

LIITE I

**Labtium/Aalto-yliopisto
Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen
– projektin tilanne 3.9.2014**

Mustalipeän ei-Newtonilaisuus

AALTO&Labtium

Tehtävät

- Tehdään näytteenottolaite
- Otetaan näyte estäen höyryn karkaaminen
- Mitataan alustava viskositeetti tehtaalla
- Mitataan viskositeetti laboratoriossa
- Havu-, lehtipuu, seka- ja eucalyptuslipeä
- Mietitään tulosten merkitystä pisaroihin ym.

Näytteenotin



Näytteenottimen kiinnitys



Viskositeetin mittaus tehtaalla



Hagen-Poiseuille

Hagen-Poiseuillen yhtälö on muotoa:

$$\Delta P = \frac{128\eta l q_v}{\pi d^4}$$

missä:

ΔP on painehäviö

η on nesteen dynaaminen viskositeetti

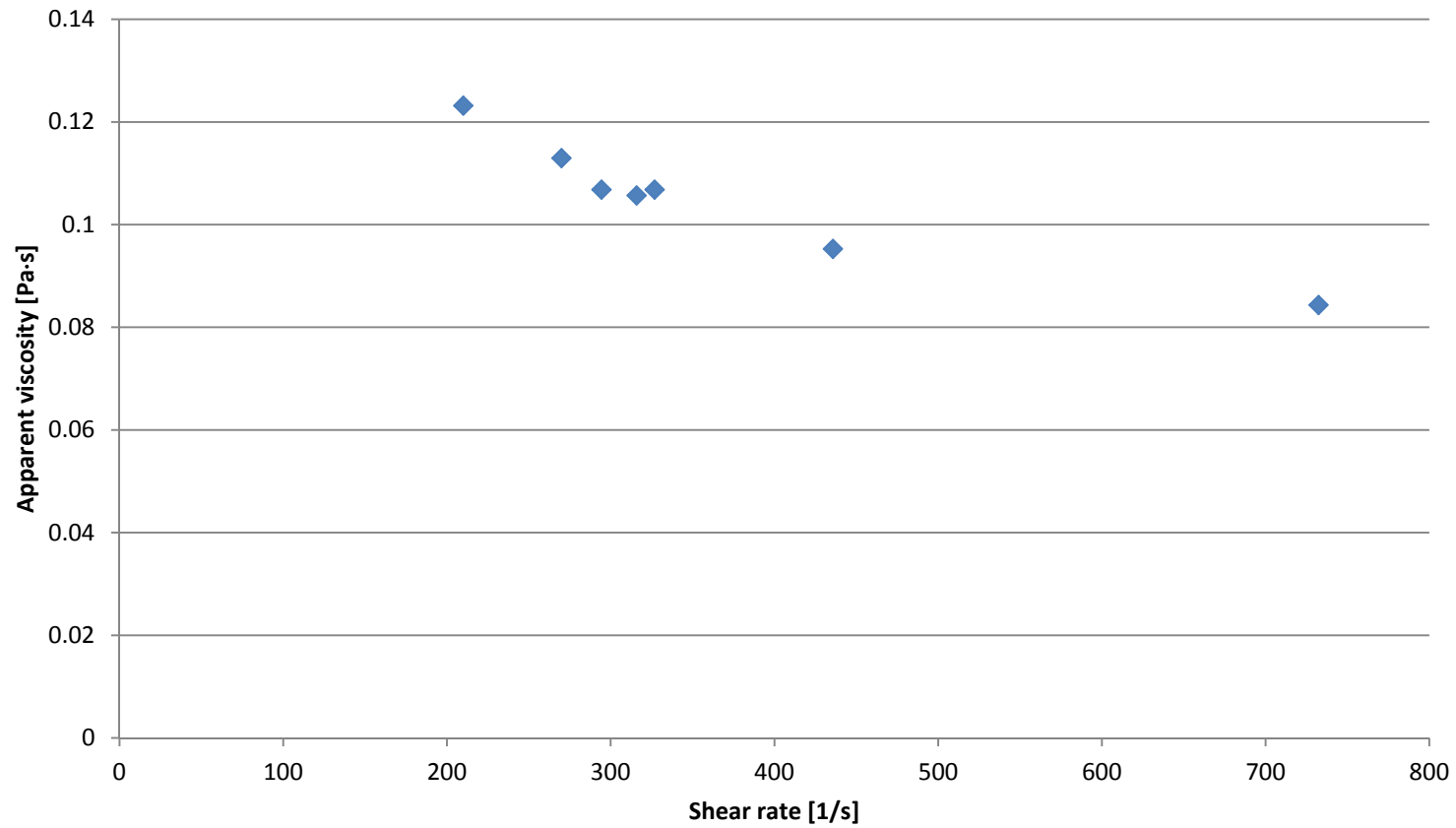
l on putken pituus

q_v on tilavuusvirta

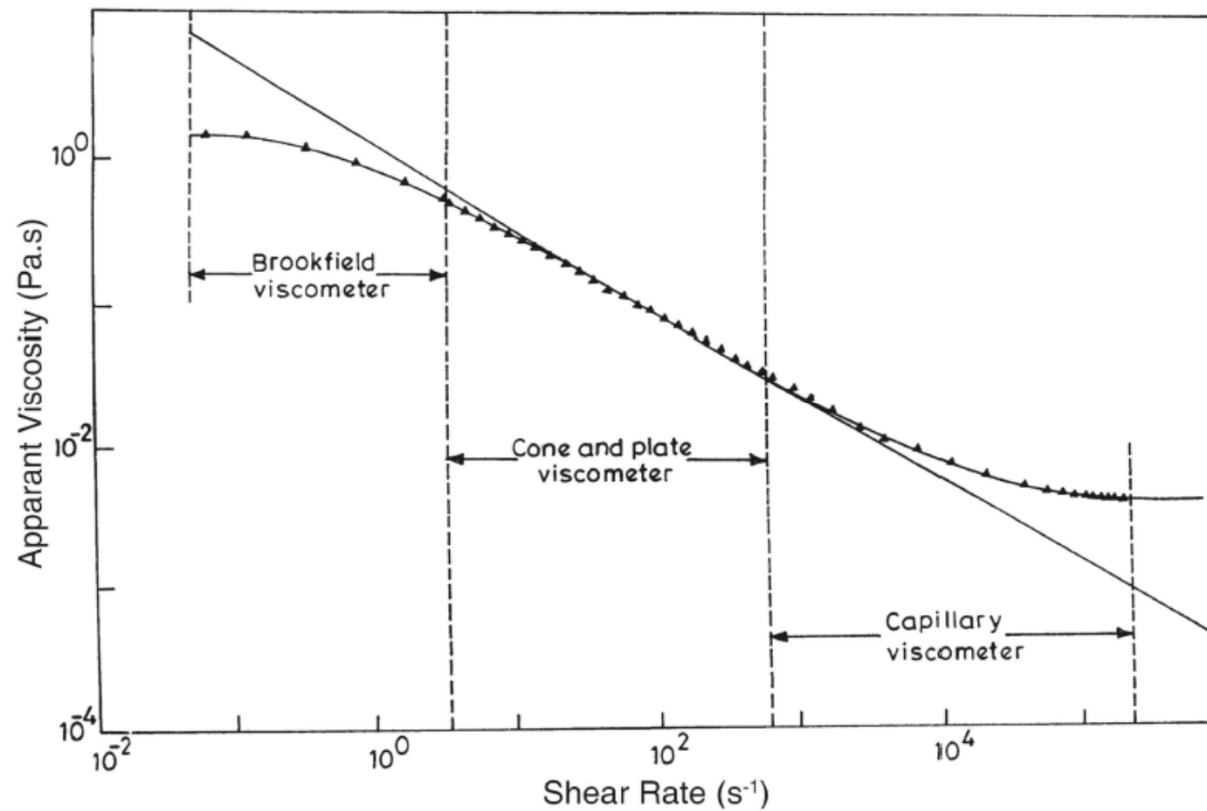
d on putken halkaisija

Tehdaskoe

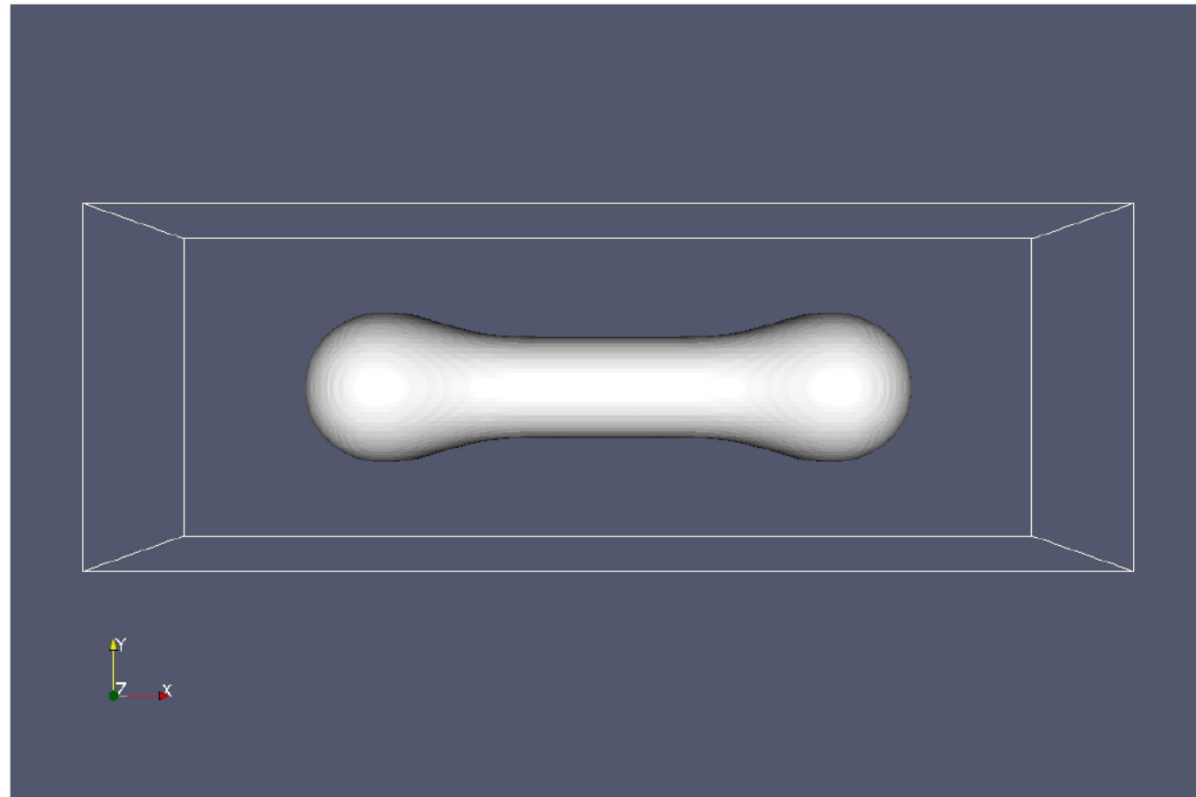
Black liquor (129°C)



