

**LIITE I**

**Labtium**

**Mustalipeän viskositeetti – loppuraportti 26.11.2012**

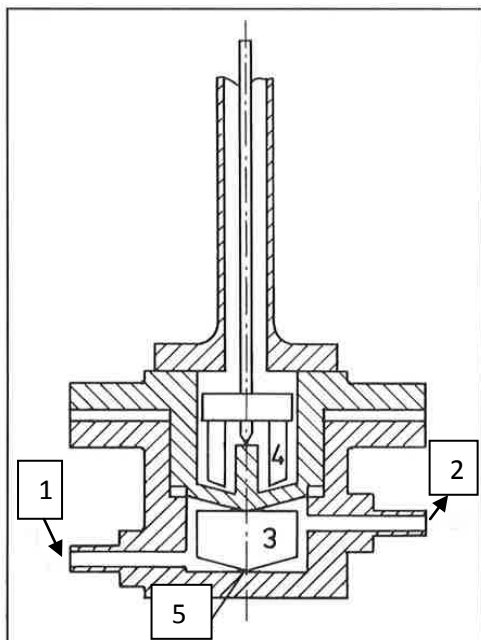
# Mustalipeiden viskositeettien vertailua

## 1. Johdanto

1990-luvulla on tehty laaja selvitys mustalipeistä ja niiden ominaisuuksista (LIEKKI 2-ohjelmassa). Lipeäryöryhmän kokouksessa II/2010 5.5.2010 todettiin, että olisi aika päivittää esim. viskositeettikäyrät ja selvittää onko tilanne jotenkin muuttunut 15 vuodessa. Vertailun tekeminen vanhoihin arvoihin on vaikeaa, koska viskositeettilaitteisto on vaihtunut ja nyt mittaus tehtäisiin polttolipeästä suolan lisäyksen jälkeen. 1990-luvulla tutkittiin vahvalipeitä ennen suolan lisäystä. Todettiin kuitenkin, että mittauksilla voitaisiin saada selville lipeiden keskinäinen järjestys viskositeetin suhteen ja verrata sitä 90-luvulla saatuihin arvoihin.

## 2. Taustaa

Mustalipeiden dynaaminen viskositeetit määritettiin sylinterityyppisellä rotaviskosimetrillä, jossa sylinteriä pyöritetään paineistetussa kammiossa (viskoklaavissa) magneetin avulla. Viskositeettimittauksessa kahden samankeskisen sylinterin välinen suhteellisen kapea rengasmainen tila täytetään mustalipeällä. Sisempi sylinteri pyörii vakioleikkausnopeudella ja pyörimisen ylläpitämiseen vaadittava vääntömomentti mitataan. Näytteen viskositeetti saadaan laskettua mitatuista arvoista. Leikkausnopeutena käytettiin  $288 \text{ s}^{-1}$ . Mittausperiaate on esitetty kuvassa 1.



- 1 = näyte sisään
- 2 = näyte ulos
- 3 = sylinteri
- 4 = magneetti
- 5 = tukipiste

Kuva 1. Viskositeettimittauksen periaate

Viskositeettimittauksissa käytetty laite on merkiltään Haake RheoStress 6000, jossa mittauskammiona on Haake Pressure Cell D100/200 (kuvat 2 ja 3). Maksimilämpötila viskositeettimittauksissa voi olla 170–180 °C. Tässä työssä

kaikkien näytteiden viskositeetit mitattiin kahdessa eri lämpötilassa. Toisen lämpötilan sai kukin tehdas itse määritellä ja toinen lämpötila oli kaikille sama eli 135 °C.

Viskoklaavi lämmitetään sähkövastuksilla. Mittauksen aikana mitataan sekä viskoklaavin vaipan lämpötilaa että itse mustalipeän lämpötilaa.

Viskometri kalibroidaan standardiöljyillä, joiden viskositeetti on tunnettu. Vaikeutena on sopivien öljyjen saaminen, kaupallisesti ei löydy öljyjä, joiden viskositeetti olisi riittävän korkea käytetyissä lämpötiloissa. Tämän takia viskometri on jouduttu kalibroimaan alhaisemmissa lämpötiloissa.



Kuva 2. Haake RheoStress 6000 viskositeettilaitteisto

### ***3. Suoritus***

Mustalipeän viskositeetti mitataan useammalla eri kuiva-ainepitoisuudella ja tulos esitetään viskositeettikäyränä, jossa viskositeetti (mPas) on piirretty kuiva-aineen funktiona. Määrityksen aikana mustalipeää konsentroidaan erityisessä haihdutusastiassa (kuva 3). Kun lipeä on saavuttanut halutun kuiva-ainetason, se johdetaan paineilman avulla viskoklaaviin mittausta varten. Haihdutusastian ja viskoklaavin välistä yhdysputkea lämmitetään, jotta mustalipeä ei tuki putkea mahdollisen jäähtymisen seurauksena. Mustalipeä pidetään mittauslämpötilassa 10 minuuttia ennen määritystä, jotta vältetään mahdollinen tiksotropian aiheuttama virhe tuloksiin.



Kuva 3. Viskositeettimäärittämiseen käytetty laitteisto kokonaisuudessaan

#### **4. Näytteet**

Tässä työssä tutkittiin yhteensä 15 eri mustalipeää. Jokaisesta määritettiin dynaaminen viskositeetti sekä 135 °C:ssa sekä tehtaan itsensä määrittelemässä lämpötilassa. Näytteet on koodattu juoksevalla numerolla 1-15. Taulukoon 1. on koottu analysoidut lipeät ja niiden kuvaukset. Taulukossa 5 on mainittu työhön osallistuneet tehtaat.

Taulukko 1: Näytteet

| Näyte | Kuvaus                                                                                                  | Tehtaan valitsema<br>lisälämpötila, °C |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| 1     | Polttolipeä soodakattilaan, sekalipeä. Koivu-%: 62 % ja havu-%: 38 %                                    | 140                                    |
| 2     | Polttolipeä lipeäruiskulta, havulipeä                                                                   | 115                                    |
| 3     | Haihduttamolta otettu havulipeä, jossa tuhka mukana (Kuusi 70 %/mänty 30 %). Eräkeitto Ulkomainen lipeä | 115                                    |
| 4     | Polttolipeä, polttoon menevä havulipeä                                                                  | 141                                    |
| 5     | Polttolipeä, polttoon menevä havulipeä                                                                  | 128                                    |
| 6     | Polttolipeä, polttoon menevä havulipeä                                                                  | 132                                    |
| 7     | Polttolipeä, polttoon menevä havulipeä                                                                  | 120                                    |
| 8     | Polttolipeä, polttoon menevä havulipeä                                                                  | 142                                    |
| 9     | Polttolipeä, polttoon menevä havulipeä                                                                  | 125                                    |
| 10    | Polttolipeä, Sekalipeä, haihduttamon 1A-yksikön jälkeen. Koivu-%: n. 60 % ja havu-%: n. 40 %            | 143                                    |
| 11    | Polttolipeä soodakattilaan, sekalipeä. Koivu-%: 50 % ja havu-%: 50 %                                    | 120                                    |
| 12    | Polttolipeä, polttoon menevä koivulipeä                                                                 | 125                                    |
| 13    | Polttolipeä, lehtipuulipeä, ulkomainen                                                                  | 120                                    |
| 14    | Polttolipeä, lehtipuulipeä, ulkomainen                                                                  | 120                                    |
| 15    | Polttolipeä soodakattilaan, sekalipeä. Koivu-%: 10 % ja havu-%: 90 %. Eräkeitto. Ulkomainen lipeä       | 115                                    |

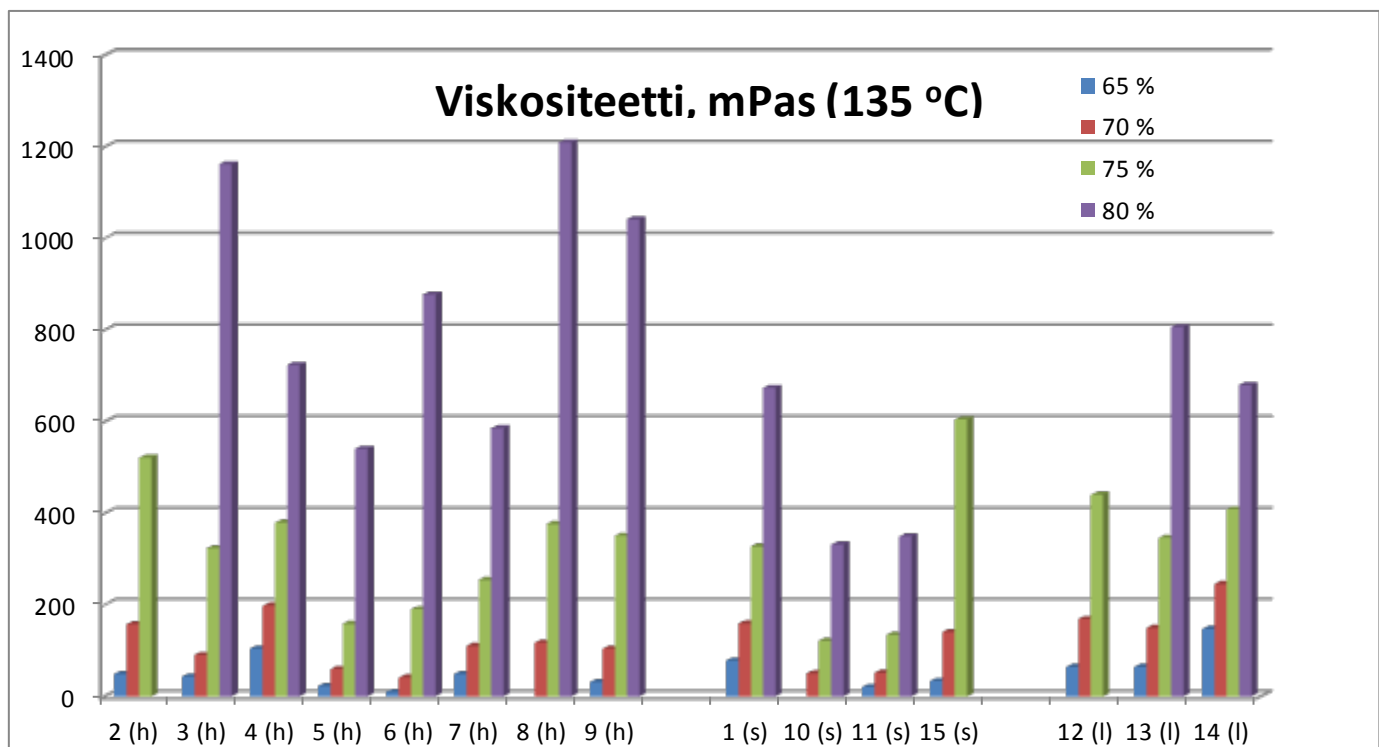
## 5. Tulokset

Viskositeetit mitattiin kahdessa eri lämpötilassa. Toisen lämpötilan sai tehdas määrittää itse ja toinen lämpötila oli kaikille yhteinen eli 135 °C. Kunkin näytteen viskositeettikäyrät sekä mitatut ja lasketut pisteet on esitetty sivuilla 10-39. Taulukkoon 2. on kerätty viskositeettiarvot kuiva-ainepitoisuuksilla 65 %, 70 %, 75 % ja 80 %. Tulokset on esitetty graafisesti kuvassa 4.

Taulukko 2. Viskositeetitulokset 135 °C:ssa

| Tehdas | 65 % | 70 % | 75 % | 80 % |
|--------|------|------|------|------|
| 1      | 78   | 159  | 327  | 673  |
| 2      | 48   | 157  | 521  | -    |
| 3      | 43   | 90   | 323  | 1161 |
| 4      | 104  | 198  | 379  | 723  |
| 5      | 22   | 59   | 158  | 540  |
| 6      | 9    | 41   | 190  | 877  |
| 7      | 48   | 110  | 254  | 585  |
| 8      | -    | 117  | 376  | 1209 |
| 9      | 31   | 104  | 350  | 1041 |
| 10     | -    | 50   | 121  | 331  |
| 11     | 20   | 51   | 134  | 349  |
| 12     | 64   | 168  | 440  | -    |
| 13     | 64   | 149  | 346  | 806  |
| 14     | 147  | 245  | 408  | 679  |
| 15     | 33   | 140  | 604  | -    |

Joillekin näytteille ei pystytty mittaamaan viskositeettia 65 %:n kuiva-aineessa, koska viskositeetti laski niin alas ettei luotettavaa lukemaa saatu. Samoin kahden näytteen kohdalla 85%:n kuiva-aineessa viskositeetti oli liian korkea.

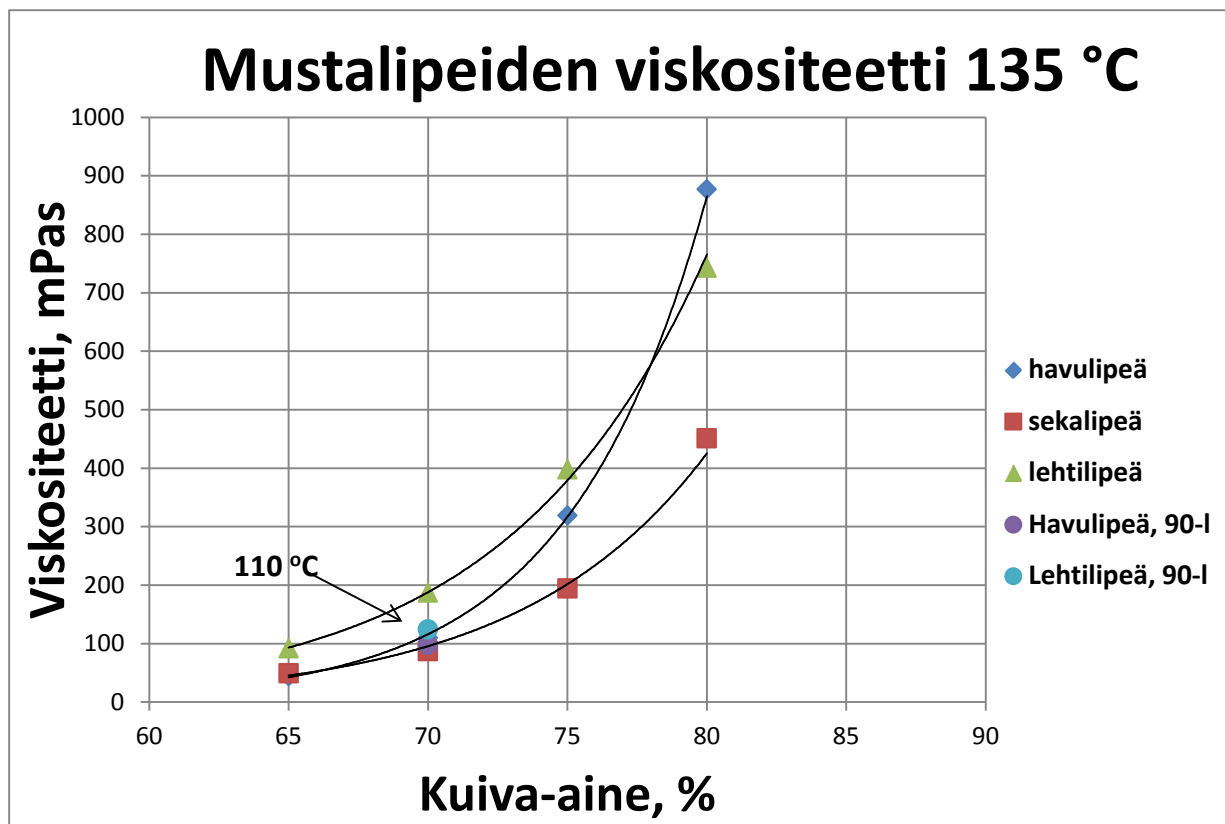


Kuva 4. Mustalipeiden viskositeetit eri kuiva-ainetasoilla (h=havulipeä, l=lehtipuulipeä ja s=sekalipeä).

Kuten taulukon 2 tuloksista sekä kuvan 4. pylväistä voi havaita, on viskositeeteissa suuria eroja. Kunkin puulajin viskositeettien keskiarvot on koottu taulukkoon 3. Taulukon 3 arvojen perusteella on piirretty viskositeettikäyrät, jotka on esitetty kuvassa 5. Kuvaan 5 on piirretty myös 1990-luvulla Soodakattilayhdistyksen toimesta teetetyn projektin ”Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet” yhteydessä mitattujen havu- ja lehtipuulipeiden viskositeetit 70 %:n kuiva-aineessa. Pisteet näyttävät sijoittuvan suhteellisen hyvin tämän työn viskositeettikäyrästölle. On kuitenkin huomattava, että tuolloin 1990-luvulla mittauslämpötila oli 110 °C ja tällä kerralla 135 °C. Tasoero viskositeettitulosten kohdalla johtuu siitä, että mittauksiin käytetty laitteisto vaihtui vuonna 2008. Vanhojen ja uusien tulosten välille ei ole löydetty mitään selkeää korrelaatiokerrointa. Taulukossa 4 on vertailtu näiden kahden aikakauden lipeiden viskositeettiarvoja. Tämä vertailu on rajattu vain havulipeisiin, sillä lehtipuulipeiden ja sekalipeiden osuus on ollut molemmissa tutkimuksissa huomattavasti alhaisempi kuin havulipeiden. Tässä tutkimuksessa yhtäkään mustalipeää ei mitattu lämpötilassa 110 °C. Alhaisin lämpötila oli 115 °C.

