



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

SoTu II -seminaari

Viking Line, M/S Mariella

1.11.2006

Raportti 16A0913-E0076

SOTUII SEMINAARI 1.11.2006, M/S MARIELLAN AUDITORIO

Sisällysluettelo:

- Paineen ja lämpötilan noston hyödyt ja haasteet; Esa Vakkilainen, Pöyry
- Kokemuksia Japanista; Hannu Hänninen, TKK
- Uudet soodakattilamateriaalit; Pekka Pohjanne, VTT
- Tulipesämateriaalien korroosiokokeet; Sanni Yli-Olli, VTT
- Vesihöyrykierron kemikaalit; Viivi Lehtovuori, VTT
- Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla, osa 1 laboratoriokokeet; Bengt-Johan Skrifvars, Åbo Akademi
- Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla, osa 2 kattilamittaukset; Bengt-Johan Skrifvars, Åbo Akademi
- Tulipesämateriaalien kenttätutkimus; Timo Karjunen, Boildec
- Lipeäkierron vierasainetasojen hallinta; Kurt Sirén, KCL

PAINEEN JA LÄMPÖTILAN NOSTON HYÖDYT JA HAASTEET

ESA VAKKILAINEN; PÖYRY FOREST INDUSTRY

Paineen ja lämpötilan noston hyödyt ja haasteet

Esa K. Vakkilainen

Lokakuu 16, 2006

Soodakattila Tulevaisuudessa II –seminaari 1.11.2006

Oct 16, 2006
DofRB

1

Alkusanat

- Soodakattila kehittyy
 - Hyötysuhde nousee
 - Sähkön tuotanto nousee
 - Prosessi monimutkaistuu
- Edelleen on korroosiokysymyksiä joita emme täysin ymmärrä
- Erityisesti rakennemateriaaleja pitäisi tutkia
- Soodakattilalla on elinikänsä, jonka jälkeen se pitää uusia

Oct 16, 2006
DofRB

2

- Yksilieriökattila kolmivaiheiselle tulistuksella ja mahdollisesti verholla
- Höyryarvot 9.2 MPa / 490 °C tai paremmat
- Mustalipeän kuiva-aine on 80+ % ja käytetään paineistettua lipeäsäiliötä
- Lipeän lämpötilaa säädetään paisuttamalla, ei epäsuoraa lämmönvaihdinta
- Bioliete, laimeat - ja väkevät hajukaasut poltetaan
- Erittäin pienet TRS, SO₂ ja pölypäästöt
- Tehokkaat sähkösuotimet ilman pesuria

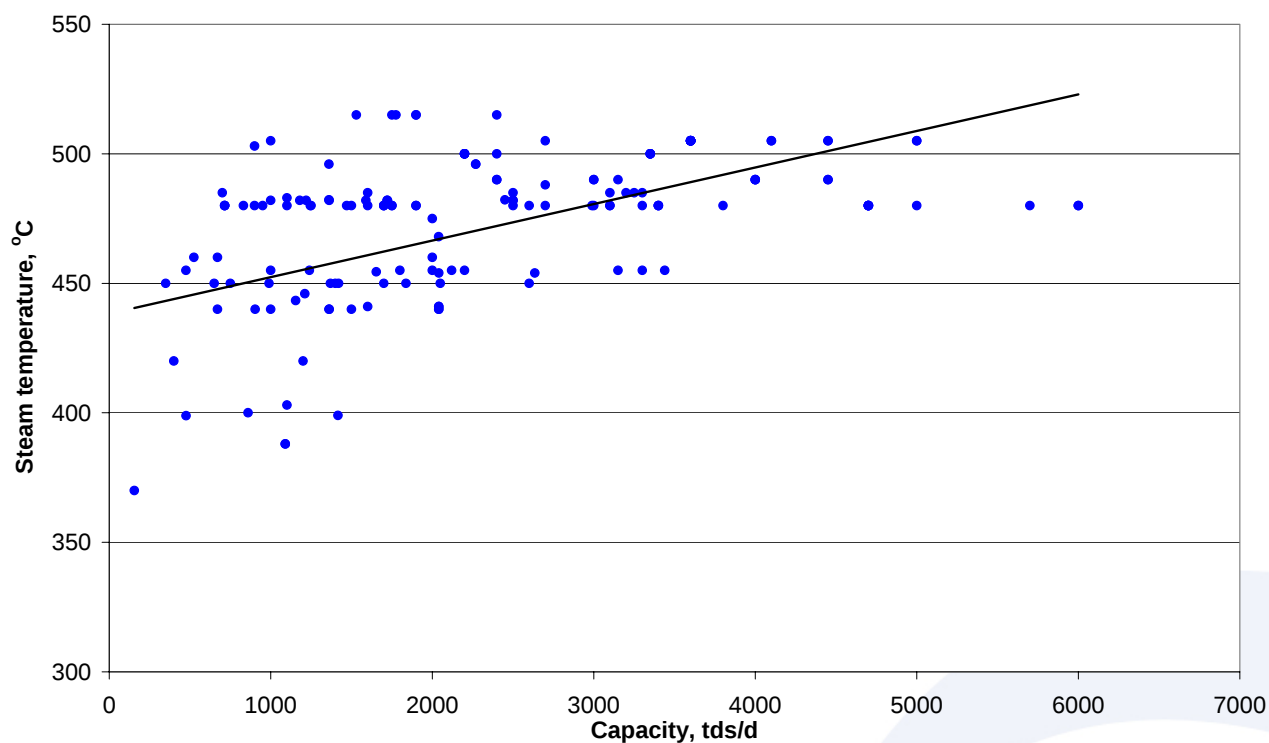
Meneillään olevat rakennemuutokset

- Paineen ja lämpötilan nosto lisäsähkön tuotannon maksimoimiseksi
- Tulistimet voimakkaasti seostetuista metalleista
- Mustalipeän kuiva-aine nousee
- Liuotinhönkien poltto
- Kloorin ja kaliumin poisto
- Lukuisia ilmatasoja NO_x:n takia

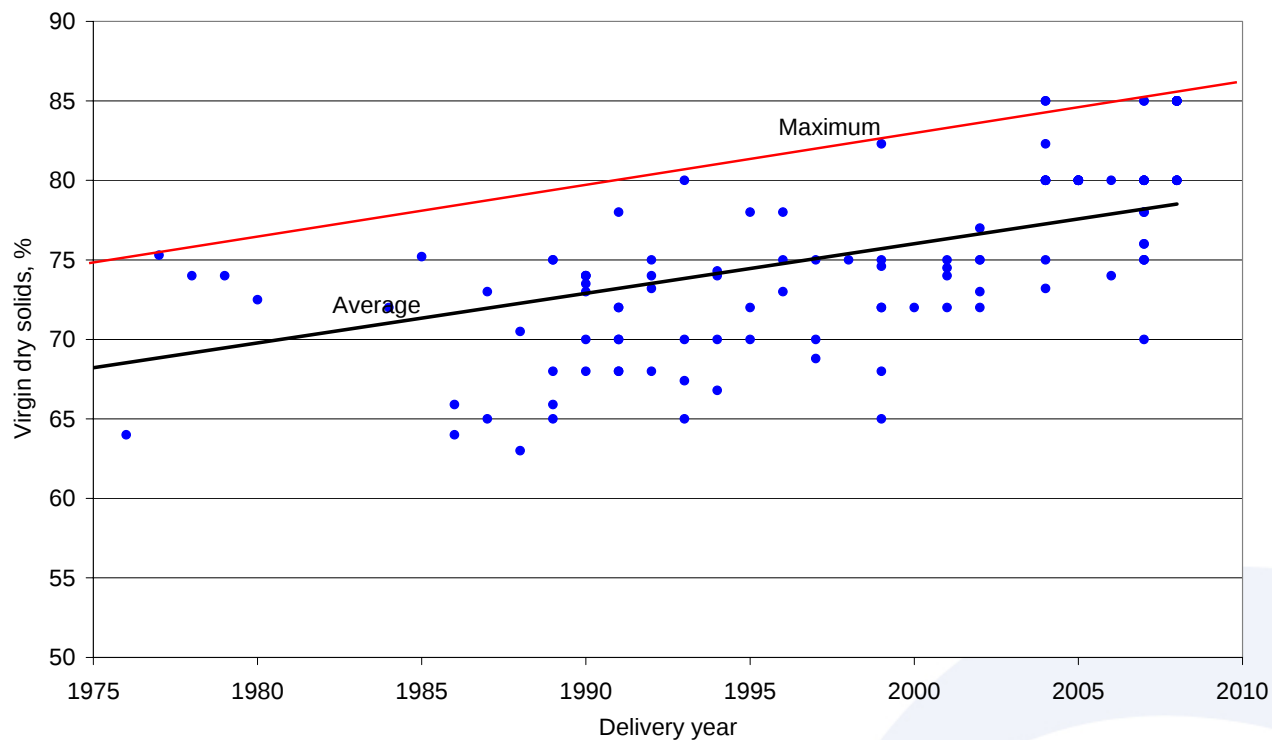
Tulevaisuuden soodakattila

- Höyryn arvot jopa 130 bar(a) ja 520 °C
- Kattilan koko aina 8000 tka/24h.
- Kuiva aine 90 %
- Kattilaprosessiratkaisuja lainattu voimalaitoskattiloilta
- Välitulistin?

Höyryn lämpötila



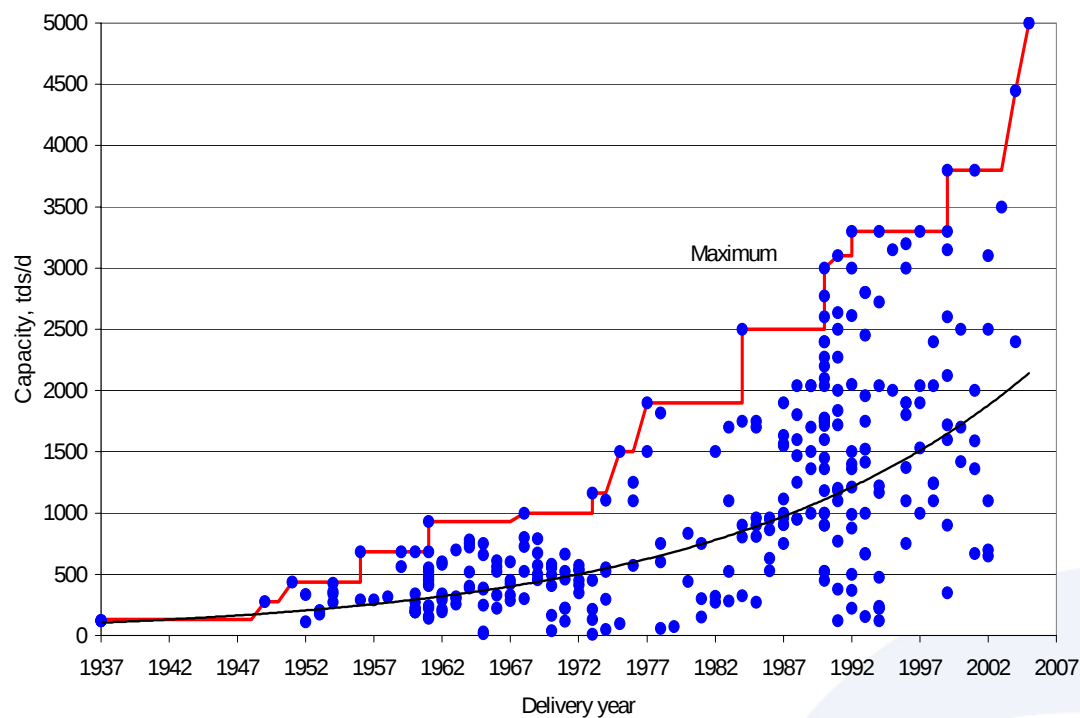
Tuhkattoman lipeän kuiva-aine kattilan ostovuoden funktiona



Oct 16, 2006
DofRB



Kattilan koko ostovuoden funktiona



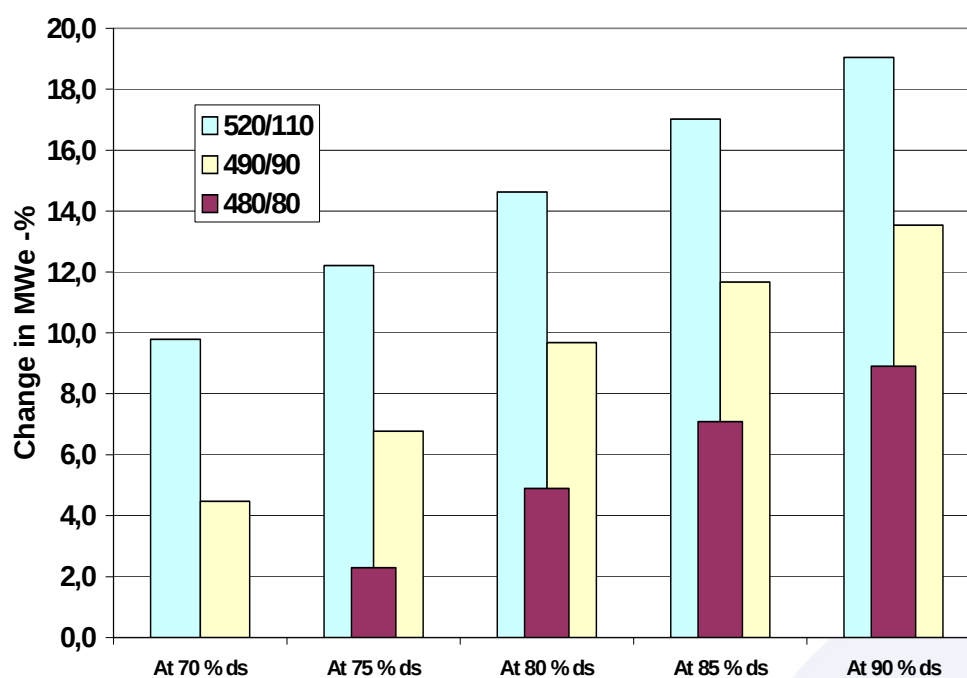
Oct 16, 2006
DofRB



Sähkön tuotantoa voi nostaa

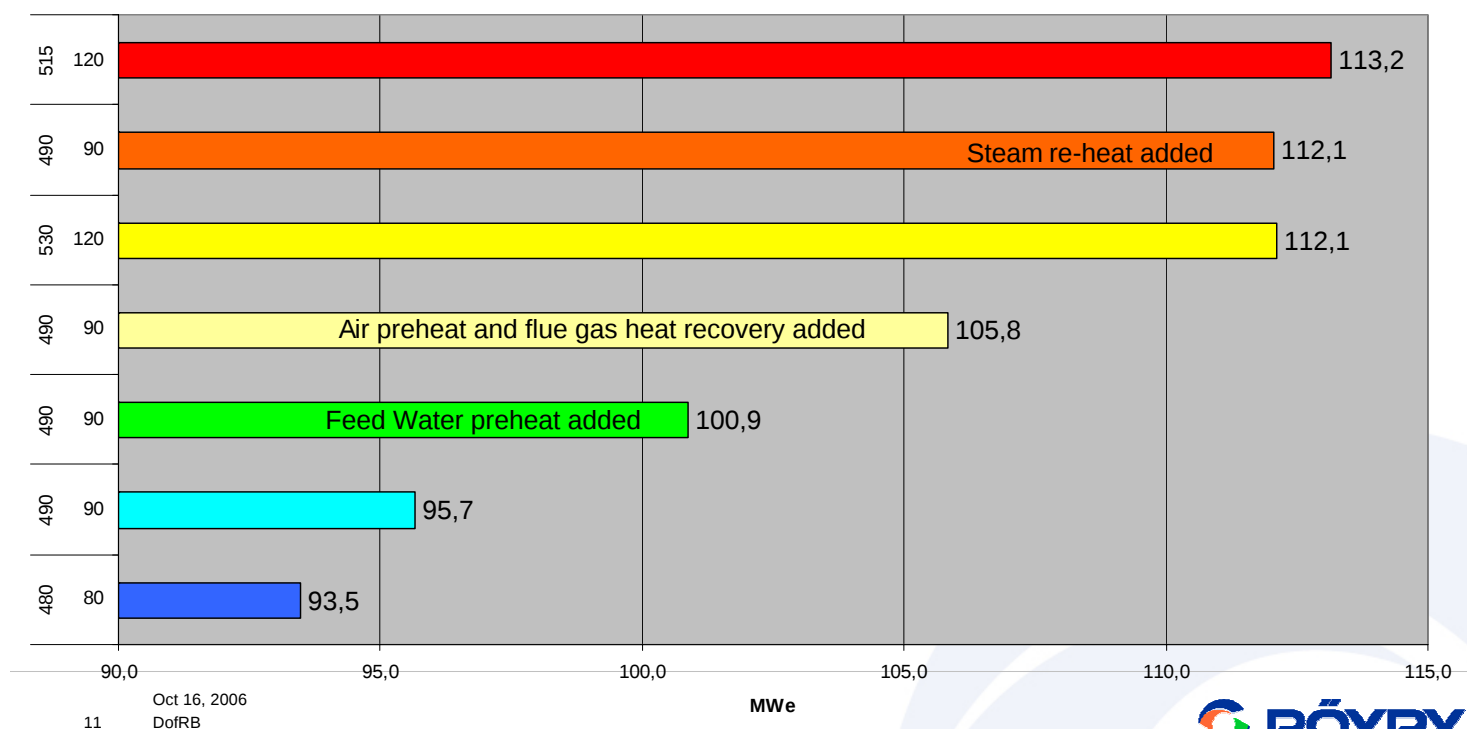
- Korkeampi p,T lisää sähköntuotantoa
- Korkeampi kuiva-aine nostaa höyryvirtaa ja siten lisää sähkön tuotantoa
- Voimalaitoskattiloiden prosessiratkaisujen käyttöönotto lisää sähkön tuotantoa
- Yhä enemmän tuotetusta höyrystä voidaan ajaa lauhdehäntään vaikkei tehtaalla ole voimakattilaa, mikä lisää sähkön tuotantoa
- Uusimmat tehtaات tuottavat runsaasti lisäsähköä

Kuiva-aineen ja höyryn arvojen vaikutus sähköntuotantoon

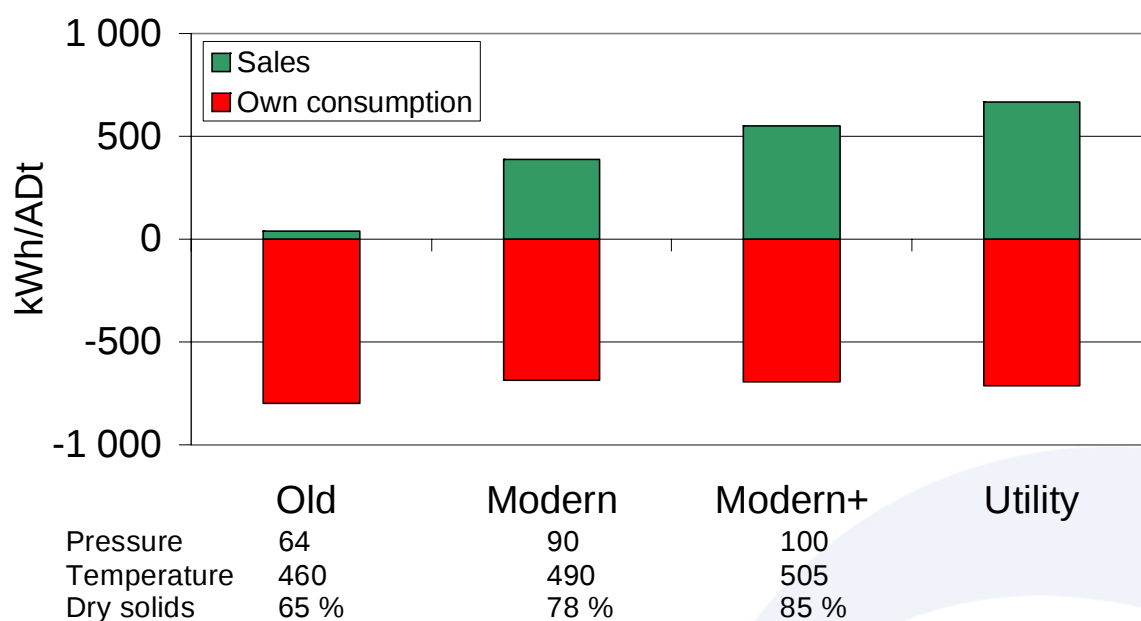


Sähkön tuotannon nosto prosessiratkaisuja käyttämällä

Power generation for a mid-sized RB



Uusimmat sellutehtaat tuotavat ylimäärin sähköä



Korroosiossa on edelleen selvittämistä

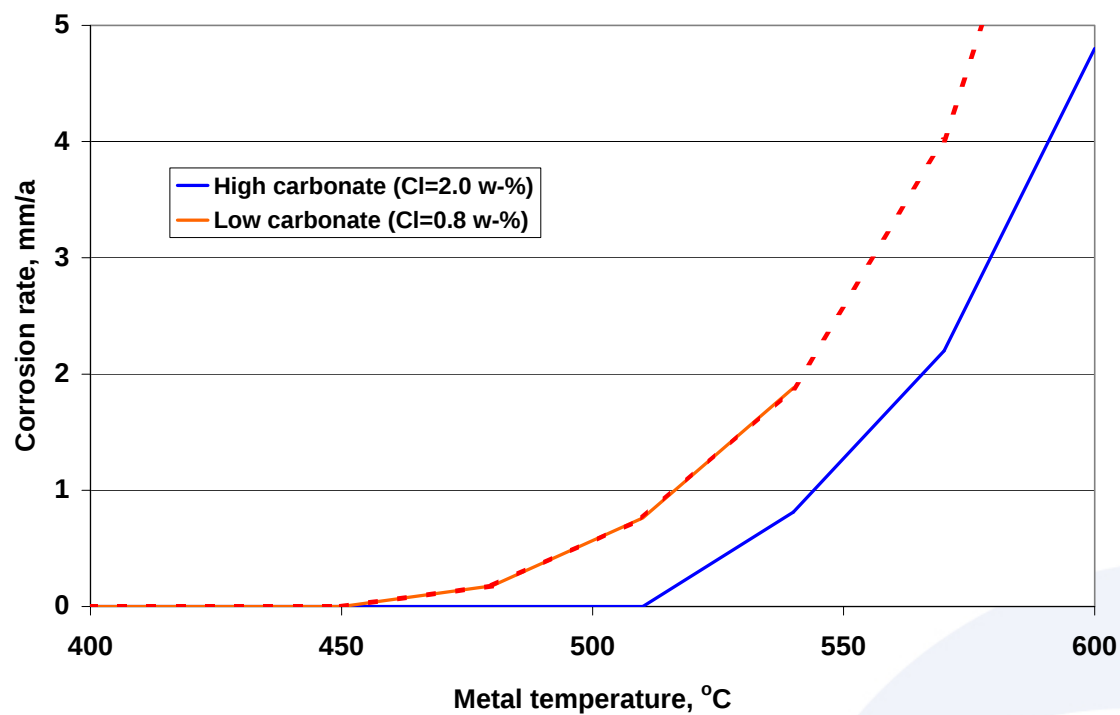
- Mikä on **optimi** materiaalivalinta uusille tulistimille
- Mikä on **optimi** materiaalivalinta uusille tulipesille
- Miten kontrolloidaan kloorikorroosiota
- Miten kontrolloidaan alkaalikorroosiota (T0-korroosio)

- Kuinka mustalipeä vaikuttaa uusien kattiloiden korroosioon
 - mustalipeän kuiva-aine
 - hajukaasujen poltto (lisärikki)
 - sulfiditeetin nosto
 - mustalipeän kloori
 - mustalipeän kalium

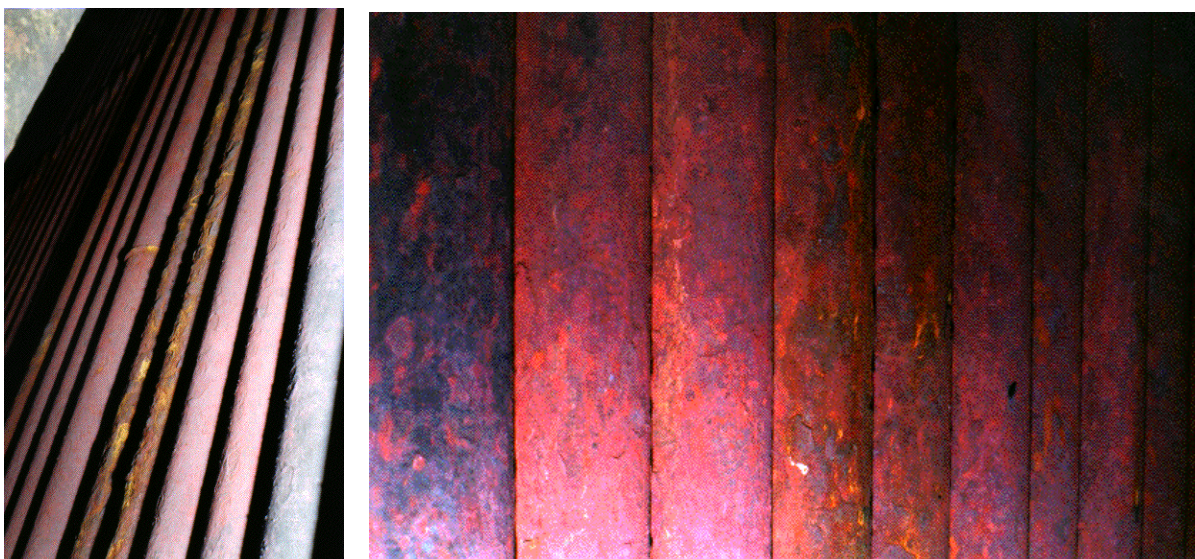
Tulistinten käyttöpiste on muuttunut

- Ei palamatonta (CO, hiili)
- Korkea karbonaattipitoisuus
- Vähän reaktiivisia rikkiyhdisteitä (TRS)
- Kalium pitoisuudet ovat nousseet
- Klooripitoisuudet ovat laskeneet
- Savukaasun lämpötila on noussut
- Tulistimien materiaalilämpötila on noussut
- EN tuo täysin uudet materiaalit tulistimiin

T22 kloorikorroosio



Kuvia kloorikorroosiosta

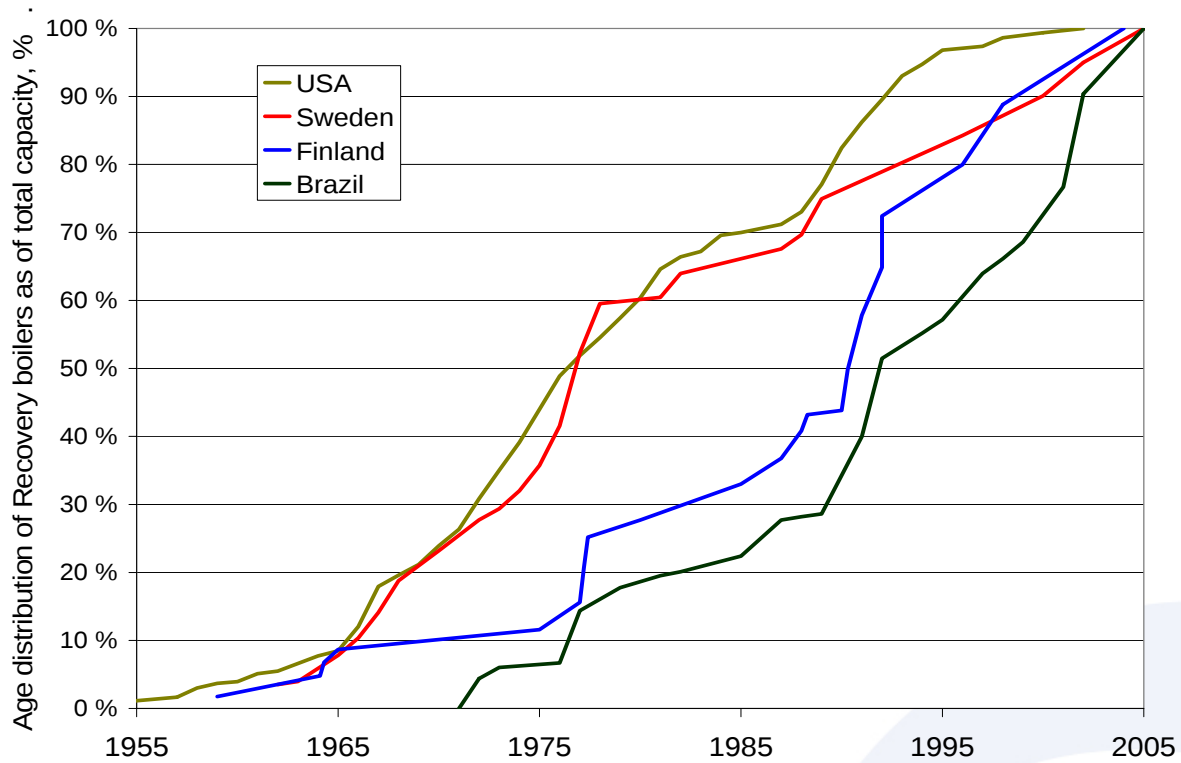




Soodakattilalla on vain rajallinen käyttöikä

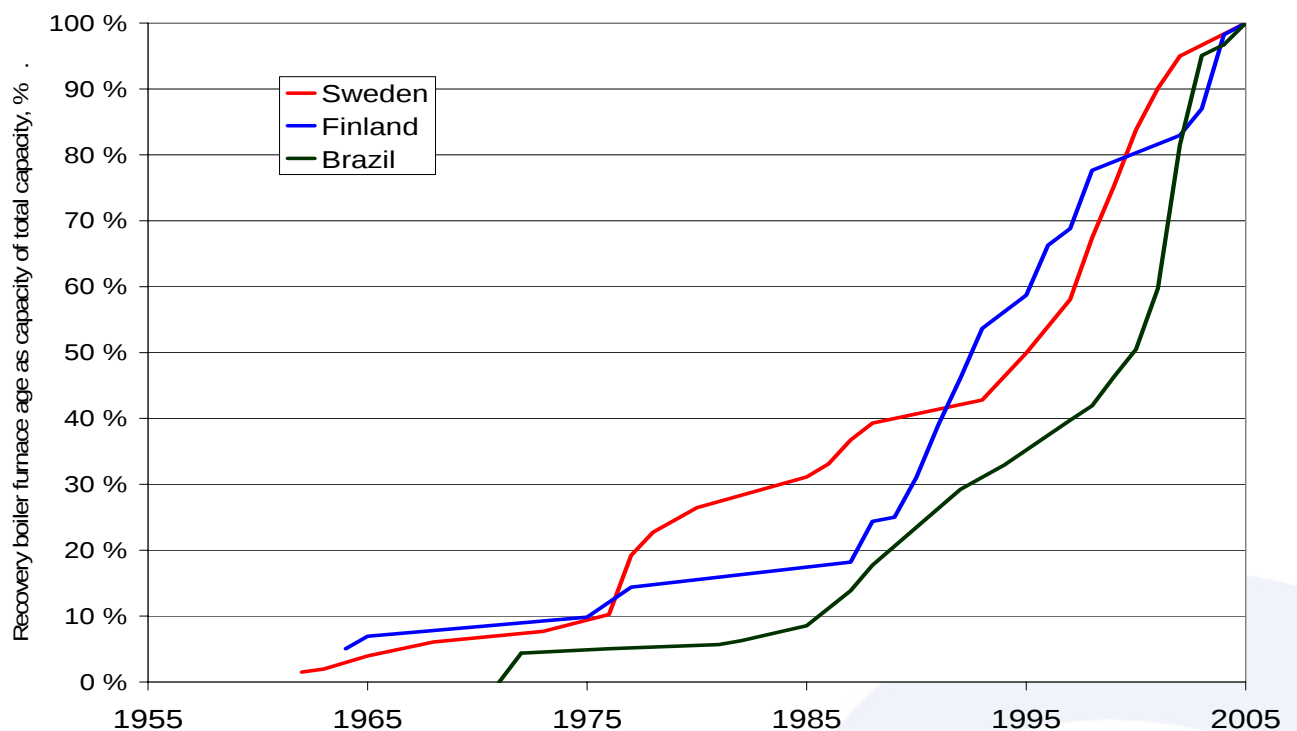
- Uusi kattila on ostettava 30 – 40 vuoden jälkeen
- Uusi tulipesä tarvitaan 20 – 30 vuoden jälkeen

Soodakattiloiden ikäjakaumia



Age distribution is based on recovery boiler startup year

Tulipesien ikäjakaumia



- On järkevää miettiä tulevaisuutta

KOKEMUKSIA JAPANISTA

HANNU HÄNNINEN, TKK

SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA

Japanin matkakertomus

Hannu Hänninen, TKK
Eero Tiitinen, Jaakko Pöyry
Toshi Tanaka, Tekes
Timo Kiesi, TKK



Espoo, joulukuu 2002

Esipuhe

Soodakattila tulevaisuudessa -esiselvityksen yhteydessä toteutettiin viikon kestävä vierailumatka Japaniin 25 -30. elokuuta 2002, jonka järjesti Tekesin teollisuussihteeri Toshi Tanaka ja vierailuihin hänen lisäksi osallistuivat Hannu Hänninen TKK:sta ja Eero Tiitinen Jaakko Pöyry yhtiöstä. Tämä raportti on yksityiskohtainen matkakertomus tehdyistä vierailuista. Vierailut tehtiin kummallekin soodakattilanvalmistajalle (Mitsubishi Heavy Industries (MHI) ja Kawasaki Heavy Industries (KHI)), materiaalinvalmistajalle (Sumitomo Metals) ja kahdelle paperitehtaalle, Nippon Paper, Iwakuni (KHI:n soodakattila) ja Daio Paper, Iyomishima (MHI:n soodakattila). Timo Kiesi on osallistunut matkan aikana saadun aineiston ja matkan jälkeen saadun materiaalin ja metallinäytteiden analysointiin.



Ryhmä Daio Paperin soodakattilan katolla.

1 Johdanto

Tulevaisuudessa odotettavissa oleva energian ja erityisesti sähkön hinnan nousu on synnyttänyt visioita siitä, että sellutehtaan sähköntuotantoa voitaisiin nostaa vastapainevoiman rakennusastetta nostamalla. Soodakattilalla tämä merkitsisi mm. kattilapaineen ja höyryn lämpötilan nostamista syöttöveden ja polttoilman lämpötilan noston lisäksi. Tällöin saadaan enemmän ja korkeampi paineista ja – lämpötilaista höyryä kiertämään höyryturbiinin läpi, jolloin sähköntuotanto nousee.

Soodakattilan tärkein tehtävä on kuitenkin aina mahdollistaa sellun tuotanto polttamalla keitossa liuennut puuaines ja regeneroimalla keitossa käytetyt kalliit kemikaalit. Siksi vastapainevoiman rakennusasteen nostoon tähtääviä toimenpiteitä ei voi eikä saa tehdä soodakattilan käyttövarmuuden kustannuksella.

Soodakattilan käyttöpaineen ja – lämpötilan nostaminen vaikuttaa kattilassa vallitsevaan ympäristöön. Soodakattilahan eroaa muista voimakattiloista siten, että sen kaksois-toimintaroolista johtuen korroosioympäristö ja korroosio-ongelmat ovat erilaiset. Korotetuissa lämpötiloissa esiintyvät korroosioilmiöt ovat rajoittaneet soodakattilan käyttölämpötilaa.

Tulevaisuuden soodakattilan vertailukohdaksi voidaan ottaa nykyiset japanilaiset soodakattilat. Japanissa energian hinta on ollut korkea ja tämä on vaikuttanut myös soodakattiloiden tekniikkaan. Japanilaiset soodakattilavalmistajat ovat tarjonneet ja valmistaneet korkeassa paineessa ja lämpötilassa toimivia soodakattiloita jo 1980-luvulta alkaen. Japanilaiset ns. ”high-efficiency” soodakattilat poikkeavat eurooppalaisista ja amerikkalaisista soodakattiloista siinä, että ne on alun perin suunniteltu siten, että tehtaan sähköntuotanto maksimoidaan. Osassa kattiloita tehdään sähköntuotanto turvataan suunnitelmallisella lisäöljyn poltolla sähkön hinnan vaihteluista riippuen.

Tässä matkakertomuksessa esitellään ensin tulevaisuuden korkean käyttöpaineen ja –lämpötilan soodakattiloiden suunnitteluun liittyviä näkökohtia ja niihin liittyviä materiaalikysymyksiä. Tiedot perustuvat pääosin japanilaisten soodakattiloiden materiaaaliratkaisuihin, joista saatiin tietoa tehtyjen vierailujen yhteydessä ja matkan jälkeen tulleiden kirjallisen aineiston ja materiaalinäytteiden perusteella. Tämän jälkeen esitetään erikseen kussakin vierailukohteessa saatu tieto ja vastaukset tehtyihin kysymyksiin.

Japanissa soodakattiloita on valmistanut Mitsubishi Heavy Industries Ltd (MHI), Kawasaki Heavy Industries Ltd (KHI) ja Babcock-Hitachi. Nykyisin enää MHI ja KHI toimittavat uusia soodakattiloita ja Babcock-Hitachi osallistuu vain olemassa olevien soodakattiloiden korjauksiin ja kunnossapitoon. Molempien valmistajien soodakattilat ovat korkeapaineisia kattiloita. Japanilaiset soodakattilanvalmistajat ovat siirtyneet kilpailemaan myös Aasian ulkopuolelle, erityisesti Etelä-Amerikan markkinoille. [Tran ja Arakawa, 2001]

2 Yhteenveto

Tässä matkakertomuksessa on tehty yhteenveto tulevaisuuden soodakattiloiden materiaalinvalinnan perusteista sekä esitetty Japanissa käytössä olevia korkeapainekattiloiden ratkaisuja. Japani on tällä hetkellä korkean hyötysuhteen soodakattiloiden edelläkävijämaa. Tämä johtuu pitkälti maan korkeasta energian hinnasta, joka on johtanut siihen, että metsäyhtiöt ovat halunneet saada soodakattiloistaan mahdollisimman suuren tehon.

Vastapainevoiman rakennusasteen nostaminen vaikuttaa soodakattiloissa mm. siten, että käyttöpain ja -lämpötila nousevat. Tämä vaikuttaa soodakattilan korroosioympäristöön, joka tulee aggressiivisemmaksi. Suurimmat vaikutukset tällä on tulipesän alaosan sekä tulistimien materiaalinvalintaan. Etenkin tulistimissa toimitaan lämpötiloissa, jotka ovat lähellä olemassa olevien materiaalien maksimiarvoja.

Japanilaiset soodakattilanvalmistajat käyttävät muusta maailmasta poikkeavia materiaaliratkaisuja. Etenkin Mitsubishi Heavy Industriesin käyttämä ferriittinen ruostumaton 25 % Cr-hitsauspinnoite poikkeaa muiden valmistajien ratkaisusta oleellisesti. Japanilaisten soodakattilan valmistajien materiaaliratkaisut perustuvat kiinteään yhteistyöhön materiaalinvalmistajien kanssa sekä voimakkaaseen panostukseen soodakattilatutkimukseen. Materiaaliratkaisut on tehty laajojen tutkimusohjelmien perusteella, joissa on perusteellisesti selvitetty soodakattilan käyttöolosuhteet ja testattu niissä olemassa olevat mahdolliset materiaalit ja tulosten pohjalta on kehitetty uusia paremmin kestäviä seoksia.

UUDET SOODAKATTILAMATERIAALIT

PEKKA POHJANNE, VTT



Uudet soodakattilamateriaalit

Pekka Pohjanne

SoTu II Seminaari
MS Mariella 1.11.2006



Tausta ja toteutus

- **Tehty SoTu II - Soodakattila tulevaisuudessa –tutkimusprojektin ensimmäisestä vaiheesta.**
 - ✓ Tavoitteena tehdä ehdotukset projektin koemateriaaleiksi
 - ✓ Hannu Hänninen, Timo Kiesi, Pekka Pohjanne
- **Kartoitettu ja analysoitu soodakattilan olemassa olevia materiaalivaihtoehtoja sekä tutkittu materiaalivalmistajien ehdottamia uusia materiaaliratkaisuja**
 - ✓ Jaotteluna soodakattilan pohja, tulipesän seinät, sula- sekä ilma-aukot ja tulistimet
 - ✓ Yhteenveto kyseisissä kohteissa nykyisin käytettävistä materiaaliratkaisuista.
 - Koemukset, vaurioitumismekanismit ja niihin vaikuttavat tekijät
 - ✓ Uudet materiaalivaihtoehdot (Sandvik AB, Welding Service Inc., Sumitomo, Nippon Steel, Mitsubishi Heavy Industries)
 - Peilaus vauriomekanismeihin
 - Miksi etua, mitä haittoja?



