

**KTR: Sularänniselvitys –
raportti 28.8.2019**

Sulakourujen materiaalitutkimus

Kirjoittajat: Sanni Yli-Olli, Satu Tuurna, Aino Mäntyranta

Luottamuksellisuus: Luottamuksellinen

Raportin nimi Sulakourujen materiaalitutkimus	
Asiakkaan nimi, yhteystiedot Suomen Soodakattilayhdistys	Asiakkaan viite
Projektin nimi PS18 Sularännit	Projektin numero/lyhytnimi 121633
Tiivistelmä	
Espoo 28.8.2019 Laatija Hyväksyjä Sanni Yli Olli Erikoistutkija Satu Tuurna Tiimipäällikkö	
VTT:n yhteystiedot PL 1000, 02044 VTT, puh. 020-722111, sähköposti: etunimi.sukunimi@vtt.fi	
Jakelu (asiakkaat ja VTT) Asiakas 1 kpl VTT (arkisto) 1 kpl	
VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.	

Sisällysluettelo

1. Toimeksiannon kuvaus ja tavoitteet	3
2. Menetelmät	4
3. Tulokset	5
3.1 Joutseno	5
3.2 Kaukaa	6
3.3 Kaukopää	8
3.4 Kemi	26
3.5 Kotkamills	44
3.6 Kymi	46
3.7 Oulu	48
3.8 Pietarsaari	65
3.9 Sunila	82
3.10 Veitsiluoto	84
3.11 Äänekoski	86
4. Johtopäätökset ja yhteenveto	90

1. Toimeksiannon kuvaus ja tavoitteet

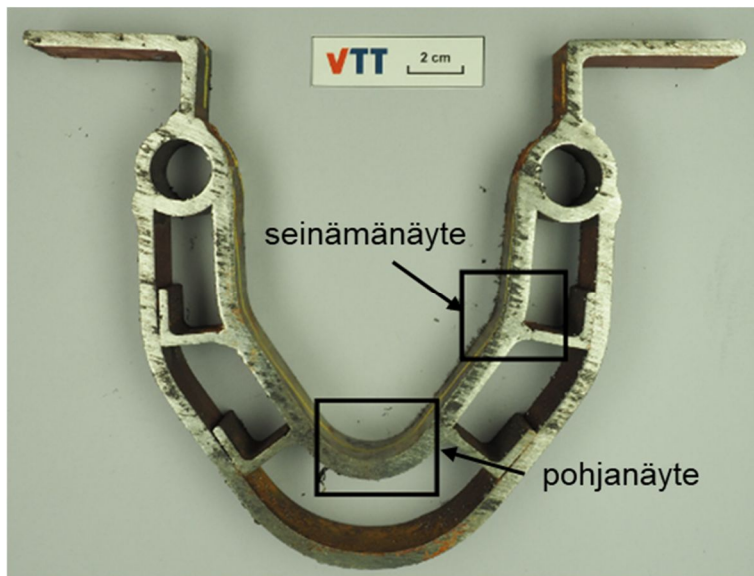
Tutkimuksen tavoitteena on selvittää soodakattiloiden sulakourujen turvallinen ajotavasta riippuva käyttöaika, sillä sulakourut eivät ole usealla laitoksella kestäneet suositeltua yhden vuoden ajojaksoa. Tätä varten kartoitetaan Suomen soodakattiloiden sulakourujen vaurioitumismekanismit metallurgisin keinoin ja selvitetään syyt erilaisten vaurioiden syntyyn eri kattiloilla. Tutkimuksessa tutkitaan erikseen sovituilta laitoksilta sulakouruja Suomen Soodakattilayhdistyksen kestoisuustyöryhmän ohjeistuksen mukaisesti. Sularänneistä kartoitetaan ja raportoidaan niissä ilmenevät vauriot, näiden mekanismi, sijainti ja syvyys. Tämän lisäksi tutkimuksen toisessa osassa vedetään tulokset yhteen ja selvitetään juurisyy vaurioihin yhdessä soodakattilayhdistyksen ja kattilakäyttäjien kanssa.

Taulukko 1. Tutkimuksiin toimitetut sulakourut

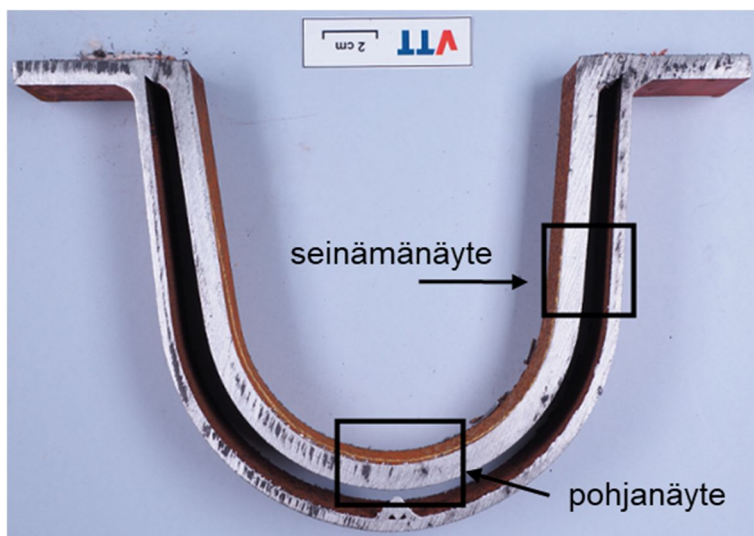
Laitos	Lukumäärä	Kouru	Keskiarvo-kuorma	Veden lämpötila sisään/ulos	Virtausnopeus	Muuta
Joutseno	2	Andritz, pinnoitettu (laser)				
Kaukaa	6	Andritz, pinnoitettu (laser)	680 tka/vrk	59/65 °C	2,2 l/s	
Kaukopää	2 (SK5, SK6)	Andritz, compound (SK5) Valmet, pinnoitettu pääty ja osa kourua (SK6)		50/54 °C (SK6)	2 l/s	
Kemi	2	Valmet, pinnoitettu pääty ja osa kourua	500 tka/vrk	58/58 °C		
Kotkamills	2	Andritz, pinnoitettu	500 tka/vrk	78/83 °C	2,7/2,8 l/s	Ei alipainetta
Kymi	2	Valmet, pinnoitettu pääty				
Oulu	2	Andritz, pinnoitettu	515 tka/vrk	63/63 °C	2 l/s	
Pietarsaari	2 + 1 uusi	Andritz, compound & laser	570 tka/vrk	51/53-53 °C	2-2,5 l/s	Vaihtoväli 1,5 vuotta
Sunila	2 (SK10 ja SK11)	Musta pinnoitettu pääty ja osa kourua	415 ja 575 tka/vrk	60/62 °C	max. 2,5 (SK10) ja 2,25 (SK11) l/s	
Veitsiluoto	2 (1 ja 3)	Andritz, pinnoitettu	500 tka/vrk	ulos 62 °C	4 l/s	
Äänekoski	3 (5, 6 ja 7)	Valmet, pinnoitettu pääty	710 tka/vrk	65/67 °C	4 l/s	

2. Menetelmät

Kaikki VTT:lle tutkimuksiin toimitetut sulakourut tutkittiin visuaalisesti ja dokumentoitiin. Näiden perusteella SKY:n kestoisuusryhmä päätti, minkä laitosten kourut tutkitaan tarkemmin. Kaikista tarkemmin tutkituista kouruista valmistettiin vähintään kaksi metallografista poikkileikkausnäytettä, yksi kourun pohjalta ja yksi kourun seinämältä (Kuva 1 ja Kuva 2), tämän lisäksi tarpeellisista kouruista valmistettiin näyte kourun jättöpäästä syöpymien kohdalta. Säröjen syvyydet ja sijainnit, materiaalien mikrorakenne sekä havaittujen sisäpuolisten kerrostumien paksuudet määritettiin. Tarvittaessa kerrostumia analysoitiin tarkemmin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) sekä siihen liitettyllä energiadiispersiivisellä röntgenanalysaattorilla (EDX). Kovuudet määritettiin valituista poikkileikkausnäytteistä Vickers yksiköissä.



Kuva 1. Andritzin sulakourujen näytteidenottokohdat



Kuva 2. Valmetin sulakourujen näytteidenottokohdat

3. Tulokset

VTT:lle toimitettiin tutkimukseen sulakouruja 10 eri laitokselta, joista tarkemmin päätettiin tutkia Kaukopään (SK5 ja SK6), Oulun, Kemin ja Pietarsaaren sulakouruja. Alla kaikkien sulakourujen tulokset laitospöytäkohtaisesti.

3.1 Joutseno

Tutkimuksiin toimitettiin kourut 2 ja 6, tästä eteenpäin nimetty Joutseno 2 ja Joutseno 6 (Kuva 3 ja Kuva 4). Kouruissa oli aiemmin havaittu ongelmia, joiden syyksi määriteltiin liian lämpimän veden aiheuttama säröily. Nyt tutkimuksiin toimitetuilla sulakouruilla oli takanaan vain noin 6 kuukauden ajojakso, minkä takia näissä ränneissä ei havaittu kuin pieniä säröjä sulakourun reunoilla.



Kuva 3. Tutkimuksiin toimitettu sulakouru (Joutseno 2)



Kuva 4. Tutkimuksiin toimitettu sulakouru (Joutseno 6)

3.2 Kaukaa

Tarkasteltavaksi toimitettiin kourut 1-6, joista tutkimuksiin valittiin kourut 3 ja 5, tästä eteenpäin Kaukaa 3 ja Kaukaa 5 (Kuva 5 ja Kuva 6). Kaukaalla oli edellisellä ajokaksolla ollut ongelmia suolakourujen kestävyysden kanssa, jonka vuoksi ne on jouduttu vaihtamaan. Näin ollen tutkimuksiin toimitetut sulakourut olivat olleet käytössä vain noin puoli vuotta. Visuaalisessa tarkastuksessa ei havaittu ongelmia sulakouruissa, ainoastaan pientä kulumista jättöpäässä.



Kuva 5. Tutkimukseen toimitettu sulakouru (Kaukaa 3)



Kuva 6. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Kaukaa 5)

3.3 Kaukopää

Kaukopäästä tutkimuksiin toimitettiin kaksi kourua yksi SK5:lta ja yksi SK6:lta, tästä lähtien Kaukopää SK5 ja Kaukopää SK6 (Kuva 8). Kaukopää SK5:ssä havaittiin kourun seinämällä pieniä säröjä. Kaukopää SK6:ssa havaittiin jättöpäädyssä syöpymiä. Nämä kourut päätettiin tutkia tarkemmin.

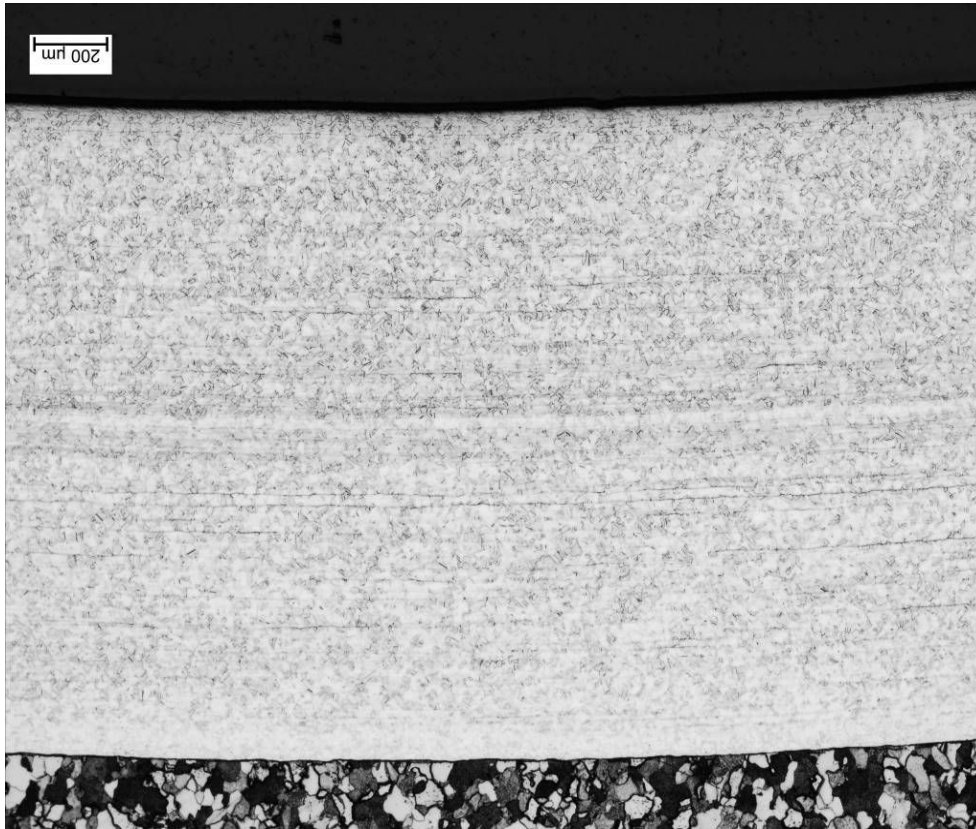


Kuva 7. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Kaukopää SK5)



Kuva 8. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Kaukopää SK6)

Kaukopää SK5 pohjalta tehdyssä poikkileikkausnäytteessä havaittiin pinnoitteen puolella noin 55 μm matkalla karbideja raerajoilla, sekä perusaineen puolella noin 200 μm hiilenkatovyöhyke. Pinnoitteen ulkopinta oli verrattain tasainen ja siinä havaittiin vain hyvin matalia pieniä säröjä. Pojan sisäpinnalla havaittiin yhtenäinen < 10 μm paksu oksidi, sekä satunnaisia noin 60 μm kokoisia oksidisaarekkeita. Mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen (joskin perliitti-alueita oli verrattain vähän viitaten niukkahiilliseen seokseen) eikä siinä havaittu mikrorakenteen hajaantumista (Kuva 9 - Kuva 14).



Kuva 9. Kaukopää SK5 poikkileikkaus sulakourun pohjalta, pinnoite syövytetty



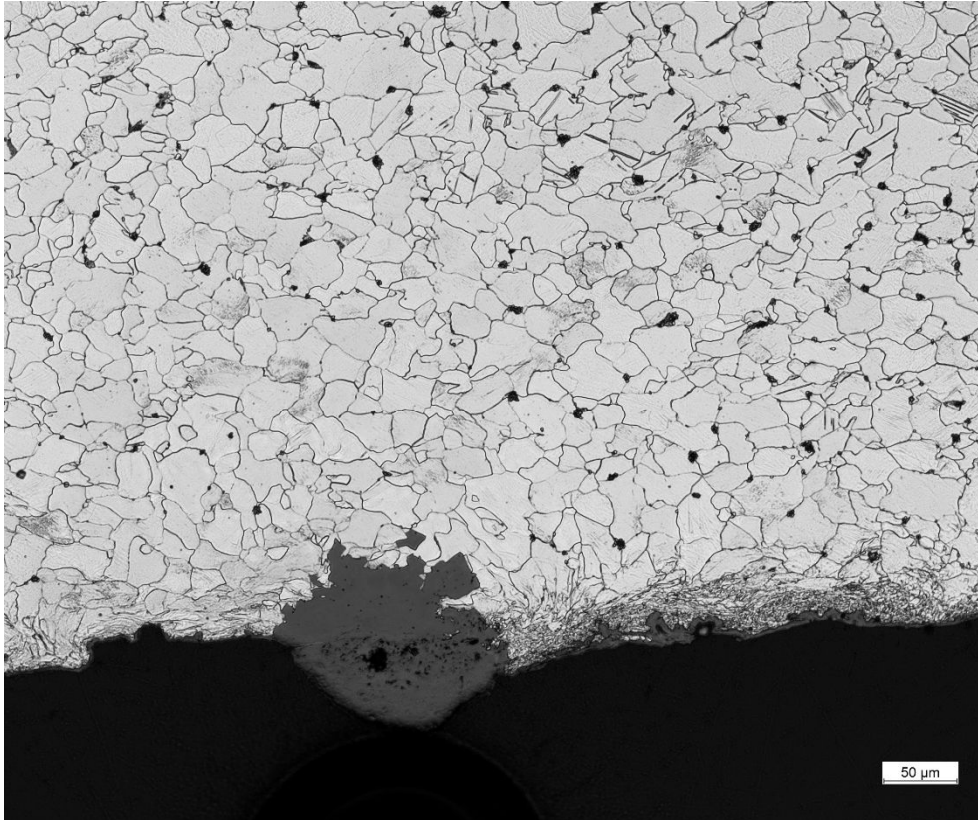
Kuva 10. Yksityiskohta Kuva 9



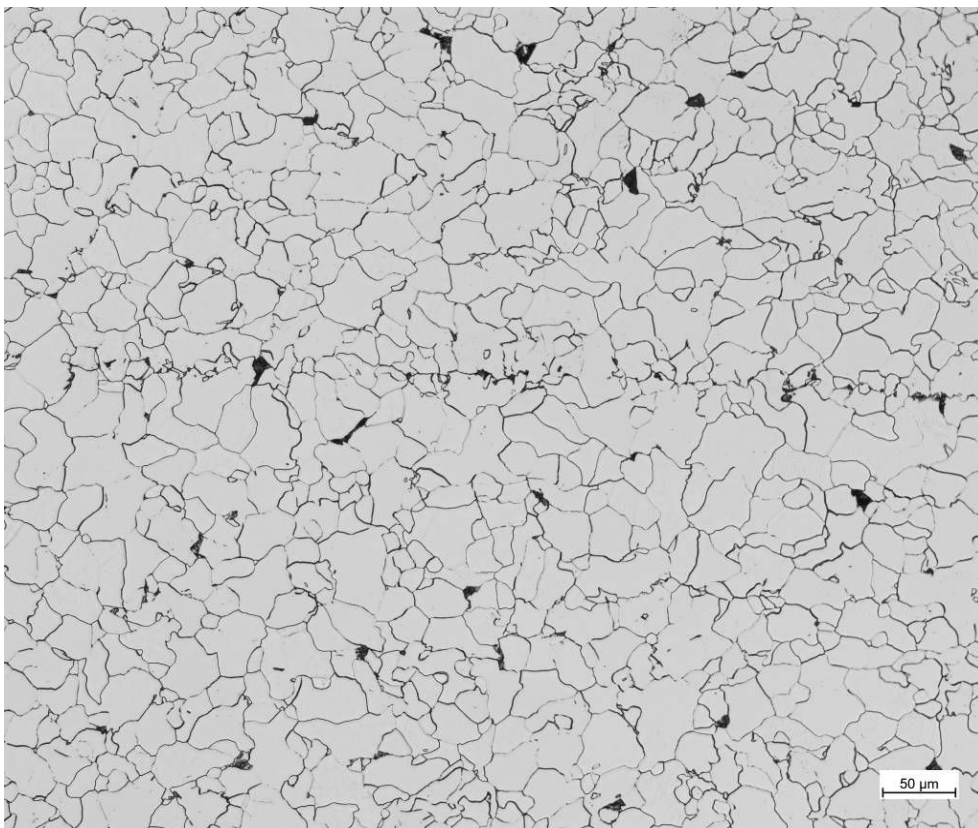
Kuva 11. Kaukopää SK5 pinnoite-perusaine rajapinta sulakourun pohjalta, perusaine syövytetty



Kuva 12. Kaukopää SK5, ulkopinta kourun pohjalta, syövyttämätön näyte



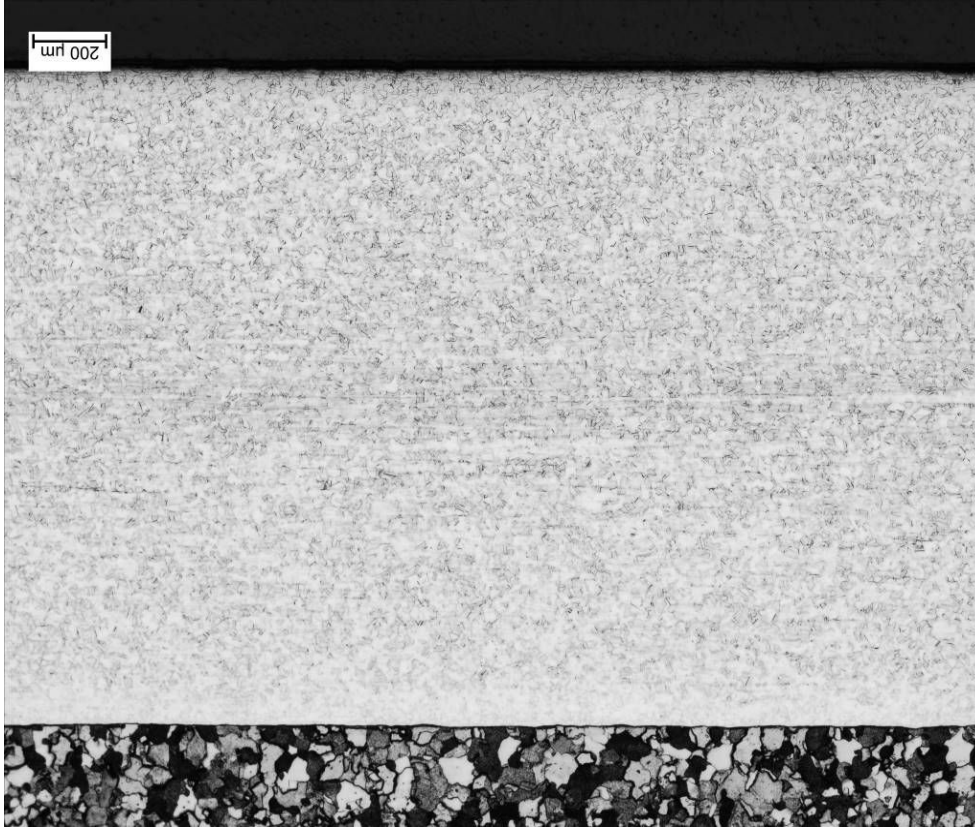
Kuva 13. Kaukopää SK5, sisäpinta (vesikierron puoleinen pinta) kourun pohjalta



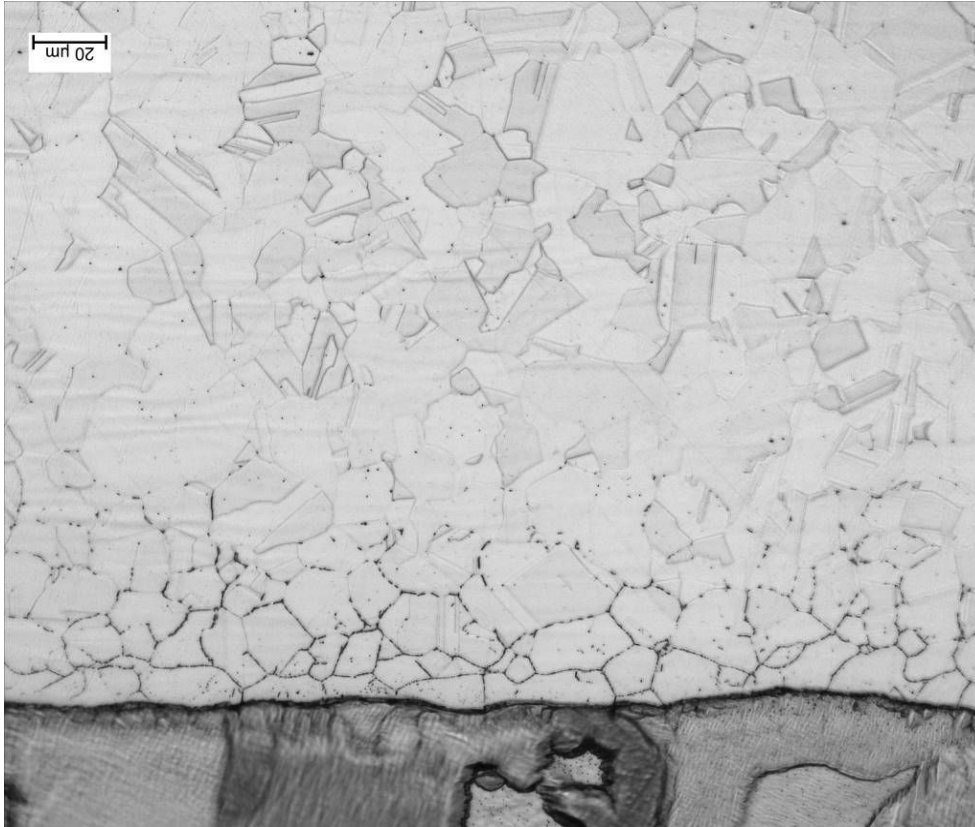
Kuva 14. Kaukopää SK5, perusaineen mikrorakenne kourun pohjalla

Kaukopää SK5 seinämältä tehdyssä poikkileikkausnäytteessä havaittiin pinnoitteen puolella noin 55 µm matkalla karbideja raerajoilla, sekä perusaineen puolella noin 200 µm hiilenkatovyöhyke. Pinnoitteen ulkopinta oli verrattain tasainen ja siinä havaittiin vain hyvin

matalia pieniä säröjä. Seinämän sisäpinnalla (vesikierron puoleisella pinnalla) havaittiin ohut $< 10 \mu\text{m}$ yhtenäinen oksidikerros, ja lisäksi satunnaisia noin $75 \mu\text{m}$ paksuja oksidisaarekkeita. Mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen (joskin perliittialueita oli verrattain vähän viitaten niukkahiiliseen seokseen) eikä siinä havaittu mikrorakeen hajaantumista (Kuva 15 - Kuva 20).



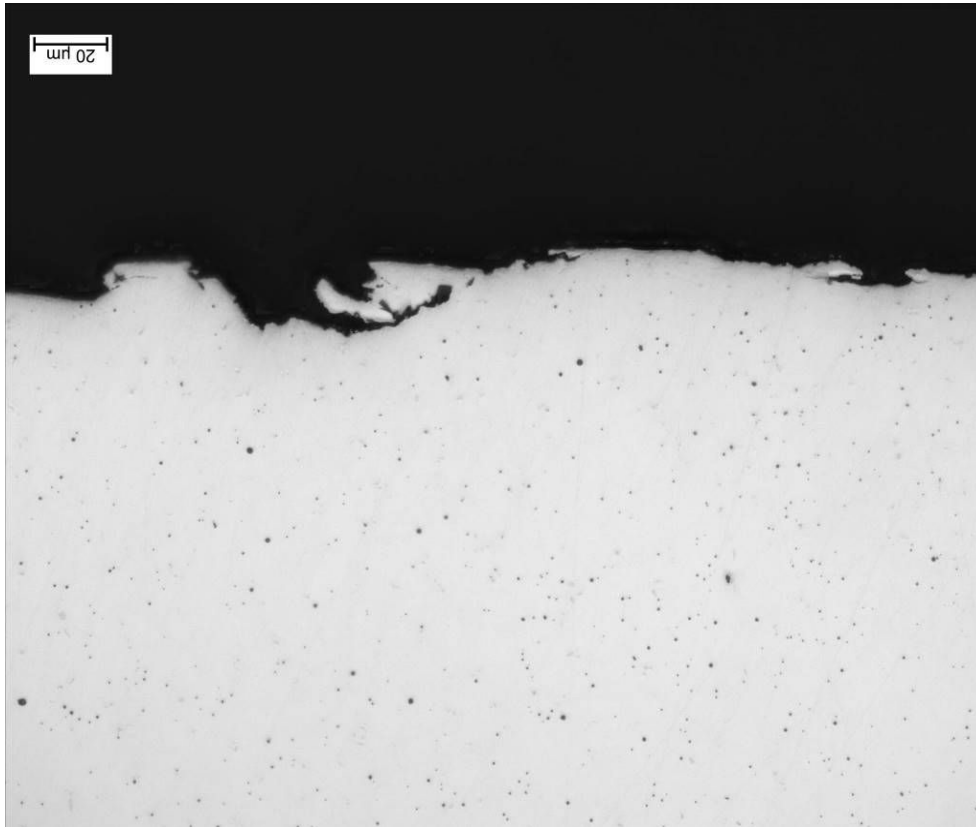
Kuva 15. Kaukopää SK5, poikkileikkaus kourun seinämältä, pinnoite ylhäällä syövytetty



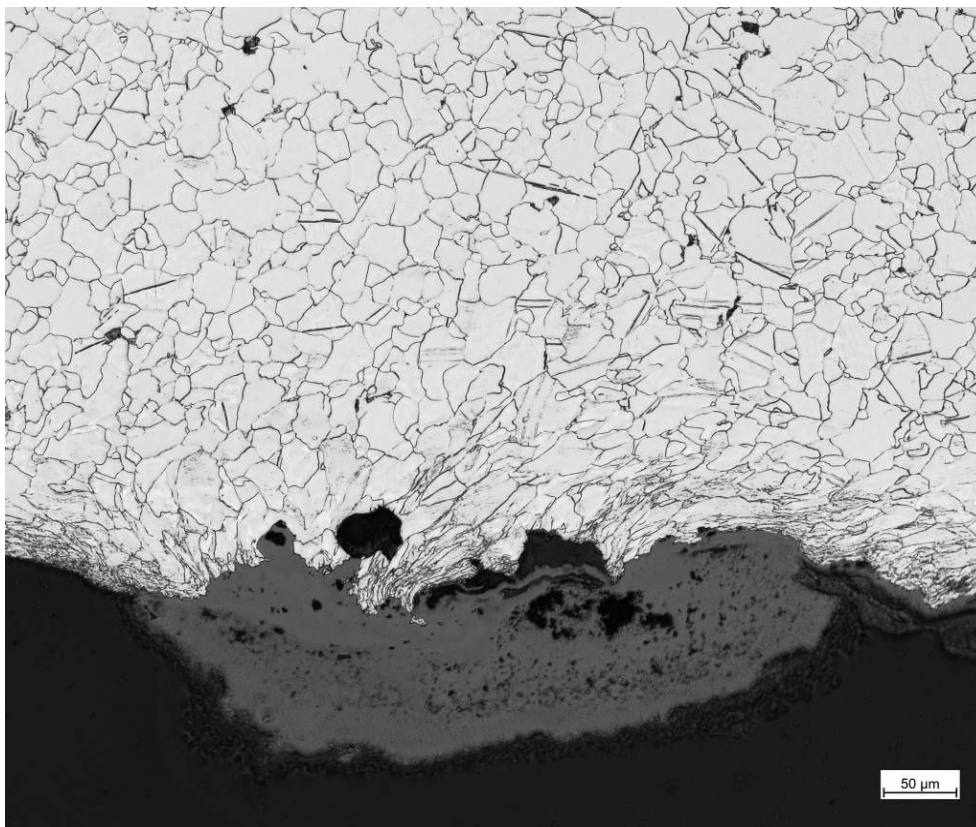
Kuva 16. Yksityiskohta Kuva 15



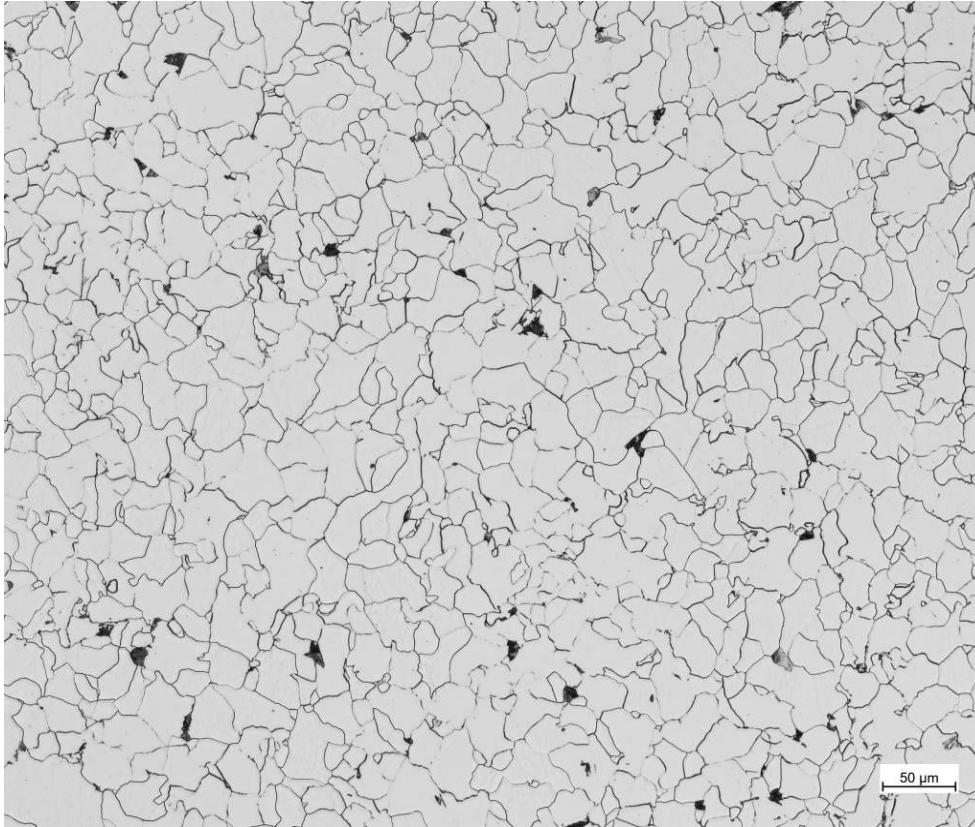
Kuva 17. Kaukopää SK5 pinnoite-perusaine rajapinta sulakourun seinämältä, perusaine syövytetty



Kuva 18. Kaukopää SK5, kourun ulkopinta seinämän kohdalla

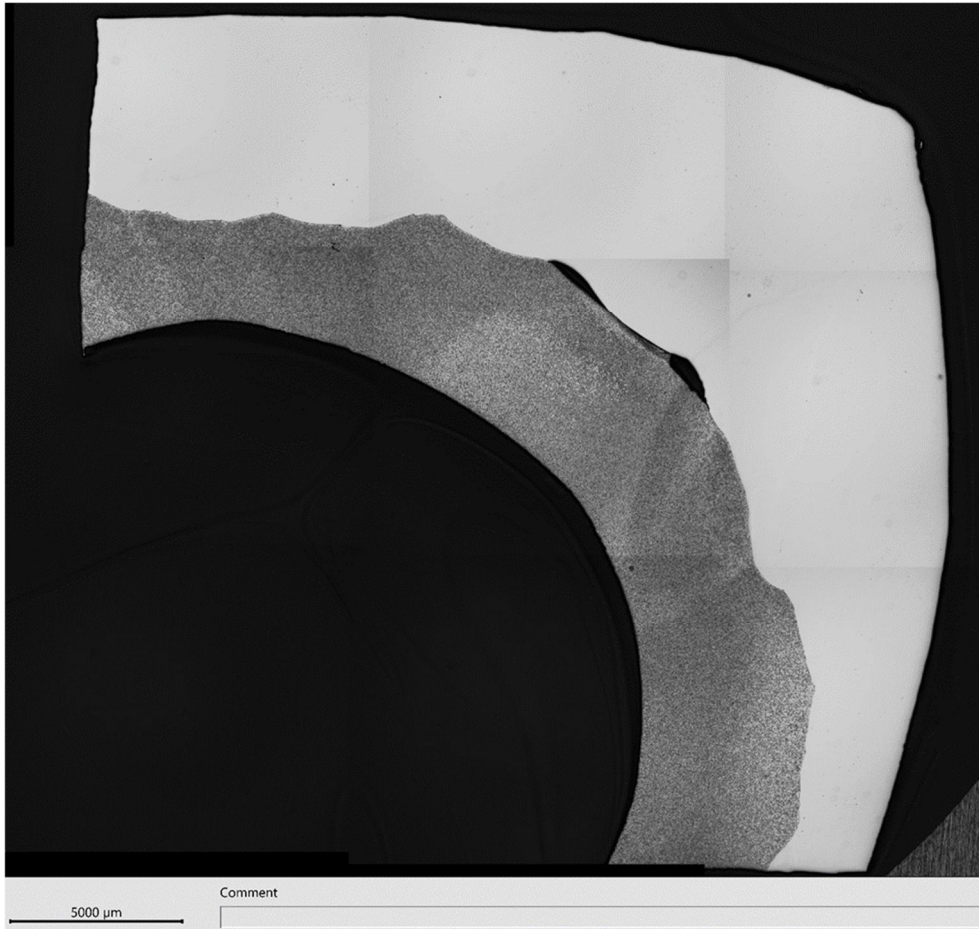


Kuva 19. Kaukopää SK5, sisäpinnan (vesikierron puoleinen pinta) oksidi

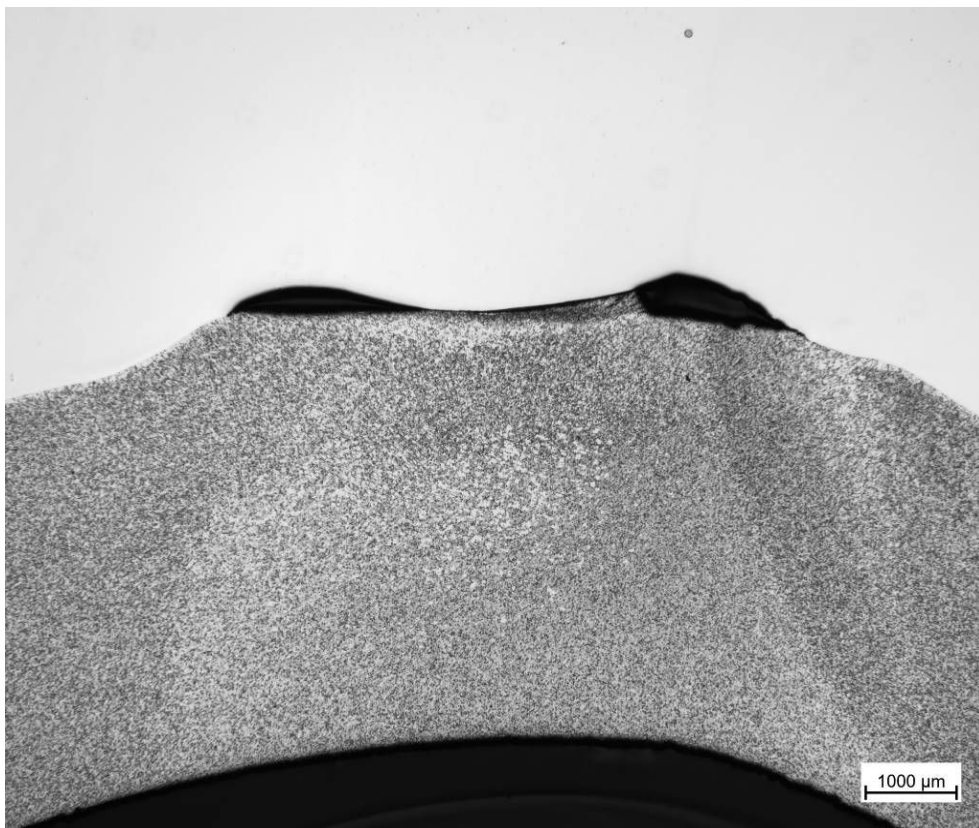


Kuva 20. Kaukopää SK5, perusaineen mikrorakenne kourun seinämältä

Kaukopää SK5 kourun jättöpään poikkileikkauksessa ei havaittu syöpymäkuoppia. Pinnoitteen ja perusaineen liitoksessa havaittiin tiukimmassa mutkakohdassa pari aluetta, jossa pinnoite ei ollut tarttunut perusaineeseen kiinni, liitoksen muuten ollessa tiivis ja yhtenäinen. Sisäpinnalla (vesikierron puoleisella pinnalla) ei havaittu merkittävää oksidia, ja ulkopinta oli sileä. Mikrorakenne perusaineessa oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu mikrorakenteen hajaantumista (Kuva 21 ja Kuva 22).



Kuva 21. Kaukopää SK5, sulakourun jättöpään poikkileikkaus, perusaine syövytetty

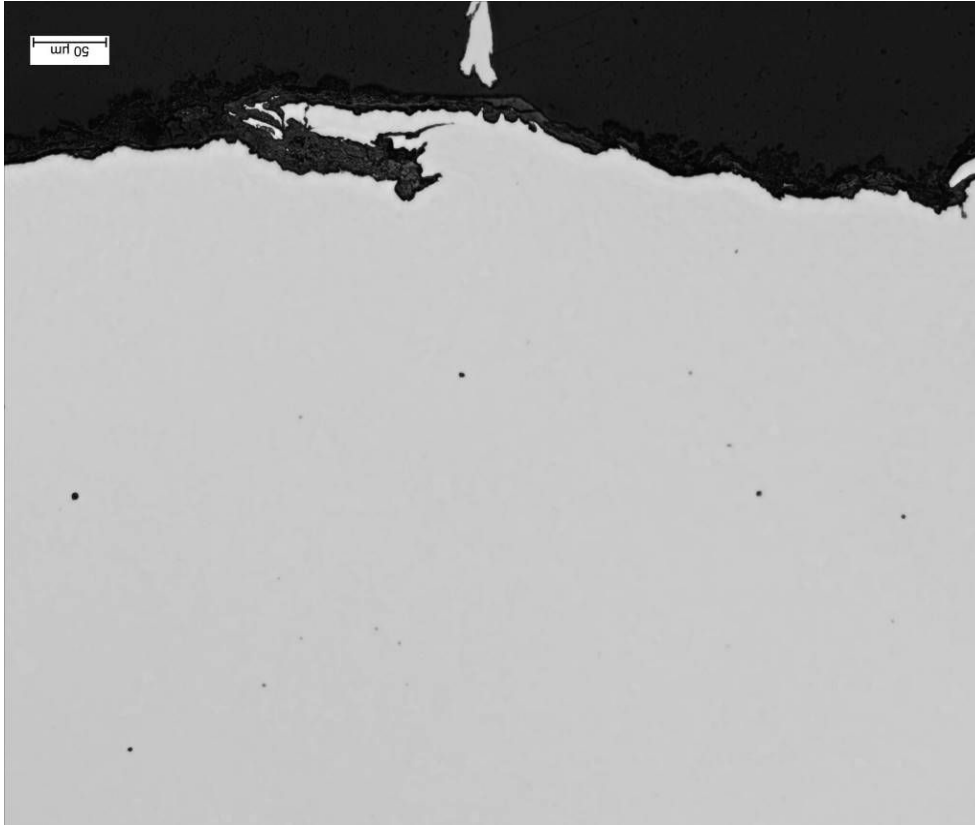


Kuva 22. Yksityiskohta Kuva 21

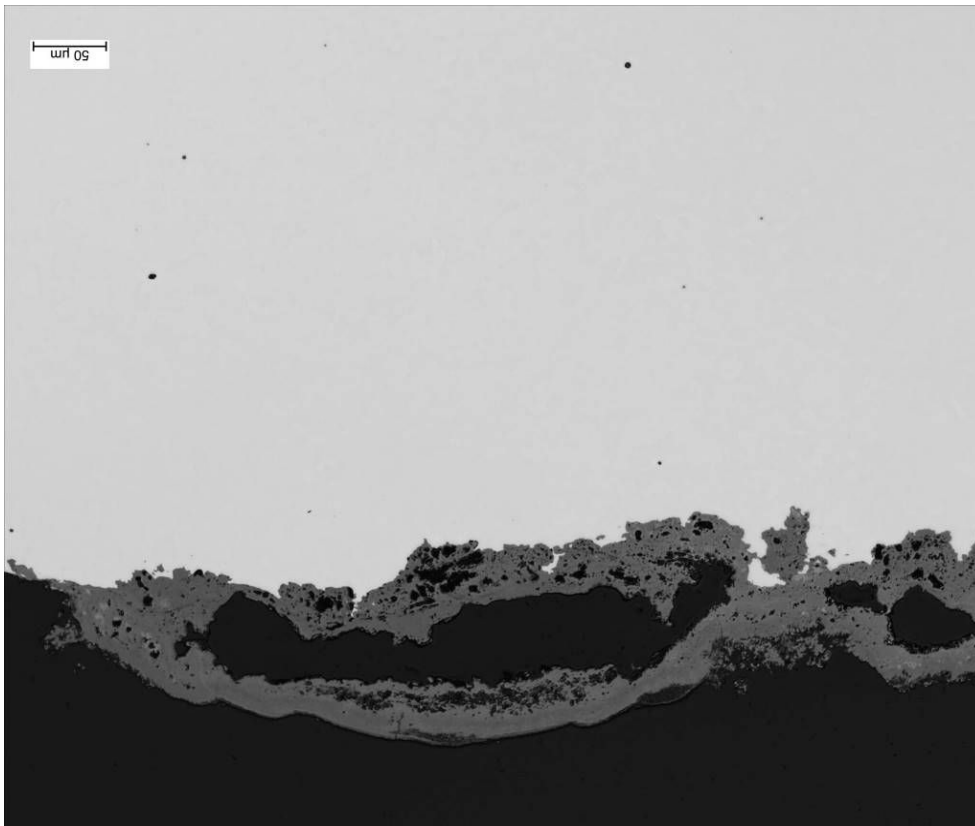
Kaukopää SK6 pohjalta tehdyssä poikkileikkausnäytteessä havaittiin ulkopinnalla suolakerrostumia sekä hyvin pieniä matalia säröjä. Pohjan sisäpinnalla havaittiin <20 µm paksu yhtenäinen oksidi sekä laajoja noin 100 µm paksuja oksidisaarekkeita. Mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu mikrorakeen hajaantumista (Kuva 23 - Kuva 26).



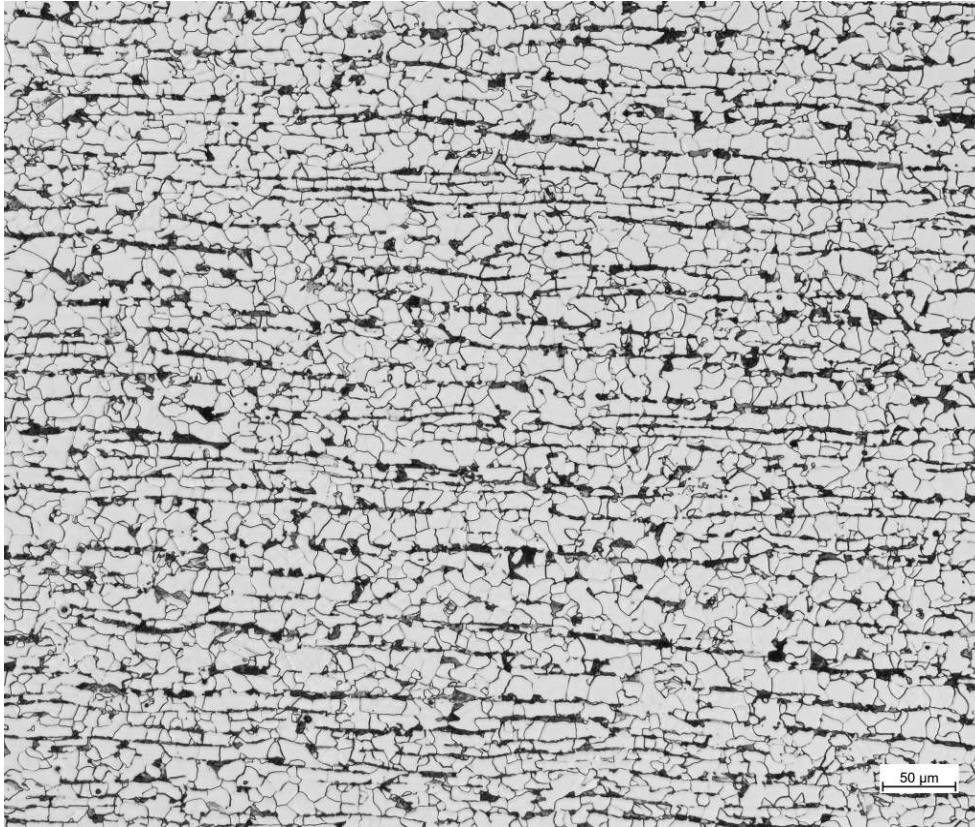
Kuva 23. Kaukopää SK6, ulkopinnan kerrostumaa kourun pohjalla



Kuva 24. Kaukopää SK6, ulkopinnan kerrostumaa kourun pohjalla, syövyttämätön näyte

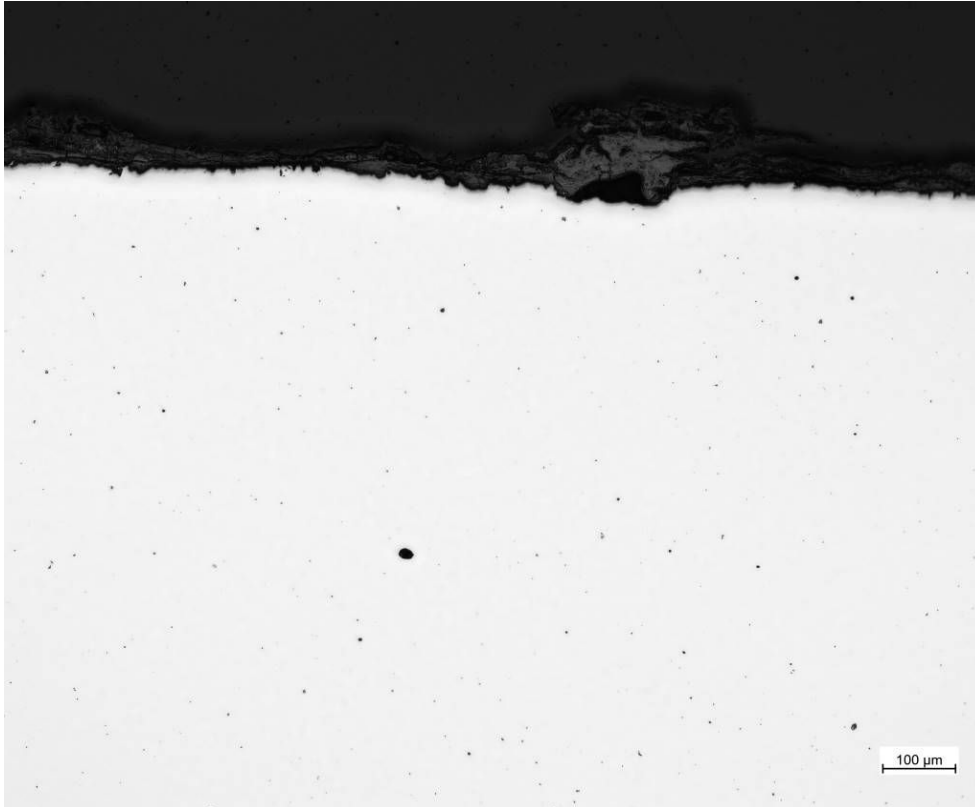


Kuva 25. Kaukopää SK6, sisäpinnan (vesikierronpuoleinen pinta) oksidi kourun pohjalla

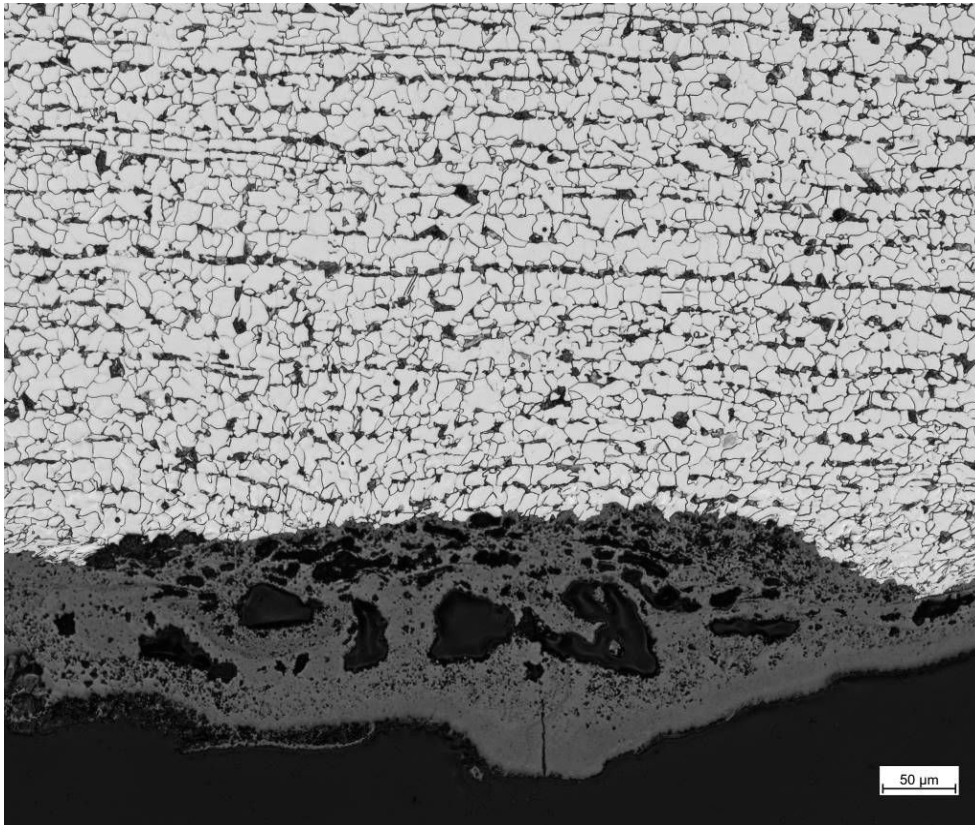


Kuva 26. Kaukopää SK6, mikrorakenne kourun pohjalla

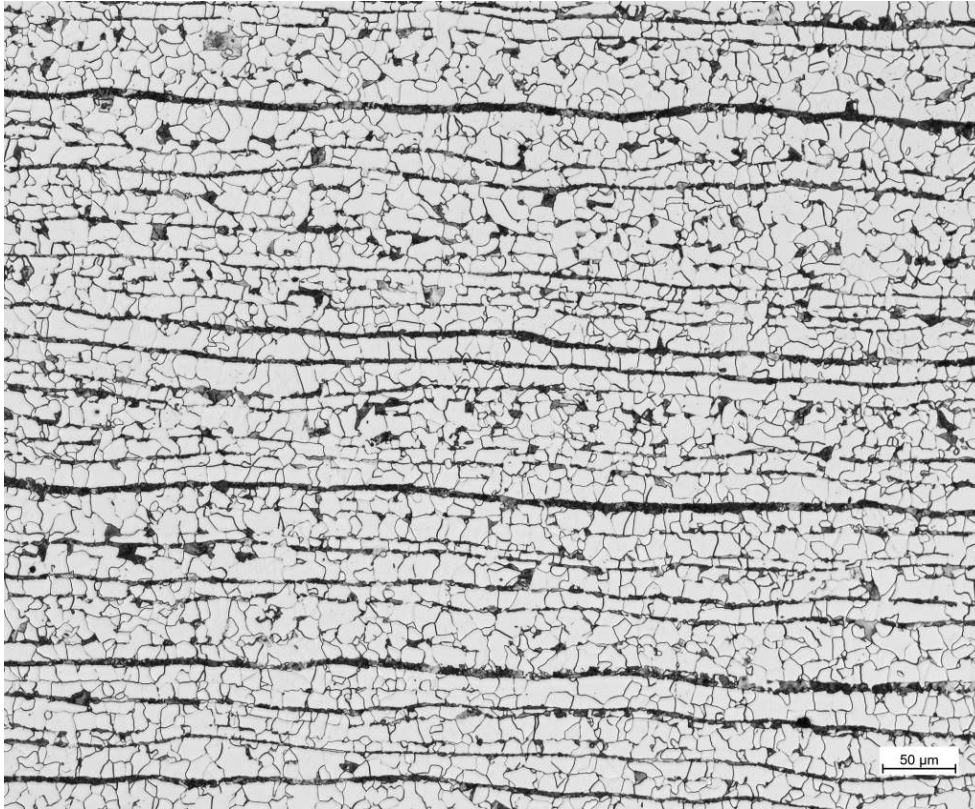
Kaukopää SK6 seinämältä tehdyssä poikkileikkausnäytteessä havaittiin ulkopinnalla suolakerrostumia, säröjä ei havaittu poikkileikkauksen alueella. Pohjan sisäpinnalla havaittiin noin 30 μm paksu yhtenäinen oksidi sekä laajoja noin 120 μm paksuja oksidisaarekkeita. Mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu mikrorakeen hajaantumista (Kuva 27 - Kuva 29).



Kuva 27. Kaukopää SK6, ulkopinta kourun seinämällä, syövyttämätön näyte

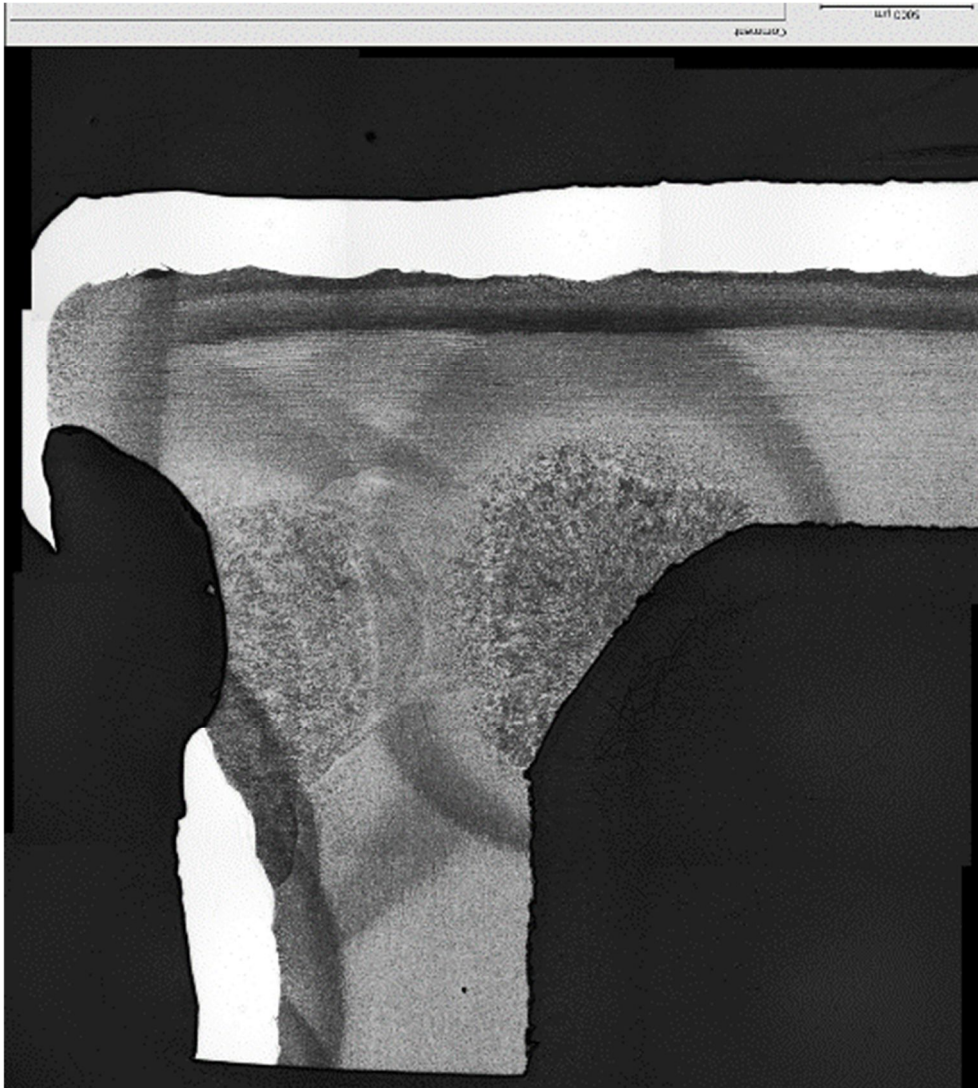


Kuva 28. Kaukopää SK6, sisäpinnan (vesikierron puoleinen pinta) oksidi kourun seinämältä

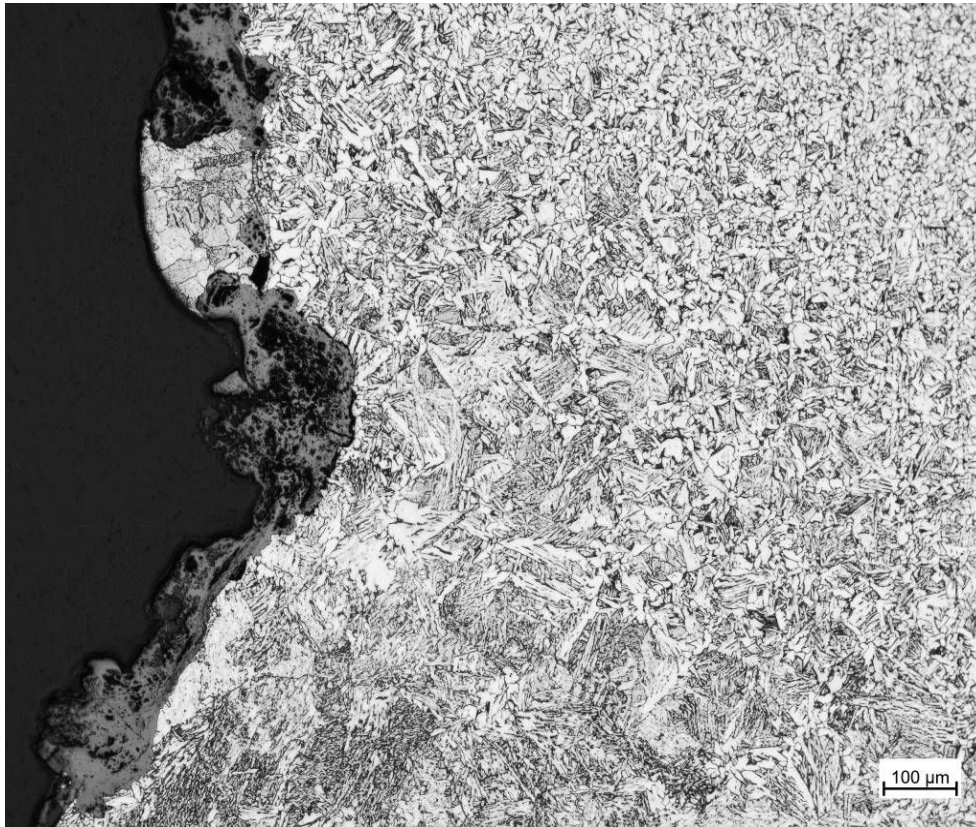


Kuva 29. Kaukopää SK6, mikrorakenne kourun seinämältä

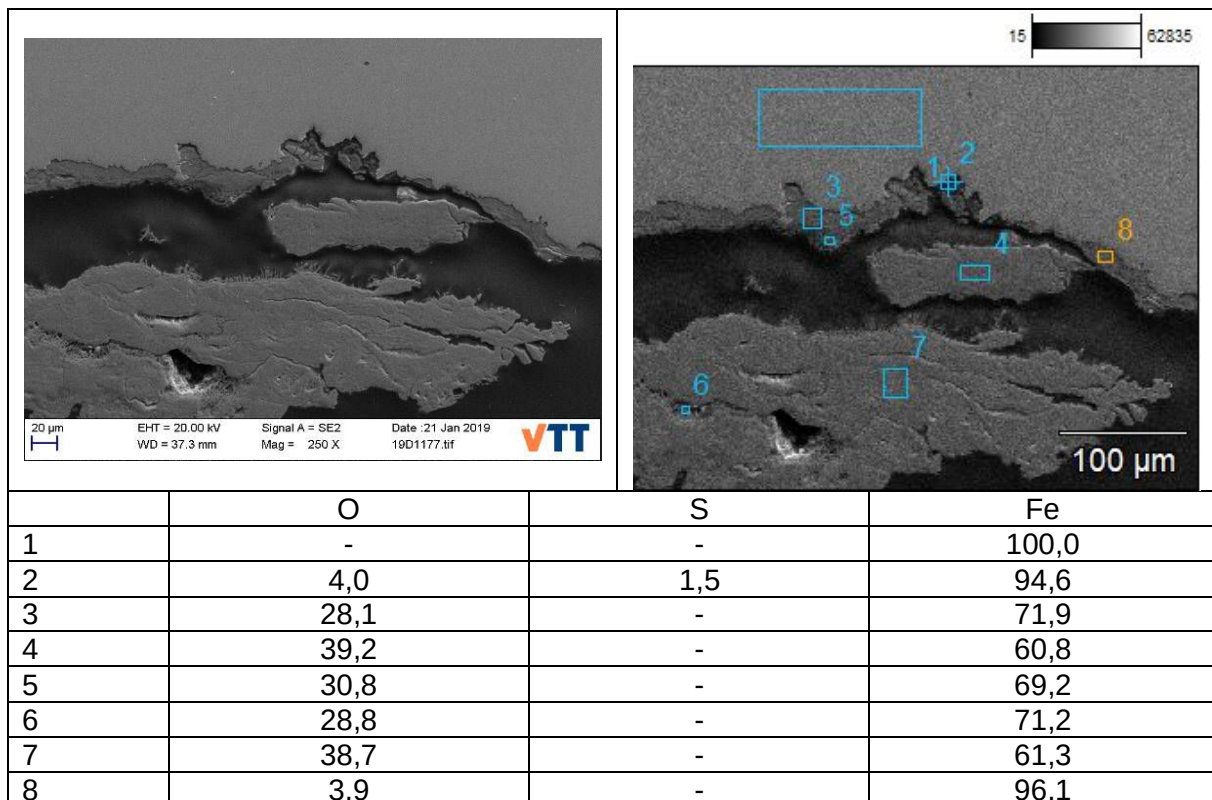
Kaukopää SK6:n jättöpään poikkileikkauksessa havaittiin suuri syöpymäkuoppa, joka ulottui syvälle pinnoitteen alle perusaineeseen. Pinnoitteen pinnalla ei havaittu jäämiä kerrostumista, mutta kuopan pohjalla perusaineen pinnalla havaittiin paksuhkoja kerrostumia, jotka sisälsivät rautaoksidin lisäksi pieniä määriä rikkiä. Mikrorakenne perusaineessa muutosvyöhykkeen ulkopuolella oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu merkkejä hajaantumisesta (Kuva 30 - Kuva 32).



Kuva 30. Kaukopää SK6 jättöpään poikkileikkaus



Kuva 31. Kaukopää SK6, kerrostumaa jättöpään syöpymäkuopan pohjalla



Kuva 32. Kaukopää SK6, jättöpään syöpymässä olevan kerrostuman koostumus (paino-%)

3.4 Kemi

Tutkimuksiin toimitettiin sulakourut 3 ja 5, tästä eteenpäin Kemi 3 ja Kemi 5 (Kuva 33 ja Kuva 35). Visuaalisen tarkastuksen aikana kouruissa havaittiin säröjä molempien kourujen pohjalla (Kuva 34). Säröily oli voimakkaampaa ja syvempää kourussa 3, jossa sitä havaittiin myös pinnoitetussa päädyssä. Kemi 3 jättöpäädyssä havaittiin myös syöpymää.



Kuva 33. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Kemi 3)

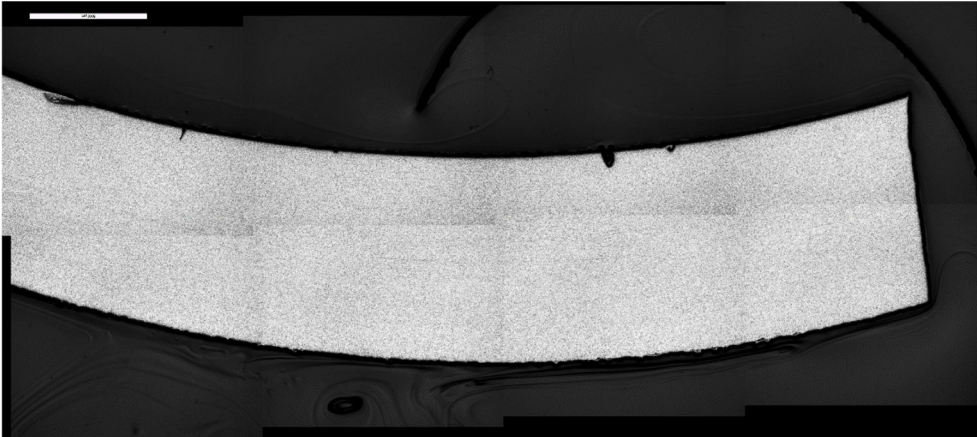


Kuva 34. Yksityiskohta Kemi 3 (Kuva 33)

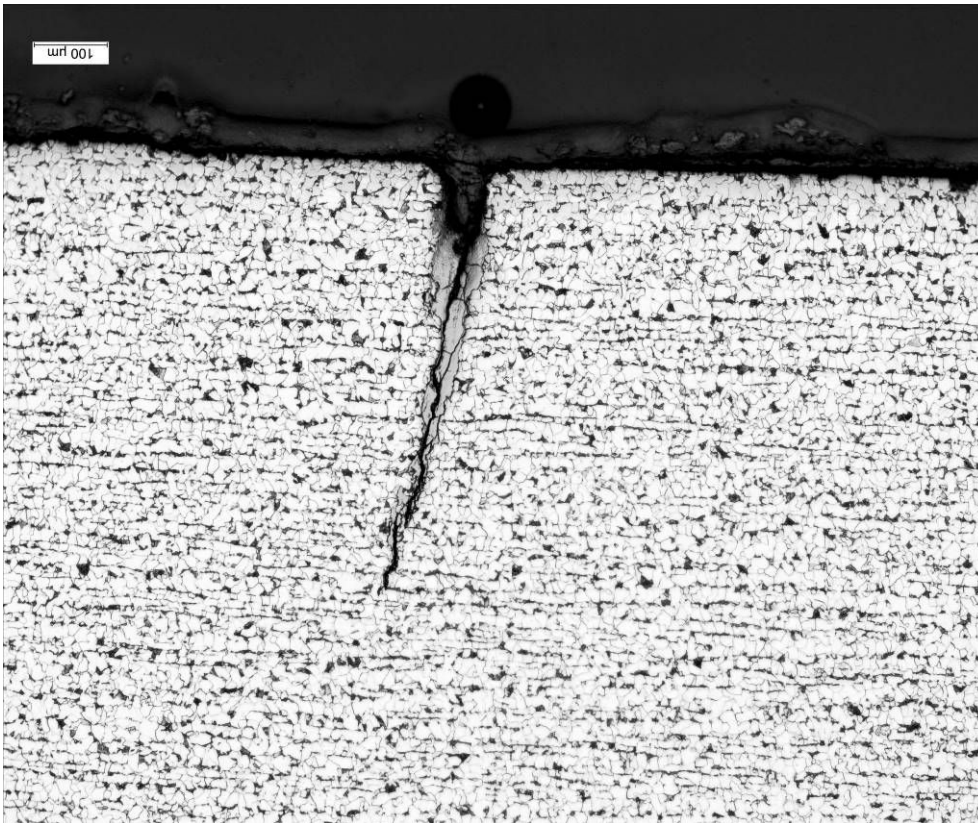


Kuva 35. Tutkimuksiin toimitettu sulakouru (Kemi 5)

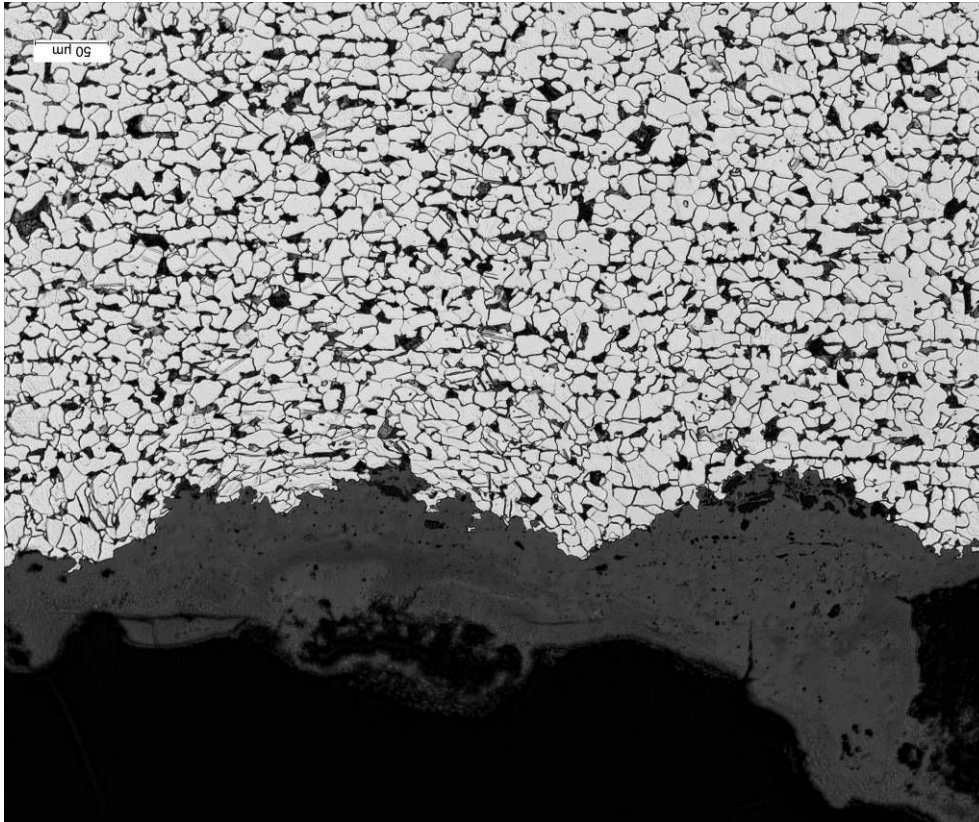
Kemin sulakouruille päätettiin tehdä tarkempi tutkimus. Kemi 3 sulakourun pohjalta tehdystä poikkileikkausnäytteestä havaittiin ulkopinnalla (sulan puoleinen pinta) säröjä sekä syvempiä kuoppia. Säröjen syvyys oli noin 150 - 575 μm . Säröjen sisällä havaittiin oksidi/korroosiotuotetta. Kourun pohjalla sisäpinnalla havaittiin noin 75 μm paksu oksidikerros. Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 36 - Kuva 39).



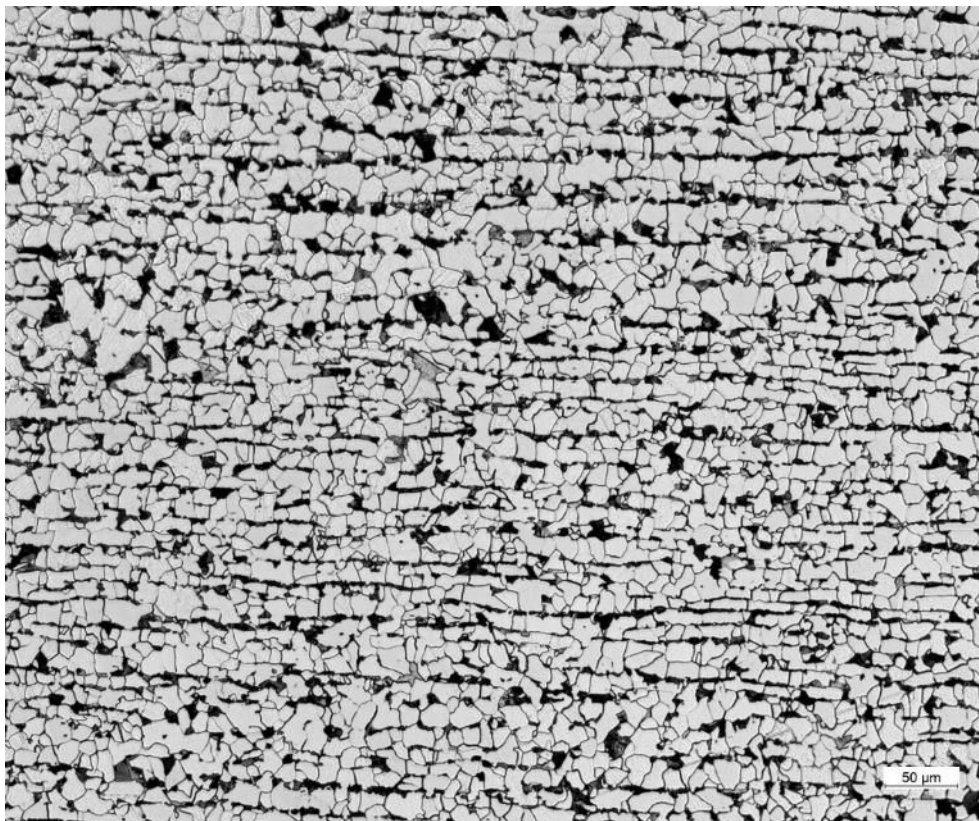
Kuva 36. Kemi 3 poikkileikkaus kourun pohjalta



Kuva 37. Kemi 3 säröjä ulkopinnalla kourun pohjalla



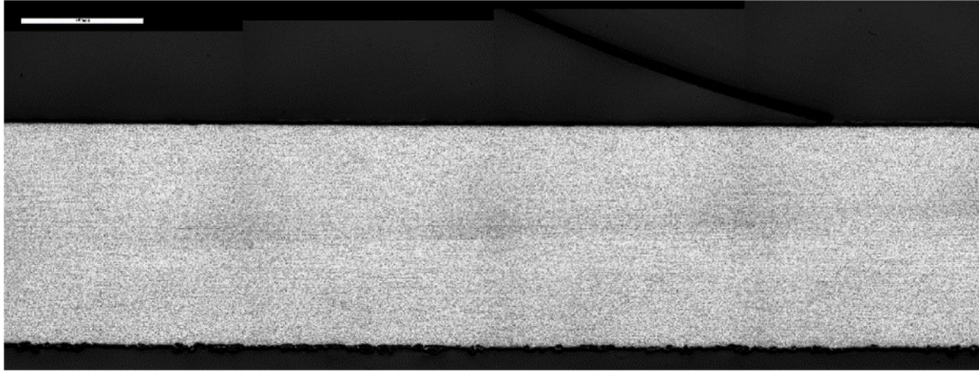
Kuva 38. Kemi 3 sisäpinnan pohjanäytteen oksidi



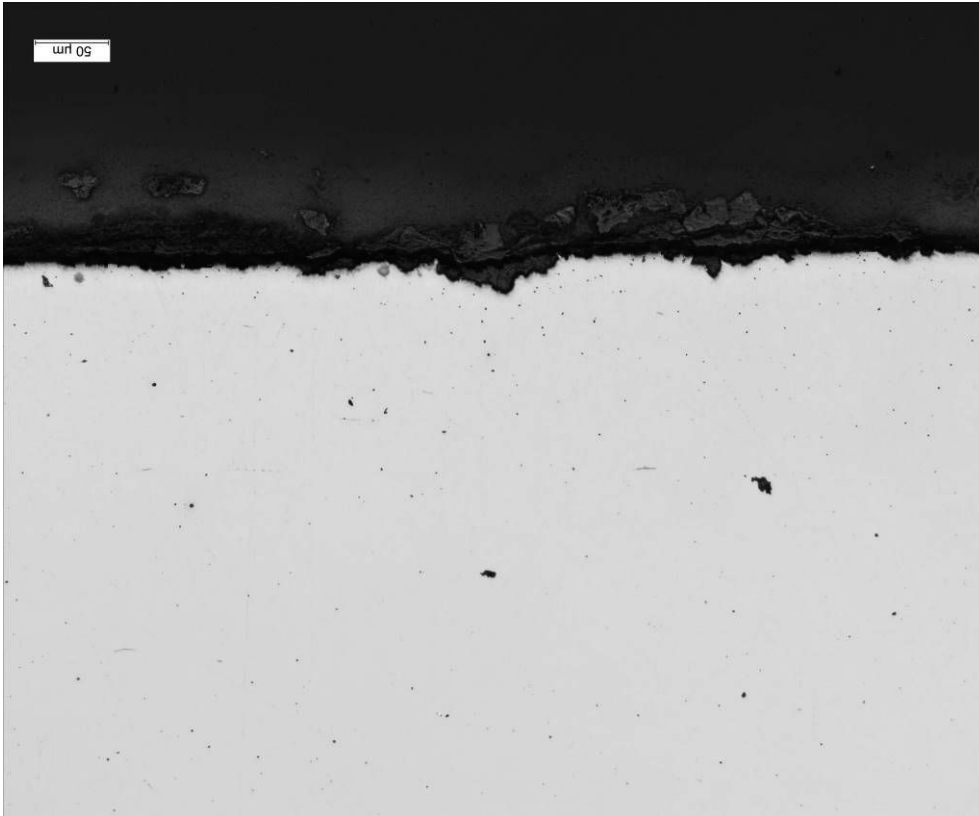
Kuva 39. Kemi 3 mikrorakenne kourun pohjalta

Kemi 3 sulakourun seinämältä tehdystä poikkileikkausnäytteestä ei havaittu säröjä. Ulkopinta oli verrattain tasainen ja siinä havaittiin vain paikoitellen korroosiotuote/sulajäämiä. Kourun seinällä sisäpinnalla havaittiin noin 150 μm paksu oksidikerros. Kourun mikrorakenne oli

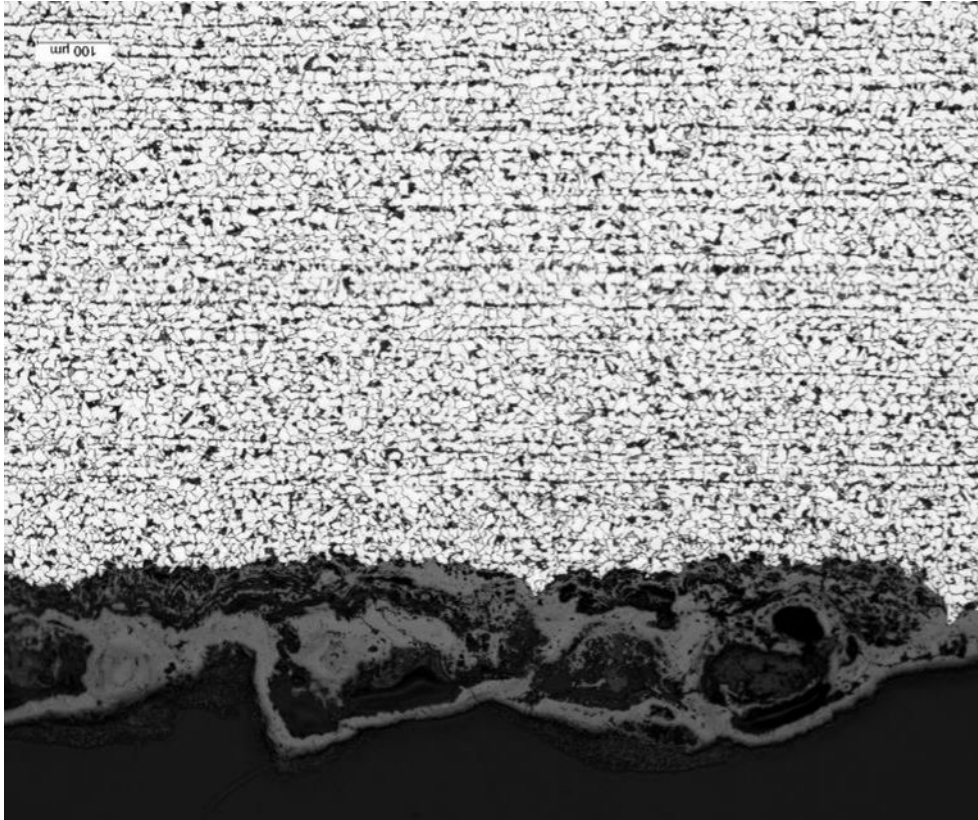
ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 40 - Kuva 43).



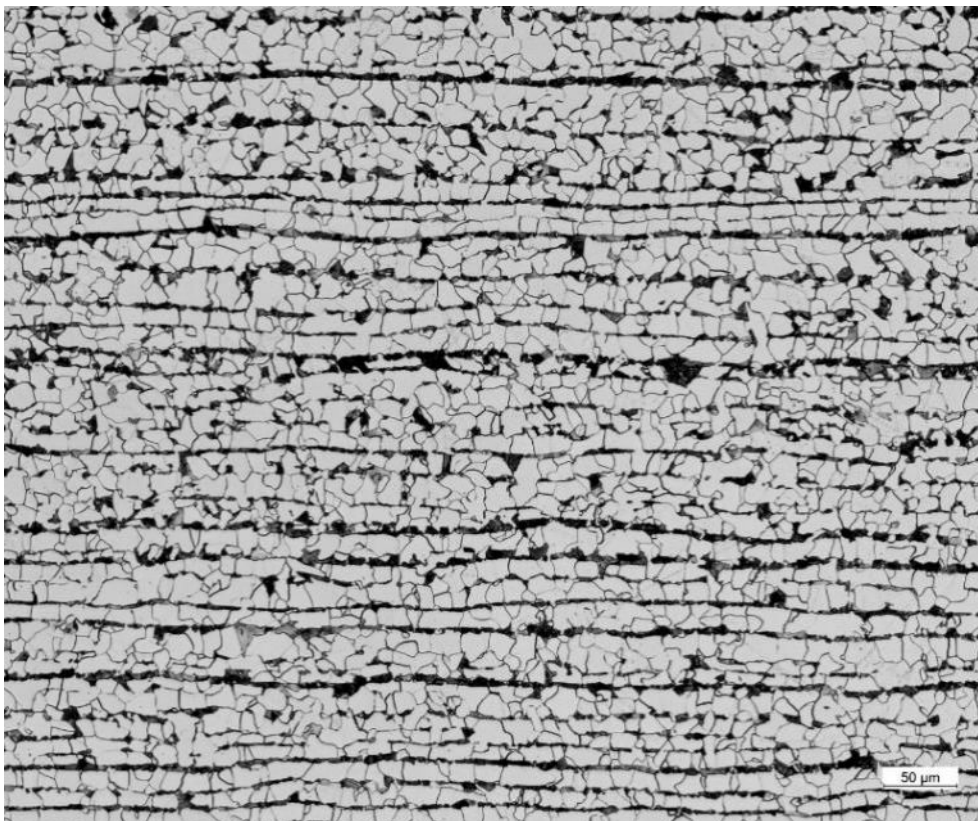
Kuva 40. Kemi 3 poikkileikkaus kourun seinämältä, sisäpinta (vesikierronpuoleinen pinta) alhaalla



Kuva 41. Kemi 3 ulkopintaa seinämältä



Kuva 42. Kemi 3 sisäpinnan oksidi seinämän kohdalta



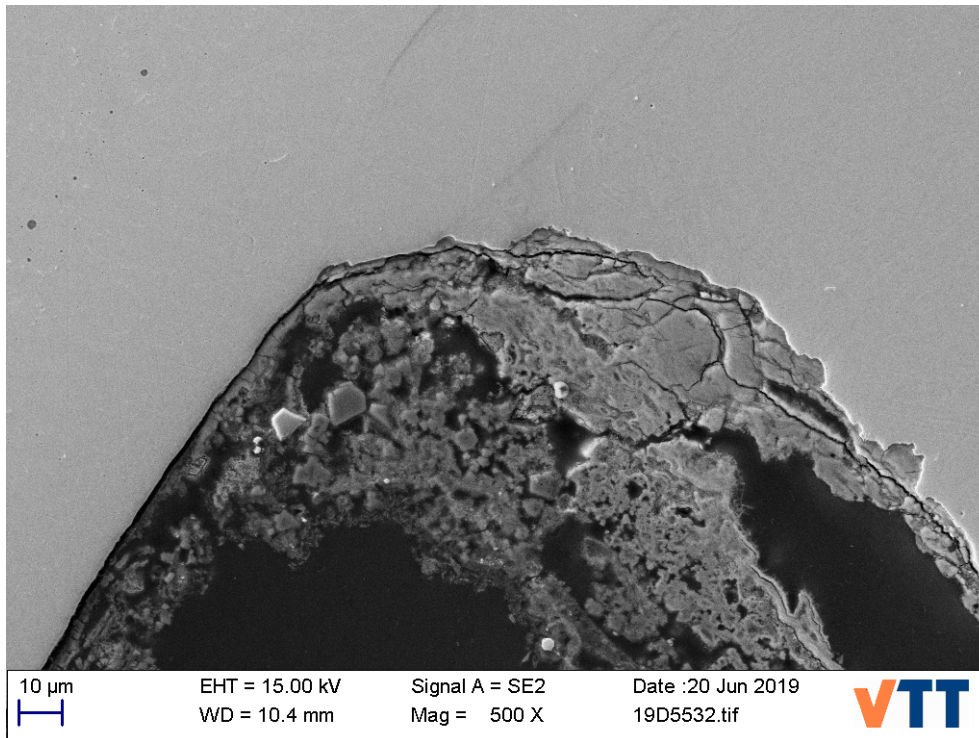
Kuva 43. Kemi 3 mikrorakenne seinämältä

Kemi 3 sulakourun jättöpäädystä tehdystä poikkileikkausnäytteestä havaittiin syöpymää perusaineelle asti. Syöpymä sisälsi happea, magnesiumia, alumiinia, piitä, rikkiä, klooria, kalsiumia, kromia, mangaania, rautaa ja molybdeenia (Kuva 49). Tällä kohtaa sisäpinnalla

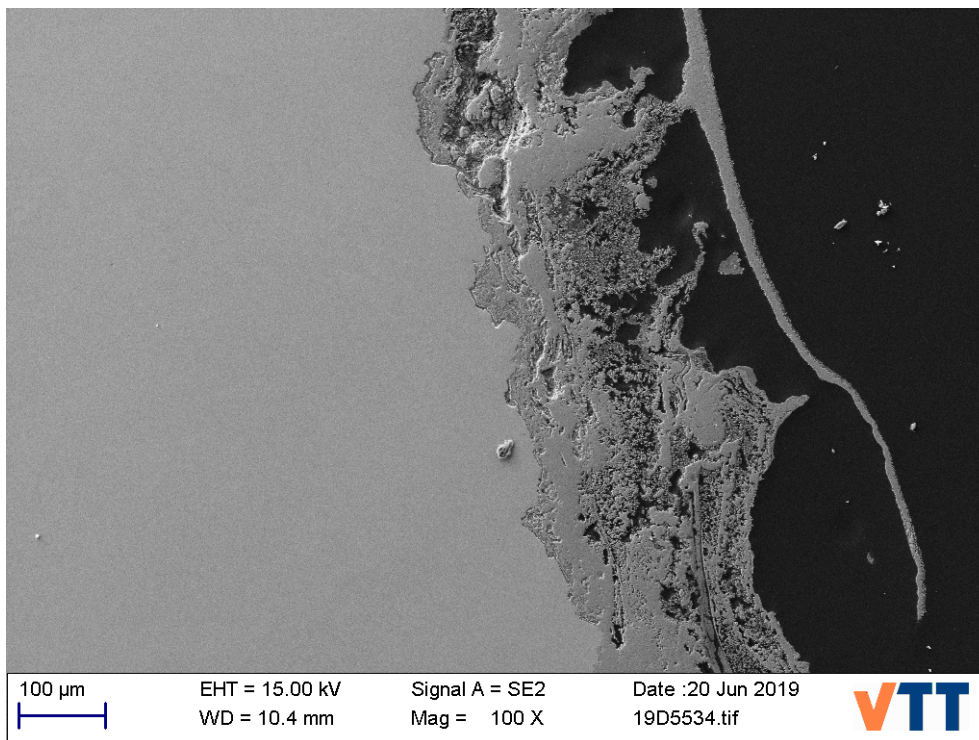
havaittiin noin 160 µm paksu oksidikerros, joka koostui hapestä, fluorista, alumiinista, piistä, rikistä, kloorista, titaanista, mangaanista ja raudasta (Kuva 50). Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen, ja siinä havaittiin lievää lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista muutosvyöhykkeen ulkopuolella (Kuva 44 - Kuva 48). Jättöpäädyn ulkopinnalla havaittiin ohuehko oksidikerros, joka koostui hapestä, raudasta, natriumista, magnesiumista, alumiinista, piistä, rikistä, kloorista, kalsiumista, kromista, mangaanista, raudasta ja nikkelistä (Kuva 51).



