

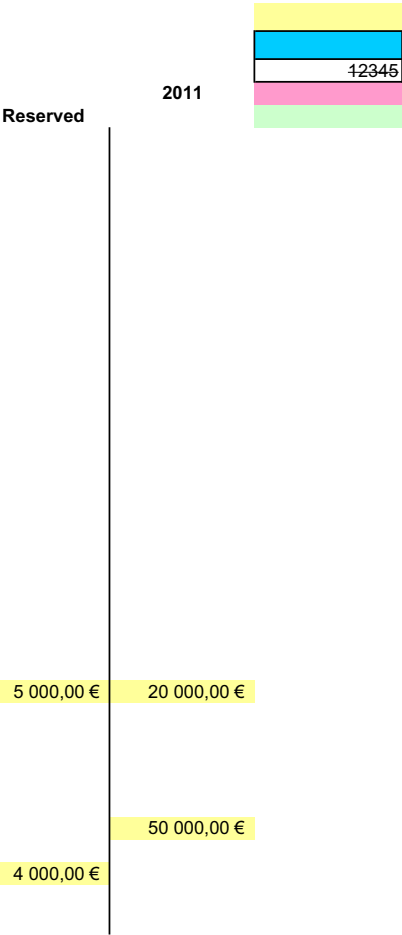
APPENDIX I

**Project budget
15.6.2010**

SKYREC
INCREASING RECOVERY BOILER ELECTRICITY GENERATION TO A NEW LEVEL
15.6.2010

		Ordered	Offers	2008 Paid	2009 Paid	Paid	2010 Ordered
WP1 New recovery boiler concepts							
S1	Increasing the range of fuels to be fired in recovery boilers						
	- AA: Co-combustion of mixed fuels, part 2, Wood + lean BL	16 500,00 €					16 500,00 €
	- AA: Co-combustion of mixed fuels, part 2, Biosludge	7 100,00 €					7 100,00 €
	- AA: Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler	8 500,00 €					8 500,00 €
S2	Increasing electricity generation from current recovery boilers						
	- Pulp mill optimal steam pressure levels	16 000,00 €					16 000,00 €
S3	Recovery boiler as once-through boiler						
		110000	89 400,00 €				
WP2 Increasing superheated steam temperature							
T1	Analyzing and utilizing existing knowledge						
	- TKK (reservation)		25 000,00 €				
T2	New superheater materials, choosing						
T3	Corrosion chemistry with high steam values						
	- AA: Chemistry of recovery boiler flue gas side, laboratory m	37 000,00 €			15 000,00 €	22 000,00 €	
	- VTT: Corrosion study of recovery boiler superheater materia	108 000,00 €			20 800,00 €		87 200,00 €
	- VTT: Analyzes for test materials						
T4	Choosing superheater materials for high temperatures						
		175000	170 000,00 €				
WP3 Increasing recovery boiler pressure							
P1	Analyzing and utilizing existing knowledge						
	- FRBC material recommendation (KTR)		25 000,00 €				
P2	Ceramic and metallic components						
	- OY: Ceramics in furnace	15 000,00 €					15 000,00 €
P3	Effect of furnace operation						
P4	Furnace materials in high pressure materials						
	- Boildec: Material testing in furnace	100 264,00 €		19 600,00 €	2 264,00 €	19 600,00 €	58 800,00 €
	- Boildec: Material testing in furnace (reservation)		50 000,00 €				
	- VTT: Analyzes for Boildec tests	29 000,00 €			9 000,00 €		20 000,00 €
	- VTT: Analyzes for Boildec extra tests		4 000,00 €				
		250000	238 064,00 €				
WP4 Ensuring boiler and feedwater quality							
V1	Analyzing and utilizing existing knowledge						
	- water quality and water treatment recommendations		25 000,00 €				
	- Teollisuuden vesi: TOC removal methods and their applicat	45 000,00 €			18 000,00 €	27 000,00 €	
	- OY: Reduction of TOC from recovery boiler make-up water	10 000,00 €					10 000,00 €
	- OY: Activated carbon and UV-treatment - field tests	15 500,00 €					15 500,00 €
	- Teollisuuden Vesi: TOC investment calculations		17 600,00 €				
V2	Development of chemicals testing						
V3	Testing oxygen scavenging chemicals						
	- VTT: Magnetite formation	65 000,00 €			19 500,00 €		45 500,00 €
V4	Formation of magnetite layer in autoclave						
V5	Formation of magnetite layer in recovery boiler						
		220000	202 800,00 €				
WP5 Co-ordination etc.							
K1	Coordinator	4 800,00 €			2 000,00 €	2 800,00 €	
K2	Secretarial work						
K3	Meetings, information distribution		31 256,52 €	2 690,00 €	12 770,00 €	6 796,52 €	
K4	Translations		10 000,00 €				
		30000					
		785000					
Sumr			746 320,52 €	27 600,00 €	192 424,00 €	78 196,52 €	300 100,00 €
							318 100
	Ordered work	576 064,00 €					
	Reservations	114 000,00 €					
	Total	690 064,00 €					
	Paid work (7.6.2010)	298 220,52 €					
	Reported to TEKES (1.1.2008 - 31.10.2009)	139 559,00 €					
	Difference (7.6.2010)	158 661,52 €					
	To be reported to TEKES (1.12.2009 - 30.6.2010)	188 564,00 €					
	Estimate to be reported to TEKES (1.7.2009 - 30.12.2010)	147 400,00 €					
	Estimate to be reported to TEKES (1.1.2011 - 30.6.2011)	211 200,00 €					
	Funding from TEKES received (1.1.2008 - 31.10.2009)	69 779,50 €					
	Funding from TEKES to be received (1.12.2009 - 30.6.2010)	94 282,00 €					
	Funding from TEKES to be received (1.7.2009 - 30.12.2010)	73 700,00 €					
	Funding from TEKES to be received (1.1.2011 - 30.6.2011)	105 600,00 €					
	Estimate funding from TEKES total	343 361,50 €					
	TEKES funding max.	350 000,00 €					

Difference	6 638,50 €
Funding from participants collected (7.6.2010)	455 000,00 €
Funding from participants to be collected 2010	- €
Funding from participants total	455 000,00 €
Total	805 000,00 €



5 000,00 €	20 000,00 €	
4 000,00 €	5 000,00 € 10 000,00 €	
18 000,00 € 0,00 €	105 000,00 €	721 320,52 €

APPENDIX II

**Project schedule
15.6.2010**

SKYREC - schedule

15.6.2010



- V2 Development of chemicals testing
- V3 Testing oxygen scavenging chemicals
 - VTT: Magnetite formation
- V4 Formation of magnetite layer in autoclave
- V5 Formation of magnetite layer in recovery boiler

WP5 Coordination and other

- K1 Coordinator
- K2 Secretary services
- K3 Meetings and communication
- K4 Translations

Original start date for project 1.1.2008

Decision from TEKES 24.4.2008

Organisation meeting 5.6.2008

Second meeting 18.9.2008

First order 30.10.2008

Intermediate report nro 1 to TEKES 1.1.2008 - 30.4.2008

Intermediate report nro 2 to TEKES 1.5.2008 - 31.10.2008

Intermediate report nro 3 to TEKES 1.11.2008 - 30.4.2009

Intermediate report nro 4 to TEKES 1.5.2009 - 31.10.2009

Intermediate report nro 5 to TEKES 1.11.2009 - 30.6.2010

Intermediate report nro 6 to TEKES 1.7.2010 - 30.12.2010

Intermediate report nro 7 to TEKES 1.1.2011 - 30.6.2011

Final report to TEKES



x

a

p

APPENDIX III

LUT, Esa Vakkilainen
Once-through and reheater recovery boiler - concepts studies
Report on reaheating profitability
15.6.2010



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

Theory of reheating

Esa Vakkilainen
esa.vakkilainen@lut.fi

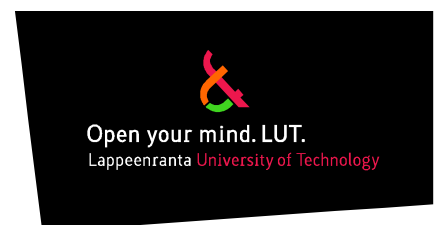
Why reheating did not pay off?



- Finnish Recovery boiler committee looked at reheating recovery boilers but reheating did not seem to make much difference.
- Reheating Case E produced only a bit more electricity than the best traditional Case C

Esa K. Vakkilainen

Concepts studied



- A. Natural circulation 82 %, 490 °C, 9.0 MPa (Joutseno)
- B. Natural circulation 85 %, 505 °C, 10.2 MPa (Kymi)
- C. Natural circulation 85 %, 515 °C, 12.0 MPa (Yonago)

Future boiler concept

- D. Assisted circulation 85 %, 540 °C, 16.0 MPa (SoTu)

Reheat boilers

- E. Natural circulation 85 %, 515/515 °C, 12.0/3.0 MPa (SkyRec)
- F. Once-through 85 %, 540/540 °C, 26.0/5.4 MPa (Skyrec+)

Case		A	B	C	D	E	
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	
capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	
ds (virgin)	%	80.6	83.8	83.8	83.8	83.8	83.8
recycle ash	%	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
HHV	MJ/kgds	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
LHV	MJ/kgds	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28
O2 in dry flue gas	%	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Primary air percentage	%	23.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Primary air temperature	°C	150.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Secondary air percentage	%	50.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0
Secondary air temperature	°C	120.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Tertiary air percentage	%	27.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Tertiary air temperature	°C	30.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Quaternary air percentage	%	0.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Quaternary air temperature	°C	30.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Total air temperature	°C	102.6	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Reduction	%	95.00	96.00	96.00	96.00	96.00	96.00
Main steam pressure RB	bar(a)	91.0	102.0	120.0	160.0	105.0	260.0
Main steam temperature RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	505.0	540.0
Main steam pressure PB	bar(a)	91.0	102.0	102.0	102.0	102.0	102.0
Main steam temperature PB	°C	490.0	505.0	505.0	505.0	505.0	505.0
Feedwater pressure	bar(a)	110.0	121.0	146.0	182.0	290.0	290.0
Feedwater temperature	°C	120.0	148.0	148.0	148.0	148.0	148.0
		511.3	630.9	632.5	634.8	641.8	641.8
Reheater inlet pressure	bar(a)					36	56
Reheater inlet temperature	°C					348	337
Reheater outlet pressure	bar(a)					34	54
Reheater outlet temperature	°C					400	460
HP FWpreheater inlet temperature	°C	200	200	200	200	200	200
HP FWpreheater outlet temperature	°C	200	200	220	220	220	220
Flue gas temperature (eco out)	°C	155	197	197	197	197	197
Flue gas temperature (to stack)	°C		155	155	155	155	155
Sootblowing	kg/s	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0	8.0

14.6.2010

5

Electricity generation (with PB)

Case		A	B	C	D	E	F
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Main steam	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0
Main steam	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0
Steam flow	kg/s	215.0	226.4	232.5	232.0	224.0	218.5
	%	0.0	5.3	8.1	7.9	4.1	1.6
Pulping usage	MW	87.6	88.1	88.9	90.2	88.2	93.2
Mill usage total	MW	95.5	96.1	96.9	98.2	96.2	101.2
Electricity prod.	MW	234.4	239.5	249.8	262.9	250.1	263.4
Electricity sales	MW	138.9	143.3	153.0	164.7	153.8	162.2
Efficiency	%	23.2	23.1	24.1	25.4	24.1	25.4
Additional electricity	MW	0.0	4.4	14.0	25.8	14.9	23.2
	%	0.0	3.2	10.1	18.5	10.7	16.7

14.6.2010

6

Electricity generation (No PB)

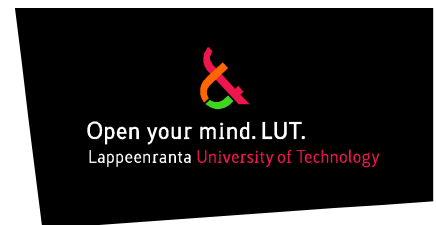


Case		A	B	C	D	E	F
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
Main steam	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0
Main steam	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0
Steam flow (RB)	kg/s	215.0	226.4	232.5	232.0	224.0	218.5
	%	0.0	5.3	8.1	7.9	4.1	1.6
Pulping usage total	MW	87.6	88.1	88.9	90.2	88.2	93.2
Mill total usage	MW	91.1	91.7	92.4	93.8	91.8	96.8
Electricity prod.	MW	149.3	153.9	161.8	175.6	162.3	177.9
Surplus electricity	MW	58.2	62.2	69.4	81.7	70.5	81.1
Efficiency	%	20.4	20.4	21.4	23.2	21.5	23.5
Change in electricity	MW	0.0	4.0	11.2	23.6	12.3	22.9
%	0.0	6.8	19.3	40.5	21.1	39.4	26.2

14.6.2010

7

Recovery boiler electricity



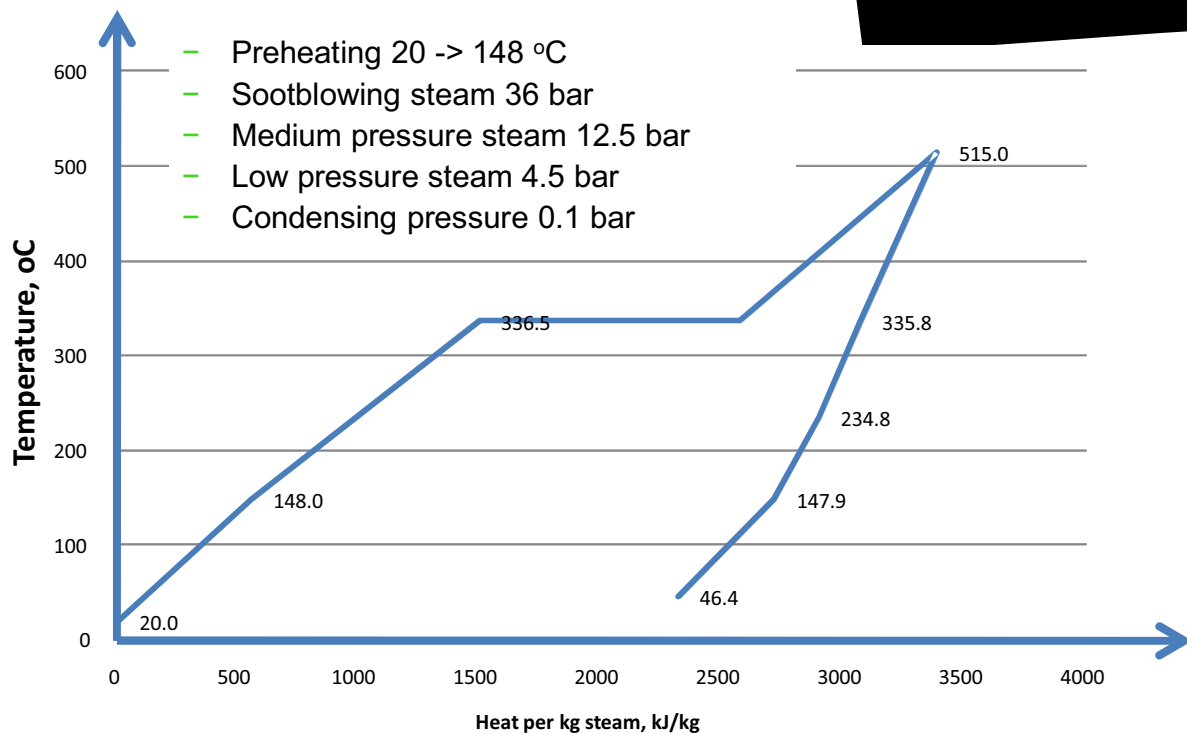
Case		A	B	C	D	E	F
Air-fans	kW	2275	2296	2296	2296	2296	2296
FG-fans	kW	2570	2534	2534	2534	2534	2534
FW-pump	kW	3055	3556	4347	5719	4187	8606
Other	kW	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Total	kW	9401	9886	10677	12049	10518	14937

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

8

Boiler process – Case C

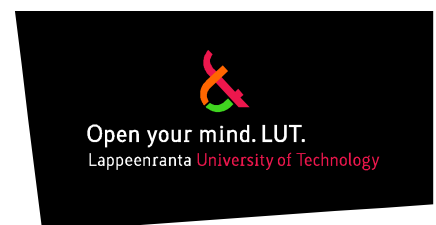


14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

9

Turbine – Case C



Flue gas gives heat

$$3384.5 - 562.5 = 2822.0 \text{ kJ/kg}$$

Sootblowing steam 36 bar

$$3384.5 - 3069.2 = 315.3 \text{ kJ/kg}$$

Medium pressure steam 12.5 bar

$$3384.5 - 2897.8 = 486.7$$

Low pressure steam 4.5 bar

$$3384.5 - 2714.9 = 669.6$$

Condenser 0.1 bar

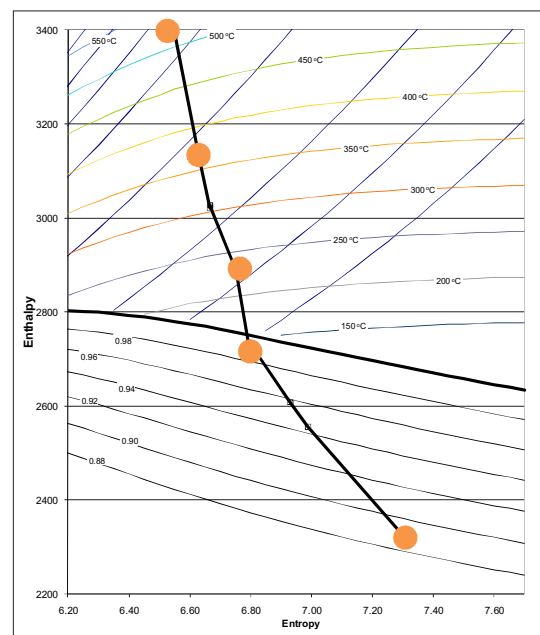
$$3384.5 - 2319.4 = 1065.1$$

11.2 %

17.2 %

23.7 %

37.7 %

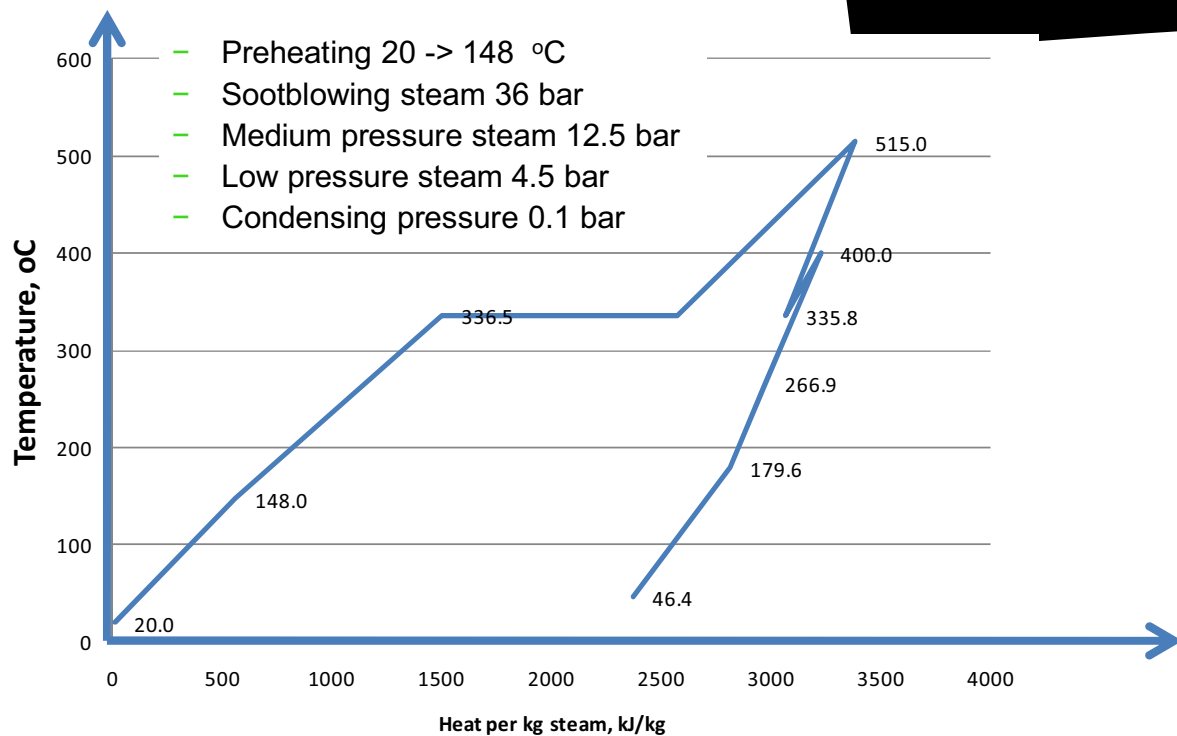


14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

10

Boiler process – Case E



14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

11

Turbine – Case E

Flue gas gives heat

$$3384.5 - 562.5 + 3225.9 - 3099.1 = 2948.7 \text{ kJ/kg}$$

Sootblowing steam 36 bar

$$3384.5 - 3069.2 = 315.3 \quad 11.2 \%$$

Medium pressure steam 12.5 bar

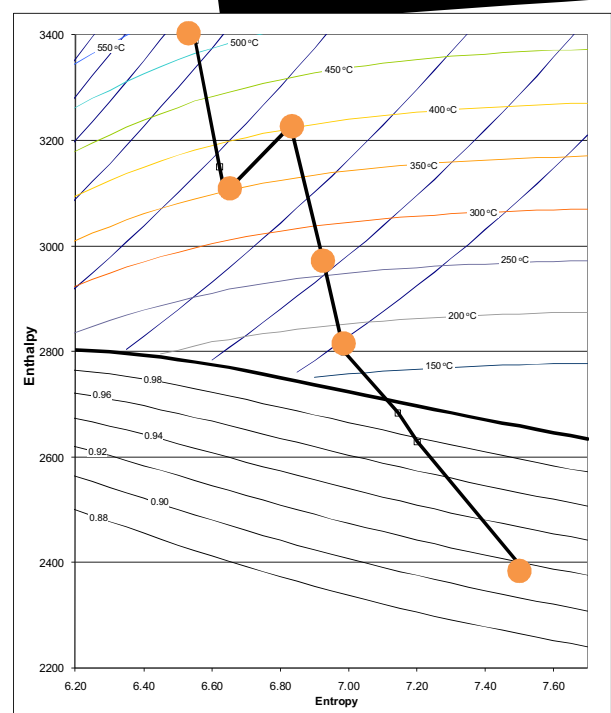
$$315.3 + 3225.9 - 2972.1 = 569.0 \quad 19.1 \%$$

Low pressure steam 4.5 bar

$$315.3 + 3225.9 - 2714.9 = 727.4 \quad 27.7 \%$$

Condenser 0.1 bar

$$315.3 + 3225.9 - 2319.4 = 1168.2 \quad 41.0 \%$$



14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

12

Comparison if power plant



In a power plant all steam expands in Case E and in Case C

Direct:

- Flue gas gives heat $3384.5 - 562.5 = 2822.0 \text{ kJ/kg}$
- Electricity Condenser 0.1 bar $3384.5 - 2319.4 = 1065.1 \text{ kJ/kg}$
- If steam 233.5 kg/s then $233.5 \cdot 1065.1 = 248.7 \text{ MW}$

Reheating:

- Flue gas gives heat $3384.5 - 562.5 + 3225.9 - 3099.1 = 2948.7 \text{ kJ/kg}$
- Electricity Condenser 0.1 bar $= 1168.2 \text{ kJ/kg}$
- If steam 221.8 kg/s* then $221.8 \cdot 1168.2 = 259.1 \text{ MW (+4.2 \%)}$

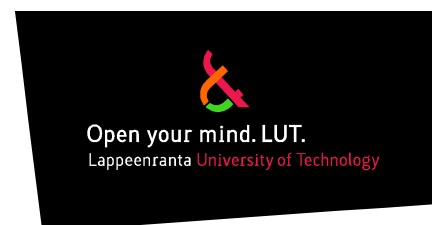
*Less steam because Reheating

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

13

Comparison – condensing tail



Flue gas gives same amount of heat in Case E and Case C.

Most of the steam expands to intermediate pressures only.

Excess steam expands to condensing pressure.

Expansion	Steam		Energy		Electricity	
	Reheat	Direct	Reheat	Direct	Reheat	Direct
	kg/s	kg/s	kJ/kg	kJ/kg	MW	MW
124-36	221.8	233.5	315.3	315.3	69.9	73.6
36-12.5	207.9	219.6	253.7	171.4	52.8	37.6
12.5-4.5	173.9	185.6	158.4	182.9	27.5	34.0
4.5-0.1	25.6	37.3	440.8	395.5	11.3	14.8
					161.5	160.0

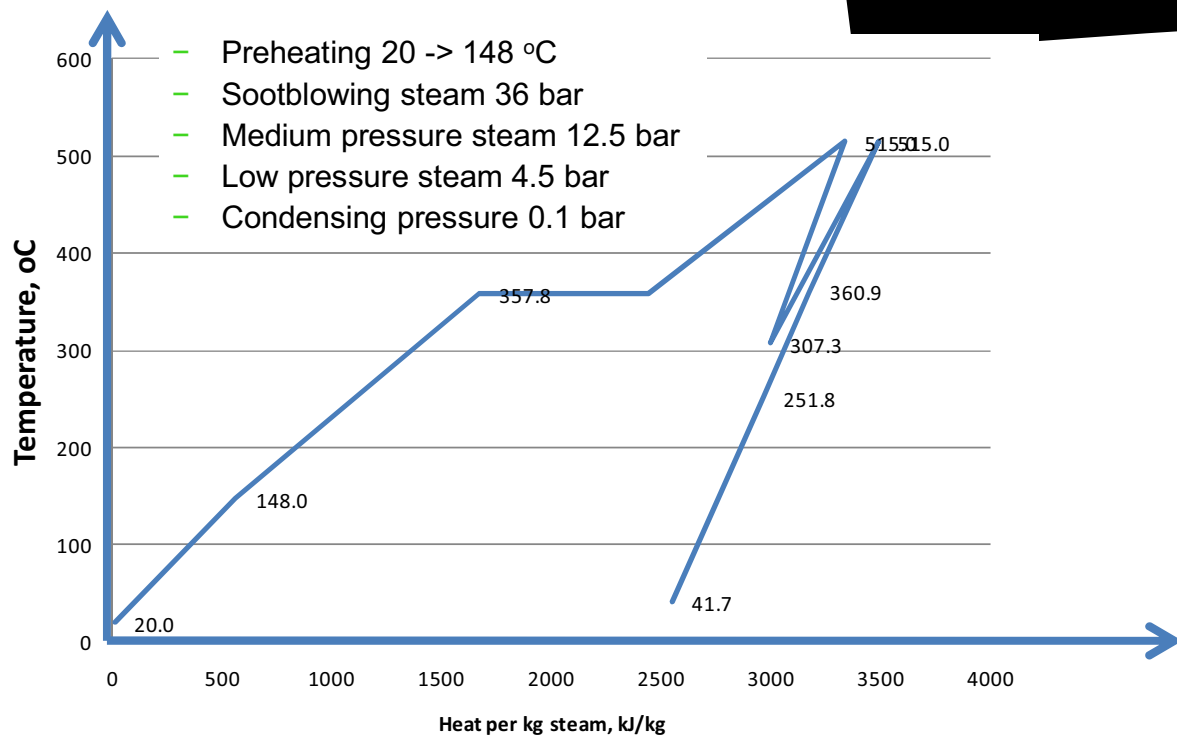
*Because of back pressure only small flow to CT

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

14

Boiler process – Case 515/515



14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

15

Turbine – Case 515/515

Flue gas gives heat

$$3384.5 - 562.5 + 3485.4 - 2995.4 = 3260.4 \text{ kJ/kg}$$

Sootblowing steam 36 bar

$$3384.5 - 2995.4 = 340.0 \quad 12.3 \%$$

Medium pressure steam 12.5 bar

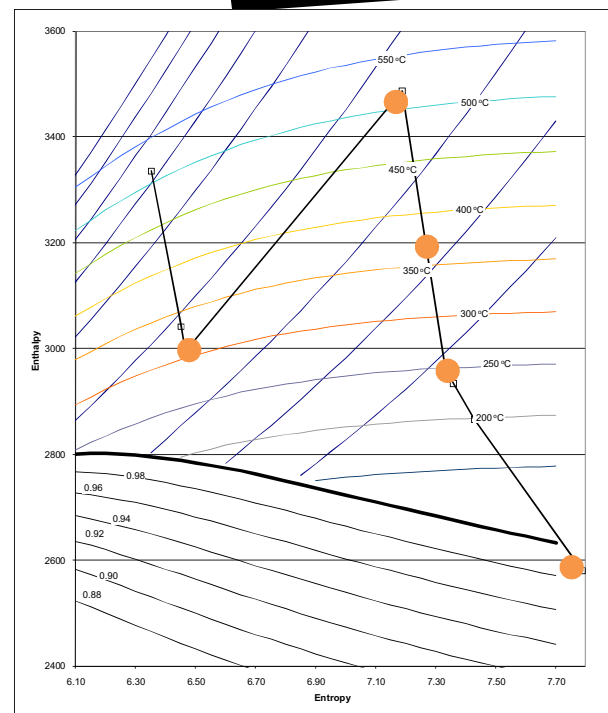
$$340.0 + 3485.4 - 3177.0 = 648.4 \quad 30.3 \%$$

Low pressure steam 4.5 bar

$$340.0 + 3485.4 - 2966.5 = 858.9 \quad 36.8 \%$$

Condenser 0.1 bar

$$340.0 + 3485.4 - 2552.3 = 1273.1 \quad 49.5 \%$$

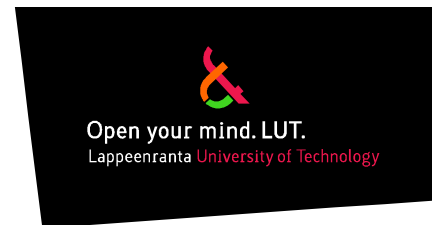


14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

16

Comparison – 515/515 CT



Flue gas gives same amount of heat in Case C and Case 515/515.

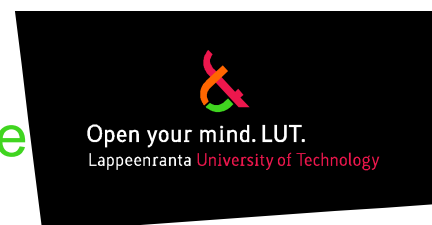
Most of the steam expands to intermediate pressures only.

Excess steam expands to condensing pressure.

Expansion	Steam		Energy		Electricity	
	515/515	Direct	515/515	Direct	515/515	Direct
	kg/s	kg/s	kJ/kg	kJ/kg	MW	MW
164(124)-36	202.1	233.5	340.0	315.3	68.7	73.6
36-12.5	188.2	219.6	308.4	171.4	58.1	37.6
12.5-4.5	158.2	185.6	210.5	182.9	33.3	34.0
4.5-0.1	11.2	37.3	414.2	395.5	4.6	14.8
					164.7	160.0

*Because of back pressure only small flow to CT

Comparison – 515/515 integrate



Flue gas gives same amount of heat in Case 515/515 and Case C.

Most of the steam expands to intermediate pressures only.

Large difference in production if integrated mill.

Expansion	Steam		Energy		Electricity	
	515/515	Direct	515/515	Direct	515/515	Direct
	kg/s	kg/s	kJ/kg	kJ/kg	MW	MW
164(124)-36	202.1	233.5	340.0	315.3	68.7	73.6
36-12.5	188.2	219.6	308.4	171.4	58.1	37.6
12.5-4.5	158.2	185.6	210.5	182.9	33.3	34.0
4.5-0.1	0	0	414.2	395.5	0	14.8
					160.1	145.2

*Because of back pressure only small flow to CT

Summary



- Reheating process has significantly better efficiency than traditional process
- This difference is lost with back pressure mill with condensing tail
- Thermodynamically it would be better to have expansion points close to saturated temperature e.g. in Case 515/515 electricity is lost as low pressure steam is close to 250 °C.
- Reheating were significantly better if integrated mill.
- Integrated option with reheat gives large surplus electricity production.
- Because produced electricity is away from steam requires integrated mill more auxiliary boiler steam so also this increases electricity .

Esa K. Vakkilainen



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

Välitulistuksen teoriaa

Esa Vakkilainen
esa.vakkilainen@lut.fi



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

Miksi välitulistus ei kannattanut?

