transfer oil) flows back to the steam generator. The pressure and temperature of this natural circulation system is controlled by changing rotation speed in air fan blowing air into the condenser. The aim is to keep the steam generator temperature constant (440°C). The natural circulation system is shown in Figure 1.

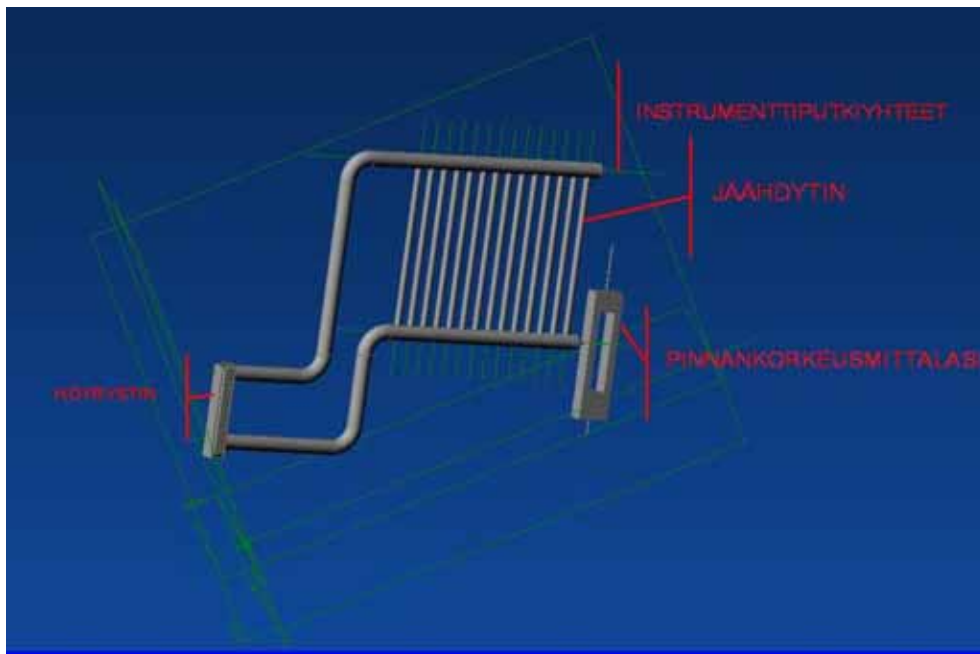


Figure 1. Natural circulation system used in the experiment

The natural circulation system was placed into black liquor gun opening in MB Joutseno mill recovery boiler in 24.4.2009. Unfortunately the temperature control failed, as temperature in the test tube located highest in the steam generator increased rapidly above the control regime (490°C). The experiment had to be terminated.

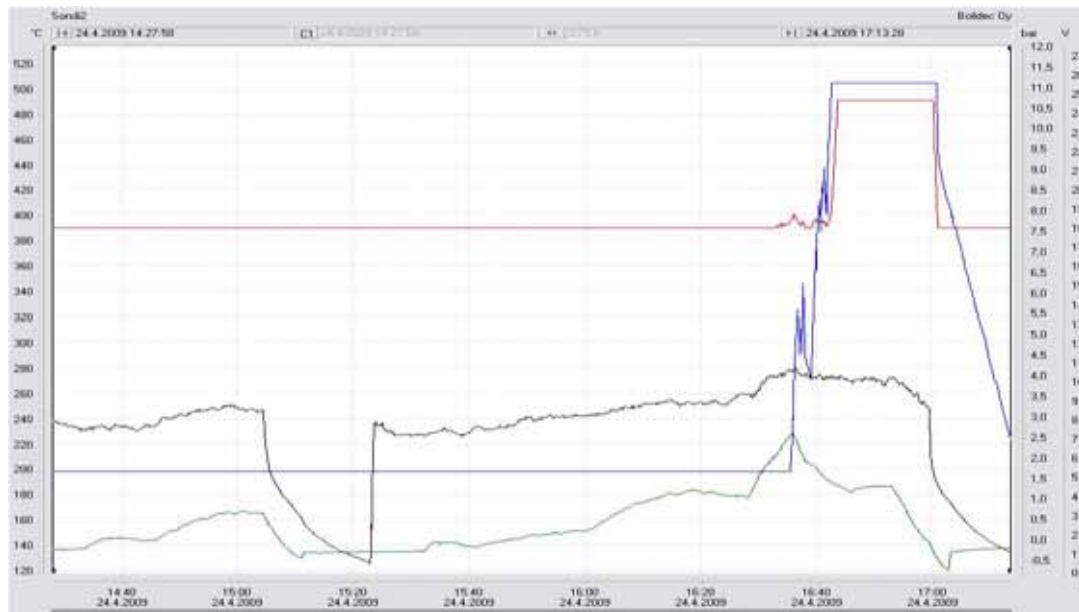


Figure 2. Temperatures in test tubes (red = tube highest in the steam generator, black = lowest in the steam generator), circulation system pressure (black) and fan rotator speed (blue)

The circulation system was slowly vented and pressurised before it was placed tightly into liquor gun opening. The procedure was the same as in previous, successful experiments, and therefore it is believed that the reason for the temperature excursion was that the steam generator dimensions had been gradually decreased, as test tube removal in earlier experiments had also removed slices from side walls thus decreasing the steam generator volume. The corrective action is rebuilding the whole steam generator part (with the same dimensions as in the earlier experiments). MB Joutseno mill has now an outage and boiler will re-start in 15.6.2009. The next experiment is thus intended to start soon after.

Vantaa, 25.5.2009

Timo Karjunen
Boildec Oy

APPENDIX III

VTT: Furnace test material analysis intermediate report

Projektin nimi: SKYREC - Tulipesän sondikoenäytteiden analysointi ja korroosionopeuksien määrittäminen

Projektinumero: 33189 SKYREC Sondi

Laatija: Pekka Pohjanne

PVM: 27.5.2009

Väliraportti 1/2009

1 Tutkimuksen sisältö

Neljän Bolidec Oy:n toteuttaman sondikokeen näytteiden analysointi ja korroosionopeuksien määrittäminen alla kuvatus suunnitelman mukaisesti:

- Neljän sondikokeen näytteiden (4 näytettä/sondi, yhteensä 16 näytettä) esivalmistelu ml. näytteiden hionta, paksuusmittaukset, pinta-alamääritykset sekä punnitukset,
- Näytteiden korroosionopeuksien määrittäminen kokeen jälkeen painohäviö- ja paksuusmittauksin,
- Korroosiomuodon, korroosiotuotekerrosten koostumuksen ja rakenteen analysoinnin optisella- sekä pyyhkäiselektronimikroskooppilla (SEM/EDS koostumusanalyysit),
- Tulosten raportointi suomenkielisenä tutkimusselostuksena.

2 Projektin toteuma ja tulokset

Raportointijaksolla valmisteltiin ja mitattiin näytteet (304L, 310S, San38, San 28) Bolidec Oy:n ensimmäistä sondikokea varten. Kaarevien sondinäytteiden paksuus ja pinta-alamittaukset osoittautuivat haastavaksi, kuten alun perin arveltiin. Nykyisillä näytteillä ei päästä yhtä hyviin mittaustarkkuuksiin kuin alunperin suunnitelluilla levynäytteillä.

3 Projektin talous

Työstä laskutettu tilauksen yhteydessä 1. erä 9000 €.

4 Ongelmat, riskit ja ehdotettavat toimenpiteet

Ks. kohta 2.

5 Seuraava jakso

Toisen sondikokeen näytteiden mitattaus ja punnitus sekä toimitus Bolidec Oy:lle. Näytteiden analysointi kokeen jälkeen

Katselmoitu:

Päiväys: 27.5.2009

Linjaesimies tai vastaava henkilö: Stefan Holmström

APPENDIX IV

Åbo Akademi: Project intermediate report

Part 1: Co-firing of black liquor and biomass – laboratory combustion tests

Part 2: Corrosion behaviour of four steels under reducing conditions

Finnish Recovery Boiler Committee
SkyRec – project intermediate report
May 27, 2009

Part 1: Co-firing of black liquor and biomass – laboratory combustion tests

Part 2: Corrosion behaviour of four steels under reducing conditions

Patrik Yrjas
Åbo Akademi

References:

Part 1: Agreement 16A0913/S82

Part 2: Agreement 16A0913/S82

Part 1 – present status

All experiments have been done. Some additional runs were also done with a lower black liquor solids due to some difficulties in mixing higher amounts (20 weight-%) of biomass.

The results (NO formation, CO-CO₂ release, swelling, etc.) are under treatment, and will be reported by the end of June 2009.

Tests done by the single particle furnace

Mixtures 1: 80.4% dry solid of BL

Test n°	1		2		3		4		5	
Sample	BL		BL	Bark	BL	Wood Chips	BL	Peat	BL	Bio-sludge
Share w%	100		90	10	90	10	90	10	90	10
Test n°			6		7		8		9	
Sample	BL		BL	Bark	BL	Wood Chips	BL	Peat	BL	Bio-sludge
Share w%			80	20	80	20	80	20	80	20

Mixtures 2: 59.2% dry solid of BL

Test n°	1		2		3		4		5	
Sample	BL		BL	Bark	BL	Wood Chips	BL	Peat	BL	Bio-sludge
Share w%	100		90	10	90	10	90	10	90	10
Test n°			6		7		8		9	
Sample	BL		BL	Bark	BL	Wood Chips	BL	Peat	BL	Bio-sludge
Share w%			80	20	80	20	80	20	80	20



Part 2 – present status

The corrosion tests have been started and for the moment the third oven with corrosion samples are on-going. Preliminary, the results with only NaSO₄ and low temperature (450 C) showed no corrosion. It was also decided to use active carbon instead of BL-char in the tests since it has been found that even small impurities e.g. Cl in the chars may influence on the corrosion behaviour. The project is planned to the end of year 2009.

Test plan.

SKYREC CORROSION TEST MATRIX, 2009								
Test no.	Oven no.	Material	Salt	Temp.	Gas atmosphere	Comments		
1	1	10CrMo	ash 5 + BL-char	450	5% CO, 95% N ₂		coloured	no corr.
2		T91	Na ₂ SO ₄				coloured	no corr.
3		Sanicro 28	To = 884				coloured	no corr.
4		HR11N					coloured	no corr.
5		10CrMo				repetition	coloured	no corr.
6	2	10CrMo	ash 5 + BL-char	500	5% CO, 95% N ₂			
7		T91						
8		Sanicro 28						
9		HR11N						
10		T91				repetition		
11	3	10CrMo	ash 5 + BL-char	550	5% CO, 95% N ₂			
12		T91						
13		Sanicro 28						
14		HR11N						
15		Sanicro 28				repetition		
16	4	10CrMo	ash 5 + BL-char	600	5% CO, 95% N ₂			
17		T91						
18		Sanicro 28						
19		HR11N						
20		HR11N				repetition		
21	5	10CrMo	ash 8 + BL-char	450	5% CO, 95% N ₂			
22		T91	NaCl, KCl	(0.3 % Cl)				
23		Sanicro 28	Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄					
24		HR11N	To = 526					
25		10CrMo				repetition		
26	6	10CrMo	ash 8 + BL-char	500	5% CO, 95% N ₂			
27		T91						
28		Sanicro 28						
29		HR11N						
30		T91				repetition		
31	7	10CrMo	ash 8 + BL-char	550	5% CO, 95% N ₂			
32		T91						
33		Sanicro 28						
34		HR11N						
35		Sanicro 28				repetition		
36	8	10CrMo	ash 8 + BL-char	600	5% CO, 95% N ₂			
37		T91						
38		Sanicro 28						
39		HR11N						
40		HR11N				repetition		
41	9	10CrMo	ash 9 + BL-char	450	5% CO, 95% N ₂			
42		T91	NaCl	(1.3 mol% Cl)				
43		Sanicro 28	Na ₂ SO ₄					
44		HR11N	To = 621					
45		10CrMo				repetition		
46	10	10CrMo	ash 9 + BL-char	500	5% CO, 95% N ₂			
47		T91						
48		Sanicro 28						
49		HR11N						
50		T91				repetition		
51	11	10CrMo	ash 9 + BL-char	550	5% CO, 95% N ₂		not coloured	
52		T91					not coloured	
53		Sanicro 28					not coloured	
54		HR11N					not coloured	
55		Sanicro 28				repetition	not coloured	
56	12	10CrMo	ash 9 + BL-char	600	5% CO, 95% N ₂		in oven	
57		T91					in oven	
58		Sanicro 28					in oven	
59		HR11N					in oven	
60		HR11N				repetition	in oven	
61	13	10CrMo	ash 10 + BL-char	450	5% CO, 95% N ₂			
62		T91	KCl	(1.3 mol% Cl)				
63		Sanicro 28	Na ₂ SO ₄ , K ₂ SO ₄					
64		HR11N	To = 522					
65		10CrMo				repetition		
66	14	10CrMo	ash 10 + BL-char	500	5% CO, 95% N ₂			
67		T91						
68		Sanicro 28						
69		HR11N						
70		T91				repetition		
71	15	10CrMo	ash 10 + BL-char	550	5% CO, 95% N ₂			
72		T91						
73		Sanicro 28						
74		HR11N						
75		Sanicro 28				repetition		
76	16	10CrMo	ash 10 + BL-char	600	5% CO, 95% N ₂			
77		T91						
78		Sanicro 28						
79		HR11N						
80		HR11N				repetition		

