

Suomen Soodakattilayhdistys ry

LIPEÄTYÖRYHMÄN KOKOUS 1/2015

AIKA 21.1.2015 klo 10.00 – 16.00

PAIKKA Valmet Technologies Oy, Lentokentäkatu 11, Tampere

LÄSNÄ

Markus Nieminen	Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Toni Orava	UPM-Kymmene, Kymi, PJ
Jorma Torniainen	Labtium Oy
Timo Saarinen	Metsä Fibre Oy, Rauma
Erkki Välimäki	Valmet Technologies Oy, Tampere
Juha Koskinieniemi	Andritz Oy
Nikolai DeMartini	Åbo Akademi, Turku
Markus Engblom	Åbo Akademi, Turku
Ari Kankkunen	Aalto Yliopisto, Espoo
Kari Ala-Kaila	Metsä Fibre Oy, Rauma

LIITE 1	Labtium/Aalto-yliopisto, Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen – projektin tulokset
LIITE 2	ÅA, CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion – projektin tulokset
LIITE 3	ÅA, Combustion Properties of Reduced-lignin Black Liquors – tutkimus
LIITE 4	ÅA, Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion – esitys
LIITE 5	ÅA, Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion – raportti
LIITE 6	ÅA, Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion, Phase 2 – tarjous
LIITE 7	ÅA, Test apparatus to measure the temperature of deliquescence for salt mixtures relevant to recovery boilers – tarjous
LIITE 8	Muiden työryhmien kuulumiset

JAKELU

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla
Tiedote: Hallitus Yhdyshenkilöt Lipeätyöryhmä
MNN PLA

1 POISSAOLOILMOITUKSET

Kokoukseen olivat estyneet osallistumasta:

Mikko Hupa	Åbo Akademi, Turku
Esa Vakkilainen	Lappeenrannan teknillinen yliopisto
Jouni Hiltunen	Stora Enso Oyj, Varkaus
Sami Metiäinen	Pöyry Finland Oy, Vantaa

Mikko Hupan tilalla kokoukseen osallistui Nikolai DeMartini.

2 ASIALISTA

Hyväksyttiin asialista muutoksitta.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta

4 KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

4.1 Mustalipeän ei-Newtonilaisuus ja pisaroituminen

Ari Kankkunen ja Jorma Torniainen kertoivat projektin tuloksista, LIITE 1.

Tausta:

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

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

Toteutus ja tavoite:

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

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

Tuloksena saadaan kattava tietokanta erilaisten lipeiden ei-Newtonilaisesta käyttäytymisestä.

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

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

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

Kommentteja:

- Jos tehdas tekee itse näytteenoton kustannukset pienevät
- Puhtaan lehtipuulipeän saaminen voi olla hankalaa
- Neljä eri puulaji, saadaanko edustava näyte
- Aalto yliopisto ei itse tee mittauksia vaan hyödyntää olemassa olevaa tietoa
- On-line viskositeettimittaus tehtäisiin Raumalla, toisen projektin ohella
- High molecular ligniinin suhteellinen osuus lipeässä, polysakkaridit hajoaa lämpökäsittelyssä, HM ligniinin vaikutus viskositeettiin. Koivulla lisäksi ksylaani
- Lipeän viskositeettiin vaikuttaa nostavasti matala sulfiditeetti sekä korkea alkalin annostelu
- Leikkausnopeus putkessa, onko yli vai alle 288 s-1?
- Sulzerin mukaan viskositeetin nousu voidaan nähdä pumpun sähkönkulutuksessa, näkyy myös ruiskutusaineessa ja lämpötilassa

Tilanne:

Työ on tehty ja loppuraportti kirjoitusvaiheessa.

