

Suomen Soodakattilayhdistys ry

KESTOISUUSTYÖRYHMÄN KOKOUS 3/2022

AIKA 7.6.2022, klo 10.00 – 13.00

PAIKKA MS Teams

LÄSNÄ (vihreä) / POISSA (punainen)

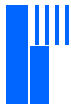
Lauri Mattila	UPM, Pietarsaari, Puheenjohtaja
Eija Liikola	Stora Enso Oyj, Heinola, Varapuheenjohtaja
Tero Arvilommi	Stora Enso Oyj, Sunilan tehdas
Joonas Lappalainen	Stora Enso Oyj, Sunilan tehdas
Martti Hirttiö	Metsä Fibre Oy, Äänekoski
Kalle Kostamo	Metsä Fibre Oy, Kemi
Matti Virta	Metsä Fibre Oy, Kemi
Johanna Tuiremo	Andritz Oy, Tampere
Taisto Rajala	Valmet Technologies Oy, Tampere
Jaakko Kangas	If Vahinkovakuutusyhtiö Oy, Espoo
Tomi Sankola	FM Global
Rami Pohja	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy
Satu Tuurna	Kiwa Inspecta Oy
Sanni Yli-Olli	Replico Oy
Markku Ylitalo	Kiwa Inspecta Tarkastus Oy
Sakari Vuorinen	AFRY Finland Oy, Vantaa, sihteeri

JULKAISU

Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla

Tiedotetaan sähköpostilla:

Hallitus, Kestoisuustyöryhmä, Vaurioraportoinnin yhdyshenkilö, Yhdyshenkilöt,
Sihteeristö



1 KOKOUKSEN AVAUS & LÄSNÄOLIJAT

Kokous avattiin ja läsnäolijat kirjattiin. Martti Hirttiö totesi että seuraaviin työryhmän palavereihin voisi laittaa kutsun myös hänen tulevalle seuraajalleen (Outi Mäkinen).

2 KILPAILULAINSÄÄDÄNTÖ

Sihteeri muistutti kokouksen osallistujia kilpailulainsäädännöstä hallituksen kanssa sovitulla tavalla.

Huomio Suomen Soodakattilayhdistys ry:n toimintaan osallistuville. Suomen Soodakattilayhdistys ry noudattaa kaikessa toiminnassaan kilpailulainsäädäntöä, joka asettaa rajoitukset järjestön toimintaan. Yhdistyksen järjestämissä kokouksissa tai muissa tapahtumissa ei keskustella aiheista, joilla voi olla vaikutusta yritysten kilpailukäyttäytymiseen. *Toiminnan arvioinnissa käytetään kilpailulain 5 § säännöstä: sellaiset elinkeinonharjoittajien väliset sopimukset, elinkeinonharjoittajien yhteenliittymien päätökset sekä elinkeinonharjoittajien yhdenmukaistetut menettelytavat, joiden tarkoituksena on merkittävästi estää, rajoittaa tai vaikeuttaa kilpailua tai joista seuraa, että kilpailu merkittävästi estyy, rajoittuu tai vääristyy, ovat kiellettyjä.*

Tee seuraavia asioita: Jokaisella toimintaan osallistuvalla on velvollisuus puuttua saman tien asiaan, mikäli havaitsee lainvastaista toimintaa. Pidä kirjaa kokouksen kulusta ja huolehdi pöytäkirjojen oikeellisuudesta.

Älä tee seuraavia asioita: Älä keskustele missään yhdistyksen toimintaan liittyvässä yhteydessä kilpailullisesti arkaluontoisista asioista tai vaihda niistä tietoja. Tällaisia asioita ovat mm. hinnat, asiakkaat, tuotantomäärät, investointisuunnitelmat ja seisakkiajankohdat. Älä luo käytäntöjä, sääntöjä tai ohjeistuksia, jotka vaikuttavat jäsenten mahdollisuuksiin kilpailla toisten yritysten kanssa.

3 ASIALISTA

Asialista oli lähetty etukäteen työryhmälle. Työryhmä hyväksyi esitetyn asialistan:

1. KOKOUKSEN AVAUS & LÄSNÄOLIJAT
2. KILPAILULAINSÄÄDÄNTÖ
3. ASIALISTA
4. KESTOISUUSTYÖRYHMÄ 2022
5. EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA
6. VAURIOILMOITUKSET
7. PROJEKTIT
8. MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET
9. MUUT ASIAT
10. SEURAAVA KOKOUS



4 KESTOISUUSTYÖRYHMÄ 2022

Lauri Mattila	UPM, Pietarsaari, Puheenjohtaja
Eija Liikola	Stora Enso Oyj, Heinola, Varapuheenjohtaja
Tero Arvilommi	Stora Enso Oyj, Sunilan tehdas
Joonas Lappalainen	Stora Enso Oyj, Sunilan tehdas
Martti Hirttiö	Metsä Fibre Oy, Äänekoski
Kalle Kostamo	Metsä Fibre Oy, Kemi
Matti Virta	Metsä Fibre Oy, Kemi
Johanna Tuiremo	Andritz Oy, Tampere
Taisto Rajala	Valmet Technologies Oy, Tampere
Jaakko Kangas	If Vahinkovakuutusyhtiö Oy, Espoo
Tomi Sankola	FM Global
Rami Pohja	Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy
Satu Tuurna	Kiwa Inspecta Oy, Tampere
Sanni Yli-Olli	Replico Oy, Vantaa
Markku Ylitalo	Kiwa Inspecta Tarkastus Oy
Sakari Vuorinen	AFRY Finland Oy, Vantaa, sihteeri

5 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Kokouksen 2/2022 pöytäkirja käytiin läpi. Pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

6 VAURIOILMOITUKSET

Vaurioilmoituksia oli tullut alkuvuoden aikana viisi (5) kappaletta.

3.1.2022 vaurioon oli annettu lausunto aiemmassa kokouksessa. Työryhmän kesken keskusteltiin vauriosta lisää ja kuinka vastaavanlaisen vaurion voisi tulevaisuudessa välttää.

9.1.2022 vaurioon oli annettu lausunto aiemmassa kokouksessa. Työryhmän kesken keskusteltiin vaurion tutkimusten etenemisestä.

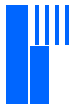
12.2.2022 vaurioon oli annettu lausunto aiemmassa kokouksessa, eikä todettu tarvetta lisäkommenteille.

15.2.2022 vaurioon oli annettu lausunto aiemmassa kokouksessa, eikä todettu tarvetta lisäkommenteille.

9.5.2022 vaurio käytiin läpi ja työryhmä antoi vauriolle lausunnon.

Martti Hirttiö ilmoitti että Äänekoskelta tulee lisää eko-vaurioita vauriotietokantaan. Ei ole ehtinyt/muistanut viedä niitä tietokantaan aiemmin.

Keskusteltiin paljon ekonomaisereiden evistä ja niiden leveyksistä. Säröjä syntyy koska evät eivät elä putkien kanssa samalla tavalla (epäjatkuvuuskohtia).



7 PROJEKTIT

7.1 Käynnissä olevat projektit

Materiaalisuosituksen päivitys: Putken kuorinta ja S0-linjaus

Yhteinen palaveri Andritzin, Valmetin, Replicon ja Kiwa Inspecta Tarkastuksen kesken pidetään 20.6.2022. Palaverissa katsotaan läpi valmistajien (Andritz + Valmet) laatima ensimmäinen vedos ja laaditaan suosituksesta päivitetty vedos Replicon ja Kiwan kommenteilla höystettyinä. Päivitetty vedos käytetään kommenteilla isommalla porukalla, jossa on laitosten edustajia mukana.

Soodakattilatyöntekijän suojavaatetuksen kehittäminen

Lisävaatteita ei haluta ränneille, vaan nimenomaan työasu joka kestäisi sularoiskeet. Materiaalitestejä (sulakaatotestit) tehdään 15.6.2022 Kotkassa kahdeksalle (8) eri materiaalille. Lisää tietoa materiaaleista liitteessä 1. Työryhmä pohti kuinka testattavat materiaalit kestävät pesua ilman että ne menettävät suojaavia ominaisuuksiaan. Aiempien kokemusten perusteella todettiin että usein suojavaatetuksen suojaavuus on hävinnyt pesujen jälkeen.

Selvitys soodakattiloiden keraamisista rakenteista

VTT:n tekemään kyselyyn saatiin erittäin huonosti vastauksia kattilankäyttäjiltä. Palaverissa toivottiin tehtailta vielä aktiivisuutta kyselyihin liittyen. Huonosta vastausprosentista huolimatta VTT oli viestinyt että kirjallisuusselvitys valmistuu lähiaikoina ja että se toimitetaan työryhmälle tarkasteltavaksi mahdollisimman pian.

