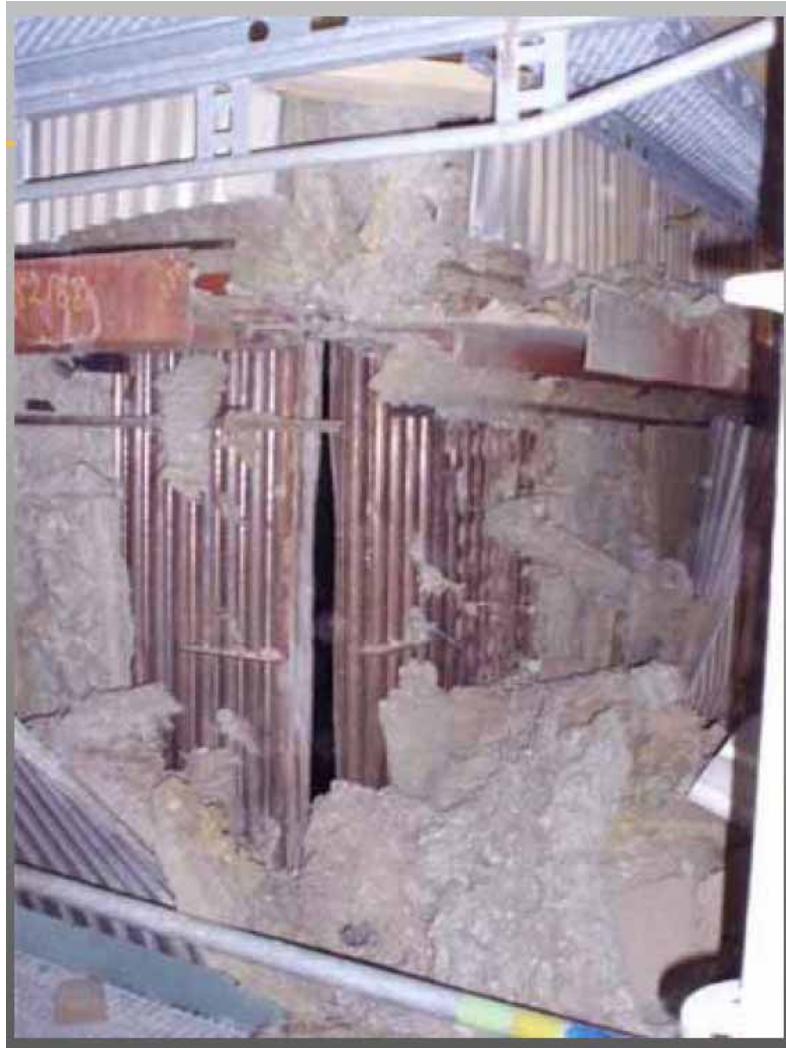


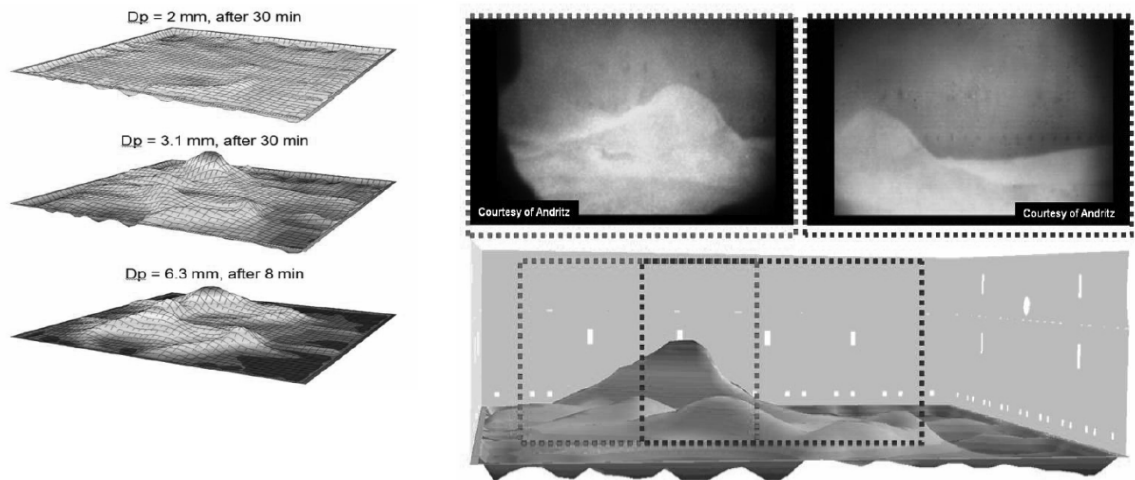
TUTKIMUKSEN YHTEENVETO

Tanja Pentinsaari: **Muutosilmiöt soodakattilakeossa**



Kuva 1, Kemin soodakattilan sulavesiräjähdys 2008.

Epästationaarinen käyttäytyminen ja pitkä jäähtymisaika aiheuttavat ongelmia taloudellisessa käytettävyydessä ja turvallisuudessa. Esimerkki tästä on ollut 2008 tapahtunut Kemin kattilan vaurio. Tässä työssä tutkittiin sulakeon käytön aikana havaittuja muutosilmiöitä, jotka vaikuttavat keon rakenteeseen ja ominaisuuksiin sekä tutkittiin ilmiöiden taustalla olevia tekijöitä. Näitä tekijöitä ovat keon sisässä tapahtuvat kemialliset ja fyysiset prosessit, jotka aiheuttavat muutoksia niin lämpöteknisesti kuin fyysisesti sekä ulkoapäin tulevat tekijät, jotka aiheutuvat ajotilanteiden seurauksena tapahtuvista muutoksista.