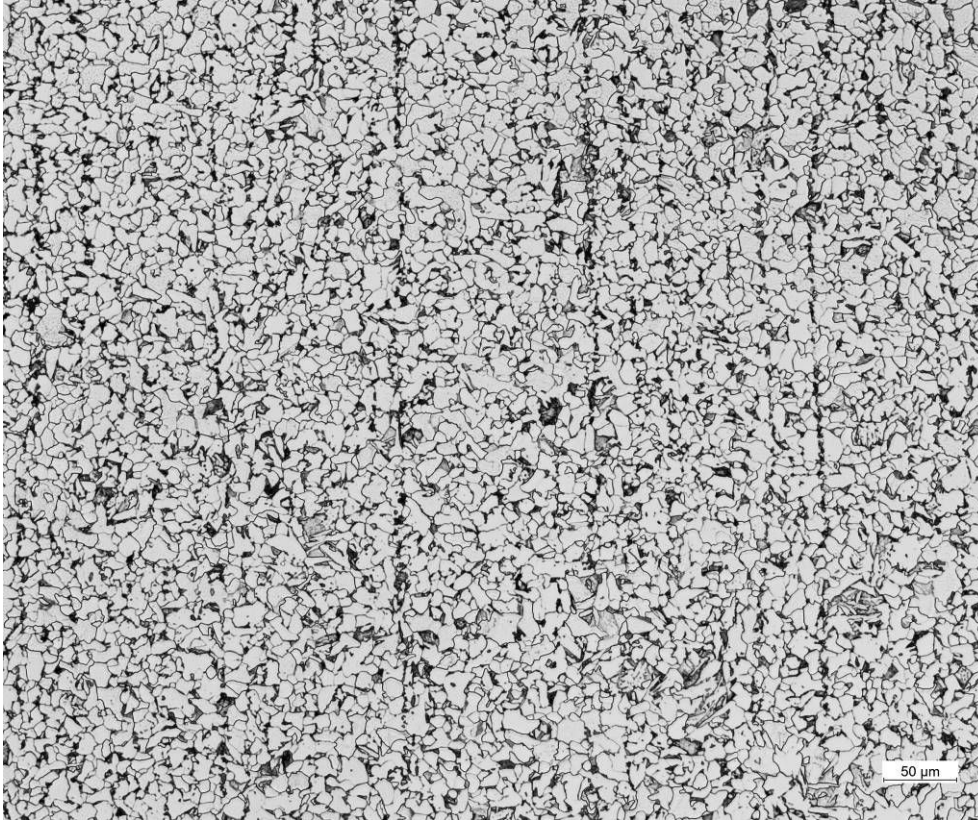
Kuva 44. Kemi 3 sulakourun jättöpään poikkileikkaus



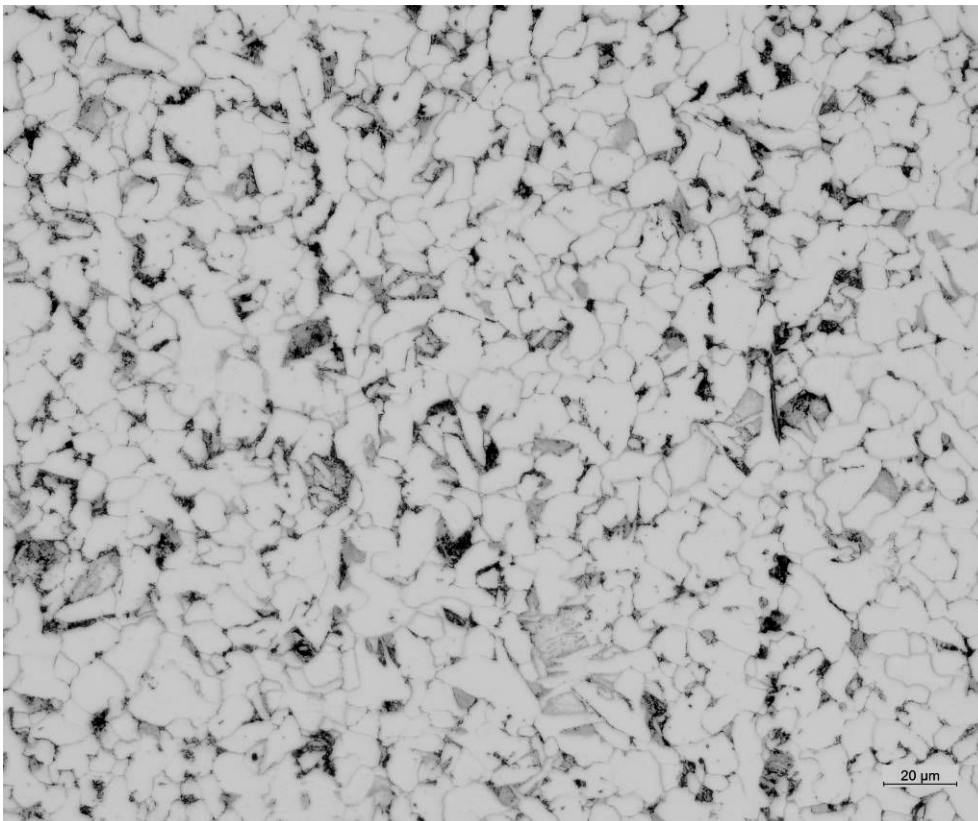
Kuva 45. Kemi 3, kerrostumaa pinnoitteen ja perusaineen rajalla



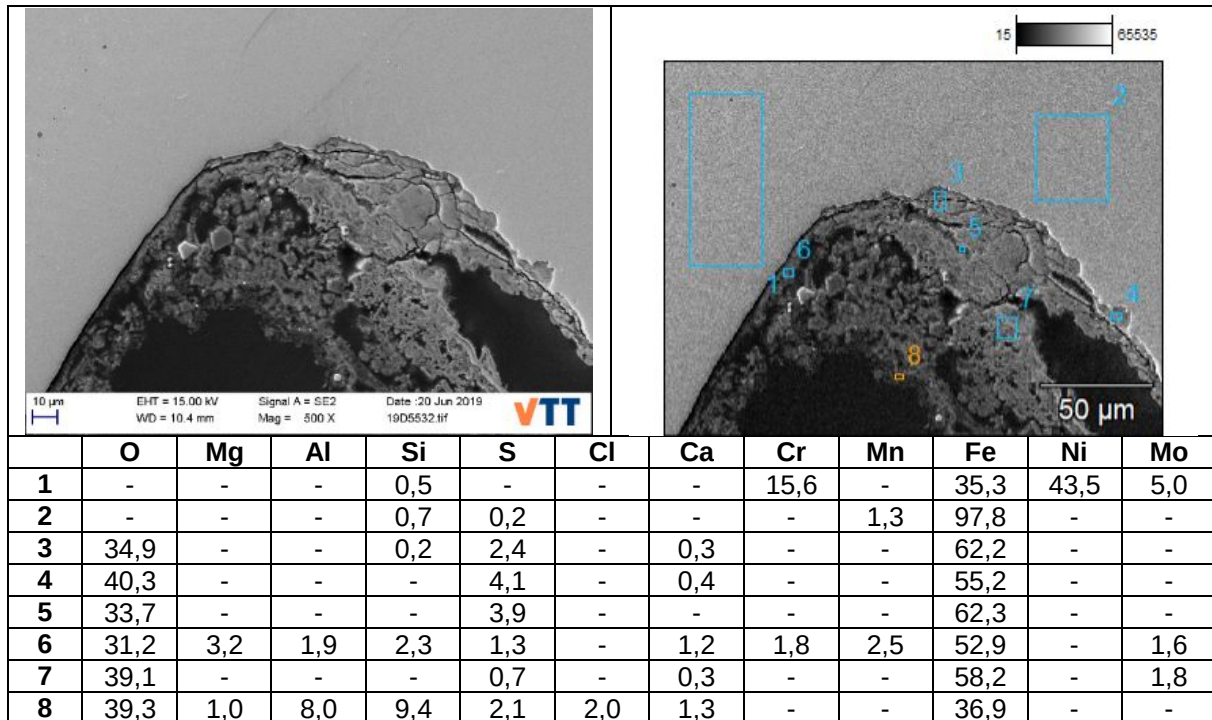
Kuva 46. Kemi 3, jättöpäädyn sisäpinnan (vesikierronpuoleinen pinta) oksidi



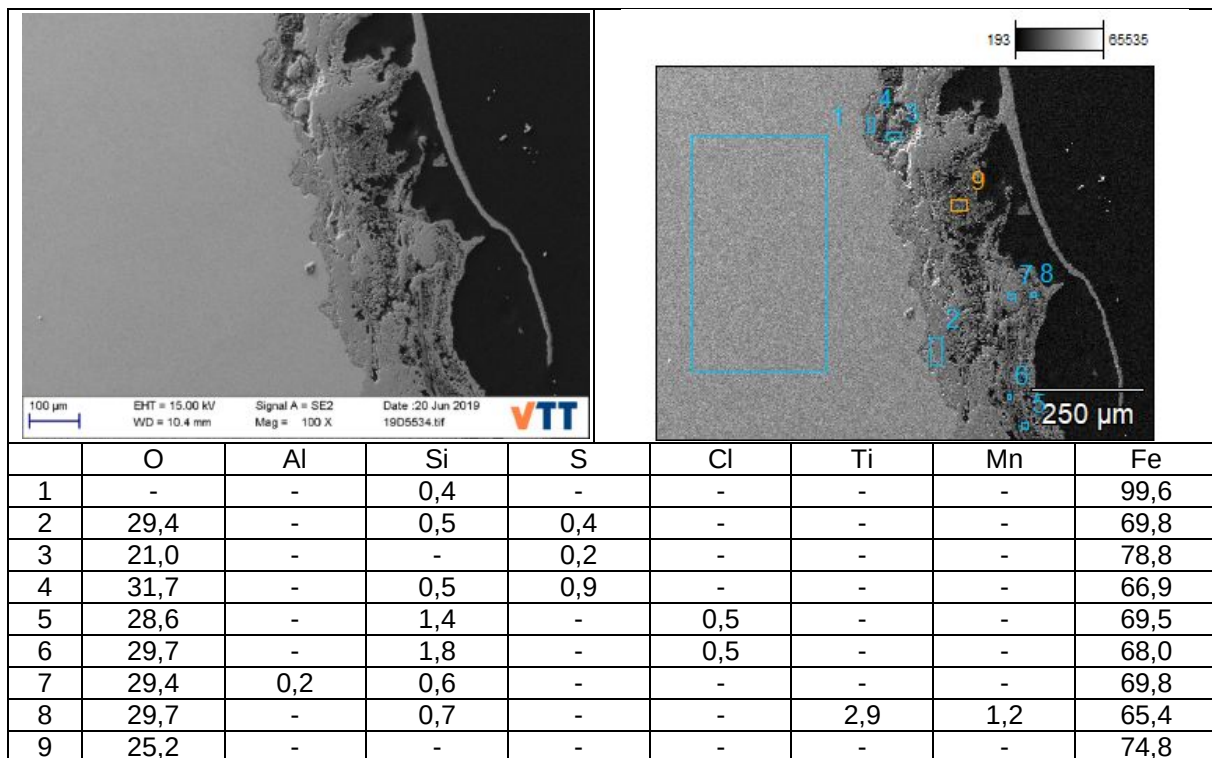
Kuva 47. Kemi 3 jättöpäädyn perusaineen mikrorakenne, muutosvyöhykkeen ulkopuolelta läheltä syöpynyttä kohtaa



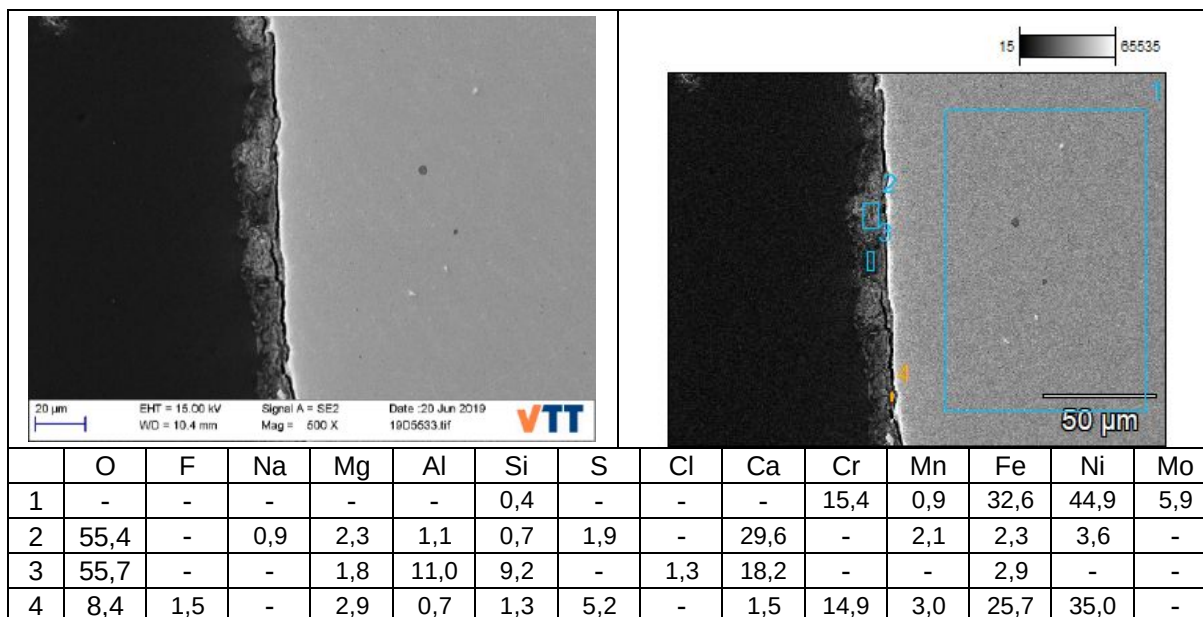
Kuva 48. Yksityiskohta Kuva 47



Kuva 49. Kemi 3 jättöpäädyn syöpymän koostumus (paino-%)

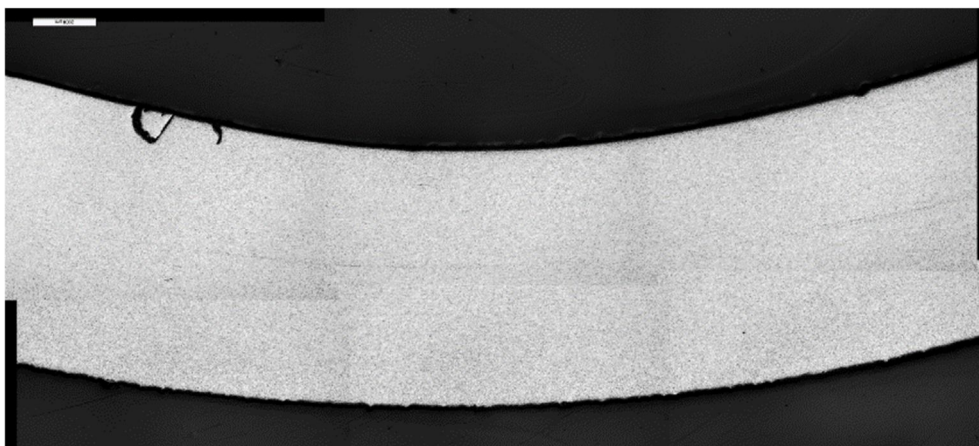


Kuva 50. Kemi 3 jättöpäädyn sisäpinnan oksidikerroksen koostumus (paino -%)



Kuva 51. Kemi 3 jättöpäädyn ulkopinnan oksidikerroksen koostumus (paino -%)

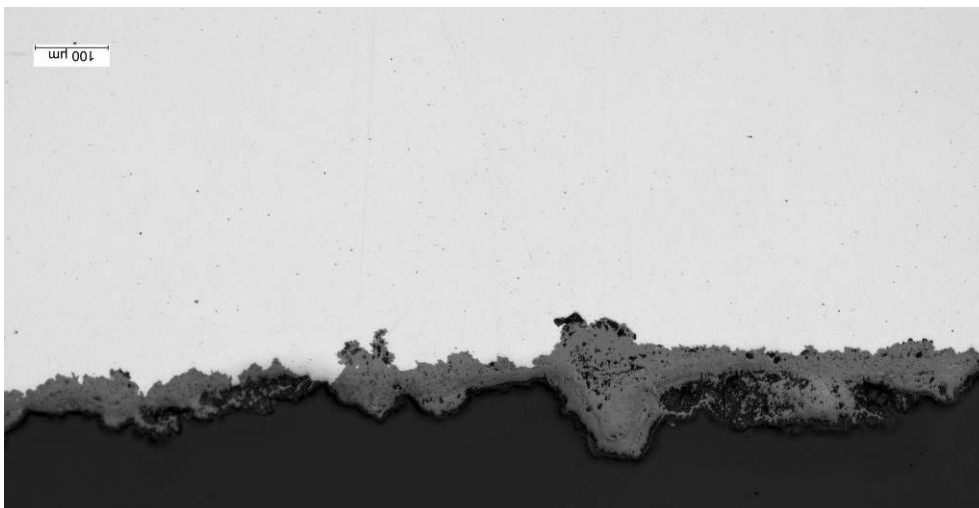
Kemi 5 sulakourun pohjalta tehdystä poikkileikkausnäytteestä havaittiin säröjä. Yksi yksittäinen noin 750 µm sekä pienempiä, joiden syvyys oli noin 50 - 100 µm. Säröjä oli harvemmassa kuin Kemi 3 sulakourun pohjalla. Säröjen sisällä havaittiin oksidi/korroosiotuotetta. Kourun pohjalla sisäpinnalla havaittiin noin 75 µm paksu oksidikerros. Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 52 - Kuva 55).



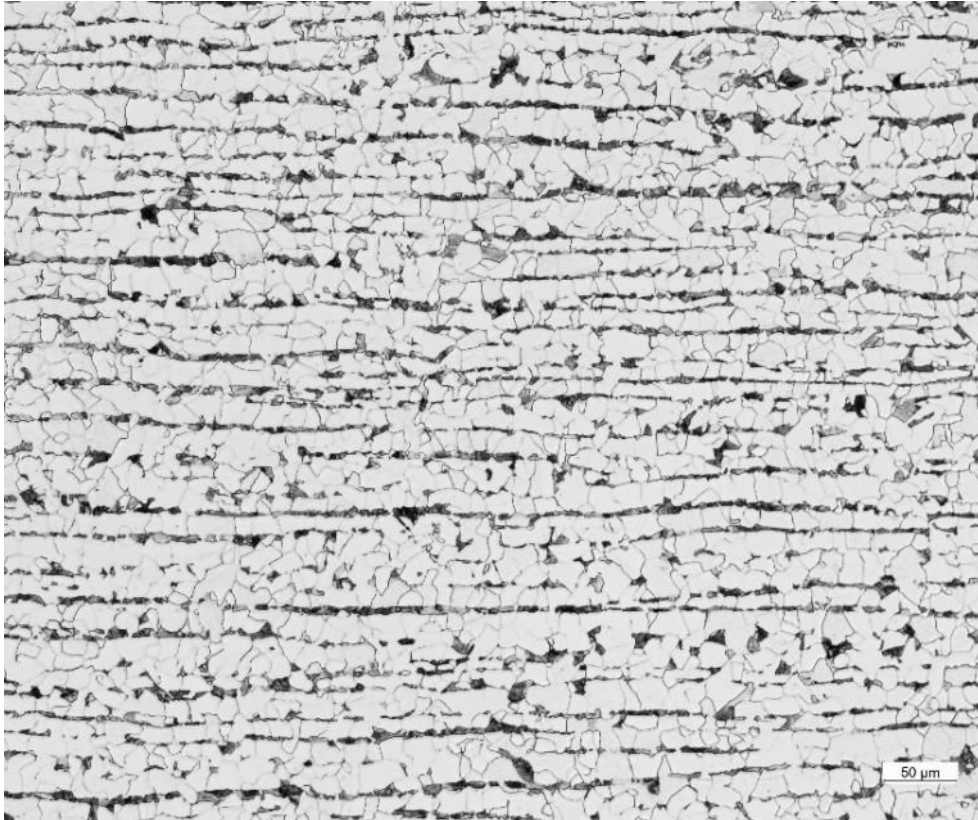
Kuva 52. Kemi 5 poikkileikkaus kourun pohjalta, sisäpinta (vesikierronpuoleinen pinta) alhaalla



Kuva 53. Kemi 5 särö kourun pohjan ulkopinnalla

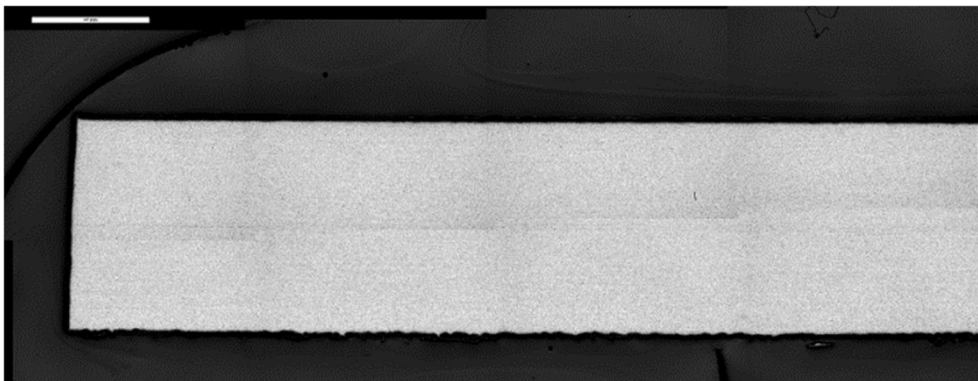


Kuva 54. Kemi 5 särö kourun pohjan sisäpinta (vesikierron puoleinen pinta)

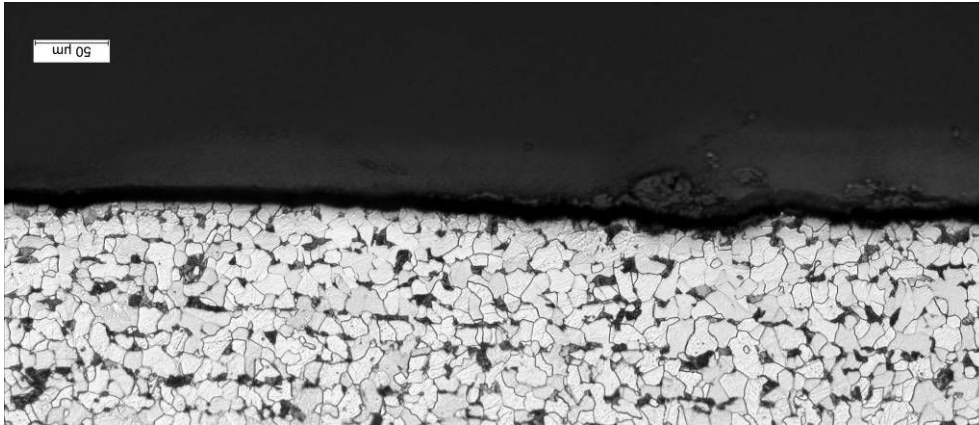


Kuva 55. Kemi 5 mikrorakenne kourun pohjalta

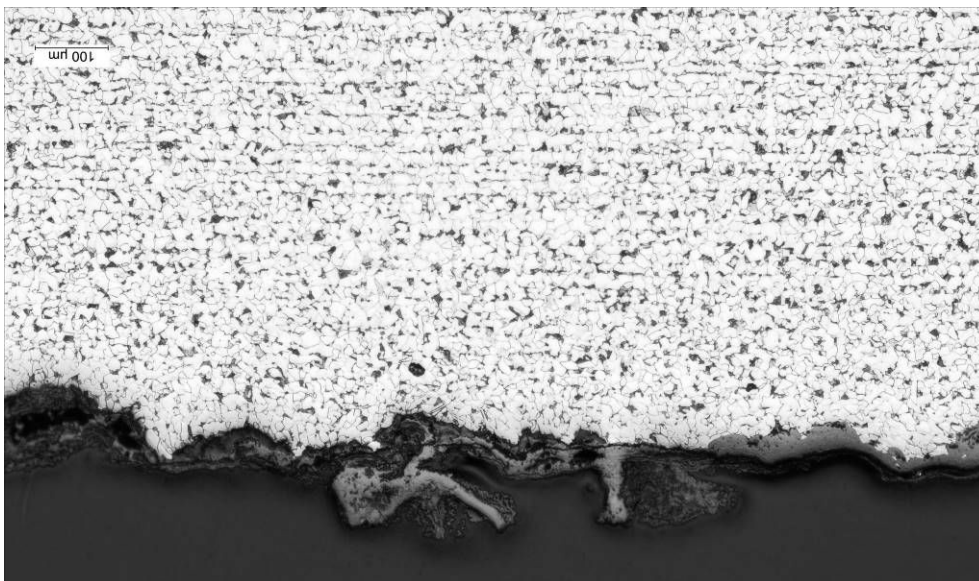
Kemi 5 sulakourun seinältä tehdystä poikkileikkausnäytteestä ei havaittu säröjä. Ulkopinta oli tasainen ja siinä havaittiin paikoitellen sulajäämiä. Pohjalla sisäpinnalla havaittiin noin 50 µm paksu oksidikerros. Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä ollut havaittavissa lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 56 - Kuva 59).



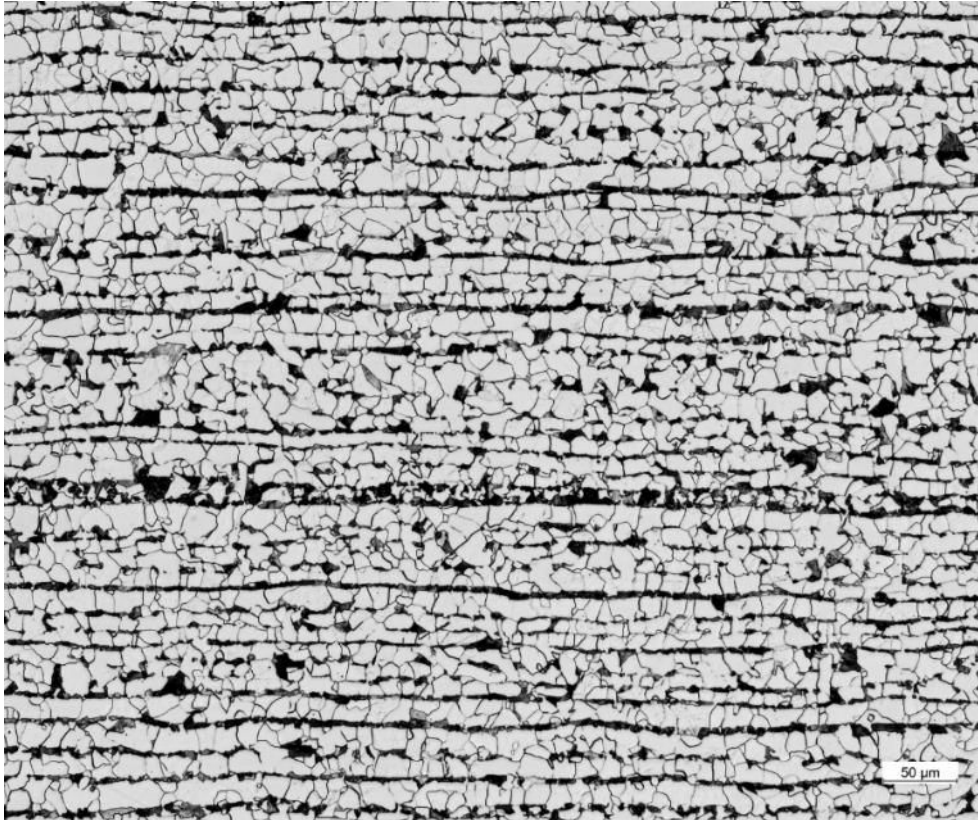
Kuva 56. Kemi 5 poikkileikkaus seinämältä, kourun sisäpinta (vesikierron puoleinen pinta) alhaalla



Kuva 57. Kemi 5 seinämän ulkopinta



Kuva 58. Kemi 5 seinämän sisäpinnan (vesikierron puoleinen pinta) oksidi

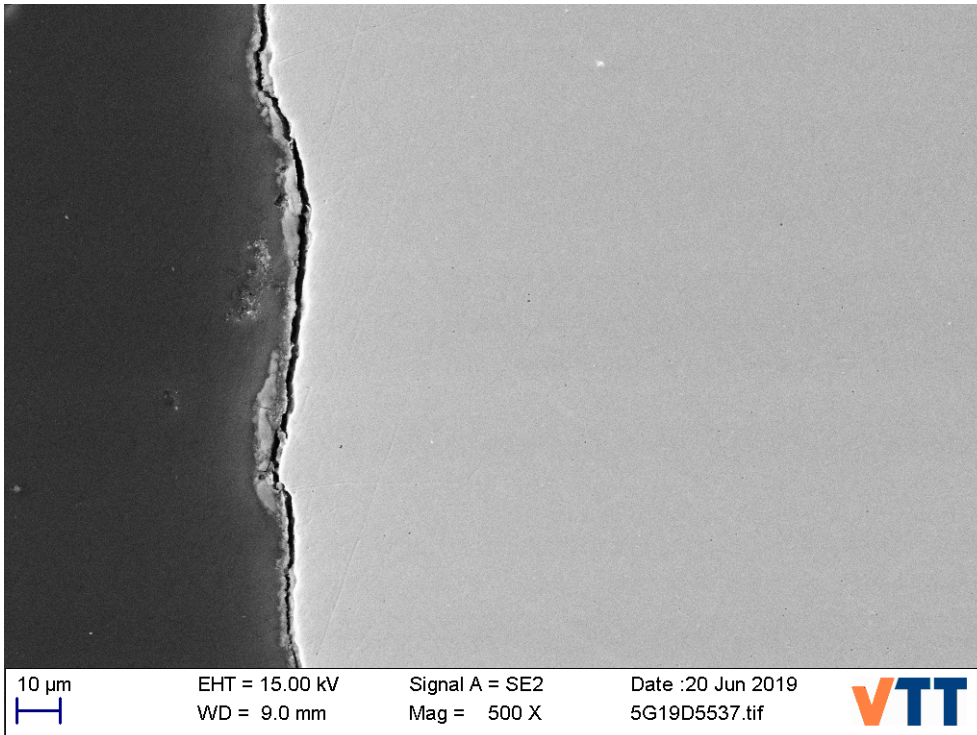


Kuva 59. Kemi 5 mikrorakenne kourun seinämältä

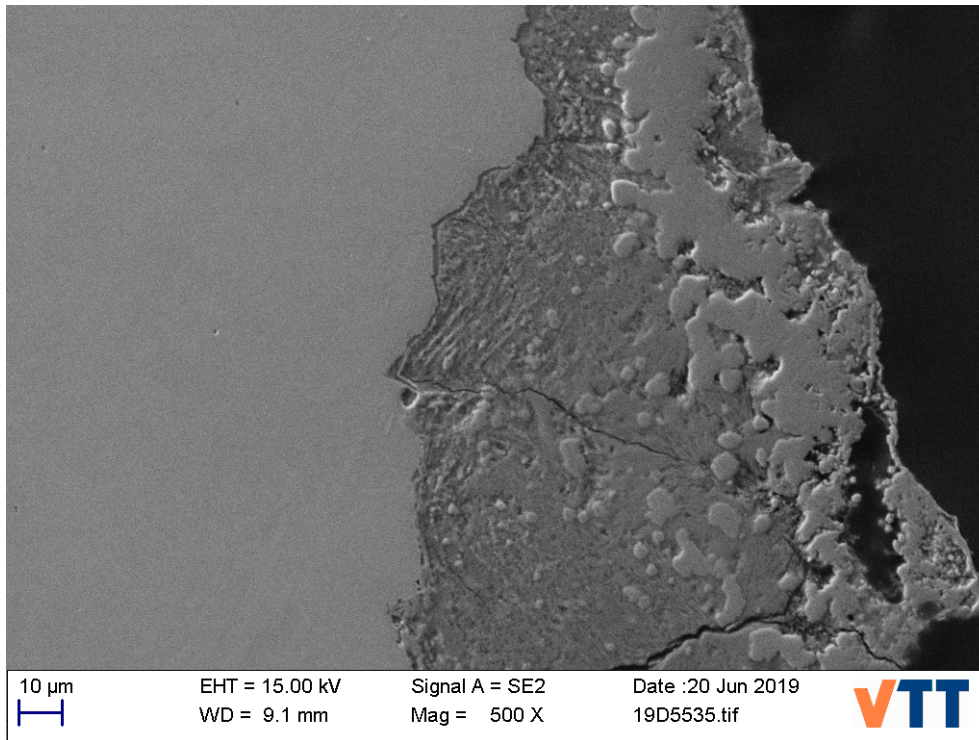
Kemi 5 sulakourun jättöpäädystä tehdystä poikkileikkausnäytteestä ei havaittu kuoppamaista syöpymää. Ulkopinta oli hyvin tasainen ja sen pinnalla oli vain paikoitellen ohut oksidi/korroosiotuote kerros, joka sisälsi happea, fluoria, natriumia, magnesiumia, alumiinia, piitä, rikkiä, kaliumia, kalsiumia, kromia, rautaa, nikkeliä ja molybdeenia (Kuva 64). Tällä kohden sisäpinnalla havaittiin noin 80 μm paksu oksidikerros, joka koostui hapesta, rikistä, mangaanista ja raudasta (Kuva 65). Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen, eikä siinä havaittu lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista muutosvyöhykkeen ulkopuolella (Kuva 60 - Kuva 63).



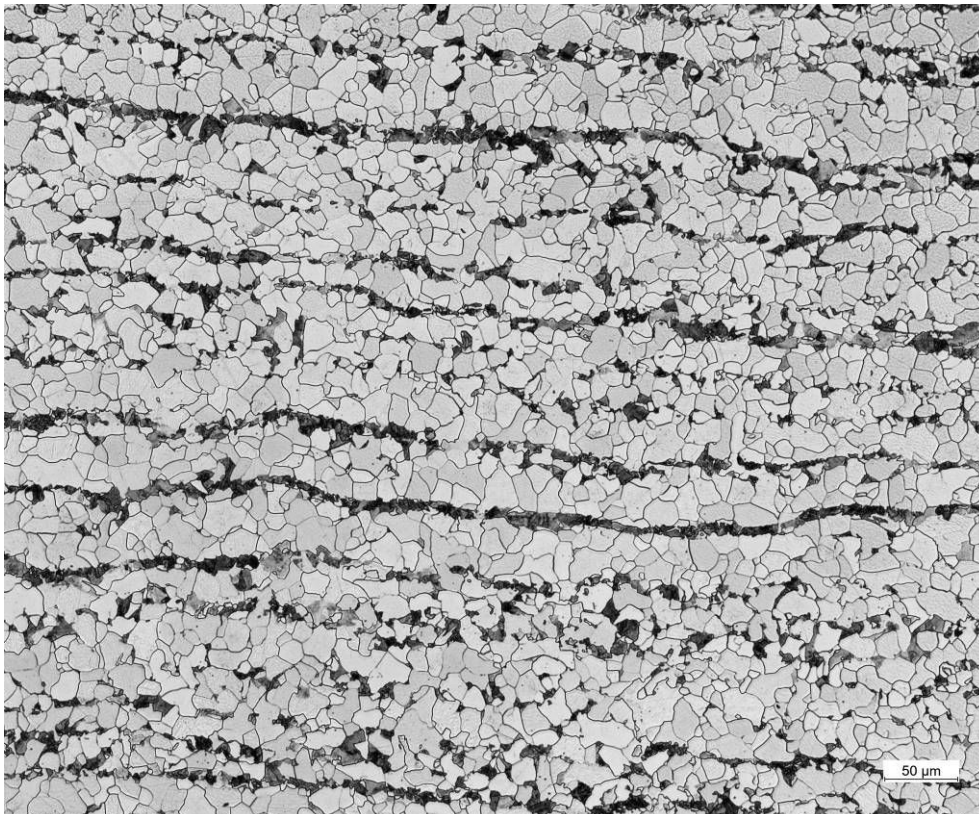
Kuva 60. Kemi 5 jättöpäädyn poikkileikkaus



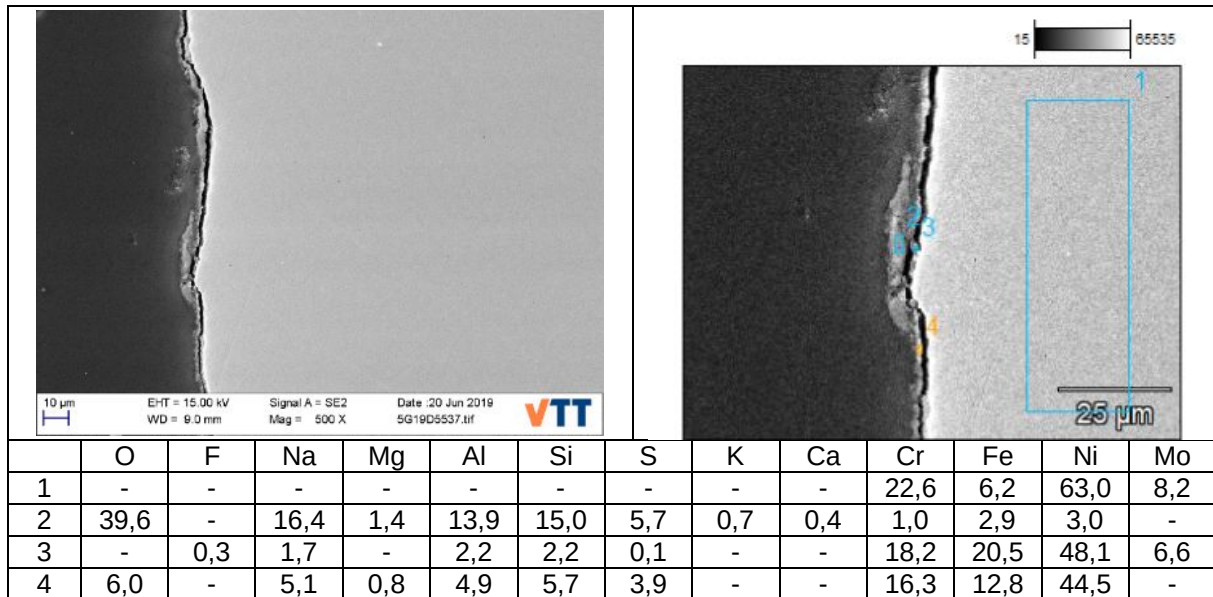
Kuva 61. Kemi 5 jättöpäädyn ulkopinta



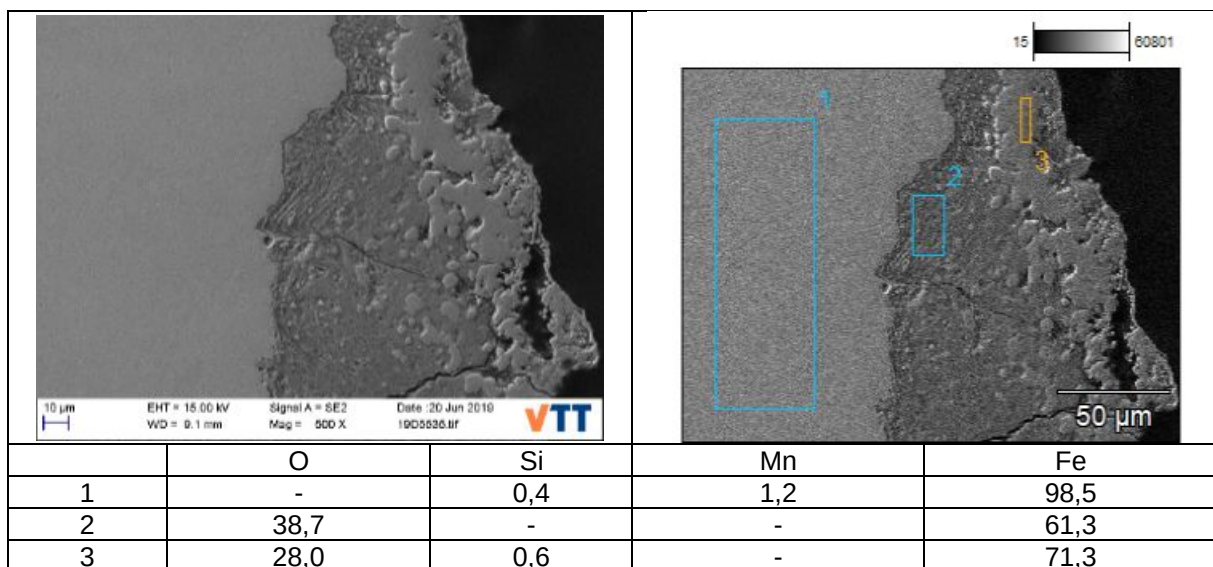
Kuva 62. Kemi 5 jättöpäädyn sisäpinnan oksidi



Kuva 63. Kemi 5 jättöpäädyn mikrorakenne

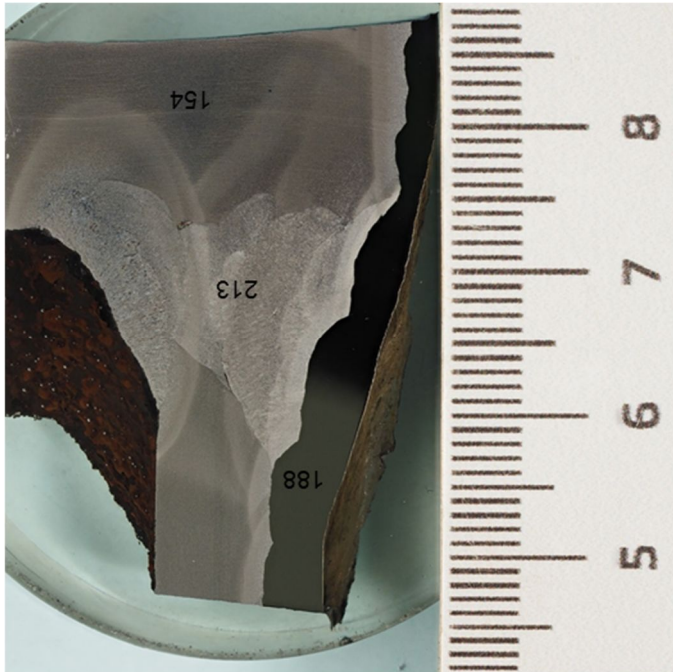


Kuva 64. Kemi 5 jättöpäädyn ulkopinnan oksidikerroksen koostumus (paino-%)



Kuva 65. Kemi 5 sisäpinnan oksidikerroksen koostumus (paino -%)

Kemiallisten analyysien lisäksi Kemi 5 sulakourun jättöpään poikkileikkauksesta määritettiin kovuudet perusaineelle oli 188 ± 12 HV10 ja pinnoitteelle 154 ± 5 HV10, muutosvyöhykkeellä taitekohdassa kovuus oli selvästi suurempi, 213 ± 13 HV10 (Kuva 66).



Kuva 66. Kovuusmittauksien kohdat Kemi5 sulakourulle

3.5 Kotkamills

Tutkimuksiin toimitettiin oikea ja vasen sulakouru, tästä eteenpäin Kotkamills oikea ja Kotkamills vasen (Kuva 67 ja Kuva 68). Vasemmasta kourusta oli irrotettu pala ennen toimitusta. Visuaalisessa tarkastuksessa molemmissa kouruissa havaittiin runsaasti säröjä seinämällä.



Kuva 67. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Kotkamills oikea)



Kuva 68. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Kotkamills vasen)

3.6 Kymi

Tutkimuksiin toimitettiin sulakourut 6 ja 7, tästä eteenpäin Kymi 6 ja Kymi 7 (Kuva 67 ja Kuva 68). Visuaalisessa tarkastuksessa kummassakaan kourussa ei havaittu säröjä. Kymi 6 kourussa havaittiin jättöpäädyssä syöpymäkuoppia pinnoitteessa sekä perusaineessa. Tämän lisäksi kouruosan perusaine oli hieman syöpynyt pinnoiterajapinnassa (Kuva 69). Kymi 7 sulakourussa oli jättöpäädyssä nähtävissä pieniä syöpymäkuoppia (Kuva 70).



Kuva 69. Sulakouru Kymi 6



Kuva 70. Sulakouru Kymi 7

3.7 Oulu

Tutkimukseen toimitettiin kourut 1 ja 4, tästä lähtien Oulu 1 ja Oulu 4 (Kuva 71 - Kuva 73). Visuaalisessa tarkastuksessa havaittiin kourussa Oulu 4 säröjä seinämällä ja kourussa Oulu 1 jättöpäässä syöpymää.



Kuva 71. Tutkimuksiin toimitettu sulakouru, Oulu 1

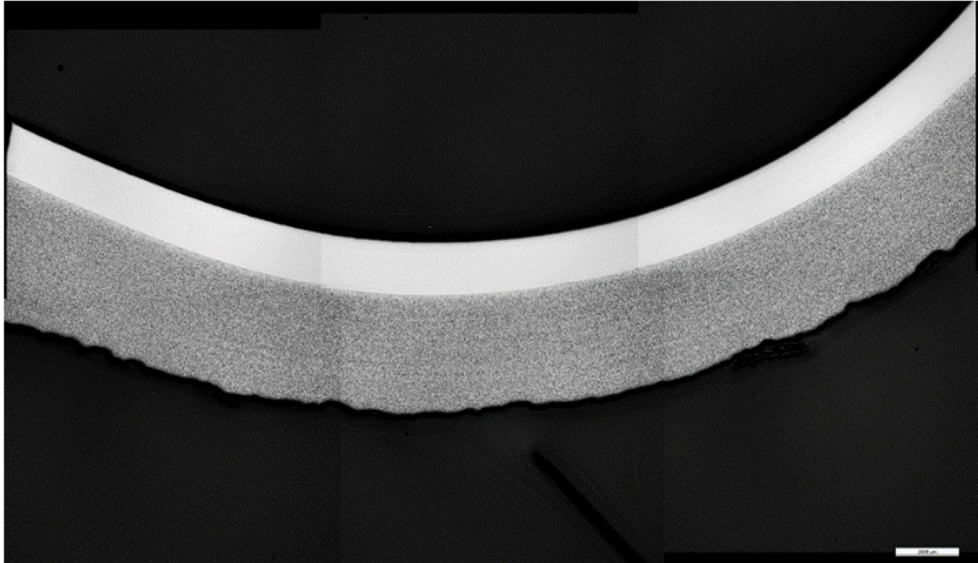


Kuva 72. Oulu 1 jättöpäädyn alapinta

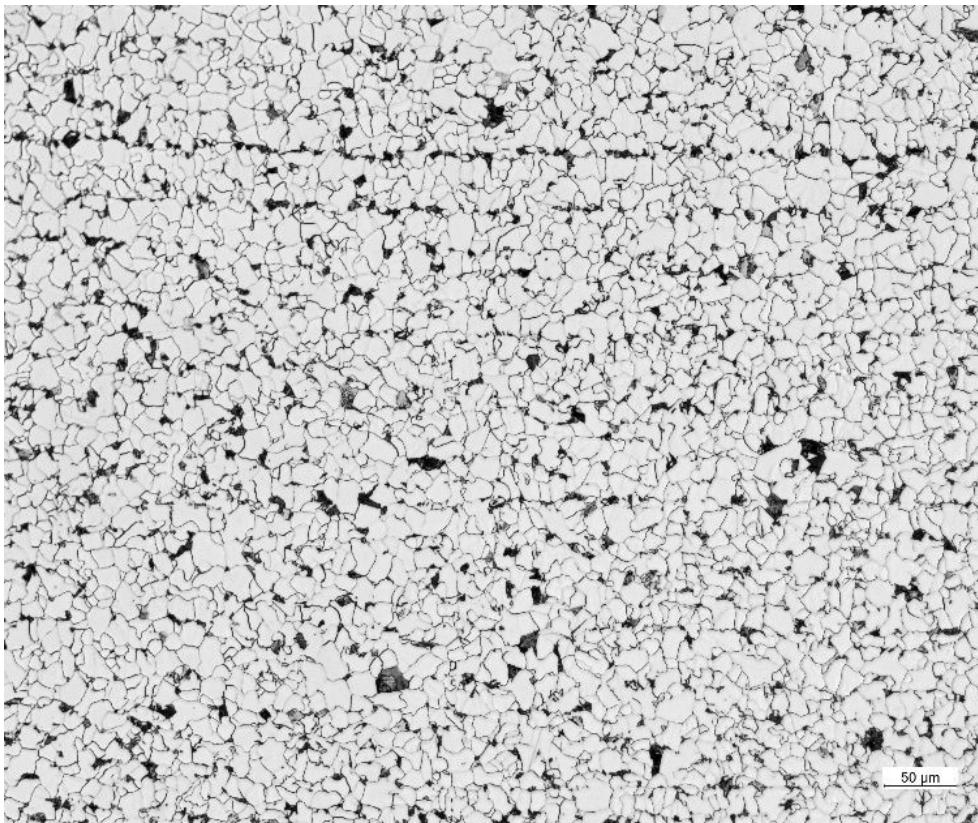


Kuva 73. Tutkimuksiin toimitettu sulakouru, Oulu 4

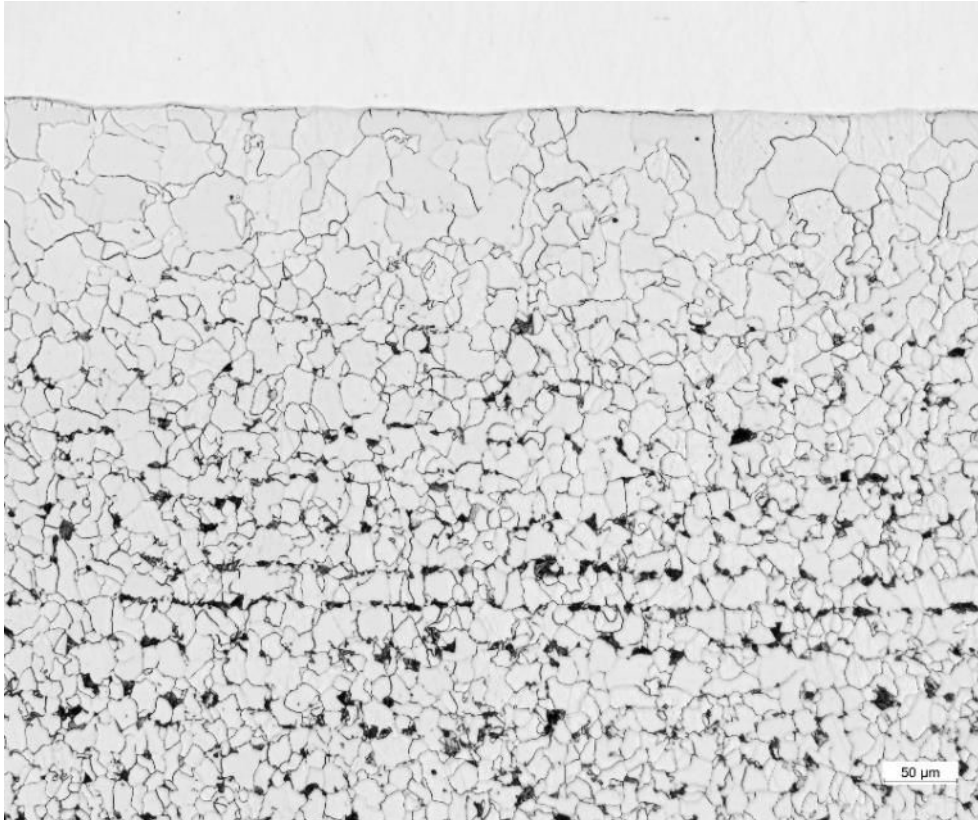
Oulun sulakouruille tehtiin tarkempi tutkimus. Oulu 1 sulakourun pohjan poikkileikkaus ja mikrorakennekuvat on esitetty Kuva 74 - Kuva 76. Kourun pohjalla mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista. Oksidikerrosta ei kourun pohjalla ollut <20 mm paksu ja pinnoite-perusainerajapinnalla oli havaittavissa noin 140 mm paksuinen hiilenkatokerros.



Kuva 74. Oulu 1 poikkileikkaus kourun pohjalta, sisäpinta (vesikierron puoleinen pinta) alhaalla

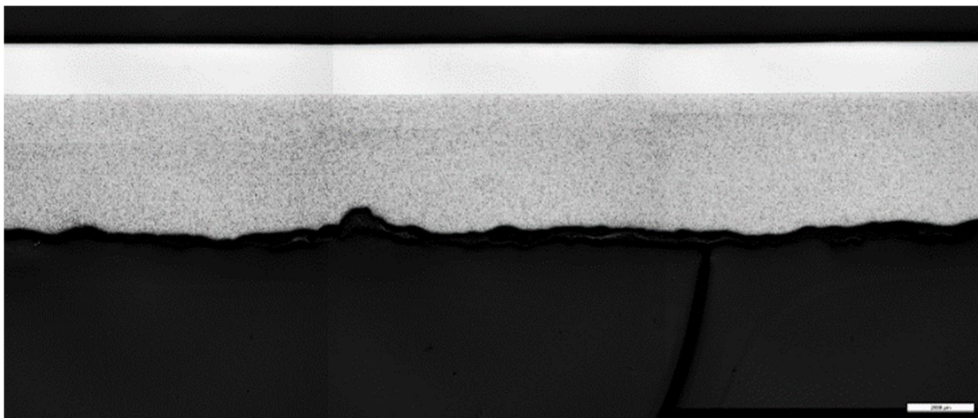


Kuva 75. Oulu 1 perusaineen mikrorakenne kourun pohjalta

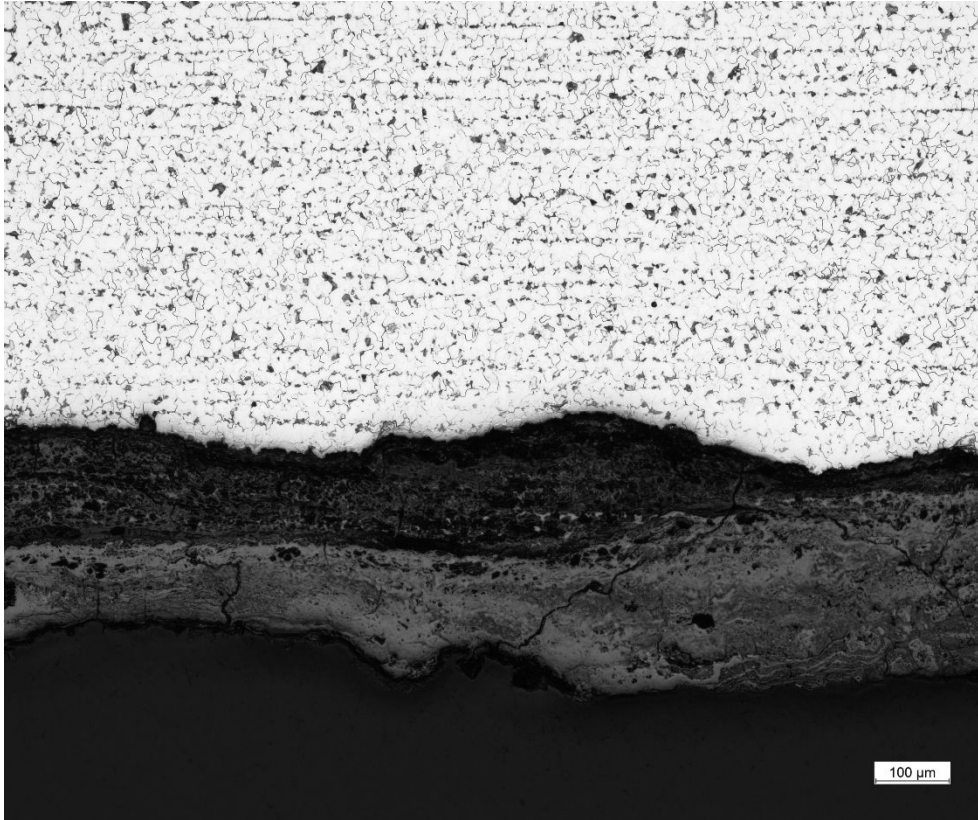


Kuva 76. Oulu 1 pinnoite-perusainerajapinta kourun pohjalla

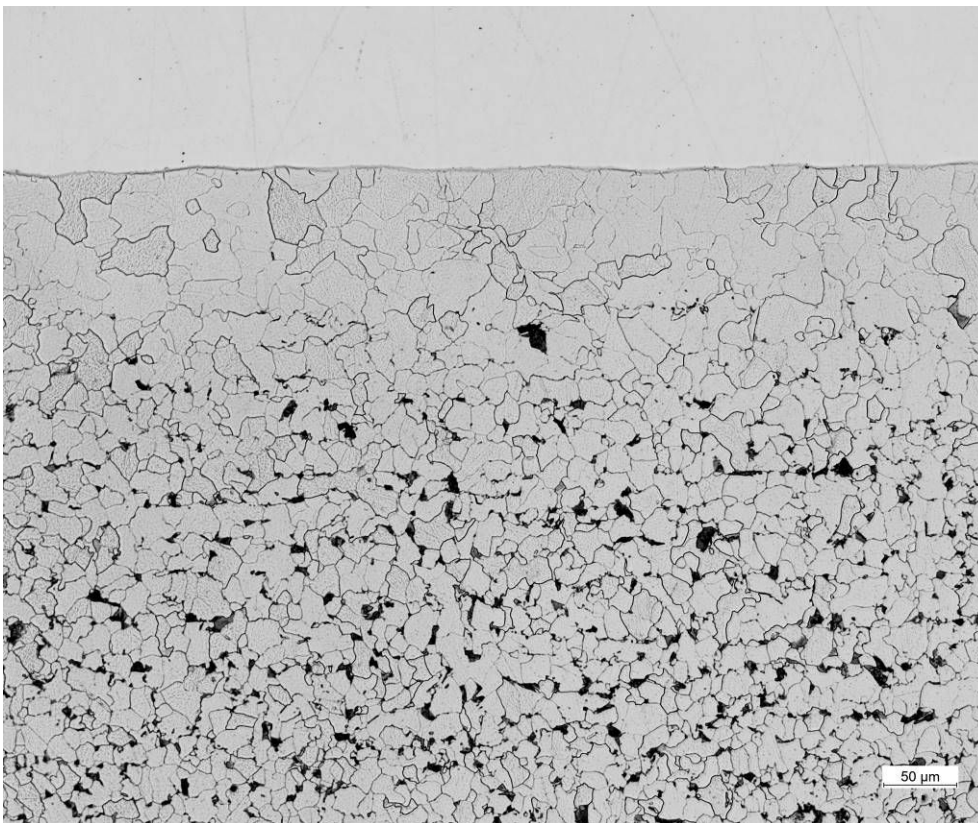
Oulu 1 sulakourun seinältä tehdystä poikkileikkausnäytteestä ei havaittu säröjä. Ulkopinta oli tasainen ja siinä havaittiin paikoitellen sulajäämiä. Sisäpinnalla (vesipiirin puoleisella pinnalla) havaittiin noin 220 μm paksu oksidikerros. Pinnoite-perusaine rajapinnalla havaittiin noin 80 μm paksu hiilenkatokerros. Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä ollut havaittavissa lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 77 - Kuva 80)



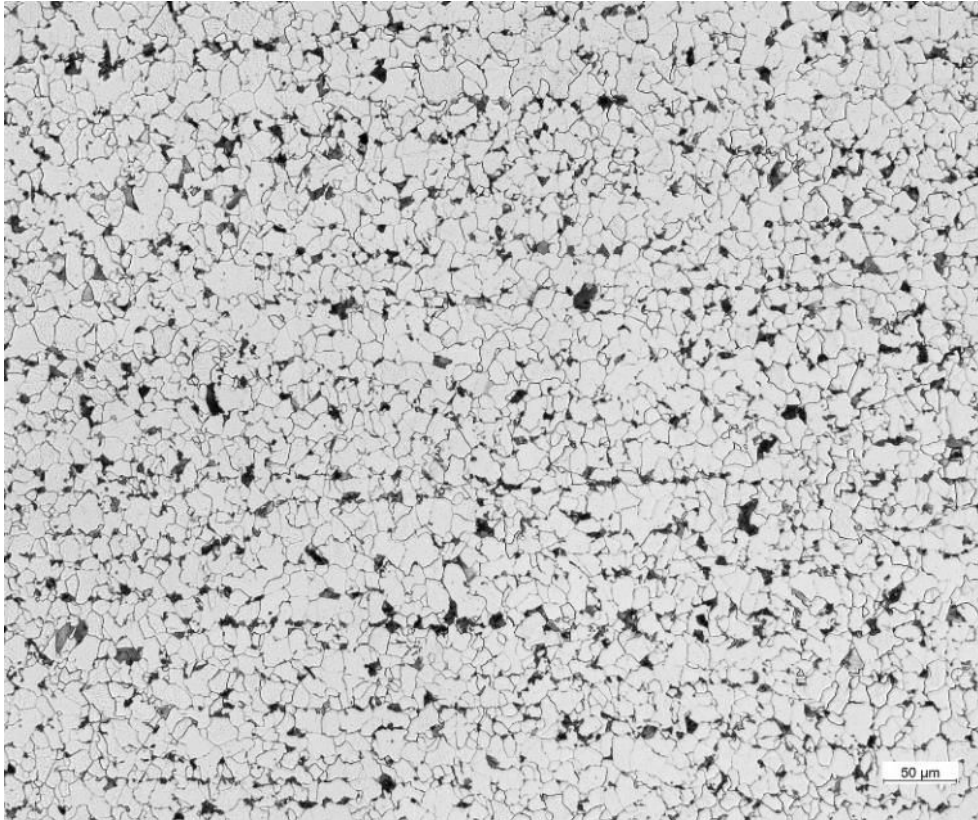
Kuva 77. Oulu 1 seinämän poikkileikkaus, vesipiirin puoleinen (sisäpinta) alhaalla



Kuva 78. Oulu 1 sisäpinnan (vesipiirin puolinen pinta) oksidikerros kourun seinämällä



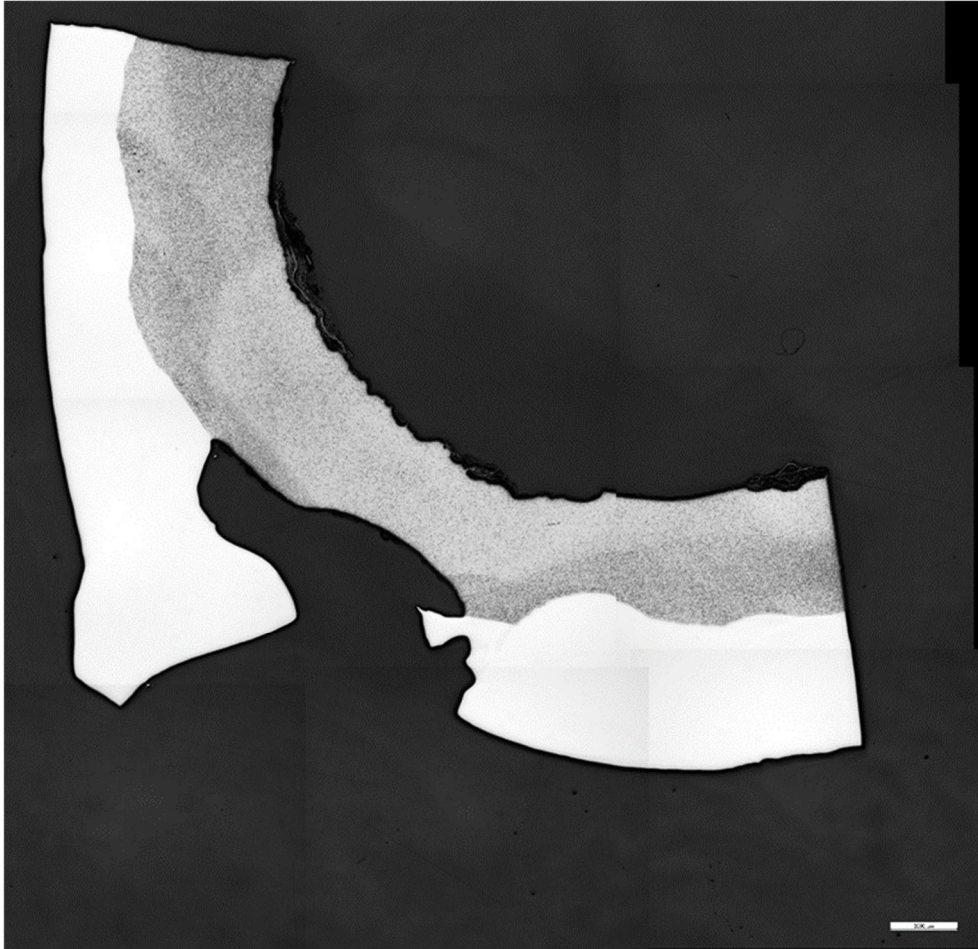
Kuva 79. Oulu 1, pinnoite-perusainerajapinta kourun seinämällä



Kuva 80. Oulu 1, perusaineen mikrorakenne kourun seinämältä

Oulu 1 sulakourun jättöpäädystä tehdystä poikkileikkausnäytteessä havaittiin suuri kuoppamainen syöpymä. Syöpymäkuopan havaittiin yltävän reilusti perusaineen puolelle ja perusaineen pinnalla havaittiin paikoitellen paksuhkoa kerrostumaa, joka sisälsi rikkiä, magnesiumia ja natriumia, normaaleiden teräksen hapettumistuotteiden lisäksi. Pinnoitteen ulkopinta oli hyvin tasainen ja kuopassa pinnoitteen pinnalla oli vain paikoitellen pieniä korroosiotuotekerroksia, joka sisälsi magnesiumia, rikkiä, kaliumia, kalsiumia ja klooria, teräksen normaalien hapettumistuotteiden lisäksi. Tällä kohden sisäpinnalla (vesipiirin puolella) havaittiin noin 260 μm paksu oksidikerros, joka sisälsi normaalien teräksen hapettumistuotteiden lisäksi pieniä määriä rikkiä. Jättöpäädystä kourun perusaineen mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen, eikä siinä havaittu lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista muutosvyöhykkeen ulkopuolella (Kuva 81-Kuva 88).

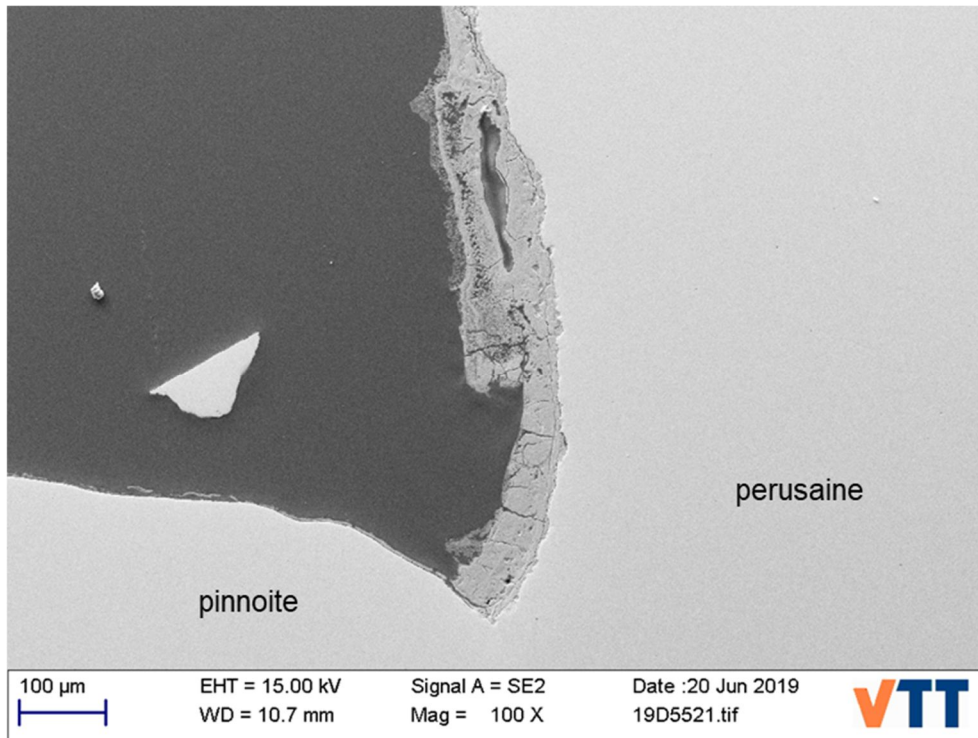
Kemiallisten analyysien lisäksi Oulu 1 sulakourun jättöpään poikkileikkauksesta määritettiin perusaineen kovuudeksi 206 ± 15 HV10 ja pinnoitteen 140 ± 14 HV10.



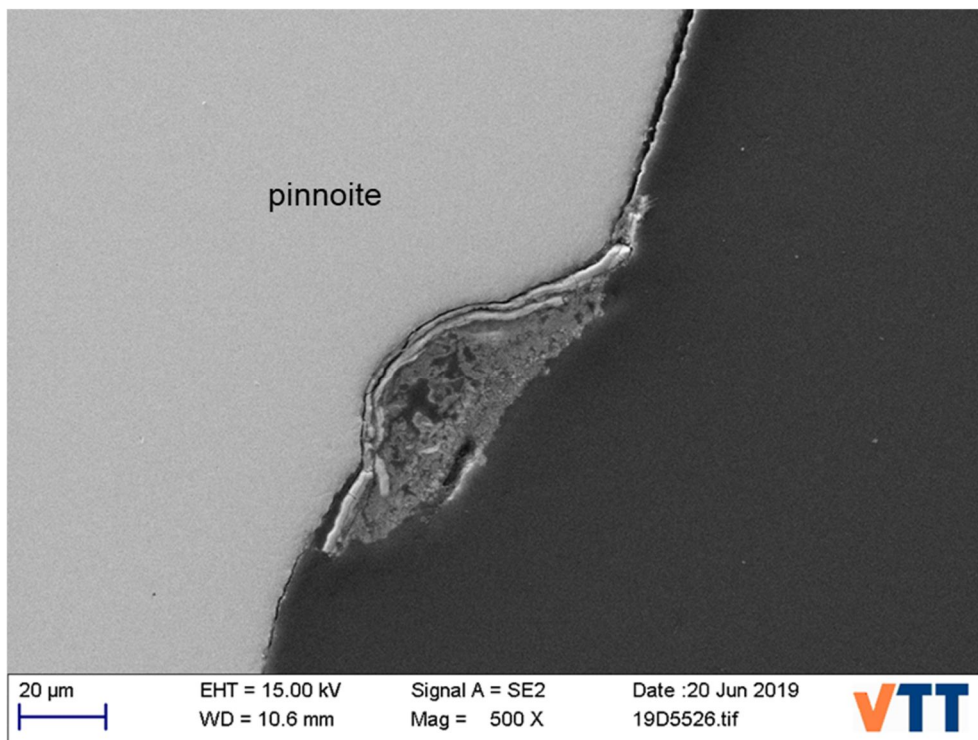
Kuva 81. Oulu1, jättöpäädyn poikkileikkaus



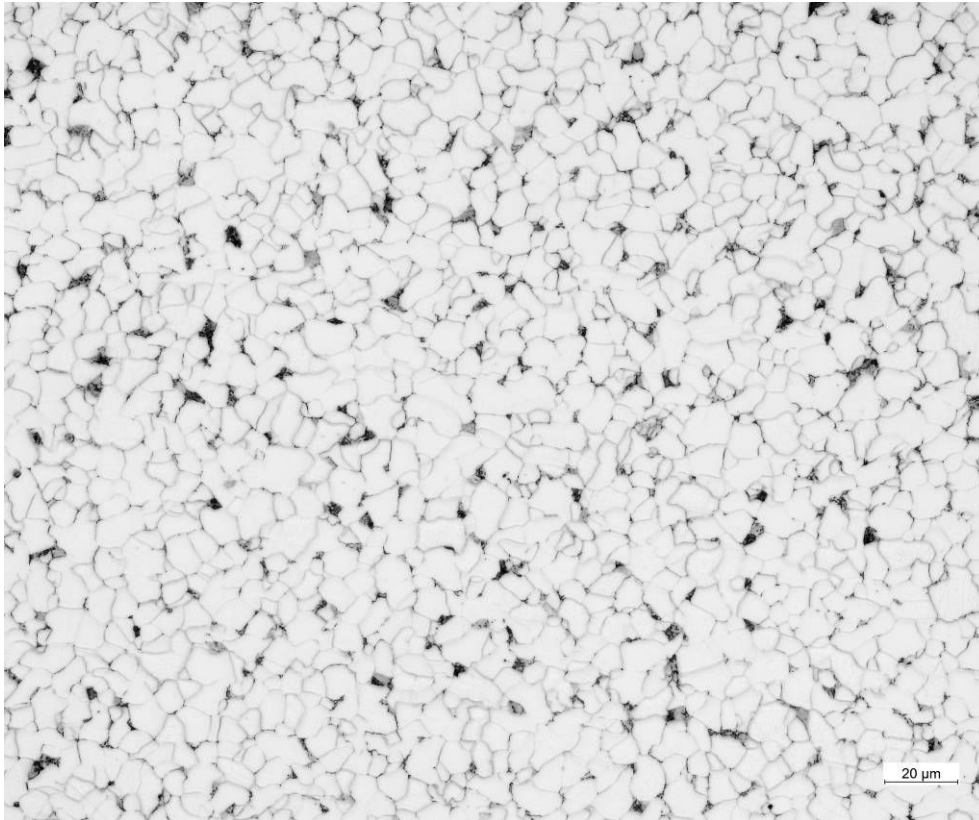
Kuva 82. Yksityiskohta Kuva 81



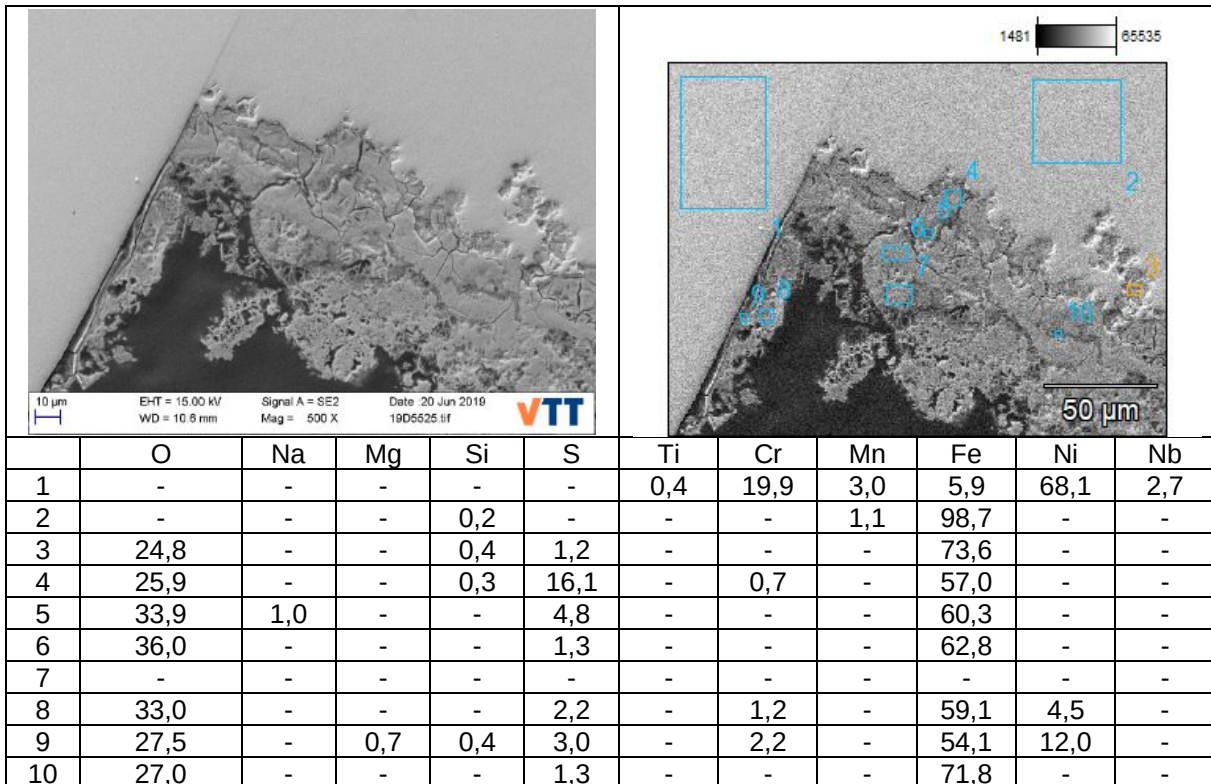
Kuva 83. Oulu1, jättöpäädyn syöpymäkuopan pohjalta



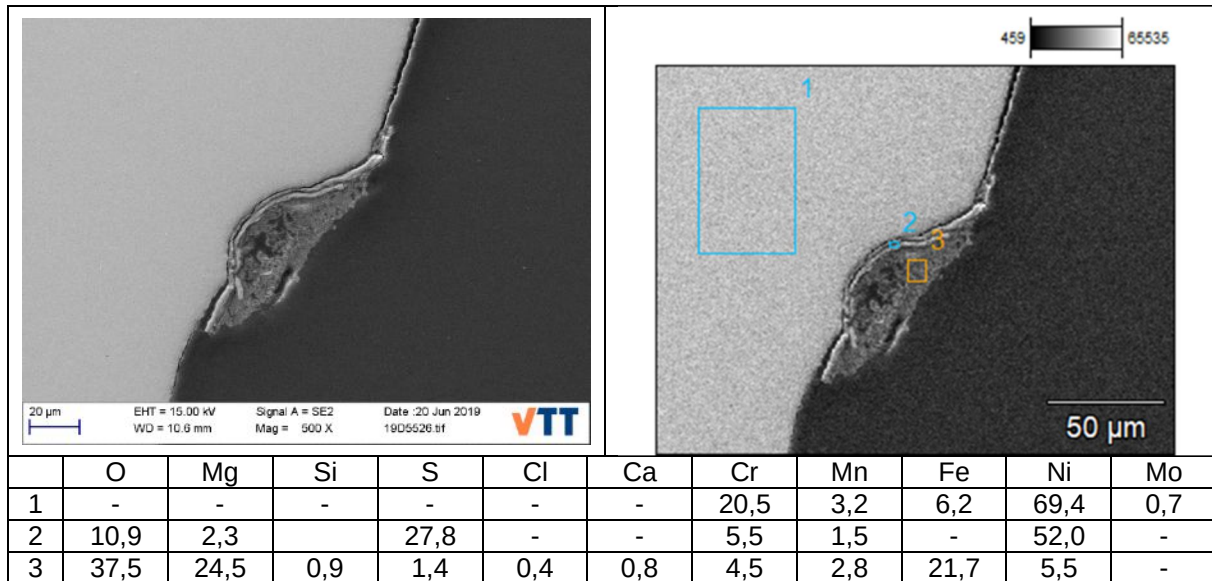
Kuva 84. Oulu1, jättöpäädyn syöpymäkuopasta kerrostumaa pinnoitteen päällä



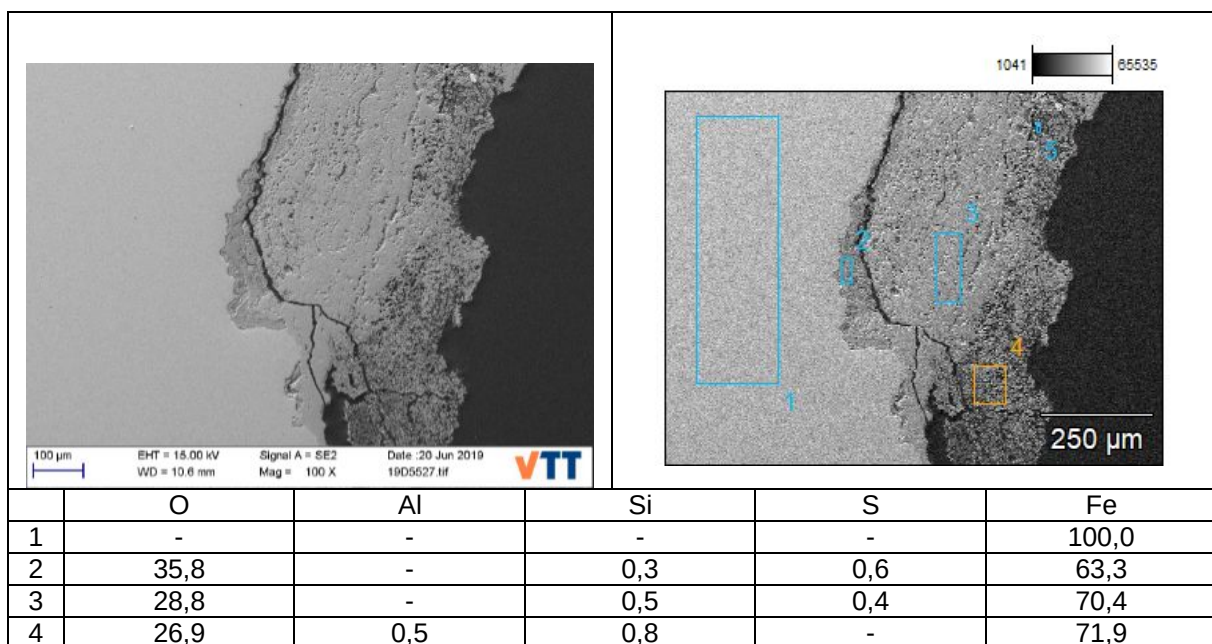
Kuva 85. Oulu 1, jättöpäädyn perusaineen mikrorakenne



Kuva 86. Oulu 1 jättöpäädyn syöpymäkuopan kerrostuman koostumus (paino-%)

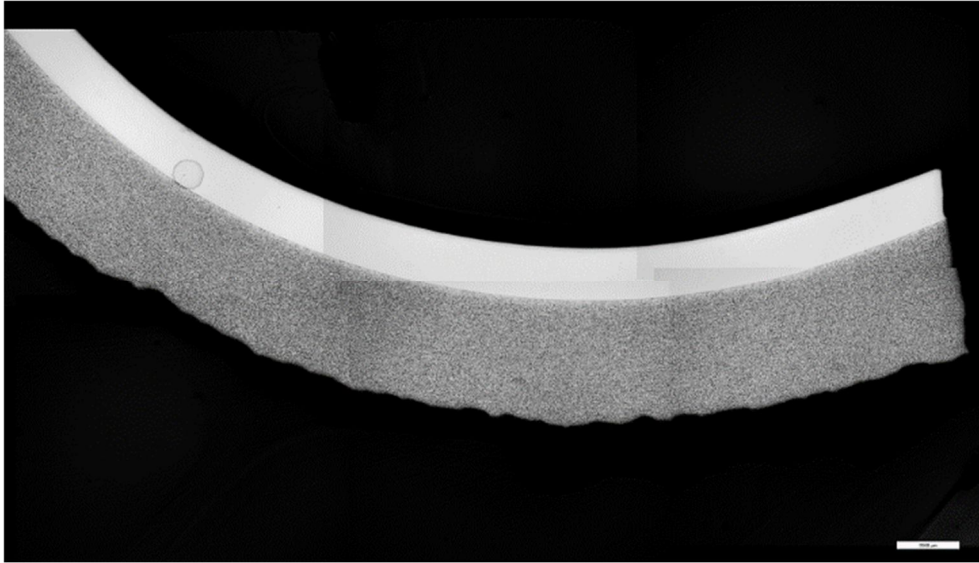


Kuva 87. Oulu 1, jättöpäädyn syöpymäkuopan pinnoiteosan kerrostuman koostumus (paino-%)

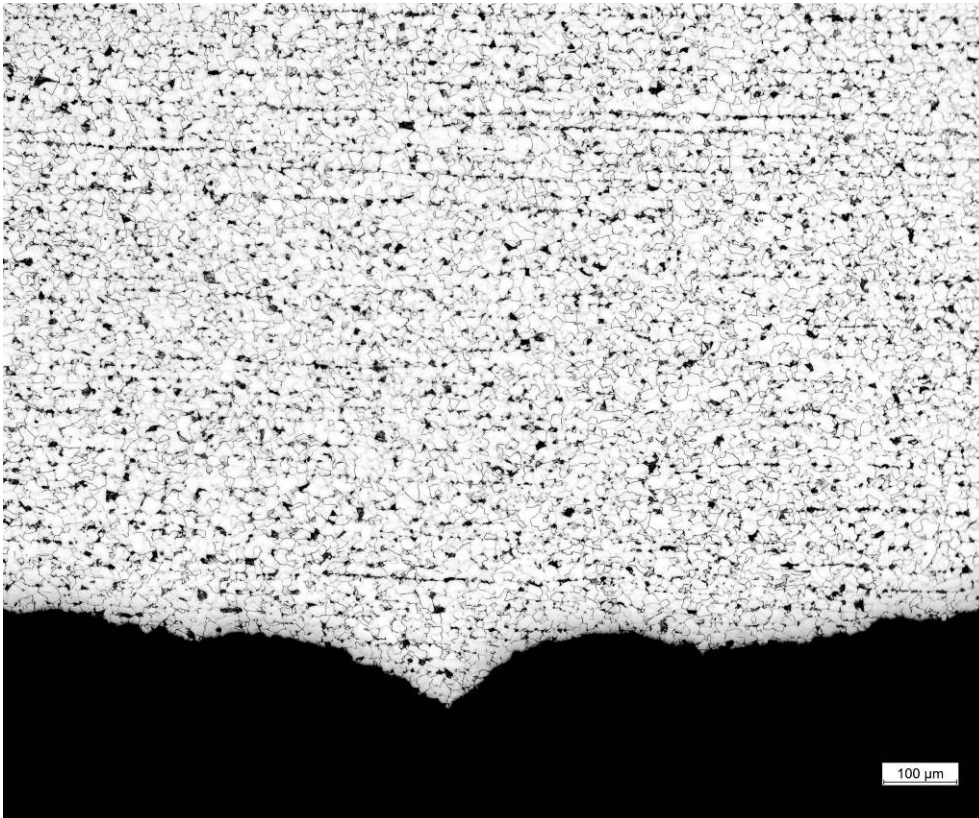


Kuva 88. Oulu 1, jättöpäädyn sisäpinnan oksidikerroksen koostumus (paino-%)

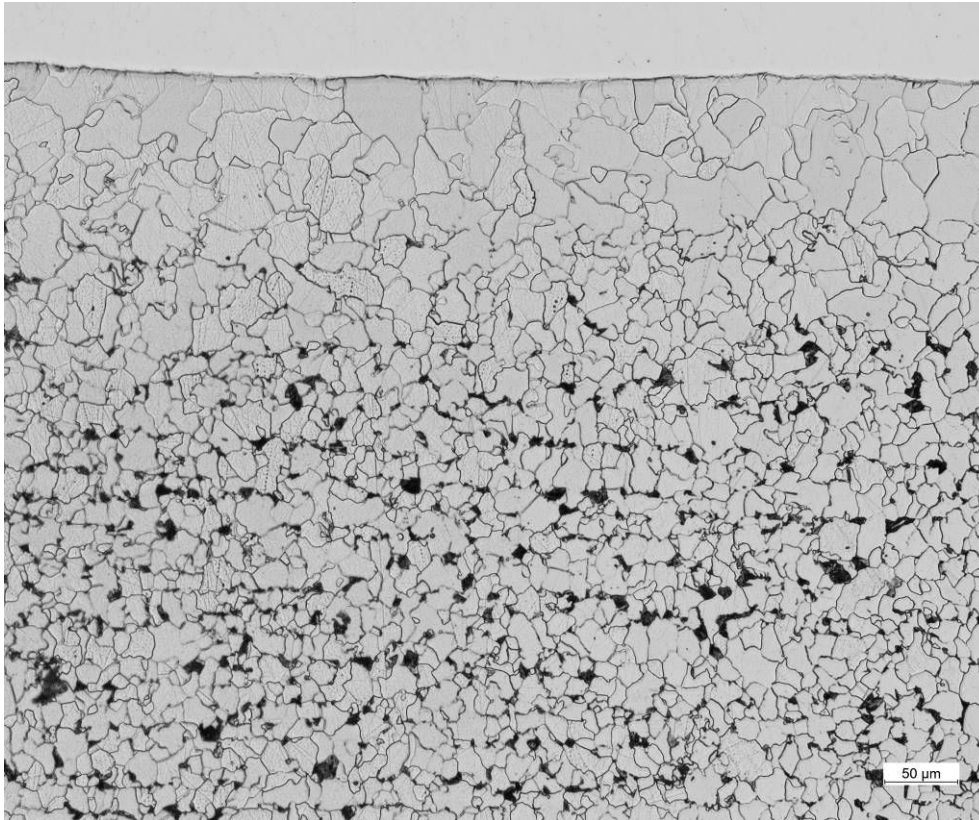
Oulu 4 sulakourun pohjalta tehdystä poikkileikkausnäytteestä ei havaittu säröjä. Ulkopinta oli tasainen ja siinä havaittiin paikoitellen sulajäämiä. Vesikierron puoleisella pinnalla (sisäpinta) ei havaittu merkittävää oksidikerrosta. Pinnoite-perusainerajapinnalla havaittiin noin 120 µm paksu hiilenkatokerros. Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä ollut havaittavissa lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 89 - Kuva 92).



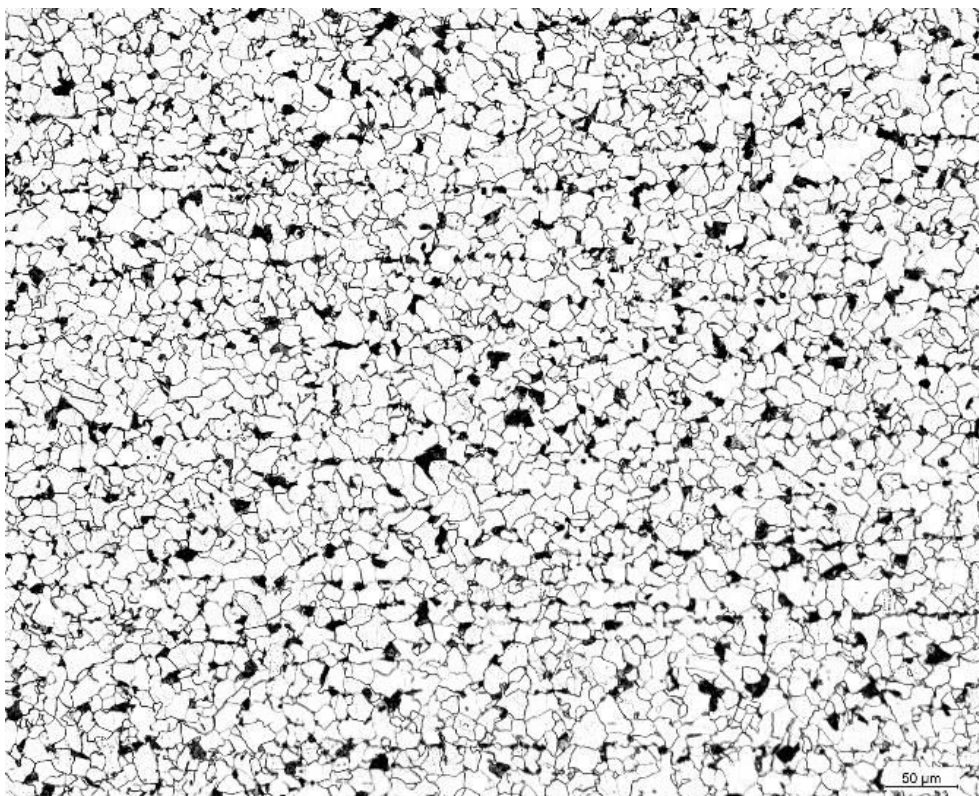
Kuva 89. Oulu 4, kourun pohjan poikkileikkaus, sisäpinta alhaalla



Kuva 90. Oulu 4, sisäpinta (vesipiirin puoleinen pinta) kourun pohjalla



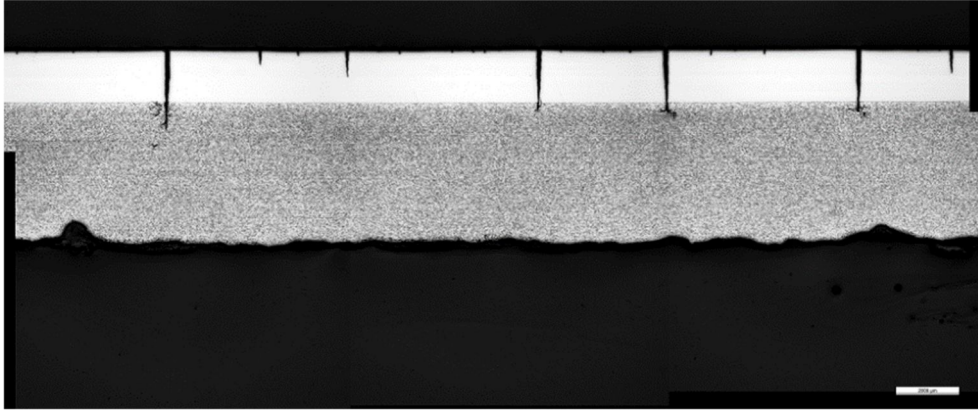
Kuva 91. Oulu 4, pinnoite-perusainerajapinta kourun pohjalla



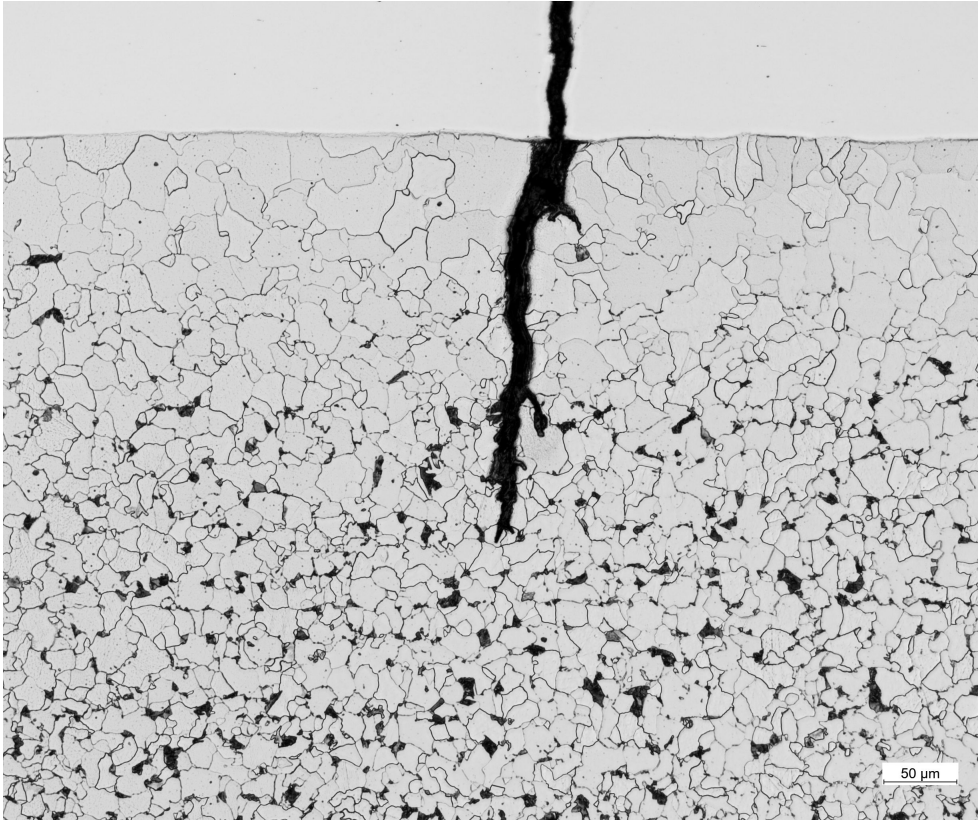
Kuva 92. Oulu 4, perusaineen mikrorakenne kourun pohjalla

Oulu 4 sulakourun seinämältä tehdystä poikkileikkausnäytteestä havaittiin useita säröjä, joista pisimmät ulottuivat pinnoitteen läpi perusaineeseen. Syvimpien, perusaineeseen ulottuvien säröjen syvyys oli yli 2100 µm. Pisimmissä säröissä oli havaittavissa sivusäröjä ja oksidi/korroosiotuote perusaineen puolella. Kourun sisäpinnalla oli yhtenäinen noin 120 µm

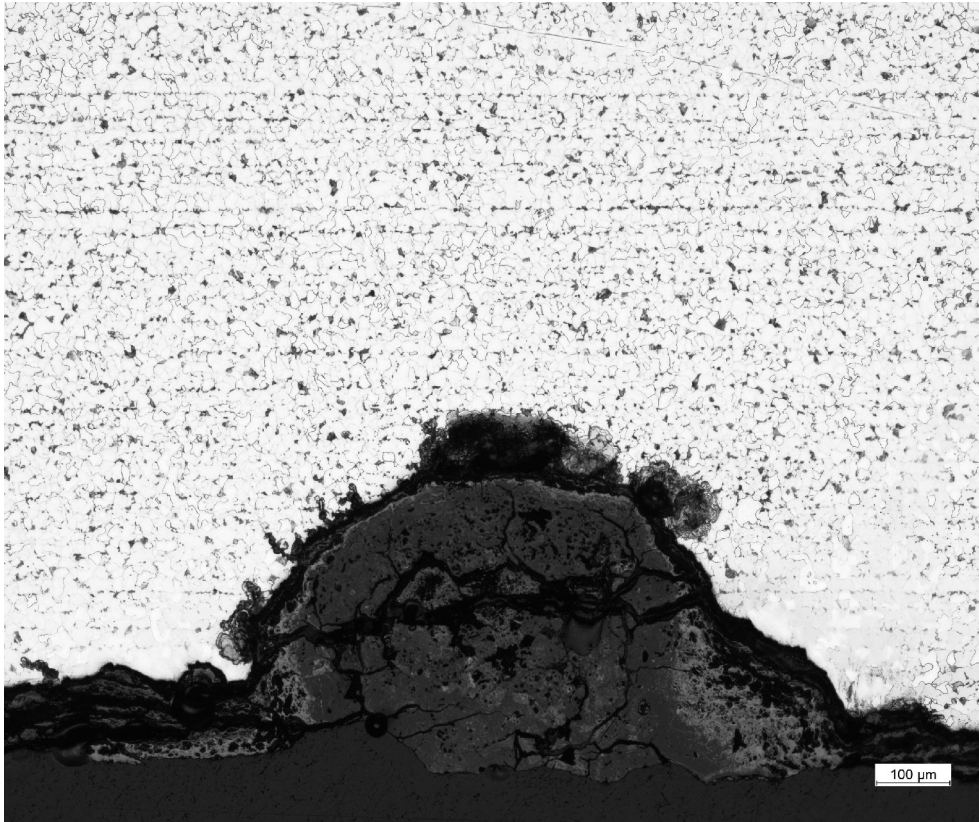
paksu oksidi kerros, minkä lisäksi paikoitellen oli jopa noin 350 µm syviä korroosiokuoppia. Pinnoite-perusaine rajapinnassa havaittiin noin 120 µm paksu hiilenkatokerros. Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 93 - Kuva 96).



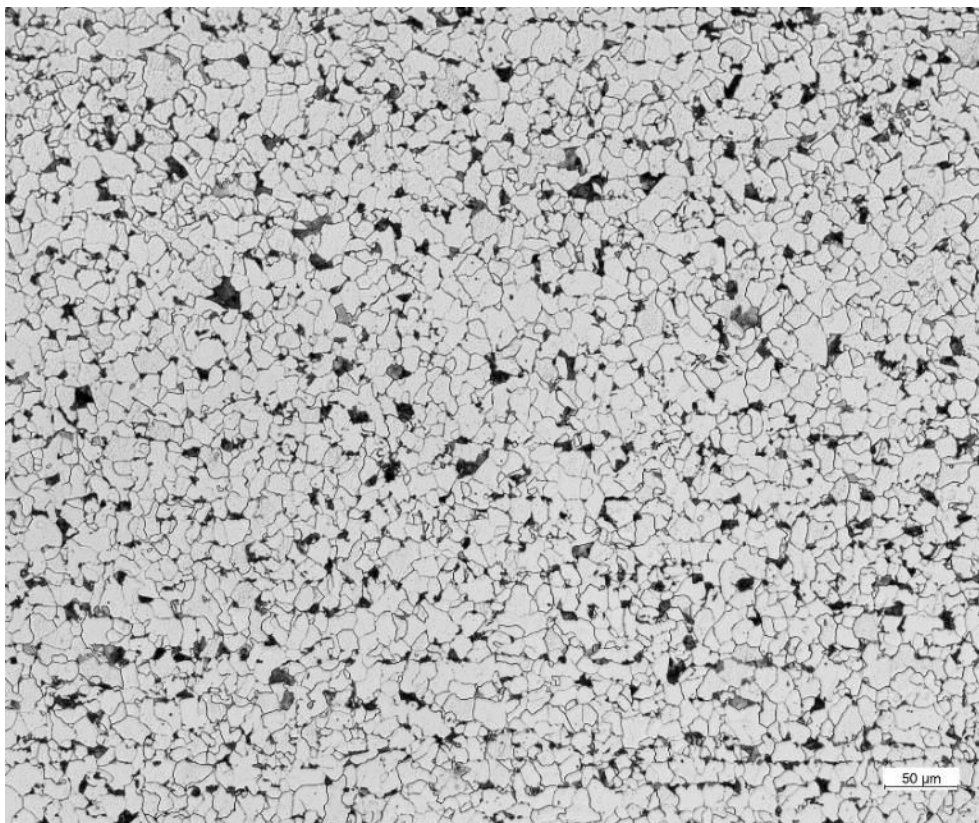
Kuva 93. Oulu 4, seinämän poikkileikkaus. Sisäpinta (vesikierron puoleinen pinta) alhaalla



Kuva 94. Oulu 4, särön eteneminen perusaineeseen



Kuva 95. Oulu 4, sisäpinta kourun seinämällä (syövyte tulvii, otetaan uusi kuva)



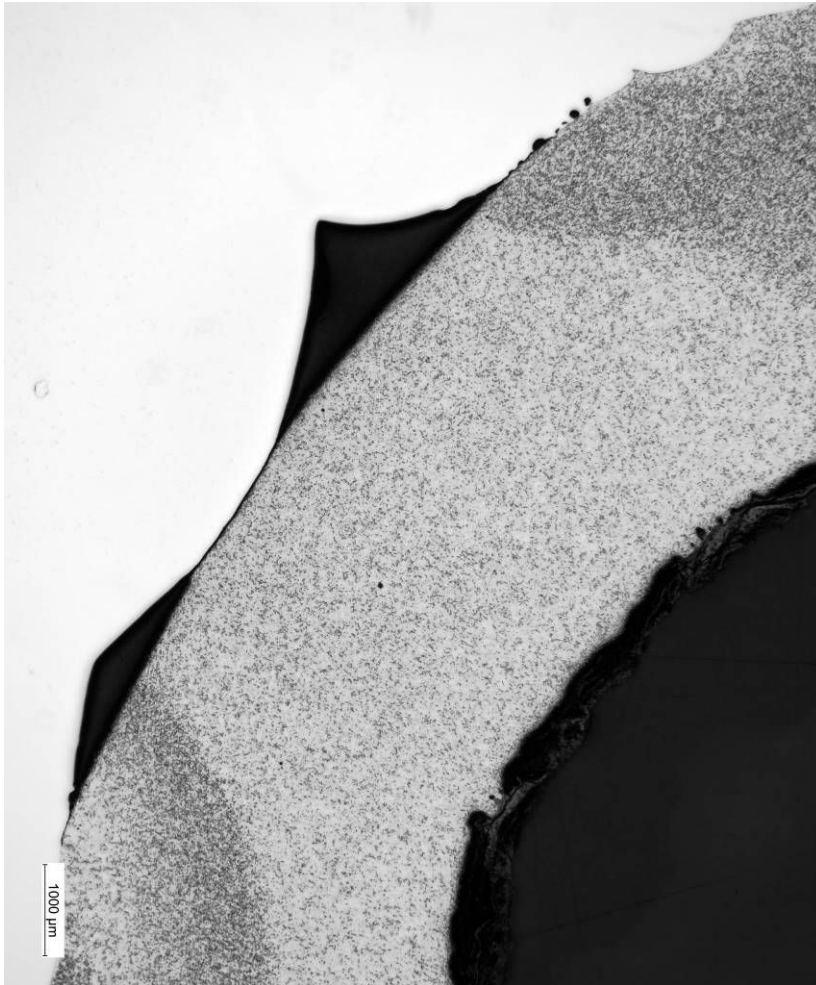
Kuva 96. Oulu 4, perusaineen mikrorakenne kourun seinämällä

Oulu 4 kourun jättöpäädyssä ei havaittu syöpymäkuoppia. Pinnoitteen ja perusaineen välillä havaittiin jyrkimmän taitteen kohdalla valmistuksen aikaista liitoksen puutetta. Pinnoitteen puolella ei havaittu ollenkaan oksidia/kerrostumaa ja kourun vesipiirin puolella (sisäpinnalla)

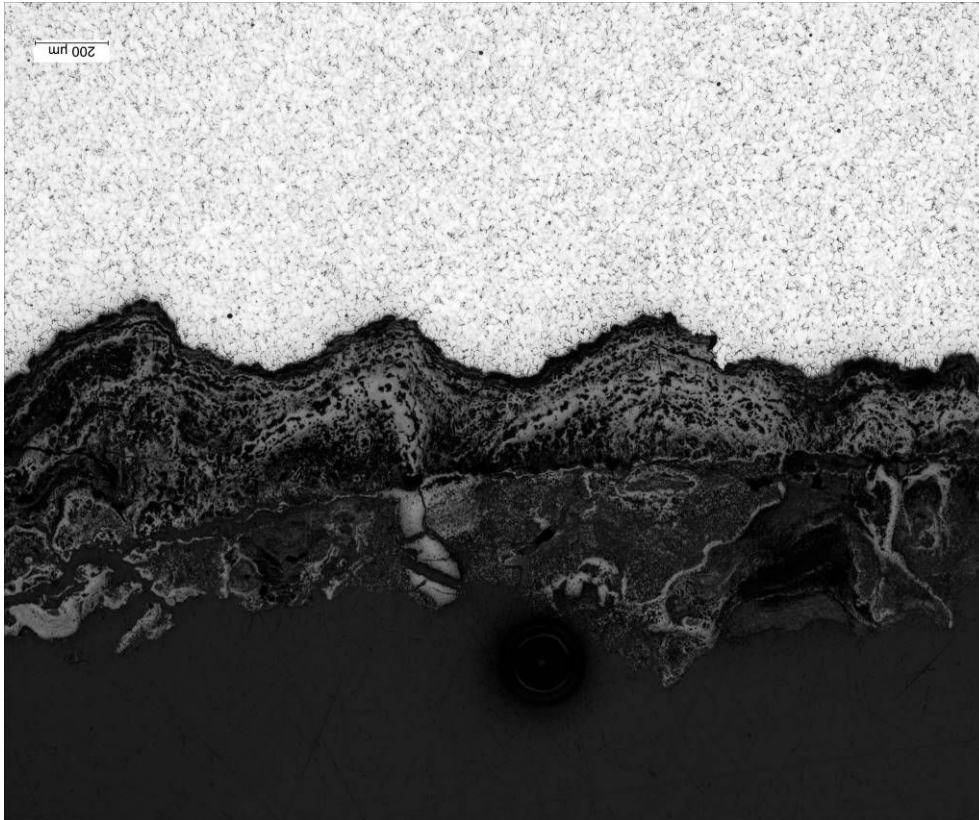
havaittiin paikoitelle jopa noin 430 μm paksu oksidi, joka sisälsi teräkselle tyypillisten hapettumistuotteiden lisäksi pieniä määriä rikkiä ja klooria. Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 97 - Kuva 100).