Tausta ja toteutus - 2

- **Arvoanalyysin pohjalta tehtiin ehdotus SoTu II -projektin koemateriaaleiksi**

- Lopullisen valinna teki SoTu II johtoryhmä
- Raportti löytyy yhdistyksen kotisivuilta: 2/2005, Suomen Soodakattilayhdistys ry, Selvitys: SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA - materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti (16A0913-E066) 14.1.2005

- **Tätä ennen mm. Soodakattila tulevaisuudessa - esiselvitys 2002**

- ✓ Kaliumin ja kloorin käyttäytyminen soodakattilassa; Esa Vakkilainen
 - ✓ Japanin matkakertomus; Hannu Hänninen, Eero Tiitinen, Toshi Tanaka, Timo Kiesi
 - ✓ Soodakattilan korroosioriskit korkeilla höyryarvoilla – esiselvitys korroosiomekanismeista ja tutkimustarpeista; Mikko Hupa, Rainer Backman
 - ✓ Rakennusasteen noston vaikutukset materiaalin valintaan - materiaalitutkimus, Pekka Pohjanne, Hannu Hänninen, Timo Kiesi
- Raportti löytyy yhdistyksen kotisivuilta: 10/2002, Suomen Soodakattilayhdistys ry, Soodakattila tulevaisuudessa - esiselvitysraportit, Joulukuu 2002 (16A0913-E0043)

Tulipesä - pohja

Pohjan lämpökuormitus nousee:

- Käyttöpaineen nosto tulee nostamaan pohjaputkien lämpötilaa nykyisestä tasosta noin 50°C.
- Tulipesän lämpötilaa kohottaa myös jatkuva pyrkimys nostaa poltettavan mustalipeän kuivaainepitoisuutta.
 - ✓ Vaikuttaa myös seinien lämpökuormaan

Vauriomekanismit:

- Suolasulien aiheuttama korroosio
- Terminen väsyminen
- Käytönaikainen jännityskorroosio
- Jännityskorroosio kattilan alas- ja ylösajossa

Tulipesä - pohja

Taulukko 1. Seosaineiden vaikutus korroosionkestävyyteen pelkistävissä polysulfidisuolissa (Mäkipää ym. 1996, Mäkipää & Backman 1998 ja Mäkipää ym. 2001, Sandvik 2004a).

Seosaine	Vaikutus
Kromi	+ Parantaa kestävyyttä
Niobi	+ Parantaa kestävyyttä
Molybdeeni	+ Parantaa kestävyyttä
Titaani	+ Parantaa kestävyyttä
Koboltti	+ Parantaa kestävyyttä
Rauta	- Heikentää kestävyyttä

Taulukko 4. Seosaineiden vaikutus termisen väsymisen ominaisuuksiin (ASM 2002, Mitsubishi 2002)

Seosaine	Vaikutus TF-ominaisuuksiin
Ni	+ korkea Ni-pitoisuus pienentää lämpölaajenemiskerrointa - korkea Ni-pitoisuus laskee lämmönjohtavuutta
Fe	+ korkea Fe-pitoisuus lisää lämmönjohtavuutta
Cr	+ korkea Cr-pitoisuus pienentää lämpölaajenemiskerrointa - korkea Cr-pitoisuus laskee lämmönjohtavuutta

Tulipesä - pohja

Taulukko 2. Seosaineiden vaikutus korroosionkestävyyteen alkalisissa sulfidiliuoksissa (Adouard ym. 1989, Honda ym. 1991, Rondeli ym. 1997).

Seosaine	Vaikutus
Kromi	+ Parantaa sekä korroosion että jännityskorroosion kestävyyttä.
Nikkeli	+ Parantaa jännityskorroosionkestävyyttä korkeilla pitoisuuksilla (Ni > 30 %). - Puhtaalla nikkelillä on alkalisissa sulfidiympäristöissä huono korroosionkestävyys.
Molybdeeni	- Heikentää korroosionkestävyyttä väkevissä lipeäliuoksissa matalilla kloridipitoisuuksilla. + Parantaa korroosionkestävyyttä väkevissä lipeäliuoksissa korkeilla kloridipitoisuuksilla.

Tulipesä - seinät ja aukot

Sulfidoituminen:

- Korkeampi kuivaaine, parempi sekoitus ja korkeampi tulipesän alaosan lämpötila
 - Lämpökuorman kasvu ja vesihöyrypitoisuuden pieneneminen.
 - + Rikkiä vapautuu vähemmän, sekoituksen parantuminen nopeuttaa pelkistyneiden rikkiyhdisteiden hapettumista rikin oksideiksi

Taulukko 8. Seosaineiden vaikutus sulfidoitumiskestävyyteen (Mäkipää ym. 2001, Krupp VDM 2000)

Seosaine	Vaikutus sulfidoitumiskestävyyteen
Kromi	+ Parantaa kestävyyttä estämällä rikin diffuusiota.
Pii	+ Parantaa kestävyyttä estämällä rikin diffuusiota.
Alumiini	+ Parantaa kestävyyttä estämällä rikin diffuusiota.
Koboltti	+ Parantaa kestävyyttä suurina pitoisuuksina estämällä rikin diffuusiota.
Mangaani	+ Parantaa kestävyyttä muodostamalla pysyviä rikkiyhdisteitä ja estää rikin ja nikkelin sekä kromin välisiä reaktiota.
Yttrium	+ Parantaa kestävyyttä muodostamalla pysyviä rikkiyhdisteitä ja estää rikin ja nikkelin sekä kromin välisiä reaktiota.
Cerium	+ Parantaa kestävyyttä muodostamalla pysyviä rikkiyhdisteitä ja estää rikin ja nikkelin sekä kromin välisiä reaktiota.
Molybdeeni	+ Parantaa kestävyyttä.
Niobi	+ Parantaa kestävyyttä.
Nikkeli	- Heikentää kestävyyttä.
Rauta	- Heikentää kestävyyttä.

SoTu II Seminaari 1.11.2006



Tulipesä - seinät ja aukot

Terminen väsyminen:

- Pääasiassa ilma-aukoissa
 - ✓ Primääriaukoissa enemmän kuin sekundääriaukoissa
- Syyksi epäilty ilmavirtauksen vaihteluita, keon palamisessa syntyvää säteilylämpöä sekä seinille päätyneen suolasulan virtausta ja palamista
- + Pinnoitteen lämpölaajenemiskerroin on mahdollisimman lähellä hiiliterästä.
- + Suuri lämmönsiirtokerroin



Tulipesän materiaaliratkaisuja - 1

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Hiiliteräs			
SA210-A1, St45.8 III			- Käytössä edelleen pohjan keskiosissa: Suomi ja USA ei tapitusta, Ruotsissa tapitus, Japanissa tapitettu (+PCO massa) - Seinien yläosien materiaali
Austeniittiset ruostumattomat teräkset			
AISI 304L	3R12 TP304	Sandvik Sumitomo	- Yleisimmin käytössä oleva tulipesän materiaali
AISI 310	3RE28 TP310S	Sandvik Sumitomo	- Käytössä jätteenpolttokattiloissa. - Kawasakin käyttämä tulipesän materiaaliratkaisu. Korvannut 304L materiaalin 10 vuotta sitten. - Kompound-raja ylimpien ilma-aukkojen tasalla.
AISI 309	Unifuse 309	WSI	- Pohja, seinät, kompound-hiiliteräslitokset - Sula- ja ilma-aukot - Käytetty 16 vuotta

Tulipesän materiaaliratkaisuja - 2

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Ferriittiset ruostumattomat teräkset			
18 %Cr-hitsauspinnoite		Mitsubishi	- Mitsubishin käyttämä ratkaisu. Käytetty yli 30 vuotta
25 %Cr-hitsauspinnoite		Mitsubishi	- Mitsubishin käyttämä ratkaisu. Korvannut 18 %Cr materiaalin. Käytetty yli 5 vuotta
Nikkeliseokset			
Alloy 825	Sanicro 38	Sandvik	- Käytetään 304L materiaalin sijasta tulipesän pohjalla ja seinien alaosissa sekä aukoissa - 10 vuotta ilman ongelmia
	HR11N	Sumitomo	- Sumitomon vastine Sanicro 38:lle
	Unifuse 825	Welding Services Inc.	- Hitsauspinnoite
Alloy 625	Sanicro 63	Sandvik	- Ensimmäiset kokeilut sula-aukoissa - Koepaneeja pohjissa - Ilma-aukot
	Sanicro 65	Sandvik	- Koepaneeja pohjissa, kokeiluja sula-aukoissa
	Super 625	Sumitomo	- Kawasaki miettii käyttöä pohjassa ja aivan seinien alaosissa.
	Unifuse 625	Welding Services Inc.	- Ensimmäiset kokeilut sula-aukoissa ja -ränneissä - Koepaneeja pohjissa - Primääri-ilma-aukot

Kompoundmateriaalivaihtoehtoja tulevaisuuden soodakattilan pohjaan ja seiniin

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat
Austeniittiset ruostumattomat teräkset		
AISI 304L	3R12 TP304	Sandvik Sumitomo
AISI 309	3RE18 Unifuse 309	Sandvik WSI (hitsauspinnoite)
AISI 310	3RE28 TP310S	Sandvik Sumitomo
Nikkeliseokset		
UNS N08028	Sanicro 28	Sandvik
Alloy 825	Sanicro 38	Sandvik
	HR11N	Sumitomo
	Unifuse 825	WSI (hitsauspinnoite)
Alloy 625	Sanicro 36Mo	Sandvik
	Sanicro 63	Sandvik
	Sanicro 65	Sandvik
	Super 625	Sumitomo
	Unifuse 625	WSI (hitsauspinnoite)
Alloy 690	Sanicro 69	Sandvik
	Unifuse 52	WSI (hitsauspinnoite)
Ferriittiset ruostumattomat teräkset		
18 %Cr		Mitsubishi (hitsauspinnoite)
25 %Cr		Mitsubishi (hitsauspinnoite)
AISI 446	4C54	Sandvik

Tulistin

- Arvioitu, että tulevaisuuden soodakattilan höyrynlämpötilan yläraja on 550 °C
 - ✓ Tulistimien materiaalilämpötilat nousevat tasolle 580...600°C
- Tulistinmateriaalien korroosionkestävyyttä pidetään rakennusasteen noston pullonkaulana.
 - ✓ Kriittisenä tekijänä suolasulien esiintyminen, joka on riippuvainen mm.
 - o Lämpötilasta, materiaalista ja suolan koostumuksesta
 - o Kalium laskee voimakkaasti sulamispistettä
 - o Kloori aiheuttaa nopean korroosion.
 - ✓ Ratkaisevaa suolasulien First Melting Point, eli ensimmäinen sulamispiste.
- Haasteita mustalipeän kloori ja kaliumpitoisuuksien hallinnalle sekä niiden poistomenetelmien kehitykselle.

Tulistimien materiaalinvalinta

- Kompoundputkien sisäosan materiaali valitaan maksimikäyttölämpötilan ja virumiskestävyyden perusteella.
 - + Hiiliteräksen etuna jännityskorroosio-ominaisuuksien tunnettuus
- Pinnoite valitaan korroosionkestävyyden perusteella, koska siinä ei viruminen näyttele merkittävää osaa.
 - ✓ Nyt yleensä AISI 310 tai Sanicro 28

Seosaine	Vaikutus korroosionkestävyyteen
Kromi	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Mangaani	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Molybdeeni	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Niobi	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Koboltti	+ Parantaa korroosionkestävyyttä
Typpi	+Parantaa pieninä määrinä raerajakorroosion kesto.
Nikkeli	+ Parantaa kestävyttä kloorikorroosiota vastaan - Heikentää sulfidoitumisen kestävyttä
Hiili	- Heikentää korroosionkestävyyttä
Rauta	- Heikentää korroosionkestävyyttä
Pii	- Heikentää korroosionkestävyyttä

Tulistimien materiaalityypit - 1

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Kompound-materiaalit			
Austeniittiset ruostumattomat teräkset			
AISI 310	3RE28	Sandvik	Sandvikin compound-versio AISI 310.
	Unifuse 310	WSI	Hitsauspinnoite.
Nikkeliseokset			
UNS N08028	Sanicro 28	Sandvik	Käytössä tulistimissa.
Alloy 825	Unifuse 825	WSI	Ei soodakattiloissa.
Alloy 625	Unifuse 625	WSI	Ei soodakattiloissa.

Tulistimien materiaaliratkaisuja - 2

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Monotuubit			
Austeniittiset ruostumattomat teräkset			
1.4982	Esshete 1250	Sandvik	Yleinen tulistinnmateriaali hiilikattiloissa.
AISI 310	Sandvik 7RE10	Sandvik	Sandvikin AISI 310 monotuubi versio.
AISI 321	Sandvik 6R35 Nippon Steel AISI 321	Sandvik Nippon Steel	Käytössä tulistimissa.
AISI 347	Sandvik 8R40	Sandvik	Monotuubi.
AISI 309	Sumitomo HR2M SUS 309	Sumitomo Nippon Steel	Käytössä tulistimissa (510-525 °C).
TP310HCbN	HR3C	Sumitomo	Käyttökokeissa (510-525 °C).
TP316		Sumitomo	Käytössä tulistimissa (alle 480 °C).
Nikkeliseokset			
Alloy 825	HR11N	Sumitomo	Käyttökokeet tehty tulistimissa (525-540 °C).
Incoloy 800H		Sandvik	Käytössä Pohjois-Amerikassa.

Materiaalivaihtoehtoja tulevaisuuden soodakattilan tulistimiin - 1

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Kompound-materiaalit			
Austeniittiset ruostumattomat teräkset			
AISI 309	8RE18	Sandvik	-
AISI 310	3RE28	Sandvik	-
	Unifuse 310	WSI	Hitsauspinnoite
	HR3C	Sumitomo	Käyttökokeissa (510-525 °C).
Nikkeliseokset			
UNS N08028	Sanicro 28	Sandvik	Käytössä tulistimissa Korkean Cl-pitoisuuden kattilat. Parempi kuin AISI 310
Alloy 825	Sanicro 38	Sandvik	-
	Unifuse 825	WSI	Hitsauspinnoite.
	HR11N	Sumitomo	Käyttökokeet tehty tulistimissa (525-540 °C)
	Sanicro 36Mo	Sandvik	Sandvikin uusi tulistinnmateriaali
Alloy 625	Sanicro 63	Sandvik	Käytetään jätteenpolttokattiloissa
	Sanicro 65	Sandvik	-
	Super 625	Sumitomo	-
	Unifuse 625	WSI	Hitsauspinnoite
Alloy 52	Unifuse 52	WSI	Hitsauspinnoite

Materiaalivaihtoehtoja tulevaisuuden soodakattilan tulistimiin - 2

Materiaalityyppi	Kauppanimi	Toimittajat	Kommentit
Monotuubit			
Austeniittiset ruostumattomat teräkset			
	MN25R	Nippon Steel	Korkean lämpötilan soodakattiloiden tulistimet 25Cr-14Ni, matala C, matala Si
AISI 310	3RE28	Sandvik	Käyttökokeissa (510-525 °C).
	HR3C	Sumitomo	
AISI 309	YUS 170	Nippon Steel	25Cr-14Ni
	HR2M	Sumitomo	Käytössä tulistimissa (510-525 °C)
Nikkeliseokset			
	Sanicro 28	Sandvik	Korkean Cl-pitoisuuden kattilat. Parempi kuin AISI 310
	Sanicro 25	Sandvik	Sandvikin uusi tulistinmateriaali
	Sanicro 80	Sandvik	Sandvikin uusi tulistinmateriaali
Alloy 825	HR11N	Sumitomo	Käyttökokeet tehty tulistimissa (525-540 °C)
Alloy 690	Sanicro 69	Sandvik	Käytössä ydinvoimalaitoksissa

Materiaalien arvoanalyysit - tulipesä

Materiaalityyppi	Tuotenimi	SCC	Suolasu- korroosio	Sulfidoi- tuminen	Terminen väsyminen	Hinta ja saatavuus	Valmistus- ominaisuudet
Austeniittiset							
AISI 304L	Sandvik 3R12	0	0	0	0	5	5
	Sumitomo TP304	0	0	0	0	4	5
AISI 310	Sandvik 3RE28	2	1	1	0	4	5
	Sumitomo TP310S	2	1	1	0	3	5
	WSI Unifuse 310	2	1	1	0	2	4
AISI 309	WSI Unifuse 309	1	1	1	0	2	4
Ferriittiset							
	MHI 18 %Cr -pinnoite	4	4	5	5	0	2
	MHI 25 %Cr -pinnoite	5	4	5	5	0	2
AISI 446	Sandvik 4C54	5	4	5	5	1	2
Nikkeliseokset							
UNS N08028	Sandvik Sanicro 28	3	3	2	3	3	4
Alloy 825	Sandvik Sanicro 38	4	3	2	4	4	4
	Sumitomo HR11N	4	3	2	4	3	4
	WSI Unifuse 825	4	3	2	3	2	2
Alloy 625	Sandvik Sanicro 63	5	5	4	4	3	3
	Sumitomo Super 625	5	5	3	5	2	4
	WSI Unifuse 625	5	4	4	4	1	2
Mod. Alloy 625	Sandvik Sanicro 65	5	5	3	5	3	4
	Sandvik Sanicro 36Mo	4	4	3	4	2	4
Alloy 690	Sandvik Sanicro 69	4	4	2	4	1	4
	WSI Unifuse 52	4	4	2	3	1	2

0 huonoin, 5 paras (erinomainen)



Materiaalien arvoanalyysit - tulistin

Materiaalityyppi	Tuotenimi	Höyrypuolen SCC	Suolasula- korroosio	Väsyminen	Hinta ja saatavuus	Valmistusomi- naisuudet	Eroosio- korroosio
Kompound-materiaalit							
Austenittiset							
AISI 310	Sandvik 3RE28	5	1	4	2	4	3
	Sumitomo TP310S	5	1	4	2	4	3
	WSI Unifuse 310	5	1	3	2	2	3
AISI 309	Sandvik 3RE18	5	0	4	3	4	2
	WSI Unifuse 309	5	0	3	2	2	2
Nikkeliseokset							
UNS N08028	Sandvik Sanicro 28	5	3	4	2	4	2
	Sandvik Sanicro 29	5	4	4	2	3	3
Alloy 825	Sandvik Sanicro 38	5	3	4	3	4	3
	Sumitomo HR11N	5	3	4	2	4	3
	WSI Unifuse 825	5	3	3	2	2	3
Alloy 625	Sandvik Sanicro 63	5	5	5	1	3	5
	WSI Unifuse 625 – hitsauspinnoite	5	5	4	1	2	5
	Sumitomo Super 625	5	4	4	1	4	4
Mod. Alloy 625	Sandvik Sanicro 36Mo	5	4	4	1	3	3
	Sandvik Sanicro 65	5	4	4	1	4	4
Alloy 690	Sandvik Sanicro 69	5	3	4	1	4	3
	WSI Unifuse 52	5	3	3	1	2	3

0 huonoin, 5 paras (erinomainen)

Ehdotus tulistimen koemateriaaleiksi (Materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti, 2005)

Materiaalityyppi	Vaihtoehtoiset materiaalit (kauppanimi)	Ehdotettu materiaali / toimittaja	Kommentit
Tulistin			
ASTM S21500 monotuubi	- Esshete 1250	Esshete 1250 Sterling Tube (Sandvik)	- Yleinen materiaali hiilikattiloissa. - Halpa. - Korkean lämpötilan korroosion kestävyys samaa luokkaa kuin AISI 316H teräksellä. - Korkeampi lujuus korotetuissa lämpötiloissa kuin AISI 316H teräksellä. - Höyrynpuolen ominaisuudet vastaavat kuin AISI 347H teräksellä.
AISI 347 monotuubi	- Sandvik 3R40	Sandvik 3R40	- Nykyisin käytössä oleva alakäyrien materiaali.
UNS N08028 kompound	- Sanicro 28	Sanicro 28	- AISI 310 korvaaja korkean Cl-pitoisuuden kattiloihin.
Alloy 825 monotuubi	- Sanicro 38 - Sumitomo HR11N	Sumitomo HR11N	- Japanilaisten valinta korkeanhyötysuhteen kattiloihin. Käyttökokeet tehty.
Alloy 625 kompound	- Sanicro 63	Sanicro 63	- Kestävyydeltään paras vaihtoehto.
	- Sanicro 65		- Niobi-seostettu.
	- Sumitomo Super 625		- Saatavuus parempi kuin Sumitomo Super 625:n.
UNS N06690 monotuubi	- Sanicro 36Mo	Sanicro 36Mo kompound	- Enemmän seostettu kuin Sanicro 28/38.
			- "Köyhänmiehen Alloy 625".
	- Sanicro 69	Sanicro 69	- Ydinvoimalaitosten höyrystinputkimateriaali. - Voidaan valmistaa myös kompound-putkena. - Hyvä vesi-/höyrypuolen korroosionkestävyys mahdollistaa monotuubien käytön. - Vähän rautaa, ei Mo ja Nb.

Yhteenveto

- Ehdotus pohja- ja seinämateriaaleiksi (kompound): AISI 304L (ref.), Sanicro 28, Sanicro 38, Sanicro 65, ferriittinen ruostumaton teräs Sandvik 4C54, Sanicro 36Mo ja Sanicro 69.

➤ Johtoryhmä valitsi pohjamateriaaleiksi valittiin 304L, Sanicro 4C54, Sanicro 38, Sanicro 65, ja Sanicro 36Mo.

- Ehdotus tulistinmateriaaleiksi: Esshete 1250 (mono), AISI 347 (mono, ref.), Sanicro 28 (kompound), HR11N (mono), Sanicro 36Mo (kompound), Sanicro 63 (kompound) ja Sanicro 69 (mono).

➤ Johtoryhmä valitsi tulistinmateriaaleiksi: 10CrMo9-10(T24), T91, Sanicro 28, HR11N, Esshete 1250 ja Sanicro 63.

SoTu II tulipesän materiaalitutkimuksia

Materiaalityyppi	Tuotenimi	SCC	Suolasula- korroosio	Sulfidoi- tuminen	Terminen väsyminen	Hinta ja saatavuus	Valmistus- ominaisuudet

Sotu II

- Uusien materiaalien sulfidoituminen - VTT
- Tulipesämateriaalien kenttätutkimus - Boildec
- Vesihöyrykierron kemikaalit - VTT
- Nikkeliseosten jännityskorroosio - VTT

SoTu III ???

- Kylmämuokkauksen ja jäännösjännitysten merkitys jännityskorroosion ja termisen väsymisen kestävyYTEEN
- Lämpökäsittelyjen ja käyttöolosuhteissa tapahtuvan vanhenemisen vaikutukset mekaanisiin ominaisuuksiin ja korroosionkestävyyTEEN
- Vesihöyrykierron kemikaalit ja korroosio

SoTu II tulistimien materiaalitutkimuksia

Materiaalityyppi	Tuotenimi	Höyrypuolen SCC	Suolasula- korroosio	Väsyminen	Hinta ja saatavuus	Valmistusmi- naisuudet	Eroosio- korroosio

Sotu II

- Tulistinmateriaalien korroosiokokeet korkeilla höyryarvoilla - Åbo Akademi
- Tulistinmateriaalien kenttätutkimukset - Åbo Akademi

SoTu III ???

- Valmistus & käyttöolosuhteissa tapahtuva vanheneminen

TULIPESÄMATERIAALIEN KORROOSIOKOEET

SANNI YLI-OLLI, VTT

II – Tulipesämateriaalien korroosiokokeet

Sanni Yli-Olli, Pekka Pohjanne, Liisa Heikinheimo
VTT Materiaalit ja rakentaminen, PL 1000, 02044 VTT,
etunimi.sukunimi@vtt.fi, 020 722 111

Tutkimuksen tavoitteena on selvittää uusien soodakattilamateriaalien sulfidoitumiskestävyys tulevaisuuden soodakattilaa mukailevissa pelkistävässä olosuhteissa. Soodakattila tulevaisuudessa projektin johtoryhmä valitsi koemateriaaleiksi 304L, Sanicro 38, Sanicro 36Mo, Sanicro 65, 4C54 ja HR11N. Kokeet suoritettiin neljällä eri rikkivetypitoisuudella, ja vesihöyryllä sekä ilman. Kokeissa huomattiin 15 % vesihöyrypitoisuuden toimivan suojaavasti sulfidoitumista vastaan. Ilman vesihöyryä sulfidoituminen alkoi jo matalilla rikkivetypitoisuuksilla ja kiihtyi pitoisuuden kasvaessa. Koemateriaaleista parhaiten sulfidoitumista kesti 304L sekä Sanicro 36Mo. Sanicro 38 ja HR11N pärjäsivät selvästi muita huonommin. Tuloksista pystytään päättelemään ettei nikkeliseostuksella ole vaikutusta materiaalin sulfidoitumisen kestävyYTEEN, mutta molybdeeni- ja mangaaniseostuksella pystytään luultavasti parantamaan materiaalin sulfidoitumiskestävyyttä.

Mustalipeäkokeiden tavoitteena oli selvittää aiheuttaako mustalipeän kuiviin hehkutus jännityskorroosiosäröjä soodakattilan uusiin materiaaleihin, kokeet suoritettiin ilman jännitystä sekä jännityksen alaisena. Mustalipeä kuponkikokeissa huomattiin kaikkien materiaalien normaalitilassa kestävä kuivaksi hehkutuksen, mutta mahdolliset materiaali- virheet (esim. suotaumat) nopeuttavat korroosion ydintymistä. Kaikki materiaalit, lukuun ottamatta ferriittistä 4C54:ä, kestivät hyvin jännityskorroosiokokeet mustalipeässä. Teräksessä 4C45 havaittiin ferriittisille ruostumattomille teräksille tyypillinen 475°C-haurauden aiheuttama murtuma. 475°C-haurauden takia ferriittisiä ruostumattomia teräksiä ei suositella käytettäväksi 400-550°C lämpötiloissa edes lyhytaikaisesti.

Tutkimukseen liitettiin myös kaksi tulipesäsondikoetta tavoitteena verrata tuloksia laboratoriokeissa tehtyihin laboratoriokeisiin. Sondikokeisiin päätettiin koemateriaaleiksi Sanicro 41 (UNS N08825mod), 3R12 (AISI 304L), Sanicro 63 ja Sanicro 36 Mo:n (UNS N08036-2). Boildec Oy (Timo Karjunen) suoritti sondimittaukset. Sondikokeessa 3 (~ 400 °C / 1006 h) materiaalit Sanicro 63, Sanicro 38 ja Sanicro 36 Mo säröilivät termoanturia varten poratun reiän lähistöltä. Materiaalissa Sanicro 63 pahaa säröilyä oli havaittavissa myös lyhyemmän kokeen 4 (~ 440 °C / 488 h) jälkeen. Kokeissa 3 ja 4 kerrostumat koostuivat pääasiassa kaliumin, natriumin ja rikin välisistä yhdisteistä. Monissa kerrostumissa, erityisesti pidemmän kokeen (3) jälkeen oli havaittavissa metallin pintaa lähinnä olevasta kerroksessa kromia, nikkeliä ja rautaa. Näitä kerrostumia ei suoraan voitu verrata aiempiin laboratoriokeetuloksiin, mutta yhtäläisyyksiä korroosion etenemisessä oli havaittavissa useammassa näytteessä.

Sondikokeiden perusteella materiaalit voisi laittaa seuraavaan paremmuusjärjestykseen korroosionkestävyyden suhteen vasemmalta oikealle:

Sanicro 63 > Sanicro 41 (38) > Sanicro 36Mo > 3R12 (304L)

Järjestykseen vaikuttaa suurelta osin materiaalissa havaitun säröilyn määrä ja muodostuneen pinta-kerrostuman vuorovaikutus metallin kanssa pääteltynä kerrostuman koostumuksesta. Tulokset ovat samansuuntaisia aiemmin laboratoriokeista saatujen tulosten kanssa, erot tuloksissa johtuvat pääosin sondikokeissa tapahtuneesta materiaalien säröilystä.

Kokeiden ja analyysien perusteella suositellaan jatkokokeita suolasulan vaikutuksista korroosioon ja säröilyyn, kokeet voitaisiin tehdä hallitusti suolasulassa ja kontrolloidussa kaasuympäristössä. Lisäksi suositellaan lisäkokeita selvittämään kaasun vesihöyrypitoisuuden, altistusajan ja hiili-monoksidin vaikutus sulfidoitumiseen.



SOTU 2 – Tulipesämateriaalien korroosiokokeet

Sanni Yli-Olli, Liisa Heikinheimo, Pekka Pohjanne, Pekka Pankakoski, Tuomo Kinnunen
Soodakattila tulevaisuudessa loppuseminaari
1.11.2006



VTT TUOTTEET JA TUOTANTO

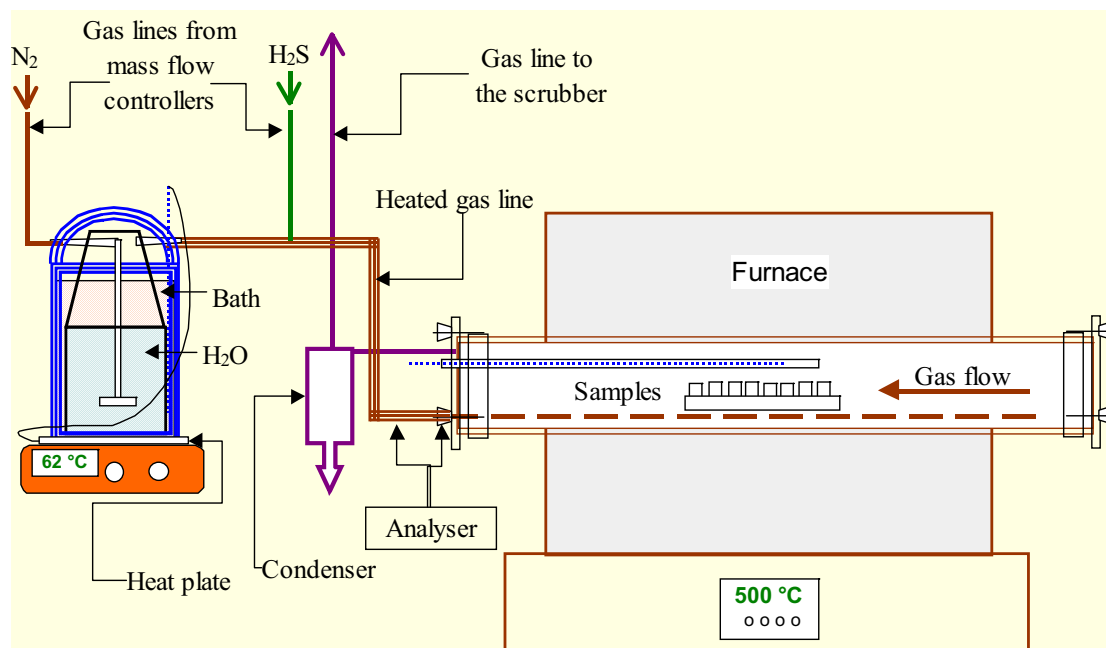
Tavoitteet

Selvittää uusien soodakattilamateriaalien
sulfidoitumiskestävyys tulevaisuuden soodakattilaa
mukailevissa pelkistävissä olosuhteissa

Tätä varten suoritettiin kokeita sulfidoivissa
olosuhteissa, mustalipeässä ja lopuksi vielä
verrattiin tuloksia kahden sondikokeen näytteisiin



Laitteisto



Koematriisi

	LT	400°C	440°C
H_2S pitoisuus			
500 ppm			
0% H_2O			X
15% H_2O		X, X	X, X
1000 ppm			
0% H_2O			X
15% H_2O		X, X	X, X
2500 ppm			
0% H_2O			X
15% H_2O			X
5000 ppm			
0% H_2O			X
15% H_2O			X

Kaikissa kokeissa 5% CO
Kokeiden kesto

X 288 h

X 144 h

X 432 h

Koemateriaalit

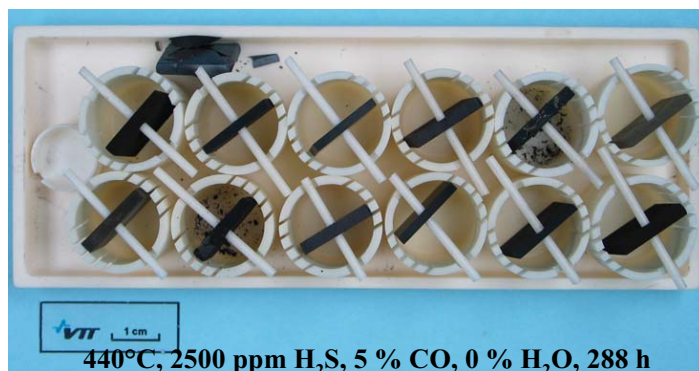
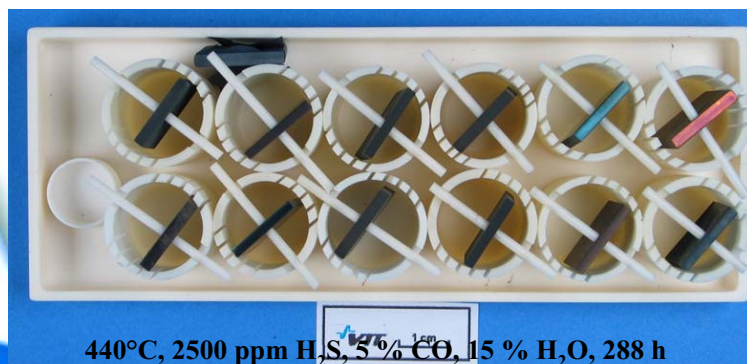
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al	Fe	Muita
304L	0.011	0.35	1.23	18.3	10.2	0.43	0.06	0.22	<0.003	bal	W, Co, Ti, Nb, Ta, N
San36Mo	0.01	0.27	4.9	27	33.84	5.35	0.056	0.075	0.022	bal	W, Co, Ti, Nb, Ta, N
San 38	0.024	0.16	0.66	19.9	38.25	2.54	0.05	1.58	0.07	bal	W, Co, Ti, Nb, N
San65	0.029	0.23	0.27	23.7	63.8	8.6			0.19	2.8	Ti, N
San 65x-1	0.003	0.49	0.49	21.3	66.4	10.7			0.01	0.31	Ti, N
4C54	0.19	0.47	0.69	26.6	0.28	0.03	0.06	0.02	<0.003	bal	W, Co, Ti, Nb, N
HR11N	0.015	0.18	0.36	27.2	39.5	0.83	0.05	0.16	0.02	31.5	W, Ti, Co

Sanicro 65, vaihtui kokeen 6 jälkeen Sanicro 65x-1:n

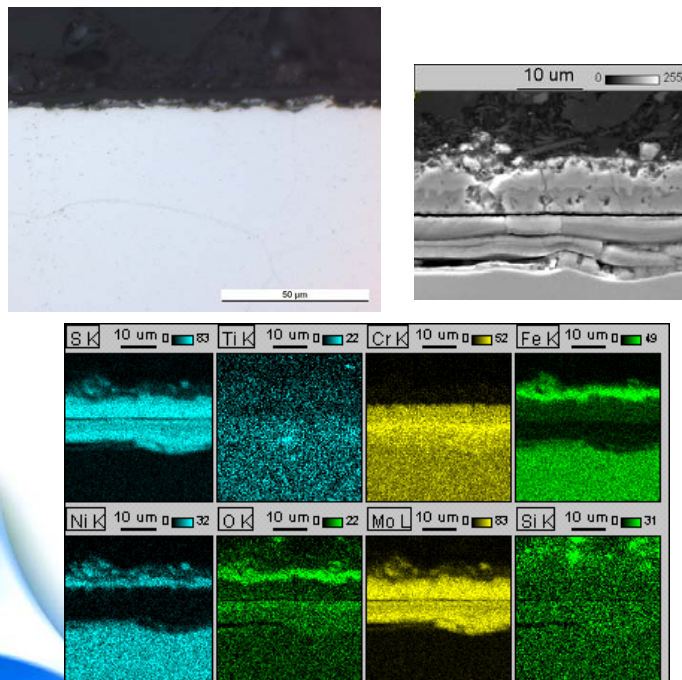


Sulfidoitumiskokeet – painon muutokset (mg/cm²/288h)

Koe														
Materiaali	1a	1b	3a	3b	2a	2b	5a	5b	6	7	8 ¹	9	10	11
San65	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.00	0.01	1.46	0.08	0.01	2.92	3.33	2.56
HR11N	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	2.27	0.02	0.03	4.66	4.51	3.42
304L	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	1.82	0.01	0.03	2.46	2.50	1.88
4C54	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	1.56	0.02	0.03	2.94	2.33	1.89
San36Mo	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.02	-0.01	0.00	1.35	-0.01	0.02	2.49	2.38	2.19
San38	0.00	0.00	0.01	0.02	0.23	0.60	0.01	0.00	3.81	0.46	0.03	5.96	4.28	2.86

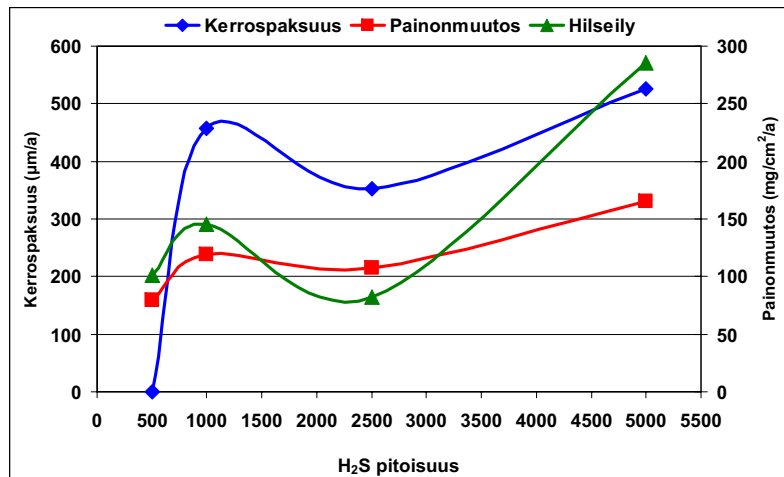


Sulfidoitumiskokeet – tuloksia Sanicro 38

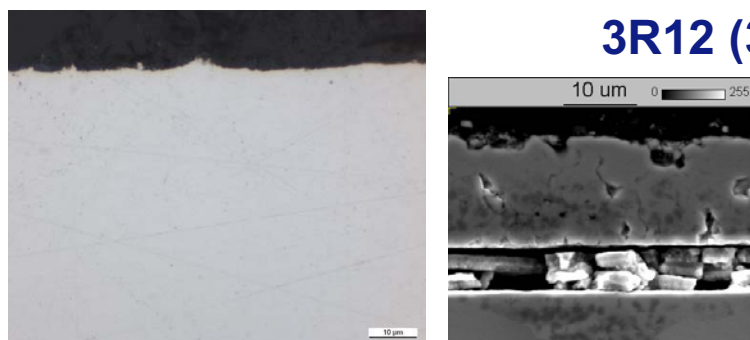


440°C, 2500 ppm H₂S, 5 % CO, 15 % H₂O, 288 h
440°C, 2500 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h

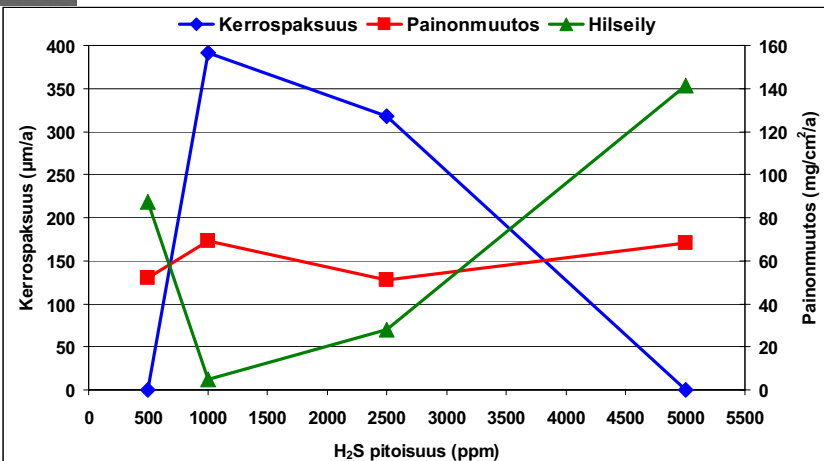
440°C, 500-5000 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h