VTT sai selvityksen valmiiksi 15.6.2022 (Liite 2) ja se toimitettiin työryhmälle kommentoitavaksi sihteerin toimesta.

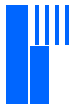
7.2 Ehdotetut uudet projektit

Soodakattiloiden käytettävyyden ja luotettavuuden arviointi

Uutta projektia oltiin esitelty työryhmälle jo aiemmissa kokouksissa. Sovittiin että projektille voidaan perustaa erillinen työryhmä, jota E. Vakkilainen vetää. E. Vakkilainen lähettää sähköpostia tehtaiden, vakuutusyhtiön edustajien ja relevanttien jäsenyritysten mukaan kutsumiseksi. Työryhmä jalostaa aihetta pidemmälle. Asia ei ole edennyt olennaisesti viime kokouksen jälkeen ja päätöstä jatkon liittyen ei olla vielä tehty. Päätettiin että kesän jälkeisessä kokouksessa päätetään projektin jatkosta.

Kattilavesivuodon aiheuttamat sekundääriset putkivauriot

Timo Karjunen Varo Teollisuuspalveluista esitti KTR:lle ehdoksen jo vuoden toisessa KTR:n kokouksessa Konemestaripäivien yhteydessä. Aiheen otsikko: ”Sekundääristen vaurioiden synty soodakattiloiden vesiputkien vuodoissa”. Päätettiin että kesän jälkeisessä kokouksessa päätetään projektin jatkosta.



Ekonomaiserin putkien säröilyn ehkäisy

Todettiin että ekonomaisereilla on suhteellisen usein ongelmia putkien säröilystä johtuen. Syynä säröilyyn on todennäköisesti ekonomaisereihin kohdistuva värinä ja liike. Evien lämpöliikkeet suhteessa putkiin ovat erilaisia, joka johtaa putkien säröilyyn. Kuinka säröilyä voitaisiin ehkäistä? Mikä olisi paras tapa korjata vanhoja ekoja? Diplomityö? Soodakattilayhdistyksen näkökulmaa asiaan? Miten lähdettäisiin viemään projektia eteenpäin? Keskustellaan aiheesta lisää kesän jälkeisessä kokouksessa.

Compound-putkien säröily ja vauriomekanismit

Tutkimuksellinen projekti, jossa voisi olla mukana useampia tahoja (yliopistot, VTT,...). Miten lähdettäisiin viemään projektia eteenpäin? E. Vakkilainen voisi auttaa? Työryhmän tulee määrittää mitä tutkimukselta halutaan. Keskustellaan aiheesta lisää kesän jälkeisessä kokouksessa.

8 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

LTR

- Vuonna 2022 varmistuneet/käynnissä olevat projektit
 - Tulistimien maksimipintalämpötilalisän muutos kattilan koon funktiona (LUT, ÅA)
- Vuonna 2022 ehdotetut uudet projektit
 - Korkean kappaluvun keiton vaikutus mustalipeän ominaisuuksiin (LUT)

YTR

- Vuonna 2022 varmistuneet/käynnissä olevat projektit
 - Hajukaasusuosituksen käänös englanniksi (Grano)
- Vuonna 2022 ehdotetut uudet projektit
 - NOx-mallinnus (ÅA)
 - CCUS Sellutehtailla (Diplomityö / LUT)

ATR

- Vuonna 2022 varmistuneet/käynnissä olevat projektit
 - Soodakattilan tietoturva (Insta)
- Vuonna 2022 ehdotetut uudet projektit
 - Kattilalaitoksen sähkötekniset turvajärjestelmät päivitys (Kuopio, AMK)
 - OPC UA:n hyödyntäminen (Diplomityö)

OTR

- Soodakattilaoperaattoreiden kokemustenvaihtopäivät
 - 14.-15.9.2022, Scandic Park, Helsinki (Ajankohta saattaa siirtyä)
 - Kohderyhmänä soodakattilan operaattoritason henkilöt
 - Käydään läpi käytännön esimerkkien avulla soodakattiloissa tapahtuneita vaurioita, sekä ajossa syntyneitä ongelmatilanteita
- Soodakattilapäivä
 - 27.10.2022, Lapland Hotels Arena, Tampere



9 MUUT ASIAT

Operaattoripäivien ehdotettu ajankohta (14.-15.9.2022) saattaa olla ongelmallinen seisakkien kannalta. OTR selvittelee uutta ajankohtaa.

Vaurioita ilmoitellaan yhä turhan vähän. Tähän toivotaan aktiivisuutta lisää.

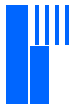
Soodakattilayhdistyksen 60-vuotisjuhlaseminaarin suunnittelu on käynnissä. Risteilyjuhlaseminaarin järjestäminen on saanut paljon kannatusta.

10 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava työryhmän kokous sovittiin pidettäväksi to 8.9.2022, klo 10.00 – 16.00. Kokous järjestetään AFRY Jaakontalolla / MS Teamsin välityksellä.

Vakuudeksi,

Sakari Vuorinen



LIITTEET

Soodakattilatyöntekijöiden suojavaatesuositus

Soodakattilatyöntekijän suojavaatesuositus - projektin tilanne

3.5.2022

Susanna Mäki



Projektin suunnitelma ja tilanne

- Osa 1: Kokonaisvaltaisen suojaustarpeen määrittäminen
 - Kyselyt ja haastattelut, kesäkuu 2021.
 - Kyselyn täydentäminen, muistutus kyselystä lähetettiin ja deadlinea jatkettiin 5.10.2021 asti.
- Osa 2: Materiaalikartoitus ja –mittaukset
 - Materiaaleja kolmelta (3) eri materiaalitoimittajalta/valmistajalta.
 - Materiaalit saapuneet ja ne ovat esikäsitelty soveltavin osin.
- Osa 3: Suojavaatetuksen vaatimusten asettaminen
- Osa 4: Suositusten ja ohjeistusten päivitys

Työsuunnitelma kevät 2022

- Testaus ja testausselosteen raportointi, alihankinta SGS Fimko Oy.
 - Testipaikka Kotkan tehdas, MM Kotkamills Boards Oy (Jani Haukka).
- Suositusten ja ohjeistusten päivitys, kevät 2022.

Testauksen työsuunnitelma

- 7 materiaalia
- Standardin mukaisessa testissä raudan- ja alumiinin kaatomäärä 4 onnistunutta kaatoa (7 näytettä).
- Materiaalit testataan ensin ilman PVC:tä, jos materiaalinäytteeseen ei tule reikää testi jatketaan PVC-tekoihon kanssa.

Materiaalit

Suojavaatemateriaalit

1. 375 g. 54 % Lenzing FR, 20 % WO, 20 % PA, 5 % AR, 1% antistatic. (Wool Techs 375, Textil Santanderina, Lenard).
2. 500 g. 54 % Lenzing FR, 20 % WO, 20 % PA, 5 % AR, 1% antistatic. (Wool Techs 500 (Textil Santanderina, Lenard).
3. 310 g. Bodyguard 310 Kevlar: 40% Kevlar, 60% Protex.
4. 360 g. Bodyflex Denim AS **Teflon**: 53 % Protex, 42 % puuvilla, 3 % EOL, 2 % Negastat. (Gautier Tissus.)
5. 360 g. Bodyguard **Plus Teflon**: 48 % Protex, 30 % puuvilla, PA 20%, 2 % Negastat. (Gautier Tissus.)

Lisäsuojaimen materiaali, suojavaatteeseen ommeltava ja lisäsuojausta antava materiaali, sekä kalvomateriaali

1. 400 g. 47 % Metalized Siloxane, 38 % Pan Oxidized, 15 % Para-aramid. *Erillisen lisäsuojaimen materiaali.*
2. 290 g. Nega 50 % Protex, 30 % viskoosia, 15 % puuvillaa, 5 % aramidia. (Gautier Tissus).
Suojavaatteeseen ommeltava lisäsuojausta antava materiaali.
3. Gore Pyred® (W. L. Gore & Associates, Inc.) Kalvomateriaali, kertakäyttöisen lisäsuojan materiaali.