Kommentteja esitykseen:

- Esityksessä (LIITE 1) sivulla 9 vertaillaan eri kuiva-ainemittauksia:
 - tehdas tarkoittaa refraktometrin näyttämää arvoa
 - arvot näyttävät menevän ristiin, havulla ja lehtipuulla paineistettu näyte näyttää matalampaa kuiva-ainetta, sekalipeällä korkeampaa -> vaatii useamman näytteen johtopäätöksille
 - sovittiin taulukkoon lisättäväksi teoreettinen kuiva-aine
 - raporttiin lisätään sulfidin hapettumisen sekä flashaamisen vaikutus kuiva-ainemittaukseen -> jos ei vapaata ilmatilaa sulfidi säilyy, mutta kuiva-ainetta kohti muuttuu
- Sivu 10 Analyysit
 - Lisätään ligniinimäärä
- Sivu 12 mustalipeän viskositeetti
 - Lehtipuulla ei-newtonilaisuus korostuu, pienillä leikkausnopeuksilla viskositeetti kasvaa

- Sivun 13 kalibrointi
 - Tähän mennessä ei ole löytynyt referenssiöljyä viskometrille jolla on korkea viskositeetti ja lämpötila 135 C.
 - Andritzin mukaan korkeassa lämpötilassa toimivia siirappeja on olemassa, Juha lähettää lisätietoa
- Sivun 16, Kapillaariviskosimetri
 - Kapillaariviskosimetrin tarkkuus labrassa on $\pm 15\%$
 - Lisätään raporttiin vertailun viskositeettimittauksista: perinteinen tapa vs. kapillaari vs. labramittaus

Aikataulu:

Loppuraportti saadaan helmikuussa, kokouksessa sovitulla kommentilla lisättynä. Tärkeää olisi korostaa kuinka tuloksia voi hyödyntää käytännössä.

4.2 CFD Modeling of Reduced Lignin Black Liquor Combustion, ÅA

Markus Engblom ja Niko DeMartini esitteli yhteenvedon projektin tuloksista, LIITE 2

Tavoite:

CFD modeling for studying what operational changes may be needed when firing reduced lignin black liquor, using Wisaforest recovery boiler CFD model.

- Run 1: Base Case, 100% MCR, flue gas O₂ 3% (wet)
- Runs 2 & 3: 10% and 20% lignin removed, total air adjusted for flue gas O₂ 3% (wet), other variables unchanged -> boiler loading decreases
- Runs 4 & 5: 10% & 20% lignin removed: primary and secondary air reduced to reflect the reduced char carbon load to the lower furnace
- Runs 6 & 7: 10% & 20% lignin removed: droplet size in liquor spray is increased (lower liquor T) to reflect the reduced char carbon load to the lower furnace.

Tilanne:

Kaikki ajot tehty, yhteenveto tuloksista:

- Oletamus on, että pyrolyysikaasujen määrä pysyy samana -> perustuu polttokokeisiin
- CFD-malli kuvaa tilannetta 2 minuuttia muutoksesta -> ei pysyvä tila
- Ligniiniä vähennettäessä (10% tai 20%) keko palaa pois, jos muutoksia ei tehdä.
- Ilmajako muutokset (Case 4-5) ja ruiskutuslämpötilan muutos (Case 6-7) tulokset taulukossa, tarvittavat muutokset tasapainotilaan pääsemiseksi ovat suuria -> näin suuret muutokset eivät mahdollisia todellisuudessa

Parameter	Case 1	Case 4	Case 5	Case 6	Case 7
Lignin reduction	0%	10%	20%	10%	20%
Primary Air	22	20	15	22	22
Secondary Air	43	40	30	43	43
Tertiary Air	35	40	55	35	35
Mean droplet size (mm)	5.7	5.7	5.7	12.5	23
Excess Temperature (°C)	18.4	18.4	18.4	13.7	6.5

- Sekä ilmajako että ruiskutuslämpötilaa tulee muuttaa yhdessä

Kommentit:

- Ligniinin poiston vaikutusta carryoveriin voi ennustaa mallista
- Jatkoprojektissa tulisi tutkia 100% kattilakuormalla -> sellutehtaan kapasiteettia nostetaan ligniininpoiston verran.
- Jatko projekti yhdessä tehtaan/laitetoimittajan (Wisa/Andritz) kanssa

Päätös:

Åbo Akademilta on jo tilattu jatko projekti työlle: [Single Droplet Combustion and Single Particle Modeling of Reduced Lignin Black Liquor](#)

Pisarauunikokeita on kuitenkin tehty jo Åbo Akademiassa, Niklas Vähä-Savon tutkimus, LIITE3.

