

APPENDIX 1

**Project budget
15.12.2010**

SKYREC

INCREASING RECOVERY BOILER ELECTRICITY GENERATION TO A NEW LEVEL

15.12.2010

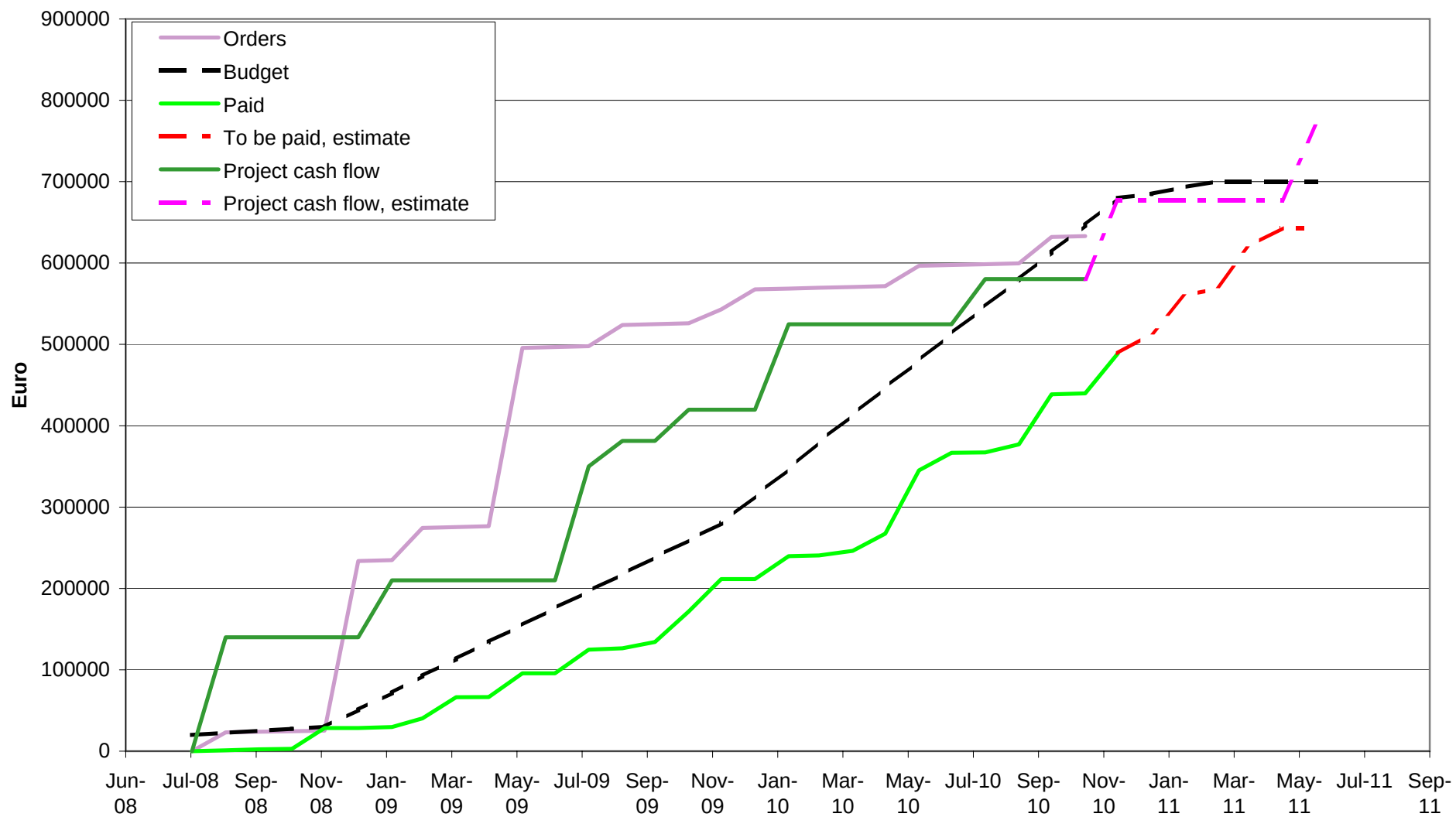
	Ordered	Offers	2008 Paid	2009 Paid	2010 Paid	Paid	2011 Ordered	Reserved
WP1 New recovery boiler concepts								
S1 Increasing the range of fuels to be fired in recovery boilers								
- ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 1	7 500,00 €			7 500,00 €				
- ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 2, Wood +	16 500,00 €						16 500,00 €	
- ÅA: Co-combustion of mixed fuels, part 2, Biosludge	7 100,00 €						7 100,00 €	
- ÅA: Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery boiler	8 500,00 €						8 500,00 €	
S2 Increasing electricity generation from current recovery boilers								
- LUT: Pulp mill optimal steam pressure levels	16 000,00 €				8 000,00 €		8 000,00 €	
- ÅA: Dew point measurements		30 000,00 €						30 000,00 €
S3 Recovery boiler as once-through boiler								
- LUT: Recovery boiler as once-through boiler	33 800,00 €			33 800,00 €				
	110000	119 400,00 €						
WP2 Increasing superheated steam temperature								
T1 Analyzing and utilizing existing knowledge								
T2 New superheater materials, choosing								
T3 Corrosion chemistry with high steam values								
- ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART I	37 000,00 €			15 000,00 €	22 000,00 €			
- ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART II A		6 900,00 €						6 900,00 €
- ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART II B		20 500,00 €						20 500,00 €
- ÅA: Corrosion tests in reducing conditions – PART II C		27 300,00 €						27 300,00 €
- VTT: Corrosion study of recovery boiler superheater	108 000,00 €			20 800,00 €	41 600,00 €		45 600,00 €	
- VTT: Analyzes for test materials								
T4 Choosing superheater materials for high temperatures								
	175000	199 700,00 €						
WP3 Increasing recovery boiler pressure								
P1 Analyzing and utilizing existing knowledge								
- FRBC material recommendation (KTR)		25 000,00 €						25 000,00 €
P2 Ceramic and metallic components								
- OY: Ceramics in furnace	15 000,00 €						15 000,00 €	
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		100 264,00 €		19 600,00 €	2 264,00 €	58 800,00 €		19 600,00 €	
- Boildec: Material testing in furnace (reservation)			50 000,00 €						50 000,00 €
- VTT: Analyzes for Boildec tests		32 900,00 €			9 000,00 €	13 900,00 €		10 000,00 €	
- VTT: Analyzes for Boildec extra tests			4 000,00 €						4 000,00 €
		250000	241 964,00 €						
WP4 Ensuring boiler and feedwater quality									
V1	Analyzing and utilizing existing knowledge								
	- water quality and water treatment recommendation	31 500,00 €						31 500,00 €	
	- VTT: Literature study amines	17 700,00 €		5 310,00 €	12 390,00 €				
	- Teollisuuden vesi: Effect of water quality to airheat	24 600,00 €			24 600,00 €				
	- Teollisuuden vesi: TOC removal methods and their	45 000,00 €			18 000,00 €	27 000,00 €			
	- OY: Reduction of TOC from recovery boiler make-up	10 000,00 €				10 000,00 €			
	- OY: Activated carbon and UV-treatment - field test	15 500,00 €						15 500,00 €	
	- Teollisuuden Vesi: TOC investment calculations		17 600,00 €						17 600,00 €
V2	Development of chemicals testing								
V3	Testing oxygen scavenging chemicals								
	- VTT: Magnetite formation	65 000,00 €			19 500,00 €	45 500,00 €			
	- VTT Magnetite formation, part 2		68 500,00 €						68 500,00 €
V4	Formation of magnetite layer in autoclave								
V5	Formation of magnetite layer in recovery boiler								
		220000	295 400,00 €						
WP5 Co-ordination etc.									
K1	Coordinator	4 800,00 €			2 000,00 €	2 800,00 €			
K2	Secretarial work								
K3	Meetings, information distribution	26 713,37 €			12 327,62 €	14 385,75 €			5 000,00 €
K4	Translations		10 000,00 €						10 000,00 €
		30000	41 513,37 €						
Sumr		785000	897 977,37 €	24 910,00 €	191 981,62 €	243 985,75 €	# #	177 300,00 €	264 800,00 €

	Ordered work	638 177,37 €	
	Reservations	89 000,00 €	
	Offers	170 800,00 €	
	Total	897 977,37 €	
	Paid work (15.12.2010)	460 877,37 €	
Reported to TEKES (1.1.2008 - 30.10.2010)		443 966,00 €	
	Difference (15.12.2010)	16 911,37 €	
Reported to TEKES (1.1.2008 - 30.11.2009)		139 559,00 €	
Reported to TEKES (1.11.2009 - 30.4.2010)		110 829,00 €	
Reported to TEKES (1.5.2010 - 30.10.2010)		193 578,00 €	
Estimate to be reported to TEKES (1.12.2011 - 30.6.2011)		183 200,00 €	Target 30.6.2011 Difference
	Total	627 166,00 €	700 000,00 € 72834
Funding from TEKES received (1.1.2008 - 31.10.2009)		69 779,50 €	
Funding from TEKES received (1.11.2009 - 30.4.2010)		55 414,50 €	
Funding from TEKES received (1.5.2010 - 30.10.2010)		96 789,00 €	
Funding from TEKES to be received (1.11.2010 - 30.6.2011)		91 600,00 €	
	Estimate funding from TEKES total	313 583,00 €	
	TEKES funding total	350 000,00 €	
	Difference	36 417,00 €	
Funding from participants collected (7.6.2010)		455 000,00 €	
Funding from participants to be collected 2010		- €	
	Funding from participants total	455 000,00 €	
	Total	805 000,00 €	
	Difference	177 834,00 €	

APPENDIX 2

**Project budget - chart
15.12.2010**



APPENDIX 3

**Project schedule
15.12.2010**

SKYREC - schedule

15.12.2010



	- OY: Activated carbon and UV-treatment - field tests		
V2	Development of chemicals testing		
	- VTT Magnetite formation, part 2		
V3	Testing oxygen scavenging chemicals		
V4	Formation of magnetite layer in autoclave		
V5	Formation of magnetite layer in recovery boiler		

WP5 Coordination and other

K1	Coordinator
K2	Secretary services
K3	Meetings and communication
K4	Translations

Original start date for project 1.1.2008

Decision from TEKES 24.4.2008

Organisation meeting 5.6.2008

Second meeting 18.9.2008

First order 30.10.2008

Intermediate report nro 1 to TEKES 1.1.2008 - 30.4.2008

Intermediate report nro 2 to TEKES 1.5.2008 - 31.10.2008

Intermediate report nro 3 to TEKES 1.11.2008 - 30.4.2009

Intermediate report nro 4 to TEKES 1.5.2009 - 31.10.2009

Intermediate report nro 5 to TEKES 1.11.2009 - 30.4.2010

Intermediate report nro 6 to TEKES 1.5.2010 - 30.10.2010

Intermediate report nro 7 to TEKES 1.11.2010 - 30.6.2011

Final report to TEKES



APPENDIX 4

**Åbo Akademi: Markus Engblom
Utilization of pyrolysis gases from the recovery boiler – presentation
15.12.2010**



SKYREC Steering committee meeting, 15.12.2010, Pöyry-talo

Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler

Work carried out for the
Finnish Recovery Boiler Committee
Within the framework of the
SKYREC project

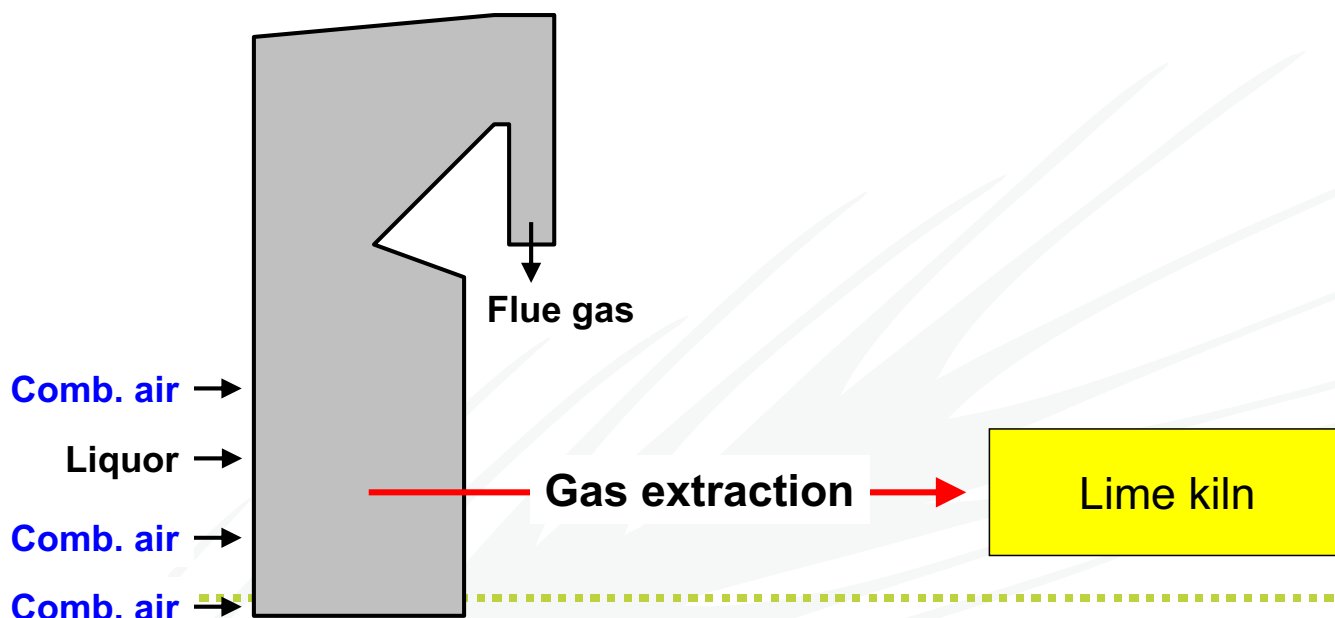
by

Åbo Akademi University

Mikko Hupa, Nikolai DeMartini, Anders Brink, and Markus Engblom

Objective

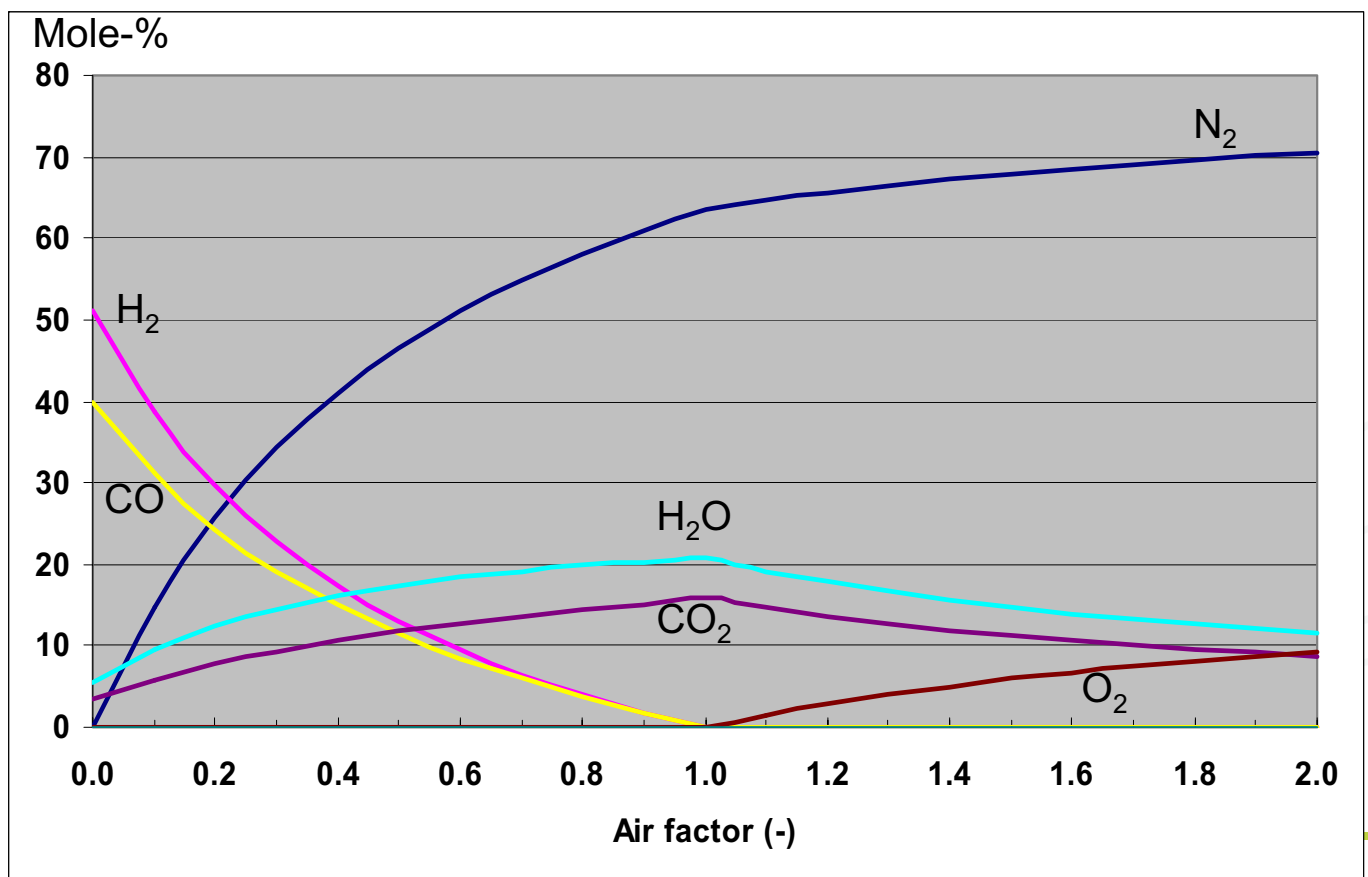
- **Study possibilities for extracting gases from the lower furnace of the recovery boiler to be used as a fuel**



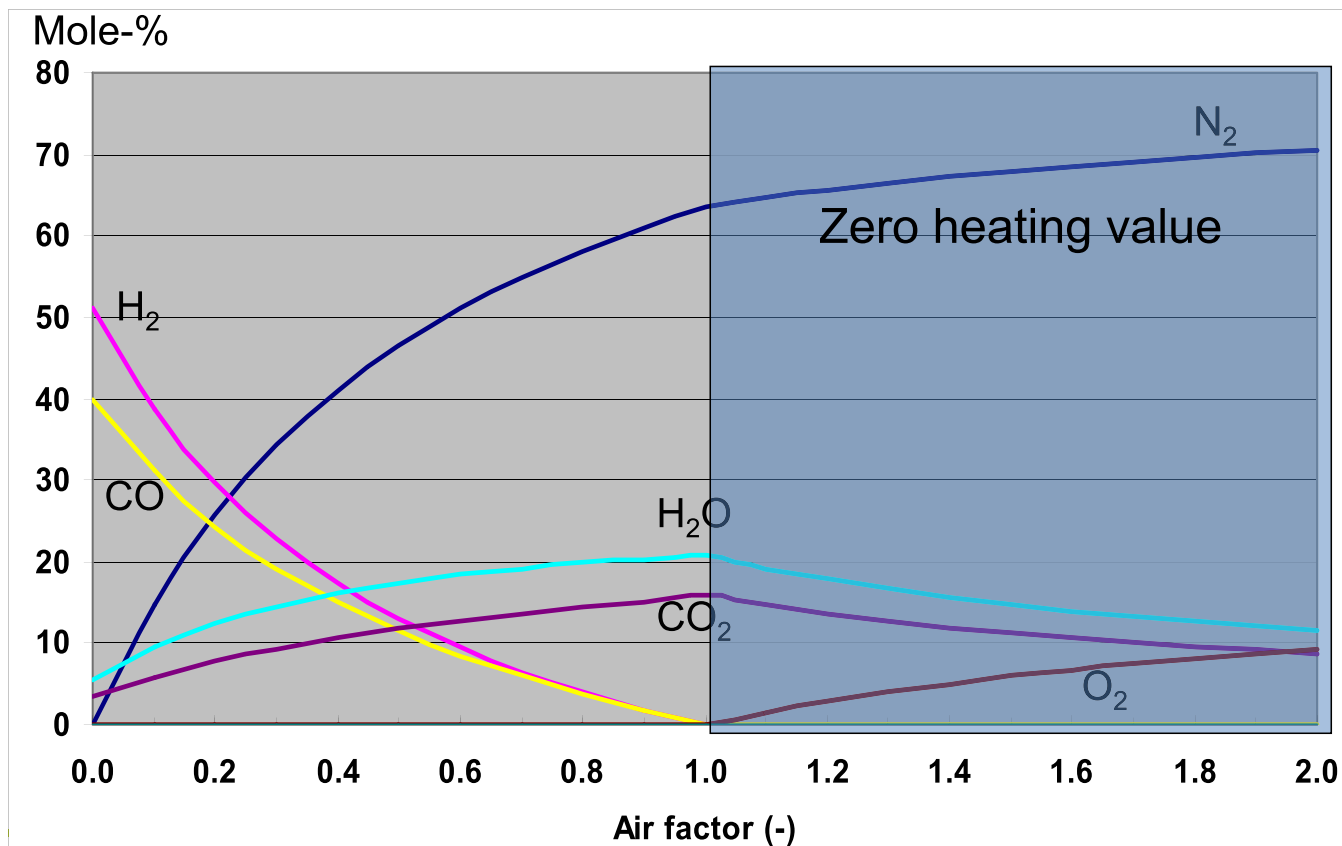
Tasks

- Mass and energy balance calculations
 - cover needs of the lime kiln (30 MW) at a 500 000 ADt pulp mill
- Equilibrium calculations of gas composition as function of air factor
- Typical variations in gas composition as predicted by CFD simulations
- Flue gas dust content – estimates of Min & Max

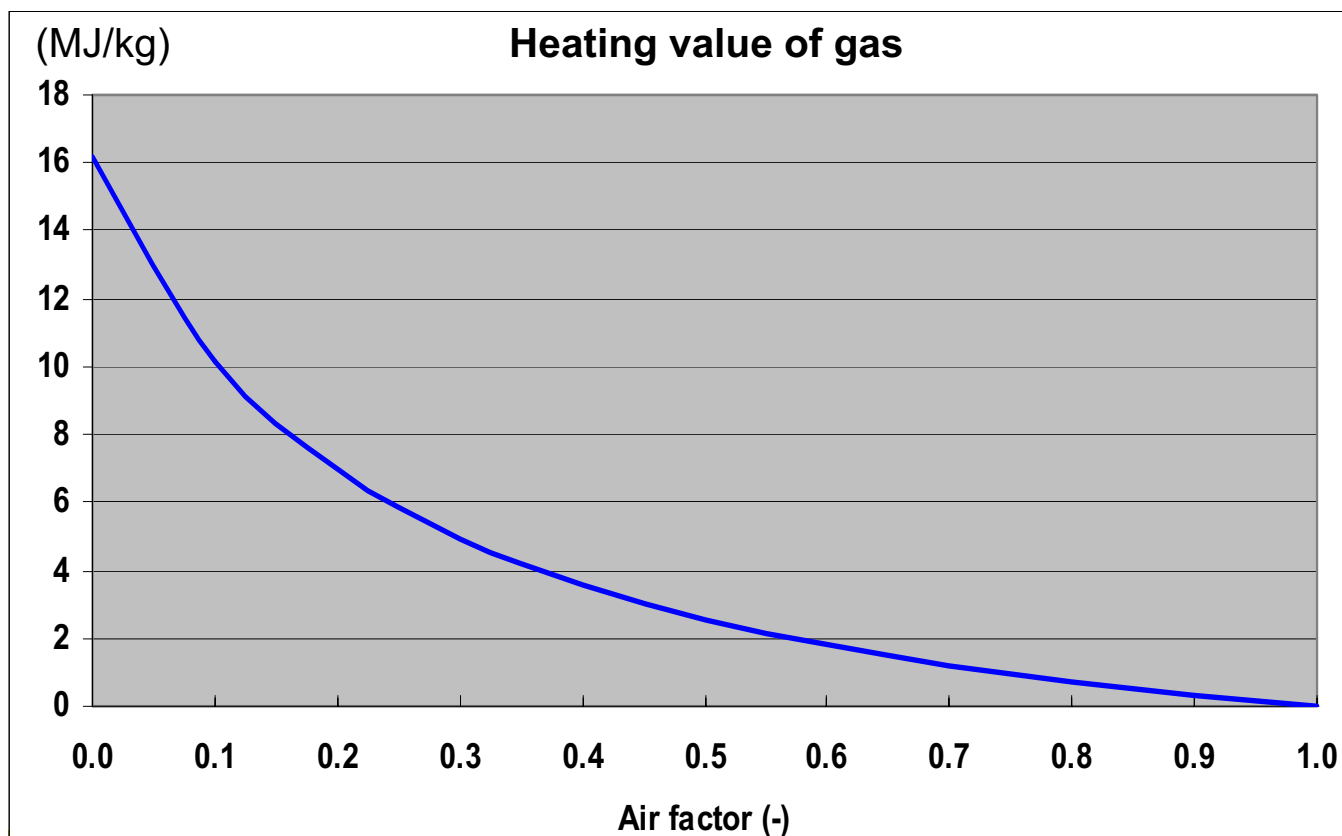
Equilibrium gas composition at 900 °C



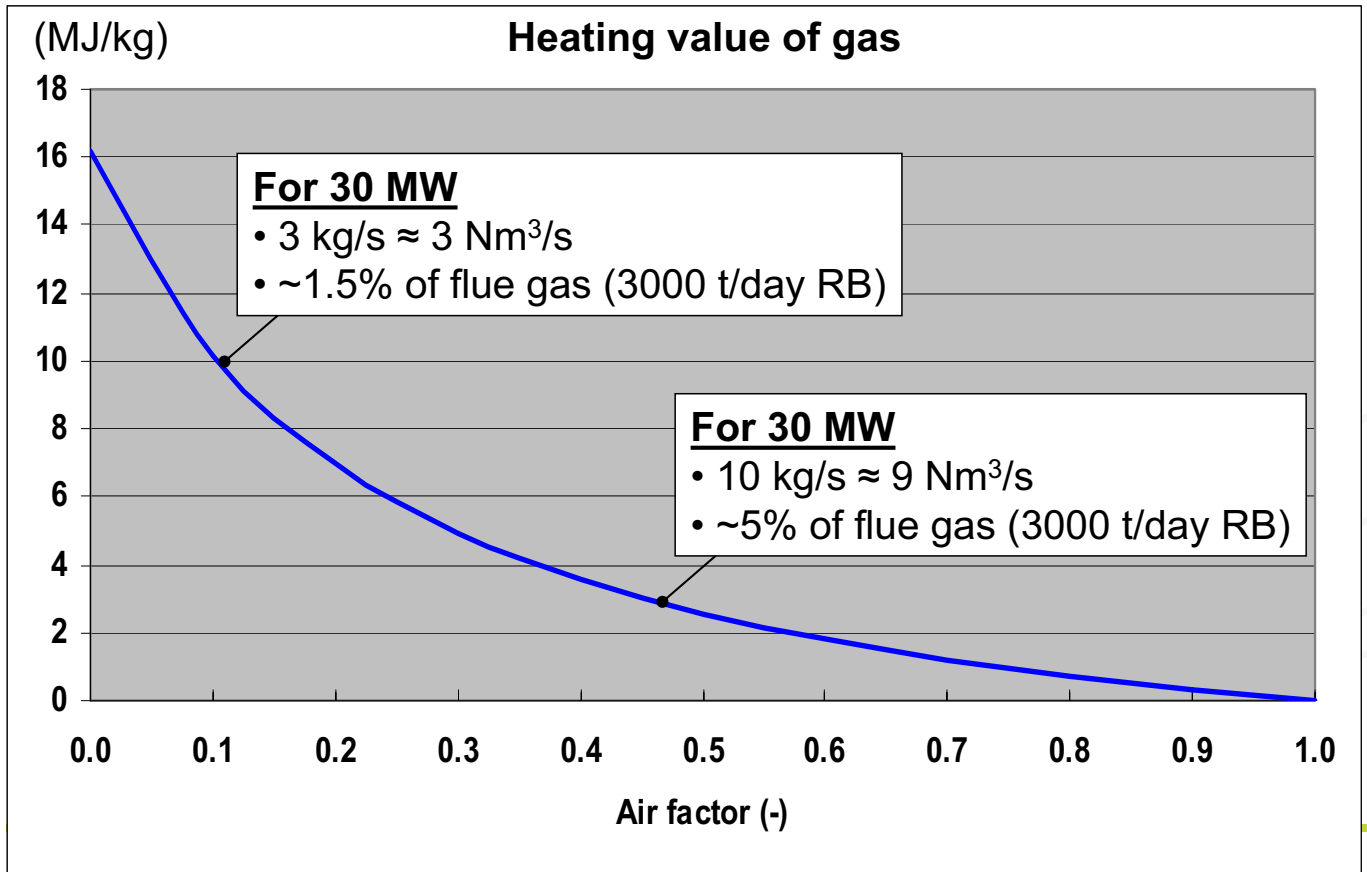
Equilibrium gas composition at 900 °C



Equilibrium gas composition at 900 °C



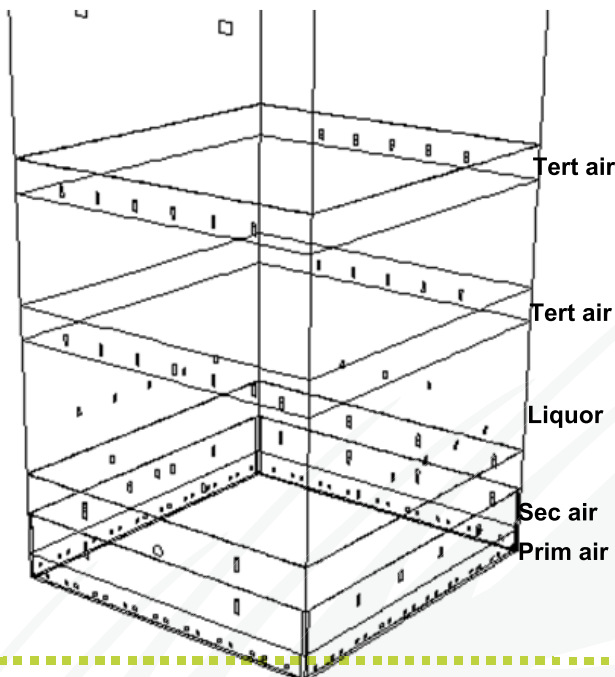
Equilibrium gas composition at 900 °C



Existing CFD simulations of two recovery furnaces

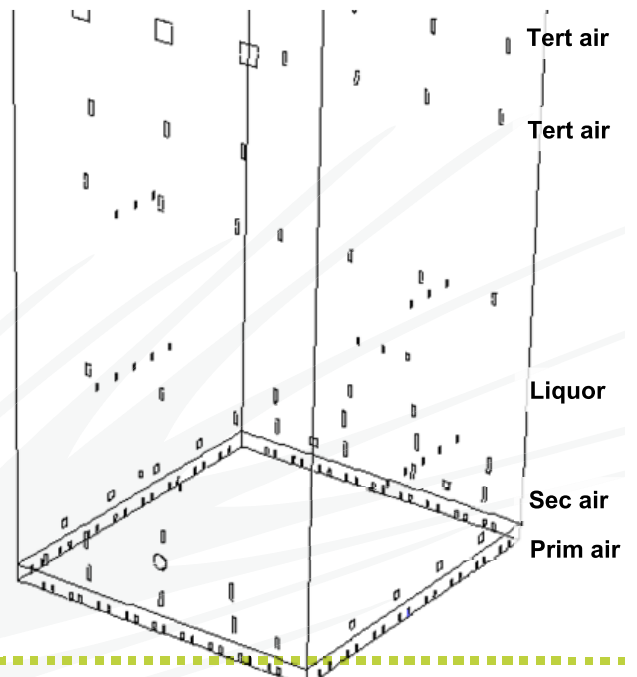
Furnace A

(Rated capacity 3150 tds/d)



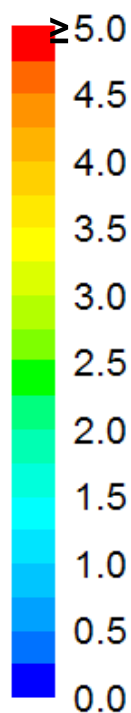
Furnace B

(Rated capacity 4450 tds/d)



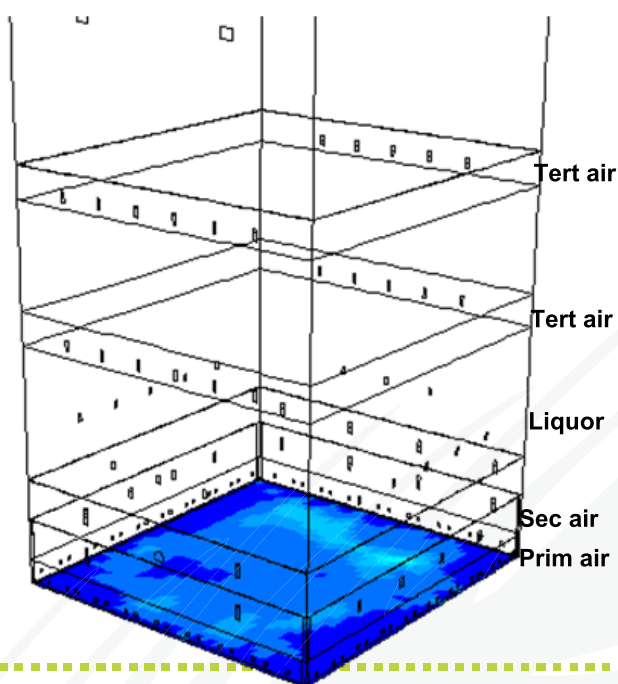
Gas heating value in lower furnace

(MJ/kg)



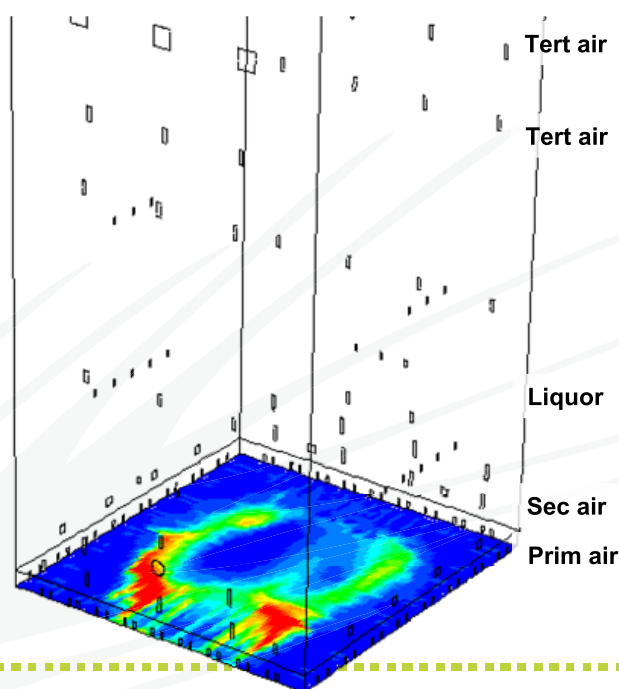
Furnace A

(Rated capacity 3150 tds/d)



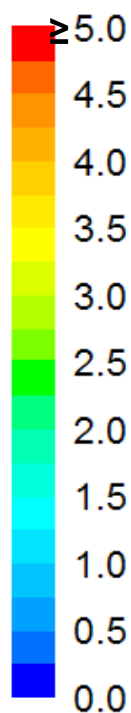
Furnace B

(Rated capacity 4450 tds/d)



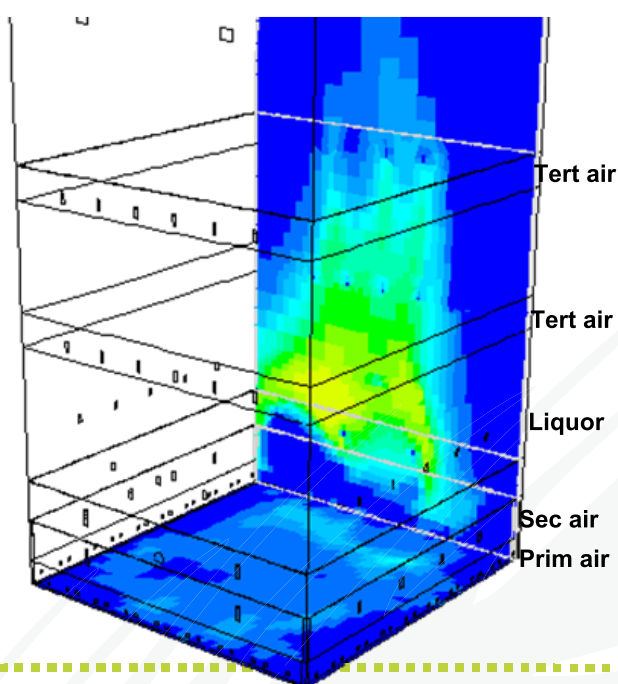
Gas heating value in lower furnace

(MJ/kg)



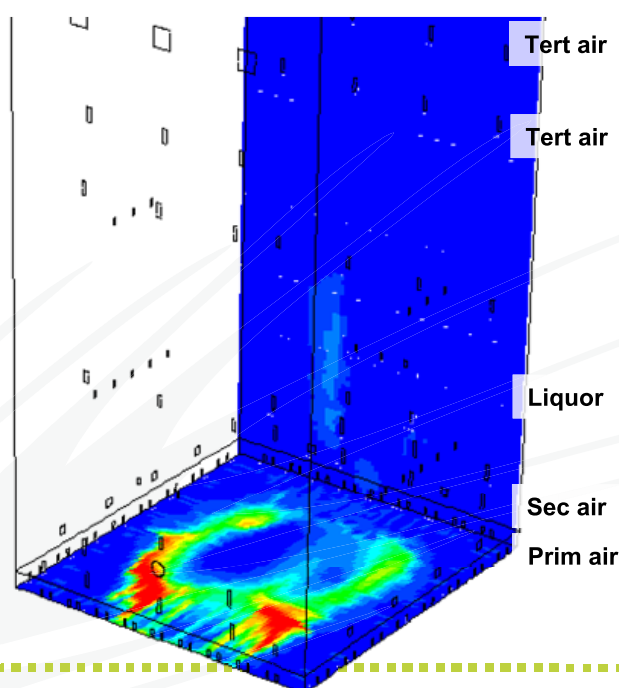
Furnace A

(Rated capacity 3150 tds/d)



Furnace B

(Rated capacity 4450 tds/d)



Gas heating value in lower furnace

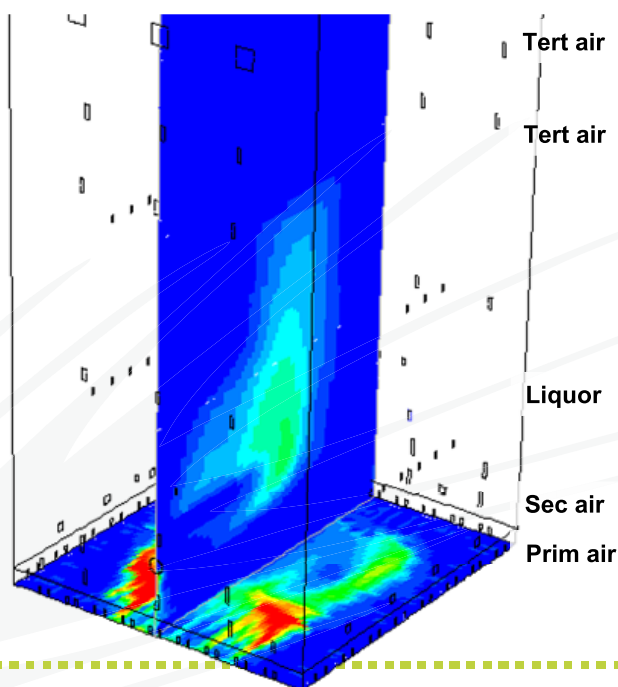
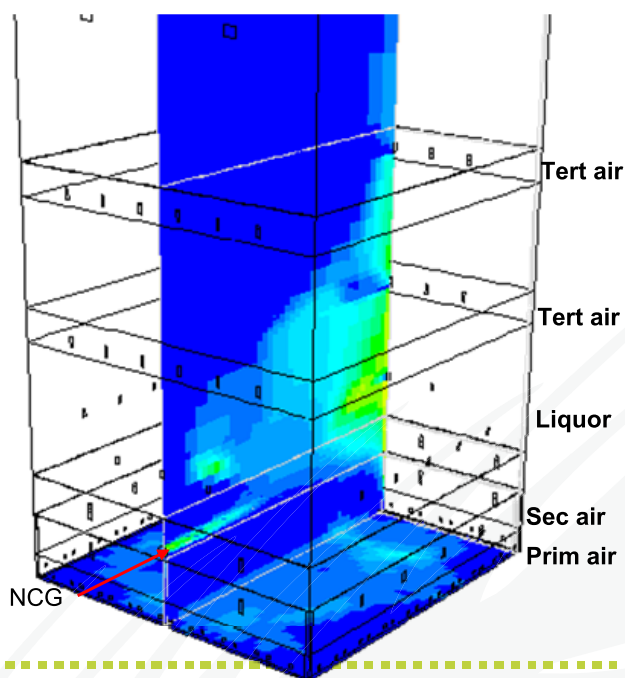
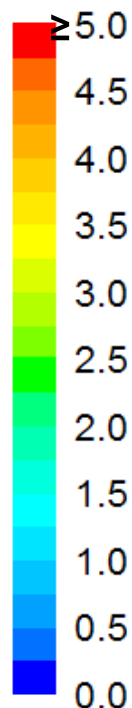
(MJ/kg)

Furnace A

(Rated capacity 3150 tds/d)

Furnace B

(Rated capacity 4450 tds/d)



Gas heating value in lower furnace

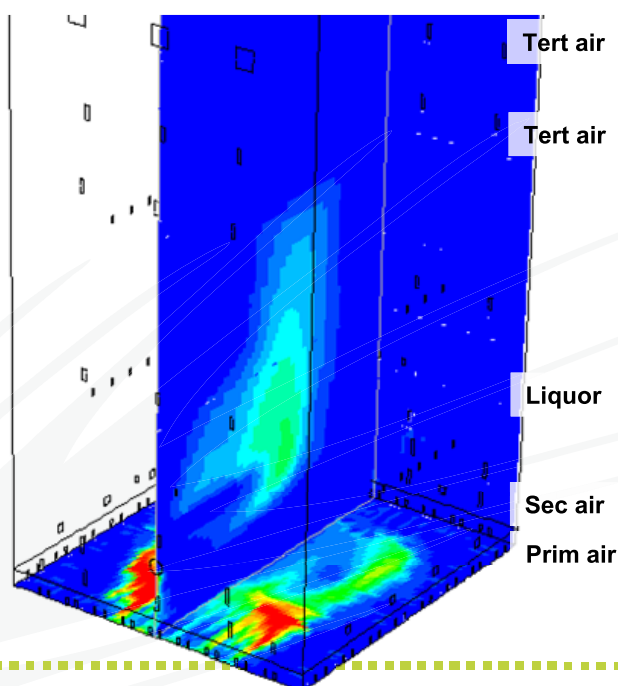
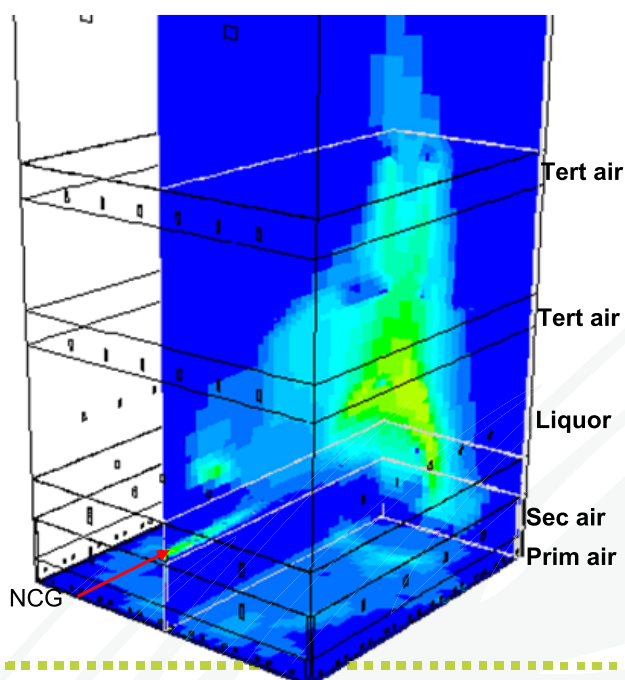
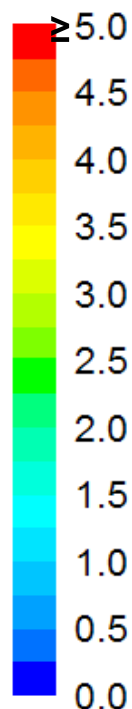
(MJ/kg)

Furnace A

(Rated capacity 3150 tds/d)

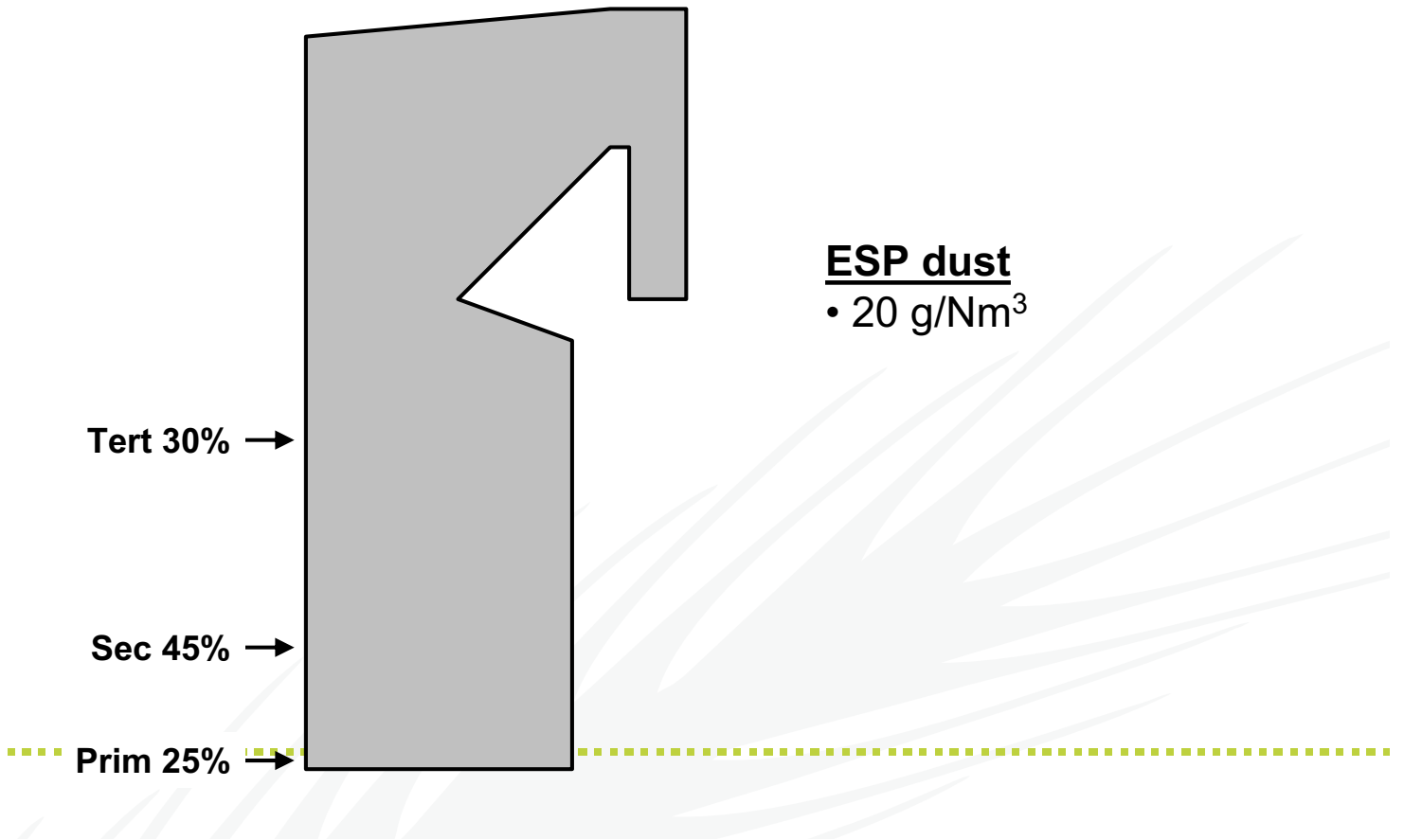
Furnace B

(Rated capacity 4450 tds/d)

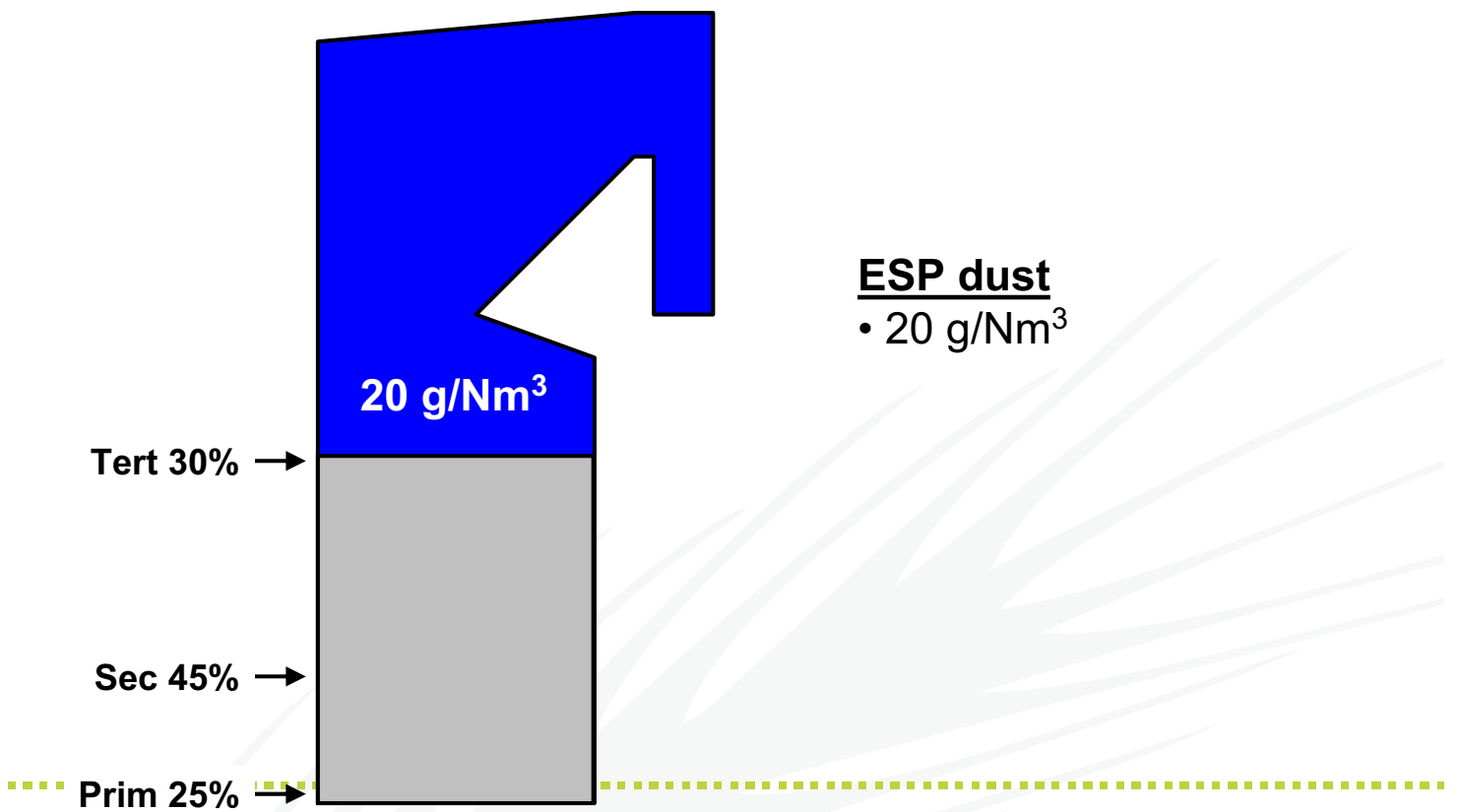


- Gas extraction likely to affect local gas composition

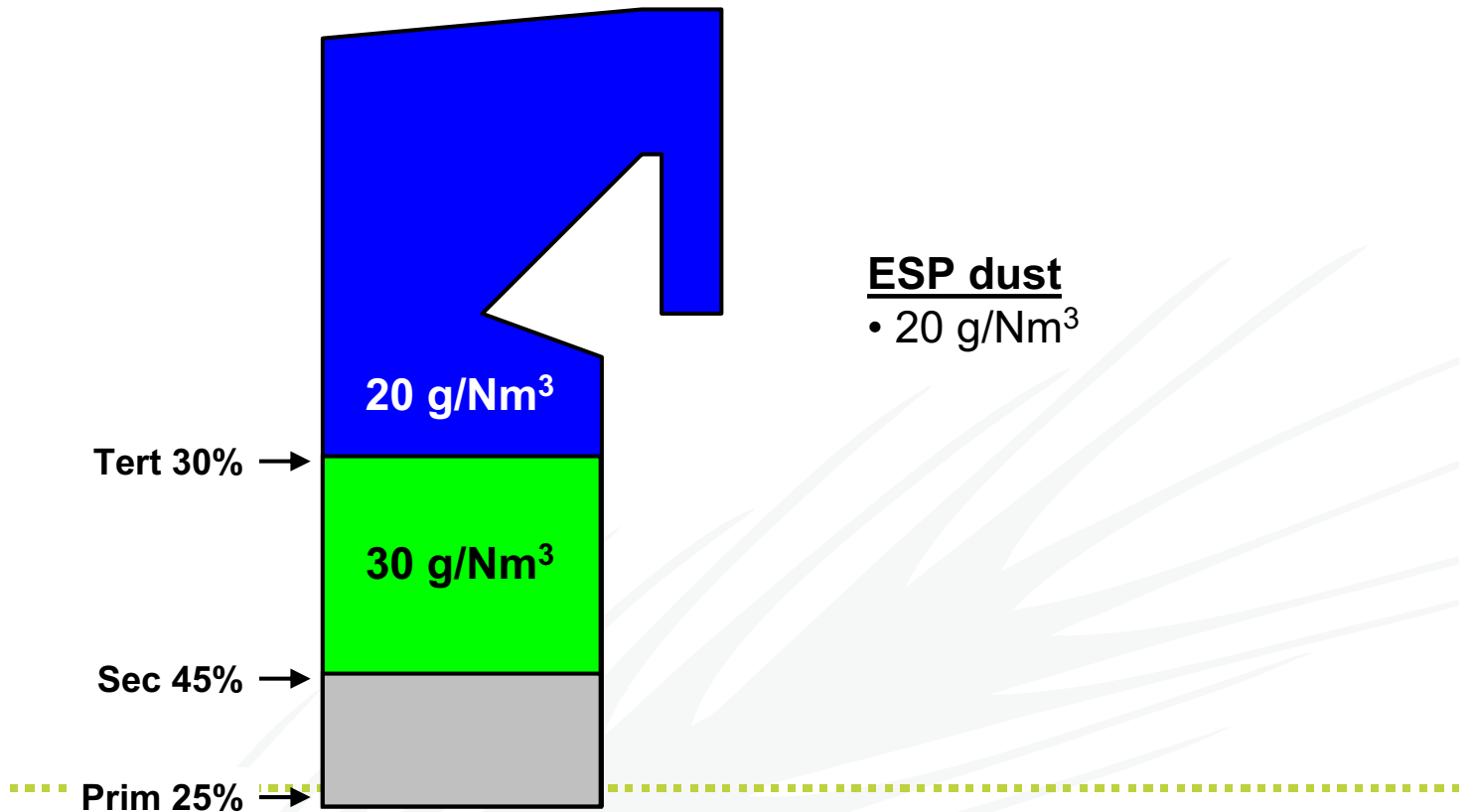
Dust content



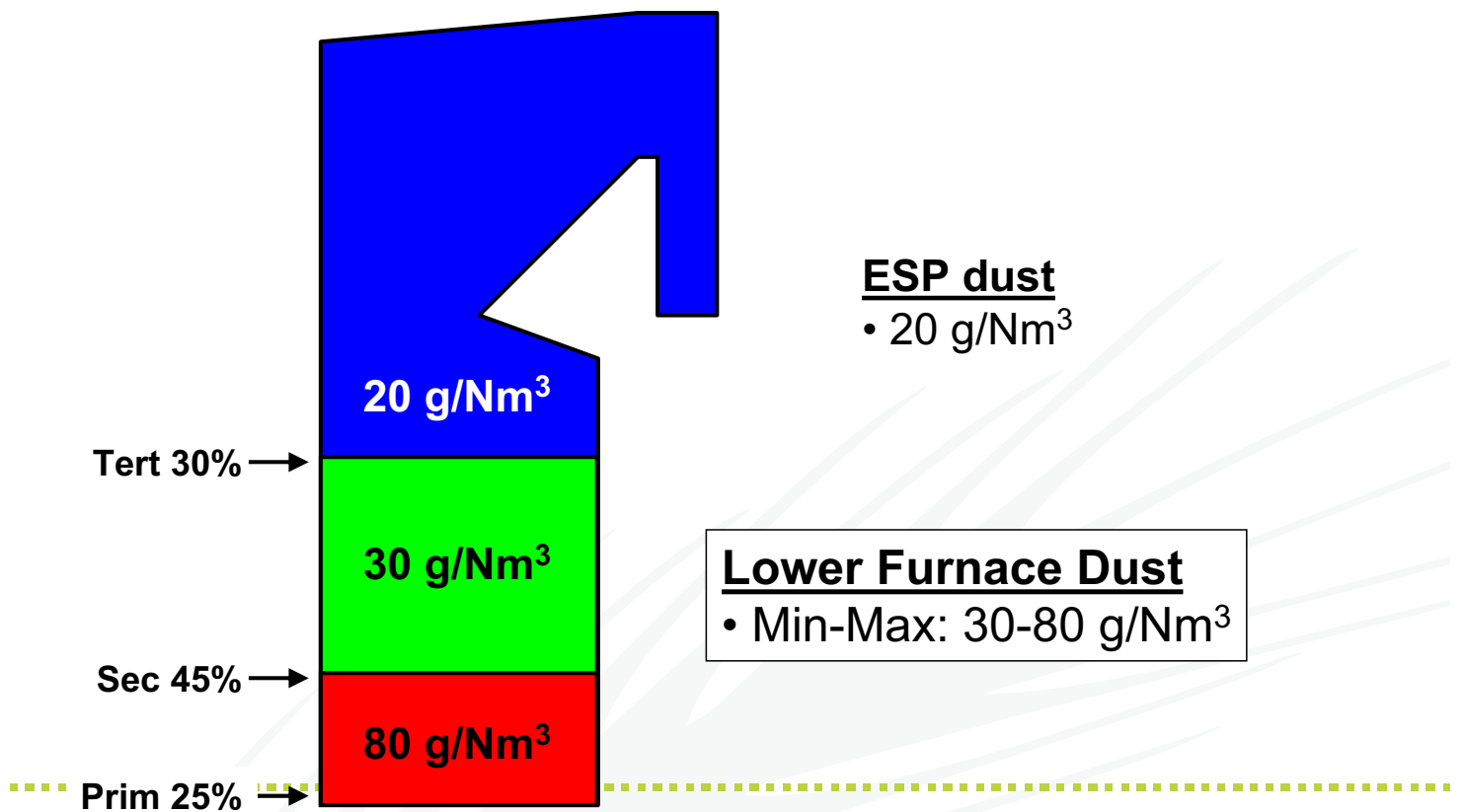
Dust content



Dust content



Dust content



Summary and conclusions

- Potential for extracting fuel gases from RB studied by means of
 - Equilibrium calculations
 - Examination of existing CFD simulations of two RB:s
 - Gas with 3 MJ/kg appears feasible with normal RB operation
 - Existence of a suitable location (low air factor) for gas extraction depends on RB operation
 - Dust load 30-80 g/Nm³
 - Actions that could change gas composition – not studied yet
 - Changes in RB operation/design toward maximizing gas HV
 - Gas extraction
-

APPENDIX 5

**Åbo Akademi: Mikko Hupa, Nikolai DeMartini, Anders Brink, Markus
Engblom
Utilization of pyrolysis gases from the recovery boiler – draft report
15.12.2010**

Finnish Recovery Boiler Committee SkyRec

Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler Preliminary studies

Final report 15.12.2010

Mikko Hupa, Nikolai DeMartini, Anders Brink, and Markus Engblom
Åbo Akademi University

Introduction

There is an interest to replace fossil fuels in pulp mills. One theoretical possibility is to extract gases from the lower part of the recovery boiler. These gases potentially have a heating value high enough to be used in, e.g. the lime kiln. In addition, gas extraction can also potentially increase the recovery boiler capacity.

This work was carried out to study possibilities for extracting gases from the lower part of a recovery boiler, to be used in the lime kiln. The extracted amount should be such that it would cover the need of a lime kiln with 30 MW thermal input, typical at a 500 000 – 550 000 ADt pulp mill. The study consisted of the following tasks:

- i) equilibrium calculations of gas composition as function of air factor at 900°C;
- ii) analysis of gas composition in the lower furnace in two recovery boilers using existing CFD results; and
- iii) estimation of the minimum and maximum dust content of the lower furnace gas.

It should be noted that the original project title refers to “Pyrolysis Gases”. However, this work was not restricted to only considering the gases released from black liquor during the pyrolysis stage of combustion. Instead, the “gas” that is referred to in this report is the flue gas from black liquor combustion at various air factors.

Equilibrium calculations

The fuel analysis of a typical Finnish liquor was used as basis for the equilibrium calculations. For the calculations the liquor was assumed to consist of two parts: (i) smelt and (ii) moisture + combustibles. Only the fraction consisting of moisture and combustibles was considered in the equilibrium calculations.

The elements in the liquor dry solids were first assumed to form smelt consisting of Na_2S and Na_2CO_3 . By difference the carbon and oxygen not bound in smelt were considered combustible. In addition, all hydrogen in liquor dry solids was assumed combustible. Thus, the input to the calculations concerning mass consisted of the amounts of black liquor moisture and combustible carbon, hydrogen, and oxygen. The black liquor heating value, excluding heat from sulfide oxidation, was used in calculation of the adiabatic flame temperature. The gas phase chemical species CH_4 , CO , CO_2 , H_2 , H_2O , O_2 , and N_2 and solid carbon (soot) were included in the calculations.

Two different equilibrium calculations of black liquor combustion with varying air factor were carried out:

- (i) considering the adiabatic flame temperature, which varies with the air factor and
- (ii) at a fixed temperature of 900°C .

Figure 1 presents the shares of gas phase species and solid carbon at the adiabatic temperature (T_{ad}) as function of air factor. The adiabatic temperature increases with the air factor, reaching 900°C at an air factor of about 0.45. The adiabatic temperature shown in Figure 1 was calculated assuming that black liquor and combustion air have an initial temperature of 25°C . Assuming an initial temperature of 200°C resulted in the adiabatic temperature reaching 900°C at an air factor of about 0.4.

Due to heat transfer inside the recovery furnace, it is motivated to assume that a gas, regardless of its adiabatic temperature, could have a temperature of 900°C when extracted from the recovery boiler.

Figure 2 presents the equilibrium gas composition as function of air factor at 900°C . The region of air factors which would result in adiabatic temperatures below 900°C is indicated. In addition, the region of zero heating value gas due to overstoichiometric combustion is indicated. Methane and solid carbon are not stable at 900°C and are therefore not included in Figure 2.

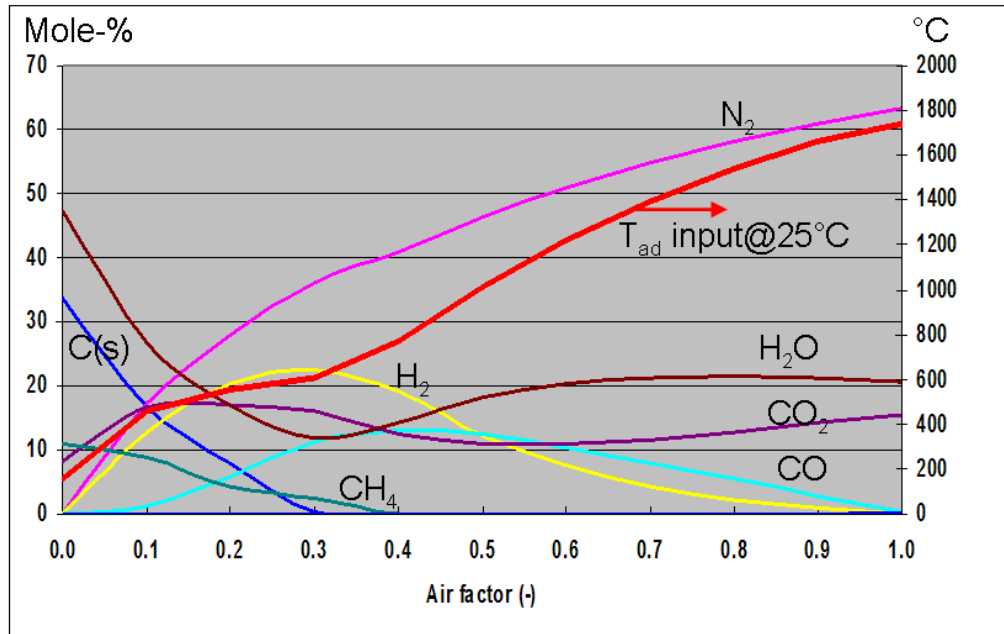


Figure 1. Equilibrium calculations: Shares of gas phase species and solid carbon at adiabatic temperature (T_{ad}) as function of air factor.

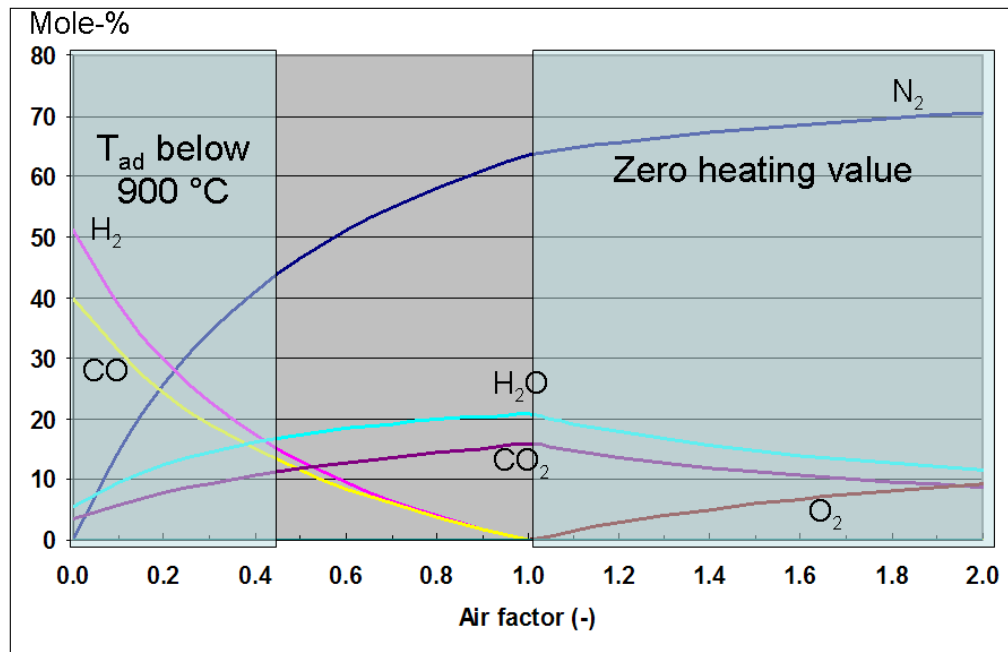


Figure 2. Equilibrium calculations: Gas composition as function of air factor at 900°C. Region of air factors which would result in adiabatic temperatures below 900°C also indicated, as well as the region of zero heating value gas due to overstoichiometric combustion.

Figure 3 presents the heating value of the gas as function of air factor corresponding to the composition presented in Figure 2 (chemical equilibrium at 900°C). The amount of gas to be extracted to cover 30 MW is indicated for two cases. The sensible enthalpy is excluded in calculation of the amount of gas needed. In addition to the heating value, the gas would contain some energy because of its temperature. Taking zero degrees Celsius as the reference temperature, in the case of 10kg/s extracted, the gas would contain 30 MW as heating value and about 9 MW as sensible enthalpy; the sensible enthalpy being 30% compared to the heating value of the gas. In the case of 3 kg/s extracted, there would be about 3 MW sensible enthalpy, which is 10% compared to the heating value.

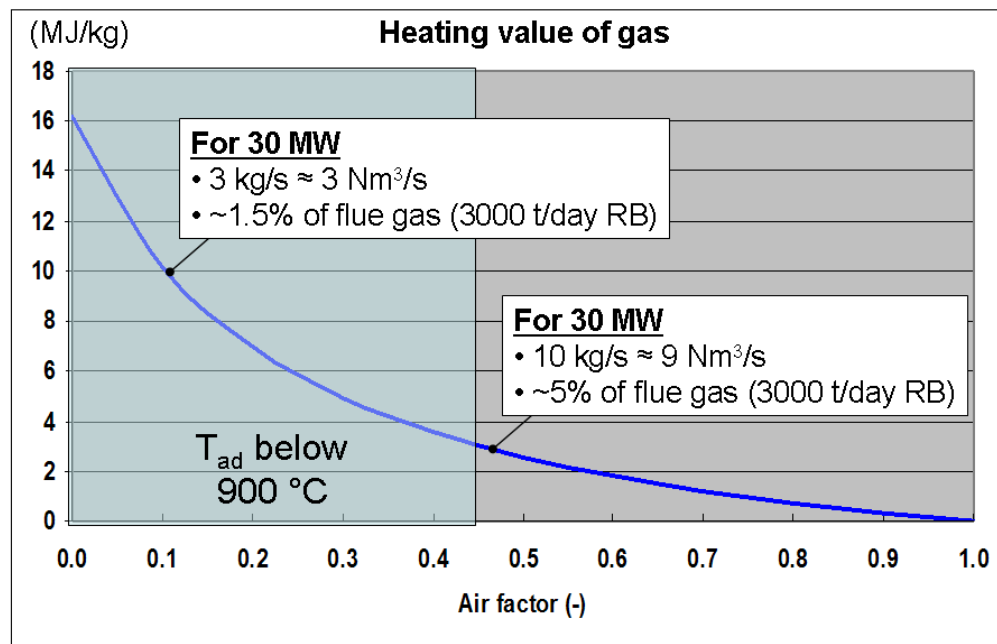


Figure 3. Gas heating value as function of air factor, from equilibrium calculations at 900°C. Region of air factors which would result in adiabatic temperatures below 900°C also indicated.

CFD simulations

Results from existing CFD simulations of two recovery furnaces were analyzed for the local gas composition in the lower furnace. The recovery boilers A and B have rated capacities of 3150 tds/d and 4450 tds/d, respectively.

Figure 4 presents the gas heating value in recovery furnaces A and B. The heating value of the gas is highest in those locations which have a high fuel-to-air ratio (low air factor).

In Furnace A, black liquor droplets hitting the back wall create a zone near the back wall between secondary and tertiary air levels with a gas heating value of about 3 MJ/kg. The location could be suitable for gas extraction.

In Furnace B, the spray is directed to a greater extent towards the char bed, resulting in the high-heating-value zones located above the bed. For each furnace (A and B), the simulated char bed as a whole was close to a balanced situation, i.e., the overall char bed burning rate closely matched the overall input rate of combustible matter. However, in Furnace B the high-heating-value zones above the char bed are associated with local carbon accumulation in the char bed, indicating bed growth in these locations. It is uncertain if Furnace B could be operated continuously in this manner.

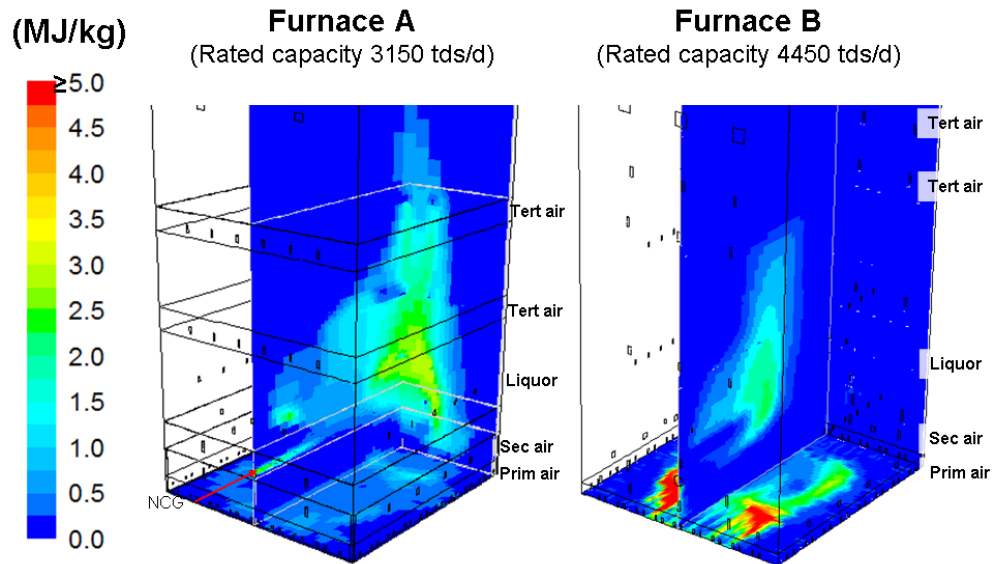


Figure 4. Gas heating values in the lower furnace of two recovery boilers, as predicted by CFD simulations. Heating values shown above the char bed, close to the furnace back wall, and on the front-to-back center plane of the furnace.

The CFD simulations do not take into consideration gas extraction from the furnace, which could potentially affect the gas composition inside the recovery furnace. In addition, modifications to the operation or design of the recovery furnace could possibly be made to increase the gas extraction potential. However, these considerations are outside the scope of this work.

Dust content

Estimates for the minimum and maximum dust content of the lower furnace gas are based on the dust content in the ESP being typically about 20 g/Nm³ ^(1,2). Taking into consideration the share of combustion air introduced at different air levels, the dust load inside the recovery furnace can be estimated as presented in Figure 5; with the range of dust load being 20-80 g/Nm³.

¹ Tarja Tamminen, Continuous Monitoring of Dust Concentration and Composition in Kraft Recovery Boilers, Licentiate Thesis, Report 01-07, Combustion and Materials Chemistry Åbo Akademi University, 2007.

² Adams (ed), Kraft Recovery Boilers, TAPPI PRESS, 1997.

Release of dust-forming elements has been observed to occur mainly (>90%) during in-flight combustion of black liquor droplets¹. In Figure 5, the estimated dust load between the primary and secondary air levels (80 g/Nm³) assumes that all dust formation has taken place in that zone. However, it is perhaps more realistic to estimate that the lower furnace dust content would be in the range 30-80 g/Nm³, given by the estimated dust contents in the two zones below the tertiary air level (see Figure 5).

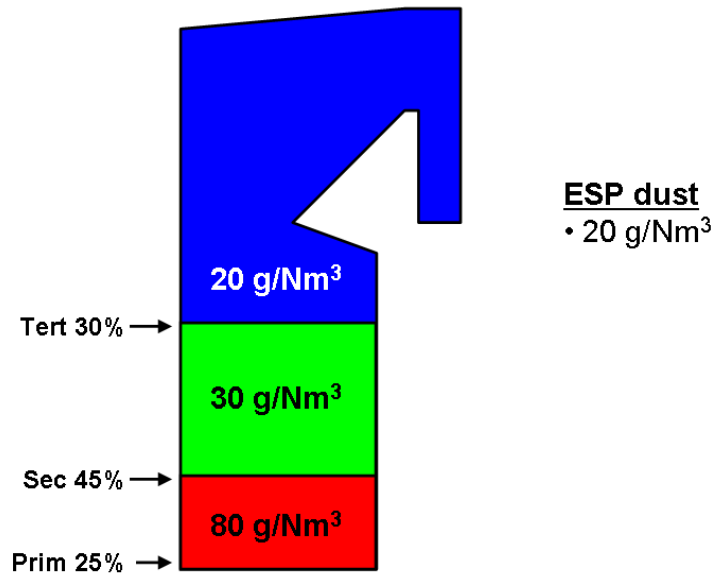


Figure 5. Estimated dust load in different locations of the recovery furnace due to split of combustion air.

Summary and conclusions

Preliminary studies were carried out to investigate the potential for extracting gases from the lower furnace of the recovery boiler to be used in the lime kiln.

The following conclusions are made:

- Extraction of gas with a heating value of 3 MJ/kg could be feasible with normal recovery boiler operation.
- Existence of suitable location for gas extraction depends on recovery boiler operation. A high fuel-to-air ratio, for example, close to a furnace wall would be desirable.
- Dust load is estimated to be in the range 30-80 g/Nm³.
- Factors not included in this study, but which could be relevant to consider include: modifications to recovery boiler operation to maximize gas heating value; gas extraction; and removal of dust from the extracted gas.

APPENDIX 6

**Åbo Akademi: Niko DeMartini, Niklas Vähä-Savo
Co-firing of black liquor and biomass, part 2 – presentation
26.11.2010**

Co-firing Black Liquor and Biomass- Laboratory Tests II

Nikolai DeMartini

Niklas Vähä-Savo

Conclusions of Phase I

- Results show promise for co-combustion
- For wood and bark addition, up to 25% appears reasonable from a combustion chemistry perspective
- An increase in NO was observed and found to correlate to an increase in fuel-N
- Presumably, this observed increase could at least partially be handled by air staging

Questions

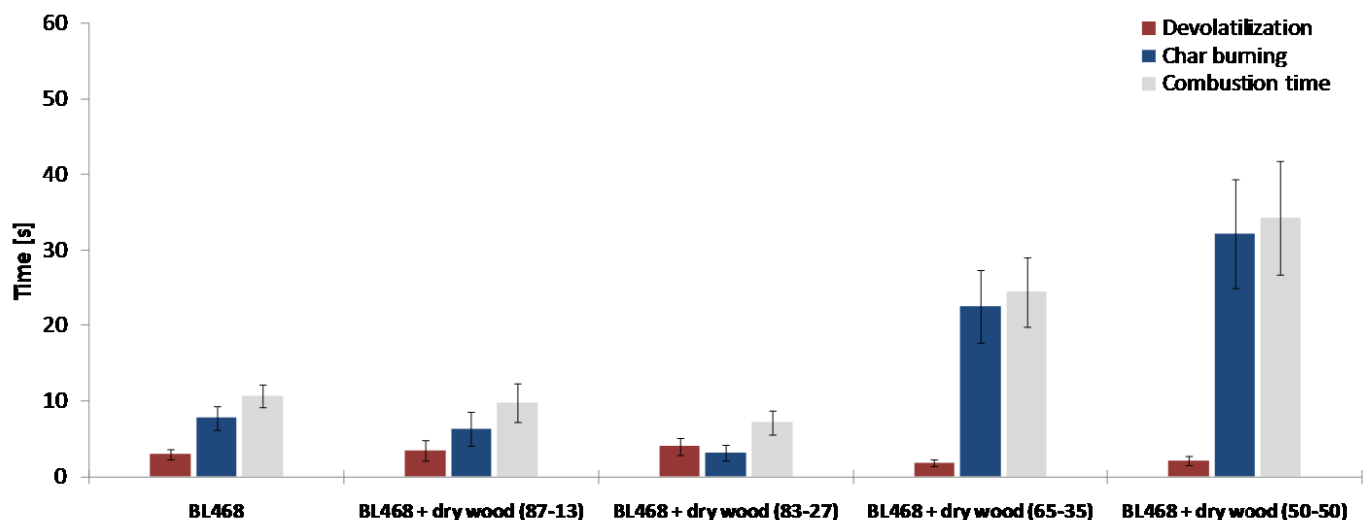
BL-Wood & Lignin Lean BL

1. At what addition level does the mixture burn more like wood than black liquor?
2. What is the fate of nitrogen in BL+wood mixture - does the char have more cyanate?
3. What are the burning characteristics of reduced lignin black liquor?
4. What is the fate of nitrogen in lignin lean black liquor?
5. What is the impact of wood on the combustion properties of lignin lean BL?

