

O Pisto/EPT

13.11.2008

1 (5)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

KESTOISUUSTYÖRYHMÄN KOKOUS V/2008

AIKA 12.11.2008 klo 10.00 – 16.00

PAIKKA Pöyry-talo, Vantaa

OSALLISTUJAT	Reijo Hukkanen	Stora Enso Oyj, Oulun tehdas, pj.
	Tapio Huuska	Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi
	Lauri Mattila	UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
	Pekka Pohjanne	VTT, Espoo
	Kalle Salmi	Metso Power Oy, Tampere
	Ari Santavuori	If Vahinkovakuutus Oy, Helsinki
	Jorma Viinikainen	Oy Metsä-Botnia Ab, Joutseno
	Henri Ärling	UPM-Kymmene Oyj, Valkeakoski
	Outi Pisto	Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa, siht.

Kohdan 3 ja 4 aikana	Esa Vakkilainen	LTY, Lappeenranta
	Timo Karjunen	Boildec Oy, Helsinki

Kohdan 6 aikana	Jouko Hildén	VTT, Espoo
-----------------	--------------	------------

LIITE I	Esa Vakkilainen: Keon jäähtymisen kirjallisuuskatsaus
LIITE II	Timo Karjunen: Tulipesämateriaalien kenttätutkimus
LIITE III	VTT, Kirjallisuusselvitys: Orgaaniset yhdisteet lisäveden ja kattilaveden käsittelyssä
LIITE IV	Oulun yliopisto: Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä massoista soodakattilassa
LIITE V	Reijo Hukkanen: Erot BLRBACin ja Soodakattilayhdistyksen pikapysäytys ja pikatyhjennys suosituksissa

JAKELU

Tiedotetaan sähköpostilla:

(46)

(10) Kestoisuustyöryhmä

(12) Hallitus

(21) Vaurioraportoinnin yhdyshenkilöt

(3) Arkisto EPT/OMP/SEK

1 POISSAOILOILMOITUKSET

Esa Ilves, Lasse Koivisto ja Hannu Hänninen olivat estyneitä osallistumaan kokoukseen. Myös Esa Ilveksen varamies Jyri Järvi oli estynyt osallistumaan kokoukseen.

2 ASIALISTA

Asialista hyväksyttiin muutoksitta.

3 KEON JÄÄHTYMINEN

Esa Vakkilainen esitteli kirjallisuustyötään keon jäähtymisestä, liite I.

Työryhmää pyydettiin kommentoimaan työtä viikon 46 aikana. Työ päätettiin hyväksyä ja julkaista kommenttien jälkeen.

Keon jäähtymisen tutkimista jatketaan. Vakkilainen valmistelee ehdotuksen jatkotutkimuksista, jossa laskettaisiin mm. sulan jäähtymisen lämmönsiirtoa ja selvitetäisiin ilman vaikutusta keon jäähtymisessä, kun keon pinta on sammunut.

Lisäksi ehdotettiin, että mitattaisiin keon jäähtymisnopeutta kattilan hallitussa alajossa. Alasajon yhteydessä mitattaisiin CO- ja CO₂-pitoisuuksia ja tutkittaisiin, missä lämpötilassa näiden yhdisteiden tuotanto loppuu.

Tutkimuksien lopputuloksena on tarkoitus tehdä suositus, kuinka kauan keon on annettava jäähtyä, ennen kuin kattilan pesu voidaan aloittaa.

4 SKYREC

4.1 Projektin tilanne

Sumitomo on ilmoittanut hyväksyvänsä Soodakattilayhdistyksen ehdot SKYREC- projektin johtoryhmäpaikasta lupautumalla maksamaan hallituksen esittämän osallistumismaksun 105.000 € (SoTu II + SKYREC osallistumismaksut). Sumitomoa on pyydetty ehdottamaan kahta materiaalia tulipesämateriaalitesteihin.

Seuraava johtoryhmän kokous 15.12.2008.

4.2 Tulipesämateriaalit

4.2.1 Tulipesämateriaalikokeet

Timo Karjunen esitteli Tulipesämateriaalien kenttäkokeiden tutkimussuunnitelmaa, liite II. Mittaustarkkuutta 440 ± 10 °C pidettiin erinomaisena.

Pekka Pohjanteen mukaan näytepaksuuksien mittaustarkkuus on 0,005 mm. Pohjanne lähettää tarjouksen näytepalojen analysoinnista.

Materiaalikokeiden kestoksi päätettiin 1000 h.

Karjunen lähettää sihteerille kommenttien mukaan päivitetyn tarjouksen. Työ tilataan revidoidun tarjouksen mukaisesti. Tavoitteena on suorittaa tulipesäkokeet vuoden 2009 aikana.

Karjusen tarjoukseen sisältyy takuu, että mikäli tutkimussuunnitelmassa esitetyt kokeet epäonnistuvat niin, ettei tuloksia saada, projektia tilattaessa maksettu 25 % maksetaan yhdistykselle takaisin.

Kokeet on tarkoitus tehdä MB Joutsenon soodakattilassa. Soodakattilalla on 3 viikon seisakki 25.5.2009 alkaen.

4.2.2 Testattavat materiaalit

Edellisessä SKYREC-johtoryhmän kokouksessa 30.10 päätettiin teettää tulipesämateriaalikokeita kymmenellä materiaalilla. Seuraavat 5 materiaalia on valittu testattavaksi; AISI304L (referenssimateriaali), AISI310S, Sandvik 67, Sanicro 38 ja Sanicro 28.

- AISI310S, Sanicro 38 ja Sanicro 63 hankittu Cronimolta. Sihteeri luovutti materiaalit Timo Karjuselle.
- Timo Peltola pyrkii hankkimaan Sanicro 28. Sihteeri tiedustelee materiaalin saatavuuden tilannetta.
- Sihteeri tilaa AISI304L Toivalan konepajalta.

5 VAURIOT

5.1 5/2008 UPM-Kymmene Tervasaari

Happaman suolan aiheuttama korroosio. Kattilan aikaisemman SAP-prosessin aikana kattilassa oli happamat olosuhteet ja kattilaa pestiin usein. Vaihto sulfaattiprosessiin tapahtui noin vuosi sitten, ja aikaisemmasta prosessista on todennäköisesti jäänyt kerrostumia kattilan pinnoille.

5.2 6/2008 UPM-Kymmene Tervasaari

Korroosion ja lämpöjännitysten aiheuttama väsymismurtuma.