APPENDIX V

**LUT: Once-through and reheater recovery boiler concepts
an intermediate report**

Once-through and reheater recovery boiler concepts

Juha Kaikko, Esa K. Vakkilainen

Once-through recovery boiler concept

- The work consists of once-through recovery boiler concept and study how this might increase the electrical efficiency
- Necessary automation and safety changes are to be listed
- Final report is a summary of the main tasks

Reheater recovery boiler concept

- The work consists of reheater recovery boiler concept and study how this might increase the electrical efficiency
- Necessary automation and safety changes are to be listed
- Final report is a summary of the main tasks

Main tasks

1. Calculate mass and energy balances to a recovery boiler of about $200 \text{ kg}_{\text{steam}}/\text{s}$ ($\sim 5000 \text{ tds/d}$).
2. Place heating surfaces at several typical pressures and temperatures along the flue gas flow
3. Show how water-steam circulation is done
4. Examine 100 % ja 80 % flows with concepts studied with APROS
5. Examine the effect of feedwater preheating
6. Examine the effect of air preheating
7. Look at how placing of reheater affects the recovery boiler

Concepts studied

- A. Natural circulation 82 %, 490 °C, 9.0 MPa (Joutseno)
- B. Natural circulation 85 %, 505 °C, 10.2 MPa (Kymi)
- C. Natural circulation 85 %, 520 °C, 12.0 MPa (Yonago)

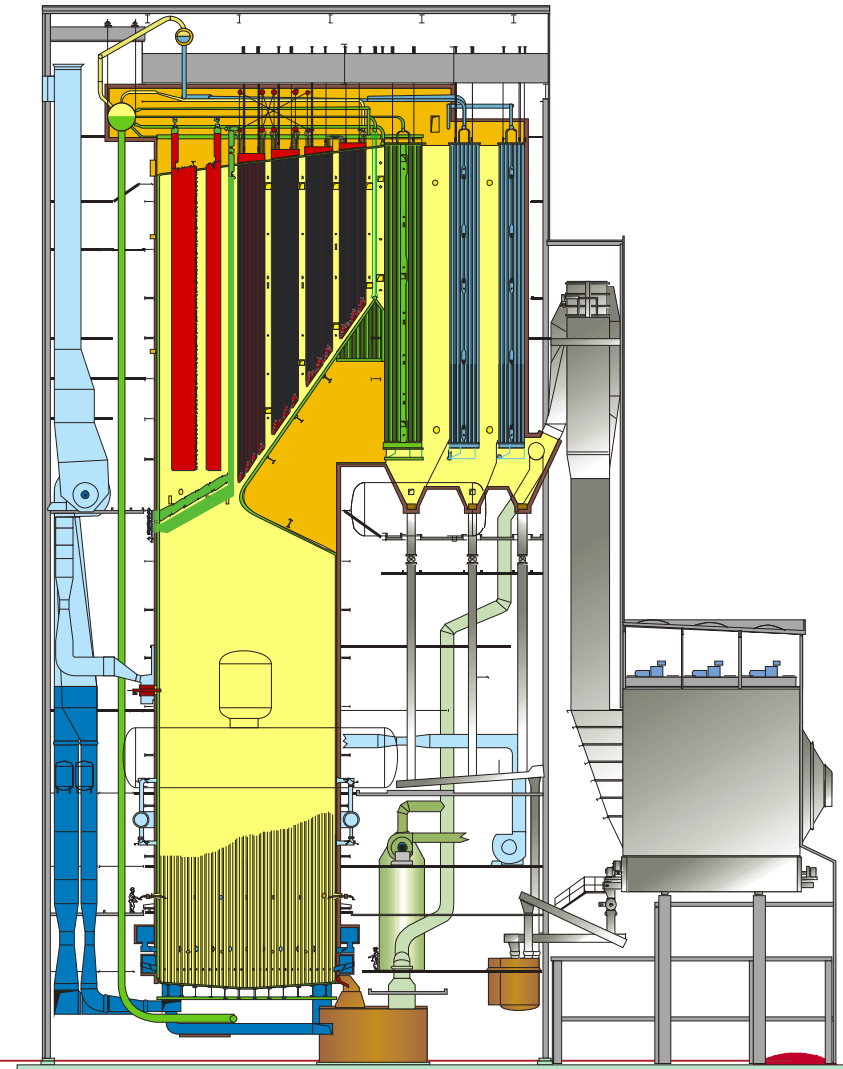
- D. Assisted circulation 85 %, 540 °C, 16.0 MPa (SoTu)

- E. Once-through 85 %, 540 °C, 26.0 MPa (SkyRec)
- F. Once-through 85 %, 540/540 °C, 26.0/5.4 MPa (Skyrec+)

EXAMPLE

Recovery boiler A

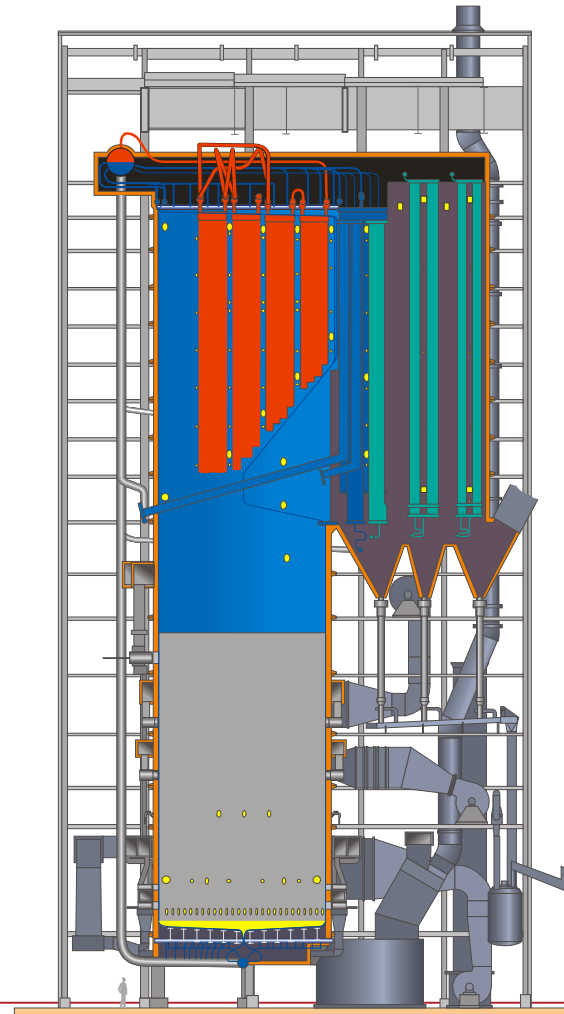
Vendor	Andritz Oy
Capacity	3500 t ds/24h
Black liquor ds	82,3 % (80 %)
Main steam	130 kg/s 93 bar(a) 490 °C



EXAMPLE

Recovery boiler B

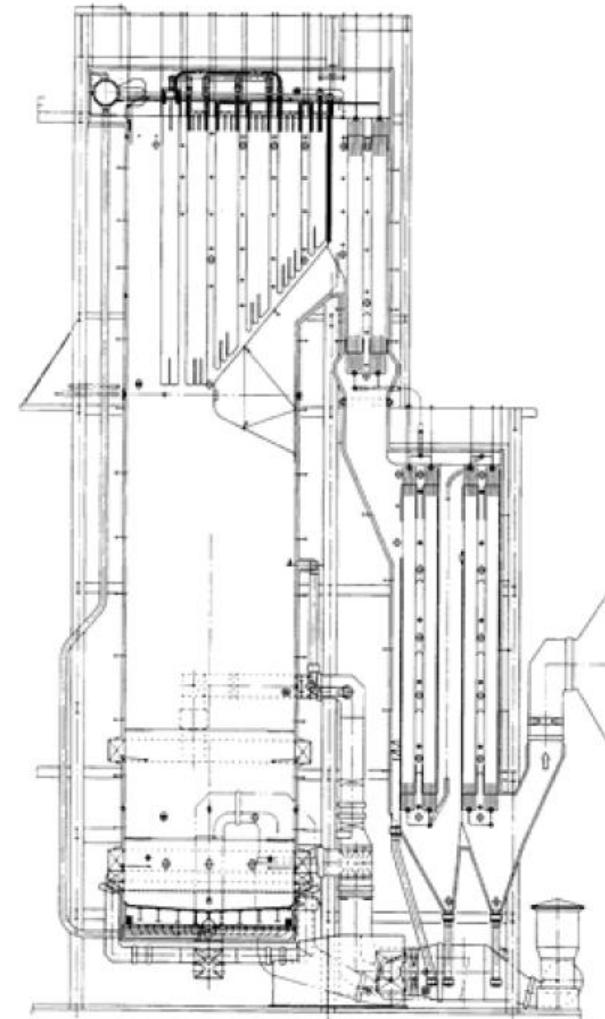
Vendor	Metso Power Oy
Capacity	3600 t ds/24h
Black liquor ds	85 %, (83,9%)
Main steam	170 kg/s 102 bar(a) 505 °C



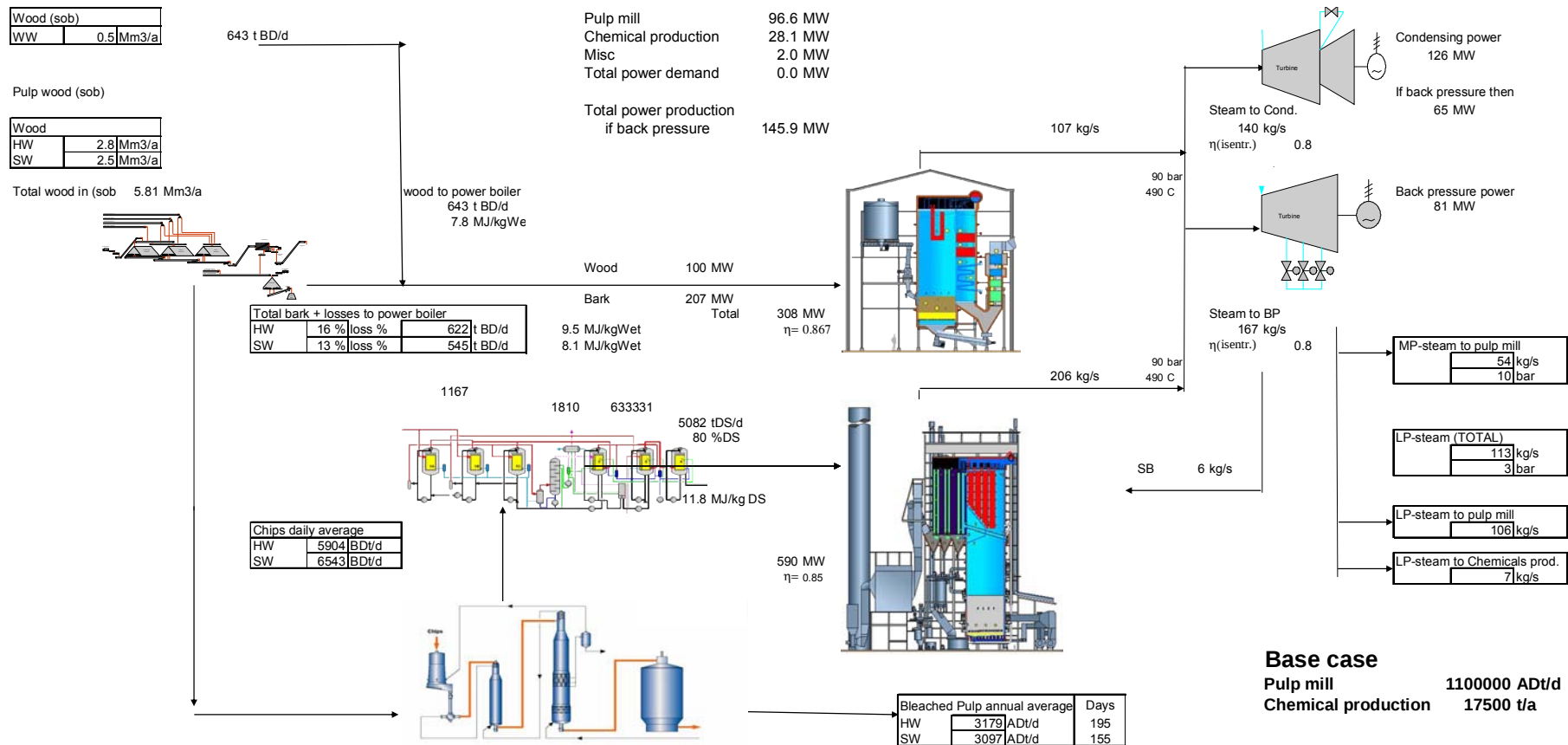
EXAMPLE

Recovery boiler C

Vendor	Mitsubishi Heavy Industries, Ltd.
Capacity	2500 t ds/24h
Black liquor ds	75 %
Main steam	114 kg/s 10.9 bar(a) 515 °C