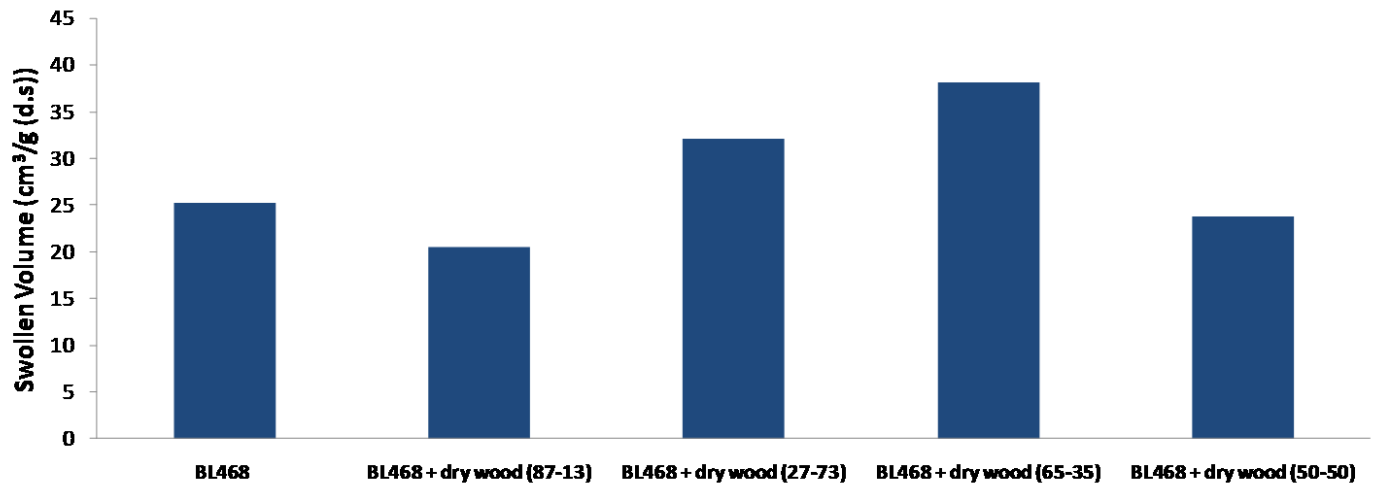
BL-Biosludge

1. How much of the nitrogen in biosludge nitrogen is lost from biosludge + black liquor mixtures after heat treatment?
2. How does a 5 wt% d.s. biosludge addition affect black liquor combustion?
3. Does biosludge addition change the cyanate concentration in smelt?

At what addition level does the mixture burn more like wood than black liquor?



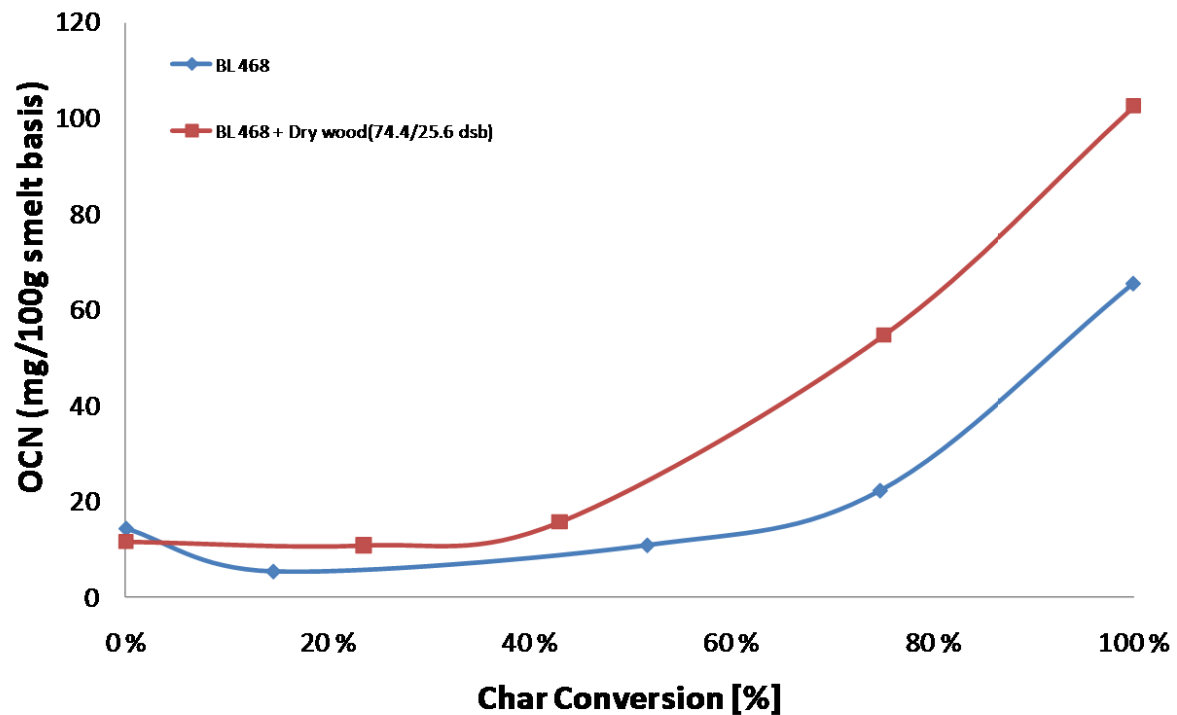
Swelling of BL-Wood Mixtures



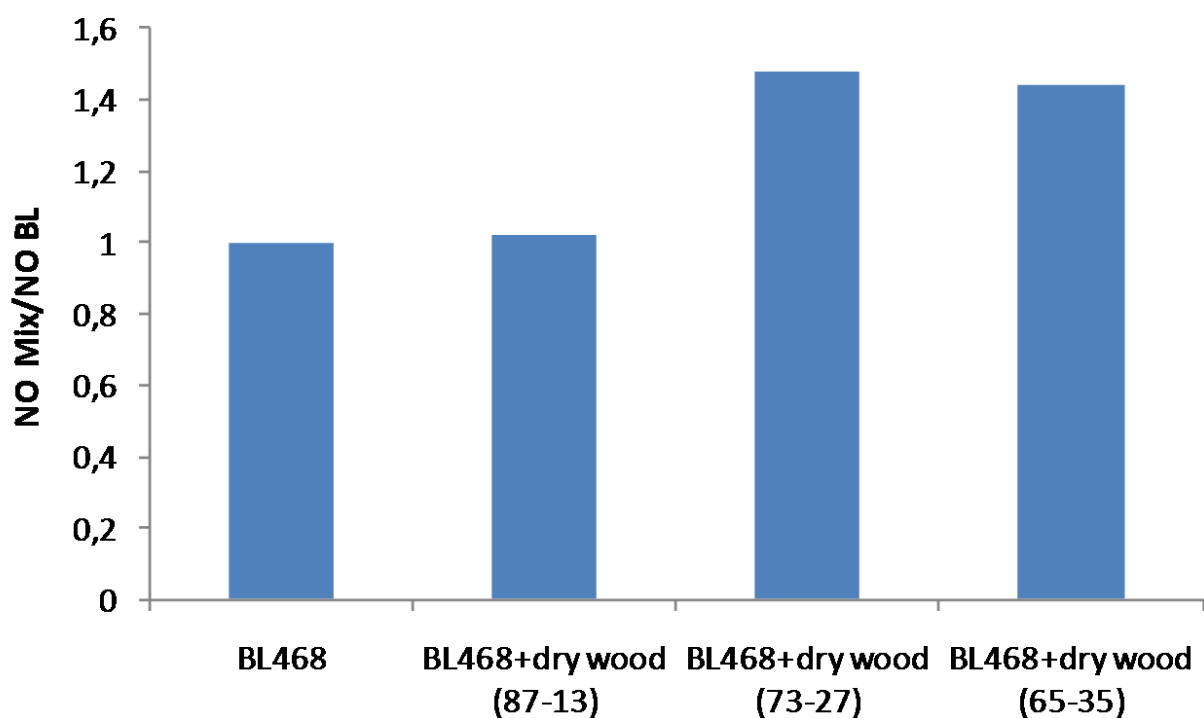
Videos-BL/Wood

- Sequence in Video:
 1. BL 468
 2. BL 468 + Wood (87-13% on d.s. Basis)
 3. BL 468 + Wood (73-27)
 4. BL 468 + Wood (65-35)
 5. BL 468 + Wood (50-50)

What is the fate of nitrogen in BL+wood mixture
- does the char have more cyanate?



NO BL-Wood Mixtures



*Based on old NO analyzer

Videos Do Dry and Wet Wood Behave Similarly

- Sequence in Video:
 1. BL 468
 2. BL 468 + Dry Wood (73-27% on d.s. Basis)
 3. BL 468 + Wet Wood (73-27)

Åbo

Lignin-Lean BL: Experimental

- To precipitate the lignin we bubbled CO₂ in the BL to reduce the pH
- Centrifuged to separate the lignin
- Washed with H₂O, then 0.05 M H₂SO₄, then H₂O (multiple stages of each)
- We added NaOH to the lignin lean BL to raise the pH back up, but not the wash solution

Åbo

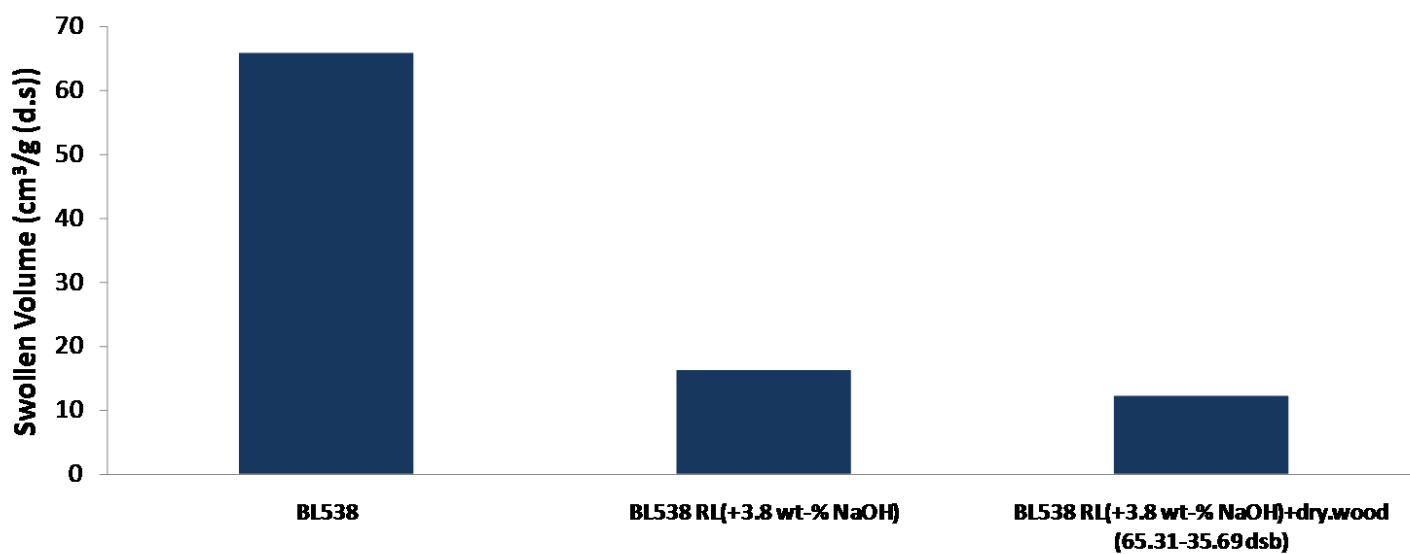
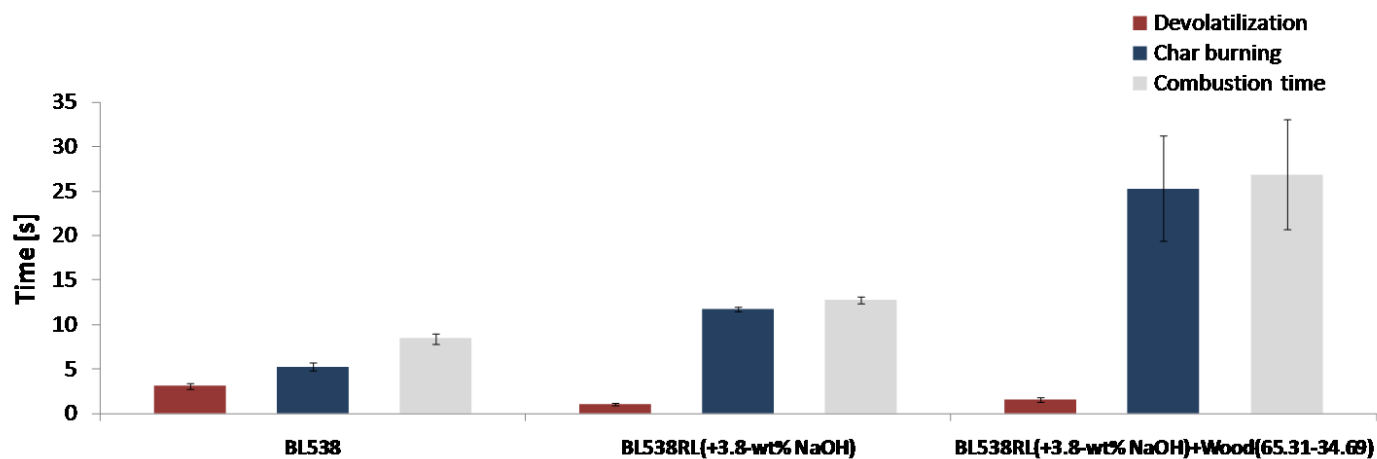
Lignin-Lean BL: Experimental

- The results are consistent with what might be expected for reduced lignin, but may not be representative of the Ligno-boost process

Åbo

1. What are the burning characteristics of reduced lignin black liquor?
2. What is the impact of wood on the combustion properties of lignin lean BL?

What are the burning characteristics of reduced lignin black liquor?

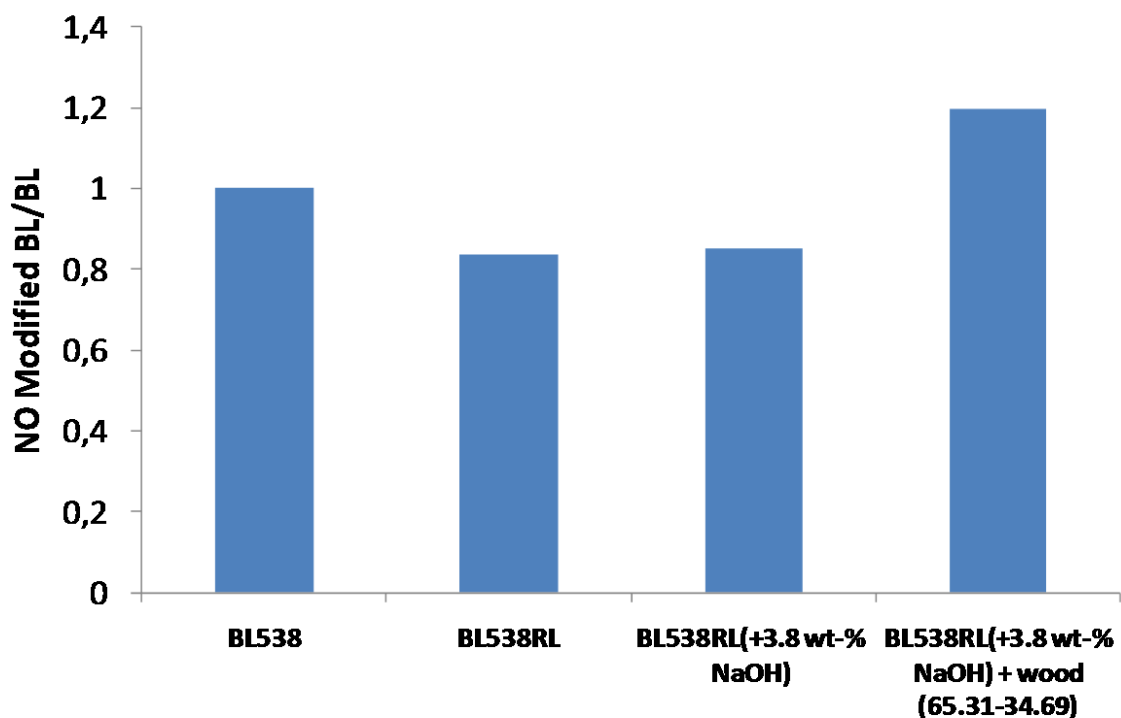


Videos Lignin Lean BL

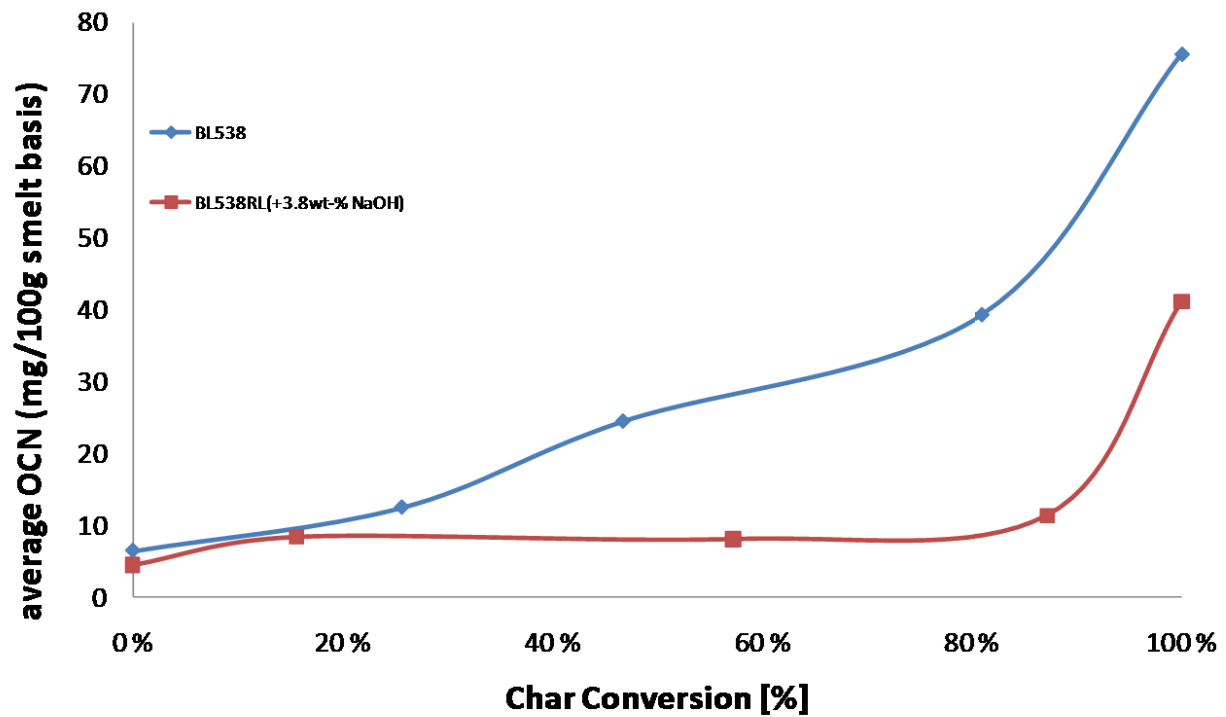
- Sequence in Video:
 1. BL 538
 2. BL 538 RL (+3.8 wt % NaOH)
 3. BL 538 RL (+3.8 wt % NaOH) + Dry Wood (65-35)

Åbo

What is the fate of nitrogen in lignin lean black liquor?



Cyanate Formation



How much of the nitrogen in biosludge nitrogen is lost from biosludge + black liquor mixtures after heat treatment?

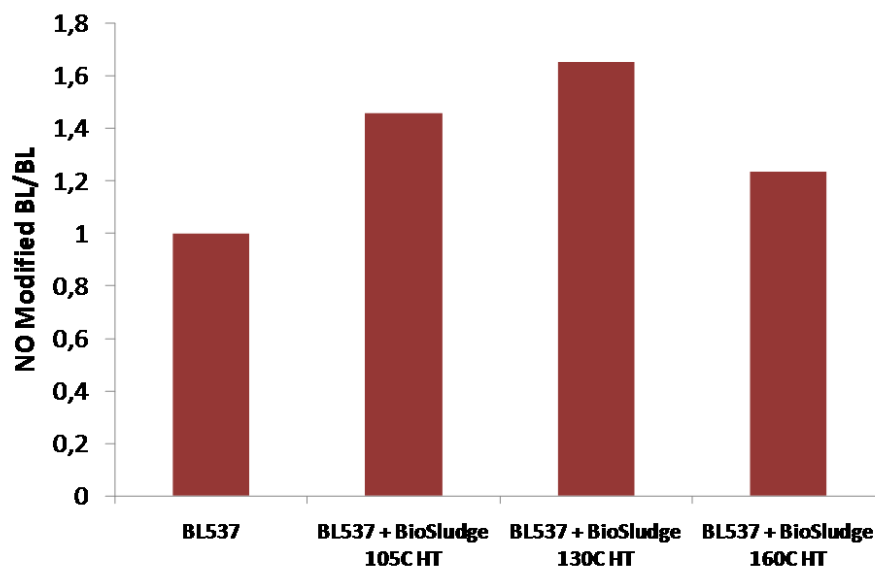
sample	Dry solids (wt % d.s)	Kjeldahl-N g/kg d.s.	NH ₃ -N g/kg d.s.
BL537	81.93 %	0.9	-
Biosludge	2.10 %	47	3.8

- Experimental

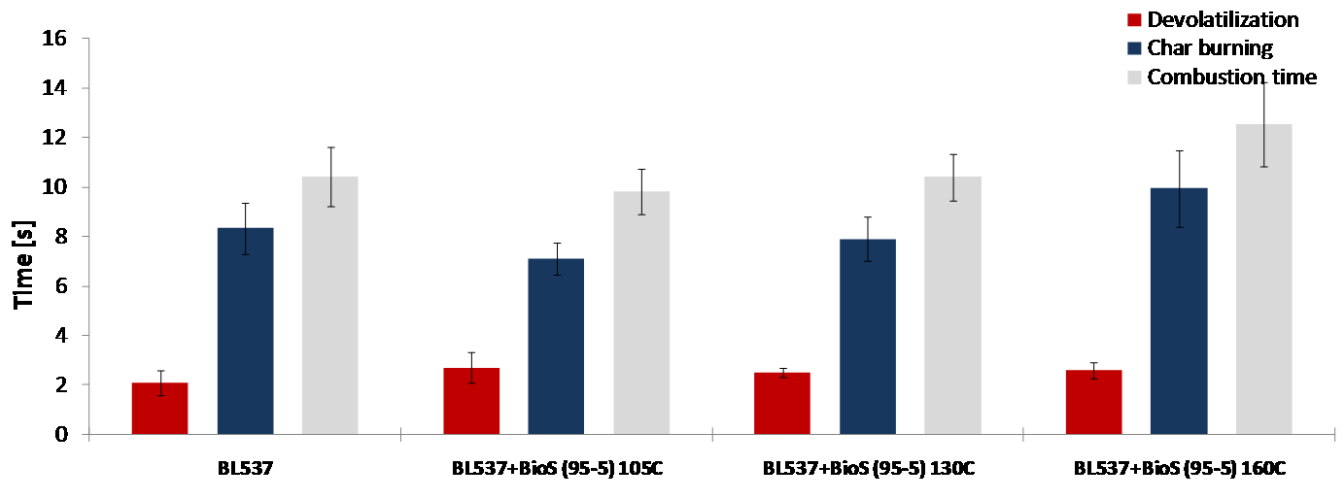
- Mix BL + Biosludge (95-5 wt% on d.s. basis respectively)
- Heat in a sealed vessel at 105, 130 or 160 °C for 60 minutes
- Cool and vent vessel, blowing N₂ across the headspace and bubbling through 0.05M H₂SO₄ to capture NH₃
- Question: Is NH₃ formed when mixed with BL and heated to evaporator temperatures.

sample	Kjeldahl-N in mixture g	NH ₃ in initial mixture g	NH ₃ in vent gases g
105C 60min HT	0.068	0.0040	0.0013
130C 60min HT	0.066	0.0039	0.0010
160C 60min HT	0.070	0.0042	0.0010

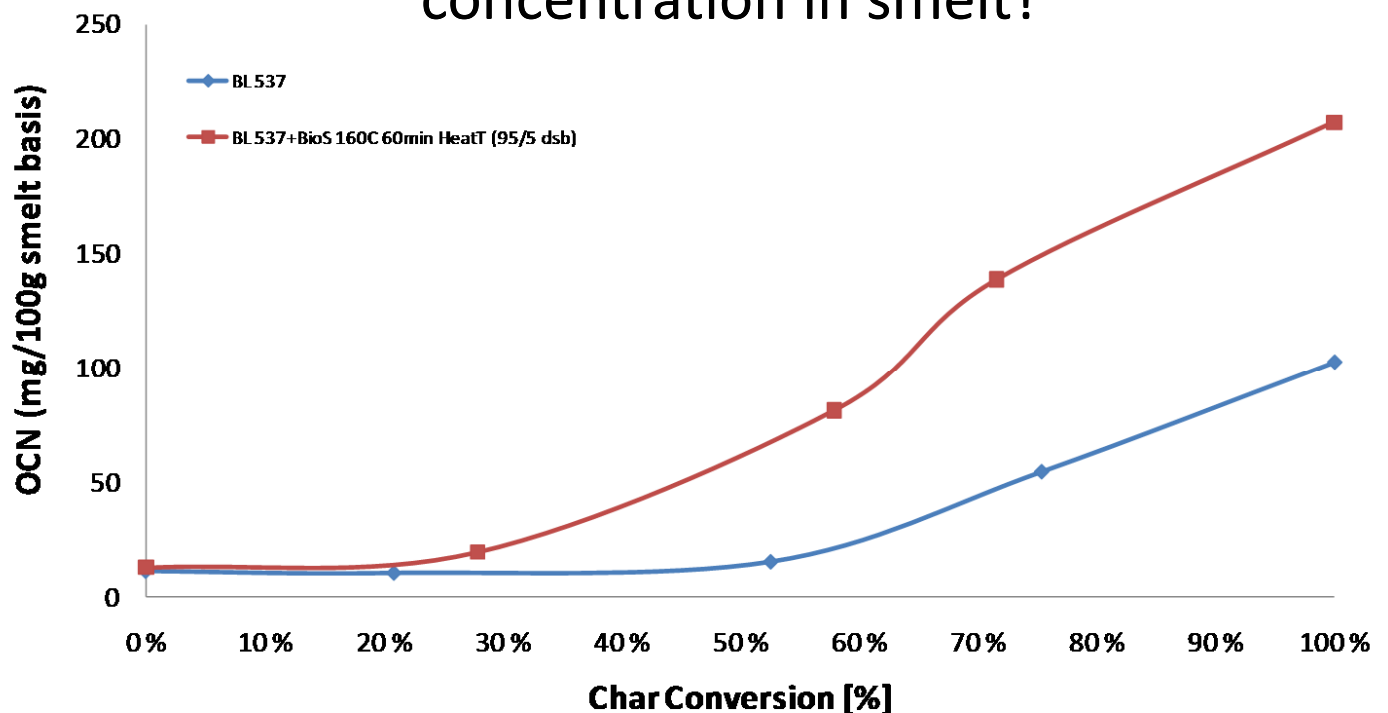
Conclusion is that no significant amount of NH₃ was formed



How does a 5 wt% d.s. biosludge addition affect black liquor combustion?



Does biosludge addition change the cyanate concentration in smelt?



Conclusions

- The transition between BL-wood mixtures burning like BL appears to be between 25 & 35 % wood on a dry basis
- BL-wet wood should be ok from a combustion standpoint
- More work needed with lignin-lean black liquor – preliminary results should not be considered representative of ligno-boost
- More work – mill & lab needed around bio-sludge

Åbo

Path Forward

- Follow-up at UPM-Kymi around concentrator & RB before and after addition of biosludge in the spring?
- Work with lignin lean black liquors?

Åbo

Path Forward

- We are submitting a joint pre-proposal with Innventia, Aalto, IFRF, ÅF & KFS to prepare for a mill trial of two concepts:
 - Wood burner
 - BL-sawdust mixtures
 - This is a Eranet/”Wood Wisdom” call
 - Pre-proposal due Dec 1st

APPENDIX 7

**Åbo Akademi: Nikolai DeMartini, Niklas Vähä-Savo, Mikko Hupa
Co-firing of black liquor and biomass, part 2 – draft report
10.12.2010**

**Draft Report: Sky-REC Co-combustion of mixed fuels – Phase 2**

Prepared by Nikolai DeMartini, Niklas Vähä-Savo, Mikko Hupa

10 December 2010

Summary

This project was designed to provide some initial information to questions following the SKY-REC Co-combustion of mixed fuels project. The questions of interest are:

1. At what addition level does the mixture burn more like wood than black liquor?
2. What is the fate of nitrogen in a BL + wood mixture - does the char have more cyanate?
3. What are the burning characteristics of reduced lignin black liquor?
4. What is the fate of nitrogen in lignin lean black liquor?
5. What is the impact of wood on the combustion properties of lignin lean BL?
6. How much of the nitrogen in biosludge nitrogen is lost for biosludge; biosludge + black liquor after 60 minutes of heat treatment at an agreed upon high solids concentrator temperature followed by concentration of the liquor?
7. How does a 5 wt% d.s. biosludge addition affect black liquor combustion?
8. Does biosludge addition change the cyanate concentration in smelt?

Wood and biosludge were the two fuels of interest for further work. Some preliminary work was also made with a reduced lignin black liquor. For phase 1 of this project, a single black liquor was used. In this project, the same black liquor was used for the mixtures with wood. A second liquor was used for the biosludge work and a third liquor was used for the lignin depletion tests. This was because there was an insufficient quantity of the original liquor for the biosludge work and the reduced lignin black liquor came from another study. For all liquors, the unmodified liquor was also tested as a reference. In addition to data for wood, we have in some instances done some additional work with bark and in one case peat. These additional tests were funded outside of this project, but included where appropriate to provide some additional insight.

There were three changes to the reactor set up compared with the phase one work. The hook in this work hangs from a platinum wire extended out from a quartz glass tube rather than from platinum wire between two quartz glass tubes. This results in a number of differences. The first is that if the fuel swells in the upward direction, which it often did, we can see it. With the old set up, part of the fuel went between the quartz glass holder if it swelled up. With the previous set-up we had to estimate the amount of swollen droplet between the quartz glass tubes. Second, the portion of the fuel between the quartz glass tubes was not considered in the burnout time. Finally, the quartz glass tubes clearly resulted in some back mixing. The second change was that we replaced the old NO analyzer. It appears that with the new analyzer/set-up, we get a higher value for NO, but the trend with fuel addition is similar. Finally, we discovered during the trimming of the new analyzer that the flow meters to the reactor were off. The actual flow to the reactor was 261 l/h rather than the target 220 l/h. This accounts for a portion of the difference in the NO values, but not all. For these reasons we re-ran all of the wood-black liquor mixtures, including 13 and 26% wood.

The wood mixtures looked more like solid fuels than liquid fuels, which caused some variation in the biomass - black liquor distribution in the droplets used in the combustion experiments. This can explain the high standard deviations that were obtained in some of the results, particularly the



burning times where a larger piece of wood would take longer to burn out. Black liquor mixed with biosludge and lignin depleted black liquor looked like typical black liquor fuel.

Below is a brief summary to the experimental results related to each question.

1. At what addition level does the mixture burn more like wood than black liquor?

There was no sharp transition as there had been with 26% peat, though the 50 wt-% d.s. wood appeared to result in a significant increase in combustion time and therefore 35 wt-% wood was also studied. Combustion times for the 26% and 35% wood mixtures were similar and longer than for 13%, but shorter than for 50%. For all wood addition levels, devolatilization times appeared to be shorter and char burning times were significantly longer. Thus increasing the amount of wood would probably result in an increasing amount of char in the char bed and may require a change in air distribution.

2. What is the fate of nitrogen in BL+wood mixture - does the char have more cyanate?

The wood used has more nitrogen than the black liquor on a dry solids basis. Therefore, adding wood resulted in black liquors with a nitrogen content higher than the original black liquor. Because the nitrogen content of wood is lower than bark and peat, this effect is less pronounced. The question here was whether increasing the fuel nitrogen content would also increase the cyanate concentration. Because bark and peat have more nitrogen, we also looked at the impact of these fuels. Wood, bark and peat all resulted in more cyanate, with peat resulting in the largest increase. This is consistent with the nitrogen content of the mixtures, with the peat-BL mixture having the highest nitrogen content. Bark had the lowest increase despite the bark-BL mixture having more nitrogen than the wood-BL mixture. The increase with wood or bark probably would not be seen in a modern recovery boiler. The high lower furnace temperature would likely result in a portion of this added cyanate being oxidized/decomposed and therefore not seen in the exiting smelt. For a very high nitrogen fuel like peat, any difference would be more pronounced. The implication of this work and some subsequent on-going work is that cyanate formation occurs via the alkali carbonate catalysis route.

3. What are the burning characteristics of reduced lignin black liquor?

Our lignin lean black liquor was generated in our lab by bubbling CO₂ through the liquor to lower the pH. Analysis of the lignin lean black liquor provided conflicting results as to the success of the lignin depletion. It is probable that in addition to lignin we also precipitated some hemicelluloses. Therefore these results should be considered preliminary rather than representative of the commercial process. The pH of the black liquor was raised by added NaOH so that the residual alkali was essentially the same for both the original and reduced lignin black liquor. The swelling significantly decreased in the reduced lignin black liquor and the char burning time increased accordingly. Alén et al. [1] showed that both lignin and hemicelluloses together are important to swelling and whether the observed reduction is a result of lignin removal, hemicellulose removal, both or another phenomena requires more investigation.



4. What is the fate of nitrogen in lignin lean black liquor?

Because lignin contains more nitrogen based on literature we expected a reduction in both the NO formed and the amount of cyanate formed. We did see a reduction in NO of about 10 to 15%, and a larger reduction in cyanate.

5. What is the impact of wood on the combustion properties of lignin lean BL?

Wood was added to replace the lost energy value of the black liquor. The LHV of the original black liquor and lignin lean black liquor were both measured in this work and the LHV of the wood had been measured in a previous project. Because there was a significant reduction in the LHV with lignin precipitation, the addition of wood was 35 wt-% on a dry solids basis. This addition further increased the combustion time and raised the NO formed by about 20% compared to the original black liquor or about 40% relative to the lignin lean black liquor. This is similar to the 30% increase seen for the mixture of BL-35 wt-% wood indicating that reducing the lignin content of the black liquor probably does not alter the NO formation of mixtures when compared to a black liquor that has not had lignin precipitated.

6. How much of the nitrogen in biosludge nitrogen is lost for biosludge; biosludge + black liquor after 60 minutes of heat treatment at an agreed upon high solids concentrator temperature followed by concentration of the liquor?

A black liquor – biosludge mixture containing 5 wt% biosludge was prepared for a Kraft liquor from a Finnish pulp mill and a biosludge from a second Finnish Kraft pulp mill. Three separate mixtures made with the same addition levels were heated to either 105, 130 or 160 °C and held for 60 minutes. After cooling, nitrogen was bubbled through the solution and the gas was bubbled through an 0.05 M H₂SO₄ solution to capture NH₃ for analysis. Very little ammonia was recovered indicating little to no ammonia formation during the heat treatment. These experiments therefore do not explain the apparent loss of biosludge nitrogen seen in some of the earlier mill balances [ex. 2]. A mill balance at Kymi around the concentrator and recovery boiler before and after biosludge addition in the spring would help clarify these findings as the fate of biosludge nitrogen remains unclear.

7. How does a 5 wt% d.s. biosludge addition affect black liquor combustion?

Average combustion times were about the same for all of the heat treated black liquor-biosludge mixtures except for the 160 °C heat treatment where the average increased due to an increase in the char burning time. Still, there was overlap of the standard deviations indicating that this difference was not statistically significant.

8. Does biosludge addition change the cyanate concentration in smelt?

Biosludge addition resulted in both higher NO and higher cyanate. The NO increase was 24% for the 160 °C heat treatment and 65% for the 130 °C heat treatment. Cyanate formation approximately doubled. Experiments at 900 °C, 10% O₂ [3] would separate out NO formation during devolatilization and NO formed due to smelt oxidation. At 1100 °C, this distinction is much harder to make. This distribution may be important to the observation of no increase in NO formation due



to biosludge addition. Of course it should also be noted that the level of biosludge addition here was at least twice that typically added in a mill.

In addition to the above experiments, a wood-black liquor mixture where the wood moisture level was increased to 50% was burned at 1100 °C, 3 vol-% O₂. The wood addition level was 26 wt-% on a dry solids basis. The wet wood mixture swelled much more than either the dry wood mixture or the original black liquor. The devolatilization + char burning time was about the same as for the black liquor and significantly less than for the dry wood-black liquor mixture. Finally, the NO was about 7% less than for the dry wood-black liquor mixture.

The phase 2 work supports the conclusion of the phase 1 work that wood addition appears possible and very large wood additions may be possible. It also provided some background for interesting questions around lignin depleted liquors, cyanate formation and the fate of biosludge nitrogen. Clearly more work is needed with lignin depleted black liquor, especially around the characterization of the reduced lignin black liquor. The increase in cyanate formation with the addition of higher nitrogen fuels has provided some new insight into cyanate formation. We have begun investigating this further. The fate of biosludge nitrogen remains unclear and would indicate that a mill trial at a modern mill like Kymi where the concentrator condensate can be sampled would be useful in trying to clarify the question of why biosludge does not seem to result in higher NO concentration in the recovery boiler.

Experimental

In this work three different black liquors were used: BL-468 was the same as used in phase 1 and was mixed with wood, bark or peat; BL-537 was used for the black liquor-biosludge mixtures and BL-538 was used for the lignin reduction.

Black liquor with 80.4% dry solids content (BL468) was mixed with air dried wood and for a few experiments, bark or peat. For the experiments with moist wood, the air dried wood samples were wetted with ion exchange water to 50% dry solids, so that both dry and wet wood samples were used in these experiments. All of these fuel mixtures looked more like solid fuels than liquid fuel. Information on fuel mixtures and experiments conducted are shown in Table 1. The nitrogen content of BL468 and biofuels mixed with BL468 are shown in Table 2.

Table 1. Dry solids of fuels, mixtures and the experiments conducted

Sample	Dry solids% (wt% d.s)	mass fraction biomass in mixture (wt% d.s)	Mixture (wt% d.s)	combustion	cyanate
BL468	80.40%		80.40%	X	X
bark	92.28%	50.0% / 35.0%	85.91% / 84.53%	X	
bark	92.28%	25.6%	83.41%		X
bark	49.95%	25.6%	69.52%	X	
wood	92.23%	50.0% / 35.0%	85.88% / 84.51%	X	
wood	92.23%	25.6%	83.40%		X
wood	49.95%	25.6%	69.48%	X	
peat	96.55%	25.6%	84.51%		X



Table 2. Nitrogen content of black liquor 468 and biofuels

Fuel	N (g/kg) d.s.
Black liquor 468	0.08
Bark	0.4
Wood	0.2
Peat	2.06

Black liquor 537 (BL537) with 81.93% dry solids content was mixed with an 2.1% dry solid biosludge at a 95 wt-% to 5 wt-% dry solids bases. The mixture had a dry solids content of 28.23%. Information on the fuel components is shown in Table 3.

Table 3. Dry solids, Kjeldahl-N and NH₃-N of BL537 and biosludge

Sample	Dry solids (wt-% d.s)	Kjeldahl-N g/kg d.s.	NH ₃ -N g/kg d.s.
BL537	81.93%	0.9	
Biosludge	2.10%	47	3.8

It was calculated that the mixture contained 3.2 g/kg d.s nitrogen (Kjeldahl-N) and 0.19 g/kg d.s. NH₃. The mixture was divided into the three batches (weighing between 70 and 80g). The batches were heat treated for 60 min in a sealed vessel at three different temperatures: 105°C, 130°C and 160°C. After the heat treatment the vessel was purged with nitrogen and the vent gas was lead through an acid trap containing 0.05M H₂SO₄, in order to capture the released NH₃. The acid trap was analyzed for NH₃ with a WTW NH 500/2 ion selective electrode. Information of the three batches nitrogen content and NH₃ distribution are shown in Table 4.

Table 4. Nitrogen content and NH₃ content in the three heat treated batches

sample	Kjeldahl-N in mixture G	NH ₃ in mixture g	NH ₃ captured in acid trap g	NH ₃ "missing" g
105C 60min HT	0.067926	0.004027	0.001327	0.002699
130C 60min HT	0.066128	0.003920	0.000970	0.002950
160C 60min HT	0.070492	0.004179	0.000980	0.003198

After the heat treatment the three batches were concentrated up to approx. 80% dry solids for the combustion tests. Information on the three batches dry solid contents and experiments conducted are shown in Table 5. For comparison cyanate formation and combustion characteristics of BL537 was performed.

Table 5. Data on mixture dry solids, NH₃ released during heat treatment and experiments conducted

sample	mixture dry solids after concentration (wt% d.s.)	combustion	cyanate
105C 60min HT	81.21%	X	
130C 60min HT	81.50%	X	
160C 60min HT	80.86%	X	X

Black liquor 538 is a Kraft black liquor from the same mill as BL 537, but pulled on a day later. Lignin was precipitated by bubbling CO₂ through the black liquor diluted to 30% dry solids (140 g dry solids in a batch) and held at 65 °C. Sintered glass was used to disperse the CO₂ bubbles in the black liquor. The final pH was measured to be 9.63. The liquor was allowed to set for 1 week in an



attempt to maximize lignin depletion. The analysis results provide mixed results for the amount of lignin precipitated. The measured lignin content in the reduced lignin black liquor is 25.1 wt % compared to 29.2 wt % for the liquor before lignin depletion. The heating value data, Table 6, indicates that more lignin than this was removed, but additional analysis is needed to clarify these conflicting results. Table 7 gives the CHN (ASTM D 5373) and BL538 and lignin.

Table 6. LHV data on black liquor, lignin depleted black liquor and lignin depleted black liquor with wood addition

sample	Dry solids (wt % d.s)	LHV (MJ/kg)
BL538	83.05 %	10.04
BL538RL(+3.8 wt-% NaOH)	84.87 %	5.68
BL538RL(+3.8 wt-% NaOH)+dry wood (65.31-34.69)	87.29 %	10.04

Table 7. C,H,N analysis (ASTM D 5373); *Kjeldahl-N

sample	Dry solids (wt % d.s)	C (%)	H (%)	N (%)
BL538	30.00 %	31.0	3.1	.097*
BL538RL	25.95 %	21.8	2.6	<0.1
Lignin	94.0 %	62.0	5.4	<0.1

Combustion and cyanate formation experiments were conducted in a single particle furnace, which is a quartz glass reactor where the temperature and atmosphere can be adjusted. The single particle furnace is described in detail by DeMartini et.al [1]. Droplet size used during combustion and cyanate formation experiments was between 11 and 17 mg. The combustion experiments were conducted at 1100°C and 3.3% O₂ in N₂. The total gas flow was 264.7 l/h and 23.2 l/h of the nitrogen flow into the reactor is lead through the sample insertion port, in order to cool down the sample and prevents any reactions before insertion. The CO, CO₂ and SO₂ emissions were measured with an on-line infrared analyzer (ABB AO2020) and NO was measured with a chemiluminescence analyzer (Teledyne Model 200EM). The combustion of the samples was recorded with a video camera.

The recorded combustion videos were used to determine devolatilization and char burning times for the fuel mixtures. Maximum swelling volume of the droplet is estimated by capturing an image from the recorded video. The captured two dimensional image is compared to a circle or an ellipse, so that the volume of a corresponding sphere or ellipsoid could be calculated.

Cyanate formation in the fuel mixtures was determined by pyrolysing the samples at 800°C 100% N₂ in the single particle furnace for 6 seconds to form a char. The chars were then gasified at 800°C 13% CO₂ 87% N₂ to different smelt yields. The smelt yield was calculated from weight loss of the samples, by comparing the weight of the smelt samples to the char samples. The samples were gasified to five different smelt yields. Each smelt yield consisted of 6 samples. After the pyrolysis and gasification the samples were washed with ion exchanged water and filtrated. The procedure was to take three samples from each smelt yield and wash it with 6ml ion exchange water, giving two washing solutions for each smelt yield. The washing solutions were analyzed for OCN⁻ with ion chromatography (IC) which had a Metrosep Anion Dual 2 column.

Results

1. At what addition level does the mixture burn more like wood than black liquor?

Increasing wood generally resulted in longer char burning and total combustion times while devolatilization times were about the same for all wood addition levels, Figure 1. The combustion times for the 13 and 26% wood addition levels were based on new mixtures with the modified reactor set-up. There was no sharp transition as there had been with 26% peat, though 50% wood did represent another significant increase in combustion time relative to 26% and 35% wood. There was not a clear trend between level of wood addition and average swollen volume, Figure 2.

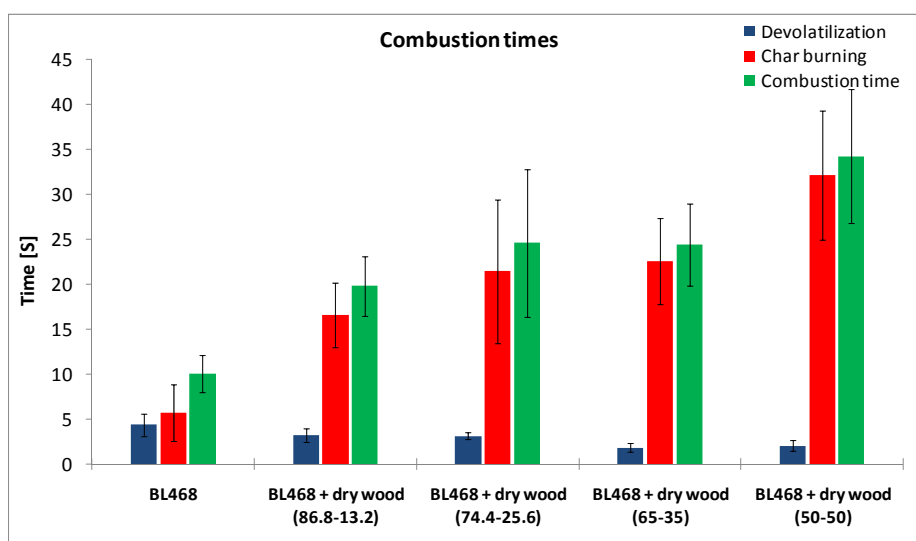


Figure 1. Devolatilization, char burning and total combustion times for 4 different addition levels of dry wood with black liquor.

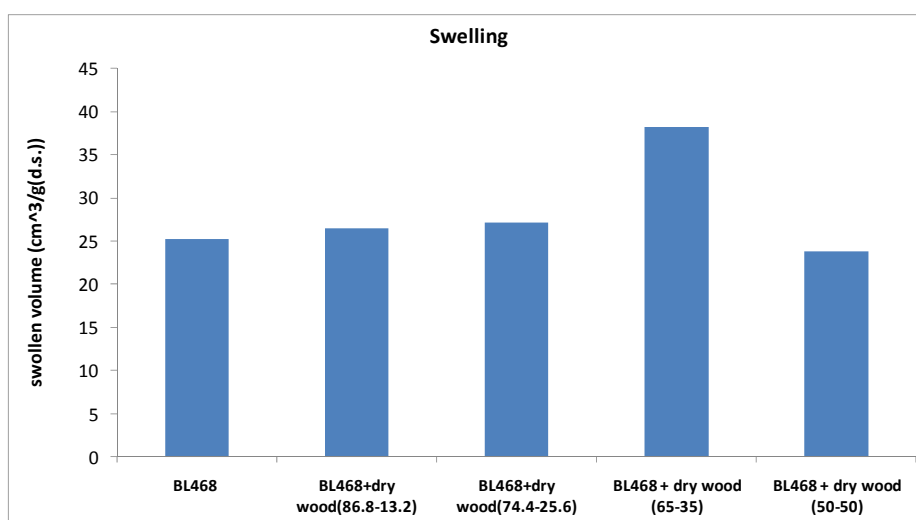


Figure 2. Average swollen volume for BL 468 and BL-wood mixtures at 4 different levels.

2. What is the fate of nitrogen in BL+wood mixture - does the char have more cyanate?

As found in the phase 1 work, adding wood increases the NO formed due to an increase in fuel-NO, Figure 3. Cyanate also increased for a wood-BL mixture relative to wood, Figure 4. Only the 26 wt% wood mixture was tested from the wood mixtures. To verify this result, both a bark-BL and



peat-BL mixture were tested and showed increased cyanate formation, Figure 5. The largest increase in cyanate came with peat mixture which also has the highest fuel nitrogen. The bark-BL mixture has a higher nitrogen content than the wood mixture but did not result in a higher cyanate formation in these tests.

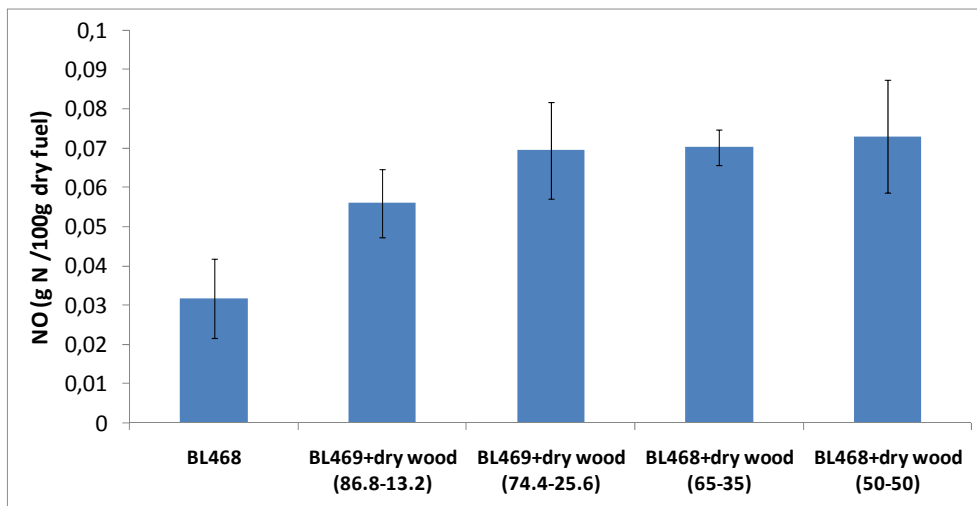


Figure 3. NO formation as gN/100 g dry fuel for increasing levels of wood addition.

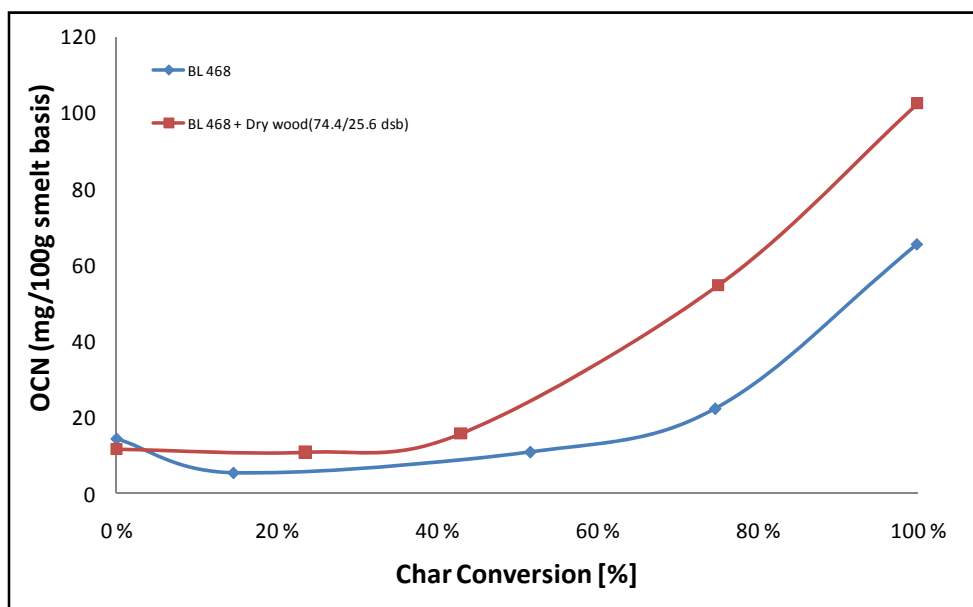


Figure 4. Concentration of cyanate in char vs. char gasification at 800 °C in 13% CO₂ / 87% N₂. Chars were formed by pyrolysis at 800 °C for 6 s in 100% N₂.

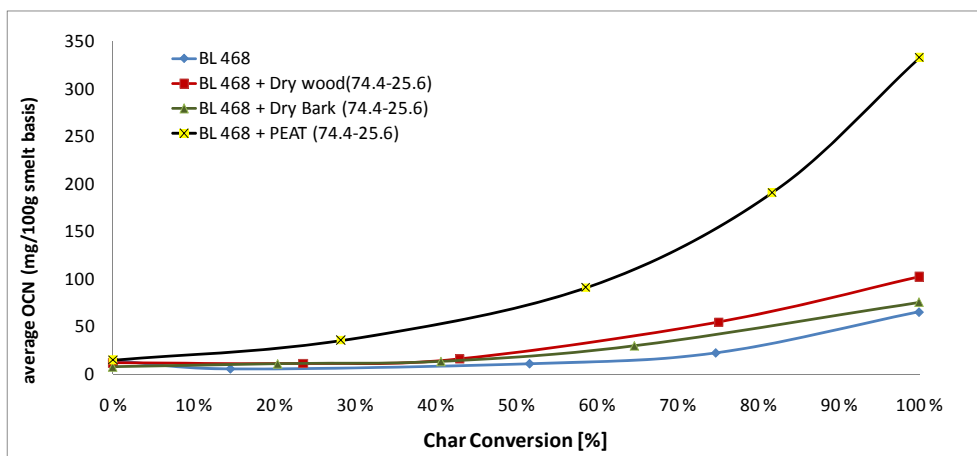


Figure 5. Concentration of cyanate in char vs. char gasification at 800 °C in 13% CO₂ / 87% N₂. Chars were formed by pyrolysis at 800 °C for 6 s in 100% N₂.

3. What are the burning characteristics of reduced lignin black liquor?
5. What is the impact of wood on the combustion properties of lignin lean BL?

The swelling significantly decreased in the reduced lignin black liquor, Figure 6, and the char burning time increased accordingly, Figure 7. Wood did not have much impact on swelling, but did result in longer residence times, most likely due to small sticks of wood.

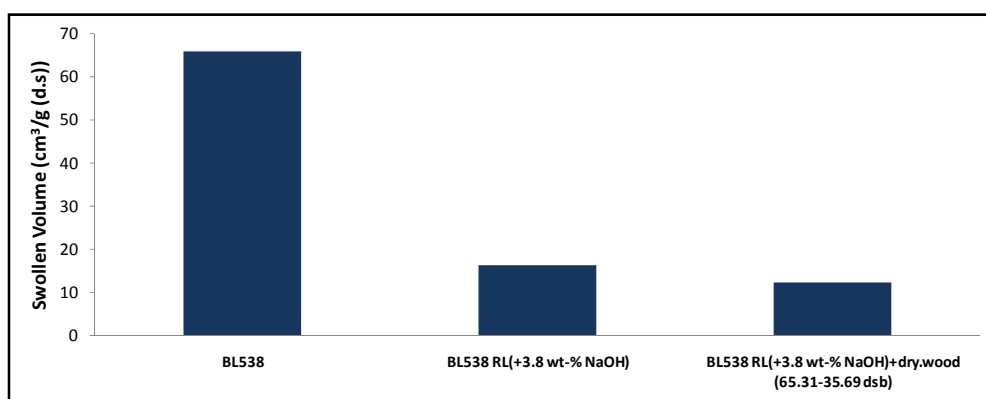


Figure 6. Swelling of BL 538, the reduced lignin BL and the reduced lignin BL + wood.

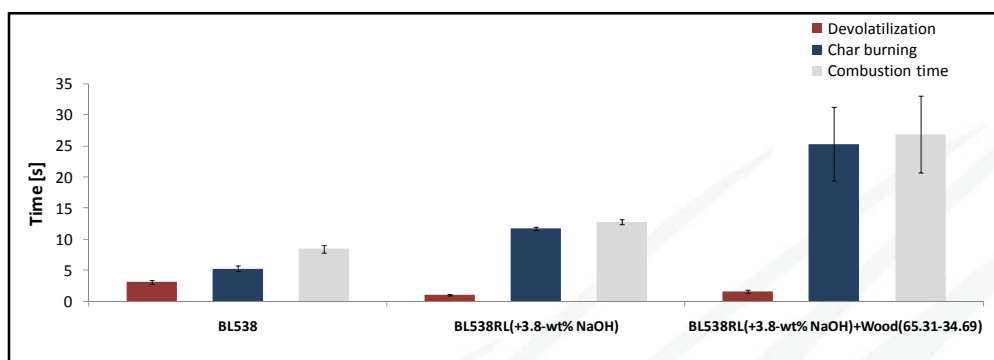


Figure 7. Devolatilization, char burning and total combustion times of BL 538, the reduced lignin BL and the reduced lignin BL + wood.



4. What is the fate of nitrogen in lignin lean black liquor?

Because lignin contains more nitrogen based on literature we expected a reduction in both the NO formed and the amount of cyanate formed. We did see a reduction in NO of about 10 to 15%, Figure 8, and a larger reduction in cyanate, Figure 9.

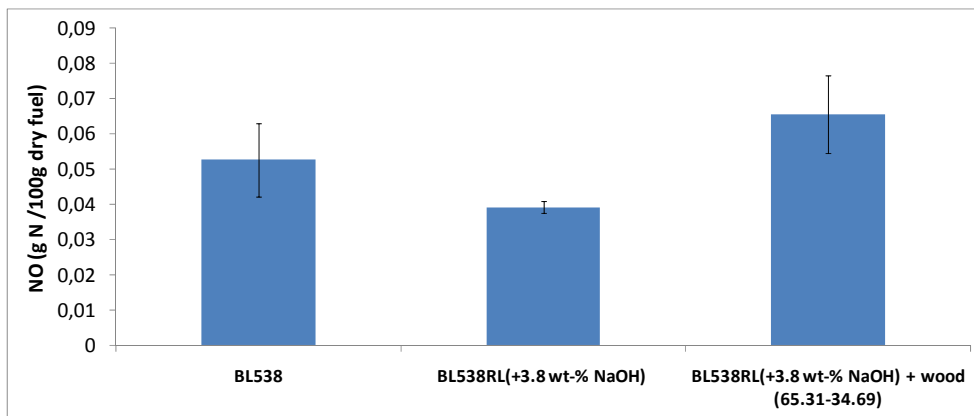


Figure 8. NO formation as gN/100 g dry fuel for reduced lignin black liquor with and without the addition of wood to replace the heating value.

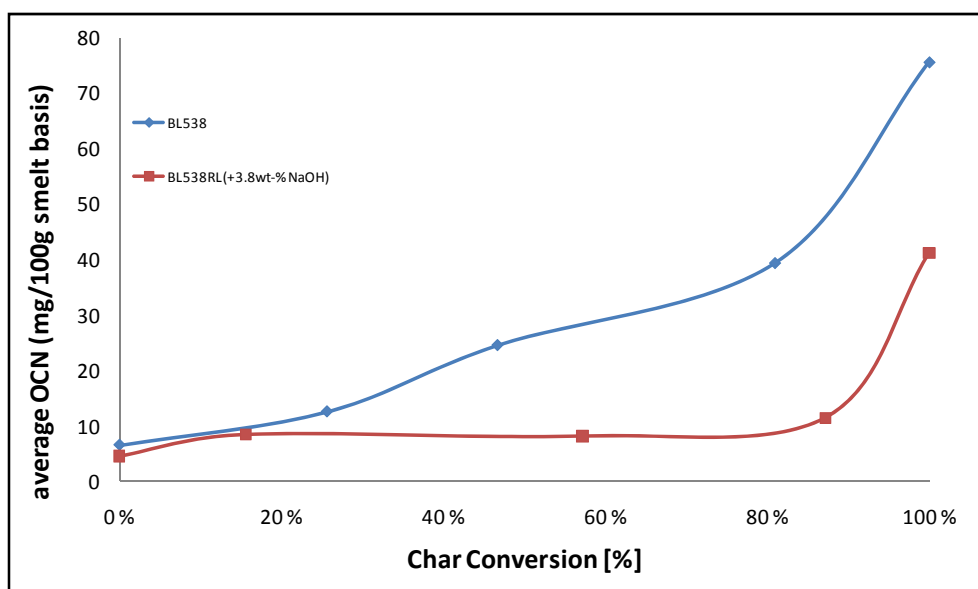


Figure 9. Concentration of cyanate in char vs. char gasification at 800 °C in 13% CO₂ / 87% N₂. Chars were formed by pyrolysis at 800 °C for 6 s in 100% N₂.

6. How much of the nitrogen in biosludge nitrogen is lost for biosludge; biosludge + black liquor after 60 minutes of heat treatment at an agreed upon high solids concentrator temperature followed by concentration of the liquor?

As shown Table IV, very little NH₃ was captured after heat treatment indicating that very little was formed. This is also consistent with the higher NO formation observed, Figure 10.

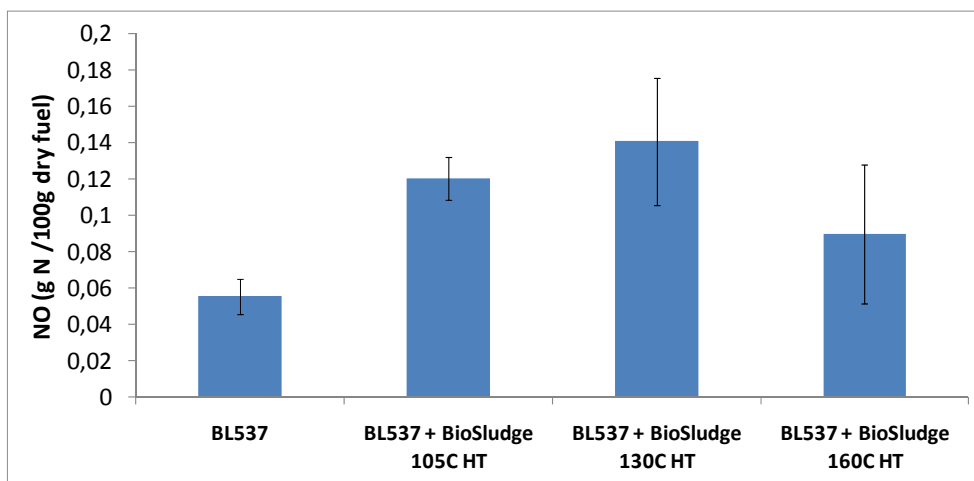


Figure 10. NO formation as gN/100 g dry fuel for BL-biosludge samples that were heat treated for 60 minutes at one of three temperatures.

7. How does a 5 wt-% d.s. biosludge addition affect black liquor combustion?

The biosludge black liquor mixture had to be concentrated to 80% solids before combustion. The concentrated mixture looks like black liquor. Combustion times for the mixtures were within a few seconds of the combustion time for the original black liquor, Figure 11 despite a large difference in the average swollen volume, Figure 12.

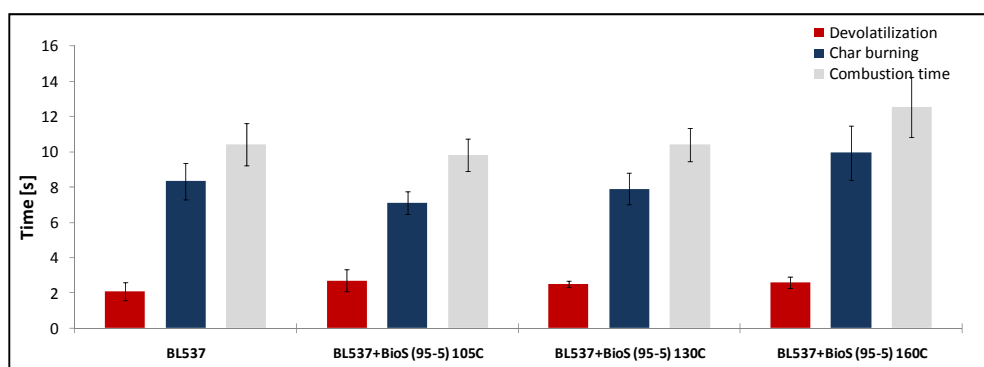


Figure 11. Devolatilization, char burning times for BL-biosludge samples that were heat treated for 60 minutes at one of three temperatures.

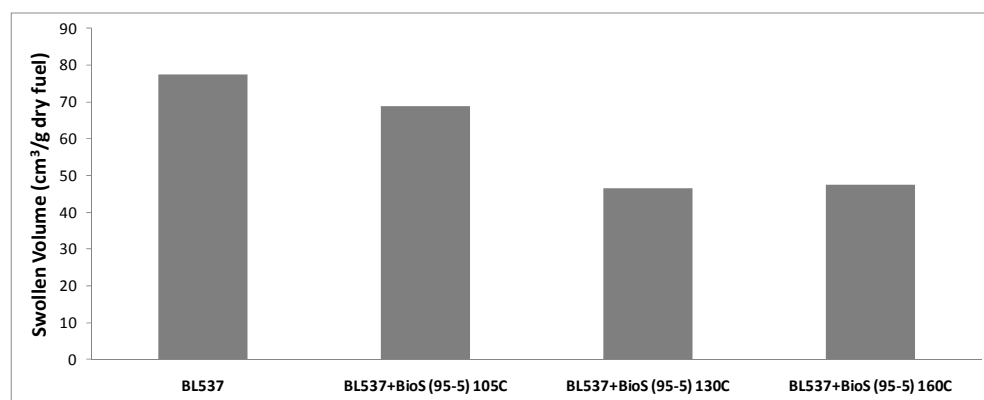


Figure 12. Swollen volume of BL 538, and the heat treated biosludge mixtures.

8. Does biosludge addition change the cyanate concentration in smelt?

Cyanate formation was measured for only the liquor treated at 160 °C. A significant increase in cyanate formation was observed, Figure 13.

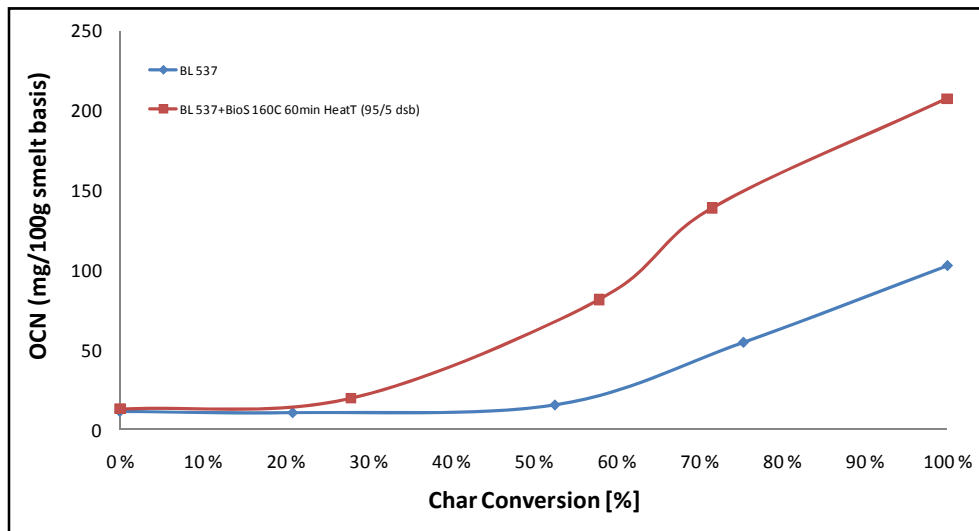


Figure 13. Concentration of cyanate in char vs. char gasification at 800 °C in 13% CO₂ / 87% N₂. Chars were formed by pyrolysis at 800 °C for 6 s in 100% N₂.

References

1. A1én, R., Hupa, M. & Noopila, T. Combustion properties of organic constituents of Kraft black liquors. *Holzforschung*, 46: 337-42 (1992)
2. Kymäläinen, M.; Holmström, M.; Forssén, M.; Hupa, M. the fate of nitrogen in the chemical recovery process in a kraft pulp mill Part III. The effect of some process variables. *J. Pulp Paper Sci.* 27(9): 317-324 (2001a)
3. Kymäläinen, M.; Forssén, M.; Kilpinen, P.; Hupa, M. Nitrogen oxide formation in black liquor single droplet combustion. *Nordic Pulp Pap. Res. J.* 4(16): 346-354 (2001b)

APPENDIX 8

**VTT: Markku Orjala, Martti Mäenpää, Janne Kärki
Mill tests of superheater materials – presentation
15.12.2010**

SKY

Material exposures in Joutseno Recovery Boiler

Vantaa 15.12.2010

Martti Mäkipää, Janne Kärki and Markku Orjala
VTT

Objective and studies performed

Objective of the work was to study the corrosion performance of various superheater tube materials in recovery boilers at high material temperatures.

Materials selected for the study were 347H, AISI310, HR11N, SAN28, Super 625 and SAN69. Two material samples in the form of rings having a wall thickness of about from 2.7 mm to 2.9 mm were prepared from each material.

Full scale material exposures were carried out in Joutseno RB. Two identical cooled probes 6 material samples in each were exposed in the boiler for a time of one month (600h). Nominal material temperatures on the exposed side of each probe were 530°C and 570°C (concurrent SH material temperature reported to be less than ~ 495°C).

Post exposure the rings were mounted in resin on the site and prepared in laboratory to metallographic cross sections using ethanol as grinding medium. Cross sections were characterised in detail using environmental scanning microscope FEI XL 30 ESEM. Elemental analyses performed were used for predictive calculations using FactSage 6.1.

Probe tests



Air- and water-cooled probes used imitate the behaviour of superheater tubes. The surface temperatures of the probes vary depending on the direction of the flue gas flow.

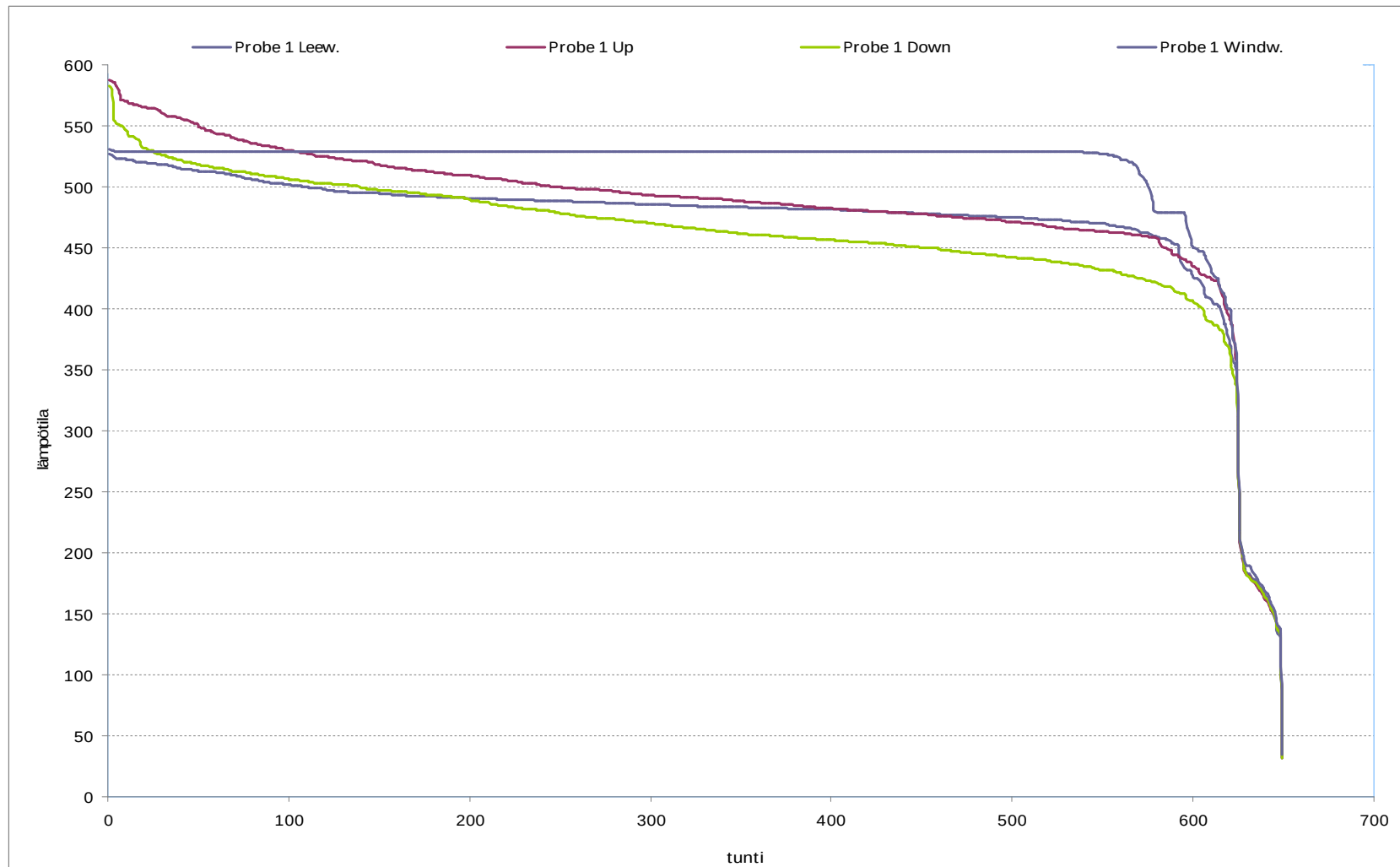
The windward temperature is maintained constant by adjusting the cooling rate and the temperatures on other sides change when deposits are formed.

In this particular case, 10-15 mm hard deposit acting as insulator did rapidly form on the flue gas side causing that material temperature on other locations did rise (up to 590°C for few hours). See the next slides.

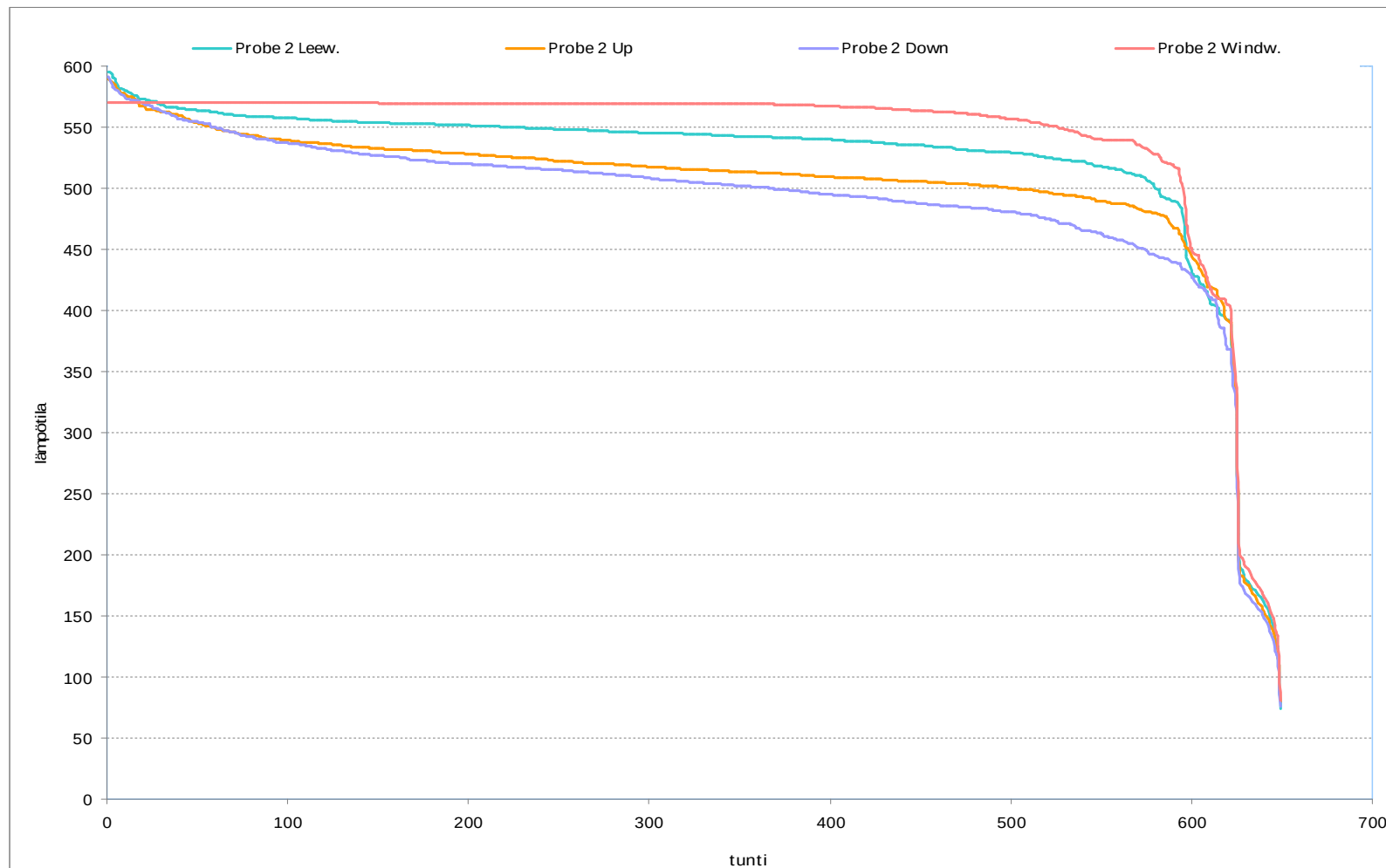
This problem was corrected by changing the regulating thermocouple from windward side to up side (by 90 degrees).

Boiler was shut-down in the middle of the test run. Then, and when the probe was taken out, material falling from the roof etc. did harm few samples (Probe 1: SAN 69, AISI 310, 347H; Probe 2: Super 625, AISI 310; wall thickness measurements of no use).

