



Finnish Recovery Boiler Committee

“SKYREC” - INCREASE OF THE RECOVERY BOILER POWER-TO-STEAM
RATIO TO A NEW LEVEL, STEERING COMMITTEE MEETING II

TIME September 18th, 2008 14.00 – 17.00

PLACE Andritz Oy, Helsinki

PARTICIPANTS

Steering group:

Keijo Salmenoja	Finnish Recovery Boiler Committee, Chairman
Marja Heinola	Andritz Oy, Kotka
Timo Pekka Veijonen	Stora Enso Oyj, Pulp Competence Center Imatra
Kari Haaga	Metso Power Oy, Tampere
Siw Åsberg	Sandvik

Group members without a right to vote:

Reijo Hukkanen	Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulu
Esa Vakkilainen	Project coordinator
Outi Pisto	Finnish Recovery Boiler Committee, secretary

APPENDICES

- I Mikko Hupa, Patrick Yrjäs, project plan: Co-firing of black liquor and biomass – laboratory combustion tests
- II Mikko Hupa, Patrick Yrjäs, tutkimussuunnitelma: Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyrynarvoilla pelkistävässä olosuhteissa (in Finnish)
- III Mikko Hupa, Patrick Yrjäs, tutkimussuunnitelma: Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyrynarvoilla, tehdasmittaukset (in Finnish)
- IV Clyde Bergemann: SMART Flux Sensors
- V Boildec Oy, tutkimussuunnitelma: Tulipesämateriaalinen kenttätutkimus (in Finnish)
- VIa VTT kirjallisuusselvitys: Orgaaniset yhdisteet lisäveden ja kattilaveden käsittelyssä (in Finnish)
- VIb VTT tarjous kirjallisuusselvitys: Orgaaniset yhdisteet lisäveden ja kattilaveden käsittelyssä (in Finnish)
- VII Sandvik materials Sanicro 25 and Sanicro 69

DISTRIBUTION

Steering committee and their substitutes
Durability Sub Committee
Board of the FRBC
OMP, MNN, EPT/Files

1 ABSENCES

Timo Peltola, Lasse Koivisto, Olli Talaslahti, Kalle Salmi, Martti Korkiakoski and Matti Tikka were not able to attend the meeting. Siw Åsberg was present as a substitute of Timo Peltola, Marja Heinola as a substitute of Lasse Koivisto and Kari Haaga as a substitute of Kalle Salmi.

2 MEMO OF THE PREVIOUS MEETING

The memo of the previous steering group meeting was accepted.

Substitutes for the steering group members were completed as following:

Member	Company	Substitute
Kalle Salmi	Metso Power	Kari Haaga
Lasse Koivisto	Andritz Oy	Lauri Pakarinen
Mika Paju	MB	Olli Talaslahti
Timo-Pekka Veijonen	SE	Ilpo Rätty
Timo Peltola	Sandvik	Siw Åsberg
Matti Tikka	UPM	X.X.
Keijo Salmenoja	FRBC	Sanna Siltala

3 SUMITOMOS ATTENDANCE TO THE PROJECT

Sumitomo has accepted FRBC's proposal to attend the SKYREC project by accepting to pay 55.000 € of the preceding project SoTu II and the costs of SKYREC project (50.000 €). The sum 105.000 € is divided evenly to the years 2008 - 2010. 55.000 € has to be paid by Sumitomo before the results of the SoTu II are given.

Sumitomos attendance to the project affects on the material tests carried out in the project. It was decided that if Sandvik or Sumitomo propose new materials for the material tests, the exact composition of the material do not have to be given.

The first invoice (35.000 €) is sent and Sumitomo is invited to the steering group meeting after the agreement with Sumitomo has been concluded.

4 PROPOSALS

Following proposals were discussed.

WP1: Maximizing Electricity Production

S1: Broadening RB fuel flexibility

Åbo Akademi's proposal of laboratory combustion tests for co-firing black liquor and biomass (see Appendix I) was discussed.

It was decided to run 9 tests at 1100 °C, $O_2 = 3\%$ by including also a biosludge to the test matrix. After that the decision of the continuation is done.

Esa Vakkilainen asks for a new proposal from Åbo Akademi.

Comments:

The composition of black liquor is not interested but comparing how different fuels are affecting on black liquor combustion.

WP2: Increase of steam temperature

TM2: Corrosion chemistry with high steam values

1. Laboratory tests:

Åbo Akademi's proposal for laboratory tests of corrosion chemistry with high steam values in reducing conditions, see Appendix II (in Finnish). Same kind of tests has been carried out in oxidising conditions in SoTu II.

No decision, before the test materials have been decided. At least one material has to be the same as in SoTu II.

Comments:

It is very difficult to have unburned carbon in the oven for a week.

2. Mill Tests:

Åbo Akademi's proposal for mill tests of corrosion chemistry with high steam values, see Appendix III (in Finnish).

Similar test as in SoTu II, new materials can be chosen.

No decision, before the test materials have been decided.

WP3: Increase of steam pressure*TP2: Heat flux measurements from operating recovery boilers*

Clyde Bergemann has offered a measurement of heat flux in an operating recovery boiler with a SMART flux sensor, see Appendix IV.

The probe is going to be mounted on composite tubes. More information is needed for example how the wiring is done. There might be a problem finding a volunteer for taking this kind of equipment to the recovery boiler wall. No decision yet.

The issue is more discussed in the durability subcommittee.

TP3: Field tests of candidate furnace materials for high temperatures

Timo Karjunen's proposal for furnace material tests, see Appendix V (in Finnish).

No decision, before the test materials have been decided.

WP4: Development of water treatment*TP1: Literature survey on degradation of organic compounds*

VTT has offered a literature survey on degradation of organic compounds; see Appendix VI (in Finnish).

It was decided that a study of corrosion of air preheaters, literature survey on degradation of organic compounds and an analytical prestudy of composition of dosage chemicals are combined together. The study is to be ordered for the price given in the offer.

5 MATERIALS TO BE TESTED

Siw Åsberg shortly presented a new material Alloy 690 and proposes that to material tests at least in furnace. Sandvik materials Sanicro 25 and Sanicro 69 are presented in the Appendix VII.

Sumitomo's opinion on material tests has to be asked.

By request of Lasse Koivisto, Cronimo has offered following materials:

Material	Dimensions, mm	Price, € / pcs
AISI 310S	5 x 320 x 250	160
Alloy 825	5 x 335 x 240	210
Alloy 625	5 x 615 x 220	420

It was decided to order material pieces as offered. Secretary asks Mr. Koivisto to order the materials.

It was decided that the members of the steering committee make a list of materials like to be tested (superheater and furnace tests). The tested materials are selected by voting in the next steering committee meeting in Tampere on October 30th.

Comments:

Sandvik does not manufacture Sanicro 63 anymore.

6 NEXT MEETING

Next meeting will be held in Tampere at Metso Power on October 30th 10.00 a.m.

After that the next meeting will be held either December 15th, 2008 or January 8th, 2009 10 a.m. in Turku.

APPENDIX I

**Mikko Hupa, Patrick Yrjäs, project plan:
Co-firing of black liquor and biomass – laboratory combustion tests**



**Finnish Recovery Boiler Committee
SkyRec – project part 3**

Co-firing of black liquor and biomass – laboratory combustion tests

Project plan 2008-2009
10.09.2008

Mikko Hupa, Patrik Yrjas
Åbo Akademi

Background

There has been an interest from the recovery boiler operators to mix different kinds of biomasses into the black liquor to increase the boiler load. However, there is no experience available on how this may influence the combustion behaviour and thus this offer is made.

Offer

The Laboratory of Inorganic Chemistry, Åbo Akademi, Turku, Finland offers to do the following work for the Finnish Recovery Boiler Committee:

Co-firing of black liquor and biomass – laboratory combustion tests

The test plan is attached and the price of the work is:

10 500 euro (+VAT)

Note: fuel analyses costs are not included

The work consists of 21 combustion tests of different fuel mixtures of black liquor with bark, wood chips and peat. The test matrix is presented below. The tests include sample pre-treatment (grinding, mixing, drying), exposure to different combustion conditions according to plan, gas analyses (NO, SO₂, CO₂, CO) and video filming. Note that the price does not include fuel analyses costs. Depending on which fuels will be used the need for chemical analyses will be determined when the project starts.

The work is to be ready within 30.6.2009 and will be reported at a common meeting and as a presentation handout (including tables and figures in Excel). The invoice will be sent in connection to the reporting.



“Co-firing of black liquor and biomass – laboratory combustion tests”

Mikko Hupa, Patrik Yrjas

This study will make use of the single droplet furnace also used earlier at Åbo Akademi when studying black liquor behaviour under different conditions.

The project plan presented here is a first attempt to study the combustion of black liquor mixed with different types of biomasses, including bark, wood chips, and peat (although peat is not fully considered a biomass). The purpose is to get a first insight in the behaviour of such mixes and of possible advantages and/or problems. After these first tests, the need for future investigations will be evaluated.

The work consists of 21 combustion tests of different fuel mixtures of black liquor with bark, wood chips and peat. The tests include sample pre-treatment (grinding, mixing, drying), exposure to different combustion conditions according to plan, gas analyses (NO, SO₂, CO₂, CO) and video filming. The need for chemical analyses will be determined when the project starts (if using earlier studied fuels there is maybe no need for chem. analyses).