5.3 7/2008 MB Äänekoski

Valmistusaikainen hitsausvirhe liitانتäsaumassa.

5.4 8/2008 SE Oulu

Ekonomaiserin valmistuksen aikainen hitsausvirhe.

5.5 9/2008 MB Äänekoski

Tarkemmat tutkimukset vauriosta menossa.

5.6 10/2008 MB Äänekoski

Tyypillinen vaurio ruiskujäähdyttimellä, jossa ruiskutuskartio ruostumaton terästä. Rakenne on tarkastettava säännöllisesti ja mahdollisuuksien mukaan korvattava muulla lämmönkestävällä materiaalilla.

5.7 11/2008 MB Joutseno

Jorma Viinikainen kertoi vielä tietokantaan raportoimattomasta III tulistimen vauriosta, jossa kaksi putkea ylikuumentunut todennäköisesti tulistimen rakenteen takia. Tulistin vaihdetaan kesän 2009 seisokissa.

6 SKYREC

6.1 WP4: Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen

Kirjallisuustyö orgaanisista yhdisteistä kattilaveden käsittelyssä tilataan VTT:ltä revidoidun tarjouksen mukaan, ks. liite III. Tutkimussuunnitelmaan on lisätty perehtyminen esilämmittimien vauriotapauksiin Andritz Oy:ltä ja Metso Power Oy:ltä saatavan aineiston pohjalta.

Työ valmistuu helmikuun 2009 loppuun mennessä.

VTT pohtii kuinka työtä jatkettaisiin kirjallisuustyön jälkeen ja lähettää ehdotuksen seuraavaan SKYREC joryn kokoukseen 15.12.2008.

6.2 WP3: Soodakattilan höyrynpaineen nostaminen

6.2.1 TP1: Keraamiset ja metalliset rakennemateriaalit uusissa soodakattiloissa

Puheenjohtaja esitteli Oulun yliopiston tarjousta tulenkestävien massojen kokeellisesta tutkimuksesta soodakattilassa, liite IV.

Projektista palaveri Oulussa viikolla 48. Puheenjohtaja sekä Huuska ja Mattila osallistuvat kokoukseen. Palaverissa käsitellään mm. keraamisien massojen laboratoriokokeiden tekemistä.



7 KLTk-OHJEIDEN PÄIVITYS

Käytiin läpi puheenjohtajan selvitys BLRBACin ja yhdistyksen suositusten eroista koskien kattilan pikapysäytystä ja pikatyhjennystä, liite V.

Puheenjohtaja lähettää uuden revision KLTk- ohjeista työryhmälle kommentoitavaksi. Ohjetta käsitellään loppuvuonna mahdollisesti puhelintalaverissa.

Päivityksen on luvattu valmistuvan vuoden 2008 loppuun mennessä.

8 MUUT ASIAT

Konemestaripäivät järjestetään Kouvolassa / UPM Kymillä 21. – 22.1.2009.

9 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous pidetään 21.1.2009 klo 11 – 15 Kouvolassa Sokos Hotel Vaakunassa. Vauriokeskustelu alkaa noin klo 16.

Vakuudeksi

Outi Pisto

Liite I

Esa Vakkilainen: Keon jäähtymisen kirjallisuuskatsaus



UNIVERSITY OF
TECHNOLOGY AND BUSINESS

Keon jäähtyminen kirjallisuudessa

Esa Vakkilainen

Yliopisto Saimaan-rannalla

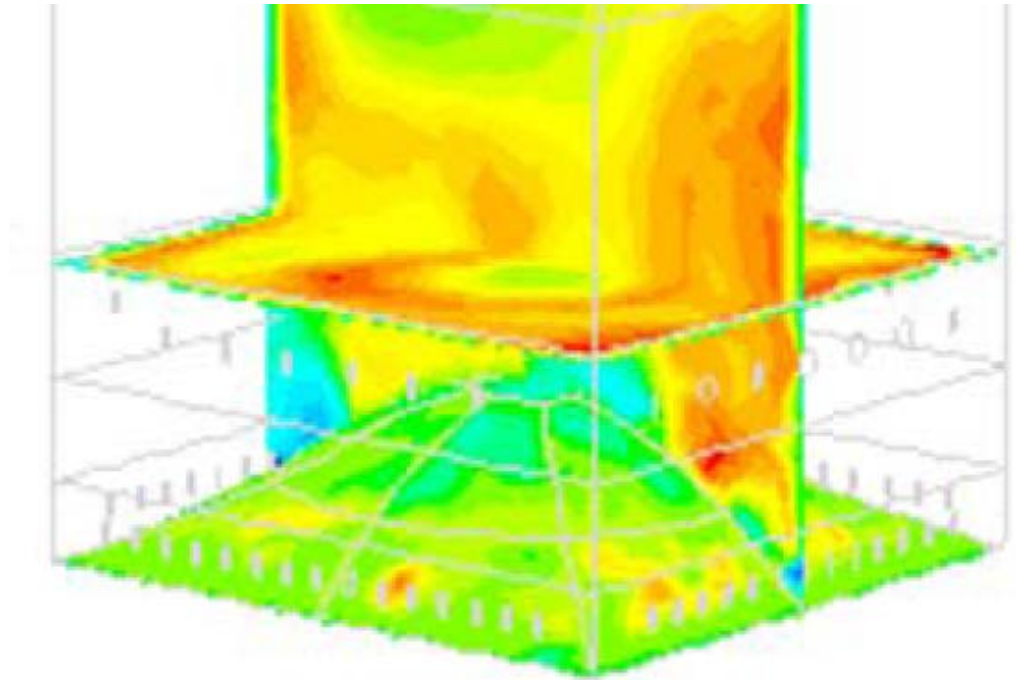


LAPPEENRANTA
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Tutkimuksia tehty paljon

1. Soodakattiloiden syöpymistutkimus 1965 - 68 /ETY
2. Arthur D. Little Raportt 1978
3. Ruotsin tutkimus / ÅF 1982
4. IPST/Sumnicht kekomalli 1989
5. Suomi 1990- luvun alku / Kaskinen
6. Sulan jäähtyminen / Varkaus 1995
7. Toronto kekomittaukset Espanolan kattilalla Kanadassa 1998
8. Tom Grace / Albany 2000
9. Sulan jäähtyminen / Toronto 2003
10. TTY - kekomalli / Sytinen 2002
11. Åbo Akademi - kekomalli 2003
12. IPST keon polttokokeet

