



MNN/PLA

25.6.2012

1(12)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

KESTOISUUSTYÖRYHMÄN KOKOUS 2/2012

AIKA: 14.6.2012 klo 10.00 – 15.00

PAIKKA: Pöyry Finland Oy, Vantaa

OSALLISTUJAT:

Reijo Hukkanen	Stora Enso Oyj, Oulun tehdas, pj.
Markus Nieminen	Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.
Pekka Pohjanne	VTT, Espoo
Martti Hirttiö	Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski
Tatu Pekkarinen	YIT Teollisuus, Tampere
Lauri Mattila	UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari
Kalle Salmi	Metso Power Oy, Tampere
Ari Santavuori	If Vahinkovakuutus Oy, Helsinki

LIITE 1	Yhteenvedo liitteistä 2-9
LIITE 2	Cewic, Reduction of Organic Carbon in Demineralized Make-up Water with Activated Carbon Filtration – artikkeli PPChem 2/2012
LIITE 3	VTT, Field tests of furnace materials - Results from probe test No. 5
LIITE 4	VTT, Corrosion 2013 seminar - abstract 14.6.2012
LIITE 5	Savukaasuräjähdyksen soodakattilassa – alustava raportti 6.6.2012
LIITE 6	OY, Aktiivihiililaatujen vertailu ja aktiivihiilen toimintamekanismin selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä – alustava raportti 19.6.2012
LIITE 7	KTR, Materiaalisuositus, kappale 1, materiaalit ja hitsaukset
LIITE 8	Muiden työryhmien kuulumiset
LIITE 9	Rodbay, The Effect of ITC Coatings On Furnace - artikkeli

JULKAISU

Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla
Tiedotetaan sähköpostilla:
Hallitus, Kestoisuustyöryhmä, Vaurioraportoinnin yhdyshenkilöt,
Yhdyshenkilöt, Sihteeristö

1 POISSAOILOILMOITUKSET

Hannu Hänninen	Aalto-yliopisto, Espoo
Pekka Salmi	Inspecta Oy, Espoo
Tapio Huuska	Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi
Lasse Koivisto	Andritz Oy, Varkaus

2 ASIALISTA

Asialistasta poiketen vaurioasiat käsiteltiin ensimmäiseksi.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

4 KOKOUKSESSA SOVITUT ASIAT:

Vauriot:

- Rauman verhovaurio saatu lisätietoa
- Imatran vauriot (ekonomaiseri, keittopinta, tulistin, seinäputki) käsitelty

5 SKYREC: VALMISTUNEET PROJEKTIT

Tähän mennessä valmistuneet projektiraportit löytyvät yhdistyksen nettisivuilta: <http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/SKYREC.html>

5.1 ÅA, Tulistinmateriaalien laboratoriokokeet, OSA 2

Tavoite:

Testata tulistinmateriaaleja pelkistävässä olosuhteissa. Kokeessa käytetään synteettistä tuhkaa (4 erilaista koostumusta) joka sisältää mustalipeän komponentteja (Na₂SO₄, K₂SO₄, KCl and NaCl). Lasireaktorin läpi menevän kaasun koostumus on 5% CO + 95% N₂. Tutkimuksen toisessa osassa suolaseoksen Na₂SO₄ korvattiin Na₂S:llä ja seokseen lisättiin mustalipeäkoksia pelkistävien olosuhteiden saavuttamiseksi

Tilanne:

SEM-analyysien haasteet on voitettu ja tulokset saatu Åbo Akademista, raportti ladattavissa:

http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ae/SKYREC/Skyrec_report2_fin_al_AAU_15_Feb_2012.pdf

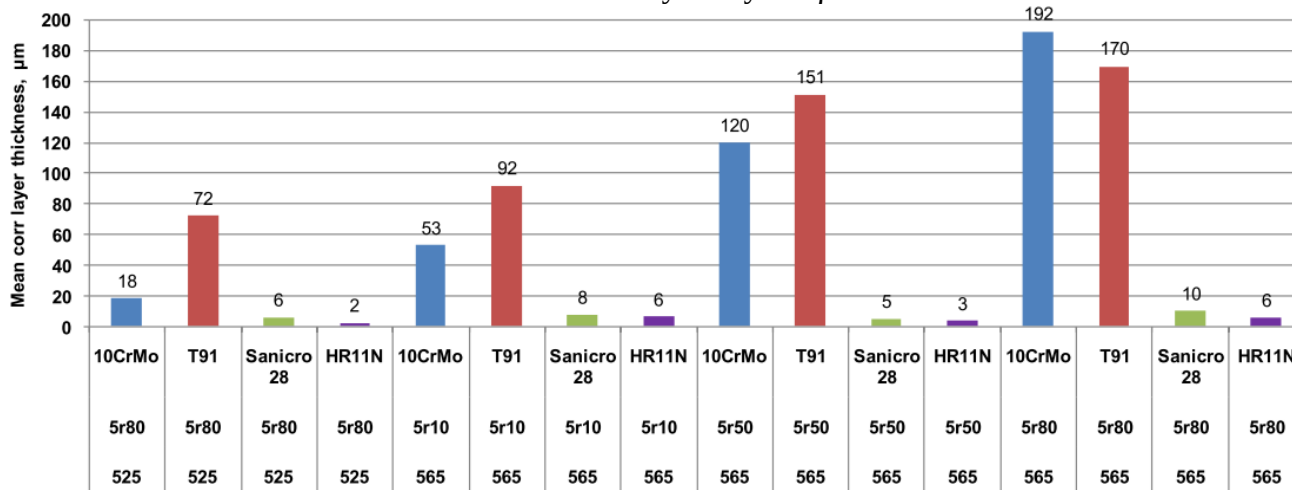
Yhteenveto:

Suoloiksi edeltävästä kokeesta valittiin suola 5 ja suola 10, kemialliset koostumukset esitetty taulukossa 5-1. Suolojen 5 ja 10 ja 5r ja 10r ero on siinä että suoloissa 5r ja 10r tietty määrä Na₂SO₄ (10 mol%, 50 mol% tai 80 mol%) on korvattu Na₂S:llä ja lisätty 5 paino-% mustalipeäkoksia. Lämpötiloina pelkistävässä kokeessa käytettiin 525 °C ja 565 °C.

Taulukko 5-1. Synteettisten tuhkasuolojen kemialliset koostumukset (Osa 2)

Salt	Na ₂ SO ₄	Na ₂ S	K ₂ SO ₄	KCl	BL char	T0, °C
	mol%				wt%	
5	100					886
5r10	90	10	0	0	5	585*
5r50	50	50	0	0	5	583*
5r80	20	80	0	0	5	571*
10	78		17	5		
10r10	70	8	17	5	5	494
10r50	39	39	17	5	5	498
10r80	15	62	17	5	5	513

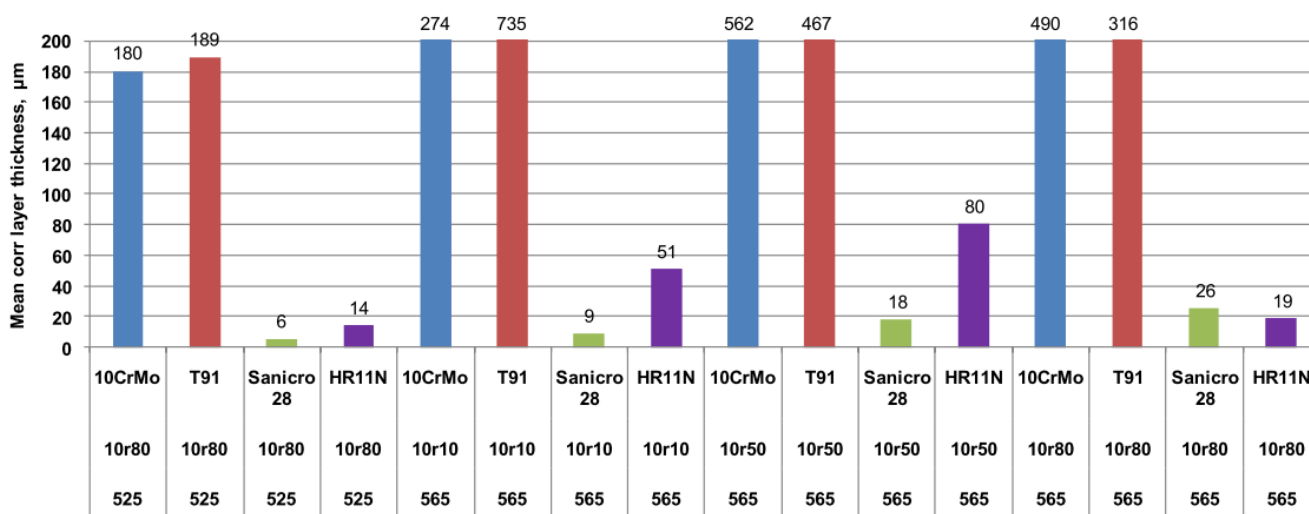
Suolojen 5r10, 5r50 ja 5r80 kokeissa havaittiin suurta korroosiota, matalaseosteisilla materiaaleilla 10CrMo9-10 ja T9, kuva 5-1. Korroosiotuotteet olivat hauraita, huokoisia ja hiutalemaisista. Hiutaleet sisälsivät pääasiassa rautaa, happea ja suuria määriä hiiltä. Kokeen korkeaseosteiset materiaalit Sanicro 28 ja HR11N kestivät kokeessa hyvin, korroosiotuotekerros ei ylittänyt 10 µm.



Kuva 5-1. Keskimääräinen oksidikerroksen paksuus (suolat 5r10, 5r50 ja 5r80)

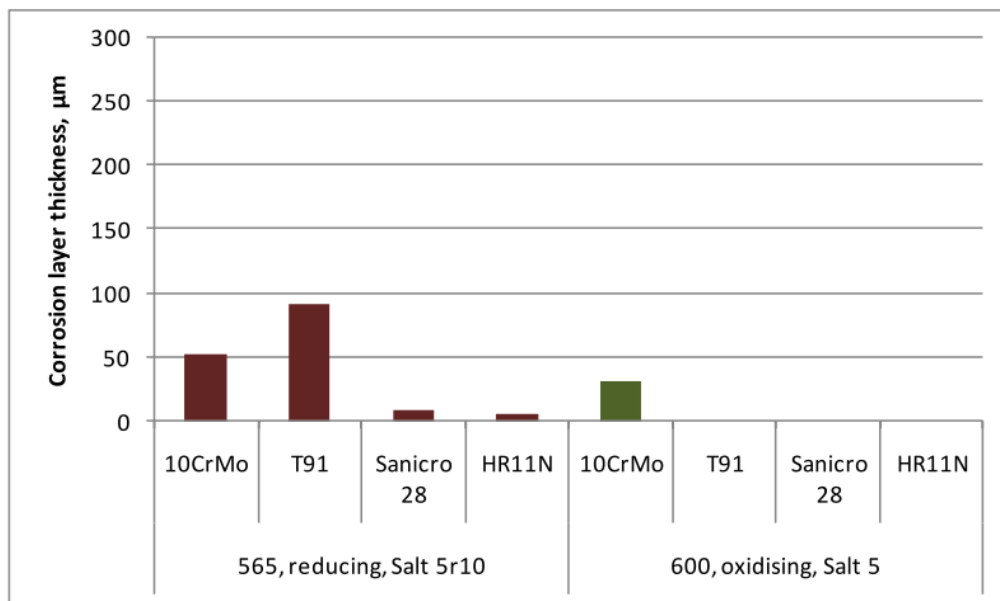
Suolojen 10r10, 10r50 and 10r80 kokeissa havaittiin erittäin suurta korroosiota matalaseosteisilla materiaaleilla 10CrMo9-10 ja T9, kuva 5-2. Materiaalien korroosiotuotekerroksen paksuus oli satoja µm. Korroosiotuotteiden morfologia ja koostumus oli samanlainen kuin suolan 5r kokeissa. Myös materiaali HR11N kärsi huomattavasta korroosiota suurimmassa osassa kokeista. Osa kokeista kuitenkin näytti parempaa korroosionkestävyyttä mutta ilman minkäänlaista trendiä johtopäätöksiä on vaikea tehdä. Parhaiten kokeissa pärjasi Sanicroa 28, jossa kuitenkin

havaittiin selvää korroosiota lämpötilassa 565 °C ja suolalla 10r80, jossa suurin määrä Na₂S.

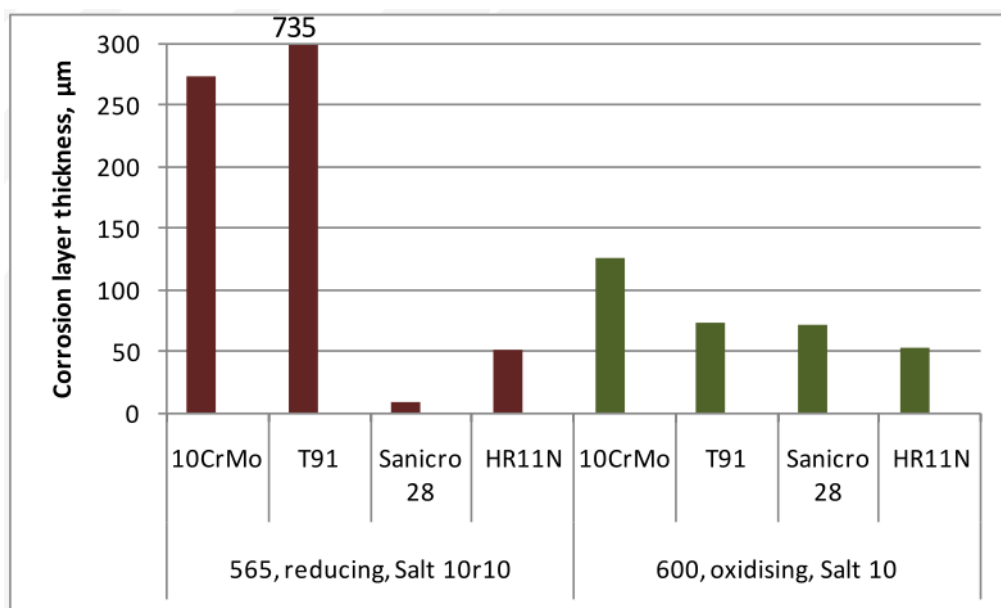


Kuva 5-2. Keskimääräinen oksidikerroksen paksuus (suolat 10r10, 10r50, ja 10r80)

Pelkistävien ja hapettavien kokeiden tulosten vertailu, kuvat 5-3 ja 5-4.



Kuva 5-3. Pelkistävien (suola 5r10, lämpötila 565 °C) ja hapettavien (suola 5, 600 °C) kokeiden tulosten vertailua



Kuva 5-4. Pelkistävien (suola 10r10, lämpötila 565 °C) ja hapettavien (suola 10, 600 °C) kokeiden tulosten vertailua

5.2 Boildec Oy, Materiaalikokeet tulipesässä

Ensimmäinen onnistunut koe (1006h) saatiin päätökseen 15.4.2010.
 Toinen onnistunut koe (1023h) saatiin päätökseen 23.6.2010
 Kolmas onnistunut koe (1250h) päättyi 6.9.2010
 Neljäs onnistunut koe (2720h) päättyi 6.6.2011
 Viides onnistunut koe (2650h) päättyi 19.12.2011

Tilanne:

Kaikki sovitut 5 koetta on tehty ja raportoitu. Taulukossa 5-2 on esitetty testatut materiaalit ja aikataulu.

Koeraportit ladattavissa:

<http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/SKYREC.html>

Taulukko 5-2. Testatut materiaalit ja aikataulu

Test 1: Mar 2 - Apr 15, 2010 1006h	Test 2: May 15 - Jun 20, 2010 1023h	Test 3: Jul 16 - Sep 6, 2010 1250h	Test 4: Feb 2 - Jun 6, 2011 2700h	Test 5: Jul 26 - Dec 19, 2011 2630h
AISI 304L (reference material)	AISI 304L (reference material)	AISI 304L (reference material)	AISI 304L (reference material)	AISI 304L (reference material)
AISI 310S (3RE28)	Sanicro 67	Super 625 (Sumitomo "N")	Carbon steel	HR11N (Sumitomo "R")
Sanicro 38	HR11N (Sumitomo "R")	HR11N (Sumitomo "R")	Sanicro 67	Sanicro 38
Sanicro 28	AISI 310S (3xRE28)	Sanicro 38	Super 625 (Sumitomo "N")	Sanicro 28



5.3 OY/Cewic, Aktiivihiilisuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen lisäveden TOC-tason alentamisessa, OSA 2

Tavoite:

Projektin tavoitteena on varmentaa ja optimoida aktiivihiilisuodattimen toimivuutta TOC:n poistossa tehdasympäristössä sekä tehdä lisäselvityksiä esimerkiksi suodattimen mitoituksesta ja aktiivihiilen käyttöjakson pituudesta. Lisäksi selvitetään ja kokeillaan UV-valon käyttöä osana suolanpoistolaitosta.

Tilanne:

Projekti on valmis ja johtoryhmä on hyväksynyt loppuraportin sekä lisäksi myöntänyt Tero Luukkoselle luvan julkaista artikkelin tutkimuksen tuloksista Powerplant Chemistry lehdessä, LIITE 2.

Hanovian (UV-kokeet) kanssa tehdyssä sopimuksessa lukee että UV-laitteiston palautuksen maksaa asiakas. Stora Enso hoitaa tämän.

Loppuraportti ladattavissa:

http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ae/SKYREC/Cewic_TOC_reduction_field_tests_final_report.pdf

Yhteenveto tuloksista:

Aktiivihiili:

- Tehdasmittakaavan aktiivihiilikoe kesti noin kolme kuukautta. Sinä aikana TOC-poistoteho oli noin 40-65 % mikä vastasi pilot-kokeiden tuloksia. Pilot-kokeissa aktiivihiilen TOC-poistoteho pysyi lähes vakiona koko 11 kuukauden koejakson ajan.
- Aktiivihiilisuodattimen toimintamekanismi on käytännössä täysin adsorptioon perustuva.
- LC-OCD-määritysten perusteella käytetty aktiivihiilisuodatin vaikutti poistavan muita orgaanisen yhdisteiden fraktioita paitsi polymeerejä melko tehokkaasti.
- Tehdasmittakaavan kokeessa mitattiin aktiivihiilisuodatetun veden silikaattipitoisuutta, joka nousi huomattavasti: noin tasolle 200 mg/l aluksi mutta laskeutui tasolle 20 mg/l kahden viikon aikana
- Aktiivihiilisuodatinta seurannut sekavaihdin poistaa vapautuneen silikaatin ja sen rooli onkin tästä syystä erityisen tärkeä.

UV-valo:

- TOC-reduktio oli noin 30% (käytössä yksi UV-kammio ja keskipainepumppu).
- Kokeissa selvitettiin myös seuraavien tekijöiden vaikutusta TOC-poistotehoon:
 - o Viipymäaika UV-reaktorissa eli UV-säteilyannos
 - o Lampun tyyppi (matalapaine- ja keskipainelamput)
 - o TiO₂-katalyytti
 - o Vetyperoksidin käyttö hapettimena
- Tutkituista tekijöistä mikään ei oleellisesti parantanut TOC-poistotulosta



- Vetyperoksidikokeen toteutus tosin epäonnistui, sillä käytetty putkimateriaali vapautti veteen muovinlisäaineita, mikä näkyi kohonneena TOC-pitoisuutena
- Tehtyjen kokeiden perusteella UV-käsittely TOC-poistomenetelmänä soodakattilan lisävedestä ei ole kilpailukykyinen suuren energiankulutuksen ja alkuinvestoinnin vuoksi.

6 SKYREC: KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

6.1 VTT, Tulipesän sondikokeiden analysointi ja korroosionopeuksien määrittäminen (WP3)

Boildecin sondikokeiden analysoinnin tekee VTT.

Tilanne:

Kokeen No5. materiaalit on analysoitu, tulokset LIITE 3.

Yhteenveto:

- Hiiliteräs korrodoituu todella nopeasti (4 mm/a) lämpötilassa 440 °C.
- Putkimateriaali 304L korrodoituu 0.5-0.6 mm/a, max 8 mm/a, joten se ei sovellu käytettäväksi korkeapainessa soodakattilassa.
- Sanicro 38 ja HR11N ovat noin 3-4 kertaa parempia materiaaleja verrattuna 304L:n
- Valitettavasti Sanicro 28 osalta pitkäaikainen koe epäonnistui, sondin valmistanut paja oli hitsanut thermoelementin keskelle putken sisäpintaa, joten paksuusmittausta ei voi tehdä luotettavasti.
- Todellinen syöpymä on suurempi kuin profiilikuvista laskettu, tämä näkyy SEM-kuvissa.

Lisäksi Pekka Pohjanne on lähettänyt abstraktin, LIITE 4, Corrosion 2013 (17-21.3.2013, Orlando, Florida, USA) konferenssiin jota voidaan vielä muokata varsinaiseen artikkeliin, jonka draftin DL on 1.10.2012.

Aikataulu:

Loppuraportti tulossa kommentteille ennen kesälomia.

7 MUUT PROJEKTIT

7.1 Oulun Yliopisto, Savukaasuräjähdyksen riippuvuus savukaasun koostumuksesta

Tavoite:

Projektin tavoitteena olisi selvittää kirjallisuudesta milloin kaasuseos on räjähdysvaarallinen ja minkälaiset lukitukset ovat tarpeellisia estämään räjähdys. Taustalla on uusiin kattiloihin asennetut happimittaukset, osassa kattiloista ne on poistettu käytöstä ”turhien” alasajojen takia.

Tilanne:

Alustava loppuraportti saatu kommentoitavaksi, LIITE 5. Reijo Hukkanen keskusteleekin tekijän kanssa miten edetään jatkossa.



Kommentit raporttiin:

- millä mittauksilla savukaasuräjähdyks voidaan havaita
- laskelma millä savukaasun koostumuksella räjähdys voi tapahtua
- pääasioiden tiivistys yhteenvedoon

Aikataulu:

Kommentit pyydetään lähettämään ennen juhannusta puheenjohtajalle tai sihteerille.

7.2 Aktiivihiililaatujen vertailu ja aktiivihiilen toimintamekanismin selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä

Tavoite:

Aikaisemmissa tutkimuksissa on osoitettu, että aktiivihiilisuodatus alentaa noin 40 – 50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta. Tutkimuksen tarkoituksena oli vertailla eri aktiivihiililaatua orgaanisen aineksen poistossa soodakattilalaitoksen lisävedestä. Vertailua varten saatiin kolme happopestyä aktiivihiiltä ja yksi happopesemätön aktiivihiili (pilot-kokeet). Pilotkokeina testattiin myös hapettimen (otsoni, vetyperoksidi sekä otsoni ja vetyperoksidi yhdessä) vaikutusta aktiivihiilisuodatuksen orgaanisen aineksen poistotehoon. Tutkimuksessa tutkittiin myös kaupallista hopealla impregnoitua aktiivihiiltä sekä itsevalmistettuja raudalla impregnoitua aktiivihiiliä (laboratoriokokeet).