Päätettiin käyttää rahat kuitenkin lisämallinnuksille, Åbo Akademi revisioi tarjouksen CFD-mallin jatko projektiksi:

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

4.3 [Single Droplet Combustion and Single Particle Modeling of Reduced Lignin Black Liquor, ÅA](#)

Jatko projekti yllä olevalle CFD-mallinnukselle. Hallitus hyväksynyt projektin (aloitus 2015 puolella).

Tavoite:

Single particle experiments allow us to measure a number of different combustion characteristics which can be compared with other liquors and in that way provide some basic knowledge about how reduced lignin black liquor is expected to burn in a recovery boiler: swelling, combustion times, NO and cyanate formation and sulfur release. This data can also be used in a single particle model and in CFD models. This is particularly important in understanding NO emissions, carryover, char burn-out, and sulfate reduction.

Päätös:

Projektiin varatut rahat käytetään CFD-mallin jatko tutkimukselle.

4.4 [Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion, ÅA](#)

Niko DeMartini esittely projektin tulokset (LIITE 4). Myös loppuraportti on saatu Åbo Akademista, LIITE 5.

Tausta:

Projekti on jatko tutkimus aikaisemmille tutkimuksille:

1. [Dew Point Measurements at the Recovery Boilers in Rauma and Heinola](#)
2. [Probe Study of Corrosion in the Economizers of a Kraft Recovery Boiler](#)

Kummassakaan tutkimuksessa ei saatu mitattua happokastepistettä eikä H₂SO₄ tai SO₂-pitoisuuksia. Merkittävää korroosiota havaittiin vasta vesikastepisteen alapuolella >65 °C. Tiedetään kuitenkin, että kattiloissa on esiintynyt korroosiota, jos savukaasun loppulämpötilaa on alennettu. Tämä on tullut tärkeäksi viime vuosina, kun sähkösuotimen jälkeen on kytketty savukaasun jäähdyttimet. Käytetyt materiaalit jäähdytysprosessin jälkeen ovat hiiliterästä.

Tavoite:

- Pidemmällä aikavälillä mahdollistaa alemmat savukaasun lämpötilat = enemmän energiaa talteen savukaasuista.
- Lyhyellä aikavälillä pyritään ymmärtämään syitä matalan lämpötilan korroosioon (miksi ei havaittu tehdaskokeissa vaikka kokemuksia korroosiosta löytyy) laboratoriokokeiden avulla:
 - Kehittää menetelmä tutkia hydroskooppisten suolojen vaikutusta hiiliteräksen korroosioon savukaasun lämpötiloissa (90-140 °C)
 - 8 erilaista koetta (2 suolaa, 4 lämpötilaa, 1 kosteus) josta saadaan alustaa tietoa jatkokokeita varten. 60% kosteus vastaa nuohoimen ohittamaa paikkaa.
 - 4 kappaletta 2x2 cm hiiliterästä paloja per 2 tunnin testi.
 - 0.1 g suolaa (NaHSO₄ tai Na₂SO₄) per näytepala
 - Kaasun koostumus 60% H₂O, 31% N₂, 7% CO₂ & 2% O₂, virtaus 2l/min
 - Korroosiotutkimus: painonmuutos + silmämääräinen tarkastus + SEM

Tilanne / Aikataulu:

Tulokset ja loppuraportti saatu Åbo Akademista.

