

Suomen Soodakattilayhdistys ry

LIPEÄTYÖRYHMÄN KOKOUS 1/2017

AIKA 19.4.2017 klo 13.00 – 14.30

PAIKKA Skype

LÄSNÄ

Toni Orava	UPM Kymi, Kuusankoski
Nikolai DeMartini	Åbo Akademi, Turku
Aino Vettenranta	Valmet Technologies Oy, Tampere
Sami Metiäinen	Pöyry Finland Oy, Kouvola
Jorma Torniainen	Labtium Oy, Espoo
Markus Nieminen	Pöyry Finland Oy, Vantaa
Venla Partanen	Pöyry Finland Oy, Vantaa
Markus Engblom	Åbo Akademi, Turku
Keijo Salmenoja	Andritz Oy, Helsinki

LIITE 1 ÅA, Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion,
Phase 3 - Interim Report 14.3.2017

LIITE 2 ÅA, Pulp mill deposit formation and aging – role of intra-deposit alkali
chloride transport – projektitarjous 14.12.2015

JAKELU

Julkaisu: Soodakattilayhdistyksen kotisivulla
Tiedote: Hallitus Yhdyshenkilöt Lipeätyöryhmä
Sihteeristö

1 POISSAOLOILMOITUKSET

Kokoukseen olivat estyneet osallistumasta:

Klaus Niemelä	VTT, Espoo
Timo Saarinen	Metsä Fibre Oy, Rauma
Tuuli Oljakka	Andritz Oy, Helsinki
Jouni Hiltunen	Stora Enso Oyj, Varkaus
Antti Tikkanen	Pöyry Finland Oy, Vantaa

Työryhmän sihteerin Antti Tikkasen, Pöyry Finland Oy tilalla kokoukseen osallistui Markus Nieminen ja Venla Partanen. Tuuli Oljakan, Andritz Oy tilalla kokoukseen osallistui Keijo Salmenoja.

Valmet Technologies Oy:n edustaja on vaihtunut, Erkki Välimäen tilalle työryhmään tulee Aino Vettenranta.

2 ASIALISTA

Asialista hyväksyttiin muutoksitta.

3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja siirrettiin seuraavaan kokoukseen.

4 KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

4.1 [Understanding low temperature corrosion in BL combustion – Phase 3, Åbo Akademi](#)

Projekti on jatkotyö saman sarjan aiemmille osille: [Phase 1](#) ja [Phase 2](#).

Tausta:

Projektin aiemmissa osissa on selvinnyt, ettei rikkihapolle löydy kastepistettä soodakattiloissa ja alin mahdollinen savukaasujen lämpötila määräytyy teräspinoilla korroosiota aiheuttavien suolojen hygroskooppisen luonteen mukaan. Oleellinen huomio on, ettei muilla suoloilla kuin puhtaalla NaHSO₄:llä todettu tapahtuvan korroosiota 110 °C lämpötilassa (kokeissa materiaalin ja kaasun lämpötila on sama).

Työn tavoite:

Työn tarkoitus on saada varmistus toisen osan saaduille tuloksille (24 tunnin kokeet) suorittamalla 1000 tunnin koe. Oletus on, että matalalämpötilakorroosio ilmenee nopeasti eli 24 tunnin kokeiden tulokset vastaavat 1000 tunnin koe tuloksia.

Tilanne

Nikolai DeMartini esitteli esikokeiden tuloksia, LIITE 1. Kokeiden johtopäätökset:

- Kokeissa käytettävää uunua on muokattu siten, että koe onnistuu kahdessa lämpötilassa (viimeinen lämpövastus ei ole käytössä -> peräpää on 15 C kylmempi)
- Materiaali 16Mo3 on korroosiokestoiltaan parempi kuin aikaisemmissa kokeissa käytetty P265GH (St45). Korroosiota ilmeni vasta 75 C lämpötilassa.

- Pietarsaaren tuhkanäytteessä oli eniten karbonaattia (verrattuna Kymi/Rauma), joten sitä käytetään myös varsinaisessa 1000 tunnin kokeessa.