Tilanne:

Loppuraportti on saatu kommentoitavaksi, LIITE 6.

Yhteenvedo tuloksista:

- Kaikkien aktiivihiilten, myös happopesemättömän, TOC-reduktiot vaikuttaisivat asettuvan samalle tasolle n. 40 %. Tulos tukee aiempaa tutkimusta, jossa osoitettiin aktiivihiilisuodatuksen alentavan noin 40-50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta.
- JP-Analysiksen uudella TOC-laitteella (Tekmar Phoenix 8000) mitatut tulokset ovat suuruusluokaltaan lähempänä LC-OCD (Huber laboratorio) tuloksia kuin Oulun Yliopiston laitteella mitatut tulokset, reduktio 50-60%. Laitetta ei kuitenkaan ole validoitu ja tuloksissa esiintyy vaihtelua rinnakkaisnäytteiden kanssa
- Eri kaupallisten aktiivihiilien välillä ei juurikaan saatu eroja TOC-, johtokyky- ja LC-OCD-analyysillä. Kokeiden perusteella voitaisiinkin käyttää puolet halvempaa happopesemätöntä aktiivihiiltä happopestyn aktiivihiilen sijaan.
- Tehtyjen hapetuskokeiden tulosten perusteella otsonilla, vetyperoksidilla tai otsonilla ja vetyperoksidilla yhdessä aktiivihiilisuodatuksen kanssa ei saatu tehostettua orgaanisen aineksen poistoa TSP-vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiilisuodatukseen.
- Tehtyjen kokeiden tulosten perusteella impregnoitua aktiivihiiliä (hopea/rauta) eivät toimineet impregnoimattomia aktiivihiiliä paremmin orgaanisen aineksen poistossa TSP-vedestä.

Kommentit:



- Taulukoiden 3 ja 4 osalta epäselvyyttä mitä ne tarkoittavat (otsikot) ja millä mittalaitteella ne on mitattu.
- Menetelmän kaupallistaminen, voiko ostaa toimittajilta valmiin laitoksen?
- Tutkimuksesta informointi ulkopuolelle

Aikataulu:

Työ valmis, kommentit juhannukseen mennessä.

Sihteeri lähettää kyselyn jatkoprojektista:

- Aktiivihiilisuodattimen mitoituksen varmistus ja optimointi
 - Koeajoja aktiivihiilisuodattimilla joissa todetaan suotimen toiminta sellaisilla hydraulisilla kuormituksilla 1 vettä / 1 petitilavuus / min ja suodatusnopeus m /h joissa suotimen toiminta huononee merkittävästi.
 - Ajojakson kullakin kuormituksella esim 8 h tai päivä ennen näyteenottoa.
 - Eri suodin konstruktioilla tehtynä
- TOC-reduktion varmistaminen Yliopiston / JP-analysiksen laitteen välillä. Nämä tulokset voivat syntyä edellä olevissa koeajoissa.

7.3 Materiaalisuositus (WP3)

Tavoite:

Päivittää vuoden 1997 suojaussuositus seuraavin osin (suluissa tekijä):

- Soodakattilan materiaalit ja hitsaukset (KTR)
- Soodakattilapinnoitukset (VTT)
- Paineastian korjaukset (KTR)
- Soodakattilatarkastukset (Inspecta)
- Soodakattilan vauriot (KTR)

Tilanne:

Suosituksen nimi tulisi muuttaa paremmin kuvaavaksi, esim. opas tai käsikirja.

Kappale 1 Soodakattila materiaalit ja hitsaukset:

- Sihteeri on päivittänyt alkuosan kappaleesta, lähinnä soodakattilassa yleisesti käytössä olevien materiaalien osalta, LIITE 7.

Kappale 2 Soodakattilapinnoitukset.

- VTT tehnyt alustavan arvion mukaan päivitys maksaa noin 6000 euroa. Kehitystä (työmenetelmät, pinnoitemateriaalit) on tapahtunut varsinkin jätteenpolton puolella. Hallitus on hyväksynyt VTT:n tarjouksen. Työ meneillään.

Kappale 3 Paineastian korjaukset

- Sihteeri on päivittänyt kappaleen 3 standardit, paineastian korjaukset vastaamaan tämän hetken tilannetta. Käytiin läpi ja hyväksyttiin edellisessä kokouksessa 8.9.2011



Kappale 4 Soodakattilatarkastukset

- Inspecta on päivittänyt suosituksen tarkastusosuuden. Käytiin läpi ja hyväksyttiin edellisessä kokouksessa 8.9.2011.

Kappale 5. Soodakattilan vauriot.

- Sihteeri kerää viimeisen kymmenen vuoden ajalta tyypillisiä vauriota tietokannasta. Kommentoidaan työryhmän kokouksissa.

Vuoden 1997 suojaussuositus:

http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ae/1997/SKY_697_Soodakattilalaitoksen_suojaussuositus_1997.pdf

8 VAURIOT

Vauriotietokana päivitetty seuraavilla muutoksilla:

- vauriohaussa kattilan nimi on ensimmäisenä
- päivämäärään ja kellonaikaan valintalaatikat

8.1 1/2012 MB Äänekoski, Lieriön miesluukun tiiviste

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Vauriota on edesauttanut tiivistepinnan kapeus ja tiivistepinnan materiaali (grafiitti) sekä mahdollisesti asennusvirhe.

Tiivisteissä on tapahtunut kehitystä spiraaliprofiilin on korvannut kampaprofiili.

Lisäksi Äänekoskella on tulpattu lieriön putkia, erona Imatran tapaukseen on tulpattujen putkien hajanaisuus. Erillinen ilmoitus tulossa.

8.2 3/2011 Kymi, sularänni

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Alustava arvio on vahvistunut, rikkoutuneessa kourussa kavitaation merkkejä, jäähdytysveden lämpötila 70 C, jolloin on mahdollista että vesi höyrystyy silloin tällöin. Hapenpoistokemikaalin puuttuminen edisti vaurion syntymistä.

9 PROJEKTIEHDOTUKSET

9.1 Sularännit, käyttöongelmat ja soodasulan juoksevuus

Tavoitteena on selvittää ongelmien riippuvuus keiton alkalista ja sulfiditeetista. Kokemuksen mukaan alle 35%-36% ja yli 45% sulfiditeetti aiheuttaa käyttöongelmia.

Nuohous vaikuttaa sulavirran vaihteluun -> putoavat kamit voivat aiheuttaa sulasyöksyn.



9.2 LUT, Sulavirran vaihtelu ajan funktiona

Soodakattilayhdistys on aikojen kuluessa tehnyt työtä sulavirtojen ja sulakourujen kanssa. Kuitenkaan sulavirran vaihtelusta ajan funktiona yksittäisen kourun läpi ja koko kattilasta ei ole tehty raporttia.

Ehdotukseni on että Soodakattilayhdistys käynnistäisi tutkimuksen jossa esimerkiksi kolmen kattilan sulavirrat analysoitaisiin.

9.3 LUT, syöttövesipumppujen säätö

Projekteissa tulee aika ajoin vastaan kysymys, montako syöttövesipumppua ja miten säädettynä tulisi kattilassa olla. Ehdotukseni on että Soodakattilayhdistys käynnistäisi tutkimuksen jossa esimerkiksi kolmen erikokoisen kattilan optimaalinen syöttövesipumppukoko ja lukumäärä laskettaisiin.

9.4 OTR: Painelaitepäivä

Seminaarissa on tarkoitus käydä läpi kattilalaitosten ja muiden painelaitteiden käytön vastuukysymyksiä - lakia lukien ja säännöksiä tulkiten.

10 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

Työryhmien kuulumiset, LIITE 8

11 MUUT ASIAT

11.1 Keraamiset pinnoitteet

ICT-pinnoite testissä Oulun kattilan katossa, maalattu alue erottui muutaman päivän tulipesäkamerassa, nyt kami kasvanut viereen. Pinnoitteen esittely LIITE 9.

Tuloksia pinnoitteen kestävyydestä mahdollisesti ennen juhannusta. Jos tulokset lupaavia voidaan miettiä kutsua esitys SKP/KMP seminaariin.

12 SEURAAVA KOKOUS

Seuraava kokous sovittiin pidettäväksi 13.9.2012.

Vakuudeksi

Markus Nieminen

Liite 1

Yhteenveto liitteistä 2-9

Liite 2
Yhteenveto

Cewic
Reduction of Organic Carbon in Demineralized Make-up Water with
Activated Carbon Filtration - Artikkelii PPChem 2/2012

Reduction of Organic Carbon in Demineralized Make-up Water with Activated Carbon Filtration

Tero Luukkonen, Reijo Hukkanen, Jaakko Pellinen, Jaakko Rämö, and Ulla Lassi

ABSTRACT

Organic compounds in the water-steam cycle are an emerging issue at recovery boiler plants. Decomposition products of organic compounds, mainly organic acids with low molecular weight and carbon dioxide, are often related to corrosion. Removal of organics from recovery boiler make-up water with activated carbon (AC) was investigated both in pilot and full scale experiments. AC was used in a novel way to remove organic compounds from demineralized water. AC is conventionally used before demineralization, but when implemented later in the process the lifetime of AC can be extended. Total organic carbon (TOC), conductivity, silica concentration and composition of organic compounds were monitored during the experiments. Results show that AC filtration is a suitable technology for TOC removal from demineralized water. A TOC reduction of 38–70 % was achieved. Mixed-bed ion exchange after the AC filters proved to be necessary to remove conductivity, which was increased in the AC bed.

INTRODUCTION

Recovery boilers are an essential part of pulp mills using sulphate process. They have two separate functions: recovery of pulping chemicals and steam production by combustion of waste materials (black liquor) [1]. Recovery boilers which supply steam to many separate processes, resulting in incomplete recovery and losses of condensate, are often integrated as part of a large factory complex. Therefore large quantities of make-up water are needed. Make-up water requirements can be up to 50–70 kg · s⁻¹ and even relatively very small amounts of impurities (e.g. organic compounds) present in the make-up water can have dramatic negative effects on the operation of a water-steam cycle. Mathews [2] lists organic compounds in the cycle as one of the most important challenges in water-steam cycle chemistry.

Organic compounds in the make-up water originate from raw water (mainly natural organic matter, NOM), organic internal water treatment chemicals and impurities (lubricants, oils, degraded ion exchange resins etc.) [3–5]. Organic compounds decompose at high temperatures and pressures of the water-steam cycle. End products are low molecular weight organic acids (mainly formic and acetic acid), ammonia and carbon dioxide [4]. Organic acids and carbon dioxide are related to corrosion in a water-steam cycle although there is some controversy on their relevance [6,7]. One of the reasons for the aggressive corrosive nature of the decomposition products is the absence of a balancing counter cation for formed anions

(e.g. formiate and acetate). Anionic decomposition products also mask cation conductivity measurements, preventing the detection of the potentially more corrosive chloride and sulphate [3,4]. Organic compounds can also contain harmful contaminants such as chloride and release them in decomposition processes [8].

The recommended limit for total organic carbon (TOC) in the make-up water is usually 100–200 µg · L⁻¹, depending on the operating temperature and pressure of the boiler [9,10]. There is a need to operate recovery boilers as well as other steam electric power plants at higher temperatures and pressures in order to produce electricity that is more energy efficient. The higher the temperature and the pressure, the greater the decomposition of organic compounds that occurs. Therefore TOC removal efficiency has a link to energy efficiency.

Over 90 % of organic compounds are typically removed with the combination of conventional chemical water treatment and demineralization processes. There are however electrically neutral fractions (e.g. polysaccharides, proteins and low molecular weight compounds) present in surface waters that remain in the produced make-up water [8]. As a result, conventional demineralization performed by ion exchange cannot remove these fractions effectively [8]. Currently, there are a number of processes that can produce very low TOC level water: reverse osmosis (RO), electrodeionization (EDI) and short wavelength

UV radiation [11–13]. However, the production of high volumes of demineralized water can be expensive with these techniques.

In boiler water treatment granular activated carbon (AC) filters are conventionally used as a last step before demineralization whilst powdered AC can also be used after the coagulation phase in a water treatment process [8, 14]. AC can effectively remove organic compounds (especially high molecular weight species) by adsorption and by operating as a bioreactor. The biological mechanism requires certain levels of nutrients in the water before accumulation of microorganisms is sufficient. However the question of microorganisms contaminating treated water often arises if the water to be treated is very pure.

In this study demineralized water was treated further with an AC filter followed by a mixed-bed ion exchanger (MB). There was also a subsequent AC filter after the MB unit. TOC reductions were monitored for 11 months and 3 months in pilot scale filters (Figure 1) and full scale AC filters (Figure 2), respectively. Our goal was to evaluate whether AC can be used to treat demineralized water in order to reduce the residual TOC level without posing a risk of contaminating the water with, for example, microorganisms. We also hypothesized that the operation time of an AC filter could be very long due to low levels of TOC in the influent water.

EXPERIMENTAL

Experimental Setup

The first part of the experimental work was to determine the TOC removal efficiency of an existing water treatment process (plant A) and to compare that with two other water treatment processes (plants B and C) using the same raw water source (the Oulu River). Process schemes of the studied processes are shown in Figures 3–5.

Two pilot scale AC filters and a mixed-bed ion exchange (MB) unit were installed inside a stream at plant A as shown in Figure 1. The volumes of the filters were 34 L

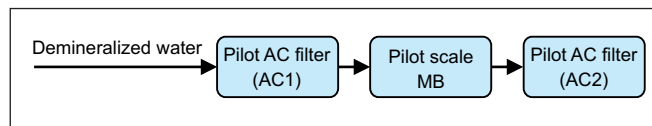


Figure 1:

Testing scheme of pilot scale activated carbon filters (AC1 and AC2) and mixed-bed ion exchanger (MB). Demineralized water was taken from phase 6 in Figure 3.

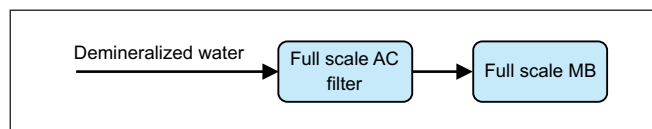


Figure 2:

Testing scheme of full scale activated carbon filter (AC) and mixed-bed ion exchanger (MB). Demineralized water was taken from phase 6 in Figure 3.

(AC2), 18 L (MB) and 18 L (AC1). The ACs used in the experiments were acid washed low ash content CPG-LF 12X40 (AC1 filter) and AQUACARB 608C 12X40 (AC2 filter). The AC beds were wetted for about 24 h and then rinsed continuously until online conductivity measurements settled at a constant value. The MB resin used in the experiment was Purolite MB 400, and the flow at each filter was maintained constant at $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ with rotameters. Samples for TOC analysis and side stream for online conductivity measurements were taken after each unit. The AC filters were monitored over the period 18.12.2010 – 12.10.2011.

A full scale AC filter (old anion exchanger tank, volume 3.86 m^3) was also studied at plant A, whose testing scheme is shown in Figure 2. The AC used in the full scale experiment was AQUACARB 608C 12X40. Once again the AC bed (volume 2.2 m^3) was wetted and rinsed in the same way as the pilot scale AC filters. Flow to the AC filter was approximately $8 \text{ L} \cdot \text{sec}^{-1}$. Conductivity and silica were monitored online and TOC samples were taken before and after the AC filter and MB unit. The full scale AC filter was monitored over the period 23.3.2011 – 6.7.2011.

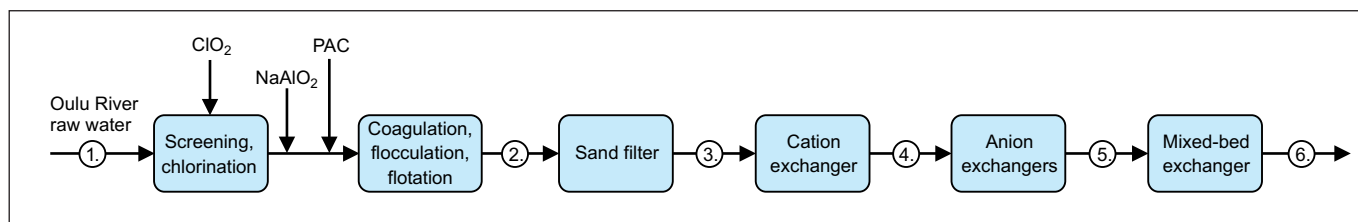


Figure 3:

Plant A water treatment process.

PAC polyaluminium chloride

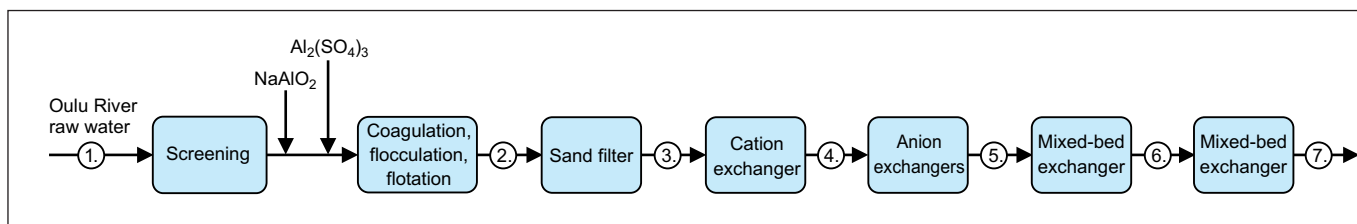


Figure 4:
Plant B water treatment process.

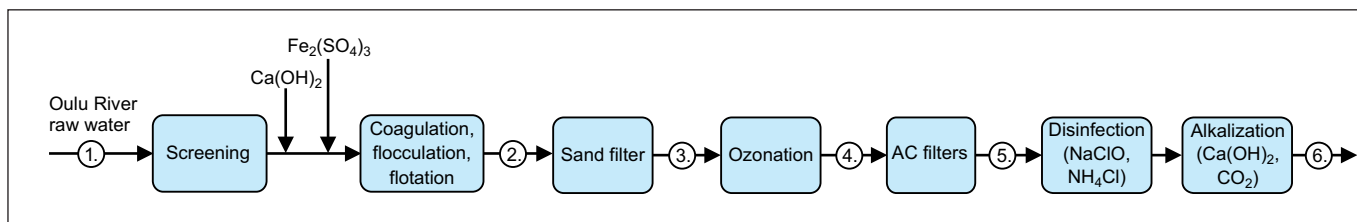


Figure 5:
Plant C water treatment process.

Chemical Analysis

The total organic carbon (TOC, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) of the water samples was measured with a Sievers 900 Portable TOC analyser according to the manufacturer specifications. TOC samples were collected in acid washed (1 h soaking in 10 % HNO_3 and rinsed with ultrapure water) vials and preserved at 4 °C before being measured. Control solutions with known TOC concentrations were prepared from glucose and measured occasionally to control the proper operation of the analyser. The analyser was also flushed carefully with ultrapure water before measurements to avoid contamination from the instrument itself.

The conductivity of the influent and AC filtered water was monitored online (Kemetron online conductivity probe) and the values were logged directly to a computer. Conductivity data was then manually edited to remove peaks which were the result of regeneration of ion exchange units or stopping of the water flow. Silica concentrations were also monitored online (Bran & L  bbe 6-channel analyser) during full scale AC tests.

The compositions of selected water samples were determined with the liquid chromatography – organic carbon detection (LC-OCD) method, which possesses a detection limit of $1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ as TOC. Details of the LC-OCD method are explained in [15]. Samples were again collected in acid washed bottles and preserved at 4 °C before being analysed.

RESULTS AND DISCUSSION

Comparison of Water Treatment Processes Using the Same Raw Water Source

Plant C (Figure 5) supplies potable water while plants A and B (Figure 3 and 4) produce demineralized process water. The main differences in the processes are the coagulation-flocculation chemicals employed and the use of an ozone-AC combination at plant C. A comparison of the results of the three water treatment processes is shown in Figure 6. The comparison is based on three series of samples collected over the period 24.09.2009 – 20.10.2009.

As expected, raw water at all three plants had practically the same TOC level ($11.7\text{--}11.9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$) during the sampling period. There is a remarkable seasonal TOC variation in the Oulu River as shown in Figure 7. Plant C has a more efficient coagulation-flocculation-flotation stage (78 % TOC reduction) than plants A and B (71 % reduction). One possible reason for this is the ferric sulphate coagulation chemical used at plant C since ferric-based coagulants generally remove NOM better than aluminium-based chemicals [16–18]. AC filtration at plant C only reduced the TOC level by 17.4 %, which was due to long operation cycles. The AC filter had already been in use for 4.5 years at the time of sampling. The ion exchange series at plants A and B removed a substantial part of the remaining TOC. As expected anion exchangers removed most of the TOC since electrically charged NOM is usually anionic because of carboxyl groups. Finally the MB exchangers acted as polishing filters and removed 69 % of the remaining TOC present at plant B and 5.2 % present at plant A. It is possible that anion exchangers were not working efficiently at plant B during the sampling.

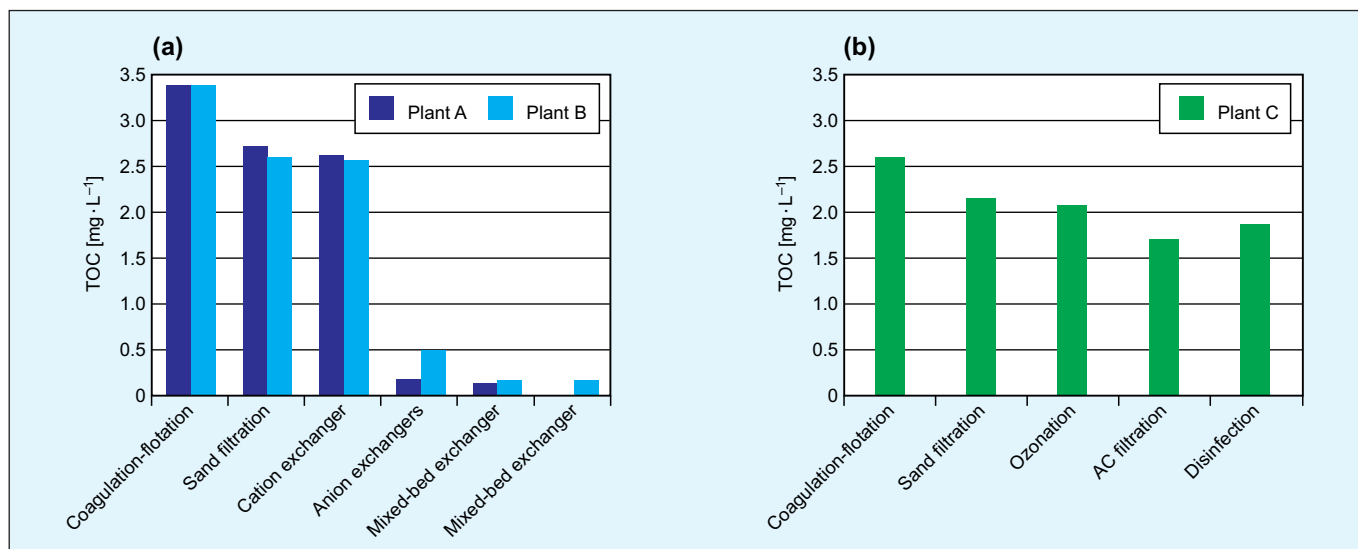


Figure 6:

Comparison of TOC levels after each process stage for all three water treatment plants using the Oulu River as a raw water source. Samples were collected between 24.9.2009 – 20.10.2009.