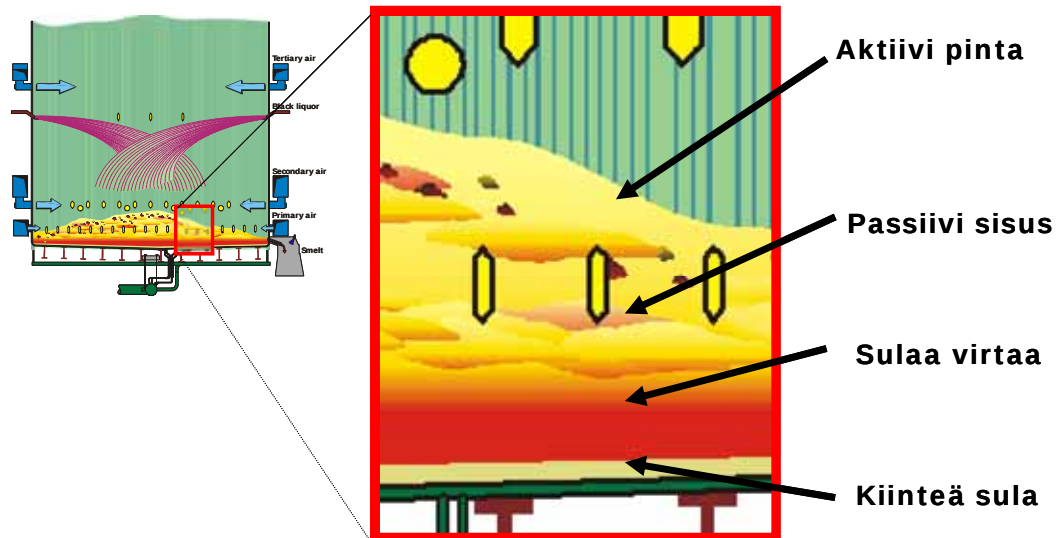
Kuva 2, Keon käyttäytymisen simulointia, Åbo Akademi 2009.

Keon käyttäytymisestä on luotu CFD-malleja, joiden tavoitteena on havainnollistaa keon lämpötilajakaumaa ja rakennetta. Mallien ongelmana on se, että niissä huomioidaan vain keon aktiivinen pintakerros. Keon sisäosan rakennetta ja siinä tapahtuvia prosesseja ei toistaiseksi tunneta kunnolla luotettavan, koko keon kattavan mallin luomiseen.

Keon muodosta ja rakenteesta on olemassa selkeä kuva. Soodakattilan keko koostuu pääosin lipeän polttojäännöksestä. Jäännös sisältää reagoimatonta hiiltä, natriumkarbonaattia, natrium sulfaattia, natrium sulfidia ja natrium kloridia sekä pienessä määrin natriumia vastaavia kaliumyhdisteitä. Rakenne on osin huokoinen, mutta sisältää runsaasti kivimäisiä läpisintraantuneita osia.

Huippujen lomassa voi olla laaksoja ja niissä sulalammikoita. Osia keosta voi jopa kellua sulalammikoissa. Muoto ei ole vakio, vaan vaihtelee epästationäärisesti, joskus jopa erittäin nopeasti.

On useasti huomattu että kiinteän keon pinnan alla voi olla sulalammikoita joita on vaikea havaita ulospäin.



Kuva 3, Soodakattilan keko Richardsonin ja Merriamin mukaan.

Keon rakenne on sellainen että ylimpänä on palava aktiivinen pintakerros ja sen alla tiheä, reagoimaton passiivikeko. Pohjan tuntumassa on jähmettyneestä sulasta muodostunut kiinteä sulakerros. Keon sisällä virtaa sulaa joka poistuu sulakourujen kautta. Keon lämpöteknisistä ominaisuuksista on yhteenveto taulukkona 1.

Taulukko 1, Keon lämpötekniisiä ominaisuuksia, Adams ja Frederick, 1988.

Materiaali	Tiheys	Lämpö- kapasiteetti	Lämmön- johtavuus	Diffusiviteetti
	kg/m ³	J/kg°C	W/m°C	10 ⁹ m ² /s
Passiivi keko	400-1330	1254	0.078	50-75
Aktiivi keko	290-460	1254	0.28-0.38	500-1000
Sula, neste	1923	1338	0.450	181
Sula, kiinteä	2163	1421	0.882	284

On huomattava että sekä passiivi että aktiivi keko on varsin harvaa ja kevyttä. Lämpökapasiteetti kuutiota kohti on paljon pienempi kuin esimerkiksi kiviaineksella. Lämmönjohtavuudet vastaavat lähinnä eristeitä. Keon sisältämä lämpöenergia on noin 4200MJ/m² ja sulan sisältämä lämpöenergia on noin 340MJ/m². Kun uutta lämpöä tuodaan täydellä kuormalla n. 3MJ/s, niin huomataan että keon sisältämä lämpömäärä on iso.

Soodakattilan keko on dynaaminen. Sen muoto ja koko vaihtuvat nopeasti. Kekokameroiden käyttöönotto on antanut mahdollisuuden keon visuaaliseen tarkkailuun. Kuvista on huomattu keon muodon vaihtuvan usein syklisesti. Suurimmillaan on keon pinnan nousu yksittäisessä pisteessä ollut jopa 1 m/min.

Muutokset massataseessa vaikuttavat sulakeon pinnan rakenteeseen. Keko kasvaa paikallisesti jos kekoon saapuvan massan määrä ylittää poistuvan massan määrän ja vastaavasti keko heikkenee jos tulevan massan määrä alittaa poistuvan massan määrän. Sulakeko rakentuu hiilestä, jolloin hiilen kerääntymisessä tapahtuvat muutokset heijastuvat keon muotoon. Keko käyttäytyy epästationaarisesti. Syitä epävakaaseen käyttäytymiseen ei tunneta kunnolla.