Temperature stability curve for Probe 1

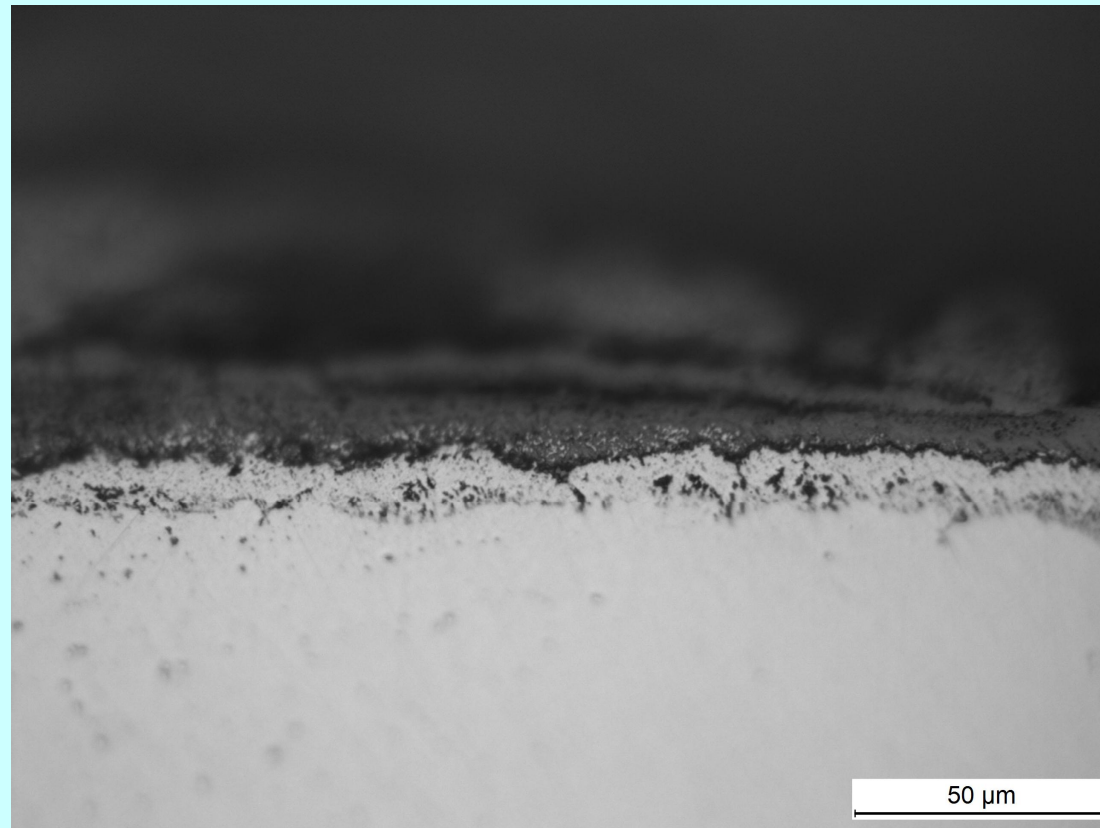


Temperature stability curve for Probe 2

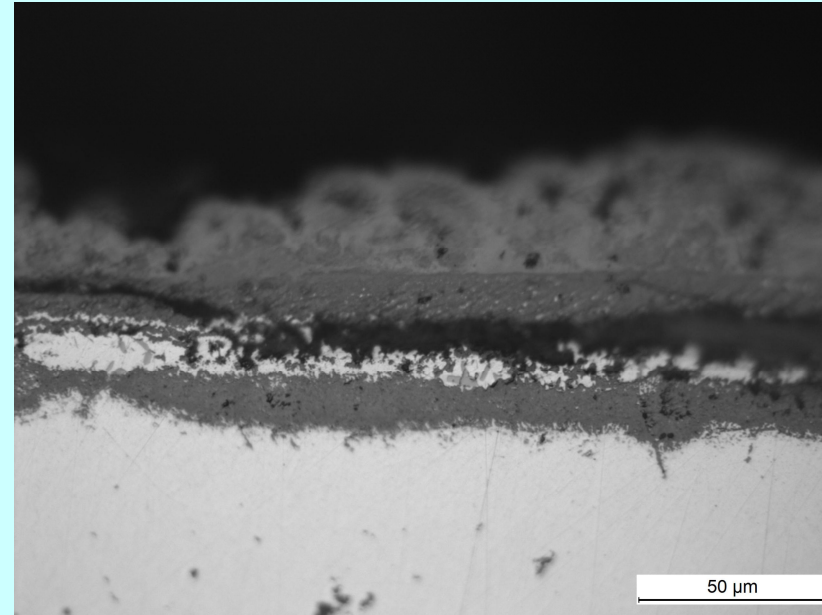
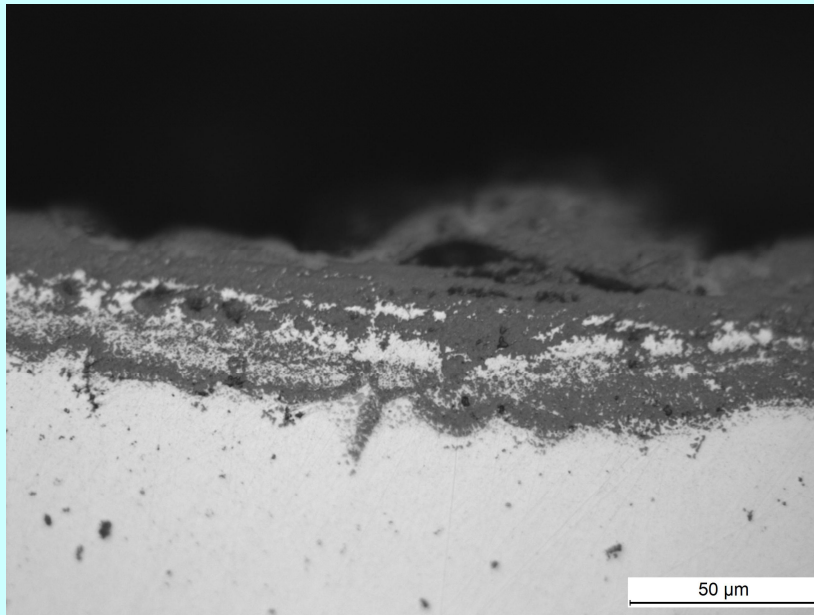


Results of sample characterisations

Probe 1, material SAN 28: $T_{\text{mat}} \sim 527^{\circ}\text{C}$
Cross sectional view of the front side (optical micrograph)

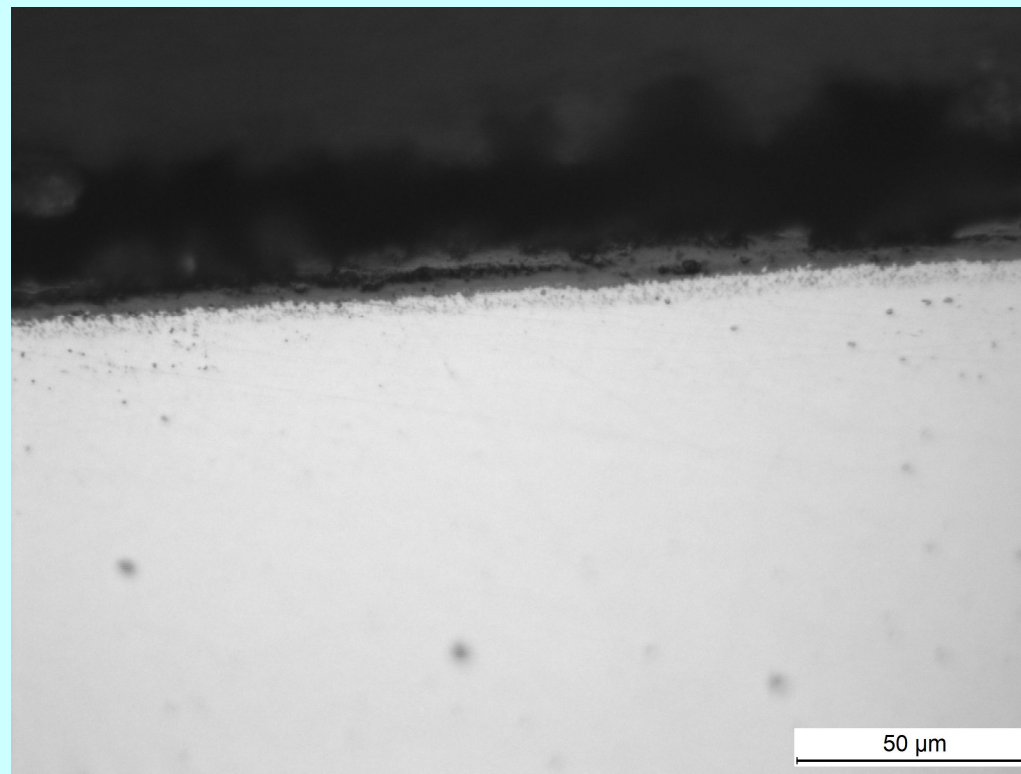


Probe 1, material SAN 28; (T_{mat} 488...527°C)
Cross sectional views of the leeward side (optical micrographs)

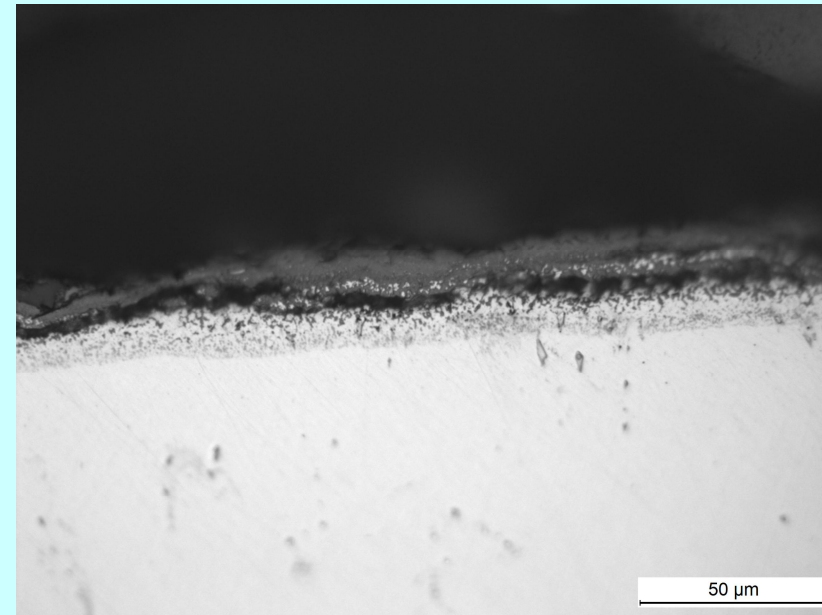
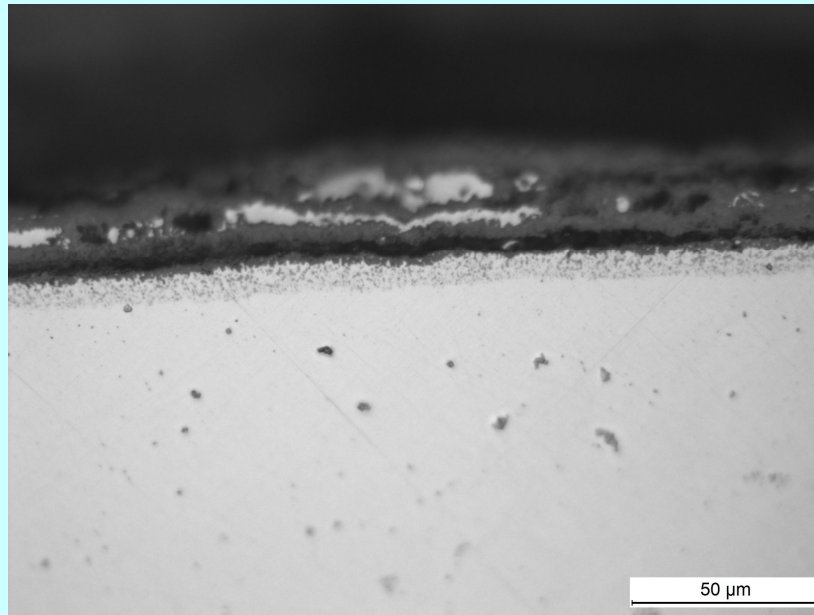


Probe 1, material Super 625: $T_{\text{mat}} \sim 527^{\circ}\text{C}$

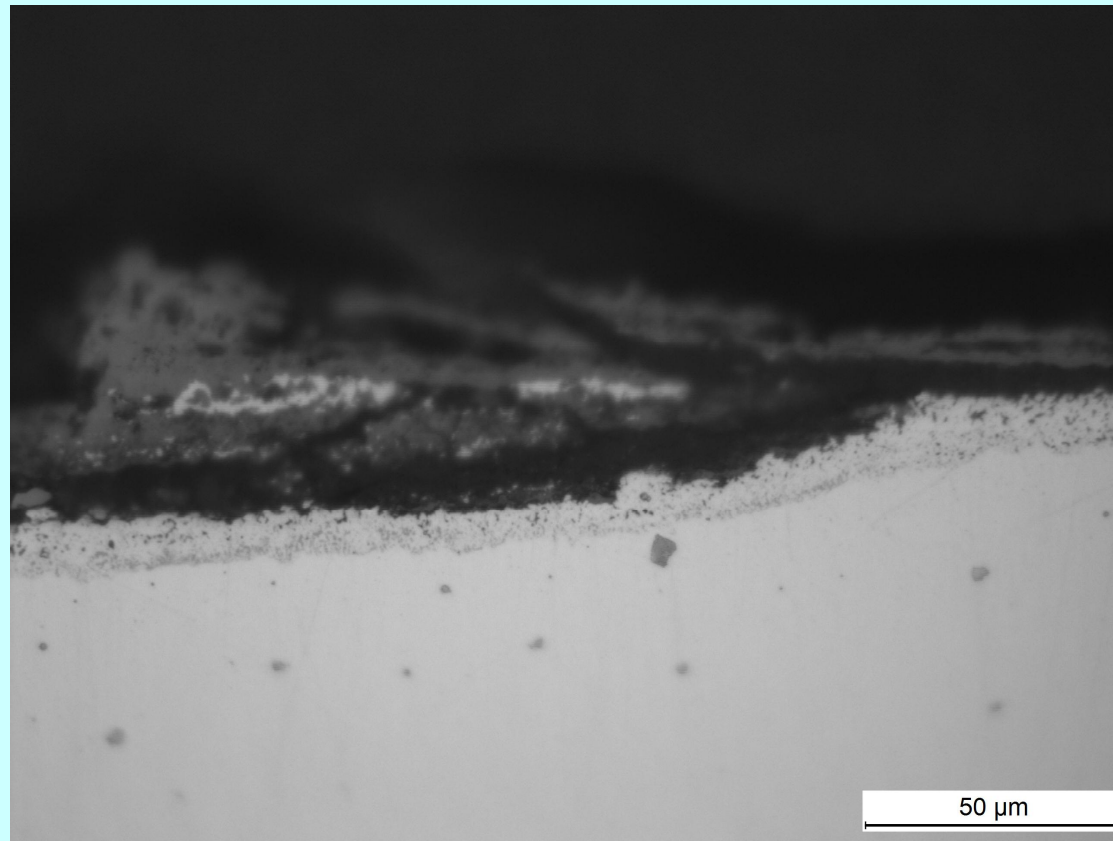
Some cross sectional views of the windward side (optical micrograph)



Probe 1, material Super 625: ($T_{\text{mat}} \text{ max} > 527^{\circ}\text{C}$)
Cross sectional view ~ 30° up and ~ 30° down from the windward side



Probe 1, material Super 625: T_{mat} 488-527°C
Cross sectional view of the leeward side (optical micrograph)

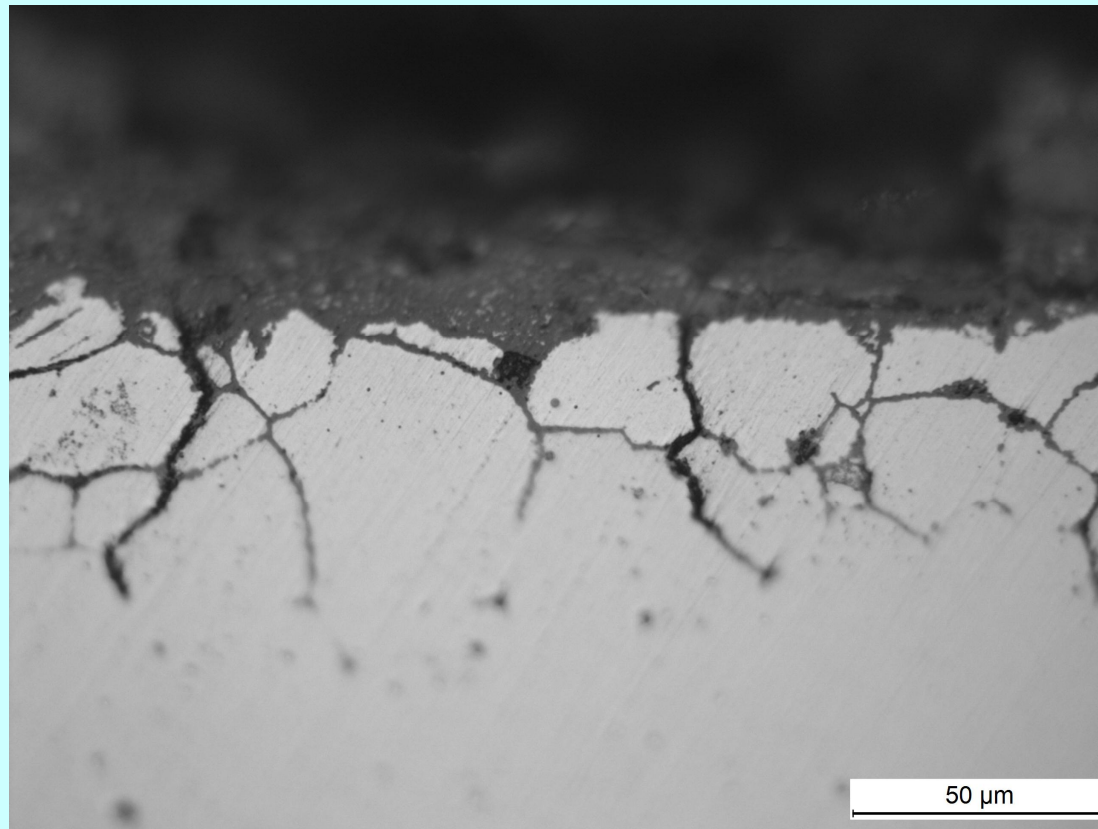


Probe 1, material 347 H: $T_{\text{mat}} \sim 527^{\circ}\text{C}$

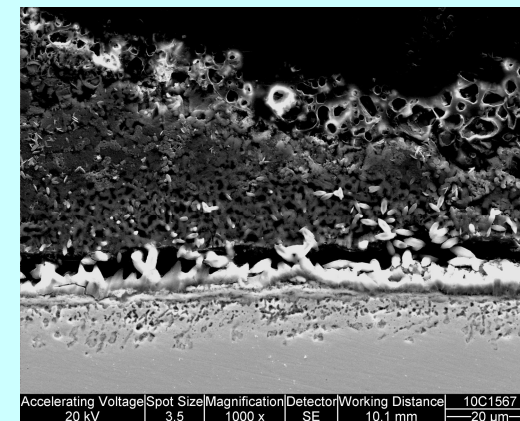
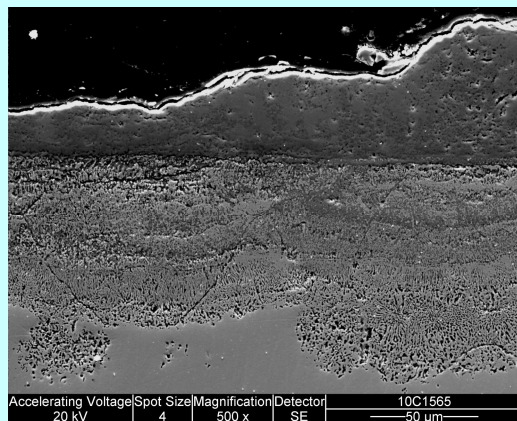
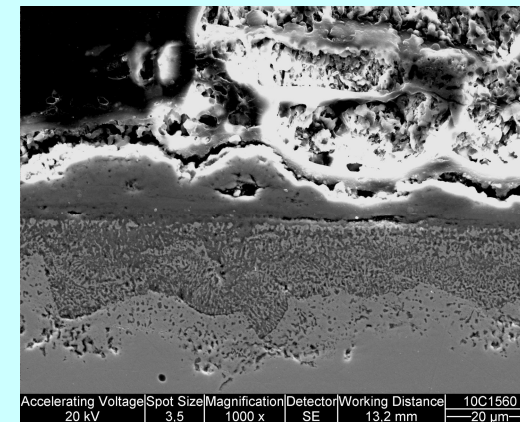
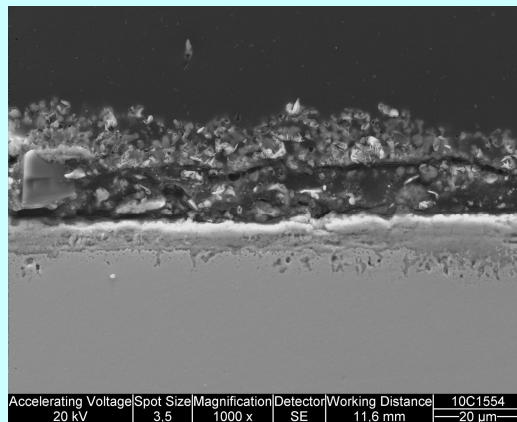
Cross sectional view of the windward side (optical micrograph)



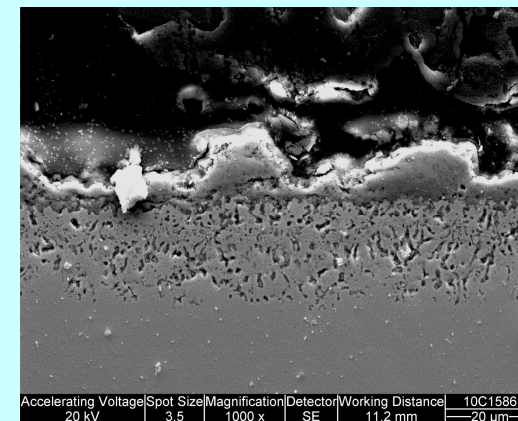
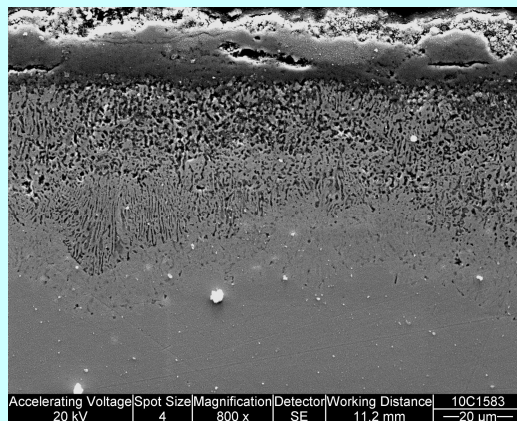
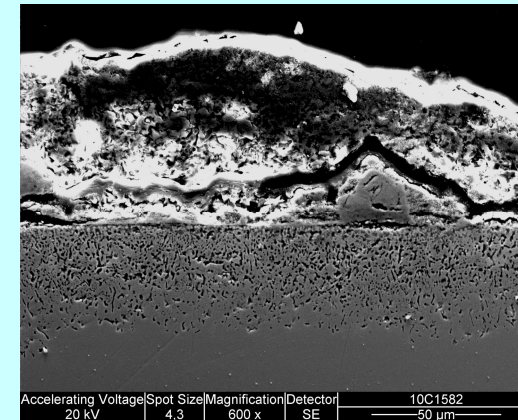
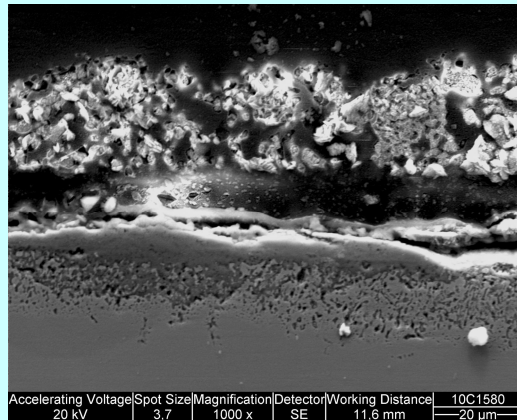
Probe 1, material 347 H: $T_{\text{mat}} \sim 488\text{-}527^{\circ}\text{C}$
Cross sectional view of the leeward side (optical micrograph)



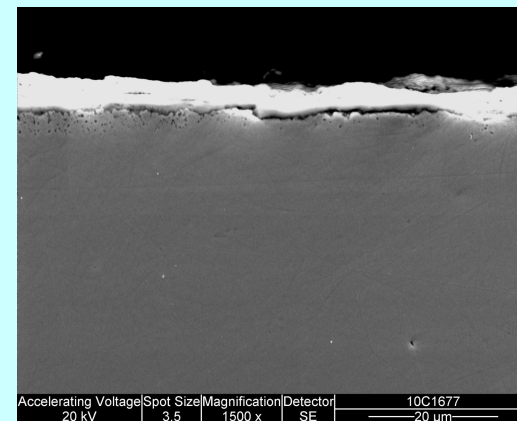
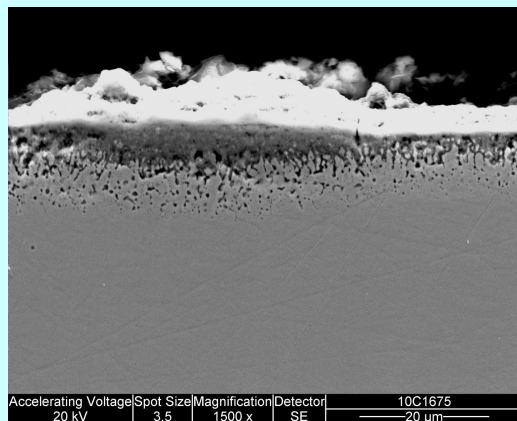
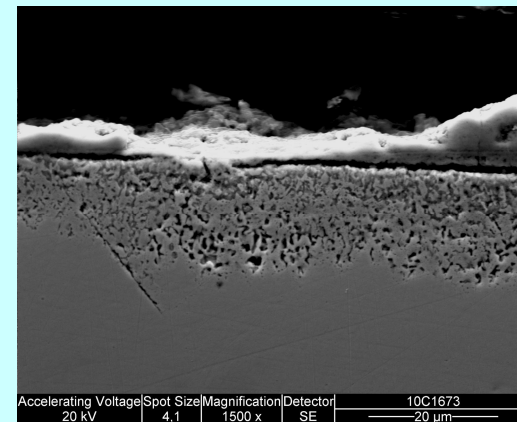
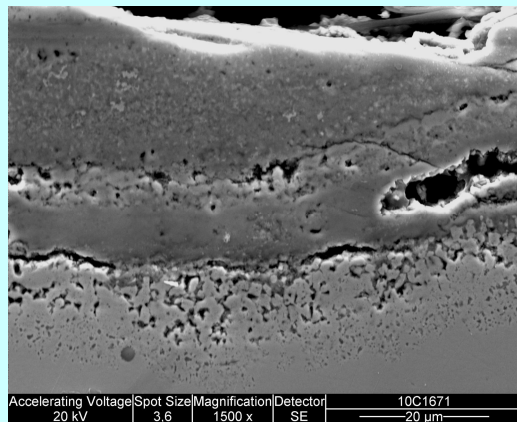
Probe 2: S2.1, Sanicro 28 (0, 90, 180, 270)



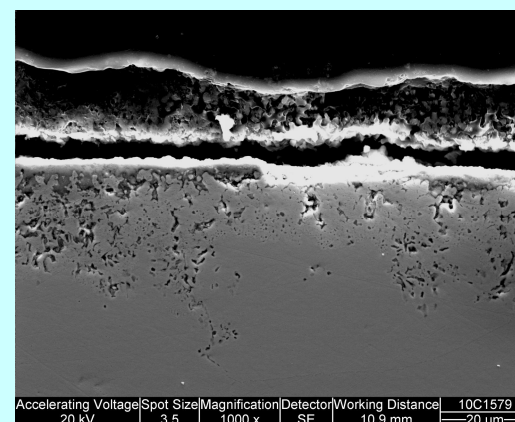
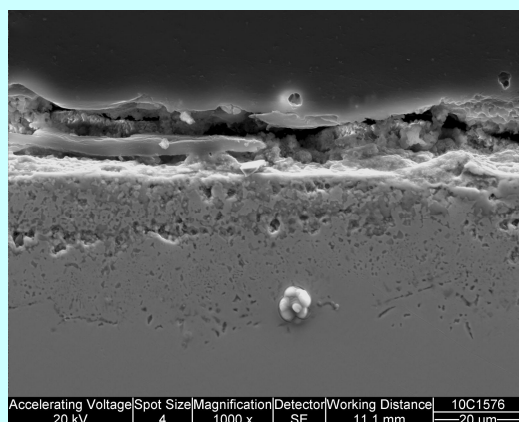
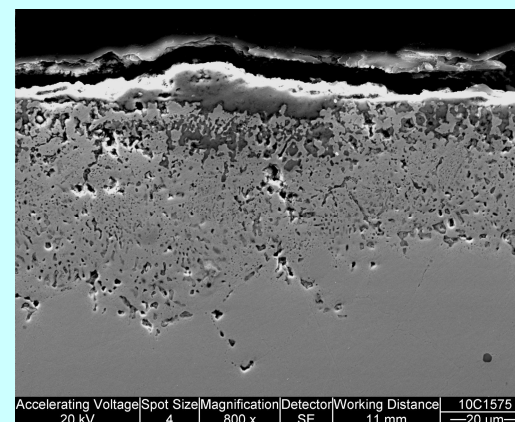
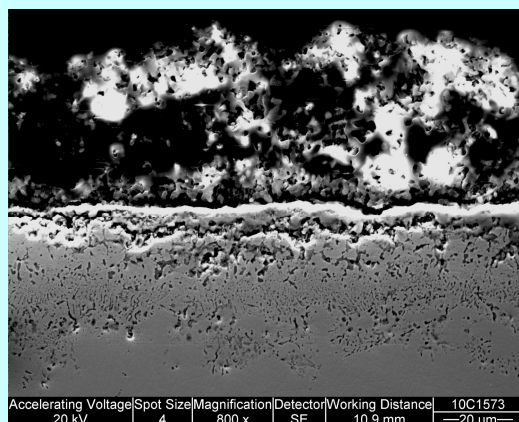
Probe 2: S2.2, HR 11 N (0, 90, 180, 270)



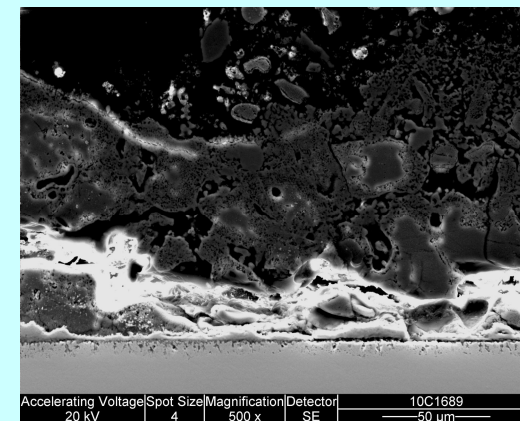
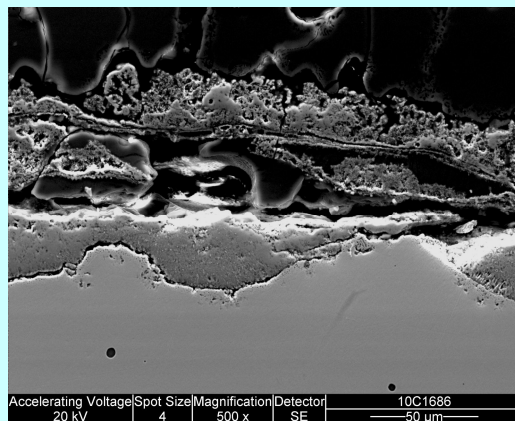
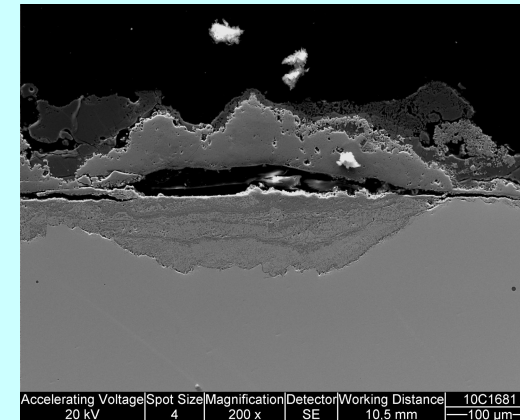
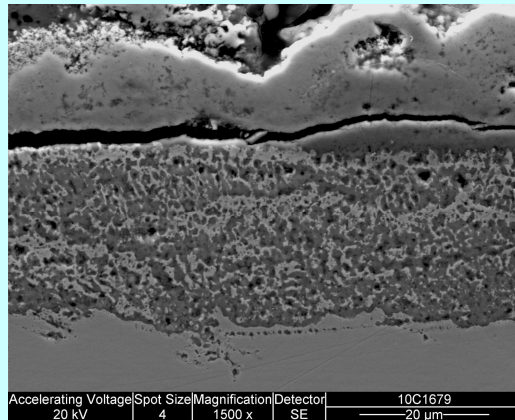
Probe 2; S2.3 Super 625 (60, 90, 180, 270)



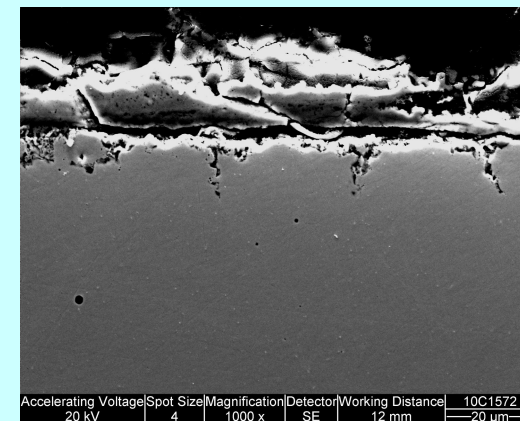
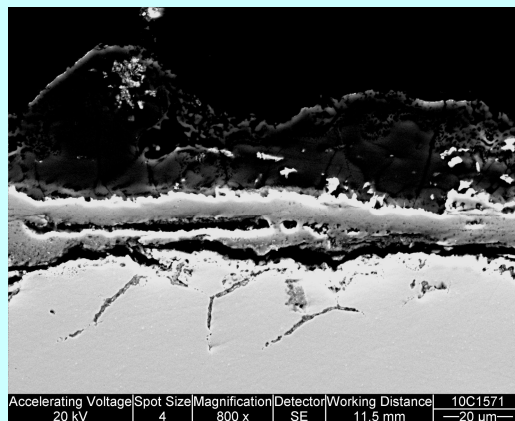
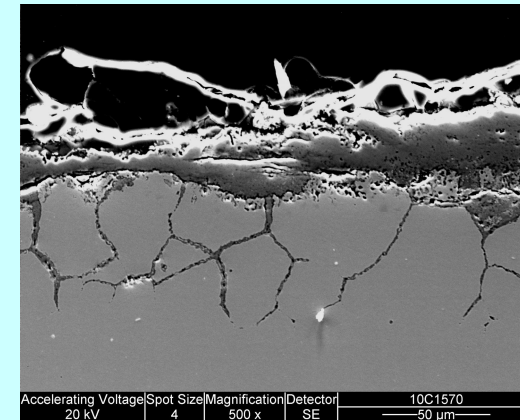
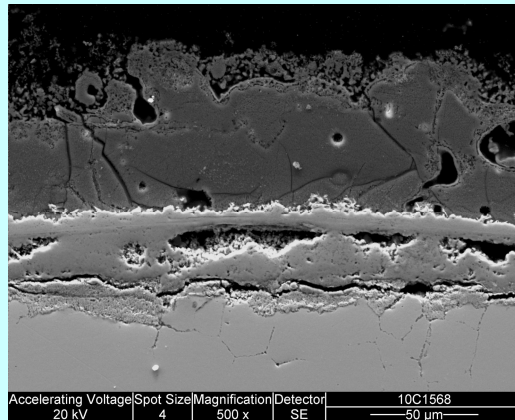
SAN 69 (0, 90, 180, 270)



S2.5 AISI 310 (0, 90, 180, 270)



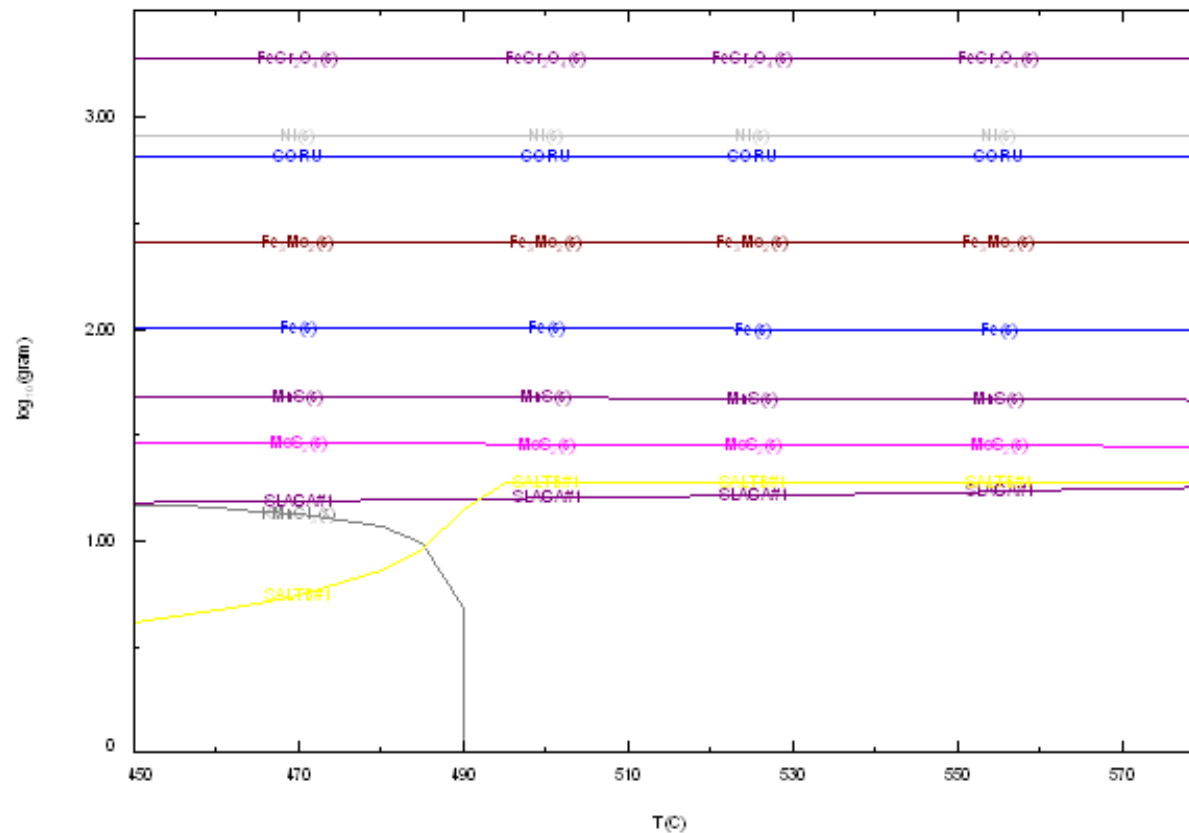
S2.6 AISI 347 H (0, 90, 180, 270)



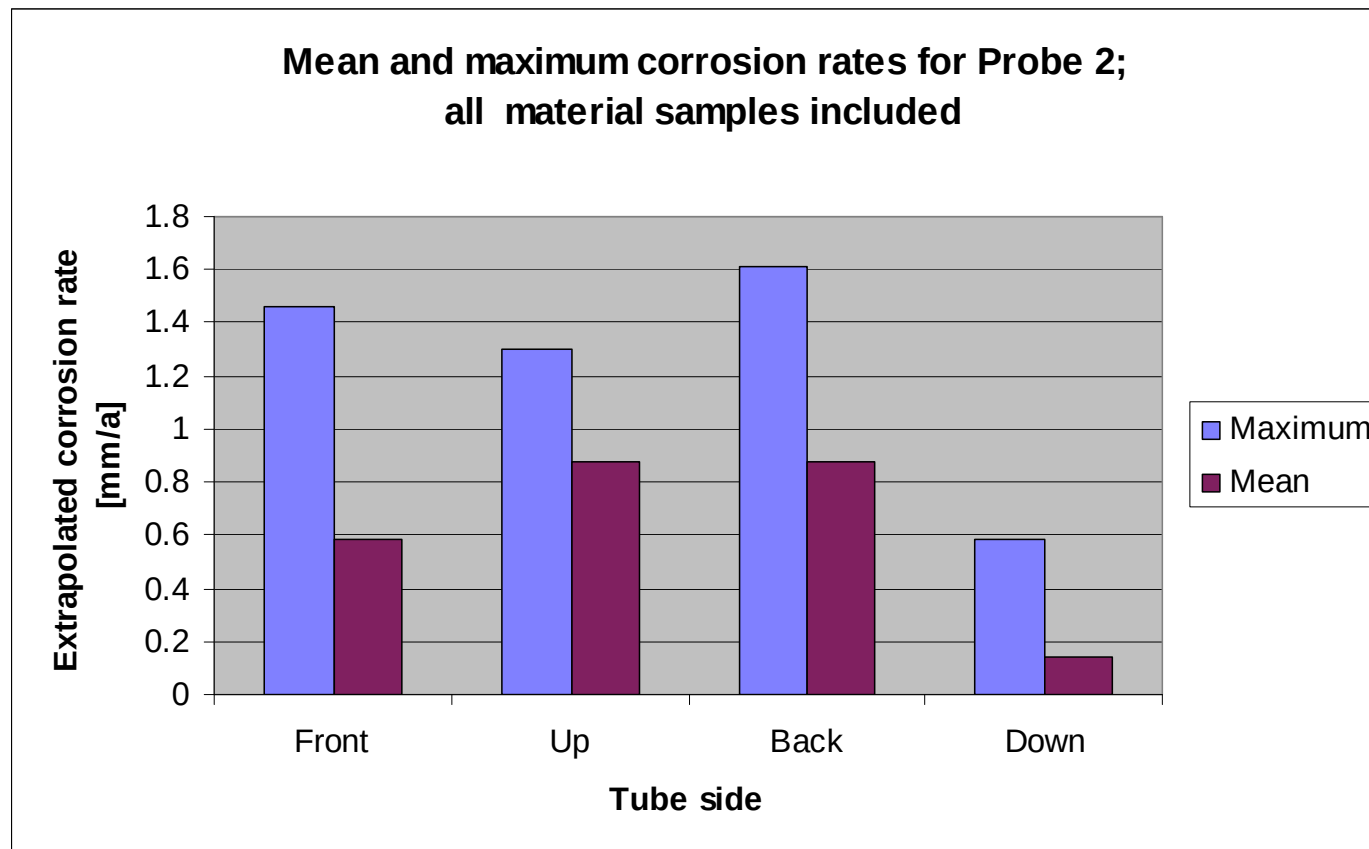
SAN 28 Leeward-side: Calculated phase composition of a zone within the corrosion scale

SAN 28 Backside of the tube: Zone within the corrosion scale (Anal. 62)

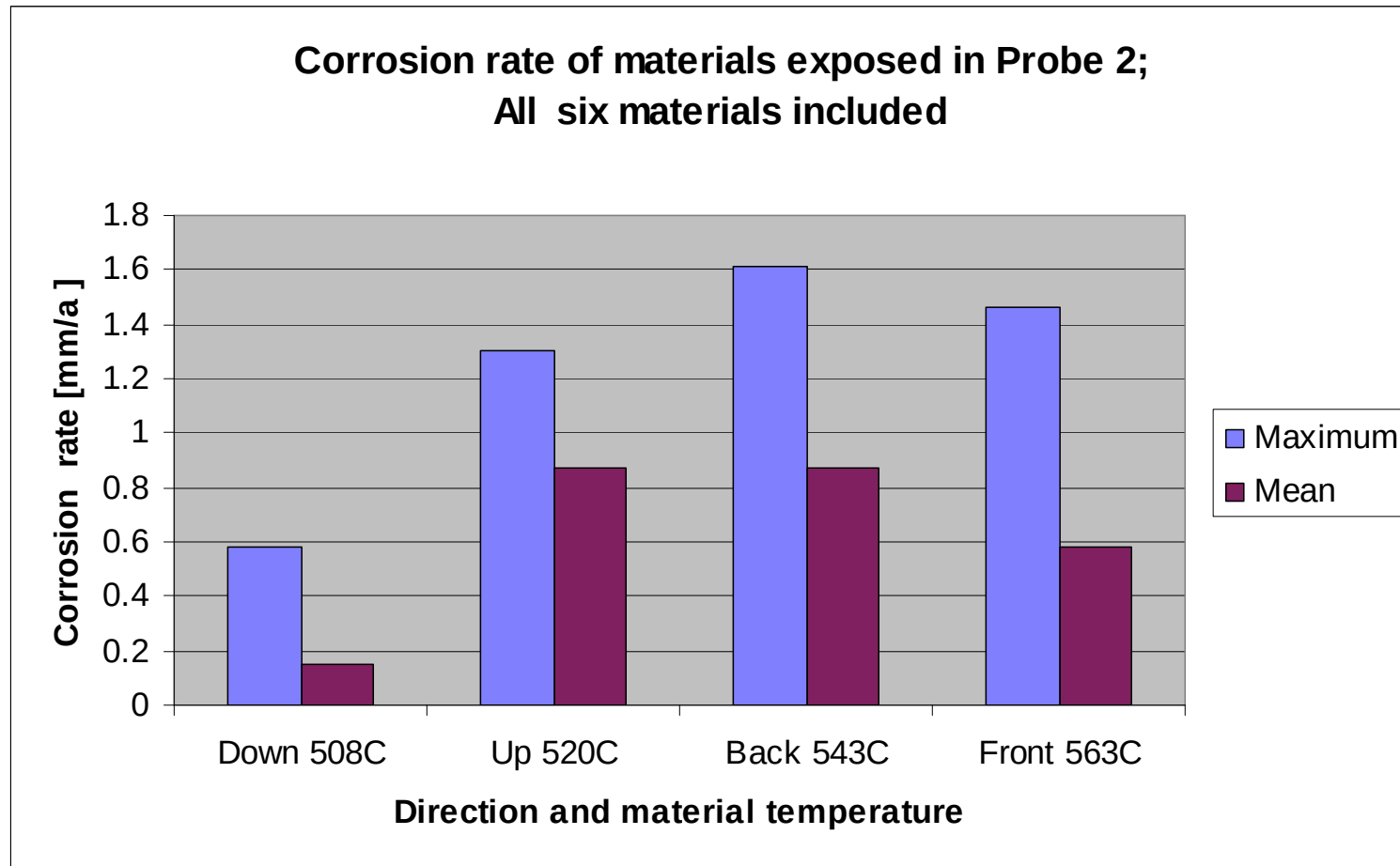
Equilibrium calculation. Main and minor phases. Atmosphere Ar.



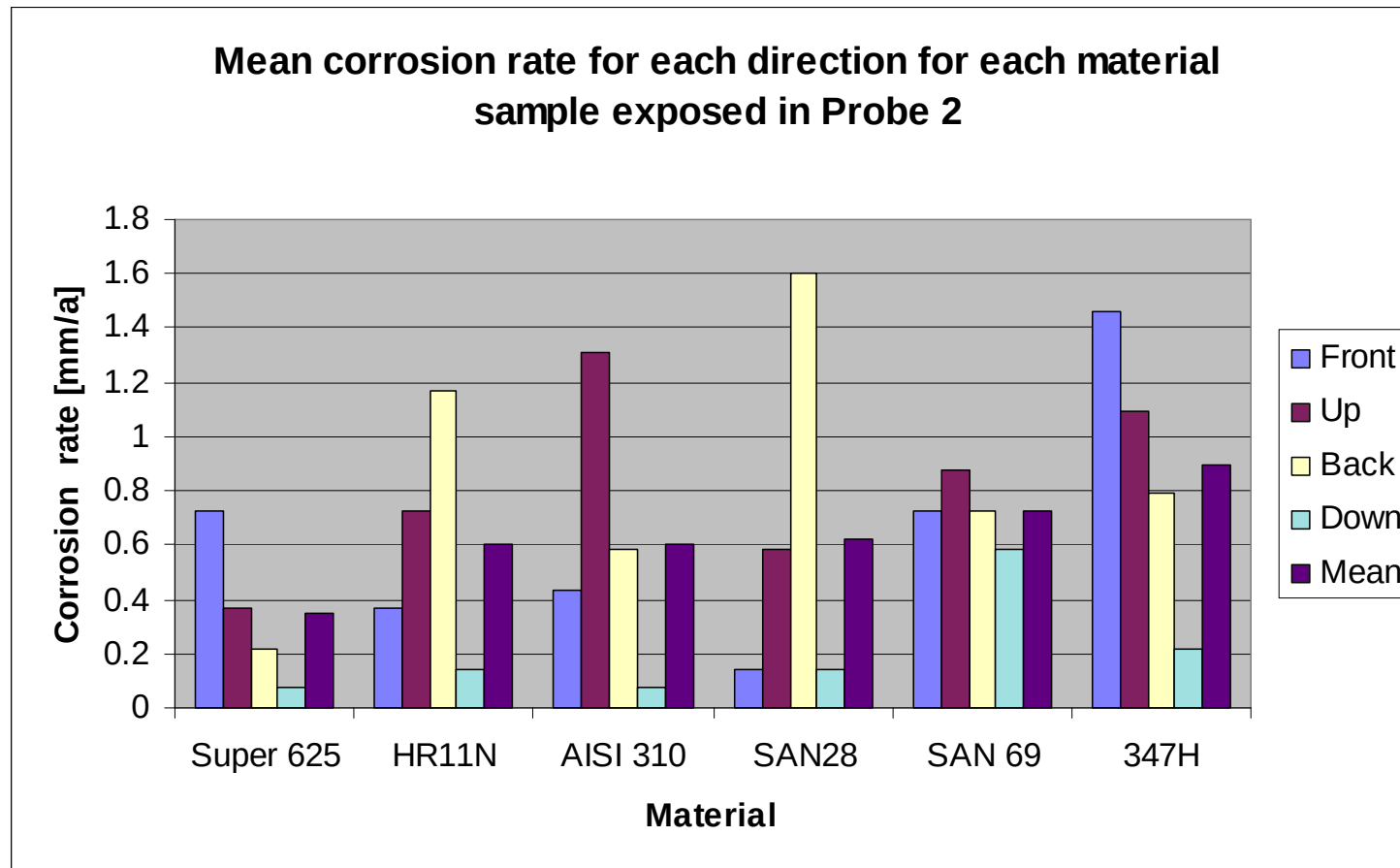
Corrosion rates: All samples in Probe 2



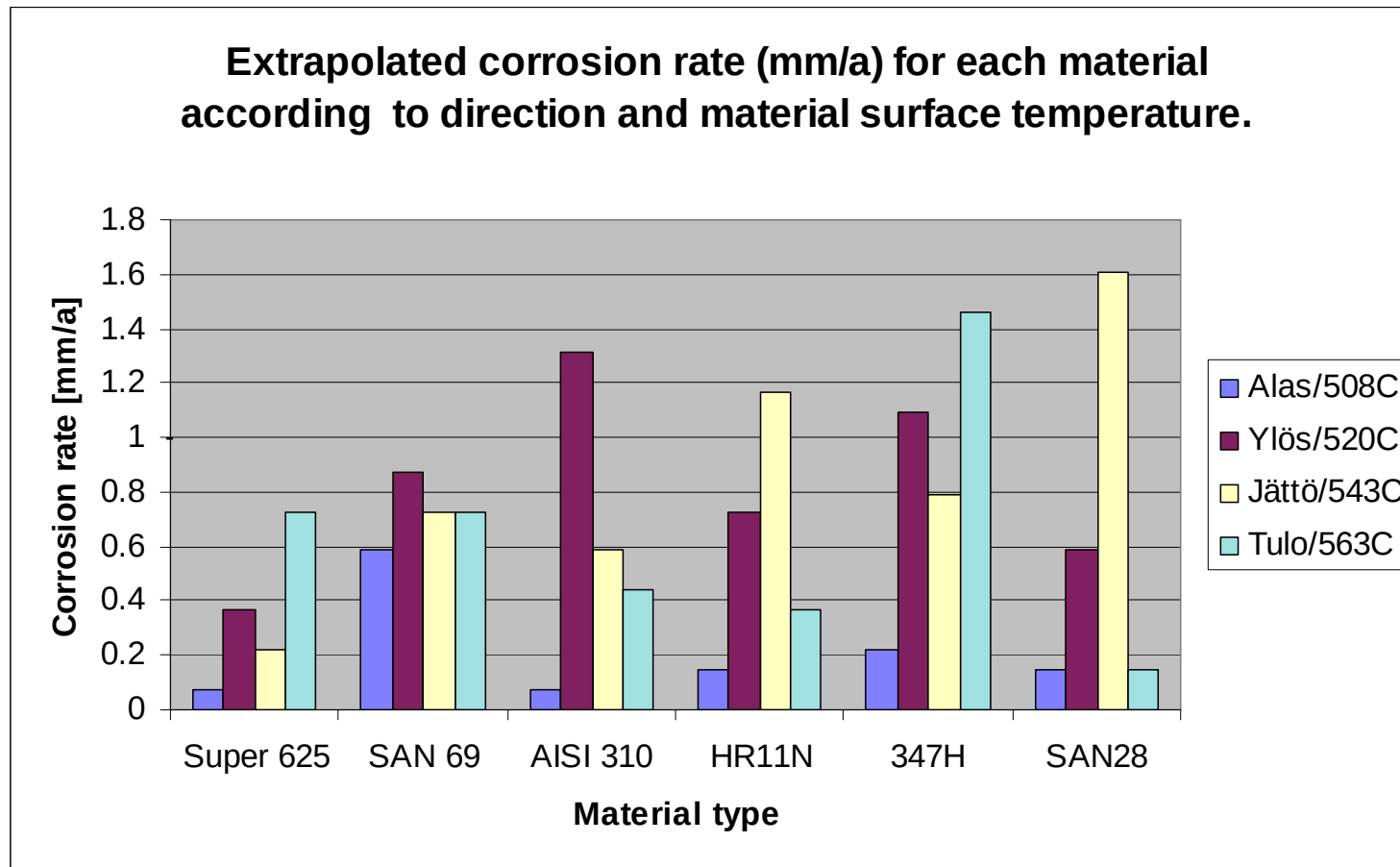
Corrosion rates: All samples in Probe 2



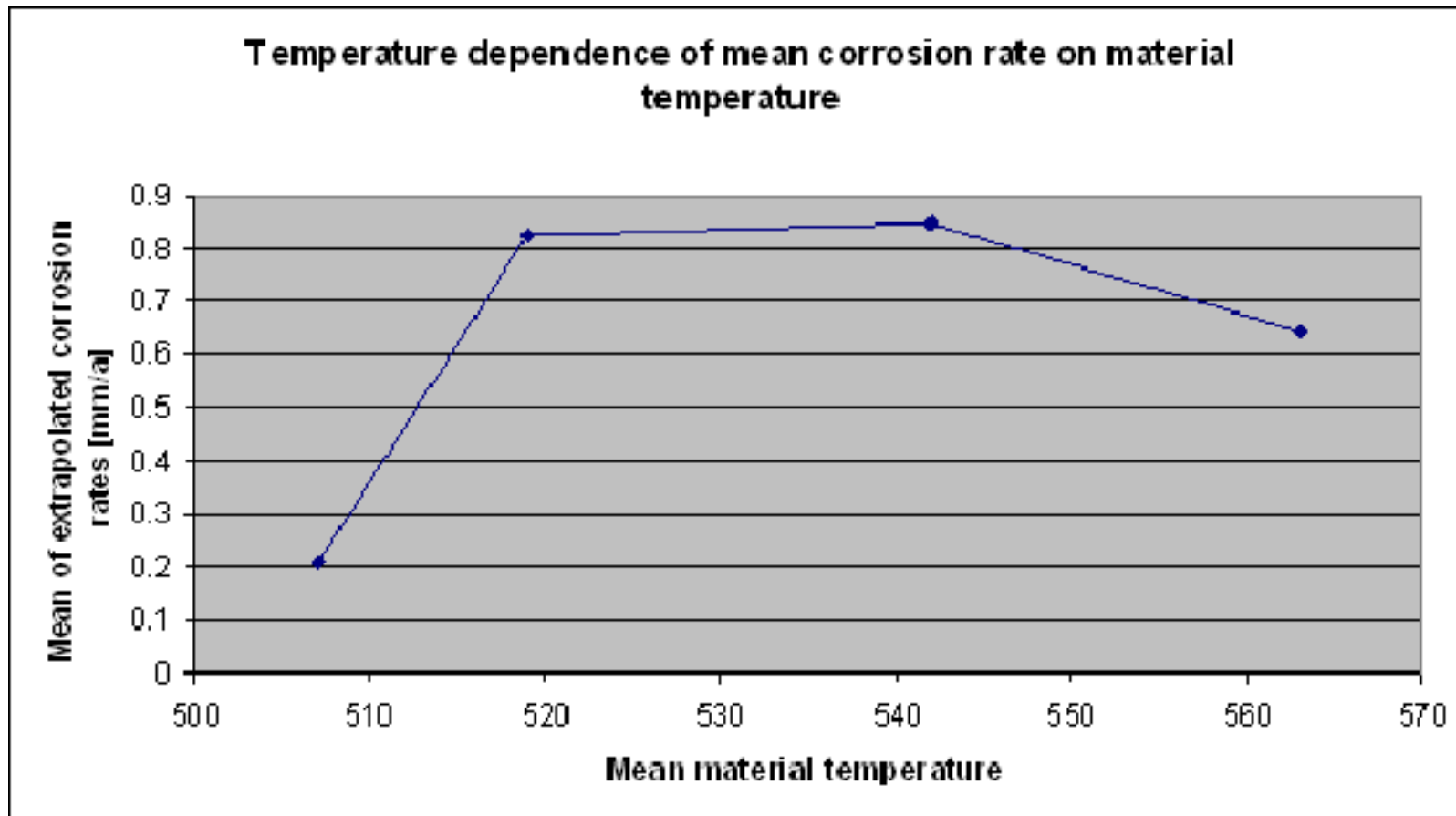
Corrosion rates for each material in Probe 2



Corrosion rates for each material (arranged in the ranking order accepted)



Metal loss observed according to mean measured temperature



Discussion

Deposits types ?

Black liquor analysis submitted by Joutseno staff shows chloride 0.1 wt-% Cl

S/(Na+K) and Cl/(Na+K) analysed for various directions in samples exposed in Probe 2

Cl content from nil (below analysis limit) to few tens of per cent (maximum ~2.5 wt-% Cl)

CO₃ content in the probe deposits not actually known

-> Following data (ref. Joutseno RB!) acceptable for discussions:

Wm. James. Frederick Jr., Esa K. Vakkilainen, Sintering and Structure Development in Alkali Metal Salt Deposits Formed in Kraft Recovery Boilers, Energy & Fuels 2003, 17, 1501-1509

Wm. James. Frederick Jr., Esa K. Vakkilainen, The Conditions for Boiler Bank Plugging by Submicrometer Sodium Salt (Fume) Particles in Kraft Recovery Boilers Energy & Fuels 2004, 18, 795-803

Discussion

High alloyed steels have shown to suffer from pitting attack when exposed in half immersion to eutectic sulphate-chloride melts at 525°C in air¹⁾

The pitting attack is most severe at the melt(-air) borderline. This pitting attack may lead to unacceptably high rate of localized corrosion.

Then, corrosion morphology and material wastage rates are found to correspond closely to those observed for high austenitic stainless steel specimens (AISI 310, HRC) experiencing high material temperatures during recovery boiler exposures (duration 1055 h).

Ref. 1: Superheater Tube Corrosion in Changing Operation Conditions of Recovery Boilers, Martti Mäkipää, Maria Oksa and Lasse Koivisto, Paper NACE 01424-01-T-5H.

Discussion

Pitting resistance of various high-chromium alloys (e.g., Super 625, SAN 28, AC66) is rather good when exposed to sulphate-chloride melt in laboratory.

However, under sulphate-chloride-carbonate melt exposures, heavy material wastage is observed for the same steels at locations at or above the melt surface, where oxygen potential is high favoring basic fluxing of chromium and iron.

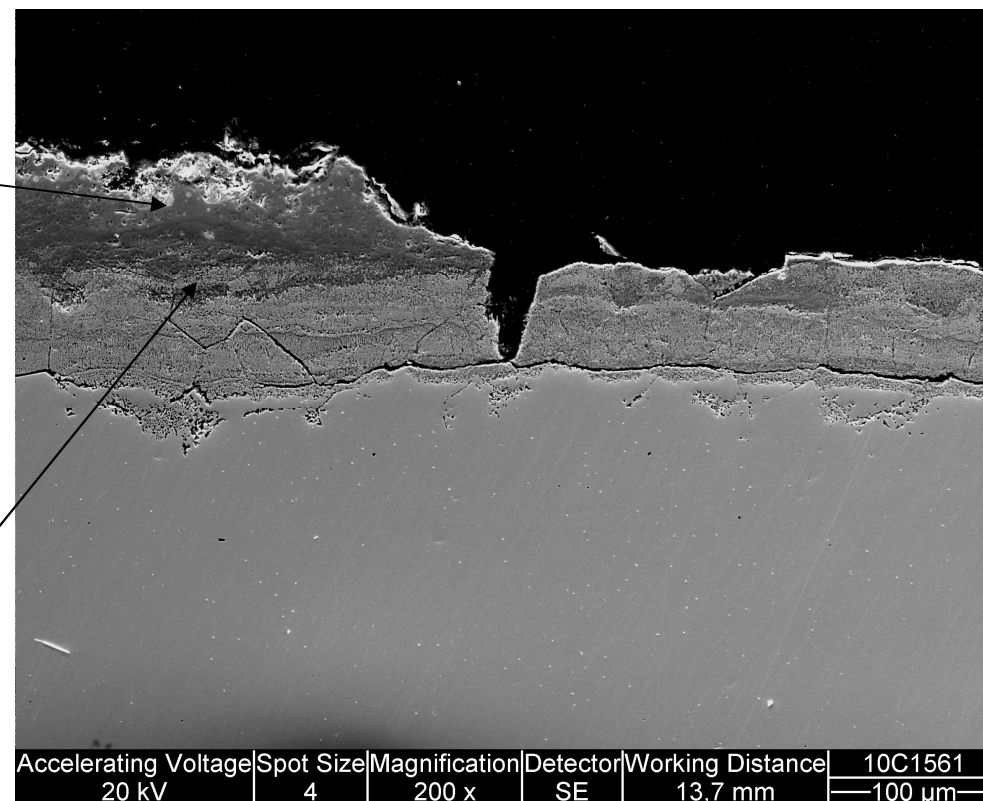
Probe 2: S2.1, SAN 28: Leeward-side (172 degrees)
Material temperature: T_{mean} 544°C, T_{max} 595°C

Quantitative Results for: S2-1, Analysis 59

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	47.36	+/- 0.38	60.48	+/- 0.48
Na	26.80	+/- 0.14	23.82	+/- 0.12
S	20.40	+/- 0.10	13.00	+/- 0.07
Cl	0.35	+/- 0.05	0.20	+/- 0.03
K	3.94	+/- 0.06	2.06	+/- 0.03
Cr	0.48	+/- 0.07	0.19	+/- 0.03
Mn	0.29	+/- 0.05	0.11	+/- 0.02
Fe	0.39	+/- 0.05	0.14	+/- 0.02
Total	100.00		100.00	

Quantitative Results for: S2-1, Analysis 60

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	21.80	+/- 1.46	46.69	+/- 3.12
Na	5.24	+/- 0.14	7.81	+/- 0.21
Al	0.13	+/- 0.03	0.16	+/- 0.03
Si	0.14	+/- 0.02	0.18	+/- 0.03
S	1.09	+/- 0.02	1.16	+/- 0.03
K	0.37	+/- 0.02	0.32	+/- 0.02
Cr	7.05	+/- 0.11	4.65	+/- 0.07
Mn	12.14	+/- 0.20	7.57	+/- 0.13
Fe	45.78	+/- 0.29	28.08	+/- 0.18
Cu	6.26	+/- 0.24	3.38	+/- 0.13
Total	100.00		100.00	



Materials ranking according to FactSage 6.1 predictions

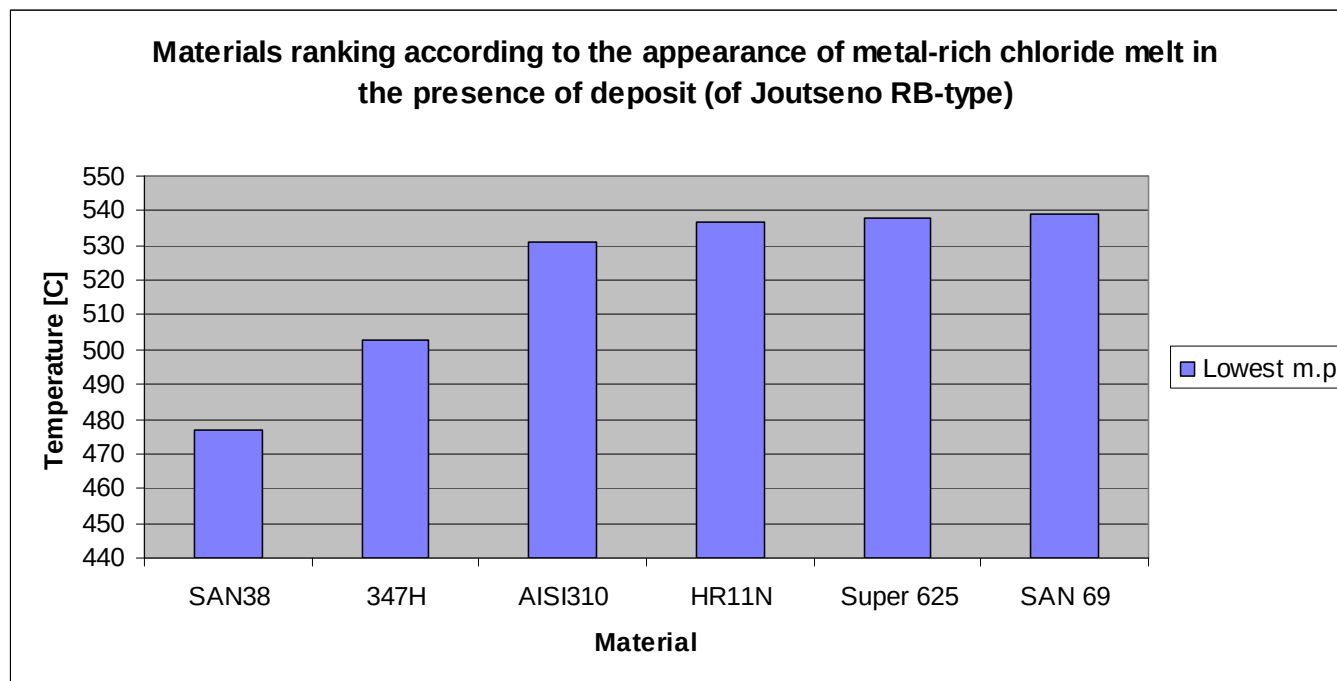
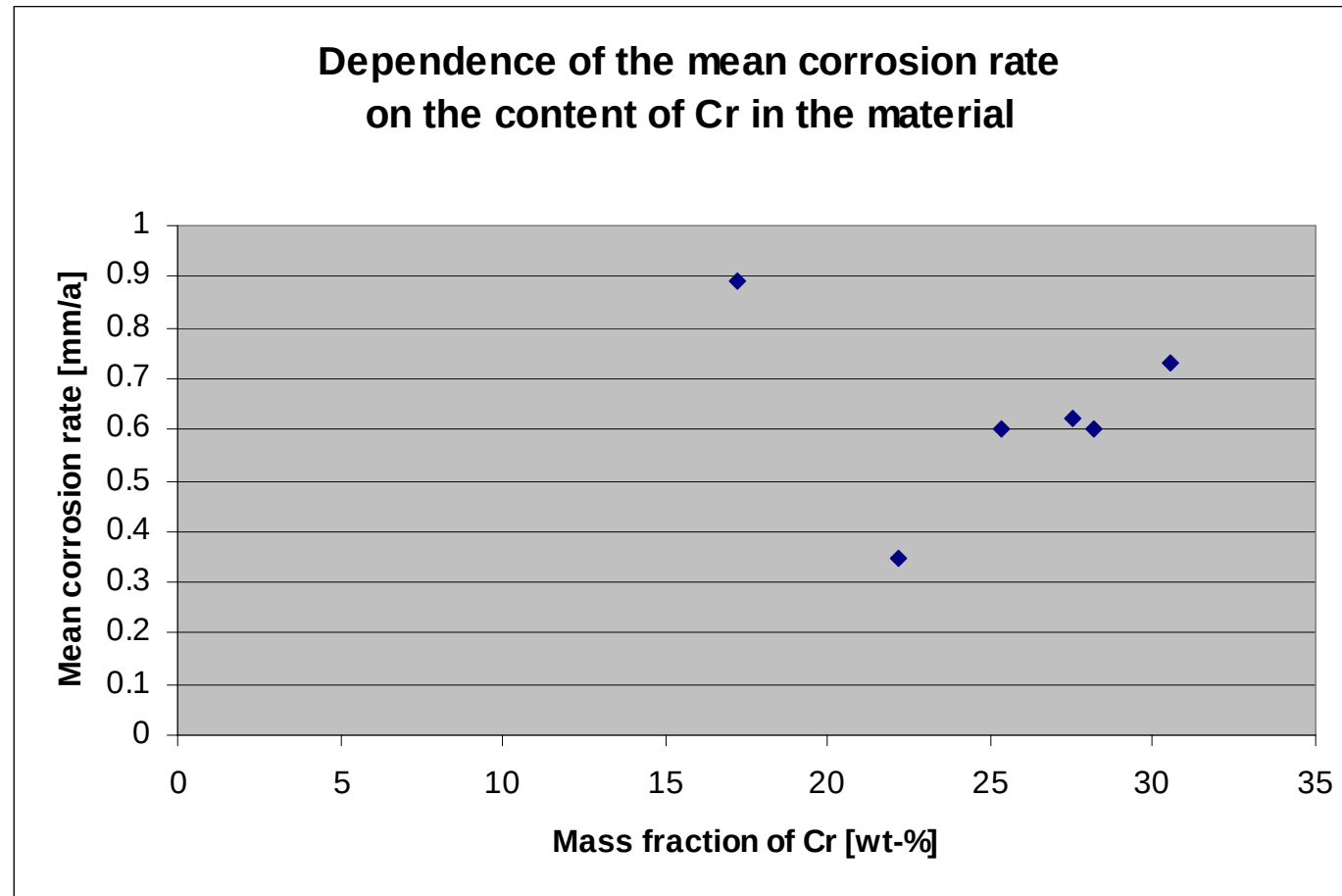


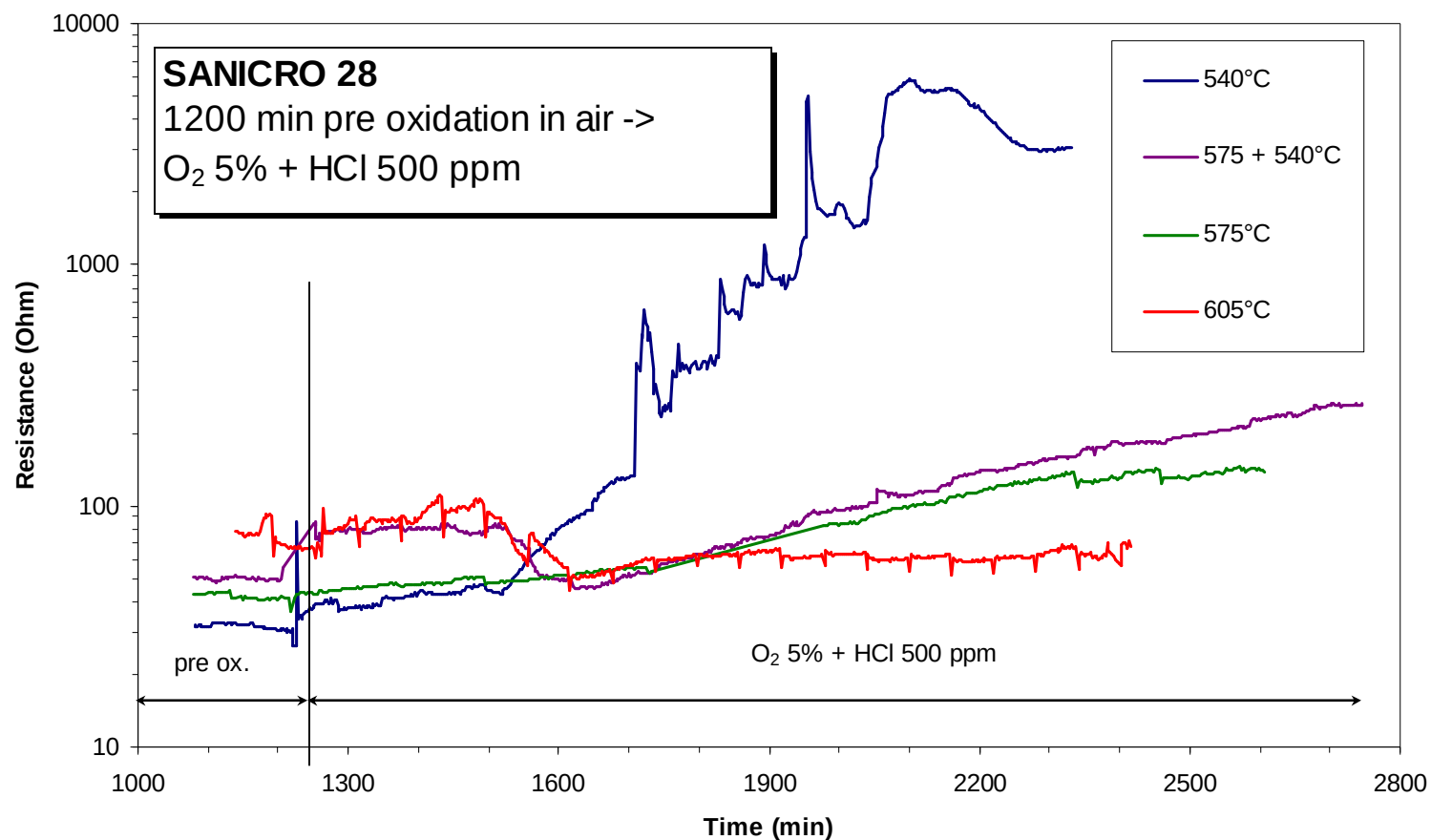
Table of measure metal losses

		180	90	270	0	Rank			Rank	(mm/a)	
Model		Back	Up	Down	Front	MEAN	MEAN	MAX	MEAN	MAX	
VI	SAN28	0.110	0.040	0.010	0.010	0.043	III	VI	0.62	1.61	VI
III	HR11N	0.080	0.050	0.010	0.025	0.041	II	III	0.60	1.17	III
II	625	0.015	0.025	0.005	0.050	0.024	I	I	0.35	0.73	I
I	SAN 69	0.050	0.060	0.040	0.050	0.050	IV	III	0.73	0.88	II
IV	AISI 310	0.040	0.090	0.005	0.030	0.041	II	IV	0.60	1.31	IV
V	347H	0.05	0.08	0.02	0.10	0.061	VI	V	0.89	1.46	V
	Mean	0.06	0.06	0.01	0.04	0.043			0.63		

The effect of alloying with chromium



Historic data



Conclusions

- According to maximum metal loss materials ranking was:
SAN28 < 347H < AISI310 < HR11N < SAN69 ~ Super 625 (paras)
- According to model calculations referring to deposits with about 0.5 % and Cl and some carbonate ranking is:
SAN28 << 347H << AISI310 < HR11N < Super 625 ~ SAN 69 (best)
- The role of alloying with chromium should be scrutinised in continuation (alternative optimised alloy types with moderate Cr and Ni contents ?)
- Super 625 and possibly SAN 625 are the most promising SH material candidates for high material temperatures
- There is still no proof that material temperatures > 524°C are attainable



**VTT creates business from
technology**

APPENDIX 9

VTT: Pekka Pohjanne

**Analyses of furnace materials – characterisation results from Probes 1,2,3,
15.12.2010**



SKYREC

Probe Tests in Lower Furnace

- *Characterisation results from Probes 1,2 and 3*

Pekka Pohjanne

VTT Technical Research Centre of Finland

15.12.2010

Corrosion resistance evaluation – Procedures

A. ~~Weight loss / weight gain:~~

- ~~▪ Extremely difficult/impossible due to used specimen geometry and probe type (welded bevelled tube sector specimens)~~

B. Wall thickness measurements (corrosion rate)

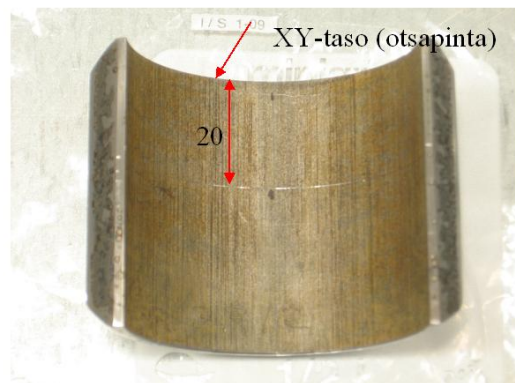
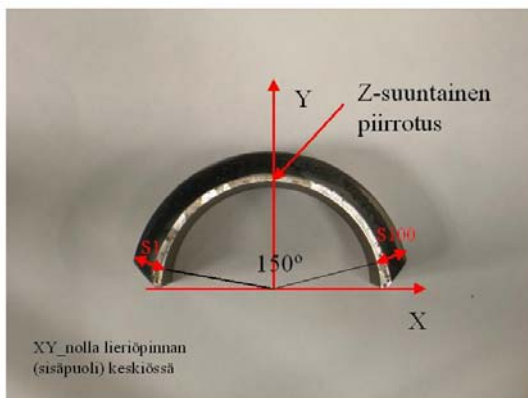
- Before testing
 - Thickness profiles at a function of circumference from three locations (axial direction) – Coordinate measurement machine, 100 points / location (Mikes)
- After the test
 - Wall thickness & type of corrosion from cross sections from the same locations as the thickness profiles. **Do not give reliable results, e.g. problems in alignment and specimens edges round in polishing which cause error to WT measurements.**
 - Replaced with thickness profile measurements

C. Characterisation and corrosion mechanism

- Optical microscope & SEM/EDS from metallographic cross sections after the profile measurements

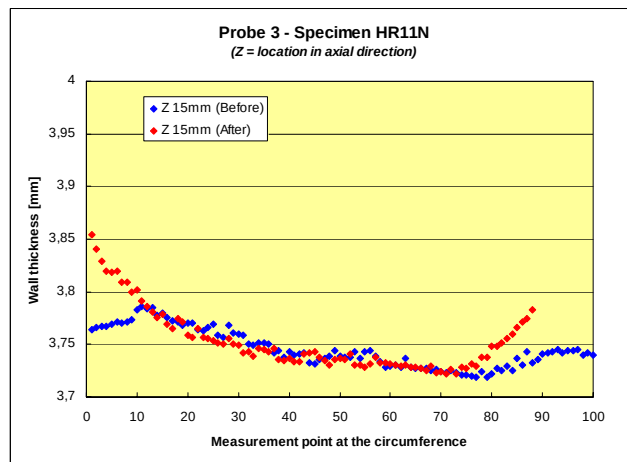
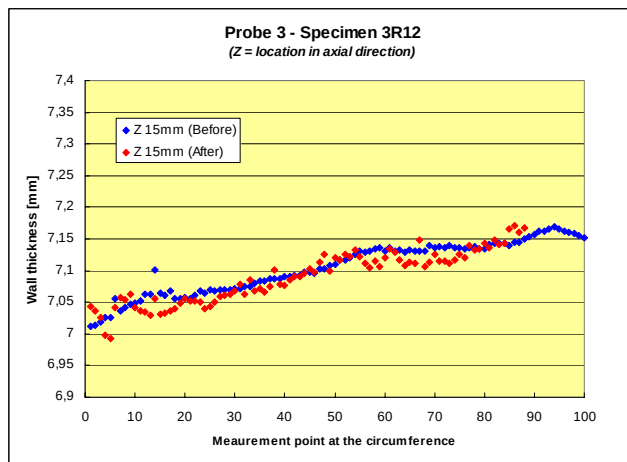
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Duration	02.03. – 15.04.2010 (1006 h)	10.06. – 23.06.2010 (1023 h)	16.7.2010 - 6.9.2010 (1250 h)
T_{ave}	432...435 °C	435...440 °C	
T_{max}	< 530 °C	< 462 °C	
Materials	3R12, 3RE28, SAN28, SAN38	3R12, 3XRE28, HR11N, SAN67	3R12, HR11N, Sanicro 38, Super 625