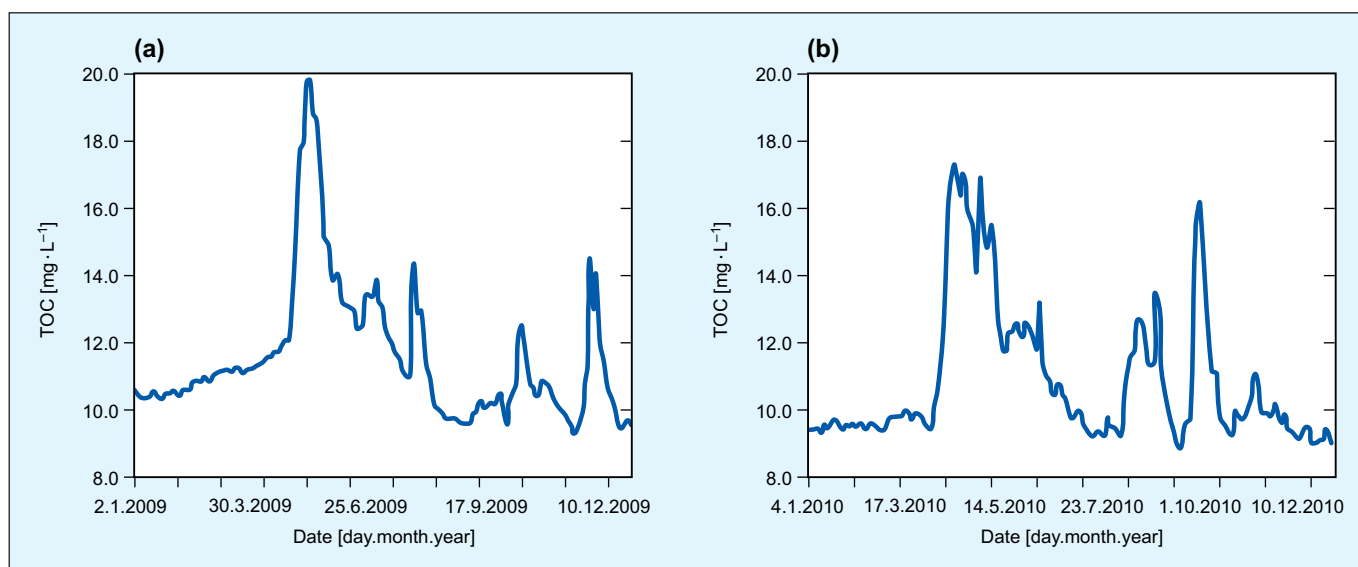


Figure 7:

Oulu River TOC levels in 2009 (a) and 2010 (b).

Data was provided by Oulu Waterworks.

Activated Carbon Filtration

The results of TOC measurements during the pilot scale AC filter tests are presented in Figure 8a. Overall, the first AC filter removed 38–70 % of TOC, the MB unit up to 12 % and the second AC filter up to 13 %. Furthermore, the MB unit and especially the second AC filter occasionally increased the TOC level (Figure 8a). The role of the second AC filter after the MB unit seems to be insignificant in terms of TOC reduction, however dissolved organic carbon (DOC) levels measured with the LC-OCD method showed that the second AC filter removed a sub-

stantial part of residual DOC (Table 1). The role of the MB unit is important since conductivity increases extensively in an AC filter (Figure 9a). The MB unit removes ionized inorganic material which is released from the AC bed. However, the identity of this ionized material remains unclear.

TOC reductions measured in the full scale AC filter are shown in Figure 8b. The TOC reductions were between 40–65 % and were slightly higher than those measured with the pilot scale filters. The conductivity of filtered water (Figure 9b) increased similarly as with the pilot scale

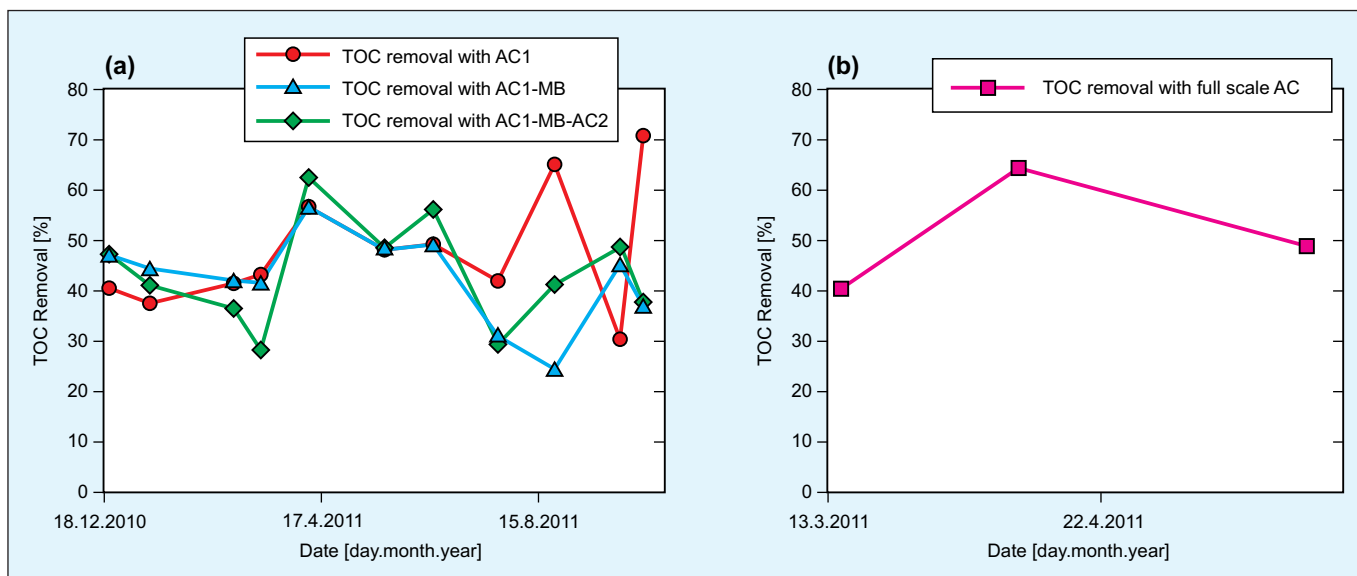


Figure 8:
TOC measurement results of pilot (a) and full scale AC filter tests (b).

	DOC	Hydrophobic	Hydrophilic				
			Biopolymers	Humic substances	Building blocks	LMW neutrals	LMW acids
Raw water	7 832	635	155	4 758	1 267	976	41
Chemically treated water	3 136	541	56	803	1 038	698	n.d.
Demineralized water	155	29	22	n.d.	26	72	5
AC1 filtered water	62	2	18	n.d.	9	31	3
After pilot MB	125	n.d.	32	n.d.	30	49	14
AC2 filtered water	37	n.d.	14	n.d.	5	17	2

Table 1:
Composition of organic compounds in different parts of the plant A water treatment process. Samples were collected on 22.9.2011. All concentrations are stated in $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
n.d. = not detectable ($< 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); LMW = low molecular weight

filters and so a subsequent MB unit was needed to reduce conductivity. The conductivity sensors used were not as accurate as the ones used with the pilot scale experiments so the actual conductivity values (Figure 9b) are not comparable with the readings in Figure 9a. The silica level of filtered water (Figure 10) was initially $212 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ with a new AC bed, however it took about 14 days for the silica levels to settle to a constant value of $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. By positioning the MB unit after the AC filter, the remaining silica was reduced to a concentration of $0.002\text{--}0.005 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

It was hypothesized that if an AC filter could operate biologically, then the conductivity increase would be due to the conversion of organic carbon to carbonate. However, colony forming unit (CFU) counts of the AC filtered water showed that there was no or insignificant biological activity. The CFU increase in the AC filter was

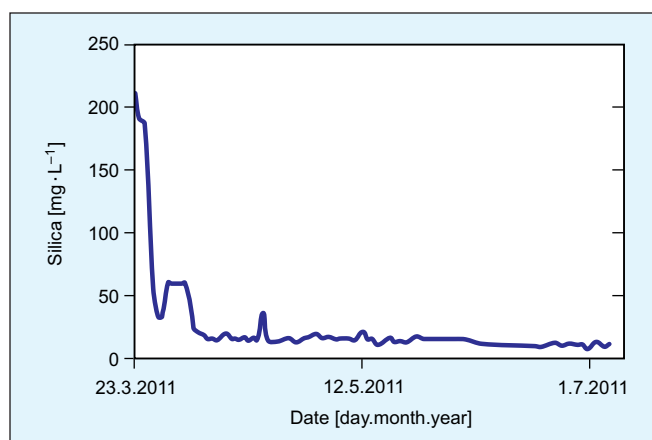


Figure 10:
Online silica measurement results of water after full scale activated carbon filter.

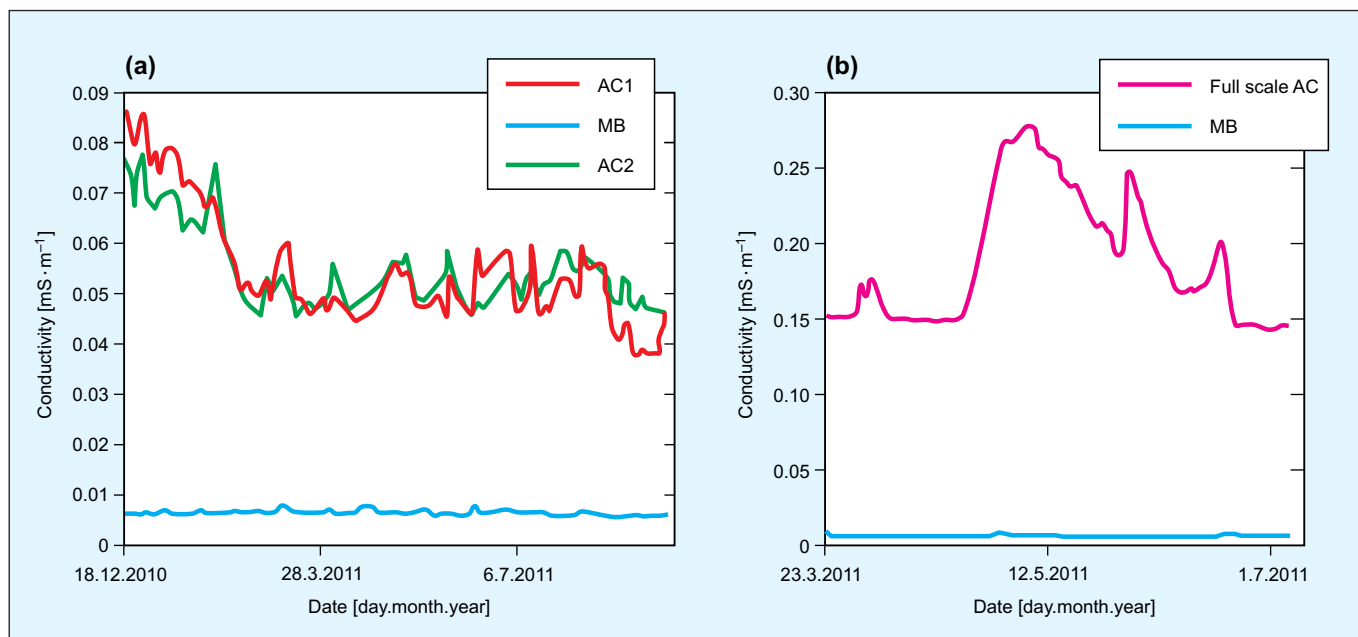


Figure 9:

Conductivity of water:

- a) after pilot scale activated carbon filters (AC1 and AC2) and mixed-bed ion exchanger (MB), and
 b) after full scale activated carbon filter (AC) and mixed-bed ion exchanger (MB).

	DOC	Hydrophobic	Hydrophilic				
			Biopolymers	Humic substances	Building blocks	LMW neutrals	LMW acids
Raw water	8 410	n.d.	169	5 833	1 259	1 140	9
Chemically treated water	2 646	100	74	835	1 009	619	8
Demineralized water	145	n.d.	21	n.d.	20	102	2
AC1 filtered water	109	n.d.	23	n.d.	15	70	n.d.
After pilot MB	86	n.d.	22	n.d.	12	51	1

Table 2:

Composition of organic compounds in different parts of the plant A water treatment process. Samples were collected on 9.12.2010. All concentrations are stated in $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

n.d. = not detectable ($< 1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); LMW = low molecular weight

only 25 CFU per ml maximum. Furthermore the nutrient content of demineralized water is too low to allow microorganisms to accumulate. This is actually beneficial as microbial activity in the AC bed could possibly endanger the water quality.

Composition of Organic Compounds

The compositions of organic compounds at different stages of the plant A water treatment process are shown in Tables 1 and 2. Organic compounds are divided into hydrophobic and hydrophilic fractions, in which the latter is divided into biopolymers ($> 20\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$),

humic substances ($1\,000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), building blocks, e.g. decomposition products of humic substances, ($300\text{--}500 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), low molecular weight (LMW) neutrals ($< 350 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) and LMW acids ($< 350 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Raw water has high levels of humic substances as do most Finnish surface waters. The problematic fractions are biopolymers, building blocks and LMW neutrals, which comprise 1/6 of the DOC. These fractions are characterized by an electrically neutral structure, which is the reason why ion exchange cannot remove them effectively. The AC and MB units remove these fractions in part, resulting in a DOC level of $86 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ (Table 2) in the produced water. After about 10 months of continuous use

other sets of samples were analysed and it was discovered that the AC1 filter performance had actually improved. However, the pilot MB unit has started to release organic material, probably because it has reached its ion exchange capacity. Interestingly though, AC2 removes a substantial part of the residual DOC, which can't be seen with the TOC measurements (Figure 8a). The final DOC concentration with an AC-MB-AC set-up is comparable to the DOC achieved with reverse osmosis.

CONCLUSIONS

Based on the results of pilot and full scale AC filtration experiments, the following conclusions can be made:

- Activated carbon filtration with acid washed AC is a suitable method for the reduction of residual TOC in demineralized water both in pilot and full scale.
- TOC removal of 38–57 % was achieved in activated carbon filter produced water; the TOC level ranged between 150–200 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. DOC determined with the LC-OCD method was between 62–109 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- With the AC-MB-AC set-up, as low as 37 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ of DOC was achieved after 10 months of continuous operation.
- Organic fractions removed with AC were mainly decomposition products of humic substances (so-called building blocks) and low molecular weight neutral organic compounds.
- The AC bed releases silica and substantially increases the conductivity of the water.
- The AC filter needs a subsequent mixed-bed ion exchanger, which acts as a polishing filter. The role of the mixed-bed unit is to reduce conductivity and remove silica.
- There was no sign of reduction in the TOC removal efficiency in the pilot scale AC filters during the test period of 11 months.

ACKNOWLEDGEMENTS

This study was funded by the Finnish Recovery Boiler Committee SKYREC project, the CEWIC project, Stora Enso Oyj and Aquator. We gratefully thank these bodies for their financial support. The authors also wish to thank Mr. Ilkka Laakso (Stora Enso Oyj), Mr. Lauri Määttä (Kemira Chemicals Oy), Mr. Jarmo Lahtinen (Oulun Vesi) and Mr. Ville Komulainen (Oulun Vesi) for valuable comments and co-operation during the tests. The authors acknowledge the participation of M.Sc. Hanna Runtti and M.Sc. Anne Heponiemi for help with sampling and measurements.

REFERENCES

- [1] Vakkilainen, E., *Recovery Boiler* (Eds.: J. Gullichsen, C. Fogelholm), 1999. Fabet Oy, Helsinki, Finland.
- [2] Mathews, J. A., *PowerPlant Chemistry* 2009, 11(5), 275.
- [3] Robinson, J., Kluck, R., Rossi, A., Carvalho, L., *PowerPlant Chemistry* 2009, 11(11), 690.
- [4] Svoboda, R., *PowerPlant Chemistry* 2009, 11(1), 20.
- [5] Hater, W., Rudschützky, N., Oliviet, D., *PowerPlant Chemistry* 2009, 11(2), 90.
- [6] Daniels, D. G., *Power* 2002, 146, 55.
- [7] Daniels, D. G., *Power* 2006, 150(7), 54.
- [8] Huber, S. A., *PowerPlant Chemistry* 2006, 8(2), 105.
- [9] *Guidelines for Feed Water, Boiler Water and Steam Quality for Power Plants/Industrial Plants*, 2004. VGB PowerTech, Essen, Germany, R 455e.
- [10] *Water Quality and Monitoring Requirements for Paper Mill Boilers Operating on High Purity Water*, 1999. Steam & Power Committee of the Engineering Division TAPPI, Norcross, GA, U.S.A.
- [11] Wood, J., *Power Engineering* 2008, 112(9), 62.
- [12] Heijboer, R., van Deelen-Bremer, M. H., Butter, L. M., Zeijseink, A. G. L., *PowerPlant Chemistry* 2006, 8(4), 197.
- [13] Baas, M., *Ultrapure Water* 2003, 20(1), 26.
- [14] Bödeker, J., Gray, R., Gare, S., *VGB PowerTech* 2002, 82(9), 89.
- [15] Huber, S. A., Frimmel, F. H., *Analytical Chemistry* 1991, 63(19), 2122.
- [16] Budd, G. C., Hess, A. F., Shorney-Darby, H., Neemann, J. F., Spencer, C. M., Bellamy, J. D., Hargette, P. H., *Journal of American Water Works Association* 2004, 96(2), 102.
- [17] Matilainen, A., Lindqvist, N., Tuhkanen, T., *Environmental Technology* 2005, 26(8), 867.
- [18] Lovins, W. A., III, Duranceau, S. J., Gonzalez, R. M., Taylor, J. S., *Journal of American Water Works Association* 2003, 95(10), 94.

THE AUTHORS

Tero Luukkonen (M.Sc., Physical Chemistry, University of Oulu, Finland) has been working in water-related research since 2009. He is currently working as a researcher at PAC-Solution Ltd. and also as a doctoral student at the University of Oulu. His present research is focused on the applications of peracetic acid in water and wastewater treatment, but he is also contributing to boiler make-up water treatment research.

Reijo Hukkanen (B.Sc., Energy Technology, Kotka University of Applied Sciences) works as an engineer at the Stora Enso Fine Paper Oulu mill. He has a long working experience with recovery boiler technology and related water systems. He is also the chairman of the Finnish Recovery Boiler Sub-committee.

Jaakko Pellinen (M.Sc., Analytical Chemistry, University of Oulu, Finland) is the managing director at JP-ANALYSIS. He is also a Ph.D. student at the department of chemistry at the University of Oulu. His Ph.D. work is part of a larger co-operation addressing comprehensive water quality management systems. He founded the company JP-ANALYSIS in 2009. This company is active in the water research and treatment areas.

Jaakko Rämö (D.Sc., Process and Environmental Technology, University of Oulu, Finland) has worked at the University of Oulu since 2001, where he transferred from VTT Technical Research Centre of Finland. In addition to private commissions, he has performed academic research, publishing more than 35 scientific articles. His current focus is chemical water treatment, but he is also strongly involved in corrosion phenomena and in chemical analytics.

Ulla Lassi (M.Sc., Chemistry, M.Sc., Chemical Engineering, Ph.D., Chemical Engineering, University of Oulu, Finland) has been the head of the Research Unit of Applied Chemistry and Process Chemistry at the University of Oulu (Finland) since 2006. Her work includes experimental research in the field of material chemistry (especially catalytic materials) in process and environmental applications. She has published more than 40 scientific publications and given a number of conference talks that are relevant to catalysis in exhaust gas and wastewater purification, and catalysis in energy conversion.