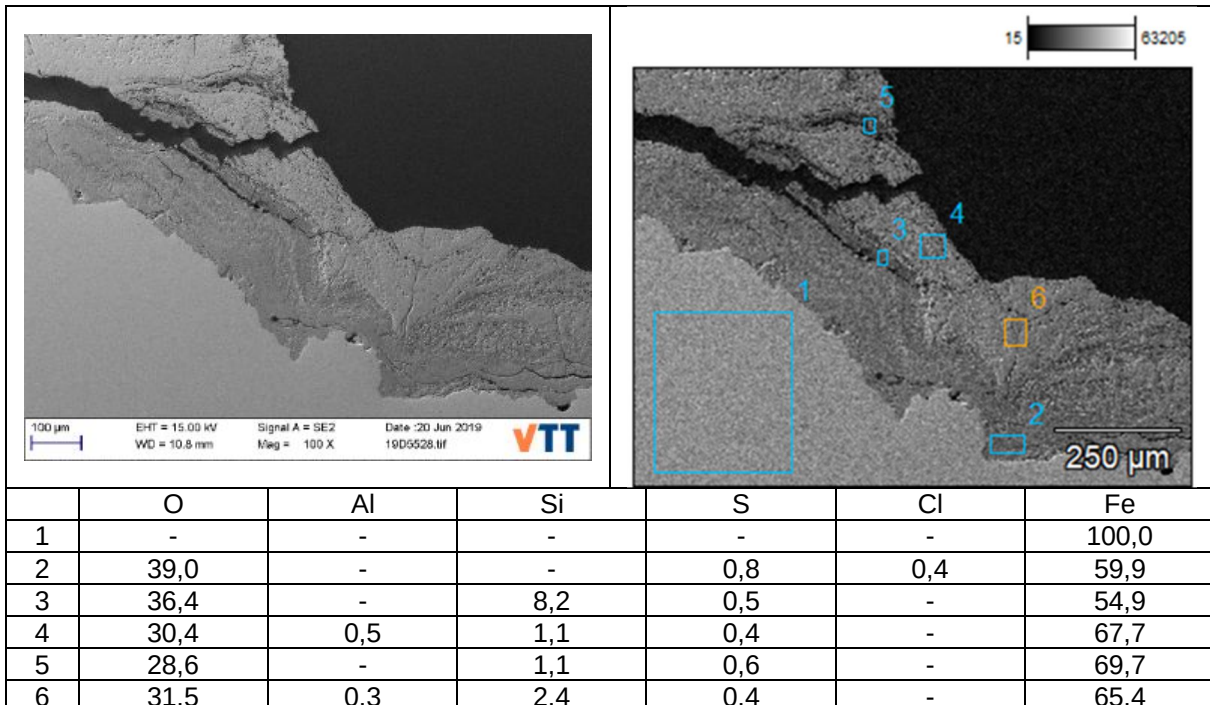
Kuva 97. Oulu 4, jättöpäädyn poikkileikkaus



Kuva 98. Yksityiskohta Kuva 97



Kuva 99. Oulu 4, sisäpinnan oksidi, jättöpäädyn kohdalla



Kuva 100. Oulu 4, jättöpäädyn sisäpinnan oksidikerroksen koostumus (paino-%)

3.8 Pietarsaari

Tutkimuksiin toimitettiin kaksi käytössä ollutta kourua (Pietarsaari X ja Pietarsaari Y) ja yksi uusi kouru (Kuva 101, Kuva 102 ja Kuva 103). Näistä Pietarsaari X, ja uusi kouru olivat compound rakenteisia, ja Pietarsaari Y laserpinnoitettu. Kourujen vaihtoväli on 1,5 vuotta.

Aikaisemman käytön aikana kourujen suuaukko oli syöpynyt kaksi kertaa peräkkäin seisokin välissä. Syöpymien syyksi löydettiin liuottajan liian korkea pinta, jonka vuoksi kourujen pääty pinnoitettiin. Alun kahden vuoden ajoajasta huolimatta, 14 vuoden aikana ongelmia on ollut kaksi kertaa. Visuaalisessa tarkastuksessa käytössä olleessa kourussa Pietarsaari X havaittiin runsaasti säröjä kourun seinämillä, kourussa Pietarsaari Y havaittiin vain pieniä säröjä satunnaisemmin.



Kuva 101. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Pietarsaari X)

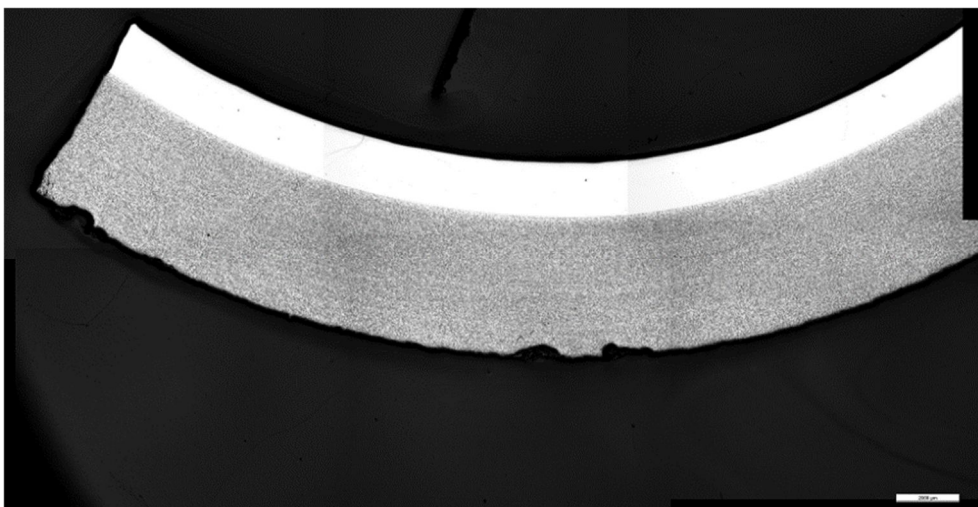


Kuva 102. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Pietarsaari Y)

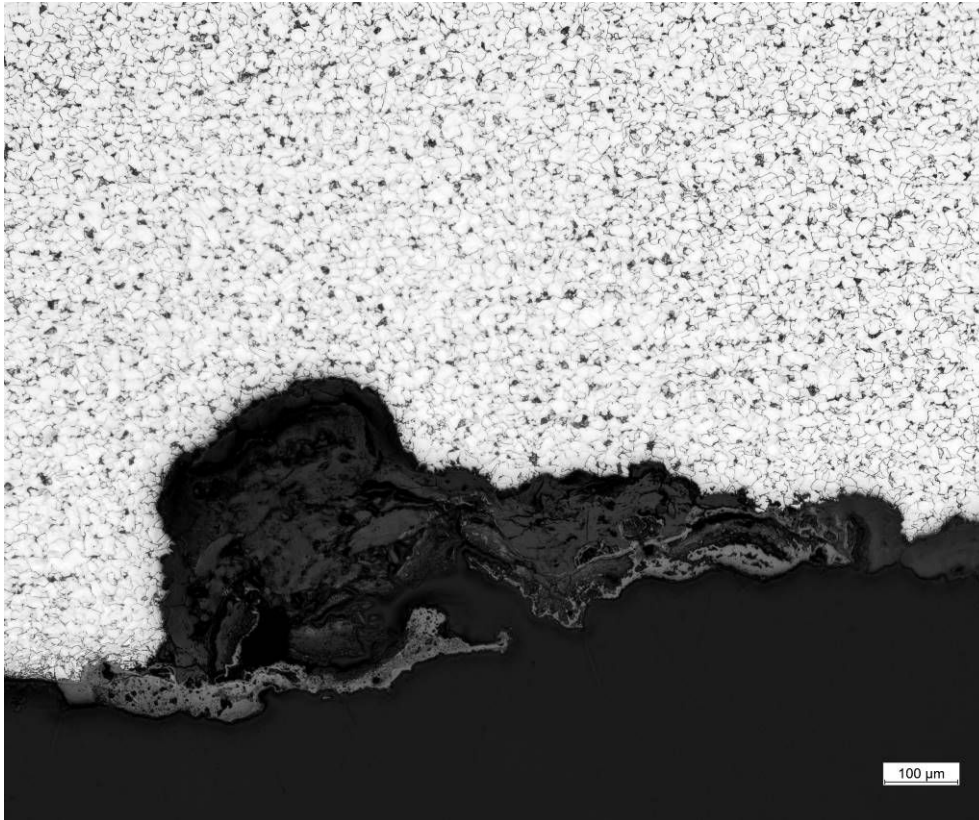


Kuva 103. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Pietarsaari uusi)

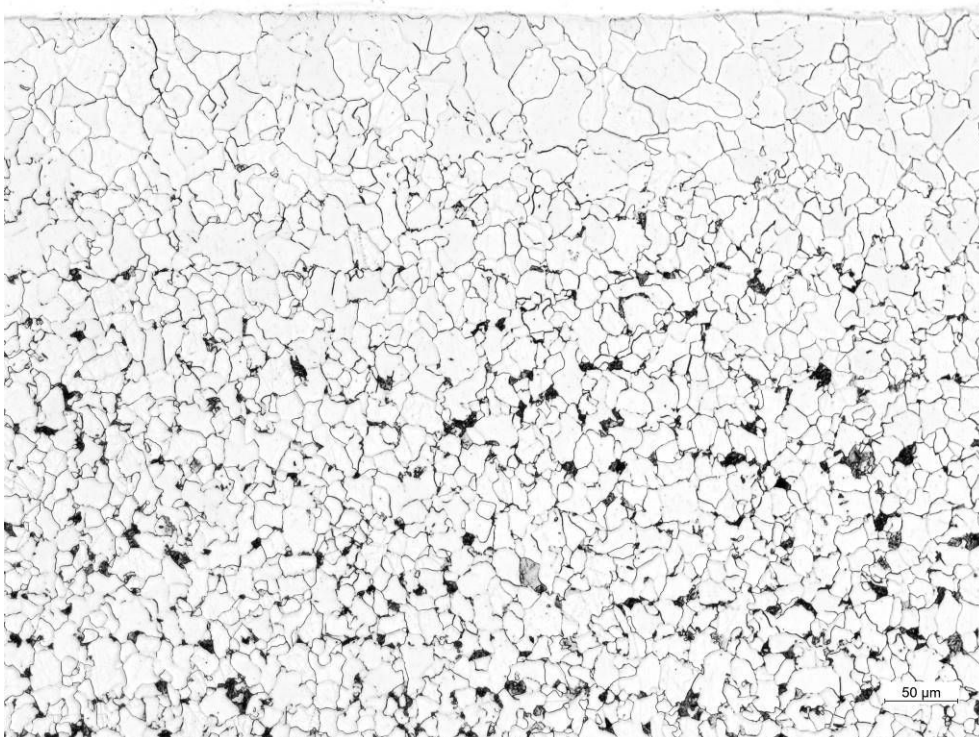
Pietarsaari X sulakourun pohjalta tehdystä poikkileikkausnäytteestä ei havaittu säröjä. Ulkopinta oli tasainen ja siinä havaittiin paikoitellen sulajäämiä. Vesikierron puoleisella pinnalla (sisäpinta) havaittiin yhtenäinen noin 40 μm paksu oksidikerros sekä noin 220 μm syviä syöpymäkuoppia. Pinnoite-perusainerajapinnalla havaittiin noin 95 μm paksu hiilenkatokerros. Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä ollut havaittavissa lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 104- Kuva 107).



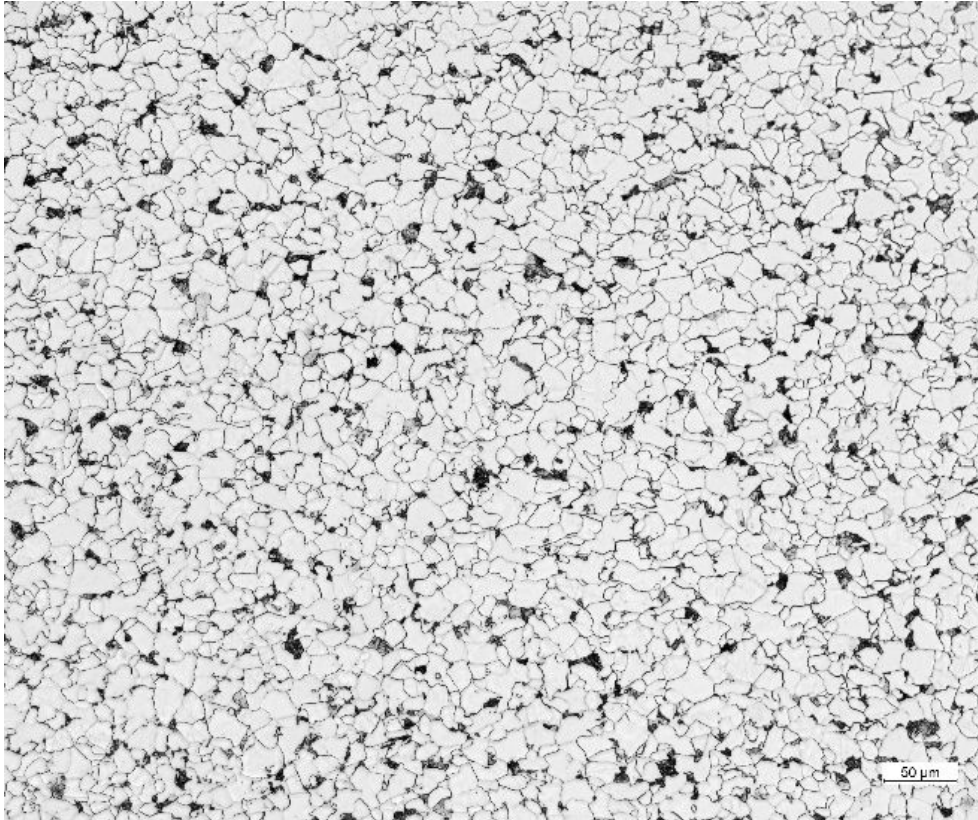
Kuva 104. Pietarsaari X, kourun pohjan poikkileikkaus



Kuva 105. Pietarsaari X, sisäpinta (vesipiirin puoleinen pinta) kourun pohjalla

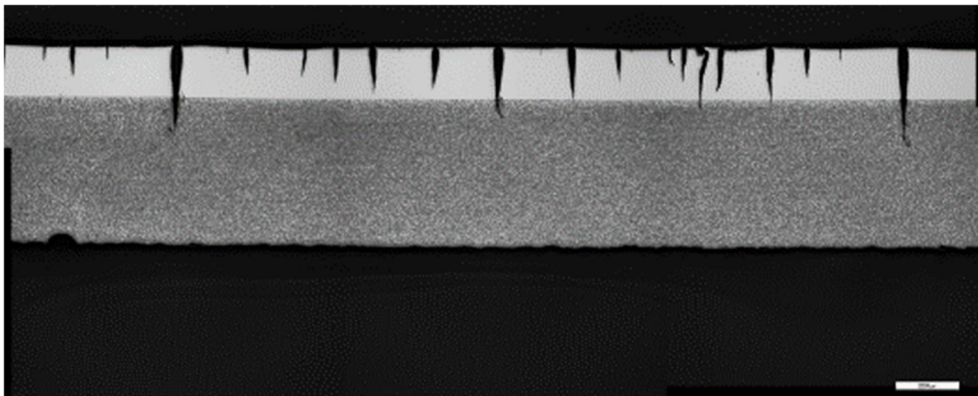


Kuva 106. Pietarsaari X, pinnoite-perusainerajapinta kourun pohjalta

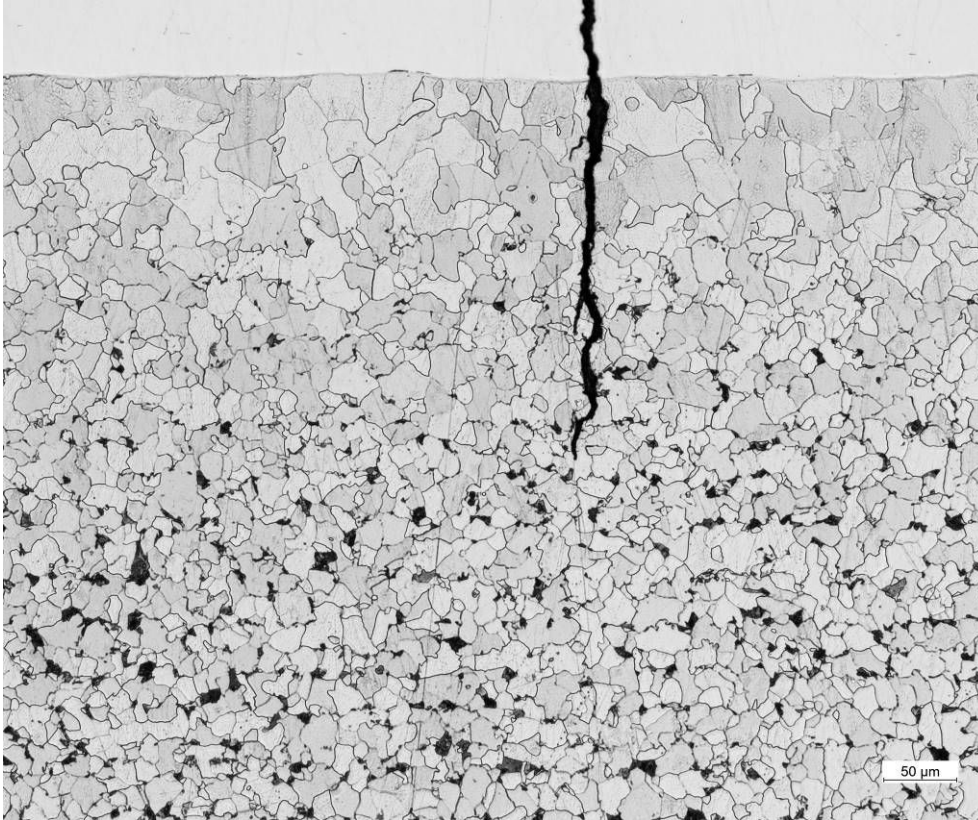


Kuva 107. Pietarsaari X, mikrorakenne kourun pohjalta

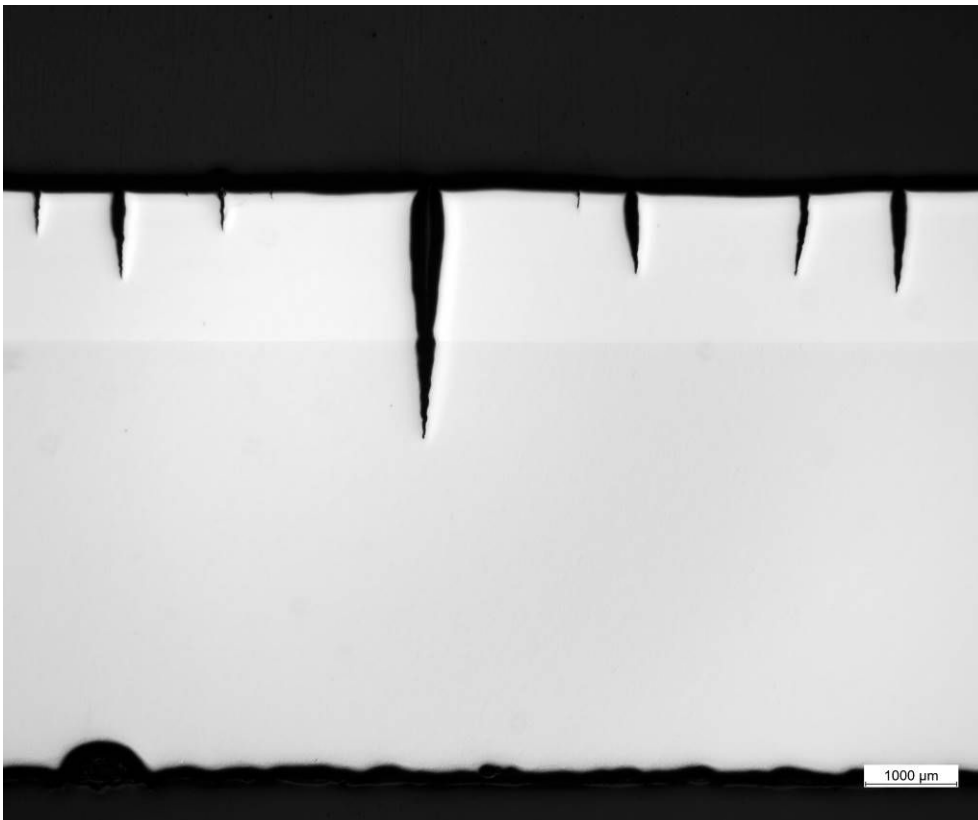
Pietarsaari X sulakourun seinämältä tehdystä poikkileikkausnäytteestä havaittiin useita säröjä, joista pisimmät ulottuivat pinnoitteen läpi perusaineeseen. Syvimpien, perusaineeseen ulottuvien säröjen syvyys oli yli 3000 μm . Osassa pisimmissä säröissä oli havaittavissa sivusäröjä, ja osassa perusaine oli alkanut syöpyä pinnoitteen. Kourun sisäpinnalla ei havaittu yhtenäistä oksidikerrosta, mutta paikallisia oksidi saarekkeita ja noin 60 μm syviä korroosiokuoppia. Pinnoite-perusainerajapinnassa havaittiin noin 110 μm paksu hiilenkatokerros. Kourun mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 108 - Kuva 112).



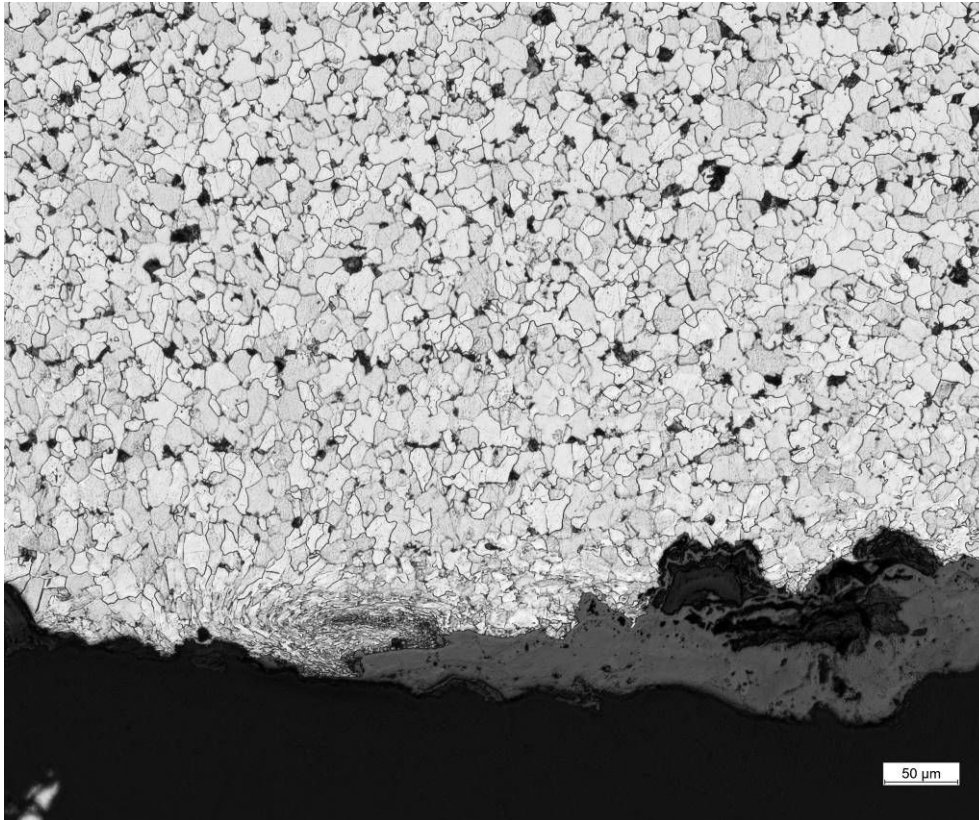
Kuva 108. Pietarsaari X, kourun seinämän poikkileikkaus



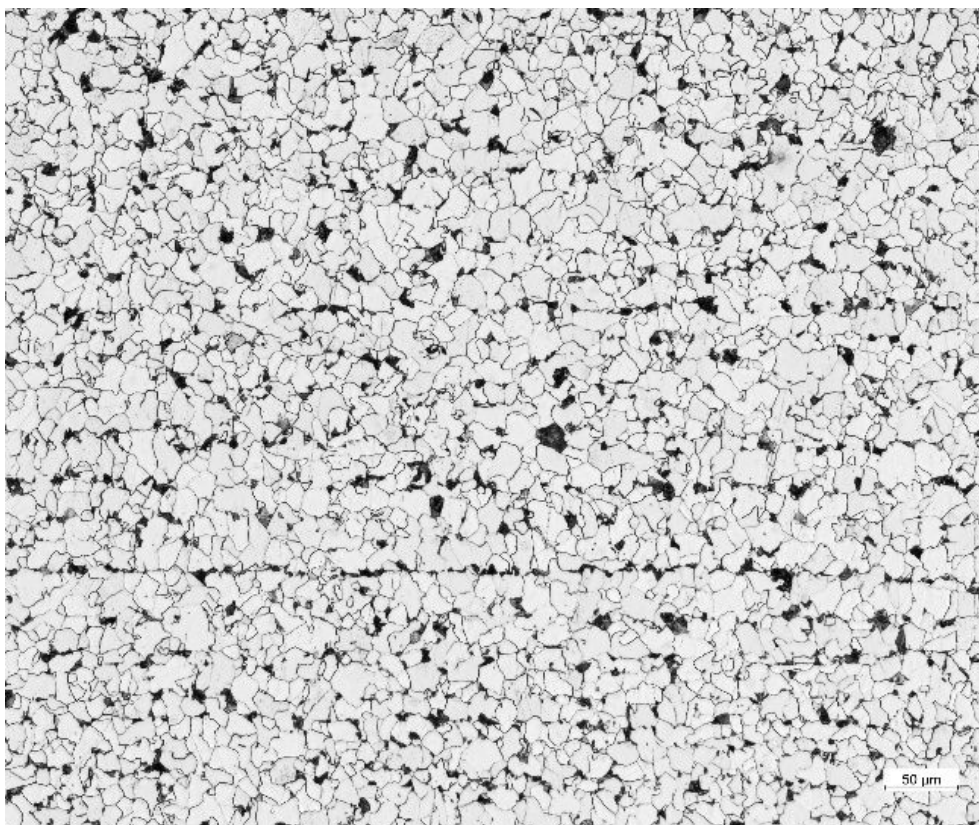
Kuva 109. Pietarsaari X, särön eteneminen perusaineessa kourun seinämällä



Kuva 110. Pietarsaari X, särön eteneminen perusaineessa kourun seinämällä



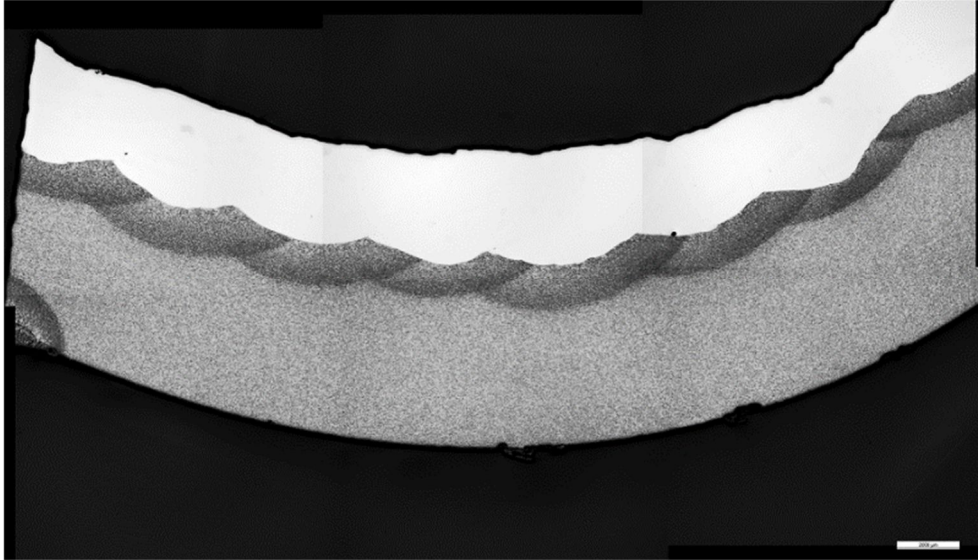
Kuva 111. Pietarsaari X, sisäpinnan oksidikerros kourun seinämällä



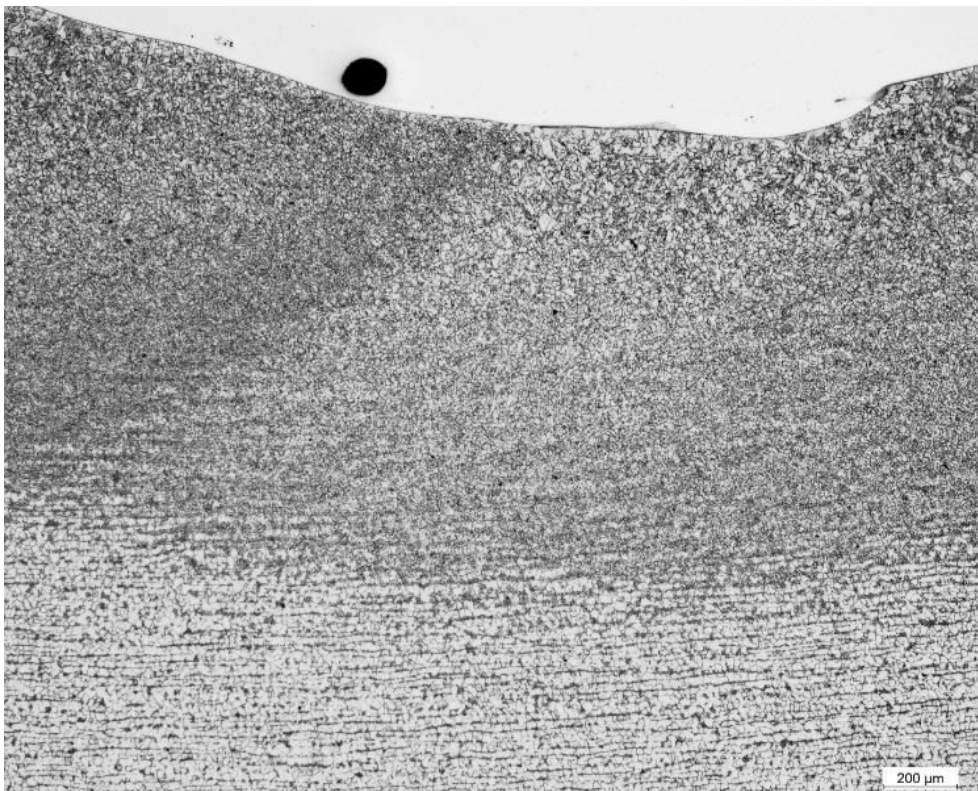
Kuva 112. Pietarsaari X, perusaineen mikrorakenne kourun seinämällä

Pietarsaari Y sulakourun pohjalta tehdystä poikkileikkausnäytteestä ei havaittu säröjä. Ulkopinta oli tasainen ja siinä havaittiin paikoitellen sulajäämiä. Vesikierron puoleisella pinnalla

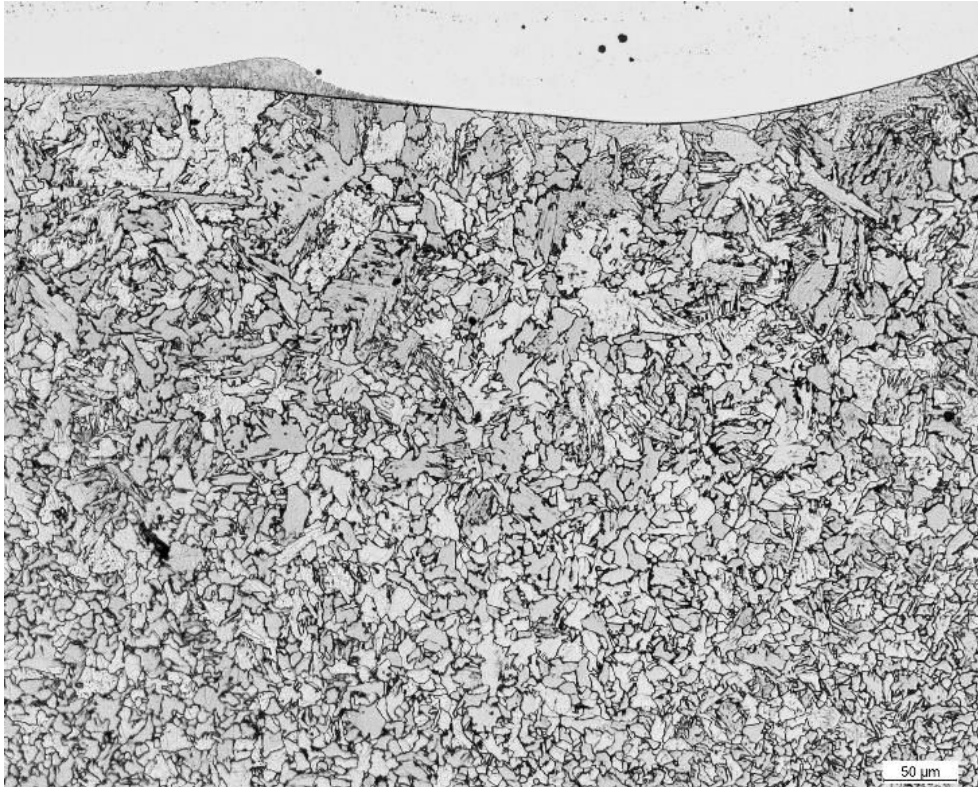
(sisäpinta) havaittiin yhtenäinen alle 20 µm paksu oksidikerros sekä paikoitellen noin 200 µm syviä syöpmäkuoppia. Pinnoitteen aiheuttama muutosvyöhyke oli noin 900 µm paksu ja sen jälkeen kourun perusaineen mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä ollut havaittavissa lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 113-Kuva 117).



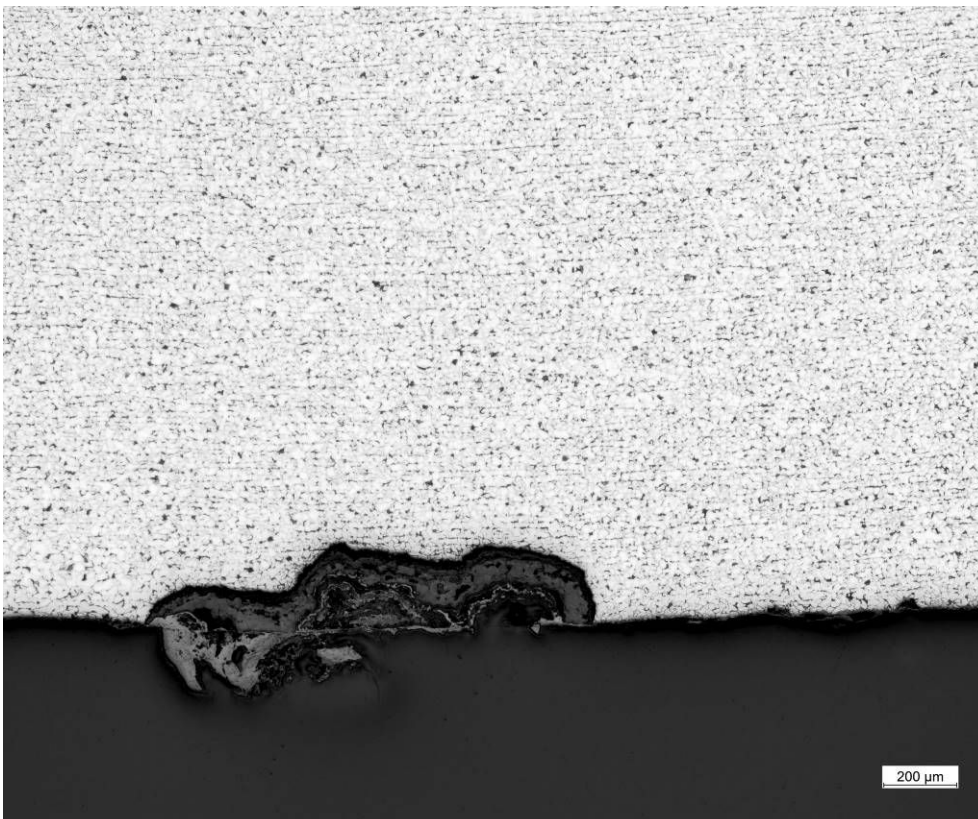
Kuva 113. Pietarsaari Y, kourun pohjan poikkileikkaus. Sisäpinta (vesikierron puoleinen pinta) alhaalla



Kuva 114. Pietarsaari Y, muutosvyöhyke



Kuva 115. Pietarsaari Y muutosvyöhyke

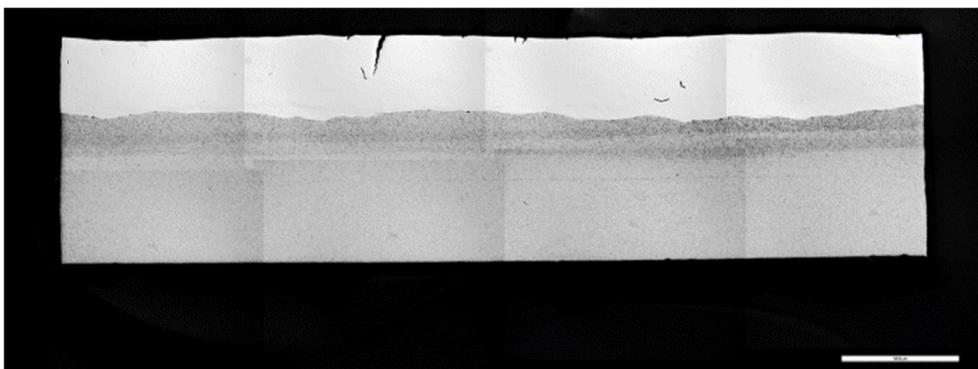


Kuva 116. Pietarsaari Y, sisäpinnan oksidi kourun pohjan kohdalta

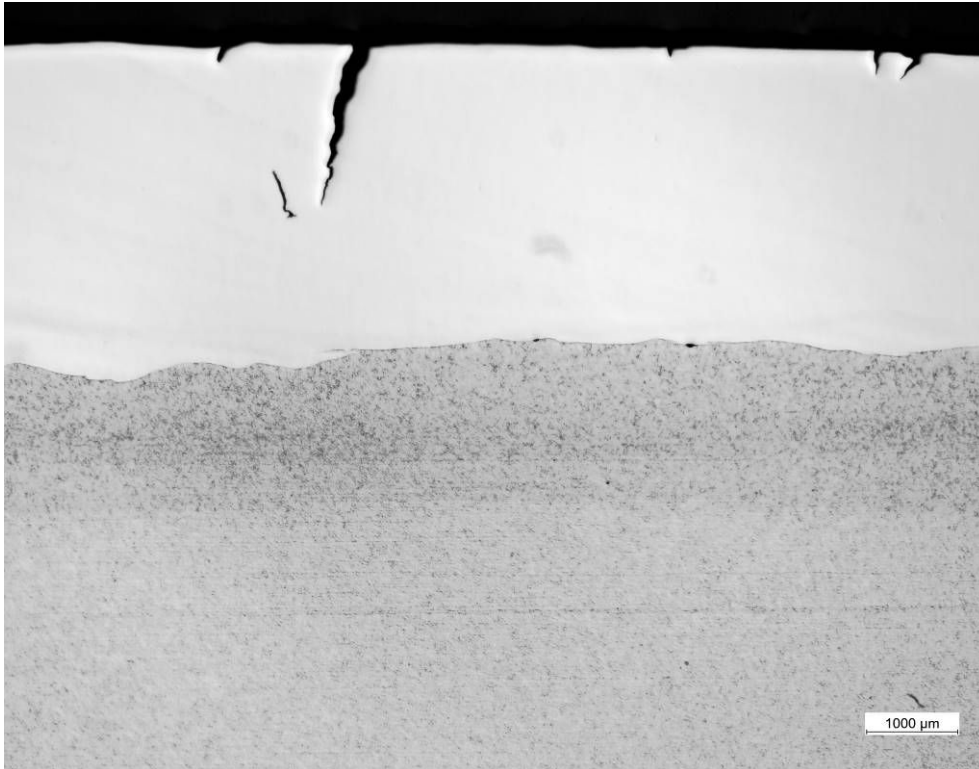


Kuva 117. Pietarsaari Y, perusaineen mikrorakenne kourun pohjalta (pitää ottaa uusi kuva, tämä osittain muutosvyöhykkeeltä)

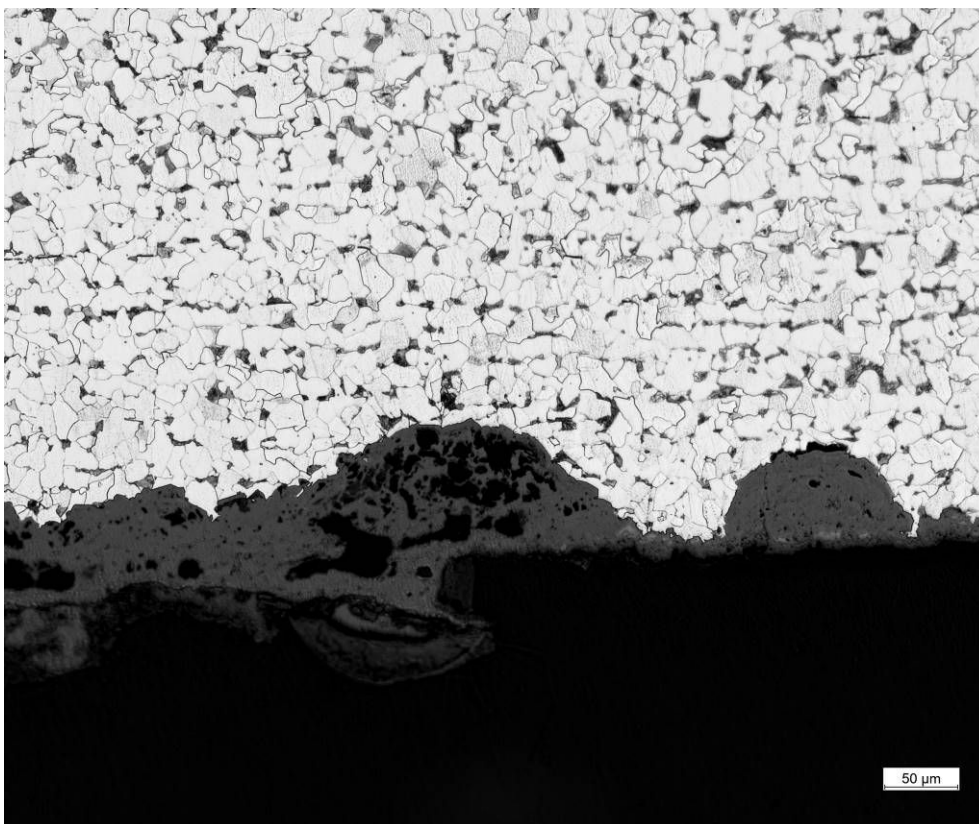
Pietarsaari Y sulakourun seinämältä tehdystä poikkileikkausnäytteestä havaittiin satunnaisia säröjä, jotka eivät ulottuneet perusaineeseen. Useimmat säröistä olivat lyhyitä noin 150 μm , ja yksi pidempi noin 1,8 mm. Osassa pisimmissä säröissä oli havaittavissa sivusäröjä, ja osassa perusaine oli alkanut syöpyä pinnoitteen. Kourun sisäpinnalla oli alle 20 μm paksu yhtenäinen oksidikerros, jonka lisäksi havaittiin hieman paksumpia oksidisaarekkeita ja noin 40 - 60 μm syviä korroosiokuoppia. Muutosvyöhykkeen paksuus vaihteli myös seinämällä noin 900 - 1050 μm välillä. Kourun perusaineen mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen eikä siinä havaittu lämpökuorman aiheuttamaa rakenteen hajaantumista (Kuva 118 - Kuva 122).



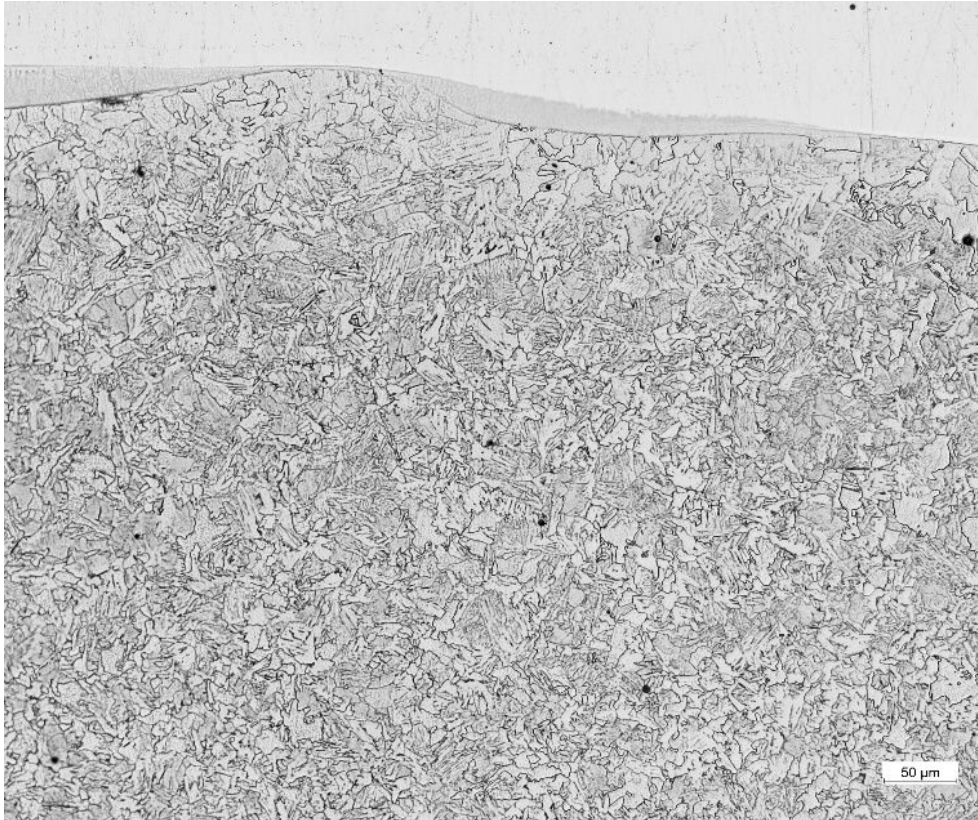
Kuva 118. Pietarsaari Y, poikkileikkaus kourun seinämältä. Sisäpinta (vesikierron puoleinen pinta) alhaalla



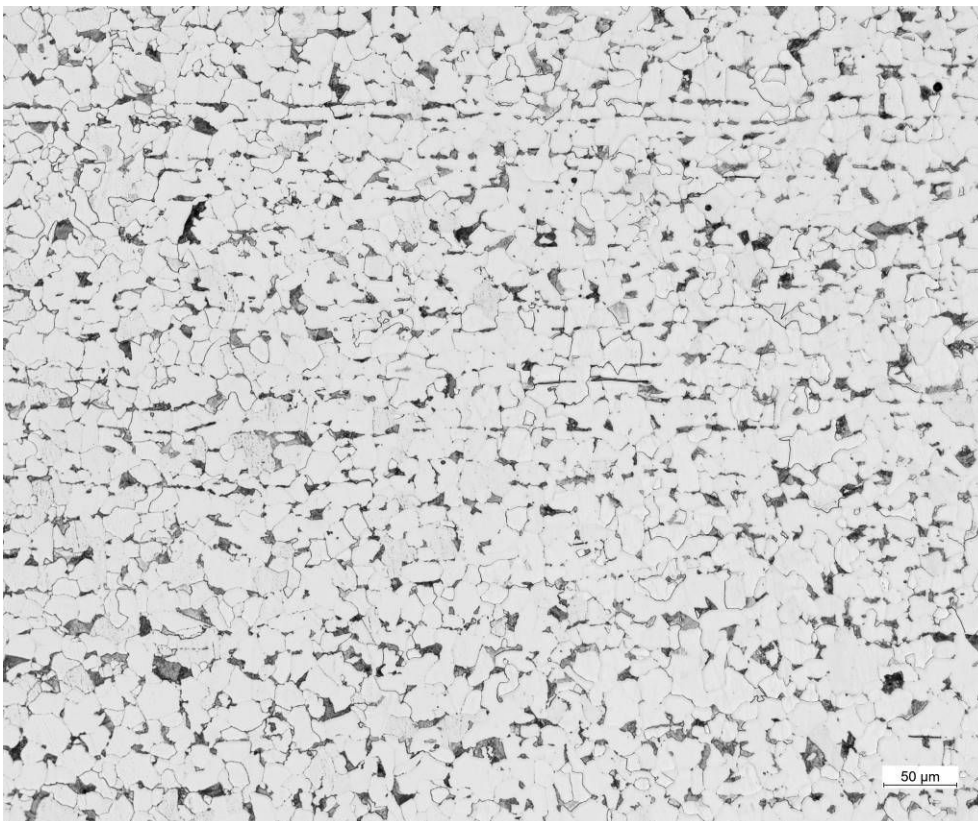
Kuva 119. Pietarsaari Y, särön kasvua pinnoitteessa kourun seinämällä



Kuva 120. Pietarsaari Y, sisäpinnan oksidi kourun seinämällä



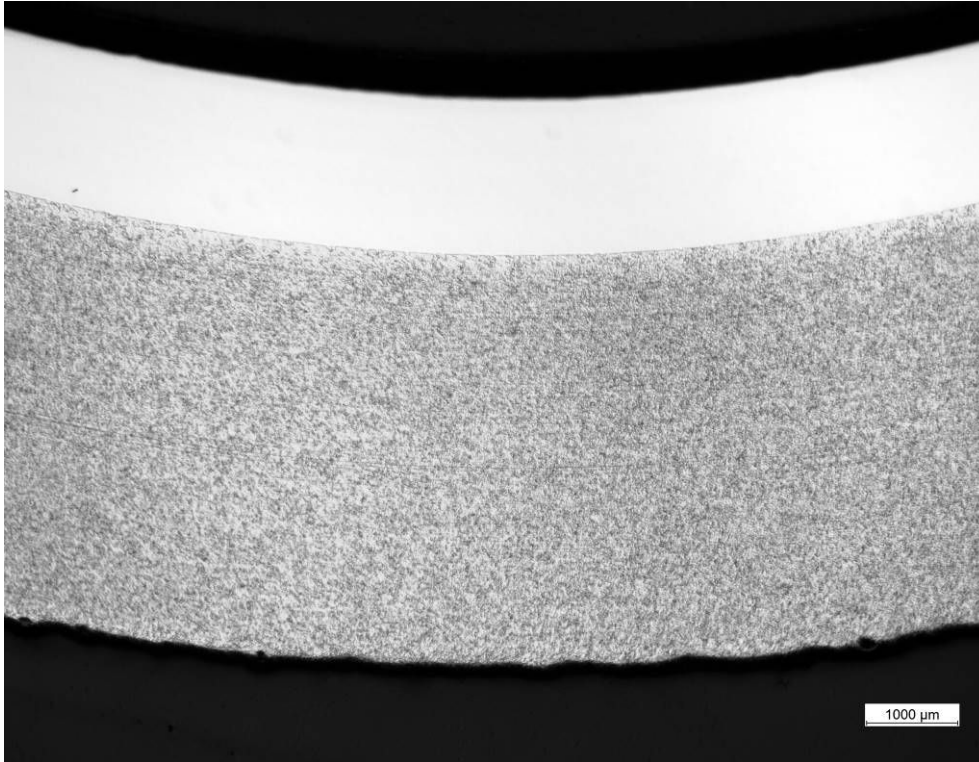
Kuva 121. Pietarsaari Y, muutosvyöhyke kourun seinämällä



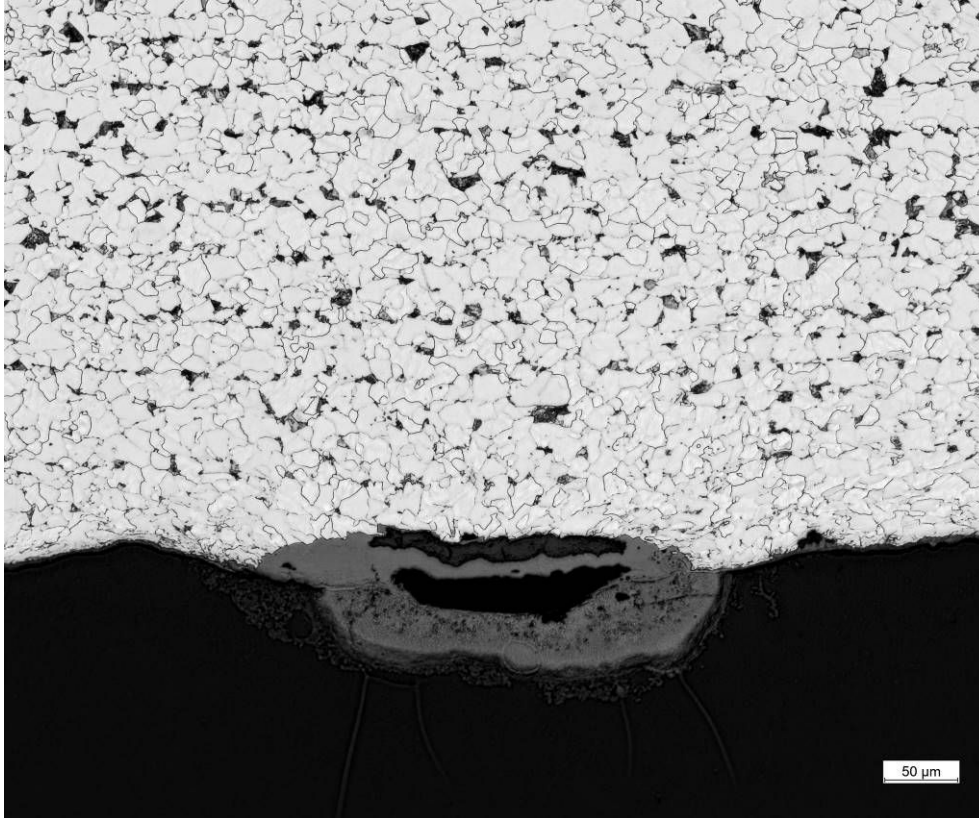
Kuva 122. Pietarsaari Y, perusaineen mikrorakenne kourun seinämällä

Pietarsaaren uuden sulakourun pohjalta tehdystä poikkileikkausnäytteestä ei havaittu säröjä. Ulkopinta oli tasainen ja siinä havaittiin paikoitellen sulajäämiä. Vesikierron puoleisella pinnalla

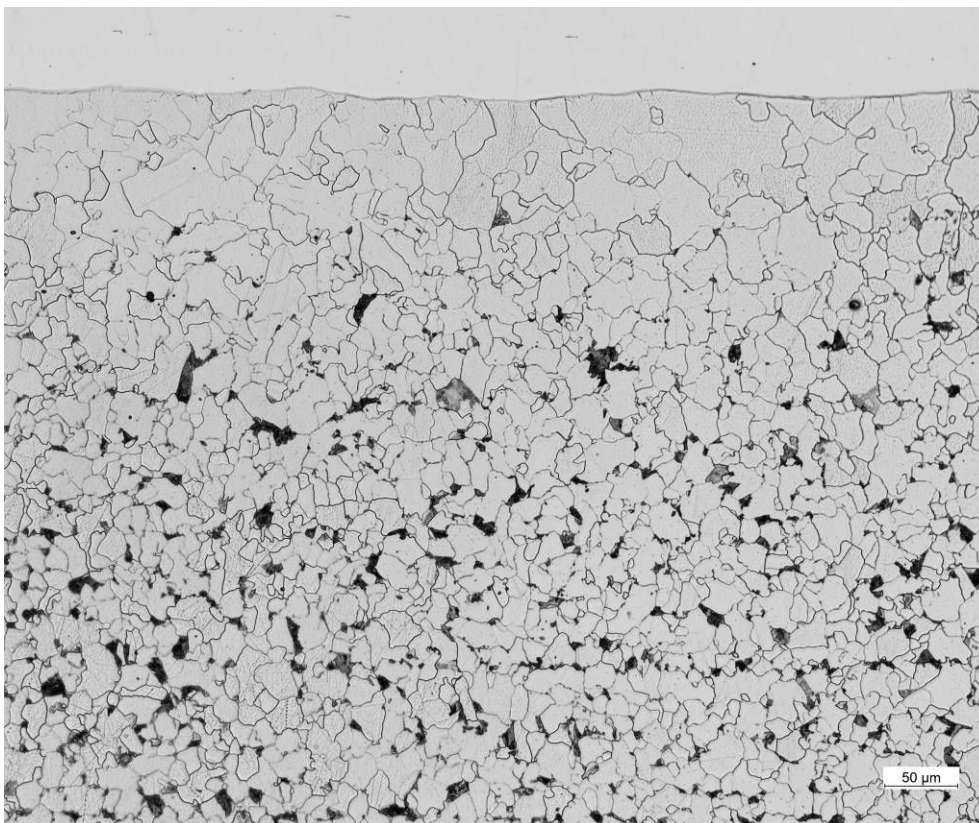
(sisäpinta) havaittiin yksittäisiä noin 50 µm paksuja oksidisaarekkeitä. Pinnoite-perusainerajapinta yli tiivis ja yhtenäinen, ja perusaineen puolella havaittiin tyypillinen noin 95 µm paksu hiilenkatokerros. Kourun perusaineen mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen (Kuva 123 - Kuva 126).



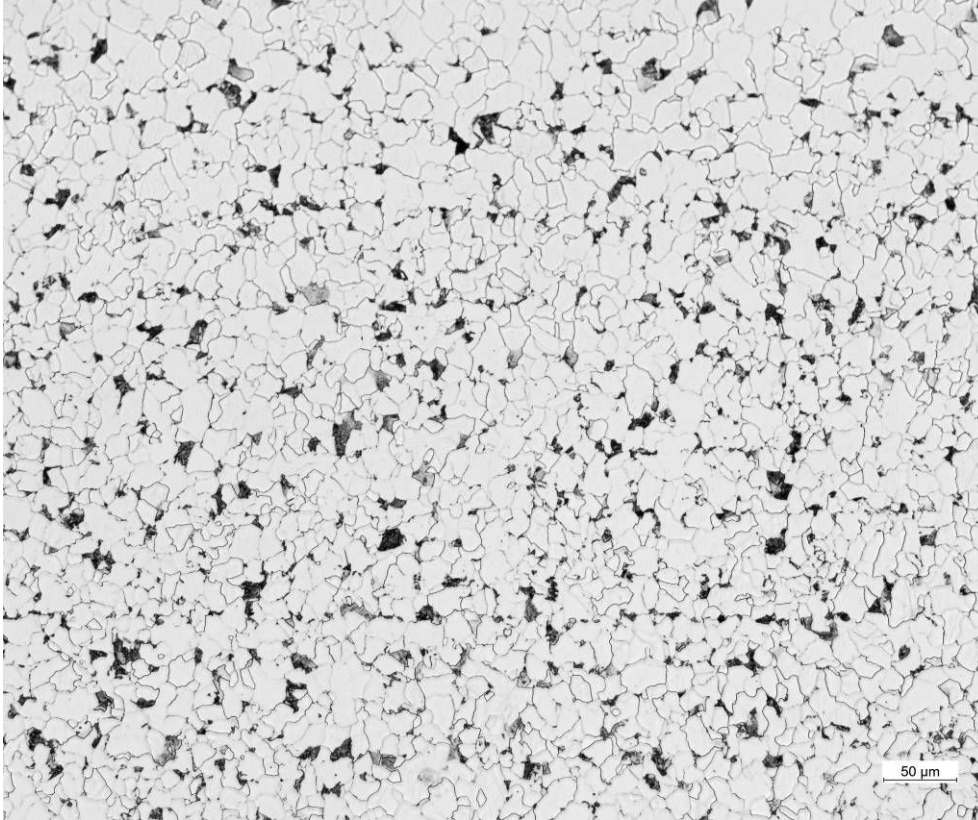
Kuva 123. Pietarsaaren uuden sulakourun poikkileikkaus. Sisäpinta (vesikierron puoleinen pinta) alhaalla



Kuva 124. Pietarsaaren uuden sulakourun sisäpinta pohjalta

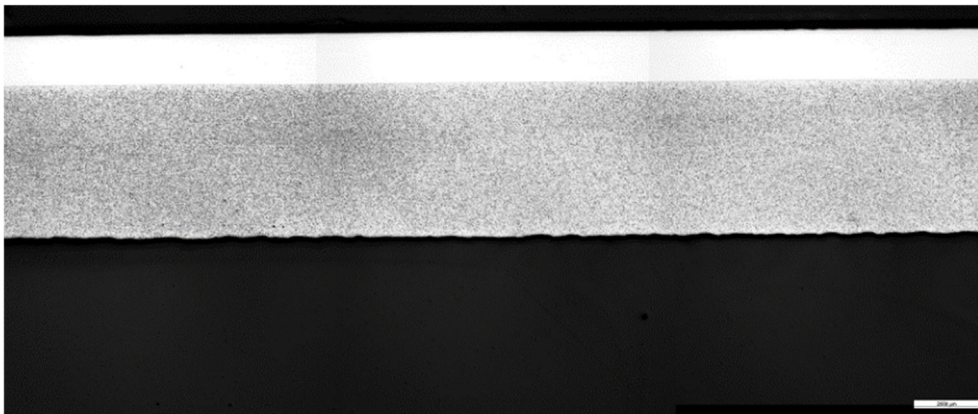


Kuva 125. Pietarsaaren uuden sulakourun pinnoite-perusaineenrajapinta kourun pohjalta

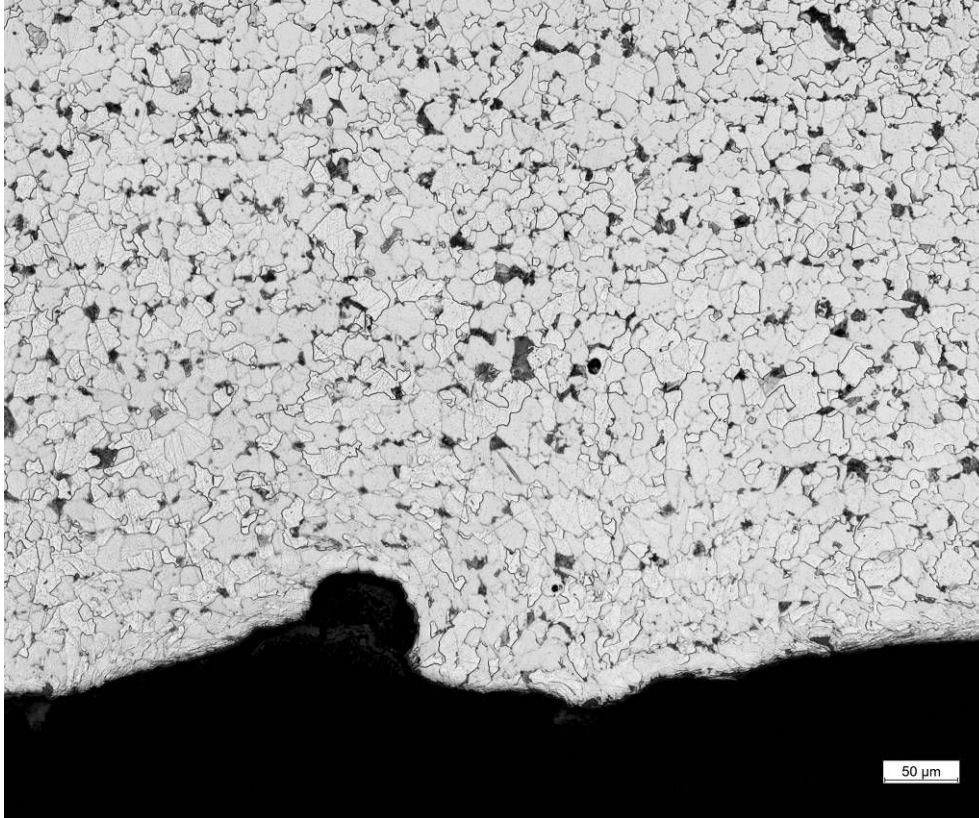


Kuva 126. Pietarsaaren uuden kourun perusaineen mikrorakenne kourun pohjalla

Pietarsaaren uuden sulakourun seinämältä tehdystä poikkileikkausnäytteestä havaittiin tiivis pinnoite, joka oli hyvin kiinnittynyt perusaineeseen poikkileikkauksen kohdalta. Kourun sisäpinnalla ei havaittu yhtenäistä oksidikerrosta, ainoastaan pientä valmistuksen aiheuttamaa epätasaisuutta. Pinnoite-perusainerajapinnassa havaittiin noin 110 µm paksu hiilenkatokerros. Kourun perusaineen mikrorakenne oli ferriittis-perliittinen (Kuva 127 - Kuva 130).



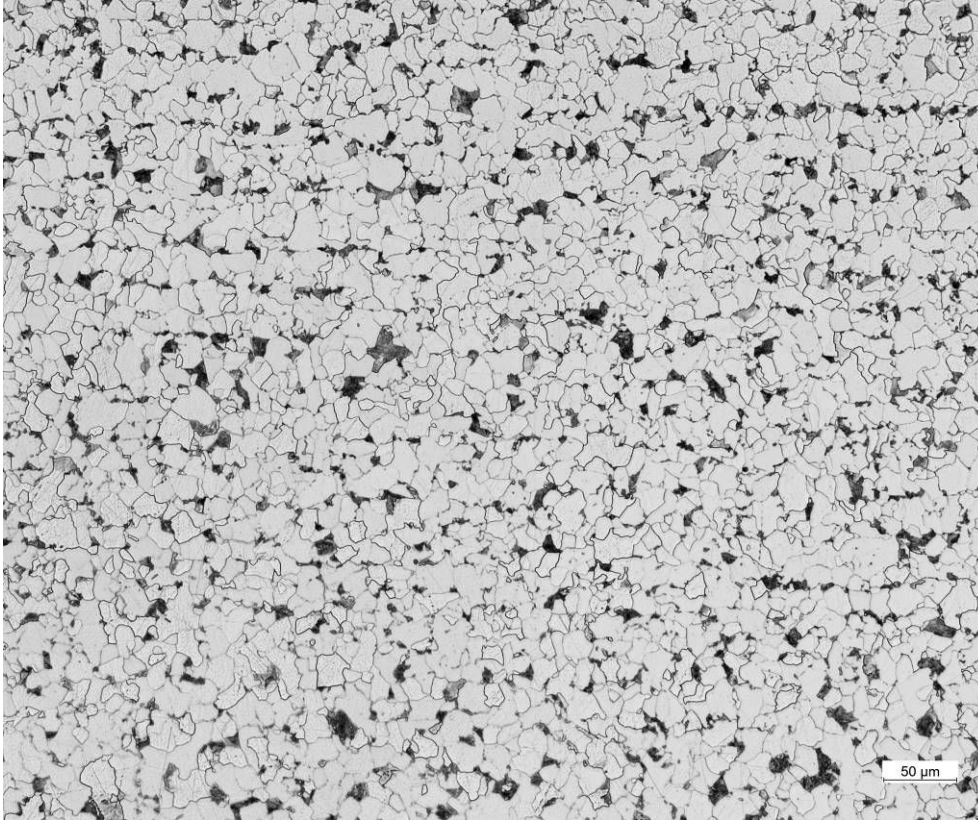
Kuva 127. Pietarsaaren uuden sulakourun poikkileikkaus seinämältä



Kuva 128. Pietarsaaren uuden sulakourun sisäpinta (vesikierron puoleisella pinta)



Kuva 129. Pietarsaaren uuden kourun pinnoite-perusainerajapinta kourun seinämältä



Kuva 130. Pietarsaaren uuden sulakourun perusaineen mikrorakenne kourun seinämältä

3.9 Sunila

Sunilasta tutkimukseen toimitettiin kaksi kourua, SK10:stä ja SK11:sta, tästä eteenpäin Sunila SK10 ja Sunila SK11 (Kuva 131 ja Kuva 132). Visuaalisessa tarkastuksessa havaittiin syöpymiä Sunila SK11:n jättöpäässä.



Kuva 131. Tutkimukseen toimitettu kouru (Sunila SK10)



Kuva 132. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Sunila SK11)

3.10 Veitsiluoto

Veitsiluodosta tutkimuksiin toimitettiin kourut 1 ja 3, tästä eteenpäin Veitsiluoto 1 ja Veitsiluoto 3 (Kuva 133 ja Kuva 134). Visuaalisessa tarkastuksessa sulakourujen kouruosissa havaittiin säröjä.



Kuva 133. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Veitsiluoto 1)



Kuva 134. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Veitsiluoto 3)

3.11 Äänekoski

Äänekoskelta tutkimuksiin toimitettiin kourut 5, 6 ja 7, tästä lähtien Äänekoski 5, Äänekoski 6 ja Äänekoski 7 (Kuva 135, Kuva 136 ja Kuva 137). Sulakouruissa oli hitsauspinnoite jättöpäädyssä, mutta se puuttui kouruosalta. Kaikkien kourujen jättöpäädyssä havaittiin

syöpymiä. Tämän lisäksi tulpatussa kourussa Äänekoski 6, havaittiin säröjä kourun pohjalla lähellä jättöpäätä.



Kuva 135. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Äänekoski 5)



Kuva 136. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Äänekoski 6)



Kuva 137. Tutkimuksiin toimitettu kouru (Äänekoski 7)

4. Johtopäätökset ja yhteenveto

Tutkimuksen tavoitteena on selvittää soodakattiloiden sulakourujen turvallinen ajotavasta riippuva käyttöaika, sillä sulakourut eivät ole usealla laitoksella kestäneet suositeltua yhden vuoden ajojaksoa.

Tutkimuksessa tutkittiin visuaalisesti sulakouruja 11 eri laitokselta, joista Kaukopään, Kemin, Oulun ja Pietarsaaren kouruille tehtiin tarkempi metallurginen tutkimus. Tutkimuksissa tehtyjä havaintoja on tiivistetty Taulukossa 2.

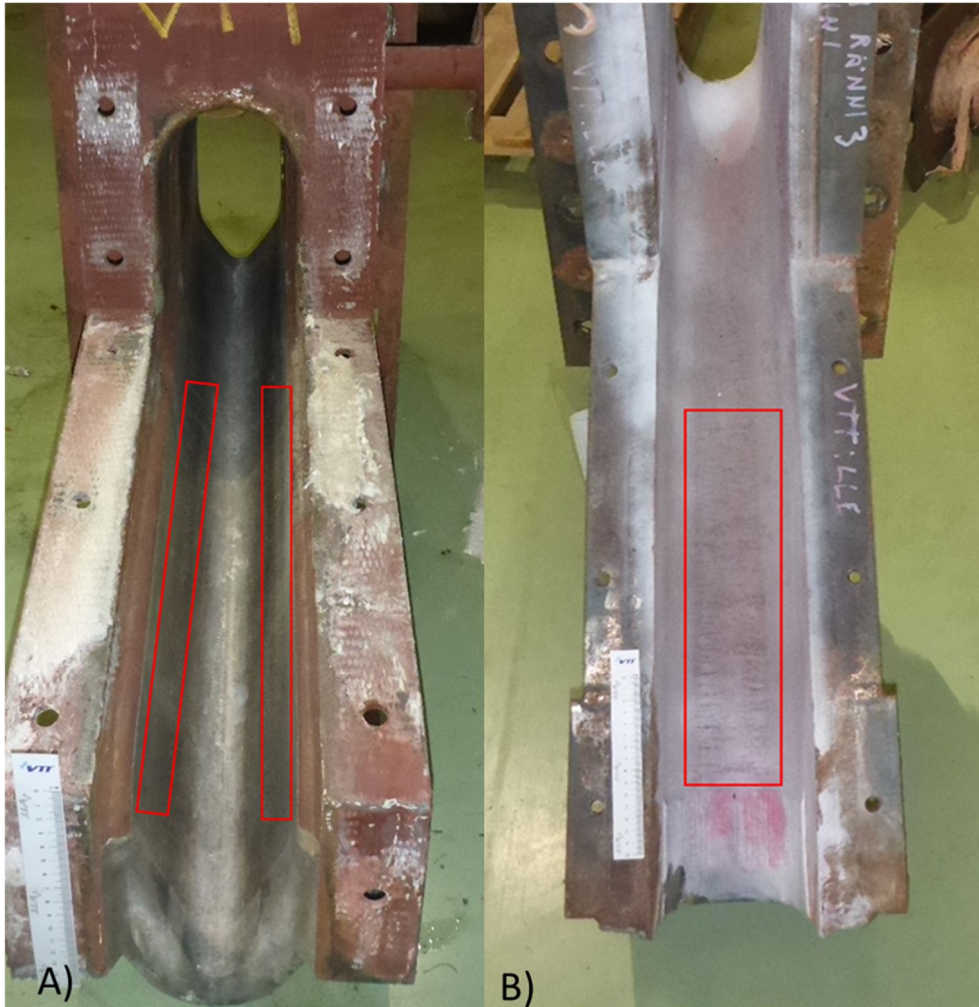
Missään tutkimuksiin lähetetyssä sulakourussa ei havaittu suurempaa syöpymää tai säröilyä kourun suuaukon ympäristössä. Tämän lisäksi missään tarkemmin tutkituissa sulakouruissa ei havaittu mikrorakenteen hajaantumista, joka viittaisi siihen, että kourun materiaaliin olisi käytössä kohdistunut liian suuri lämpökuorma.

Taulukko 2. Yhteenveto tutkimuksen havainnoista

Laitos	Kouru	Ajoaika	Kouruosa Säröjä	Jättöpääty	Huomioita
Joutseno 2 & 6	A -laserp.	6kk	Satunnaisia pieniä säröjä kourun seinämällä	OK	Lyhyt ajojakso!
Kaukaa 3 & 5	A -laserp.	6kk	OK	Pientä kulumaa jättöpäädysä	Lyhyt ajojakso!
Kaukopää -SK5	A - compound	12kk	Satunnaisia pieniä säröjä kourun seinämällä	OK	
Kaukopää -SK6	V - pääty & osa kourua pinnoitettu	12kk	Satunnaisia pieniä säröä kourun pohjalla	Suuri syöpymä	
Kemi 3	V - pääty & osa kourua pinnoitettu	12kk	Säröjä kourun pohjalla max. 575µm	Suuria syöpymiä	
Kemi 5	V - pääty & osa kourua pinnoitettu	12kk	Säröjä kourun pohjalla max. 750µm	OK	Jättöpääty jouheva
Kotkamills oikea & vasen	A - compound	12kk	Runsaasti säröjä kourun seinämällä	OK	
Kymi 6	V - pääty & osa kourua pinnoitettu	12kk	OK	Suuria syöpymiä	
Kymi 6	V - pääty & osa kourua pinnoitettu	12kk	OK	Pientä syöpymää	Hieman jouhevampi rakenne
Oulu 1	A - compound	12kk	OK	Syöpymää	
Oulu 3	A - compound	12kk	Säröjä kourun	OK	

			seinämällä >2100 µm		
Pietarsaari X	A - compound	18kk	Säröjä kourun seinämällä >3000 µm	OK	Useat säröt etenivät perusaineeseen
Pietarsaari Y	A - laserp.	18kk	Säröjä kourun seinämällä max. 1800 µm	OK	Säröt vain pinnoitteessa
Pietarsaari uusi	A - compound	18kk			
Sunila SK10	V - pääty & osa kourua pinnoitettu	12kk	OK	OK	Jouheva pääty
Sunila SK11	V - pääty & osa kourua pinnoitettu	12kk	OK	Syöpymää	
Veitsiluoto 1 & 3	Andritz, pinnoitettu	12kk	Runsaasti säröjä kourun seinämällä	OK	
Äänekoski 5,6 & 7	V - pääty pinnoitettu	18kk	Säröjä kouruosalla lähellä jättöpäättyä tulpatussa kourussa Äänekoski 6	Syöpymää	Pinnoite puuttuu kouruosalta - ei verrattavissa suoraan muihin kouruihin

Kouruosalla havaittiin säröjä sekä Andritzin että Valmetin valmistamissa sulakouruissa (Kuva 138). Nämä säröt vastasivat termisen väsymisen säröjä. Valmetin sulakouruissa säröjä oli havaittavissa huomattavasti harvemmassa määrässä kuin Andritzin. Näissä havaitut säröt olivat sijoittuneet kourun pohjalle. Andritzin compound kouruissa säröjä oli havaittavissa kourun seinämällä, ja tarkemmin tutkitut näytteet osoittivat säröjen etenevän pinnoitekerroksen läpi perusaineeseen. Andritzin laserpinnoitetuissa kouruissa havaittiin vähemmän säröilyä, eikä näiden säröjen havaittu etenevän perusaineelle. Säröjen ilmentyminen erikohtiin kourua eri valmistajan kouruilla on selitettävissä sekä erilaisella rakenteella (sekä ulkoinen että virtauskanavisto), sekä eri materiaaleilla. Termisen väsymisen säröjen synty ja kasvuun vaikuttavat sulakourun rakenteen ja materiaalin lisäksi suuret lämpötilojen vaihtelut, eli suuret kuorman vaihtelut ja sulasyöksyt. Tämän lisäksi säröjen kasvua kiihdyttää liian kuuma materiaalilämpötila (liian kuuma vesi, ja siitä syntyneet paksut eristävät oksidit). Joissain tapauksissa myös säröihin päässyt sula voi syövyttää materiaalia ja kiihdyttää säröjen kasvua.



Kuva 138. Havaittujen säröjen sijainti a) Andritzin ja b) Valmetin kouruissa

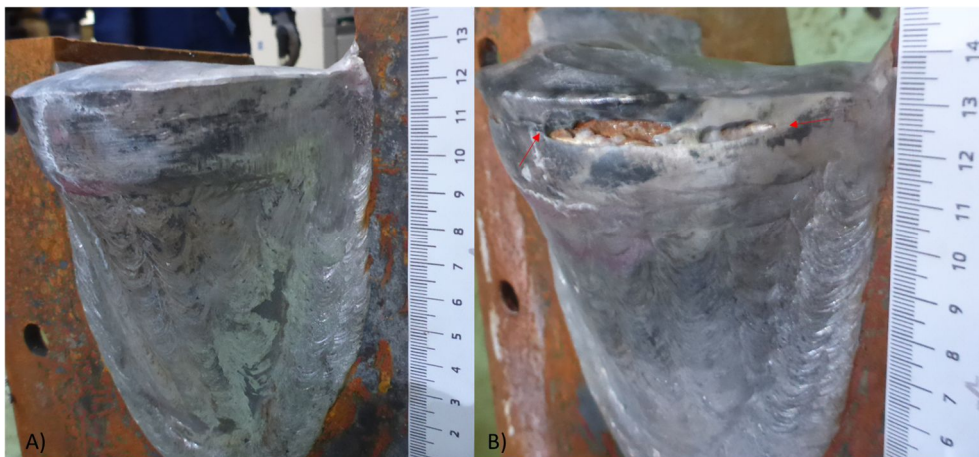
Jättöpäädyissä havaittiin syöpymiä lähinnä Valmetin sulakouruissa, Andritzin kouruissa havaittiin vain yhdessä vakavaa syöpymää ja muissa vain pientä kulumaa. Valmetin jättöpäädyissä syöpymät olivat suurimpia ja yleisemmin Kuva 139 kohdissa. Havaittiin myös, että jättöpäädyt, joissa ei havaittu syöpymää olivat rakenteeltaan hieman jouhevampia. Andritzin sulakourujen jättöpäädyt on rakenteeltaan erilainen, tutkimuksissa havaitussa yhdessä pahassa syöpymässä havaittiin, että syöpymä on lähtenyt liikkeellä kahden hitsauspalon rajapinnalta. On siis mahdollista että tällä kohden on ollut rakenteessa epäjatkuvuuskohta ja/tai materiaalissa heikompi kohta, josta syöpyminen on päässyt ydintymään ja jatkamaan kasvuaan pinnoitteen läpi perusaineelle (Kuva 140).

Korroosion jättöpäädyissä oli aiheuttanut rikki pitoinen yhdiste. Tulosten perusteella ei voida sanoa, onko se peräisin liuottajan höngästä vai sulasta. Osassa poikkileikkausnäytteistä syöpymän yli, pinnoitteen syöpymän muoto viittaisi enemmän sulan aiheuttamaan pyörteeseen joka on kuluttanut ensin pinnoitteen ja altistanut sen alla olevan perusaineen korroosiolle. Tämä ei kuitenkaan ollut yksiselitteisesti nähtävissä kaikissa näytteissä, vaikka minkään jättöpäädyn poikkileikkauksen pinnoiteosalla ei havaittu merkittävän isoja korroosiotuotekerroksia.

Jättöpäädyjen syöpymiseen vaikuttavat tekijät materiaalin lisäksi ovat sen rakenne, epäjatkuvuuskohtat jättöpinnalla sekä päädyn lämpötila. Jättöpäädyjen syöpymisen estämiseksi on suositeltavaa hioa jättöpäädy jouhevaksi, niin että sula pääsee hyvin virtaamaan liuottajaan eikä aiheuta pyörteitä päädyyn eikä pintaan jää epäjatkuvuuskohtia joihin sulasta tai liuottajan höngästä aiheutuvat rikkiyhdisteet voisivat lukkiintua aiheuttamaan korroosiota.



Kuva 139. Valmetin sulakourun jättöpääty a) jouhevampi jättöpinta, ja b) jyrkempi jättöpinta. Myös yleisimmät syöpymien ilmentymispaikat merkitty



Kuva 140. Andritzin jättöpäädyssä havaittu suuri syöpymä a) vaurioitumaton (Oulu 4) ja b) syöpynyt (Oulu 1)

**KTR: Putken kuorinta ja S0-linjaus –
raportti 1.5.2019**



Timo Kauppi, IWE, TkL

TEKNINEN RAPORTTI
2019-05-01

Luottamuksellinen
Versio 1.0

**Kompound putken pinnoitehitsin tunkeuman vaikutus päittäishitsin
mekaanisiin ominaisuuksiin**



Timo Kauppi, IWE, TkL

TEKNINEN RAPORTTI
2019-05-01

Luottamuksellinen
Versio 1.0

VERSIOHISTORIA

Versio	tila	pvm	tekijä	selite	katselmointi
1.0	Hyväksytty	1.5.2019	Timo Kauppi	Muokattu asiakkaan kommenttien perusteella	-
0.3	Luonnos	17.4.2019	Timo Kauppi	Dokumentti lähetetty asiakkaalle katselmoitavaksi	asap
0.2	Luonnos	15.4.2019	Timo Kauppi	Dokumenttia täydennetty Tampereella 4.4.2019 pidetyn palaverin kommenttien perusteella	
0.1	Luonnos	20.3.2019	Timo Kauppi	dokumentti luotu	-



SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	1
2	KOEMATERIAALIT JA MENETELMÄT	2
2.1	Kompound putket	2
2.1.1	Sandvik 4L7	2
2.1.2	Sandvik 3R12.....	3
2.1.3	Sanicro 38.....	4
2.2	Hitsauslisäaineet.....	5
2.2.1	OK Tigrod 13.09.....	5
2.2.2	OK 67.60	6
2.2.3	NICRO 31/27.....	6
2.1	Koehitsaukset	7
2.2	Testaus	8
2.2.1	Korotetun lämpötilan vetokokeet	8
2.2.2	Iskukokeet	8
2.2.3	Kovuusmittaukset.....	9
2.2.4	Tunkeuma	9
2.2.5	Mikrorakenne	10
2.2.6	Hitsin ferriittipitoisuus	10
2.2.7	Hitsiaineen kemiallinen koostumus.....	10
2.3	Testauksen laadunvarmistus.....	11



3	VAATIMUKSET	12
3.1	Venymisraja korotetuissa lämpötiloissa	12
3.2	Iskuenergia	12
3.3	Kovuudet.....	13
3.4	Tunkeuman syvyys	14
3.5	Hitsin ferriittipitoisuus.....	14
4	TULOKSET	15
4.1	Kemiallinen koostumus.....	15
4.2	Korotetun lämpötilan venymisraja	15
4.3	Iskukokeet.....	16
4.4	Kovuudet.....	17
4.5	Pinnoitteen hitsin tunkeuma	17
4.1	Mikrorakenne	18
4.2	Pinnoitteen hitsin ferriittipitoisuus	23
4.3	Hitsiaineen kemiallinen koostumus	23
5	TULOSTEN TARKASTELU.....	25
5.1	Hitsin lujuuteen ja sitkeyteen vaikuttavat tekijät	25
5.2	Pinnoitteen hitsin ferriittipitoisuus	27
5.3	Martensiitin muodostuminen.....	30
5.4	Hitsiaineen kemiallinen koostumus	36
5.5	Lisäainesuositus	37
5.6	Jatkotutkimukset.....	38



Timo Kauppi, IWE, TkL

TEKNINEN RAPORTTI

2019-05-01

Luottamuksellinen
Versio 1.0

6	JOHTOPÄÄTÖKSET	39
7	LÄHDELUETTELO	40



1 JOHDANTO

Tässä teknisessä raportissa käydään läpi compound putkille tehtyjen hitsauskokeiden tulokset ja niiden analysointi. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää täyttyvätkö standardin SEF-EN 12952-6:2011 liitteen A vaatimukset, kun compound putken päittäishitsissä pinnoitteen hitsi tunkeutuu ferriittiseen painetta kantavaan sisäosaan.

Tutkimus tehtiin aikavälillä 1.1. – 30.4.2019. Tutkimuksen päätoteuttajana toimi Oulun yliopiston Materiaali- ja konetekniikan tutkimusyksikkö. Koehitsaukset tehtiin Nordic Power Service Oy:n toimesta Varkaudessa. Tutkimuksen tilaaja oli Suomen Soodakattilayhdistys ry.



2 KOEMATERIAALIT JA MENETELMÄT

2.1 *Kompound putket*

Projektissa tutkittiin kahden tyyppisen komposiittiputken jatkohitsien ominaisuuksia.

Komposiittiputkien materiaalit olivat: 1. Sandvik 3R12 ja Sandvik 4L7 ja 2. Sanicro 38 ja Sandvik 4L7.

2.1.1 Sandvik 4L7

Molemmissa putkissa oleva ferriittinen painetta kantava osa Sandvik 4L7 teräs vastaa saumatonta painelaiteteräsputkea P265GH (EN 1.0425). Se on yleisesti käytetty seostamaton saumaton painelaiteteräsputki, jonka tekniset toimitusehdot on määritelty standardissa SFS-EN 10216-2:2014. Teräs on teknisen raportin CEN ISO/TR 15608:2017 ryhmittelyn mukaisesti ryhmään 1.1 kuuluva. Standardin mukainen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 2.1, mekaaniset ominaisuudet taulukossa 2.2 ja venymisrajan $R_{p0.2}$ vähimmäisvaatimukset korotetuissa lämpötiloissa taulukossa 2.3.

Taulukko 2.1 – Saumattoman P265GH painelaiteteräsputken kemiallinen koostumus. (SFS-EN 10216-2 2014, 24)

Teräslaji		C	Si	Mn	P max	S max	Cr	Mo	Ni	Altot	Cu	Nb	Ti max	V	Cr+Cu+Mo+ Ni
Nimike	Numero- tunnus														
P265GH	1.0425	≤ 0.20	≤ 0.40	≤ 1.40	≤ 0.025	≤ 0.010	≤ 0.30	≤ 0.08	≤ 0.30	≥ 0.020	≤ 0.30	≤ 0.020	0.04	≤ 0.02	≤ 0.70
Sandvik 4L7	1.0425	≤ 0.20	0.3	0.7	≤ 0.025	≤ 0.020	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Taulukko 2.2 - Saumattoman P265GH painelaiteteräsputken mekaaniset ominaisuudet. (SFS-EN 10216-2 2014, 30)

Teräslaji		Lujuusominaisuudet huoneenlämpötilassa							Iskusitkeysominaisuudet a), b)					
Nimike	Numero- tunnus	Ylempi myötöraja tai venymisraja ReH tai Rp0.2 seinämänpaksuudella T min.					Murtolujuus Rm	Murtovenymä A min. %a), h)		Keskimääräinen iskuenergia vähintään KV h) J lämpötilassa °C				
		T ≤ 16		16 < T ≤ 40	40 < T ≤ 60	60 < T ≤ 100		l	t	l			t	
		MPa	MPa	MPa	MPa	MPa				20	0	-10	20	0
P265GH	1.0425	265	255	245	-	410...570	23	21	-	40	28	-	27	



Taulukko 2.3 - Saumattoman P265GH painelaiteteräsputken venymisrajan $R_{p0.2}$ vähimmäisarvot korotetuissa lämpötiloissa. (SFS-EN 10216-2 2014, 32)

Teräslaji		T mm	Venymisrajan $R_{p0.2}$ vähimmäisarvot MPa lämpötilassa °C										
Nimike	Numero-tunnus		100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	600
P195GH	1.0348	≤ 16	175	165	150	130	113	102	94	–	–	–	–
P235GH	1.0345	≤ 60	198	187	170	150	132	120	112	108	–	–	–
P265GH	1.0425	≤ 60	226	213	192	171	154	141	134	128	–	–	–

2.1.2 Sandvik 3R12

Sandvik 3R12 vastaa saumatonta austeniittista ruostumatonta X2CrNi19-11 (EN 1.4306) painelaiteteräsputkea, jonka tekniset toimitusehdot on määritelty standardissa SFS-EN 10216-5:2014. Teräs on teknisen raportin CEN ISO/TR 15608:2017 ryhmittelyn mukaisesti ryhmään 8.1 kuuluva. Standardin mukainen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 2.4, mekaaniset ominaisuudet taulukossa 2.5 ja venymisrajan $R_{p0.2}$ vähimmäisvaatimukset korotetuissa lämpötiloissa taulukossa 2.6.

Taulukko 2.4 - Saumattoman austeniittisen ruostumattoman X2CrNi19-11 painelaiteteräsputken kemiallinen koostumus. (SFS-EN 10216-5 2014, 20)

Teräslaji		C	Si	Mn	P	S	N	Cr	Ni
Nimike	numero-tunnus								
X2CrNi19-11	1.4306	≤ 0.03	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.040	≤ 0.015	≤ 0.10	18.0 - 20.0	10.0 - 12.0
Sandvik 3R12	1.4306	≤ 0.03	0.5	1.3	≤ 0.030	≤ 0.015	-	18.5	10.0



Taulukko 2.5 – Saumattoman X2CrNi19-11 painelaiteteräsputken mekaaniset ominaisuudet. (SFS-EN 10216-5 2014, 28)

Teräslaji		Lujuusominaisuudet huoneenlämpötilassa					Iskusitkeys- ominaisuudet		
		Venymisraja		Murto- lujuus Rm	Murtovenymä A min (%)		Vähimmäis- iskuenergia KV2 J		
Nimike	Numero- tunnus	Rp0,2 min MPa	Rp1,0 min MPa				Huoneen- lämpötilassa		-196 °C
		MPa	MPa	MPa	l	t	l	t	t
X2CrNi19-11	1.4306	180	215	460...680	40	35	100	60	60

Taulukko 2.6 - Saumattoman austeniittisen ruostumattoman X2CrNi19-11 painelaiteteräsputken venymisrajan R_{p0.2} ja R_{p1.0} vähimmäisarvot korotetuissa lämpötiloissa. (SFS-EN 10216-5 2014, 34)

Teräslaji		Rp0,2, min MPa lämpötilassa (°C)												Rp1,0, min MPa lämpötilassa (°C)											
Nimike	Numero- tunnus	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500	550		
X2CrNi19-11	1.4306	165	145	130	118	108	100	94	89	85	81	80	200	180	160	145	135	127	121	116	112	109	108		

2.1.3 Sanicro 38

Sanicro 38 vastaa modifioitua Alloy 825 Ni-Fe-Cr seosta, joka on erittäin rankkoihin korroosio-olosuhteisiin kehitetty teräs. Se vastaa eurooppalaista W.Nr. 2.4858 terästä. Teräs on teknisen raportin CEN ISO/TR 15608:2017 ryhmittelyn mukaisesti ryhmään 45 kuuluva. Standardin mukainen ja Sandvik Sanicro 38 tyyppillinen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 2.7 ja standardin ASTM B424 mukaiset mekaaniset ominaisuudet taulukossa 2.8.

Taulukko 2.7 – Sanicro 38 tyyppillinen kemiallinen koostumus.

Teräslaji		C max	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Ti
Sulatus n:o	UNS							
ASTM B 424	N08825	0.05	≤ 0.50	≤ 1.00	19.5-23.5	38.0-46.0	1.5-3.0	0.6-1.2
Sanicro 38	N08825	0.030	≤ 0.50	0.80	20.0	38.0	1.7	0.7



Taulukko 2.8 – UNS N08825 teräksen mekaaniset ominaisuudet. (ASTM B424 2005)

Teräslaji	R _{p0,2} min MPa	R _m min MPa	Murtovenymä A min %
UNS N08825	241	586	30

2.2 Hitsauslisäaineet

Koehitsauksissa käytettiin kolmea (3) lisäainetta:

- OK Tigrod 13.09 ja OK 67.60 Sandvik 3R12 / 4L7 putkille (6 kpl)
- OK Tigrod 13.09 ja Lincoln NiCro 31/27 Sanicro 38 / Sandvik 4L7 putkille (6 kpl)
sekä Sandvik 3R12/4L7 putkille (6 kpl)

2.2.1 OK Tigrod 13.09

OK Tigrod 13.09 on molybdeenillä seostettu hitsauslanka kuumalujien terästen TIG-hitsaukseen. Luokittelumerkintä on EN ISO 21952-A W MoSi. (ESAB a 2019)

Standardin mukainen ja valmistajan ilmoittama tyypillinen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 2.9. Standardin mukainen puhtaan hitsiaineen myötölujuus R_{p0.2} on vähintään 355 MPa.

Taulukko 2.9 – OK Tigrod 13.09 puhtaan hitsiaineen kemiallisia koostumuksia. (ESAB a 2019)

kemiallinen koostumus ISO 21952-A	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
MoSi	0.08-0.15	0.50-0.80	0.70-1.30	0.020	0.020	–	–	0.40-0.60
OK Tigrod 13.09	0.094	0.61	1.09	-	-	0.05	0.05	0.45



2.2.2 OK 67.60

OK 67.60 on hapan-rutiilipäälysteinen 23Cr-13Ni-seosteinen ruostumaton, ns. yliseostettu (309L), hitsauspuikko. Se on tarkoitettu ensi sijassa seostamattoman tai niukkaseosteisen teräksen hitsaukseen ruostumattomaan teräkseen eli musta/ruostumaton-eripariliitosten hitsaukseen. Luokittelumerkintä on EN ISO 3581-A E 23 12 L R 3 2. (ESAB b 2019)

Standardin ja ainestodistuksen mukaiset kemialliset koostumukset on annettu taulukossa 2.10. Standardin mukainen hitsiaineen myötölujuus $R_{p0.2}$ on vähintään 320 MPa.

Hitsiaineen ferriittipitoisuus FN = 10 – 22.

Taulukko 2.10 - OK 67.60 kemiallinen koostumus. (ESAB b 2019)

kemiallinen koostumus ISO 3581-A	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	FN
E 23 12 L R 3 2	≤0.04	≤1.2	≤2.5	≤0.030	≤0.025	22.0-25.0	11.0-14.0	≤0.75	10-22
OK 67.60	0.03	0.8	0.9	-	-	23.7	12.4	-	15

2.2.3 NICRO 31/27

Hapan-rutiili päälysteinen, täysin austeniittinen lisäaine Mo ja Cu seosteisten Ni-Cr-Fe – seosteisten terästen hitsaukseen. Luokittelumerkintä on EN ISO 3581-A E 27 31 4 Cu L R 12. Standardin mukainen ja valmistajan ilmoittama tyypillinen kemiallinen koostumus on annettu taulukossa 2.11. Standardin mukainen puhtaan hitsiaineen myötölujuus $R_{p0.2}$ on vähintään 240 MPa. Hitsiaineen ferriittipitoisuus FN = 0.

Taulukko 2.11 – NICRO 31/27 puhtaan hitsiaineen kemiallisia koostumuksia.

kemiallinen koostumus ISO 3581-A	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	FN
E 27 31 4 L R 12	≤0.04	≤1.2	≤2.5	≤0.030	≤0.025	26.0-29.0	30.0-33.0	3.0-4.5	0.60-1.50	-
Lincoln NICRO 31/27	0.02	0.9	0.8	-	-	27.1	31.0	3.5	0.9	0



2.1 Koehitsaukset

Tutkimuksia varten hitsattiin 18 koehitsiä. Tavoitteena oli saada aikaan päittäishitsejä, joissa pinnoitteen hitsin tunkeuma S_0 – alueelle on 1 – 1.5 mm. Hitsaukset tehtiin Nordic Power Service Oy:n toimesta Varkaudessa. Koehitsit numeroitiin juoksevilla numerolla 1 – 18 (ks. taulukko 2.12). Jatkossa viitataan koehitsin juoksevaan numeroon.

Taulukko 2.12 – Koehitsit ja niiden identifiointi.

n:o	ID	lisäaine	putki	asento
1	NPS10	67.60	Compound	PC
2	NPS10	67.60	Compound	PH
3	NPS10	NiCro	Compound	PC
4	NPS10	NiCro	Compound	PH
5	NPS10	NiCro	Sanicro	PC
6	NPS10	NiCro	Sanicro	PH
7	NPS70	67.60	Compound	PC
8	NPS70	67.60	Compound	PH
9	NPS70	NiCro	Compound	PC
10	NPS70	NiCro	Compound	PH
11	NPS70	NiCro	Sanicro	PC
12	NPS70	NiCro	Sanicro	PH
13	NPS71	67.60	Compound	PC
14	NPS71	67.60	Compound	PH
15	NPS71	NiCro	Compound	PC
16	NPS71	NiCro	Compound	PH
17	NPS71	NiCro	Sanicro	PC
18	NPS71	NiCro	Sanicro	PH

Hitsaukset tehtiin alustavien hitsausohjeiden pWPS 141-111-04 ja pWPS 141-111-06 mukaan. Putkien päät kuorittiin mittaan 4.19 mm, mikä vastaa Kymin soodakattilan S_0 –mittaa.

Koehitsauksista ei taltioitu toteutuneita hitsausarvoja. Alustavien hitsausohjeiden perusteella lämmöntuonti vaihteli taulukossa 2.12 annettujen arvojen mukaisesti. Taulukon



viimeiseen sarakkeeseen on laskettu $t_{8/5}$ ajat standardin SFS-EN 1011-2:2011 liitteessä D annetun kaavan mukaisesti:

$$t_{8/5} = (4300 - 4,3T_0) \times 10^5 \times \frac{Q^2}{d^2} \times \left(\frac{1}{(500 - T_0)^2} - \frac{1}{(800 - T_0)^2} \right) \times F_2 \quad (1)$$

missä päittäisliitoksen muotokerroin $F_2 = 0.9$.

Taulukko 2.13 – Koehitsauksien ohjeelliset lämmöntuonnit ja niistä lasketut $t_{8/5}$ -ajat.

pWPS	materiaali	hitsaus-prosessi	lisäaine [mm]	hitsaus-asento	palko	Q [kJ/mm]	$t_{8/5}$ [s]
141-111-04	3R12/4L7	141	2.4	PC	1-3	0.50-1.31	5.0-35.0
141-111-04	3R12/4L7	111	2.5	PC	4-n	0.23-0.58	1.2-6.7
141-111-04	3R12/4L7	111	2.0	PC	4-n	0.18-0.54	0.6-5.9
141-111-04	3R12/4L7	141	2.4	PH	1-3	0.50-1.31	5.0-35.0
141-111-04	3R12/4L7	111	2.5	PH	4-n	0.42-1.25	3.5-31.7
141-111-04	3R12/4L7	111	2.0	PH	4-n	0.36-1.26	2.6-32.1
141-111-06	San38/4L7	141	2.4	PC	1-3	0.57-1.31	6.5-35
141-111-06	San38/4L7	111	2.5	PC	4-n	0.28-0.56	1.6-6.3
141-111-06	San38/4L7	141	2.4	PH	1-3	0.57-1.31	6.5-35
141-111-06	San38/4L7	111	2.5	PH	4-n	0.46-1.08	4.3-23.3

2.2 Testaus

2.2.1 Korotetun lämpötilan vetokokeet

Korotetun lämpötilan ($T = 380^\circ\text{C}$) hitsin poikittaiset vetokokeet tehtiin DEKRA Industrial Oy:n rikkovan aineenkoetuksen laboratoriossa Oulussa. Vetokokeet tehtiin standardin SFS-EN ISO 6892-2:2011 mukaisesti.