Thickness profiles (Mikes)



- As a function of circumference (100 points (S1...S100))
- Axial direction – Z 15mm, 25mm and 32 mm

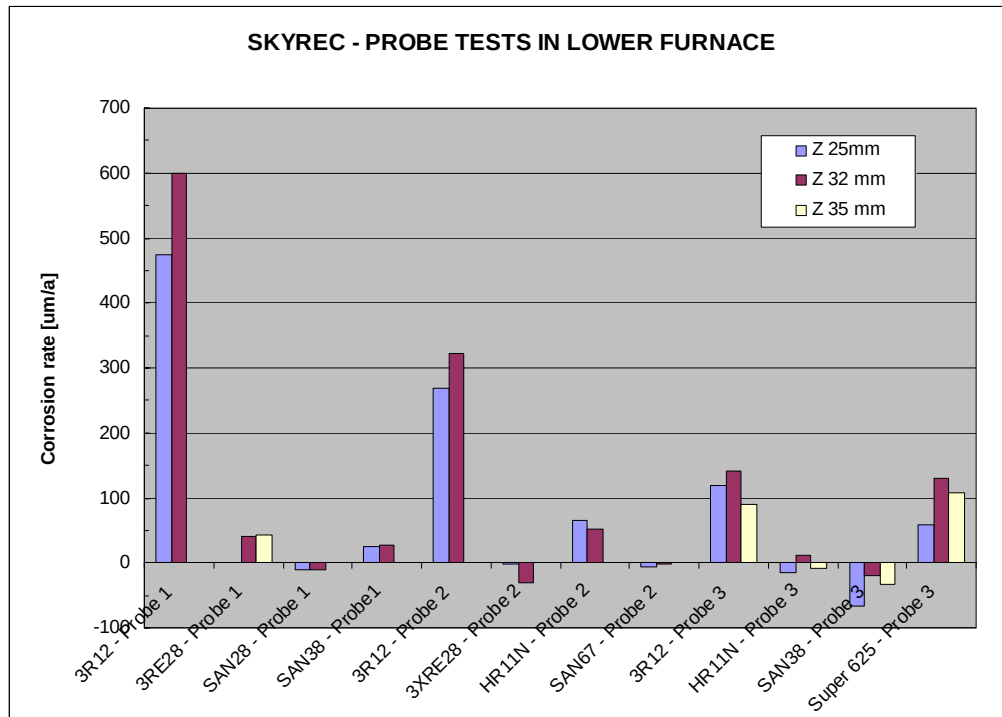
Probe 3 – WT profiles before and after the test



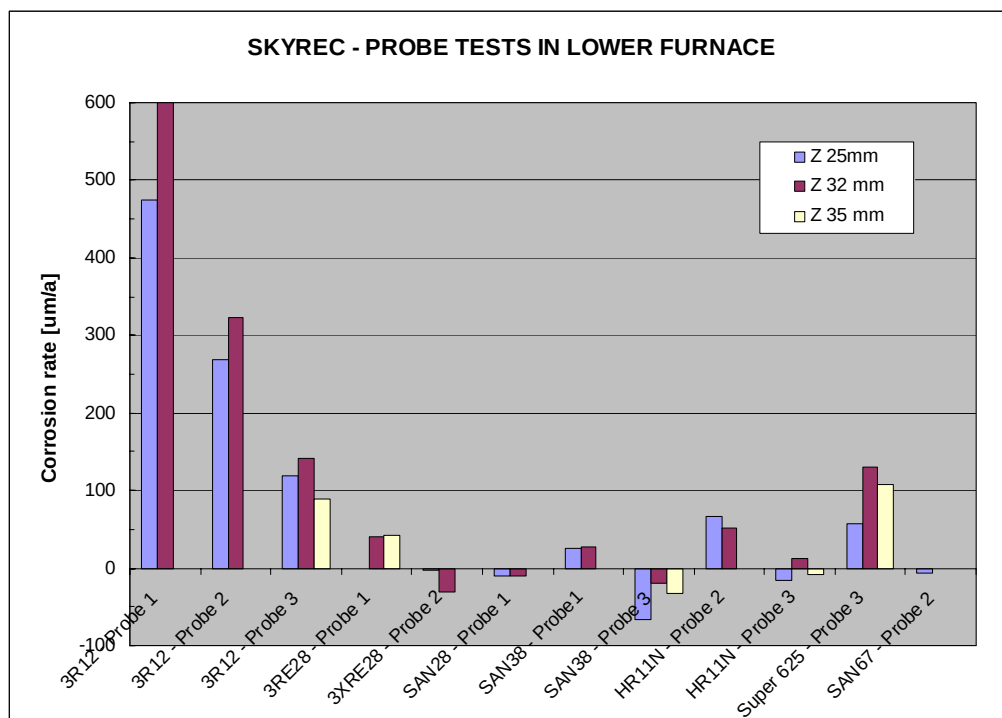
Probe 3 – Summary table

Material/ Measurement location	Wall thickness				Decrease in wall thickness			Corrosion rate	
	Initial [mm] (Measured by Mikes)		After the test [mm] (Measured by Mikes)			[mm]	[um]	[mm/a]	[um/a]
3R12 - Probe 3	Average (Z 15mm)	7,10805	Average (Z 15mm)	7,09103	Average (Z 15mm)	0,0170	17	0,12	119
	Average (Z 25 mm)	7,09988	Average (Z 25 mm)	7,07960	Average (Z 25 mm)	0,0203	20	0,14	142
	Average (Z 32 mm)	7,09602	Average (Z 32 mm)	7,0832	Average (Z 32 mm)	0,0128	13	0,09	90
HR11N - Probe 3	Average (Z 15mm)	3,73984	Average (Z 15mm)	3,74202	Average (Z 15mm)	-0,0022	-2	-0,02	-15
	Average (Z 25 mm)	3,72991	Average (Z 25 mm)	3,72622	Average (Z 25 mm)	0,0017	2	0,01	12
	Average (Z 32 mm)	3,73001	Average (Z 32 mm)	3,73109	Average (Z 32 mm)	-0,0011	-1	-0,01	-8
SAN38 - Probe 3	Average (Z 15mm)	7,03907	Average (Z 15mm)	7,04844	Average (Z 15mm)	-0,0094	-9	-0,07	-66
	Average (Z 25 mm)	7,03704	Average (Z 25 mm)	7,03982	Average (Z 25 mm)	-0,0028	-3	-0,02	-20
	Average (Z 32 mm)	7,03392	Average (Z 32 mm)	7,03659	Average (Z 32 mm)	-0,0047	-5	-0,03	-33
Super 625 - Probe 3	Average (Z 15mm)	3,78637	Average (Z 15mm)	3,77609	Average (Z 15mm)	0,0083	8	0,06	58
	Average (Z 25 mm)	3,78277	Average (Z 25 mm)	3,76427	Average (Z 25 mm)	0,0185	18	0,13	130
	Average (Z 32 mm)	3,76610	Average (Z 32 mm)	3,75082	Average (Z 32 mm)	0,0153	15	0,11	107

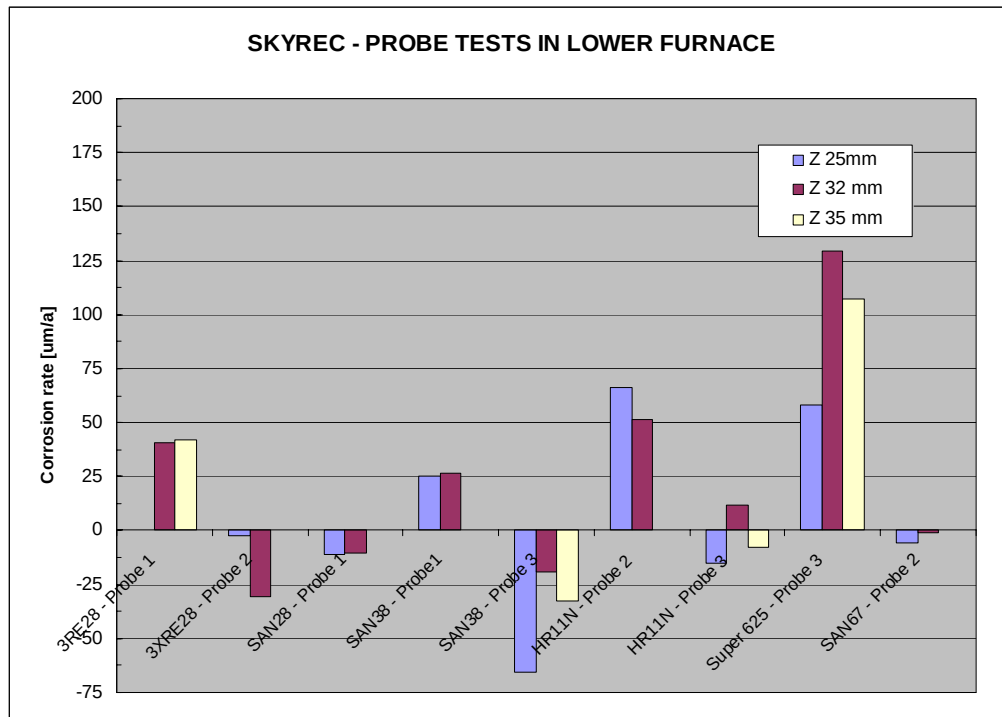
Corrosion rates calculated from the thickness profiles



Corrosion rates calculated from the thickness profiles



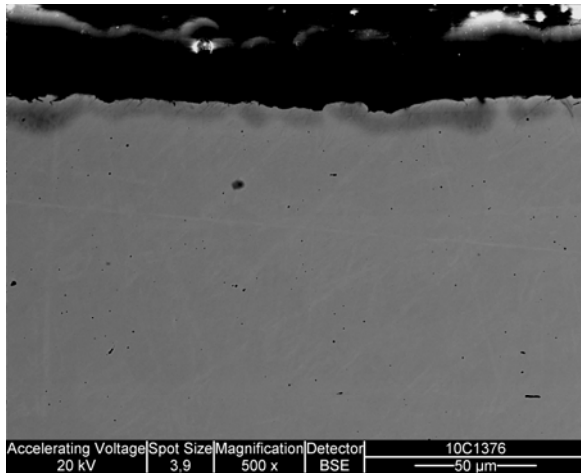
Corrosion rates calculated from the thickness profiles



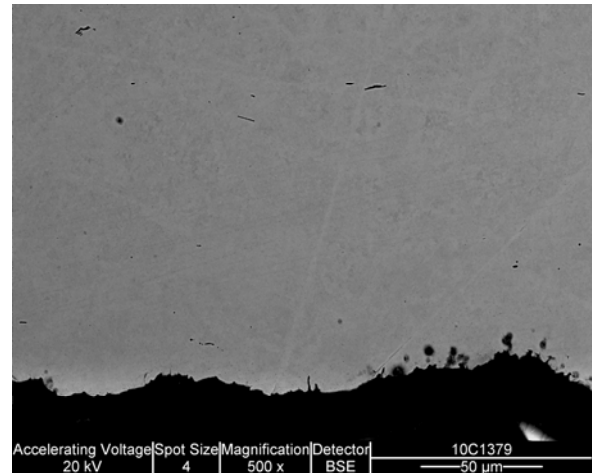
Characterisation and corrosion mechanism

1st observations

3R12 (304L) – Probe 1

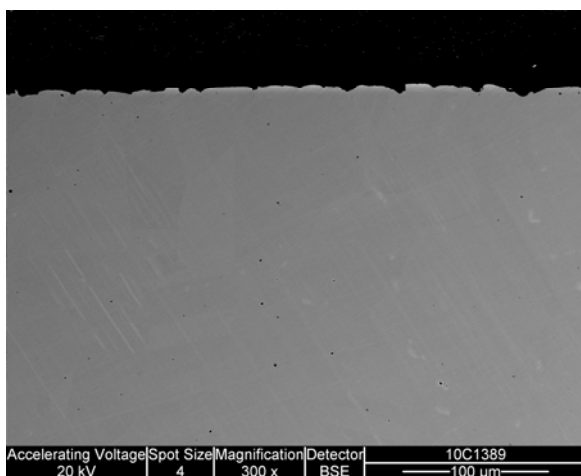


Outer surface

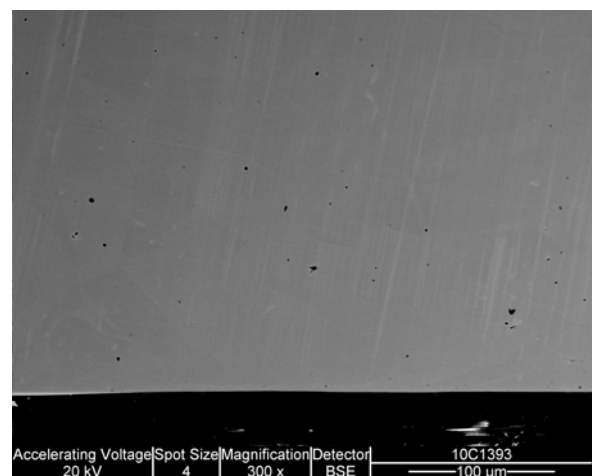


Inner surface

HR11N – Probe 2



Outer surface

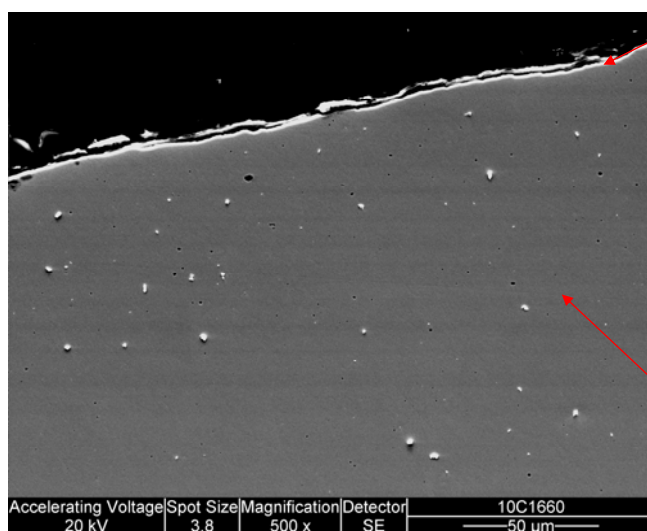


Outer surface

Characterisation and corrosion mechanism

2nd more detailed analysis

3R12 (304L) – Probe 3, outer surface



Thin white outer layer

Element	Weight %	Weight % Error
O	34.97	+/- 0.36
Na	1.01	+/- 0.06
Mg	0.25	+/- 0.03
Al	0.53	+/- 0.04
Si	1.31	+/- 0.04
S	6.62	+/- 0.15
K	1.12	+/- 0.02
Ca	0.76	+/- 0.02
Ti	0.47	+/- 0.05
Cr	23.29	+/- 0.16
Mn	0.94	+/- 0.09
Fe	23.98	+/- 0.22
Ni	3.62	+/- 0.18
Mo	1.14	+/- 0.32
Total	100.00	

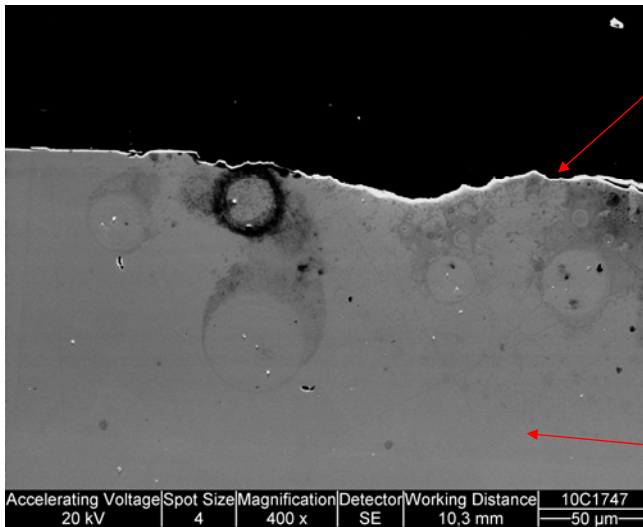
Bulk material

Element	Weight %	Weight % Error
Si	0.40	+/- 0.03
Cr	19.13	+/- 0.11
Mn	1.39	+/- 0.18
Fe	68.96	+/- 0.36
Ni	9.72	+/- 0.27
Mo	0.40	+/- 0.06
Total	100.00	

What happens?

- White outer layer – Fe, Ni dissolve and Cr enrich

Super 625 – Probe 3, outer surface



Thin white outer layer

Element	Weight %	Weight % Error
O	10.27	+/- 0.31
Al	0.14	+/- 0.03
Si	0.34	+/- 0.05
S	34.32	+/- 0.16
K	2.92	+/- 0.07
Cr	12.83	+/- 0.16
Mn	0.13	+/- 0.08
Fe	0.86	+/- 0.07
Ni	38.18	+/- 0.39
Total	100.00	

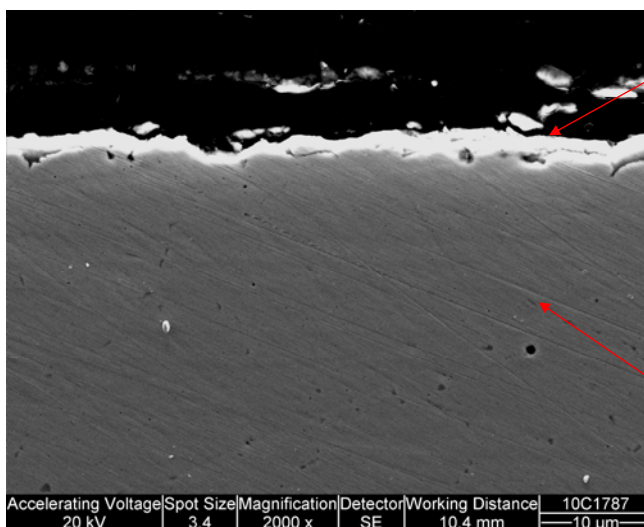
Bulk material

Element	Weight %	Weight % Error
Al	0.29	+/- 0.03
Si	0.29	+/- 0.02
Ti	0.14	+/- 0.03
Cr	22.24	+/- 0.15
Fe	16.59	+/- 0.19
Ni	53.07	+/- 0.37
Mo	7.37	+/- 0.13
Total	100.00	

What happens?

- White outer layer – Fe, Ni dissolve and Cr enrich

Sanicro 67 – Probe 2, outer surface



Thin white outer layer

Element	Weight %	Weight % Error
O	14.26	+/- 0.27
Na	1.24	+/- 0.11
Al	0.46	+/- 0.06
Si	1.01	+/- 0.06
S	7.16	+/- 0.26
Cl	0.47	+/- 0.07
K	1.00	+/- 0.06
Ti	0.12	+/- 0.03
Cr	29.57	+/- 0.20
Mn	0.10	+/- 0.10
Fe	7.84	+/- 0.19
Ni	35.45	+/- 0.38
Mo	1.33	+/- 0.56
Total	100.00	

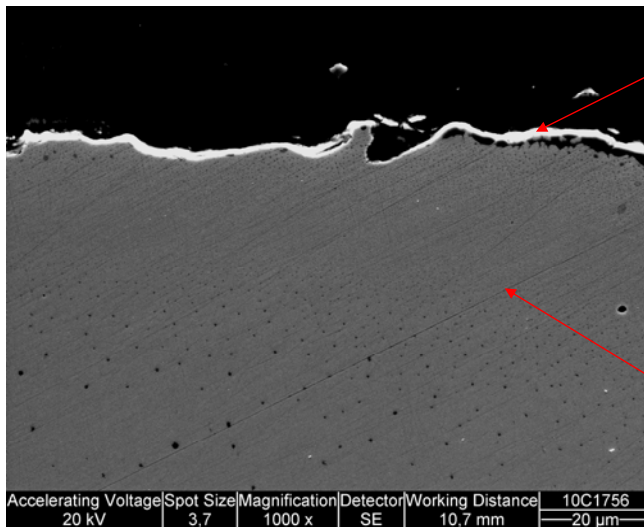
Bulk material

Element	Weight %	Weight % Error
Al	0.15	+/- 0.03
Si	0.43	+/- 0.03
Ti	0.21	+/- 0.03
Cr	30.66	+/- 0.14
Mn	0.20	+/- 0.09
Fe	10.42	+/- 0.19
Ni	57.93	+/- 0.41
Total	100.00	

What happens?

- White outer layer – Fe, Ni dissolve and Cr enrich

HR11N – Probe 3, outer surface



Thin white outer layer

Element	Weight %	Weight % Error
O	27.88	+/- 0.58
Na	2.95	+/- 0.13
Mg	2.55	+/- 0.07
Al	0.22	+/- 0.03
Si	1.26	+/- 0.04
S	5.99	+/- 0.06
K	0.81	+/- 0.02
Ca	0.69	+/- 0.02
Ti	0.40	+/- 0.05
Cr	38.51	+/- 0.20
Fe	8.28	+/- 0.18
Ni	10.46	+/- 0.23
Total	100.00	

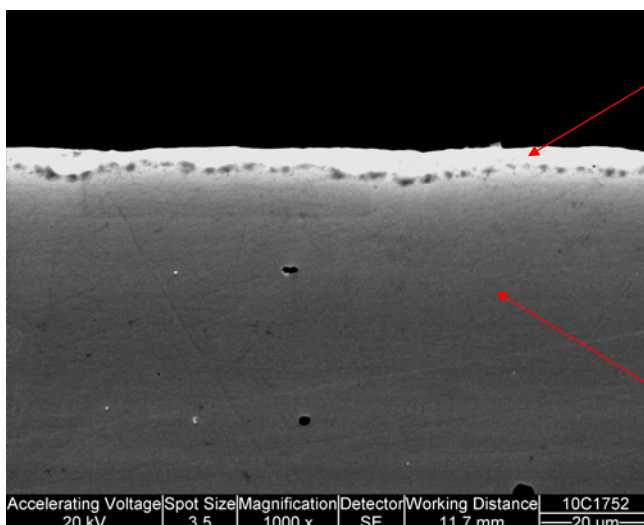
Bulk material

Element	Weight %	Weight % Error
Al	0.14	+/- 0.03
Si	0.28	+/- 0.04
Cr	29.00	+/- 0.13
Fe	30.23	+/- 0.26
Ni	39.48	+/- 0.37
Mo	0.87	+/- 0.07
Total	100.00	

What happens?

- White outer layer – Fe, Ni dissolve and Cr enrich
- Starting attack also beneath the white outer layer

Sanicro 38 – Probe 3, outer surface



Thin white outer layer

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
O	27.16	+/- 0.31	51.43	+/- 0.58
Na	2.54	+/- 0.14	3.35	+/- 0.19
Mg	1.32	+/- 0.05	1.64	+/- 0.07
Al	0.42	+/- 0.06	0.47	+/- 0.06
Si	1.01	+/- 0.05	1.09	+/- 0.05
S	11.67	+/- 0.22	11.03	+/- 0.21
K	1.00	+/- 0.03	0.78	+/- 0.02
Ca	1.04	+/- 0.06	0.79	+/- 0.05
Ti	0.86	+/- 0.07	0.54	+/- 0.04
Cr	25.84	+/- 0.19	15.06	+/- 0.11
Mn	1.03	+/- 0.10	0.57	+/- 0.06
Fe	9.92	+/- 0.20	5.38	+/- 0.11
Ni	13.82	+/- 0.28	7.13	+/- 0.14
Mo	2.38	+/- 0.44	0.75	+/- 0.14
Total	100.00		100.00	

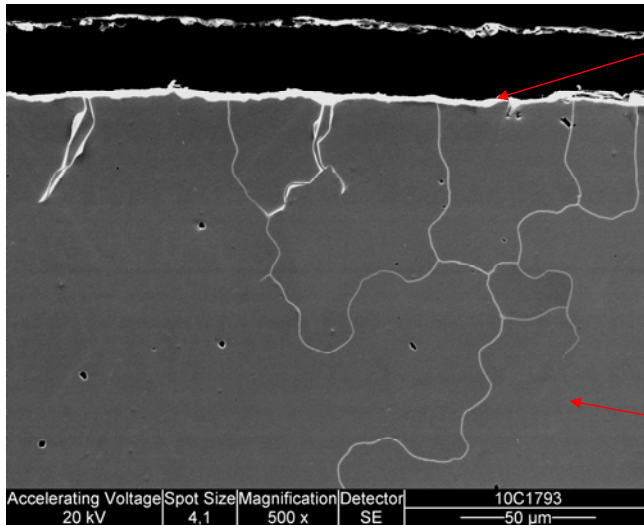
Bulk material

Element	Weight %	Weight % Error	Atom %	Atom % Error
Al	0.24	+/- 0.02	0.49	+/- 0.05
Si	0.31	+/- 0.02	0.62	+/- 0.04
Ti	0.66	+/- 0.05	0.78	+/- 0.06
Cr	20.58	+/- 0.13	22.31	+/- 0.14
Fe	36.06	+/- 0.22	36.39	+/- 0.22
Ni	38.15	+/- 0.30	36.62	+/- 0.29
Cu	1.48	+/- 0.11	1.32	+/- 0.10
Mo	2.52	+/- 0.09	1.48	+/- 0.05
Total	100.00		100.00	

What happens?

- White outer layer – Fe, Ni dissolve and Cr enrich
- Starting attack also beneath the white outer layer

Sanicro 28 – Probe 1, outer surface



Thin white outer layer

Element	Weight %	Weight % Error
O	26.10	+/- 0.86
Na	1.55	+/- 0.07
Mg	1.48	+/- 0.04
Al	0.17	+/- 0.03
Si	1.53	+/- 0.04
S	11.13	+/- 0.21
K	1.96	+/- 0.03
Ca	0.34	+/- 0.03
Ti	0.39	+/- 0.03
Cr	38.33	+/- 0.23
Mn	1.09	+/- 0.20
Fe	7.78	+/- 0.19
Ni	4.08	+/- 0.21
Mo	4.06	+/- 0.43
Total	100.00	

Bulk material

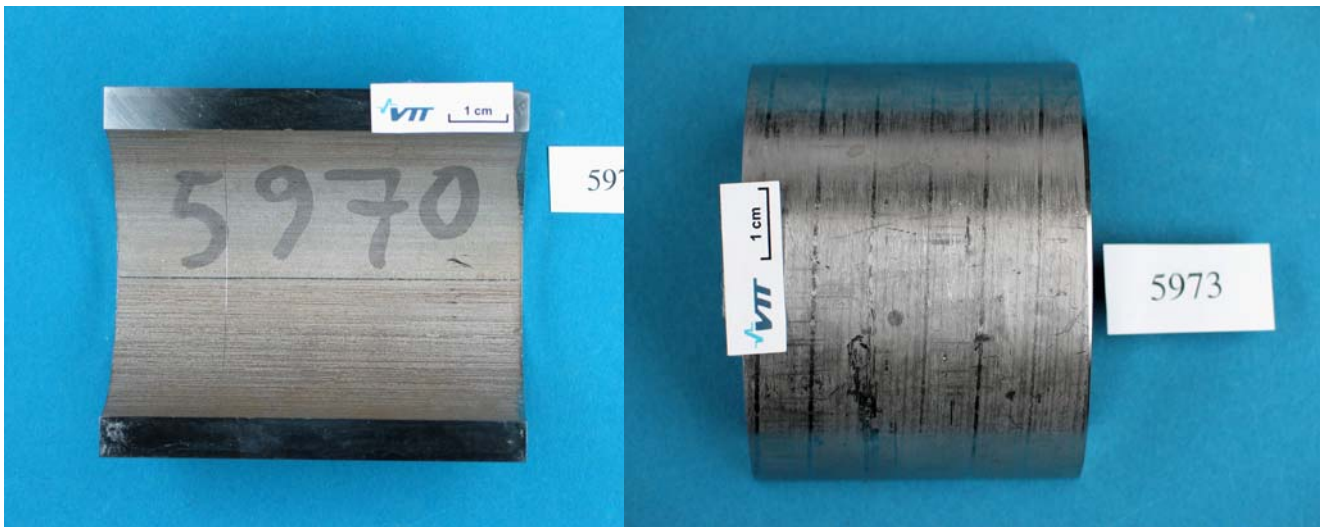
Element	Weight %	Weight % Error
Al	0.20	+/- 0.03
Si	0.47	+/- 0.04
Cr	27.52	+/- 0.13
Mn	1.68	+/- 0.10
Fe	37.34	+/- 0.28
Ni	29.74	+/- 0.34
Mo	3.05	+/- 0.08
Total	100.00	

What happens?

- White outer layer – Fe, Ni dissolve and Cr enrich
- Grain boundaries – visible but no compositional changes

Summary & next steps

- ✓ WT measurements from the cross section does not give accurate results
- ✓ Thickness profiles with coordinate measurement machine provide useful results
 - Not absolute values but suitable for ranking. Small differences are not significant.
 - *Recommendation – Accuracy can be improved by using machined & polished samples (tube or plate)*
- ✓ Next steps
 - Probes 1 – 3
 - Microscopy for the last specimens (3RE28 and 3XRE28) at the beginning of January 2011
 - Reference samples from boilers if possible
- ✓ Additional probe tests & analysis?



- Recommendation for the next test
 - ✓ Machined & polished samples instead of as received
 - ✓ Plate specimens instead of tube samples



VTT creates business from technology

APPENDIX 10

LUT: Esa Vakkilainen
Pulp mill optimal steam pressure levels – presentation
15.12.2010



Open your mind. LUT.

Lappeenranta University of Technology



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

OPTIMAL PRESSURE LEVELS FOR PULP MILLS

Aapo Hiltunen, Esa Vakkilainen and Jussi Saari
LUT Energy

SKYREC meeting
14.12.2010
Vantaa

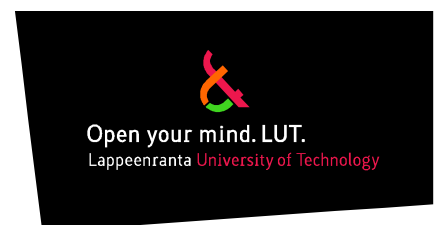
Contents



- Studies undertaken:
 - Mill cases and steam usage
- Preliminary results how changes affect:
 - Electricity sales
 - Investment costs
 - Net income
- Continuation plans?

E. Vakkilainen

Mill cases



- Case A: Traditional pulpmill
- Case B: Traditional pulpmill + biomass boiler
- Case C: Traditional pulpmill + paper machine
- Case D: Traditional pulpmill + paper machine + biomass boiler
- Case E: Modern pulpmill
- Case F: Modern pulpmill + biomass boiler
- Case G: Modern pulpmill + paper machine
- Case H: Modern pulpmill + paper machine + biomass boiler

E. Vakkilainen

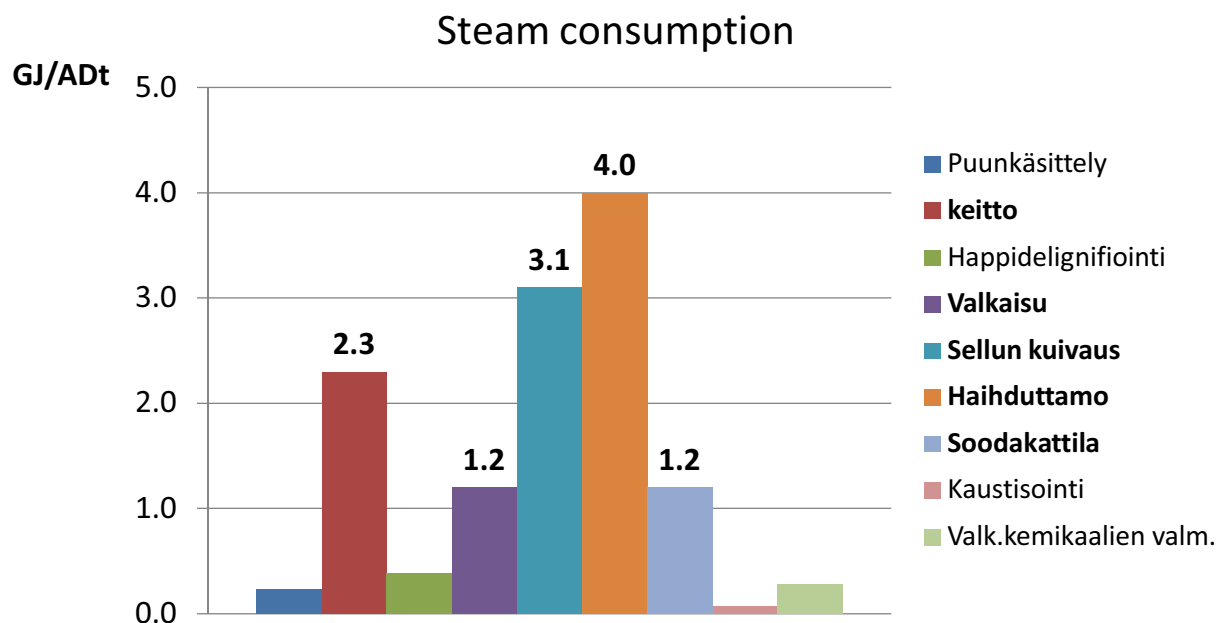
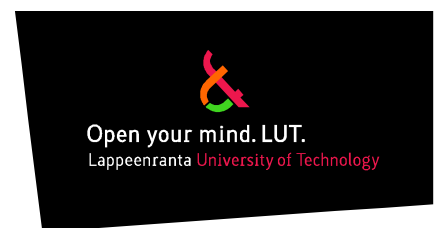
Mill balance for each case



- Integrated mill produced 650 000 t paper from 600 000 t pulp.
- Modern mill energy consumption assumed smaller than traditional:
 - heat: 1 GJ/ADt less
 - electricity: 60 KWh/ADt less
- Fine paper machine adds energy consumption:
 - heat: 5,4 GJ/t_{pap}
 - electricity: 650 kWh/t_{pap}
- electricity price assumed 45,17 €/MWh (June 2010)

E. Vakkilainen

Average steam consumption



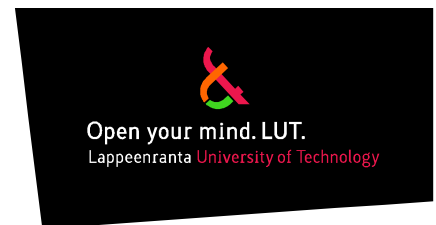
Nieminen, 2007

Pressure levels in Finland



Mill:	Main-steam	Main-steam2	SB-steam	MP	MP2	LP	LP 2	Other
bar(g)								
1. Enocell	81		25	12		5		0,0059
2. Joutseno	93		24	10,5	6,8	3,5		
3. Kemi	84		28	12,5	9	3,5		-0,6
4. Kymi	100	114	24	13,7		4,6	3,9	-0,64
5. Oulu	84	100	24	10,8		2,8		
6. Pietarsaari	102		27	17	11,5	5,5	3,5	
			16					
7. Rauma	92		28	11		3,5		
8. Sunila	63		35	10		2,5		
9. Varkaus	64	110	30	17	8	2		4
10. Äänekoski	83,2		33	12,3	11,8	4,4	4,2	
11. Imatra	83	67		10,1		5,1		
12. Kotka	80			13		6	4	
13. Veitsiluoto				Footer				

Changes chosen



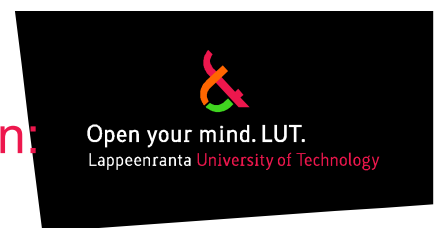
- MP and LP levels
 - LP = 3, 4, 5 or 6 bar(a)
 - MP2 = 11,13, 15 or 17 bar(a)
- Sootblowing steam pressure
 - MP3 = 40/32/22/20 bar
 - 0, 0,5 or 1,0 kg/s replacd with 11bar MP2
 - Assumed LP=4bar, MP 11bar, no change in SB consumption
- Addition of another low pressure level
 - 5 bar original with 3.5 bar from condensing tail
 - Only to Case B (traditional mill + biomass boiler)

Steam values used in balances



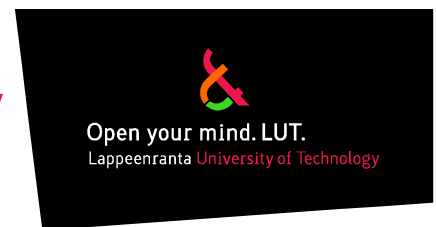
	LP		MP		MP2		MP3	
	p bar(a)	T °C	p bar(a)	T °C	p bar(a)	T °C	p bar(a)	T °C
1.	3	134	7	181	11	226	25	317
2.	4	144	7	181	11	226	25	317
3.	5	152	7	181	11	226	25	317
4.	6	165	7	181	11	226	25	317
5.	4	144	7	181	13	226	25	317
6.	4	144	7	181	15	258	25	317
7.	4	144	7	181	17	273	25	317

Process heat/electricity consumption:



Process heat consumption:	LP (3bar)	MP (11 bar)		Specific heat-consumption	Specific electricity-consumption
	kg/s	kg/s	MW	GJ/ADt	kWh/ADt
Case A: Current pulpmill	57.4	22.8	188	17.5	733
Case B: Current pulpmill + biomass boiler	59.1	23.5	194	17.7	761
Case C: Current pulpmill + fine paper machine	78.4	22.8	240	20.1	1221
Case D: Current pulpmill + fine paper machine + biomass boiler	80.1	23.5	246	20.4	1249
Case E: Modern pulpmill	54.4	21.5	178	16.5	674
Case F: Modern pulpmill + biomass boiler	56.1	22.2	183	16.7	700
Case G: Modern pulpmill + fine paper machine	76.5	21.5	232	19.2	1174
Case H: Modern pulpmill + fine paper machine + biomass boiler	78.1	22.2	237	19.5	1200

Steam pressure level and electricity sales per year 1/2



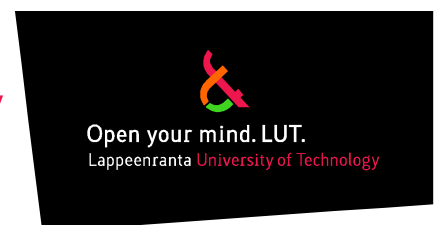
Steam pressure level effect to electricity sales	LP: 1000 €/bar/a	MP: 1000 €/bar/a
Case A: Current pulpmill	1030.2	69.7
Case B: Current pulpmill + biomass boiler	996.8	73.7
Case C: Current pulpmill +paper machine	1190.3	68.4
Case D: Current pulpmill +paper machine + biomass boiler	1249.6	70.2
Case E: Modern pulpmill	888.2	68.0
Case F: Modern pulpmill + biomass boiler	960.1	66.9
Case G: Modern pulpmill + paper machine	1113.6	66.1
Case H: Modern pulpmill + paper machine + biomass boiler	1230.5	66.1

3/19/2010

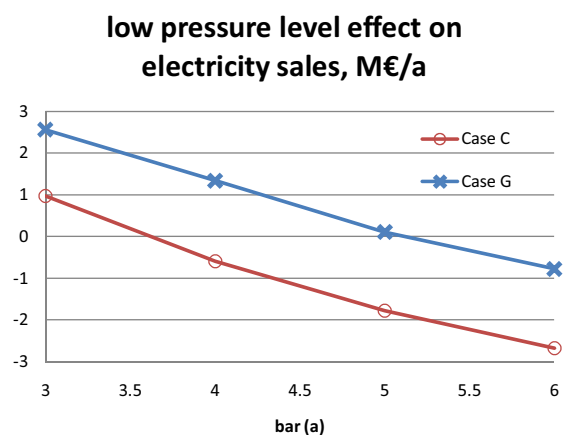
© Esa K. Vakkilainen, 2010

11

Steam pressure level and electricity sales per year 2/2



electricity sales per year [M€/a]								
	LP pressure bar(a)				MP pressure bar (a)			
	3	4	5	6	11	13	15	17
Case A	17.0	15.7	14.8	13.9	15.7	15.5	15.4	15.3
Case B	31.1	29.8	28.9	28.1	29.8	29.7	29.5	29.4
Case C	0.9	-0.6	-1.8	-2.7	-0.6	-0.7	-0.9	-1.0
Case D	15.1	13.5	12.3	11.3	13.5	13.4	13.2	13.1
Case E	19.4	18.0	17.2	16.5	18.0	17.9	17.8	17.6
Case F	33.4	32.3	31.3	30.6	32.3	32.1	32.0	31.9
Case G	2.6	1.3	0.1	-0.8	1.3	1.1	1.0	0.9
Case H	17.0	15.5	14.2	13.3	15.5	15.3	15.2	15.1

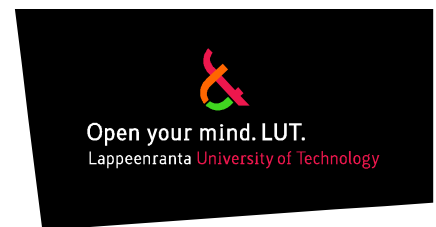


3/19/2010

© Esa K. Vakkilainen, 2010

12

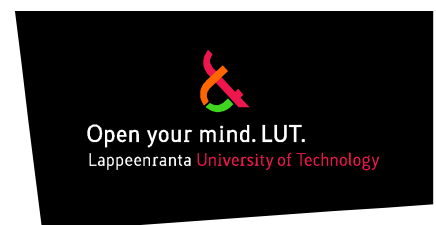
Sootblowing steam pressure effect on electricity production



	MP3: 40 bar (a)	MP3: 32 bar (a)	MP3: 22 bar (a)	MP3: 20 bar (a)	Sales [1000€/bar/a]
MP3: 4.5 kg/s MP2: 0 kg/s	0	123	239	260	13.0
MP3: 4.0 kg/s MP2: 0.5 kg/s	52	155	271	289	11.8
MP3: 3.5 kg/s MP2: 1.0 kg/s	96	191	300	309	10.6

13

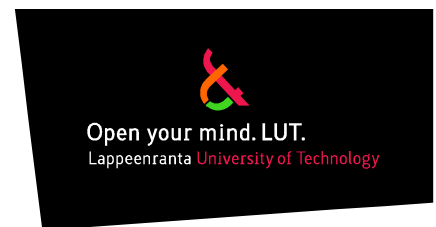
3.5 bar(a) LP line effect on electricity production



Case:	steam consumer	LP 3 bar [kg/s]	LP 5 bar [kg/s]	electricity sales [Milj.€/a]
Traditional + BB	evaporation	0	17	28.86
	drying machine	0	18	
	FW-preheating	0	16	
1.	evaporation	10	7	28.94
2.	drying machine	0	18	29.05
	FW-preheating	17	0	
3.	drying machine	0	18	29.30
	FW-preheating	17	0	
4.	drying machine	10	9	29.56
	FW-preheating	17	0	
5.	drying machine	20	0	29.78
	FW-preheating	17	0	
	FW-preheating	20	0	

14

Investment cost: piping

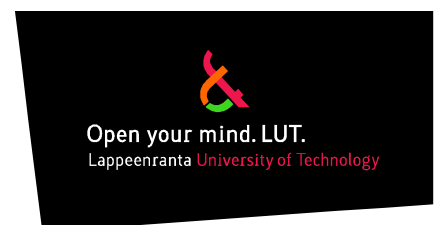


	pressure (a)	Length	Diameter	Thickness	Piping weight	Piping weight
	p [bar]	l [m]	DN [mm]	s [mm]	m [kg]	m [kg]
NH	28	100	150	20	7351	
MP	14	700	400	13	89196	
LP	3	700	1300	13	289887	
		700	150	9	23157	409591
	4	700	1200	13	267588	
		700	150	9	23157	387292
	5	700	1100	13	245289	
		700	150	9	23157	364993
	6	700	1000	13	222990	
		700	150	9	23157	338835

pressure (a)	Total Mass	Material Price	Total price	Price difference (3 bar)
[bar]	m [t]	[€/kg]	[1000 €]	[1000€]
3	409	6	9830	-
4	387	6	9295	535
5	365	6	8760	1070
6	339	6	8132	1698

15

Investment cost: evaporation and drying machine



pressure (a)	surface	Investment	price difference (3 bar)
[bar]	[m2]	[milj. €]	[milj. €]
3	49314	18.7	-
4	44220	17.5	1.2
5	40789	16.7	2.0
6	38258	16.0	2.6

pressure	dT	Total price	price difference (3 bar)
[bar] (a)	[°C]	[milj. €]	[milj. €]
3	36	46.5	-
4	46	40.0	6.5
5	54	36.2	10.2
6	61	33.7	12.8

16

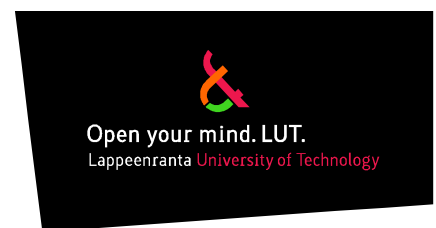
Total investment cost



LP	[bar] (a)	3	4	5	6
pipng	[milj €]	9.8	9.3	8.8	8.1
evaporation	[milj €]	18.7	17.5	16.7	16.0
drying machine	[milj€]	46.5	40.0	36.2	33.7
SUM	[milj €]	75.0	66.8	61.6	57.8
Interest	12 %				
time [a]	10				
Annual	[milj €/a]	13.3	11.8	10.9	10.2

17

Net income : traditional mill



			LP=3bar (a)	4bar (a)	5bar (a)	6bar (a)
Investment(10a, 12%)		[m€/a]	-13.3	-11.8	-10.9	-10.2
traditional	electricity sales	[m€/a]	17.0	15.7	14.8	13.9
	Net income	[m€/a]	3.76	<u>3.87</u>	3.86	3.70
traditional + BB	electricity sales	[m€/a]	31.1	29.8	28.9	28.1
	Net income	[m€/a]	17.8	<u>18.0</u>	17.9	17.9
traditional + PM	electricity sales	[m€/a]	0.89	-0.59	-1.78	-2.68
	Net income	[m€/a]	<u>-12.38</u>	-12.42	-12.7	-12.9
traditional + BB + PM	electricity sales	[m€/a]	15.1	13.5	12.3	11.3
	Net income	[m€/a]	<u>1.79</u>	1.70	1.36	1.07

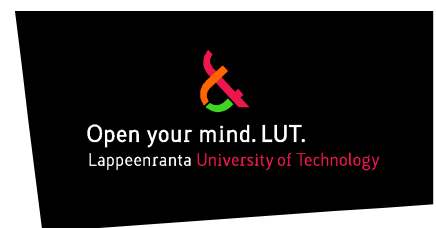
18

Net income : Modern tehdas



			3 bar	4 bar	5 bar	6 bar
Investment (10a, 12%)		[m€/a]	-13.3	-11.8	-10.9	-10.2
Modern	electricity sales	[m€/a]	19.1	18.0	17.2	16.5
	Net income	[m€/a]	5.9	6.2	<u>6.2</u>	6.2
Modern + BB	electricity sales	[m€/a]	33.4	32.3	31.3	30.6
	Net income	[m€/a]	20.2	<u>20.4</u>	20.4	20.3
Modern + PM	electricity sales	[m€/a]	2.6	1.3	0.1	-0.8
	Net income	[m€/a]	-10.7	<u>-10.6</u>	-10.8	-11.0
Modern + BB + PM	electricity sales	[m€/a]	17.0	15.5	14.2	13.3
	Net income	[m€/a]	<u>3.7</u>	3.6	3.3	3.1

19



Kiitos!

APPENDIX 11

LUT: Aapo Hiltunen. Esa Vakkilainen
Pulp mill optimal steam pressure levels - draft report (in Finnish)
15.12.2010

LAPPEENRANNAN TEKNILLINEN YLIOPISTO

ENERGIATEKNIIKAN OSASTO

SELLUTEHTAAN HÖYRYTASOJEN OPTIMAALISET PAINEET

DRAFT

Lappeenrannassa 30.08.2010

TIIVISTELMÄ

ABSTRACT

SISÄLLYSLUETTELO:

1	JOHDANTO	8
2	METSÄTEOLLISUUDEN ENERGIAN KÄYTTÖ	9
3	SELLUTEHTAAN TOIMINTA.....	14
3.1	Puun käsittely	15
3.2	Sulfaattisellun keitto	15
3.2.1	Eräkeitto	16
3.2.2	Vuokeitto.....	16
3.3	Massan pesu ja lajittelu	18
3.4	Happidelignifiointi.....	19
3.5	Valkaisu.....	20
3.6	Kuivaus.....	21
3.7	Kemikaalikierto	22
3.7.1	Haihduutamo	23
3.7.2	Soodakattila	26
3.7.3	Nuohoimet	28
3.7.4	Kattilan vesi-höyrykierto.....	30
3.7.5	Kaustisointi.....	32
3.7.6	Meesauuni	33
3.8	Kuorikattila.....	34
3.9	Höyryturbiini	36
3.10	Höyryn paineen säätö	36
4	HÖYRYN KULUTTAJAT.....	38
4.1	Haihduutamo	40
4.2	Sellun kuivaus.....	41

4.3	Keitin.....	41
4.4	Valkaisu.....	42
4.5	Soodakattila	43
5	LASKENTA	44
5.1	Taselaskenta.....	44
5.2	Putkiston koon määrittäminen	47
5.3	Putken seinämänvahvuuden laskeminen	50
5.4	Putkiston investointikustannus	51
5.5	Haihduttamon investointi kustannus.....	52
5.6	Kuivauskoneen investointikustannus	54
5.7	Vuosittaisen kokonaisinvestoinnin laskeminen.....	55
5.8	Turbiinin tehon laskenta.....	56
6	TAPAUSTEN LASKENTA-ARVOT.....	61
6.1	Höyryn painearvot energiataseiden laskennassa	63
6.2	Turbiinin toiminta-arvot.....	64
6.3	Nuohoushöyryn paineen alentaminen	66
6.4	Toisen matalapainetason rakentaminen	66
7	SUOMESSA KÄYTETTÄVÄT HÖYRYNPAINETASOT	69
8	HÖYRYNPAINETASON VAIKUTUS SÄHKÖN TUOTANTOON	72
8.1	Höyryn painetason vaikutus prosessilämmön kulutukseen.....	72
8.2	Höyryn painetason vaikutus sähköntuotantoon	73
8.3	Nuohoushöyryn paineen vaikutus sähkön tuotantoon	77
8.4	3.5 bar matalapainelinjan rakentamisen vaikutukset sähkön tuotantoon	78
9	HÖYRYNPAINETASON VAIKUTUS INVESTOINTEIHIN	80
9.1	Putkiston investointikustannukset.....	80
9.2	Haihduttamon investointikustannukset	82
9.3	Kuivauskoneen investointikustannukset	83

9.4	Kokonaisinvestointi	83
9.5	Matalapainetason optimaaliset paineet	84
9.6	3.5 bar matalapainetason rakentamisesta aiheutuvat investointikustannukset ja nettotulot.....	86
10	YHTEENVETO	88
LIITTEET		

SYMBOLILUETTELO

A	pinta-ala [m^2]
A_0	vuosittainen maksu [€]
a	lainan maksuaika, investoinnin pitoaika [a]
$c_{a,i}$	annuiteetti tekijä [-]
c_p	ominaislämpökapasiteetti [kJ/kgK]
d	halkaisija [m]
f	kitkakerroin [-]
h	ominaisentalpia [kJ/kg]
h_m	muodostumisentalpia [kJ/kg]
h_t	tuntuva entalpia [kJ/kg]
I	investointi [€]
i	investoinnin, lainan korko [%]
k	kertavastus [-]
l	pituus [m]
m	massa [kg]
mk	materiaalikustannus [€/kg], [€/m ²]
n	varmuuskerroin [-]
P	teho [kW]
p	paine [bar, Pa]
Q	lämpö [MW]
q_m	massavirta [kg/s]

R'	höyryn reali kaasuvakio [kJ/kgK]
s_0	teoreettinen seinämänvahvuus [mm]
T	lämpötila [°C]
t	aika [a, h]
w	nopeus [m/s]
X	kuiva-aine pitoisuus [$\text{kg}_{\text{kuiva-ainetta}} / \text{kg}_{\text{vettä}}$]
α	rakennusaste [-]
η	hyötysuhde [-]
Φ	lämpövirta [W]
ρ	tiheys [kg/m^3]
σ_{sall}	laskentajännitys [N/mm^2]
σ_l	materiaalilujuus [N/mm^2]

Alaindeksit

1	alkutila
2	lopputila
e	sähkö
g	sähkö
h	haihduttamo
k	kuivauskone
kok	kokemusperäinen
kp	kiehumapiste

p	putkisto
pap	paperi
pr	prosessi
pt	polytrooppinen
s	isentrooppinen
sat	saturaatio-/ lauhtumis-
sis	sisä
teh	tehollinen
th	prosessilämpö
u	ulko
l	lauhde

Lyhenteet

abs	absoluuttinen
ADt	ilmakuiva sellu tonni
BPR	kiehumapisteen nousu
HPK	hienopaperikone
KK	kuorikattila
LP	matalapainehöyry
MP	välipainehöyry
MP1	turbiinin välipaineväliotto 1
MP2	turbiinin välipaineväliotto 2

NH nuohoushöyry

TH tuorehöyry

ST sellutehdas

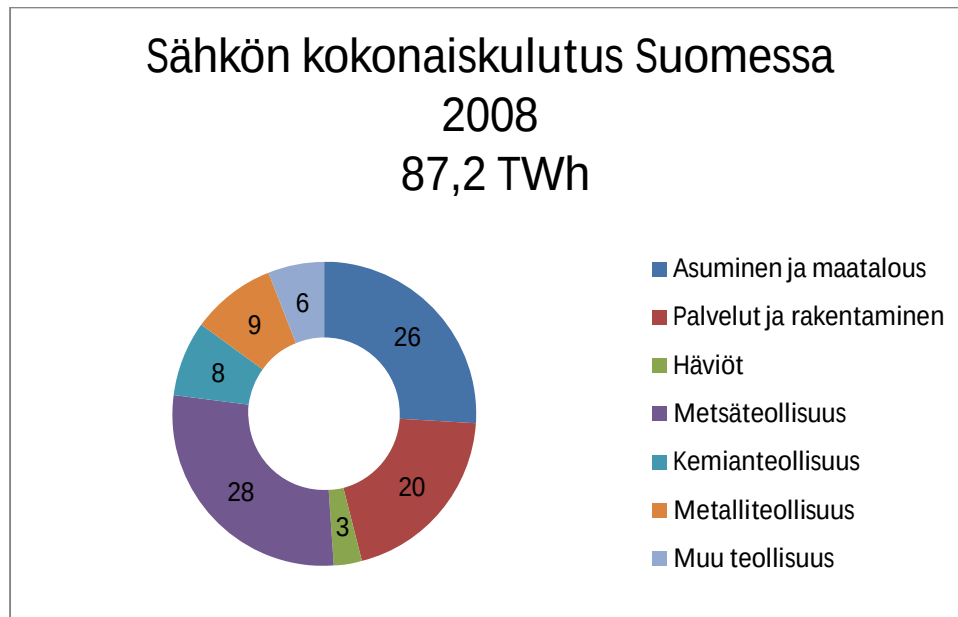
1 JOHDANTO

2 METSÄTEOLLISUUDEN ENERGIAN KÄYTTÖ

Metsäteollisuudella on Suomessa pitkä historia ja suuri vaikutus Suomen kansantalouteen. Se on ollut eräs maamme merkittävimmistä teollisuuden aloista ja Suomen kansainvälinen kilpailukyky on rakentunut suurelta osin sen varaan. Metsäteollisuuden merkitys Suomen bruttokansantuotteessa on edelleen merkittävä. Metsäteollisuuden osuus Suomen energiantuotannossa ja -kulutuksessa on myös suuri.

Metsäteollisuuden tärkein osa-alue on massa- ja paperiteollisuus. Sen piirissä työskenteli vuonna 2008 1 % maamme koko työväestä ja sen osuus bruttokansantuotteeseen oli 2 %. Sellu- ja paperiteollisuus kattaa lähes 10 % Suomen teollisuustuotannosta ja yli 13 % ulkomaan viennistä. Suomi onkin maailman kuudenneksi suurin paperin ja kartongin tuottaja ja toiseksi suurin viejämaa. (Tilastot 2010)

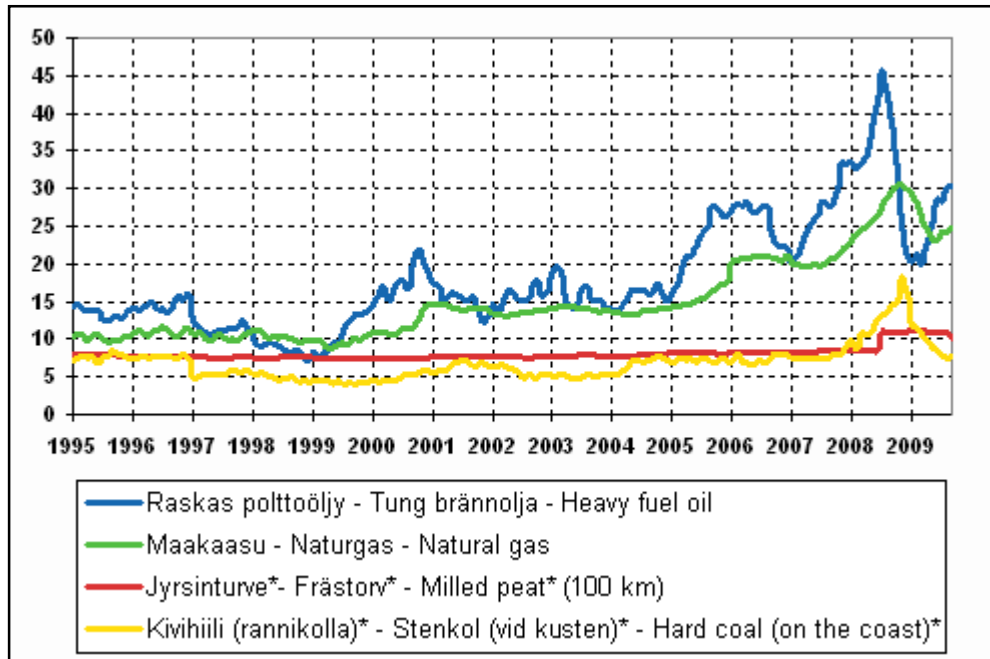
Metsäteollisuudella on myös suuri vaikutus Suomen energiankulutukseen. Kuvassa 1 on esitetty Suomen sähköenergian kulutus sektoreittain. Vuonna 2008 energian kokonaiskulutus oli 1,42 miljoonaa TJ. Sähkön kokonaiskulutus vuonna 2008 oli Suomessa 87,2 TWh, josta metsäteollisuuden osuus oli lähes kolmannes. Metsäteollisuus kulutti lähes 60 % teollisuuden käyttämästä 44 GWh:sta. (Tilastokeskus 2010) Valtaosa metsäteollisuuden energiankulutuksesta tapahtuu sellu- ja paperiteollisuudessa. Prosessien tehostamisen ja tekniikan kehittymisen myötä, selluntuotannon ominaisenergiankulutus on pienentynyt viime vuosikymmeninä. Vajaassa 40 vuodessa sellutehtaiden lämmönkulutus on pienentynyt noin 15 % ja sähkönkulutus noin 5 % tuotettua ilmakeivää sellutonnina kohden. Nykyaikaisen sellutehtaan lämmönkulutus on noin 12 -15 GJ/ADt ja sähkönkulutus noin 650 -800 kWh/ADt. Energian kulutuksen pienemiseen ovat vaikuttaneet muun muassa keiton energian kulutuksen pieneminen, kuivauksen tehostuminen ja lipeä haihduttamon vaihdeluvun lisääntyminen, sekä jätelämmön talteenoton kehittyminen. (Kivistö 2010, 1-3)



Kuva 1 Sähkön kulutus Suomessa vuonna 2008.

Polttoaineiden hintojen noususta ja sellun hinnan laskusta johtuva kilpailun kiristyminen ja taloudellinen taantuma ovat johtaneet mittaviin säästötoimiin suomalaisilla tehtailla. Tehtaiden tuotantokapasiteettia on pienennetty ja tehtaita on jouduttu lakkauttamaan. Metsäteollisuuden aloista vain puutuoteteollisuus on pystynyt parantamaan liike tuloksensa osuutta 2000-luvulla. Massan-, paperin- ja kartongin valmistukseen sijoitetun pääomantuotto on tippunut Suomessa vuodesta 2001 lähtien lähes 13 %:sta vain noin 1 %:iin. (Tilastot 2010) Tehtaat joutuvat tekemään mittavia investointeja kilpailukyvyyn säilyttämiseksi ja säästöjen aikaansaamiseksi ilman tuotantokapasiteetin pienenemistä. Tuotantotekniikan kehittymisen myötä tehtaiden ominaisenergiakulutus on tippunut merkittävästi viime vuosikymmeninä. (Kivistö 2010, 1) Sähkön ja tehdaspolttoaineiden hinnat ovat suuren kulutuksen vuoksi tehtaan talouden kannalta merkittävässä roolissa. Voimalaitospolttoaineiden hinnat ovat yli kaksinkertaistuneet viimeisen 15 vuoden aikana. (Tilastokeskus 2010) Kuvassa 2 on esitetty voimalaitospolttoaineiden hinnankehitys €/MWh. Uusiutuvien polttoaineiden käytöllä on saatu aikaan merkittäviä säästöjä tehtaiden energiantuotantokuluissa. Suomalaisilla sellu- ja paperitehtailla noin 80 % lämmöstä ja sähköstä tuotetaan puuperäisillä polttoaineilla ja tehtaat pystyvät tuottamaan noin 40 % tarvitsemastaan sähköstä itse. (Tilastot 2010). Fossiilisia polttoaineita käytetään pääasiassa vain meesauunin polttoaineena ja kattiloiden tuki- ja kuormapolttimissa. EU:n velvoitteiden mukaisesti Suomen on myös vähennettävä aiheuttamiaan CO₂-päästöjä. Mikäli sellun- ja paperin tuotanto ei tulevaisuudessa kuulu

päästövapaisiin aloihin, on uusiutuvien energialähteiden käyttö entistäkin tärkeämmässä roolissa kilpailukyvyyn säilymisen kannalta.

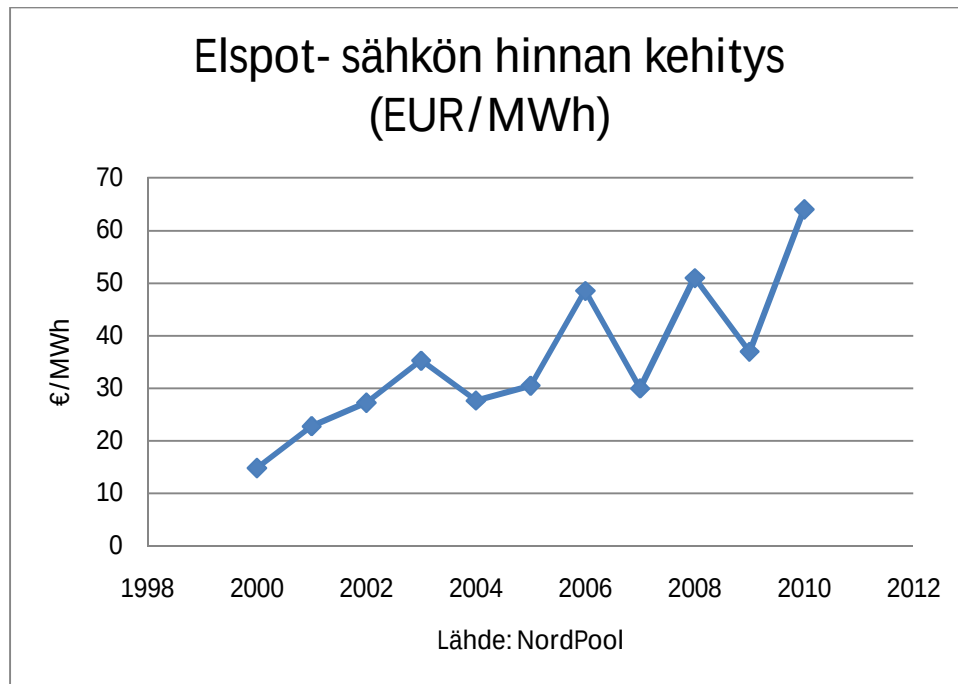


Kuva 2 Voimalaitospolttoaineiden hinnat sähköntuotannossa 1995-, €/MWh (Kuvio 10. Tilastokeskus.)

Tuotantoprosessien optimoinnilla ja sähköntuotannon maksimoinnilla pyritään saamaan aikaan säästöjä tehtaan energiankulutuksessa ja lisäämään tehtaan tuloja sähkön myynnillä. Energian tuotannon maksimoinnin myötä tehtaat voivat olla tulevaisuudessa enenevissä määrin mukana myös yleisillä energiamarkkinoilla. Tästä esimerkkinä voidaan mainita UPM Kymmene:n Kaukaan tehtaat, jossa tuotetaan sähköä ja lämpöä sellu- ja paperitehtaan tarpeisiin, sekä kaukolämpöä Lappeenrannan kaupungille.

Suurista tuotantomääristä ja sähkön korkeasta hinnasta johtuen, sähkön ja lämmön tuotannon lisäämiseksi tehdyt investoinnit ovat kannattavia. Kuvassa 3 on esitetty Nordpoolin määrittelemän Suomen alueen Elspot- sähkön hinnan kehitys. Kuvasta voidaan havaita sähkön hinnan yli nelinkertaistuneen viimeisen 10 vuoden aikana. Aiemmin mainittujen seikkojen vuoksi prosessien energiatehokkuuden ja tehtaiden energiaomavaraisuuden parantaminen on tärkeää sellu- ja paperiteollisuuden kannattavuuden säilymiseksi. Tämän

vuoksi suomalaisilla paperi- ja sellutehtailla tehdään runsaasti tutkimus työtä ja investoidaan runsaasti uusiin, tehokkaampiin energiaratkaisuihin.



Kuva 3 Sähkön hinnan kehitys. (Arvot: Nord Pool Spot)

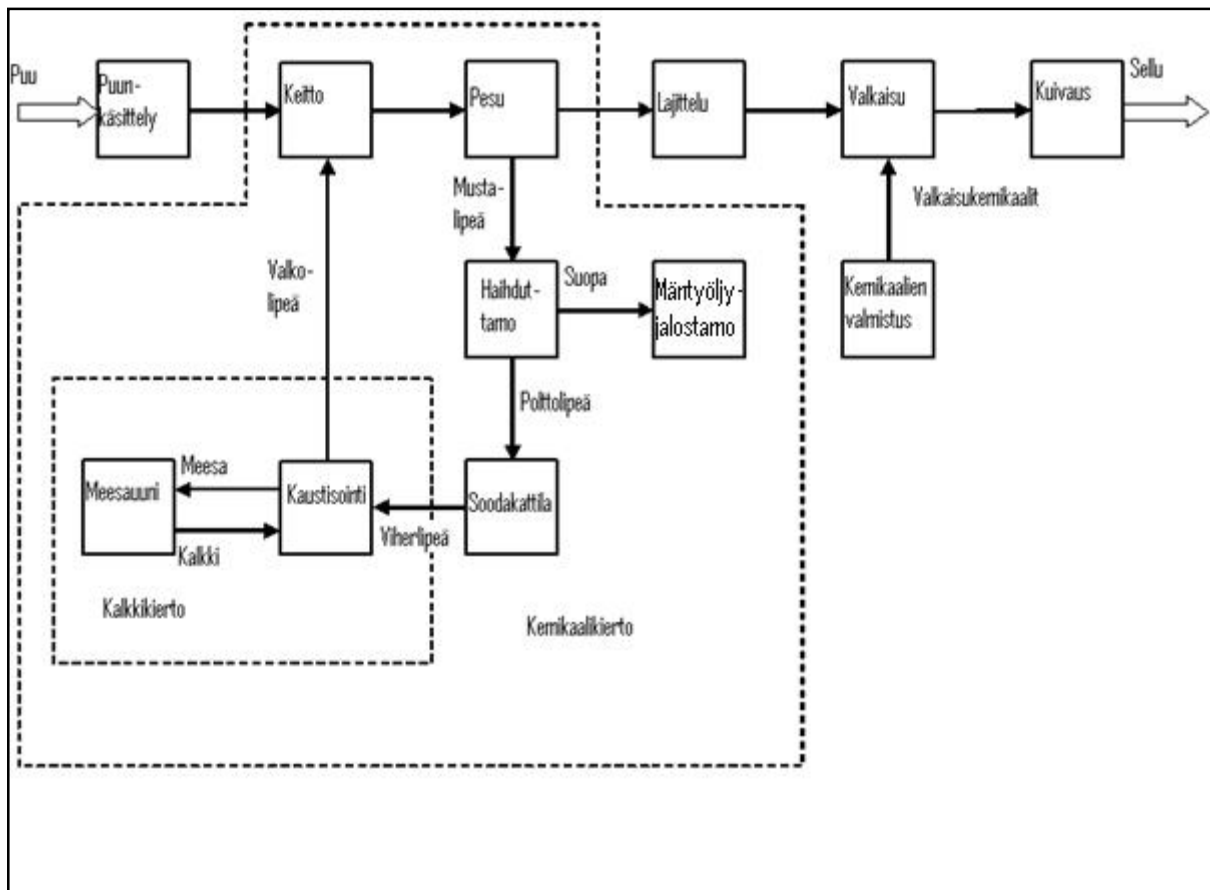
Sellutehtaat pyrkivät löytämään keinoja sähköntuotantonsa maksimoimiseksi. Sellutehtaiden höyrynpainetasojen valinnat perustuvat melko vanhoihin valintoihin. Sähköntuotantoa voitaisiin lisätä laskemalla tehtaan höyrynpainetasoja ja paisuttamalla höyry turbiinissa matalampaan vastapaineeseen. Matalampien höyryn paineiden käyttö merkitsee kuitenkin myös tehtaan investointikustannusten nousemista, höyrylinjojen ja laitteiden lämmönsiirtopintojen kokojen kasvaessa.

Tässä työssä tarkastellaan höyrynpainetasojen vaikutusta Suomeen sopivien, integroitujen ja integroimattomien sellutehtaiden sähköntuotantoon. Erilaisille tehdastyypeille muodostetaan vuosikeskiarvotaseet, sekä investointiarviot käytettävien höyrynpainetasojen mukaan. Vuosikeskiarvotaseiden ja investointiarvioiden avulla pyritään löytämään taloudellisesti optimaaliset paineet tehtaiden matalapainetasoille. Työssä tarkastellaan myös nuohoushöyryn paineen alentamisen vaikutuksia tehtaan sähkön tuotantoon. Lisäksi työssä tarkastellaan nykyisen matalapainetason rinnalle rakennettavan, alemmalla painetasolla

toimivan matalapainelinjaston, vaikutuksia tehtaan vuosikeskiarvotaseeseen, sekä muodostetaan tapaukselle investointiarvio.

3 SELLUTEHTAAN TOIMINTA

Suomessa kemiallisen sellun valmistus tapahtuu sulfaattisellumenetelmällä. Sulfaattisellumenetelmässä puukuitujen erottaminen toisistaan tapahtuu keittokemikaalien ja lämmön avulla. Tehdas koostuu kuitulinjasta, jossa massanvalmistus tapahtuu, sekä kemikaalikierrosta, jossa tuotetaan kemikaaleja keittoon, sekä lämpöä. Kemikaalikierro on edelleen jaettu lipeäkiertoon ja kalkkikiertoon. Mahdollisimman suuri osa keitossa tarvittavista kemikaaleista pyritään palauttamaan uudelleen käytettävään muotoon. Kuvassa 4 on kuvattu sulfaattisellutehtaan periaatteellinen prosessijako. Seuraavissa kappaleissa on kuvattu pääpiirteittäin tyypillisen, suomalaisen sulfaattisellutehtaan toiminta.



Kuva 4 Sulfaattisellutehtaan periaate toimintakaavio.

3.1 Puun käsittely

Suomessa sellun raaka-aineena käytetään pääasiassa mänty- ja koivutukkeja, sekä jonkin verran haapaa. Tukit ovat noin 2-6 metriä pitkiä ja halkaisijaltaan noin 7- 15 cm. Ne tuodaan auto-, laiva- tai junakuljetuksena tehtaan puukentälle, josta ne siirretään kuorintaan. Kuorinnan ensimmäisessä vaiheessa puut pestään irtoliasta lämpimällä vedellä, joka myös sulattaa jäiset puut. Varsinainen kuorinta tapahtuu kuorintarummussa, jossa puut hankautuvat toisiaan vasten ja kuori jauhautuu irti. Kun irronneesta kuoresta on poistettu kivet ja muut epäpuhtaudet, se revitään ja puristetaan, jonka jälkeen kuori kuljetetaan hakekentälle varastoitavaksi. Kuori voidaan polttaa tehtaan kuorikattilassa.

Kuorimisen jälkeen rangat syötetään hakkurille, jossa niistä hakataan tasakokoisia, ellipsimäisiä paloja. Yleisimmin hakettaminen tapahtuu kiekkohakkurilla, jossa puun leikkaaminen tapahtuu pyörivällä teräkiekolla. Hakettamisen jälkeen hakkeesta seulotaan sellun raaka-aineeksi sopiva tasalaatuinen ja oikean kokoinen hake. Sopimaton hake, oksat ja kepit murskataan ja poltetaan kuoren joukossa. Sellun keittoon menevä hake kuljetetaan hakekentälle varastoitavaksi avovarastoihin tai hake silloihin. (Kivistö 2008, 1-3)

3.2 Sulfaattisellun keitto

Sellun keitossa puukuidut erotetaan toisistaan liuottamalla kuitujen sidosaine, ligniini puusta lämmön ja kemikaalien avulla. Keitto kemikaaleina käytetään natriumhydroksidia (NaOH) ja natriumsulfidia (Na_2S). Keittokemikaalit sisältävä valkoliipeä sisältää myös muun muassa natriumkarbonaattia (Na_2CO_3) ja natriumsulfaattia (Na_2SO_4). Sellun keittotekniikoina käytetään, joko vuokeittoa tai eräkeittoa. Eräkeitto oli ainoa keittotapa aina 1950-luvulle saakka. 1960-luvun alussa energiatehokkaampi vuokeitin alkoi kilpailla eräkeittimen kanssa. Eräkeitteletekniikassa tapahtui merkittäviä parannuksia vasta 1980-luvulla, kun keittimen energiatehokkuus ja kemikaalien käyttötehokkuus parantuivat merkittävästi SuperBatch-keittimen myötä. (Gullichsen, Fogelholm1999, A493)

3.2.1 Eräkeitto

Eräkeitossa keittimessä valmistetaan yksi hake-erä kerrallaan, ennen sen tyhjentämistä ja uuden erän keittämistä. Käytössä on useita keittimiä, jotka toimivat kukin eri vaiheessa keittoa. Käytetyt keittoliemet kierrätetään, jotta niiden sisältämä lämpöenergia ja keittokemikaalit saataisiin talteen ja voitaisiin hyödyntää seuraavassa keittoerässä. Keittimen haketäyttö tehdään matalapainehöyryn kanssa, jolloin hakkeesta saadaan poistettua reaktiota haittaavaa ilmaa. Täytön jälkeen keittimeen pumpataan edellisestä keittoerästä talteen otettua mustalipeää. Lipeä poistaa hakkeesta lopun ilman ja esilämmittää sen 80 -90 °C: een. Lämminlipeätäytön loppuvaiheessa keittimen yläosassa oleva venttiili suljetaan ja keittimen paine nousee. Tämän jälkeen alkaa kuumalipeätäyttö, jossa keittimeen pumpataan 160 -170 °C lämpöistä mustalipeää ja poistetaan lämminlipeää. Talteen otettava lämminlipeä pumpataan lämminmustalipeäakkuun. Kun keitin on 140 °C lämpötilassa, aloitetaan myös kuuman valkolipeän pumppaus. Tämän jälkeen keitin lämmitetään keittolämpötilaansa noin 165 -170 °C. Yleensä tarvitaan vain 10 -15 °C:n lämmönnosto. Lämmitys tapahtuu höyryllä, joko kierrättämällä lipeää lämmönsiirtimissä tai suoralla höyrylämmityksellä, jolloin höyryn lauhteita ei saada takaisin. Varsinainen keitto aika on noin 35 -60 minuuttia. Keitto keskeytetään pumppaamalla keittimiin 60 -80 °C lämpötilassa olevaa pesulipeää. Keitossa käytetty kuumamustalipeä poistuu paineistettuihin kuumamustalipeäakkuihin. Syrjäytyksen jälkeen keitin tyhjennetään ja massa pumpataan puskusäiliöön. Puskuvaiheessa keittimen lämpötila on alle 100 °C.

Eräkeiton etuja ovat muun muassa pieni höyryn tarve, joustavuus ja kemikaalien tehokas hyödyntäminen. Nykyaikaisia eräkeitto menetelmiä ovat Cold Blow-, SuperBatch- ja Enerbatch-menetelmät. (Gullichsen, Fogelholm1999, A494-497) Eräkeitton menetelmä on käytössä muun muassa UPM Kymmenen Kaukaan tehtailla. (Vakkilainen 19.08.2010)

3.2.2 Vuokeitto

Vuokeitossa käytetään vain yhtä jatkuvatoimista keitinastiaa. Vuokeittimissä käytetään hydraulista keittoa tai höyry-nestefaasikeittoa. Hydraulisessa keitossa lämmitys tapahtuu

epäsuorasti lämmönsiirtimissä kun taas höyry-nestefaasikeitintä lämmitetään suoralla höyrylämmityksellä. Keittimen yläosaan syötetään koko ajan haketta ja keitetty massa poistetaan sen alaosasta. Kuvassa 5 on esitetty yleiskuva vuokeittoprosessista ja –laitteistosta.