Päätös

Keskustelun perusteella 1000 tunnin kokeessa käytetään P265GH (St45) materiaalia, koska sen käyttö on yleisempää ekonomaisereissa (uusissa ja vanhoissa kattiloissa). Lisäksi edelliset kokeet tehtiin myös kyseisellä materiaalilla. Päätöksestä johtuen Åbo Akademi tekee vielä muutaman lisäkokeen oikean lämpötila-alueen varmistamiseksi, josta syntyvät lisäkustannukset yhdistys korvaa. 1000 tunnin kokeessa sovittiin käytettävän lämpötila-alueen, jossa 24 tunnin kokeessa synny näkyvää korroosiota.

Niko lähettää kokeiden tulokset työryhmälle niiden valmistua vapun jälkeen ennen 1000 tunnin kokeen aloittamista. Näillä näkymin 1000 tunnin kokeiden tulokset saadaan juhannusviikolla.

4.2 Black Liquor Evaporation Book, ÅA

Tausta:

Kirjan tarkoituksena on perehdyttää nuoria insinöörejä mustalipeän haihdutukseen sellutehtaalla sekä tarjota yksityiskohtaista tietoa mustalipeän ominaisuuksista sekä haihduttamon likaantumisen. Kirjaa voidaan käyttää pohjatietona tieteelliselle tutkimukselle kuin myös haihduttamon yleisten ja likaantumisongelmien selvittämiseen.

Kirjan kirjoittajia ovat Jim Fredrick ja Nikolai DeMartini. SKY:n osuus kirjan kuluista kattaa DeMartinin osuuden.

Tilanne/Aikataulu:

Kirjan kirjoittaminen on edennyt aiottua hitaammin. Ensimmäinen (tosin puutteellinen) versio saatiin kommentoivaksi 6/2016. Lopullinen versio on tulossa kommentoivaksi 7/2017. Versio lähetetään myös ulkopuolisille arvioijille Lars Olauson and David Clay.

Päätös

Työryhmä edellyttää kirjan valmistuvan vuoden 2017 aikana.

5 PROJEKTITARJOUKSET

5.1 [Pulp mill deposit formation and aging – role of intra-deposit alkali chloride transport, ÅA](#)

Tausta ja tavoite:

Työn tarkoituksena on tutkia ja saada tietoa soodakattilan tulistinten likakerroksen rakenteesta ja kemiasta, mistä on hyötyä teollisuudelle tulistinalueen korroosion ymmärtämisessä. Laboratoriotutkimusten perusteella on voitu päätellä, että likakerrokseen muodostuu lämpötilagradientti, joka aiheuttaa alkalikloridien siirtymistä kohti tulistinputken ”kylmempää” pintaa. Aihetta ei ole juurikaan tutkittu soodakattiloilla.



Projektissa soodakattilan ja voimakattilan likakerroksista tehdään mittauksia kattilaan asennettavan sondin avulla. Osa mittauksista suoritetaan 20 minuutin likakerrostuman perusteella ja osa 1000 tunnin kerrostuman perusteella. Tarjous/tutkimussuunnitelma LIITE 2.

Tilanne

Työryhmä ehdotti projektin toteuttamista hallitukselle. Hallitus kannatti projektin toteuttamista, mutta pyysi tarkempaa suunnitelmaa työn läpiviemiseksi ennen sen hyväksyntää. Ennen hyväksymistä tulisi löytää sopiva tehdas kokeita varten.

Päätös:

Hallituksen ehdotuksen pohjalta työryhmä päätti jakaa projektin kahteen osaan, jossa ensimmäisessä osassa tehtäisiin lyhyet testit ja kokeiltaisiin menetelmän toimivuutta. Tulosten ja kokemusten pohjalta päätettäisiin isommasta tutkimuksesta. Åbo Akademi selvittää mahdollista tehdasta ensimmäisen vaiheen toteuttamiseksi, esimerkiksi Rauma.