The test matrix is shown below:

Test no.	1	2	3	4	5	6	7
Sample	BL	BL	BL	BL	BL	BL	BL
Share, w-%	100	90	80	90	80	90	80
Temperature, C	900	900	900	900	900	900	900
O ₂ , vol-%	3	3	3	3	3	3	3
Test no.	8	9	10	11	12	13	14
Sample	BL	BL	BL	BL	BL	BL	BL
Share, w-%	100	90	80	90	80	90	80
Temperature, C	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100
O ₂ , vol-%	3	3	3	3	3	3	3
Test no.	15	16	17	18	19	20	21
Sample	BL	BL	BL	BL	BL	BL	BL
Share, w-%	100	90	80	90	80	90	80
Temperature, C	900	900	900	900	900	900	900
O ₂ , vol-%	10	10	10	10	10	10	10

BL = black liquor (Softwood or hardwood? Maybe softwood if mixing with bark?)

WC = wood chips

Bark = bark from same kind of wood as BL was made from (see above)

Tests

1 - 7 tests with 3% O₂ at 900C

8 - 14 tests with 3% O₂ at 1100C

15 - 21 tests with 10% O₂ at 900C

Realisation

The combustion tests and evaluation work will be done by the Process Chemistry Centre/Laboratory of Inorganic Chemistry at Åbo Akademi. The project manager will be Dr. Patrik Yrjas. One lab technician and possible one post graduate student will further participate in the work. The responsible scientist is prof. Mikko Hupa.

Time schedule and reporting

The work will be finished until 30.6.2009 and reported at a common meeting and as a presentation handout (including figures and tables). The report will contain data and information on combustion characterization with video (burning stages, diameter changes, any bursting effects etc.), characteristic combustion times (pyrolysis times, char burning times), characteristic swelling, volatile and char carbon, nitrogen oxide formation tendency, and sulphur release tendency.

APPENDIX II

**Mikko Hupa, Patrick Yrjäs, tutkimussuunnitelma:
Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla
höyrynarvoilla pelkistävässä olosuhteissa (in Finnish)**

**Suomen soodakattilyhdistys ry
SOTU 3 –hanke**

**Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla
pelkistävässä olosuhteissa**

Tutkimussuunnitelma 2008-2009
29.8.2008

Mikko Hupa, Patrik Yrjas
Åbo Akademi

1. Tausta

Tämä suunnitelma on tehty aikaisemmin Suomen soodakattilyhdistykselle (SKY) toimitetun Åbo Akademin esiselvityksen pohjalta (Hupa, M., Backman, R. ”Soodakattilan korroosioriskit korkeilla höyryarvoilla – Esiselvitys korroosiomekanismeista ja tutkimustarpeista.” Åbo Akademin raportti SKY:lle 15.10.2002) sekä Åbo Akademin edelliseen suorittaman SOTU-2 hankeen jatkoksi (”Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla, - Tulistinmateriaalien korroosioaltistuskokeet-, Raportti Åbo Akademin laboratoriotöistä v. 2004-2005, 31.10.2005”).

Niitä tutkimustarpeita mitä esiselvitys toi esiin saatiin pitkälti selviteltyä Åbo Akademin edellisessä SOTU II –hankessa, jossa selvitettiin mm kloorin, kaliumin ja sulafaasin roolia korroosioon. Tutkimukset keskitettiin erityisesti kerrostumiin, joissa klooripitoisuus oli varsin pieni (kuten monilla tehtaillakin). Yksi tärkeimmistä tutkimuksen tuloksista oli että jo pienet määrät klooria edistivät korroosiota voimakkaasti myös korkeaseosteisilla teräksillä. Kokeissa kaasukehä oli koko ajan hapettava, eli pelkistäviä olosuhteita ei tutkittu.

Esiselvityksen johtopäätös pelkistävien olosuhteiden vaikutuksesta tulistinkorroosioon oli kuitenkin seuraava:

- Pelkistävien olosuhteitten vaikutus korroosioon. Carry-over-partikkelien mukanaan tuoma palamaton hiili aiheuttaa pelkistävät olosuhteet kerrostumaan, minkä on todettu voimistavan korroosiota huomattavasti. Tätä kannattaa tutkia myös laboratorio-olosuhteissa tarkoituksena selvittää pelkistävän kehän vaikutus eri tyyppisillä suolaseoksilla”

Tässä suunnitelmassa ehdotammekin jatkoselvitystä, jossa keskitytään pelkistävien olosuhteiden korroosiovaikutuksen kartoittamista samantyyppisillä suoloilla ja teräksillä kuin SOTU II hankkeessa.

2. Koejärjestelyt

Koejärjestelmä ja laitteisto on sama kuin aiemmassa SOTU 2 projektissa käytetty laitteisto, mutta ohjelma aloitetaan sopivien olosuhteitten testaamisella. Uutena aikaisempaan verrattuna järjestelmässä on pelkistävän kehän hallinta sekä parempi korrosionopeuden määrittely.

Menetelmää on kehitetty niin että tuloksista voidaan nyt lukea sekä korroosiokerrospaksuus että korroosion aiheuttama teräshäviö. Tämän on mahdollistanut teräskoepalan osittainen suojaaminen tulikitti-suojalla jonka alla korroosiota ei laajemmin tapahdu. Tällöin saadaan aikaan korrodoimaton pinta joka edustaa lähtötilannetta ennen korroosioaltistusta ja mahdollistaa teräshäviön mittaamisen korroosioaltistuksen jälkeen.

3. Suolaseosten valinta, syntetisointi ja karakterisointi.

Kokeisiin valitaan neljä suolaseosta niistä kuudesta joita käytettiin SOTU 2 projektissa. Valinta tehdään yhdessä projektin johtoryhmän kanssa. Päähuomio kiinnitetään nyt pelkistäviin olosuhteisiin alhaisilla klooritasoilla.

Seokset syntetisoidaan ja niiden sulamiskäyttäytyminen selvitetään ÅA:n teoreettisella sulamismallilla samalla tavalla kuin SOTU 2 –projektissa.

Saavuttaaksemme sopivat pelkistävät olosuhteet korroosioaltistuksien aikana, suolakerrokseen sekoitetaan mukaan sopiva määrä laboratorio-olosuhteissa tuotettua mustalipeäkoksia.

4. Korroosiokokeet laboratoriuunissa

Kokeita tehdään pelkistävissä olosuhteissa siten että kaasukehään lisätään hiilimonoksidia typen lisäksi ja suolakerrokseen sekoitetaan sopivia määriä laboratorio-olosuhteissa tuotettua mustalipeäkoksia

- Koemateriaalit: 4 terästä SOTU 2 projektista (sovitaan SKY:n kanssa)
- Koesuolaseokset: n. 4 seosta joihin sekoitettu ML koksia (valitaan SOTU 2 suoloista)
- Koeaika: 1 viikko
- Lämpötilat: 450 °C, 500 °C, 550 °C, 600°C
- Kaasukehä: pelkistävä

- YHTEENSÄ 64 altistusta + 16 toistoa = 80 (4 altistusta + 1 toisto per uuni => 16 uuniviikkoa)

5. Korroosionäytteitten analyysi ja mikroskointi.

Korroosiokokeitten näytteet tutkitaan pyyhkäisyelektroni-mikroskopiaa ja röntgenmikroanalyysia (SEM-EDXA) käyttäen. Tuloksena saadaan korroosio-kerrospaksuus ja teräshäviö eri olosuhteissa, sekä avainalkuaineitten analyysit korroosiomekanismin selvittämistä varten.

Tuloksista päätellään taas erityisesti sulan faasin läsnäolon merkitys korroosioprosessiin, sekä pelkistävien olosuhteiden merkitys korroosioon.

6. Projektin organisointi Åbo Akademiassa

Projektiryhmään Åbo Akademiassa kuuluisivat seuraavat henkilöt:

- Mikko Hupa, vastuullinen johtaja
- Patrik Yrjas, projektipäällikkö
- Jaana Paananen/Hao Wu, laboratoriomittaukset
- Linus Silvander, laboratoriomittaukset ja SEM analysointi
- Rainer Backman, asiantuntija

Myös muita asiantuntijoita osallistuu projektin toteutukseen tarpeen mukaan. Projektiin voidaan myös yhdistää diplomityö tai muu opinnäytetyö mikäli Soodakatilayhdistys r.y. sen hyväksyy.

7. Projektin aikataulu ja kustannusarvio

Projekti voidaan toteuttaa vuoden 2008 loppusyksyn ja vuoden 2009 loppuun mennessä. Projekti raportoidaan yhteisessä kokouksessa ja erillisenä raporttina. Projekti raportoidaan 31.12.2009 mennessä. Projektin työpanos on 4 htkk.

Projektin kustannukset jakautuvat seuraavasti:

Palkat ja kustannukset	19.000 Euro
Tarvikkeet	4.000 Euro
SEM	11.000 Euro
Matkat	1.500 Euro
<u>Muut kustannukset</u>	<u>1.500 Euro</u>
YHTEENSÄ	37.000 Euro

APPENDIX III

**Mikko Hupa, Patrick Yrjäs, tutkimussuunnitelma:
Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla
höyrynarvoilla, tehdasmittaukset (in Finnish)**

**Suomen soodakattilyhdistys ry
SOTU 3 –hanke**

**Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla
- Tehdasmittaukset -**

Tutkimussuunnitelma 2008-2009
01.09.2008

Mikko Hupa, Patrik Yrjas
Åbo Akademi

1. Tausta

Tämä suunnitelma on tehty aikaisemmin Suomen soodakattilyhdistykselle (SKY) toimitetun Åbo Akademin esiselvityksen pohjalta (Hupa, M., Backman, R. ”Soodakattilan korroosioriskit korkeilla höyryarvoilla – Esiselvitys korroosiomekanismeista ja tutkimustarpeista.” Åbo Akademin raportti SKY:lle 15.10.2002) sekä Åbo Akademin edelliseen suorittaman SOTU-2 hankeen jatkoksi (”Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla, Tuistinkorroosion sondimittaukset, Raportti Åbo Akademin tehdasmittauksista v. 2005-2006, 30.10.2006”).