Keitin on jaettu vyöhykkeisiin, joissa keiton eri vaiheet tapahtuvat. Ensimmäisessä vaiheessa hake syötetään hakesiilosta matalapainesulkusyöttimellä pasutusastiiaan. Pasutusastiassa hakkeesta poistetaan höyryn avulla ilmaa. Höyrynä voidaan käyttää keittimen jälkeisen mustalipeän paisumisesta saatavaa höyryä tai matalapainehöyryä. Kaikissa tapauksissa pasutusastiassa tapahtuvaa esihöyrytystä ei kuitenkaan tehdä. Pasutusastiasta hake tippuu romuloukkuun, jossa hake upotetaan lipeään. (Virkola 1983, 367-369) Korkeapainepurkain siirtää hakkeen 100-150 kPa:n matalapaineesta yli 1 MPa:n prosessipaineeseen. Hake pumpataan lipeävirtauksen avulla syöttökiertopumpulla keittimen yläruuville. Tyypillisesti hydraulisen keittimen paine on noin 10 -15 bar:a ja lämpötila noin 100 -135 °C. Keittimessä hake valuu ylhäältä alaspäin kaikkien prosessien läpin. (Gullichsen, Fogelholm1999, A513-519)

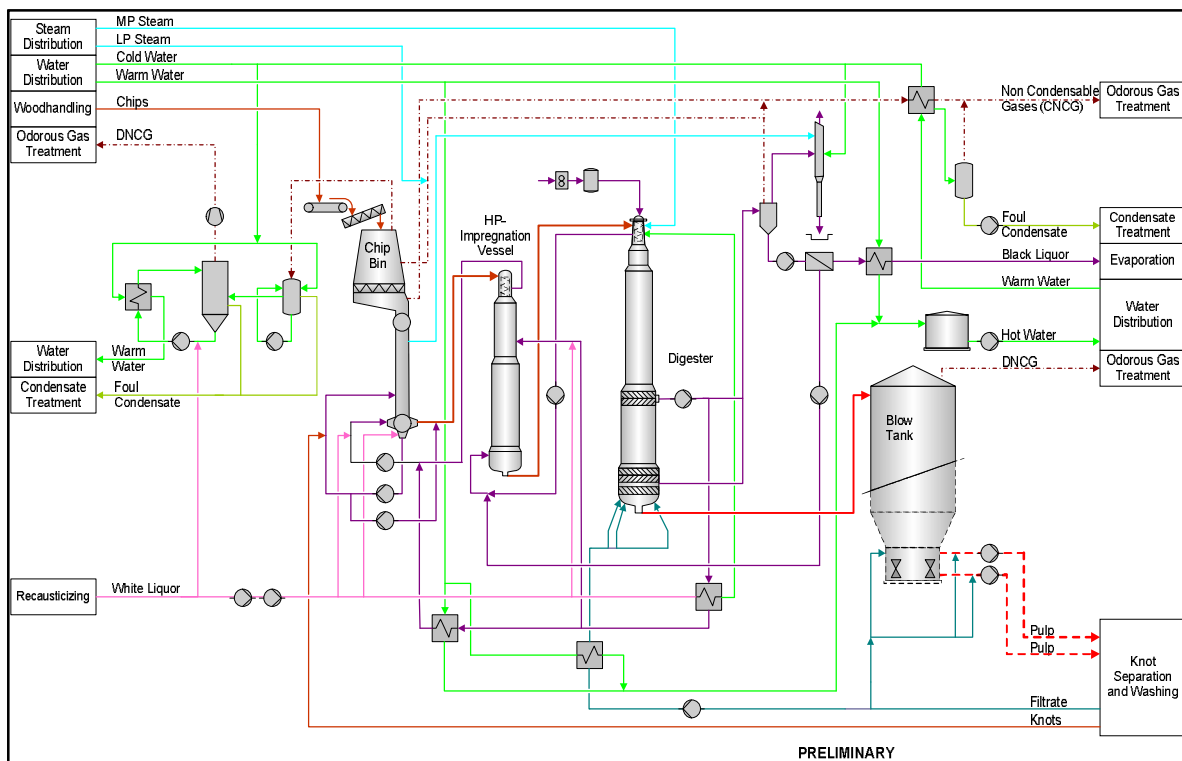
Keittimen yläosassa sijaitsee imeytysvyöhyke, jossa valkolipeä imeytyy hakkeeseen. Vaiheen lämpötila on noin 115- 125 °C ja imeytysaika 45-60 minuuttia. Lipeä poistetaan imeytysvyöhykkeen alaosasta ja lämmitetään noin 150 °C:een ja palautetaan keittimeen keskusputkesta vaiheeseen suunnilleen samalle tasolle.

Toisen vaiheen jälkeen lipeä lämmitetään 150 -170 °C: n keittolämpötilaan. Hake viipyy keittovaiheessa 1.5-2.5 tuntia. Keitto vaihetta seuraa lipeän poistovaihe, jossa hakkeeseen sitoutumaton lipeä poistetaan keittimestä. Poistettu lipeä paisutetaan ilmakehän paineeseen, jolloin se kiehuu. Kuten aiemmin kerrottu, käytetään syntynyt höyry hakkeen esihöyrytykseen pasutusastiassa ja höyrystimessä.

Keitto pysäytetään keittimen alaosassa sijaitsevassa pesuvaiheessa. Pesu voidaan suorittaa esimerkiksi Hi-Heat menetelmällä, jossa massaa pestään vastavirtaan kulkevalla pesusuodoksella. Pesuvaiheessa kiertävän suodoksen lämpötila on noin 130 °C ja pesuaika 1-

4 tuntia. Lisäksi keittimen pohjalle pumpataan alle 80 °C:n lämpötilassa olevaa pesuliipeää. Suurin osa pesuliipeästä pumpataan valmiin massan mukana puskusäiliöön. Massan poistolämpötila on noin 85-90 °C. Keittoliipeä ja osa pesuliipeästä pumpataan paisuntavaiheiden kautta haihduttamolle.

Vuokeiton etuina eräkeittoon verrattuna ovat muun muassa energiatehokkuus, tilatehokkuus, pienempi tehontarve, sekä pienemmät ainevirrat. (Gullichsen, Fogelholm1999, A513-519)



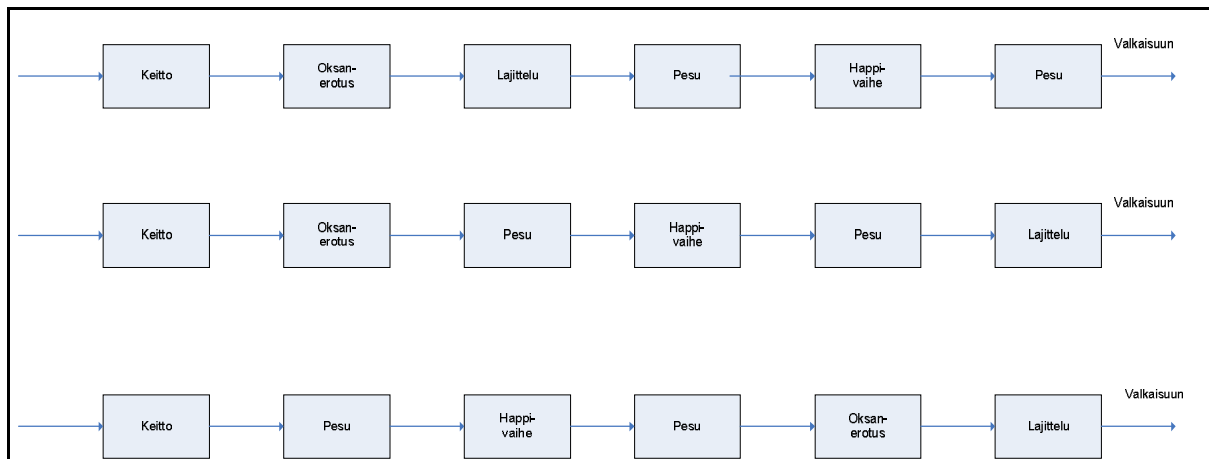
Kuva 5 Vuokeittolaitteisto (Pöyry Oy 2006)

3.3 Massan pesu ja lajittelu

Keiton jälkeen massa pestään ja lajitellaan. Pesu tehdään usein vaiheittain vastavirtapesuna. Vastavirtapesussa vaiheen pesunesteenä käytetään aina edellisestä vaiheesta saatavaa pesulientä. Tällöin vain viimeisen vaiheen pesu tapahtuu puhtaalla vedellä. Tällöin valtaosa

massan sisältämistä jäänöskemikaaleista saadaan talteen ja jäteveden puhdistustarve pienenee. (Virkola 1983, 683)

Lajittelun tarkoituksena on poistaa pestystä massasta kiinteät epäpuhtaudet, kuten hajoamaton puu, oksat ja hiekka, mahdollisimman pienin primäärikuituhäviöin. Epäpuhtauksia erotetaan massan joukosta kokoeroon perustuen seulalla tai tiheyseroon perustuen syklonissa. (Gullichsen, Fogelholm 1999, A15, A122) Massaa pestään myös valkaisuvaiheiden välissä. Pesu-, valkaisu- ja lajitteluvaiheiden järjestys voi vaihdella. Kuvassa 6 on esitetty vaihtoehtoisia järjestyksiä massan pesulle ja lajittelulle.



Kuva 6 Pesu-, lajittelu- ja happivaiheen sijoitus mahdollisuuksia.

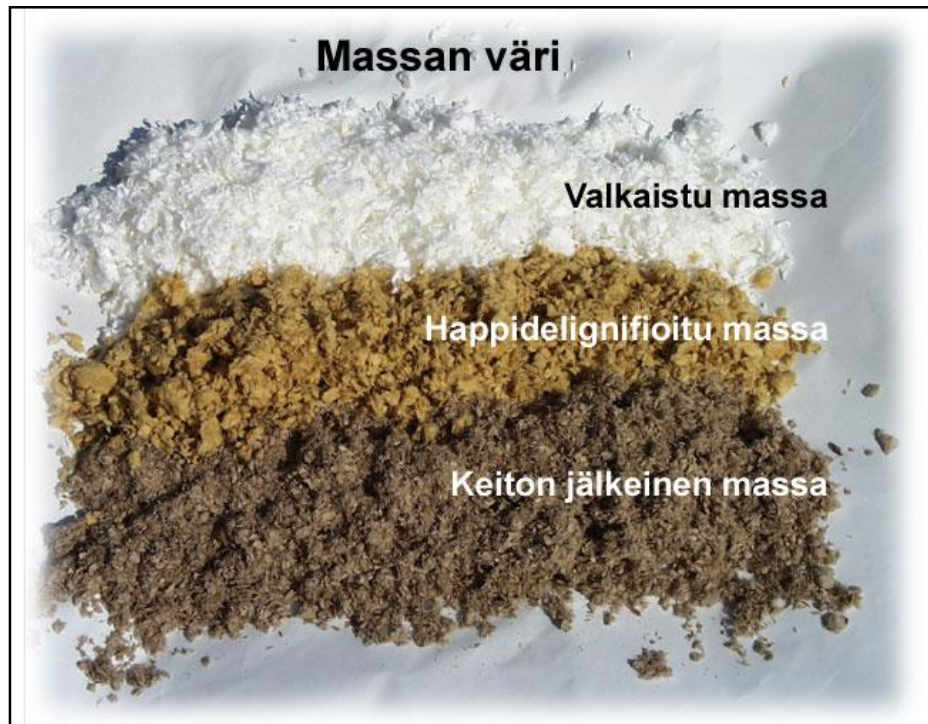
3.4 Happidelignifiointi

Sellu ja useimmat puun polysakkarideista ovat luonnostaan kirkkaan väristä, mutta ligniini antaa niille tummemman värin. Korkeasta ligniinin erotusasteesta huolimatta kemiallinen sellu on vielä tummaa pesuvaiheen jälkeen. (Gullichsen, Fogelholm 1999, A15) Ligniinipitoisuuden alentaminen ennen valkaisua on tärkeää myös tehtaan ympäristön suojelun kannalta. Happidelignifioinnissa sellu pumpataan sekoittimeen alkaliin, kuten oksidoidun valkolipeän, sekä hapen ja höyryn kanssa. Tämän jälkeen kaasut erotetaan

sellusta ja sellu pestään ennen valkaisua. Happideligfiointi on korkeista pääomakustannuksista huolimatta kannattava, koska sillä voidaan alentaa valkaisun kemikaalitarvetta ja pienentää tehtaan jätevesi kuormitusta merkittävästi. (Gullichsen, Fogelholm 1999, A137-139)

3.5 Valkaisu

Happideligfioinnin lisäksi massaa valkaistaan myös kemiallisesti. Massan vaaleuden lisäksi valkaisulla voidaan vaikuttaa myös epäpuhtauksien määrään, massan viskositeettiin ja lisätä massan alfaselluloosapitoisuutta. (Virkola 1983, 811) Valkaisu voidaan tehdä poistamalla värin aiheuttavaa ligniiniä tai värjäämällä sitä. Valkaistu ligniini kuitenkin kellertyy ja aiheuttaa ajan myötä myös paperin kellertymisen. Valkaisu voidaan tehdä ECF- (Elemental Chlorine Free) tai TCF- menetelmällä (Total Chlorine Free). ECF- valkaisu tapahtuu klooridioksidilla (ClO_2), kun taas TCF- valkaisussa käytetään kloorikemikaalien sijasta happikemikaaleja kuten happea, vetyperoksidia ja otsonia. (Kivistö 2008, 11) Kuvassa 7 on esitetty sellumassan väri eri valkaisu vaiheiden jälkeen.



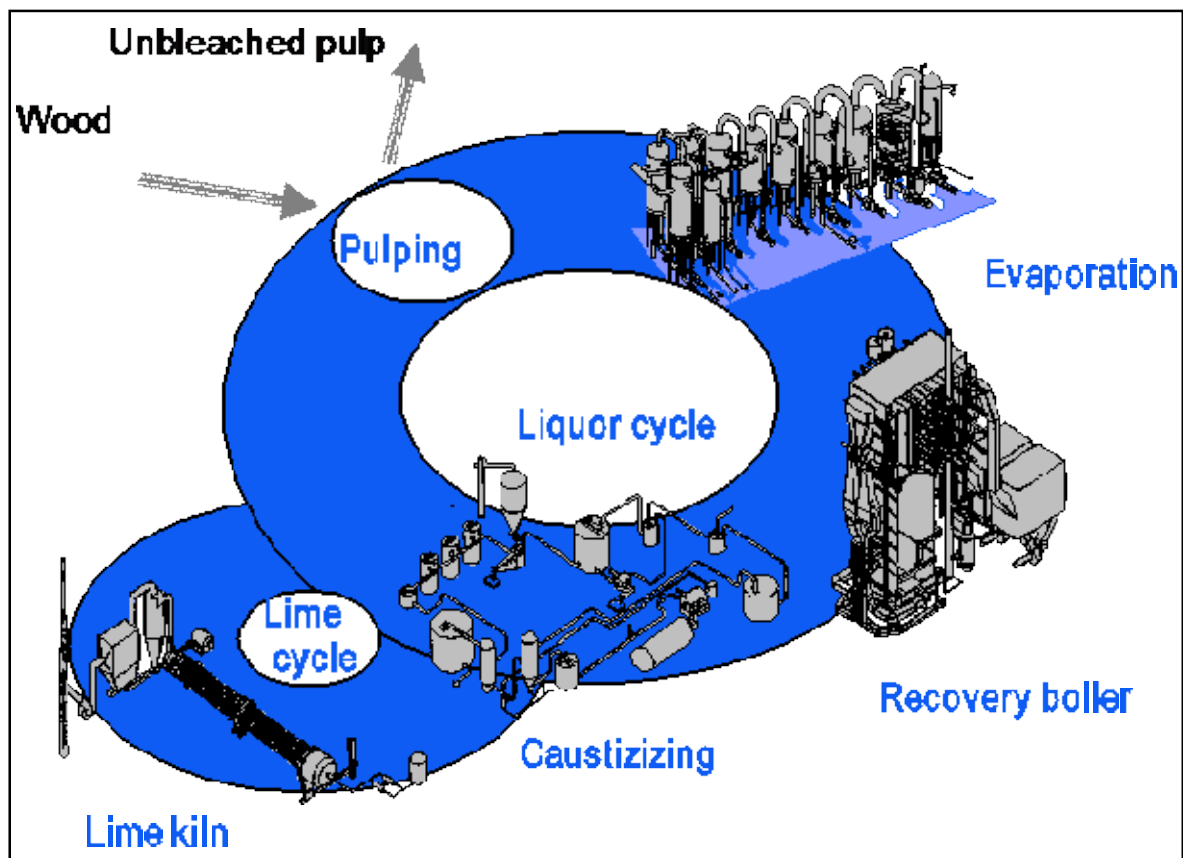
Kuva 7 Sellumassan väri. (KnopPulp 6.0)

3.6 Kuivaus

Valmis sellu kuivataan noin 90 % kuiva-ainepitoisuuteen. Integroidussa sellu- ja paperitehtaassa sellua ei aina kuivata, vaan se siirretään pumppumassana suoraan paperitehtaalalle. Sellua kuivataan ensin puristamalla, jolloin päästään noin 35- 50 % kuiva-ainepitoisuuteen. Tämän jälkeen kuivaus tapahtuu konvektio- tai kontaktikuivauksena. Säteilykuivausta ei käytetä sellun kuivaamiseen. Kontaktikuivaus tapahtuu sylinterikuivaimessa, joka koostuu joukosta höyryllä lämmitettäviä valurautasyntereitä. Massaraina kulkee kuivaimen läpi sylinterien pinnalla, jolloin sen sisältämä kosteus haihtuu ilmaan. Useimmiten mekaanisen massan kuivaus tapahtuu kuitenkin puhallinkuivaimella. Puhallinkuivauksessa kuivaimen yli kulkevaa massarainaa leijutetaan höyryllä lämmitetyllä kuivausilmalla niin ettei se pääse kosketuksiin kuivaimen kanssa. (Virkola 1983, 969-984) Kuivauksessa voidaan hyödyntää myös öljyn tai maakaasun palamisessa syntyviä kuumia savukaasuja. (Gullichsen, Fogelholm 1999, A225)

3.7 Kemikaalikierto

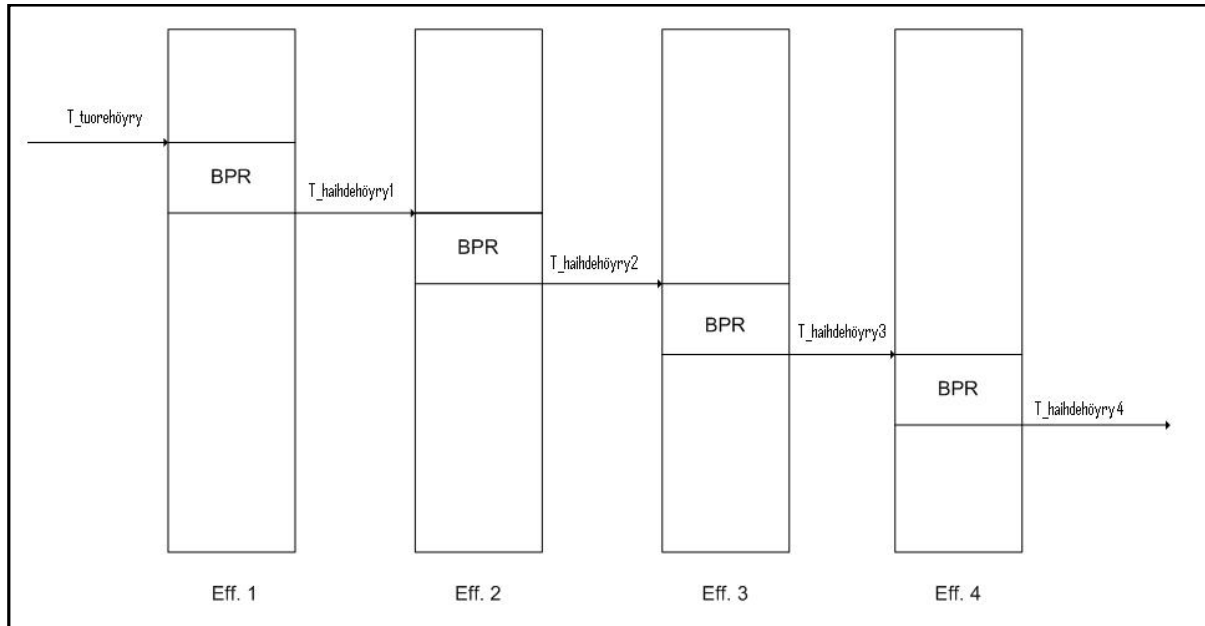
Kemikaalikierron tarkoituksena on keitossa käytettyjen kemikaalien talteenotto ja regenerointi uudelleen käytettävään muotoon, sekä mustalipeän sisältämän puuaineksen hyödyntäminen energian tuotannossa. Kemikaalikierto koostuu lipeäkierrosta, sekä meesakerrosta. Lipeäkierron tehtäviin kuuluvat pesulipeän haihdutus lipeän kuiva-ainepitoisuuden nostamiseksi, mustalipeän polttaminen, sekä keittokemikaalien talteenotto ja regenerointi uudelleen käytettävään muotoon soodakattilassa. Meesakerrosta natriumkarbonaatista kaustisoidaan natriumhydroksidia ja meesa regeneroidaan kalkiksi meesauunissa. Kuvassa 8 on esitetty sellutehtaan kemikaalikierto. Kuten kuvasta voidaan havaita, toimivat lipeä- ja meesakerrot osittain päällekkäin.



Kuva 8 Sulfaattisellutehtaan kemikaalikierto (Vakkilainen 2007, 5)

3.7.1 Haihduttamo

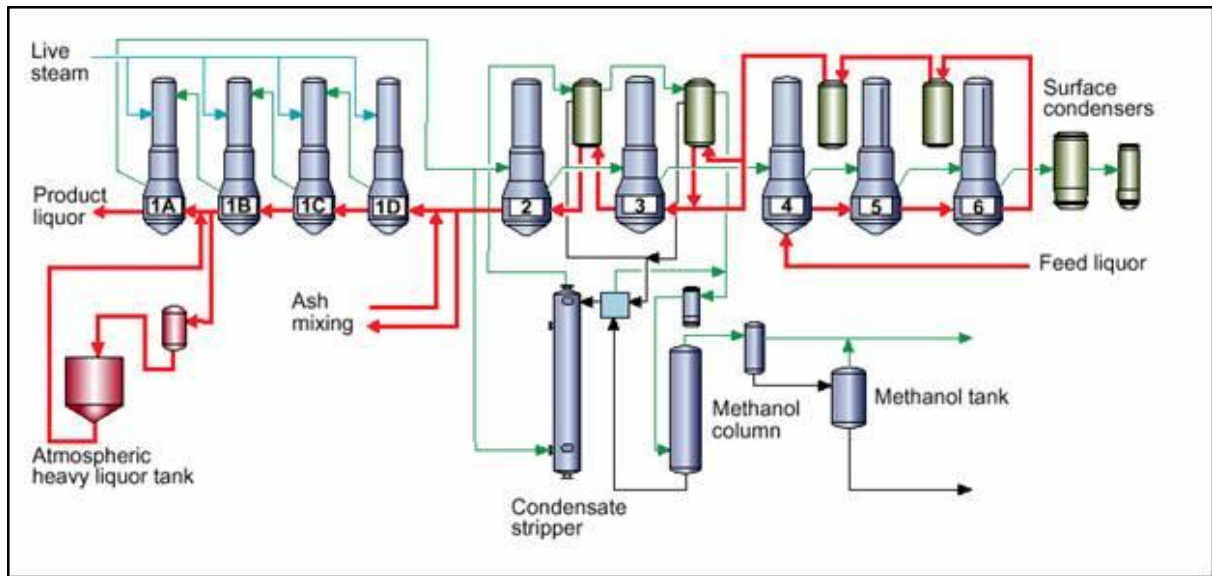
Keitosta saatavan lipeän kuiva-ainepitoisuus on noin 17 %. Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus on nostettava yli 65 %, jotta sen polttaminen soodakattilassa olisi mahdollista. Jotta lipeän poltosta ei syntyisi rikkipäästöjä, on mustalipeän kuiva-ainepitoisuus kuitenkin nostettava haihduttamalla yli 70 %. Suomalaisilla sellutehtailla mustalipeän kuiva-ainepitoisuus nostetaan haihduttamalla keskimäärin 77-78 %. (Vakkilainen 19.08.2010) Pesusta haihduttamolle tulevaa syöttölipeää vahvistetaan 20 % kuiva-ainepitoisuuteen haihduttimen jälkeisellä vahvistuslipeällä. Haihduttaminen tapahtuu 5-7 sarjaan kytketyssä haihdutinyksikössä. Jotta höyrynkulutus olisi taloudellista, tuorehöyryä käytetään vain viimeisessä vaiheessa vahvamustalipeän haihduttamiseen. Seuraavissa vaiheissa lipeän lämmittämiseen käytetään edellisten vaiheiden lipeän haihdehöyryä. Tällöin lipeä ja höyry virtaavat haihdutinyksiköstä toiseen vastakkaisiin suuntiin. Nestemäisillä seoksilla, jotka sisältävät hajoamattomia orgaanisia aineita, epäorgaanisia aineita tai molempia on korkeampi kiehumispiste kuin vedellä. Tätä lipeän ja veden kiehumispisteiden eroa sanotaan kiehumispisteen nousuksi. (Boiling Point Rise; BPR). (Gullichsen, Fogelholm 1999, B38) Jotta haihtuminen olisi mahdollista, yksikössä vallitseva paine ja lämpötila laskevat aina seuraavaan mentäessä. Paineen laskun aikaansaamiseksi viimeistä haihdutinvaihetta seuraa tyhjäpumppu tai höyryejektori. (Kivistö 2008, 16-20) Kuvassa 9 on periaatteellinen kuva kiehumapisteen noususta haihdutinyksiköissä.



Kuva 9 Höyryjen lämpötilat haihdutinyksiköissä.

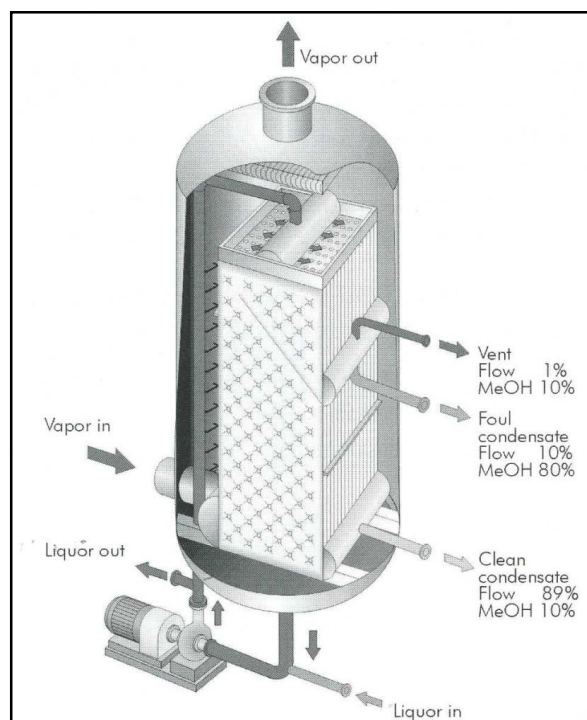
Haihdutin yksiköiden lisääminen on mahdollistanut mustalipeän haihduttamisen yli 80 % kuiva-ainepitoisuuteen. Kuiva-ainepitoisuuden noustessa lipeän viskositeetti kuitenkin nousee ja se on varastoitava paineistettuna ja aiempaa korkeammassa lämpötiloissa. Korkeammat lämpötilat voidaan välttää lämpökäsittelyllä (Liquor Heat Treatment), jolloin lipeän viskositeettiä saadaan laskettua. (Kivistö 2008, 16)

Kuvassa 10 on esitetty monivaihehaihduttamon toimintaperiaate. Lipeää seisotetaan välilipeäsäiliöissä haihdutinvaiheiden välissä, jotta mustalipeän sisältämä suopa ehtisi nousta sen pinnalle. Suopa kaadetaan lipeän pinnalta suopasäiliöön ja jatkojalostetaan esimerkiksi mäntyöljyksi. (Gullichsen, Fogelholm 1999, A83-91)



Kuva 10 Monivaihehaihduksen toimintaperiaate. (Vakkilainen 2007, 25)

1980- luvun puoliväliin saakka nousevakalvohaihdutin (Rising film) oli laajamittaisessa käytössä. Nousevakalvohaihduttimessa lipeä pumpataan haihdutinyksikön pohjalle, josta se alkaa nousta haihduttimen putkia pitkin ylöspäin ensin lämmiten ja lopulta kiehuu. Haihduttamiseen käytetty höyry syötetään putkinipun ulkopuolelle. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B46) Myöhemmin käyttöön on otettu laskevakalvohaihduttimet (falling-film-haihdutin), joissa lipeä pumpataan haihduttimen yläosaan, josta se valuu lamellien tai putkien pintaa pitkin haihduttimen pohjalle. Lauhtuva höyry virtaa lamellin sisällä, lipeän kiehuessa sen pinnalla. Haihdutinyksiköissä puhtaat ja likaiset lauhteet, sekä haihduttamisessa syntyvät metanoli ja haisevat rikkiyhdisteet saadaan erikseen talteen. Kuvassa 11 on esitetty lamellityyppinen laskevakalvo haihdutinyksikkö. Edellisten lisäksi käytössä on ollut myös muun muassa pakkokierto-lauhduttimia. (Kivistö 2008, 16-20)



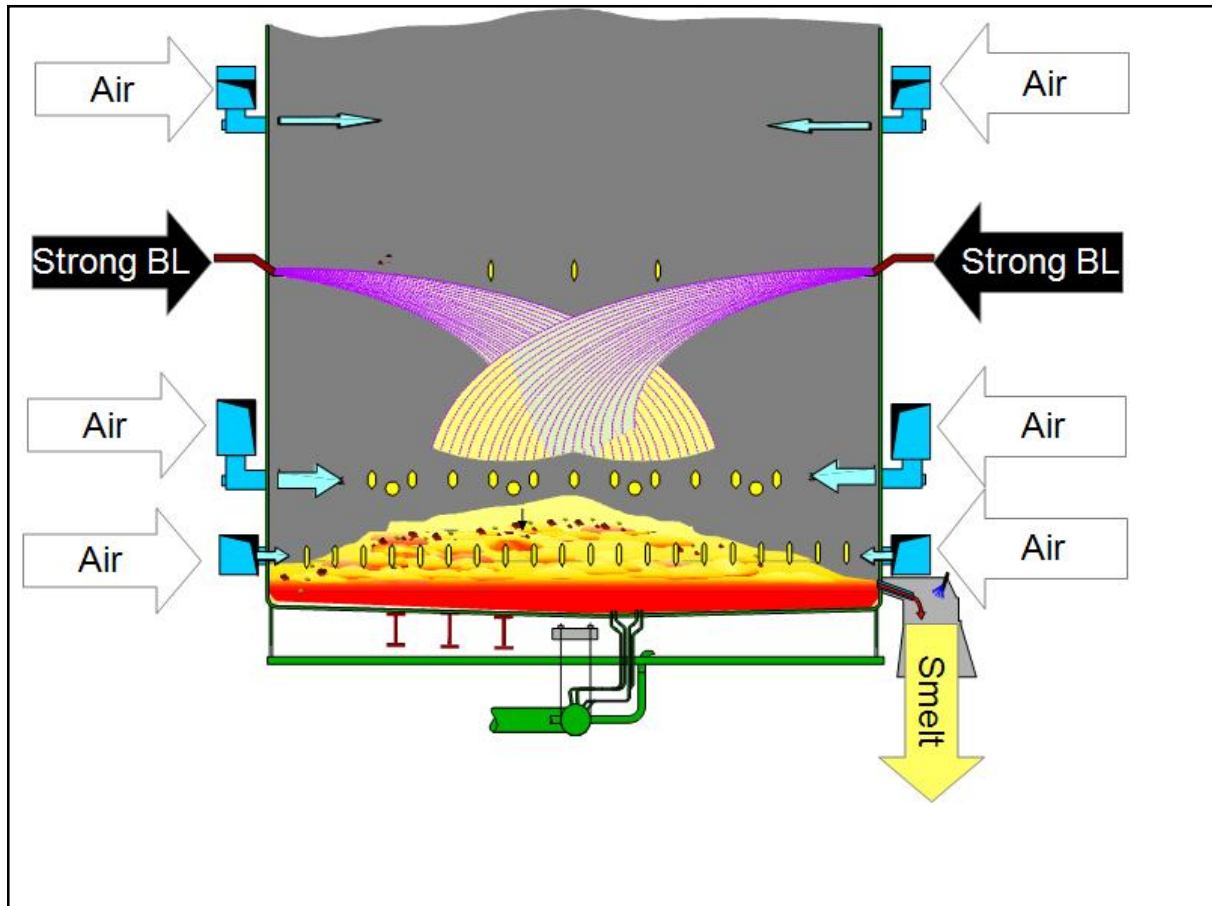
Kuva 11 Lamelli tyyppinen laskevakalvohaihdutin. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B47)

3.7.2 Soodakattila

Soodakattilan tarkoitus on ottaa talteen mustalipeän sisältämät kemikaalit ja regeneroida ne uudelleen käytettävään muotoon, sekä minimoida tehtaan jätevirtoja ympäristöystävällisellä tavalla. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B109-113)

Polttolipeä ruiskutetaan pieninä pisaroina kattilan tulipesään lusikkasuuttimilla. Tulipesässä pisara kuivuu ja haihtuvat aineet palavat. Jäännöshiili ja suurin osa epäorgaanisista aineista putoavat tulipesän pohjalle kekkoon, jossa jäännöshiili palaa. Kemikaalit sulavat lämmön vaikutuksesta ja natriumsulfaatti redusoituu natriumsulfidiksi. Parhaissa soodakattiloissa reduktioaste on jopa 99%. Tulipesän pohjalle syötetään primääri-ilmaa vain sen verran, että keon lämpötila pysyy 1000-1100 °C:ssa. Sekundääri-ilmalla varmistetaan keossa kaasuuntuneiden aineiden palaminen. Pääasiassa natriumsulfidista (Na_2S) ja natriumkarbonaatista (Na_2CO_3) koostuva kemikaalisula johdetaan sularännejä pitkin liuotinsäiliöön, jossa siihen sekoitetaan valkolipeää, jolloin siitä muodostuu viherlipeää.

(Huhtinen et al. 2000, 164- 166) Lipeän polttamista soodakattilan tulipesässä on esitetty kuvassa 12.



Kuva 12 Lipeän polttaminen soodakattilan tulipesässä. (Vakkilainen 2007, 41)

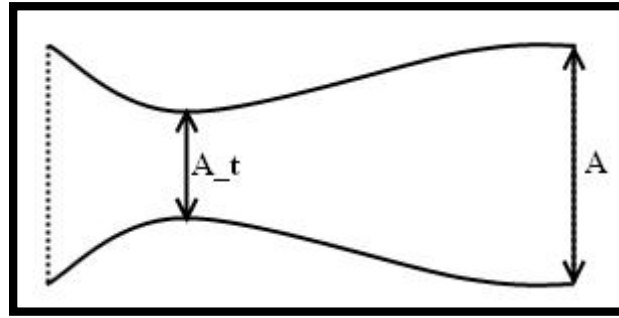
Palamisen ja reduktioreaktion aikana osa lipeän kemikaaleista höyrystyy. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B122) Höyrystyneet kemikaalit ja lentotuhka, josta yli 90 % on natriumsulfaattia, poistuvat tulipesästä savukaasuvirran mukana. Kiinteässä muodossa oleva lentotuhka poistetaan savukaasuista kattilan jälkeisellä sähkösuotimella. Sula tuhka jähmettyy kattilan lämmönsiirtopinnoille, muodostaen vaikeasti poistettavia kerrostumia. (Huhtinen et al. 2000, 166) Kerrostumat heikentävät lämmönsiirtimien lämpövirtaa ja aiheuttavat savukaasujen virtausnopeuden noususta johtuvaa painehäiviötä savukaasuvirrassa. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B124) Kerrostumien muodostumiseen voidaan vaikuttaa vähentämällä savukaasujen happipitoisuutta, nostamalla polttolipeän kuiva-ainepitoisuutta ja

mitoittamalla tulipesä riittävän suureksi, jotta savukaasujen lämpötila tulistin alueella on riittävän alhainen. (Huhtinen et al. 2000, 166)

3.7.3 Nuohoimet

Savukaasukanavia ja putkipintoja on nuohottava jatkuvasti niille kertyvästä liasta. Soodakattilan tulistinpintojen nuohoukseen käytetään korkeapainehöyryllä toimivia, ulos vedettäviä höyrynuohoimia. Koska nuohoinputket työnnetään kattilaan vain nuohouksen ajaksi ja niiden valmistamiseen käytetään kuumankestäviä materiaaleja, voidaan niitä käyttää jopa 1500 °C lämpötiloissa, tulistimien nuohoukseen. (Huhtinen 2000, 214) 4-6 metriä pitkät ja 7.15-15 cm halkaisijaltaan olevat nuohoinputket liikkuvat tulistin putkiston välissä 1-3 m/min nopeudella. Jotta nuohoaminen tapahtuisi koko lämmönsiirtimen leveydellä, on nuohoimet sijoitettu kattilan vastakkaisille puolille. Nuohoushöyryä ruiskutetaan soonisella nopeudella pyörivien nuohoinputkien päässä olevista suuttimista. Yleensä putkessa käytetään kahta 2.5-3.8 cm kokoista suutinreikää. (Teir 2003, 97) Nuohoimessa käytettävä höyry otetaan yleensä reduktioventtiilillä tulistin vaiheiden välisestä putkesta. Jotta höyryn kulutus pysyisi mahdollisimman tasaisena, käytössä on yleensä kokoajan yksi nuohoin. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B124)

Soodakattilan tulistinpinnat nuohotaan korkeapaineisella höyryllä ulos vedettävien nuohoimien avulla. Nuohoimen päässä olevat suuttimet ovat suppeneva-laajeneva tyyppisiä de laval- suuttimia. Suuttimen avulla höyry saadaan purkautumaan suuttimesta ylääänien nopeudella. Alisoonisella nopeudella virtaava höyry saadaan kiihtymään äänen nopeuteen paisuttamalla sitä suppenevassa suuttimessa. Kun painesuhde suuttimen yli on riittävän korkea, alkaa kaasu kiihtyä ylisooniseen nopeuteen suuttimen kurkun jälkeen. Kuvassa 13 on esitetty laval- suuttimen perusmuoto. Suuttimen muodon kannalta ratkaisevimmat mitat ovat suuttimen kurkun (A_t) ja suun pinta-ala (A).



Kuva 13 De Laval- suuttimen peruskuva.

Höyryn nopeuden kannalta ratkaisevaa on suuttimen kurkun ja suun pinta-alojen, sekä paineiden suhde. Vaaditun Machin-luvun saavuttamiseksi tarvittava suuttimen kurkun ja suun painesuhde voidaan ratkaista yhtälöllä 1.

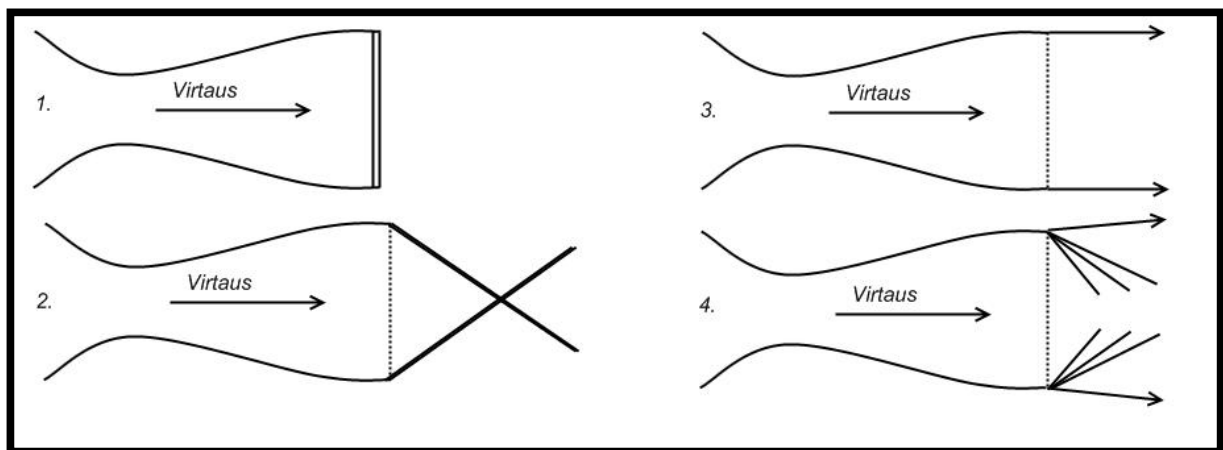
$$\frac{p}{p_t} = \left(\frac{\gamma-1}{2} * M^2 + \frac{\gamma}{\gamma-1} \right)^{-\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (1)$$

, missä	p	paine suuttimen jälkeen [Pa]
	p_t	paine suuttimen kurkussa [Pa]
	γ	[-]
	M	Machin luku [-]

Höyryn aineominaisuuksilla kaasu saavuttaa äänen nopeuden suuttimen kurkussa mikäli painesuhde suuttimen kurkun ja suuttimen jälkeisen tilan välillä on vähintään $\frac{p}{p_t}$.

Tällöin virtauksella on sooninen nopeus suuttimen kurkussa, mutta painesuhde ei ole riittävän suuri ylisoonisen virtauksen kehittymiseen suuttimen laajenevassa osassa. Kun painesuhdetta nostetaan edelleen, muodostuu suuttimen laajenevaan osaan kohtisuora tiivistysisku, jossa kaasun paine kasvaa äkillisesti ja virtausnopeus tippuu jälleen alisooniseksi. Kun painesuhdetta edelleen kasvatetaan siirtyy tiivistysaalto lähemmäksi suuttimen päätä. Kuvassa 14 on esitetty tiivistys- ja paisunta-aaltojen muodostuminen suuttimessa. 1. kohdassa

on kuvattu tapaus, jossa kohtisuora tiivistysaalto muodostuu aivan suuttimen päähän. Kun painesuhdetta kasvatetaan edelleen, alkaa suuttimen päässä syntyä vinoja tiivistysaaltoja. Tapaus on kuvan kohdan 2. mukainen. Kuitenkin edelleen painesuhdetta kasvatettaessa löydetään tila, jossa kaasu virtaa suuttimesta puhtaasti ilman tiivistysaaltoja. Kaasun virtaus de Laval- suuttimesta ilman tiivistysaaltoja on esitetty kuvan 14, kohdassa 3. Tämän jälkeen painesuhdetta edelleen kasvatettaessa tapahtuu virtaus suuttimen päästä lähtevien vinojen paisunta-aaltojen kautta. Tapauksen mukainen ”alipaisuminen” on kuvattu kuvan 14 kohdassa 4. Koska höyryn virtausnopeus voi olla suppenevan osan jälkeisessä suuttimen kurkussa enimmillään äänennopeus, virtauksen massavirta ei voi kasvaa tästä suuremmaksi, vaikka painesuhdetta kasvatettaisiin. Tämän vuoksi suutin ”tukkeutuu” painesuhteen ylittäessä kriittisen arvon. (Backman et al. 2006, 38-43)

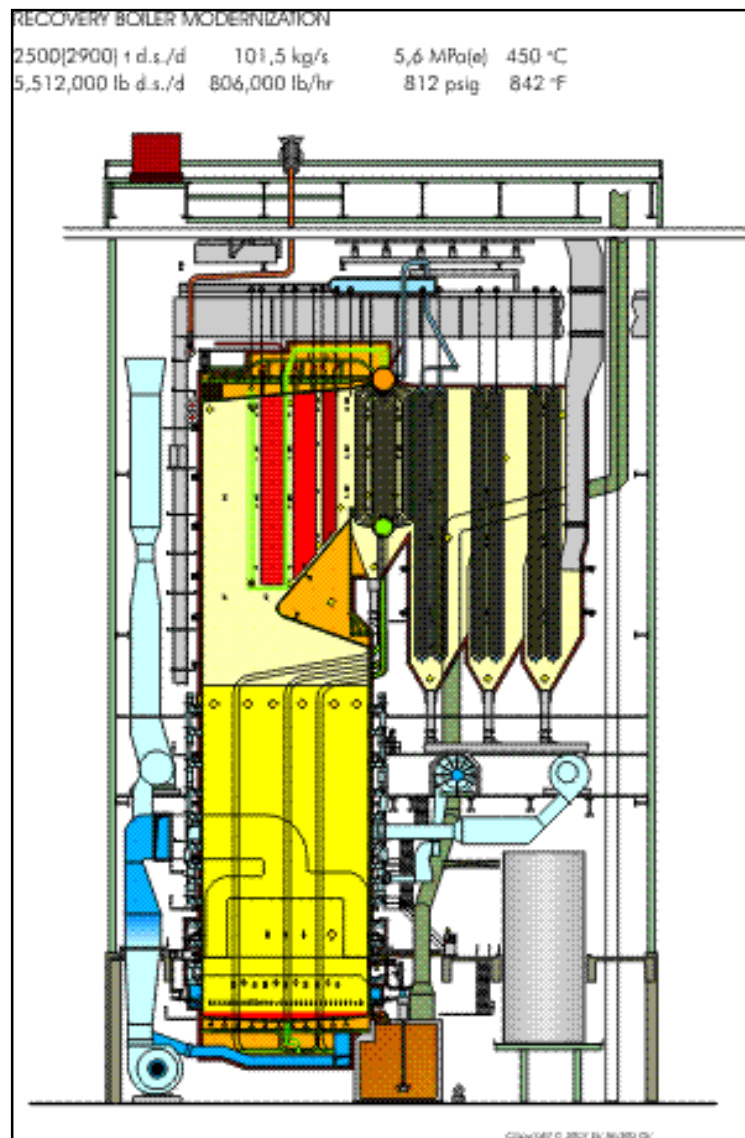


Kuva 14 Tiivistys- ja paisunta-aaltojen muodostuminen Laval-suuttimessa.

3.7.4 Kattilan vesi-höyrykierto

Höyrykattiloissa veden höyrystämiseen käytetään jokseenkin samaa tekniikkaa riippumatta polttoaineesta. Kattilan vesikierrrossa syöttövesiöstä pumpattavaa vettä esilämmitetään savukaasuilla ekonomaiserissa. Ekonomaiserista vesi pumpataan lieriöön, josta se virtaa kattilan alaosaan, tulipesän seinät muodostaviin höyrystin putkiin. Luonnonkiertokattiloissa vesi virtaa lieriöstä höyrystinputkiin höyryn ja veden tiheyseron vuoksi. Kun kattilan paine ylittää kriittisen pisteen (221 bar) luonnonkierto ei ole enää mahdollinen, koska lieriön

laskuputken ja höyrystinputkien välinen tiheysero on liian pieni. Tällöin joudutaan käyttämään pakkokiertoa. Pakkokiertoa käytetään, kun höyryä pumpataan lieriöstä höyrystinputkiin pakkokiertopumpun avulla. Putkissa muodostunut höyry virtaa takaisin lieriöön, jossa höyry ja vesi erotetaan toisistaan. Lieriöstä erotettu höyry tulistetaan kattilan tulistimissa ja johdetaan turbiinille. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B255- 264) Kuvassa 15 on esitetty soodakattilan periaatekuva, jossa on kuvattu myös kattilan vesi-höyry-, sekä ilmakierto.

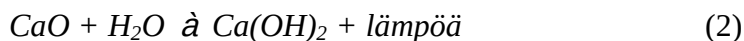


Kuva 15 Soodakattilan periaatepiirros. (Low Nox Retrofit 2010)

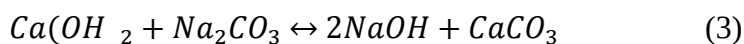
3.7.5 Kaustisointi

Kaustisointilaitos mahdollistaa sellutehtaan jatkuvan toiminnan ilman suurta kemikaalien korvaus tarvetta. Kaustisoinnin päätehtävä on tuottaa riittävästi valkolipeää keiton tarpeisiin. Kaustisoinnin yhteydessä toimii meesauuni, jolla meesasta voidaan valmistaa kaustisoinnissa käytettävää poltettua kalkkia.

Kaustisoinnin ensimmäisessä vaiheessa soodakattilalta tulevasta viherlipeä selkeytetään ja siitä poistetaan sakkaa. Meesauunilta saatava poltetu kalkki sammutetaan viherlipeään sammuttimessa. Tällöin viherlipeän vesi reagoi kalkin kanssa. Reaktiossa syntyy kalsiumhydroksidia (Ca(OH)_2), sekä lämpöä. Viherlipeän lämpötila nousee reaktion vaikutuksesta 14-17 °C. Sammutusreaktio on esitetty yhtälössä 2.



Syntynyt kalsiumhydroksidi reagoi viherlipeän natriumkarbonaatin (Na_2CO_3) kanssa, muodostaen natriumhydroksidia (NaOH) ja kalsiumkarbonaattia (CaCO_3). Reaktio päättyy tasapainotilaan. Reaktio tapahtuu kiinteiden ja liuenneiden aineiden välillä, jonka vuoksi se on hidas. Kalkkimaitoa pidetään sekoitussäiliössä 2- 2.5 tuntia, jotta reaktio ehtii päätyä tasapainotilaan. Yhtälössä 3 on esitetty kaustisointireaktio.



Kaustisoinnin jälkeen valkolipeä sisältää kaikki keitossa tarvittavat kemikaalit. Reaktiossa syntynyt meesa (CaCO_3) erotetaan valkolipeästä. Meesaa pestään toisiolauhteilla tai vedellä. Saatavaa suodosta, heikkovalkolipeää, sekoitetaan soodakattilalta saatavaan sulaan, viherlipeän muodostamiseksi. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B135- 142)

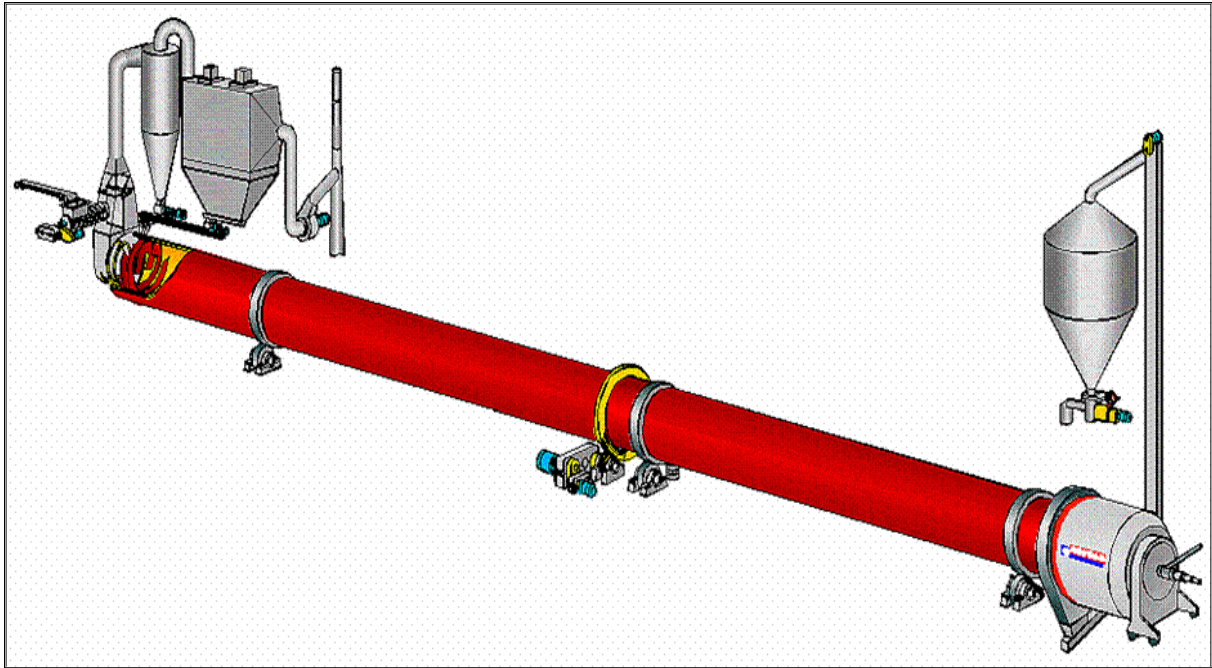
3.7.6 Meesauuni

Pesty meesa kuivataan ja siitä valmistetaan kalkkia meesauunissa. Meesaa kuivataan meesasuoitimella ja mahdollisella syklonilla, jonka jälkeen se syötetään uuniin noin 80 % kuiva-ainepitoisuudessa. (Kiiskilä, Mattelmäki 1992, 16) Uunissa meesa kuivuu, lämpenee, kalsinoituu ja lopuksi siitä sintrautuu palloja. Kalkin lisäksi reaktiossa syntyy todella paljon hiilidioksidia (CO₂). Tämän vuoksi meesauunin CO₂-päästöt voivat olla jopa 80 % modernin sellutehtaan CO₂- kokonaispäästöistä. (Vakkilainen 2008, 7) Kalsiumkarbonaatista eli meesasta muodostuu lämmön vaikutuksesta kalkkia seuraavan reaktion mukaisesti:



Kalkkia poistetaan jonkin verran kierrosta ja korvataan ostokalkilla, jotta prosessiin kuulumattomat NPE- (Non Process Elements) aineet, kuten pii (Si) ja magnesium (Mg) saataisiin poistettua. Kalkkia on myös vaihdettava, jotta sen reaktioteho ei laske. Kalkkia voidaan polttaa noin 300- 600 kertaa ennen kuin sen reaktiivisuus alkaa heiketä. (Vakkilainen 19.08.2010)

Meesauunina käytetään pyörivää kiertouunia. Meesa syötetään pulverimaissa muodossa pyörivään rumpuun. Rummun materiaalina käytetään keraamista tiiltä, sekä metallivaippaa. Jotta meesa saadaan valumaan uunin päässä olevaa poltinta kohti, on rummun oltava hieman kallellaan. Valmis kalkki valuu uunin poltinpäässä olevan hartian yli kalkin jäähdyttimeen, jossa sen sisältämää lämpöä siirretään palamisilmaan. Meesauunin polttoaineena käytetään yleensä maakaasua tai polttoöljyä. Kuvassa 16 on esitetty yleiskuvaus meesauunist.



Kuva 16 Meesaunun yleiskuva. (Vakkilainen 2007, 90)

3.8 Kuorikattila

Puunkäsittelyssä syntyvä puun kuorijäte voidaan hyödyntää tehtaan höyryntuotannossa. 1970- luvulle asti kuori poltettiin arinakattiloissa, mutta myöhemmin leijupetikattilat ovat korvanneet ne. Huonon ja epätasalaatuisen polttoaineen polttaminen on mahdollistunut tehokkaasti leijupetikattiloiden myötä.

Kuori kuljetetaan mekaanisesti polttoainesiilosta pudotusputkille, joista ne putoavat tasaisesti pedin päälle. Kattilan tulipesässä olevaa hiekkapetiä leijutetaan primääri-ilmalla. Kuplivassa kerroleijukattilassa leijutusnopeus on alhainen ja perimateriaali pysyy tulipesässä, muodostaen veden kiehumista muistuttavan kuplivan pedin. Kiertoleijupetikattilassa leijutusnopeus on niin nopea, että petimateriaalia tempautuu ilman mukana tulipesästä. Petimateriaali erotetaan kaasuista syklonissa ja palautetaan tulipesään. Polttoaine voidaan syöttää kattilaan myös tulipesään palaavan hiekan mukana. (Kivistö 2010, 8) Polttoaineen palaminen tapahtuu tulipesässä petimateriaalin joukossa. Pedin suuren lämpökapasiteetin ansiosta polttoaine kuivuu nopeasti ja syttyy lämpötilan noustua yli syttymispisteen. Jotta

3.9 Höyryturbiini

Sellutehtaan tarvitsema energia tuotetaan vastapainevoimalaitoksessa lämmön ja sähkön yhteistuotantona. Laitos tuottaa ensisijaisesti tehtaan prosesseissa tarvittavan höyryn ja tuottaa ylimääräisestä höyrystä sähköä. Kattilalta saatava korkeapaineinen tuorehöyry paisutetaan vastapaineturbiinissa matalapainetasoa vastaavaan vastapaineeseen. Tehtaan kuluttamat korkeampi paineiset höyryt, kuten nuohoushöyry ja välipainehöyry, saadaan vastapaineturbiinin välitoista. (Huhtinen et al. 2008, 63-75) Mikäli laitos tuottaa enemmän höyryä kuin kuluttaa, voidaan ylimääräinen höyry paisuttaa loppuun turbiinin jälkeisessä lauhdeperässä tai hyödyntää lämmöntuotantoon kaukolämpöperässä.

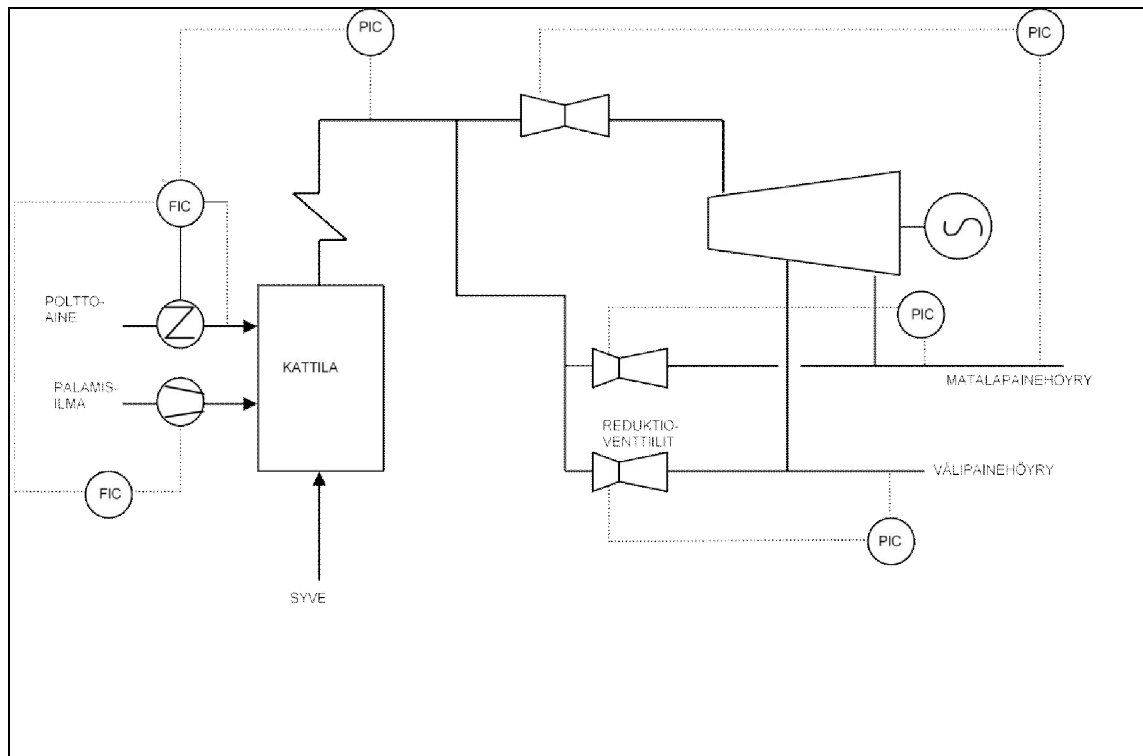
Höyryturbiinissa höyryn lämpö- ja paine-energia muutetaan turbiinin akselilla pyöriväksi mekaaniseksi energiaksi. Turbiineina käytetään aksiaali- ja radiaaliturbineja. Nimensä mukaisesti höyry virtaa aksiaaliturbiniin akselin suuntaisesti ja radiaaliturbiniin akselin säteen suuntainen. (Huhtinen et al. 2008, 109) Turbiini koostuu akselin mukana pyörivästä roottoriosasta ja kiinteästä staattoriosasta. Turbiinin pyörivä mekaaninen energia muutetaan sähköenergiaksi samalle akselille kytketyn generaattorin avulla.

Turbiinien tehot vaihtelevat 0,5- 600 000 kW. (Huhtinen et al. 2008, 109) Laitoksen rakennusaste kuvaa sähkön tuotannon suhdetta prosessilämmön kulutukseen. Metsäteollisuudessa käytettävien vastapainevoimalaitosten rakennusasteet ovat verrattain alhaisia 0,15- 0,5. (Kivistö 2010, 9)

3.10 Höyryn paineen säätö

Sellutehtailla käytettävissä vastapainehöyryä tuottavissa CHP- laitoksissa (Combined Heat and Power) höyryn paineen ja sähkötehon säätöön käytetään kiinteää paineen säätöä. Kiinteässä paineen säädössä tuorehöyryn paine pyritään pitämään vakiona, säätämällä kattilan polttoaine- ja palamisilmavirtaa. Sellutehtaalla höyrynpaineiden on pysyttävä

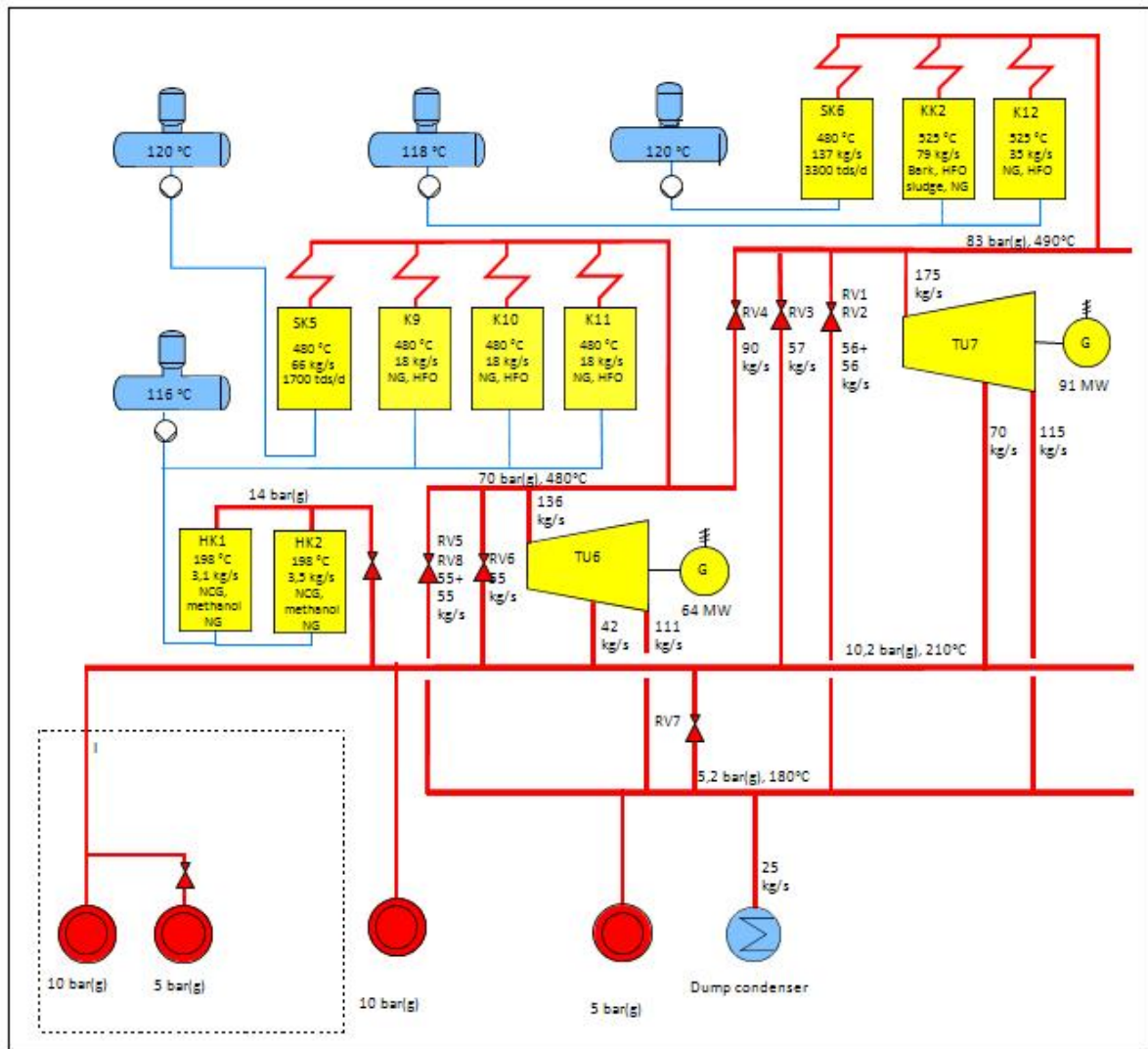
vakioina, kulutuskohteiden määräämällä tasolla, jolloin sähkötehoa ei säädetä lainkaan. Vastapaineen säätö tapahtuu ensisijaisesti turbiinin säätöventtiilin avulla matala- ja välipainehöyrylinjojen paineiden perusteella. Säättö tapa reagoi nopeasti höyryn paineen muutoksiin. Tuorehöyrypaineen säätäminen polttoainevirtaa säätämällä on huomattavasti hitaampaa. Polttoainevirran säätäminen vaikuttaa myös syötettävän palamisilman määrään. Mikäli turbiini ei ole käytössä, voidaan matala- ja välipainehöyry ottaa reduktioventtiilin kautta suoraan tuorehöyryputkesta. (Huhtinen et al. 2008, 154-158) Kuvassa 18 on esitetty höyrynpaineen säätöön käytettävien höyrynpaineen, sekä palamisilman ja polttoaineen virtausmittareiden käyttöperiaate.



Kuva 18 CHP-laitoksen höyrynpaineen säätö.

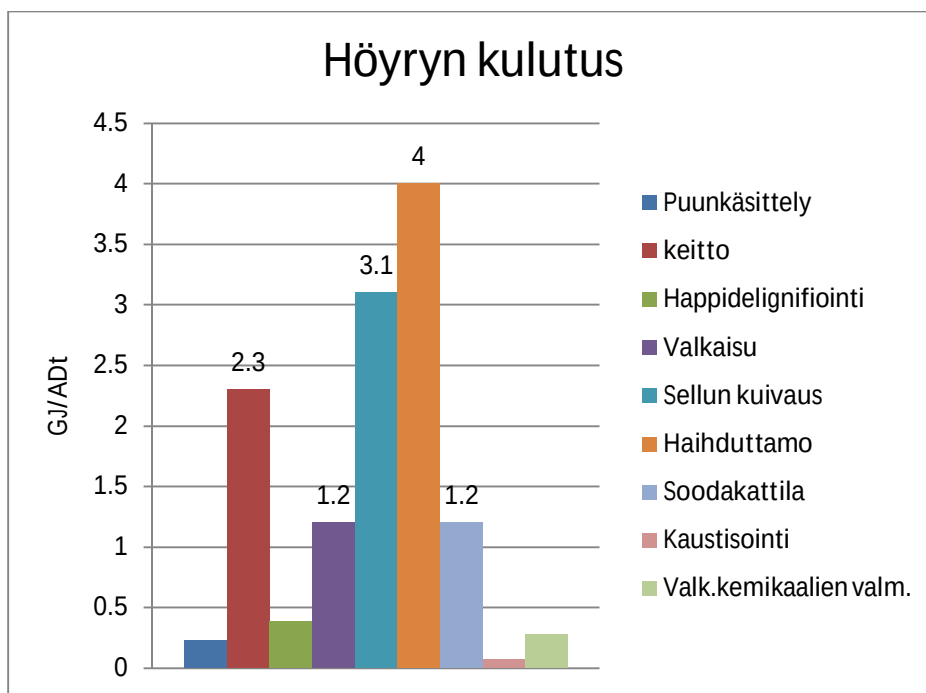
4 HÖYRYN KULUTTAJAT

Sellutehtaat kuluttavat lämpöenergiaa pääasiassa korkea-, väli-, ja matalapainehöyrynä, sekä lämpimänä vetenä. Höyryä kulutetaan pääasiassa prosessien lämmittämiseen ja paineistamiseen. Joissakin tapauksissa höyryn tuotantoon osallistuu useampi kattila, jolloin käytössä voi olla kaksi tai useampi tuorehöyrypainetaso. Korkeapainehöyryä käytetään suoraan kattiloiden nuohoimilla, sekä turbiinilla. Sooda- ja kuorikattilan lisäksi höyryntuotantoon voi osallistua esimerkiksi maakaasu- tai raskas polttoöljykäyttöisiä apukattiloita ja hajukaasukattila. Kuvassa 19 on esitetty yleiskuva sellutehtaan höyryverkosta. Kuvan tapauksessa höyryä voidaan tuottaa 9 eri kattilalla. Kuvan tapauksessa käytössä on kaksi höyrytasoa, joille voidaan tuottaa höyryä kahdella vastapaineturbiinilla tai suoraan tuorehöyrylinjojen reduktioventtiilien kautta. Kuvasta nähdään sellutehtaan monipuoliset höyryn tuottomahdollisuudet. Höyryä voidaan tuottaa kaikille tarvittaville tasoille ja systeemi voi reagoida helposti kapasiteetin vaihteluihin ja esimerkiksi laitteiden vikaantumisiin. Monimuotoisen höyryn tuotantosysteemin käyttö korostaa kuitenkin myös optimaalisten painetasojen valinnan merkitystä. Laitosten sähkön tuotantoa on pyritty lisäämään esilämmittämällä palamisilmaa ja syöttövettä. Nykyaikaisissa kattiloissa ilman esilämmitykseen voidaan käyttää jopa 4 eri höyryn painetasoa. Syöttöveden ja palamisilman esilämmitys lisäävät laitoksen höyryn kulutusta, mutta lisäävät sähkön tuotantoa. (Vakkilainen 19.08.2010)



Kuva 19 Sellutehtaan höyryverkko.

Tehtaat kuluttavat korkeapainehöyryä vain kattilan nuohoimilla ja turbiinilla. Kuvassa 20 on esitetty Markus Niemisen diplomityössä (2007, 86) esitettyjen sellutehtaiden höyrynkulutusten keskiarvot. Sellutehtaan suurimpia höyryn kuluttajia ovat haihduttamo, sellun kuivaus, keitto, valkaisu, sekä soodakattila. Integroidulla sellu- ja paperitehtaalla paperikone on tehtaan merkittävin höyryn kuluttaja. Lämmönkulutuksesta 75- 80 % tapahtuu matalapainehöyrynä ja noin 20- 25 % välipainehöyrynä. (Kivistö 2010, 2) Seuraavissa kappaleissa on esitelty sellutehtaan suurimpien lämmönkuluttajien höyryn kulutuksia.



Kuva 20 Sellutehtaan keskiarvoiset höyrynkulutukset.

4.1 Haihduttamo

Sellutehtaan suurin höyryn kuluttaja on haihduttamo. Haihduttamo käyttää pääasiassa matalapainehöyryä, sekä jonkin verran välipainehöyryä. Haihduttamo on usein suurin este matalapainetason paineen alentamiselle. Painetason laskeminen pienentäisi haihduttamon kapasiteettia ja siten kattilan höyryn tuotantoa. Tämän vuoksi haihduttamon kapasiteetilla on myös vaikutusta uusien tehtaiden vastapainetason määrittämisessä. Haihduttamon höyryn kulutukseen vaikuttavat tulevan pesulipeän kuiva-ainepitoisuus ja lämpötila, haihduttamon vaiheiden lukumäärä, sekä erityisesti lähtevän polttolipeän kuiva-ainepitoisuus. Lämmön tarvetta voidaan pienentää lisäämällä haihdutinvaiheiden lukumäärää. (Nieminen 2007, 56) Keskimäärin 7- vaiheisen haihduttamon lämmön ominaiskulutus on 380- 570 MJ/t_{H₂O}. Lämmön kulutuksesta noin 75 % on matalapainehöyryä ja 25 % välipainehöyryä. (Kivistö 2008, 20) Uusissa haihduttamoissa mustalipeä haihdutetaan yli 80 % kuiva-ainepitoisuuteen. Kuiva-ainepitoisuuden nosto yli 80 % vaatii välipainehöyryn käyttöä. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B308)

4.2 Sellun kuivaus

Sellun kuivaus on sellutehtaan toiseksi suurin höyryn kuluttaja. Kuivauksen lämmönkulutus on noin 2,0- 2,7 GJ/ADt matalapaineista höyryä. (Kivistö 2008, 15) Kuivauksen puristinvaiheen tehokkuudella on merkittävä vaikutus kuivauksen lämmön kulutukseen. Viira- ja puristinosan kehittyminen ovat pienentäneet kuivurin lämmöntarvetta. Nykyaikaisissa kuivureissa puristusosan jälkeinen sellun kuiva-ainepitoisuus voi olla jopa 52 %. Myös lämmöntalteenoton ja huuvan jälkeisellä kuivausilman lämpötilalla on merkittävä vaikutus kuivurin lämmön kulutukseen. Puristusvaiheen tehostamisen lisäksi höyrynkulutusta voidaan pienentää tehostamalla lämmöntalteenottoa ja toisiolauhteen hyödyntämistä. Kuivurilta poistuvaa kosteaa ilmaa voidaan käyttää myös kuivausilman lämmittämiseen. (Nieminen 2007, 54, 76)

4.3 Keitin

Sellutehtaan suurin välipainehöyryn kuluttaja on sellunkeitin. Tämän vuoksi sen lämmönkulutuksella on suuri vaikutus tehtaan sähkön tuotantoon. Keittimen höyryn tarve on 1,7- 2,4 GJ/ADt riippuen käytettävästä puulajikkeesta. Keittimen lämmönkulutus riippuu paljon valko- ja mustalipeälämmönsiirtimien kapasiteetista. Keittovaiheen lämmönkulutukseen vaikuttavat muun muassa keitossa käytettävän lipeän ominaisuudet, sekä keitto-olosuhteet. Raaka-aineena käytettävä puulaji vaikuttaa keiton lämpötilan ja keittoajan valintaan ja siksi sillä on myös merkittävä vaikutus vaiheen höyryn kulutukseen. Myös puun kosteus, lämpötila ja laatu vaikuttavat keitto-ominaisuuksiin. Keittoon vaikuttavien ominaisuuksien vaihtelu lisää höyrynkulutusta. Lämmönsiirtimien tyyppillä ei ole niinkään suurta merkitystä höyryn kulutukseen. (Nieminen 2007, 45- 47)

Keiton lämpötilalla on merkittävä vaikutus keittimen lämmönkulutukseen. Modifioidun eräkeiton kehittäminen on mahdollistanut sellun keittämisen eräkeittoprosessilla vuokeittoa alhaisemmassa lämpötilassa. Vuokeittimen keittolämpötila on noin 150-170 °C. Keittolämpötila ei kuitenkaan saisi nousta pysyvästi yli 165 °C:n. Korkeampi keittolämpötila

johtaa epäyhdenmukaisemman sellun valmistukseen. (Tappi) Keittolämpötila riippuu puulajikkeesta, keittoajasta ja keittimen tyypistä. Eukalyptuksen keittolämpötila on noin 140-150 °C ja kovien, sekä pehmeiden puulajikkeiden korkeampi, noin 150-170 °C. Taulukossa 1 on esitetty syrjäytys- ja eräkeitimien lämmöntarve koivu- ja mäntysellulle.

Taulukko 1 Keiton lämmön kulutus mänty- ja koivusellulle. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B306)

	Syrjäytyseräkeitto	Vuokeitto
Mäntysellu:		
Välipainehöyry	1,6-1,9 GJ/ADt	1,7- 2,0 GJ/ADt
Matalapainehöyry	0,3-0,5 GJ/ADt	0,2-0,4 GJ/ADt
Koivusellu:		
Välipainehöyry	1,4-1,6 GJ/ADt	1,5-1,7 GJ/ADt
Matalapainehöyry	0,3-0,4 GJ/ADt	0,2-0,4 GJ/ADt

Moderneissa keittimissä keittoajat ovat pidempiä ja siksi myös keittolämpötilat ovat alhaisempia. (Nieminen 2007, 68) Lipeän lämmitys keittolämpötilaan tapahtuu eräkeitossa suoralla höyrylämmityksellä. Tällöin höyryn lauhteita ei kuitenkaan saada talteen. Keitossa kiertävää mustalipeää lämmitetään välipainehöyryllä. Höyryn kulutus on kuitenkin minimaalista, koska tarvittava lämpötilan nousu keittolämpötilaan on vain 10-15 °C. Vuokeitossa lämmitys tapahtuu epäsuorasti. Vuokeitto on myös eräkeittoa energiatehokkaampi prosessi. (Gullichsen, Fogelholm 1999, A493-541) Keittimen pesuvaihe kuluttaa pääasiassa sähköä. Pesuvaiheen sähkönkulutus on noin 20- 30 kWh/ ADt.

4.4 Valkaisu

Keiton jälkeinen sellun valkaisu kuluttaa sekä matala-, että välipainehöyryä. Höyryä käytetään sellun lämmitykseen valkaisuvaiheissa. ECF- valkaisun lämmönkulutus on noin 0,4- 0,6 GJ/ADt matalapainehöyryä, sekä noin 0- 0,1 GJ/ADt välipainehöyryä. (Nieminen 2007, 51) Kulutukseen vaikuttavat valkaisuvaiheiden lukumäärä, lämpötila, sekä vaiheiden väliset lämpötilaerot. Lämpötilojen, sekä lämpötilaerojen nousu valkaisuprosessissa on

lisännyt valkaisuvaiheen energian kulutusta. (Kivistö 2008, 11) Lisäksi muun muassa happivalkaus ja peroksidivaiheen käyttö lisäävät höyrynkulutusta. Mikäli valkaisussa on paineellisia vaiheita, siinä käytetään välipainehöyryä. Höyrynkulutusta voidaan vähentää muun muassa sekundäärilämpöjen hyödyntämisellä. (Nieminen 2007, 51) Happidelignifioinnin lämmönkulutus on noin 0,3- 0,5 GJ/ADt matalapainehöyryä ja 0,1- 0,2 GJ/ADt välipainehöyryä. (Nieminen 2007, 49)

4.5 Soodakattila

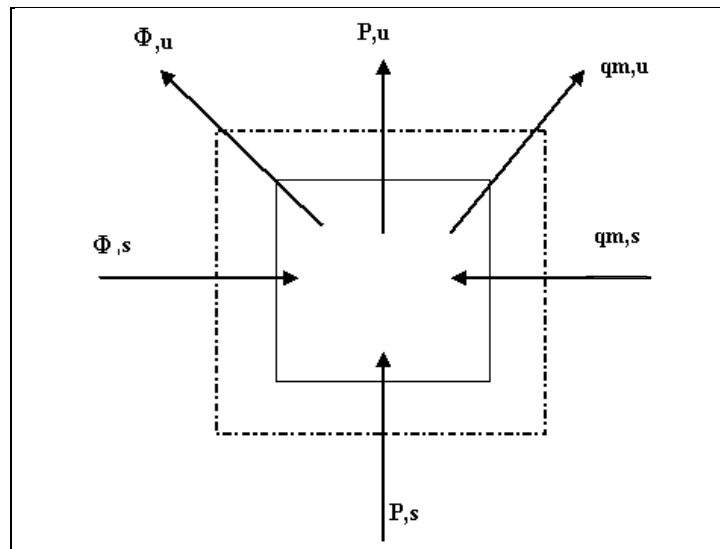
Soodakattila kuluttaa höyryä nuohoimissa, palamisilman ja syöttöveden höyryesilämmittimissä, sekä lipeän esilämmitykseen. (Kivistö 2008, 24) Pieni määrä höyryä käytetään myös sulan hajottamiseen. Palamisilma lämmitetään ensin matalapainehöyryllä 110- 120 °C:een ja välipainehöyryllä lopulliseen 150 °C:een. Kattilan nuohoimet käyttävät noin 2,5- 4 % kattilan tuottamasta tuorehöyrystä. (Nieminen 2007, 58) Vanhemmissa kattiloissa nuohoushöyry on otettu korkeapaineisena höyrynä tulistinvaiheiden välisestä putkesta reduktioventtiilin kautta, mutta uudemmissa kattiloissa käytetään turbiinin väliotosta saatavaa matalampi paineista höyryä. (Vakkilainen 14.07.2010) Soodakattilan lämmönkulutus riippuu sen koosta ja tyypistä. Modernin soodakattilan lämmönkulutus on noin 0,9- 1,6 GJ/ADt.

5 LASKENTA

Seuraavissas kappaleissa on esitetty työssä tehtyjen laskentojen teoriaa. Teoriaosassa on pyritty antamaan riittävä kuva työssä tehdyistä laskentatavoista ja periaatteista.

5.1 Taselaskenta

Tase laskennalla pyritään selvittämään energiavirtojen suuruudet tarkasteltavien rajapintojen yli. Taselaskelmien avulla voidaan selvittää tunnuslukuja prosessin hyötysuhteeseen ja kulutukseen liittyen. Prosessien energiatehokkuutta ja energian kulutusta voidaan tehostaa vertailemalla taselaskennasta saatuja tunnuslukuja aiemmin saatuihin tuloksiin, sekä muiden yksiköiden vastaaviin lukuihin. (Auvinen 2004, 10) Taseesta pyritään muodostamaan mahdollisimman täydellinen, tarkan kokonaiskuvan saamiseksi. Koska kaikkia vuotoja, häviöitä ja energia virtojen määriä ei voida koskaan määrittää täydellisesti, muodostettu energiatase ei vastaa täysin todellisuutta. Tämän vuoksi taselaskennan arvoina käytetään usein arvioita ja tyypillisiä kokemuseräisiä arvoja. Taseiden laskennassa tulee huomioida kaikki taserajan ylittävät massa- ja energiavirrat. Kuvassa 21 on esitetty perustapaus taseelle, jossa taserajan ylittää lämpö- ja sähkötehoa, sekä ainemassavirta.



