



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

TEKES Diaarinumero 1082/31/03

**Soodakattila Tulevaisuudessa II –
Rakennusasteen noston edellytykset**

1.4.2003 – 30.10.2006

Loppuraportti

**Esa Vakkilainen,
Pöyry Forest Industry Oy**

ESIPUHE

Tämä Soodakattilayhdistyksen tutkimushanke on muodostanut merkittävän kokonaisuuden talteenottoalan tutkimuksista Suomessa. Se on antanut arvokasta tietoa soodakattiloiden käyttäjille ja niiden valmistajille.

Tämän tutkimushankkeen valvonnasta on vastannut johtoryhmä puheenjohtajanaan **Keijo Salmenoja** Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, koordinaattorina **Esa Vakkilainen** Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa hänen varamiehenään **Sebastian Kankkonen** Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa, sekä jäsenenä **Lasse Koivisto** Andritz Oy, Varkaus, **Martti Korkiakoski**, TEKES, **Tor Lönnqvist** Sandvik, Helsinki, **Jukka Mikkonen**, Stora Enso Oyj, Imatra, **Kalle Salmi** Metso Power Oy, Tampere, **Matti Tikka** UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari sekä **Eero Ristola**, Suomen Soodakattilayhdistys ry. Lisäksi johtoryhmän työskentelyyn osallistuivat **Esa Ruonala**, Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Kemi, (lipeätyöryhmän pj) ja **Reijo Hukkanen** Stora Enso Oyj, Oulun tehdas (kestoisuustyöryhmän pj).

Suomen Soodakattilayhdistys ry

SISÄLLYSLUETTELO:

1	YLEISTÄ	4
2	HANKEYHTEENVETO	5
2.1	PROJEKTISTA	5
2.2	TAUSTAA	5
2.2.1	LÄHTÖKOHTIA	5
2.2.2	TIEDETYT ASIAT	6
2.2.3	ASIAT JOITA HALUTTIIN TIETÄÄ	6
2.3	TAVOITTEET	7
2.4	JOHTORYHMÄ	7
2.5	SoTuII – PROJEKTI OSAPROJEKTIT	7
2.6	SoTuII – PROJEKTI KOKEMUKSET	8
2.7	MITÄ JÄI KÄTEEN?	8
3	SUMMARY IN ENGLISH	10
3.1	PROJECT	10
3.2	BACKGROUND	10
3.2.1	BASIS FOR PROJECT	10
3.2.2	WHAT WE KNEW	11
3.2.3	THINGS WE WANTED TO KNOW	11
3.3	AIMS	12
3.4	DIRECTING COMMITTEE	12
3.5	SoTuII – PROJECT	12
3.6	EXPERIENCES FROM SoTuII	13
3.7	WHAT WAS ACCOMPLISHED?	13
3.7.1	POTASSIUM AND CHLORINE IN RECOVERY CYCLE	14
3.7.2	CORROSION	14
3.7.3	STEAM – WATER CIRCULATION	15
4	JULKAISTUT RAPORTIT	16
4.1	TUTKIMUSRAPORTIT	16
4.2	LOPPUSEMINAARI	19
4.3	KANSAINVÄLINEN RAPORTOINTI	20
5	HANKKEEN TAUSTA	21
5.1	TAVOITTEET	23
5.2	KEINOT	23
5.3	ORGANISAATIO	23
5.4	BUDJETTI	25

6	HANKEKOKONAISUUS	26
6.1	EPÄPUHTAUSKEMIA.....	26
6.2	KORROOSIOTEKNIikka.....	26
6.3	VESI-HÖYRYKIERTO	27
6.4	KOORDINOINTI	28
7	EPÄPUHTAUSKEMIA.....	29
7.1	SOODAKATTILAN LENTOTUHKAN JATKOKÄYTTÖ	29
7.2	SUOMALAISTEN SELLUTEHTAIDEN KALIUM- JA KLOORITASOT	30
8	KORROOSIOTEKNIikka	32
8.1	SOODAKATTILOIDEN PUTKIMATERIAALIEN VALINTA	33
8.1.1	NYKYISIN KÄYTÖSSÄ OLEVAT POHJAPUTKIEN MATERIAALIT	33
8.1.2	TULEVAISUUDEN KATTILAN ALAOSA	35
8.1.3	NYKYISIN KÄYTÖSSÄ OLEVAT TULISTINMATERIAALIT	37
8.1.4	TULEVAISUUDEN TULISTIMET	40
8.2	MATERIAALIEN SULFIDOITUMIS- JA MUSTALIPEÄKokeet.....	40
8.3	TULISTINKORROOSIO	44
8.3.1	TULISTINMATERIAALIEN KORROOSIOALTISTUSKokeet	44
8.4	TULIPESÄKORROOSIO.....	49
8.4.1	SOODAKATTILOIDEN RIKKIYHDISTEIDEN MITTAUKSET TULIPESÄSTÄ.....	50
8.4.2	SOODAKATTILAN KERAAMISET RAKENTEET	52
8.4.3	VUODON ILMAISU.....	53
8.4.4	TULIPESÄN KORROOSIOKokeet	53
9	VESI-HÖYRYKIERTO	59
9.1	LAUHTENPUHDISTUKSEN OPTIMOINTI.....	59
9.2	VEDENKÄSITTELY KONVENTIONAALISISSA LIERIÖKATTILOISSA	62
9.3	VESIHÖYRYKIERRON KEMIKAALIEN REAKTIOT KATTILAOLOSUhteissa.....	65
9.4	VESIPUOLEN KÄYTÖNAIKAINEN JÄNNITYSKORROOSIO	67

1 YLEISTÄ

Soodakattilaan kohdistuvaa korroosiota on Suomessa tutkittu aikaisemmin mm. TULIKOR ja SOMA hankkeissa. Näiden tutkimusten pääpaino on ollut saada tietoa, jota voidaan soveltaa perinteisille, tämän päivän soodakattiloille. SoTuII-hankkeelle suoritettiin vuonna 2002 esitutkimus, josta saadulle tiedolle perustuivat varsinaisen projektin tavoitteet.

Sähköenergian hinnan nousu on synnyttänyt tarpeen selvittää voidaanko soodakattilalaitoksella tuottaa entistä enemmän sähköenergiaa. Nykyinen kattilatekniikka on tavoitellut kattiloiden hyvää käytettävyyttä ilman vaurioriskejä ja kemikaalien kierrätystä sekä sellutehtaan vaatiman höyryn tuotantoa. Tämän johdosta tyypillinen rakennusaste on matala verrattuna voimalaitosratkaisuihin. Rakennusasteen nostaminen tarkoittaa käytännössä kattilan käyttöpaineen ja -lämpötilan nostamista nykyisiä arvoja korkeammaksi, lähelle niitä arvoja joita jo käytetään konventionaalisissa voimalaitoksissa. Korroosion kannalta tullaan siis uusiin ennen tutkimattomiin olosuhteisiin.

Metsäteollisuuden sähkön tarve oli vuonna 1999 yhteensä 26,1 miljardia kilowattituntia. Se oli 62 % teollisuuden ja 34 % koko Suomen sähkönkulutuksesta. Suurin osa käytetystä sähköstä perustuu puuhun sekä vesi- ja ydinvoimaan, mutta metsäyhtiöt joutuivat ostamaan sähköä osin hiili- ja öljylaitoksista. Sellua valmistettiin 6 977 000 tonnia. Sellun valmistuksen yhteydessä syntyvän mustalipeän polton yhteydessä sähköä tuotettiin 5,8 miljardia kilowattituntia eli noin 830 kWh/ts.

Lisäbioenergian tuotantopotentiaali on suuri. Riippuen lopullisesta konfiguraatiosta sähkön tuotanto soodakattilasta voi olla 1060 – 1230 kWh/ts. Biosähkön tuotannon lisäyspotentiaali on siten 1,6 – 2,8 miljardia kilowattituntia tai 1 – 1,5 % koko Suomen sähköntuotannosta. Potentiaali on siten 40 – 80 miljoonaa euroa vuodessa.

Tätä tutkimusta on jo hyödynnetty hankittaessa uutta soodakattilalaitosta UPM-Kymmene Oyj:n Kuusankosken sellutehtaalla kesäkuussa 2006. Kyseinen kattila lähtee käyttöön kesäkuussa 2008.

2 HANKEYHTEENVETO

SoTuII hanke ”Soodakattila Tulevaisuudessa II - rakennusasteen noston edellytykset 1.4.2003 – 30.10.2006” koostui useasta osakokonaisuudesta. Hankkeen jaolla osaprojekteihin tavoiteltiin parempaa hallittavuutta. Kyseessä oli TEKES projekti, jolle saatiin 50 % rahoitustukea. Ilman tätä tukea ei hanke olisi lähtenyt liikkeelle.

2.1 Projektista

Projektin kesto oli 3,5 vuotta (1.4.2003 – 31.10.2006). Kesto on tämän tyyppiselle projektille aika pitkä, mutta koska projektissa oli runsasta mittaustoimintaa toimivilla soodakattilalaitoksilla, niin ko. aika oli tarpeen. Projektille jouduttiin anomaan 6 kk lisääaikaa. Syy oli pääasiassa projektin hidas käynnistyminen, jota ei saatu projektin aikana kiinni.

Projektin kokonaisbudjetti oli 770 000 € (Tekes 385 000 €). Rahoituksen saaja ja projektin hallinnoija oli Suomen soodakattilayhdistys. Rahan kuluttivat pääasiassa eri tutkimuslaitokset.

Soodakattilayhdistys on yksi rahoittaja johtoryhmässä, johon kuuluivat merkittävimmät soodakattilan käyttäjät ja toimittajat Suomessa.

2.2 Taustaa

2.2.1 Lähtökohtia

Sähkön hintakehitys on ollut projektin ajavana voimana. Sähkön hinta on noussut merkittävästi eikä nousun arvella vielä pysähtyneen. Projektilla tavoiteltiin CO₂ vapaata vihreää sähköä, jonka määrän nousulle on kansallisiakin tarpeita.

Sähkön määrän nosto tarkoittaa vaatimusta rakennusasteen nostamiseksi. Erityisesti soodakattilan tuorehöyryn lämpötilaa ja painetta on nostettava. Tällöin kattilan eri materiaalilämpötilat nousevat. Tämä johtaa korroosion lisääntymiseen.

Projektin tavoitteena olikin lisätä ymmärrystä tulistimien sulafaasikorroosiosta (K ja Cl). Tämän lisäksi tutkittiin uusille materiaaleilla seinäputkien sulfidikorroosiota. Materiaalitekniset ongelmat näyttävät vaativan sulafaasikorroosion korroosionopeuden (hetkellinen vs. keskiarvo) ymmärtämistä ja kykyä sen määrittämiseen olosuhteiden funktiona.

2.2.2 Tiedetyt asiat

Ennen projektia tiedettiin että korroosio puhtailla pinnoilla ($T < 600\text{ °C}$) on vähäistä. Korroosionopeus $< 0.1\text{ mm/vuosi}$. Lisäksi tiedettiin, että kaasumainen HCl ei aiheuta soodakattilassa tulistinkorroosiota.

Kynnyskysymys on korroosionopeus kerrostumissa. Korroosion nopeus kasvaa, kun T_0 (FMT) ylitetään. Erityisesti tiedettiin, että kalium ja kloridit mustalipeässä (ja siten kerrostumassa) vaikuttavat korroosionopeuteen. Samoin tiedettiin että sulfidien läsnäolo lisää korroosiota.

Materiaalitekniikasta tiedettiin, että kromi lisää hapettumisen ja sulfidoitumisen kestoa. Samoin nikkeli lisää kloorikorroosion kestoa. Käytännön ongelmana on vain korkeaseosteisten putkien kalleus.

2.2.3 Asiat joita haluttiin tietää

Erityisesti haluttiin tietää korroosionopeudet sulafaasikorroosiossa. Projektissa yritettiin ymmärtää kalium- ja klooritasojen vaikutus, materiaalilämpötilojen vaikutus ja, materiaalin valinnan vaikutus.

Sulfidikorroosio on toinen tärkeä soodakattilan yleiskorroosiomekanismi. Haluttiin tietää pelkistävien rikkikomponenttien määrä tulipesän alaosassa. Samoin toivottiin lisää tietoa lämpötilan vaikutuksesta korroosionopeuteen ja materiaalin valintavaihtoehtoihin.

Sulfidikorroosio ja sulafaasikorroosio vaikuttavat kattilan korroosiokäyttäytymiseen: kumpi aiheuttaa suurimmat ongelmat tulipesän alaosassa, mikä on yhteisvaikutus tulistimilla ja mitkä materiaalivaihtoehdot tähän vaikuttavat.

2.3 Tavoitteet

Projektin johtoryhmä listasi tavoitteiksi

1. Rakennusasteen nosto, jossa tavoitteena saada lisäsähköä soodakattiloista.
2. Turvallisen materiaalisuosituksen aikaansaaminen uusiin ja käytössä oleviin soodakattiloihin.
3. Soodakattilan vesikemian erityispiirteiden ratkaisu niin, että vaurioilta voidaan jatkossa välttyä.
4. Epäpuhtauskemia hallinta lipeäkierrrossa.

2.4 Johtoryhmä

SoTuII tutkimushankkeen valvonnasta on vastannut johtoryhmä puheenjohtajanaan **Keijo Salmenoja** Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, koordinaattorina **Esa Vakkilainen** Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa hänen varamiehenään **Sebastian Kankkonen** Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa, sekä jäseninä **Lasse Koivisto** Andritz Oy, Varkaus, **Martti Korkiakoski**, TEKES, **Tor Lönnqvist** Sandvik, Helsinki, **Jukka Mikkonen**, Stora Enso Oyj, Imatra, **Kalle Salmi** Metso Power Oy, Tampere, **Matti Tikka** UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari sekä **Eero Ristola**, Suomen Soodakattilayhdistys ry. Lisäksi johtoryhmän työskentelyyn osallistuivat **Esa Ruonala**, Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Kemi, (lipeätyöryhmän pj) ja **Reijo Hukkanen** Stora Enso Oyj, Oulun tehdas (kestoisuustyöryhmän pj).

2.5 SoTuII – projekti osaprojektit

Tutkimushanke koostui seuraavista osaprojekteista ja niitä suorittaneista yhteisöistä

- Yhteenveto suomalaisten soodakattiloiden kalium- ja klooritasoista (KCL)
- Tehdasnäytteet – suolojen analysointi (KCL/ÅA)
- Materiaalivaihtoehtojen valinta (VTT/TKK)
- Konventionaalisissa lieriökattiloissa käytetyt ajotavat (Boildec)
- Ioninvaihto lauhteenpuhdistuksessa (DI-työ, LTY, Stora Enso)
- Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia (ÅA)
- Materiaalien sulfidoitumis- ja mustalipeäkokeet (VTT)
- Uusien materiaalivaihtoehtojen jännityskorroosio vesiolosuhteissa (VTT)
- Soodakattilan tulipesän alaosan korroosiosondin kehittäminen (LTY)
- Tulipesän alaosan korroosiosondin kehittäminen (VTT)
- Soodakattilan tulipesän alaosan korroosion kenttätutkimus (Boildec Oy)
- Lämpövuon mittaaminen (Boildec Oy)
- Pelkistyneet rikkiyhdisteet tulipesässä (Ekono)

- Kirjallisuusselvitys jännityskorroosiosta (VTT)
- Ääneen perustuva vuodonvalvonta soodakattilassa (TTY)
- Keraamiset materiaalit soodakattiloissa (OY)
- Vesihöyrykierron kemikaalit (VTT)
- Vedenlaatusuositukset (Boildec)
- Materiaalisuositus (TKK)
- Loppuraportti (Pöyry Oy)

2.6 SoTuII – projekti kokemukset

SoTuII on ollut suuri ponnistus Soodakattilayhdistykselle; sekä tutkimusvolyymin että rahoituksen kautta. SoTuII on poikennut yhdistyksen normaalirutiineista. Projektibudjetti on ollut moninkertainen yhdistyksen vuosibudjettiin verrattuna.

Projektihallinta toimi sittenkin Soodakattilayhdistyksen organisaatiossa. Ison projektin hallinta oli ”kohdallaan” eli osataan tehdä oikeita asioita. Työryhmien toiminta vs. projektin johtoryhmän toiminta vaatii vielä hieman hiomista, erityisesti tiedotuksen ja koordinaation osalta.

Projektin ohjauksen/seurannan organisointia on parannettava, mutta tehty työ antaa hyvät eväät jatkossa toteutettaville suuremmille hankkeille.

Raportoinnissa oli viiveitä, joita voidaan jatkossa korjata.

2.7 Mitä jäi käteen?

Projektissa tuotettiin paljon hyvää tutkimustietoa. Monia asioita selvitettiin, joista aiemmin ei ollut tietoa. Suositukset saatiin linjattua projektin aikana ja niiden tekeminen voidaan aloittaa heti projektin jälkeen.

Kansainvälinen kiinnostus Soodakattilayhdistyksen toimintaa kohtaan kasvoi. Tämän tyyppistä tutkimustoimintaa ei ole muilla vastaavilla yhdistyksillä. Tällaiset projektit tarjoavat periaatteessa rajattomat yhteistyömahdollisuudet. Soodakattilayhdistyksen toimintaa voitaisiin vaikka laajentaa ulkomaille.

Kaikesta huolimatta asioita jäi vielä selvittämättä. Esimerkiksi vesipuolen asioita pitää jatkaa. Samoin materiaaliasioita pitää selvittää lisää. Hyvin käyntiin lähtenytä toimintaa kannattaa ylläpitää ja saadut opit on hyödynnettävä.

Projektin tulokset on otettava hyötykäyttöön. Erityistä iloa on herättänyt se, että UPM-Kymmene Oy:n Kuusankosken tehtaiden uusi soodakattila voidaan rakentaa projektin tulokset huomioiden.

Uuden (jatko)projektin valmistelu on aiottu saada käyntiin vuoden 2007 aikana. Jatkoprojektissa on harkittava Soodakattilayhdistyksen rooli tulevaisuudessa.

Tällaiset projektit lisäävät merkittävästi soodakattiloiden käyttäjien tietoa ja osaamista. Kaikkia hyödyttävä tutkimus olisi tehtävä yhteisen foorumin alla. Kiitokset projektin toteutumisesta on annettava myös Tekesille. Tällaisten projektien toteutuminen ilman taloudellista tukea olisi mahdotonta.

3 SUMMARY IN ENGLISH

SoTuII- research program "Soodakattila Tulevaisuudessa II- rakennusasteen noston edellytykset 1.4.2003 – 30.10.2006" (Recovery boiler of the future II – possibilities to increase power production 1.4.2003 – 30.10.2006) was divided into several sub-programs. The program was part of TEKES (Finnish Funding Agency for Technology and Innovation) funded activities. It received 50 % public support. Without this funding the project could have not been started.

3.1 Project

Project time frame was 3.5 years (1.4.2003 – 31.10.2006). The length was rather long, but as the project had lots of measurement activities at operating recovery boilers, all time was needed. The project had to apply for 6 months extension. The reason was the slow start of the project that could not be compensated during the project.

The total budget for the project was 770 000 € (of which Tekes 385 000 €). The project was coordinated and the funding administrated by the Finnish Recovery Boiler Committee. Almost all of the funding was spent by various universities and research organizations.

Finnish Recovery Boiler Committee was one of the project member companies that formed a directing committee. The participating companies consisted of major recovery boiler manufacturers and users in Finland.

3.2 Background

3.2.1 Basis for project

The main driving force of the project has been the increase in the price of the electricity. The increase in the average cost of electricity has been substantial and will probably continue in the future. Project aimed to increase CO₂ free, green electricity, which coincides with national aims.

Increasing electricity production means changes in recovery boiler parameters. Typically recovery boiler main steam pressure and temperature needs to be increased. This means increases in material temperatures. This means increases corrosion if no changes are made.

The aim of the project was to understand recovery boiler superheater molten phase corrosion (K and Cl). In addition wall tube sulfide corrosion for new materials was studied. Choosing appropriate materials requires understanding molten phase corrosion (instantaneous vs. average) and ability to correlate it to environment.

3.2.2 What we knew

Before the project started we knew the corrosion in clean surfaces ($T < 600$ °C) is low. The rate of corrosion is < 0.1 mm/year. It was understood that gaseous HCl does not cause recovery boiler superheater corrosion.

The most important factor is the corrosion rate in deposits. Corrosion rate increases when T_0 (FMT) is increased. Especially the amount of potassium and chloride in black liquor (and therefore in deposits) affects the corrosion rate. Similarly the fact that presence of sulfides in deposits increases corrosion was known.

Material composition affects the corrosion rate. Chrome improves the resistance to oxidation and sulfidation. Similarly nickel increases the resistance to chloride corrosion. Practical problem is that highly alloyed tubes tend to increase costs significantly.

3.2.3 Things we wanted to know

The primary interest was in better definition of corrosion rates in molten phase corrosion. Things we need to understand are the effects of potassium and chlorine levels, material temperatures and material properties.

Sulfide corrosion is another important corrosion mechanism for recovery boilers. More information on the amount of reducing sulphur compounds in the lower furnace was needed. In particular the effect of temperature to corrosion rate and material choices was very interesting.