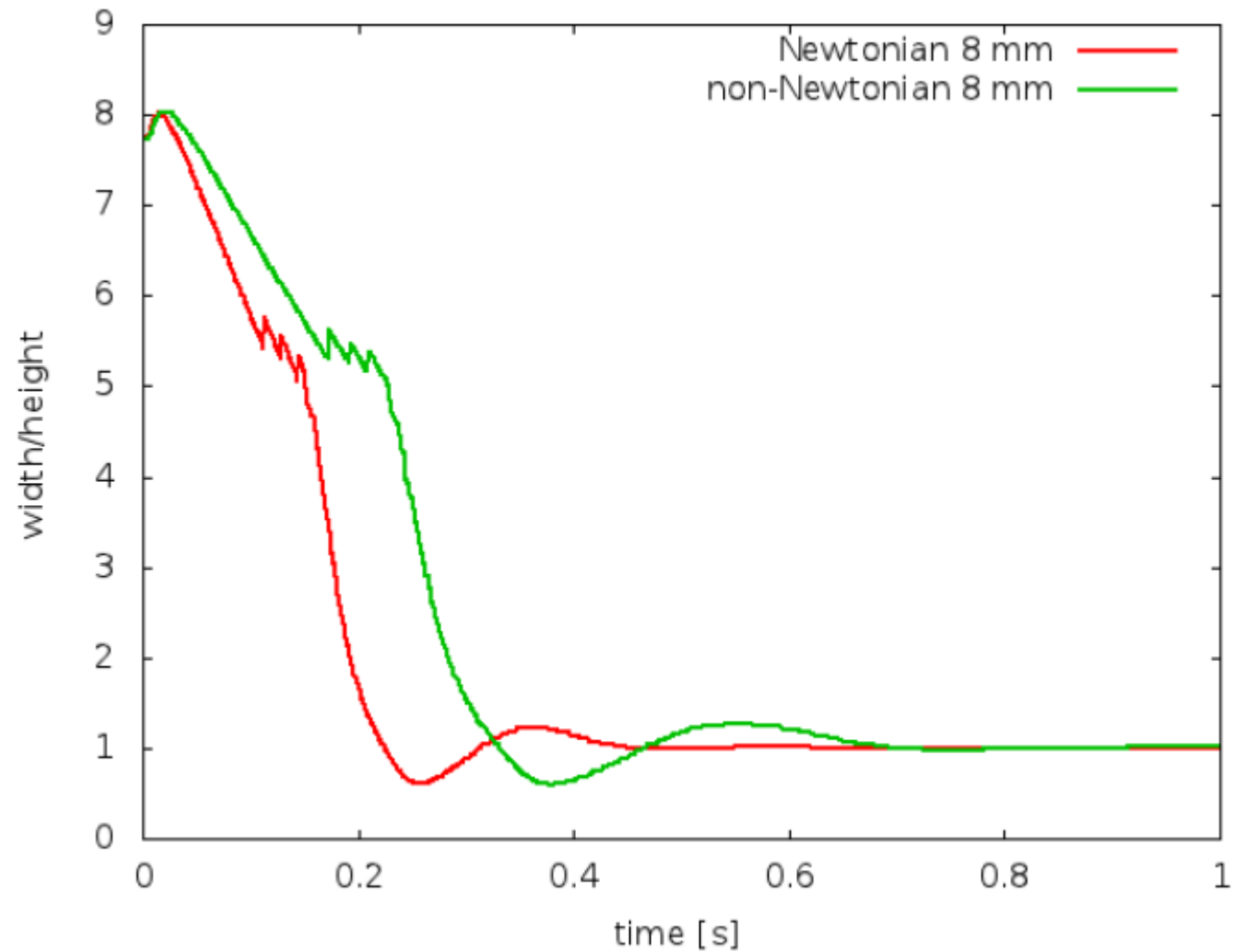
Polymeerin viskositeettimittaukset



OpenFoam laskenta



Rihman "vetäytyminen"



Viskositeettiyhtälö?

$$\mu(\dot{\gamma}) = k\dot{\gamma}^{n-1}, \quad \text{for } n < 1.$$

Mustalipeän ei-Newtonilaisuus

Johdanto

Tausta

Mustalipeän ei-Newtonilaiseen viskositeettiin vaikuttavat tekijät

Mustalipeän ruiskutuksen vaiheet ja vastaavat leikkausnopeudet

Pisaran muodonmuutoksen simulointi (OpenFoam-ohjelmalla)

Leikkausnopeudet pumpuissa, putkistoissa ja haihduttimissa

Kokeet neljällä mustalipeällä

Koelaitteisto

Kalibrointi

Tulokset

Johtopäätökset

Seuraavaksi

- Analysoidaan eucalyptuslipeän viskositeetti
- Käyränsovitukset leikkausnopeuden funktiona
- Simuloidaan 3-D pisarat (OpenFoam, Oulu)
- Raportti suomeksi
- Julkaisu englanniksi

LIITE II

ÅA

**CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion
– projektin tilanne 3.9.2014**



PROCESS CHEMISTRY CENTRE



CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion

Markus Engblom, Niko DeMartini,
Åbo Akademi

SKY Lipeätyöryhmä meeting 3.9.2014

Objective and CFD runs 1-3

- CFD modeling for studying what operational changes may be needed when firing reduced lignin black liquor
- CFD modeling of Wisaforest recovery boiler
 - **Run 1:** Base Case, 100% MCR, flue gas O₂ 3% (wet)
 - **Runs 2 and 3:** 10% and 20% lignin removed, total air adjusted for flue gas O₂ 3% (wet), other variables unchanged – presented here
 - **Runs 4-7:** 10% & 20% lignin removed, modifications to air distribution and liquor spraying – to be run this fall

Modeled Black Liquors (1/3)

	Original Black Liquor (wt% d.s.)	Lignin [1] (wt% d.s.)	Composition of reduced lignin BL based: • Lignin content of BL: 36 wt-% • 175 kg H ₂ SO ₄ /ton lignin precipitated [1]
C	32.2	64.5	
H	3.3	6	
N	0.09	0.1	
Na	21.4	0.3	
K	2.4	0.05	
Cl	0.3	0	
Tot. S	6.4	2.5	
SO ₄	5.4	0	
OH	1.74	0	
HHV (MJ/kg d.s.)	13.2	26.5	

1 Tomani, P. The lignoboost process. In Proceedings to The 2nd Nordic Wood Biorefinery Conf., 2-4 Sept. 2009, Helsinki, Finland, pp. 181-188.

Modeled Black Liquors (2/3)

	Original Black Liquor (wt% d.s.)	10% lower lignin (wt% d.s.)	20% lower lignin (wt% d.s.)
C	32.2	30.9	28.9
H	3.3	3.2	3.03
N	0.09	0.09	0.09
Na	21.4	22.8	23.9
K	2.4	2.6	2.7
Cl	0.3	0.32	0.34
Tot. S	6.4	7.0	7.5
SO ₄	5.4	6.7	7.87
OH	1.74	1.4	1.1
HHV (MJ/kg d.s.)	13.2	12.4	11.6

Modeled Black Liquors (3/3)

	Original Black Liquor	10% lower lignin	20% lower ligning
Liquor d.s. (wt-%)	81.3	81.3	81.3
Volatiles (kg/kg d.s.)	0.337	0.337	0.337
Char-C (kg/kg d.s.)	0.143	0.103	0.074
Inorganics (kg/kg d.s.)	0.516	0.555	0.585
Na ₂ S (kg/kg d.s.)	0.115	0.120	0.121
Na ₂ SO ₄ (kg/kg d.s.)	0.080	0.101	0.118
Na ₂ CO ₃ (kg/kg d.s.)	0.320	0.335	0.345
HHV (MJ/kg d.s.)	13.2	12.4	11.6

Liquor feed and combustion air

	Original Black Liquor	10% lower lignin	20% lower ligning
Liquor feed (tds/d)	5320	5160	5000
Of MCR (%)	100	97	94
Air (kg/s)	272	256	232
Air (Nm ³ /s)	211	199	180
Primary	23%	23%	23%
Secondary	43%	43%	43%
Tertiary	35%	35%	35%
Target flue gas O ₂ (% wet)	3.0	3.0	3.0

