



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**MUSTALIPEITTEN
KARAKTERISOINTITULOSTEN
VERTAILU
KATTILAKOKEMUKSIIN**

Raportti 8/97

Mustalipeitten karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin

Loppuraportti

Suomen Soodakattilayhdistys r.y.

25.11.1997

Mikael Forssén

Sonja Enestam

Rainer Backman

Mikko Hupa

Åbo Akademi

Erik Uppstu

Oy Polyrec Ab

ESIPUHE

Tämä raportti on yhteenveto Suomen Soodakattilayhdistys ry:n teettämän projektin "Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet III" ensimmäisen osan "Mustalipeitten karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin" tuloksista. Projektin rahoittajina olivat Soodakattilayhdistyksen lisäksi Ahlstrom Machinery Oy, Kvaerner Pulping Oy, sekä Tekes kansallisen poltto- ja kaasutustekniikan tutkimusohjelman LIEKKI 2 kautta.

Projektissa suoritettiin kerrostumamittauksia sekä karakterisoitiin lipeät neljällä suomalaisella soodakattilalla. Mittaus- ja karakterisointityön suoritti Åbo Akademin polttotutkimusyksikkö (Förbränningskemiska forskargruppen). Samanaikaisesti kattilamittauksien kanssa tarkasteltiin kattilan käyttäytymistä ulkopuolisen konsultin toimesta. Konsulttina toimi Erik Uppstu, Oy Polyrec Ab:ltä.

Vastuullisena johtajana toimi Åbo Akademiassa Mikko Hupa ja käytännön toteutuksesta vastasi Mikael Forssén. Työn muista osallistujista Mathias Eriksson, Tor Laurén ja Bengt-Johan Skrifvars olivat mukana kattilamittauksien suorittamisessa, Rainer Backman ja Sonja Enestam suorittivat kerrostumanäytteiden ja pölyn koostumuksen ja sulamiskäyrien laskennat Åbo Akademin kehittämällä laskentamallilla.

Projektin toteutusta valvoi Suomen Soodakattilayhdistys ry:n lipeätyöryhmä. Työryhmän puheenjohtajana on toiminut Juha Kouki (UPM-Kymmene Oy) ja sihteereinä on toiminut, projektin alkuvaiheessa, Petri Nieminen ja myöhemmin Juha Hakala sekä Risto Paldanius. Lisäksi on lipeätyöryhmän kokouksiin osallistunut Liva Söderhjelm, Klaus Niemelä, Kurt Sirén (KCL), Tapani Niskonen, Pauli Harila (Metsä-Botnia Oy), Hanna Anttila (Metsä-Sellu Oy), Kauko Janka (Kvaerner Pulping Oy), Kari Saviharju ja Jukka Savolainen (Ahlstrom Machinery Oy).

LIEKKI 2 - ohjelman puitteissa projekti kuului serantaryhmään n:o 5, jonka puheenjohtajana on toiminut Esa Vakkilainen (Ahlstrom Machinery Oy).

Kiitämme kaikkia projektin onnistuneeseen toteuttamiseen osallistuneita osapuolia erinomaisesta yhteistyöstä.

25.11.1997

Mikko Hupa

Mikael Forssén

SISÄLLYSLUETTELO

	Sivu
ESIPUHE	1
SISÄLLYSLUETTELO	2
LISTA TAULUKOISTA	4
LISTA KUVISTA	6
1. TAUSTA	8
2. MENETELMÄT	8
2.1. Karakterisointimenetelmät	8
2.2. Kattilakokemukset	9
3. TULOKSET	10
3.1. Karakterisointitulokset	10
3.2. Kattilamittaukset	11
3.3. Kattilakokemukset	11
3.4 Kattilakokeet (Kattilakohtaiset tarkastelut).	13
3.5 Lyhyt kattiloiden vertailu kuormituslukujen perusteella	14
4. YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	14
Referenssit	15

Taulukot	16
Kuvat	24

Liitteet

- Liite A Tutkimussuunnitelma
- Liite B. Ote raportista "Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet"; "Johdanto"-kappale.
- Liite C. "Flue gas and dust chemistry in four finnish recovery boilers" S.Enestam, M.Forssén, R.Backman, Åbo Akademi University.
- Liite D. Sondimittauksien yksittäiset tulokset.

Taulukot

- Taulukko 1. Lipeäanalyysit kuiva-aine, hiili, rikki, natrium, kalium, kloori, vety, fosfori, magnesium, kalsium ja typpi.
- Taulukko 2. Pisaran palamiskäyttäytyminen. Pyrolyysi-, koksipalamis-, ja kokonaispalamisaika sekä pyrolyysipaisuminen; ilma, 700 ja 800°C. NO muodostumistaipumus 10% O₂, 900°C.
- Taulukko 3. Yksittäispisaran pyrolyysi. Pyrolyysi-, hiili-, rikki-, natrium- ja kaliumhävikki sekä pyrolyysipaisuminen työssä, 700 ja 900°C.
- Taulukko 4. Yksittäispisaran pyrolyysi. Pyrolyysi-, hiili-, rikki-, natrium- ja kaliumhävikki sekä pyrolyysipaisuminen työssä, 700 ja 900°C. Sama kuin Taulukko 3 mutta hävikit annettu prosentteina alkuperäisestä määrästä.
- Taulukko 5. "Carry-over"-pölyn kemiallinen koostumus sekä sulamiskäyttäytyminen laskettu kylmälle ja kuumalle tulipesällä, sulamiskäyrän T₁₅ ja T₇₀.
- Taulukko 6. Kondenssipölyn kemiallinen koostumus sekä sulamiskäyttäytyminen laskettu kylmälle ja kuumalle tulipesällä, sulamiskäyrän T₁₅ ja T₇₀.
- Taulukko 7. Lipeäkarakterisoinnissa käytetty pisteytysasteikko.
- Taulukko 8. Lipeäkarakterisoinnin pisteytystaulukko.
- Taulukko 9. Sondikerrostumat ennen tulistimia, tuulipuoli; kemialliset analyysit, kerrostumien mitattu kasvunopeus, tasapainopaksuus ja kasvuaika sekä kattilan arvioitu carry-over määrä, laskettu kemiallinen koostumus, tarttumis- ja valumislämpötilat.
- Taulukko 10. Sondikerrostumat ennen tulistimia, suojapuoli; kemialliset analyysit, laskennalliset tarttumis- ja valumislämpötilat.
- Taulukko 11. Sondikerrostumat jälkeen tulistimien, tuulipuoli; kemialliset analyysit, laskennalliset tarttumis- ja valumislämpötilat.
- Taulukko 12. Sähkösuodinpöly; kemialliset analyysit, mitattu sulakäyttäytyminen, laskettu kemiallinen koostumus, tarttumis- ja valumislämpötilat.
- Taulukko 13. Kerrostumanäytteiden (tuulipuoli, ennen tulistimia) kemiallinen koostumus ja laskennalliset tarttumis- ja valumislämpötilat.
- Taulukko 14. Sähkösuodinnäytteiden kemiallinen koostumus ja laskennalliset tarttumis- ja valumislämpötilat.
- Taulukko 15. Karakterisointitaulukko kattiloiden käyttäytymisestä.
- Taulukko D-1. Tehdyt sondimittaukset ja tulokset, tehdas A.

- Taulukko D-2. Tehdyt sondimittaukset ja tulokset, tehdas B.
- Taulukko D-3. Tehdyt sondimittaukset ja tulokset, tehdas C.
- Taulukko D-4. Tehdyt sondimittaukset ja tulokset, tehdas D.
- Taulukko D-5. Kerrostumien kasvunopeudet ja tasapainopaksuudet, yhteenveto.
- Taulukko D-6. Kerättyjen sondi- ja pölynäytteiden natrium, kalium, rikki ja kloori. Näytekoodit samat kuin taulukoissa D-1, D-2, D-3 ja D-4.
- Taulukko D-7. Kerättyjen sondi- ja pölynäytteiden kemialliset pitoisuudet (perustuu analyysihin taulukosta D-6). Näytekoodit samat kuin taulukoissa D-1, D-2, D-3 ja D-4.

Kuvat

- Kuva 1. Kaikkien lipeänäytteiden kuiva-aineanalyysit vs näytteenottoajankohta.
- Kuva 2. Kaikkien lipeänäytteiden pyrolyysipaisuminen vs näytteenottoajankohta, ilma 800°C
- Kuva 3. Kaikkien lipeänäytteiden pyrolyysiaika; ilma, 800°C.
- Kuva 4. Kaikkien lipeänäytteiden koksinpalamisaika; ilma, 800°C.
- Kuva 5. Kaikkien lipeänäytteiden kokonaispalamisaika; ilma, 800°C.
- Kuva 6. Lipeitten kemialliset analyysit, hiili, rikki, natrium, kalium, kloori ja vety (% ka).
- Kuva 7. Lipeitten kemialliset analyysit, fosfori, magnesium, kalsium ja typpi (mg / kg ka).
- Kuva 8. Pisaran palamiskäyttäytyminen. pyrolyysi- ja koksinpalamisaika, pyrolyysipaisuminen; ilma, 700 (vasen) ja 800°C (oikea). NO muodostumistaipumus 10% O₂, 900°C.
- Kuva 9. Mitatut NO, CO ja CO₂- profiilit pisaran poltossa, 900°C, 10% O₂. Tehtaan A lipeä.
- Kuva 10. Mitatut NO, CO ja CO₂- profiilit pisaran poltossa, 900°C, 10% O₂. Tehtaan B lipeä.
- Kuva 11. Mitatut NO, CO ja CO₂- profiilit pisaran poltossa, 900°C, 10% O₂. Tehtaan C lipeä.
- Kuva 12. Mitatut NO, CO ja CO₂- profiilit pisaran poltossa, 900°C, 10% O₂. Tehtaan D lipeä.
- Kuva 13. Yksittäispisaran pyrolyysi. Pyrolyysi-, hiili-, rikki-, natrium- ja kaliumhävikki sekä pyrolyysipaisuminen typessä, 700°C, 15 sekuntia.
- Kuva 14. Yksittäispisaran pyrolyysi. Pyrolyysi-, hiili-, rikki-, natrium- ja kaliumhävikki sekä pyrolyysipaisuminen typessä, 900°C, 15 sekuntia.
- Kuva 15. Ilmajäähdytteinen sondi
- Kuva 16. Näytteenottopaikat
- Kuva 17. Sondikerrostumien kasvukäyrät ennen tulistimia, tehdas A.
- Kuva 18. Sondikerrostumien kasvukäyrät ennen tulistimia, tehdas B.
- Kuva 19. Sondikerrostumien kasvukäyrät ennen tulistimia, tehdas C.
- Kuva 20. Sondikerrostumien kasvukäyrät ennen tulistimia, tehdas D.

- Kuva 21. Valokuvat kerostumista ennen tulistimia, tuulipuoli, pitoajat 5, 15 ja 30 minuuttia sekä 3 tuntia: tehdas A.
- Kuva 22. Valokuvat kerostumista ennen tulistimia, tuulipuoli, pitoajat 5, 15 ja 30 minuuttia sekä 3 tuntia: tehdas B.
- Kuva 23. Valokuvat kerostumista ennen tulistimia, tuulipuoli, pitoajat 5, 15 ja 30 minuuttia sekä 3 tuntia: tehdas C.
- Kuva 24. Valokuvat kerostumista ennen tulistimia, tuulipuoli, pitoajat 5, 15 ja 30 minuuttia sekä 3 tuntia: tehdas D.
- Kuva 25. Valokuvat kerostumista jälkeen tulistimien, tuulipuoli, pitoaika 3 tuntia: tehtaas A, B, C ja D.
- Kuva 26. Sähkösuodatinpölyn DTA/TGA käyrät, tehdas A.
- Kuva 27. Sähkösuodatinpölyn DTA/TGA käyrät, tehdas B.
- Kuva 28. Sähkösuodatinpölyn DTA/TGA käyrät, tehdas C.
- Kuva 29. Sähkösuodatinpölyn DTA/TGA käyrät, tehdas D.
- Kuva 30. Kloorin rikastumiskerroin näytteissä ennen ja jälkeen tulistimien sekä sähkösuodatinpölyssä.
- Kuva 31. Kaliumin rikastumiskerroin näytteissä ennen ja jälkeen tulistimien sekä sähkösuodatinpölyssä.
- Kuva 32. Karbonaattipitoisuudet näytteissä ennen ja jälkeen tulistimien sekä sähkösuodatinpölyssä.
- Kuva 33. Kalium- ja klooripitoisuus polttolipeässä, kerrostumissa ja sähkösuodintuhkassa.

MUSTALIPEITTEN KARAKTERISOINTITULOSTEN VERTAILU KATTILAKOKEMUKSIIN

1. TAUSTA

Åbo Akademi on yhteistyössä Suomen Soodakattilayhdistyksen, Ahlström Machinery Oy:n ja Kvaerner Pulping Oy:n kanssa kehittänyt jo useiden vuosien aikana useita uusia mustalipeitten laboratoriokarakterisointimenetelmiä. Menetelmillä on pyritty kuvaamaan lipeitten käyttäytymistä soodakattilaolosuhteissa. Näiden aikaisempien töitten tuloksia on raportoitu mm. viitteissä /1-3/.

Tämän jatkotyön tavoitteena on ollut vertailla näiden uusien lipeiden karakterisointimenetelmien antamia tuloksia vastaavia lipeitä polttavien kattiloiden käyttökokemuksiin. Jatkotyö on osa kansallista poltto- ja kaasutustekniikan tutkimusohjelmaa LIEKKI 2 ja sen projektinimi on "Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet III", projektinnumero on 516 ja työ kuuluu Seurantaryhmään 5. Projektin yksityiskohtaisempi suunnitelma on liitteenä A.

Tässä raportissa keskitytään projektin ensimmäiseen osaan "Lipeitten karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin". Projektin toinen osa "Natriumin vapautumisen jatkotutkimukset" koostuu laboratoriotöistä, joissa selvitetään mekanismeja joiden kautta osa lipeitten sisältämästä natriumista vapautuu hienona pölynä pisaroitten palamisen yhteydessä. Nämä natriumin vapautumistutkimusten tulokset esitetään erillisessä raportissa.

Käsillä olevassa raportissa esitetty työ keskittyy neljän suomalaistehtaan mustalipeänäytteiden karakterisointiin ja karakterisointitulosten vertailuun kattiloilta saatuihin kokemustietoihin. Tarkoituksena oli näin selvittää, missä määrin lipeitten laboratorio-olosuhteissa määritetyt ominaisuudet tulevat ilmi kattiloiden normaalissa käyttäytymisessä.

2. MENETELMÄT

2.1. Karakterisointimenetelmät

Lipeitten karakterisointi perustuu Åbo Akademin yksittäispisaroitten polttotesteihin, joista tärkeimmät ovat seuraavat:

- (i) pisarapolttotesti (ilma, 700 ja 800°C): karakteristiset palamisajat ja pyrolyysivaiheen paisuminen
- (ii) pisan pyrolyysitesti (typpikehä, 15 s, 700 ja 900°C): painohäviö (l. pyrolyysisaanto), lisäksi rikin, natriumin, kaliumin ja hiilen vapautuminen)
- (iii) typpioksidimuodostustesti (900°C, 10 % O₂)

Lisäksi lipeille laskettiin Åbo Akademin kehittämällä laskentamallilla pölyn koostumus ja sulamiskäyrät, ja edelleen pölyn "tarttumislämpötila" T₁₅.

Karakterisointimenetelmiä on yksityiskohtaisemmin kuvattu liitteessä B sekä viitteissä /2-3/.

Karakterisoinnilla oli tarkoitus saada tietoa mm. seuraavista lipeisiin liittyvistä ominaisuuksista:

- lipeitten "poltettavuus", eli palaako lipeä nopeasti vai hitaasti ja onko lipeällä taipumus muodostaa kasvava keko (paisumisluvut, karakteristiset palamisajat),
- lipeitten taipumus muodostaa pölyä (natriumin vapautuminen yksittäispisaran poltossa),
- poltossa muodostuvan pölyn koostumus ja likaamistaipumus: kuinka syvälle savukaasukanavaan pöly on tarttuvassa tilassa (tarttumislämpötila, T_{15}),
- typpioksidin muodostus,
- rikkidioksidin muodostus (rikin vapautuminen; riippuu tietysti myös ratkaisevasti poltto-olosuhteista).

2.2. Kattilakokemukset

Saatuja lipeäominaisuuksia vertailtiin kultakin neljältä kattilalta saatuun kokemustietoon. Kokemustietoa kerättiin mm. seuraavin selvityksin:

(i) Kattilan ajotiedot:

- kattilan kuormataso
- polttolipeän kuiva-aine
- lipeän ruiskutuspaine ja -lämpötila
- päästö- ja savukaasuanalyysit (NO_x , SO_2 , CO , O_2)
- sulan reduktio
- nuohoushöyryn kulutus

(ii) "Subjektiiiviset" tiedot kattilan käytettävyydestä ym.:

- lipeän poltettavuus ja tulipesän alaosan toiminta
- savukaasukanavan likaantumistaipumus (tulistimet, keittoputket, ekonomaiseri, muut)

Kohtien (i) ja (ii) tietojen keräämisestä vastasi ulkopuolisena, projektin konsulttina Erik Uppstu, joka teki tarkastuskäynnit kaikilla neljällä kattilalla.

(iii) Kattiloilta kerätyt pölynäytteet:

- sondinäytteet ennen tulistinta

- sondinäytteet tulistimien jälkeen
- pölynäyte sähkösuotimelta

Sondinäytteet valokuvattiin ja niiden paksuus mitattiin. Lisäksi valikoiduista näytteistä tehtiin märkäkemialliset alkuaineanalyysit. Tulosten perusteella saatiin kvantitatiivinen tieto pölyfraktioitten (carry-over ja kondenssipöly) tarttuvuudesta sekä carry-overpölyn määrästä tulistimille tultaessa.

3. TULOKSET

3.1. Lipeitten karakterisointitulokset

Tutkimuksessa mukana olleilla neljällä kattilalla kerättiin kattilamittauksien aikana 6-7 mustalipeänäytettä. Näiden näytteiden yksittäispisarapolttokokeiden (800°C, 21% O₂) tulokset on esitetty Kuvissa 1-5. Lipeiden tuloksissa ei esiintynyt eroja ja lähempään tarkasteluun valittiin lipeänäyte joka oli otettu jokaisen mittauskampanjan puolivälissä. Lipeitten analyysitulokset on koottu Taulukkoon 1 ja Kuviin 6 ja 7. Yksittäispisarapolton (700 ja 800°C, 21%O₂ sekä 900°C, 10%O₂) tulokset esitetään Taulukossa 2 ja Kuvissa 8-12. Pyrolyysitestien (700 ja 900°C, 100% N₂) tulokset esitetään Taulukoissa 3 ja 4 sekä Kuvissa 13 ja 14.

Mustalipeäanalyyseista ja karakterisointikokeiden tuloksista laskettu carry-over ja kondenssipölyn koostumus ja sulamiskäyttäytyminen on annettu Taulukoissa 5 ja 6. Laskennat on suoritettu kahdelle eri tapaukselle, "kylmä" ja "kuuma" tulipesä. Näiden kahden tapauksen eroina on tulipesän lämpötila sekä muodostuvan carry-over pölyn määrä. Laskennan teoria ja rutiinit on läpikäyty tarkemmin Liiteessä C.

Saadut tulokset on koottu yhteiseen tarkasteluun pisteyttämällä kukin esitetty ominaisuus yhdenmukaisella asteikolla skaalalla yhdestä viiteen (Taulukko 7). Skaala perustuu karakterisointiprojektin kahdessa ensimmäisessä osassa saatuihin koetuloksiin. Skaalassa on huomioitu että tämän työn lipeät olivat polttolipeitä. Tarkasteltavana oli:

- Poltettavuus ja keon käyttäytyminen.
- Pölyn muodostumistaipumus.
- Pölyn tarttuvuus.
- SO₂ muodostumistaipumus.
- NO muodostumistaipumus.

Skaalauksen tarkoituksena on antaa tieto siitä, miten kukin ominaisuus suhtautuu verrattuna muihin lipeisiin. Skaalauksen lukuarvo pyrittiin asettamaan siten, että seuraavat määreet saatiin sopimaan kullekin ominaisuudelle:

- 1 = poikkeuksellisen epäedullinen
- 2 = epäedullinen

3 = normaali

4 = edullinen

5 = poikkeuksellisen edullinen

Taulukossa 8 on esitetty yhteenvetoarvio kaikista neljästä tutkitusta lipeästä yo. pisteytystä käyttäen.

3.2. Kattilamittaukset

Kuva 15 näyttää ilmajäähdytteisen sondin rakenteen ja Kuva 16 mittauspaiikat. Kattiloilla tehtyjen sondimittausten tuloksia on sekä taulukoissa 9-14 että Kuvissa 17-33 ja Liitteessä D.

Sondikerrostumien "tuulipuolen" paksuus ennen tulistimia eri näytteenottoajoilla antoi käyrät Kuvissa 17-20. Näitten käyrien lineaarisen alkuosan perusteella voitiin arvioida /4/ carry-overhiukkasten määrä kussakin kattilassa koejakson aikana (Taulukko 9). Samaan Taulukkoon 9 on myös koottu ennen tulistimia kerättyjen sondikerrostumien analyysitulokset sekä näiden pohjalta lasketut tarttumis- ja valumislämpötilat. Taulukoissa 10 ja 11 on lisää sondikerrostumien analyysituloksia.

Valokuvat sondien, ennen tulistimia, tuulipuolen kerrostumista on esitetty Kuvissa 21-24. Kuva 25 näyttää millaiselta tulistimien jälkeen pidetty sondin tuulipuolen kerrostumat näytti kolmen tunnin jälkeen eri kattiloilla.

Taulukossa 12 esitetään sähkösuodatinpölyn analyysitulokset sekä niiden pohjalta lasketut tarttumislämpötilat. Differentiaalitermoanalyysimittauksista saadut ensimmäisen sulamisen ja viimeisen sulamisen lämpötilat ovat myöskin Taulukossa 9. Kuvat 26-29 antavat sähkösuodatinpölyillä tehtyjen differentiaalitermoanalyysimittausten (DTA) kuvat.

Kuvat 30-32 antavat näytteiden rikastumiskertoimet kloorille, kaliumille ja karbonaatille. Kuva 33 näyttää lipeiden sekä sondi- ja sähkösuodatinpölynäytteiden kalium- ja klooripitoisuudet.

Taulukoissa 13 ja 14 verrataan kerättyjen pöly- ja sondinäytteitten analyysi- ja sulamistuloksia lipeäkarakterisoinnin arvioihin (vrt. Taulukot 5-6).

Kattiloiden tärkeimpiä tietoja on esitetty yhdessä kattila-asiantuntijan antamien arvioiden kanssa Taulukossa 15.

Liitteessä D on listattu kaikki suoritettut sondimittaukset ja niiden tulokset.

3.3. Kattilakokemukset

Erik Uppstun tekemien kattilatarkastusten tulokset on esitetty yhteenvetovertailuna Taulukossa 15. Kattila-asiantuntijan tehtävä projektissa oli arvioida lipeitten käyttäytymistä neljässä tutkitussa kattilassa.

Osa lipeälaadun vaikutuksista on selvästi mitattavissa, esim. päästöt ja reduktioaste mutta esim. keon käyttäytyminen ja pisaran muodostuminen on sitä vastoin paremman menetelmän puuttuessa arvioitava silmämääräisesti.

Soodakattilaprosessin onnistumiseen vaikuttaa kolme päätekijää: kattilan rakenne, ajotapa ja polttoaine (lipeä). Koska tutkimuksen kohteena on lipeän ominaisuuksien vaikutus polttoon, täytyy mahdollisuuksien mukaan teoreettisesti poistaa tai ainakin huomioida kattilan ja ajotavan vaikutukset.

Selvimpiin vertailukohteiden eroihin kuuluu kuormitustaso. Tässä suhteessa vertailukelpoisiin tuloksiin voidaan pyrkiä laskemalla suhteelliset kuormat. Ongelmana on kuitenkin se että ei ole määriteltävissä sellainen suhteellinen kuorma joka yksiselitteisesti ja tasapuolisesti huomioisi kaikki tähän liittyvät seikat.

Seuraavassa on esitetty tärkeimmät käytettävissä olevat kuormitusparametrit.

Pohjarasitus perustuen poltettuun kuiva-ainemäärään ($\text{tka}/24\text{hm}^2$), on helposti laskettava mutta karkea tapa ilmaista suhteellista kuormaa.

Pohjarasitus perustuen kehitettyyn höyrymäärään ($\text{th}/24\text{hm}^2$), korreloi edellistä paremmin esim. lämpö- ja savukaasumäärän kanssa. Sen lisäksi höyrymäärän mittaus on käytännössä luotettavampi ja tarkempi kuin ka-virran.

Pohjarasitus perustuen vapautuneeseen lämpöön (kW/m^2), poistaa edelliseen verrattuna esim. syöttöveden ja höyryn parametrien erot ja kuvaa siten todellisuutta edellisiä tapoja tarkemmin. Tämä parametri vaatii käytännössä lämpötaseen laatimisen ja edellyttää näin ollen pitkän laskutoimituksen lisäksi esim. lipeäanalyysin tuntemisen.

Pohjarasitus perustuen syntyneeseen savukaasumäärään ($\text{m}^3\text{n}/\text{hm}^2$), kuvaa savukaasuvirran keskinopuden ylöspäin tulipesässä NTP:ssä (NTP tarkoittaa että kaasu on normitilassa, eli lämpötila= 0°C ja paine=1bar). Jakamalla näin määritelty lukuarvo luvulla 3600 saadaan suoraan keskimääräinen savukaasujen pystysuuntainen virtausnopeus w_0 NTP:ssä.

Tilavuusrasitus perustuen kehitettyyn höyrymäärään ($\text{th}/\text{m}^3\text{h}$), kuvaa karkeasti koko tulipesätilavuuden kuormitustilan, ja antaa edellisten kuormitusmääritelmien lisäksi viitteitä tulipesän loppulämpötilasta (ts. savukaasun lämpötilasta heti tulipesän jälkeen)

Tilavuusrasitus perustuen syntyneeseen savukaasumäärään ($\text{m}^3\text{n}/\text{m}^3\text{h}$), kuvaa savukaasujen keskimääräisen viipymän tulipesässä. Tämän luvun käänteisarvo kerrottuna 3600:lla antaa savukaasun viipymän sekunneissa NTP-tasolla. Ko. tilavuusrasitus antaa myös viitteitä carry-over-partikkeleiden iästä.

Laskennallinen tulipesän loppulämpötila ($^\circ\text{C}$) antaa luotettavan arvon keskimääräisissä olosuhteissa, mutta ei mitenkään ota huomioon eroja tulipesän virtauskentissä.

Sopivasti yhdistämällä yllä olevia parametreja saadaan ainakin muodollisesti kuormituseroja kattava järjestelmä. Kaasun nopeus w_0 kuvaa kuorman vaikutuksen

carry-over-määrään, viipymä antaa tietoa kaasun ja pisaroiden iästä ja loppulämpötila on siis savukaasun lämpötila sen poistuessa tulipesästä.

Tunnusluvut antaisivat luotettavan kuvan kuormavaihteluiden vaikutuksista jos identtiset kattilat ajettaisiin samalla tavalla. Käytännössä eri kattiloita vertailtaessa niiden virtauskentät poikkeavat siinä määrin toisistaan, että tunnuslukuja voi käyttää lähinnä vain suuntaa antavina.

Toisaalta kuormitusluvut kuvaavat melko tarkasti tulipesän päämittojen antamat mahdollisuudet saavuttaa tietyt tavoitteet. Jos esimerkiksi laskennallinen tulipesän loppulämpötila kahdessa kattilassa on sama, mutta mitatut lämpötilat poikkeavat selvästi, voidaan väittää että polttoprosessi toimii paremmin siinä kattilassa missä ko. lämpötila on alempi.

3.4 Kattilakokeet (Kattilakohtaiset tarkastelut).

Kattila A

Silmiinpistävä oli lipeäruiskujen huono toiminta. Pisarakoko vaikutti suurelta, minkä seurauksena keko oli suhteellisen raaka (muodostunut "kypsymättömistä" pisaroista) ja näin ollen rauhaton, epätasainen, tiivis ja kuormaan nähden kylmä. Keko pidettiin matalana voimakkailla alailmoilla. Pisarasuihkut osuivat myös seiniin joilta kuivuva aine putosi isoina kappaleina kekoon. Lievä "pyörrepoltto" vahvisti seiniin tarttumista.

Sulan tulo ränneistä oli jonkin verran epätasaista, mutta yksikään niistä ei mennyt tukkoon.

Tertiäritasolla koksien palamisvaiheessa olevat pisarat tulivat runsaina ryöppäyksinä näkyviin. Tulistinalueen alaosassa näkyi selvä lämpötilan huojunta ja vähäinen määrä kipinäintiä. Tällä alueella ei havaittu pysyvää epäsymmetriaa.

Kattila B

Tässä kattilassa käytettiin samanlaiset lipeäruiskut kuin A:ssa, ja seuraamukset olivat lähes samanlaiset. Pisarakoko oli tarpeeseen nähden vähän pienempi kuin kattila A:ssa, minkä ansiosta haittavaikutukset olivat pienemmät. Keko oli kuitenkin muhkurainen tulipesän keskialueella ja sen lämpötila matala. Lähellä seiniä ei ollut kuin nimeksi materiaalia. Sula virtasi herkästi ja tasaisesti.

Tertiäritasolla näkyi paljon lähes loppuunpalaneita pisaroita. Määrä pysyi lähes vakiona.

Savukaasujen lämpötila lähellä sivuseiniä tulistinalueella oli kuormitukseen nähden hyvin matala, mutta keskiosa oli kuuma. Keskellä näkyi myös loppuunpalaneita pisaroita ja silloin tällöin syttyvää kaasua. Huojuntaa ei havaittu.

Kattila C

Myös tämän kattilan ruiskut kehittivät tarpeettoman suuret pisarat. Keko oli selvästi kuumempi kuin A:ssa ja B:ssä, vaikka sen lämpötila ei saavuttanut huippuarvoja. Koko oli pieni, muoto epätasainen mutta palaminen vakaa. Sulan virtaus oli tasainen.

Tertiäärialueella näkyi runsaasti lentäviä, ei vielä syttyneitä pisaroita.

Tulistinalueella havaittiin hidas lämpötilan huojunta. Suuria ja tuoreen näköisiä kipinöitä esiintyi harvaksen.

Kattila D

Lipeäruiskut toimivat suhteellisen hyvin ja pisarakoko vaikutti sopivalta. Keko oli isohko, tasainen, vakaa ja hyvänlaatuinen. Sen lämpötila ei kuitenkaan yltänyt ihan huippulukemiin. Sulan virtaus oli hyvin tasainen.

Lentäviä pisaroita tai kipinöitä ei näkynyt missään. Tulistinalueella havaittiin lämpötilan huojunta.

3.5 Lyhyt kattiloiden vertailu kuormituslukujen perusteella

Kuten aikaisemmin on esitetty kuvaavat kuormitusluvut vain potentiaalisia mahdollisuuksia. Ajotapa ja lipeän laatu ratkaisevat mille tasolle tulos todellisuudessa asettuu.

Suurin savukaasujen nopeus löytyy kattila D:n ja pienin C:n pesästä. A ja B asettuvat näiden kahden puoleenväliin. D:ssä on siis suurin riski että pisarat lähtevät lentoon ylöspäin.

Kaasujen viipymä on selvästi lyhyin B:ssä (6,3s) ja pisin C:ssä (10,8s). A (7,7s) ja D (7,9s) asettuvat edellisten välimaastoon. Voidaan näin ollen odottaa "tuoreita" kaasuja ja pisaroita B:stä ja pisimmälle kehittyneitä C:stä.

Matalin loppulämpötila on odotettavissa ennen C:n (869°C) ja korkein ennen B:n tulistinta (929°C). D ja A ovat lähekkäin edellisten puolessavälissä (899 ja 904°C).

4. Yhteenveto ja johtopäätökset

Neljän tehtaan lipeänäytteet analysoitiin ja karakterisoitiin Åbo Akademin uusilla menetelmillä ja tuloksia verrattiin kattiloilta saatuihin mittaus- ja kokemustietoihin.

Tehdyt laboratoriotestit onnistuivat kaikki varsin hyvin ja lipeitten poltto-ominaisuuksille saatiin toistettavat ja varsin luotettavat tulokset.

Lipeät osoittautuivat monessa suhteessa varsin toistensa kaltaisiksi, mikä vaikeutti kattilakokemusten ja lipeitten ominaisuuksien vertailua.

Poltettavuuden osalta lipeät poikkesivat toisistaan varsin vähän. Paisumisluvut olivat kaikilla neljällä lipeällä lähellä toisiaan, samoin kokonaispalamisajat. Pyrolyysisaannon osalta myös erot jäivät vähäisiksi.

Typpioksidin muodostumistaipumuksen suhteen erot olivat selvempiä, ja lipeät B ja C olivat selvästi enemmän typpioksidia tuottavia kuin lipeä D tai lipeä A, jonka NO-muodostustaipumus oli pienin.

Pölyn koostumuksen ja tarttuvuusominaisuuksien suhteen erot olivat myös selvästi havaittavia. Lipeä B antoi selvästi epäedullisimman kondenssipölyn koostumuksen ja siis alhaisimman tартtumislämpötilan.

Lipeäanalyysiin ja laboratoriokarakterisointeihin perustuvat kondenssipölyn koostumusarvot vastasivat varsin hyvin kattiloilta kerättyjen sähkösuodinpölynäytteitten koostumusarvoja.

Carry-over -pölyn osalta vertailu oli vaikeampaa, koska kattiloilta ei saatu varsinaista carry-over -näytettä, vaan carry-over -pölyn koostumuslaskentatuloksia verrattiin tulistinondikerrostumiin, joiden koostumus kuitenkin aina poikkeaa pidennetyn savukaasukosketuksen takia "tuoreen" carry-over -pölyn koostumuksesta mm. karbonaatin ja kloridin osalta.

Karakterisointitulosten vertailu kattilan käytettävyyteen, likaantumistaipumukseen, keon toimintaan jne. osoittautui vaikeaksi kahdesta syystä:

(i) monien kattilan ajokokemusten mittaaminen ja dokumentointi objektiivisesti ja kvantitatiivisesti on erittäin vaikeaa

(i) kattiloilla käytännössä havaittavat erot mm. tulistimien likaantumisessa tai keon käyttäytymisessä ym. ovat niin voimakkaasti riippuvaiset - paitsi lipeän ominaisuuksista - myös kattilan ajomallista, että lipeästä johtuvien erojen esiin saaminen tulee vaikeaksi.

Referenssit

1. BACKMAN, R., HUPA, M., SÖDERHJELM, L., "Mustalipeän polttotekniset ominaisuudet, loppuraportti.", Combustion Chemistry Research Group, Report 96-9, ISBN 951-650-848-0, 1996.
2. WHITTY, K., BACKMAN, R., FORSSÉN, M., HUPA, M., RAINIO, J., SORVARI, V., "Liquor-to-Liquor Differences in Combustion and Gasification Processes: Pyrolysis Behavior and Char reactivity", *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol. 23(3) J119-J128, March 1997.
3. FORSSÉN, M., HUPA, M., PETTERSSON, R., MARTIN, D., "Nitrogen Oxide Formation during Black Liquor Char Combustion and Gasification." *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol. 23(9), J439-J446, September 1997.
4. BACKMAN, R., SKRIFVAR, B.-J., HUPA, M., SIISKONEN, P., MÄNTYNIEMI, J., "Flue Gas and Dust Chemistry in Recovery Boilers with High Levels of Chlorine and Potassium", *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol. 22(4), J119-J126, March 1996.