Both the sulfide and molten phase corrosion affect the recovery boiler. It is not known which causes higher corrosion rates in the lower furnace. Neither is it known what the compound effect in the superheater region is and how the material choices affect these rates.

3.3 Aims

The directing committee for SoTuII-project listed the following aims

1. Increasing electricity production from recovery boiler by changing the appropriate main parameters and process connections.
2. Safe material recommendation for new and existing recovery boilers.
3. Solving the special features of recovery boiler chemistry so that failures can be avoided in the future.
4. Control of NPEs in liquor cycle.

3.4 Directing committee

SoTuII-project was coordinated by a directing committee consisting of committee chairman **Keijo Salmenoja** Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, coordinator **Esa Vakkinen** Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa with personal substitute **Sebastian Kankkonen** Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa, and as members **Lasse Koivisto** Andritz Oy, Varkaus, **Martti Korkiakoski**, TEKES, **Tor Lönnqvist** Sandvik, Helsinki, **Jukka Mikkonen**, Stora Enso Oyj, Imatra, Kalle Salmi Metso Power Oy, Tampere, **Matti Tikka** UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari and **Eero Ristola**, Finnish Recovery Boiler Committee. In addition the directing committee was assisted by **Esa Ruonala**, Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Kemi, (chairman of the liquor subcommittee) and **Reijo Hukkanen** Stora Enso Oyj, Oulu (chairman of the incident subcommittee).

3.5 SoTuII – project

The SoTuII-project consisted of the following subparts.

- Potassium and chlorine levels in Finnish recovery boilers (KCL)
- Mill samples – analysis of ESP ash (KCL/ÅA)
- Material choices for recovery boilers (VTT/TKK)
- Water treatment in conventional natural circulation boilers (Boildec)

- Ion exchange in condensate treatment (M.Sc thesis, LTY, Stora Enso)
- Corrosion chemistry of recovery boiler flue gas side (ÅA)
- Sulfidation and black liquor coating tests (VTT)
- Stress corrosion of new materials in steam/water (VTT)
- Development of the recovery boiler lower furnace corrosion measurement (LTY)
- Development of the recovery boiler lower furnace corrosion measurement (VTT)
- Recovery boiler lower furnace corrosion testing in the field (Boildec Oy)
- Heat flux measurement (Boildec Oy)
- Reduced sulfur compounds in the furnace (Ekono)
- Literature study on stress corrosion (VTT)
- Sound based leak detection in recovery boilers (TTY)
- Ceramic materials in recovery boilers (OY)
- Additive chemicals to water-steam circulation (VTT)
- Water quality recommendations (Boildec)
- Material recommendations (TKK)
- Final report (Pöyry Oy)

3.6 Experiences from SoTuII

SoTuII was a large endeavor to the whole Finnish recovery Boiler Committee. Both the amount of research carries and need for financing have been large compared to normal, routine work for the committee. Project budget for SoTuII was several times the normal yearly budget.

Coordinating the project could be done within the organization of Recovery Boiler Committee. So the capability of doing "large" projects exists. Division of responsibilities and daily routines between the working groups and the steering committee needs sharpening especially coordination and information sharing.

The project management could be done easier and simpler. But the work done is a good base to continue.

Internal reporting had time lags that can be straightened out in the future.

3.7 What was accomplished?

Project produces vast amounts of solid research. Several new hypotheses were confirmed. Recommendations of actions to be taken on boilers could be made and publication of these recommendations can be started after the project finished.

International interest toward Finnish Recovery Boiler Committee did intensify. This kind of large research is not commonly done by other associations. These kinds of projects offer unlimited co-operation possibilities. Expansion of committee activities to outside Finland is a direct result.

In spite of all work done, some unfinished business remains. Especially water side corrosion and quality issues need to be continued. Similarly more material tests need to be carried out. As we have successfully completed this phase, we should continue and utilize the lessons learned.

Results of the project need to be utilized. It has been a pleasure that UPM-Kymmene Oy Kuusankoski mill new recovery boiler can be built taking advantage of the new know-how in the project.

New (continuation) project preparations have been underway. The project should start during 2007. The role of Finnish recovery Boiler Committee needs to be clarified in the future.

These kinds of projects increase significantly the know-how and expertise of recovery boiler users. This kind of research that benefits all should be conducted under one roof. Finnish Research Agency TEKES needs to be thanked for its part. This kind of project can not happen without its financial support.

3.7.1 Potassium and chlorine in recovery cycle

A review of development of potassium and chlorine levels in Finnish boilers was done. Surprisingly the previously high levels of especially chlorine had decreased. The reason is probably more knowledgeable users, who control chlorine levels in the recovery cycle more carefully.

3.7.2 Corrosion

One of the most significant results was that water vapor has an effect of the corrosion rates.

All highly alloyed materials resisted corrosion caused by drying of wet black liquor. It seems that new materials are more resistant to stress corrosion cracking than e.g. 304L.

In the superheater corrosion tests done by Åbo Akademi it was confirmed that both the first melting temperature and the chloride content affect the corrosion rate. Also the effect of higher alloying giving lower corrosion rates was clearly seen.

In furnace tests the presence of reducing sulphur compounds in the lower furnace was established.

After three unsuccessful attempts a working lower furnace corrosion probe was manufactured and tested successfully.

3.7.3 Steam – water circulation

Work done demonstrated the need of cleaning all condensate if it is to be used in high efficiency or high heat flux conditions.

Basic parameters to make new guidelines for allowable impurities in steam – water for recovery boiler usage were determined. The work for the new guidelines is already ongoing.

4 JULKAISTUT RAPORTIT

SoTuII- hankkeessa ”Soodakattila Tulevaisuudessa II - rakennusasteen noston edellytykset 1.4.2003 – 30.10.2006” on julkaistu lukuisa joukko tutkimusraportteja ja projektia on esitelty eri foorumeilla.

4.1 Tutkimusraportit

Seuraavassa on listattu julkaistut tutkimusraportit julkaisuyhteisön mukaisessa järjestyksessä

Soodakattilayhdistys

1. Niemelä, Klaus, 2003, Soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttö. Esiselvitys Soodakattila- yhdistykselle. Raportti 2/2003 (16A0913-E048), Suomen Soodakattilayhdistys ry, 18.2.2003, 55 p.
2. Sirén, Kurt, 2003, Sähkösuodintuhkan puhdistus ja käsittely. Raportti 9/2003 (16A0913-E056), Suomen Soodakattilayhdistys ry, 24.11.2003, 55 p.
3. Karjunen, Timo, 2004, Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa. Raportti 7/2004 (16A0913-E063), Suomen Soodakattilayhdistys ry, 9.12.2004, 41 p.
4. Keijo Salmenoja ja Esa Vakkilainen, 2004, Soodakattilan materiaalit tulevaisuudessa SoTu2-Projekti. Soodakattilapäivä 14.10.2004, 25 p.
5. Mikkela, Ari, 2004, Jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustuva lauhteen puhdistus soodakattilalaitoksella. (Diplomityö) Raportti 8/2004 (16A0913-E063), Suomen Soodakattilayhdistys ry, 10.12.2004, 125 p.
6. Paasisalo, Aksu ja Tikka, Oili, 2004, MB Joutsenon ja SE Imatran tehtaiden soodakattiloiden rikkiyhdisteiden mittaukset tulipesästä 31.8 & 14-15.9.2004. Raportti 60O05046.01.Q850-001 15.10.2004, 7 p.
7. Hänninen, Hannu, Kiesi, Timo ja Pohjanne, Pekka, 2005, Soodakattila tulevaisuudessa - Materiaalivaihtojen valinta osaprojekti. Raportti 2/2005 (16A0913-E066), Suomen Soodakattilayhdistys ry, 14.1.2005, 41 p.
8. Suomen Soodakattilayhdistys ry. 2006, Soodakattila Tulevaisuudessa II - seminaari. Seminaariristeily Viking Line, m/s Mariella 1.11.2006.

Boildec

1. Karjunen, Timo, 2006, Jälkiannostuskemikaalit ja niitä koskevat tutkimukset. raportti SoTuII johtoryhmän kokous 29.3.2006, 10 p.
2. Karjunen, Timo, 2006, Soodakattilan seinämateriaalien sondikokeet. So-Tu2:n johtoryhmän kokous 29.3.2006, 21 p.
3. Karjunen, Timo, 2006, Tulipesäsondikoe nro 1. Raportti 12.3.2006, 13 p.
4. Karjunen, Timo, 2006, Tulipesäsondikoe nro 3. Raportti 8.8.2006.doc, 13 p.

KCL

1. Sirén, Kurt, 2004, Yhteenveto suomalaisten sellutehtaiden kalium- ja klooritasoista. KCL, Raportti 26.2.2004, 23 p.
2. Sirén Kurt. 2004, Polttoliipeän ja sähkösuodintuhkan analysointi., KCL, Raportti 27.8.2004.
3. Sirén, Kurt, 2006, Kaliumin ja kloorin poistoprosessit pyrittäessä korkeisiin tulistinlämpötiloihin. KCL, Alustava raportti 13.10.2006, 50 p.

Lappeenrannan teknillinen yliopisto

1. Kurki, Mikko, 2004, Soodakattilan tulipesän alaosan korroosion kenttätutkimus OSA I: Esisuunnittelu. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Energia- ja ympäristötekniikan osasto, Voimalaitostekniikan laboratorio, Raportti 19.8.2004, 20 p.
2. Koli, Jaakko ja Meuronen, Vesa, 2005, Soodakattilan tulipesän alaosan korroosion kenttätutkimus: Osa II 15.10.2004 - 30.4.2005. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Energia- ja ympäristötekniikan osasto, Voimalaitostekniikan laboratorio, Raportti 27.5.2005, 15 p.
3. 2005, Soodakattilan tulipesän alaosan korroosion kenttätutkimus: Koesondimittaukset Joutseno Pulp 4.3 ja 9.3.2005. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, Energia- ja ympäristötekniikan osasto, Voimalaitostekniikan laboratorio, Raportti 11.3.2005, 7 p.

Oulun yliopisto

1. Makkonen, Hannu ja Mattila, Riku, 2005, Soodakattilan keraamiset rakenteet. Raportti 7.11.2005, 13 p.

Tampereen teknillinen yliopisto

1. Miettinen, Juha, Järvinen, Ville ja Hildebrand, Robert, 2005, Acoustic leak monitoring in black liquor recovery boilers Laboratory of Machine Dynamics, Tampere University of Technology. Tampere 13.06.2005, 36 p.

VTT

1. Hänninen, Hannu, Tiitinen, Eero, Tanaka, Toshi ja Kiesi, Timo, 2002, Soodakattila tulevaisuudessa - Japanin matkakertomus. Espoo, Joulukuu 2002, 84 p.
2. Hänninen, Hannu, Kiesi, Timo ja Pohjanne, Pekka, 2003, Soodakattila tulevaisuudessa - Rakennusasteen noston vaikutukset materiaalin valintaan, Materiaalitutkimus osaprojekti. Raportti, TUO75-031937, Espoo, Tammikuu 2003, 29 p.
3. Hänninen, Hannu, Kiesi, Timo ja Pohjanne, Pekka, 2005, Soodakattila tulevaisuudessa - Materiaalivaihtojen valinta osaprojekti. Espoo, Tammikuu 2005, 41 p.
4. Heikinheimo, Liisa, Pankakoski, Pekka Pohjanne, Pekka, Kinnunen, Tuomo ja Mustala, Sanni, 2005, SoTu2 – VTT:n tuloksia/tilanne. Espoo, 14.06.2005, 16 p.
5. Mustala, Sanni, Pohjanne, Pekka, Heikinheimo, Liisa, Pankakoski, Pekka ja Kinnunen, Tuomo 2006, Soodakattila tulevaisuudessa – materiaalien sulfidoitumis- ja mustalipeäkokeet. Tutkimusraportti TUO74056625, 10.3.2006, 43 p.
6. Pohjanne, Pekka, 2006, Soodakattila tulevaisuudessa - Uusien materiaali- vaihtoehtojen jännityskorroosio vesiolosuhteissa. Raportti, 31 p.
7. Lehtovuori, Viivi, Peltonen, Seppo, Penttilä, Sami, Pohjanne, Pekka and Saario, Timo, 2006, Vesihöyrykierron kemikaalien reaktiot kattilaolosuhteissa. Raportti, VTT-R, 31 p.
8. Yli-Olli, Sanni, Pohjanne, Pekka ja Kinnunen, Tuomo, 2006, Soodakattila Tulevaisuudessa II materiaalien sulfidoitumiskokeet, sondinäytteiden analysointi. Raportti, VTT-R-07360, 30.10.2006, 16 p.
9. Lehtovuori, Viivi, 2007, Suomen soodakattiloissa käytössä olevat vesihöyrykierrossa tarvittavat hapenpoisto- ja alkalointikemikaalit ja niiden reaktiot, VTT tutkimusraportti 29.1.2007 nro VTT-R-05550-06.

Åbo Akademi

1. Mikko Hupa ja Backman, Rainer, 2002, Soodakattilan korroosioriskit korkeilla höyryarvoilla – esiselvitys korroosiomekanismeista ja tutkimustarpeista. Turku, 15.10.2002, 22 p.
2. Mikko Hupa ja Bengt-Johan Skrifvars, 2004, Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla. Ideointipäivä Åbo Akademi, Turku, 21.6.2004, Turku, 15 p.

3. Mikko Hupa, Bengt-Johan Skrifvars, 2004, Korroosiokokeiden toteutus. Ideointipäivä Åbo Akademi, Turku, 21.6.2004, Turku, 30 p.
4. Mikko Hupa, Bengt-Johan Skrifvars ja Linus Silvander, 2005, Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla: 1. Tulistinmateriaalien korroosioaltistuskokeet. Raportti Åbo Akademin laboratoriotöistä v. 2004-2005, Åbo Akademi, 31.08.2005, Turku, 31 p.
5. Mikko Hupa, Bengt-Johan Skrifvars ja Linus Silvander, 2005, Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla: 1. Tulistinmateriaalien korroosioaltistuskokeet. Raportti Åbo Akademin laboratoriotöistä v. 2004-2005, Åbo Akademi, 31.10.2005, Turku, 29 p.
6. Bengt-Johan Skrifvars, Laurén, Tor, Linus Silvander ja Mikko Hupa, 2006, Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla: 2. Tulistinkorroosion sondikokeet kattiloilla. Raportti Åbo Akademin tehdasmittauksista v. 2005-2006, Åbo Akademi, 18.09.2006, Turku, 30 p.

4.2 Loppuseminaari

Loppuseminaarin 1.11.2006 MS Mariellalla osallistui noin 100 henkeä. Suurin osa osallistujista oli sellutehtaiden käyttöhenkilökuntaa. Loppuseminaarissa pidettiin seuraavat esitelmät.

- Keijo Salmenoja, Metsä-Botnia, Soodakattilan materiaalit tulevaisuudessa So-Tu2-Projekti. 14 p.
- Esa Vakkilainen, Pöyry Forest Industry, Paineen ja lämpötilan noston hyödyt ja haasteet. 21 p.
- Hannu Hänninen, Teknillinen Korkeakoulu, Kokemuksia Japanista. 4 p.
- Pekka Pohjanne, VTT, Uudet soodakattilamateriaalit. 25 p.
- Sanni Yli-Olli, VTT, Tulipesämateriaalien korroosiokokeet. 27 p.
- Viivi Lehtovuori, VTT, Vesihöyrykierron kemikaalit. 21 p.
- Bengt-Johan Skrifvars, Åbo Akademi, Tulistinmateriaalien korroosio korkeilla höyryarvoilla. 25 p.
- Bengt-Johan Skrifvars, Åbo Akademi, Tulistinmateriaalien kenttätutkimus. 25 p.
- Timo Karjunen, Boildec, Tulipesämateriaalien kenttätutkimus. 31 p.
- Kurt Siren, KCL, Lipeäkierron vierasainetasojen hallinta. 41 p.

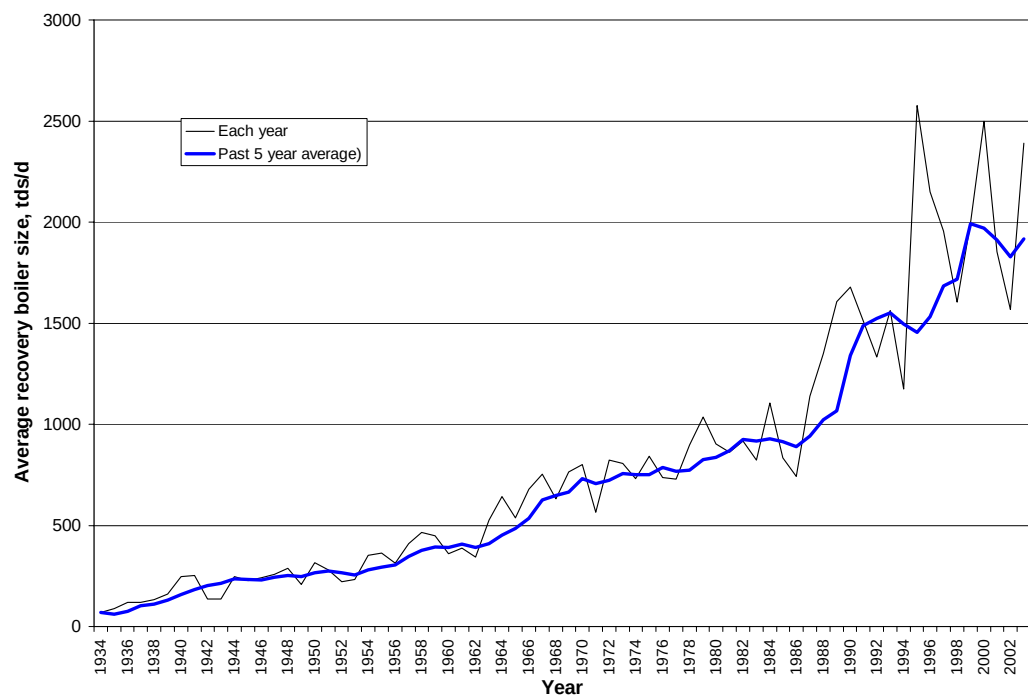
4.3 Kansainvälinen raportointi

SoTuII hankkeesta on keskusteltu eri osapuolien kanssa tavanomaisen kansainvälisen kanssakäymisen merkeissä. Kansainvälisesti SoTuII hanketta tullaan raportoi-
maan ainakin seuraavissa yhteyksissä

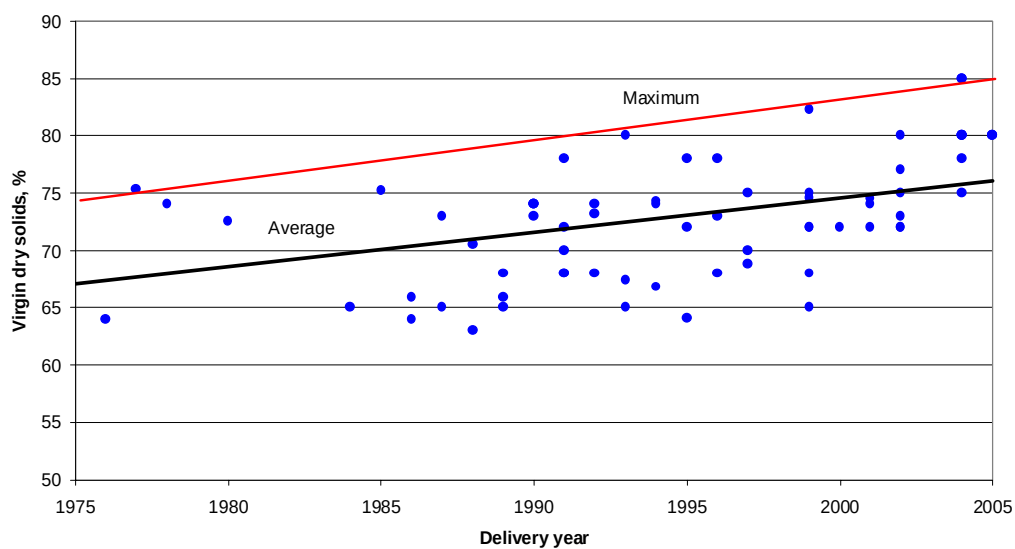
1. SoTuII-project, Lasse Koivisto, Andritz Oy, Primary Air Port Final Report, Project Review Meeting. Oak Ridge, USA, 11....12.4.07.
2. Sulfidation of Advanced Kraft Recovery Boiler Materials, S. Yli-Olli, L. Heikinheimo, P. Pohjanne, T. Kinnunen and P. Pankakoski, VTT Technical Research Center of Finland, Finland, 30 May, International Chemical Recovery Conference, Quebec City, Quebec, Kanada.
3. Laboratory Studies of the Corrosion of Superheater Materials in Alkali Salt Mixtures, B. Skrifars, L. Silvander and M. Hupa, Åbo, Akademi University, Finland, K. Salmenoja, Oy Metsä-Botnia Ab, Finland and E.K. Vakkilainen, Pöyry Forest Industry Oy, Finland, 30 May Chemical Recovery Conference, Quebec City, Quebec, Kanada.
4. SoTuII-project, Outi Pisto, Pöyry Forest Industry, Sodahuskonferenssen 2007, Stockholm, Lokakuu 2007.