Normaalin käytön aikana tulipesän pohjaputkien oletetaan olevan jähmettyneen sulan peitossa, jolloin putkien pintalämpötila on noin 300°C. Jähmettynyt sula voi kuitenkin hetkellisesti muuttua nestemäiseksi sulaksi, jolloin putket paljastuvat voimakkaalle lämmölle. Ilmiö tapahtuu paikallisesti ja vain pienillä alueilla. Laboratoriotutkimuksissa on osoitettu sulan muodonmuutoksen mahdollisesti aiheutuvan kaliumin, rikin ja kloridin rikastumisesta, jolloin sulan sulamispiste alenee merkittävästi. Pohjaputkien läheisyydessä on myös löydetty polysulfideja.

Sulan ominaisvastusta (sähkönjohtavuutta), lineaarista resistanssijakaumaa ja lämpötilamuutoksia on mitattu pohjaputkien pinnailla. Mittaustuloksista nähdään selkeästi prosessissa tapahtuvan hetkellisiä häiriöitä. Pohjaputkien muutosilmiöitä aiheuttavia tekijöitä ovat

- keon sisäiset muutokset
 - kemialliset prosessit, lämpötekniset ja fyysiset muutokset
 - lämpötilaerot, lämpöjännitykset
 - rakennemuutokset, tiheysjakauma
- Kekoon ulkoapäin vaikuttavat muutostekijät
 - tulistimilta putoava tuhkamöykky
 - ajotilanteista johtuvat muutokset (kattilan kuorma, lipeän ruiskutusasetukset)

Jäähtymisen mallinnus

Sulakeon jäähtyminen on ollut ongelmallista erityisesti tilanteessa, jossa kattila on jouduttu ajamaan alas hätäpysäytyksellä. Tällöin tulipesän pohjalle saattaa jäädä suuri keko, joka voi sisältää runsaasti sulaa. Tärkeintä on estää veden ja sulan mahdollinen kontakti toisiinsa. Tämä onnistuu parhaiten siten, että keon toimintaa häiritään mahdollisimman vähän. Keon annetaan jäähtyä ja kaiken sulan jähmettyä ennen kattilan vesipesun aloittamista räjähdysvaaran välttämiseksi. Hätäpysäytyksessä polttoaineen syöttö lopetetaan ja suurin osa kattilassa olevasta vedestä kuivuu. Keon pinta jäähtyy keon yläpuolisten kaasujen konvektion kautta ja pohjaputkien lämpötila putoaa veden normaaliin kiehumispisteeseen. Ulkoiset muutokset tapahtuvat hyvin nopeasti verrattuna keon jäähtymiseen kuluvaan aikaan.

Kekoa on lisäjäähdytetty natriumbikarbonaatilla (NaHCO_3), joka on kiinteä, puuterimainen kemikaali. Se ruiskutetaan kekoon typen avulla ja hajoaa nopeasti noin 110°C lämpötilassa. Sen käyttö voidaan aloittaa noin 12-14 tunnin kuluttua hätäpysäytyksestä ja kekoa voidaan käsitellä vain yhdellä ruiskutusputkella kerrallaan. Toinen kokeiltu kemikaali on nestemäinen hiilidioksidi (CO_2), joka laajenee keossa säilytyspaineesta ilmanpaineeseen jolloin se jäähtyy. Sitä voidaan käyttää kuten natriumbikarbonaattia. Hiilidioksidille voidaan käyttää useaa ruiskutusputkea samanaikaisesti. Haittapuolena on putkiston tukkeutuminen ja kylmyyden aiheuttamat palovammat.

Kuitenkaan ei ole pystytty sitovasti osoittamaan että lisäjäähdytys merkittävästi nopeuttaisi keon jäähtymistä. Muutama vaaratilanne on myös raportoitu.



Kuva 4, Natriumbikarbonaatti-jäähdytysmenetelmän yhteydessä tapahtunut pieni-muotoinen sulavesiräjähdyks.

Sulakeon jäähtymiseen kuluva aika aiheuttaa usein ongelmia tehtaalla. Jäähtymisen kestoon vaikuttavat suuresti keon koko ja rakenne. Keon lämpötilaprofiilia voidaan mallintaa niin kutsutun ADL-mallin avulla. Mallin perustana on yksi-dimensionaalinen lämmönjohtuminen, jossa tarkastellaan lämpötilan muutosta kiinteän tasa-aineisen kappaleen sisällä kun toinen kappaleen reuna alkaa jäähtyä. Keko ajatellaan levynä, jossa lämmönsiirtoa tapahtuu vain pystysuunnassa. Pinnan lämpötila paljastumisen jälkeen voidaan laskea yhtälöllä

$$\frac{T(x,t) - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right\} + \exp\left\{\frac{hx}{k} + \frac{h^2 \alpha t}{k^2}\right\} \left[1 - \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} + \frac{h\sqrt{\alpha t}}{k}\right\}\right]$$

missä $T(x,t)$ = lämpötila syvyydessä x ja ajassa t [K]

T_{∞} = ympäristön lämpötila [K]

T_0 = pinnan lämpötila [K]

x = syvyys pinnasta tulipesän pohjaan [m]

t = aika [s]

α = termien diffuusiokerroin pinnan materiaalille [m^2/s]

h = lämmönsiirtokerroin [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]