Åbo Akademi - kekomalli

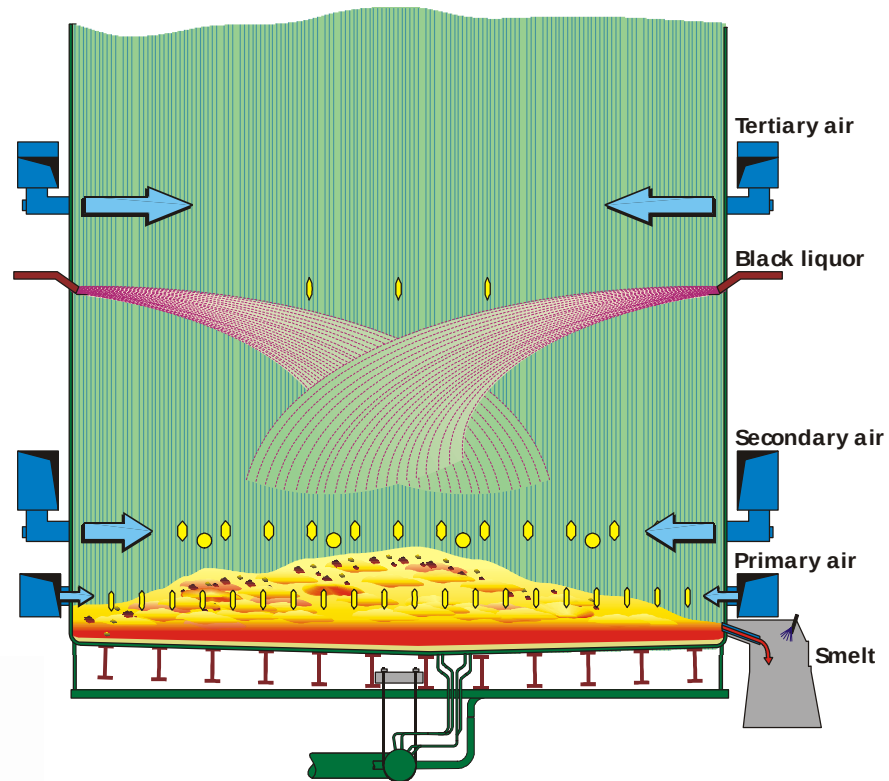


LAPPEENRANTA
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

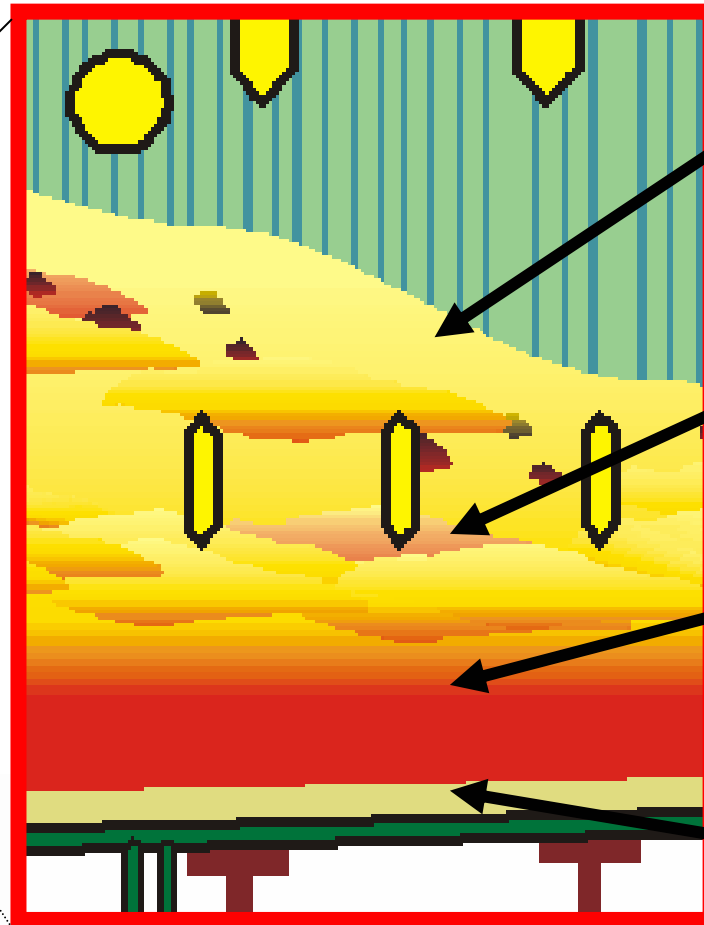
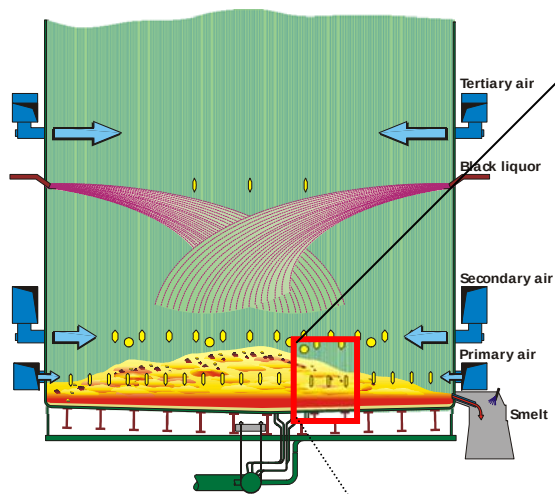
Etuja ja puutteita

- Keon sisuksien mallitukseen ei vielä keskitytty
- Keko käsitellään enemmän aktiivisen pinnan avulla kuin ihmettelemällä mitä passiivisessa sisuksessa tapahtuu