- Soodakattilayhdistyksen välitulistusprojektissa tutkittiin erilaisia tulevaisuuden soodakattilavaihtoehtoja
- Välitulistusvaihtoehto Case E ei tuottanut sähköä paljoakaan enempää kuin Paras perinteinen Case C

A. luonnonkierto 82 %, 490 °C, 9.0 MPa (Joutseno)

B. luonnonkierto 85 %, 505 °C, 10.2 MPa (Kymi)

C. luonnonkierto 85 %, 515 °C, 12.0 MPa (Yonago)

Tulevaisuuden kattila tapaus

D. avustettu kierto 85 %, 540 °C, 16.0 MPa (SoTu)

Välitulistus kattilat

E. luonnonkierto 85 %, 515/515 °C, 12.0/3.0 MPa (SkyRec)

F. läpivirtaus 85 %, 540/540 °C, 26.0/5.4 MPa (Skyrec+)

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

4

Case		A	B	C	D	E	F
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
ds (virgin)	%	80.6	83.8	83.8	83.8	83.8	83.8
recycle ash	%	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
HHV	MJ/kgds	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
LHV	MJ/kgds	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28
O ₂ in dry flue gas	%	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Primary air percentage	%	23.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Primary air temperature	°C	150.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Secondary air percentage	%	50.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0
Secondary air temperature	°C	120.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Tertiary air percentage	%	27.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Tertiary air temperature	°C	30.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Quartenary air percentage	%	0.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Quartenary air temperature	°C	30.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Total air temperature	°C	102.6	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Reduction	%	95.00	96.00	96.00	96.00	96.00	96.00
Main steam pressure RB	bar(a)	91.0	102.0	120.0	160.0	105.0	260.0
Main steam temperature RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	505.0	540.0
Main steam pressure PB	bar(a)	91.0	102.0	102.0	102.0	102.0	102.0
Main steam temperature PB	°C	490.0	505.0	505.0	505.0	505.0	505.0
Feedwater pressure	bar(a)	110.0	121.0	146.0	182.0	290.0	290.0
Feedwater temperature	°C	120.0	148.0	148.0	148.0	148.0	148.0
		511.3	630.9	632.5	634.8	641.8	641.8
Reheater inlet pressure	bar(a)					36	56
Reheater inlet temperature	°C					348	337
Reheater outlet pressure	bar(a)					34	54
Reheater outlet temperature	°C					400	460
HP FWpreheater inlet temperature	°C	200	200	200	200	200	200
HP FWpreheater outlet temperature	°C	200	200	220	220	220	220
Flue gas temperature (eco out)	°C	155	197	197	197	197	197
Flue gas temperature (to stack)	°C		155	155	155	155	155
Sootblowing	kg/s	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0	8.0

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

5

Sähkön tuotanto (voimakattila mukana)



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

Tapaus		A	B	C	D	E	F
Kapasitetti	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Kuiva-aine	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
HP höyry	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0
HP höyry	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0
Höyryvirtaus (SK)	kg/s	215.0	226.4	232.5	232.0	224.0	218.5
	%	0.0	5.3	8.1	7.9	4.1	1.6
Sellutehdas käyttö	MW	87.6	88.1	88.9	90.2	88.2	93.2
Tehtaan käyttö	MW	95.5	96.1	96.9	98.2	96.2	101.2
Sähkön tuotanto	MW	234.4	239.5	249.8	262.9	250.1	263.4
Sähkö myyntiin	MW	138.9	143.3	153.0	164.7	153.8	162.2
Hyötysuhde	%	23.2	23.1	24.1	25.4	24.1	25.4
Lisäsähkö	MW	0.0	4.4	14.0	25.8	14.9	23.2
	%	0.0	3.2	10.1	18.5	10.7	16.7

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

6

Sähkön tuotanto (ei voimakattilaa)



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

Tapaus		A	B	C	D	E	F
Kapasitetti	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Kuiva-aine	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
HP höyry	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0
HP höyry	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0
Höyryvirtaus (SK)	kg/s	215.0	226.4	232.5	232.0	224.0	218.5
	%	0.0	5.3	8.1	7.9	4.1	1.6
Sellutehdas käyttö	MW	87.6	88.1	88.9	90.2	88.2	93.2
Tehtaan käyttö	MW	91.1	91.7	92.4	93.8	91.8	96.8
Sähkön tuotanto	MW	149.3	153.9	161.8	175.6	162.3	177.9
Sähkö myyntiin	MW	58.2	62.2	69.4	81.7	70.5	81.1
Hyötysuhde	%	20.4	20.4	21.4	23.2	21.5	23.5
Lisäsähkö	MW	0.0	4.0	11.2	23.6	12.3	22.9
	%	0.0	6.8	19.3	40.5	21.1	39.4

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

7

Soodakattila sähkökäyttö



Tapaus

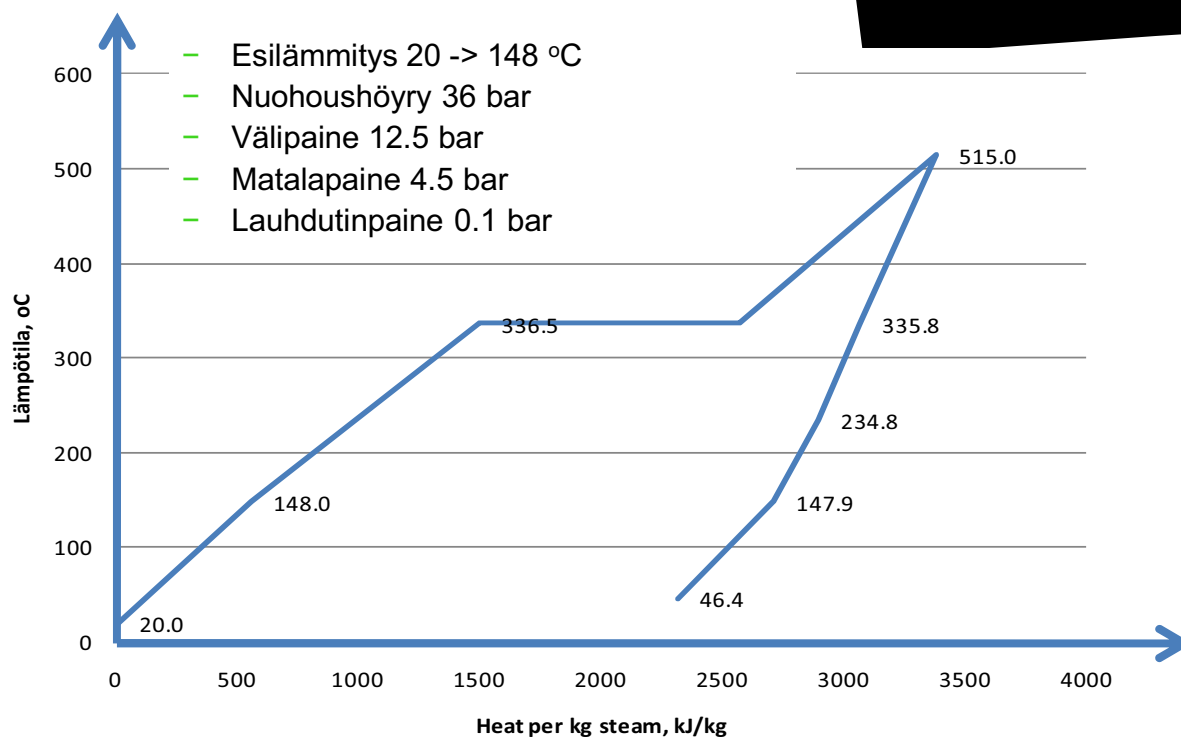
		A	B	C	D	E	F
Ilmapuhallin	kW	2275	2296	2296	2296	2296	2296
Savukaasupuh.	kW	2570	2534	2534	2534	2534	2534
SV-pumppu	kW	3055	3556	4347	5719	4187	8606
Muu käyttö	kW	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Yhteensä	kW	9401	9886	10677	12049	10518	14937

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

8

Kattilaprosessi – Case C



14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

9

Turbiini – Case C



Savukaasu antaa lämpöä

$$3384.5 - 562.5 = 2822.0 \text{ kJ/kg}$$

Nuohoushöyry 36 bar

$$3384.5 - 3069.2 = 315.3 \text{ kJ/kg}$$

Välipainehöyry 12.5 bar

$$3384.5 - 2897.8 = 486.7$$

Matalapainehöyry 4.5 bar

$$3384.5 - 2714.9 = 669.6$$

Lauhdutin 0.1 bar

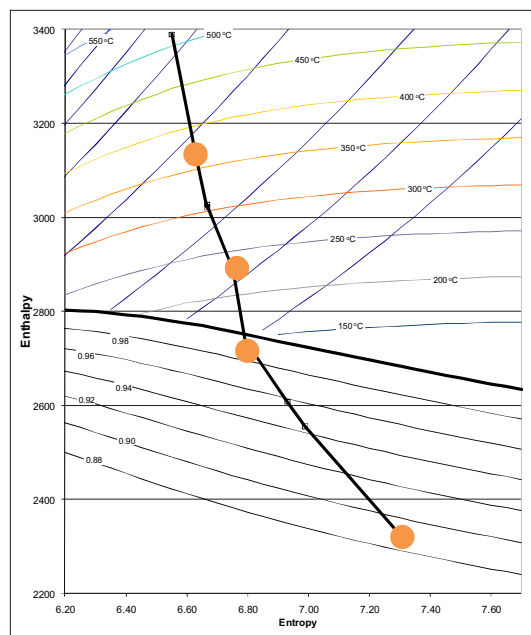
$$3384.5 - 2319.4 = 1065.1$$

11.2 %

17.2 %

23.7 %

37.7 %

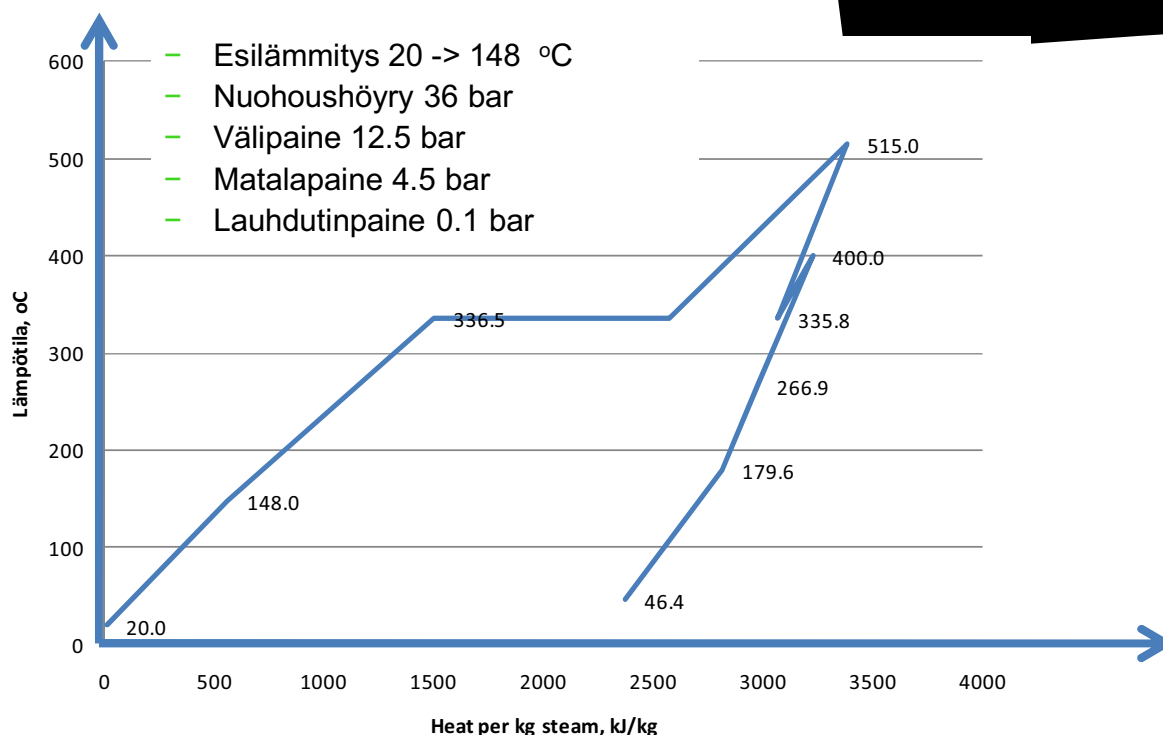
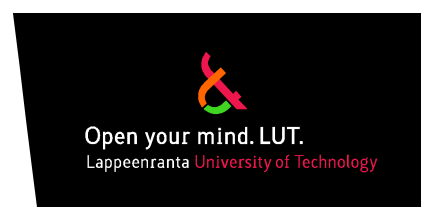


14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

10

Kattilaprosessi – Case E



14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

11

Turbiini – Case E



Savukaasu antaa lämpöä

$$3384.5 - 562.5 + 3225.9 - 3099.1 = 2948.7 \text{ kJ/kg}$$

Nuohoushöyry 36 bar

$$3384.5 - 3069.2 = 315.3 \quad 11.2 \%$$

Välipainehöyry 12.5 bar

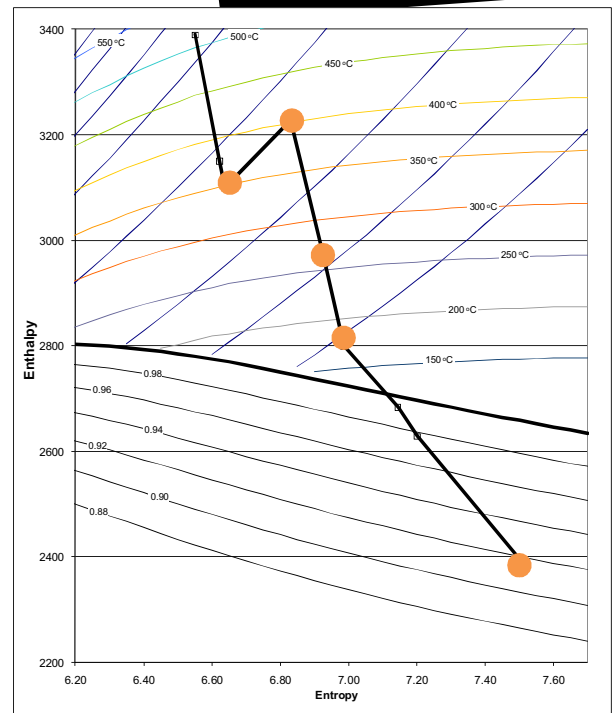
$$315.3 + 3225.9 - 2972.1 = 569.0 \quad 19.1 \%$$

Matalapainehöyry 4.5 bar

$$315.3 + 3225.9 - 2714.9 = 727.4 \quad 27.7 \%$$

Lauhdutin 0.1 bar

$$315.3 + 3225.9 - 2319.4 = 1168.2 \quad 41.0 \%$$

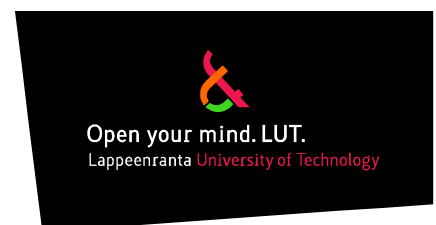


14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

12

Vertailu jos voimalaitos



Voimalaitosprosessissa niin Case E että Case C kaikki höyry paisuu

Suora:

- Savukaasu antaa lämpöä $3384.5 - 562.5 = 2822.0 \text{ kJ/kg}$
- Sähköä lauhdutin 0.1 bar $3384.5 - 2319.4 = 1065.1 \text{ kJ/kg}$
- Jos höyryä 233.5 kg/s niin $233.5 \cdot 1065.1 = 248.7 \text{ MW}$

Välitulistus:

- Savukaasu antaa lämpöä $3384.5 - 562.5 + 3225.9 - 3099.1 = 2948.7 \text{ kJ/kg}$
- Sähköä lauhdutin 0.1 bar $= 1168.2 \text{ kJ/kg}$
- Jos höyryä 221.8 kg/s* niin $221.8 \cdot 1168.2 = 259.1 \text{ MW (+4.2 \%)}$

*Höyryä vähemmän koska välitulistus

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

13

Vertailu - lauhdeperä



Savukaasu antaa lämpöä saman verran sekä Case E että Case C.

Suurin osa höyrystä paisuu vain osan prosessista.

Tuotantoero paisuu kuitenkin lauhdutinpaineeseen.

Paisunta	Höyryä		Energia		Sähköä	
	välitul. kg/s	suora kg/s	välitul. kJ/kg	suora kJ/kg	välitul. MW	suora MW
124-36	221.8	233.5	315.3	315.3	69.9	73.6
36-12.5	207.9	219.6	253.7	171.4	52.8	37.6
12.5-4.5	173.9	185.6	158.4	182.9	27.5	34.0
4.5-0.1	25.6	37.3	440.8	395.5	11.3	14.8
					161.5	160.0

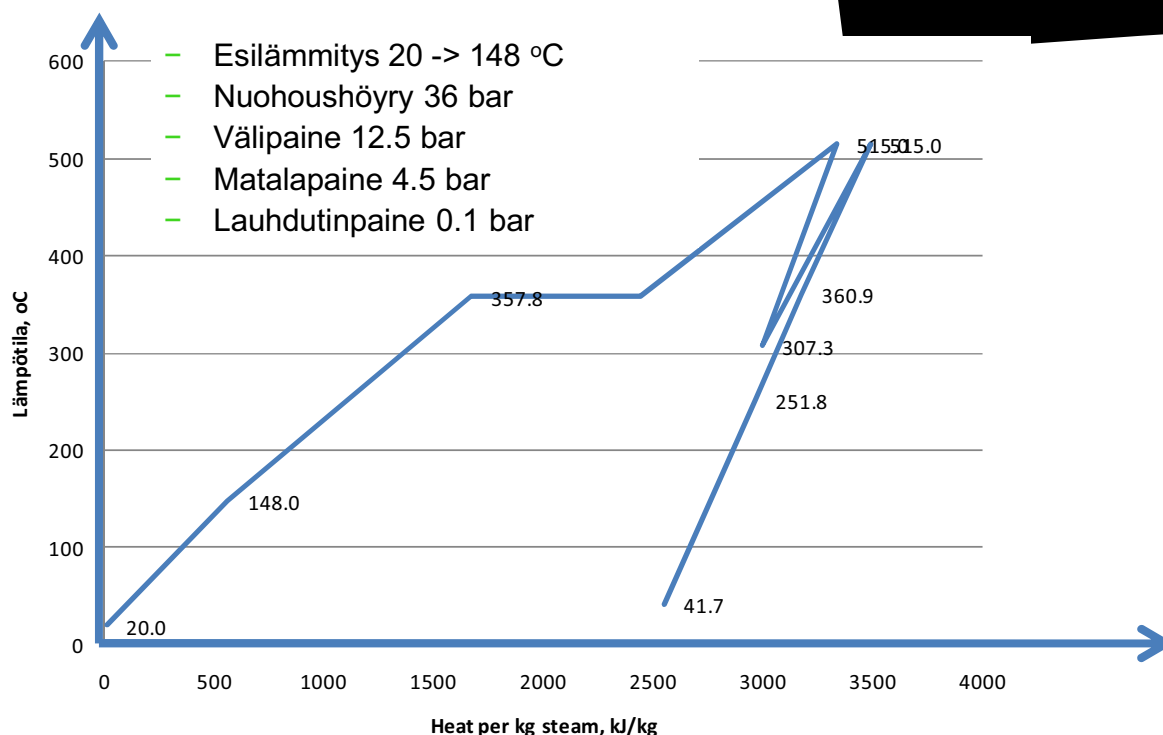
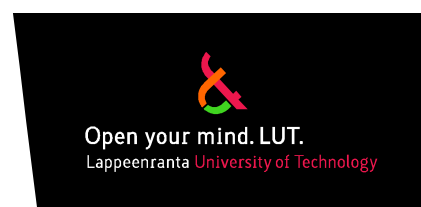
*Vastapaineen takia lauhdeperään vain pieni virta

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

14

Kattilaprosessi – Case 515/515



14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

15

Turbiini – Case 515/515



Savukaasu antaa lämpöä

$$3384.5 - 562.5 + 3485.4 - 2995.4 = 3260.4 \text{ kJ/kg}$$

Nuohoushöyry 36 bar

$$3384.5 - 2995.4 = 340.0$$

12.3 %

Välipainehöyry 12.5 bar

$$340.0 + 3485.4 - 3177.0 = 648.4$$

30.3 %

Matalapainehöyry 4.5 bar

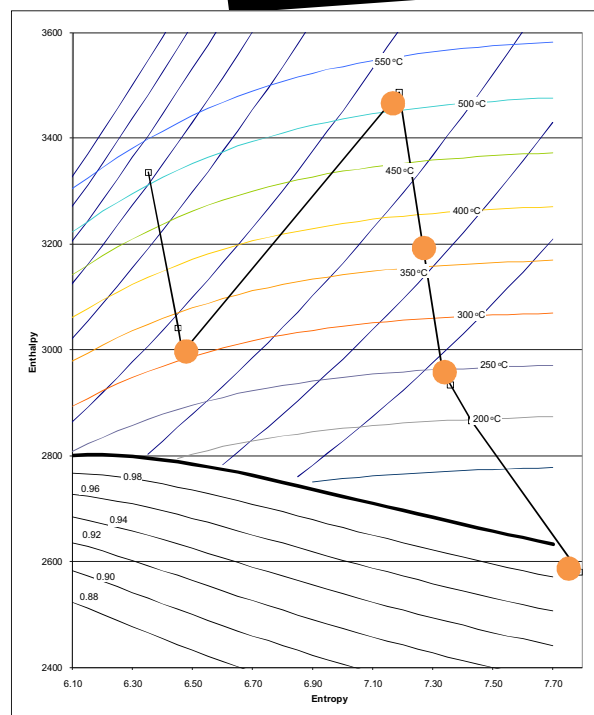
$$340.0 + 3485.4 - 2966.5 = 858.9$$

36.8 %

Lauhdutin 0.1 bar

$$340.0 + 3485.4 - 2552.3 = 1273.1$$

49.5 %



14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

16

Vertailu – 515/515 lauhdeperä



Savukaasu antaa lämpöä saman verran; Case 515/515 Case C.

Suurin osa höyrystä paisuu vain osan prosessista.

Tuotantoero paisuu kuitenkin lauhdutinpaineeseen.

	Höyryä		Energia		Sähköä	
Paisunta	515/515	suora	515/515	suora	515/515	suora
	kg/s	kg/s	kJ/kg	kJ/kg	MW	MW
164(124)-36	202.1	233.5	340.0	315.3	68.7	73.6
36-12.5	188.2	219.6	308.4	171.4	58.1	37.6
12.5-4.5	158.2	185.6	210.5	182.9	33.3	34.0
4.5-0.1	11.2	37.3	414.2	395.5	4.6	14.8
					164.7	160.0

*Vastapaineen takia lauhdeperään vain pieni virta

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

17

Vertailu – 515/515 vastapaine



Savukaasu antaa lämpöä saman verran; Case 515/515 Case C.

Suurin osa höyrystä paisuu vain osan prosessista.

Tuotantoero suuri jos integroitu tehdas.

Paisunta	Höyryä		Energia		Sähköä	
	515/515 suora	515/515 suora	515/515 suora	515/515 suora	515/515 suora	515/515 suora
	kg/s	kg/s	kJ/kg	kJ/kg	MW	MW
164(124)-36	202.1	233.5	340.0	315.3	68.7	73.6
36-12.5	188.2	219.6	308.4	171.4	58.1	37.6
12.5-4.5	158.2	185.6	210.5	182.9	33.3	34.0
4.5-0.1	0	0	414.2	395.5	0	14.8
					160.1	145.2

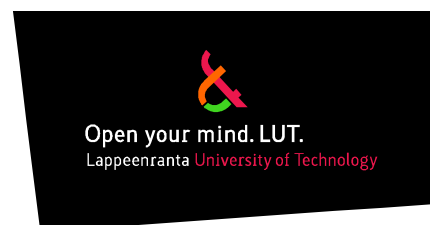
*Vastapaineen takia lauhdeperään vain pieni virta

14.6.2010

Esa K. Vakkilainen

18

Yhteenveto



- Välitulistusprosessissa merkittävästi parempi hyötysuhde kuin suorassa prosessissa
- Etua menetetään kun kaikki höyry ei lauhdutinajoa
- Termodynaamisesti olisi edullista ottaa ulosotot lähellä kylläistä käyrää esim. case 515/515 menetetään sähköä kun matalapainehöyry turbiinista lähellä 250 °C.
- Välitulistus olisi edullisempaa jos integroitu tehdas.
- Integroidussa selvä ero sähköntuotannossa.
- Koska tuotettu sähkö on poissa höyrystä vaatii integroitu tehdas enemmän apukattilatehoa jos välitulistus joten myös sieltä lisää sähköä.

APPENDIX IV

**Åbo Akademi, Patrik Yrjas
Laboratory tests of superheater materials - Final report
4.6.2010**



Skyrec

Final report

Confidential

Patrik Yrjas, Dorota Bankiewicz

Report written at the Laboratory of Inorganic Chemistry/ÅA
lead by prof. Mikko Hupa

February 2010

Preface

This report is based on the results obtained from the laboratory tests performed at the Åbo Akademi University at Laboratory of Inorganic Chemistry. The experiments were carried out during 2009 in agreement with Suomen Soodakattilayhdistys – Finnish Recovery Boiler Committee. This report presents a summary of all tests performed in the project. Due to the high number of SEM and X-ray pictures, only chosen samples with identified corrosion will be presented also in a form of pictures. All the results (SEM/EDX) will be, however, delivered together with the report.

The goal of the project was to estimate the resistance/behaviour of the chosen boiler steam/superheater tube materials under alkali sulfates and alkali sulfates + alkali chlorides containing synthetic ashes in a reducing atmosphere.

The tests were performed using a laboratory method for studying high temperature corrosion developed at Åbo Akademi. The method is based on the estimation of the oxide layer thickness or/and depth of the material degradation. The recognition of the oxide layer composition is also included.

The laboratory work was carried out by Piia Leppäsalo. The SEM/EDX analyses were done by Linus Silvander. The equilibrium curves were calculated and produced by Daniel Lindberg. The analyses of the results, meeting materials and final report have been written by Dorota Bankiewicz in co-operation with, reviewed and commented by Patrik Yrjas.

1 Attachment: CD with SEM/EDX results from all performed tests

The content of the report is confidential and is the property of *Suomen Soodakattilayhdistys – Finnish Recovery Boiler Committee*.

Authors

*Åbo Akademi University,
June 2010*

Table of Contents

Preface.....	II
Table of Contents.....	III
1. Introduction	1
2. Experimental.....	1
3. Results and discussion	4
3.1. Tests with Salt 5 (Na_2SO_4)	4
3.2. Tests with Salt 8 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$).....	6
3.3. Tests with Salt 9 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$)	7
3.4. Tests with Salt 10 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$)	9
3.5. Reducing vs. ambient atmosphere	12
4. Thermodynamic calculations and considerations.....	13
5. Conclusions	14
References	16

1. Introduction

There is a need for increasing energy conversion efficiency nowadays. The reason for the low steam temperatures in the black liquor fired boilers lies in the corrosiveness of the deposits formed on the tubes of heat exchangers during black liquor combustion. For this reason sodium, along with sulfur and chlorine in the fuel, are considered important elements in the view of fireside corrosion in the black liquor firing recovery boilers. The fuel impurities such as chlorine, sulfur, sodium, and potassium are believed to affect the deposit chemistry changing for example its melting behavior. Therefore, the studies related to effect of deposit chemistry, temperature and combustion conditions on high temperature corrosion of steam tube materials is needed to understand and develop control of the fireside attack on superheater tubes in real recovery boilers [1, 2]. Based on earlier investigation the influence of reducing conditions remained unclear. During the combustion process in the recovery boilers, the carryover particles convey often unburned C which increases risk of fireside corrosion. For that reason, tests in a simulated reducing atmosphere were performed within this project. Four different synthetic ashes containing main black liquor components were used in the laboratory testing of different steam tube materials used in the recovery boilers.

2. Experimental

Four different superheater materials were delivered by the customer of the project and used in the experiments. Table 1 presents the detailed steel compositions (weight-%).

Table 1 The detailed compositions of the tested steels (wt%)

	10CrMo9-10	T91	Sanicro 28	HR11N
Fe	95,96	88,82	36,11	28,81
Cr	2,24	8,76	27,36	28,67
Mo	1,00	0,95	3,51	0,96
Mn	0,45	0,45	1,15	0,91
Si	0,25	0,35	0,46	0,27
Ni		0,19	31,38	40,24
V		0,21		
C	0,07	0,10	0,01	
Nb		0,08		
N		0,05		0,15
Al		0,02		
P	0,01	0,01	0,01	
S	0,01		0,01	

The materials can be classified as two low alloy steels: ferritic (10CrMo9-10) and martensitic (T91), high nickel austenitic stainless steel (S28) and nickel based austenitic stainless steel (HR11N). The test specimens had a size of approximately 20x20 mm and a thickness of 5 mm. Before the experiments all steel specimens were polished in ethanol using first a 600 and then a 1000 grid SiC paper, cleaned in ultrasound bath and covered halfway with a protective paste. The covering with a protective paste was implemented in order to be able to determine the original surface after the corrosion test. The protective paste used in the experiments is a commercially available fire sealant - 1200°C, composed of sodium silicate 10-30% and produced by Bostik. Before the tests, the specimens were pre-oxidised in a furnace for 24 h at 200°C and covered with a certain salt mixture (of 0.25g/specimen), which is also called synthetic ash. On the top of the salt 0.005 g of active C was weighted. Then the material samples (up to 5 at a time) were exposed to high temperature in a horizontal tube furnace for 168 h (7 days), at 450°C - 600°C. The furnace was equipped with a tightly closed glass reactor. The composition of the gas flowing through the reactor during the tests was 5% CO, 95% N₂ with a flow of 2.0 l/min. The furnace with the inner reactor is shown in Figure 1.

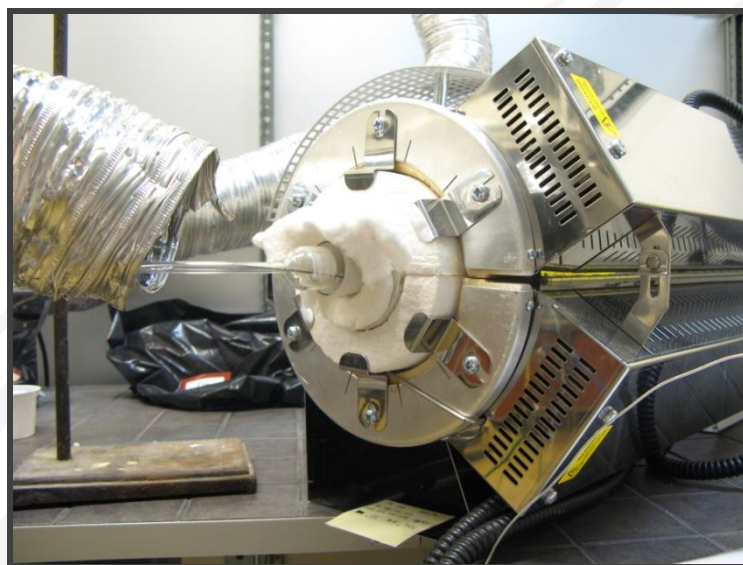


Figure 1 The horizontal tube furnace with an inner glass reactor

The chemical compositions of the synthetic ashes used in the experiments are shown in Figure 2. The names: salt 5, salt 8, salt 9 and salt 10 are introduced with respect to previous project dealing with the same salts and are used for comparison and recognition purposes. Broadly speaking, the chosen composition of the tested salts could be explained as follows:
salt 5 – reference salt – only potassium sulfate containing black liquor does not exist
salts 8 and 10 – “represent” black liquors with low and low/medium Cl content

salt 9 – no potassium – unlikely for the black liquor. Prepared in order to check what is the role of K.

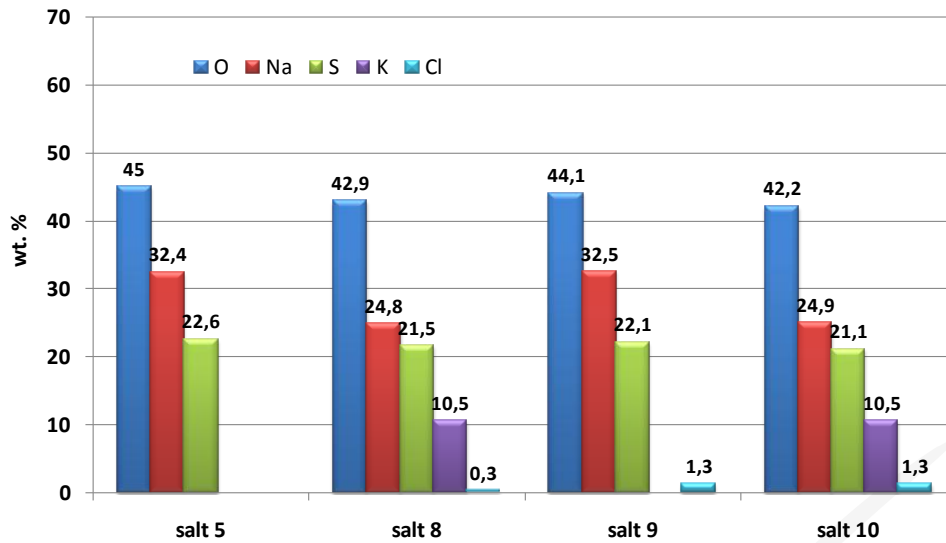


Figure 2 The chemical compositions of the synthetic ashes used in the corrosion tests (wt%)

After the corrosion test, the specimens were allowed to cool down to room temperature inside furnace with a continuous flow of the gas mixture through the reactor. The samples were then placed in a mould and cast in epoxy, then cut off in the middle to reveal the specimen's cross-section. The cross-section surfaces were further polished in kerosene, using 1000 and 1200 grid SiC paper, cleaned in petroleum ether and ultrasound bath. The samples were then ready to be analyzed with SEM/EDX in order to identify various chemical elements.