CONTACT

Tero Luukkonen
University of Oulu
Department of Chemistry
FI-90014
University of Oulu
Finland

E-mail: tero.luukkonen@pacs.fi

Liite 3
Yhteenveto

VTT
Field tests of furnace materials - Results from probe test No. 5

FIELD TESTS OF FURNACE MATERIALS - Results from probe test No. 5

SKYREC JR 12.04.2012

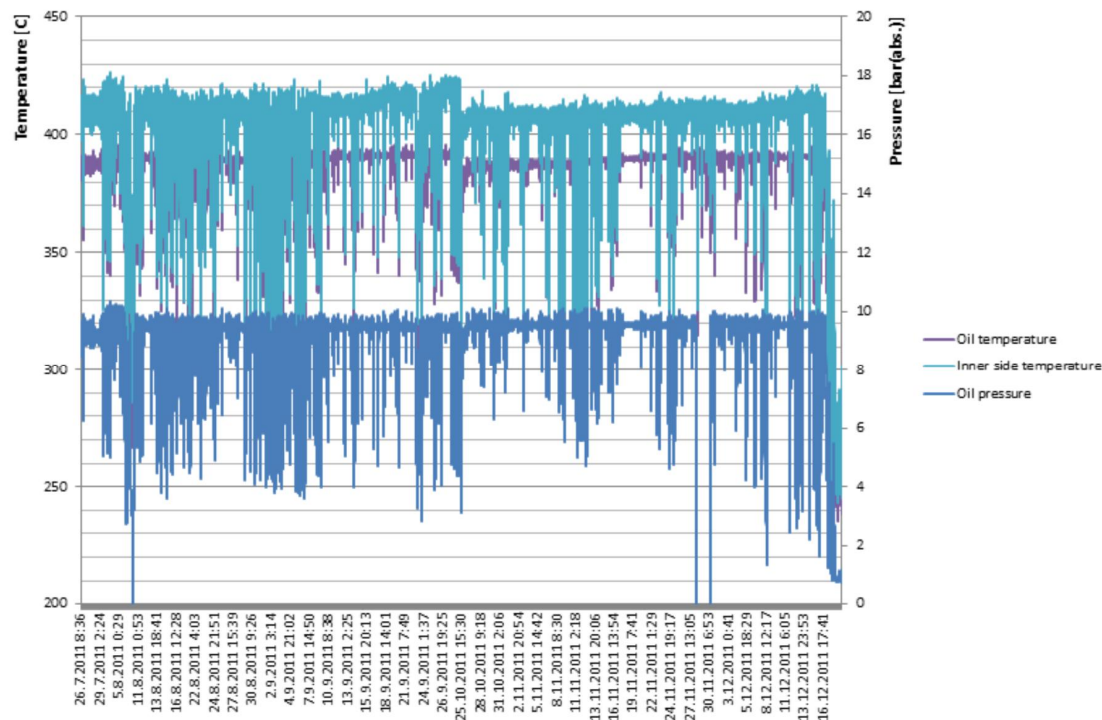
Pekka Pohjanne, VTT

TEST MATRIX

Test No.	Test materials	Test duration, hours		Effective temperature
		Total	Effective ^{A)}	
1	3R12(AISI 304L), 3RE28(AISI 310S), Sanicro28, Sanicro38	1000	906 (pressure over 9 bar)	ca. 440°C
2	3R12(AISI 304L), 3XRE28, HR11N, Sanicro67,	1000	744 (pressure over 8 bar)	ca. 440°C
3	3R12(AISI 304L), HR11N, Sanicro38, Super625	1000	750 (pressure over 7 bar)	ca. 430°C
4	3R12(AISI 304L), carbon steel (P265GH), Sanicro67, Super625	2700	2154 (pressure over 9 bar)	ca. 440°C
5	3R12(AISI 304L), Sanicro28, HR11N, Sanicro38	2630	2157 (pressure over 9 bar)	ca. 440°C

^{A)}Used in corrosion rate calculations

Temperature and circuit pressure in the test No. 5



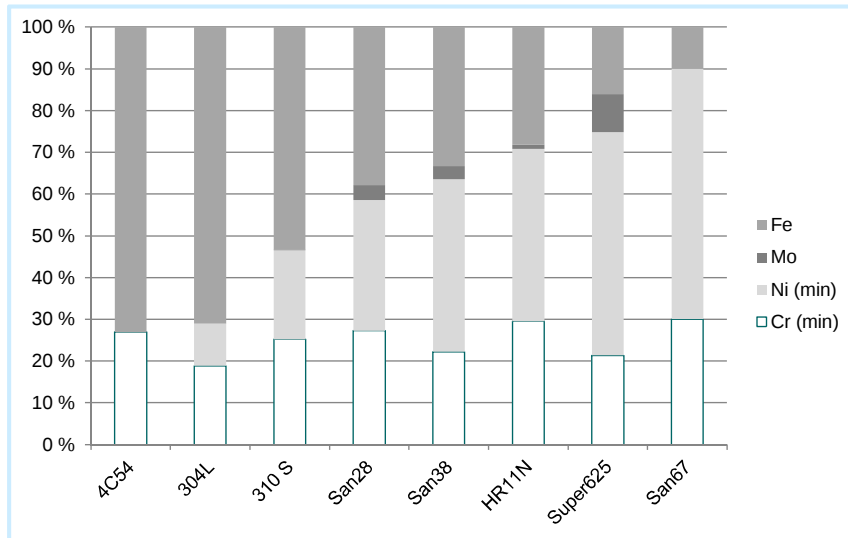
Chemical compositions of the 3RE28 and 3XRE28

[illegible]

TEST MATERIALS

Selected by SKYREC Steering committee

- Carbon steel (P265GH), 3R12 (AISI 304L), 3RE28 (AISI 310S), 3XRE28 (AISI 310/310S)), Sanicro 28, Sanicro 38 (mod. UNSN08825), Sanicro 67 (Alloy 690), HR11N and Super 625.



Results – Corrosion rates

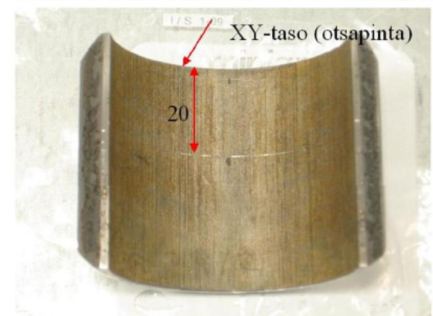
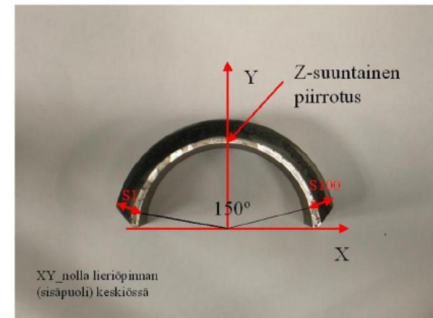
Corrosion resistance evaluation – Procedures

A. Wall thickness measurements before and after testing (corrosion rate)

- Thickness profiles at a function of circumference from three locations (axial direction)
→ average & maximum WT losses

B. Characterisation and corrosion mechanism

- SEM/EDS from metallographic cross sections after/before the profile measurements
 - Few analysis also from unexposed reference samples
- ✓ Tests No.1...3 - Materials tested in as received condition
- ✓ Tests No.4 and 5 - The outer and inner surfaces machined and hand grinded/polished



Measurements with coordinate measurement machine

Probe No.5 after the test

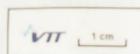


HR11N

Sanicro 38

Sanicro 28

3R12

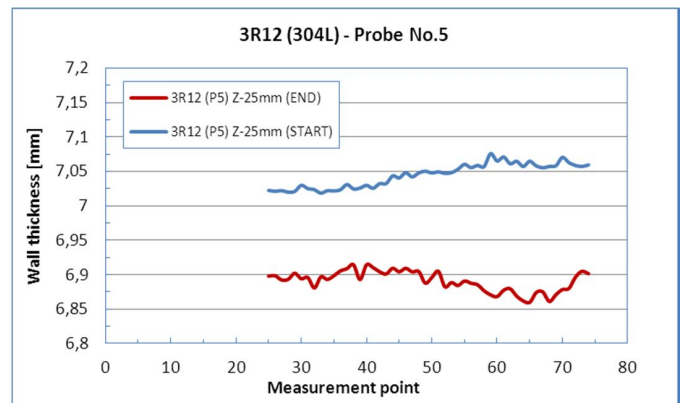
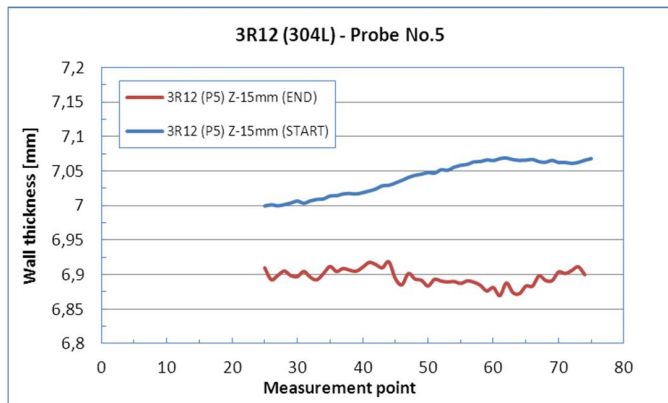


Probe No.5 after the test

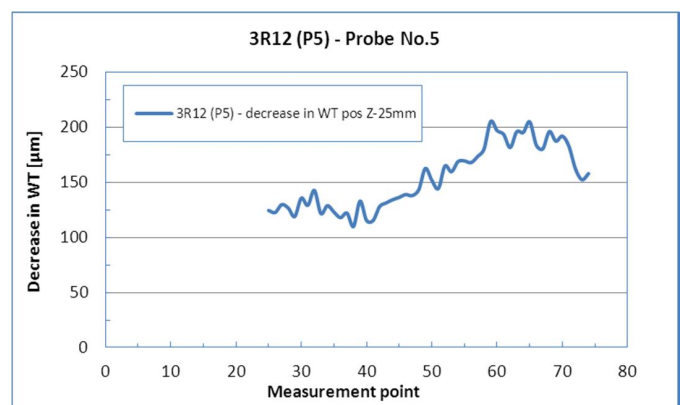
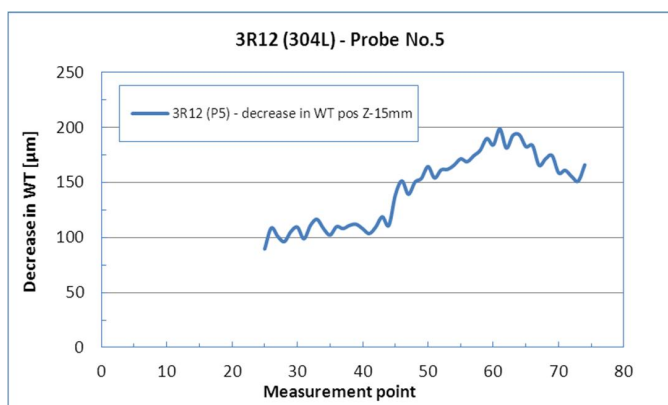


Results – 3R12 (304L)

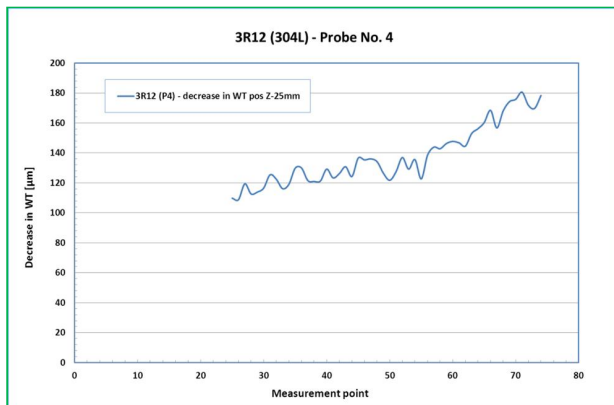
3R12 (AISI 304L) – Examples of WT profiles



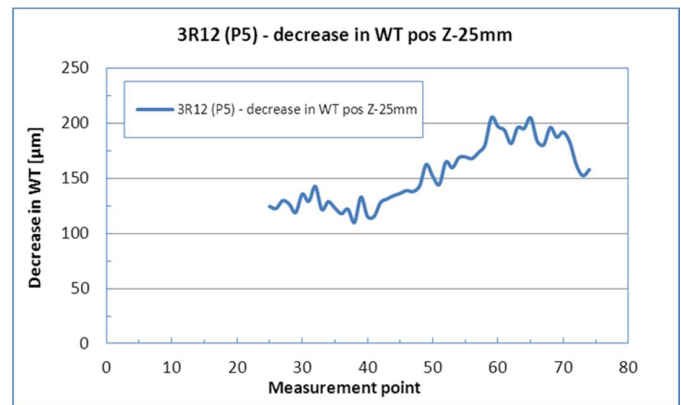
3R12 (AISI 304L) - Examples of WT thinning



3R12 (AISI 304L) – Comparison btw. test No.4 & 5

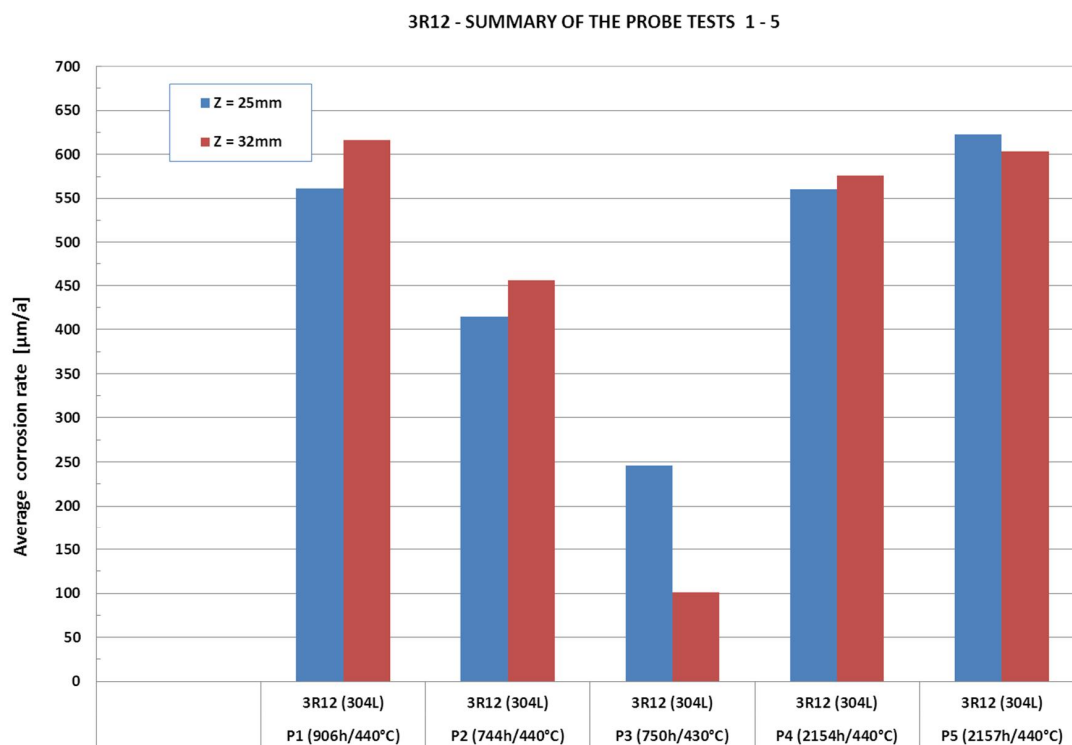


- Probe No.4 – Effective test duration 2154 h & temperature 440°C

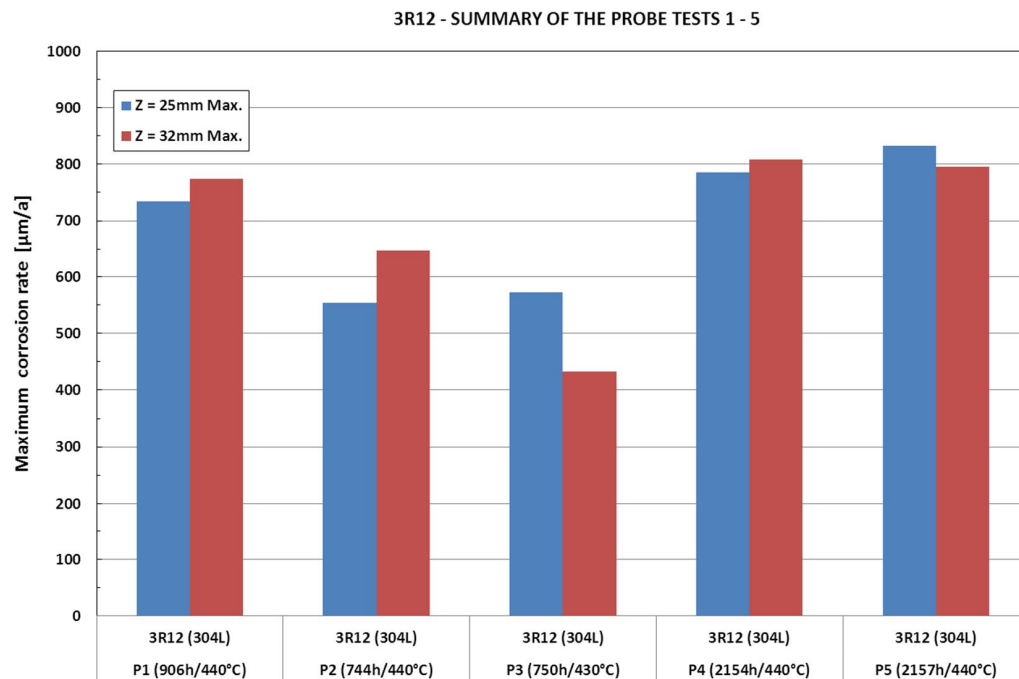


- Probe No.5 – Effective test duration 2157 h & temperature 440°C

3R12 (AISI 304L) – Average corrosion rates

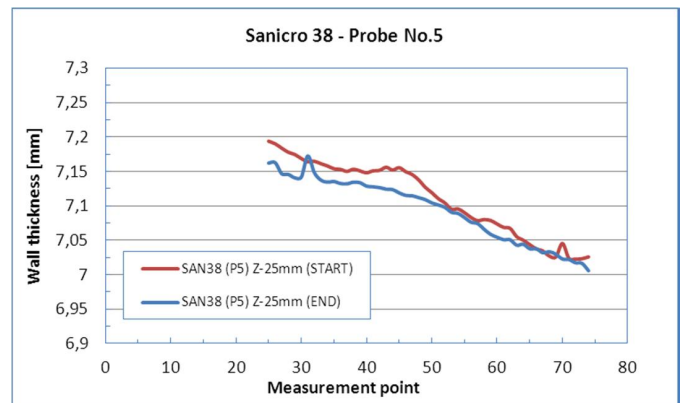
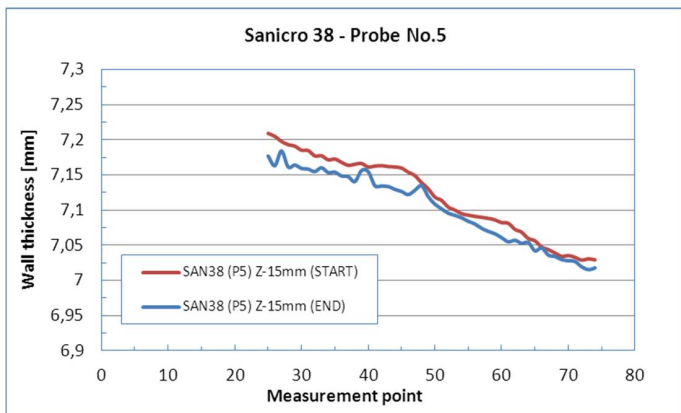


3R12 (AISI 304L) – Maximum corrosion rates

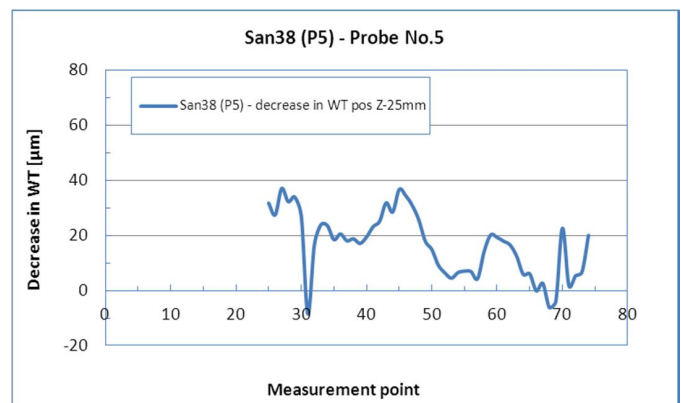
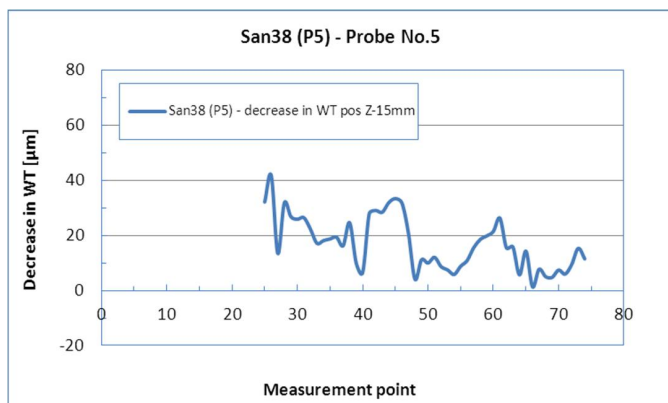


Results – Sanicro 38

Sanicro 38 – Examples of WT profiles

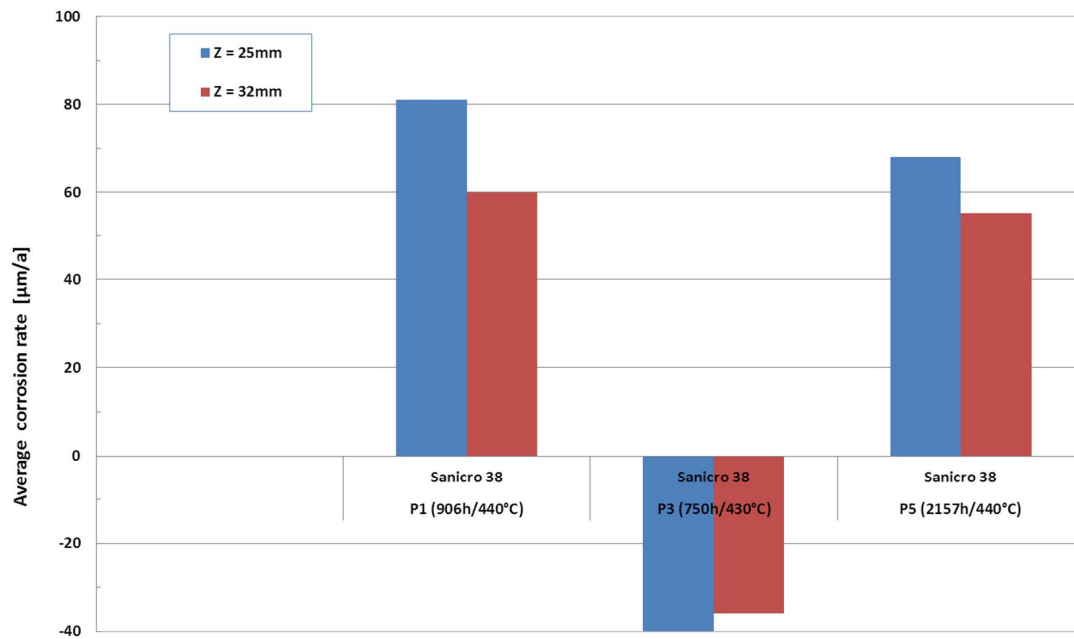


Sanicro 38 - Examples of WT thinning



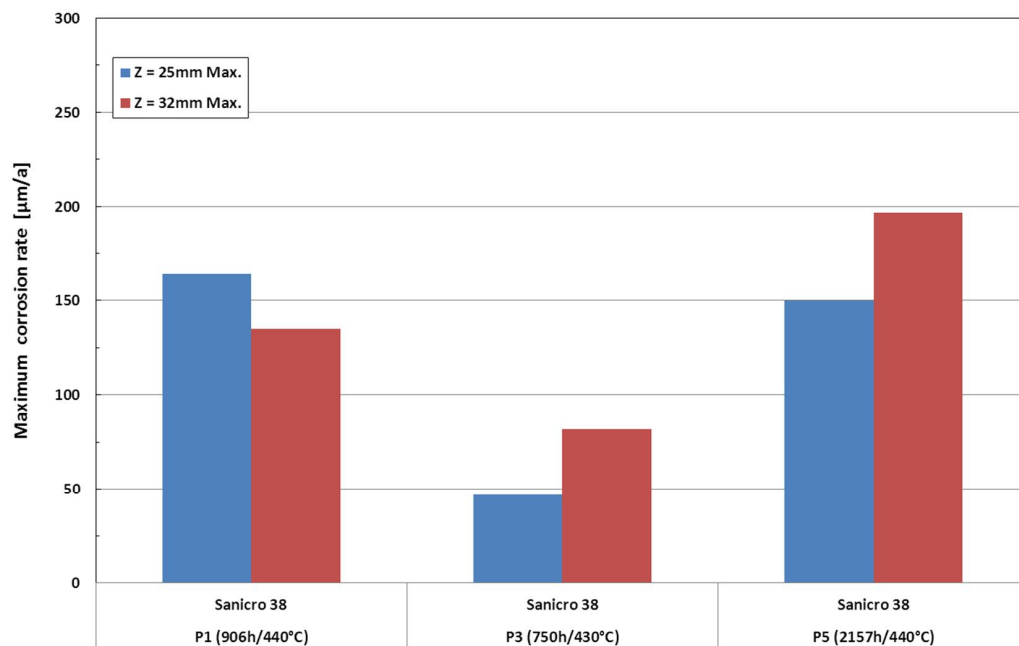
Sanicro 38 – Average corrosion rates

Sanicro 38 - SUMMARY OF THE PROBE TESTS 1, 3 and 5



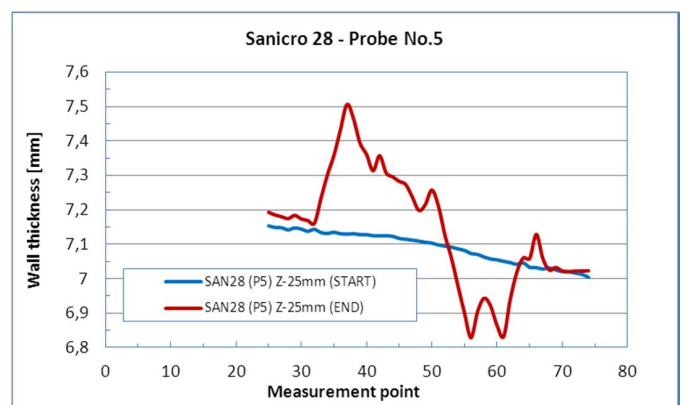
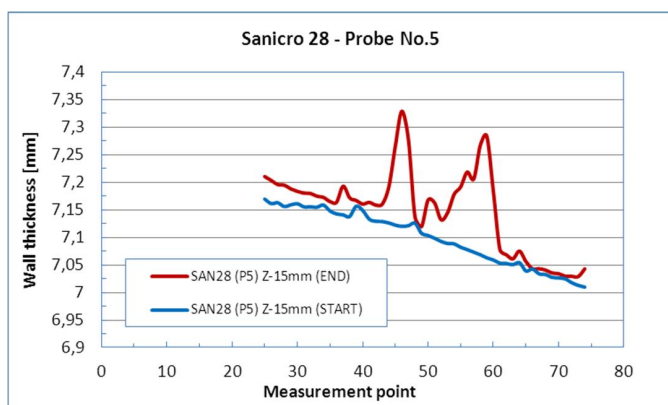
Sanicro 38 – Maximum corrosion rates