Niitä tutkimustarpeita mitä esiselvitys toi esiin tyydytettiin osittain Åbo Akademin edellisessä SOTU II –hankessa, jossa suoritettiin korrosiomittaukset kolmessa tehtaassa. Yksi tulos oli se, että tehdasmittauksissa saavutetut korroosiokerrospaksuudet vastasivat suuruusluokalleen niitä korrosiokerroksen kasvunopeuksia, joita mitattiin laboratorio-olosuhteissa. Myös korrosiokerroksen rakenne ja kemia olivat samankaltaisia. Tämä tulos oli mielenkiintoinen kun kuitenkin kattilan savukaasukanavasta ilmajähdytetyllä sondilla tehdyt korrosioaltistukset poikkeavat laboratoriokokeista usealla tavalla:

- sondikerrostumaan syntyy kattilakokeissa voimakas lämpötilagradientti, teräksen pinnalta kerrostuman ulkopinnalle asettuu tyypillisesti 300°C lämpötilaero. Tällainen lämpötilagradientti puuttuu kokonaan laboratoriossa isotermisesti tehdyistä altistuskokeista.

- sondikerrostuma koostuu lentopöly- ja carry-overpölyhiukkasista, joiden morfologia ja rakenne poikkeavat laboratoriokokeitten synteettisistä esisulatetuista ja jauhetuista suolaseoksista

- savukaasujen kaasukomponentit CO₂, H₂O, SO₂ ehkä myös CO ja HCl ovat mukana korrosiotapahtumassa, kun taas laboratoriokokeissa kaasukehänä oli ilma.

SOTU 2 –hankkeen kattilamittauksista saatiin kuitenkin vain rajoitetusti onnistuneita näytteitä, joten sondikorroosion ja laboratoriokorroosion kunnollinen vertailu ei ollut mahdollista.

Åbo Akademi tarjoutuu nyt suorittamaan valikoituja uusi kattilamittauksia, joiden perusteella saadaan varmempi käsitys siitä kuinka hyvin laboratoriokokeitten tuloksia voidaan soveltaa tulistimen todelliseen korroosioalttiuteen. Mittauksilla saadaan myös suoraa kokemustietoa valikoitujen seostettujen teräslaatujen korroosionopeudesta kattiloitten tulistinvyöhykkeellä.

2. Näytteenkeräyslaitteisto

Åbo Akademi tarjoutuu tekemään näytteenkeräyslaitteiston kattiloilla tehtäviä pitemmän ajan sondikokeita varten. Laitteistoon kuuluu erityinen ilmajäähdytetty näytteenkeräysputki, jonka pintalämpötilaa voidaan säädellä. Putken pintaan synnytetään hallitulla ilmajäähdytyksellä n. 100°C lämpötilagradientti, jolloin samalla sondilla voidaan tutkia korroosiota laajalla lämpötila-alueella. Kullekin kokeiltavalle materiaalille tehdään oma sondi. Tutkittavat pinnat tarkkuussorvataan siten että putken seinämäpaksuus ja täten korroosionopeus voidaan määrittää altistuksen jälkeen. Tutkittavia materiaaleja on 3.

Sondiin liittyvä ilmajäähdytysjärjestelmään ÅA:lla on laitteistot olemassa. Myös sondikokeitten käytännön suoritukseen, mukaan luukien sondien asennus kattilalla ja näytteitten käsittely ja analyysiin toimittaminen, ÅA:lla on henkilökunta olemassa.

3. Näytteitten keräys

Näytteitä kerätään yhdessä keräysjakossa, n. 1000 tuntia per kattila, maks kolmella kattilalla. Projektin johtoryhmä valitsee mukaan otettavat kattilat. Toivottavaa olisi että ainakin yhdellä kattilalla carry-overin määrä on poikkeuksellisen vähäinen (arvio perustuisi aiempiin carry-over mittauksiin) ja kloori- ja kaliumtaso alhainen. Eli kattila antaisi mahdollisuudet mahdollisimman korkeisiin materiaalilämpötiloihin.

Kunkin jakson välissä tehdään edellisen jakson tulosten perusteella yksityiskohtaisemmat suunnitelmat seuraavaan jaksoon.

4. Sondinäytteiden analyysi

Sondinäytteet analysoidaan SEM-EDXA-tekniikalla ja erityisesti määritetään korroosionopeus eri lämpötilavyöhykkeissä putken eri kohdissa sekä myös erikseen sekä

otsa- (windward) että niskapuolelta (leeward). Samoin analysoidaan putken pinnan kerrostumat molemmilta puolin putkea.

5. Projektin organisointi Åbo Akademiassa

Projektiryhmään Åbo Akademiassa kuuluisivat seuraavat henkilöt:

- Mikko Hupa, vastuullinen johtaja
- Patrik Yrjas, projektipäällikkö
- Tor Laurén, tehdasmittaukset
- Linus Silvander, SEM analysointi
- Rainer Backman, asiantuntija

Myös muita asiantuntijoita osallistuu projektin toteutukseen tarpeen mukaan. Projektiin voidaan myös yhdistää diplomityö tai muu opinnäytetyö mikäli Soodakatilayhdistys r.y. sen hyväksyy.

6. Projektin aikataulu ja kustannusarvio

Projekti voidaan toteuttaa vuoden 2009 aikana. Projekti raportoidaan yhteisessä kokouksessa ja erillisenä raporttina. Projekti raportoidaan 31.03.2010 mennessä.

Projektin kustannukset jakautuvat seuraavasti:

Palkat ja kustannukset	16.000 Euro
Tarvikkeet (sondien valmistus)	4.500 Euro
SEM	12.000 Euro
Matkat	5.000 Euro
<u>Muut kustannukset</u>	<u>1.500 Euro</u>
YHTEENSÄ	39.000 Euro/kattilamittaus

APPENDIX IV

Clyde Bergemann: SMART Flux Sensors

Clyde Bergemann GmbH, Schillwiese 20, D-46485 Wesel

Oy Metsä-Botina AB
Mr. Dr. Keijo Salmenoja
Process Development
Postfach 165

FIN-26101 Rauma

Offer-No: A0317/08-080820
Sales Manager: Dmitri Mousko
Dial: +49 (0) 281/815-318
eMail: dmousko@cbw.de

Your ref. Your message dated Our ref. Extension Date
20.08.2008

Your Inquiry No , dated Aug. 20,2008, our offer no. A0317/08-080820, SMART Flux Sensors/Metsä-Botina

Dear Mr. Salmenoja,

We thank you for this enquiry and below you will find our offer on the basis of our sales conditions as follows:

We can offer you SMART FLUX sensors for boiler wall with following specification:

- Complete mounted, internal cabling, ready for installation (especially coordinated with the parameters of the furnace),
- Two pairs of thermocouples located on the crown of the boiler tube directed to the fire side, the installed second pair of thermocouple is because of redundancy reasons,
- Internal heat resistant cabling completed ready for connection on central connection box,
- Calibration work of SMART FLUX Sensors in order to assure a correct collection of data.

The SMART Flux Sensor is individually manufactured and calibrated for each boiler. Five original 400mm pieces of boiler tube are required for manufacturing of two sensors.

Pos. 1

2 SMART Flux Sensors

The SMART Flux Sensor is individually manufactured and calibrated for each boiler. The sensor is manufactured on a piece of tube from the evaporator wall which is still with water or steam flow on the inside after installation into the boiler. There are two pairs of thermocouples located on the crown of the boiler tube directed to the fire side. The installed second pair of thermocouple is because of redundancy reasons.

There are different types of SMART Flux Sensors for tangential type of boilers and membrane designed furnaces.

The Clyde Bergemann SMART Flux Sensor has a reputation as a reliable measurement tool from more than 1.800 installations.