I. Materiaalitoimittaja

materiaali	WOOLTECHS	WOOLTECHS	Siloxane (TECVIN 440)
neliöpaino (g/m ²)	375	500	400
materiaali (%)	54% Lenzing FR*/ 20% WO/ 20% PA/ 5% AR/ 1% Antistatic	57% Lenzing FR/ 15% PA/ 14% AR/ 13% WO/ 1% Antistatic	400 g: 47 % Metalized Siloxane, 38 % Pan Oxidized, 15 % Para-aramid**
sidos	Double faced	Double faced	-
kuumansuojavaatetus, suojaustasot	EN ISO 116112, A, B1, C1, D3, E3, F1	EN ISO 116112, A1, A2, B1, C2, D3, E3, F1	-
kemikaaliroiskeet	-	-	-
antistaattisuus	EN 1149-3	EN 1149-3	-
hitsaus	EN ISO 11611, luokka 2	EN ISO 11611, luokka 2	-
näkyvyys	EN 20471	EN 20471	-
valokaari	EN 61482-1-2	EN 61482-1-2, 1 - 4 kA	-
minimitilausmäärä (m.)	ei tiedossa	ei tiedossa	ei tiedossa
arvio, (luonnos SM)	Materiaalin neliöpaino vain 375 g/m ² . Villaa alle 30% sekoitteessa. PA sulaa.	Materiaalin neliöpaino 500 g/m ² , parempi suojaus, painava. Villaa alle 30% sekoitteessa. PA sulaa.	Lisämateriaali, kankea. Para-aramidi **kuidun sulamislämpötila 550°C.

*Selluloosamuuntokuitu, palosuojauttu modaali (Itävaltalainen Lenzing-yhtiö valmistaa modaalia pyökkipuusta). Ekologinen vaihtoehto viskoosille.

II. Materiaalitoimittaja

materiaali	Bodyguard Plus, Teflon Marine 40021	Bodyguard Kevlar, Marine 40021	Bodyflex Denim As, Teflon, Bleu Jean 84400	Protex Max 290 Nega, <i>Suojavaatteeseen ommeltava lisäsuojaa antava materiaali</i>
neliöpaino (g/m ²)	310	360	360	290
materiaali (%)	53 % Protex, 42 % puuvilla, 3 % EOL, 2 % Negastat®	60 % Protex, 40 % Kevlar	48% Protex, 30 % puuvilla, 20 % PA, 2 % Negastat®	50 % Protex, 30 % viskoosi, 14 % puuvilla, 5 % Aramidi, 1 % Negastat®
sidos				
kuumansuoja-vaatetus, suojaustasot	prosessi meneillään			prosessi meneillään
kemikaaliroiskeet	prosessi meneillään			prosessi meneillään
antistaattisuus	prosessi meneillään			prosessi meneillään
hitsaus	prosessi meneillään			prosessi meneillään
näkyvyys	prosessi meneillään			prosessi meneillään
valokaari	prosessi meneillään			prosessi meneillään
minimitilausmäärä (m.)	prosessi meneillään			prosessi meneillään
pesu	60°	60°	60°	60°
arvio (luonnos, SM)	Teflon pinnoite nesteitä hylkivä	Kevlar kuitu kestää 400°C kuumuuden	Teflon pinnoite nesteitä hylkivä	Aramidi kestää 400°C lämpöä. Aramidi kestää huonosti sulametallin roiskeita ja hitsauskipinöitä, sillä ne tarttuvat kiinni materiaalin pintaan.

III. Materiaalitoimittaja

- Materiaalivalmistaja testannut kalvon 860°C sularoiskeilta
- Kalvo sulaa testeissä, kertakäyttöinen
- Testimenetelmä ASTM 955
- Gore Pyred® (W. L. Gore & Associates, Inc.)

Alinhankkijan työsuunnitelma

- Materiaalit testataan ensin ilman PVC:tä, jos materiaalinäytteeseen ei tule reikää testi jatketaan PVC-tekoihon kanssa.
- Kaatomäärä neljä (4) onnistunutta kaatoa (7 näytettä) kuten standardin mukaisissa rauta- ja alumiinitesteissä.
- *Testimatriisista ja referenssimateriaalista käyty keskusteluja aikaisemmassa työryhmän palaverissa.*

Materiaalitestien alihankinta

- Tarjous: Materiaalitestien hinta-arvio 4 765 €.
 - SGS Fimko Oy testaushinnat:
 - Seitsemän materiaalin testaus (sis. 4 kaatoa / materiaali), 7560 €
 - Tulostenkäsittely ja testausjärjestelyt (60 €/h), arvio 6-8 h, 360 – 480 €.
- Yhteensä noin 8040 €.

KIITOS!



ttl.fi



@tyoterveys
@fioh



tyoterveyslaitos



tyoterveys



Tyoterveyslaitos



Soodakattiloiden keraamiset rakenteet

Soodakattiloiden keraamiset rakenteet – selvitys kevät 2022

Saara Söyrinki, Pekka Pohjanne, Pertti Lintunen

Teknologian tutkimuskeskus VTT

14.6.2022

Sisällysluettelo

1.	Keraamiset rakenteet soodakattiloissa.....	1
2.	Aiemmat Soodakattilayhdistyksen selvitykset	3
3.	Materiaalitoimittajien suosituksia	5
4.	Kysely Suomen soodakattilalaitoksilla käytössä olevista vuorausmateriaaleista 2022	7
4.1	Massaukset kattilan alaosassa	7
4.2	Massaukset kattilan yläosassa.....	9
4.3	Käyttökokemukset	9
4.4	Massausprosessi	9
4.5	Yhteenveto kyselyn vastauksista	10
5.	Uudet materiaalit.....	10
5.1	Alumiinisilikaatit ja alumiinioksidi.....	10
5.2	MgO ja Mg-spinellit.....	11
5.3	ZrO ₂ pohjaiset materiaalit.....	12
6	Massausprosessi ja lisäaineet	13
7	Suosituksat jatkotutkimuksiin.....	14
8	Yhteenveto	14
	Lähteet	15

1. Keraamiset rakenteet soodakattiloissa

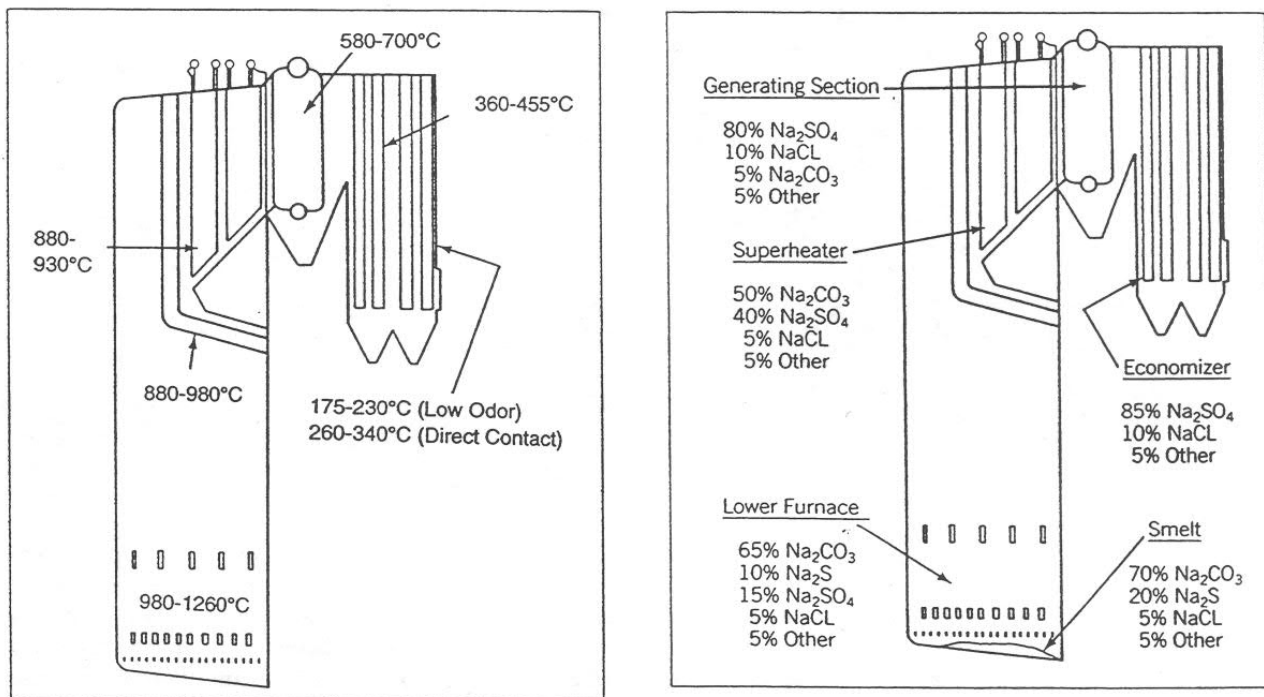
Keraamisia rakenteita käytetään soodakattiloiden läpivienneissä ja aukoissa, kuten ilma-, poltin-, nuohoin- ja mittausaukoissa, sekä sularännien aukoissa, nokan tiivistyskoteloissa ja starttipolttimissa. Soodakattilan keraamisten rakenteiden tulisi kestää samanaikaisesti suolasulia suhteellisen korkeissa lämpötiloissa ja termisiä rasituksia. Kaavakuva soodakattilan rakenteesta ja siellä vallitsevista olosuhteista (lämpötila ja kemialliset olosuhteet) on esitetty kuvissa 1 ja 2. Suurimmat ongelmat keraamisten rakenteiden kestävyys keraamisten rakenteiden kanssa ovat soodakattilan alaosa, jossa ne ovat kontaktissa pelkistävän alkalisen suolasulan kanssa. Suolasulan lämpötila moderneissa kattiloissa on tyypillisesti 800–850 °C. Suolasulan koostumus näkyy taulukossa 1. Natriumkarbonaatin ja natriumsulfidin lisäksi suolasulassa on kaliumia ja klorideja. Natriumkloridin ja kaliumyhdisteiden määrä riippuu niiden määrästä mustalipeässä. (Vakkilainen, 2005)