Taulukot

		Tehdas				minimi	maksimi
		A	B	C	D		
ka	%	75.6	77.1	82.8	73.9	73.9	82.8
C	% ka	29.8	31.1	30.7	30.8	29.8	31.1
S	% ka	5.97	6.15	7.14	5.31	5.31	7.14
Na	% ka	19.9	19.1	20.2	19.3	19.1	20.2
K	% ka	2.21	2.49	1.13	3.10	1.13	3.10
Cl	% ka	0.24	0.53	0.29	0.35	0.24	0.53
H	% ka	3.90	3.10	3.10	3.10	3.1	3.9
P	mg/kg ka	59.3	74.9	96.5	98.8	59.3	98.8
Mg	mg/kg ka	161	187	141	181	141	187
Ca	mg/kg ka	144	98.2	163	308	98.2	308
N	mg/kg ka	460	800	770	670	460	800

Taulukko 1. Lipeäanalyytit kuiva-aine, hiili, rikki, natrium, kalium, kloori, vety, fosfori, magnesium, kalsium ja typpi.

		Tehdas				minimi	maksimi
		A	B	C	D		
700°C							
pyrolyysiaika	s	2.5	1.9	1.9	2.3	1.9	2.5
koksinpalamisaika	s	4.7	4.4	4.3	4.9	4.3	4.9
kokonaispalamisaika	s	7.2	6.3	6.1	7.2	6.1	7.2
pyrolyysipaisuminen	cm ³ / g ka	16	17	24	16	16	24.0
800°C							
pyrolyysiaika	s	1.9	1.8	2.3	2.0	1.8	2.3
koksinpalamisaika	s	3.1	3.5	3.9	3.6	3.1	3.9
kokonaispalamisaika	s	5.0	5.3	6.2	5.6	5.0	6.2
pyrolyysipaisuminen	cm ³ / g ka	20	23	18	15	15	22.6
900°C							
NO-muodostamistaipumus	mg N / 100 g ka	23.3	30.5	30.4	28.0	23.3	30.5
NO-tot	ppm NO (3% O ₂)	112.0	162.6	161.1	145.5	112.0	162.6
NO-pyr	ppm NO (3% O ₂)	64.6	95.5	93.4	84.8	64.6	95.5

Taulukko 2. Pisan palamiskäyttäytyminen. Pyrolyysi-, koksinpalamis-, ja kokonaispalamisaika sekä pyrolyysipaisuminen; ilma, 700 ja 800°C. NO muodostumistaipumus 10% O₂, 900°C.

		Tehdas				minimi	maksimi
		A	B	C	D		
700°C							
pyrolyysihävikki	mg / g ka	244.1	291.7	268.2	267.1	244.1	291.7
C-hävikki	mg / g ka	152.4	172.5	155.9	182.5	152.4	182.5
S-hävikki	mg / g ka	22.7	37.4	38.0	31.0	22.7	38.0
Na-hävikki	mg / g ka	14.0	-1.5	-6.1	-2.7	-6.1	14.0
K-hävikki	mg / g ka	2.5	2.3	0.5	3.3	0.5	3.3
pyrolyysipaisuminen	cm ³ / g ka	12	9	10	10	9.3	11.9
900°C							
pyrolyysihävikki	g / kg ka	358.8	372.3	354.2	351.8	351.8	372.3
C-hävikki	mg / g ka	184.6	200.3	193.1	182.1	182.1	200.3
S-hävikki	mg / g ka	19.7	25.4	32.0	24.9	19.7	32.0
Na-hävikki	mg / g ka	40.9	27.7	22.2	24.0	22.2	40.9
K-hävikki	mg / g ka	5.6	4.0	1.5	6.6	1.5	6.6
pyrolyysipaisuminen	cm ³ / g ka	27	20	19	22	18.6	27.1

Taulukko 3. Yksittäispisaran pyrolyysi. Pyrolyysi-, hiili-, rikki-, natrium- ja kaliumhävikki sekä pyrolyysipaisuminen työssä, 700 ja 900°C.

		Tehdas				minimi	maksimi
		A	B	C	D	min	max
700°C							
pyrolyysihävikki	% ka	24.4 %	29.2 %	26.8 %	26.7 %	24.4 %	29.2 %
C-hävikki	% C	51.1 %	55.5 %	50.8 %	59.3 %	50.8 %	59.3 %
S-hävikki	% S	38.0 %	60.9 %	53.3 %	58.4 %	38.0 %	60.9 %
Na-hävikki	% Na	7.1 %	-0.8 %	-3.0 %	-1.4 %	-3.0 %	7.1 %
K-hävikki	% K	11.2 %	9.4 %	4.4 %	10.7 %	4.4 %	11.2 %
pyrolyysivaiheen paisuminen	cm ³ / g BLS	12	9	10	10	9.3	11.92
900°C							
pyrolyysihävikki	% ka	35.9 %	37.2 %	35.4 %	35.2 %	35.2 %	37.2 %
C-hävikki	% C	61.9 %	64.4 %	62.9 %	59.1 %	59.1 %	64.4 %
S-hävikki	% S	33.0 %	41.3 %	44.9 %	46.9 %	33.0 %	46.9 %
Na-hävikki	% Na	20.6 %	14.5 %	11.0 %	12.4 %	11.0 %	20.6 %
K-hävikki	% K	25.4 %	16.1 %	13.1 %	21.2 %	13.1 %	25.4 %
pyrolyysivaiheen paisuminen	cm ³ / g BLS	27	20	19	22	19	27

Taulukko 4. Yksittäispisaran pyrolyysi. Pyrolyysi-, hiili-, rikki-, natrium- ja kaliumhävikki sekä pyrolyysipaisuminen työssä, 700 ja 900°C. Sama kuin Taulukko 3 mutta hävikit annettu prosentteina alkuperäisestä määrästä.

		Koostumus (p-%)				T ₁₅	T ₇₀
Kattila		NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	°C	°C
A	"Kylmä" tulipesä	0.7	8.8	37.0	53.4	749	789
	"Kuumä" tulipesä	0.8	9.4	33.4	56.4	744	786
B	"Kylmä" tulipesä	1.6	10.2	38.4	49.9	702	775
	"Kuumä" tulipesä	1.7	10.9	34.7	52.7	693	771
C	"Kylmä" tulipesä	0.9	4.5	50.0	44.6	762	804
	"Kuumä" tulipesä	0.9	4.8	47.2	47.1	757	801
D	"Kylmä" tulipesä	1.0	12.5	28.9	57.5	719	773
	"Kuumä" tulipesä	1.1	13.4	24.6	60.9	713	771

Taulukko 5. "Carry-over"-pölyn kemiallinen koostumus sekä sulamiskäyttäytyminen laskettu kylmälle ja kuumalle tulipesällä, sulamiskäyrän T₁₅ ja T₇₀.

		Koostumus (p-%)				T ₁₅	T ₇₀
Kattila		NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	°C	°C
A	"Kylmä" tulipesä	1.6	7.7	84.0	6.7	743	825
	"Kuumä" tulipesä	1.8	5.7	81.8	10.6	729	821
B	"Kylmä" tulipesä	3.6	9.3	81.1	6.1	634	795
	"Kuumä" tulipesä	4.2	7.6	78.0	10.2	607	784
C	"Kylmä" tulipesä	1.8	4.0	93.5	0.7	747	842
	"Kuumä" tulipesä	2.2	3.0	87.2	7.6	724	829
D	"Kylmä" tulipesä	2.3	10.9	76.8	9.9	687	801
	"Kuumä" tulipesä	2.7	8.5	76.4	12.3	672	798

Taulukko 6. Kondenssipölyn kemiallinen koostumus sekä sulamiskäyttäytyminen laskettu kylmälle ja kuumalle tulipesällä, sulamiskäyrän T₁₅ ja T₇₀.

		Asteikko				
		1	2	3	4	5
Poltettavuus/Keon käyttäytyminen						
Pyrolyysipaisuminen, 800°C	cm ³ /g	< 5	5 - 20	20 - 35	35 - 50	> 50
Kokonaispalamisaika, 800°C	s	> 9	9 - 8	8 - 6.5	6.5 - 5	< 5
Pölyn muodostustaipumus						
Na-hävikki, 900°C	g/kg ka	> 70	70 - 50	50 - 30	30 - 10	< 10
Pölyn tarttuvuus						
Carry-overpölyn tarttumislämpötila	°C	< 600	600 - 650	650 - 700	700 - 750	> 750
Kondenssipölyn tarttumislämpötila	°C	< 560	560 - 600	600 - 640	640 - 680	> 680
SO ₂ -muodostustaipumus						
S-hävikki, 900°C	g/kg ka	> 30	30 - 25	25 - 20	20 - 15	< 15
Na-hävikki, 900°C	g/kg ka	< 10	10 - 30	30 - 50	50 - 70	> 70
NO-muodostustaipumus						
NO-testi	ppm	> 200	200 - 150	150 - 130	130 - 110	< 110

Taulukko 7. Lipeäkarakterisoinnissa käytetty pisteytysasteikko.

		Tehdas			
		A	B	C	D
Poltettavuus/ Keon käyttäytyminen					
Pyrolyysivaiheen paisuminen, 800°C		3	3	2	2
Kokonaispalamisaika, 800°C		4	4	4	4
Pölyn muodostustaipumus					
Na-hävikki, 900°C		3	4	4	4
Pölyn tarttuvuus					
- "kylmä" tulipesä	carry-overpölyn tarttumislämpötila	4	4	5	4
	kondenssipölyn tarttumislämpötila	5	3	5	5
- "kuuma" tulipesä	carry-overpölyn tarttumislämpötila	4	3	5	4
	kondenssipölyn tarttumislämpötila	4	2	4	3
SO ₂ -muodostustaipumus					
S-hävikki, 900°C		4	2	2	3
Na-hävikki, 900°C		3	2	2	2
NO-muodostustaipumus					
NO-testi (NO-tot)		4	2	2	3

Taulukko 8. Lipeäkarakterisoinnin pisteytystaulukko.

		Tehdas				minimi	maksimi
		A	B	C	D		
Na	%	32.6	34.2	33.5	33.3	32.6	34.2
K	%	2.91	2.64	1.44	3.99	1.44	4.0
S	%	17.8	13.5	17.7	14.4	13.5	17.8
Cl	%	0.2	0.3	0.2	0.3	0.2	0.3
Kerrostumien kasvunopeus	mm / tunti	4.2	4.3	7.7	7.0	4.2	7.7
Kerrostumien tasapainopaksuus	mm	5.0	2.5	4.5	3.5	2.5	5.0
Kerrostumien kasvuaika	min	72	35	35	30	30	72
Arvioitu carry-over määrä	g/nm ³ dfg	1.6	1.7	2.9	2.7	1.6	2.9
NaCl *	p-%	0.3	0.4	0.3	0.5	0.3	0.5
K ₂ SO ₄ *	p-%	6.48	5.88	3.21	8.89	3.2	8.9
Na ₂ SO ₄ *	p-%	73.6	55.0	75.8	56.5	55.0	75.8
Na ₂ CO ₃ *	p-%	19.6	38.7	20.7	34.1	19.6	38.7
Tarttumislämpötila (T ₁₅) *	°C	801	780	817	766	766	817
Valumislämpötila (T ₇₀) *	°C	827	807	837	800	800	837
* Perustuu analyysihin							

Taulukko 9. Sondikerrostumat ennen tulistimia, tuulipuoli; kemialliset analyysit, kerrostumien mitattu kasvunopeus, tasapainopaksuus ja kasvuaika sekä kattilan arvioitu carry-over määrä, laskettu kemiallinen koostumus, tarttumis- ja valumislämpötilat.

		Tehdas				minimi	maksimi
		A	B	C	D		
Na	%	32.9	33.4	32.4	31.3	31.3	33.4
K	%	3.38	3.09	2.11	5.37	2.11	5.37
S	%	15.9	13.5	19.3	15.5	13.5	19.30
Cl	%	0.29	0.42	0.65	0.82	0.29	0.82
Tarttumislämpötila (T ₁₅)	°C	778	762	771	716	716	778
Valumislämpötila (T ₇₀)	°C	811	801	832	786	786	832

Taulukko 10. Sondikerrostumat ennen tulistimia, suojapuoli; kemialliset analyysit, laskennalliset tarttumis- ja valumislämpötilat.

		Tehdas				minimi	maksimi
		A	B	C	D		
Na	%	33.3	30.5	32.4	31.0	30.5	33.3
K	%	3.73	4.85	2.11	6.10	2.11	6.10
S	%	18.0	18.4	19.9	16.8	16.8	19.90
Cl	%	0.29	1.57	0.42	0.86	0.29	1.57
Tarttumislämpötila (T ₁₅)	°C	787	671	799	714	671	799
Valumislämpötila (T ₇₀)	°C	820	792	841	789	789	841

Taulukko 11. Sondikerrostumat jälkeen tulistimien, tuulipuoli; kemialliset analyysit, laskennalliset tarttumis- ja valumislämpötilat.

		Tehdas				minimi	maksimi
		A	B	C	D		
Na	%	30.5	29.6	32.4	29.3	29.3	32.4
K	%	4.42	5.15	2.34	6.39	2.34	6.39
S	%	19.9	19.0	20.0	16.9	16.9	20.00
Cl	%	0.69	2.12	0.75	1.38	0.69	2.12
DTA-käyrästä luettu T _{0%}	°C	548	543	580	520	520	580
DTA-käyrästä luettu T _{100%}	°C	808	814	839	767	767	839
NaCl *	p-%	1.2	3.6	1.2	2.3	1.2	3.6
K ₂ SO ₄ *	p-%	9.79	11.65	5.14	14.52	5.14	14.52
Na ₂ SO ₄ *	p-%	79.8	75.8	83.2	64.5	64.5	83.16
Na ₂ CO ₃ *	p-%	9.28	8.98	10.48	18.65	8.98	18.65
Ensimmäinen sulaminen (T _{0%})*	°C	578	572	596	565	565	596
Tarttumislämpötila (T _{15%})*	°C	758	627	766	670	627	766
Valumislämpötila (T _{70%})*	°C	823	784	833	778	778	833
Täysin sula (T _{100%})*	°C	832	804	842	790	790	842

Taulukko 12. Sähkösuodinpöly; kemialliset analyysit, mitattu sulakäyttäytyminen, laskettu kemiallinen koostumus, tarttumis- ja valumislämpötilat.

Kattila	Koostumus (p-%)				T ₁₅	T ₇₀
	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	°C	°C
A TKT	0.3	6.5	73.6	19.6	801	827
"Kylmä" tulipesä	0.7	8.8	37.0	53.4	749	789
"Kuumä" tulipesä	0.8	9.4	33.4	56.4	744	786
B TKT	0.4	5.9	55.0	38.7	780	807
"Kylmä" tulipesä	1.6	10.2	38.4	49.9	702	775
"Kuumä" tulipesä	1.7	10.9	34.7	52.7	693	771
C TKT	0.3	3.2	75.8	20.7	817	837
"Kylmä" tulipesä	0.9	4.5	50.0	44.6	762	804
"Kuumä" tulipesä	0.9	4.8	47.2	47.1	757	801
D TKT	0.5	8.9	56.5	34.1	766	800
"Kylmä" tulipesä	1.0	12.5	28.9	57.5	719	773
"Kuumä" tulipesä	1.1	13.4	24.6	60.9	713	771

TKT= Tulistinkerrostuma, tuulipuoli

Taulukko 13. Kerrostumanäytteiden (tuulipuoli, ennen tulistimia) kemiallinen koostumus ja laskennalliset tarttumis- ja valumislämpötilat, vertailutaulukko.

Kattila	Koostumus (p-%)				T ₁₅	T ₇₀
	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	°C	°C
A SS-pöly	1.2	9.8	79.8	9.3	758	823
"Kylmä" tulipesä	1.6	7.7	84.0	6.7	743	825
"Kuumä" tulipesä	1.8	5.7	81.8	10.6	729	821
B SS-pöly	3.6	11.6	75.8	9.0	627	784
"Kylmä" tulipesä	3.6	9.3	81.1	6.1	634	795
"Kuumä" tulipesä	4.2	7.6	78.0	10.2	607	784
C SS-pöly	1.2	5.1	83.2	10.5	766	833
"Kylmä" tulipesä	1.8	4.0	93.5	0.7	747	842
"Kuumä" tulipesä	2.2	3.0	87.2	7.6	724	829
D SS-pöly	2.3	14.5	64.5	18.6	670	778
"Kylmä" tulipesä	2.3	10.9	76.8	9.9	687	801
"Kuumä" tulipesä	2.7	8.5	76.4	12.3	672	798

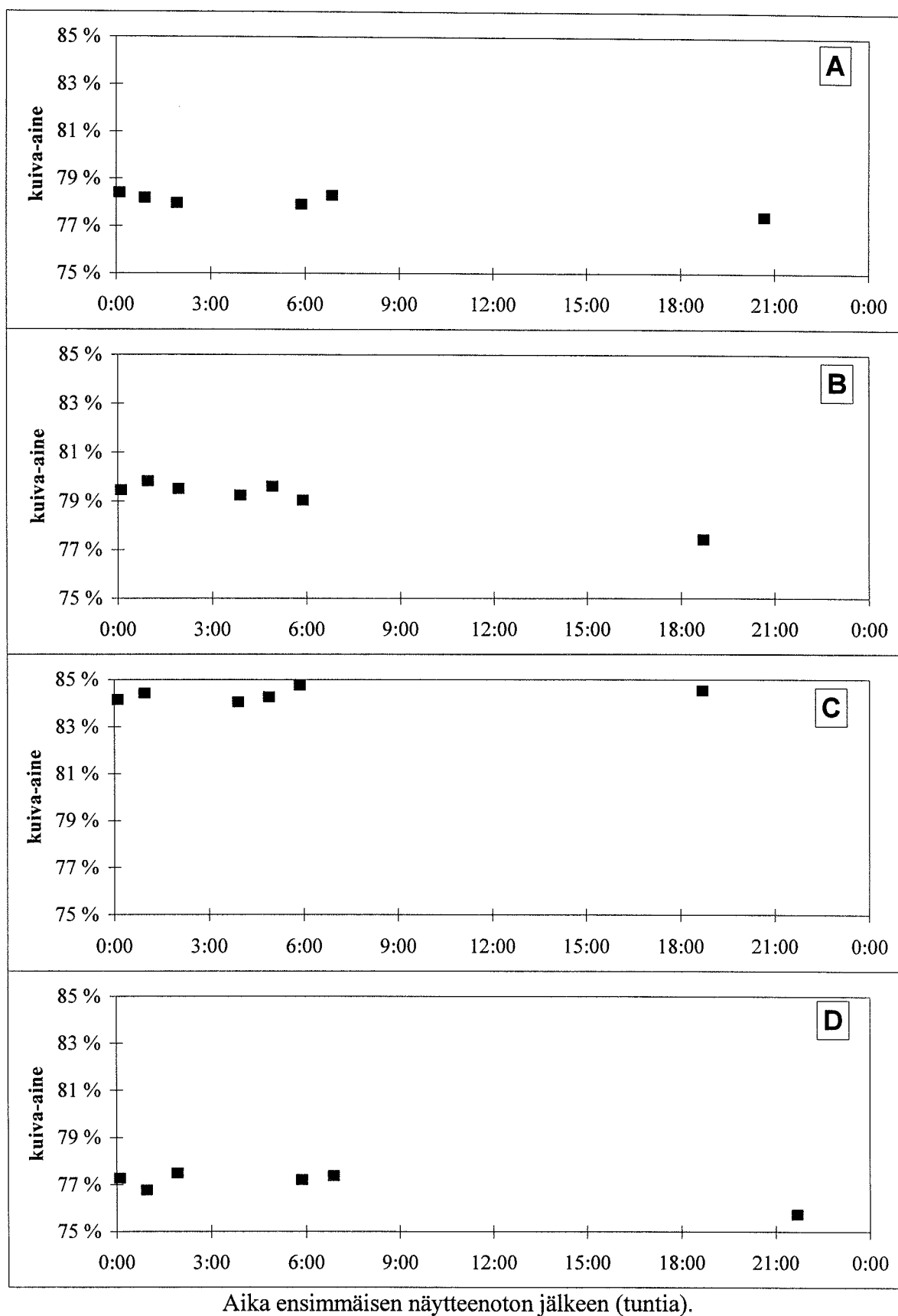
SS-pöly = Pöly sähkösuotimilta

Taulukko 14. Sähkösuodinnäytteiden kemiallinen koostumus ja laskennalliset tarttumis- ja valumislämpötilat, vertailutaulukko.

Kattila			A	B	C	D
Kuormitus	tKA/24h		2380	2230	2930	3620
Tulipesän kuormitustason tunnusluvut						
pohjan suht. kuorma	t höyryä/m²h		2,53	2,63	2,30	2,76
tilavuuden suht. kuorma	t höyryä/m³h		0,0802	0,0973	0,0583	0,0738
pohjan lämpökuorma	kW/m²		2220	2330	2030	2430
savukaasujen nopeus NTP:ssä	m³n/m²s		0,85	0,89	0,75	0,98
savukaasujen appr. Viipymä	s		7,7	6,3	10,8	7,9
savukaasujen poistumislämpötila	°C		904	929	869	899
Polttolipeä						
kuiva-ainepitoisuus	%		75,6	77,1	82,8	73,9
ruiskutusaine	bar		1,5	1,3	1,3	1,1
ruiskutuslämpötila	°C		123	122	136	122
keiton raaka-aine, koivu/havu	% / %		0/100	100/0	0/100	75/25
Muut tuodut polttoaineet (hk=hajukaasu, su=suopa, hö=hönlkä)					hk liete	hk su hö
Päästö- ja savukaasuanalyysit						
NOx	ppm		83			
SO₂	ppm		44	0	2	0
CO	ppm		75	350	14	36
O₂ ekon jälkeen	%		2,6	2,2	2,6	2,9
Viherlipeän reduktio	%		94,9	94,8	94,7	96,4
Keon silmämääräinen arviointi						
matala (1)	korkea (5)		1	2	2	4
tiivis (1)	kuohkea (5)		2	3	3	4
kirjava (1)	tasalaatuinen (5)		2	3	3	5
rauhaton (1)	vakaa (5)		3	4	4	5
kylmä (1)	kuuma (5)		2	2	4	4
Lipeäruiskujen toiminta	huono (1)	hyvä (5)	2	2	3	4
Silmämääräinen pisarakoko	suuri (5)	pieni (1)	4	4	4	3
Kattilan aukipysyvyys	kuukautta		>6	>6	>6	>6
ensin tukkoon, tulistin, keittoputkisto, eko			keittop.	keittop.	keittop.	-

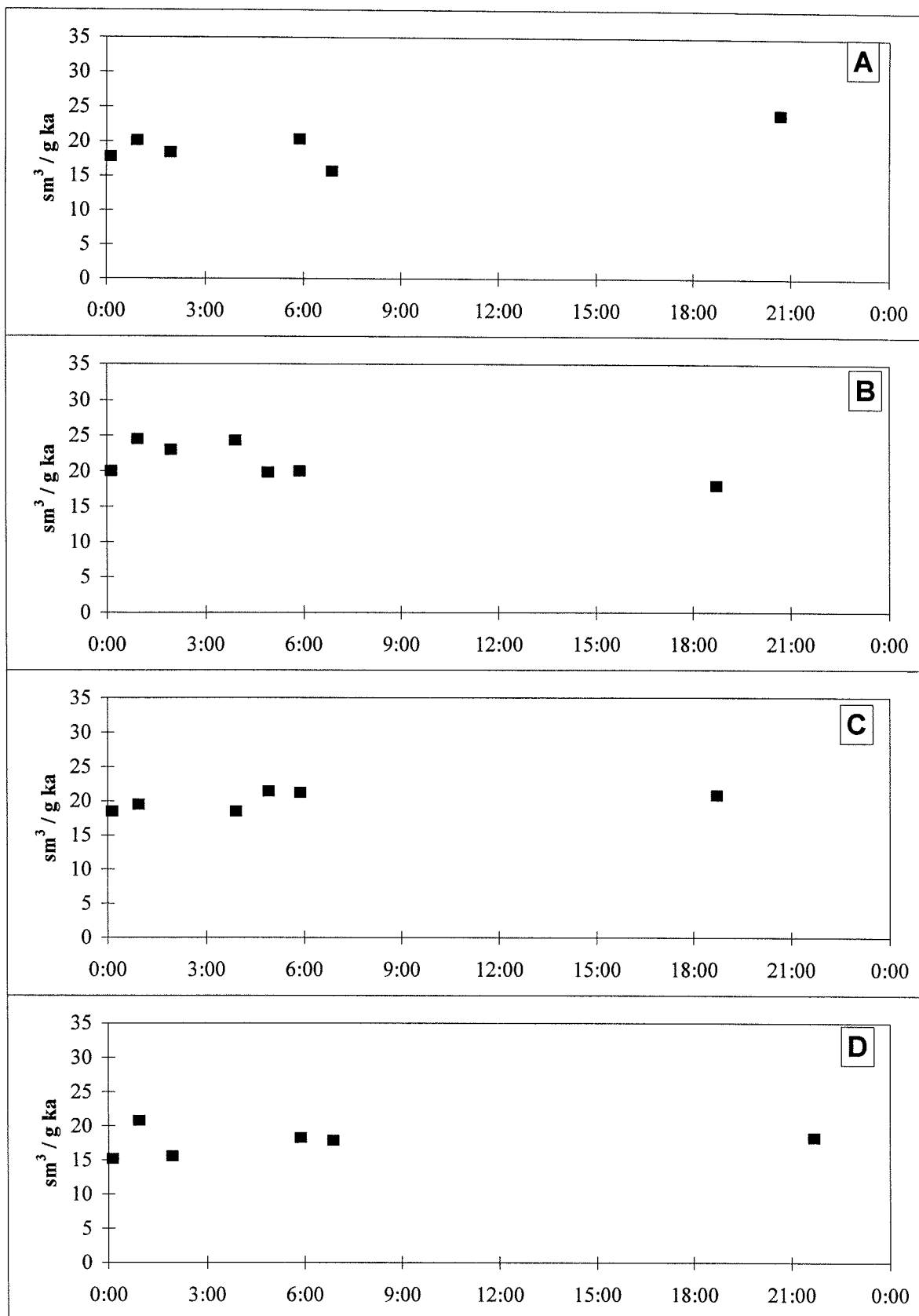
Taulukko 15. Karakterisointitaulukko kattiloiden käyttäytymisestä.

Kuvat



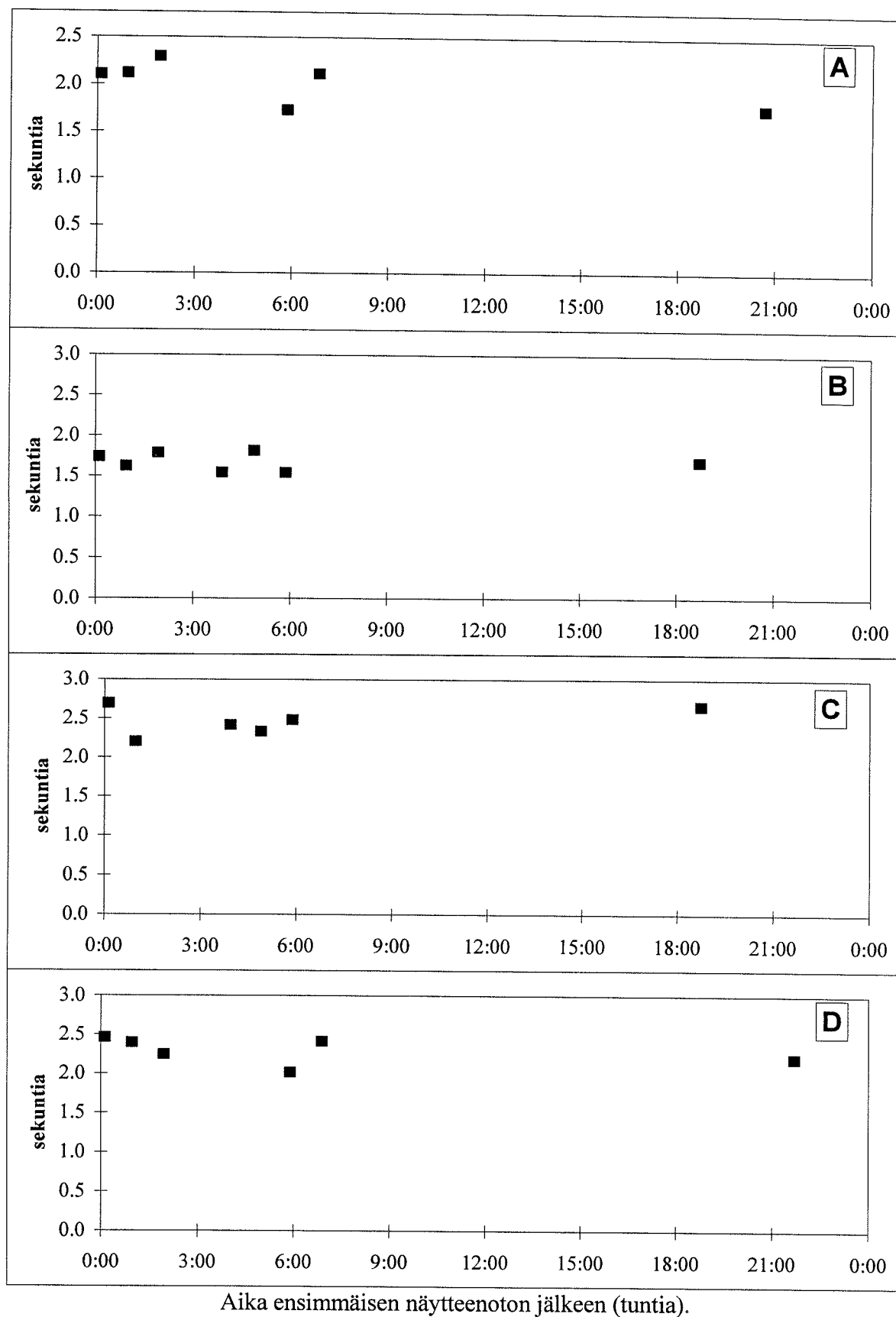
Aika ensimmäisen näytteenoton jälkeen (tuntia).

Kuva 1. Kaikkien lipeänäytteiden kuiva-aineanalyysit vs näytteenottoajankohta.



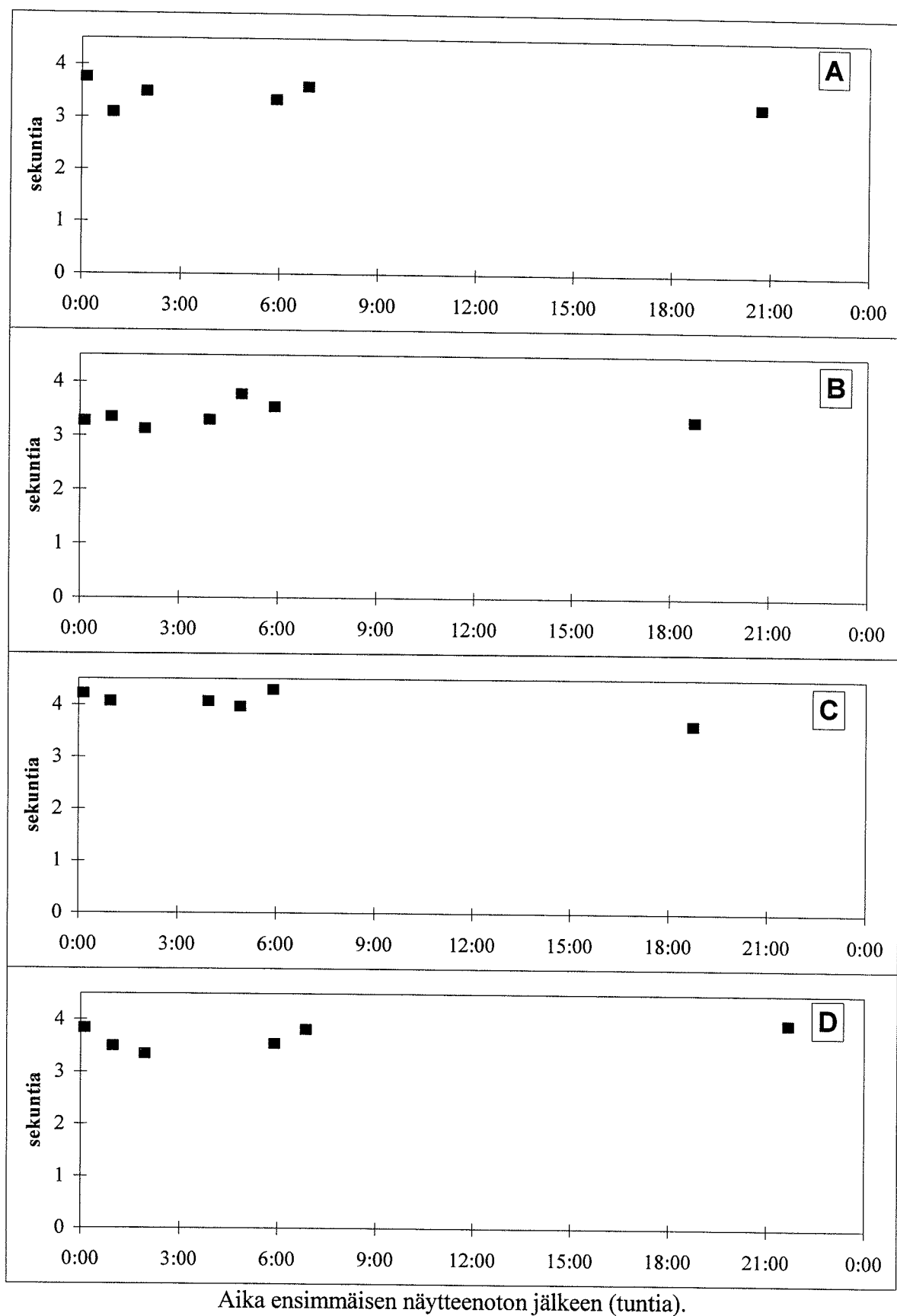
Aika ensimmäisen näytteenoton jälkeen (tuntia).

Kuva 2. Kaikkien lipeänäytteiden pyrolyysipaisuminen vs näytteenottoajankohta, ilma 800°C

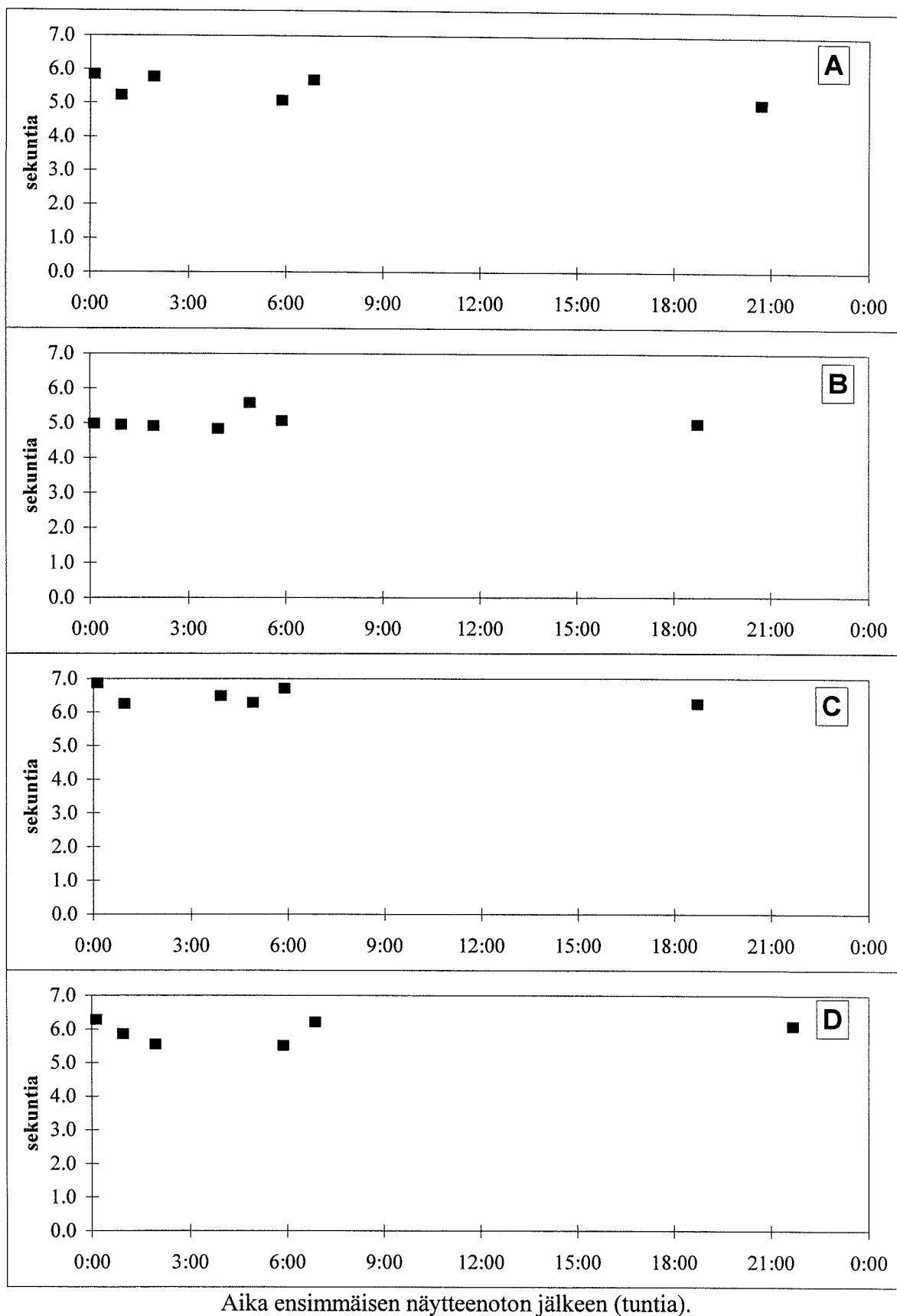


Aika ensimmäisen näytteenoton jälkeen (tuntia).