2.2.2 Iskukokeet

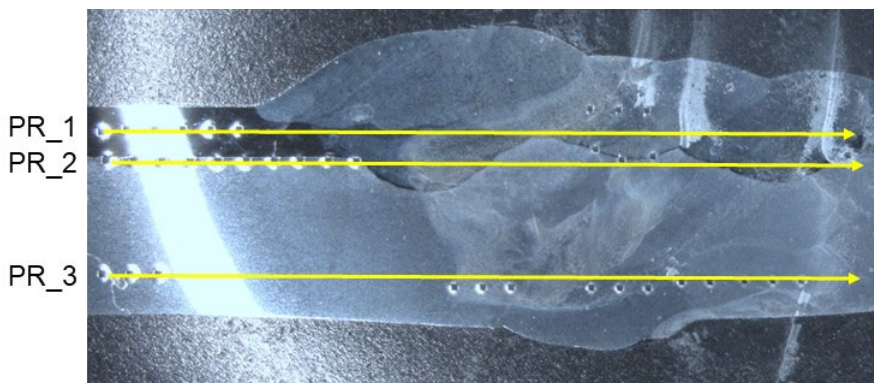
Iskukokeet tehtiin DEKRA Industrial Oy:n rikkovan aineenkoetuksen laboratoriossa Oulussa. Niissä käytettiin standardin SFS-EN ISO 148-1:2016 mukaisia 5 mm paksuja



erikoiskoesauvoja. Lovi oli hitsiaineessa (VWT 0/1 tyyppin sauvat) standardin SFS-EN ISO 9016:2012 vaatimusten mukaisesti. Iskukokeet tehtiin lämpötilassa $T = 20^{\circ}\text{C}$ ja $T = 0^{\circ}\text{C}$.

2.2.3 Kovuusmittaukset

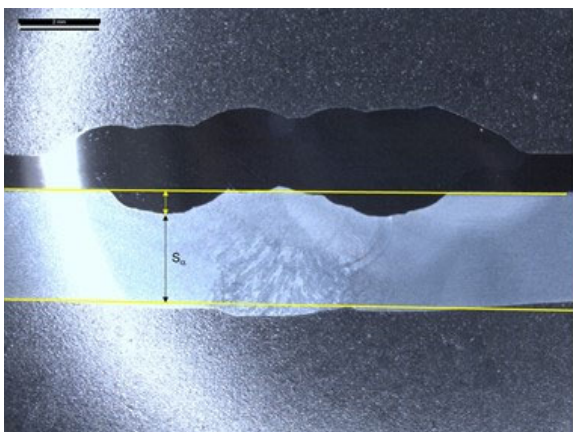
Kovuusmittaukset tehtiin Lapin ammattikorkeakoulun Kemin materiaalien tutkimuslaboratoriossa. Kovuudet mitattiin standardien SFS-EN ISO 9015-1:2011 ja SFS-EN ISO 6507-1:2018 mukaisesti 98.07 N koevoimalla (HV10). Mittauksissa tehtiin kolme (3) painumariviä (ks. kuva 2.1).



Kuva 2.1 – Kovuusmittausten painumarivit (PR).

2.2.4 Tunkeuma

Pinnoitteen hitsin tunkeuma määritettiin stereomikroskoopilla otetuista kuvista kuvan 2.2 mukaisesti mittaamalla ferriittisen painetta kantavan osuuden paksuus S_{α} millimetreinä ja laskemalla sen ero ΔS_0 vaatimuksena olevaan vähimmäisseinämänpaksuuteen S_0 ($\Delta S_0 = S_0 - S_{\alpha}$).



Kuva 2.2 – Pinnoitteen hitsin tunkeuman S_α mittaus.

2.2.5 Mikrorakenne

Hitseistä leikattiin poikkileikkausnäytteitä mikrorakennetarkasteluja varten. Näytteet valettiin Struersin Polyfast kuumavaluaineeseen. Näytteet hiottiin, kiillotettiin ja syövytettiin kahdessa vaiheessa: 1. 3% Nitaliin upottamalla ja 2. elektrolyyttisesti 10N NaOH vesiliuoksessa ($U = 3 \text{ V}$, $T = \text{RT}$).

Mikrorakenteet tutkittiin ja valokuvattiin Leica IDM 5000M käänteismikroskoopilla.

2.2.6 Hitsin ferriittipitoisuus

Hitsiaineen ferriittipitoisuus määritettiin kuva-analyysiohjelmistolla (ImageJ ver. 1.52a) elektrolyyttisesti syövytetystä hieestä otetutuista mikrokuvista. Ferriittipitoisuudet määritettiin myös Fischer Ferritscope mittarilla standardin SFS-EN ISO 8249:2018 vaatimusten mukaisesti.

2.2.7 Hitsiaineen kemiallinen koostumus

Hitsiaineen kemiallinen koostumus määritettiin optisella emissiospektrometrilla (OES) DEKRA Industrial Oy:n Turun testauslaboratoriossa. Kemiallinen koostumus määritettiin



kaikista OK 67.60 lisäaineella hitsatuista koehitseistä (koehitsit nro 1, 2, 7, 8, 13 ja 14) ja neljästä (4) NICRO 31/27 lisäaineella hitsatusta koehitsistä (koehitsit nro 5, 6, 15 ja 16).

2.3 Testauksen laadunvarmistus

Lapin ammattikorkeakoululla tehdyissä testauksissa noudatettiin kansainvälistä ISO/IEC 17025:2005 laboratoriestandardia.



3 VAATIMUKSET

Testituloksille olivat voimassa seuraavat vaatimukset.

3.1 Venymisraja korotetuissa lämpötiloissa

Venymisrajan $R_{p0.2}$ vähimmäisarvot on määritelty standardissa SFS-EN 10216-2:2014 taulukossa 5.

Taulukko ei anna täsmällistä arvoa $T = 380^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa (ks. taulukko 2.3). Se voidaan 97.8% prosentoin varmuudella laskea lämpötilavälillä $100 - 450^{\circ}\text{C}$ kaavasta:

$$\sigma = -71.13 \times \ln(T) + 561.96 = 139 \text{ MPa}$$

Tästä seuraa vaatimus koehitsien venymisrajalle lämpötilassa $T = 380^{\circ}\text{C}$, jossa:

$$R_{p0.2} \geq 139 \text{ MPa.}$$

3.2 Iskuenergia

Standardissa SFS-EN 12952-6:2011 on vaatimus Charpy-V iskukokeille kohdassa 6.2.2.4:

Ferriittisille teräksille:

Charpy-V -iskukoe hitsiaineessa

- keskiarvon vähimmäisarvo: hitsausohjeen hyväksyntään käytetylle perusaineelle määritetty keskimääräinen arvo koelämpötilassa (huoneen lämpötila)
- pienin yksittäinen arvo: yksi yksittäinen arvo voi olla alhaisempi kuin keskimääräisen arvon tulee vähintään olla, mutta se ei saa olla alhaisempi kuin 70 % keskimääräisen arvon vähimmäisarvosta.



Standardin SFS-EN 10216-2:2014 vaatimus Charpy-V kokeessa rekisteröitävälle poikittaiselle iskuenergialle KV_2 lämpötilassa $T = 0^\circ\text{C}$ on 27 J. Koska testauksessa käytettiin 5 mm paksuja erikoiskoesauvoja pitää kokeessa määritetty iskuenergia (KV_p) muuttaa lasketuksi iskuenergiaksi (KV_c) käyttäen seuraavaa kaavaa:

$$KV_c = \frac{10 \times KV_p}{w}$$

missä

KV_c on laskettu iskuenergia, J

KV_p on määritetty iskuenergia, J

w on koesauvan leveys, mm (SFS-EN 10216-2 2014, 60)

Lasketun iskuenergian KV_c on täytettävä esitetty vaatimus, eli:

$$KV_c \geq \frac{10 \times KV_p}{w} \geq 27 \text{ J}$$

3.3 Kovuudet

Standardissa SFS-EN 12952-6:2011 on esitetty kovuudelle vaatimus kohdassa 6.2.2.5:

”Riippuen perusaineesta ja siitä, vaaditaanko standardin EN 12952-5:2011 kohdan 10.4. mukaan hitsauksen jälkeinen lämpökäsittely, tulee kovuusarvojen olla kuten standardissa EN ISO 15614-1:2004 määritetään.”

Standardissa SFS-EN ISO 15614-1:2004 on annettu seuraava vaatimus: Teräsryhmä 1, lämpökäsittelemätön, kovuuden enimmäisarvo on 380 HV10. Teräsryhmille 8 ja 45 ei ole vaatimuksia.



3.4 Tunkeuman syvyys

Pinnoitteen hitsin tunkeuman syvyys ferriittiseen painetta kantavaan putken sisäosaan ja hitsiin mitattiin syövytetystä poikkileikkaushieestä.

Standardin SFS-EN 12952-6:2011 liitteessä A annetaan seuraavat vaatimukset pinnoitteen hitsin tunkeumalle ferriittiseen painetta kantavaan sisäosaan tai hitsiin:

- Pinnoitteen hitsi voi tunkeutua lasketun ferriittiseen painetta kantavaan sisäosaan vähimmäispaksuuteen asti seuraavissa tapauksissa:
 - a) lisääineen ja hitsiaineen lujuus- ja sitkeysominaisuudet täyttävät ferriittisen painetta kantavan sisäosan materiaaliominaisuudet;
 - b) hitsausohjeiden hyväksyntä vastaa standardin EN ISO 15614-1 sekä standardissa EN 12952 esitettyjä lisävaatimuksia;
 - c) pinnoitteen hitsin enimmäistunkeuma laskettuun ferriittisen painetta kantavan sisäosan vähimmäispaksuuteen on 1.5 mm;
 - d) ennen tuotantoa tehdään työkoe. Käsinhitsauksessa jokainen hitsaaja tekee työkokeen. Mekanisoidussa hitsauksessa tehdään yksi työkoe kutakin hitsausohjetta kohti;
 - e) rikkomaton aineenkoetus suoritetaan päällehitsauksen jälkeen standardin EN 12952 mukaisesti.

Ferriittisen painetta kantavan putken osan vähimmäispaksuuden arvo pitää olla:

$$S_0 \geq 4.19 \text{ mm.}$$

3.5 Hitsin ferriittipitoisuus

ASME BPVC.II.D.C-2015 kohdassa A-207 on käyty läpi ruostumattomille teräksille tyypillistä haurausilmiötä 475°C – haurautta, joka vaikuttaa ensisijaisesti ferriittisten ja austeniittis-ferriittisten ruostumattomien terästen iskusitkeyteen heikentäen sitä. Hitsin ferriittipitoisuudelle on esitetty suositukset ASME Section IID taulukossa A-360.



4 TULOKSET

4.1 Kemiallinen koostumus

Ainestodistusten perusteella perusaineiden ja hitsauslisäaineiden kemialliset koostumukset olivat standardien vaatimusten mukaisia.

4.2 Korotetun lämpötilan venymisraja

Koehitsien vetokokeiden tulokset on annettu taulukossa 4.1. Taulukon mukaan kaikkien koehitsien korotetun lämpötilan venymislujuus ($R_{p0.2}$) täytti kohdassa 3.1 määritellyt vaatimukset. Jokainen liitos murtui perusaineesta ja venymisraja oli keskimäärin n. 60% vaatimusta ($R_{p0.2} \geq 139$ MPa) suurempi. Sitkeyttä kuvaava murtovenymän (A) arvo oli keskimäärin 29% ja vaihtelu välillä 25 – 33%.

Taulukko 4.1 – Koehitsien korotetun lämpötilan ($T = 380^\circ\text{C}$) venymislujuus ($R_{p0.2}$), murtolujuus (R_m) ja murtovenymä (A).

n:o	ID	lisäaine	putki	asento	murtumis kohta	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
1	NPS10	67.60	3R12/4L7	PC	PA	200	438	28
2	NPS10	67.60	3R12/4L7	PH	PA	226	428	30
3	NPS10	NiCro	3R12/4L7	PC	PA	243	417	30
4	NPS10	NiCro	3R12/4L7	PH	PA	219	446	29
5	NPS10	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	PA	220	468	33
6	NPS10	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	PA	218	459	30
7	NPS70	67.60	3R12/4L7	PC	PA	200	463	25
8	NPS70	67.60	3R12/4L7	PH	PA	207	422	28
9	NPS70	NiCro	3R12/4L7	PC	PA	223	438	27
10	NPS70	NiCro	3R12/4L7	PH	PA	224	434	29
11	NPS70	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	PA	220	463	29
12	NPS70	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	PA	212	448	31
13	NPS71	67.60	3R12/4L7	PC	PA	210	423	27
14	NPS71	67.60	3R12/4L7	PH	PA	223	431	28
15	NPS71	NiCro	3R12/4L7	PC	PA	204	423	30
16	NPS71	NiCro	3R12/4L7	PH	PA	230	442	28
17	NPS71	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	PA	265	455	27
18	NPS71	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	PA	237	457	28



4.3 Iskukokeet

Koehitsien iskukoetulosten keskiarvot on annettu taulukossa 4.2. Täydelliset tulokset on esitetty erillisessä liitteessä (LIITE 1). Taulukon perusteella kaikkien koehitsien KV_c - arvo on selvästi vaatimusta (27 J) suurempi.

Taulukko 4.2 – Koehitsien iskukoetulosten keskiarvot testauslämpötiloissa $T = 20^\circ\text{C}$ ($KV_c@20^\circ\text{C}$) ja $T = 0^\circ\text{C}$ ($KV_c@0^\circ\text{C}$).

n:o	ID	lisäaine	putki	asento	KV_c @20°C [J]	KV_c @0°C [J]
1	NPS10	67.60	3R12/4L7	PC	152	
2	NPS10	67.60	3R12/4L7	PH	130	
3	NPS10	NiCro	3R12/4L7	PC	176	
4	NPS10	NiCro	3R12/4L7	PH	133	130
5	NPS10	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	161	
6	NPS10	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	153	
7	NPS70	67.60	3R12/4L7	PC	141	169
8	NPS70	67.60	3R12/4L7	PH	135	103
9	NPS70	NiCro	3R12/4L7	PC	167	
10	NPS70	NiCro	3R12/4L7	PH	164	
11	NPS70	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	161	146
12	NPS70	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	142	
13	NPS71	67.60	3R12/4L7	PC	162	
14	NPS71	67.60	3R12/4L7	PH	150	
15	NPS71	NiCro	3R12/4L7	PC	169	
16	NPS71	NiCro	3R12/4L7	PH	161	179
17	NPS71	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	144	
18	NPS71	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	136	

k.a. 152 145

Iskukokeet tehtiin väärinkäsityksen takia ensin huoneenlämpötilassa ($T = 20^\circ\text{C}$), vaikka standardissa SFS-EN 10216-2:2011 vaatimus on annettu lämpötilassa $T = 0^\circ\text{C}$. Koska ferriittisen teräksen iskutkeys on herkkä lämpötilalle ja iskuenergian arvo voi muuttua lämpötilan laskiessa 20°C , tehtiin viidelle koehitsille lisäkokeet lämpötilassa $T = 0^\circ\text{C}$.



Taulukon 4.2 viimeisellä rivillä esitetyt lasketun iskuenergian KV_c keskiarvot molemmissa testauslämpötiloissa. Alemmassa lämpötilassa ($T = 0^\circ\text{C}$) testattujen sauvojen KV_c :n keskiarvo on n. 95% ylemmässä lämpötilassa ($T = 20^\circ\text{C}$). Tämän tuloksen perusteella voidaan todeta, että koehitsien iskutikeus täyttää vaatimukset.

4.4 Kovuudet

Kovuusmittausten painumarivien kovuuden keskiarvot on annettu taulukossa 4.3. Täydelliset kovuusmittaustulokset on annettu erillisessä liitteessä (LIITE 2). Kovuudet vaihtelivat välillä 137 – 196 HV10. Kaikki arvot olivat standardin SFS-EN ISO 15614-1:2004 määrittelemän enimmäisarvon (380 HV10) alapuolella.

Taulukko 4.3 – Koehitsien keskimääräiset kovuudet.

n:o	ID	lisäaine	putki	asento	PR_1 HAZ_1	PR_1 hitsi	PR_1 HAZ_2	PR_2 HAZ_1	PR_2 hitsi	PR_2 HAZ_2	PR_3 HAZ_1	PR_3 hitsi	PR_3 HAZ_2
1	NPS10	67.60	3R12/4L7	PC	149	196	151	165	193	172	152	172	155
2	NPS10	67.60	3R12/4L7	PH	164	185	168	162	178	170	149	179	150
3	NPS10	NiCro	3R12/4L7	PC	170	170	173	165	169	178	144	157	144
4	NPS10	NiCro	3R12/4L7	PH	171	170	164	168	166	177	148	168	151
5	NPS10	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	159	176	158	168	173	163	146	151	144
6	NPS10	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	163	173	166	169	160	166	151	168	149
7	NPS70	67.60	3R12/4L7	PC	149	188	154	172	183	165	144	159	137
8	NPS70	67.60	3R12/4L7	PH	158	185	180	177	183	176	144	163	148
9	NPS70	NiCro	3R12/4L7	PC	165	182	178	193	173	167	152	183	155
10	NPS70	NiCro	3R12/4L7	PH	140	175	161	160	146	163	140	150	142
11	NPS70	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	147	171	144	163	171	163	147	172	148
12	NPS70	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	170	174	173	169	161	168	148	164	146
13	NPS71	67.60	3R12/4L7	PC	161	185	179	180	191	168	142	158	137
14	NPS71	67.60	3R12/4L7	PH	175	186	182	180	188	186	151	153	146
15	NPS71	NiCro	3R12/4L7	PC	162	181	173	181	179	179	143	157	146
16	NPS71	NiCro	3R12/4L7	PH	173	177	181	184	180	190	150	175	151
17	NPS71	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	183	190	177	175	183	179	155	161	153
18	NPS71	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	162	167	164	172	172	176	153	156	145

4.5 Pinnoitteen hitsin tunkeuma

Koehitseistä mitatut S_α – arvot ja siitä laskettu eromitta (ΔS_0) sallittuun arvoon ($S_0 = 4.19$ mm) on annettu taulukossa 4.4. Kun eromitta $\Delta S_0 < 0$, on pinnoitteen hitsi tunkeutunut yli minimipaksuuden painetta kantavaan ferriittiseen osaan. Tunkeuma S_0 – alueelle vaihteli



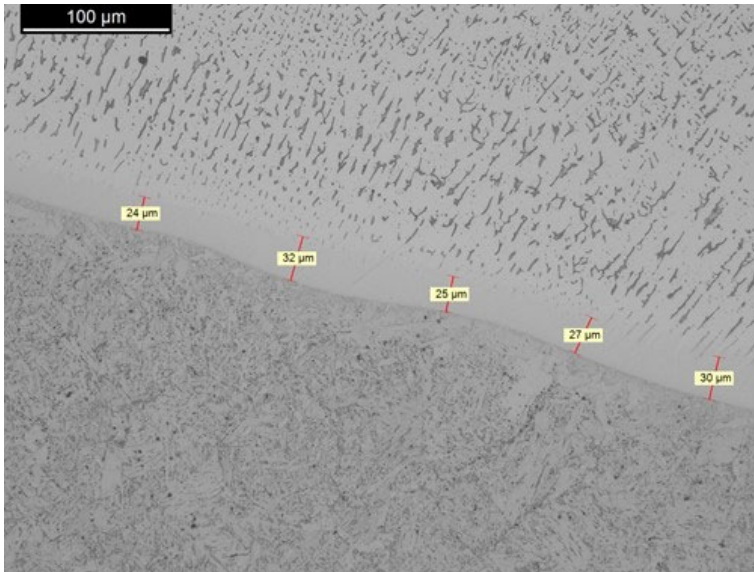
välillä 0 – 1.06 mm. Asennossa PH hitsattujen koehitsien tunkeuma oli suurempi, mikä oli odotettavissa, koska lämmöntuonti on pienempi asennossa PC.

Taulukko 4.4 – Koehitsien pinnoitehitsin tunkeumaa kuvaavat mitat S_α ja ΔS_0 .

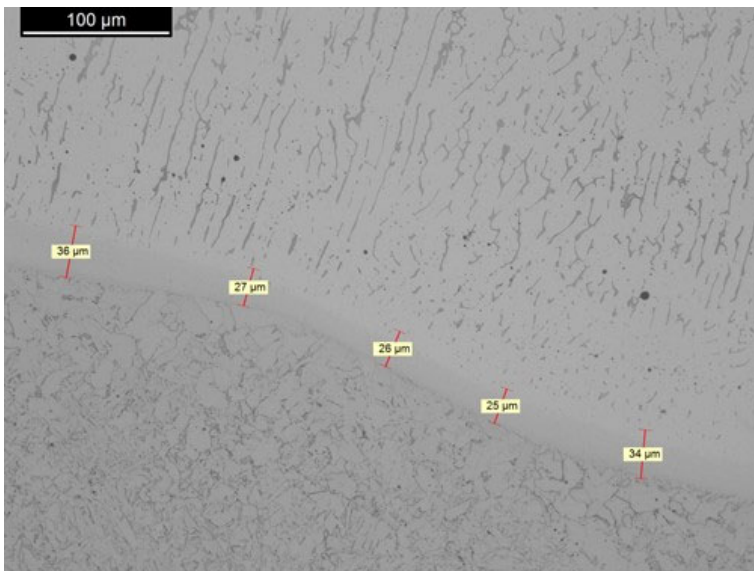
n:o	ID	lisäaine	putki	asento	S_α mm	ΔS_0 mm
1	NPS10	67.60	3R12/4L7	PC	4.01	-0.18
2	NPS10	67.60	3R12/4L7	PH	3.94	-0.25
3	NPS10	NiCro	3R12/4L7	PC	4.25	0.06
4	NPS10	NiCro	3R12/4L7	PH	3.87	-0.32
5	NPS10	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	4.14	-0.05
6	NPS10	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	4.11	-0.08
7	NPS70	67.60	3R12/4L7	PC	4.12	-0.07
8	NPS70	67.60	3R12/4L7	PH	3.67	-0.52
9	NPS70	NiCro	3R12/4L7	PC	3.87	-0.32
10	NPS70	NiCro	3R12/4L7	PH	3.72	-0.47
11	NPS70	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	3.79	-0.40
12	NPS70	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	3.13	-1.06
13	NPS71	67.60	3R12/4L7	PC	3.96	-0.23
14	NPS71	67.60	3R12/4L7	PH	3.86	-0.33
15	NPS71	NiCro	3R12/4L7	PC	4.21	0.02
16	NPS71	NiCro	3R12/4L7	PH	4.15	-0.04
17	NPS71	NiCro	Sanicro 38/4L7	PC	3.94	-0.25
18	NPS71	NiCro	Sanicro 38/4L7	PH	3.56	-0.63

4.1 Mikrorakenne

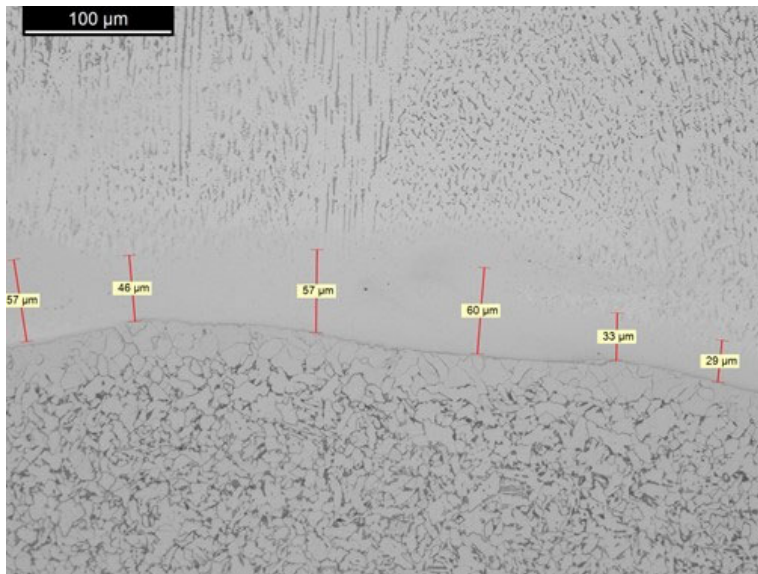
Mikrorakennetutkimuksella selvitettiin mahdollisen martensiittialueen esiintymistä ja sen leveyttä OK 67.60 lisäaineella hitsatuista koehitseistä. Kuvissa 4.1 – 4.6 on esitetty 3R12/4L7 putkien hitsiaineen OK 67.60 / OK 13.09 palkojen välinen sularaja. Kaikissa koehitseissä esiintyi syöpymätön alue sularajasta pinnoitteen hitsiin päin mentäessä. Kuvissa on nähtävissä alueen leveyttä kuvaavat mittajanat.



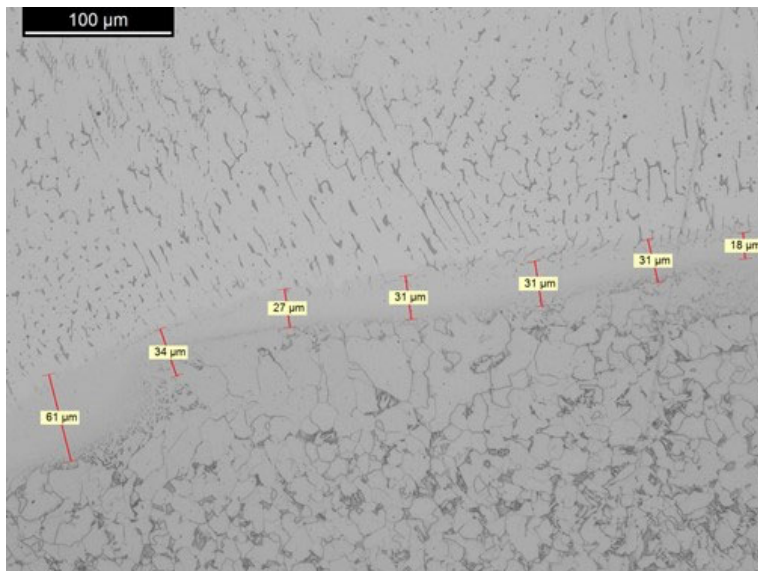
Kuva 4.1 – Koehitsi nro 1, OK 67.60 / OK 13.09 palkojen rajapinta.



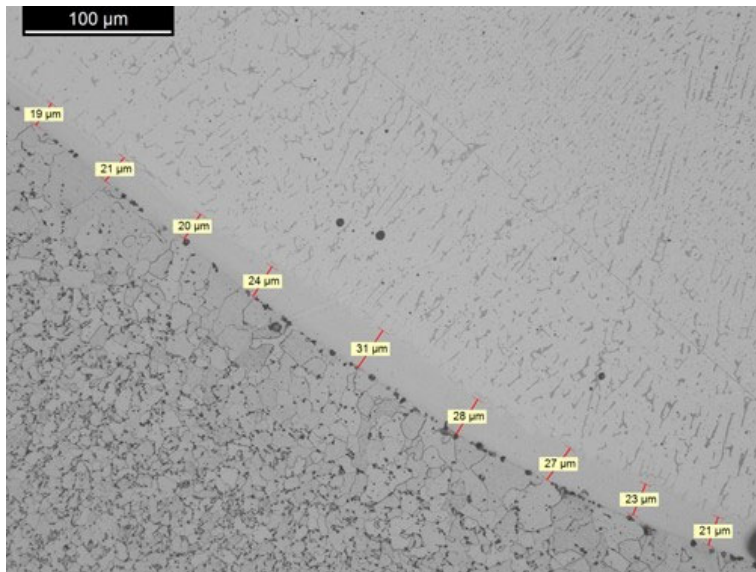
Kuva 4.2 – Koehitsi nro 2, OK 67.60 / OK 13.09 palkojen rajapinta.



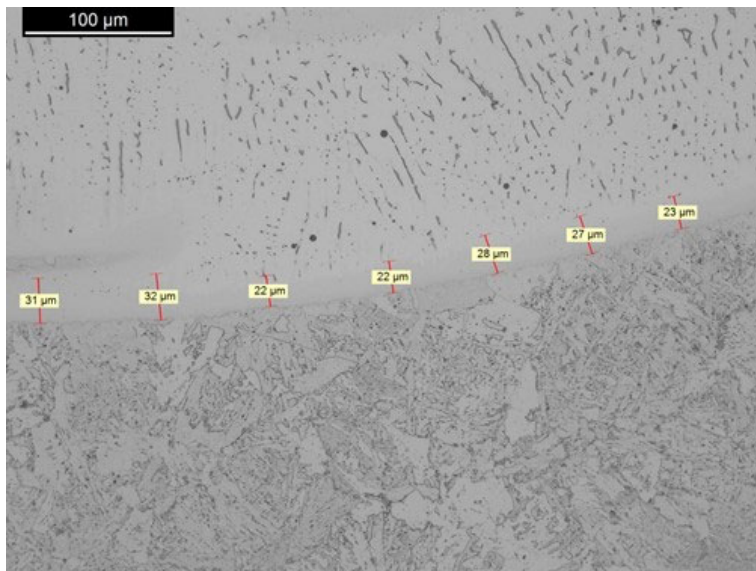
Kuva 4.3 - Koehitsi nro 7, OK 67.60 / OK 13.09 palkojen rajapinta.



Kuva 4.4 - Koehitsi nro 8, OK 67.60 / OK 13.09 palkojen rajapinta.



Kuva 4.5 - Koehitsi nro 13, OK 67.60 / OK 13.09 palkojen rajapinta.



Kuva 4.6 - Koehitsi nro 14, OK 67.60 / OK 13.09 palkojen rajapinta.



Vyöhykkeen leveys määritettiin kuvien mukaisesti käänteismikroskoopin kuva-analysointiohjelmistolla. Mittaustulokset on annettu taulukossa 4.5. Leveys vaihteli välillä 13 – 104 μm .

Taulukko 4.5 – Syöpymättömän vyöhykkeen leveydet.

Näyte / wöhykkeen leveys [µm]						
1	2	7	8	13	14	
24	36	18	61	19	31	
32	27	20	34	21	32	
25	26	19	27	20	22	
27	25	17	31	24	22	
30	34	17	31	31	28	
26		57	31	28	27	
26		56	18	27	23	
25		57	27	23	50	
23		60	32	21	59	
24		33	42	25	61	
		29	33	21	60	
		20	24	20	52	
		22	23	19	37	
		22	22	16	44	
		20	20	16	45	
		18	23	13	70	
		19	28	68	66	
		104	25	62	29	
		71	27	44	76	
		48	26	31	84	
		44	32	30		
		41	45	21		
			46	20		
			41	19		
			35	18		
			32	20		
			26	20		
			27	22		
				27		
				23		
				24		
k.a.:	26	30	37	31	26	46
haj.	2.8	5.0	23.0	9.2	12.0	19.4

NICRO 31/27 lisäaineella hitsatuissa näytteissä ei esiintynyt vastaavanlaista syöpymätöntä aluetta.



4.2 Pinnoitteen hitsin ferriittipitoisuus

Ferritscopella mitatut ja metallografisten mittausten perusteella määritetyt ferriittipitoisuudet on annettu taulukossa 4.4. Lisäaineella 67.60 hitsatuissa koehitseissä ferriittipitoisuus vaihteli Ferritscope mittausten perusteella välillä 4.1 – 14.9% ja metallografisten mittausten perusteella välillä 8.4 – 29.7%. Lisäaineella NICRO 31/27 hitsatuissa koehitseissä ferriittipitoisuus vaihteli välillä 0.26 – 0.79%.

Taulukko 4.6 – Koehitsien δ -ferriittipitoisuudet.

n:o	ID	lisäaine	putki	asento	δ - %	
					FS	mikrok.
1	NPS10	67.60	Compound	PC	9.0	29.7
2	NPS10	67.60	Compound	PH	11.6	28.6
3	NPS10	NiCro	Compound	PC	0.4	
4	NPS10	NiCro	Compound	PH	0.3	
5	NPS10	NiCro	Sanicro	PC	0.3	
6	NPS10	NiCro	Sanicro	PH	0.4	
7	NPS70	67.60	Compound	PC	14.1	24.2
8	NPS70	67.60	Compound	PH	14.9	29.0
9	NPS70	NiCro	Compound	PC	0.4	
10	NPS70	NiCro	Compound	PH	0.3	
11	NPS70	NiCro	Sanicro	PC	0.3	
12	NPS70	NiCro	Sanicro	PH	0.4	
13	NPS71	67.60	Compound	PC	4.1	23.2
14	NPS71	67.60	Compound	PH	6.1	8.4
15	NPS71	NiCro	Compound	PC	0.5	
16	NPS71	NiCro	Compound	PH	0.5	
17	NPS71	NiCro	Sanicro	PC	0.8	
18	NPS71	NiCro	Sanicro	PH	0.3	

4.3 Hitsiaineen kemiallinen koostumus

OES – analyysitulokset on annettu taulukossa 4.7. Lisäaineella OK 67.60 hitsattujen liitosten hitsiaineen hiilipitoisuus vaihteli välillä 0.034 – 0.044 p-%, kromipitoisuus välillä 20.8 – 23.2 p-% ja nikkelpitoisuus välillä 10.7 – 11.9 p-%. Kromiekvivalentin arvo vaihteli välillä 21.84 – 24.30 ja nikkeliequivivalentin arvo välillä 12.39 – 13.61. Koehitseissä nro 13 ja



14 hitsiaineen kromipitoisuus jäi alle standardin SFS-EN ISO 3581:2016 vaatimuksen (%Cr = 22.0 – 25.0). Tämä johtui todennäköisesti hitsin jähmettymisen yhteydessä tapahtuvasta seosaineiden suotautumisesta.

Lisäaineella NICRO 31/27 hitsattujen liitosten hitsiaineen hiilipitoisuus vaihteli välillä 0.026 – 0.038 p-%, kromipitoisuus välillä 22.52 – 25.39 p-% ja nikkelpitoisuus välillä 26.85 – 30.34 p-%. Kromiekvivalentin arvo vaihteli välillä 26.29 – 29.50 ja nikkeliyekvivalentin arvo välillä 28.33 – 31.63. Hitsiaineiden kromi- ja nikkelpitoisuudet jäivät alle standardin SFS-EN ISO 3581:2016 vaatimuksen.

Taulukko 4.7 – Hitsiaineiden OES – analyysitulokset.

n:o	ID	lisäaine	asento	%C	%Si	%Mn	%Cr	%Mo	%Ni	%Nb	%Ti	Crekv.	Niekv.
1	NPS10	67.60	PC	0.041	0.671	0.870	22.960	0.090	11.940	0.010	0.017	24.06	13.61
2	NPS10	67.60	PH	0.039	0.654	0.831	23.200	0.091	11.900	0.012	0.016	24.28	13.49
5	NPS10	NiCro	PC	0.031	0.760	0.725	25.260	3.008	30.340	0.044	0.023	29.43	31.63
6	NPS10	NiCro	PH	0.038	0.690	0.687	22.520	2.737	26.850	0.005	0.024	26.29	28.33
7	NPS70	67.60	PC	0.034	0.648	0.869	23.230	0.089	11.780	0.013	0.017	24.30	13.23
8	NPS70	67.60	PH	0.039	0.574	0.825	22.940	0.097	11.320	0.016	0.016	23.91	12.90
13	NPS71	67.60	PC	0.044	0.599	0.804	20.820	0.117	10.670	0.014	0.014	21.84	12.39
14	NPS71	67.60	PH	0.041	0.610	0.812	22.150	0.098	10.820	0.013	0.016	23.17	12.46
15	NPS71	NiCro	PC	0.026	0.774	0.727	25.390	2.928	29.110	0.049	0.023	29.50	30.25
16	NPS71	NiCro	PH	0.030	0.746	0.755	24.380	2.853	28.670	0.050	0.023	28.38	29.95



5 TULOSTEN TARKASTELU

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, onko compoundputkien pinnoitteen hitsin tunkeumalla vaikutusta liitoksen lujuuteen. Kattilaputkistandardin SFS-EN 12952-6:2011 kohdassa A.2.2.2.1 on seuraava vaatimus: ”Tunkeuma ei saa olla olennaisesti ferriittisen painetta kantavan sisäosan pinnan alapuolella. Ilman tunkeumaa olevan alueen täytyy aina olla vähimmäispaksuuden suuruinen. Pinnoitteen hitsi voi tunkeutua lasketun ferriittiseen painetta kantavaan sisäosaan vähimmäispaksuuteen asti, jos lisäaineen ja hitsiaineen lujuus- ja sitkeysominaisuudet täyttävät ferriittisen painetta kantavan sisäosan materiaaliominaisuudet ja pinnoitteen hitsin enimmäistunkeuma laskettuun ferriittisen painetta kantavan sisäosan vähimmäispaksuuteen on 1.5 mm.”

5.1 Hitsin lujuuteen ja sitkeyteen vaikuttavat tekijät

Luvun 4.2 tulosten perusteella voidaan todeta, että hitsausasennolla (PC/PH) tai tunkeumalla ei ollut vaikutusta liitosten lujuuteen, koska kaikki vetosauvat murtuivat perusaineesta. Korotetun lämpötilan ($T=380^{\circ}\text{C}$) vetolujuus ($R_{p0.2}$) vaihteli välillä 200 – 265 MPa ja oli keskimäärin 60% vaatimusta (131 MPa) korkeampi.

Jos asiaa tarkastellaan ottamalla huomioon lisäaineiden ja perusaineen huoneenlämpötilan lujuudet, havaitaan että murtuman sijainti hitsiaineessa on erittäin epätodennäköistä. Taulukossa 5.1 on annettu standardien ja aineistodistusten mukaiset lujuudet. Ainoastaan NICRO 31/27 lisäaineen standardin mukainen myötölujuus on yhtä suuri kuin sitä vastaavan perusaineen Sanicro 38. Lisäaineiden aineistodistusten mukaiset myötölujuudet ovat 40 – 60% korkeampia kuin putken perusaineen. Tämän perusteella on erittäin epätodennäköistä, että hitsin vetokokeessa vetosauva alkaisi myötymään hitsiaineesta.

Menetelmäkokeessa hitsiliitoksen murtolujuuden pitää olla vähintään sama kuin perusaineen. Taulukon 5.1 aineistodistusten arvojen perusteella lisäaineilla on 20 – 30%

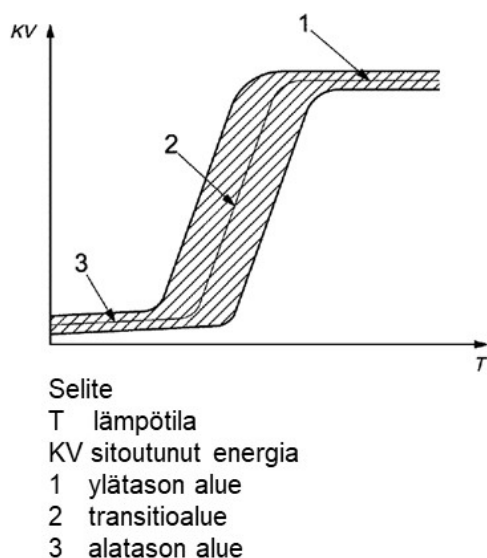


suuremmat murtolujuudet eli vetosauvan murtuminen hitsin vetokokeessa tapahtuu todennäköisesti perusaineen puolelta.

Taulukko 5.1 – Testattujen perus- ja lisäaineiden mekaanisia ominaisuuksia.

Teräs/lisäaine	std	standardin vaatimus			ainestodistus		
		$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]	$R_{p0.2}$ [MPa]	R_m [MPa]	A [%]
4L7 (P265GH)	EN 10216-2	≥ 265	410 - 570	≥ 25	-	-	-
3R12 (EN 1.4306)	EN 10216-5	≥ 215	460 - 680	≥ 40	-	-	-
Sanicro 38	UNS N08825	≥ 241	≥ 586	≥ 30	-	-	-
3R12/4L7	-	-	-	-	292	503	39
San38/4L7	-	-	-	-	316	490	34
OK 13.09	EN 21952-A	≥ 355	≥ 510	≥ 22	490	600	30
OK 67.60	ISO 3581-A	≥ 350	≥ 550	≥ 25	470	580	32
NICRO 31/27	ISO 3581-A	≥ 240	≥ 500	≥ 25	440	640	38

Koehitsien iskutkeys oli hyvä. Iskuenergian arvot ($KV_c = 130 - 176$) ovat selkeästi terästen iskutkeysikäytymistä kuvaavan sitoutunut energia/lämpötila kuvaajan ylätasoon alueella (ks. kuva 5.1).



Kuva 5.1 – Sitoutunut energia/lämpötila kuvaaja. (SFS-EN ISO 148-1 2016, 23)



5.2 Pinnoitteen hitsin ferriittipitoisuus

Metallografisten mittausten perusteella OK 67.60 lisäaineella hitsatuissa koehitseissä ferriittipitoisuus vaihteli välillä n. 8 – 30%. Mittaukset tehtiin myös Fischerin Ferritscope mittarilla, jolloin pitoisuudet olivat paljon matalampia ja olivat välillä 4 – 15%.

Metallografinen määrittystapa on tarkempi ja luotettavampi analysointimenetelmä. Ainetta rikkovana menetelmänä sillä on kuitenkin rajoituksensa ja se on huomattavasti työläämpi tehdä kuin Ferritscope mittausta.

NICRO 31/27 lisäaineella hitsatuista koehitseistä mittausta tehtiin vain Ferritscopella, ferriittipitoisuus oli kaikissa tapauksissa alle 0.8%.

Austeniittisten ruostumattomien terästen hitsauslisäaineissa on normaalisti deltaferriittiä, koska se vähentää merkittävästi kuumahalkeiluriskiä. Hitsissä oleva deltaferriitti voi kuitenkin altistaa hitsin nk. 475°C – hauraudelle, jonka johdosta materiaalin sitkeys heikkenee paikallisesti.

Hitsiaineen ferriittipitoisuutta voidaan arvioida erilaisten ferriittidiagrammien (mm. Schaeffler, DeLong, Bystram ja WRC1992) avulla.

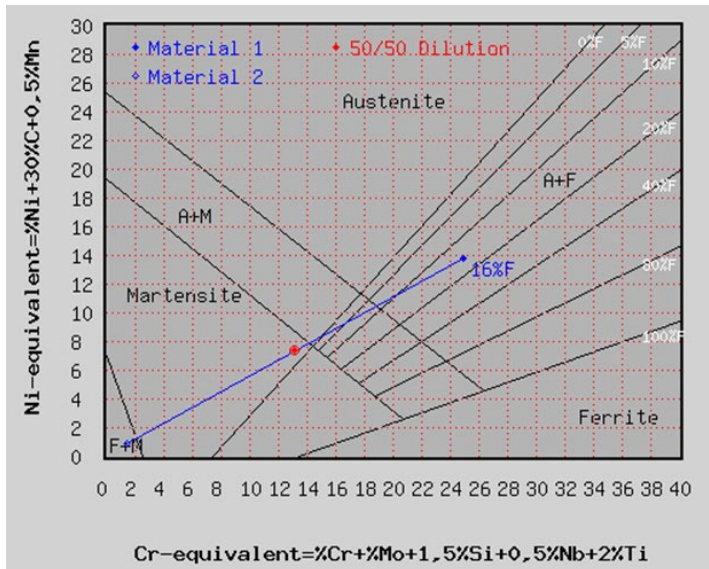
Kuvassa 5.2 on esitetty OK 67.60 (ISO 3581-A E 23 12 L R 3 2) lisäaineen sijainti Schaeffler – diagrammissa. kemiallisesta koostumuksesta lasketut kromi- ja nikkeli-ekvivalentin arvot ovat: $Cr_{ekv.} = 24.9$ ja $Ni_{ekv.} = 13.75$. Kuvan mukaan hitsiaineessa on n. 16% deltaferriittiä.

Hitsin jäähtymisnopeus vaikuttaa merkittävästi syntyvän δ -ferriitin määrään. Kuvassa 5.3 on esitetty lämmöntuonnin vaikutus δ -ferriitin määrään ER 308L tyyppisellä lisäaineella, jonka kemiallisesta koostumuksesta lasketut kromi- ja nikkeli-ekvivalentin arvot ovat: $Cr_{ekv.} = 20.0$ ja $Ni_{ekv.} = 12.0$. (Sejc 2011)

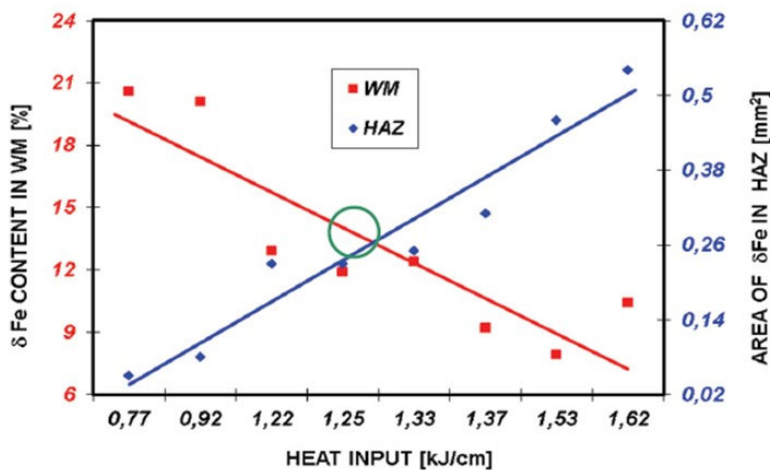
Alustavien hitsausohjeiden perusteella 3R12/4L7 putkien tapauksessa pinnoitteen hitsin lämmöntuonnit saavat vaihdella välillä 0.18-1.26 kJ/mm. Kuvan 5.3 mukaan δ -



ferriittipitoisuus kasvaa, kun lämmöntuonti pienenee ollen n. 20% kuvan pienimmällä lämmöntuonnin arvolla $Q = 0.77 \text{ kJ/mm}$.



Kuva 5.2 – 3R12/4L7 putken hitsin ferriittipitoisuus (Material 1 = OK 67.60, Material 2 = OK TIGROD 13.09).



Kuva 5.3 – Lämmöntuonnin vaikutus ER 308L tyyppisen lisäaineen δ -ferriittipitoisuuteen. (Sejc 2011, 14)

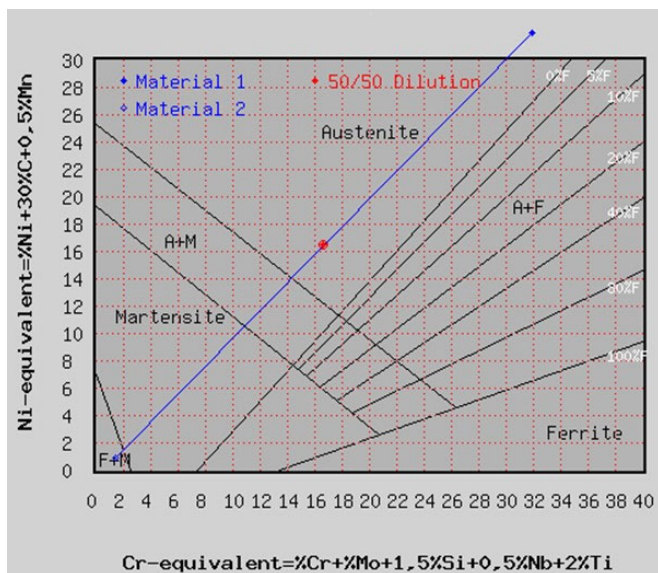


ASME Section IID mukaiset δ -ferriittipitoisuuden suositusarvot on annettu taulukossa 5.2. Lämpötilan kasvaessa sallittu δ -ferriittipitoisuus pienenee. Kattila-alueella sen pitäisi olla taulukon mukaan alle 20%, kun lämpötila on luokkaa 380°C. Tämän perusteella hitsauksessa pitäisi välttää pientä lämmöntuontia.

Taulukko 5.2 – Sallitun δ – ferriittipitoisuuden ohjearvot. (ASME 2011, 863)

$\delta\%$	lämpötila, °C						
	260	315	370	425	480	540	≥ 595
0	-	-	-	-	-	-	C
5	-	-	-	-	-	-	C
10	-	-	-	-	C	C	C
15	-	-	-	C	C	C	C
20	-	-	C	C	C	C	C
25	-	C	C	C	C	C	C
30	-	C	C	C	C	C	C
35	C	C	C	C	C	C	C
40	C	C	C	C	C	C	C

Kuvan 5.3 perusteella NICRO 31/27 lisäaineella hitsattaessa δ – ferriittiä ei muodostu.



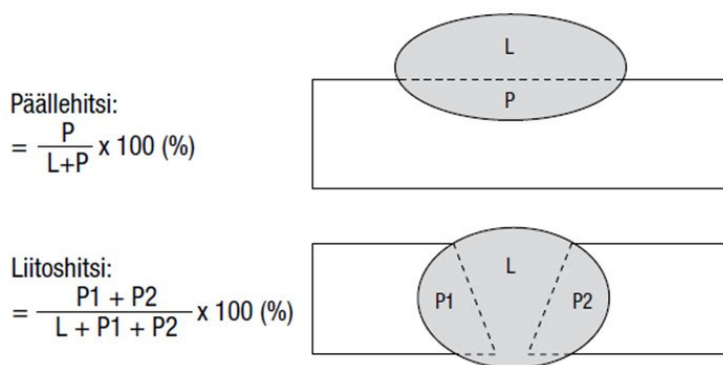
Kuva 5.4 – Sanicro 38/4L7 putken hitsin ferriittipitoisuus (Material 1 = OK NICRO 31/27, Material 2 = OK TIGROD 13.09).



5.3 Martensiitin muodostuminen

Austeniittisen ruostumattoman ja ferriittisen C-Mn teräksen välisessä sekaliitoksessa on olemassa riski siihen, että hitsiaineeseen muodostuu martensiittia. Kirjallisuuden ja kokemukseräisen tiedon perusteella martensiitin syntyminen sekoittumisvyöhykkeelle voi aiheuttaa liitoksen säröilyä korkean lämpötilan käytössä. Gittos ja Gooch havaitsivat tutkimuksessaan martensiitin aiheuttavan säröilyä hitsin sivutaivutuskokeessa (Mäkelä 2019; Gittos ja Gooch 1992, 469).

Hitsiaineen koostumus ja mikrorakenne määräytyvät sulaneiden perusaineiden koostumuksista ja sulaneen lisääineen koostumuksesta sekoittumisasteen osoittamassa suhteessa. Sekoittumisasteella tarkoitetaan sulaneiden perusaineiden osuutta hitsiaineessa (ks. kuva 5.5). Sekoittumisella ja sekoittumisasteella on eripariliitosten hitsauksessa paljon suurempi merkitys kuin samapariliitosten hitsauksessa, koska se vaikuttaa merkittävästi syntyvän hitsiaineen koostumukseen ja siten ominaisuuksiin. (Lukkari ym. 2016, 334-335)

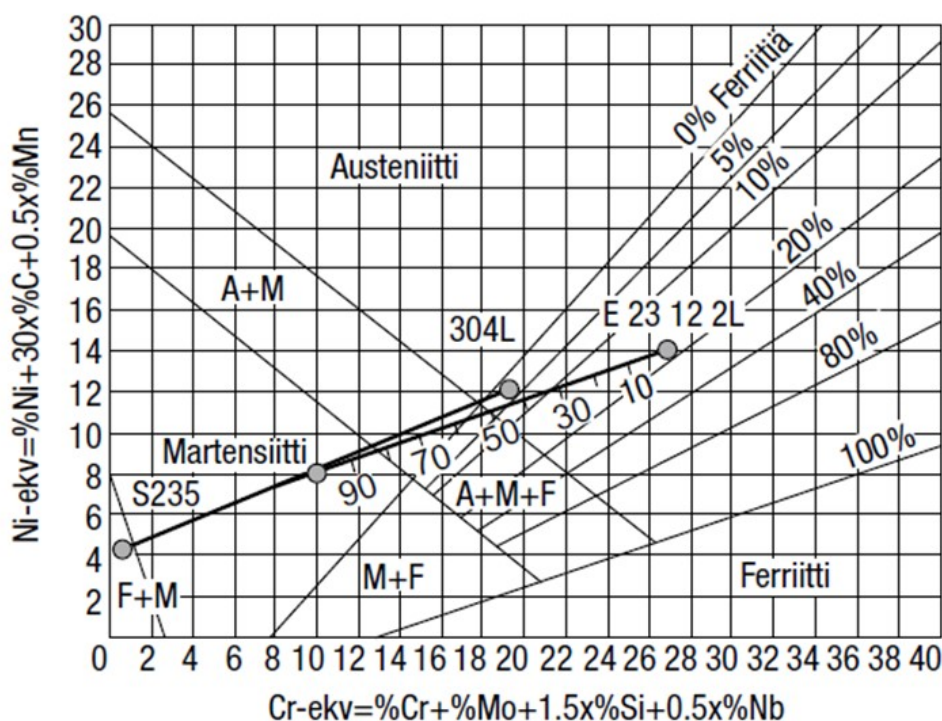


Kuva 5.5 – Sekoittumisaste. (Lukkari ym. 2016, 334)

Sekoittumisaste riippuu hitsausprosessista ja on TIG – hitsaukselle (prosessi 141) 20 – 40% ja puikkohitsaukselle (prosessi 111) 15 – 30%.



Ferriittipitoisuuden lisäksi Schaefflerin diagrammilla voidaan ennustaa hitsiaineen koostumusta. Diagrammiin sijoitetaan tällöin perusaineiden ja lisäaineen pisteet paikoilleen. Diagrammissa eriparihitsiainetta kuvaava piste sijaitsee viivalla, joka yhdistää käytettävän lisäaineen ja perusaineiden pisteiden yhdistysjanan. Eriparihitsiaineen paikka tällä viivalla riippuu sekoittumisasteesta, jota numerot (= %-luvut) kuvassa esittävät. Jos sekoittumisaste on esim. tyypillinen 30%, niin kuvassa 5.6 hitsiaineen mikrorakenne on austeniittinen, jossa on noin 10% ferriittiä. (Lukkari ym. 2016, 337)

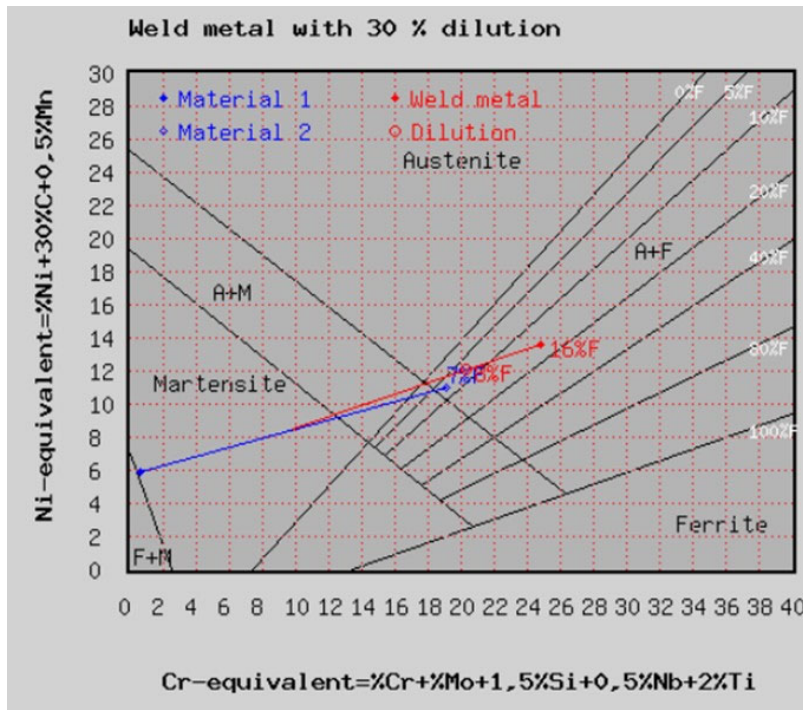


Kuva 5.6 - Eriparihitsin koostumuksen muodostuminen Schaefflerin diagrammissa.

Sekoittumisasteen pienentyessä martensiitin syntymisen todennäköisyys kasvaa ja päinvastoin.

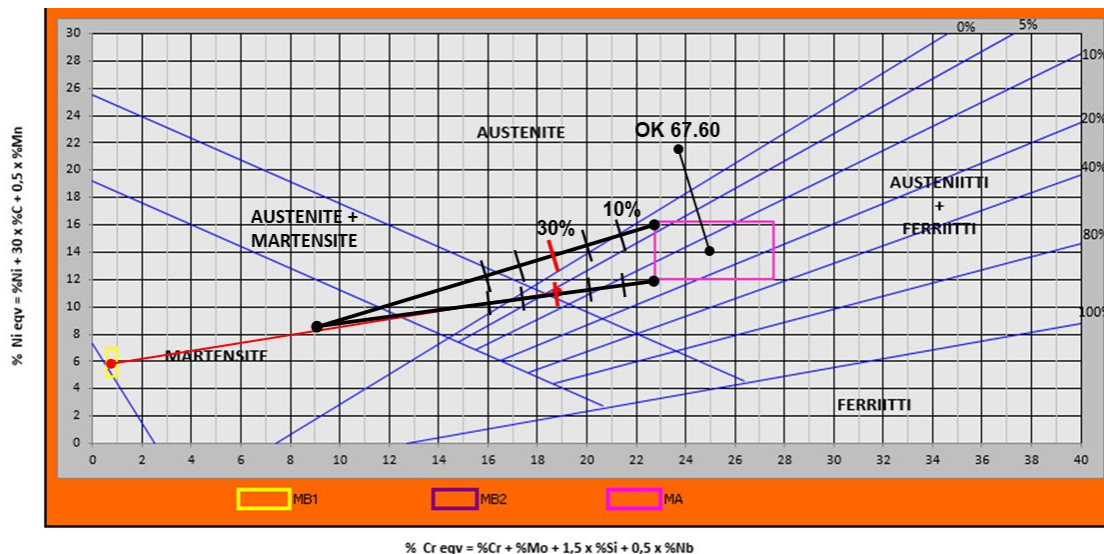


Jos käytetään enimmäissekoittumisastetta (30%) ja tehdään sen perusteella Schaefflerin diagrammi ainestodistusten mukaisilla kemiallisilla koostumuksilla, saadaan kuvan 5.6 mukainen tulos. Eli martensiittia voi syntyä hitsiaineeseen suurilla sekoittumisasteilla.



Kuva 5.7 – Ainestodistusten mukaisilla koostumuksilla laskettu Schaefflerin diagrammi, sekoittumisasteen ollessa 30% (Material 1 = 4L7, Material 2 = 3R12, Weld metal = OK 67.60).

Kuvassa 5.8 on esitetty, miten lisääineen standardin SFS-EN ISO 3581:2016 mukainen koostumuksen vaihtelu vaikuttaa hitsiaineen mikrorakenteeseen. Kuvan perusteella on epätodennäköistä, että liitokseen syntyy martensiittia sekoittumisasteen ollessa 30% tai vähemmän. Tämä merkitsee sitä, että esim. prosessilla 141 hitsattaessa lisääineen koostumuksen ollessa standardin alarajalla, martensiitin syntyminen on huomioitava vakavana riskinä.

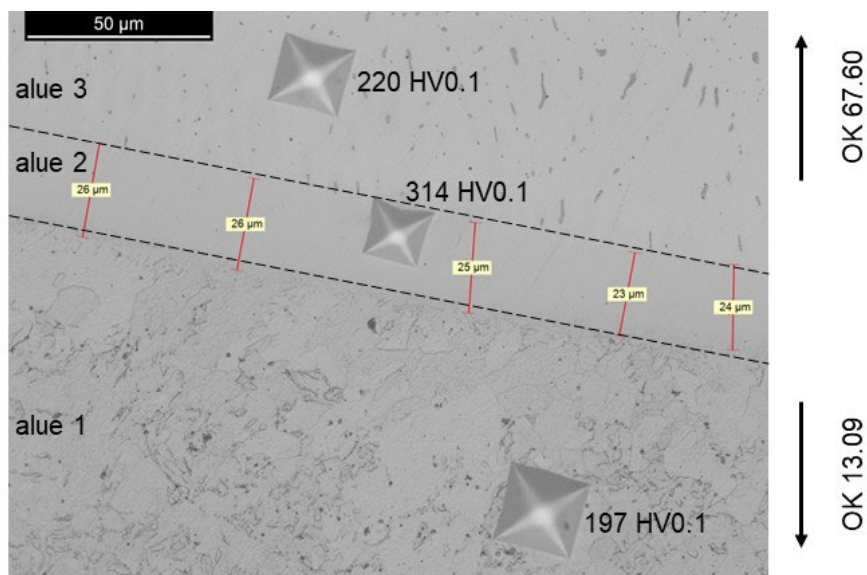


Kuva 5.8 – Lisäaineen standardin mukaisen koostumusvaihtelun vaikutus hitsiaineen mikrorakenteeseen.

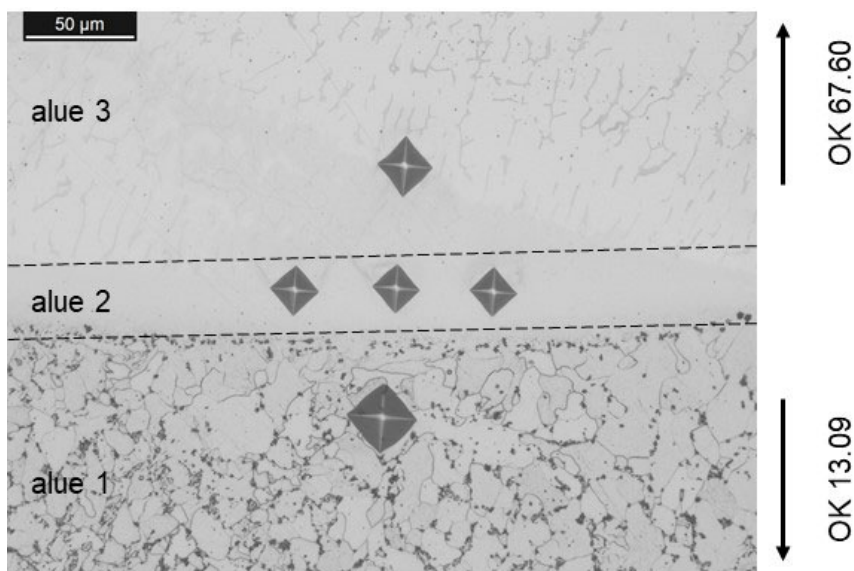
Mikrorakennetarkastelu osoitti, että OK 67.60 lisäaineella hitsattujen näytteiden mikrorakenteessa oli vyöhyke, joka ei syöplynyt kummallakaan käytetyllä syövytteellä (ks. luku 4.1). Tästä vyöhykkeestä tehtiin mikrokovuusmittauksia, jotka osoittivat, että kovuus oli siinä huomattavasti korkeampi kuin ympäristössä. Kuvassa 5.9 nähdään kyseinen vyöhyke, jonka leveys on luokkaa 25 µm. Kuvan mukaan vyöhykkeen kovuus on 314 HV0.1, kun taas kovuudet sen vieressä ovat huomattavasti pienempiä. Tämän perusteella mikrorakenne on tällä kohdalla epähomogeeninen ja kovuudessa on huomattavaa eroa.

Kirjallisuuden mukaan martensiitti aiheuttaa suurta vaihtelua mikrorakenteessa ja liitoksen mekaanisissa ominaisuuksissa. Tämä puolestaan kasvattaa riskiä liitoksen ennenaikaisiin vaurioihin korkean lämpötilan käytössä. (DuPont ja Kusko 2007, 51)

Kaikista OK 67.60 lisäaineella hitsatuista näytteistä (näytteet 1, 2, 7, 8, 13 ja 14) mitattiin mikrokovuudet kuvan 5.10 periaatteen mukaisesti.



Kuva 5.9 – Syöpymätön vyöhyke OK 13.09/OK 67.60 sularajalla.



Kuva 5.10 – Mikrokovuusmittausten paikoituksen periaate.



Mikrokovuusmittausten tulokset on annettu taulukossa 5.3, jonka mukaan vyöhykkeen 2 kovuus vaihteli välillä 259 – 405 HV0.1. Tämä on selvä osoitus siitä, että mikrorakenteeseen on muodostunut martensiittia lisäaineiden väliseen osittain sekoittuneeseen vyöhykkeeseen. Tulos vastaa mm. DuPont ja Kusko, Nelson ym. sekä Gittos ja Gooch havaintoja. (DuPont ja Kusko 2007; Nelson ym. 1998; Gittos ja Gooch 1992)

Taulukko 5.3 – Mikrokovuusmittausten tulokset.

näyte	kovuus [HV0.1]		
	1	2	3
1	197	313	220
1		310	
1		305	
1		327	
2	198	316	213
2		405	
2		396	
2		338	
7	192	326	225
7		389	
7		363	
8	166	259	200
8		263	
8		276	
13	176	336	233
13		329	
13		322	
14	173	350	252
14		310	
14		294	
k.a.:	184	326	224
haj.:	14	40	18

Tehtyjen tutkimusten perusteella ei voida esittää sitä, mitkä tekijät vaikuttavat martensiittialueen syntymiseen ja sen laajuuteen. Kirjallisuuden perusteella



sekoittumisaste on olennainen muuttuja, mutta muillakin hitsausparametreilla on vaikutusta. On selvää, että martensiitin aiheuttama mikrorakenteen ja mekaanisten ominaisuuksien epähomogeenisuus on riski pitkäaikaisessa käytössä ja todennäköisesti lyhentää rakenteen elinikää. Ilmiön tarkempi analysointi vaatisi lisätutkimuksia ja toisenlaisen koematriisin.

NICRO 31/27 lisäaineella hitsatuissa näytteissä samasta kohdasta mitatut mikrokovuudet olivat n. 200 HV0.1 eli sekoittumisvyöhykkeessä ei ollut martensiittia. Tämä tukee mikrorakennetutkimuksen havaintoja. Kuvan 5.4 perusteella martensiitin muodostumiseen vaadittaisiin yli 50% sekoittumisaste. Puikkohitsauksella tällainen ei ole mahdollista. TIG – hitsauksella siihen on olemassa riski. Eri hitsausprosesseille tyypilliset sekoittumisasteet ovat (Lukkari ym. 2016, 335):

- puikkohitsaus (111): 15-30 %
- täytelankahitsaus ilman suojakaasua (114): 15-35 %
- jauhekaarhitsaus (12): 30-70 %
- MIG/MAG-umpilankahitsaus (131 ja 135): 25-40 %
- MAG-jauhetäytelankahitsaus (136): 15-35 %
- MAG-metallitäytelankahitsaus (138): 20-40 %
- TIG-hitsaus lisäaineella (141): 20-40 %
- TIG-hitsaus ilman lisäainetta (142): 100 %

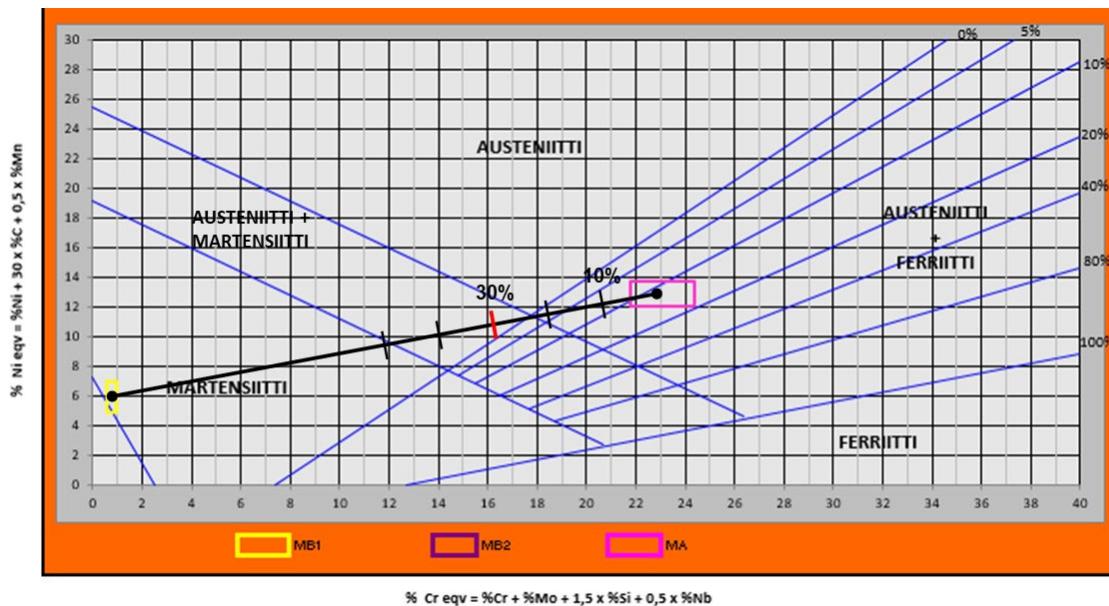
5.4 Hitsiaineen kemiallinen koostumus

Hitsiaineen kemiallisen koostumuksen analysointi osoitti sen, että seosaineiden pitoisuudet vaihtelivat hitseissä. Lisäaineella OK 67.60 hitsattujen pinnoitteiden kromipitoisuus oli OES – analyysien perusteella koehitsissä nro 13 alle standardin salliman alarajan (%Cr = 22.0). Tehtyjen tutkimusten perusteella tälle ei voida esittää selvää syytä. Kromi rikastuu jähmettymisen yhteydessä muodostuvaan δ -ferriittiin, mikä johtaa paikallisiin koostumuseroihin. Periaatteessa on mahdollista, että OES – analysaattorin



polttajälki osuu sellaiseen alueeseen, jossa on vähän deltaferriittiä ja analyysin kromipitoisuus jää tästä syystä keskimääräistä matalammaksi. Asian tarkempi selvittäminen vaatisi jatkotutkimuksia.

Mitattujen kemiallisten koostumusten perusteella lasketut kromiekvivalentin arvot vaihtelivat välillä 21.84 – 24.30 ja nikkeliequivivalentin arvot välillä 12.39 – 13.61. Kuvassa 5.11 on esitetty mikä on sekoittumisvyöhykkeen odotettu mikrorakenne näillä kromi- ja nikkeliequivivalentin vaihteluväleillä. Kuvan perusteella martensiitin syntyminen sekoittumisvyöhykkeeseen on todennäköistä käytetyllä lisäaineella, minkä myös koehitsien mikrorakennetarkastelu osoitti.



Kuva 5.11 – Koehitsien todennäköinen mikrorakenne eri sekoittumisasteilla.

5.5 Lisäainesuositus

Tulosten perusteella 3R12/4L7 putkille käytettävä ISO 3581-A E 23 12 L R 2 32 tyyppinen lisäaine (OK 67.60) voi aiheuttaa hitsiliitoksen mekaanisten ominaisuuksien heikkenemistä



sekoittumisvyöhykkeelle muodostuvan martensiitin takia. Tämä puolestaan kasvattaa riskiä hitsiliitoksen käytönaikaiseen säröilyyn. Hitsausparametrien optimointi martensiitin syntymisen välttämiseksi vaatisi jatkotutkimuksia.

Kun käytetään ISO 3581-A E 27 31 4 L R 12 tyyppistä lisäainetta, kuten NICRO 31/27, martensiitin muodostumisesta ei ole vaaraa. Tätä lisäainetta käytettäessä myöskään korkean δ -ferriittipitoisuuden aiheuttamista riskeistä ei ole vaaraa. Tässä tutkimuksessa osa 3R12/4L7 putkien hitsauksista tehtiin onnistuneesti NICRO 31/27 lisäaineella, joten sen käytölle ei ole mitään esteitä.

5.6 Jatkotutkimukset

Tehtyjen tutkimusten päätulos oli se, että pinnoitteen hitsin tunkeumalla ei ollut vaikutusta päittäishitsin lujuuteen ja sitkeyteen. Tämä johtui kuitenkin siitä, että kaikki testatut hitsit murtuivat vetokokeessa perusaineesta. Mikrorakennetutkimuksessa löydettiin OK 67.60 lisäaineella hitsatuissa näytteissä eripariliitoksen rajapinnalta kapea martensiittinen vyöhyke, joka nostaa halkeiluriskiä käytön aikana. OK 67.60 lisäaineella hitsatussa liitoksessa hitsiaineen deltaferriittipitoisuudella voi olla vaikutusta hitsin sitkeyteen 475°C haurauden vuoksi.

Nämä havainnot huomioiden on syytä tutkia lisää seuraavia aiheita:

1. Hitsiaineen koostumuksen ja lämmöntuonnin vaikutus eripariliitoksen rajaviivalla esiintyvään martensiittivyöhykkeeseen sekä hitsiaineen deltaferriittipitoisuuteen.
2. Hitausarvojen vaikutus hitsiaineen kemialliseen koostumukseen.
3. Käyttöiän vaikutus putkien hitsin mikrorakenteeseen ja sitkeyteen.
4. Pinnoitteen hitsin tunkeuman vaikutus hitsiaineen lujuuteen ja sitkeyteen erikoisvetokoesauvoja testaamalla (muodonmuutoksen ohjaaminen hitsiaineeseen).



6 JOHTOPÄÄTÖKSET

Tutkimuksen ensisijaisena tavoitteena oli selvittää vaikuttaako compound putken pinnoitteen hitsin tunkeuma painetta kantavaan ferriittiseen putken osaan liitoksen lujuuteen, siten että standardin SFS-EN 12952-2:2011 kohdan A.2.2.2.1 vaatimukset eivät täyty. Tehtyjen tutkimusten perusteella voidaan todeta seuraavaa:

1. Pinnoitteen hitsin tunkeumalla ei ollut vaikutusta korotetun lämpötilan venymislujuuteen, koehitsit olivat keskimäärin 60% standardin vaatimusta lujempia.
2. Koehitsien murtovenymät ja iskusitkeys olivat vaatimusten mukaisia.
3. Mekaanisien ominaisuuksien puolesta pinnoitteen hitsi voi tunkeutua painetta kantavaan ferriittiseen osaan standardin SFS-EN 12952-6:2011 liitteen A sallimissa rajoissa eli pinnoitteen hitsin enimmäistunkeuma laskettuun ferriittisen painetta kantavan sisäosan vähimmäispaksuuteen (S_0) saa olla enintään 1.5 mm.
4. OK 67.60 lisäaineella hitsattaessa riskinä on martensiitin muodostuminen ferriittisen perus- ja/tai hitsiaineen sularajan viereen sekoittumisvyöhykkeelle, mikä heikentää liitoksen korkean lämpötilan ominaisuuksia ja kasvattaa käytönaikaisen säröilyn riskiä.
5. Toisena riskinä OK 67.60 lisäaineen käytössä on liian korkea hitsin δ -ferriittipitoisuus, joka haurastuttaa hitsiaineen 475°C – haurauden takia.
6. Hitsin kestävyys kannalta on järkevintä käyttää E 27 31 4 L R 12 tyyppistä lisäainetta (esim. Lincoln Electricin NICRO 31/27) molemmille 3R12/4L7 ja Sanicro38/4L7 putkille.



7 LÄHDELUETTELO

- ASME. 2011. Boiler and Pressure Vessel Code. Section II. Part D.
- ASTM. 2005. B424. Standard Specification for Ni-Fe-Cr-Mo-Cu Alloy (UNS N08825 and UNS N08221)* Plate, Sheet, and Strip.
- DuPont J. N., Kusko C.S. Technical Note: Martensite Formation in Austenitic/Ferritic Dissimilar Alloy Welds. Welding Journal. 2007. pp. 51 – 54.
- ESAB a. 2019. OK Tigrod 13.09. Tekniset tiedot. Web-sivu. Luettu 14.3.2019. <URL>: <https://www.esab.fi/fi/fi/products/filler-metals/tig-rods-gtaw/low-alloy-rods/ok-tigrod-13-09.cfm>
- ESAB b. 2019. OK 67.60. Tekniset tiedot. Web-sivu. Luettu 10.3.2019. <URL>: <https://www.esab.fi/fi/fi/products/filler-metals/covered-stick-electrodes-smaw/stainless-steel-electrodes/ok-67-60.cfm>
- Gittos M. F., Gooch T. G. The Interface below Stainless Steel and Nickel-Alloy Claddings. Welding Research Supplement. December. 1992. pp. 461 – 472.
- Lukkari J., Kyröläinen A., Kauppi T. Hitsauksen materiaalioppi. Osa 2. SHY ry. 2016. 380 s.
- Nelson T. W., Lippold J. C., Mills M. J. Investigation of boundaries and structures in dissimilar metal welds. Science and Technology of Welding and Joining. 1998. Vol. 3. No. 5. pp. 249 – 255.
- Mäkelä K. Luottamuksellinen tiedonanto. 4.4.2019. Tampere.
- SEJČ P., KUBÍČEK R. Influence of Heat Input on the Content of Delta Ferrite in the Structure of 304L Stainless Steel GTA Welded Joints. SCIENTIFIC PROCEEDINGS 2011. Faculty of Mechanical Engineering. STU. Bratislava. DOI: 0.2478/v10228-011-0002-3.
- SFS-EN ISO 148-1. 2016. Metallien Charpyn iskukoe. Osa 1: Menetelmä.
- SFS-EN 10216-2. 2014. Saumattomat painelaiteteräsputket. Tekniset toimitusehdot. Osa 2: Kuumalujat seostamattomat ja seostetut teräsputket.
- SFS-EN 10216-5. 2014. Saumattomat painelaiteteräsputket. Tekniset toimitusehdot. Osa 5: Ruostumattomat teräsputket.



Timo Kauppi, IWE, TkL

TEKNINEN RAPORTTI 2019-05-01

Luottamuksellinen
Versio 1.0

Timo Kauppi (Lic. Tech.), IWE FI-00630
[Welding Metallurgy & Failure Analysis](#)
[University lecturer](#) / Principal Lecturer
[University of Oulu](#) / [Lapland University of Applied Sciences](#)
[Materials and Mechanical Engineering](#) / Arctic Natural Resources and Economy

Tel. +358 50 325 8331, +358 50 438 1287
timo.a.kauppi@oulu.fi, timo.kauppi@lapinamk.fi



Arctic Steel and Mining –
Excellence in Metallurgy

Oulun yliopisto, materiaali- ja tuotantotekniikan tutkimusyksikkö, Pentti Kaiterankatu 1, Linnanmaa

**KTR: Putken kuorinta ja S0-linjaus –
KTR kommentit raporttiin 17.6.2019**



17.6.2019

Laajemmat/yleiset kommentit:

- Raportista tulisi heti alusta selvittää, mihin sitä sovelletaan; eli koskee soodakattilan seinäputkia (lämpötila-alue) ja kun tunkeudutaan S0-alueelle (viittaus standardin vaatimuksiin). Sekä mitkä olivat tutkimustoimenpiteet.
- Tarkempi kuvaus koejärjestelystä
 - Hitsausparametrit olisi hyvä olla - ja/tai ainakin maininta, että tässä tutkimuksessa tarkoituksellisesti "mentiin vähän yli", koska haettiin pahinta mahdollista tilannetta kenttä olosuhteissa
 - Miten palot hitsattiin (eli esim. sekoittuminen sekä seostamattomaan perusaineeseen, että compound-kerrokseen ja/tai edellisen kierroksen päällehitsauslisäaineeseen).
 - Valokuvia koekappaleista ja näytteen irrotuksesta
- Valokuvia myös metallurgisista tutkimuksista
 - molempien hitsauslisäaineiden poikkileikkauksia
 - NiCr 31/27 kuvat puuttuvat kokonaan!!
- NiCr 31/27 -lisäaineella hitsatessa kovuusmittaukset myös hitsin ja perusaineen rajalta (onko myös siellä korkeammat kovuudet).
- Haurausilmiöiden käsittely tulisi rajoittaa seinäputkien lämpötila-alueelle. Tässä tapauksessa on puhuttu lämpötilasta 380°C, mutta että ollaan lämpötiloissa alle 400°C.
- Mikäli 475°C hauraus mainitaan, tulee siitä selvittää, mikä lämpötila-alue on kyseessä (esim. 400...516°C lähteestä riippuen) ja että se ei koske tätä tapausta.
- Martensiitin suhteen pitää erottaa kaksi ilmiötä
 - Riski, että hitsiaineeseen muodostuu martensiittia sekoittumisasteen kasvaessa (vrt. Schaeffler-diagrammi) - ja millä ehdoilla tämä on todennäköistä
 - Epäily, että martensiittia muodostuu ~20 µm vyöhykkeelle perusaineen ja hitsiaineen rajalle OK67.60 lisäaineelle hitsatessa.
 - Koska martensiittia ei ole syövytetty esiin, voidaan puhua epäilystä (viitaten tutkimukseen 1992).
 - HUOM! Kyseissä tutkimuksissa viitattiin, että myös nikkelipohjaisella lisäaineella syntyi martensiittia rajapinnalle (tosin ohuempi kerros). Ja siitä ei ole mitään mainintaa.
- Hitsin rajalla havaittu ~20µm paksu vyöhyke, josta mitattiin korkeita kovuuksia - yleisesti tiedetään, että hitsauksessa ja myös compound-putkella seostamattoman teräksen hiili diffundoituu hitsiaineeseen ja alueelle muodostuu kromi-karbideja, jotka nostavat kovuutta. Ei voi kutsua martensiitiksi, kun ei ole syövyttämällä varmistettu. (Mahdollisuuteen voi viitata 1992 tutkimuksen perusteella, mutta silloin täytyy tasapuolisuuden nimissä mainita myös havainnot nikkelipohjaisen lisäaineen suhteen.)
- Isompaan kuvaan merkintä, mistä kohdista tätä vyöhykettä löytyy.
- Schaeffler-analyyseissä pitäisi olla johdonmukainen. Eli selvittää ensin, mitkä oletukset on tehty (esim. eripariliitos 50:50 ja hitaus lisäaineella) ja käyttää samaa oletusta kaikissa laskennoissa.
- Hitsauslisäaineiden kuumalujuudet: joko maininta kuumalujuudesta ko. lämpötilassa (lähde) tai maininta, että niitä ei käsitelty tässä.
- Liitteitä 1&2 ei ollut mukana

Kommentit johtopäätöksiin:

- Alkuun maininta taas mihin sovelletaan (seinäputket ja kun tunkeudutaan S0-alueelle jne.) ja "tehtyjen tutkimusten osalta..."
- Mitä tutkimuksia tehtiin ja miten ne peilaavat vaatimuksiin: esim. S0 alueella tunkeuma oli alle 1,5 mm, iskutitkeyskoeket ja vetokokeet tuloksineen, vertaus hitsauslisäaineiden spekkeihin (esim. lujuudet tai niiden puutteet huoneen/korotetussa lämpötilassa)



17.6.2019

- Muut havainnot: esim. kova vyöhyke Ok 67.60 hitsissä (maininnalla, että ei tutkittu mitä se oli ja että ei ole tietoa sen käytännön vaikutuksesta), myös lisättyä mitä kovuuksia NiCro 31/27 havaittiin vastaavassa kohdassa
- Schaeffler-analyysin tulokset ja esim. että vaikka tässä tutkimuksessa ei havaittu martensiittia, se voi olla riskinä suurilla sekoittumisasteilla (OK. 67.60) jne...

Ylläolevan lisäksi joitakin yksityiskohtaisempia kommentteja:

- Sivu 7, Tehtaan nimeä (Kymi) ei tulisi mainita raportissa (jos ei ole lupaa). Voidaan viitata, että käytettiin erään meneillään olevan projektin laskennallista seinämävahvuutta. (HUOM! Ei siis ole yleinen laskennallinen seinämävahvuus.)
- Sivulla 7, "Tavoitteena oli saada aikaan päittäishitsejä, joissa pinnoitteen hitsin tunkeuma S0 – alueelle on 1 – 1.5 mm." Eikö tavoitteena ollut **selvittää** kuinka paljon tunkeudutaan S0 alueelle? (eli ei mentäisi S0 alueelle yli 1,5 mm)
- Sivulla 7, että putkien päät kuorittiin mittaan 4,19 mm. Tähän tarkennus kuorittiinko niin, että seinämä oli minimissään 4,19 mm (vai kuorittiinko kauttaaltaan 4,19 mm)
- Sivulla 7 myös pieni näppäilyvirhe alareunassa – pitäisi varmaan viitata taulukkoon 2.13
- Tunkeuman määrittäminen: Sivulla 9 kaava $\Delta S0 = S0 - S\alpha$, jossa $S\alpha$ olisi ferriittinen osuus hitsauksen jälkeen (Huom! kuva 10 kuvatekstissä virhe).
- Mutta sivulla 17 4.5. Pinnoitteen hitsin tunkeuma: "Koehitseistä mitatut $S\alpha$ – arvot ja siitä laskettu eromitta ($\Delta S0$) sallittuun arvoon ($S0 = 4.19$ mm) on annettu taulukossa 4.4. Kun eromitta $\Delta S0 < 0$, on pinnoitteen hitsi tunkeutunut yli minimipaksuuden painetta kantavaan ferriittiseen osaan." Eli ilmeisesti yllä olevan kaavan pitäisi olla $\Delta S0 = S\alpha - S0$?
- Sivulla 23 ja 24 hitsiaineen testatut kemialliset koostumukset ovat alle "standardin". Asiaa on pohdittu myös sivulla 36. Mutta eikö ole aika odotettavaakin, että kemiallinen koostumus on alle standardin, jos ollaan hitsattu mustan päälle ja sekoittumista tapahtunut? Myös maininta mistä kohtaa mittausta on tehty.
- Sivulla 31 alareunassa: "sekoittumisasteen pienentyessä martensiitin syntymisen todennäköisyys kasvaa ja päinvastoin" Schaefflerin mukaan martensiitin syntymisen todennäköisyys kasvaa kun sekoittuminen **kasvaa** mustasta.
- Schaefflerin diagrammeissa (Sivu 33 ja kuva 5.8. ja s 37 kuva 5.11) on epäloogisuutta. Kuvassa 5.8 on oletettu että päälle hitsatessa "perusaineena" on "eripariliitos" jossa mustaa ja myös compound-kerrosta tai kirkasta hitsiainetta (osuudet 50:50), mutta kuvassa 5.11 oletettu että hitsataan puhtaasti mustan päälle. Ensimmäisessä martensiitin muodostuminen ei ole todennäköistä 30% sekoittumisella ja toisessa on.
- Raportissa oli tehty johtopäätös, että lähelle hitsin rajapintaa muodostuu martensiittia (~20 µm kerros), koska alue ei syöpynyt ja kovuudet olivat korkeat (~290-400 HV). Kyseessä on kerros, johon on muodostunut kromikarbidia – eli lämmöntonnin seurauksena mustasta perusaineesta on diffundoitunut hiiltä ruostumattomaan, jolloin siihen on muodostunut kova karbidipitoinen vyöhyke. Ja mustan puolella on havaittavissa hiilenkatokerros. Martensiitti pitäisi syövyttää esiin sen läsnäolon varmistamiseksi.

Vielä ferriittimittauksesta: Mikäli luotettavuutta arvioidaan, tulisi siinä huomioida miten mittari ja kuva-analyysi eroavat toisistaan - eli mitta-alueen suuruus (esim. HAZ alue on pieni, jolloin mittari mittaa suuremmalta alueelta).