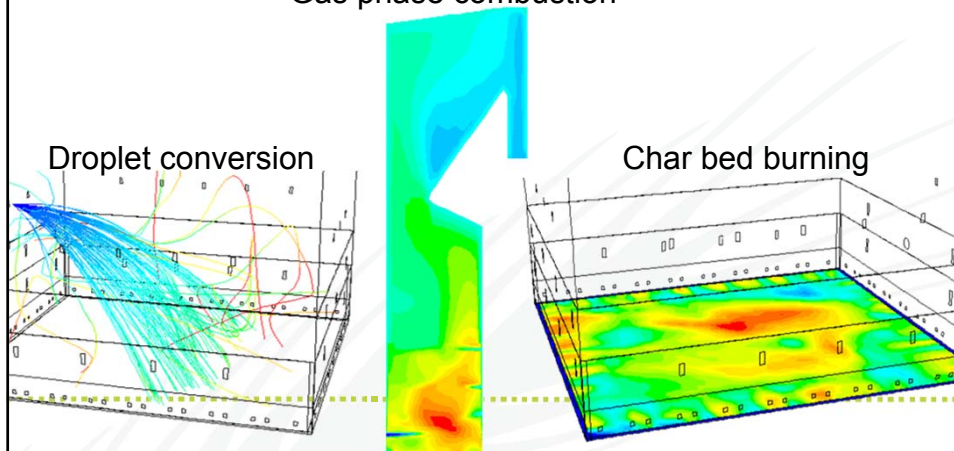
CFD calculation strategy

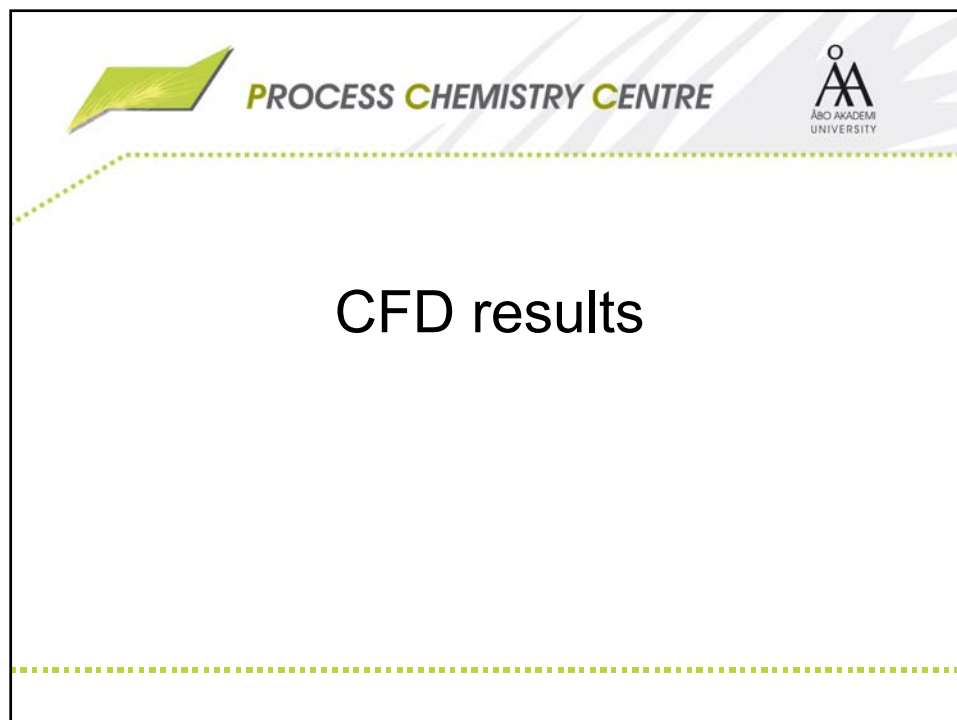
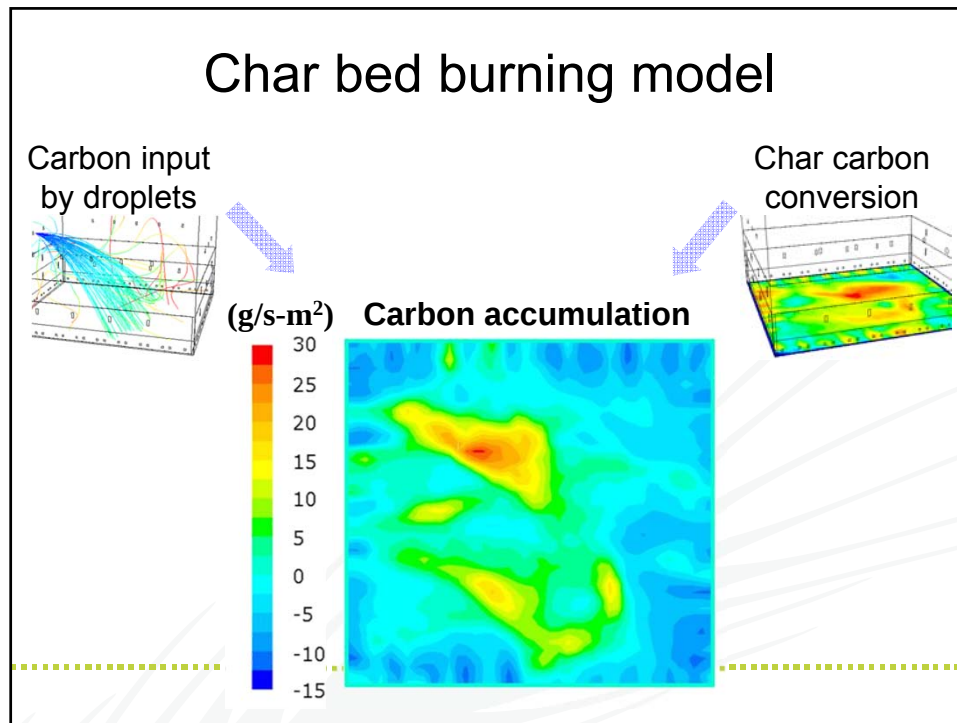
- Set up Base Case
 - Liquor and air mass flows
 - Droplet size for C-balanced situation
- Reduced ligning cases
 - liquor to 10% or 20% reduced lignin
 - total air for target 3% O₂ (wet flue gas)
 - Other variables remain the same

AA CFD Recovery Furnace Model

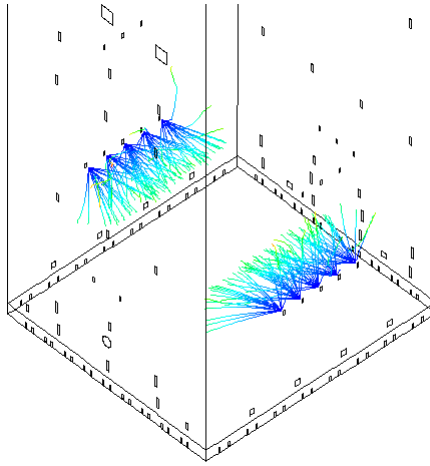
- Fluent based
- AA sub-models for droplets and char bed