Kuva 3. Kaikkien lipeänäytteiden pyrolyysiaika vs näyttenottoajankohta.

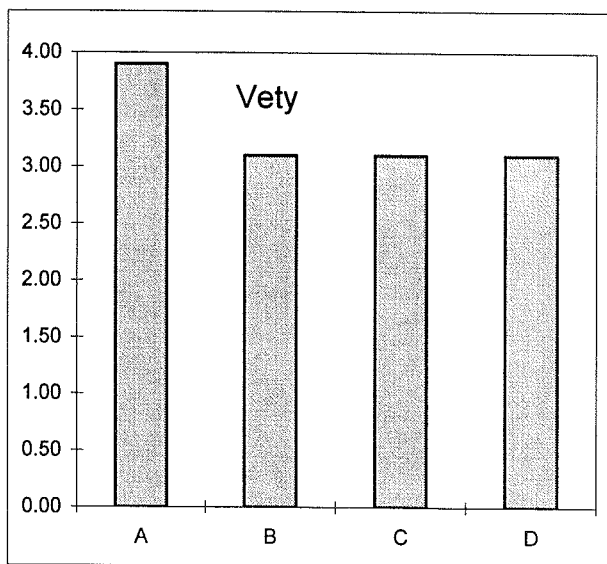
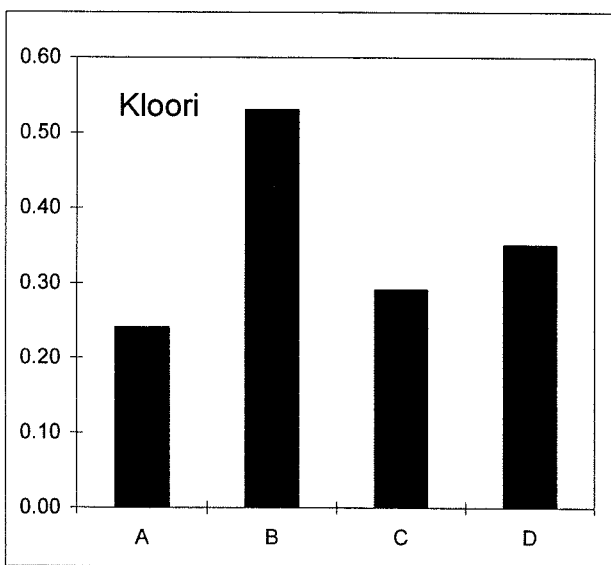
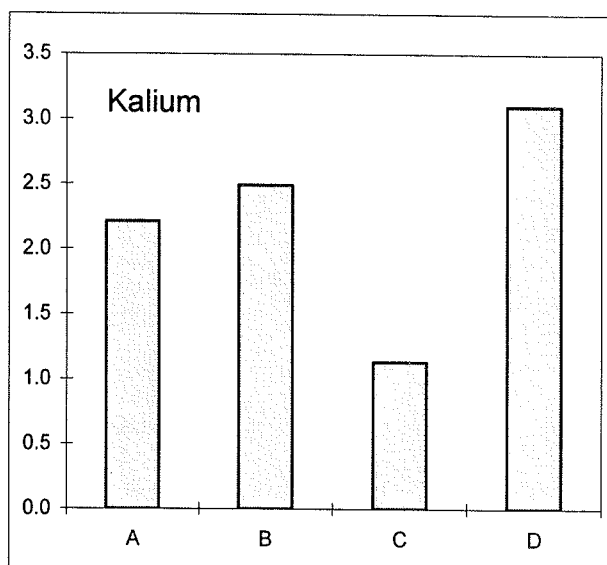
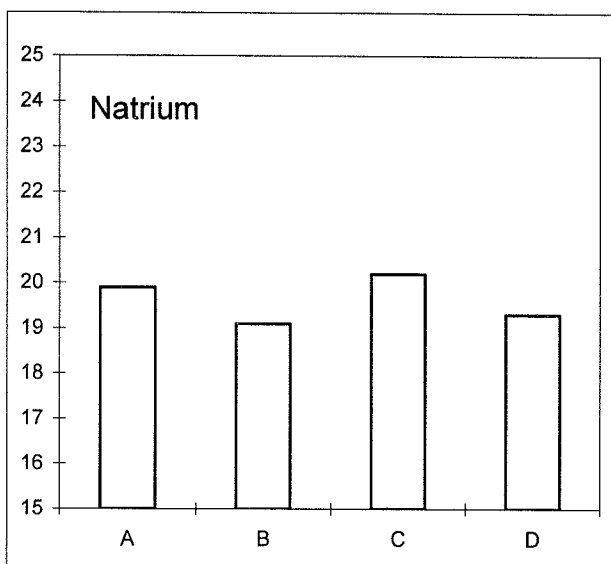
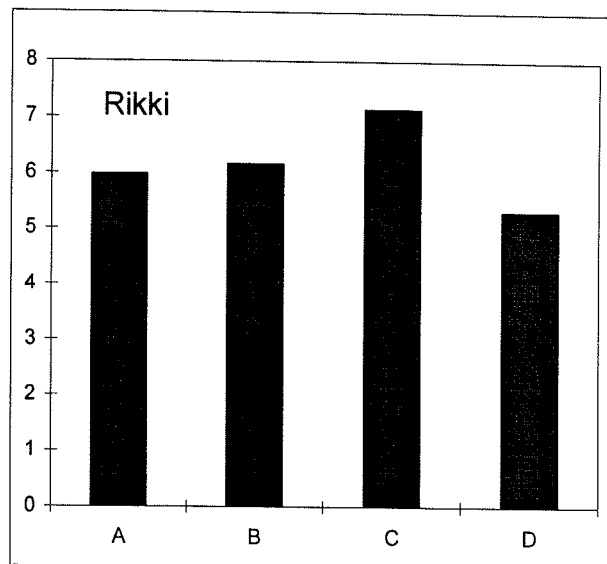
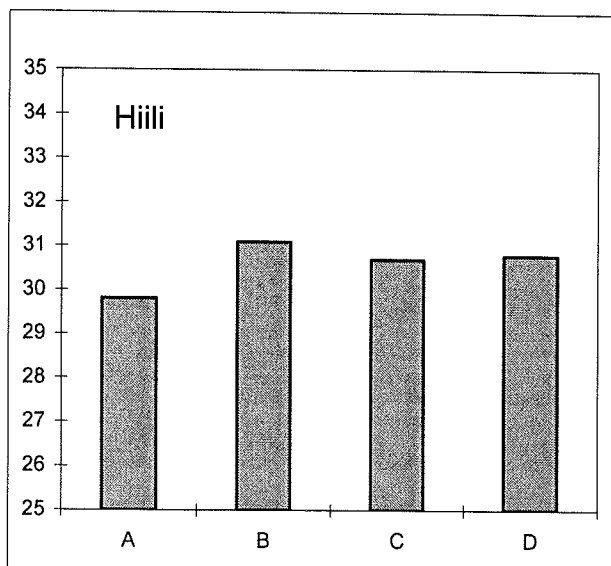


Kuva 4. Kaikkien lipeänäytteiden koksinpalamisaika vs näyttenottoajankohta.

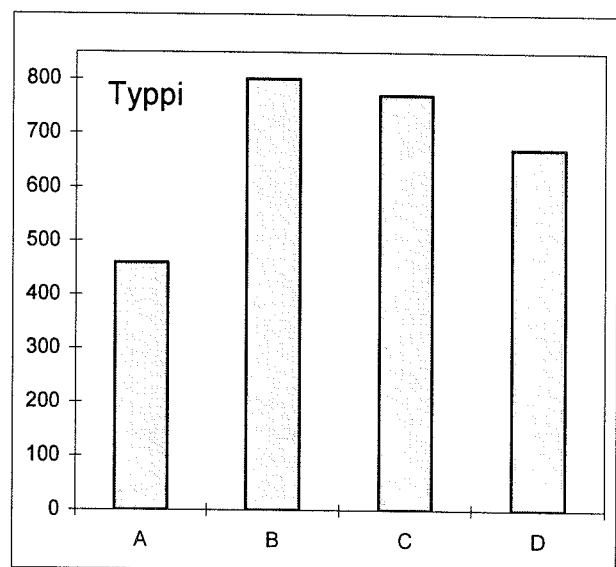
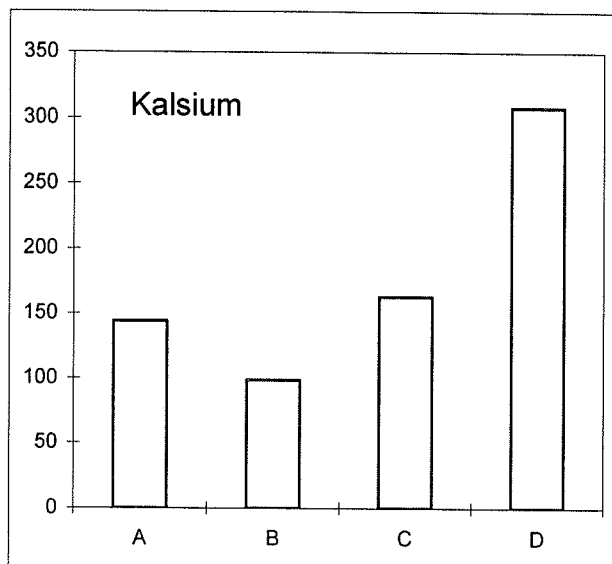
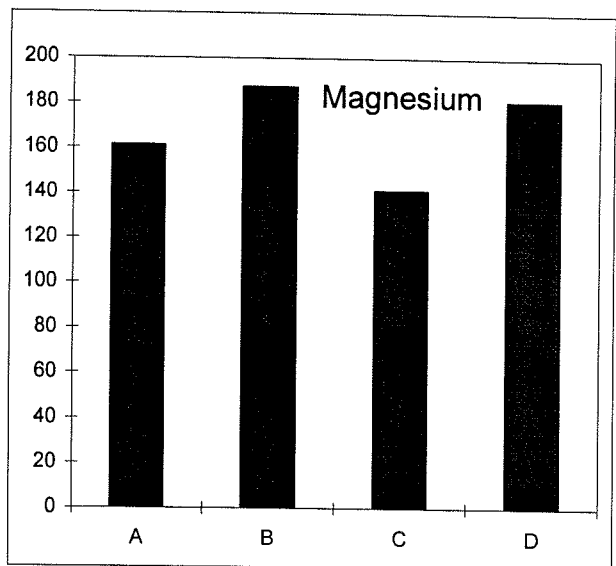
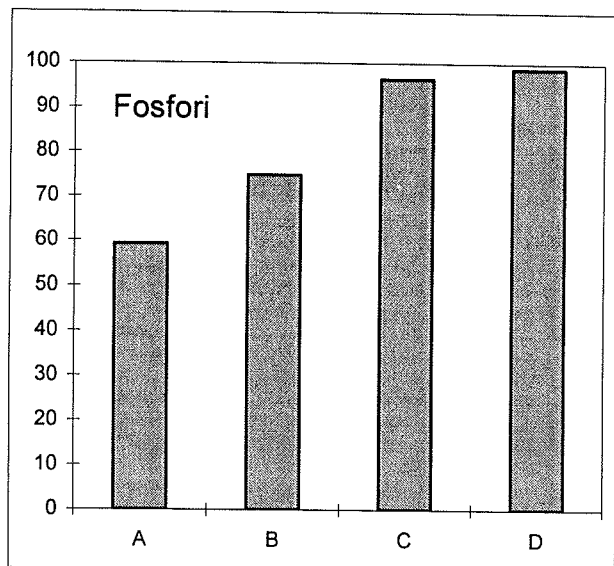


Aika ensimmäisen näytteenoton jälkeen (tuntia).

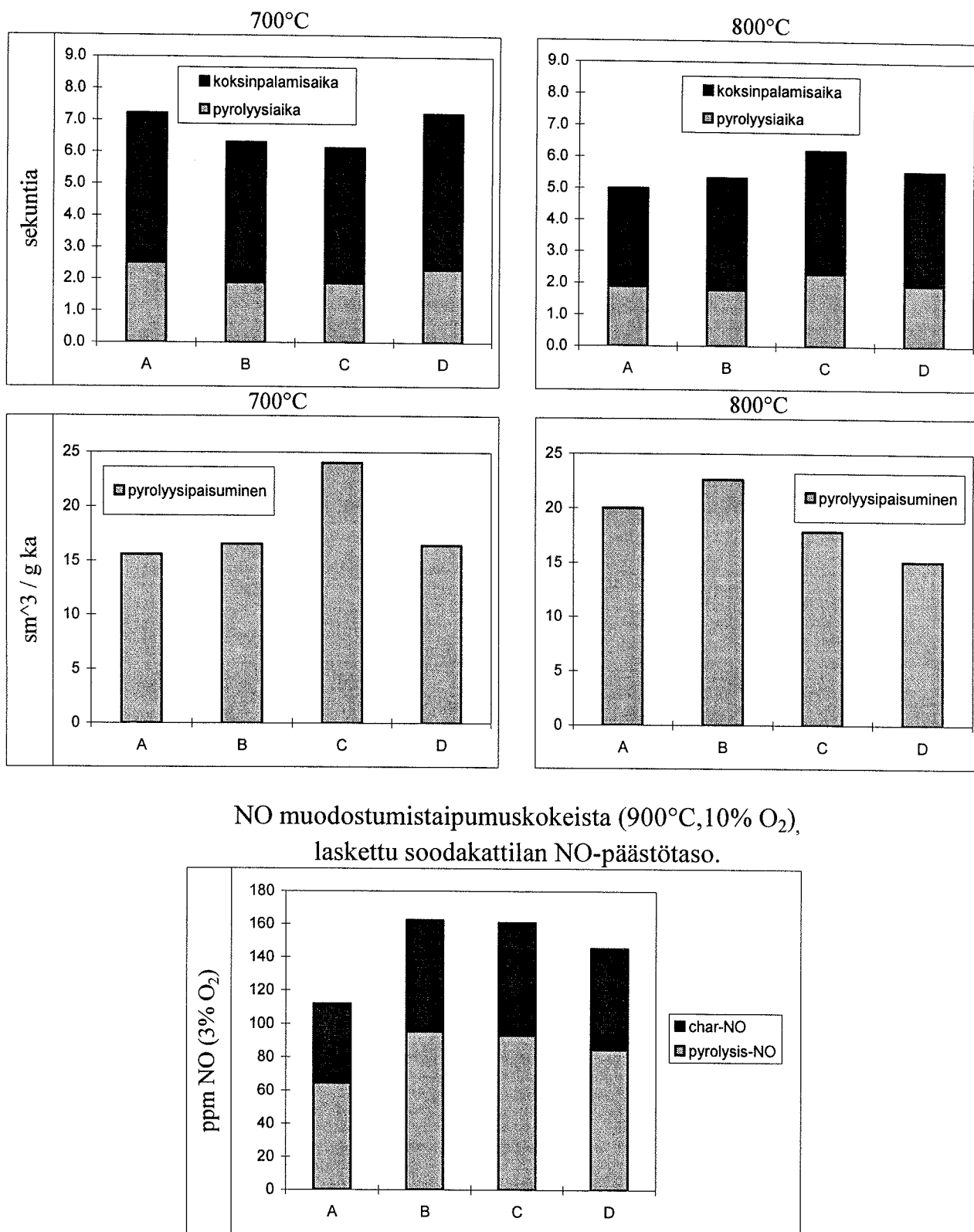
Kuva 5. Kaikkien lipeänäytteiden kokonaispalamisaika vs näytteenottoajankohta.



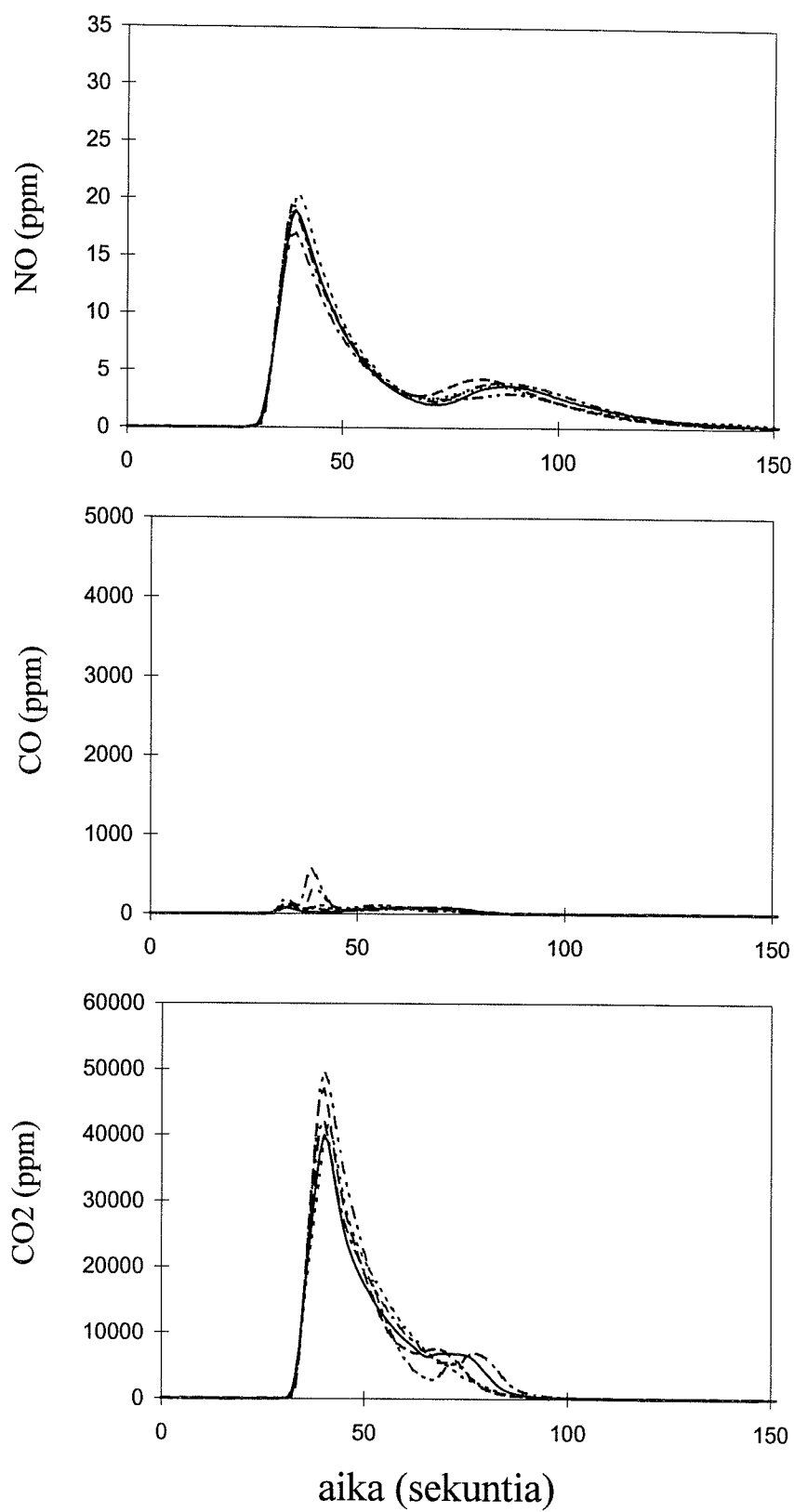
Kuva 6. Lipeitten kemialliset analyysit, hiili, rikki, natrium, kalium, kloori ja vety (% ka).



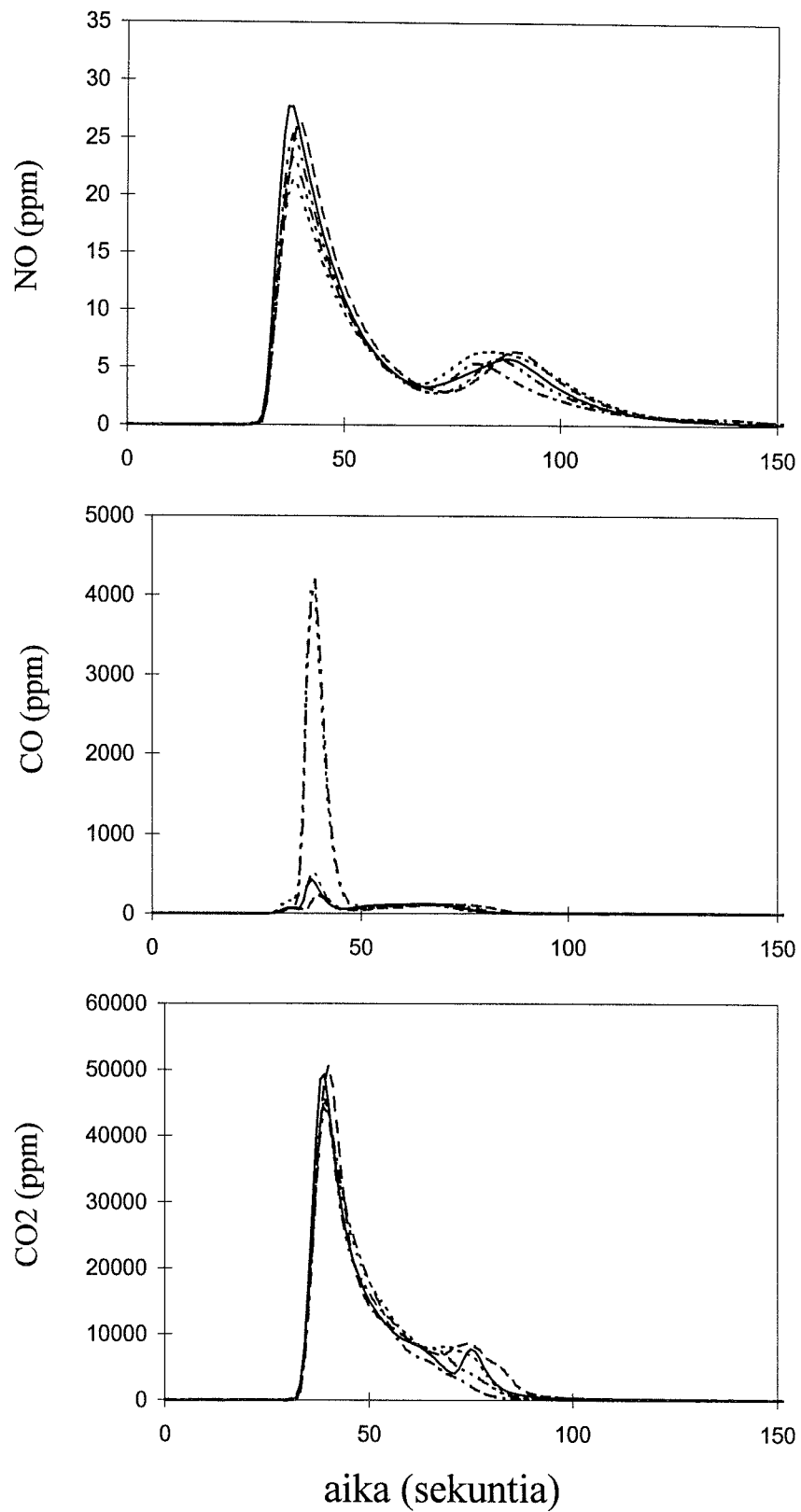
Kuva 7. Lipeitten kemialliset analyysit, fosfori, magnesium, kalsium ja typpi (mg / kg ka).



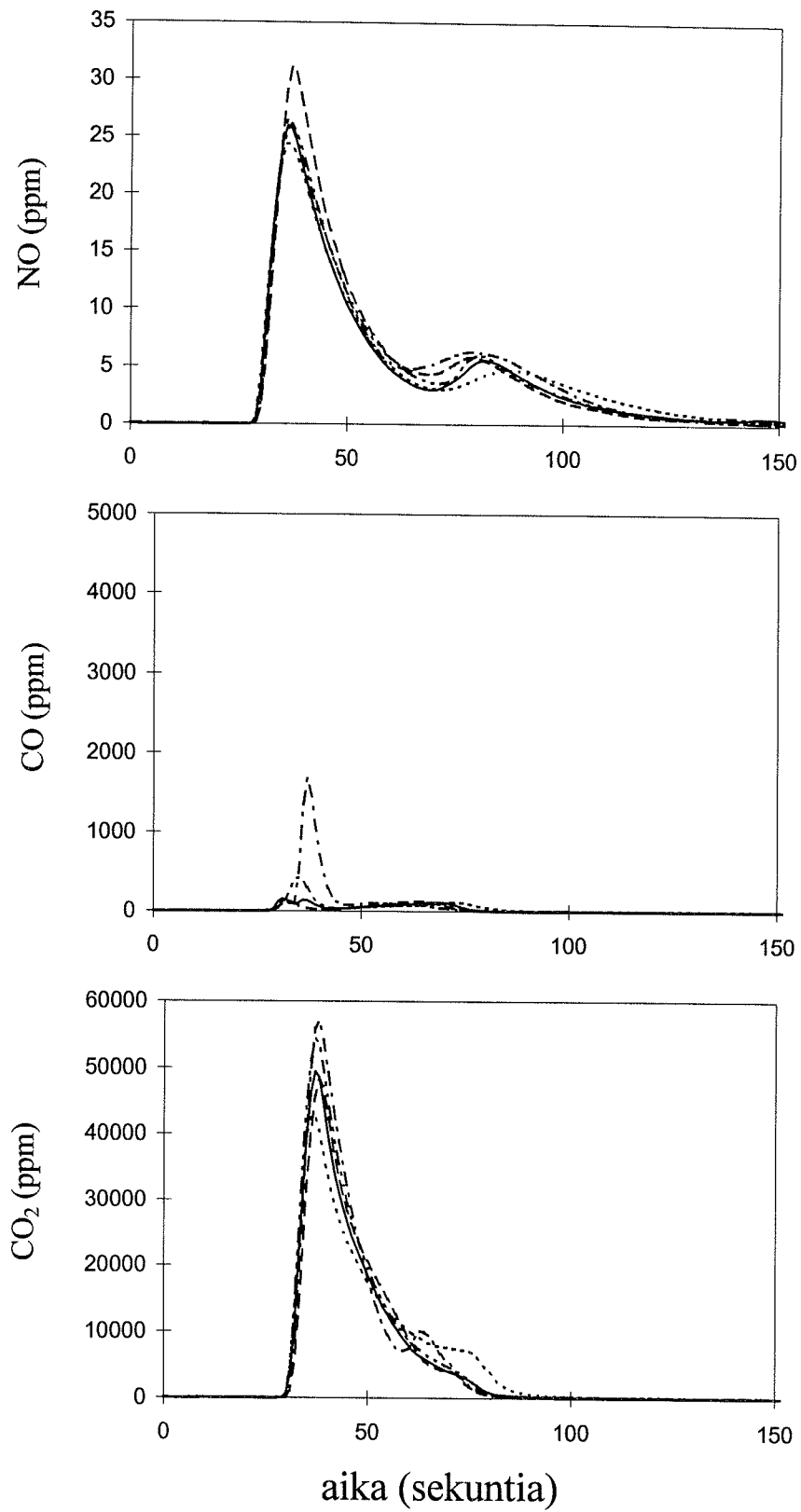
Kuva 8. Pisaran palamiskäyttäytyminen. Pyrolyysiaika, koksinpalamisaika sekä pyrolyysipaisuminen; ilma, 700 (vasen) ja 800°C (oikea). NO muodostumistaipumus 10% O₂, 900°C (alhaalla).



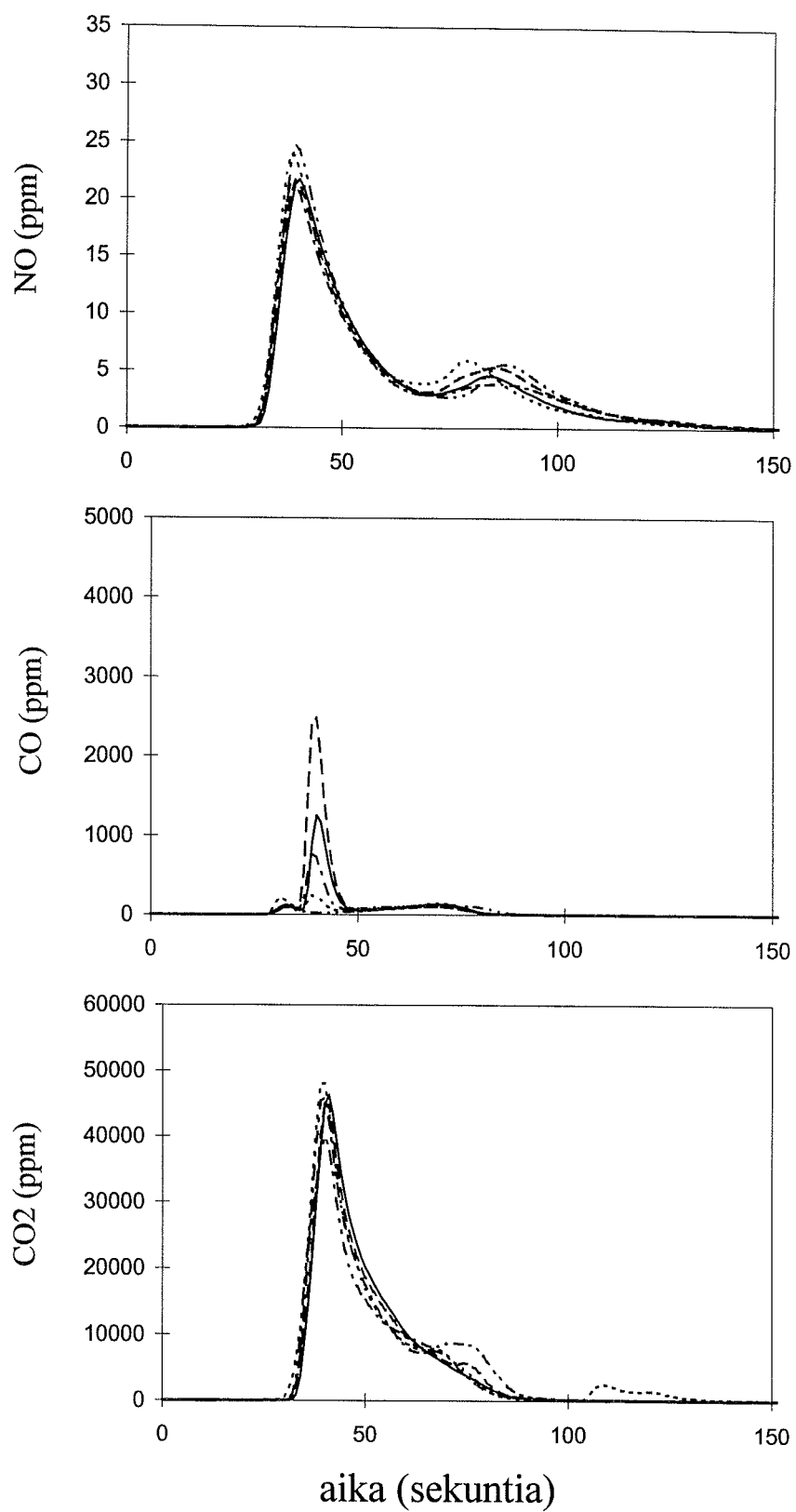
Kuva 9. Mitatut NO, CO ja CO₂- profiilit pisaran poltossa, 900°C, 10% O₂. Tehtaan A lipeä.



Kuva 10. Mitatut NO, CO ja CO₂- profiilit pisaran poltossa, 900°C, 10% O₂. Tehtaan B lipeä.

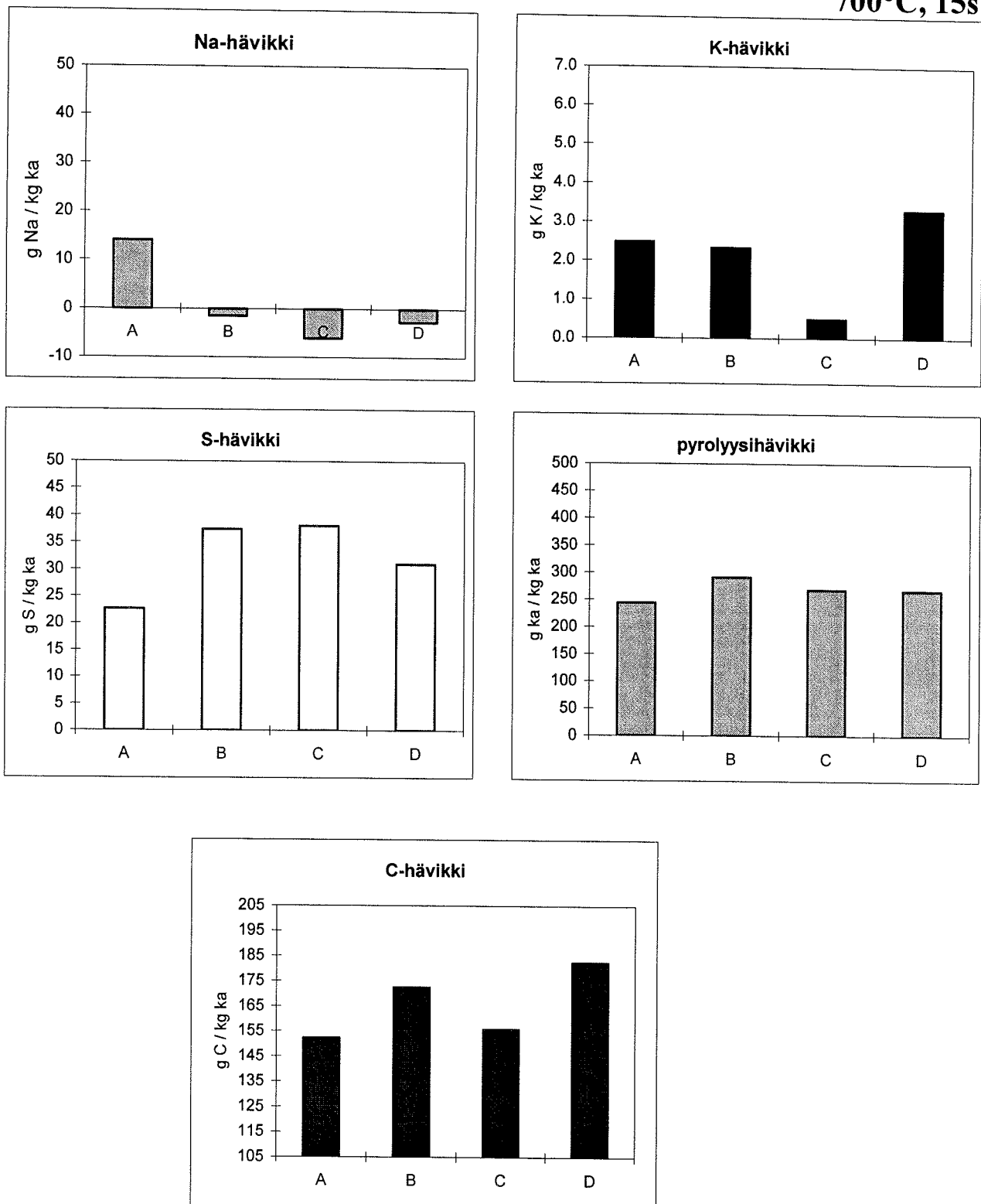


Kuva 11. Mitatut NO, CO ja CO₂-profiilit pisaran poltossa, 900°C, 10% O₂. Tehtaan C lipeä.