**LTR: Soodakattilan ja talteenottokierron vierasaineet,
ÅÅ –esitys 25.04.2019**



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



Non-process elements in the recovery cycle of six Finnish pulp mills

Master's Thesis
Camilla Karlemo
ckarlemo@abo.fi
25/04/2019

Outline of this presentation

- Objective and research questions for this Master's Thesis
- Experimental part
- Results
- Conclusions

Objective and research questions

- Objective:
 - Better understanding of non-process element chemistry in Finnish pulp mills
- Research questions:
 - Are there differences in NPE levels between the pulp mills (2018 North vs. 2018 East)
 - How have NPE levels changed in Finland (1995, 1999, 2004 vs. 2018)
 - North American and South American results compared to this projects results
 - Are there NPE level differences due to different process equipment

Non-process elements

- Elements purged via green liquor dregs

- More insoluble in alkali solutions
- **Mg, Ca, Mn**
- More easily removed from green liquor dregs

- Elements accumulated in liquor and lime cycle

- More soluble in alkali solutions
- **K, Cl** in liquor cycle
- **Al, Si, P** in liquor and lime cycle
- Accumulate significantly before being purged by precipitation

Experimental part

Methods and data treatment

- Methods

- Sampling

- 6 Finnish Kraft pulp mills
 - 7 sampling points
 - 10 elements per sampling point (Na, S, Ca, Mg, Mn, Al, Si, P, Cl, K)

- Interviews

- 6 Finnish pulp mills

- Data treatment

- Comparison with literature data
 - Conversion of concentration data (mg/kg → g/ADt)
 - Hypothesis test: T-tests for statistical analysis

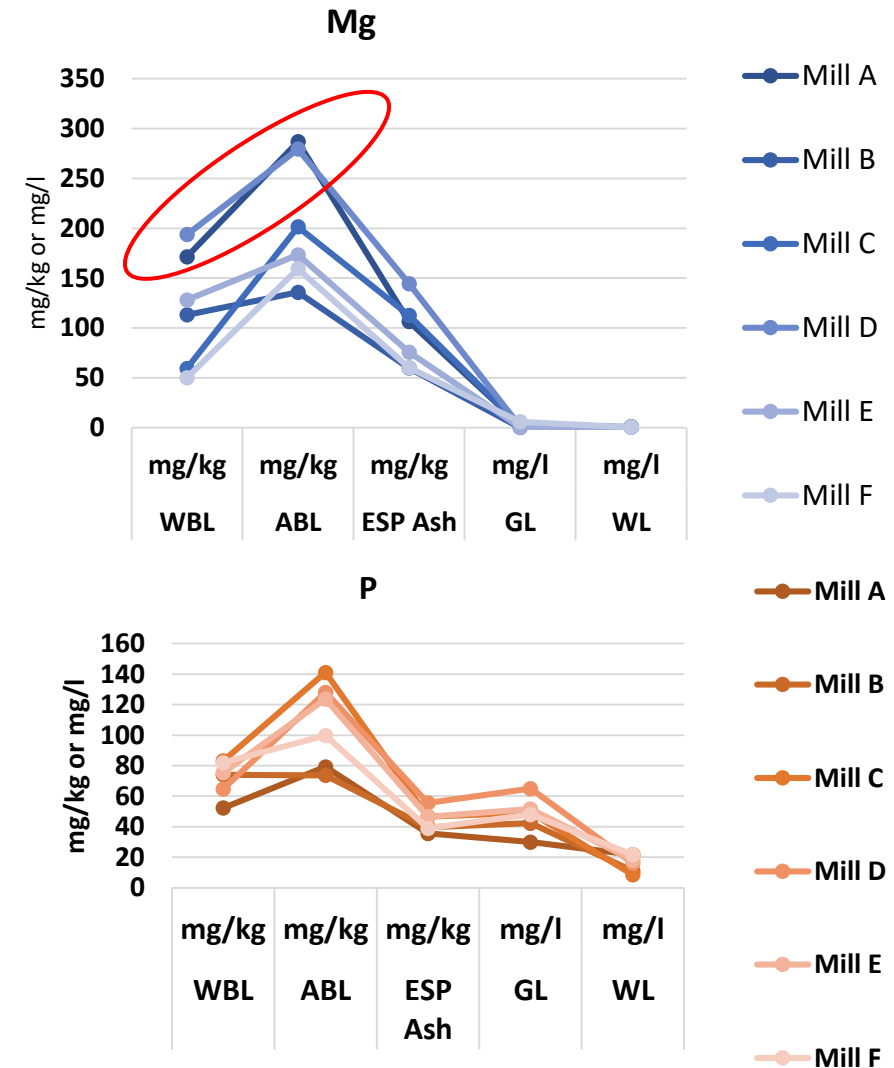
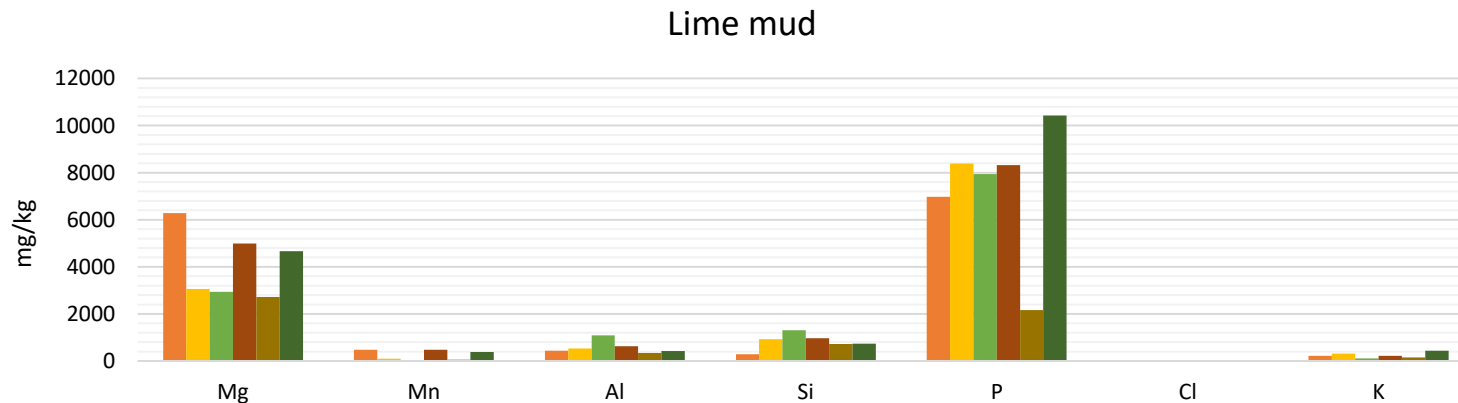
Sample points:

1. Weak black liquor
2. As-fired black liquor
3. ESP ash
4. Clarified green liquor
5. Green liquor dregs
6. White liquor
7. Lime mud

Results

General observations:

- Alkali insoluble elements precipitate in green liquor and are removed with green liquor dregs (**Ca**, **Mg** and **Mn**)
- Mg** has a tendency to accumulate in lime cycle as well
- Mill A and Mill D use only softwood and their **Mg** conc. is higher in WBL and ABL
- K and Cl accumulate in ESP ash
- Al, Si and P do not get as easily purged with green liquor dregs.
- P Increases in conc. in ABL (addition of side streams) and is high in lime mud

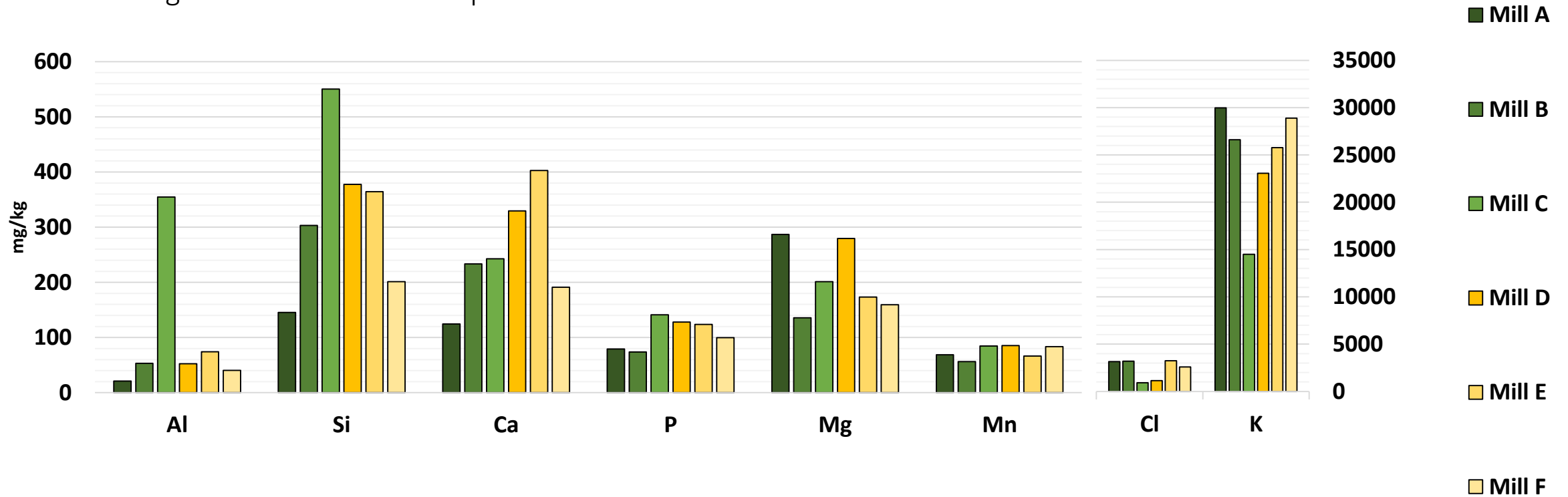


Comparisons

- Are there differences in NPE levels between the pulp mills (2018 North vs. 2018 East)
- How have NPE levels changed in Finland (1995, 1999, 2004 vs. 2018)
- North American and South American results compared to this project's results
- Are there NPE level differences due to different process equipment

FIN North vs. FIN East

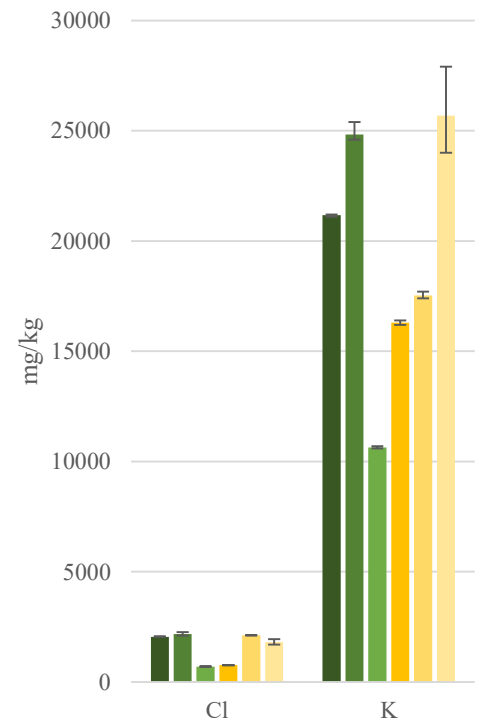
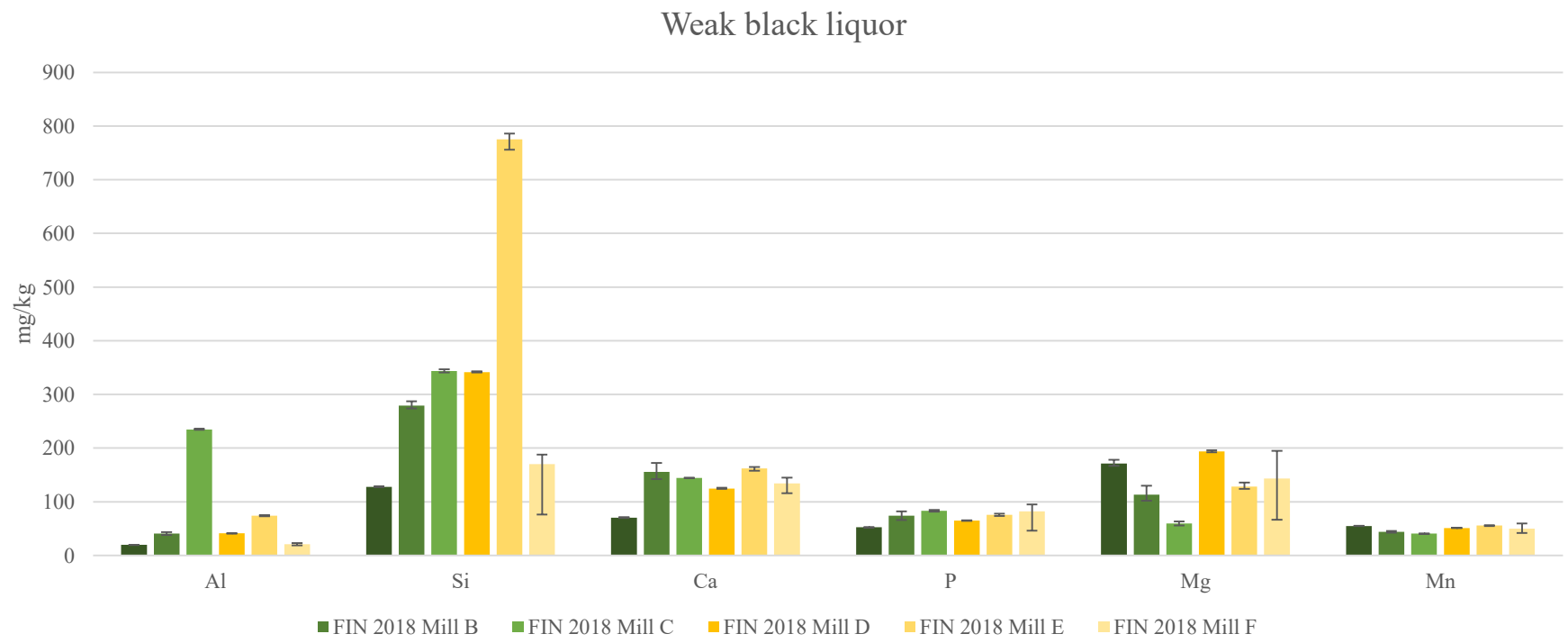
- Green = North
- Yellow = East
- Below figure of As-fired black liquor



T-test results

- In WBL, Mn is lower in the Northern mills
- * Mill C's values for Al are not included

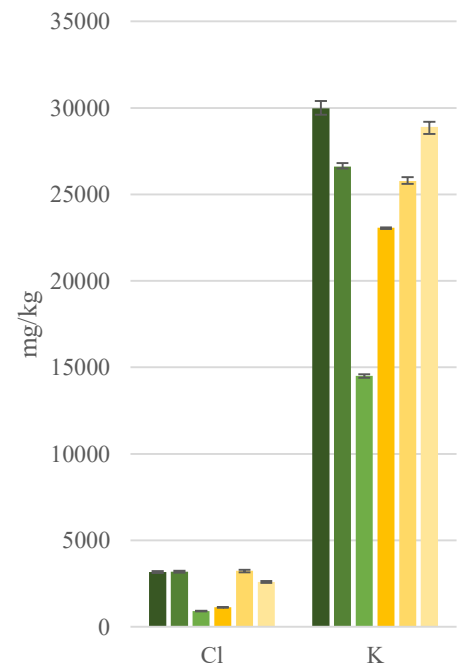
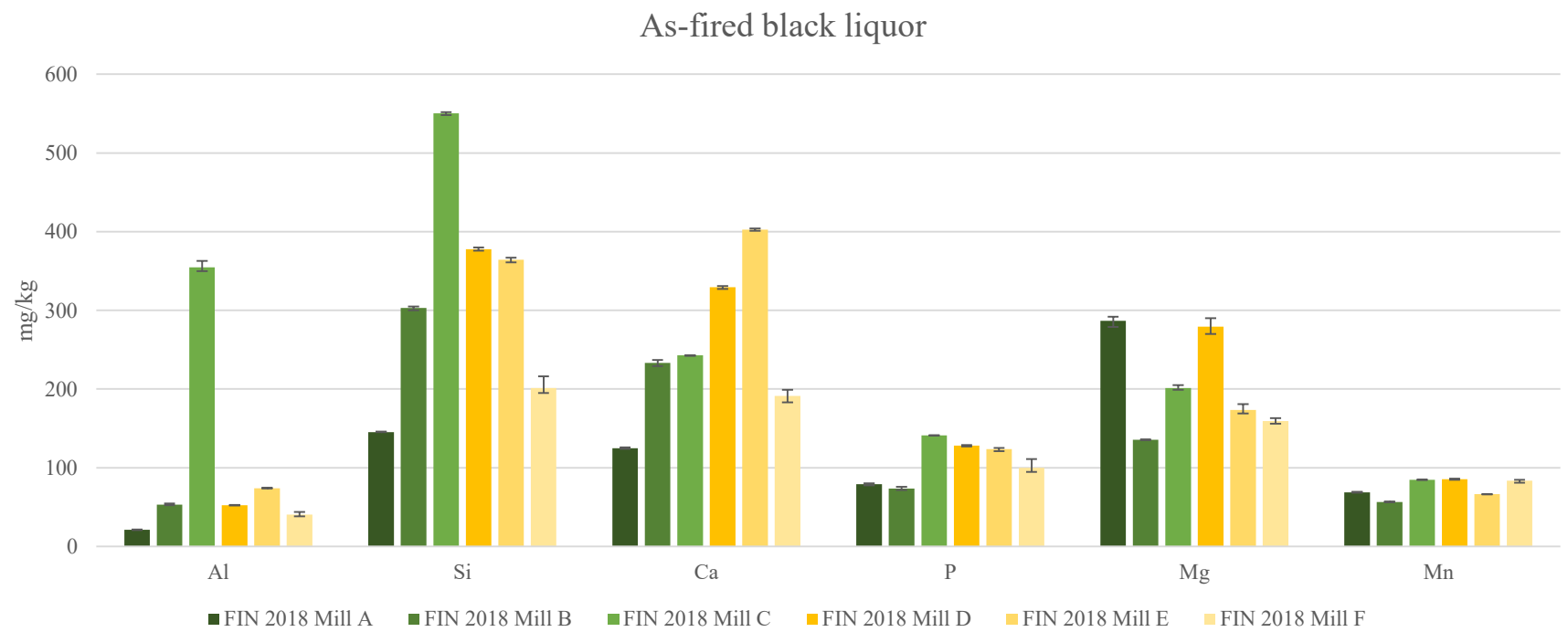
		Al *	Si	Ca	P	Mg	Mn	Cl	K
WBL	North	30	250	124	70	115	46	1645	18878
	East	45	429	140	74	155	52	1567	19841
	p-value	0.122	0.091	0.273	0.438	0.054	0.032	0.806	0.715



T-test results

- In ABL, Ca is lower in Northern mills
- * Mill C's values for Al are not included

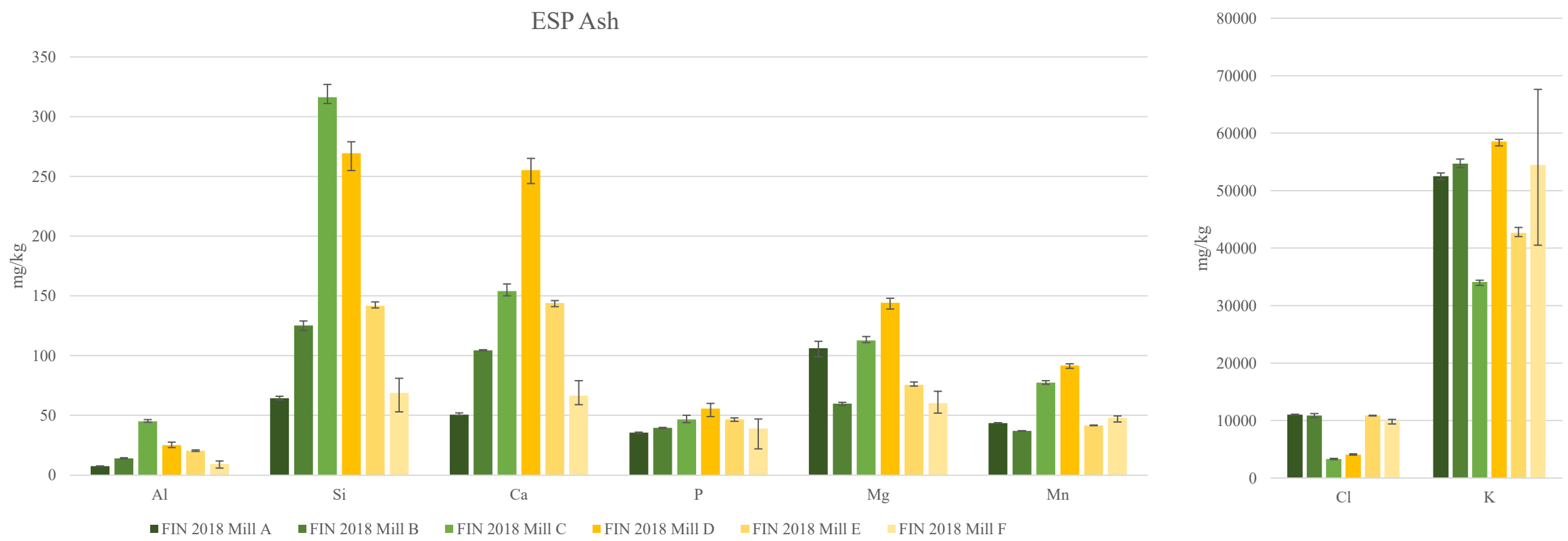
		Al *	Si	Ca	P	Mg	Mn	Cl	K
ABL	North	37	333	200	98	208	70	2425	23689
	East	56	314	308	117	204	78	2327	25911
	p-value	0.059	0.783	0.011	0.129	0.895	0.114	0.844	0.394



T-test results

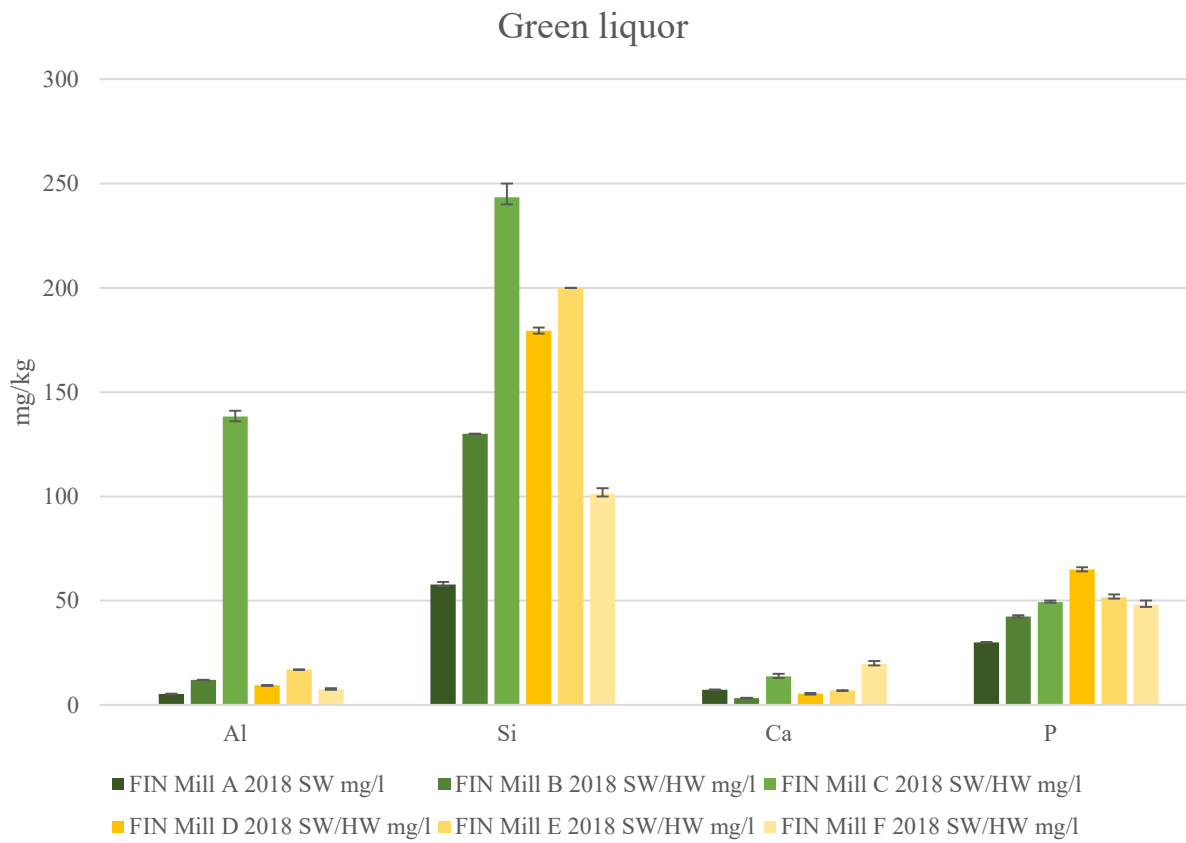
- In ESP A, Al is lower in Northern mills
- * Mill C's values for Al are not included

		Al *	Si	Ca	P	Mg	Mn	Cl	K
ESP A	North	11	169	103	41	93	53	8400	40444
	East	18	160	155	47	93	60	8233	46500
	p-value	0.020	0.858	0.120	0.064	0.975	0.455	0.921	0.344

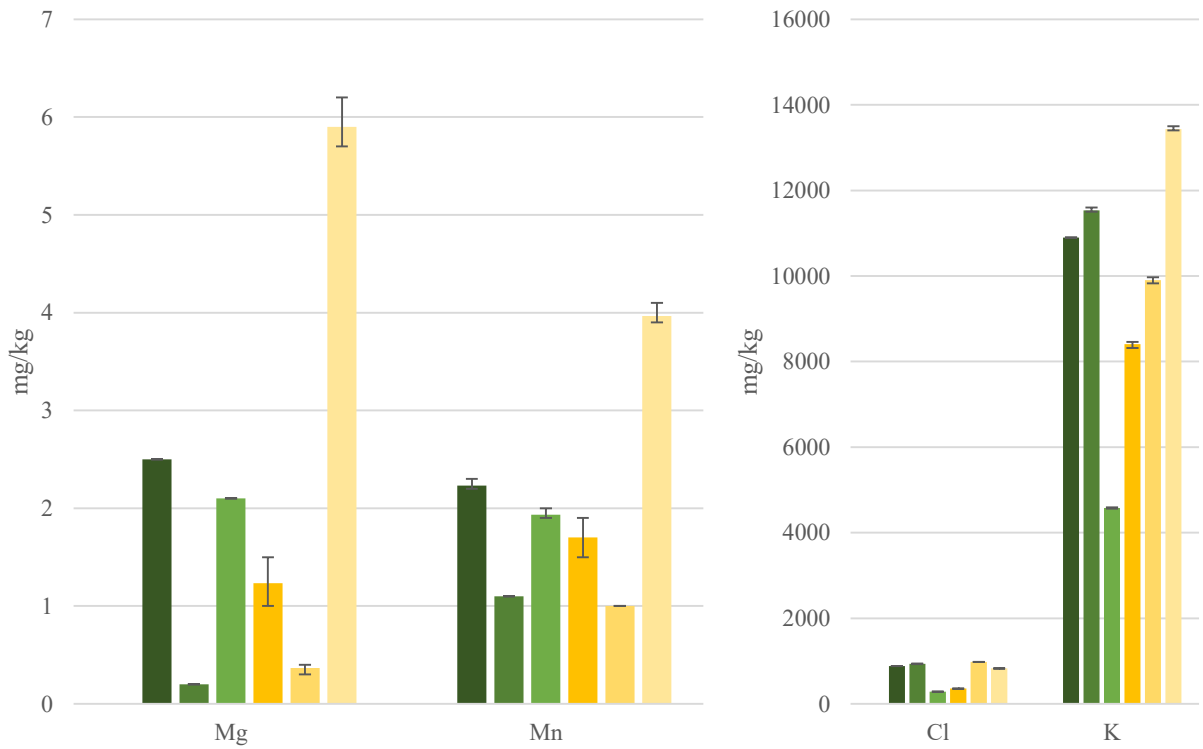


T-test results

- In GL, P is lower in Northern mills
- * Mill C's values for Al are not included



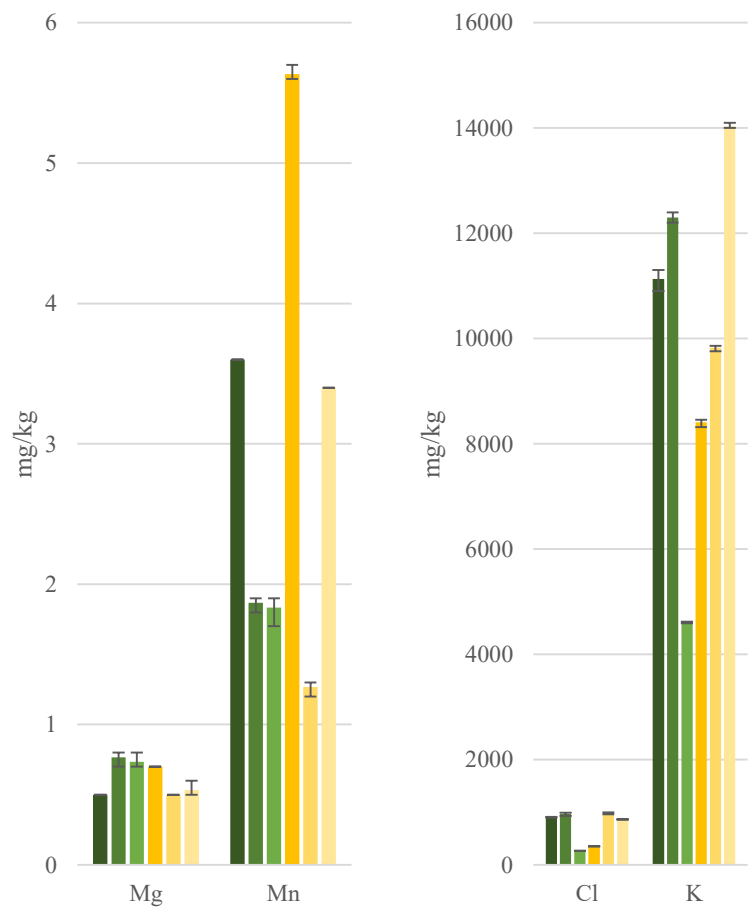
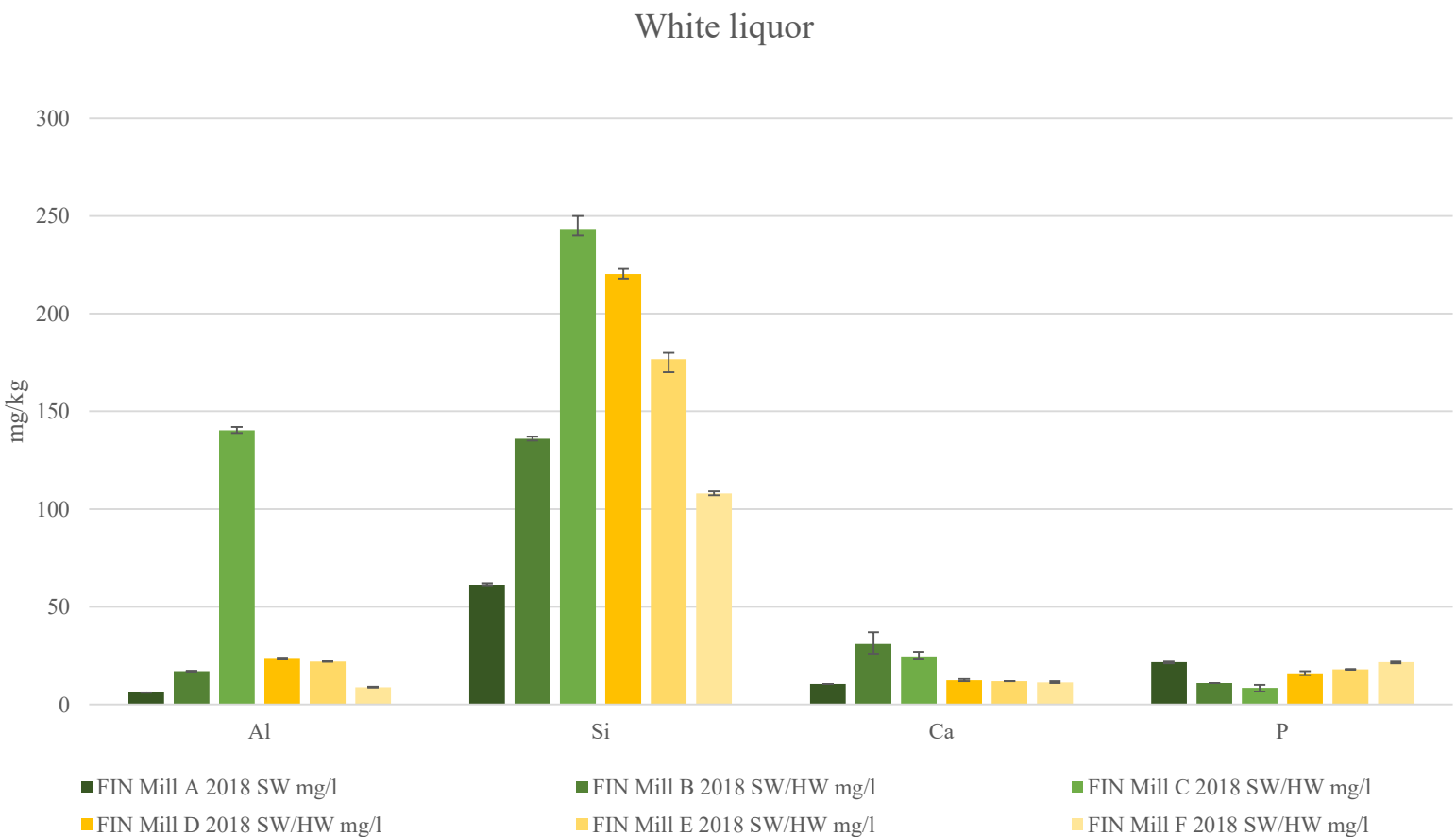
GL		Al *	Si	Ca	P	Mg	Mn	Cl	K
	North	9	144	8	41	2	2	701	9004
	East	11	160	11	55	3	2	721	10582
p-value		0.218	0.602	0.363	0.002	0.355	0.354	0.888	0.258



T-test results

- In WL, Ca is higher in Northern mills
- * Mill C's values for Al are not included

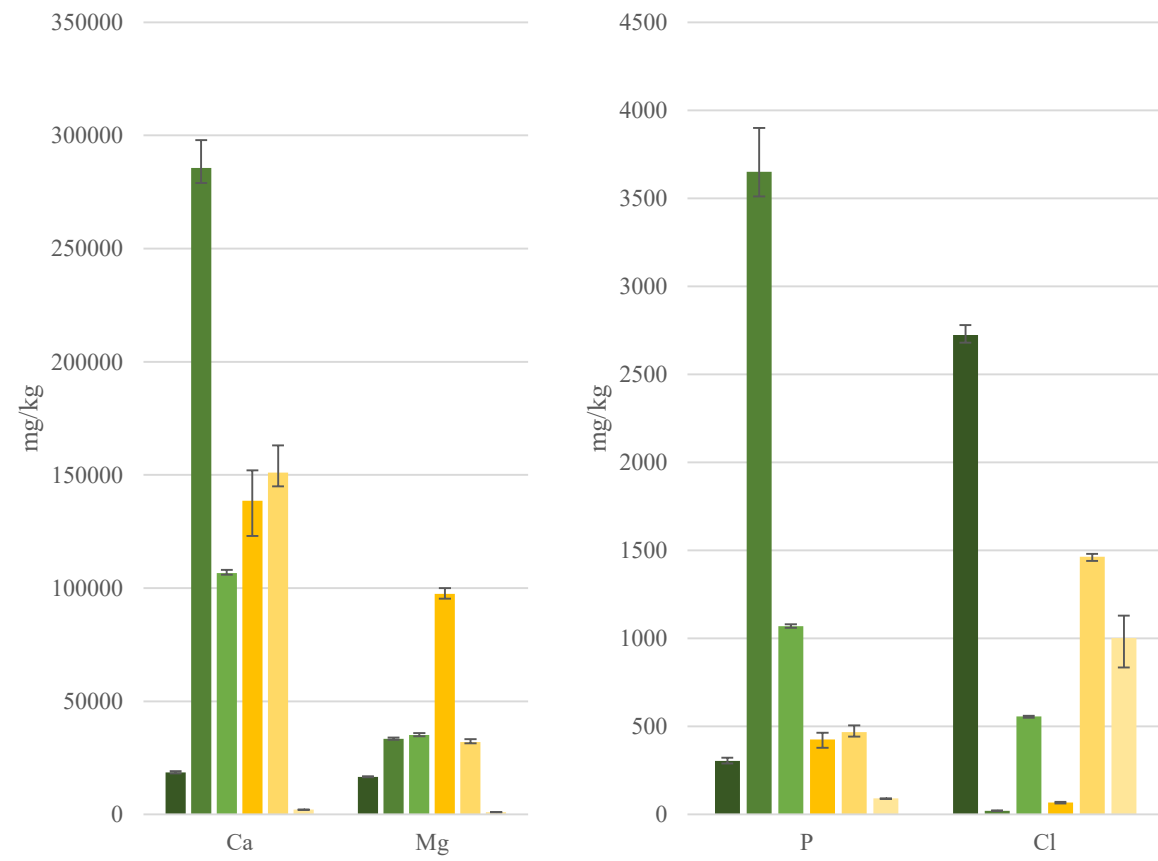
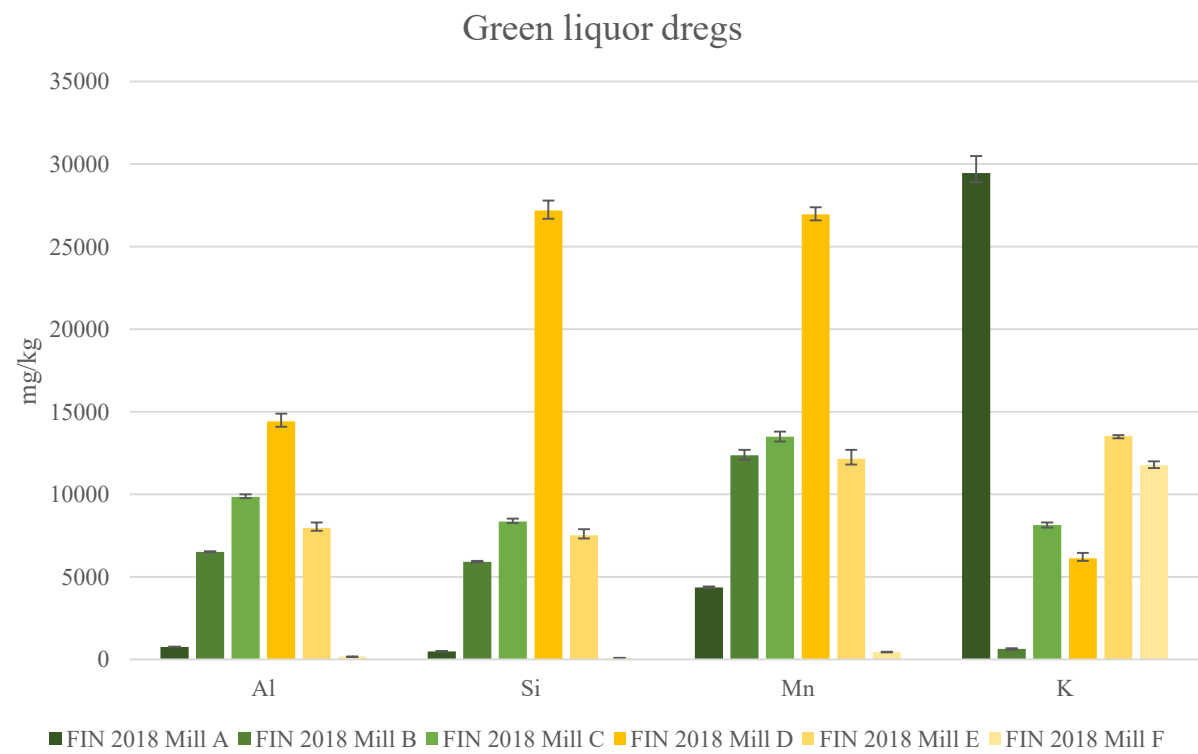
		Al *	Si	Ca	P	Mg	Mn	Cl	K
WL	North	12	147	22	14	1	2	713	9347
	East	18	168	12	19	1	3	731	10757
	p-value	0.077	0.503	0.013	0.051	0.125	0.178	0.905	0.352



T-test results

- In GL D P is higher in Northern mills
- * Mill C's values for Al are not included

		Al *	Si	Ca	P	Mg	Mn	Cl	K
GL D	North	3638	4921	136955	1675	28400	10078	1100	12754
	East	7528	11609	97281	328	43474	13198	844	10479
	p-value	0.136	0.146	0.405	0.030	0.326	0.464	0.589	0.622



T-test results

- In WBL, Mn is lower in the Northern mills
- In ABL, Ca is lower in Northern mills
- In ESP A, Al is lower in Northern mills
- In GL, P is lower in Northern mills
- In WL, Ca is higher in Northern mills
- In GL D P is higher in Northern mills
- **6/56 t-test results significant**

* Mill C's values for Al are not included

		Al *	Si	Ca	P	Mg	Mn	Cl	K
WBL	North	30	250	124	70	115	46	1645	18878
	East	45	429	140	74	155	52	1567	19841
	p-value	0.122	0.091	0.273	0.438	0.054	0.032	0.806	0.715
ABL	North	37	333	200	98	208	70	2425	23689
	East	56	314	308	117	204	78	2327	25911
	p-value	0.059	0.783	0.011	0.129	0.895	0.114	0.844	0.394
ESP A	North	11	169	103	41	93	53	8400	40444
	East	18	160	155	47	93	60	8233	46500
	p-value	0.020	0.858	0.120	0.064	0.975	0.455	0.921	0.344
GL	North	9	144	8	41	2	2	701	9004
	East	11	160	11	55	3	2	721	10582
	p-value	0.218	0.602	0.363	0.002	0.355	0.354	0.888	0.258
WL	North	12	147	22	14	1	2	713	9347
	East	18	168	12	19	1	3	731	10757
	p-value	0.077	0.503	0.013	0.051	0.125	0.178	0.905	0.352
LM	North	484	841	378556	7762	4091	202	7	215
	East	462	813	385611	6969	4117	308	7	247
	p-value	0.669	0.862	0.331	0.544	0.969	0.283	0.680	0.493
GL D	North	3638	4921	136955	1675	28400	10078	1100	12754
	East	7528	11609	97281	328	43474	13198	844	10479
	p-value	0.136	0.146	0.405	0.030	0.326	0.464	0.589	0.622

Comparisons

- Are there differences in NPE levels between the pulp mills (2018 North vs. 2018 East)
- **How have NPE levels changed in Finland (1995, 1999, 2004 vs. 2018)**
- North American and South American results compared to this project's results
- Are there NPE level differences due to different process equipment

Older Finnish results vs. 2018 results

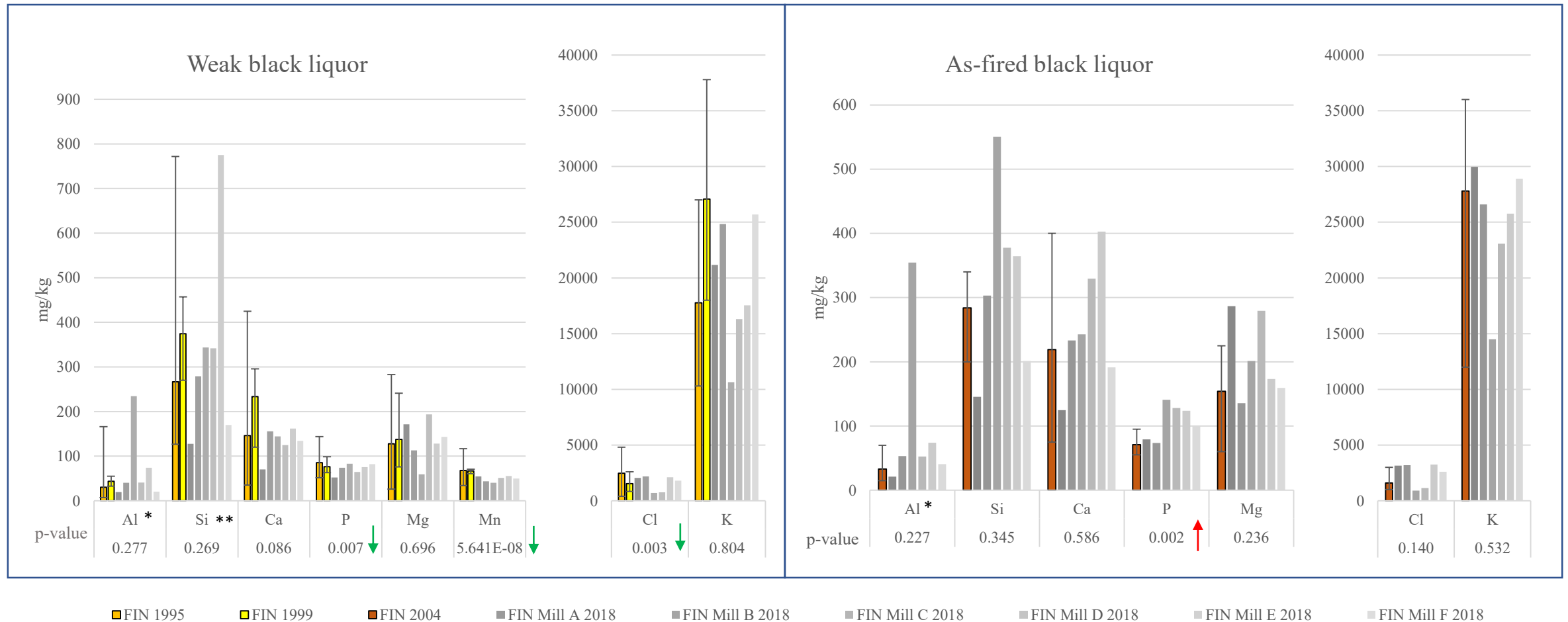


Figure 39 Weak black liquor and as-fired black liquor comparisons between older Finnish results (Järvinen, et al., 1995) (Holamo, 2000) (Salmenoja, et al., 2004) and this project's results from 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. The green arrow indicates that the newer values are significantly lower and the red color indicates that the newer values are significantly higher. * The abnormally high Si values from Mill C are not included in the t-test. **The abnormally high Si value from Mill E is included. The t-test was performed with and without the high Si value and t-test was both times insignificant.

T-test results

- In WBL, This projects results are lower for P, Mn and Cl compared to older FIN results
- In ESP A, this project's results are higher for Al, Si, Ca, P and Mg
- In WL, Mg, Mn and Cl lower
- In GL D Al is higher in newer results
- P is higher in nearly all sample points in the results from this project!
- 18/51 t-test results significant

* Mill C's values for Al are not included

Comparisons

- Are there differences in NPE levels between the pulp mills (2018 North vs. 2018 East)
- How have NPE levels changed in Finland (1995, 1999, 2004 vs. 2018)
- **North American and South American results compared to this project's results**
- Are there NPE level differences due to different process equipment

North American results vs. FIN 2018

- WBL and ABL did not have enough good data points in literature to make T-tests

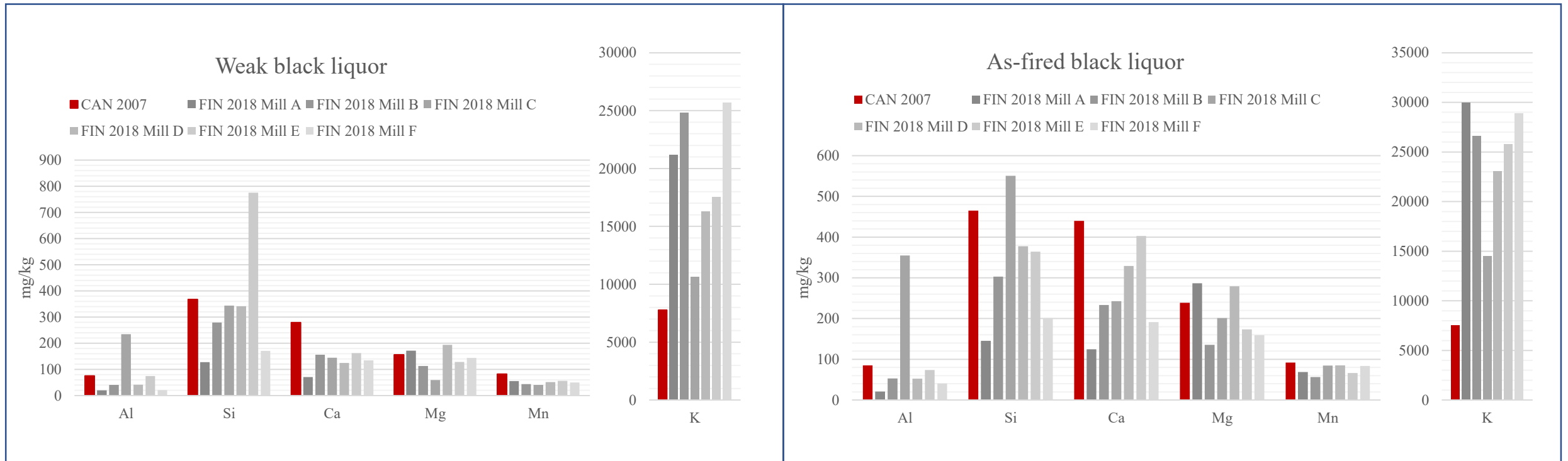
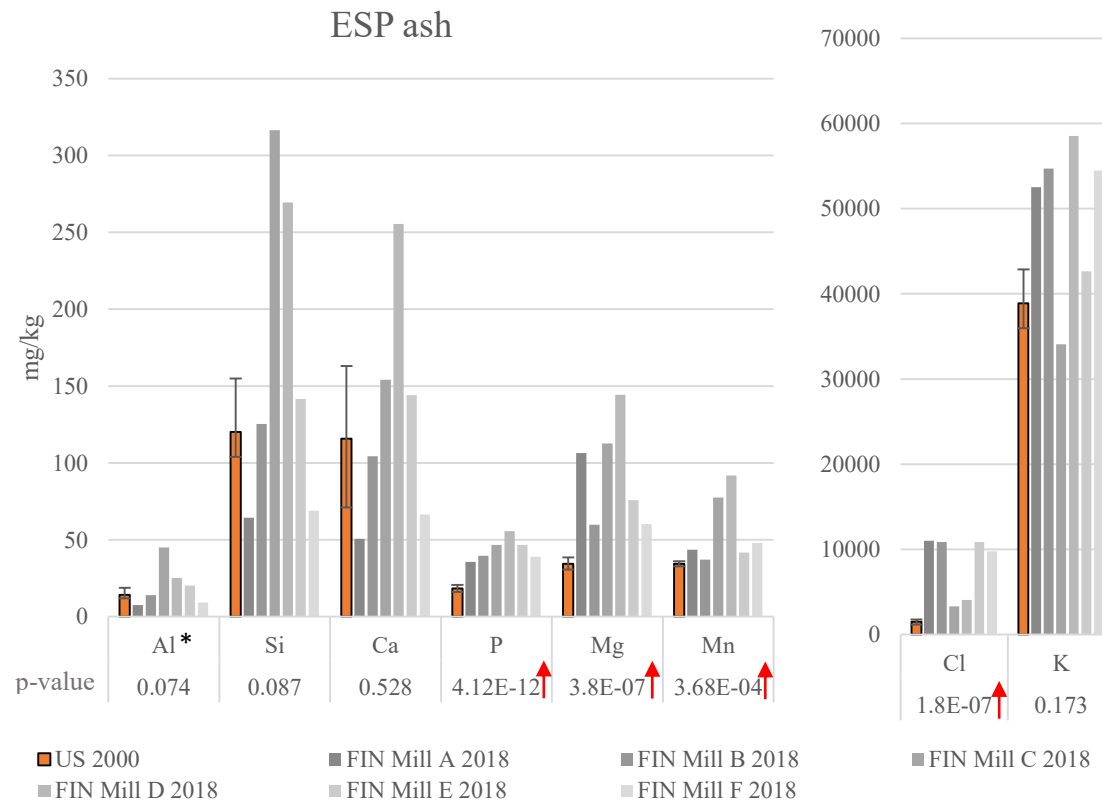


Figure 44 Comparison between North American (Taylor & McGuffie, 2007) (Frederick, et al., 2000) and this project's results in weak black liquor and as-fired black liquor.

Older North American results vs. 2018 FIN results



- Similar figures made for ESP A, GL, WL, LM, GL D
- Some literature references were in mg/kg unit for GL and WL. They were converted to mg/l for the t-tests.

Figure 45 ESP ash comparison between older North American results (Frederick, et al., 2000) and this project's results from 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. The green arrow indicates that the newer values are significantly lower and the red color indicates that the newer values are significantly higher. * The abnormally high Si values from Mill C are included in the t-test.

T-test results

- In ESP A, P, Mg Mn and Cl higher in FIN 2018
- In GL D, Al, Si P and K are higher compared to North American results
- P higher in FIN 2018
- K higher in FIN 2018
- **20/38 t-test results significant**

* Mill C's values for Al are not included

** Some literature references converted to mg/l with a density of 1.15 g/l

FIN vs. South America (eucalyptus)

- Not enough literature values were available to make t-tests
- However, one could conclude that Al, Si and Cl are higher in eucalyptus results compared to the results conducted in this project

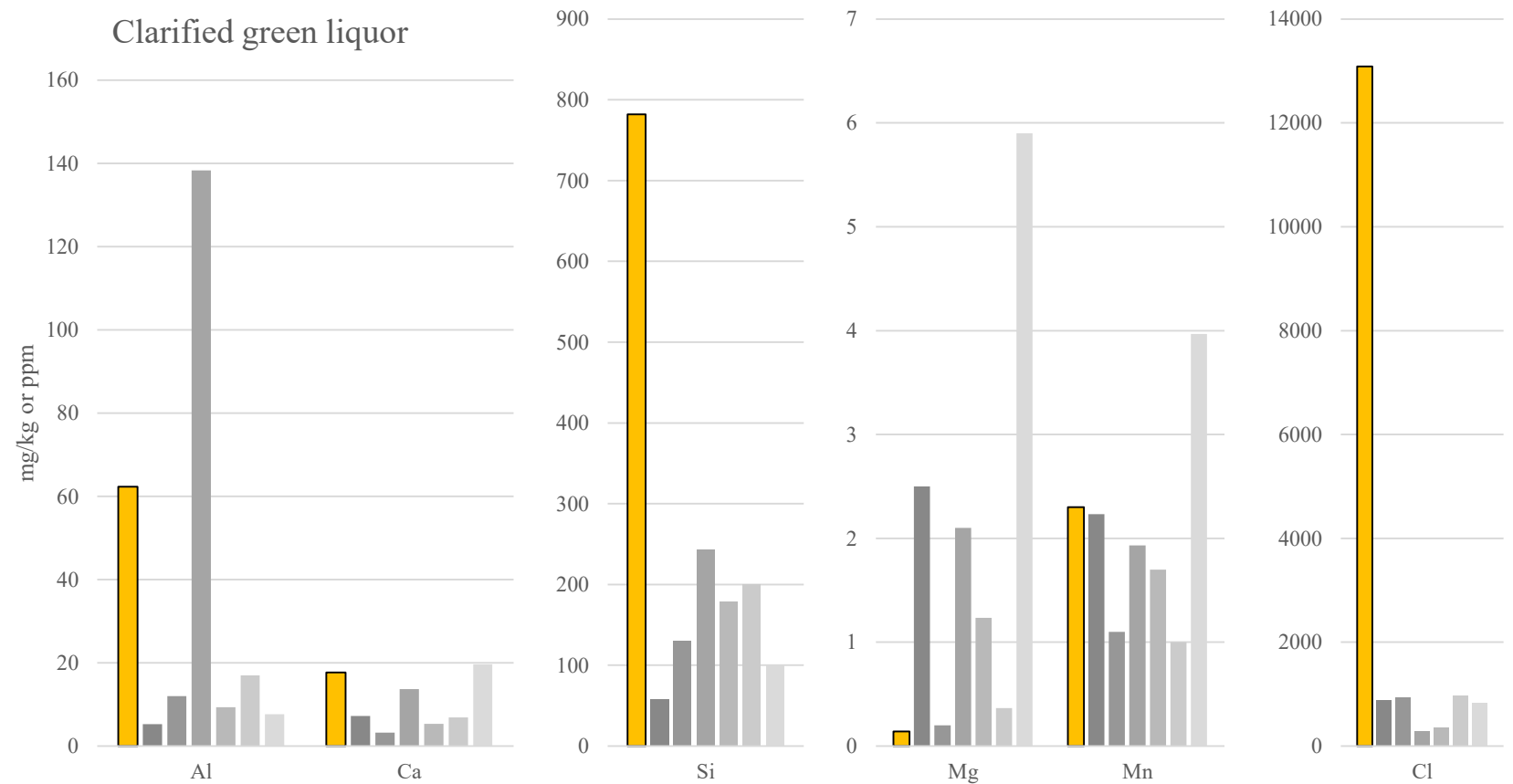


Figure 50 Clarified green liquor and white liquor results from a South American mill (Milanez, 2007) and the six Finnish results from 2018. The colored column is the literature reference and is shown in ppm. The results from 2018 are in mg/kg format.

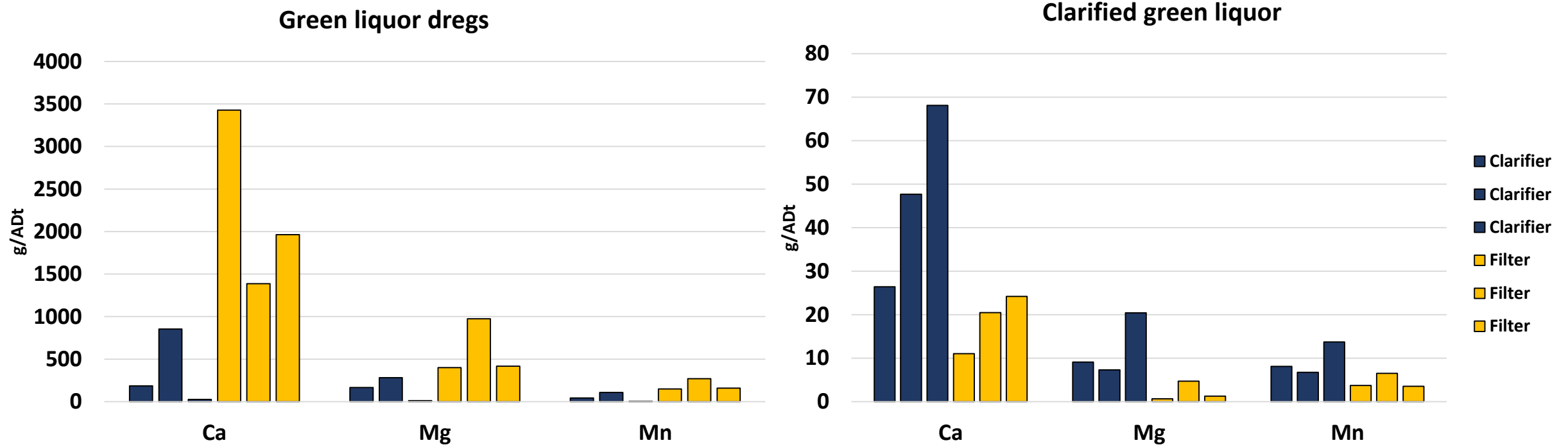
Comparisons

- Are there differences in NPE levels between the pulp mills (2018 North vs. 2018 East)
- How have NPE levels changed in Finland (1995, 1999, 2004 vs. 2018)
- North American and South American results compared to this projects results
- **Are there NPE level differences due to different process equipment**

Comparison of green liquor removal techniques

- Two main techniques to remove dregs from green liquor
 - Clarifier (older)
 - Filters (modern option)
 - Filters are according to literature more effective in removing dregs
 - Clarifiers remove dregs by sedimentation since mid – 1960
-
- Three mills use clarifiers
 - Three mills use cross flow filters to remove dregs

Comparison of green liquor removal techniques



Conclusions

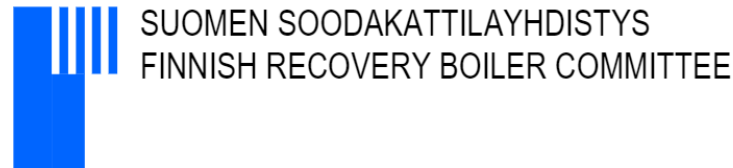
- Are there differences in NPE levels between the pulp mills (North vs. East)
 - Yes, but minor differences. 10 % of the t-tests were significant. Northern mills had for some NPEs lower values
- How have NPE levels changed in Finland (old vs. up-to-date results)
 - Weak black liquor quality better in the newer results
 - Phosphorous higher in this projects results compared to older Finnish results
 - ESP Ash (Al, Si, Ca, P, Mg) higher in FIN 2018
 - 18/51 t-test results were significant
- Do the results differ compared to North American and South American results
 - ESP Ash (P, Mg, Mn, Cl) values higher in FIN 2018
 - P and K higher in FIN 2018
 - LM P, Mg, Mn higher
 - In GL Ca, Mn lower and in WL Mg lower
 - In GL D Al, Si, P and K are found more in dregs (are removed better)
 - 20/38 t-test results were significant
- Are there NPE level differences due to different process equipment
 - Filters more effective than clarifiers

Conclusions

- According to the interviews: Mills have found ways to cope with NPEs
- **BUT** NPEs can create severe damage and fast!
 - During process disturbance or process changes:
 - Unpredictable high NPE levels from side streams e.g. biosludge
 - Using new make up lime and makeup chemicals
- Environmentally friendly solutions and a zero-effluent pulp mills:
 - Even though the waste streams from have decreased around 90 % from 1992 the NPE levels have not increased remarkably!
 - The NPE “symptoms” spotted today in the process might create severe problems in the future

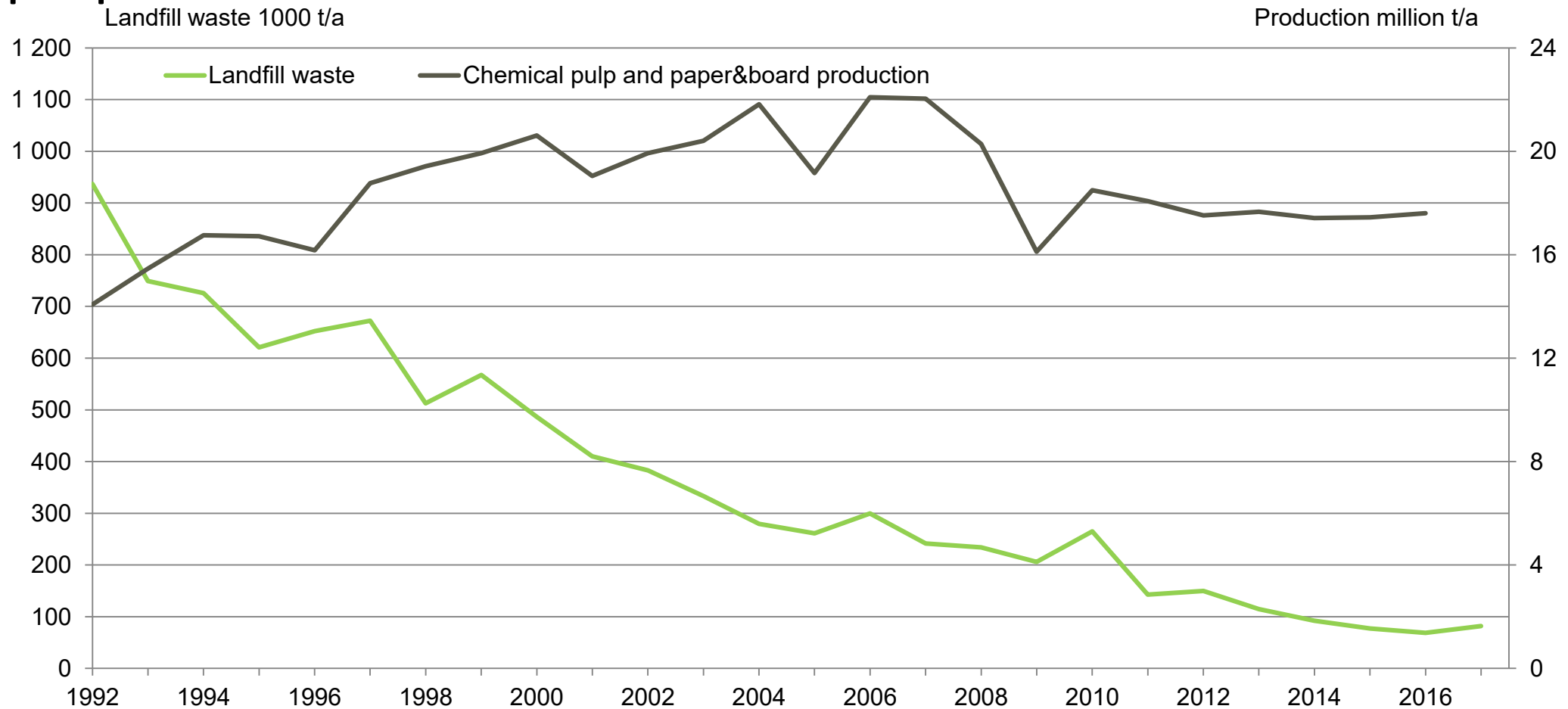
Thank you for listening!

- A special thanks to the Lipeätyöryhmä
- Thank You for your support, your help and giving me the opportunity to do this Master's Thesis!

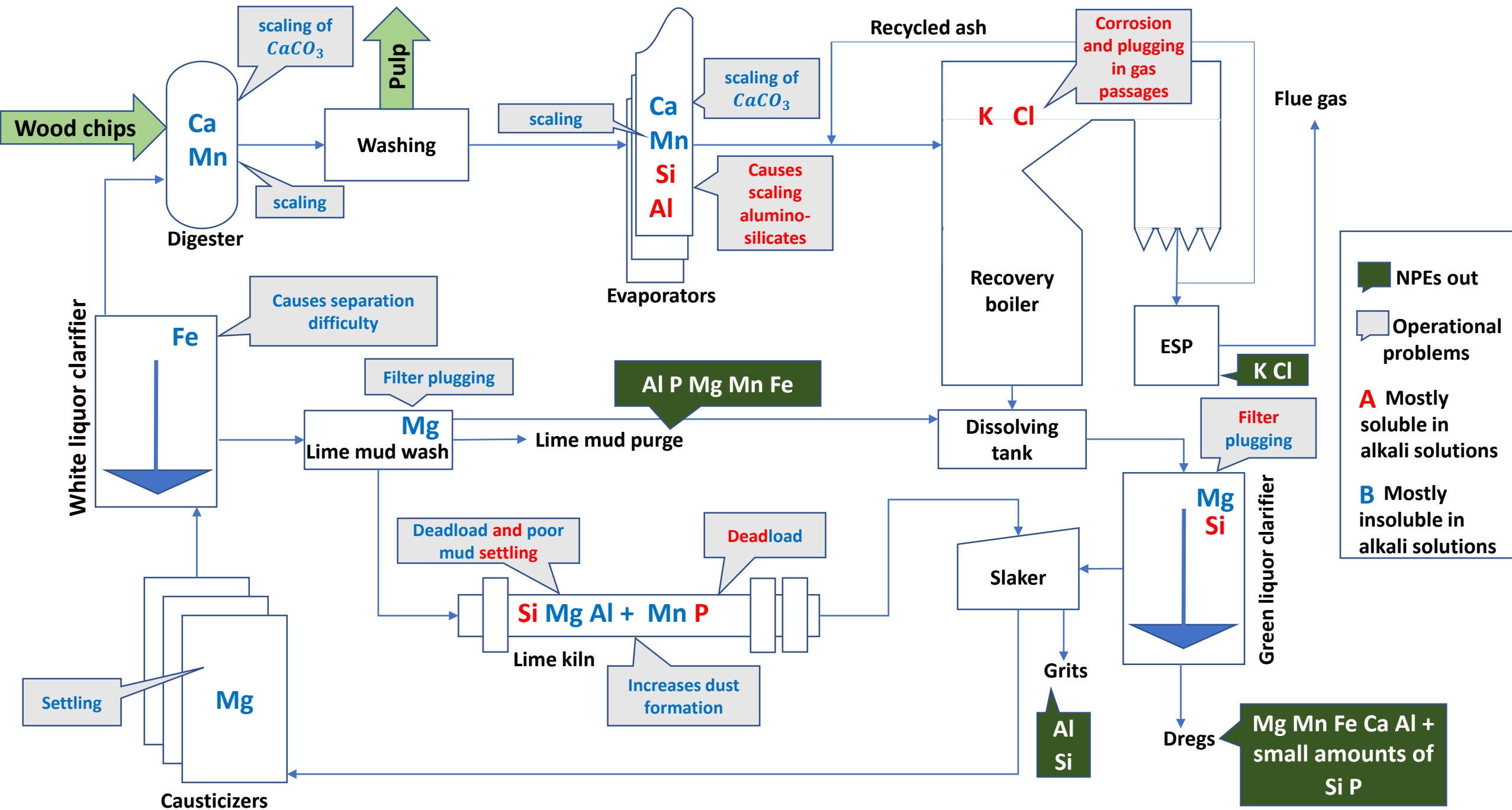


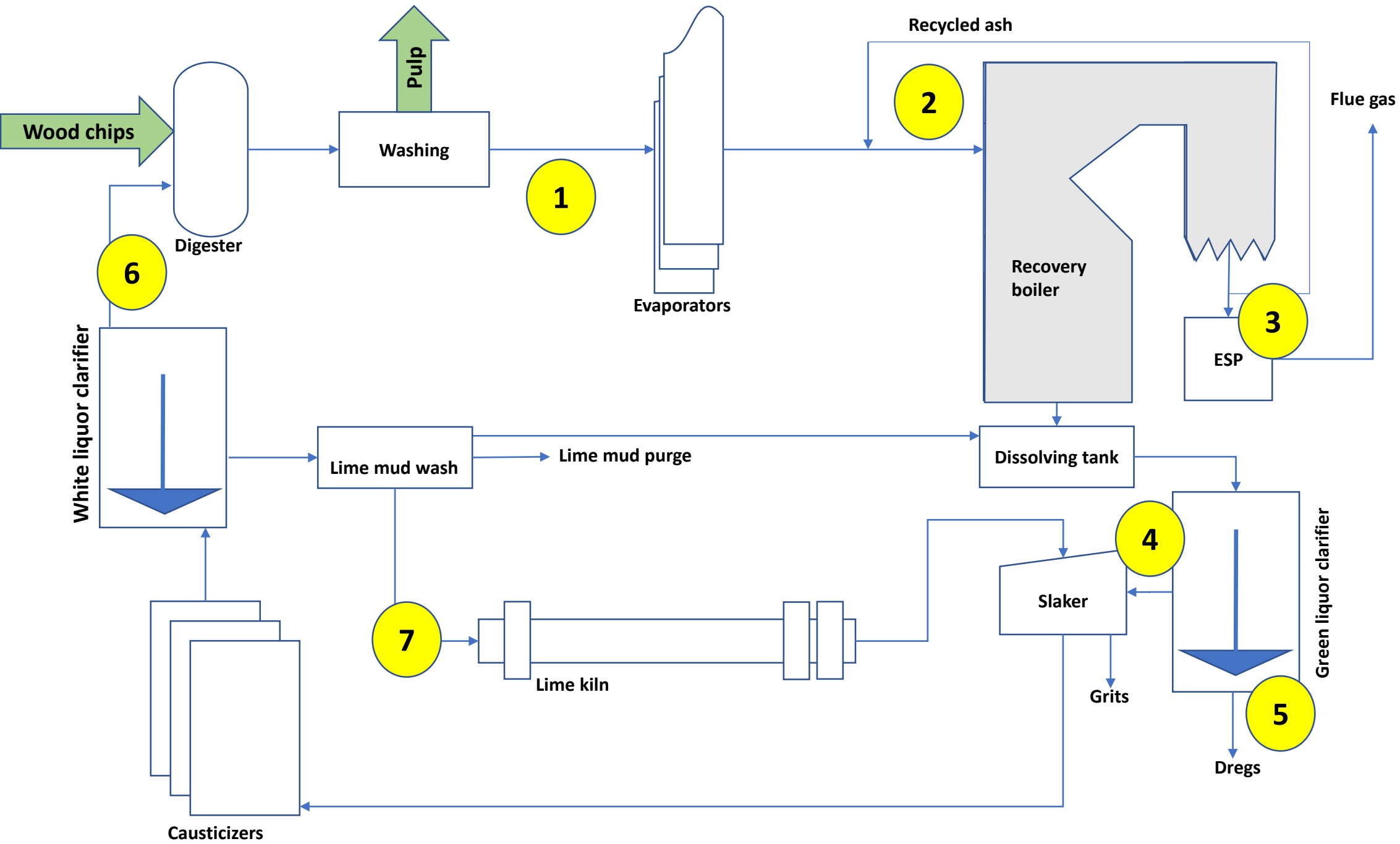
Extra slides

Landfill waste and production and of pulp and paper mills in Finland



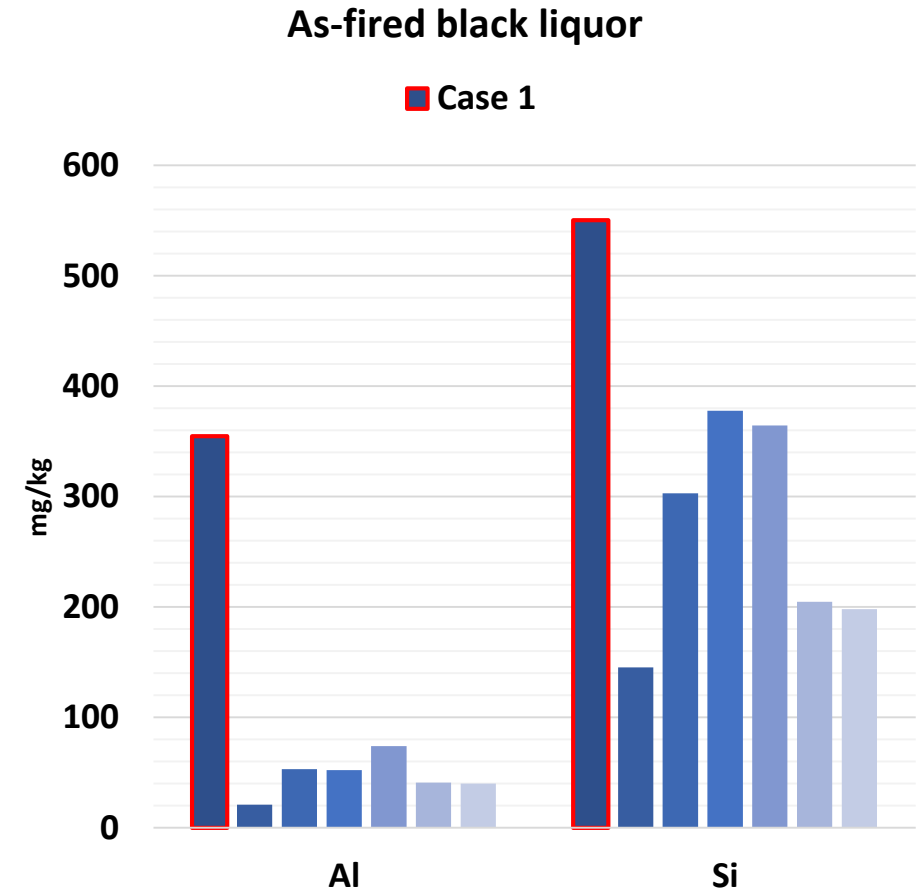
<https://www.forestindustries.fi/statistics/environment/>





Case studies

- Case 1:
 - One mill had encountered a kaolin contamination
 - Kaolin entered the recovery cycle with biosludge
 - Biosludge was added in the evaporator plant to the cycle
 - The scaling of aluminosilicates turned so bad in the evaporator plant that it had to be temporarily shut down for cleaning
 - During sampling period



Case studies

- Case 2:
 - Ring formation in lime kiln
 - SEM results show that more Al and Si are found in the ring sample.
 - Also TGA indicate that only a small amount of CaCO_3 was formed in the ring.
 - Not during sampling period

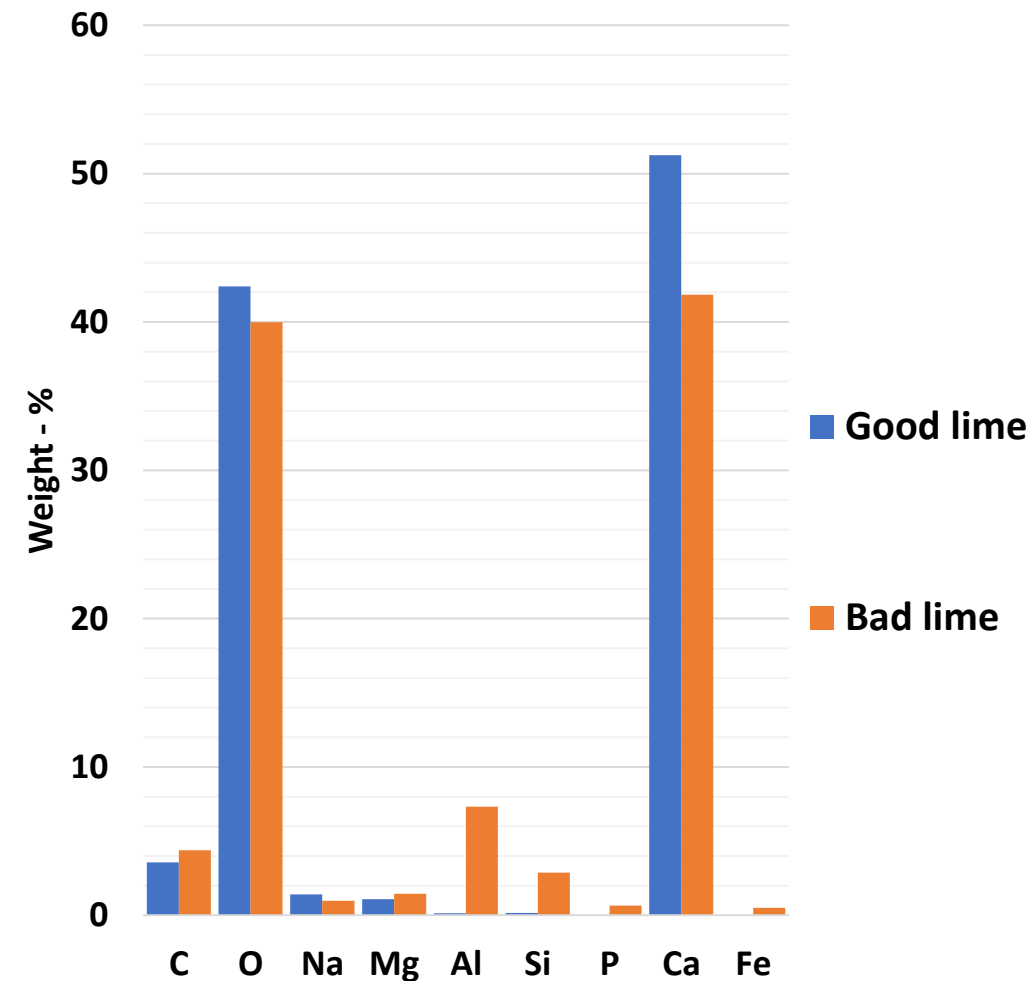
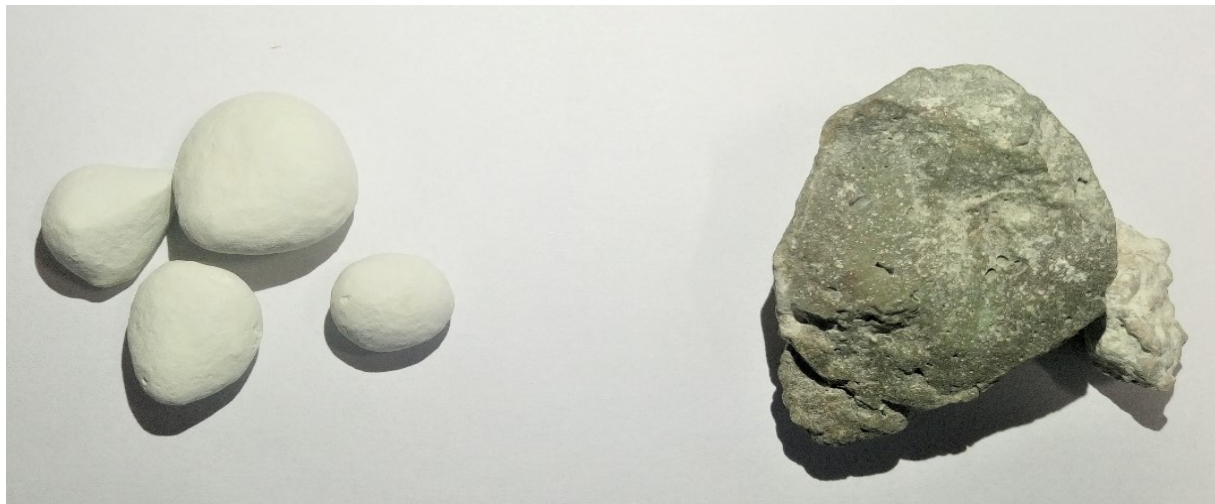
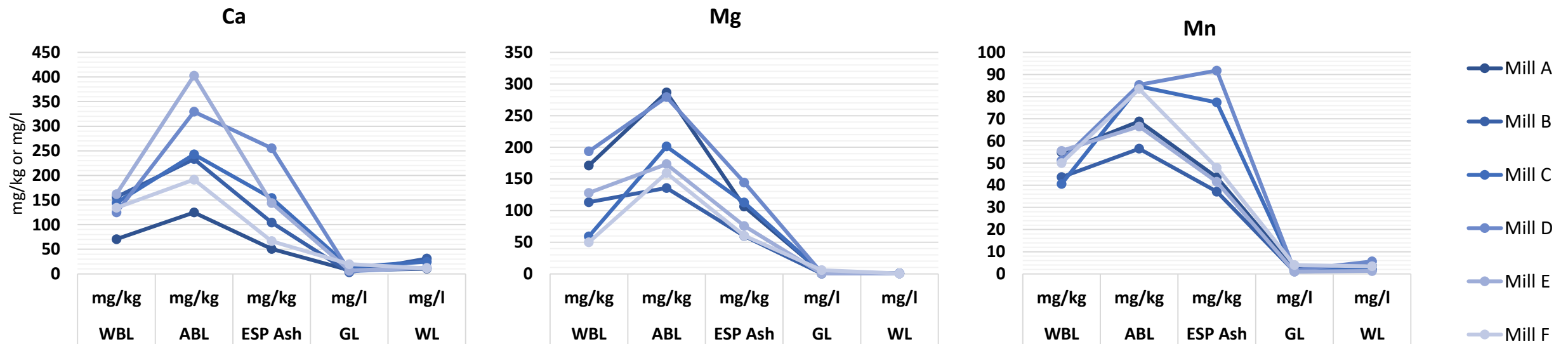


Figure SEM results of good and bad lime.

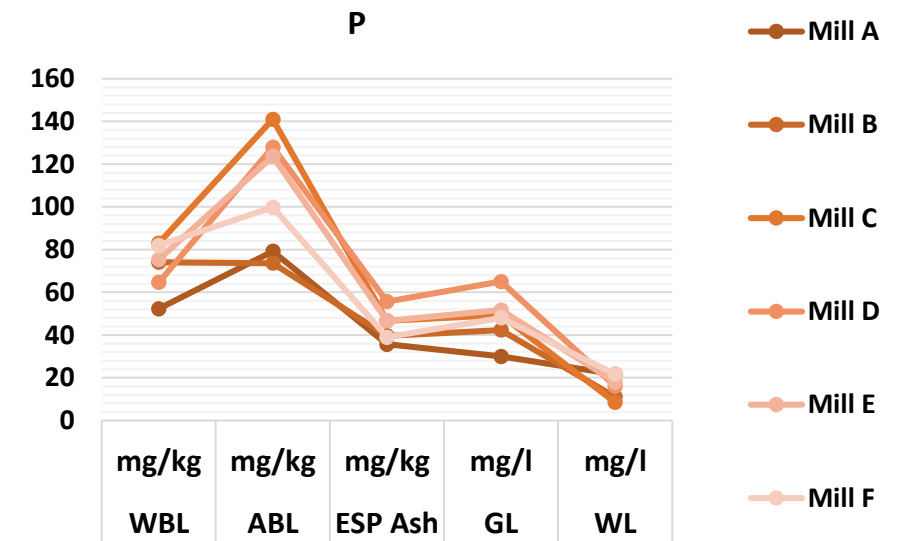
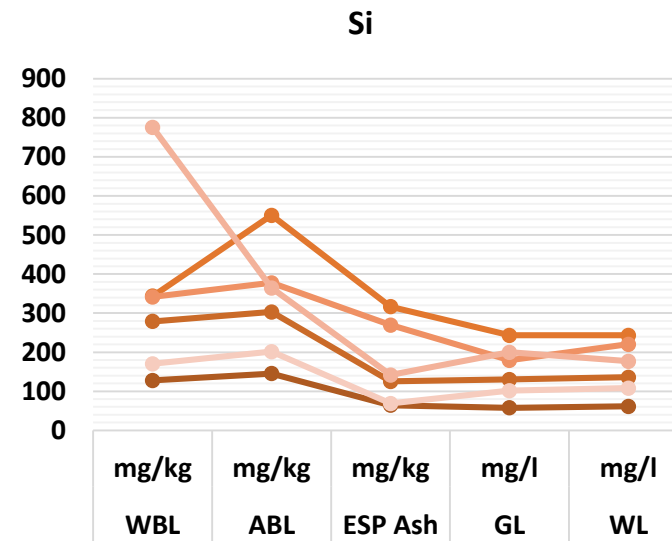
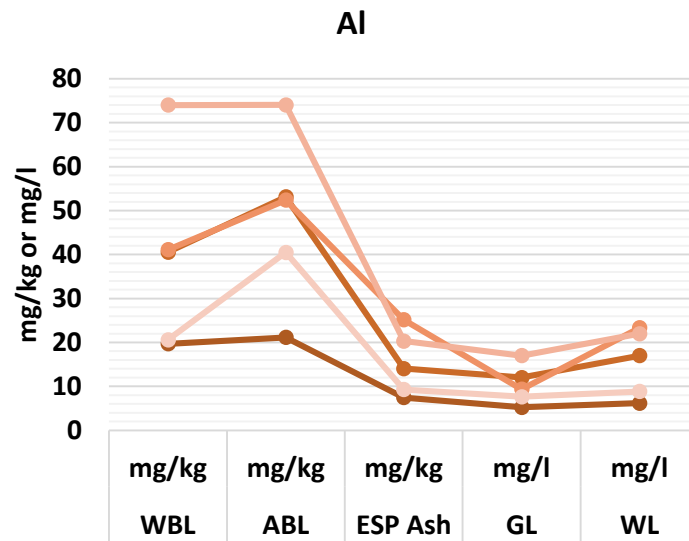
Results

- Alkali insoluble elements precipitate in green liquor and are removed with green liquor dregs
- Mg has a tendency to accumulate in lime cycle if it reaches lime mud



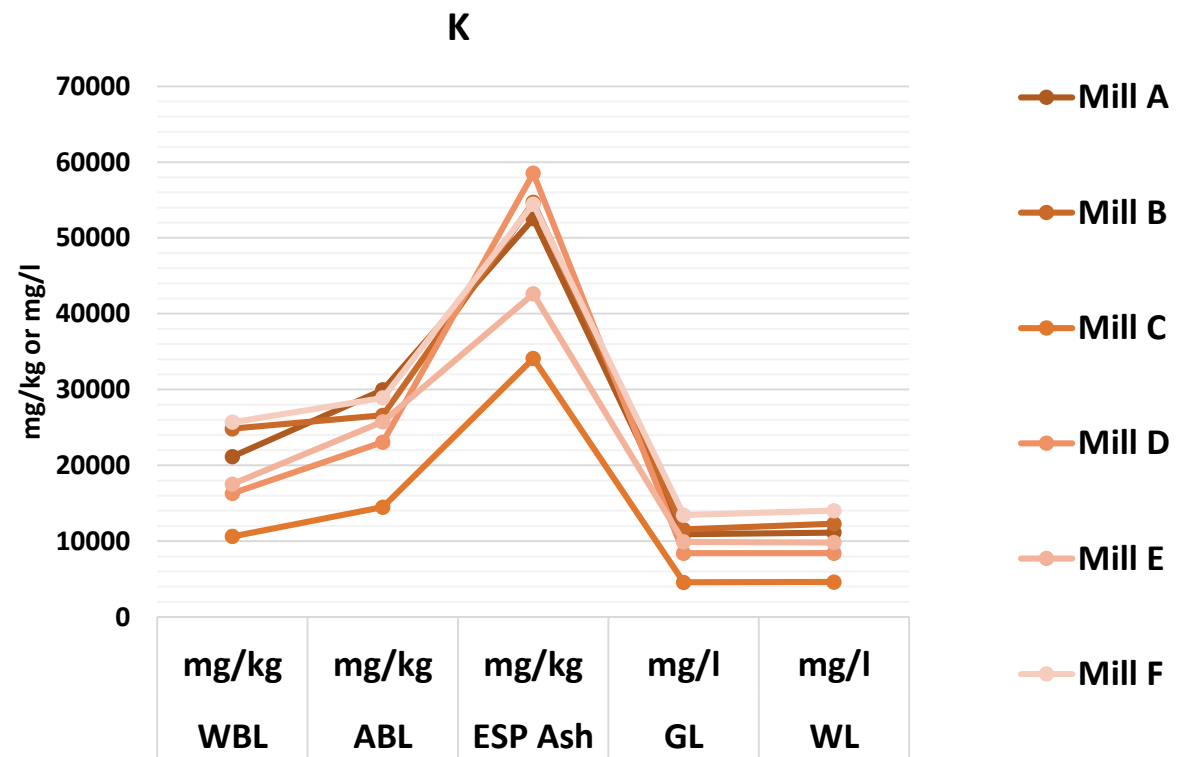
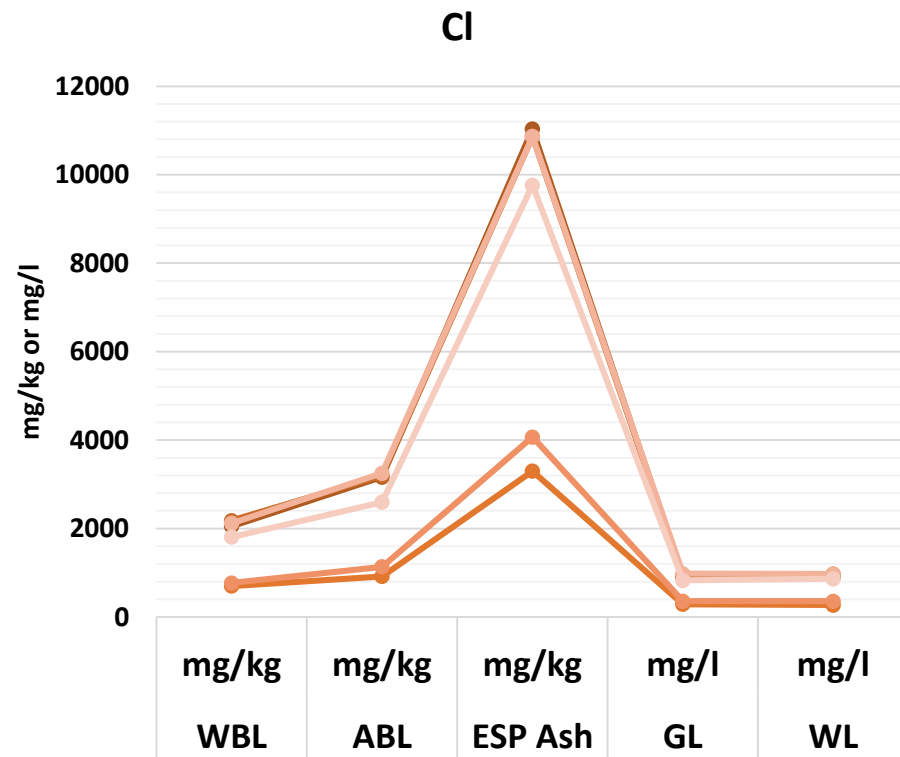
Results

- Al is removed partly with dregs.
- Si level does not seem to change a lot in the sampling points.
- P tends to accumulate in lime mud



Results

- Cl and K tend to accumulate in ESP ash



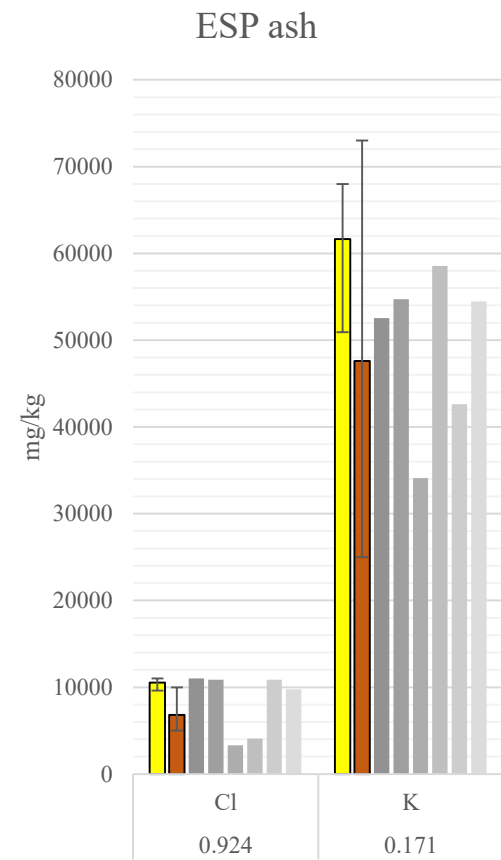
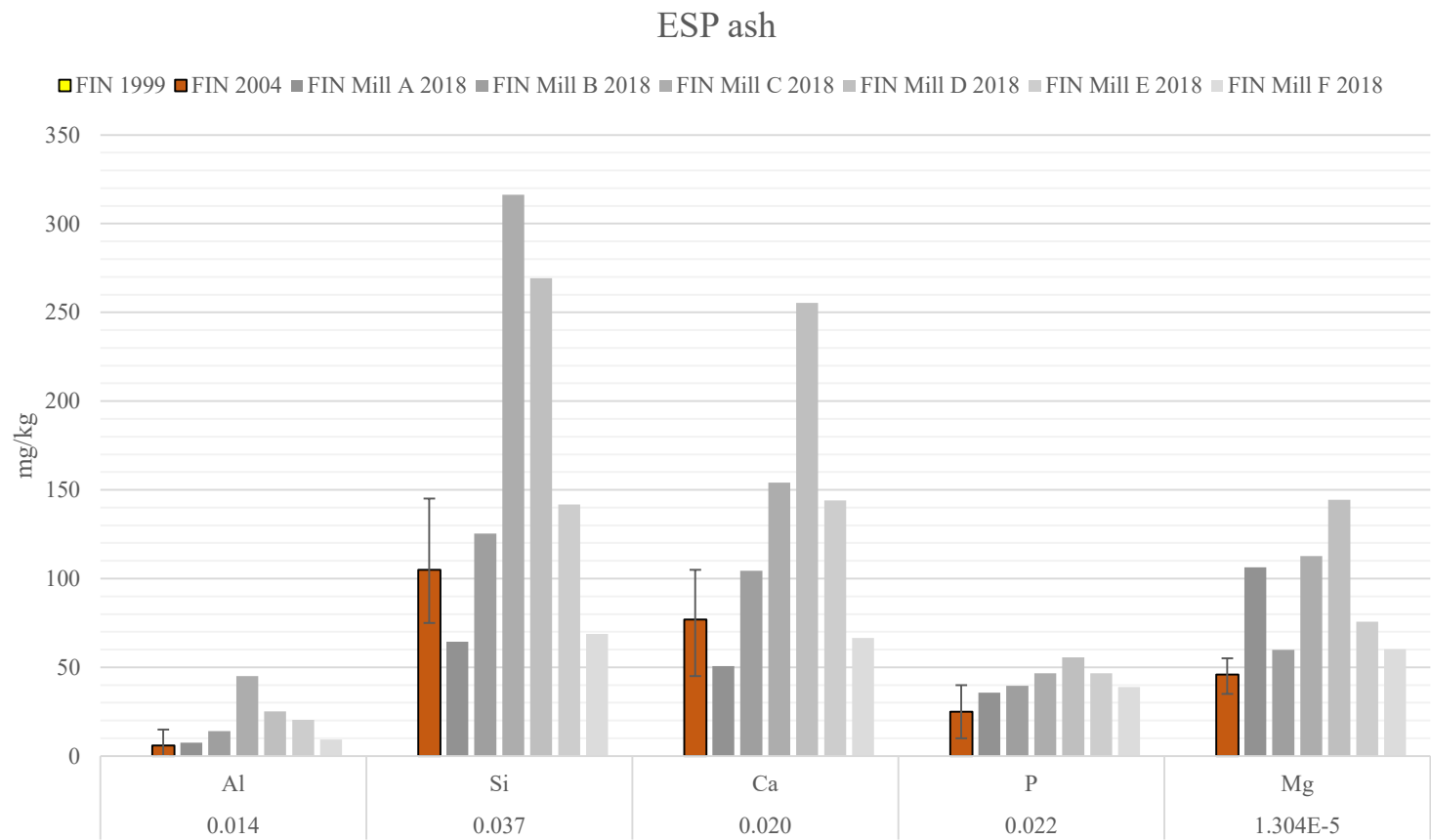


Figure 40 ESP ash comparison between older Finnish results (Holamo, 2000) (Salmenoja, et al., 2004) and this project's results form 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. A green arrow indicates that the data from the present work are significantly lower, and a red arrow indicates that the data from the present work are significantly higher as compared to data from literature sources. * Both with or without Mill C's Al value, difference was still significant (Without Mill C, p-value 0.014).

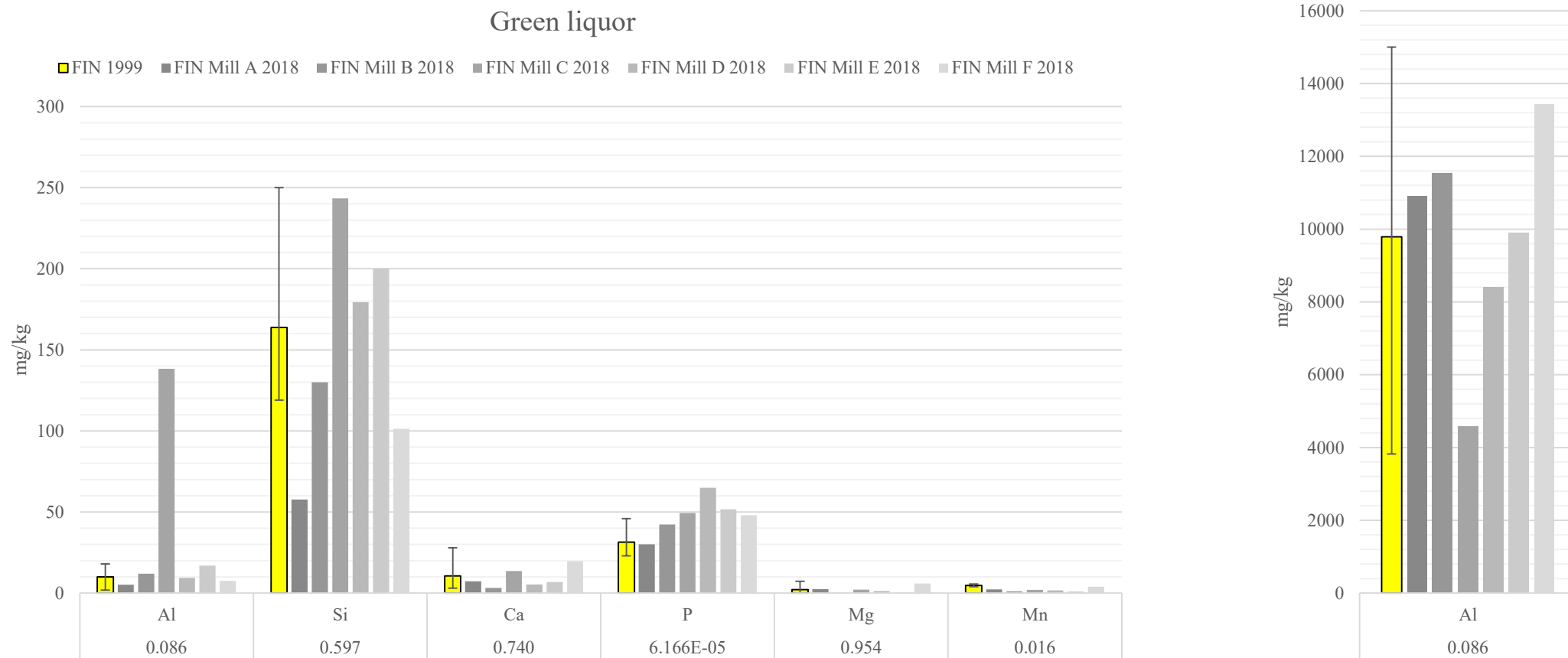


Figure 41 Green liquor comparison between older Finnish results (Holamo, 2000) and this project's results from 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. The green arrow indicates that the newer values are significantly lower, and the red color indicates that the newer values are significantly higher. * Both with or without Mill C's Al value, no significant difference (Without Mill C, p-value 0.94 and with Mill C p-value 0.086).

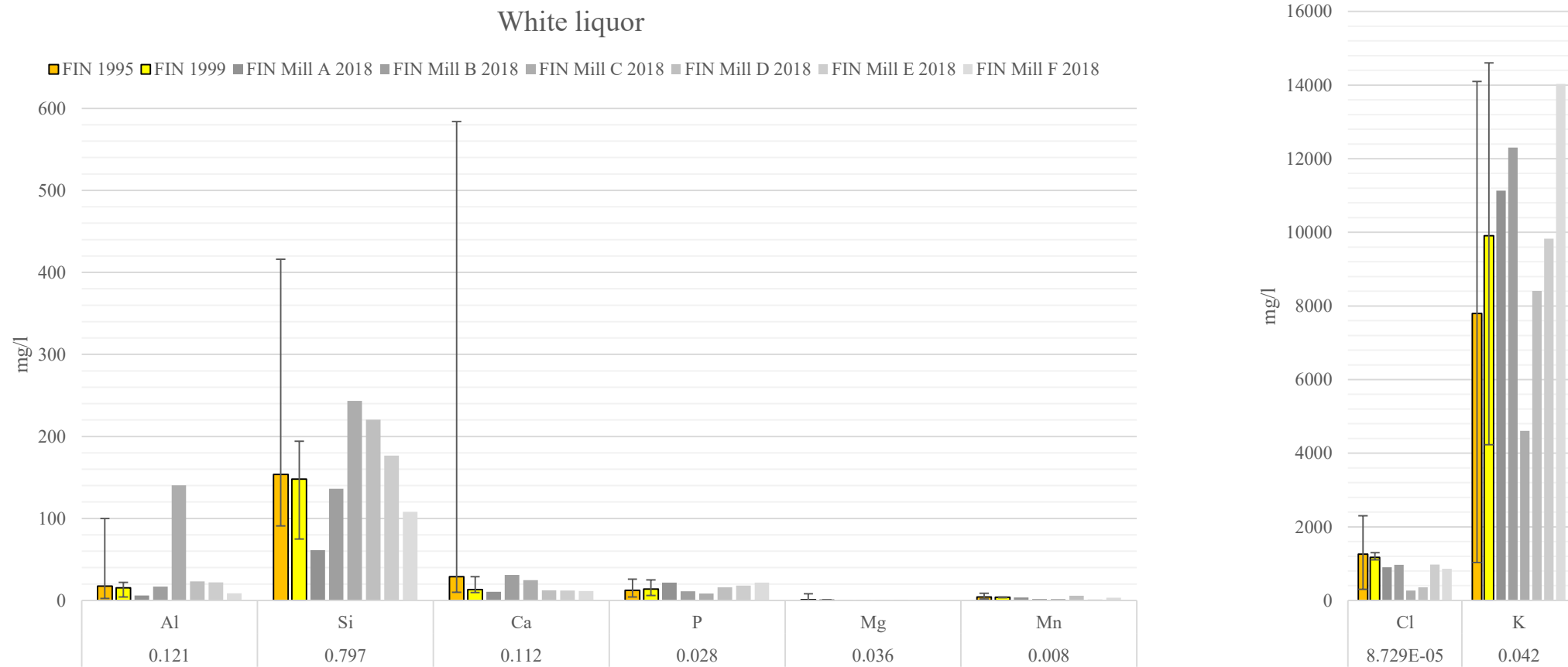


Figure 42 White liquor comparison between older Finnish results (Järvinen, et al., 1995) (Holamo, 2000) and this project's results from 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. The green arrow indicates that the newer values are significantly lower, and the red color indicates that the newer values are significantly higher. * Both with or without Mill C's Al value, no significant difference (Without Mill C, p-value 0.64 and with Mill C p-value 0.12).

Lime mud

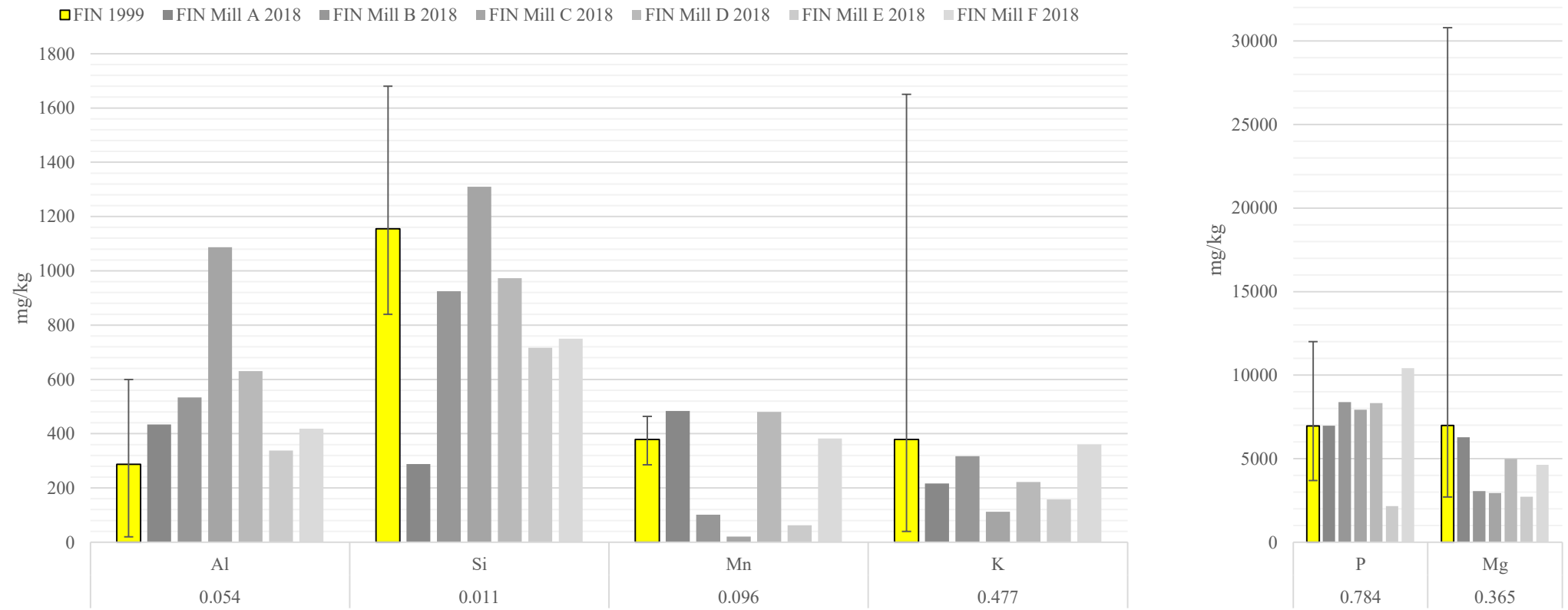


Figure 43 Lime mud and green liquor dregs comparison between older Finnish results (Holamo, 2000) and this project's results from 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. The green arrow indicates that the newer values are significantly lower, and the red color indicates that the newer values are significantly higher. * Mill B has lime mud in its green liquor dregs sample.

Green liquor dregs

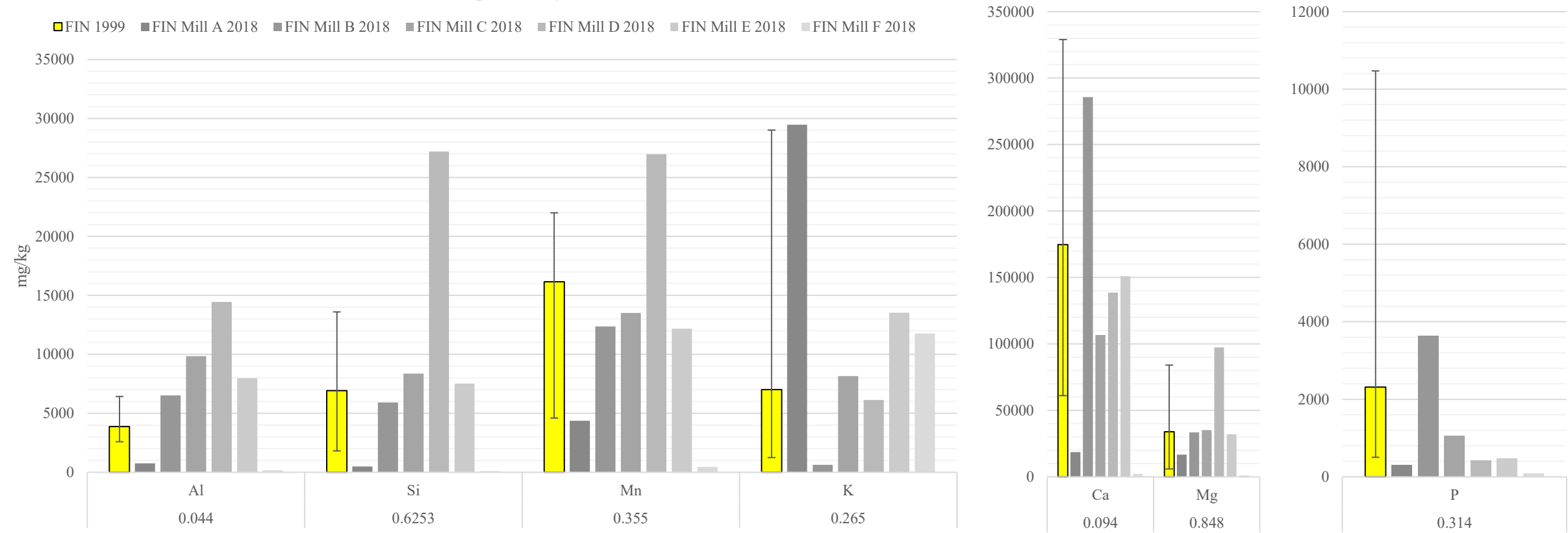


Figure 43 Lime mud and green liquor dregs comparison between older Finnish results (Holamo, 2000) and this project's results from 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. The green arrow indicates that the newer values are significantly lower, and the red color indicates that the newer values are significantly higher. * Mill B has lime mud in its green liquor dregs sample.