Mill balances calculated for each concept



Mill base dimensioning

- Target annual production, t/a 1100000
- Softwood, ADt/a 480000
- Hardwood, ADt/a 620000
- Target operating days, d 350
- Required average production, ADt/24h 3143
- Mill debarking
- Additional wood for combustion, m³sub/a 500000

Mill department sizing

• Woodroom, m ³ sub/d	34300	• Evaporation, t H ₂ O/h	1140
• Digester, ADt/d	3680	• Recovery boiler, tDS/d	5300
• Oxygendel., ADt/d	3680	• Causticizing, m ³ WL/d	20956
• Screening, ADt/d	3680	• Lime kiln, t lime/d	1080
• Pulp washing, ADt/d	3680	• CNCG-handling, m ³ /h	2300
• Bleaching, ADt/d	3490	• DNCG-handling, m ³ /s	40
• Pulpdryer, ADt/d	3490	• Power boiler, kg/s	90
		• Turbogenerators	Case

Mill electricity usage

	unit	Balance units/d	Design units/d	Design kWh/unit	Actual kWh/unit	Electricity MW
Woodhandling	m3sub/d	27433	34300	10	11	12.86
Cooking	ADt/d	3311	3680	35	37	5.10
O2 delignification	ADt/d	3189	3540	25	26	3.50
Screening	ADt/d	3311	3680	30	32	4.37
Washing	ADt/d	3311	3680	19	20	2.77
Bleaching	ADt/d	3143	2862	56	53	7.01
Drying	ADt/d	3143	3490	143	151	19.76
Evaporation	t H2O/h	1019	1130	94.3	99.5	4.22
Recovery Boiler	tDS/d	5038	5300	46	47	9.89
Causticization	m3WL/d	11675	12970	5.1	5.4	2.62
Lime reburning	t lime/d	972	1080	44	46	1.88
Raw water	m3/d	78257	156500	0.3	0.4	1.47
Effluent treatment	m3/d	65686	131400	1.0	1.5	4.11
NCG	m3/h	45833	76386	0.5	0.7	1.27
Cooling towers	MW	242	350	108	132	1.33
Compressed air	m3/h	700	800	40	43	1.25
Miscellaneous	ADt/d	3143	3180	36	36	4.74
Pulping usage total					673	88.14

Mill steam consumption

Department	Unit	Balance	Heat		Steam			
			MJ/unit	MJ/ADt		MP3	MP	LP
						kg/s	kg/s	kg/s
Woodhandling	m3sub/d	27433	0	0		0.0	0.0	0.0
Cooking & O2	ADt/d	3311	1710	1710		0.0	18.8	7.1
Bleaching	ADt/d	3143	580	580		0.0	3.0	5.3
Drying	ADt/d	3143	2378	2378		0.0	0.0	33.5
Evaporation	t H2O/h	1019	117	38		0.0	9.2	39.1
Recovery Boiler	tDS/d	5038	280	449		0.0	4.0	2.3
Causticization	m3WL/d	20956	22	148		0.0	0.0	2.2
Lime reburning	t lime/d	1706	256	139		0.0	0.0	1.0
Raw water	m3/d	140462	1	1		0.0	0.0	0.7
Effluent treatment	m3/d	117897	0	0		0.0	0.0	0.7
NCG	ADt/d	82265	10	262				5.8
Auxiliary condenser	ADt/d	5641	10	18				0.3
Auxiliary departments	ADt/d	5641	230	230		0.0	0.0	5.8
Pulping steam usage total				5952		0.0	35.0	103.8

Mill electricity balance summary

		Joutseno	Kymi	Yonago	SoTu	SkyRec	SkyRec+
Case		A	B	C	D	E	F
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82	85	85	85	85	85
Main steam pressure	bar(a)	91	103	120	160	260	260
Main steam temperature	°C	490	505	520	540	540	540
		3360.48	3383.7	3402.3	3410.3	3292.3	3292.3
Feedwater pressure	bar(a)	110	121	146	182	290	290
Feedwater temperature	°C	120	148	148	148	148	148
		511.34	630.9	632.5	634.8	641.8	641.8
Reheater inlet pressure	bar(a)						56
Reheater inlet temperature	°C						320
Reheater outlet pressure	bar(a)						54
Reheater outlet temperature	°C						500
HP FWpreheater inlet temperature	°C	200	200	200	200	200	200
HP FWpreheater outlet temperature	°C	200	200	220	220	220	220
Flue gas temperature (eco out)	°C	155	197	197	197	197	197
Flue gas temperature (to stack)	°C	0	155	155	155	155	155
Sootblowing	kg/s	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00	6.00
Steam flow	kg/s	215.0	226.4	232.5	232.0	243.2	206.1
Change in steam flow	%	0.0	5.3	8.1	7.9	13.1	-4.2
Surplus electricity production	MW	139.7	162.4	169.5	181.1	182.4	190.5
Change in electricity production	%	0.0	16.3	21.3	29.7	30.6	36.4

APPENDIX VI

**LUT: Heat transfer properties of the recovery boiler char bed
– cooling rate simulation, an intermediate report**

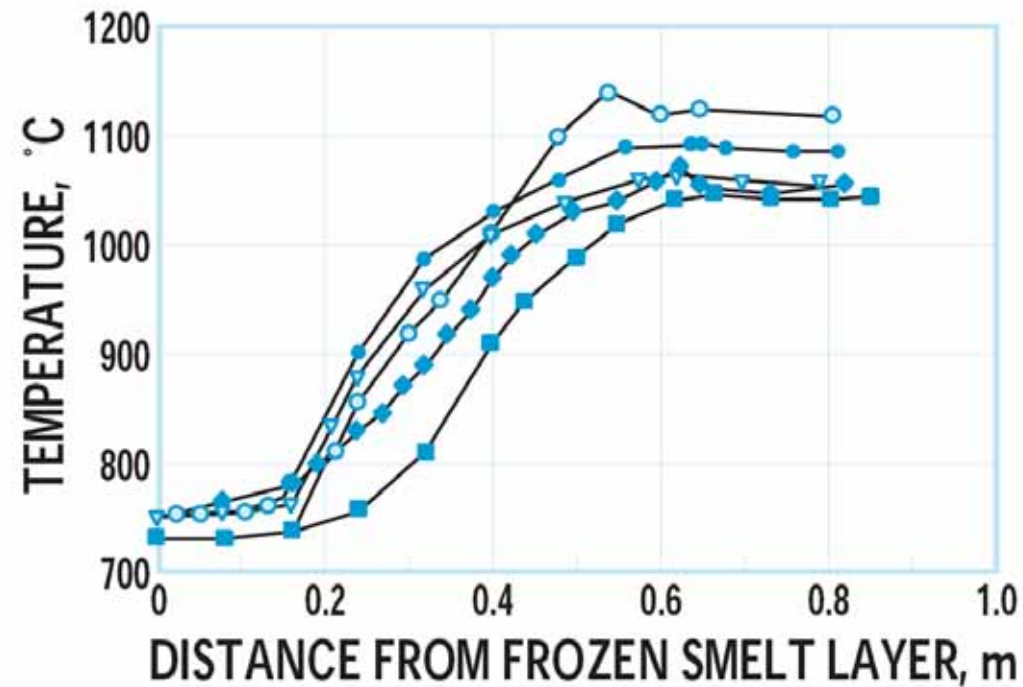
Heat transfer properties of the recovery boiler char bed – cooling rate simulation

Tanja Pentinsaari, Esa Vakkilainen

Work contents

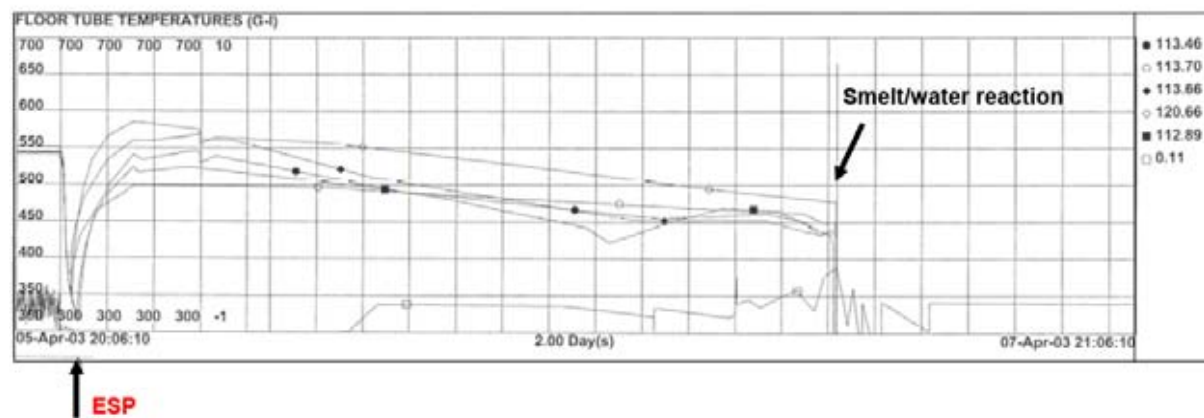
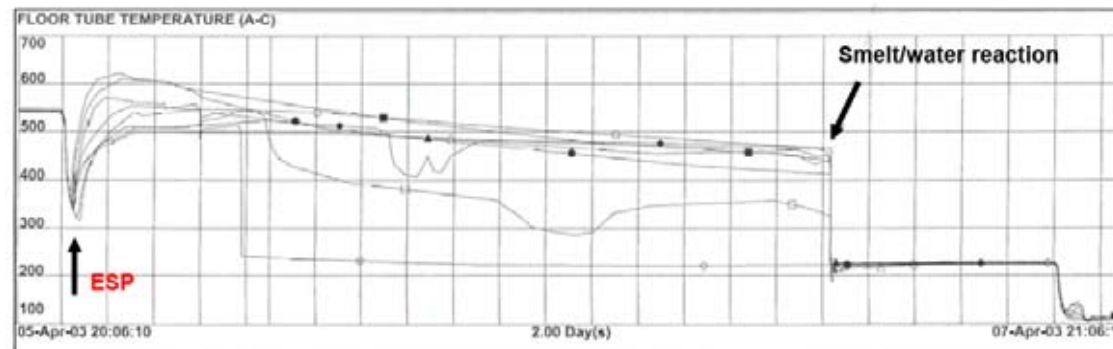
1. Modeling char bed cooling with several cases;
 1. smelt pool on the bottom
 2. low char bed
 3. low char bed with fallen superheater deposit
2. Examining cooling of smelt pocket inside charbed
 - Examining possibilities to cool the char bed faster during emergency shut-down

Measured recovery boiler temperature profiles



Tavares et al., 1998

Tube temperature during shutdown



Grace and Tran 2004

Dangers during shutdown

- If forced shutdown then high bed can remain in the boiler
- High bed means molten smelt can hide
- Molten smelt means possibility of smelt-water explosion



- Need to study bed cooling in more detail

Theses progress

- Theses started 1.3.2009
- General part of theses; done
- Defining dynamic phenomena; ongoing finished 8/2009
 - temperature spiking
 - shutdown/start-up
- Examining dynamic phenomena; not yet started finished 9/2009

APPENDIX VII

University of Oulu, offer: Ceramics in furnace (in Finnish)
VTT, offer: Effect of water quality and different chemicals on magnetite layer properties (in Finnish)

KOKEELLINEN VERTAILEVA TUTKIMUS TULENKESTÄVISTÄ MASSOISTA SOODAKATTILASSA

TAUSTAA

Oulun yliopiston prosessi- ja ympäristötekniikan osaston prosessimetallurgian laboratoriossa tutkittiin syksyllä 2005 soodakattilan tulenkestäviä materiaaleja. Tutkimuksen tilaajana oli Suomen Soodakattilayhdistys ry. [1]

Kokeellisessa osassa testattiin osittain spinelliin pohjautuvaa materiaalia altistamalla se soodakattilan sulalle Stora Enson Oulun tehtaalla. Vertailukohteena käytettiin nykyisin käytössä olevaa samottista materiaalia. Spinelliä sisältäneet koekappaleet kestivät soodakattilan olosuhteita paremmin kuin nykyisin käytetystä materiaalista valmistettu kappale. Spinelliä sisältävän materiaalin lisäksi jatkotutkimuksiin suositeltiin myös ZrO_2 -pohjaista materiaalia sekä forsteriitin ja ceriumoksidin soveltuvuuden arviointia.