Sanicro - SUMMARY OF THE PROBE TESTS 1, 3 and 5

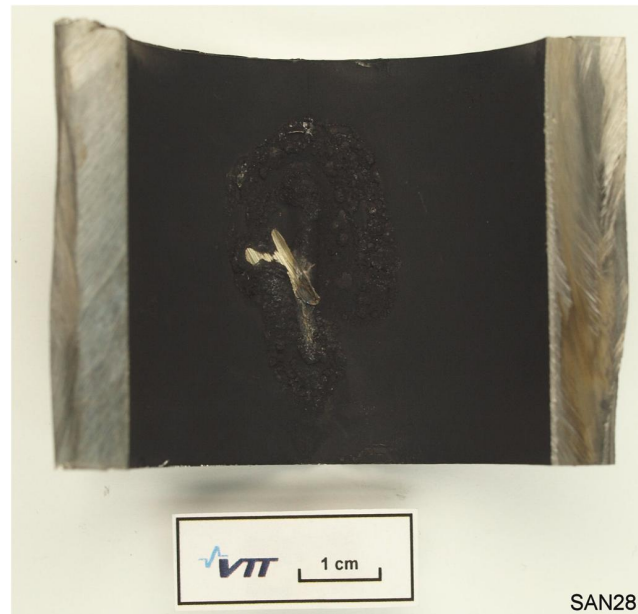


Results – Sanicro 28

Sanicro 28 – Examples of WT profiles

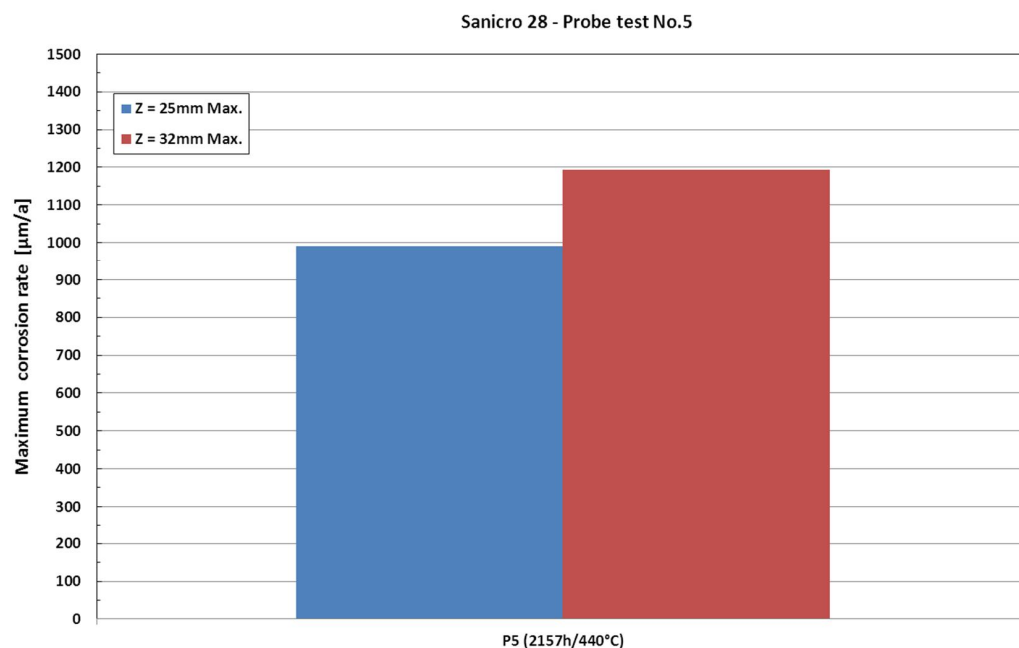


Results – Sanicro 28 after the test No.5



- Thermocouple was welded to inner surface so that thickness measurements are difficult !!!

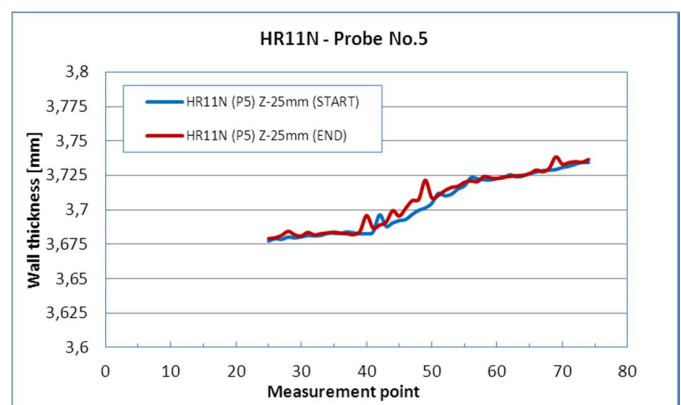
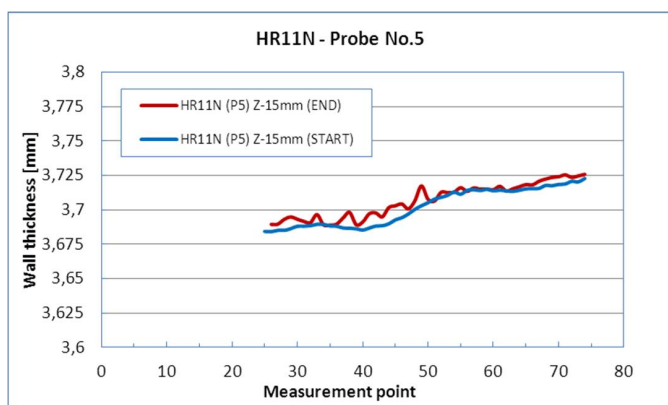
Sanicro 28 – Maximum corrosion rates



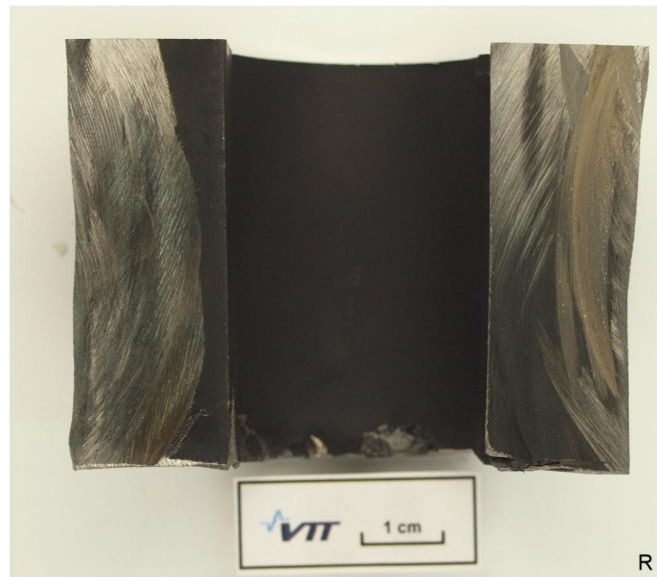
- Needs to be cleaned and measured again

Results – HR11N

HR11N – Examples of WT profiles



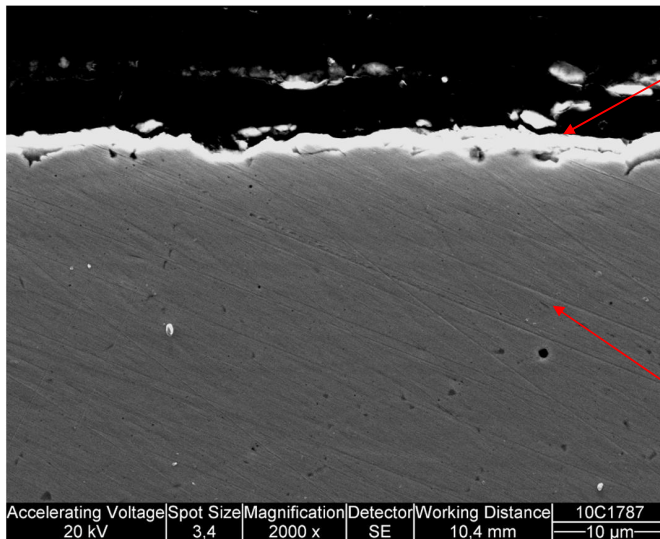
Results – HR11N after the test No.5



- Deposits on the inner surface → needs additional cleaning & new measurements

Results – Characterisation

First results/observations from last year Dec. 2010



Thin white outer layer

Element	Weight %	Weight % Error
O	14.26	+/- 0.27
Na	1.24	+/- 0.11
Al	0.46	+/- 0.06
Si	1.01	+/- 0.06
S	7.16	+/- 0.26
Cl	0.47	+/- 0.07
K	1.00	+/- 0.06
Ti	0.12	+/- 0.03
Cr	29.57	+/- 0.20
Mn	0.10	+/- 0.10
Fe	7.84	+/- 0.19
Ni	35.45	+/- 0.38
Mo	1.33	+/- 0.56
Total	100.00	

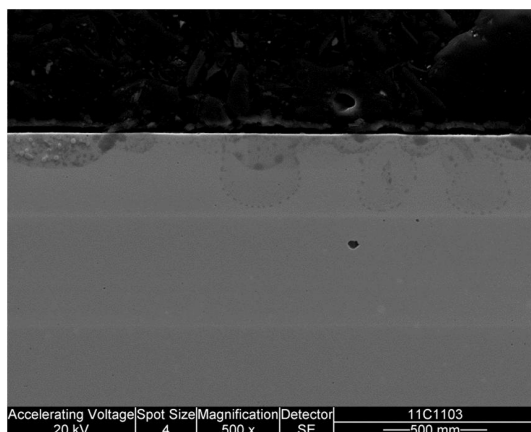
Bulk material

Element	Weight %	Weight % Error
Al	0.15	+/- 0.03
Si	0.43	+/- 0.03
Ti	0.21	+/- 0.03
Cr	30.66	+/- 0.14
Mn	0.20	+/- 0.09
Fe	10.42	+/- 0.19
Ni	57.93	+/- 0.41
Total	100.00	

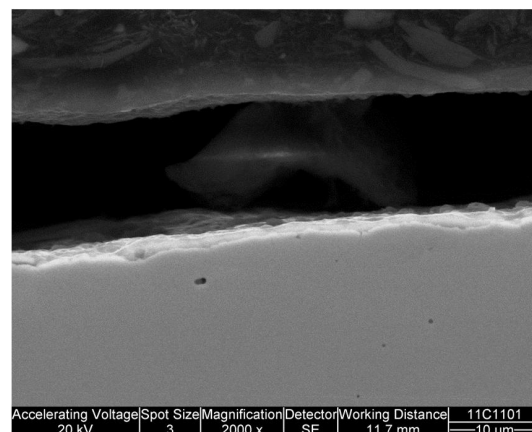
What happens?

- White outer layer – Low Fe, Ni

Results/observations from Probe No. 4 - 3R12 (304L)



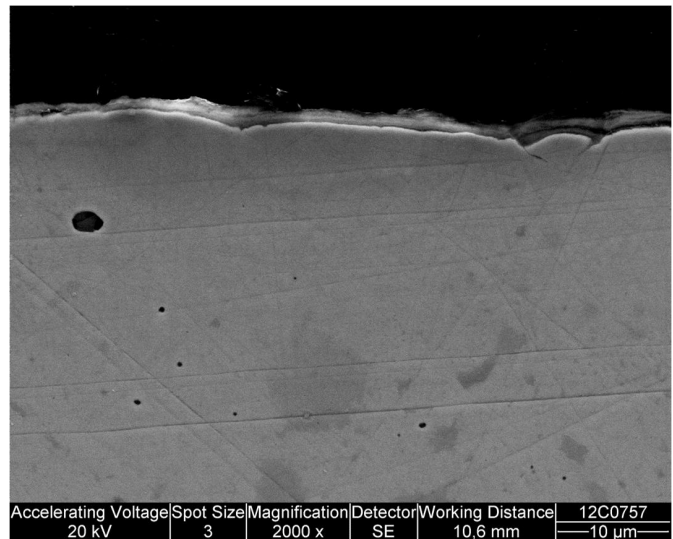
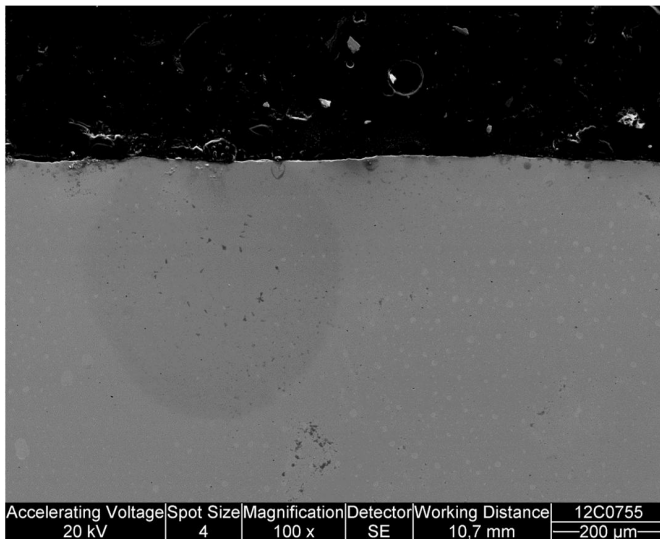
Unexposed reference



After exposure – effective test duration 2154 h & temperature 440°C

3R12 (304L) - P4	Composition wt.-%					
	Cr	Ni	Mo	Fe	S	O
Base material	18,8	9,6	0,4	69,3		
Thin outer layer	25,0	3,6		32,8	10,1	24,4

3R12 - Probe No. 5



Conclusions

- Carbon steel corrodes at extremely high rate (4 mm/a) at the temperature of 440 °C.
- The 3R12 (AISI 304L) composite tube material corrodes in such high rate (average ca. 0.5-0.6 mm/a and maximum ca. 0.8 mm/a) that it can't be safely used in the lower furnace
- Sanicro 38 (mod. UNS N08825) and HR11N are ca. 3-4 times better than the 3R12 (AISI 304L). *HR11N long term sample needs to be re-analysed (Probe No. 5)*
- Sanicro 28? - *Long term sample needs to be re-analysed (Probe No. 5)*



**VTT creates business from
technology**

Liite 4
Yhteenveto

VTT
Corrosion 2013 seminar - abstract 14.6.2012

In-situ Corrosion Tests of Compound Tube Materials in Recovery Boiler Lower Furnace Conditions

Pekka Pohjanne
VTT Technical Research Centre of Finland
Materials for Power Engineering
FI-02150 Espoo, Finland

Timo Karjunen
Varo Teollisuuspalvelut Oy
Hannunkuja 1 A
FI-01400 Vantaa, Finland

ABSTRACT

Current trend to increase electricity generation of recovery boilers possess new demands for the tube materials, when the material temperatures are increased due to higher steam values. Operational experiences from current boilers have shown that the AISI 304 L compound tubes suffer from accelerated corrosion in furnace wall, when the material temperatures are increased from normal values due to the internal surfaces scales. This indicates that the AISI 304L might be unsuitable cladding material for the future high pressure boilers.

The aim of this study was to evaluate different potential cladding materials for compound tubes in actual recovery boiler lower furnace conditions for which a probe system was developed. The test materials were carbon steel; austenitic stainless steels AISI 304L and AISI 310; high nickel alloys UNS N08028 and proprietary alloy HR11N and two nickel base alloys UNS N06690 and proprietary alloy Super 625. The test temperature was 440°C and test duration varied from 1000 to 2700 hours. The developed probe consisting of a natural circulation circuit, with steam generator where the test materials are placed, operated reliably in the extreme conditions existing in the recovery boiler lower furnace. The results indicate that materials with superior corrosion resistance to AISI 304L exist and hence corrosion in lower furnace can be managed by proper material selection. This discovery opens the door for advanced recovery boiler designs with improved energy efficiency.

Keywords: Carbon steel, austenitic stainless steel, high nickel alloy, nickel base alloy, corrosion, recovery boiler, lower furnace

Liite 5
Yhteenveto

Oulun Yliopisto,
Savukaasuräjähdyks soodakattilassa – alustava raportti 6.6.2012

Savukaasuräjähdys soodakattilassa

LUONNOS

Janne Pesonen

6.6.2012

SISÄLLYSLUETTELO

1. Johdanto.....	4
2. Yleistä kaasuräjähdyksistä.....	4
3. Teoriaa ja määritelmiä.....	5
3.1 Räjähdyks.....	5
3.2 Palaminen ja stoikiometrinen koostumus.....	5
3.3 Kaasuräjähdyks.....	6
3.4 Liekin nopeus ja palamisnopeus.....	6
3.5 Palonopeus.....	6
3.6 Deflagraatio.....	7
3.7 Detonaatio.....	7
3.8 Turbulenssi.....	6
3.9 Iskuaalto ja räjähdysaalto.....	8
3.10 Syttymisrajat ja räjähdysrajat.....	8
3.11 Minimisyttymisenergia ja itsesyttymislämpötila.....	9
3.12 Adiabaattinen liekin lämpötila.....	9
4. Kaasuräjähdykset.....	9
4.1 Räjähdyksen kaasupilven muodostuminen.....	9
4.2 Deflagraatio.....	10
4.2.1 Polttoaine ja sen konsentraatio sekä kaasupilven koko.....	11
4.2.2 Sytyttimen sijainti ja voimakkuus.....	11
4.2.3 Tuuletusaukot ja tilassa olevat rakenteelliset esteet.....	12
4.3 Detonaatio.....	12
5. Soodakattilassa muodostuvat palavat kaasut.....	13
5.1 Palaminen soodakattilassa.....	13
5.2 Palamisreaktiot.....	15
5.3 Koksen palaminen soodakattilassa.....	16
5.4 Rikkivety.....	20
6. Vedyn ja hiilimonoksidin palaminen ja siihen vaikuttavat tekijät.....	25
6.1 Syttymisrajat.....	25
6.1.1 Yksittäiset kaasut.....	25
6.1.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset.....	26

6.2 Happipitoisuus ja inertoivat kaasut.....	29
6.2.1 Yksittäiset kaasut.....	29
6.2.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset.....	30
6.3 Vesihöyry.....	32
6.3.1 Yksittäiset kaasut.....	32
6.3.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset.....	33
6.4 Lämpötila.....	34
6.4.1 Yksittäiset kaasut.....	34
6.4.2 Vedyn ja hiilimonoksidin seokset.....	36
6.5 Sytytin.....	38
6.6 Paine.....	39
7. <i>Pohdinta ja yhteenveto</i>	40
8. Viitteet.....	40

Liite 6
Yhteenveto

Oulun Yliopisto
Aktiivihiihilaatujen vertailu ja aktiivihiihden toimintamekanismin
selvittäminen ionivaihdetuissa vesissä
alustava raportti 19.6.2012

AKTIIVIIHILILAATUJEN VERTAILU JA
AKTIIVIIHIILEN TOIMINTAMEKANISMIN
SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ
- TUTKIMUSRAPORTTI



Tiivistelmä

Tämä tutkimus on osa Suomen Soodakattilayhdistys ry:n SKYREC-projektia ja jatkoa aiemmalle tutkimukselle ”Aktiivihiili, UV-käsittely ja käänteisosmoosi soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen vähentämisessä”.¹ SKYREC-projektissa on tutkittu aktiivihiilen käyttöä soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen poistossa vuosina 2009 – 2011. Aiheesta on valmistunut pro gradu –työ², raportti¹ jatkotutkimushankkeen tuloksista ja tieteellinen julkaisu³.

Tämän tutkimuksen tavoitteena on selvittää aiemmissa tutkimuksissa avoimeksi jääneitä kysymyksiä kuten aktiivihiilen tarkka toimintamekanismi ionivaihdetuissa vesissä, johtokyvyn nousun syy ja eri aktiivihiililaatujen väliset erot. Johtokyvyn nousun syyn ymmärtämisellä voitaisiin johtokykydataa käyttää aktiivihiilisuodatusprosessin toiminnan seurannassa. Tutkimuksen tavoitteena on myös selvittää impregnoitun aktiivihiilen sekä otsonin ja vetyperoksidin käyttöä soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisten yhdisteiden poistossa. Tutkimuksen kirjallisuusosassa käsitellään aktiivihiilen toimintamekanismia. Aktiivihiilen toimintaa olisi myös mahdollista optimoida edelleen, mikäli sen toimintamekanismi ymmärretään.