Gas phase combustion



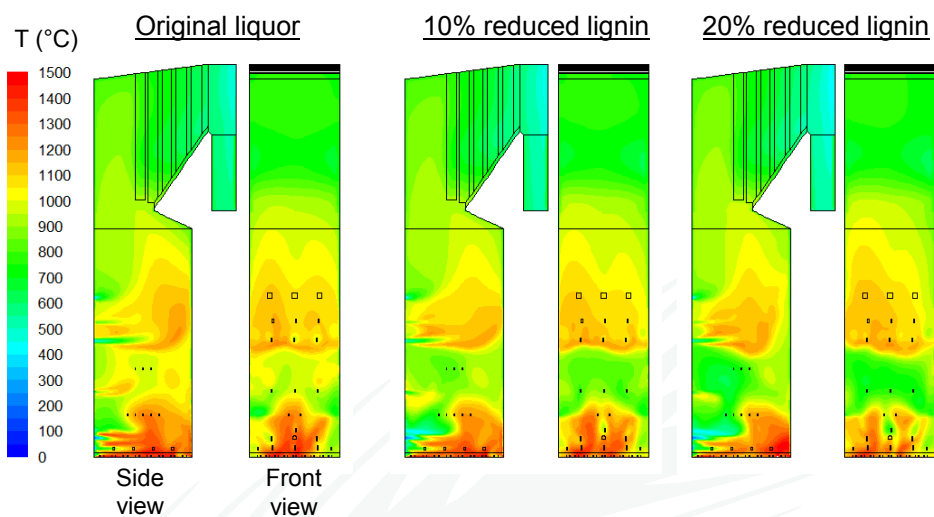


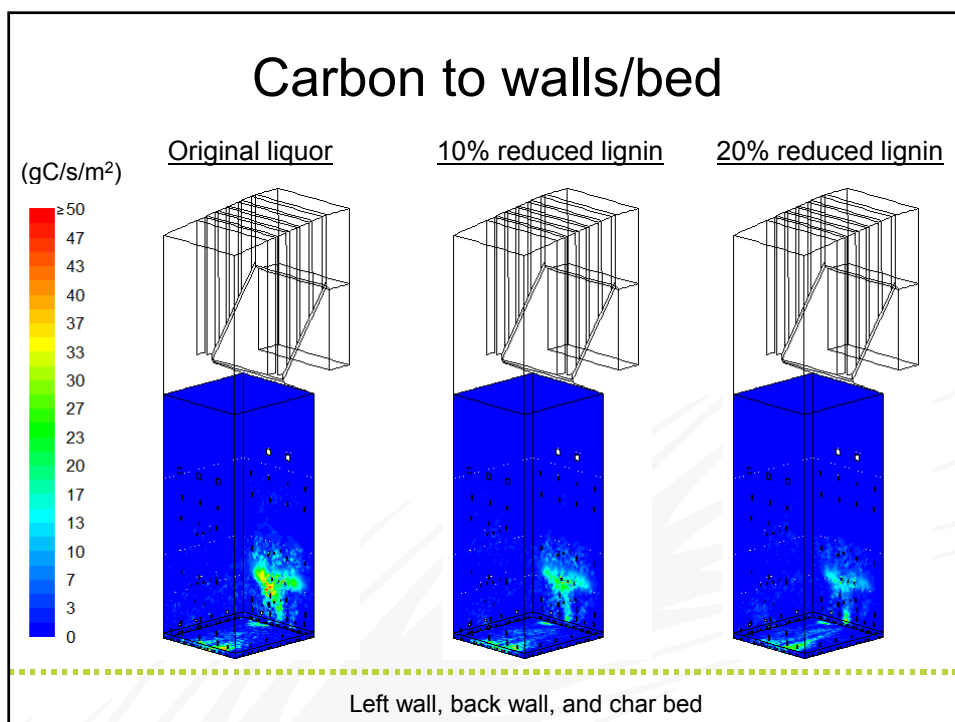
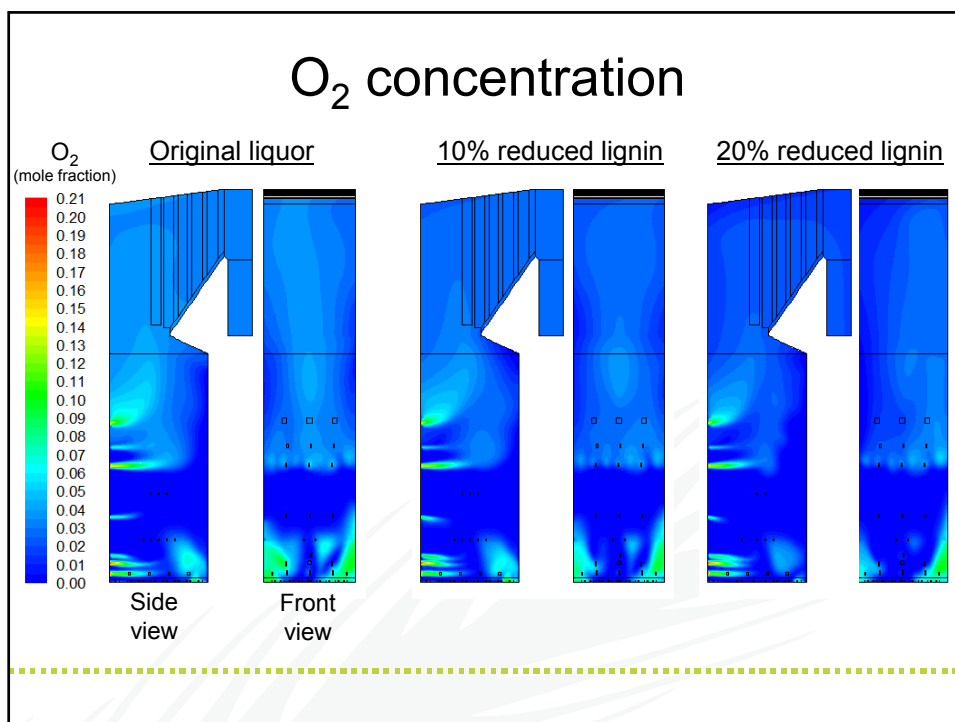
Wisa liquor gun locations

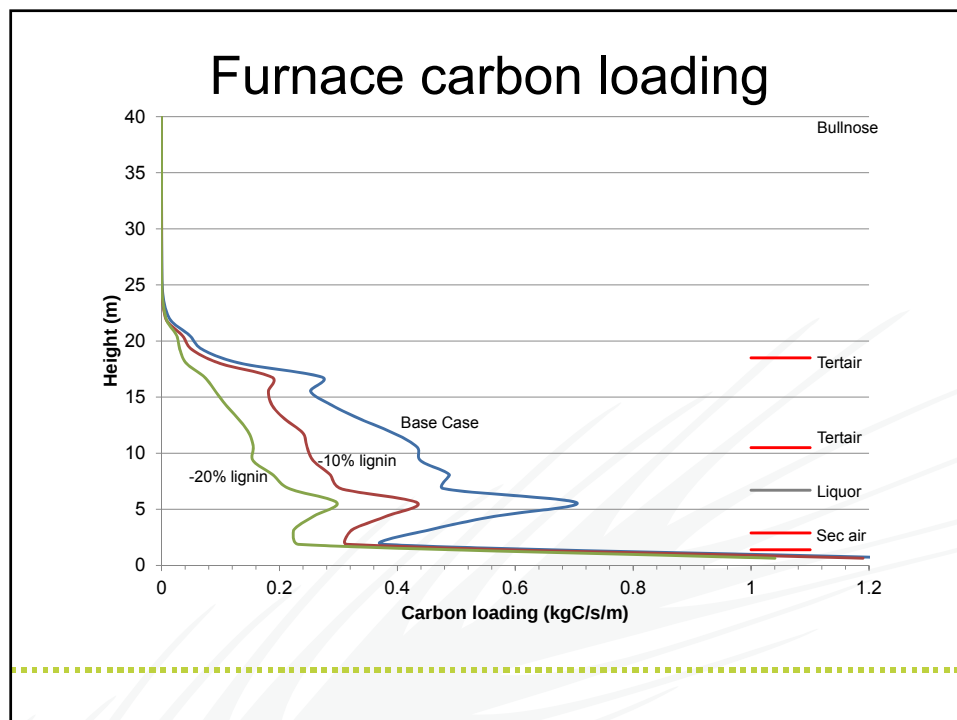
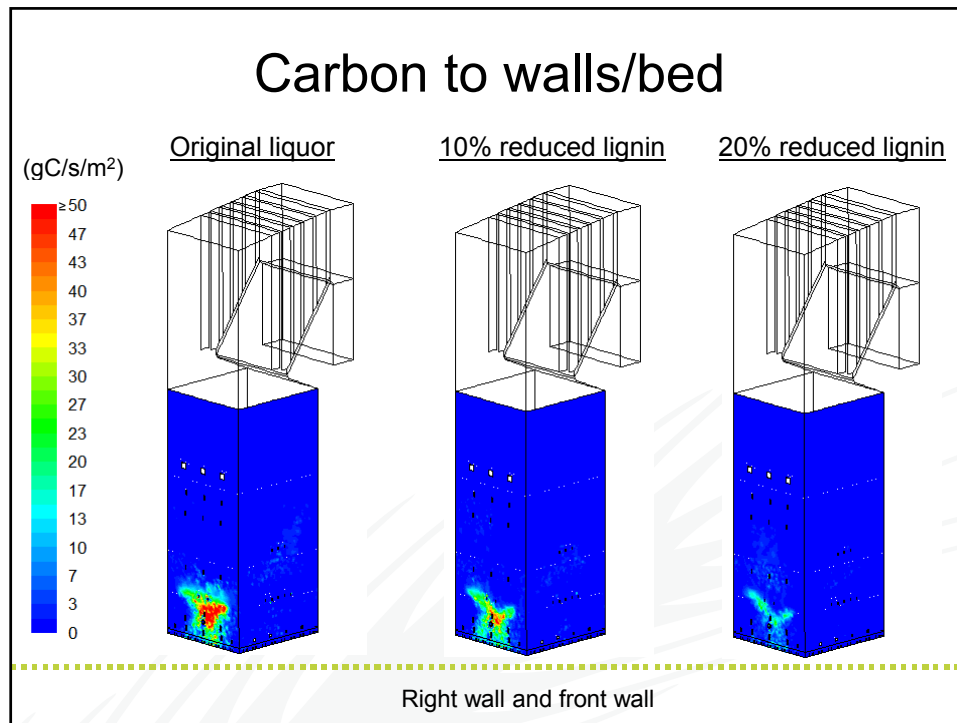


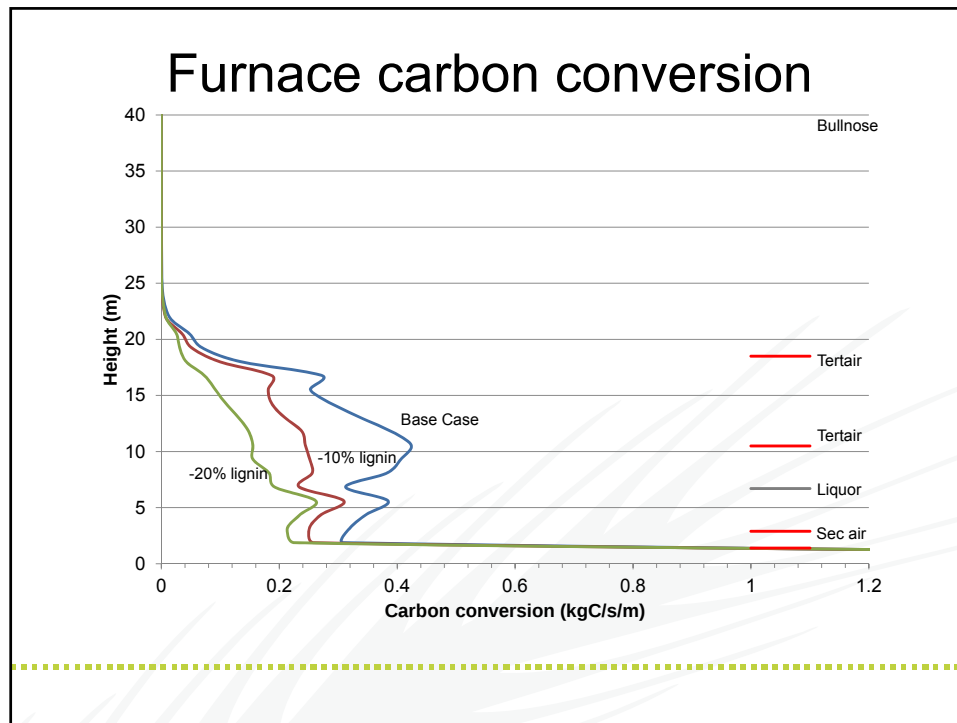
Guns on left and right wall; 5 guns/wall