Soodakattilan alaosa käytettävien materiaalien tulisi siis täyttää seuraavat vaatimukset (Volkman et al., 2004)

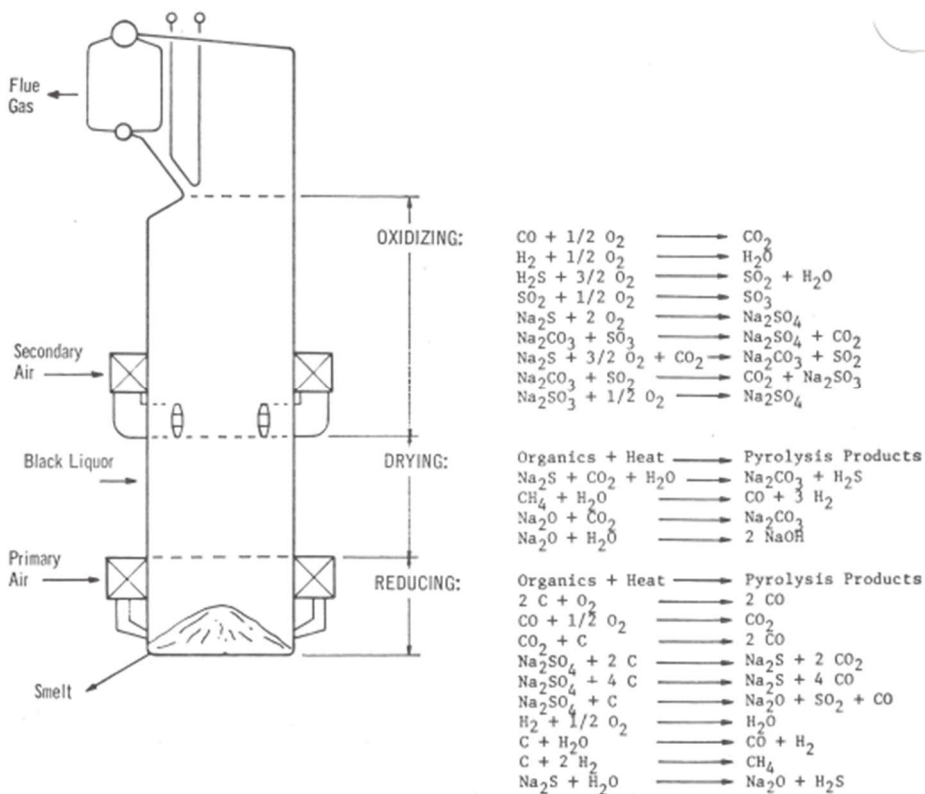
- Kestävyys suolasulan komponentteja, Na_2CO_3 , Na_2S , NaOH ja pienemmissä määrin SiO_2 , NaCl ja KCl vastaan
- Kestävyys kaasumaisia reaktiotuotteita, kuten H_2 , CO , CO_2 , H_2O , H_2S , NH_3 , HCN , HCl , COS , Na , NaOH kaasuja vastaan
- Korkean lämpötilan ja lämpöshokin kestävyys
- Kattilan alaosa suolasulan kanssa kontaktissa olevien keraamimateriaalien tulisi olla mahdollisimman reagoimattomia ympäröivissä olosuhteissa
- Pieni suolasulan tunkeumasyvyyden materiaaliin

Taulukko 1. Soodakattilan suolasulan tyypillisiä koostumuksia (Vakkilainen, 2005)

Yhdiste	lehtipuu %	havupuu %
Na_2S	25-28	19-21
Na_2CO_3	66-68	72-75
Na_2SO_4	0,4-1,0	0,6-1,4
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0,3-0,4	0,2-0,4
Muut	5-6	3-5



Kuva 1. Soodakattilan rakenne ja olosuhteet (Barna et al. 1993)



Kuva 2. Kemialliset reaktiot soodakattilan tulipesän eri osissa (Smook, 1992)

2. Aiemmat Soodakattilayhdistyksen selvitykset

Hannu Makkonen ja Riku Mattila Oulun Yliopistosta laativat vuonna 2005 selvityksen soodakattiloiden keraamisista materiaaleista. Vuoden 2005 raportissa kiinnostavimmiksi materiaaleiksi nousivat ZrO_2 ja spinellipohjaiset materiaalit. Spinellipohjaisten materiaalien sideainetta pidettiin kriittisimpänä tekijänä soodakattilassa. Myös forsteriitin (Mg_2SiO_4) mahdollinen soveltuvuus nostettiin raportissa esille. Mikäli perusmateriaaleista ei löydy toimivia vaihtoehtoja, eri materiaalien yhdistelmät todettiin vaihtoehdoksi.

Vuonna 2010 Oulussa tehdyssä tutkimuksessa testattiin tulenkestäviä materiaaleja tulipesässä kahden viikon ajan (Hukkanen, Mattila 2010). Tutkittavat materiaalit olivat Hasslen D39A vertailumateriaalina, oma massa, jossa oli valmisspinelliä, ceriumoksidia ja kalsiumaluminaattisementtiä, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinelli, Betker, Ankoflon alumiinioksidia ja magnesiumoksidia sisältävä spinelli, sulavalettu alumiinioksidi, MgO -rauta tiili, oma massa, jossa Ankoflon rakeet oli korvattu valmisspinellillä, ZrO_2 -pohjainen materiaali, sekä syntetisoitu forsteriitti ja CeO_2 (taulukko 2). Kokeen perusteella todettiin, että mekaanisesti heikot materiaalit eivät kestä tulipesässä, vaikka ne kestäisivät kemiallisesti alkalisulia vastaan. Tiiviiden rakenteiden on aiemmissa tutkimuksissa todettu kestävän paremmin soodakattilan olosuhteita, mutta alkalisula tunkeutuu rakenteeseen myös diffundoitumalla ja aiheuttaa imeytymisalueen irti lohkeamisia. Oulussa tehdyssä tutkimuksessa parhaiten pärjasi Haslen (D39A) massa ja MgO -rauta tiili. Lisäksi kiinnostavaksi materiaaliksi todettiin Ankoflo spinelliä muodostava massa ja CeO_2 ja valmis spinelli massat, sekä mahdollisesti täysin mullitisoitu massa. Huonoiten kokeessa pärjäsivät ZrO_2 , spinelliä sisältävä materiaali ja CeO_2 . Parhaiten kokeessa pärjänneet tiilet näkyvät kuvassa 3. Kuvasta nähdään, että Haslen ja Betkerin tiiliä lukuunottamatta muissa tiilissä on värimuutoksia, jotka kertovat diffuusiosta tai imeytymisestä alueelle.

Vuonna 2011 Oulussa tehdyssä jatkotutkimuksessa testattiin vuonna 2010 parhaiten pärjänneitä materiaaleja (Hasle D39A ja MgO -rautatiili), sekä niiden lisäksi Haslen toista massaa (B1800), tiivistä alumiinioksidia ja $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ spinelliä. Zirkoniumoksidin valmistajia ei löydetty, joten se jätettiin pois kokeista. Kokeessa parhaiten materiaaleista pärjasi edellisen testin tapaan Hasle D39A. Myös Haslen B1800 ja MgO -rauta-tiili kestivät kokeessa suhteellisen hyvin (Taulukko 3). (Mattila, 2011)

Taulukko 2. Oulussa 2010 tehdyn kokeen materiaalit

Materiaali	Kuluma	Toimivuus	Muuta
Hasle D39A	8 mm	Lupaava	
Hasle D39A	9 mm	Lupaava	
MgO-rauta tiili	9 mm	Lupaava	
Sulavalettu alumiinioksidi	15 mm	Kohtuullinen	Lohkesi ilmeisesti tunkeutuneiden alkalien ja lämpötilavaihteluiden vuoksi
Betker	18 mm	Kohtuullinen	
Ankoflo	20 mm	Kohtuullinen	
CeO ₂ , omavalmisteinen	42 mm	Heikko	
Forsteriitti	45 mm	Heikko	
Spinelliä sisältävä omavalmisteinen massa	50 mm	Heikko	Mekaaninen lujuus liian alhainen, lohkesi alussa
ZrO ₂	60 mm	Heikko	Mekaaninen lujuus heikko, murtui kehikkoa irroitettaessa