The corrosion products were identified using x-ray images. The corrosion layer thickness was determined using scanning electron microscope back-scatter images. Several SEM images were combined into one panoramic picture. After that the panoramic pictures were digitally treated by using contrast differences. An example of the treatment stages of a typical SEM panoramic picture is shown in Figure 3. After the panoramic images have been colored, the thickness of the oxide layer was determined for each vertical line of pixels and recalculated into μm .

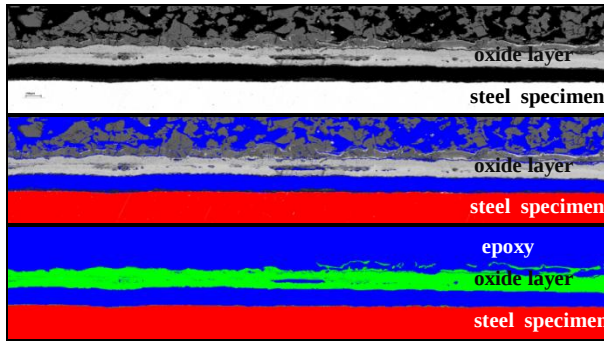


Figure 3 A schematic view of SEM pictures coloring stages in order to determine the oxide layer thickness

The corrosion layer was defined as the thickness of the oxide layer for each line and the corrosion attack was expressed as a mean thickness of the oxide layer [3, 4].

3. Results and discussion

Five different (with respect to Cl^- and K^+ content) salts were used in the corrosion tests. The current section describes separately the tests for each salt.

3.1. Tests with Salt 5 (Na_2SO_4)

Salt 5 characteristic:

$T_0 = 884^\circ\text{C}$

No Cl^-

No K^+

In Table 2 a full test matrix with Salt 5 is presented. One repeatability test for one of the steels was performed during each test. The *corrosion product thickness* (μm) for each steel (if countable) is listed in the table.

Table 2 Corrosion test matrix for Salt 5

	Salt	Steel	Temp	Corrosion products thickness
1	Na ₂ SO ₄	10CrMo	450	
2	Na ₂ SO ₄	T91	450	
3	Na ₂ SO ₄	Sanicro 28	450	
4	Na ₂ SO ₄	HR11N	450	
5	Na ₂ SO ₄	10CrMo	450	
6	Na ₂ SO ₄	10CrMo	500	
7	Na ₂ SO ₄	T91	500	
8	Na ₂ SO ₄	Sanicro 28	500	
9	Na ₂ SO ₄	HR11N	500	
10	Na ₂ SO ₄	T91	500	
11	Na ₂ SO ₄	10CrMo	550	
12	Na ₂ SO ₄	T91	550	
13	Na ₂ SO ₄	Sanicro 28	550	
14	Na ₂ SO ₄	HR11N	550	
15	Na ₂ SO ₄	Sanicro 28	550	
16	Na ₂ SO ₄	10CrMo	600	24
17	Na ₂ SO ₄	T91	600	6
18	Na ₂ SO ₄	Sanicro 28	600	
19	Na ₂ SO ₄	HR11N	600	2
20	Na ₂ SO ₄	HR11N	600	

Results from the tests show that up to 550°C Salt 5 does not induce corrosion. No oxide layer was observed on the samples at 450, 500 and 550°C. At 600 °C, a 24 µm and a 6 µm thick oxide layer was formed on 10CrMo and T91, respectively (see Figures 4 and 5). A very thin oxide layer, consisting of a mixture of Fe, Cr, and Ni, was formed on HR11N. However, the oxide layer was just ~2µm, which is considered very low and still indicates a good resistance under these conditions.

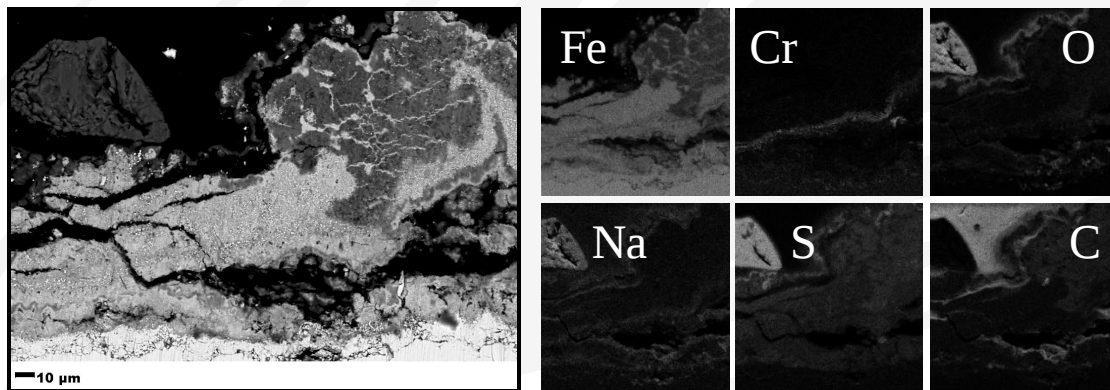


Figure 4 SEM image and x-ray maps of 10CrMo exposed to Salt 5 at 600°C, 168h

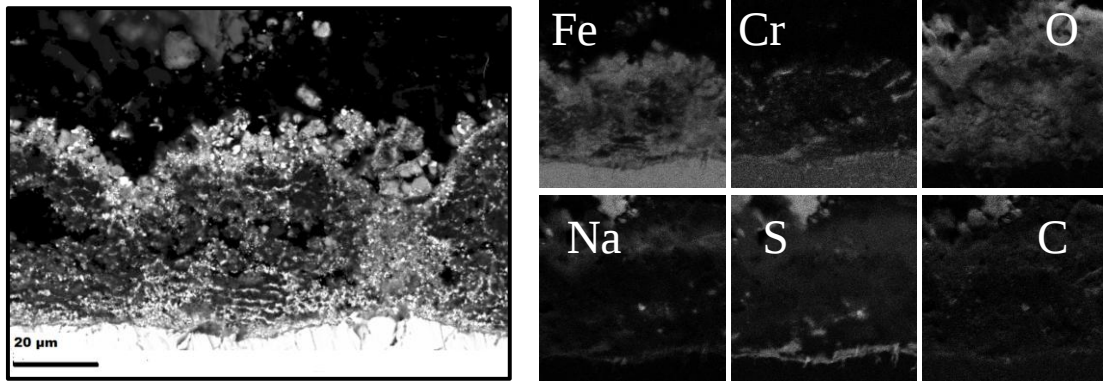


Figure 5 SEM image and x-ray maps of T91 exposed to Salt 5 at 600°C, 168h

3.2. Tests with Salt 8 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$)

Salt 8 characteristic:

$T_0 = 526^\circ\text{C}$

0.3 wt% of Cl^-

10.5 wt% of K^+

In Table 3 a full test matrix with Salt 8 is presented. One repeatability test for one of the steels was performed during each test. The *corrosion product thickness* (μm) for each steel (if countable) is listed in the table.

Table 3 Corrosion test matrix for Salt 8

	Salt	Steel	Temp	Corr prod. thickness
21	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	10CrMo	450	11
22	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	T91	450	9
23	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	Sanicro 28	450	
24	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	HR11N	450	
25	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	10CrMo	450	3
26	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	10CrMo	500	3
27	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	T91	500	
28	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	Sanicro 28	500	
29	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	HR11N	500	
30	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	T91	500	
31	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	10CrMo	550	
32	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	T91	550	
33	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	Sanicro 28	550	
34	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	HR11N	550	
35	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	Sanicro 28	550	
36	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	10CrMo	600	334
37	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	T91	600	
38	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	Sanicro 28	600	
39	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	HR11N	600	
40	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{KCl}$	HR11N	600	

In these tests both Cl^- and K^+ were present. The amount of added chlorine as KCl was very small. Likewise to previous case where Salt 5 was tested, also Salt 8 did not show detrimental

effects up to 550 °C. However, a small oxide layer growth was still noticed at 450°C for both 10CrMo and T91. At 600 °C only 10CrMo was attacked, and both Fe and Cr were detected in the oxide layer, in addition to the grain boundary corrosion that was observed. The grain boundary corrosion caused separation of big iron grains (see Figure 6) from the bulk material which were then lifted up by the growing oxide layer and found then mixed with the oxide scale/salt mixture. The oxide layer measured on 10CrMo was over 330 µm thick. Chlorine was not found in the sample most probably due to a very small amount of KCl added to the salt.

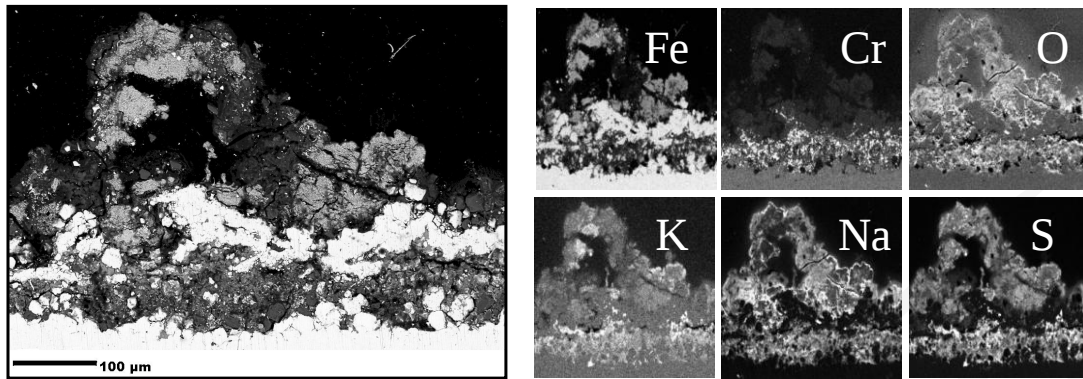


Figure 6 SEM image and x-ray maps of 10CrMo exposed to Salt 8 at 600 °C, 168h

The tests at 600°C temperature were above the first melting point (526°C) and the formation of a melt can be observed in the presented images (Fig 6).

3.3. Tests with Salt 9 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$)

Salt 9 characteristic:

$T_0 = 621^\circ\text{C}$

1.3 wt% of Cl^-

No K^+

In Table 4 a full test matrix with Salt 9 is presented. One repeatability test for one of the steels was performed during each test. *Corrosion products thickness (µm)* for each steel (if countable) is also gathered in the table.

When comparing to the two previously described salts, Salt 9 contained the highest amount of chlorine which in this case was equal to 1.3 wt%. No potassium was present. Up to 500°C all materials behaved well and no detrimental effect of the environment was noticed. At 550°C only 10CrMo was covered with a Fe and Cr oxide layer. The inner part of the oxide scale was

dense-looking and Cr rich with traces of S while the outer part of the oxide was partially porous and poorly adherent (see Figure 7). At 600°C 10CrMo showed no reaction with salt similarly to the other tested materials. Quite interesting behavior was observed with the Ni based and high Cr content HR11N material (see red box in Table 4). There were two samples of HR11N material in the oven during this test (Figure 8).

Table 4 Corrosion test matrix for Salt 9

	Salt	Steel	Temp	Corr prod. thickness
41	Na ₂ SO ₄ +NaCl	10CrMo	450	1
42	Na ₂ SO ₄ +NaCl	T91	450	
43	Na ₂ SO ₄ +NaCl	Sanicro 28	450	
44	Na ₂ SO ₄ +NaCl	HR11N	450	
45	Na ₂ SO ₄ +NaCl	10CrMo	450	
46	Na ₂ SO ₄ +NaCl	10CrMo	500	2
47	Na ₂ SO ₄ +NaCl	T91	500	
48	Na ₂ SO ₄ +NaCl	Sanicro 28	500	
49	Na ₂ SO ₄ +NaCl	HR11N	500	
50	Na ₂ SO ₄ +NaCl	T91	500	
51	Na ₂ SO ₄ +NaCl	10CrMo	550	13
52	Na ₂ SO ₄ +NaCl	T91	550	
53	Na ₂ SO ₄ +NaCl	Sanicro 28	550	
54	Na ₂ SO ₄ +NaCl	HR11N	550	
55	Na ₂ SO ₄ +NaCl	Sanicro 28	550	
56	Na ₂ SO ₄ +NaCl	10CrMo	600	62 0
57	Na ₂ SO ₄ +NaCl	T91	600	
58	Na ₂ SO ₄ +NaCl	Sanicro 28	600	
59	Na ₂ SO ₄ +NaCl	HR11N	600	
60	Na ₂ SO ₄ +NaCl	HR11N	600	

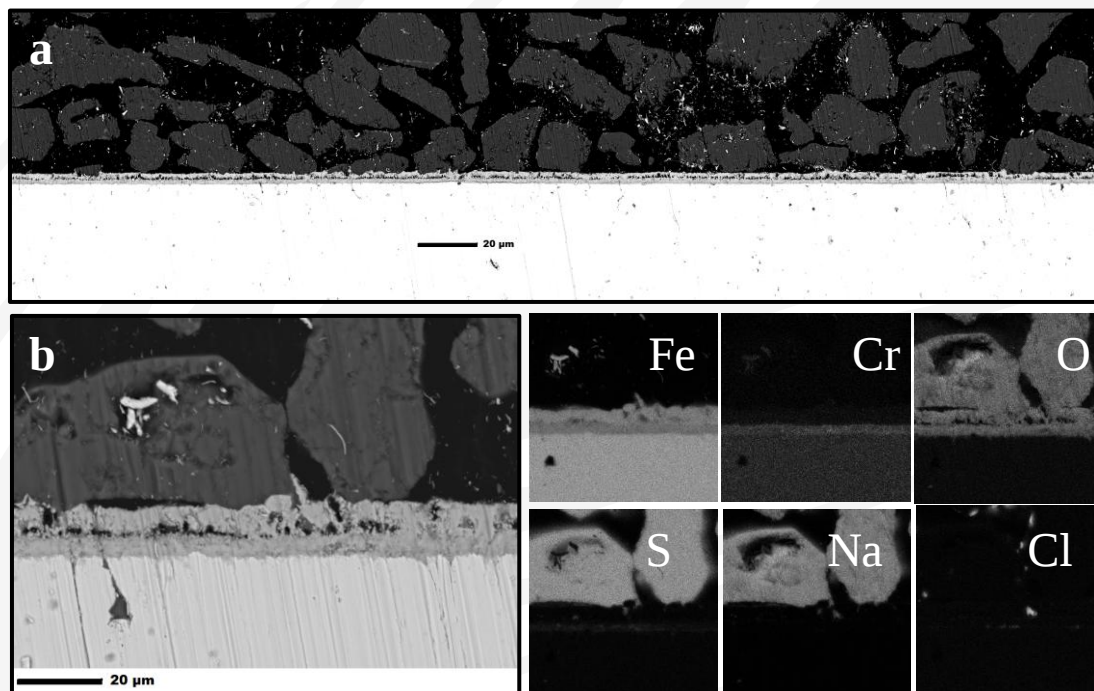


Figure 7 a) Part of 10CrMo panorama picture after 168h tests at 550°C test with Salt 9, b) SEM image and x-ray maps

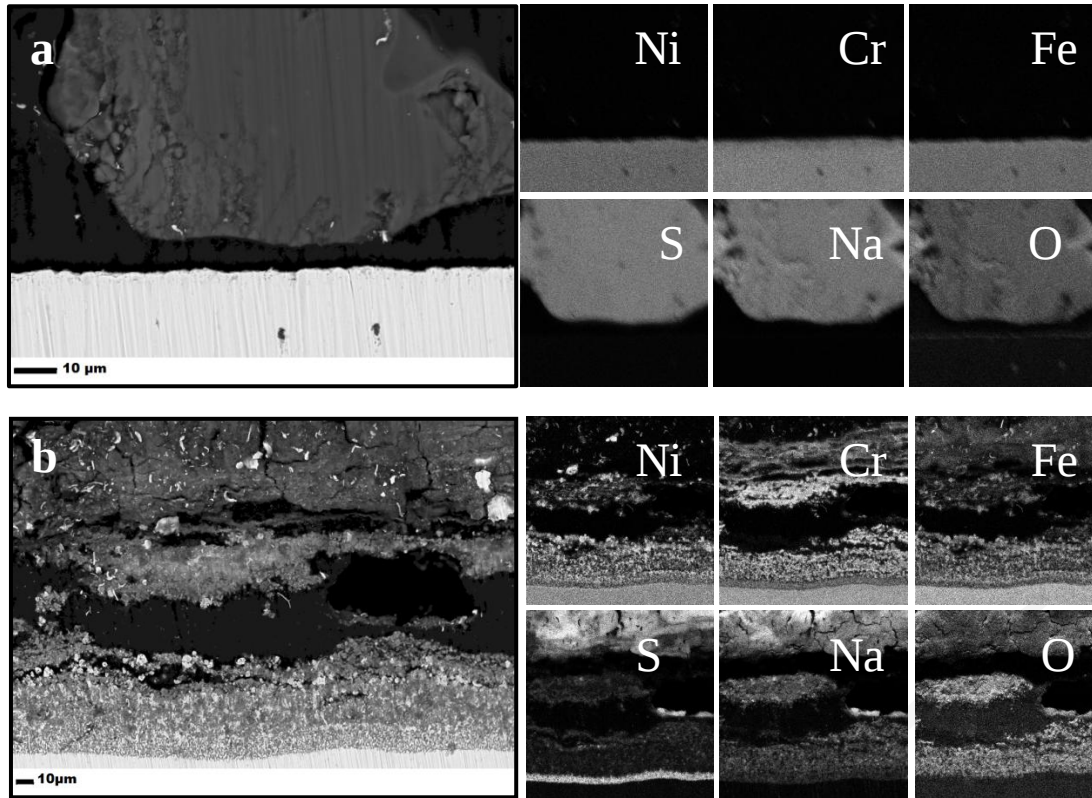


Figure 8 SEM image and x-ray maps of HR11N duplicates exposed to Salt 9 at 600°C, 168h, a) no reaction occurred, b) severe corrosion attack

One of the HR11N samples showed no reaction (see Figure 8a) with the salt while the other sample was destroyed quite severely (see Figure 8b). The measured internal attack together with oxide layer was over 60 µm thick. Mainly depletion of the alloying elements from the steel surface was observed. The depleted layer was almost entirely oxidised, however, the very bottom of depleted layer was S-rich and without oxygen (see Figure 8, x-ray maps).

It is not fully clear why the two HR11N samples showed completely different response under the same conditions. A double check was done to confirm that the materials had the same compositions. However, later in the report in Chapter 4 one explanation is proposed.

3.4. Tests with Salt 10 ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$)

Salt 10 characteristic:

$T_0 = 522^\circ\text{C}$

1.3 wt% of Cl^-

10.5 wt% of K^+

In Table 5 a full test matrix with Salt 10 is presented. One repeatability test for one of the steels was performed during each test. *Corrosion products thickness (μm)* for each steel (if countable) is listed in the table.

Table 5 Corrosion test matrix for Salt 10

	Salt	Steel	Temp	Corr prod. thickness
61	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	10CrMo	450	
62	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	T91	450	
63	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	Sanicro 28	450	
64	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	HR11N	450	
65	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	10CrMo	450	
66	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	10CrMo	500	
67	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	T91	500	
68	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	Sanicro 28	500	
69	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	HR11N	500	
70	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	T91	500	
71	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	10CrMo	550	2
72	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	T91	550	2
73	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	Sanicro 28	550	2
74	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	HR11N	550	2
75	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	Sanicro 28	550	2
76	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	10CrMo	600	306
77	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	T91	600	54
78	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	Sanicro 28	600	53
79	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	HR11N	600	76
80	$\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{KCl}$	HR11N	600	24

The last of tested salts in this project contained the highest amounts of potassium and chlorine which were 1.3 wt% and 10.5 wt% respectively. Up to 500°C no corrosion was observed. At 550°C all tested materials had visible inclusions, however, they were of negligible thickness and can be omitted. The situation changed at 600°C where all materials suffered significant corrosion attacks. 10CrMo suffered the most (see Figure 9). The corrosion products and type of corrosion was very similar to the test with Salt 8 at 600°C. The only difference between those tests was the amount of Cl added. Salt 8 contained 0.3 wt% of Cl^- while Salt 10 contained 1.3 wt% of Cl^- . Separated metal grains were lifted up by the growing oxide layer and found then mixed with the metal oxides/salt mixture in a similar way as before. It was observed that areas between the grains were depleted from chromium and filled with sulphur and potassium (see Figure 6). T91 steel also suffered from grain boundary corrosion but no cracks on the steel surface were observed. Particles of metallic Fe were spread in the salt while Cr in the form of oxide was well mixed in it. In the cases of high alloy steels, S28 and HR11N, the surfaces showed significant Cr depletion. Directly beneath the depleted steel surface a sulfur rich layer together with sodium was present (Figures 11 and 12).

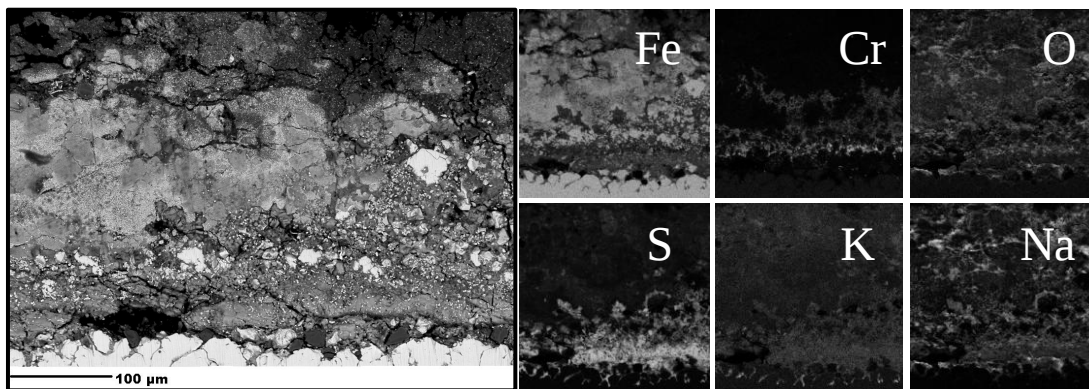


Figure 9 SEM image and x-ray maps of 10CrMo exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

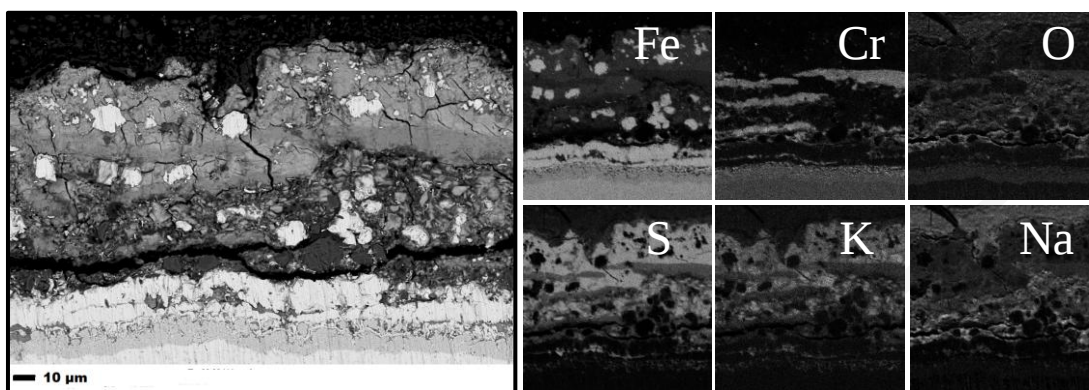


Figure 10 SEM image and x-ray maps of T91 exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

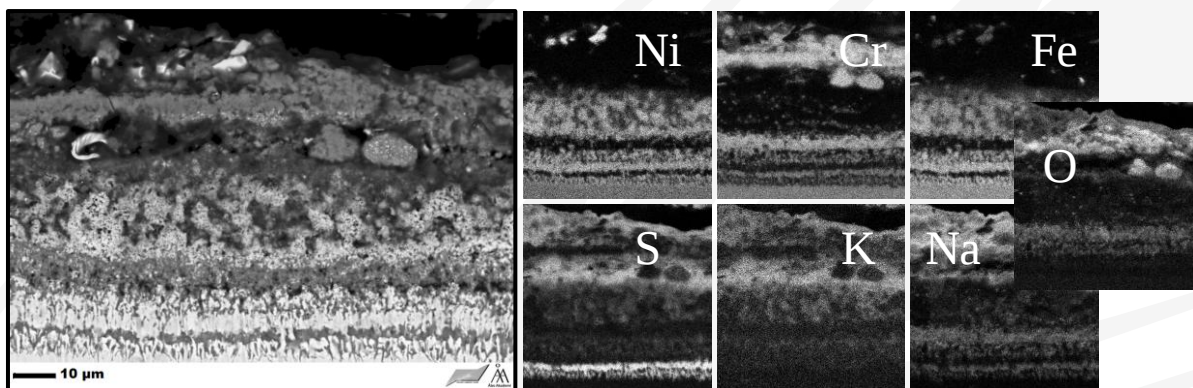


Figure 11 SEM image and x-ray maps of S28 steel exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

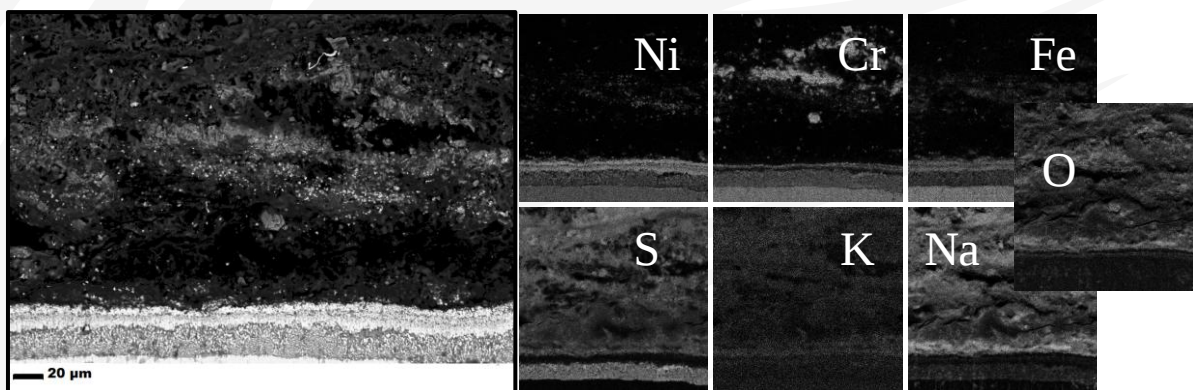


Figure 12 SEM image and x-ray maps of HR11N exposed to Salt 10 at 600°C, 168h

3.5. Reducing vs. ambient atmosphere

In a previous project (SOTU2) the same salts have been used for corrosion tests in ambient atmosphere. A comparison of these results for Salts 5, 8, 9, and 10 in ambient and reducing atmosphere is presented below on separate graphs (Fig 13). Tests that have not been performed are marked with the green “x”. No bar means - oxide layer thickness below the detection limit. Considering that the tests in ambient atmosphere have already been discussed and reported e.g. [2], visible differences between tested atmospheres are shortly described.

The graphs show that reducing atmosphere generally did not cause significant problems in the tests at temperatures 550°C and lower. The corrosion rates were higher for the corresponding cases in ambient atmosphere where the corrosion rate was significant already at 500°C and even worse at 550°C. Under reducing conditions the corrosion became severe at 600°C with Salt 10 (containing both potassium and chlorine in the highest amount among tested salts mixtures) as also in ambient atmosphere. However, direct comparison of the harmfulness between ambient and reducing atmosphere in the tests with Salt 10 at 600°C is not possible since different material reacted differently.

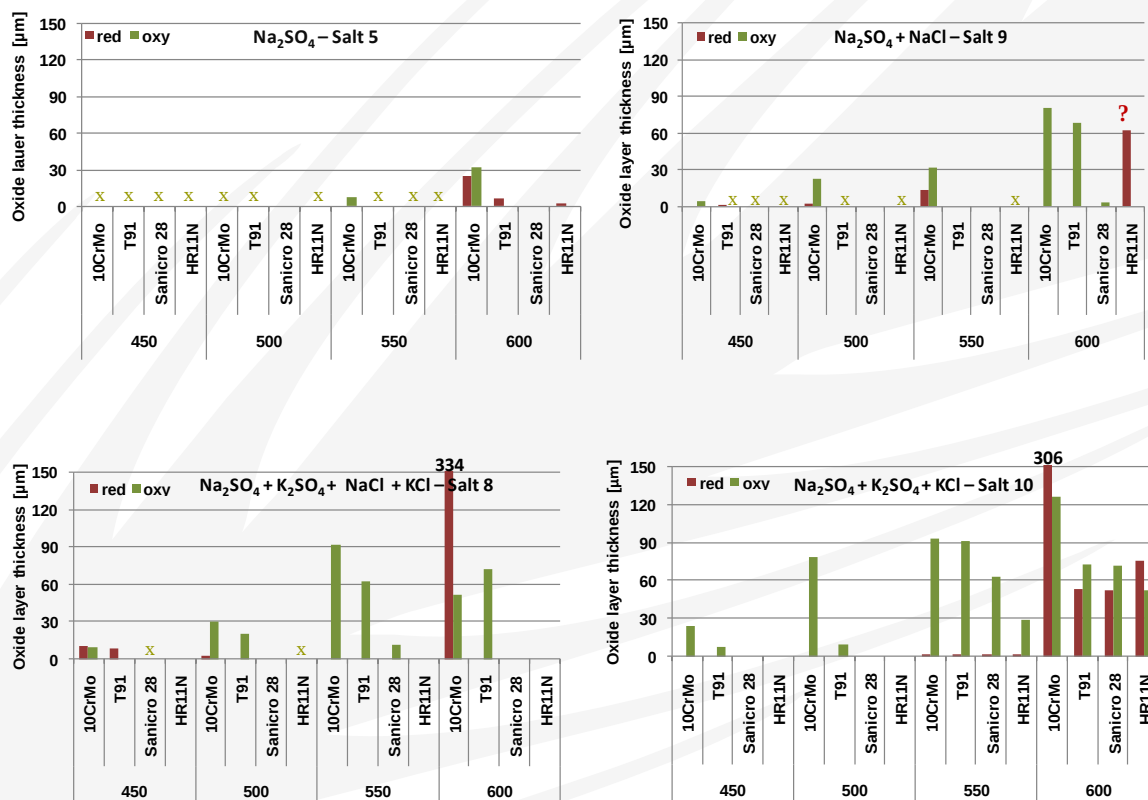


Figure 13 The mean oxide layer/corrosion product thickness of the tested materials in ambient (green bars - oxy) and reducing atmosphere (red bars- red). The corrosion tests duration 168h.

Anyhow, both atmospheres together with Salt 10 and high temperature had a highly destructive effect on the performance of the tested materials. The case with HR11N at 600°C with Salt 9 (see also Figure 8) is discussed in more detail in the chapter below.

4. Thermodynamic calculations and considerations

Additionally to the laboratory tests, thermodynamic calculations describing the melting behaviour of the salts used in the experiments have been performed. Figures 14a, 14b, 14c and 14d present the melting curves of the salts.

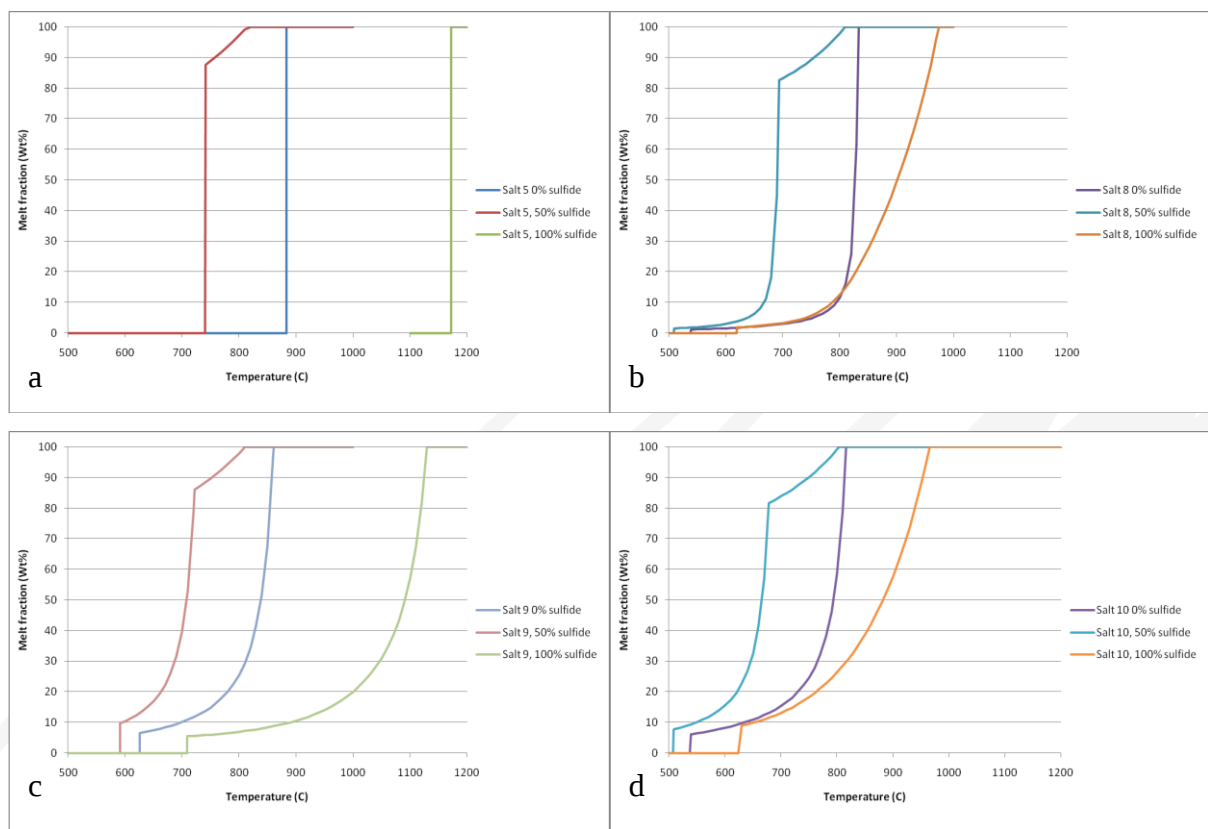


Figure 14 The calculated melting behaviour of the salts a) #5, b) #8, c) #9, d) #10 presented as the amount of molten phase in the salt as a function of temperature. The calculations were performed assuming that 0 mol %, 50 mol % or 100 mol% of sodium sulfate reacted and formed sodium sulfide. Calculations done by Daniel Lindberg.