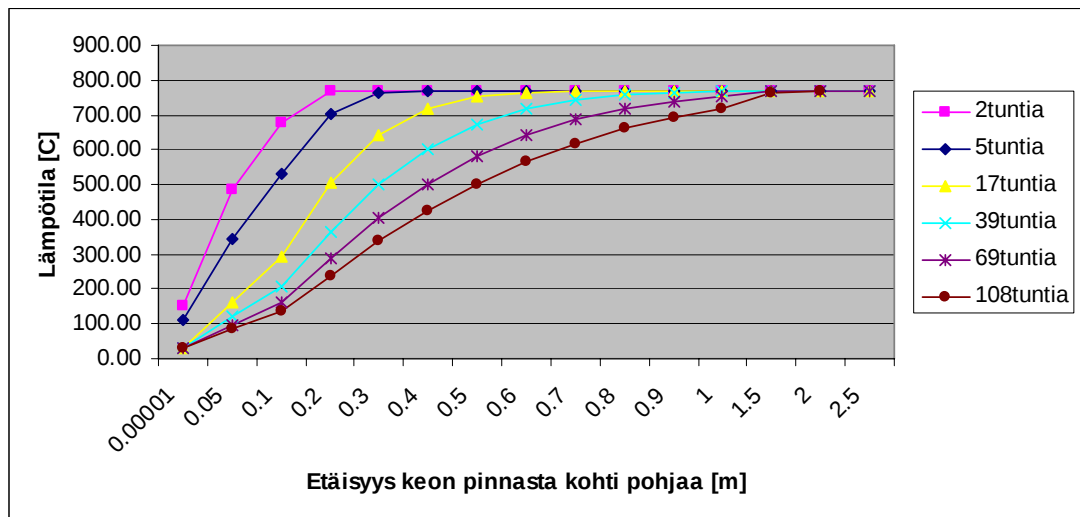
k = lämmönjohtavuus pinnan materiaalille [W/mK].

Yhtälö sisältää vain kolme tärkeää muuttujaa, jotka ovat k , h ja α . Muuttujia on kuitenkin vaikea määrittää, koska keossa olevien materiaalien ominaisuudet vaihtelevat sen mukaan, missä kohti kekoa ne sijaitsevat. Materiaaleille voidaan kuitenkin määrittää ominaisarvoja keon syvyyden mukaan. Sulakeon jäähtymisen mallinnus perustuu Stora Enso Oy:n Oulun soodakattilasta saatuun mittausraporttiin joka on tehty soodakattilan alasajon yhteydessä. Raportissa on mitattu sulakeon lämpötilaa kahdesta eri kohdasta kekoa sekä pohjaputkien lämpötiloja kahdeksasta eri mittauspisteestä.

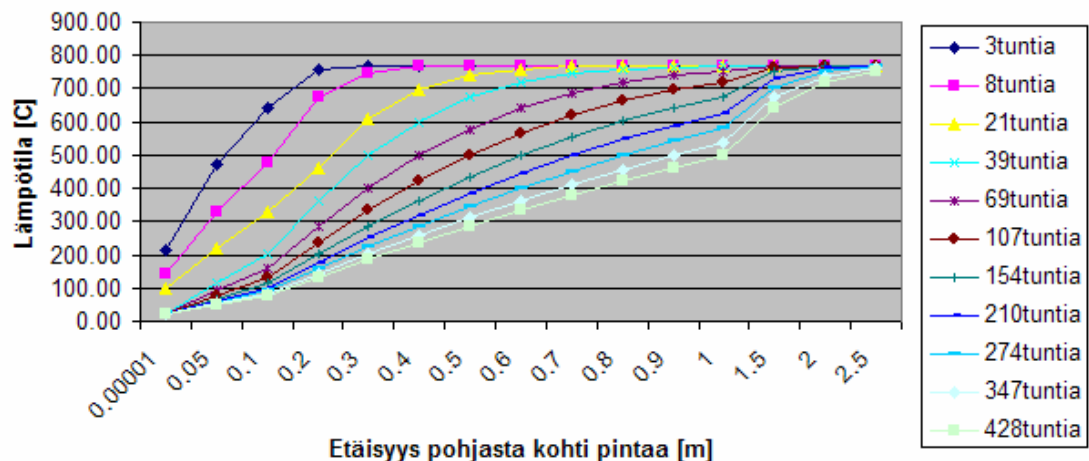
Oletetaan sulakeon olevan 0.6 metriä korkea ja muodoltaan symmetrinen. Keon sisässä ei oleteta tapahtuvan lämpöä kuluttavia reaktioita. Valitaan tutkittavaksi aikaväliksi 0...12 tuntia. Lisäksi oletetaan keon lämpötilamittaus 1 olevan lähellä keon pintaa ja lämpötilamittaus 2 olevan keskellä kekoa. Pohjaputkien lämpötilamittauksista valitaan laskennan pohjaksi mittaus 1. Laskennan tulokset kahdelle tapaukselle

- jäähtyminen pinnasta kohti pohjaa on esitetty kuvassa 5 a
- jäähtyminen pohjasta kohti pintaa on esitetty kuvassa 5 b

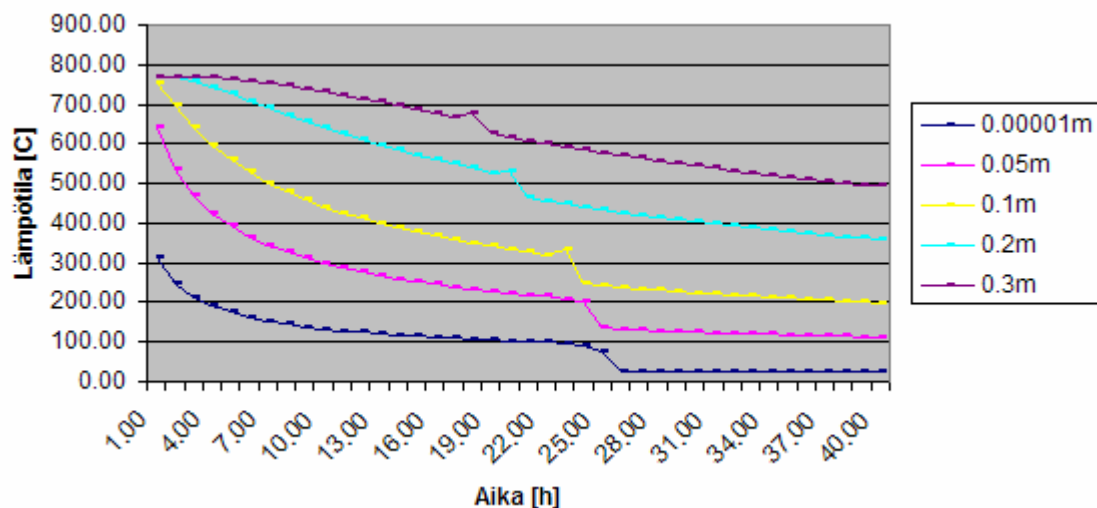
Kuvat 5a ja 5b on yhdistetty kuvaksi 5c.