Taulukko 3. Viskositeettien keskiarvot (135 °C)

| Kuiva-aine, % | Viskositeetti, mPas |      |       |
|---------------|---------------------|------|-------|
|               | havu                | seka | lehti |
| 65            | 44                  | 49   | 92    |
| 70            | 110                 | 87   | 187   |
| 75            | 319                 | 194  | 398   |
| 80            | 877                 | 451  | 743   |



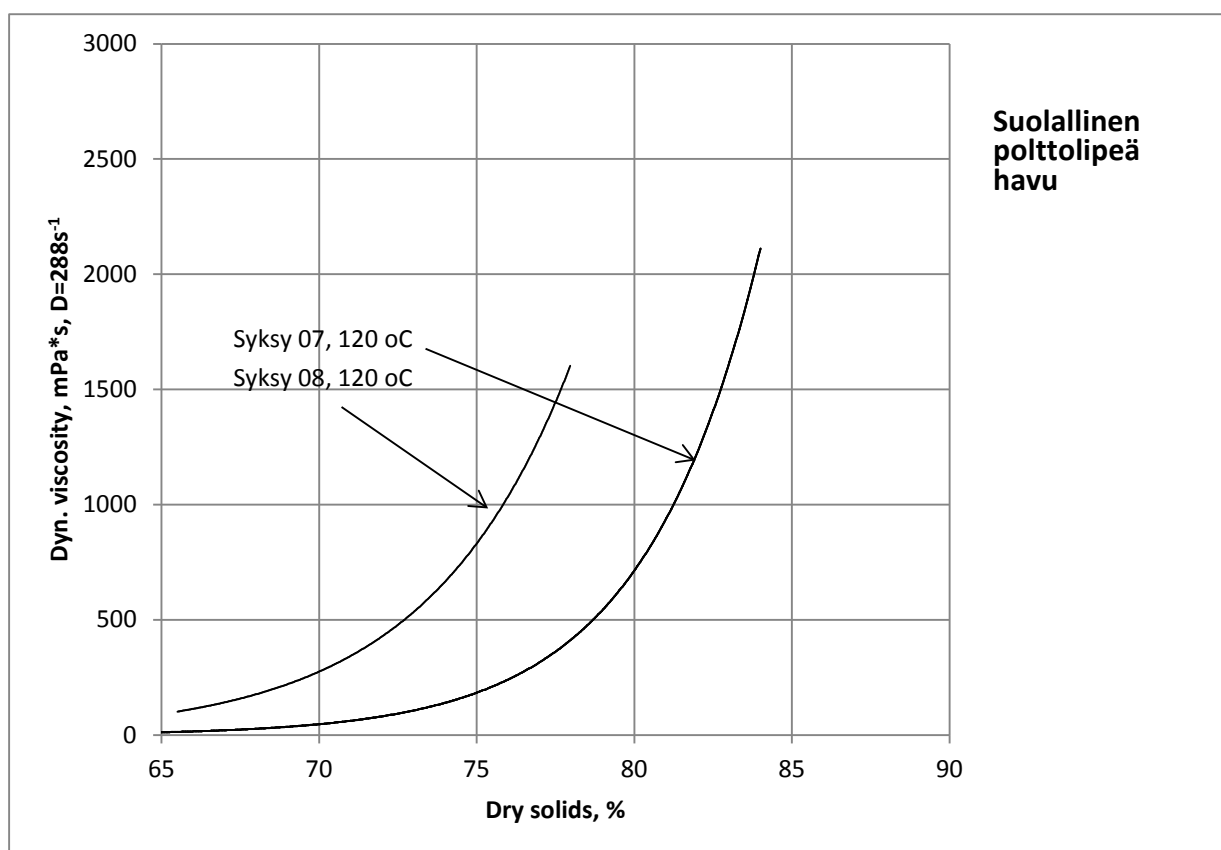
Kuva 5. Mustalipeiden viskositeetit (keskiarvo) 135 °C:ssa kuiva-aineen funktiona

Taulukko 4. Havulipeiden vertailua 1990-luvun ja tämän tutkimuksen välillä

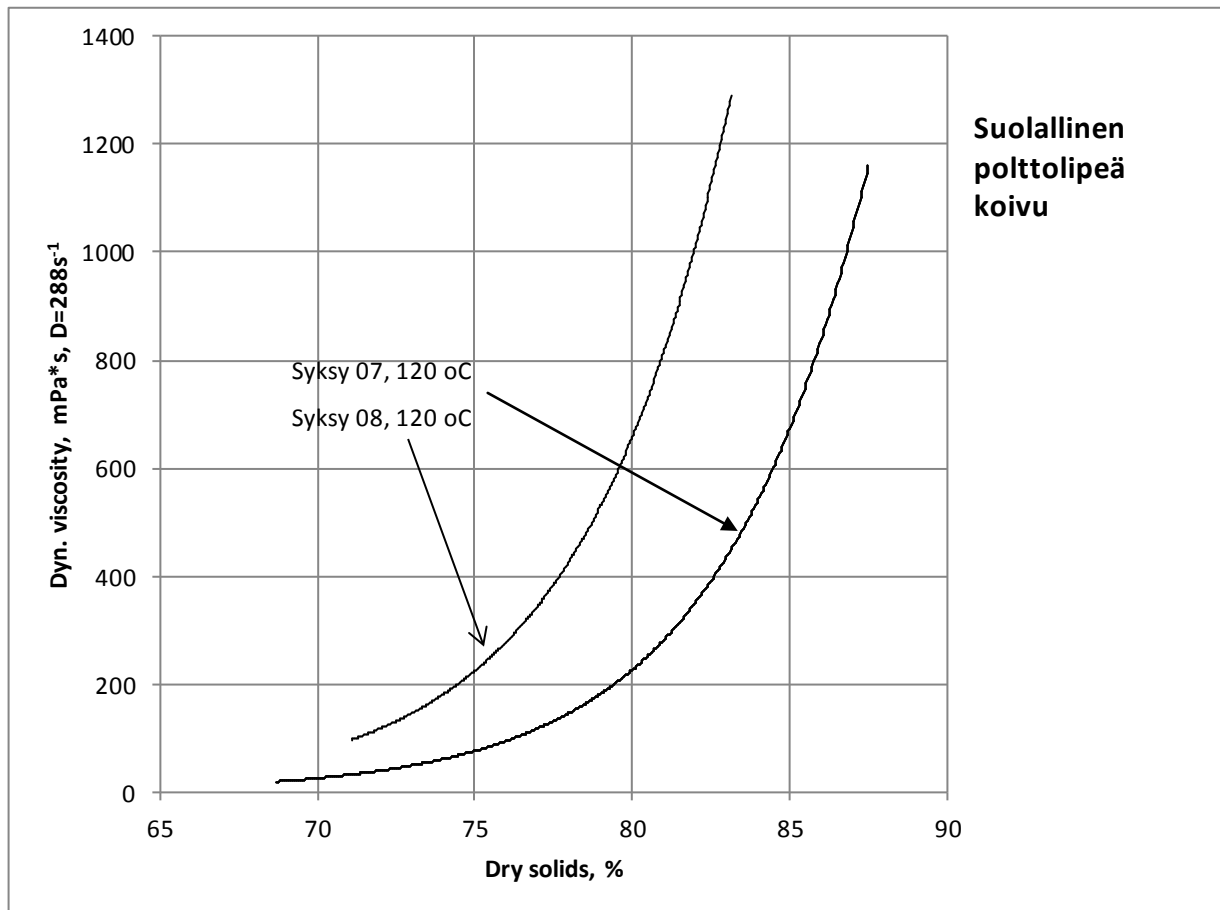
| Havulipeä 1990-luku<br>110 °C     | Havulipeä 2011<br>115 °C            | Havulipeä 2011<br>135 °C           |
|-----------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|
| 45-115 mPas<br>Keskiarvo: 98 mPas | 160-260 mPas<br>Keskiarvo: 210 mPas | 40-198 mPas<br>Keskiarvo: 115 mPas |

Kuvissa 6 ja 7 on vertailtu vanhalla ja uudella viskositeettilaitteistolla saatuja arvoja. Valitettavasti tuo vanha laitteisto hajosi niin yllättäen kesällä 2008, ettei yhdestäkään näytteestä pystytty määrittämään viskositeetteja molemmilla laitteistoilla. Tämän vuoksi alla olevissa kuvissa on vertailtu saman tehtaan mustalipeitä, jotka oli otettu syksyllä 2007 ja 2008.

On kuitenkin huomattava, että mitään yleispätevää korrelaatiota näiden kahden laitteen välille ei ole voitu osoittaa.



Kuva 6. Havulipeän viskositeetikäyrät mitattuina vanhalla (syksy 07) ja uudella (syksy 08) viskositeettilaitteistolla. Mittauslämpötila on ollut 120 °C.



Kuva 7. Koivulipeän viskositeettikäyrät mitattuina vanhalla (syksy 07) ja uudella (syksy 08) viskositeettilaitteistolla. Mittauslämpötila on ollut 120 °C.

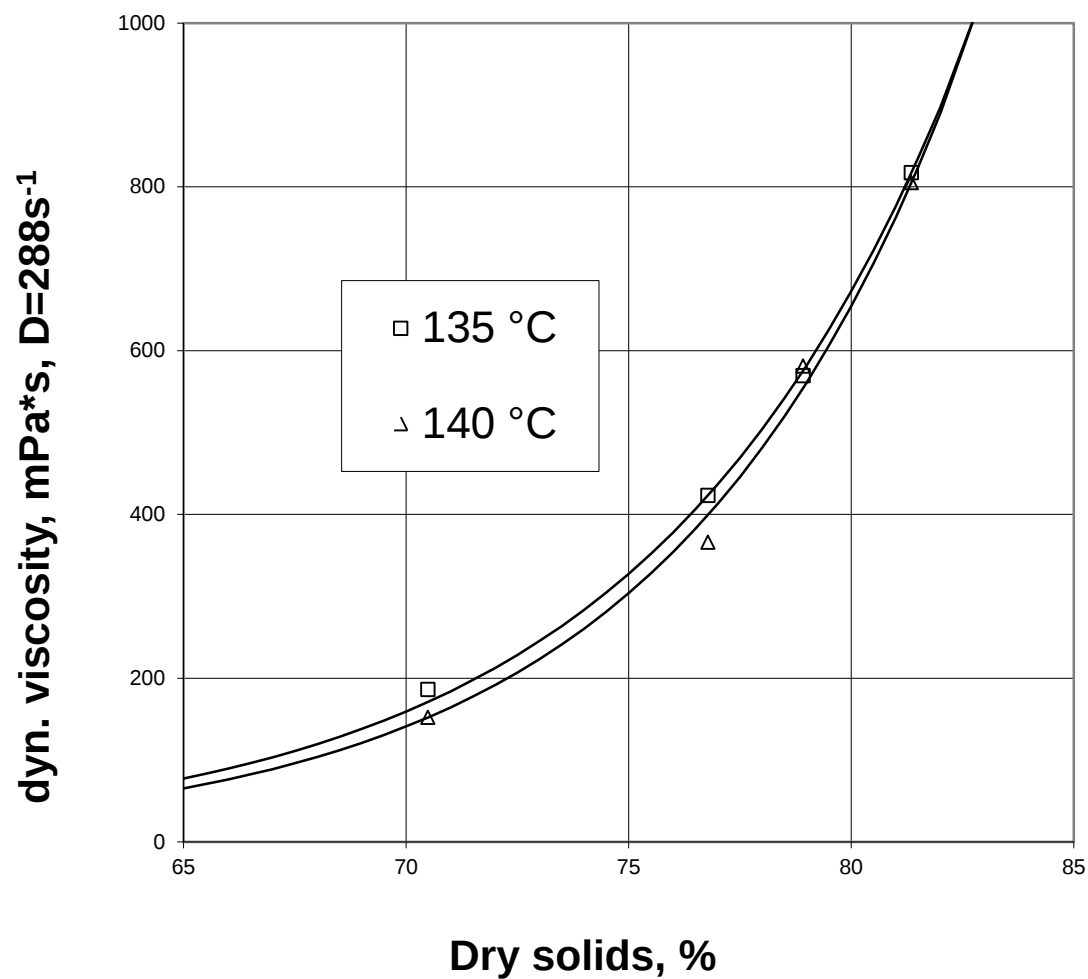
## 6. Viskositeettikäyrät, mitatut ja lasketut viskositeettiarvot

Taulukossa 5 on mainittu kaikki tutkimuksessa mukana olleet lipeät sekä tehtaات. Kunkin lipeän viskositeettikäyrä sekä mitatut ja lasketut viskositeettiarvot käyvät ilmi oheisista kuvista ja taulukoista.

Taulukko 5. Lipeiden koodiavain

| Näyte | Tehdas                             |
|-------|------------------------------------|
| 1     | Stora Enso/Veitsiluoto, sekalipeä  |
| 2     | Stora Enso/Oulu, havulipeä         |
| 3     | Ulkomainen havulipeä               |
| 4     | Metsä-Botnia/Joutseno, havulipeä   |
| 5     | Metsä-Botnia/Äänekoski, havulipeä  |
| 6     | Metsä-Botnia/Rauma, havulipeä      |
| 7     | Metsä-Botnia/Kemi, havulipeä       |
| 8     | UPM/Pietarsaari, havulipeä         |
| 9     | Sunila, havulipeä                  |
| 10    | UPM/Kymi, sekalipeä                |
| 11    | Stora Enso/Imatra, sekalipeä       |
| 12    | Metsä-Botnia/Äänekoski, koivulipeä |
| 13    | Ulkomainen lehtipuulipeä           |
| 14    | Ulkomainen lehtipuulipeä           |
| 15    | Ulkomainen sekalipeä               |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 1.**  
**Polttolipeä, Sekalipeä 1.2.2011**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 1. Polttoliipeä, Sekaliipeä 1.2.2011  
**Analysis Time:** 2-3.4.2011 / KML

## Viscosity values

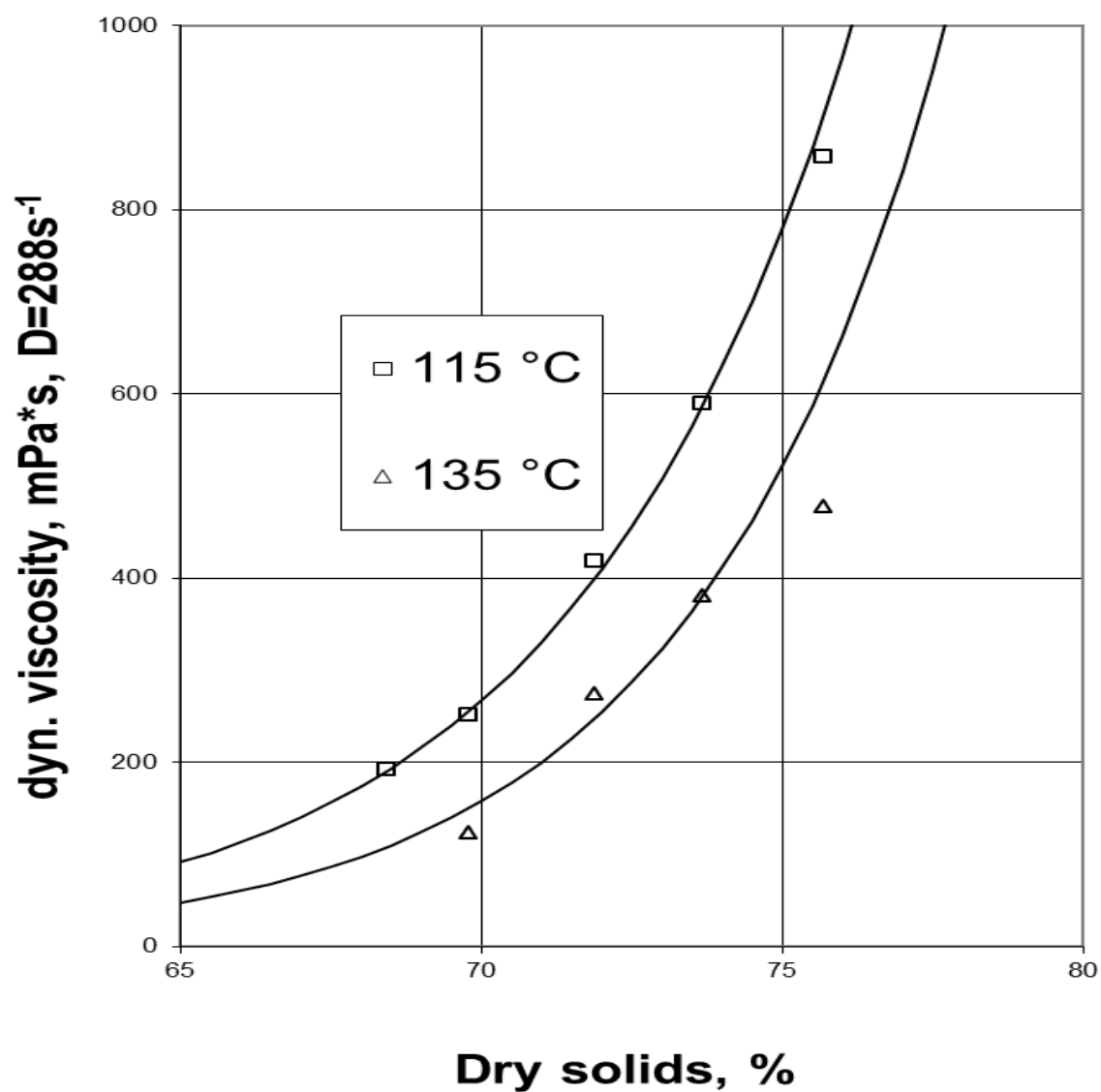
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 135° C           | 140°C |
| 70,49         | 186              | 152   |
| 76,78         | 423              | 366   |
| 78,92         | 569              | 581   |
| 81,35         | 817              | 805   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |       |
|------------|------------------|-------|
|            | 135°C            | 140°C |
| 65         | 78               | 65    |
| 66         | 90               | 76    |
| 67         | 103              | 89    |
| 68         | 119              | 104   |
| 69         | 138              | 121   |
| 70         | 159              | 141   |
| 71         | 184              | 164   |
| 72         | 212              | 192   |
| 73         | 245              | 223   |
| 74         | 283              | 261   |
| 75         | 327              | 304   |
| 76         | 378              | 354   |
| 77         | 437              | 413   |
| 78         | 504              | 481   |
| 79         | 582              | 561   |
| 80         | 673              | 654   |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 2**  
**Polttoliipeä, Havu 14.1.2011**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 2: Polttoliipeä 14.1.2011 (Havu)  
**Analysis Time:** 28-30.3.2011 / KML