5 HANKKEEN TAUSTA

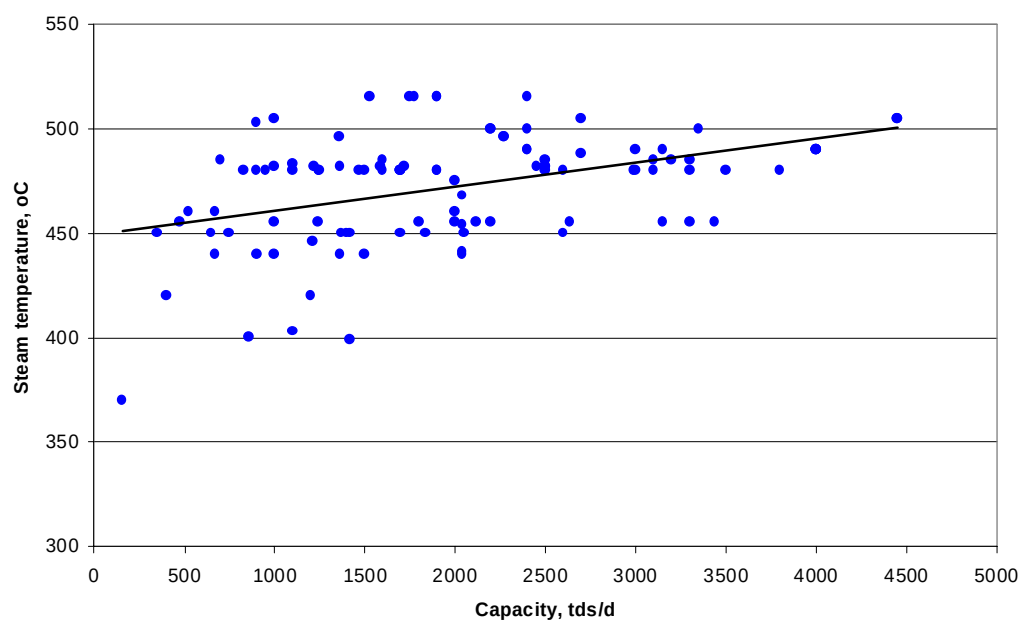
Soodakattilayhdistys ja sen jäsenet ovat olleet huolestuneita soodakattilatekniikan nopeasta kehityksestä. Soodakattilan koko kasvaa samalla kun uuden sellutehtaan koko kasvaa, kuva 5-1. Mustalipeän kuiva-aine nousee sähkösaannon lisäämiseksi ja ajettavuuden parantamiseksi, kuva 5-2. Isoissa ja uusissa yksiköissä käytetään korkeaa tuorehöyryn lämpötilaa. Korkea lämpötila vaatii korkeaa painetta, kuva 5-3. Nämä haasteet vaativat uutta tutkimusta asian tiimoilta.



Kuva 5-1. Soodakattilan koko kasvaa 4 % vuodessa



Kuva 5-2. Soodakattilan kuiva-aine nousee 0,3 % vuodessa



Kuva 5-3. Isoissa yksiköissä on korkea höyryn lämpötila

5.1 Tavoitteet

Tutkimukselle asetettiin seuraavat tavoitteet

- Rakennusasteen nosto, jolloin saadaan lisäsähköä soodakattiloista.
- Turvallisen materiaalisuosituksen kehittäminen uusiin ja käytössä oleviin soodakattiloihin.
- Soodakattilan vesikemian erityispiirteiden ratkaisu niin, että vaurioilta voidaan jatkossa välttyä.
- Epäpuhtauskemia lipeäkierrossa hallintaan poistojen avulla.
- Olemassa olevat käyttökokemukset on hyödynnettävä (esim. Japani).

Hankkeen valmisteluvaiheessa projektiryhmä kiersikin hakemassa tietoa Japanista. Mukana olivat Hannu Hänninen, TKK, Eero Tiitinen, Pöyry Forest Industry Oy ja Timo Kiesi, TKK. Järjestelyistä paikan päällä vastasi Toshi Tanaka, Tekes.

5.2 Keinot

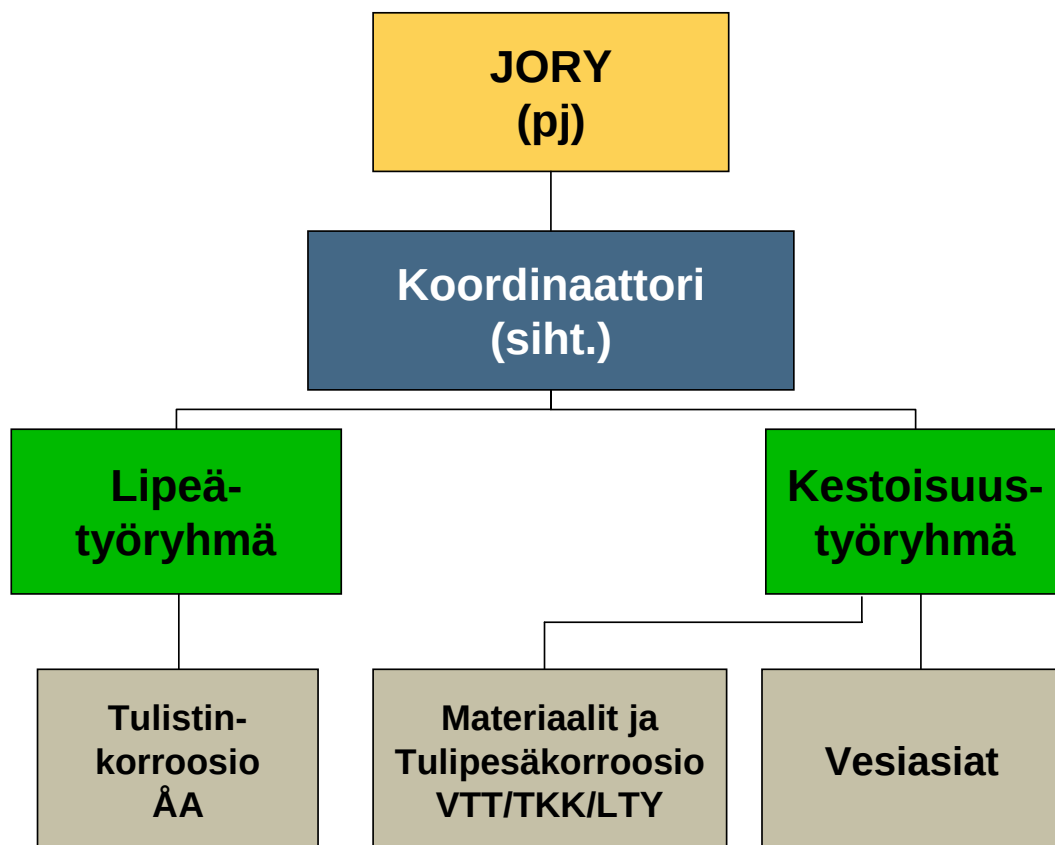
Keskusteluissa ja projektin kehittelyvaiheessa keinoiksi saavuttaa tavoite täsmen-
tyivät;

- Kirjallisuustutkimukset ja tavoitteiden täsmennykset
- Laboratoriokokeet
- Kenttäkokeet
- Käyttötekniikoiden kehittäminen

Projekti päätettiin jakaa pieniin osakokonaisuuksiin projektin hallitsemiseksi.

5.3 Organisaatio

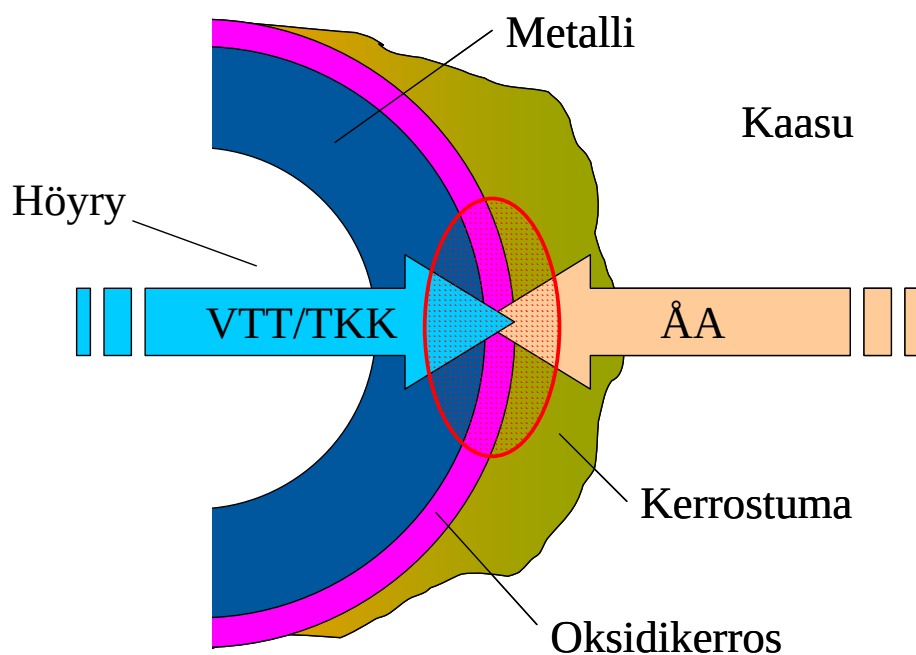
Projekti organisoitiin niin, että sitä johti nimetty projektin johtoryhmä. Projektille nimettiin koordinaattoriksi Esa Vakkilainen Pöyry Forest Industry Oy:ltä. Käytännön tutkimusprojektien kommentointiin osallistuivat Suomen Soodakattilayhdistyksen Lipeä- ja Kestoisuustyöryhmät, kuva 5-4.



Kuva 5-4. SoTuII projektin organisointi.

Tämän tutkimushankkeen johtoryhmä koostui seuraavista henkilöistä; puheenjohtajana Keijo Salmenoja Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, sekä jäseninä Lasse Koivisto Andritz Oy, Varkaus, Matti Korkiakoski, TEKES, Tor Lönnqvist Sandvik, Helsinki, Jukka Mikkonen, Stora Enso Oyj, Imatra, Kalle Salmi Metso Power Oy, Tampere, Matti Tikka UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari sekä Eero Ristola, Suomen Soodakattilayhdistys ry. Lisäksi johtoryhmän työskentelyyn osallistuivat äänivalittomina edustajina koordinaattori Esa Vakkilainen Pöyry Forest Industry Oy ja hänen varamiehenään Sebastian Kankkonen Pöyry Forest Industry Oy, Vantaa, sekä Esa Ruonala, Stora Enso Oyj, Veitsiluoto Kemi, (lipeätyöryhmän pj) ja Reijo Hukkanen Stora Enso Oyj, Oulun tehdas (kestoisuustyöryhmän pj).

Paljon keskustelua herätti useiden tutkimusosapuolien vastuiden organisointi. Lopulta päätettiin käyttää pääasiallisesti kuvan 5-5 mukaista jakoa.



Kuva 5-5. Yhteistyö/rajapinnat.

5.4 Budjetti

Projektin budjetin loppusummaksi muodostui 770 000 €, taulukko 5-1.

Taulukko 5-1. SoTuII budjetti

<u>Rahoitus</u>	<u>€</u>	<u>%</u>	<u>Menot</u>	<u>€</u>	<u>%</u>
Andritz	55 000	7	Epäpuhtauskemia	40 000	
Metso Power	55 000	7	Tulistinkorroosio	280 000	
Metsä-Botnia	55 000	7	Tulipesäkorroosio	165 000	
Stora Enso	55 000	7	Vesi-höyrykierto	140 000	
UPM-Kymmene	55 000	7	Muut	65 000	
Sandvik Steel	55 000	7	Koordinointi	80 000	
SKY ry	55 000	7			
Tekes	385 000	50			
Yhteensä	770 000	100	Yhteensä	770 000	100

6 HANKEKOKONAISUUS

SoTuII- hanke ” Soodakattila Tulevaisuudessa II- rakennusasteen noston edellytykset 1.4.2003 – 30.10.2006” koostui useasta osakokonaisuudesta. Hankkeen jaolla osaprojekteihin tavoiteltiin parempaa hallittavuutta.

Soodakattilan korroosio-olosuhteet riippuvat lämpöpinnoille kerrostuvan tuhkan epäpuhtauksista mm. kloori- ja sulfidipitoisuuksista. Kerrostuvien epäpuhtauksien määrä taas riippuu valituista prosessi- ja toimintaolosuhteista. Epäpuhtauskemiassa kartoitettiin näiden kerrostumien tyypillisiä arvoja ja keinoja epäpuhtaustasojen laskemiseksi.

Materiaalitekniikassa etsittiin nykyisin käytettyjä tavanomaisia materiaaleja korroosionkestävämpiä materiaaleja. Uusiin soodakattiloihin valittavien materiaalien on kestettävä korkeampia lämpötiloja ja paineita tässä uudessa ympäristössä.

Soodakattiloiden vesi-höyrykierrossa paneuduttiin kattiloiden paineennoston vaatiman kattilaveden laadun kehittämiseen. Merkittävin ero aiheutuu lauhteen palautuksesta. Soodakattilalaitoksista poiketen konventionaalisessa voimalaitoksessa lauhteet voidaan palauttaa kattilavedeksi täysimääräisenä ja sähkön kehityksen maksimointi kannustaa lauhteiden matalaa lämpötilaa.

6.1 Epäpuhtauskemia

Epäpuhtauskemian osuudessa selvitettiin lipeäkierron eri haitta-aineiden taso nykyisillä tehtailla. Haitta-ainepitoisuuksilla on selvä vaikutus soodakattilan materiaallivalintaan ja käytettävyyteen. Tärkeitä lipeäkiertoon rikastuvia epäpuhtauksia ovat kalium (K) ja kloori (Cl).

Samoin tutkittiin käytännön tavat kaliumin ja kloorin pitoisuuksien vähentämiseen käsittelemällä soodakattilan sähkösuodintuhkaa.

6.2 Korroosiotekniikka

Korroosiotekniikassa tutkittiin tulistimien ja tulipesän seinien rakennemateriaaleja. Kloorin, kaliumin ja pelkistyneiden rikkiyhdisteiden vaikutuksesta suolojen sulamispisteet voivat alentua niin paljon, että suolasulia voi mahdollisesti esiintyä nykyistä runsaammin tulistimilla.

Tulipesän olosuhteiden tutkimiseksi suoritettiin kaasupitoisuuksien mittauksia.

Tulipesän seinien läpivientien kaasuntiiveyden takaamiseksi niissä käytetään tulenkestäviä massoja. Massojen kestävyyttä tutkittiin.

Sähköntuotannon kohottamiseksi on myös höyryn lämpötilaa kohotettava niin paljon kuin materiaalien kestävyys antaa mahdollisuuksia. Korroosion voimakkuutta matalissa kloori- ja kaliumpitoisuuksissa varsinkin sulfidien läsnä ollessa selvitettiin soodakattilan tulipesän materiaalivalinnan kannalta.

6.3 Vesi-höyrykierto

Kemiallisen puunjalostusteollisuuden prosesseihin liittyen soodakattiloiden vesi-höyrykierrossa on merkittäviä ongelmakohteita, jotka tulevat korostumaan kattiloiden paineennoston vaatiessa merkittävää kattilaveden laadun paranemista nykyisistä arvoista. Soodakattiloiden vesi-höyrykierrossa korostuu lauhteiden vajaa palautus, tyypillisesti 70 %. Palautettujen lauhteiden korkea lämpötila ja kierrossa tapahtuva lauhteiden kontaminaatio ilman ja muiden epäpuhtauksien kanssa huonontaa lauhteiden puhtautta. Lauhteiden korkeasta lämpötilasta johtuen ei täyssuolanpoistoa ole käytetty lauhteiden puhdistukseen. Kehitetään konsepti lauhteiden puhdistamiseksi.

Perinteisen hydratsiini-ammoniakki kemikalioinnin käyttö on vähentynyt soodakattilaympäristössä nopeammin konventionaalisiin voimalaitoksiin verrattuna hydratsiinin syöpävaarallisuusluokituksen vuoksi, koska höyryn käyttö prosessitarkoituksiin korostaa syöpävaarallisuutta voimalaitoksiin verrattuna. Hydratsiinia korvaavien kemikaalien hakeminen on tuonut markkinoille runsaasti uusia kemikaaleja, joiden todellisesta sopimisesta korkeapaineisiin kattiloihin ei ole varmuutta. Edellä olevasta on osoituksena lisääntyneet kattilavauriot korvaavia kemikaaleja käytettäessä jo nykyisillä kattilapaineilla.



Määritellään korkeapaineisissa soodakattiloissa tarvittavan kattilaveden, lisäveden, höyryn ja lauhteen laatuvaatimukset, sekä keinot vaatimusten saavuttamiseksi ja niiden valvomiseksi.

Määritellään käytettävissä olevat turvalliset vesi-höyrykierrossa tarvittavat hapenpoisto-, alkalointi- ja jälkiannostuskemikaalit.

6.4 Koordinointi

Projektille perustettiin johtoryhmä, joka teki projektin talouteen ja osakokonaisuuksiin liittyvät päätökset. Projektin osaprojektien toimintaa koordinoitiin soodakattilayhdistyksen lipeätyöryhmässä ja kestoisuustyöryhmässä.

Projekti tavoitteli yhteyttä Amerikkalaiseen korroosioprojektiin järjestämällä yhteispalavereja.

Projekti järjesti myös tuloksia esitteleviä kokouksia.

7 EPÄPUHTAUSKEMIA

Epäpuhtauskemian osuudessa selvitetään lipeäkierron eri aineosien vaikutus soodakattilan materiaalivalintaan ja käytettävyyteen. Erityinen painopiste on pääkomponenttien sijasta ei-prosessikomponentit. Näitä lipeäkiertoon rikastuvia epäpuhtauksia, joiden tutkimus on erityisen tärkeää, ovat kalium ja kloori.

On perustellusti esitetty, että riittävän matalilla kloorin ja kaliumin epäpuhtaus-tasoilla soodakattiloissa voidaan käyttää samoja rakennearvoja kuin perinteisissä voimalaitoskattiloissa, kun nykyisin käytettävissä olevat materiaalivaihtoehdot osataan hyödyntää.

Osaprojektin tuloksena tiedetään soodakattiloissa käytettävissä olevat korkeimmat mahdolliset käyttöpaineet ja tulistustilapöytätilat projektissa tutkittavilla olevilla rakennemateriaaleilla pitkäaikaisessa käytössä huomioiden korkea turvallisuuden taso.

7.1 Soodakattilan lentotuhkan jatkokäyttö

Soodakattilan tulistinkorroosioon vaikuttavat voimakkaasti vierasainepitoisuudet lipeäkierrossa. Vierasainepitoisuuksia alennetaan tyypillisesti poistamalla soodakattilan lentotuhkaa, jossa vierasaineet ovat rikastuneena. Tällä hetkellä poistettu soodakattilan lentotuhka on usein muun käytön puuttuessa jouduttu sijoittamaan jätteeksi.

KCL suoritti tutkimuksen soodakattilan lentotuhkan jatkokäyttömahdollisuuksista. Päähavainnot olivat:

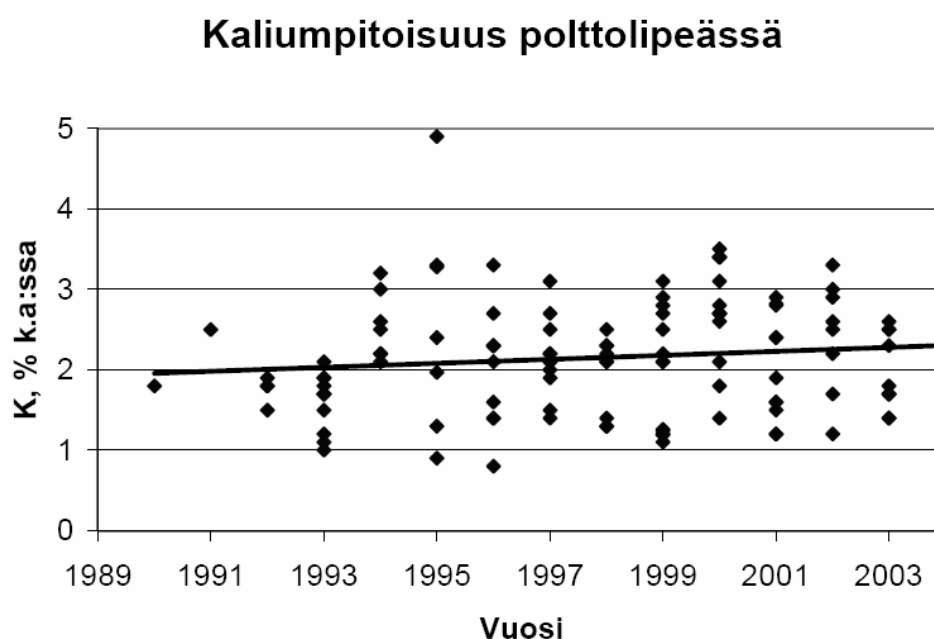
- lentotuhka ei tyypillisesti sisällä mitään kaupallista käyttöä estäviä haitta-aineita.
- lentotuhka on koostumukseltaan epäpuhdasta natriumsulfaattia, jolla käytännössä ei ole markkina-arvoa.
- jos lentotuhkasta erotettaisiin ja puhdistettaisiin natriumsulfaatti, olisi tälle käyttöä ja markkinoita mm. pesuaineteollisuudessa.
- kaupallista menetelmää puhdistamiseen ei vielä ole tarjolla.