TUTKIMUSSUUNNITELMA

Testit on tarkoitus suorittaa Stora Enson Oulun tehtaiden soodakattilassa huoltoseisakkien välisenä aikana. Esimerkiksi 2009 asennus, purku ja analysointi.

Materiaalivalintaan on alustavasti mietitty seuraavia materiaaleja:

- Vertailu materiaali (Hassle)
- Spinelliä muodostavaa massaa (Betker)
- Valmista spinelliä sisältävää massaa
- ZrO_2 kaupallista massaa (Zircoa-CastTM Castable Refractory, 0872-8D)
- CeO_2 pohjainen massa tai pinnoite
- Forsteriitti pohjainen massa

KOEKAPPALEIDEN TEKO

Koekappaleet valmistetaan massanvalmistajien ohjeiden mukaisesti. Extra käsittelyinä voisi ajatella vakumointia, jolloin kaasuhuokosten määrä saadaan vähennettyä tai pinnan sulattamista happi-asetyleeniliekillä, jolloin korroosion eteneminen tiiviissä kappaleessa on vähäisempää. Edellämainittu tiivistämistapa on lasiteollisuuden uuneissa todettu toimivaksi.[2]

Tulenkestävistä massoista valmistetut koekappaleet kiinnitetään yhteen vaihdettavaan teräsblokiin. Blokkissa voisi olla esimerkiksi tulenkestävästä teräksestä tehty taustalevy, jossa samasta materiaalista tehtyjä ankkurointeja tulenkestäville koekappaleille mihin koekappale valetaan. Koekappaleiden kiinnityksen jälkeen koko blokin laajuudelta valetaan koekappaleet kiinni toisiinsa tulenkestävällä massalla. Tässä kohtaa voisi ajatella pinnoitteen kokeilua kiinnitysmassan pinnalla. Blokkiin voisi laittaa myös kaksi kappaletta k-tyypin termoelementtejä lämpötilan seurantaan ja mahdolliseen kokeen keskeyttämiseen mikäli koekappaleiden havaitaan kuluneen liiaksi. Blokki voisi olla miesluukkuun kiinnitettynä.

KOEKAPPALEIDEN ANALYSOINTI

Koekappaleet tutkitaan ja mitataan visuaalisesti sekä kuvataan valomikroskoopilla ennen ja jälkeen kokeen. Tästä saa jo käsityksen mikä vertailtavista materiaaleista on paras. Jos halutaan edetä tutkimuksessa ja vastata kysymykseen miksi kyseinen materiaali kesti kokeessa täytyy koekappaleen mikrorakenne tutkia.

Jotta mikroanalyyseistä saadaan kaikki irti on koekappaleita tutkittava sekä ennen että jälkeen soodakattilan olosuhteille altistusta. Mikroanalyyssimenetelmänä käytetään elektronimikroskooppia jossa on alkuaine analysaattorit (SEM/EDS/WDS). Sen lisäksi voidaan näytteen mineralogisia muutoksia tarkastella röntgendiffraktio laitteistolla (XRD). Samoin kemiallinen koostumus voi olla tarpeen selvittää (XRF). Luultavasti kuitenkin pelkkä (SEM/EDS) analysointi riittää.

AIKATAULU

Koekappaleiden valmistelu, asennus ja purku 2 vk.

Mikroskooppi preparaattien valmistus 2 pv

Tunkeumien ja reaktioiden arviointi valomikroskoopilla kaikista koekappaleista verrattuna samassa lämpötilassa poltettuun massaan 1 vk

Välikirjoitus mikroskooppi havainnoista 1 vk

SEM näytteiden valmistus kahdesta parhaasta materiaalista 2 pv

SEM/EDS tutkimus kahdesta parhaasta materiaalista 1 pv

Raportointi SEM/EDS 2 pv

Loppuraportin kirjoitus suositukseksi 1 vk

KUSTANNUKSET

Tehokasta työaikaa kuluu arviolta noin 1,5 henkilökuukauden verran.

Koemateriaalien hankinta ja valmistukseen kuluu jonkin verran rahaa ja samoin

SEM/XRD/XRF analysointeihin. Arvio muihin kuluihin on noin 3000 euroa.

Kokonaiskustannus on 17200 euroa alv0%.

LÄHTEET

1. Hannu Makkonen ja Riku Mattila. Soodakattilan keraamiset rakenteet. 2005.

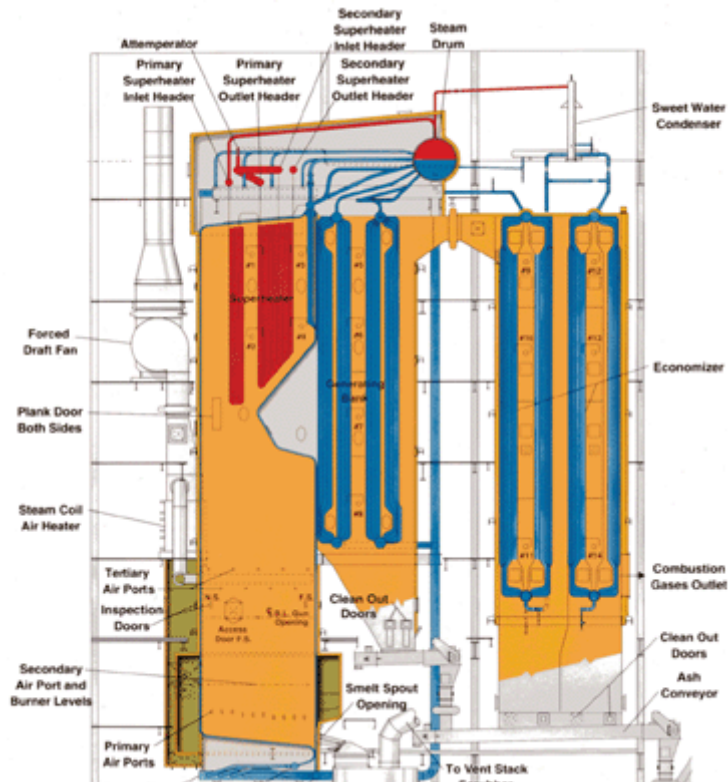
Luottamuksellinen.

2. Terry N. Tieg. Final technical report. High-density infrared surface treatment of refractories. U.S. Department of energy. 2005

APPENDIX VIII

VTT, offer: Effect of water quality and different chemicals on magnetite layer properties (in Finnish)

Teollisuuden Vesi Oy, offer: TOC-removal methods and applicability for recovery boiler make-up water treatment (in Finnish)



Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin?

Asiakas: Suomen Soodakattilayhdistys ry

Suomen Soodakattilayhdistys ry.
Outi Pisto / Reijo Hukkanen
PL 4
01621 Vantaa

Viite Tarjouspyyntö: KTR:n kokous II/2009, 7.5.2009

Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin?

Kohde Tarjoamme liitteen 1 tutkimussuunnitelman mukaisen tutkimuksen orgaanisten amiinien vaikutuksesta hiiliteräksen magnetiittikalvon muodostumiseen puhtaassa vedessä kattilaveden lämpötilassa 340 °C. Vesifaasissa muodostuvaa magnetiittikalvoa verrataan myös höyryfaasissa muodostuneeseen. Lisäksi mitataan orgaanisten amiinien hajoamisnopeus ko. olosuhteissa.

Hinta 65 000,- €

Matkat, majoittuminen ja päivärahat laskutetaan erikseen VTT:n matkustusohjesäännön mukaisesti.

Hintoihin lisätään kulloinkin voimassa oleva arvonlisävero.

Laskutus Työstä laskutetaan 30 % ennakkolaskuna ja loppuosa, kun työ on tehty ja kirjallinen raportti on toimitettu asiakkaalle.

Maksuehdot Maksuaika on 21 pv laskun päiväyksestä. Viivästyskorko on korkolain mukainen.

Toimitusaika Tutkimuksen arvioitu kesto on n. 6 kk. Aloitus aikaisintaan lokakuussa 2009.

Raportointi Tulokset raportoidaan suomenkielisenä tutkimusraporttina.

Muut ehdot Tässä tarjouksessa määriteltyjen ehtojen lisäksi tarjoukseen sovelletaan liitteenä olevia VTT:n yleisiä sopimusehtoja.

Tätä tarjousta tai sen sisältämiä tietoja saa hyödyntää vain VTT:n ja tarjouksen saajan välisessä suhteessa.

Voimassaolo

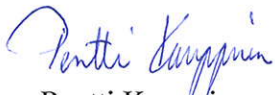
Tarjouksemme on voimassa edellä mainituin ehdoin 30.06.2009 saakka. VTT laatii tilausvahvistuksen, jos tilaus poikkeaa tarjouksesta tai tilaus on suullinen. Näissä tapauksissa tilaus astuu voimaan, kun VTT on sen vahvistanut.

Yhteyshenkilö

VTT:ssä asiaa hoitaa Petri Kinnunen,, puhelin: 020 722 5375, sähköposti: petri.kinnunen @vtt.fi.

Keräämme jatkuvasti asiakaspalautetta toimintamme kehittämiseksi. Otamme mahdollisesti Teihin yhteyttä kysyäksemme mielipidettänne tästä tarjouksesta ja mahdollisesta toimeksiannosta.

VTT, Valtion teknillinen tutkimuskeskus



Pentti Kauppinen
Teknologiapäällikkö



Pekka Pohjanne
Erikoistutkija

LIITTEET Tutkimussuunnitelma – 2.6.2009
 VTT:n yleiset sopimusehdot

ALV rek.
ALV-numero FI02446794

Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin?

1 Tausta

Orgaanisia aineita esiintyy voimalaitosten vesi-höyrykierron sekä funktionaalisina käsittely-aineina (syöttö- ja kattilaveden käsittelyaineet) ja epäpuhtautena, joka tulee prosessiin esimerkiksi lisäveden mukana ja koostuu luonnon orgaanisesta aineesta (natural organic matter – NOM). Lisäveden mukana tuleva luonnon orgaaninen aines ei poistu tavallisessa vedenkäsittelyssä. Myös ioninvaihto-hartseista liukeneva tai kemiallisen hajoamisen kautta irtoava aines, sekä voiteluaineet tai muut laitoksen operoinnissa käytettävät orgaanisia aineita sisältävät tuotteet voivat päätyä vesi-höyrykiertoon.

Orgaaniset amiinit ja luonnon orgaaninen aines, sekä muut orgaaniset epäpuhtaudet, voivat hajota termisesti kattilaolosuhteissa. Amiinien hajoaminen vähentää niiden konsentraatiota ja pH:ta puskuroivaa vaikutusta. Hajoaminen tuottaa myös erilaisia hajoamistuotteita, jotka vaikuttavat amiinien toimintaan. Hajoamistuotteena syntyy ammoniakkia ja muita amiineja, joista ei ole vaaraa materiaalien kannalta, mutta prosessissa syntyy myös orgaanisia happoja ja hiilidioksidia. Amiinien hajotessa muodostuvaa hapanta osalajia tasapainottaa muodostuva ammonium-kationi. Luonnon orgaaninen aines hajoaa myös osittain haihtuviksi happamiksi yhdisteiksi ilman, että muodostuu tasapainottavaa kationia. Lisäksi luonnon orgaaninen aines voi sisältää haitallisia epäorgaanisia anioneja kuten kloridia, jotka eivät poistu ioninvaihdossa ja pääsevät tätä kautta vesi-höyrykiertoon.