## Viscosity values

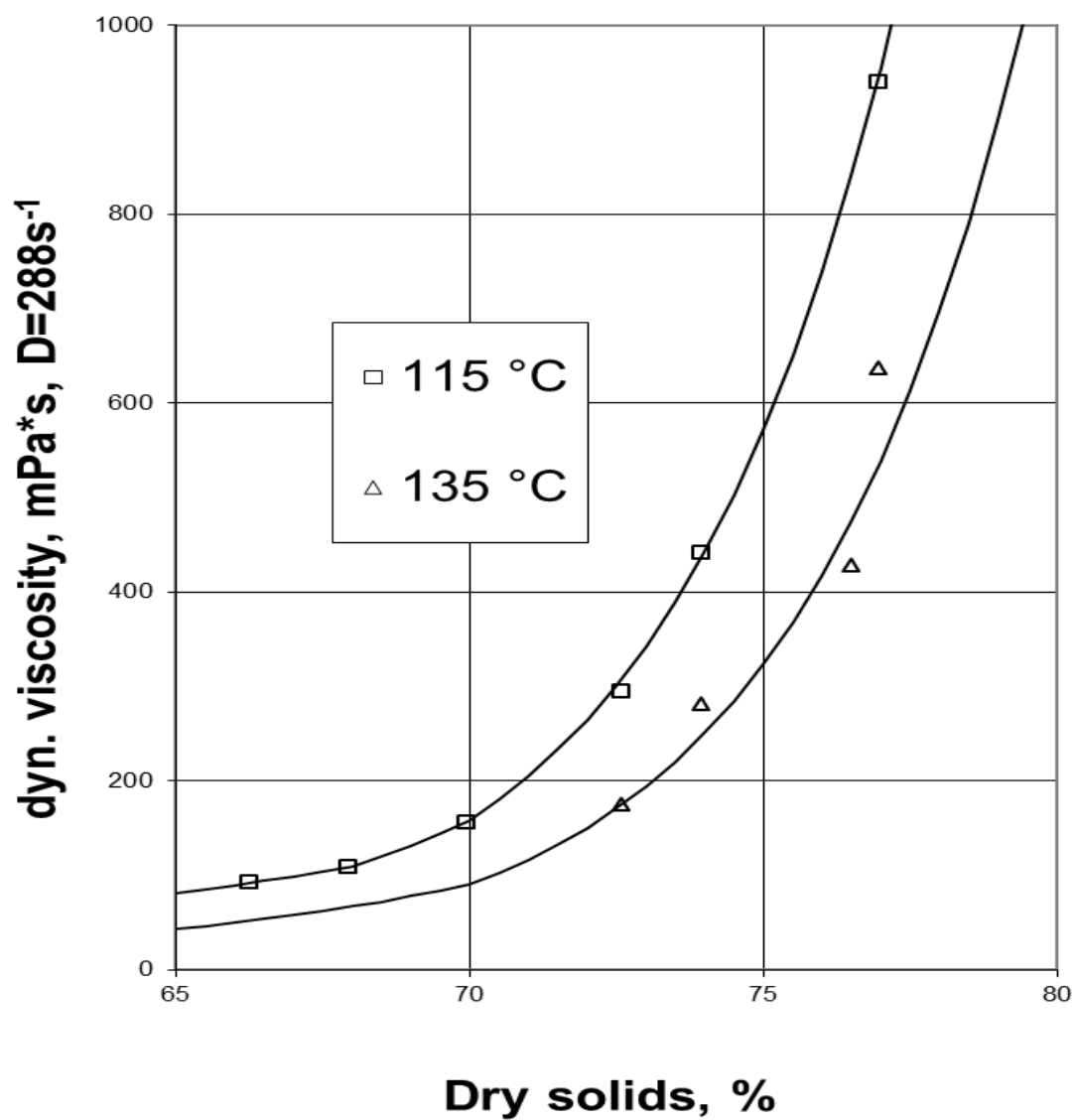
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 115° C           | 135°C |
| 68,43         | 192              |       |
| 69,79         | 252              | 124   |
| 71,88         | 419              | 274   |
| 73,69         | 590              | 381   |
| 75,68         | 858              | 477   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |       |
|------------|------------------|-------|
|            | 115°C            | 135°C |
| 65         | 91               | 48    |
| 66         | 113              | 60    |
| 67         | 140              | 77    |
| 68         | 174              | 97    |
| 69         | 215              | 124   |
| 70         | 267              | 157   |
| 71         | 330              | 200   |
| 72         | 409              | 254   |
| 73         | 507              | 323   |
| 74         | 629              | 410   |
| 75         | 779              | 521   |
| 76         | 965              | 663   |
| 77         | 1196             | 842   |
| 78         | 0                | 1070  |

**Suomen Soodakattilayhdistys  
Näyte 3.  
Ulkomainen havulipeä**



Orderer: Suomen  
Soodakattilayhdistys  
Sample: Näyte 3: Ulkomainen havulipeä  
Analysis Time: 8-13.9.2011/KML

## Viscosity values

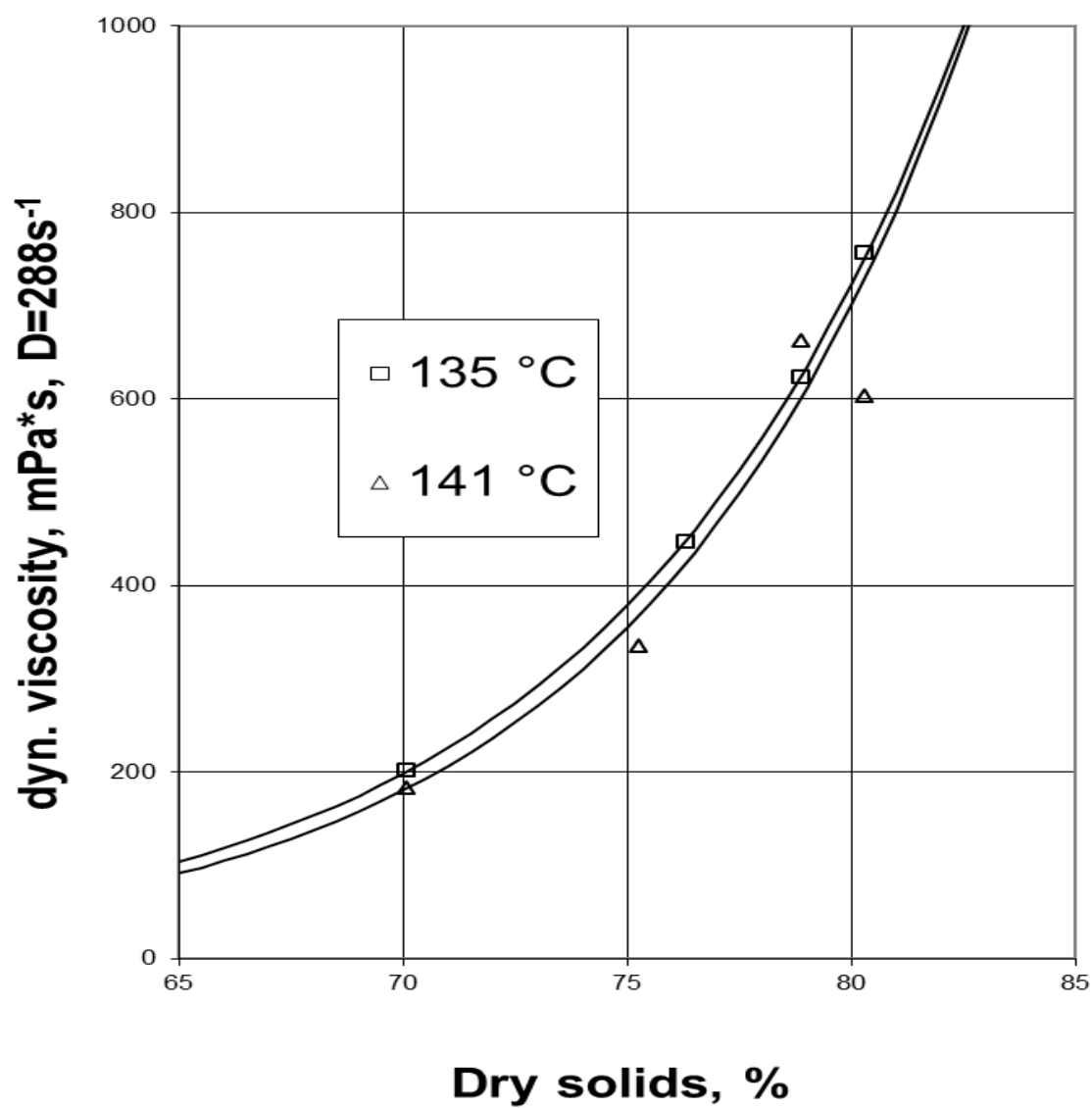
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 115° C           | 135°C |
| 66,27         | 92               |       |
| 67,95         | 109              |       |
| 69,96         | 156              |       |
| 72,60         | 294              | 175   |
| 73,94         | 441              | 281   |
| 76,50         |                  | 428   |
| 76,96         | 939              | 636   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |       |
|------------|------------------|-------|
|            | 115°C            | 135°C |
| 65         | 81               | 43    |
| 66         | 90               | 50    |
| 67         | 99               | 58    |
| 68         | 110              | 67    |
| 69         | 131              | 78    |
| 70         | 157              | 90    |
| 71         | 205              | 116   |
| 72         | 265              | 150   |
| 73         | 342              | 194   |
| 74         | 442              | 250   |
| 75         | 572              | 323   |
| 76         | 739              | 418   |
| 77         | 955              | 539   |
| 78         | 1235             | 696   |
| 79         |                  | 899   |
| 80         |                  | 1161  |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 4.**  
**Polttolipeä, havu**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 4: Polttolipeä, Havu  
**Analysis Time:** 5-7.4.2011 / KML

## Viscosity values

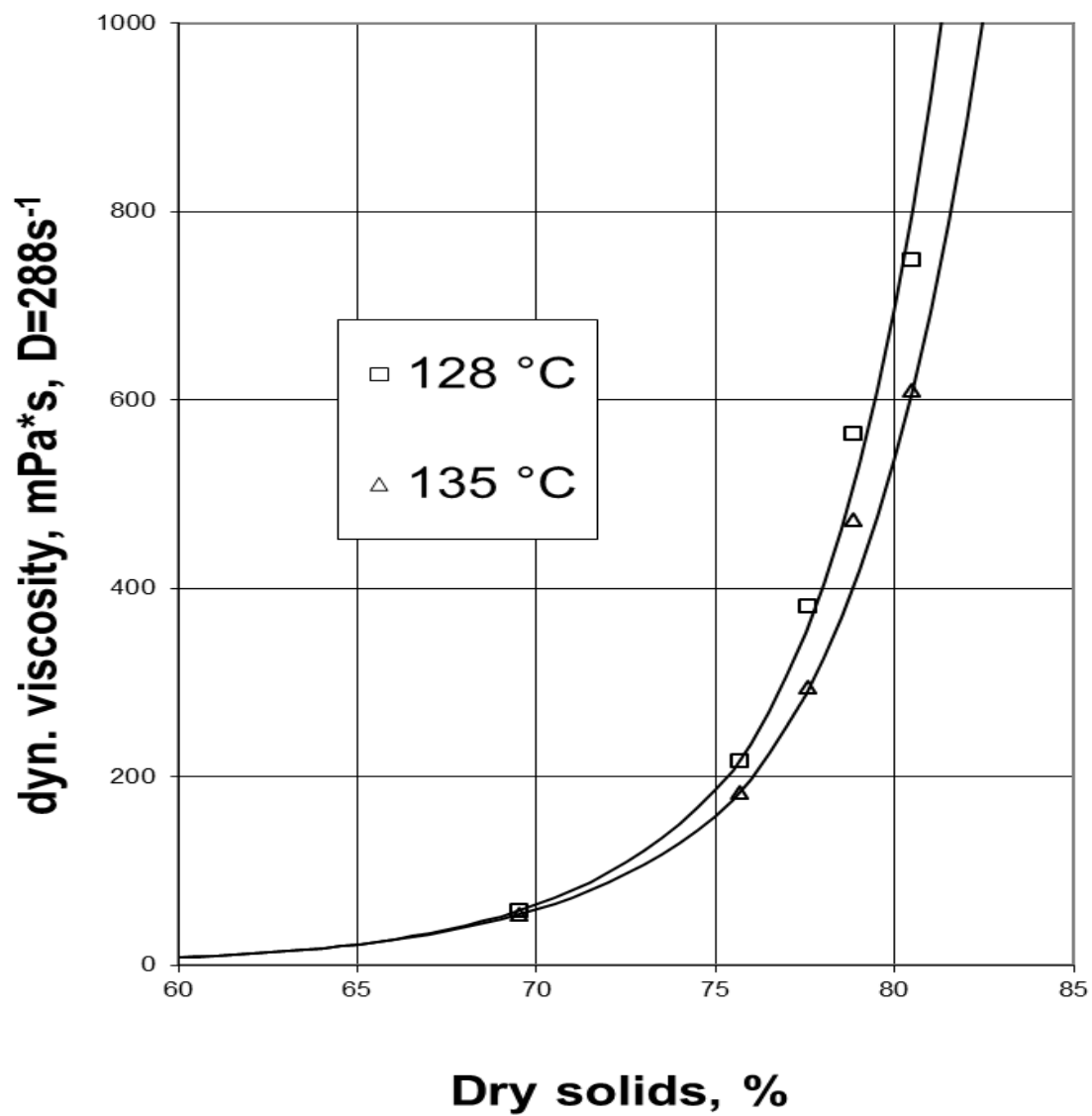
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |              |
|---------------|------------------|--------------|
|               | <b>135° C</b>    | <b>141°C</b> |
| 70,08         | <b>201</b>       | <b>182</b>   |
| 75,26         |                  | <b>335</b>   |
| 76,31         | <b>447</b>       |              |
| 78,90         | <b>623</b>       | <b>662</b>   |
| 80,29         | <b>756</b>       | <b>603</b>   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |              |
|------------|------------------|--------------|
|            | <b>135°C</b>     | <b>141°C</b> |
| 65         | <b>104</b>       | <b>91</b>    |
| 66         | <b>118</b>       | <b>105</b>   |
| 67         | <b>135</b>       | <b>120</b>   |
| 68         | <b>153</b>       | <b>137</b>   |
| 69         | <b>174</b>       | <b>157</b>   |
| 70         | <b>198</b>       | <b>180</b>   |
| 71         | <b>226</b>       | <b>206</b>   |
| 72         | <b>257</b>       | <b>236</b>   |
| 73         | <b>292</b>       | <b>271</b>   |
| 74         | <b>333</b>       | <b>310</b>   |
| 75         | <b>379</b>       | <b>355</b>   |
| 76         | <b>431</b>       | <b>407</b>   |
| 77         | <b>490</b>       | <b>466</b>   |
| 78         | <b>558</b>       | <b>534</b>   |
| 79         | <b>635</b>       | <b>611</b>   |
| 80         | <b>723</b>       | <b>700</b>   |
| 81         | <b>822</b>       | <b>802</b>   |
| 82         | <b>936</b>       | <b>918</b>   |
| 83         | <b>1065</b>      | <b>1052</b>  |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 5**  
**Polttoliipeä havu 17.1.2011**



**Orderer:** Suomen  
**Sample:** Soodakattilayhdistys  
**Analysis Time:** Näyte 5: Polttolipeä havu 17.1.2011  
 12-13.9.2011 / KML

## Viscosity values

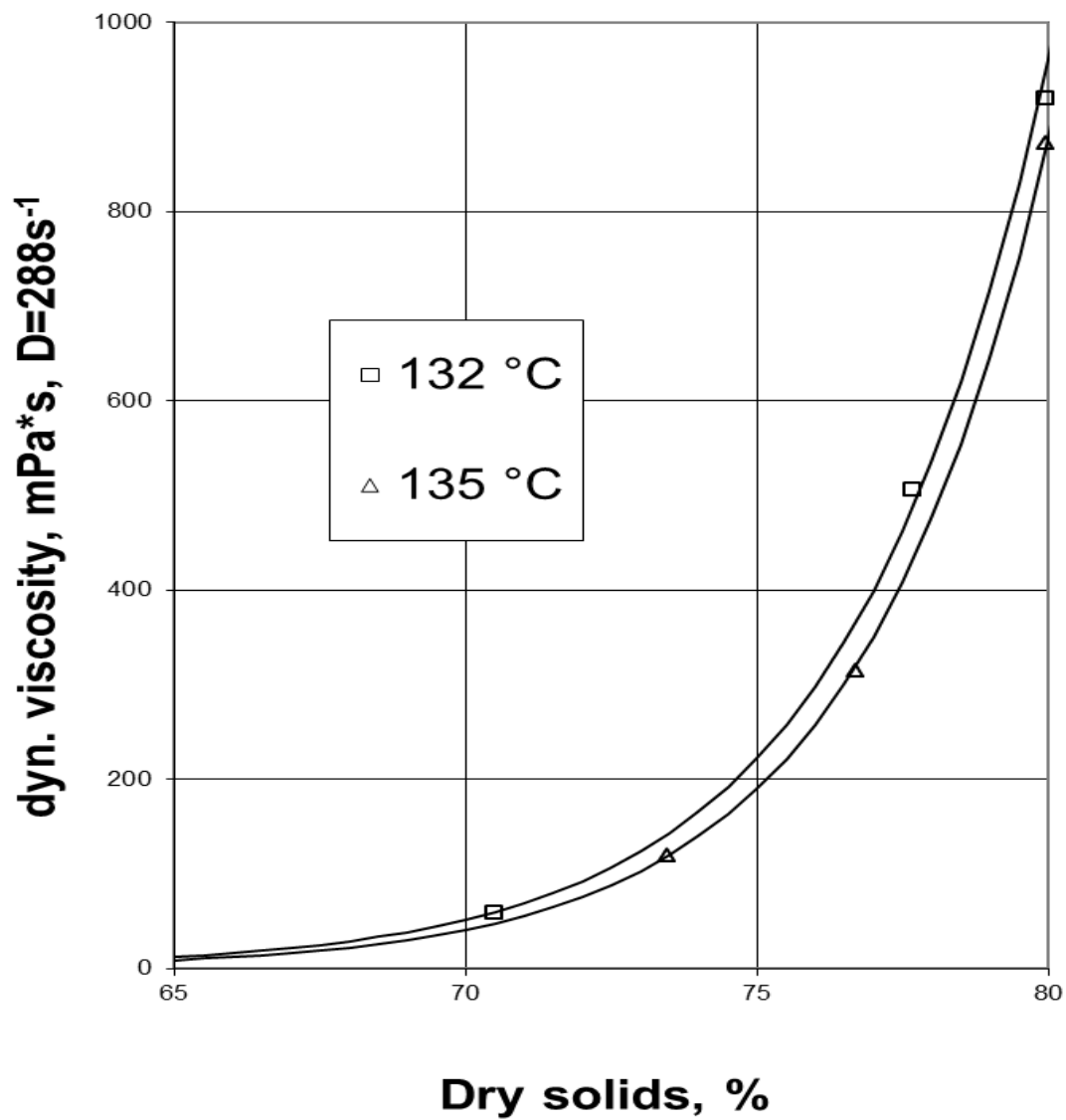
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa s |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 128° C           | 135°C |
| 69,52         | 58               | 54    |
| 75,71         | 216              | 182   |
| 77,57         | 380              | 295   |
| 78,85         | 564              | 472   |
| 80,50         | 748              | 610   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa s |       |
|------------|------------------|-------|
|            | 128°C            | 135°C |
| 60         | 8                | 8     |
| 61         | 9                | 10    |
| 62         | 12               | 12    |
| 63         | 15               | 15    |
| 64         | 18               | 18    |
| 65         | 22               | 22    |
| 66         | 27               | 27    |
| 67         | 34               | 33    |
| 68         | 42               | 40    |
| 69         | 52               | 49    |
| 70         | 64               | 59    |
| 71         | 79               | 72    |
| 72         | 98               | 88    |
| 73         | 121              | 107   |
| 74         | 150              | 130   |
| 75         | 186              | 158   |
| 76         | 234              | 197   |
| 77         | 308              | 253   |
| 78         | 405              | 326   |
| 79         | 532              | 419   |
| 80         | 700              | 540   |
| 81         | 921              | 694   |
| 82         | 1211             | 893   |
| 83         |                  | 1149  |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 6.**  
**Polttoliipeä 5.4.2011, Havu**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 6: Polttoliipeä 5.4.2011, Havu  
**Analysis Time:** 16-18.5.2011 / KML