Tutkimuksen rahoitti Suomen Soodakattilayhdistys ry ja toteutti JP-analysis. Lisäksi yhteistyötahoina olivat Oulun yliopiston kemian laitos ja Stora Enso Oyj. Aktiivihiilet tutkimukseen saatiin Haarla Oy:ltä (Chemviron Carbon) ja Brenntag Nordic Oy:ltä (Norit). Tutkimusta tehtiin sekä Oulun yliopiston kemian laitoksella (laboratoriokokeet) että Stora Enson Nuottasaaren tehtaalla (pilot-kokeet).

Pilot-kokeiden tulosten perusteella kaikkien aktiivihiilten, myös happopesemättömän, TOC-reduktiot vaikuttaisivat asettuvan samalle tasolle n. 40 %. Tulos tukee aiempaa tutkimusta¹, jossa osoitettiin aktiivihiilisuodatuksen alentavan noin 40-50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta. Eri kaupallisten aktiivihiilien välillä ei juurikaan saatu eroja TOC-, johtokyky- ja LC-OCD-analyyseillä. Pilot-kokeiden tulosten perusteella voitaisiinkin käyttää puolet halvempaa happopesemättömää aktiivihiiltä happopestyn aktiivihiilen sijaan. Tehtyjen laboratoriokokeiden tulosten perusteella

impregnoidut aktiivihielet eivät toimineet impregnoimattomia aktiivihieiliä paremmin orgaanisen aineksen poistossa TSP-vedestä. Impregnoidut aktiivihielet poistivat eri orgaanisen aineksen jakeita kuin impregnoimattomat.

Projektin yhteistyötahot:



SISÄLLYSLUETTELO

Tiivistelmä

KIRJALLISUUSOSA: AKTIIVIIHIILEN TOIMINTAMEKANISMIN SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ

1 Johdanto.....	6
2 Raakaveden orgaaninen aines.....	7
3 Yleistä aktiivihiihisiuodatksesta	7
4 Orgaanisen aineksen adsorptio aktiivihiiileen	8
5 Aktiivihiiilen reaktiomekanismi	9
6 Yhteenveto.....	9

KOKEELLINEN OSA: AKTIIVIIHIILILAATUJEN VERTAILU JA AKTIIVIIHIILEN TOIMINTAMEKANISMIN SELVITTÄMINEN IONIVAIHDETUISSA VESISSÄ

7 Tutkimuksen tarkoitus.....	10
8 Pilot-mittakaavan kokeet.....	10
8.1 Aktiivihiiilen vertailu	10
8.2 Hapetus ja aktiivihiihisiuodatus	12
8.2.1 Otsoni.....	13
8.2.2 Vetyperoksidi	15
8.2.3 Otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutus	15
8.3 Aktiivihiiili ja sekaioninvaihtomassa sekoitettuina.....	16
9 Laboratoriokokeet	16
9.1 Aktiivihiiilen katalysointi	16
9.1.1 Hopeoitu aktiivihiiili.....	16
9.1.2 Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoidut aktiivihiiilet.....	17
10 Pilot-mittakaavan kokeiden tulokset	18
10.1 Aktiivihiiilen vertailukokeiden tulokset	18
10.1.1 TOC-tulokset	18
10.1.2 Johtokykytulokset	19
10.1.3 Silikaatti- ja metallipitoisuustulokset.....	20

10.1.4 LC-OCD-tulokset	21
10.1.5 LC-OCD ja TOC-tulosten vertailu	24
10.1.6 Ominaispinta-ala määritykset.....	26
10.1.7 Virtausnopeuden vaikutus mittaustuloksiin	26
10.2 Hapetus ja aktiivihiihluodatuskokeiden tulokset.....	27
10.2.1 Otsoni.....	27
10.2.2 Vetyperoksidi	27
10.2.1 Otsonin ja vetyperoksidin yhteisvaikutus	28
10.3 Aktiivihiihi ja sekaioninvaihtomassa sekoitettuna kokeiden tulokset.....	29
11 Laboratoriokokeiden tulokset	30
11.1 Aktiivihiihluen katalysointikokeiden tulokset	30
11.1.1 Aktiivihiihluen huuhtelu	30
11.1.2 Hopeoitu aktiivihiihi	30
11.1.3 Fe(III)- ja Fe(VI)-impregnoitlu aktiivihiihet.....	33
12 Yhteenveto	38
12.1 Tehtaan kokeet	38
12.2 Laboratoriokokeet.....	38
13 Jatkotutkimuskohteet.....	39
14 Kirjallisuusluettelo	40
15 Liitteet.....	41

12 Yhteenveto

12.1 Tehtaan kokeet

Kaikkien aktiivihielten, myös happopesemättömän, TOC-reduktiot vaikuttaisivat asettuvan samalle tasolle n. 40 %. Tulos tukee aiempaa tutkimusta, jossa osoitettiin aktiivihiiisuodatuksen alentavan noin 40-50 % lisäveden orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuutta.¹

TSP-veden johtokyky nousi aktiivihiiisuodatuksella kaikilla aktiivihiiilaaduilla. Aktiivihiiisuodattimen jälkeinen sekavaihdin laskee kuitenkin johtokyvyn takaisin lähelle alkuperäistä TSP-veden johtokykyarvoa. Happopesemättömän aktiivihiiilen johtokyky asettui jo lyhyen (noin viikon) huuhteluajan jälkeen samalle tasolle kuin happopestyjen aktiivihiiilien johtokyky.

LC-OCD-kokeiden perusteella voidaan todeta, että aktiivihiiilet poistavat TSP-veden orgaanisesta aineksesta hydrofobisen jakeen sekä osan neutraalista jakeesta ja hajoamistuotteista. Sekavaihdin poistaa jäljelle jääneistä orgaanisista jakeista hieman biopolymeerejä.

Eri kaupallisten aktiivihiiilien välillä ei juurikaan saatu eroja TOC-, johtokyky- ja LC-OCD-analyyseillä. Kokeiden perusteella voitaisiinkin käyttää puolet halvempaa happopesemätöntä aktiivihiiiltä happopestyn aktiivihiiilen sijaan.

Tehtyjen hapetuskokeiden tulosten perusteella otsonilla, vetyperoksidilla tai otsonilla ja vetyperoksidilla yhdessä aktiivihiiisuodatuksen kanssa ei saatu tehostettua orgaanisen aineksen poistoa TSP-vedestä verrattuna pelkkään aktiivihiiisuodatukseen.

12.2 Laboratoriokokeet

Tehdyissä kokeissa ei saatu eroa hopeoimattoman ja hopeoidun aktiivihiiilen orgaanisen aineksen poistokyvyssä tehtaan TSP-vedellä.

Fe(III)-impregnoidulla aktiivihiiilellä saavutetaan hieman parempi TOC-reduktio (n. 50 %) kuin Fe(VI)-impregnoidulla aktiivihiiilellä (n. 40 %), mutta Fe(III)-impregnoidulla aktiivihiiilellä suodatetun TSP-veden johtokyky on huomattavasti

korkeampi (n. 7 $\mu\text{S}/\text{cm}$) kuin Fe(VI)-impregnoitulla aktiivihieillä suodatetun veden johtokyky (n. 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Fe(III)-impregnoitu aktiivihie poistaa osan hydrofobisesta jakeesta, biopolymeereistä ja hajoamistuotteista, muttei poista juurikaan neutraalia jaetta. Fe(VI)-impregnoitu aktiivihie poistaa hydrofobisen jakeen ja osan biopolymeereistä, muttei poista juurikaan hajoamistuotteita eikä neutraalia jaetta.

Tehtyjen kokeiden tulosten perusteella impregnoitut aktiivihieet eivät toimineet impregnoimattomia aktiivihieitä paremmin orgaanisen aineksen poistossa TSP-vedestä.

13 Jatkotutkimuskohteet

- Impregnoitut aktiivihieet poistivat eri orgaanisen aineksen jakeita kuin impregnoimattomat, joten jatkotutkimuksena voisi selvittää impregnoitun ja impregnoimattoman aktiivihieen yhteisvaikutusta.
- Koska happopesemätön aktiivihie osoittautui jo lyhyen huuhtelun jälkeen yhtä hyväksi kuin happopesty aktiivihie, eri happopesemättömiä aktiivihieiläatuja voisi tutkia ja vertailla saataisiinko niiden välille eroja orgaanisen aineksen poistotehossa.
- Eri aktiivihieiden johtokykyä voisi seurata pidemmällä aikavälillä, jotta nähtäisiin muuttuuko johtokyky.
- TOC-mittauksia eri aktiivihieille voisi tehdä jatkossa satunnaisesti, jotta nähtäisiin pysyvätkö TOC-reduktiot keskenään samalla tasolla ja milloin aktiivihieiden orgaanisen aineksen poistoteho laskee.

Liite 7
Yhteenveto

KTR
Materiaalisuositus, kappale 1, materiaalit ja hitsaukset

ESIPUHE

SISÄLLYSLUETTELO

1	JOHDANTO	3
2	SOODAKATTILAN MATERIAALIT JA HITSAUKSET	3
2.1	Yleistä	3
2.2	Terästen jaottelu	3
2.2.1	Seostamattomat ja niukkaseosteiset teräspuutket	3
2.2.2	Runsasseosteiset teräspuutket	4
2.2.3	Ruostumattomat teräspuutket	4
2.2.4	Kompound-puutket	5
2.3	Materiaalit käyttökohteen mukaan	5
2.3.1	Pohja	6
2.3.2	Seinät	6
2.3.3	Katto	6
2.3.4	Verho	6
2.3.5	Tulistin	6
2.3.6	Ekonomaiseri	6
2.3.7	Tulistinsiteet	6
2.3.8	Lieriö	6
2.3.9	Aukot, läpiviennit, kourut, massaukset (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)	7
2.3.10	Kammiot valitaan kuten puutket	7
2.4	Hitsaus	7
2.4.1	Erikoishitsaukset	7
2.4.2	Päällehitsaus (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)	8
1	JOHDANTO	2
2	SOODAKATTILAN MATERIAALIT JA HITSAUKSET	2
2.1	Yleistä	2
2.2	Terästen jaottelu	2
2.2.1	Seostamattomat ja niukkaseosteiset teräspuutket	2
2.2.2	Runsasseosteiset teräspuutket	3
2.2.3	Ruostumattomat teräspuutket	3
2.3	Kompound-puutket	4
2.4	Materiaalit käyttökohteen mukaan	4
2.4.1	Pohja	5
2.4.2	Seinät	5
2.5	Katto	5
2.6	Verho	5
2.7	Tulistin	5
2.8	Ekonomaiseri	5
2.9	Tulistinsiteet	5
2.10	Muut materiaalit	5
2.10.1	Lieriö	5
2.10.2	Läpiviennit, kourut, massaukset (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)	6
2.11	Kammiot valitaan kuten puutket	6
2.12	Aukot ja niiden suojaus (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)	6

<u>2.13</u>	<u>Hitsaus</u>	<u>6</u>
<u>2.14</u>	<u>Erikoishitsaukset</u>	<u>6</u>
<u>2.15</u>	<u>Päällehitsaus (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)</u>	<u>7</u>

1 JOHDANTO

2 SOODAKATTILAN MATERIAALIT JA HITSAUKSET

2.1 Yleistä

Valmistajalla tulee olla laatujärjestelmä (esim. ISO 9001 mukainen), jossa kuvataan (soveltuvin osin) materiaalin valinta, tilaus, vastaanotto, aineodistusten käsittely, materiaalin tuotantoonotto ja materiaalin tunnistettavuuden säilyttäminen.

2.2 Terästen jaottelu

Soodakattiloissa yleisimmin käytetyt teräkset voidaan jaotella monella tapaa kuten mikrorakenteen tai kemiallisen koostumuksen perusteella, taulukko 2-1.

Taulukko 2-1. Terästen jaottelu kemiallisen koostumuksen mukaan

<u>Kemiallinen koostumus</u>	<u>Teräsluokka</u>
	<u>Seostamattomat teräkset</u>
<u>Cr, Mo, Ni, Cu, V, Nb (Cb)</u> <u>< 5 %</u>	<u>Niukkaseosteiset teräkset</u>
<u>Cr, Mo, Ni, Cu, V, Nb (Cb)</u> <u>> 5 %</u>	<u>Runsasseosteiset teräkset</u>
<u>Min 13% Cr</u>	<u>Ruostumattomat teräkset</u> <u>Ferriittiset & martensiittiset</u>
<u>Min 18% Cr + 4-6% Ni</u> <u>(lean duplex +N)</u>	<u>Ruostumattomat teräkset</u> <u>Austeniittis-ferriittiset (duplex)</u>
<u>Min 18% Cr + min 7% Ni</u> <u>(myös Mn seostus)</u>	<u>Ruostumattomat teräkset</u> <u>Austeniittiset</u>
<u>Enemmän muita metalleja (esim. Ni) kuin Fe</u>	<u>Seosteräkset</u>

Putket valitaan lujuuslaskujen perusteella paineestiamääräysten ja standardien mukaan. Suomessa on perinteisesti käytetty saksalaisen DIN-standardin (lähinnä DIN 17175) mukaisia teräksiä. Eurooppalaiset EN-standardit (kuten EN 10216 ja EN 10217) ovat muuttaneet terästen merkintöjä (ks. taulukot 2-2, 2-3, 2-4), seostamattomien terästen kohdalla merkinnät ovat muuttuneet oleellisesti, mutta seostettujen terästen merkinnät ovat hyvin lähellä toisiaan.

Putkien koestusvaatimukset ja muut vaatimukset on esitetty edellä mainitussa standardissa. Vaadittava todistuslaji on yleensä standardin EN 10204 mukainen.

2.1.12.2.1 Seostamattomat ja niukkaseosteiset Hiili- ja matalaseosteiset teräsputket

Terästä sanotaan seostamattomaksi teräkseksi jos rautaan ei ole seostettu mitään lisäainetta parantamaan sen ominaisuuksia. Kuitenkin kaikki hiiliteräkset sisältävät jonkin verran mangaania, piitä ym. Standardit määrittelevät seosainepitoisuuksille ylärajat, joiden ylittäminen merkitsee teräksen nimikkeen muuttumista seosteiseksi teräkseksi. Niukkaseosteisiin teräksiin päästään, kun lisätään muita metalleja, tyypillisimmin kromia ja molybdeenia. Kuitenkin niin, että seosaineita on yhteensä vähemmän kuin 5 prosenttia, taulukko 2.2.:

Taulukko 2-2. Yleisesti käytetyt EN 10216-2 DIN 17175 mukaiset seostamattomat ja niukkaseosteiset putket

<u>EN 10216</u>	<u>DIN 17175</u>	<u>ASME</u>	<u>Tyyppi</u>	<u>Tyypillinen käyttöalue</u>
<u>P235G1TH</u>	St 35.8	SA-192	Hiiliteräs	< 400 -°C
<u>P255G1TH</u>	St 45.8	SA-210	Hiiliteräs	< 400- °C
<u>16 Mo 3</u>	15 Mo 3	SA-209 T1	≤ 0.3 % Mo	< 470 -°C
<u>13 CrMo 4-5</u>	13 CrMo 4 4	SA-213 T12	1% Cr - 0.5% Mo	< 500 -°C
<u>10 CrMo 9-10</u>	10CrMo 9 10	SA-213 T22	2.25% Cr - 1%-Mo	< 540 -°C
<u>7 CrWVMoNb 9-6</u>	<u>HCM 2S</u>	<u>SA-213 T23</u>	<u>2.25% Cr - MoWV</u>	
<u>7 CrMoVTiB 10-10</u>	<u>7 CrMoVTiB 10-10</u>	<u>SA-213 T24</u>	<u>2.25% Cr - 1%MoVTiB</u>	

2.1.22.2.2 Runsasseosteiset teräspanketmateriaalit

Runsasseosteisiin teräsiin päästään kun mm. kromin seostusta lisätään, soodakattiloissa yleisesti käytössä olevia putkimateriaaleja on lueteltu taulukko 2-3.

Taulukko 2-3. Yleisesti käytetyt EN 10216-2 mukaiset runsasseosteiset putket

<u>EN 10216</u>	<u>DIN 17175</u>	<u>ASME</u>	<u>Tyyppi</u>	<u>Tyypillinen käyttöalue</u>
<u>X10CrMoVNb9-1</u>	<u>X10CrMoVNb91</u>	<u>SA-213 T91</u>	9% Cr – 1%Mo mod.	
<u>X20CrMoV11-1</u>	<u>X20CrMoV12 1</u>		12% Cr – 1%MoNiV	

mm. 9-12 % Cr:a sisältävät ferriittiset teräset X 20 CrMoV 12 1 (DIN 17175) ja X 10CrMoVNb9 1 (VdTUV-Werkstoffblatt 511/2-09.95) sekä erilaiset austeniittiset teräset.

Ferriittisiä lajeja käytetään korkeissa lämpötiloissa lähinnä voimakattiloissa. Soodakattiloissa teräsiä, joilla on korkea virumislujuus, ei yleensä käytetä, koska yleensä tulistetun höyryn lämpötila ei ole kovin korkea.

2.2.3 Ruostumattomat teräspanket

Ruostumattomissa teräksissä minimi kromipitoisuus on 13%. Sen jälkeen eri seosaineita lisäämällä saadaan erityyppisiä ruostumattomia kuten ferriittiset, duplex-teräset ja austeniittiset ruostumattomat teräset. Näistä austeniittisiä teräsiä käytetään vaikeissa korroosio-olosuhteissa tulipesä- ja tulistinputkena. Austeniittiset teräset ovat kromi- nikkeli -teräsiä, joiden kromipitoisuus vaihtelee välillä 17–26 % ja nikkelipitoisuus välillä 7-22 %, pitoisuuksien summan ollessa vähintään 23 %. Hiiltä austeniittisissä teräksissä on hyvin vähän, yleensä alle 0,1 %.

Mikäli käytetään austeniittista materiaalia, on muistettava sen jännityskorroosioalttius.

Taulukko 2-4. Yleisesti käytetyt EN 10216-5 ja EN 10088 mukaiset ruostumattomat putket

<u>EN 10216</u>	<u>DIN 17175</u>	<u>ASME</u>	<u>Tyyppi</u>	<u>Tyypillinen käyttöalue</u>
<u>X5CrNi18-10</u>	<u>X5CrNi189</u>	<u>304</u>	<u>18%Cr – 10%Ni</u>	
<u>X2CrNi19-11</u>	<u>X5CrNi189</u>	<u>304L</u>	<u>19%Cr – 11%Ni</u>	
<u>X5CrNiMo17-12-2</u>	<u>X5CrNiMo17 12 2</u>	<u>316</u>	<u>17%Cr - 2%Mo12%Ni</u>	
<u>X2CrNiMo18-14-3</u>	<u>X2CrNiMo18 14 3</u>	<u>316L</u>	<u>18%Cr – 3%Mo14%Ni</u>	
<u>X6CrNiNb18-10</u>	<u>X6CrNiNb 18 10</u>	<u>347</u>	<u>18%Cr- 10%NiNb</u>	
<u>X8CrNi 25-21</u>	<u>X12CrNi 25 20</u>	<u>310S</u>	<u>25%Cr- 21%Ni</u>	
<u>X6NiCrNbCe32-27</u>			<u>AC-66</u>	

Siinä vaiheessa kun muita metalleja, kuten nikkeliä on enemmän kuin rautaa, ei puhutakaan enää teräksistä vaan seosteräksistä.

2.1.32.2.4 **Kompound-putket**

Soodakattiloissa käytetään yleisimmin AISI —304L -tyyppisellä pinnoitteella valmistettua compound-putkea. Joissakin tapauksissa on pohjaputkissa käytetty myös Alloy 825 -tyyppistä pintamateriaalia. Kuten edellä mainittiin, myös tulistinmateriaalina voidaan käyttää compoundputkea, jolloin pintakerros voi olla esim. AISI 310 -tyyppinen. Tulistinolosuhteissa sisemmän komponentin tulee tietysti olla lujuutensa puolesta ko. lämpötilaan ja paineeseen sopivaa terästä. Eri pintamateriaalien koostumuksia on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Compound-putkien pintamateriaaleja

Materiaali	Cr %	Ni %	Mo %	Muut
AISI 304L	17 - 19	9 - 12	-	-
AISI 310	24 - 26	19 - 22	-	-
Alloy 825 (Sanicro38)	19 - 23.5	38 - 46	2.5 - 3.5	Cu,Ti

Kompound-putket valitaan kuhunkin sovellutukseen lujuuslaskujen ja korroosio-näkökohtien perusteella. Lujuuslaskuissa painetta kantavaksi seinämäksi otetaan ainoastaan “musta” osuus. Compound-putkien koestus- ja muut vaatimukset on esitetty valmistajan spesifikaatiossa, jonka mukaan putket tilataan.

Kompound-putkien käsittelyssä tulee huolehtia siitä, että pintakerrosta ei vahingoiteta ja että voimakas kontakti hiiliterästyökaluihin estetään.

Kompound-putkien säröilyä esiintyy soodakattilan alaosassa tyypillisesti kolmessa eri paikassa: pohjanputkissa sekä ilma- ja sula-aukoissa. Tarkastuksissa ja vauriotutkimuksissa on todettu, että säröillä on esiintymispaikasta riippumatta samoja luonteenomaisia piirteitä. Säröjä on todettu putkien ylä- ja sivupinnoilla sekä putkia yhdistävissä evissä että evä-putkihitseissä.

2.22.3 **Materiaalit käyttökohteen mukaan**

Soodakattilan lämpöpintojen materiaalivalinta on tasapainottelua käyttöominaisuuksien ja kustannusten välillä. Korkea tuorehöyryn lämpötila ja paine mahdollistavat rakennusasteen nostamisen, mutta vaativat samalla kestävämpiä materiaaleja. Soodakattilassa vallitsee useita lämpötilatasoja ja lämmönsiirtopinnoilla vauriomekanismit vaihtelevat, joten materiaalivalinnassa kullekin kattilan osalle on huomioitava kohteen olosuhteet ja vauriomekanismien riskit. Muita valintaan vaikuttavia tekijöitä ovat mm. materiaalin lujuusominaisuudet, valmistettavuus ja hinta.

Koska soodakattilassa vallitsevat korrodoivat olosuhteet, valitaan usein suuri seinämänpaksuus niin, että saadaan suuri syöpymisvara.

Tulistinalueella korroosio-olosuhteet ovat vaikeat. Tähän vaikuttavat ennen kaikkea tulistinputkien pintaan syntyvien kerrostumien sulamisalue sekä materiaalin lämpötila. Kloridit ja kalium ovat oleellisia aineita erityisesti kerrostumissa (ja lipeässä), sillä ne laskevat kerrostumien sulamislämpötiloja. Edellä mainituissa olosuhteissa on kiinnitettävä erityistä huomiota materiaalin valintaan ja siihen, että materiaalin lämpötila pidetään mahdollisimman alhaisena.

Vesikiertojen sulkeminen aiheuttaa edellä mainittua haitallisten aineiden rikastumista mm. mustalipeään, mikä tulee ottaa huomioon materiaaleja valittaessa.