Taulukko 3. Oulussa 2011 tehdyn jatkokokeen materiaalit

Materiaali	Kuluma	Toimivuus	Muuta
Hasle D39A (1)	10-20 mm	Hyvä	
Hasle D39A (2)	2-5 mm	Paras testatuista	
MgO-rauta (1)	5-13 mm	Hyvä	
MgO-rauta (2)	10-18 mm	Hyvä	
Hasle B1800 (1)	5-10 mm	Hyvä	
Hasle B1800 (2)	-		Katosi uuniin
Al ₂ O ₃ *MgO spinelli (1)	30-48 mm	Huonoin testatuista	
Al ₂ O ₃ *MgO spinelli (2)	10-19 mm	Huonoin testatuista	
Tiivis Al ₂ O ₃ (1)	0 mm		
Tiivis Al ₂ O ₃ (2)	25-32 mm		Tiivis materiaali halkeaa helposti, ei kerro kemiallisesta kestävydestä



Kuva 2. Vasemmalta oikealle massat Hasle, MgO-rauta, sulavalettu alumiinioksidi, Betker ja Ankoflo. [Oulun raportti 2010]

3. Materiaalitoimittajien suosituksia

Taulukossa 4 on Mark Reidin (Zampell Industries) vuonna 2010 BLRBACin materiaalikomitean kokouksessa esittämä katsaus soodakattilan ala- ja yläosassa tyypillisesti käytössä oleviin tulenkestäviin materiaaleihin.

Vastaavasti taulukossa 5 on esitetty Hasle Refractories (2021) suositukset soodakattilassa käytettäväksi tulenkestäviksi materiaaleiksi.

Taulukko 4. Soodakattilan ala- ja yläosassa käytettyjä tulenkestäviä materiaaleja (Reid 2010).

Typical Refractories for Black Liquor Recovery Boilers (Mark Reid, BLRBAC meeting, Oct 2010)			
Kauppanimi	Tyyppi	Koostumus	Muuta
Kattilan alaosa			
D59A	Matalasementtinen valu, • Andalusiitti, Mulliitti	62%Al ₂ O ₃ -33%SiO ₂ -1.1%Fe ₂ O ₃ - 1.4%CaO	

D65TA	Matalasementtinen valu, • Andalusiitti, Korundi	65%Al ₂ O ₃ -30%SiO ₂ -1.4%Fe ₂ O ₃ - 1.6%CaO	
D66	Matalasementtinen valu • Bauksiitti	66%Al ₂ O ₃ -29%SiO ₂ -1.4%Fe ₂ O ₃ - 1.6%CaO	
D55A-EF	Matalasementtinen valu, helposti virtaava • Samotti, Korundi	55%Al ₂ O ₃ -40%SiO ₂ -0.8%Fe ₂ O ₃ - 1.9%CaO	
D59A-EF	Matalasementtinen valu, helposti virtaava • Andalusiitti, Mulliitti	62%Al ₂ O ₃ -33%SiO ₂ -1.1%Fe ₂ O ₃ - 1.4%CaO	
Kattilan yläosa			
Kaocrete B	Kiteinen piidioksidi ja Portlandin sementti	48%Al ₂ O ₃ -41%SiO ₂ -1%Fe ₂ O ₃ -7.8%CaO- 1.7%TiO ₂ -0.2MgO	
Moldit D	Valettava	38%Al ₂ O ₃ -48.8%SiO ₂ -3%Fe ₂ O ₃ - 8.3%CaO-0.4%TiO ₂ -0.2MgO	
Tuff Shot LI	Mulliitti, kristobaliitti, kaoliini	46.5%Al ₂ O ₃ -38.8%SiO ₂ -1.7%Fe ₂ O ₃ - 0.2%CaO-1.6%TiO ₂ -0.2%MgO	
KS 4V		46.5%Al ₂ O ₃ -39.4%SiO ₂ -1.5%Fe ₂ O ₃ - 8.9%CaO-2.6%TiO ₂ -0.4%MgO	
Blu Ram	Mulliittipohjainen, fosfaatti sidottu	73.8%Al ₂ O ₃ -20%SiO ₂ -0.9%Fe ₂ O ₃	
90 Ram HS	Korkea alumiinioksidipitoisuus, fosfaatti sidottu	93%Al ₂ O ₃ -2.7%SiO ₂ -0.5%Fe ₂ O ₃	
Plastech 90P	Alumiinioksidi, fosfaatti sidottu	Al ₂ O ₃ -SiO ₂ -P ₂ O ₅	
Bailey Bond			

Taulukko 5. Hasle Refractories suositukset soodakattilassa käytettäviksi tulenkestäviksi materiaaleiksi.

HASLE – Recovery boilers (Hasle Book 2021)			
Kauppanimi	Tyyppi	Koostumus	Muuta
D59A	Matalasementtinen valu, • Andalusiitti, Mulliitti	62%Al ₂ O ₃ -33%SiO ₂ -1.1%Fe ₂ O ₃ - 1.4%CaO	
D65TA	Matalasementtinen valu • Andalusiitti, Korundi	65%Al ₂ O ₃ -30%SiO ₂ -1.4%Fe ₂ O ₃ - 1.6%CaO	
D66	Matalasementtinen valu • Bauksiitti	66%Al ₂ O ₃ -29%SiO ₂ -1.4%Fe ₂ O ₃ - 1.6%CaO	
D55A-EF	Matalasementtinen valu, helposti virtaava • Samotti, Korundi	55%Al ₂ O ₃ -40%SiO ₂ -0.8%Fe ₂ O ₃ - 1.9%CaO	
D59A-EF	Matalasementtinen valu, • Andalusiitti, Mulliitti	62%Al ₂ O ₃ -33%SiO ₂ -1.1%Fe ₂ O ₃ - 1.4%CaO	

4. Kysely Suomen soodakattilalaitoksilla käytössä olevista vuorausmateriaaleista 2022

VTT suoritti kyselyn soodakattiloiden käytöstä, olosuhteista ja massausprosesseista suomen soodakattilakäyttäjille (Liite 1). Kyselyyn tuli kolme vastausta. Lisäksi keskustelua käytiin soodakattilalaitosten edustajien sekä asiantuntijoiden kanssa sähköpostin välityksellä. Tässä kappaleessa on käyty läpi kyselyssä ja keskusteluissa saadut tiedot.

4.1 Massaukset kattilan alaosassa

Massauksia on starttipolttimissa, sularännien aukoissa, sekundääri-ilma-aukoissa, pohjan ojassa, poltinaukoissa, lipeäruiskujen aukoissa, miesluukkujen aukoissa, nuohoinaukoissa ja tulipesän mittausaukoissa. Kattilan alaosan lämpötiloista ja kemiallisista olosuhteista ei ole kyselyn vastausten mukaan mittausdataa. Kattilaveden lämpötilaksi on kerrottu noin 300 °C, tulipesän pyrometrien lämpötilaksi 700 °C, takatilan lämpö on 380 °C ja ulos, sähkösuotimia kohti menevän savun 180 °C.

Materiaaleista saatiin tietoa kahden kattilan osalta. Toisessa käytössä oli 100 6152 Calde Cast LT95 kaikissa massattavissa kohteissa. Toisessa puolestaan oli ollut vuosina 2001–2013 tulipesän alaosassa sekundääriaukkoihin asti Hasle 1700A ja vuodesta 2013 lähtien Surcast 65 ja Duraflo 50 KN.

Korjauksissa käytössä on GorramB BBX357 tai BLU-RAM HS. Käytössä nyt ja aiemmin olleet massat ja niiden koostumukset on esitetty taulukossa 6. Tätä aiemmin käytetyistä materiaaleista ei saatu tietoja.

Kattiloiden kestävyys arvioitiin kehittyneen ajan kuluessa, vaikka kattilakuormitus ja sen myötä tulipesän lämpötila on kasvanut. Korjauksia kerrottiin parantuneesta kestävyydestä huolimatta kuitenkin tehtävän vuosittain tulen puolella.

Taulukko 6. Kyselyyn vastanneiden ilmoittamat käytössä olevat massa- ja materiaalit.