7.2 Suomalaisen sellutehtaiden kalium- ja klooritasot

Tärkeimmät tulistinkorroosioon vaikuttavat epäpuhtaudet ovat soodakattiloiden kalium- ja klooritasot. Kalium- ja klooritasoista esiintyi ristiriitaista tietoa. Siksi KCL:stä tilattiin tutkimus tehtaiden kalium- ja klooritasoista. Tiedot perustuvat KCL:ssä tehtyihin projekteihin ja tilaustöihin. Tietojen julkaiseminen projektissa on tapahtunut tehtaiden luvalla.

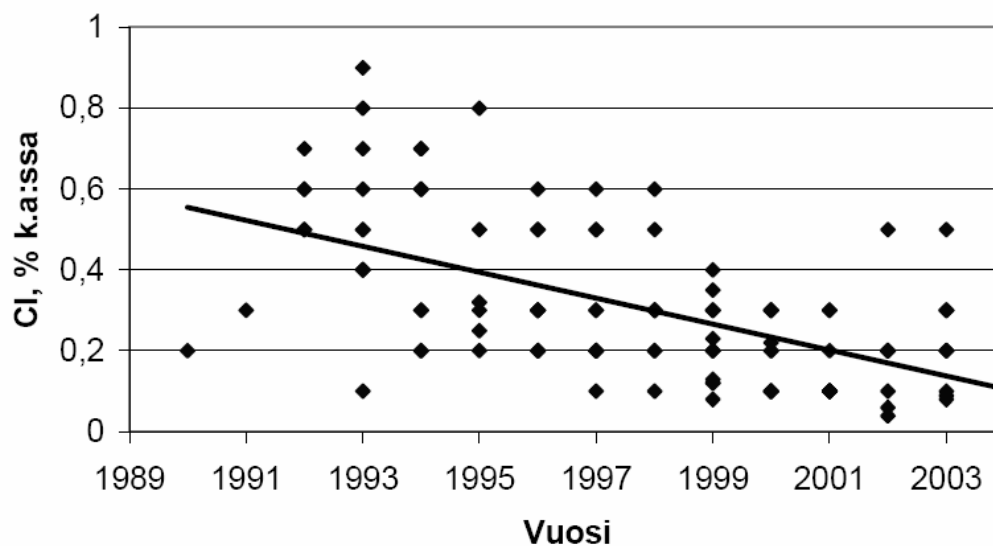
Tarkastellut materiaalivirrat ovat musta-, valko- ja viherlipeät sekä lentotuhkat ja sulat. Kalium- ja klooripitoisuuksien lisäksi on koottu natrium- ja rikkipitoisuudet, joiden avulla voidaan laskea kalium- ja kloorivirrat alkalimetallivirtaan nähden, sekä natrium/rikkisuhte. Natrium/rikkisuhteen tiedetään vaikuttavan kloorin rikastumiskertoimeen lentotuhkaan.

Tiedot koottiin noin 10 vuoden ajanjaksolta. Tältä ajanjaksolta on olemassa analyysituloksia satunnaisesti eri materiaalivirroista. Samanaikaisia analyysejä polttoliipeästä, lentotuhkasta ja viherlipeästä tai sulasta on olemassa vain harvoissa tapauksissa. Pidemmältä ajanjaksolta kootut tiedot kuitenkin auttavat muodostamaan käsityksen kunkin tehtaan tasosta ja rikastuskertoimista. Kaliumpitoisuuden kehitys näkyy kuvasta 7-1. Klooripitoisuuden kehitys näkyy kuvasta 7-2.



Kuva 7-1. Kaliumpitoisuuden kehitys polttoliipeässä

Klooripitoisuus polttolipeässä



Kuva 7-2. Klooripitoisuuden kehitys polttolipeässä

Kuvista voidaan havaita, että kaliumpitoisuus lipeässä on noussut tasaisesti viimeisen vuosikymmenen aikana. Samana aikana klooripitoisuus on melko voimakkaasti laskenut. Lisäksi tutkimuksessa havaittiin, että rikastumiskerroin lipeästä tuhkaan on ollut nousussa viimeisen vuosikymmenen aikana sekä kaliumin että kloorin kohdalla.

8 KORROOSIOTEKNIikka

On yleisesti tiedossa, että soodakattilan korroosiossa on avainasemassa mustalipeän sisältämät epäpuhtaudet kuten kalium ja kloori, sekä myös rikin osuus tehollisesta alkaliteetista (sulfiditeetti). Sulfiditeetin vaikutuksesta rikkipitoisuudet kohoavat lämmönsiirtopinnoilla, tulipesänaukoissa, tulistimissa ja kattilan pohjalla. Kloorin, kaliumin ja pelkistyneiden rikkiyhdisteiden vaikutuksesta suolojen sulamispisteet voivat alentua niin paljon, että suolasulia mahdollisesti voi esiintyä nykyistä runsaammin lämmönsiirtopinnoilla, kun pintojen lämpötila nousee tavoiteltaessa korkeampia rakennusasteita. Täsmällisistä vaikutuksista on kuitenkin vain vähän tietoa. Tässä osiossa syvennetään tietoa ilmiöistä ja vaikuttavista asioista.

Kattilan rakennepaineen noustessa 84 bar:sta 160 bar:iin kattilaveden lämpötila nousee vastaavasti 310 °C:sta 360 °C:een. Tällöin tulipesän seinien lämpötila nousee ja siten korroosio-olosuhteet huononevat.

Japanilaisissa tutkimuksissa osoitettiin jo 60 –luvulla 18/8 tyyppisen ruostumatoman teräksen korroosionopeuden kasvavan n. 20-kertaiseksi esitetyllä lämpötilan nousulla. Samaan viittaavat uudet juuri saadut kokemukset kattiloiden ruostumatoman compound-pinnoitteen syöpymisestä tulipesän alaosassa korkean lämpökuormien vaikutuksesta. Arvioidulla korroosionopeudella nykyisin käytetty compound-putken pintamateriaali 304L ei sovellu enää käytettäväksi pelkistysvyöhykkeellä korkeissa paineissa.

Sähköntuotannon kohottamiseksi on myös höyryn lämpötilaa kohotettava niin paljon kuin materiaalien kestävyys antaa mahdollisuuksia. Kesto-ohjelmaan kuuluvissa tutkimuksissa on viime aikoina selvitetty materiaalien syöpyvän hyvin voimakkaasti korotetuissa lämpötiloissa, kun kloori ja kaliumpitoisuudet ovat korkeita. Korroosion voimakuutta matalissa kloori- ja kaliumpitoisuuksissa varsinkin sulfidien läsnä ollessa ei ole tutkimuksin nimeksikään selvitty materiaalivalinnan kannalta.

Osaprojektin tuloksena osataan valita rakennemateriaalit, sekä sallittu epäpuhtaus-taso ja mahdollisesti tarpeellinen epäpuhtauskemikaalien poistoprosessi soodakattilan käytettävyyden ja turvallisuuden kannalta kriittisiin kohteisiin, kun toimitaan korkealla höyrynpaineella ja tulistetun höyryn lämpötilalla.

8.1 Soodakattiloiden putkimateriaalien valinta

Erilaisia kattiloissa käytettäviä putkimateriaaleja on tuhansia. Siksi päätettiin tilata VTT tuotteet ja tuotanto yksikön ja Teknillisen korkeakoulun koneenrakennuksen materiaaliteknikan laboratorion yhteenliittymältä asiaa koskeva selvitys.

Hänninen, Hannu, Kiesi, Timo ja Pohjanne, Pekka, 2003, Soodakattila tulevaisuudessa - Rakennusasteen noston vaikutukset materiaalin valintaan, Materiaalitutkimus osaprojekti. Raportti, TUO75-031937, Espoo, tammikuu 2003.

8.1.1 Nykyisin käytössä olevat pohjaputkien materiaalit

Soodakattilan tulipesän pohjan säröilyongelmaan on etsitty ratkaisua mm. uusista compound-putkimateriaaleista. Näissä uusissa compound-putkimateriaaleissa on tavallinen ruostumaton teräs (AISI 304L/Sandvik 3R12) pinnoitemateriaalina korvattu paremmin korroosiota kestäville nikkeliseoksilla, kuten Sanicro38/Alloy 825/HR11N tai Sanicro65/Alloy 625/Unifuse 625.

Compound-putkien rinnalla käytössä on edelleen myös hiiliteräs, jota käytetään pohjan keskiosissa joko tapitettuna tai ilman. Paremman korroosionkestävyyden lisäksi nikkeliseosten käyttö compound-putken pinnoitemateriaalina parantaa myös termisen väsymisen kestävyttä, koska niiden lämpölaajenemiskertoimet ovat pienempiä kuin tavallisen ruostumattoman teräksen lämpölaajenemiskerroin, ja siten myös lähempänä hiiliteräksen lämpölaajenemiskerrointa. Myös jännityskorroosioriski pienenee lämpölaajenemiskertoimien erojen pienentyessä.

Nk. uudet compound-putkimateriaalit voidaan valmistaa joko perinteisesti pursotamalla ja valssaamalla (Sandvik Ab, Sumitomo Heavy Industries) tai pinnoitushit-
saamalla (Welding Services Inc.). Yhdeksi uudeksi vaihtoehdoksi on esitetty myös kromattuja putkia (ABB CE Power Products). Welding Service Inc. (WSI) on kehittänyt compound-putkien valmistamiseen patentoidun Unifuse-menetelmän.

Pinnoittaminen tapahtuu kahdessa vaiheessa, joista ensimmäisessä pinnoite hitsataan GMAW-menetelmällä (Gas Metal Arc Welding, MIG/MAG) pyörivän putken pintaan. Tämän jälkeen sulatetaan GTAW:lla (Gas Tungsten Arc Welding, TIG) pintakierros, jolloin pinnan laatu paranee (tasoittuu).

Unifuse 625 -pinnoite on ollut käytössä jätteenpolttokattiloiden seinissä aina 1980-luvulta asti. Jätteenpolttokattiloissa vallitsee aggressiivinen, klooripitoinen korroosioympäristö. Suojaus on osoittautunut tehokkaaksi ja WSI:n toimesta on pinnoitettu useita kymmeniä jätteenpolttokattiloita. Unifuse 625 -pinnoite on osoittautunut kestäväksi ja korjaushitsauksia ei ole jouduttu tekemään kuin harvoissa tapauksissa 10 käyttövuoden aikana. Unifuse 625 -pinnoitetta on kokeiltu useiden soodakattiloiden pohjassa. Kokemukset ovat olleet pääosin positiivisia. Ensimmäiset Unifuse 625 -pinnoitteet asennettiin 1995. Lisäksi Unifuse 625 -pinnoitetta on kokeiltu sula-aukoissa. Seoksen on todettu toimivat myös vesijäähdytetyissä sularännissä.

Japanilaisten soodakattilanvalmistajien materiaalinvalinta poikkeaa eurooppalaisista valmistajista. Mitsubishi Heavy Industries (MHI) on valinnut soodakattilan tulipesän materiaaliksi ferriittisen ruostumattoman hitsauspinnoitteen (18 % Cr), joka on uudemmissa kattiloissa korvattu 25 % Cr-hitsauspinnoiteella. Ferriittisen ruostumattoman teräksen taipumusta erilaisiin haurausilmiöihin on pienennetty Nb-, Ti- sekä Al-seostuksilla. Näiden seosaineiden avulla pinnoitteen raekoko saadaan pieneksi. Kawasaki Heavy Industries (KHI) on valinnut tulipesän materiaaliksi SUS 310L/hiiliteräs –compound-materiaalin. SUS 310L on korvannut aikaisemmin käytetyn SUS 304L teräksen, jonka käytöstä luovuttiin jännityskorroosiovaurioiden sekä yleisen korroosion (...40 µm/v) vuoksi. KHI käyttää matalan käyttöpaineen soodakattiloissa lisäksi hiiliteräksen suojaamiseen tapitusta ja Plastic Chrome Ore (PCO) -massausta. Ruostumaton SUS 310L pinnoite ulottuu ylimpien ilma-aukkojen tasalle, eli tulipesän koko pelkistävä alue on valmistettu ruostumattomasta SUS 310L pinnoitteesta. Vuonna 1992 KHI on ottanut käyttöön Inconel 625 seoksella tehtävän pinnoitushitsauksen.

8.1.2 Tulevaisuuden kattilan alaosa

Tulevaisuudessa korkeanpaineen soodakattiloiden tulipesän alaosassa käytetään Suomessa todennäköisesti compound-putkea, jonka pinnoite on Sanicro 38 (mod. Alloy 825). Kyseinen materiaali on menestynyt hyvin aikaisemmissa materiaalitutkimuksissa ja se on käytössä nykyisissä kattiloissa ja sen käyttökokemukset ovat olleet hyviä. Koko kattilaa tuskin valmistetaan korkeasti seostetusta materiaalista. Todennäköisesti ainoastaan tulipesän kriittiset alueet suojataan korkeaseosteisella materiaalilla, jonka yläpuolella materiaalina voidaan käyttää edelleen AISI 304L terästä. Tulipesän seinissä korkeimmissa lämpötiloissa NO_x-päästöjen minimointi saattaa johtaa kuitenkin tilanteeseen, jossa redusoivat olosuhteet ulottuvat hyvin ylös kattilan tulipesässä, jolloin AISI 304L ei enää kestä sulfidoitumista. Mahdollisia pohjaputkien materiaalivehtoehtoja ovat hiiliteräs (tapitettuna ja massattuna), AISI 304L/310, HR11N tai Super 625 (Sumitomo), Sanicro 38 tai Alloy 825, sekä ferriittiset 18 ja 25 % Cr ruostumaton teräs hitsauspinnoitteet (MHI). Pinnoitushitsauksen esteenä koetaan olevan Suomessa se, että hitsaus on työvaiheena hankala ja aikaa vievä.

Pinnoitushitsausvaihtoehtoa kehitettäessä tulee selvittää, miten pinnoitus suoritetaan, eli toteutetaanko pinnoitus yksittäisille putkille (WSI) vai suoritetaanko se kokonaisille paneeleille (MHI), millä hitsausmenetelmillä pinnoittaminen onnistuu, voidaanko työvaihe robotisoida jne. Lisäksi pinnoitushitsausvaihtoehdon esteenä saattavat olla erilaiset patenttisuojat (esim. WSI).

Ferriittisten ruostumattomien terästen ongelmana pidetään materiaalin taipumusta haurausilmiöihin. Soodakattilan käytön kannalta suurin pelko kohdistuu 475 °C-haurauteen ja sigma-haurauteen. Tällöin teräksen kromi rikastuu paikallisesti sigma-faasiksi, joka kohottaa voimakkaasti materiaalin lujuutta ja alentaa sitkeyttä. Stabiloivien seosaineiden (Nb, Ti, Al) käytön avulla on ollut mahdollista pienentää ferriittisten ruostumattomien terästen raekokoa merkittävästi ja eliminoida haurastumistaipumus. Mikäli ferriittisiä ruostumattomia teräksiä käytetään soodakattiloissa, tulee selvittää em. haurausilmiöiden vaikutukset käyttölämpötiloissa sekä ylösajo- ja alasajovaiheissa.

Ferriittisistä ruostumattomista teräksistä voidaan valmistaa myös pursotettuja compound-putkia. Pursotus tapahtuu lämpötila-alueella, jossa esimerkiksi sigma- ja rakeenkasvuhauraus esiintyvät voimakkaina. Näitä ilmiöitä voidaan hillitä sopivilla seosaineilla kuten MHI on tehnyt.

Alloy 625 seosta on jo kokeiltu soodakattilan pohjassa, koska sen korroosionkestävyys on huomattavasti parempi kuin austeniittisten ruostumattomien terästen. Alloy 625 compound-putken valmistaminen on vaikeaa johtuen sen korkeasta lujuudesta sekä matalissa että korkeissa lämpötiloissa. Lisäksi Alloy 625 menettää sitkeyttänsä pitkäaikaisessa hehkutuksessa korkean Ni- ja Nb-pitoisuuden takia, kun muodostuu Ni_3Nb -faasia.

Vaihtoehtoisena uutena soodakattilan tulipesän pohjan materiaalina voidaan käyttää Sumitomo Metalsin Super 625 seoksella pinnoitettua compound-putkea. Super 625:n Cr-, Mo-, ja Al-pitoisuudet on säilytetty samoina kuin Alloy 625:lla, jotta seoksen korroosionkestävyys säilyisi vastaavana. Ni- ja Nb-pitoisuuksia on pienennetty, jotta em. erkautuminen estyy. Nb-pitoisuus on 0,5 - 1,0 %, jotta sitkeys korkeissa lämpötiloissa säilyisi. Super 625 seoksen Fe-pitoisuus on korkeampi kuin Alloy 625:lla. Tällä ei ole todettu olevan vaikutusta Super 625 seoksen korroosionkestävyyteen. Materiaalin jännityskorroosio-ominaisuudet ovat hyvät korkean nikkelipitoisuuden ansiosta. Seoksen pistekorroosion kestävyys riippuu sen Mo-pitoisuudesta (9 % Mo). Nb-seostus (0,5 - 1,0 % Nb) stabiloi seoksen hiilen, ja rae-rajakorroosiotaipumus vähenee klooria sisältävissä suoloissa.

Super 625 kestää hyvin jännityskorroosiota $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ olosuhteissa, joissa esim. HR11N:n on todettu olevan altis jännityskorroosiolle. Super 625 seoksen lämpölaajenemiskerroin on lähellä hiiliteräksen lämpölaajenemiskerrointia sekä pursotettuna ja valssattuna että pinnoitushitsattuna. Tämä vähentää riskiä lämpötilan vaihteluista johtuviin termisen väsymisen vaurioihin.

Sandvik Ab:n niobivapaa vaihtoehto Alloy 625:lle on Sanicro 65, josta valmistettuja paneeleita on koekäytössä.

8.1.3 Nykyisin käytössä olevat tulistinmateriaalit

Tulistimien materiaalinvalinnassa joudutaan tasapainoilemaan yhtäältä materiaalien korroosionkestävyyden ja toisaalta niiden hinnan välillä. Tulistimet voidaan periaatteessa valmistaa joko austeniittisista ruostumattomista teräksistä (esim. AISI 347) tai compound-putkista. Lisäksi matalamman lämpötilan alueilla voidaan käyttää kuumalujia ferriittisiä teräksiä. Hiiliteräksen käyttämistä sisäputken materiaalina puoltaa se, että materiaalin jännityskorroosio-ominaisuudet ovat tunnettuja, kun taas austeniittisten ruostumattomien terästen käyttäytyminen ja altistuminen sisäpuolisille korroosio-olosuhteille on tuntematonta ja joskus riskialtista. Compound-putkien sisäosan materiaali valitaan maksimikäyttölämpötilan ja virumiskestävyyden perusteella. Pinnoite valitaan korroosionkestävyyden perusteella, koska siinä ei viruminen yleensä näyttele merkittävää osaa. Compound-putkista valmistettujen tulistimien pinnoitemateriaalina käytetään yleensä AISI 310 terästä tai Sanicro 28 seosta. Uutena pinnoitteena voidaan käyttää Sanicro 38 seosta.

AISI 347 teräksestä valmistettujen tulistimien ei Suomessa tiedetä kärsineen korroosioaurioista. Sanicro 28 on nykyisin soodakattiloissa käytetty tulistinmateriaali. Sen korroosion kesto on peräisin tavallista austeniittista ruostumatonta terästä korkeammasta Cr- (27 %) ja Ni-pitoisuudesta (31 %). Muina seosaineina ovat Mo (3,5 %) ja Cu (1,0 %). Sanicro 28 tarjotaan myös soodakattilan tulipesän alaosan materiaaliveikotodoksi.

Todellisessa soodakattilassa tehdyssä tulistinkorroosiokokeessa Sanicro 28:n todettiin kestävän kloridipitoista ympäristöä parhaiten tutkituista materiaaleista (seostamaton hiiliteräs SS1430, matalaseosteinen hiiliteräs SS2216, korkeaseosteinen hiiliteräs X20, AISI 304L ja Sanicro 28, koeaika 250 h, T = 430...550 °C). Sanicro 28:n hyvän korroosionkeston todettiin olevan seurausta materiaalin kyvystä muodostaa pintaansa passiivinen oksidikerros. AISI 304L teräksen kohdalla passiivikerroksen muodostuminen oli vain osittaista. AC66 (1.4877) on Sanicro 28:n kaltainen, mutta siinä ei ole Cu-seostusta ja korkeamman hiilipitoisuuden takia se on stabiloitu (Nb-seostus). Kyseistä materiaalia ei ole vielä laajalti käytetty soodakattiloissa, mutta voimakattiloiden korkeissa klooripitoisuuksissa se on osoittautunut erääksi parhaista materiaaleista.