## Viscosity values

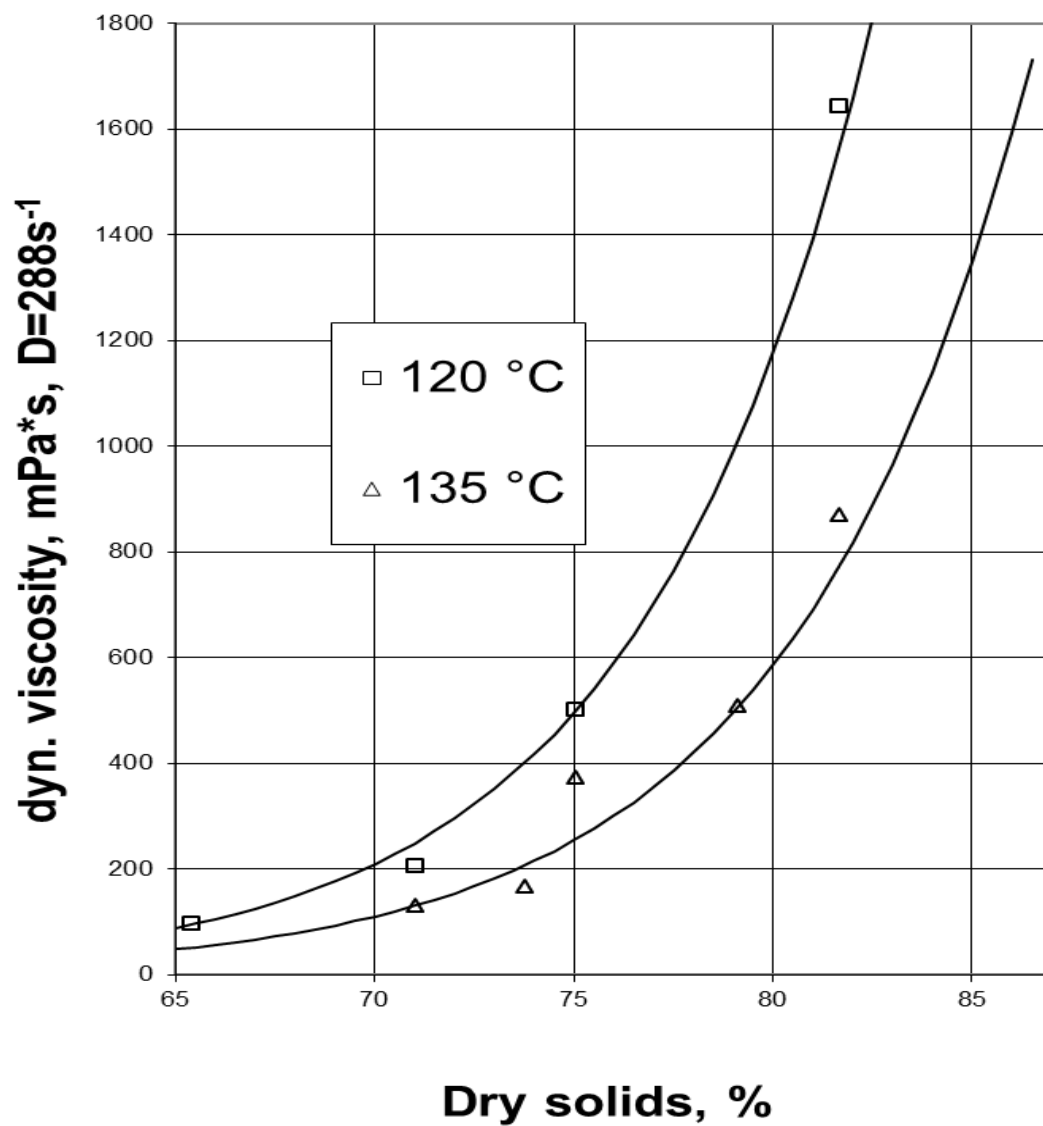
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |              |
|---------------|------------------|--------------|
|               | <b>132° C</b>    | <b>135°C</b> |
| 70,50         | <b>59</b>        |              |
| 73,45         |                  | <b>119</b>   |
| 76,70         |                  | <b>315</b>   |
| 77,67         | <b>506</b>       |              |
| 79,96         | <b>920</b>       | <b>872</b>   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |              |
|------------|------------------|--------------|
|            | <b>132°C</b>     | <b>135°C</b> |
| 65         | <b>12</b>        | <b>9</b>     |
| 66         | <b>16</b>        | <b>12</b>    |
| 67         | <b>21</b>        | <b>16</b>    |
| 68         | <b>29</b>        | <b>22</b>    |
| 69         | <b>38</b>        | <b>30</b>    |
| 70         | <b>51</b>        | <b>41</b>    |
| 71         | <b>69</b>        | <b>56</b>    |
| 72         | <b>92</b>        | <b>76</b>    |
| 73         | <b>124</b>       | <b>103</b>   |
| 74         | <b>166</b>       | <b>140</b>   |
| 75         | <b>222</b>       | <b>190</b>   |
| 76         | <b>298</b>       | <b>258</b>   |
| 77         | <b>399</b>       | <b>350</b>   |
| 78         | <b>535</b>       | <b>475</b>   |
| 79         | <b>717</b>       | <b>646</b>   |
| 80         | <b>960</b>       | <b>877</b>   |
| 81         | <b>1287</b>      | <b>1190</b>  |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 7.**  
**Polttoliipeä, Havu 8.2.11**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 7: Polttoliipeä, Havu 8.2.2011  
**Analysis Time:** 7-12.4.2011 / KML

## Viscosity values

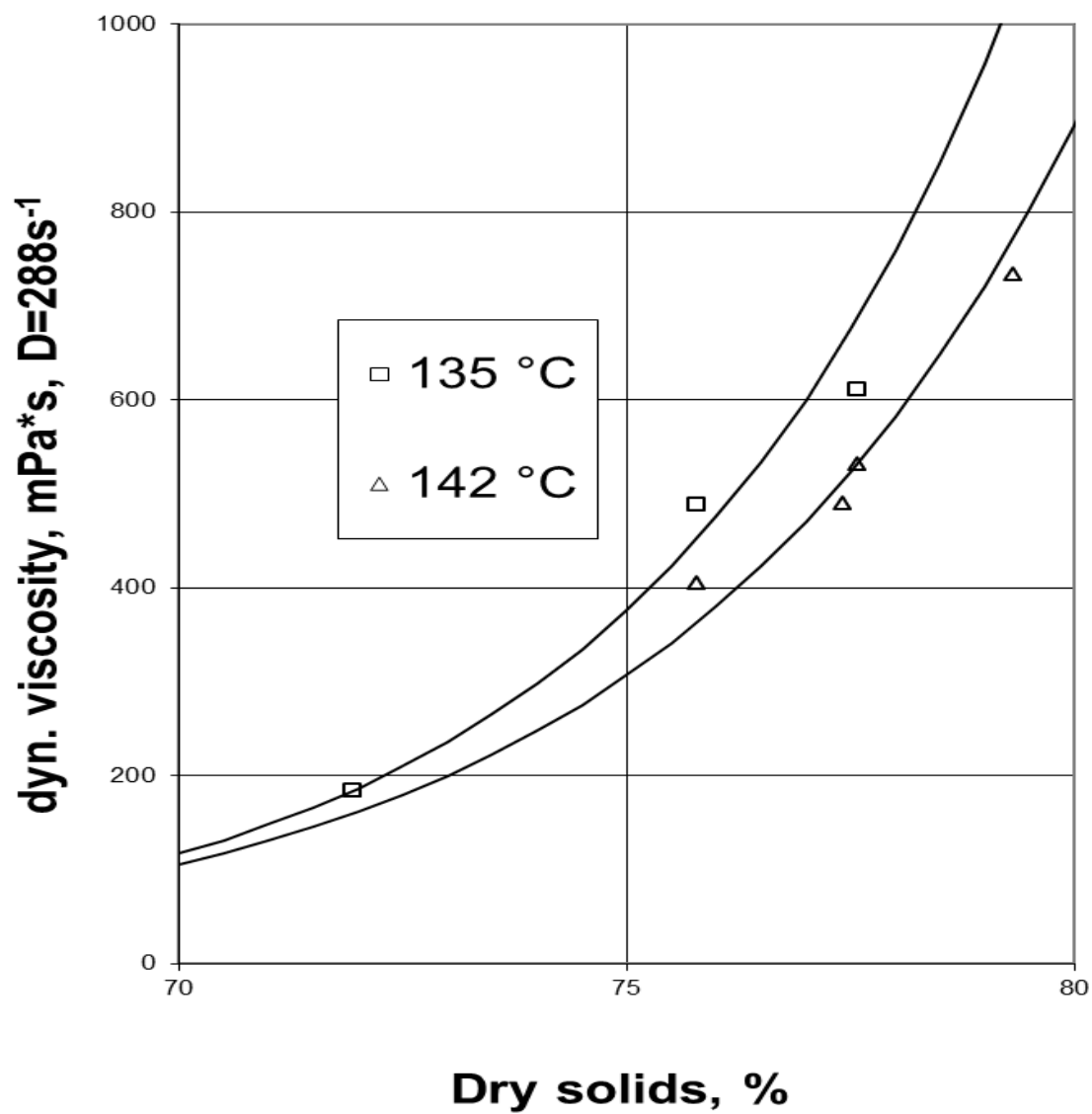
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 120° C           | 135°C |
| 71,03         | 205              | 131   |
| 73,78         |                  | 167   |
| 75,05         | 500              | 373   |
| 79,14         |                  | 507   |
| 81,66         | 1643             | 870   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |       |
|------------|------------------|-------|
|            | 120°C            | 135°C |
| 60         | 37               | 21    |
| 61         | 44               | 25    |
| 62         | 53               | 29    |
| 63         | 63               | 34    |
| 64         | 74               | 41    |
| 65         | 88               | 48    |
| 66         | 105              | 57    |
| 67         | 125              | 67    |
| 68         | 148              | 79    |
| 69         | 176              | 93    |
| 70         | 209              | 110   |
| 71         | 249              | 130   |
| 72         | 295              | 154   |
| 73         | 351              | 182   |
| 74         | 417              | 215   |
| 75         | 496              | 254   |
| 76         | 589              | 300   |
| 77         | 700              | 355   |
| 78         | 832              | 419   |
| 79         | 988              | 495   |
| 80         | 1174             | 585   |
| 81         | 1395             | 692   |
| 82         | 1658             | 817   |
| 83         | 1970             | 965   |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 8.**  
**Polttoliipeä, Havu 4.2.2011**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 8: Polttoliipeä, Havu 4.2.2011  
**Analysis Time:** 28-29.9.2011 / KML

## Viscosity values

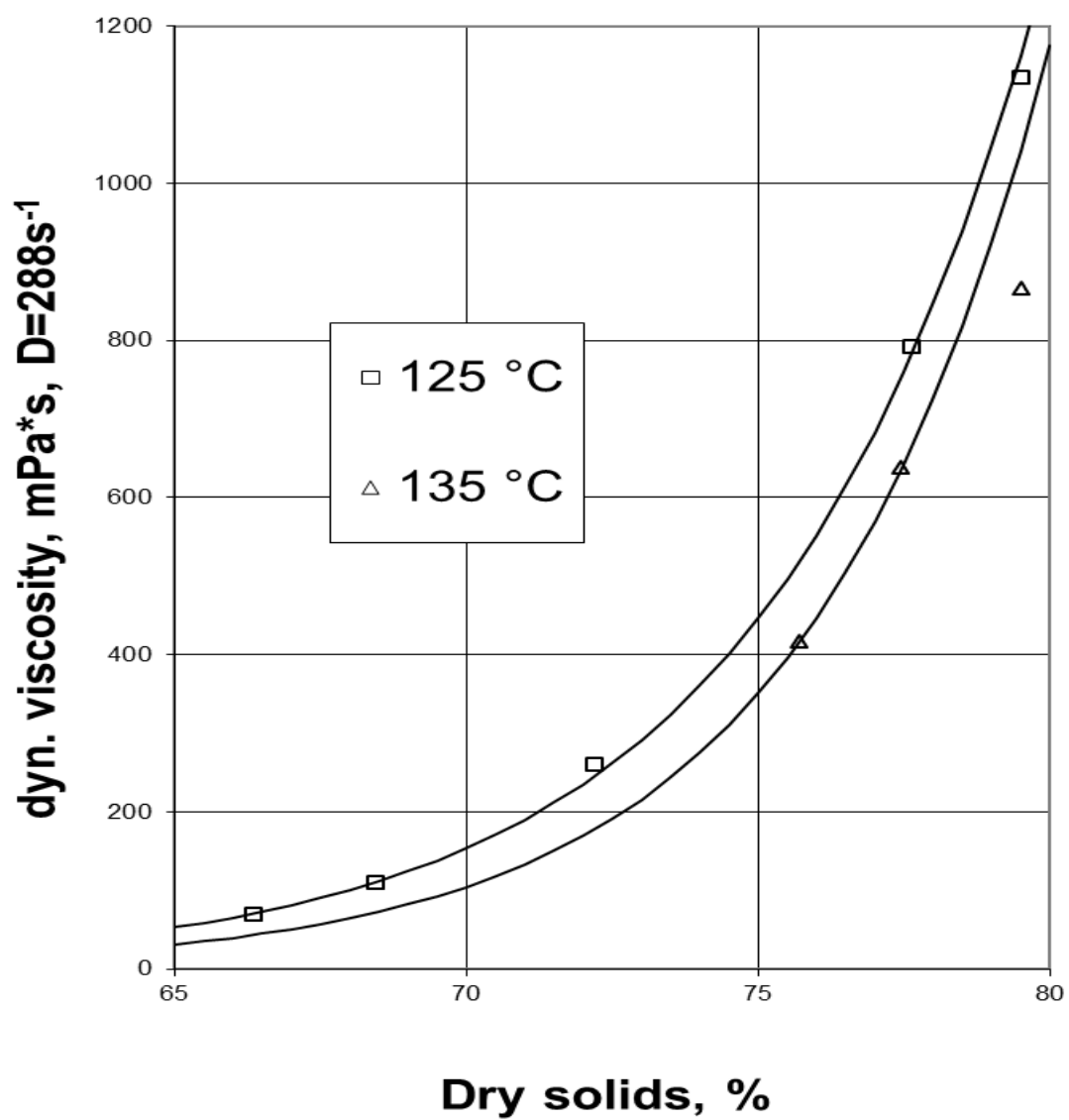
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |              |
|---------------|------------------|--------------|
|               | <b>135° C</b>    | <b>142°C</b> |
| 71,94         | 184              |              |
| 75,78         | 489              | 405          |
| 77,41         |                  | 490          |
| 77,58         | 611              | 532          |
| 79,32         |                  | 734          |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |              |
|------------|------------------|--------------|
|            | <b>135°C</b>     | <b>142°C</b> |
| 70         | 117              | 105          |
| 71         | 148              | 130          |
| 72         | 187              | 162          |
| 73         | 236              | 200          |
| 74         | 298              | 248          |
| 75         | 376              | 307          |
| 76         | 475              | 380          |
| 77         | 600              | 470          |
| 78         | 758              | 582          |
| 79         | 957              | 721          |
| 80         | 1209             | 892          |
| 81         |                  | 1105         |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 9.**  
**Polttoliipeä, Havu 9.2.2011**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 9: Polttolipeä, Havu 9.2.2011  
**Analysis Time:** 3-6.4.2011 / KML

## Viscosity values

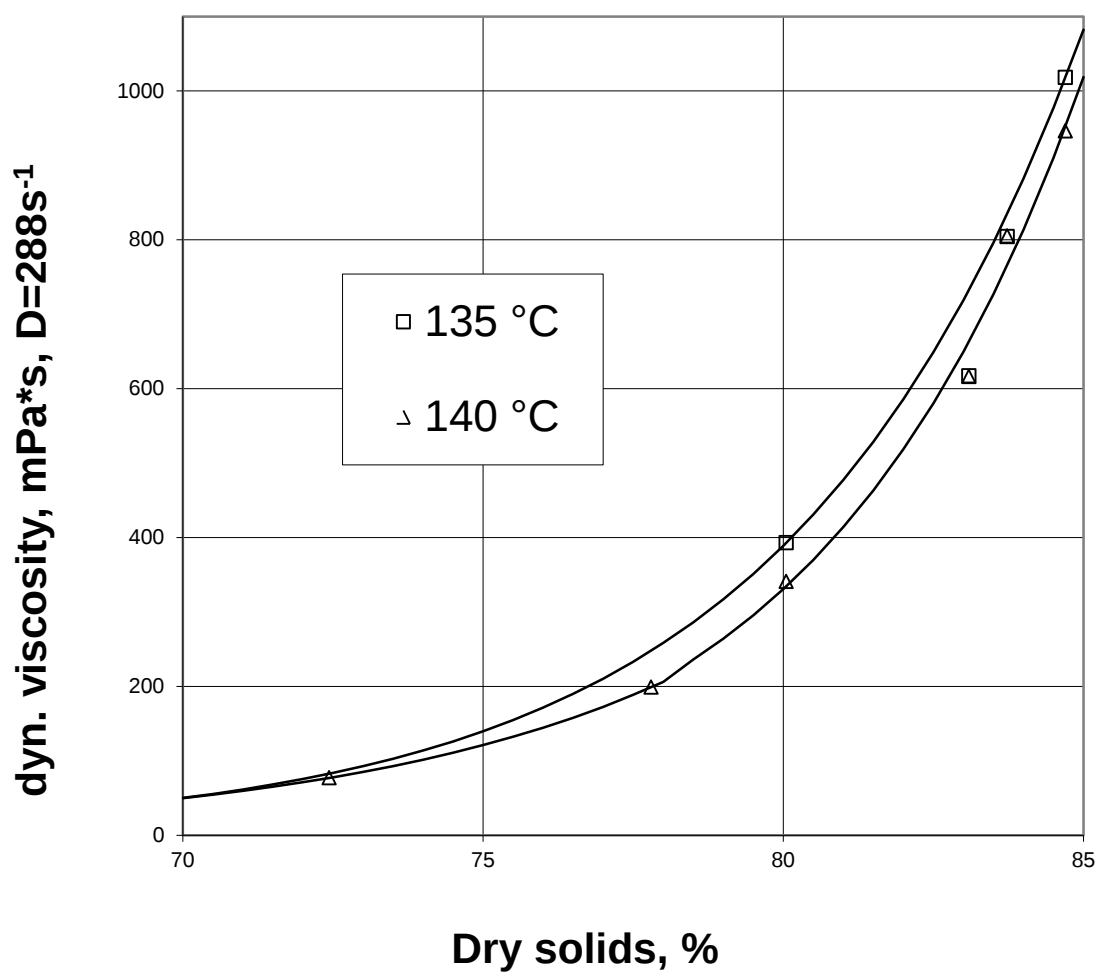
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |              |
|---------------|------------------|--------------|
|               | <b>125° C</b>    | <b>135°C</b> |
| 66,37         | <b>69</b>        |              |
| 68,46         | <b>110</b>       |              |
| 72,21         | <b>260</b>       |              |
| 75,72         |                  | <b>417</b>   |
| 77,66         | <b>791</b>       |              |
| 77,47         |                  | <b>637</b>   |
| 79,52         | <b>1134</b>      | <b>866</b>   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |              |
|------------|------------------|--------------|
|            | <b>125°C</b>     | <b>135°C</b> |
| 65         | <b>53</b>        | <b>31</b>    |
| 66         | <b>66</b>        | <b>40</b>    |
| 67         | <b>81</b>        | <b>50</b>    |
| 68         | <b>100</b>       | <b>64</b>    |
| 69         | <b>124</b>       | <b>82</b>    |
| 70         | <b>154</b>       | <b>104</b>   |
| 71         | <b>190</b>       | <b>133</b>   |
| 72         | <b>235</b>       | <b>169</b>   |
| 73         | <b>291</b>       | <b>216</b>   |
| 74         | <b>360</b>       | <b>275</b>   |
| 75         | <b>446</b>       | <b>350</b>   |
| 76         | <b>552</b>       | <b>446</b>   |
| 77         | <b>683</b>       | <b>568</b>   |
| 78         | <b>845</b>       | <b>724</b>   |
| 79         | <b>1045</b>      | <b>923</b>   |
| 80         | <b>0</b>         | <b>1041</b>  |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 10.**  
**Polttoliipeä, Sekalipeä 31.1.2011**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 10: Polttoliipeä, Sekaliipeä 31.1.2011  
**Analysis Time:** 31.1-2.4.2011/KML