Zentrale / Head Office:	Clyde Bergemann GmbH · Schillwiese 20 · D-46485 Wesel Tel./Phone: (+49) 281 / 815 - 0 · Telefax: (+49) 281 / 537 68 · http://www.cbw.de		
Gesch.- F / President:	Dipl.-Ing. Franz Bartels (Vorsitzender / CEO), Dipl.-Ing. Bernhard Rogalla Reg.-Gericht: Duisburg, Handelsreg.: HRB 11 205 Ust./VAT Id.-No. DE 81 11 29 695 Finanzamt Wesel: 130/5916/0276		
Bank	Kto. / Acc.:	BLZ:	IBAN:
Commerzbank AG	132415100	35640064	DE91 3564 0064 0132 4151 00
Deutsche Bank AG	010835700	35070030	DE22 3507 0030 0010 8357 00
Dresdner Bank AG	302116600	35080070	DE24 3508 0070 0302 1166 00
			SWIFT:
			COBA DE FF 356
			DEUT DE DE 350
			DRES DE FF 356

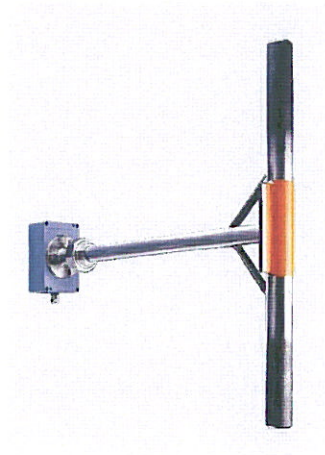


Fig. 1 SMART Flux Sensor

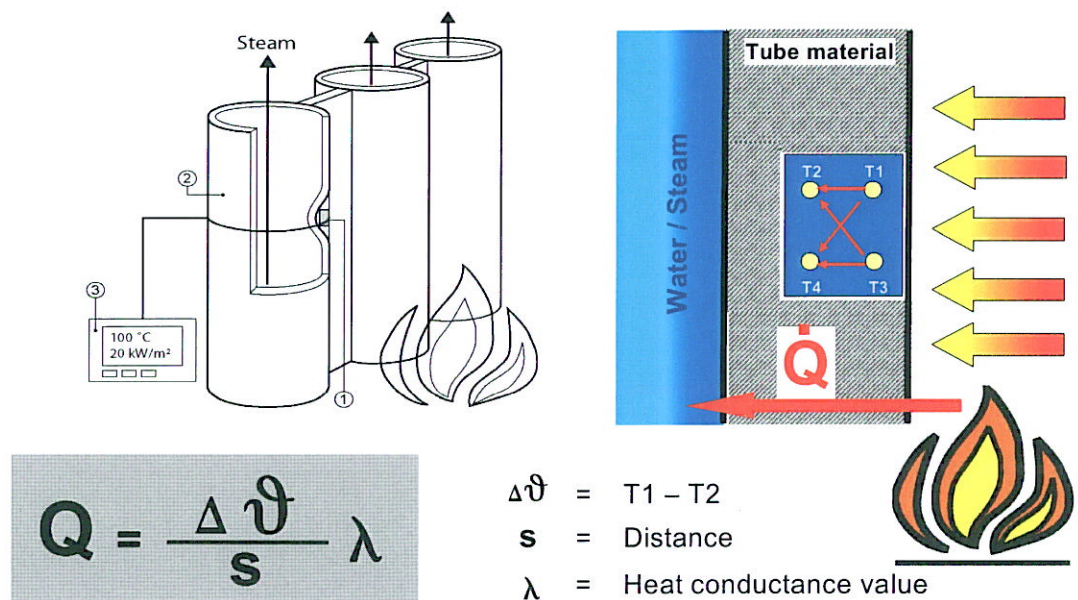


Fig.2 Working principle of SMART Flux sensor

The SMART Flux Sensor delivers a "delta T" signal which is then calculated in the optimisation software into a heat flux value.

The SMART Flux Sensor also delivers a temperature signal of the tube wall metal temperature on the crown of the tube directed to the fire side.

The SMART Flux Sensor is continuously in operation.

Pos. 2 2 SMART Flux Sensor Calibration
Calibration of the SMART Flux Sensor

Pos. 3 1 Multiplexer
Multiplexer for SMART Flux sensors
Data acquisition system reads the signals from SMART Flux sensors every second. A .txt file is recorded with archive data. TCP/IP protocol is supported for the data transfer to DCS system. Data can be readed per installed modem (phone connection is required).
Rack mounted PC included.

Pos. 4 1 Comissioning

- Commissioning of the SMART FLUX Sensors
- Optimisation of the control and analysing structure
- Commissioning of the system

Commissioning requires approx. 3 days (3x950 =2850 Euro).

Based on:

- 10-hour-day, monday till saturday (day-shift)
- Incl. costs for accomodation and food
- Travel expenses: to be charged additionally.

Travelling costs:

- Flight costs approx. 1000 euro,
- Accomodation costs approx. 450 Euro,

Note:

If services are required at special times like
overtime
at night time
on weekends
on holidays

we reserve the rights to charge you with the corresponding rates.

Sensor field cabling and mounting costs are not included.

Pos. 6 Freight, acc. to INCOTERMS 2000
- Delivery delivered duty unpaid "PLACE OF DESTINATION" (DDU)
- Packing costs are included.



Zentrale / Head Office: Clyde Bergemann GmbH · Schillwiese 20 · D-46485 Wesel
Tel./Phone: (+49) 281 / 815 - 0 · Telefax: (+49) 281 / 537 68 · <http://www.cbw.de>
Gesch.- F / President: Dipl.-Ing. Franz Bartels (Vorsitzender / CEO), Dipl.-Ing. Bernhard Rogalla
Reg.-Gericht: Duisburg, Handelsreg.: HRB 11 205 Ust / VAT Id.-No. DE 81 11 29 695 Finanzamt Wesel: 130/5916/0276

Bank	Kto. / Acc.:	BLZ:	IBAN:	SWIFT:
Commerzbank AG	132415100	35640064	DE91 3564 0064 0132 4151 00	COBA DE FF 356
Deutsche Bank AG	010835700	35070030	DE22 3507 0030 0010 8357 00	DEUT DE DE 350
Dresdner Bank AG	302116600	35080070	DE24 3508 0070 0302 1166 00	DRES DE FF 356

Pos.	Pcs.	Article	Price/Pcs. Euro	Price Euro	Option Euro
1	2	SMART Flux Sensors	7.780 ,--	15.560,--	
2	2	SMART Flux Sensor Calibration	320 ,--	640,--	
3	1	Multiplexer	13.250 ,--	13.250,--	
4	1	Commissioning	4.300 ,--	4.300,--	
6	1	Freight, acc. to INCOTERMS 2000	600 ,--		600,--
Total price based on delivery in 2008 :				33.750 ,--	600 ,--

Mechanical Guarantee:

Our liability to replace free of charge any of our materials and/or elimination of failures in our execution at the place of delivery according to the specified conditions, covers a period of 12 months after taking over, but not longer than 24 months after delivery.

Parts of wear and tear are generally excluded of this guarantee.

The delivered goods have to be stored properly and not to be damaged before assembly or erection work.

We are not liable for defects resulting from faulty installation, defects exterior to our scope of supply and such resulting from using our products under conditions of which they are not supplied.

Furthermore, our liabilities are only valid with regard to faulty materials supplied by us and faulty workmanship done by us. Moreover, our liability covers only the repair or replacement of our parts.

Any liability irrespective of whether based on contract, tort (including negligence) or otherwise, for any indirect and/or consequential losses or damages other than to the equipment such as without limitation lost profits, lost production or lost business opportunities is excluded.

In case that required elements of our products are specified which are not of our experienced materials, our performance guarantee is limited to that of our sub-supplier.

Other liabilities on our part are only possible if expressed and confirmed by us.

Delivery time:

02 months after receipt of the order and final confirmation of all technical details.

Documentation will be provided acc. Clyde Bergemann-standard on Clyde Bergemann-forms.

Included in our scope of supply are max. 3 copies DIN A4.

Any other design or further copies of the documentation can be delivered against extra charge.

As-build electr. Documentation appr. six weeks after final commissioning.

The Prices:

Net, ex works, packing not included.

The costs for packing and freight are indicated separately.

Parts indicated as "unmounted", have to be mounted at site by others.

(EG 1993)

Our prices are to the exclusion of Value Added Tax.

We will not charge for German VAT given that we receive confirmation from you on accepting the contractual supplies and services outside of the Federal Republic of Germany and their commercial use in your company.



Zentrale / Head Office: Clyde Bergemann GmbH · Schillwiese 20 · D-46485 Wesel
Tel./Phone: (++49) 281 / 815 - 0 · Telefax: (++49) 281 / 537 68 · <http://www.cbw.de>

Gesch.- F / President: Dipl.-Ing. Franz Bartels (Vorsitzender / CEO), Dipl.-Ing. Bernhard Rogalla
Reg.-Gericht: Duisburg, Handelsreg.: HRB 11 205 Ust / VAT Id.-No. DE 81 11 29 695 Finanzamt Wesel: 130/5916/0276

Bank	Kto. / Acc.:	BLZ:	IBAN:	SWIFT:
Commerzbank AG	132415100	35640064	DE91 3564 0064 0132 4151 00	COBA DE FF 356
Deutsche Bank AG	010835700	35070030	DE22 3507 0030 0010 8357 00	DEUT DE DE 350
Dresdner Bank AG	302116600	35080070	DE24 3508 0070 0302 1166 00	DRES DE FF 356

Not included are:

- Local instruments
- Field cabling, cable glands
- Erection/installation work on site
- Value Added Tax
- Customs, duties, fees and all other taxes

Remarks:

Offered goods are manufactured acc. to German standards, i.e. DIN, TÜV, VDE, IEC, etc.

Payment:

30 % - at order confirmation
70 % - on delivery and receipt of invoice.

Validity of quotation:

Validity of our quotation : 3 month.

We hope that our offer will be satisfactory for you and we are looking forward with interest to your order resp. comments.

With kind regards

Two handwritten signatures in blue ink. The signature on the left is cursive and appears to be 'C. Bergemann'. The signature on the right is more stylized and appears to be 'i.V. U. X'.