Orgaaniset kemikaalit sisältävät hiilivetyketjun tai syklisen hiilivetyrakenteen, joka korkeassa lämmössä hajoaa tuottaen ammoniakkia, orgaanisia happoja ja hiilidioksidia. Orgaanisten amiinien hajoamista on tutkittu lähinnä ydinvoimalaitosten sekundääripiirien olosuhteissa lämpötila-alueella 200 – 300 °C. Kuitenkin kemikaalien korkealämpötilatietoja tätä korkeammassa lämpötiloissa (> 300°C) puuttuu - ainakaan niitä ei ole julkisesti saatavilla. Kaupallisten seosten hapenpoistokykyä ja hajoamistuotteita on selvitetty aiemmin autoklaavikokein SOTU II projektissa.

Magnetiittikalvon muodostumista korkealämpötilaolosuhteissa puhtaassa vedessä ja eri epäpuhtauksien läsnäollessa on tutkittu paljon. Esimerkiksi kalvonkasvua (passivoitumista) korkealämpötilaolosuhteissa on tutkittu VTT:llä ydinvoimalaitosmateriaalitutkimuksen yhteydessä. Tutkimuksiin on kehitetty varmistetut menetelmät oksidifilmien in-situ ja ex-situ karakterisoimista varten. Mutta amiinien ja luonnon orgaanisen aineen vaikutuksista magnetiittikerroksen muodostumiseen ja suojauskykyyn ei ole riittävästi tietoa.

2 Tavoite

Tässä projektissa selvitetään in-situ ja ex-situ mittauksin vedenlaadun vaikutusta:

- Hiili-/niukkaseosteisen teräksen pinnalle muodostuvan magnetiittikerroksen muodostumiseen (kinetiikka) ja suojauskykyyn/pysyvyyteen.
- Tutkimuksilla saadaan tietoa myös amiinien / luonnon orgaanisen aineksen termisen hajoamisen nopeudesta
- Tulokset tarvitaan pohjatietona ajotapa/vesikemiaohjeiden laatimisessa (liite 1)

3 Toteutus

Projekti on osa Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle -projektia ja sen kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia.

Kokeissa käytetään autoklaavilaitteistoa, jossa voidaan simuloida soodakattilan lieriön olosuhteita ja mahdollisesti kattilan ylösajon paineen ja lämpötilan muutosnopeutta. Autoklaaviin sijoitetaan hiiliteräskoepaloja, sekä vesi- että höyryfaasiin. Vesifaasissa seurataan magnetiittikalvon muodostumista ja ominaisuuksia ajan funktiona käyttäen sähkökemiallista impedanssispektroskopiaa (EIS). Mittauksia varten autoklaaviin sijoitetaan korkean lämpötilan referenssielektrodi ja platina vastalektrodi. Samalla saadaan mitattua liuoksen redox-potentiaali. Vesifaasissa ja höyryfaasissa muodostunut magnetiittikalvo analysoidaan kunkin kokeen jälkeen ex-situ impedanssimittauksella ja elektronimikroskoopilla (SEM/EDS/EBSD).

Osatehtävä 1 - Magnetiittikalvon muodostuminen

Referenssiympäristönä kokeissa on puhdas vesi, josta happi poistetaan typpipuulauksella ($O_2 < 10$ ppb). Referenssikokeessa veden pH säädetään ammoniakilla (ja fosfaatilla) vastaamaan soodakattilan kattilaveden pH:ta. Erityyppisten puhtaiden amiinien ja luonnon orgaanisen aineen vaikutusta magnetiittikerroksen muodostumiseen tutkitaan annostelemalla referenssiympäristöön tutkittavaa kemikaalia/ainetta nestekromatografipumpulla (vrt. Tutkimusraportti VTT-R-10182-06). Tutkittavien amiinien valinnassa hyödynnetään tutkimusraportin VTT-R-01993-09 ”Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä” tietoja eri amiinien termisestä pysyvyydestä. Päätöksen tutkittavista kemikaaleista tekee SKYREC-projektin johtoryhmä.

Koematriisi:

- Koemateriaali – hiottu hiili-/niukkaseosteinen teräs (pinnalla ei magnetiittia)
- Koelämpötila 340 °C
- Koeaika max. 72 tuntia
- Koeympäristöt
 1. Puhdas vesi ($O_2 < 10$ ppb, pH:n säätö ammoniakilla/fosfaatilla) – referenssiympäristö (optimaalinen magnetiittikerros)
 2. Amiini A
 3. Amiini B ja
 4. Amiini C tai luonnon orgaaninen kuorma (esim. suodattamalla Kuusanniemen, Rauman tai Pietarsaaren vettä (yhteistyössä Teollisuuden Veden kanssa))
- Magnetiittikalvon muodostuminen ajanfunktiona in-situ mittauksilla vesifaasissa (impedanssi, voltammetria ja redox) (1-2 näytettä)
- Muodostuneen magnetiittikalvon karakterisointi kokeen jälkeen elektronimikroskoopilla (SEM/EDS/EBSD) sekä tarvittaessa röntgendiffraktiolla.

Osatehtävä 2 - Magnetiitin ominaisuuksien muuttuminen

Kokeissa selvitetään amiinien ja luonnon orgaanisen aineksen vaikutusta magnetiittikerroksen suojauskykyyn. Kokeet tehdään esihapetetuilla näytteillä (ts. näytteillä joiden pinnassa tiedetään olevan suojaava magnetiittikerros) puhtaassa vedessä, johon annostellaan tutkittavaa kemikaalia/ainetta nestekromatografipumpulla.

Koematriisi:

- Koemateriaali – esihapetettu hiili-/niukkaseosteinen teräs (optimaalinen magnetiitti = puhdas vesi ($O_2 < 10$ ppb, 48 tuntia, 340 °C))
- Koelämpötila 340 °C
- Koeaika max. 72 tuntia
- Koeympäristöt
 1. Amiini A
 2. Amiini B ja
 3. Amiini C tai luonnon orgaaninen kuorma (esim. suodattamalla Kuusanniemen, Rauman tai Pietarsaaren vettä (yhteistyössä Teollisuuden Veden kanssa))
- Magnetiittikalvon ominaisuuksien muutos ajan funktiona in-situ mittauksilla vesifaasissa (impedanssi, voltammetria ja redox) (1-2 näytettä)
- Muodostuneen magnetiittikalvon karakterisointi kokeen jälkeen elektronimikroskoopilla (SEM/EDS/EBSD) sekä tarvittaessa röntgendiffraktiolla.

Osatehtävä 3 - Amiinien ja luonnon orgaanisen aineen hajoaminen

Osatehtävän 1 yhteydessä voidaan tutkia käytettävien alkalisten amiinien ja luonnon orgaanisen aineksen hajoamista ottamalla näytteet vesifaasista ja höyryfaasista ajan funktiona.

Koematriisi:

- Koelämpötila 340 °C
- Koeaika max. 72 tuntia; näytteidenotot vesi- ja höyryfaasista 12h, 24 h ja 48 h
- Koeympäristöt
 1. Amiiniseos A
 2. Amiiniseos B ja
 3. Orgaaninen kuorma
- Hajoamistuotteiden analysointi kapillaarielektroforeesilla

4 Raportointi

Tulokset raportoidaan suomenkielisenä tutkimusraporttina.

5 Aikataulu

Tutkimuksen arvioitu kesto on n. 6 kk. Aloitus aikaisintaan lokakuussa 2009.

6 Organisaatio

Projektiryhmään kuuluvat:

- erikoistutkija Timo Saario
- erikoistutkija Petri Kinnunen ja
- erikoistutkija N.N.

Reijo Hukkanen (Stora Enso) toimii työn ohjaajana, yhteyshenkilönä ja Soodakattila-yhdistyksen edustajana.

Liitteet

Liite 1: VTT ja Teollisuuden Vesi Oy. 2009. SKYREC - Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen. Suomen Soodakattilayhdistys ry, KTR II/2009, 7.5.2009

2.6.2009 PPO&PKI&TJS

SKYREC

Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen

Pekka Pohjanne
Petri Kinnunen
Timo Saario

Maija Vidqvist
Jani Vuorinen



KTR 7.5.2009



KATTILAVEDEN JA HÖYRYN LAADUN VARMISTAMINEN

TAUSTAA

- Orgaanisia aineita esiintyy voimalaitosten vesi-höyrykierrossa sekä funktionaalisina käsittely-aineina että epäpuhtautena, joka tulee prosessiin esimerkiksi lisäveden mukana.
- Orgaaniset amiinit voivat hajota kattilaolosuhteissa hydrolysoitumalla ja hapettumalla.
 - Hajoamisen seurauksena syntyy mm. orgaanisia happoja ja hiilidioksidia, jotka alentavat pH:ta ja voivat vaikuttaa varsinkin lauhdelinjojen korroosioon
 - Hajoamistuotteena syntyy myös ammoniakkia ja muita amiineja, jotka tasapainottavat happamien hajoamistuotteiden vaikutusta
- Kemiakaalien korkealämpötilatietoja ($> 300^{\circ}\text{C}$) puuttuu - ainakaan niitä ei ole julkisesti saatavilla
 - ✓ Kaupallisten seosten hapenpoistokykyä ja hajoamistuotteita selvitetty aiemmin autoklaavikokein (VTT) - SOTU II
 - ✓ Orgaanisten alkaloivien amiinien ominaisuuksia selvitetty kirjallisuuden avulla - SKYREC

KTR 7.5.2009



KATTILAVEDEN JA HÖYRYN LAADUN VARMISTAMINEN

TAUSTAA ...

- Luonnon orgaaninen aines hajoaa myös termisesti
 - ✓ Muodostuu haihtuvia orgaanisia happoja, mutta ei tasapainottavaa kationia
- Luonnon orgaanisen aineen mukana voi vesi-höyrykiertoon tulla epäorgaania anioneita
 - ✓ Kloridit - suolahapon muodostuminen
- Orgaanisen aineksen raja-arvojen määrittäminen vaikeaa
 - ✓ VGB R450L (2004) yleinen ohjeistus: (DOC) pitoisuuden lisävedessä ei tulisi ylittää 0,2 mg/l ja, että tavoitearvo on < 0,1 mg/l.
 - ✓ Suuri lisäveden tarve - pitää lisäveden orgaaninen kuorma minimoida
- Käytetyllä vesikemialla ja ajotavalla on oma vaikutuksensa orgaanisen aineen hajoamiseen.
 - ✓ Raja-arvo on periaatteessa laitoskohtainen

KTR 7.5.2009



KATTILAVEDEN JA HÖYRYN LAADUN VARMISTAMINEN

TULEVAISUUS

- Orgaanisten kemikaalien käyttö tulee lisääntymään ja laajenemaan
 - ✓ Epäorgaanisten kemikaalien käyttö ei ole ongelmatonta
 - ✓ Ohjeistuksen puute tekee laitosten operaattoreiden päätöksenteosta vaikean
- Kemikaalireseptejä ei ole mietitty loppuun asti ts. kaikkia mahdollisuuksia ei ole vielä hyödynnetty
 - ✓ Voidaan vaikuttaa esim. muodostuvan ensilauhteen pH arvoon ja myös pH-arvoon lauhtumisen edetessä loppuun asti.
 - ✓ Jakaantumiskertoimet ja emäsvakiot ovat lämpötilariippuvaisia, joten valintoja on tehtävä laitoskohtaisesti ao. olosuhteiden mukaisesti
- Orgaanisen aineen poistomenetelmät
 - ✓ NOM - suuri lisäveden tarve
- Laitoskohtaiset vesikemiaohjeet ja suositukset
 - ✓ Raaka- ja lisävesi
 - ✓ Höyry- ja lauhdekierto
 - ✓ Materiaaliratkaisut (ml. turbiinit, laudelinjat, kuivauskoneet)

KTR 7.5.2009



KATTILAVEDEN JA HÖYRYN LAADUN VARMISTAMINEN

Vesikemiaohjeet & -suositukset

Tietoa tarvitaan mm.

- A. Magnetiitin muodostumisesta
- B. TOC poistomenetelmistä
- C. Orgaanisten happojen aiheuttamasta korroosioriskistä
- D. Kemikaalivalinnat kriteereistä

KTR 7.5.2009



A. Vesi-höyrykierron kemikaalit - kalvonkasvu (VTT)

- Amiinien ja luonnon orgaanisen aineen vaikutuksista magnetiittikerroksen muodostumiseen ja suojauskykyyn ei ole riittävästi tietoa
- Kalvonkasvua (passivoitumista) korkealämpötilaolosuhteissa tutkittu VTT:llä ydinvoimalaitos materiaalitutkimuksen yhteydessä.
 - ✓ Käytettävissä varmistetut menetelmät oksidifilmien in-situ ja ex-situ karakterisointiin.