It can be noticed that a 100% reduction of sodium sulfate to sodium sulfide shifts the T_0 of the salts to 100°C higher or more. On the other hand, a partial reduction of the salt mixtures lowers T_0 down to 590°C in case of Salt 9 or even down to 510°C – Salts 8 and 10. In addition, amount of melt increases with increasing temperature. If we now study the partially reduced salt that would have the lowest melting point (Salt 10), a noticeable melt should have appeared in the corrosion tests already at 550°C. However, only partial melting of the

particles gluing them together was observed at 550°C while the sample at 600°C looked completely different (Figure 15).

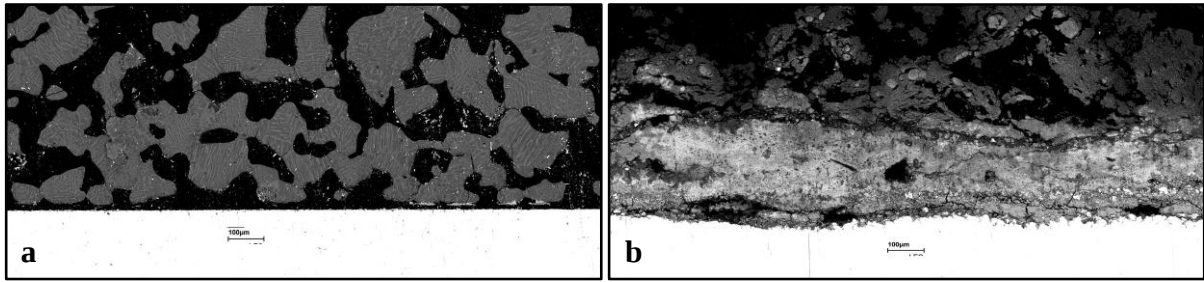


Figure 15 The panorama pictures of 10CrMo9-10 steel exposed to Salt 10 at a) 550°C and b) 600°C.

This indicates that there was no significant sulphate reduction to sulfide at test temperatures below 600°C, which is supported by Li and van Heiningen [6] who showed that sulfate reduction starts at a temperature between 600-630°C for a mixture of activated carbon and sodium sulfate. This also explains the results with HR11N covered with Salt 9, which in one case resulted in no corrosion and in the other case corroded heavily. Comparing these two HR11N-cases, we can see that in the corroded case a Na and S containing layer just above the metal surface (Figure 8b) indicating some reduction of sulphate to sulfide and simultaneously the formation of a melt, while in the other case (Figure 8a) no such layer can be observed.

Based on these observations one can conclude that no significant reduction of sulfate to sulfide occurred below 600°C and even at 600°C this reaction was limited. In combination with the corrosion results this also further suggests that the corrosion in reducing conditions is strongly dependent on Na_2S formation in combination with a melt being present.

5. Conclusions

1. For the salts where no potassium was added and just 0.3 wt% of Cl^- (Salts 5 and 9) only low corrosion rates were observed. The exception was 10CrMo with Salt 5 at 600°C where the corrosion rate was slightly increased as with the HR11N nickel based austenitic stainless steel with Salt 9 at 600°C. An explanation based on the temperature sensitivity of the sulfate reduction was proposed.
2. The results showed that salts containing both potassium and chlorine in the salt mixture (when comparing four tested salts) induced corrosion:
 - a. at reducing conditions for all steels $\geq 550^\circ\text{C}$

- b. at ambient conditions for low grade steels especially $\geq 500^{\circ}\text{C}$, for all steels $\geq 550^{\circ}\text{C}$ (T_0 of the K containing salts slightly above 500°C)
- 3. In reducing conditions and high temperature (600°C):
 - a. Low grade steels were destroyed mainly by grain boundary corrosion
 - b. Austenitic steels underwent heavy depletion of Cr from the surface
- 4. *Sulfur* was often found on the corrosion front beneath the depleted surface of the bulk material suggesting formation of metal sulfides. This was typically but not exclusively observed in the cases of high alloy steels, S28 and HR11N.
- 5. Reducing conditions induced mainly internal attack of the steel
- 6. In ambient conditions growth of the oxide layer was promoted
- 7. Ambient atmosphere appeared to be more harmful than reducing
- 8. Thermodynamic calculations in combination with the results and the literature give indications that the full reduction of the tested salts did not occur at temperatures below 600°C and even at 600°C the reduction reaction may have been limited

Based on the performed tests as well as on the presented thermodynamic calculations further research on the reducing conditions (salt reduction reactions) itself should be done. The following optional tests have been suggested:

- 1. To increase the amount of active C/sample and mix it well with the salt
- 2. To increase the test temperature in order to attain a stronger reduction of Na_2SO_4 to Na_2S
 - a. $610, 620, 630, 640, 650^{\circ}\text{C}$ (active C as a reducing agent)
 - b. heat up the samples to e.g. 630°C , keep it there for a certain certain time to achieve a sulphate reduction and then decrease the temperature to the test temperature. However, this treatment may influence the materials differently, and may in some cases give unclear results
- 3. To create reducing conditions by different methods:
 - a. BL-char on the salt
 - b. BL-char/salt mixture

Option 3 was already considered in this work, however, since BL-char contains chlorine and it is known that the corrosion can be very sensitive to the amounts of Cl it was decided to use active carbon as the reducing agent.

References

- [1] Otsuka, N. *Effects of fuel impurities on the fireside corrosion of boiler tubes in advanced power generating systems—a thermodynamic calculation of deposit chemistry*. Corrosion Science 44 (2), 265-283
- [2] Skrifvars, B-J., Backman, R., Hupa, M., Salmenoja, K., Vakkilainen, E. *Corrosion of superheater steel materials under alkali salt deposits Part 1: The effect of salt deposit composition and temperature*. Corrosion Science 50, 1274-1282 (2008)
- [3] Westén-Karlsson, M. *Assessment of a Laboratory Method for Studying High Temperature Corrosion Caused by Alkali Salts*. Lic. Thesis, Åbo Akademi University, Åbo, Finland 2008, ISBN 978-952-12-2116-3
- [4] Bankiewicz, D., Yrjas, P., Hupa, M. *High temperature corrosion of steam tube materials exposed to zinc salts*. Energy&Fuels 23 (7), 3469-3474 (2009)
- [5] Skrifvars, B-J., Westén-Karlsson, M., Hupa, M., Salmenoja, K. *Corrosion of superheater steel materials under alkali salt deposits Part 2: SEM analyses of different steel materials*. Corrosion Science 52, 1011-1019 (2010)
- [6] Li, J., van Heiningen, A. R. P. *Kinetics of Solid State Reduction of Sodium Sulphate by Carbon*. Journal of Pulp and Paper Science vol. 22, no 5 (1995)

APPENDIX V

FRBC's Material recommendation - tentative table of contents

ESIPUHE

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	3
2	SOODAKATTILAN MATERIAALIT JA HITSAUKSET	3
2.1	Yleistä.....	3
2.2	Hiili- ja matalaseosteiset teräsputket.....	3
2.3	Runsasseosteiset materiaalit	3
2.4	Kompound-putket.....	4
2.5	Tulistinsiteet	4
2.6	Muut materiaalit	4
2.7	Kammiot valitaan kuten putket	4
2.8	Hitsaus	5
2.9	Erikoishitsaukset	5
3	SOODAKATTILAPINNOITUKSET.....	6
3.1	Johdanto	6
3.2	Dokumentointi.....	6
3.3	Soveltamisala	6
3.4	Pinnoitteen valmistus	7
3.4.1	Termisellä ruiskutuksella pinnoitettavan pinnan esikäsittely.....	7
3.4.2	Pinnoitemateriaali.....	7
3.4.3	Terminen ruiskutus.....	8
3.4.4	Vaaditut ominaisuudet ja pinnoitteen testausmenetelmät	8
3.4.5	Pinnoitteen ulkonäkö.....	8
3.4.6	Tartunta	8
3.4.7	Paksuuden mittaaminen.....	9
3.4.8	Vanhojen pinnoitteiden tarkastus ja pintojen korjaus	9
3.4.9	Manipulaattorin käyttöpinnoituksessa.....	9
3.5	Yhteenvedo	10
4	PAINEASTIAN KORJAUKSET.....	10
4.1	Yleistä.....	10
4.2	Lait ja asetukset.....	10
4.3	Hitsauksen laatu	11
4.4	Hitsaajan pätevyystodistukset	11
4.5	Hitsausohjeet	11
4.6	Asiapaperit	11
4.7	Painekoe	12
4.8	Korjauksen luonne.....	12
4.8.1	Ennakkoon valmisteltu korjaus	12
4.8.2	Ennalta arvaamattoman tapahtuman korjaus.....	12
4.8.3	Hitsauksen korjaus	13
5	SOODAKATTILATARKASTUKSET	14
5.1	Yleistä.....	14
5.2	Tarkastusmenetelmät.....	14
5.2.1	Silmämääräinen tarkastus/VI (visual inspection).....	14

5.2.2	Paksuusmittaus/PA (thickness measurement).....	15
5.2.3	Magneettijauhetaarkastus/MT (magnetic particle examination).....	15
5.2.4	Tunkeumanestetarkastus/PT (liquid penetrant examination).....	15
5.2.5	Radiografia/RÖ (radiographic examination).....	15
5.2.6	Ultraäänitarkastus/UÄ (ultrasonic examination).....	16
5.2.7	Pyörrevirtataarkastus/ET (eddy current testing)	17
5.2.8	Jäljennemenetelmä/JÄ (replica)	17
5.2.9	Endoskooppitarkastus/END (endoscopy)	17
5.2.10	Akustinen emissiotarkastus/AE (acoustic emission).....	17
5.2.11	Lämpökuvaus (thermography)	18
5.2.12	Kovuusmittaus/KO (hardness test).....	18
5.2.13	Erikoismenetelmät.....	18
5.2.14	Ainetta rikkovat tarkastukset.....	18
5.3	Tarkastettavat kohteet	18
5.4	Dokumentointi.....	18

APPENDIX VI

**Boildec Oy, Timo Karjunen:
Field testing of furnace materials - Test 1 report
27.4.2010**

Tilaaaja Soodakattilayhdistys

26.4.2010

TULIPESÄSONDIKOE NRO 1

Kokeessa oli tarkoitus altistaa koemateriaalit tulipesäolosuhteille 1000 tunnin ajan niin, että koemateriaalien pintalämpötila on 440°C. Kokeessa testattavia materiaaleja olivat 3R12 (304L), 3RE28 (AISI310S), San28 ja San38.

Koe aloitettiin asentamalla sondi paikoilleen 2.3.2010. Sondin paine nostettiin päivän aikana hitaasti tasolle 6 bar (abs), johon se jätettiin vuorokaudeksi. Paine nostettiin asetusarvoonsa 9,5 bar (abs) 3.3.2010 klo 10:00, josta testijakso lasketaan alkavaksi. Tässä paineessa lämpötila sondin höyrystinosan, jonka etuseinän muodostavat testimateriaalit, sisällä on n. 390°C.

Koemateriaalien lämpötilaa seurattiin kokeen aikana kahdella termoelementillä. Mittaustulosten mukaan koemateriaalien lämpötila höyrystinosan etuseinän keskellä oli keskimäärin 407 - 411°C. Koemateriaalien pintalämpötiloja ei mitattu, mutta niiden arvioidaan olleen keskimäärin 432 - 435°C.

Termoelementit vikaantuivat 8.3. ja 21.3., joten mittaustietoa lämpötiloista on ainoastaan osasta koejaksoa. Sondin painemittauksen tulosten perusteella olosuhteet sondissa pysyivät vakaina eikä kattilan kuormassa tapahtunut muutoksia koko koejakson aikana. On siten perusteltua olettaa, että koemateriaalien lämpötilat eivät merkittävästi muuttuneet sen jälkeen, kun termoelementit vikaantuivat, ja lämpötilamittausten tuloksia voidaan siten pitää koko koejakson lämpötiloja edustavina.

Sondissa havaittiin 17.3. pieni vuoto, jonka korjaamisesta aiheutui 22 h pituinen keskeytys sondin käyttöön.

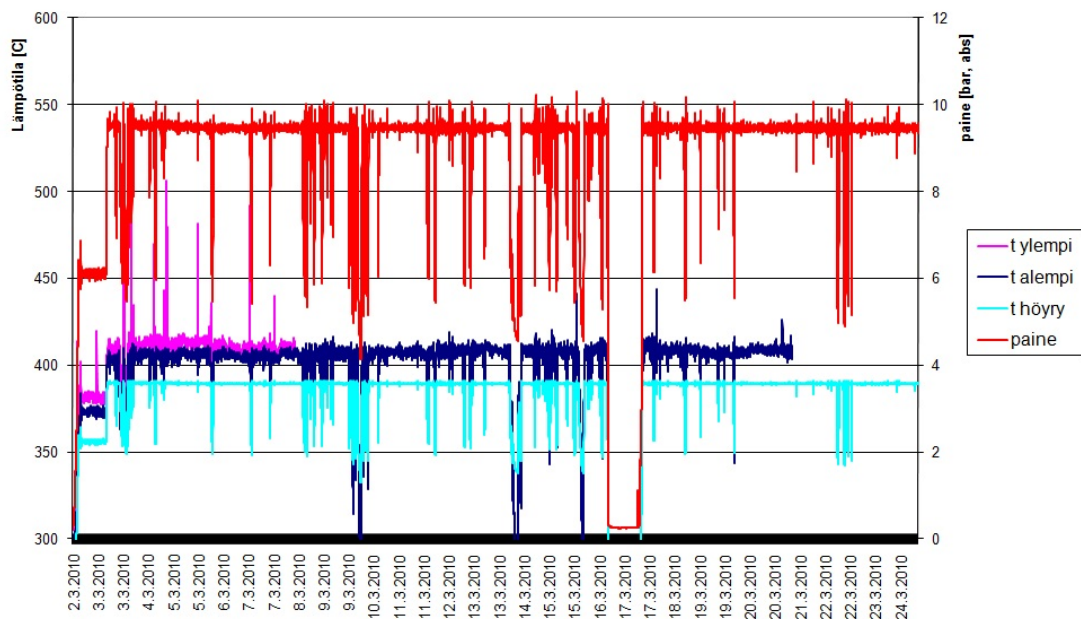
Sondiin jäähdytysilmaa syöttävää puhallinta ohjaava painemittaus vikaantui 31.3. Jäähdytysilman varasyöttö oli järjestetty paineilmajärjestelmästä. Paineilman virtausta kontrolloivat venttiilin ohjausta säädettiin sondin paineen perusteella asetusarvona 10 bar (abs). Kun normaalisäädössä käytetyn painelähtetimen vikaantuminen huomattiin 6.4., laskettiin paineilmajäähdytyksen säädön paineen asetusarvo arvoon 9,5 bar (abs). Paineen asetusarvon nousu 0,5 bar verran nosti sondin lämpötilaa alle 3°C verran noin viikoksi. Muutoksen vaikutus koemateriaalien keskilämpötiloihin kokeessa oli siten vähäinen, luokkaa 0,5°C koko koejakson yli arvioituna.

Koe lopetettiin 15.4.2010 klo 8:30, jolloin sondi oli ollut toiminnassa yhteensä 1006 tuntia. Tästä ajasta sondin paine oli yli 9 bar (abs) 906 tuntia eli yli 90 % kokeen kokonaiskestosta.

Mittaustulokset

Lämpötilamittaukset oli asennettu ylimpään (3R12) ja alimpaan (San38) koepalaan koepalojen ylä-/alareunasta keskelle porattuihin reikiin. Termoelementit on pyritty asentamaan niin, että ne mittaavat kummankin koepalan lämpötilaa palan keskeltä sekä pituus-, leveys- että syvyys suunnassa.

Lämpötilamittausten tulokset koejakson alkupuoliskolta (2. - 24.3) on esitetty kuvassa 1. Kuvassa on myös sondin paine ja paineen perusteella laskettu lämmönsiirtoöljyn höyrystyslämpötila.



Kuva 1. Sondin paine, painetta vastaava lämmönsiirtoöljyn höyrystyslämpötila sekä koemateriaalien lämpötilat 2. - 24.3. (koejakson alkupuolisko)

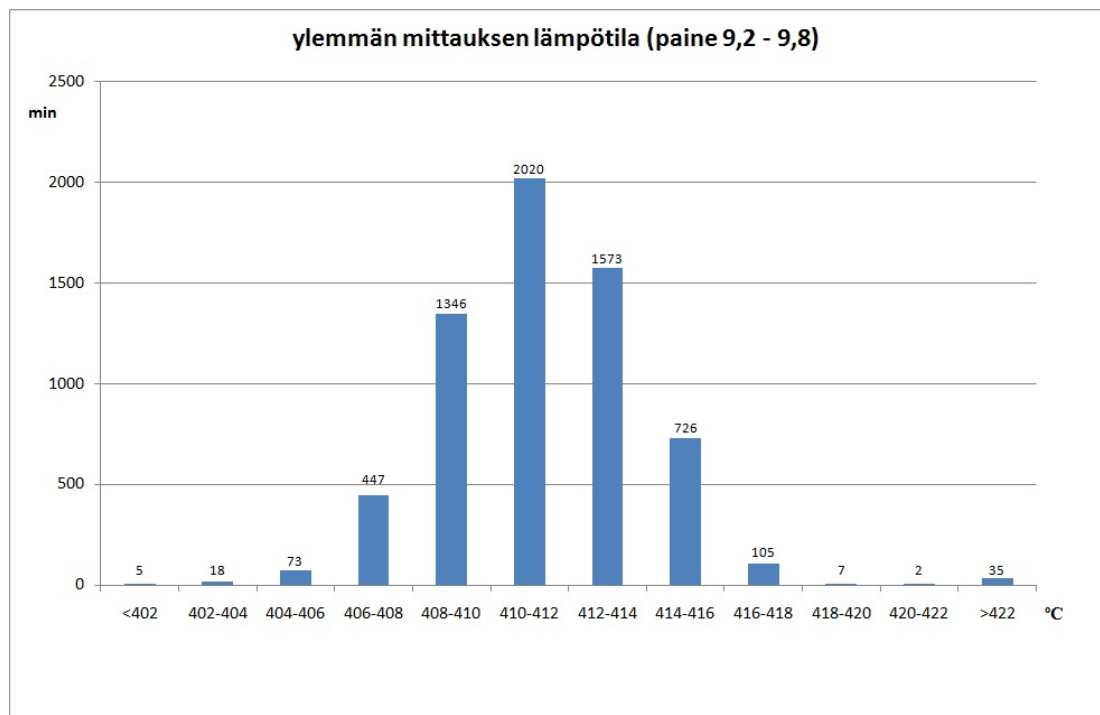
Kuten kuvasta 1 nähdään, sondin paine pysyi koko jakson ajan alueella 4,0 – 10,2 bar lukuun ottamatta jaksoa, jolloin sondi otettiin pois paikoiltaan vuodon korjaamista varten.

Erityisen positiivista oli, että sondin paine ei kertaakaan laskenut hyvin matalaksi, toisin kuin aikaisemmissa kokeissa. Ilmeisesti syynä paineen laskuun on sondin altistuminen lipeäsateelle, ts. lipeän roiskuminen suoraan

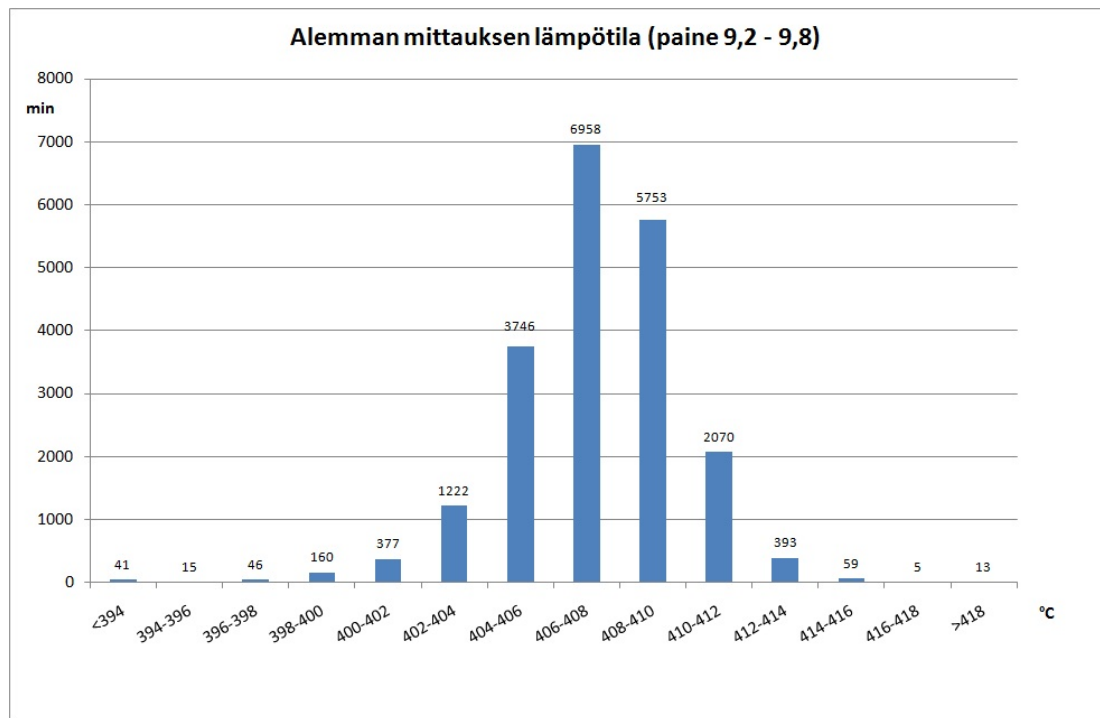
sondin höyrystinosaan. Aikaisemmissa kokeissa tapahtuneisiin paineen laskuihin liittyi toisinaan koemateriaalien lämpötilojen karkaamista, jonka syynä oli oletettavasti lämmönsiirtokriisi höyrystinosassa. Koelaitteisto näyttäisi nyt toimivan niin, että tällaisia ongelmia ei enää esiinny.

Kuvasta 1 voidaan todeta, että koemateriaalien lämpötila on melko tasaisesti hieman yli 400°C, mutta lämpötilatrendeissä näkyy joitakin piikkejäkin, jotka ovat korkeimmillaan 530°C (ylempi koemateriaali) ja 440°C (alempi koemateriaali).

Piikkien osuus koko mittausjaksolla oli hyvin vähäinen lämpötilojen painotuksessa voimakkaasti alueelle 400 - 420°C, ks. kuvat 2 ja 3. Kuvissa on esitetty mittautulosten jakauma jaksoilta, joilla sondin paine oli lähellä asetusrvoa (9,5 bar abs). Ylemmän 3R12-palan lämpötila oli yli 450 °C 25 min ja 500 - 530 °C 4 min ajan. Alemman San38-palan lämpötila nousi puolestaan 440 °C lämpötilaan kaksi kertaa minuutiksi.

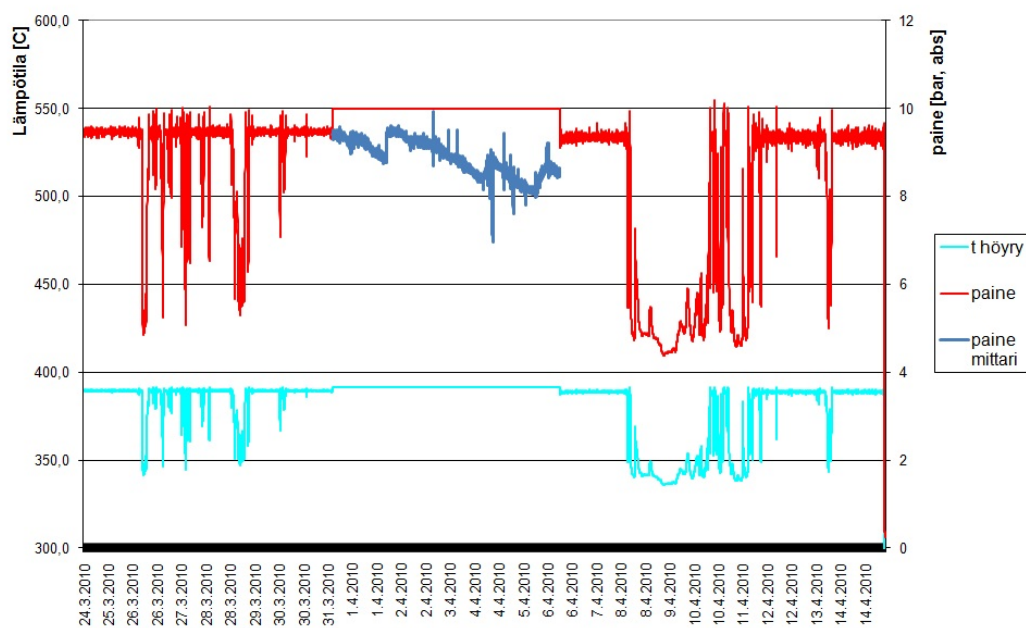


Kuva 2. Ylemmän lämpötilamittauksen tulostulostensaaja sondin paineen ollessa 9,2 - 9,8 bar.



Kuva 3. Alemman lämpötilamittauksen tulosjakauma sondin paineen ollessa 9,2 - 9,8 bar.

Viimeinen toiminnassa ollut termoelementti vikaantui 21.3., joten koejakson jälkipuoliskolta on käytettävissä ainoastaan sondin painemittauksen tulokset, kuva 4.

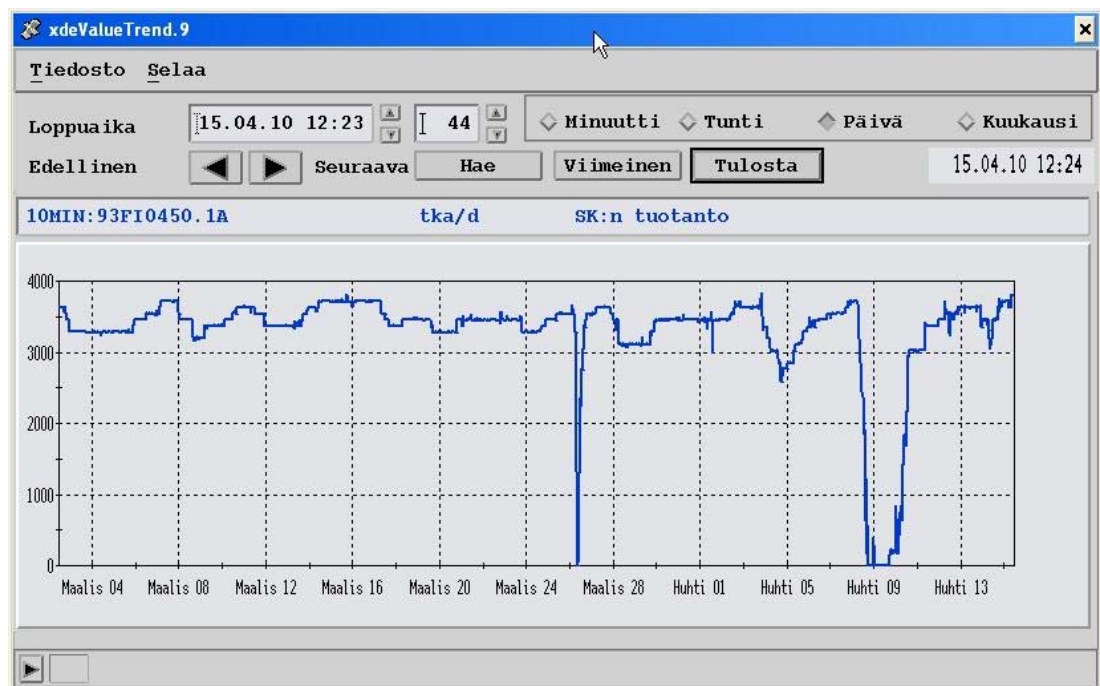


Kuva 4. Sondin paine ja painetta vastaava lämmönsiirtoöljyn höyrystyslämpötila 24.3. - 15.4.

Kuvassa 4 esitetyn jakson keskivaiheilla näkyy sinisellä värillä erotettu käyrä ("painemittari"), joka kuvaa tuloksia jaksolla, jolla jäähdytys-ilmapuhaltimen säädössä käytetty painemittaus oli vikaantunut ja tulos on siten virheellinen.

Mittauksen vikaantuminen havaittiin verrattaessa ko. painemittauksen tulosta toiseen, paineilman syötön säädössä käytetyn painemittauksen tulokseen. Tämän mittauksen tuloksia ei tallennettu dataloggerille. Vertailu vikaantuneen painemittarin tilalle vaihdetun uuden mittarin tuloksiin, jotka ovat esitetty kuvassa 4 (punainen trendiviiva oikeassa reunassa), osoitti, että paineilman syötön säädössä käytetty painemittaus toimi tarkasti ja luotettavasti.

Sondin paine pysyi koejakson loppupuolen hyvin hallinnassa lukuun ottamatta jaksoja, joilla sondin paine laski tasolle 4 – 8 bar kattilan kuorman putoamisen takia (26.3. ja 8.-10.4., ks. kuva 5).



Kuva 5. Kattilan kuorma koejaksolla

Kattilan kuorma oli koejakson alussa, kun lämpötilamittaukset vielä toimivat, normaali, joten tuolloin mitattujen lämpötilojen voidaan olettaa olevan edustavia koko koejaksolle (myös koejakson loppupuoliskolle, jossa lämpötilamittaukset eivät enää toimineet luotettavasti).

YHTEENVETO

Koe nro 1 saatiin onnistuneesti päätökseen niin, että

- kokeen kokonaiskesto oli yli 1000 h, jona aikana sondin paine (ja siten myös koemateriaalien lämpötilat) oli lähellä tavoitearvoa noin 900 tunnin ajan
- lämpötilamittausten tulosten mukaan koemateriaalien lämpötila seinämän keskellä oli keskimäärin 407 - 412°C
- laskennallisesti arvioidut pintalämpötilat testimateriaaleilla olivat keskimäärin 432 - 435°C
- lämpötilamittausten tulosten mukaan testimateriaalien maksimilämpötilat olivat koko ajan alle 530°C
- testimateriaalien lämpötilat olivat 450 - 530°C enimmillään muutamien tuntien ajan koko koejaksolla (alun 6 vrk aikana 25 min)
- sondin paine saatiin hallittua niin, että sondin paine ei laskenut kertaakaan niin matalalle, että koemateriaalien lämpötilat olisivat voineet karata lämmönsiirtokriisin takia.