Kuva 21 Energia- ja massatase

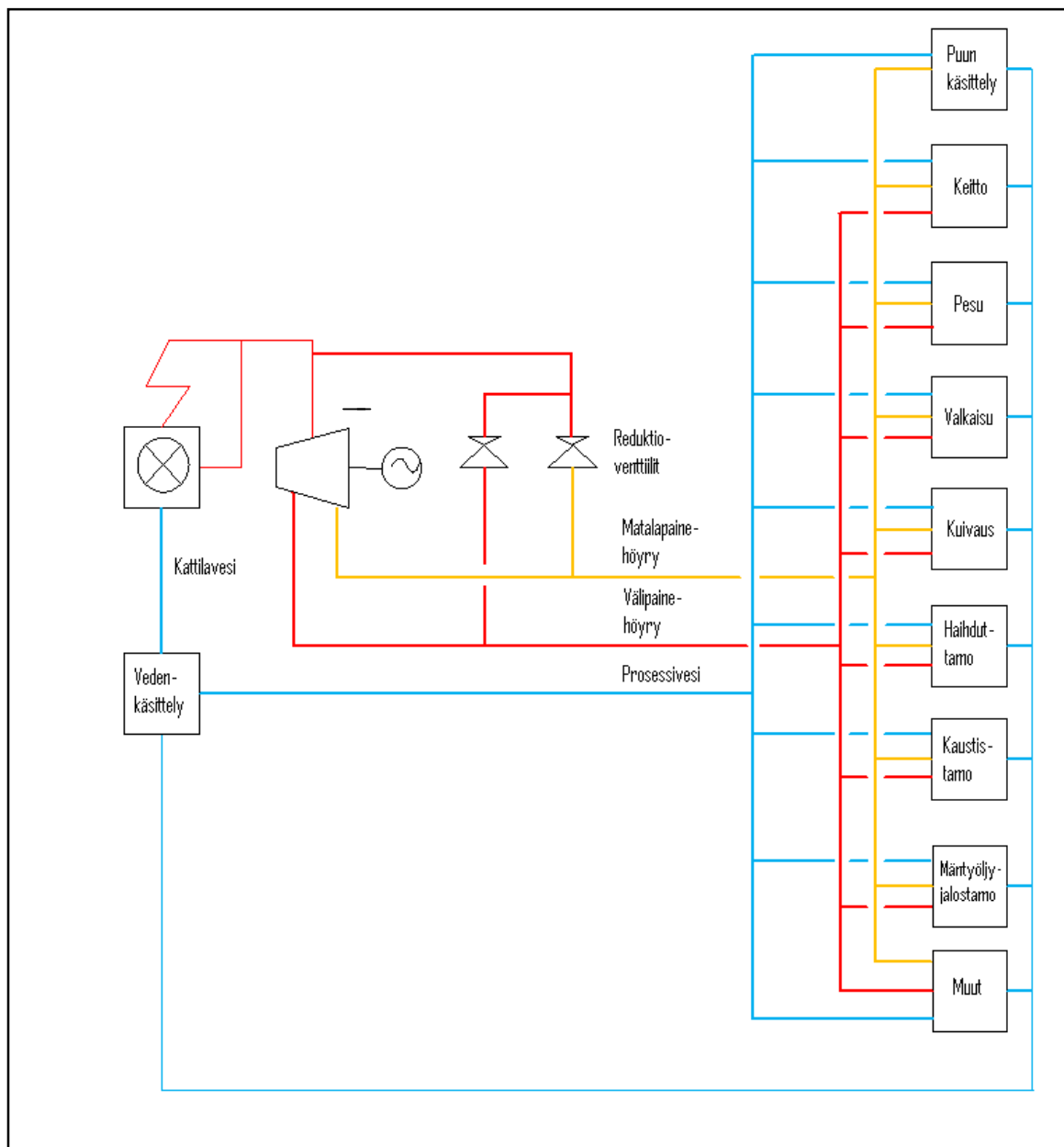
Koska taseeseen ei varastoidu energiaa eikä massaa, tulevien ja lähtevien virtojen summat ovat yhtä suuret. Tällöin taseen energiayhtälöksi voidaan kirjoittaa:

$$\sum_{i=1}^n \Phi + \sum_{i=1}^n P = \sum_{i=1}^n q_{m,i} * (h_{t,i} + h_{m,i}) \quad (5)$$

,missä	Φ	taserajan ylittävä lämpövirta [W]
	P	taserajan ylittävä sähköteho [W]
	q_m	taserajan ylittävä massavirta [kg/s]
	h_t	tuntuva entalpia [kJ/kg]
	h_m	muodostumisentalpia [kJ/kg]

Taserajan ylittävä lämpöenergia on sellun tuotantoprosesseissa pääasiassa höyryä ja lämmintä vettä. Näiden lisäksi prosesseissa tarvitaan sähköenergiaa. Kuvassa 22 on esitetty periaatteellinen kuva höyryn ja veden kierrosta tuotantoprosesseissa. Sellutehtaalla taseiden rajoina voidaan käyttää kutakin valmistusvaihetta tai prosessia. Lisäksi tehdas jaetaan

alueisiin ainevirtojen mukaan. Prosessien ainevirrat koostuvat muun muassa höyry-, vesi-, lauhde-, kuitu- ja kemikaalivirroista. Kuitulinja koostuu valmistusvaiheista, joissa raakapuusta saatavasta kuidusta valmistetaan sellua. Kemikaalikierto koostuu keittokemikaalien regenerointiin ja valmistukseen tarvittavista prosesseista. Kemikaalikierron osana toimiva kalkkikierto mahdollistaa valkolipeän jatkuvan valmistuksen. Sulfaattisellutehtaan prosesseista ja ainevirroista on esitetty peruskuvaus aiemmin kuvassa 4.



Kuva 22 Höyryn ja veden kierto sellutehtaalla.

5.2 Putkiston koon määrittäminen

Valittavilla höyrynpainetasoilla on merkittävä vaikutus sellutehtaan investointeihin. Varsinkin matalapainetasoa alennettaessa höyryn massavirta lisääntyy merkittävästi höyryn ominaistilavuuden kasvaessa ja energiasisällön pienentyessä. Tämän lisää tehtaan investointikustannuksia, putkikokojen ja lämmönsiirtopinta-alojen kasvaessa. Tässä työssä tarkastellaan matalapainetason muutoksen vaikutusta tehtaan investointikustannuksiin putkiston, sekä suurimpien matalapainehöyryn kuluttajien, haihduttamon ja kuivurin, osalta. Välipainetason muuttamisesta johtuvat muutokset putkistoinvestoinneissa ovat tehdasmittakaavassa suhteellisen pieniä, koska putkikoot muuttuvat vain vähän. Välipaineen muuttaminen vaikuttaa merkittävimmin valkaisun laiteinvestointeihin ja vain vähäisissä määrin haihduttamon ja kuivauskoneen investointeihin. Tämän vuoksi työssä ei ole tarkasteltu välipaineen muutosten vaikutusta tehtaan investointikustannuksiin. Työssä tarkastellaan investointikustannuksia vain materiaalien osalta eikä se ota kantaa investointien käyttökulujen osuuteen.

Sellutehtaalla käytetään jokseenkin saman kokoista välipainehöyryverkkoa koko tehtaan alueella. Matalapainehöyryputkiston koko puolestaan vaihtelee osastoittain. (Esa Vakkilainen 26.05.2010) Turbiinilta lähtevä siirtoputkiston riittävän tarkka mitoitus on laitoksen käytön ja talouden kannalta merkittävä. Liian suuri putkisto lisää erityisesti rakennusvaiheen kustannuksia muun muassa putkiston ja putkisiltojen materiaalikustannusten noustessa. Liian pieneksi mitoitettu putki lisää siirtoputkiston häviöitä ja kulutuskohteella käytettävä höyryn teho laskee. Putkisto ei myöskään tällöin pysty vastaamaan laitoksen kapasiteetin vaihteluihin. (Pipe and pipe sizing 2010)

Höyryputkisto voidaan mitoittaa valittavaan höyryn virtausnopeuteen tai putkiston painehäviöön perustuen. Mitoituksen apuna voidaan käyttää virtausnopeuteen tai painehäviöön perustuvia putkiston mitoitus taulukoita ja kuvaajia, joiden avulla putkikoko

voidaan valita standardikokoisista putkista. Liian suuren painehäviön ja kulumisen välttämiseksi höyryn virtausnopeudet tulisi olla:

- 25-30 m/s Kylläiselle höyrylle
- Tulistettu höyry:
 - o 30- 40 m/s höyryn paineella 40 bar
 - o 17-22 m/s höyryn paineella 80 bar
 - o 15-20 m/s höyryn paineella 125 bar

Turbiinilta lähtevän höyryn paine valitaan kulutuskohteen tarpeiden mukaisesti. Putkistoa suunniteltaessa tiedetään kulutuskohteilla tarvittavan höyryn massavirta, paine ja lämpötila. (Huhtinen 2008, 86) Myös höyryn lämpötila on otettava huomioon valittaessa putkiston materiaalia. Suomessa sellutehtaiden välipainehöyryn lämpötila vaihtelee 194 – 295 °C välillä. Taulukossa 2 on esimerkki höyryputken mitoituseseen sopivasta taulukosta.

Taulukko 2 Putkikoon valintataulukko höyrylle. (Huhtinen 2008, 86)

Höyrymäärä	kg/h	15	30	60	120	250	500	1000	2000	4000
	kg/s	0,004	0,008	0,017	0,033	0,069	0,14	0,28	0,56	1,11
Paine (bar)		Putkikoko DN								
0-0,05	MPa	20	25	40	65	100	125	200	250	350
0,05- 0,15		15	20	32	40	65	80	125	150	250
0,15- 0,35		15	15	25	32	50	65	100	125	200
0,35- 0,65		15	15	20	25	40	50	65	100	150
0,65- 1,3		15	15	15	20	32	40	65	80	125

Kun höyryn tiheys ja massavirta tiedetään, voidaan putken halkaisija myös laskea. Näin ollen virtauksen tarvitsema putken vähimmäishalkaisija voidaan laskea yhtälöllä 6.

$$d = \sqrt{\frac{4 \cdot q_m}{\rho \cdot \pi \cdot w}} \quad (6)$$

, missä	d	putken halkaisija [m]
	q_m	höyryn massavirta [kg/s]
	ρ	höyryn tiheys [kg/m ³]
	w	höyryn virtausnopeus [m/s].

Putkistoa suunniteltaessa putkiston painehäviö pyritään pitämään mahdollisimman vähäisenä. Tällöin höyryä ei tarvitse ottaa turbiinilta tarpeettoman korkeassa paineessa. Painehäviötä lisäävät muun muassa putken mutkat, supistajat ja venttiilit. Putken kokonaispainehäviö voidaan laskea yhtälöstä 7.

$$\Delta p = \left(\sum k + \frac{f \cdot l}{d} \right) \cdot \frac{\rho \cdot w^2}{2} \quad (7)$$

, missä	Δp	höyryn painehäviö [Pa]
	$\sum k$	kertavastusten summa [-]
	f	kitkakerroin [-]
	l	Putken pituus [m]
	d	putken sisähalkaisija [m]

Putkiston kertavastukset koostuvat venttiilien, mutkien, laippojen ja muiden putkiston osien kertavastuksista. Kertavastuksien arvot saadaan taulukoista. Putken kitkakerroin saadaan esimerkiksi Moodyn- käyrästä, pinnankarheuden ja putken halkaisijan suhteen, sekä Reynoldsin- luvun funktiona.

5.3 Putken seinämävahvuuden laskeminen

Putken seinämävahvuus on usein standardikokoisissa putkissa riittävä käytettävillä paineilla. Putket ja putkisillat tulee kuitenkin mitoittaa niin suuriksi, että putkisto voidaan tarvittaessa täyttää vedellä. (Esa Vakkilainen 28.07.2010) Putkiston materiaalikustannuksilla on kuitenkin suuri vaikutus putkikoon valintaan, joten tarpeettoman paksu seinämäisten putkien käyttöä vältetään. Välipaineputkiston käyttöpaine ei yleensä vaikuta putkiston seinämävahvuuteen vaan putki valitaan standardikokoisista putkista, kuten esimerkiksi NP 10 tai NP 16. Putken minimi seinämänpaksuus (s_o) voidaan laskea yhtälöllä 8.

$$s_o = \frac{p \cdot d_u}{2 \cdot \sigma_{sall} + p} + \frac{p \cdot d_{sis}}{2 \cdot \sigma_{sall} - p} \quad (8)$$

, missä	s_o	teoreettinen seinämävahvuus [mm]
	p	höyrynpaine [MPa]
	d_u	putken ulkohalkaisija [mm]
	d_{sis}	putken sisähalkaisija [mm]
	σ_{sall}	laskenta- eli sallittujännitys [N/mm^2]

Yhtälössä 8 esiintyvä laskentajännitys voidaan laskea yhtälöstä 9.

$$\sigma_{sall} = \frac{\sigma_l}{n} \quad (9)$$

, missä	σ_l	materiaalin lujuusarvo [N/mm ²]
	n	varmuuskerroin [-]

5.4 Putkiston investointikustannus

Höyryn massavirran ja höyryn tilanarvojen avulla voidaan ratkaista putkiston koko aiemmin esitetyllä tavalla. Putkiston investointi kustannus voidaan ratkaista sen painoon ja painoyksikköä kohden olevaan kiinteään putkihintaan perustuen. Putkiston massa voidaan laskea halkaisijan ja seinämän vahvuuden, sekä putkimateriaalin tiheyden avulla seuraavasti:

$$m = \pi * d_s * s * l * \rho \quad (10)$$

, missä	m	putkiston massa [kg]
	s	putken seinämänvahvuus [m]
	ρ	materiaalin tiheys [kg/m ³]

Putkiston kokonaisinvestointi voidaan laskea massan ja materiaalihinnan avulla yhtälöstä 11.

$$I_p = mk_p * m \quad (11)$$

, missä	I_p	putkistoinvestointi [€]
	mk_p	putkiston materiaalihinta [€/kg]

5.5 Haihduttamon investointi kustannus

Haihduttamon investointien laskemiseksi on määritettävä haihdutinyksikköjen lämmönsiirtopintojen alat. Pinta-alan avulla voidaan arvioida haihduttamoinvestoinnin suuruutta, aiemmin rakennettujen haihduttamojen investointien perusteella. Kustannusarviosta saadaan luotettavampi käyttämällä tietoa jo rakennettujen haihduttamojen kustannuksista.

Lämmönsiirtopinta-alojen määrittämiseksi on laskettava haihduttamon tehollinen lämpötilaero haihdutinyksikköä kohden. Haihduttamon tehollinen lämpötilaero voidaan laskea yhtälöstä:

$$\Delta T_{teh} = T_h - T_l - \sum \Delta T_{kp} - \sum \Delta T_p \quad (12)$$

, missä	ΔT_{teh}	tehollinen lämpötilaero [°C]
	T_h	1. yksikköön tulevan höyryn lämpötila [°C]
	T_l	viimeisestä yksiköstä poistuvan höyryn lauhtumislämpötila [°C]
	ΔT_{kp}	kiehumapisteen nousu (BPR) [°C]
	ΔT_p	vaiheen painehäviöstä johtuva lämpötilaerohäviö [°C]

Yhtälössä 12 oleva kiehumapisteen nousu voidaan laskea yhtälöllä 13. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B20)

$$\Delta T_{kp} = X - X(X^{0.5} + X^2) \quad (13)$$

, missä X kuiva-aine pitoisuus [$\text{kg}_{\text{kuiva-ainetta}} / \text{kg}_{\text{vettä}}$]

Tehollisen lämpötilaeron suhteen tarvittava haihdutus pinta-ala voidaan määrittää käytössä olevien haihduttamojen tietojen perusteella. Haihduttamon lämmönsiirto pinta-alat voidaan ratkaista kokemusperäisten haihduttamon lämmönsiirtopinta-alan ja tehollisen lämpötilaeron, sekä aiemmin laskettujen arvojen perusteella seuraavasta yhtälöstä.

$$A_h = \left(\frac{\Delta T_{teh,kok}}{\Delta T_{teh,h}} \right) * A_{kok} \quad (14)$$

, missä A_h haihduttamon lämmönsiirtopinta-ala [m^2]
 $\Delta T_{teh,kok}$ kokemusperäinen haihduttamon tehollinen lämpötilaero yksikköä kohden [$^{\circ}\text{C}$]
 $\Delta T_{teh,h}$ määritettävän haihduttamon tehollinen lämpötilaero yksikköä kohden [$^{\circ}\text{C}$]
 A_{kok} kokemusperäinen haihduttamon lämmönsiirtopinta-ala [m^2]

Haihduttamon investoinnin määrittämiseen käytetään kokemusperäistä haihdutus pinta-alaan perustuvaa neliö hintaa. Haihduttamon hinta ei kuitenkaan muutu täysin samassa suhteessa pinta-alan muutoksen suhteen, joten investointia on korjattava kertoimella. Korjauskerroin voidaan määrittää yhtälön 1 avulla. Yhtälössä käytettävä potenssi on tapauskohtainen ja voidaan valita kirjallisuuden perusteella.

$$K_k = \left(\frac{A_h}{A_{kok}} \right)^{0.6} \quad (15)$$

, missä K_k Investoinnin korjauskerroin [-]

Kun tiedetään kokemusperäinen haihduttamon investointikustannus tietyllä haihdutuspinta-alalla, voidaan laskea kustannus arvio uudelle haihduttamolle edellä laskettujen arvojen avulla seuraavasti.

$$I_h = K_k * mk_h \quad (16)$$

, missä I_h haihduttamon investointikustannus [€]
 mk_h kokemusperäinen haihduttamon hinta [€]

5.6 Kuivauskoneen investointikustannus

Kuivauskoneen investoinnin määrittämiseen käytetään myös kokemusperäistä kuivauskoneen neliöhintaa. Koska telasto on kuivauskoneen mittavin investointi, lasketaan sen investointi ja arvioidaan sen osuus koko kuivauskoneen investoinnista. Laskettaessa investoinnin suuruutta ei määritetä kuivauskoneen telaston suuruutta vaan lasketaan investointi telaston ja kuivattavan sellumassan lämpötilaerojen suhteella. Koska telastoa lämmittävä höyry lauhtuu sen sisällä, on laskelmissa oletettu telaston olevan höyryn saturaatio/lauhtumis lämpötilassa. Kuivauskoneen lämmönsiirtopinta-ala voidaan määrittää kokemusperäisen telaston pinta-alan, sekä telaston ja massan lämpötilaeron avulla seuraavasta yhtälöstä.

$$A_k * (T_k - T_{massa,k}) = A_{k,kok} * (T_{kok} - T_{massa,kok}) \quad (17)$$

, missä $A_{k,kok}$ kokemusperäinen telaston kuivauspinta-ala [m²]

T_{kok}	kokemusperäinen telaston lämpötila [$^{\circ}\text{C}$]
$T_{\text{massa,kok}}$	kokemusperäinen sellumassan lämpötila [$^{\circ}\text{C}$]
A_k	määritettävä kuivauskoneen telaston pinta-ala [m^2]
T_k	kuivauskoneen telaston lämpötila [$^{\circ}\text{C}$]
$T_{\text{massa,k}}$	sellun lämpötila kuivauskoneessa [$^{\circ}\text{C}$]

Kuivauskoneen investoinnin korjauskerroin ja investointi voidaan laskea aiemmin esitetyillä yhtälöillä 15 ja 16 avulla muutamalla tekijä kuivauskonetta vastaaviksi.

5.7 Vuosittaisen kokonaisinvestoinnin laskeminen

Aiemmin esitettyjen yhtälöiden avulla voidaan määrittää laitoksen kokonaisinvestointi kullekin painetasolle. Koska voidaan olettaa, että laitoksen tuotot ja kulut ovat yhtä suuret jokaisena laitoksen pito vuotena, voidaan sen vuosittainen investointikustannus laskea annuiteettimenetelmällä. Annuiteettimenetelmässä investoinnin vuosittainen lyhennys on saman suuruinen jokaisena investoinnin pitovuotena. Annuiteettimenetelmän mukainen laitosinvestoinnin vuosittainen lyhennys voidaan laskea yhtälön 1 mukaan.

$$A_0 = \frac{I_a}{c_{a,i}} \quad (18)$$

, missä A_0 vuosittainen maksu [€]

I_a investointi [€]

$c_{n,i}$ annuiteetti tekijä [-]

Yhtälössä 1 oleva annuiteettitekijä määrittää vuosittaisen lyhennyksen nykyarvon ennalta määritettynä pitoaikana. Annuiteettitekijä voidaan laskea yhtälöllä 1.

$$C_{n,i} = \frac{i \cdot (1+i)^a}{(1+i)^a - 1} \quad (19)$$

, missä i investoinnin/lainan korko [%]
 a lainan maksuaika, investoinnin pitoaika [a]

5.8 Turbiinin tehon laskenta

Höyryn sisältämä energia muutetaan turbiinin staattorin ja roottorin siipisysteemien avulla liike-energiaksi sen paisuessa korkeammasta paineesta matalaan. (Larjola 2002, 9) Turbiinin tehoa määritettäessä pyritään selvittämään höyryn paisuessaan luovuttaman energian määrä. Turbiiniin teho voidaan laskea vaihe kerrallaan, etenemällä väliottojen väli kerrallaan. Vaiheen tuottama mekaaninen teho voidaan laskea yhtälöstä 20.

$$P = \eta * q_m * (h_1 - h_2) \quad (20)$$

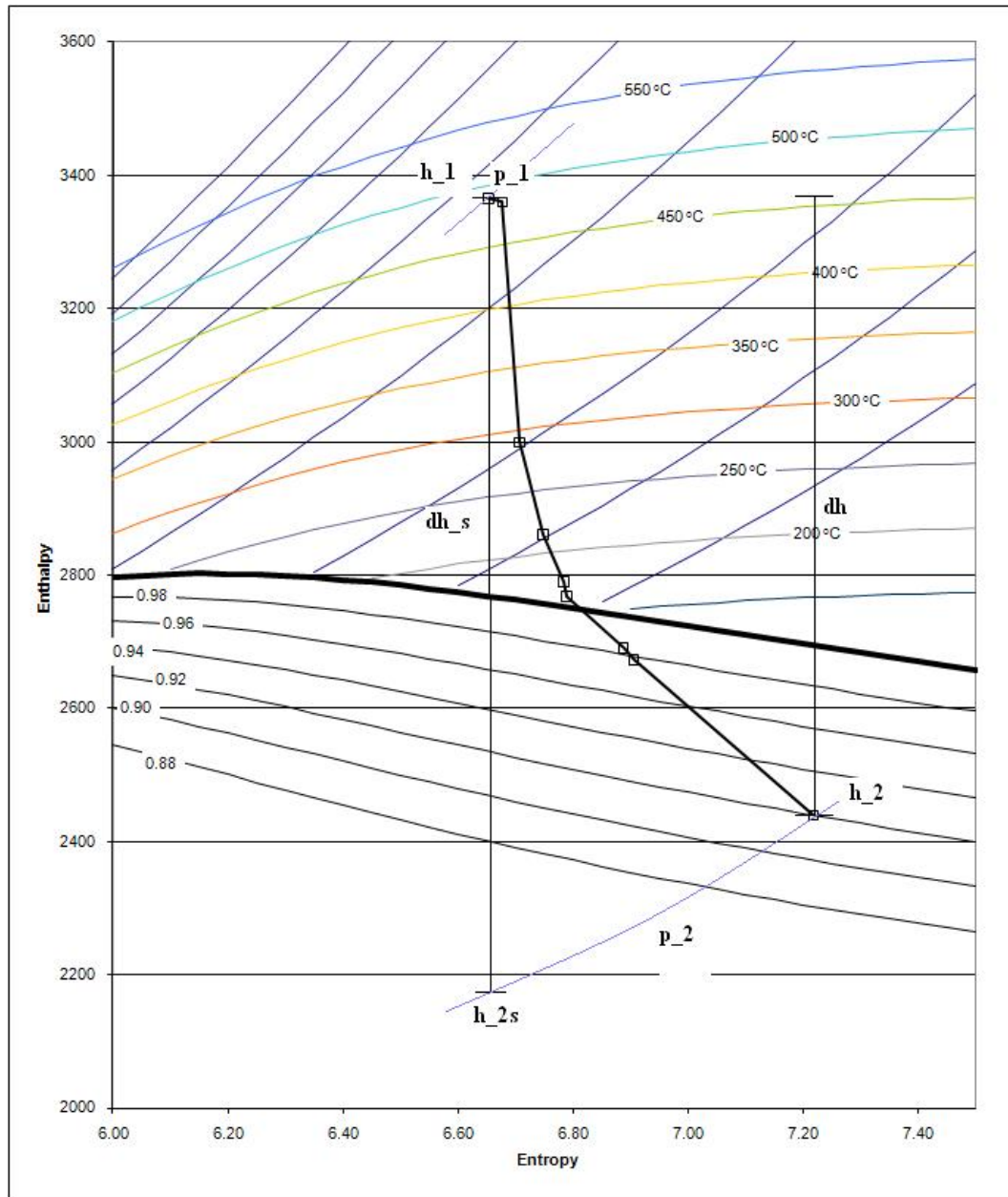
, missä P turbiinin mekaaninen teho [kW]
 η turbiinin mekaaninen hyötysuhde
 q_m höyryn massavirta [kg/s]
 h_1 entalpia ennen turbiini vaihetta [kJ/kg]
 h_2 entalpia turbiinin jälkeen [kJ/kg]

Höyryn entalpiat voidaan määrittää sen paineen ja lämpötilan funktioina taulukoista. Turbiiniväliottojen paineet valitaan prosessin höyryntarpeen mukaan. Höyryn lämpötila vaiheen lopussa voidaan laskea seuraavan yhtälön avulla.

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{p_2}{p_1}^{\frac{R' \cdot \eta_{pt}}{c_p}} \quad (21)$$

, missä	T_2	höyryn lämpötila vaiheessa [°C]
	T_1	höyryn lämpötila edellisessä vaiheessa [°C]
	p_1	höyryn paine edellisessä vaiheessa [kPa]
	p_2	höyryn paine vaiheessa [kPa]
	R'	höyryn reali kaasuvakio [kJ/kgK]
	η_{pt}	turbiinin polytrooppinen hyötysuhde [-]
	c_p	höyryn ominaislämpökapasiteetti [kJ/kgK]

Turbiinin hyötysuhde (η) voidaan laskea turbiinin todellisen ja isentrooppisen paisunnan entalpiamuutosten avulla. Turbiinin isentrooppinen ja todellinen paisunta on esitetty h,s-tasossa kuvassa 23. Kuvan dh_s esittää isentrooppisen paisunnan entalpian muutosta höyryn paisuessa paineesta 1 paineeseen 2 ja dh todellisen paisunnan entalpian muutosta.



Kuva 23 Turbiinin paisuntakäyrä.

Turbiinin hyötysuhde (η) voidaan laskea todellisen ja isentrooppisen paisunnan entalpian muutosten avulla seuraavasti.

$$\eta = \frac{h_1 - h_2}{h_1 - h_{2s}} \quad (22)$$

, missä h_{2s} entalpia isentrooppisen paisunnan jälkeen [kJ/kg]

Suunnitteluvaiheessa ei usein voida käyttää todellisen turbiinin mittausdataa hyötysuhteiden ratkaisemiseen. Tämän vuoksi turbiinivaiheiden lämpötilojen ratkaisuun käytetään kokemusperäisiä, tyypillisiä havaittuja turbiinin isentrooppisia hyötysuhteita. Kokemusperäisiä höyryturbiinin isentrooppisia hyötysuhteita on esitetty taulukossa 3. Turbiinin isentrooppinen hyötysuhde on kuitenkin tapauskohtainen ja vaihtelee jonkin verran turbiinityyppien ja valmistajien välillä.

Taulukko 3 Höyryturbiinin kokemusperäisiä isentrooppi hyötysuhteita. (Voimalaitosopin perusteet 2007)

	η_s	Turbiinin vaihe:
Turbiinissa yksi välitulistus	86,5- 88,2	Väli- ja matalapainepesä
	75,0- 84,5	Korkeapainepesä
Turbiinissa ei välitulistusta	81,5- 87,0	Koko turbiini

Sellutehtaan energian tuotanto tapahtuu pääasiassa sähkön ja lämmön yhteistuotantona. Vastapainevoimalaitoksen sähköntuotanto riippuu sellutehtaan prosessilämmön kulutuksesta. Laitoksen rakennusaste kuvaa sähköntuotannon suhdetta laitoksen prosessilämmönkulutukseen. (Kivistö 2010, 9) Laitoksen rakennusaste (α) voidaan laskea yhtälön 2 avulla.

$$\alpha = \frac{P_g}{Q_{pr}} \quad (23)$$

, missä	α	rakennusaste [-]
	P_g	sähköteho [MW]
	Q_{pr}	prosessilämpöteho [MW]

6 TAPAUSTEN LASKENTA-ARVOT

Seuraavissa kappaleissa on esitetty laskennassa käytetyt lähtöarvot ja laskentaperiaatteet.

Höyrynpainetasojen vaikutusta sellutehtaan sähkön tuotantoon tarkasteltiin laskemalla 600 000 tonnia sellua vuodessa tuottavalle, Suomeen sopivalle, esimerkki tehtaalle vuosikeskiarvotase. Taseiden avulla selvitettiin tehtaan vuotuinen sähkön-, sekä lämmön tuotanto ja kulutus. Lisäksi laskettiin laitteiston investointiarviot eri matalapainetasoilla. Taseet laskettiin seuraaville tapauksille:

- Case A: Perinteinen sellutehdas
- Case B: Perinteinen sellutehdas + kuorikattila
- Case C: Perinteinen sellutehdas +hienopaperikone
- Case D: Perinteinen sellutehdas +hienopaperikone + kuorikattila
- Case E: Moderni sellutehdas
- Case F: Moderni sellutehdas + kuorikattila
- Case G: Moderni sellutehdas + hienopaperikone
- Case H: Moderni sellutehdas + hienopaperikone + kuorikattila

Työn energiataselaskelmat toteutettiin Lappeenrannan teknillisen yliopiston tekemällä Millflow v. 1.15- laskentasovelluksella. Taseiden laskentaan ei ollut käytettävissä mittaustuloksia, joten laskennan lähtöarvot valittiin kokemusperäisiksi, tyypilliseen suomalaiseen sellutehtaaseen sopiviksi. Mittaustulosten puuttuminen vaikuttaa merkittävästi muun muassa häviöenergiavirtojen arvioimiseen. Muodostetut energiataseet ovat kokemusperäisiin arvoihin perustuvia yleislaskelmia, joiden soveltaminen käytäntöön vaatii mittausten ja tarkempien laskelmien tekemistä. Tapauksille laskettiin myös painetasojen

mukaiset vuosittaiset sähkön myyntitulot, sekä investointiarviot. Matalapainetasojen mukaisten investointikustannusten ja sähkön myyntitulojen perusteella laskettiin painetasojen mukaiset tehtaan nettotulot, sekä määritettiin tapauksille taloudellisesti optimaalisimmat matalapainetasot.

Modernin, sekä perinteisen sellutehtaan taselaskenta suoritettiin samalla tavalla. Modernin sellutehtaan lämmönkulutuksen arvioitiin olevan 1 GJ/ADt pienempi ja sähkönkulutuksen 60 kWh/ADt pienempi kuin perinteisellä sellutehtaalla.

Laskettaessa hienopaperikone/sellutehdas integraatin energiataseita oletettiin, että sellua ei kuivata ennen sen siirtämistä hienopaperikoneelle. Tämän vuoksi sellun kuivaimen sähkön- ja lämmönkulutus jätettiin huomioimatta tasetta laskettaessa. Tehdasintegraatin oletettiin tuottavan 650 000 tonnia paperia 600 000 tonnia sellua kohden. Hienopaperikoneen oletettiin aiheuttavan sellutehtaalla $5400 \text{ MJ/t}_{\text{pap}}$ lisälämmönkulutuksen ja $650 \text{ kWh/t}_{\text{pap}}$ lisäsähkönkulutuksen. Hienopaperikoneen aiheuttama lisälämmön- ja sähkönkulutus sisältää myös paperimassan kuivaukseen tarvittavan energian. Lisäksi hienopaperikoneen arvioitiin aiheuttavan 20% lisäyksen jätevedenpuhdistamon sähkönkulutuksessa.

Laskennassa tarkasteltiin myös nuohoushöyryn paineen alentamisen vaikutusta sellutehtaan taseisiin. Laskennalla pyrittiin selvittämään nuohoushöyryn paineen alentamisen vaikutuksia tehtaan sähköntuotantoon. Työssä ei kuitenkaan tarkasteltu nuohoushöyryn paineen alentamisen vaikutusta investointeihin, sillä nuohoushöyryn paineen alentaminen ei merkittävästi muuta niitä.

Työssä tarkasteltiin myös 3.5 bar matalapainetason rakentamisen vaikutuksia nykyisen 5 bar matalapainetason rinnalle. Tapauksessa tarkasteltiin muutoksen aiheuttamia vaikutuksia tehtaan sähköntuotannossa, sekä arvioitiin 3.5 bar linjaston rakentamisesta aiheutuvia investointikustannuksia. Laskennassa tarkasteltiin tapausta, jossa osa tehtaan kuluttamasta 5 bar matalapainehöyrystä korvattiin 3.5 bar matalapainehöyryllä. Toisen matalapainetason rakentamisesta aiheutuvia investointikustannuksia ei arvioitu lainkaan laitteiston osalta vaan

arvio tehtiin pelkästään 3.5 bar matalapaineputkistolle. Matalapainetason muuttumisesta arvioitiin aiheutuvan 2.5 miljoonan euron investointikustannukset syöttöveden esilämmittimelle.

6.1 Höyryn painearvot energiataseiden laskennassa

Jokaiselle tapaukselle muodostettiin perustase ja tutkittiin höyrynpaineen muutosten vaikutusta tehtaan energiataseeseen. Laskenta suoritettiin muuttamalla tarkasteltavan höyrytason arvoja, muiden arvojen pysyessä vakioina. Näin pyrittiin selvittämään käytettävien höyrynpainetasojen vaikutus tehtaan energiataseeseen ja sähkön tuotantoon. Jokaisessa tapauksessa taseita tarkasteltiin 4 eri matala- ja välipainehöyryn arvoilla. Höyryn paineet pyrittiin valitsemaan niin, että muutosten vaikutukset kuvaavat suomalaisen sellutehtaan toimintaa. Höyryn lämpötilat valittiin laskennassa käytettävän turbiinin väliottohöyryjen lämpötilojen mukaisesti. Taulukossa 4 on esitetty laskennassa käytetyt höyryn paineen ja lämpötilan arvot.

Taulukko 4 Taselaskennassa käytetyt höyryn arvot.

	LP		MP		MP2		MP3	
	p[bar](abs)	T [°C]	p[bar](abs)	T [°C]	p[bar](abs)	T [°C]	p[bar](abs)	T [°C]
1.	3	134	7	181	11	226	25	317
2.	4	144	7	181	11	226	25	317
3.	5	152	7	181	11	226	25	317
4.	6	165	7	181	11	226	25	317
5.	4	144	7	181	13	226	25	317
6.	4	144	7	181	15	258	25	317
7.	4	144	7	181	17	273	25	317

Taselaskennassa tehtaan prosessit kuluttivat matalapainehöyryä LP- tasolla, sekä välipainehöyryä MP2 -tasolla. Välipainehöyrytason MP3 höyryn paine valittiin turbiinin toiminnan kannalta sopivaksi siten, että sitä voitaisiin käyttää myös nuohoushöyrynä.

Turbiinin MP- välipainetasolta ei ollut väliottoa. Kaikissa laskenta tapauksissa tuorehöyryn paine oli 96 bar (abs) ja lämpötila 495 °C ja turbiinin sisääntulo paine 93 bar (abs) ja lämpötila 493 °C.

Työn taselaskenta ei huomioi höyryn painetason nostamisesta mahdollisesti aiheutuvaa palaavan lauhteen lämpötilan nousua. Kun höyryn kuluttajille syötettävä prosessihöyryn paine nousee riittävästi on mahdollista, että laitteilta palaava lauhteen joukossa on myös höyryä. Lauhteen on kuitenkin oletettu olevan vetenä, samassa lämpötilassa höyryn paineen nostosta huolimatta. Laskenta ei huomioi myöskään eroja tehtaan taseessa talvi- ja kesäkausien välillä.

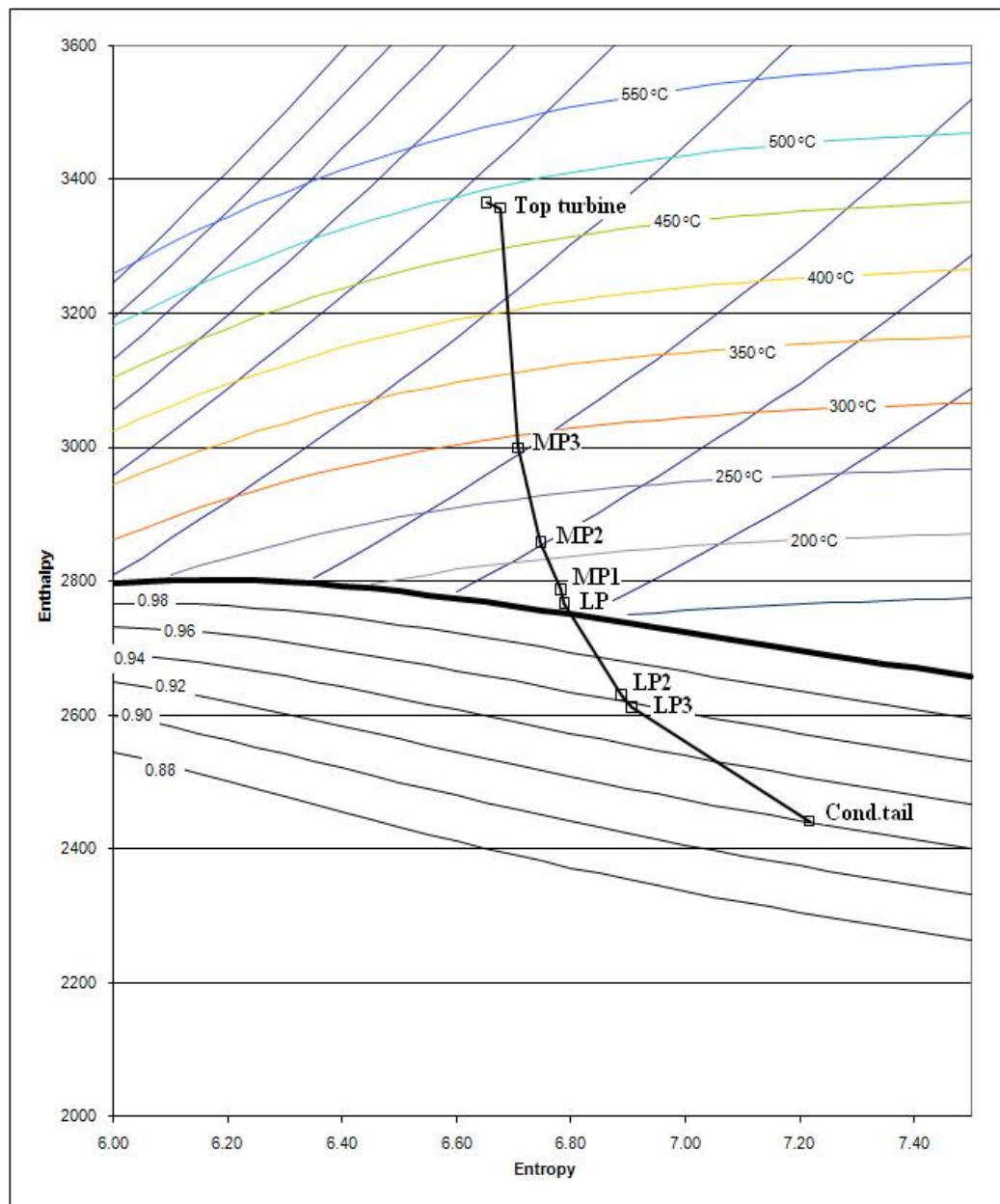
6.2 Turbiinin toiminta-arvot

Turbiinin toiminta-arvot valittiin suunnittelupisteessä (design point) siten, että todellisen turbiinin väliottopaineet ovat prosessin kannalta oikeat. Laskennalla haettiin tila, jossa turbiini tuottaa maksimaalisen tehon juuri ennen tukkeutumistaan.

Myös tapauksissa, joissa höyryn tuotantoon osallistui soodakattilan lisäksi kuorikattila, sähköön tuotanto tapahtui yhdellä turbogeneraattorilla. Näin muuttujien määrä turbiiniprosessissa saatiin pysymään pienempänä ja muutosten vaikutuksista saatiin luotettavampi kuva. Prosesseissa tarvittavat korkea- ja välipainehöyryt otettiin turbiinin väliottoina. Höyry paisutettiin turbiinissa matalapainetasoksi valittuun vastapainetasoon ja prosessista yli jäänyt matalapainehöyry paisutettiin loppuun lauhdeperässä. Turbiinin lämpötila- ja painejakauma, sekä väliottohöyryjen lämpötilat perustuvat teoreettiseen laskentaan, eivätkä taselaskennassa käytettävät höyrynarvot siksi aina vastaa käytännön tapauksia.

Joissakin laskentavaiheissa turbiinin paisunta päätyi lauhdeperässä kosteaksi höyryksi. Uusissa teollisuusturbiineissa tämä on kuitenkin ollut käytäntönä. Käytön aikaisesta

kulumisesta johtuen turbiinin hyötysuhde heikkenee, jolloin häviöt lisääntyvät ja paisuntakäyrän loppupiste nousee h,s- tasossa ylöspäin. Tällöin höyry on tulistettua myös turbiinin loppu päässä. (Vakkilainen 28.06.2010) Kuvassa 24 on esitetty h,s- tasossa eräs laskennassa käytetty turbiinin paisuntakäyrä. Kuvasta nähdään matalapainetason (LP) olevan vielä tulistettua höyryä.



Kuva 24 Turbiinin paisuntakäyrä.

6.3 Nuohoushöyryn paineen alentaminen

Soodakattiloiden nuohoushöyryn painetta ei usein ole valittu suutin virtauksen perusteella. Nuohouslaitteet kestävät yleensä tarvittavaa suuremman paineen ja nuohoushöyryn paineeksi valitaan korkeapainehöyry, koska nuohoustehon uskotaan olevan parempi korkeammalla paineella. Käytännössä nuohoushöyry voi saavuttaa suuttimessa äänen nopeuden jo noin 16 bar paineessa. Höyryn äänen nopeus on noin 600 m/s. Tämän jälkeen suutin tukkeutuu eikä massavirta enää kasva. Lisäksi höyryvirtaus romahtaa suuttimen jälkeisissä tiivistysaalloissa, jolloin sen virtausnopeus tippuu alle äänen nopeuden. Laskemalla nuohoushöyryn painetta voitaisiin kuitenkin lisätä turbiinin sähkön tuotantoa, vaikka nuohoushöyryn massavirta pysyikin samana. Nuohoushöyryn paineen alentaminen ei merkittävästi vaikuta laitoksen investointi kustannuksiin, sillä nuohouksessa käytettävät suuttimet ja putkiston pysyvät samanlaisina. Nuohoushöyrylle voidaan käyttää saman kokoista siirtoputkistoa paineen ollessa 25-40 bar. Mikäli nuohoushöyryn painetta lasketaan alle 25 bar on luultavammin siirryttävä 100mm putkistosta 125 mm putkikokoon. Tämän vuoksi nuohoushöyrypaineen valinta ei juurikaan vaikuta laitoksen investointi kustannuksiin. (Vakkilainen 14.07.2010)

Työssä tarkasteltiin nuohoushöyryn paineen alentamisen vaikutuksia tehtaan sähkön tuotantoon. Laskenta suoritettiin lisäämällä 4.5 kg/s nuohoushöyryvirta turbiinin väliottoon ja soodakattilan höyrynkulutukseen. Tarkastelu tehtiin neljällä eri nuohoushöyryn paineella. Nuohoushöyryn paineet olivat laskennassa 40, 32, 22 ja 20 bar (abs). Laskenta suoritettiin myös siinä tapauksessa, että 0.5 kg/s ja 1.0 kg/s korkeapaineisesta MP3-tason nuohoushöyrystä korvattiin MP2- tason matalapainehöyryllä. Matalapaineinen nuohoushöyry oli kaikissa laskennan vaiheissa 11 bar. Tarkasteltaessa nuohoushöyryn vaikutuksia, tehtaan matalapainehöyryverkko toimi 4 bar:ssa (abs) ja välipainehöyryverkko 11 bar:ssa. Tarkastelussa ei huomioida nuohoushöyryn paineen alentamisen vaikutusta nuohoustehokkuuteen. Nuohoushöyryn massavirta pysyi vakiona kaikissa laskennan vaiheissa.

6.4 Toisen matalapainetason rakentaminen

Projektissa tarkasteltiin myös nykyisen 5 bar rinnalle rakennettavan 3.5 bar matalapainetason käytön vaikutuksia tehtaan sähköntuotantoon ja investointikustannuksiin. Toinen matalapainetaso mahdollistaisi matalapainehöyryn korvaamisen, joissakin höyrynkulutus kohteissa osittain tai kokonaan matalampi paineisella höyryllä. Höyryn korvaaminen mahdollistaisi suuremman sähköntuotannon. Tehtaan suurimpia matalapainehöyryn kuluttajia ovat haihduttamo, kuivuri ja syöttöveden esilämmitin. Toisen matalapainelinjaston rakentaminen on myös helpointa toteuttaa kyseisille höyrynkuluttajille. Linjaston investointikustannuksia arvioitiin putkiston osalta. Koska haihduttamo sijaitsee voimalaitoksen läheisyydessä, sen investointi kustannukset olisivat pienimmät. Tämän vuoksi 3.5 bar höyryllä pyrittiin korvaamaan ensisijaisesti haihduttamon matalapainehöyryn tarve osittain tai kokonaan ja tämän jälkeen kuivauskoneen matalapainehöyrytarvetta. Tase muodostettiin myös tapaukselle, jossa haihduttamo, kuivauskone ja syöttöveden esilämmitin toimivat kokonaisuudessaan 3.5 bar matalapainehöyryllä ja tehtaan muut matalapaineen kuluttajat 5 bar matalapainehöyryllä. Taulukossa 5 on esitetty tapauksissa käytettyjen matalapainehöyryjen massavirrat.

Taulukko 5 5 bar matalapainehöyryn korvaaminen 3.5 bar:lla.

Tapaus:	Höyryn kuluttaja:	LP 3.5 bar [kg/s]	LP 5 bar [kg/s]
1.	Haihduttamo	10	7
	Kuivauskone	0	18
	SYVE- esilämmitin	0	16
2.	Haihduttamo	17	0
	Kuivauskone	0	18
	SYVE- esilämmitin		16
3.	Haihduttamo	17	0
	Kuivauskone	10	9
	SYVE- esilämmitin	0	15
4.	Haihduttamo	17	0
	Kuivauskone	20	0
	SYVE- esilämmitin	0	13
5.	Haihduttamo	17	0
	Kuivauskone	20	0
	SYVE- esilämmitin	13	0

Laskennat suoritettiin tapaukselle, jossa on perinteinen sellutehdas, sekä kuorikattila. Tarkastelussa tehtaan välipainetaso oli 11 bar, sekä matalapainetaso 5 bar. Toisen matalapainetason höyry otettiin turbiinin lauhdeperän väliotosta 3.5 bar paineessa. Rinnakkaisen matalapainetason rakentamisen investointikustannukset on laskettu aiemmin esitetyn putkiston investointikustannusten laskennan mukaisesti. Toinen matalapainetaso on oletettu rakennettavaksi osana suurempaa haihduttamon tai kuivauskoneen investointia, jonka vuoksi investointiarviossa ei oteta huomioon muutoksen vaikutuksia haihduttamon, kuivurin ja turbiinin laitteistoinvestointeihin. Arvio on laskettu vain alemman matalapainetason putkiston osalta. Painetason muuttamisesta arvioitiin aiheutuvan 2.5 miljoonan euron investointikustannukset syöttöveden esilämmittimelle.

7 SUOMESSA KÄYTETTÄVÄT HÖYRYNPAINETASOT

Projektia varten kerättiin tietoa Suomen sellutehtailla käytettävistä höyryn painetasoista. Soodakattilayhdistyksen tekemässä kyselyssä pyrittiin selvittämään erityisesti käytettävät höyrytasot ja niiden paineet, sekä mitkä syyt ovat vaikuttaneet painetasojen valintaan. 12 suomalaisen sellutehtaan käyttämät höyryn painearvot on koottu taulukkoon 6.

Taulukko 6 Suomen sellutehtailla käytettävät höyrynpainetasot.

Tehdas:	Tuore- höyry	Tuore- höyry2	Nuohous- höyry	Väli- paine	Väli- paine2	Matala- paine	Matala- paine 2	Muu höyry
	[bar](g)							
1. Enocell	81	-	25	12	-	5	-	0,0059
2. Joutseno	93	-	24	10,5	6,8	3,5	-	-
3. Kemi	84	-	28	12,5	9	3,5	-	-0,6
4. Kymi	100	114	24	13,7	-	4,6	3,9	-0,64
5. Oulu	84	100	24	10,8	-	2,8	-	-
6. Pietarsaari	102	-	27	17	11,5	5,5	3,5	-
	-	-	16	-	-	-	-	-
7. Rauma	92	-	28	11	-	3,5	-	-
8. Sunila	63	-	35	10	-	2,5	-	-
9. Varkaus	64	110	30	17	8	2	-	4
10. Äänekoski	83,2	-	33	12,3	11,8	4,4	4,2	-
11. Imatra	83	67	-	10,1	-	5,1	-	-
12. Kotka	80	-	-	13	-	6	4	-

Yleisesti höyrynpainetasojen valintaan on vaikuttanut laitoksen käyttöönottovuosi, käytettävä laitteisto, sekä tehdastyyppi. Myös sähkön hinnan kehityksellä on ollut vaikutusta höyryn paineiden valintaan.

Kattilan tuorehöyrypaineet on yleisesti valittu tyypillisiksi kattilan rakennusvuodelle. Tuorehöyryn painetta on pyritty nostamaan uusissa laitoksissa, lisäämällä näin laitoksen sähkön tuotantoa. Kattiloiden kehitys näkyy selkeästi tuorehöyryn paineiden merkittävänä

nousuna viime vuosikymmeninä. Kyselyyn vastanneilla tehtailla 80- luvulla rakennettujen kattiloiden tuorehöyrynpaineet ovat 64 -83 bar. Kattiloiden tuorehöyryn paineita ei kuitenkaan näyttäisi olevan nostettu myöhemmistä höyryverkon ja tulistinputkistojen uusimisesta huolimatta. 90- luvulla käyttöön otettujen kattiloiden tuorehöyrynpaineet ovat 81-92 bar. Kattilatekniikan ja materiaalien kehityksen myötä tuorehöyrynpaineet ovat nouseet 2000- luvulla jo yli 100 bariin. Näin ollen myös tuorehöyryn lämpötila on voitu nostaa yli 500 °C. Korkeimmat höyrynpaineet ovat käytössä laitoksissa, joissa on käytössä kaksi tuorehöyryn painetasoa. Syynä korkeisiin tuorehöyrynpaineisiin voitaneen kuitenkin pitää merkittäviä päivityksiä kattilan tulistimissa tai uuden tyyppisiä kattiloita. Kyselyn perusteella kattila tyyppin lisäksi tuorehöyrytason valintaa on vaikuttanut myös sähkön hinnan kehitys.

Kyselyyn vastanneilla tehtailla kattiloiden nuohoushöyryn paineet ovat 16- 35 bar. Nuohoushöyryn painetta voitaisiin alentaa, mutta se vaatisi, esimerkiksi Metsä-Botnian Rauman tehtailla, vanhojen diamond- nuohoimien korvaamista uudemmilla gemini-nuohoimilla.

Välipainehöyrytasojen valintaan ovat vaikuttaneet merkittävimmin keittimen, sekä happivaiheen höyryn paineelle ja lämpötilalle asettamat vaatimukset. Myös mäntyöljyn jalostamon vaatimukset ovat jossakin tapauksessa vaikuttaneet käytettävään höyrynpainetasoon. Soodakattilayhdistyksen kyselyn mukaan sellutehtaiden välipainetasot ovat 10- 17 bar. Yleisimmin välipainehöyryn paine on kuitenkin noin 12 barin luokkaa.

Tehtaiden matalapainetasot on valittu yleisesti haihduttamon, sellun kuivurin, sekä paperi- tai kartonkikoneiden vaatimusten mukaisesti. Myös käytettävä säätötapa vaikuttaa matalapainehöyryn painetasoon. Esimerkiksi Metsä-Botnian Rauman tehtaalla käytetään yhteistä matalapaineverkkoa viereisen paperitehtaan kanssa. Matalapaineverkon paine on alhaisempi (3,45 bar) kun paperitehtaalte menevä väliventtiili säätää sitä kuin apulauhduttimen säätäessä sitä (3,6 bar).

Yleisimmin matalapainetason laskemista rajoittaa haihduttamon kapasiteetti. Tämän vuoksi haihduttamalla käytettävä tekniikka ja haihduttamolle valittu painetaso ovat merkittävimpiä perusteita välipainetason valinnalle. Kyselyn perusteella suomalaisten sellutehtaiden matalapaineverkon paineet ovat 2-6 bar. Laitoksen käyttöönottovuosi voi myös vaikuttaa matalapainetasojen valintaan. 80- luvulla käyttöönotetuissa laitoksissa matalapaine- ja vastapainetasot ovat 2-3 baria, kun taas 90- luvulla käyttöönotetuissa laitoksissa vastaavat paineet ovat yleisimmin 3,5 baria. 2000-luvulla käyttöönotettujen laitosten matala- ja vastapainehöyryjen paineet vaihtelevat 4,4- 5,5 bar:n välillä. Matalapainehöyryyn paineen nousu johtunee luultavimmin haihduttamon kapasiteetin noususta 70- luvulta lähtien. Haihduttamolta lähtevän polttoliipeän kuiva-ainepitoisuus on nykypäivänä noin 80- 85 %. Kuiva-ainepitoisuuden nousun myötä myös haihdutinyksiköiden lämpötilaerot ovat kasvaneet. Tämän vuoksi haihduttamiseen tarvitaan korkeampi paineista höyryä ja lipeä on säilytettävä paineistettuna. (Nieminen 2007, 28) Korkeamman kuiva-ainepitoisuuden ansiosta myös soodakattilan höyryyn tuotanto on kasvanut. Myös uusimpien valkaisuprosessien käyttö lisää välipainehöyryyn käyttöä. Valkaisussa on käytettävä välipainehöyryä mikäli siinä on paineellisia vaiheita. (Kivistö 2008, 11) Uusimpien valkaisuprosessien lämpötilat ovat myös korkeampia ja vaiheiden väliset lämpötilaerot suurempia. Myös nämä syyt voivat vaikuttaa korkeampaan välipainehöyryyn tarpeeseen. (Kivistö 2010, 1)

Suomalaisilla tehtailla painetasoja on tarkastettu laitteiston ja linjastojen uusinnan yhteydessä. Kyselyn perusteella painetasoa ei kuitenkaan ole lähdetty muuttamaan vaan on nähty järkevämmäksi rakentaa uusittavat koneet aiemmalle painetasolle, sähkön tuotanto maksimoiden. Yleisesti ottaen suomalaisilla sellutehtailla käytetään kuitenkin hyvin pitkälle samoja höyrytasoja. Suurimmat erot tehtaiden välillä löytyvät tuorehöyryjen paineissa.

8 HÖYRYNPAINETASON VAIKUTUS SÄHKÖN TUOTANTOON

Seuraavissa kappaleissa on esitetty edellä kuvattujen laskentojen tulokset, höyryn painetasojen vaikutuksesta sellutehtaiden sähkön tuotantoon.

8.1 Höyryn painetason vaikutus prosessilämmön kulutukseen

Prosessilämmön kulutus ja höyryn massavirrat riippuvat tehtaalla käytettävistä prosesseista ja höyrynpainetasoista. Painetasoa nostettaessa höyrymassavirta kulutuskohteille pienenee. Taulukossa 7 on esitetty laskennassa käytetyt, turbiinin väliottoina lähtevien prosessihöyryjen massavirrat eri tapauksissa. Taulukossa esitetyt arvot ovat tapausten perusarvoja ennen paineen nostamista. Tehtaaseen lisätyt prosessit lisäävät sen lämmön ja sähkön tarvetta. Merkittävin matalapainehöyryn, sekä sähkön kulutusta lisäävä tekijä on hienopaperikone. Taulukossa on esitetty myös tapausten ominaislämmön-, sekä -sähkönkulutus tuotettua sellutonnia kohden. Modernin sellutehtaan ominaislämmönkulutus on noin 1 GJ/ADt pienempi kuin perinteisen sellutehtaalla.

Taulukko 7 Prosessilämmön kulutus.

Prosessilämmön kulutus:	LP (3bar)	MP (11bar)		Ominais- lämmön- kulutus	Ominais- sähkön- kulutus
	[kg/s]	[kg/s]	[MW]	[GJ/ADt]	[kWh/ADt]
Case A: Perinteinen sellutehdas	57.4	22.8	188	17.5	733
Case B: Perinteinen sellutehdas + kuorikattila	59.1	23.5	194	17.7	761
Case C: Perinteinen sellutehdas + hienopaperikone	78.4	22.8	240	20.1	1221
Case D: Perinteinen sellutehdas + hienopaperikone + kuorikattila	80.1	23.5	246	20.4	1249

Case E: Moderni sellutehdas	54.4	21.5	178	16.5	674
Case F: Moderni sellutehdas + kuorikattila	56.1	22.2	183	16.7	700
Case G: Moderni sellutehdas + hienopaperikone	76.5	21.5	232	19.2	1174
Case H: Moderni sellutehdas + hienopaperikone + kuorikattila	78.1	22.2	237	19.5	1200

Sellutehtaan prosessit kuluttavat matalapainehöyryä merkittävästi enemmän kuin välipainehöyryä. Tämän vuoksi myös matalapainetason nostamisella on huomattavasti suurempi vaikutus sähköntuotantoon. Painetason nosto vähentää prosessihöyryn tarvetta sen energiasisällön kasvaessa. Tuotantoprosesseihin menevän matalapainehöyrytarve vähenee 0,3 kg/s, mikäli se otetaan turbiinilta 1 bar korkeammassa paineessa. Vastaavasti välipainehöyryn massavirta pienenee 0,12 kg/s mikäli väliottopainetta nostetaan 1 bar.

8.2 Höyryn painetason vaikutus sähköntuotantoon

Höyrynpainetasojen vaikutusta sellutehtaan sähköntuotantoon tarkasteltiin laskemalla taseet kappaleessa 6 esitetyille tapauksille. Muutoksia sähköntuotannossa tarkasteltiin taulukon 4 mukaisilla höyryn arvoilla. Taseiden avulla laskettiin kussakin tapauksessa myytäväksi jäävän sähkön määrä. Tehtaan oletettiin toimivan 350 vuorokautta eli 8400 tuntia vuodessa. Myyntisähköön tuotto laskettiin Nordpoolin määrittelemän spot area -hinnan mukaan. Tapausten myyntivoitot on laskettu 22.06.2010 määritetyn sähkön hinnan mukaan. Nordpoolin määrittelemä sähkön hinta oli tuolloin 45,17 €/MWh. Työssä ei ole otettu huomioon ennustetta sähkön hinnan muutoksesta.

Taulukossa 8 on esitetty laskennan tuloksena saadut arvot höyryn painetasojen nostamisesta aiheutuvasta sähkön myyntitulojen menetyksestä vuodessa. Laskennan mukaan matalapainetason nostamisella on suurin vaikutus Case D:n (Perinteinen sellutehdas + hienopaperikone + kuorikattila) mukaisella tehtaalla. Tällöin matalapainetason nostamisesta aiheutuu 1 249 600 €/bar menetys sähkön myyntituloissa vuodessa. Pienimmät menetykset

matalapainetason nostamisesta aiheutuvat Case E:n (Moderni sellutehdas) mukaisen tehtaan sähkön myyntituloihin. Tällöin sähkön myyntivoiton menetys on 888 200 €/bar vuodessa.

Välipainetason nostamisesta on suurin vaikutus Case B:hen ja pienimmät Case G:hen ja H:n. Taulukon 8 tuloksista voidaan kuitenkin todeta välipainetason muuttamisella olevan lähes saman suuruinen vaikutus sähkön myyntituloihin kaikissa tehdastyypeissä. Koska välipainehöyryn kulutus ei vaihtelee merkittävästi eri tapausten välillä, painetason nostamisesta aiheutuviissa myyntitulojen menetyksissä ei ole suuria eroja eri tapausten välillä.

Taulukko 8 Höyryn painetasojen vaikutus sähkön myyntivoittoon vuodessa.

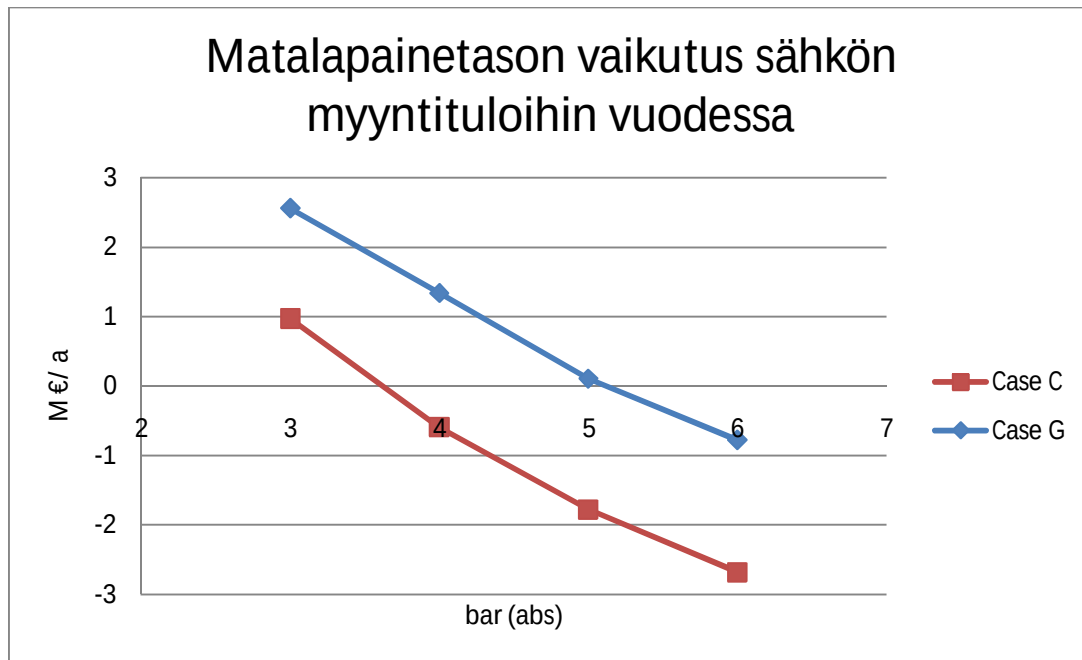
Höyrynpainetasojen vaikutus sähkön myyntituloihin	LP:	MP:
	[1000 €/bar/a]	[1000 €/bar/a]
Case A: Perinteinen sellutehdas	1030.2	69.7
Case B: Perinteinen sellutehdas + kuorikattila	996.8	73.7
Case C: Perinteinen sellutehdas + hienopaperikone	1190.3	68.4
Case D: Perinteinen sellutehdas + hienopaperikone + kuorikattila	1249.6	70.2
Case E: Moderni sellutehdas	888.2	68.0
Case F: Moderni sellutehdas + kuorikattila	960.1	66.9
Case G: Moderni sellutehdas + hienopaperikone	1113.6	66.1
Case H: Moderni sellutehdas + hienopaperikone + kuorikattila	1230.5	66.1

Taulukossa 9 on esitetty taselaskennan tuloksena saadut sähkön myyntitulot vuodessa. Tulokset on esitetty vertailtavan matala- tai välipainehöyryn paineen mukaan. Muut höyryn paineet ovat taulukon 4 mukaisia. Taulukosta 9 nähdään, että tehdas saa pienimmät sähkön myyntitulot vuodessa Case C ja G mukaisissa sellutehdas/hienopaperikone integraateissa, joissa syntyvää kuorijätettä ei polteta.

Taulukko 9 Sähkön myyntitulot vuodessa. [Milj.€/a]

Sähkön myynti tulot vuodessa [Milj.€/a] LP- ja MP- tason mukaan.								
	LP paine [bar](abs)				MP paine [bar](abs)			
	3	4	5	6	11	13	15	17
Case A	17.0	15.7	14.8	13.9	15.7	15.5	15.4	15.3
Case B	31.1	29.8	28.9	28.1	29.8	29.7	29.5	29.4
Case C	0.9	-0.6	-1.8	-2.7	-0.6	-0.7	-0.9	-1.0
Case D	15.1	13.5	12.3	11.3	13.5	13.4	13.2	13.1
Case E	19.4	18.0	17.2	16.5	18.0	17.9	17.8	17.6
Case F	33.4	32.3	31.3	30.6	32.3	32.1	32.0	31.9
Case G	2.6	1.3	0.1	-0.8	1.3	1.1	1.0	0.9
Case H	17.0	15.5	14.2	13.3	15.5	15.3	15.2	15.1

Kuvassa 25 on esitetty Case C:n ja G:n sähkön myyntitulojen muutos vuodessa. Kuvasta 25 ja taulukon 9 tuloksista voidaan nähdä, että perinteinen sellutehdas/hienopaperikone integraatti (ei kuorikattilaa) kuluttaa enemmän sähköä mitä se pystyy tuottamaan mikäli matalapainetaso nostetaan 4 bar:n. Modernissa sellutehdas/hienopaperikone integraatissa (ei kuorikattilaa) vastaava tapahtuu kun matalapainetasoa nostetaan yli 5 bar:n.



Kuva 25 Matalapainetason muutosten vaikutus sähkön myyntituloihin [milj. €/a]

Taulukossa 10 on esitetty laskennan mukaisen turbiinin marginaaliset rakennusasteet (α). Rakennusastetta laskettaessa prosessihöyryn on oletettu palaavan 90 °C lämpöisenä lauhteena. Koska painetasojen nostaminen vähentää turbiinin sähkön tuotantoa, se pienentää myös laitoksen rakennusastetta. Matalapainetason (LP) nostaminen alentaa turbiinin rakennusastetta noin 0.02 MW_e/MW_{th}. Välipaineen muuttamisesta on huomattavasti pienempi vaikutus tason marginaaliseen rakennusasteeseen.

Taulukko 10 Turbiinin marginaali rakennusaste.

	α	
	[MW _e / MW _{th}]	[MW _e /(kg/s)]
Reduktio	0	0
MP3 (25bar)	0.12	0.31
MP2 (11bar)	0.19	0.48
MP1 (7 bar)	0.23	0.67
LP (3 bar)	0.30	0.82

8.3 Nuohoushöyryn paineen vaikutus sähkön tuotantoon

Soodakattilan nuohoushöyryn vaikutusta tehtaan sähköntuotantoon tarkasteltiin alentamalla turbiinin välilotosta saatavan nuohoushöyryn painetta, sekä korvaamalla osa korkeapaineisesta MP3 –tason nuohoushöyrystä matalapaineisella MP2 –tason höyryllä. Taulukossa 11 on vertailtu sellutehtaan vuotuisia sähkön myyntituloja referenssituloihin, joissa nuohoushöyrynä käytetään 4.5 kg/s 40 bar korkeapainehöyryä. Taulukossa on esitetty myös nuohoushöyryn paineen alentamisen vaikutus vuosittaisiin sähkön myyntituloihin (€/bar/a). Sähköntuotannon lisäämiseksi nuohoushöyryn paineen alentaminen on tehokkaampi keino kuin sen korvaaminen matalampi paineisella höyryllä. Pudottamalla nuohoushöyryn paine 40 bar:sta 20 bar, voidaan aikaansaada 260 000 € korkeammat sähkön myyntitulot vuodessa. Korvaamalla 40 bar nuohoushöyryvirrasta 1 kg/s 11 bar:n höyryllä voidaan saavuttaa lähes 100 000 € korkeammat sähkön myyntitulot vuodessa. Nuohoushöyryn korvaamisella matalapaineisemmalla höyryllä saavutetaan sitä suurempi hyöty mitä korkeampi paineista varsinainen MP3- tason nuohoushöyry on.

Taulukko 11 Nuohoushöyryn vaikutus sähkön myyntituloihin.

	MP3: 40 bar (abs)	MP3: 32 bar (abs)	MP3: 22 bar (abs)	MP3: 20 bar (abs)	Vaikutus myyntituloihin [1000€/bar/a]
MP3: 4.5 kg/s MP2: 0 kg/s	0	123	239	260	13.0
MP3: 4 kg/s MP2: 0.5 kg/s	52	155	271	289	11.8
MP3: 3.5 kg/s MP2: 1 kg/s	96	191	300	309	10.6

Merkittävien säästöjen aikaan saaminen edellyttää riittävän suurta nuohoushöyryn paineen pudottamista, koska nuohoukseen käytettävän höyryn massavirta on pieni. Nuohoushöyryn paineen alentamisesta ei kuitenkaan oleteta syntyvän merkittäviä investointikustannuksia.

8.4 3.5 bar matalapainelinjan rakentamisen vaikutukset sähkön tuotantoon

Nykyisen 5 bar matalapainelinjan rinnalle rakennettavan 3.5 bar höyrylinjan vaikutuksia tehtaan sähkön tuotantoon tutkittiin muodostamalla taseet perinteiselle sellutehtaalle, jossa on kuorikattila. Tuloksia verrattiin tapaukseen, jossa on käytössä vain yksi 5 bar matalapainehöyrytaso. 3.5 bar höyryllä korvattiin osittain tai kokonaan tehtaan haihduttamon, kuivauskoneen ja syöttöveden esilämmittimen matalapainehöyrytarve. Laskennassa käytetyt matalapainehöyryn kulutukset on esitetty painetasoittain taulukossa 12. Taulukossa on esitetty tapausten vuosittainen sähkön myyntitulo, sekä myyntitulojen erotus tapaukseen, jossa käytössä on vain yksi (5 bar) matalapainehöyrytaso.

Taulukko 12.2 matalapainetaso-erityylinnin käyttöön vaikutukset tehtaan sähkön myyntituloihin.

Tapaus:	Höyryn kuluttaja:	LP 3 bar	LP 5 bar	Sähkön myyntitulot [Milj. €/a]	Erotus perustason [1000 €/a]
		[kg/s]	[kg/s]		
Perinteinen ST + KK: (Perustaso)	Haihduttamo	0	17	28.86	0
	Kuivauskone	0	18		
	SYVE-esilämmitin	0	16		
1.	Haihduttamo	10	7	28.94	81.3
	Kuivauskone	0	18		
	SYVE-esilämmitin	0	16		
2.	Haihduttamo	17	0	29.05	194.5
	Kuivauskone	0	18		
	SYVE-esilämmitin	0	16		
3.	Haihduttamo	17	0	29.30	446.5
	Kuivauskone	10	9		
	SYVE-esilämmitin	0	15		
4.	Haihduttamo	17	0	29.56	706.7
	Kuivauskone	20	0		
	SYVE-esilämmitin	0	13		
5.	Haihduttamo	17	0	29.78	921.4
	Kuivauskone	20	0		
	SYVE-esilämmitin	13	0		

Tuloksista voidaan huomata että korvaamalla noin 50 kg/s 5 bar matalapainehöyry virrasta 3.5 bar höyryllä voidaan saada lähes 1 miljoona euroa suuremmat sähkön myyntitulot vuodessa. Matalapainetason paineen alentaminen pienentää prosessihöyryn energiasisältöä. Tämän vuoksi 3.5 bar matalapainehöyryvirran lisääminen vähentää myös syöttöveden esilämmitykseen tarvittavan höyryn määrää.

9 HÖYRYNPAINETASON VAIKUTUS INVESTOINTEIHIN

Investointikustannusten laskennassa hyödynnettiin rakennettujen laitosten kustannuslaskelmia. Putkiston ja haihduttamon kustannuslaskelmien osalta laskennassa hyödynnettiin Jaakko Pöyry Oy:n tekemiä Kymi 700- projektin kustannuslaskelmia. Kymi 700- projekti oli UPM-Kymmene Oyj:n Kymin tehtaille tehtävä talteenottolinjan uusinta. Seuraavissa kappaleissa on esitetty laskelmien tulokset höyryn painetasojen muuttamisen vaikutuksista tehtaan investointi kustannuksiin.

9.1 Putkiston investointikustannukset

Putkiston investointikustannuksia laskettaessa määritettiin sellutehtaalle rakennettavien höyryn siirtoputkistojen pituus, sekä tehtaalla tarvittavien eri kokoisten putkistojen määrä ja materiaali Kymi 700- kustannuslaskelmien perusteella. Kymi 700- projektissa käytetyt putki koot otettiin myös huomioon putkiston mitoituksessa. Siirtoputkiston oletettiin olevan 25 % koko putkiston pituudesta. Investointikustannuksissa laskettavien tapausten höyryputkisto valmistetaan mustasta S2333 -teräksestä, jonka tiheys on 7800 kg/m^3 . Putkistoinvestoinnin kustannus laskettiin putkiston painon mukaan, teräksen hinnan ollessa 6 €/kg. Välipaineen muutos ei vaikuta merkittävästi putkistoinvestointiin, joten sen vaikutusta laitoksen investointiin ei ole tarkasteltu. Tämän vuoksi nuohoushöyry- ja välipaineputkistot pysyvät samanlaisina matalapaineputkiston muutoksista huolimatta. Laskennan tulokseksi saatu putkiston koko ja paino on esitetty taulukossa 13. Putkiston kokonaispaino muuttuu matalapaineen muuttuessa noin 24 000 kg/bar.

Taulukko 13 Nuohoushöyry- (NH), välipaine- (MP) ja matalapaineputkiston (LP) koko ja paino.

	Paine (abs)	Pituus	Halkaisija	Seinämän paksuus	Siirtoputkiston paino (25%)	Koko putkiston paino
	p [bar](abs)	l [m]	DN [mm]	s [mm]	m [kg]	m [kg]
NH	28	100	150	20	7351	
MP	14	700	400	13	89196	
LP	3	700	1300	13	289887	
		700	150	9	23157	409591
	4	700	1200	13	267588	
		700	150	9	23157	387292
	5	700	1100	13	245289	
		700	150	9	23157	364993
	6	700	1000	13	222990	
		700	150	9	19297	338835

Matalapainehöyryn paineiden mukaan lasketut putkistoinvestoinnit on esitetty taulukossa 14. Investointikustannus muuttuu matalapainetason muutoksen suhteen noin 566 000 €/bar. Taulukon 14 viimeisessä sarakkeessa on esitetty investoinnin muutos verrattaessa 3 bar:n perustasaan. Kuten taulukosta 14 nähdään, 6 bar matalapainetasolla investointi kustannukset ovat lähes 1.7 miljoonaa euroa pienemmät kuin 3 bar matalapainetasolla.

Taulukko 14 Putkiston investointikustannus

Paine (abs)	Kokonais paino	Materiaali hinta	Kokonais hinta	Hintaero perustasaan (3 bar)
[bar]	m [kg]	€/m	[1000 €]	[1000€]
3	409591	6	9830	-
4	387292	6	9295	- 535
5	364993	6	8760	-1070
6	338835	6	8132	-1698

9.2 Haihduttamon investointikustannukset

Haihduttamon investointikustannusten määrittämiseksi laskettiin haihduttamon tarvitsema lämmönsiirtopinta-ala kullakin matalapainetasolla. Kymi 700- projektin kustannuslaskelmien perusteella määritettiin haihduttamon investointikustannus haihdutuspinta-alaa kohden. Taulukoon 15 on koottu kappaleen 5.5 mukaisten laskelmien tulokset, sekä matalapainetason mukaiset haihduttamon kokonaisinvestoinnit ja investoinnin muutos 3 bar perustasaan verrattuna. Taulukossa 15 esitetty kiehumapisteennousu (BPR) on laskettu taulukkoarvoista vaiheen kuiva-ainepitoisuuden mukaan. (Gullichsen, Fogelholm 1999, B21) Taulukon tulosten perusteella voidaan todeta haihduttamon investointikustannusten muuttuvan 3 265 600 €/bar matalapainehöyryn paineen muuttuessa. Taulukon arvot 4 bar höyryn paineessa vastaavat Kymi 700- projektin arvoja.

Taulukko 15 Höyrynpaineen mukaiset haihduttimen toiminta-arvot.

Paine	[bar](abs)	3	4	5	6
BPR	[°C]	21			
Poistuvan höyryn lämpötila	[°C]	55			
Tehollinen lämpötilaero	[°C]	35.0	45.0	53.3	60.3
Vaiheen tehollinen lämpötilaero	[°C]	5.0	6.4	7.6	8.6
Pinta-ala	[m ²]	75272.5	58420.0	49402.6	43668.2
Neliöhinta	[€/m ²]	418.7	500.0	562.3	613.0
Kokonais investointi	[1000 €]	31517.7	29210.0	27777.2	26767.8
Ero 3 bar perustasaan	[1000 €]	-	2307.7	3740.5	4749.9

9.3 Kuivauskoneen investointikustannukset

Kuivauskoneen investointikustannus on laskettu telaston hintaan perustuen. Telaston hinta on arvioitu olevan 50 % koko koneen hinnasta. Telaston hinta määritettiin Kymi 700- projektin perusteella, telaston ja kuivattavan sellumassan lämpötilaeron suhteen. Kuivauskoneen investointikustannukset muuttuvat noin 4 270 000 €/bar matalapaineen muuttuessa. Taulukossa 16 on esitetty kuivauskoneen telaston investointikustannukset matalapaineen suhteen. Taulukossa esitetty lämpötilaero on telaston ja kuivattavan massan lämpötilaero. Telaston oletetaan olevan höyryn saturaatiolämpötilassa. Taulukon arvot 4 bar paineessa vastaavat Kymi 700- projektin arvoja.

Taulukko 16 Kuivauskoneen investointi kustannus

Paine	Lämpötila- ero	Kokonai- s hint	Hintaero perustason (3 bar)
[bar] (abs)	[°C]	[1000 €]	[1000 €]
3	36	46467	-
4	46	40000	6467
5	54	36215	10252
6	61	33656	12811

9.4 Kokonaisinvestointi

Edellä esitettyjen investointilaskelmien perusteella on laskettu laitoksen kokonaisinvestointikustannusarvio matalapainehöyrytason suhteen. Investoinnin vuosittainen lyhennys on laskettu annuiteettimenetelmällä. Investoinnin takaisinmaksuaikana on käytetty 10 vuotta ja korkona 12 %, jotka ovat tyypillisiä arvoja laitteisto investoinneille. Taulukossa 17 on esitetty edellä esitettyjen investointien perusteella lasketut kokonaisinvestointikustannukset, sekä investoinnin vuosittainen lyhennys. Vuosittainen

investoinnin lyhennys muuttuu, matalapainetason muuttuessa, 1.14 miljoonaa euroa baria kohden.

Taulukko 17 Kokonaisinvestointikustannukset.

LP	[bar] (yp)	3	4	5	6
Putkisto	[1000 €]	9830	9295	8760	8132
Haihdutin	[1000 €]	31518	29210	27777	26768
Kuivauskone	[1000 €]	46467	40000	36215	33656
YHT.	[1000 €]	87815	78505	72752	68556
korko	12 %				
Maksuaika [a]	10				
Lyhennys	[1000 €/a]	-15541.8	-13894.1	-12876.0	-12133.4

9.5 Matalapainetason optimaaliset paineet

Jokaiselle tapaukselle laskettiin netto sähkönmyyntitulot matalapainetason mukaan. Nettotulot saadaan kun aiemmin esitetyistä sähkön myyntituloista vähennetään kokonaisinvestointikustannusten vuosilyhennykset. Näin löydetään jokaiselle tapaukselle taloudellisesti optimaalinen matalapainetaso. Taulukossa 18 on esitetty tapauksille matalapainetason mukaiset investointien vuosilyhennykset, vuotuiset sähkön myyntitulot, sekä vuotuiset nettotulot.

Taulukko 18 Tapausten nettotulot vuodessa.