6 PROJEKTIEHDOTUKSET

6.1 Muut projekti-ideat

Siirretään seuraavaan kokoukseen.

7 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET

Siirretään seuraavaan kokoukseen.

8 MUUT ASIAT

Työryhmän sihteeri Antti Tikkanen aloitti huhtikuun alussa projektissa, joka vaatii jatkuvaa matkustamista, minkä vuoksi on Suomessa vain noin viikon kuukaudessa. Tämän vuoksi sihteeristö katsoi parhaaksi värvätä uuden sihteerin, jotta SKY:n toiminta ei häiriinny Antin komennuksen takia. Venla Partanen ottaa vastaan Antin työt.

Antti jatkaa kuitenkin syksyyn asti mukana toiminnassa ja avustaa Venlaa, jotta töiden siirto saadaan toteutettua mahdollisimman hyvin.

9 SEURAAVA KOKOUS

Seuraavasta kokous sovittiin pidettäväksi Pöyryllä 7.9.2017 alkaen klo 10:00.

Vakuudeksi

Markus Nieminen

LIITE 1

**ÅA, Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion,
Phase 3 - Interim Report 14.3.2017**

Interim Report - Understanding Low Temperature Corrosion in BL Combustion – Phase 3

Nikolai DeMartini

14 April 2017

Precipitator ash samples were obtained from 5 mills and analyzed by SEM-EDX and titration, Table 1. The ash from Pietasaari had the highest carbonate content based on the mass balance using the SEM-EDX results for Na, K, S and Cl. Three of the ashes Pietasaari, Heinola and Orange, TX) and pure sodium sulfate were used in corrosion tests using 16Mo3. Sodium sulfate was also tested on ST45.8 to repeat the results of phase 2. The experiments were carried out in air containing 25 vol-% H₂O at temperatures from as low as 65 to as high as 110 °C, Table 2.

Table 1. Composition of ashes tested using SEM-EDX and titration. ^aCO₃ determined by charge balance in the SEM-EDX results. ^bCO₃ determined by titration.

	Na wt-%	K wt-%	SO ₄ wt-%	Cl wt-%	CO ₃ ^a wt-%	CO ₃ ^b wt-%	pH	S/(Na+K) mol frac
Pietasaari	33 %	4 %	45 %	1 %	18 %			0.60
Heinola	31 %	3 %	59 %	0 %	6 %	0	6.2	0.85
Orange, TX	32 %	2 %	61 %	0 %	5 %	0	9.5	0.88
Kymi	31 %	5 %	52 %	0 %	12 %	10.2 %	11.4	0.73
Rauma	32 %	4 %	52 %	1 %	12 %	11.5 %	11.4	0.73

Table 2. Samples and temperatures run.

Ash	Steel	Temperature (°C)	
Pietarsaari	16Mo3/5	110	95
Pietarsaari	16Mo3/5	105	90
Pietarsaari	16Mo3/5	90	75
Pietarsaari	16Mo3/5	75	60
Heinola	16Mo3/5	110	95
Heinola	16Mo3/5	105	90
Heinola	16Mo3/5	90	75
Orange, TX	16Mo3/5	110	95
Orange, TX	16Mo3/5	90	75
Na ₂ SO ₄	16Mo3/5	90	75
Na ₂ SO ₄	St45	90	75

The corrosion experiments were carried out in a quartz glass tube inside a tube furnace, Figure 1. The set-up was similar to earlier projects with the exception that the back element was removed. One coupon was placed in each end of the sample holder. The sample holder was placed in the furnace so that there was a 15 °C difference between the two coupons. In our most recent project on this topic for SKY we found that 100-110 °C was the safe temperature for low temperature corrosion of ST45.8 steel. Initial experiments were carried out between 95 and 110 °C with all three ashes. However, no corrosion was seen for any of the three ashes. The temperature was lowered in subsequent runs without corrosion. Tests were run with Na₂SO₄ with both ST45 and 16Mo3 to see if the lack of corrosion was due to the steel. As can be seen in Figure 2, no corrosion was seen under Na₂SO₄ for the 16Mo3 sample, but corrosion was visible on the ST45.8 at 75 °C, but not 90 °C.