Tässä hankkeessa

- ✓ Selvitetään vedenlaadun vaikutusta magnetiittikerroksen muodostumiseen (kinetiikka) ja suojauskykyyn/pysyvyyteen
 - Parametrejä: vesikemia (amiinit, O₂, myös orgaaninen kuorma), lämpötila (esim. 280 ja 320...340°C, ...), vesi- ja höyryfaasi
 - In-situ mittaukset (impedanssi, polarisaatio), ex-situ irrallisilla näytteillä (kalvon paksuus, ex-situ impedanssi), redox-potentiaali
- ✓ Saadaan tietoa myös amiinien termisen hajoamisen nopeudesta
- ✓ Pohjatietoa ajotapa/vesikemiaohjeiden laatimiseen (kohta D)

KTR 7.5.2009



B. TOC-poisto tai sen vähentäminen lisävedestä (Teollisuuden Vesi)

- Lisäveden orgaaninen aines ei poistu kokonaan saostuksessa ja ioninvaihdossa.
 - ✓ Pintavedellä TOC-taso on lisävedessä tyypillisesti yli tavoiterajojen (0,2...0,5 mg TOC/l).

Tässä hankkeessa

- ✓ Esitellään TOC-poistomenetelmät (mm. aktiivihiihi-suodatus, RO, UV ja ultrasuodatus) ja niiden toiminta- sekä suunnitteluperiaatteet
- ✓ Selvitetään investointi- ja käyttökustannukset sekä tilantarve esimerkkilaitokse(i)lla
- ✓ Valitaan TOC-poistomenetelmien joukosta lupaavimmat kaksi menetelmää ja tehdään niille pilot-mittakaavan kokeita TOC:n poistamiseksi ja kustannustehokkuuden tarkistamiseksi

KTR 7.5.2009



C. Orgaanisten happojen aiheuttama korroosio (VTT & Teollisuuden Vesi)

- Orgaanisten aineiden merkittävin vaikutus vesi-höyrykiertoon ovat termisen hajoamisen ja hapettumisen kautta muodostuvat orgaaniset hapot ja hiilidioksidi, jotka vaikuttavat pH-arvoon ja jakautumiskertoimien perusteella varsinkin lauhteen pH-arvoon, joka muuttuu lauhtumisen edetessä höyrynkosteuden funktiona

Tässä hankkeessa

- ✓ Selvitetään erityyppisten orgaanisten happojen vaikutus yleisimpien höyry- ja lauhdekierron sekä kuivauskoneen rakennemateriaalien korroosioriskiä (Cu-, RST-, hiiliteräs, ...) - kirjallisuustutkimus
- ✓ Määritetään orgaanisten happojen pitoisuuksia tehdasmittauksin, kun lisäveden TOC-pitoisuus on korkeahko ja käytössä on orgaanisia kemikaaleja.
- ✓ Mahdollisuus rajoitettuun määrään korroosio-kokeita (kirjallisuustietojen täydentäminen)
- ✓ Saadaan perustelut TOC-tasolle syöttövedessä ja selville TOC-tasoon liittyvistä riskeistä

KTR 7.5.2009



D. Vesikemia ja ajotapojen sovellettavuus soodakattilaympäristöön (Teollisuuden Vesi + VTT)

- Vesikemian ajotapoja on esitetty runsaasti kirjallisuudessa (mm. OT, AVT, CT, ET ja phosphate treatment). Toisaalta standardit (VGB, ISO ja EPRI) kuvaavat kunkin ajotavan vaatimukset lisäveden laadulle. Amiineja ja niiden käyttöä ei standardeissa oteta lukuun.

Tässä hankkeessa

- ✓ Kuvataan eri ajotavat ja syyt vaatimuksille lisäveden laadusta sekä mahdolliset seuraukset niiden täyttämättä jättämisestä.
- ✓ Selvitetään, miten eri amiineja tulisi käyttää esim. syöttöveden ja lauhteen pH:n ylläpitämisessä.
- ✓ Luodaan pohja uudelle soodakattilaympäristöön soveltuvalle standardille ottaen huomioon nykyiset paineluokat ja mahdollinen rakennusasteen nosto.

APPENDIX IX

Teollisuuden Vesi Oy, offer: TOC-removal methods and applicability for recovery boiler make-up water treatment (in Finnish)

Soodakattilayhdistys ry

TARJOUS NRO 124/09

TOC-poistomenetelmät ja niiden soveltuvuus soodakattiloiden lisäveden valmistukseen

Työn tavoite

Kattilavesistandardeissa (esim. EN 12952-12 ja VGB 1995) vaaditaan syöttöveden orgaaniselle hiilelle (TOC:lle) enimmäispitoisuutta 0,2 mg/l. VGB:n standardin mukaan normaali taso pitää korkeapainekattiloilla olla vielä tätäkin alhaisempi, < 0,1 mg/l. Lisäksi kohteissa, joissa lisäveden osuus syöttöveden kokonaismäärästä on suuri (> 20 %), suositellaan kattilakohtaisen rajan määrittämistä esim. anionimittauksin höyrystä tai suoraan kationivaihdetun johtokyvyn perusteella. Nämä vaatimukset ovat taustana nyt tarjottavalle työlle, jonka tavoitteena on

- tuoda esille ongelmakohdat liittyen ioninvaihtohartseihin ja niiden orgaaniseen kuormitukseen
- esitellä TOC:n poistoon tarkoitettuja kaupallisia menetelmiä
- kuvata muualla Suomessa käytössä olevia prosesseja (juomavesi, elektroniikkateollisuus sekä energialaitokset) ja niillä saavutettuja TOC-tasoja
- löytää perusratkaisu sekä olemassa olevien vedenkäsittelylaitteistojen parannushankkeisiin että laitetoimittajille uusiin soodakattilaprojekteihin niin, että taso < 0,2 mg/l voidaan saavuttaa.

Työn sisältö

Ioninvaihto ja orgaaninen kuormitus

Hartsit ja erityyppiset sarjat sekä niiden tehokkuus orgaanisten aineiden poistossa tuodaan esille. Työ sisältää mittauksia eri ioninvaihtomassoilla tai – sarjoilla erojen esiintuomiseksi.

TOC:n poistoon tarkoitettuja kaupallisia menetelmiä

Työ tehdään pääosin kirjallisuusselvityksenä. Lisäksi käytetään koti- ja ulkomaisilta toimittajilta saatavaa materiaalia. Työssä tuodaan esille luonnon orgaanisen aineen koostumus ja sen ominaisuudet eri poistomenetelmien kannalta. Lähtökohtana/perusvaihtoehtona käytetään vesilaitosta, jossa on kemiallinen puhdistus (Al- tai Fe(III)-pohjainen kemikaali) sekä ioninvaihto sekavaihtimella.

Uudet perusratkaisut lisäveden valmistukseen pintavettä käytettäessä

- a) Esimerkkilaitoksen/-laitosten avulla 1-2 kpl tehdään esisuunnitteluaineisto TOC-tason 0,2 mg/l saavuttamiseksi jo olemassa olevilla laitoksilla. Aineistossa käytetään hyväksi toimittajilta saatuja laite- sekä hintatietoja. Työssä tuodaan esille eri menetelmien soveltuvuus (investointi, tilavaatimukset, kemikaalien kulutus, sähkön kulutus, veden tuotto ym). vanhan laitoksen päivittämiseksi.
- b) Suunnitellaan kuvitellulle uudelle talteenottolaitokselle lisäveden valmistusprosessi, jolla takuutaso 0,2 mg TOC/l on saavutettavissa. Vaihtoehtoa verrataan perinteiseen vaihtoehtoon.

Pilot-mittakaavan kokeet

Tarvittaessa eri menetelmien tehokkuutta voidaan kokeilla pilot-mittakaavan kokeilla. Tarve ja kustannukset arvioidaan työn edistyessä.

Työn dokumentointi

Tulokset dokumentoidaan Word- ja Excel-dokumentteina.

Tilaaajan vastuut ja muut varaukset

Tilaaaja ilmoittaa esimerkkilaitokset vanhoista laitoksista ja kuvitellun raakavesilaadun sekä lisäveden tarpeen uudelle talteenottolaitokselle.

Aikatauluehdotus

Ioninvaihto ja orgaaninen kuormitus	syksy 2009
TOC-poistomenetelmät	syksy 2009
Esisuunnittelu	syksy 2009 ja kevät 2010
Pilot-kokeet	kevät ja kesä 2010

Budjettihinta €, alv 0%

Ioninvaihto ja orgaaninen kuormitus	20 000 €
TOC-poistomenetelmät	25 000 €
Esisuunnittelu	35 000 €
Pilot-kokeet (esim. käänteisosmoosi, UV aktiivihiihliuodatus tai ioninvaihto sis. laitteet, mittaukset ja raportoinnin)	15 000 €/koe

Annetut hinnat ovat budjettihintoja.

Yhteyshenkilö

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

Tarjouksen voimassaoloaika

Tarjous on voimassa xxxxxx asti.

Maksuehdot

Maksuehto on 14 pv netto.

Muut ehdot

KSE 1995 mukaan.

Kunnioittaen,

Teollisuuden Vesi Oy

Maija Vidqvist

APPENDIX X

Markku Orjala: VTT's probe for deposit formation and high temperature corrosion monitoring

VTT's probe for deposit formation and high temperature corrosion monitoring



Business from technology

Janne Kärki
VTT, Finland

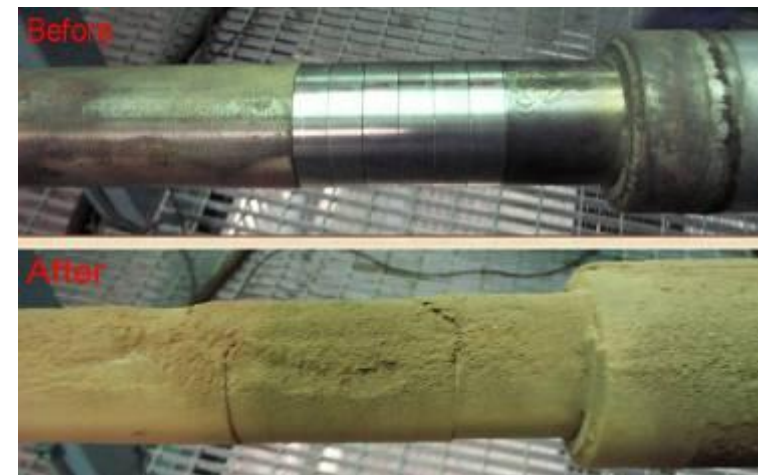
VTT's cooled deposit/corrosion probe



- imitates the behaviour of a superheater tube
- on-line data of deposit formation is obtained
- corrosion data is obtained after the exposure period
- up to six different materials can be used
- the surface temperature can be adjusted as desired

Technical information:

- air and water cooled
- length 3 m
- diameter of the material rings 48 mm
- surface temperature range: 400 - 600 °C
- temperature and heat flux measurements from 4 sides