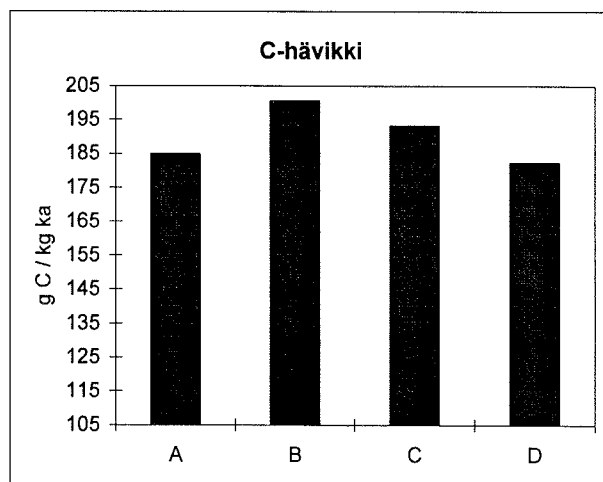
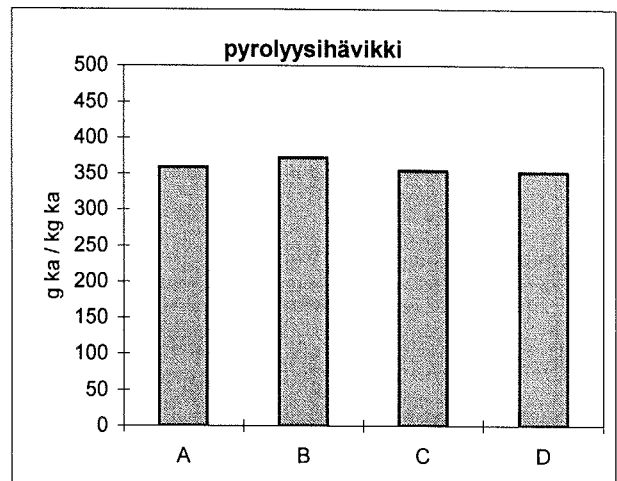
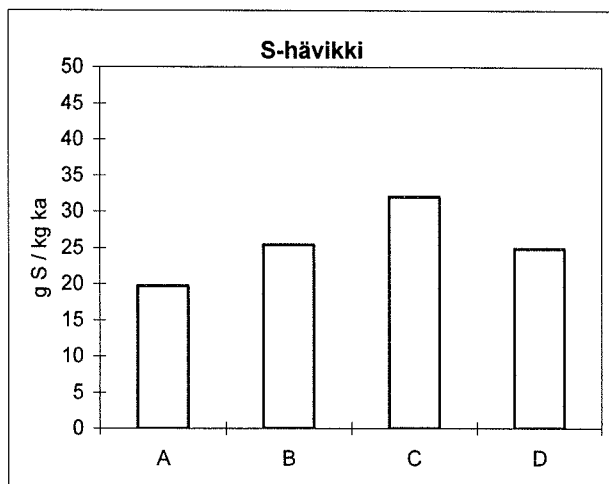
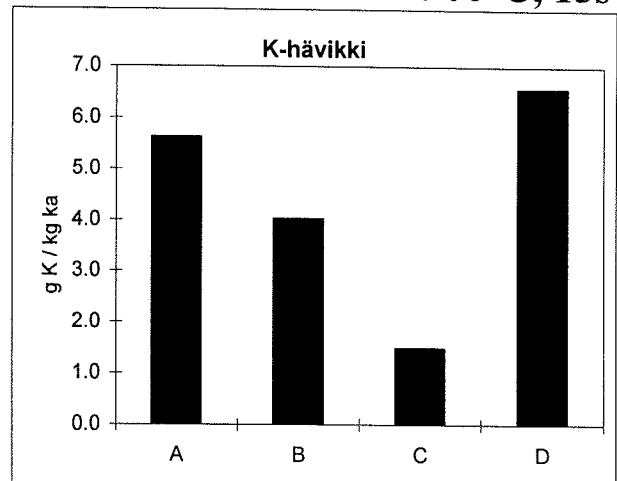
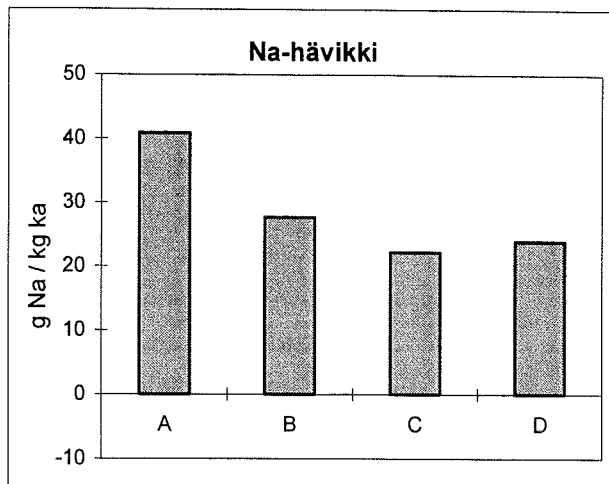
Kuva 12. Mitatut NO, CO ja CO₂-profiilit pisaran poltossa, 900°C, 10% O₂. Tehtaan D lipeä.

700°C, 15s

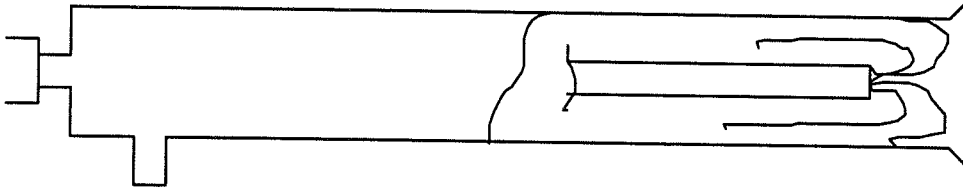


Kuva 13. Yksittäispisaran pyrolyysi. Pyrolyysi-, hiili-, rikki-, natrium- ja kaliumhävikki sekä pyrolyysipaisuminen työssä, 700°C, 15 sekuntia.

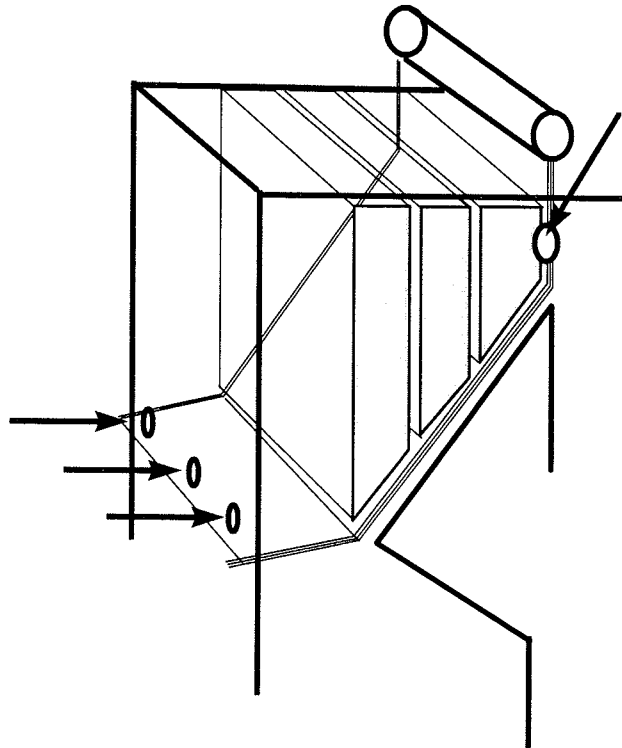
900°C, 15s



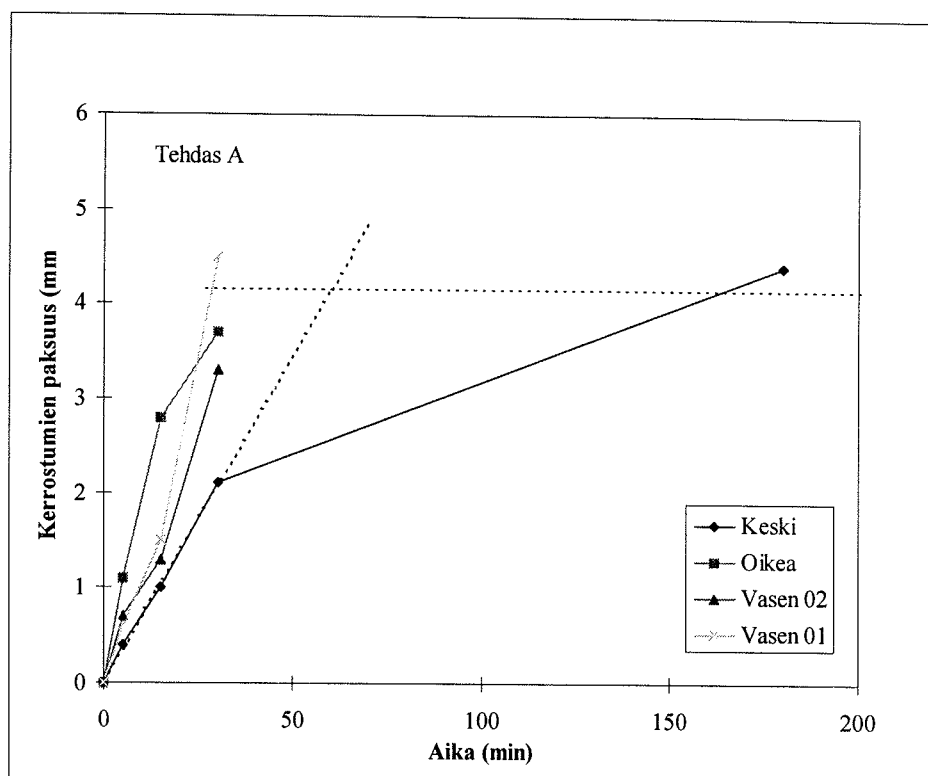
Kuva 14. Yksittäispisaran pyrolyysi. Pyrolyysi-, hiili-, rikki-, natrium- ja kaliumhävikki sekä pyrolyysipaisuminen tyypessä, 900°C, 15 sekuntia.



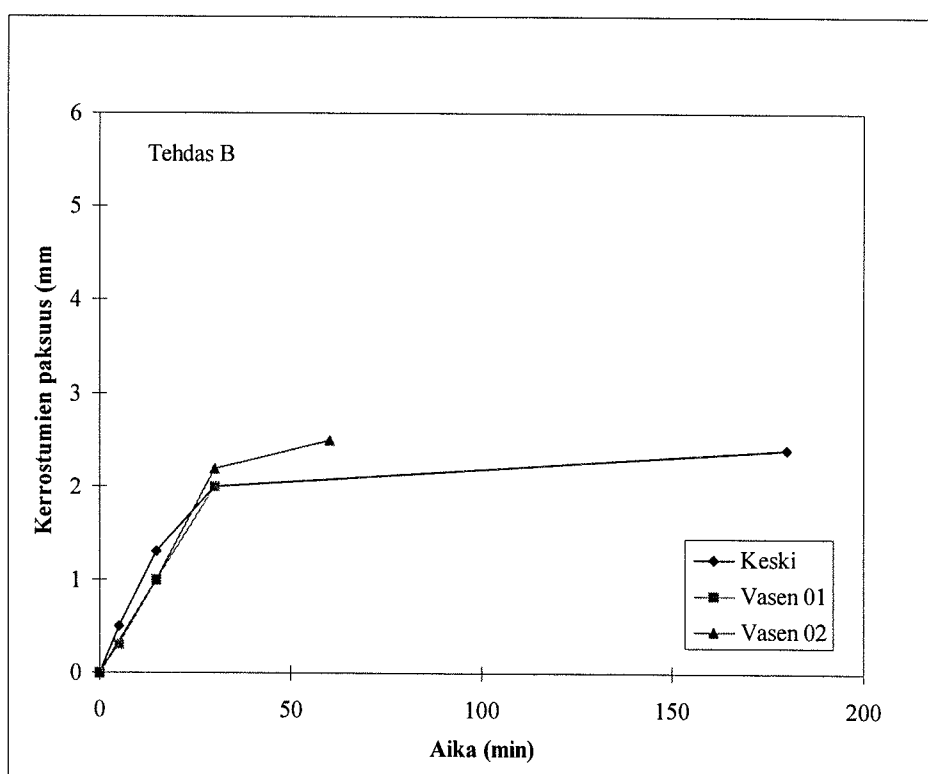
Kuva 15. Ilmajäähdytteinen sondi



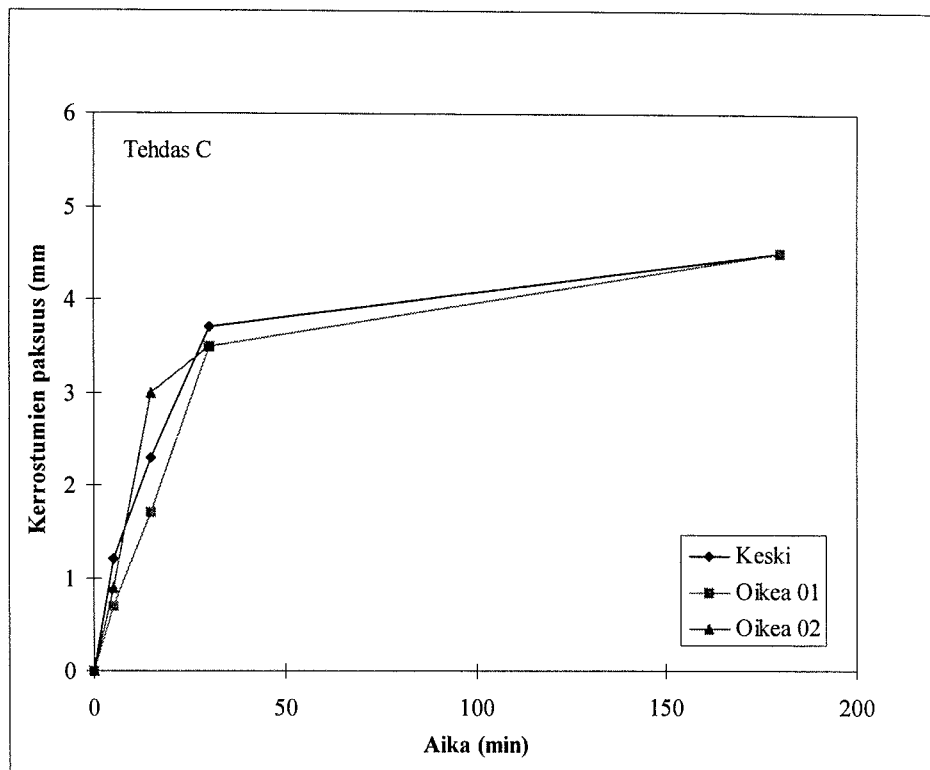
Kuva 16. Näytteenottopaikat:
 - Ennen tulistimia, verhoputkien yläpuolella, vasen, keski tai oikea.
 - Jälkeen tulistimien, ennen verhoputkia, oikea tai vasen sivu.



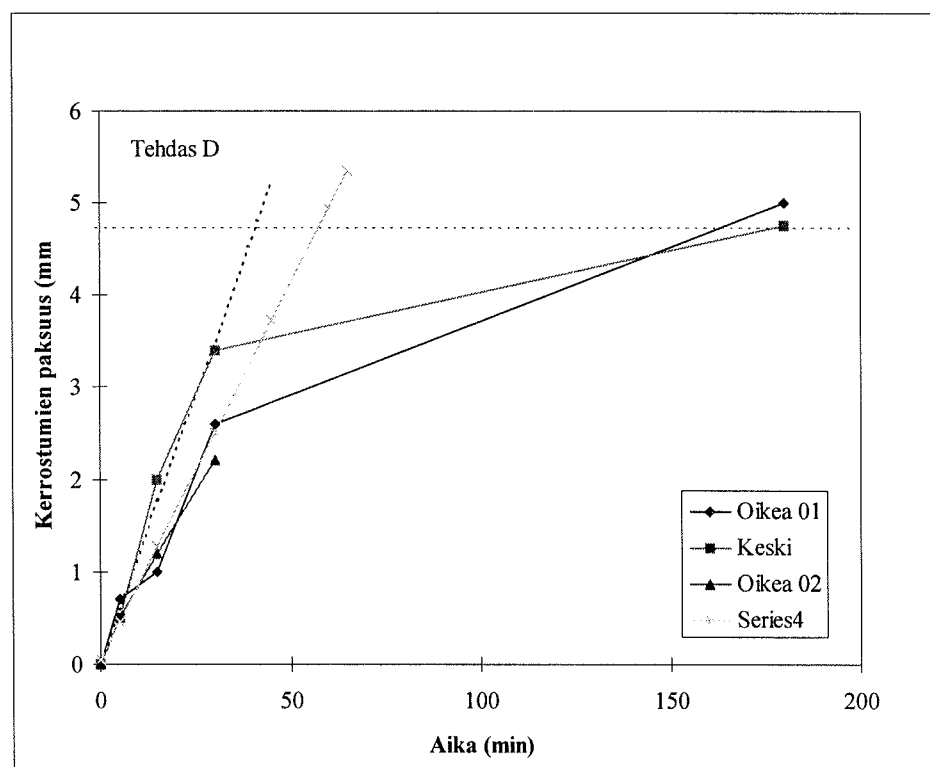
Kuva 17. Sondikerrostumien kasvukäyrät ennen tulistimia, tehdas A.



Kuva 18. Sondikerrostumien kasvukäyrät ennen tulistimia, tehdas B.



Kuva 19. Sondikerrostumien kasvukäyrät ennen tulistimia, tehdas C.



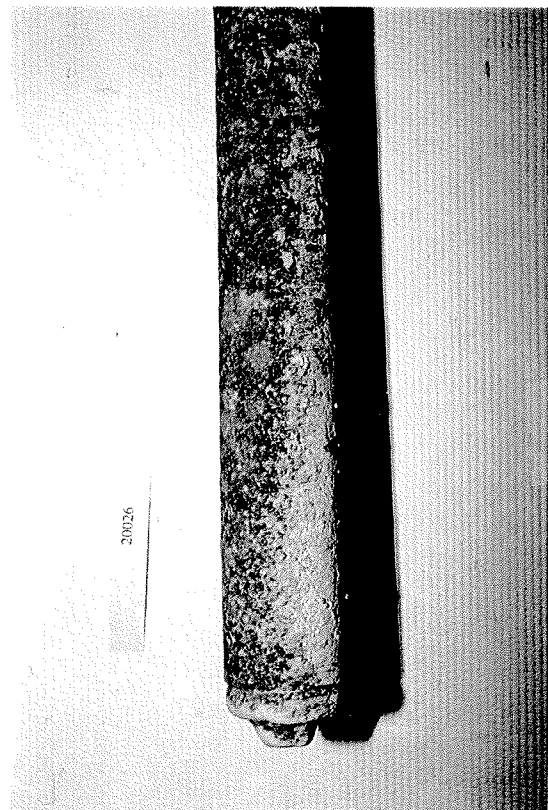
Kuva 20. Sondikerrostumien kasvukäyrät ennen tulistimia, tehdas D.



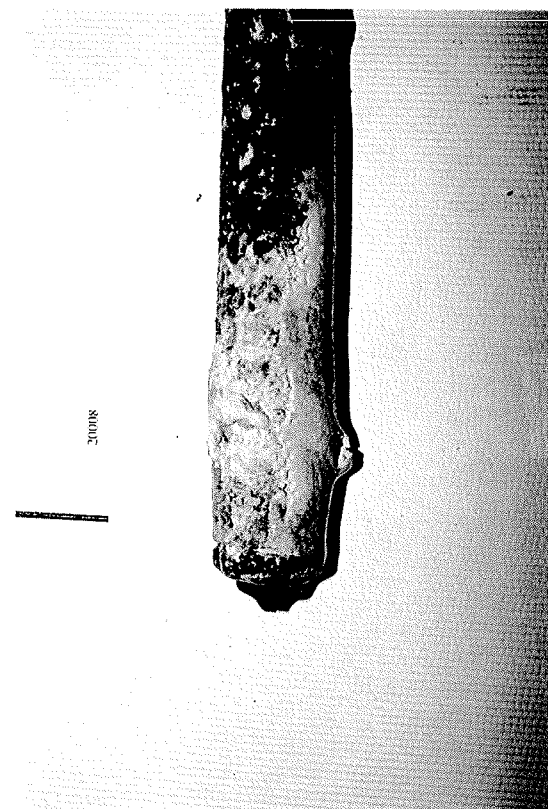
5 minuuttia



15 minuuttia



30 minuuttia



180 minuuttia

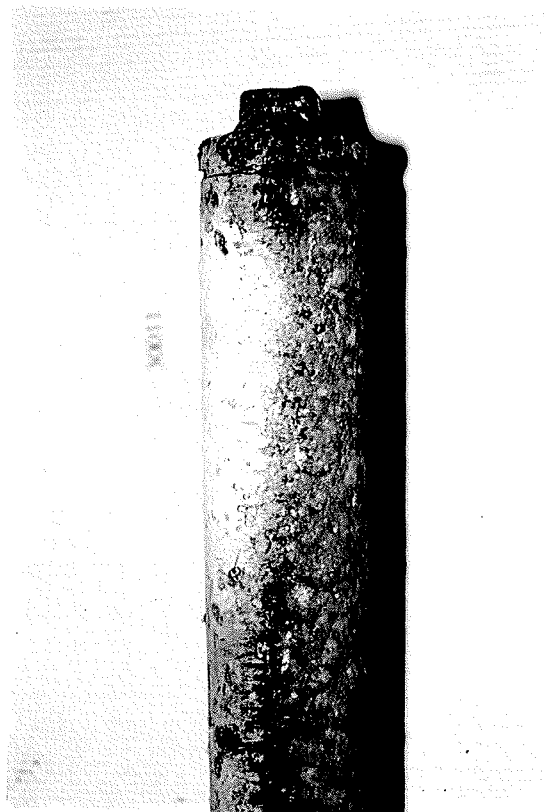


virtaus

Kuva 21. Valokuvat kerostumista ennen tulistimia, tuulipuoli, pitoajat 5, 15 ja 30 minuuttia sekä 180 minuuttia: tehdas A.



5 minuuttia



15 minuuttia



virtaus

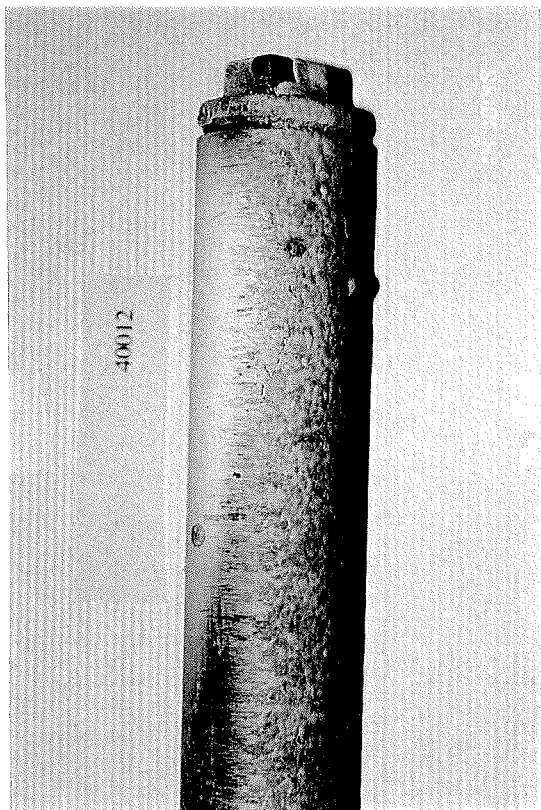


30 minuuttia



180 minuuttia

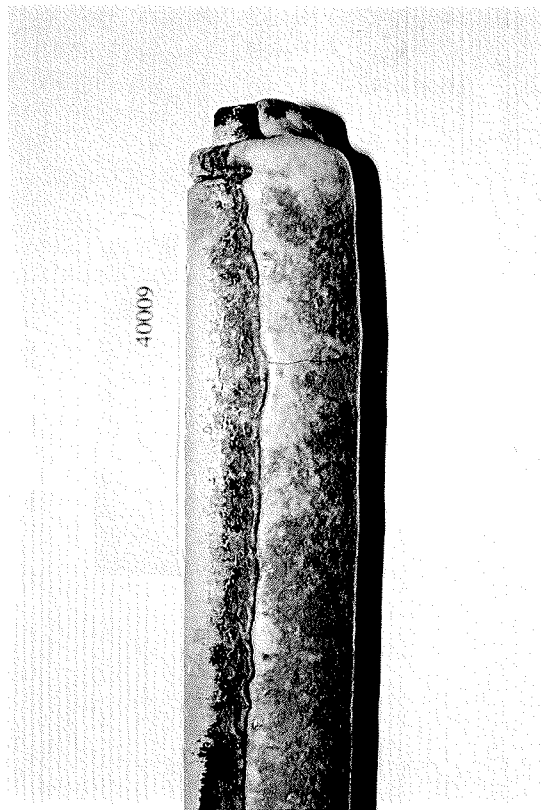
Kuva 22. Valokuvat kerostumista ennen tulistimia, tuulipuoli, pitoajat 5, 15 ja 30 minuuttia sekä 180 minuuttia: tehdas B.



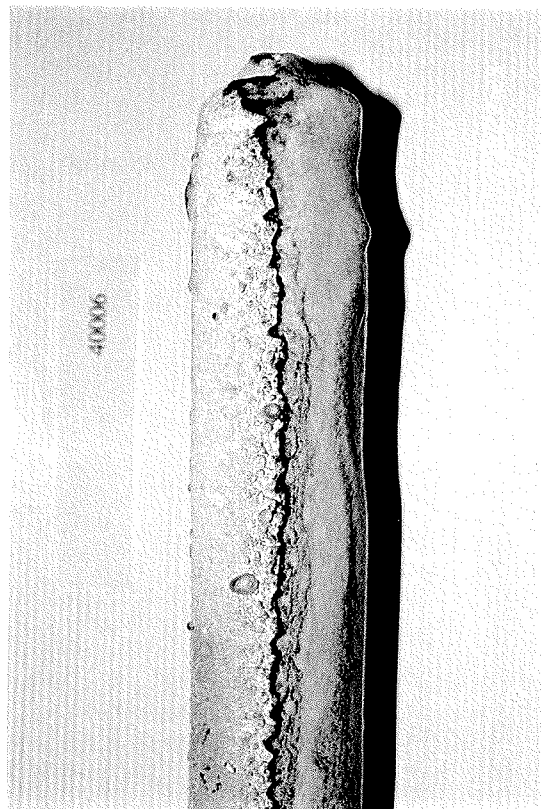
5 minuuttia



15 minuuttia



30 minuuttia

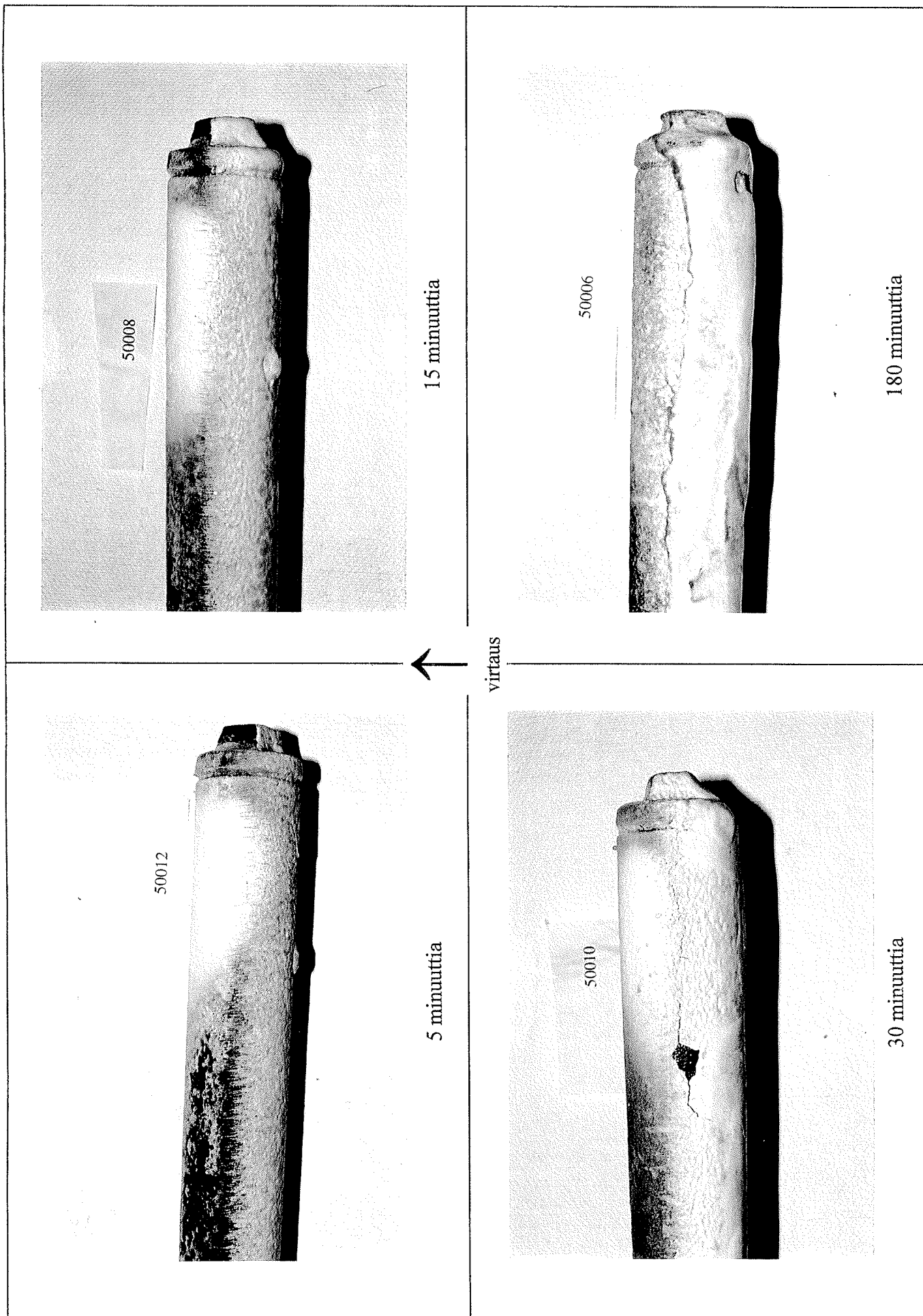


180 minuuttia

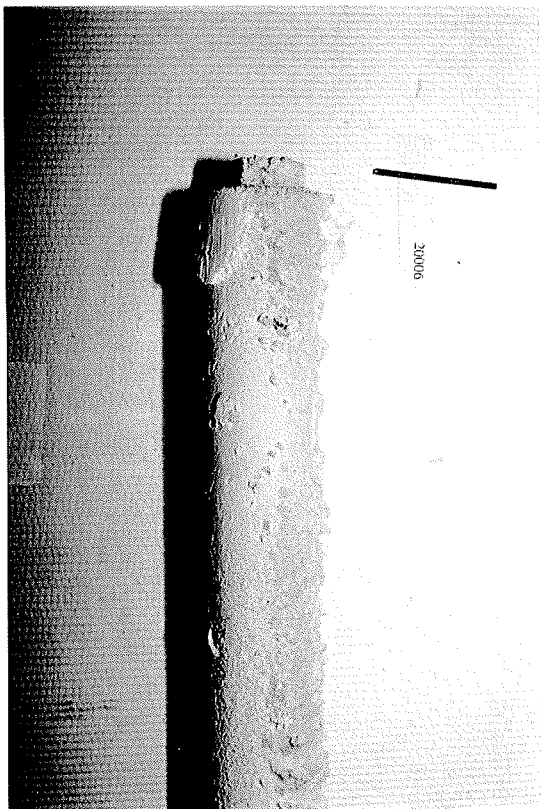


virtaus

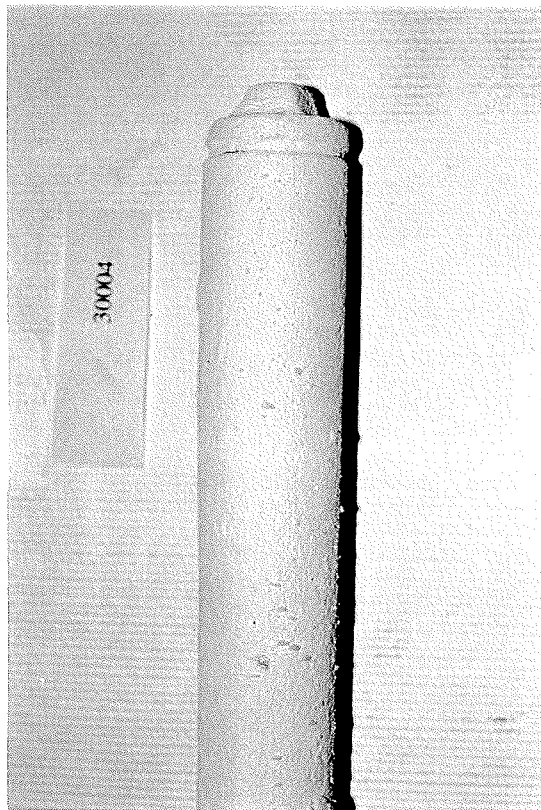
Kuva 23. Valokuvat kerostumista ennen tulistimia, tuulipuoli, pitoajat 5, 15 ja 30 minuuttia sekä 180 minuuttia: tehdas C.



Kuva 24. Valokuvat kerostumista ennen tulistimia, tuulipuoli, pitoajat 5, 15 ja 30 minuuttia sekä 180 minuuttia: tehdas D.