For the 16Mo3, corrosion occurred for the Pietasaari and Heinola ashes at 75 °C, but not at 90 °C. The Pietasaari ash represents one extreme (high carbonate) and the Heinola ash represents the other (some bisulfate in addition to carbonate so the ash is slightly acidic if dissolved in water). Based on these results, we recommend the 1000h tests be run at conditions that keeps one coupon at 90 °C and the other at 75 °C. The results also indicate that 16Mo3 is less susceptible to low temperature corrosion than ST45.8. It looks like it would be worthwhile to explore different steels, but that is beyond the scope of this project.

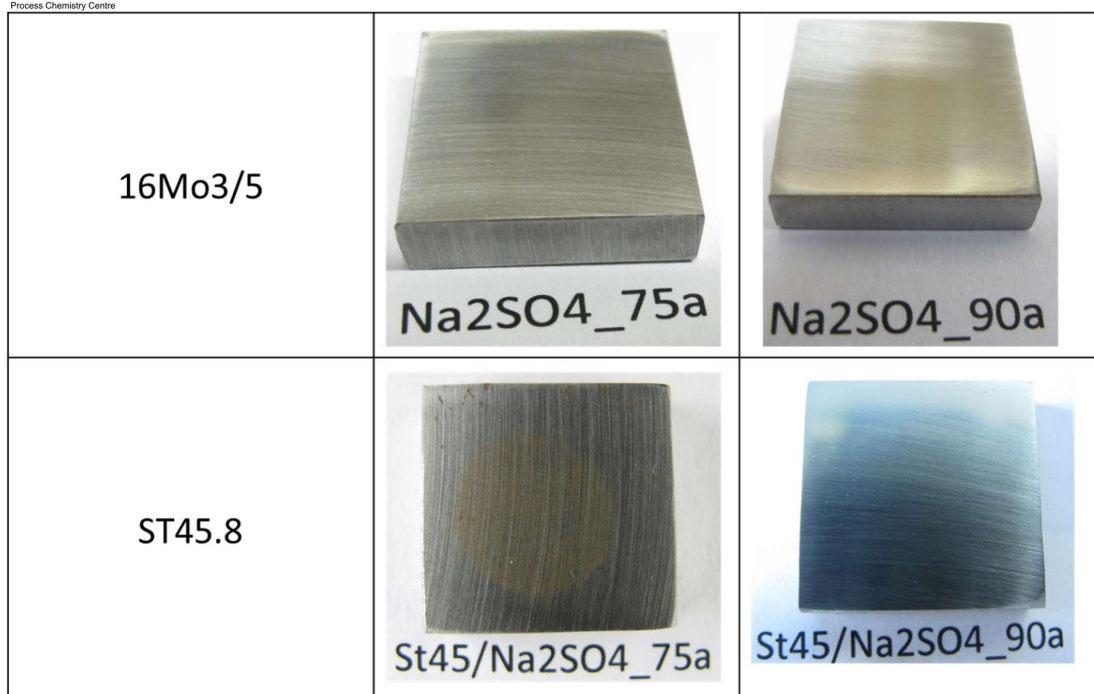


Figure 2. Corrosion results for 16Mo3/5 and ST45.8 at 75 and 90 °C under Na₂SO₄ in 25 vol-% H₂O in air.