Tulipesän alaosa



A.D. Little



Aktiivi pinta

Passiivi sisus

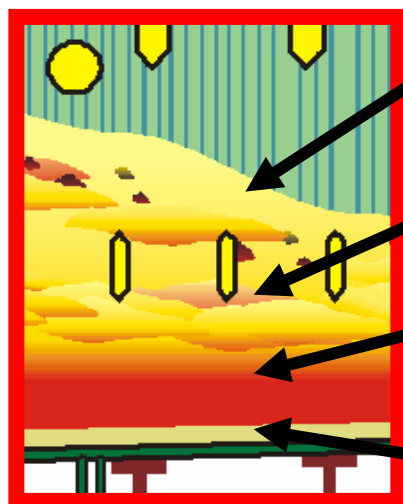
Sulaa virtaa

Kiinteä sula

Soodakattiloiden korroosiotutkimus 1968

- Mitattiin Kaukopään CE4 ja CE3 kattiloiden kekolämpötiloja.
- Mittauksissa todettiin pesän pohjalla olevien sulalammikkojen lämpötilan olevan 830 °C
- Lämpötila polttoainekeossa olevan 750 – 800 °C
- Lämpötila keon pintakerroksessa 850 – 900 °C.
- Keon yläpuolisessa kaasutilavuudessa lämpötilat olivat luokkaa 1000 – 1150 °C

A.D. Little



Aktiivi pinta

Passiivi sisus

Sulaa virtaa

Kiinteä sula

Tehdas

Lämpötila

Tiheys

°C

kg / m³

Westwaco

1060-1070, pinta

460 pinta

CE, 1000 tka/d

1120-1150, pinta

2100 sula

Brunswick

750-910, sula

Georgia

< 760, sisus,

795-810, sula

Ticonderoga

650-705, sisus

1300 keko

B&W, 500 tka/d

770, 0.150m pinnasta

870-1100, pinta

Androscoggin

960-1140, pinta

CE, 600 tka/d

770-830, sisus

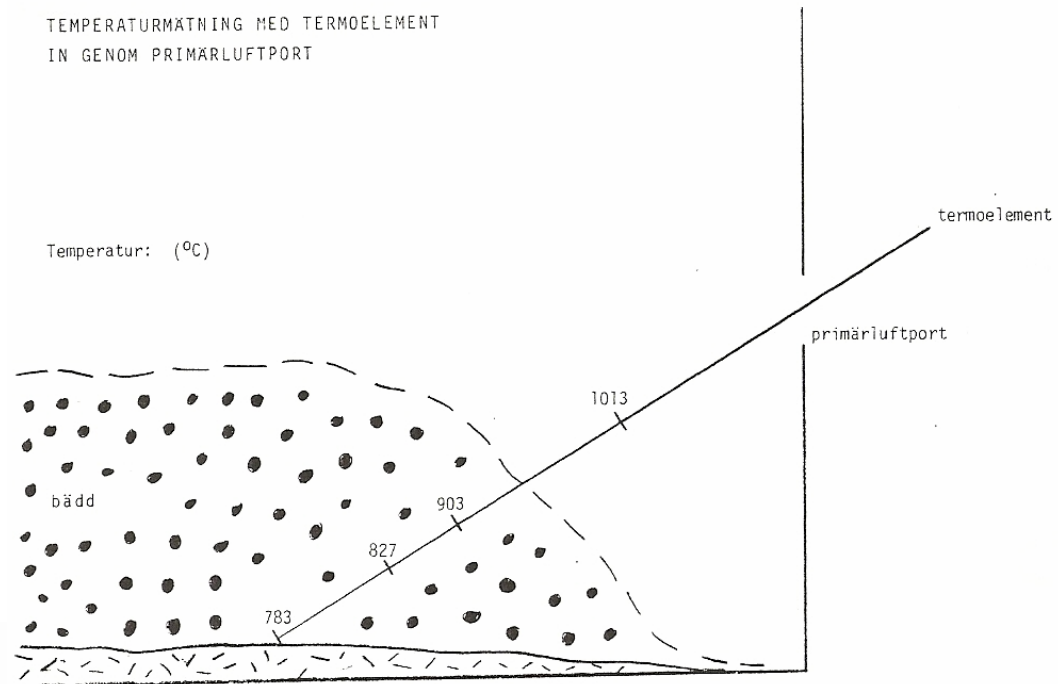


LAPPEENRANTA
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Lundborg 1980

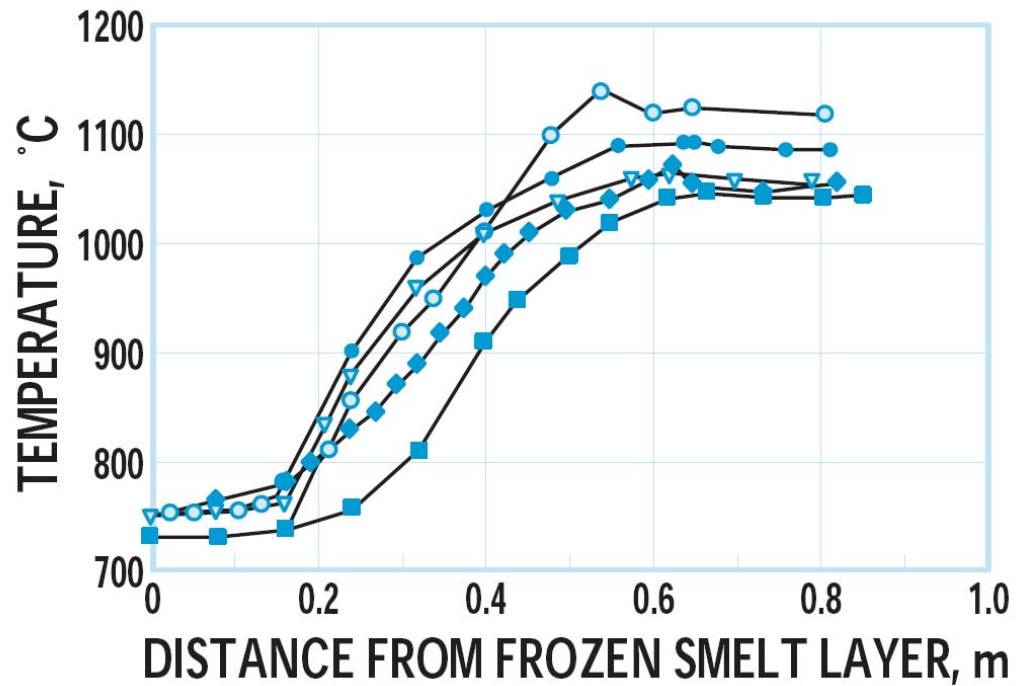
TEMPERATURMÄTNING MED TERMoeLEMENT
IN GENOM PRIMÄRLUFTPORT

Temperatur: ($^{\circ}\text{C}$)