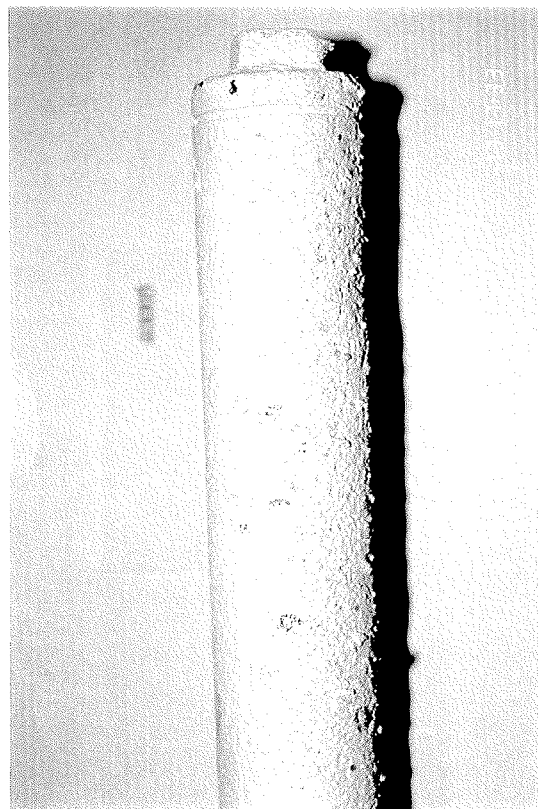
Tehdas A



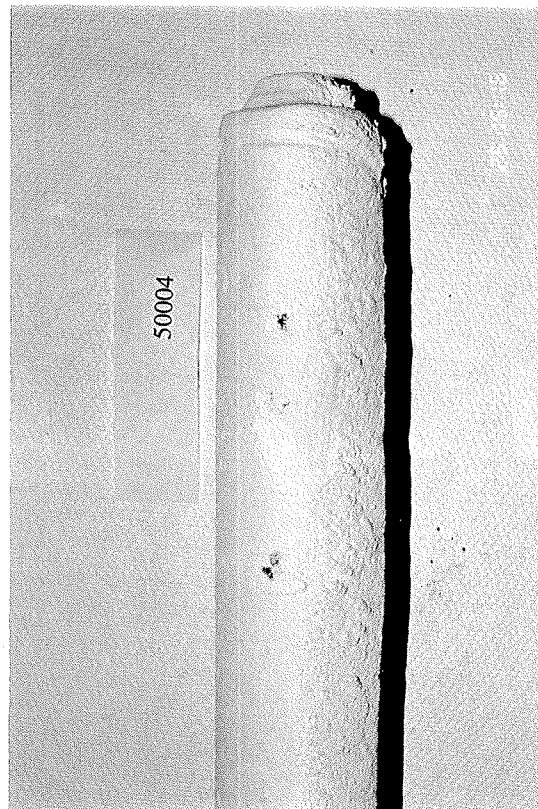
Tehdas B



virtaus

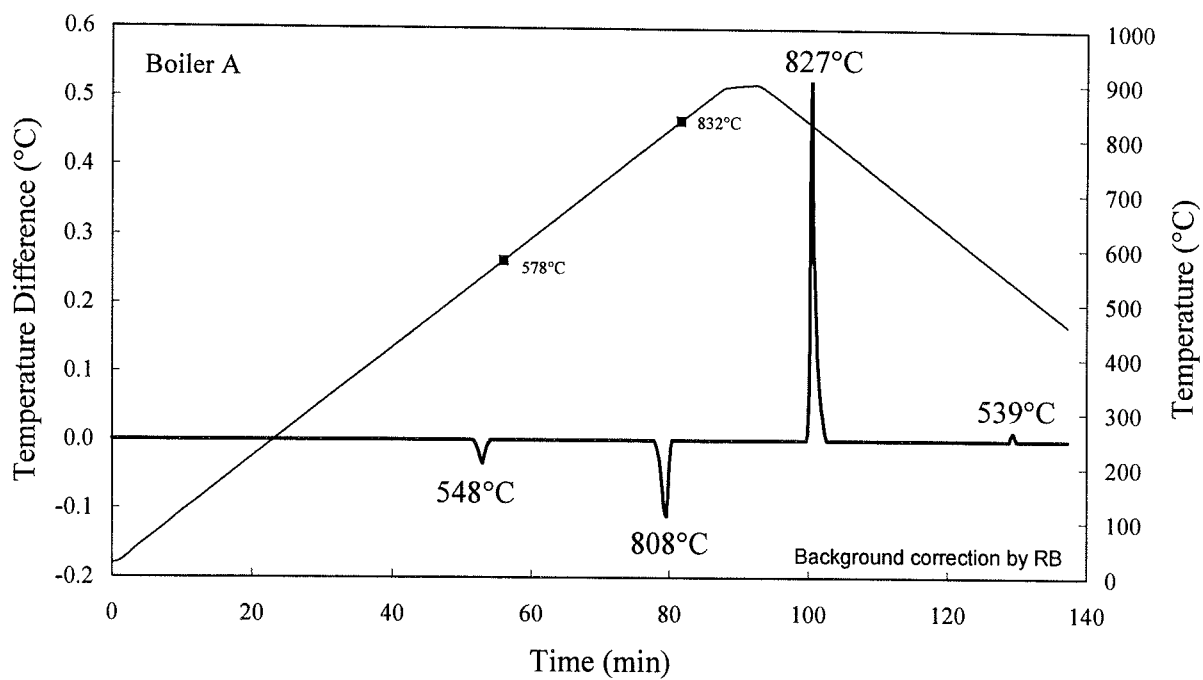


Tehdas C

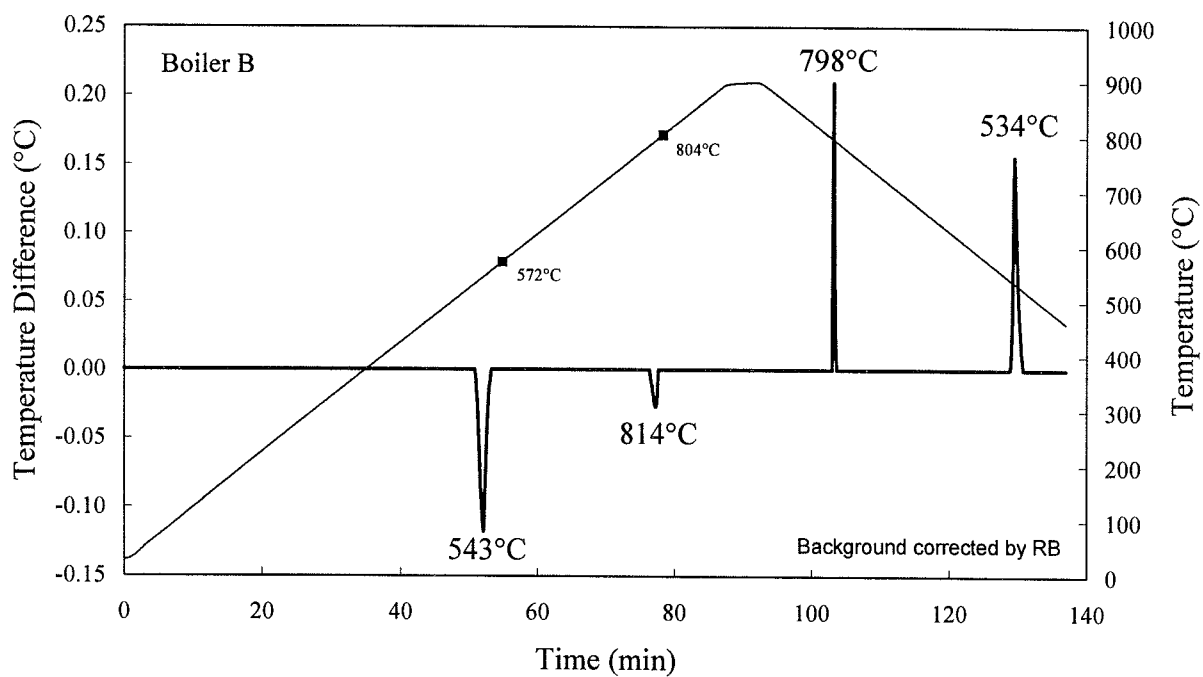


Tehdas D

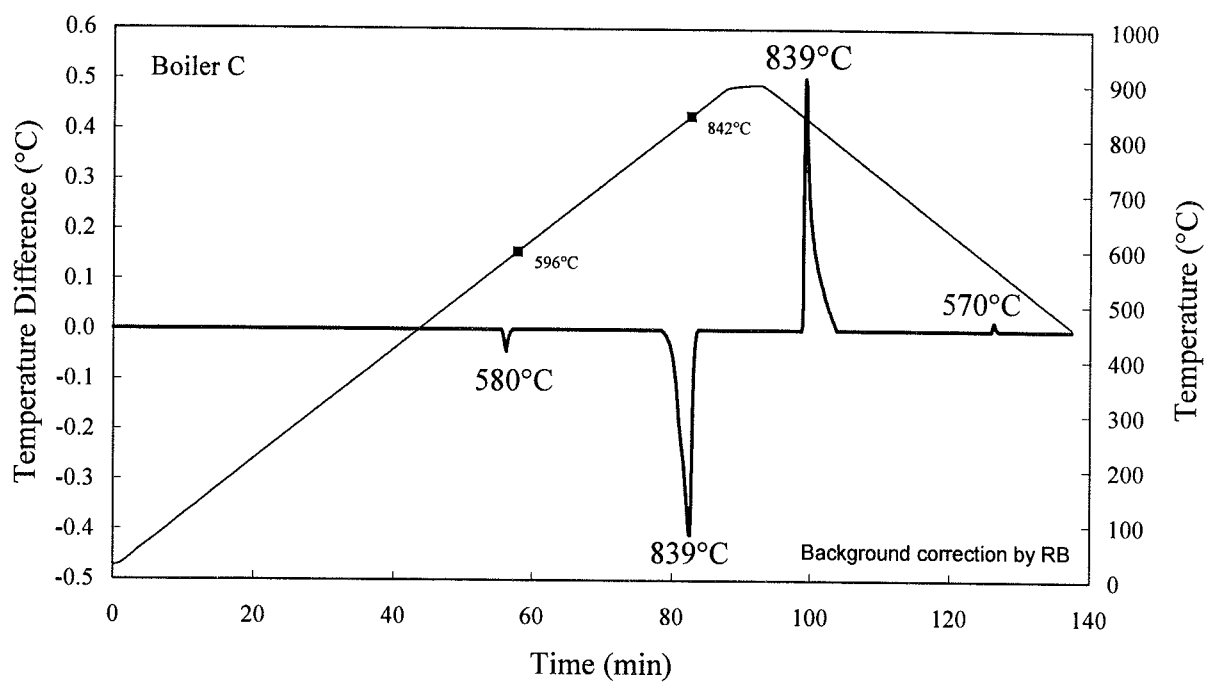
Kuva 25. Valokuvat kerosotumista jälkeen tulistimien, tuulipuoli, pitoaika 3 tuntia: tehtaata A, B, C ja D.



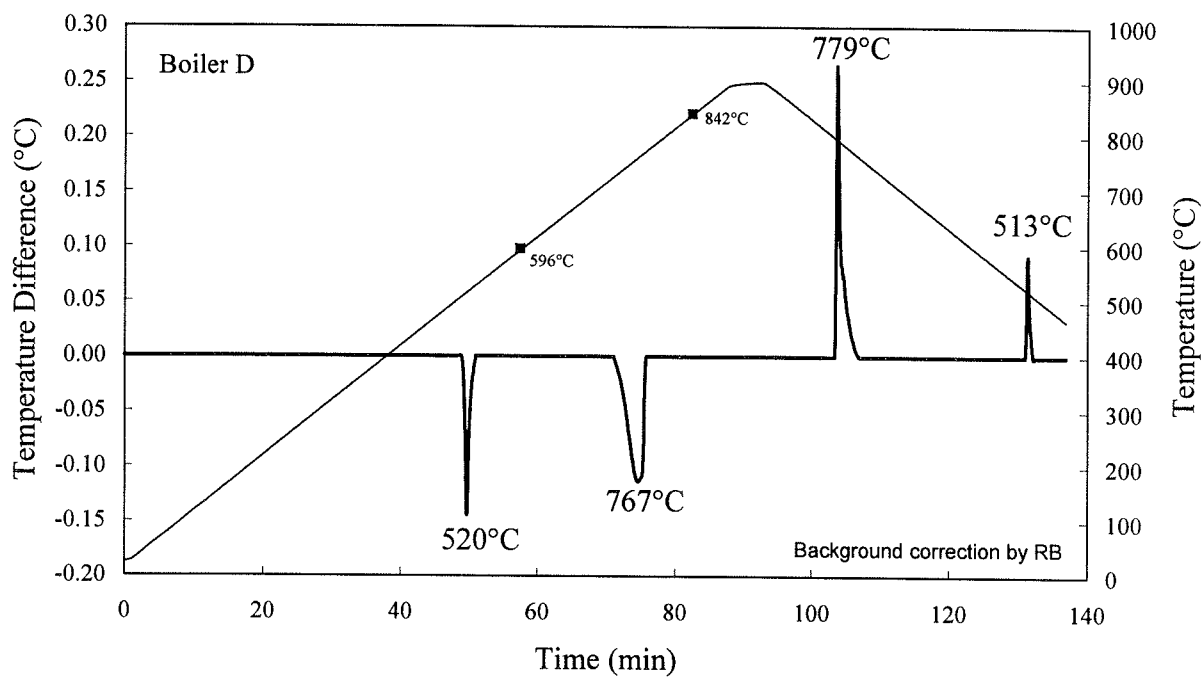
Kuva 26. Sähkösuodatinpölyn DTA/TGA käyrät, tehdas A.



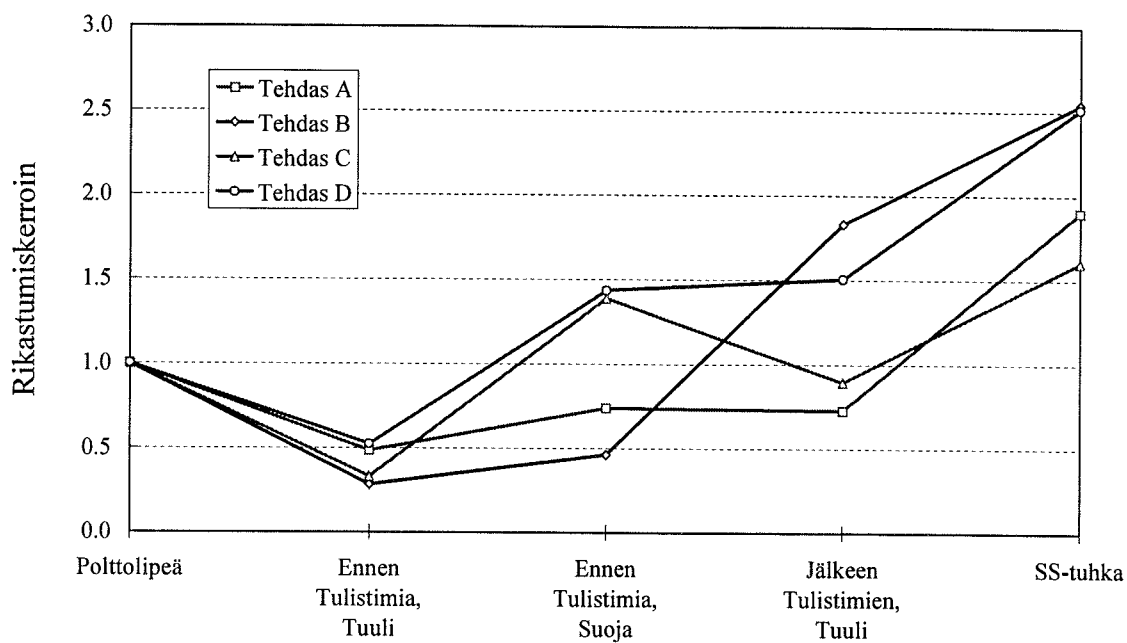
Kuva 27. Sähkösuodatinpölyn DTA/TGA käyrät, tehdas B.



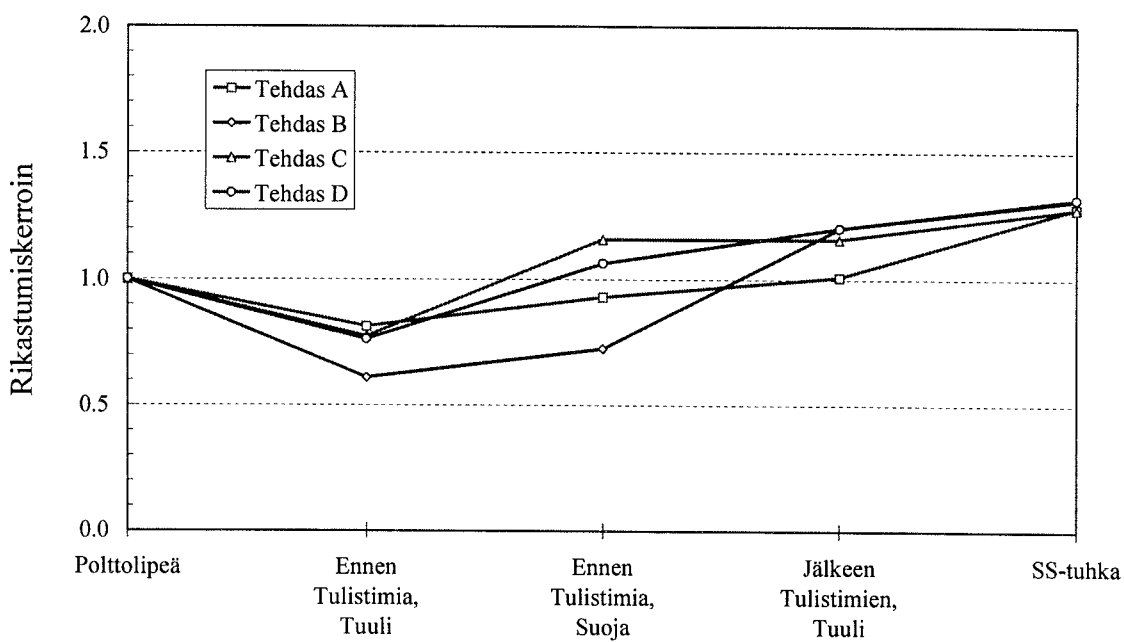
Kuva 28. Sähkösuodatinpölyn DTA/TGA käyrät, tehdas C.



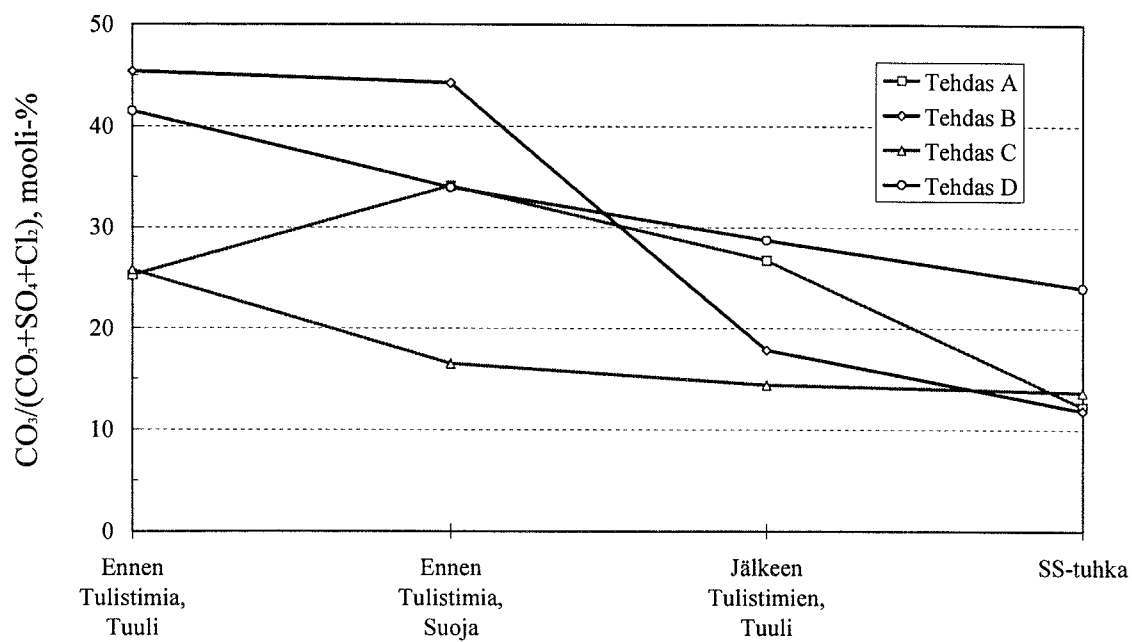
Kuva 29. Sähkösuodatinpölyn DTA/TGA käyrät, tehdas D.



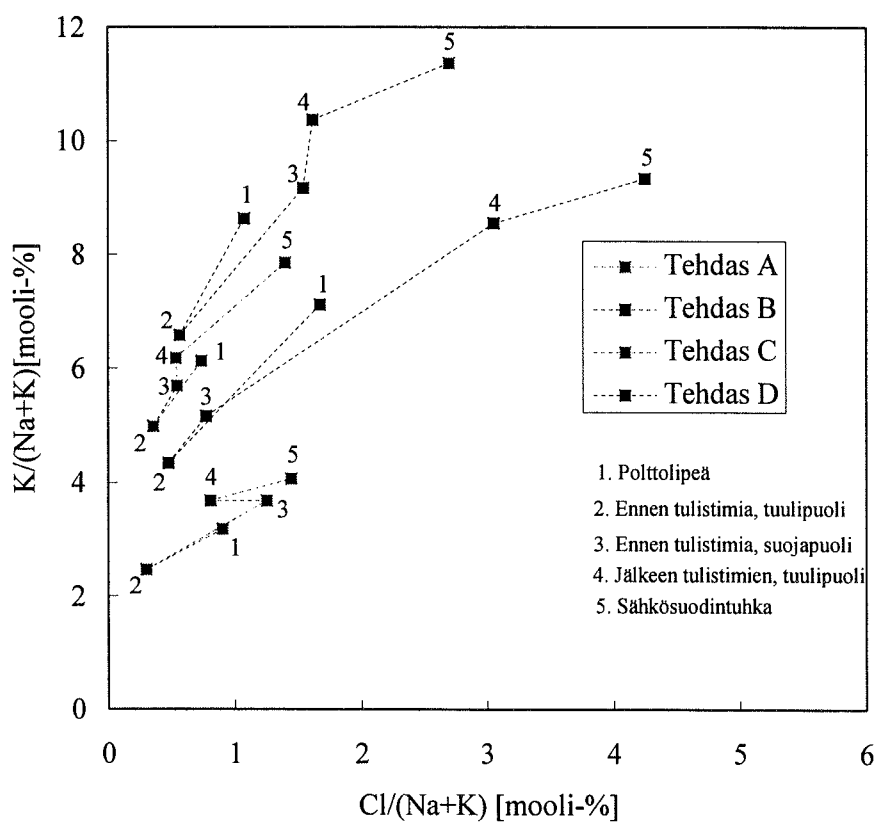
Kuva 30. Kloorin rikastumiskerroin näytteissä ennen ja jälkeen tulistimien sekä sähkösuodinpölyssä.



Kuva 31. Kaliumin rikastumiskerroin näytteissä ennen ja jälkeen tulistimien sekä sähkösuodinpölyssä.



Kuva 32. Karbonaattipitoisuudet näytteissä ennen ja jälkeen tulistimien sekä sähkösuodinpölyssä.



Kuva 33. Kalium- ja klooripitoisuus polttoliipeässä, kerrostumissa ja sähkösuodintuhkassa.

Liite A

Tutkimussuunnitelma

Turku, 26.8.1996 / M.Hupa, M.Forssén

Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet III

1.3.1996 - 15.4.1997

New Black Liquor Combustion Characteristics III

Tutkimussuunnitelman osat

Projektin tarkoituksena on saattaa päätökseen LIEKKI 2 projekteissa "Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet" ja "Mustalipeän uudet polttotekniset ominaisuudet II" saatujen tietojen käsittely ja tutkia näissä projekteissa auki jääneitä kysymyksiä. Tutkimuksen osa-alueet ovat:

1. Lipeitten karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin.
2. Natriumin vapautumisen jatkotutkimukset

Alla tarkastellaan osa-alueitten tavoitteita.

1. Lipeitten karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin.

Tässä osatyössä vertaillaan lipeitten laboratorio-ominaisuuksien antamia tuloksia vastaavia lipeitä polttavien kattiloitten käyttökokemuksiin.

Tarkasteltavaksi valitaan neljä suomalaisista soodakattilaa. Pyritään valitsemaan käyttäytymiseltään tai lipeitten ominaisuuksiltaan sopivasti toisistaan poikkeavia kattiloita, joissa kuitenkin kaikissa poltettavan lipeän kuiva-ainepitoisuus olisi korkea (esim. >73%). Kunkin kattilan polttolipeille (siis yhteensä neljä lipeänäytettä) teetetään alkuaineanalyysi, sekä poltto-ominaisuustestit seuraavasti:

- pisarapolttotesti (ilma, 700 ja 800°C): karakteristiset palamisajat ja pyrolyysivaiheen paisuminen
- pisarapyrolyysitesti (typpikehä, 700 ja 900°C): painohäviö (l. pyrolyysisaanto), lisäksi natriumin, rikin, kaliumin ja hiilen vapautuminen
- typpioksidin muodostustesti

Lisäksi lasketaan lipeille Åbo Akademin laskentamalleilla pölyn koostumus ja sulamiskäyrät.

Saatujen tulosten perusteella annetaan arvio lipeitten käyttäytymisestä soodakattilapoltoissa mm. seuraavien tekijöitten osalta:

- lipeitten "poltettavuus": palaako lipeä nopeasti vai hitaasti, onko lipeällä taipumus muodostaa kasvava keko (paisumisluvut, karakteristiset palamisajat)
- lipeitten taipumus muodostaa pölyä (natriumin vapautuminen pyrolyysissä, paisumisluvut)

- typpioksidin muodostus (typpioksidin muodostustesti)
 - rikkidioksidin muodostus (rikin vapautuminen riippuu tietysti ratkaisevasti ajo-olosuhteista)
- Saatuja lipeäominaisuuksia vertaillaan kultakin kattilalta saatavaan kokemustietoon. Kullakin kattilalla tehdään seuraavat selvitykset valitulta ajojaksolta:

(i) Kootaan kattiloilta ainakin seuraavat ajoon liittyvät numerotiedot:

- Kattilan kuormataso
- Polttoliipeän kuiva-aine
- Lipeän ruiskutusaine ja -lämpötila
- Päästö- ja savukaasuanalyysit (NO_x , SO_2 , CO , O_2)
- Sulan reduktio
- Nuohoushöyryn kulutus

(ii) Lisäksi pyritään käyttöhenkilökunnalta saamaan kuvaus kattilan käyttäytymisestä seuraavien tekijöitten osalta:

- Lipeän poltettavuus ja tulipesän alaosan toiminta
- Savukaasukanavan likaantumistaipumus:
 - Tulistimet
 - Keittoputket
 - Ekonomaiseri
 - Mahdolliset muut likaantumisongelmat

(iii) (OPTIO) Kattiloilta kerätään pölynäytteitä Åbo Akademin laitteilla:

- Sondinäytteet ennen tulistinta
- Sondinäytteet tulistimen jälkeen
- Pölynäyte sähkösuotimelta

Sondinäytteet valokuvataan ja kerrostumien paksuus mitataan. Lisäksi valikoiduista näytteistä tehdään merkäkemialliset alkuaineanalyysit (Na, K, S, Cl; yhteensä 4 näytettä per kattila tai 8 jos otetaan varmistusta varten rinnakkaisnäytteet).

Sondi- ja pölynäytteitten perusteella saadaan kvantitatiivinen tieto pölyfraktioitten koostumuksesta (carryoverpöly ja tiivistynyt pöly), tarttuvuudesta sekä carry-overpölyn määrästä tulistimiin tultaessa.

Tämä osa voidaan toteuttaa vain, mikäli projektille saadaan lisärahoitusta. Kustannussuunnitelma on esitetty erillisessä liitteessä.

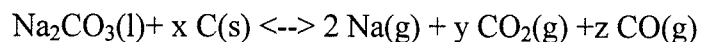
2. Natriumin vapautumisen jatkotutkimukset

Tämä on projektin keskeisin osatyö ja se liittyy natriumin vapautumiseen lipeistä, eli sitä kautta soodakattilan pölyn syntymekanismien selvittelyyn.

Projektin "Mustaliipeän uudet poltto-ominaisuudet II" loppuvaiheessa ilmeni, että lipeän natriumanalyysiin liittyi systemaattinen virhe. Tämän virheen esilletulo muutti aikaisempaa

käsitystä natriumin vapautumisesta lipeän pyrolyysin yhteydessä. Korjattujen analyysitulosten mukaan natriumin vapautuminen varsinaisen pyrolyysin aikana osoittautui useimmille lipeille vähäiseksi. Näin ollen voitiin päätellä, että pääosa natriumista vapautuu vasta koksen palamisvaiheen yhteydessä.

Natrium vapautuu koksista pääasiassa mekanismilla, jossa koksen sula natriumkarbonaatti reagoi koksen kiinteän hiilen kanssa (Li ja van Heiningen, Tappi JI, joulukuu 1990). Tämän reaktion seurauksena syntyy alkuainen natriumia kaasumuodossa:



Tutkimuksen tämän osan tavoitteena on selvittää missä määrin lipeät eroavat toisistaan tämän vapautumisprosessin suhteen. Vastausta haetaan kysymyksiin:

- (i) Vapautuuko eri lipeistä eri määrä natriumia koksen palamisvaiheen yhteydessä (muutoin vakio-olosuhteissa)?
- (ii) Mitkä tekijät lipeissä selittävät niiden natriumin vapautumistaipumusta (korreloiko koksen palamisvaiheen natriumin vapautuminen esim. pisan paisumisen kanssa tms.)?

2.1 Natriumin vapautuminen koksen ja karbonaatin reaktioiden seurauksena

Kahden tai kolmen lipeän koksireaktioita tutkitaan inertissä atmosfäärissä ajan ja lämpötilan funktiona. Jäljelle jäävän koksen natriumpitoisuus analysoidaan ja sitä verrataan alkuperäiseen lipeän natriumpitoisuuteen. Sopiville valikoiduille lipeille (n. 6 kpl), joita analysoitiin projektissa "Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet II" suoritetaan vapautumiskokeita yhdessä lämpötilassa (esim. 1000°C) ja kahdella eri reaktioajalla (esim. 15 sek ja 45 sek).

Valikoiduille lipeille tehdään natrium vapautumistestit myös verkkopyrolysaattorilla.

2.2 Koksen- ja karbonaatin reaktion kinetiikan mittaaminen DTA/TGA-laitteella isotermississä olosuhteissa.

Esipyrolysoidun näytteen koksen ja karbonaatin reaktioita tutkitaan isotermississä olosuhteissa DTA/TGA laitteella. Kokeissa seurataan koksen painon vähenemistä ja näytteen lämpötilamuutoksia, joiden perusteella saadaan tietoa reaktion kinetiikasta.

2.3 Natriumpitoisten yhdisteitten lisäyksen vaikutus natriumin vapautumiseen koksista

Mustalipeän uudet poltto-ominaisuudet II projektissa tutkittiin natriumin vapautumista kun neljää eri natriumsuolaa lisättiin yhteen lipeään. Suolalisäyksillä tuntui olevan vaikutus natriumin vapautumiseen, mutta eri suoloilla vaikutus oli hyvin erilainen.

Tässä osatyössä kahteen lipeään lisätään natriumia seuraavina suoloina: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sekä NaCl . Lipeille suoritetaan samanlaiset kokeet kuten osassa 2.1.

2.4 Natriumin vapautuminen koksen polton yhteydessä.

Natriumin vapautumista tutkitaan hapettavissa olosuhteissa eri happipitoisuuksissa ja lämpötiloissa. Sekä lipeäpisoita että esipyrolysoituja koksijäännöksiä käytetään lähtönäytteinä. Polton jäännöksessä olevan natriumin määrä analysoidaan ja sitä verrataan lipeän alkuperäiseen natriumpitoisuuteen. Kokeet suoritetaan yksittäispisarapolttouunissa matalassa happipitoisuudessa, 2-5% O₂.

3. Aikataulu ja raportointi

Projektin kesto on 1.3.1996 - 15.4.1997. Aikataulu on esitetty Liitteessä 1. Kokeellinen työ aloitetaan kesäkuun alussa. Syyskuussa Turussa pidettävässä kokouksessa (24.9) tarkistetaan tutkimussuunnitelman sisältö.

Tutkimuksen johtoryhmänä toimii Suomen Soodakattilayhdistys ry:n lipeätyöryhmä. Lipeätyöryhmälle raportoidaan työn edistymisestä aikatauluun merkittyinä päivinä. Projektia raportoidaan LIEKKI-ohjelman seurantaryhmäkokouksessa syksyllä, sekä vuosiseminaarissa 1997 keväällä. Projektista tehdään loppuraportti johtoryhmälle.

Rahoitus:

1996	
LIEKKI 2	200 kmk
Suomen Soodakattilayhdistys r.y.	40 kmk
A.Ahlström Osakeyhtiö	50 kmk
Kvaerner Pulping Oy	50 kmk
Kokonaisrahoitus	340 kmk

Liite B

Ote raportista “Mustalipeän uudet poltto-
ominaisuudet”

“Johdanto”-kappale

1 Johdanto

1.1 Tausta

Eri mustalipeät käyttäytyvät polton aikana soodakattilassa selvästi eri tavoin. Osaltaan tämä on seurausta siitä, että lipeiden konventionaaliset polttotekniset ominaisuudet vaihtelevat. Tällaisia konventionaalisia ominaisuuksia ovat mm.

- lämpöarvo,
- kuiva-ainepitoisuus,
- viskositeetti,
- pintajännitys,
- alkuainekoostumus ja
- epäorgaanisten ainesosien osuus ("tuhka").

Avoimeksi jää kuitenkin joukko soodakattilapoltossa esiintyviä ilmiöitä, jotka ilmeisestikin liittyvät tavalla tai toisella poltettavan lipeän ominaisuuksiin, mutta joilla kuitenkin ei ole selvää yhteyttä ylläviitattuihin tavanomaisiin polttoteknisiin ominaisuuksiin.

Esimerkiksi lipeiden palamisnopeus tulipesässä eli toisin sanoin tulipesän kapasiteetti saattaa eri lipeillä olla hyvinkin erilainen, vaikka kattilaa ajettaisiin periaatteessa samalla tavalla. Käytännössä tunnetaan "hyvin palavia" ja "vaikeasti poltettavia" lipeitä.

Samoin soodakattilan savukaasujen rikkioksidi- ja typpioksidipitoisuudet ovat riippuvaisia - paitsi luonnollisesti kattilan ajotavasta - myös poltettavasta lipeästä sinänsä. Sama pätee myös savukaasujen kiintoaine- tai pölypitoisuuteen sekä pölyn koostumukseen ja pölyn käyttäytymiseen kattilan savukaasukanavassa.

Tässä työssä on kehitetty ja sovellettu uusia laboratoriomenetelmiä lipeiden karakterointiin. Kehitetyt uudet karakterointimenetelmät perustuvat pienten lipeänäytteiden tai yksittäisten lipeäpisaroiden tutkimiseen laboratoriuuneissa. Pyrkimyksenä on ollut tällaisiin laboratoriokokeisiin luoda hallitut ja vakioidut olosuhteet (kaasukehä, lämmitysnopeus, lämpötila), jotka kuitenkin olisivat pitkälti samankaltaiset kuin ne olosuhteet jotka soodakattilan tulipesään syötetty lipeäpisara kokee.

Työn tavoitteena on ollut toisaalta kehittää lipeiden käyttäytymistä polton (ja myös osittain kaasutuksen) yhteydessä olennaisesti nykyistä paremmin kuvaavia laboratoriotestejä. Toisaalta tarkoituksena on myös ollut lisävalaistuksen etsiminen siihen, mitkä lipeän koostumustekijät säätelevät lipeiden palamiskäyttäytymistä.

1.2 Mustalipeän palamisen vaiheet

Kuumaan tulipesään ruiskutettu mustalipeäpisara palaa useassa vaiheessa (Kuva 1.1). Ensimmäinen vaihe on lipeän kuivuminen, jolloin lipeässä vielä haihdutuksen jälkeen jäljellä oleva vesi höyrystyy pois. Tämän jälkeen osa lipeän orgaanisista aineista alkaa vapautua pisarasta kaasumaisina yhdisteinä. Tämä haihtuvien kaasumaisten yhdisteiden vapautumisvaihe, eli pyrolyysivaihe, on monessakin suhteessa erittäin olennainen koko

palamisprosessille. Ensinnäkin tässä yhteydessä pääosa lipeän palavasta aineesta vapautuu palavina kaasuina. Pyrolyysin yhteydessä vapautuu myös merkittävä osa mustalipeän natriumista, rikistä ja myös polttoaineen tyydestä erilaisina kaasumaisina yhdisteinä tai pieninä hiukkasina. Lisäksi useimmat lipeät paisuvat voimakkaasti pyrolyysikaasujen vapautumisen aikana, mikä mm. vaikuttaa voimakkaasti lipeäpisaroiden lentorataan tulipesässä.