Esshete 1250 (UNS S21500) on austeniittinen ruostumaton tulistinmateriaali. Siihen on seostettu poikkeuksellisen suuri määrä mangaania (%Mn = 5,50...7,00). Muina austeniittisista ruostumattomista teräksistä poikkeavina seosaineina on Nb, V ja B. Materiaali on laajassa käytössä saksalaisissa ja englantilaisissa hiilikattilatulistimissa sekä Ruotsissa biokattilatulistimissa, joissa esiintyy kloorikorroosiota. Oksidoitumista materiaali kestää aina 800 °C asti. Materiaalin ominaisuudet korkean lämpötilan korroosion kannalta muistuttavat AISI 316H seoksen ominaisuuksia. Kuitenkin Esshete 1250 materiaalilla on huomattavasti AISI 316H terästä korkeampi lujuus korotetuissa lämpötiloissa. Höyryn puoleiset ominaisuudet vastaavat AISI 347H:ta. Hitsaus onnistuu normaalein menetelmin ja Essweld-lisäaineella, jolla voidaan kontrolloida delta-ferriitin määrää ja kuumahalkeilua. Hitsauksen jälkeistä lämpökäsittelyä ei yleensä tarvita. Esshete 1250 voidaan käyttää kylmämuovattua, eikä muovauksen jälkeistä lämpökäsittelyä yleensä tarvitse suorittaa.

Soodakattilan tulistimien materiaaliksi WSI (Welding Service Inc.) käyttää Unifuse 310 pinnoitetta. Kokemukset ovat olleet pääasiassa hyviä. Esimerkkikohteessa Unifuse 310:n on raportoitu kestäneen jo kaksi vuotta ilman vaurioita olosuhteissa, joissa vanha materiaali (T11) syöpyi 3,9 mm/vuosi.

WSI on kehittänyt hiilikattiloiden tulistimien suojaamiseen Unifuse 52 hitsauspinnoitteen (Inconel 690 seosta vastaava lisäaine). Pinnoite voidaan tehdä joko hiiliteräspankin tai austeniittisen ruostumattoman teräspankin pintaan. Unifuse 52 hitsauspinnoite on nikkelipohjainen seos sisältäen noin 28 % Cr ja 14 % Fe sekä vähäisiä määriä Al ja Ti. Seoksen pintaan muodostuu suojaava kromioksidipinta, joka kestää eroosiota ja korroosiota.

Unifuse 52 valmistetaan WSI:n patentoimalla GMAW/GTAW –prosessilla (Unifuse-prosessi). Unifuse 52 pinnoitetut putket voidaan kylmämuovata (maksimissaan 2 kertaa putken halkaisija). Kylmämuovattuja putkia ei tarvitse lämpökäsittää.

Japanissa soodakattiloiden tulistimiin on Sumitomo Metals kehittänyt uudet materiaalit HR2M ja HR3C (TP310HCbN). Materiaalit kehitettiin optimoimalla teräksen seostusta tulistinympäristön kannalta. Eri lämpötiloissa tehtyjen korroosiokokeiden (tulistinkerrostuman koostumus: 3,6 % C_{tot} ; 1,8 % CO_3^{2-} ; 34,3 % Na; 16,2 % K; 12,7 % S_{tot} ; 0,4 % S^{2-} ; 3,9 % Cl; ensimmäinen sulamispiste 512 °C) perusteella kromipitoisuuden nostaminen 18 %:sta 25 %:iin laskee selvästi raerajakorroosion tunkeutumissyvyyttä.

Nikkelin vaikutus ei ollut niin selvä kuin kromin vaikutus. 12-17 % Ni seostuksella ei ollut vaikutusta alle 650 °C lämpötilassa. Vasta tämän lämpötilan yläpuolella nikkelillä havaittiin olevan korroosiota vähentävä vaikutus. Seostuksen ollessa yli 17 % Ni havaittiin korroosioominaisuuksien huononevan. Hiilipitoisuuden ylärajaksi saatiin 0,03 % ja mangaanipitoisuudelle vastaavasti 3 %. Myös molybdeeni paransi raerajakorroosionkestävyyttä. Samoin teki typpi pieninä pitoisuuksina (< 0,3 %). Koesarjassa tutkittiin myös tavanomaisten austeniittisten ruostumattomien terästen korroosionkestävyyttä tulistinympäristössä. Paras korroosionkestävyys oli AISI 316L teräksellä ja seuraavia olivat AISI 310, 347 ja 304 teräkset. Heikoin oli AISI 321 teräs. Kaikkien edellä mainittujen austeniittisten ruostumattomien terästen korroosionopeus on kuitenkin niin suuri, että niiden käyttöä tulistimissa, joiden lämpötila on yli 500 °C, tulee välttää.

KHI valmistaa tulistimet useasta materiaalista. Kaikkein ankarimmissa korroosiolosuhteissa käytetään SUS309J2TB terästä (Sumitomo HR2M), joka on korvannut AISI 347 teräksen (yleinen korroosio). Näitä alueita ovat tulistimien kuumimmat osat sekä tulistimien putkikäyrien alaosat, jotka ovat tulipesän suoran säteilylämmön kohteena. Korroosiolle vähemmän alttiilla alueilla käytetään SUS316TB terästä sekä kuumalujia teräksiä (1Cr0,5Mo, 0,5Mo ja C-teräs).

MHI käyttää tulistimissa erityisesti tähän käyttökohteeseen yhdessä Nippon Steelin kanssa kehitettyä 25Cr-14Ni terästä. Materiaali on ollut käytössä yli 10 vuotta korkean hyötysuhteen soodakattiloissa. Tämän materiaalin pohjalta on kehitetty uusi, vielä paremmin raerajakorroosiota kestävä teräs vähentämällä C- ja Si-pitoisuuksia. Uutta materiaalia on asennettu kolmeen laitokseen vuoden 1996 jälkeen. Uuden teräksen avulla on saatu lisättyä myös korkean lämpötilan lujuutta.

8.1.4 Tulevaisuuden tulistimet

Soodakattilan tulistimien lämpötilojen noustessa aikaisemmin käytetyillä kuumalujiilla CrMo-teräksillä ei enää ole riittävää korroosionkestävyyttä. Kuumalujia teräksiä on korvattu tulistimien kuumimmissa osissa AISI 310, 316 ja 321 tyyppisillä austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä. Austeniittisten ruostumattomien terästen korroosiokokeissa on kaikkien em. terästen korroosionopeuden todettu olevan niin suuri, että niiden käyttöä tulistimissa, joiden lämpötila on yli 500 °C, tulee välttää.

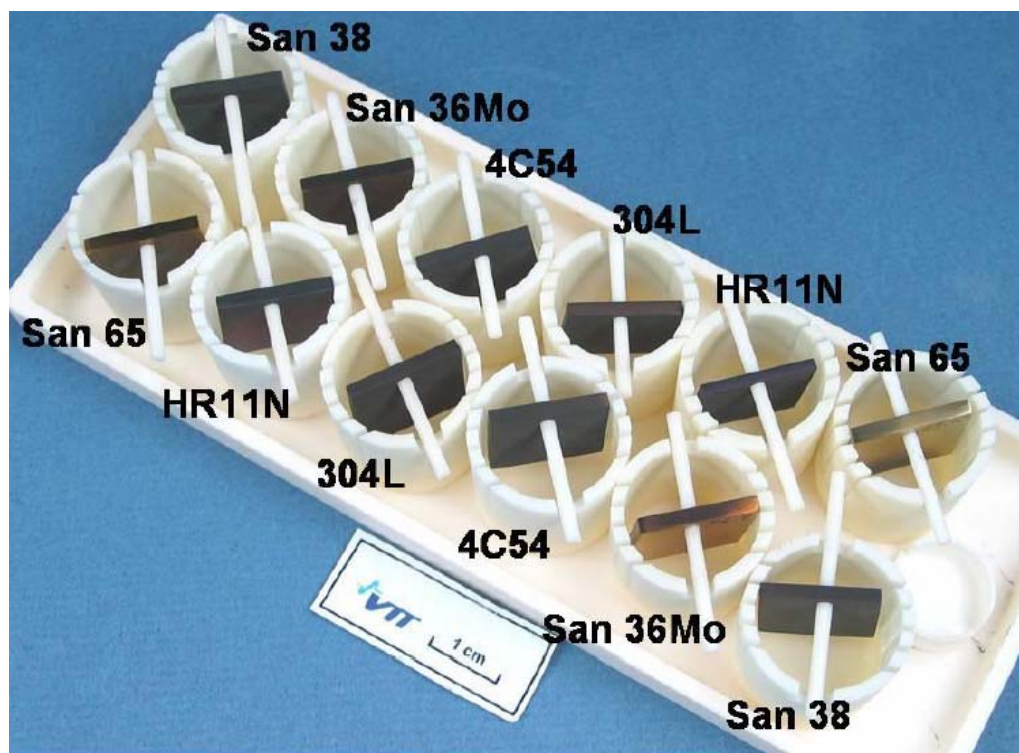
Sumitomo Metalsin mukaan uusia HR2M ja MN25R (YUS 170) materiaaleja voidaan käyttää aina lämpötiloihin 515 °C asti. HR11N materiaali soveltuu vieläkin korkeampiin lämpötiloihin (525...540°C). Tällä hetkellä Japanissa ei ole kuitenkaan suunnitelmia ylittää 520 °C:n lämpötilaa tulistimissa.

Sandvikin nykyisenä suosituksena vaativiin olosuhteisiin ovat runsaasti seostetut 3RE28 (AISI 310) ja Sanicro 28 compound-putket, joiden sisäpuoli on T22 materiaalia.

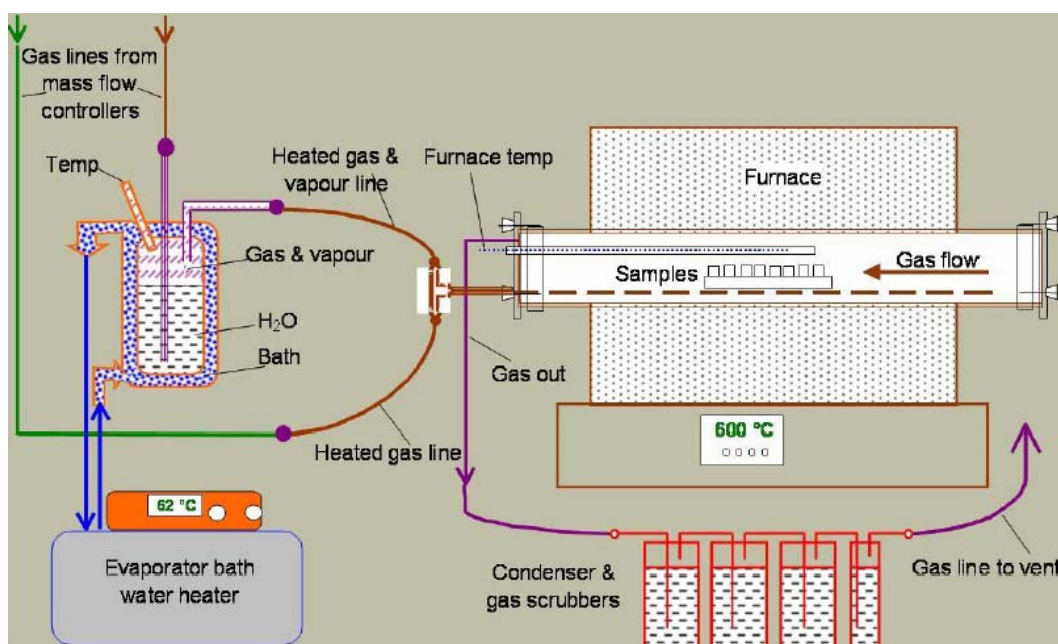
8.2 Materiaalien sulfidoitumis- ja mustalipeäkokeet

Korroosiokokeita soodakattilamateriaaleille tilattiin VTT tuotannolta. Kokeet tehtiin laboratoriossa erikoiskoejärjestelyin, kuvat 8-1 ja 8-2.

Koemateriaaleissa ei ollut selkeää mitattavaa painonmuutosta, edes 5000 ppm H₂S-pitoisuuksilla, kun altistuskokeissa oli mukana vesihöyryä (15 %). Ainoa materiaali hiiliteräksen lisäksi, jossa oli nähtävissä pientä painonmuutosta 5000 ppm H₂S-pitoisuuksilla, oli Sanicro 38.



Kuva 8-1. Näytteen asettelu näytteen pitimiin ja alusupokkaalle.



Kuva 8-2. Altistuskoejärjestelyt.

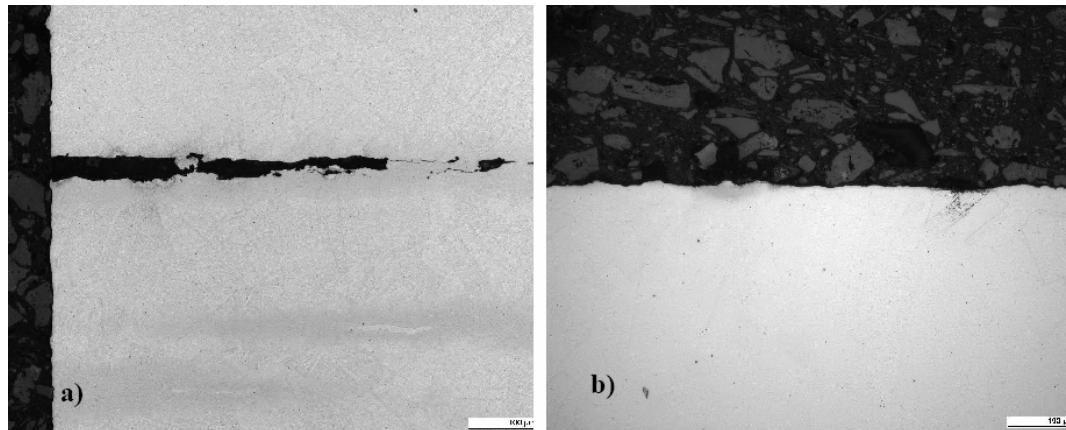
Vesihöyryn läsnä ollessa näytteissä ei havaittu silmämääräisesti muuta kuin pientä materiaalien värjäytymistä, joka poikkileikkauksessa ilmeni alle 1 µm paksuisena kalvona. Joidenkin materiaalien pinnoissa oli havaittavissa paikoitellen pientä pinnan epätasaisuutta, mutta sitä ei voi sanoa merkittäväksi. Pinnoilla oli havaittavissa materiaalista riippuen hieman rikin ja hapen muodostamia yhdistekeskittymiä. Osassa materiaaleja oli havaittavissa vain rikin muodostamia keskittymiä pinnalla, mutta keskittymät eivät olleet suuria ja niiden määrä pinnalla oli pieni. Referenssinäytteenä olleessa hiiliteräksessä oli huomattavissa selkeää sulfidoitumista myös vesihöyryn kanssa, osa muodostuneista kerroksista oli hilseillyt pois.

Kokeissa ilman vesihöyryä selvä painonmuutos oli havaittavissa kaikilla näytteillä. Näissä kokeissa oli materiaaleissa Sanicro 38, Sanicro 36Mo, 304L ja HR11N huomattavissa kerrostuman hilseilyä. Referenssinäytteenä ollut hiiliteräs oli hilseilnyt erittäin paljon. Myös sen painonmuutos oli merkittävästi suurempi kuin varsinaisilla testimateriaaleilla.

Mustalipeäkokeissa tutkittiin 3R12, Sanicro 38, Sanicro 36Mo, Sanicro 65, Sanicro 69 ja 4C54 materiaalien korroosion ja jännityskorroosion kestävyyttä mustalipeän kuivuinhehkutuksessa. Materiaaleista 4C54 on ferriittinen ruostumaton teräs ja muut joko austeniittisia ruostumattomia teräksiä tai nikkeliseoksia.

Kokeet tehtiin upotuskokeina kahdella eri mustalipeällä. Lipeät olivat peräisin Oy Metsä-Botnia Ab:n Rauman tehtaalta ja UPM-Kymmene Oyj:n Pietarsaaren tehtaalta. Kokeet suoritettiin korkealämpötila testaukseen suunnitellulla uunilla. Altistusolosuhteet kuivaksihehkutuksessa olivat seuraavat 5 v% CO + 10 v% H₂O + N₂ kaikissa kokeissa. Kuivaksihehkutus lämpötila oli 400 °C ja hehkutusaika oli 4 h, josta altistuslämpötilassa näytteet viettivät noin 3 h. Kokeet suoritettiin siten että ensin molempia mustalipeitä kuumennettiin vesihauteessa, jotta ne saataisiin juokseviksi. Tämän jälkeen lipeää ruiskutettiin noin 46 ml näytteenpitiminä toimineisiin keraamiupokkaisiin, jotka olivat lämmitysalustalla ja teräksisessä ”laivassa”, jossa näytteet työnnettiin uuniin. Tämän jälkeen näytteet upotettiin kokonaan mustalipeään.

Missään koemateriaaleissa ei tapahtunut merkittävää korroosiota mustalipeän kuivinehikutuksen aikana. Näytteissä havaittiin lähinnä vain pientä painon häviötä. Kokeissa huomattiin, että materiaalivirheillä (esim. suotautumat) on suuri merkitys korroosion ydintymiseen ja siten materiaalin elinikään. Materiaali, jossa tämä ilmeni oli 304L, johon Rauman lipeässä oli tullut syvä halkeama sulkeuman kohdalle, kuva 8-3.



Kuva 8-3. AISI 304L mustalipeä kokeiden jälkeen.

Jännityskorroosio (haihdutus)kokeessa kaikki muut materiaalit paitsi ferriittinen ruostumaton 4C54 teräs selvisivät murtumatta. 4C54 havaittu murtuma ei kuitenkaan ollut jännityskorroosion aiheuttama. Murtuma on tyypillinen hauras lohkomurtuma ja se on syntynyt altistuskokeen jälkeen näytteiden tarkastuksen yhteydessä. Murtuman syynä on ferriittisille ruostumattomille teräksille tyypillinen 475 °C-hauraus, joka ilmenee rakeiden läpi etenevänä murtumana. 475 °C-haurauden takia ferriittisiä ruostumattomia teräksiä ei suositella käytettäväksi 400 – 550 °C lämpötiloissa edes lyhyt aikaisesti.

8.3 Tulistinkorroosio

Tulistinmateriaalien laboratoriokorroosiokokeisiin valittiin seuraavan listan mukaiset materiaalit:

	Sandvik	KPOY	Andritz	Botnia	VTT	S-E	UPM	Esa
AISI 347	★	★		★	★		★	★
2 Sanicro 28	★	★		★	★	★		
Sanicro 36Mo	★				★	★	★	★
4 Sanicro 63	★	★	★	★	★	★		
1 Esshete 1250	★	★	★	★	★	★	★	★
3 HR11N		★	★	★	★	★	★	
5 T91		★	★				★	
6 10CrMo9-10 (T24)		★	★	★		★		
AC 66			★					

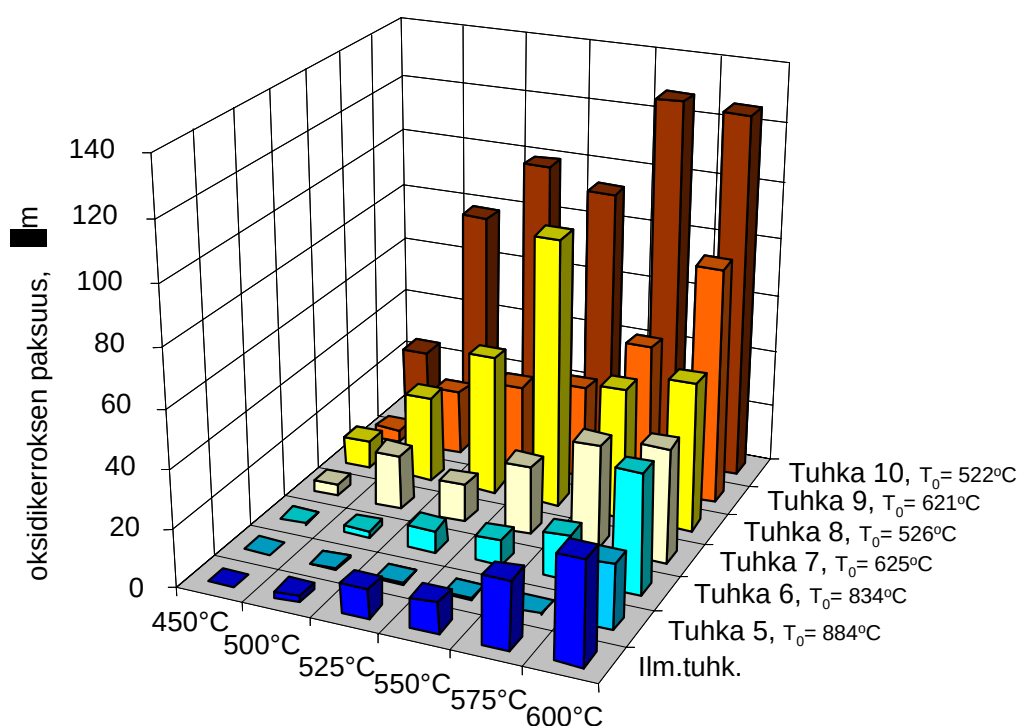
8.3.1 Tulistinmateriaalien korroosioaltistuskokeet

Åbo Akademi teki tulistinmateriaaleille laboratoriokokeita. Kokeet aloitettiin vuoden 2004 keväällä ja ne saatiin valmiiksi loppukeväällä 2005. Kokeissa kehitettiin mittausmenetelmä, jolla voitiin noin viikon altistusten perusteella kartoittaa erilaisen suolakerrosten korroosiovaikutus valikoiduille tulistinteräslaaduille.