LAPPEENRANTA
UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

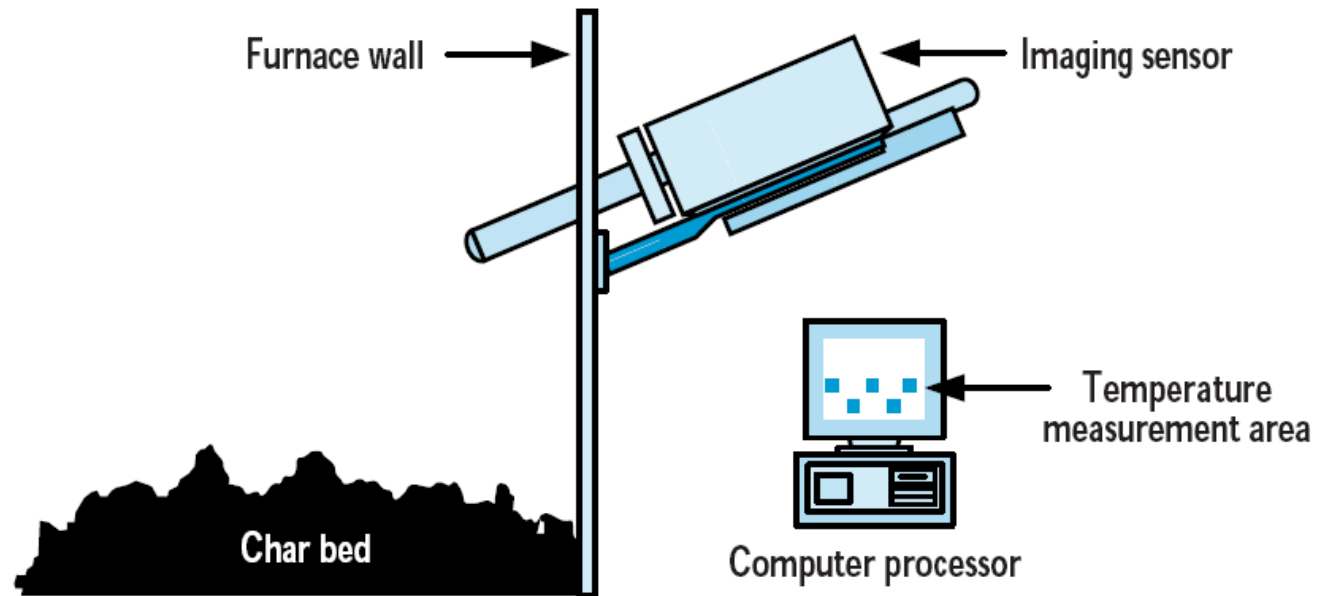
Soodakattilan keon lämpötilaprofiileja termoelementillä mitattuna



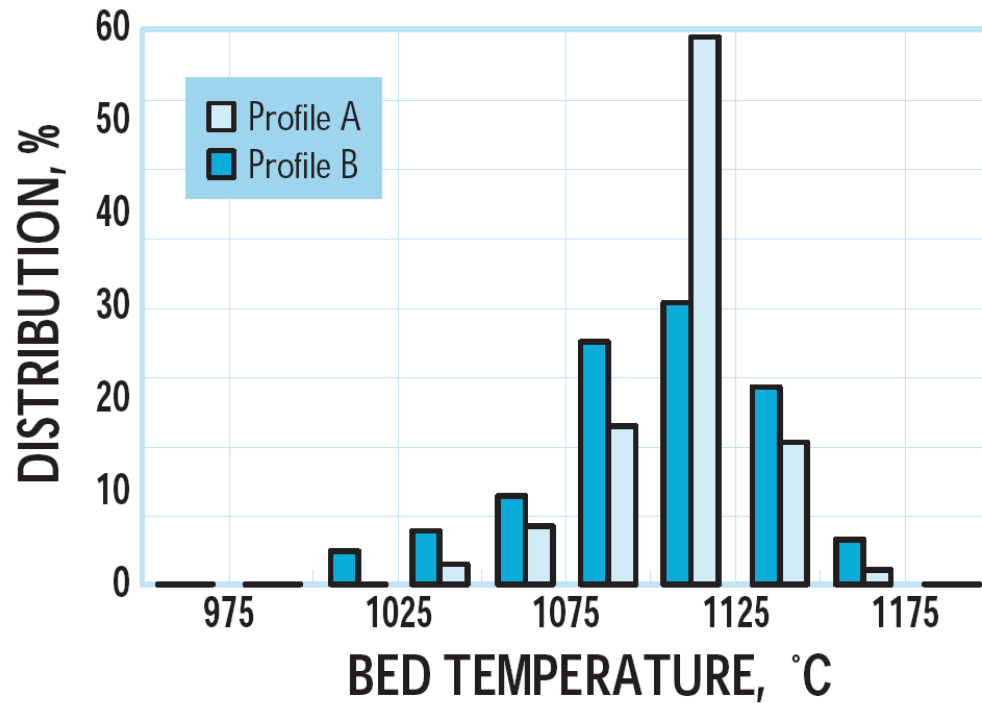
Lämpötilaprofiili yhteenveto

- Kuuma pintakerros
- Lämpötila laskee kohti kiinteätä sulaa
- Kiinteän sulan pinta n. 700
- Pohja putken lämmössä