Pyrolyysivaiheen lopussa jäljelle jää paisunut, kiinteä, huokoinen koksijäännös. Koksijäännöksen palaminen erottuu selvästi omaksi vaiheeksi. Koksen palaminen tapahtuu heterogeenisena kaasu-kiinteä -reaktiona, jossa kaasukehän happi reagoi koksipinnan hiilen kanssa ja muodostaa ensin hiilimonoksidia, joka myöhemmin palaa edelleen hiilidioksidiksi. Hapen lisäksi myös vesihöyry ja hiilidioksidi voivat reagoida koksipinnan kanssa ja muodostaa palavia kaasuja (hiilimonoksidi ja vety). Tällaiset koksen kaasutusreaktiot ovat kuitenkin hitaampia kuin koksipinnan suora palaminen hapen kanssa, minkä vuoksi niillä on merkitystä vain niissä osissa tulipesää, joissa vapaata hapetta ei ole läsnä.

Koksen palaessa pisara vähitellen kutistuu kunnes lopulta jäljelle jää ainoastaan sula pisara, joka koostuu lipeän epäorgaanisista aineosista. Ensin tämän epäorgaanisen jäännöksen pääkomponentteja ovat natriumkarbonaatti ja natriumsulfidi. Jos pisara saa olla happipitoisessa ympäristössä, sulfidi muuntuu suhteellisen nopeasti sulfaatiksi, minkä jälkeen reaktiot pisarassa päättyvät.

Soodakattilaolosuhteissa lipeäpisaroiden kuivuminen ja osa pyrolyysista tapahtuu pisaran lentäessä vapaana tulipesän alaosassa. Koksen palamisesta olennainen osa tapahtuu nykyisellä ruiskutustavalla kattilan pohjalla keon pinnassa.

1.3 Laboratoriotestit ja määritykset

Lipeiden poltto- ja kaasutusominaisuuksien karakterisointi Åbo Akademiassa perustui kolmeen laboratoriuunitestiin:

Testi 1: Pisaran yksittäispolttesti

Testi 2: Pisaran pyrolyysireaktoritesti

Testi 3: Paineistettu termovaakatesti

sekä tuhkan koostumusta ja sulamisominaisuuksia arvioivaan, teoreettiseen testiin:

Testi 4: Pölyn likaantumistaipumustesti.

Oy Keskuslaboratoriossa (KCL) tutkittiin lipeiden koostumusta. Seuraavat komponentit määritettiin: C, H, N, Na, K, S, Cl, P, Mg, SO₄²⁻, S₂O₃²⁻, S²⁻, CO₃²⁻, tehollinen alkali, tuhka, suopa, ligniini ja polysakkaridit. Lisäksi määritettiin ligniinin ja polysakkaridien moolimassajakauma. Tutkimukseen sisältyi myös pintajännityksen ja viskositeetin määritykset kuiva-aineen funktiona sekä lämpöarvojen määrittäminen. Yhteenveto testeistä on esitetty kuvassa 1.2.

1.3.1 Testi 1: Pisaran yksittäispolttesti

Yksittäispisaratesti on ollut jo aikaisemmin käytössä Åbo Akademiassa mustalipeiden palamiskäyttäytymisen kvalitatiivisena mittarina (Hupa et al. 1985, Hupa et al. 1987). Pisaroiden koko on testissä tyypillisesti 7 - 10 mg, ja kuiva-ainepitoisuus n. 70 %. Kunkin pisaran palaminen kuvataan videolle, josta saadaan luetuksi seuraavat kolme tutkittuun lipeään liittyvää polton kannalta kiinnostavaa ominaisuutta:

1. Pyrolyysiaika (yksikkönä s)
2. Koksinpalamisaika (s)
3. Pyrolyysipaisuminen (cm³/g ka)

Videolla kuivumisvaiheen lopussa alkava pyrolyysivaihe ilmenee normaalisti pisaran paisumisena sekä pyrolyysikaasujen palamisen aiheuttamana voimakkaan keltaisena liekinä pisaran ympärillä. Pisaraa ympäröivän liekin sammuminen ja pisaran paisumisen pysähtyminen osoittavat pyrolyysivaiheen loppumisen ja koksin palamisvaiheen alkamisen.

Tässä kohdassa palamista tehdään videolta pyrolyysipaisumisen mittausta. Näin pyrolyysipaisuminen kuvaa pisaran suurinta tilavuutta juuri pyrolyysivaiheen lopussa.

Koksinpalaminen ilmenee koksijäännöksen vähittäisenä kutistumisena. Koksinpalamisen loppuvaiheessa koksin huokoinen hiilirakenne murtuu ja koksijäännös näyttää nopeasti muuttuvan sulaksi suolapisaraksi. Tätä muutosta käytetään tässä testissä koksin palamisvaiheen loppumisen merkinä.

Uunin kaasukehänä on tässä standarditestissä pidetty yksinkertaisuuden vuoksi ilmaa. Kaasukehän koostumus luonnollisesti vaikuttaa olennaisesti em. lukuarvoihin (Frederick & Hupa 1994). Kuitenkin ilmassa tehty mittausta on riittävä asettamaan lipeät oikeaan järjestykseen palamisominaisuuksien suhteen. Yhdestä pisaran yksittäispolttestin lipeänäyttestä poltetaan tyypillisesti n. 10 pisaraa, ja lopputulos annetaan näiden keskiarvona. Testi tehtiin kahdessa lämpötilassa 700 °C ja 800 °C.

Lipeäpisaran yksittäispolttesti toimii erinomaisesti normaaleille, hyvinpaisuville mustalipeille. Paisumattomille tai vähänpaisuville lipeille tulokset ovat jonkin verran epävarmempia, koska palamisvaiheiden erottuminen toisistaan ei ole yhtä selvää kuin paisuvien lipeiden kohdalla.

Pyrolyysiaika ja koksinpalamisaika heijastelevat lipeiden poltettavuutta, ja palamisnopeutta, tulipesissä.

Pyrolyysipaisuminen vaikuttaa siihen, miten tehokkaasti lämpö tai reagoivat kaasut tulipesässä siirtyvät pyrolysoituvaan pisaraan tai pyrolyysin jälkeen jääneeseen koksihiukkaseen. Tätä kautta pyrolyysipaisuminen vaikuttaa myös epäsuorasti pyrolyysin ja koksinpalamisen nopeuteen. Tällä menetelmällä mitattua pyrolyysipaisumista onkin voitu jo sellaisenaan pitää karkeana poltettavuuden mittarina: mitä voimakkaammin paisuva lipeä, sen nopeammin se palaa vakio-olosuhteissa.

Pyrolyysipaisuminen säätelee lisäksi voimakkaasti lipeäpisaroiden lentorataa tulipesissä (Frederick et al. 1991b) ja voi näin toimia indikaattorina lipeiden taipumukselle karata kaasuvirtausten mukana tulipesän yläosaan ja tulistimiin

("carry over"). Eritavoin paisuvat lipeät edellyttävät tässä suhteessa selvästi erilaisen ruiskutuksen tulipesään (pisarakoko, ruiskutussuunta).

1.3.2 Testi 2: Pisaran pyrolyysireaktoritesti

Yllä kuvattu yksittäispolttotesti antaa kvalitatiivista tietoa lipeiden käyttäytymisestä, mutta ei anna tietoa siitä, kuinka suuri osa lipeän eri aineosista vapautuu pyrolyysin yhteydessä ja kuinka suuri osa jää koksijäännökseen. Tässä työssä pyrolyysivaiheessa tapahtuvaa eri aineosien vapautumista tutkittiin tarkemmin erityisellä pyrolyysireaktoritestillä. Testi perustuu mm. seuraaviin aikaisempiin töihin (Frederick & Hupa 1991, Forssén et al. 1991, Aho et al. 1994).

Pyrolyysireaktoritestissä yksittäinen platinalankaan tai pieneen näytetelineeseen kiinnitetty pisara vietiin nopeasti kuumaan putkiuuniin, jossa virtasi hapeton kaasu. Näissä olosuhteissa lipeäpisara kuivuu ja pyrolysoituu, mutta jäljelle jäävä koksijäännös ei hapetu. Testissä pisaraa pidettiin uunissa noin 15 s, minkä jälkeen jäljelle jäänyt koksijäännös vedettiin ulos ja jäähdytettiin, punnittiin ja toimitettiin kemialliseen analyysiin.

Testissä voitiin myös analysoida pyrolyysin yhteydessä vapautuneita kaasuja. Muun muassa vapautuneet rikki- ja hiiliyhdisteet analysoitiin erillisen hapetusvaiheen jälkeen rikkidioksidina sekä hiilidioksidina. Vapautuneista tyyppiyhdisteistä määritettiin mm. ammoniakki ja typpimonoksidi. Myös vapautuneita natriumyhdisteitä on alustavasti määritetty kaasuvirrasta. Tämän työn vapautumistulokset perustuvat kuitenkin pääsääntöisesti alkuperäisen lipeän analyysin ja pyrolyysin tuottaman jäännöskoksin analyysin tulosten erotukseen.

Tällaisen kokeen perusteella lipeille voitiin määrittää useita kiinnostavia pyrolyysia kuvaavia ominaisuuksia. Jo pelkkä punnitus antaa hyödyllisen tiedon:

4. Pyrolyysisaanto (prosenttia kuiva-aineesta, %)

Tällainen pyrolyysisaanto kuvaa siis sitä, kuinka suuri osa koko lipeän kuiva-aineesta vapautuu pyrolyysin yhteydessä. Kiinteille polttoaineille on olemassa standardien mukaisia testejä "haihtuvien" komponenttien määrän mittaamiseen. Tällaisissa standardien mukaisissa testeissä polttoainenäytteiden pyrolyysi tapahtuu kuitenkin varsin epärealistisissa olosuhteissa esim. soodakattilapolttoon verrattuna. Näin saadut tulokset eivät anna oikeaa kuvaa pyrolyysisaannosta soodakattilan polttilanteessa, jossa lipeänpisaran kuumeneminen pyrolyysin yhteydessä on kertaluokkaa nopeampaa (Frederick & Hupa 1993).

Määrittämällä pyrolyysireaktoritestissä koksijäännöksen hiilipitoisuus, voidaan lipeille laskea

4a. Pyrolyysihiili (mg C/g ka)

joka kuvaa kuinka suuri osa lipeän hiilestä vapautuu pyrolyysin yhteydessä ja siis palaa kaasupalamisena tulipesän kaasuvirrassa. Loppu hiilestä jää lipeän koksijäännökseen, josta se vapautuu pääasiassa keon pinnalla tapahtuvan koksin palamisen (tai kaasuntuomisen) yhteydessä. Osa lipeän hiilestä jää luonnollisesti lipeän epäorgaaniseen jäännökseen natriumkarbonaattina ja poistuu tulipesästä sulan mukana.

Pyrolyysisaannolla ja pyrolyysihiilellä, on selvä yhteys siihen, kuinka suuri osa soodakattilaan ruiskutettavasta lipeästä palaa kaasuvirrassa homogeenisen kaasupalamisen kautta ja kuinka suuri osa keon pinnalla heterogeenisena kaasukiinteä -prosessina. Tämä taas vaikuttaa osaltaan siihen, miten tulipesän ilmasyöttö kannattaa jakaa toisaalta keon pinnalle ja toisaalta ylempäs tulipesän kaasuvirtaan.

Samalla pyrolyysireaktoritestillä yhdistettynä koksijäännöksen tarkkoihin kemiallisiin analyyseihin voidaan myös määrittää muiden mielenkiintoisten alkuaineiden vapautuminen pyrolyysin yhteydessä. Äskettäisten tutkimustulosten perusteella olennainen osa savukaasuista löytyvästä rikistä, natriumista ja myös typpioksidista on peräisin lipeästä pyrolyysivaiheen aikana vapautuvista rikki-, natrium- ja typpiyhdisteistä (Frederick & Hupa 1991, Forssén et al. 1992, Aho et al. 1994).

Tässä työssä tutkittiin erityisesti rikin, natriumin ja kaliumin vapautumista pyrolyysissa. Näiden aineiden osalta ei ole tänä päivänä selvää kuvaa siitä, minä yhdisteinä ja missä muodossa aineet vapautuvat, mutta kehittyillä testeillä saatiin kartoitetuksi pyrolyysissa vapautuvat kokonaismäärät ko. alkuaineita:

5. Pyrolyysirikki (mg rikkiä per g kuiva-ainetta, mg S/g ka)

6. Pyrolyysinatrium (mg Na/g ka)

6a. Pyrolyysikalium (mg K/g ka)

Rikin ja natriumin vapautuminen pyrolyysin yhteydessä kytkeytyy savukaasujen rikki-natrium -kemiaan (Hupa 1993). Soodakattilan savukaasujen rikki on periaatteessa joko natriumin kanssa sitoutuneena natriumsulfaattipölynä tai vapaana rikkidioksidikaasuna (mahdollisesti myös joiltain osin rikkivetykaasuna tai muina pelkistyneinä rikkiyhdisteinä, joihin tässä yhteydessä ei kuitenkaan puututa tarkemmin). Savukaasujen natrium esiintyy paitsi sulfaattipölynä myös natriumkarbonaattipölynä. Rikki ja natrium muodostavat periaatteessa ensi sijassa natriumsulfaattipölyä.

Natriumin ja rikin keskinäinen moolisuhde savukaasuvirrassa määrää viimekädessä jääkö savukaasuihin ylimäärä rikkidioksidia ($S/Na_2 > 1$) vai natriumkarbonaattia ($S/Na_2 < 1$).

Näin ollen, sekä pölyn määrä että vapaan rikkidioksidin pitoisuus määräytyvät pitkälti tulipesässä vapautuvan natriumin ja rikin määrien mukaan. Tässä työssä lähdettiin siitä, että mittaamalla pyrolyysissä vapautuvat natrium ja rikki, saadaan jo ensimmäinen arvio tälle tulipesästä savukaasukanavaan siirtyvälle rikille ja natriumille.

Kaliumin vapautuminen kiinnostaa siksi, että kaliumilla on suuri vaikutus (kloorin lisäksi) muodostuvan pölyn ominaisuuksiin.

Esitetyllä testillä voitiin myös määrittää reaktiivisten typpiyhdisteiden vapautuminen pyrolyysin yhteydessä:

7. Pyrolyysityppi (mg N/g ka)

Tärkein polttoainetypistä pyrolyysin yhteydessä vapautuva, reaktiivinen typpiyhdiste on mustalipeällä ammoniakkikaasu (Aho et al. 1994). Tämän typpivapautumistestin tuloksia ei kuitenkaan raportoida tässä yhteydessä,

vaan ne esitetään myöhemmin erillisen, mustalipeän typpioksidiongelmaa käsittelevän projektin raportissa.

1.3.3 Testi 3: Paineistettu termovaakatesti

Eräissä mustalipeiden kaasutuskonsepteissa lipeä viedään paineistettuun reaktoriin, jossa se sekä pyrolysoituu että kaasuuntuu. Kaasutusreaktorin tarvitsema lämpö saadaan joko ulkopuolelta tuotuna tai polttamalla osa lipeästä kaasuttimessa.

Alustavissa lipeiden paineistettuun kaasutukseen liittyvissä laboratoriomittauksissa on ilmennyt, että lipeät saattavat käyttäytyä eri tavalla myös kaasutusprosessin yhteydessä, lipeiden "kaasutettavuus" vaihtelee (Frederick & Hupa 1990).

Tässä työssä pyrittiin karakterisoimaan lipeiden kaasutettavuutta erityisesti paineenalaista matalalämpötilakaasutusta silmälläpitäen. Tällöin kaasutusreaktorin lämpötilan oletettiin olevan alle 700 - 800 °C, jolloin periaatteessa kaasutusreaktorina voitaisiin ajatella leijukerrosreaktoria. Painetasoksi valittiin 20 bar.

Tässä testissä lipeänäyte pyrolysoitiin ja kaasutettiin vakiokaasukehässä ja -lämpötilassa. Testistä saadaan tuloksena seuraavat kaksi lipeäominaisuutta:

8. Pyrolyysisaanto paineessa (% kuiva-aineesta)

9. Koksen kaasutusreaktiivisuus (%/min)

Nämä kaksi suuretta määrittelevät pitkälti lipeiden kaasutettavuuden. Korkea pyrolyysisaanto ja koksen suuri kaasutusreaktiivisuus viittaavat helppoon kaasutettavuuteen (korkeaan hiilikonversioon) kaasutusreaktorissa.

1.3.4 Testi 4: Pölyn likaantumistaipumus

Tässä osatestissä lasketaan tutkittavan lipeän epäorgaanisen jäännöksen sulamiskäyttäytymiselle kaksi tunnuslukua:

10. Valumislämpötila (°C)

11. Tarttumislämpötila (°C)

Näiden perusteella voidaan arvioida lipeiden polton yhteydessä tulipesästä karanneiden carry over -hiukkasten likaavaa taipumusta lähinnä savukaasukanavan alkuosassa, tulistimissa ja keittoputkilla (Backman et al. 1987).

Valumislämpötila kuvaa sitä lämpötilaa, minkä yläpuolella epäorgaanisen jäännöksen suolaseos on suurelta osin sulassa tilassa ja juoksevassa muodossa. Esimerkiksi tulistinpinnoille kasvava kerrostuma valuu ulkopinnaltaan, kun ulkopinnan lämpötila ylittää tämän mitatun valumislämpötilan.

Tarttumislämpötila kuvaa sitä lämpötilaa, jonka alapuolella suolaseos ei enää sisällä riittävästi sulaa, jotta se tarttuisi pinnoille. Periaatteessa tarttumislämpötila määrää siis sen, kuinka syvällä savukaasukanavassa carry over -pöly vielä aiheuttaa likaantumista.

Liite C

“Flue gas and dust chemistry in four finnish
recovery boilers” S.Enestam, M.Forssén,
R.Backman, Åbo Akademi University.

PREDICTING THE FLUE GAS COMPOSITION AND MELTING BEHAVIOUR IN FOUR KRAFT RECOVERY BOILERS

S. Enestam, M. Forssén, R. Backman
Åbo Akademi University

INTRODUCTION

The dust in the flue gases of a recovery boiler consists of two major fractions, i) carry-over particles, generated from black liquor droplets or fragments of these, that have been carried over with the flue gases to the upper furnace and ii) fume, generated either from the smelt bed or at the pyrolysis stage of the black liquor combustion.

Carry-over particles consist mainly of sodium sulphate and sodium carbonate, with small amounts of chlorine and potassium. If the black liquor combustion is incomplete, also sodium sulphide and char residue may be found. The main component of fume is sodium sulphate. Further, potassium and chlorine components are found in clearly higher quantities than in the carry-over particles.

The amount of the two dust fractions varies with location in the boiler. The largest amounts of carry-over particles are usually found in the upper furnace and in the superheaters while fume is the dominating dust fraction in the flue gas after the superheaters, in the boiler bank, and in the economisers. The dust collected by the electrostatic precipitator usually consists entirely of fume.

The melting behaviour of the two dust fractions plays an important role in the formation and growth of superheater and boiler bank deposits. Two characteristic temperatures have been defined to describe the tendency of deposit formation /1/. These are the sticky temperature and the flow temperature, also called the radical deformation temperature. The sticky temperature is defined as the temperature where the amount of liquid in the material is high enough for the mixture to stick on a metal surface. The flow temperature is defined as the temperature where the amount of liquid is high enough for the mixture to flow down a vertical surface. Laboratory experiments /2/ have indicated that, for the salt mixtures constituting the superheater deposits, the sticky temperature is reached when some 15% of the mixture is molten. The flow temperature occurs when the liquid part is 70% of the mixture. These two characteristic temperatures will therefore be referred to as T_{15} and T_{70} /3/.

The propensity for slagging and fouling on the superheaters and boiler bank will be dependent of the quantity of the two dust fractions, on one hand, and their melting behaviour, on the other hand. Since the melting behaviour is strongly dependent of the dust composition, the chemistry of the flue gas will play an important role for the slagging and fouling propensity.

In order to cope with the slagging and fouling problems, it is important to have a good knowledge of the composition of the dust and of the chemical phenomena leading to deposit formation. From the boiler operator's point of view it would be very useful to be able to predict the slagging and fouling propensity of their boiler based on the fuel analysis and running conditions. For this purpose, a computer-based model for predicting the high temperature ash and flue gas chemistry in black liquor recovery boilers has been developed. The model calculates the amount and composition of the flue gas, fly ash, carry-over particles, and smelt bed, and some critical melting properties of these fractions. The input needed for the model is the composition and pyrolysis behaviour of the black liquor, firing conditions, and thermodynamic data for all the compounds and phases that can be formed.

In this work, the model has been used as a tool for studying the flue gas and dust chemistry in four recovery boilers. Measurements of superheater deposits and ESP dust composition as well as black liquor analyses have been done in four full-scale recovery boilers. The analysed black liquor compositions have been used as input data for the prediction model, and the calculated carry-over and dust compositions have been compared to the analysed ones. The different boilers have also been compared to each other. The objective of this procedure is to obtain information about the chemistry in the boilers and to test the reliability of the prediction model.

BOILER EXPERIMENTS

The experimental measurements were performed in four Finnish recovery boilers, here referred to as A, B, C, and D. The experimental data collected from the boilers included:

- analyses of the liquors fired
- sampling and analyses of short term deposits collected from the superheaters of the boilers by the use of air-cooled deposit probes
- sampling and analysis of dust from the electrostatic precipitators of the boilers

Black liquor samples

Black liquor samples were taken after the mixing tank, that is "as-fired" black liquor. These samples were analysed for their contents of carbon, hydrogen, sodium, potassium, sulphur, and chlorine. The dry solids content was also determined. The composition of the liquors is shown in Table 1. The liquors consist of approximately 30% carbon, 20% sodium, 3% hydrogen, and 38% oxygen. The sulphur content varies between 5.3% in liquor D and 7.1% in liquor C, the level of potassium is highest in liquor D (3.1%) and lowest in liquor C (1.1%). The content of chlorine varies between 0.2% in liquor A and 0.5% in liquor B. The liquors also contain small amounts of calcium, magnesium, and phosphorus. The characteristic ratios sulphur to alkali, potassium to total alkali, and chlorine to alkali are given in Table 1.

Table 1. The composition of the black liquors (as-fired) and the characteristic ratios sulphur to alkali, potassium to alkali and chlorine to alkali for the black liquors used in the four boilers.

Boiler	w-%								molar ratio		
	DS	C	H	Na	K	S	Cl	O	S/(Na+K) ₂	K/(Na+K)	Cl/(Na+K)
A	75.6	29.8	3.0	19.9	2.2	6.0	0.2	bal.	0.40	6.13	0.73
B	77.1	31.1	3.1	19.1	2.5	6.2	0.5	bal.	0.43	7.12	1.67
C	82.8	30.7	3.1	20.2	1.1	7.1	0.3	bal.	0.49	3.18	0.90
D	73.9	30.8	3.1	19.3	3.1	5.3	0.4	bal.	0.36	8.63	1.07

Deposit and dust samples

Deposit samples were collected before and after the superheaters on specially-designed air cooled sampling probes. The sampling time was three hours, and samples were taken both from the windward and leeward sides of the probe before the superheaters and from the windward side of the probe after the superheaters, for further chemical analyses. The sampling method is described more thoroughly in ref. /4/. Dust samples were collected from the precipitators and analysed for their chemical composition. The dust and deposit sampling locations are shown in Figure 1.

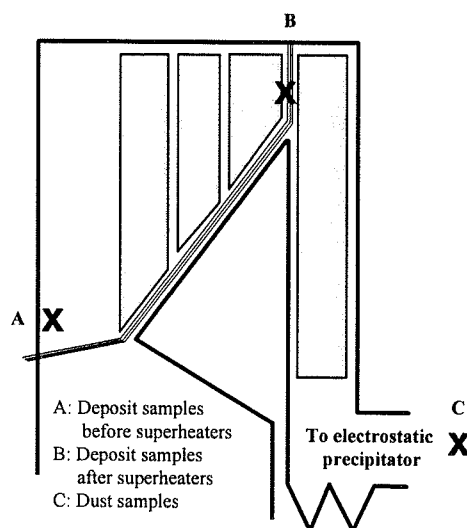


Figure 1. Sampling locations in the boilers.

The deposit samples as well as the dust samples were analysed for their content of sodium, potassium, sulphur, and chlorine. The analysed elements were recalculated to weight percent of sodium sulphate, sodium carbonate, sodium chloride, and potassium sulphate, based on the assumption that all chlorine exists as sodium chloride, all potassium as potassium sulphate, the rest of the sulphur as sodium sulphate, and the rest of the sodium as sodium carbonate. The analyses were checked by calculating the total weight % of the above-mentioned components. The result can be seen in Table 2. The total weight percent of salts adds up to 97.7-103.6 %, with an average of 100.1, which

indicates that the analyses were well done and the assumption of the formed salts is adequate.

According to these calculations, the main components of the samples are sodium sulphate (54.2-84.3%) and sodium carbonate (9.1-37.4%). The content of sodium sulphate is lowest in the windward deposits before the superheaters and increases towards the electrostatic precipitators. The sodium carbonate follows an opposite pattern, with the highest values before the superheaters and the lowest in the precipitator dust. The content of potassium sulphate varies between 3.2% and 14.2%, and the content of sodium chloride, between 0.3% and 2.6%. For both potassium sulphate and sodium chloride, the highest values are found in the precipitator dust.

Table 2. The composition of the deposit and dust samples calculated to weight percent of sodium sulphate, sodium carbonate, sodium chloride, and potassium sulphate.

	w-%				
	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	tot
Boiler A					
Before the superheaters (windward)	0.3	6.5	73.6	20.0	100.3
Before the superheaters (leeward)	0.5	7.5	64.3	27.4	99.7
After the superheaters (windward)	0.5	8.3	73.0	21.9	103.6
Precipitator dust	1.2	9.9	80.7	9.5	101.3
Boiler B					
Before the superheaters (windward)	0.4	5.9	55.0	37.4	98.7
Before the superheaters (leeward)	0.7	6.9	54.2	35.9	97.7
After the superheaters (windward)	2.6	10.8	72.7	13.7	99.8
Precipitator dust	3.5	11.6	75.4	9.1	99.6
Boiler C					
Before the superheaters (windward)	0.3	3.2	75.8	20.4	99.7
Before the superheaters (leeward)	1.1	4.7	81.7	12.8	100.2
After the superheaters (windward)	0.7	4.7	84.3	11.1	100.9
Precipitator dust	1.2	5.2	84.3	10.6	101.4
Boiler D					
Before the superheaters (windward)	0.5	8.9	56.5	34.1	100.0
Before the superheaters (leeward)	1.4	12.0	58.9	27.0	99.2
After the superheaters (windward)	1.4	13.6	63.3	22.9	101.3
Precipitator dust	2.3	14.2	63.3	18.3	98.0

EQUILIBRIUM CALCULATIONS

The calculations that have been performed in this work can be divided into three groups, i) calculation of the melting behaviour of the collected dust and deposit samples, ii) estimation of the history of the inorganic vapours which condense into dust particles and have been collected as electrostatic precipitator dust and iii) estimation of the melting properties for dust and carry-over on the bases of the black liquor analyses.

The melting behaviour of the dust and deposit samples

Mixtures of salts, like those in the recovery boiler deposits and dusts, melt gradually over a range of temperature. The difference between the temperature of the first appearance of a melt and the temperature of complete melting varies strongly depending on the composition. The melting behaviour of a mixture with known overall composition can be shown as a melting curve, i.e., the percentage of melt present as a function of the temperature. In order to construct such a curve, all the phases that can appear in the system must be known. Also, information about how these phases interact with one another in the melting process must be available.

The melting curve for a superheater deposit or a precipitator dust is a kind of “fingerprint”, describing the melting characteristics of the material. Both temperatures of first melting (T_0) and complete melting (T_{100}) can be read from the curve. Also, the characteristic fouling temperatures, the sticky temperature (T_{15}), and the flow temperature (T_{70}) appear readily from the melting curve.

For binary systems, say a mixture of Na_2SO_4 and NaCl , a good approximation of the melting curves can be constructed based on the existing phase diagram. For higher order systems, this method cannot be accurately used for alkali salt mixtures because the system gets too complicated. Thus, in this work, we have used a thermodynamic multi-phase multi-component equilibrium program, ChemSage /5/, for calculating the complete melting curves for both the superheater deposits and the precipitator dust for the four investigated boilers. The calculations that have been made in this work are all based on finding the equilibrium composition under certain conditions, based on a given bulk composition, by minimising the Gibb’s free energy. In these calculations, we took into consideration the liquid and solid solution phases in the system $(\text{Na}, \text{K})(\text{CO}_3, \text{SO}_4, \text{S}, \text{Cl})$, using thermodynamic data presented by Backman /6/.

The history of the ESP-dust

Based on the precipitator dust analyses, the history of the inorganic vapours which condense into dust particles and have been collected as electrostatic precipitator dust has been calculated. As input data we used a flue gas typical for recovery boilers, with the composition given in Table 3, and a dust load of 15 g/Nm^3 . The composition of the dust was given by the precipitator dust analyses from the boiler measurements (Table 2). As a result from the calculations, we obtained the equilibrium amount and composition of condensed phases as well as the composition of the gas phase at different temperatures in the range from 200°C to 1600°C . When the temperature profile in the boiler is known, these results can be used for predicting the composition of the inorganic vapours, which condense into dust particles when travelling through the different parts of the boiler. These calculations were done both with the assumption that mixing occurs only in the liquid state, not between the solid phases, and for a different case with consideration of mixing both in the liquid and solid state. The first assumption allows mixing between the components in the liquid state but assumes that the condensation takes place as pure compounds without solid solutions. In the second case, solid solutions as well as liquid solutions are allowed.

Table 3. The flue gas composition used in the calculations of the history of the precipitator dust.

Gas component	%
CO ₂	12
H ₂ O	20
O ₂	5
N ₂	63

Calculated smelt, dust, and deposit composition

Based on the black liquor analyses, the composition of the smelt bed, superheater deposits, and precipitator dust have been calculated. Also the pH, T₁₅, and T₇₀ of the precipitator dust as well as the T₁₅ and T₇₀ for the superheater deposits were estimated. The calculated values for the precipitator dust and the superheater deposits were then compared with the analysed ones. The calculations were made with a Recovery Boiler Chemistry Advisor developed at Åbo Akademi /7/.

The Recovery Boiler Chemistry Advisor

The Advisor is a computer-based program for predicting high temperature ash and flue gas chemistry in black liquor recovery boilers. The program can be used to predict a variety of furnace and flue gas phenomena, such as fireside fouling of the heat exchanger surfaces caused by the flue gas particulate matter and emissions of SO₂, HCl, and NO from the stack.

As input data, the composition of the black liquor is required together with a few boiler-operational parameters. The calculations are based on a one-dimensional, multi-stage chemistry model using both stoichiometric material balances and thermodynamic equilibrium calculations. The results are presented in tables, key numbers, and melt curves representing the fly ash fraction present at different locations as well as the composition of the smelt bed and stack gas.

The necessary inputs and the obtainable outputs are presented in Table 4 and the flow sheet for the advisor in Figure 2.

Table 4. Inputs and outputs for the Recovery boiler chemistry advisor.

INPUT	OUTPUT	
Liquor Data - composition - dry solids - pyrolysis behavior	Flue Gas - main components - SO ₂ (ppm) - HCl (ppm) - NO (ppm) - total particulates (g/Nm ³)	Fly ash - amount - composition - T _{sticky} - pH
Firing Conditions - air distribution - temperatures	Smelt - Composition - Melting behavior	Carry over - amount - composition - T _{flow} - T _{sticky}
Thermodynamic Data - phase descriptions - pure component data - non-ideal parameters		

Recovery Boiler Chemistry Advisor

Flows

A = Air
 C = Char
 E = Emission from bed
 F = Fume
 M = Fired liquor
 P = Pyrolysis products (Volatiles)
 W = Water

 CB = Char to Bed
 SC = Salt Cake

 COA = Carry Over to Ash hoppers
 COE = Carry Over to ESP
 COC = Carry Over Combustibles
 ESP = Electrical Precipitator
 SHT = Super Heaters

Flowsheet

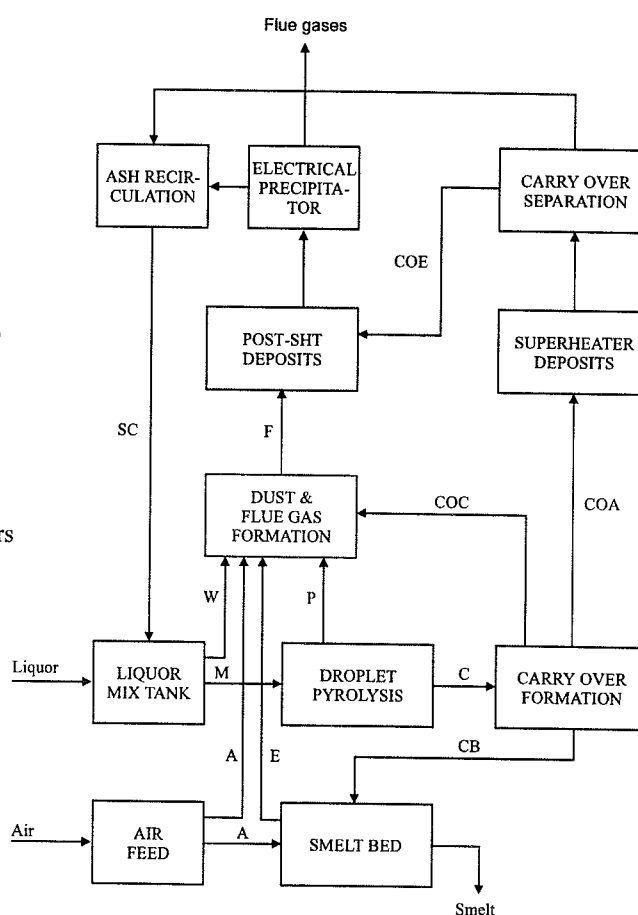


Figure 2. Recovery boiler chemistry advisor flow sheet.

Calculations have been made for four different cases, for all of the four boilers considered. The different cases are illustrated in Table 5. Case 1 and 2 represent cases with low bed temperature (950°C) and low carry-over (2%), whereas Cases 3 and 4 represent a situation with high bed temperature (1050°C) and high carry-over (10%). The amount of carry-over that travels beyond the superheater area all the way to the electrostatic precipitator, as well as the S^{2-}/SO_4 ratio in the carry-over, are in all cases set to 0%. The pyrolysis releases of K, Cl, C, H, and O are set to 5, 5, 30, 50, and 30%, respectively. The release coefficients for sodium and sulphur are used as parameters for controlling the dust load, which is set to 10 g/Nm³ in Cases 1 and 3 and to 20 g/Nm³ in Cases 2 and 4.

Table 5. The four calculated cases.

	Case 1	Case 2	Case 3	Case 4
Carry-over formed (%)	2	2	10	10
Bed temperature (°C)	950	950	1050	1050
Dust load (g/Nm ³) -wet	10	20	10	20

Table 6. The pyrolysis release of K, Cl, C, H, and O in the calculated cases.

K (%)	5
Cl (%)	5
C (%)	30
H (%)	50
O (%)	30

RESULTS

Calculated melting curves

Complete melting curves were calculated for the dust and deposit samples from all the boilers, see Appendix 1. For boiler A, the four melting curves do not differ much from each other. All the samples start melting at approx. 580°C and melt slowly up to about 750°C, where the melting increases rapidly. T_{15} falls into the range 760°C-800°C, for all the samples, and T_{70} , into the range 810°C-830°C.