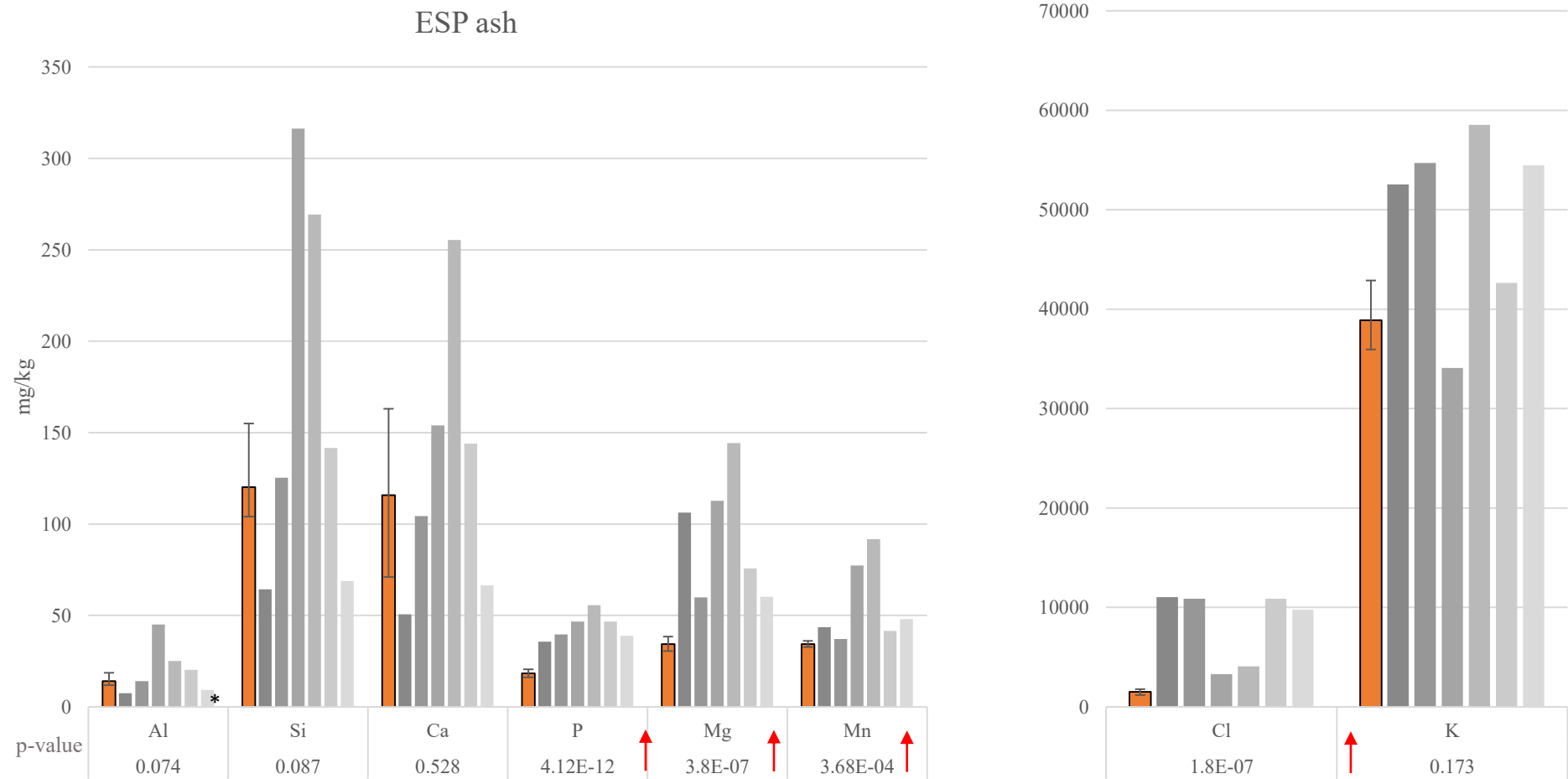


Figure 45 ESP ash comparison between older North American results (Frederick, et al., 2000) and this project's results from 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. The green arrow indicates that the newer values are significantly lower and the red color indicates that the newer values are significantly higher. * The abnormally high Si values from Mill C are included in the t-test.

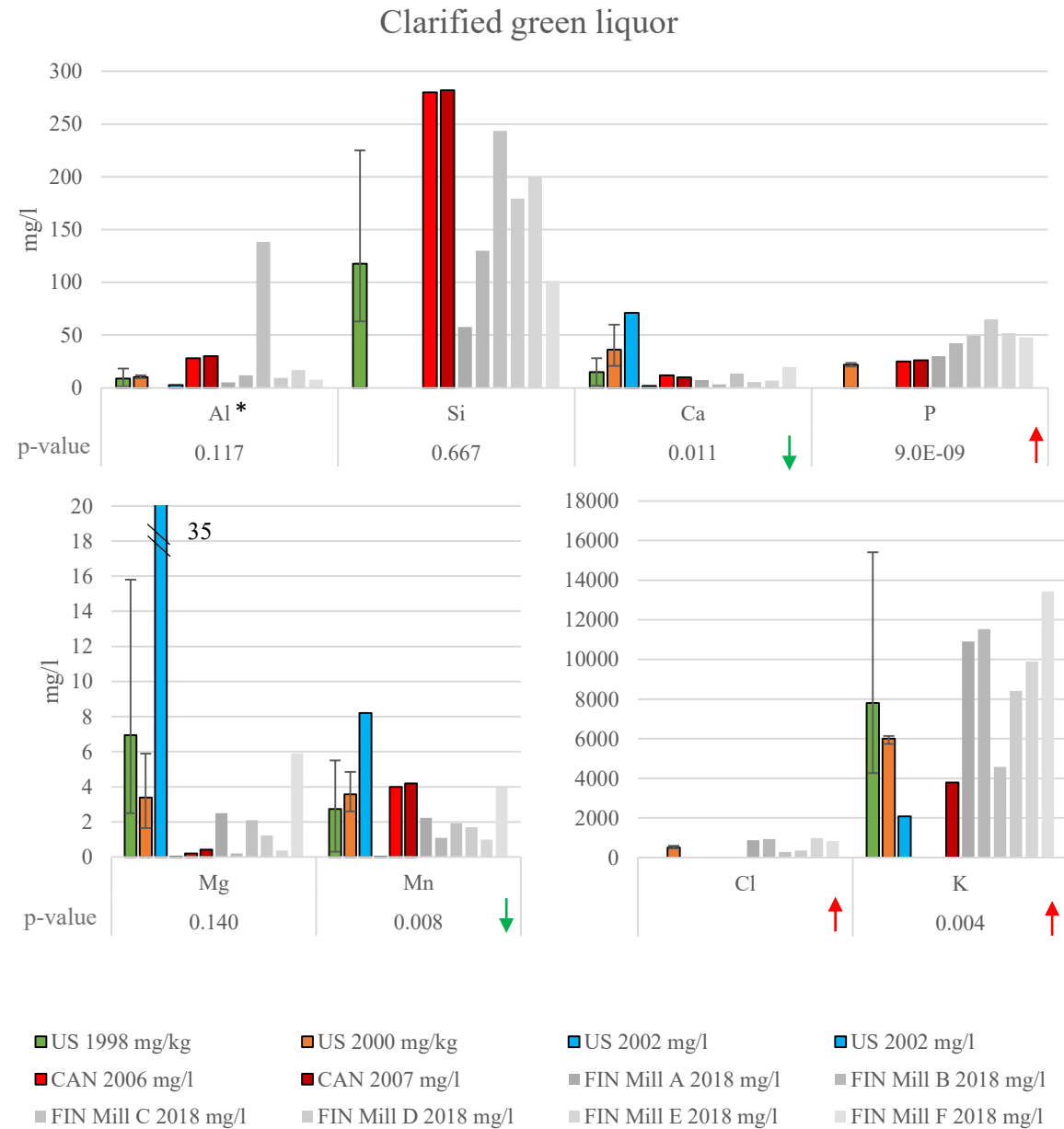


Figure 46 Clarified green liquor comparison between older North American results (Richardson, et al., 1998) (Frederick, et al., 2000) (Gu & Edwards, 2004) (Taylor & Bossons, 2006) (Taylor, 2007) and this project's results form 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. The legend also describes if the values shown are in mg/l or mg/kg in the figure. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. The green arrow indicates that the newer values are significantly lower, and the red color indicates that the newer values are significantly higher. * The abnormally high Al values from Mill C are included in the t-test. P-value was 0.49 without Mill C.

White liquor

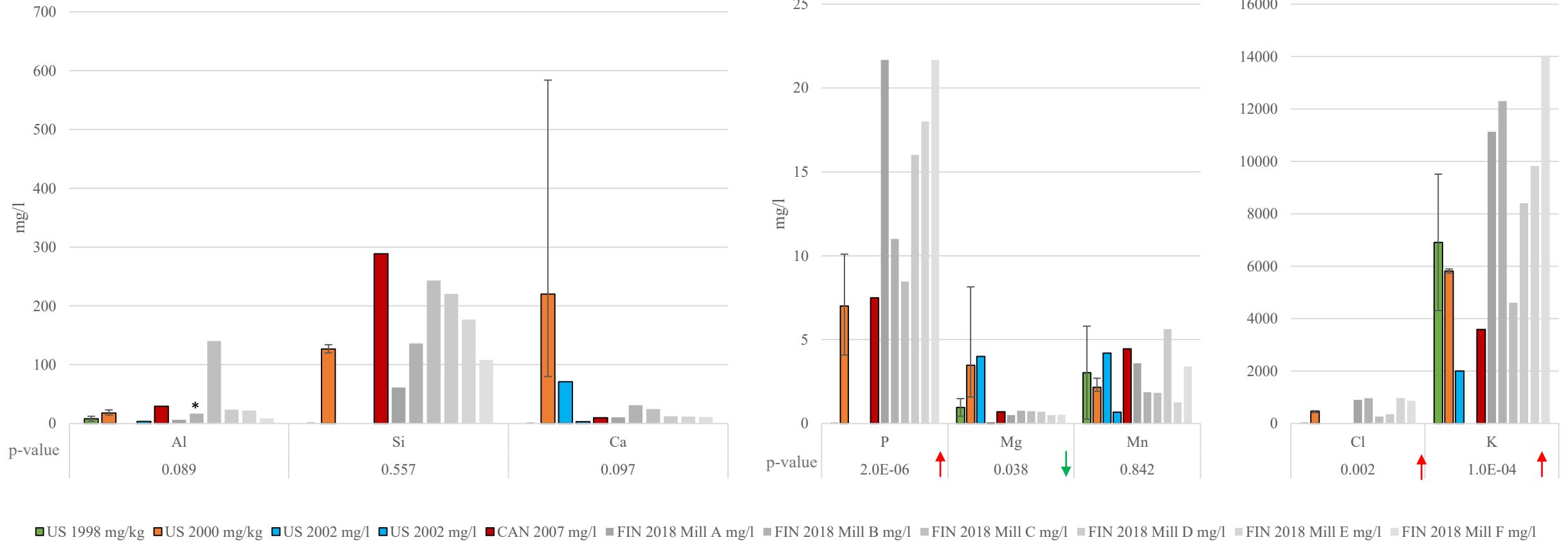
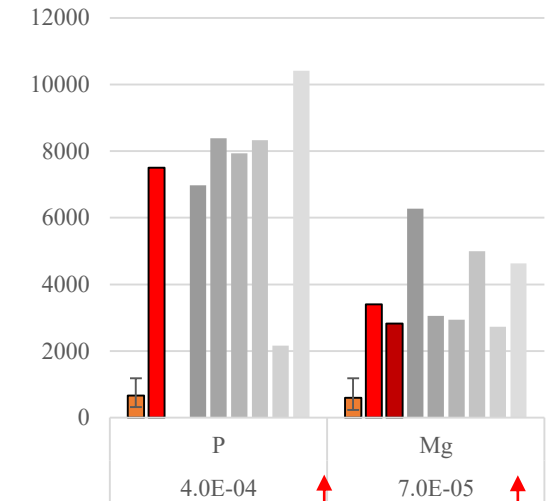
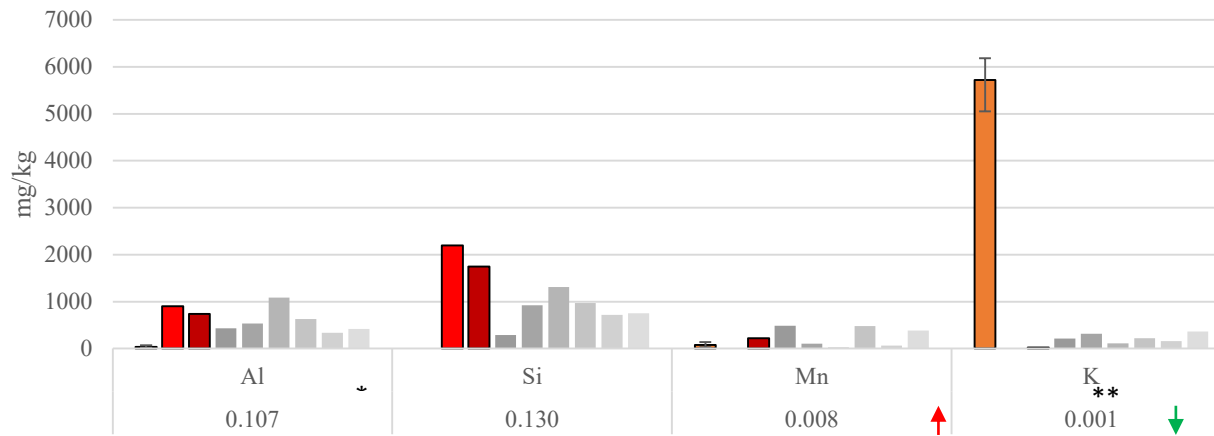


Figure 47 White liquor comparison between older North American results (Richardson, et al., 1998) (Frederick, et al., 2000) (Gu & Edwards, 2004) (Taylor, 2007) and this project's results form 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. The legend also describes if the values shown are in mg/l or mg/kg in the figure. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. The green arrow indicates that the newer values are significantly lower, and the red color indicates that the newer values are significantly higher. * The abnormally high Al values from Mill C are included in the t-test. P-value was 0.97 without Mill C.

Lime mud



■ US 1995 ■ US 2000 ■ CAN 2006 ■ CAN 2007 ■ FIN 2018 Mill A ■ FIN 2018 Mill B
 ■ US 1998 ■ FIN 2018 Mill C ■ FIN 2018 Mill D ■ FIN 2018 Mill E ■ FIN 2018 Mill F

Green liquor dregs

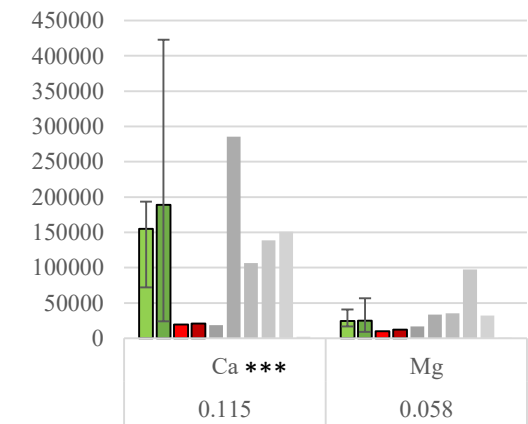
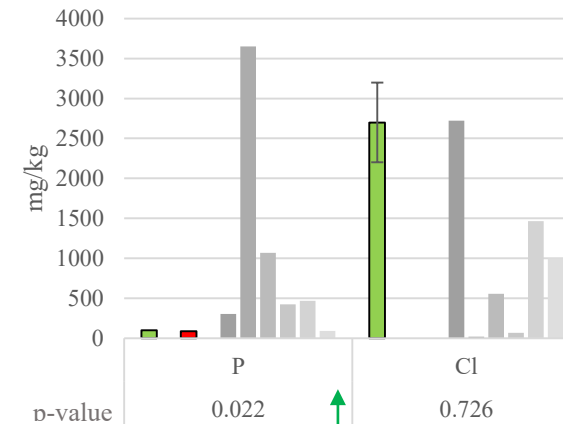
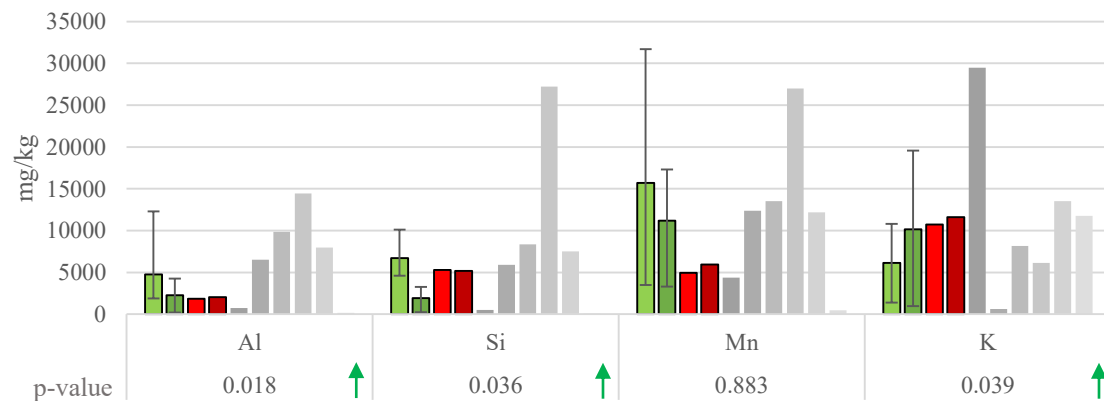
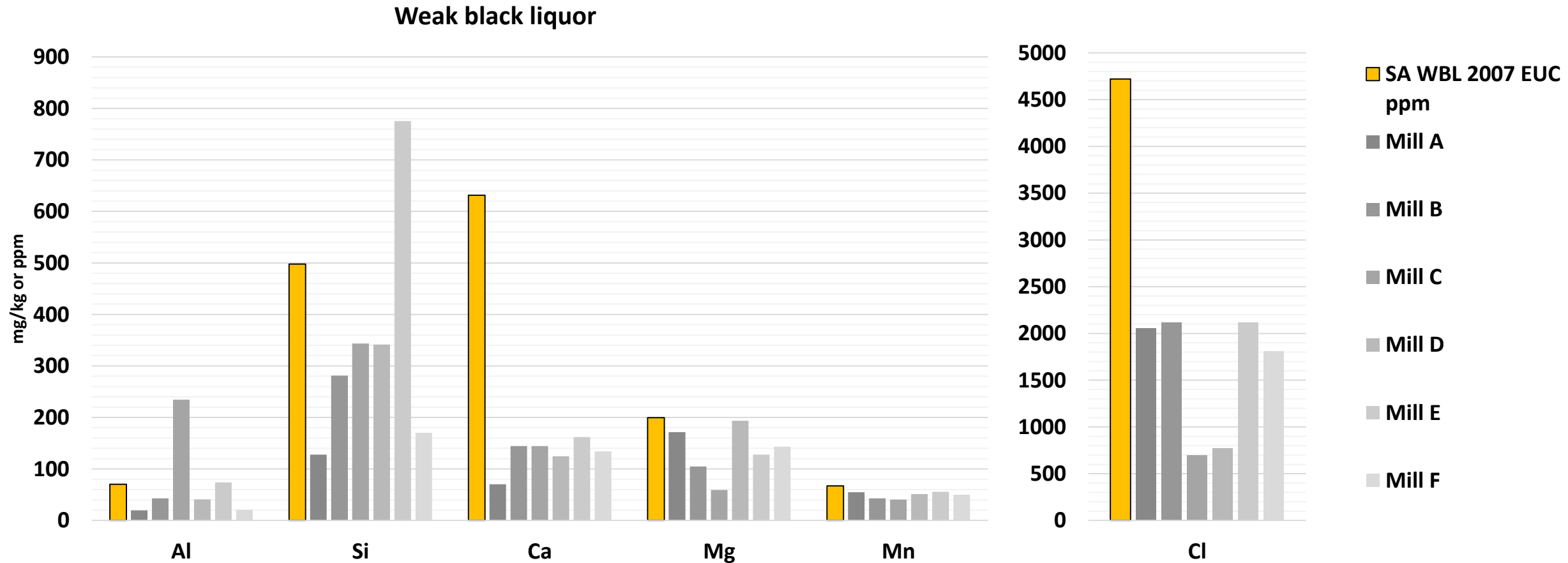


Figure 48 Lime mud and green liquor dregs comparisons between older North American results (Empie, et al., 1999) (Richardson, et al., 1998) (Frederick, et al., 2000) (Taylor & Bossons, 2006) (Taylor, 2007) and this project's results from 2018. The colored column represents the literature results. The error bars show the minimum and maximum values of the literature data. P-value of the t-test is shown in x-axis. Values under 0.05 are considered in this two-tail test significant. The green arrow indicates in lime mud that the newer values are significantly lower, and the red color indicates that the newer values are significantly higher. In green liquor dregs, the green arrow indicates that the newer value has higher NPE concentration. * The abnormally high Al values from Mill C are not included in the t-test. P-value was 0.037 with Mill C. ** The literature reference (Frederick, et al., 2000) has very high values in some of the sample points and has to be taken into account when analyzing the results. *** Mill B has lime mud in its green liquor dregs sample.

FIN vs. South America (eucalyptus)



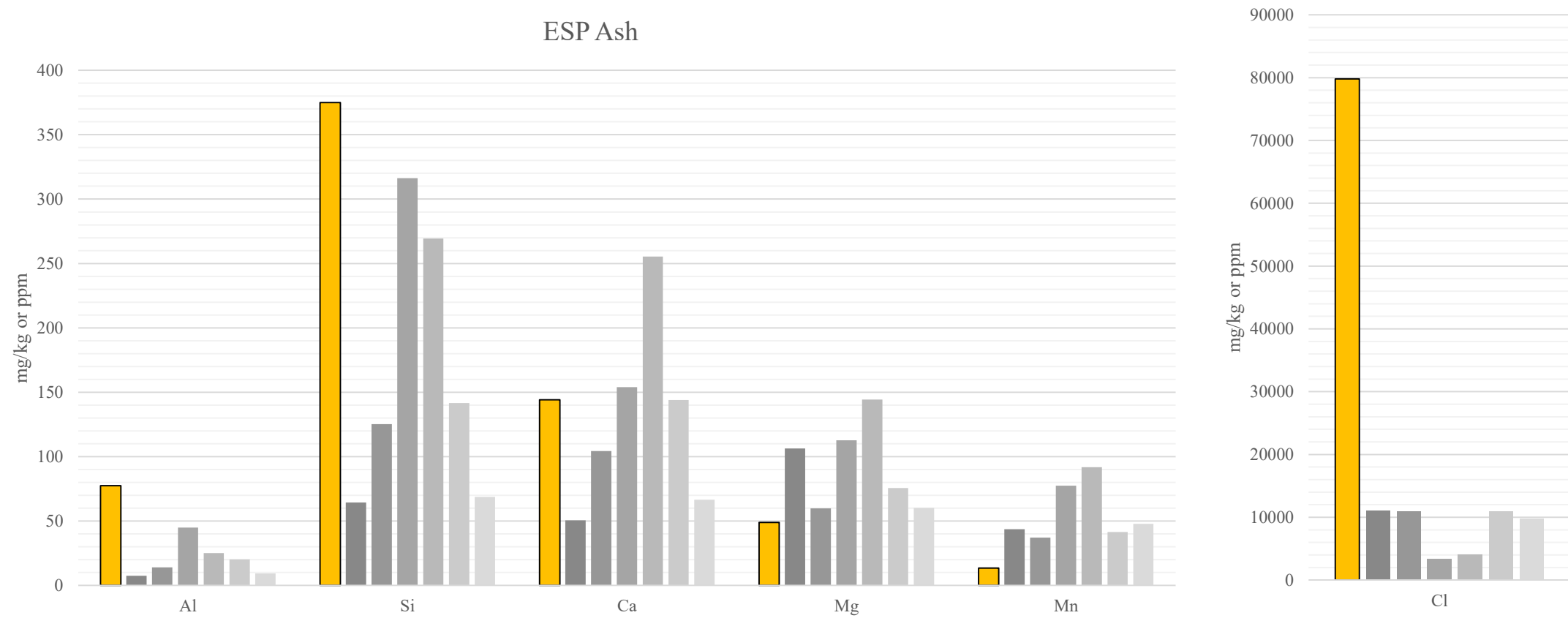


Figure 49 ESP ash results from a South American mill (Milanez, 2007) and the six Finnish results from 2018. The colored column is the literature reference and is shown in ppm. The results from 2018 are in mg/kg format.

Lime mud

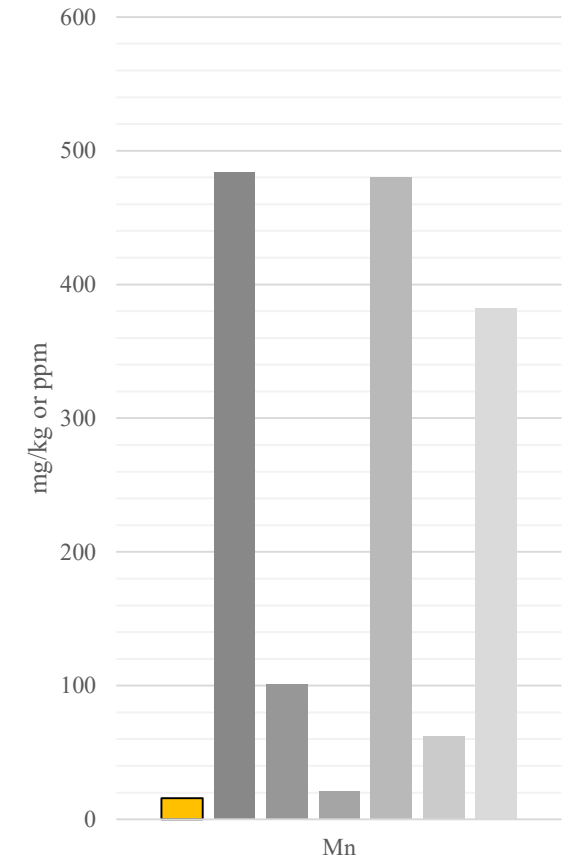
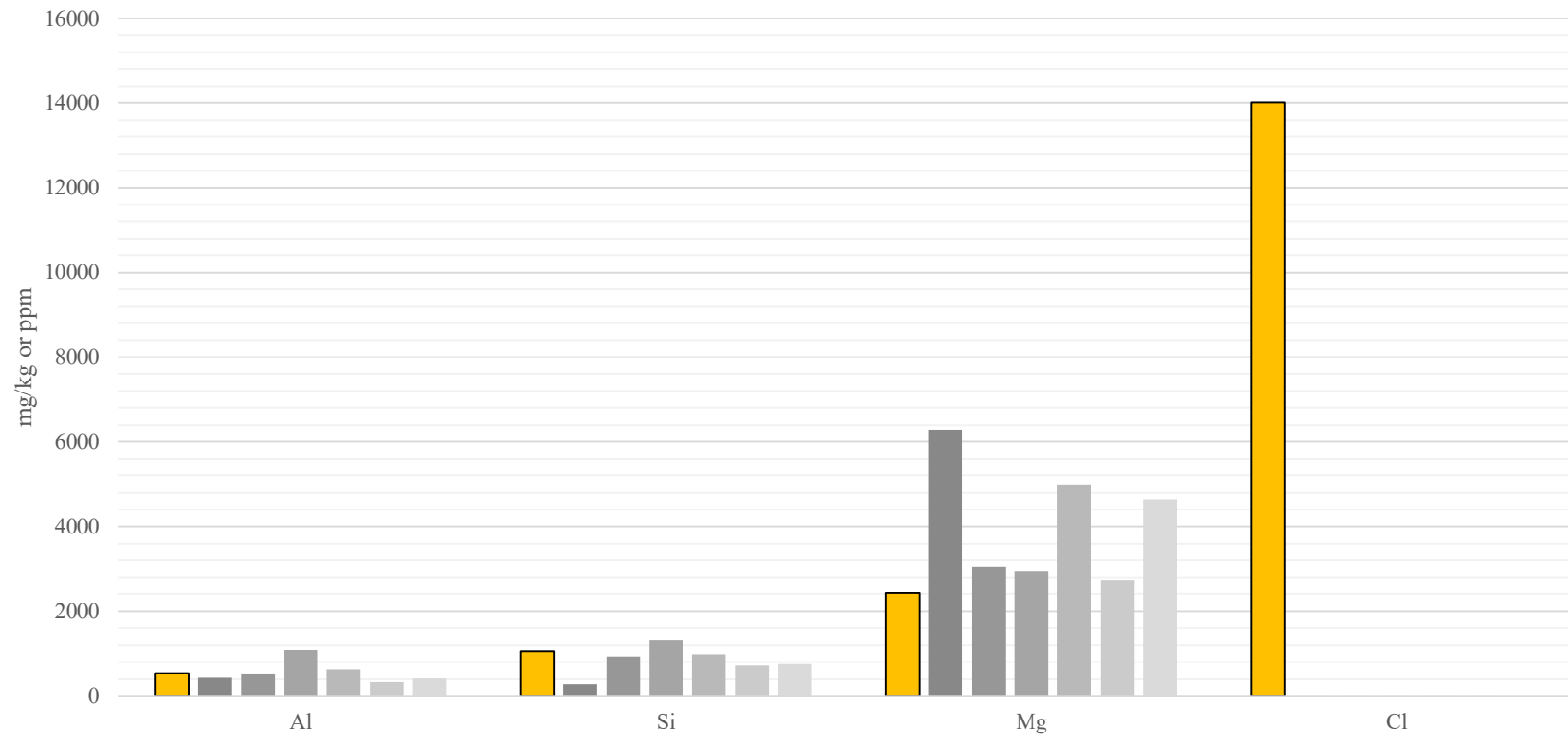


Figure 51 Lime mud results from a South American mill (Milanez, 2007) and the six Finnish results from 2018. The colored column is the literature reference and is shown in ppm. The results from 2018 are in mg/kg format.

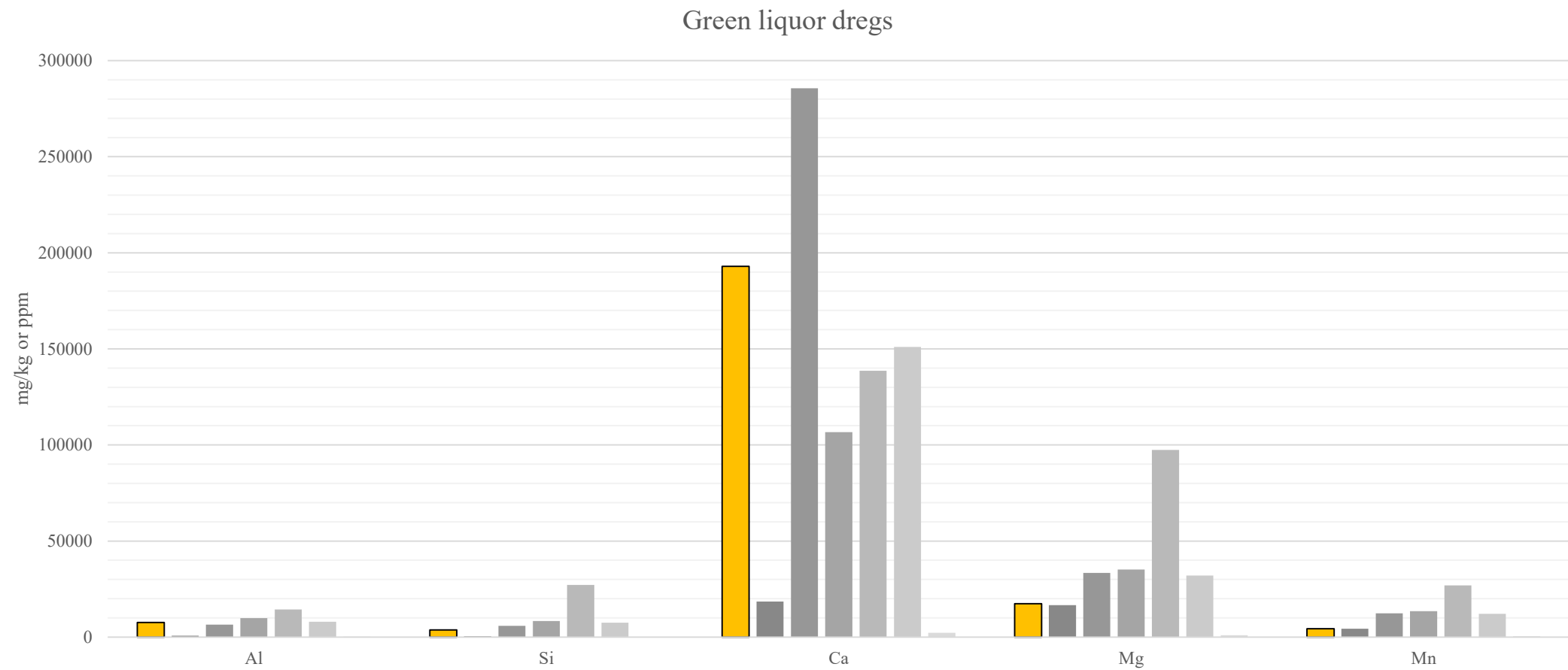


Figure 51 Green liquor dregs results from a South American mill (Milanez, 2007) and the six Finnish results from 2018. The colored column is the literature reference and is shown in ppm. The results from 2018 are in mg/kg format.

White liquor

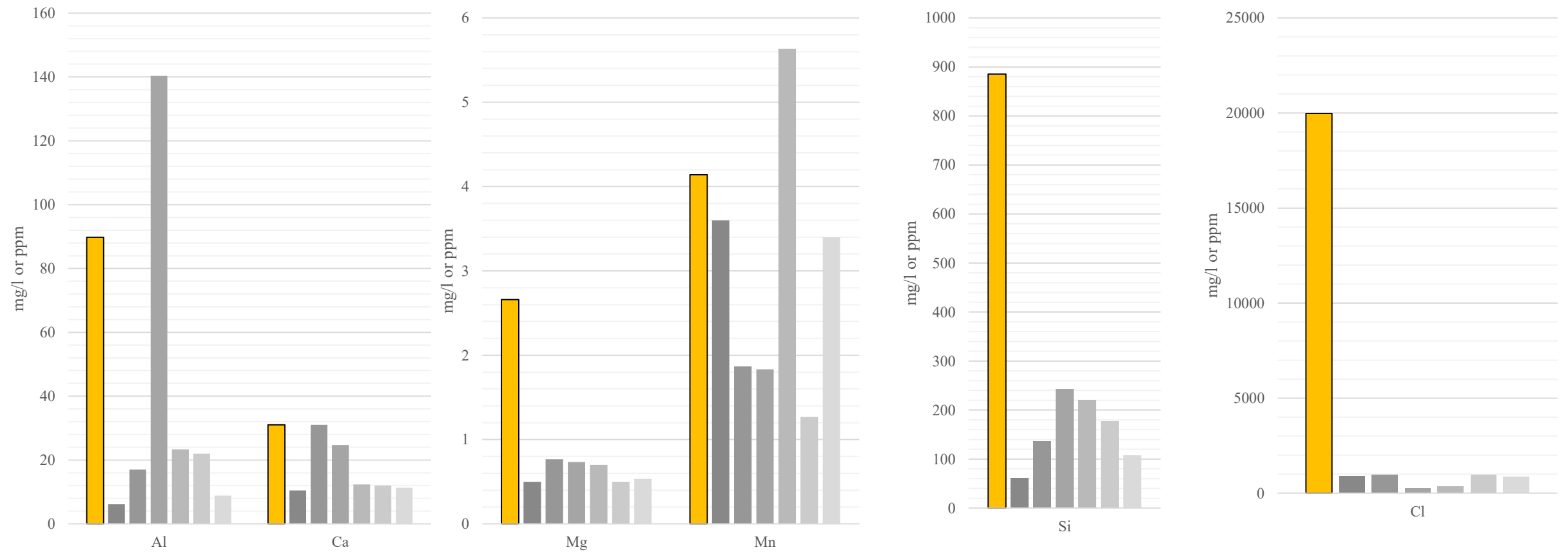


Figure 50 White liquor results from a South American mill (Milanez, 2007) and the six Finnish results from 2018. The colored column is the literature reference and is shown in ppm. The results from 2018 are in mg/kg format.

**LTR: Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa,
LUT – raportti 15.05.2019**

LUT University

Esa Vakkilainen, Kari Luostarinen

Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa 2018

Lappeenranta 2019

Abstract

Esa Vakkilainen, Kari Luostarinen

Black liquor firing in Finnish recovery boilers 2018

Lappeenranta 2019

45 pages

This work updates liquor firing practices in Finnish recovery boilers from the previous 2004 data with new 2018 data. It was prepared under FRBC Liquor firing subcommittee.

The average liquor firing increased 330 tds/d and the average boiler burned 2800 tds/d. Because several small boilers have been shut and the installed new boilers are big the average size increased significantly. The liquor to be burned changed slightly. The black liquor dry solids increased 1 % and the heating value decreased 0.3 MJ/kgds. Liquor firing per unit area of boiler bottom has clearly increased. Average value increased 17.4 → 19.4 tds/d m² and the HHRR 2820 → 3100 kW/m². Increase in firing capacity can be explained by new big boilers and progress in black liquor combustion, enabling more liquor to be burnt per unit area. All boilers except two use primary-air of less than 30 %. Most recovery boilers are using high over 30 % tertiary and quaternary air.

Liquor firing temperature corresponds to BPR. Also pressures have been kept at the same level. This is significant because the liquor firing per gun has increased a lot.

NO_x emissions show a wide spread; 50–230 mg/Nm³. Highest values have not decreased, but two boilers have a very low value. No boiler reported TRS that is higher than detection limit. Only few boilers gave dust emission close to 100 mg/Nm³. The dust emissions have gone down significantly.

Keywords: black liquor, recovery boiler, forest industry, best available technology

Tiivistelmä

Esa Vakkilainen, Kari Luostarinen

Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa 2018

Lappeenranta 2019

45 sivua

Työssä vertaillaan ja päivitetään Soodakattilayhdistyksen valitseman, tehtaiden edustajista ja muista toimijoista koostuvan Lipeätyöryhmän valvonnassa nykyisin 2018 käytössä olevat polttotapoja suomalaisilla soodakattiloilla aiemmin vuonna 2004 kerättyihin tietoihin.

Keskimääräinen lipeänpolton lisäys on 330 tka/d ja keskimääräinen kattila poltti 2800 tka/d. Kun useita vanhoja pienitehoisia on lopetettu ja uudet ovat olleet kooltaan isoja, niin keskimääräinen teho on noussut reippaasti. Poltettavat lipeät olivat muuttuneet hieman. Mustalipeän kuiva-aine on noussut vuodesta 2004 vuoteen 2018 noin 1 % eli tasolle 79 %. Mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvo on laskenut noin 0.3 MJ/kgka. Kuiva-aineen määrä pohjaa kohti on noussut selkeästi. Keskimääräinen lipeäteho nousi $17.4 \rightarrow 19.4$ tka/d m² ja polttokapasiteetti $2820 \rightarrow 3100$ kW/m². Polttokapasiteetin nousuun on vaikuttanut uudet isot kattilat sekä yleinen polttotekniikan kehitys, jolloin samalla pohja-alalla kyetään polttamaan enemmän. Primääri-ilmaa käyttää enää kaksi kattilaa yli 30 %. Tertiääri- ja kvartääri-ilmaa käyttää yhä useampi kattila. Enää vain kahdessa kattilassa yläilmojen osuus on alle 20 %, joka lipeässä tarkoittaa vain 8 % kaikesta poltettavasta lipeästä.

Lipeän ruiskutuslämpötila on edelleen verrannollinen lipeän kiehumispisteen nousuun. Lipeän polton paineissa vaihtelu on melko maltillista. Tämä on mielenkiintoista koska lipeämäärä per ruisku on noussut. NO_x-päästöissä on iso hajonta; 50–230 mg/Nm³. Ylimmät arvot eivät ole laskeneet, mutta kahdella kattilalla on pieni arvo. Vain muutama kattila ilmoitti pölypäästön noin 100 mg/Nm³. Yksikään kattila ei ilmoittanut TRS-päästöä joka olisi yli teknisen mittausrajan. Pölypäästöt olivat laskeneet selvästi.

Hakusanat: mustalipeä, soodakattila, metsäteollisuus

Contents

Abstract

Contents

Lyhenteet	7
1 Johdanto	9
2 Kohdekattilat	11
2.1 Kohdekattilat vuonna 2004	11
2.2 Kohdekattilat vuonna 2018	12
3 Mustalipeä	16
3.1 Mustalipeät vuonna 2004	16
3.2 Mustalipeät vuonna 2018	17
4 Pohjarasitus	21
4.1 Pohjarasitukset vuonna 2004	21
4.2 Pohjarasitukset vuonna 2018	22
5 Ilmajärjestelmät	25
5.1 Ilmajärjestelmät vuonna 2004	25
5.2 Ilmajärjestelmät vuonna 2018	27
6 Lipeän polton muutokset	30
6.1 Lipeän poltto vuonna 2004	30
6.2 Lipeän poltto vuonna 2018	32
7 Päästöt	34
7.1 Päästöt vuonna 2004	34
7.2 Päästöt vuonna 2018	36
7.3 Päästöjen vertailu	38
8 Yhteenveto	41
Viitteet	44
Liite A: Kyselykaavake	46

Lyhenteet

adt	ilmakuiva tonni
d	päivä
ds	kuiva-ainetta
HHRR	pohjarasitus kW/m ² pohjaa
HHV	ylempi lämpöarvo
HSL	lipeäteho tka/m ² pohjaa
ka	kuiva-ainetta
MCR	Suurin jatkuva kapasiteetti
tds	tonnia kuiva-ainetta
tka	tonnia kuiva-ainetta

1 Johdanto

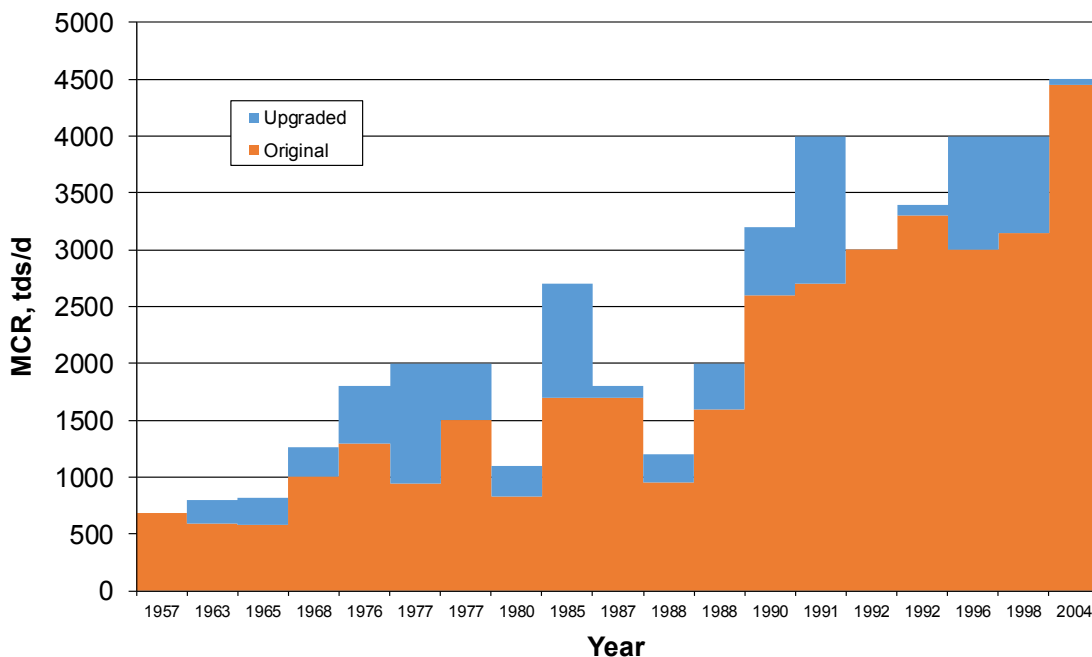
Suomen Soodakattilayhdistys on aiemmin (2004) teettänyt diplomityön jonka perusteella on valmistunut ”Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa” (Report 3/2004, 3.5.2004, 80 p). Raportissa tarkoitus on ollut edistää mustalipeän turvallista polttoa ja käsittelyä soodakattiloilla. Raportissa käytiin läpi vuonna 2004 Suomessa toimineet soodakattilat, niiden polttokapasiteetit, lipeän ruiskutus ja ilmanjaot. Kun puhutaan 2004 arvoista viitataan tähän raporttiin. Tässä työssä pyrittiin saamaan selville, miten soodakattiloiden käyttö on muuttunut vuosien 2004 ja 2018 välillä. On selvää, että nykyiset polttotavat ovat muuttuneet mm. kuiva-aineen nousun takia.

Työssä on koottu yhteen Soodakattilayhdistyksen valitseman, tehtaista ja toimijoista koostuvan Lipeätyöryhmän valvonnassa nykyisin käytössä olevat polttotavat suomalaisilla soodakattiloilla. Samalla on selvitetty, miten polttotavat ovat muuttuneet edellisestä raportista. Lisäksi on mietitty, onko uusilla, erilaisilla polttotavoilla selkeitä syitä.

Tietoja on kerätty lähettämällä tehtaille kyselylomakkeet 2018, joista on koostettu vuoden lopulla yhteenveto. Koostettuja tietoja on käsitelty yhdistyksen konemestaripäivillä tammikuussa 2019. Vuoden 2004 raportin tiedot on päivitetty loppuvuoden 2018 tiedoilla. Päivitettävät asiat koskevat pääosin päästöjä, lipeän ruiskutusparametrejä ja kuormaa sekä soodakattilan ilmajakoja

2 Kohdekattilat

2.1 Kohdekattilat vuonna 2004



Kuva 2.1: Kohdekattilat 2004, ikä ja suurin lipeän polttokapasiteetti.

Vuonna 2004 kerättiin tietoa seuraavasti: ”Tietoa mustalipeän polttomenetelmistä ja soodakattiloiden toiminnasta on kerätty 16 suomalaiselta sellutehtaalta. Näillä tehtailla on käytössään yhteensä 19 soodakattilaa. Kohdetehtaita ei ole valittu minkään tietyn kriteerin perusteella. Ne edustavat useita eri metsäteollisuusyhtiöitä ja niiden tuotteet, tuotantokapasiteetit, prosessit ja laitteistot ovat hyvinkin erilaisia. Tiedot on pääosin kerätty vierailemalla tehtailla ja haastattelemalla talteenotto prosessien parissa työskenteleviä henkilöitä. Näin on pyritty saamaan mahdollisimman todenmukainen kuva soodakattiloista ja lipeän polton menetelmistä.” Juvonen 2004

Kattiloiden lipeän polttoteho vaihteli 600 tka/d aina 3150 tka/d keskitheon ollessa 2000 tka/d. Ikäero vanhimman ja nuorimman välillä oli 47 vuotta keski-ikä ollessa 21 vuotta.

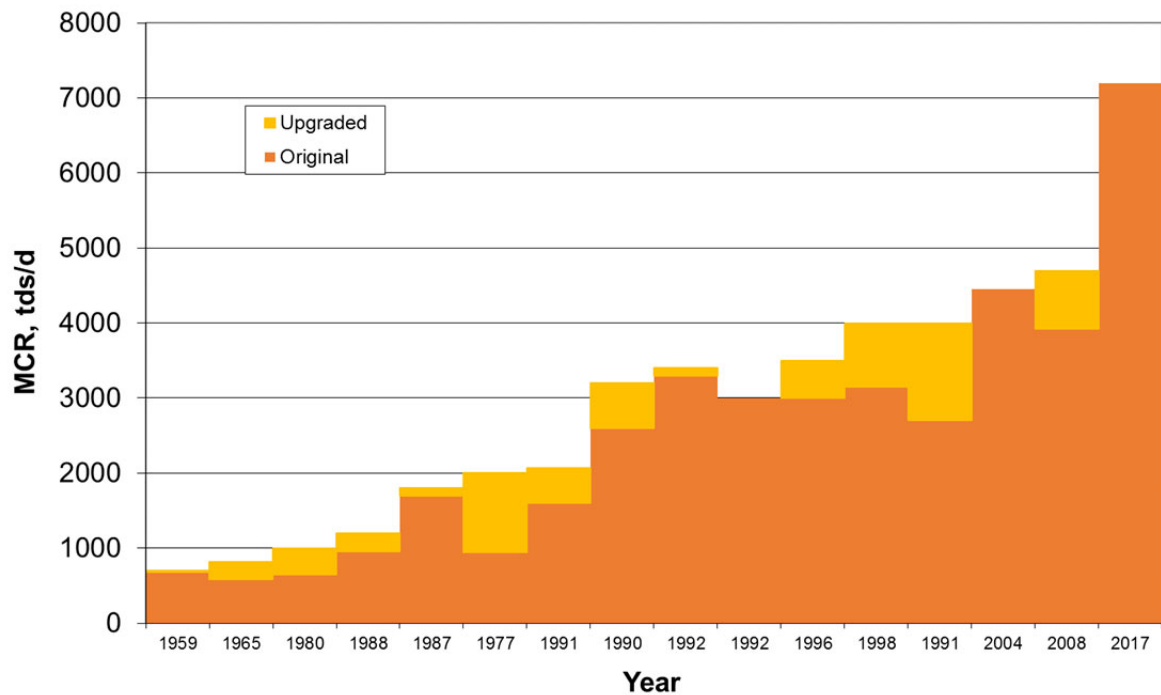
Taulukko 2.1: Tietoja kattiloista 2004 (ikä vuonna 2004)

Koodi	Käynnistysvuosi	Ikä	Tulipesän leveys [m]	Tulipesän syvyys [m]	Tulipesän korkeus nokalle[m]	Pohjan ala [m ²]	Lipeän poltto normaali [tka/d]
N	1957	47	6.5	6.9	17.0	44.9	600
G	1963	41	6.8	6.4	19.0	48.0	800
A	1965	39	7.6	7.6	15.5	57.8	820
S	1968	36	9.9	7.6	19.3	75.5	1100
H	1976	28	10.3	10.8	29.0	111.2	1400
M	1977	27	9.9	9.9	23.0	98.0	1850
Q	1977	27	10.0	10.4	27.0	104.2	1800
P	1980	24	7.438	6.43	22.2	47.8	950
I	1985	19	10.9	10.8	31.6	117.5	2450
D	1987	17	10.1	10.4	27.6	105.1	1500
B	1988	16	8.0	8.0	18.0	64.0	1150
L	1988	16	10.1	10.4	27.8	105.1	1800
K	1990	14	12.6	11.8	31.5	148.6	2800
C	1991	13	12.4	12.8	35.6	159.0	3750
R	1992	12	12.6	11.8	37.4	148.6	2800
E	1992	12	13.7	13.3	40.7	182.9	2800
J	1996	8	12.6	12.6	38.5	158.0	3000
F	1998	6	12.5	13.3	36.5	166.8	3150
O	2004	0	14.4	15.6	41.0	224.6	3150

2.2 Kohdekattilat vuonna 2018

Tietoja kattiloista kerättiin sähköpostikyselyillä (liite 1), joissa täytettiin sama taulukko kuin 2004. Mukana oli 14 suomalaista sellutehdasta. Suomessa on käytössä yhteensä 16 soodakattilaa. Kattiloiden lipeän polttoteho vaihteli 650 tka/d aina 6750 tka/d keskitehon ollessa 2700 tka/d. Ikäero vanhimman ja nuorimman välillä oli 58 vuotta ja keski-ikä oli 29 vuotta.

On huomattava, että raportoitu käynnistysvuosi kattilalle N on 1957 vuoden 2004 datassa ja 1959 vuoden 2018 datassa. Käynnistysvuosi perustuu tehtaan omaan ilmoitukseen.



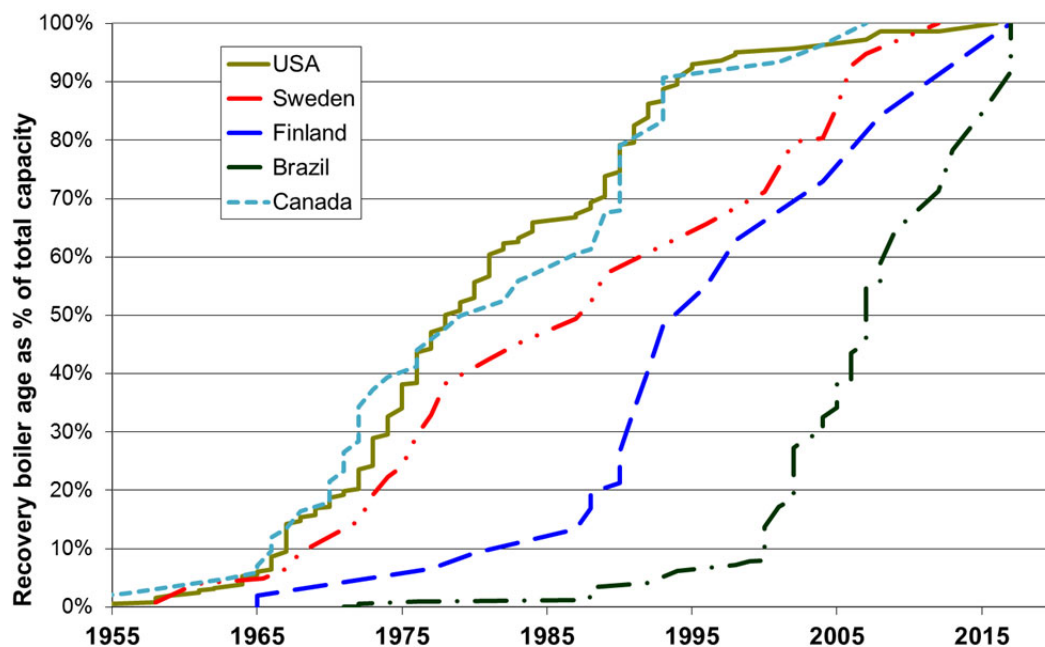
Kuva 2.2: Kohdekattilat 2018, ikä ja suurin lipeän polttokapasiteetti.

Taulukko 2.2: Tietoja kattiloista 2018 (ikä vuonna 2019)

Koodi	Käynnistysvuosi	Ikä	Tulipesän leveys [m]	Tulipesän syvyys [m]	Tulipesän korkeus nokalle[m]	Pohjan ala [m ²]	Lipeän poltto normaali [tka/d]
N	1959	60	6.9	6.9	17.3	47.1	650
A	1965	54	7.6	7.6	15.5	57.8	820
P	1980	39	7.4	6.4	22.2	47.8	1000
B	1988	31	8.0	8.0	18	64.0	1150
D	1987	32	10.1	10.4	27.6	105.0	1500
M	1977	42	9.9	9.9	23	98.0	1850
L	1991	28	10.1	10,4	27.8	105.0	2070
K	1990	29	12.6	11.8	31.5	148.7	3000
E	1992	27	13.7	13.3	40.7	182.2	3000
R	1992	27	12.6	11.8	37.4	148.6	3000
J	1996	23	12.6	12.6	38.5	158.8	3000
F	1998	21	12.5	13.3	36.5	166.3	3900
C	1991	28	12.4	12.8	35.6	158.7	4000
O	2004	15	14.4	15.6	41	224.6	4000
T	2008	11	14.0	14.0	36.5	196.0	4700
U	2017	2	18.3	17.7	38.6	323.3	6750

Tietojen keräyksen välillä on suljettu kaksi sellutehdasta, Kemijärvi ja Kaskinen. Uusia soodakattiloita on käynnistynyt Kymin tehtailla vuonna 2008 ja Äänekosken tehtailla vuonna 2017. Samalla näillä tehtailla olleet vanhat soodakattilat, kolme kappaletta on poistettu käytöstä ja purettu. Yhteensä viisi soodakattilaa on siis poistunut vuonna 2004 tilastoiduista. Vuoden 2004 aineistossa mukana olleista kattiloista kahdella on tehty merkittävä tulipesän koon suurennus.

Vuonna 2004 poltettiin Suomessa tyypillisesti 37670 tka/d eli mediaanikattila poltti 1800 tka/d ja keskimääräinen kattila poltti 2000 tka/d. 2018 poltettiin Suomessa tyypillisesti 44390 tka/d, joka tarkoittaa 18 % lisäystä. Mediaanikattila poltti 3000 tka/d ja keskimääräinen kattila poltti 2800 tka/d, joka tarkoittaa 40 % lisäystä. Yhdeksän kattilaa toimii vuonna 2018 korkeammalla kapasiteetilla kuin vuonna 2004. Niiden keskimääräinen lipeänpolton lisäys on 330 tka/d. Kun useita vanhoja pienitehoisia soodakattiloita on lopetettu, muiden teho on noussut ja molemmat uudet soodakattilat ovat olleet kooltaan isoja, niin keskimääräinen teho on noussut reippaasti.



Kuva 2.3: Suomen soodakattiloiden ikä vuonna 2018 verrattuna soodakattiloiden ikäjakaumaan Brasiliassa, Kanadassa, Ruotsissa ja Yhdysvalloissa.

Vaikka vertailtaessa keräysvuosia huomataan, että soodakattilat Suomessa ovat nyt keskimäärin kahdeksan vuotta vanhempia kuin vuonna 2004, niin kansainvälisesti ikäprofiili on hyvä, kuva 2.3. Suomen soodakattiloiden ikä on moniin isoihin vertailumaihin nähden silti kohtuullisen alhainen. Sellutehtaiden määrä Suomessa on vähentynyt, kun Kaskinen ja Kemijärvi on suljettu. Soodakattiloita on myös lukumääräisesti vähemmän. Toisaalta nykyiset soodakattilat ovat isompia ja kykenevät polttamaan enemmän lipeää.

3 Mustalipeä

Poltettavan mustalipeän ominaisuudet (lämpöarvo ja kuiva-aine) vaihtelevat eri tehtaiden välillä. Lämpöarvo muodostuu keitettävän puulajin ja keittomenetelmän mukaan. Kuiva-aine riippuu haihduttamon rakenteesta ja sen ajovauhdista. Lipeän ominaisuudet voivat vaihdella huomattavasti, lyhyessäkin ajassa kun keiton puulaji tai keiton massatyyppejä muuttuu.

3.1 Mustalipeät vuonna 2004

Tehtaiden ilmoittamat mustalipeäarvot vuonna 2004 on ilmoitettu taulukossa 3.1. On huomattava, että yksi tehdas raportoi käyttävänsä 100 % koivua ja kuusi kattilaa käyttää pelkästään havua. Kaksitoista kattilaa käyttää pääsääntöisesti sekalipeää. Koska käytännössä koivua ja mäntyä ei jatkuvasti keitetä samaa määrää, tämä tarkoittaa soodakattilan ajossa vaihtelevaa lipeälaatua.

Taulukko 3.1: Tietoja poltettavista lipeistä 2004

Koodi	puulaji havu [%]	puulaji koivu [%]	kuiva-aine [%]	Polttolipeän HHV [MJ/kg ka]
A	100		80	13.5
B	100		80	13.5
C	59	41	80	12.5
D	40	60	74	13.7
E	40	60	74	13.7
F	100		80	13.3
G	42	58	77	13.0
H	42	58	77	13.0
I	52	48	77	13.2
J	100		78	13.0
K	70	30	82	13.7
L	57	43	70	13.7
M	38	62	80	13.7
N	100		75	14.1
O	58	42	83.5	13.2
P	36	64	74.8	13.6
Q		100	76	13.7
R	31	69	74	13.6
S	100		73	14.2

3.2 Mustalipeät vuonna 2018

Tehtaiden ilmoittamat mustalipeäarvot vuonna 2018 on ilmoitettu taulukossa 3.2. Kuusi kattilaa käyttää pelkästään havua. Kymmenen kattilaa käyttää pääsääntöisesti sekalipeää. Käytännössä keitettävissä puulajeissa ei ole tapahtunut suurta muutosta, vaan n. 36 % on lehtipuulipeää.

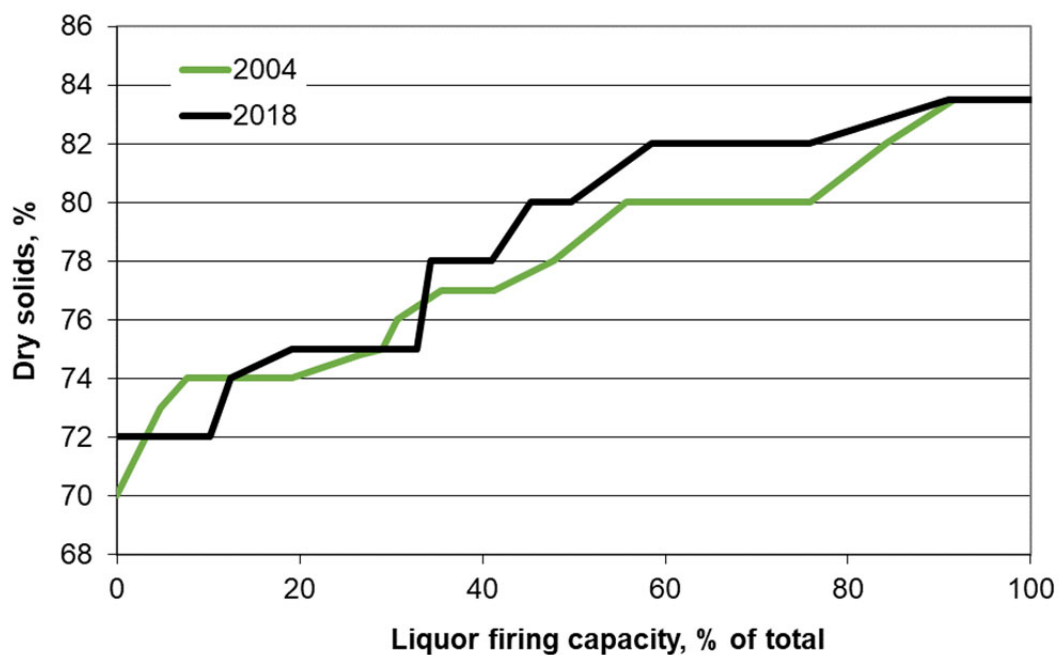
Taulukko 3.2: Tietoja poltettavista lipeistä 2018

Koodi	puulaji havu [%]	puulaji koivu [%]	kuiva-aine [%]	Polttolipeän HHV [MJ/kg ka]
A	50	50	80	13.5
B	35	65	80	13.5
C	65	35	75	12.5
E	40	60	72	13.7
F	100		80	12.5
J	65	35	78	13
K	100		82	13.29
L	30	70	75	13.7
M	100		78	13.7
N	52	48	75	13
O	100		83.5	13.2
P	38	62	72	13.5
R	100		74	12.9
T	32	68	82	13.5
U	50	50	82	13.3

Mustalipeän kuiva-aine on noussut vuodesta 2004 vuoteen 2018 noin 1 %-yksikön eli tasolta 78 % tasolle 79 %. Korkeampi kuiva-aine lisää kattilan kapasiteettia, pienentää rikki- ja pölypäästöjä sekä lisää höyryn ja sähkön tuotantoa. Suomessa siirryttiin 1990-luvun lopulla useissa tehtaissa noin 80 % lipeän kuiva-aineeseen. Kun 2004 vielä seitsemän kattilaa ilmoitti lipeän kuiva-aineeksi 75 % tai sen alle niin 2018 enää kuusi kattilaa toimi samoin. Kun 2004 seitsemän kattilaa ilmoitti lipeän kuiva-aineeksi 80 % tai sen yli, niin 2018 kahdeksan toimi samoin. Kahdeksan kattilaa ilmoitti kuiva-aineen laskeneen ja viidellä se oli noussut. Kuiva-aineen laskua selittää esimerkiksi suurempi kattilan polttokapasiteetti ilman että haihduttamon kapasiteettia on lisätty. Yleensä

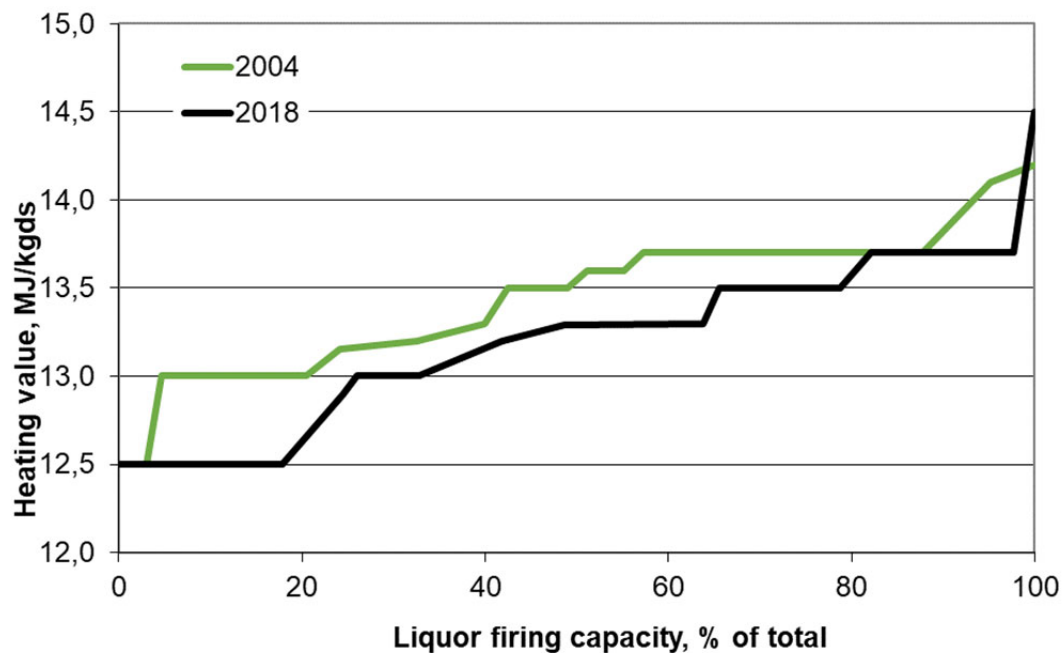
tehtailla ei ole tehty suuria korvausinvestointeja kuiva-aineen nostoon, jos rikkipäästöt eivät ole lähteneet nousuun.

Haittapuolena kuiva-aineen nostolle on mainittu esimerkiksi typpioksidipäästöjen lisääntyminen, kun tulipesä toimii paljon kuumempana.



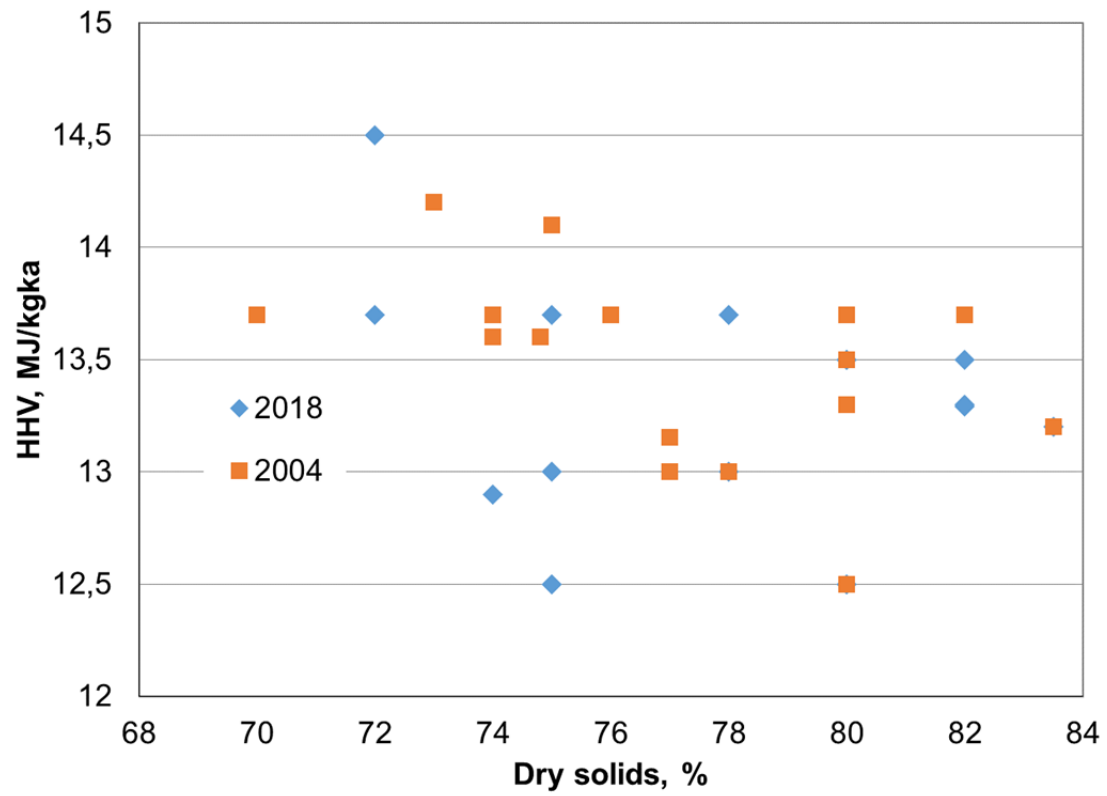
Kuva 3.1: Mustalipeän kuiva-aineet vuosina 2004 ja 2018 suhteellisen polttokapasiteetin mukaan.

Mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvo on laskenut vuodesta 2004 vuoteen 2018 noin 0.3 MJ/kgka eli 2 %. Suomessa on jatkuvasti pyritty parantamaan keiton saantoa eli suurempi osa puun orgaanisesta aineksesta päätyy selluksi. Matalampi kuiva-aineen lämpöarvo lisää kattilan kapasiteettia, kun se ilmaistaan tka/m². Vain kahdella kattilalla raportoitiin hieman korkeampi mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvo. Muut kattilat raportoivat laskevia lämpöarvoja.



Kuva 3.2: Mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvot vuosina 2004 ja 2018 suhteellisen polttokapasiteetin mukaan.

Lämpöarvolla ja kuiva-aineella ei ole kovin systemaattista korrelaatiota, kuva 3.3. Kuiva-ainetta on nostettu monella tehtaalla, vaikka keittoon ei ole tehty muutoksia ja vastaavasti toisinpäinkin. Voisi helposti olettaa, että uusi tehdas takaa hyvän saannon ja korkean lipeän kuiva-aineen. Näin varmaan onkin, mutta ne saadaan aikaan myös tehtaalla, joka on käynnistysvuodeltaan vanhempi.



Kuva 3.3: Mustalipeän lämpöarvot 2004 ja 2018 kuiva-aineen mukaan.

4 Pohjarasitus

Suurimmalle osalle kattiloista tyypillinen tunnusluku on kapasiteetti pohjan alaa kohti. Mikäli tulipesä on saman muotoinen, niin pohja-alan kasvattaminen nostaa vastaavasti kattilan kapasiteettia. Tärkeimmät soodakattilan tunnusluvut ovat lipeäteho (tka/m^2 pohjaa) ja pohjarasitus (kW/m^2 pohjaa).

4.1 Pohjarasitukset vuonna 2004

Taulukko 4.1: Tietoja poltettavista lipeämääristä kussakin kattilassa vuonna 2004

Koodi	Pohjan ala [m^2]	Lipeän poltto normaali [tka/d]	HSL [tka/d m^2]	HHRR [kW/m^2]
A	57.8	820	14.2	2135
B	64.0	1150	18.0	2828
C	159.0	3750	23.6	3740
D	105.1	1500	14.3	2247
E	182.9	2800	15.3	2427
F	166.8	3150	18.9	3082
G	48.0	800	16.7	2508
H	111.2	1400	12.6	1916
I	117.5	2450	20.9	3258
J	158.0	3000	19.0	3011
K	148.6	2800	18.8	2988
L	105.1	1800	17.1	2716
M	98.0	1850	18.9	2884
N	44.9	600	13.4	1933
O	224.6	3150	14.0	2305
P	47.8	950	19.9	3104
Q	104.2	1800	17.3	2659
R	148.6	2800	18.8	2988
S	75.5	1100	14.6	2192

Eräs tärkeimmistä parametreista soodakattilan suorituskykyä arvioitaessa on lipeän polttokapasiteetti pohjaa kohti, joka on yksinkertaisesti lipeäkuorma jaettuna pohja-alalla. Englanniksi tämä tunnetaan termillä Heart Solids Loading (HSL). Kattilan kapasiteetti on verrannollinen savukaasuvirtaan ja savukaasuvirta riippuu palavasta, orgaanisesta aineesta mustalipeässä. Edelleen mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvo on verrannollinen sen sisältämään orgaanisen aineen määrään. Siksi usein käytetään

soodakattilan kapasiteetti-arvona mustalipeävirtausta sekunnissa kerrottuna lipeän lämpöarvolla ja jaettuna pohjan alalla. Englanniksi tämä tunnetaan termillä Heart Heat Release Rate (HHRR).

Vuonna 2004 keskimääräinen lipeäteho oli 17.4 tka/d m² ja mediaani 17.3 tka/d m². Vastaavasti keskimääräinen polttokapasiteetti oli 2820 kW/m² ja mediaani 2720 kW/m².

4.2 Pohjarasitukset vuonna 2018

Vastaavalla tavalla kuin 2004 kattiloille on lipeäteho ja polttokapasiteetti koottu 2018 aineistosta.

Taulukko 4.2: Tietoja poltettavista lipeämääristä kussakin kattilassa vuonna 2018

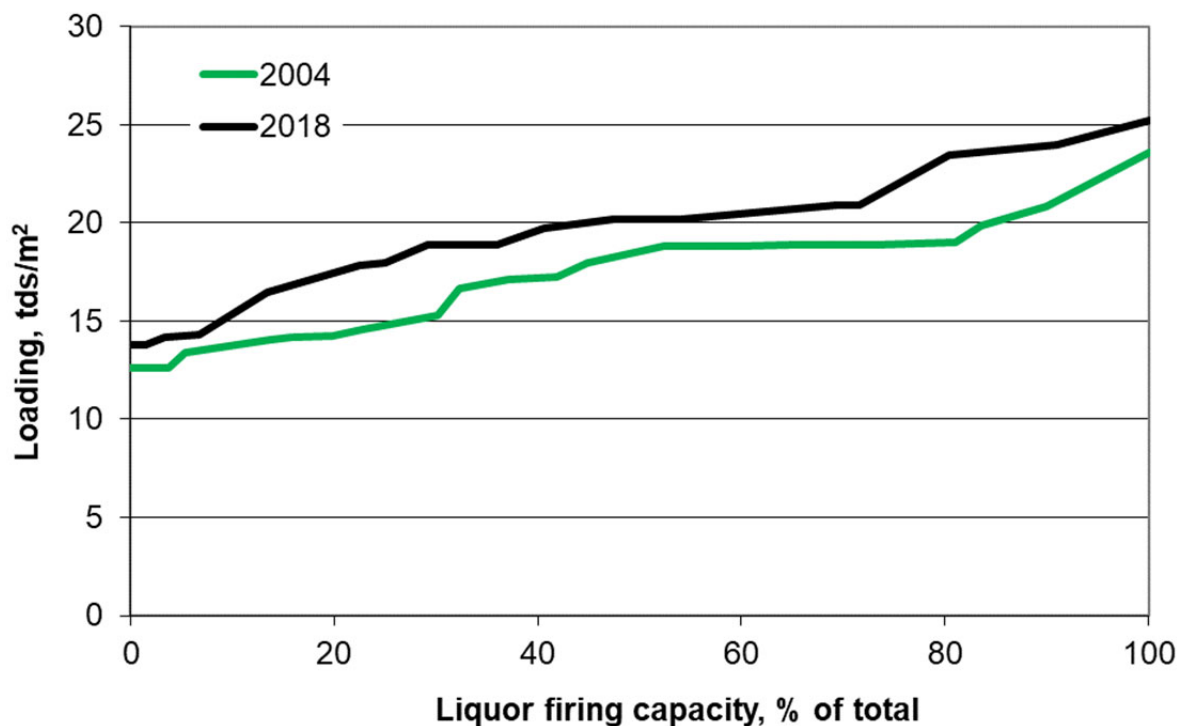
Koodi	Pohjan ala [m ²]	Lipeän poltto normaali [tka/d]	HSL [tka/d m ²]	HHRR [kW/m ²]
A	57,8	820	14,2	2218
B	64,0	1150	18,0	2808
C	158,7	4000	25,2	3646
D	105,0	1500	14,3	2264
E	182,2	3000	16,5	2611
F	166,3	3900	23,5	3394
J	158,8	3000	18,9	2843
K	148,7	3000	20,2	3104
L	105,0	2070	19,7	3125
M	98,0	1850	18,9	2993
N	47,1	650	13,8	2078
O	224,6	4000	17,8	2721
P	47,8	1000	20,9	3509
R	148,6	3000	20,2	3014
T	196,0	4700	24,0	3747
U	323,3	6750	20,9	3214

2018 keskimääräinen lipeäteho oli 19.4 tka/d m² ja mediaani 18.4 tka/d m². Vastaavasti keskimääräinen polttokapasiteetti oli 3100 kW/m² ja mediaani 2830 kW/m².

Soodakattiloille MCR arvoksi tulipesille voidaan käyttää 2700–3300 kW/m² (La Fond *et al.*, 1993). Jos kattila on hyvin viritetty ja polttaa korkean kuiva-aineen lipeää

modernilla ilmajärjestelmällä sen mustalipeän polttokapasiteetti on 3100 ja 3700 kW/m² välillä (Burton, 2000). Tulipesärasitus on tasaisesti noussut, kun tietotaito on lisääntynyt. Barynin and Dickinson (1985) suosittelivat 2680–2840 kW/m² ja tulipesän loppulämpötilaa enintään 925 °C. Walsh and Strandell (1992) esittivät 2500–3200 kW/m² ja tulipesän loppulämpötilaa 925–950 °C.

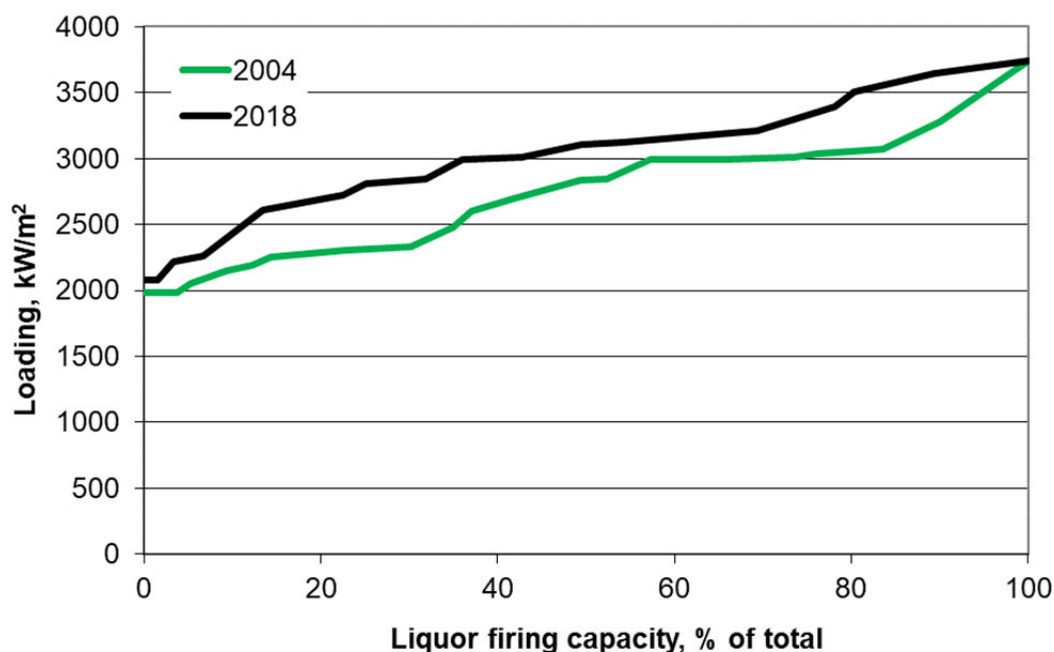
Maakala & Miikkulainen (2015) antavat 21.6 tka/d m² ja 3500 kW/m² tyypillisiksi arvoiksi uusille soodakattiloille. Haaga *et al.* (2017) kertovat uusimpien toimitusten tulipesärasituksiksi 3000–3700 kW/m². Haaga (2014) kertoo lipeätehoksi uusille kattiloille 20–24 tka/d m².



Kuva 4.1: Mustalipeän kuiva-aineen poltto pohjaneliötä kohti 2004 ja 2018 suhteellisen polttokapasiteetin mukaan.

Vuonna 2004 vain kaksi kattilaa poltti lipeää yli 20 tka/d m². Vuonna 2018 jo yli puolet lipeän poltosta tapahtuu korkealla kuormituksella kun kuusi kattilaa poltti lipeää yli 20

tka/d m², Kuva 4.1. Kuiva-aineen määrä pohjaa kohti on noussut selkeästi. Keskimääräinen lipeäteho nousi 17.4 tka/d m² → 19.4 tka/d m². Nousu oli 11 % vastaten 0.8 % vuodessa tai lukuarvona 2 tka/d m².



Kuva 4.2: Mustalipeän polttokapasiteetti pohjaneliötä kohti vuosina 2004 ja 2018 suhteellisen polttokapasiteetin mukaan.

Keskimääräinen polttokapasiteetti 2004 oli 2820 kW/m² ja mediaani 2720 kW/m². Vastaavasti keskimääräinen polttokapasiteetti 2018 oli 3100 kW/m² ja mediaani 2830 kW/m². Polttokapasiteetti oli siten noussut selvästi noin 10 %. Kun 2004 vain yksi kattila poltti lipeää polttokapasiteetilla yli 3500 kW/m², niin 2018 poltti kolme kattilaa lipeää yli 3500 kW/m². Samoin kun 2004 kahdeksan kattilaa poltti lipeää polttokapasiteetilla alle 2500 kW/m², niin 2018 enää viisi kattilaa poltti lipeää alle 2500 kW/m².

Polttokapasiteetin nousuun ovat vaikuttaneet uudet isot kattilat sekä yleinen polttotekniikan kehitys, jollain samalla pohja-alalla kyetään polttamaan enemmän. Selittäviä tekijöitä on todennäköisesti myös uudet automaatio- ja ilmajärjestelmät.

5 Ilmajärjestelmät

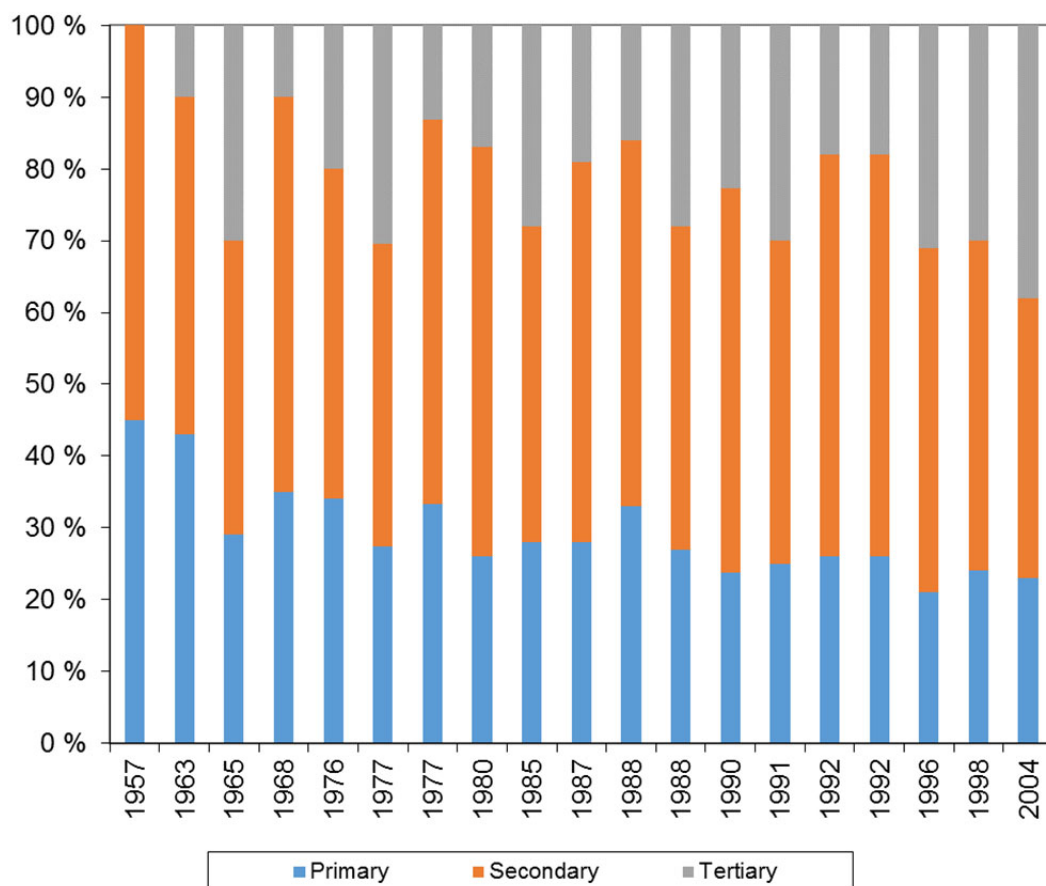
Yksi eniten keskustelua herättänyt kysymys on ollut ilmajärjestelmien kehitys. Ilmajärjestelmiähän on kehitetty paitsi reduktion parantamiseksi, niin päästöjen pienentämiseksi kuin likaantumisen vähentämiseksi.

5.1 Ilmajärjestelmät vuonna 2004

Taulukko 5.1: Tietoja kattiloiden ilmajaoista vuonna 2004

Koodi	Käynnistysvuosi	Primääri [%]	Sekundääri [%]	Tertiääri [%]
A	1965	29	41	30
B	1988	27	45	28
C	1991	25	45	30
D	1987	28	53	19
E	1992	26	56	18
F	1998	24	46	30
G	1963	43	47	10
H	1976	34	46	20
I	1985	28	44	28
J	1996	21	48	31
K	1990	24	54	23
L	1988	33	51	16
M	1977	28	43	31
N	1957	45	55	0
O	2004	23	39	38
P	1980	26	57	17
Q	1977	33	53	13
R	1992	26	56	18
S	1968	35	55	10

Eräs tärkeimmistä parametreista soodakattilan ilmajärjestelmien kehittymiselle on ollut primääri-ilman väheneminen ja tertiääri-ilman lisääntyminen. On selkeästi huomattavissa, että kun primääri-ilman osuus vanhimmissa kattiloissa on yli 35 %, niin primääri ilman osuus uusimmissa kattiloissa on lähellä 25 %. Primääri-ilman osuutta arvioitaessa on huomattava, että starttipolttimien jäähdytysilma voidaan ottaa projektista riippuen joko sekundääri-ilmasta tai primääri-ilmasta. Tämä vaikuttaa raportoitavaan ilmanjakoon muutaman prosentin.



Kuva 5.1: Soodakattilan ilmanjaot 2004 käynnistysvuoden mukaan järjestettynä.

Kun tertiääri-ilmaa ei alun pitäen kattilassa käytetty ollenkaan, ja osuus kaikkein vanhimmissa kattiloissa oli 10–15 %, niin uusissa kattiloissa se on noussut lähelle 30 % tai ylikin. Soodakattilan ilmajärjestelmissä siirryttiin 2000-luvulla käyttämään useita vaakatasoisia syöttöjä täydellisen palamisen aikaansaamiseksi. 2000-luvun alussa ilmajärjestelmissä keskityttiin sopivan tulipesän alaosan lämpötilan ylläpitoon ja päästöjen alentamiseen (Wallén *et al.* 2002).

Vuoden 2004 datasta huomattiin että kuiva-aineen noustessa primääri-ilman osuus pieneni ja reduktio parani kun primääri ilman osuus laski (Vakkilainen 2007).

5.2 Ilmajärjestelmät vuonna 2018

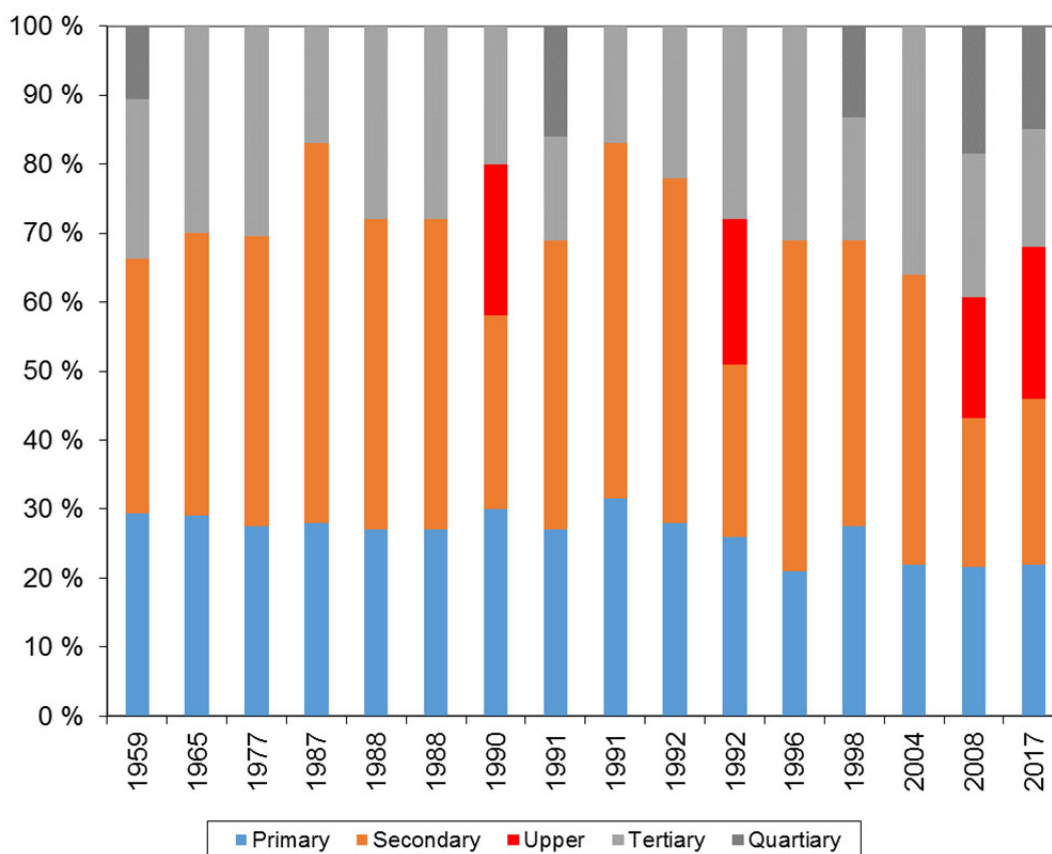
Vastaavalla tavalla kuin 2004 kattiloille on ilmanjako kattiloille 2018 kerätty aineistosta. Ilmanjako on nyt raportoitu tarkemmin; sekundäärin lisäksi yläsekundääri ja tertiääri-ilman yläpuolelle on ilmaantunut kvartääri.

Taulukko 5.2: Tietoja kattiloiden ilmajaosta vuonna 2018

Koodi	Käynnistys- vuosi	Primääri [%]	Sekundääri [%]	Yläsek. [%]	Tertiääri [%]	Kvartääri [%]
A	1965	34	46	0	20	0
B	1988	28	43	0	31	0
C	1991	27	42	0	15	16
D	1987	28	55	0	17	0
E	1992	28	50	0	22	0
F	1998	27.5	41.5	0	17.7	13.3
J	1996	21	25	23	31	0
K	1990	30	28	22	20	0
L	1991	31.5	51.5	0	17	0
M	1977	28	43	0	31	0
N	1959	29.4	36.9	0	23.0	10.6
O	2004	22	42	0	36	0
P	1988	27	45	45	28	0
R	1992	26	25	21	28	0
T	2008	21.6	21.6	17.6	20.7	18.6
U	2017	22	24	22	17	15

Vuonna 2018 kuudessa kattilassa raportoitiin yläsekundäärin käytöstä. Tämä tarkoittaa, että sekundääri-ilmaa tuodaan vertikaalisesti useammalta kuin yhdeltä tasolta. Viisi kattilaa raportoi kvartiääri-ilman käytöstä. Raportissa ei erikseen kysytty vertikaali-ilman käytöstä. Vertikaali-ilmalle on tyypillistä, että ilmoja tuodaan monelta tasolta, joissa ilma-aukot on järjestetty samalle kohdalle pystysuunnassa.

Primääri-ilmaa käyttää enää kaksi kattilaa 30 % tai sen yli, joka lipeässä tarkoittaa vain 7 % kaikesta poltettavasta lipeästä. Samoin neljä kattilaa käyttää primääri-ilmaa 22 % tai sen alle, joka lipeässä tarkoittaa 42 %. Primääri-ilman käytössä on huomattava, että se vaatii toimiakseen riittävän nopeuden aukossa, joten pelkkä määrän vähentäminen ei aina välttämättä onnistu ilman ilma-aukko muutoksia.



Kuva 5.2: Soodakattilan ilmanjaot 2018 käynnistysvuoden mukaan järjestettynä.

Tertiääri- ja kvartääri-ilmaa käyttää yhä useampi kattila, kuva 5.2. Enää vain kahdessa kattilassa yläilmojen osuus on alle 20 %, joka lipeässä tarkoittaa vain 8 % kaikesta poltettavasta lipeästä. Samoin yhdeksän kattilaa käyttää tertiääri- ja kvartääri-ilmaa 30 % tai sen yli, joka lipeässä tarkoittaa 64 %. Lipeäruiskujen yläpuolisen ilman käytössä on huomattava, että yksi sen päätavoite on ollut NO_x-päästöjen alentaminen ja se vaatii toimiakseen myös primääri-ilman alentamista.

Haagan *et al.* (2017) esittämissä kuvissa uusimmissa soodakattilan ilmajärjestelmissä on primääri-, ala- ja yläsekundääri- sekä tertiääri- ja kvartääri-ilmatasot. Vain primääri-ilmaa tulee neljältä seinältä, tosin sivuseinillä on käynnistyspolttimia. Lisäksi uusissa kattiloissa poltetaan tyypillisesti liuotin- ja sekoitinhöngät, laimeat hajukaasut, väkevät

hajukaasut ja mustalipeään sekoitettuna usein bioliete. Tämän lisäksi voidaan polttaa suopaa, tärpättiä ja metanolia. Apupolttoaineena on öljyn ja maakaasun lisäksi pikiöljy.

6 Lipeän polton muutokset

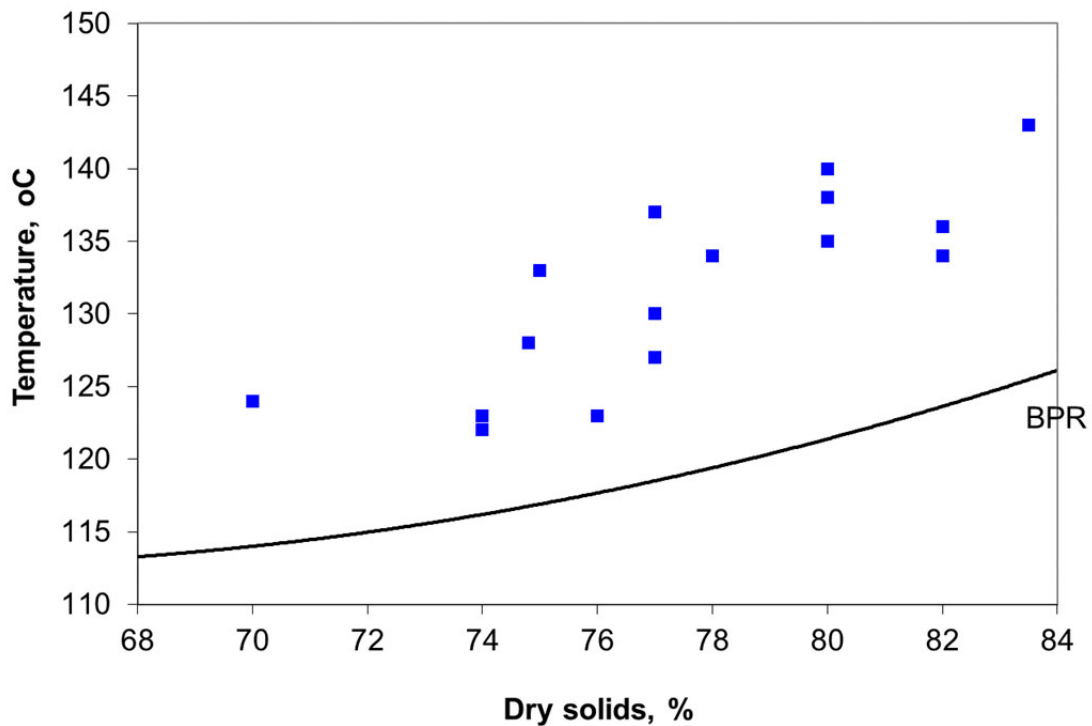
2004 vain yksi kattila käytti muuta kuin lusikkasuutinta. Vuonna 2018 moni kattila oli siirtynyt esim. tölkkisuuttimen käyttöön. Lipeäsuutintyyppi ei tullut vuosina 2004 eikä 2018 raportoitua riittävällä tarkkuudella ja siitä pitäisikin tehdä lisätiedon keräystä. Lipeän poltolle tärkeät suureet kuten ruiskujen lukumäärä, paine ja lämpötila on kerätty melkein kaikilta kattiloilta.

6.1 Lipeän poltto vuonna 2004

Taulukko 6.1: Tietoja kattiloiden lipeän poltosta vuonna 2004

Koodi	Poltto [tka/d]	Paine [bar]	Lämpötila [°C]	Ruiskuja [-]	kuiva-aine [%]	Poltto [kg/s/ruisku]
A	820	2	138	4	80	3.0
B	1150	1.6	124	9	70	2.1
C	3750	1.4	138	9	80	6.0
D	1500	1.2	123	12	74	2.0
E	2800	1.2	123	12	74	3.6
F	3150	1.5	138	8	80	5.7
G	800	1.3	127	4	77	3.0
H	1400	1.2	127	8	77	2.6
I	2450	1.6	137	6	77	6.1
J	3000	1.2	134	12	78	3.7
K	2800	1.7	136	12	82	3.3
L	1800	1.8	138	4	80	6.5
M	1850	1.8	140	8	80	3.3
N	600	1.4	133	2	75	4.6
O	3150	1.77	143	9	84	4.9
P	950	1.63	128	4	75	3.7
Q	1800	1.53	123	10	76	2.7
R	2800	1.1	122	12	74	3.6
S	1100					

Vuonna 2004 lipeätä poltettiin 233 tka/d tai 4.2 kg/s per ruisku parametreilla 1.4 bar ja 134 °C. Lipeämäärä per ruisku vaihteli noin yhden suhde neljään eli 2.0–6.5 kg/s. Eli eri kattiloilla oli selkeästi eri kokoisia ruiskuja. Lipeän paine (ylipainetta) vaihteli noin yhden suhde kahteen eli 1.1–2 bar(g). Lipeän lämpötila vaihteli välillä 122 °C ja 140 °C.



Kuva 6.1: Soodakattilan lipeän ruiskutuslämpötila vuonna 2004 lipeän kuiva-aineen mukaan järjestettynä, kuvassa on myös noin arvona keskimääräinen kiehumispisteen nousu.

Kun lipeän ruiskutuslämpötilat järjestetään kuiva-aineen funktiona ja kuvaan piirretään myös keskimääräinen lipeän kiehumispisteen nousu, huomataan että kaikki kattilat polttivat lipeää kiehumispisteen ylittävällä lämpötilalla, kuva 6.1. Erot kiehumispisteeseen vaihtelivat muutamasta asteesta yli kymmeneen asteeseen.

Lipeän poltossa käytettävän paineen vaihtelut olivat pieniä, keskimäärin oltiin samalla tasolla, vain muutama arvo poikkesi. On huomattava, että lipeäruiskun ja mittauskohdan välissä on usein erilaisia letkuja ja armatuureja, joten erilaisia ilmoitettuja lukuarvoja on odotettavissa, vaikka itse ruiskulla olisikin lähes sama paine.