Kuva 5a, Keon lämpötilajakauma pinnasta kohti pohjaa.



Kuva 5b, Keon jäähtyminen ajan funktiona pohjalta kohti pintaa.



Kuva 5c, Keon lämpötilajakauma kun pohja- ja pintajäähtyminen yhdistetään.

Laskentamallilla saadun tuloksen mukaan turvallinen n.500°C asteen lämpötilan saavuttaminen vaatii 0.6 m korkealla keolla reilusti yli yhden vuorokauden. Eri korkuistensulakekojen jäähtymisaika on esitetty Taulukko 2.

Taulukko 2, Sulakeon kokonaisjäähtymisaika lämpötilaan alle 500°C.

Sulakeon koko [m]	Jäähtymisaika [h]
0.1	2.5
0.2	6.5
0.4	19
0.6	39
0.8	69
1	108
1.2	154
1.4	202
1.6	255
1.8	313
2	382

Tehtyä mallia vertailtiin myös Stora Enso Oy:n Oulun soodakattilasta saatuun mittausraporttiin, joka on tehty soodakattilan alasajon yhteydessä. Raportissa on mitattu sulakeon lämpötilaa kahdesta eri kohdasta kekoa sekä pohjaputkien lämpötiloja kahdeksasta eri mittauspisteestä. Mitatut ja lasketut tulokset noudattivat hyvin toisiaan.

Mallin avulla keolle saatiin muodostettua myös energiatase, jonka tuloksena keosta 12 tunnin aikana poistuva lämpövirta pinnalla oli noin 9.8 kW/m² ja pinnan lämmönsiirtokerroin 58.3 W/m²°C. Pohjan poistuvaksi lämpövirraksi saatiin 14.1 kW/m² ja lämmönsiirtokertoimeksi 75.4 W/m²°C. Termiseksi diffuusiokertoimeksi saatiin 3.9·10⁻⁷ m²/s.

EXECUTIVE SUMMARY

Tanja Pentinsaari: **Phenomena of transformation in recovery boiler char bed**

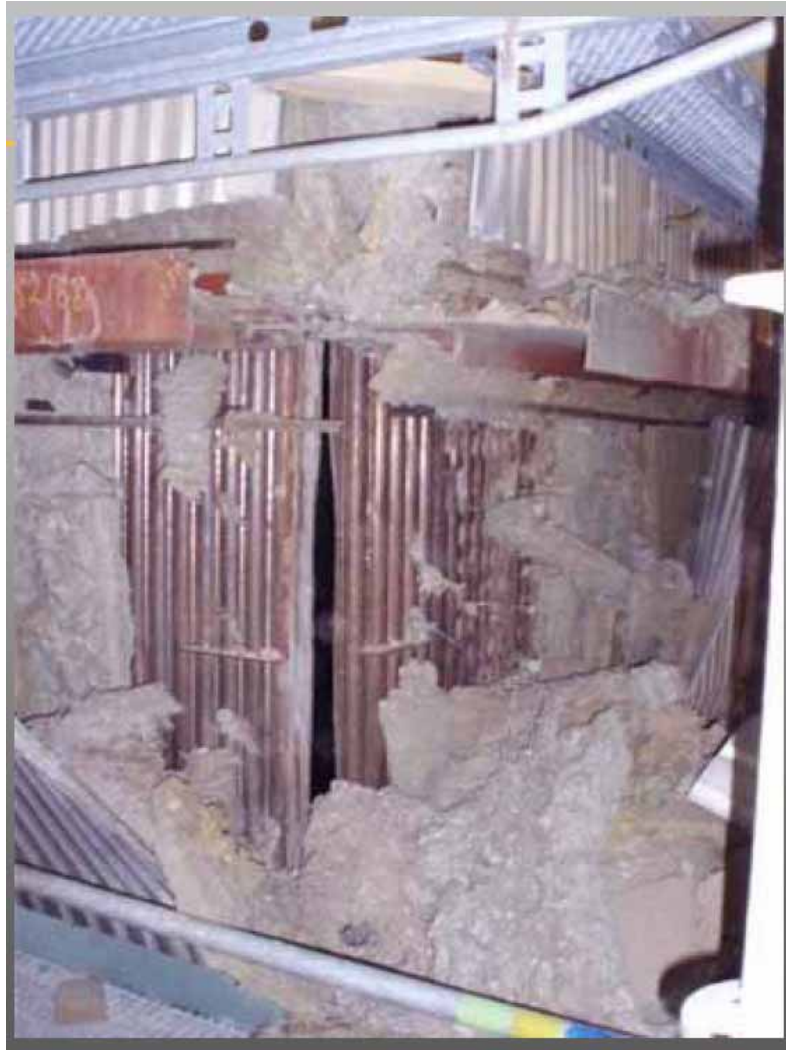


Figure 1, Kemi-mill smelt-water explosion 2008.