Sulfidoitumiskokeet – tuloksia 3R12 (304 L)

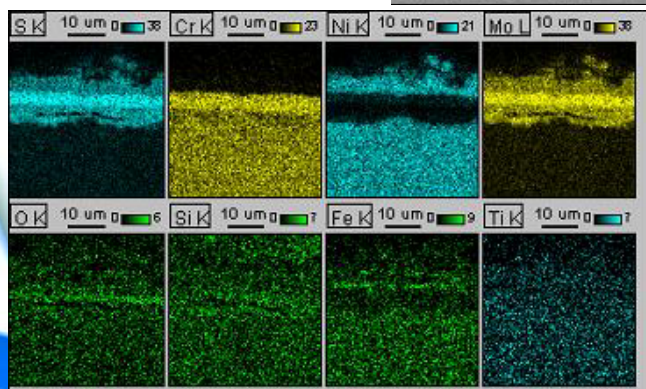
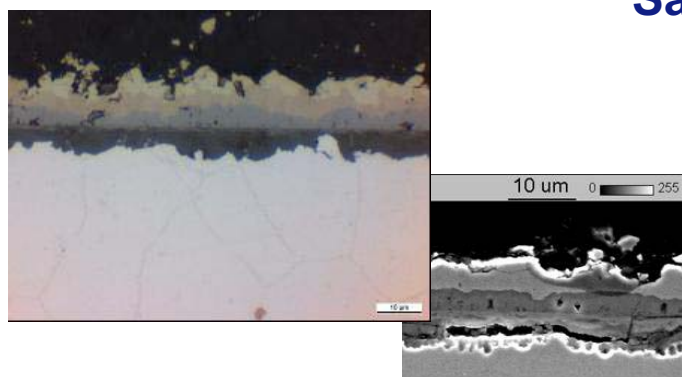


440°C, 500-5000 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h



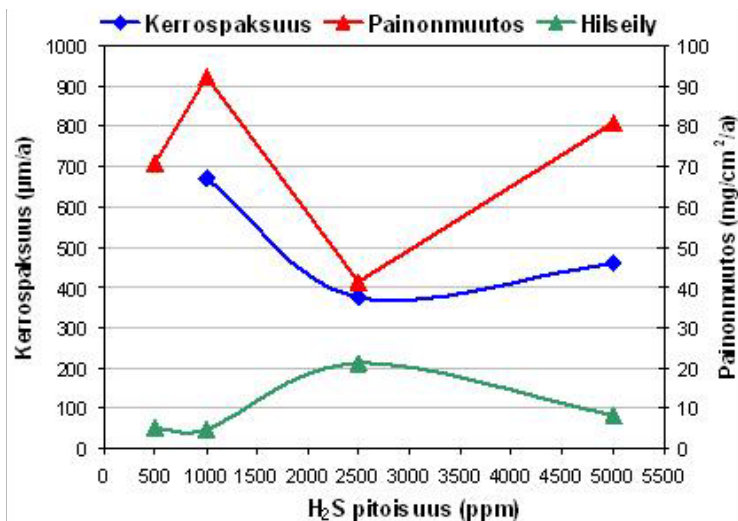
440°C, 2500 ppm H₂S, 5 % CO, 15 % H₂O, 288 h
440°C, 2500 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h

Sulfidoitumiskokeet – tuloksia Sanicro 65

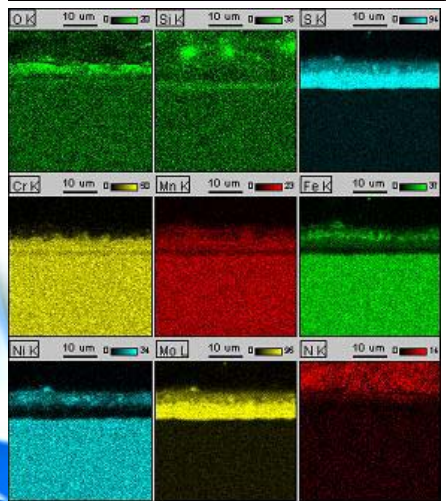
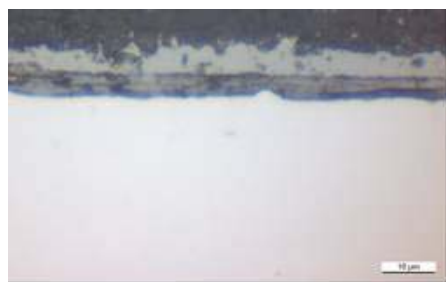


440°C, 5000 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h
440°C, 2500 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h

440°C, 500-5000 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h

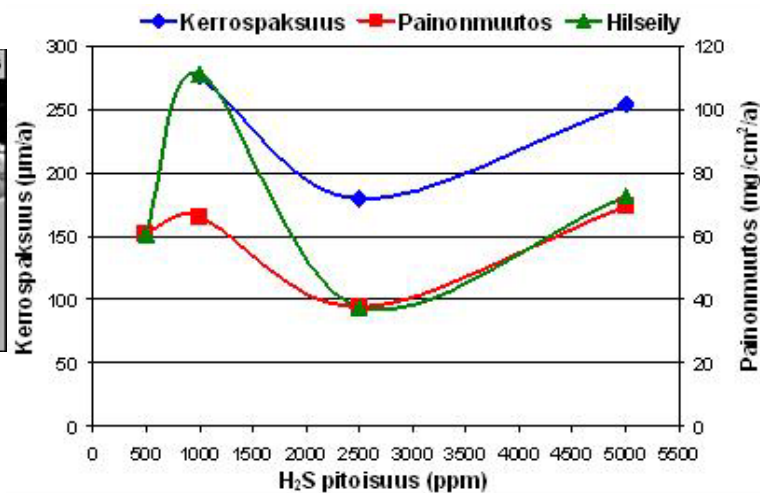


Sulfidoitumiskokeet – tuloksia Sanicro 36Mo

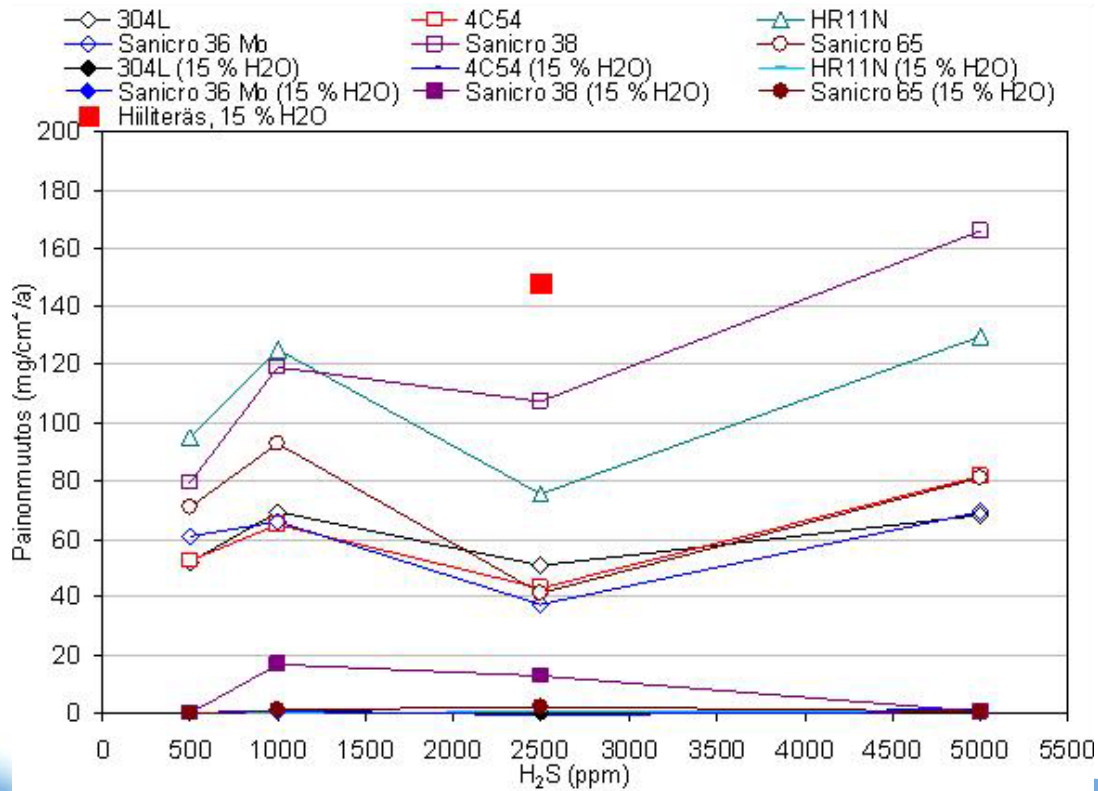


440°C, 1000 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h
440°C, 2500 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h

440°C, 500-5000 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h



Painonmuutos

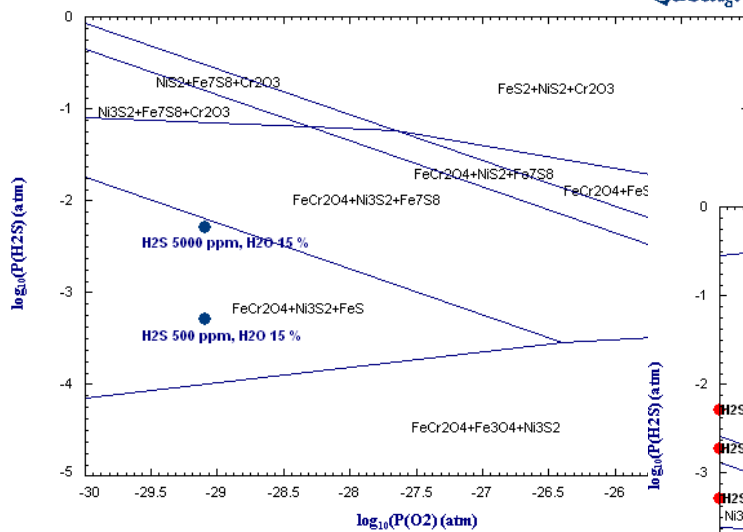


Veden vaikutus

Fe-Cr-Ni-S-H-O, 440°C, Sanicro 38

Cr/(Fe+Cr+Ni) = 0.21, Ni/(Fe+Cr+Ni) = 0.38, log₁₀(P(H₂O)) = -0.97 (atm)

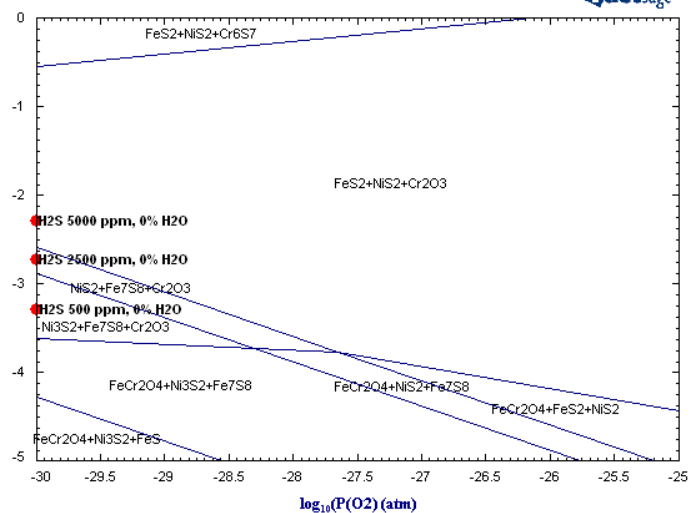
FactSage™



Fe-Cr-Ni-S-H-O, 440°C, Sanicro 38

Cr/(Fe+Cr+Ni) = 0.21, Ni/(Fe+Cr+Ni) = 0.38, log₁₀(P(H₂O)) = -3.5 (atm)

FactSage™



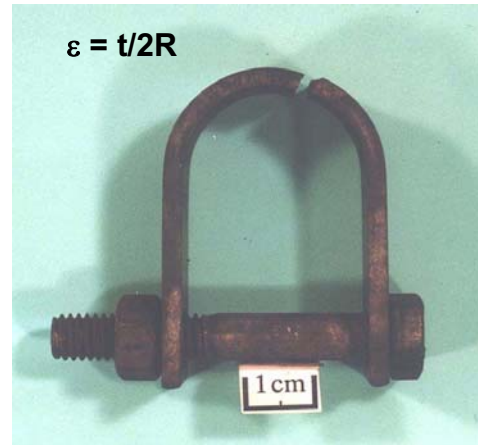
Jännityskorroosiokokeet mustalipeässä

Koeolosuhteet

- Kaasu ympäristö 10 v-% H_2O + 5 v-% CO + N_2
- 2 eri lipeää (Pietarsaari ja Rauma)
- Altistuslämpötila 400°C
- Altistusaika 4 h (kuiviin hehkutus)

Materiaalit

- AISI 304L, Sanicro 38, Sanicro 36Mo, Sanicro 65, Sanicro 69 ja 4C54
- Näytteet yksi U-sauva/materiaali (60mm x 9mm x 1mm)
- Erilliset upokkaat



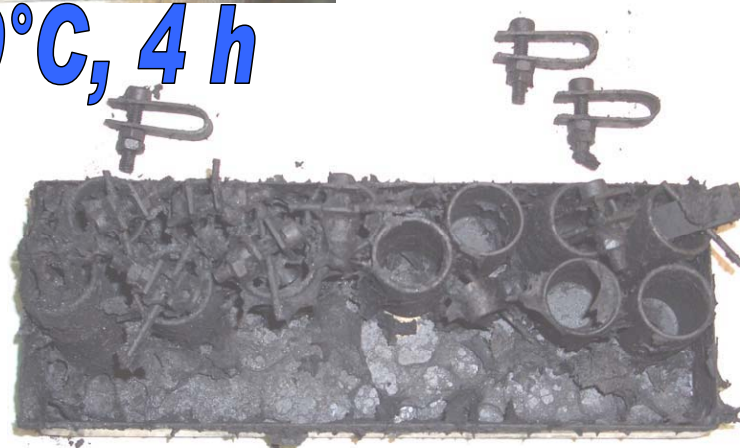
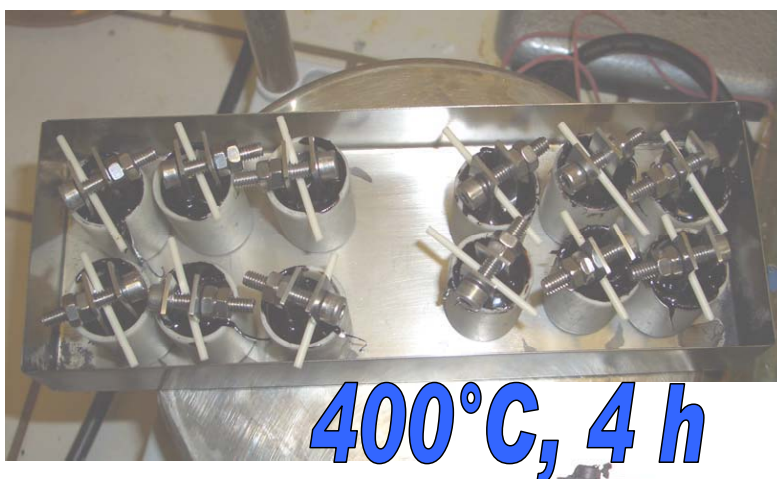
SOMA

l (mm)	w (mm)	t (mm)	2R (mm)	venymä, ε
102	15	3...5	25	0.12...0.2

SOTU

l (mm)	w (mm)	t (mm)	2R (mm)	venymä, ε
60	9	1	6	0.17

Jännityskorroosiokokeet mustalipeässä



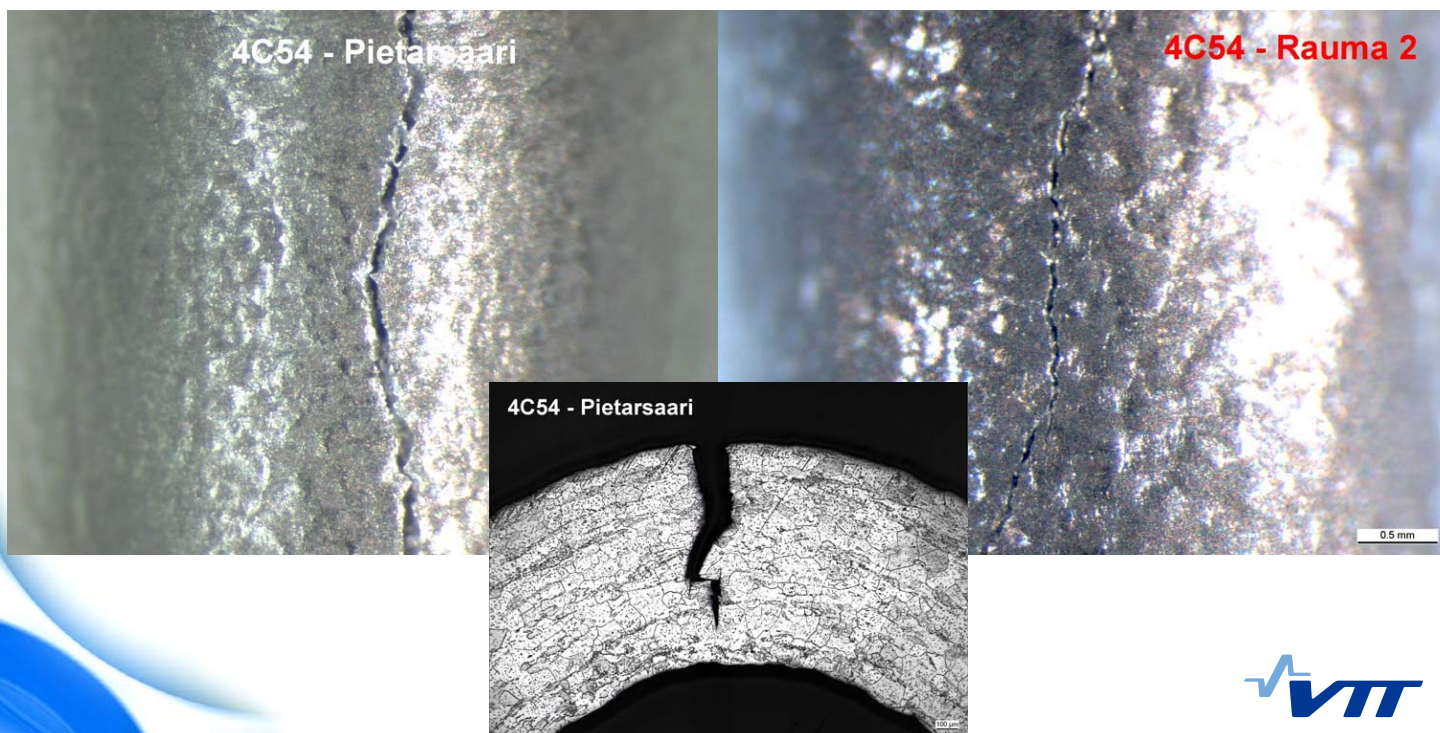
Jännityskorroosiokokeet mustalipeässä

Materiaali	Mustalipeä	Painonmuutos [mg]	Jännitys-korroosiota	Näytteiden ulkonäkö
3R12	Rauma 1	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
	Rauma 2	+0,03	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros, paikoitellen kirkasta pintaa
	Pietarsaari	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
Sanicro 38	Rauma 1	---	N ^{A)}	• Ohut tumma matta hapettumakerros
	Rauma 2	+0,43	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros, paikoitellen kirkasta pintaa
	Pietarsaari	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
Sanicro 36Mo	Rauma 1	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
	Rauma 2	+0.93	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros, paikoitellen kirkasta pintaa
	Pietarsaari	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
Sanicro 65	Rauma 1	---	N ^{A)}	• Kirkas pinta vähän mustia kerrostumia
	Rauma 2	+0.79	N	• Ohut ruskehtavan musta hapettumakerros, paikoitellen kirkasta pintaa
	Pietarsaari	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
Sanicro 69	Rauma 1	---	N ^{A)}	• Ohut tumma matta hapettumakerros
	Rauma 2	+0.36	N	• Ohut tumma sinertävä hapettumakerros
	Pietarsaari	---	N	• Ohut tumma matta hapettumakerros
4C54	Rauma 1	---	N ^{A)}	• Ohut ruskehtavan musta hapettumakerros
	Rauma 2	+0.57	Säröjä	• Ohut tumma matta hapettumakerros
	Pietarsaari	---	Säröjä	• Ohut tumma matta hapettumakerros

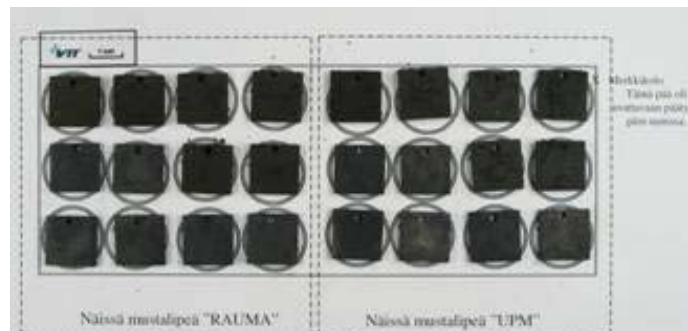
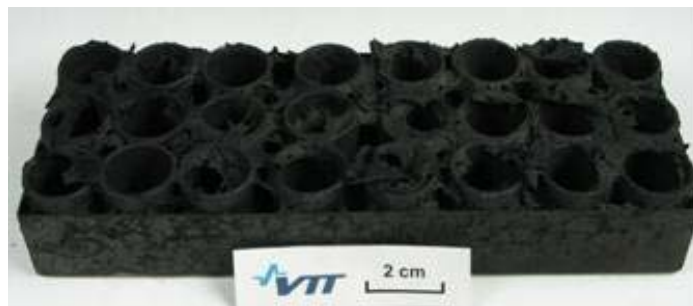
^{A)} Näyte pudonnut laivan pohjalle



Jännityskorroosiokokeet mustalipeässä



Kuponkikokeet mustalipeässä

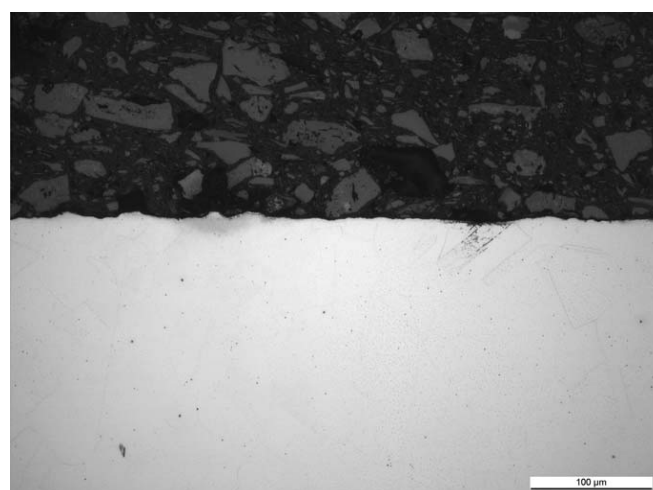
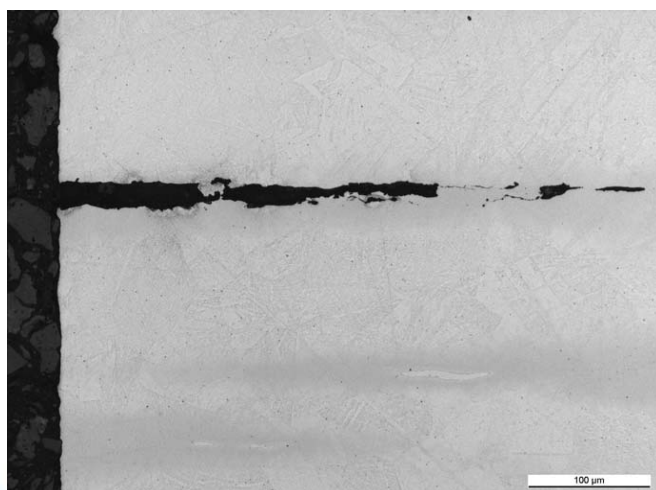


Lipeä Materiaali	Rauman harjattuna (mg/cm ²)	UPM harjattuna (mg/cm ²)	Rauman pesty (mg/cm ²)	UPM pesty (mg/cm ²)
Sanicro 65	4.22	3.69	-0.49	-0.13
Sanicro 69	3.44	4.02	-0.44	-0.16
3R12/304L	2.83	4.03	-0.19	-0.13
4C54	3.46	3.96	-0.17	-0.18
Sanicro 36Mo	3.57	4.59	-0.32	-0.11
Sanicro 38	3.77	5.25	-0.18	0.04



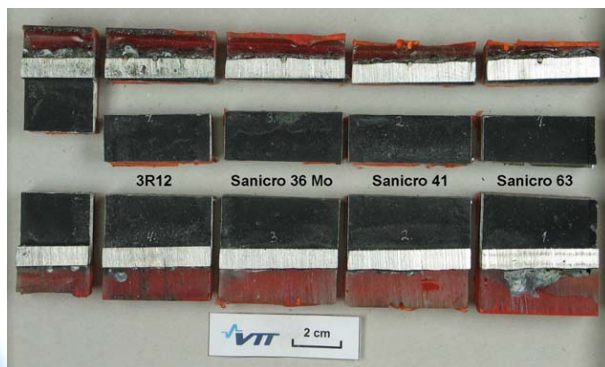
Kuponkikokeet mustalipeässä

304L (3R12)



Sondikokeet

Koe 3
~400°C, 1006h



Koe 4
~440°C, 484h

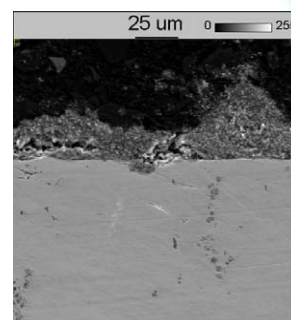
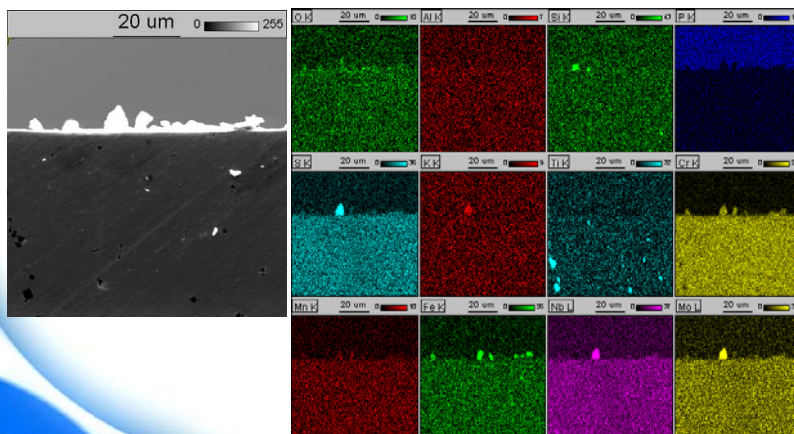


Sondikokeet - Sanicro 63

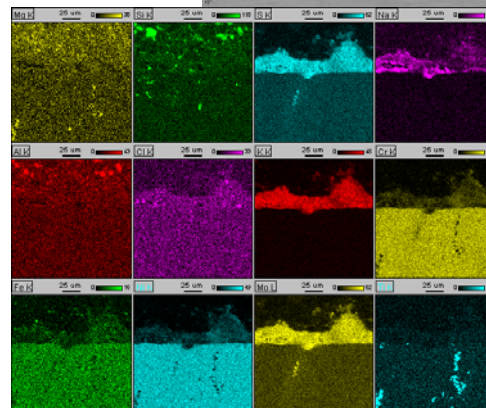


- säröilyä molemmissa kokeissa

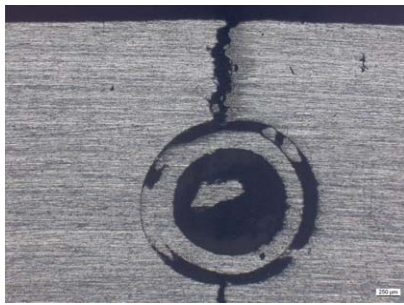
Koe 3
~400°C, 1006h



Koe 4
~440°C, 484h



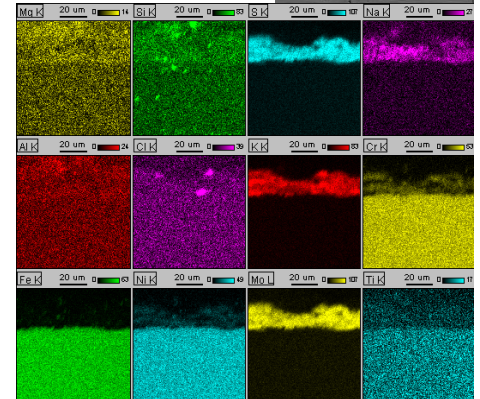
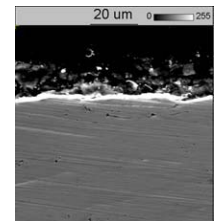
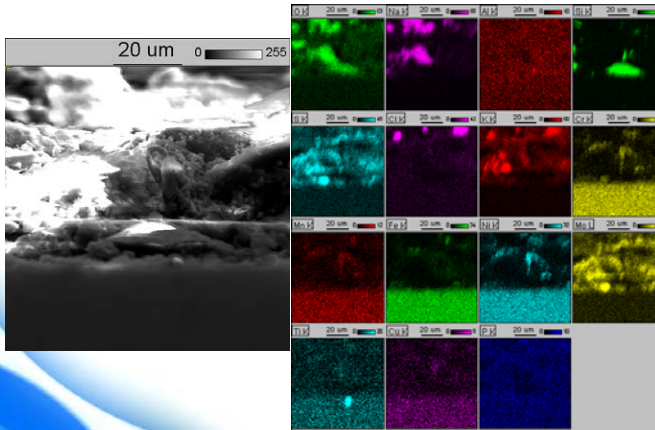
Sondikokeet - Sanicro 41



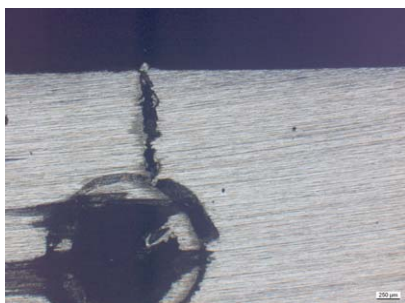
- säröilyä kokeessa 3

Koe 3
~400°C, 1006h

Koe 4
~440°C, 484h

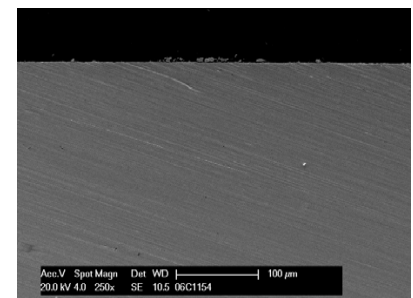
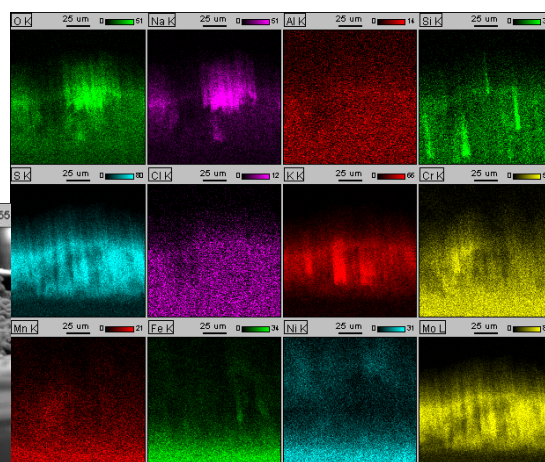
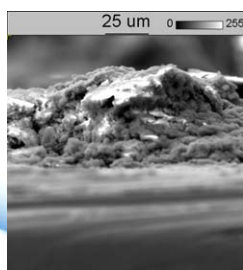


Sondikokeet - Sanicro 36 Mo



- säröilyä kokeessa 3
- hilseilyä kokeessa 4

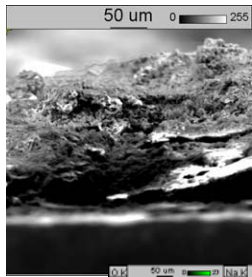
Koe 3
~400°C, 1006h



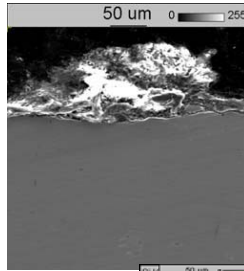
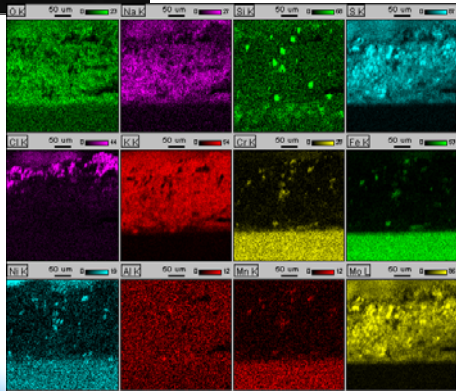
Koe 4
~440°C, 484h



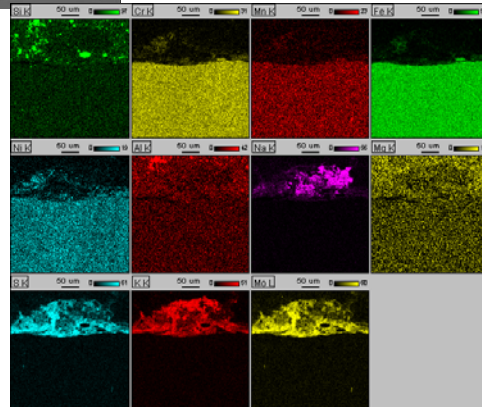
Sondikokeet 3R12



Koe 3
~400°C, 1006h



Koe 4
~440°C, 484h



- ei säröilyä
- ei hilseilyä

Yhteenveto

- Kokeissa huomattiin 15% vesihöyrypitoisuuden toimivan suojaavasti sulfidoitumista vastaan.
- Lämpötilan (400°C → 440°C) ja rikkivetypitoisuuden (500 ppm → 5000ppm) nosto ei poistanut vesihöyryn suojaavaa vaikutusta.
- Ilman vesihöyryä sulfidoituminen alkoi jo matalilla rikkivetypitoisuuksilla ja kiihtyi pitoisuuden kasvaessa.
- (Lämpötilalla on myös sulfidoitumista kiihdyttävä vaikutus)

Hiiliteräs <<< Sanicro 38 < HR11N < Sanicro 65 ≤ 4C54 < Sanicro 36 Mo ≤ 304L

- Tuloksista pystytään päättelemään että molybdeenin- ja mangaaniseostuksella pystytään luultavasti parantamaan materiaalin sulfidoitumiskestävyyttä.

Yhteenveto

- Missään koemateriaaleissa ei tapahtunut merkittävää korroosiota mustalipeän kuivinhkehkutuksen aikana
- Näytteissä havaittiin lähinnä vain pientä painonhäviötä.
- Kokeissa huomattiin että materiaaliveirheillä (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 .
- Jännityskorroosio haihdutuskokeessa kaikki muut materiaalit paitsi ferriittinen ruostumaton 4C54 teräs selvisivät murtumatta. 4C54 havaittu murtuma ei ole 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 rakeidenläpi etenevänä murtumana.
- 475°C-haurauden takia ferriittisiä ruostumattomia teräksiä ei suositella käytettäväksi 400-550°C lämpötiloissa edes lyhyt aikaisesti.



Yhteenveto

- Sondikokeessa 3 materiaalit Sanicro 63, Sanicro 38 ja Sanicro 36 Mo säröilivät termoanturia varten poratun reiän lähistöltä. Materiaalissa Sanicro 63 pahaa säröilyä oli havaittavissa myös lyhyemmän kokeen jälkeen.
- Kokeissa 3 ja 4 kerrostumat koostuivat pääasiassa kaliumin, natriumin ja rikin välisistä yhdisteistä. Monissa kerrostumissa, erityisesti pidemmän kokeen (3) jälkeen oli havaittavissa metallinpintaa lähinnä olevasta kerroksessa kromia, nikkeliä ja rautaa. Näitä kerrostumia ei suoraan voitu verrata aiempiin laboratoriokoetuloksiin, mutta yhtäläisyyksiä korroosion etenemisessä oli havaittavissa useammassa näytteessä.
- Sondikokeiden perusteella

Sanicro 63 > Sanicro 41 (38) > Sanicro 36Mo > 3R12 (304L)

- Mustalipeäkokeet

Sanicro 63 > Sanicro 41 (38) > Sanicro 36Mo ≥ 3R12 (304L)



Jatkoa ehdotuksia...

- Sulfidoitumiseen vaikuttavat tekijät:
 - Vesihöyry pitoisuus
 - Altistusaika
 - CO-pitoisuus
- Suolasula altistuskokeet kontrolloiduissa olosuhteissa
- Jännityskorroosio suolasulassa ja kontrolloiduissa olosuhteissa

VESIHÖYRYKIERRON KEMIKAALIT

VIIVI LEHTOVUORI, VTT

Vesihöyrykierron kemikaalien reaktiot kattilaolosuhteissa

Viivi Lehtovuori, Pekka Pohjanne, Stella Rovio, Timo Saario, Heli Siren

VTT, PL 1000, 02044 VTT

viivi.lehtovuori@vtt.fi, p.020-722 6429

Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa tehtiin kirjallisuusselvitys, jonka tavoitteena oli kartoittaa kuinka paljon julkaistua tietoa löytyy soodakattiloissa käytettävien vesihöyrykierron hapenpoisto- ja alkalointikemikaalien reaktioista, reaktiotuotteista ja termisestä kestävydestä kattilaolosuhteissa. Hydratsiinin syöpävaarallisuuden vuoksi sille ollaan etsimässä korvaavia kemikaaleja joiden ominaisuuksista ja käytäytymisestä ei tunneta riittävän hyvin. Jo nykyisillä rakennepaineilla on viitteitä siitä, että jotkut käytössä olevista kemikaaleista saattavat olla potentiaalisia ongelmien aiheuttajia kattiloissa. Tulevaisuudessa soodakattiloiden rakennepaineita ollaan nostamassa, jolloin ongelmat saattavat korostua.

Kyselytutkimuksena selvitettiin Suomen Soodakattiloilta heidän nyt ja aiemmin käyttämänsä kemikaalit ja keskityttiin näiden kemikaalien reaktioihin. Soodakattiloissa komponenttien korroosiota pyritään (kemiallisesti) estämään poistamalla kattilavedestä happi hapenpoistokemikaaleilla sekä säätämällä veden ja lauhteen pH alueelle, jossa korroosionopeus on pieni alkalointikemikaaleilla. Joissain soodakattiloissa on käytössä nk. kalvomuodostavat amiinit, jotka muodostavat metallipinnoille korroosiolta suojaavan kalvon. Kirjallisuudessa on raportoitu tavallisimpien hapensidontakemikaalien (hydratsiini, karbohydratsidi metyylietyyliketoksiimi, N,N-dietyylihydroksyyliamiini) reaktioita kattilaolosuhteissa. Myös niiden hajoamisreaktioita ja -mekanismeja tunnetaan jonkin verran. Sen sijaan alkaloivien tai kalvoamuodostavien amiinien termisestä kestävydestä tai hajoamisreaktioista ei juuri löydy tietoa.