		LP [bar] (abs)	3	4	5	6
Investointi kustannukset	(10a, 12%)	[1000€/a]	-15541.79	-13894.14	-12875.97	-12133.37
Perinteinen ST	Sähkön myyntitulot	[1000€/a]	17024.96	15687.10	14771.66	13934.51
	Nettotulo	[1000€/a]	1 483.18	1 792.95	1 895.69	1 801.14
Perinteinen ST + kk	Sähkön myyntitulot	[1000€/a]	31079.60	29847.10	28855.05	28089.34
	Nettotulo	[1000€/a]	15537.81	15 952.95	15 979.08	15 955.97
Perinteinen ST + HPK	Sähkön myyntitulot	[1000€/a]	890.42	-592.86	-1778.88	-2680.49
	Nettotulo	[1000€/a]	-14 651.37	-14 487.00	-14 654.85	-14 813.85
Perinteinen ST + kk+ HPK	Sähkön myyntitulot	[1000€/a]	15055.19	13517.67	12267.91	11306.28
	Nettotulo	[1000€/a]	-486.60	-376.47	-608.05	-827.09
Moderni ST	Sähkön myyntitulot	[1000€/a]	19130.27	18039.64	17150.22	16465.67
	Nettotulo	[1000€/a]	3 588.48	4 145.50	4 274.26	4 332.30
Moderni ST + kk	Sähkön myyntitulot	[1000€/a]	33430.99	32256.22	31304.81	30550.56
	Nettotulo	[1000€/a]	17 889.20	18 362.07	18 428.85	18 417.19
Moderni ST + HPK	Sähkön myyntitulot	[1000€/a]	2563.59	1268.41	106.52	-777.08
	Nettotulo	[1000€/a]	-12 978.20	-12 625.73	-12 769.45	-12 910.45
Moderni ST + kk + HPK	Sähkön myyntitulot	[1000€/a]	16983.32	15461.71	14229.12	13291.79
	Nettotulo	[1000€/a]	1 441.54	1 567.56	1 353.15	1 158.42

Taulukon 18 nettotulojen perusteella voidaan todeta tapauksille taloudellisesti optimaalisimmat matalapainehöyryn paineet. Optimaalisimmat matalapainehöyryn paineet on esitetty taulukossa 19.

Taulukko 19 Matalapainehöyryn taloudellisesti optimaalisimmat paineet.

Tapausten optimaalisimmat matalapaine höyryn paineet	
	[bar](abs)
Perinteinen ST	5
Perinteinen ST + KK	5
Perinteinen ST + HPK	4
Perinteinen ST + KK+ HPK	4
Moderni ST	6
Moderni ST + KK	5
Moderni ST + HPK	4
Moderni ST + KK + HPK	6

9.6 3.5 bar matalapainetason rakentamisesta aiheutuvat investointikustannukset ja nettotulot

Perinteisen sellutehtaan 5 bar matalapainehöyrylinjan rinnalle rakennettavan 3.5 bar höyrylinjan investointikustannuksien arvioinnissa on otettu huomioon haihduttamon ja kuivauskoneen putkilinjastot, sekä syöttöveden esilämmittimen investoinnit. Matalapainetason muutoksesta on arvioitu aiheutuvan 2.5 miljoonan €:n kustannukset syöttöveden esilämmittimelle. Taulukossa 20 on esitetty toisen matalapainetason käyttämisestä aiheutuvat investoinnit, investointien vuosilyhennykset, sekä vuosittaiset sähkön myyntitulot korvattavan höyryn massavirran mukaan. Investointikustannusten vuosilyhennys on laskettu annuiteettimenetelmällä, 12% vuosikorolla ja 10 vuoden maksuajalle.

Taulukko 20 Toisen matalapainelinjan rakentamisen vaikutukset investointeihin ja nettotuloihin.

LP 3bar massavirta	Investointi kustannus	Vuosi lyhennys	Sähkön myynti tulot	Netto tulo vuodessa
[kg/s]	[€]	[€/a]	[M€/a]	[M€/a]
10	420495.9	-74 421.11	28.94	28.86
17	535176.6	-94 717.78	29.05	28.95
27	2637656	-466 823.35	29.30	28.83
37	3402194	-602 134.47	29.56	28.96
50	3402194	-1 044 594.88	29.78	28.73

Taulukosta 20 voidaan nähdä syöttöveden esilämmittimen aiheuttavan suurimmat investointikustannukset muutokselle, joten sen liittäminen 3.5 bar matalapainehöyryverkkoon on kannattavinta tapauksissa, joissa sen uusiminen on ajankohtaista muutoinkin. Taulukon tuloksista voidaan havaita myös, että 3.5 bar matalapainetason käyttämisestä perinteisen 5 bar tason rinnalla syntyvä lisäys tehtaassa sähköntuotantoon on merkittävästi suurempi kuin linjaston rakentamisesta aiheutuvat investointi kustannukset. Linjaston rakentaminen on kuitenkin todennäköisesti järkevää vain haihduttamon, kuivauskoneen, turbiinin tai syöttöveden esilämmittimen uusimisen tai merkittävän revisiion yhteydessä. Muutoin painetason alentamisesta aiheutuvat kustannukset laitteistossa voivat olla liian suuret.

10 YHTEENVETO

LÄHTEET

Auvinen Janne 02.04.2004. Paperitehtaan lämpöenergian hallinta. Diplomityö. Hamina. Lappeenrannan teknillinen yliopisto. Energia- ja ympäristötekniikan osasto.

Backman Jari et al. 2006. Kaasudynamiikka (BH40A1100)- kurssin luentomoniste. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Energia- ja ympäristötekniikan osasto, Virtaustekniikan laboratorio.

Cymic boilers-esite. [www-tuotedokumentti]. Metso. [Viitattu: 18.06.2010]. Saatavissa: [http://www.metso.com/energy/boiler_prod.nsf/WebWID/WTB-090517-22575-9DCEB/\\$File/CYMIC.pdf](http://www.metso.com/energy/boiler_prod.nsf/WebWID/WTB-090517-22575-9DCEB/$File/CYMIC.pdf)

Gullichsen Johan, Fogelholm Carl-Johan. 1999. Papermaking science and Technology, Book 6 A-B, Chemical Pulping. ISBN 952-5216-00-4

Hsieh, J.S., Wang, T. 2005 [Tappi- verkkojulkaisu] On the Relationship Between Pulping Temperature and Kraft Pulp Kappa Uniformity at the Single Fiber Level, 2005 Engineering, Pulping & Environmental Conference. [Viitattu: 29.07.2010]. Saatavissa: <http://www.tappi.org/Bookstore/Technical-Papers/Conference-Papers/2005/05EPE>

Huhtinen Markku et al. 2008. Voimalaitostekniikka. Opetushallitus. ISBN 978-952-13-3476-4.

Huhtinen et al. 2000. Höyrykattilatekniikka. Helsinki. ISBN 951-37-3360-2

Kiiskilä Erkki, Esko Mattelmäki. 1992. Ahlstrom recovery processes- esite.

Kivistö Aija. 2010. 3. Energian kulutus ja hankinta. BH61A0500 Puunjalostusteollisuuden energiatalous- kurssin luentomateriaali. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Energiatekniikan osasto.

Kivistö Aija. 08.01.2008. 2. Sulfaattisellun valmistus. BH61A0500 Puunjalostusteollisuuden energiatalous- kurssin luentomateriaali. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Energiatekniikan osasto.

KnowPulp 6.0. [www-oppimisympäristö]. Päivitetty 12/2007. [Viitattu: 25.08.2010] Saatavissa: <http://kansi.cc.lut.fi/knowpulp/suomi/kps/ui/instructions/participants/ui.htm>

Kuvio 10. [Tilastokeskuksen [www-sivuilla](http://www.sivuilla)]. Päivitetty 24.3.2010, [Viitattu: 31.05.2010]. Saatavissa: http://tilastokeskus.fi/til/ehkh/2009/04/ehkh_2009_04_2010-03-24_kuv_010.html

Larjola Jaakko 25.10. 2002. Turbokoneet, suunnittelun ja laskennan perusteet. Osa 1. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Low Nox Retrofit. [Andritzin [www-sivuilla](http://www.andritz.com)]. 2010 [Viitattu: 18.06.2010]. Saatavissa: <http://www.andritz.com/ANONID341E2AD94B1C0F0C/ppp/ppp-processes/ppp-processes-chemical-recovery/ppp-processes-chemrec-recoveryboiler/ppp-chemicalrecovery-recbo-lownox.htm>

Nieminen Markus. 2007. Energy utilisation in kraft pulp mills. Helsinki: Helsinki University of technology, Department of mechanical engineering.

Pöyry Oy. 02.11.2006. Gunns Bell Bay Pulp Mill General Presentation.

Sihvo Liisa (Toim.). 1969. Tekniikan käsikirja 4: Sähkötekniikka, Voimalaitos- ja lämpötekniikka. Jyväskylä: K.J Gummerus Osakeyhtiön Kirjapainossa.

Pipe and pipe sizing. [Spirax Sarcon [www- sivuilla](http://www.spiraxsarco.com)]. Päivitetty 2010, [Viitattu: 15.06.2010] Saatavissa: <http://www.spiraxsarco.com/resources/steam-engineering-tutorials/steam-distribution/pipes-and-pipe-sizing.asp>

Teir Sebastian 2003. Steam Boiler Technology. Espoo. ISBN: 951-22-6759-4

Tilastokeskus. [Tilastokeskuksen [www-sivuilla](http://www.sivuilla)]. Päivitetty 26.01.2010, [Viitattu: 31.05.2010]. Saatavissa: http://tilastokeskus.fi/til/tene/2008/tene_2008_2010-01-26_tie_001_fi.html

Tilastot. [Metsäteollisuuden [www-sivuilla](http://www.metsateollisuus.fi)]. 2010, [Viitattu: 31.05.2010]. Saatavissa: <http://www.metsateollisuus.fi/Tilastopalvelu/Sivut/default.aspx>

Vakkilainen Esa. 04.01.2007. Bell Bay Pulp Mill Recovery Presentation. Pöyry Oy.

Vakkilainen Esa. 2008. Alternative fuels for lime kilns. Pöyry Forest Industry.

Vakkilainen Esa. 26.05.2010. Keskustelu. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Vakkilainen Esa. 28.06.2010. Keskustelu. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Vakkilainen Esa. 14.07.2010. Keskustelu. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Vakkilainen Esa. 19.08.2010. Keskustelu. Lappeenrannan teknillinen yliopisto.

Virkola Nils-Erik. 1983. Puumassan valmistus II osa 1. Suomen Paperi-insinöörien Yhdistyksen oppi- ja käsikirja. ISBN 951-99117-3-1

Voimalaitosopin perusteet (BH50A0200) - kurssin laskuharjoitus 2. Syksy 2007. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Teknillinen tiedekunta, Energiatekniikan osasto.

APPENDIX 12

**CEWIC / JP-analyses, Tero Luukkonen
TOC removal methods, field tests of AC-, UV- and RO-treatment
- draft report (in Finnish)
14.12.2010**

AKTIIVIIHILI, UV-KÄSITTELY JA
KÄÄNTEISOSMOOSI
SOODAKATTILALAITOKSEN LISÄVEDEN
ORGAANISEN AINEEN VÄHENTÄMISESSÄ
- TUTKIMUSRAPORTTI

Sisällysluettelo

1. JOHDANTO	3
2. AKTIIVIHIIILI	4
2.1. Koejärjestelyt	4
2.2. Tulokset AQUACARB 607C 14X40 -hiilellä	8
2.2.1. TOC- ja johtokyky mittaukset.....	8
2.2.2. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi	14
2.2.3. Virtaaman vaikutus puhdistustulokseen.....	17
2.2.4. Ominaispinta-alamääritykset aktiivihiileistä	19
2.2.5. Molekyylikokojakaumamääritykset.....	19
2.2.6. Orgaanisten yhdisteiden karakterisointi LC-OCD-tekniikalla.....	24
2.3. Tulokset AQUACARB 608C 12X40 -hiilellä	24
2.3.1. TOC- ja johtokyky mittaukset.....	24
2.4. Tulokset CPG-LF 12X40 -hiilellä.....	28
2.4.1. TOC- ja johtokyky mittaukset.....	28
3. KÄÄNTEISOSMOOSI.....	30
3.2. Saatujen tarjousten erittely	30
4. OULUN SOODAKATTILAN JA LEIJUPETIKATTILA K3:N VESI-HÖYRYKIERRON MITTAUKSET	32
5. JOHTOPÄÄTÖKSET.....	34
5.1. Aktiivihiiликokeet	34
5.1.1. Aktiivihiiлиlaatujuen vertailu TOC-poistossa	34
5.1.2. Johtokyky mittaukset	35
5.1.3. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi	36
5.1.4. Ominaispinta-alamääritykset	36
5.1.5. Kokojakaumamääritykset.....	37
5.2. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron TOC-, asetaatti- ja formiaattipitoisuudet	37
6. JATKOTUTKIMUSKOHTEET	37
7. LÄHDELUETTELO.....	38
8. LIITTEET	39
Liite 1. Täysimittakaavaisen aktiivihiiлиsuodattimen mitoituslaskelma.....	39
Liite 2. Aktiivihiiлиsuodattimen tarjous	39
Liite 3. Aktiivihiiлитarjous	39
Liite 4. UV-laitetarjous	39
Liite 5. Käänteisosmoosilaitteiden tarjoukset	39

1. Johdanto

Tämä tutkimus on jatkoa keväällä 2010 valmistuneelle pro gradu -työlle ”Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen”.¹ Tutkimus on osa Suomen Soodakattilayhdistys ry:n SKYREC-projektia ja siihen kuuluvaa Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia. Tutkimuksen syynä on lisäveden orgaanisten yhdisteiden hajoamistuotteiden (hiilidioksidi ja pienen molekyylikoon orgaaniset hapot) aiheuttama korroosioriski tiettyihin soodakattilalaitoksen vesi-höyrykierron osiin.

Tutkimuksen tarkoituksena oli vertailla aktiivihiilisuodatusta, UV-säteilyn käyttöä ja käänteisosmoosia soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisten yhdisteiden poistossa. Kokeet toteutettiin pääosin kesän ja syksyn 2010 aikana, mutta kokeita jatketaan vuonna 2011.

Aktiivihiilisuodatuksen osalta tutkimuksen tavoite oli selvittää mahdollisuutta integroida aktiivihiilisuodatin osaksi suolanpoistolaitosta. Tutkimuksessa verrattiin kolmea eri aktiivihiililaatua jatkuvatoimisten suodatuskokeiden avulla. Lisäksi selvitettiin muun muassa aktiivihiilisuodattimen biologisen aktiivisuuden merkitystä puhdistustulokseen, online-johtokykymittausten hyödyntämistä ja orgaanisten molekyylien kokojakauman muutoksia aktiivihiilisuodattimessa ja aiemmin vedenpuhdistusprosessissa.

UV-säteilyn käyttö orgaanisten yhdisteiden hajotukseen ilman hapetinkemikaaleja on suhteellisen tuntematon tekniikka suuren mittakaavan sovelluksissa. Tutkimuksessa tullaan selvittämään alkuvuodesta 2011 suolanpoistolaitoksen sivuvirtaukseen kytketyn UV-laitteen vaikutusta veden TOC-pitoisuuteen, johtokykyyn ja orgaanisten yhdisteiden koko- ja rakennejakaumaan.

Käänteisosmoosin osalta tutkimuksessa selvitettiin laitteistojen hankinta- ja käyttökulut pyytämällä laitetoimittajilta tarjoukset soveltuvista laitteistoista.

Tutkimusta rahoittivat Suomen Soodakattilayhdistys ry, CEWIC-projekti (*Center of expertise in the water industry cluster*), Stora Enso Oyj ja Aquator Oy. Tutkimuksen toteutti JP-analysis ja yhteistyötahoina mukana olivat Oulun yliopiston kemian laitos, Hanovia, Chemviron Carbon ja Haarla Oy.

Tutkimuksen tuloksia esiteltiin Soodakattilapäivillä Tampereella 27.10.2010.

2. Aktiivihiili

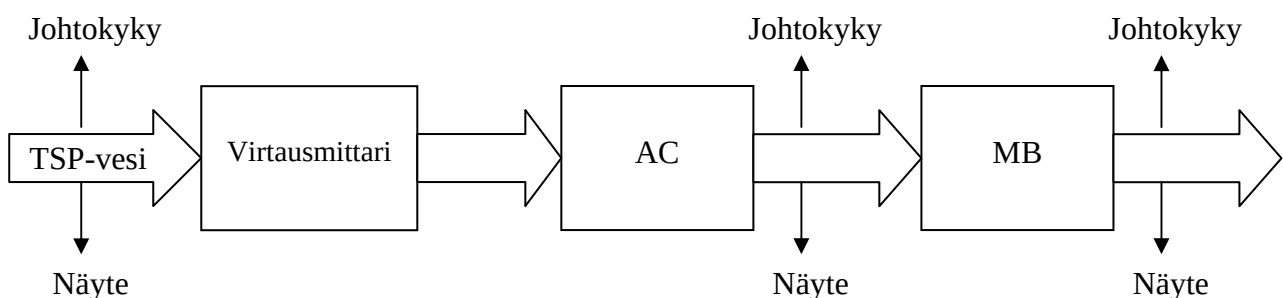
2.1. Koejärjestelyt

Projektin aikana tutkittiin kolmea erilaista aktiivihiililaatua: AQUACARB 607C 14X40, AQUACARB 608C 12X40 ja CPG-LF 12X40 (taulukko 1 ja kuvat 4 - 6). Aktiivihiilikokeet toteutettiin kuvan 1 mukaisella kytkennällä.

AQUACARB 607C 14X40 -aktiivihiilellä tehtiin kokeita 23.6.2010 - 3.11.2010 välisenä aikana. Aktiivihiilisuodattimena ja sekavaihtimena käytettiin Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinta (kuva 2). Kummankin suodattimen tilavuus oli 18 litraa. Sekavaihtimessa käytettiin Purolite MB-400 -sekaioninvaihtomassaa.

AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiiltä kokeiltiin 3.11.2010 - 10.12.2010 välisenä aikana. Aktiivihiilisuodattimena toimi kuvan 3 mukainen vedenjakosuuttimilla varustettu suodatin (tilavuus noin 34 l). Aktiivihiilisuodatinta vaihdettiin ensimmäisen koejakson jälkeen, koska veden jakautuminen Mini-Cyclesorb MS20 -suodattimessa ei todennäköisesti ollut optimaalista. Sekavaihtimena käytettiin edelleen Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinta.

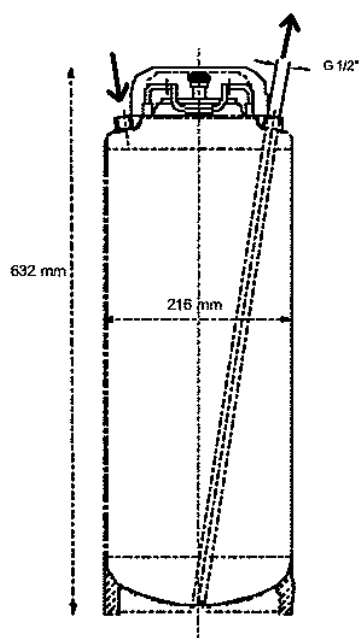
CPG-LF 12X40 -aktiivihiiltä kokeiltiin projektin lopuksi 24.11.2010 - 10.12.2010 välisenä aikana. Aktiivihiilisuodattimena käytettiin jälleen kuvan 3 mukaista suodatinta. Sekavaihdinta tässä koejaksossa ei käytetty.



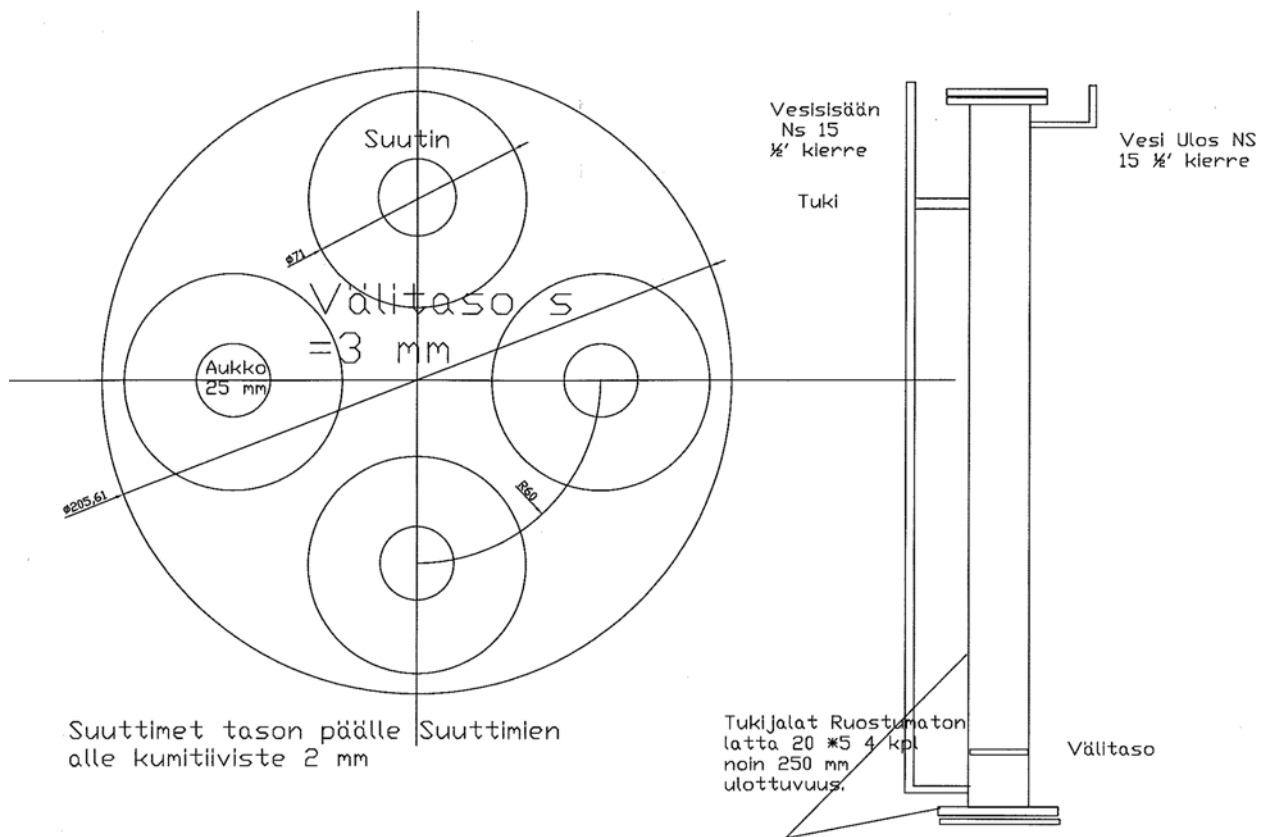
Kuva 1. Aktiivihiilikokeissa käytetty suodattimen ja sekavaihtimen kytkentä. Kuvassa AC = aktiivihiili ja MB = sekavaihdin.

Taulukko 1. Tutkimuksessa käytettyjen aktiivihiilien teknisiä tietoja ja kokeissa käytetyt suodattimet.

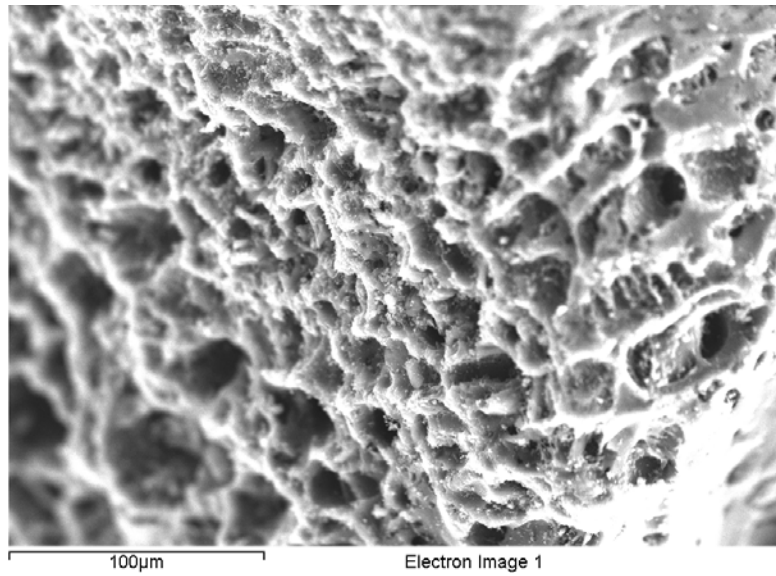
	AQUACARB 607C 14X40	AQUACARB 608C 12X40	CPG-LF 12X40
Valmistusmateriaali	Kookospähkinän kuori	Kookospähkinän kuori	Kivihiili
Partikkelikoko	0,422 – 1,68 mm	0,422 - 1,40 mm	0,422 - 1,40 mm
Jodiluku	1100 mg/g	> 950 mg/g	> 950 mg/g
Tuhkapitoisuus	< 1 %	< 1 %	(ei ilmoitettu)
Kokeessa käytetty suodatin	Mini-Cyclesorb MS20 (kuva 2)	Suodatin jakosuuttimilla (kuva 3)	Suodatin jakosuuttimilla (kuva 3)



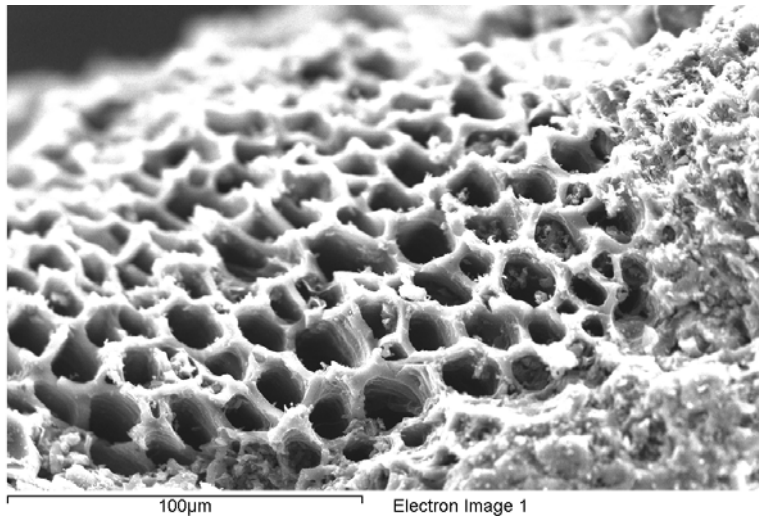
Kuva 2. Vasemmalla: Mini-Cyclesorb MS20 -suodatinyksikön rakenne ja veden virtaus (merkitty nuolilla).² Oikealla: Suodatin toiminnassa.



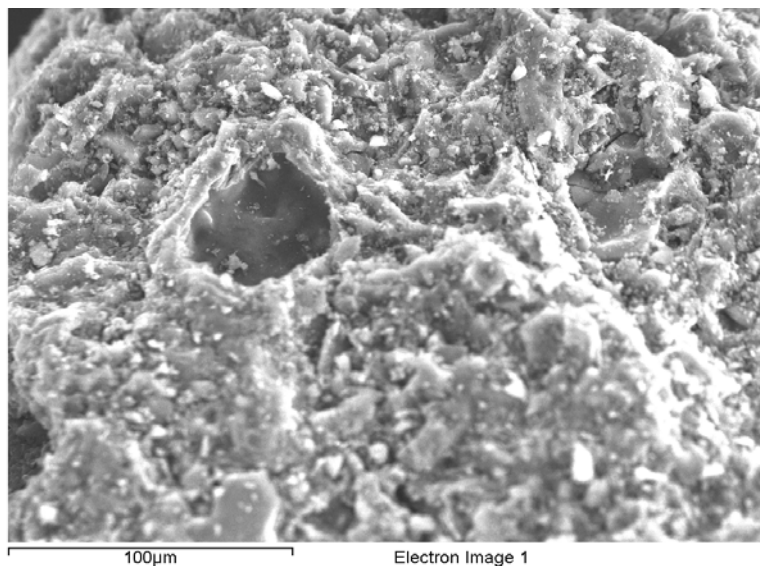
Kuva 3. Vedenjakosuuttimilla varustettu aktiivihiilisuodatin.



Kuva 4. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva AQUACARB 607C 14X40 -aktiivihiilestä.



Kuva 5. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva AQUACARB 608 12X40 -aktiivihiilestä.



Kuva 6. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva GPG-LF -aktiivihiilestä.

2.2. Tulokset AQUACARB 607C 14X40 -hiilellä

2.2.1. TOC- ja johtokykymittaukset

Mittausten toteutus

TOC-mittaukset toteutettiin pääosin keräämällä näytteet happopestyihin (1h HNO₃ ja huuhtelu runsaalla milli-Q-vedellä) TOC-analysaattorin näytepulloihin ja tekemällä mittaukset Oulun yliopistolla Sievers 900 Portable -TOC-analysaattorilla. Tutkimuksen loppuvaiheessa tehtiin samalla laitteella myös online-tyyppisiä mittauksia tehdasympäristössä. Online-mittausten tarkoitus oli muun muassa arvioida näytteenotosta aiheutuva kontaminaatiovaikutus, joka voi olla merkittävä mitattaessa pieniä pitoisuuksia.

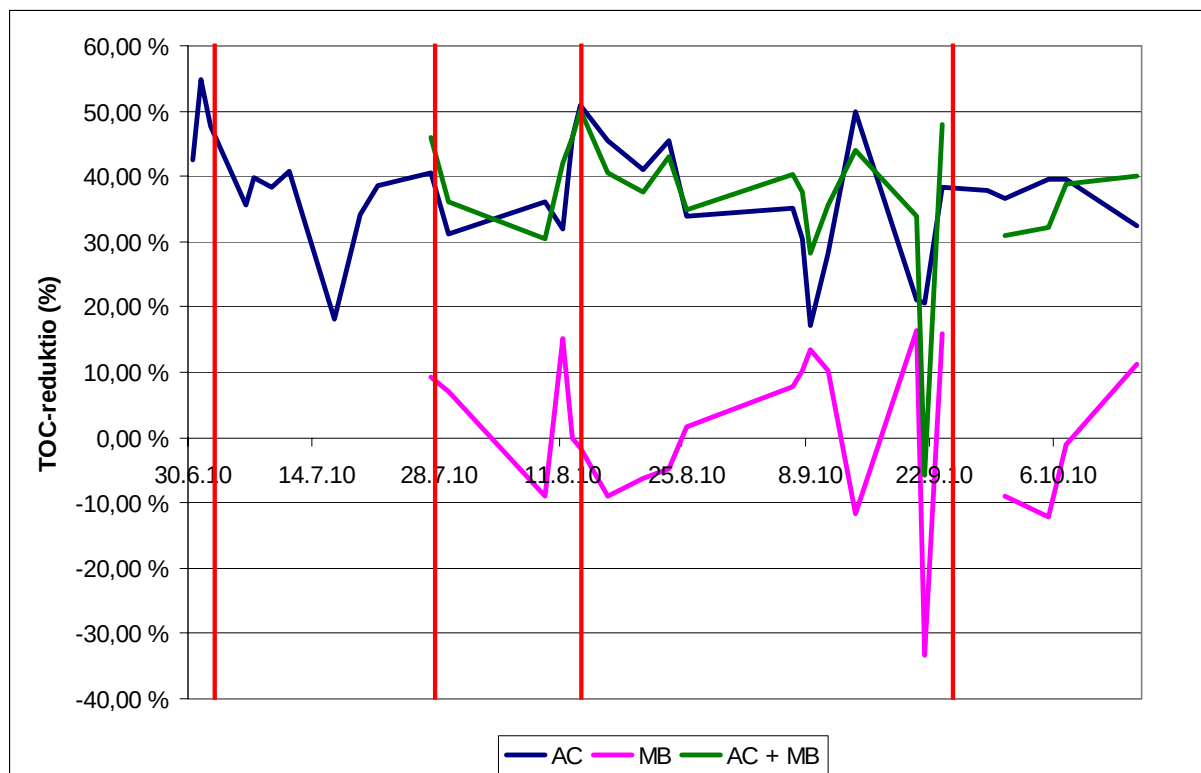
Johtokykymittaukset toteutettiin online-johtokykymittareilla, joista tieto välittyi suoraan tehtaan tietojärjestelmään.

Aktiivihiihisiuodattimen ja sekavaihtimen TOC-reduktiot

Aktiivihiihisiuodattimen (Mini-Cyclesorb MS20) läpi ajettiin koko koejakson (30.6. – 3.11.2010) ajan täyssuolapoistettua vettä. Täyssuolapoistetun veden TOC oli koejakson aikana keskimäärin 320 ppb ja aktiivihiihisiuodatetun sekä sekaionivaihdetun veden noin 200 ppb. Korkeimmat mitatut pitoisuudet (mm. 29.9. - 6.10.2010) johtuivat todennäköisesti kontaminaatiosta näytteenkäsittelyn tai itse mittauksen aikana. TOC-pitoisuudet ja -reduktio aktiivihiihisiuodattimessa ovat esitettyinä kuvissa 7 ja 8.



Kuva 7. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekaionivaihdetun (MB) veden orgaanisen hiilen pitoisuudet koejakson (30.6.- 2.11.2010) aikana. Kuvaan on merkitty punaisilla pystyviivoilla aktiivihiilipatjan vaihdot.

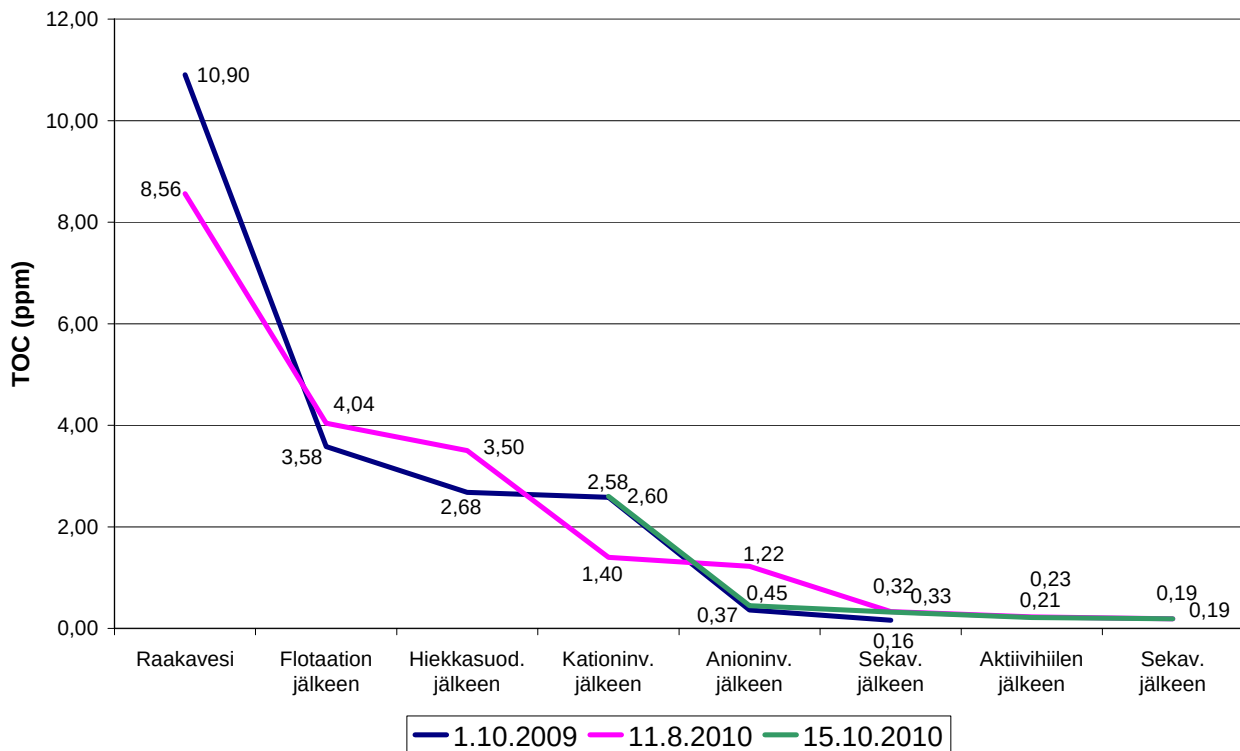


Kuva 8. Aktiivihiilisuodattimen (AC) ja sekavaihtimen (MB) TOC-reduktio sekä kokonaisreduktio (AC + MB). Kuvaan on merkitty punaisilla pystyviivoilla aktiivihiilipatjan vaihdot.

Tulosten perusteella TOC-reduktio aktiivihiihluodattimessa on keskimäärin 37 %. Aktiivihiihluodattimen jälkeen sijaitseva sekavaihdin vaikuttaa TOC-pitoisuuteen noin ± 10 %, joten sen merkitys orgaanisten yhdisteiden poistossa on vähäinen tai jopa haitallinen (kuva 8). Sekavaihtimella on kuitenkin merkitystä johtokyvyn hallinnassa (ks kpl Johtokykymittaukset). Kokonaisreduktio (aktiivihiihluodatin ja sekavaihdin) on käytännössä sama kuin aktiivihiihluodattimen TOC-reduktio.

Hiilipatjan vaihto uuteen vaikuttaisi aluksi hieman laskevan TOC-reduktiota tai ei vaikuta siihen lainkaan. Tämä on epätyypillistä, sillä reduktion tulisi olla uudella hiilipatjalla aluksi korkea.

Aiemmassa tutkimuksessa¹, syksyllä 2009, täyssuolapoistetun veden TOC oli selkeästi alempi (ks. kuva 9). Myös aktiivihiihluodattimella saavutettiin suurempi TOC-reduktio. Todennäköinen syy tähän on Oulujoen veden orgaanisen aineen koostumuksen vaihtelu. Jokiveden orgaaninen aines sisälsi todennäköisesti syksyllä 2009 vähemmän sähköisesti neutraaleja jakeita (polysakkaridit, proteiinit yms.), jotka eivät poistu ioninvaihdossa. Myös orgaanisen aineksen kokojakauma oli todennäköisesti toinen kuin kesällä ja syksyllä 2010. Kuvassa 9 on esitetty vertailu syksyllä 2009 ja 2010 Stora Enson Oulun tehtaiden vedenkäsittelyprosessista mitattujen TOC-arvojen välillä.

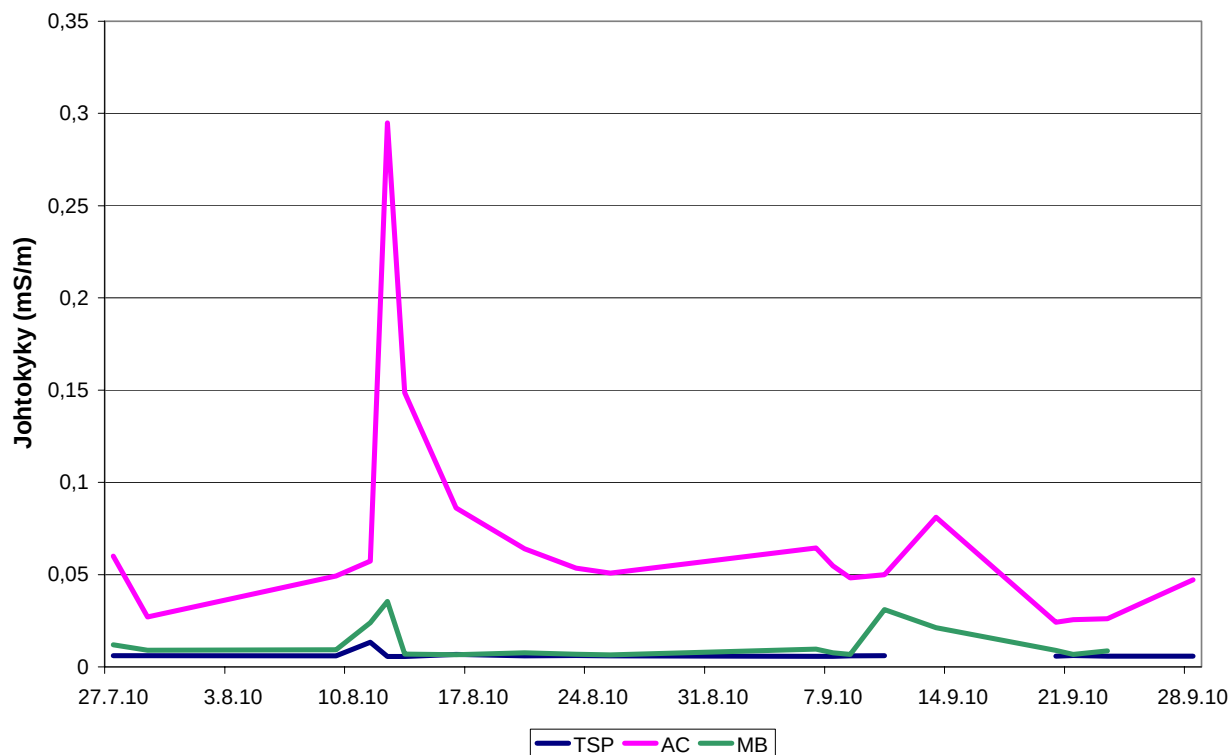


Kuva 9. Stora Enson Oulun tehtaan vedenpuhdistusprosessista 2009 ja 2010 syksyllä mitattujen TOC-arvojen vertailu.

Johtokykymittaukset

Johtokykymittaukset otettiin käyttöön 27.7.2010. Tavoitteena oli selvittää hajoaako orgaaninen aines aktiivihiiლისuodattimessa ioniseen muotoon ja irtoaako aktiivihiiლისipatjasta ionisia epäpuhtauksia. Johtokykymittausten tulokset on esitetty kuvassa 10 (mittaustulokset on kerätty tehtaan tietojärjestelmästä vesinäytteiden keräyshetkiltä).

Johtokyky nousee selkeästi aktiivihiiლისuodattimessa ja palautuu aktiivihiiლისuodattimen jälkeisessä sekavaihtimessa takaisin TSP-veden tasolle. Johtokyvyn nousun syy jäi tutkimuksessa osittain epäselväksi. Mahdollisia selityksiä ovat ionisten epäpuhtauksien irtoaminen aktiivihiiლისipatjasta tai orgaanisen aineksen hajoaminen ioniseen muotoon. Aktiivihiiლისuodatetun veden metallipitoisuuksia tarkkailtiin (taulukko 2), mutta merkittäviä pitoisuuksia ei havaittu. Orgaaninen aines ei toisaalta hajoa aktiivihiiლისuodattimessa merkittävässä määrin ioniseksi, sillä sekavaihtimen tulisi tällöin alentaa TOC:ta. Myöskään ionikromatografiamäärytyksissä ei havaittu kohonneita asetaatti- tai formaattipitoisuuksia (oletetut hajoamistuotteet).

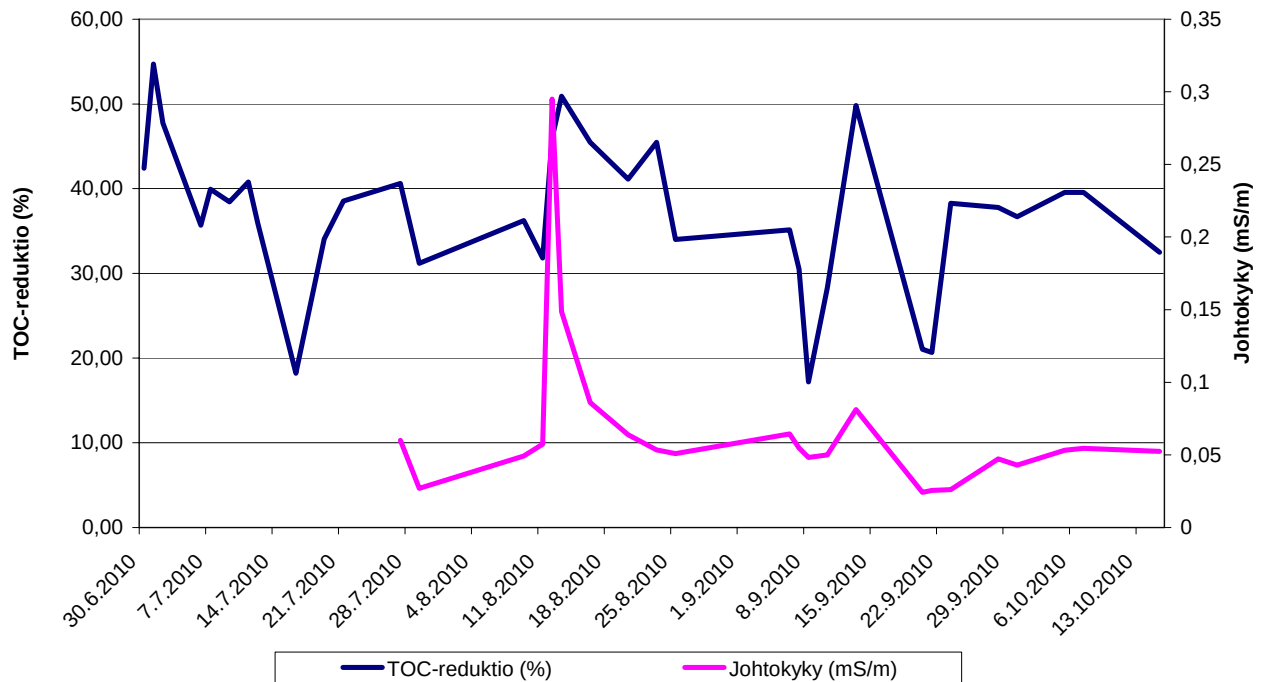


Kuva 10. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekavaihdetun (MB) veden johtokyvyt vesinäytteiden keräyshetkillä.

Taulukko 2. Vesianalyysitulokset aktiivihiilisuodatetusta vedestä (28.7.2010) Stora Enson Oulun laboratorion tekemänä.

Ominaisuus	Arvo
pH	5,8
Na	0,001 mg/l
Ca	0,002 mg/l
Mg	0,000 mg/l

Kuvassa 11 on esitetty TOC-reduktio ja aktiivihiilisuodattimen jälkeinen johtokyky samassa kuvaajassa ja niiden välillä voidaan havaita korrelaatio: korkea johtokyky liittyy korkeaan reduktioon. Kuvassa 12.8.2010 näkyvä johtokykyppiikki liittyy kokeiluun lisätä käytettyä aktiivihiiltä uuden hiilipatjan joukkoon biologisen toiminnan tehostamiseksi. Käytetystä hiilestä liukeni tällöin epäorgaanisia epäpuhtauksia. Aktiivihiilisuodattimen jälkeinen online-johtokykymittaus vaikuttaisi kokeiden perusteella olevan yksi mahdollinen suodattimen toiminnan seurantamenetelmä.

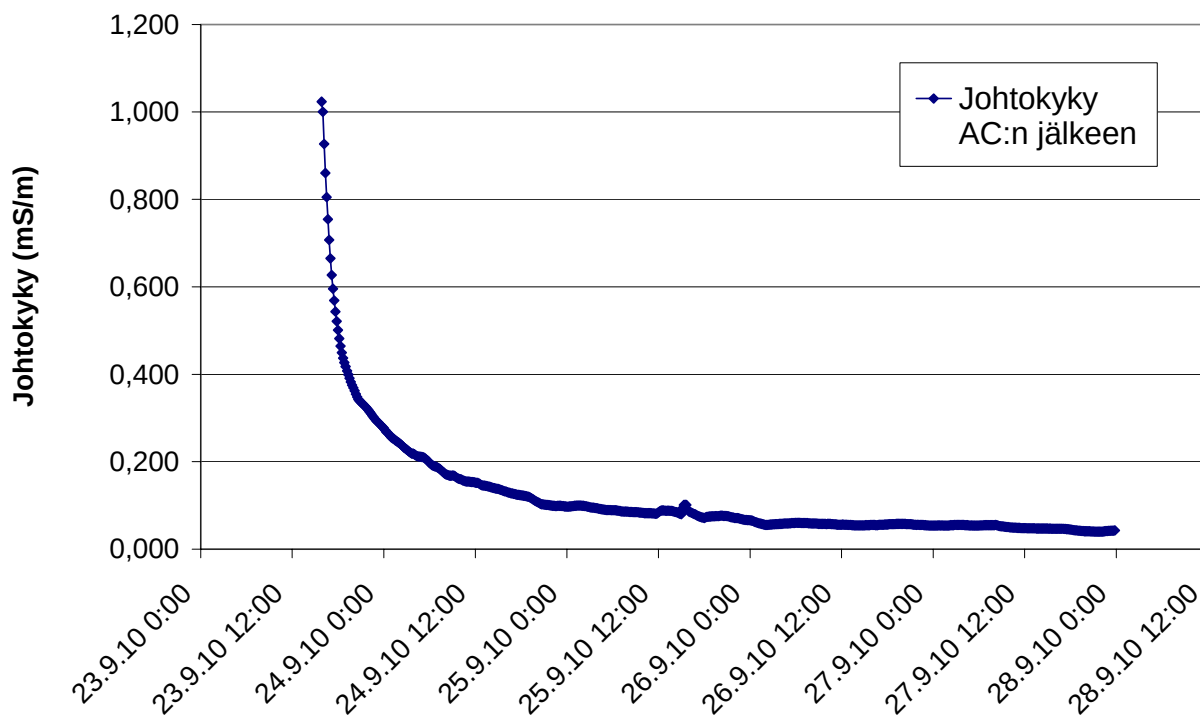


Kuva 11. Aktiivihiilisuodattimen TOC-reduktio ja aktiivihiilisuodatetun veden johtokyky.

Uuden hiilipatjan käyttöönotto

Uusi aktiivihiilipatja otettiin kokeissa käyttöön antamalla hiilen ensin vettyä (kaasut poistuvat aktiivihiilen huokosista) vuorokauden ajan ja tämän jälkeen huuhtelemalla hiilipatjaa noin kaksi vuorokautta virtauksella 1,5 l/min.³

Kuvassa 12 on esitetty aktiivihiilisuodatetun veden johtokyky huuhtelujakson (TSP-vesi, virtaus 1,5 l/min) aikana. Kuvasta havaitaan, että johtokyvyn lasku tasaantuu noin kahden vuorokauden huuhtelun jälkeen, jolloin aktiivihiili on valmista käytettäväksi.



Kuva 12. Uudella aktiivihiilipatjalla (käyttöönotto 23.9.2010) suodatetun veden johtokyky huuhtelujakson (TSP-vesi, virtaus 1,5 l/min) aikana.

2.2.2. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi

Aktiivihiilisuodattimen toimintatapoja ovat mekaaninen (adsorptio) ja biologinen suodatus. Biologisessa suodatuksessa aktiivihiilen pinnalla elävät mikro-organismit käyttävät veden orgaanista ainesta ravinnokseen. Biologinen suodatus on aktiivihiilen optimaalinen toimintatapa kun tavoitteena on poistaa orgaanista ainesta. Aktiivihiilisuodattimeen muodostuvaa mikrobiologista aktiivisuutta on toisaalta pidetty myös riskinä valmistettavan veden puhtaudelle.⁴

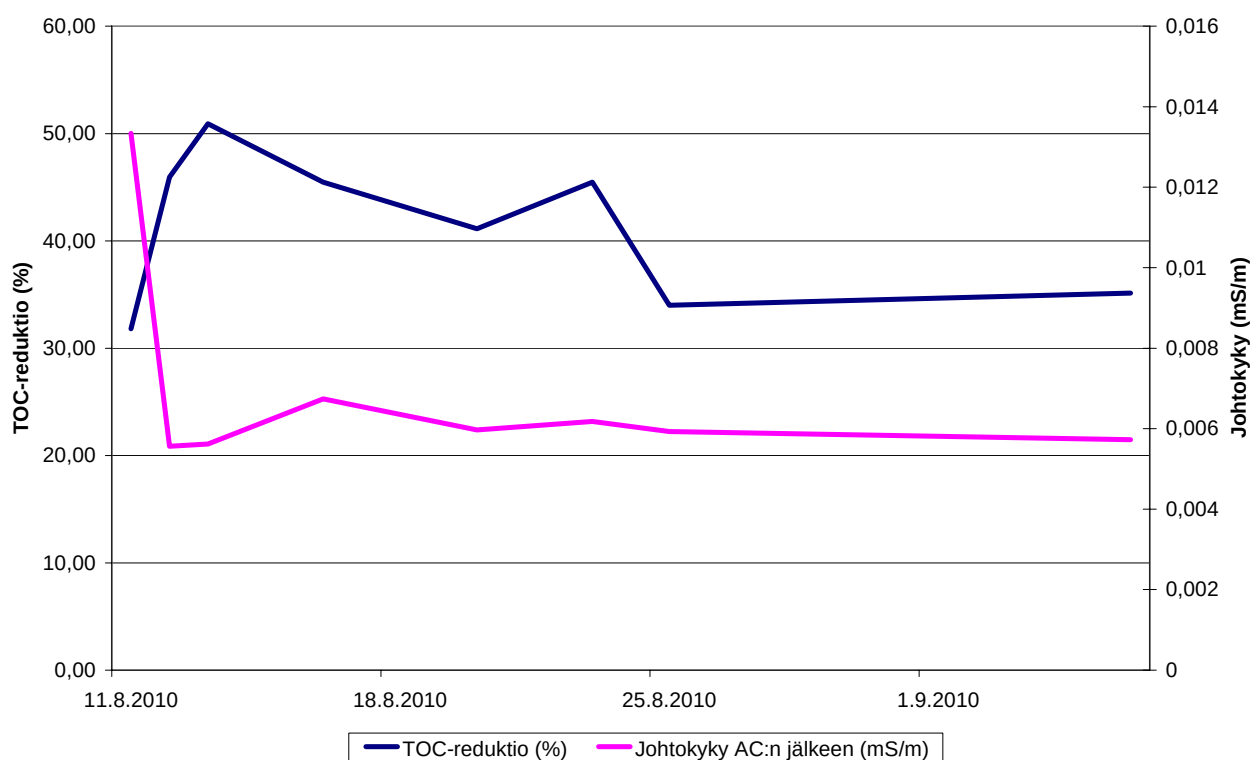
Tutkimuksessa selvitettiin aktiivihiilisuodattimen toimintamekanismia antamalla suodattimen ensin asettua stabiiliin tilaan ja johtamalla suodattimeen tämän jälkeen kuumaa (lähes 100 °C) lauhdetta. Lauhteen voidaan olettaa tappavan kaiken biologisen toiminnan hiilipatjasta. Kuumen lauhteen suodatuksen jälkeen suodatin siirrettiin takaisin TSP-vedelle. Kokeessa tarkkailtiin TOC-reduktiota suodattimessa sekä veden johtokyvyn muutosta (taulukko 3).

Taulukko 3. Aktiivihiihisiuodattimen TOC-reduktio ja johtokyky toimintamekanismin selvityskokeessa.

Ominaisuus	Stabiili tila (keskiarvo)	Lauhdekokeen jälkeen
TOC-reduktio aktiivihiihisiuodattimessa	40 %	21 %
Johtokyky aktiivihiihisiuodattimen jälkeen	0,06 mS/m	0,03 mS/m

Kokeen tulosten perusteella kuumen lauhteen suodatus vaikuttaa TOC-reduktioon alentavasti noin 50 %. Lisäksi havaitaan selkeä korrelaatio aktiivihiihisiuodattimen jälkeisessä johtokyvyssä ja TOC-reduktiossa: molemmat puolittuvat kuumien lauhteiden suodatuksen jälkeen.

Aktiivihiihisiuodattimen biologista aktiivisuutta koetettiin parantaa seuraavilla tavoilla: puhdistettavan veden seisottaminen suodattimessa, suodattimen siirtäminen aiempaan vedenpuhdistusprosessin vaiheeseen ja käytetyn hiilen sekoittaminen uuden hiilen joukkoon. Testatuista menetelmistä vain käytetyn hiilen sekoittaminen uuden joukkoon paransi TOC-reduktiota hieman, mutta sekin vain hetkellisesti. Käytetty hiili oli peräisin Oulun Veden Hintan vedenpuhdistuslaitoksen aktiivihiihisiuodatusaltaasta. Kokeen tulokset on esitetty kuvassa 13.



Kuva 13. Biologisen toiminnan tehostamiskokeen tulokset. Kokeessa sekoitettiin (11.8.2010) käytettyä aktiivihiihiltä uuden joukkoon.

Käytetyn hiilen sekoittaminen uuden hiilen joukkoon nostaa johtokyvyn korkeaksi. Johtokyvyn nousu johtuu käytetystä hiilestä liukenevista epäpuhtauksista, joita olivat muun muassa metallikationit (taulukko 4).

Taulukko 4. Käytetyn hiilen lisäämisen jälkeen tehty metallipitoisuusanalyysi Stora Enson laboratoriossa aktiivihilisuodatetusta vedestä.

Metallipitoisuus	13.8.2010 otettu vesinäyte
Ca	0,17
Mg	0,023
Na	0,007

Pesäkelukumittaukset

Pesäkeluku kuvaa veden mikrobiologista aktiivisuutta. Tässä kokeessa sen oli tarkoitus toimia indikaattorina aktiivihilisuodattimessa tapahtuvalle biologiselle toiminnalle.

Pesäkelukumittaukset toteutettiin ostopalveluna Nab labs Oy:n Oulun laboratoriossa. Pesäkelukumittaukset suoritettiin SFS-EN ISO 6222:1999 -standardin mukaisesti. Pesäkelukumääritykset tehtiin kahdella eri inkubointiajalla ja -lämpötilalla. Näytteet kerättiin steriloituihin muovipulloihin ja toimitettiin välittömästi näytteenoton jälkeen laboratorioon analysoitavaksi. Taulukossa 5 on esitetty pesäkelukumääritysten tulokset.

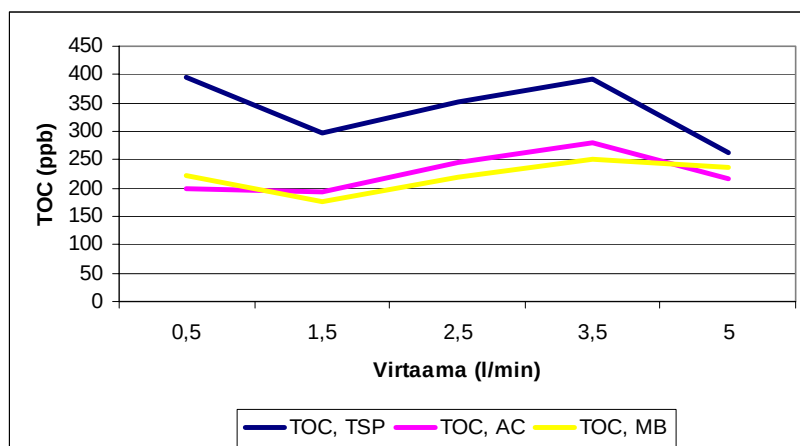
Taulukko 5. Pesäkelukumääritetysten tulokset.

Näyte	Pesäkeluku, kpl/ml (22 °C, 68 h)	Pesäkeluku, kpl/ml (36 °C, 48 h)
TSP-vesi, 2.7.2010	4	0
Aktiivihiihisiuodatettu vesi, 2.7.2010	7	3
TSP-vesi, 11.8.2010	91	6
Aktiivihiihisiuodatettu vesi, 11.8.2010	48	31
TSP-vesi, 21.9.2010	0	0
Aktiivihiihisiuodatettu vesi, 21.9.2010	7	12
Sekaionivaihdettu vesi, 21.9.2010	11	8

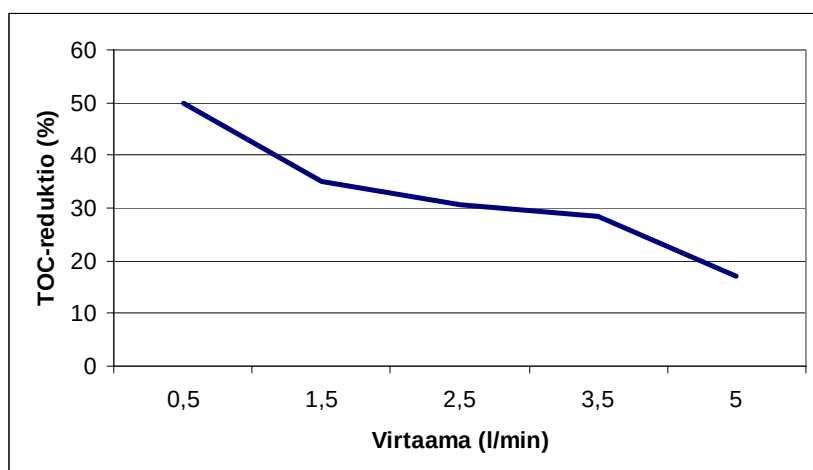
Käytetyistä inkubointilämpötiloista ja -ajoista sopivammalta vaikuttaa 36 °C ja 48 h. Tulosten perusteella pesäkelukumäärä kasvaa aktiivihiihisiuodattimessa vain vähän. Pesäkelukumäärä on suhteellisen pieni verrattuna esimerkiksi Oulun Veden Hintan vedenkäsittelylaitoksen aktiivihiihisiuodattimen jälkeisen veden pesäkelukumääriin (suuruusluokka kymmeniä tuhansia). Pesäkelukumääritysten perusteella biologinen aktiivisuus on vähäistä.

2.2.3. Virtaaman vaikutus puhdistustulokseen

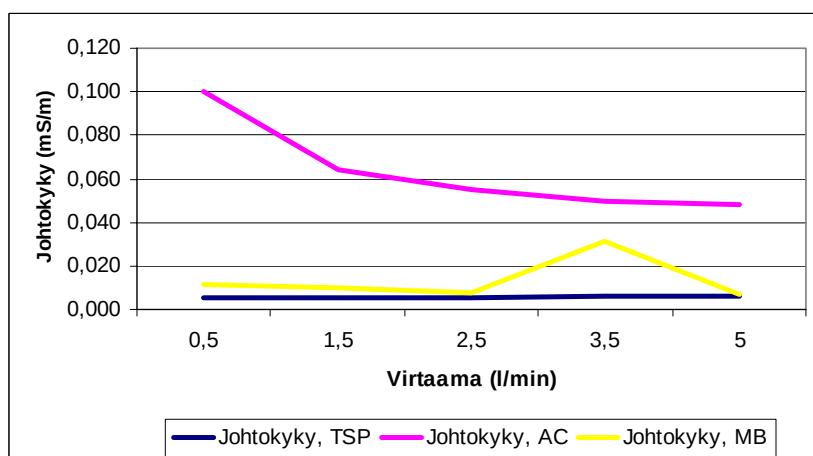
Virtaaman vaikutusta aktiivihiihisiuodattimen toimintaan tutkittiin virtaaman arvoilla 0,5, 1,5, 2,5, 3,5 ja 5 l/min. Kokeessa havaittiin, että aktiivihiihisiuodattimen tuli olla ko. virtaamalla noin vuorokausi, jotta aktiivihiihisiuodattimen ehti reagoida muutokseen (ts. jotta TOC-reduktiossa näkyi vaste). Kuvissa 14, 15 ja 16 on esitetty TOC, TOC-reduktio ja johtokyky virtaaman funktiona.



Kuva 14. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekaionivaihdetun (MB) veden TOC-pitoisuus veden virtaaman funktiona.



Kuva 15. TOC-reduktio aktiivihiilisuodattimessa veden virtaaman funktiona.



Kuva 16. Täyssuolapoistetun (TSP), aktiivihiilisuodatetun (AC) ja sekaionivaihdetun (MB) veden johtokyky veden virtaaman funktiona.

Tuloksista voidaan havaita, että aktiivihiilisuodatin toimii tehokkaammin pienemmillä virtaaman arvoilla. Kuitenkaan alle 1,5 l/min olevia virtaamia ei voida todellisuudessa käyttää. Tällöin veden viipymä aktiivihiilipatjassa kasvaa liian suureksi ja täysimittakaavaisessa aktiivihiilisuodattimessa hiilen määrä olisi epäkäytännöllisen suuri. Kokeen tuloksista nähdään myös johtokyvyn ja TOC-reduktion välinen selkeä korrelaatio.

2.2.4. Ominaispinta-alamääritykset aktiivihiilistä

Aktiivihiilen (AQUACARB 607C 14X40) ominaispinta-ala määritettiin typpikaasun adsorptioon perustuvalla BET-menetelmällä. Ominaispinta-ala määritettiin käyttämättömästä hiilestä sekä kahdesta eri ajan käytössä olleesta hiilestä. Näytteet kuivattiin ennen mittausta lämpötilassa 105 °C. Mittausten tavoitteena oli selvittää aleneeko hiilen ominaispinta-ala käytössä, mikä kertoisi hiilen huokosten tukkeentumisesta ja heikentyneestä adsorptiokapasiteetista. Tulokset on esitetty taulukossa 6.

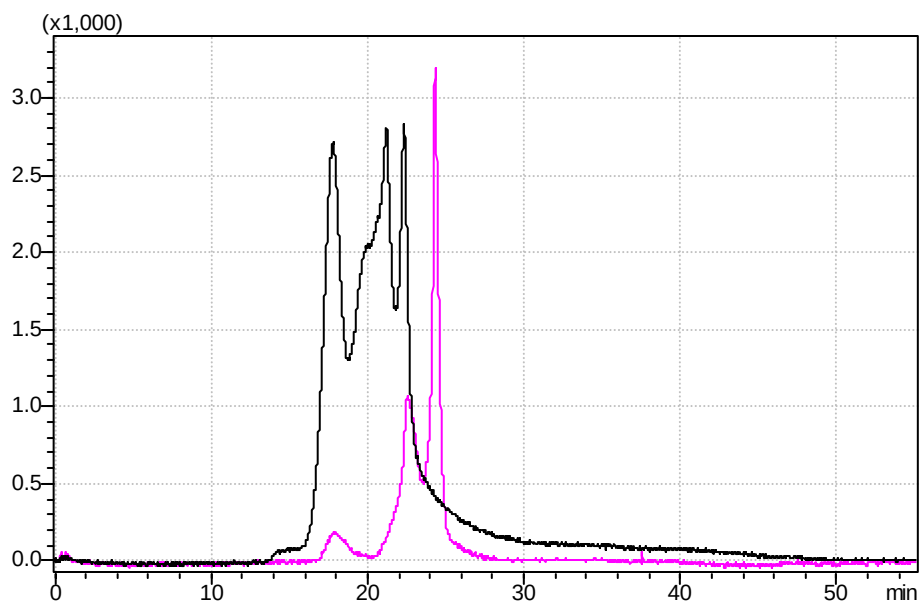
Taulukko 6. Aktiivihiilinäytteiden ominaispinta-alamittausten tulokset.

Näyte	Ominaispinta-ala (m ² /g)
Käyttämätön aktiivihiili	Mitattu: 1074 m ² /g Valmistajan ilmoittama: 1100 m ² /g
Käytetty aktiivihiili (24.2.2010 - 28.6.2010)	1141 m ² /g
Käytetty aktiivihiili (26.7.2010 - 11.8.2010)	1032 m ² /g

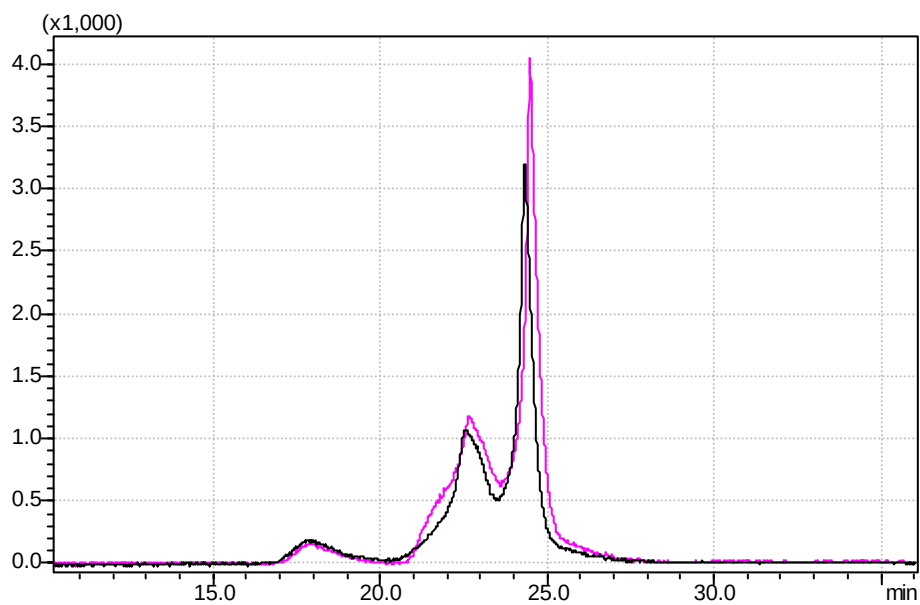
Käytetystä ja käyttämättömästä aktiivihiilestä otettujen näytteiden välillä ei ole merkittäviä eroja ominaispinta-alassa. Toisen käytetystä aktiivihiilestä otetun näytteen ominaispinta-ala kasvaa verrattuna käyttämättömään hiileen: tämä voi johtua epähomogeenisesta rakenteesta.

2.2.5. Molekyylikokojakaumamääritykset

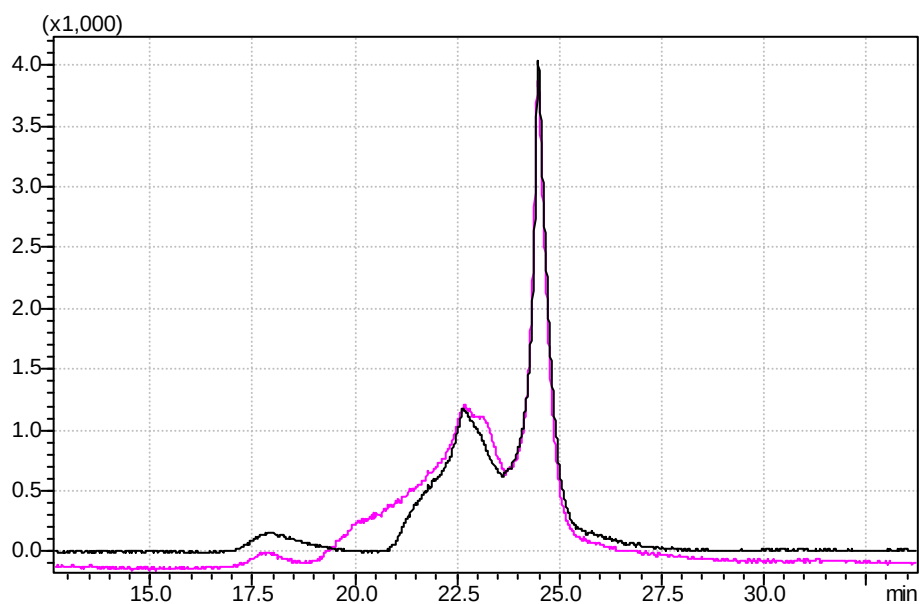
Stora Enson Oulun tehtaiden vesilaitokselta ja suolanpoistolaitokselta 11.8.2010 kerättyjen vesinäytteiden molekyylikokojakaumat määritettiin SEC-kromatografisella (*size exclusion chromatography*) menetelmällä. SEC-kromatografiassa kolonni erottelee erikokoiset yhdisteet siten, että suurten molekyylien retentioaika on pieni ja pienten molekyylien vastaavasti suuri. Seuraavissa kuvissa (17 - 20) on esitetty vesinäytteiden molekyylikokojakaumat.



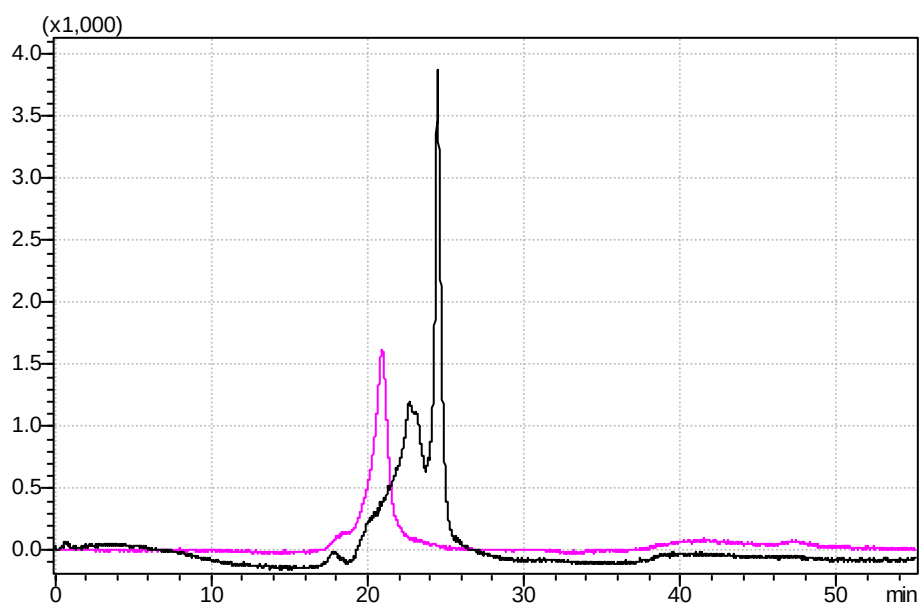
Kuva 17. Raakaveden (musta) ja koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheen jälkeen (violetti) otetun näytteen molekyylikokojakaumat.



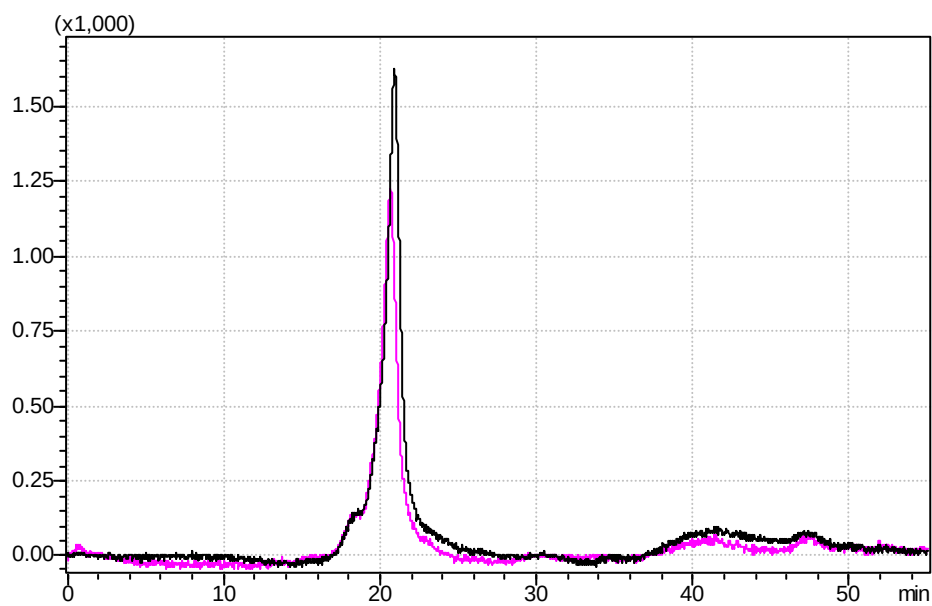
Kuva 18. Koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheen (musta) ja hiekkasuodatuksen (violetti) jälkeen otettujen näytteen molekyylikokojakaumat.



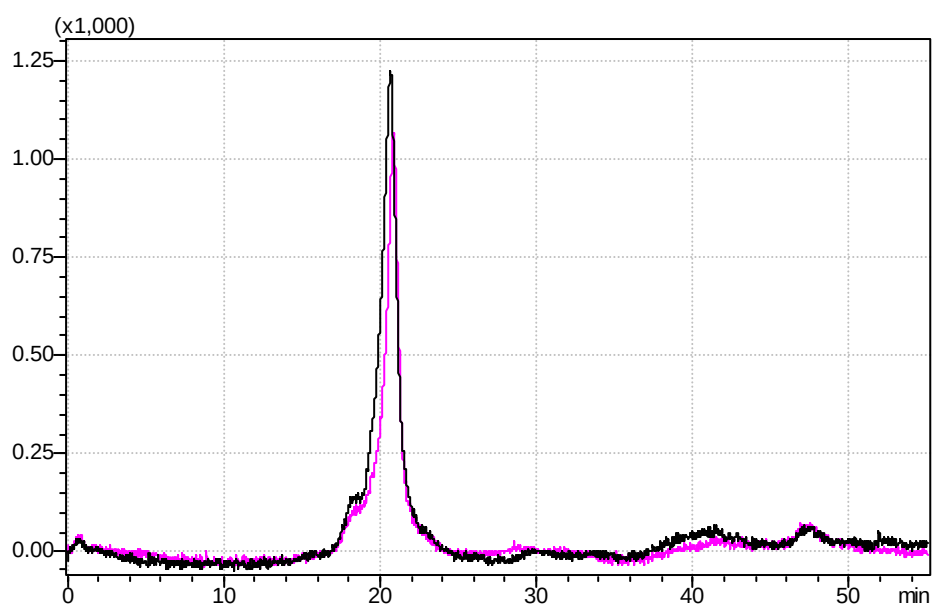
Kuva 19. Hiekkasuodatuksen (musta) ja kationinvaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytten molekyylirikokojakaumat.



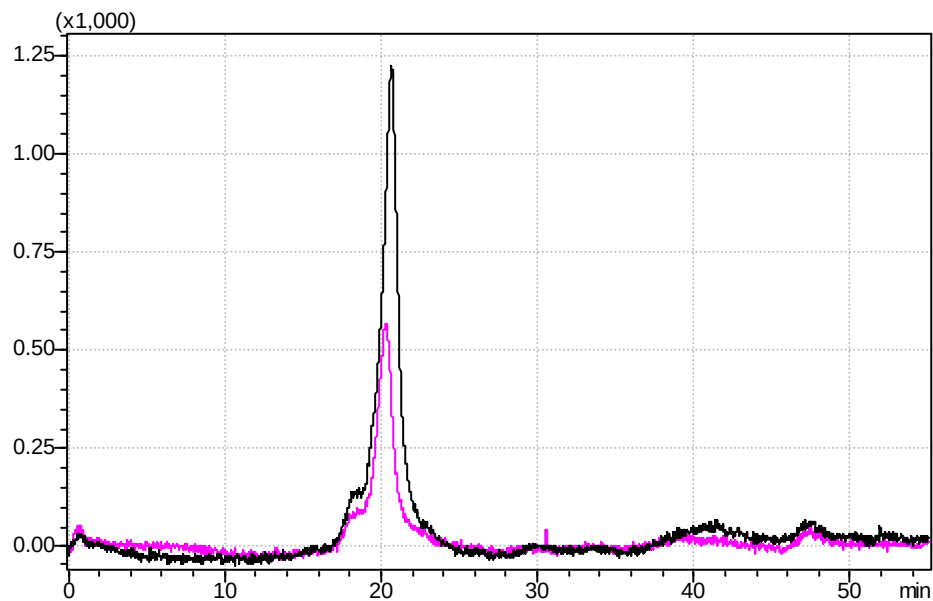
Kuva 20. Kationinvaihtimen (musta) ja anioninvaihtimien (violetti) (kolme kertaa suurempi injektio analysoinnissa) jälkeen otettujen näytteiden molekyylirikokojakaumat.