Unstable behavior and long cooling time of recovery boiler char bed after emergency shutdown procedure have been a problem for recovery boiler economical use. An example of this is the lower furnace smelt-water explosion at Kemi-mill in 2008. The phenomena of transformation in char bed which affect to structure and thermal properties of the char bed have studied in this work. Also those factors, which caused these phenomena, have been studied. These factors are internal thermal and physical changes in the char bed and the outside factors, which are caused by the changes in recovery boiler operating situation.

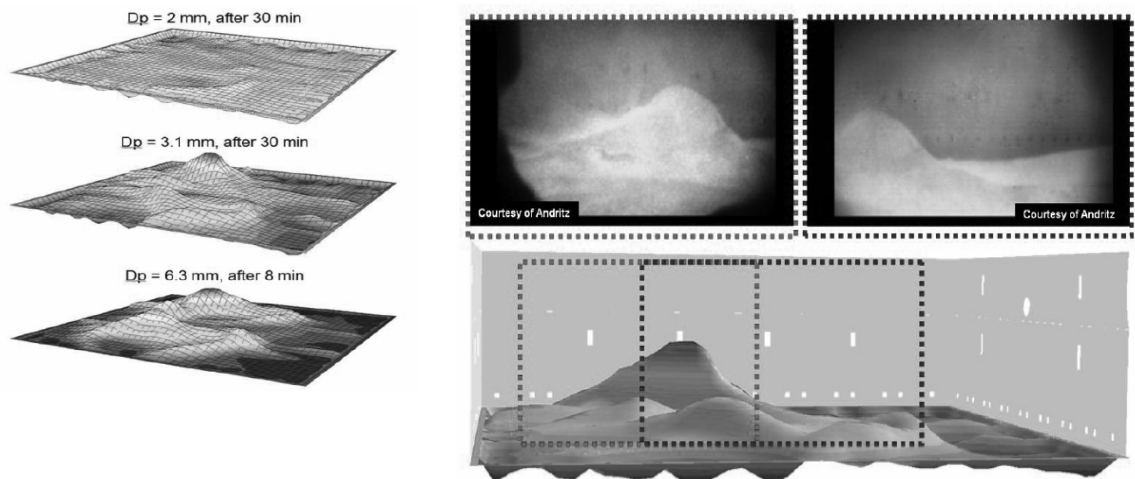


Figure 2, Simulating char bed, Åbo Akademi 2009.

Char bed behavior has been simulated using CFD-models. Target has been to predict char bed temperature distribution and composition. The main problem has been that only the active surface has been accounted in these models. The inside of the char bed and its processes are not yet known so building a comprehensive char bed model has been problematic.

The overall shape and composition of char bed is well defined. Recovery boiler char bed consists mostly of combustion residue. It contains unreacted carbon, sodium carbonate, sodium sulfate, sodium sulfide and sodium chloride with smaller amounts of similar potassium compounds. The structure is partly porous, but contains rocklike sintered sections.

Char bed has peak like formations with valleys that have smelt ponds. Some parts of char bed may actually float in the smelt. The shape is not constant, but changes unstationarily sometimes very fast.

It has been often noted that under the char bed surface there can be pools of molten smelt that are very hard to see from outside.

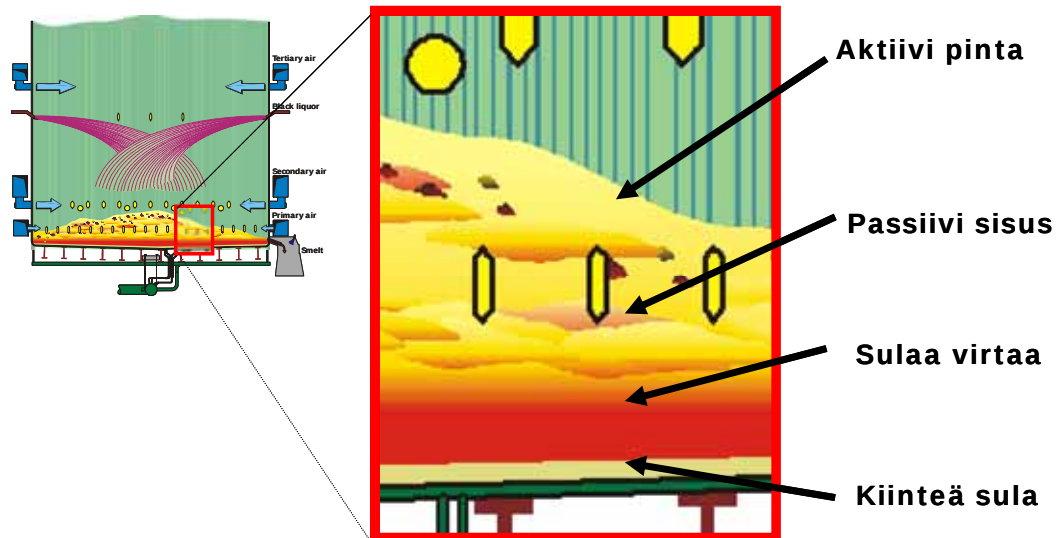


Figure 3, Recovery boiler char bed Richardson and Merriam.

The char bed consist of active layer on top and beneath it a passive unreacting bed. Close to the bottom is the solid smelt layer. Inside the char bed molten smelt is flowing which exits though smelt spouts. A summary of thermal properties of char bed is table 1.

Table 1, Thermal properties of char bed, Adams and Frederick, 1988.

Material	Density	Heat capacity	Heat conductivity	Diffusivity
	kg/m ³	J/kg°C	W/m°C	10 ⁹ m ² /s
Passive bed	400-1330	1254	0.078	50-75
Active bed	290-460	1254	0.28-0.38	500-1000
Smelt, liquid	1923	1338	0.450	181
Smelt, solid	2163	1421	0.882	284

Both passive and active parts of the char bed are relatively porous and light. The heat capacity per volume is much less than e.g. rocks. Thermal conductivity of char bed is close to insulating materials. On huomattava että sekä passiivi että aktiivi keko on varsin harvaa ja kevyttä. The heat stored in the char bed is about 4200MJ/m² and the heat stored in smelt is 340MJ/m². At full capacity new heat is brought at about 3MJ/s. The char bed contains considerable amount of heat.