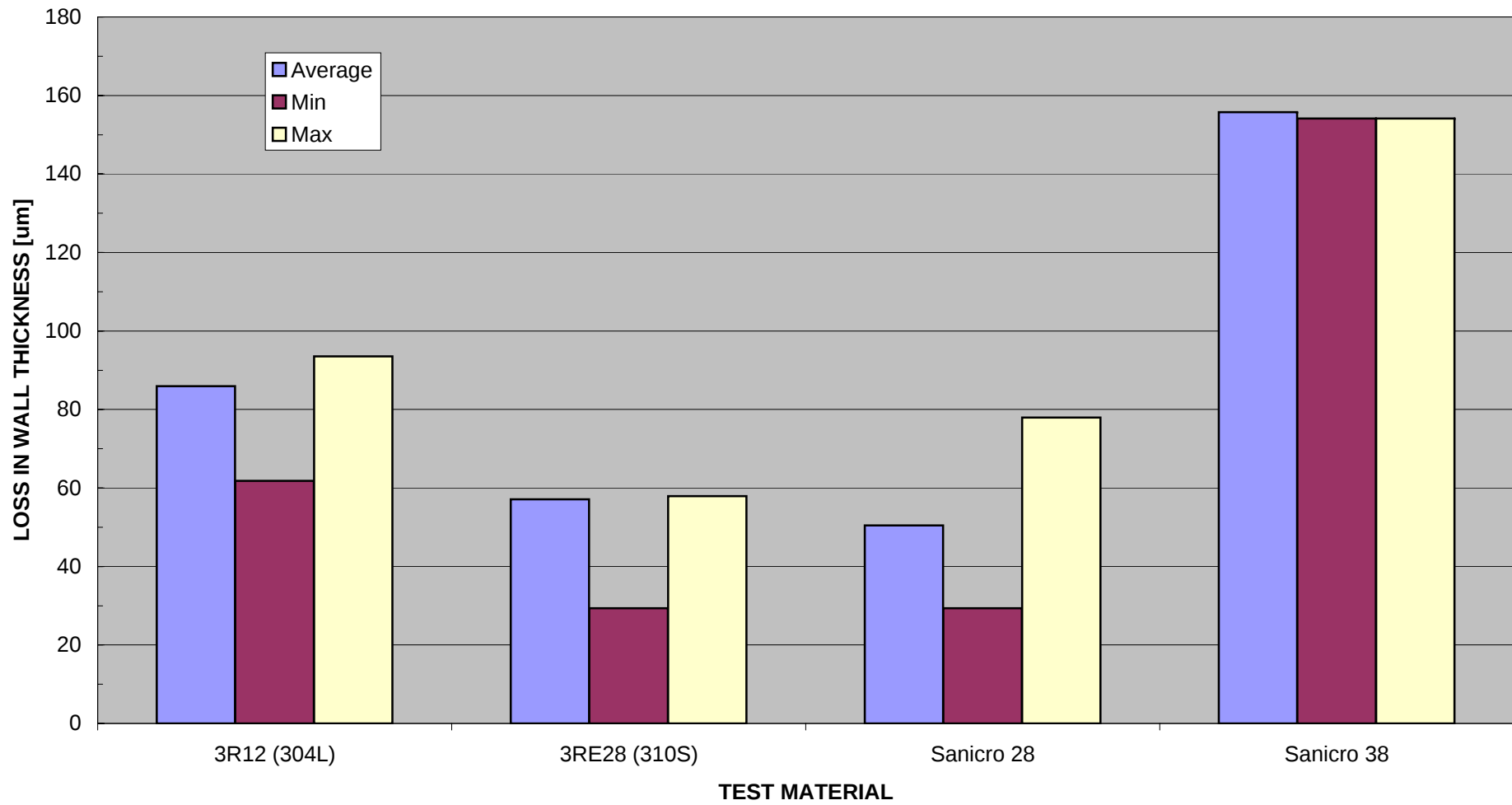
Jatkossa kokeet pyritään tekemään samanlaisissa olosuhteissa kuin nyt tehty koe, ts. säätäen sondin paineeksi kokeen aikana 9,5 bar (abs).

Koelaitteistossa yritetään parantaa lämpötilamittausten suojausta niin, että mittaukset kestävät jatkossa koko koejakson.

APPENDIX VII

**VTT, Pekka Pohjanne:
Analyses of furnace materials - tentative results
8.6.2010**

SKYREC - 1st PROBE TEST IN LOWER FURNACE
($T_{ave} = 435\text{ }^{\circ}\text{C}$, 1006 h)



SKYREC - PROBE TESTS IN LOWER FURNACE (Boildec Oy/ Timo Karjunen)

1st Probe 2.3. - 15.4.2010

Tave = 432...435 °C

Tmax < 530 °C

Test duration 1006 h

Table 1. Prelimenry results from the 1st probe test (to be verified from additional cross sections)

Material	Wall thickness (at position A (15 mm))			"Corrosion rate" (Decrease in wall thickness in 1006 h)	
	Measurement position		Initial [mm] (by Mikes)	After the 1006 h test [mm] (OM from single cross section)	[um]
3R12	At the apex	Average	7,11481	7,0289	86
		min.	7,08199	7,0202	62
		max.	7,14926	7,0557	94
3RE28	At the apex	Average	7,07198	7,0149	57
		min.	7,03218	7,0028	29
		max.	7,08914	7,0312	58
Sanicro 28	At the apex	Average	7,11480	7,0643	50
		min.	7,07333	7,0440	29
		max.	7,15563	7,0777	78
Sanicro 38	20° from the apex	Average	7,15011	6,9943	156
		min.	7,13643	6,9823	154
		max.	7,16056	7,0064	154

	Average	Min	Max
3R12 (304L)	86	62	94
3RE28 (310S)	57	29	58
Sanicro 28	50	29	78
Sanicro 38	156	154	154

APPENDIX VIII

VTT, Mikko Vepsäläinen
Effect of water quality and different chemicals on magnetite layer
properties – presentation
15.6.2010

Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin

SKYREC CS-projekti

Mikko Vepsäläinen
14.6.2010

Sisältö

- Tutkimuksen tavoite
- Tutkimuksen rajaukset
- Käytetyt tutkimusmenetelmät
- Tulokset
 - Alkaloivien amiinien terminen hajoaminen
 - Magnetiittikalvon muodostuminen
- Tulosten tarkastelu
- Johtopäätökset

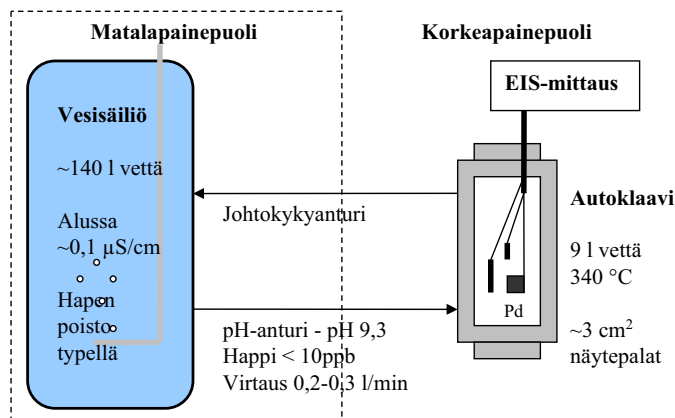
Tutkimuksen tavoite

- Soodakattiloiden lämpötilojen ja paineiden nosto vaikuttaa myös kemikaalien hajoamiseen ja magnetiittikalvon ominaisuuksiin.
- Alkaloivien amiinien hajoamista $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa ei ole juurikaan tutkittu.
- Amiinien hajotessa voi muodostua:
 - Orgaanisia happoja mm. etikka- ja muurahaishappoa
 - Muita pienemmän molekyylipainon amiineja
 - Muita orgaanisia yhdisteitä mm. alkoholeja
 - Ammoniakkia
- Alkaloivien amiinien vaikutusta hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin $340\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ei tunneta.

Tutkimuksen rajaukset

- Tutkimuksen alussa huomattavia ongelmia johtimien eristysten ja lämpötilan/paineen säädön kanssa.
→ Siirryttiin panos-kokeista vesikiertoon.
- Käytetystä koelaitteistosta oli mahdollista ottaa näytteitä ainoastaan vesitilasta, jolloin amiinien ja hajoamistuotteiden jakautumista höyryyn ei voitu tutkia.
- Amiinien hajoamistuotteista määritettiin vain etikka- ja muurahaishappo ja ammoniakki.
- Veden heikko johtokyky asetti rajoitteita sähkökemiallisille mittausten menetelmille.

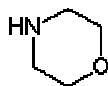
Menetelmät



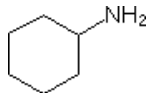
1. Hiottu ja esihapetettu näyte autoklaaviin.
2. Veden vaihto, ioninvaihtimen läpi kierrätys ja kuplitus.
→ J.kyky $\sim 0,1 \mu\text{S/cm}$, $\text{O}_2 < 10\text{ppb}$
3. Ammoniakin tai amiinin syöttö
→ pH piirissä $9,3 \pm 0,1$
4. Paineen säätö ja lämmitys
→ 160 bar ja 340°C
5. EIS-mittaukset ja näytteet 15h, 40h ja 72h jälkeen.
6. Kokeen lopetus ja näytteiden kuvaus SEM:llä

Menetelmät

- Kokeissa käytetyt amiinit:



Morfoliini
MW 87,12 g/mol



Sykloheksyyliamiini
MW 87,12 g/mol

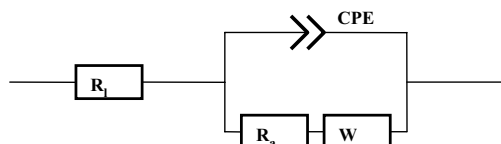


2-amino-2-metyyli-1-propanoli
MW 87,12 g/mol

- Amiinien puhtaus $\geq 99\%$

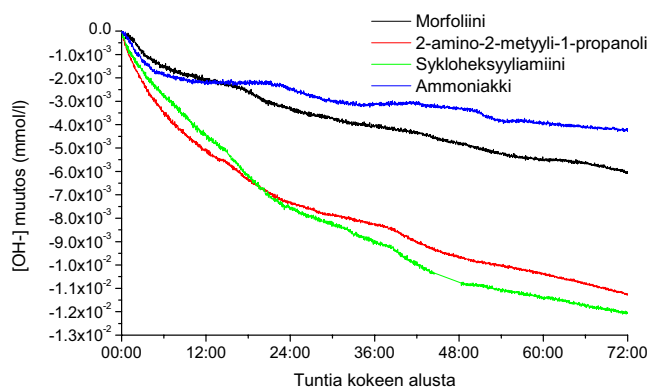
Menetelmät

- Kokeiden aikana hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksia seurattiin EIS- ja potentiaalimittausten avulla.
- EIS-tuloksia voidaan tarkastella ns. sijaiskytkentäpiirin avulla, jossa tuloksiin sovitetaan sähkökomponentteja mm. vastuksia ja kondensaattoreita.



- Tässä tutkimuksessa EIS-tuloksista laskettiin aineensiirtovastusten arvot.

Tutkimustulokset amiinien terminen hajoaminen

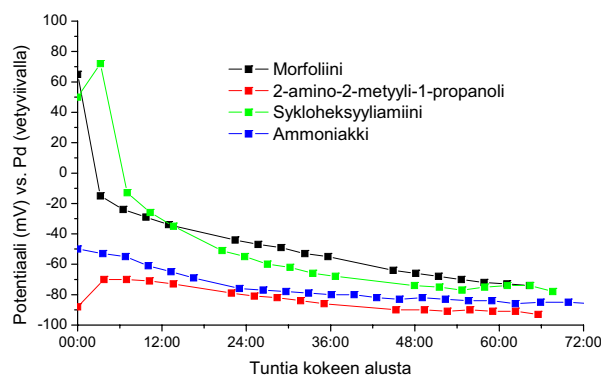


- Amiinien hajoaminen voitiin todeta online-pH mittarin avulla.
- Amiinien helposti haihtuvat hajoamistuotteet jakaantuvat myös säiliön kaasutilaan.
- $[\text{OH}^-]$ laskettiin 1. kertaluvun reaktionopeusvakiot
 - Morfoliini $5,27 \cdot 10^{-5}$
 - Sykloheksyyliamiini $6,10 \cdot 10^{-5}$
 - AMP $8,71 \cdot 10^{-5}$
- Morfoliini termisesti kestävin.
- 2-amino-2-metyyli-1-propanoli oli selvästi nopeimmin hajoava.
- CE-määritysten tulokset tukevat pH-mittauksia.

Tutkimustulokset amiinien terminen hajoaminen

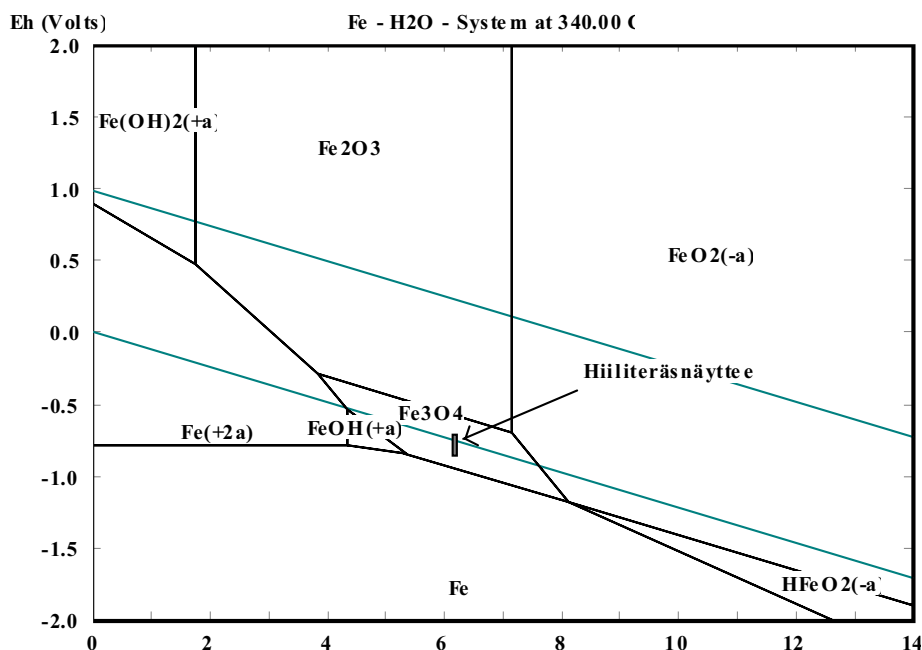
	Näyte	Morfoliini	CHA	AMP	Formiaatti	Asetaatti	Ammonium
Morfoliini	Ref (90 °C)	3,6	ND	ND	< LOD	0.3	< LOQ
	Ref (340 °C)	3,5	0.7	ND	< LOD	0.3	< LOQ
	Koeaika 16h	3,50	0.5	ND	< LOD	0.3	< LOQ
	Koeaika 40h	3,3	0.5	ND	< LOD	0.3	ND
	Koeaika 69h	3,4	0.5	ND	< LOD	0.4	< LOQ
AMP	Ref (90 °C)	<LOQ	ND	1.5	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Ref (340 °C)	ND	ND	1.3	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Koeaika 15h	<LOQ	<LOQ	<LOQ	< LOD	< LOQ	1.2
	Koeaika 40h	ND	ND	ND	< LOD	0.4	ND
	Koeaika 70h	ND	ND	ND	< LOD	0.4	ND
CHA	Ref (90 °C)	ND	2.1	ND	< LOD	0.4	< LOQ
	Ref (340 °C)	ND	1.7	ND	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Koeaika 15h	<LOQ	1.7	ND	< LOD	0.4	< LOQ
	Koeaika 40h	<LOQ	1	ND	< LOD	0.3	< LOQ
	Koeaika 70h	<LOQ	<LOQ	ND	< LOD	< LOQ	0.5
	LOD	0.25	0.25	0.25	0.1	0.1	0.25
	LOQ	0.5	0.5	0.5	0.25	0.25	0.5

Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen



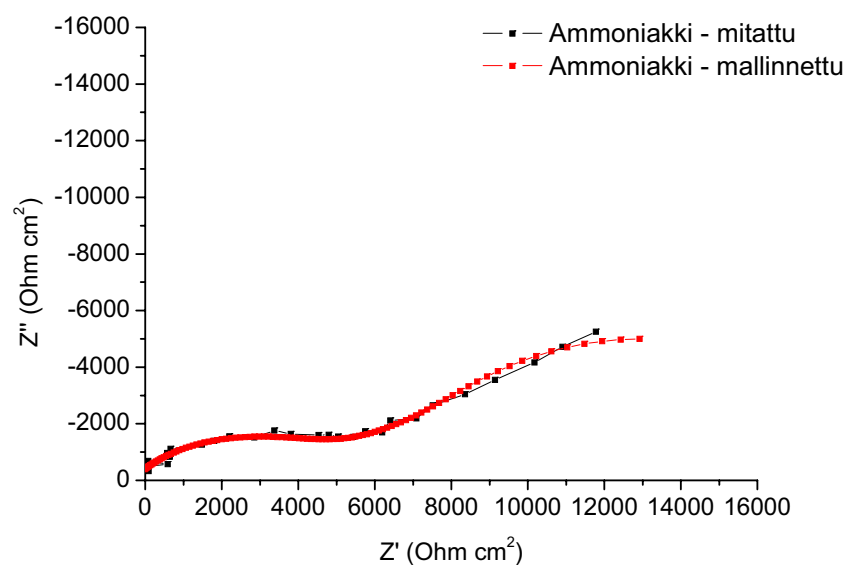
- Veden alhaisen happipitoisuuden johdosta hiiliteräsnäytteiden potentiaali oli lähellä vetyviivaa.
- Näytteiden potentiaali oli kaikilla kemikaaleilla samalla alueella, kun koeaika oli >12h.
- Näytteiden potentiaali ei muuttunut merkittävästi kokeen aikana.
- Esihapetettujen ja hiottujen näytteiden potentiaaleissa ei ollut merkittävää eroa.

Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen



Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

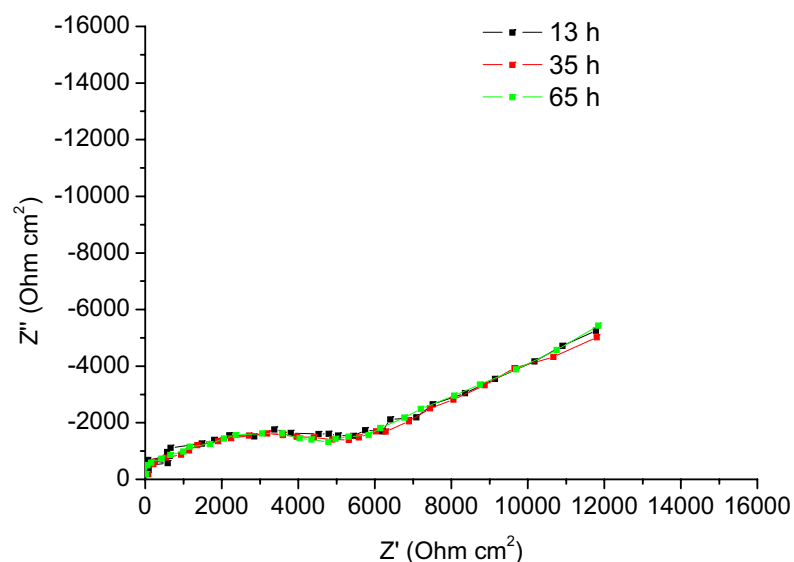
Mallinnettu ja mitattu - ammoniakki



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

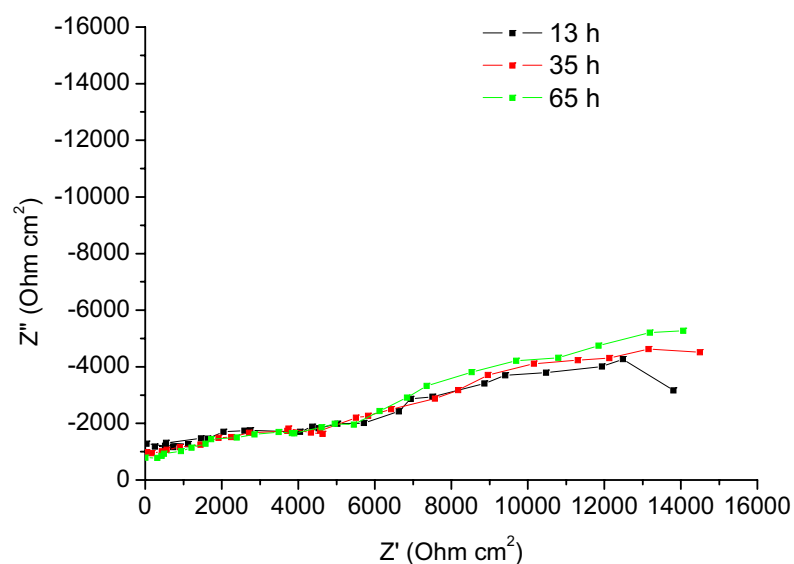
Hiottu näyte - ammoniakki



Tutkimustulokset

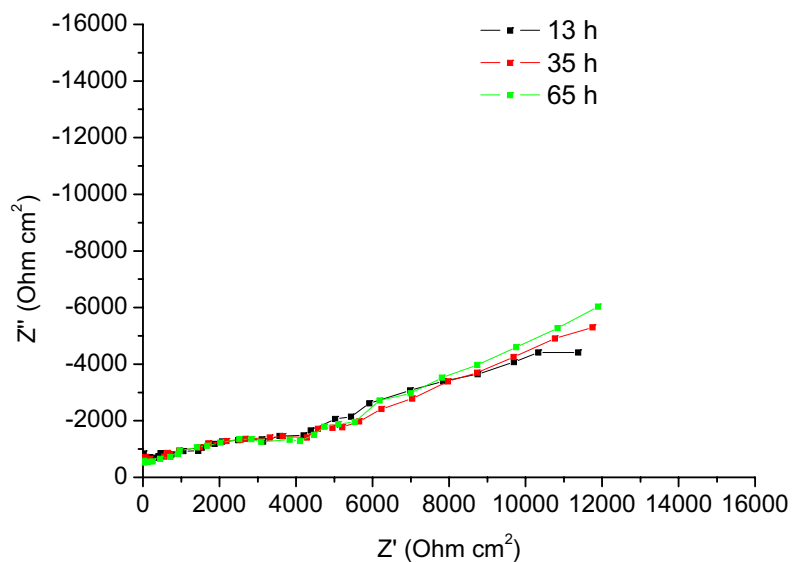
magnetiittikalvon muodostuminen

Hiottu näyte - morfoliini



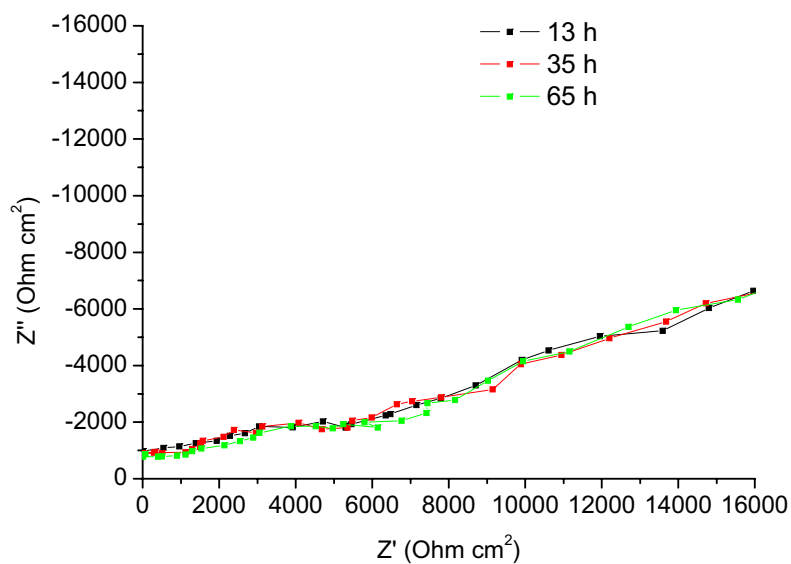
Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

Hiottu näyte - sykloheksyyliamiini



Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

Hiottu näyte – 2-amino-2-metyyli-1-propanoli

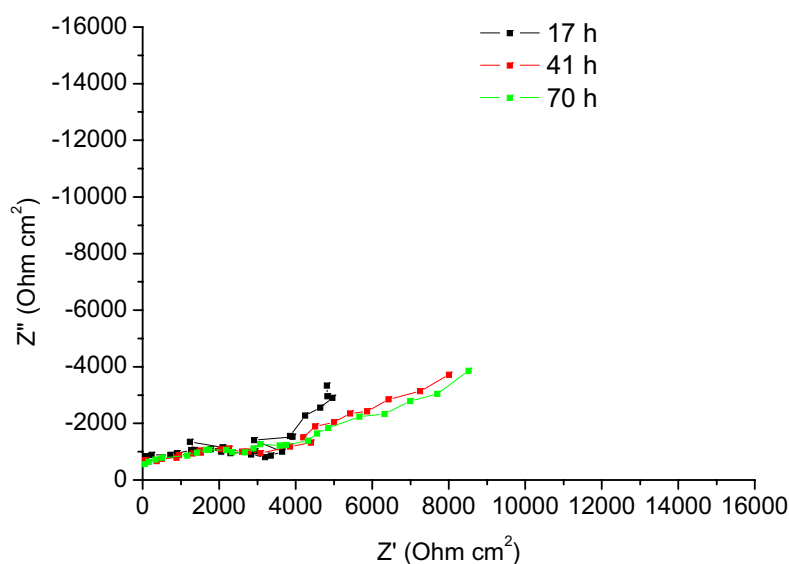


Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

- Hiottujen näytteiden EIS-tuloksissa oli huomattavaa kohinaa ensimmäisten mittausten aikana (< 13h).
 - Magnetiittikalvon muodostuminen.
 - Amiinien terminen hajoaminen etenkin sykloheksyyliamiinilla ja 2-amino-1-metyyli-1-propanolilla.
- Morfoliinia ja sykloheksyyliamiinia sisältävässä vedessä hiottujen näytteiden EIS-mittausten matalien taajuuksien vaihekulma kasvoi kokeen aikana.
 - Amiinien hajotessa diffuusio oksidikerroksen läpi hidastui.
- Ammoniakilla ja 2-amino-2-metyyli-1-propananolilla ei merkittävää muutosta hiottujen näytteiden EIS-kuvaajissa 13h jälkeen.
 - 2-amino-2-metyyli-1-propanoli <0,5 mg/l 15h jälkeen.

Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

Esihapetettu näyte – morfoliini



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

- Esihapetettujen näytteiden EIS-tuloksissa näkyi selvä muutos kokeen aikana ainoastaan morfoliinia käytettäessä.
- Morfoliinilla matalien taajuuksien impedanssin itseisarvo kasvoi ja vaihekulma laski kokeen aikana.
 - Diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui amiineja sisältävässä vedessä.
- Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että sykloheksyyliamiini ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli hajosivat täydellisesti kokeen aikana.

Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

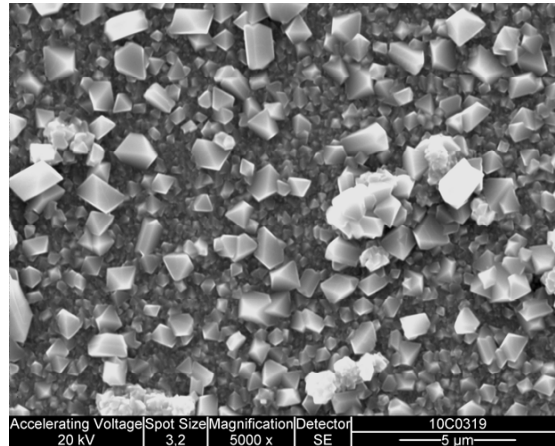
Näyte	Hiottu näyte R_w ($\Omega \text{ cm}^2$)	Esihapetettu näyte R_w ($\Omega \text{ cm}^2$)
Ammoniakki	14185	
Morfoliini	13499	13508
2-amino-2-metyyli-1-propanoli	19913	14849
Sykloheksyyliamiini	15769	16441

- Aineensiirtovastus on kääntäen verrannollinen korroosionopeuteen.
- Näytteiden korroosionopeuksissa ei ollut merkittäviä eroja eri amiinien välillä tai esihapetettujen ja hiottujen näytteiden välillä.
- Diffuusiokerroin suuruusluokkaa $1,1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

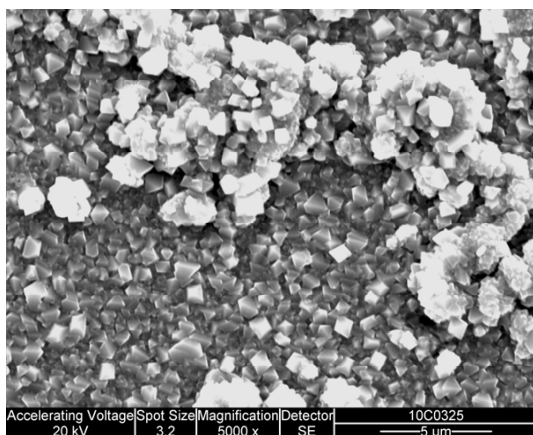
Ammoniakki



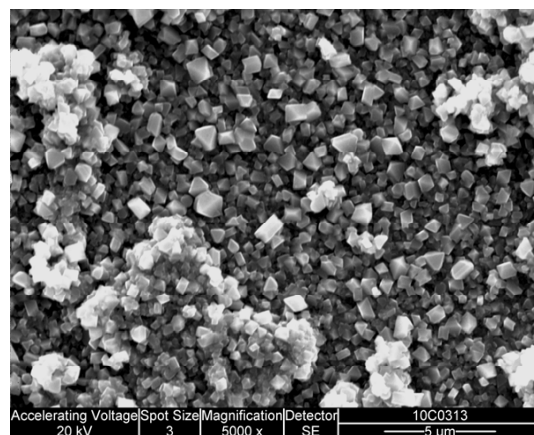
Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

Sykloheksyyliamiini



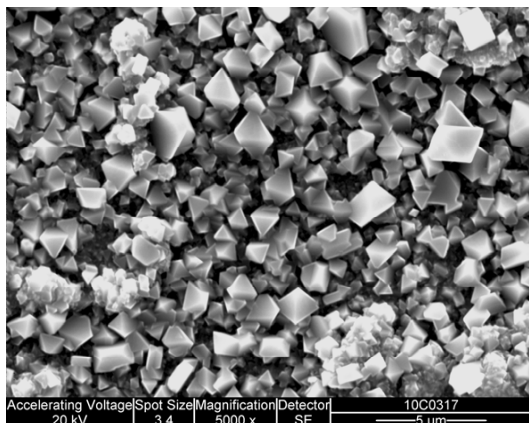
Hiottu näyte



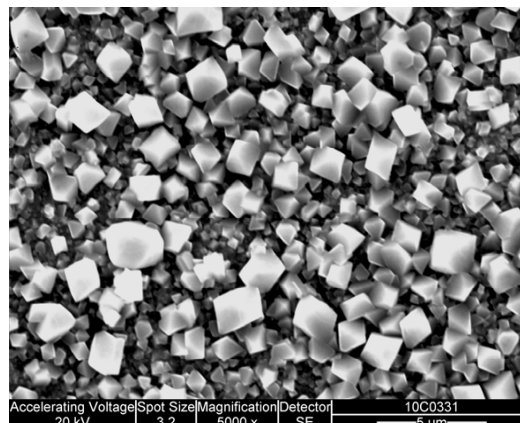
Esihapetettu näyte

Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

Morfoliini



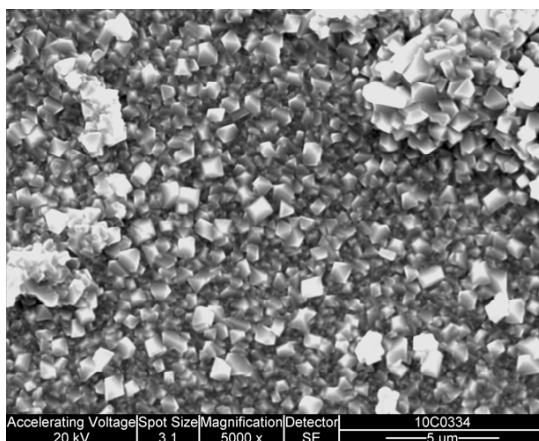
Hiottu näyte



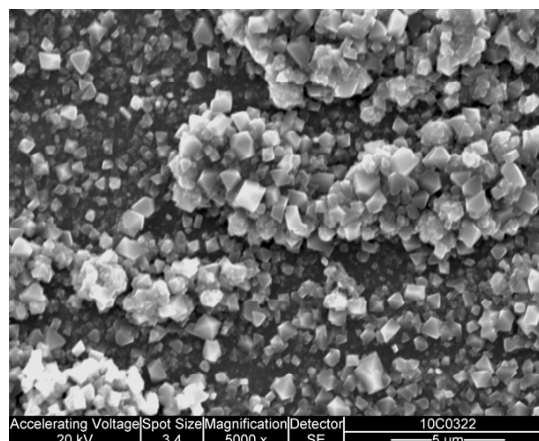
Esihapetettu näyte

Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

2-amino-2-metyyli-1-propanoli

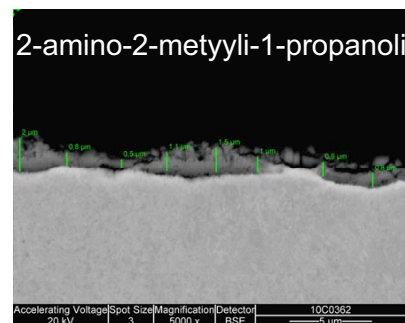
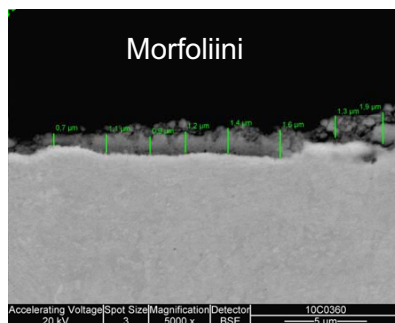
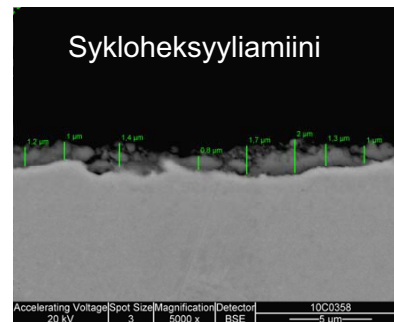
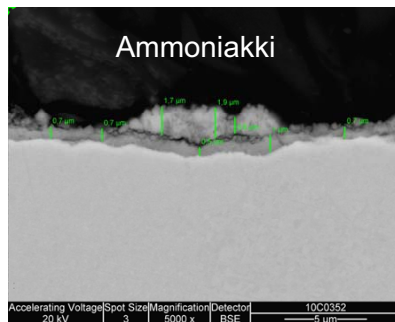


Hiottu näyte



Esihapetettu näyte

Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen



Tutkimustulokset magnetiittikalvon muodostuminen

- Ammoniakissa ja morfoliinissa olleiden näytteiden pinnalla enemmän suuria oksidipartikkeleita.
- Esihapetetuissa näytteissä enemmän suuria oksidikerääntymiä kuin hiotuissa näytteissä.
- Magnetiittikerroksen paksuus näytteiden pinnalla oli 0,7-1,3 µm.