Materiaalikysely 2022			
Kauppanimi	Tyyppi	Koostumus	Muuta
Calde Cast LT95 (Calderys)	Matalasementtinen valu Tabulaarinen alumiinioksidi (kalsinoitu)	93%Al ₂ O ₃ -5%SiO ₂ -0.1%Fe ₂ O ₃	Kaikkiin massattaviin kohtiin
Hasle D 1700A (Hasle)	Matalasementtinen valu Andalusiitti	58%Al ₂ O ₃ -37%SiO ₂ -1.0%Fe ₂ O ₃ -1.9%CaO-1.3%TiO ₂	2001 lähtien tulipesän alaosassa
SURCAST 65 (Vesuvius)	Matalasementtinen, korkean alumiinioksidipitoisuuden valu	63%Al ₂ O ₃ -32.5%SiO ₂ -0.8%Fe ₂ O ₃ -1.8%CaO-1.5%TiO ₂	2013 lähtien tulipesän pohjasta sekundääri-aukkoihin asti
Duraflo 50KN (Vesuvius)	Matalasementtinen valu, helposti virtaava Samotti	53.3%Al ₂ O ₃ -42.1%SiO ₂ -0.9%Fe ₂ O ₃	2013 lähtien tulipesän pohjasta sekundääri-aukkoihin asti
GorramB BBX357	Ei tietoa		
BLU-RAM HS (Vesuvius)	Mulliittipohjainen, fosfaatti sidottu	73.8%Al ₂ O ₃ -20%SiO ₂ -0.9%Fe ₂ O ₃	Korjauksissa

4.2 Massaukset kattilan yläosassa

Kattilan yläosassa massauksia kerrottiin olevan alaosan tapaan aukoissa ja läpivienneissä; miesluukuissa, nuohaimien läpivientikoteloissa ja ilma-aukoissa, sekä nuohaimien evissä.

Käytössä yläosassa on samat massat kuin alaosassakin: 100 6152 Calde Cast LT95, Surcast 65ja Duraflo 50 KN, sekä korjauksiin GorramB BBX357 ja BLU-RAM HS.

4.3 Käyttökokemukset

Massausten kestävyys arvioitiin kyselyssä riippuvan niiden sijainnista kattilassa. Tulipesän alueen massausten kuvaillaan kestävä huonoiten, kattilan yläosissa kestävyys kuvataan olevan parempi. Koteloissa olevat massaukset kestävät kyselyn mukaan suhteellisen hyvin, kun taas tulen puolella olevat massaukset korjataan vuosiseisakissa. Massausten kestävyys ilmoitettiin 1–1,5 vuotta. Ongelmia on havaittu muun muassa lipeäpoltinaukkojen evissä ja miesluukuissa, joissa massaukset häviävät tiilien välistä. Massaukset tarkistetaan ja huolletaan vuosittain vuosiseisakin yhteydessä.

Eri massaust materiaalien välillä ei ole kyselyn mukaan havaittu suuria eroja. Ongelmien arvioidaan liittyvän sekä materiaaleihin, että massausten kuivumisaikoihin. Ainakin osassa tapauksia massaust prosessin ohjeistettu kuivumisaika on niin pitkä, että sitä ei pystytä noudattamaan. Osassa vastauksia kattilan ajotavassa ei ollut havaittu olevan vaikutusta massausten kestävyys, mutta kovan kuorman mainitaan syövän massoja.

Ilmajaon kerrottiin kahdessa vastauksessa olevan primääri, sekundääri kahdessa kerroksessa ja tertiääri yhdessä kerroksessa. Yhdessä vastauksessa ilmajaoksi oli kerrottu primääri 22%, sekundääri 40% ja tertiääri 38%.

4.4 Massaust prosessi

Massauksen toimittajaksi oli kyselyssä mainittu Calderys ja Refrak. Osa vastaajista arvioi, että eri toimittajien välillä ei ole juurikaan eroja massausten kestävyys. Massaust tehdään ainakin osassa tapauksia käsin, mutta aikaa ei voi tarkasti määritellä, se riippuu kohteen koosta. Massauksen toimittajan ohjeistusta käyttöönottoon liittyen pyritään noudattamaan mahdollisuuksien mukaan, mutta kuivumisaikaa ei aina pystytä noudattamaan. Massaukset tarkastetaan silmämääräisesti ennen käyttöönottoa. Kattilan ylösajossa lämmitys tehdään hitaasti, mutta ylösajoon on kiire ja massausten toimittajan ohjeita ei aina pystytä noudattamaan.

Kattilan ylösajon yhteydessä tehtävän vesipainekokeen yhteydessä massaun jäänyt vesi voi aiheuttaa massojen vaurioitumista. Kaikki vauriot eivät kuitenkaan selity tällä, vaan sulan kanssa tapahtuvat kemialliset reaktiot ovat merkittävässä roolissa ongelman synnyssä. Tätä väitettä tukee myös se, että

kokemusten perusteella vauriot eivät ole systemaattisesti tietyn tyyppisiä tietyssä kohdassa kattilaa, vaan enemmänkin kattilakohtaisia.

Massauksen laadun arvioiminen on hankalaa, sillä ajon aikana ei voi havainnoida, mitä tulipesässä tapahtuu. Tamppimassan kerrotaan joskus irronneen putken pinnasta, sillä siinä ei ole kiinnityskohtia. Toisaalta taas tamppimassojen arvioidaan joidenkin kokemusten perusteella olevan ominaisuuksiltaan parhaita, vaikka ne eivät soviokaan joka paikkaan. Massauksen kustannusten kerrotaan olevan pieniä kokonaiskuluihin nähden.

4.5 Yhteenveto kyselyn vastauksista

Massauksia on soodakattilassa pääosin läpivienneissä ja aukoissa. Kattilan alaosassa massauksiin liittyvät kestävyysongelmat ovat suurempia kuin kattilan yläosassa. Käytössä kyselyyn vastanneiden kattiloissa on tällä hetkellä pääosin Al_2O_3 - SiO_2 -pohjaisia massauksia. Ongelmien oletetaan johtuvan sekä materiaalien kestävyysasteen että massausten lyhyen kuivumisaikaan liittyvistä seikoista. Kattilakuormitukset ovat kasvaneet, mutta massausten kestävyys arvioitiin pysyneen samana tai jopa parantuneen ajan kuluessa, mikä kertoo massaustamateriaalien kehittymisestä. Massaustamateriaali riippuu massaustamateriaalista, ja siinä pyritään noudattamaan toimittajan ohjeistusta, mutta se ei ole aina mahdollista. Esimerkiksi kuivumisaikat jäävät ainakin osittain liian lyhyiksi. Massaukset korjataan tai uusitaan vuosittain seisakin yhteydessä.

5. Uudet materiaalit

Erityyppisten tulenkestävien materiaalien kestävyttä mustalipeässä on tutkittu paljon 2010 luvun taitteessa, kun mustalipeän kaasutuksesta etsittiin vaihtoehtoa soodakattilalle. Laajamittaisen tutkimuksen käynnistäjänä oli se, että New Bernin korkealämpötilakaasuttimen alumiinisilikaattivuoraus ei kestänyt reaktorin korkeaa lämpötilaa (n. 950°C), pelkistäviä olosuhteita ja seinillä valuvaa mustalipeäsulaa ja vaurioitui jo noin kuudessa kuukaudessa. Keiser ym. (2004a ja 2004b)

5.1 Alumiinisilikaatit ja alumiinioksidi

Käytännönkokemukset New Bernin korkealämpötilakaasuttimesta ovat osoittaneet, että perinteinen $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ alumiinisilikaattivuoraus (nimelliskoostumus 58% Al_2O_3 , 37% SiO_2 , 0.9wt Fe_2O_3) ei sovellu reaktorin vuoraukseen, sillä se ei kestä sulaa mustalipeää n. 950 - 1000°C lämpötilassa. Sulavaletun α/β alumiinioksidin (45% α / 53% β) kestävyys on parempi kuin em. alumiinisilikaatin, mutta sekin vaurioitui reaktorissa noin vuodessa, joten se korvattiin vuonna 2006 sulavaletulla MgO - Al_2O_3 spinellillä. (Peascoe et. al. 2001, Hemrick et al 2011).

Samanlaisia tuloksia on saatu myös laboratoriokokeissa. Peascoe et. al. (2001) ja Keiser et. al. (2006) tutkimuksissa sulavaletun α/β alumiinioksidin (95% Al_2O_3 , 4% Na_2O , 0.5% SiO_2 ja 0.5% muut) kestävyys oli mustalipeäsulassa (900 - 1000 °C) parempi kuin mulliitin (58% Al_2O_3 , 37% SiO_2 , 0.9wt Fe_2O_3 ja vähäinen määrä P_2O_5 sideaineessa, huokoisuus max. 9%). Mulliitti reagoi korkeassa lämpötilassa suolasulan kanssa; Silikaattifaasit eivät kestä korkeaa lämpötilaa ja sideaine ei kestä natriumsuolasulia, jolloin näytteissä tapahtui laajenemista n. 8-30%. Saman tyyppisiä tuloksia on saatu myös natrium karbonaattisulissa (Na_2CO_3) 1000 °C lämpötilassa, jossa mulliitti ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) reagoi sulan karbonaatin kanssa, jolloin muodostuu suuritilavuuksisia faaseja (Rezaic et al. 2006).