VTT's cooled deposit/corrosion probe



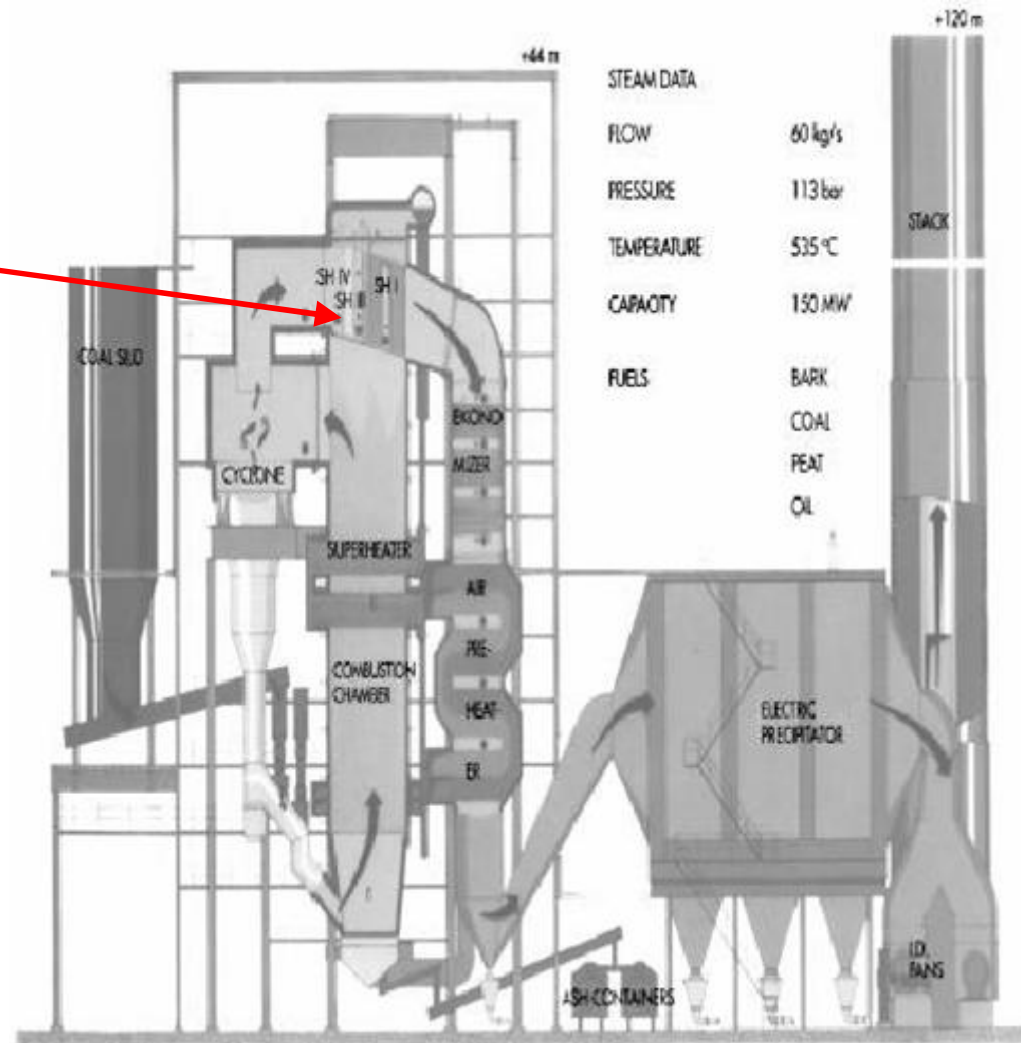
Fouling and corrosion at the superheaters

Probe measurements

*Super
heater*



Probe



Probe measurements



Probe measurements - the thermal resistance of the deposit layer

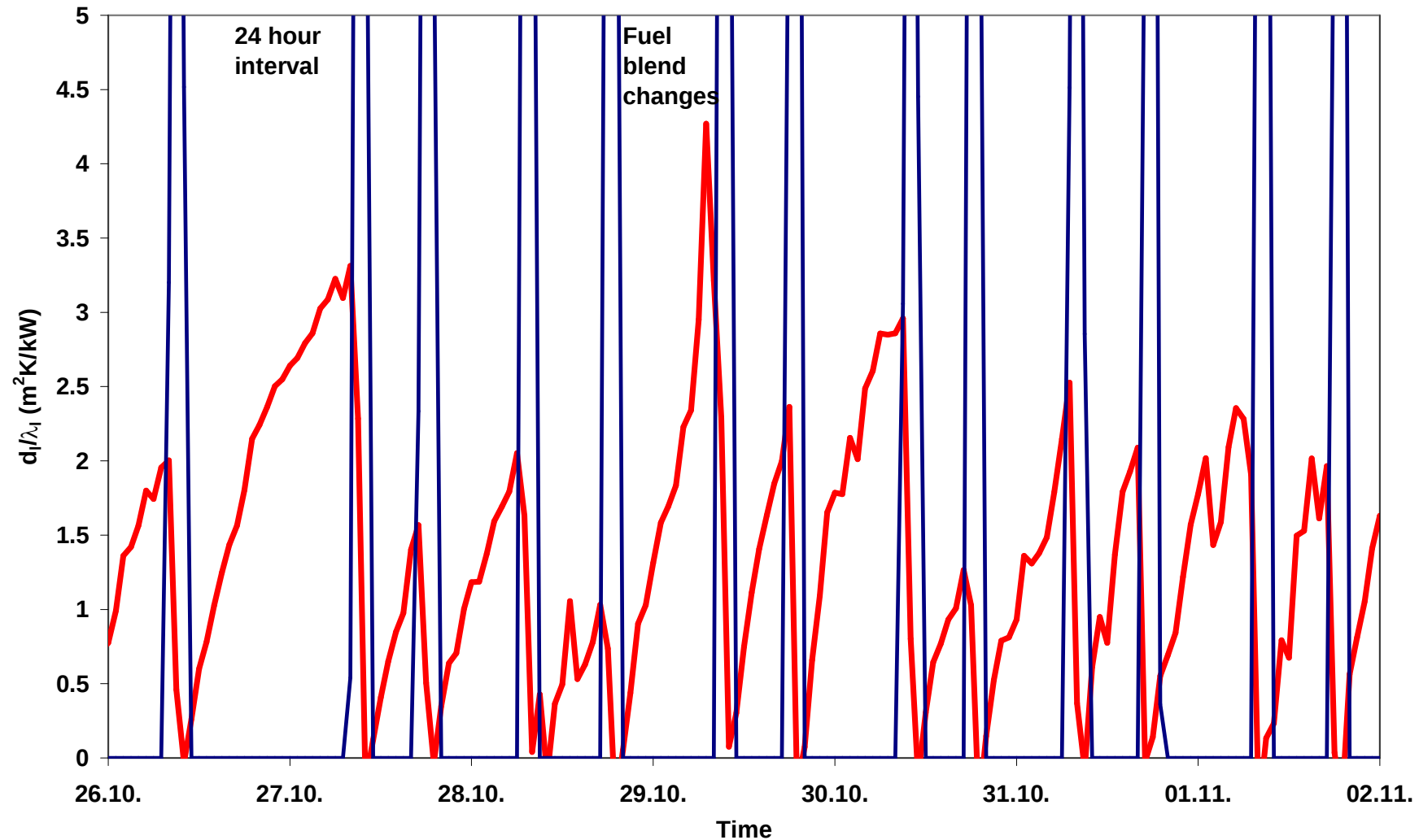


Figure. The thermal resistance of the probe increases due to deposit formation and decreases after every soot-blowing. The values describe the heat transfer rate from the flue gas to the surface of the probe. Fouling rates are strongly dependent on the fuel blend used.

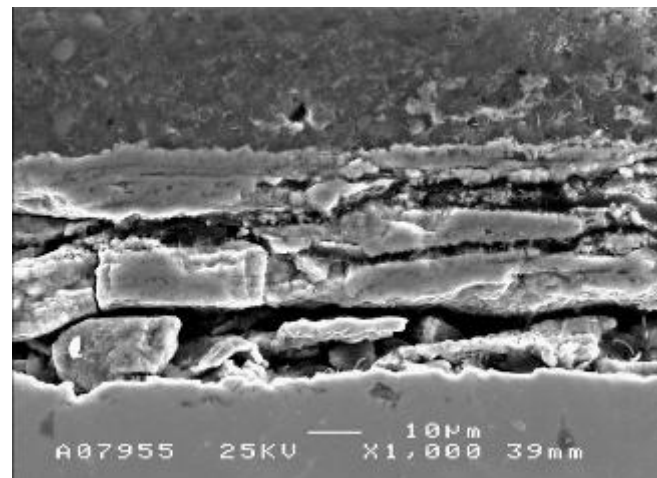
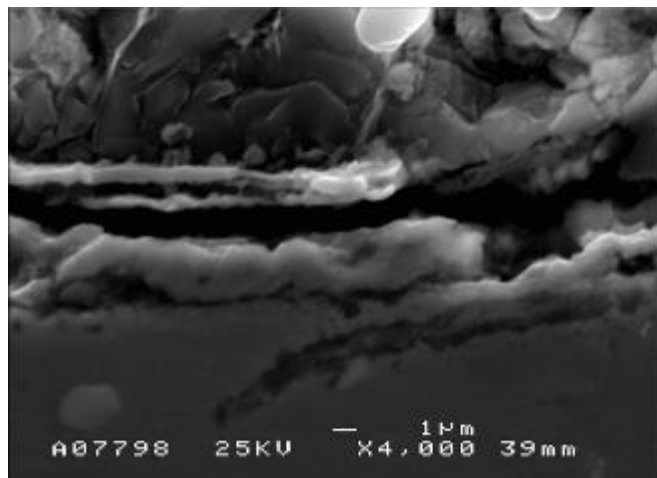
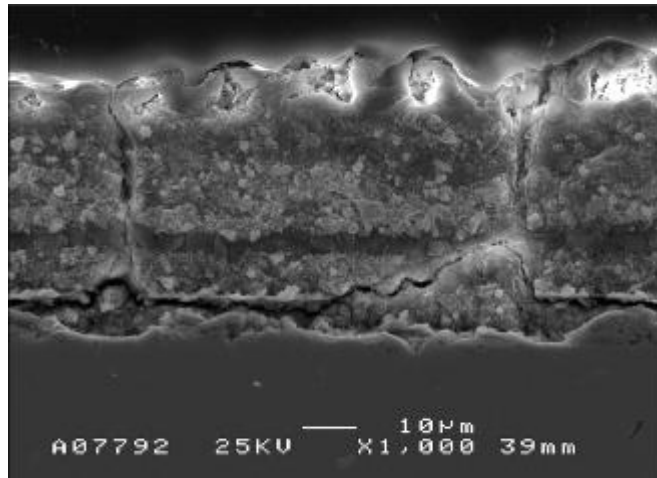
Cross sectional SEM-imaging of various material samples exposed for 522 h

SEM pictures:

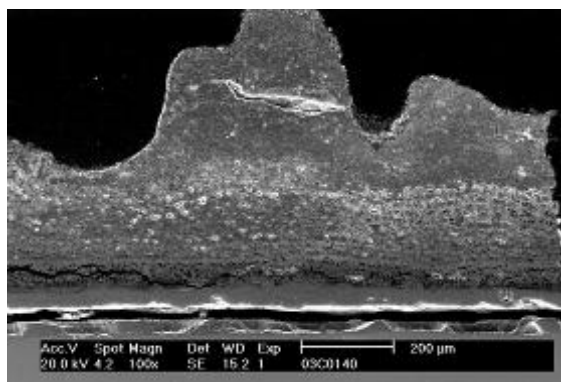
Left: AC66, front side

Left below: AC 66, side

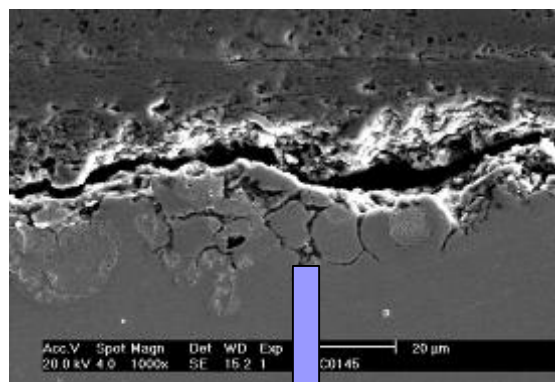
Below: X20, side



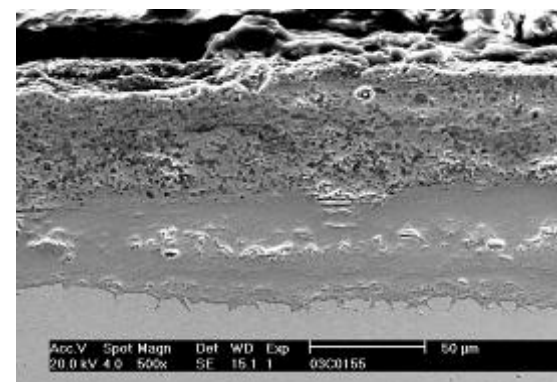
Test period II / 3 (720 h) 10 CrMo 9 10



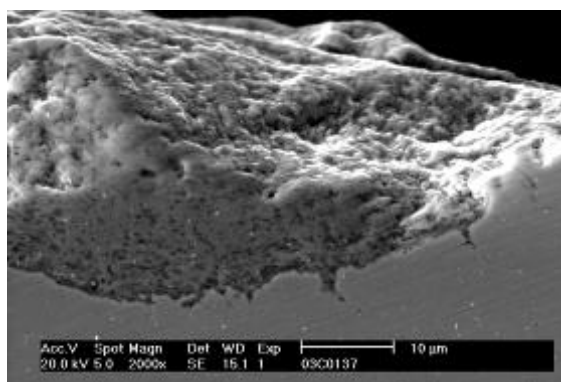
10CrMo / C1 - front



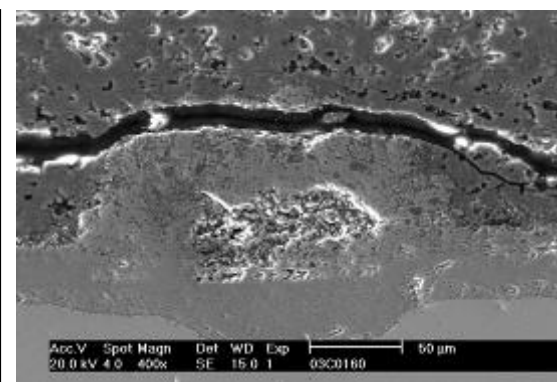
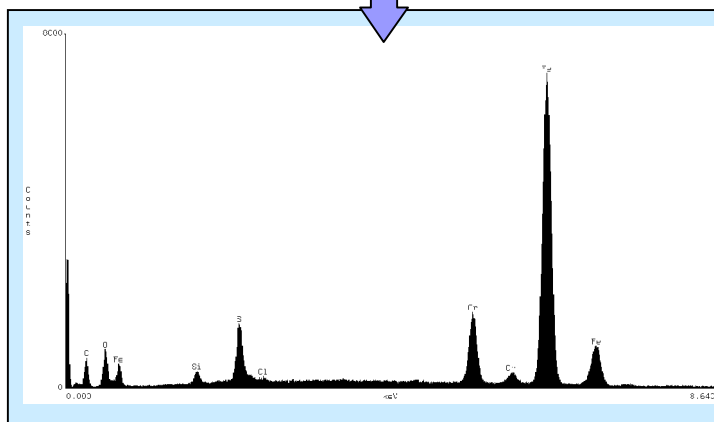
10CrMo / C1 - back