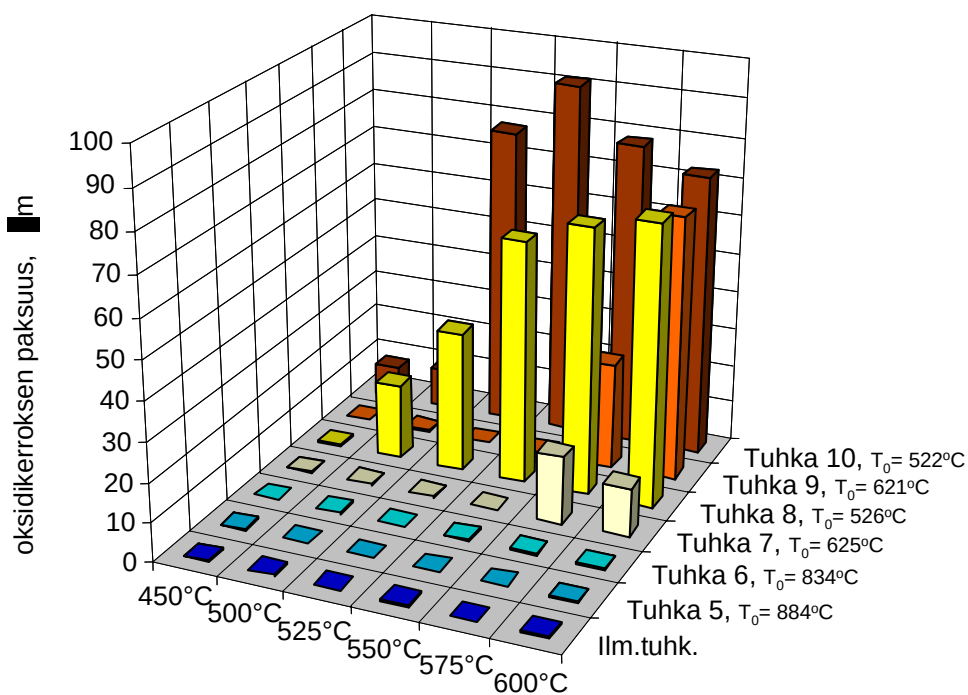
Kokeiden tarkoituksena oli:

- selvittää tulistimen pinnalle muodostuvan alkalisuolakerrostuman sisältämän kaliumin ja kloorin vaikutusta tulistinmateriaalin korroosioon.
- kartoittaa valikoitujen teräslaatujen eroja alkalisuolojen aiheuttamassa korroosiossa.
- saada lisävalaistusta alkalisuolojen aiheuttaman korroosion mekanismeista, erityisesti suolaseoksen sulamisen ja korroosion yhteydestä.

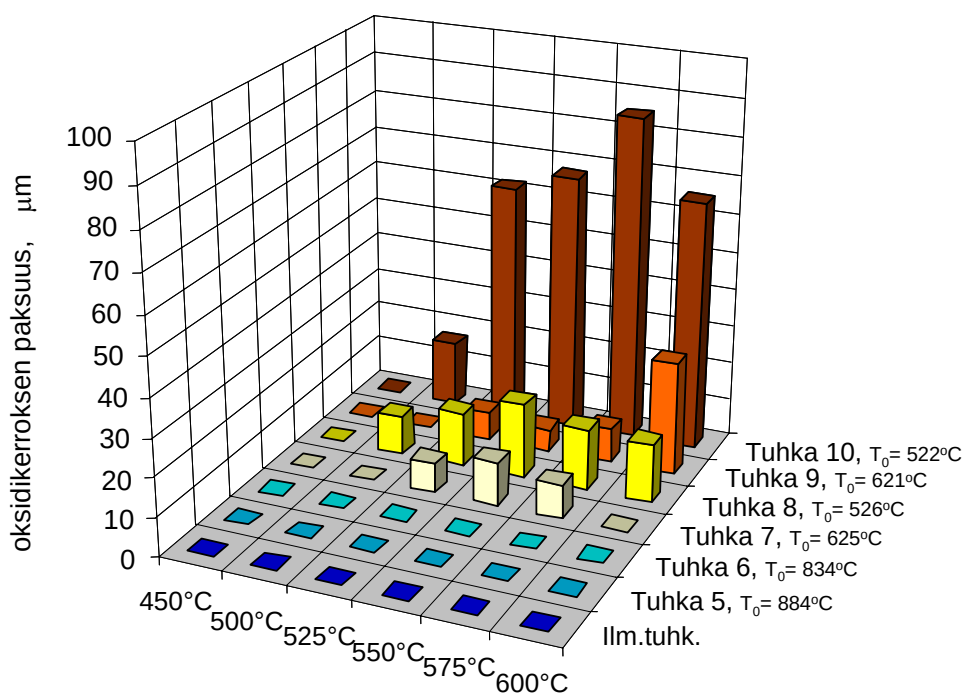
Projektissa tehtiin eri olosuhteissa kaikkiaan 264 altistuskoetta kuudella eri teräs-
laadulla ja kuudella erilaisella suolaseoksella. Korroosion mittaus perustui teräksen
hapettumismittaukseen, eli oksidikerrospaksuusmittaukseen korroosioaltistuksen
jälkeen. Koko poikkileikkauspinnasta otettiin tyypillisesti seitsemän SEM-BSE
(back-scatter electron) mikroskooppikuvaa, jotka liitettiin yhteen kuvankäsittelyoh-
jelmalla panoramakuvaksi. Kuvista identifioitiin korroosiolle altistunut teräsosuus
(oksidikerros) ja sen paksuus mitattiin kuva-analysaattorilla. Tuloksena saatiin ok-
sidikerroksen paksuus eri olosuhteissa koko koepalan poikkileikkauspinnalta.



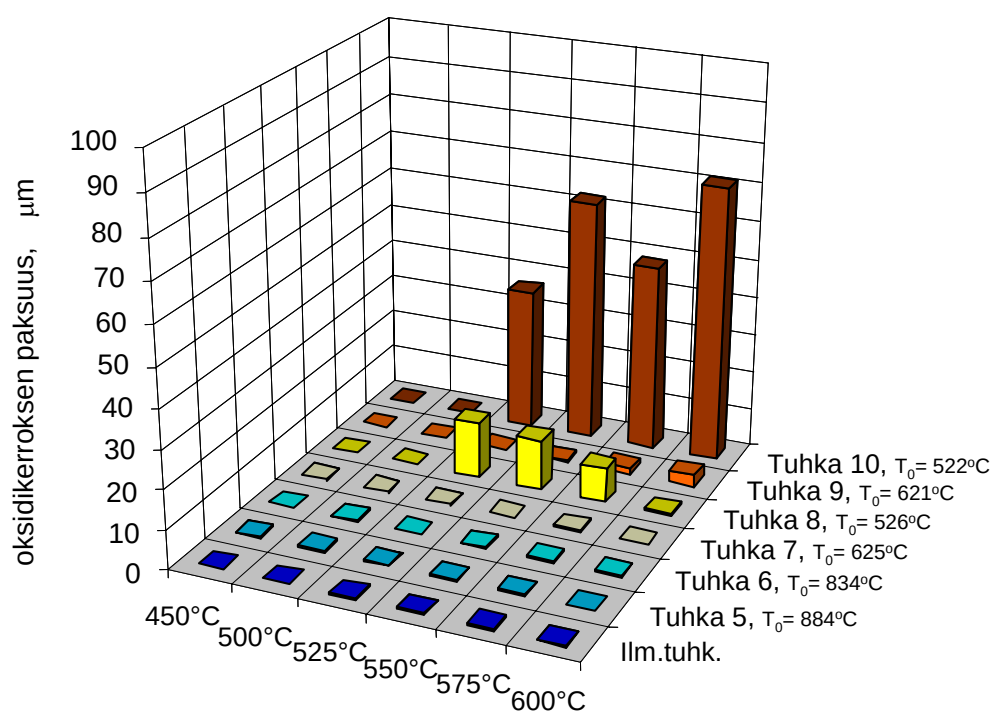
Kuva 8-4. Teräksen 10CrMo9-10 (T24) keskimääräinen oksidikerrospaksuus läm-
pötilan ja suolaseoksen funktiona.



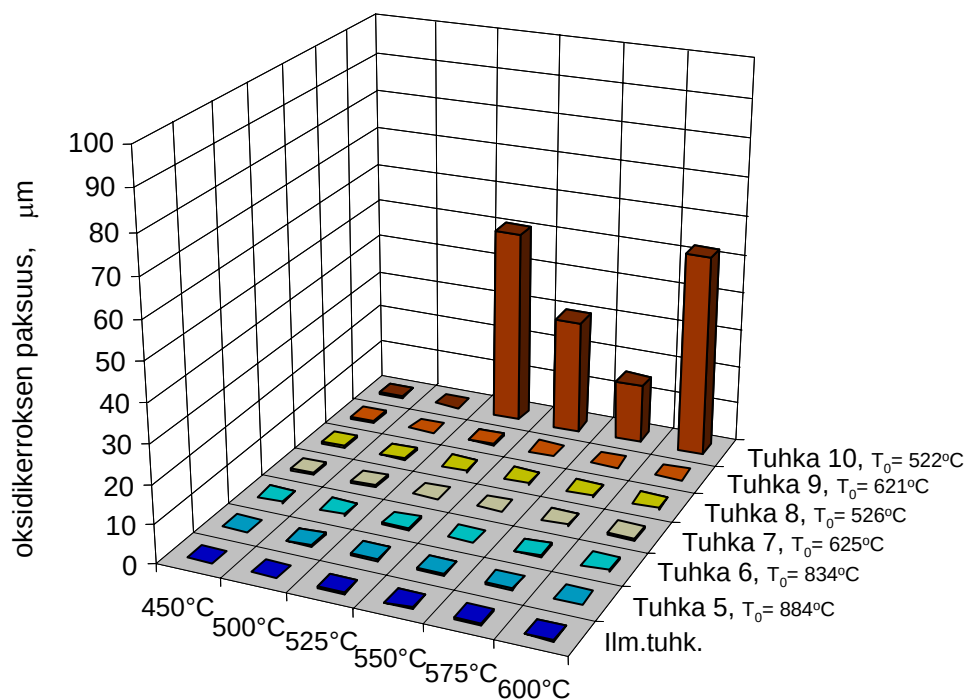
Kuva 8-5. Teräksen T91 keskimääräinen oksidikerrospaksuus lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.



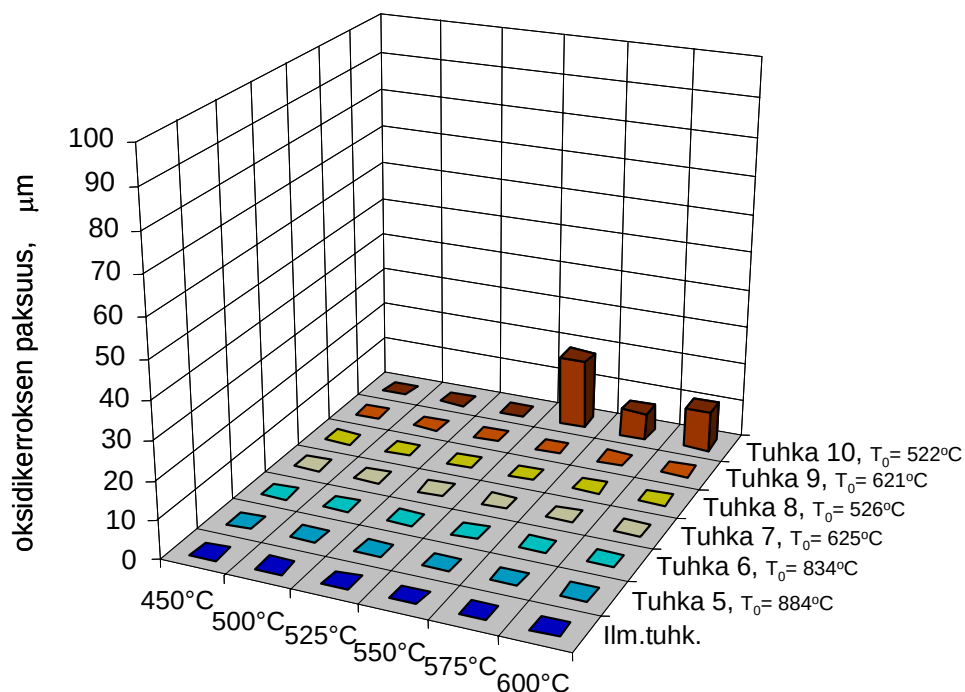
Kuva 8-6. Teräksen Esshete 1250 keskimääräinen oksidikerrospaksuus lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.



Kuva 8-7. Teräksen Sanicro 28 keskimääräinen oksidikerrospaksuus lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.



Kuva 8-8. Teräksen HR11N keskimääräinen oksidikerrospaksuus lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.



Kuva 8-9. Teräksen Sanicro 63 keskimääräinen oksidikerrospaksuus lämpötilan ja suolaseoksen funktiona.

Edellä esitetyt tulokset olivat kaikki tehty yhden viikon (168 h) altistusajalla. Työssä tehtiin muutama vertaileva koe sekä pitemmillä että lyhyemmillä altistusajoilla. Voidaan todeta, että oksidikerrospaksuus kaksinkertaistuu teräksillä T91 ja Esshete 1250, kun altistusajaa nostetaan viikosta (168 h) neljään viikkoon (840 h). Teräksen Sanicro 28 oksidikerrospaksuus ei enää kasvaa viikon jälkeen ja terästen HR11N ja Sanicro 63 oksidikerrokset eivät kasvaa juuri lainkaan näissä olosuhteissa (525 °C, suola 8, ilmakehä).

Kaikki teräkset osoittivat jonkinlaista kiihtyvää hapettumista mitatulla lämpötila-alueella, jos suolakerros niiden päällä sisältää samanaikaisesti kaliumia ja huomattavasti klooria. Terästen kestävyys korreloi hyvin terästen seostusasteeseen. Teräkset T91 ja Esshete 1250 alkavat hapettua jo 525°C:ssa ja 10CrMo9-10 selvästi jo 450 °C:ssa vastaavissa olosuhteissa.

Teräkset HR11N ja Sanicro63 tuntuvat sietävän jopa 600°C, jos suolakerros sisältää ainoastaan erittäin pieniä määriä klooria kaliumin kanssa (0,2 paino-% suolas-
sa). Muut teräkset hapettuvat, vaikka suola sisältääkin ainoastaan 0,2 paino-%
klooria, 10CrMo9- 450°C:ssa, T91 ja Esshete 1250 525 °C:ssa, ja Sanicro
28 550 °C:ssa.

Lisäksi tuloksista ilmeni selvästi, että klooripitoisten kerrostumien alla voi tapahtua
hapettumista myös alle ensisulamispisteen olevissa lämpötiloissa. Tällaisen, alle
kerrostuman ensisulamispisteen tapahtuvan hapettumisen suhteen korkeasti seoste-
tut teräkset Sanicro 28, HR11N sekä Sanicro 63 olivat selvästi kestävämpiä kuin
kokeissa mukana olleet, vähemmän seostetut teräslaadut.

8.4 Tulipesäkorroosio

Tulipesäkorroosiokokeisiin valittiin seuraavan listan mukaiset materiaalit:

		Sandvik	KPOY	Andritz	Botnia	VTT	S-E	UPM	Esa
1	■ AISI 304L	★	★	★	★	★	★	★	★
	■ Sanicro 28	★	★			★	★		
4	■ Sanicro 36Mo	★	★			★	★	★	★
5	■ Sanicro 65	★	★	★	★	★	★		
2	■ Sanicro 38	★	★	★	★	★	★	★	★
	■ HR11N		★	★	★				★
3	■ Sandvik 4C54		★	★	★	★		★	★
	■ Sanicro 69		★			★	★		

8.4.1 Soodakattiloiden rikkiyhdisteiden mittaukset tulipesästä

Tulipesän korroosio-olosuhteiden selventämiseksi Electrowatt-Ekono Oy käyttö- ja kunnossapitopalveluiden Imatran mittausryhmä määrittä 30.8 & 14-15.9.2004 Stora Enso Oyj Kaukopään tehtailla soodakattila 6 ja Metsä-Botnian Joutsenon tehtailla soodakattilan tulipesän sisältä O_2 -, CO_2 -, CO -, NO -, NO_x -, H_2S -, SO_2 -, CH_3SH -, $(CH_3)_2S$ - ja $(CH_3)_2S_2$ -kaasujen pitoisuuksia hetkelliseen näytteenottoon perustuen.

Kaukopään soodakattila 6 oli mittausten aikana 14.09.2004 normaalissa ajossa kattilan ollessa n. 96 % kuormalla. Polttoliipeän syöttö oli n. 36 l/s ja lipeän kuiva-aine % 74,6. Tuorehöyryn määrä oli 121 kg/s ja tuorehöyryn paine oli 8,7 MPa. Joutsenon soodakattilan mittausten aikana 15.9.2004 kattila oli normaalissa ajossa polttoliipeän syötön ollessa n. 37,5 l/s. Tuorehöyryn määrä oli 151 - 156 kg/s ja tuorehöyryn paine oli 89 bar.

Mittauskohteista otettiin kaksi tai useampia hetkellisiä kaasunäytteitä permeaatio-kuivainta käyttäen alumiinilaminaattipusseihin. Näytteet analysoitiin välittömästi kaasukromatografisesti (Varian 3400) pakattua kolonnia (Carbopack BHT100) ja liekkifotometrasta detektoria (FPD) käyttäen. Tarvittaessa kaasunäytteestä tehtiin laimennos kuivaan puhtaaseen ilmaan. Näytteestä analysoitiin rikkivety (H_2S), rikkididioksidi (SO_2), metyylimerkaptani (CH_3SH), dimetyylisulfidi ($(CH_3)_2S$) ja dimetyylidisulfidi ($(CH_3)_2S_2$). Mittaustulokset ovat esitetty taulukoissa 8-2, 8-3 ja 8-4. Sondit olivat noin 80 cm ja 1-10 cm syvyydellä kattilan sisällä. Tulokset ovat vähintään kahden erillisen mittauksen keskiarvoja.

Taulukko 8-2. Stora Enso Oyj Kaukopään SK 6:n kaasumaisten yhdisteiden mittaus-tulokset tulipesästä kuivissa savukaasuissa NTP (101,3 kPa, 273 K), sondi 80 cm.

Kohde		Alasekundääripuhdistimien 40 ja 41 välissä oleva reikä	Primääripuhdistin 4
Yhdiste			
H ₂ S	mg/m ³	60	1343
SO ₂	mg/m ³	12	118
CH ₃ SH	mg/m ³	9*	n.d.
(CH ₃) ₂ S	mg/m ³	4	n.d.
(CH ₃) ₂ S ₂	mg/m ³	n.d.	n.d.
O ₂	%	< 1	< 1
CO ₂	%	8,4	10,1
CO	mg/m ³	16 960	55 580
NO _x	mg/m ³	68	27

ei havaittu = n.d.

Taulukko 8-3. Metsä-Botnia Joutsenon tehtaiden soodakattilan kaasumaisten yhdisteiden mittaustulokset tulipesästä kuivissa savukaasuissa NTP (101,3 kPa, 273 K), sondi 80 cm.

Kohde		Reikä käynnistinpoltin 5 oikealla puolella.	Reikä käynnistinpoltin 3 vasemmalla puolella.
Yhdiste			
H ₂ S	mg/m ³	790	466
SO ₂	mg/m ³	85	48
CH ₃ SH	mg/m ³	n.d.	2 *)
(CH ₃) ₂ S	mg/m ³	n.d.	n.d.
(CH ₃) ₂ S ₂	mg/m ³	n.d.	n.d.
O ₂	%	0,8	1,6
CO ₂	%	5,5	5,6
CO	mg/m ³	38 720	26 500
NO _x	mg/m ³	25	68

ei havaittu = n.d.

*) = vain toinen näyte sisälsi detektoitavan määrän

Taulukko 8-4. Stora Enso Oyj Kaukopään SK 6:n kaasumaisten yhdisteiden mittaus-tulokset tulipesästä kuivissa savukaasuissa NTP (101,3 kPa, 273 K), sondi 1 – 10 cm.

Kohde		Alasekundääripuhdistimien 40 ja 41 välissä oleva reikä	Primääripuhdistin 4
Yhdiste			
H ₂ S	mg/m ³	< 20	< 20
SO ₂	mg/m ³	< 20	< 20
CH ₃ SH	mg/m ³	< 20	< 20
(CH ₃) ₂ S	mg/m ³	< 20	< 20
(CH ₃) ₂ S ₂	mg/m ³	< 20	< 20
O ₂	%	13,3	8,8
CO ₂	%	9,9	7
CO	mg/m ³	8 670	1 660
NO _x	mg/m ³	103	68

8.4.2 Soodakattilan keraamiset rakenteet

Paitsi itse tulipesän seinäputket, niin myös tiivistemassaukset kärsivät korroosiosta. Keraamisten-aineiden korroosiokestävyydestä tilattiin tutkimus Oulun Yliopistolta.