Selvityksen toisena tarkoituksena olikin toimia pohjana koeohjelmalle, jossa tutkittiin valittujen kemikaalien (Boilex510A, metyylietyyliketoksiimi (MEKOR, Boilexin hapenpoistaja), Amercorr853s ja KK-Amina) termistä kestävyttä autoklaavikokeilla. Kemikaalit annosteltiin autoklaaviin (340°C, vastaten painetta 145 bar) ja pidettiin siellä 90 tunnin ajan, jonka jälkeen otettiin näytteet nestefaasista, höyryfaasista ja tulistetusta höyrystä. Näytteistä analysoitiin kapillaarielektroforeettisesti lähtöainekomponentit ja muutamia oletettuja hajoamistuotteita (asetaatti, formiaatti ja ammoniakki). Kokeen aikana seurattiin liuoksen potentiaalia. Kokeellisen osan merkittävänä tuloksena voidaan pitää sitä, että saatiin rakennettua laitteisto, jolla hapenpoisto- ja alkalointikemikaalien reaktioita ja hajoamista voidaan tutkia ja onnistuttiin demonstroimaan, että laitteisto myös soveltuu tällaiseen tutkimukseen ja että sillä saadaan järkeviä tuloksia. Kapillaarielektroforeesi osoittautui sopivaksi menetelmäksi, jolla syntyneitä reaktio- ja hajoamistuotteita voidaan analysoida. Kokeissa havaittiin, että kemikaalisyöttö nopeuttaa happipitoisuuden pienenemistä verrattuna nollakokeeseen, jossa kemikaalia ei syötetty. Tutkituista kemikaaleista näiden kokeiden perusteella näyttäisi KK-Amina poistavan hapen tehokkaimmin (nopeimmin). Koeajan kuluessa kaikki tutkitut kemikaalit hajosivat kokonaan, eikä lähtöainekomponentteja löytynyt kokeen jälkeen otetuista näytteistä lainkaan. Pääasialliset hajoamistuotteet olivat etikkahappo ja ammoniakki, KK-Aminan tapauksessa muodostui myös muurahaishappoa. Lisäksi elektroferogrammeissa näkyi joitain tunnistamattomia aineita. Tuloksia tulkittaessa on huomioitava, että rinnakkaismäärytyksiä projektin puitteissa tehty. Ottaen huomioon nyt tehtyjen kokeiden korkean lämpötilan (340°C) ja happipitoisuuden (300 ppb) saadut tulokset ovat samansuuntaisia kuin aiemmin kirjallisuudessa raportoidut.

SOODAKATTILOISSA KÄYTETTÄVIEN VESI-HÖYRYKEMIKAALIEN REAKTIOITA

V. Lehtovuori, P. Pohjanne, S. Rovio, T. Saario ja H. Sirén

VTT Technical Research Centre of Finland, Espoo, Finland



VTT TECHNICAL RESEARCH CENTRE OF FINLAND

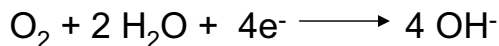
Sisällys

- Kirjallisuusselvityksen esittely
 - Korroosiosta
 - Kemikaalit
 - Reaktioista
- Kokeellinen osa
 - Koejärjestely
 - Analyysit
 - Tulokset
- Johtopäätökset

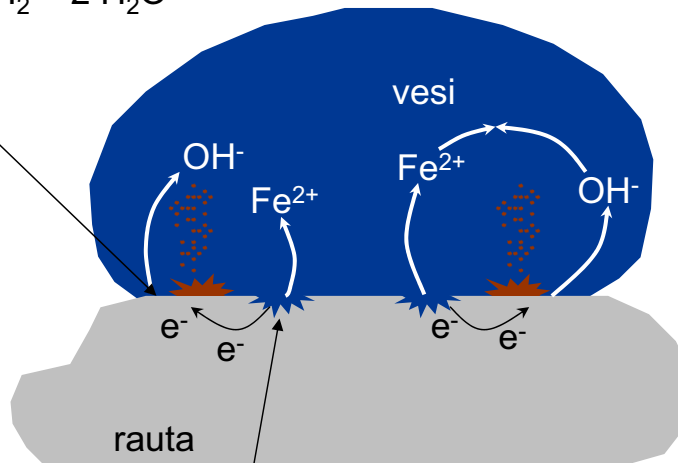
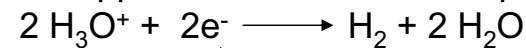


Yleinen korroosio

KATODILLA veteen liuennut happi pelkistyy



tai happamissa olosuhteissa tapahtuu vedynkehitysreaktio



ANODILLA rauta liukenee (hapettuu)

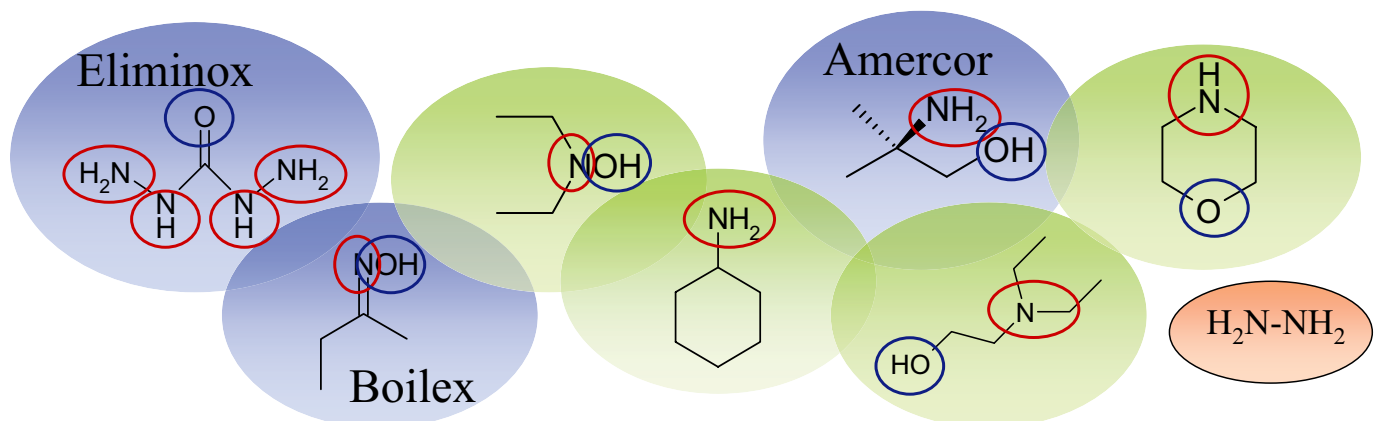


Vesi-höyrykemikaalit

- Hapenpoistokemikaalit
- Alkalointikemikaalit

Rajoittavat katodireaktiota

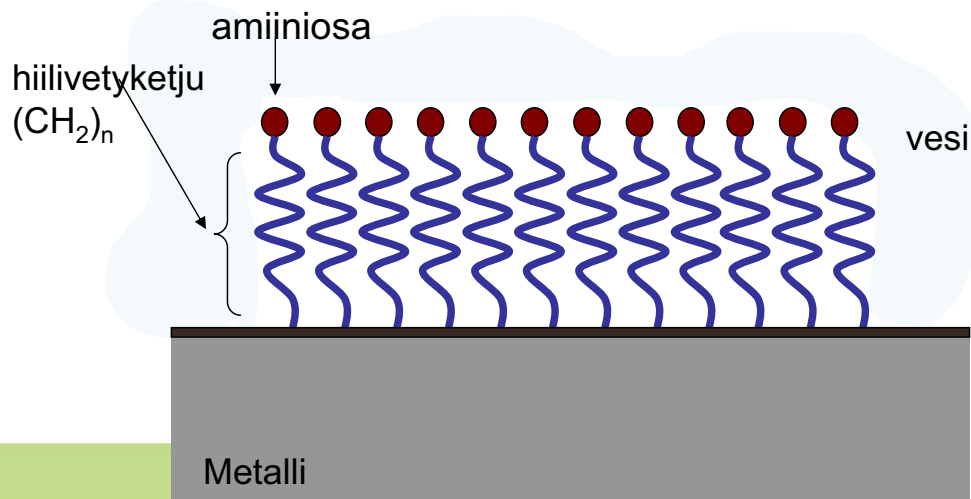
Korkea pH: magnetiitti stabiilissa muodossa



Suhteellinen haihtuvuus, hapensidontakyky, alkalointikyky

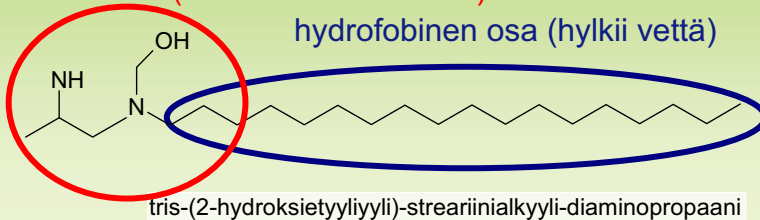
Kalvoam muodostavat amiinit (Amercor)

Rajoittavat sekä anodi- että katodireaktioita



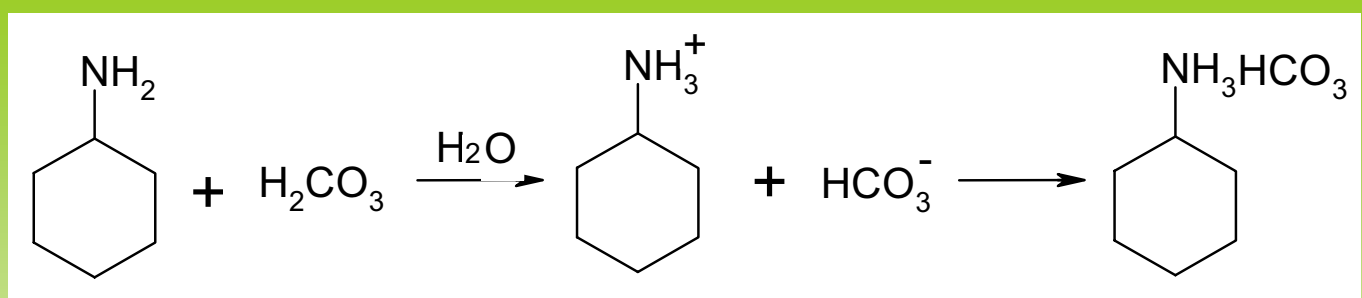
hydrofiilinen osa (hakeutuu kohti vettä)

hydrofobinen osa (hylkii vettä)

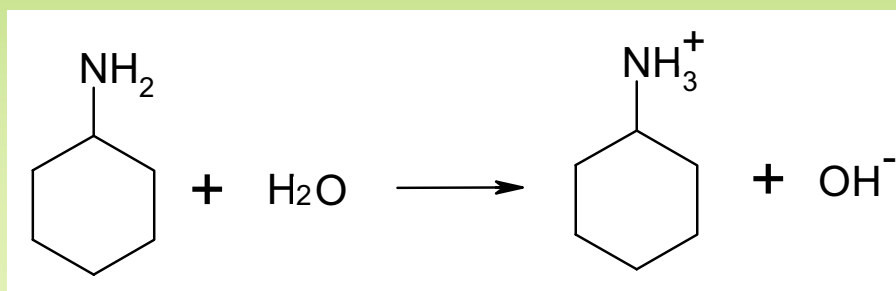


Alkalointireaktiot

• Neutralointi



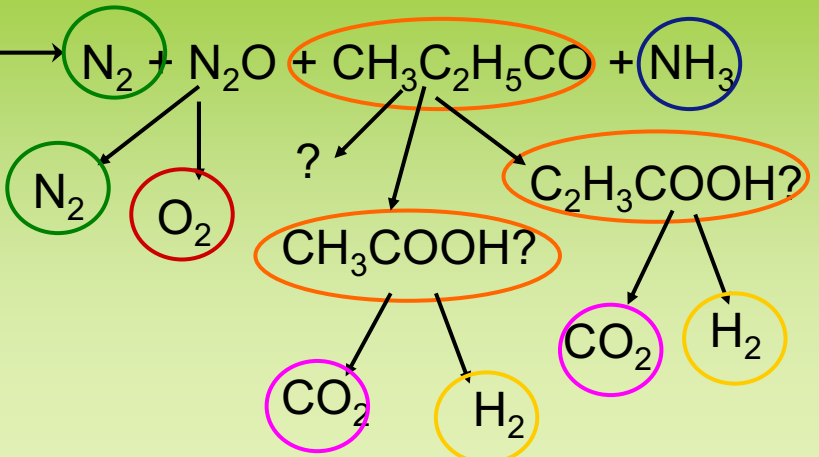
• Alkalointi



Reaktiot hapen kanssa

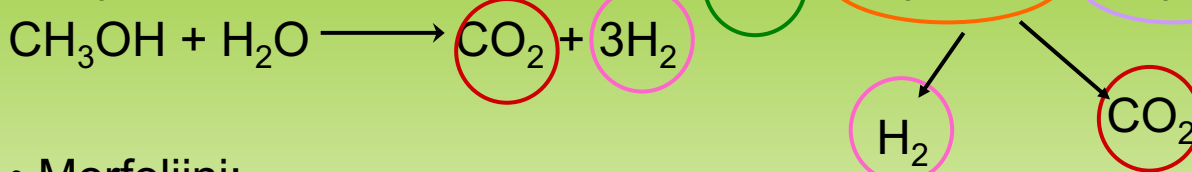
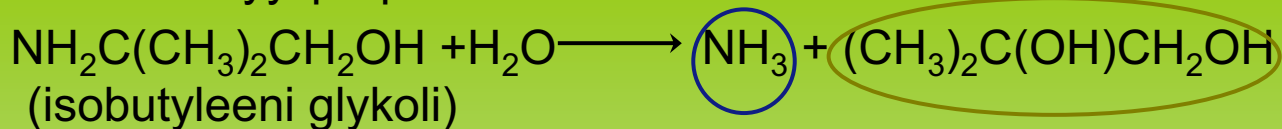
- Hydratsiini: $\text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$
- Eliminox: $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO} + 2 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{N}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$
 $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{N}_2\text{H}_4 + \text{CO}_2$
- Boilex: $2 \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{CNOH} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Hajoamisreaktiot 1

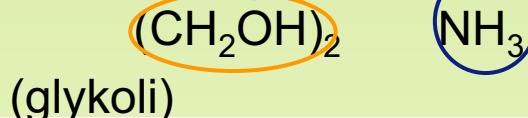
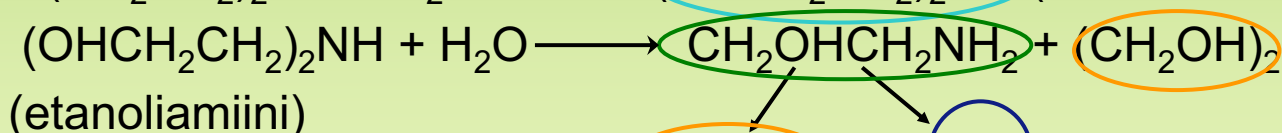
- Hydratsiini: $3 \text{N}_2\text{H}_4 \longrightarrow 4 \text{NH}_3 + \text{N}_2$
- Eliminox: $(\text{NH}_2\text{NH})_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2$
- Boilex: $\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{C=NOH} \longrightarrow \text{N}_2 + \text{N}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{CO} + \text{NH}_3$


Hajoamisreaktiot 2

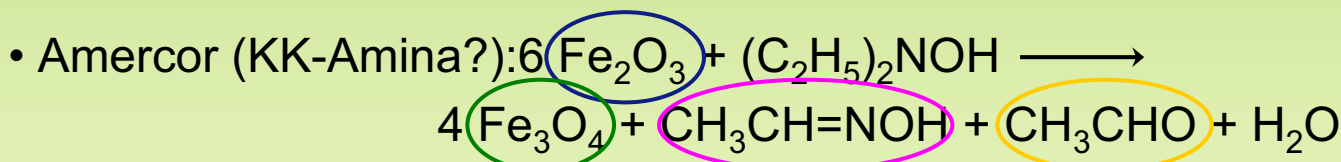
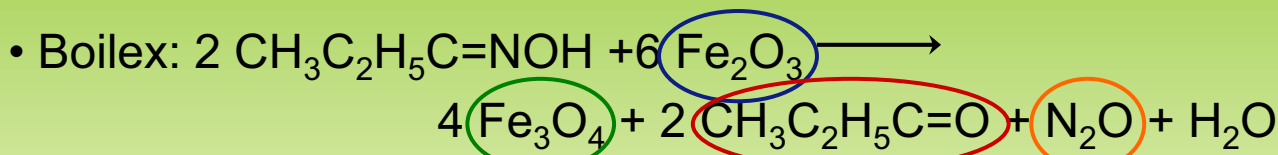
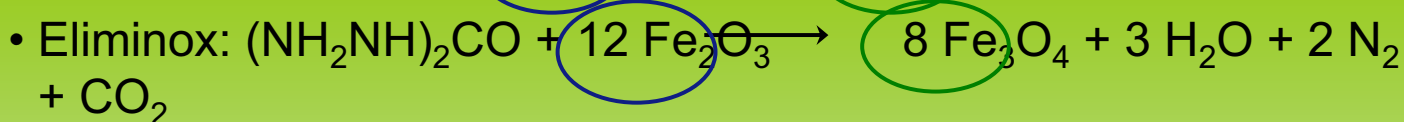
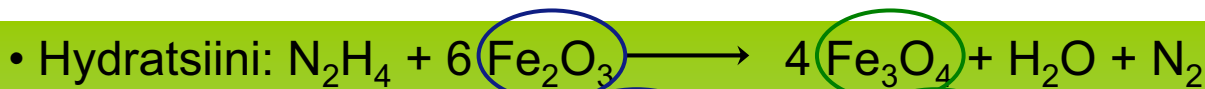
- Aminometyylipropanoli:



- Morfoliini:



Passivointireaktiot

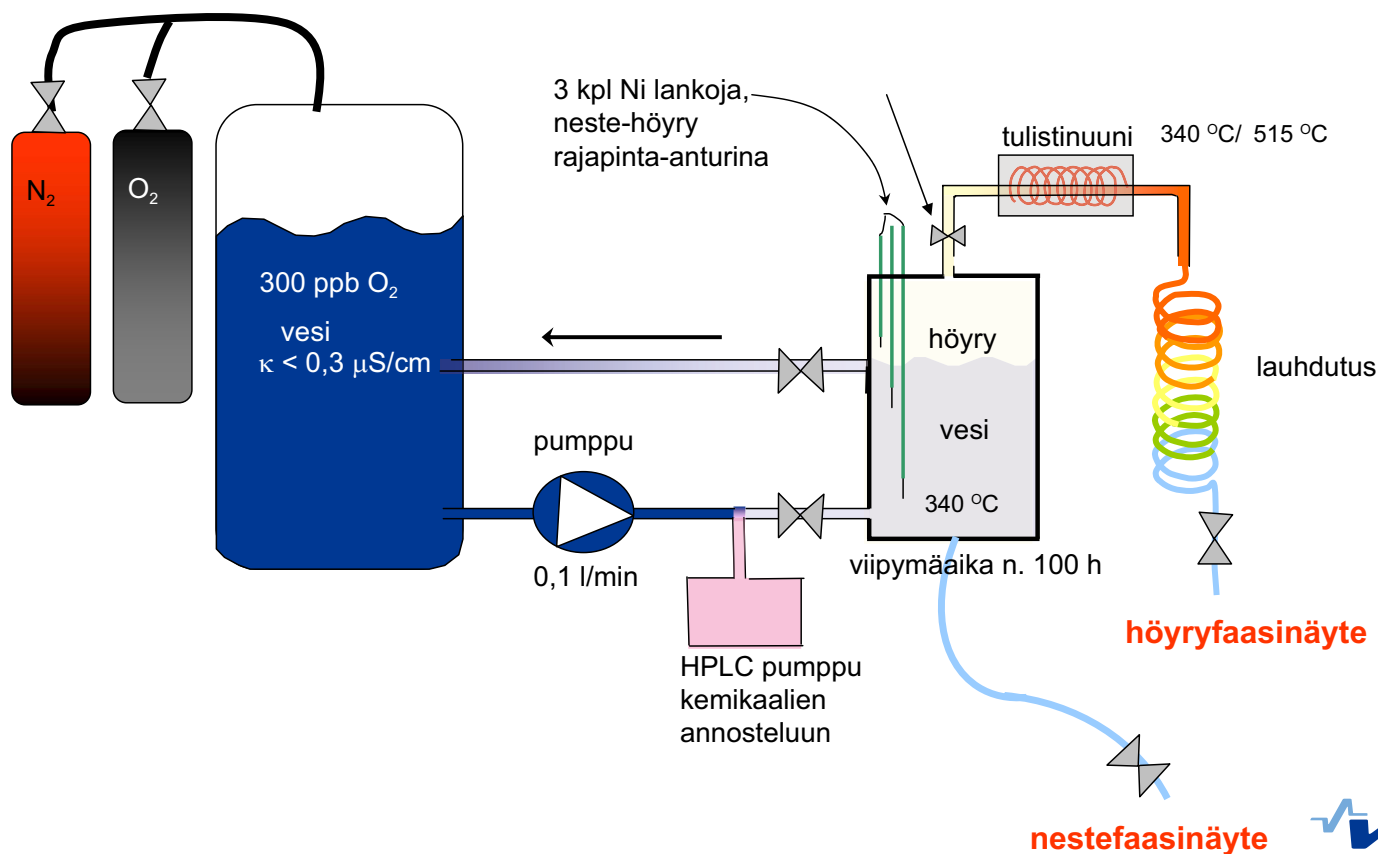


Yhteenveto kirjallisuudesta

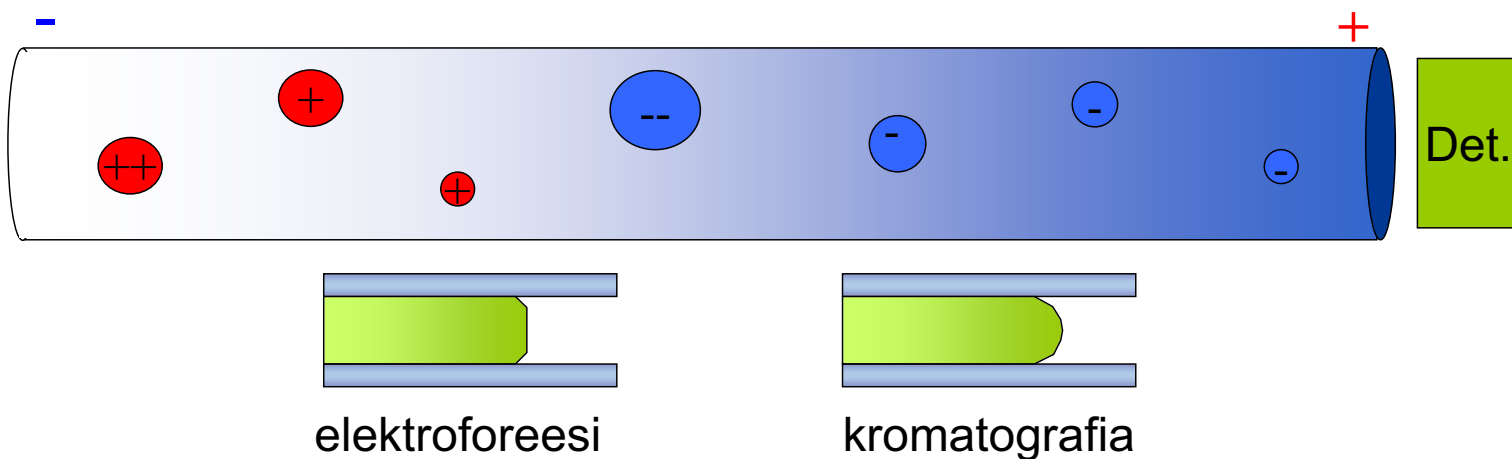
- Hapenpoistokemikaalien reaktiot tunnetaan pääpiirteissään. **Reaktiotuotteiden terminen kestävyys?**
- Hapenpoistajien termiset hajoamisreaktioreitit kattilaolosuhteissa on esitetty kirjallisuudessa. **Lopputuotteet?**
- **Alkaloivien amiinien reaktioista** vesi-höyrykierrossa on vähemmän tietoa. Kauppaseoksissa useita amiineja
- Passivointireaktiota on esitetty, mutta millainen on syntynyt **magnetiittikalvo?** **Hajoamis/reaktiotuotteiden vaikutus magnetiittiin?**



Koejärjestely



Kapillaarielektroforeesi



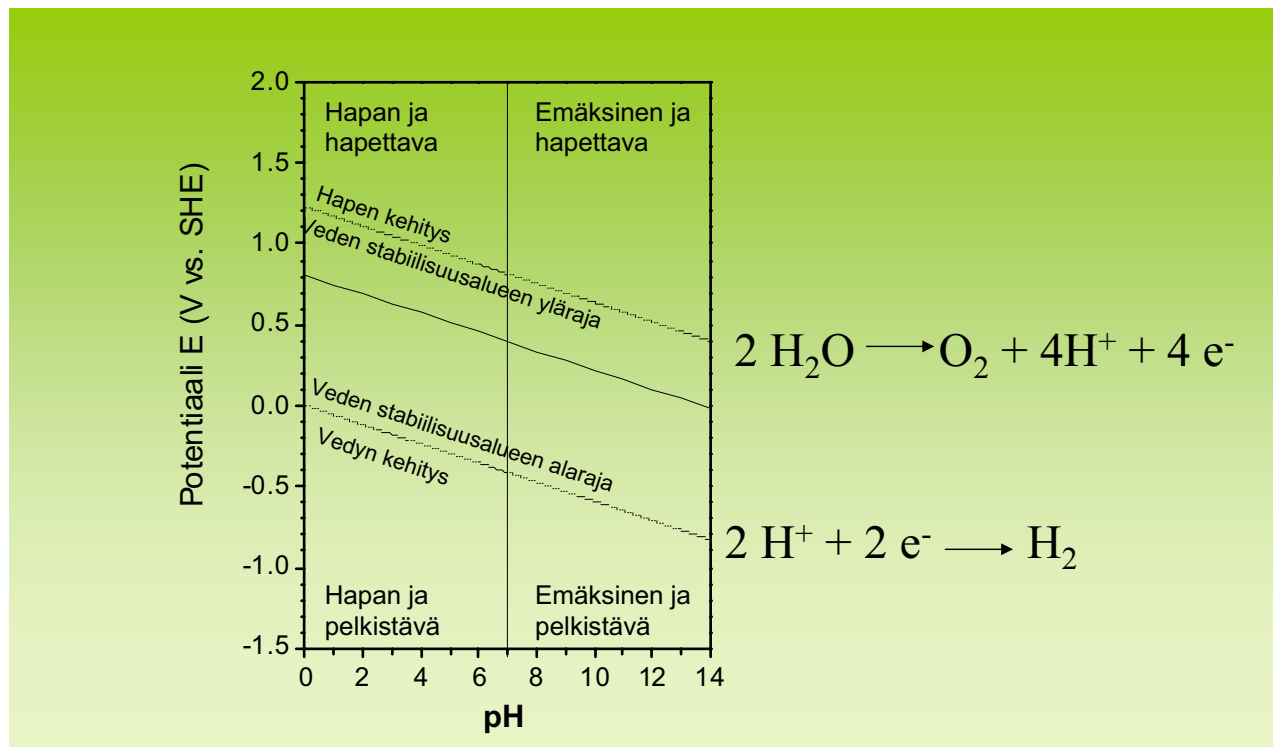
- Ionien erottuminen perustuu erilaisiin elektroforeettisiin liikkuvuuksiin kapillaarin päiden välille asetetussa sähkökentässä
- Tärkeä parametri erottumisessa massan ja varauksen suhde.
- Aineiden tunnistus perustuu tunnettujen aineiden migraatioaikoihin ja (uv/vis) absorptioon.



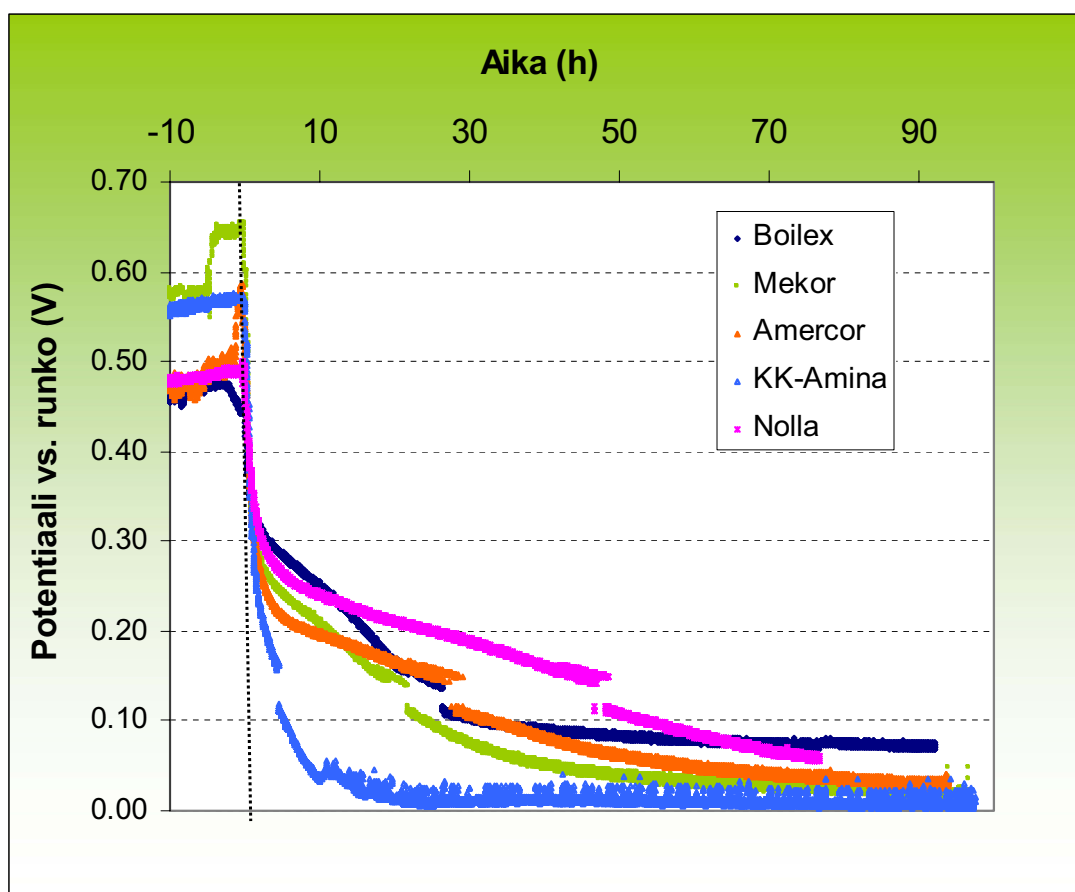
Koesuunnitelma

Näyte	Analysoitavat kemikaalit						
	syklo-heksyyli-amiini	dietyyli-amino-etanoli	2-amino-etanoli	metyyli-etyyli-ketoksiimi (MEKOR)	etyyli-metyyli-ketoni	etikka-happo	muura hais-happo
Boilex510A	x		x	x			
Amercor853s	x		x				
KK-Amina		x	x				
Koe 1: Boilex, hapeton	x		x	x	x	x	x
Koe 2: Boilex	x		x	x	x	x	x
Koe 3: Mekor				x	x	x	x
Koe 4: Amercor	x		x			x	x
Koe 5: KK-Amina		x	x			x	x
Koe 6: Nolla							

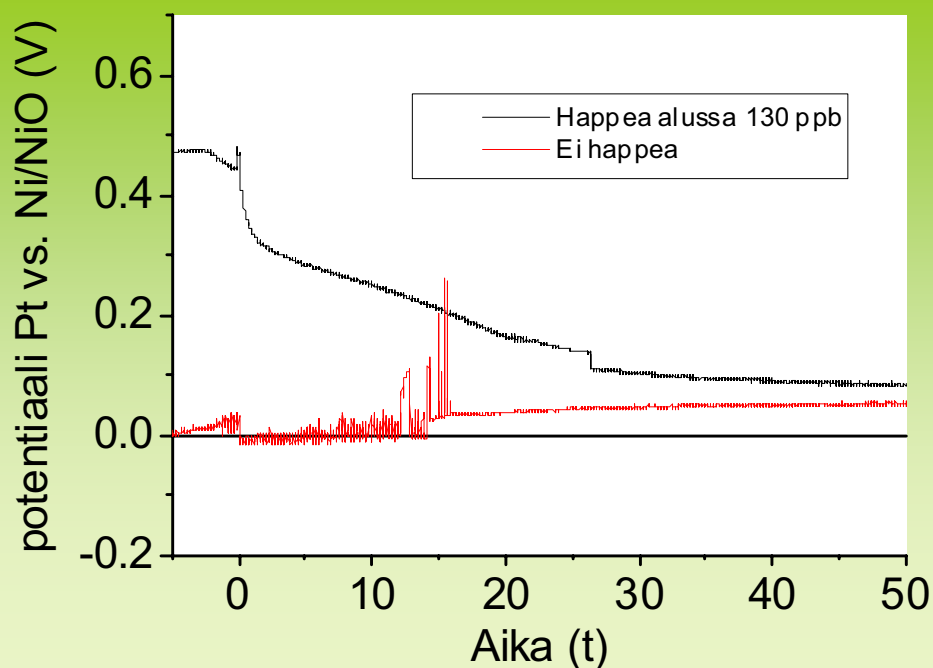
Veden stabiilisuusalue (potentiaali pH diagrammi)



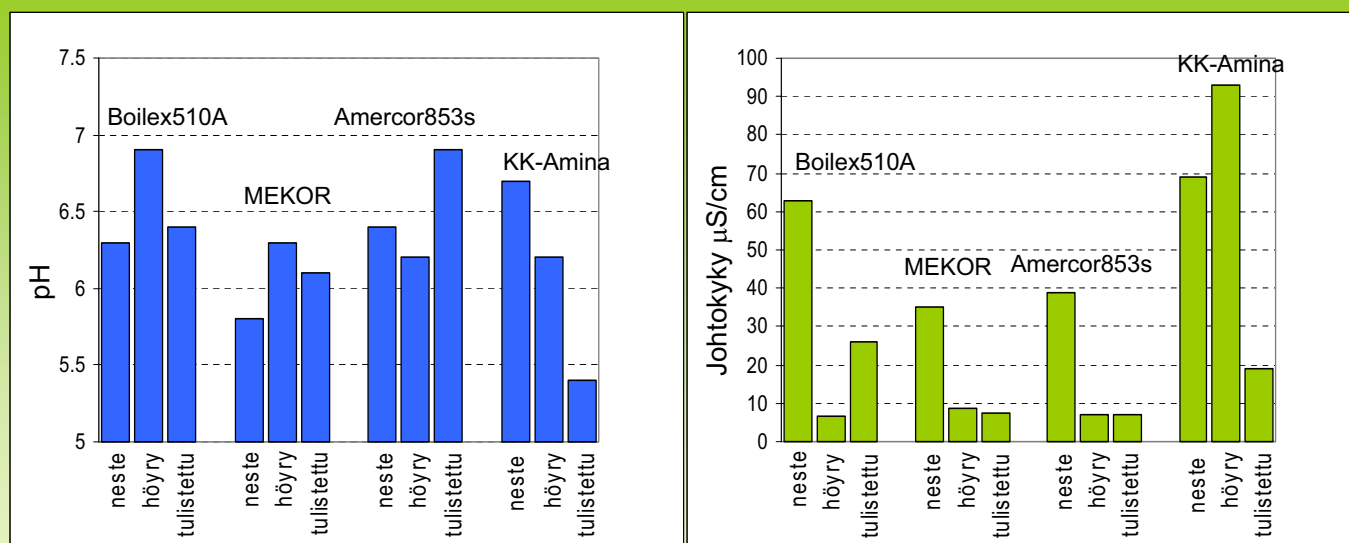
Potentiaali



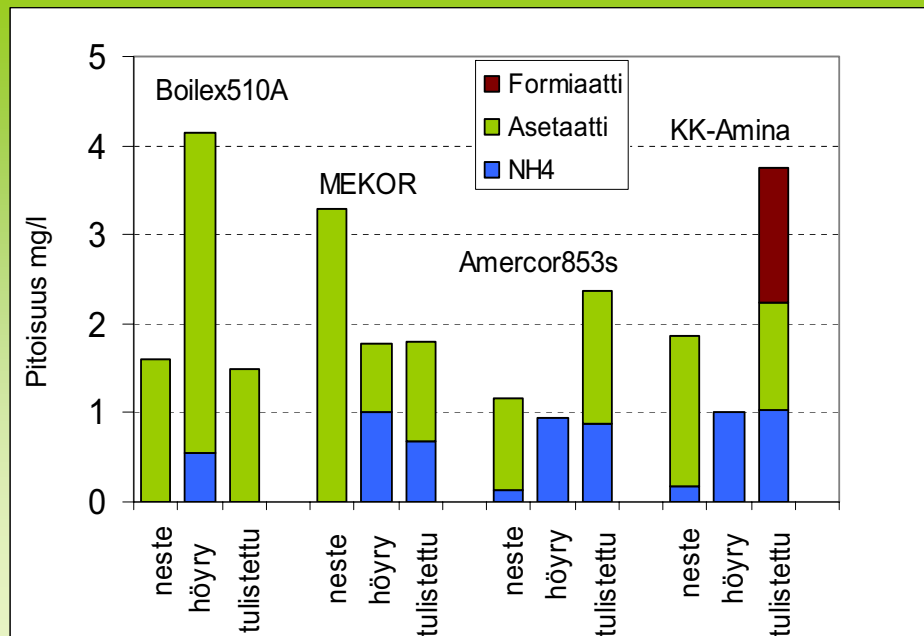
Hapen vaikutus potentiaaliin, Boilex510A



pH ja johtokyky



Analyysitulokset



Johtopäätökset

- Koelaitteisto toimii
 - Kapillaarielektroforeesi soveltuu näytteiden analysointiin
- Potentiaalin lasku kokeen aikana kertoo happipitoisuuden muutoksesta autoklaavissa
 - Muutos nopeampi kemikaalien kanssa kuin nollakokeessa
 - KK-Amina poistaa hapen nopeimmin
- 90 tunnin aikana lämpötilassa 340°C kemikaalit hajoavat kokonaan pääasiassa etikkahapoksi ja ammoniakiksi

Saadut tulokset lupaavia, mutta vasta alustavia: lisäkokeita tarvitaan

- Toistomittaukset (tulosten toistettavuus ja virheet?)
- Parametrien variointi (lämpötila, tulistustemperatuurilämpötila, kesto, happi)
- Komponenttikohtaiset kokeet (ainakin pääkomponentit)
 - ➡ Reaktioiden välituotteet
 - ➡ Hajoamisreitit
- Kemikaalien & hajoamistuotteiden vaikutukset magnetiittiin

**SOODAKATTILAN SAVUKAASUPUOLEN KORROOSIOKEMIA KORKEILLA
HÖYRYARVOILLA,
OSA 1 LABORATORIOKokeet**

BENGT-JOHAN SKRIFVARS, ÅBO AKADEMI

Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla - Tulistinmateriaalien korroosioaltistuskokeet laboratoriossa -

Bengt-Johan Skrifvars, Linus Silvander, Mikko Hupa,
Åbo Akademi

Tausta

Tämä Åbo Akademiassa tehty työ liittyy Suomen soodakattilayhdistyksen Soodakattilan tulevaisuus –projektiin, SOTU. Projektin tarkoituksena on eri keinoin selvittää mahdollisuuksia soodakattiloitten sähköntuotannon rakennusasteen nostoon höyryarvoja nykytasolta olennaisesti korottamalla.

Tässä yhtenvedossa esitetään Åbo Akademin projektin laboratoriokokeitten tuloksia. Kokeet aloitettiin vuoden 2004 keväällä ja ne saatiin valmiiksi loppukeväällä 2005. Kokeissa kehitettiin mittausmenetelmä, jolla voitiin noin viikon altistusten perusteella kartoittaa erilaisten suolakerrosten korroosiovaikutus valikoiduille tulistinteräslaaduilla.

Kokeiden tarkoituksena oli:

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

Menetelmät

Projektissa tehtiin eri olosuhteissa kaikkiaan 264 altistuskoea kuudella eri teräslaadulla ja yhteensä kuudella erilaisella suolaseoksella.

Kokeissa käytettiin aikaisemmassa TEKES/Tulikorr-projektissa kehitettyä putkiuuniin perustuvaa koejärjestelyä. Kokeessa vakioämpötilaan säädettyyn putkiuuniin sijoitetaan erityisessä näytteenpitotelineessä teräskoepaloja joiden pinnalle on levitetty kerros valikoitua suolaa.