## Viscosity values

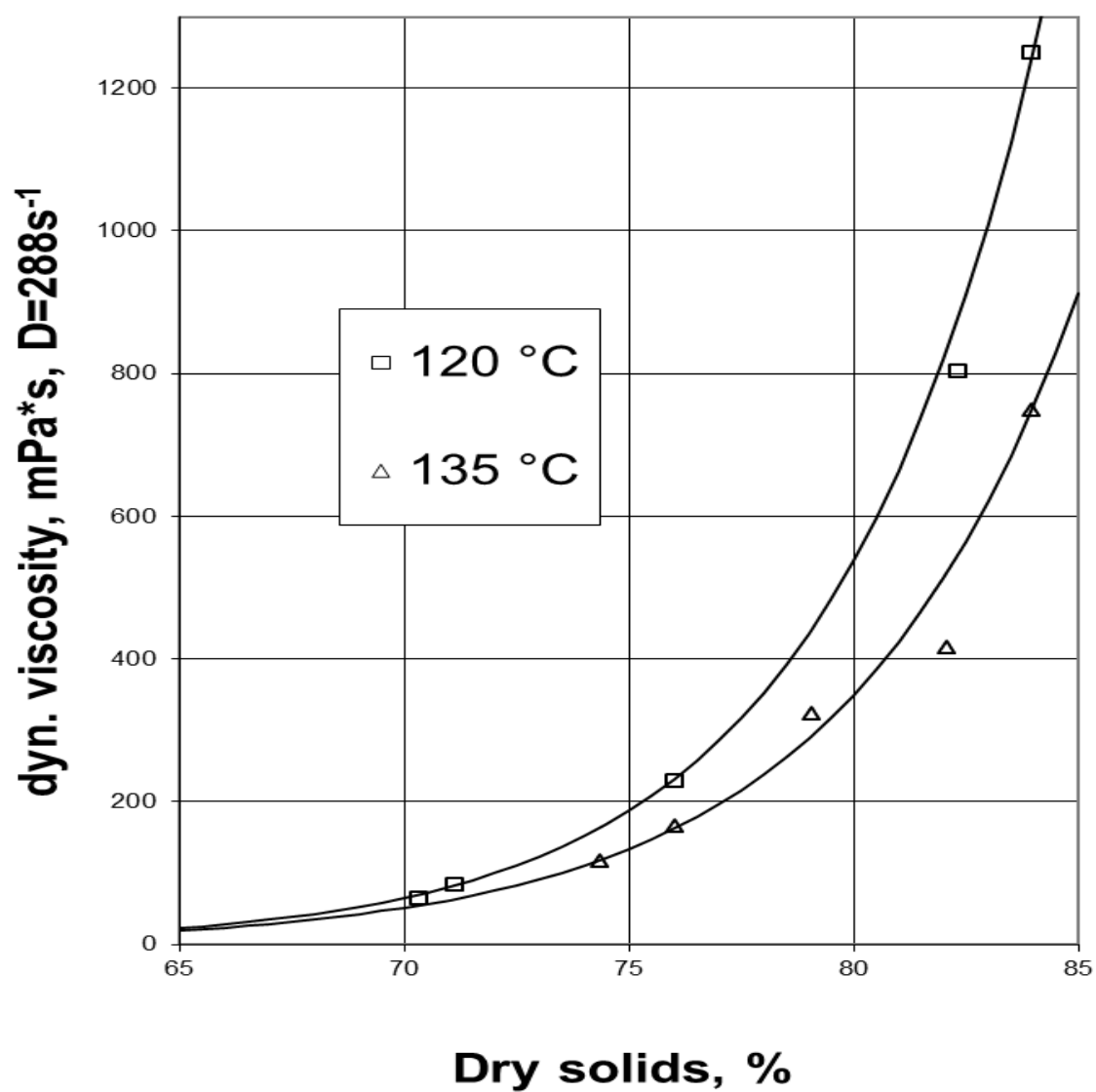
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |              |
|---------------|------------------|--------------|
|               | <b>135° C</b>    | <b>143°C</b> |
| 72,44         |                  | <b>77</b>    |
| 77,80         |                  | <b>199</b>   |
| 80,05         | <b>393</b>       | <b>341</b>   |
| 83,09         | <b>617</b>       | <b>616</b>   |
| 83,73         | <b>804</b>       | <b>805</b>   |
| 84,70         | <b>1018</b>      | <b>946</b>   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |              |
|------------|------------------|--------------|
|            | <b>135°C</b>     | <b>143°C</b> |
| 70         | <b>50</b>        | <b>50</b>    |
| 71         | <b>62</b>        | <b>60</b>    |
| 72         | <b>76</b>        | <b>71</b>    |
| 73         | <b>93</b>        | <b>85</b>    |
| 74         | <b>114</b>       | <b>102</b>   |
| 75         | <b>140</b>       | <b>121</b>   |
| 76         | <b>172</b>       | <b>145</b>   |
| 77         | <b>211</b>       | <b>173</b>   |
| 78         | <b>258</b>       | <b>206</b>   |
| 79         | <b>317</b>       | <b>264</b>   |
| 80         | <b>389</b>       | <b>331</b>   |
| 81         | <b>477</b>       | <b>414</b>   |
| 82         | <b>586</b>       | <b>519</b>   |
| 83         | <b>719</b>       | <b>649</b>   |
| 84         | <b>882</b>       | <b>813</b>   |
| 85         | <b>1082</b>      | <b>1018</b>  |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 11.**  
**Polttoliipeä, Sekaliipeä 22.2.2011**



Orderer: Suomen  
Soodakattilayhdistys  
Sample: Näyte 11: Polttoliipeä, Sekaliipeä 22.2.2011  
Analysis Time: 9-12.5.2011 / KML

### Viscosity values

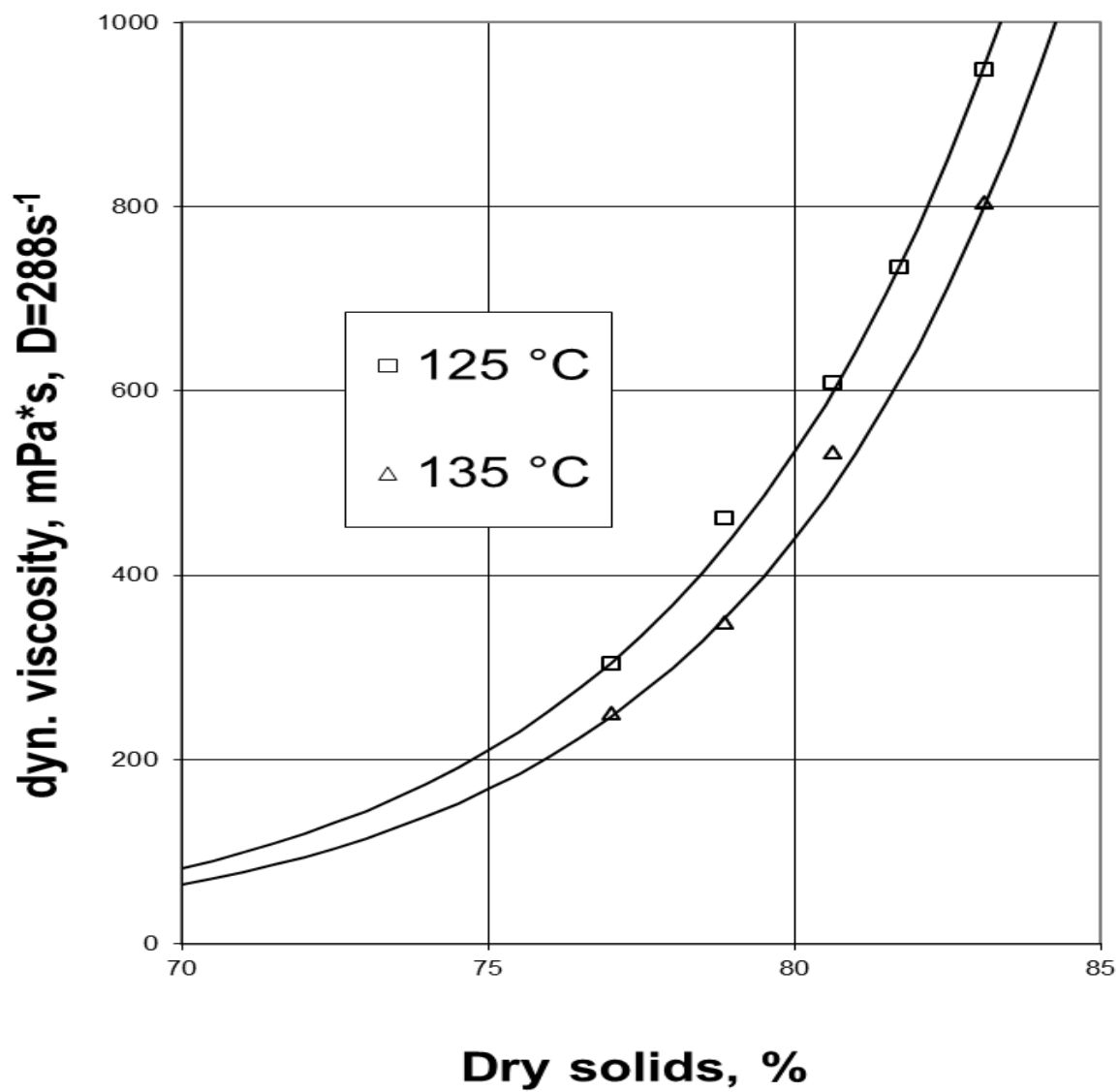
#### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 120° C           | 135°C |
| 70,35         | 65               |       |
| 71,15         | 84               |       |
| 74,36         |                  | 117   |
| 76,01         | 229              | 165   |
| 79,06         |                  | 323   |
| 82,33         | 803              |       |
| 82,07         |                  | 416   |
| 83,98         | 1249             | 748   |

#### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |       |
|------------|------------------|-------|
|            | 120°C            | 135°C |
| 60         | 8                | 8     |
| 61         | 10               | 9     |
| 62         | 12               | 11    |
| 63         | 15               | 13    |
| 64         | 18               | 16    |
| 65         | 23               | 20    |
| 66         | 28               | 24    |
| 67         | 35               | 29    |
| 68         | 43               | 35    |
| 69         | 53               | 42    |
| 70         | 65               | 51    |
| 71         | 81               | 62    |
| 72         | 100              | 75    |
| 73         | 123              | 91    |
| 74         | 152              | 111   |
| 75         | 188              | 134   |
| 76         | 231              | 162   |
| 77         | 286              | 197   |
| 78         | 353              | 238   |
| 79         | 435              | 288   |
| 80         | 538              | 349   |
| 81         | 664              | 423   |
| 82         | 819              | 513   |
| 83         | 1011             | 621   |
| 84         | 1248             | 753   |
| 85         | 1541             |       |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 12.**  
**Polttolipeä, Koivu 20.1.2011**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 12: Polttoliipeä, Koivu 20.1.2011  
**Analysis Time:** 21.-26.9.2011 / TPK

## Viscosity values

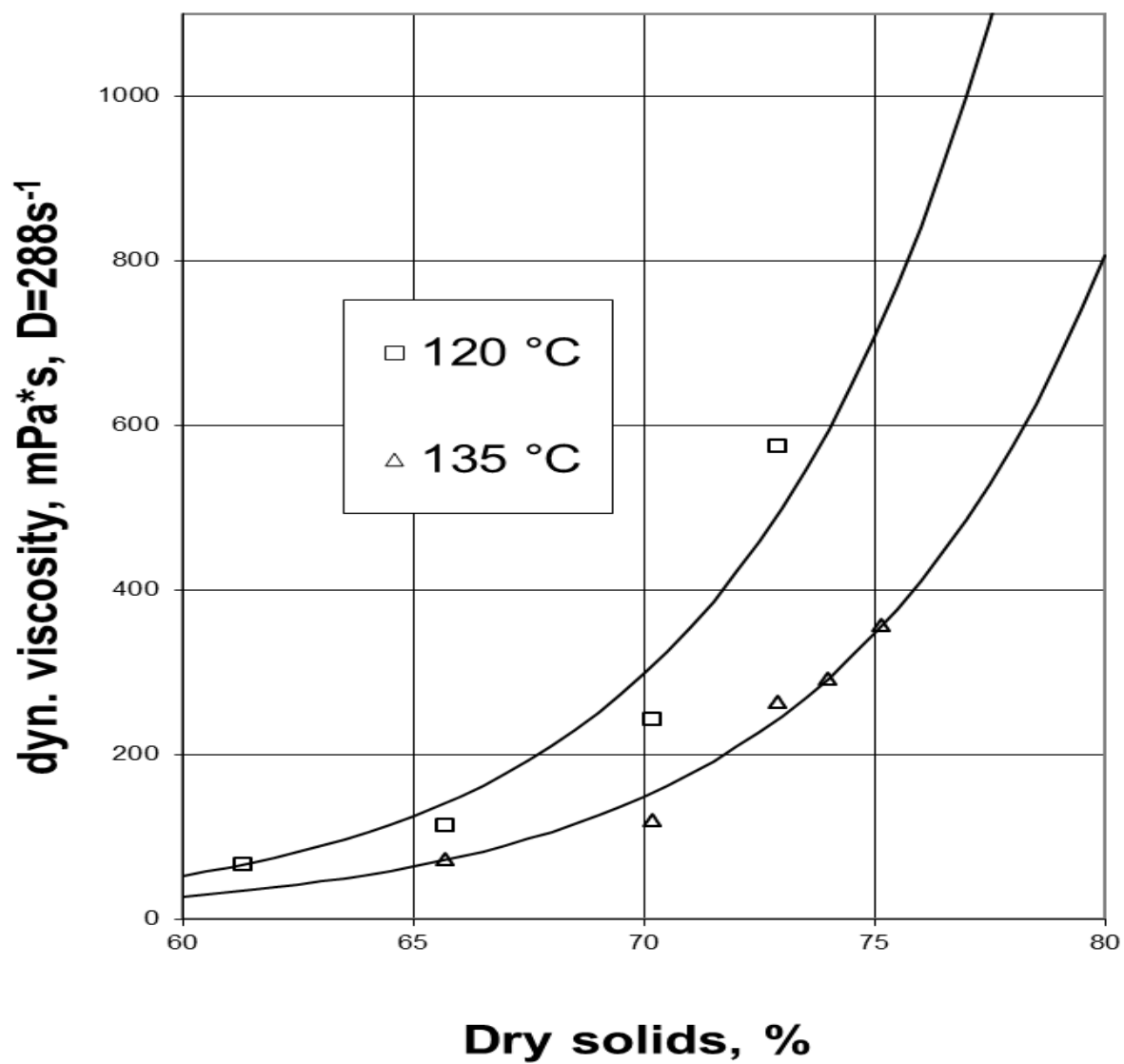
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa·s |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 125° C           | 135°C |
| 77,01         | 304              | 250   |
| 78,88         | 461              | 349   |
| 80,63         | 608              | 533   |
| 81,73         | 734              |       |
| 83,11         | 948              | 804   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa·s |       |
|------------|------------------|-------|
|            | 125°C            | 135°C |
| 70         | 83               | 64    |
| 71         | 100              | 78    |
| 72         | 120              | 94    |
| 73         | 145              | 114   |
| 74         | 174              | 139   |
| 75         | 210              | 168   |
| 76         | 253              | 204   |
| 77         | 305              | 247   |
| 78         | 367              | 299   |
| 79         | 443              | 363   |
| 80         | 533              | 440   |
| 81         | 643              | 533   |
| 82         | 775              | 646   |
| 83         | 934              | 783   |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 13.**  
**Polttoliipeä, Lehtipuulipeä**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 13: Polttoliipeä, Lehtipuulipeä  
**Analysis Time:** 2-7.9.2011 / TPK, KML