Oulun yliopiston prosessimetallurgian laboratoriossa on tutkittu soodakattilan keraamisia materiaaleja. Testeissä parhaiksi ovat osoittautuneet Al₂O₃-pohjaiset, Al₂O₃ – SiO₂ -pohjaiset sekä ZrO₂-pohjaiset materiaalit ja rumpu-uunitestissä myös samottimateriaali. Näidenkään osalta tulokset eivät aina kuitenkaan ole yksiselitteisiä. Esim. Al₂O₃-tuote, jonka Al₂O₃-pitoisuus oli 96,3 %, ei kestänyt äkillisiä lämpötilan vaihteluja kovinkaan hyvin. Rumpu-uunitestissä hyvin kestänyt Al₂O₃ – materiaali taas halkesi uusimmassa upokastestissä. ZrO₂ –pohjainen materiaali puolestaan osoittautui kemiallisesti erittäin kestäväksi soodakattilan sulaa vastaan, mutta sen lämpöshokin kesto taas oli huono.

Toinen hyvä aine on kirjallisuuden perustella spinelli (MgO•Al₂O₃). Spinelli kestää alkalien kanssa tapahtuvia reaktioita hyvin.

On muistettava, että myös samaan ryhmään luokitelluilla materiaaleilla pääkomponenttien pitoisuudet yleensä poikkeavat jonkin verran toisistaan ja eroja on myös esim. niiden sisältämissä side- ja lisäaineissa. Tämän vuoksi samankin ryhmän tuotteet voivat reagoida testeissä eri tavoin. Lisäksi eroja aiheutuu mm. käytetystä vesimäärästä ja testikappaleen valmistustavasta.

8.4.3 Vuodon ilmaisu

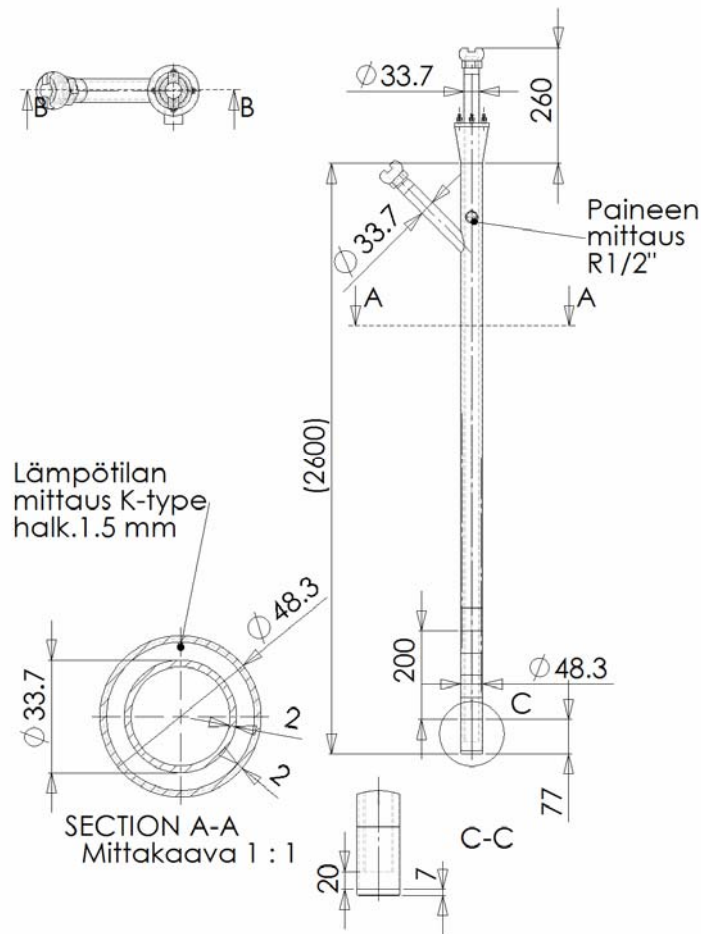
Mahdolliseen tulipesän vuodon havainnointiin etsittiin toimivaa mittausta. Tampereen teknillisen yliopiston kanssa tutkittiin akustista vuodon mittausta. Valitettavasti vuotoäänet vaimenevat voimakkaasti kattilaputkissa, joten vaadittava mittausten määrä nostaa menetelmän kustannukset kohtuuttomaksi.

8.4.4 Tulipesän korroosiokokeet

Tulipesän korroosiokokeissa altistettiin koepaloja todellisissa soodakattiloissa todellisiin käyttöolosuhteisiin korotetuissa lämpötiloissa. Kokeet tehtiin kattilan kemialliselta kuormitukseltaan (sula) rasitetuimmalla kohdalla tulipesän alaosassa. Tavoite oli saada aikaan vähintään 1 000 tunnin kokeita.

Ensimmäisessä vaiheessa Lappeenrannan teknillinen yliopisto teki sondisuunnittelua ja esikokeita. Ensimmäinen vaihe esiselvityksessä oli korroosiosondin jäähdytyksen laskenta eli korroosiosondin teoreettinen tarkastelu. Samaan aikaan teoreettisen tarkastelun kanssa aloitettiin koesondin suunnittelu. Sondin teoreettinen tarkastelu käsitti sondin jäähdytyksen laskennan käyttäen ilmaa, höyryä tai vettä. Vesi jäähdytysaineena oli paras, mutta sen käyttöä rajoittaa sulapesäräjähdyksen vaara. Ilmajäähdytykselle tulokset olivat odotetut eli ilmajäähdytys ei laskennan mukaan aivan riittä jäähdyttämään sondia riittävän alhaiseen lämpötilaan. Höyryjäähdytys taas osoittautui teoreettisen tarkastelun mukaan ilmaa heikommaksi jäähdytysmuodoksi. Riittävän kosteanhöyryn saanti korroosiosondille voisi myös muodostua ongelmaksi.

Seuraavana vaiheena soodakattilan tulipesän alaosan korroosion kenttätutkimuksissa valmistettiin paineilmajäähdytteinen koesondi, kuva 8-10.



Kuva 8-10. Lappeenrannan koesondi.

Mittaukset Joutseno Pulpin soodakattilalla suoritettiin kattilan vasemmalla seinustalla. Mittausaukko sijaitti kaasu-/öljypoltin tasolla puolessa välissä seinustaa n. metrin verran primääri-ilmasuuttimien yläpuolella. Ensimmäisen päivän mittauksissa sondi työnnettiin kattilaan siten, että sen kärkiosasta n. 40 cm oli tulipesän puolella. Sondin takaosa tuettiin telineellä ja jäähdytysilma johdettiin kattilahuoneeseen. Toisen päivän mittauksissa sondilla mitattiin siten, että sen kärjestä n. 30 cm oli tulipesän puolella. Paineilma otettiin tehtaan paineilmaverkosta ja se oli koko mittauksen ajan täysin auki.

Mitattaessa havaittiin, että sondiin kohdistuu suurin lämpökuorma sondin kärjestä myötöpäivään katsottuna 0 - 90 °:een välille. Ilmajäähdytyksessä lämpötilajakauma muodostuu erittäin suureksi. Kohdissa missä lämpökuorma on suurimmillaan lämpötilat nousevat jopa yli 500 asteen, mutta taas kohdissa missä sondiin kohdistuva lämpökuorma on pienemmillään lämpötilat jäävät jopa alle 200 asteen. Ilmajäähdytetty sondi kärsikin varsin nopeasta korroosiosta, kuva 8-11.

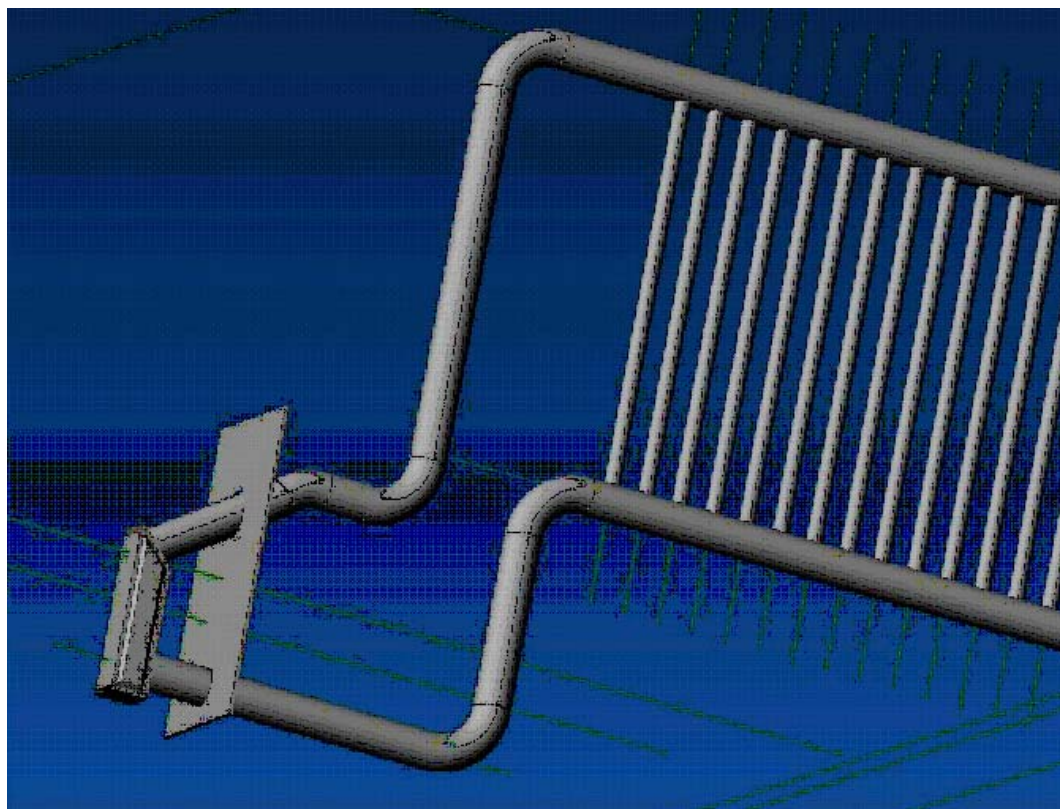


Kuva 8-11. Lappeenrannan koesondi lyhyen kokeen jälkeen.

Varsinainen korroosiosondi täytyi rakentaa siten, että koepalojen lämpötila maksimissaan olisi n. 350 asteen paikkeilla. Lappeenrannan koesondissa ilmajäähdytys riitti melko hyvin vielä jonkin matkaa sondin kärkiosassa, mutta ei koko tulipesässä olevan sondin matkalle. Todettiin, että jäähdytysväliaineen ja sondityypin vaihtaminen oli toivottavaa.

Boildec valittiin vastaamaan uuden sondikonstruktion suunnittelusta ja kehittämisestä. Öljyjäähdytteisen sondin (kuva 8-12) rakensi ja instrumentoi VTT prosessit, Espoo. Sondi koostui lipeäruiskuaukkoon sijoittavasta höyrystimestä, ilmajäähdytteisestä lauhduttimesta ja ne yhdistävästä putkistosta. Höyrystin oli 70 mm leveä, 150 mm syvä ja etuseinästäään 200 mm ja takaseinästäään 295 mm korkea laatikko, jonka etuseinä oli rakennettu neljästä koepalasta.

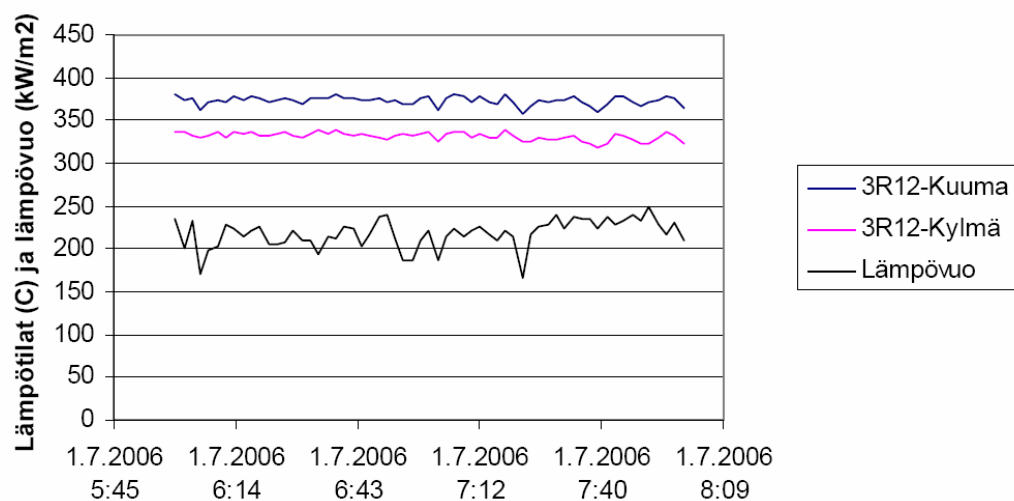
Laitteistossa kiersi orgaaninen lämmönsiirtoneste, jonka höyrystymislämpötila on 1 – 10,6 barin paineessa 257 – 400 °C. Laitteiston kokonaistilavuus oli noin 8 l, josta nestettä oli noin 4,5 l. Piirin painetta ja lämpötilaa ohjattiin ilmapuhallinta säätämällä.



Kuva 8-12. Öljyjäähdytetty koesondi, koepalat vasemmassa alakulmassa olevassa suorassa osassa, joka ulottuu pesään.

Huolimatta kahdesta epäonnistuneesta kokeesta saatiin sondi kuitenkin toimimaan luotettavasti.

Kokeessa nro 3 oli tarkoitus altistaa koemateriaalit 3R12, San36Mo, San41 ja San63 tulipesäolosuhteille 1 000 h ajan niin, että koemateriaalien pintalämpötila on 400 °C. Koe tehtiin 26.6. – 7.8.2006 sen keston ollessa 1 006 h. Koemateriaalien pinta-lämpötilaa arvioitiin lämpötilamittausten tulosten sekä niiden perusteella lasketun lämpövuon perusteella. Toinen lämpövuon laskentaan käytetyistä lämpötilamittauksista vikaantui 28.7, joten sen jälkeisiä pintalämpötiloja ei voitu laskea. Eri materiaaleissa olleiden lämpötilamittausten tulosten perusteella materiaalien lämpötiloissa ei kuitenkaan tapahtunut muutoksia 28.7 - 7.8, vaan ne olivat keskimäärin samaa tasoa kuin ennen termoelementin vikaantumista. Laskentatulosten mukaan San41-koepalan, jossa säädössä käytetty lämpötilamittaus oli, pintalämpötilat vaihtelivat alueella 388 – 432 °C, kun sondiin kohdistuva lämpövuoto oli riittävän suuri, jotta säätö pystyi pitämään lämpötilat halutulla alueella. Ko. jaksoina koemateriaalien lasketut keskimääräiset pintalämpötilat olivat 391 °C (3R12), 405 °C (San36Mo), 397 °C (San41) ja 401 °C (San63). Nämä jaksot kattoivat noin 63 % koko koejaksosta sondiin kohdistuvan lämpövuon ollessa tällöin keskimäärin noin 205 kW/m², kuva 8-13. Jaksoilla, joilla säätö ei kyennyt pitämään koemateriaalien lämpötiloja riittävän korkeina, sondiin kohdistuva lämpövuoto oli keskimäärin 107 kW/m². Nämä jaksot olivat tyypillisesti alle puolen tunnin kestoisia ja aiheutuivat mahdollisesti märän lipeän tai suolakerroksen kasaantumisesta sondin pinnalle. San41-koepalan lämpötilat karkasivat kahteen otteeseen säätöalueen ulkopuolelle. Jaksojen pituudet olivat noin 80 ja 45 min ja niiden aikana koemateriaalien pintalämpötilat olivat noin 600 °C. Tämän lisäksi 3R12-koepalan lämpötila oli kolmena jaksena, joiden kestot olivat 20, 10 ja 10 min, 500 – 600 °C. Syynä lämpötilojen karkaamiseen oli ilmeisesti lämmönsiirtokriisi, joka jälkimmäisissä tapauksissa oli paikallinen. Kriisiä edelsi märän lipeän kerääntyminen sondiin, joka näkyi lämpötilojen ja sondin paineen laskuna.



Kuva 8-13. Öljyjäähdytetty koesondi, koepalan 3R12 lämpötila tyypillisessä mittaustilanteessa.

9 VESI-HÖYRYKIERTO

Soodakattiloiden vesi-höyrykierrossa korostuu lauhteiden vajaa palautus, tyypillisesti 70 %. Palautettujen lauhteiden korkea lämpötila ja kierrossa tapahtuva lauhteiden kontaminaatio ilman ja muiden epäpuhtauksien kanssa huonontaa lauhteiden puhtautta. Lauhteiden korkeasta lämpötilasta johtuen ei täyssuolanpoistoa voida käyttää lauhteiden puhdistukseen ilman suuria lämmönvaihtimia ja lämpötappioita. Hyvää lauhteenpuhdistusmenetelmää korkealämpötilaisille lauhteille ei ole toistaiseksi esitetty. Suuresta lisävesiosuudesta aiheutuu myös tarve korkeampaan lisäveden laatuun.

Perinteisen hydratsiini-ammoniakki kemikalioiden käyttö on vähentynyt soodakattilaympäristössä nopeammin konventionaalisiin voimalaitoksiin verrattuna hydratsiinin syöpävaarallisuuden vuoksi, koska höyryn käyttö prosessitarkoituksiin korostaa syöpävaarallisuutta voimalaitoksiin verrattuna. Hydratsiiniä korvaavien kemikaalien hakeminen on tuonut markkinoille runsaasti uusia kemikaaleja, joiden todellisesta kelvollisuudesta korkeapaineisiin kattiloihin ei ole varmuutta. Edellä olevasta ovat osoituksena lisääntyneet kattilavauriot korvaavia kemikaaleja käytettäessä jo nykyisillä kattilapaineilla.

Tässä tutkimussuunnitelmassa ei ole käsitelty menetelmiä, joita tarvitaan valmistettaessa aiempaa puhtaampaa lisävettä, koska toiminta-alueella on useita kaupallisia ratkaisuja jotka ovat sovellettavissa suoraan käytäntöön.

9.1 Lauhteenpuhdistuksen optimointi

Soodakattiloissa esiintyneet vakavat vauriot ovat pakottaneet ottamaan käyttöön täyssuolanpoistoon perustuvia lauhteenpuhdistuslaitoksia. Suomessa käyttöönotetut tai otettavat laitokset on rakennettu hyvin konservatiivisesti, koska laitosten mitoituksista ja käytöstä eri olosuhteissa on ollut saatavissa hyvin niukasti tietoja. Ratkaisuilla on kuitenkin hyvin suuri merkitys laitosten investointikustannuksiin, talouteen ja toimivuuteen. Tulevaisuudessa laitoksia tullaan rakentamaan rutiininomaisesti ja käyttöönotettavissa laitoksissa mitoitus- ja optimointi tiedon tarve tulee yhä tärkeämmäksi, kun laitokseen ja käyttöpaineiden kohotessa laitoksen taloudellinen merkitys kohoaa.

Suomessa sellutehtaiden yhteydessä laitokset on mitoitettu lauhteen + 40 °C:n lämpötilaan. Ydinvoimalaitoksissa suolanpoistoa käytetään yleisesti + 60 °C:n lämpötilassa. Kirjallisuudessa on esitetty laitosten toimivan jopa yli +100 °C:een lämpötilassa. Puhdistustekniikan selvittämiseksi teetettiin diplomityö.

Mikkela, Ari, 2004, Jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustuva lauhteen puhdistus soodakattilalaitoksella. (Diplomityö) Raportti 8/2004 (16A0913-E063), Suomen Soodakattilayhdistys ry, 10.12.2004

Diplomityön oleellisempina tavoitteina oli tutkia ioninvaihtohartsien pitkä-aikaista toiminnallista lämpötilakestävyyttä kirjallisuustutkimuksin ja kuormituskokein. Lisäksi työssä optimoitiin taloudellisesti ja teknisesti paras kytkentävaihtoehto soodakattilan lauhteenpuhdistuslaitokselle. Diplomityössä selvitettiin myös soodakattilan ulospuhallusveden sisältämien jälkiannostelukemikaalien ja epäpuhtauksien vaikutusta ioninvaihtohartsien vanhenemiseen.

Ioninvaihtohartsien lämpötilakestävyyteen liittyvät koeajot suoritettiin Stora Enson Laminating Papers Oy Kotkan tehtaalla. Koeajoja varten oli erikseen suunniteltu koeajolaitteisto, jossa lauhdenäytettä puhdistettiin patruunasuotimella ja sekavaihtimella. Sekavaihtimessa käytettiin vahvoja anioni- ja kationihartseja. Koeajoja oli yhteensä neljä kappaletta ja niissä tutkittiin hartsien lämpötilakestävyyttä ja anionihartsin silikaattivuodon riippuvuutta lämpötilasta. Lämpötilakestävyysskoeajoissa käytetyt hartsit lähetettiin Rohm and Haasille analysoitavaksi. Koeajojen tuloksia verrattiin kirjallisuudessa esitettyihin aikaisempiin tutkimuksiin.