Temperature









Fate of char carbon

(kg/s)	Base Case	10% reduced lignin	20% reduced lignin
In liquor feed	8.81	6.19	4.30
in-flight conversion	3.90	2.60	1.79
to bed/walls	4.91	3.59	2.51
conversion on bed/walls	4.70	4.37	4.10
carbon accumulation	0.21	-0.78	-1.59

Fate of char carbon

(%)	Base Case	10% reduced lignin	20% reduced lignin
In liquor feed	100.0	100.0	100.0
in-flight conversion	44.3	42.0	41.6
to bed/walls	55.7	58.0	58.4
conversion on bed/walls	53.4	70.5	95.5
carbon accumulation	2.3	-12.5	-37.1

Carbon accumulation and comb. air

	Base Case	10% reduced lignin	20% reduced lignin
carbon accumulation (kg/s)	0.21	-0.78	-1.59
Air to balance carbon (kg/s)	2.4	-8.9	-18.2

Conclusions - Runs 1-3

- Less char-C with lignin removal
- Lower furnace less loaded with char-C
- Dynamic situation of more carbon conversion than delivery
- Operational changes
 - Reduce prim/sec air (runs 4 & 5) and/or
 - Change spraying – larger droplets (runs 6 & 7)

Time Line

- Sept 3, 2014: ppt presentation for runs 1-3 at the Lipeätyöryhmä meeting as well as suggestions for how to proceed with runs 4-7.
- Sept 17, 2014: Comments and suggestions from the Lipeätyöryhmä and SKY boards given to ÅAU
- Sept 24, 2014: ÅAU will provide a revised plan for runs 4-7 as needed based on the board's comments.
- Sept 31, 2014: Final comments by the board for the plan for runs 4-7
- Final reporting to be agreed upon in the Sept 3, 2014 meeting.
- Suggest we move all dates back one week

Runs 4 & 5 – Reduced air

- Primary and secondary air need to be reduced to reflect the reduced char carbon load to the lower furnace

Recommended Air Distribution – Runs 4 & 5

	Run 4	Run 5
Lignin Removed	10%	20%
Total Air (kg/s)	256	232
Primary (kg/s)	50	35
Secondary (kg/s)	110	100
Tertiary (kg/s)	96	97
Primary (%)	20	15
Secondary (%)	43	43
Tertiary (%)	37	42

Runs 6 & 7 – Larger Droplets

- Larger droplets will result in more carbon reaching the lower furnace. The droplet size distribution has been proposed to provide a carbon balance based on the original primary, secondary and tertiary air distribution
 - In practice this larger particle size distribution would be achieved by reducing the firing temperature or changing the spray angle or nozzle
-

LIITE III

ÅA

**Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion
– projektin tilanne 3.9.2014**



Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion

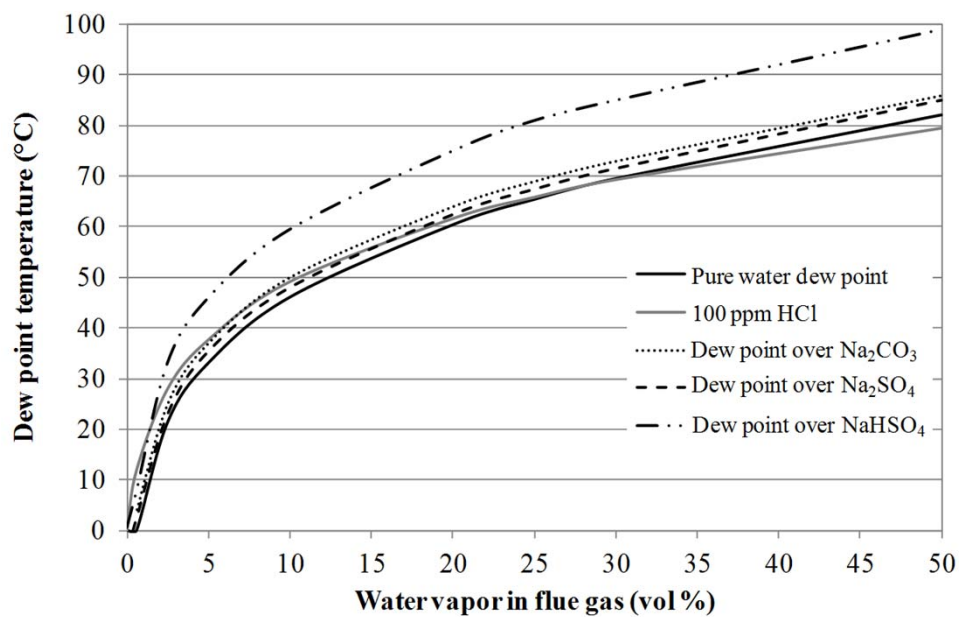
Nikolai DeMartini, Niklas Vähä-Savo

Background

- Low temperature corrosion has been observed historically – ex. in the economizer headers
- The cause of this low temperature corrosion was not been established
- General observation was that flue gases needed to be kept ~ 140 °C
- Recent measurements have found no $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ or acid dew point in the flue gases from recovery boilers

Objectives

- Long-term: to provide industry with corrosion information that can be utilized to recover additional heat from flue gases
- Short term: test a hypothesis that hygroscopic salts lower the water dew point resulting in dew point corrosion if surface temperatures drop too low

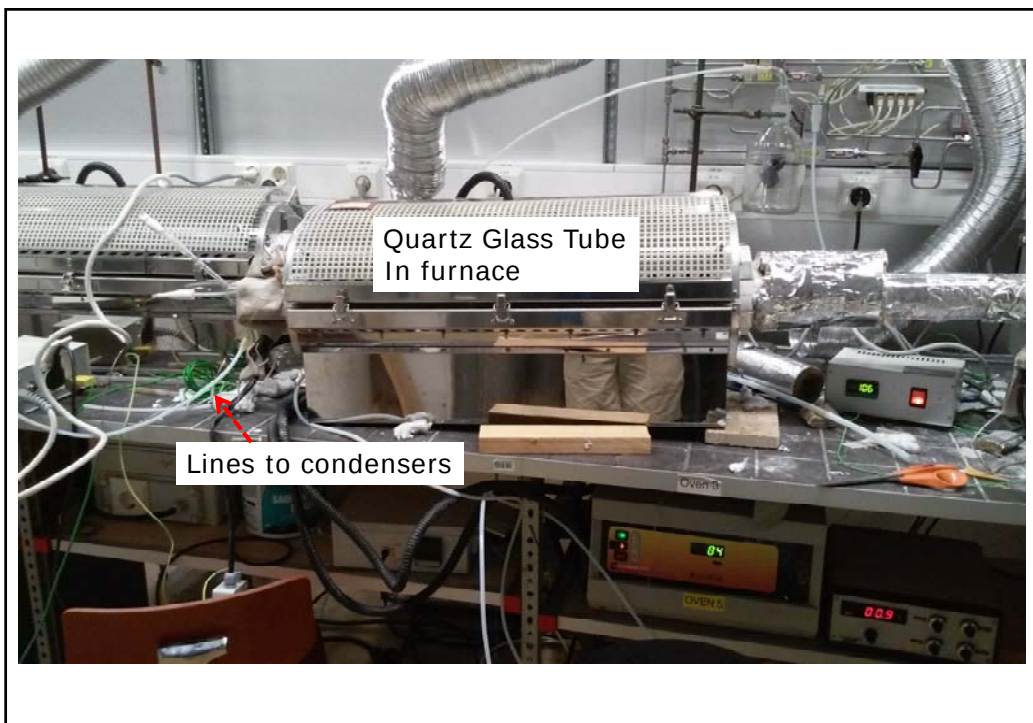
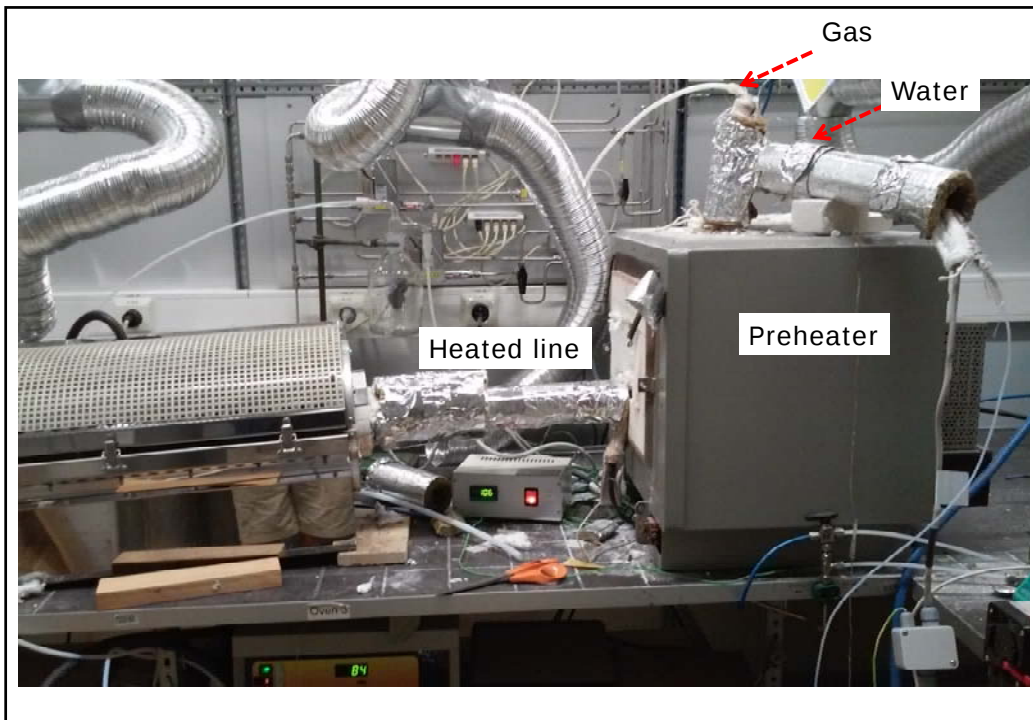