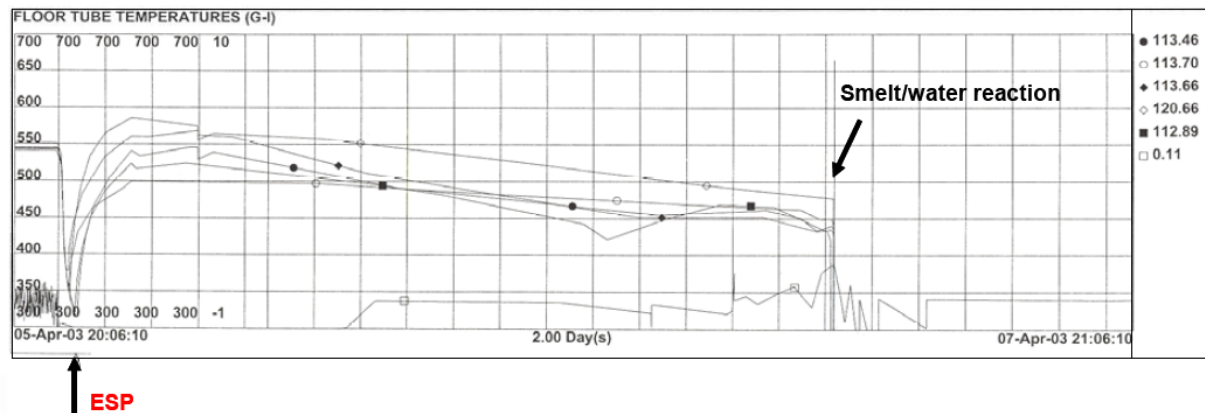
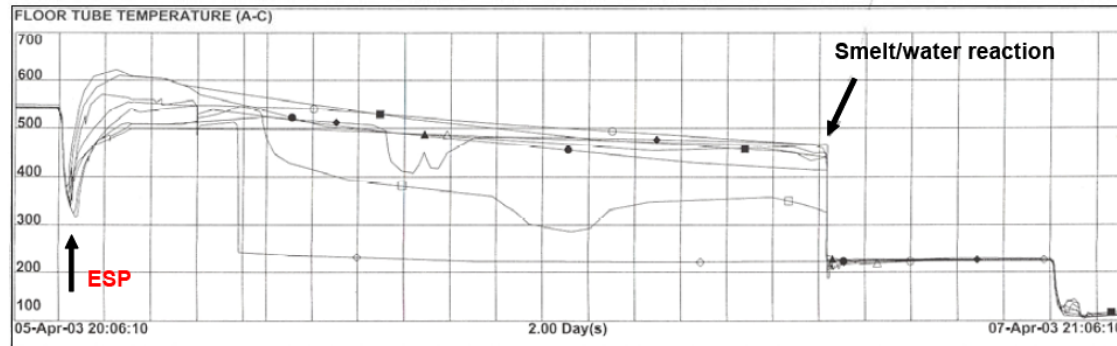
Pintalämpötilajakauma



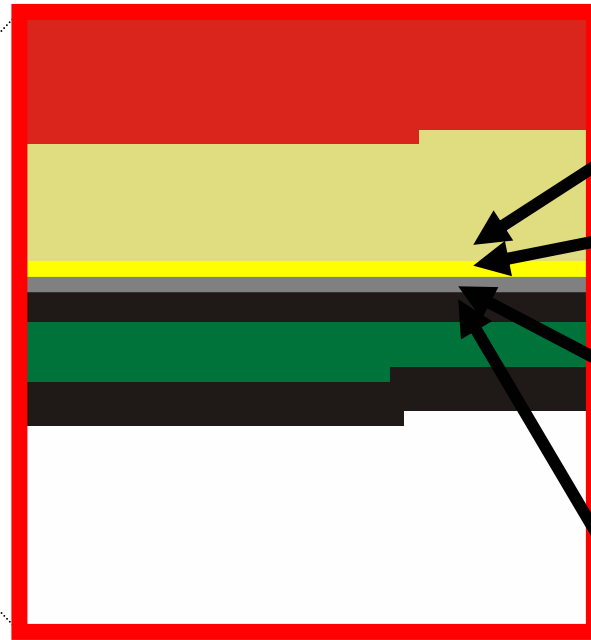
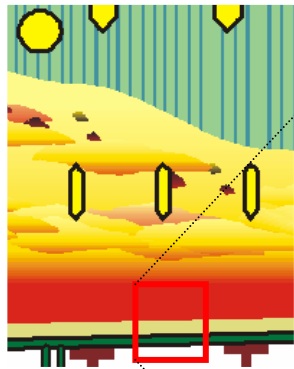
Pintalämpötilajakauma



Pohjaputkien lämpötila hätäpysäytys



Kaskisten mittaukset



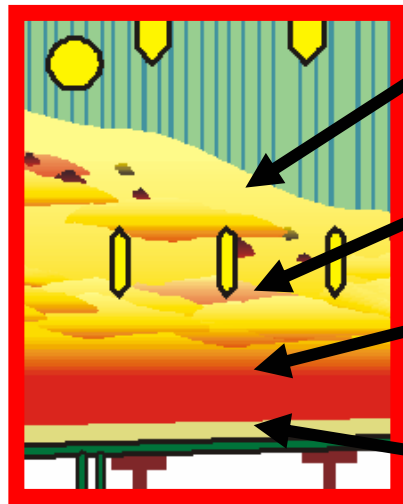
Punertava

Keltainen, alumiiniä, rautaa

Harmaa, kloori rikastunut

**Musta, rikki rikastunut
kalium rikastunut**

A.D. Little



Aktiivi pinta

Passiivi sisus

Sulaa virtaa

Kiinteä sula

Materiaali	Tiheys kg/m ³	Lämpö- kapasit. J/kg°C	Lämmön- johtavuus W/m°C
Aktiivi keko	290-460	1254	0.28-0.38
Passiivi keko	400-1330	1254	0.078
Sula, neste	1923	1338	0.450
Sula, kiinteä	2163	1421	0.882

Keossa oleva lämpö

keon korkeus, m	2	1	1
Porositeetti	0.5	0.5	0.75
Massa, kg	2120	1060	530
Tuntuva lämpö, MJ			
jos 815°C	2230	1120	560
jos 540°C	1450	720	360
jos 400°C	1050	530	260
Sulan lämpö, MJ	15	7	4
15 cm sulalammikko, MJ	41	41	41
Sulfidin hapetus, MJ	5480	2740	1370
Hiilen hapettuminen, MJ	3470	1730	870

Keossa oleva lämpö

keon korkeus, m	2	1	1
Porositeetti	0.5	0.5	0.75
Massa, kg	2120	1060	530
Tuntuva lämpö, MJ			
jos 815°C	2230	1120	560
jos 540°C	1450	720	360
jos 400°C	1050	530	260
Sulan lämpö, MJ	15	7	4
15 cm sulalammikko, MJ	41	41	41
Sulfidin hapetus, MJ	5480	2740	1370
Hiilen hapettuminen, MJ	3470	1730	870

Keon jäähtyminen

- Keossa paljon energiaa
- Keko toimii lämpöteknisesti kuten eriste
- Mitatut jäähtymisnopeudet 1.5 – 11 °C
- Lämpöä saadaan pois pinnasta 200 – 4000 W/m²
- Lämpöä saadaan pois pohjalta 1000 – 4000 W/m²
- Lämpöä saadaan pois sulana (100%) 45 000 W/m²
- 15 cm sulaa tarvitsee 24 h jäähtymisaikaa

Liite II

**Timo Karjunen: SKYREC: Tulipesämateriaalien kenttätutkimus
(tutkimussuunnitelma)**

Soodakattilayhdistys

11.11.2008

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 korroosionopeuksia ei saatu määritettyä tarkasti.