Recovery boiler char bed is dynamic. Its shape and size change rapidly. Using char bed cameras has enabled visually to see what is happening. The images often show cyclical behavior. The highest rate of bed height increase at one point has been 1 m/min.

Changes in the mass balance (spraying) affect the structure of char bed surface. Char bed grows locally if the incoming mass flow is higher than exiting. Similarly the char bed height decreases if incoming mass flow is less than exiting. Char bed contains carbon, so changes in carbon balance show as bed shape changes. The char bed is usually unstationary. The reasons for such behavior are not well known.

During normal operation the floor tubes are expected to be covered with frozen smelt, which means that the tube temperature is close to 300°C. Frozen smelt can temporarily change to molten smelt. The floor tubes are then uncovered and subjected to high heat flow. This phenomenon seems very local and occurs only at restricted area. In laboratory research this change is attributed to enrichment of potassium, sulfur and chloride. These would affect the melting temperature of salts. Polysulphides have been found close to the tube surfaces.

Smelt resistivity (electrical conductivity), linear resistance and changes in temperature have been measured at the bottom tube surfaces. The measurement results clearly show that temporary disturbances do occur. Reasons for these changes close to bottom tubes are

- changes inside the char bed
 - chemical processes, thermal changes and physical changes
 - temperature differences, associated stress
 - changes in structure and density
- changes from outside the char bed
 - large ash chunk falling from the superheaters
 - changes in the operation of recovery boiler (boiler load, changes in liquor spraying)

Modeling the cooling

Cooling of the char bed has been problematic especially when the boiler has been stopped through emergency shutdown. Then it can happen that the char bed is large and contains molten smelt. One must prevent smelt-water contact. This can best be done so that the char bed is disturbed as little as possible. The char bed is left to cool and all smelt is left to solidify before the water wash is started to minimize the possibility of explosion. During emergency stoppage the fuel flow is closed and most of the water in the boiler is drained. The char bed top surface cools by convection and the bottom tubes are operated at temperature corresponding to the boiler pressure. These outside changes are fast compared to char bed cooling time.

The char bed has been cooled with sodium bicarbonate (NaHCO_3), which is a solid powder-like chemical. It can be sprayed to the char bed with nitrogen and will destruct at about 110°C. Its use can be started after 12-14 hours from emergency stoppage. Only one spraying line can be used at the same time. Another tried cooling chemical has been liquid carbon dioxide (CO_2), which expands in the char bed from storage pressure to atmospheric pressure causing cooling. Carbon dioxide can be used similarly to sodium bicarbonate. One can use several spraying tubes at the same time. The drawback is plugging of used pipes and the frostbites from handling those pipes.

The cooling increase from additional cooling remains unproven. Several dangerous situations caused by this cooling have been reported.



Figure 4, Sodumbikarbonate-cooling caused a small scale smelt-water explosion.

Time required for complete cooldown of char bed is problematic for mills. This cooling time is affected by the char bed height and composition. Temperature profile at char bed can be modeled using the so called ADL-model. This is based on one dimensional conduction of heat in a solid, when one side starts cooling. Char bed is though as a flat surface where heat is only conducted in vertical direction. The surface temperature can be calculated using equation

$$\frac{T(x,t) - T_{\infty}}{T_0 - T_{\infty}} = \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}}\right\} + \exp\left\{\frac{hx}{k} + \frac{h^2 \alpha t}{k^2}\right\} \left[1 - \operatorname{erf}\left\{\frac{x}{2\sqrt{\alpha t}} + \frac{h\sqrt{\alpha t}}{k}\right\}\right]$$

where $T(x,t)$ = temperature at depth x and time t [K]

T_{∞} = temperature at environment [K]

T_0 = surface temperature [K]

x = depth from surface [m]

t = time [s]

α = thermal diffusivity for material [m^2/s]

h = heat transfer coefficient [$\text{W}/\text{m}^2\text{K}$]

k = thermal conductivity [W/mK].

This equation contains three important variables k , h ja α . These parameters can not be experimentally determined because the char bed composition and porosity is changing depending on the location. These parameters can be fitted to experiments. The char bed cooling model is based on the measurements at Stora Enso Oy Oulu-mill, which have been done during annual shutdown. Two temperature measurements at two depths were recorded.

We assume the char bed to be 0.6 meters high and symmetrical. It was assumed that no heat releasing nor utilizing reactions take place inside the char bed. The main fitting period was 0...12 hours. Temperature measurement 1 was assumed to be close to the bed surface and 2 in the middle of the bed. From bottom tube temperature measurements #1 was used. The model results for two cases were

- cooling from top towards bottom is shown in figure 5a
- cooling from bottom towards top is shown in figure 5b

The figures 5a and 5b have been combined to figure 5c.