Seostamattomien ja matalaseosteisten terästen korroosiosuojana voidaan käyttää myös erilaisia pinnoitteita.

2.2.12.3.1 Pohja

2.2.22.3.2 Seinät

2.2.32.3.3 Katto

2.2.42.3.4 Verho

2.2.52.3.5 Tulistin

2.2.62.3.6 Ekonomaiseri

2.2.72.3.7 Tulistinsiteet

Putkien lisäksi tulee kiinnittää huomiota tulistinsiteiden konstruktion ja materiaaliin. Siteiden kesto ja materiaalin valinta riippuu suuresti putkien välisestä etäisyydestä ja sidekonstruktiosta eli putken kyvystä jäähdyttää sidettä sekä kerrostuvan suolan koostumuksesta. Mitä alhaisemmassa lämpötilassa sulavia kerrostumia syntyy, sitä vaikeammat ovat korroosio-olosuhteet ja sitä paremmin on huolehdittava siteiden jäähdytyksestä ja sitä suurempi huomio on kiinnitettävä materiaalin valintaan.

2.2.82.3.8 Lieriö

Lieriön kohdalla menetellään kuten edellä eli lujuuslaskujen ja paineastiamääräysten perusteella valitaan sopiva materiaali. Lieriömateriaalille vaaditaan standardin vaatimien koestusten lisäksi kerrostumatarkastus. Lieriömateriaalia valittaessa on

syitä punnita eri vaihtoehtojen lujuuksia ja säröilyalttiutta (ks. raportti VTT-MET C-206).

2.2.92.3.9 Aukot, läpiviennit, kourut, massaukset (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)

2.2.102.3.10 Kammiot valitaan kuten putket

Voimakkaalle korroosiolle alttiissa osissa, kuten erilaisissa läpivienneissä tms. heikommin jäähdytetyissä osissa, tulee kiinnittää erityistä huomiota niiden korroosionkestävyyteen, jäähdytykseen ja suojaukseen. Monesti korroosionopeutta ei voida kovinkaan paljon pienentää millään toimenpiteillä, jolloin osa joudutaan vaihtamaan tai korjaamaan huoltoseisokeissa määrä ajoin.

2.3.2.4 Hitsaus

Valmistajalla tulee olla laatujärjestelmä (esim. ISO 9001:n mukainen), jossa kuvataan menettelyt hitsausmenetelmien ja hitsaajien pätevämiseksi, hitsauslisäaineiden tilaaminen ja käsittely sekä lisäaineiden jakelu tuotantoon ja palautus varastoon.

Painetta kantavien ja niihin liitettävien osien hitsaukseen tulee olla käytettävissä pätevoidyt hitsausohjeet ja hitsaajat. Lisäaineiden käsittelyn tulee tapahtua em. järjestelmän mukaan. Lisäaineiden tulee olla viranomaisen hyväksymiä.

Lämpökäsittelyuunien tulee olla kalibroituja samoin kuin mahdolliseen esilämmitykseen käytettävien laitteiden. Tämä koskee myös hitsauskoneita.

Itse hitsaustyö tulee suorittaa tarkoin kyseisen hitsausohjeen mukaan. On erittäin tärkeää, että railosovitus, esilämmitys ja hitsaus-parametrit ovat oikeat. Kaikilla materiaaleilla, mutta erityisesti runsaasti seostetuilla, on hitsattavan alueen puhtaus tärkeää.

Mikäli käytetään runsaasti seostettuja ferriittisiä teräksiä, ovat ne hitsauksen jälkeen (ennen lämpökäsittelyä) huoneenlämmössä hyvin hauraita, mikä on otettava huomioon niiden käsittelyssä.

Erityisesti ohutseinämäisten putkien evähitsauksessa on varottava läpipalamista, joka tehokkailla menetelmillä, kuten jauhekaarihitsauksella tapahtuu helposti häiriötilanteessa. Käsien hitsattavilla eväosuuksilla tulee taata riittävä tunkeuma, mikä yleensä edellyttää viistettyä evää.

2.3.12.4.1 Erikoishitsaukset

Austeniittisen ja ferriittisen teräksen liitos

Tällaisen ns. eripariliitoksen hitsauksessa on erityisesti huomioitava, että erilaisten terästen sekoittuessa toisiinsa syntyy helposti hauras rakenne. Tästä syystä on oltava erittäin huolellinen oikean lisäaineen valinnassa ja itse hitsaustyössä.

Koska eripariliitoksissa käytetyt lisäaineet ovat yleensä huonommin hitsattavia, on syytä tehdä tällaisista liitoksista mahdollisimman suuri osa konepajalla.

Kompound-putkien hitsauksessakin joudutaan tavallaan tekemään em. kaltainen eripariliitos, ja on luonnollista, että siihen on oltava omat erityisohjeet ja compound-materiaalilla pätevöitetyt hitsaajat.

Erikoisesti on huomattava, että pinnoitemateriaalia on kuorittava liitoksen läheltä niin, että se ei "mustaa" osuutta hitsattaessa pääse sekoittumaan hitsisulaan. Pintapalot hitsataan ns. yliseostetulla lisäaineella käyttämällä sellaisia hitsausmenetelmiä ja -parametrejä, että "mustan" hitsi- ja perusaineen sulaminen ja sekoittuminen pintakerrokseen on mahdollisimman vähäistä eikä luotettava liittyminen tämän vuoksi vaarannu. Hitsausta on käsitelty mm. Sandvikin raportissa "Welding of Sandvik Composite Tubes".

Evähitsauksessa on compoundia hitsattaessa varottava tunkeumaa putken hiiliteräsosaan, koska hiiliteräksen seostuminen evähitsiin vaikuttaa haitallisesti laatuun ja lujuuslaskut perustuvat ainoastaan hiiliteräsosan paksuuteen.

2.3.22.4.2 **Päällehitsaus (UUSI OTSIKKO 30.8.2010)**

Liite 8
Yhteenveto

Muiden työryhmien kuulumiset



KTR kokous 14.6.2012



Työryhmien toiminta

Valmistuneet projektit



Työryhmien toiminta

Käynnissä olevat projektit



ATR projektit

ATR: Ohje UPS-järjestelmän periaatteeksi

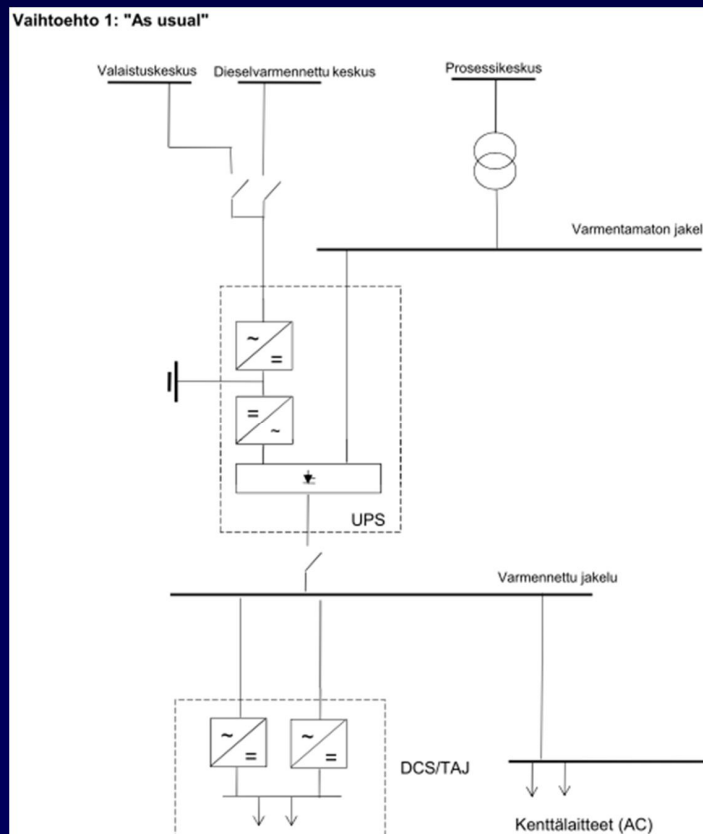
- Vertaillaan vikapuuanalyysin avulla neljää eri UPS-kytkentävaihtoehtoa,
 - Vikapuuanalyysien laadinnan työkaluna käytettiin OpenFTA-nimistä freeware-ohjelmaa
 - Analyysissä käytetty vikadata (vikataajuudet) ovat peräisin kirjasta Tbroken (data kerätty ydinvoimaloista)
 - Saadut luotettavuus arvot eivät ole absoluuttisia, tuloksista nähdään eri vaihtoehtojen luotettavuus toisiinsa nähden.

Johtopäätökset

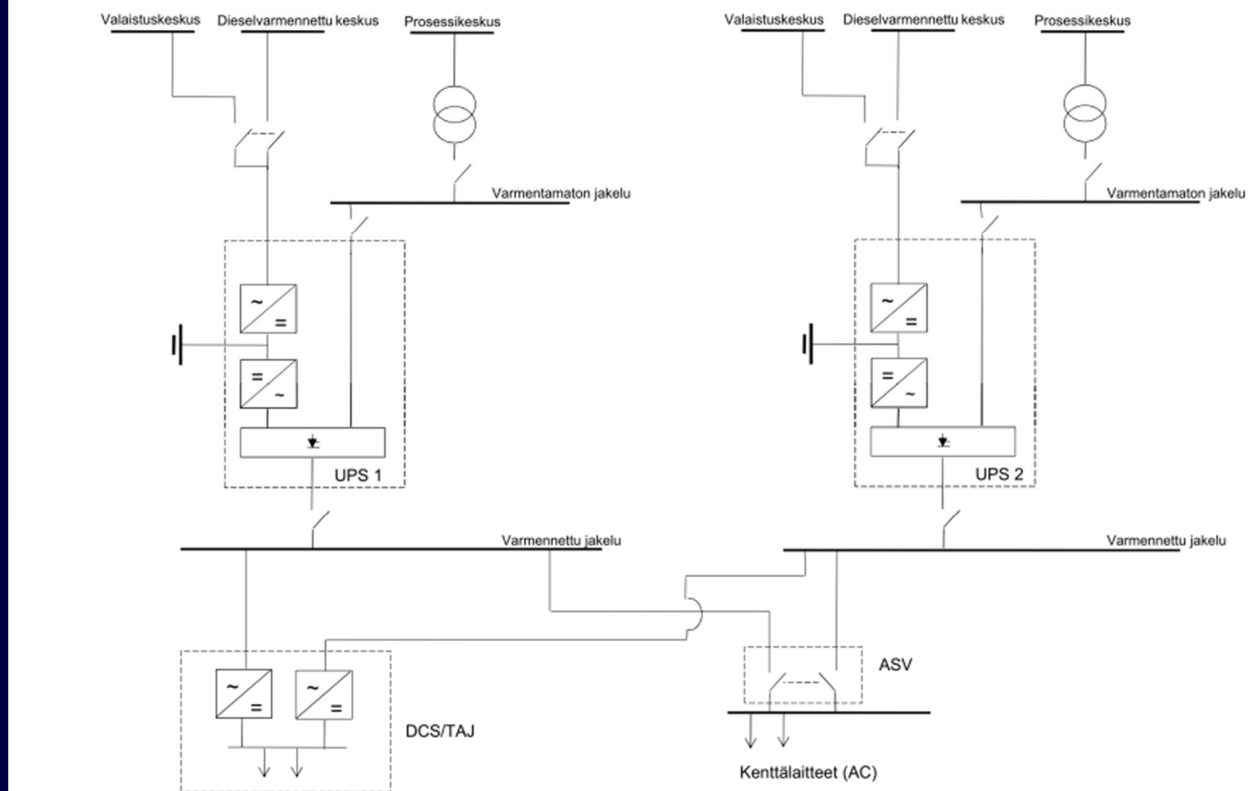
- Sähkön syötölle tulisi mahdollisuuksien mukaan tarjota useampi toisistaan täysin riippumaton kulkutie. Yksittäisiä yhteisiä osia tulisi välttää (automaattinen syötönvaihto, yhteinen UPS kisko)
- UPS-laitteiden lisääminen parantaa lähinnä sähkönsyötön toimintavarmuutta katkostilanteessa. Varsinkin kun huomioidaan UPS laitteiden taipumus vikaantua juurikin tarvetilanteessa
- Oleellista on kiinnittää huomiota myös normaalitilanteen sähkönsyötön varmuuteen kriittisten laitteiden ja järjestelmien osalta. Automaationjärjestelmien sähkönsyöttö tulisi ottaa aina kahdesta eri verkosta.

Tutkitut verkkovaihtoehdot

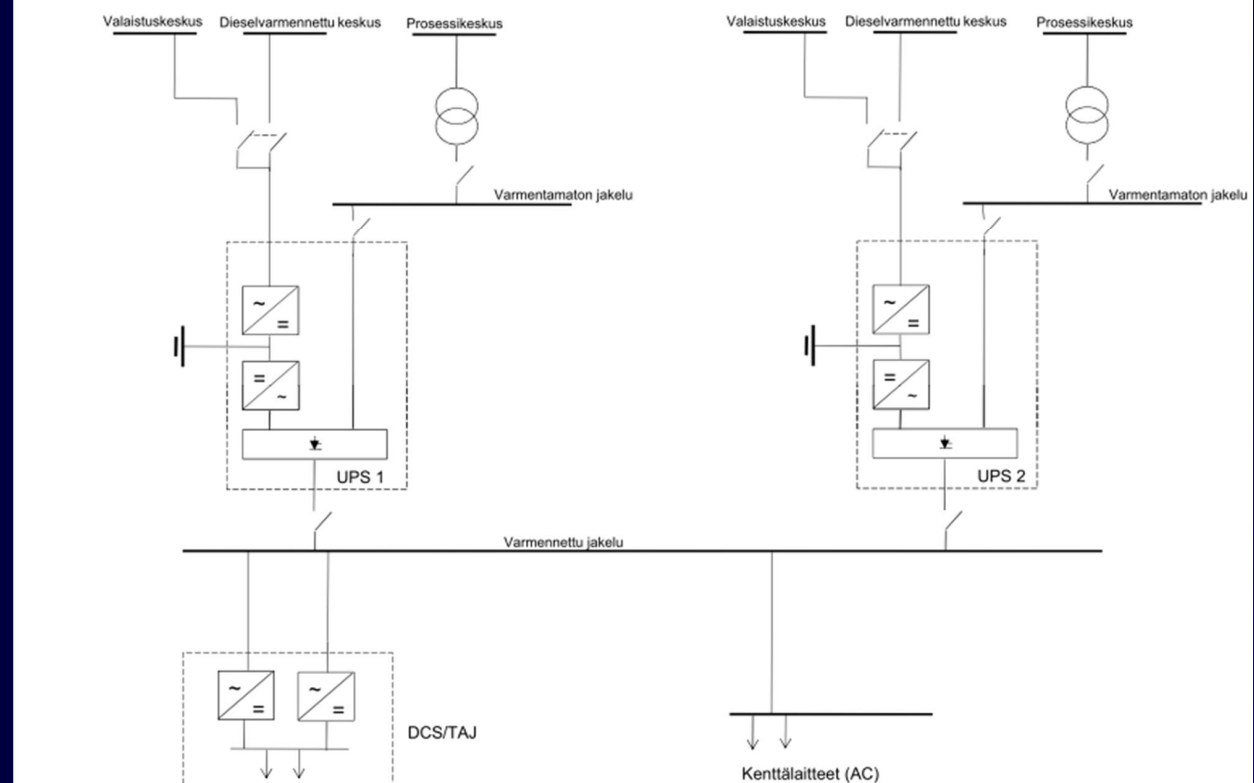
No.	Nimi	Kuvaus
1	"As usual"	1 x UPS-laitteisto jolle syöttö yhdestä verkosta, automaatiojärjestelmät sekä kenttälaitteiden syöttö saman UPS-varmennuksen takana
2	"Pöyry"	2 x UPS-laitteisto, kummallekin syöttö kahdesta eri verkosta, UPSit syöttävät omia verkkojaan, automaatiojärjestelmille syöttö kummastakin UPSista, automaattinen syötönvaihto kenttälaitteille
3	"Wisaforest"	2 x UPS-laitteisto, kummallekin syöttö kahdesta eri verkosta, UPSit syöttävät yhtä verkkoa josta syöttö automaatiojärjestelmille sekä kenttälaitteille
4	"Metso"	1 x UPS-laitteisto sekä yksi UPS-verkko. Automaatiojärjestelmille vaihtoehtoinen syöttö UPSin ohi varmentamattomasta verkosta, vaihtoehtoinen syöttö kenttälaitteille myös varmentamattomasta verkosta automaattisen syötönvaihdon kautta

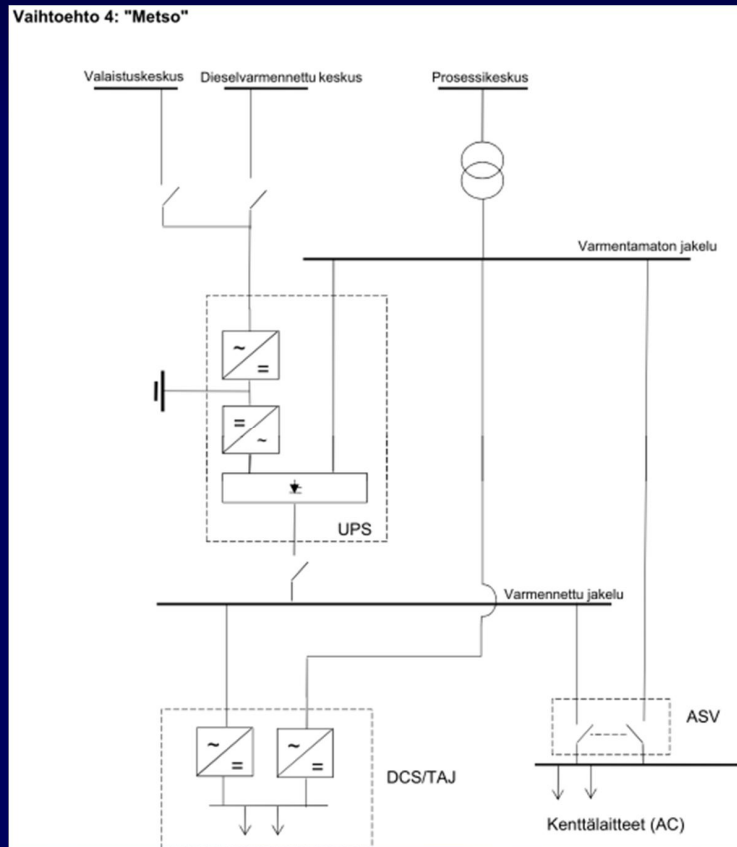


Vaihtoehto 2: "Pöyry"



Vaihtoehto 3: "Wisa"





11

ATR/YTR: Hajukaasujen polttosuosituksen päivitys

- Päivitystyöryhmä kokoontui edellisen kerran 16.3.2012 Kymillä
- Seuraava työryhmän kokous syksyllä 2012
 - Suositustekstin läpikäynti kokonaisuudessaan
- Väkevien polton aloitus:
 - Tuliteho $> 0,7 \text{ MW/m}^2 \approx 30 \% \text{ MCR}$
- Tukiliekkin sammuttamisesta:
 - Tukiliekkin voi sammuttaa 50%- 60% MCR-kuorman jälkeen

12

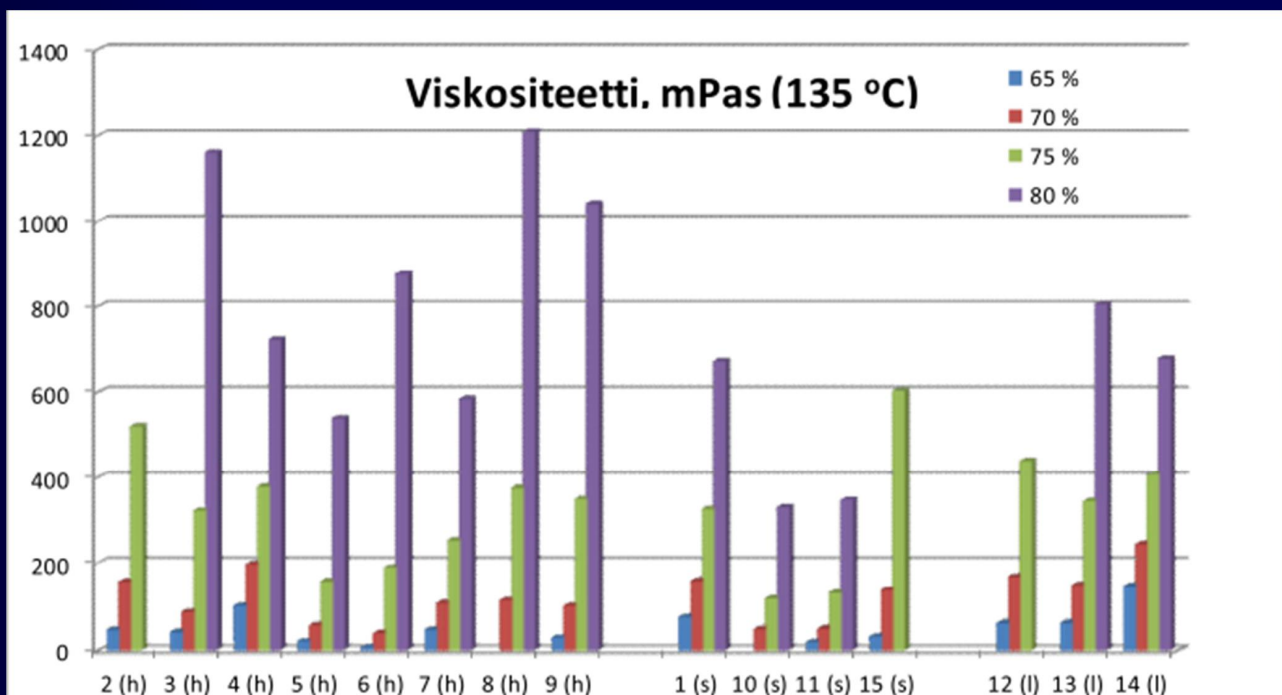
LTR projektit

13

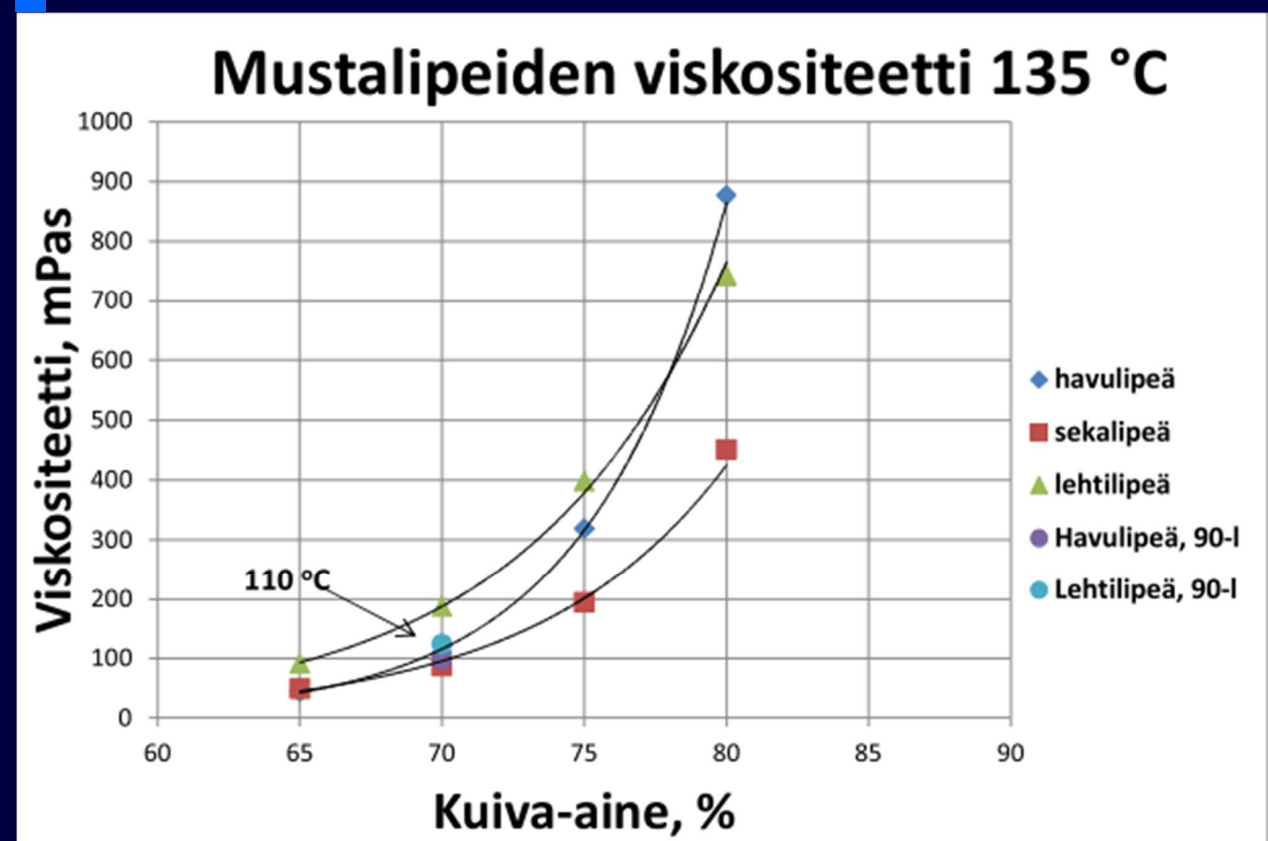
LTR: Mustalipeän viskositeetti, VTT

- Yksi näyte, 2 viskositeettia per tehdas:
- hinta 1000 euroa, 15 tehdasta
- polttolipeä
- yksi yhteinen lämpötila 135 °C
- toinen lämpötila tehtaan valitsema, jos ei sama 1.näyte
- mielenkiintoisista näytteistä voidaan tehdä jatkotutkimusta
- Kaikilta tehtailta ole saatu näytettä, jäljelle jäävät analyysit käytetty laiteoimittajien lähettämiin lipeänäytteisiin.
- Tuloksia esitetty Soodakattilapäivillä 2011 ja LTR:n kokouksessa 9.12.2011
- Loppuraportti tekeillä