## Viscosity values

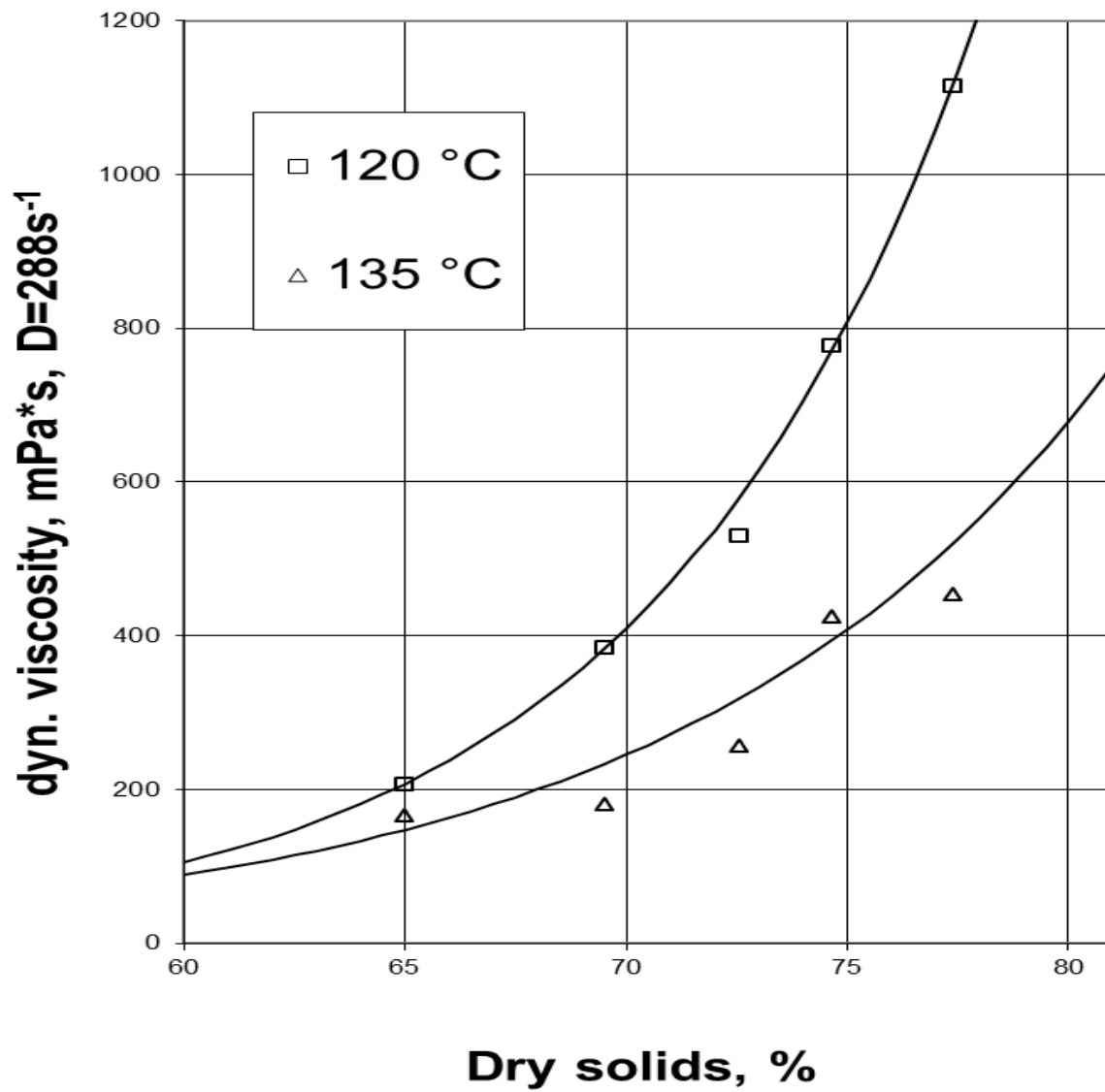
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 120° C           | 135°C |
| 61,30         | 66               |       |
| 65,71         | 113              | 72    |
| 70,19         | 242              | 120   |
| 72,93         | 574              | 263   |
| 73,99         |                  | 292   |
| 75,17         |                  | 356   |

### B. Calculated values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 120°C            | 135°C |
| 60            | 53               | 27    |
| 61            | 63               | 32    |
| 62            | 75               | 38    |
| 63            | 89               | 46    |
| 64            | 105              | 54    |
| 65            | 125              | 64    |
| 66            | 149              | 76    |
| 67            | 177              | 90    |
| 68            | 210              | 106   |
| 69            | 250              | 126   |
| 70            | 297              | 149   |
| 71            | 354              | 176   |
| 72            | 421              | 208   |
| 73            | 500              | 247   |
| 74            | 594              | 292   |
| 75            | 707              | 346   |
| 76            | 840              | 410   |
| 77            | 999              | 485   |
| 78            | 1188             | 575   |
| 79            |                  | 680   |
| 80            |                  | 806   |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 14.**  
**Polttoliipeä, Lehtipuu**



Orderer: Suomen  
Soodakattilayhdistys  
Sample: Näyte 14: polttoliipeä, Lehtipuu  
Analysis Time: 25-27.10.2011/ KML

## Viscosity values

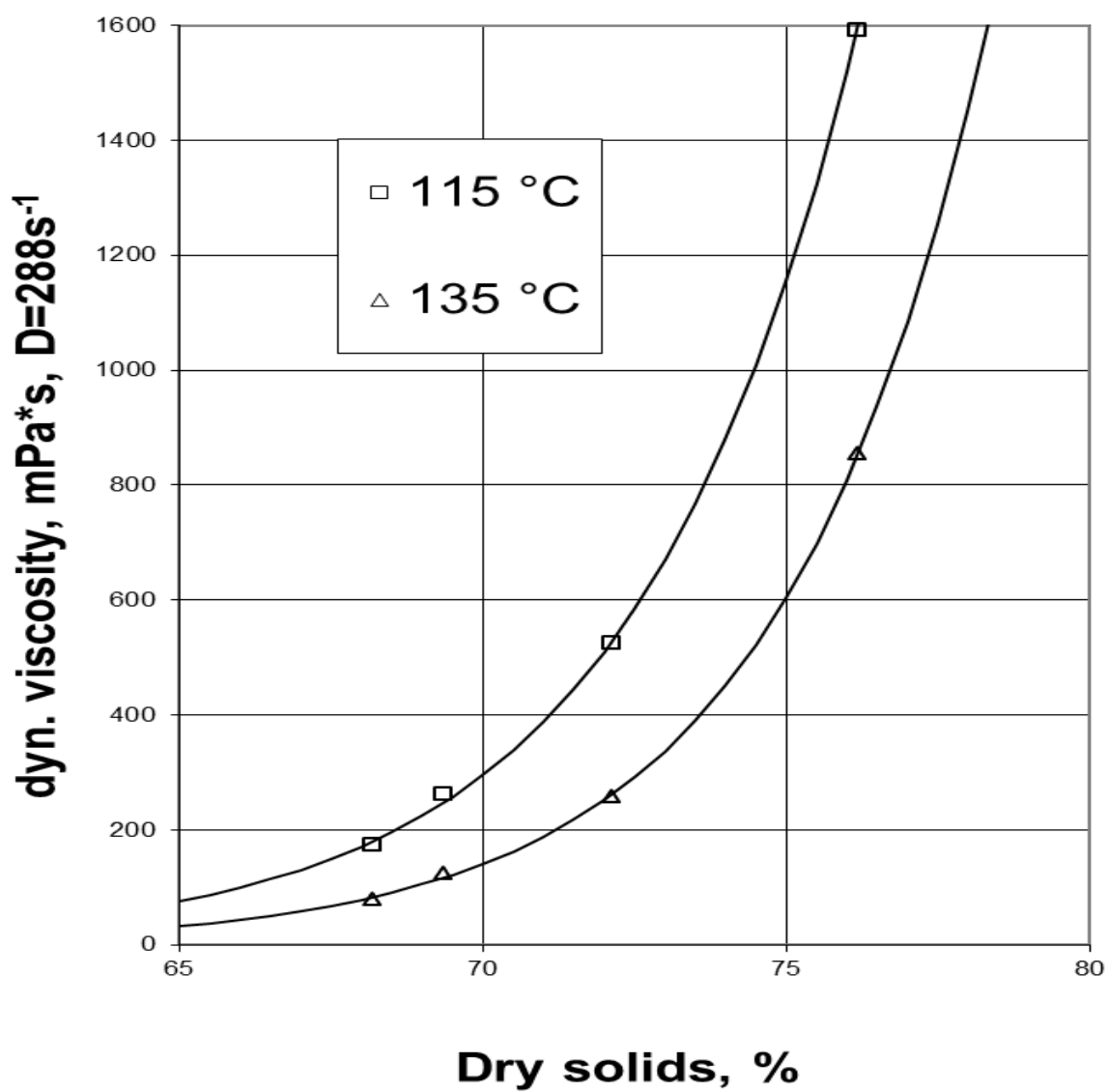
### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 120° C           | 135°C |
| 64,98         | 207              | 166   |
| 69,53         | 384              | 181   |
| 72,58         | 530              | 256   |
| 74,66         | 776              | 424   |
| 77,41         | 1114             | 453   |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |       |
|------------|------------------|-------|
|            | 120°C            | 135°C |
| 60         | 105              | 89    |
| 61         | 121              | 98    |
| 62         | 138              | 109   |
| 63         | 158              | 120   |
| 64         | 181              | 133   |
| 65         | 208              | 147   |
| 66         | 238              | 163   |
| 67         | 273              | 181   |
| 68         | 312              | 200   |
| 69         | 358              | 221   |
| 70         | 410              | 245   |
| 71         | 469              | 271   |
| 72         | 537              | 301   |
| 73         | 615              | 333   |
| 74         | 705              | 368   |
| 75         | 807              | 408   |
| 76         | 925              | 452   |
| 77         | 1059             | 500   |
| 78         | 1213             | 554   |
| 79         |                  | 613   |
| 80         |                  | 679   |

**Suomen Soodakattilayhdistys**  
**Näyte 15.**  
**Polttoliipeä, Sekaliipeä**



**Orderer:** Suomen  
 Soodakattilayhdistys  
**Sample:** Näyte 15: Polttoliipeä, Sekaliipeä  
**Analysis Time:** 8-13.12.2011/KML

## Viscosity values

### A. Measured values

| Dry solids, % | Viscosity, mPa's |       |
|---------------|------------------|-------|
|               | 115° C           | 135°C |
| 68,20         | 173              | 79    |
| 69,37         | 263              | 125   |
| 72,14         | 526              | 258   |
| 76,19         | 1592             | 854   |
|               |                  |       |

### B. Calculated values

| Dry solids | Viscosity, mPa's |       |
|------------|------------------|-------|
|            | 115°C            | 135°C |
|            |                  |       |
| 64         | 57               |       |
| 65         | 75               | 33    |
| 66         | 99               | 44    |
| 67         | 130              | 58    |
| 68         | 171              | 78    |
| 69         | 225              | 105   |
| 70         | 295              | 140   |
| 71         | 388              | 188   |
| 72         | 510              | 252   |
| 73         | 670              | 337   |
| 74         | 880              | 451   |
| 75         | 1156             | 604   |
| 76         | 1519             | 809   |
| 77         |                  | 1084  |
|            |                  |       |

**LIITE II**

**ÅA**

**Economizer Corrosion – presentation 28.11.2012**

# **Probe Study of Corrosion in the Economizers of a Kraft Recovery Boiler**

Tor Lauren  
Emil Vainio  
Nikolai DeMartini  
Mikko Hupa

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

1

## **Objective**

- To better understand the cause of corrosion on the flue gas side of heat transfer tubes in the economizer section of a recovery boiler
- In particular this was to clarify the conclusion of the Dew point measurements at Rauma in a previous study that indicated that there is no  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acid dew point

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

2

## Objective

- One subsequent hypothesis was that corrosion was promoted during the water wash

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

3

## Background

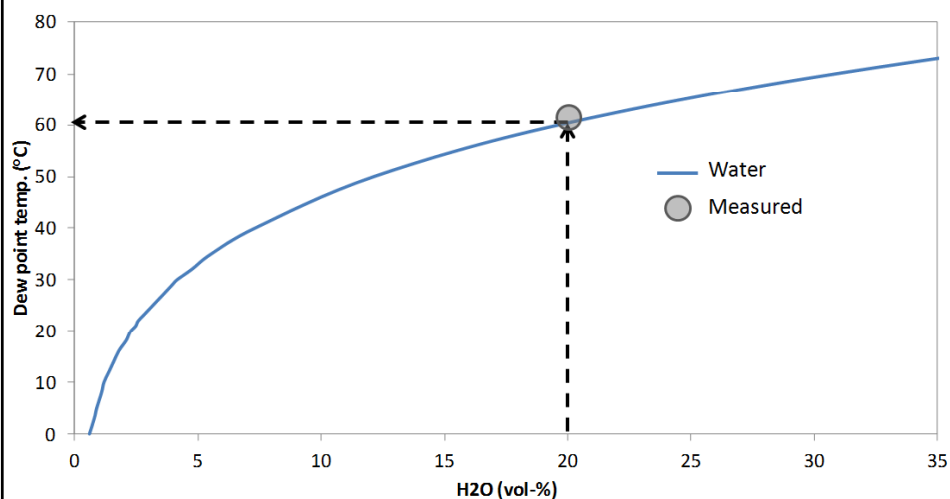
- Follow up project to the Dew point measurement project at Rauma and Heinola
- No acid dew point was found at either mill in that study
- The question then came up, why some mills see corrosion in the economizers
- This long term probe test was designed to help clarify these earlier findings and questions

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

4

## Water and measured dewpoint at the Rauma mill in the earlier project

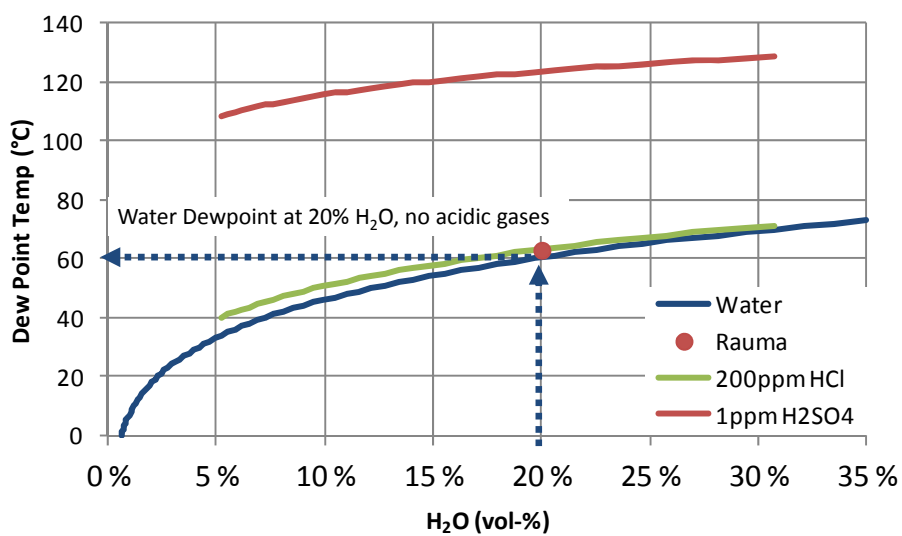


11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

5

## Acid dewpoint

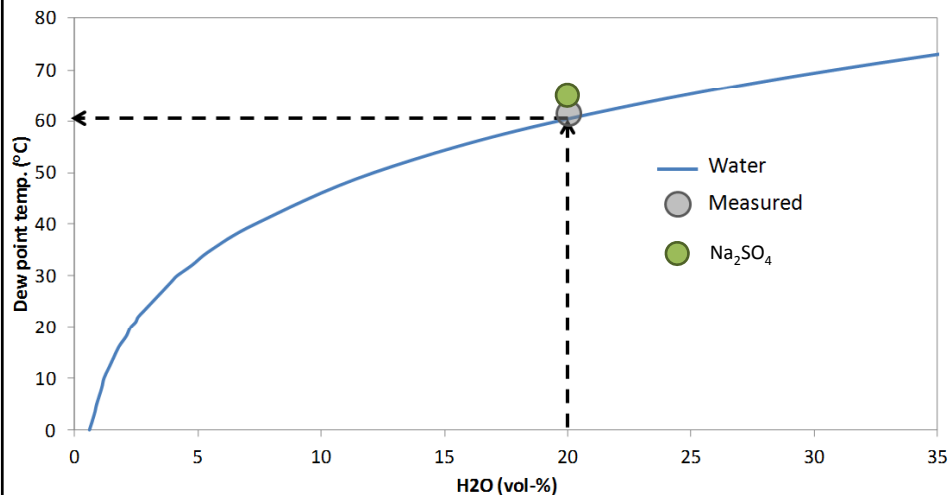


11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

6

## Salt effect on dewpoint



11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

7

## Method

- Two probes were inserted into the economizer section at Rauma at the same time. Both probes were kept at 90 °C by air cooling
  - One was pulled just prior to the planned recovery boiler shutdown
  - The second was pulled after the water wash
- 90 °C chosen because it is well above the water dewpoint, even in the presence of HCl and salt, but below a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dewpoint

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

8

## Method

- Additionally,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ , dew point and short term probe corrosion tests were carried out after the water wash when the mill burned oil in the recovery boiler during an acid wash

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

9

## Timeline – Probe Studies

| Date In    | Date Out   | Probe Temperature | Comments                                                               |
|------------|------------|-------------------|------------------------------------------------------------------------|
| 31.8.2012  | 31.8.2012  | 80 °C             | 2h probe test                                                          |
| 31.8.2012  | 31.8.2012  | 75 °C             | 2h probe test                                                          |
| 31.8.2012  | 4.10.2012  | 90 °C             | 811h probe test, probe pulled before water wash                        |
| 31.8.2012  | 17.10.2012 | 90 °C             | 1124h probe test, probe pulled after water wash, but before oil firing |
| 19.10.2012 | 19.10.2012 | 90 °C             | 2h probe test during oil firing                                        |