Johtopäätökset

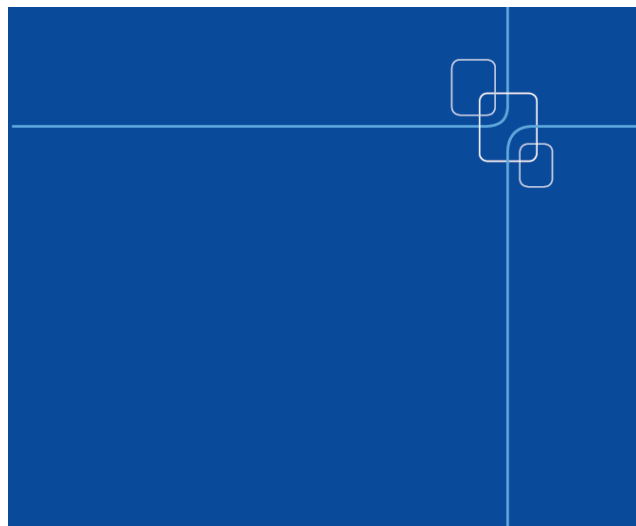
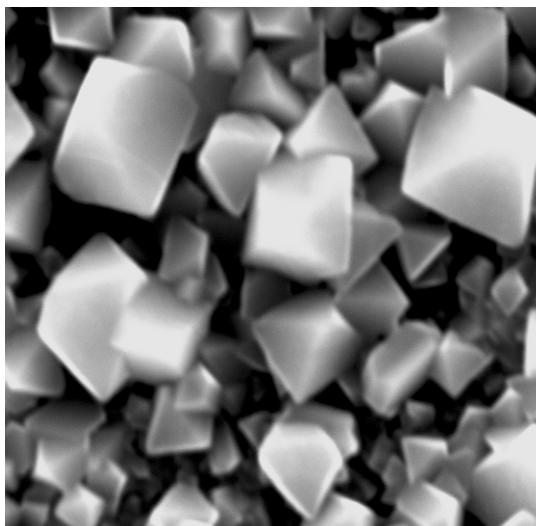
- Alkaloivien amiinien terminen hajoamisnopeus 340 °C; morfoliini < sykloheksyyliamiini < 2-amino-2-metyyli-1-propanoli.
- Magnetiittikalvo muodostui hiottujen näytteiden pinnalle <12h kokeen aloittamisen jälkeen.
- Alkaloivilla amiineilla oli vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin sekä hiotuilla että esihapetetuilla näytteillä.
- Aineensiirtovastusten mukaan korroosionopeuksissa ei ollut merkittävää eroa eri amiinien ja hiottujen sekä esihapetettujen näytteiden välillä.
- Ammoniakissa ja morfoliinissa olleiden näytteiden pinnalla enemmän suuria oksidipartikkeleita.

Mahdolliset jatkotutkimukset

- Kokeet läpivirtauskennolla, jolloin kemikaalien hajoaminen hitaampaa, koska kiertovesisäiliön tilavuuden suhde autoklaavin tilavuuteen on suurempi.
- Amiinien hajoamisreittien selvittäminen määrittämällä hajoamistuotteita kvalitatiivisilla menetelmillä (esim. HPLC-MS).
- Selvittää kattavammin eri amiinien vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin.
- Tutkia amiinien hajoamistuotteiden vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin.
- Tutkia luonnon orgaanisen aineen hajoamista ja hajoamistuotteiden vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin.

APPENDIX IX

VTT, Mikko Vepsäläinen
Effect of water quality and different chemicals on magnetite layer
properties – tentative report
20.4.2010



Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin

Kirjoittajat:

Mikko Vepsäläinen, Petri Kinnunen, Timo Saario, Pekka Pohjanne,
Stella Rovio

Luottamuksellisuus:

Luottamuksellinen

Raportin nimi		
Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin		
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot		Asiakkaan viite
Suomen Soodakattilayhdistys ry		16A0913 / S87
Projektin nimi		Projektin numero/lyhytnimi
Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin?		35172 / SKYREC CS
Raportin laatija(t)		Sivujen/liitesivujen lukumäärä
Mikko Vepsäläinen, Petri Kinnunen, Timo Saario, Pekka Pohjanne, Stella Rovio		21/3
Avainsanat		Raportin numero
Amiinit, Alkalointi, Magnetiitti		VTT-R-
Tiivistelmä Tutkimuksessa selvitettiin alkaloivien amiinien termistä hajoamista ja vaikutusta hiiliteräksen pinnalle syntyvän magnetiittikerroksen ominaisuuksiin 340 °C lämpötilassa. Tutkittavia kemikaaleja olivat morfoliini, sykloheksyyliamiini ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja referenssinä käytettiin ammoniakkia. Kyseiset yhdisteet ovat yleisesti käytössä soodakattiloissa käytettävissä vesikemikaaliseoksissa. Kokeiden aikana kemikaalien hajoamista seurattiin on-line pH-mittauksella ja vesinäytteistä määritettiin amiinien pitoisuudet kapillaarielektroforeesilla. Magnetiitin muodostumista hiiliteräsnäytteiden pinnalle seurattiin potentiaali- ja impedanssimittauksilla hiotuista ja esihapetetuista näytteistä. Tutkituista amiineista morfoliinin terminen kestävyys oli paras ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin heikoin. Määritettyjen hajoamistuotteiden pitoisuudet olivat vähäisiä kokeissa käytetyillä kemikaaliannoksilla. Vähähappisessa vedessä hajoamistuotteina syntyy lähinnä pienemmän molekyylipainon amiineja ja erilaisia alkoholeja, ei orgaanisia happoja. Pienten hajoamistuotemäärien tarkka analysointi vaatii kvalitatiivisia tutkimusmenetelmiä. Potentiaalmittausten mukaan hiiliteräsnäytteiden pinnalle muodostui suojaava magnetiittikerros alle 12 h koeajalla. Potentiaali sijaitsi magnetiitin termodynaamisella stabiilisuusalueella kaikilla näytteillä. EIS-mittausten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttivat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin. Warburg-kertoimien mukaan rauta-ionien diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui alkaloivien amiinien vaikutuksesta. Kokeen viimeisistä mittauksista laskettujen aineensiirtovastusten mukaan korroosionopeuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa eri näytteiden välillä. Kemikaalien toisistaan poikkeava hajoamisnopeus vaikeuttaa kuitenkin eri amiinien vaikutuksen vertailemista.		
Luottamuksellisuus		Luottamuksellinen
Espoo 22.4.2010		
Laatija	Tarkastaja	Hyväksyjä
Mikko Vepsäläinen	Petri Kinnunen	Pentti Kauppinen
Tutkija	Tiimipäällikkö	Teknologiapäällikkö
VTT:n yhteystiedot		
VTT, Kemistintie 3, PL 1000, 02044 VTT puh. 020 722 111 fax. 020 722 7002		
Jakelu (asiakkaat ja VTT)		
Suomen soodakattilayhdistys, 1 kpl		
VTT:n kirjaamo, 1kpl		
<i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i>		

Alkusanat

Työ on tehty Espoon VTT:llä talven 2009 ja kevään 2010 aikana Suomen Soodakattilayhdistys ry:n toimeksiannosta. Työn on jatkoa aiemmille kirjallisuustutkimuksille "Suomen soodakattiloissa käytössä olevat vesi-höyrykierron hapenpoisto- ja alkalointikemikaalit ja niiden reaktiot" ja "Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä" sekä kokeelliselle tutkimukselle "Vesihöyrykierron kemikaalien reaktiot kattilaolosuhteissa".

Espoo 22.4.2010

Tekijät

Sisällysluettelo

Alkusanat.....	2
1 Johdanto.....	4
2 Tavoite.....	5
3 Rajaukset	5
4 Menetelmät.....	5
4.1 Koelaitteisto	5
4.2 Kokeissa käytetyt alkaloivat amiinit.....	6
4.3 EIS-mittaukset.....	7
4.4 Ex-situ mittaukset.....	8
5 Tulokset.....	9
5.1 Alkaloivien amiinien hajoaminen.....	9
5.2 Magnetiittikalvon muodostuminen.....	11
6 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset	19
7 Yhteenveto	20
Lähdeviitteet	21
Liite 1. SEM-kuvat	22

1 Johdanto

Voimalaitoksissa käytetään amiineja pääasiassa alkalointiin ja hapen poistoon. Alkaloivien amiinien etuja, verrattuna ammoniakkiin, ovat niiden erilaiset jakaantumiskertoimet ja jakaantuminen lauhteisiin. Valitsemalla vesikiertoon syötettävään amiiniseokseen erilaisen jakaantumiskertoimen sisältäviä amiineja, voidaan lauhteen pH pitää kattilamateriaalien korroosionkestävyyden kannalta oikealla alueella.

Alkaloivat amiinit hajoavat kattilaolosuhteissa hydrolysoitumalla tai hapettumalla. Ongelmallisimpia hajoamistuotteita ovat lyhytketjuiset orgaaniset hapot, kuten muurahais- ja etikkahappo, ja hiilidioksidi. Nämä yhdisteet kulkeutuvat höyryn mukana ja rikastuvat ensilauhteeseen. Gilbert ja Lamarre [1] ovat esittäneet, että morfoliini hajoaa alhaisessa happipitoisuudessa ensin diaminoetanoliksi tai 2-(2-aminoetoksi)etanoliksi ja edelleen ammoniakiksi, metyyli- ja etyyliamiiniksi ja etyleeniglykoliksi. Etyyliamiini ja etyleeniglykoli voivat edelleen hajota hapettumalla mm. etikka-, oksaali- ja muurahaishapoksi. 2-amino-metyyli-1-propanolista muodostuu hydrolysoitumalla 2-metyyli-1,2-propaanidolia ja hapen läsnä ollessa myös asetaattia ja formiaattia. Myös muiden amiinien kohdalla happipitoisuuden nousu yleensä lisää orgaanisten happojen muodostumista laboratoriokokeiden ja koekattilan syöttöveden esilämmittimellä tehdyissä kokeissa [2]. Alkaloivien amiinien hajoamisesta yli 300 °C lämpötilassa on hyvin vähän tietoa.

Hajoamistuotteiden vaikutus rakennemateriaaleihin liittyy pääasiassa pH:n muutokseen, joka vaikuttaa virtauksen kiihdyttämään korroosioon (flow assisted corrosion, FAC). Asetaatilla on myös esitetty olevan vaikutusta materiaalien jännityskorroosioon, mutta tätä ei ole osoitettu yksiselitteisesti [3].

Magnetiittikalvon (Fe_3O_4) muodostumista hiiliteräksen pinnalle on tutkittu VTT:llä ydinvoimalaitosten vesikiertoon liittyvissä materiaalitutkimuksissa [4]. Suojaavan kerroksen muodostuminen hiiliteräksen pinnalle alkalisessa, hapettomassa vedessä tunnetaan varsin hyvin. Fe_3O_4 -kerroksen on todettu olevan luonteeltaan kaksikerroksinen. Alempi kerros koostuu tiivistä, hienojakoisesta materiaalista kun taas päällimmäinen kerros koostuu väljästi pakkautuneista suuremmista partikkeleista.

Magnetiittikalvon kasvua voidaan seurata sähkökemiallisten tutkimusmenetelmien avulla. Impedanssispektroskopiolla (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) saadaan selville oksidikerroksen sähköiset ja aineen kuljetukseen liittyvät ominaisuudet. Näiden perusteella voidaan päätellä, kuinka suojaava ja pysyvä passiivikerroksesta muodostuu. Kirjallisuudesta ei löydy viitteitä tutkimuksiin, joissa olisi tehty EIS-mittauksia 340 °C lämpötilassa. Korkea lämpötila ja paine asettavat erityisiä haasteita koejärjestelyille muun muassa johtimien eristysten suhteen. Kemikaalien toiminnan ja materiaalien kestävyysvarmistaminen korkeassa lämpötilassa on kuitenkin tärkeää, koska soodakattiloiden lämpötiloja sekä paineita ja siten energiatehokkuutta pyritään nostamaan.

2 Tavoite

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, kuinka alkaloivat amiinit vaikuttavat hiiliteräksen pinnalle muodostuvan magnetiittikerroksen ominaisuuksiin 340 °C lämpötilassa. Kokeilla selvitettiin myös alkaloivien amiinien termisen hajoamisen nopeutta ja syntyvien hajoamistuotteiden pitoisuuksia. Tuloksia voidaan hyödyntää laadittaessa ohjeita voimalaitosten vesikemian hallintaan.

3 Rajaukset

Vastoin alkuperäistä tutkimussuunnitelmaa, tässä tutkimuksessa käytetystä koelaitteistosta ei ollut mahdollista ottaa näytteitä höyrytilasta, minkä vuoksi tässä tutkimuksessa ei pystytty selvittämään magnetiittikalvon muodostumista höyryssä tai amiinien ja hajoamistuotteiden jakaantumista höyryn ja nesteen välillä. Amiinien hajoamistuotteista määritettiin vain orgaaniset hapot (muurahais- ja etikkahappo) ja ammoniakki. Tarkempi hajoamistuotteiden ja -reittien selvittäminen vaatisi lisäkokeita ja kvalitatiivisia analyysejä vesinäytteistä esimerkiksi GC-MS (Gas Chromatography - Mass Spectrometry) ja HPLC-MS (High Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometry) menetelmillä.

Sähkökemiallisten mittausten osalta veden heikko johtokyky asetti käytetyille menetelmille rajoitteita ja mm. voltametrisia määrittelyjä ei tehty tässä tutkimuksessa. Tutkimuksen alussa oli huomattavia ongelmia korkeasta lämpötilasta johtuen johtimien eristyksissä ja paineen sekä lämpötilan säädöissä. Ongelmien vuoksi luovuttiin panos-tyyppisestä koejärjestelystä ja kokeet tehtiin vesipiirissä, jossa oli jatkuva kierto korkea- ja matalapainepuolen välillä. Tutkimusympäristössä tehdyt muutokset osoittautuivat tutkimuksen kannalta hyödyllisiksi, koska kemikaalien käyttäytymistä voitiin seurata vesipiirissä olevien online-mittareiden avulla. Johdinten eristyksessä päästiin hyvään lopputulokseen käyttämällä läpiviennin eri kohdissa eri materiaaleja (teflon, Al_2O_3 ja ZrO_2) lämpötilasta riippuen.

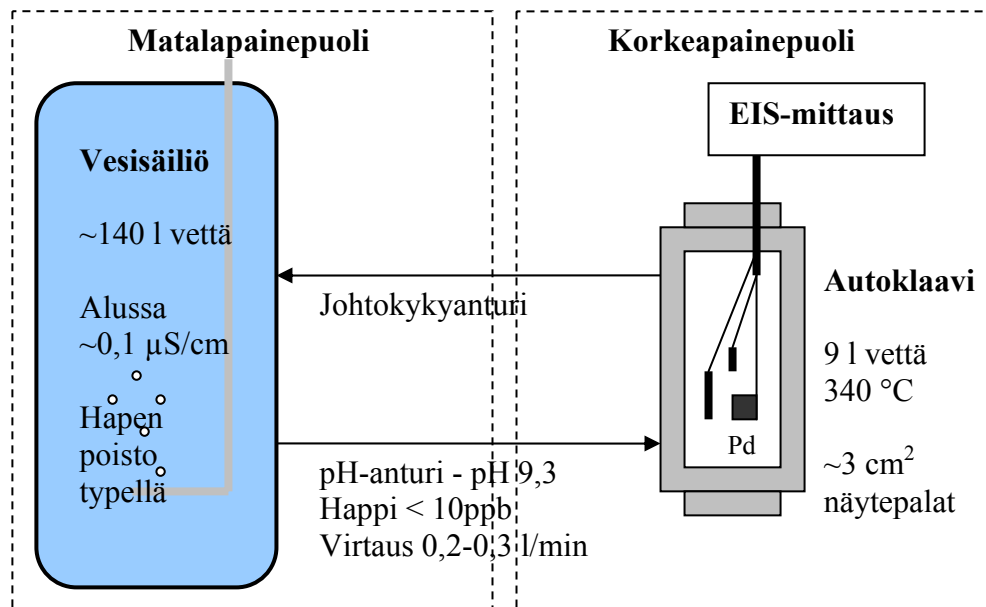
4 Menetelmät

4.1 Koelaitteisto

Kokeissa käytettiin kiertovesipiiriä 3 (kuva 1). Ennen kokeen aloittamista vesipiiristä tyhjennettiin edellisen kokeen vedet ja säiliö täytettiin (135-145 l) ionivaihdetulla vedellä. Vettä kuplitettiin tyypellä ja kierrätettiin ioninvaihtimen läpi ennen kokeen aloittamista, kunnes johtokyky oli laskenut tasolle $0,1 \mu\text{S}/\text{cm}$ ja happipitoisuus oli <10 ppb. Kokeen aikana kiertovesisäiliössä pidettiin n. 0,5 bar ylipaine typen avulla ja hidas typpikuplitus.

Kokeen alussa vesipiirin matalapainepuolelle annosteltiin referenssikokeessa ammoniakkaa ja muissa kokeissa alkaloivaa amiinia, kunnes pH vesipiirissä oli $9,3 \pm 0,1$. Virtaus matalapaineosasta korkeapaineosaan oli kokeen aikana n. 0,25 l/min, jolloin viipymääjäksi autoklaavissa tulee n. 0,6h. Koetta aloitettaessa

korkeapaineosan paine säädettiin ~160 bar, jonka jälkeen autoklaavi lämmitettiin 340 °C esilämmittimen ja autoklaavin vastusten avulla.

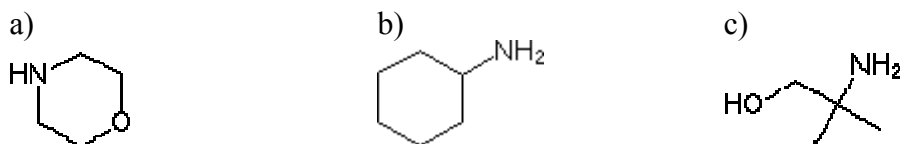


Kuva 1: Kaaviokuva tutkimuksessa käytetystä koelaitteistosta.

Vesipiirin matalapainepuolelta mitattiin veden johtokyky, pH ja happipitoisuus online-mittareiden avulla. Happipitoisuus ja pH mitattiin autoklaaviin menevästä ja johtokyky autoklaavista palaavasta vesilinjasta.

4.2 Kokeissa käytetyt alkaloivat amiinit

Kokeissa käytettävät amiinit hankittiin Sigma-Aldrichilta ja niiden puhtaus oli ≥ 99 %. Kokeissa käytettävät amiinit olivat morfoliini, 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja sykloheksyyliamiini ja ne kuuluvat ns. alkaloiviin amiineihin. Amiinien rakenne on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2: Tutkimuksessa käytettyjen alkaloivien amiinien rakenteet; a) morfoliini (molekyylipaino 87,12 g/mol), b) sykloheksyyliamiini (molekyylipaino 99,12 g/mol) ja c) 2-amino-2-metyyli-1-propanoli (molekyylipaino 89,14 g/mol).

Amiineja tai ammoniakkia annosteltiin kunnes vesipiirin pH oli kaikissa kokeissa $9,3 \pm 0,1$. Käytettyjen amiinien erilaisista emäsvakioista johtuen kemikaalien pitoisuudet vedessä vaihtelivat kokeesta riippuen. Amiinien tarkka lähtöpitoisuus määritettiin kapillaarielektroforeesilla (capillary electrophoresis, CE) (taulukko 2).

Vesinäytteet otettiin matalapainepuolelta ennen autoklaavin lämmittämistä, kun koelämpötila 340 °C oli saavutettu ja n. 15 h, 40 h ja 70 h kuluttua (340 °C

saavuttamisen jälkeen). Vesinäytteistä määritettiin CE-tekniikalla oletettujen hajoamistuotteiden pitoisuudet. CE-määritysten ajo-olosuhteet on esitetty taulukossa 1. Kokeiden aikana amiinien hajoamista seurattiin myös online-pH-mittarilla.

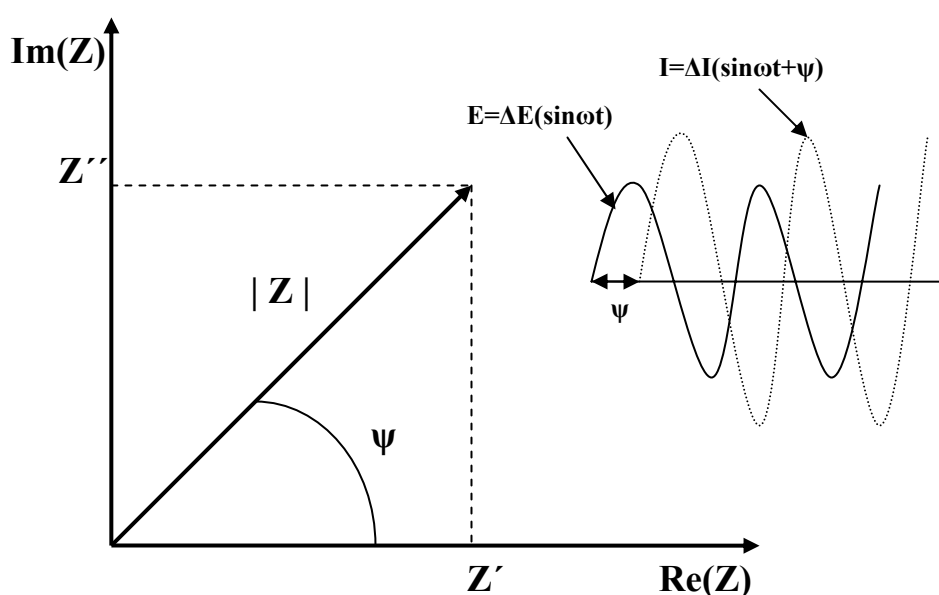
Taulukko 1: Ajo-olosuhteet CE-määrittelyksissä eri yhdisteryhmille

Parametri	Hapot	Amiinit
Erotusjännite	15 kV	25 kV
Polariteetti	negatiivinen ---> positiivinen	positiivinen ---> negatiivinen
Injektio	2 psi 30 s	2 psi 30 s
Detektio		
- aallonpituus	281 nm	210 nm
- detektiotapa	epäsuora detektio	epäsuora detektio

4.3 EIS-mittaukset

Sähkökemiallinen impedanssispektroskopia (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) on menetelmä, jota käytetään materiaalien pintakerroksen ominaisuuksien tutkimuksissa. Mittauksessa tutkittavaan näytteeseen kohdistetaan sini-muotoinen jännitesignaali eri taajuuksilla ja sen synnyttämä sähkövirta mitataan. Tuloksista voidaan laskea jännite- ja virtasignaalien välinen vaihe-ero ja vaihtovirtavastus eli impedanssi.

Impedanssi on vektorisuure, joka voidaan esittää kuvan 3 mukaisesti. $|Z|$ on impedanssi itseisarvo eli vektorin suuruus ja vaihekulman, θ , avulla voidaan esittää vektorin suunta. Impedanssi voidaan jakaa reaaliseen ($Z' = |Z|\cos\psi$) ja imaginaariseen ($Z'' = |Z|\sin\psi$) osaan.



Kuva 3: Impedanssi vektorina.

Impedanssispektroskopiaa käytetään sähkökemiallisten reaktiomekanismien tutkimuksissa, materiaalien dielektristen ja aineensiirtoon liittyvien ominaisuuksien tutkimuksissa ja metallien passiivikerroksen ominaisuuksien selvityksissä.

EIS-mittauksilla saadaan tietoa sekä hitaista aineensiirron kontrolloimista että nopeista kineettisesti kontrolloiduista prosesseista. Nämä prosessit näkyvät mittaussignaaleissa, kun taajuutta vaihdellaan. Yleensä tuloksia tarkasteltaessa käytetään ns. sijaiskytkentäpiirejä, jotka koostuvat yleensä vastuksista ja kondensaattoreista. Sijaiskytkentäpiiriin avulla mitatusta signaalista saatuja prosesseja voidaan kytkeä fysikaaliskemiallisiin ilmiöihin.

Tässä tutkimuksessa EIS-tuloksista esitetään ns. Nyquist-kuvaajat, joissa impedanssi on esitetty reaali- ja imaginaariosien avulla. Hiotuille näytteille esitetään myös sijaiskytkentäpiiriin Warburg-impedanssista lasketut arvot aineensiirtovastukselle (R_w) ja diffuusiokertoimelle (D).

EIS-mittauksia varten autoklaaviin vaihdettiin ennen jokaista koetta uusi hiottu hiiliteräspala ja esihapetettu hiiliteräspala. Näytteiden pinta-alat olivat n. 3 cm^2 . Kaikki näytteet hiottiin ennen kokeita 4000 grit hiomapaperilla ja huuhdeltiin etanolilla ja ionivaihdetulla vedellä. Esihapetettua näytettä pidettiin 340°C lämpötilassa ammoniakkipitoisessa vedessä n. 72h ennen koetta. Sähkökemiallisia mittauksia varten autoklaaviin tuotiin myös vastaelektrodit ja referenssielektrodi. Referenssielektrodina käytettiin palladiumia (Pd), joka polarisoitiin virtalähteen avulla "vetyviivalle" eli potentiaaliin, jossa vetyä muodostuu elektrodin pinnalla veden hajotessa ja Pd:n potentiaali pysyy tasaisena. Kun veden pH tunnetaan, voidaan potentiaali laskea ns. Nernstin yhtälön avulla standardina käytettävälle SHE (standard hydrogen electrode) skaalalle. Koelaitteiston referenssielektrodin (Pd) polarisoinnin ja EIS-mittauksen vastaelektrodeina käytettiin platinalankaa. Johtojen eristys tarkistettiin kokeiden alussa vastusmittauksella.

Impedanssimittauksissa käytettiin Autolab PGSTAT20 -potentiostaattia. Impedanssi mitattiin taajuusalueelle $8 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^{-3}$ Hz ja a.c. jännitteen amplitudi oli 30 mV. Yhden spektrin mittaus kesti n. 3,5 h. Hiotun näytteen mittaus keskeytettiin kerran päivässä yhden mittaussyklin ajaksi, jonka aikana mitattiin esihapetetun näytteen impedanssispektri.

EIS-mittauksissa elektrodien läpiviennissä käytettiin AISI 316 johtimia, jotka eristettiin rungosta teflonilla ja keraamisilla eristeillä. Autoklaavin sisällä eristettä ei käytetty kuin johtimien kiinnityksissä. Paljaana olevat johtimet voivat osaltaan vaikuttaa mittaussignaaliin, mutta johtimien ja näytekappaleiden pinta-alasuhteiden vuoksi vaikutus ei ole merkittävä.

4.4 Ex-situ mittaukset

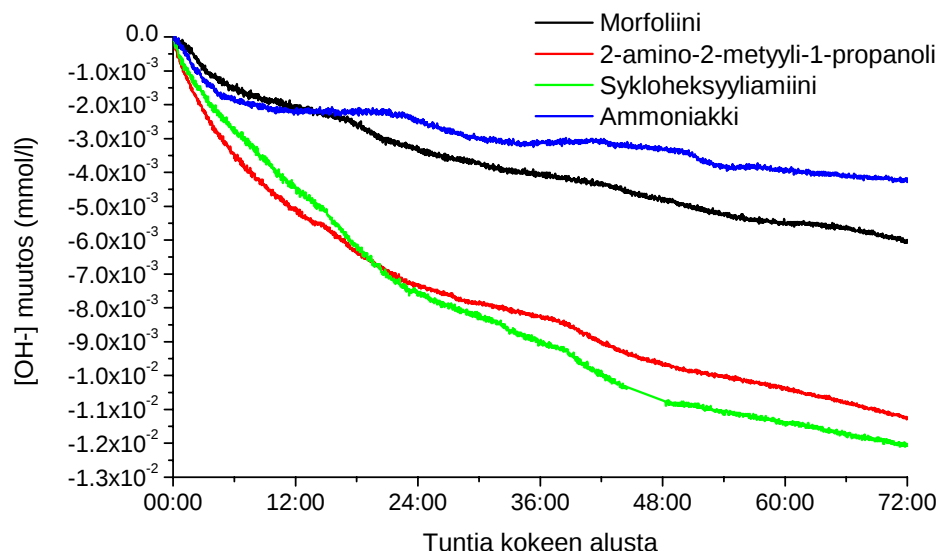
Kokeiden jälkeen näytteiden pinnat kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) magnetiittikerroksen topografian selvittämiseksi 30-, 5000- ja 15000-kertaisella suurennoksella. Hiotuista näytteistä tehtiin myös poikkileikkaushieet, joista määritettiin sisemmän oksidikerroksen paksuus. Tässä raportissa esitetään pinnan topografiakuvat ja poikkileikkaushieiden kuvat 5000-kertaisella suurennoksella.

5 Tulokset

5.1 Alkaloivien amiinien hajoaminen

pH:n muutos kokeen aikana

Kokeen aikana vesipiirin pH:n muutosta seurattiin on-line mittauksen avulla. Amiinien hajoamisessa syntyvät orgaaniset yhdisteet, ammoniakki ja hiilidioksidi vaikuttavat pH:n muutokseen. Hajoamisen lopputuotteena muodostuva ammoniakki haihtuu todennäköisesti kiertovesisäiliön kaasutilaan, minkä seurauksena pH muuttuu kokeen edetessä. Kuvassa 4 on esitetty pH:n muutoksesta laskettu hydroksyyli-ionipitoisuuden, $[\text{OH}^-]$, muutos kokeen aikana. $[\text{OH}^-]$ muutoksesta nähdään pH:n muutosta tarkemmin erot eri kemikaalien hajoamisen välillä.



Kuva 4: Hydroksyyli-ionipitoisuuden muutos kokeen aikana amiineja tai ammoniakkia sisältävässä vedessä.

$[\text{OH}^-]$ on laskettu veden ionitulon, $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$ (25 °C) ja pH:n avulla kaavan 1 mukaisesti.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-(14-\text{pH})} \quad (1)$$

Kuvan 4 tuloksista nähdään, että sykloheksyyliamiinilla ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolilla hydroksyyli-ionipitoisuus laski selvästi nopeammin kuin morfoliinilla ja ammoniakilla. Hydroksyyli-ionipitoisuuteen vaikuttavat sekä amiinin pitoisuuden lasku termisen hajoamisen edetessä ja sitä vastaava muutos amiinin ionisoitumisessa että muodostuvien hajoamistuotteiden rakenne ja ominaisuudet. Mahdollisista hajoamistuotteista ammoniakki ja amiinit nostavat $[\text{OH}^-]$:ta ja orgaaniset hapot ja hiilidioksidi laskevat sitä. Vähähappisissa olosuhteissa orgaanisten happojen muodostuminen on kuitenkin epätodennäköistä.

Ammoniakin tapauksessa vähäinen $[\text{OH}^-]$ muutos kokeen alussa johtuu todennäköisesti ammoniakin jakaantumisesta veden ja kiertovesisäiliön kaasutilan välillä. Hitaan kuplituksen vuoksi ammoniakki häviää myös hiljalleen kaasutilasta, mikä havaitaan hitaampana $[\text{OH}^-]$ muutoksena. Morfoliinista muodostuu aiempien tutkimusta mukaan hajoamistuotteina muita amiineja, kuten metyyli- ja etyyliamiineja, jotka hidastavat pH:n laskua [2].

Hydroksyyli-ionipitoisuuden muutoksen avulla laskettiin myös reaktionopeusvakiot kemikaalien hajoamiselle. Laskennassa on otettu huomioon amiinien konsentraatiosta riippuva ionisoitumisaste ja myös, että autoklaavissa oleva vesitilavuus on n. 1/14 kokonaistilavuudesta. $[\text{OH}^-]$ riippuu yhdisteiden pitoisuuksien lisäksi niiden emäsvakioista, pK_b , ja amiinin pitoisuus liuoksessa voidaan laskea kaavojen 3 avulla yhtälön 2 reaktiolle, kun tunnetaan $[\text{OH}^-]$. Laskennassa on käytetty seuraavia emäsvakioiden arvoja; morfoliini $3,1 \cdot 10^{-6}$, sykloheksyyliamiini $440 \cdot 10^{-6}$ ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli $55 \cdot 10^{-6}$ [5].



$$[\text{BH}^+] + [\text{B}] = \text{Amiinin pitoisuus}$$

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{K}_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{B}]} \quad (3)$$

$$[\text{B}] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{K}_b}$$

Lasketut ensimmäisen kertaluvun reaktionopeusvakiot amiinien hajoamiselle 340 °C:ssa ovat; morfoliinille $5,27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (puoliintumisaika 4 h), sykloheksyyliamiinille $6,10 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (puoliintumisaika 3 h) ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolille $8,71 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (puoliintumisaika 2 h). Reaktionopeusvakioiden laskennassa on oletettu, että muutos $[\text{OH}^-]$ riippuu ainoastaan syötettävän amiinin pitoisuudesta eikä syntyvillä hajoamistuotteilla ole vaikutusta hydroksyyli-ionipitoisuuteen.