Yhteenveto tuloksista:

- Natriumvetysulfaattikokeissa (NaHSO₄) havaittiin pistekorroosiota ja raudan hapettumista, joka viittaa happamaan natriumvetysulfaatti korroosioon. Korrosio kasvoi lämpötilan laskiessa, suurimmat pisteet havaittiin 90 °C lämpötilassa.
- Natriumsulfaatinkokeissa Na₂SO₄ rautaoksideja (korroosiota) muodostui 90 °C lämpötilassa ja vähemmän 100 °C, 110 °C ja 120 °C kaasun lämpötiloissa korroosiota ei havaittu
- Savukaasun sisältämät hydroskooppiset suolat voivat imeä itseensä kosteutta savukaasuista vesikastepistettä korkeamassa lämpötilassa. Savukaasujen kosteuden kasvaessa esim. nuohoimen ohittaessa kiinteät suolat liukenevat asteittain ja muodostavat happaman liuoksen joka aiheuttaa korroosiota lämpöpinnoilla. Jokaisella suolalla on oma kriittinen kosteus jolloin liukeneminen alkaa -> Tätä ilmiötä eri suoloilla olisi syytä tutkia tarkemmin.

Jatkoprojekti:

- Åbo Akademin ehdotus jatkoprojektiksi, LIITE 6 (Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion, Phase 2)
 - Selvitetään kosteuden, lämpötilan ja suolojen Na₂SO₄, Na₂CO₃, NaCl, KCl ja niiden yhdistelmien vaikutus hiiliteräksen korroosioon. Yhtenä yhdistelmänä myös kattilatuhka
 - Diplomityö, kustannus 25 000 euroa
- Åbo Akademin toinen ehdotus jatkoprojektiksi, LIITE 7 (Test apparatus to measure the temperature of deliquescence for salt mixtures relevant to recovery boilers)

- Selvittää suolojen (NaHSO_4 , Na_2SO_4 , kattilatuhka) asteittainen liukeneminen savukaasun eri kosteuspitoisuuksissa.
- Kustannus 15 000 euroa.

Päätös:

- Ehdotetaan liitteen 6 mukaista projektia hallitukselle, eri suolojen vaikutusta korroosioon. Ensimmäiset tulokset diplomityöstä olisi saatavilla syksyllä 2015.
- Liitteen 7 mukaiseen tarjoukseen palataan seuraavassa kokouksessa syksyllä 2015.

4.5 Black Liquor Evaporation Book, AA

Tausta:

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.

Book will be written together with Jim Frederick. This proposal to SKY is for covering Niko DeMartini's portion of the work.

Tilanne:

Kirjoitustyö on menossa, ensimmäinen versio tulossa kesäkuussa 2015.

5 PROJEKTITARJOUKSET

6 PROJEKTI-IDEAT:

6.1 Suolallisen mustalipeän kuiva-aineen määrittäminen ja tuloksen ilmaisu

Projektiehdotuksen taustalla on tuhkakierroksen lisääminen haihduttamolle. Kuivaamalla tehty tutkimus antaa entiseen verrattuna tuloksen jossa lisätty tuhkasuola on mukana kuivaainemäärässä. Refralla tehty (Tehdasmääritys) kuivaainemääritys puolestaan ei mittaa periaatteessa näytteessä olevaa liukenematonta suolaa.

Esimerkki tehtaalta: Muutimme haihduttamoa ja otimme suolakierroksen haihduttamolle vuosi sitten. Kuivaainetaso nostettiin polttolipeän refrassa, johon ei tehty muutoksia. n 70 %:sta 76 %:iin. Eli projekti meni täsmälleen suunnitellusti. Laboratorio saa nyt määrittäksessään kuivaainetta > 80 %. Samanaikaisesti haihduttamon muutoksen kanssa ostimme kaksi uutta refraa. Ne molemmat näyttivät ennen viritystä polttolipeässä samaa kuin labramääritys eli >80%, eli ne on alettu myös kalibroida valmistajan toimesta suolallisella lipeällä?

Kysymyksiä:

- On määriteltävä puhutaanko yleensä polttolipeän kohdalla suolallisen mustalipeän kuivaamalla määritetystä kuiva-aineesta, vai perinteisestä kuiva-aineesta, ja onko se määriteltävissä.
- Pitääkö tähän määrittämiseen hankkia refra ja miten se kalibroitaisiin, esim. onko liukenematon suola mahdollista erottaa näyteestä ennen määrittämistä jne.