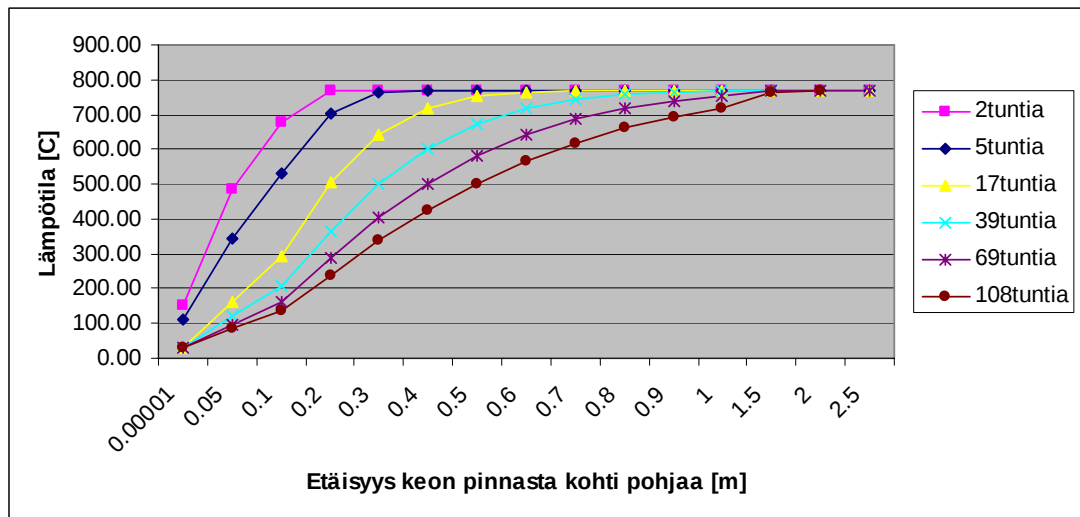


Figure 5a, Char bed temperature distribution from top to bottom.

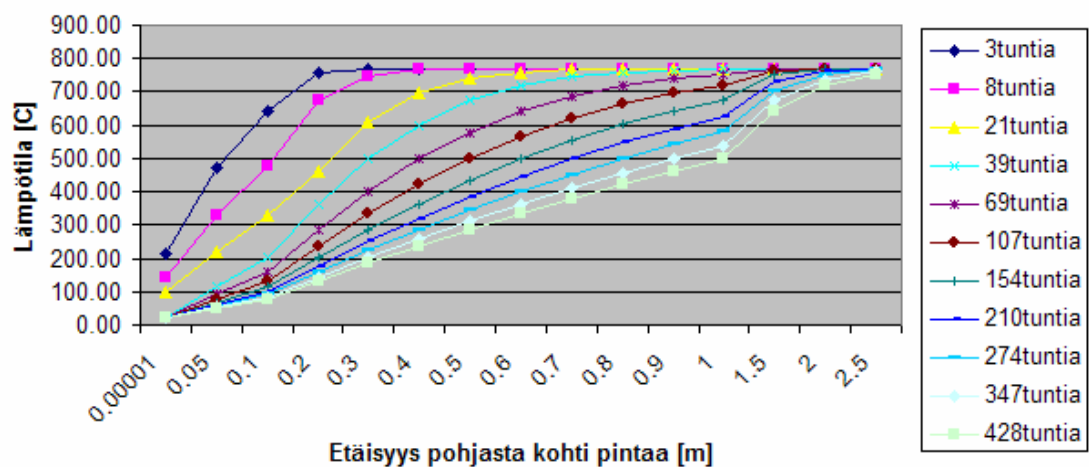


Figure 5b, Char bed temperature distribution from bottom to top.

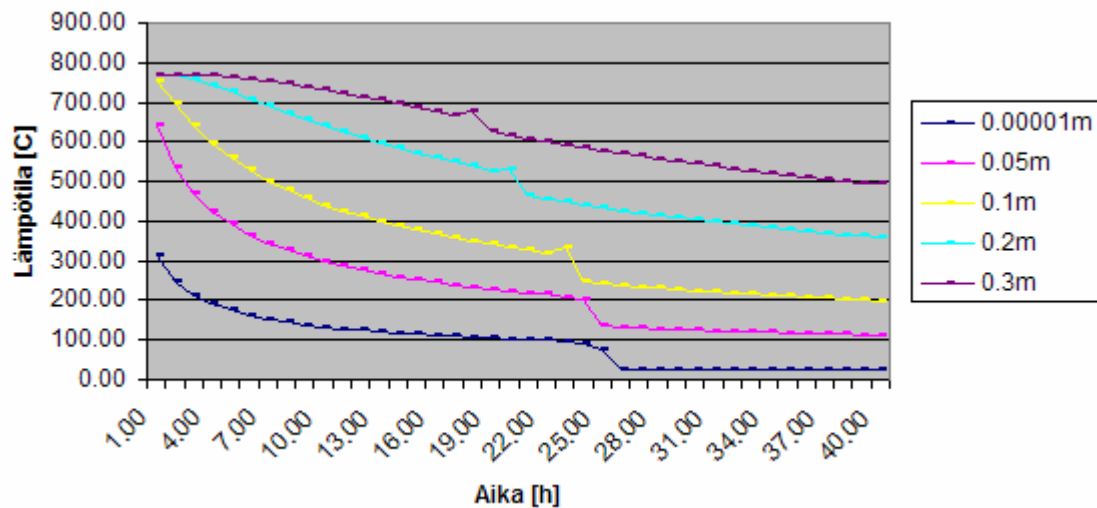


Figure 5c, Cooling of char bed top and bottom cooling combined.

According to the calculation model to reach a safe about 500°C temperature takes substantially more than 24 hours when the bed height is 0.6 m. Calculated cooling times for beds of different height are shown in Table 2.

Table 2, Total required time to cool charbed to less than 500°C.

Bed height [m]	Cooling time [h]
0.1	2.5
0.2	6.5
0.4	19
0.6	39
0.8	69
1	108
1.2	154
1.4	202
1.6	255
1.8	313
2	382

This model was compared to bed cooling measurement report from Stora Enso Oy Oulu mill, which was done during annual shutdown. It shows the char bed temperature at two depths. The measured and calculated results agree with each other.

Energy balance was also made. The results were in 12 hours time period that the leaving heat flux in the surface was 9.8 kW/m² and the surface heat transfer coefficient was 58.3 W/m²°C. The floor heat flux was 14.1 kW/m² and the heat transfer coefficient was 75.4 W/m²°C. The thermal diffusivity was 3.9·10⁻⁷ m²/s.