Clyde Bergemann GmbH

APPENDIX V

**Boildec Oy, tutkimussuunnitelma:
Tulipesämateriaalinen kenttätutkimus (in Finnish)**

Soodakattilayhdistys

25.8.2008

TULIPESÄMATERIAALIEN KENTTÄTUTKIMUS

Tausta

Eräs keino soodakattiloiden rakennusasteen nostossa on kattiloiden käyttöpaineen korotus. Kun kattiloiden painetta korotetaan nykyisestä noin 100 barista esimerkiksi 160 bariin, nousee höyrystymislämpötila – ja höyrystinmateriaalien lämpötilat - noin 30°C. Tulipesäputkien lämpötilat tulipesän puolella ovat tällöin n. 400°C kohoten hitaasti käytön aikana, kun kattilaputkien sisäpinnalle kertyy aikaa myöten liukenemattomien epäpuhtauksien, kuten raudan oksidien, muodostumaa kerrostumaa. Lämpötilat saattavat olla tätä korkeampia myös, jos tulipesän seiniin kohdistuva paikallinen lämpökuorma on suurempi kuin 250 kW/m².

Soodakattiloiden tulipesäputkien korroosionkestävyys on nykyisin varmistettu käyttämällä tulipesässä ruostumattomalla teräksellä pinnoitettuja hiiliteräsputkia. Yleisimpiä pinnoitteina käytettyjä teräslaatuja ovat 3R12 (304L) ja San38. Varsinkin San38 on tähänastisten käyttökokemusten mukaan tehokas suoja korroosiota vastaan nykyisissä soodakattiloissa, mutta varmuutta siitä, kestääkö San38 korrodoitumatta myös korkeapaineisissa soodakattiloissa, ei ole.

Pinnoitteiden korroosiokestävyys korkeapaineisten soodakattiloiden käyttöolosuhteissa pyrittiin varmentamaan Tulevaisuuden Soodakattilat II-hankkeessa tekemällä kenttäkokeita sekä nykyisin käytetyillä 3R12 ja San38 teräksillä että niille vaihtoehtoisilla teräksillä (San36Mo ja San63). Kokeissa pinnoitemateriaalien lämpötila säädettiin korkeapaineisten soodakattiloiden olosuhteita vastaavaksi.

Kenttäkokeiden tulosten mukaan sekä San38 että San36Mo näyttäisivät kestävän tulipesäolosuhteita hyvin materiaalilämpötilojen ollessa noin 440°C, kun taas sekä materiaalien 3R12 ja San63 korroosiokestävyys on selvästi huonompi. Tuloksia voidaan pitää kuitenkin vasta alustavina, sillä kokeiden kesto oli suhteellisen lyhyt, kolme – kuusi viikkoa.

Tavoite

Tutkimuksessa pyritään määrittämään tulipesän lämpökuormat sekä eri pinnoite-terästen korroosionopeudet tulipesäolosuhteissa riittävällä tarkkuudella, jotta korkeapaineisen soodakattilan tulipesän materiaalit voidaan valita niin, että pinnoitteet kestävät koko kattilan käytön ajan ja putkimateriaalien kustannukset ovat kohtuulliset.

Toteutus

Hanke toteutetaan kahdessa osassa:

1. Tulipesän lämpökuormien mittaus
2. Pinnoitemateriaalien kenttäkokeet

Tulipesän lämpökuormien mittaus

Tulipesän lämpökuorma mitataan sekä lipeäruiskuaukkotasolla että tulipesän alaosassa. Mittauksissa käytettävä sondi asennetaan lipeäruiskuaukkoihin ja tulipesäkamera-aukkoihin.

Mittauksia tehdään samoissa kattiloissa joissa tehdään myös pinnoitemateriaalien kenttäkokeet. Alustavan suunnitelman mukaan kattilat, joissa mittauksia ja kokeita tehdään, ovat MB Joutseno, UPM Wisa ja jokin SE:n tehdas.

Mittauksien kesto on 1 – 2 viikkoa/mittaus. Mittausjaksoja voidaan tarvittaessa pidentää. Mittaukset pyritään tekemään kattilan toimiessa täydellä kuormalla.

Mittauksissa käytettävä laitteisto kalibroidaan tunnetulla lämpölähteellä ennen mittauksen tekemistä niin, että voidaan olla varmoja, että lämpövuon mittaus on tarkka.

Pinnoitemateriaalien kenttäkokeet

Kenttäkokeet tehdään lipeäruiskuaukkoihin asennetuilla sondeilla. Sondit ovat rakenteeltaan, toiminnaltaan ja instrumentoinniltaan pääosin samanlaisia kuin aikaisemmissa kokeissa käytetty sondi.

Testattavat materiaalit valitaan hankkeen edessä. Valintaan vaikuttaa mm. materiaalien saatavuus.

Koematriisi on seuraava (kun kaikki testattavat materiaalit voidaan koestaa samassa kokeessa, kuten edellisissä kokeissa):

Kokeen nro	Lämpötila (°C)	Tehdas
1	400	Joutseno
2	420	Joutseno
3	400	Wisa
4	440	Wisa
5	420	SE:n tehdas
6	440	SE:n tehdas

Kokeiden minimikesto on kolme kuukautta, jos putkien pinnoitteiden paksuus ennen ja jälkeen koestuksen voidaan määrittää 0,005 mm tarkkuudella. Jos määrittystarkkuus on heikompi, pitenee kokeiden minimikesto vastaavasti. Vastaavasti, jos määrittäytarkkuus on parempi, voidaan kokeiden kestoa lyhentää.

Tulosten analysointi

Lämpökuormamittauksista raportoidaan mitatut lämpövuot ja kattilan kuorma, käytössä olleet ruiskut, mustalipeän kuiva-ainepitoisuus, käytössä olleiden muiden palavien aineiden virtaukset sekä ilmavirtaukset mittausten aikana.

Kenttäkokeista raportoidaan mitatut sondin lämpötilat kokeiden ajalta sekä koemateriaalien korroosionopeudet, jotka määritetään mittaamalla koemateriaalien paksuus ennen ja jälkeen kokeiden. Mittauksessa huomioidaan oksidikerroksen paksuus, joka määritetään SEM-kuvien perusteella.

Kokeet pyritään järjestämään niin, että korroosionopeuden määrittäysraja on vähintään 0,06 mm/a (tällöin pinnoitteen paksuus pienenee kolmessa kuukaudessa korkeintaan $0,010 \pm 0,005$ mm). Ko. nopeudella materiaalin korroosionopeus on alle 1,2 mm 20 vuodessa.

Kustannukset

Hankkeen kustannukset ovat

- lämpökuorman mittaukset: 19 000 €/tehdas, yhteensä 57 000 €
- kenttäkokeet: 49 000 €/tehdas, yhteensä 147 000 €

Yhteensä 204 000 € (+ alv). Kustannukset sisältävät matkakustannukset.

Aikataulu

Laitteistojen rakentamiseen aikaa varataan neljä kuukautta. Kullakin kattilalla tehtäviin kokeisiin aikaa varataan lämpökuormamittausten osalta kaksi kuukautta ja korroosiotestauksen osalta kahdeksan kuukautta.

Laskutus

Kustannuksista 25 % laskutetaan heti tilauksen saannin jälkeen ja loput 25 % erissä aina kun tilaaja on hyväksynyt tehdaskohtaiset tulosraportit (kun sekä lämpökuormamittauksia että korroosiotestejä tehdään kolmella tehtaalla).

Terveisin Timo Karjunen

APPENDIX VIa

**VTT kirjallisuusselvitys:
Orgaaniset yhdisteet lisäveden ja kattilaveden käsittelyssä (in Finnish)**

Kirjallisuusselvitys: Orgaaniset yhdisteet lisäveden ja kattilaveden käsittelyssä

1 Tausta

Soodakattiloissa kuten myös yleisimmin teollisuuden voimalaitoksissa on käytössä uusia orgaanisia kemikaaleja, joiden soveltuvuudesta keski- ja korkeapaineisiin lieriökattiloihin ei ole saatavissa valmistajista riippumattomia pitkäaikaista kokemustietoa. Käytännössä on kuitenkin havaittu enenevässä määrin ongelmia kattiloiden ja muiden vesi-höyrykierron komponenttien materiaaleissa, kun uusien kemikaalien käyttö on yleistynyt. On mahdollista, että uudet lisä- ja kattilaveden käsittelyyn käytetyt kemikaalit eivät ole teknisiltä ominaisuuksiltaan esim. hydratsiinin ja ammoniakkin veroisia. Toisaalta myös annostuksen määrä ja analysointi vesi-höyrykierrosta saattaa vaatia aikaisempaa suurempaa tarkkuutta siirryttäessä orgaanisiin kemikaaleihin.

Orgaaniset kemikaalit sisältävät hiilivetyketjun tai syklisen hiilivetyrakenteen, jotka yleisesti ottaen ovat termisesti epästabiileja ja hajoavat kattilaolosuhteissa, kuten tulistimien korkeassa lämpötilassa. Syntyneet hajoamistuotteet ovat termisesti stabiilimpia kuin lähtötuotteet. Tyypillisiä hajoamistuotteita ovat lyhytketjuiset orgaaniset hapot ja hiilidioksidi (hapettumismekanismien kautta) ja alkeenit ja aromaattiset yhdisteet (hiiliatomien pelkistymisen kautta). Hiilivetyrakenteen termisen hajoamisen kautta syntyneet hapot ja hiilidioksidi alentavat kattilaveden ja muodostuvan lauhteen (varsinkin ns. ensilauhteen) pH-arvoa. Käytetyt orgaaniset amiinit ovat kuitenkin luonteeltaan alkaloivia ja neutraloivat kattilaveden ja lauhteen happamuutta. Kokonaisuus on monimutkainen ja siihen vaikuttavat ainakin paine, lämpötila, orgaanisten kemikaalien pitoisuudet, veden laatu, muut lisätyt kemikaalit ja em. tekijöiden keskinäiset ristivaikutukset.