- Voidaanko Na ja K pitoisuutta käyttää hyväksi.

Onko tämä ihmettely itseasiassa täysin turha. Esim Laitetoimittajat myyvät mielellään haihduttamon jonka lähtötaso on 80 %, mutta entiseen verrattuna se on kuitenkin 75%.

Kuiva-aineesta puhuttaessa täytyy erottaa kolme asiaa:

- liuennut kiintoaine
- liukenematon kiintoaine
- kokonais kuiva-aine

Liuennutta kiintoainetta ei voi määrittää lipeästä jonka kuiva-aine on yli 50%.

Kommentit:

- Refraktometri huomioi vain liuenneet kiintoaineet
- Lämpöarvoa määrittäessä tuhka otetaan huomioon
- Suopapitoisuuden vaikutus refraktometriin
- Refraktometri näyttää kuiva-aine trendin, ei absoluuttinen arvo
- Tuhkallisen ja tuhkattoman ero yleensä ~1,5%
- Refraktomerin laitetoimittaja mukaan projektiin

6.2 Muita projekti-ideoita:

Vierasaineet

- Ongelmina ovat mm:
- soodakattilassa kalium ja kloori, korkeat höyrynärvot vaativat kloorin poistoa, lentotuhkassa vain osa
- meesauunissa fosfori, lähinnä haaste tehtaille jossa ei perinteistä meesasuoatinta - > ei ulosottoa vierasaineille, paitsi meesauunin ESP-tuhka
- Jaottelu voisi olla:
- prosessin kannalta tärkeät
- ympäristön kannalta harmittomat
- ympäristön kannalta haitalliset
- Orko, Inka: Haitallisten metallien ainevirrat sulfaattisellun valmistuksessa. Lisensiaattityö, 130 s.
- Biolietteen vierasaineet:
- Alumiinin poisto mahdollista?
- Missä muodossa alumiini on biolietteessä?
- Lämpötilan vaikutus?
- Kuinka paljon biolietettä voidaan turvallisesti sekoittaa mustalipeään ilman ongelmia? Vierasaineiden pitoisuusrajat.
- Olkisellutehtailla silikaattia poistetaan:
- kalsiumia lisäämällä -> kalsiumkarbonaatti
- pH säädöllä (hiilidioksidi)

Viherlipeäsakan hyötykäyttö:

- vähentää kaatopaikalle menevää tavaraa
- soveltuuko sakka poltettavaksi kuorikattilassa, analyysit meesallisesta ja meesattomasta sakasta. käyttökokemusten perusteella kuorikattilaan annostelu on hankalaa, aiheuttaako korroosiota
- soodasakka ja siistausliete on rajattu ulkopuolelle uudesta jäteverosta
- sammuttajan hiekan osalta tilanne on vielä epäselvä
- Ympäristötyöryhmän aluetta

Orgaanisen aineen poiston vaikutukset

- metsäklusterin biorefinery-hanke
- esim. 50 % ligniinistä pois, mitä muutoksia

Uudet tulipesäkamerat

- sotilastekniikkaa

Hajukaasukomponenttien neste-höyrytasapainojen mallinnus

- Projektiajatus jalostetaan vielä LUT:n toimesta

LTY diplomityö: Sellutehtaan lipeäsäiliöiden optimaalinen koko – toiminnan simulointi

- Kymillä on ylätasoa säätö, kertoo tehtaan säiliöiden tilanteen ja miten tilanteen oletetaan kehittyvän tulevaisuudessa
- Projekti koskee enemmän koko sellutehdasta, hyöty nykyisille soodakattiloille?

Suovan erottuminen

Liuottajan hönkien pesu

Kattilan/haihduttamon likaantuminen

7 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

Muiden työryhmien kuulumiset, LIITE 8.

8 MUUT ASIAT

Ei muita asioita

9 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous sovittiin pidettäväksi 10.9.2015 Andritzilla Ruoholahdessa.

Vakuudeksi

Markus Nieminen