Alumiinisilikaattien kestävyyttä alkalisia suolasulia vastaan voidaan parantaa seosaineilla tai pintakäsittelyillä, jotka muodostavat pinnalle paremmin korroosiota kestävä kerroksen (faasin). Esimerkiksi litiumoksidi (Li_2O_3) pintakäsittely parantaa alumiinioksidin, α - β alumiinioksidin ja MgAl_2O_4 - materiaalien kestävyyttä alkalisulissa (Keiser 2004b ja Rezaic et al. 2006).

5.2 MgO ja Mg-spinellit

Magnesiumoksidi (MgO) ja ceriumoksidi (CeO_2) ovat harvoja materiaaleja, joiden ei ole todettu reagoivan natriumkarbonaatti (Na_2CO_3) tai kaliumkarbonaatti (K_2CO_3) sulien kanssa 1000 °C lämpötilassa (Rezaic et al. 2006). Vastaavasti Cheng et al (2020) on todennut, että magnesium oksidi ei korrodoidu NaCl , Na_2CO_3 ja Na_2SO_4 suolaseoksissa lämpötilavälillä 600–1200 °C. MgO materiaalilla (MgO – vähäisiä määriä Ca_2SiO_4 ja MgAl_2O_4 spinelli sideaineena) on todettu olevan hyvä kestävyys myös mustalipeäsulassa lämpötilassa 1000 °C (Peascoe et. al. 2001). Kemiallisen kestävyys perusteella MgO ja CeO_2 sopisivat hyvin käyttökohteisiin, joissa vaaditaan hyvää kestävyttä alkalisuolasulia vastaan, mutta kalliina ja huonon saatavuuden takia niiden laajamittainen teollinen käyttö ei ole kannattavaa (Rezaic et al. 2006).

Zao et. al. (2018) on tutkinut alumiini-, kromi ja rautaoksidien (Al_2O_3 , Cr_2O_3 ja Fe_2O_3) sekä kolmen Mg-spinellin (90p% $\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$, 85p% $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ja 83p% $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) kestävyttä natriumkarbonaatissa lämpötilavälillä 600 – 1200 °C. Kokeissa spinelli-materiaalien järjestys parhaimmasta huonompaan oli seuraava: $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$.

$\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ja MgAl_2O_4 sekä muilla vastaavan tyyppisillä materiaaleilla on kohtalainen tai hyvä kestävyys mustalipeäsulassa. Tutkimuksissa on myös todettu, että kattilasta otettu mustalipeäsula ei ole niin aggressiivinen kuin keinotekoinen 80% K_2CO_3 -20% Na_2CO_3 sula (Hemrick et. al. 2012). Sulavaletulla MgAl_2O_4 spinellillä on havaittu olevan mustalipeässä parempi kestävyys kuin vastaavalla sideaineellisella spinellillä. Sulavaletun spinellin paremman kestävyys on esitetty johtuvan sulasuolan vähäisemmästä tunkeutumisesta rakenteeseen. Vastaavasti huokoisuus heikentää

kestävyyttä suolasulissa ja oleellista on minimoida jatkuva huokoisuus, jotta pienennetään kemiallisille reaktioille altistuvaa pinta-alaa ja sulan tunkeutumista kappaleen sisään. Toisaalta huokoisuuden lisääntyessä lämpöshokin kestävyys paranee. (Härkki, 1993)

Sulavaletulla $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinellillä on laboratoriokokeissa todettu olevan hyvä kestävyys mustalipeäsulassa lämpötilassa $1000\text{ }^\circ\text{C}$, ja se korvasi vuonna 2006 sulavaletun α/β alumiinioksidin New Berniin kaasuttimen vuorauksena (Peascoe et al. 2001, Hemrick et al. 2011 ja 2012). Vuonna 2008 on patentoitu MgAl_2O_4 spinellitiili/-vuorausmateriaali (MgAl_2O_4 n. 90% tai enemmän) alkalisuolaympäristöihin korkeissa lämpötiloissa (US Patent US7438004). Vastaavasti Minteq toi vuonna 2011 markkinoille ruiskutettavan Fastfire® MG-SP SHOT magnesiumspinellimateriaalin (79.8% MgO , 14.3% Al_2O_3 , 3.2% SiO_2 , 1.7% CaO ja 1.0% muut) käyttökohteina kalkki- ja sementtiunit sekä mustalipeä (Hemrick 2011).

5.3 ZrO_2 pohjaiset materiaalit

Rezaie et al. (2006) tutkimuksessa tutkittiin zirkoniumoksidin kestävyttä altistettuna mustalipeän eri komponenteille. Termodynaamisen tarkastelun mukaan pääteltiin, että ZrO_2 muodostaisi mustalipeän kanssa reaktiotuotteen ZrC_4 , mutta ei reagoisi Na_2CO_3 :n, K_2CO_3 :n ja Na_2S :n kanssa. Laboratoriokokeissa havaittiin kuitenkin, että 1000°C :een lämpötilassa ZrO_2 muodosti natriumkarbonaatin kanssa natrium zirkonaattia (Na_2ZrO_3). Reaktiokerros zirkoniumoksidin pinnalla oli suhteellisen ohut, noin $5\text{ }\mu\text{m}$. Tutkimuksen perusteella zirkoniumoksidia pidettiin pienen tunkeumasyvyyden vuoksi lupaavana materiaalina sovelluksiin, jotka ovat kontaktissa mustalipeän suolasulien kanssa.

Gogotsi ja Lavrenko et al. (1992) havaitsivat yttrium-stabiloidun zirkoniumoksidin reagoivan natriumhydroksidin kanssa jo $358\text{ }^\circ\text{C}$:ssa, kaliumhydroksidin kanssa 500°C :ssa ja heidän tutkimuksessaan havaittiin zirkoniumoksidin merkittävää korroosiota natriumkarbonaatin kanssa 900°C :ssa.

Eri tutkimuksissa on myös selvitetty, estäisikö tai hidastaisiko zirkoniumoksidipinnoitus muiden refraktorimateriaalien, kuten aluminosilikaatin tai alumiinioksidin korroosiota suolasulan kanssa kontaktissa ollessaan. Osassa tutkimuksista pinnoitteen ei ole havaittu juurikaan parantavan korroosionkestoa, kun taas osassa tapauksista korroosionkestävyys on parantunut. Ongelmia on aiheutunut muun muassa materiaalien lämpölaajenemiskertoimien eroavaisuuden aiheuttamasta pinnoitteen halkeilusta. (Pallay, 2006) Pinnoitteen korroosionkestoa parantavan vaikutuksen on ehdotettu johtuvan sulasuolan vähäisemmästä tunkeutumisesta rakenteeseen. Pallay (2006) ehdotti tutkimuksessaan skandium-stabiloidun zirkoniumoksidin, sintrattujen pinnoitteiden ja

pintakäsittelyiden käyttöä pinnoitteiden korroosionkestävyyden lisäämiseksi. Sintratut pinnoitteet eivät kuitenkaan välttämättä ole riittävän hyvin substraatissa kiinni.

Oulun yliopiston vuonna 2010 tehdyssä tutkimuksessa ZrO_2 ei pärjännyt hyvin, sillä sen mekaaninen kestävyys ei ollut riittävä. Jatkotutkimukseen ei löydetty kaupallista zirkoniumoksidia, joten se jätettiin tutkimuksesta pois.

6 Massausprosessi ja lisäaineet

Tulenkestävien massauksien oikea asennus sisältää sekoittamisen, paikalleen asennuksen, kovetuksen ja kuivauksen. Väärin käytetty vesimäärä sekoituksessa tai huono tiivistys asennuksen aikana voivat johtaa suurempaan huokoisuuteen, pienempään tiheyteen ja heikentyneeseen lujuuteen. Väärä kovettuminen voi johtaa sementin ei-toivottujen hydraattifaasien muodostumiseen. Jokainen näistä ongelmista voi vaikuttaa lopullisen valettavan vuorauksen huonompaan suorituskykyyn. Valettavien keraamimassojen kuivauksessa on tärkeää saada kemiallisesti sitoutunut ja vapaa vesi poistumaan massasta. Gitzenin ja Hartin mukaan noin 75% hydratoitumisen jälkeen massaan jääneestä vedestä on huokosiin jäänyttä ns. vapaata vettä ja loput 25 % kemiallisesti sitoutunutta vettä. Kemiallisesti sitoutuneen veden määrää voidaan pienentää käyttämällä kehitettyjä ultra-low cement refraktori massoja. Kuivaus pitää suorittaa hallitusti, ettei massaan jäänyt vesi liian nopeasti laajentuessaan lämpötilan noustessa aiheuta rakenteeseen sisäistä painetta, joka ylittää massauksen lujuuden. Tämä voi johtaa massauksen räjähdyksenomaiseen halkeiluun (explosive spall).