Teräspalat kävivät läpi korroosioaltistuksen putkiuunissa kuudessa eri lämpötilassa; 450, 500, 525, 550, 575 ja 600°C. Kaasutmosfäärinä oli ilma. Altistusaika oli pääsääntöisesti yksi viikko (168 tuntia). Korroosioaltistuksen jälkeen koepalat kerrostumiseen valettiin epoksihartsiin, sahattiin tarkkuussahalla ja poikkipinta hiottiin. Poikkileikkauspinta analysoitiin lopuksi pyyhkäisyelektronimikroskoopilla ja siihen liitetyllä röntgenanalyysaattorilla (SEM/EDXA). Kuvista identifioitiin korroosiolle altistunut teräsosuus (oksidikerros) ja sen paksuus mitattiin kuva-analyysaattorilla. Tuloksena saatiin oksidikerroksen paksuus eri olosuhteissa koko koepalan poikkileikkauspinnalta. Ilmoitettu oksidikerroksen paksuus laskettiin lopulta keskiarvona suolakerrostuman alta olevasta oksidikerroksen paksuudesta.

Korroosioaltistuksille valittiin kuusi eri terälaatua, 10CrMo9-10, T91, HR11N, Esshete1250, Sanicro 28 ja Sanicro 63. Valitut teräkset edustavat hyvin tärkeimpiä korkealämpötilakorroosion kannalta erilaisia materiaaleja.

Kokeisiin valittiin yhteensä kuusi suolaseosta. Lisäksi kaikilla teräksillä tehtiin kaikissa lämpötiloissa myös vertailukokeet puhtaassa ilmassa kokonaan ilman kerrostuman vaikutusta. Suolaseokset on nimetty merkinnöin ”Tuhka 5...Tuhka 10”. Suolaseosten pohjana oli puhdas natriumsulfaatti, johon seostettiin kaliumi ja kloridia. Seokset valittiin siten, että kloorin ja kaliumin merkitys sekä yksinään että yhdessä tulisi selvästi esiin. Alla on tuhkien koostumus selvitetty kvalitatiivisesti.

5: puhdas natriumsulfaatti

6: (5) + kaliumsulfaattia

7: (5) + kloridia (ei kaliumia)

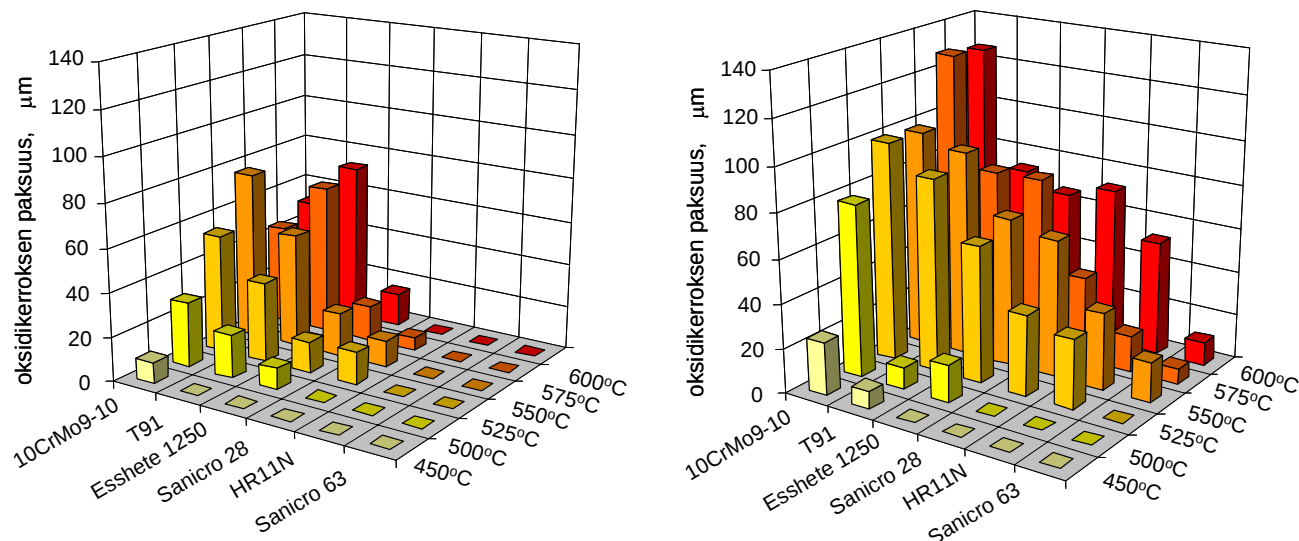
8: (5) + kaliumsulfaattia + vähän kloridia

9: (5) + enemmän kloridia

10: (5) + kaliumsulfaattia + enemmän kloridia

Tulokset

Kuvassa 1 on kahden vaikeimman suolaseoksen (tuhkien 8 ja 10, joissa samanaikaisesti kaliumia ja kloridia) vaikutus kaikkien kuuden teräksen korroosioon mitatuissa olosuhteissa (viikon altistus).

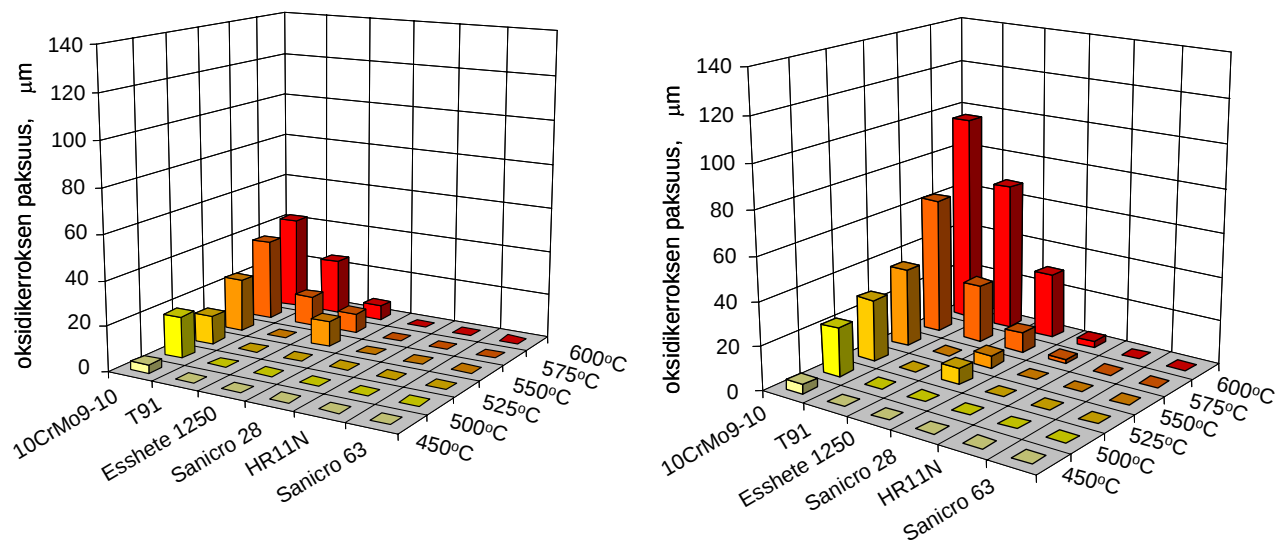


Kuva 1. Suolojen, joissa sekä kaliumia että klooria vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Tuhka 8 (0.2 p-% Cl, 10 p-% K) vasemmalla, tuhka 10 (1.2 p-% Cl, 10 p-% K) oikealla. (450-600°C, 168h, kaasukehänä ilma).

Kaikki teräkset osoittivat jonkinlaista kiihtyvää hapettumista mitatulla lämpötila-alueella, jos suolakerros niiden päällä sisältää samanaikaisesti kaliumia ja huomattavasti klooria (tuhka 10). 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 Sanicro 63 tuntuvat sietävän jopa 600°C jos suolakerros sisältää ainoastaan erittäin pieniä määriä klooria kaliumin kanssa (0.2 paino-% suolassa). Muut teräkset hapettuvat

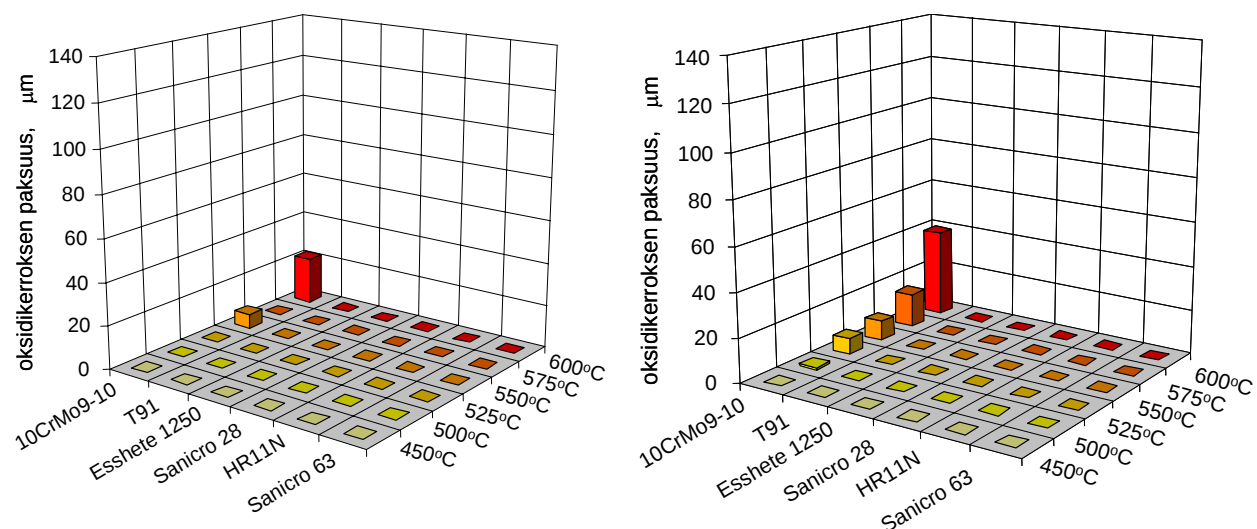
vaikka suola sisältääkin ainoastaan 0.2 paino-% klooria, 10CrMo9-10 450°C:ssa, T91 ja Esshete 1250 525°C:ssa, ja Sanicro 28 550°C:ssa.

Kuvassa 2 on vastaava vertailu vain klooria, mutta ei kaliumia sisältävien seosten (tuhkat 7 ja 9) vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Kuva osoittaa, että tällaisen suolakerroksen alla teräkset Sanicro 28, HR11N ja Sanicro 63 kestävät hyvin koko mitatulla lämpötila-alueella. Esshete 1250 sen sijaan alkaa jo hapettua 500-525°C:ssa, T91 550°C:ssa ja 10CrMo9-10 jo alle 450°C.



Kuva 2. Suolojen, joissa kloridia muttei kaliumia vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Tuhka 7 (0.2 p-% Cl) vasemmalla, tuhka 9 (1.2 p-% Cl) oikealla. (450 – 600°C, 168h, kaasukehänä ilma)

Kuvassa 3 on vielä sama vertailu suolojen 5 ja 6 vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Kuva näyttää että jos suolassa ei ole klooria ja kaliumiakin korkeintaan n. 10 paino-%, kaikki testatut teräkset paitsi 10CrMo9-10 sietävät olosuhteet aina 600°C:een saakka.



Kuva 3. Kloorittomien sulfaattisuolojen vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Tuhka 5 (100 p-% Na₂SO₄) vasemmalla, tuhka 6 (10 p-% K) oikealla. (450 – 600°C, 168 h, kaasukehänä ilma)

Yhteenveto ja johtopäätöksiä

Työssä kehitetty tutkimusmenetelmä toimi hyvin ja se antoi erittäin luotettavia ja toistettavia tuloksia. Mittausmenetelmä on edelleen jonkin verran raskas, ja mahdollisia jatkotutkimuksia varten kannattaa pyrkiä nopeuttamaan proseduuria analyysi- ja mikroskopointimenettelyä supistamalla. Koko panoramakuvaus ei ehkä ole tarpeellinen kaikista näytteistä edustavan oksidinpaksuusmittauksen saamiseksi.

Alkalisuolojen korroosiotaipumuksesta saatiin runsaasti lisää tietoa. Puhdas natriumsulfaatti sellaisenaan ei korroosiota tunnu aiheuttavan edes vähiten seostetuille teräksille.

Kaliumin ja kloorin dramaattinen ja erilainen vaikutus tuli selvästi esille. Kalium yksinään ei natriumsulfaattiin lisättynä tuntunut kiihdyttävän korroosiota. Sen sijaan jo hyvinkin pienet määrät klooria näyttivät riittävän voimakkaaseen korroosioon melkein kaikilla tutkituilla teräksillä.

Ensisulamispisteen T_0 merkityksestä korroosion alkulämpötilaan saatiin myös uutta tietoa. Tulosten perusteella on ilmeistä että huomattavan sulan faasin läsnäolo kerrostuman ja teräksen kosketuskohdassa aiheuttaa voimakasta korroosiota jopa korkeasti seostetuilla teräksillä: Tuhka 10 aiheutti kiihtyvää korroosiota kaikilla teräksillä jo 525°C:ssa.

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

Työssä tehtyt korroosiokerrosten poikkileikkauksien mikroskooppianalyysit tarjoavat hyvät mahdollisuudet selvittää edelleen korroosion etenemismekanismia.

SOTU-projektin tavoitteita ajatellen tämä laboratoriotyö antaa selviä viitteitä niihin keinoihin, joilla tulistimien lämpötilaa voidaan tulevaisuudessa nostaa. Sopivilla materiaalivalinnoilla ja/tai kerrostumien kemialla säätämällä tulistinmateriaalien lämpötilaa voitaisiin nostaa huomattavastikin.

Olennaisena jatkona tälle työlle ovat kattiloilla tehtyt sondimittaukset, joissa samoilla materiaaleilla tehtiin pidemmän ajan kokeita todellisissa kattilaolosuhteissa. Tällaiset mittaukset ovat ratkaisevan tärkeitä tehtyjen laboratoriomittausten kalibroimiseksi ja varmistamiseksi.

**SOODAKATTILAN SAVUKAASUPUOLEN KORROOSIOKEMIA KORKEILLA
HÖYRYARVOILLA,
OSA 2 KATTILAMITTAUKSET;
BEGNT-JOHAN SKRIFVARS, ÅBO AKADEMI**

Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla - Yhteenveto tulistinkorroosion sondikokeista kattiloilla -

Bengt-Johan Skrifvars, Tor Laurén, Linus Silvander, Mikko Hupa,
Åbo Akademi

Tausta

Tämä Åbo Akademiassa tehty työ liittyy Suomen soodakattilayhdistyksen Soodakattilan tulevaisuus –projektiin, SOTU. Projektin tarkoituksena on eri keinoin selvittää mahdollisuuksia soodakattiloitten sähköntuotannon rakennusasteen nostoon höyryarvoja nykytasolta olennaisesti korottamalla.

Tässä yhteenvedossa esitetään esitellään tulokset kolmessa tehtaassa tehdyistä tulistinkorroosiomittauksista, jotka ovat osa Åbo Akademin osaprojektia ”Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla”. Tehdasmittaukset tehtiin ilmajäähdytteisillä korroosiosondeilla, joissa voitiin käyttää eri teräsmateriaaleja ja joihin saatiin hallittu lämpötilagradientti testattavalle teräkselle. Nämä tehdasmittaukset olivat jatkoa Åbo Akademin aikaisemmalle korroosiomittausarjalle, joka tehtiin laboratorioolosuhteissa. Tässä aikaisemmassa laboratoriomittausarjassa yhteensä kuutta eri teräslaatua altistettiin erilaisille alkalisuolaseokselle tulistinlämpötiloja vastaavissa lämpötiloissa 450-600°C. Näissä mittauksissa havaittiin huomattavia eroja korroosionopeudessa ja –mekanismeissa sekä eri suolakkoostumusten että eri teräslaatujen välillä. Laboratoriokokeista raportoitiin edellisillä soodakattilapäivillä vuonna 2005 /Skrifvars, B-J., Silvander, L., Hupa, M: Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla - Tulistinmateriaalien korroosioaltistuskokeet – Soodakattilapäivä 2005, Hotelli Haaga, H:ki, 2005/.

Tässä raportoitavien tehdasmittausten tarkoituksena oli tarkistaa, missä määrin samoilla teräksillä tehdyt korroosiomittaukset tehdasolosuhteissa vastaavat laboratoriomittausten tuloksia.

Mittaukset

Projektissa tehtiin mittauksia kolmessa eri kattilassa n 700 tunnin ajan, kolmella eri teräslaadulla viidellä eri materialilämpötilalla. Kaikkiaan altistettiin 45 näyteholkkia joista 25stä saatiin korroosiomittaus tehtyä sekä holkin otsapinnasta (”wind side”) että jättöpinnasta (”lee side”). Näistä näytteistä saatiin myös holkille kerääntyneitten kerrostumien (wind & lee) kemiallinen koostumus.

Tehdasmittauskampanjaan Soodakattilayhdistyksen projektijohtoryhmä valitsi mukaan kolmen tehtaan soodakattilat; 1) Metsä-Botniaan Rauman tehtaan soodakattila, 2) Wisaforestin Pietarsaaren tehtaan soodakattila ja 3) UPM Kymmenen Uimaharjun tehtaan soodakattila. Yhtenä valintakriteerinä oli näiden kattiloiden korroosiokokemuksien erilaisuus - Raumalla ei ollut havaittu tulistimien korroosiovaurioita, Pietarsaaresta oli raportoitu korroosio-ongelmia, samoin Uimaharjulla oli havaittu jonkin verran kiihtynyttä korroosiota. Kaikissa kattiloissa mittauskohdat sijaitsivat etuseinällä, suurinpiirtein nokan korkeudella. Jokaisessa kattilassa käytettiin kolmea sondia.

Rauman mittaus suoritettiin alkusyksyllä 2005, 13.9 – 11.10 välisenä aikana, Pietarsaaren mittaus talvella 2005, 1.12 – 29.12 välisenä aikana ja Uimaharjun mittaus keväällä 2006, 5.4 – 3.5.

Kuudesta laboratorio-olosuhteissa tutkitusta teräslajista kolme valittiin tehdasmittauksiin; ferriittinen T91, sekä austeniittiset Esshete1250 ja Sanicor 28.

Kokeissa käytettiin aiemmin kehitettyä sonditekniikkaa, missä eri teräslaaduista tehtyjä pintalämpötilasäädettävä ilmajäähdytteisiä näyteholkkeja altistetaan soodakattilan savukaasuille valitussa soodakattilan mittauskohdassa. Näytesondiin saadaan kontrolloitu lämpötilagradientti, jota seurataan jatkuvatoimisella monipistemittauksella.

Korroosion mittaus perustui, samoin kuin aiemmin tehdyissä laboratoriokokeissa, teräksen hapettumismittaukseen, eli oksidikerrospaksuusmittaukseen korroosioaltistuksen jälkeen. Viimeisessä tehdasmittausjaksossa (Uimaharjun mittausjakso) kokeiltiin myös seinämäpaksuusmittausta korroosion mittauksena. Tällöin kaikki holkit tarkkuussorvattiin tiettyyn seinämäpaksuuteen 10 µm tarkkuudella ennen sijoitusta kattilaan. Altistuksen jälkeen hapettumattoman teräksen osuus seinämäpaksuudesta mitattiin SEMin avulla. Seinämäpaksuushäviötä voitiin pitää mittana korroosiosta. Tällainen menettely onnistuu periaatteessa hyvin mutta koska viimeinen tehdasmittausjakso epäonnistui valiettavan sähkökatkoksen seurauksena, käyttökelpoisia tuloksia tämäntyyppisestä mittauksesta ei tällä kertaa saatu.

Jokaisesta analysoidusta holkista suoritettiin myös röntgenmikroanalyysi yhdeltä mikroskoopin kuva-alueelta (yleensä keskimmäisen kuvan alueelta), jolloin saatiin avainalkuaineitten sijainti poikkileikkauspinnan analysoidussa kohdassa, sekä teräksestä, teräs-kerrostuma rajapinnasta että holkin päälle kertyneestä kerrostumasta.

Tulokset

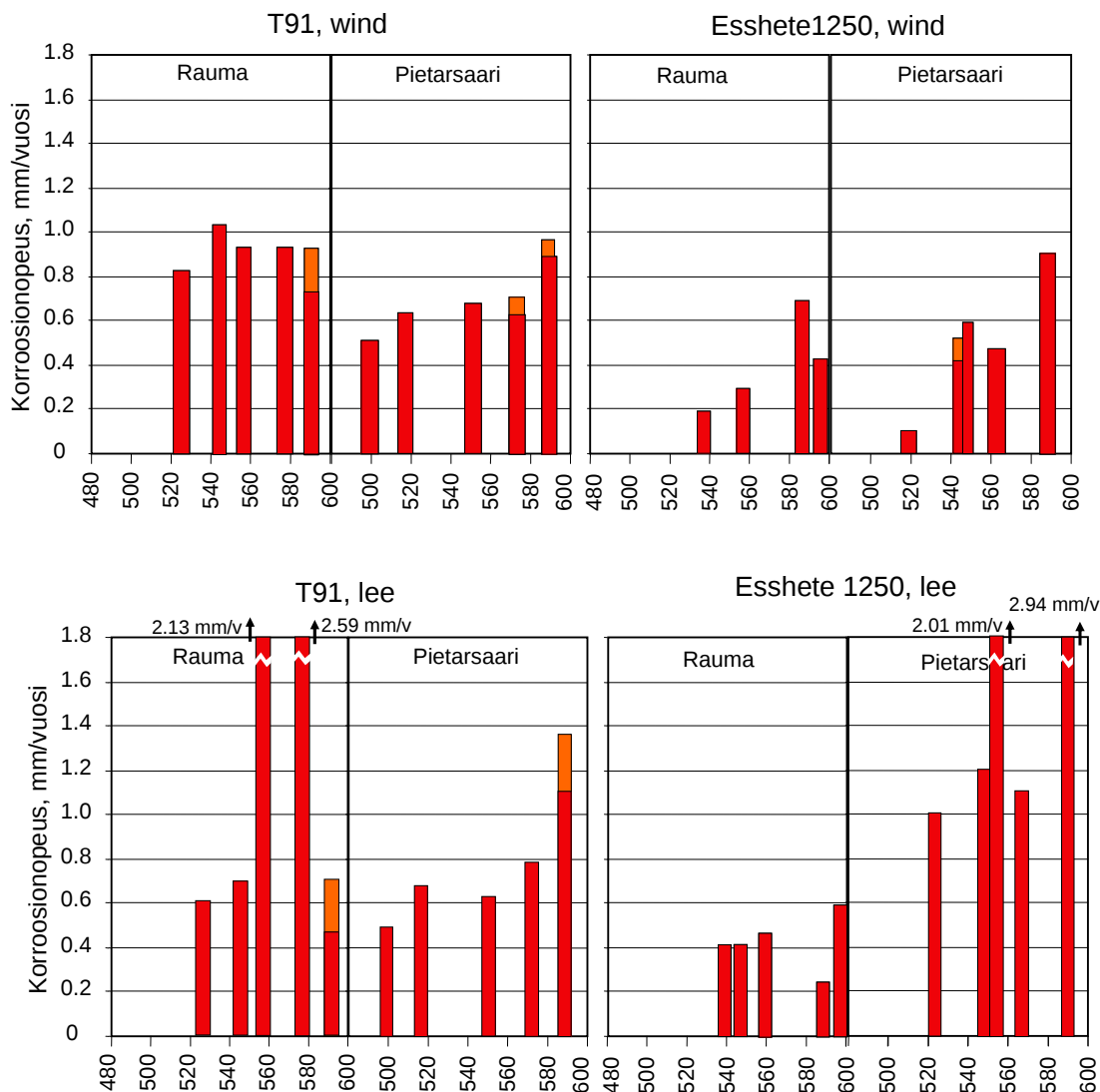
Rauman mittaus suoritettiin 13.9 – 11.10.2005 välisenä aikana. Korroosioaltistuksen pituus oli 695.3 h (noin 4 viikkoa). Raumalla sondit sijoitettiin kattilaan etuseinältä vasemmalta puolelta. Kaksi sondia sijoitettiin kattilaan yhden miesluukun kautta, yksi sondi viereisestä tarkistusluukusta. Sondien pintalämpötilat säädettiin sisimmän (kuumimman) lämpötila-anturin mukaan.

Pietarsaaren mittaus suoritettiin 1.12 – 29.11.2005 välisenä aikana. Korroosioaltistuksen pituus oli 662 h (noin 4 viikkoa). Pietarsaareissa sondit sijoitettiin kattilaan etuseinältä kolmesta eri kohtaa samalta tasolta. Sondien pintalämpötilat säädettiin uloimman (kylmimmän) lämpötila-anturin mukaan.

Uimaharjun mittaus suoritettiin 5.4 – 3.5.2006 välisenä aikana. Korroosioaltistuksen pituus oli 714 h (runsas 4 viikkoa). Myös Uimaharjulla sondit sijoitettiin kattilaan etuseinältä kolmesta eri kohtaa samalta tasolta. Sondien pintalämpötilat säädettiin keskimmäisen lämpötila-anturin mukaan. Tällöin gradientin keskikohta pysyisi aina toivotulla lämpötila-alueella. Gradientti pysyi muutenkin hyvin hallinnassa tämän mittausjakson aikana, paitsi yhdessä kohtaa missä noin 2 tunnin sähkökatkos säätölaitteisiin aiheutti sondien ylikuumenemisen ($T_{\text{pinta}} > 900^{\circ}\text{C}$). Tämä aiheutti kaikkien näyteholkkien turmeltumisen.

Korroosionopeudet

Kuvassa 1 on esitetty Raumalla ja Pietarsaareissa kattilamittauksissa saavutettuja korroosionopeuksia. Kuvan y-akseli on ilmoitettu mm/vuosi-arvoina, laskettu kattilamittauksissa saavutettujen oksidikerrospaksuusarvojen perusteella, käyttäen kattilamittausjaksojen pituudet ja olettaen 8760 h/vuosi.

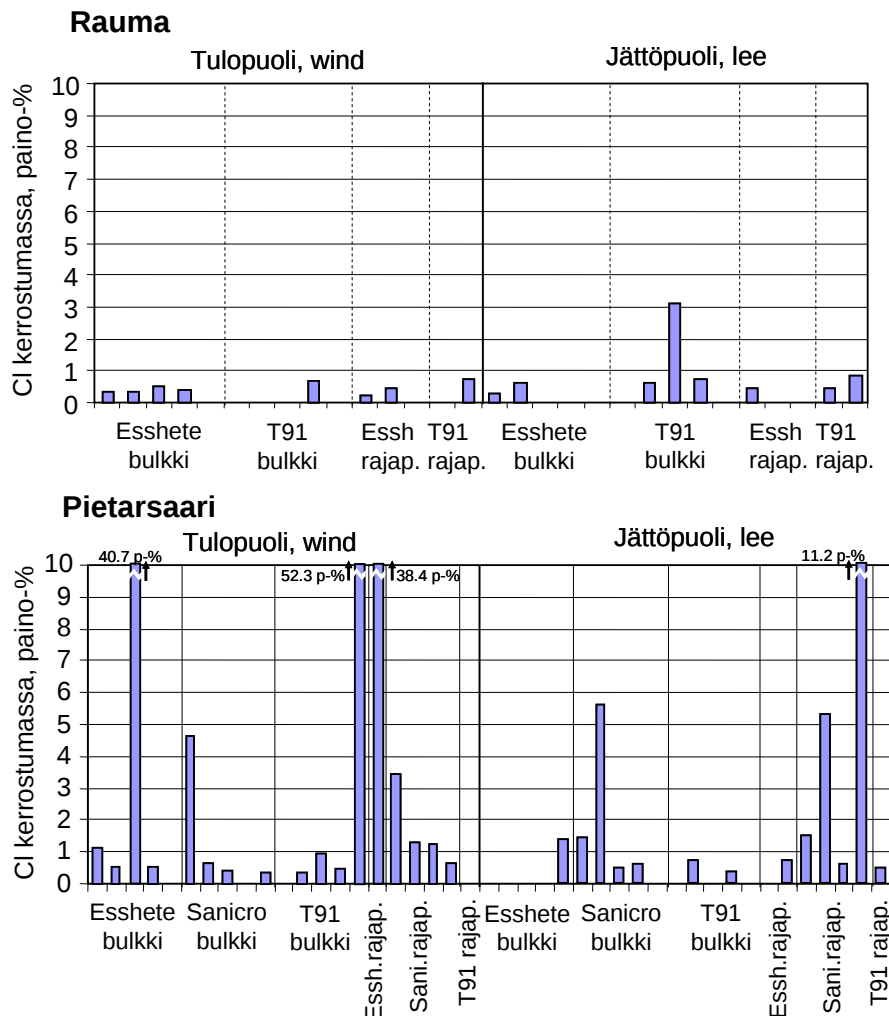


Kuva 1. Rauman ja Pietarsaaren kattilamittauksissa saavutettuja korroosionopeuksia. Rauman mittausjakson pituus 695 h, Pietarsaaren mittausjakson pituus 662 h, 8760 h/vuosi.

Kuvista havaitaan että molemmat teräkset korrodoituvat selvästi kattilaolosuhteissa testatuissa lämpötiloissa joskin Eshete1250 tuntuu pärjäävän hieman paremmin. Myös tulo ja jättöpuolen korroosionopeuksissa voi havaita ero. Jättöpuolen nopeudet ovat useimmissa tapauksissa korkeampia kuin tulopuolen korroosionopeudet. Korroosionopeuksia tarkastellessa kannattaa muistaa että näin mitattu korroosionopeus ei ota huomioon oksidikerroksen hilseilyä, jota varmuudella voitiin todeta tapahtuvan T91-teräksen holkeissa. Selviä yksiselitteisiä eroja kattiloiden välillä ei näy.

Sondikerrostumien koostumus

Sondeille kerääntynyt suolakerrostuma analysoitiin myös sekä tulo- että jättopuolelta. Molemmilta puolilta otettiin lisäksi erikseen analyysi sekä bulkkikerrostumasta että teräspinnan lähetyviltä. Kuvassa 2 on esitetty Rauman ja Pietarsaaren mittauksesta kerättyjen kerrostumien kaikki kloori analyysit.

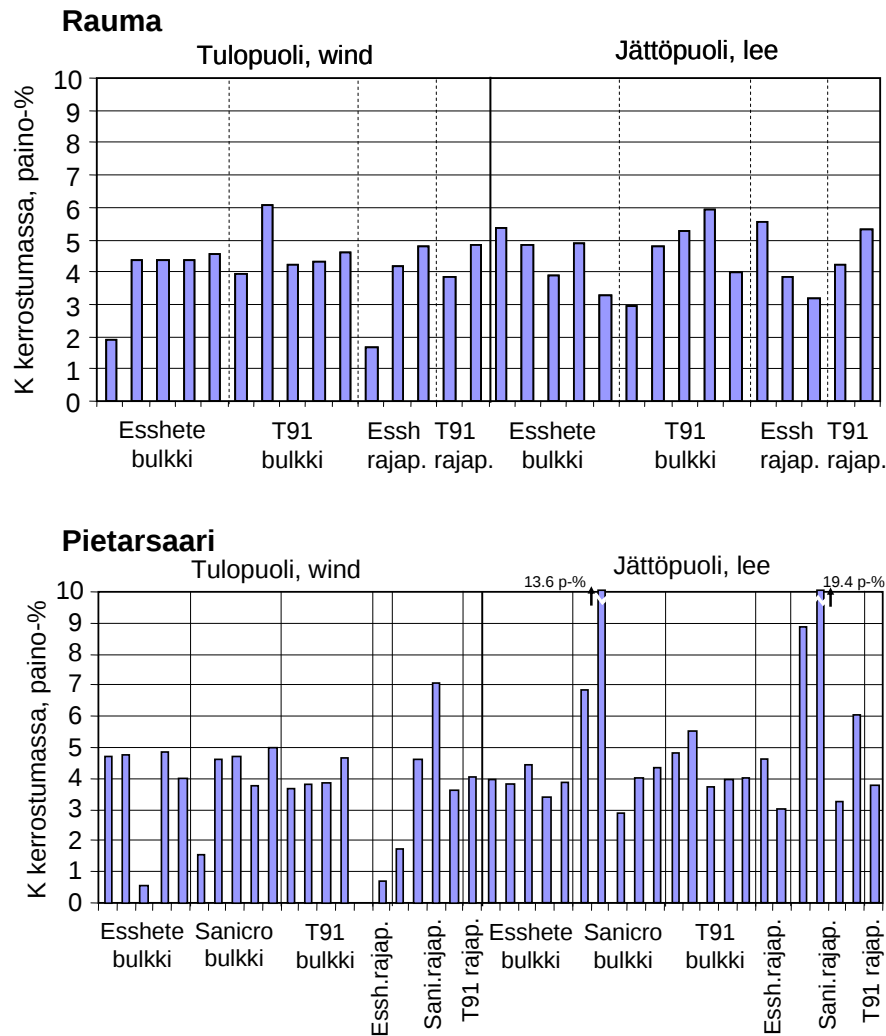


Kuva 2. Rauman (ylempi kuva) ja Pietarsaaren (alempi kuva) mittauksesta kerättyjen kerrostumien kloorianalyysit. Tulopuoli ja jättopuoli eikseen analysoitu eri sondeilta.

Kuvasta nähdään että klooripitoisuudet kauttaaltaan ovat matalia Raumalla. Ainoastaan yhdessä kerrostumassa on analysoitu yli 1 paino-% Cl-pitoisuus. Muut ovat kaikki alle 1 paino-%. Mitään selvää rikastumista teräspintaa kohti ei tunnu löytyvän Rauman mittauksista, ei myöskään suuria eroja tulo- ja jättopuolen kerrostumien välillä.

Pietarsaareissa klooripitoisuudet olivat korkeammat. Klooripitoisuus oli monin paikoin huomattava sekä tulo- että jättopuolella. Teräksen ja kerrostuman rajapinnassa analysoitiin suuria klooripitoisuuksia kolmessa näytteessä. Näissä näytteissä rajakerroksessa oli puhdasta alkalikloridia. Tämä poikkeaa Raumalla mitatuista vastaavista klooripitoisuuksista.

Kuvassa 3 on esitetty Rauman ja Pietarsaaren mittauksesta kerättyjen kerrostumien kaikki kaliumanalyysit. Kuva osoittaa että kalium pitoisuus on luokkaa 4 – 5 paino-% kerrostumissa sekä Raumalla että Pietarsaareissa .



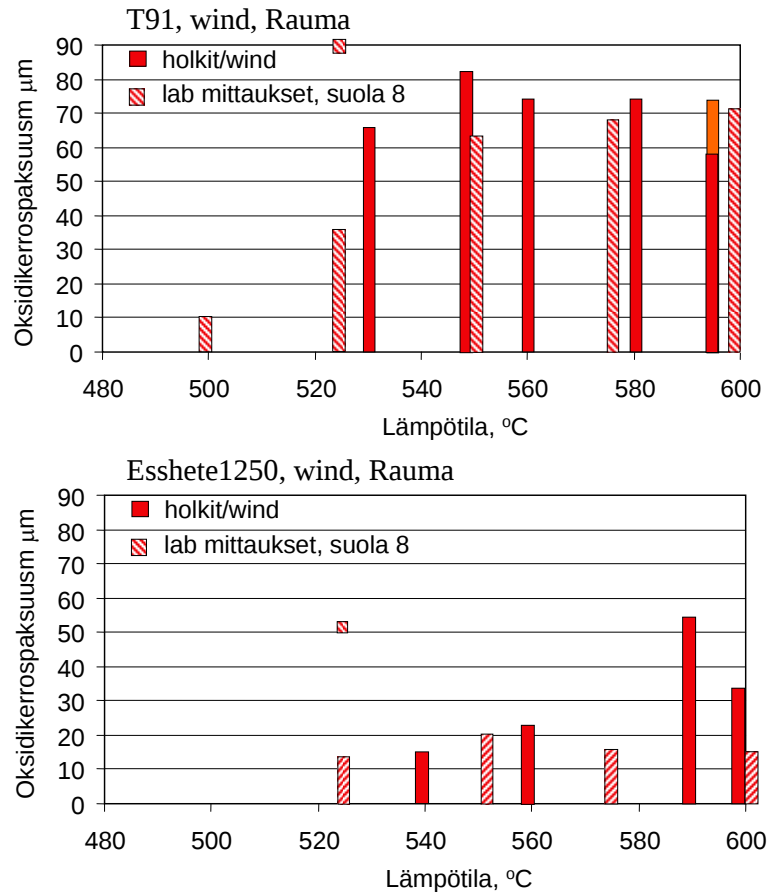
Kuva 3. Rauman (ylempi kuva) ja Pietarsaaren (alempi kuva) mittauksesta kerättyjen kerrostumien kalium analyysit. Tulopuoli ja jättöpuoli eikseen analysoitu eri sondeilta.

Vertailut laboratoriomittauksiin

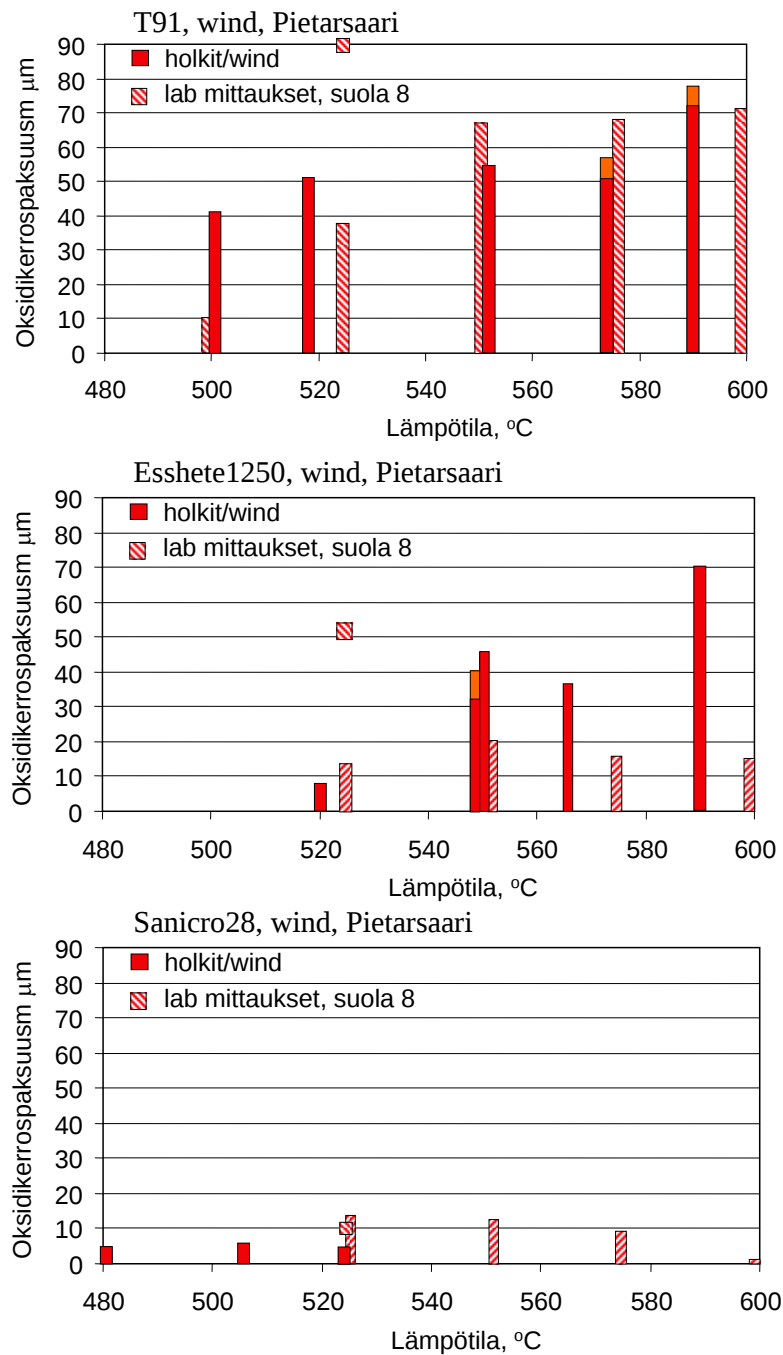
Kuvissa 4-7 on vertailtu Raumalla ja Pietarsaareissa kattilamittauksissa saavutettuja oksidikerrospaksuuksia laboratoriomittauksiin.