Lauhteenpuhdistuslaitoksen kytkentävaihtoehtojen optimoinnissa käytettiin apuna Kotkan ja UPM-Kymmene Oyj Pietarsaaren tehtaiden kokemuksia. Kytkentävaihtoehtojen energiataseet laskettiin kuudelle eri laitokselle, joiden syöttöveden virtaukset olivat 37 – 180 kg/s. Lisäksi selvitettiin kytkentävaihtoehtojen investointikustannukset ja kertakäyttöhartsien vuotuiset kustannukset laitokselle, jossa syöttöveden virtaus oli 67 kg/s.

Ulospuhalluksen talteenottojärjestelmän energiataseet laskettiin kuudelle eri laitokselle, joiden syöttöveden virtaukset olivat 37 – 180 kg/s. Laskelmien lähtökohtana käytettiin kunkin soodakattilan ulospuhallusveden määriä, jotka selvitettiin tehdasvierailujen yhteydessä. Ulospuhallusveden epäpuhtauksien ja jälkiannostelukemikaalien pitoisuudet arvioitiin kattilaveden perusteella. Aikaisempien kokemusten perusteella arvioitiin, että ulospuhallusvesi johdettaisiin lisäveden valmistukseen ennen suolanpoistosarjoja.

Ioninvaihtohartsien kuormituskokeiden ja kirjallisuustutkimusten perusteella oli selkeästi nähtävissä, että etenkin anionihartsin kapasiteetti heikkeni nopeasti lämpötilan ollessa yli 60 °C. Kationihartsin suolanpoistolle kriittinen lämpötilaraja on 100 °C. Lisäksi yli 60 °C:ssa anionihartsi ei pysty poistamaan silikaattia lauhteesta.

Vanhalle laitokselle, jossa lauhteet on puhdistettu aikaisemmin mekaanisella suotimella ja lisäveden puhdistuksessa on käytetty sekavaihdinta, paras kytkentävaihto on erilliset sekavaihtimet lauhteelle ja lisävedelle. Uudelle ja vanhalle laitokselle, jossa lauhteet on puhdistettu aikaisemmin mekaanisella suotimella ja lisäveden puhdistuksessa ei ole käytetty sekavaihdinta, paras kytkentävaihto on yhteiset sekavaihtimet lauhteelle ja lisävedelle. Lauhteen puhdistuksessa käytetyt sekavaihtimen toimintalämpötila on 45 °C molemmissa kytkentävaihtoehtoissa. Kertakäyttöhartsien käyttö osoittautui suuressa mittakaavassa kannattamattomaksi. Tämä asia tarvitsee kuitenkin jatkotutkimuksia.

Ulospuhallusveden talteenotolla saadaan energiasäästöä 6 - 53 k€/a riippuen laitoksesta. Etenkin soodakattilalaitoksissa, joissa soodakattila ja vedenkäsittelylaitos sijaitsevat lähellä toisiaan, kannattaa ulospuhallusvesi johtaa lisäveden valmistukseen. Jos edellä mainittujen laitosten etäisyydet kasvavat, saattavat ulospuhallusjärjestelmän investointikustannukset nousta kohtuuttoman suureksi. Tämä työ osoitti myös, että ulospuhallusveden epäpuhtauksilla ei ole merkittävää vaikutusta kemiallisesti puhdistetun veden laatuun ennen suolanpoistolaitosta ja ioninvaihtohartsien vanhenemiseen.

9.2 Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa

Suomen sellutehtailla käytössä olevissa lieriökattiloissa tapahtui vuosien 2001 - 2004 aikana kolme sisäpuolisen korroosion tai likaantumisen aiheuttamaa putkivauriota. Kahdessa ensin mainitussa tapauksessa vauriot etenivät vuotoon saakka. Kolmannessa tapauksessa korroosio rajoittui pinnoitteeseen, joten vauriot saatiin korjattua ennen vuodon syntymistä.

Yhteistä em. tapauksille on, että kaikissa tapauksissa putkien sisäpinnan kerrostuma oli paksu, vähintään 200 µm, jonka vuoksi putkien lämpötila käytön aikana oli normaalia korkeampi. Putkien lämpötilaa käytön aikana ei yhdessäkään em. tapauksista mitattu, joten tiedossa ei ole, missä lämpötilassa ko. vauriot tapahtuivat. Autoklaavikokeiden tulosten perusteella voidaan olettaa, että putkien lämpötila on ollut vähintäänkin luokkaa 400 °C. Tällöin on sisäpuolisen korroosion todettu kiihtyvän voimakkaasti, jos sisäpuolisen kerrostuman vesi on riittävän hapanta. Myös ulkopuolisen pinnoitteen korroosio rikkipitoisessa ympäristössä nopeutuu huomattavasti lämpötilan noustessa 350 °C asteesta 400 °C asteeseen.

Mahdollisuuksia kattiloiden peittausvälin pidentämiseen on selvitetty runsaasti konventionaalisilla voimalaitoksilla, sillä huomattavaa osaa konventionaalisista lieriökattiloista esim. Yhdysvalloissa ja Kanadassa on jouduttu peittaamaan pahimmillaan jopa viiden vuoden välein. Mahdollisina keinoina peittausvälin pidentämiseen on tutkittu mm. veden laadun sekä erilaisten kemikaalien ja niiden annostelun vaikutuksia sekä syöttöveden rautapitoisuuteen että itse kerrostumien muodostumisenopeuteen.

Sen selvittämiseksi, olisiko jokin niistä keinoista, joita on kehitetty konventionaalisten kattiloiden likaantumisen ja korroosion hallintaan, sopiva myös korkeapaineisiin soodakattiloihin, päätettiin teettää selvitys nykyisin korkeapaineisissa lieriökattiloissa käytössä olevista vedenkäsittelytavoista. Selvitys tehtiin keräämällä kirjallisuudesta tiedot käytössä olevista vedenkäsittelytavoista sekä haastattelemalla henkilöitä, jotka ovat Kanadassa ja Irlannissa olleet mukana kehittämässä ja ottamassa käyttöön erilaisia vedenkäsittelytapoja.

Karjunen, Timo, 2004, Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa. Raportti 7/2004 (16A0913-E063), Suomen Soodakattilayhdistys ry, 9.12.2004.

Boildec tarkasteli fossiilisia polttoaineita käyttävissä korkeapaineissa (noin 160 bar) lieriökattiloissa käytettyjä vedenkäsittelytapoja ja niistä saatuja käyttökokemuksia. Fossiilisia polttoaineita käyttävistä lieriökattiloista saatujen käyttökokemusten voidaan olettaa pätevän korkeapaineisiin soodakattiloihin edellyttäen, että soodakattiloiden lämpökuormat ovat pienempiä kuin fossiilisia polttoaineita käyttävissä kattiloissa ja jos myös korkeapaineisen soodakattilan putkimateriaalina on hiiliteräs, joka on mahdollisesti pinnoitettu jollakin muulla materiaalilla.

Konventionaalisten lieriökattiloiden käyttökokemusten perusteella suositeltavimmat kattilaveden pH:n säätökemikaalit ovat lipeä ja trinatriumfosfaatti. Lipeän ja trinatriumfosfaatin käytön etuna pelkästään haihtuvien alkalien käyttöön verrattuna on, että

- kattilaveden pH on vähemmän altis heilahduksille, joita voi tapahtua veden laadun muutosten seurauksena, joten kattilaveden pH:n säätötarve on pienempi.
- kattilaveden ohjearvot happamalle johtokyvyllä ovat korkeampia kuin pelkästään haihtuvia alkaleja käyttäville kattiloille, jonka ansiosta ulospuhallusta voidaan pitää pienempänä ja sen säätötarve on vähäisempi.
- kattilaputkien sisäpuolisten kerrostumien paksuus ei kasva kattilan ikääntyessä yli 60 – 80 µm, jonka ansiosta kattiloita ei todennäköisesti tarvitse peitata säännöllisesti, toisin kuin pelkästään haihtuvia alkaleja käyttäviä kattiloita.

Lipeän ja fosfaatin käytön potentiaaliset haitat, kuten happaman fosfaatin tai lipeän aiheuttamat korroosioauriot, fosfaatin kiteytyminen lämmönsiirtokriisistä kärsivien putkien sisäpinnoille tai natriumin ja fosfaatin kulkeutuminen tulistimiin ja edelleen turbiiniin, ovat estettävissä suunnittelemalla ja rakentamalla kattilat asianmukaisesti ja käyttämällä kemikaaleja hallitusti.

On periaatteessa mahdollista, että sisäpuolisten kerrostumien muodostuminen on hallittavissa vielä lipeää ja fosfaattia tehokkaamminkin pinta-aktiivisilla amiineilla. Korkeapaineisissa kattiloissa on käytössä muutamia amiiniseoksia, mutta käytettävissä ei ole tutkimustuloksia tai käyttökokemuksia, joiden perusteella ko. aineiden vaikutuksia kattilan likaantumiseen tai korroosioon voitaisiin arvioida. Tämän vuoksi pinta-aktiivisten amiinien käyttöä korkeapaineissa soodakattiloissa ei voida suositella.

Merkittävä syy konventionaalisten kattiloiden likaantumiseen on ollut korroosio esilämmittimissä ja ekonomaisereissa. Huolellisella suunnittelulla voitaisiin ko. ongelmat ehkäistä jo ennalta, jolloin syöttöveden ja lauhteiden käsittelyssä voidaan pitäytyä koetelluissa ratkaisuissa, ts. hydratsiinissa ja ammoniakissa, joita käytetään menestyksellä laitoksissa, joiden veden laatu on riittävän korkea (syöttöveden hapan johtokyky on alle $0,2 \mu\text{S}/\text{cm}$). Jos hydratsiinista halutaan kuitenkin luopua, voidaan käyttää myös korvaavia hapenpoistokemikaaleja tai hapenpoistokemikaalien käyttö voidaan lopettaa kokonaan edellyttäen, että muutosten seurauksena

- syöttöveden ja lauhteen hapan johtokyky pysyy niin alhaisena, että on todennäköistä, että lauhteen pH ei laske liian alhaiseksi varsinkaan turbiinin matalapaineosassa.
- kattilaveden happipitoisuudessa ja redox-potentiaalissa ei tapahdu muutoksia, joiden seurauksena kattilan korroosioalttius voisi kasvaa.
- kattilan syöttöveden, kylläisen höyryn ja tulistetun höyryn vetypitoisuudet eivät muutu tavalla, joka voisi viitata sisäpuolisen korroosion kiihtymiseen.
- piirissä kiertävän veden rautapitoisuudet eivät muutu tavalla, joka voisi viitata korroosion kiihtymiseen jossakin osassa piiriä tai voisi johtaa kattilan likaantumiseen suunniteltua nopeammin.

Soodakattiloiden lisäveden tarve on huomattavasti suurempi kuin konventionaalisten voimalaitosten, joten on mahdollista, että lisäveden mukana kiertoon tulevan orgaanisen aineen vuoksi soodakattiloiden syöttövedessä on hiilidioksidia ja orgaanisia happoja, jotka nostavat happamen johtokyvyn alueelle $0,2 - 0,4 \mu\text{S}/\text{cm}$. Lähinnä turbiinin suojaamiseksi tällöin voidaan harkita ammoniakkia vähemmän haihtuvan amiinin käyttöä joko ammoniakin ohella tai sen sijasta.

Ammoniakkia korvaavia tai tukevia alkaleja käyttöön otettaessa on syytä tehdä samat tarkistavat mittaukset kuin mitä edellä esitettiin tehtäviksi hapenpoistokemikaalia vaihdettaessa tai hapenpoistokemikaalista luovuttaessa.

Osassa korkeapaineisia lieriökattiloita käytetään syöttöveden hapenpoiston sijasta hapen annostelua. Hapen annostelua on käytetty voimalaitoksissa, jossa syöttöveden laatu on hyvin korkea ja jossa on mahdollisuus tehokkaaseen lauhteiden puhdistukseen sekavaihtimissa. Ajetavasta saadut käyttökokemukset ovat olleet myönteisiä: syöttövesipiirin korroosio on saatu tällä tavoin hallintaan, jonka seurauksena syöttöveden rautapitoisuus on laskenut hyvin alhaiseksi. Hapen annostelusta saadut kokemukset ovat kuitenkin vielä sen verran lyhyeltä ajalta, että sen vaikutuksia kattiloiden likaantumiseen tai korroosioon pitkällä aikavälillä ei voida luotettavasti arvioida.

9.3 Vesihöyrykierron kemikaalien reaktiot kattilaolosuhteissa

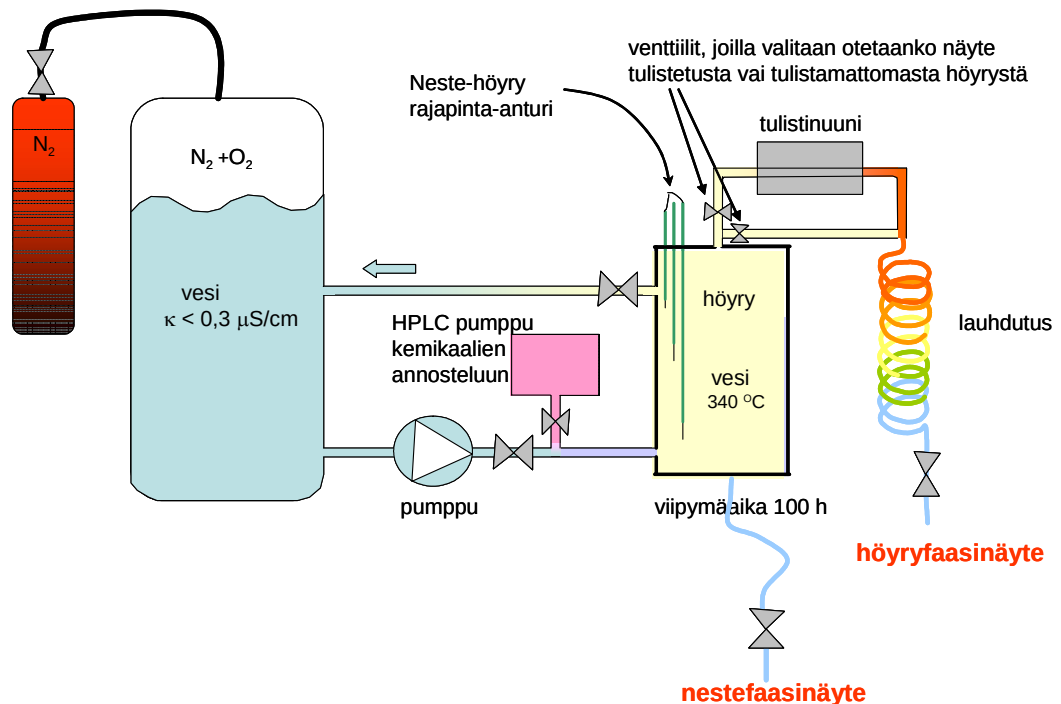
Hydratsiini-ammoniakki kemikaalikierron käyttö on vähentynyt soodakattilaympäristössä hydratsiinin syöpävaarallisuusluokituksen vuoksi. Useita uusia kemikaaleja on tarjolla vesihöyrykiertoon. Hydratsiinia korvaavista hapenpoistoon ja alkalointiin käytettävien kemikaalien reaktioista ja stabiilisuudesta kattilaolosuhteissa (paine ja lämpötila) on saatavilla tietoa varsin rajoitetusti ja pääasiassa tämäkin tieto on peräisin kemikaalitoimittajilta. Koska luotettavaa tietoa siitä, mitä eri kaupananimikkeillä toimitettavat vesikemikaalit sisältävät ja miten ne kattilaolosuhteissa reagoivat tilattiin asiaa koskeva selvitys VTT:ltä.

Lehtovuori, Viivi, 2007, Suomen soodakattiloissa käytössä olevat vesihöyrykierrossa tarvittavat hapenpoisto- ja alkalointikemikaalit ja niiden reaktiot, VTT tutkimusraportti 29.1.2007 nro VTT-R-05550-06.

Kirjallisuusselvityksessä todettiin, että reagoidessaan hapen kanssa hydratsiini muodostaa vettä ja typpeä. Hydratsiinin termisessä hajoamisessa syntyy ammoniakkia ja typpeä. Tiedetään myös, ettei mikään edellä mainituista hydratsiinin reaktiotuotteista ole haitallinen vesi-höyrykierron materiaaleille. Samoin tiedetään että joidenkin myytävien kemikaalien hajoamistuotteena syntyy hiilidioksidia. Tämän takia niitä käytettäessä on aina lisättävä alkaloiva ammoniakki tai amiini.

Useat käytetyistä hapenpoisto- ja alkalointikemikaaleista ovat selvästi hydratsiinia monimutkaisempia, useiden eri kemikaalien seoksia, joten myös niiden kemia on monimutkaisempaa.

Kattavaa kuvaa siitä, miten ko. kemikaalit eri paineissa ja lämpötiloissa reagoivat, mikä on kemikaalien paineen ja lämpötilan kesto, missä määrin kemikaalit hajoavat tai millaisia hajoamistuotteita eri olosuhteissa muodostuu, ei kirjallisuuden perusteella voi saada ja siksi niiden soveltuvuutta materiaaleille on vaikea arvioida. Edellä olevasta ovat osoituksena lisääntyneet vesipuolen/ höyrypuolen kattilaputkivauriot korvaavia kemikaaleja käytettäessä jo nykyisillä kattilapaineilla.



Kuva 9-2. Vesikierron kemikaalien hajoamista testaava mittauslaitteisto.

Vesikierron kemikaalien hajoamista testattiin mittauslaitteistolla, kuva 9-2.

9.4 Vesipuolen käytönaikainen jännityskorroosio

Vesipuolen käytönaikainen jännityskorroosio voi korkeasti seostetuilla materiaaleilla estää sen käytön kattilassa.

Nikkeliseosten jännityskorroosion kestävyys puhtaassa vedessä ja lipeäliuoksissa vaikuttavat tekijät ovat tiedossa. Tutkimukset ovat osoittaneet, että Alloy 600, 625 ja 690 nikkeliseoksilla on hyvä, jopa erinomainen, jännityskorroosionkestävyys olosuhteissa, joissa ruostumattomat tai runsasnikkeliset materiaalit eivät enää kaikissa tilanteissa kestä.

Nikkeliseosten käyttö ei kuitenkaan aina ole ongelmaton. Uusien runsasnikkelisten ja nikkelipohjaisten materiaalivevaihvohevojen onnistunut käyttöönotto soodakattiloissa edellyttää lisäselvityksiä ja jatko tutkimuksia ainakin seuraavien kysymysten selvittämiseksi:

- kylmämuokkauksen ja jäännösjännitysten merkitys jännityskorroosiokestävyys-teen,
- lämpökäsittelyjen ja käyttöolosuhteissa tapahtuvan vanhenemisen vaikutukset mekaanisiin ominaisuuksiin ja jännityskorroosiokestävyys-teen,
- korroosio- ja jännityskorroosiokestävyys soodakattilaolosuhteissa (alkaliset rikkiyhdisteet, uudet vedenkäsittelykemikaalit jne.)
- uusien materiaalien liittäminen; hitsauslisäaineen valinta.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 26.1.2005, esitelmät
Sokos hotelli Kaarle/UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest, Pietarsaari
26.1.2005 (16A0913-E0065)
- 2/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys: Soodakattila tulevaisuudessa - materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti
Pekka Pohjanne, VTT/ Hannu Hänninen TKK/ Timo Kiesi, TKK
14.1.2005 (16A0913-E0066)
- 3/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2004
31.3.2005 (16A0913-E0067)
- 4/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 31.3.2005, Silja Opera Helsinki
Pöytäkirja (16A0913-E0068)
- 5/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan perusinstrumentointiselvitys
Pekka Jussila/Jaakko Pöyry Oy
(16A0913-E0069) 29.4.2005
- 6/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan lipeärenkaan instrumentointiselvitys
Pekka Jussila/Jaakko Pöyry Oy
(16A0913-E0070) 15.6.2005
- 7/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 20.10.2005
Best Western Hotel Haaga, Helsinki
(16A0913-E0071) 13.10.2005

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 26.1.2006, esitelmät
Sokos Hotelli Seurahuone/Laminating Papers Oy, Kotka
(16A0913-E0072) 18.1.2006
- 2/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2005
30.3.2006 (16A0913-E0073)
- 3/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 30.3.2006, If Vahinkovakuutusyhtiö Oy, Helsinki
Pöytäkirja (16A0913-E0074)
- 4/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 1.-3.11.2006
Viking Line
(16A0913-E0075)
- 5/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan vastaanottokokeet
Materiaali- ja energiatase
Esa Vakkilainen, Pöyry Forest Industry Oy
(16A0913-E0078) 4.12.2006
- 6/2006 Suomen Soodakattilayhdistys ry, TEKES Diaarinumero 1082/31/03
Soodakattila Tulevaisuudessa II – Rakennusasteen noston edellytykset,
1.4.2003 – 30.10.2006, Loppuraportti,
Esa Vakkilainen, Pöyry Forest Industry Oy
(16A0913-E0077) 9.3.2007