Edellä esitettyjen tarkoituksella vesi-höyrykiertoon lisättyjen orgaanisten kemikaalien lisäksi soodakattiloiden vesi-höyrykierrossa korostuu lauhteiden vajaa palautus ja tarvittavan lisäveden runsas määrä. Lisäveden mukana vesi-höyrykiertoon tuleva orgaaninen aines saattaa määrältään olla suurempi kuin lisättyjen kemikaalien. Lisäveden kautta kiertoon tuleva orgaaninen aines on rakenteeltaan huomattavasti heterogeenisempaa kuin orgaanisten kemikaalien sisältämä, ja sen määrä sekä kokojakauma riippuu merkittävästi raakavesilähteestä, vesilaitoksen prosessista ja myös vuodenajasta. Hajoamismekanismien kautta muodostuu kuitenkin jossain määrin lyhytketjuisia orgaanisia happoja ja hiilidioksidia. Suurin osa lisäveden mukana tulevasta orgaanisesta hiilestä (TOC) lienee kuitenkin ei-reaktiivisessä muodossa (NROC – non-reactive organic carbon). Orgaanisen kuormituksen vaikutus on kuitenkin kokonaisuus ja lisäveden kautta potentiaalisesti tulevaa orgaanista kuormitusta tarkastellaan kirjallisuusselvityksessä lyhyesti.

2 Toteutus

2.1 Vaiheet, työpaketit, tehtävät

Projekti on osa Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle - projektia ja sen Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia.

Kirjallisuusselvityksessä käydään läpi Suomessa yleisesti käytössä olevien haihtuvien orgaanisten amiinien (kuten morfoliinin, sykloheksyyliamiinin, etanoliamiinin, aminoetyylipropaanin jne) käyttö ja ominaisuudet, kuten jakautumiskertoimet vesi- ja höyryfaasin välillä. Selvitykseen kootaan raportoidut tiedot em. kemikaalien hajoamisesta korkeissa lämpötiloissa ja paineissa. Kirjallisuudessa ko amineille annetaan termisiä hajoamislämpötiloja jotka ovat niinkin alhaisia kuin 330- 360 °C. Tietojen perusteella tarkastellaan lauhteen ominaisuuksia hajoamistuotteiden ja kyseisen amiinin ominaisuuksien suhteen (esim. hapot, amiinin alkaalisuus ja jakaantumiskerroin). Otetaan myös kantaa voidaanko tietojen perusteella tarkastella tai jopa tehdä oletuksia uusissa korkeapaineisissa kattilalaitoksissa esiintyvien esilämmitin vaurioiden syistä johtuen aminien hajoamislämpötiloista jotka ovat hyvin lähellä korkeapaineisten kattilalaitosten kattilaveden lämpötilaa.

Selvitykseen kootaan raportoituja käyttökokemuksia kohteista, joissa on mitattu todellisissa olosuhteissa syöttöveden, kattilaveden ja kondensaatin ominaisuuksia (hapan johtokyky, pH, kemikaalien pitoisuudet yms.). Tässä yhteydessä pyritään tarkastelemaan käyttöolosuhteissa havaittujen jakaantumiskertoimien/pitoisuuksien suhdetta laboratoriodataan ja todettujen hajoamistuotteiden mahdollista vaikutusta prosessiin.

Lisäksi tarkastellaan mahdollisesti lisäveden mukana tulevan orgaanisen aineen osallistumista em. reaktioihin ja vaikusta esim. kemikaalien annostukseen.

Tulokset raportoidaan 31.12.2008 mennessä, mikäli työ aloitetaan lokakuun 2008 alussa.

2.2 Tulosten hyödyntäminen ja riskit

Selvityksen pohjalta tehdään esitys tarvittavista jatkotutkimuksista.

Kirjallisuusselvityksessä kootaan yhteen toimittaja riippumattomasti käytössä olevien orgaanisten amiinien ominaisuuksia ja niiden käyttöön liittyviä kokemuksia. Eri kemikaaleista saadaan vertailutietoa, jota vasten voidaan peilata osallistujayritysten laitoksilla havaittuja kokemuksia. Selvityksessä tarkastellaan raportoituja käyttökokemuksia, minkä toivotaan antavan kuvaa orgaanisten amiinien käytössä vaikuttavien useiden laitospaikoittain parametrien merkityksestä ja niiden ristivaikutuksista, joiden suhteen kemikaalien käytettävyyttä soodakattila-olosuhteissa tulee arvioida.

Riskinä on kirjallisuudessa raportoitujen tulosten puutteellisuus (esim. mittaukset liuksilla, joissa vain yksi komponentti) siten, että todellisen kattilaveden tai syöttöveden ominaisuudet poikkeavat käytetyistä koeolosuhteista niin merkittävästi, että tulokset eivät ole sovellettavissa käytäntöön. Kokeet on usein tehty myös olosuhteissa, joissa pintojen geometriaa, erilaisten kerrostumien ja lämpövuon vaikutusta ei ole otettu huomioon. Lisäksi koeliuosten väkevyys saattaa poiketa huomattavasti käyttöolosuhteista, jolloin dissosioitumisesta ja kemikaalien hajoamisesta yms. johtuvat epälineaariset vaikutukset, saattavat vääristää tulosten soveltamista.

2.3 Organisointi

Projektiryhmään kuuluvat:

- erikoistutkija Jouko Hildén ja
- erikoistutkija Pekka Pohjanne

Reijo Hukkanen (Stora Enso) toimii työn ohjaajana, yhteyshenkilönä ja Soodakattila-yhdistyksen edustajana.

APPENDIX VIb

**VTT tarjous kirjallisuusselvitys:
Orgaaniset yhdisteet lisäveden ja kattilaveden käsittelyssä (in Finnish)**



Kirjallisuusselvitys: Orgaaniset yhdisteet lisäveden ja kattilaveden käsittelyssä

| Asiakas: Suomen Soodakattilayhdistys ry

Suomen Soodakattilayhdistys ry.
Outi Pisto / Reijo Hukkanen
PL 4
01621 Vantaa

Viite KTR:n kokous 28.08.2008

Kirjallisuusselvitys: Orgaaniset yhdisteet lisäveden ja kattilaveden käsittelyssä

Kohde Tarjoamme liitteen 1 tutkimussuunnitelman mukaisen kirjallisuusselvityksen lisä- ja kattilaveden käsittelyyn käytettävistä orgaanisista kemikaaleista, niiden ominaisuuksista, käyttötarkoituksesta ja mahdollisista hajoamistuotteista.

Hinta 17 700,- €

Matkat, majoittuminen ja päivärahat kuuluvat selvityksen hintaan. Työhön on laskettu sisältyväksi kaksi laitosvierailua Suomessa.

Hintoihin lisätään kulloinkin voimassa oleva arvonlisävero.

Laskutus Työstä laskutetaan 30 % ennakkolaskuna ja loppuosa, kun työ on tehty ja kirjallinen raportti on toimitettu asiakkaalle.

Maksuehdot Maksuaika on 21 pv laskun päiväyksestä. Viivästyskorko on korkolain mukainen.

Toimitusaika Työ suoritetaan 3 kuukauden sisällä tilauksesta.

Raportointi Tulokset raportoidaan 31.12.2008 mennessä, edellyttäen että työ päästään aloittamaan lokakuun 2008 alussa.

Muut ehdot Tässä tarjouksessa määriteltyjen ehtojen lisäksi tarjoukseen sovelletaan liitteenä olevia VTT:n yleisiä sopimusehtoja.

Tätä tarjousta tai sen sisältämiä tietoja saa hyödyntää vain VTT:n ja tarjouksen saajan välisessä suhteessa.

Voimassaolo

Tarjouksemme on voimassa edellä mainituin ehdoin 30.10.2008 saakka. VTT laatii tilausvahvistuksen, jos tilaus poikkeaa tarjouksesta tai tilaus on suullinen. Näissä tapauksissa tilaus astuu voimaan, kun VTT on sen vahvistanut.

Yhteyshenkilö

VTT:ssä asiaa hoitaa Jouko Hildén, puhelin: 040-5050 489, sähköposti: jouko.hilden@vtt.fi.

Keräämme jatkuvasti asiakaspalautetta toimintamme kehittämiseksi. Otamme mahdollisesti Teihin yhteyttä kysyäksemme mielipidettänne tästä tarjouksesta ja mahdollisesta toimeksiannosta.

VTT



Liisa Heikinheimo
Tutkimuspäällikkö



Jouko Hildén
Erikoistutkija

LIITTEET Tutkimussuunnitelma
 VTT:n yleiset sopimusehdot

ALV rek.
ALV-numero FI02446794



APPENDIX VII

Sandvik materials Sanicro 25 and Sanicro 69

Seamless tube and pipe

Sandvik Sanicro 25



Current Issue at: 2008-09-17 13:29:19. Cancels all previous editions

General description

Sandvik Sanicro 25 is an austenitic 22Cr25NiWCoCu stainless steel material with excellent high temperature properties, designed for use in advanced pulverized coal fired steam boilers.