Amiinien hajoamistuotteiden määrittäminen kapillaarielektroforeesilla

CE-menetelmällä määritetyt amiinien ja oletettujen hajoamistuotteiden pitoisuudet on esitetty taulukossa 2. Morfoliini oli käytetyistä amiineista heikoin emäs, minkä vuoksi sen lähtöpitoisuus oli korkeampi kuin sykloheksyyliamiinilla ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolilla.

CE-määritysten mukaan morfoliinin hajoamisnopeus oli selvästi hitaampi kuin sykloheksyyliamiinin ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin hajoamisnopeus. Morfoliinista muodostuu hajotessa muita amiineja, mikä selittää mitatut sykloheksyyliamiinipitoisuudet lämmittämisen jälkeen. Sykloheksyyliamiinipitoisuudet ovat kuitenkin erittäin korkeita suhteessa hajonneen morfoliinin määrään ja sykloheksyyliamiini on epätodennäköinen hajoamistuote morfoliinin termisessä hajoamisessa. Kyseessä onkin todennäköisesti joku muu yhdiste esim. toinen amiini, joka eluoituu samassa kohdassa ja antaa erilaisen vasteen suhteessa konsentraatioon.

Sykloheksyyliamiini hajosi nopeammin kuin morfoliini, mutta hitaammin kuin 2-amino-2-metyyli-1-propanoli. Myös on-line pH-mittauksen mukaan 2-amino-2-metyyli-1-propanolin terminen hajoaminen oli nopeinta. Sykloheksyyliamiinin ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin hajoamistuotteina muodostui ammoniakkia. Tulosten mukaan ammoniakkipitoisuus kuitenkin laski kokeen aikana eli ammoniakkia todennäköisesti haihtui kiertovesisäiliön kaasutilaan. Pieniä asetaattipitoisuuksia mitattiin jokaisessa kokeessa, mutta merkittävää muutosta ajan funktiona näissä pitoisuuksissa ei ollut havaittavissa. Asetaatin ja formiaatin pitoisuuden muutokset olivat todennäköisesti käytetyillä amiinipitoisuuksilla niin alhaisia, ettei eroa havaita käytetyllä analyysimenetelmällä. Kuten aiemminkin todettiin, hapettomissa olosuhteissa orgaanisten happojen muodostuminen on epätodennäköistä.

Taulukko 2: CE-tekniikalla mitatut amiinien ja hajoamistuotteiden pitoisuudet (mg/l), toteamisrajat (LOD mg/l) ja määritysrajat (LOQ mg/l) eri yhdisteille (AMP=2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja CHA=sykloheksyyliamiini). Taulukossa tulos on merkitty ND:llä (not detected), kun yhdistettä ei ole havaittu.

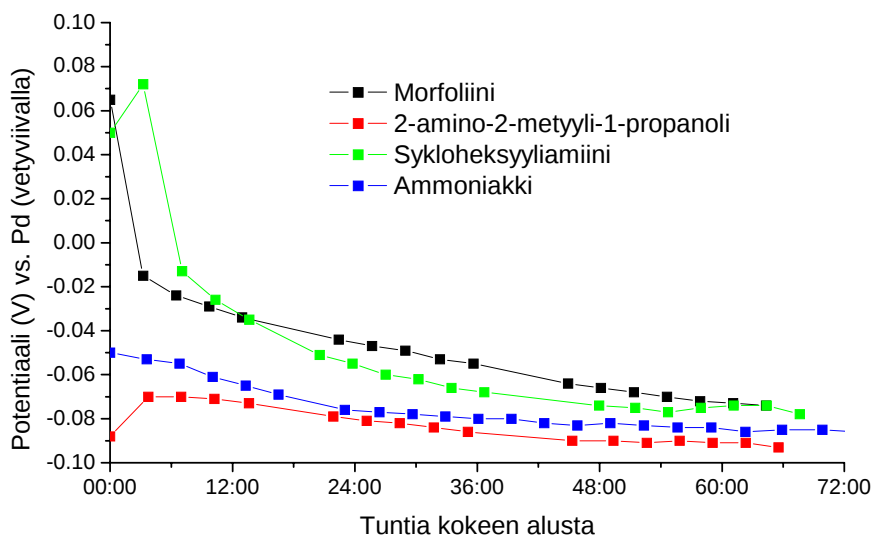
	Näyte	Morfoliini	CHA	AMP	Formiaatti	Asetaatti	Ammonium
Morfoliini	Ref (90 °C)	3,6	ND	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Ref (340 °C)	3,5	0,7	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Koeaika 16h	3,50	0,5	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Koeaika 40h	3,3	0,5	ND	< LOD	0,3	ND
	Koeaika 69h	3,4	0,5	ND	< LOD	0,4	< LOQ
AMP	Ref (90 °C)	<LOQ	ND	1,5	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Ref (340 °C)	ND	ND	1,3	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Koeaika 15h	<LOQ	<LOQ	<LOQ	< LOD	< LOQ	1,2
	Koeaika 40h	ND	ND	ND	< LOD	0,4	ND
	Koeaika 70h	ND	ND	ND	< LOD	0,4	ND
CHA	Ref (90 °C)	ND	2,1	ND	< LOD	0,4	< LOQ
	Ref (340 °C)	ND	1,7	ND	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Koeaika 15h	<LOQ	1,7	ND	< LOD	0,4	< LOQ
	Koeaika 40h	<LOQ	1,0	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Koeaika 70h	<LOQ	<LOQ	ND	< LOD	< LOQ	0,5
	LOD	0,25	0,25	0,25	0,1	0,1	0,25
	LOQ	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25	0,5

5.2 Magnetiittikalvon muodostuminen

Hiiliteräksen lepopotentiaalin mittaus

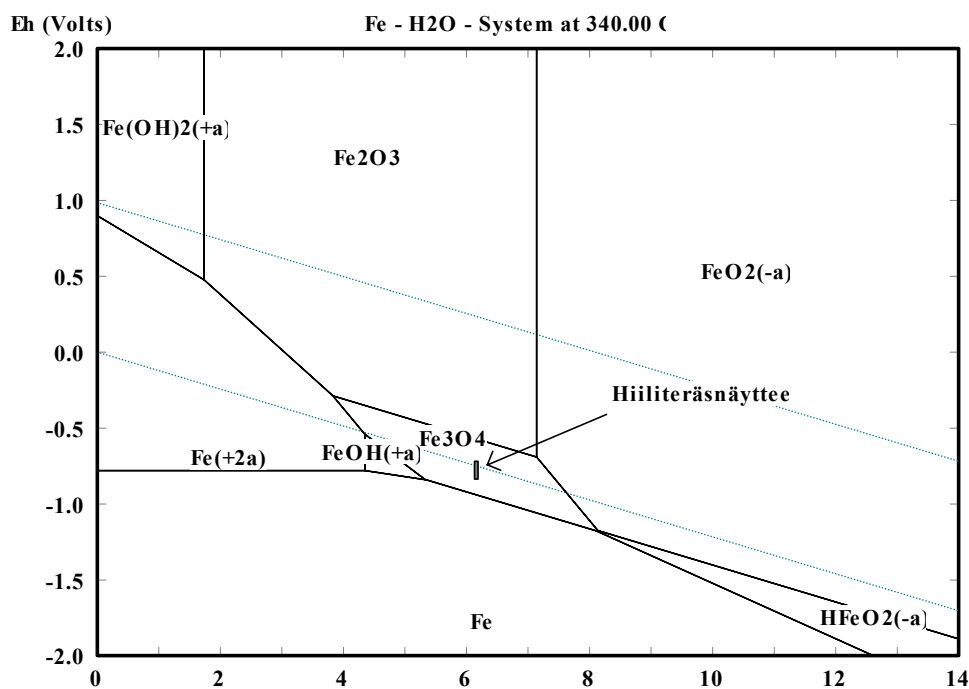
Kokeiden aikana seurattiin hiotun hiiliteräsnäytteen potentiaalin muutosta. Veden alhaisen happipitoisuuden johdosta (<10 ppb) metallin potentiaali oli lähellä vetyviivaa (eli Pd-referenssiä) kaikissa kokeissa (kuva 5). Kokeen alussa hiiliteräsnäytteen potentiaali oli morfoliinia ja sykloheksyyliamiinia käytettäessä korkeammalla kuin ammoniakilla ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolilla. Kuten aiemmin todettiin, kyseiset amiinit hajosivat myös hitaammin kuin 2-amino-2-metyyli-1-propanoli. Metallin potentiaalissa ei ollut merkittävää eroa >12 h kokeen aloittamisen jälkeen eri amiinien välillä. Potentiaalin muutos kuvaa muutoksia metallin pinnalla tapahtuvissa reaktioissa eli tulosten mukaan voidaan todeta pysyvän passiivikerroksen muodostuneen 12 h koeajalla.

Esihapetettujen hiiliteräsnäytteiden potentiaalista oli vain muutama mittauspiste. Näiden mittausten mukaan näytteiden potentiaali oli samalla alueella kuin hiottujen näytteiden eli välillä -0.03 V ja -0.09 V.



Kuva 5: Hiottun hiiliteräsnäytteen potentiaalin muutos ajan funktiona eri amiineilla tehdyissä kokeissa ($T \approx 340^\circ$).

Multeq-ohjelmalla arvioitu veden pH 335°C :ssa amiineja käytettäessä oli välillä 6,13-6,22. Kun tiedetään lisäksi näytteiden potentiaalit, voidaan E-pH-kuvaajan (kuva 6) avulla todeta, että hiiliteräsnäytteiden potentiaali sijaitsee magnetiitin stabiilisuusalueella. Tämän perusteella voidaan päätellä, että näytteiden pinnalle muodostuu termodynaamisesti kestävä magnetiittikerros (Fe_3O_4).

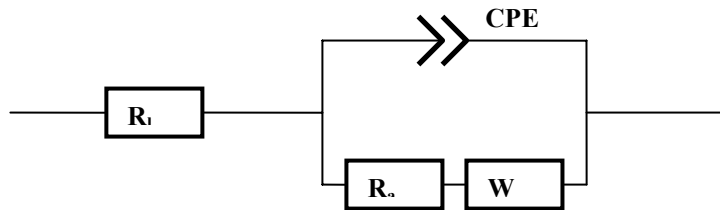


Kuva 6: E-pH-kuvaaja raudalle 340°C . Kuvaajaan on merkitty alue, jossa hiiliteräsnäytteiden potentiaalit sijaitsivat.

EIS-mittaukset kokeen aikana

Esihapetettujen ja hiottujen näytteiden impedanssispektrien muoto oli eri amiineja sisältävissä vesissä samankaltainen. Veden heikko johtokyky näkyi erittäin suurena liuosvastuksena, joka vähennettiin tuloksista. Impedanssispektreissä oli selvästi näkyvillä keskitaajuuksilla 10^2 - 10^1 Hz kapasitiivinen vaste, joka on seurausta oksidipinnalla tapahtuvista prosesseista. Matalilla taajuuksilla 10^{-1} - 10^{-3} Hz oli nähtävissä toinen prosessi, joka vastaa rauta-ionien diffuusiota oksidikerroksen läpi ja noudattaa aineenkuljetusta kuvaavaa Warburg-impedanssia. Tämä on todennäköisesti korroosionopeutta rajoittava prosessi.

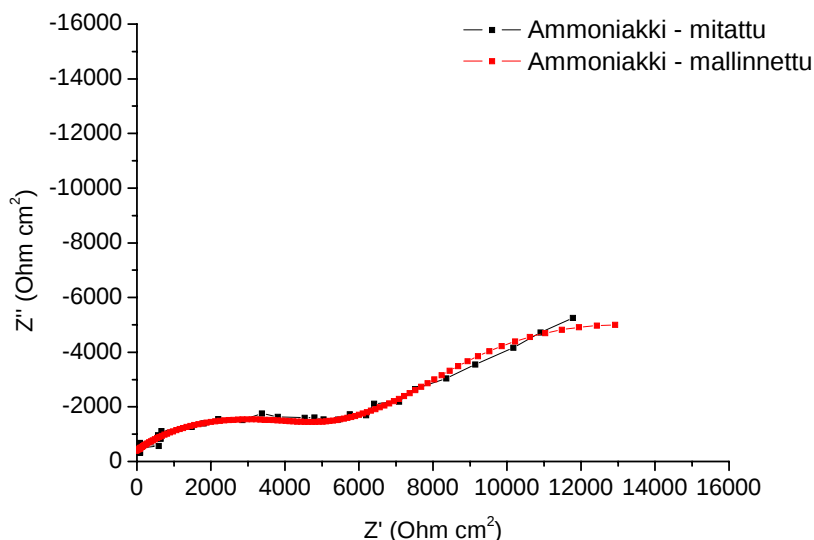
EIS-tulosten mallinnuksessa käytetty sijaiskytkentäpiiri ja esimerkki mallinnuksesta saaduista arvoista on esitetty kuvissa 7 ja 8. R_l on elektrolyyttiliuoksen vastus, joka vaihtelee johtokyvyn ja elektrodien välimatkan mukaan. Tämä komponentti on vähennetty kaikista tuloksista, jolloin sen arvo mallinnuksessa on n. $0 \Omega\text{cm}^2$. CPE (constant phase element) kuvaa oksidipinnalla tapahtuvan elektroninsiirtoreaktion ominaisuuksia. CPE:tä käytetään kuvaamaan pintojen kapasitiivisia ominaisuuksia, kun pinta ei ole ideaalinen, mikä voi johtua esimerkiksi pinnankarheudesta tai kapasitanssin voimakkaasta taajuusriippuvuudesta. W on matalilla taajuuksilla näkyvä aineensiirtoa edustava Warburg-impedanssi (Z_w), jonka termeistä saadaan laskettua Warburg-kerroin (σ). Warburg-kertoimen ja aineensiirtoreaktioon osallistuvan ionin diffuusiokerroimen (D) välinen yhteys on yhtälön 4 mukainen.



Kuva 7: Tulosten mallinnuksessa käytetty sijaiskytkentäpiiri.

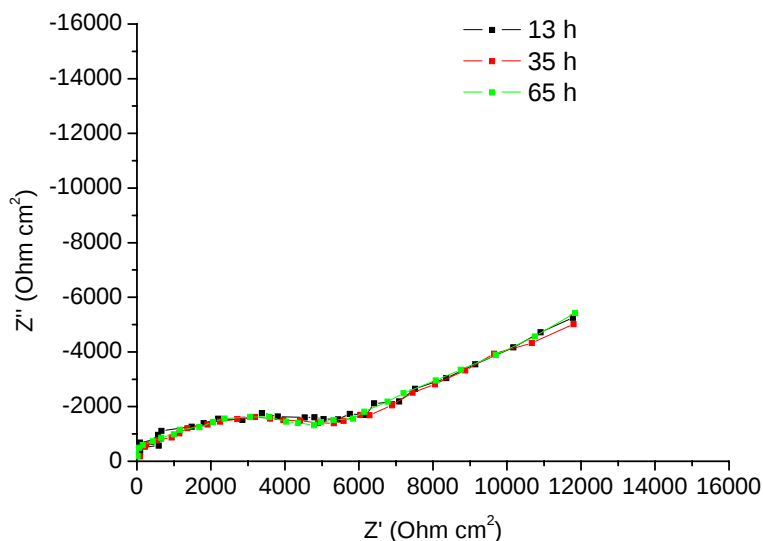
$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} - i \sigma \omega^{-1/2}$$

$$\sigma = \frac{RT}{z^2 F^2 A \sqrt{2}} (c_o^p \sqrt{D})^{-1} \quad (4)$$

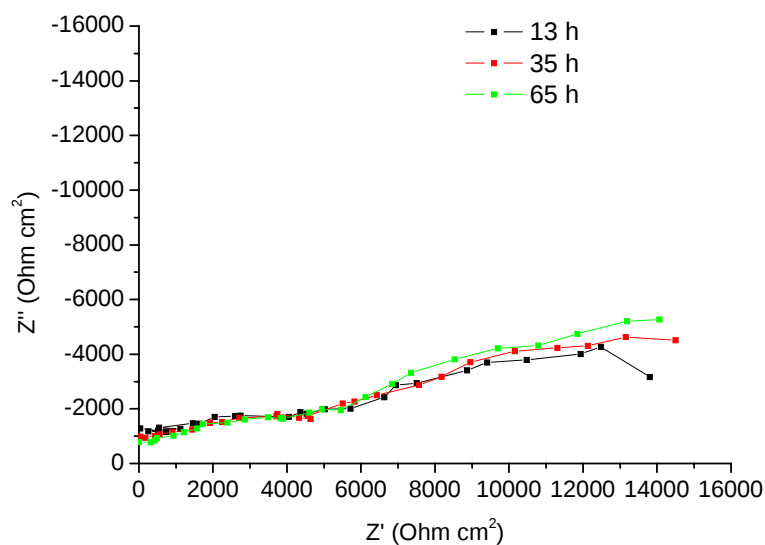


Kuva 8: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaaja ammoniakkia sisältävässä vedessä 65h kokeen aloittamisen jälkeen ja sitä vastaava, sijaiskytkentäpiirin avulla laskettu, malli.

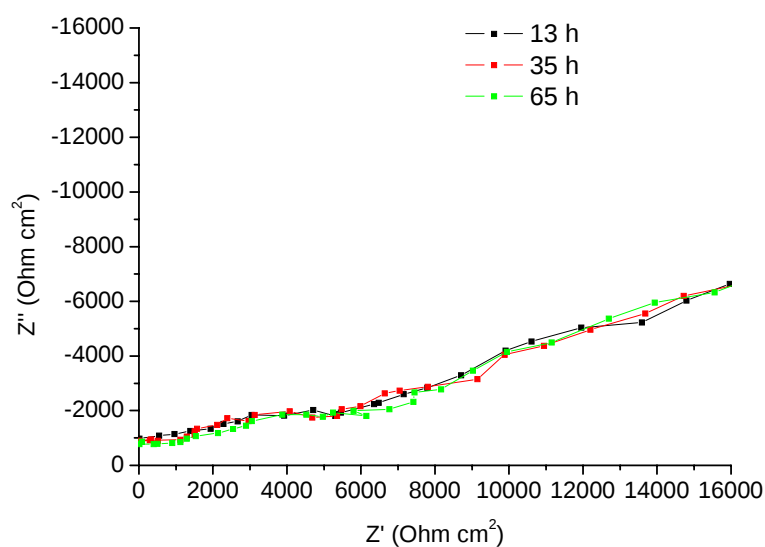
Hiottujen näytteiden EIS-spektrit on esitetty kuvissa 9-12. Neljän ensimmäisen mittauksen aikana, eli alle 13 tunnin koeajalla, spektreissä oli huomattavan paljon kohinaa. Kohina voi olla seurausta olosuhteiden muutoksesta metallin pinnalla eli tässä tapauksessa magnetiittikerroksen muodostumisesta. EIS-spektreistä nähdään, että ammoniakkia ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolia sisältävässä vedessä näytteiden spektrit eivät muuttuneet merkittävästi 13 tunnin koeajan jälkeen. Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että 2-amino-2-metyyli-1-propanoli hajosi täysin <40h kokeen aloittamisen jälkeen. Morfoliinilla ja sykloheksyyliamiinilla tehdyissä kokeissa matalien taajuuksien vaihekulma kasvoi kokeen aikana eli rauta-ionien diffuusio oksidikerroksen läpi hidastui amiinin hajotessa.



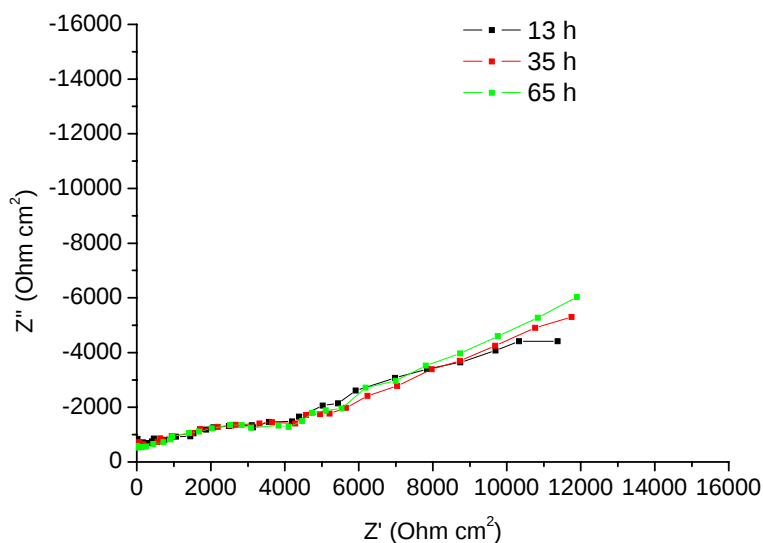
Kuva 9: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen ammoniakkia sisältävässä vedessä.



Kuva 10: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen morfoliinia sisältävässä vedessä.

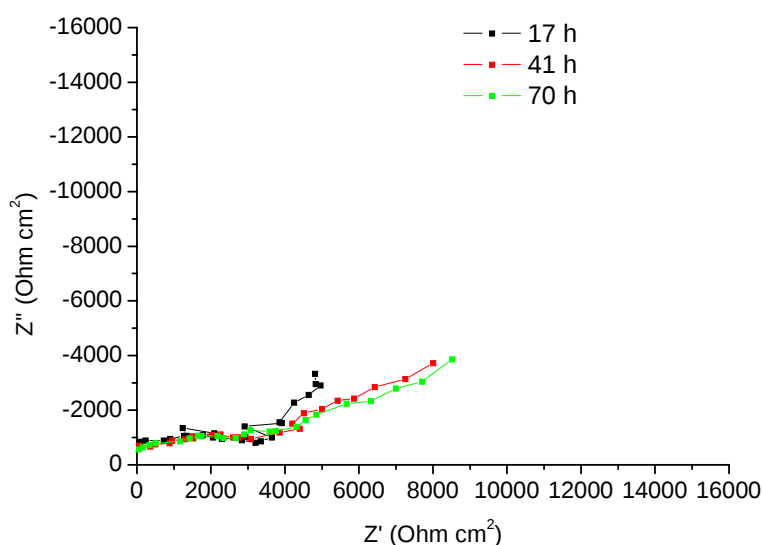


Kuva 11: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen 2-amino-2-metyyli-1-propanolia sisältävässä vedessä.

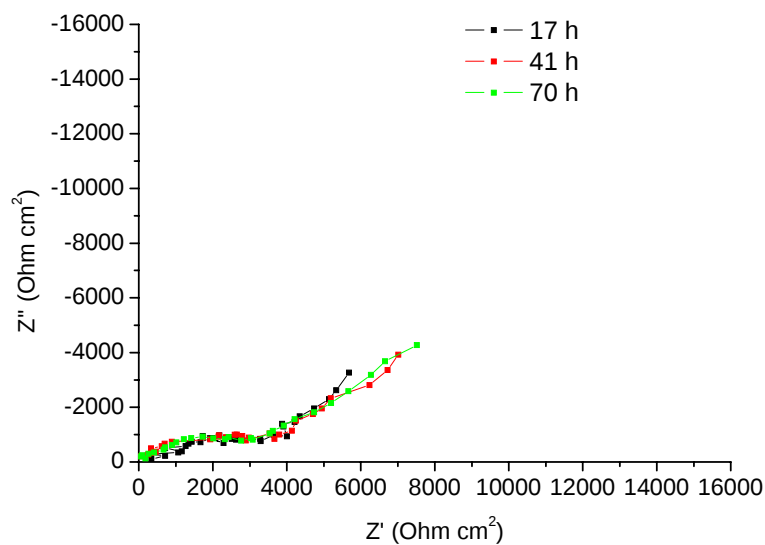


Kuva 12: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen sykloheksyyliamiinia sisältävässä vedessä.

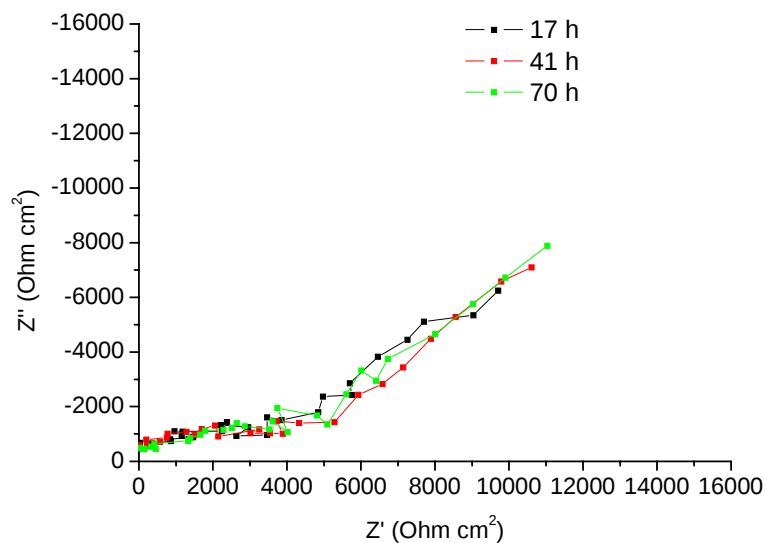
Esihapetetun hiiliteräsnäytteen EIS-spektrissä tapahtui selvä muutos kokeen aikana ainoastaan morfoliinia sisältävässä vedessä (kuvat 13-15). Matalien taajuuksien impedanssin itseisarvo kasvoi ja vaihekulma laski kokeen edetessä. Esihapetetulla näytteellä kemiallisen ympäristön muuttuessa ammoniakkiliuoksesta amiiniliuokseksi diffuusionopeus oksidin läpi kasvoi. Morfoliini hajosi hitaammin kuin muut amiinit, jolloin kemikaali pääsi vaikuttamaan oksidikerroksen ominaisuuksiin pidempään kuin muut amiinit. Warburg-kertoimien mukaan diffuusio oli kuitenkin hitaampaa esihapettettujen näytteiden läpi jokaisella amiinilla, josta esimerkkinä kuva 16.



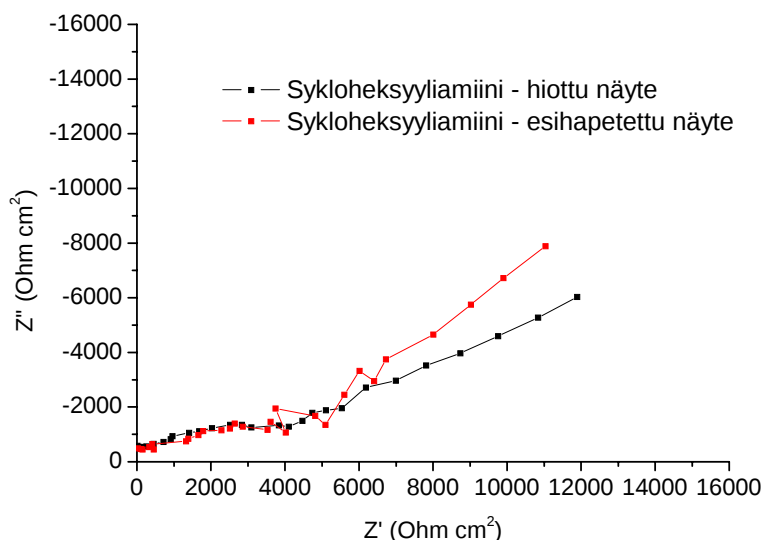
Kuva 13: Esihapetetun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 17 h, 41 h ja 70 h kokeen aloittamisen jälkeen morfoliinia sisältävässä vedessä.



Kuva 14: Esihapetetun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 17 h, 41 h ja 70 h kokeen aloittamisen jälkeen 2-amino-2-metyyli-1-propanolia sisältävässä vedessä.



Kuva 15: Esihapetetun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 17 h, 41 h ja 70 h kokeen aloittamisen jälkeen sykloheksyyliamiinia sisältävässä vedessä.



Kuva 16: Hiotun ja esihapetetun näytteen Nyquist-kuvaajat sykloheksyyliamiinilla tehdyn kokeen lopussa.

Taulukossa 3 on esitetty hiiliteräsnäytteiden EIS-tuloksista lasketut aineensiirtovastusten arvot kokeen lopussa. Aineensiirtovastus kuvaa rauta-ionien diffuusiosta johtuvaa vastusta ja on kääntäen verrannollinen korroosionopeuteen.

Taulukko 3: Hiiliteräsnäytteiden Warburg-impedanssista lasketut aineensiirtoa kuvaavien aineensiirtovastusten (R_w) arvot kokeen lopussa.

Näyte	Hiottu näyte R_w (Ω cm ²)	Esihapetettu näyte R_w (Ω cm ²)
Ammoniakki	14185	
Morfoliini	13499	13508
2-amino-2-metyyli-1-propanoli	19913	14849
Sykloheksyyliamiini	15769	16441

Taulukon 3 tulosten mukaan 2-amino-2-metyyli-1-propanoliliuoksessa olleen hiotun hiiliteräsnäytteen korroosionopeus oli kokeen lopussa pienempi kuin muiden näytteiden. Kyseinen kemikaali myös hajosi nopeammin kuin muut amiinit. Muiden näytteiden korroosionopeuksissa ei ollut merkittävää eroa aineensiirtovastusten mukaan.

EIS-mallinnuksen tulosten ja oksidikerroksen paksuuden avulla laskettu diffuusiokerroin hiotulle hiiliteräsnäytteelle, ammoniakilla tehdyn kokeen lopussa, oli $1,1 \cdot 10^{-17}$ cm²s⁻¹. Morfoliiniliuoksessa olleen hiiliteräsnäytteen diffuusiokerroin oli suurempi kuin muilla amiineilla ja ammoniakilla. Diffuusiokertoimeen laskentaan sisältyy kuitenkin huomattava epävarmuus, koska suojaavan oksidikerroksen paksuutta ei voida luotettavasti arvioida liitteen 1 SEM-kuvien avulla.

SEM-kuvat

Elektronimikroskoopilla otetut kuvat on esitetty liitteessä 1. Näytteiden pinnoilta otetuissa kuvissa näkyy hyvin pinnan rakenteen kaksiosaisuus. Tiheään pakkautuneiden oksidipartikkelien päällä oli harvempi suuremmista partikkeleista koostuva kerros.

Näytepalojen uloimmassa pintakerroksessa oli näkyvissä selviä eroja kokeiden välillä. 2-amino-2-metyyli-1-propanoli- ja sykloheksyyliamiini-kokeissa olleiden näytteiden pinnalla oli vähemmän suuria oksidipartikkeleita kuin ammoniakki- ja morfoliini-kokeissa olleiden palasten pinnalla. Esihapetettujen näytteiden pinnoilla oli enemmän suuria oksidipartikkeleita, mutta erot hiottuihin näytteisiin olivat vähäisiä. Erot amiinien välillä olivat samat kuin hiottuilla näytteillä.

Magnetiittikerroksen kaksikerroksisuus näkyi myös poikkileikkaushieissä erityisesti ammoniakkiliuoksessa olleissa hiiliteräsnäytteissä. Ammoniakkia sisältävässä vedessä oksidikerroksesta muodostui hieman ohuempi kuin amiineja sisältävässä vedessä, mutta alempi kerros oli tasaisemmin näytteiden pinnalla. Magnetiittikerroksen paksuus hiottujen näytteiden pinnalla oli 0,7-1,3 µm.

6 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset

Alkaloivien amiinien hajoamisesta saatiin tietoa online-mittausten (johtokyky ja pH) ja CE-määritysten avulla. Tulokset tukevat hyvin toisiaan ja nyt määritetyt reaktionopeusvakiot ovat samansuuntaisia kirjallisuudesta löytyvien arvojen kanssa. Shenberger et. al määrittämät reaktionopeusvakioiden arvot, koekattilalla tehdyissä tutkimuksissa, olivat morfoliinille $7,47 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolille $4,68 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [2]. Morfoliinin reaktionopeusvakiot vaihtelevat kuitenkin huomattavan paljon eri tutkimusten välillä [6]. Online-mittausten ja CE-määritysten tulosten mukaan morfoliini oli termisesti kestävin 340 °C lämpötilassa. Sykloheksyyliamiini hajosi nopeammin kuin morfoliini, mutta hitaammin kuin 2-amino-2-metyyli-1-propanoli. Vähähappisessa vedessä hajoamismekanismeista tulee kyseeseen lähinnä hydrolysoituminen eli hajoamistuotteina ei muodostu orgaanisia happoja [2]. Todennäköisiä hajoamistuotteita ovat pienemmän molekyylipainon amiinit ja erilaiset alkoholit.

EIS-tulosten mukaan amiineilla oli vaikutusta hiiliteräksen pinnalle muodostuvan oksidikerroksen ominaisuuksiin. Morfoliinia ja sykloheksyyliamiinia sisältävässä vedessä rauta-ionien diffuusio hiottujen näytteiden pinnalle muodostuneen oksidin läpi hidastui amiinin hajotessa. Morfoliini-liuoksessa myös esihapetetun näytteen oksidikerroksen ominaisuudet muuttuivat. Aineensiirtovastusten mukaan näytteiden korroosionopeuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa kokeen lopussa.