Tavoite

Tutkimuksessa pyritään määrittämään eri materiaalien korroosionopeus yhdessä ennalta valitussa lämpötilassa. Kokeet pyritään toteuttamaan niin, että kaikkien materiaalien pintalämpötilan keskiarvo on tavoitelämpötila $\pm 10^{\circ}\text{C}$.

Toteutus

Kokeet tehdään lipeäruiskuaukkoon asennetulla sondilla. Sondi on rakenteeltaan, toiminnaltaan ja instrumentoinniltaan pääosin samanlainen kuin aikaisemmissa kokeissa käytetty sondi.

Koematriisi on seuraava:

Kokeen nro	Tavoitelämpötila (°C)	Tehdas	Materiaalit
1	440	Joutseno	3R12 + TM1, TM2, TM3
2	440	Joutseno	3R12 + TM4, TM5, TM6
3	440	Joutseno	3R12 + TM7, TM8, TM9
4	440	Joutseno	toisto neljälle aiemmissa kokeissa käytetylle materiaalille

Kestoisuustyöryhmä määrittää kokeissa käytettävät materiaalit myöhemmin.

Kunkin kokeen kesto on 1000 h.

Tulosten analysointi

Kokeista raportoidaan sondin koemateriaalien pintalämpötilat kokeiden ajalta. Pintalämpötilat lasketaan mitattujen lämpötilojen sekä koemateriaalien toimitajien antamien materiaalitietojen (lämmönjohtavuus eri lämpötiloissa) perusteella.

Kustannukset

Hankkeen kustannukset ovat 98 000 € (+ alv.).

Aikataulu

Kokeiden aikataulu on seuraava

- koe 1: 18.2. - 31.3.
- koe 2: 11.4. - 23.5. (ennen 25.5. alkavaa kolmen viikon seisokkia)
- koe 3: 4.8. - 15.9.
- koe 4: 13.10. - 24.11.

Jos kokeet pystytään viemään läpi aikataulun mukaisesti, tulee kunkin kokeen kestoksi 1008 h.

Laskutus

Kustannuksista 20 % laskutetaan heti tilauksen saannin jälkeen ja loput 20 % erissä aina kun tilaaja on hyväksynyt koekohtaiset tulosraportit.

Terveisin Timo Karjunen

Liite III

**Jouko Hilden:
SKYREC Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen**

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 (hiiliatomin 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 heterogeenisempää 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, aminoetyylipropanin 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 amiinien 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 vaikutusta 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 laitoskohtaisten parametrien merkityksestä ja niiden ristivaikutuksista, joiden suhteen kemikaalien käytettävyyttä soodakattila-olosuhteissa tulee arvioida.

Riskinä on kirjallisuudessa raportoitujen tulosten puutteellisuus (esim. mittaukset liuoksilla, 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, erilaisien kerrostumien ja lämpövuon vaikutusta ei ole otettu huomioon. Lisäksi koeliuosten väkevyyss 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 Soodakattilayhdistyksen edustajana.

Liite IV

**Oulun yliopisto: Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä
massoista soodakattilassa**

KOKEELLINEN VERTAILEVA TUTKIMUS TULENKESTÄVISTÄ MASSOISTA SOODAKATTILASSA

TAUSTAA

Oulun yliopiston prosessi- ja ympäristötekniikan osaston prosessimetallurgian laboratoriossa tutkittiin syksyllä 2005 soodakattilan tulenkestäviä materiaaleja. Tutkimuksen tilaajana oli Suomen Soodakattilayhdistys ry. [1]

Kokeellisessa osassa testattiin osittain spinelliin pohjautuvaa materiaalia altistamalla se soodakattilan sulalle Stora Enson Oulun tehtaalla. Vertailukohteena käytettiin nykyisin käytössä olevaa samottista materiaalia. Spinelliä sisältäneet koekappaleet kestivät soodakattilan olosuhteita paremmin kuin nykyisin käytetystä materiaalista valmistettu kappale. Spinelliä sisältävän materiaalin lisäksi jatkotutkimuksiin suositeltiin myös ZrO_2 -pohjaista materiaalia sekä forsteriitin ja ceriumoksidin soveltuvuuden arviointia.

TUTKIMUSSUUNNITELMA

Testit on tarkoitus suorittaa Stora Enson Oulun tehtaiden soodakattilassa huoltoseisakkien välisenä aikana. Esimerkiksi tammikuussa 2008 asennus ja toukokuussa purku ja analysointi.

Materiaalivalintaan on alustavasti mietitty seuraavia materiaaleja:

- Vertailu materiaali (Hassle)
- Spinelliä muodostavaa massaa (Betker)
- Valmista spinelliä sisältävää massaa
- ZrO_2 kaupallista massaa (Zircoa-Cast™ Castable Refractory, 0872-8D)
- CeO_2 pohjainen massa tai pinnoite
- Forsteriitti pohjainen massa

KOEKAPPALEIDEN TEKO

Koekappaleet valmistetaan massanvalmistajien ohjeiden mukaisesti. Extra käsittelyinä voisi ajatella vakuumointia, jolloin kaasuhuokosten määrä saadaan vähennettyä tai pinnan sulattamista happi-asetyleeniliekillä, jolloin korroosion eteneminen tiiviissä kappaleessa on vähäisempää. Edellä mainittu tiivistämistapa on lasiteollisuuden uuneissa todettu toimivaksi.[2]

Tulenkestävistä massoista valmistetut koekappaleet kiinnitetään yhteen vaihdettavaan teräsblokkiin. Blokissa voisi olla esimerkiksi tulenkestävästä teräksestä tehty taustalevy, jossa samasta materiaalista tehtyjä ankkurointeja tulenkestäville koekappaleille mihin koekappale valetaan. Koekappaleiden kiinnityksen jälkeen koko blokin laajuudelta valetaan koekappaleet kiinni toisiinsa tulenkestävällä massalla. Tässä kohtaa voisi ajatella pinnoitteen kokeilua kiinnitysmassan pinnalla. Blokkiin voisi laittaa myös kaksi kappaletta k-tyypin termoelementtejä lämpötilan seurantaan ja mahdolliseen kokeen keskeyttämiseen mikäli koekappaleiden havaitaan kuluneen liiaksi. Blokki voisi olla miesluokkuun kiinnitettynä.