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

10

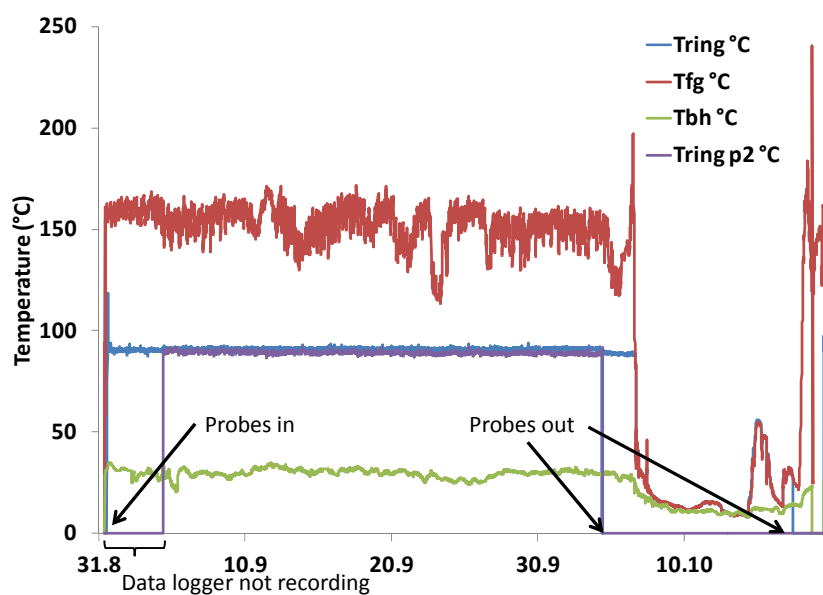
## Probe Study Results

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

11

## Probe and Flue Gas Temperatures

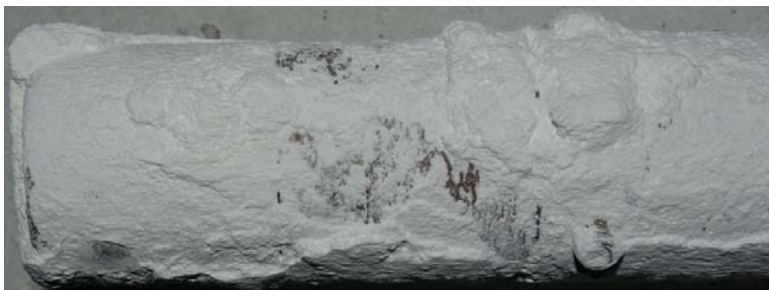


11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

12

## Probe After 811h of Normal Operation

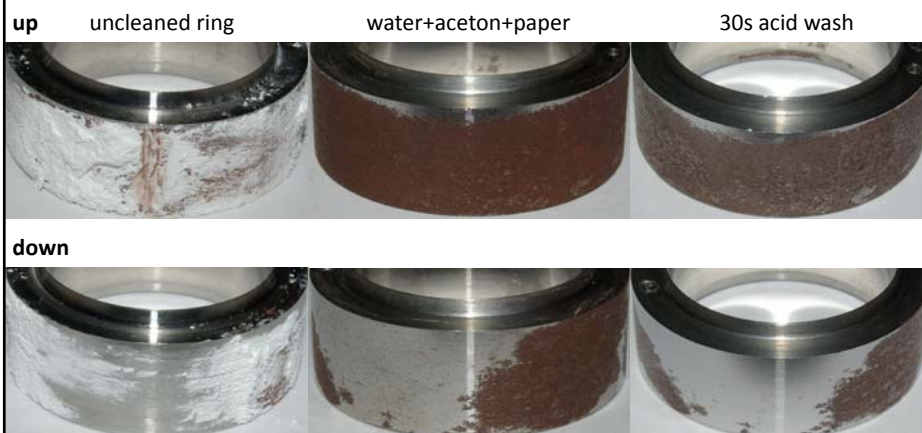


11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

13

## Ring after 811h normal operation



Note: Side pointing downwards (gravimetrically) -> No iron oxide

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

14

## Corrosion results

| Probe Time | Probe Temperature | Ring Weight Loss (mg) | Avg. Corrosion Layer Thickness ( $\mu\text{m}$ ) | Calculated Avg. Corrosion (mm/yr) |
|------------|-------------------|-----------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|
| 2 h        | 80 °C             | 0                     | 0                                                |                                   |
| 2 h        | 75 °C             | 0                     | 0                                                |                                   |
| 811 h      | 90 °C             | 22                    | 2*                                               | 0.02                              |
| 1124 h     | 90 °C             | 72                    | 6**                                              | 0.05                              |
| 2 h        | 90 °C (oil)       | 0                     | 0                                                |                                   |

\*Pit corrosion, pits  $\sim 10\ \mu\text{m}$  deep

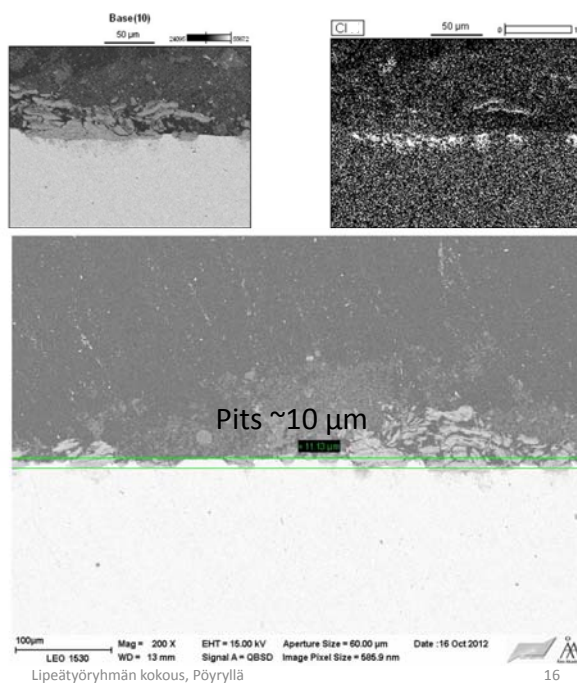
\*\*Pit corrosion, pits  $\sim 20\ \mu\text{m}$  deep

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

15

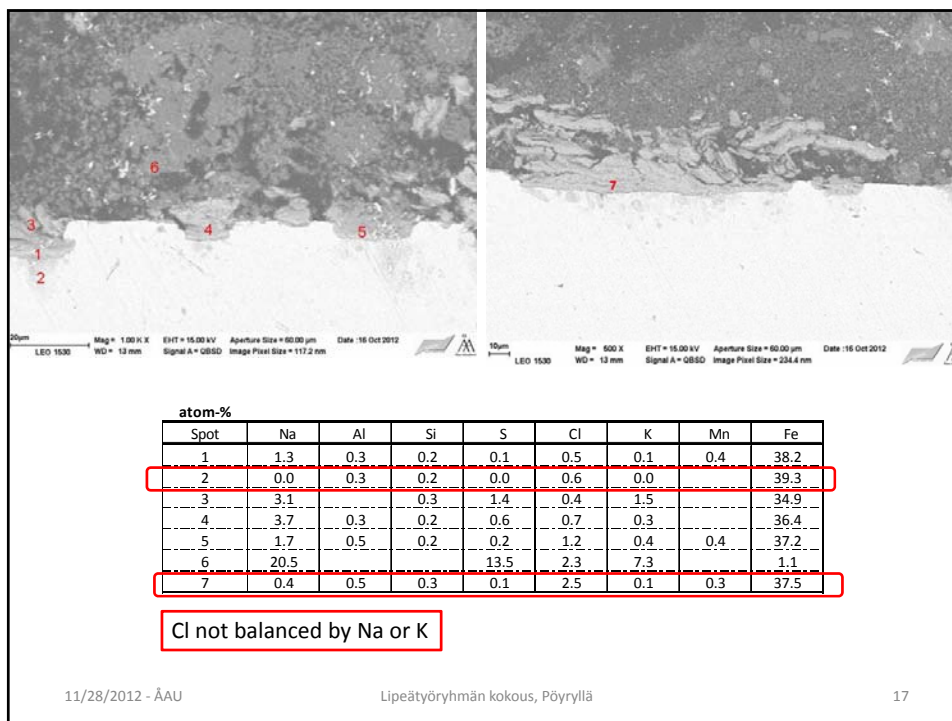
### 811h exposure "normal" plant operation



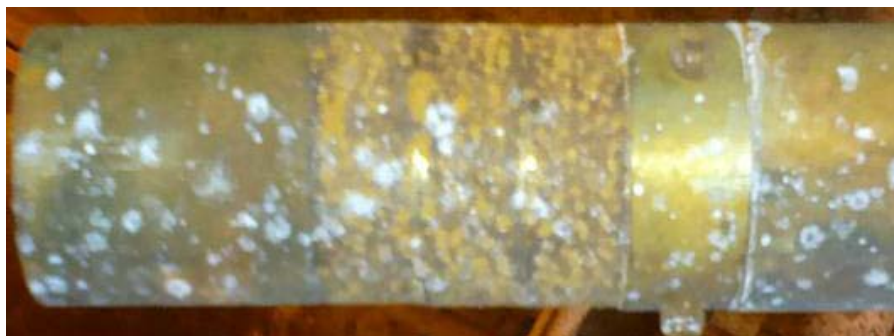
11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

16



Probe after water wash - 1124h total  
(811h "normal" operation + water wash)



## Ring after 1124h

**up**      uncleaned ring



water+acetone+paper



**down**



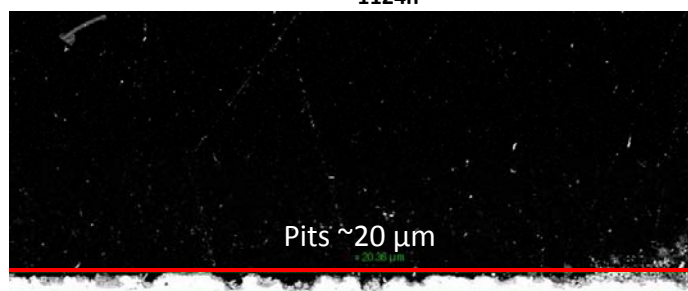
Again areas  
without  
corrosion  
downwards

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

19

811h exposure "normal" plant operation  
+ boiler shutdown & water wash totally  
1124h



- No chlorine or sulfur found in the corrosion layer after the water wash

30µm      Mag = 196 X      EHT = 20.00 kV      Aperture Size = 60.00 µm      Date : 1 Nov 2012  
LEO 1530      WD = 13 mm      Signal A = QBSD      Image Pixel Size = 596.9 nm

SEM results Sample 6. Pit corrosion. No traces of chlorine in pits.

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

20

## Measurements during oil burning

- After the water wash, oil was burned in the boiler after acid washing of the inside of the tubes
- The 1124h probe was pulled after the water wash (outside of tubes), but before the acid wash (inside of tubes) and oil burning
- Dew point and SO<sub>3</sub> were measured during oil burning
- A 2h probe (90 °C) study was also made

11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

21

## Flue gas composition during oil burning

**Date 19.10.2012**

| Time  | O <sub>2</sub> (%) | SO <sub>2</sub> (ppm) | SO <sub>2</sub> (ppm 0% O <sub>2</sub> ) | Air Ratio (λ) | Calculated Dewpoint (°C) |
|-------|--------------------|-----------------------|------------------------------------------|---------------|--------------------------|
| 9:36  | 19.4               | 38                    | 507                                      | 13.4          | 19                       |
| 11:57 | 17.9               | 83                    | 574                                      | 6.9           | 25                       |

- Calculated Fuel Oil Sulfur Content 0.8% (based on flue gas analysis)
- No acid dewpoint was found in the dewpoint measurement

11/28/2012 - ÅAU

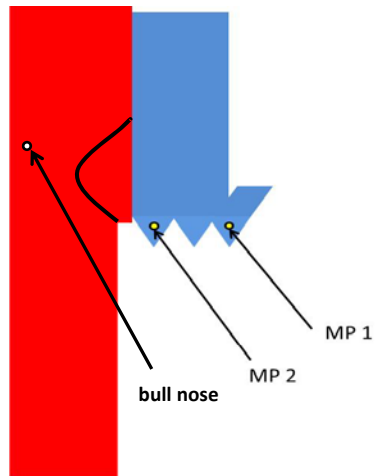
Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

22

## Sampling positions and SO<sub>3</sub> results

| Date  | Time      | MP   | SO <sub>3</sub> (ppm) | Temp (°C) | Oil burners |
|-------|-----------|------|-----------------------|-----------|-------------|
| 18.10 | 19:20-:50 | b.n. | 1.2                   | 240       | 2           |
| 19.10 | 10:05-35  | 1    | 1                     | 150       | 2           |
|       | 12:15-35  | 1    | 1.4                   | 165       | 4           |
|       | 13:10-20  | 1    | 3.3                   | 165       | 4           |
|       | 16:27-37  | 2    | 4.4                   | 240       | 4           |
|       | 16:53-13  | 2    | 2                     | 240       | 4           |

b.n.: bull nose



11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

23

## Ring after 2h exposure during oil burning

up      uncleaned ring      water+aceton+paper



down



11/28/2012 - ÅAU

Lipeätyöryhmän kokous, Pöyryllä

24

## Conclusions

- No significant corrosion seen under normal operation or after the water wash
- No acid dew point seen during oil burning
  - In part due to the extremely high dilution ratios
- More heat can be removed from the flue gas without fear of acid dewpoint corrosion under normal operation

**LIITE III**

**Labtium/Aalto-yliopisto**  
**Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen – tarjous 26.11.2012**

**Asia: Projektiehdotus Suomen Soodakattilayhdistykselle**

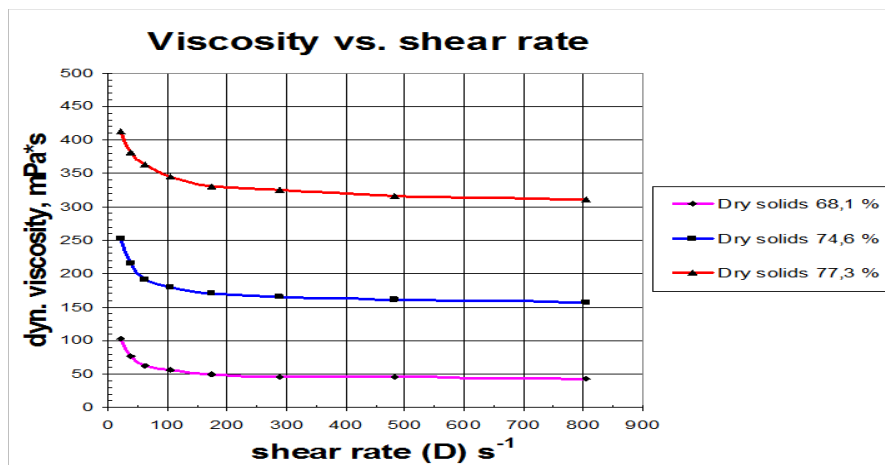
**Ehdottajat:**

- Jorma Torniainen/Labtium
- Ari Kankkunen/Aalto Yliopisto
- Mika Järvinen/Aalto Yliopisto

## Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen

### 1. Taustaa

Mustalipeän viskositeetti on tärkeä soodakattiloiden ja haihdutinyksiköiden toimintaan vaikuttava suure. Viskositeettiin vaikuttavat lipeän koostumuksen lisäksi mm. lämpötila ja kuiva-aine. Pienellä leikkausnopeudella viskositeetti on erittäin suuri, mutta kun leikkausnopeus kasvaa, niin viskositeetti laskee vakiotasolle (kts kuva 1.)



Kuva 1. Viskositeetti leikkausnopeuden funktiona.

Tätä viskositeetin vakiotasoa (leikkausnopeus  $288 \text{ s}^{-1}$ ) käytetään yleisesti, kun viskositeetti määritetään eikä pienen leikkausnopeuden suurempaa viskositeettiarvoa yleensä huomioida. Ainakin pisaroitumisessa esiintyy pieniä leikkausnopeuksia ja ilmeisesti myös haihduttimissa. On viitteitä siitä, että lehtipuulipeän ei-Newtonilaisuus tulee esiin alhaisemmissa pitoisuuksissa ja lämpötiloissa/viskositeeteissa kuin havupuulla. Alhaisilla kuiva-aineilla ja alhaisissa lämpötiloissa tehdyt kokeet viittaavat siihen, että ei-Newtonilaisuutta esiintyy kuiva-aineen kohotessa yli 50-70%. Asiaa ei ole merkittävästi tutkittu, koska sopivia paineistettuja helppokäyttöisiä mittalaitteita ei ole ollut yleisesti saatavilla. Tällainen laite ja pitkä käyttökokemus ovat tarjolla Labtiumissa.

### 2. Tutkimuksen toteutus

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

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

Tuloksena saadaan kattava tietokanta erilaisten lipeden ei-Newtonilaisesta käyttäytymisestä.

On todennäköistä, että lipeden ei-Newtonilaisuutta selittää jokin mustalipeän erityinen ominaisuus. Tämän takia kustakin lipeestä määritetään:

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

Kokeelliset mittaukset tehdään Labtiumissa. Labtiumilla on pitkä kokemus mustalipeän viskositeetin ja muiden ominaisuuksien mittaamisesta.

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

### 3. Kustannukset ja aikataulu

#### Labtium:

|                           |                       |
|---------------------------|-----------------------|
| Analyyssikustannukset     | 14000 € (+ALV)        |
| Näytteenotto (4 tehdasta) | <u>6 000 €</u> (+ALV) |
| Labtium yhteensä          | 20 000 € (+ALV)       |

#### Aalto yliopisto:

|                                             |                       |
|---------------------------------------------|-----------------------|
| Uuden viskositeettitiedon liittäminen       | 15 000 € (+ALV)       |
| pisaroitumiseen ja soodakattilan toimintaan |                       |
| Viskositeettimittaus tehtaalla (on-line)    | <u>3 000 €</u> (+ALV) |
| Aalto yhteensä                              | 18 000 € (+ALV)       |

Kokonaiskustannus koko työn osalta tulee olemaan **38 000 € (+ALV)**.

**Aikataulu:** Työ voidaan aloittaa keväällä 2013.

**LIITE IV**

**ÅA**

**Smelt Dissolution Kinetics - tarjous 26.11.2012**

## Proposal – Smelt Dissolution Kinetics

26 Nov 2012

Nikolai DeMartini, ÅAU

The kinetics of smelt dissolution is relevant to the design and safety of smelt dissolving tanks and their operation. Smelt dissolution will depend predominantly on smelt particle size, salt solubility, agitation and cooling of the hot smelt particle down to below the boiling point of the liquor. Salt solubility in the case of smelt dissolution is interesting in that there are two potentially important salt solubility limits. One is pirssonite which is a  $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$  double salt and the second is the solubility of sodium salts such as sodium carbonate or burkeite which have a much higher solubility than pirssonite [1,2], Figure 1. Once calcium in green liquor is consumed in the formation of pirssonite, the next salt will be sodium carbonate or burkeite depending on the  $\text{CO}_3:\text{SO}_4$  mole ratio of the smelt [3]. The implication is that the driving force for salt dissolution will still be high even as the pirssonite solubility limit is approached, because the salt should continue to dissolve once all the calcium in the smelt/weak wash is consumed.

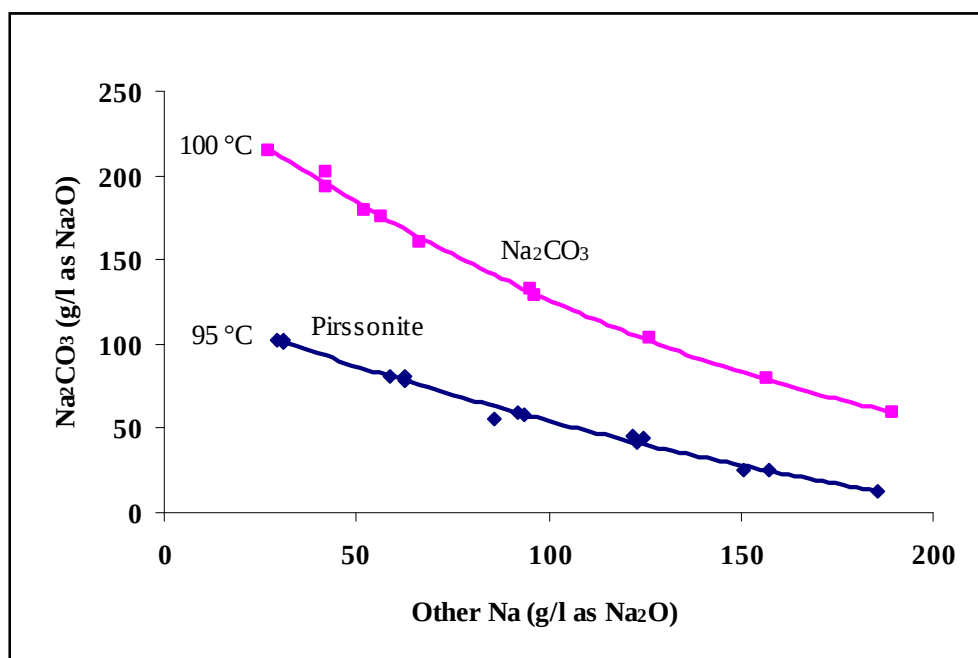


Figure 1. Literature values for the solubility limits of pirssonite at 95 °C [1] and sodium carbonate at 100 °C [2]. Note: Sodium carbonate has inverse solubility, so at 95 °C, sodium carbonate will be slightly more soluble than at 100 °C.