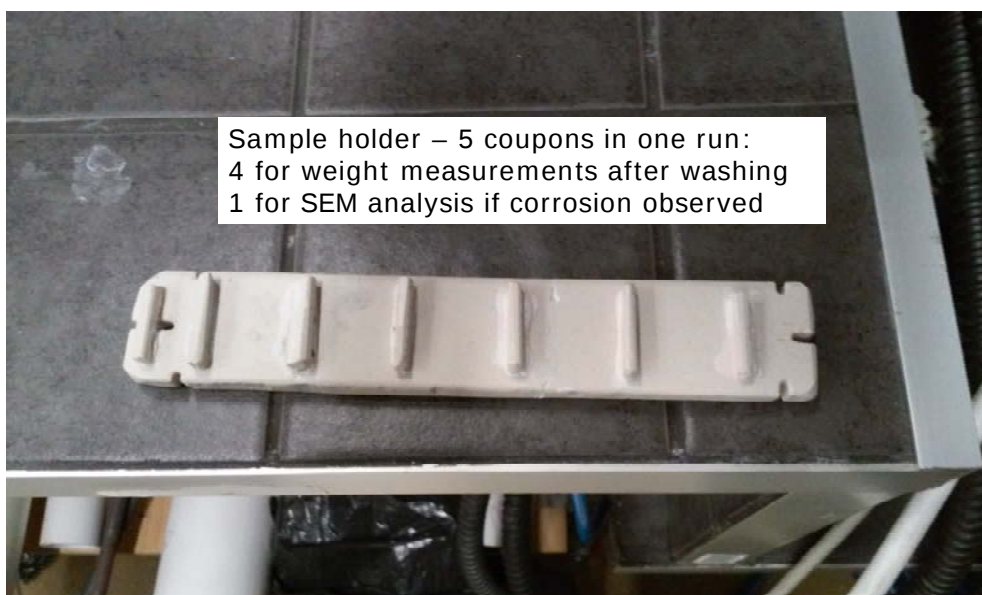
Deliverables – Yr 1 project

- Development of a method to study corrosion at low temperature flue gas conditions (~85-140 °C)
- Completion of 8 runs (2 salts, 4 temperatures, 1 humidity) that will provide some initial information and be the basis for the planning of follow up work next year

Status

- Reactor system set-up and is undergoing testing
- Reactor test time will be established (2h expected to be sufficient)
- Experimental tests will be started after system testing is complete





Experimental Matrix

Run	Salt	Humidity (%)	Temp (°C)	Steel
1	Na ₂ SO ₄	60%	125	Carbon Steel
2	Na ₂ SO ₄	60%	115	Carbon Steel
3	Na ₂ SO ₄	60%	105	Carbon Steel
4	Na ₂ SO ₄	60%	85	Carbon Steel
5	NaHSO ₄	60%	125	Carbon Steel
6	NaHSO ₄	60%	115	Carbon Steel
7	NaHSO ₄	60%	105	Carbon Steel
8	NaHSO ₄	60%	85	Carbon Steel

Gas will be a mix of CO₂, H₂O, O₂ and N₂

Summary

- This first project is expected to validate a method for measuring low temperature corrosion at different temperatures and humidities
- System is set up
- Initial system testing is under way

LIITE IV

ÅA

**Black Liquor Evaporation Book
– projektitarjous 20.3.2014**

Proposal: Black Liquor Evaporation Book

Prepared by: Nikolai DeMartini

This is a proposal to write a book on black liquor evaporation with Jim Frederick. This proposal to SKY is for covering Niko DeMartini's portion of the work. The money for Jim Frederick's time is being proposed to AF&PA. The Table of Contents for the proposed book is attached. The book provides introductory text to the basic principles of black liquor evaporation for young engineers in chemical recovery and detailed black liquor properties and scaling chapters which will serve as both a reference, and as a guide to troubleshooting and resolving scaling problems. This keeps the scope within the areas of expertise of the authors and also allows us to deliver the completed manuscript by 30 June 2015.

Black liquor evaporation will likely be affected by lignin removal in a number of ways. Boiling point, viscosity, solubility limit and the first salt to precipitate may all be affected by lignin removal. This book will include the available public knowledge on the properties of reduced lignin black liquor and evaporator scaling in evaporation of reduced lignin black liquor. Additionally, the available scaling and fouling knowledge can be utilized to predict potential changes in the scaling behavior of reduced lignin Kraft black liquor. A first estimate of solubility limits can be made from the literature and the salt expected to precipitate can be determined from the CO_3/SO_4 ratio. These can be compared to results from Chalmers which will be presented at the ICRC and included in the literature review. This information will provide a first indication of how black liquor evaporation load should be adjusted, in particular to avoid upsets due to fouling. This is a small, but important part of the preparations for full scale implementation of lignin removal.

The cost for Niko's part in this proposed work is 14 750€ not including VAT. This includes a 1000€ honorarium for a European reviewer as well as some money for travel/reporting in Finland. We would suggest Lars Olauson. The proposal to AF&PA will include money for a reviewer in N. America. We would suggest David Clay. This proposal does not include publishing. We will work with SKY and AF&PA to find an agreeable method of publishing. The timeline can be adjusted if necessary to accommodate spreading the budget over two years for example.



Table of Contents

1 Introduction

2 Evaporation Fundamentals

2.1 *Evaporator equipment*

2.1.1 Evaporator hardware

2.1.2 Concentrator hardware

2.1.3 Direct contact evaporators

2.2 *Heat & mass balances in black liquor evaporation*

2.2.1 Design principles for black liquor evaporation

2.2.2 Heat transfer in black liquor evaporation

2.2.3 Heat and mass balances

2.2.4 Instrumentation and monitoring evaporator performance

2.3 *Auxiliary processes*

2.3.1 Soap recovery

2.3.2 Fiber removal

2.3.3 Condensate segregation and stripping

2.3.4 Removal of non-condensable gases

3 Black liquor properties relevant to evaporation

3.1 *Introduction to black liquor properties*

3.2 *Chemical composition of black liquor*

3.2.1 Black liquor composition

3.2.2 Molecular size and conformation of Kraft lignin and polysaccharides

3.2.3 Extractives

3.2.4 Turpentine

3.3 *Thermal and transport properties*

3.3.1 Viscosity

3.3.1.1 How composition and molecular properties of components affect viscosity



3.3.1.2 How wood species and pulping conditions affect viscosity

3.3.1.3 Effect of residual alkali on viscosity

3.3.1.4 Non-Newtonian behavior

3.3.1.5 Reduction of black liquor viscosity by thermal treatment

3.3.1.6 Controlling black liquor viscosity in the mill environment

3.3.2 Boiling point rise

3.4 *Solubility limit*

3.5 *Density*

3.6 *Heat capacity and Enthalpy*

3.6.1 Heat capacity

3.6.2 Heat of dilution

3.6.3 Enthalpy

3.7 *Surface tension*

3.8 *Thermal conductivity*

3.9 *Impact of lignin and hemicellulose removal on black liquor properties*

3.9.1 Lignin removal

3.9.2 Hemicellulose removal

3.10 *Summary*

3.11 *Nomenclature*

3.12 *References*

4 Control of Evaporator Fouling

4.1 *Solubility*

4.2 *Crystallization chemistry*

4.3 *Crystallization processes*

4.4 *Characteristics of scale deposition processes*

4.5 *Salt precipitation and scaling in black liquor evaporation*

4.5.1 Sodium, carbonate and sulfate salts



4.5.2 Sodium oxalate

4.5.3 Calcium carbonate

4.5.4 Aluminosilicate

4.6 *Monitoring and troubleshooting fouling of black liquor evaporators*

4.7 *Design and operating practices to minimize fouling*

4.8 *Cleaning fouled evaporators*

4.9 *Impact of organics removal*

4.9.1 Basic principles of lignin removal processes

4.9.2 Impact of lignin removal on scaling

4.9.3 Basic principles of hemicellulose removal and impact on scaling

5 Research needs in black liquor evaporation

LIITE V

Muiden työryhmien kuulumiset



LTR kokous 3.9.2014

Muut työryhmät



Muiden työryhmien toiminta

Opinnäytetyöpalkinto

- Opinnäytetyön tulee olla valmistunut 1. kesäkuuta 2013 ja 31. toukokuuta 2014 välisenä aikana.
- Sulfaattiselutehtaan talteenotonalueelta
- Kolme hakemusta tähän mennessä:
 - Fanni Mylläri, TTY: Gas–particle equilibrium of alkali metal compounds studied in an aerosol test reactor
 - Kalle-Valtteri Ukonaho, Aalto: Methanol balance of digestion and evaporation plant and methanol utilization possibilities for a kraft pulp mill
 - Antti Kokkonen, OY: Influence of Kraft recovery boiler's main control parameters on reduction degree
- Levittää tietoa palkinnosta, palkinto jaetaan vuosittain