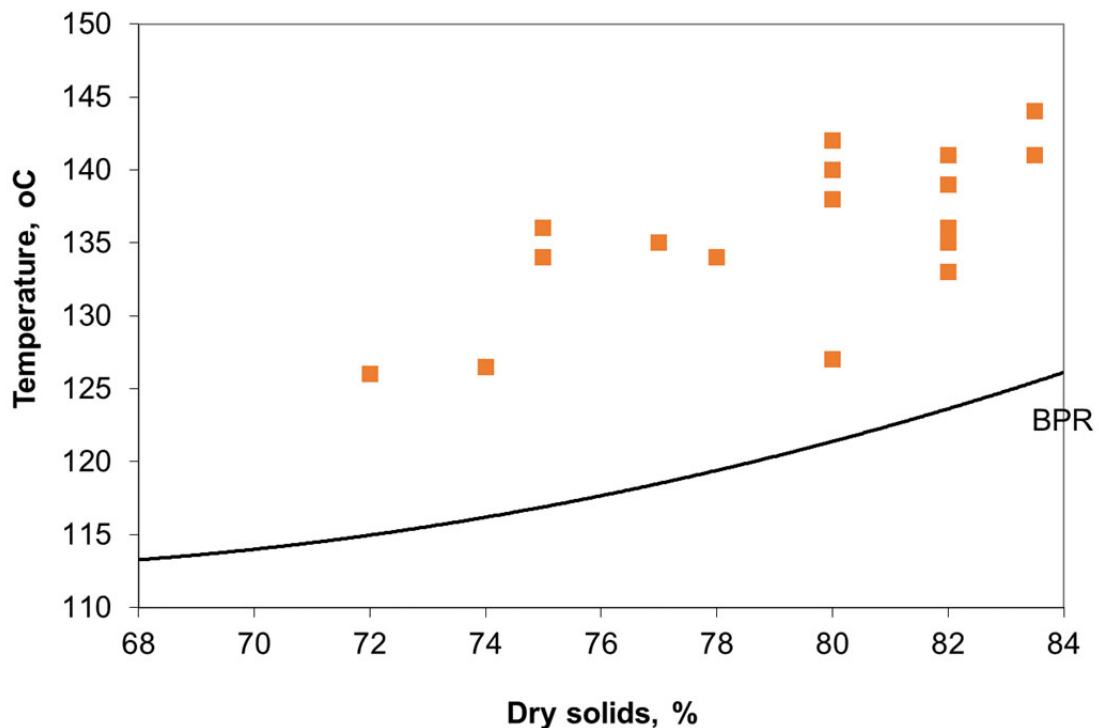
6.2 Lipeän poltto vuonna 2018

Vastaavalla tavalla kuin vuoden 2004 kattiloille on lipeän polttoparametrejä kattiloille vuonna 2018 kerätty aineistosta.

Taulukko 6.2: Tietoja kattiloiden lipeän poltosta vuonna 2018

Koodi	Poltto [tka/d]	Paine [bar]	Lämpötila [°C]	Ruiskuja [-]	kuiva-aine [%]	Poltto [kg/s/ruisku]
A	820	1.2	127	8	80	1.5
B	1150	1.8	140	8	80	2.1
C	4000	1.8	134	6	75	10.3
D	1500	1.2	126	12	72	2.0
E	3000	1.2	126	12	72	4.0
F	3900	1.65	142	9	80	6.3
J	3000	1.2	134	12	78	3.7
K	3000	2.8	135	12	82	3.5
L	2070	1.3	136	9	75	3.5
M	1850				78	
N	650	1.08	135	4	77	2.4
O	4000	1.7	144	9	83.5	6.2
P	1150	1.8	138	4	80	4.2
R	3000	1.35	126.5	6	74	7.8
T	4700	1.6	139	12	82	5.5
U	6750	1.7	141	12	82	7.9

2018 lipeätä poltettiin 400 tka/d tai 5.8 kg/s ruisku parametreillä 1.6 bar ja 138 °C. Keskimääräinen lipeävirtaus korreloi hyvin esimerkiksi Järvinen et al. 2016, käytetyn 5 kg/s virtauksen kanssa. Lipeämäärä kg/s per ruisku (sisältäen veden) vaihteli noin yhden suhde seitsemään eli 1.5–10.3 kg/s ja oli selvästi noussut vuoden 2004 arvoista. Lipeän paine (ylipainetta) vaihteli noin yhden suhde kolmeen eli 1.1–2.8 bar(g). Lipeän lämpötila vaihteli välillä 126 °C ja 144 °C. Lipeän lämpötilan nousua selittää kuiva-aineen nousu. Lipeämäärää per ruisku selittää paitsi lipeätehon, tka/d m² nousu myös pienien kattiloiden poistuminen ja isot uudet kattilat.



Kuva 6.2: Soodakattilan lipeän ruiskutuslämpötila vuonna 2018 lipeän kuiva-aineen mukaan järjestettynä, kuvassa on myös noin arvona keskimääräinen kiehumispisteen nousu.

Lipeän ruiskutuslämpötila on edelleen verrannollinen lipeän kiehumispisteen nousuun. Vaikka vaihtelua on, ei suurta eroa vuosien 2004 ja 2018 välillä näy, paitsi kuiva-aineen noston aiheuttama keskimääräisen arvon nousu.

Lipeän polton paineissa, jos yksi yksittäinen arvo 2.8 otetaan pois, niin vaihtelu on melko maltillista ja arvot samaa tasoa kuin vuonna 2004. Tämä on mielenkiintoista koska lipeämäärä per ruisku on noussut. Tämä olisi selitettävissä esimerkiksi lipeäruiskujen koon kasvulla. Valitettavasti kerätty data ei kerro riittävästi ruiskukoon kehityksestä.

7 Päästöt

Soodakattiloiden päästöjä voidaan arvioida kerättyjen tyypillisten arvojen ja tilastoitujen vuosipäästöjen avulla. On huomattava, että erilaisista syistä johtuen voi jollain kattilalla olla pitkänkin aikaa poikkeuksellinen päästö, joten yksittäisten kattiloiden kohdalla on vältettävä tekemästä jyrkkiä johtopäätöksiä.

7.1 Päästöt vuonna 2004

Vuoden 2004 kattiloille kerättiin päästöjä ja toimintaolosuhteita.

Taulukko 7.1: Tietoja kattiloiden ilmoitetuista päästöistä [mg/Nm³] vuonna 2004

Koodi	Kuiva-aine [%]	SO ₂ [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	Pöly [mg/Nm ³]	TRS [mg/Nm ³]	Happi [%]	Reduktio [%]
A	80	7		150		3.8	93.5
B	70	7	210	100	1.5	3	93
C	80	1.5	230	30	2.5	2.5	95.5
D	74	2	160		0	2.5	93.5
E	74	2.3	170		0	2.5	97
F	80	0		130	2	2.1	93.5
G	77	5	210			5.1	91.5
H	77	5	200		2.7	4.6	93.5
I	77	0	200	100	0	2.4	93
J	78	5	170	30	1.4	2.5	97
K	82	0	220	20		3.3	96
L	80	2	180	10	10	2.9	90.5
M	80	2	180	20	1.6	2	96
N	75	0	160	10	0	5	
O	84	2.3	167	5	4.75	2.3	98
P	75	8	220			3.2	
Q	76	88	180	100	2	3.1	93
R	74	1	200	20	1	2.7	
S	73						

Ilmoitetut SO₂-päästöt olivat pieniä paitsi yhden kattilan. Käytännössä kaikkien kattiloiden keskimääräiset päästöt olivat teknisen mittausrajan n. 10 ppm luokkaa. On huomattava, että suuresta SO₂-päästöstä vastaava kattila Q poistui käytöstä ennen 2018.

NO_x-päästöt olivat melko samanlaisia 160–230 mg/Nm³ eikä suuria vaihteluja ollut. Viisi kattilaa ilmoitti pölypäästökseen yli 100 mg/Nm³. Vain yksi kattila ilmoitti TRS-päästön, joka oli yli teknisen mittausrajan. Koska sama kattila ilmoitti alhaisen reduktion, niin juurisyy voi olla sama.

Taulukko 7.2: Tietoja tehtaiden ilmoitetuista päästöistä [kg/ADt] vuonna 2004 (Metsäteollisuus) lisättynä ilmoitetulla reduktiolla

Koodi	Kuiva-aine [%]	SO ₂ [kg/ADt]	NO _x [kg/ADt]	Pöly [kg/ADt]	TRS [kg/ADt]	CO ₂ fossil [kg/ADt]	Reduktio [%]
A	80	0.14	1.89	1.68	0.05	127	93.5
B	70	0.14	1.89	1.68	0.05	127	93
C	80	1.41	2.07	0.21	0.07	147	95.5
D	74	0.22	1.55	0.13	0.04	93	93.5
E	74	0.22	1.55	0.13	0.04	93	97
F	80	0.15	1.40	0.22	0.07	132	93.5
G	77	0.08	1.46	0.52	0.09	194	91.5
H	77	0.08	1.46	0.52	0.09	194	93.5
I	77	0.89	1.79	1.12	0.04	117	93
J	78	0.38	1.36	0.68	0.07	113	97
K	82	0.02	1.39	0.26	0.14	91	96
L	80	0.08	1.09	0.75	0.16	182	90.5
M	80	0.09	1.81	0.05	0.19	136	96
N	75	0.10	0.85	0.08	0.04	225	
O	84	0.58	1.43	0.47	0.14	94	98
P	75	0.58	2.12	0.64	0.07	136	
Q	76	1.64	1.83	0.57	0.11	113	93
R	74	0.26	1.50	0.25	0.14	174	
S	73	0.04	1.17	1.82	0.52	158	

Tehtaiden ilmansuojelutarkoituksiin ilmoittamat luvut ja niistä lasketut ominaispäästöt koskevat sekä soodakattilaa, meesauunian että mahdollista hajukaasujen erillispolttoa, mutta ei energiatuotannon päästöjä. Soodakattiloiden päästöjä erikseen per tuotettu sellutonni ei tilastoida. Hiilidioksidipäästöistä on ilmoitettu vain fossiiliossa. Ilmoitetut päästöt esim. NO_x suhteen vaihtelevat paljon. Saannon takia sellutuoatannnon suhteessa laskettu alhaisin arvo on 0.85 kg/ADt ja korkein hieman yli 2 kg/ADt. Vain neljä tehdasta ilmoitti merkittävästä SO₂-päästöstä. Fossiilisen polttoaineen käyttö oli hieman

alle 100 kg/ADt aina yli 200 kg/ADt. Ero selittyisi esimerkiksi ylös ja alasajomäärien eroista.

7.2 Päästöt vuonna 2018

Vastaavalla tavalla kuin vuoden 2004 kattiloille on päästöjä ja toimintaolosuhteita kattiloille vuonna 2018 kerätty tehtailta ja ilmansuojeluaineistosta.

Taulukko 7.3: Tietoja kattiloiden ilmoitetuista päästöistä [mg/Nm³] vuonna 2018

Koodi	Kuiva-aine [%]	SO ₂ [mg/Nm ³]	NO _x [mg/Nm ³]	Pöly [mg/Nm ³]	TRS [mg/Nm ³]	Happi [%]	Reduktio [%]
A	80	0	75	100	0.4	3.5	93.5
B	80	0	75	100	0.23	4.0	95.5
C	75	2	230	45	5	2.5	91.5
D	72	0	182		0	2.4	95
E	72		194				97
F	80	0	140	20	0	1.9	96
J	78	5	170	30	1.4	2.5	97
K	82					2.7	
L	75	5	180	<50	1.5	3	90
M	78	5	200	30	2.5	2.5	95.5
N	77	0	50	10	0	5	96
O	83.5	0	160	9	1.2	2.5	94.5
P	72	2	110	10	0	2.5	95
R	74		180				95
T	82	0	190		0	3.7	95
U	82	6	94	8	0	4	91

Ilmoitetut SO₂-päästöt olivat pieniä kaikilla kattiloilla. Käytännössä kaikkien päästöt olivat teknisen mittausrajan luokkaa. Koska on tärkeää raportoida rikkipäästöistä laajalla mittausalueella niin mittauksen 0-tason lähetyvillä pyörivät arvot eivät eroa paljoa toisistaan.

NO_x-päästöissä on iso hajonta; 50–230 mg/Nm³. Ylimmät arvot eivät ole laskeneet vuonna 2004 ilmoitetuista, mutta kahdella kattilalla on pienempi arvo kuin vuonna 2004 raportoituihin. Vain kaksi kattilaa ilmoitti pölypäästön noin 100 mg/Nm³. Vuonna 2004

viisi kattilaa ilmoitti pölypäästön 100 mg/Nm³ tai sitä suurempaa arvoa. Pölypäästöt ovat siis selkeästi laskeneet. Yksikään kattila ei ilmoittanut TRS-päästöä joka olisi yli teknisen mittausrajan.

Kattiloiden ilmoitetun päästön lisäksi on hyödyllistä katsoa tehtaiden ilmoittamia päästöjä jotka siis sisältävät muutakin päästöä kuin kattilan päästöt. Koska vuoden 2018 dataa ei ole vielä saatavissa on käytetty vuoden 2017 päästöjä vuoden 2017 tuotannoilla.

Taulukko 7.4: Tietoja tehtaiden ilmoitetuista päästöistä vuonna 2017 (Metsäteollisuus ry) lisättynä ilmoitetulla reduktiolla

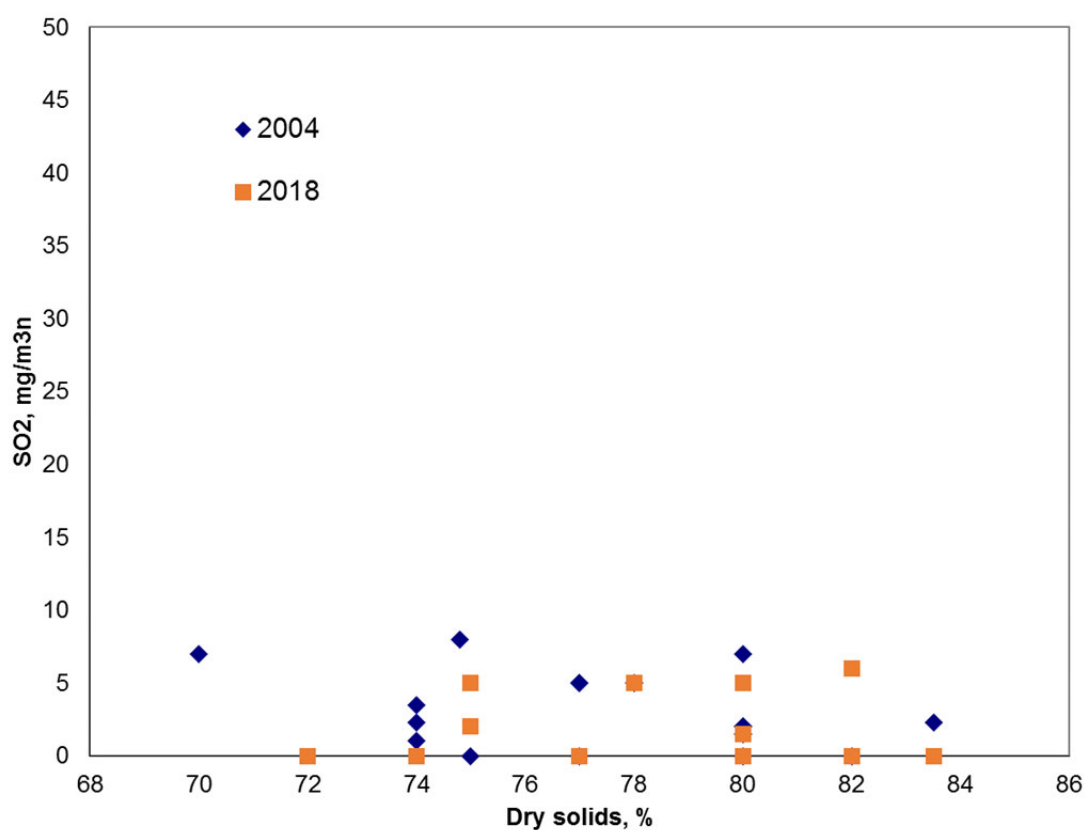
Koodi	Kuiva-aine [%]	SO ₂ [kg/ADt]	NO _x [kg/ADt]	Pöly [kg/ADt]	TRS [kg/ADt]	CO ₂ fossil [kg/ADt]	Reduktio [%]
A	80	0.069	1.500	0.998	0.016	75	93.5
B	80	0.069	1.493	0.993	0.016	75	95.5
C	75	0.156	1.241	0.195	0.038	108	91.5
D	72	0.087	1.572	0.118	0.014	164	95
E	72	0.087	1.572	0.118	0.014	164	97
F	80	0.349	1.622	0.409	0.007	28	96
J	78	0.186	1.369	0.153	0.011	131	97
K	82	0.150	1.720	0.149	0.045	104	
L	75	0.033	1.828	0.244	0.027	687	90
M	78	0.024	0.982	0.638	0.066	490	95.5
N	77	0.067	0.873	0.058	0.006	119	96
O	83.5	0.042	1.418	0.155	0.029	8	94.5
P	80	0.151	1.046	0.580	0.016	224	93.5
R	74	0.039	1.772	0.626	0.095	106	95
T	82	0.006	1.533	0.081	0.027	149	95
U	82	0.050	1.204	0.157	0.011	19	91

Tehtaiden ilmoittamat ominaispäästöt koskevat sekä soodakattilaa, meesauunia että mahdollista hajukaasujen erillispolttoa, mutta ei energiatuotannon päästöjä. Soodakattiloiden päästöjä erikseen per tuotettu sellutonni ei tilastoida. Tehtaiden ilmoittamat ominaispäästöt esim. NO_x suhteen eroavat vähemmän kuin vuonna 2004. Saannon takia alhaisin arvo on edelleen noin 0.85 kg/ADt mutta korkein jo alle 2 kg/ADt. Vain yksi tehdas ilmoitti merkittävästä SO₂-päästöstä. Fossiilisen polttoaineen käyttö oli keskimäärin supistunut. Tosin kaksi tehdasta ilmoitti yli 400 kg/ADt. Suuri

luku selittyisi esimerkiksi energiatuotannon ottamisesta mukaan ilmoitettuun arvoon tai jostain syystä runsaasta apupolttoaineen käytöstä.

7.3 Päästöjen vertailu

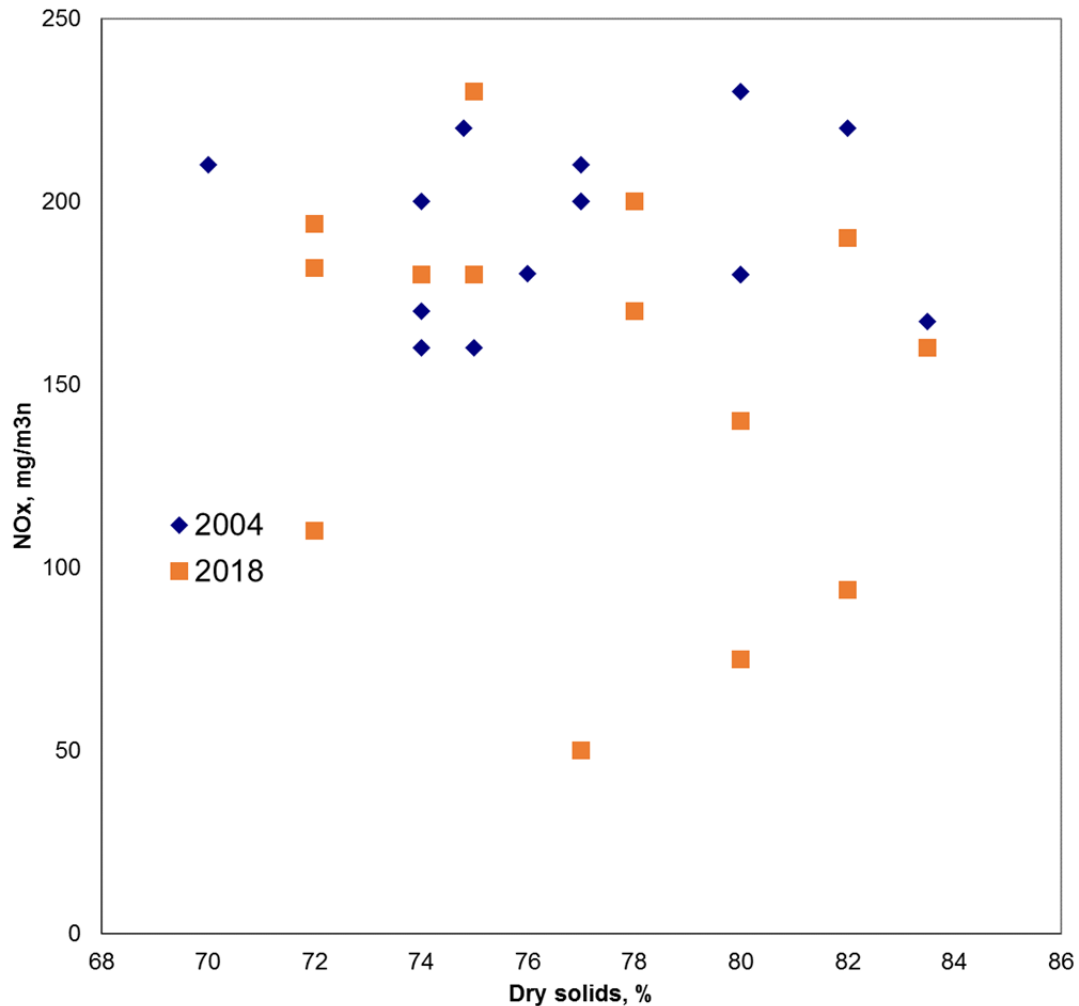
Vertailemalla kattiloille vuonna 2004 ja kattiloille vuonna 2018 kerätyn aineiston päästöjä saadaan kuva päästöjen kehityksestä.



Kuva 7.1: Soodakattiloiden rikkipäästöt kuiva-aineen funktiona, vuodet 2004 ja 2018. (yksi datapiste ylittää maksimin 50 mg/m³n, eikä siten ole mukana).

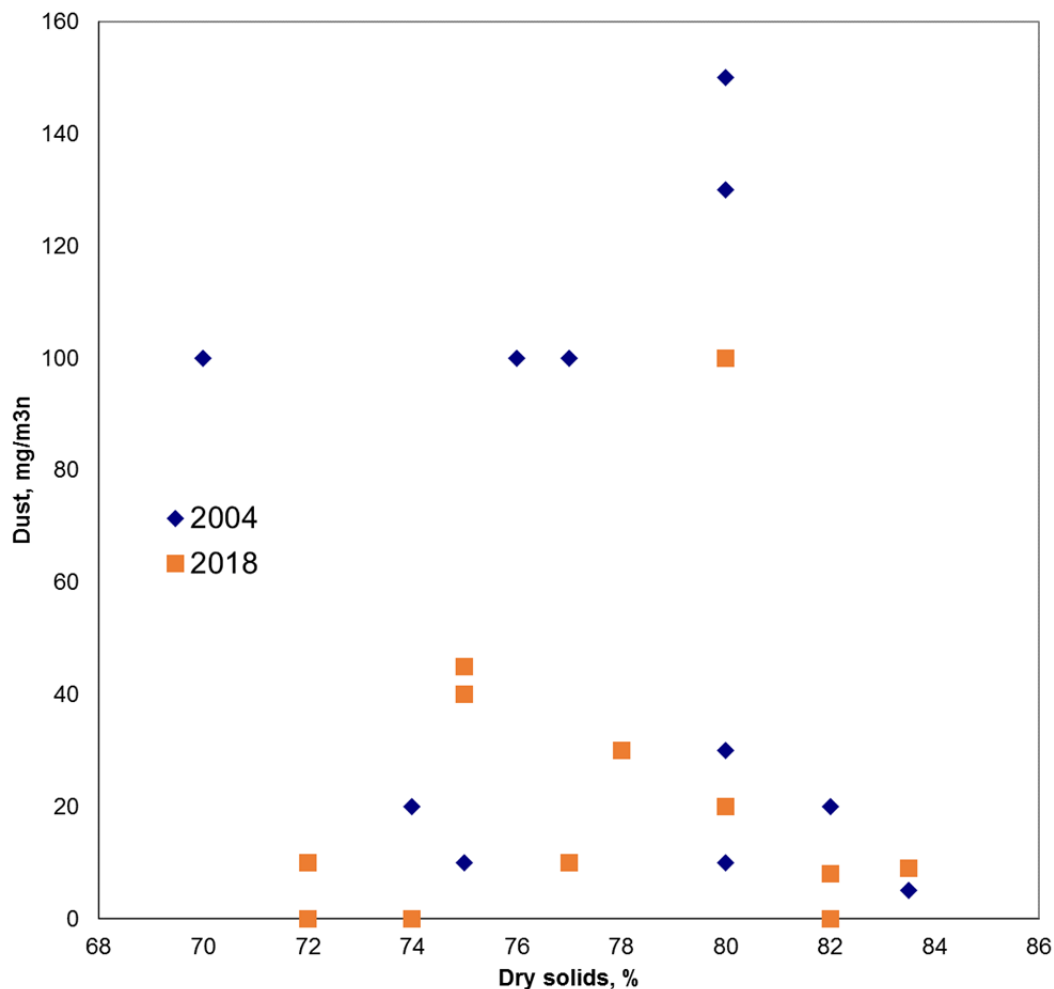
Käytännössä isoa eroa rikkipäästöissä ei ole vuosien 2004 ja 2018 välillä. Kaikki kattilat toimivat erittäin alhaisella rikkipäästöillä. Tyypillisesti kun mustalipeän kuiva-aine

nousee 70–72 %, niin rikkipäästöt saadaan alhaisiksi. Siksi korkeita rikkipäästöjä ei ole odotettavissakaan.



Kuva 7.2: Soodakattiloiden typenoksidipäästöt kuiva-aineen funktiona, vuodet 2004 ja 2018.

Koska kuiva-aine on noussut selvästi ja yhä useampi soodakattila polttaa typpipitoisia hajukaasuja, niin oletus olisi että myös NOx-päästö on noussut (Luostarinen, Vakkilainen 2018). Käytännössä isoa eroa typenoksidipäästöissä $\text{mg/m}^3\text{n}$ ei ole vuosien 2004 ja 2018 välillä. Tosin 2018 kaksi kattilaa raportoi erityisen alhaisen typenoksidipäästön.



Kuva 7.3: Soodakattiloiden pölypäästöt kuiva-aineen funktiona, vuodet 2004 ja 2018.

Korkea kuiva-aine alentaa savukaasuvirtaa per poltetu lipeän kuiva-aine, mutta toisaalta se mahdollista korkeamman lipeänpolton per pohjaneliö ja korkeamman tulipesälämpötilan kautta nostaa pölymäärää. Siksi ilman toimenpiteitä kuiva-aineen noston seurauksena noussut lipeän polttoteho nostaa pölypäästöjä. Ilmeisesti savukaasujen pölypäästöihin on puututtu ja päästöt ovat selkeästi alhaisemmat.

8 Yhteenveto

Työssä on koottu yhteen Soodakattilayhdistyksen valitseman, tehtaiden edustajista ja muista toimijoista koostuvan Lipeätyöryhmän valvonnassa nykyisin käytössä olevat polttotavat suomalaisilla soodakattiloilla. Samalla on selvitetty, miten polttotavat ovat muuttuneet edellisestä raportista. Lisäksi on mietitty, onko erilaisilla polttotavoilla selkeitä syitä.

Havaittiin että vuonna 2004 poltettiin Suomessa tyypillisesti 37670 tka/d eli mediaanikattila poltti 1800 tka/d ja keskimääräinen kattila poltti 2000 tka/d. Vuonna 2018 poltettiin Suomessa tyypillisesti 44390 tka/d eli mediaanikattila poltti 3000 tka/d ja keskimääräinen kattila poltti 2800 tka/d. Yhdeksän kattilaa toimi vuonna 2018 korkeammalla kapasiteetilla kuin vuonna 2004. Keskimääräinen lipeänpolton lisäys on 330 tka/d. Kun useita vanhoja pienitehoisia on lopetettu ja uudet ovat olleet kooltaan isoja, niin keskimääräinen teho on noussut reippaasti.

Vertailtaessa keräysvuosia huomataan, että soodakattilat Suomessa ovat siis keskimäärin vanhempia ja niitä on vähemmän, mutta ne ovat myös isompia ja kykenevät polttamaan enemmän lipeää.

Poltettavat lipeät olivat muuttuneet hieman. Mustalipeän kuiva-aine on noussut vuodesta 2004 vuoteen 2018 noin 1 % eli tasolta 78 % tasolle 79 %. Mustalipeän kuiva-aineen lämpöarvo on laskenut vuodesta 2004 vuoteen 2018 noin 0.3 MJ/kgka eli 2 %. Suomessa on jatkuvasti pyritty parantamaan keiton saantoa eli suurempi osa puun orgaanisista päätyy selluksi.

Vuonna 2004 vain kaksi kattilaa poltti lipeää yli 20 tka/d m². Vuonna 2018 jo yli puolet lipeän poltosta tapahtuu korkealla kuormituksella kun kuusi kattilaa poltti lipeää yli 20 tka/d m². Kuiva-aineen määrä pohjaa kohti on noussut selkeästi. Keskimääräinen lipeäteho nousi 17.4 tka/d m² → 19.4 tka/d m². Nousu oli 11 % vastaten 0.8 % vuodessa tai lukuarvona 2 tka/d m².

Keskimääräinen polttokapasiteetti 2004 oli 2820 kW/m^2 ja mediaani 2720 kW/m^2 . Vastaavasti keskimääräinen polttokapasiteetti vuonna 2018 oli 3100 kW/m^2 ja mediaani 2830 kW/m^2 . Polttokapasiteetti oli siten noussut selvästi noin 10 %. Kun 2004 vain yksi kattila poltti lipeää polttokapasiteetilla yli 3500 kW/m^2 , niin vuonna 2018 poltti kolme kattilaa lipeää yli 3500 kW/m^2 . Samoin kun vuonna 2004 kahdeksan kattilaa poltti lipeää polttokapasiteetilla alle 2500 kW/m^2 , niin vuonna 2018 enää viisi kattilaa lipeää alle 2500 kW/m^2 .

Polttokapasiteetin nousuun ovat vaikuttaneet uudet isot kattilat sekä yleinen polttotekniikan kehitys, jollain samalla pohja-alalla kyetään polttamaan enemmän. Koska mustalipeän kuiva-aine ei juuri ole noussut, niin selittäviä tekijöitä on todennäköisesti uudet automaatio- ja ilmajärjestelmät sekä yleinen osaamisen tason nousu.

Primääri-ilmaa käyttää enää kaksi kattilaa yli 30 %, joka lipeässä tarkoittaa vain 7 % kaikesta poltettavasta lipeästä. Samoin neljä kattilaa käyttää primääri-ilmaa 22 % tai sen alle, joka lipeässä tarkoittaa 42 %. Primääri-ilman käytössä on huomattava, että se vaatii toimiakseen riittävän nopeuden aukossa, joten pelkkä määrän vähentäminen ei aina välttämättä onnistu ilman ilma-aukkomuutoksia.

Tertiääri- ja kvartääri-ilmaa käyttää yhä useampi kattila. Enää kaksi kattilaa käyttää alle 20 %, joka lipeässä tarkoittaa vain 8 % kaikesta poltettavasta lipeästä. Samoin yhdeksän kattilaa käyttää tertiääri- ja kvartääri-ilmaa 30 % tai sen yli, joka lipeässä tarkoittaa 64 %. Lipeäruiskujen yläpuolisen ilman käytössä on huomattava, että yksi sen motivoija on ollut NO_x-päästöjen alentaminen ja se vaatii toimiakseen myös primääri-ilman alentamista.

Lipeän ruiskutuslämpötila on edelleen verrannollinen lipeän kiehumispisteen nousuun, vaikka vaihtelua on ei suurta eroa vuosien 2004 ja 2018 välillä näy paitsi kuiva-aineen noston aiheuttama keskimääräisen arvon nousu.

Lipeän polton paineissa, jos yksi yksittäinen arvo 2.8 otetaan pois, niin vaihtelu on melko maltillista ja arvot samaa tasoa kuin vuonna 2004. Tämä on mielenkiintoista koska lipeämäärä per ruisku on noussut. Tämä olisi selitettävissä esimerkiksi lipeäruiskujen koon kasvulla. Valitettavasti kerätty data ei kerro riittävästi ruiskukoon kehityksestä.

NO_x-päästöissä on iso hajonta; 50–230 mg/Nm³. Ylimmät arvot eivät ole laskeneet, mutta kahdella kattilalla on pieni arvo. Vain yksi kattila ilmoitti pölypäästön n 50 mg/Nm³. Yksikään kattila ei ilmoittanut TRS-päästöä joka olisi yli teknisen mittausrajan. Pölypäästöt olivat laskeneet selvästi.

Tehtaiden ilmoittamat ominaispäästöt esim. NO_x suhteen eroavat vähemmän kuin 2004. Saannon takia alhaisin arvo on edelleen noin 0.85 kg/ADt mutta korkein jo alle 2 kg/ADt. Vain tehdas ilmoitti merkittävästä SO₂-päästöstä. Fossiilisen polttoaineen käyttö oli supistunut keskimäärin. Tosin kaksi tehdasta ilmoitti yli 400 kg/ADt. Suuri luku selittyisi esimerkiksi energiatuotannon ottamisesta mukaan ilmoitettuun arvoon.

Viitteet

- (2005). Teoksessa J. Söderman (Toim.), *Process Integration Technology Programm, final report (in Finnish)* (s. 54).
- Adams, T. N.;& Aloqaily, A. (2009). Effects of Alternative Fuel Combustion on Lime Kiln Flames. *International Flame Research Foundation ToTeM 33 - Challenges in Rotary Kiln Combustion Processes, February 11-12, 2009*, (s. 23). Pisa.
- American Psychological Association. (2009). *Publication manual of the American Psychological Association*. Washington, DC: American Psychological Association.
- Andritz. (1996). Evaporation procure.
- Bachmann, D. (July 2009). Energy Benchmarking in the Pulp and Paper Industry. *O Papel*, ss. 72-76.
- Bagnold, R. A. (1941). *The physics of blown sand and desert dunes*. William Morrow & Co.
- Basu, P. (2006). *Combustion and gasification in fluidized beds*. Boca Raton, FL, USA: CRC Press.
- Berglin, N. (2008). Survey of operating experience in five mills. *International Seminar and Workshop on Biofuels in Lime Kilns, September 24 2010*, (s. 15). Stockholm.
- Carlson, E.;& Heikkinen, P. (1998). *Energy consumption in Finnish pulp and paper industry. Price comparison of purchased electricity in some European countries (in Finnish)*. Sustainable Paper-research program, report 21, Espoo.
- Commission, E. (2001). *Best. Haettu 2010 osoitteesta* <http://eippcb.jrc.es/reference/>
- Commission, E. (2001). *Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry*. Haettu September 2010
- Edelmann, K.;Kaijaluoto, S.;Manninen, J.;& Puumalainen, T. (2000). *TAPPI Annual Meeting and Pan Pacific Conference, 18-20 October 2000*, (s. 7). endai.
- EIPPC. (2000). *Reference Document on Best Available Technology in the Pulp and Paper Industry*. Haettu September 2010 osoitteesta <http://eippcb.jrc.es/reference/>
- EIPPCB. (4 2010). *Integrated Pollution Prevention and Control, Draft Reference Document on Best Available Techniques in the Pulp and Paper Industry, Draft*. Haettu 11. 6 2010 osoitteesta <http://eippcb.jrc.ec.europa.eu/reference/>

- EU. (2010). Commission decision of on determining transnational Union-wide rules for harmonised free allocation pursuant to Article 10a of Directive 2003/87/EC, Draft. Brussels.
- FAO, F. a. (2010). *FAOStat*. Haettu 10. 6 2010 osoitteesta <http://faostat.fao.org/site/626/DesktopDefault.aspx?PageID=626#ancor>
- Finnish Forest, I. (2010). Haettu 2010 osoitteesta <http://www.forestindustries.fi/statistics/tilastokuviot/Basics/Forms/AllItems.aspx>
- Fogelholm, C.-J.;& Suutela, J. (1999). Heat and power co-generation. Teoksessa J. Gullichsen;& C.-J. Fogelholm, *Chemical Pulping Book 6B* (ss. 303-314). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Francis, D.;Towers, M.;& Browne, T. (2002). *Energy Cost Reduction in the Pulp and Paper Industry - An Energy Benchmarking Perspective*. Pulp and Paper Research Institute of Canada, Montreal.
- Gullichsen, J. (2000). Fiber line operations. Teoksessa C.-J. Fogelholm;& J. Gullichsen, *Papermaking Science and Technology Book 6A, Chemical Pulping* (ss. 17-230). Jyväskylä: Gummerus Printing.
- Göttsching, L. (2000). General aspects and basic statistics. Teoksessa L. Göttsching;& H. Pakarinen (Toim.), *Paper Making Science and Technology Book 7, Recycled Fiber and Deinking* (s. 13). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Göttsching, L. (2000). General aspects and basic statistics. Teoksessa L. Göttsching;& H. Pakarinen (Toim.), *Paermaking Science and Technology Book 7, Recycled Fiber and Deinking* (s. 13). Jyväskylä: Fapet Oy.
- IEA, I. E. (2008). *Energy Technology Perspectives. Scenarios and strategies to 2050*. Paris.
- Isaksson, J. (2007). Lime kiln gasifier (in Finnish). *Recovery boiler seminar*. Finnish Recovery Boiler Committee.
- Jakobsson, M.;Reimer, T.;Gustafsson, C.;& Varneslahti, P. (2007). SCA Östrands senaste miljardinvestering. *Program Skog 2007, 22-23 March 2007*. Sundvall.
- Kaliazine, A.;Cormack, D.;Tran, H.;& Jameel, I. (2004). Feasibility of using low pressure steam for sootblowing. *Proceedings of 2004 International Chemical Recovery Conference, 6-10 June 2004*, (s. 12). Charleston.
- Kankkonen, S.;Suutela, J.;Polikarpova, M.;& Vakkilainen, E. (2010). Enhancing the power generation in a modern greenfield pulp mill. *Proceedings of the 2010*

International Chemical Recovery Conference, March 29-April 1, 2010, Vol 2, ss. 323-335. Williamsburg.

- Keiser, J. R.; Kish, J. R.; & Singbeil, D. L. (2009). Alternate materials for recovery boiler superheater tubes. . *45 years recovery boiler co-operation in Finland - International Conference June 3-5, 2009*, (ss. 117-131). Lahti.
- Kilponen, L. (2000). *Improvement of energy efficiency in integrated pulp and paper mill. Master's Thesis*. Helsinki University of Technology, Department of Mechanical Engineering.
- King, D. (1992). Fluidized catalytic crackers: an engineering review. Teoksessa O. Potter; & D. Nicklin (Toim.), *Proceedings of the Seventh Engineering Conference on Fluidization* (ss. 15-26). New York: Engineering Foundation.
- Kiuru, J. (2008). Operating experiences from Uruguay (in Finnish). *Soodakattilapäivä 29 October 2008*.
- Kivistö, A.; & Malinen, H. (1996). *Combustion processes in Chemical Forest Industry (in Finnish)*. Lecture Notes EN C-94, Lappeenranta University of Technology, Department of Energy Technology, Lappeenranta.
- KnowPulp. (2005). *Pulping Technology*. Noudettu osoitteesta http://kansi.cc.lut.fi/knowpulp/english/pulping/wood_handling/2_convoyers/frame.htm
- Koski, P.; Timonen, T.; & Suominen, M. (ei pvm). *Energy analysis for power plants*. Motiva Oy.
- Koskinen, K. (1999). Wood handling applications. Teoksessa J. Gullichsen; & C.-J. Fogelholm (Toim.), *Papermaking Science and Technology Book 6A, Chemical Pulping* (ss. 331-492). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Kuhasalo, A.; Niskanen, J.; Paltakari, J.; & Karlsson, M. (2000). Introduction to paper drying and principles and structure of a dryer section. Teoksessa *Papermaking, Part 2 Drying* (ss. 16-52). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Kuisma, K.; Suominen, M.; & Vakkilainen, E. (2004). Power plant energy efficiency analysis - an effective tool to reduce pulp and paper mill energy production costs. *PulPaper Conference, June 1-4 2004*, (s. 6).
- Lappeenranta University of Technology. (2010). *Recommendations by the LUT dissertation committee*. Haettu 26. 3 2010 osoitteesta <http://www.lut.fi/fi/lut/studies/postgraduate/instructions/Documents/RECOMMENDATIONS%20BY%20THE%20LUT%20DISSERTATION%20COMMITTEE.pdf>

- Lehtilä, A.;& Tuhkanen, S. (1999). *Integrated cost-effectiveness analysis of greenhouse gas emission abatement*. Espoo: Technical Research Centre of Finland.
- Lehto-Isokoski, H. (2010). Energy efficiency can still be improved. *Paperi ja Puu - Paper and Timber*, 92(6), 40-41.
- Ljokkoi, R.;Pikka, O.;Larsson, P.-E.;& Gullichsen, J. (2000). Pulp screening applications. Teoksessa J. Gullichsen;& C.-J. Fogelholm (Toim.), *Paper Making Science and Technology Book 6, Chemical Pulping* (ss. 573-601). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Löwnertz, P. (2005). Kverner Recausticizing presentation to Gunns Limited.
- Marcoccia, B.;Prough, J. R.;Engström, J.;& Gullichsen, J. (2000). Continuous cooking applications. Teoksessa J. Gullichsen;& C.-J. Fogelholm (Toim.), *Papermaking Science and Technology 6A, Chemical Pulping* (ss. 513-570). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Metso. (ei pvm). The Kvaerner white liquor plant concept.
- Mäntyniemi, J. (2010). Novel solutions for pulp mill energy intensification. *PulPaper Conference 1-5.6*. Helsinki.
- Nieminen, M. (2007). *Energy utilisation in kraft pulp mills. Master's Thesis*. Helsinki University of Technology, Helsinki.
- Nordbäck, K. (2004). Wisaforest new recovery line (in Finnish). *Soodakattilapäivä 14 October 2004*.
- Nordbäck, K. (2004). Wisaforest new recovery line. In Finnish. *Soodakattilapäivä . Finnish Recovery Boiler Committee*.
- Pikka, O.;Vesala, R.;Carlsson, J. G.;Steffes, F.;& Gullichsen, J. (2000). Pulp washing applications. Teoksessa *Paper Making Science and Technology Book 6A, Chemical Pulping* (ss. 573-600). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Pöyry. (2007). Current trends in kraft pulping & BAT comparison.
- Raukola, A.;Ruohola, T.;& Hakulinen, A. (2002). Increasing power generation with black liquor recovery boiler. *Proceeding of TAPPI Fall Technical Conference*. San Diego.
- Salmen, L.;Lucander, M.;Härkönen, E.;& Sundholm, J. (1999). Fundamentals of mechanical pulping. Teoksessa J. Sundholm (Toim.), *Mechanical Pulping, Book 5 Papermaking Science and technology* (ss. 34-65). Jyväskylä: Fapet Oy.

- Salmen, L.; Lucander, M.; Härkönen, E.; & Sundholm, J. (1999). Fundamentals of mechanical pulping. Teoksessa *Papermaking Science and Technology Book 5, Mechanical Pulping* (s. 57). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Siitonen, S.; & Ahtila, P. (2002). *Possibilities of Reducing CO2 Emissions in the Finnish Forest Industry*. Finnish Forest Industries Federation, Helsinki.
- (2007). Energiförbrukning i massa- och pappersindustrin 2007. Teoksessa *Skogsindustrierna*; & R. Wiberg (Toim.).
- Solin, R. (2008). *DryWay Dryer News - Metso's new-generation air-borne Pulp Dryer is ready to meet future demands*. Haettu 5. August 2010 osoitteesta <http://www.metso.com/pulpandpaper/MPwFiber.nsf/WebWID/WTB-041208-2256F-0133B?OpenDocument&mid=B3509A674E89E0B2C22575B0003E4ADD>
- Svinhufvud, P. (2010). *Effect in stability of process circumstances in the pulp mill (in Finnish), Master's Thesis*. Lappeenranta University of Technology, Faculty of Energy Technology, Lappeenranta.
- Syberg, O.; Barynin, J.; & Sinclair, M. (1997). Pulp mill power generation trend to high pressure recovery boilers. *TAPPI Engineering & Papermaking Conference*. Nashville.
- Takoja, S. (2009). *Energian käyttö sahatavaran kuivauksessa, Master's Thesis*. Lappeenranta University of technology, Faculty of Energy Technology, Lappeenranta.
- Technology, I. o.; & Jacobs. (2006). *Pulp and Paper Industry. Energy Bandwidth Study*.
- Tikka, M. (2008). UPM Kymi new recovery line (in Finnish). *Soodakattilapäivät 29 October 2008*.
- Uusitalo, P.; & Svedman, M. (1999). Batch cooking applications. Teoksessa *Chemical Pulping Book 6A, Papermaking Science and Technology* (ss. 493-510). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Vakkilainen, E. (2000). Chemical recovery. Teoksessa *Papermaking Science and Technology Book 6B; Chemical Pulping* (s. 7). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Vakkilainen, E. (2007). Modern recovery practises and state-of-the-art technology. *Proceedings of 2007 International Chemical Recovery Conference, May 29-June 1, 2007*. Quebec City.

- Vakkilainen, E.;Kankkonen, S.;& Suutela, J. (April 2008). Advanced efficiency options: Increasing electricity generating potential from pulp mills. *Pulp and Paper Canada*, ss. 14-18.
- Vakkilainen, E.;Sandegård, R.;& Veitola, J. (1999). New Ahlstrom recovery boiler at Metsä-Botnia Joutseno mill. *Sodahus-konferenssen 1999*, (ss. 73-82).
- van Wachem, B.;& Sasic, S. (2008). Derivation, simulation and validation of a cohesive particle flow CFD model. *AIChE Journal*, 54(1), 9-19.
- Varhimo, A.;& Tuovinen, O. (1999). Raw materials. Teoksessa *Papermaking Science and technology Book 5, Mechanical Pulping* (ss. 67-104). Jyväskylä: Fapet Oy.
- Westberg, Å. (2007). Optimering av elproduktionen vid SCA Östrands massafabrik. *Panndagarna 7-8 February 2007*, (s. 14). Uppsala.

Liite A: Kyselykaavake

Annettiin 2004 data ja pyydettiin täyttämään uusi data

		xxxx			
	yhdyshenkilö	NNN			
		MMM			
				Uusidata	
	Perusdata, kattila		Havu	Seka	Koivu
	Käynnistysvuosi	1996			
	Ikä	8			
	Tulipesän leveys [m]	12.6			
	Tulipesän syvyys [m]	12.6			
	Tulipesän korkeus nokalle[m]	38.5			
	Lipeän poltto normaali [t ka/d]	3000			
	Alkuperäinen teho, tka/d	3000			
	Teholisäys	1000			
	Lipeän poltto maksimi [t ka/d]	4000			
	Höyryn virtaus [kg/s]	124			
	Höyryn paine [bar]	92			
	Höyryn lämpötila [C]	490			
	Polttolipeän HHV [MJ/kg k.a.]	13			
	ML-kuiva-aine [%]	78			
	Ajotulokset		Havu	Seka	Koivu
	SO2 [mg/Nm3]	5			
	NOx [mg/Nm3]	170			
	Pöly [mg/Nm3]	30			
	TRS [mg/Nm3]	1.4			
	happi %	2.5			
	Reduktio	97			
	Reduktio	96-98			
	Tukkeutumisongelmia	ei			
	Ilmat		Havu	Seka	Koivu
Jako	Primary	21			
	Secondary	48			
	Tertiary	31			
Paineet	Primary[kPa]	1.1			

	Secondary [kPa]	3.5			
	Tertiary [kPa]	4			
Lämpötila	Primary [C]	130			
	Secondary [C]	120			
	Tertiary [oC]	30			
	Ruiskutus		Havu	Seka	Koivu
	Puunkäyttö Havu/Koivu %	100/0			
	BPR	20			
	kieh.piste [C]	120			
	Ruiskutusaine [bar]	1.2			
	Ruiskutuslämpötila [C]	134			
	Ero kieh. pisteeseen havu,seka/koivu [C]	14			
	Korkeus pohjasta [m]	9			
	Koko d [mm]	32			
	aukon kork. h [mm]	32			
	Lusikan kulma	37			
	Ruiskujen paikat/käytössä	1-3/seinä, 12 yht.			

**LTR: Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa,
LUT – esitys 6.6.2019**



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



Firing practices in modern recovery boilers

Esa Vakkilainen

LUT University, Lappeenranta



Recovery boilers change

Development continues

Larger size

Dry solids increases

Improved air systems

Higher loading

How to lower NO_x in forest industry



2004 vs 2018

- In 2004 Finnish Recovery Boiler Committee conducted a study of Finnish recovery boiler characteristics and their operation
- This study is now updated by the data from 2018



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

CHANGES IN RECOVERY BOILERS



Changes in # of boilers

Laminating Papers	1957
Kymi SK1	1963
Sunila SK10	1965
Kemijärvi	1968
Kymi SK2	1976
Kemi, Stora Enso	1977
Kaskinen	1977
Varkaus	1980
Äänekoski	1985
Kaukopää SK5	1987
Sunila SK11	1988
Oulu	1988
Kemi, Botnia	1990
Kaukas	1991
Enocell	1992
Kaukopää SK6	1992
Rauma	1996
Joutseno	1998
Wisaforest	2004

19 kpl

Kymi SK3 2008

Kemijärvi closed

Kaskinen closed

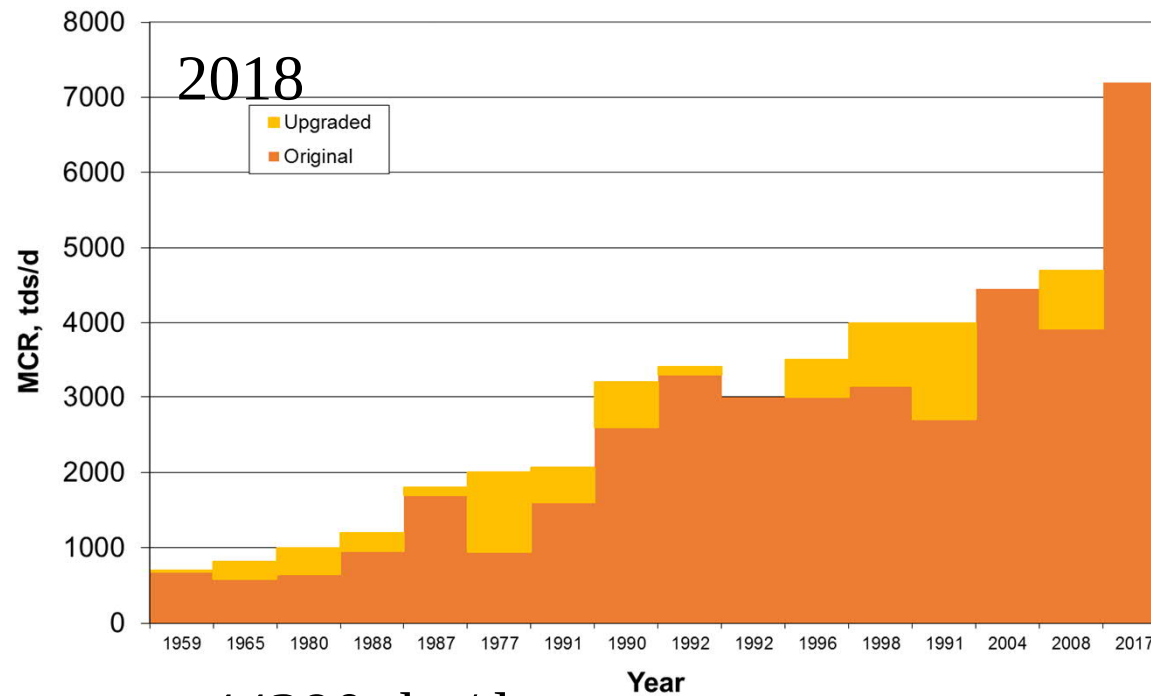
Äänekoski 2017

Kotkamills	1959
Sunila SK10	1965
Sunila SK11	1988
Kemi, Stora Enso	1980
Imatra SK5	1987
Varkaus	1988
KemiB	1990
Kaukas	1991
Oulu	1991
Imatra SK6	1992
Enocell	1992
Rauma	1996
Joutseno	1998
Wisa	2004
Kymi	2008
Äänekoski	2017

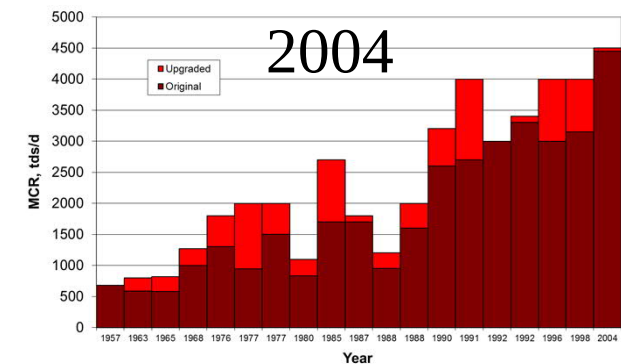
16 kpl



Capacity 2004 to 2018 +16%



44390 tka/d

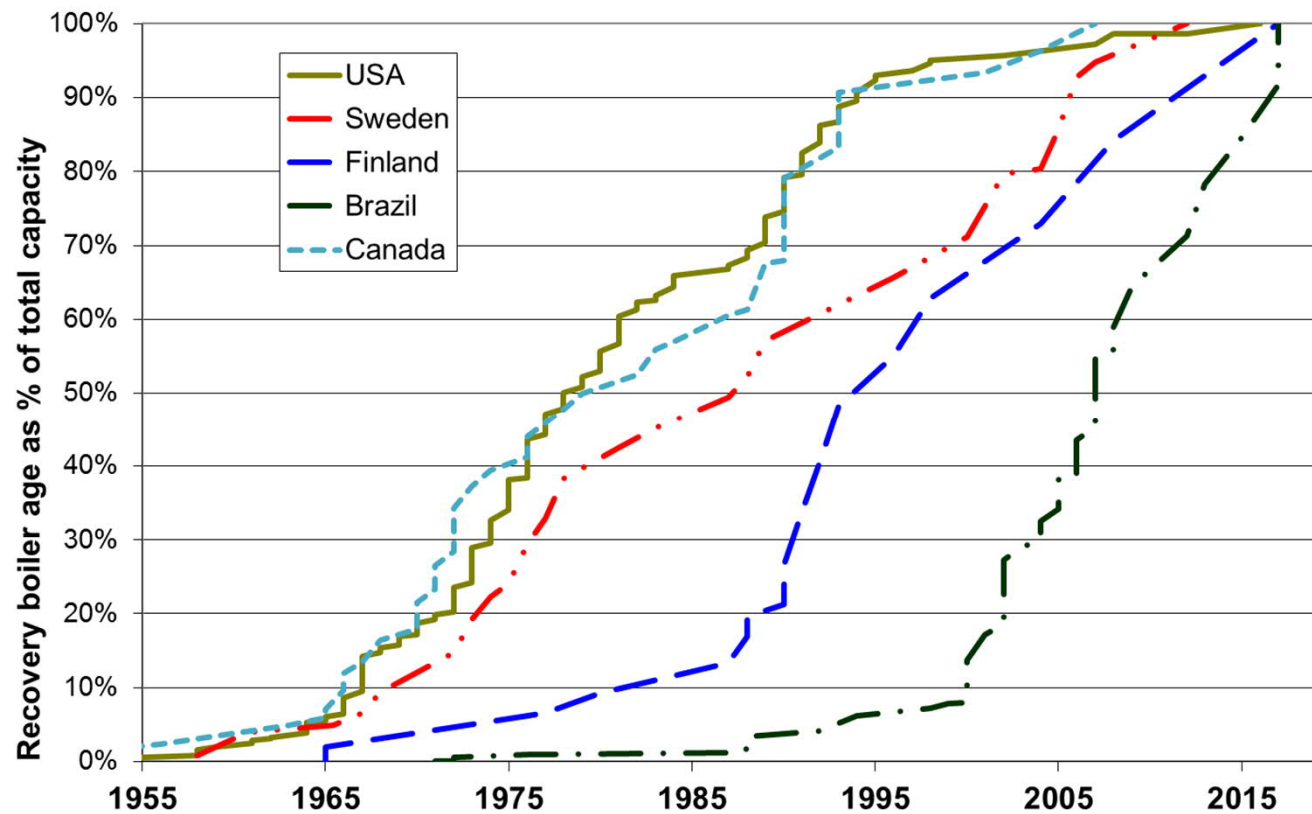


37670 tka/d

Now three recovery boilers that can do +5000 tds/d



Age of boilers ~30 years



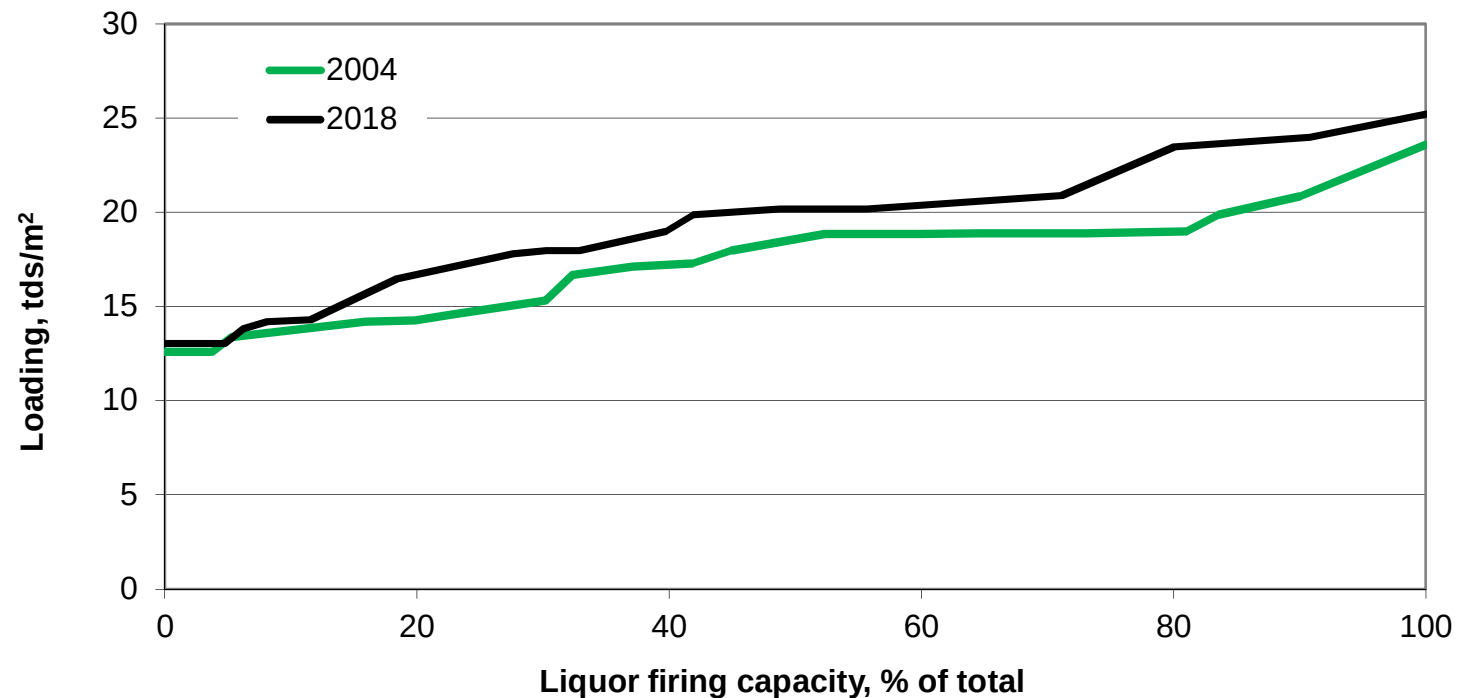


SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

LIQUOR FIRING



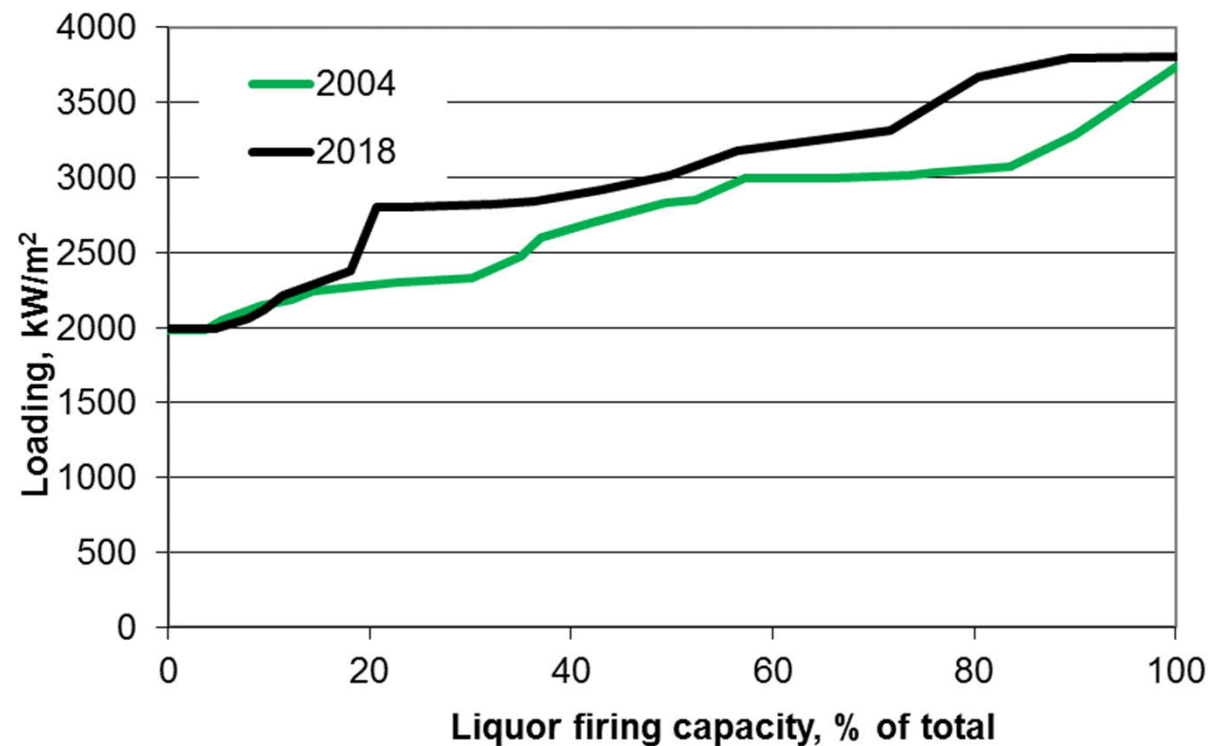
More liquor fired



Half of the liquor fired at or over 20 tds/m²



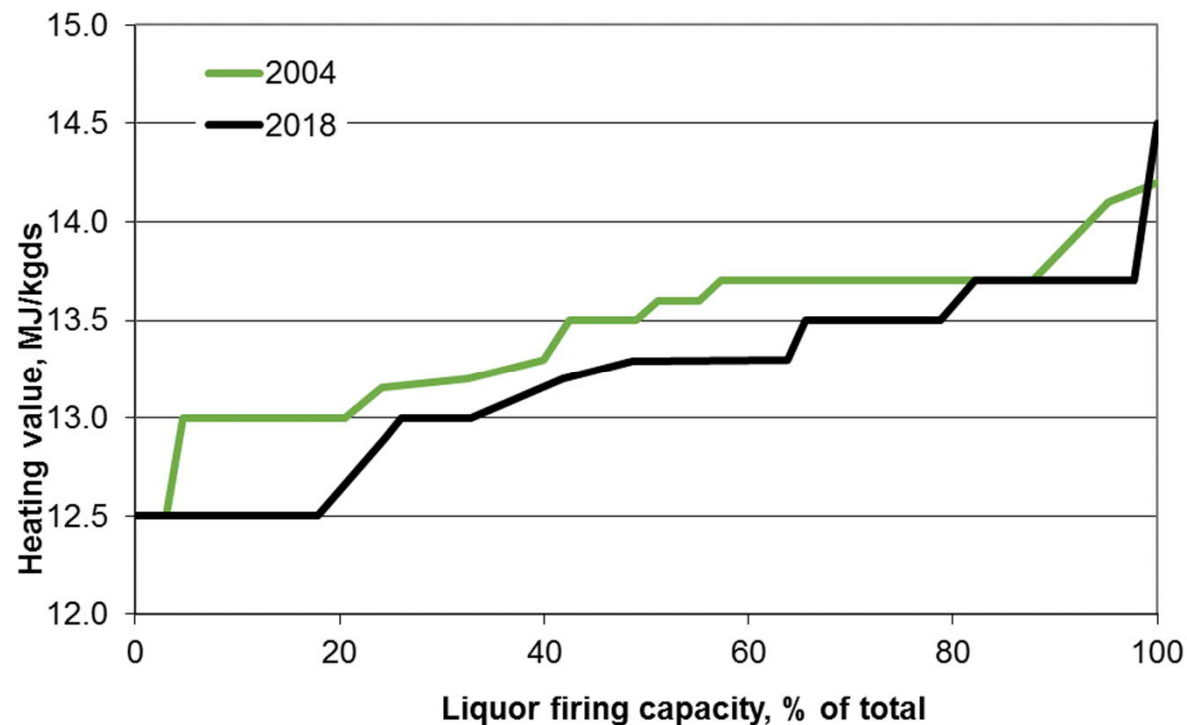
Bottom loading has increased



More heat released from black liquor per bottom area



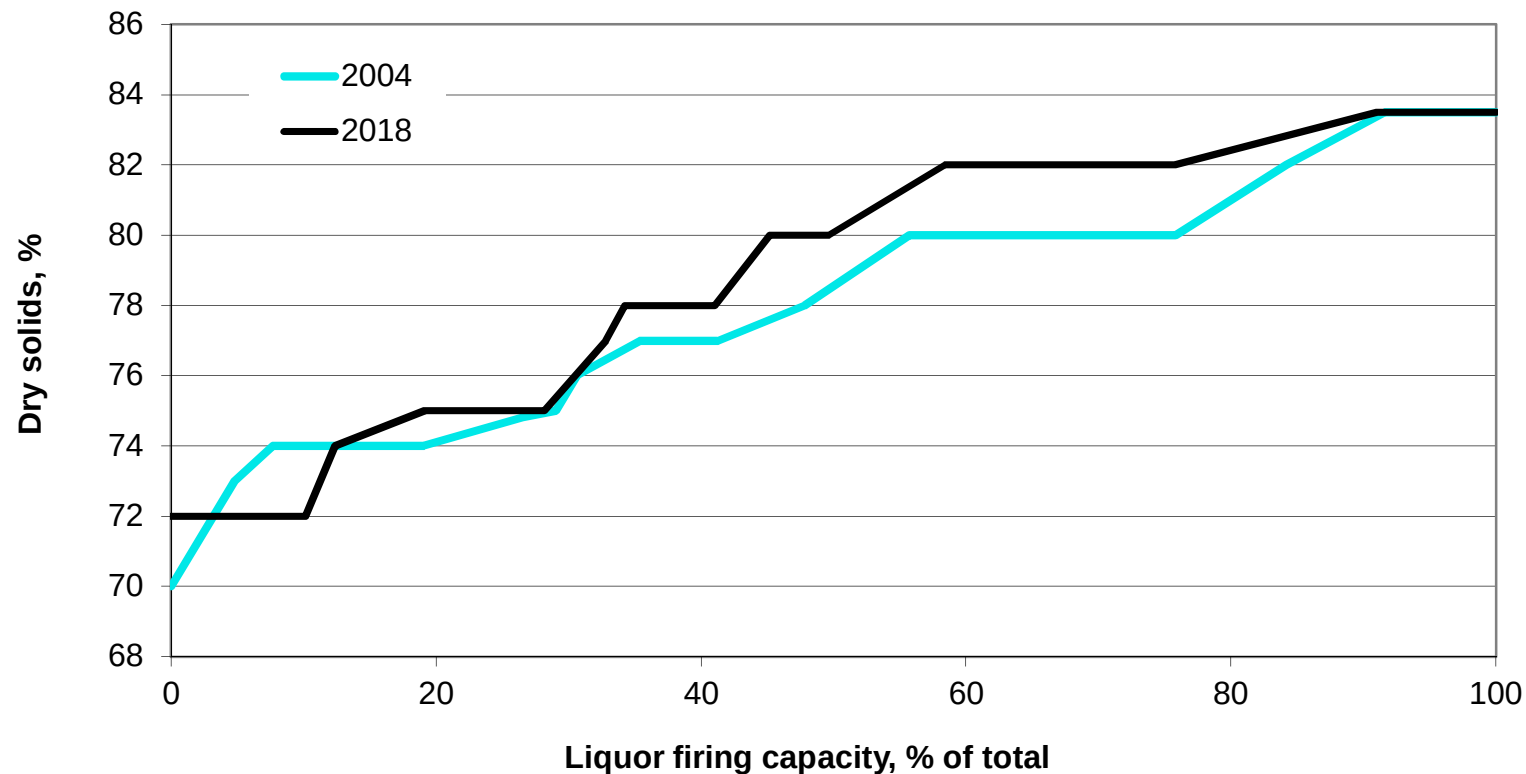
Liquor HHV decreased



Heating value decreased about 0.3 MJ/kgds or 2%



Liquor ds has increased



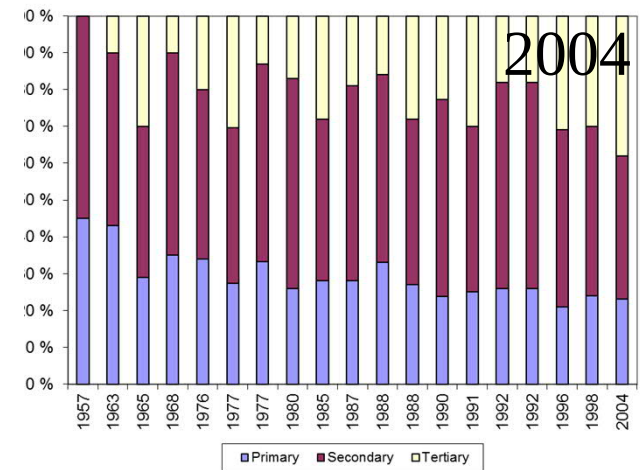
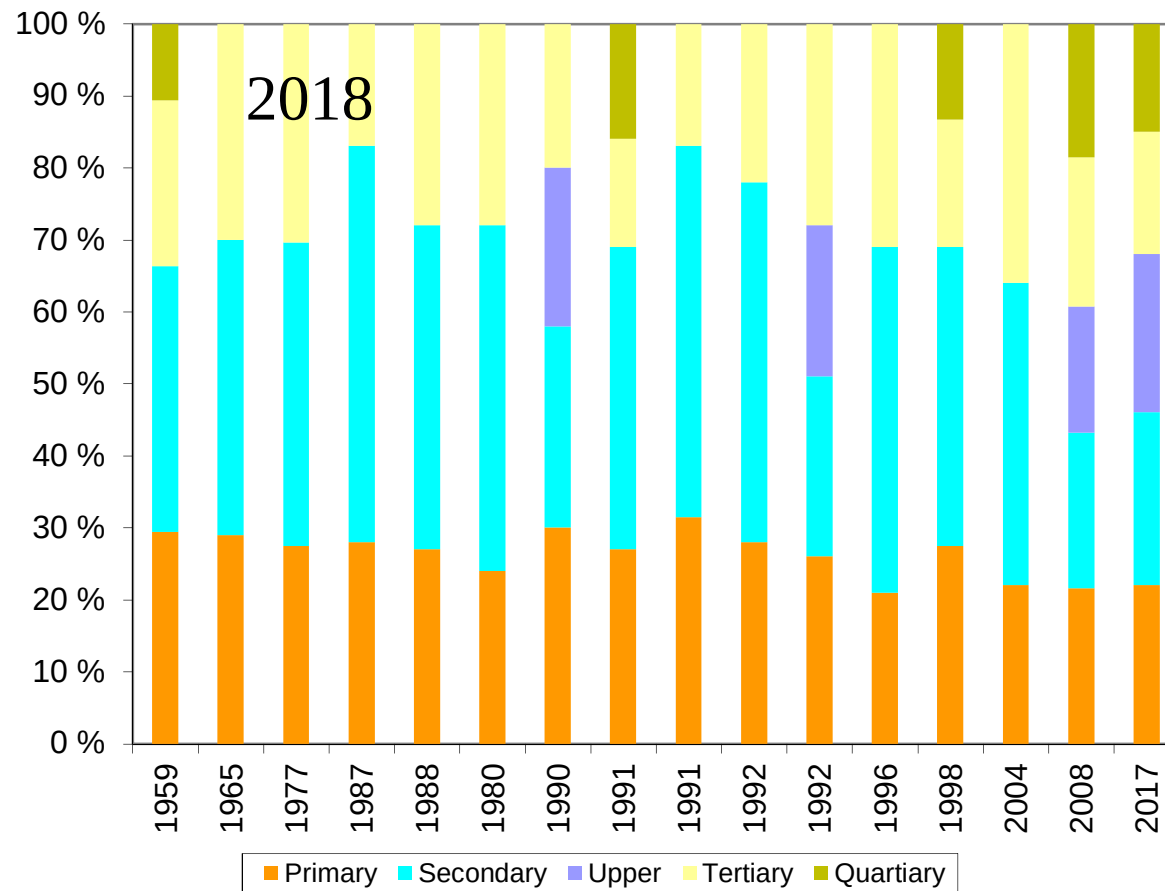
Dry solids increased about 1%



AIR SYSTEMS & SPRAYING



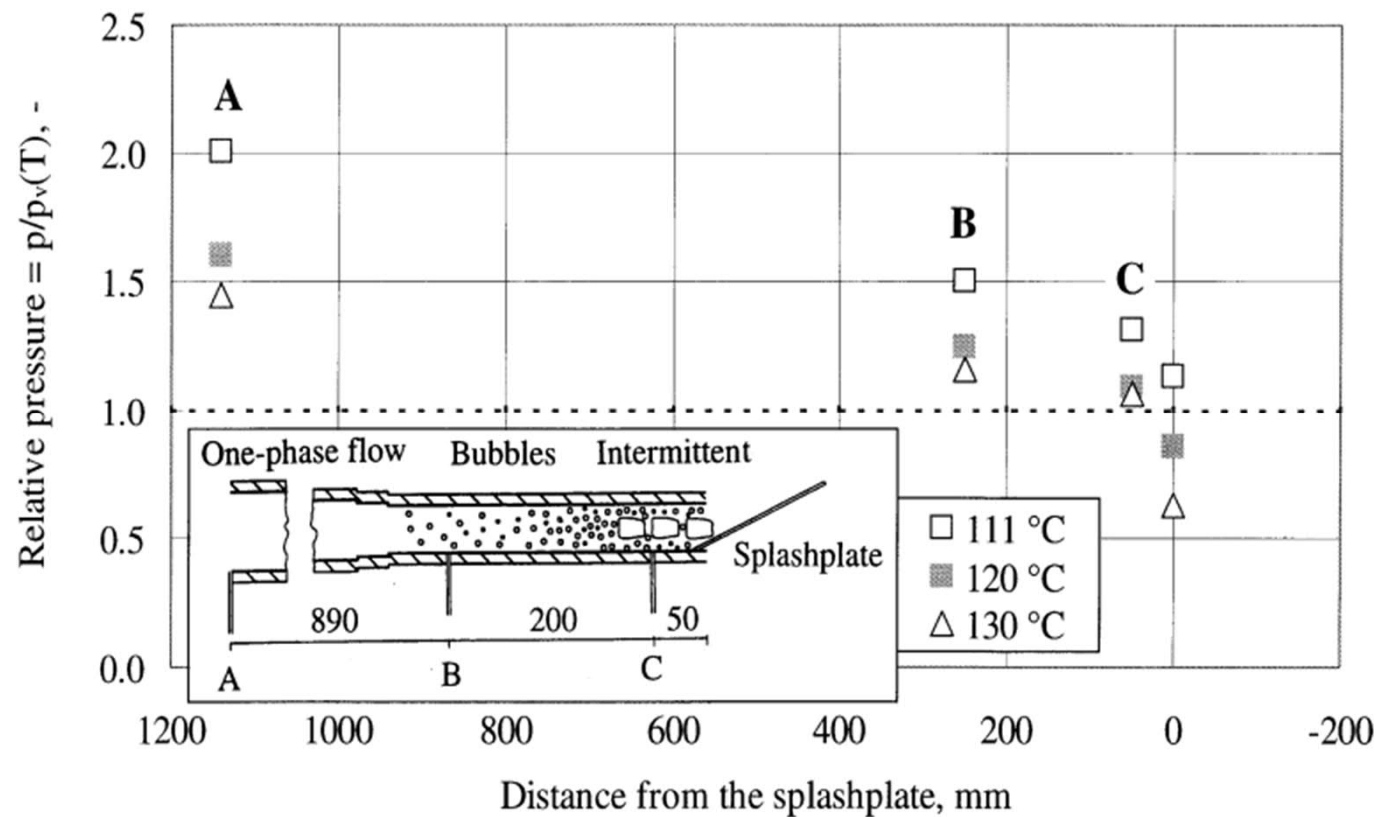
More tertiary+ – less primary



Primary <30%
Tertiary+ >30%



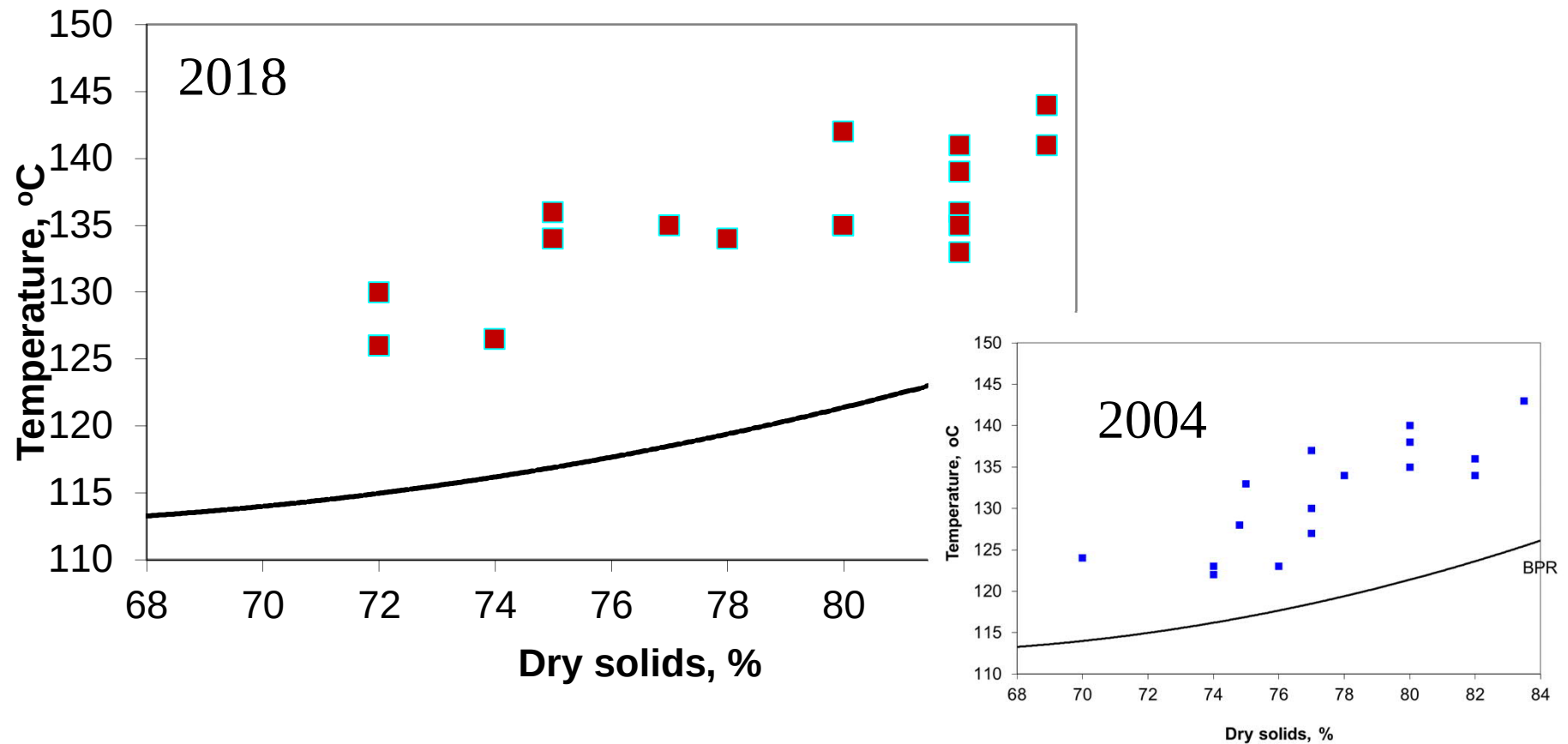
Note – modern spraying



Kankkunen et al., 1998

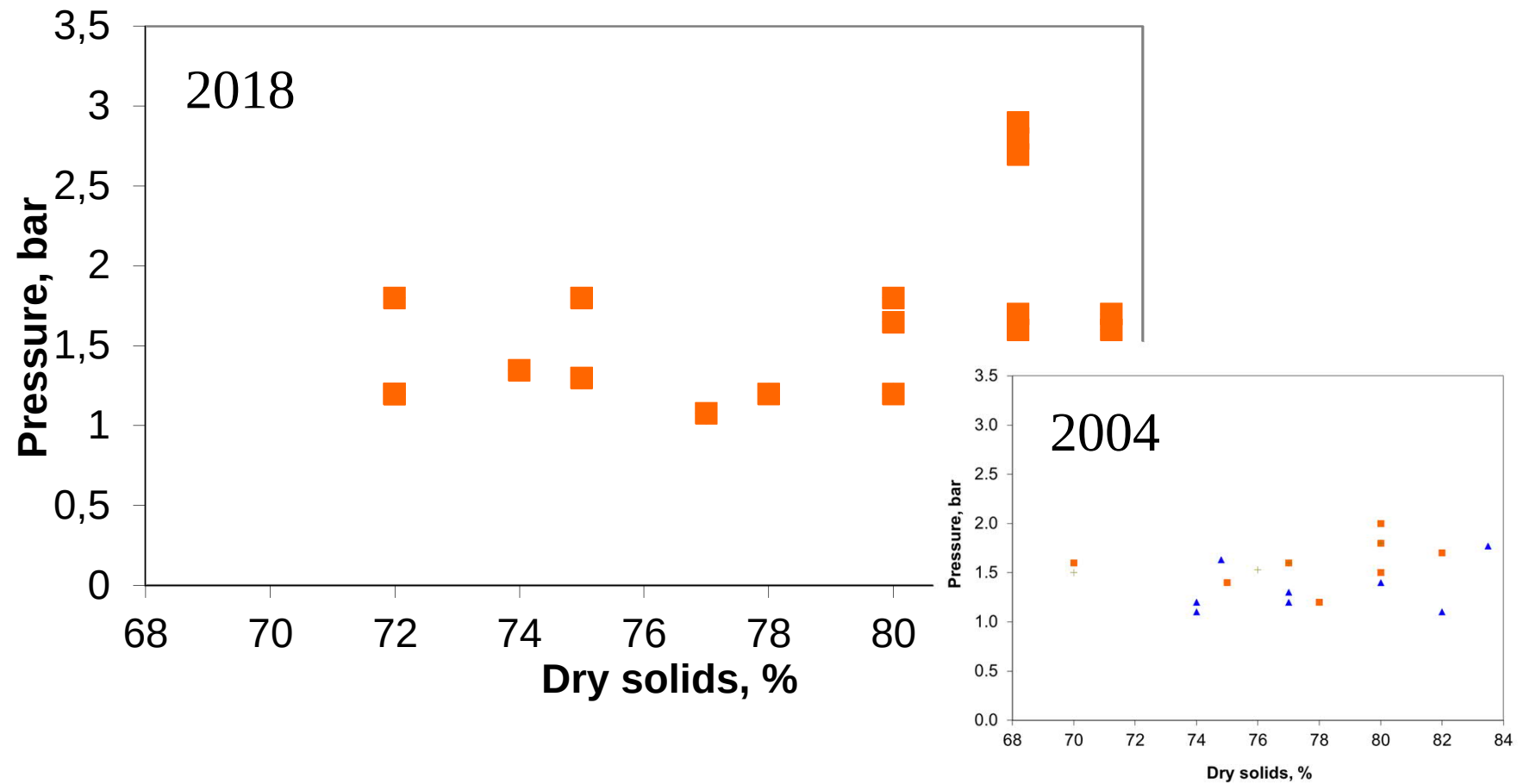


Liquor temperatures similar





Liquor pressures similar



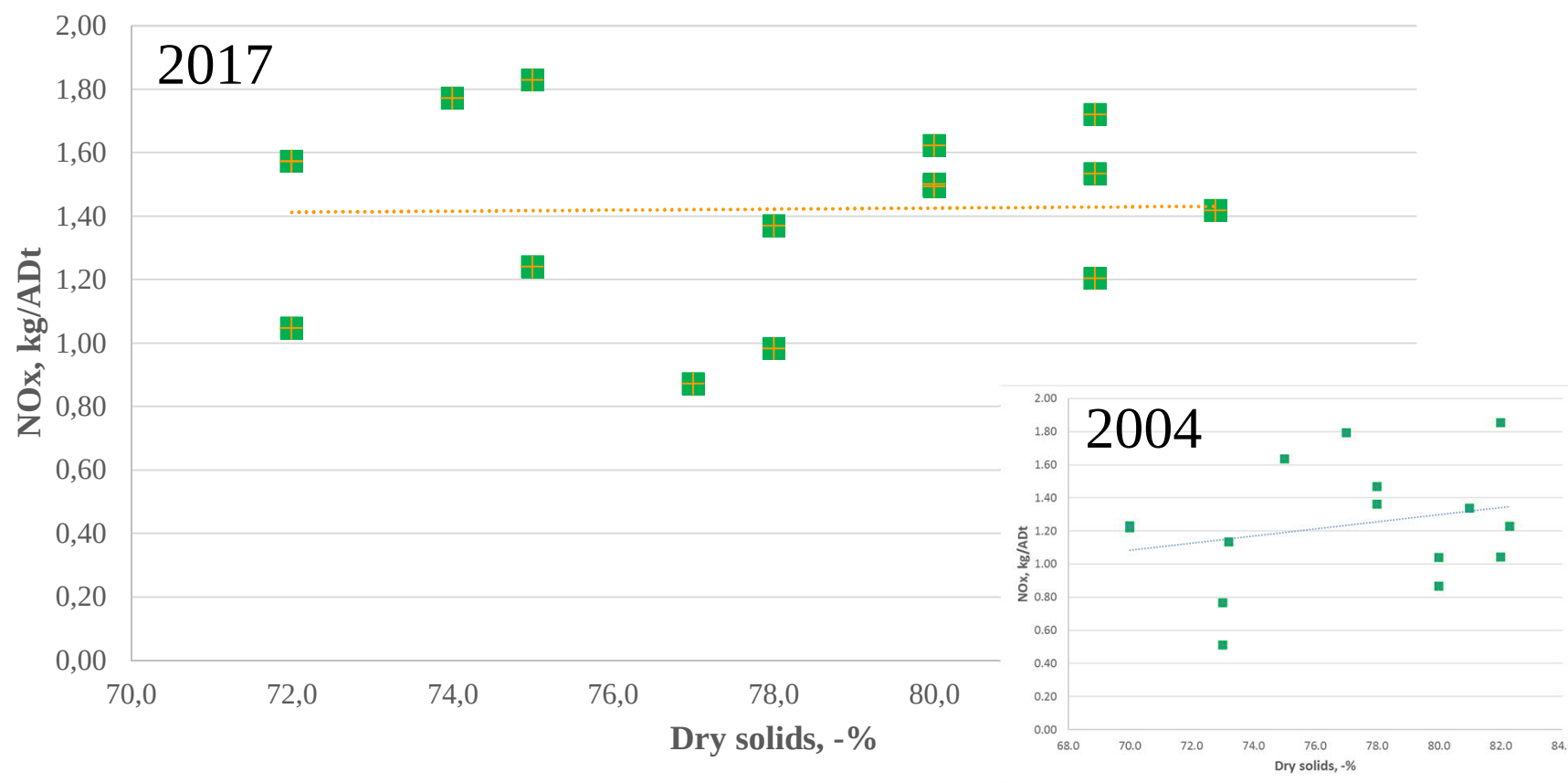


SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

EMISSIONS TO AIR

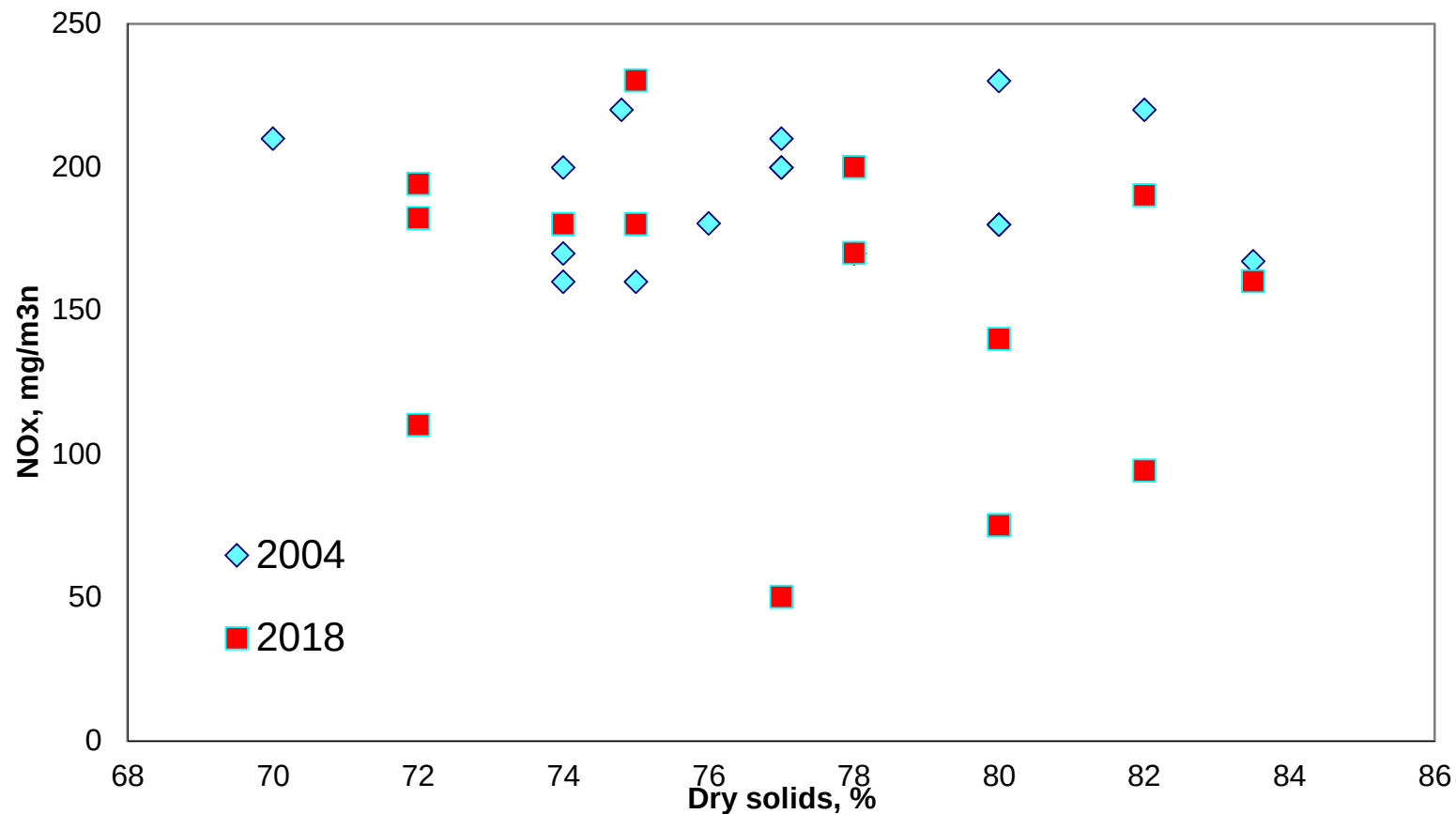


Mill NO_x





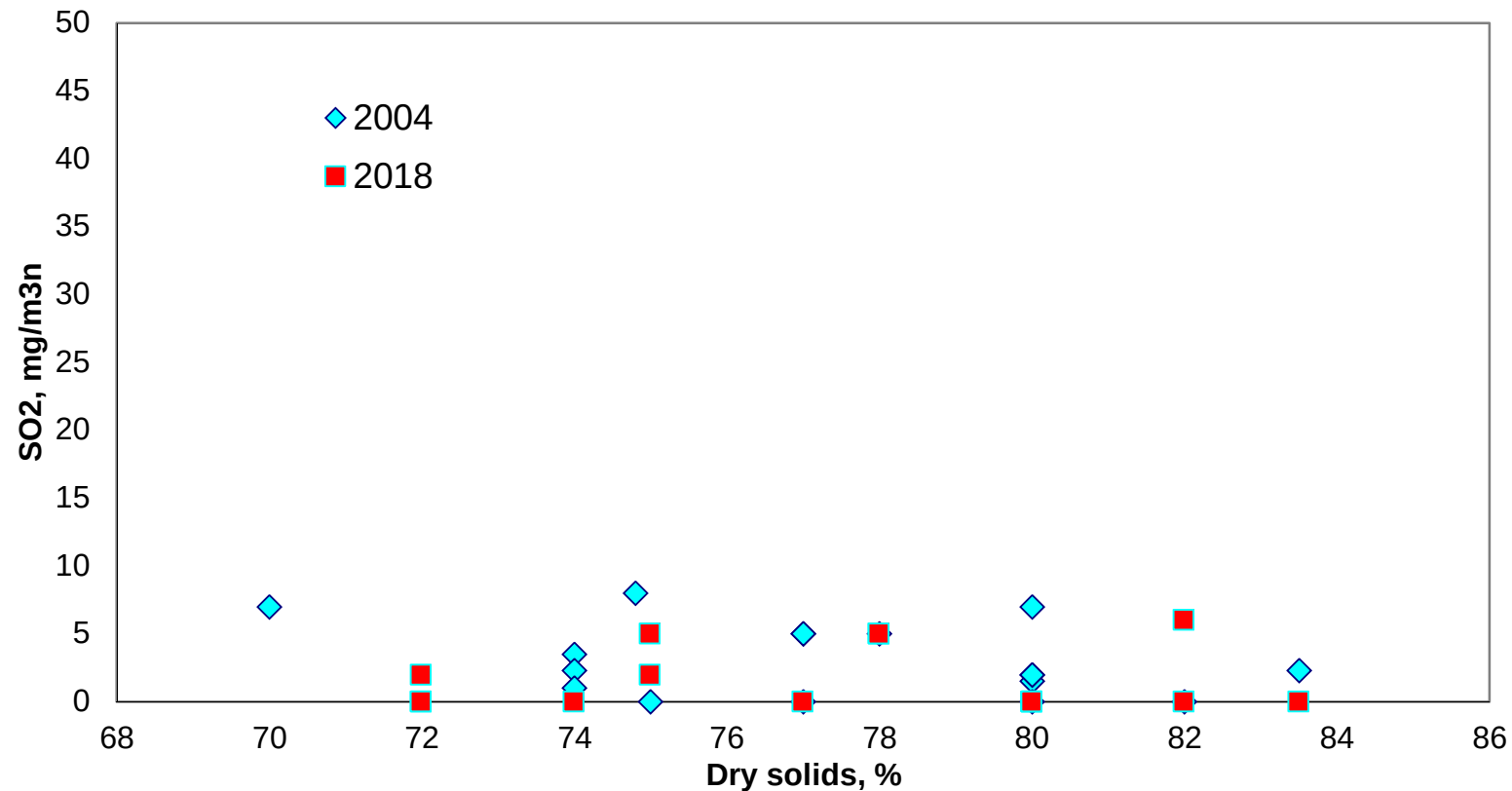
Recovery boiler NO_x



Some boilers report lower NO_x than before



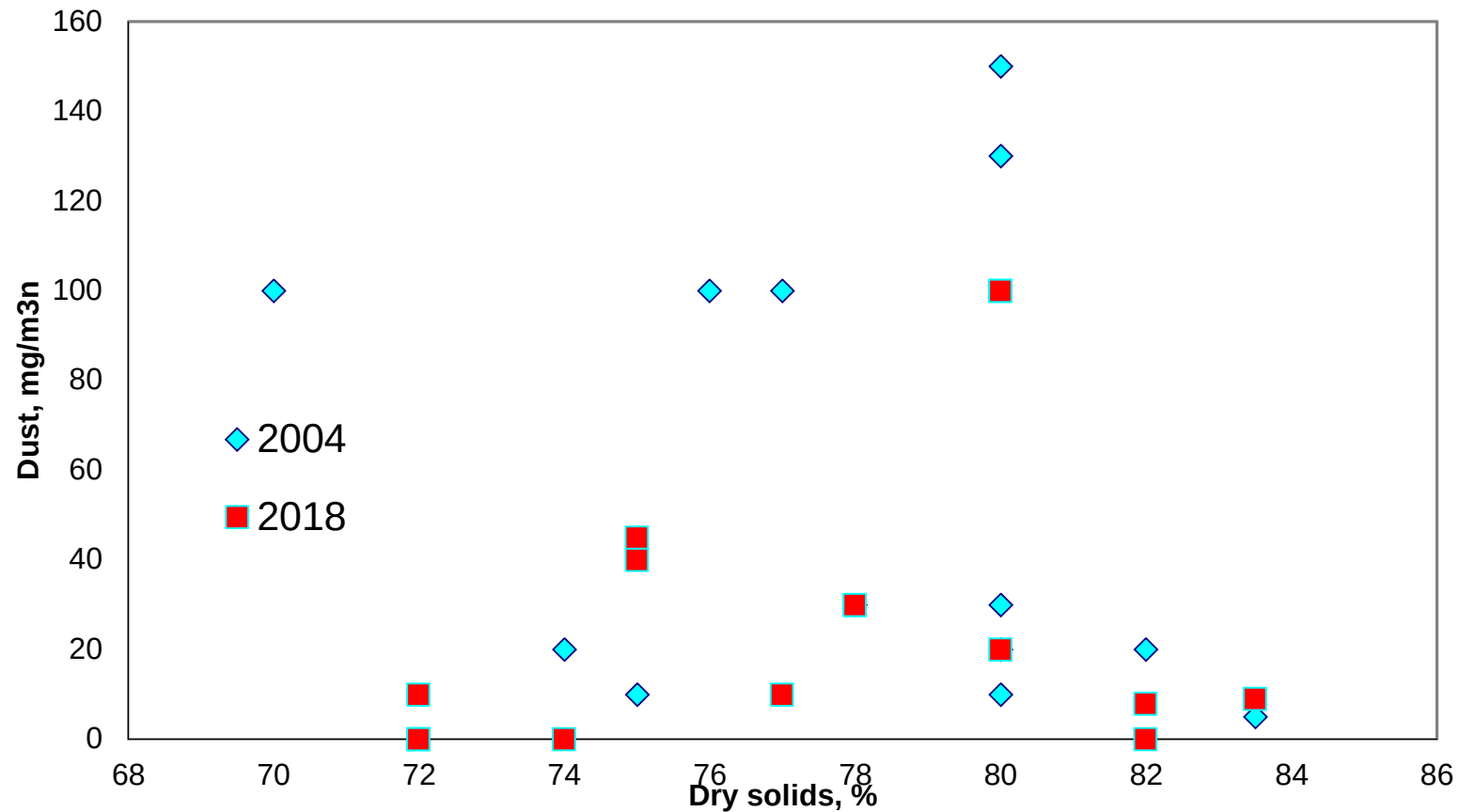
Recovery boiler SO₂



All boilers report low sulfur emissions (2004 one boiler ~100)



Recovery boiler dust



Dust emissions decreased



Conclusions

- Bigger boilers firing
- lower heating value liquor at
- higher dry solids
- with higher furnace loading
- due to lower primary air and
- more tertiary and quaternary air
- and maintaining low emissions



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE



**LTR: Biolietteen polton vaikutukset soodakattilassa ja lipeälinjalla –
analyysitulokset 28.08.2019**

Sopimus 16A0913/S154
Suomen Soodakatilayhdistys
 Antti Tikkanen

Lietteiden analysointi

Lietteiden kuiva-aineet ja kloorit määritettiin alkuperäisistä,saapumistilaisista näytteistä.