Kuvissa 4 ja 5 on vertailtu Rauman (kuva 4) ja Pietarsaaren (kuva 5) kattilassa altistettujen T91, Esshete1250 sekä Sanicro28 terästen näyteholkkien tulopuolten oksidikerrospaksuuksia (kuvien yksiväriset pylväät) laboratorio-olosuhteissa suolan 8 (0.2 paino-% Cl, 10 paino-% K) kanssa altistettujen vastaavien terästen oksidikerrospaksuuksiin sekä viikon (kuvien raidalliset pylväät) että 4n viikon (kuvien raidallinen neliö) altistuksen jälkeen.

Kuvista havaitsee että kattilamittauksissa saavutetut oksidikerrospaksuudet vastaavat kohtalaisen hyvin laboratoriomittauksia suolalla 8.



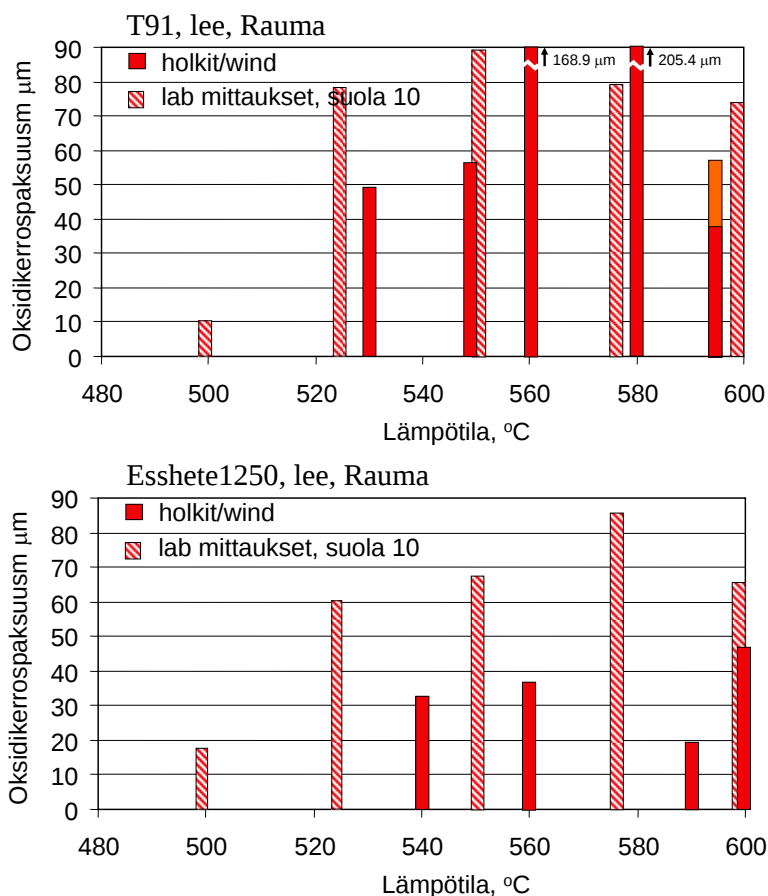
Kuva 4. Rauman mittausten T91 (ylempi kuva) sekä Esshete1250 (alempi kuva) terästen näyteholkkien tulopuolen oksidikerrospaksuuksia (kuvien yksiväriset pylväät) verrattu laboratorio-olosuhteissa suolan 8 (0.2 paino-% Cl, 10 paino-% K) kanssa altistettujen vastaavien terästen oksidikerrospaksuuksiin sekä viikon (kuvien raidalliset pylväät) että 4n viikon (kuvien raidallinen neliö) altistuksen jälkeen. Sanicro 28 teräksestä ei saatu Raumalla näytettä sondin rikkoutumisen takia.



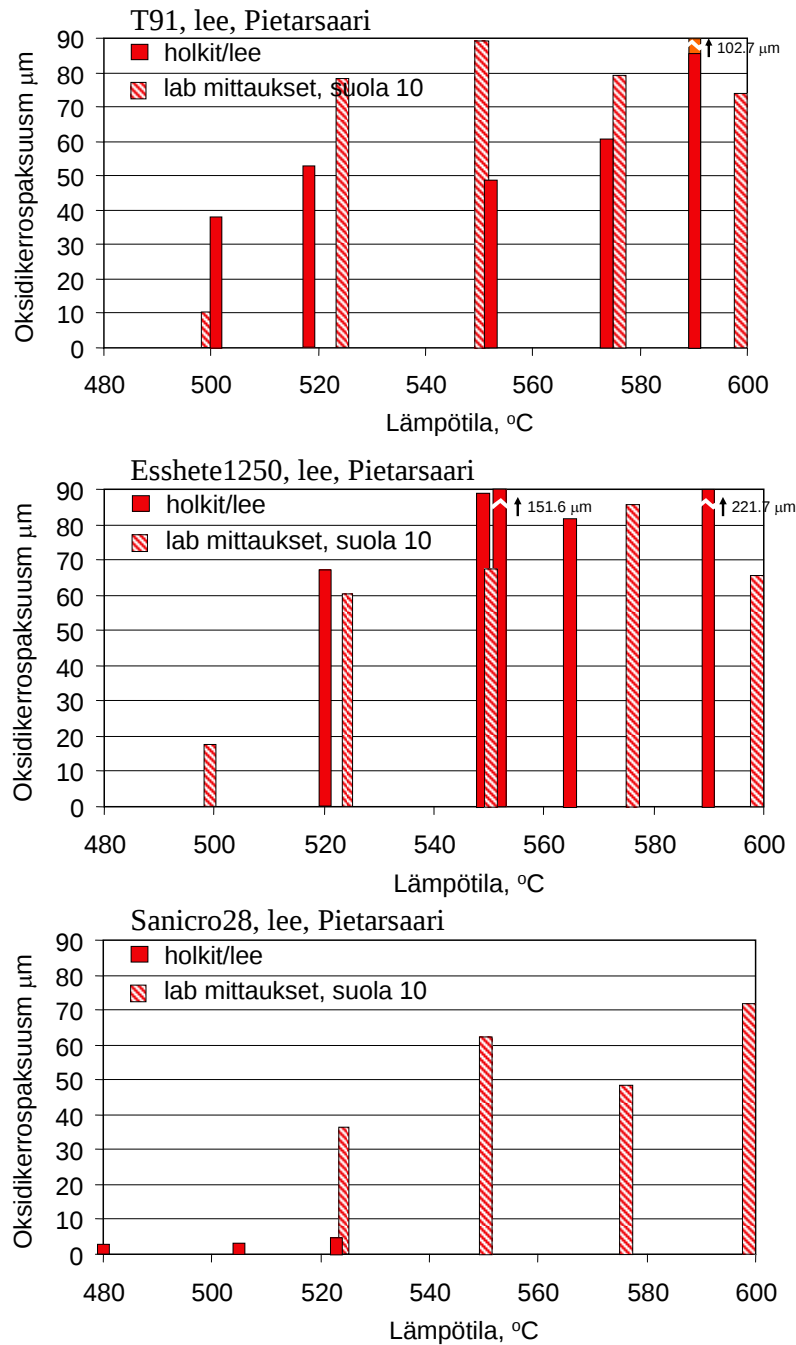
Kuva 5. Pietarsaaren mittausten T91 (ylempi kuva), Esshete1250 (keskimmäinen kuva) sekä Sanicro28 (alempi kuva) terästen näyteholkkien tulopuolten oksidikerrospaksuuksia (kuvien yksiväriset pylväät) verrattu laboratorio-olosuhteissa suolan 8 (0.2 paino-% Cl, 10 paino-% K) kanssa altistettujen vastaavien terästen oksidikerrospaksuuksiin sekä viikon (kuvien raidalliset pylväät) että 4n viikon (kuvien raidallinen neliö) altistuksen jälkeen.

Kuvissa 6 ja 7 on vertailtu Rauman (kuva 6) ja Pietarsaaren (kuva 7) kattilassa altistettujen T91, Esshete1250 sekä Sanicro28 terästen näyteholkkien jättöpuolten oksidikerrospaksuuksia (kuvien yksiväriset pylväät) laboratorio-olosuhteissa suolan 10 (1.2 paino-% Cl, 10 paino-% K) kanssa altistettujen vastaavien terästen oksidikerrospaksuuksiin sekä viikon (kuvien raidalliset pylväät) että 4n viikon (kuvien raidallinen neliö) altistuksen jälkeen.

Myös nämä kuvat osoittavat että kattilamittauksissa saavutetut oksidikerrospaksuudet vastaavat kohtalaisen hyvin laboratoriomittauksia.



Kuva 6. Rauman mittausten T91 (ylempi kuva) sekä Esshete1250 (alempi kuva) terästen näyteholkkien jättöpuolen oksidikerrospaksuuksia (kuvien yksiväriset pylväät) verrattu laboratorio-olosuhteissa suolan 10 (1.2 paino-% Cl, 10 paino-% K) kanssa altistettujen vastaavien terästen oksidikerros-paksuuksiin sekä viikon (kuvien raidalliset pylväät) että 4n viikon (kuvien raidallinen neliö) altistuksen jälkeen. Sanicro 28 teräksestä ei saatu Raumalla näytettä sondin rikkoutumisen takia.



Kuva 7. Pietarsaaren mittausten T91 (ylempi kuva), Esshete1250 (keskimmäinen kuva) sekä Sanicro28 (alempi kuva) terästen näyteholkkien jättöpuolten oksidikerrospaksuuksia (kuvien yksiväriset pylvää) verrattu laboratorio-olosuhteissa suolan 10 (1.2 paino-% Cl, 10 paino-% K) kanssa altistettujen vastaavien terästen oksidikerrospaksuuksiin sekä viikon (kuvien raidalliset pylvää) että 4n viikon (kuvien raidallinen neliö) altistuksen jälkeen.

Yhteenveto ja johtopäätöksiä

Työssä tehtiin sondikokeita kolmen eri teräslaadun korroosiokäyttäytymisestä soodakattilan savukaasukanavassa. Tarkoituksena oli selvittää, missä määrin aikaisemmin tehtyjen laajojen laboratoriokokeitten tulokset vastaisivat tehdasolosuhteissa tapahtuvaa korroosiota.

Sondimittaukset tehtiin kolmella soodakattilalla: Raumalla, Pietarsaarella ja Uimaharjulla. Sondeissa testattiin kolmea teräslaatua: T91, Esshete 1250 ja Sanicro 28.

Kokeiden toteutukseen liittyi ongelmia, minkä vuoksi vain osasta näytteitä saatiin käyttökelpoisia korroosiomittauksia. Korroosiosondien pintalämpötilan säätö ei täysin onnistunut antamaan haluttua lämpötilaeroa sondin eri kohdille. Lämpötilagradientti muuttui sondien likaantumisen myötä. Uimaharjun koejaksoon liittyi onneton sähkökatkos, joka sotki sondien lämpötilasäädön. Näin Uimaharjun sondinäytteet epäonnistuivat kokonaisuudessaan.

Saadut tulokset olivat kuitenkin mielenkiintoisia ja ne antoivat olennaista lisätietoa aikaisempien laboratoriomittausten tulkintaan.

Yleisesti ottaen kattilaolosuhteissa ilmajäähdytetyillä sondeilla mitatut korroosionopeudet vastasivat yllättävänkin hyvin laboratorio-olosuhteissa saatuja mittaustuloksia. Oksidikerroksen paksuus neljän viikon jälkeen oli sekä ferriittisellä teräksellä T91 että austeniittisellä teräksellä Esshete 1250 varsin sama kuin vastaavissa lämpötiloissa laboratoriomittauksissa, joissa samoja teräksiä altistettiin natriumsulfaattisuolakerrostumalle jossa oli pienet määrät klooria ja kaliumia (suolaseos 8 tai 10).

Lisäksi huomattiin, että Rauman ja Pietarsaaren kattiloissa korroosionopeudet asettuivat pääosin samalle tasolle kummallakin teräslaadulla. Kattiloitten savukaasukanavan korroosioolosuhteet olivat siis mittausajanjaksolla varsin samankaltaiset. Pietarsaaren sondikerrostumissa klooripitoisuus oli jonkin verran korkeampi kuin Raumalla. Tämä ero ei kuitenkaan ollut riittävän iso näkyäkseen selvästi eri korroosionopeutena.

Sondien pintalämpötilagradientin muuttumisen takia korroosion lämpötilariippuvuudesta ei saatu riittävän kattavaa mittaustulosta varmoja johtopäätöksiä varten. Kuitenkin voitiin todeta, että kummassakin kattilassa ferriittisen teräksen T91 korroosio oli varsin voimakasta jo 500-520 C lämpötilassa (yli 0,5 mm/v) – sekä savukaasuvirtausta vastaan olevalla putkipinnalla että putken takapinnalla. Austeniittinen Esshete 1250 vaikutti sietävän samoissa olosuhteissa jonkin verran korkeampia lämpötiloja kuin T91.

Tulosten perusteella erilaisten terästen korroosioalttiuden määrittäminen voidaan pitkälti tehdä isotermissä laboratorio-olosuhteissa aikaisemmin esitetyllä tekniikalla (vrt osaraportti 1).

TULIPESÄMATERIAALIEN KENTTÄTUTKIMUS

TIMO KARJUNEN, BOILDEC



Tulipesämateriaalien kenttätutkimus

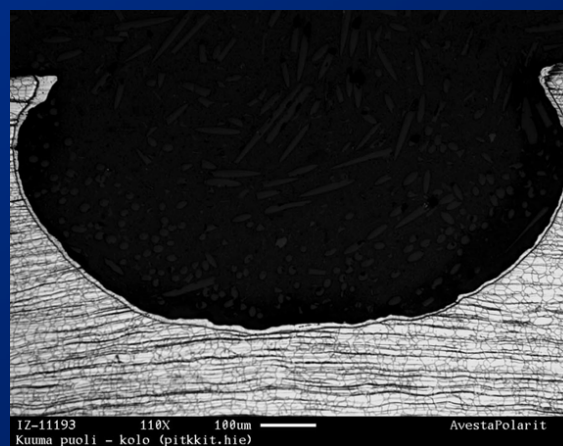
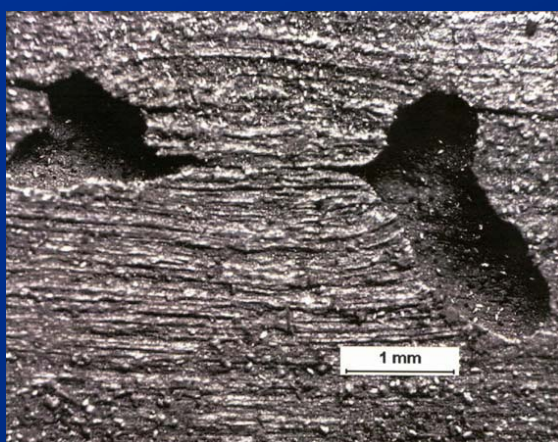
Timo Karjunen
Boildec Oy

SoTu II seminaari 1.11.2006

Boildec Oy



304L/3R12-pinnoitteen korroosiovaurioita



Vauriot 12 vuoden käytön jälkeen kattilassa, jonka lieriöpaine on 94 bar

Syynä todennäköisesti korkea putkien lämpötila. Putkien lämpötilaa on nostanut sisäpinnan kerrostuma, jonka paksuus oli 0,20 - 0,25 mm

Boildec Oy



Kenttäkokeiden lähtökohdat syksyllä 2005

Ilmajäähdysteistä sondia koetettu ilman menetystä

Nestejäähdytys vedellä edellyttäisi 160 barin painetta, ei toteutettavissa käytännössä

Nestejäähdytys orgaanisella lämmönsiirtonesteillä ja pakkokierrolla ei toteutettavissa käytettävissä olevassa aikataulussa

⇒ Sondista tehtävä kokonaan uudenlainen

Sopiiko orgaaninen lämmönsiirtonesteen luonnonkiertopiiriin, jossa on korkea lämpövuoto?

Miten sondi on mitoitettava?

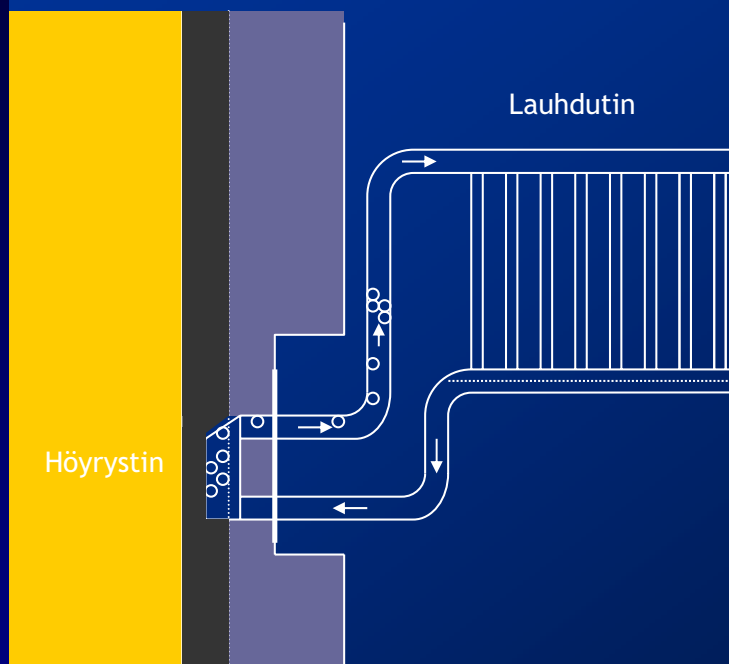
Ylittyykö nesteen kriittinen lämpövuoto?

Miten lämpötilan säätö on toteutettava?

Boildec Oy



Kiehuvan sondin rakenne ja toiminta

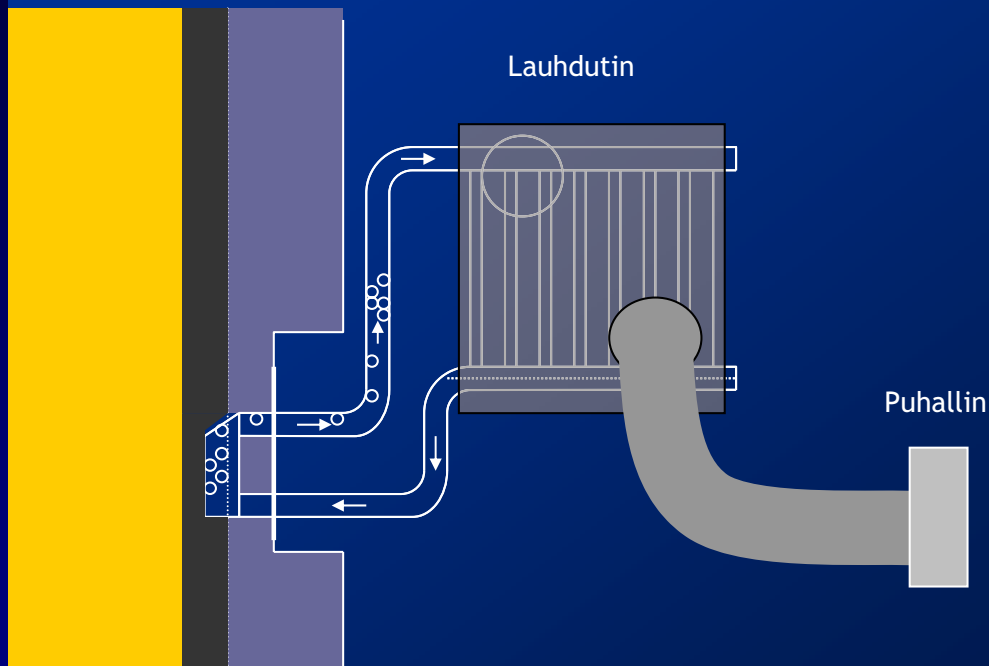


Lämmönsiirtoaineena orgaaninen lämmönsiirtoneste, jonka kiehumispiste 1 - 14 bar paineessa on 256 - 425 °C

Boildec Oy



Kiehuvan sondin rakenne ja toiminta



Boildec Oy

Sondin lauhdutinta jäähdytetään ilmalla, jonka virtausta säätämällä voidaan ohjata sondin painetta ja lämpötilaa



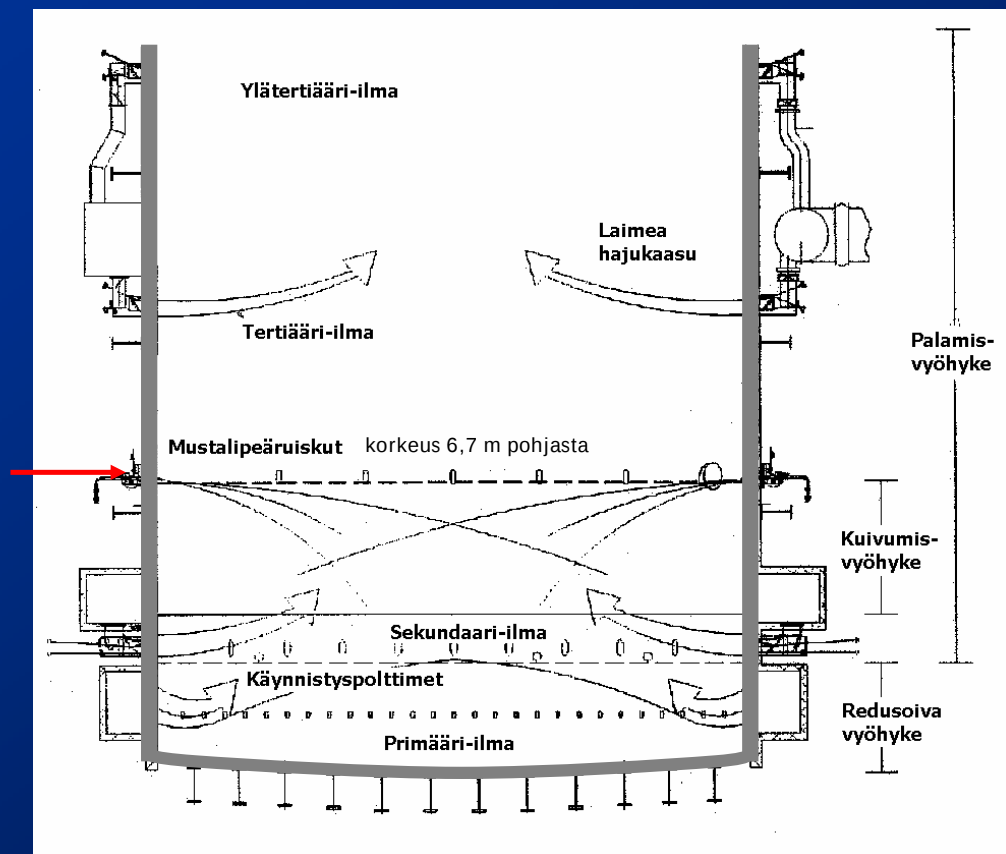
Koelaitteisto



Boildec Oy



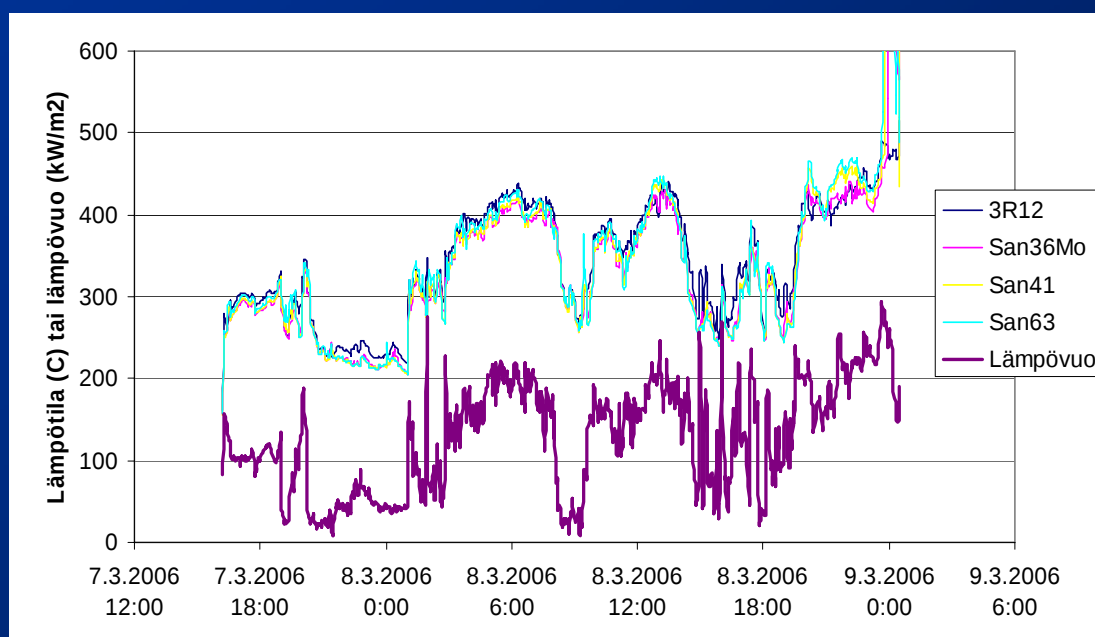
Sondin asennus Joutsenon soodakattilaan



Boildec Oy



Testi 1. Lämpötilat ja lämpövuoto



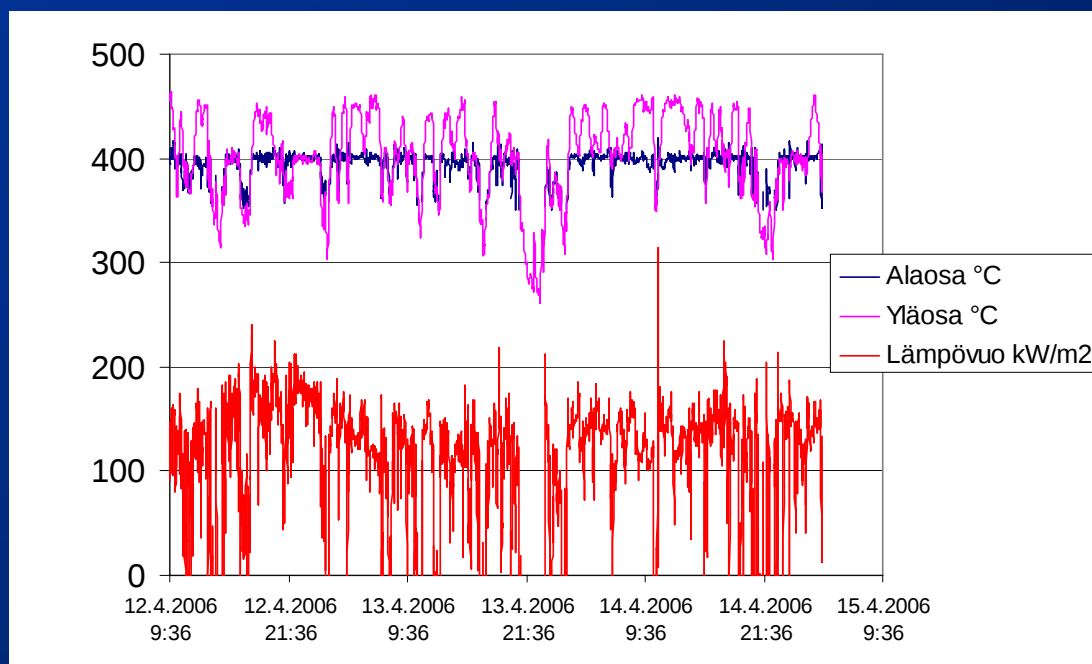
Kokeen kesto 30 h

Sondin varo auki, kun lämpökuorma $\approx 280 \text{ kW/m}^2$

Boildec Oy



Testi 2. Mitatut lämpötilat

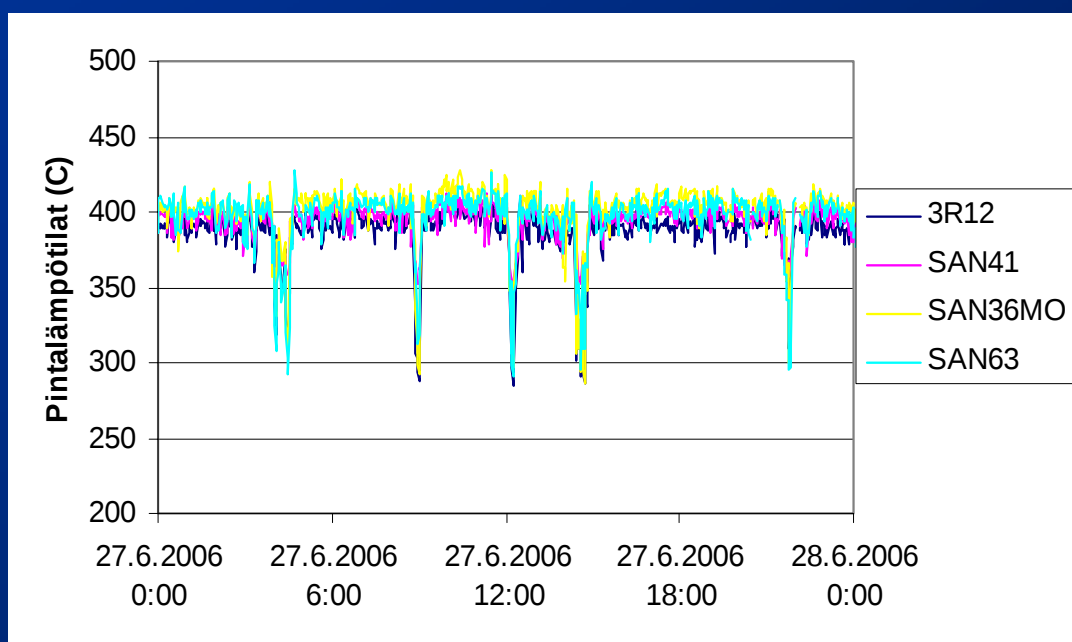


Boildec Oy

Kattilan kuorman 3 700 tka/vrk



Koe 1. Koepalojen pintalämpötilat

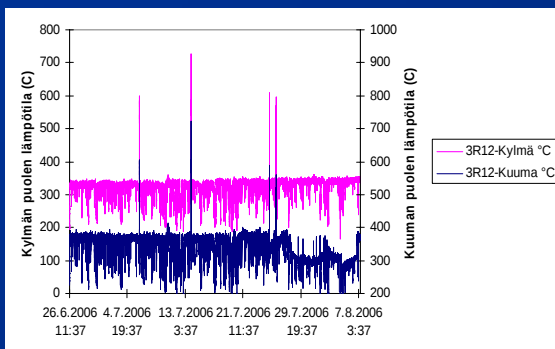


Boildec Oy

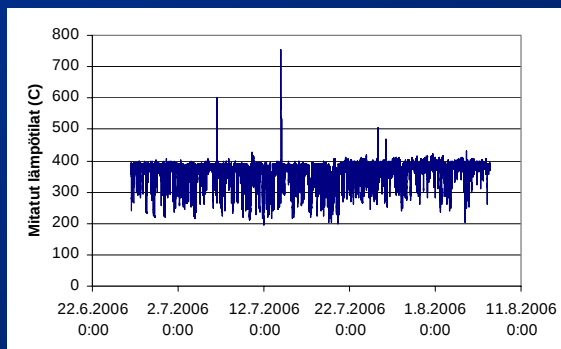
Kattilan kuorman 3 800 tka/vrk



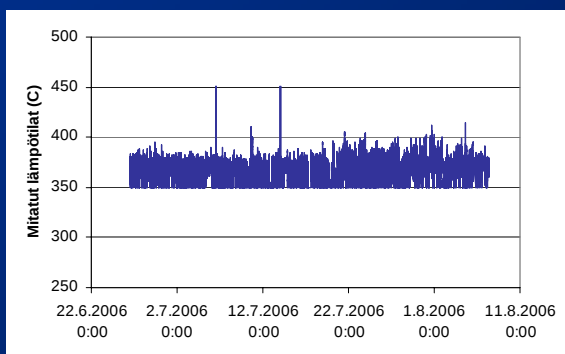
Koe 1: Mitatut lämpötilat koko koejaksolla



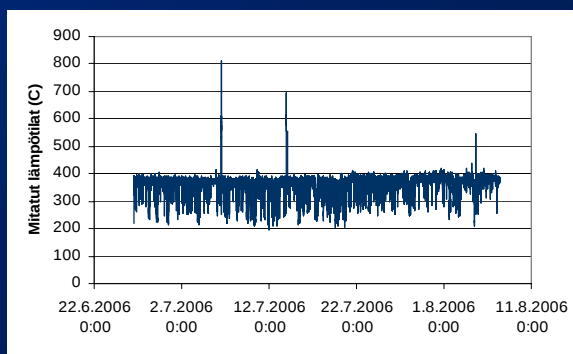
3R12



San36Mo



San41

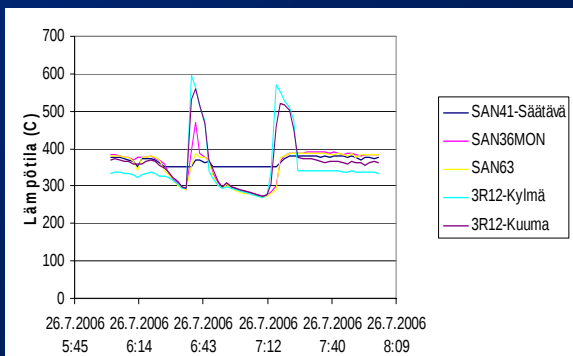
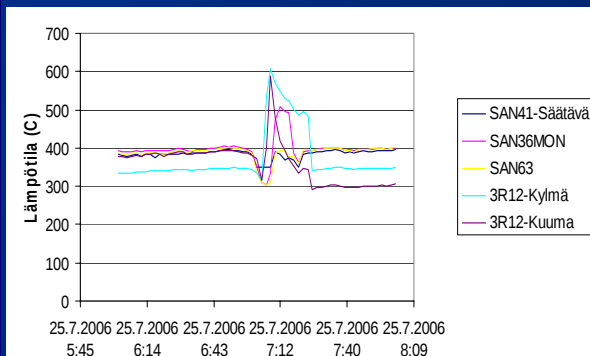
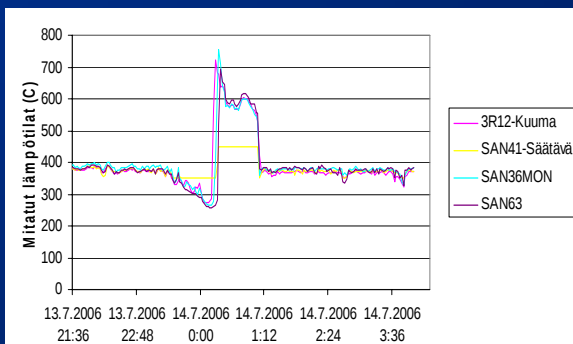
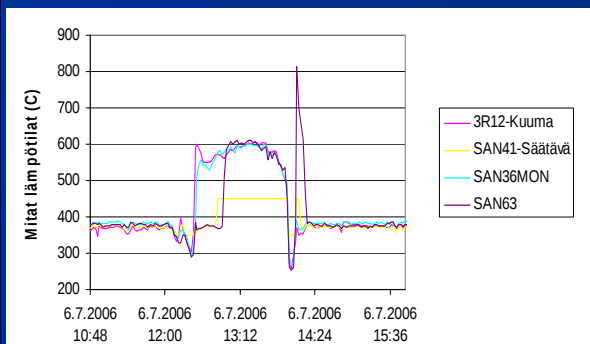


San63

Boildec Oy



Koe 1: Lämpötilapiikit

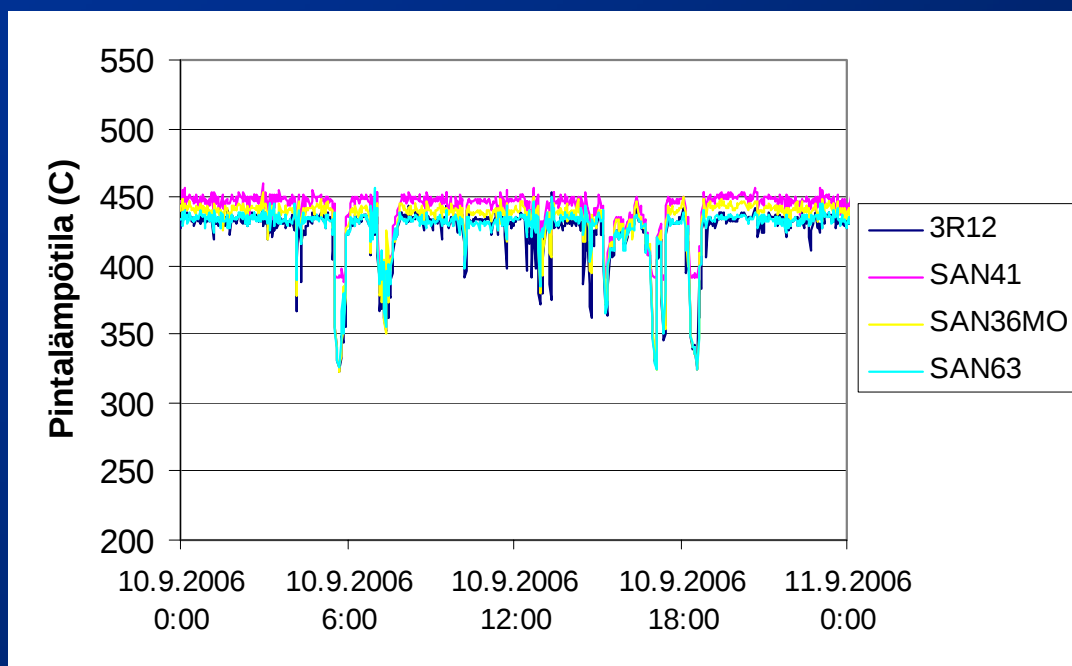


Boildec Oy

Kattilan kuorman piikkien aikana 3 600 - 3 800 tka/vrk



Koe 2. Pintalämpötilat

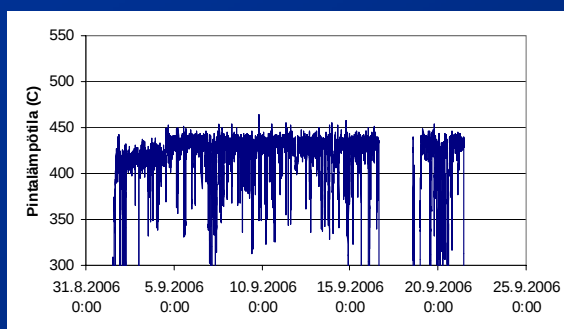


Kattilan kuorman 3 900 tka/vrk

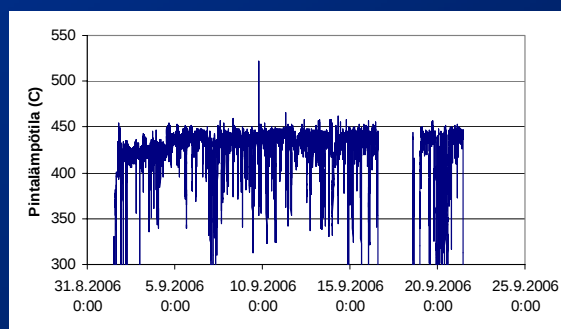
Boildec Oy



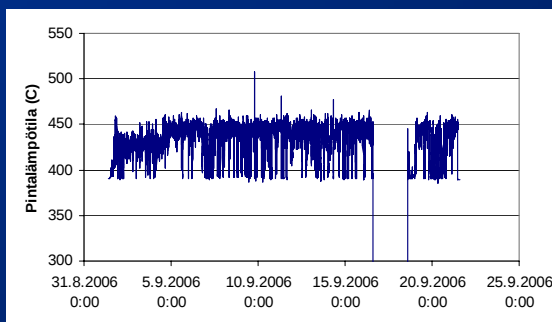
Koe 2: Pintalämpötilat koko koejaksolla



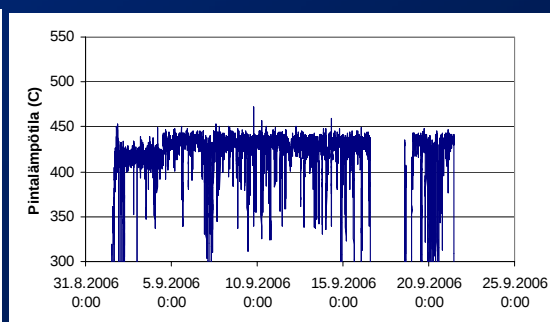
3R12



San36Mo



San41

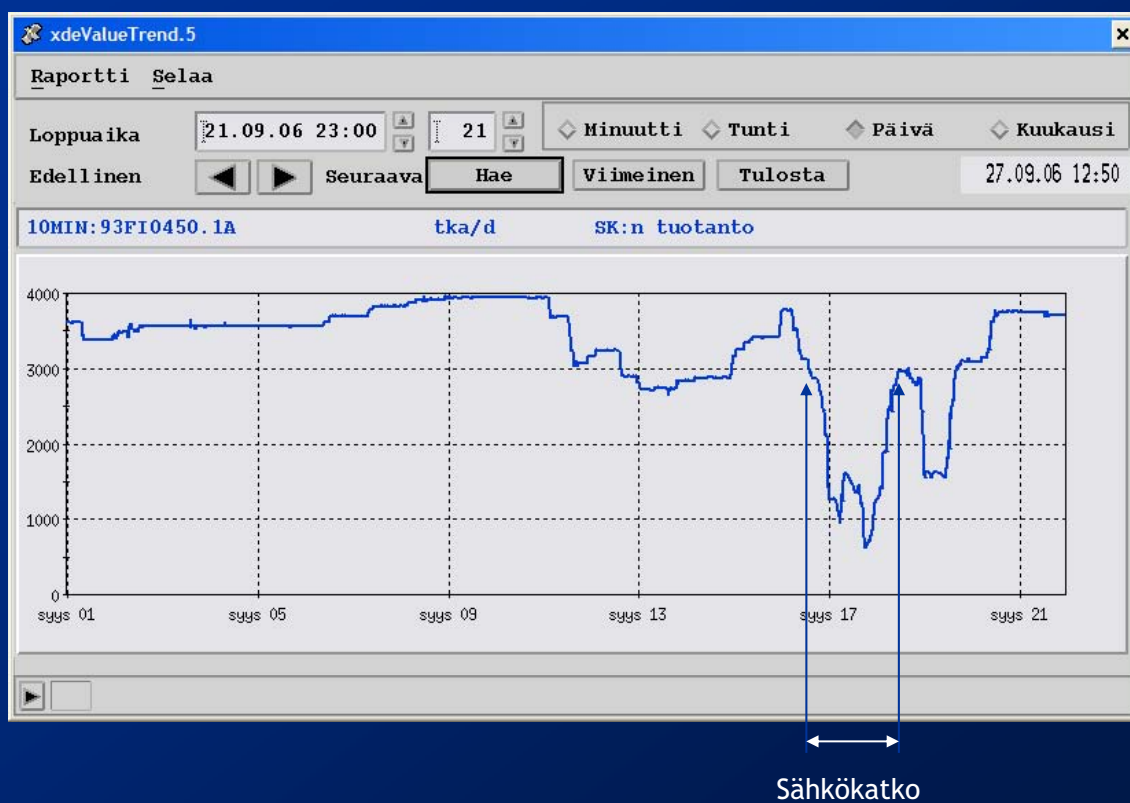


San63

Boildec Oy



Koe 2: Lipeäkuorma



Boildec Oy



Yhteenveto koetuloksista

	Koe 1	Koe 2
Kesto (h)	1006	484
Lämpötilat säätöalueella (h)	630	354
Lämpötilajakauma (min)		
> 800 °C	2	0
> 700 °C	4	0
> 660 °C*	10	0
> 600 °C	72	0
> 550 °C	134	0
> 500 °C	150	2
> 470 °C	156	6
> 460 °C	158	24
> 430 °C	446	
> 420 °C	1 488	21 200 (San41)
> 380 °C	≈ 40 000	