Metallinäytteiden potentiaali- ja EIS-mittausten mukaan pysyvä magnetiittikalvo muodostui näytteiden pinnalle < 12h kokeen aloittamisen jälkeen kaikilla amiineilla ja ammoniakilla. Potentiaali sijaitsi kaikilla näytteillä magnetiitin termodynaamisella stabiilisuusalueella. SEM-kuvien mukaan morfoliini- ja ammoniakki-kokeissa olleiden hiiliteräsnäytteiden pinnalla oli enemmän suuria oksidipartikkeleita kuin sykloheksyyliamiini- ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli-kokeissa olleiden näytteiden pinnalla. Tämä voi olla seurausta korkeamman pH:n

aiheuttamasta liuenneiden rauta-ionien saostumisesta oksidikerroksen pinnalle suurina oksidipartikkeleina. Varsinainen suojaava kerros muodostuu kuitenkin metallin ja oksidin rajapinnalla, joten oksidin ja veden rajapinnalla saostuneet oksidipartikkelit eivät vaikuta merkittävästi kerroksen kykyyn suojata metallia.

Tulevissa tutkimuksissa olisi hyödyllistä seurata online-mittauksella myös kationinvaihtimen jälkeistä johtokykyä, joka kertoo orgaanisten happojen määrän muutoksesta. Hajoamisreittien selvittämiseksi tulisi käyttää kvalitatiivisia tutkimusmenetelmiä, esimerkiksi GC-MS ja HPLC-MS tekniikoita, ja hajoamistuotteiden pitoisuuksien määrittämisessä on päästävä 10 ppb tasolle. Tutkimuksissa on pyrittävä lyhentämään viipymäaika autoklaavissa ja kasvatettava kiertovesisäiliön vesitilavuutta suhteessa autoklaavin tilavuuteen, jolloin autoklaavissa tapahtuva kemikaalien hajoaminen ei ole merkittävää ja amiineja voidaan vertailla luotettavammin. Tämän tutkimuksen tulosten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttavat magnetiittikerroksen ominaisuuksiin ja kerroksesta muodostuu erilainen kuin ammoniakkipitoisessa vedessä. Tulevissa tutkimuksissa olisikin hyvä selvittää kattavammin eri amiinien vaikutusta magnetiittikerroksen pitkäaikaiskestävyyteen/stabiilisuuteen. Lisäksi tulee selvittää myös kattilan häiriötilanteiden vaikutusta (esim. häiriöt kemikaalien syötössä ja happipitoisuuden tilapäinen nousu) magnetiittikerroksen pysyvyyteen.

7

Yhteenveto

Tutkimuksessa selvitettiin alkaloivien amiinien termistä hajoamista ja vaikutusta hiiliteräksen pinnalle syntyvän magnetiittikerroksen ominaisuuksiin 340 °C lämpötilassa. Tutkittavia kemikaaleja olivat morfoliini, sykloheksyyliamiini ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja referenssinä käytettiin ammoniakkaa. Kyseiset yhdisteet ovat yleisesti käytössä soodakattiloissa käytettävissä vesikemikaaliseoksissa. Kokeiden aikana kemikaalien hajoamista seurattiin online pH-mittauksella ja vesinäytteistä määritettiin amiinien pitoisuudet kapillaarielektroforeesilla. Magnetiitin muodostumista hiiliteräsnäytteiden pinnalle seurattiin potentiaali- ja impedanssimittauksilla hiotuista ja esihapetetuista näytteistä.

Tutkituista amiineista morfoliinin terminen kestävyys oli paras ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin heikoin. Määritettyjen hajoamistuotteiden pitoisuudet olivat vähäisiä kokeissa käytetyillä kemikaaliannoksilla. Vähähappisessa vedessä hajoamistuotteina syntyy lähinnä pienemmän molekyylipainon amiineja ja erilaisia alkoholeja, ei orgaanisia happoja. Pienten hajoamistuotemäärien tarkka analysointi vaatii kvalitatiivisia tutkimusmenetelmiä.

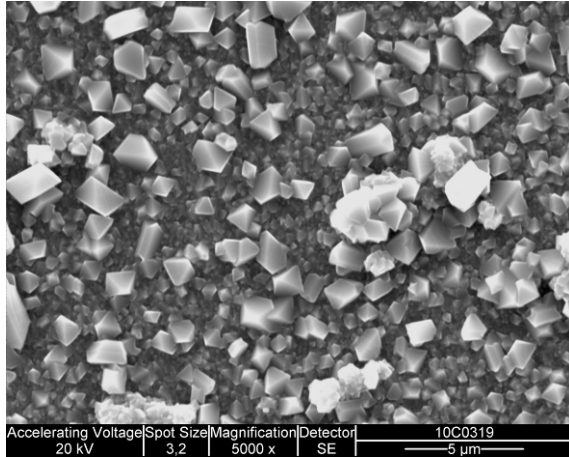
Potentiaalimittausten mukaan hiiliteräsnäytteiden pinnalle muodostui suojaava magnetiittikerros alle 12 h koeajalla. Potentiaali sijaitsi magnetiitin termodynaamisella stabiilisuusalueella kaikilla näytteillä. EIS-mittausten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttivat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin. Warburg-kertoimien mukaan rauta-ionien diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui alkaloivien amiinien vaikutuksesta. Kokeen viimeisistä mittauksista laskettujen aineensiirtovastusten mukaan korroosionopeuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa eri näytteiden välillä. Kemikaalien toisistaan poikkeava hajoamisnopeus vaikeuttaa kuitenkin eri amiinien vaikutuksen vertailemista.

Lähdeviitteet

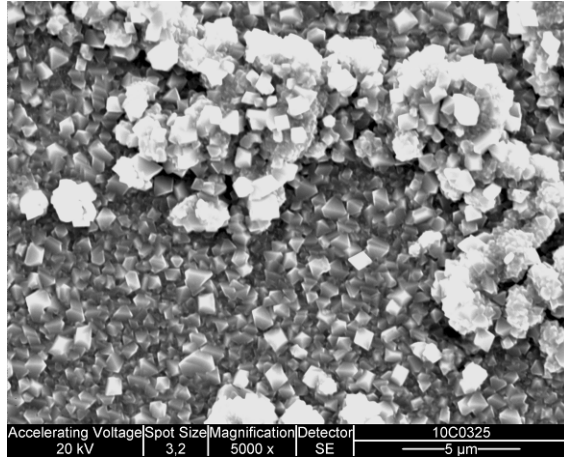
1. Passell, T.O., (Ed), Advanced studies in Chemistry Control with Morpholine, EPRI, Palo Alto, July 1992, TR-100758.
2. Passell, T.O., (Ed), Loop testing of Alternative Amines for All-Volatile Treatment Control in PWRs, EPRI, Palo Alto, July 1992, TR-100756.
3. VGB Instruction Sheet "Organic Matter and Dissolved Carbon Dioxide in the Steam Water Circuit of Power Plant", (M418 Le) 2002, VGB, Essen, Germany, 43s.
4. Bojinov, M., Gaonkar, K., Ghosh, S., Kain, V., Kumar, K., Saario, T., Characterisation of the oxide layer on carbon steel during hot conditioning of primary heat transport systems in heavy-water reactors, Corros. Sci. 51 (2009) 1146-1156.
5. Vidqvist, M., Kattilavesikemikaalit - hydratsiini, ammoniakki vai amiinit?, Promaint-lehti, 2 / 2008 p. 26-29.
6. Hildén, J., Pohjanne, P., Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä, VTT tutkimusraportti VTT-R-010993-09, Espoo 2009.

Liite 1. SEM-kuvat

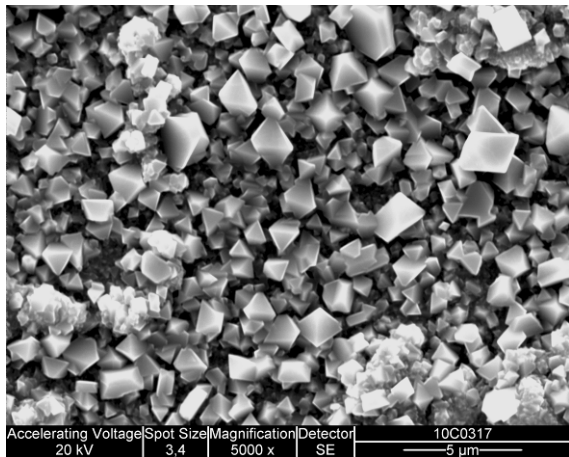
5000-kertainen suurennos hiotuista näytteistä kokeen jälkeen



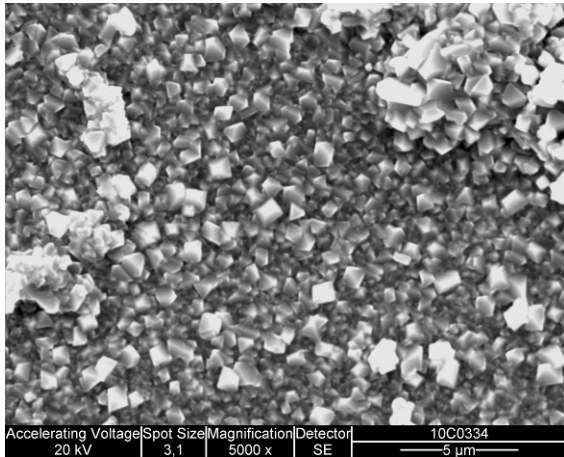
Ammoniikki



Sykloheksyyliamiini

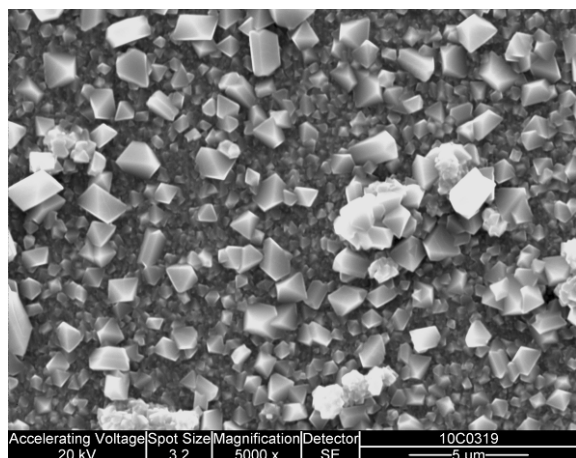


Morfoliini

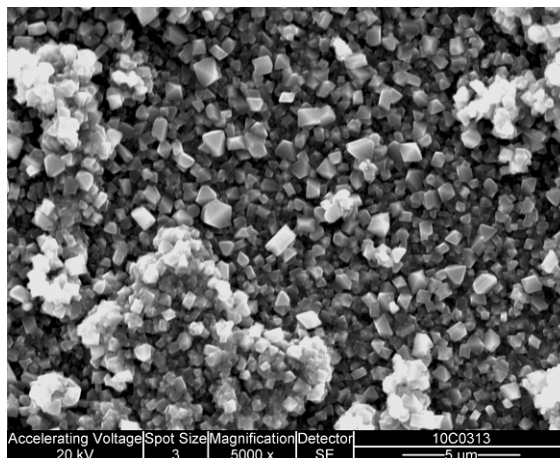


2-amino-2-metyyli-1-propanoli

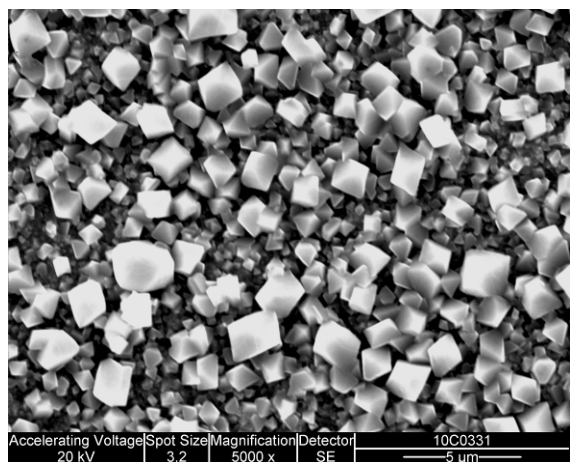
5000-kertainen suurennos esihapetetuista näytteistä kokeen jälkeen



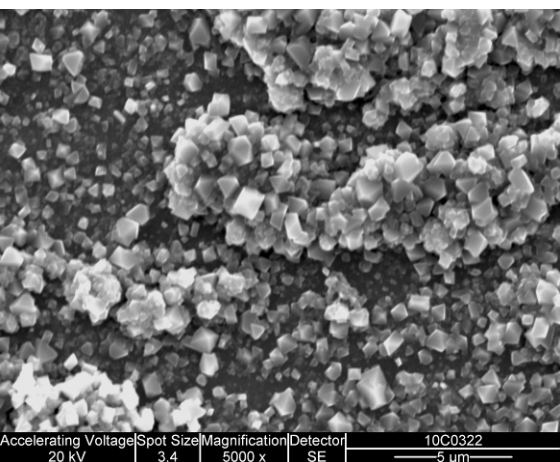
Ammoniakki



Sykloheksyyliamiini

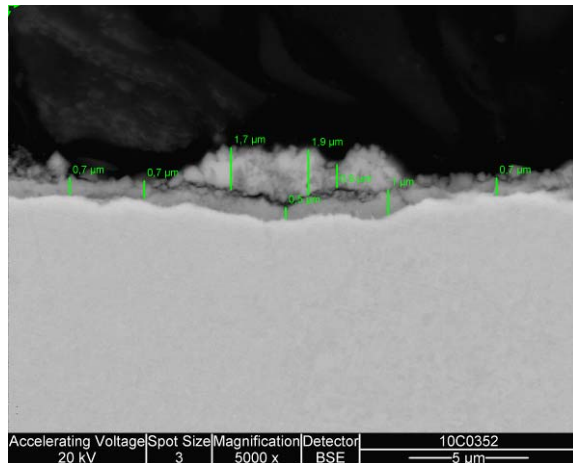


Morfoliini

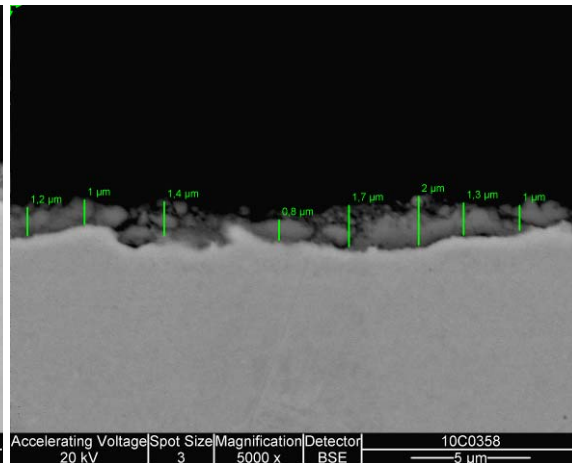


2-amino-2-metyyli-1-propanoli

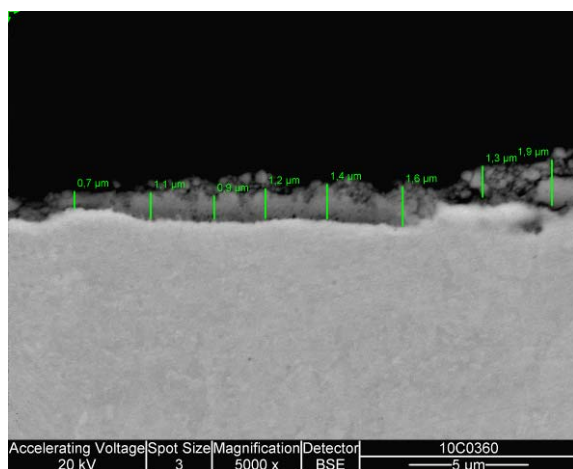
5000-kertainen suurennos hiottujen näytteiden poikkileikkaushieiden magnetiittikerroksista



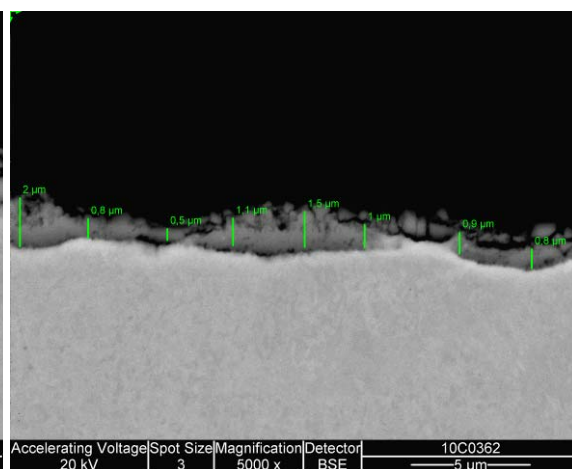
Ammoniikki



Sykloheksyyliamiini



Morfoliini



2-amino-2-metyyli-1-propanoli

APPENDIX X

FRBC's Water quality recommendation - tentative table of contents

Vesisuositus (WP4)**SOODAKATTILALAITOKSEN VESIKIERRON HOIDON JA VALVONNAN OHJEELLISET TOIMINNOT**

Tavoitteena on selvittää soodakattiloiden vesi-höyrykierron laadun riittävä taso kun kattiloiden paine ja lämpötilatasoja nostetaan merkittävästi ja miten se käytännössä saavutetaan sekä mitä vaikutuksia ja vaatimuksia käytettävillä kunnostuskemikaaleilla on vesi-höyrykiertoon.

1.

VESIKIERRON OHJEARVOT

- Sovellettava syöttöveden, kattilaveden ja höyryn laatu normisto ohjearvoineen.
 - Kemikaali neutraali ohjeisto
 - Lisävesi neutraali
- Laatu normiston soveltaminen
- Paikallisen lämpökuorman huomioiminen ohjearvoissa

Suositus sisältää seuraavia asioita:

- mitä teet kun tietty arvo ylittyy
-

2.

VEDENLAADUN VALVONTA

Valvonta

- Kuinka usein ja mitä pitää analysoida
- Jatkuvat oimiset mittaukset ja suositus mittausten laajuudesta
Parhaat käytännöt mittausten suorittamiseen.
- Sositus laboratoriossa suoritettavista määrityksistä, määritykset ja analyysilaa juus

Vedenlaadun käyttö kattilan vuodon valvonnassa

3.

VESIEN JA HÖYRYN LAADUN HOITO

Soodakattiloissa käytettävien veden kunnostuskemikaalien vaikutusta vesien laatuun ja kattiloiden korroosioon ja vedenlaatusuosituksiin.

- Kemikaalien annostusjärjestelmät
- kemikaalitasapainon säätö
 - energiatalous
 - kemikaalien käyttö

Kattilan peittäustarpeen arviointi ja peittäus (materiaalisuositus?)

- Magneettikalvon kunto ja paksuus

4.

LISÄVEDENVALMISTUS JA LAADUN VALVONTA

- Tarvittava lisäveden laatu
- Raakaveden laadun vaikutus tarvittavaan vedenlaatuun
- Tarvittavan vedenlaadun saavuttamiseksi tarvittavat puhdistusprosessit
 - Suolanpoisto,
 - käänteisosmoosi
 - aktiivihiili tai
 - UV- käsittely
 - Terminen kaasunpoisto ja valvonta

5.

LAUHTEEPALAUTUS

Lauhteenpuhdistus

- Ioninvaihto
- Precoat
- sähköinen puhdistus
- Kuparin merkitys ja kuparin suodatus

Lauhteenpalautus

- Lauhteenpalautuksen yleisjärjestelyt
- Automaattiset valvonnat ja suojaukset
- Lauhteenpalautuksen erikoiskysymykset
 - Palautukseen kelpaamattomat lauhdejakeet ja erikoisjärjestelyt ja valvonta
 - Glykoli
 - kupari

Tarjouksien kysyminen kun sisällysluettelo valmis:

- Boildec, saatu
- Teollisuuden Vesi
- Pöyry
- VTT
- Vesi-Pauli

APPENDIX XI

**University of Oulu and CEWIC, Tero Luukkonen
TOC removal methods – field tests of activated carbon and UV-
treatment
offer 1.6.2010**

Aktiivihiilisuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen suolanpoistolaitokseen lisäveden TOC-tason alentamisessa

1 Tausta ja tavoite

Projekti on osa Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle -projektia ja sen Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia. Projekti on jatkotutkimus Oulun yliopiston kemian laitoksella tehtyyn pro gradu -työhön "Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen (TOC) alentaminen".

Projektin tavoitteena on varmentaa ja optimoida aktiivihiilisuodattimen toimivuutta TOC:n poistossa tehdasympäristössä sekä tehdä lisäselvityksiä esimerkiksi suodattimen mitoituksesta ja aktiivihiilen käyttöjaksen pituudesta.

Lisäksi selvitetään ja kokeillaan UV-valon käyttöä osana suolanpoistolaitosta.

2 Toteutus

2.1 Vaiheet, työpaketit, tehtävät

Tutkimuksessa selvitetään mahdollisuutta integroida aktiivihiilisuodatus osaksi suolanpoistolaitosta. Suolanpoistolaitoksessa pääosan orgaanisesta aineesta (TOC) poistavat anioninvaihtimet. Aiemmassa tutkimuksessa todettiin, että aktiivihiilisuodatuksella voidaan poistaa merkittävä osa jäljelle jääneestä orgaanisesta aineesta. Lisäksi saatiin viitteitä, että poistoprosessi on ainakin osittain biologinen.

Aktiivihiilisuodattimen toimintamekanismia tutkitaan tekemällä pesäkelukumäärytyksiä suodatusjakson edetessä. Suodattimen toimintaa seurataan myös mittaamalla hiilen ominaispinta-alaa BET-menetelmällä. Tutkitaan käynnistyykö biologinen prosessi ilman avustusta vai tarvitaanko aluksi mikrobeja sisältävää ns. make up -vettä. Aktiivihiilen käyttöjaksen pituus selvitetään tekemällä riittävän pitkä TOC-mittausarja.

Selvitetään kuinka paljon aktiivihiilisuodatuksessa alentunutta TOC-tasoa voidaan lisäalentaa sitä seuraavalla suolanpoistolla (MB-vaihdin). Tämä tutkimusvaihe toteutetaan käytännössä lisäämällä aktiivihiilisuodattimen (AC) jälkeen pilot-kokoluokan sekavaihdin. Suunniteltu kytkentä on: K – A1 – A2 – AC – MB. Aktiivihiilen biologinen toiminta voi mahdollisesti pilkkoa huonosti poistuvan varauksettoman orgaanisen aineen varaukselliseksi yhdisteiksi, jotka poistuvat MB-vaihtimessa. Tähän kytkentään liitetään online pH- ja johtokyky mittaukset ennen ja jälkeen aktiivihiilisuodattimen ja niiden tieto kerätään teollisuuslaitoksen tietojärjestelmään.

Tutkitaan UPM:n Pietarsaaren soodakattilan lisäveden puhdistamista aktiivihiilisuodattimella. Tutkimus toteutetaan viemällä pilot-suodatin Pietarsaareen ja tekemällä riittävän pitkä mittausarja. Analyysit suoritetaan Oulun yliopistolla.

UV-valolla tehtävät kokeet pyritään toteuttamaan pilot-mittakaavan laitteistolla, jossa kytkentä on: K – A1 – A2 – UV – MB. Riittävän voimakkaalla UV-valolla (aallonpituus 185 nm) orgaaniset yhdisteet saadaan hajoamaan varaukselliseksi, pienemmiksi yhdisteiksi, jotka voidaan poistaa sekavaihtimella.

Veden ja siinä olevan orgaanisen aineen koostumuksen analyysia tehdään ennen ja jälkeen aktiivihiilisuodatuksen ja UV-käsittelyn. Orgaanisten yhdisteiden kvalitatiivisia analyysia tehdään myös raakaveden puhdistusprosessin ja soodakattilan vesi-höyrykierron eri vaiheista. Veden kvalitatiiviset analyysit toteutetaan tilaustyönä tähän erikoistuneessa laboratoriossa. Tarkoitukseen soveltuva analyysitekniikka on esimerkiksi LC-OCD. Formiaatti- ja

asettaattipitoisuuksien analyysit voidaan tehdä käyttäen yliopiston ionikromatografia, jossa on tarkoitukseen sopiva, puhdas kolonni.

Tärkeitä selvitettäviä asioita ovat myös aktiivihiilisuodattimen ja UV-laitteiston mitoitus ja investoinnin suuruuteen liittyvät kysymykset. Mitoitussuunnittelu toteutetaan yhteistyössä laitetoimittajan kanssa.

2.2 Organisointi

Työntekijänä toimii FM Tero Luukkonen.

Työ suoritetaan Oulun yliopiston CEWIC-projektin tai vaihtoehtoisesti kemian laitoksen hallinnoimana.

2.3. Aikataulu

Tutkimus tullaan pääosin suorittamaan kesän 2010 aikana (kesä – syyskuu). Alla olevassa kaaviossa on jaoteltu tehtäviä kuukausittain. Aktiivihiilisuodattimen käyttöjakson selvitys voi jatkua syyskuun jälkeen tuntiveloituksena.

Tulokset raportoidaan (käyttöjakson selvitystä lukuunottamatta) 30.9., mikäli projekti pääsee alkamaan kesäkuun alkupuolella.

Kesäkuu	Heinäkuu	Elokuu	Syyskuu	
- Laitteistojen rakentaminen tehdasympäristöön - Koeajojen aloitus (biologian käynnistys) - Analyysejä (TOC, pesäkeluvut, BET) - Tilattavien analyysien kilpailutus	- Koeajojen jatkuminen - Analyysejä (TOC, ionikrom., pesäkeluvut, BET)	- Koeajojen jatkuminen - Analyysejä (TOC, ionikrom., pesäkeluvut, LC-OCD, BET)	- Koeajojen jatkuminen - Pietarsaaren kokeet - Analyysejä (TOC, BET) - Tulosten raportointi	Käyttöjakson selvitys (esim. seuraavat 3 kk)

2.4. Budjetti ja rahoitus

Rahoituksen ja budjetin osalta on esitetty kaksi vaihtoehtoa: CEWIC-hanke (vaihtoehto 1) ja kemian laitoksen hallinnoima hanke (vaihtoehto 2). Jotta projekti voidaan toteuttaa tuettuna CEWIC-hankkeena, mukaan rahoitukseen täytyy saada vähintään yksi Pohjois-Pohjanmaalla toimiva yritys/toimija Soodakattilayhdistyksen lisäksi. CEWIC tukee hanketta tällöin 50 %:lla yritysten antamasta rahoituksesta.

2.3.1. Vaihtoehto 1: CEWIC-hanke

Projektin rahoitus.

Soodakattilayhdistys + Pohjois-Pohjanmaalla toimiva yritys (esim. Stora Enso)	15 500 e
CEWIC	7750 e
Yhteensä: 23 250 e	

Budjetti kuukausittain.

	Kesäkuu	Heinäkuu	Elokuu	Syyskuu
Palkka	2200	2200	2200	2200
Henkilösivukulut + lomaraha	600	600	600	600
Yleiskulut	600	600	600	600
Analyysit	2500	2500	2250	-
Muut kustannukset	600	600	600	600
	6000	6000	6000	6000

Yhteensä: 23 250 e

2.3.2. Vaihtoehto 2: Kemian laitoksen hallinnoima hanke

Projektin rahoitus.

Soodakattilayhdistys	23 000 e
Yhteensä: 23 000 e	

Budjetti kuukausittain.

	Kesäkuu	Heinäkuu	Elokuu	Syyskuu
Palkka	2200	2200	2200	2200
Henkilösivukulut + lomaraha	600	600	600	600
Yleiskulut	600	600	600	600
Analyysit	2500	2500	2000	-
Muut kustannukset	600	600	600	600
	6000	6000	6000	6000

Yhteensä: 23 000 e

APPENDIX XII

Teollisuuden Vesi Oy, Maija Vidqvist
TOC-removal methods – investment and operation cost calculations –
offer 11.6.2010

Soodakattilayhdistys ry.

TARJOUS NRO 154/10

Lisäveden laadun parantamisen kustannukset ja hyödyt soodakattiloilla

Kiitämme tarjouspyynnöstänne ja tarjoamme teille suunnittelutyötä seuraavasti:

Työn tavoite

Työn tavoitteena on aiempien mittausten ja selvitysten perusteella tuoda esille, millä kustannuksilla lisäveden laadun parantaminen on soodakattilalaitoksilla mahdollista.

Tarjouksen sisältö

Kustannustarkastelu tehdään sekä uusille että vanhoille lisäveden valmistuslaitoksille ja siihen otetaan mukaan seuraavat menetelmät:

- käänteisosmoosi
- UV-tekniikka kemiallisella hapetuksella
- nanosuodatus
- aktiivihiiisuodatus

Kustannustarkastelua varten otetaan yhteyttä laitetoimittajiin ja pyydetään heiltä tarjoukset eri ratkaisuihin. Tarkasteluun otetaan mukaan varsinaisten investointi-kustannusten lisäksi laitteiden käyttökustannukset sekä muita laitteiden suunnitteluun ja valintaan tarvittavia tietoja ml.

- laitetiedot sis. paino- ja mittatiedot,
- veden kulutus,
- vaikutus kapasiteettiin ja veden laatuun,
- sähkön kulutus,
- jätevesien määrä ja niiden hyötykäyttö sekä
- mahdolliset tarvittavat kemikaalit ja niiden kulutus.

Työn dokumentointi:

Työ raportoidaan Word-dokumenttina. Laitetoimittajatiedot ja heiltä saadut tarjoukset sekä tekniset tiedot toimitetaan sellaisenaan raportin liitteenä.

Aikatauluehdotus:

Työn aloitus sis. aloituspalaveri	31.8.2010 mennessä
Lisäveden laadun parantamisen kustannukset	30.11.2010 mennessä

Hinta €, alv 0%

Työn kokonaishinta on 17 600 €.

Työ sisältää kuvatun työn, matkakustannukset kotimaassa sekä raportoinnin.

Asiakkaan vastuut

Asiakkaan vastuulla on nimetä työlle vastuuhenkilö/-ryhmä, jonka kanssa pidetään aloituspalaveri, sovitaan tarvittaessa esimerkkilaitoksista ja lähtötiedoista sekä sovitaan raportoinnin tasosta loppukäyttäjien tarpeet huomioiden.

Yhteyshenkilö

Maija Vidqvist
Puh. 040 503 1258
E-mail maija.vidqvist@teollisuudenvesi.fi

Tarjouksen voimassaoloaika

Tarjous on voimassa 31.7.2010 asti.

Maksuehdot

Maksuerät:	
1. Tilauksesta	40 %
2. Kokeiden ja raporttien valmistuttua	60 %

Maksuehto on 14 pv netto.

Muut ehdot

KSE 1995 mukaan.

Kunnioittaen,

Teollisuuden Vesi Oy
Maija Vidqvist

APPENDIX XIII

**Åbo Akademi, Anders Brink
Utilization of pyrolysis gases from the recovery boiler – offer
7.6.2010**



Finnish Recovery Boiler Committee SkyRec

Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler

Proposal for preliminary studies, project plan 2010

07.06 2010

Mikko Hupa, Nikolai DeMartini and Anders Brink
Åbo Akademi University

Background

There is an interest to replace fossil fuels in pulp mills. One theoretical possibility is to extract gases from the lower part of the recovery boiler. These gases potentially have a high enough heating value to be used in the lime kiln. In addition, extracting pyrolysis gases can also potentially increase the recovery boiler capacity.

Offer

The Laboratory of Inorganic Chemistry, Åbo Akademi, Turku, offers to do the work described in the attached research plan for the Finnish Recovery Boiler Committee.

The price of the work is:

8 500 euro + VAT

This work will be finished by 31.12 2010 and reported at a common meeting and as a presentation handout. The report will explain the calculation procedures and result concerning heating value of the extracted pyrolysis gas and the upper and the lower limits for fume content.



“Utilization of Pyrolysis Gases from the Recovery Boiler”

Mikko Hupa, Nikolai DeMartini ad Anders Brink

Extracting pyrolysis gas from the lower part of the recovery boiler could possibly be used to replace fossil fuels in the lime kiln. This study will use mass balance and energy balance calculations to study possibilities for extracting pyrolysis gases from the lower part of a recovery boiler. The extracted amount will be assumed to be such that it would cover the need of the lime kiln. In addition to the mass and energy balances, existing CFD calculations of two Kraft recovery boilers will be investigated. The aim of this latter part is to establish typical variation in the gas composition in the lower part of existing boilers as well as to discuss the amount and role of the particulate matter in the lower gas atmosphere.

Mass balance and energy balance calculations of pyrolysis gas extraction.

This part of the study includes basic mass and energy balance calculations of the lower part of the furnace. In the calculations the assumption will be that the remaining water will be released together with the pyrolysis gases. The amount of pyrolysis gases will be based on experience from the Åbo Akademi Single Particle Furnace. The composition of the pyrolysis gases will be determined assuming reasonable values for the unknown parameters (pyrolysis heat etc.). Further, calculations will be performed where the released pyrolysis gas is allowed to react to equilibrium with various amounts of air. In this calculation, a constant temperature of 900 °C will be assumed.

Analysis of the gas composition above the bed in two recovery boilers using existing CFD results.

In this part the local composition of the gas above the bed will be examined and the heating value of the gas extracted from different locations in the lower furnace will be calculated. In addition, some general conclusion will be drawn on how favorable conditions can be obtained.

Dust content in the pyrolysis gas.

The upper and the lower limits for fume content in the lower part of the boiler will be estimated using relevant experience at Åbo Akademi.