3

SKY Historiikki

- Tekijä Julkaisutuotanto Risto Valkeapää:
 - kirjoittanut useita historiikkeja mm. ETY, Porvoon osuuspankki ja Porvoon Energia,
 - Projekti aloitettu maaliskuussa, tehdasvierailut (paitsi Varkaus) / viirihenkilöiden haastattelut tehty
- Alustava sisältösuunnitelma:
 - Työryhmien esittely; keitä niissä on nyt ja on ollut, mitä ne tekevät ja mitä ovat saaneet vuosien saatossa aikaan. Aineisto tulisi puheenjohtajahaastatteluista ja pöytäkirjoista.
 - Kun työryhmät on käyty läpi, tarkempi kirjan sisältösuunnitelma on saanut substanssipohjaa.
 - Toinen työryhmäesittelyn rinnalla kulkeva strategia on haastatella viirimiehet vanhimmasta päästä alkaen
- Painettu kirja valmis joulukuksi 2014

4

Työryhmien toiminta

Valmistuneet projektit

5

YTR, BAT-dokumentin kommentointi

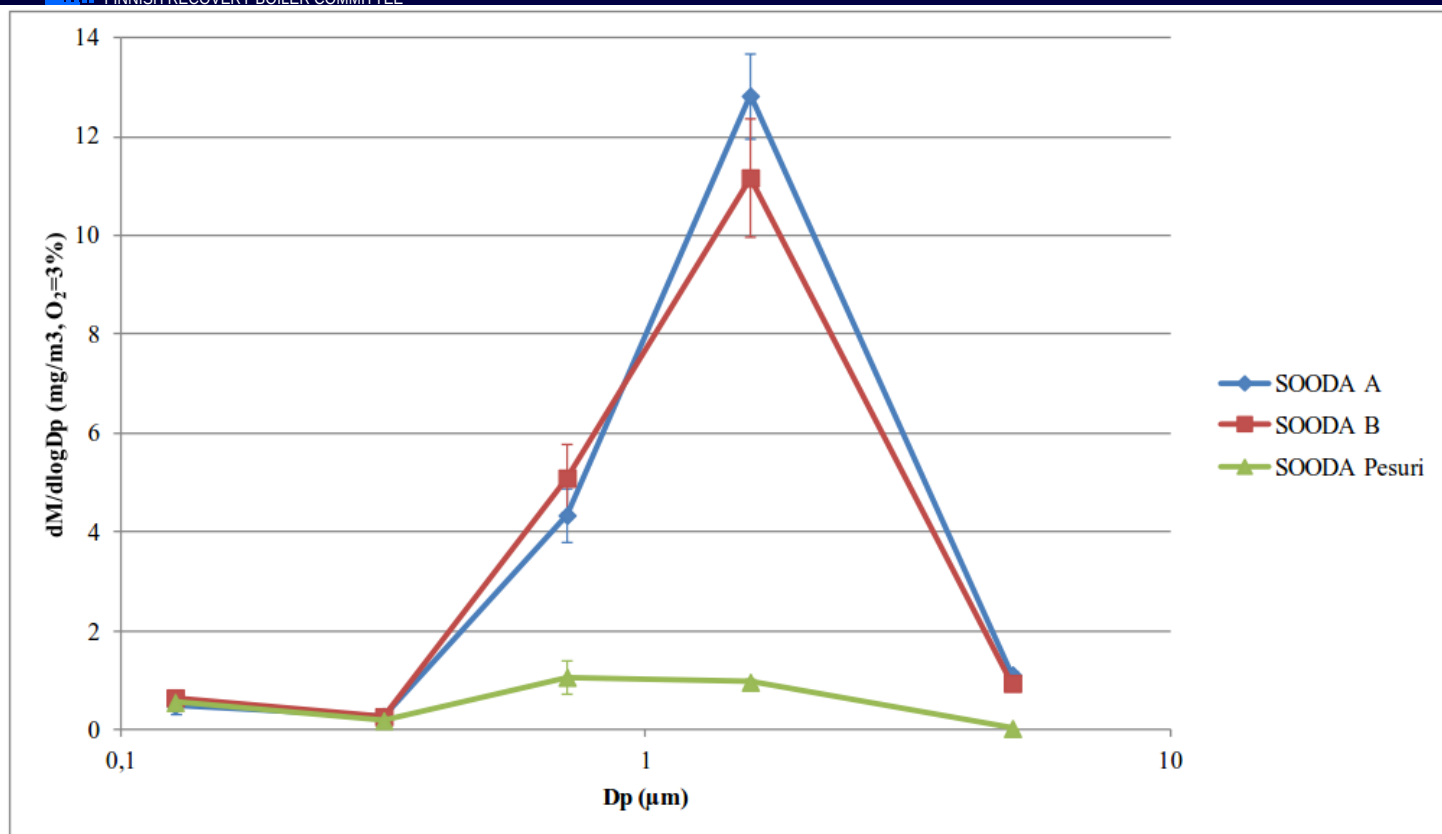
- Muutoksia verrattuna alkuperäiseen ehdotukseen:
 - Päiväkeskiarvot poistettu, paitsi SO₂/TRS
 - CO-raja poistettu
 - NO_x-raja saatu nostettua
- Aikataulu:
 - Toukokuussa 2014: BREFin BAT-päätelmät hyväksyttiin (adoptoitin) IED artiklan 75 mukaisessa komiteamenettelyssä
 - Syksy 2014: Komissio julkaisee virallisesti toimialan BREFin yhteenvedon eri kielillä -> voimaantulo
 - Tehtaiden lupaehdoissa viimeistään 4 vuoden sisällä julkaisusta -> syksy 2018

6

YTR, POPE

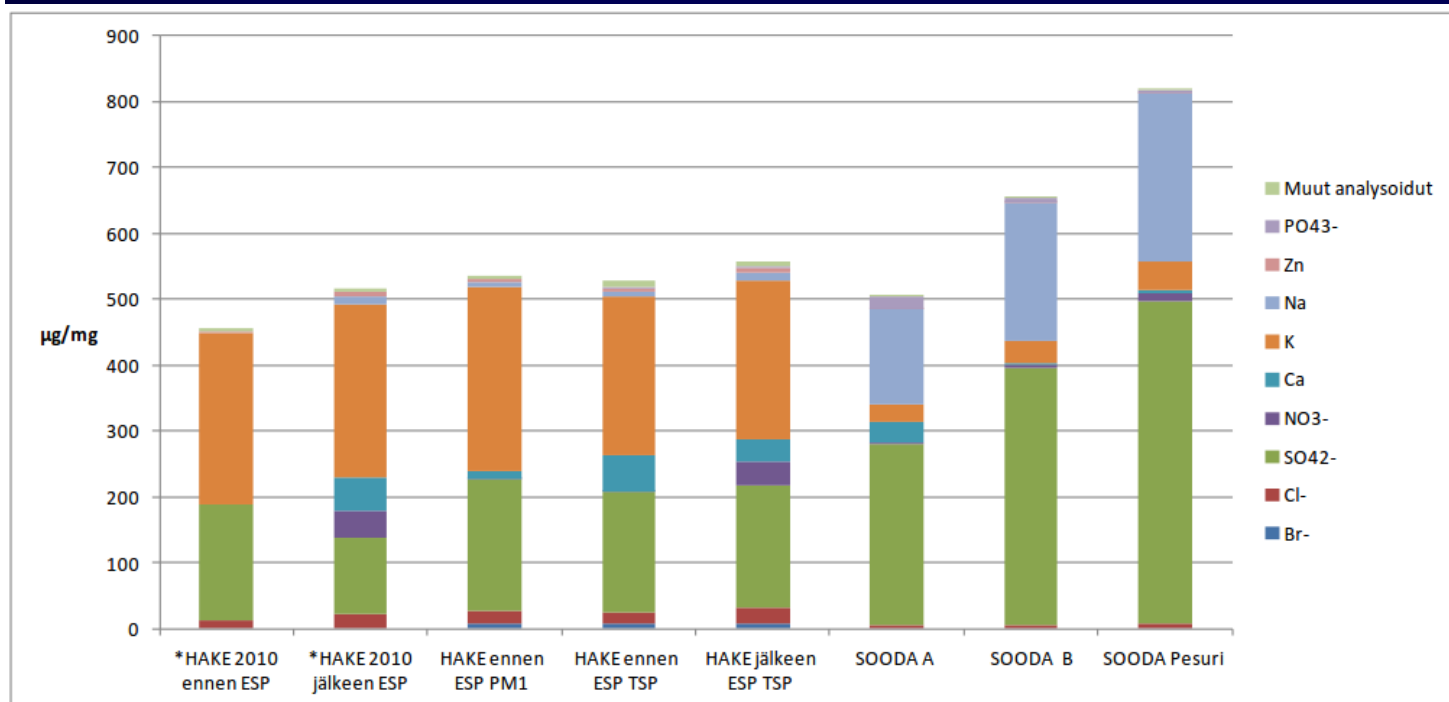
- Soodakattilan mittaukset tehty Kymillä loppuvuonna 2012
 - Mittaukset sekä pesurin että sähkösuodattimen jälkeen, näytteistä analysoitiin hiukkaspitoisuudet, kokojakaumat ja kemiallinen koostumus sekä toksikologiset vasteet.
 - Savukaasupesuri näyttää poistavan hiukkasia suhteellisen tehokkaasti
 - Toksisuustulosten mukaan pesurin jälkeen korkeampi toksisuus kuin sähkösuodattimen jälkeen
 - Meesauunimittausta ei tehty -> UEF (University of Eastern Finland) omalla päätöksellä
- Jatkotutkimus?