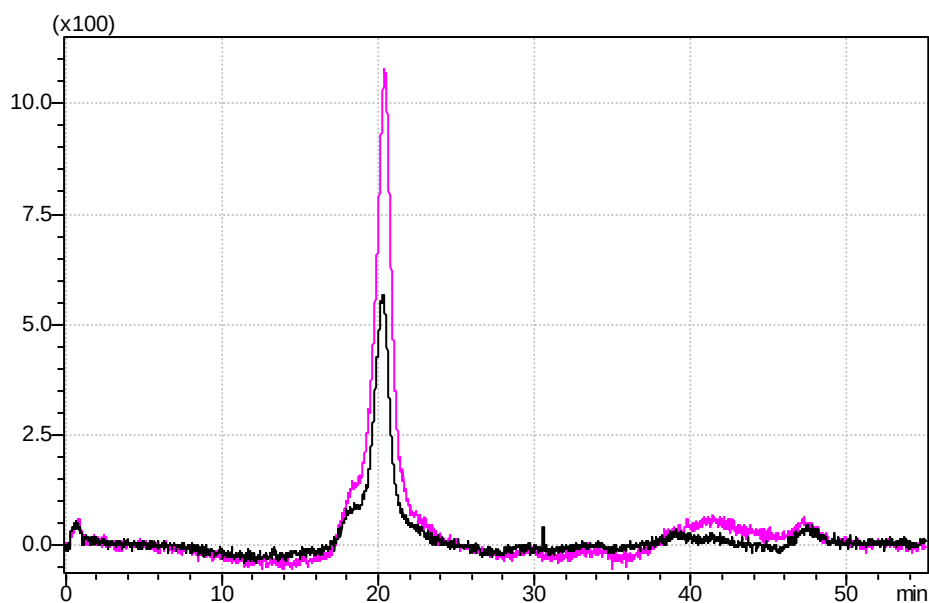
Kuva 21. Anionivaihtimien (musta) ja sekavaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 22. Sekavaihtimen (musta) ja CPG-LF 12X40 -aktiivihiilen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 23. Sekavaihtimen (musta) ja AQUACARB 608C 12X40 –aktiivihiilen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.



Kuva 24. AQUACARB 608C 12X40 –aktiivihiilen (musta) ja sekavaihtimen (violetti) jälkeen otettujen näytteiden molekyylikokojakaumat.

Kuvasta 17 havaitaan, että vesilaitoksen koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheet pilkkovat orgaanista ainesta pienemmiksi molekyyleiksi. Tämä ei ole todennäköisesti orgaanisten yhdisteiden poiston kannalta optimaalista, mutta asian varmistamiseksi tulisi tehdä lisätutkimuksia. Hiekkasuodatusvaihe (kuva 18) ei vaikuta merkittävästi molekyylikokojakaumiin. Suolanpoiston

ensimmäinen vaihe (kuva 19), kationinvaihdin, ei kykene poistamaan liuenneita orgaanisia yhdisteitä. Anioninvaihtimen jälkeen otetuista näytteistä on jouduttu tekemään kolmen kertaista injektioita, koska liuenneiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuudet ovat niin pienet. Kuvasta 20 on nähtävissä, että anioninvaihdin poistaa suurimman pääfraktion. Sekavaihdin (kuva 21) kykenee poistamaan pienen osan anioninvaihtimien läpi menneestä orgaanisesta jakeesta. Kuvasta 22 havaitaan, että CPG-LF 12X40 –aktiivihiili poistaa vain pienen osan jäljelle jääneestä humusfraktiosta. Kookospohjainen AQUACARB 608C 12X40 –aktiivihiili (kuva 23) kykenee poistamaan lähes puolet jäljelle jääneestä humusfraktiosta. Kuvasta 24 nähdään, että sekavaihdin mahdollisesti aiheuttaa näytteeseen epäpuhtautta tai kyseessä voi olla näytteenotosta johtuva mittausvirhe.

2.2.6. Orgaanisten yhdisteiden karakterisointi LC-OCD-tekniikalla

Vesinäytteiden sisältämät orgaaniset jakeet karakterisoitiin LC-OCD-tekniikalla (tai tarkemmin SEC-OCD-UVD-OND-tekniikalla, *size exclusion chromatography – organic carbon detection – UV detection – organic nitrogen detection*). Menetelmä perustuu SEC-kromatografiaan, jossa detektoidaan orgaanista hiiltä, UV-absorbanssia ja orgaanista typpeä. Tekniikan avulla orgaaninen aines voidaan jakaa kuuteen jakeeseen, joista saadaan myös ko. jakeen pitoisuus. Analyysit teetettiin tilauspalveluna saksalaisessa DOC-Labor Dr. Huber -laboratoriossa.

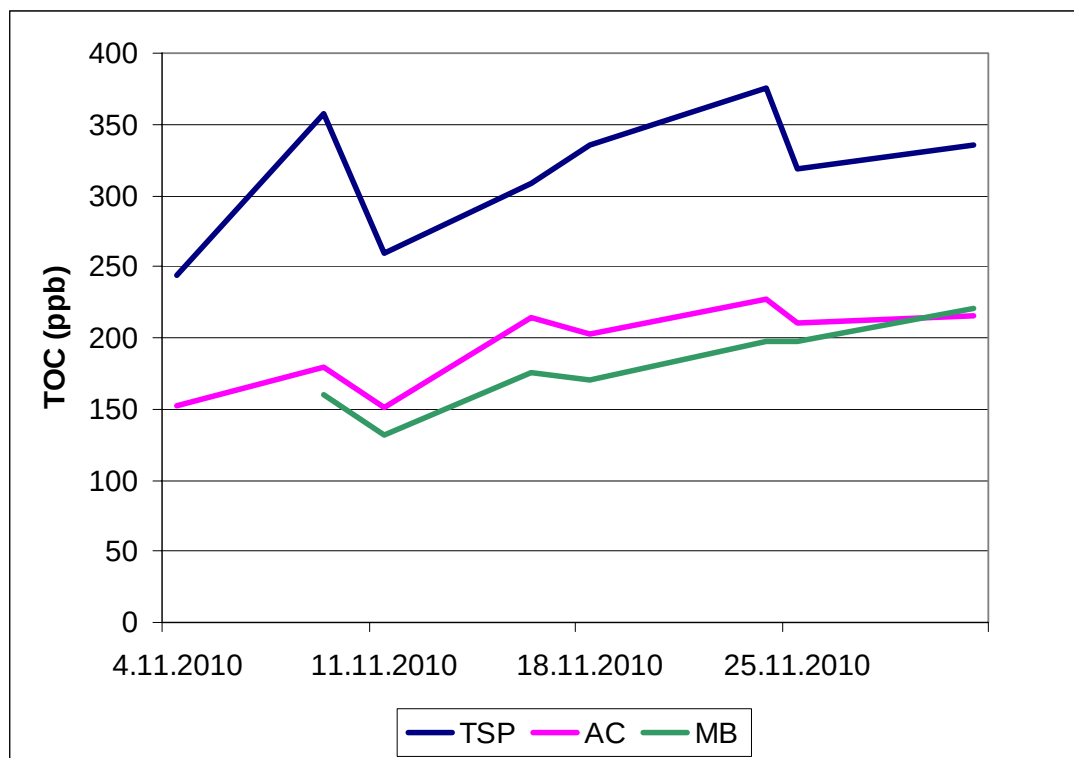
Vesinäytteitä kerättiin Stora Enson Oulun vesilaitokselta (9.12.2010) ja UPM-Kymmenen Pietarsaaren vesilaitokselta (10.12.2010). Kerätyt näytteet olivat Oulusta: raakavesi, kemiallisesti puhdistettu vesi, täyssuolapoistettu vesi, aktiivihiilisuodatettu ja sekaionivaihdettu vesi. Pietarsaaresta kerättiin seuraavat vesinäytteet: raakavesi, kemiallisesti puhdistettu vesi, täyssuolapoistettu vesi, aktiivihiilisuodatettu vesi ja käänteisosmoosilla käsitelty vesi. Pietarsaareen vietiin Oulusta 10.12.2010 Minicyclesorb MS20 -suodatin täytettynä AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilellä. Suodatin vietiin käyttökunnossa Pietarsaareen ja se ehti olla toiminnassa noin kaksi tuntia. Käänteisosmoosinäyte otettiin Ahlholmens Kraft -voimalaitoksen suolanpoistolaitokselta, jossa tulevana vetenä on UPM:n vesilaitoksen kemiallisesti puhdistettu vesi.

2.3. Tulokset AQUACARB 608C 12X40 -hiilellä

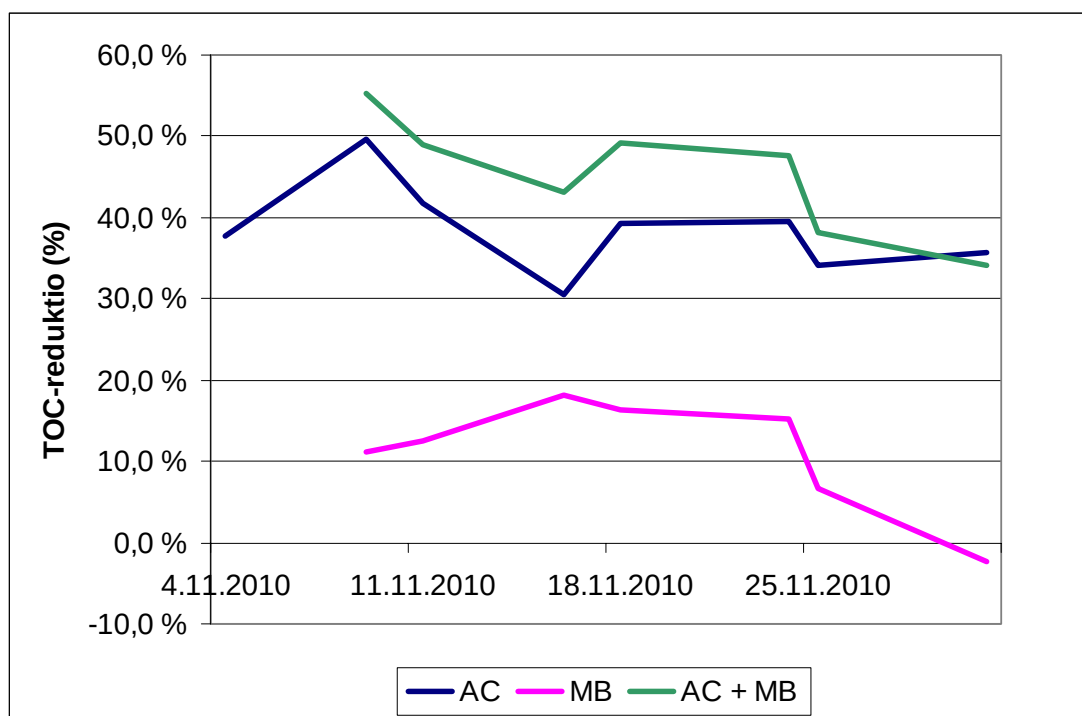
2.3.1. TOC- ja johtokyky mittaukset

AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiihellä tehty koesarja (4.11. – 18.11.2010) ajettiin vedenjakosuotimilla varustetulla suodattimella. Suodattimeen ajettiin koko ajan TSP-vettä.

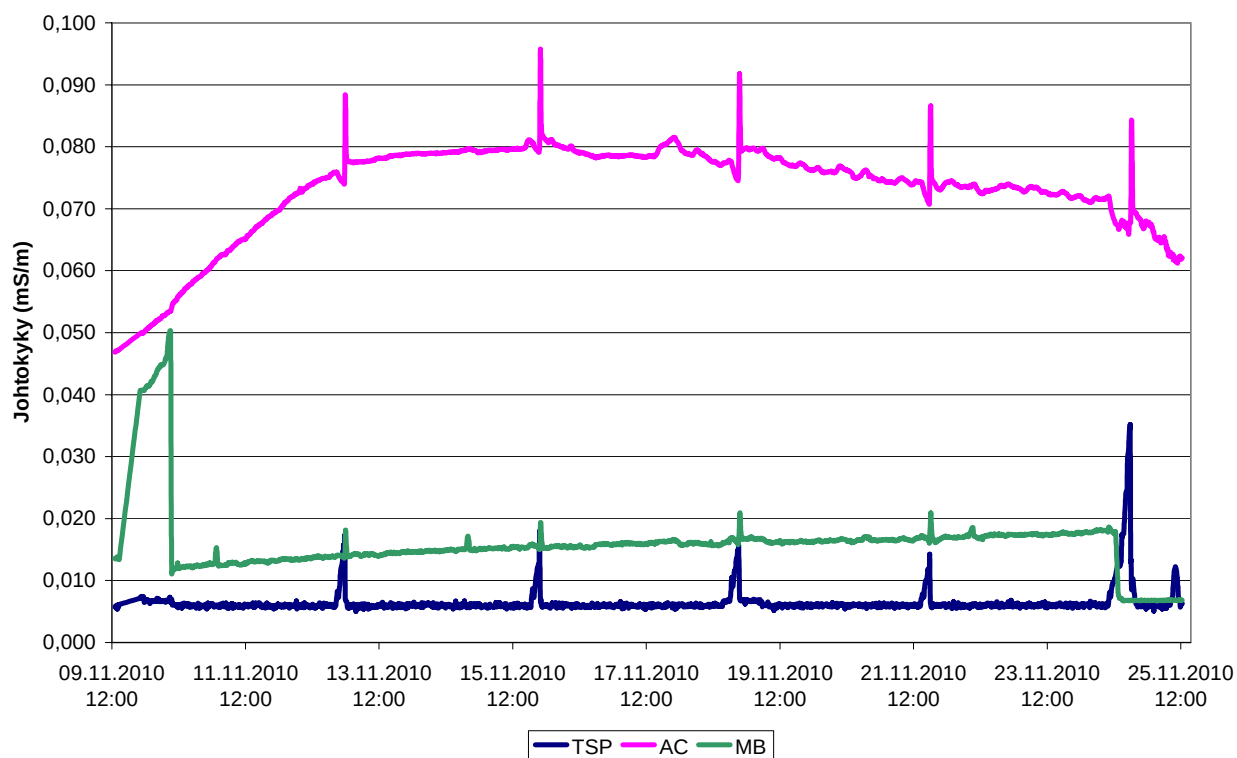
Kuvassa 21 on esitetty saavutetut TOC-tasot ja kuvassa 22 TOC-reduktiot. Aktiivihiihen TOC-reduktio oli keskimäärin 39 %. Aktiivihiihen TOC-reduktio laskee noin kuukauden mittaisen koejakson aikana jonkin verran, mikä viittaa osittaiseen kapasiteetin ehtymiseen. Sekavaihtimen TOC-reduktio oli koejakson aluksi 10 - 20 %. Tämä oli yllättävä tulos, sillä sekavaihtimeen pääsi koejakson alussa aktiivihiihen huuhteluvettä ja pieni määrä itse aktiivihiihiltä. Sekaionivaihtimen massa vaihdettiin 25.11.2010, jolloin myös TOC-reduktio putosi. Koejakson aluksi sekavaihtimessa vaikutti todennäköisesti jokin muu puhdistusmekanismi kuin ioninvaihto.



Kuva 21. Täyssuolapoistetun veden (TSP), AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiihellä suodatetun veden (AC) ja sekaionivaihdetun veden (MB) TOC-tasot.



Kuva 22. AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilen (AC), sekavaihtimen (MB) ja kokonais-TOC-reduktio (AC + MB).



Kuva 23. Johtokyky AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilellä tehdyn suodatuskokeen aikana (TSP = täyssuolapoistettu, aktiivihiilisuodattimelle tuleva vesi, AC = aktiivihiilisuodatettu vesi, MB = sekaionivaihdettu vesi).

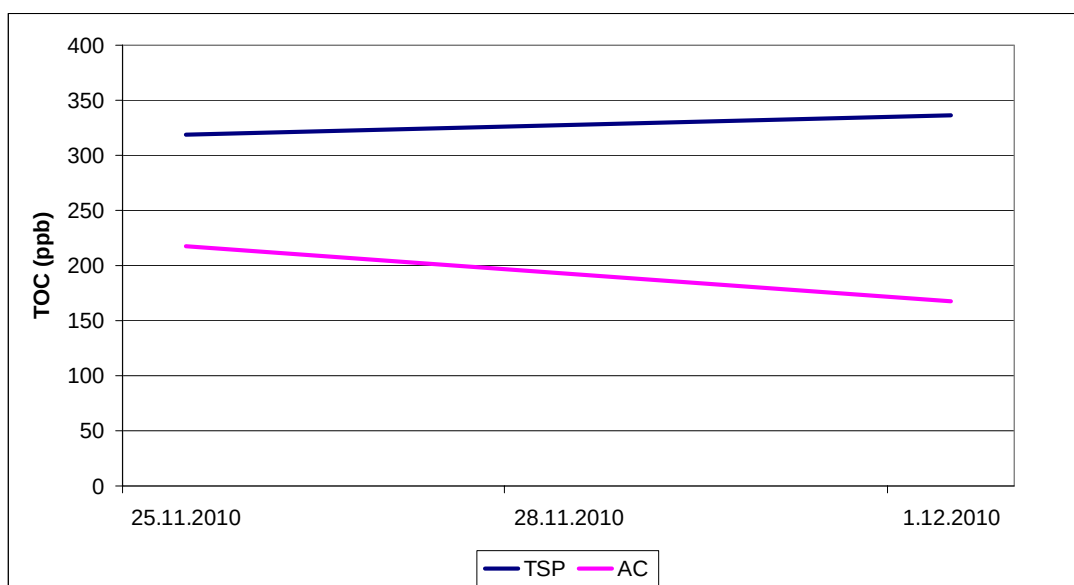
Kuvassa 23 on esitetty noin kaksi vuorokautta TSP-vedellä huuhdellun aktiivihiilen johtokyky koejakson aikana. Johtokyvyssä havaitaan aluksi kasvu tasolle 0,08 mS/m, josta johtokyky alkaa laskea. Tämän tyyppinen trendi esiintyi aina huuhdellussa aktiivihiilessä: kasvu tietylle tasolle ja hidas laskeminen. Syy johtokyvyn havaittuun käyttäytymiseen jäi tutkimuksessa tuntemattomaksi.

2.4. Tulokset CPG-LF 12X40 -hiilellä

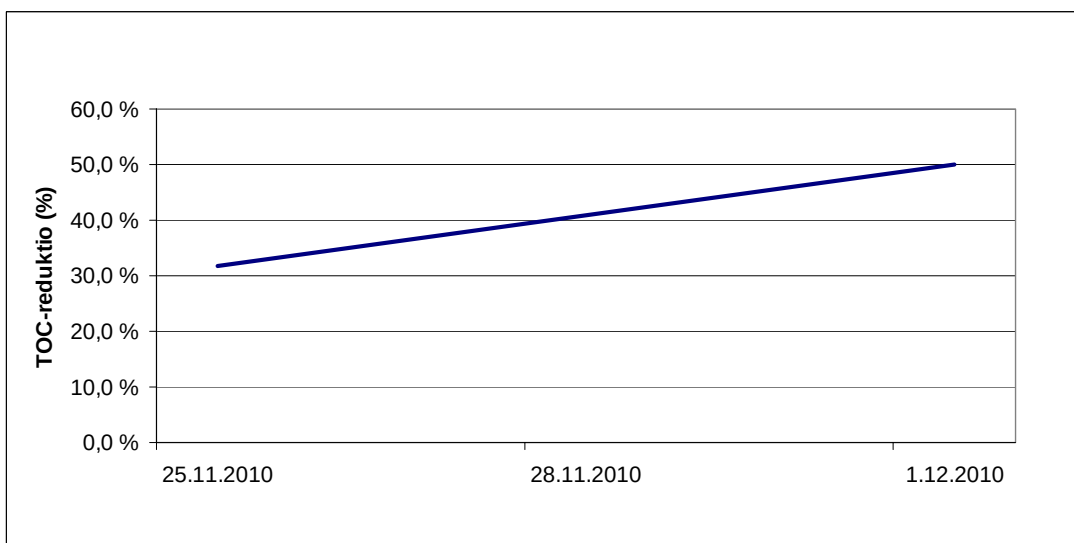
2.4.1. TOC- ja johtokykymittaukset

CPG-LF 12X40 -aktiivihielellä tehty koesarja (24.11. - 10.12.2010) ajettiin vedenjakosuotimilla varustetulla suodattimella. Suodattimeen ajettiin koko ajan TSP-vettä.

Kuvassa 24 ovat esitettynä täyssuolapoistetun veden ja CPG-LF 12X40 -aktiivihielellä suodatetun veden TOC-tasot. Kuvassa 25 on esitetty aktiivihieლისuodattimen TOC-reduktio.



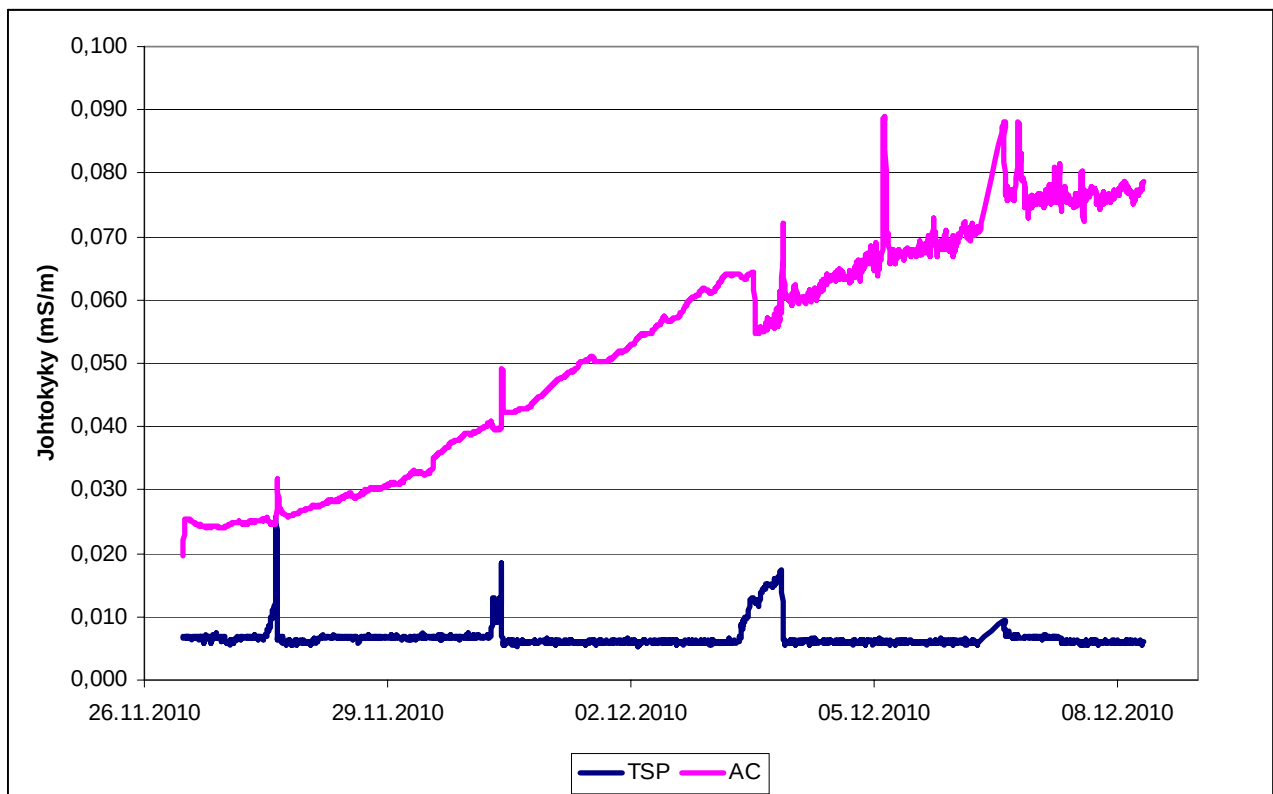
Kuva 24. Täyssuolapoistetun (TSP) ja CPG-LF 12X40 -aktiivihielellä suodatetun veden TOC.



Kuva 25. Aktiivihieლისuodatetun veden TOC-reduktio.

Projektin loppumisen vuoksi näytteitä ehdittiin CPG-LF-aktiivihiilellä tehdyn kokeen aikana kerätä vain kaksi. Aktiivihiilen TOC-reduktio oli kahden näytteen perusteella keskimäärin 41 % eli noin samaa tasoa kuin muillakin tutkituilla aktiivihiilillä suodatusjakson alussa.

Kuvassa 26 on esitetty täyssuolapoistetun veden ja aktiivihiilisuodatetun veden johtokyky. Johtokyvyssä havaitaan sama trendi kuin AQUACARB 608C 12X40 -aktiivihiilelläkin (kuva 23), mutta koejakson lyhyestä kestästä johtuen johtokyky ei ole ehtinyt vielä saavuttaa maksimiarvoa, josta se alkaa laskea.



Kuva 26. Johtokyky CPG-LF 12X40 -aktiivihiilellä tehdyn suodatuskokeen aikana (TSP = täyssuolapoistettu, aktiivihiilisuodattimelle tuleva vesi, AC = aktiivihiilisuodatettu vesi).

3. Käänteisosmoosi

Käänteisosmoosilaitteiden osalta tutkimus rajoittui tarjousten pyytämiseen laitetoimittajilta ja niiden arviointiin. Tarjouspyyntöjä lähetettiin neljälle Suomessa toimivalle käänteisosmoosilaitteiden toimittajalle. Seuraavassa kappaleessa on esitetty lyhyesti muutamia laitetoimittajien kanssa käydyissä keskusteluissa esille tulleita asioita ja saatujen tarjousten pääkohdat. Täydelliset tarjoukset ovat liitteellä 5.

3.2. Saatujen tarjousten erittely

Käänteisosmoosilaitteita käytetään Suomessa useilla höyrykattilalaitoksilla lisäveden puhdistamiseen (esimerkiksi Pietarsaaressa toimiva Alholmens Kraft Oy). Käänteisosmoosin käyttö soodakattilan lisävedenkäsittelyssä on kuitenkin haasteellista suuren veden tarpeen vuoksi (lisäveden tarve noin 50 - 70 kg/s). Saaduissa tarjouksissa laitteisto koostuu useista rinnakkaisista yksiköistä, jolloin tuotettavan veden määrä saadaan suuremmaksi. Laitteiden toimittajat arvioivat laitteistolla päästävän noin 85 % TOC-reduktioon, saavutettavan TOC-tason ollessa noin 30 - 50 ppb. Arvio käänteisosmoosilaitteella tuotettavan veden hinnasta on alle 0,1 €/m³. Tähän vaikuttaa veden suolapitoisuus: jos käänteisosmoosilaitteella puhdistetaan täyssuolapoistettua vettä, tarvittava osmoottinen paine käänteisosmoosilaitteella on pieni. Veden lämpötilalla on myös vaikutusta puhdistuksen kustannuksiin: lämpimämmän veden alempi viskositeetti alentaa kustannuksia. Veden optimilämpötila olisi noin 25 - 40 °C.

Tarjoukset käänteisosmoosilaitteista pyydettiin neljältä laitteiden toimittajalta: HyXo, Separtec, Prominent ja Aquaflow. Tarjoukset saatiin HyXo:lta, Separtecilta ja Aquaflowlta (Prominentilla ei ollut sopivaa laitetta). Tarjousten pääsisältö on esitetty seuraavassa lyhyesti (taulukko 7). Tarjoukset täydellisinä ja laitetoimittajien yhteystiedot ovat raportin lopusta löytyvillä liitteillä.

Taulukko 7. Tarjottujen käänteisosmoosilaitteiden hinnat ja veden tuotot.

Toimittaja	Hinta (0 % Alv)	Veden tuotto
HyXo Oy	205 000 €	120 m ³ /h (33 kg/s)
Separtec Oy	396 400 €	180 m ³ /h (50 kg/s)
Aquflow ltd	848 000 €	190 m ³ /h (53 kg/s)

HyXo Oy:n tarjoama käänteisosmoosilaitte sisältää esisuodattimen (2 kpl 1 µm patruunasuodatin), paineenkorotuspumpun, kalvot (72 kpl), instrumentoinnin (mm. virtaus- ja johtokykymittarit) ja paineputket. Tarjoukseen eivät sisälly laitteiston asennus, taajuusmuuttajat, automaatio ja sähköistys. Käänteisosmoosilaitteen saanto on noin 90 % ja tuotto 33 kg/s.

Separtec Oy:n tarjoama laitteisto koostuu esisuodattimesta (5 µm pussisuodatin), kiertopumpusta, kalvoista (50 kpl, polyamidi), kalvojen pesuysiköstä (CIP), ohjauspaneelist ja tarvittavista putkistoista instrumentteineen ja venttiileineen. Tarjouksessa mainittua korkeapaineista syöttöpumppua ei tarvita. Laitteen saanto on 75 % ja veden tuotto on 50 kg/s.

Aquaflo:n käänteisosmoositarjous sisältää itse laitteiston lisäksi laitteiden toimituksen, prosessisuunnittelun, asennuksen, käyttökoulutuksen, käyttöönoton, laitoksen rakennustehtävätiedot, prosessiautomaation tehtäväkuvauksen ja kenttäinstrumentoinnin. Tarjoukseen eivät sisälly rakennesuunnittelu (paitsi rakennustehtäväsuunnittelu), teräsrakenteet ja hoitotasot ja sähköistys (MCC:ltä kenttäkoteloille ja pumpuille). Käänteisosmoosilaitteen esisuodatin on 1 µm pussisuodatin. Käänteisosmoosilaitteen saanto on 90 % ja tuotto max. 53 kg/s.

4. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron mittaukset

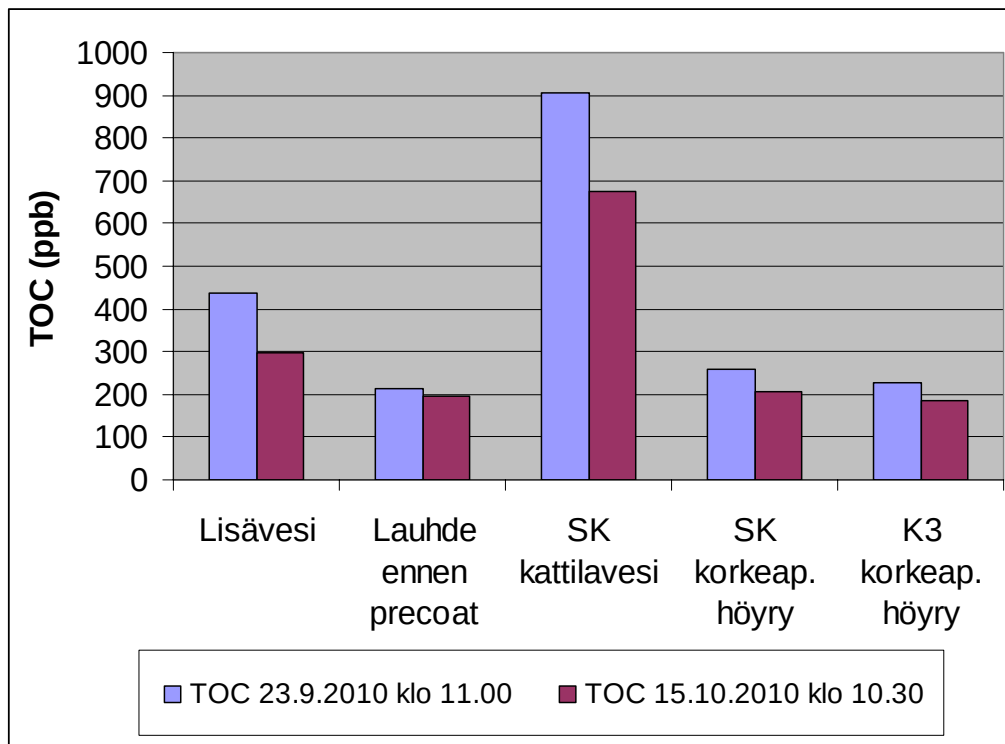
Stora Enson Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierrosta kerättiin näytteitä TOC- ja ionikromatografiamäärytyksiä varten. Tavoitteena oli selvittää vesi-höyrykierron eri näytteiden orgaanisten yhdisteiden pitoisuuksia ja selvittää asetaatti- ja formiaattipitoisuuksia. Taulukossa 8 on esitetty TOC- ja ionikromatografiamittausten tulokset 23.9.2010 klo 11.00 otetuille näytteille. Taulukossa 9 on esitetty 15.10.2010 klo 10.30 otettujen näytteiden tulokset. Kuvassa 27 on esitetty 23.9. ja 15.10. otettujen näytteiden TOC-pitoisuudet diagrammimuodossa.

Taulukko 8. Oulun soodakattilan (SK) ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron vesinäytteiden (23.9.2010 klo 11.00) analyysitulokset.

Näyte	TOC (ppb)	Asetaatti (ppb)	Formiaatti (ppb)	Kloridi (ppb)
Lisävesi	436	-	-	-
SK kattilavesi	905	150	-	18
SK korkeapainehöyry	260	< 10	< 10	< 10
K3 korkeapainehöyry	229	< 10	-	-
Lauhde ennen precoat-suodinta	212	-	-	-

Taulukko 9. Oulun soodakattilan (SK) ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron vesinäytteiden (15.10.2010 klo 10.30) analyysitulokset.

Näyte	TOC (ppb)	Asetaatti (ppb)	Formiaatti (ppb)	Kloridi (ppb)
Lisävesi	298	-	-	-
SK kattilavesi	676	157	-	55
SK korkeapainehöyry	208	-	-	-
K3 korkeapainehöyry	185	-	-	-
Lauhde ennen precoat-suodinta	195	-	-	-



Kuva 27. TOC-mittausten tulokset Oulun Stora Enson soodakattilan ja K3-leijupetikattilan vesi-höyrykierrosta.

5. Johtopäätökset

5.1. Aktiivihiiликokeet

5.1.1. Aktiivihiiililaatujen vertailu TOC-poistossa

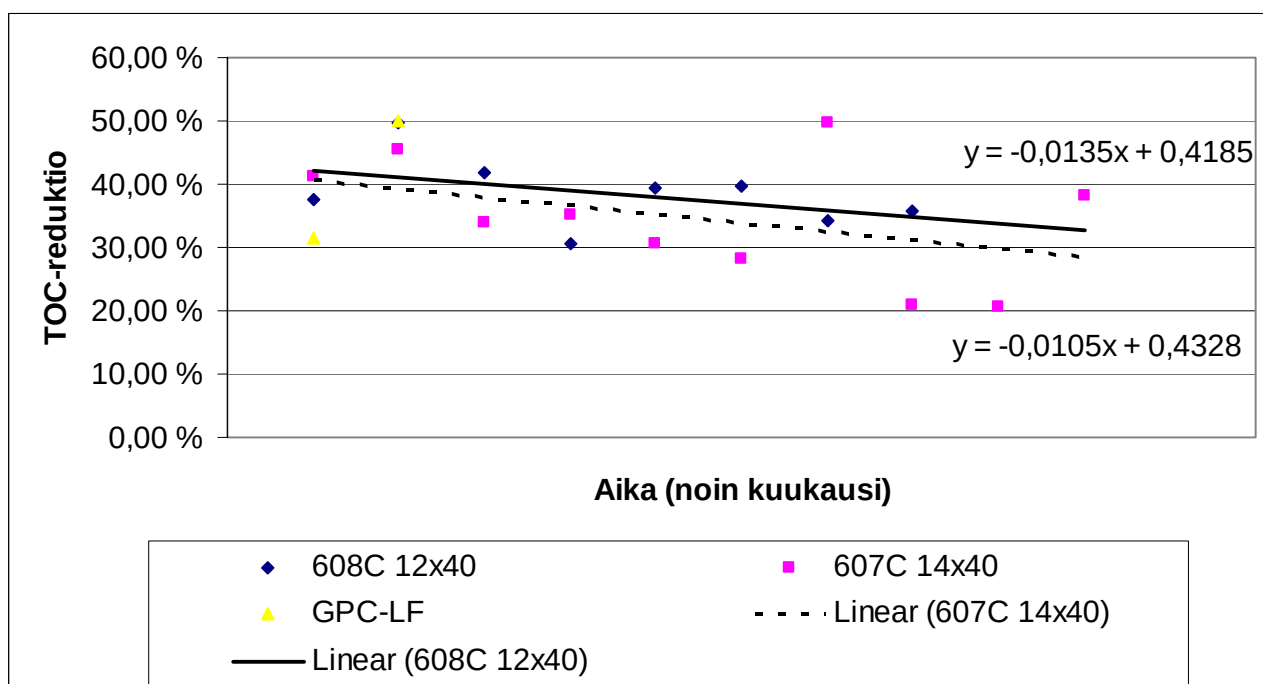
Aktiivihiiililaatua vertailtiin jatkuvatoimisilla suodatuskokeilla. Tavoitteena oli selvittää mikä kolmesta aktiivihiiililaadusta poistaa orgaanisia yhdisteitä tehokkaimmin. Aktiivihiihiä testattiin erilaisilla suodattimilla (kuvat 2 ja 3), mikä vaikeuttaa suoraa tulosten vertailua. Kokeet tehtiin myös eri aikoina, joten tulevan veden orgaanisen aineksen koostumus on ollut erilainen. Vertailua on tässä yhteydessä tehty keskimääräisen TOC-reduktion perusteella (taulukko 10) ja noin kuukauden mittaisen koejakson tulosten perusteella (kuva 28).

CPG-LF 12X40 -aktiivihiihi vaikuttaa taulukon 10 vertailun perusteella parhaalta, mutta sen suodatusjakso oli vasta alussa ja näytteitä ehdittiin analysoida vain kaksi. Kahdella AQUACARB -aktiivihiihilellä ei ole merkittävää eroa keskimääräisen TOC-reduktion perusteella. Kuvan 28 perusteella AQUACARB 608C 12X40 vaikuttaa parhaalta aktiivihiihileltä (GPC-LF hiiltä ei voi kahden pisteen perusteella voi kuvasta 28 arvioida), mutta erot eivät ole suuria.

Aktiivihiihiltien vertailukokeiden perusteella parhaiten soveltuva aktiivihiihi on joko AQUACARB 608C 12X40 tai GPC-LF 12X40. Ratkaiseva tekijä lienee hiiililaadun hinta ja saatavuus.

Taulukko 10. Aktiivihiihilillä saavutetut keskimääräiset TOC-reduktiot.

Aktiivihiihi	Keskimääräinen TOC-reduktio
AQUACARB 607C 14X40	37 %
AQUACARB 608C 12X40	39 %
GPC-LF 12X40	41 %



Kuva 28. Aktiivihiililaatujen vertailu noin kuukauden kestäneellä aikajaksolla.

5.1.2. Johtokykymittaukset

Johtokykyä tarkkailtiin TSP-vedestä, aktiivihiilisuodatetusta vedestä ja koesekavaihtimen jälkeisestä vedestä.

Veden johtokyky kasvaa merkittävästi aktiivihiilisuodattimessa kaikilla aktiivihiililaaduilla. Tehdyissä alkuaineanalyysissä ei kuitenkaan havaittu, että aktiivihiilestä irtoaisi epäpuhtauksia. Myöskään merkittävää orgaanisen aineen hajoamista ioniseksi orgaaniseksi aineeksi ei havaittu. Johtokyvyn nousun voisi selittää orgaanisen hiilen muuttuminen epäorgaaniseksi (karbonaatti, vetykarbonaatti), mikä viittaisi suodattimen mikrobiologiseen toimintaan. Kuitenkaan pesäkelukumittaukset eivät tue tätä tulkintaa. TOC-mittauksissa havaittiin aktiivihiilisuodatetussa vedessä kohonnut epäorgaanisen hiilen pitoisuus. Aktiivihiilisuodatetun veden johtokyvyn kasvun syy ja taustalla vaikuttava mekanismi jäi tutkimuksessa kuitenkin osittain tuntemattomaksi.

Tutkimuksessa havaittiin korrelaatio aktiivihiilisuodattimen TOC-reduktion ja aktiivihiilisuodatetun veden johtokyvyn välillä. Tätä voisi mahdollisesti hyödyntää täysimittakaavaisen aktiivihiilisuodattimen toiminnan tarkkailussa.

Aktiivihiilisuodattimen jälkeisen sekavaihtimen tehtävä on alentaa aktiivihiilisuodattimessa noussut johtokyky takaisin hyväksyttävälle tasolle. Sekavaihdin poisti orgaanista hiiltä noin 10 - 20 % kun sekavaihtimeen pääsi epähuomiossa pieni määrä aktiivihiiltä ja aktiivihiilen likaista huuhteluvettä. Tällöin sekavaihtimen toimintamekanismi ei todennäköisesti ollut ioninvaihto.

Vaihdettaessa sekavaihtimeen uusi ioninvaihtomassa, efekti poistui. Sekavaihdin ei tulosten perusteella tavallisesti alentanut TOC:ta merkittävästi.

5.1.3. Suodattimen biologisen aktiivisuuden herätys ja merkityksen arviointi

Aktiivihiihluodattimen biologista aktiivisuutta tutkittiin pesäkelukumittauksilla, herätyskokeella ja kuumien lauhteiden suodatuskokeella.

Pesäkelukunäytteitä kerättiin TSP-vedestä, aktiivihiihluodatetusta vedestä ja koesekavaihtimen jälkeisestä vedestä. Pesäkeluku kasvaa aktiivihiihluodattimessa, mutta luvut ovat hyvin pieniä. Pesäkelukumittausten tulosten perusteella aktiivihiihluodattimen biologinen aktiivisuus on vähäistä.

Herätyskokeessa (Oulun Veden Hintan vedenpuhdistuslaitokselta otetun käytetyn aktiivihiihlu sekoittaminen uuden hiihlu joukkoon) havaittiin hetkellinen kasvu TOC-reduktiossa, joka mahdollisesti liittyy käytetyn aktiivihiihlu mukanaan tuomaan mikrobikantaan. Vaikutus poistui noin kahden viikon aikana. TSP-veden ravinne- ja orgaanisen hiihlu pitoisuudet ovat niin pienet, että biologisen toiminnan muodostuminen ja ylläpito vaikuttavat epätodennäköisiltä.

Kuumien lauhteiden suodatuskokeessa kuumen lauhteen ajaminen suodattimen läpi alensi TOC-reduktiota noin 50 %. Kuumen lauhteen (lähes 100 °C) oletettiin poistavan biologinen aktiivisuus suodattimesta. Pesäkelukumittaukset eivät kuitenkaan tue tulkintaa, jonka mukaan suodattimen toiminta olisi jopa 50 % biologinen.

Yhteenvetona voidaan todeta, että aktiivihiihluodattimen toimintamekanismi vaikuttaa olevan käytännössä täysin adsorptioon perustuva. Biologisen aktiivisuuden herättäminen näyttäisi olevan mahdollista, mutta vaikutus on suhteellisen lyhykestoinen.

5.1.4. Ominaispinta-alamääritykset

Ominaispinta-ala määritettiin käyttämättömästä, noin 4 kk ja noin 1 kk käytössä olleista AQUACARB 607C 14X40 -aktiivihiihluinäytteistä. Käyttämättömän aktiivihiihlu ominaispinta-ala vastasi valmistajan ilmoitusta. Käytettyjen aktiivihiihlu pinta-alassa ei havaittu merkittäviä muutoksia (ks taulukko 6). Johtopäätöksenä voidaan sanoa, ettei aktiivihiihlu ominaispinta-ala alentunut, mikä kertoisi huokosten tukkeutumisesta ja alentuneesta adsorptiokapasiteetista.

5.1.5. Kokojakaumamääritykset

Kokojakaumamääritysten perusteella Oulujoen vedessä on selvää vaihtelua orgaanisen aineen koostumuksessa. Lisäksi tuloksissa näkyy koagulaatio-flokkaus-flotaatiovaiheiden orgaanista ainesta pilkkova vaikutus (kuva 17), joka ei todennäköisesti ole ko. vaiheiden toiminnan kannalta optimaalista.

5.2. Oulun soodakattilan ja leijupetikattila K3:n vesi-höyrykierron TOC-, asetaatti- ja formiaattipitoisuudet

Mitatut TOC-pitoisuudet olivat liian suuria suosituksiin ja kattiloissa käytettäviin paineisiin nähden. Kahden mittaussarjan (taulukot 8, 9 ja kuva 27) välillä oli aika suurta vaihtelua. Huomattavan suuri on taulukossa 8 esitetty lisäveden TOC-pitoisuus. Todennäköisesti tuloksessa on virheellisyyttä.

Asetaatti- ja formiaattipitoisuuksien mittaaminen ionikromatografilla kertoi orgaanisen aineksen hajoamisasteesta. Ensimmäisen näytesarjan mitatut pitoisuudet (taulukko 8) olivat yllättävän pieniä ja toisessa mittaussarjassa (taulukko 9) ei asetaattia ja formiaattia havaittu kuin ainoastaan kattilavedestä.

6. Jatkotutkimuskohteet

Aktiivihiihitutkimuksen osalta seuraava tutkimuskohde on teollisen mittakaavan koe. Kokeen toteutus on suhteellisen yksinkertaista Oulun Stora Enson suolanpoistolaitoksella: ko. laitoksella on mahdollista korvata yksi vanhojen ioninvaihtosarjojen anioninvaihtimista aktiivihiiლისuodattimella. Tällöin kytkentä on vastaava kuin tässä raportissa esitetty koejärjestely (kuva 1). Käytännössä tämä toteutetaan vaihtamalla anioninvaihtomassa aktiivihiiileen. Kokeen avulla saadaan selville aktiivihiiilen käyttöjakso sekä teollisen mittakaavan suodattimen TOC-reduktio. Kokeen seuranta voidaan toteuttaa keräämällä näytteitä ennen ja jälkeen aktiivihiiლისuodattimen esimerkiksi kahden viikon välein. Näytteistä analysoidaan TOC, alkuainepitoisuudet ja pesäkeluku. Kokojakaumamäärityksiä varten kerätään myös näytteet raakavedestä, kemiallisesti puhdistetusta vedestä ja täyssuolapoistetusta vedestä.

7. Lähdeluettelo

1. Luukkonen T. *Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentäminen*, pro gradu -tutkielma, Oulun yliopisto, Oulu, 2010.
2. Chemviron Carbon *Mini-Cyclesorb MS20 -esite*, Calcon Carbon Corporation, 2001.
3. Legros, E. (toim.) *Laboratory evaluation of granular activated carbon for liquid phase applications*, Chemviron Carbon, Belgium.
4. Huber, S.A. *PowerPlant Chemistry* 2006, 8, 105-116.

8. Liitteet

Liite 1. Täysimittakaavaisen aktiivihiihtasuodattimen mitoituslaskelma

Liite 2. Aktiivihiihtasuodattimen tarjous

Liite 3. Aktiivihiihtitarjous

Liite 4. UV-laitetarjous

Liite 5. Käänteisosmoosilaitteiden tarjoukset

APPENDIX 13

**CEWIC / JP-analyses, Tero Luukkonen
TOC removal methods, field tests of AC and UV-treatment, part 2
offer (In Finnish)
14.12.2010**



Jatkotutkimus

Aktiivihiihisiuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen suolanpoistolaitokseen lisäveden TOC-tason alentamisessa

1 Tausta ja tavoite

Projekti on osa Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle -projektia ja sen Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia. Projekti on jatkotutkimus Oulun yliopiston kemian laitoksella tehtyyn pro gradu -työhön "Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen (TOC) alentaminen" ja JP-ANALYSIS-yrityksen toteuttamaan selvitykseen "aktiivihiihisiuodatuksen soveltaminen suolanpoistolaitokseen.

Projektin tavoitteena on varmentaa ja optimoida aktiivihiihisiuodattimen toimivuutta TOC:n poistossa tehdasympäristössä sekä tehdä lisäselvityksiä esimerkiksi suodattimen mitoituksesta ja aktiivihiihisen käyttöjakson pituudesta.

Lisäksi selvitetään ja kokeillaan UV-hajoitusta osana suolanpoistolaitosta.

2 Toteutus

2.1 Vaiheet, työpaketit, tehtävät

Tutkimuksessa selvitetään mahdollisuutta integroida aktiivihiihisiuodatus osaksi suolanpoistolaitosta. Suolanpoistolaitoksessa pääosan orgaanisesta aineesta (TOC) poistavat anioninvaihtimet. Aiemmassa tutkimuksessa todettiin, että aktiivihiihisiuodatuksella voidaan poistaa merkittävä osa jäljelle jääneestä orgaanisesta aineesta.

Aktiivihiihisiuodattimen toimintamekanismia tutkitaan tekemällä pesäkelukumääryityksiä suodatusjakson edetessä. Suodattimen toimintaa seurataan myös mittaamalla hiilen ominaispinta-alaa BET-menetelmällä. Aktiivihiihisen käyttöjakson pituus selvitetään tekemällä riittävän pitkä TOC-mittausarja.

Aktiivihiihisiuodatusta tutkitaan teollisuusmittakaavassa. Tutkimuksessa käytetään Oulun Stora Enson vanhan suolanpoistosarjan anioninvaihtimien säiliötä. Haarlan ja Chemviron Carbonin kanssa on tehty alustavat suunnitelmat.

Selvitetään kuinka paljon aktiivihiihisiuodatuksessa alentunutta TOC-tasoa voidaan lisäalentaa sitä seuraavalla suolanpoistolla (MB-vaihdin) ja sitä seuraavalla aktiivihiihisiuodatuksella pilot-mittakaavassa. Tämä tutkimusvaihe toteutetaan käytännössä lisäämällä aktiivihiihisiuodattimen (AC) jälkeen pilot-kokoluokan sekavaihdin ja sen jälkeen toinen aktiivihiihisiuodatin sisältäen eri huokoskoon. Suunniteltu kytkentä on: K – A1 – A2 – AC – MB - AC. Aktiivihiihisen biologinen toiminta voi mahdollisesti pilkkoa huonosti poistuvan

varauksettoman orgaanisen aineen varaukselliseksi yhdisteiksi, jotka poistuvat MB-vaihtimessa. Tähän kytkentään liitetään online pH- ja johtokyky mittaukset ennen ja jälkeen aktiivihiihluodattimen ja niiden tieto kerätään teollisuuslaitoksen tietojärjestelmään. Kaksoisaktiivihiihluodatuksessa käytetään kahta eri huokoskoon omaavaa aktiivihiihtä. Aikaisemmat kokeet ovat antaneet viitteitä huokoskoon merkittävydestä.

Tutkitaan UPM:n Pietarsaaren soodakattilan lisäveden puhdistamista aktiivihiihluodattimella. Tutkimus toteutetaan viemällä pilot-aktiivihiihluodattimet Pietarsaareen ja tekemällä riittävän pitkä mittausarja. Pietarsaaren täyssiulapoistetun veden liuenneen orgaanisen hiilen pitoisuus (455 ppb) antaa tarvetta lisätutkimuksille.

UV-valolla tehtävät kokeet toteutetaan teollisuusmittakaavan laitteistolla, jossa kytkentä on: K – A1 – A2 – UV – MB. Riittävän voimakkaalla UV-valolla orgaaniset yhdisteet saadaan hajoamaan varaukselliseksi, pienemmiksi yhdisteiksi, jotka voidaan poistaa sekavaihtimella.

Selvitetään UV-valon käyttömahdollisuutta kehittyneen hapetusmenetelmän työkaluna. Käytetään esimerkiksi vetyperoksidia UV-hajoituksen lisäksi, jolloin muodostuneet OH-radikaalit pilkkovat tehokkaasti liuenneet orgaaniset yhdisteet. Selvityksen toteutus riippuu laitteen toimittajasta.

Veden ja siinä olevan orgaanisen aineen koostumuksen analyysia tehdään ennen ja jälkeen aktiivihiihluodatuksen ja UV-käsittelyn. Orgaanisten yhdisteiden kvalitatiivisia analyysia tehdään myös raakaveden puhdistusprosessin ja soodakattilan vesi-höyrykierron eri vaiheista.

Tarkoitukseen soveltuva analyysitekniikka on esimerkiksi LC-OCD ja HPSEC. Formiaatti- ja asetaattipitoisuuksien analyysit ionikromatografialla.

UV-laitteiston toimittaa Hanovia.

Selvitetään Oulun Stora Enson ja Pietarsaaren UPM – tehtaiden raakaveden laadun vaihtelut ajan funktiona ja sen vaikutukset vedenpuhdistusprosessien toimivuuteen. Tutkimuksessa käytetään HPSEC – menetelmää. Aikaisemmat kokeet antavat viitteitä, että vuoden ajan vaihteluilla on merkittävä vaikutus veteen liuenneiden humus yhdisteiden molekyylikokojakaumiin ja tällä olevan vaikutusta puhdistusprosessien toimivuuteen.

Selvitetään Oulun Stora Enson saostuskemikaalille vaihtoehtoja (esimerkiksi rautapohjainen) ja toteutetaan laboratoriomittakaavan saostuskokeet (JAR-kokeet). JP-ANALYSIS – yrityksen aikaisemmat tutkimukset antavat viitteitä sille, että Oulujoen humusrikkaan veden saostamiseen soveltuvat parhaiten rautapohjaiset saostuskemikaalit. Alan julkaisuissa viitataan suolanpoistolaitoksen merkittävimäksi TOC-reduktion parantajaksi saostus – ja flotaatioprosessien optimointia.

2.2 Organisointi

Työn toteuttaa JP-ANALYSIS.

Vaihtoehtoisesti Cewic-hankkeena, jolloin työn toteuttaa tarjouskilpailun voittanut yritys.

2.3. Budjetti ja rahoitus

2.3.1 Teollisuusmittakaavan aktiivihiihluodatuksen seuranta

Seurantajakso 1.1.2011 – 30.6.2010

Näytteiden otto toteutetaan kaksi kertaa kuussa

Toteutettavat analyysit:

HPSEC

TOC

BET-menetelmä (kerran kuussa)
(LC-OCD)*

Kustannus: 3240 euroa

*(4840 euroa)

2.3.2 Pilot-mittakaavan aktiivihiihlikokeet

Koejakso 1.1.2011 – 30.6.2010

Näytteiden otto toteutetaan kaksi kertaa kuussa / tarvittaessa

Toteutettavat analyysit:

HPSEC

TOC

(BET-menetelmä)

Kustannus: 2520 euroa

2.3.3 Pietarsaaren UPM:n pilot-mittakaavan aktiivihiihlikokeet

Koejakso 1.5.2011 – 1.6.2011

Näytteiden otto toteutetaan kaksi kertaa

Toteutettavat analyysit:

HPSEC

TOC

Kustannus: 1300 euroa

2.3.4 UV-kokeet

Koejakso 1 vk

Toteutettavat analyysit:

HPSEC

Online-TOC

LC-OCD

Kustannus: 5800 euroa

(LC-OCD-analyysit 300 euroa/kpl, kymmenen näytettä 3000 euroa)

2.3.5 Oulun Stora Enson ja Pietarsaaren UPM – tehtaiden raakaveden laadun vaihtelut ajan funktiona

Seurantajakso 1.1.2011 – 30.6.2010

Näytteet kerran kuussa

Toteutettavat analyysit:

HPSEC

TOC

Kustannus: 2400 euroa

2.3.5 Oulun Stora Enson saostuskemikaalikokeet

Koejakso 2 vk

Saostuskokeet (JAR-kokeet)

Toteutettavat analyysit:

HPSEC

TOC

Kustannus: 3200 euroa

Projektin rahoitus.

Soodakattilayhdistys + Pohjois-Pohjanmaalla toimiva yritys (esim. Stora Enso)	12 300 e
CEWIC	6 150 e

Yhteensä: 18 460 e

APPENDIX 14

**Åbo Akademi: Patrik Yrjäs, Mikko Hupa
Corrosion tests in reducing conditions, PART II – offer
25.11.2010**

Skyrec

Corrosion tests in reducing conditions – PART II

Project description and offer

Laboratory of Inorganic Chemistry
Åbo Akademi University

November 2010

Background

This offer is based on earlier results obtained from laboratory tests performed at the Åbo Akademi University at Laboratory of Inorganic Chemistry. Experiments under reducing conditions were carried during 2009 in agreement with Suomen Soodakattilayhdistys – Finnish Recovery Boiler Committee. These tests were done in a gas containing CO and N₂ and additionally active carbon were placed on the synthetic salts. The reason for using active carbon instead of black liquor chars, which are more reducing, was that BL-chars contain chlorine and since one of the tested salts (Salt 5) does not contain any chlorine it was decided not to use the char. However, when looking at the results from these tests it seems that no or only a small reduction (at 600°C) of the sulphate to sulfide was achieved with this test setup.

In this offer the tests are planned to be done with BL-char despite the fact that it may contain some chlorine and thus affect the results, at least for the test with Salt 5.

The offer contains three parts; Part A in which the reducing effect of the BL-char is preliminary tested and a verification of sulphate reduction is to be established, Part B in which a further mapping of the temperature on the reducing effect is to be done, and Part C is to finalize a similar test matrix as was done in the earlier tests in 2009. Before starting with Part A, a couple of TGA-tests will be done to establish the reduction temperature of a mixture of NaSO₄ and BL-char.

The tests will be performed at Åbo Akademi using a laboratory method for studying high temperature corrosion. The method is based on the estimation of the oxide layer thickness or/and depth of the material degradation. Elemental analyses of the corrosion layer composition are also to be done.

The content of the report is confidential and the property of Suomen Soodakattilayhdistys – Finnish Recovery Boiler Committee.

Experimental

The corrosion test furnace is equipped with a tightly closed glass reactor. The composition of the gas flowing through the reactor during will be 5% CO, 95% N₂ with a flow of 2.0 l/min. In each test, five specimens can be tested, of which one commonly is a reproducibility sample. The duration of each test is one week.

After the corrosion test, the specimens are cooled down to room temperature inside the furnace with a continuous flow of the gas mixture through the reactor. The samples are then placed in a mould and cast in epoxy, then cut off in the middle. The cross-section surfaces are then polished in kerosene, using 1000 and 1200 grid SiC paper, cleaned in petroleum ether and ultrasound bath. The samples are then ready to be analyzed with the SEM/EDX.

The corrosion products are identified by using x-ray images. The corrosion layer thickness is determined by using scanning electron microscope back-scatter images. Several SEM images are combined into one panoramic picture. After that the panoramic pictures are digitally treated by using contrast differences. An example of the treatment stages of a typical SEM panoramic picture is shown in Figure 1. After the

panoramic images have been colored, the thickness of the oxide layer is determined for each vertical line of pixels and recalculated into μm .

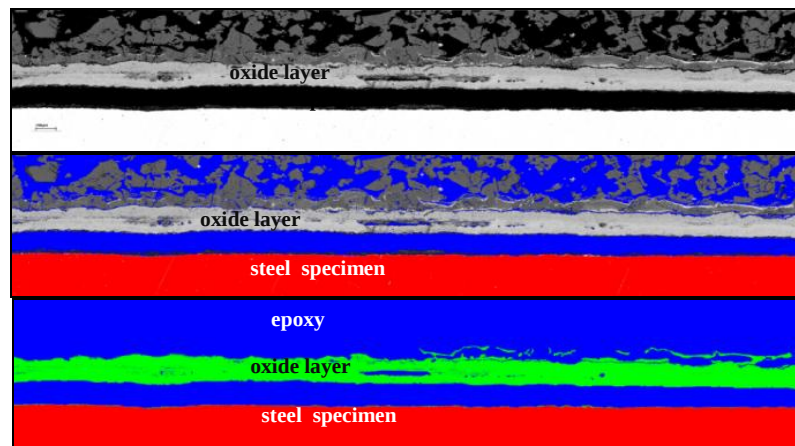


Figure 1. A schematic view of SEM picture coloring stages in order to determine the oxide layer thickness

The corrosion layer is defined as the thickness of the oxide layer for each line and the corrosion attack is expressed as a mean thickness of the oxide layer.

The compositions of the synthetic ashes used in the earlier experiments and planned to be used in this work, as well, are shown in Figure 2. The names: Salt 5, Salt 8, Salt 9 and Salt 10 are introduced with respect to previous projects dealing with the same salts and are used for comparison and recognition purposes.

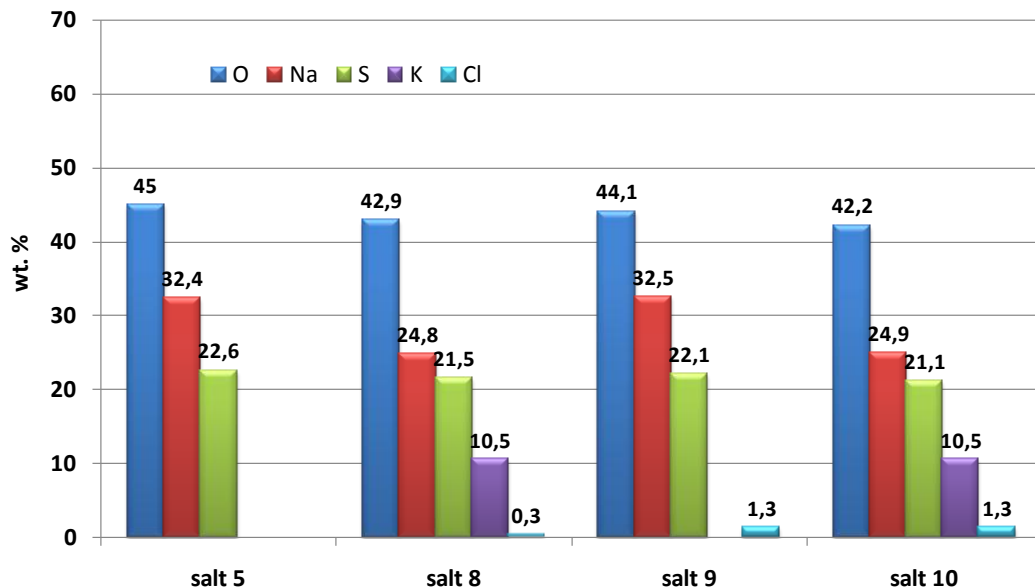


Figure 2. The chemical compositions of the synthetic ashes used in the corrosion tests (wt%)

The four different superheater materials that were used in the earlier experiments and planned to be used in this work, as well, are 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, and HR11N

Before the experiments all steel specimens are polished in ethanol using first a 600 and then a 1000 grid SiC paper, cleaned in ultrasound bath. Before the tests, the specimens

are pre-oxidised in a furnace for 24 h at 200°C. After the pre-treatment the specimen is covered with the salt mixture in question (of 0.25 g/specimen) mixed with about 30% of BL-char. Then the material samples (up to 5 at a time) are exposed to high temperature in a horizontal tube furnace for 168 h (7 days), at 450°C - 600°C.

Test plan

Before the corrosion tests are started a few TGA-runs will be done to establish the temperature where the reduction of NaSO₄ in a mixture with BL-char begins. This temperature will then determine which temperatures are to be used in the corrosion tests.

Part A

Temperature: "the reduction temperature" determined from the TGA-tests (e.g. 550°C)

Salts: Salt 5 and Salt 10, both mixed with 30% BL-char

Materials: 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, HR11N

In this part SEM/EDX evaluations and analyses will only be done on 10CrMo and HR11N, the other samples will be stored in case of activation of Part B.

Number of samples = 8 + 2 (repetitions)

Number of samples to SEM: 4 + 2 (repetitions)

Price: 6 900 € + VAT

Part B

Temperatures: three temperatures (e.g. 450, 500, and 600)

Salts: Salt 5 and Salt 10, both mixed with 10% BL-char

Materials: 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, HR11N

Number of samples: 24 + 6 (repetitions)

Number of samples to SEM: 30 + 4 (Part A) =34

Price B: 20 500 € + VAT

Price A+B: 26 400 € + VAT

Part C

This part is the last and the goal with Part C is to finalize a similar test matrix as was done on the earlier tests in 2009.

Temperatures: the four temperatures used an Part A and Part B

Salts: Salt 8 and Salt 9, both mixed with 10% BL-char

Materials: 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, HR11N

Number of samples: 32 + 8 (repetitions)

Number of samples to SEM: 40

Price C: 27 300 € + VAT

Price A+B+C: 52 700 € + VAT

Project organization

Personnel involved in this project at Åbo Akademi University will be:

- Mikko Hupa, responsible leader
- Patrik Yrjas, project leader
- Nikolai DeMartini, expert
- Dorota Bankiewicz, researcher
- Jaana Paananen and Piia Leppäsalo, laboratory personnel
- Linus Silvander, SEM/EDX expert and analytics

If so approved by the Finnish Recovery Boiler Committee the project can be connected to a masters thesis or part of some other thesis work.

Timetable

Depending on which alternative is chosen the time schedule differs.

Part A: the report is ready in March 2011

Parts A+B: the report is ready in May 2011

Parts A+B+C: the report is ready in October 2011, however, a preliminary report is to be available in June 2011.

If the parts are ordered separately the time schedule may change.

The offer is in force until 31.12.2010.

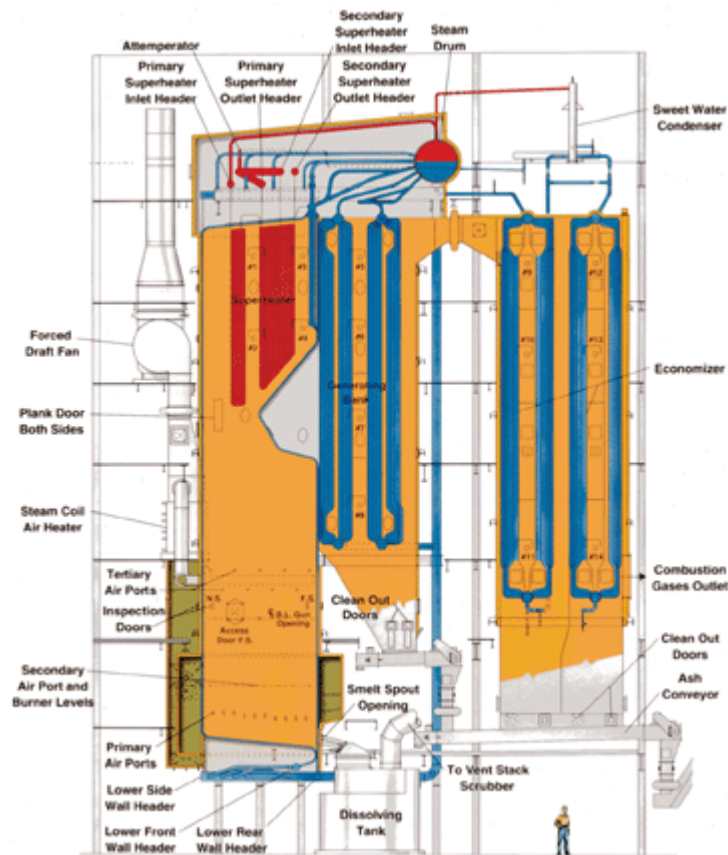
Place and date: Turku 25 November, 2011

Prof. Mikko Hupa

Patrik Yrjas, Dr. (Chem. Eng)

APPENDIX 15

VTT: Mikko Vepsäläinen, Timo Saario, Petri Kinnunen
Effect of water quality and different chemicals on magnetite layer properties,
PART II - offer (in Finnish)
27.9.2010



Alkaloivien amiinien hajoaminen ja niiden vaikutus magnetiittikalvon muodostumiseen korkeissa lämpötiloissa

Asiakas

Suomen soodakattilayhdistys Ry

Suomen Soodakattilayhdistys ry.
Markus Nieminen / Reijo Hukkanen
PL 4
01621 Vantaa

Kiitämme tarjouspyynnöstänne ja tarjoudumme tekemään toimeksiannon liitteenä 2 olevan tutkimus-/projektisuunnitelman mukaisesti.

Hinta ja laskutus

Toimeksiannon hinta on 68 500 €. Hintaan lisätään kulloinkin voimassa oleva arvonlisävero sekä mahdolliset ulkomaiset verot ja viranomaismaksut.

Työstä laskutetaan aloitettaessa 20550 € ja hankkeen päätyttyä 47950 €, kun työ on tehty ja kirjallinen raportti on toimitettu asiakkaalle.

Lisäksi veloitetaan matka- ja majoituskustannukset sekä päivärahat valtion matkustussäännön mukaisesti.

Maksuehdot

Maksuehto on 21 päivää laskun päiväyksestä. Viivästyskorko on korkolain mukainen.

Aikataulu

Työ tehdään tutkimus-/projektisuunnitelman aikataulun mukaan (liite 2).

Raportointi

Tulokset raportoidaan 6 kk kuluttua tilauksesta.

Muut ehdot

VTT:llä on oikeus mainita toimeksiannon ja toimeksiantajan nimet referenssinään.

Tätä tarjousta tai sen sisältämiä tietoja saa hyödyntää vain VTT:n ja tarjouksen saajan välisessä suhteessa. Tämän tarjouksen osittainenkin kopioiminen, muuttaminen, edelleenluovuttaminen tai käyttäminen muuhun tarkoitukseen ilman VTT:n lupaa on kielletty.

Toimeksiannon ulkopuoliset työt veloitetaan erikseen VTT:n laskutushintojen mukaan.

Muutoin noudatetaan VTT:n yleisiä sopimusehtoja (liite 1).

Yhteyshenkilö

VTT:ssä asiaa hoitaa Mikko Vepsäläinen, puhelin: 020 722 6766, sähköposti: mikko.vepsalainen@vtt.fi.

Voimassaolo

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



LUOTTAMUKSELLINEN

TARJOUS

VTT-V--10

27.9.2010

2 (2)

VTT, Valtion teknillinen tutkimuskeskus

Pentti Kauppinen
Teknologiapäällikkö

Mikko Vepsäläinen
Tutkija

LIITTEET

1	VTT yleiset sopimusehdot
2	Tutkimussuunnitelma

Alkaloivien amiinien hajoaminen ja niiden vaikutus magnetiittikalvon muodostumiseen korkeissa lämpötiloissa

1 Projektin tausta

Voimalaitoksissa käytetään amiineja pääasiassa alkalointiin ja hapen poistoon. Alkaloivien amiinien etuja, verrattuna ammoniakkiin, ovat niiden erilaiset jakaantumiskertoimet. Valitsemalla vesikiertoon syötettävään amiiniseokseen erilaisen jakaantumiskertoimen sisältäviä amiineja, voidaan lauhteen pH pitää kattilamateriaalien korroosionkestävyyden kannalta oikealla alueella.

Alkaloivat amiinit hajoavat kattilaolosuhteissa hydrolysoitumalla tai hapettumalla. Ongelmallisimpia hajoamistuotteita ovat pienimolekyyliset orgaaniset hapot, kuten muurahais- ja etikkahappo, ja hiilidioksidi. Nämä yhdisteet kulkeutuvat höyryn mukana ja rikastuvat ensilauhteeseen. Morfoliinin hajoamisessa tiedetään muodostuvan ammoniakkaa, alkoholeja, pienemmän molekyylipainon amiineja ja hapen läsnä ollessa orgaanisia happoja. Myös muiden amiinien kohdalla happipitoisuuden nousu yleensä lisää orgaanisten happojen muodostumista.

Alkaloivien amiinien hajoamista ja hajoamistuotteiden vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin on tutkittu vähän. Soodakattilayhdistyksen tilaamassa ja VTT:n toteuttamassa tutkimuksessa "Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin?" selvitettiin alkaloivien amiinien, morfoliinin, 2-amino-2-metyyli-1-propanolin ja sykloheksyykliamiinin, hajoamista ja vaikutusta magnetiittikalvon ominaisuuksiin 340 °C lämpötilassa. Tulosten mukaan morfoliinin terminen kestävyys oli paras ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin heikoin. Määritettyjen orgaanisten happojen (asetatti ja formiaatti) pitoisuudet olivat vähäisiä kokeissa käytetyillä kemikaalipitoisuuksilla. Kokeet tehtiin matalassa happipitoisuudessa ($O_2 < 10$ ppb), jolloin orgaanisten happojen muodostuminen on todennäköisesti vähäistä. EIS-mittausten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttivat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin. Warburg-kertoimien mukaan rauta-ionien diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui alkaloivien amiinien vaikutuksesta. Korroosionopeuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa eri näytteiden välillä kokeiden viimeisistä mittauksista laskettujen aineensiirtovastusten mukaan. Tulosten tulkintaa kuitenkin hankaloitti samanaikaisesti tapahtuva magnetiittikerroksen muodostuminen ja alkaloivan amiinin hajoaminen.

2 Projektin tavoitteet

Tämän työn tavoitteena on selvittää alkaloivien amiinien hajoamista ja vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin (suojauskykyyn). Uusien koejärjestelyjen avulla voidaan selvittää:

- Alkaloivien amiinien hajoamista hydrolyysillä tai hapettumalla (hajoamisnopeudet ja hajoamistuotteet).
- Alkaloivien amiinien vaikutus magnetiittikalvon muodostumiseen ja muodostuneen kalvon ominaisuuksiin.

3 Projektin toteutus

Projekti on osa "Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle" -projektia ja sen kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen osaprojektia. Projekti jakaantuu kolmeen osatehtävään, joissa käytetään sekä staattista autoklaavia että kiertovesipiiriä.

Osatehtävä 1. Alkaloivien amiinien hajoaminen hydrolysoitumalla

Tavoite: Tämän osatehtävän avulla selvitetään alkaloivien amiinien termisessä hajoamisessa (hydrolyysi) muodostuvien reaktiotuotteiden laatua ja määrää hapettomissa olosuhteissa. Osatehtävän avulla saadaan tietoa alkaloivien amiinien hajoamismekanismeista ja -nopeudesta.

Koelaitteisto: Kokeet tehdään staattisessa autoklaavissa puhtaassa, hapettomassa ($O_2 < 10$ ppb) vedessä.

Kokeiden suoritus: Autoklaaviin jätetään sopiva höyrytilavuus (n. puolet tilavuudesta) ja se lämmitetään $340\text{ }^{\circ}\text{C}$:een ennen kokeen aloittamista. Tutkittavat amiinit lisätään lämpötilan saavuttamisen jälkeen autoklaaviin. Kokeisiin valitaan kolme alkaloivaa amiinia yhteistyössä Soodakattilayhdistyksen kanssa. Kokeet tehdään kahdella eri pitoisuudella:

1. Kokeissa käytetään normaalia suurempaa kemikaalipitoisuutta (esim. 50 mg/l), jotta muodostuvat hajoamistuotteet voidaan analysoida luotettavasti HPLC-MS menetelmällä. Näytteet otetaan 2 h kemikaalin annostelun jälkeen nesteestä ja höyrystä ja niistä määritetään orgaaniset hapot ja amiinit (ja mahdollisesti myös alkoholit) kvalitatiivisesti ja kvantitatiivisesti.
2. Kokeissa käytetään normaalia kemikaalipitoisuutta (pH 9,3). Edellisen kohdan tulosten perusteella valitaan merkittävimmät hajoamistuotteet, joiden pitoisuudet määritetään kapillaarielektroforeesimenetelmällä (ppb tarkkuudella) vesi- ja höyrynäytteistä. Näytteet otetaan 0 h, 1 h, 2 h ja 4 h kemikaalin annostelun jälkeen.

Osatehtävä 2. Alkaloivien amiinien hajoaminen hapettumalla

Tavoite: Tämän osatehtävän tavoitteena on selvittää, kuinka happipitoisuus vaikuttaa alkaloivien amiinien hajoamiseen. Tulosten perusteella saadaan tietoa alkaloivien amiinien ha-

joamismekanismeista ja -nopeudesta hapen ollessa läsnä. Kokeet tehdään normaalilla kemikaalipitoisuudella.

Koelaitteisto: Kokeissa käytetään kiertovesipiiriä, koska happipitoisuuden säätäminen staattisessa autoklaavissa ei ole järkevää/mahdollista (happi reagoi metallipintojen kanssa lämmityksen aikana). Kokeissa käytetään samaa koejärjestelyä kuin aiemmassa tutkimuksessa "Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin?".

Kokeiden suoritus: Kokeet tehdään yhdellä osatehtävän 1 amiineista (valitaan yhdessä Soodakattilayhdistyksen kanssa). Osatehtävässä tehdään seuraavat kokeet:

1. Referenssikoe - Alkaloivan amiinin hajoaminen hapettomissa ($O_2 < 10\text{ppb}$) olosuhteissa normaalilla kemikaalipitoisuudella (pH 9,3).
2. Alkaloivan amiinin hajoaminen hapellisissa olosuhteissa ($O_2 \approx 300\text{ppb}$) normaalilla kemikaalipitoisuudella (pH 9,3).

Kokeet tehdään puhtaassa vedessä $340\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. Veden happipitoisuus kiertovesipiirissä säädetään online happimittarin avulla. Kokeiden aikana muodostuvien orgaanisten happojen määrä mitataan kapillaarielektroforeesilla (ppb tarkkuudella). Vesinäytteet otetaan 0 h, 12 h, 24 h ja 48 h kokeen aloittamisen jälkeen. Kokeiden aikana seurataan amiinin hajoamista myös online pH- ja johtokykymittausten avulla.

Osatehtävä 3. Amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon muodostumiseen ja ominaisuuksiin

Tavoite: Tässä osatehtävässä selvitetään alkaloivien amiinien vaikutusta magnetiittikalvon muodostumiseen ja ominaisuuksiin.

Koelaitteisto: Kokeet tehdään kiertovesipiirissä läpivirtauskennolla, jonka tilavuus on n. $0,24\text{ l}$. Mittauskennon pienestä tilavuudesta johtuen viipymäaika $340\text{ }^\circ\text{C}$:ssa jää lyhyeksi, jolloin amiinien hajoaminen on vähäistä ja veden kemiallinen koostumus ei muutu merkittävästi kokeen aikana. Mittauskennon sisälle sijoitetaan hiiliteräspalat, vastaelektrodi ja referenssielektrodi sähkökemiallisia ja ex-situ mittauksia varten.

Kokeiden suoritus:

Kokeet tehdään neljällä alkalointikemikaalilla (amiinit valitaan yhdessä Soodakattilayhdistyksen kanssa):

1. Referenssikoe ammoniakilla
2. Amiini A
3. Amiini B
4. Amiini C

Kokeet tehdään 340 °C lämpötilassa puhtaassa hapettomassa ($O_2 < 10$ ppb) vedessä, johon tutkittavat kemikaalit on lisätty ennen lämmittämistä. Magnetiittikalvon muodostumista kokeen aikana seurataan impedanssispektroskopian (EIS) avulla. Kokeen kokonaiskesto on n. 24h. Kokeen jälkeen magnetiittikalvot tutkitaan elektronimikroskoopilla (SEM/EDS). Kokeen aikana otetaan myös vesinäytteitä, joista voidaan tarvittaessa määrittää alkaloivien amiinien ja hajoamistuotteiden pitoisuudet.

4 Raportointi

Tulokset raportoidaan suomenkielisenä tutkimusraporttina.

5 Aikataulu

Tutkimus kestää n. 6 kk ja se voidaan aloittaa joulukuussa 2010.

6 Projektiryhmä

Projektiryhmään kuuluvat:

- tutkija Mikko Vepsäläinen (projektipäällikkö)
- johtava tutkija Timo Saario
- tiimipäällikkö Petri Kinnunen

Reijo Hukkanen (Stora Enso) toimii työn ohjaajana, yhteyshenkilönä ja Soodakattilayhdistyksen edustajana.

APPENDIX 16

**Åbo Akademi: Nikolai DeMartini, Patrik Yrjas, Tor Lauren, Mikko Hupa
Dew point measurements – offer
8.12.2010**

**Proposal for Dew point Measurements**

8 Dec 2010

This is a proposal to make dew point measurements, SO_3 measurements and corrosion measurements in two boilers: one Kraft boiler with the possibility of operating with low and high SO_2 and O_2 ; and Heinola's NSSC boiler with extremely high SO_2 . Measurements would be taken behind the ESP, before any scrubber.

The purpose is to get reliable information of the low temperature corrosion conditions in recovery boiler flue gases being cooled further.

1. Dew point measurements will be made with a commercial instrument ("Land" etc). The question here is the sensitivity of the electrical signal at the low concentrations of condensing sulfuric acid normally present in kraft boiler flue gases.
2. Corrosion measurements will be made with our air-cooled probes and samples will be analyzed with SEM-EDS. Careful control of the probe temperature will be required. Also open questions relate to the exposure time.
3. Flue gas samples will be bubbled through an isopropyl alcohol (IPA) water mixture for capture of SO_3 and subsequent analysis of the sulfate ion concentration - according to the standard methods for SO_3 analysis. The challenge here is to exclude any escape of particulate material in the IPA solution. Dust sulfate carryover to the IPA solution will disturb the SO_3 analysis.

The cost for this work is €30 000 (+VAT) and is contingent on one of the two dew point analyzers we have access to (1 at ÅAU, 1 from LUT) working. We will test both before starting the project and if major repairs or a new unit is needed we will make a new proposal accordingly before starting the project.

Prepared by:

Nikolai DeMartini
Patrik Yrjas
Tor Lauren
Mikko Hupa

Senior Researcher
Senior Researcher
Mill Measurement Expert
Professor