* 660 °C = Ni-S eutektin muodostumislämpötila

Boildec Oy



Yhteenveto koetuloksista

	Koe 1	Koe 2
Pintalämpötilojen keskiarvot (°C)		
3R12	391	431
San36Mo	405	437
San41	397	444
San63	401	432
Lämpövuoto (ka) (kW/m ²)	169	123
Max. lämpövuoto (kW/m ²)	280	200

Boildec Oy

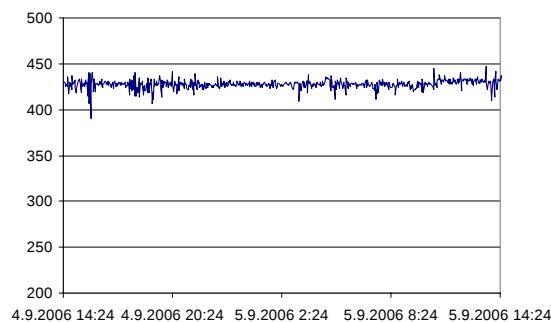
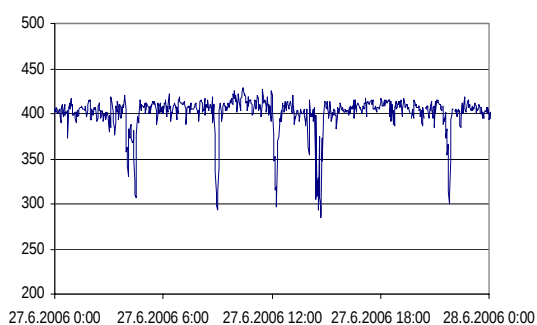


Tärkeimmät saavutukset

Hankkeessa tehtiin tietävästi ensimmäinen nestejäähdytteinen sondi, josta jäähdytys perustuu luonnonkiertoon

Laitteiston kehitys ja kokeet tehtiin alle vuodessa

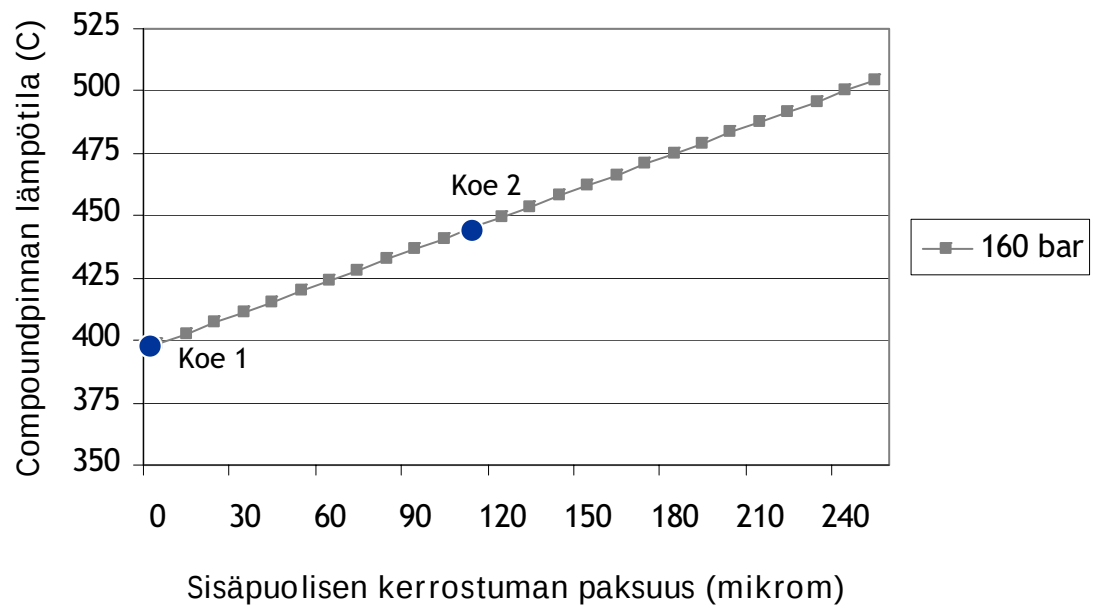
Lopputuloksena on laitteisto, jolla voidaan altistaa materiaaleja tulipesän olosuhteille niin, että materiaalien lämpötila on haluttu



Boildec Oy



Pintalämpötila korkeapaineisissa kattiloissa*

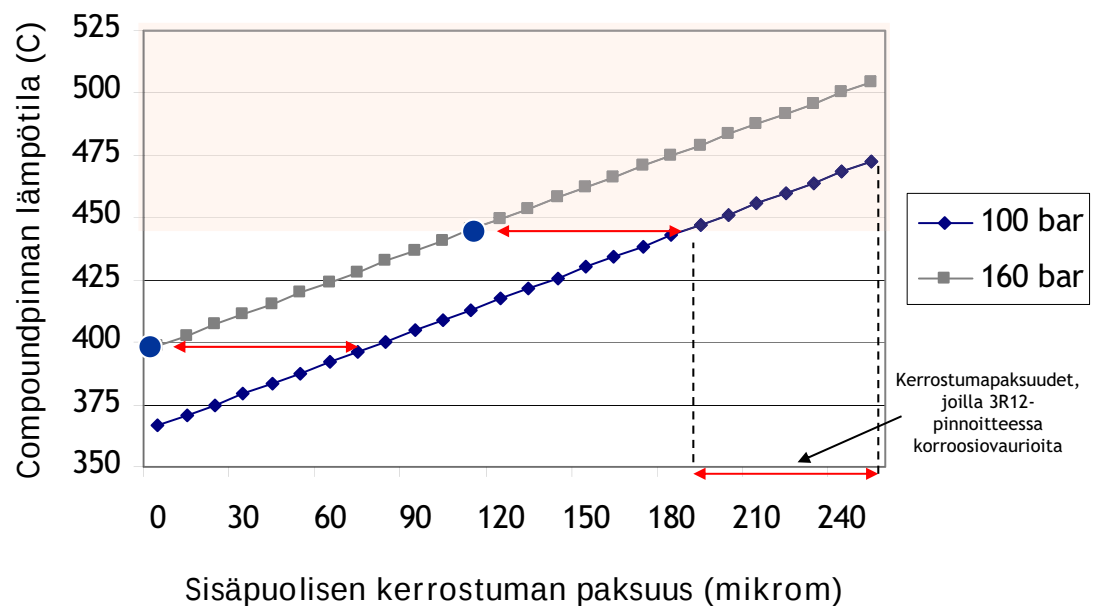


Boildec Oy

* lämpövuoto 250 kW/m², hiiliteräksen paksuus 5,5 mm ja compoundin paksuus 1,5 mm



Pintalämpötila nykyisissä ja korkeapaineisissa kattiloissa

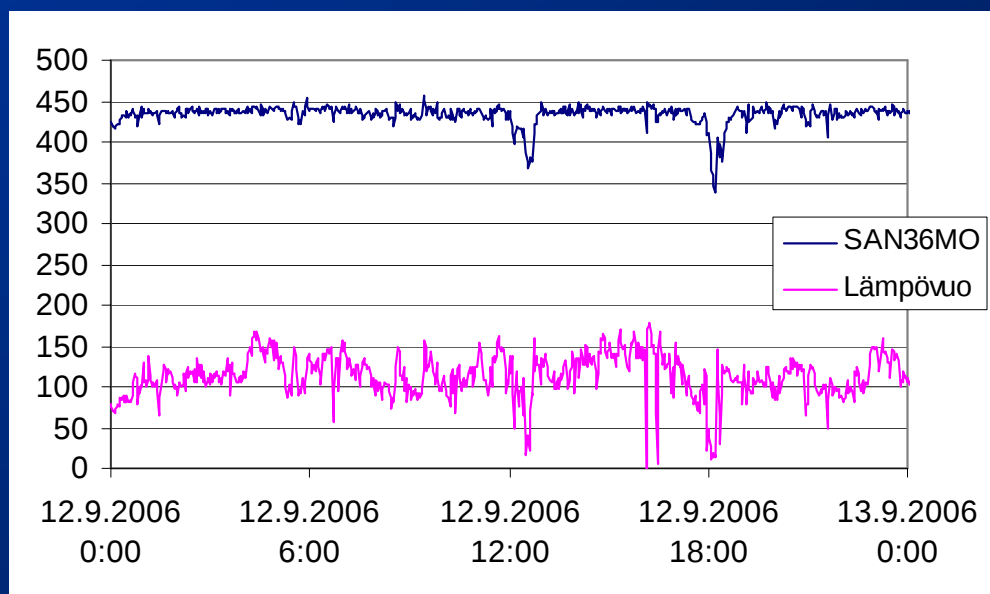


Boildec Oy



Tärkeimmät saavutukset

Kokeiden aikana mitattiin tietävästi ensimmäisen kerran tulipesän seinään kohdistuva lämpökuorma

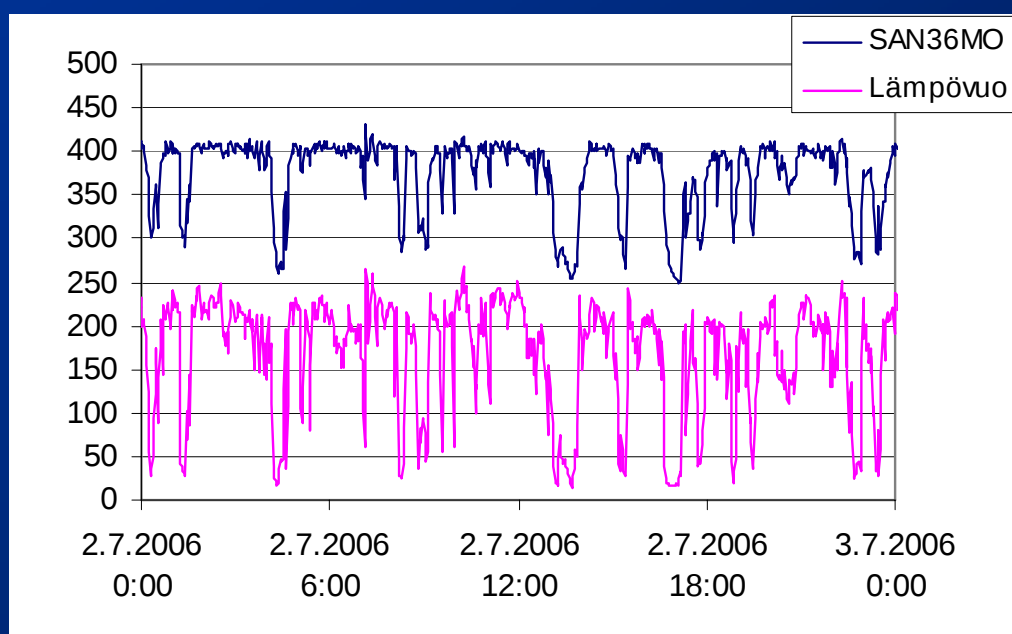


Boildec Oy

Esimerkki jaksosta, jolla lämpövuon vaihtelut olivat vähäisiä



Tärkeimmät saavutukset

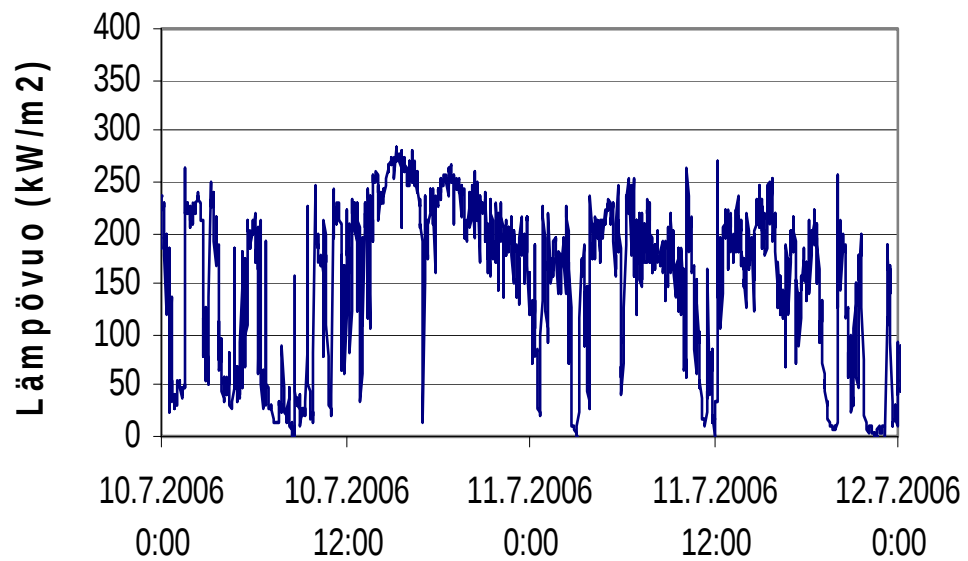


Boildec Oy

Esimerkki jaksosta, jolla lämpövuon vaihtelut olivat voimakkaita



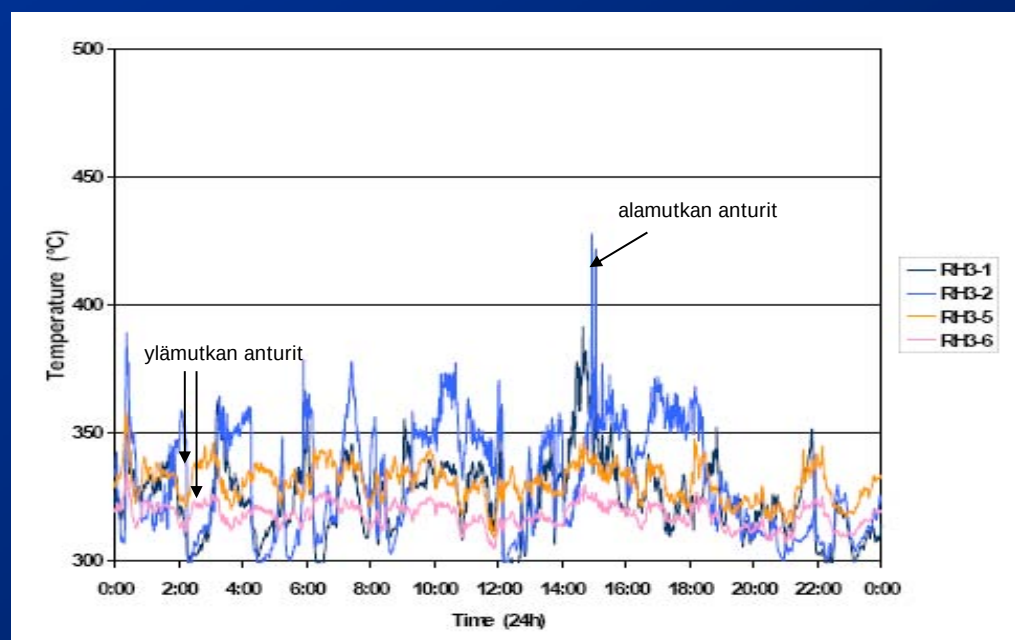
Maksimilämpövuoto lipeäruiskutasolla



Boildec Oy



Ilma-aukkojen ohitusputkien lämpötilat, kun ohitusputkissa ei säröjä ja kattilan p = 60 bar



jos lämpövuoto 200 kW/m^2 , niin $T \approx 320^\circ\text{C}$ ($T_{\text{sat}} = 276^\circ\text{C}$)

$T_{\text{max}} \approx 360^\circ\text{C} \Rightarrow$ maksimilämpövuoto $\approx 400 \text{ kW/m}^2$??

Boildec Oy



Avoimet kysymykset

Korroosio useiden kuukausien - vuosien aikana

Korroosio tulipesän alaosassa redusoivalla vyöhykkeellä

Korroosio taivutetuissa putkissa

Korroosio ikääntyneissä korkeapaineisissa kattiloissa

Boildec Oy



KIITOS

Kestoisuustyöryhmän jäsenille, erityisesti
Reijo Hukkaselle ja Jorma Viinikaiselle

Markku Saarelle (Arizona Chemicals)

Kimmo Alinille ja Kalle Salmelle (Kvaerner Power)

Timo Mieloselle (Botnia Mill Services)

avusta ja tuesta kokeiden järjestelyssä

Boildec Oy

LIPEÄKIERRON VIERASAINETASOJEN HALLINTA

KURT SIRÉN, KCL

SOTU-projekti: LIPEÄKIERRON VIERASAINETASOJEN HALLINTA

Kurt Sirén

Tavoitteena:

Olennaisesti nykyistä alhaisempia kalium- ja klooritasoja
tulistinlämpötilojen kohottamisen mahdollistamiseksi



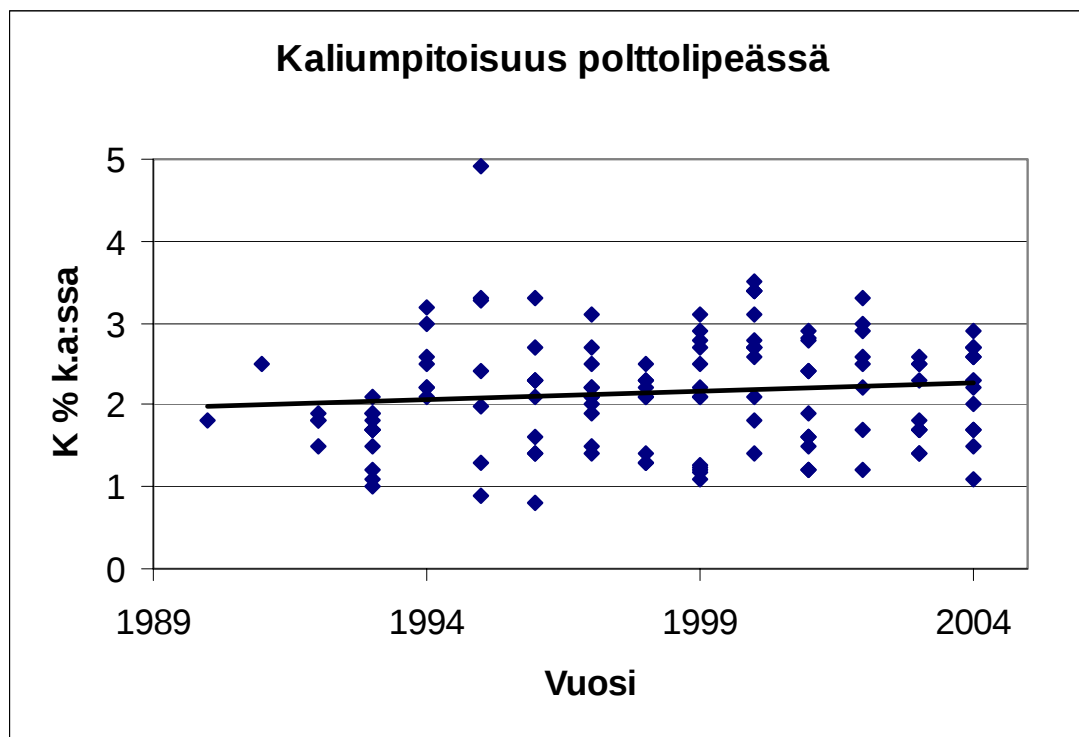
Kalium ja kloori

- Tasojen kehitys Suomessa viime vuosikymmenenä
- Nykyiset tasot suomalaisissa tehtaissa
- Mitä voidaan saavuttaa lentotuhkan käsittelyyn perustuvilla menetelmillä?

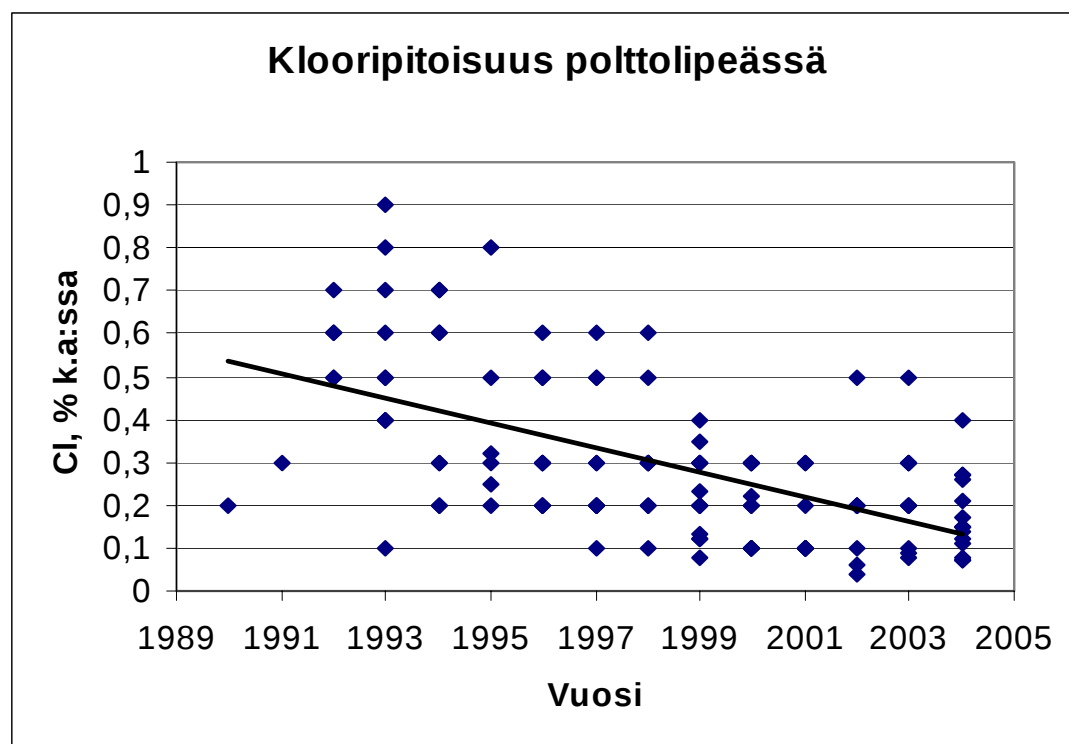
Kehitys Suomessa noin vuosikymmenen ajalta

Kaikki Suomen tehtaat





Hitaasti nouseva trendi, noin 10 %

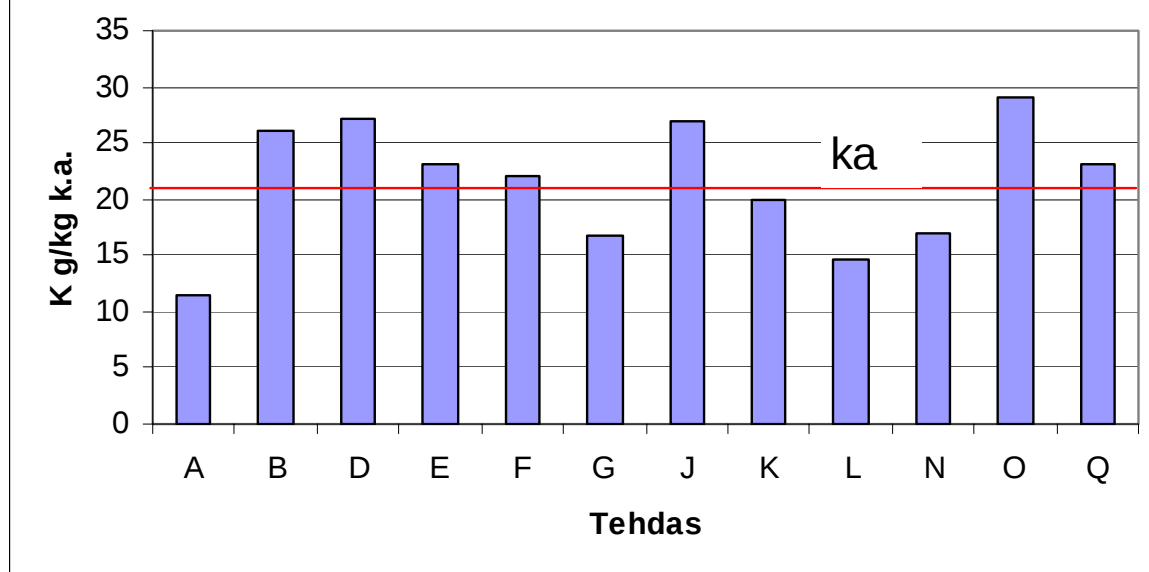


Selvästi laskeva trendi. Tasaantumista viime vuosina (?)

Nykyiset tasot suomalaisissa tehtaissa

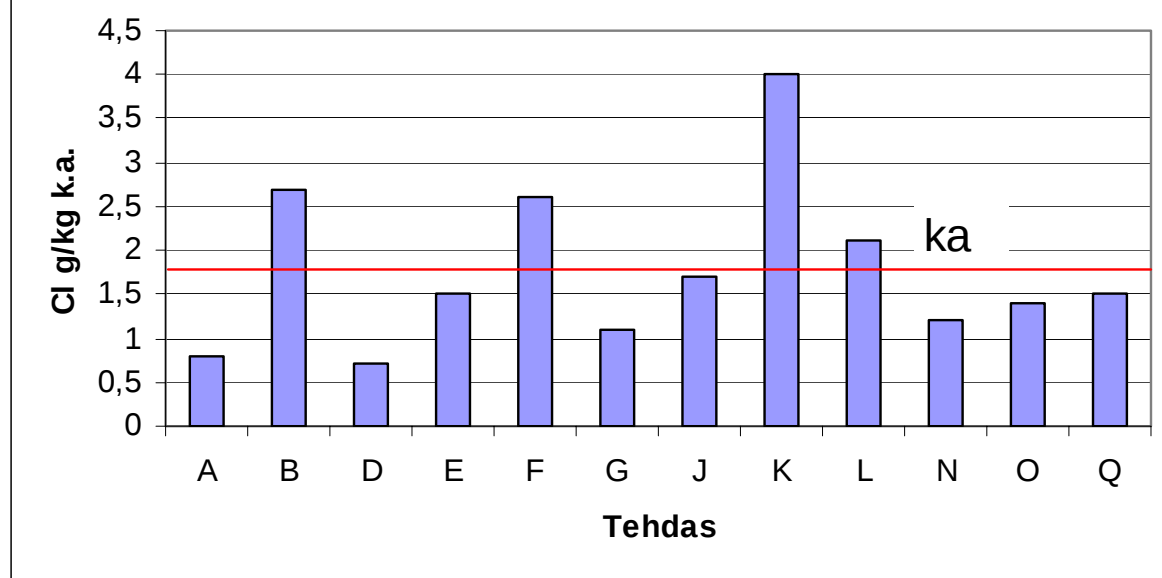
12 tehdasta mukana kartoituksessa
Pyydetty näytteet, analysoitu KCL:ssä

Polttolipeiden kaliumpitoisuudet



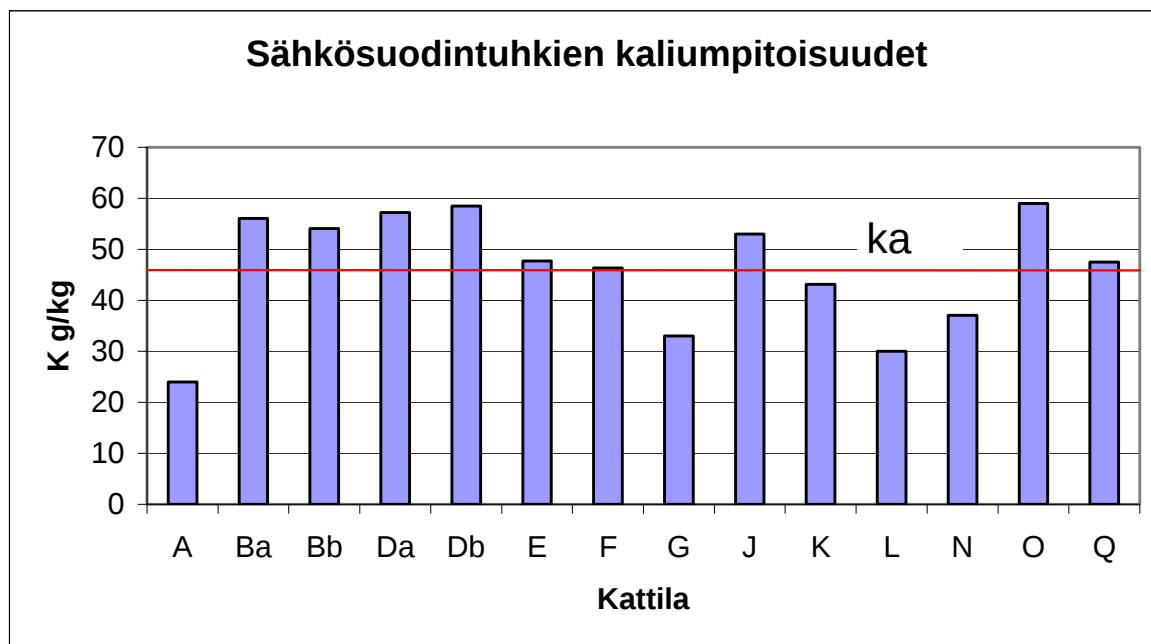
$K/(K+Na) = 9,6 \text{ p-}\%$ min. 4,9 p-% max. 12,4 p-%

Polttolipeiden klooripitoisuudet



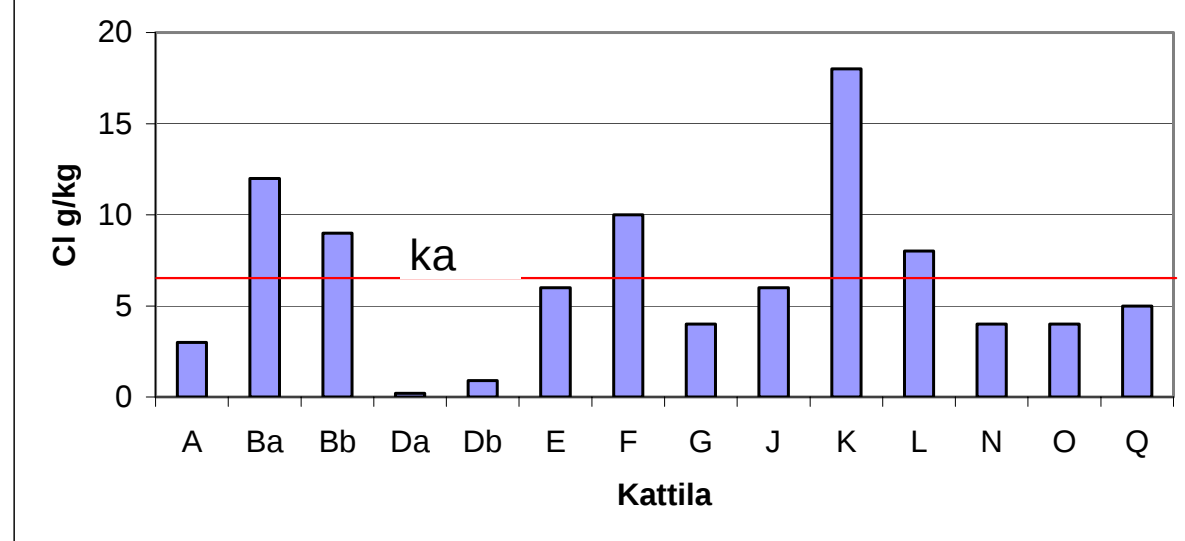
Ka. 1,8 g/kg

Sähkösuodintuhkien kaliumpitoisuudet



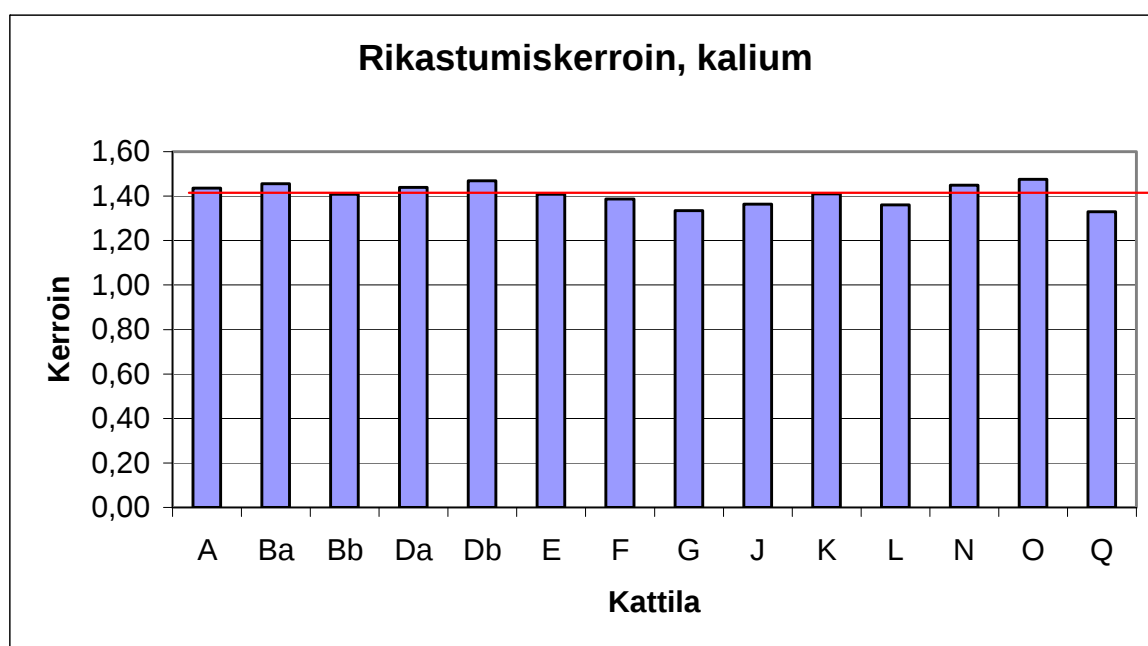
Ka. 46 g/kg

Sähkösuodintuhkien klooripitoisuudet



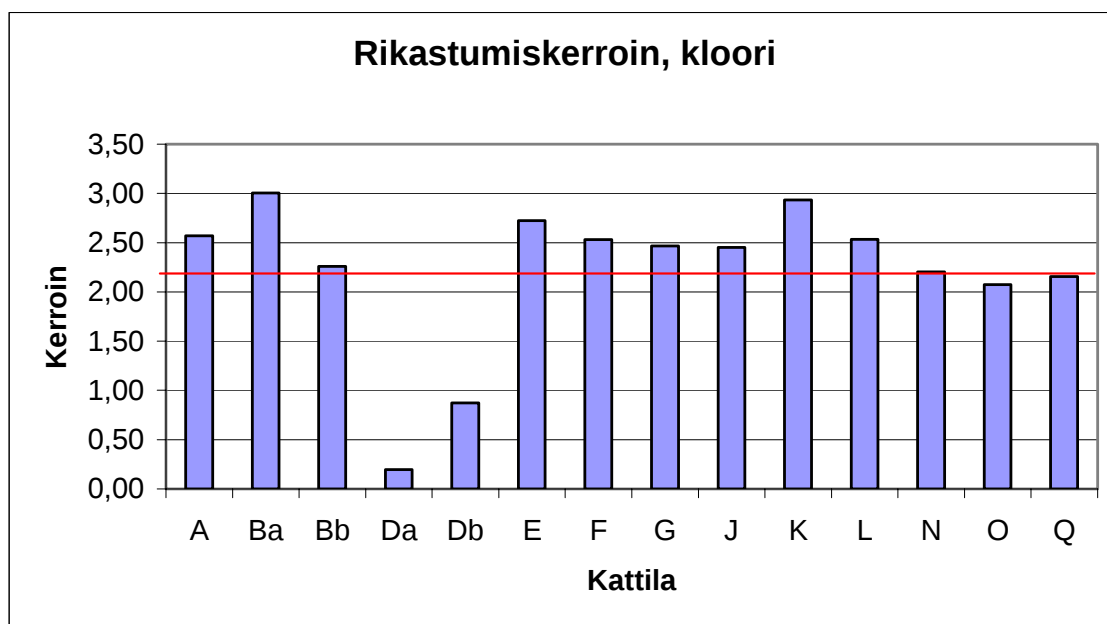
Ka. 6,4 g/kg

Rikastumiskerroin, kalium



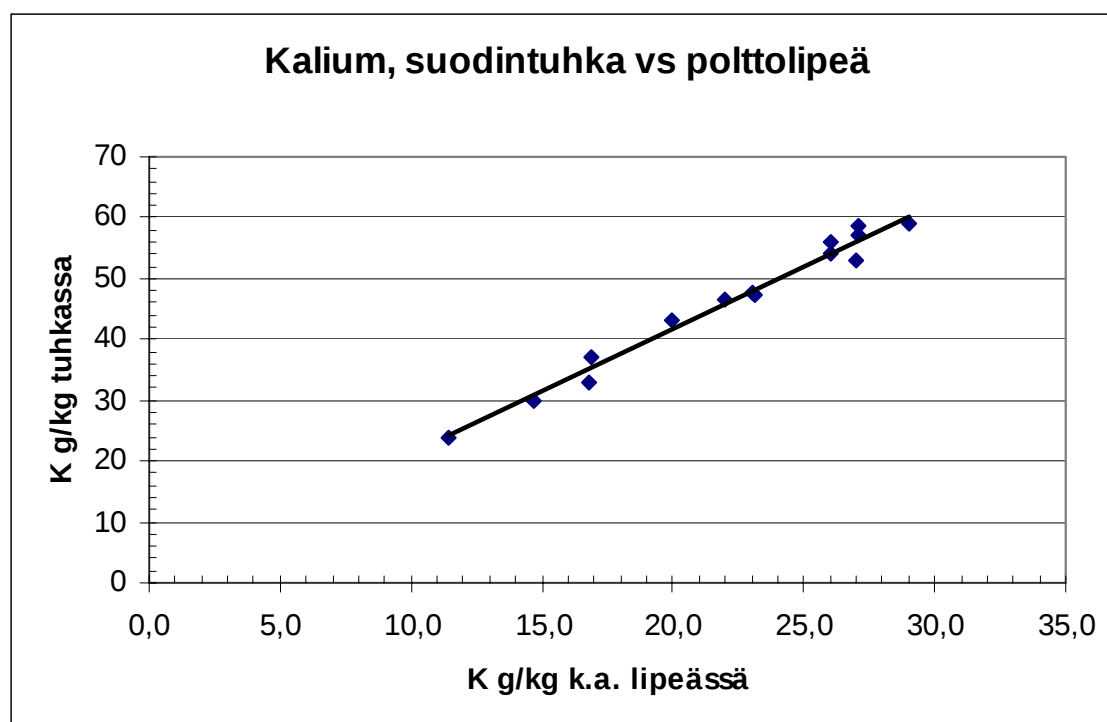
Ka 1,41

Hyvin pienet vaihtelut tehtaiden välillä

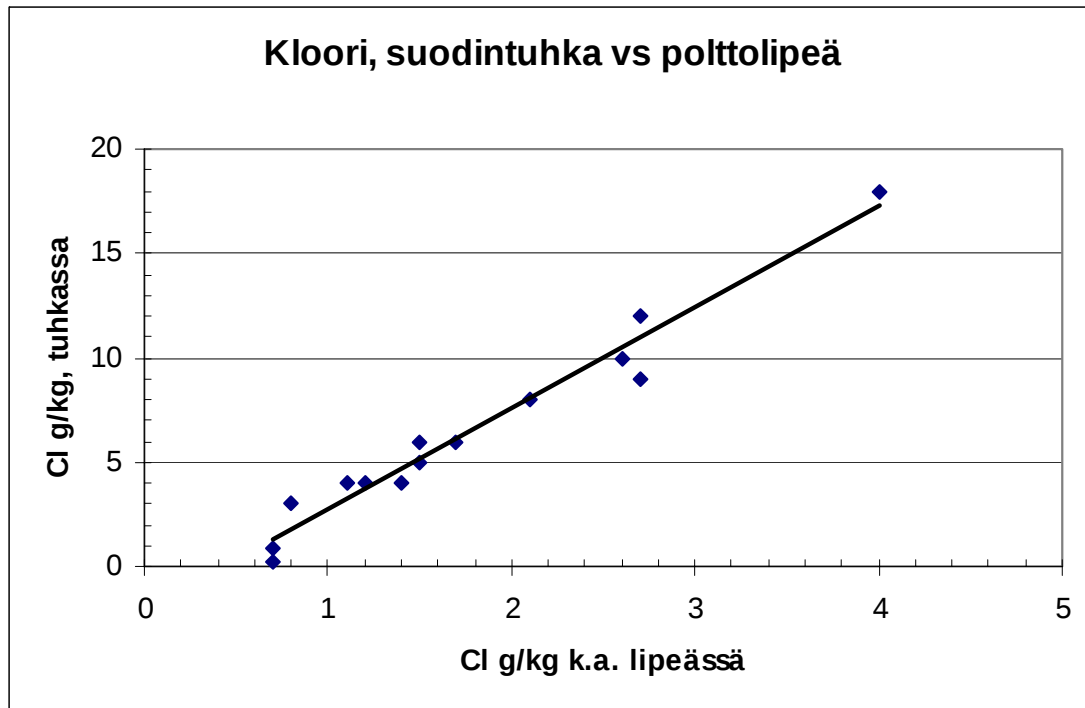


Ka 2,21

Ainoastaan yksi tehdas poikkeaa merkittävästi



Suomessa linearinen yhteys



Suomessa linearinen yhteys



- Suomalaisissa tehtaissa voidaan ennustaa sähkösuodintuhkan pitoisuudet jos pitoisuus polttolipeässä on tunnettu, ja päinvastoin

Lentotuhkan käsittelyyn perustuvat kaliumin ja kloorin hallintamenetelmät

Mitä voidaan saavuttaa?