This work would focus on the variables: temperature, salt composition, crystal size and agitation speed. The temperature and smelt composition will affect the solubility limits. Mill smelt will be crushed in a glovebox and sieved in a glove box and heated to 100 °C and then added to the mill weak wash which will be preheated to the desired dissolution temperature. Samples will be taken at regular time intervals to measure the dissolution. Different temperatures will result in different initial solubility limit driving forces.

This work will provide fundamental data to improve our understanding of dissolution in smelt dissolving tanks. This has implications for operation and design and safety. This data combined with ongoing research at the University of Toronto and for the AF&PA can also help understand what variables are crucial in understanding smelt dissolving tank explosions. The heat transfer away from molten smelt particles needs to be studied by modeling in a follow up project, but is sufficiently complicated because of the 3 phase flow that it would need to be accounted for.

The cost for this project is **18 800 €** + VAT.

#### References

1. Frederick, W.J. Jr.; Krishnan, R.; Ayers, R.J. Pirssonite deposits in green liquor processing. TAPPI J. 73(2): 135-140 (1990).
2. Green, S.J.; Frattali, F.J. The system sodium carbonate-sodium sulfate-sodium hydroxide-water at 100°. J. Am. Chem. Soc. 68: 1789-94 (1946).
3. Shi, B.; Frederick, W. J. Jr.; Rousseau, R. W., Nucleation growth and composition of crystals obtained from solutions of Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ind. Eng. Chem. Res., 42(25): p. 6343-6347 (2003).

**LIITE V**

**ÅA**

**Feeding and Combustion of Black Liquor Pellets – tarjous 26.11.2012**

## Proposal – Feeding and Combustion of Black Liquor Pellets

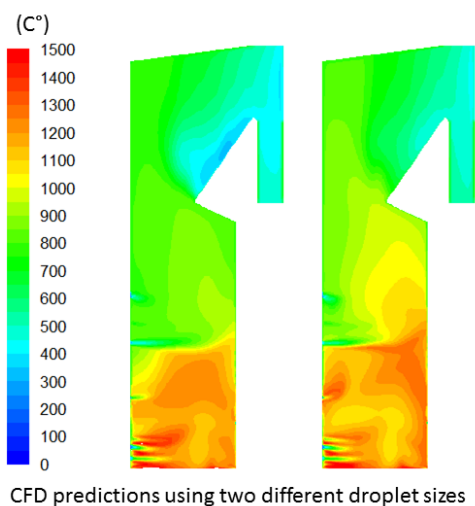
Anders Brink, Markus Engblom, Nikolai DeMartini, Mikko Hupa

Laboratory of Inorganic Chemistry at Åbo Akademi University

This project is designed to make a preliminary study of the feeding and combustion of black liquor pellets in a Kraft recovery boiler. The uniform distribution of fed particle size has interesting implications for the practical operation of a Kraft recovery boiler and could lead to better control of operational challenges such as carryover and emissions. The proposal is composed of two parts – CFD modeling of a Kraft recovery boiler firing pellets and laboratory work to support the CFD modeling. The CFD modeling will use an existing model, of a modern Kraft recovery boiler, modified for pellet feeding rather than black liquor spraying. The CFD model will give some preliminary information on how recovery boiler operation (for ex. air staging) will change with pellet firing. The two main parameters to be considered are pellet size and feeding location. Two pellet sizes and two feeding locations will be modeled.

The laboratory work will be a small part of the project to support the CFD modeling. The laboratory work will be done to determine the softening temperature of the pellets, the swelling and pyrolysis behavior and combustion times. Emissions will also be obtained. Pellets from both black liquor and black liquor mixed with 10% sawdust will be made in the lab and tested. The pellets with 10% sawdust will be tested for comparison to the behavior of pellets from black liquor only, but will not be considered in the CFD modeling in this project. The pellets will be pressed at ÅAU using dried black liquor and air dried sawdust. The pelletizing work will provide some initial feel for the pelletizing of dry black liquor. The laboratory work will be carried out in a single particle reactor which has been used to characterize both black liquor and pellet behavior during combustion at ÅAU.

The cost for this project will be **20 700 € + VAT**.



## **LIITE VI**

### **Muiden työryhmien kuulumiset**

# Opinnäytetyöpalkinto

1

## Crude Tall Oil Production Improvement, Tiia Nousiainen, Aalto Yliopisto

- Työn tarkoituksena oli lisätä mäntyöljyn tuotantoa eräässä sellutehtaassa, edellytyksenä mäntyöljyn laadun hallinta vähintään entisellä tasollaan.
  - alhainen mäntyöljytuotanto johtuen mäntyöljyn polttohäviöiden kasvusta
  - koko tehtaan suopatase -> mäntyöljyn polttohäviöiden syiden selvittäminen
  - HDS:n suovan hapotuksen tehokkuuden optimointi

2

# Crude Tall Oil Production Improvement, Tiia Nousiainen, Aalto Yliopisto

- Polttohäviöiden syy:
  - Heikko mäntyöljykeittämön ajomalli -> emäveden mukana pääsi huomattavia määriä mäntyöljyä polttoon.
  - Lisäksi mustalipeäsäiliöiden todettiin olevan riittämätön koivupainotteisella mustalipeän haihduttamalla.
- Mäntyöljykeittämön hapotusprosessin optimointi
  - Tuotantotehokkuuden nosto 60%:sta 95%:iin saavutettiin muuttamalla hapotuksen massatasetta ja reaktio-olosuhteita, mäntyöljyn laatua huonontamatta.

3

## Työryhmän kommentit

- Ulkoasultaan moitteeton
- Kattava yleisösuus sekä laboratorio- että tehdastutkimuksia
- Tuloksia on verrattu aiempiin tutkimuksiin ja teoriaan, lähdeviitteitä on kattava määrä
- Käytetyt menetelmät on tarkasti raportoitu ja lisäksi tulosten luotettavuutta arvioitu
- Kokeellisessa osassa on perehdytty analysointimenetelmiin ja kehitetty menetelmä suovan mustalipeäpitoisuuden määrittämiseksi
- Hyviä ehdotuksia jatkotutkimuksista
- Asetetut tavoitteet saavutettiin eli tuloksilla saatiin aikaan konkreettinen parannus tehtaan mäntyöljyn tuotantoon

4



# SKYREC



## Things to be done

- Final report still to come:
  - furnace material tests, VTT
- Monitoring last project:
  - Probe Study of Corrosion in the Economizers of a Kraft Recovery Boiler, ÅA
- Updating final report



# Probe Study of Corrosion in the Economizers, ÅA

- Two probes in Rauma mill
  - Around 700 hours for the first probe before shutdown 5<sup>th</sup> October Probes temperature is 90 C.
  - Second probe will there during shutdown and pulled out one week after shutdown
- Before start-up chemical purification of the boiler tubes -> oil burning for 2-3 days -> Acid dew point measurement during that time



## Työryhmien toiminta



## ATR: Turva-automaatiosuosituksen käännös englanniksi

- Työ valmis
- Julkaistu 22.11.2012

## ATR: Ohje UPS-järjestelmän periaatteeksi

- Projektia varten perustettu työryhmä jättänyt loppuraportin:
  - Sähkön syötölle tulisi mahdollisuuksien mukaan tarjota useampi toisistaan täysin riippumaton kulkutie. Yksittäisiä yhteisiä osia tulisi välttää (automaattinen syötönvaihto, yhteinen UPS kisko)
  - UPS-laitteiden lisääminen parantaa lähinnä sähkönsyötön toimintavarmuutta katkostilanteessa. Varsinkin kun huomioidaan UPS laitteiden taipumus vikaantua juurikin tarvetilanteessa
  - Oleellista on kiinnittää huomiota myös normaalitilanteen sähkönsyötön varmuuteen kriittisten laitteiden ja järjestelmien osalta
- ATR pohtii projektin jatkoa -> UPS ohjeen teko

## KTR: Aktiivihiihden mitoituksen varmistus ja optimointi sekä TOC-reduktion varmistaminen, JPanalysis/OY

- Tarkoitus varmistaa suodattimen mitoitus koeajoilla eri virtaamilla
- Selvitetään aktiivihiihdisuodattimen kustannukset ja toimittajat
- Lisäksi vertaillaan kahden TOC-laitteiston antamia tuloksia.
- Työ viivästynyt TOC-laitteen hajoamisen takia -> työt päästy vasta aloittamaan



## KTR: Soodakattilanmateriaalit ja tarkastukset (Suojaussuosituksen päivitys)

- VTT päivittänyt osan 2 (Soodakattilan pinnoitteet)
- Pinnoitettavia kohteita ovat yleensä
  - ”mustan” ja compound-putken raja, jossa pinnoitteella estetään galvaanista korroosiota
  - tulistinputkien mutkat, joissa pyritään estämään hapettumisen ja korroosion kautta tapahtuvaa ohenemista
  - paikalliset compound-putkien säröytymien korjaus
- Tartunta tärkeää
- Korjaaminen hankalaa/mahdotonta

13



## YTR: TEKES-hanke, Polttoperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä, Itä-Suomen yliopisto

- Projektissa tutkitaan soodakattilan, meesauunin, hakevoimalaitoksen, pienpolton (tulisija ja arinakattila) päästöjä ja jälkikäsittelytekniikoiden vaikutusta dieselajoneuvon päästöihin sekä päästöjen fysikaalis-kemiallisia ja toksikologisia ominaisuuksia. Lisäksi tutkitaan teollisten nanohiukkasten vastaavia ominaisuuksia.
- Johtoryhmän edellinen kokous pidettiin 20.11.2012
- Mittaukset (SK + meesauuni) tehty Kymillä vko 34, mutta haasteena oli ensin kosteus (mittaukset pesurin jälkeen) ja sitten riittävän hiukkasmassan saaminen analyysia varten, mittausraportti
- Tulevat tekemään uuden mittauksen syksyn aikana, todennäköisesti sähkösuodattimen jälkeen ennen pesuria.

14

## YTR/ATR: Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys

- Päivitystyöryhmä kokoontui edellisen kerran 16.3.2012 Kuusankoskella
- Teksti käyty läpi ja kommentoitu, vielä yksi kokous jossa katsotaan kokonaisuus
- Suurimmat muutokset:
  - Väkevien polton voi aloittaa aikaisemmin tiettyjen ehtojen täytyttyä
  - Väkevien poltossa tukiliekkin voi sammuttaa tiettyjen ehtojen täytyttyä
- Suosituksen laajentaminen keräilyyn?

15

## YTR: BAT/BREF-dokumenttiluonnoksen kommentointi / NOx-asiat

- BAT-dokumenttiehdotus lukuarvoineen julkaistiin toukokuussa 2012 ja aikaa kommentointiin oli heinäkuuhun 2012 asti. Kommentteja tuli yhteensä 1400 kappaletta, joihin jokaiseen laaditaan virallinen vastaus.
- Vuoden 2013 alussa pidetään teknisen työryhmän (TWG, technical working group) kokous, jonka pohjalta muotoillaan lopullinen BAT-luonnos (Final Draft) käsitellään BAT-Foorumissa.
- Foorumi antaa BATn ehdotetusta sisällöstä EU-komissiolle lausunnon, jonka komissio asettaa julkisesti saataville. BAT-dokumentti hyväksytään komiteamenettelyssä, jonka jälkeen komissio julkaisee virallisesti toimialan BATin.

16

**28. In order to reduce NO<sub>x</sub> emissions from recovery boilers, BAT is to use an optimised firing system including all of the following features:**

|   | Technique                                                                           |
|---|-------------------------------------------------------------------------------------|
| a | Computerised combustion control                                                     |
| b | Proper mixing of air and fuels                                                      |
| c | Staged air feed systems, e.g. by using different air registers and air inlet ports. |

**Applicability**

**Technique c** is applicable to new recovery boilers and in case of major refurbishment of recovery boilers as this technique requires considerable changes to the air feed systems and the furnace.

**Table 8.8 BAT-associated emission levels for NO<sub>x</sub> and CO emissions from recovery boilers**

| Parameter       |          | Daily average<br>mg/Nm <sup>3</sup> at 6 % O <sub>2</sub> | Yearly average<br>mg/Nm <sup>3</sup> at 6 % O <sub>2</sub> | Yearly average<br>kg pollutant/ADt                                    |
|-----------------|----------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| NO <sub>x</sub> | Softwood | 140 – 200 <sup>(1)</sup>                                  | 120 – 180 <sup>(1)</sup>                                   | DS < 75 % <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> : 0.8 – 1.0                   |
|                 |          |                                                           |                                                            | DS 75 - 83 % <sup>(3)</sup> : 0.8 – 1.2                               |
|                 | Hardwood | 160 – 240 <sup>(1)</sup>                                  | 120 – 200 <sup>(1)</sup>                                   | DS < 75 % <sup>(2)</sup> <sup>(3)</sup> <sup>(5)</sup> : 1.0 – 1.2    |
|                 |          |                                                           |                                                            | DS 75 - 83 % <sup>(4)</sup> <sup>(3)</sup> <sup>(5)</sup> : 1.0 – 1.4 |
| Carbon monoxide |          | < 50 – 100                                                | < 50 – 70                                                  | -                                                                     |

<sup>(1)</sup> The lower end of the range refers to dry solids content in black liquor of < 75 %, lower nitrogen content in the black liquor, low excess air for combustion and a normal (or below design capacity) load on the recovery boiler. The upper end of the range refers to dry solids content in black liquor of ≥ 75 %, higher nitrogen content in the black liquor and combustion of strong or NCG, condensate-containing methanol, dissolving tank vent gases (DTVG) or bio-sludge in the recovery boiler.

<sup>(2)</sup> The higher the dry solid content, the higher the NO<sub>x</sub> emission load.<sup>(3)</sup> In each of the two following cases the BAT-AEL mentioned may be increased by 0.1 kg NO<sub>x</sub>/ADt:

(i) if nitrogen-containing flows like dissolving tank vent gas, methanol separated from the condensate, or biosludge are burnt in the recovery boiler and/or

(ii) if nitrogen-containing CNGs are burnt together with the black liquor in the recovery boilers.

NB: DS=dry solid content of black liquor.

17

**32. In order to reduce NO<sub>x</sub> emissions from the lime kiln, BAT is to apply a combination of the following techniques:**

|   | Technique                                   | Description         |
|---|---------------------------------------------|---------------------|
| a | Optimised combustion and combustion control | See Section 8.7.1.3 |
| b | Good mixing of fuel and air                 |                     |
| c | Low NO <sub>x</sub> burner                  |                     |
| d | Fuel selection/Low-N fuel                   |                     |

**BAT associated emission levels**

see Table 8.12

**Table 8.12: BAT-associated emission levels for NO<sub>x</sub> and CO emissions from the lime kiln**

| Parameter       | Daily average<br>mg/Nm <sup>3</sup> at 6 % O <sub>2</sub> | Yearly average<br>mg/Nm <sup>3</sup> at 6 % O <sub>2</sub> | Yearly average<br>kg NO <sub>x</sub> /ADt |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| NO <sub>x</sub> | Oil                                                       | 100 – 250                                                  | 100 – 200                                 |
|                 | Gas / biofuel                                             | 200 – 400                                                  | 200 – 350                                 |
| Carbon monoxide |                                                           |                                                            |                                           |
| < 50            |                                                           |                                                            |                                           |
| < 50            |                                                           |                                                            |                                           |
| -               |                                                           |                                                            |                                           |

<sup>(1)</sup> If nitrogen-containing CNGs are burnt in the lime kiln instead of in the NCG burner, the BAT-AEL mentioned may be increased by 0.1 kg NO<sub>x</sub>/ADt for the specific load and by 100 mg/Nm<sup>3</sup> for the concentration levels.

[This BAT conclusion is based on information given in Section 3.3.21.]

18

## OTR: Painelaitapäivä 19.9.2012

### Sokos Hotel Vantaa

- Painelaitteen omistajan ja haltijan koulutuspäivän tarkoituksena on kerätä yhteen painelaitteiden omistajia, haltijoita ja käytönvalvojia jakamaan kokemuksiaan ja kuuntelemaan asiantuntijaluentoja aiheesta. Luennot käsittelevät mm. painelaiteturvallisuutta, riskienhallintaa sekä kunnossapitoa.
- Osallistujia ~40 henkilöä, joten tilaisuus ei ole ollut yhtä suuri menestys Päästömittauspäivä
- Ajankohta ei paras mahdollinen (tehtailla seisokkeja)

19

## OTR: Soodakattilapäivä 25.10.2012

### Scandic City Tampere

- Soodakattilapäivä järjestettiin tänä vuonna Tampereella 25.10.2012 Scandic Tampere City –hotellissa samaan aikaan järjestettävien energiamessujen (23-25.10.2012) yhteydessä.
- Ilmoittautuneiden määrä oli 97 henkilöä

20

## Konemestaripäivät 23-24.1.2013

- Konemestaripäivät järjestetään 23.–24.1.2013 Imatran Valtionhotellissa ja tehdasvierailu Metsä Fibren Joutsenon tehtaalla.
- Ajankohtaa jouduttiin aikaistamaan viikolla tehdasvierailun vuoksi
- Tilaisuuden alustava aikataulu:
- <http://www.soodakattilayhdistys.fi/toiminta6.html>

21

## SKY 50v ja ICRC 2014 9.6-13.6.2014

- ICRC-seminaari 9.-13.6.2014 Tampere-talossa
- 50v-toiminkunta on perustettu miettimään juhlapäivän ohjelmaa/ luennoitsijoita
  - Timo-Pekka Veijonen, Keijo Salmenoja, Mikko Hupa, Klaus Niemelä, Esa Vakkilainen
- Alustavat nettisivut (ei vielä julkaistu):  
[http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ICRC/ICRC\\_index.html](http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ICRC/ICRC_index.html)

22



# Vuosikokous 2013

- Helsingissä 18.4.2013
- Saman konseptin mukaan viime kerralla (itse kokous iltapäivällä ja iltaohjelma sen jälkeen)
- Sihteeri kartoittaa mahdollisia kokouspaikkoja (musiikkiteattereita).