10CrMo / C2 - front



10CrMo / C1 - front



10CrMo / C2 - front

Result examples of VTT's research

Stora Enso Oyj, Anjalankoski power plant

Research activities (2004-2006):

- The effect of fuel blend on superheater high temperature corrosion and deposit formation

Results:

- Reduction of high temperature corrosion with optimised fuel blend
- Novel measurement results supported the selection of superheater materials

Energy Manager Ari Frantsi: *"With the results from VTT's research we were able to decrease risks from high temperature corrosion."*



Fortum Power and Heat, Naantali power plant

Research activities (2005-2006):

- The effect of new fuel blends on superheater deposit formation and on operation economy

Results :

- Fouling rates and soot-blowing with different boiler loads and fuel blends
- A tool for fouling monitoring on superheaters was developed

Operation Manager Ari Anttila: *"By co-operation with VTT we were able to increase the amount of sawdust in the fuel blend to 30 vol-%."*



APPENDIX XI

**VTT, offer: Corrosion study of superheater tube materials (field tests)
(in Finnish)**

TARJOUS

Suomen Soodakattilayhdistys ry.
c/o Pöyry Forest Industry Oy
PL 4
01621 Vantaa

1 SOPIJAPUOLET

Tarjouksen tekijä: VTT Y-tunnus 0244679-4 (jäljempänä VTT) ja tarjouksen vastaanottaja: Suomen Soodakattilayhdistys (jäljempänä Toimeksiantaja)

2 TARJOUKSEN KOHDE

Kiitämme tarjouspyynnöstänne ja tarjoudumme suorittamaan tutkimuksen: **"Tulistinputki-materiaalien korroosiotutkimus soodakattilalla"** (jäljempänä Toimeksianto).

Tausta

Toimeksianto muodostaa osan "Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle" -projektia ja sen "Tulistetun höyryn lämpötilan kohottaminen" – osaprojektia.

Sondikerrostumaan syntyy kattilakokeissa voimakas lämpötilagradientti, joka materiaalin pinnalta kerrostuman ulkopinnalle on tyypillisesti 300 °C. Tällaisen lämpötilagradientin aikaansaaminen laboratorio-olosuhteissa on hyvin haastavaa. Kattilassa kerrostuma koostuu sekä lentopöly- ja carryover-pölypartikkeleista, joiden morfologia ja rakenne poikkeavat laboratoriokokeiden synteettisistä esisulatetuista ja jauhetuista suolaseoksista. Savukaasujen kaasukomponentit CO₂, H₂O, SO₂ sekä myös CO ja HCl ovat mukana korroosiotapahtumassa.

Tässä toimeksiannossa on tavoitteena suorittaa valikoituja materiaalien altistus- ja kattilamittauksia, joiden perusteella saadaan varmempi käsitys siitä, kuinka hyvin laboratoriokokeiden tuloksia voidaan soveltaa tulistimen todelliseen korroosionopeuteen. Mittauksilla saadaan myös suoraa kokemustietoa valikoitujen materiaalien korroosiosta kattiloiden tulistinalueella.

Tulistinalueen kerrostumien voidaan odottaa sisältävän pääosin alkaliklorideja, kalsiumin ja alkalimetallien karbonaatteja, sulfaatteja ja mahdollisesti myös fosfaatteja. Kloorikorroosion riski on tällaisissa olosuhteissa merkittävä ja otettava mm. materiaalisuunnittelussa huomioon varhaisessa vaiheessa.

Sisältö

Tutkimuksessa kartoitetaan kuuden materiaalin kuumakorroosioriskit soodakattilan tulistinalueella kahdella eri kattilalla tai kahdessa eri lämpötilassa tilaajan osoittamissa paikoissa. Tutkimuksessa

selvitetään tulistinalueelle kertyvien kerrostumien koostumusta, tutkitaan eri tulistinmateriaalien kestävyttä. Materiaalien altistusaika on n. 1000 tuntia.

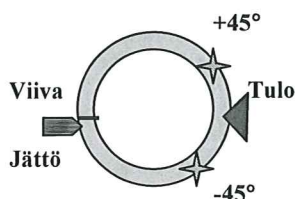
Kerrostumien muodostumisen monitorointiin ja tulistinmateriaalien kestävyysarviointiin käytetään VTT:llä kehitettyjä sondeja, joilla saadaan jatkuvaa tietoa likaantumisenopeuksista kattilassa.

a) Korroosioanalyysi

Toimeksiannossa tutkitaan kuuden eri tulistinmateriaalin kerrostuma/korroosiokäyttäytymistä sondimittauksien avulla. Toimeksiantaja päättää holkkien materiaalit ja ilmoittaa ne hyvissä ajoin VTT:lle. Testattavien materiaalien hankinta ja näytekappaleiden valmistus sovitaan toimeksiantajan kanssa erikseen.

VTT mittaa yhdellä tai kahdella sondilla tulistinalueelta. Jos kaikki kuusi materiaalinäytettä saadaan sovitettua samaan sondiin, mitataan yhdellä sondilla. Muussa tapauksessa käytetään kahta sondia. Sondeilla saadaan jatkuvaa tietoa likaantumisenopeuksista ja korroosioriskit arvioidaan analysoimalla eri holkinäytteet altistusten jälkeen.

Holkit punnitaan ja valokuvataan ennen hartsin valamista. Hartsin valetuista holkeista valmistetaan poikkileikkaushieet vedettömästi, etteivät mahdolliset vesiliukoiset yhdisteet liukenisi pois näytteistä. Näytteitä tarkastellaan visuaalisesti. Holkkien poikkileikkaushieet pinnoitetaan ohuella hiilikalvolla sähköjohtavuuden aikaansaamiseksi (tai käytetään sähköä johtavaa hartsia) ja niitä tarkastellaan pyyhkäisyelektronimikroskoopilla Jeol JSM-6400 (SEM-EDS). Holkkeja tarkastellaan savukaasun tulopuolelta sekä siitä lukien kohdista noin $+45^\circ$ ja -45° . Lisäksi tarkastelukohtana on jättöpuoli. Tarkastelukohdat on esitetty kuvassa 1.



Kuva 1. Holkeista tarkasteltiin tulopuoli (yleensä paksuin kerrostuma), $+45^\circ$ ja -45° tulopuolesta sekä jättöpuoli (viiva).

Holkinäytteitä analysoidaan 6- 8 kpl (1 sondi: 6 kpl, 2 sondia: 2 x 4 kpl.)

b) Kerrostumien alkuainekoostumus

Sondin pinnalle muodostuneiden kerrostumien koostumus analysoidaan XRF:llä ja tarvittaessa tarkastellaan yhdistekoostumusta XRD:llä: näytteitä yhteensä $2 * 6$ tai $2 * 8 = \underline{12/16 \text{ kpl}}$ (tulo- ja jättöpuolet).

c) Polttoaineiden koostumus

Mustalipeän ja mahdollisesti tarvittavat kemikaalien tiedot saadaan tilaajalta tai koekohteena olevalta laitokselta.

d) Lentotuhkan ja pohjakuonan alkuainekoostumus

Erikseen niin sovittaessa

e) Prosessi- ja mittaustiedon analysointi

Koejakson ajalta kerätään laitoksen prosessimittauksista, jotka analysoidaan raportointia varten tarvittavilta osin.

3 TARJOUKSEN VOIMASSAOLO

Tämä tarjous on voimassa yhden (1) kuukauden tarjouksen päiväyksestä.

4 VTT:N YLEISET SOPIMUSEHDOT

Toimeksiantoon sovelletaan liitteenä nro1 olevia VTT:n yleisiä sopimusehtoja.

5 AIKATAULU

Toimeksiannon valmistelut aloitetaan välittömästi tilausvahvistuksen saavuttua. Mittauskampanjat ajoittuvat syksylle 2009. Tulokset raportoidaan toimeksiantajalle välittömästi laboratorioanalyysien valmistuttua. Toimeksianto päättyy, kun Toimeksiantaja on hyväksynyt loppuraportin.

6 VELOITUS

a) Korroosioanalyysi

- Mittaus- ja tiedonkeruu, näytteiden esikäsittely, holkkien valmistus
- 12 tai 16 hartsiin valetun holkin SEM-tarkastelu ja siihen liittyvä oheistyö
- Sisältyy sekä holkkien leikkaus, poikkileikkaushieen valmistus ja SEM-EDS tarkastelu.

b) Kerrostumien alkuainekoostumus

- XRF-analysointi

c) Polttoaineiden alkuainekoostumus

- Tarvittaessa

d) Lentotuhkan ja pohjakuonan alkuainekoostumus

- Tarvittaessa

e) Prosessi- ja mittaustiedon analysointi

- Prosessi- ja mittaustiedon analysointi sekä koko työn raportointi ja tulosten esittely asiakkaalle

Toimeksiannon kokonaisveloitus riippuu työn laajuudesta kohtien a-e mukaan. Kaksi erillistä 1000 tunnin, n. kuuden viikon mittaista koejaksoa/ajotilannetta sisältävän toimeksiannon kohtien a, b ja e muodostama kokonaisuus maksaa yhteensä 104 000 euroa. Laskutus tehdään 3 erässä. 20 % tilattaessa, 40 % kun mittaukset on tehty ja 40 %, kun toimeksiannon tulosraportti on toimitettu toimeksiantajalle. Sopimuksessa sovittuun hintaan lisätään arvonlisävero 22 %. Työn suorittamiseksi vaadittavat välittömät matka- ja majoituskulut sekä päivärahat lisättynä 15 %:n käsittelykululla laskutetaan erikseen.

7

VTT:N YHTEYSHENKILÖ

VTT:n yhteyshenkilö tässä Toimeksiannossa on Markku Orjala, puh. 020 722 2534 tai Janne Kärki 020 722 2549. Pyydämme Teitä osoittamaan mahdolliset kysymykset ja tarkennuspyynnöt sekä sopimukseen liittyvät ilmoitukset VTT:n yhteyshenkilölle postitse tai sähköisessä muodossa seuraavaan osoitteeseen:

Postiosoite: VTT, PL 1603, 40101 Jyväskylä

Sähköposti: markku.orjala@vtt.fi

8

SOPIMUKSEN VOIMASSAOLO

Tämän tarjouksen johdosta syntynyt sopimus tulee voimaan, kun tähän tarjoukseen annetaan hyväksyvä vastaus ja on voimassa *kunnes Toimeksianto ja siitä maksettavaksi sovittu korvaus on suoritettu*, lukuun ottamatta sellaisia sopimuskohtia, joiden oikeusvaikutukset on tarkoitettu ulottumaan sopimuksen päättymisen jälkeenkin.

9

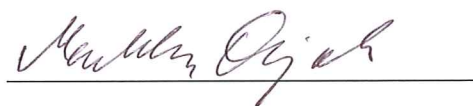
ALLEKIRJOITUKSET

Jyväskylä 2.6.2009

VTT



Teknologiapäällikkö, Jouni Hämäläinen



Asiakaspäällikkö, Markku Orjala

Hyväksymme tarjouksen

Paikka/aika: _____

LIITTEET

VTT:n yleiset sopimusehdot