The grade is characterized by:

- Very high creep strength
- High oxidation resistance
- High structural stability
- Good fabricability

Chemical composition (nominal) %

C max	Si	Mn	P max	S max	Cr	Ni	W	Co	Cu	Nb	N
0.1	0.2	0.5	0.025	0.015	22.5	25	3.6	1.5	3.0	0.5	0.23

Standards

Sandvik Grade: Sanicro 25

UNS: S31035

Product standards

Seamless tube and pipe: ASTM A213, ASTM A312

Approvals

- European Particular Material Appraisal (PMA)
- VdTÜV material data sheet 555, will be issued in spring 2008
- The American Society of Mechanical Engineers (ASME) Boiler and Pressure Vessel Code, Section I and Section VIII, is applied for

Forms of supply

Sandvik Sanicro 25 is supplied as cold pilgered solution annealed and white-pickled or bright annealed seamless tubes, in common reheater and superheater boiler tube dimensions.

The VdTÜV-material datasheet 555 is valid for outside diameter 25mm to 114.3mm and wall thickness 3mm to 14mm.

Mechanical properties

At 20 °C (68 °F)

Annealed condition

Metric units

Proof strength $R_{p0.2}$ MPa min.	$R_{p1.0}$ MPa min.	Tensile strength R_m MPa	Elong. 2" % min	Hardness Vickers approx.
310	355	680	40	185

1 MPa = 1 N/mm²

Imperial units

Proof strength $R_{p0.2}$ ksi min.	$R_{p1.0}$ ksi min.	Tensile strength R_m ksi	Elong. 2" % min	Hardness Vickers approx.
45.0	50.0	99.0	40	185

a) $R_{p0.2}$ and $R_{p1.0}$ correspond to 0.2% offset and 1.0% offset yield strength, respectively.

At higher temperatures

Annealed condition

Metric units

Temperature, °C	Proof strength $R_{p0.2}$ MPa min	$R_{p1.0}$ MPa min	Tensile strength R_m MPa
100	250	315	625
200	225	255	575
300	210	240	560
400	200	225	550
500	195	215	535
600	180	205	500
700	180	195	455
800	180	195	355

Imperial units

Temperature, °F	Proof strength $R_{p0.2}$ ksi min	$R_{p1.0}$ ksi min	Tensile strength R_m MPa
200	38.6	45.0	91.1
400	33.0	38.0	84.1
600	29.7	33.9	80.9
800	28.1	31.8	79.2
1000	27.5	30.8	76.4
1200	27.0	29.9	70.1
1400	26.0	28.4	57.9

Impact strength

Due to its austenitic microstructure, Sandvik Sanicro 25 has very good impact strength, both at room temperature and at cryogenic temperatures.

Tests demonstrate that the steel fulfils the requirements (60J (44ft-lb) at -196°C (-320°F)) according to the European standards EN 13445-2 (UFPV-2) and EN 10216-5.

Creep strength

Creep rupture strength 10 000 h, calculated figures

Metric units

Imperial units

Temperature, °C	MPa	Temperature, °F	ksi
500	500	900	78.0
550	380	1000	60.0
600	310	1100	45.0
650	230	1200	32.0
700	145	1300	21.0
750	85	1400	12.0
800	50		

Creep rupture strength 100 000 h, calculated figures

Metric units

Imperial units

Temperature, °C	MPa	Temperature, °F	ksi
500	405	900	65.0
550	325	1000	49.0
600	230	1100	36.0
650	155	1200	24.0
700	95	1300	15.0
750	50	1400	8.0
800	25		

Physical properties

Density.....8.1 g/cm³; 0.29 lb/in³

Thermal conductivity

Temperature, °C	W/(m °C)	Temperature, °F	Btu/(ft h °F)
20	12	68	7
100	13	100	7
200	15	200	7.5
300	16	400	9
400	18	600	10
500	20	800	11
600	22	1000	12
700	23	1200	13
800	25	1400	14.5

900	27	1600	15.5
1000	28	1800	16.5
1100	30	2000	17.5

Specific heat capacity mean values

Temperature, °C	J/(kg °C)	Temperature, °F	Btu/(lb °F)
20	470	68	0.11
100	485	100	0.11
200	500	200	0.12
300	520	400	0.12
400	535	600	0.12
500	555	800	0.13
600	570	1000	0.13
700	585	1200	0.14
800	605	1400	0.14
900	620	1600	0.15
1000	640	1800	0.15
1100	665	2000	0.16

Resistivity

Temperature, °C	μΩm	Temperature, °F	μΩinch
20	0.98	68	38.6

Thermal expansion mean values in temperature ranges

Temperature, °C	x10 ⁻⁶ Per °C (μm/m °C)	Temperature, °F	Per °F
30-100	14.5	86-100	8
30-200	15.5	86-200	8
30-300	16	86-400	8.5
30-400	16	86-600	8.5
30-500	16.5	86-800	9
30-600	16.5	86-1000	9
30-700	17	86-1200	9.5
30-800	17	86-1400	9.5
30-900	17.5	86-1600	9.5
30-1000	18	86-1800	10
30-1100	18.5	86-2000	10

Thermal expansion mean values in temperature ranges

Temperature, °C	x10 ⁻⁶ Per °C (μm/m °C)	Temperature, °F	Per °F
100-100	16	100-200	8
200-300	16.5	200-400	8.5
300-400	16.5	400-600	9
400-500	17	600-800	9.5
500-600	18	800-1000	10
600-700	19	1000-1200	10.5
700-800	19.5	1200-1400	11
800-900	20	1400-1600	11
900-1000	21	1600-1800	11.5
1000-1100	23.5	1800-2000	12

Modulus of elasticity (x10³)

Temperature, °C	MPa	Temperature, °F	ksi
20	180	68	26.1

Corrosion resistance

Hot Corrosion

Sandvik Sanicro 25 has very good resistance to hot corrosion in a coal ash environment.

Oxidation tests in air, performed as both isothermal tests at 650°C and 750°C for 1000, 2000 and 3000 hours and discontinuous tests with cooling to room temperature after 24, 50, 100, 200, 500, 1000, 1500, 2000 and 3000 hours, show a very low mass rate change.

Oxidation tests in aqueous steam at 600°C and 700°C for 500 and 1000 hours respectively, showed that Sandvik Sanicro 25 has very good oxidation resistance.

Heat treatment

Tubes are delivered in the heat treated condition. If additional heat treatment is needed due to further processing, the following is recommended.

Solution annealing

1180-1250°C (2155-2280°F) and quenched.

Contact Sandvik for advice regarding further heat treatment issues.

Welding

The weldability of Sandvik Sanicro 25 is good. Recommended welding method is TIG. Preheating and post-weld heat treatment are not normally necessary.

The welding of high alloyed fully austenitic steels calls for special cleanliness. Joint surface and filler metals have to be free from grease, dirt and other impurities. If necessary, the welding zone should be thoroughly cleaned with a suitable solvent, e.g. acetone.

The welding of fully austenitic steels often entails the risk of hot cracking in the weld metal, particularly if the weldment is under constraint. To reduce this risk, the welding should be carried out with a low heat input, $< 1.0 \text{ kJ/mm}$ and an interpass temperature $< 100^\circ\text{C}$.

As filler metal for gas-shielded arc welding wire of alloy 617 mod. is recommended.

A matching Sandvik Sanicro 25 filler metal is currently under development. TIG wire in 2.0 and 2.4mm diameter is available for testing. A VdTÜV-Kennblatt for the filler metal will be applied for.

Bending

Heat treatment after cold bending is not normally necessary, but this point must be decided with regard to the degree of bending and the operating conditions. Heat treatment, if any, should take the form of stress relieving or solution annealing. In the PMA - European Particular Material Appraisal - a post bend heat treatment is recommended if cold deformation exceed 15% or for $R/D \leq 3,33$.

Hot bending is carried out at $1100-850^\circ\text{C}$ ($2000-1600^\circ\text{F}$) and should be followed by solution annealing.

Applications

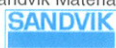
The high creep strength of Sandvik Sanicro 25 combined with its good corrosion resistance makes it an extremely suitable option for use in superheaters and reheaters in advanced coal fired power boilers. Use in high temperature applications in other types of steam boilers employing different fuel types is also possible. The material has been specifically developed for use at material temperatures up to around 700°C .

Disclaimer

Recommendations are for guidance only, and the suitability of a material for a specific application can be confirmed only when we know the actual service conditions. Continuous development may necessitate changes in technical data without notice.

This data sheet is only valid for Sandvik material. Other material, covering the same international specifications, does not necessarily comply with the mechanical and corrosion properties presented in this datasheet.

A document from the Sandvik Materials Technology web-site.



Seamless tube and pipe

Sandvik Sanicro 69



Current Issue at: 2008-09-17 13:30:00. Cancels all previous editions

General description

Austenitic nickel-chromium-iron alloy UNS N06690

Sandvik Sanicro 69 is an austenitic nickel-chromium-iron alloy used primarily for steam generators in nuclear power plants (PWR). For this application it is used in the "thermally treated" condition. This treatment results in chromium carbide precipitation at the grain boundaries but no significant chromium depletion.