7

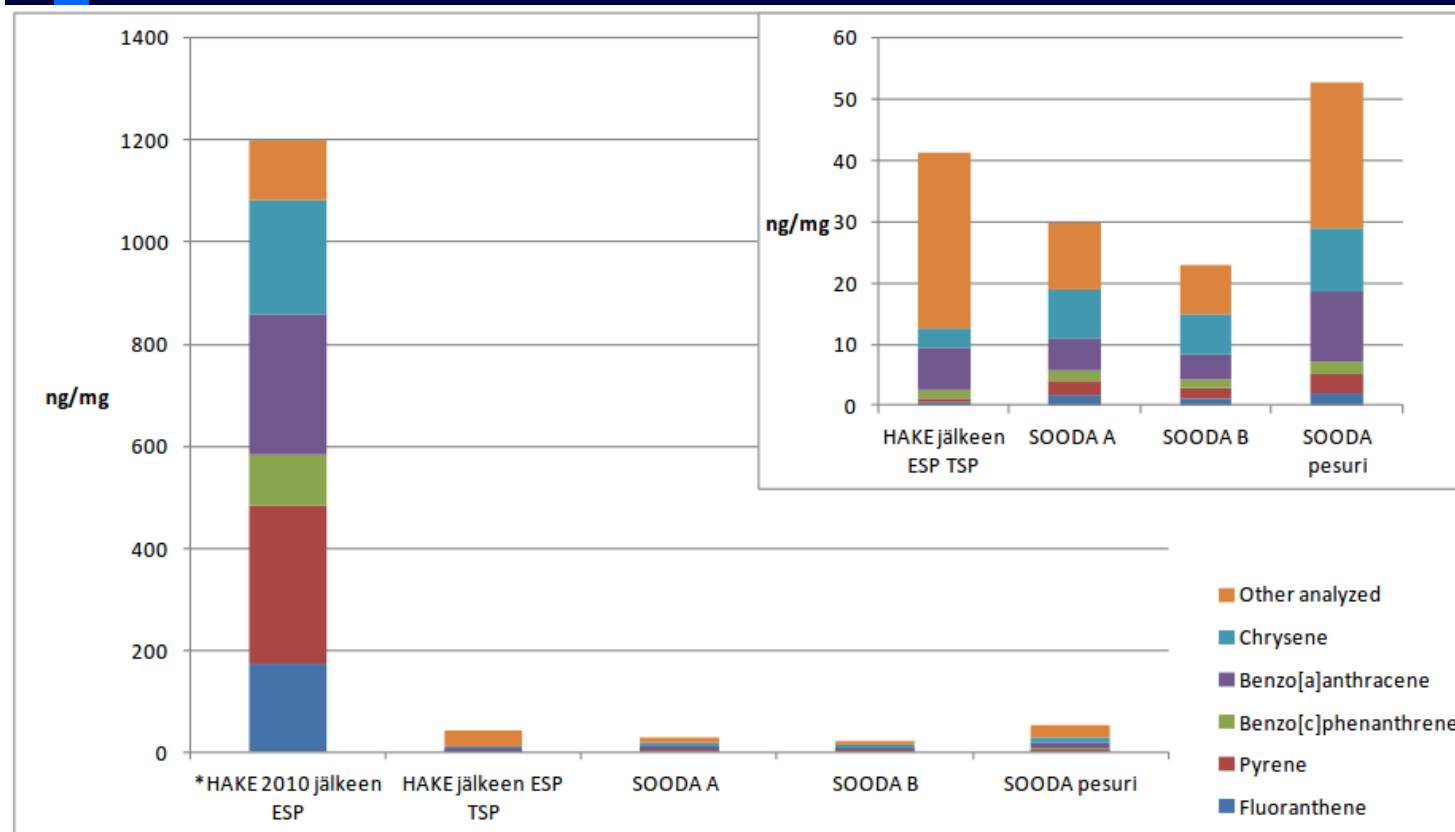


Kuva 4. Hiukkasmassakokojakaumat ja niiden vaihteluvälit sekä sähkösuodattimen että pesurin jälkeisistä näytteistä.

8



Kuva 10. Näytteiden kemialliset koostumukset pääkomponenteittain.



Kuva 9. PAH-yhdisteiden pitoisuudet sähkösuodattimen jälkeen otetuissa näytteissä.

YTR: Hajukaasusuosituksen päivitys

- Päivitystyö valmis
 - suomenkielinen suositus julkaistu 30.10.2013
 - englanninkielisen käännös julkaistu 17.6.2014
- Suosituksen laajentaminen keräilyyn?
 - Räjähdykset tapahtuneet keräilyn puolella, mm. hakesiilo ongelmallinen
 - Millä työryhmällä?

11

YTR: Soodakattilan käynnistys-, pysäytys- ja häiriöjaksojen määrittely

- Dokumentti jossa määritellään soodakattilan käynnistys-, pysäytys ja häiriöjaksot.
- Kysely tehtaille lähetty 1.9.2014
- Uudessa BAT/BREF dokumentissa (Final draft, lopullista ei ole vielä julkaistu) ei ole määritelty parametreja soodakattilan käynnistykselle, pysäytykselle eikä häiriöajolle. -> joku määrittelee tulevaisuudessa -> hyvä olla vaikuttamassa asiaan tässä vaiheessa.

12

KTR: Vauriot

- 1/2014, UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest, Sularänni
- 2/2014, UPM-Kymmene Oyj, Kaukaan sellutehdas, Sularänni 5 ohitusputki ja keittopintaputki
- 3/2014, Metsä Fibre Oy, Äänekoski, Keittopinta
- 4/2014, Metsä Fibre Oy, Äänekoski, Keittopinta
- 5/2014, UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest, Vesipainekokeessa todettiin nuohojen 63 väistössä vuoto
- 6/2014, Stora Enso Oyj, Veitsiluodon sellutehdas, Kattoputket
- 7/2014, Metsä Fibre Oy, Äänekoski, konvektio-osa

13

KTR: Aktiivihiilen mitoituksen varmistus ja optimointi sekä TOC-reduktion varmistaminen, JPAnalysis / Oulun Yliopisto

- Tarkoitus varmistaa suodattimen mitoitus koeajoilla eri virtaamilla ja selvitetään aktiivihiilisuodattimen kustannukset ja toimittajat. Lisäksi vertaillaan kahden TOC-laitteiston antamia tuloksia
- Raportti saatu -> Reijo Hukkanen kommentoi ennen julkaisua
- Oulun tehtaalla suunnitellaan teollisuusmittakaavan aktiivihiilisuodatinta ioninpoistosarjaan anionivaihtimen jälkeen ennen sekavaihdinta. Vesi-Pauli Oy:n hinta-arvio on noin 200 000 euroa. Hiilen määrä noin 10 m³.

14

KTR: TOC-mittaukset MF Kemi

- Tavoite:
 - Selvittää MF Kemin tehtaan soodakattilan ioninvaihtosarjan yhteydessä olevan UV-laitteiston TOC-reduktiotehoa
- Tulokset
 - UV-laitteen päällä ollessa sekavaihtimen jälkeen TOC-pitoisuus oli noin 30% (154 ppm -> 110 ppm) alempi kuin ilman UV:ta mikä vastaa suunnilleen aikaisempia tutkimuksia.
 - Näytteidenotto hetkellä UV-laitteiston kaikki lamput oli toiminnassa ja juuri vaihdettu.
 - Lisäksi orgaanisen hiilen määrä lisääntyy höyrykierrossa eli konsentroituu, mittausten keskiarvo 405 ppm

15

KTR: Suojaussuosituksen päivitys

- Kappale 1 Soodakattila materiaalit ja hitsaukset (KTR):
 - Sihteeri päivittänyt vanhan materiaalin ja teksti käyty läpi KTR:n kokouksessa 14.11.2013, puuttuu teksti päällehitsauksesta
- Kappale 2 Soodakattilapinnoitukset (VTT)
 - VTT päivittänyt pinnoiteosuuden. Osuus hyväksytty 23.1.2013
- Kappale 3 Paineastian korjaukset (KTR)
 - Sihteeri on päivittänyt kappaleen 3 vastaamaan tämän hetken tilannetta. Käytiin läpi ja hyväksyttiin kokouksessa 8.9.2011
- Kappale 4 Soodakattilatarkastukset (Inspecta)
 - Inspecta on päivittänyt suosituksen tarkastusosuuden. Käytiin läpi ja hyväksyttiin kokouksessa 8.9.2011.
- Kappale 5. Soodakattilan vauriot (KTR)
 - Sihteeri kerää viimeisen kymmenen vuoden ajalta tyypillisiä vauriota tietokannasta. Kommentoidaan KTR:n kokouksissa.

16

Projektiehdotuksia

- Sularännit, käyttöongelmat ja soodasulan juoksevuus
- Kustannustehokkain tapa poistaa ammoniakkia talteenottokierrosta
- IE-direktiivin vaikutukset soodakattilan päästörajoihin
- Suolallisen mustalipeän kuivaaineen määrittäminen ja tuloksen ilmaisu
- Lipeäkierron kemiallisten parametrien optimointi
- Lipeäkierron tyyppi