KOEKAPPALEIDEN ANALYSOINTI

Koekappaleet tutkitaan ja mitataan visuaalisesti sekä kuvataan valomikroskoopilla ennen ja jälkeen kokeen. Tästä saa jo käsityksen mikä vertailtavista materiaaleista on paras. Jos halutaan edetä tutkimuksessa ja vastata kysymykseen, miksi kyseinen materiaali kesti kokeessa, täytyy koekappaleen mikrorakenne tutkia.

Jotta mikroanalyysistä saadaan kaikki irti, on koekappaleita tutkittava sekä ennen että jälkeen soodakattilan olosuhteille altistusta. Mikroanalyysimenetelmänä käytetään elektronimikroskooppia jossa on alkuaine analysaattorit (SEM/EDS/WDS). Sen lisäksi voidaan näytteen mineralogisia muutoksia tarkastella röntgendiffraktio laitteistolla (XRD). Samoin kemiallinen koostumus voi olla tarpeen selvittää (XRF). Luultavasti kuitenkin pelkkä (SEM/EDS) analysointi riittää.

AIKATAULU

Koekappaleiden valmistelu ja asennus joulukuu 2008 ja tammikuu 2009.

Koekappaleiden purku, analysointi sekä tulosten raportointi toukokuu 2009.

KUSTANNUKSET

Tehokasta työaikaa kuluu arviolta noin 2 henkilökuukauden verran. Koemateriaalien hankinta ja valmistukseen kuluu jonkin verran rahaa ja samoin SEM/XRD/XRF analysointeihin. Arvio on noin 4000 euroa. Tässä kohtaa voidaan esimerkiksi sopia joku maksimisumma ja korvaus tosite perusteisesti.

LÄHTEET

1. Hannu Makkonen ja Riku Mattila. Soodakattilan keraamiset rakenteet. 2005. Luottamuksellinen.
2. Terry N. Tiegs. Final technical report. High-density infrared surface treatment of refractories. U.S. Department of energy. 2005

Liite V

Reijo Hukkanen:

**Erot BLRBACin ja Soodakattilayhdistyksen pikapysäytys
ja pikatyhjennyssuosituksissa**

SOODAKATTILAT
Pikapysäytys- ja pikatyhjennys

Suomalaiset käytännöt vastaan ESP (BLRBAC RECOMMENDED GOOD PRACTICE)

PIKAPYSÄYTYS

Toiminto	Suomen käytäntö	BLRBAC ESP	Kommentti
Pikapysäytys	Erillinen toimenpide / valmistava vaihe pikatyhjennykseen	Ei erillisenä toimintona	Pikapysäytystoiminto on Suomen käytännössä erillinen tarpeelliseksi havaittu toiminto. Tämän takia ESP toimintoa voidaan verrata vain pikatyhjennykseen

PULLOTUS

Toiminto	Kattilan pullotus		Kommentti
Pikapysäytyksen yhteydessä: - syöttövesipumput pysähtyvät, turbopumpun käyttö estetään - syöttövesiventtiilit sulkeutuvat - päähöyryventtiili sulkeutuu - starttiventtiili avautuu valitun asennon 10- 20%	- käytössä osassa Suomen kattilalaitoksia - muissa kattiloissa osana pikatyhjennys prosessia	ESP prosessi ei tunne. Päähöyryventtiiliä ei suljeta.	Suurimmat erimielisyydet

PIKATYHJENNYS

Toiminto	Suomen käytäntö	BLRBEC ESP	Kommentti
Pikatyhjennysviive	Mahdollista kun 3 minuuttia (jossain kattiloissa 5 min) pikapysäytyksen käynnistämisestä on kulunut	Ei määriteltyä ja suosituksessa hyväksyttyä viivettä	Aiheuttaako viive merkittävää riskin kasvua?
Hälytys	PIKAPYSÄYTYS Ääni ja valohälytys. Ei suositusta käytöstä	Ääni ja valohälytys. Vähintään 15 min. Äänen hiljentäminen riippumattomasti ESP resetistä. Valot jäävät kunnes ESP kuitattu	Tarvitaanko suomeen suositus

Pysäytys kaikki polttoaineet	PIKAPYSÄYTYS - polttolipeä pumpput - polttolipeä venttiilit - apupolttoaineiden pikasulkuventtiilit - sytytyskaasun sulkuventtiili(t) sulkeutuu. - laihojen ja väkevien hajukaasujen syöttöventtiilit sulkeutuvat ja niiden väliset tuuletusventtiilit avautuvat	Pysäytetään kaikki polttoainevirrat	Ei liene eroja
Pysäytetään kaikki vedet höyryt	PIKAPYSÄYTYS TAI PIKATYHJENNYS -höyryt katkaistaan vain lipeän lämmityksestä	- syöttöveden katkaistu. - kaikki höyryt katkaistaan, myös ilman esilämmittimet	Suurimmat erot
Polttoilmojen syöttö	PIKAPYSÄYTYS -primääri-ilmojen pellit sulkeutuvat, primääri-ilmapuhallin pysähtyy - sekundääri-ilmojen pellit sulkeutuvat, sekundääri-ilma puhallin pysähtyy -tertiääri-ilma jätetään ja puhallin käyntiin	- primääri-ilman virtaus pysäytetään. Muut ilmat asetetaan pysäyttämään poltto ja petin sulatus. Huuhtelu hoidettava. Puhaltimien kierrosluku säädetään tasapainoon tulipesän kanssa	
Pikatyhjennys	-tulipesäalueen pikatyhjennys	-tulipesäalueen pikatyhjennys. Aloitetaan välittömästi ekonomaiserin tyhjennys	Mitenhän ekonomaiseri tyhjennetään jos kulku kattilahuoneeseen on kielletty ja automaattiventtiilejä ei ole.
Kattilan paineenlasku	-päähöyryventtiili kiinni ja - starttiventtiili 10-20% auki	Vähennetään kattilanpainetta niin nopeasti kuin mahdollista.	
Muuta	-nuohous -sähkösuodattimet -höyryn jäähdytystä ei käsitelty	- kemikaalipumput pysähtyvät - Apupolttoaineiden hajoitushöyry suljetaan - höyryn jäähdytys vesi suljetaan, ei koske dolezaal järjestelmää	
	- ei käsitelty	Sularännikierto ja sulan hajoitus jäävät	