14



15



16

Syöttövesipumppujen säätö, LUT

- Sellutehdasprojekteissa tulee aika ajoin vastaan kysymys, montako syöttövesipumppua ja miten säädettyinä tulisi kattilassa olla
- Työssä tehdään esiselvitys kolmen soodakattilan syöttövesipumppauksen mahdollisuuksista säästää sähköä toteuttamalla pumppauksen säätö uudella tavalla.
- Mietitään miten suurella syöttövesisäiliöllä kukin soodakattila pärjäisi
- Mietitään monellako syöttövesipumpulla pitäisi soodakattilaprojekti toteuttaa

YTR projektit

YTR Projektit

- Ammonia formation and recovery in a kraft pulp mill + biosludge, ÅA
- Päästötason riippuvuus ajanjaksosta, LUT
- BAT/BREF-dokumentin kommentointi
- Hajukaasusuosituksen päivitys
- Polttoperäisten päästöjen ja nanohiukkasten haitallisuuden määrittäminen uudella tutkimusmenetelmällä (POPE)

OTR projektit

OTR: 50-vuotisjuhla ja ICRC 2014

- Tampere-talosta varattu ma 9.6.2014 - to 12.6.2014
- ICRC Ma, Ti, To
- Ke 11.6 SKY 50v-juhla.
- Pe 13.6 jää mahdollisuus järjestää excursioita
- Seuraavaksi perustetaan 50v-juhlatoimikunta miettimään juhlapäivän ohjelmaa/luennoitsijoita, ICRCn-toimikunnat vastaavat muiden päivien ohjelmasta. Yhteistyö ICRC kanssa?

21

OTR: Soodakattilapäivä 2012

- 25.10.2012 Tampereella, Scandic Tampere City
- Samaan aikaan Tampereella, Energiamesut 23-25.10.2012
- Alustava ohjelma

22

OTR: Painelaitepäivä 19.9.2012

- Painelaiteturvallisuuden hallintaan yrityksissä liittyy monenlaisia haasteita ja ongelmia.
- Painelaitteen omistajan ja haltijan koulutuspäivän tarkoituksena on kerätä yhteen painelaitteiden omistajia, haltijoita ja käytönvalvojia jakamaan kokemuksiaan ja kuuntelemaan asiantuntijaluentoja aiheesta.
- Luennot käsittelevät mm. painelaiteturvallisuutta, riskienhallintaa sekä kunnossapitoa.
- [Ohjelma](#)

23

Projektiehdotuksia

24

ATR: projektiehdotukset

- Ilmakanavan venturimittaukset
 - korvaavat mittaustavat (hyväksyttävät)

OTR: Energiapäivä, LUT

- Esa Vakkilainen ehdotti että järjestettäisiin energiapäivä esimerkiksi Lappeenrannan Teknillisessä Yliopistossa. Järjestelytapa ja kustannukset voisivat olla samanlaiset kuin päästömittauspäivässä Aalto yliopistolla
- Energiapäivän aiheita voisivat olla:
 - LUT tutkimus optimaalisista paineista
 - Tehtaiden energia-analyysit (Energiansäästö) Pöyry
 - Tehtaiden energiankäyttö ja niiden raportointi (uusi IPPC BAT BREF)
 - Uusien energiatehokkaampien tehtaiden käytännöt
 - Lisäsähkö soodakattiloilla
 - LUT tutkimus soodakattilan paineista ja lämpötiloista sekä välitulituksesta
 - Haihdutusiasiaa
 - Sekundäärilämpöasiaa
 - Soodakattilan hyötysuhde
- Vierailu Joutsenoon, meesauunikaasutin

Liite 9
Yhteenveto

Rodbay Oy
The Effect of ITC Coatings On Furnace - artikkeli

RODBAY OY

The Effect of ITC Coatings On Furnace

Sami Vapalahti M.Sc (Metallurgy)

31.03.2012



1. Introduction	2
2. ITC coatings in general	2
3. Industrial Furnaces	2
3.1. Energy Saving.....	3
3.2. Maintenance.....	6
3.3. Quality.....	8
3.4. Production Time	8
4. Summary	8

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	--



1. Introduction

The first ceramic coatings for industrial use were developed more than 30 years ago. Although coatings are associated mainly with high emissivity, high temperatures, and furnaces, this is only small part of the whole picture what coatings can do in industrial use. For various reasons they have never made a break through globally but it does not mean that they do not work. This written report is an attempt to clarify the multifunctional nature of coatings concentrating on products developed by Feriz Delkic of International Technical Ceramics.

2. ITC coatings in general

Feriz Delkic has originally designed coatings to be used in his own pottery to improve quality and efficiency of his production. The basis was to develop coatings for industrial use to withstand rough use and environments. ITC has three main coating products:

- ITC 100HT primer for ceramics (except pure SiC)
- ITC 213 primer for metals, glass, pure SiC (non-wetting surfaces)
- Topcoat 296A finishing coating for both ITC 100HT or ITC 213 for extra protection

All coatings are ceramic based with ZrO addition to create high reflectivity coatings. But high reflection is just one property and other properties play a major part when use of coatings is decided:

- High chemical stability (only known solvent HF)
- High surface density against infiltration and diffusion
- Refractoriness up to 2700 °C
- Good resistance against thermal shocks

Coating thickness of all products varies ~0.5-1,5 mm. Service life of coatings is can be years depending on use of furnace. No cleaning is necessary during service life.

3. Industrial Furnaces

When coatings are used in industrial furnaces they have several influences. To calculate if coating is feasible to have it requires taking into account all aspects. Energy saving is the most common property associated with coatings but in many cases it is not the first priority or not the most feasible property.

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---



Figure 1. Coating of NASA furnace parts by ITC. (Courtesy of Feriz Delkic)

3.1. Energy Saving

ITC materials can be used in two different ways, coating or veneering. Coating means that depending on conditions single or multilayer configuration of ITC materials is sprayed or brushed on the surface. Veneering means that surface is coated, fibre is glued on surface using ITC coating, and finally, fibre is coated.

When just the coating is made the influence of ITC coating is that it increases the efficiency of furnace. Coating simply increases available radiation energy in the furnace by isolating furnace area and not letting radiation energy to penetrate coated walls or furnishing. According my measurements energy saving in through the wall heat transfer is 10 % meaning that 10 % of energy that would be lost through the wall is now increasing radiation energy. Also when heat treated pieces start to glow radiation from those will be reflected back after hitting the walls.

It has to be noted that if major part of energy is lost due to bad sealing of furnace door or other uncontrolled way, less benefits energy wise there will be since this part of energy cannot be affected using coating. This is the reason why in gas fired furnaces there are better opportunities to save energy than electrically heated since in electrically heated furnaces there are no controlled openings and basic efficiency should be good. In gas fired furnaces energy loss due to flue gas is high. It can be that maximum benefits of coating cannot be obtained without adjustments to furnace heating system.

Some examples of coatings and their benefits:

1. Volkswagen Kessel, Ipsen continuous carburizing furnace, recuperative burners (2011)
 - a. Lead time of products reduced up to 30 % depending on product
 - b. Energy saving of 30 %
2. Härterei Schmidthaus GmbH, Ipsen chamber furnace, steady temperature burner (2011)
 - a. 20 % more load in same time after coating

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---



- b. Maintain furnace temperature 950 °C even when furnace flue gas temperature was decreased 1180 °C -> 1080 °C

3. Sulzer Pumps, Finland, Sarlin modulated 2 pcs 400 kW burners furnace (2011)

- a. 20-30 % energy saving
- b. 25 % faster heating time

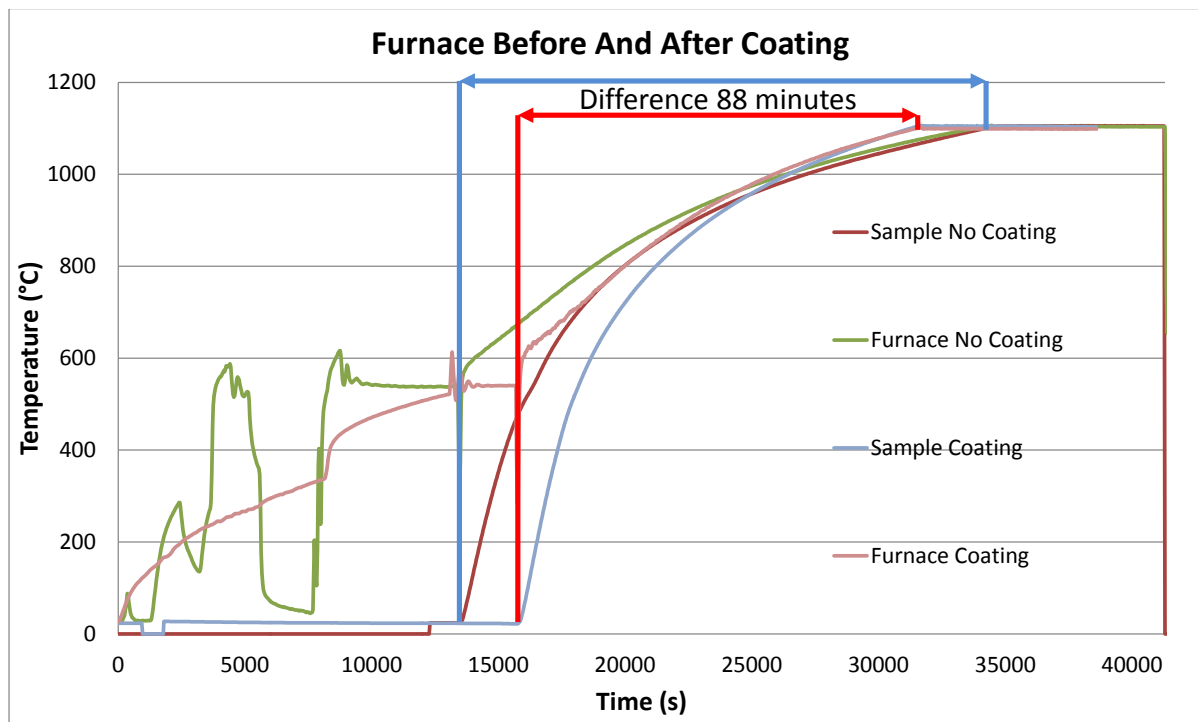


Figure 3. Results from heating experiment at Sulzer Pumps.

4. Miilux, Finland, electrically heated plate quenching furnace

- a. Result presented in Fig. 3

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---

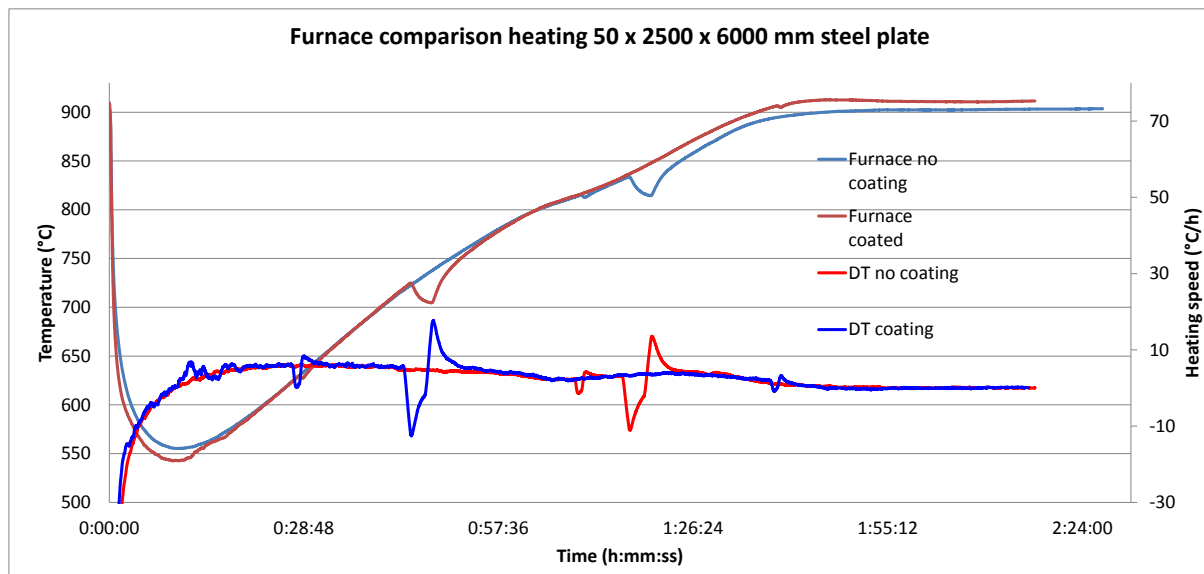


Figure 3. Comparison between two electrically heated furnaces when other furnace coated

There are some really amazing cases from USA but as I have not been involved in those projects I do not refer to those now.

In most of the cases it is enough to spray the coating for benefits. In some cases when original insulation is not insulating enough or in bad condition veneering can be used. With veneering an impact on through the wall heat transfer can be made. Underneath two examples are shown:

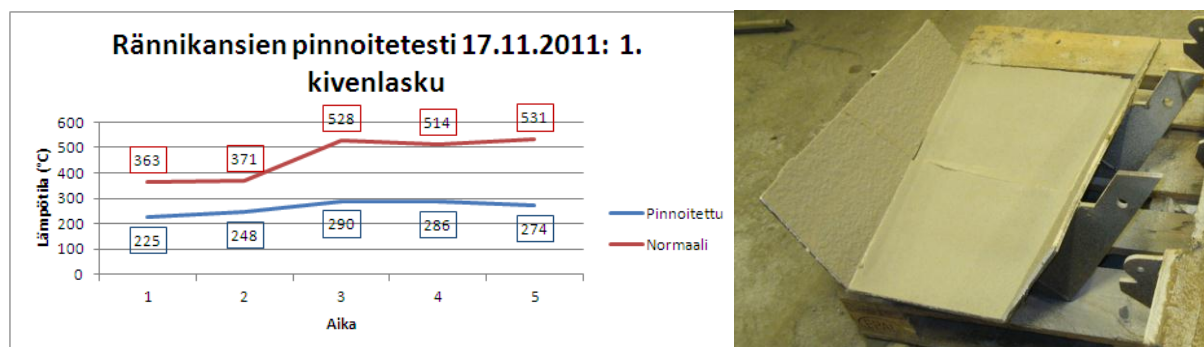


Figure 4. Measurements of steel surface temperature without insulation compared to veneering with 6 mm paper.

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---



Figure 5. Heat treatment furnace roof protected against heat shocks using veneering.

As third example underneath ladle heating station and impact of new designed lining.



Figure 6. Old cover ready to use and new ladle heating cover just coated.

Inside temperature of ladle: 1100 °C

Old lining: 150 mm refractory fibre

Outside steel shell temperature > 100 °C

New lining: coated steel shell, 13 mm veneered fibre, 137 mm fibre, coating

Outside steel shell temperature 50-70 °C

Veneering is 2-3 times more expensive method than single coating.

3.2. Maintenance

Coatings change surface properties leading to lower diffusion, better chemical stability, and better protection against heat shocks. Hard refractory materials, such as bricks or monolithics, deteriorate due to thermal gradients forming inside materials causing spalling. Chemical substances, such as salts or alkaline, can further speed up this process. In case of heating elements deterioration is caused by heat movement. When atoms vibrate fast they are cast out from material.

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---



Coating will create a boundary to slow down heat transfer into refractory material to make smaller temperature gradients, binding surface from losing atoms, and protecting surface from penetration of other substances such as salts. When coating is done on refractory fibre a layer is formed to protect fibre structure getting to impregnate from foreign atoms such as carbon. At the same time fibres are bind with the coating layer and protected from getting lose or burning from high temperature.

Coating can increase steel hot strength by 100 °C. As coating protects steel from fast temperature changes and improves efficiency of furnace it also prolongs service life of steel parts under stress.

Example shows the influence of ITC coatings in a tunnel kiln. Kiln walls have tendency to have buildup of impurities. After coating with ITC buildup problems disappeared.



Figure 7. The effect of ITC coating on tunnel kiln buildup. (Courtesy of Feriz Delkic)

Build up problems are big also in some boiler applications. Foster Wheeler supercritical units had a major problem from maintenance point of view with maintenance breaks shorter than a year due to dust buildup at burner throats.

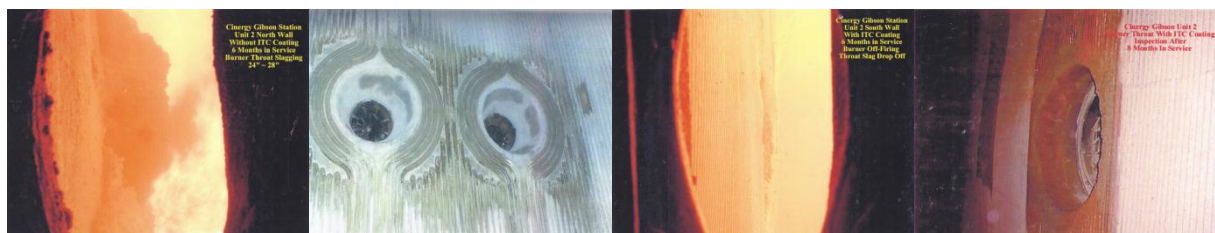


Figure 8. Dust buildup decreased due to coating. After 8 months during production break all buildup dropped down. (Courtesy of Feriz Delkic)

ITC coatings can also be used for protecting steel or other materials from diffusion, chemical reaction or moisture. Good examples on chemical reactions or diffusion problems are steel walls behind refractory linings. Liquid metals or flue gasses containing chemically aggressive components

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---

have tendency to destroy steel. Carbon in liquid iron will diffuse into steel shell lowering melting temperature to cause break outs if refractory lining fails. Sulphur in flue gas can change into sulphuric acid if dew point is reached and corrode steel shell. Underneath an example from PEMEX, Mexican oil company, how ITC coatings have been used for protecting steel parts in convection part of production furnace.



Figure 9. ITC coated steel walls behind refractory linings. (Courtesy of Viktor Anaya, FicerMex)

3.3. Quality

Coating walls and furnishing of furnace will not just preserve energy but it will turn all passive areas active by reflecting radiation. This was just measured by a Finnish heat treatment company Katsa in an Ipsen chamber furnace. When middle door of the furnace was coated and temperatures in the furnace were measured it was noticed that steel grid temperature difference was about 1 °C on middle door side compared to several degrees on other door side. Coating has the biggest effect on quality when heating is done with open flame or furnace has big passive areas such as roof of the furnace.

3.4. Production Time

As coating is reflecting parts of energy it causes furnace and heat treated parts to heat up faster. When measurements at Sulzer Pumps heat treatment furnace were made it was noticed that heating time was reduced 25 %. This correlates to 50-60 heat treatments in a year for this furnace. The same was noticed at Volkswagen where corresponding reduction was up to 30 %. With electrically heated furnace at Miilux difference between two separate furnaces was ca. 10 %. Of course this does not add any value if production is not limited by furnace capacity.

4. Summary

When approximating benefits what coating can bring energy saving should not be the only aspect under consideration. It is also clear that benefits in gas fired furnaces have bigger potential than electrically heated except when production time or quality is more valuable than energy. Lowering maintenance cost does not usually return the investments very fast but should still be given a thought and remembering coating more than just refractory linings could bring savings too. Coating

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	---



also opens new possibilities to design refractory linings in a new way to offer much better properties for the furnace and it has to be kept in mind that it might not be the interest of furnace producer to bring these new solutions to their customers.

Rodbay Oy Y-tunnus 2384846-9	Teollisuuskatu 1 A 4 49400 Hamina +358 50 593 0371	www.rodbay.fi Sami.Vapalahti@rodbay.fi
---------------------------------	--	--