The samples from boiler C follow about the same pattern as those from boiler A. The samples from boiler C start melting somewhat later, just below 600°C, the T_{15} ranges from 770°C-822°C, and the T_{70} , from 830°C- 840°C.

For boilers B and D, the different samples within the boiler differ more from each other. For boiler B, the samples start melting at 570°C-580°C. The deposit samples taken before the superheaters melt slowly up to about 700°C, and 15% is molten at 770°C-780°C. The samples taken after the superheaters and from the precipitator dust start melting at 570°C, where about 10% of the sample melts immediately. T_{15} after the superheaters is 670°C,

and for the precipitator dust, 630°C. T_{70} for all the samples falls within the range 780°C-810°C.

The samples from boiler D start melting at 560°C-570°C. The deposit sample taken before the superheaters on the windward side of the probe melts slowly in the beginning and has a T_{15} of 765°C and T_{70} of 800°C. The samples before the superheaters (leeward side of the probe) and after the superheaters show almost identical melting curves. 5% of the samples melt at 570°C, T_{15} is 715°C, and T_{70} , 790°C. T_{15} and T_{70} for the precipitator dust are 670°C and 780°C, respectively.

The history of the ESP dust

The equilibrium composition and amounts of condensed phases as well as the composition of the gas phase as a function of temperature for the precipitator dust samples are given in Appendix 2.

No mixture between the solid phases

At very high temperatures, all alkali, sulphur, and chlorine is in the gas phase. The largest part of the gas phase consists of sodium hydroxide. In addition to that, we also get sulphur dioxide, a small amount of atomic sodium, potassium hydroxide, and sodium chloride. At 1440°C we get a formation of condensed sodium sulphate and, at the same time, a peak of sodium sulphate in the gas phase. Sodium sulphate remains the main condensed phase through the whole temperature range. When decreasing the temperature further to approximately 1000°C, we have a formation of sodium carbonate and potassium sulphate and a corresponding decrease in the amount of sodium sulphate. At about 1000°C, the amount of potassium chloride exceeds the amount of sodium chloride in the gas phase, and at approx. 670°C, the chlorine condenses as potassium chloride. At 300°C, sodium chloride becomes the more stable form of chlorine, which decreases the amount of sodium sulphate and increases the amount of potassium sulphate correspondingly. At the lowest temperature, 200°C, this leaves us with no alkali, sulphur, or chlorine compounds in the gas phase. All chlorine occurs as sodium chloride, all potassium as potassium sulphate, the rest of the sulphur as sodium sulphate and the rest of the sodium as sodium carbonate. There are of course differences between the boilers, concerning the amounts of different compounds, due to the differences in the precipitator dust compositions, but the basic pattern is the same and the same compounds are formed at the same temperatures in each case.

Mixture between the solid phases considered

When also considering a mixture phase between the solid phases, the picture changes to some extent. At very high temperatures (1600°C) we still have all alkali, sulphur, and chlorine compounds in the gas phase in the form of sodium hydroxide, sulphur dioxide, potassium hydroxide, atomic sodium, and sodium chloride, but at somewhat lower levels than in the previous case. At 1400°C we get a simultaneous condensation of liquid sodium sulphate, potassium sulphate, and a small amount of sodium hydroxide. Just below 1200°C, a condensation of liquid sodium carbonate and liquid potassium carbonate occurs. At this point we have no more formation of liquid sodium hydroxide. At about 1100°C, the chlorine from the gas phase condenses as sodium chloride, and below 1000°C, a small amount, as potassium chloride. At approximately 800°C, the liquid

sodium sulphate, sodium carbonate, potassium sulphate, and potassium carbonate change into a hexagonal solid solution of the same compounds. Around 550°C, the chlorides change from liquid form to their solid halite form. In the process of doing so, the amount of potassium chloride decreases to almost zero and the amount of sodium chloride increases correspondingly.

Calculated smelt, dust and deposit composition

The Recovery Boiler Chemistry Advisor was used for calculating the smelt bed, carry-over and precipitator dust composition, for boilers burning the same black liquor that has been used in the investigated boilers. The results from the calculations give

- the composition, T_{15} , T_{70} , and pH of the precipitator dust, here calculated to weight percent of potassium sulphate, sodium sulphate, sodium chloride, and sodium carbonate
- the composition, T_{15} , and T_{70} of carry-over particles, also calculated to weight percent of potassium sulphate, sodium sulphate, sodium chloride, and sodium carbonate. The carry-over particles are here compared to the deposit samples taken before the superheaters, since these deposits mainly consist of carry-over particles
- the composition of the smelt, as weight percent sodium sulphide, sodium chloride, sodium carbonate, and potassium carbonate

The results for the four different cases for the boilers A-D are shown in Appendix 3.

DISCUSSION

The dust and deposit samples taken from the four boilers all consist mainly of sodium sulphate and sodium carbonate. In the deposit samples, the portion of carbonate is higher than in the precipitator dust. The highest levels of carbonate have been measured before the superheaters, usually on the windward side of the probe. The highest levels of sodium sulphate are always found in the precipitator dust. The samples also contain smaller amounts of potassium sulphate and sodium chloride, which also reach their highest values in the precipitator dust. These results correlate well with the assumption that the superheater deposits consist mainly of carry-over particles (sodium sulphate, sodium carbonate, and small amounts of potassium sulphate and sodium chloride) and the precipitator dust, mainly of fume (mainly sodium sulphate, smaller amount of sodium carbonate, and more potassium sulphate and sodium chloride than the carry-over particles).

Comparing the boilers, boiler D has the highest levels of potassium, and boiler C, the lowest. The level of chlorine is lowest in boilers A and C, slightly higher in boilers B and D. The largest quantity of sodium chloride is detected in the precipitator dust of boiler B. The sodium sulphate is highest in boiler C and lowest in boiler D. All this correlates exactly with the trends in the black liquor analyses and indicates that there is a connection

between the composition of the fired black liquor and the composition of the deposits formed.

When comparing the measured deposit and dust compositions with the values calculated with the Recovery Boiler Chemistry Advisor, one can state that the calculated cases do give a good picture of the chemistry in the recovery boilers. The best results are obtained for the composition of the precipitator dust, where the measured values fall within the range of calculated values for all the cases, except for the sodium carbonate in case C and D, where the calculated values are somewhat lower than the measured ones. Also the sticky temperatures and flow temperatures calculated for the ESP dust of the different cases match well the corresponding temperatures calculated for the measured samples as can be seen in Appendix 4. Based on T_{15} and T_{70} for the precipitator dust, Case 1 gives the best result compared to the measured samples for boilers A, B, and C. For boiler D, Case 4 gives the best result.

The calculated compositions for the carry-over particles show a relatively good match with the measured deposit compositions as far as sodium chloride and potassium sulphate are concerned. The calculated concentration of sodium sulphate is consequently lower than the measured values, and the calculated concentration of sodium carbonate is higher. This is because the advisor estimates the carry-over particle composition, while the analyses are made for superheater deposits, which have had a long time to react on the surface. During this time, some of the sodium carbonate has been sulphated to sodium. Because of the inaccuracy in the calculated composition, also the T_{15} and T_{70} for the calculated cases differ to some extent from the corresponding values of the deposit samples.

The history of the precipitator dust calculated from 1600°C to 200°C starts with sodium hydroxide, sulphur dioxide, atomic sodium, potassium hydroxide, and sodium chloride in the gas phase at the highest temperature. As the temperature decreases we obtain condensation of sodium sulphate, potassium sulphate, sodium carbonate, and potassium chloride, and below 300°C, sodium chloride. The amounts of different compounds differ between the boilers but the compounds formed and the temperatures at which they are formed are the same for all cases.

The two different cases calculated with and without consideration of solid solutions describe two different mechanisms of condensation. The case where no solid solutions are considered describes a case of fast condensation where fume particles, for example sodium sulphate, condense together with other particles of sodium sulphate to pure sodium sulphate with no interaction with other substances. The other case, where solid solutions are considered, the condensation is thought to happen more slowly, so that the different compounds in the gas phase have time to react with each other and condense as solid solutions. The difference between the deposits created by the two mechanisms is that solid solutions, which are mixture phases, melt over a temperature range and have somewhat lower melting points than the pure substances. Also, the presence of a mixture phase decreases the vapour pressure and hence the amount of alkali compounds in the gas phase due to decreased activities in the condensed phases. These two described mechanisms probably both exist in the recovery boiler. Particles that condense relatively fast from the liquid state probably follow the first concept without any solid solutions while deposits that have had a long time to react can form solid solutions.

The differences in dust and deposit composition lead to clear differences in the calculated melting curves, especially the chlorine and potassium content seem to be significant parameters when estimating the melting behaviour. The amount of potassium seems to have a direct effect on when the samples start melting. At all the different locations in the boiler, the samples from boiler D start melting at the lowest temperature, and these are also the samples with the highest level of potassium. On the other hand, the precipitator dust samples, which have the highest chlorine concentration, melt fastest and have the lowest sticky temperature of all the samples. Within the range of sticky temperatures we get significant differences, specially for boilers B and D, primarily due to the differences in chlorine concentration. The higher the concentration of chlorine, the lower the T_{15} . This means that the samples taken before the superheaters, from the windward side of the probe, that have the lowest contents of chlorine, have the highest T_{15} , 766°C-817°C, and the precipitator dust samples have the lowest, 627°C-766°C. The flow temperatures do not exhibit such big differences.

CONCLUSIONS

- Collected dust and deposit samples from four Finnish recovery boilers have been compared with dust and carry-over values calculated with a theoretical chemistry model. A multi-phase multi-component equilibrium program has been used for calculating the melting curves for the collected dust and deposit samples and for calculating the history of the dust collected in the electrostatic precipitators.
- The analysed dust and deposit samples consist mainly of sodium sulphate and sodium carbonate, with small amounts of potassium sulphate and sodium chloride. The level of sodium carbonate is highest in the deposit samples before the superheaters, and the amounts of sodium sulphate, potassium carbonate, and sodium chloride are highest in the precipitator dust. There also seems to be a connection between the composition of the black liquors fired and the composition of the deposits formed.
- The dust and carry-over compositions calculated with the Recovery Boiler Chemistry Advisor give a rather good picture of the real situation in the boilers. The best results are obtained for the composition of the precipitator dust.
- The history of the ESP dust has been calculated for two different cases, the first considering mixture in the liquid phase but not between the solid phases, and the second, taking into consideration also solid solutions. These two models describe different mechanisms of condensation which probably both exist in different parts of the recovery boiler. The first one describes particles that condense relatively fast from the liquid state. Deposits that have had a long time to react can form solid solutions and are represented by the second case.
- The studied dust samples show different melting behaviour due to different composition. Especially the chlorine and potassium contents are important when estimating the melting behaviour of dusts and deposits. Samples with large amounts of

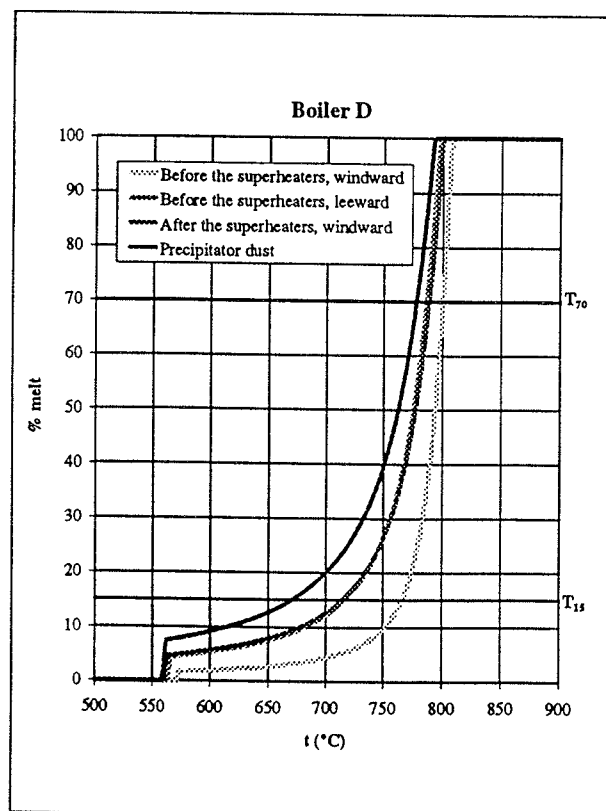
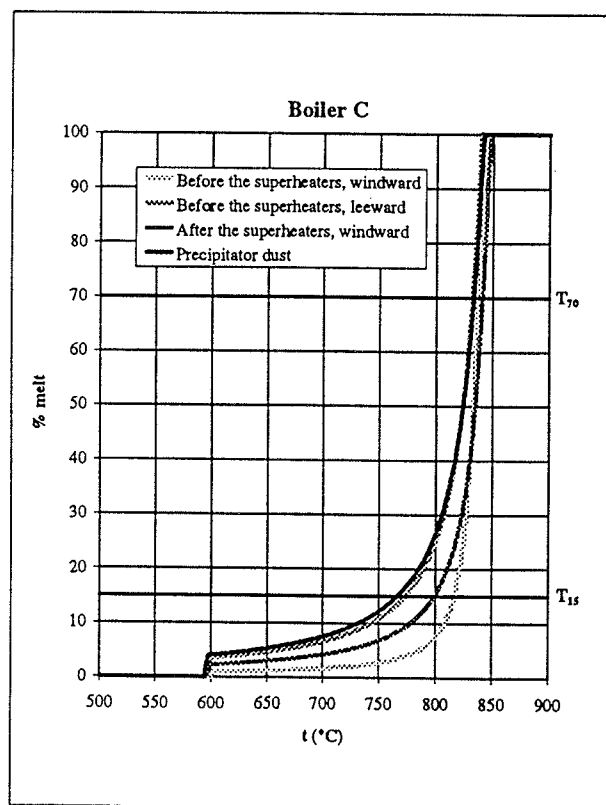
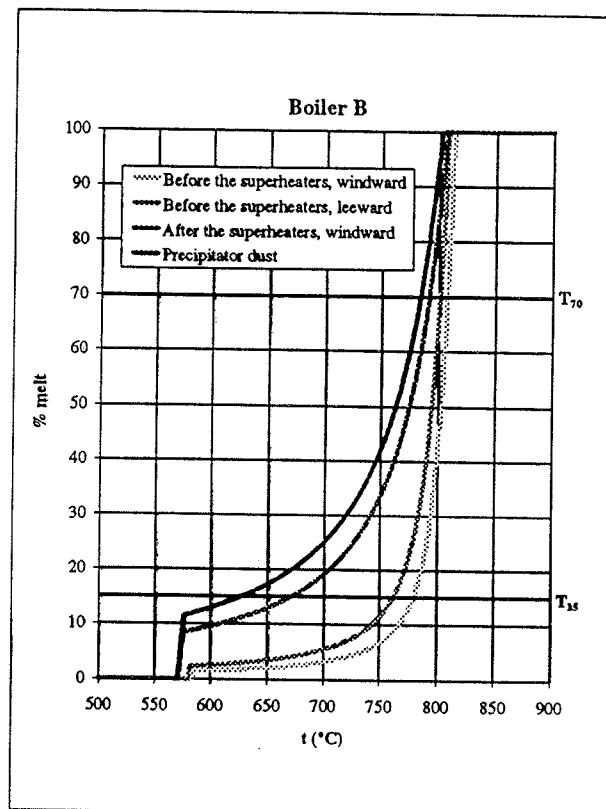
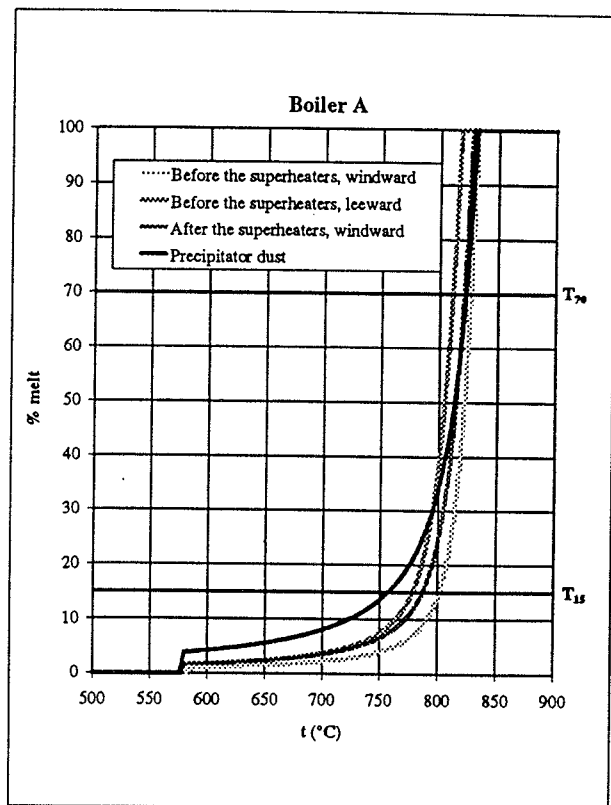
potassium start melting at lower temperatures than those with less potassium, and a high chlorine content results in a fast melting process.

REFERENCES

1. Tran, H., Reeve, D., Barham, D., Pulp and Paper Canada, Vol. 84, (1983), No. 1, T7.
2. Isaac, P., Tran, H., Barham, D., Reeve, D., J. Pulp and Paper Science, Vol. 12, (1986), No. 3, J84.
3. Backman, R., Hupa, M., Hyöty, P., Tappi J., Vol. 70, (1987), No. 6, pp. 123-127.
4. Backman, R., Skrifvars, B-J., Hupa, M., Siiskonen, P., Mäntyniemi, J., Flue Gas Chemistry in Recovery Boilers with High Levels of Chlorine and Potassium, Journal of Pulp and Paper Science, Vol. 22, No. 4, April 1996.
5. Eriksson, G., Hack, K.: ChemSage - A Computer Program for the Calculation of Complex Chemical Equilibria, Metallurgical Transactions B 21 (1990): 1013-1023.
6. Backman, R., Melting Behaviour of Salt Mixtures in the System (Na,K)(CO₃,SO₄,S,Cl), Report 94-2, The Combustion Chemistry Research Group, Åbo Akademi University
7. Backman, R., Eriksson, G., Sundström, K., "The Recovery Boiler Chemistry Advisor - Combination of Practical Experience and Advanced Thermodynamic Modelling", Proc. 3rd Colloquium on Process Simulation, 12-14.6., 1996, p. 357. Report TKK-V-B117, Espoo 1996.
8. Hupa, M., Recovery Boiler Chemistry - the Picture Becomes Sharper, Paperi ja Puu - Paper and Timber, Vol. 75, (1993), No. 5.

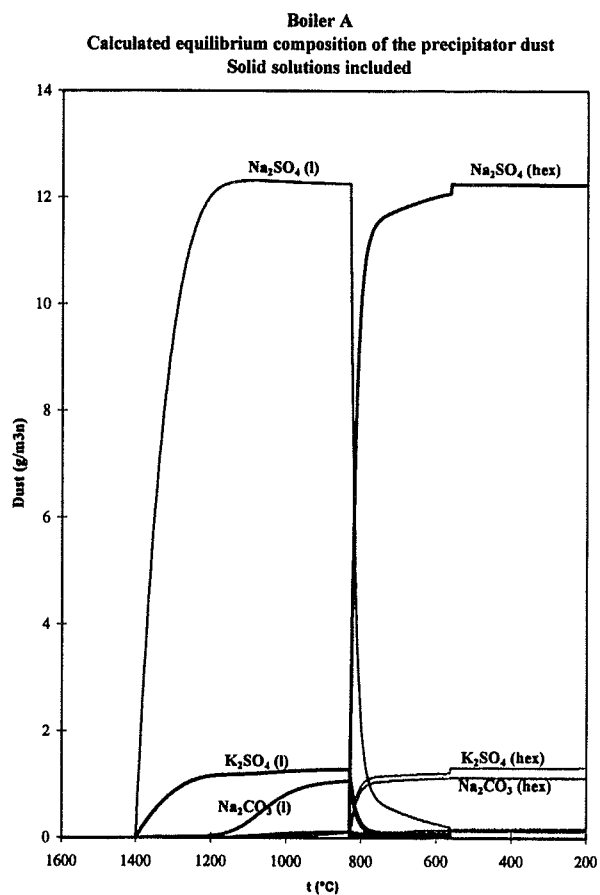
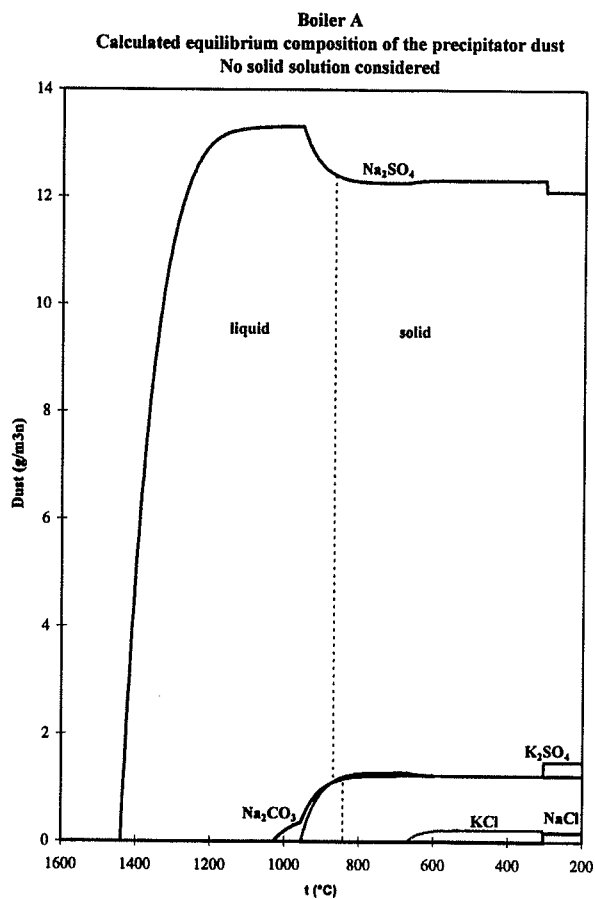
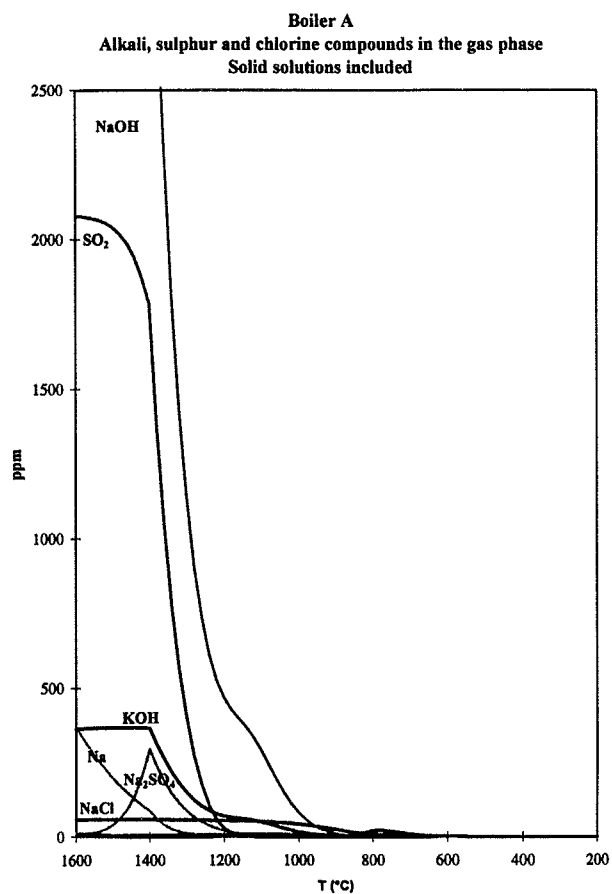
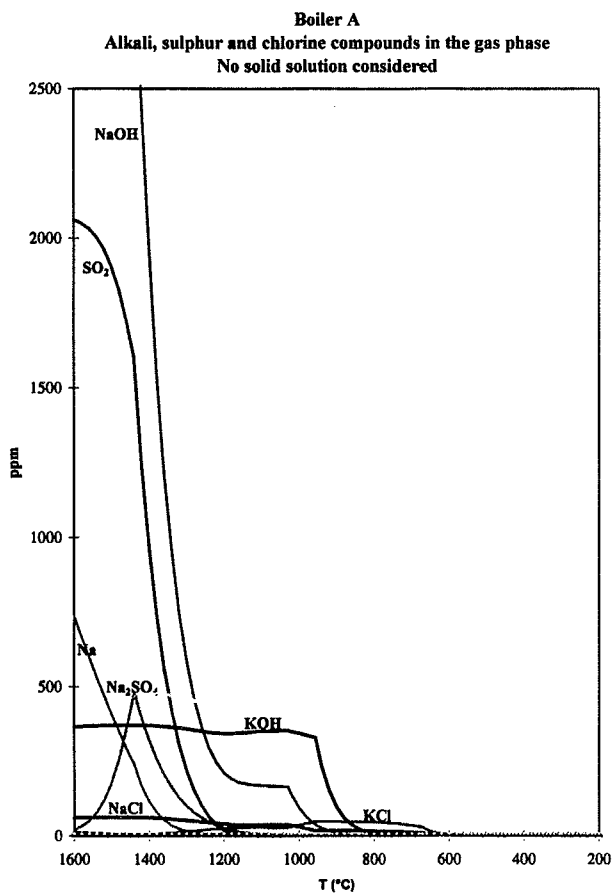
Appendix 1.

The complete melting curves for the deposit and dust samples.

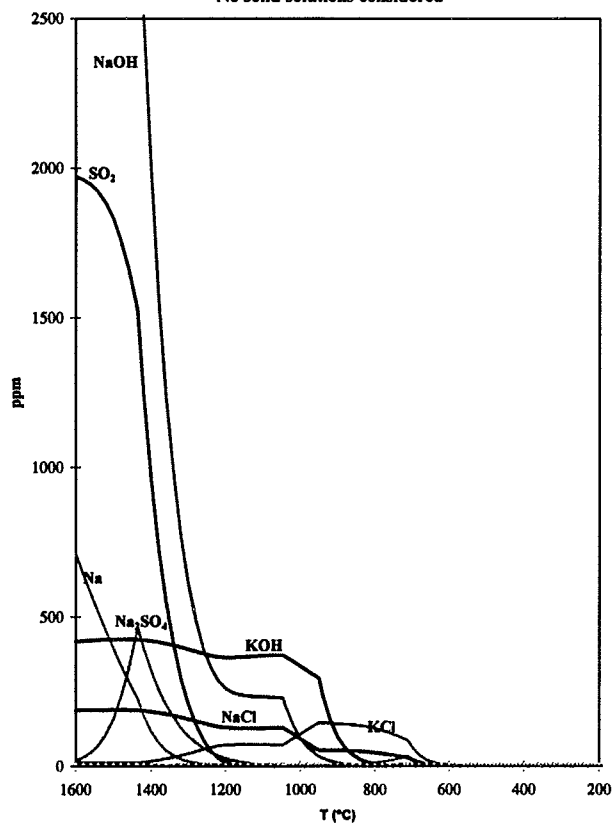


Appendix 2.

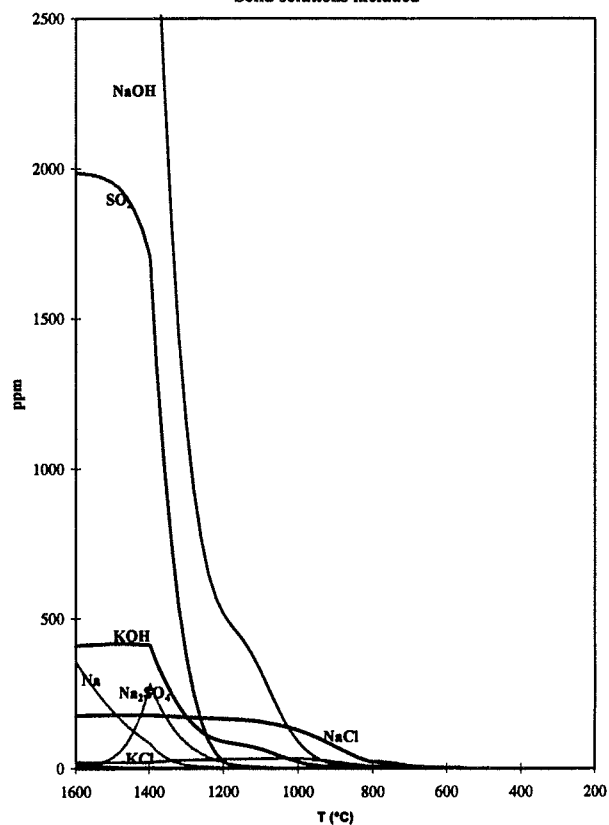
Calculated equilibrium composition of the precipitator dust and the gas phase as a function of temperature for the four boilers.



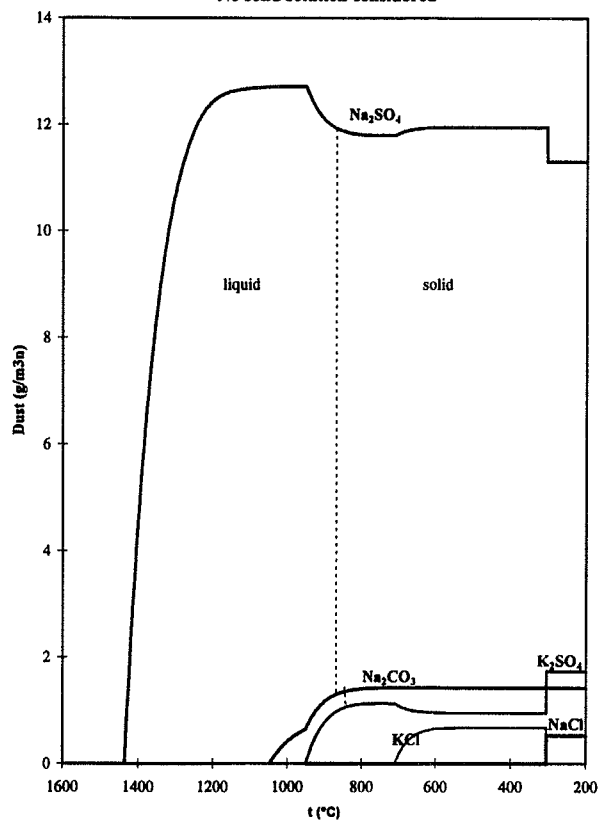
Boiler B
Alkali, sulphur and chlorine compounds in the gas phase
No solid solutions considered



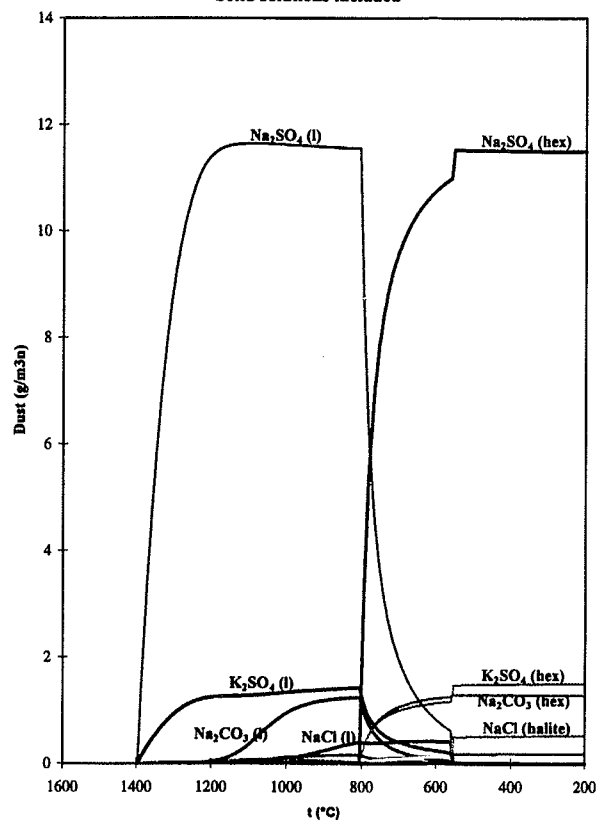
Boiler B
Alkali, sulphur and chlorine compounds in the gas phase
Solid solutions included



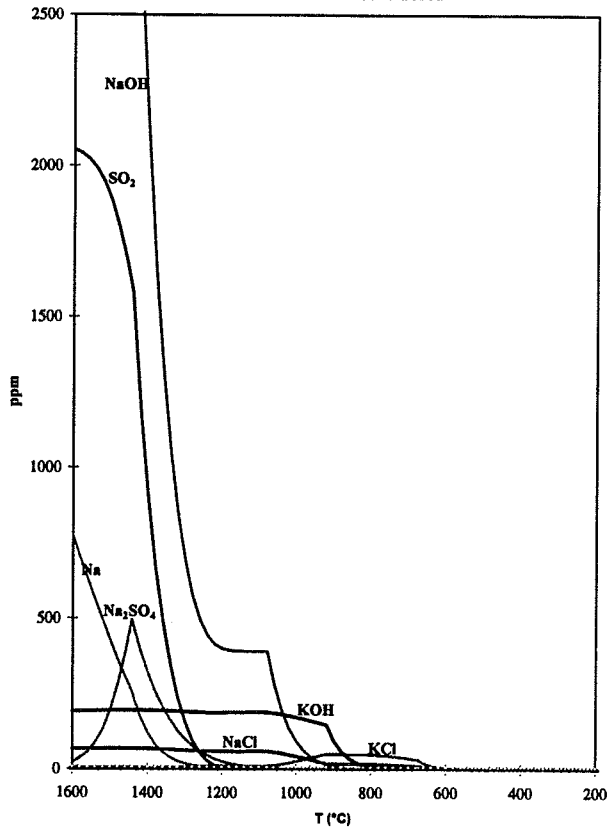
Boiler B
Calculated equilibrium composition of the precipitator dust
No solid solution considered



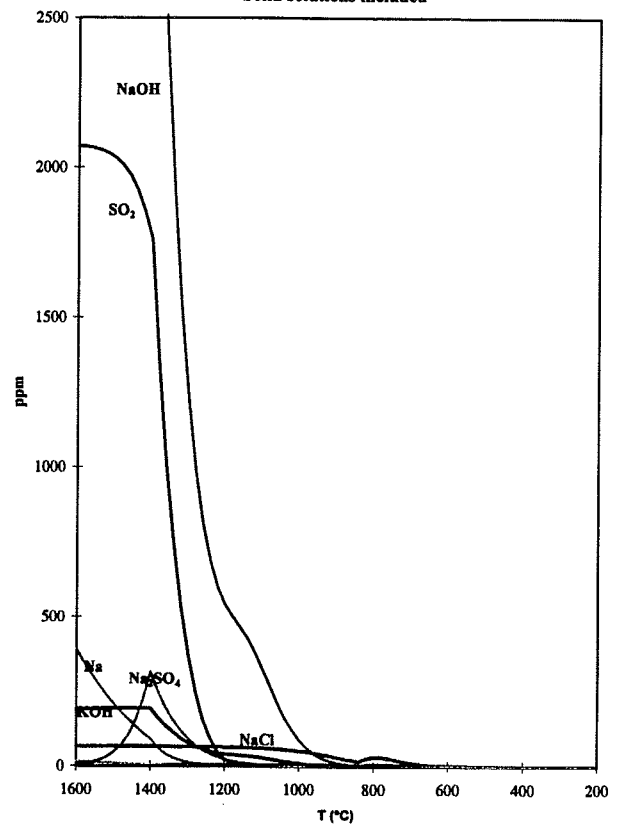
Boiler B
Calculated equilibrium composition of the precipitator dust
Solid solutions included