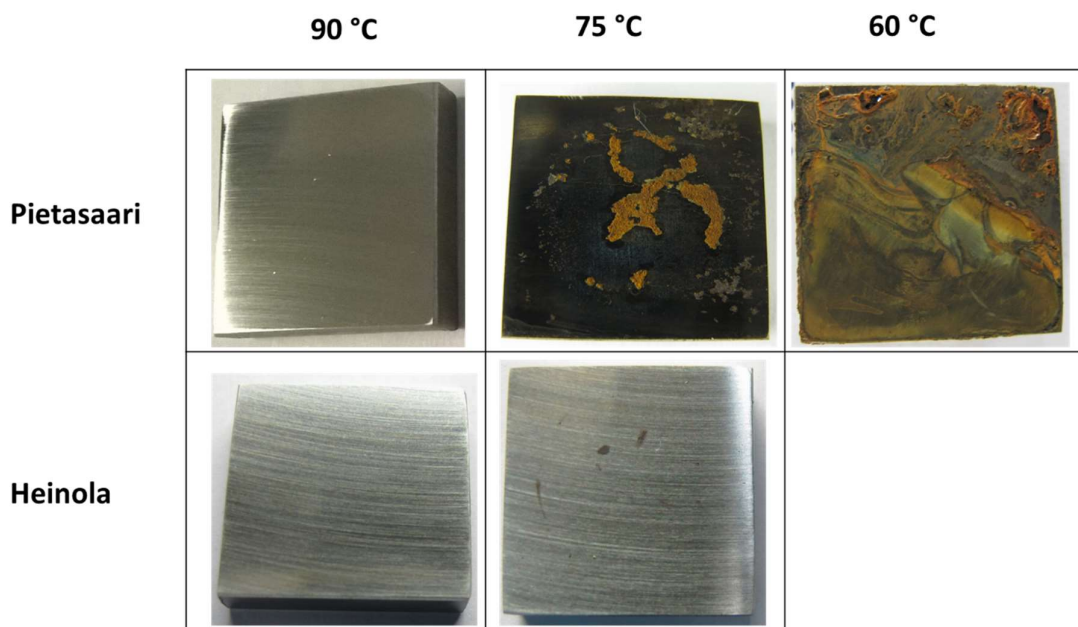


Figure 3. Corrosion results for 16Mo3/5 under Pietasaari and Heinola ashes, Temperatures 60, 75 or 90 °C.

LIITE 2

**ÅA, Pulp mill deposit formation and aging – role of intra-deposit alkali
chloride transport – projektitarjous 14.12.2015**

Proposal: Pulp mill deposit formation and aging – role of intra-deposit alkali chloride transport

Markus Engblom, Daniel Lindberg, Leena Hupa

Background

Recent experiments carried out in the laboratory at Åbo Akademi University with granular salts have shown alkali chloride transport to occur within the deposit when a temperature gradient is present over the deposit. The practical implication of this is that Cl is transported towards the cooler heat transfer surface, resulting in a higher Cl concentration at the heat transfer surface than in the bulk. We want to know if this phenomenon occurs in deposits in recovery boilers and biomass boilers, particularly those firing bark. To accomplish this we will pull boiler deposits (both shorter and long term) from one recovery boiler and one biomass boiler.

For the laboratory experiments we have mixed NaCl or KCl with Na₂SO₄ or K₂SO₄, respectively, and melted the salts, then cooled and crushed the mixture. The melting gives us a uniform salt mixture. The ground salt is then placed on top of the test metal on an air cooled probe which is placed in an electrically heated oven. This results in a temperature gradient through the deposit. The temperatures chosen have been representative of the superheater region and result in a molten layer at the outer part of the deposit while the salt below this remains solid.

The transport of chloride takes place as gas phase diffusion. The vapor pressure of chlorides is higher than for the sulfate salt and the vaporized alkali chloride deposits on the cooler surface of the salt layer below it. The temperature difference over the deposit, thus drives the system to a new distribution of the alkali chloride in the deposit. Figure 1 shows alkali chloride crystals formed on top of salt grains within the deposits as result of the alkali chloride transport. Alkali chloride is also transported toward and deposited on the steel surface. As result of the transport the deposit chemical composition changes locally with time due to enrichment of alkali chlorides. In addition, the deposit densifies, that is, its porosity decreases with time.