Muut määrytykset tehtiin pakastekuivatuista näytteistä.

Analyysitulokset on laskettu abs. kuivaa näytettä kohden.

		UPM/Pietarsari S19-16358	Stora-Enso/Imatra Biolieta 22.5.2019 S19-16598	Metsä Fibre/Joutseno Biolieta lingolta 11.6.19 S19-16757	UPM/Kaukas Biolieta selkeyttimestä 27.5.19 S19-16761	Metsä Fibra/Kemi Biolieta (lingottu) 2.7.19 S19-16996	Stora Enso/Sunila Biolieta 2.7.19 9:15 S19-16997
Kuiva-aine (wt-%)	%	10,7	16,2	11,0	3,9	9,4	0,60
Kuiva-aineen kalorim. lämpöarvo (HHV)	MJ/kg	11,15	15,29	13,76	11,64	16,36	11,71
Kuiva-aineen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	9,23	13,35	11,98	9,76	14,58	9,41
Saapumistilaisen näytteen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	-1,19	0,12	-0,86	-1,97	-0,84	-2,37
Tuhka 815 °C	%	17,1	10,2	16,2	16,0	17,0	51,9
Natrium (Na)	g/kg	22,7	10,3	9,0	15,3	4,0	89,2
Hiili (C)	%	45,6	52,0	44,8	46,7	45,8	29,4
Vety (H)	%	5,9	6,3	5,7	5,3	6,0	3,6
Typpi (N)	%	4,5	5,6	6,1	4,5	5,8	2,7
Rikki (S)	g/kg	20,1	18,2	16,9	23,0	14,7	48,3
Kalium (K)	g/kg	2,8	0,7	0,4	0,04	ei hav	3,4
Kloori (Cl)	g/kg	2,4	7,4	5,6	7,9	4,5	39,6
Happi (O)	%	35,4	30,3	33,5	33,2	33,7	24,4
Alumiini (Al)	g/kg	7,1	3,7	4,5	4,8	7,0	3,5
Sinkki (Zn)	g/kg	0,6	0,09	0,3	0,6	0,8	0,3
Lyijy (Pb)	mg/kg	18	11	14	14	16	12
Kalsium (Ca)	g/kg	9,1	12,7	25,3	26,5	13,4	34,1
Magnesium (Mg)	g/kg	4,2	2,0	8,0	6,3	4,6	3,0
Mangaani (Mn)	g/kg	4,7	6,6	6,0	6,2	8,9	2,0
Fosfori (P)	g/kg	5,8	6,0	6,5	3,9	6,6	5,1
Rauta (Fe)	g/kg	15,1	1,0	3,4	4,0	6,9	28,9
Tina (Sn)	mg/kg	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15	< 15
Pii (Si)	g/kg	6,6	2,8	17,0	10,5	18,1	7,6
Sulfaatti, SO ₄ ⁼	g/kg	0,9	1,3	0,8	0,8	1,3	143
Karbonaatti,CO ₃ ⁼	g/kg	4,3	3,4	12,1	16,0	10,5	39,8

Sopimus 16A0913/S154
Suomen Soodakatilayhdistys
Antti Tikkanen

Analyyisitulokset on laskettu abs. kuivaa näytettä kohden.

		UPM/Pietarsari S19-16358	UPM/Pietarsari	UPM/Pietarsari
		Liete	Laihamustalipeä	Polttolipeä
Kuiva-aine (wt-%)	%	10,7	16,1	75,3
Kuiva-aineen kalorim. lämpöarvo (HHV)	MJ/kg	11,15		
Kuiva-aineen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	9,23		
Saapumistilaisen näytteen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	-1,19		
Tuhka 815 °C	%	17,1		
Natrium (Na)	g/kg	22,7	176	194
Hiili (C)	%	45,6		
Vety (H)	%	5,9		
Typpi (N)	%	4,5		
Rikki (S)	g/kg	20,1	59,2	63,5
Kalium (K)	g/kg	2,8	24,9	26,6
Kloori (Cl)	g/kg	2,4	2,1	3,2
Happi (O)	%	35,4		
Alumiini (Al)	g/kg	7,1	0,04	0,05
Sinkki (Zn)	g/kg	0,6	0,05	0,02
Lyijy (Pb)	mg/kg	18	ei hav.	5,1
Kalsium (Ca)	g/kg	9,1	0,1	0,2
Magnesium (Mg)	g/kg	4,2	0,1	0,1
Mangaani (Mn)	g/kg	4,7	0,04	0,06
Fosfori (P)	g/kg	5,8	0,07	0,07
Rauta (Fe)	g/kg	15,1	0,01	0,05
Tina (Sn)	mg/kg	< 15	ei määr.	ei määr.
Pii (Si)	g/kg	6,6	0,3	0,3
Sulfaatti, SO ₄ ⁼	g/kg	0,9		
Karbonaatti,CO ₃ ⁼	g/kg	4,3		

Sopimus 16A0913/S154
Suomen Soodakatilayhdistys
Antti Tikkanen

Analyytitulokset on laskettu abs. kuivaa näytettä kohden.

		Stora-Enso/Imatra Bioliete 22.5.2019 S19-16598	Stora-Enso/Imatra	Stora-Enso/Imatra
		Liete	Laihamustalipeä	Polttolipeä
Kuiva-aine (wt-%)	%	16,2	17,3	72,2
Kuiva-aineen kalorim. lämpöarvo (HHV)	MJ/kg	15,29		
Kuiva-aineen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	13,35		
Saapumistilaisen näytteen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	0,12		
Tuhka 815 °C	%	10,2		
Natrium (Na)	g/kg	10,3	15,0	17,6
Hiili (C)	%	52,0		
Vety (H)	%	6,3		
Typpi (N)	%	5,6		
Rikki (S)	g/kg	18,2	47,9	62,2
Kalium (K)	g/kg	0,7	25,5	28,9
Kloori (Cl)	g/kg	7,4	1,7	2,6
Happi (O)	%	30,3		
Alumiini (Al)	g/kg	3,7	0,02	0,04
Sinkki (Zn)	g/kg	0,09	0,006	0,02
Lyijy (Pb)	mg/kg	11	ei hav.	9,3
Kalsium (Ca)	g/kg	12,7	0,1	0,2
Magnesium (Mg)	g/kg	2,0	0,2	0,2
Mangaani (Mn)	g/kg	6,6	0,05	0,08
Fosfori (P)	g/kg	6,0	0,06	0,1
Rauta (Fe)	g/kg	1,0	0,006	0,0
Tina (Sn)	mg/kg	< 15	ei määr.	ei määr.
Pii (Si)	g/kg	2,8	0,1	0,2
Sulfaatti, SO ₄ ⁼	g/kg	1,3		
Karbonaatti, CO ₃ ⁼	g/kg	3,4		

Sopimus 16A0913/S154
Suomen Soodakatilayhdistys
 Antti Tikkanen

Analyysitulokset on laskettu abs. kuivaa näytettä kohden.

		Metsä Fibre/Joutseno Bioliete lingolta 11.6.19	Metsä Fibre/Joutseno	Metsä Fibre/Joutseno
		Liete	Laihamustalipeä	Polttolipeä
Kuiva-aine (wt-%)	%	11,0	18	83,9
Kuiva-aineen kalorim. lämpöarvo (HHV)	MJ/kg	13,76		
Kuiva-aineen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	11,98		
Saapumistilaisen näytteen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	-0,86		
Tuhka 815 °C	%	16,2		
Natrium (Na)	g/kg	9,0	191	202
Hiihi (C)	%	44,8		
Vety (H)	%	5,7		
Typpi (N)	%	6,1		
Rikki (S)	g/kg	16,9	52,4	80,0
Kalium (K)	g/kg	0,4	16,3	23,1
Kloori (Cl)	g/kg	5,6	0,8	1,1
Happi (O)	%	33,5		
Alumiini (Al)	g/kg	4,5	0,04	0,05
Sinkki (Zn)	g/kg	0,3	0,006	0,02
Lyijy (Pb)	mg/kg	14,0	ei hav	ei hav.
Kalsium (Ca)	g/kg	25,3	0,2	0,3
Magnesium (Mg)	g/kg	8,0	0,2	0,3
Mangaani (Mn)	g/kg	6,0	0,05	0,09
Fosfori (P)	g/kg	6,5	0,06	0,1
Rauta (Fe)	g/kg	3,4	0,01	0,03
Tina (Sn)	mg/kg	< 15	ei määr.	ei määr.
Pii (Si)	g/kg	17,0	0,3	0,4
Sulfaatti, SO ₄ ⁼	g/kg	0,8		
Karbonaatti, CO ₃ ⁼	g/kg	12,1		

Sopimus 16A0913/S154
Suomen Soodakatilayhdistys
 Antti Tikkanen

Analyytitulokset on laskettu abs. kuivaa näytettä kohden.

		UPM/Kaukas Bioliete selkeyttimestä 27.5.19 S19-16761	UPM/Kaukas	UPM/Kaukas
		Liete	Laihamustalipeä	Polttolipeä
Kuiva-aine (wt-%)	%	3,9	18,0	77,60
Kuiva-aineen kalorim. lämpöarvo (HHV)	MJ/kg	11,64		
Kuiva-aineen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	9,76		
Saapumistilaisen näytteen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	-1,97		
Tuhka 815 °C	%	16,0		
Natrium (Na)	g/kg	15,3	200	207
Hiili (C)	%	46,7		
Vety (H)	%	5,3		
Typpi (N)	%	4,5		
Rikki (S)	g/kg	23,0	50,1	59,3
Kalium (K)	g/kg	0,04	17,5	25,8
Kloori (Cl)	g/kg	7,9	2,1	3,3
Happi (O)	%	33,2		
Alumiini (Al)	g/kg	4,8	0,07	0,07
Sinkki (Zn)	g/kg	0,6	ei hav.	ei hav.
Lyijy (Pb)	mg/kg	14	ei hav.	0,02
Kalsium (Ca)	g/kg	26,5	0,2	0,4
Magnesium (Mg)	g/kg	6,3	0,1	0,2
Mangaani (Mn)	g/kg	6,2	0,06	0,07
Fosfori (P)	g/kg	3,9	0,07	0,1
Rauta (Fe)	g/kg	4,0	0,02	0,02
Tina (Sn)	mg/kg	< 15	ei määr.	ei määr.
Pii (Si)	g/kg	10,5	0,8	0,4
Sulfaatti, SO ₄ ⁼	g/kg	0,8		
Karbonaatti, CO ₃ ⁼	g/kg	16,0		

Sopimus 16A0913/S154
Suomen Soodakatilayhdistys
Antti Tikkanen

Analyytitulokset on laskettu abs. kuivaa näytettä kohden.

		Metsä Fibra/Kemi Bioliete (lingottu) 2.7.19 S19-16996	Metsä Fibra/Kemi	Metsä Fibra/Kemi
		Liete	Laihamustalipeä	Polttolipeä
Kuiva-aine (wt-%)	%	9,4	16,00	77,5
Kuiva-aineen kalorim. lämpöarvo (HHV)	MJ/kg	16,36		
Kuiva-aineen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	14,58		
Saapumistilaisen näytteen teholl. lämpöarvo (LHV)	MJ/kg	-0,84		
Tuhka 815 °C	%	17,0		
Natrium (Na)	g/kg	4,0	19,6	206
Hiili (C)	%	45,8		
Vety (H)	%	6,0		
Typpi (N)	%	5,8		
Rikki (S)	g/kg	14,7	59,5	85,2
Kalium (K)	g/kg	ei hav	10,6	14,5
Kloori (Cl)	g/kg	4,5	0,7	0,9
Happi (O)	%	33,7		
Alumiini (Al)	g/kg	7,0	0,2	0,3
Sinkki (Zn)	g/kg	0,8	0,01	0,02
Lyijy (Pb)	mg/kg	16	ei hav.	0,01
Kalsium (Ca)	g/kg	13,4	0,1	0,2
Magnesium (Mg)	g/kg	4,6	0,06	0,2
Mangaani (Mn)	g/kg	8,9	0,04	0,08
Fosfori (P)	g/kg	6,6	0,08	0,1
Rauta (Fe)	g/kg	6,9	0,01	0,04
Tina (Sn)	mg/kg	< 15	ei määr.	ei määr.
Pii (Si)	g/kg	18,1	0,3	0,5
Sulfaatti, SO ₄ ⁼	g/kg	1,3		
Karbonaatti,CO ₃ ⁼	g/kg	10,5		

**YTR: Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for
predicting NO_x emission formation in recovery boilers
ÅA – loppuraportti 28.08.2019**



Evaluation of three different gas phase chemistry mechanisms for predicting NO_x emission formation in recovery boilers

Report 28.8.2019

Markus Engblom



Current situation

- Simulations using three (ÅA, GRI2.1, GRI3.0) different detailed chemistry mechanism done
- Simulation using (ÅA) skeletal mechanism done
- Simulation of 2-step mechanism done
 - Dependence of $\text{NH}_3 + \text{O}_2$ reaction on O_2 concentration implemented as user-supplemental programming
 - Results show considerable differences to simulations using detailed chemistry. Currently seems that 2-step chemistry implementation is correct, but some further checking would be good in order to have better confidence in excluding implementation error



Motivation and Objective

- CFD modeling can offer insight and deeper understanding of recovery boiler in-furnace combustion processes, including NO_x emission formation
- Obtain better understanding about how boiler NO_x predictions depend on chemistry mechanism
 - Benefits, suitability, accuracy, limitations,...
 - How well does 2-step chemistry describe RB NO_x chemistry, or should a more detailed chemistry mechanism be used instead?
- Simulations using
 - Detailed chemistry
 - Skeletal
 - Global (2 reactions)



CFD and chemistry mechanism type

■ Simplified / global / 2-step

- E.g. CH₄ oxidation (4 steps) Jones-Lindstedt and 2-step N-chemistry
- Using main species, e.g. CH₄, CO, CO₂, H₂, H₂O, O₂, NH₃, NO, N₂
- **Reasonable calculation times and stability due to not including radicals**

■ Detailed and skeletal

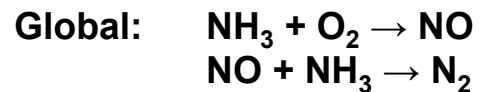
- Elementary reactions, including radicals
- A skeletal mechanism is usually a sub-set of reactions from the detailed one, with some reactions and species removed
- Traditionally calculations using special software and using ideal reactors (plug flow, perfectly-stirred reactor, ...)
- Today technically possible to include detailed chemistry in CFD software; calculation time is increased, but **main limitation is solution instability due to presence of radicals**

.....

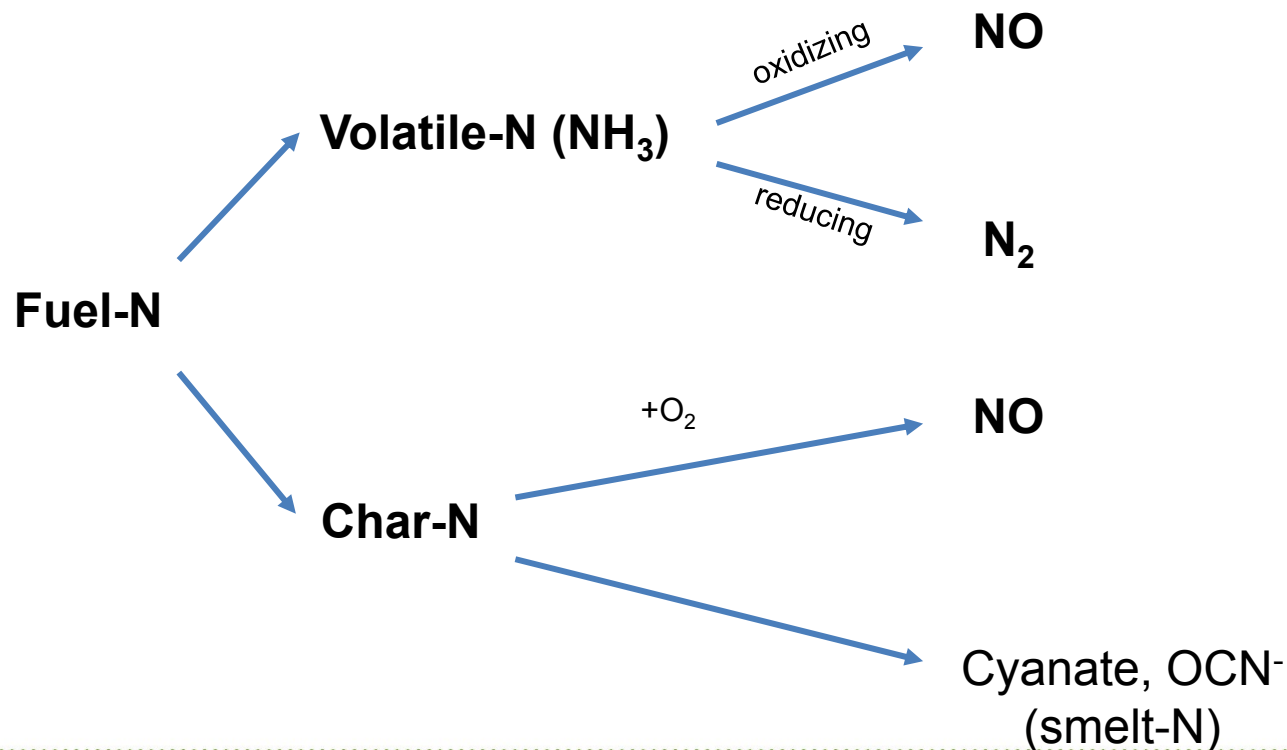


Black liquor fuel-N chemistry relevant for present work

This description of gas (volatiles) and in general solid fuel (including BL) nitrogen chemistry has been the basis for the description of chemistry overall using two reactions:

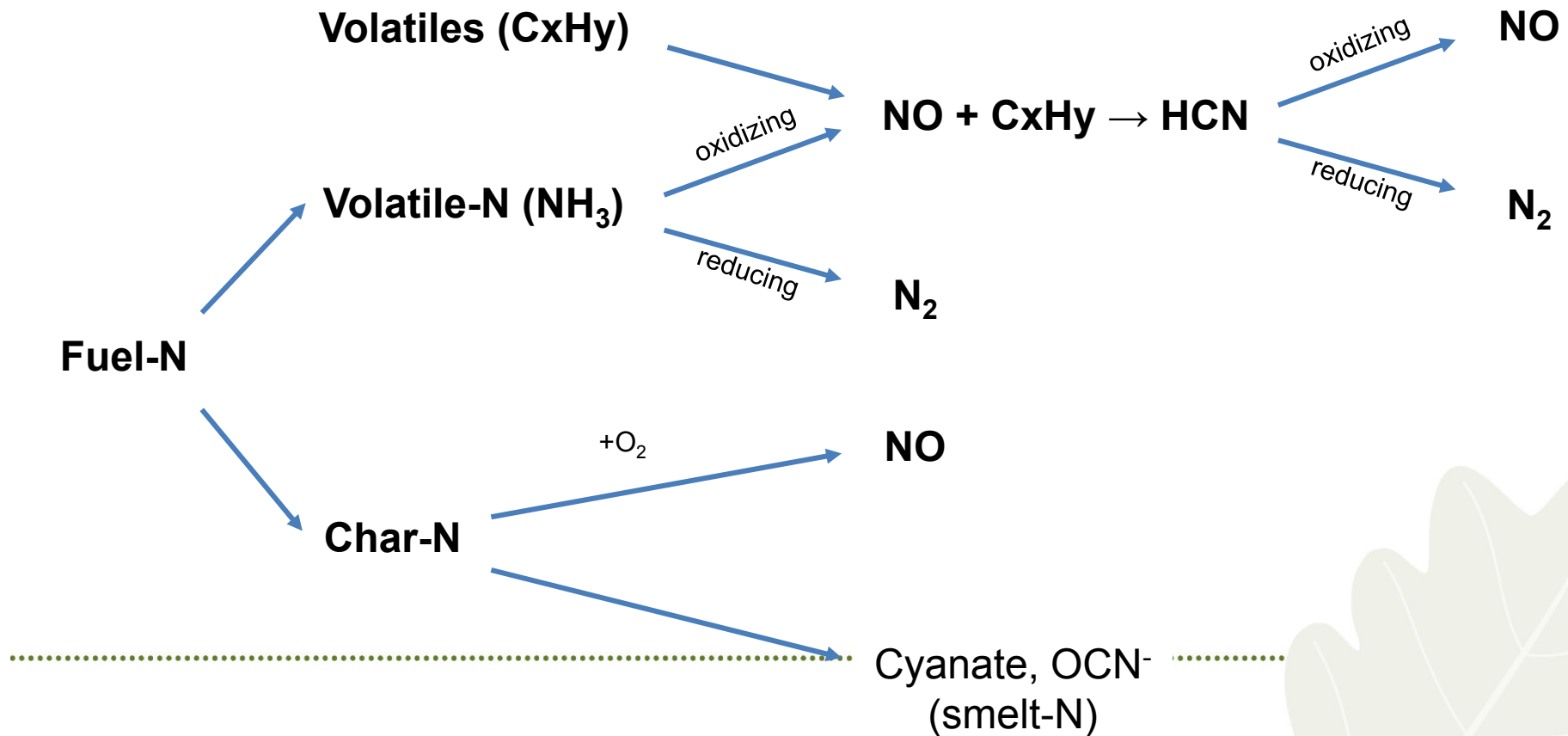


Skeletal: elementary reactions
describing NH_3/NO chemistry



Black liquor fuel-N chemistry relevant for present work

Boiler measurements (2009) and detailed chemistry calculations (present work) show that
NO-reburning takes place in recovery boilers
→ **important to include NO-reburning in modeling**



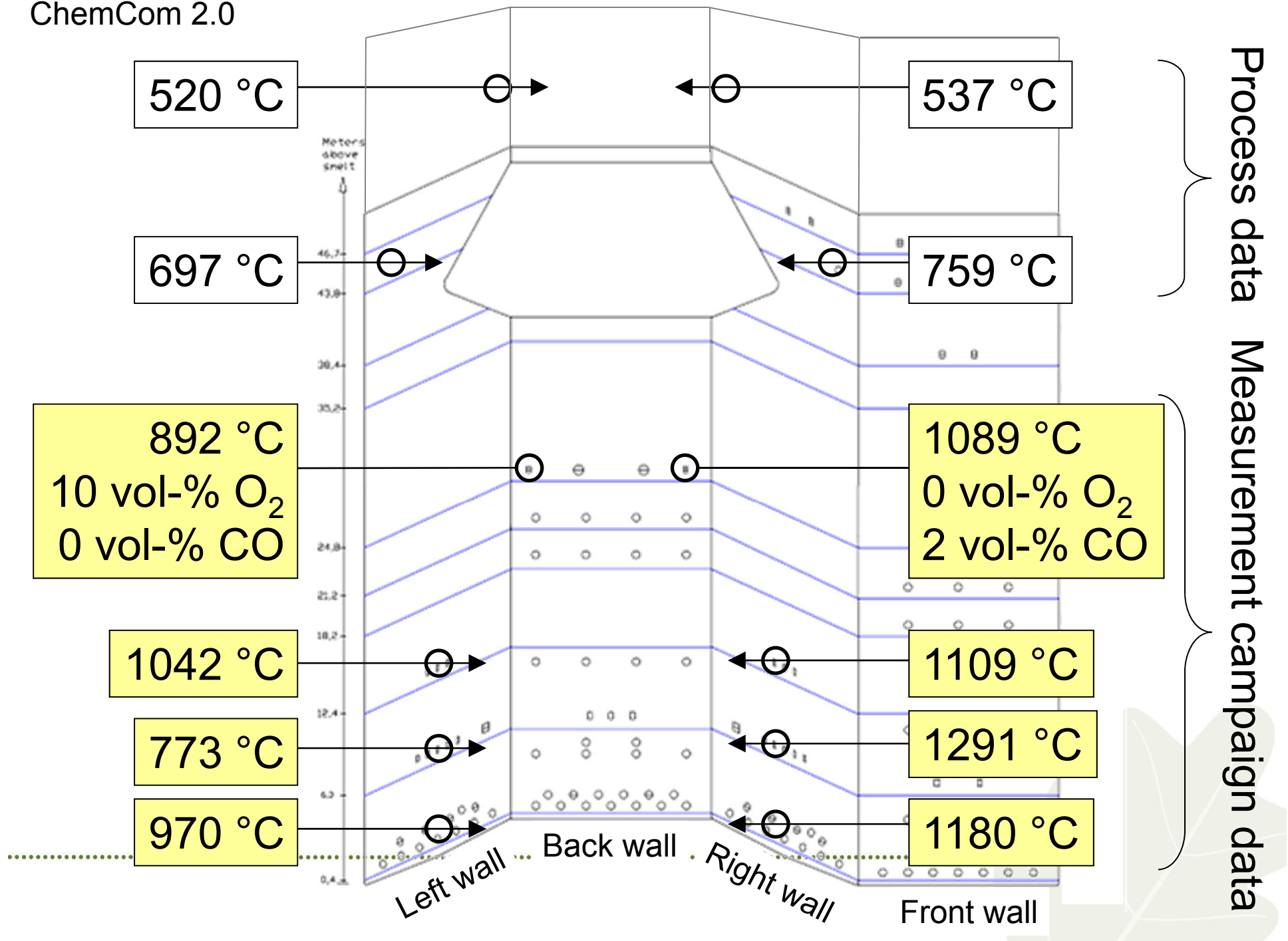
.....



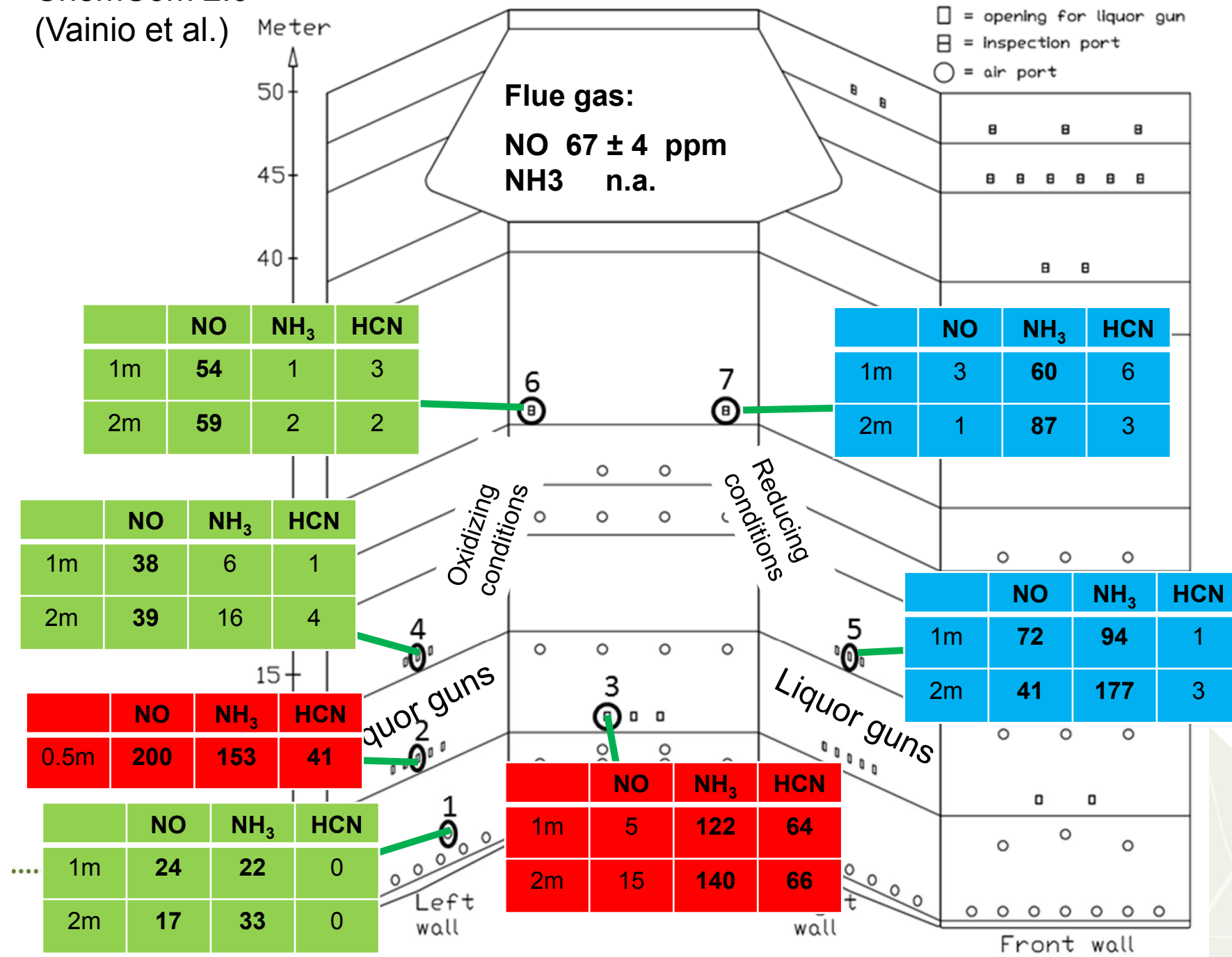
Wisaforest case

- ChemCom 2.0 measurement campaign (2009)
- 70% MCR
- In-furnace temperatures and gas concentrations
- Asymmetric

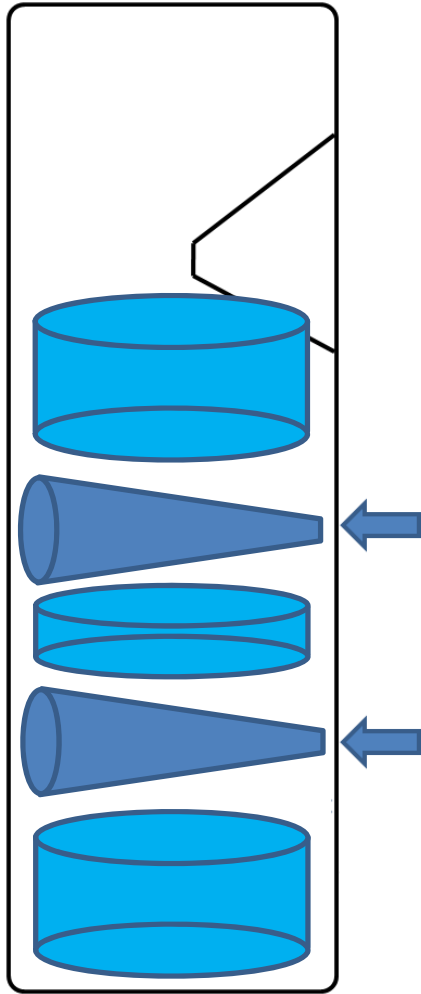




ChemCom 2.0
(Vainio et al.)



"Jet-NOx" model

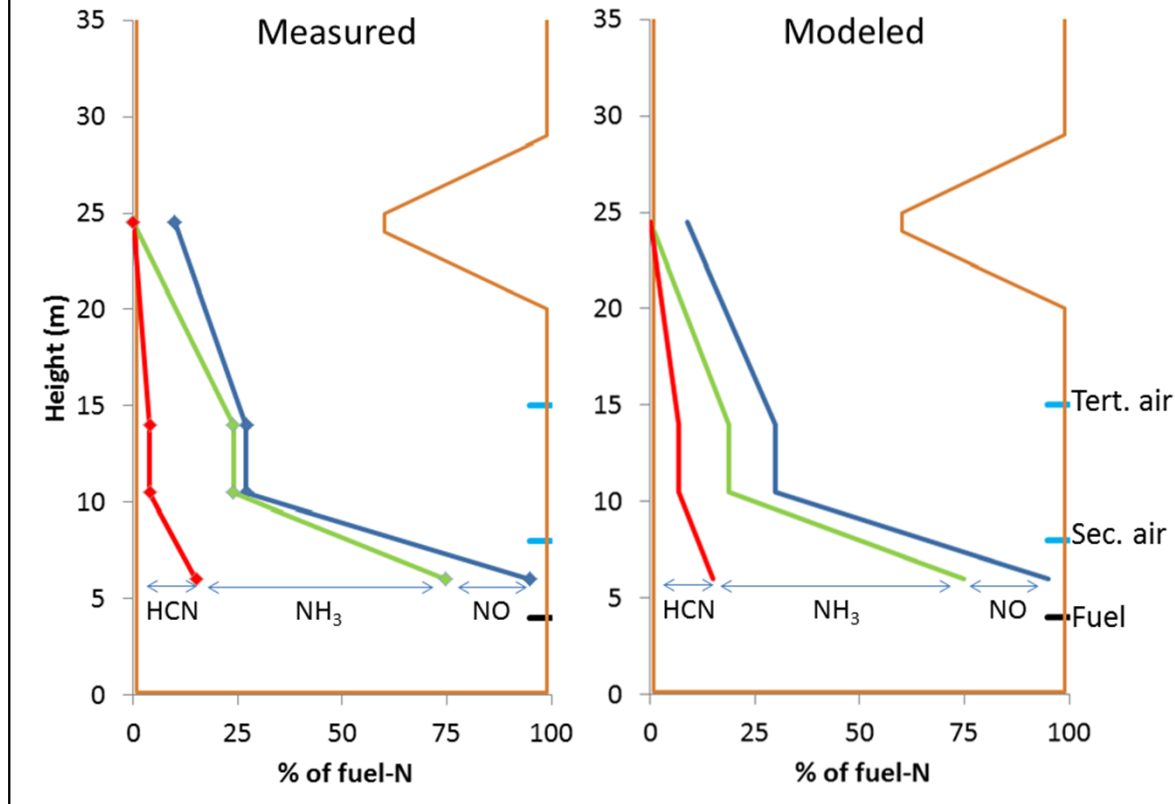


- Simplified fluid dynamics
 - Furnace sections and air jets
- Detailed kinetics
 - ÅA mechanism
 - CHEMKIN reactor network
 - "Zwietering" reactors

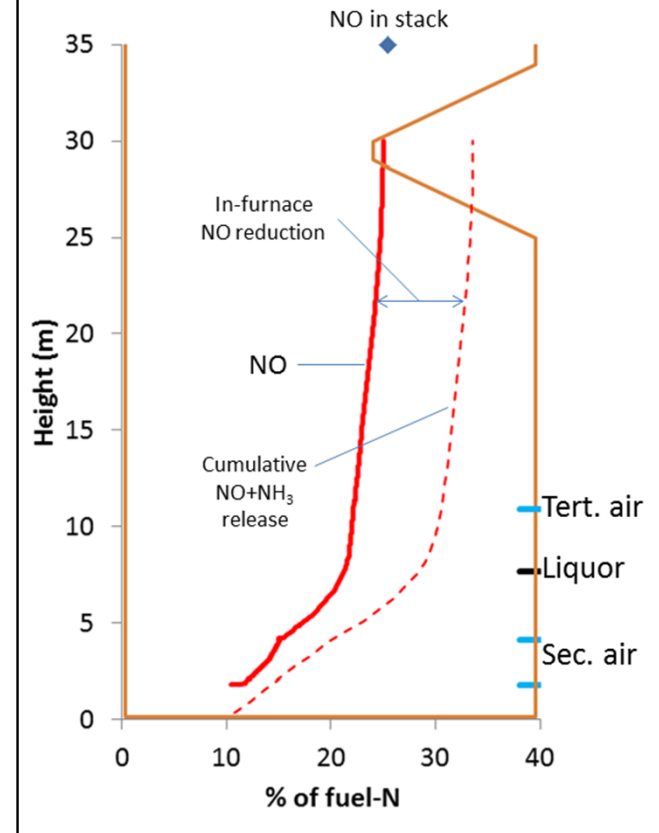


"Jet-NOx" prediction examples

Bubbling Fluidized Bed boiler



Kraft recovery boiler

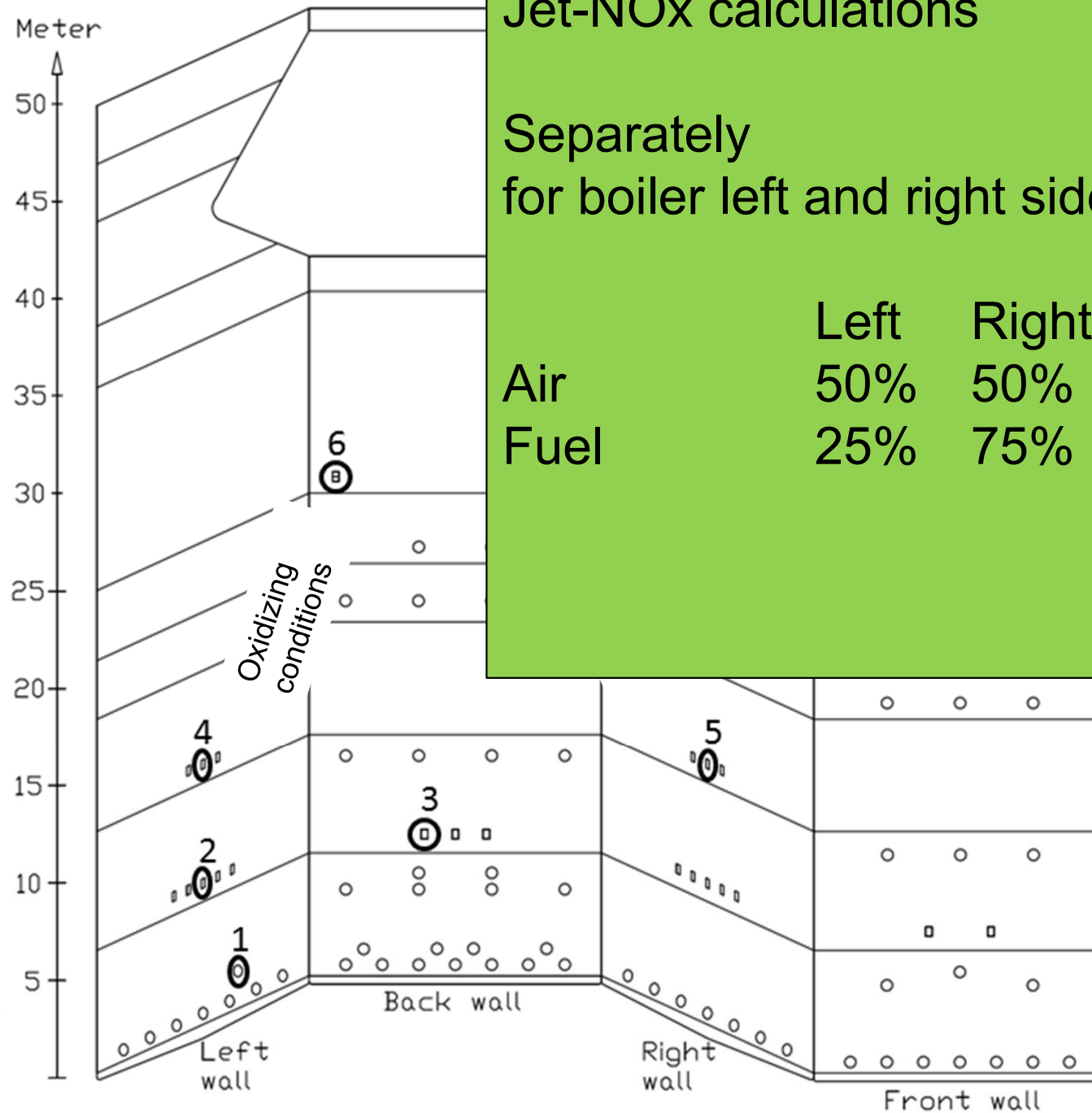


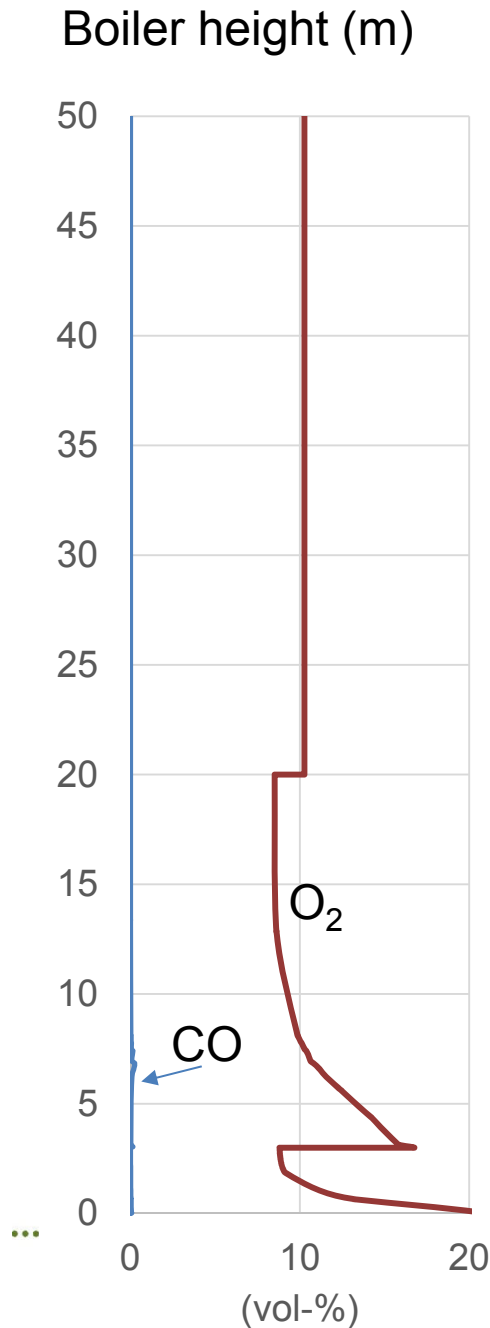
Wisaforest Jet-NOx



Separately
for boiler left and right side

	Left	Right
Air	50%	50%
Fuel	25%	75%





520 °C

697 °C

892 °C
10 vol-% O₂
0 vol-% CO

1042 °C

773 °C

970 °C

Left wall

Back wall

Right wall

Front wall

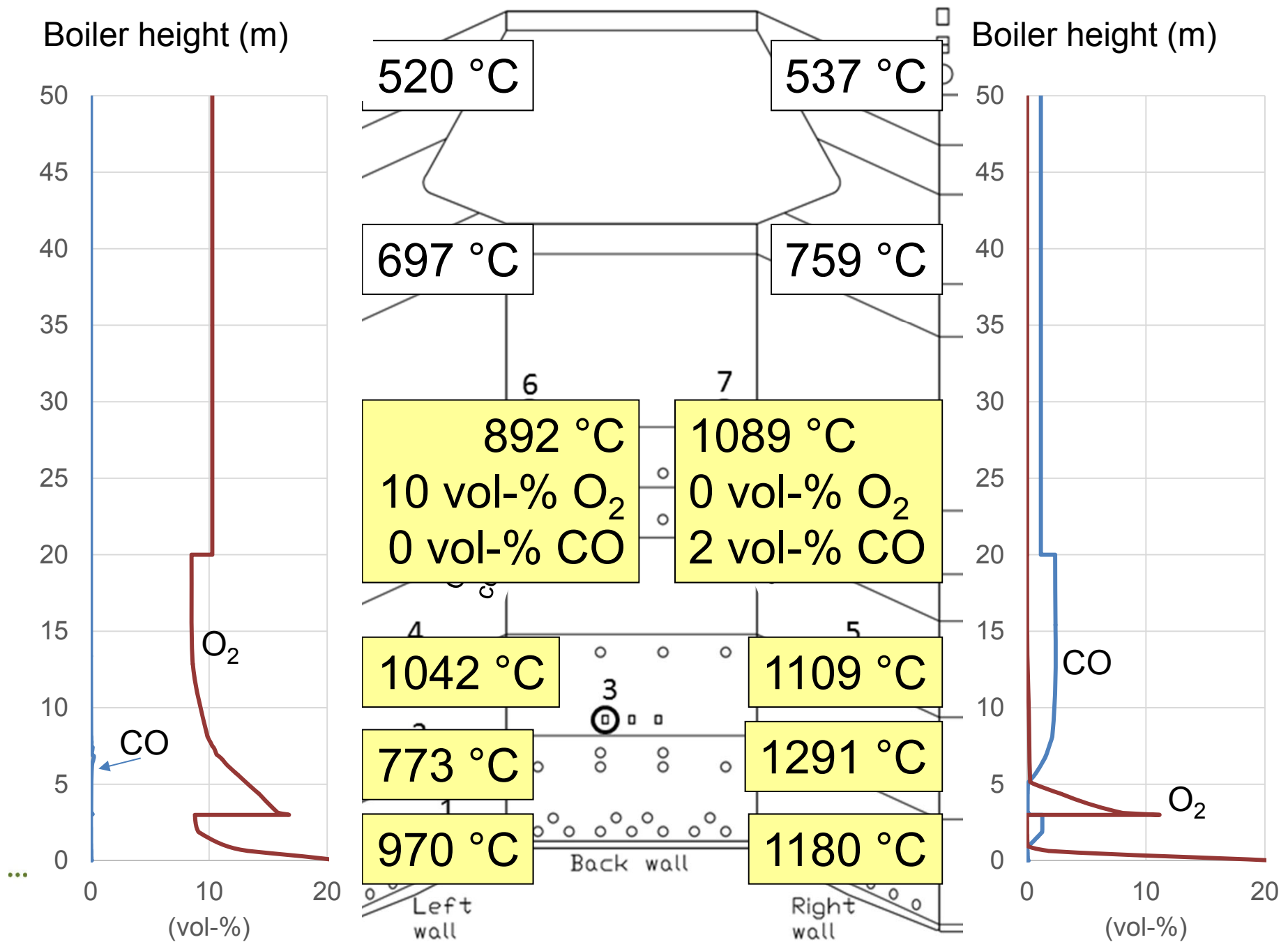
Jet-NOx calculation

Separately
for boiler left and right side

	Left	Right
Air	50%	50%
Fuel	25%	75%

Temperature profile based on
exp data

Fuel release profiles
from CFD calculation



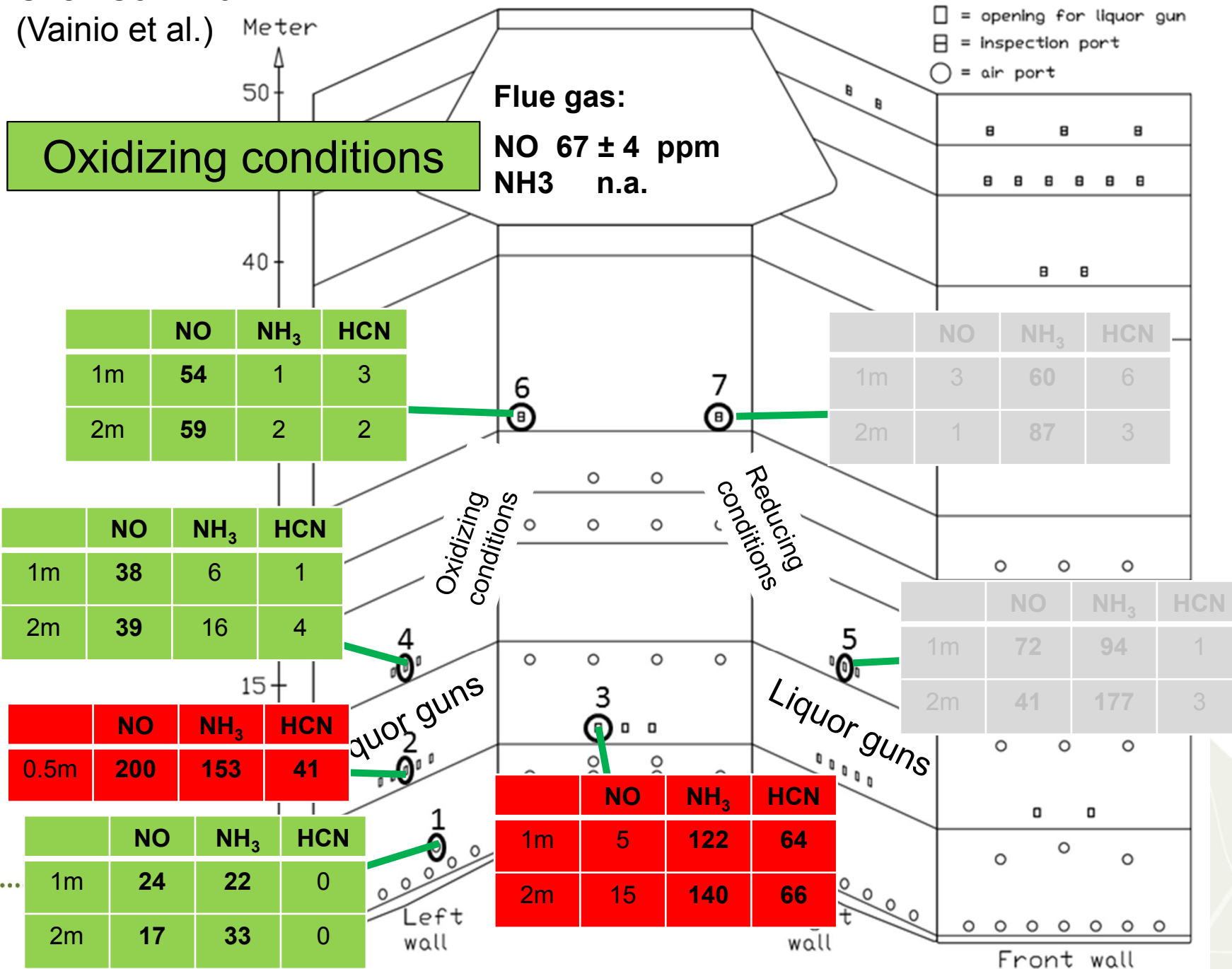
Wisaforest Jet-NOx

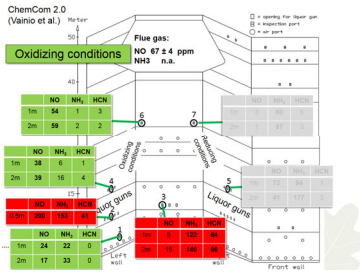
Results using ÅA detailed chemistry mechanism



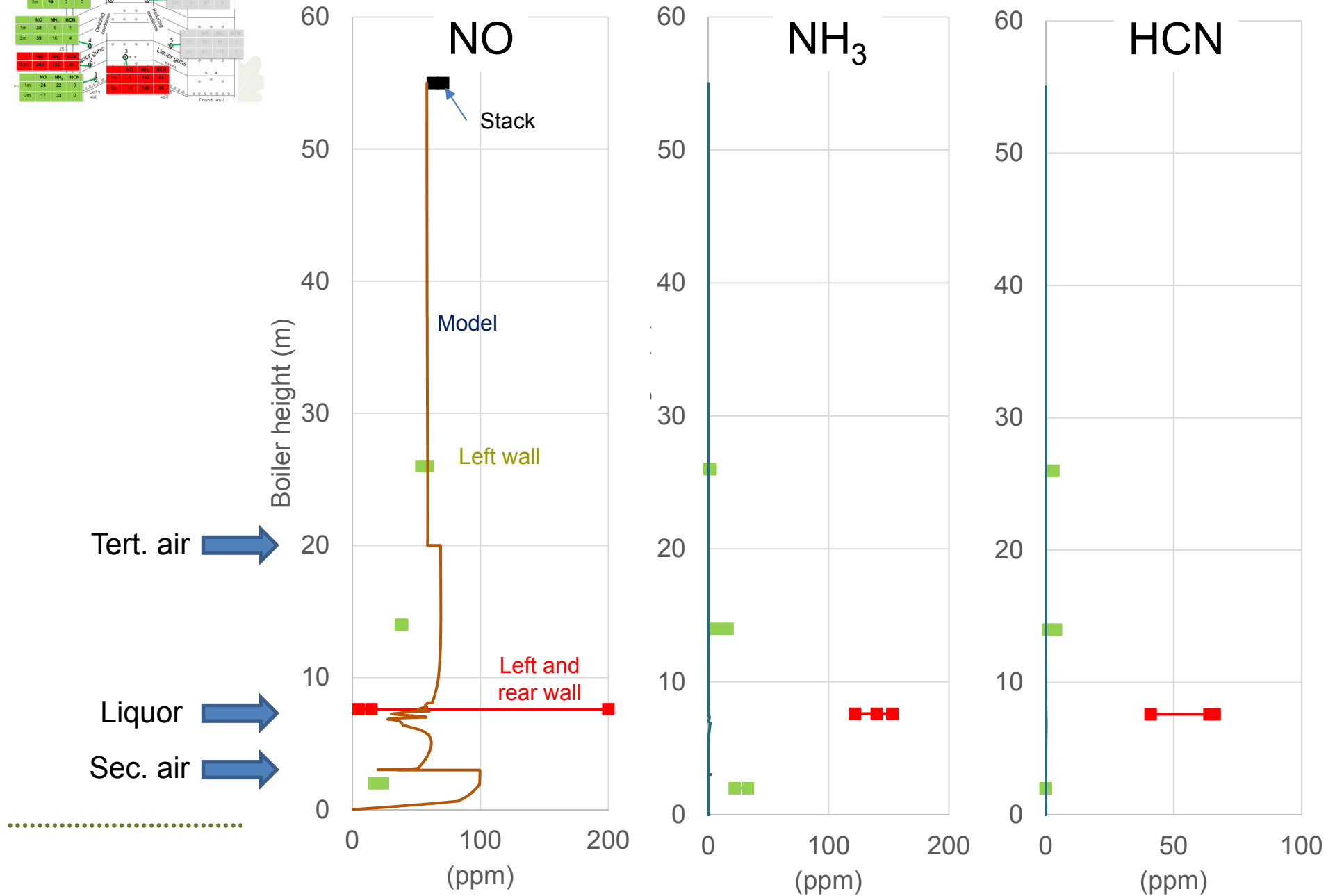
ChemCom 2.0
(Vainio et al.)

□ = opening for liquor gun
 ■ = inspection port
 ○ = air port

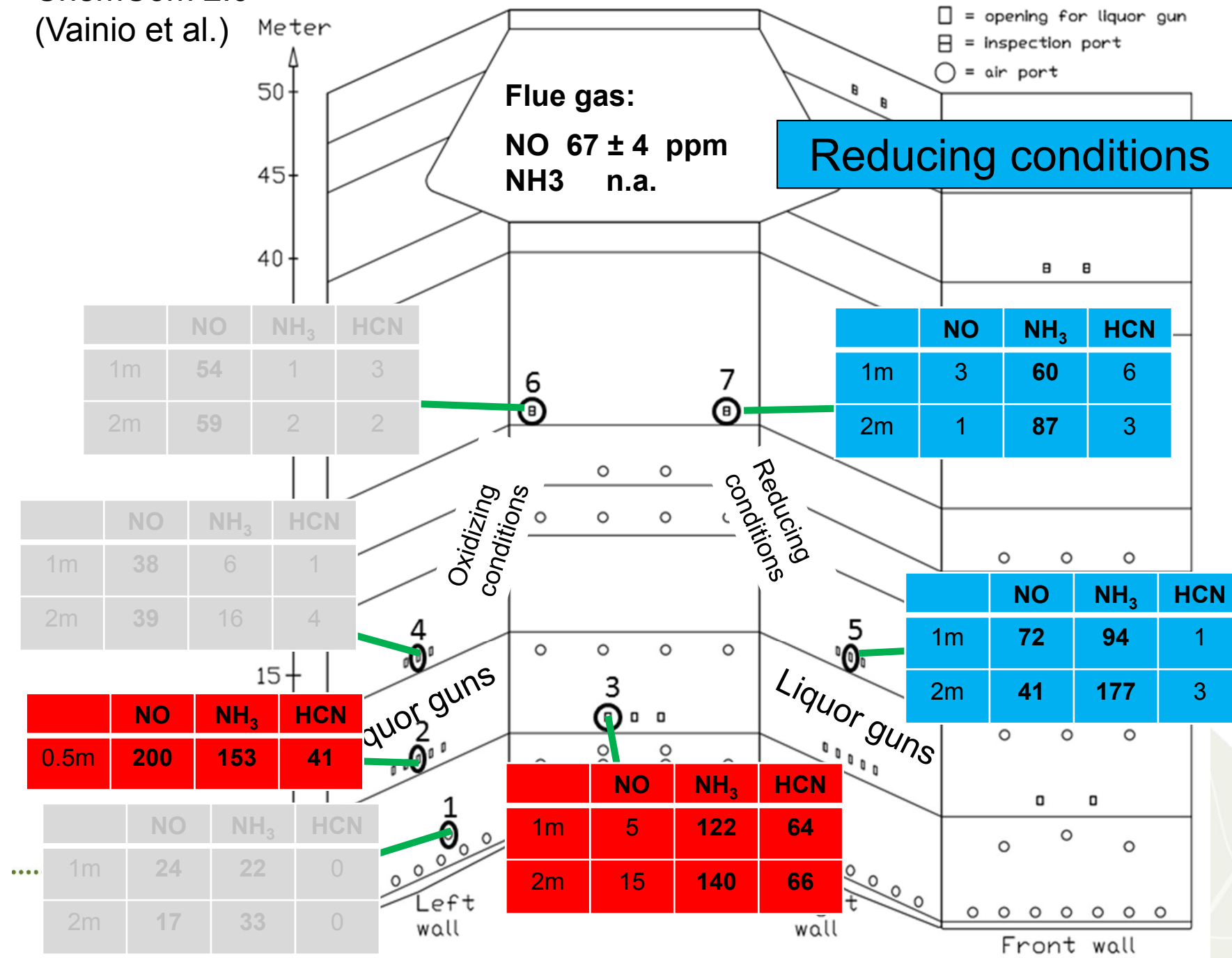




Modeled boiler left side - Oxidizing conditions



ChemCom 2.0
(Vainio et al.)



To note

- Jet-NO_x simulations are for boiler left and right side respectively and on average
- Local (high/low) values of NO, NH₃, and HCN will not be captured. This should be taken into consideration when addressing model validity
- While chemistry mechanisms should be evaluated by how well they describe the NO_x formation chemistry, i.e. they should reproduce the correct trends, including ideally correct/reasonable final NO_x, ***the main focus in this work is on the similarities/differences between mechanisms.***
Of particular interest for CFD modeling is if/how much predictions differ when using detailed vs simplified chemistry

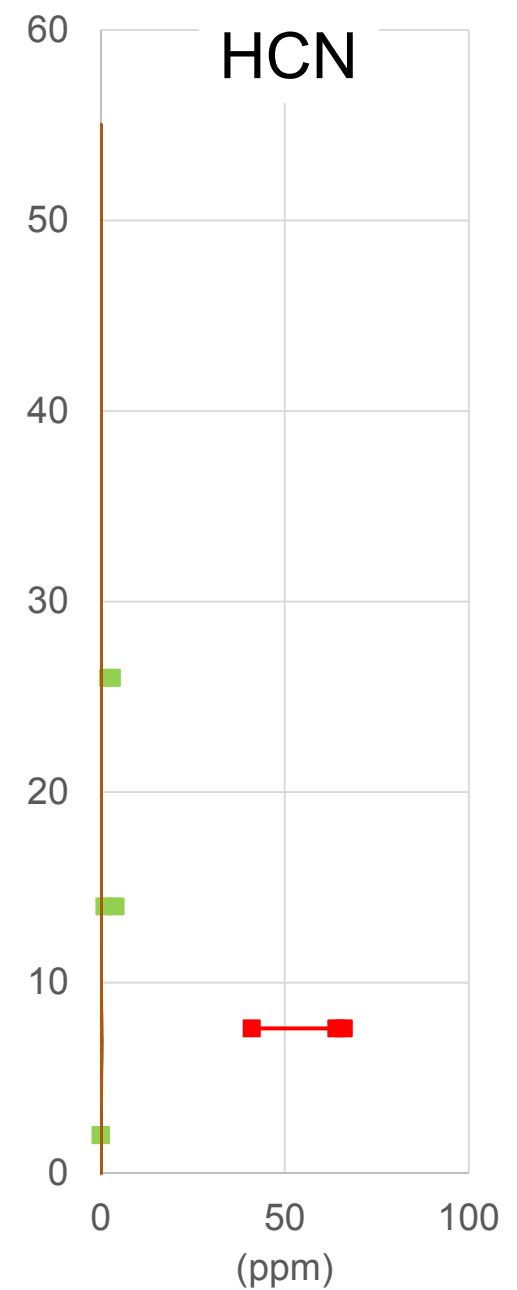
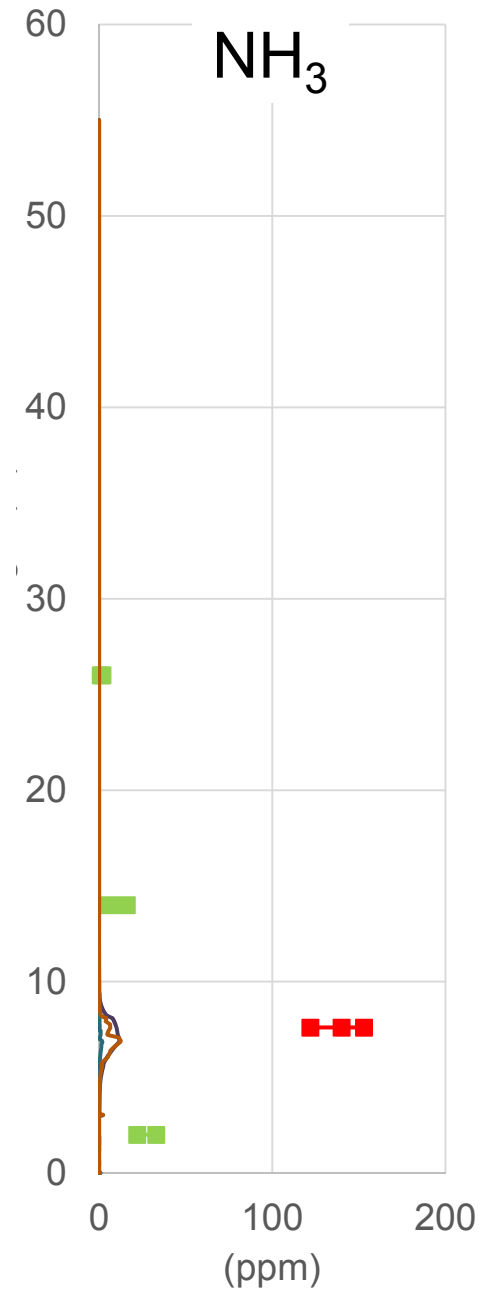
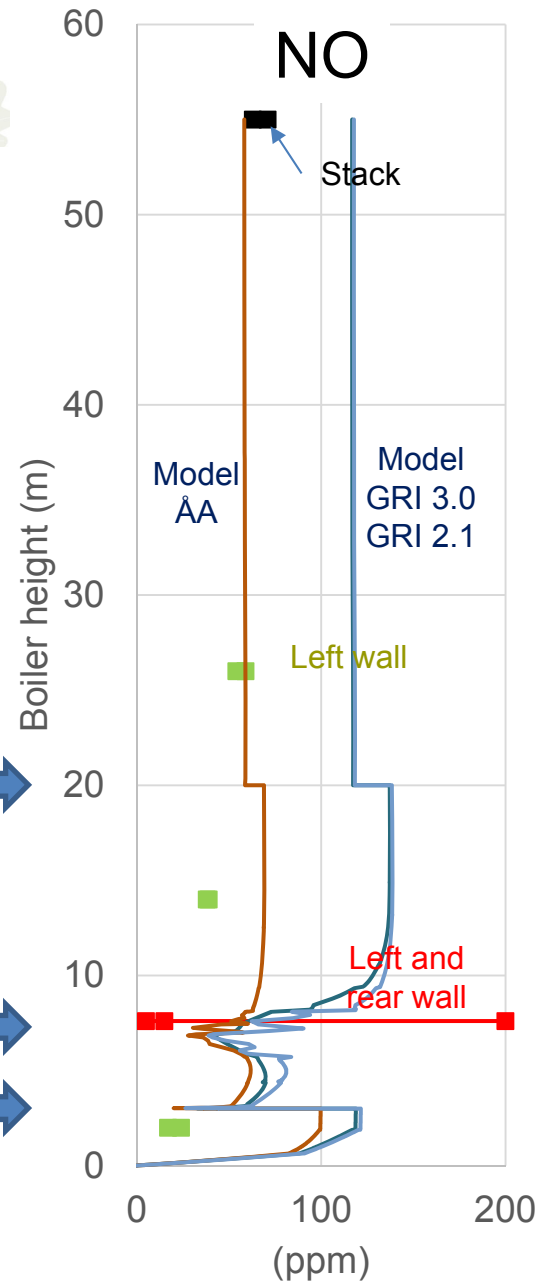
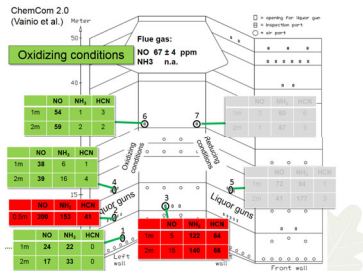


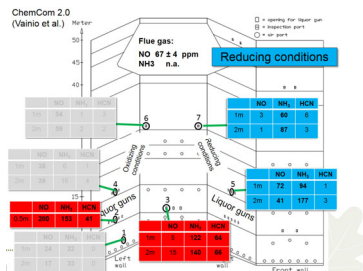
Wiseforest Jet-NOx

Results
using three detailed chemistry
mechanisms
ÅA, GRI 3.0, GRI 2.1

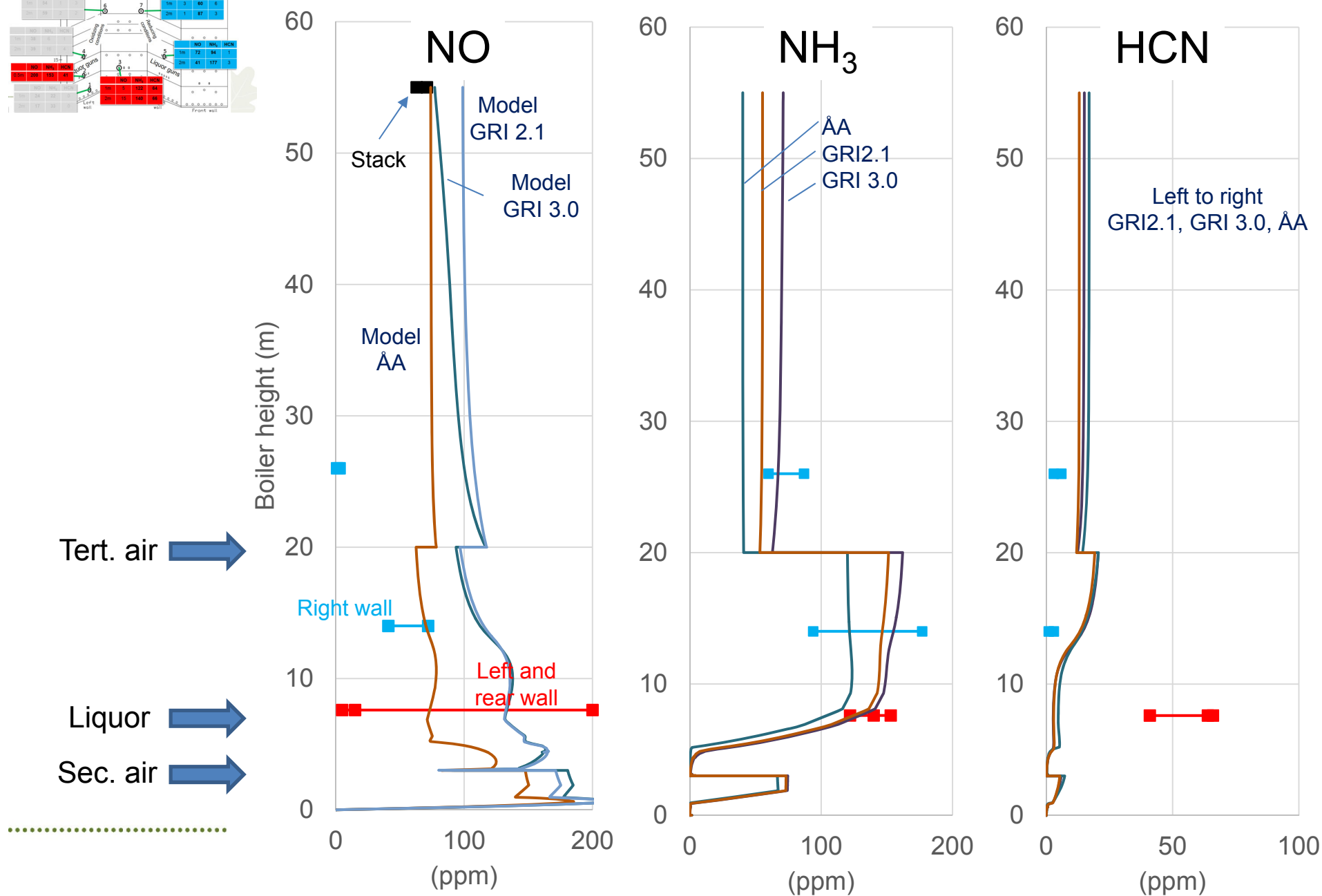


Modeled boiler left side - Oxidizing conditions





Modeled boiler right side - Reducing conditions



Detailed mechanisms - conclusions

- In general GRI 2.1 and GRI 3.0 predict higher NO than ÅA mechanism
 - ÅA developed for fuel-nitrogen chemistry, whereas GRI mechanisms are known to predict higher NO
 - GRI 3.0 reducing conditions, upper furnace NO chemistry/profile needs to be investigated further
- Some differences in NH_3 profiles
- HCN profiles relatively similar



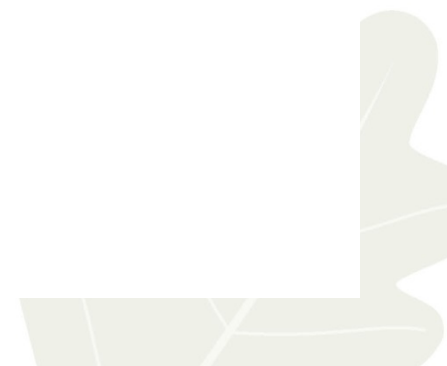
Wisaforest Jet-NOx

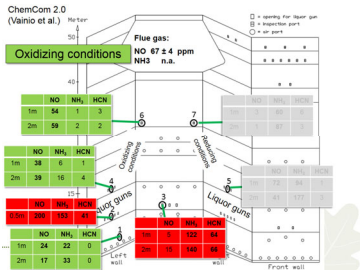
ÅA detailed chemistry vs ÅA skeletal



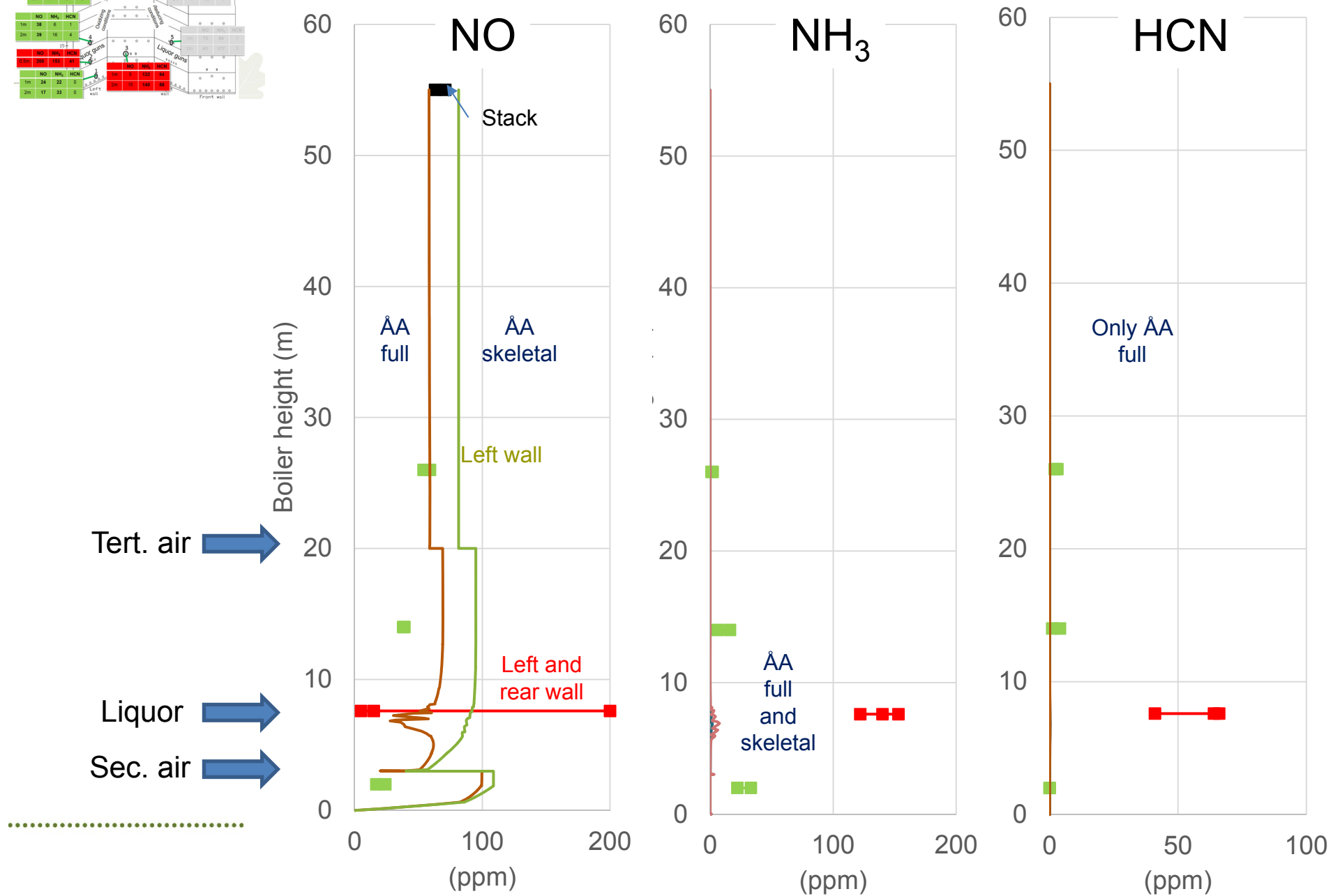
ÅA skeletal mechanism

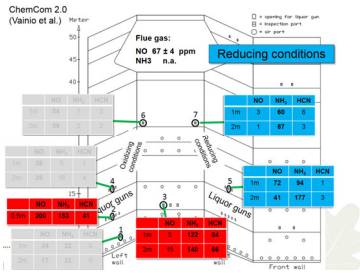
- Based on the full detailed mechanism, with HCN chemistry removed
 - In skeletal mechanism 32 reactions describing N chemistry
 - Elemental reactions, include radical species
- The skeletal mechanism was originally developed with the objective to describe NH_3 -NO chemistry
 - This is in-line with the general idea that NH_3 reacts in different proportions to NO and N_2 , depending on conditions "oxidizing" vs "reducing". This same idea is used in global (2-step) NH_3 -NO chemistry, but there using only the two reactions



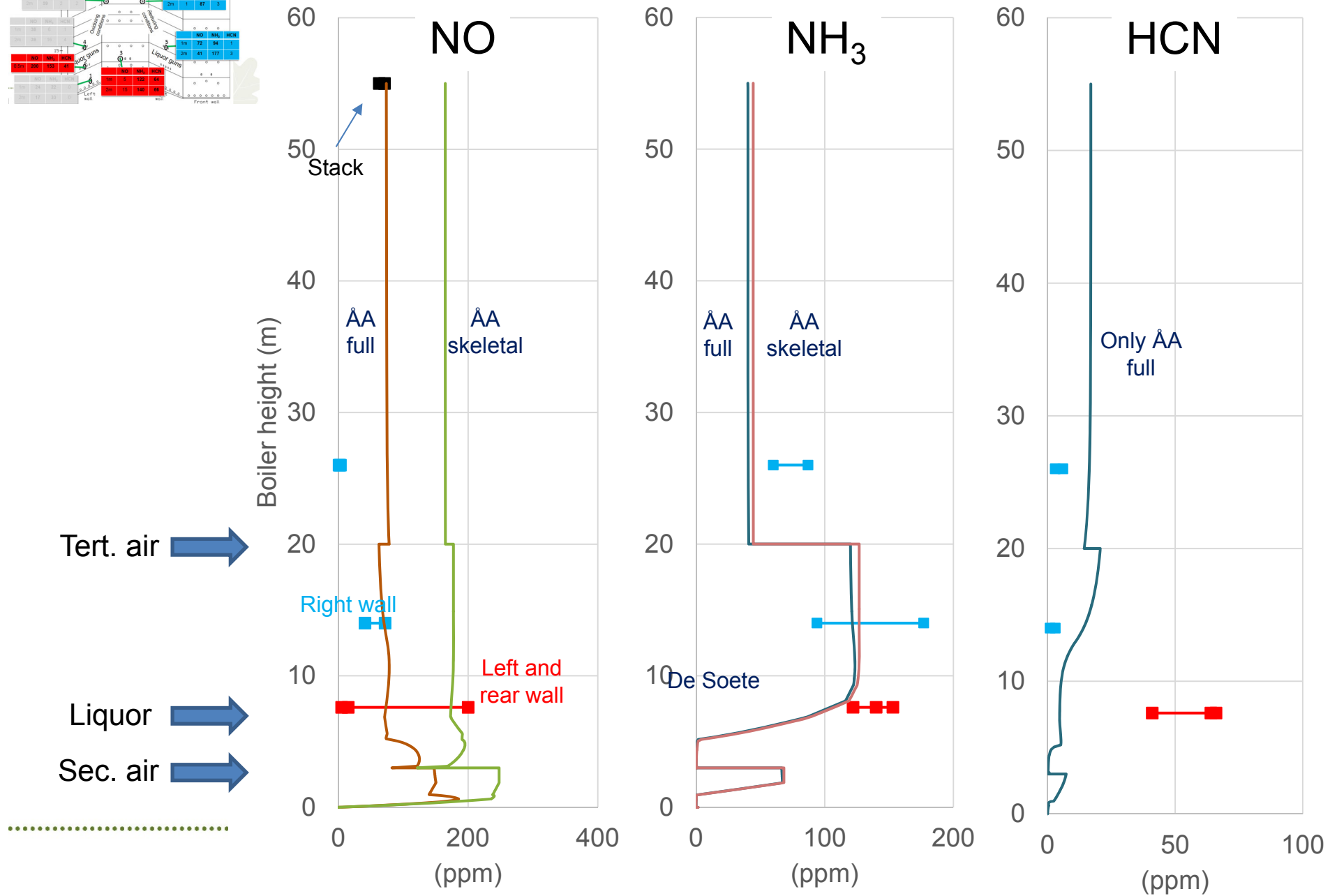


Modeled boiler left side - Oxidizing conditions



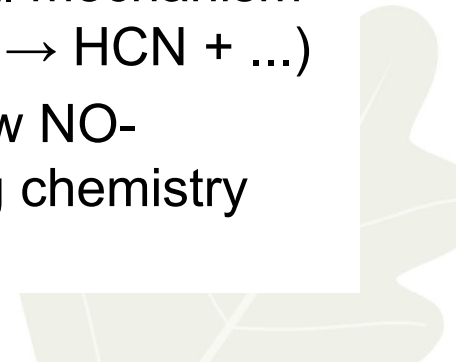


Modeled boiler right side - Reducing conditions



ÅA skeletal mechanism conclusions

- The skeletal mechanism predicts very well the trends and levels of NH_3
 - Practically zero NH_3 in oxidizing conditions (boiler left side)
 - Considerable NH_3 concentration in reducing conditions (boiler right side)
- NO is overpredicted
 - The difference to full mechanism is greater on the right (reducing) boiler side, where skeletal predicted NO is twice the NO predicted by full mechanism
 - This overprediction of NO is in-line with the skeletal mechanism not including NO-reburning chemistry ($\text{NO} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{HCN} + \dots$)
 - The full mechanism and boiler measurements show NO-reburning to take place, and omitting NO-reburning chemistry affects predicted NO level



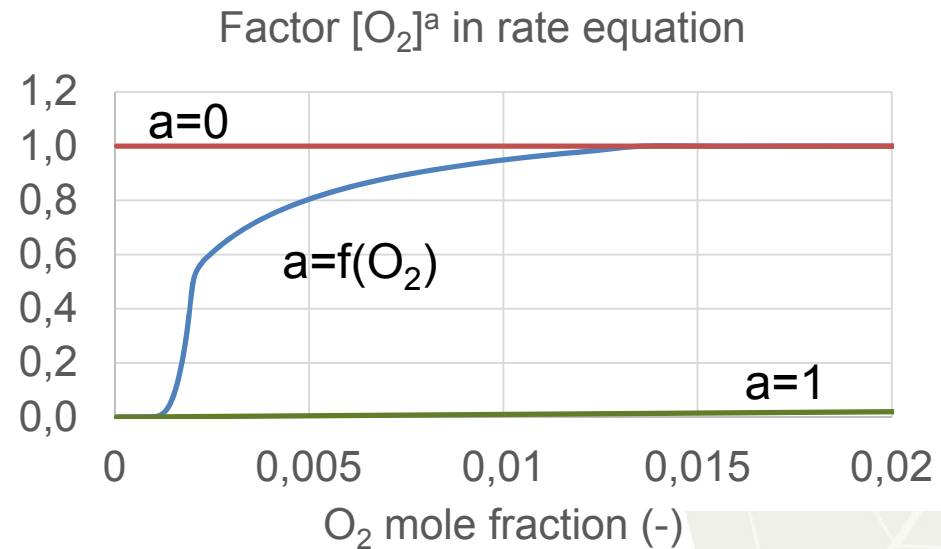
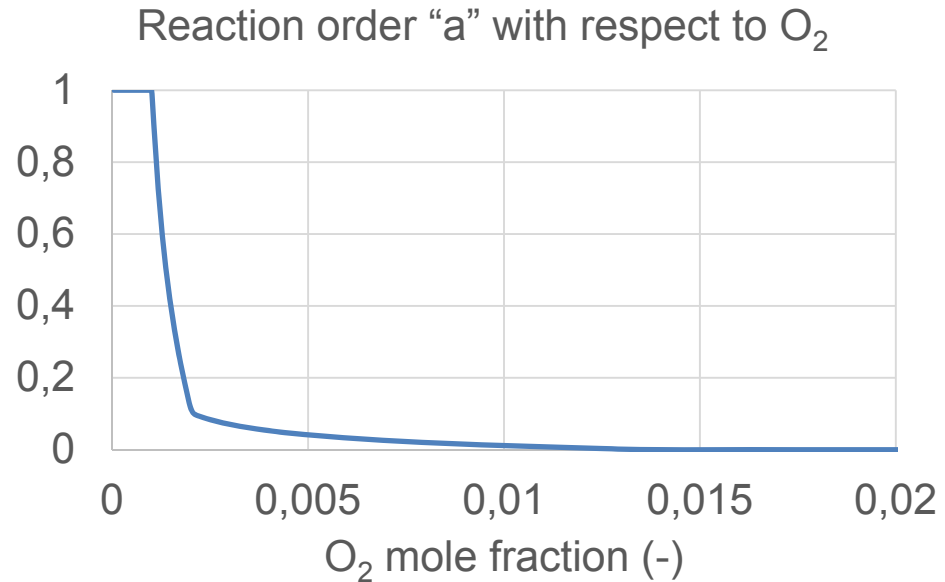
Wisaforest Jet-NOx

ÅA detailed chemistry vs 2-step



De Soete 2-step chemistry

- $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}$
 - $R = k [\text{NH}_3]^1 [\text{O}_2]^a$,
 $a=f(\text{O}_2)$
- $\text{NO} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2$
 - $R = k [\text{NO}] [\text{NH}_3]$



ChemCom 2.0
(Valinco et al.)

Flue gas:
NO 67.4 ppm
NHS n.a.

Oxidizing conditions

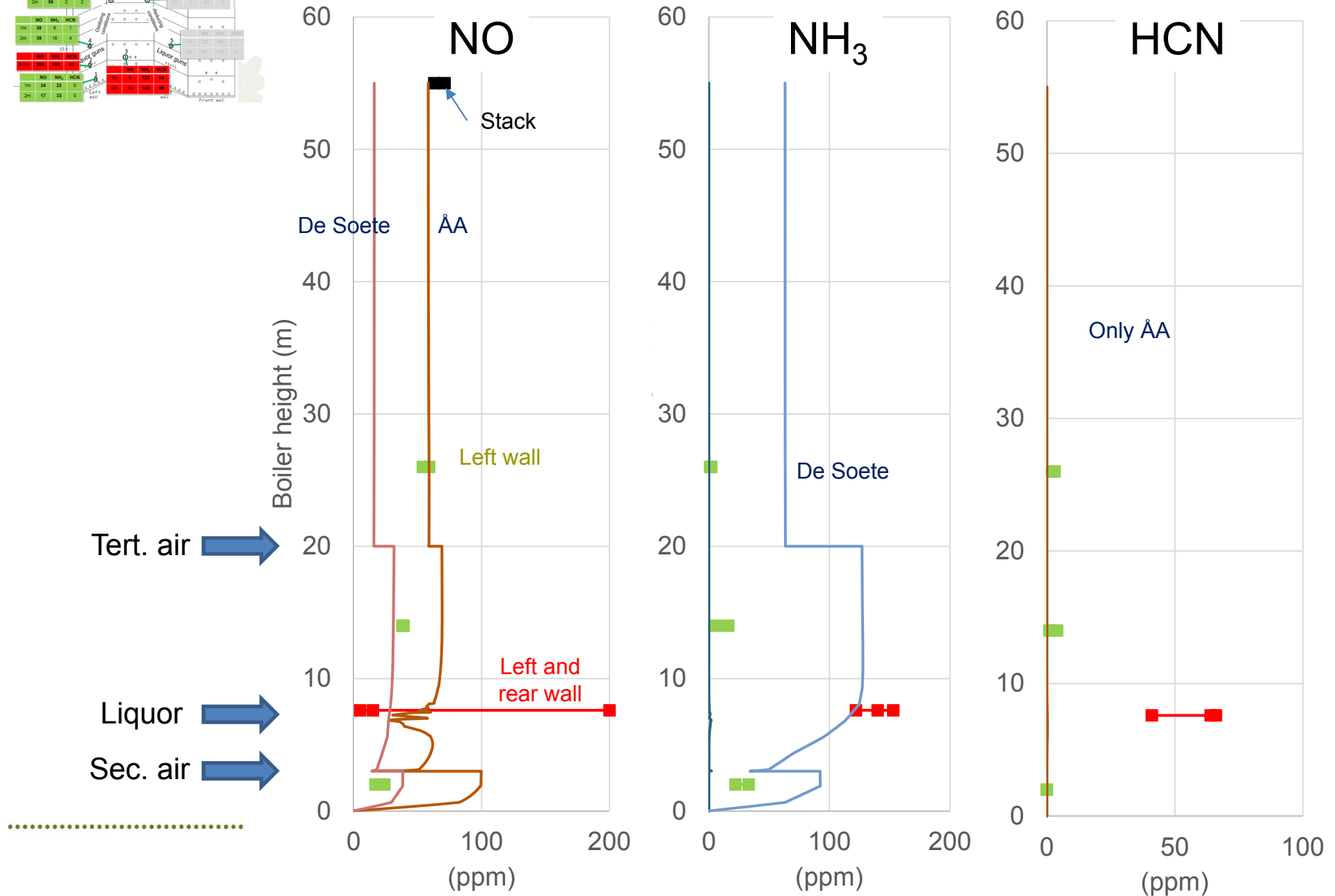
Gasification

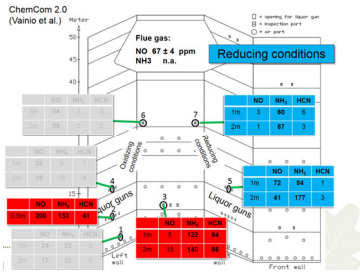
Slurries

Slurries

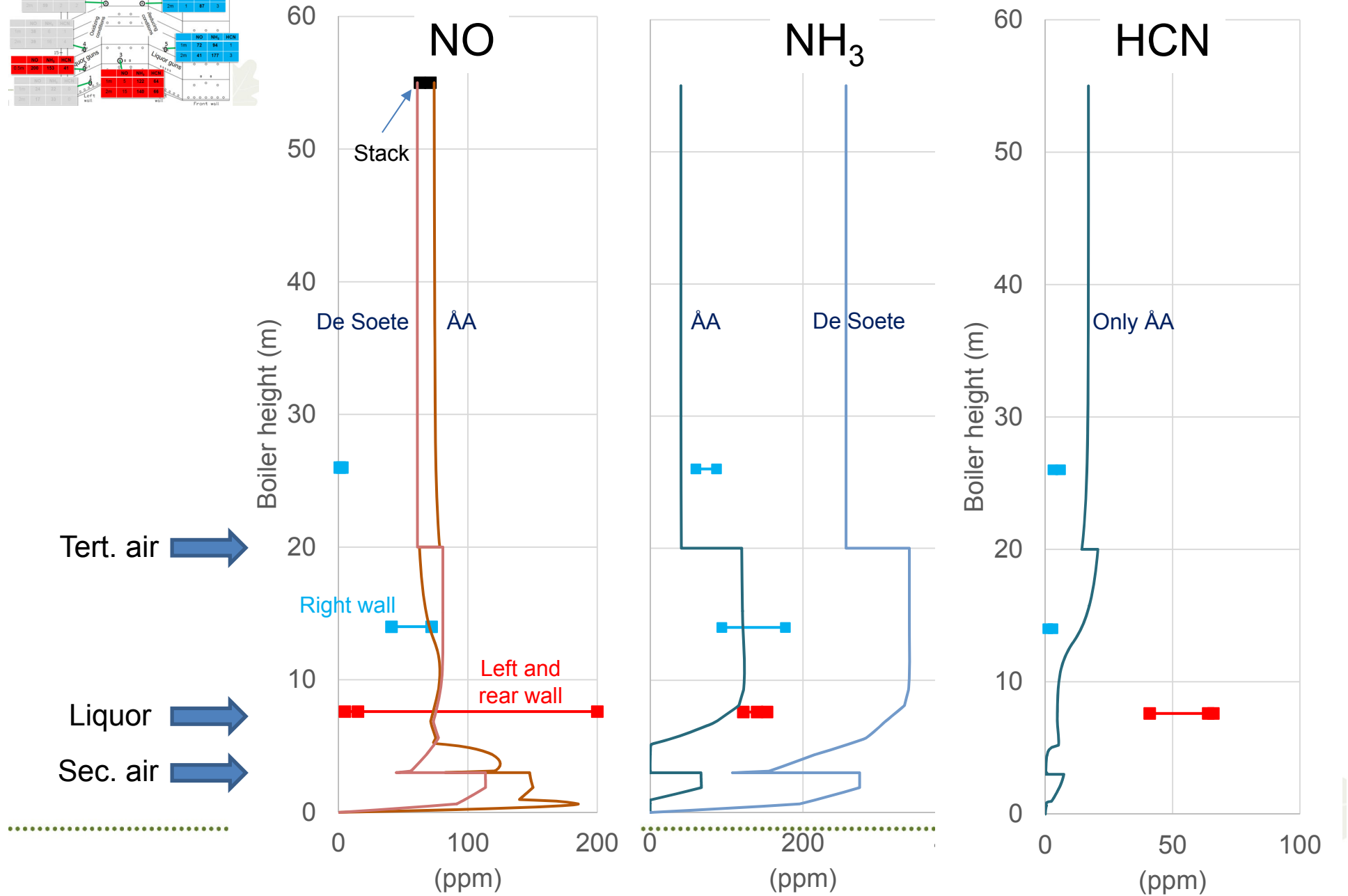
Liquor guns

0 100 feet



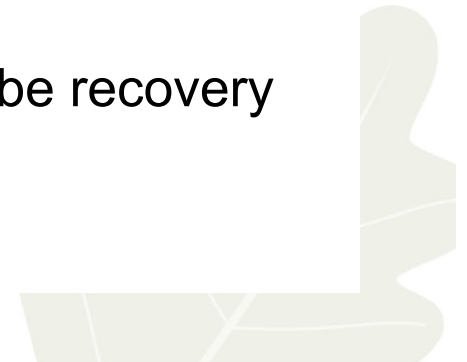


Modeled boiler right side - Reducing conditions



De Soete 2-step chemistry conclusions

- Reactions are very slow compared to full mechanism; this results in
 - Oxidizing boiler side: low NO and high NH_3 (which is unreacted)
 - Reducing boiler side: NO similar to NO by detailed mechanism, but reason is the too high NH_3 (unreacted) compared to detailed mechanism
- The discrepancy between 2-step and detailed mechanism indicates that
 - Either there is a mistake in the implementation
 - Or the 2-step mechanism does not correctly describe recovery boiler N chemistry

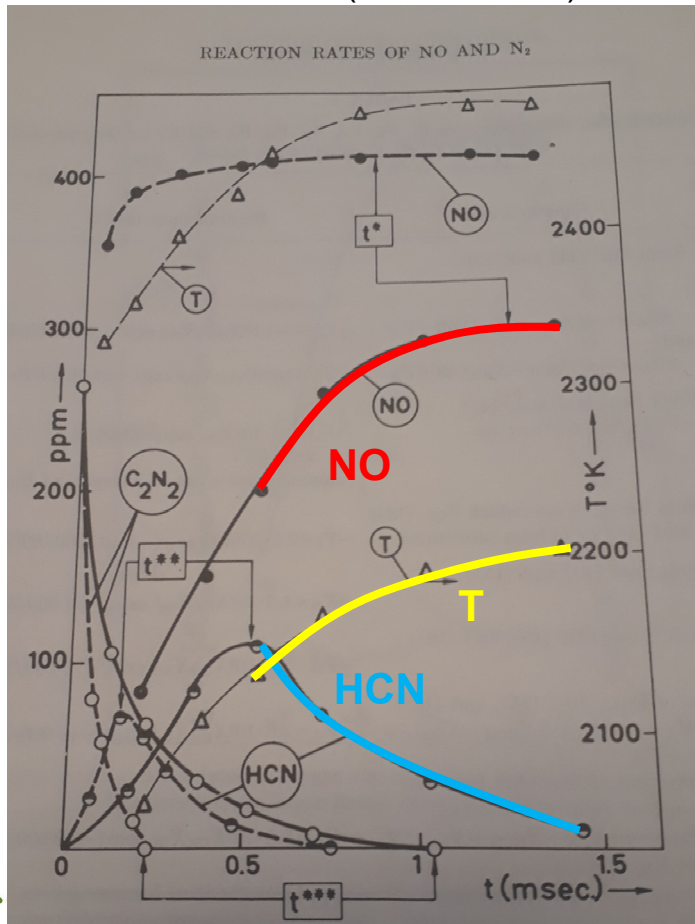


Checking De Soete 2-step chemistry implementation

Example profiles for two burner flow rates:

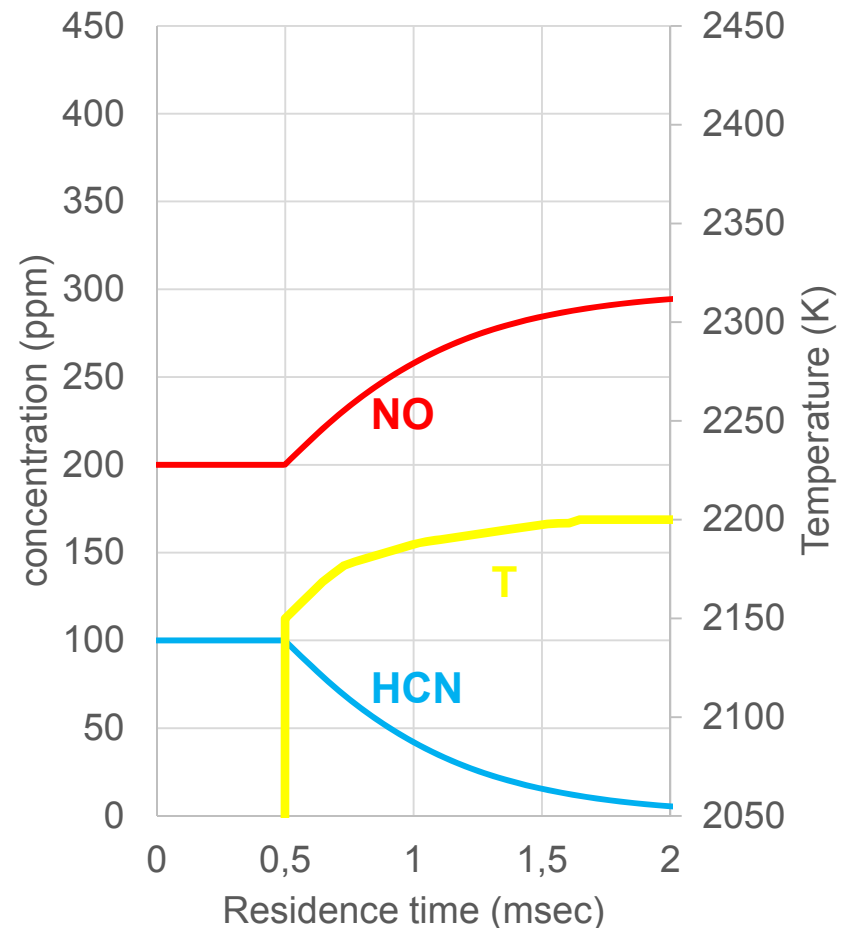
198 cm³/s (continuous lines)

441 cm³/s (dashed lines)



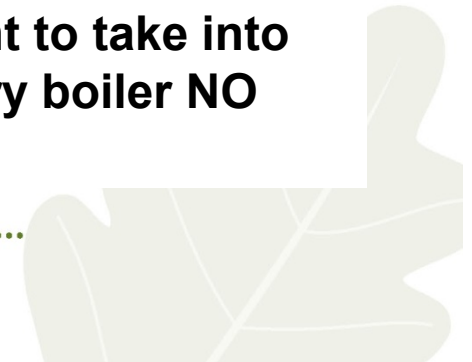
(De Soete, 1975)

Chemkin calculation



Conclusions (1)

- Recovery boiler measurements and model predictions using detailed chemistry show NO, NH₃, and HCN to be relevant species in NO emission formation.
- HCN in recovery boilers is the result of NO-reburning ($\text{NO} + \text{C}_x\text{H}_y \rightarrow \text{HCN} + \dots$)
- A detailed chemistry mechanism (ÅA mechanism) that describes fuel nitrogen chemistry, predicts the overall trends and concentration levels of NO, NH₃, and HCN in good agreement with in-furnace measurements data (boiler oxidizing or reducing conditions)
- A skeletal mechanism (ÅA, 32 elementary reactions) developed for description of NH₃-NO chemistry, predicts boiler NH₃ trends and concentrations in agreement with detailed mechanism. NO is overpredicted, consistent with skeletal mechanism not including NO-reburning (the pathway for NO to react further / be reduced)
- **Based on the boiler measurements and chemical kinetics calculations it is concluded that NO-reburning chemistry is important to take into account in mathematical modeling (e.g. CFD) of recovery boiler NO emission formation**



Conclusions (2)

- The 2-step mechanism (De Soete) seems to underpredict to considerable degree the NH_3 -to- NO conversion chemistry. It is currently not fully clear whether the discrepancy is due to implementation error or is it due to the 2-step mechanism not correctly describing recovery boiler N chemistry.
 - Simulations representing De Soete experiments indicates that chemistry is implemented correctly. In addition, the De Soete chemistry is based on data at flame temperatures $>1700^\circ\text{C}$, which is considerably higher than temperature levels in recovery boilers, suggesting the possibility that the RB simulations are using De Soete chemistry outside its range of validity.
The reason for the discrepancy needs to be investigated further.
- Future work includes
 - testing other 2-step N-chemistry mechanisms available in literature (e.g. Brower, Duo, Brink, ...)
 - De Soete NO/NH_3 and NO/HCN 2-step chemistries in combination with Chen global NO -reburning (this in principle gives a global mechanism that describes $\text{NH}_3/\text{HCN}/\text{NO}$ chemistry)
 - Optimization of a global $\text{NH}_3/\text{HCN}/\text{NO}$ chemistry mechanism ?
 - RB CFD simulations using different chemistry mechanisms