For the steam generator application the material is characterised by:

- extremely high resistance against stress corrosion cracking in primary side PWR water conditions
- improved pitting corrosion resistance in chloride containing solutions compared with Alloy 600
- good corrosion resistance in caustic environments

For other applications the material is characterised by:

- excellent performance in nitric acid solutions
- very good resistance against high temperature oxidation

The material has also:

- good structure stability
- good weldability

Chemical composition (nominal) %

C	Si max	Mn max	P max	S max	Cr	Ni	Fe
0.02	0.5	0.5	0.020	0.015	30	60	10

Normally the Co-content is max 0.05%. Lower contents can be specified after agreement.

Standards

Sandvik Grade: Sanicro 69

UNS: N06690

W Nr.: 2.4642

AFNOR: NC 30FE (RCCM)

Products standards

Seamless condenser and heat exchanger tubes: ASTM B163

Seamless tube and pipe: ASTM B167

Approvals

ASME Boiler and Pressure Vessel Code Case N-20 and N-474.

AFCEN RCCM M4105

For steam generator applications Sanicro 69 is delivered to the most stringent individual specifications in order to assure maximum reliable performance in nuclear power plants.

Forms of supply

Seamless tube and pipe are supplied in the size range from 1/4" O.D. (6.35 mm) to 4" O.D. (101.6 mm) in wall thickness from 0.030" (0.9 mm) to 1" (25.4 mm).

Tube and pipe are delivered in the solution annealed and pickled condition.

PWR steam generator tubes are delivered in the bright annealed and thermally treated condition. The thermal treatment involves a treatment in vacuum furnace at about 720°C (1330°F) for normally 10 hours.

Mechanical properties

The following two tables give general nominal values.

At 20°C (68°F)

Proof strength $R_{p0.2}$ MPa min	ksi min	Tensile strength R_m MPa min	ksi min	Elongation $A^{b)}$ % min	Hardness Vickers approx.
240	35	585	85	30	160

1 MPa = 1N/mm²

a) $R_{p0.2}$ corresponds to 0.2% offset yield strength.

b) Based on $L_0 = 5.65 \sqrt{S_0}$ where L_0 is the original gauge length and S_0 the original cross-section area.

At high temperatures

Temperature °C	°F	Proof strength $R_{p0.2}$ MPa min	ksi min	Tensile Strength R_m MPa min	ksi min
100	210	220	31.9	550	79.8
200	390	190	27.5	510	74.0
300	570	187	27.1	495	71.8
400	750	184	26.7	490	71.1
500	930	180	26.1	480	69.6
600	1110	175	25.4	440	63.8
700	1290	150	21.8	340	49.3

For steam generator tubing in the thermally treated condition the following higher proof strength values can be guaranteed.

Temperature °C	°F	Proof strength $R_{p0.2}$ MPa	ksi
20	68	280	40.6
100	210	260	37.7
200	390	240	34.8
350	660	210	30.5

Impact strength

Since Sanicro 69 is a fully austenitic alloy it possesses good toughness down to -196°C (-320°F)

Physical properties

Density.....8.12 g/cm³; 0.293 lb/in³

Specific heat capacity

(Thermally Treated condition)

Temperature, °C	J/(kg °C)	Temperature, °F	Btu/(lb °F)
23	460	73	0.11
100	480	200	0.11
200	495	400	0.12
300	505	600	0.12
400	510	800	0.12
500	520	1000	0.13
600	580	1100	0.14

Thermal conductivity

(Thermally Treated condition)

Temperature, °C	W/(m °C)	Temperature, °F	Btu/(ft h °F)
23	11	73	6.5
100	13	200	7.5
200	14	400	8.5
300	16	600	9.5
400	18	800	10.5
500	19	1000	11.5
600	23	1100	13

Resistivity

Temperature, °C	μΩm	Temperature, °F	μΩinch
20	1.11	68	43.7
100	1.14	200	44.9
200	1.18	400	46.5
300	1.22	600	48.0
400	1.24	800	48.8

Thermal expansion, mean values ($\times 10^{-6}$)
(Thermally treated condition)

Temperature, °C	Per °C	Temperature, °F	Per °F
30-100	13.5	86-200	7.5
30-200	14	86-400	8
30-300	14.5	86-600	8
30-400	15	86-800	8.5
30-500	15.5	86-1000	8.5
30-600	15.5	86-1200	9

Modulus of elasticity ($\times 10^3$)

Temperature, °C	MPa	Temperature, °F	ksi
20	210	68	30.5
100	206	200	30.0
200	201	400	29.1
300	195	600	28.1
400	189	800	27.1
500	182	1000	26.0
600	174	1200	24.8

Corrosion resistance

Stress corrosion cracking

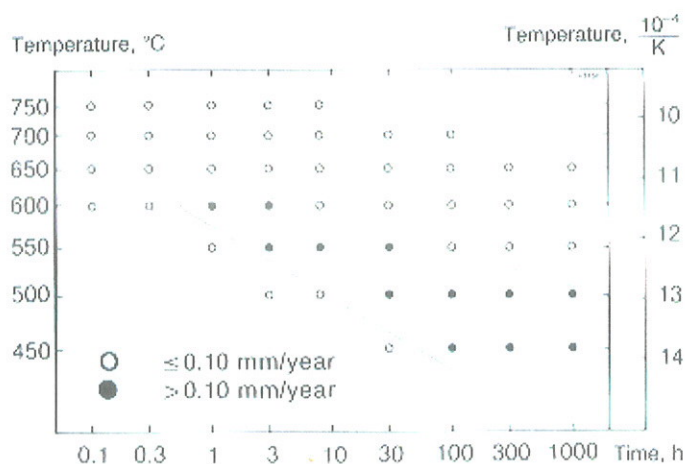
The thermally treated condition of Sanicro 69 is developed specifically to resist stress corrosion cracking in steam generator environment at nuclear power plants. This has been confirmed by laboratory stress corrosion cracking tests in pure water (less than 5 ppm oxygen, 4-5 ppm hydrogen added) at 365°C (690°F).

No stress corrosion cracking was developed in Sanicro 69 during the entire test period of 33 000 hours. Alloy 600 started to crack after 200 hours.

Intergranular corrosion

Sanicro 69 has good resistance to intergranular corrosion in both the thermally treated condition and the solution annealed condition. Typical corrosion rates in the Huey test (65% HNO₃, 5 x 48h, ASTM A262 Practice C) are 0.06 mm/year (2.4 mpy).

The figure below shows a TTS diagram for a heat of Sanicro 69 with 0.03% carbon tested in the Huey test. The initial material was annealed at 1040°C (1900°F), 20 min/WQ.



As can be seen there is a very narrow area where Sanicro 69 shows some tendency for sensitisation.

General corrosion

Sanicro 69 and Alloy C-276 have been corrosion tested in 20% HNO₃ + 4% HF at 65 °C (150 °F). Sanicro 69 had a corrosion rate of 0.625 mm/year (24.6 mpy) while Alloy C-276 suffered a corrosion rate of 23.7 mm/year (933 mpy).

Heat treatment

For steam generator application the tubes are delivered in the thermally treated conditions. This means exposure at about 720°C (1330°F) for normally 10 hours. Prior to the thermal treatment the tubes are solution annealed at approximately 1100 °C (2010°F) for some minutes.

For other applications the tubes are delivered in the solution annealed condition. If additional solution annealing is necessary after further processing the following procedure is recommended:

1050-1150°C (1920-2100°F), 1-10 minutes, rapid cooling in air or water.

Welding

Sanicro 69 has good weldability. Suitable welding methods are manual metal-arc welding with covered electrodes and gasshielded arc welding, such as TIG and MIG. Preheating and postweld heat treatment are normally not necessary.

When welding high-nickel materials it is important to keep the joint surfaces and the welding material as clean as possible, to minimise the risk for hot cracking. For the same reason, welding should be performed with low heat input and with low dilution from the base material. This is especially important when the weldment is under constraints.

Since Sanicro 69 has low thermal conductivity and high thermal expansion, a low heat input is also important for reducing the deformation and residual stresses in the welded joint.

As filler metal for TIG and MIG welding Sandvik Sanicro 72HP is recommended. For manual metal-arc welding, covered electrode Sandvik Sanicro 71 is the first choice.

Fabrication

Bending

The excellent formability of Sanicro 69 permits cold-bending to very small bending radii. Annealing is normally not necessary after cold-bending owing to the high stress corrosion cracking resistance for Sanicro 69.

Expanding

Sanicro 69 is expanded into tube sheets in the same way as standard austenitic stainless steels.

Applications

- Steam generators in nuclear power plants.
- Units in contact with nitric acid at elevated temperatures.
- Equipment requiring high resistance to oxidation, carburisation and nitriding.
- Units exposed to caustic solutions at high temperature.

Further information

Our data sheets and substantial technical information about our grades and products are available on the Sandvik Steel web-site www.sandvik.com. The following printed matter can be ordered via the web-site or from our nearest Sandvik office.

S-53-69-ENG

The influence of composition and heat treatment on microstructure and material properties of Sandvik Sanicro 69 (Alloy 690)

S-53-74-ENG

Some factors affecting the appearance of the microstructure in Alloy 690

S-4300-ENG

List of references, Nuclear Tubing

Disclaimer

Recommendations are for guidance only, and the suitability of a material for a specific application can be confirmed only when we know the actual service conditions. Continuous development may necessitate changes in technical data without notice.

This data sheet is only valid for Sandvik material. Other material, covering the same international specifications, does not necessarily comply with the mechanical and corrosion properties presented in this datasheet.

A document from the Sandvik Materials Technology web-site.