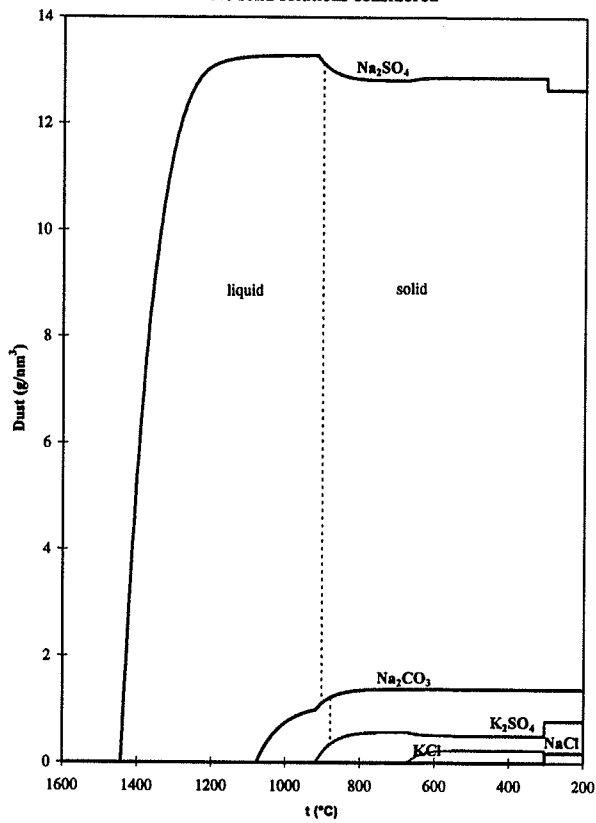
Boiler C
Alkali, sulphur and chlorine compounds in the gas phase
No solid solutions considered



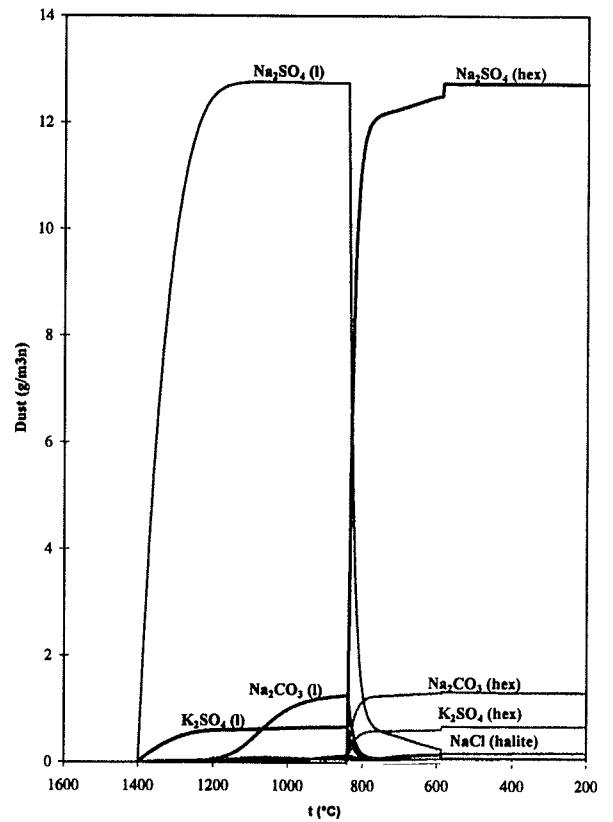
Boiler C
Alkali, sulphur and chlorine compounds in the gas phase
Solid solutions included



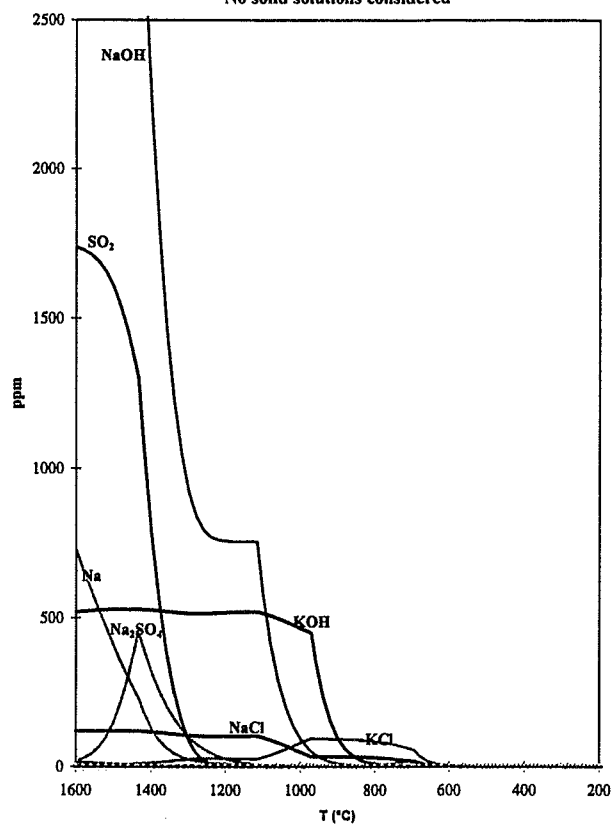
Boiler C
Calculated equilibrium composition of the precipitator dust
No solid solutions considered



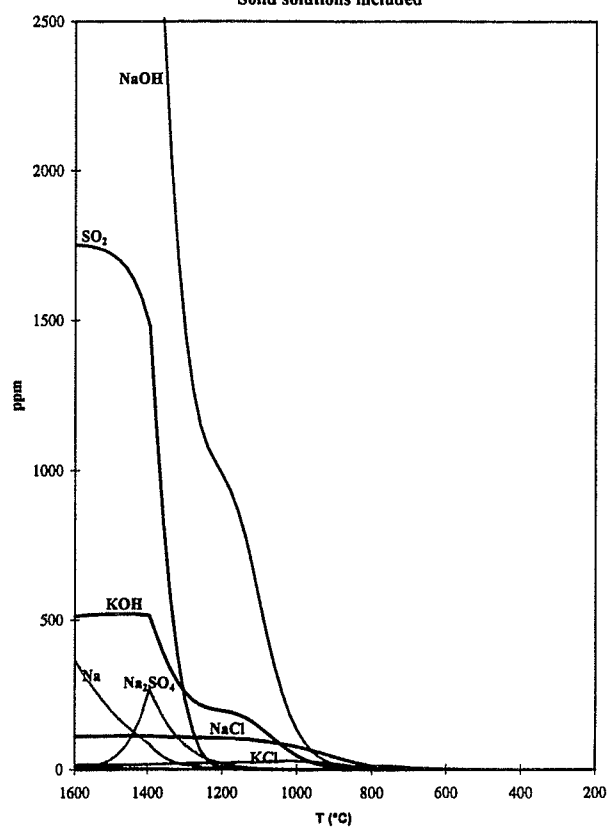
Boiler C
Calculated equilibrium composition of the precipitator dust
Solid solutions included



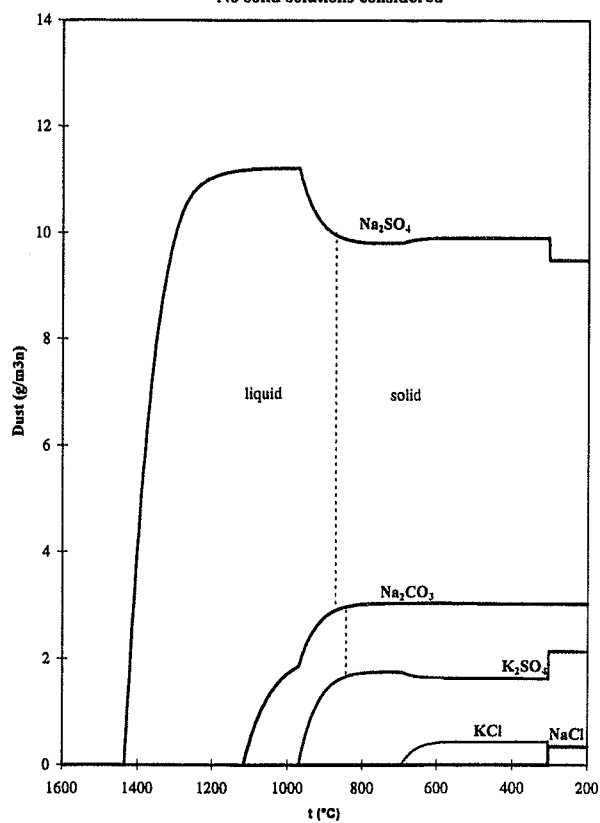
Boiler D
Alkali, sulphur and chlorine compounds in the gas phase
No solid solutions considered



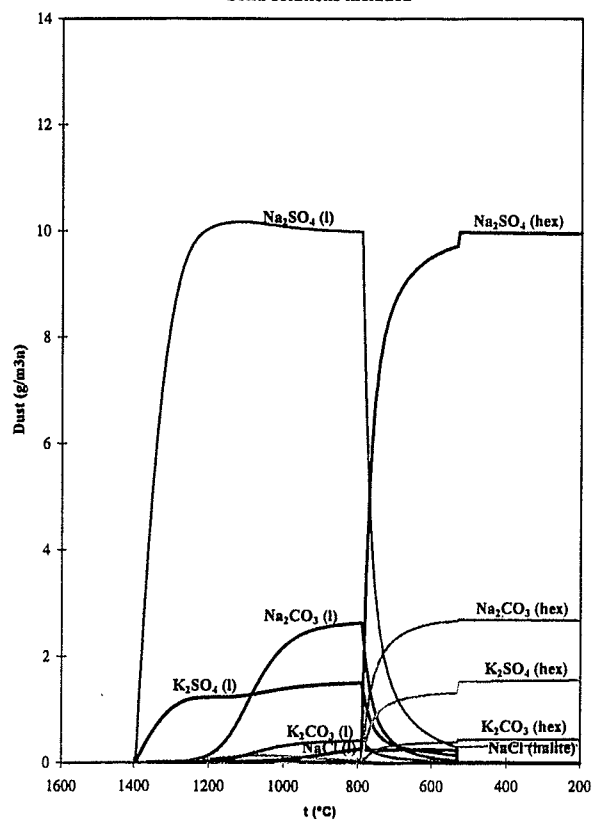
Boiler D
Alkali, sulphur and chlorine compounds in the gas phase
Solid solutions included



Boiler D
Calculated equilibrium composition of the precipitator dust
No solid solutions considered



Boiler D
Calculated equilibrium composition of the precipitator dust
Solid solutions included



Appendix 3.

***The results from the Recovery Boiler Chemistry Advisor
calculations.***

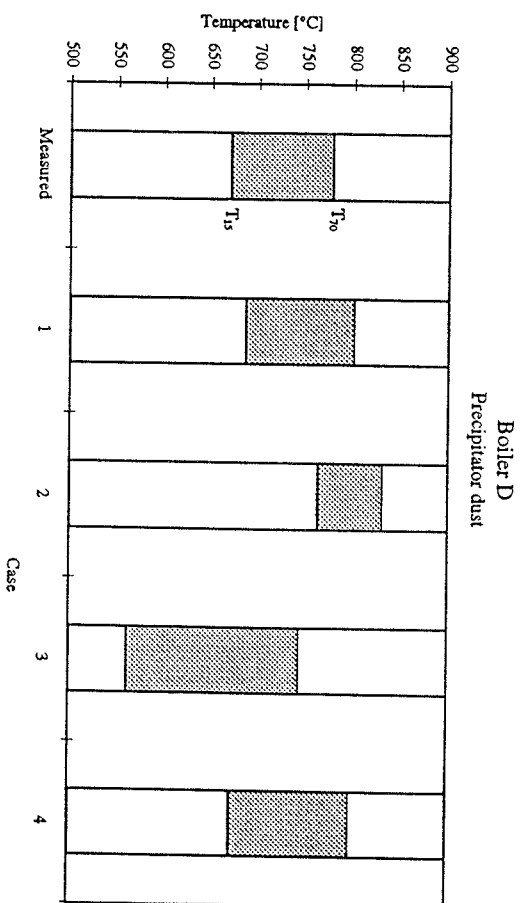
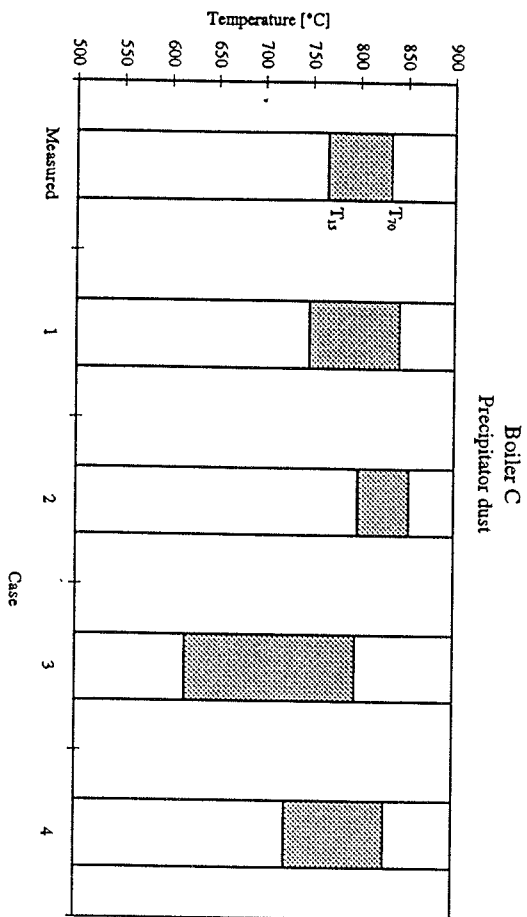
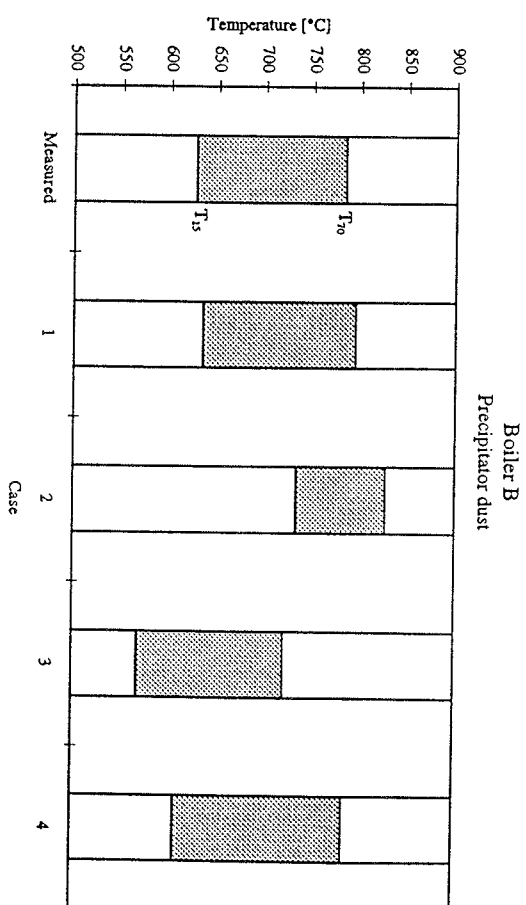
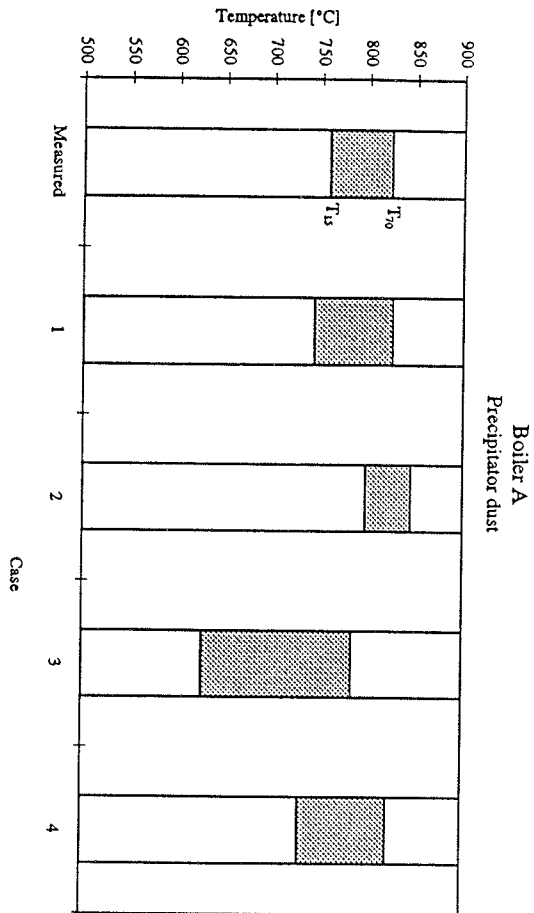
		ESP-dust composition (w-%)				Estimated		
		NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	T ₁₅	T ₇₀	pH
Boiler A	Measured	1.2	9.8	79.8	9.3	758	823	
	Case 1	1.6	7.7	84.0	6.7	743	825	10.4
	Case 2	0.8	4.0	86.6	8.7	797	845	10.4
	Case 3	3.6	10.9	75.1	10.5	626	784	10.5
	Case 4	1.8	5.7	81.8	10.6	729	821	10.5
Boiler B	Measured	3.6	11.6	75.8	9.0	627	784	
	Case 1	3.6	9.3	81.1	6.1	634	795	10.3
	Case 2	1.9	4.8	84.9	8.4	733	827	10.4
	Case 3	8.1	14.3	68.0	9.6	567	721	10.4
	Case 4	4.2	7.6	78.0	10.2	607	784	10.5
Boiler C	Measured	1.2	5.1	83.2	10.5	766	833	
	Case 1	1.8	4.0	93.5	0.7	747	842	9.6
	Case 2	1.0	2.0	91.2	5.8	799	853	10.3
	Case 3	4.3	5.7	85.7	4.3	616	797	10.2
	Case 4	2.2	3.0	87.2	7.6	724	829	10.4
Boiler D	Measured	2.3	14.5	64.5	18.6	670	778	
	Case 1	2.3	10.9	76.8	9.9	687	801	10.5
	Case 2	1.2	5.6	82.9	10.2	764	831	10.5
	Case 3	5.3	16.2	64.6	13.9	561	745	10.5
	Case 4	2.7	8.5	76.4	12.3	672	798	10.5

		Carry-over composition (w-%)					
		NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	T ₁₅	T ₇₀
Boiler A	Measured	0.3	6.5	73.6	19.6	801	827
	Case 1	0.7	8.8	37.0	53.4	749	789
	Case 2	0.8	9.5	33.1	56.7	744	786
	Case 3	0.7	8.8	37.3	53.2	749	789
	Case 4	0.8	9.4	33.4	56.4	744	786
Boiler B	Measured	0.4	5.9	55.0	38.7	780	807
	Case 1	1.6	10.2	38.4	49.9	702	775
	Case 2	1.7	11.0	34.2	53.1	693	771
	Case 3	1.6	10.1	38.7	49.6	702	775
	Case 4	1.7	10.9	34.7	52.7	693	771
Boiler C	Measured	0.3	3.2	75.8	20.7	817	837
	Case 1	0.9	4.5	50.0	44.6	762	804
	Case 2	0.9	4.9	47.0	47.3	756	801
	Case 3	0.9	4.5	50.2	44.5	762	804
	Case 4	0.9	4.8	47.2	47.1	757	801
Boiler D	Measured	0.5	8.9	56.5	34.1	766	800
	Case 1	1.0	12.5	28.9	57.5	719	773
	Case 2	1.1	13.6	24.0	61.3	712	770
	Case 3	1.0	12.5	29.3	57.2	719	773
	Case 4	1.1	13.4	24.6	60.9	713	771

		Smelt composition (w-%)				Release coefficients	
		Na ₂ S	Na ₂ CO ₃	K ₂ CO ₃	NaCl	Na	S
Boiler A	Case 1	30.7	59.8	8.7	0.8	5.7	11.4
	Case 2	27.8	62.2	9.2	0.9	11.9	24.0
	Case 3	32.0	58.8	8.5	0.6	5.3	10.6
	Case 4	29.1	61.3	8.9	0.6	11.4	23.0
Boiler B	Case 1	32.8	55.2	10.1	1.8	6.0	11.4
	Case 2	29.7	57.6	10.7	1.9	12.8	24.2
	Case 3	34.4	54.4	9.8	1.4	5.4	10.2
	Case 4	31.4	56.9	10.3	1.4	12.1	22.8
Boiler C	Case 1	39.1	55.2	4.7	1.0	5.8	10.0
	Case 2	36.4	57.5	5.0	1.1	12.1	20.8
	Case 3	40.7	54.0	4.6	0.8	5.4	9.3
	Case 4	38.0	56.3	4.8	0.8	11.7	20.0
Boiler D	Case 1	26.5	60.4	12.0	1.2	5.9	13.1
	Case 2	23.2	62.9	12.6	1.2	12.6	27.8
	Case 3	27.8	59.7	11.6	0.9	5.4	11.8
	Case 4	24.6	62.3	12.2	0.9	11.9	26.3

Appendix 4.

***Calculated T15 and T70 for the ESP-dust samples and
for the four different calculated cases for boilers A-D.***



Liite D

Sondimittauksien yksittäiset tulokset.

Liite D. Sondimittauksien yksittäiset tulokset

Nro	Juokseva koodinumerointi
Paikka	A=Ala, Y=Ylä, V=Vasen, K=Keski, O=Oikea
Aloitust	Kellonaika jolloin mittaus aloitettiin
Kesto	Mittauksen kesto
Paksuus	Kerrostuman mitattu paksuus, keskiarvo
Minimi	Pienin arvo
Maksimi	Suurin arvo
Ulkonäkö	Kerrostuman ulkonäkö silmin arvioituna 1 = pinta vähän sulanut 2 = harjanne sulanut 3 = pinta kokonaan sulanut

Nro	Paikka	Aloitust	Kesto	Paksuus	Minimi	Maximi	Ulkonäkö
-	-	klo	min	mm	mm	mm	-
20001	AV	14.18	15	1.5	1.4	1.6	2
20002	AV	15.05	30	4.5	4.4	4.7	
20003	AV	16.00	5	0.6	0.5	0.8	
20004	YV	13.45	180				3
20005	AK	13.53	180	4.4	3.2	4.9	
20006	YO	19.09	180				
20007	YV	19.15	180				3
20008	AK	19.22	180	5.5	4.0	6.7	
20019	AV	10.00	15	1.3	1.0	1.5	
20020	AK	10.02	15	1.0	0.8	1.2	1
20021	AO	10.27	15	2.8	1.5	3.2	1
20022	AO	12.50	5	1.1	0.9	1.2	
20023	AK	12.50	5	0.4	0.4	0.4	
20024	AV	12.50	5	0.7	0.7	0.9	1
20025	AO	13.53	30	3.7	3.5	3.9	
20026	AK	13.53	30	2.1	2.0	2.3	2
20027	AV	13.53	30	3.3	3.0	3.6	

Taulukko D-1. Tehdyt sondimittaukset ja tulokset, tehdas A.

Nro	Juokseva koodinumerointi
Paikka	A=Ala, Y=Ylä, V=Vasen, K=Keski, O=Oikea
Aloitus	Kellonaika jolloin mittaus aloitettiin
Kesto	Mittauksen kesto
Paksuus	Kerrostuman mitattu paksuus, keskiarvo
Minimi	Pienin arvo
Maksimi	Suurin arvo
Ulkonäkö	Kerrostuman ulkonäkö silmin arvioituna 1 = pinta vähän sulanut 2 = harjanne sulanut 3 = pinta kokonaan sulanut

Nro	Paikka	Aloitus	Kesto	Paksuus	Minimi	Maximi	Ulkonäkö
-	-	klo	min	mm	mm	mm	-
30001	AV	13.51	15	1	1	1	
30002	AV	14.37	30	2.2	2	2.4	1
30003	AV	15.34	60	2.5	2.3	3	
30004	YV	13.39	180				3
30005	AK	13.43	180	2.1	2.1	2.1	3
30006	AK	19.03	180	2.4	2.4	2.7	
30007	YV	19.12	180				1
30008	AV	9.36	30	2	2	2	1
30009	AK	9.40	30	2	2	2	
30010	AV	11.00	15	1	1	1	
30011	AK	11.02	15	1.3	1.2	1.5	
30012	AV	11.40	5	0.3	0.3	0.3	
30013	AK	11.42	5	0.5	0.5	0.5	

Taulukko D-2. Tehdyt sondimittaukset ja tulokset, tehdas B.

Nro	Juokseva koodinumerointi
Paikka	A=Ala, Y=Ylä, V=Vasen, K=Keski, O=Oikea
Aloitus	Kellonaika jolloin mittaus aloitettiin
Kesto	Mittauksen kesto
Paksuus	Kerrostuman mitattu paksuus, keskiarvo
Minimi	Pienin arvo
Maksimi	Suurin arvo
Ulkonäkö	Kerrostuman ulkonäkö silmin arvioituna 1 = pinta vähän sulanut 2 = harjanne sulanut 3 = pinta kokonaan sulanut

Nro	Paikka	Aloitus	Kesto	Paksuus	Minimi	Maximi	Ulkonäkö
-	-	klo	min	mm	mm	mm	-
40001	AO	14.07	15	1.7	1.6	1.7	2
40002	AO	14.28	30	3.5	3.4	3.6	
40003	AO	15.07	5	0.7	0.7	0.8	3
40004	AK	14.05	180	4.5	3.5	5.3	
40005	YO	14.15	180				3
40006	AK	19.19	180		3	6	
40007	YO	19.25	180				3
40008	AO	9.21	30	3.5	3.2	3.7	3
40009	AK	9.23	30	3.7	3.5	4.2	
40010	AK	10.03	15	2.3	2.3	2.5	3
40011	AO	10.04	15		2.5	3.5	
40012	AK	10.37	5	1.2	1.1	1.2	
40013	AO	10.36	5	0.9	0.9	0.9	

Taulukko D-3. Tehdyt sondimittaukset ja tulokset, tehdas C.

Nro	Juokseva koodinumerointi
Paikka	A=Ala, Y=Ylä, V=Vasen, K=Keski, O=Oikea
Aloitus	Kellonaika jolloin mittaus aloitettiin
Kesto	Mittauksen kesto
Paksuus	Kerrostuman mitattu paksuus, keskiarvo
Minimi	Pienin arvo
Maksimi	Suurin arvo
Ulkonäkö	Kerrostuman ulkonäkö silmin arvioituna 1 = pinta vähän sulanut 2 = harjanne sulanut 3 = pinta kokonaan sulanut

Nro	Paikka	Aloitus	Kesto	Paksuus	Minimi	Maximi	Ulkonäkö
-	-	klo	min	mm	mm	mm	-
50001	AO	13.37	15	1	0.9	1.1	2
50002	AO	14.05	30	2.6	2.5	2.7	3
50003	AK	11.43	180		3.5	6.5	
50004	YO	11.55	180				
50005	AO	15.21	5	0.7	0.6	0.8	3
50006	AK	16.26	180		3.5	6	
50007	YO	16.40	180				1
50008	AK	9.49	15	2	2	2	
50009	AO	9.51	15	1.2	1.1	1.2	2
50010	AK	10.22	30	3.4	3.2	3.5	1
50011	AO	10.24	30	2.2	2.1	2.2	
50012	AK	10.18	5	0.5	0.5	0.5	
50013	AO	10.20	5	0.5	0.4	0.5	

Taulukko D-4. Tehdyt sondimittaukset ja tulokset, tehdas D.

Yhteenveto: Keskellä ennen tulistimia			
Kattila	Kasvu nopeus mm/h	Tasapaino- paksuus mm	Kasvu aika min
A	4.2	5.0	72
B	4.3	2.5	35
C	7.7	4.5	35
D	7.0	3.5	30

Yhteenveto: Laidalla ennen tulistimia			
Kattila	Kasvu nopeus mm/h	Tasapaino- paksuus mm	Kasvu aika min
A, vasen	7.50	5.0	40
B, vasen	4.17	2.5	36
C, oikea	7.50	4.0	32
D, oikea	5.53	3.5	38

Yhteenveto: Eri kattilat			
Mittaus- paikka	Kasvu nopeus mm/h	Tasapaino- paksuus mm	Kasvu aika min
Kattila A			
vasen	7.50	5.0	40
keski	4.17	5.0	72
oikea	8.11	5.0	37
Kattila B			
vasen	4.17	2.5	36
keski	4.29	2.5	35
Kattila C			
keski	7.71	4.5	35
oikea	7.50	4.0	32
Kattila D			
keski	7.00	3.5	30
oikea	5.53	3.5	38

Mittauksissa havaittua tietoa	
Kerrostumat irtoavat sondipinnasta helpoiten järjestyksessä	
D	"halkeaa helpoiten"
C	
A	
B	"sitkein"

Laskennat	
1. Kasvunopeus on laskettu 5, 15 ja 30 minuuttia kestäneistä mittauksista.	
2. Lopullinen paksuus on avo 180 minuuttia kestäneistä mittauksista.	
3. Kasvu-aika on kuinka pitkä aika kestää ennen kuin kerrostumat saavuttavat loppupaksuuden yllä lasketulla kasvunopeudella.	

Taulukko D-5. Kerrostumien kasvunopeudet ja tasapainopaksuudet, yhteenveto.

	Näytekoodi	Na	K	S	Cl
		p-%:ia näytteestä			
A	20006, tuuli	33.30	3.73	18.00	0.29
	20008, tuuli	32.60	2.91	17.80	0.19
	20008, suoja	32.90	3.38	15.90	0.29
	SS-tuhka, klo 20.15	30.90	4.48	20.20	0.72
	20005, tuuli	32.70	2.70	17.30	0.14
	20005, suoja	33.50	3.50	15.60	0.30
	20007, tuuli	32.60	3.43	17.10	0.27
	SS-tuhka klo 20.15	30.50	4.42	19.90	0.69
	SS-tuhka klo 15.15	30.80	4.55	20.00	0.69
B	30007, tuuli	30.50	4.85	18.40	1.57
	30006, tuuli	34.20	2.64	13.50	0.26
	30006, suoja	33.40	3.09	13.50	0.42
	SS-tuhka, klo 21.00	29.90	5.24	19.30	2.16
	30005, tuuli	33.70	2.67	14.50	0.25
	30005, suoja	34.80	3.21	12.40	0.45
	SS-tuhka, klo 21.00	29.60	5.15	19.00	2.12
C	40007, tuuli	32.40	2.11	19.90	0.42
	40006, tuuli	33.50	1.44	17.70	0.16
	40006, suoja	32.40	2.11	19.30	0.65
	SS-tuhka, klo 21.00	32.40	2.34	20.00	0.75
	40004, tuuli	34.80	1.40	17.70	0.16
	40004, suoja	31.90	2.18	20.30	0.80
D	50007, tuuli	31.00	6.10	16.80	0.86
	50006, tuuli	33.30	3.99	14.40	0.31
	50006, suoja	31.30	5.37	15.50	0.82
	SS-tuhka, klo 19.00	29.30	6.39	16.90	1.38
	50003, tuuli	32.70	3.88	14.90	0.30
	50003, suoja	32.60	3.91	15.00	0.25

Taulukko D-6. Kerättyjen sondi- ja pölynäytteiden natrium, kalium, rikki ja kloori. Näytekoodit samat kuin taulukoissa D-1, D-2, D-3 ja D-4.

	Näytekoodi	NaCl	K ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄	Na ₂ CO ₃	tot
		p-%ia näytteestä				
A	20006, tuuli	0.5	8.3	73.0	21.9	103.6
	20008, tuuli	0.3	6.5	73.6	20.0	100.3
	20008, suoja	0.5	7.5	64.3	27.4	99.7
	SS-tuhka, klo 20.15	1.2	10.0	81.3	9.5	102.0
	20005, tuuli	0.2	6.0	71.7	21.6	99.6
	20005, suoja	0.5	7.8	62.7	30.0	101.0
	20007, tuuli	0.4	7.6	69.5	22.9	100.5
	SS-tuhka klo 20.15	1.1	9.8	80.1	9.5	100.6
	SS-tuhka klo 15.15	1.1	10.1	80.3	10.0	101.6
B	30007, tuuli	2.6	10.8	72.7	13.7	99.8
	30006, tuuli	0.4	5.9	55.0	37.4	98.7
	30006, suoja	0.7	6.9	54.2	35.9	97.7
	SS-tuhka, klo 21.00	3.6	11.7	76.0	9.0	100.2
	30005, tuuli	0.4	6.0	59.4	33.0	98.7
	30005, suoja	0.7	7.2	49.1	42.9	99.9
	SS-tuhka, klo 21.00	3.5	11.5	74.8	9.2	99.0
C	40007, tuuli	0.7	4.7	84.3	11.1	100.9
	40006, tuuli	0.3	3.2	75.8	20.4	99.7
	40006, suoja	1.1	4.7	81.7	12.8	100.2
	SS-tuhka, klo 21.00	1.2	5.2	84.3	10.6	101.4
	40004, tuuli	0.3	3.1	75.9	23.4	102.6
	40004, suoja	1.3	4.9	86.0	8.2	100.3
D	50007, tuuli	1.4	13.6	63.3	22.9	101.3
	50006, tuuli	0.5	8.9	56.5	34.1	100.0
	50006, suoja	1.4	12.0	58.9	27.0	99.2
	SS-tuhka, klo 19.00	2.3	14.2	63.3	18.3	98.0
	50003, tuuli	0.5	8.6	59.0	30.9	99.0
	50003, suoja	0.4	8.7	59.3	30.5	99.0

Taulukko D-7. Kerättyjen sondi- ja pölynäytteiden kemialliset pitoisuudet (perustuu analyysihin taulukosta D-6). Näytekoodit samat kuin taulukoissa D-1, D-2, D-3 ja D-4.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

P:\EV\SKY\SIHT\RAPSARJA.WPD

- 1/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1996, 31.1.1996 Kokkola, esitelmät
SJO-22010-001
- 2/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta, Vuosikertomus 1995
SJS-22000-001
- 3/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Energiatekniikan laitos (Julkaisu 70)
Kankkunen A.: Mustalipeän pisaroituminen lusikkasuuttimessa (lisansiaatintyön lyhennelmä)
SPL-18718-003
- 4/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Energiatekniikan laitos (Julkaisu 72)
Nieminen K.: Kokeellinen tutkimus mustalipeälusikkasuuttimen toiminnasta (diplomityön
lyhennelmä)
SPL-18718-004
- 5/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Energiatekniikan laitos (Julkaisu 73)
Helpiö T.: Mustalipeän sumutus paineistetussa sumutuskammiossa (lisansiaatintyön lyhennelmä)
SPL-18718-005
- 6/96 KCL (Seloste 2255)
Söderhjelm L.: Sellutehtaan vesikierron sulkeminen, osaraportti 4, Vaikutus mustalipeän polt-
toon
SPL-18719-006
- 7/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1996, 27.3.1996 Kotka, Pöytäkirja
SJO-22011-001
- 8/96 Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Materiaalitekniikan laboratorio
Hänninen H., Ilola R.: Kompound-putken termisen ruiskupinnoitteen karakterisointi
SPK-18712-004
- 9/96 Åbo Akademi, Kemisk-Tekniska Fakulteten, Förbränningskemiska forskargruppen
Backman R., Forssén M., Hupa M. & Uusikartano T.: Mustalipeän uudet
poltto-ominaisuudet II
SPL-20803-007
- 10/96 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1996, 10.10.1996 Helsinki, esitelmät
SJO-22012-001

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 1997, 23.-24.1.1997 Pyhätunturi, esitelmät
60V00320-001
- 2/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
KCL, Söderhjelm, L.: Soodakattilatutkimus tänään ja huomenna
60V00856-001
- 3/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Ohje soodakattilan päästöjen laskentaan
60V00924-002
- 4/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta, Vuosikertomus 1996
60V00914-001
- 5/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 1997, 20.3.1997 Rauma, Pöytäkirja
60V00927-001
- 6/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilalaitoksen suojaussuositus 1997
60V00326-V070-001
- 7/97 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1997, 22.10.1997 Helsinki, esitelmät
60V00928-V070-001
- 8/97 Åbo Akademi, Kemisk-Tekniska Fakulteten, Förbränningskemiska forskargruppen
Forssén M., Enestam S., Backman R., Hupa M., Oy Polyrec Ab; Uppstu E.: Mustalipeitten
karakterisointitulosten vertailu kattilakokemuksiin
60V00630-V070-005