Valettavien keraamimassojen asennuksen yhteydessä voidaan käyttää lisäaineita kuten dispergointiaineita, joiden avulla voidaan vähentää käytetyn veden määrää mikä puolestaan lyhentää kuivumisaikaa. Dispergointiaineina käytetään mm. mikrosilikaa, reaktiivista alumiinioksidia tai jauhemaista polymeeria, jotka edesauttavat keraamimassan plastisointia (juoksevuutta). Kovettumista nopeuttavia lisäaineita on myös saatavilla, joista esimerkkinä Basfin FW10, jossa lisäaineena käytetty litium kiihdyttää kalsiumaluminaattisementin asettumista ja hydratoitumista. (Bogan, 2018)

7 Suositukset jatkotutkimuksiin

Jatkotutkimuksissa suositellaan tekemään aluksi laboratoriossa upokaskokeita, joilla haarukoidaan potentiaalisesti toimivat materiaalit ja valmistusmenetelmät sekä verrataan niitä tällä hetkellä käytössä oleviin materiaaleihin.

- Lupaavimmat uudet materiaalit: $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$, $\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$, MgO , CeO_2
- Vertailumateriaaleina tällä hetkellä käytössä olevat materiaalit (esim. Hasle D55A-EF, D59A)
- Eri valmistusmenetelmät (sulavalu, sideaineet) ja kiihdyttimet

8 Yhteenveto

Soodakattilan massaukset altistuvat käytössä korkeille lämpötiloille ja alkalisille suolasulille. Tällä hetkellä käytössä olevat, pääosin alumiinioksidi-piidioksidi-pohjaiset massat kestävät käyttäjäkyselyn perusteella 1–1,5 vuotta, ja ne vaihdetaan vuosiseisokin aikana. Ongelmat massausten kestävyudessa johtuvat kokemusten ja tutkimusten mukaan pääasiassa massaan jääneestä kosteudesta sekä massan ja suolasulan välisistä kemiallisista reaktioista. Sulasuola reagoi massan kanssa ja tunkeutuu massan sisälle. Massan sisällä tapahtuvat kemialliset reaktiot saavat aikaan tilavuuden muutoksen ja massan murtumisen.

Tulenkestäviin lipeälle altistuvien materiaalien tutkimus on vuoden 2010 jälkeen keskittynyt pääosin mustalipeän kaasutukseen ja materiaalien kestävyteen kaasuttimissa. Kaasutustutkimuksissa perinteiset alumiinisilikaatti-materiaalit on todettu mustalipeäaltistuksissa korkeassa lämpötilassa huomattavasti kestäviksi kuin esimerkiksi $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinellit. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinellien kohdalla valmistusmenetelmällä on merkittävä vaikutus kestävyteen soodakattilan olosuhteissa. Esimerkiksi sulavalettu $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ on toiminut testeissä hyvin, kun taas sideaineellinen $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ on kestänyt huomattavasti huonommin.

Oulussa vuosina 2010–2011 tehdyissä tutkimuksissa parhaiten kesti samottipohjainen materiaali (Hasle D39A). Myös MgO -rauta-tiili antoi lupaavia tuloksia testeissä. Materiaalitoimittajilta ja BLRBAC:n materiaalikomitean katsauksessa vuonna 2010 soodakattilan alaosassa käytettäväksi materiaaleiksi on lueteltu pääosin alumiinisilikaatti-materiaaleja.

Lisäaineilla, kuten kiihdyttimillä voidaan vaikuttaa massojen toimivuuteen esimerkiksi kuivausaikojen lyhentämällä ja huokoisuuteen vaikuttamalla. Jatkotutkimuksessa suositellaankin tutkimaan eri

lisäaineiden vaikutusta massojen kuivumisnopeuteen ja kestävyys. Kiinnostavimpia materiaaleja jatkotutkimuksen kannalta ovat aiemmissa kokeissa menestyneiden kaupallisten alumiinisilikaattien rinnalla sulavalettu $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, muut Mg-spinellit, MgO, CeO_2 ja mahdollisesti ZrO_2 pinnoitteet.

Lähteet

Barna, J., Rogan, R. M. & Allison, S. 1993, *Fire-side corrosion inspections of black liquor recovery boilers*. Tappi Kraft Recovery Operations Short Course, January 4-8, 1993.

Bogan, J., *Water-physical and chemical- must be removed before refractory castables can be used in high-temperature applications*. Ceramic Industry, Vol. 168, Issue 8, 2018.

Cheng, G., Zhao, Y., Long, F., Zhang, J., Zhao, T., Liu, L., Wang, x., & Dong, C. 2020. *Analysis and Prediction of Corrosion of Refractory Materials by Sodium Salts during Waste Liquid Incineration—Thermodynamic Study*. Materials 2020, 13, 4729.

Gogotski, Y. G., Lavrenko, V. A., *Corrosion of High-Performance Ceramics*. 1992, Berlin, Germany: Springer-Verlag.

Hemrick, J-G., Keiser, J.R. & Peascoe-Meisner, R.A. 2011. *Material characterization and analyses for selection of refractories used in black liquor gasification*. In: *Materials challenges in alternative and renewable energy*. Eds. Wicks., G., Simon, J., Zidan, R., Lara-Curzio, E., Adams, T., Zayas, J., Karkam, A., Sindelar, R. & Garcia-Diaz, B. p. 363-376.

Hemrick, J.G., Smith, J.D., O'Hara, K., Rodriques-Schroer, A. & Coalvito, D. 2012. *Novel refractory materials for high alkali, high temperature environments*. ORNL/TM-2012/245.

Hemrick, J.G. 2011. *Novel refractory materials for high alkali, high temperature environments*. NFE-07-00093. US Patent US7438004, 2008. MgAl_2O_4 Spinell refractory as containment liner for high-temperature alkali salt containing environments.

Hukkanen, R., Mattila, R., *Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä massoista soodakattilassa*. Oulun Yliopisto, Tilaustyö Suomen soodakattilayhdistys ry:lle, 2010

Härkki, J., *Metallurgin hyvä tietää: Korkealämpötilaprosessien rakennemateriaalit*. Prosessitekniikan osasto, Oulun yliopisto, moniste 33. Oulu

Keiser, J.R., Peascoe, R.A., Hemrick, J.G., Hubbard, C.R., Pint, B.A., Gorog, J.P., Chandran, R.R. & Hou, P.Y. 2004a. *Materials Issues in Black Liquor Gasification Systems*.

Keiser, J.R., Peascoe, R.A., Hemrick, J.G., Hubbard, C.R., Tortorelli, P.F. & Pint, B.A. 2004b. *Performance of Materials in Black Liquor Gasification Environments*.

Keiser, J.R., Hemrick, J.G., Gorog J.P. & Leary, R. 2006. *Improved Materials for High-Temperature Black Liquor Gasification*. ORNL TM-2006/71.

Makkonen, H., Mattila, R., *Soodakattilan keraamiset rakenteet*, Raportti 2005.

Mattila, R., *Ceramics in the furnace, esityskalvot*, Skyrec-seminar, Oulun Yliopisto, 2011.

Pallay, K. J., *Surface modifications to mitigate refractory degradation in high-temperature black liquor gasifiers*, Thesis, Georgia Institute of Technology, 2006.

Peascoe, R.A., Keiser, J.R., Hubbard, C.R., Keiser, J.R., Gorog, J.P., Brown, C.A. & Nilsson, B.H. 2001. "Comparison Of Refractory Performance in Black Liquor Gasifiers And A Smelt Test System", *Proceedings of the International Chemical Recovery Conference*, Whistler, British Columbia, ss. 297-300, June 11-14, 2001.

Peascoe, R.A., Keiser, J.R., Hubbard, C.R., Brady, M.P. & Gorog, J.P. 2001. Performance of selected materials in molten alkali salts. *10th ISCPPI*, Vol.1, August 21-24, 2001. s.189-200.

Rezaie, A., Headrick, W.L. & Fahrenholtz, W.G. 2005. *Refractory Selection for High-Temperature Black Liquor Gasification*. *J. Am. Ceram. Soc.*, 89 (1) 309-315.

Smook 1992, *Handbook for Pulp & Paper Technologists*, 2nd Edition. Angus Wilde Publications, Vancouver, B.C., Canada. S. 145

Vakkilainen, E., *Kraft Recovery Boilers – Principles and Practise*, Suomen soodakattilayhdistys r.y., 244 s. 2005

Volkamann, D., Reuther, C., Just, T., *Refractories for gasification reactors – a gasification technology supplier's point of view*. *Refractories Applications and News*, Vol. 9, Number 5, 2004

Zhao, Y., Cheng, G., Xiang, Y., Long, F. & Dong, C. 2018. *Thermodynamic Study of the Corrosion of Refractories by Sodium Carbonate*. *Materials* 2018, 11, 2197.