The newly identified intra-deposit transport process occurs also in boiler environments. Based on published descriptions of deposit morphology, alkali chloride transport is concluded to take place in straw-fired boilers (see Figure 1). So far, deposits from pulp mill boilers have not been investigated since this area of research is new, and it is currently not clear to which extent alkali chloride transport affects the deposit morphology and chemistry in pulp mill boilers. It is expected to be more important in power boilers than recovery boilers because the deposits in recovery boilers are not porous, but this needs to be confirmed. The observed changes in deposit chemistry and morphology potentially have a role in superheater corrosion and deposit removability. There is a need for better understanding of the role of the temperature gradient induced alkali chloride transport in boiler deposit formation and aging.

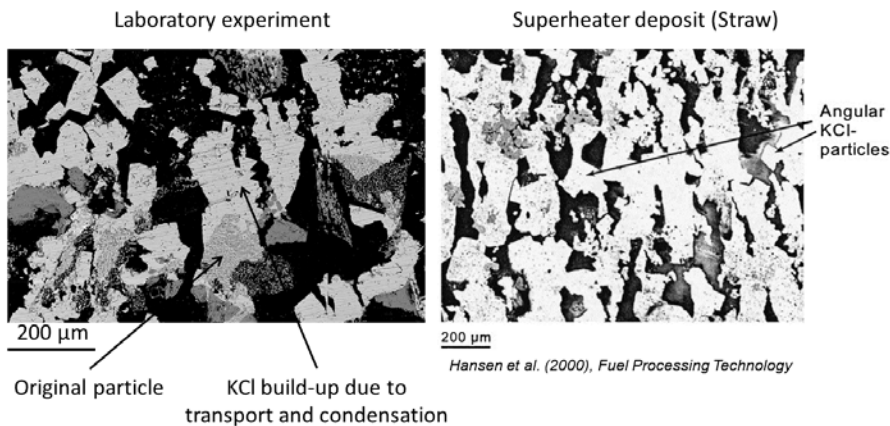


Figure 1. SEM/EDX deposit cross section images from laboratory experiments and boiler deposits showing localized build-up of KCl within deposits due to temperature gradient induced transport.

Objective

The objective of this work is to begin to establish how deposit morphology and chemistry depend on deposit formation and aging, especially on the aging processes connected to the deposit temperature gradient. Ultimately this new information can help the industry manage corrosion in the superheater region of recovery boilers and power boilers.

Description of work

The main activities of the proposed work would consist of deposit sampling at a Kraft recovery boiler and a bark boiler (BFB) and analysis of deposit cross sections using SEM/EDX. The sampling campaign is planned to be carried out in co-operation with one or more of the industrial partners in SKY. This proposal deals with funding to cover the Åbo Akademi part of the sampling campaign and deposit SEM/EDX and supporting analyses.

Boiler deposits are planned to be sampled/obtained in at least two locations along the flue gas path in the convective sections of the boilers. This provides information on the influence of heat transfer surface and flue gas temperatures, as well as deposit porosity. Deposit probes will be used to collect samples. By varying the exposure time of the probe inside the furnace, deposits of different age will be obtained. Comparison of the different-aged deposits provides information about the deposit aging process. Probe exposure times ranging from 20 minutes to 1000 hours will be used. In addition, deposit samples are planned to be collected from the boiler heat transfer surfaces during annual shut-downs.

The cross sections of the collected deposits will be analysed using SEM/EDX. Deposit cross sections will be analysed and compared to investigate the effects of deposit formation (e.g. carry-over vs. fume) and aging (e.g. evidence of alkali chloride transport). In addition, a deposit alkali chloride transport model developed at Åbo Akademi will be utilized to support analysis of the deposit SEM/EDX images. The transport model has earlier been shown to predict well the alkali chloride transport in laboratory deposits.

The expected outcome of the work is a better understanding of how pulp mill boiler deposits are formed and how their properties change during aging. In particular, this work is expected to

provide first evidence on the role of the intra-deposit temperature gradient induced alkali chloride transport in pulp mill boiler deposits.

Schedule

The work is expected to be completed during 2016.

Cost

The amount applied for is 15 000 euro.