Menetelmien arviointi ja vertailu

- Muodostettiin perustase, eli keskiarvotehdas
- Laskettiin poistoprosessien vaikutuksia
 - saavutettava kalium- ja klooritaso
 - tarvittavat korvauskemikaalimäärät ja niistä aiheutuvat kustannukset
 - huomioitiin että lentotuhkan liuotus samalla loppuu
- Täydennettiin liukoisuusdata



Perustase (keskiarvotehdas)

- Suomalaiset keskiarvopitoisuudet polttoliipeässä ja lentotuhkassa
- Lähteenä noin 10 julkaisua, KCL-tuloksia, julkaisemattomia töitä
- Korjauksia esim. puun kalium- ja klooripitoisuus
- Muodostettu mahdollisimman edustava tase
- Huom! Yksittäinen tehdas voi poiketa merkittävästi!



Poistomenetelmät

- Haihdutuskiteytys (Andritz: ARC, US Filter HPD: CRP, Eka: PDR)
- Uutto (Kvaerner: Ash Leach, Andritz: Leaching)
- Jäähdytyskiteytys (Mitsubishi: MPR)
- Ionivaihto (Eco-Tec: PDP)

Otettiin tarkasteluun: Haihdutuskiteytys ja uutto
- periaatetaso, ei kantaa valmistajaan

Huom! Erityistilanne, ei vastaa normaaleja maailmalla olevia sovelluksia!



Erityisen tärkeä seikka:

Poistoliuoksen koostumus

- Siitä määräytyvät keittokemikaalihäviöt ja siten korvauskemikaalikustannukset
- Tehtiin liukoisuuskokeita tarkemman koostumuksen selvittämiseksi kyseisellä lentotuhkan koostumuksella



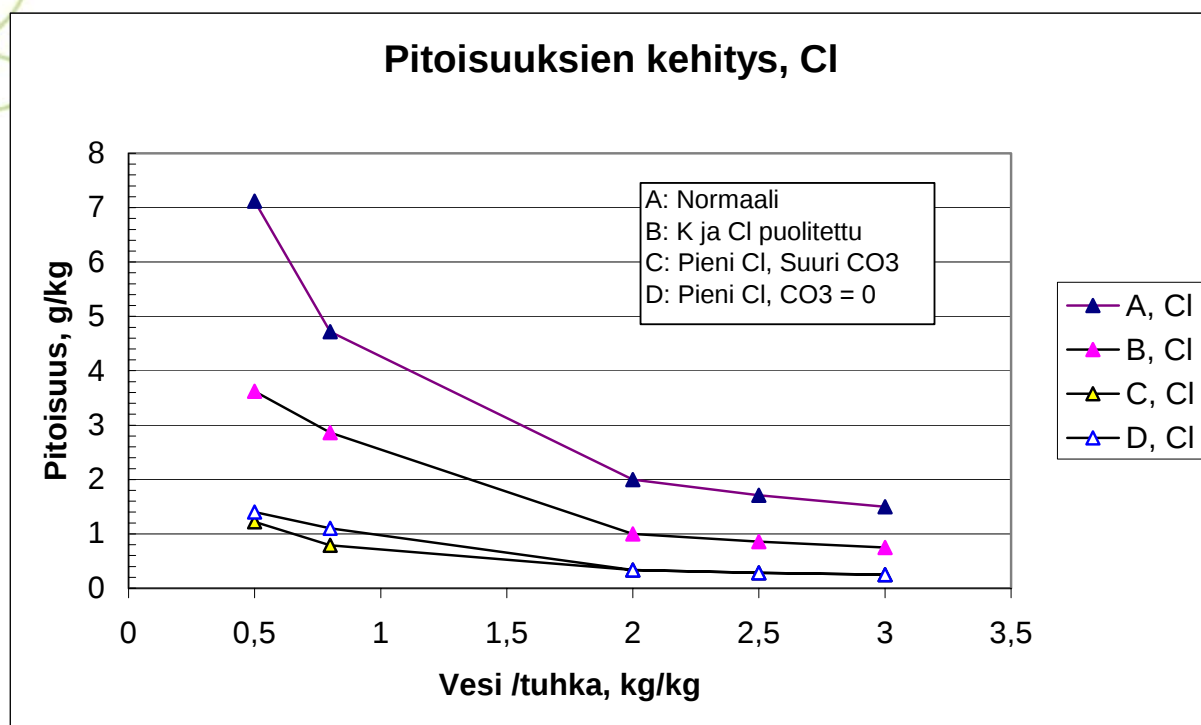
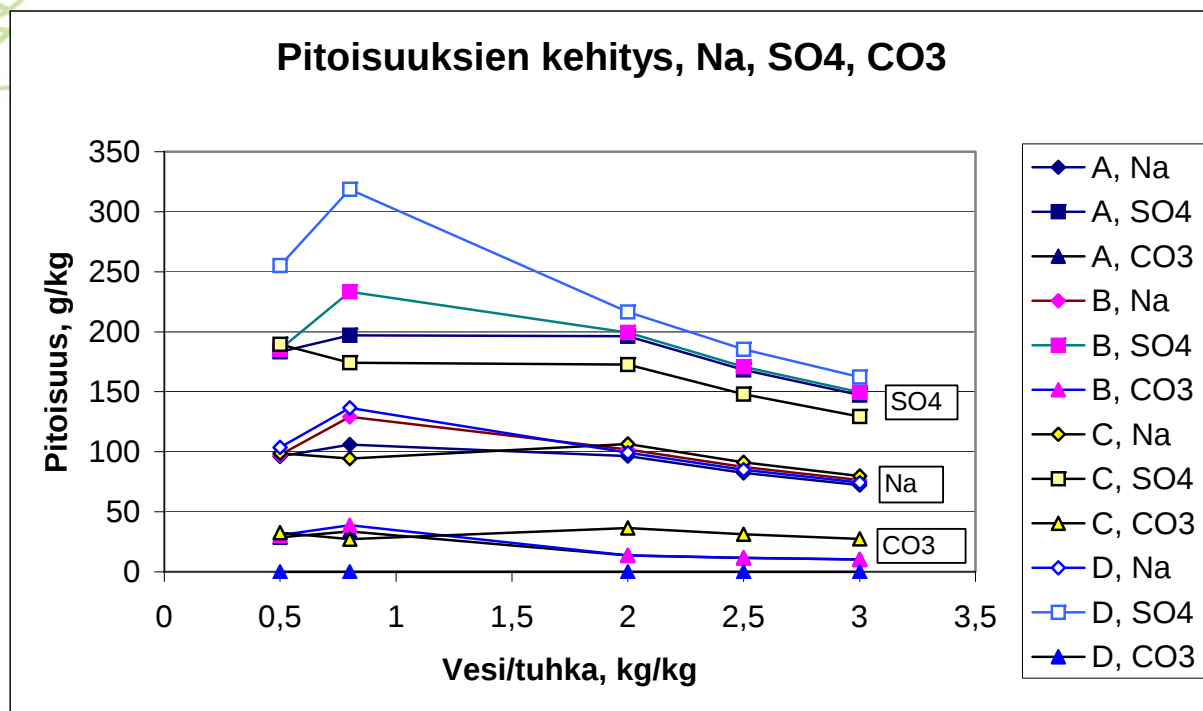
Kiteytys- ja uuttoprosessit

	Lämpötila °C	Vesi/tuhka*	Vesi %
Andritz ARC	60 - 80	1,5/3	50
Erco CRP	75	1,62/3	54
Kvaerner Ashleach	90	2,4/3	80
Andritz Ashleaching	60	2/3	67

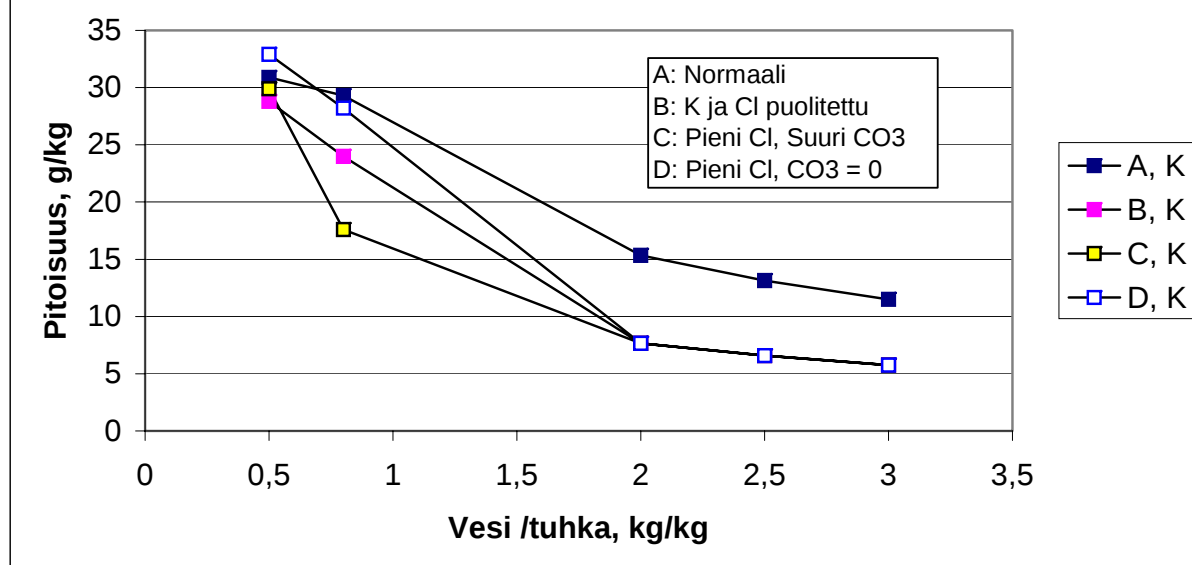
* Poistovirran vesimäärä/alkuperäinen tuhkamäärä

Käytettiin: Lämpötila 70 °C
Vesi/tuhka 1,5/3 (50 %) ja 2,4/3 (80 %)

Poistoliuos



Pitoisuuksien kehitys, K



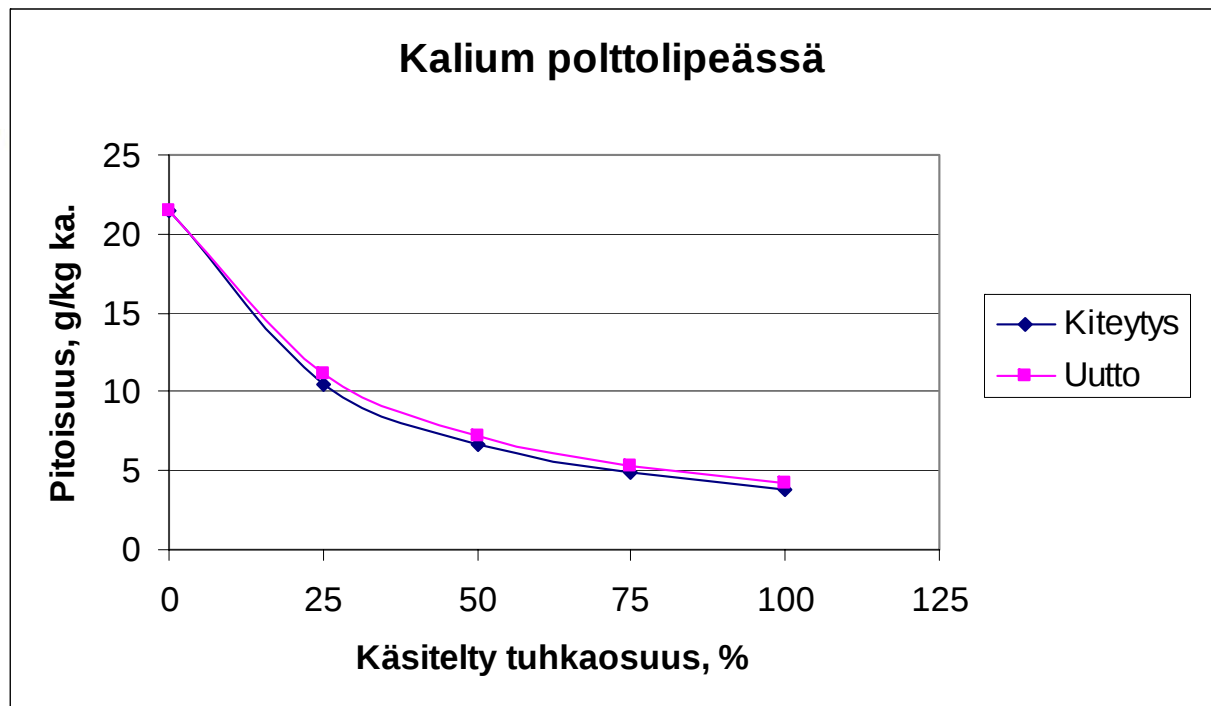
Kaliumilla esiintyy kiinteitä faaseja

Taselaskentatulokset



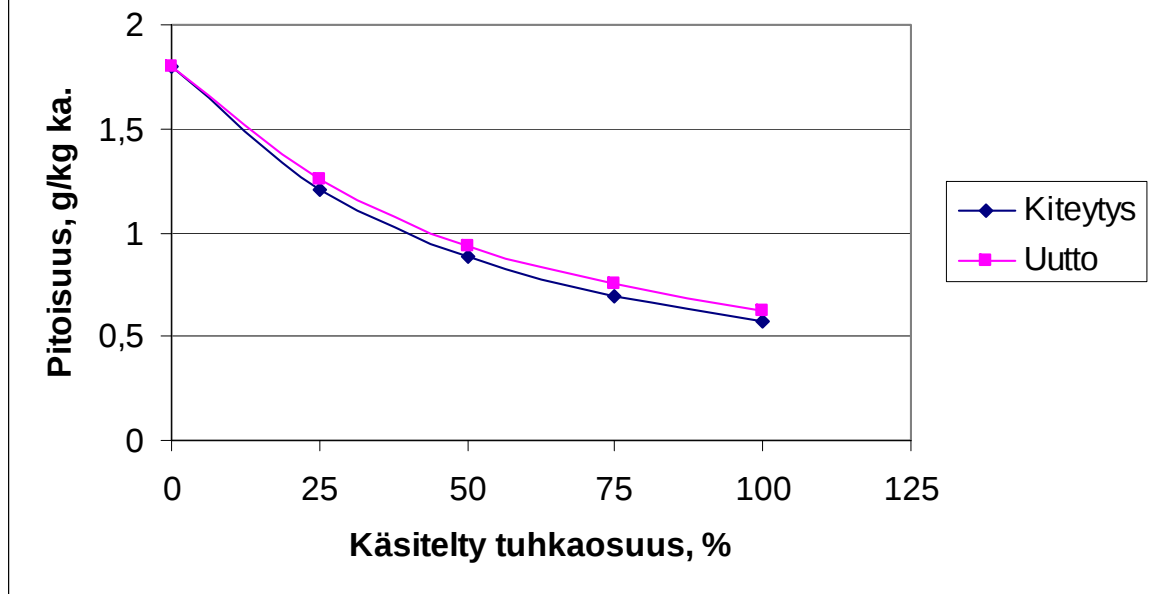
Laskentamenetelmä

- Excel:ssä
- Iteroimalla haetaan tasapainotilaa kun pitoisuudet muuttuvat lipeäkierrossa, lentotuhkassa ja poistovirrassa
- Lasketaan Na ja S –häviöt ja korvauskemikaalitarpeet
- Tarkempi kuvaus raportissa



Ensimmäinen 25 % tuhkasta vaikuttaa eniten
50 % jälkeen hyöty pieni
Tuhkan sisältämä määrä rajoittaa
Kiteytyksellä ja uutolla saavutetaan likimain sama tulos

Kloori polttoliipeässä



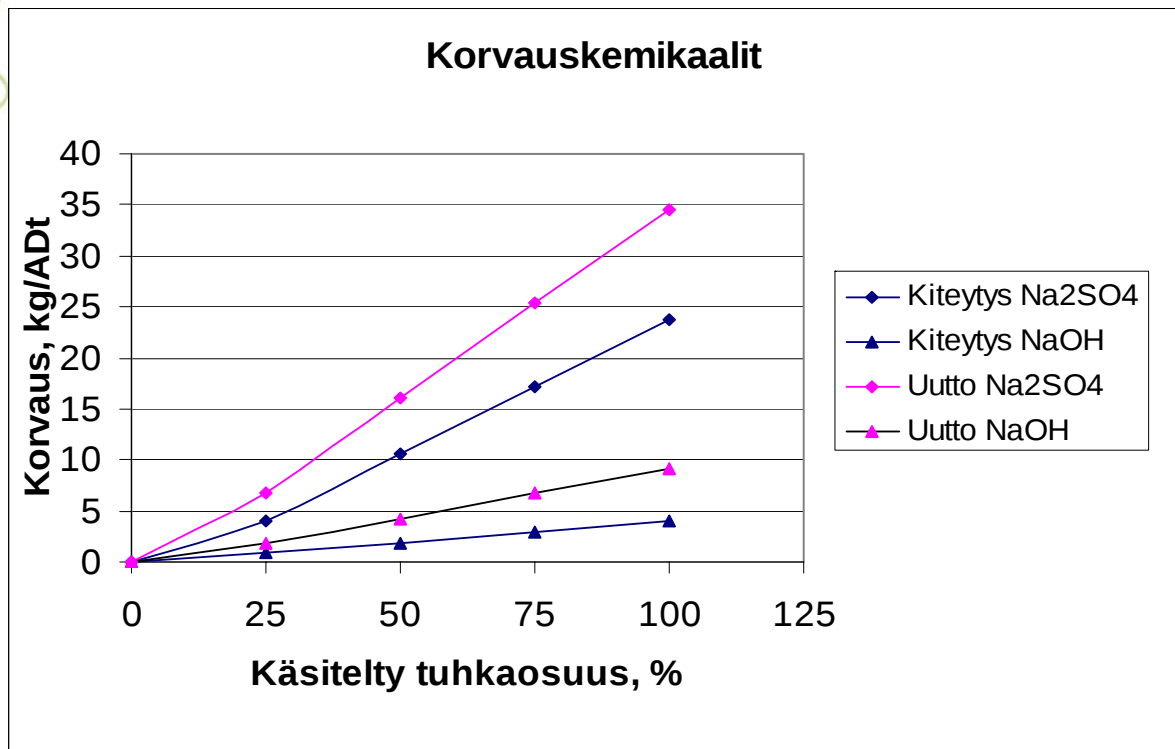
Korvauskemikaalit

Mahdollisuudet:

1. Korvaus osto-natriumsulfaatilla
2. Korvaus R8-seskvisuolalla

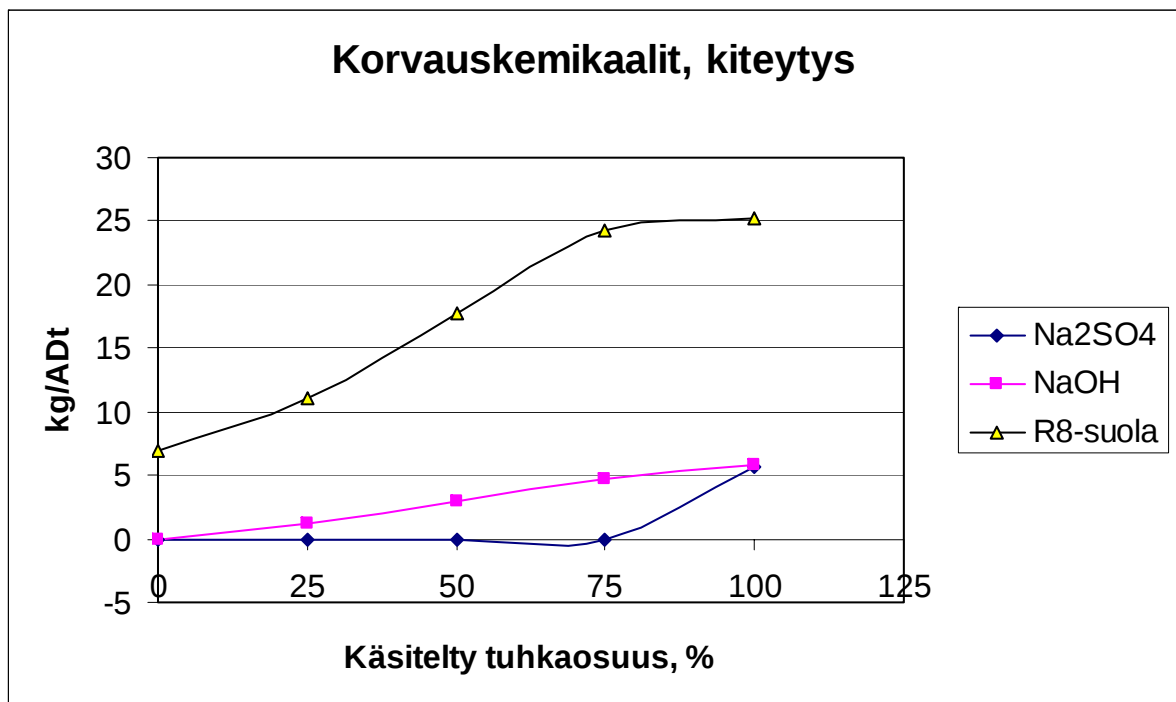
- Periaate:
 - Tasapainotetaan rikki Na_2SO_4 :lla tai seskvisuolalla
 - sen jälkeen täydennetään NaOH :lla

Korvaus Na_2SO_4 :lla ja NaOH :lla



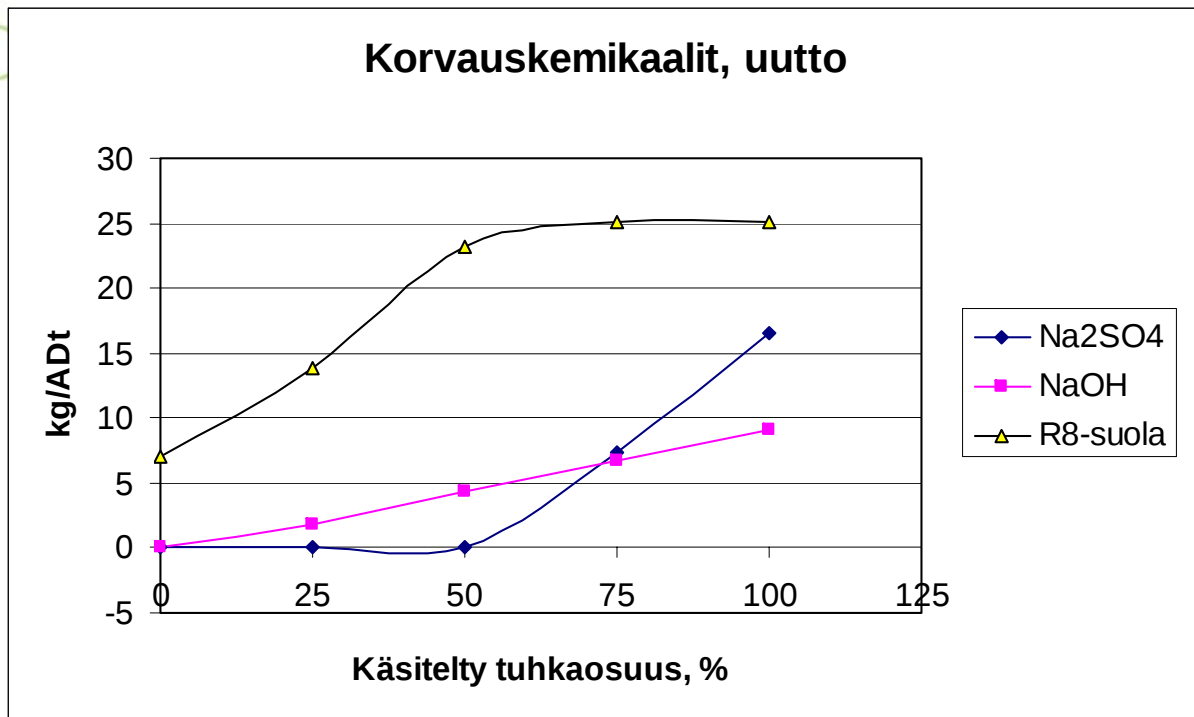
Korvauskemikaalitarve suuri jos käsitellään 100 % tuhkasta
Uutto vaatii enemmän korvauskemikaaleja

Seskvisuola



Seskvisuola ei riitä jos käsitellään 100 % tuhkasta
 Na/S -suhde huonompi kuin Na_2SO_4 :ssa, tarvitaan
enemmän NaOH :ia

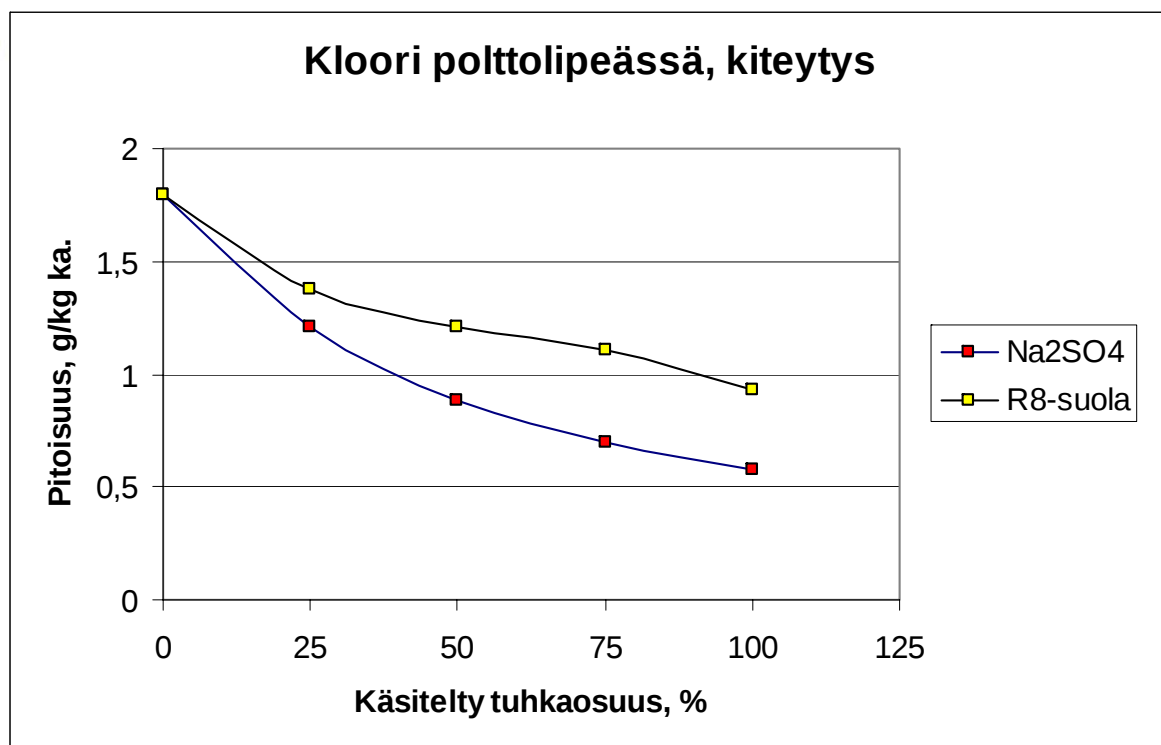
Sesquisuola



Sesquisuola loppu aikaisemmin

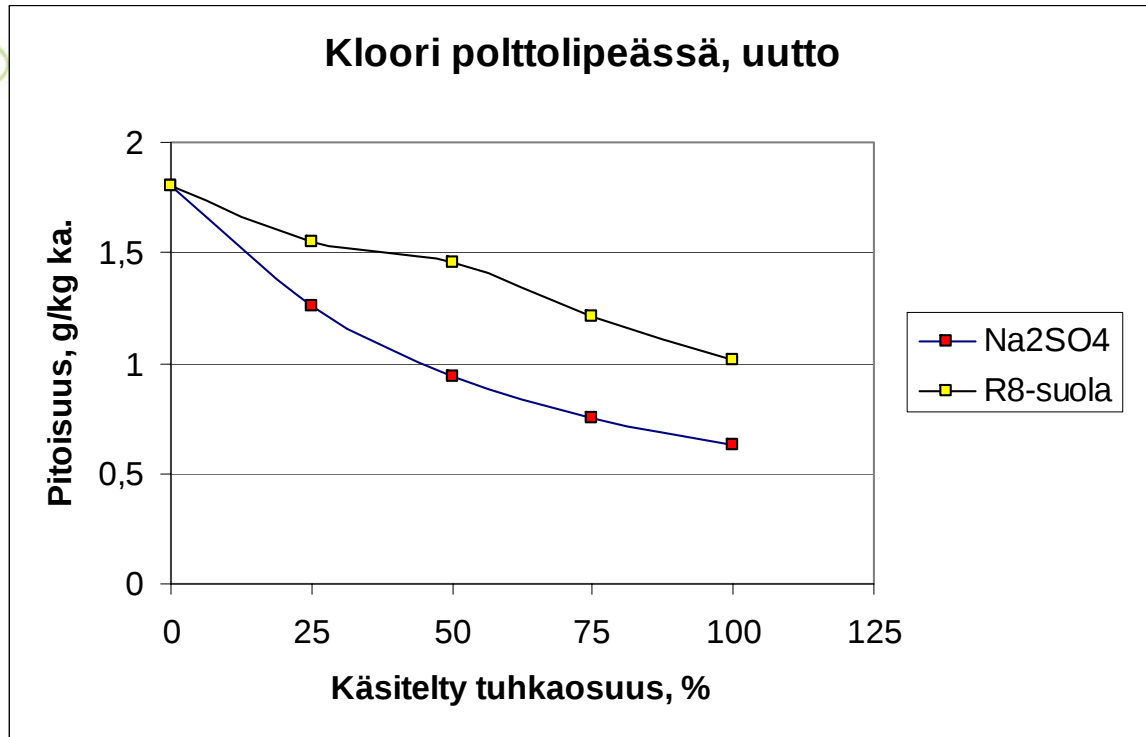
Korvaus sesquisuolalla

Haittana että jäännöskloori (klooraatti) joutuu lipeäkiertoon



Huom! Sesquisuolasuodin ratkaisevassa osassa!

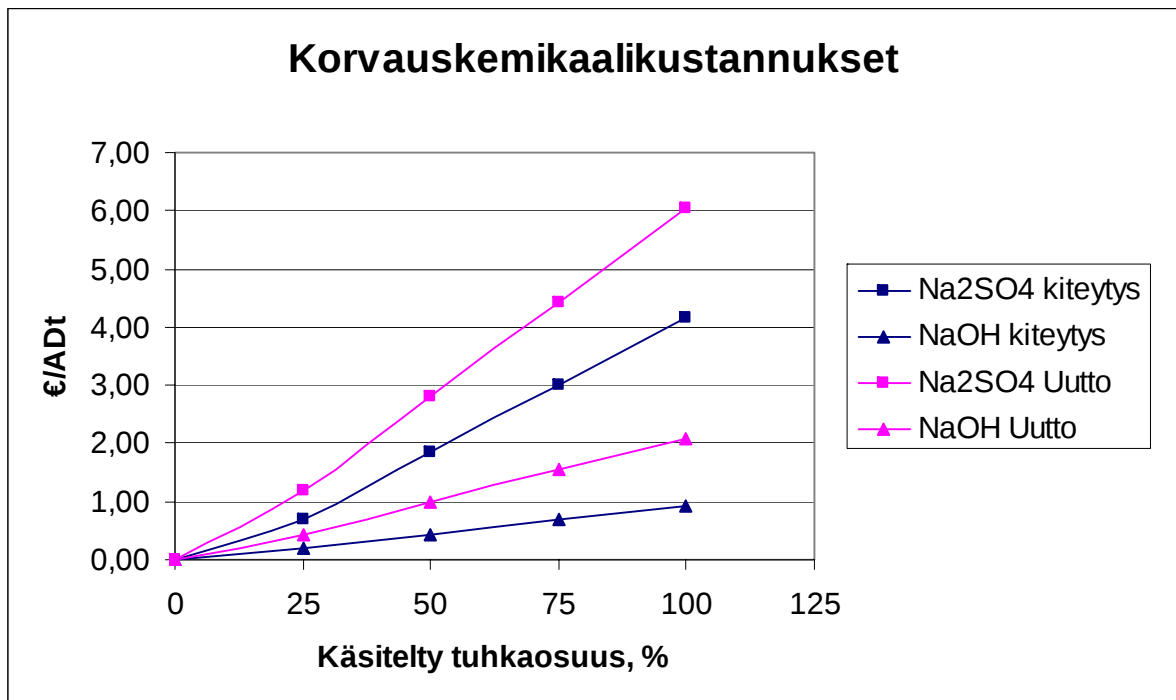
Korvaus seskvisuolalla



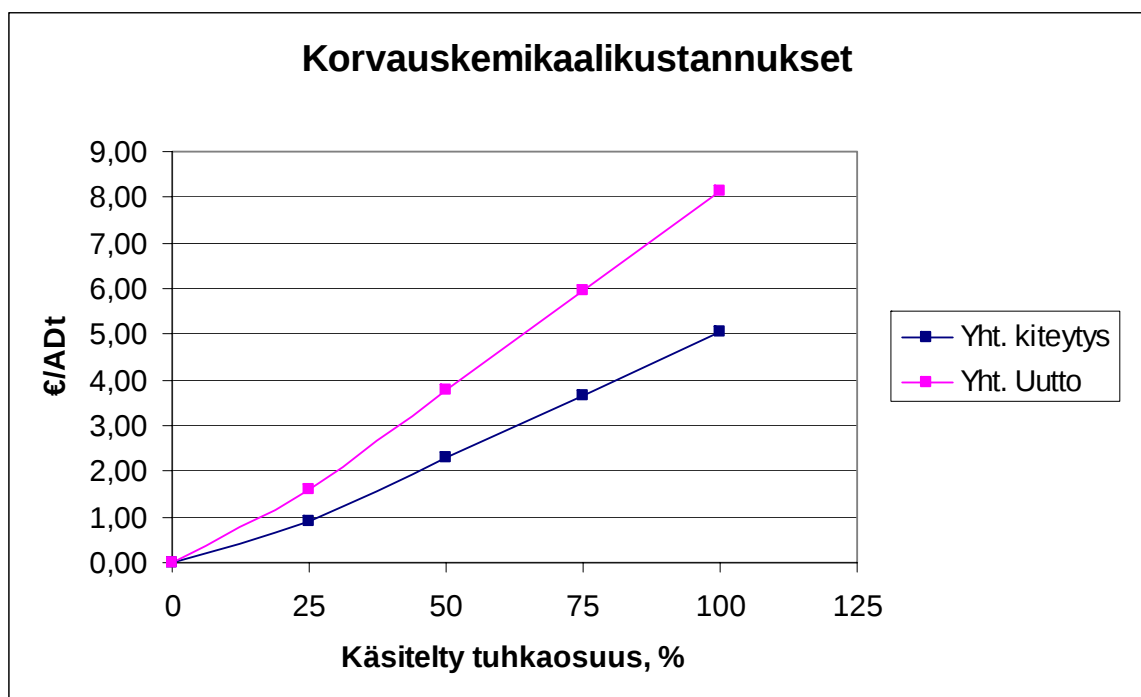
Korvauskemikaalikustannukset

- Oletettu:
 - NaOH 230 €/t (7 vuoden keskiarvo)
 - Na₂SO₄ 175 €/t

Korvaus osto- Na_2SO_4 :lla ja NaOH :lla

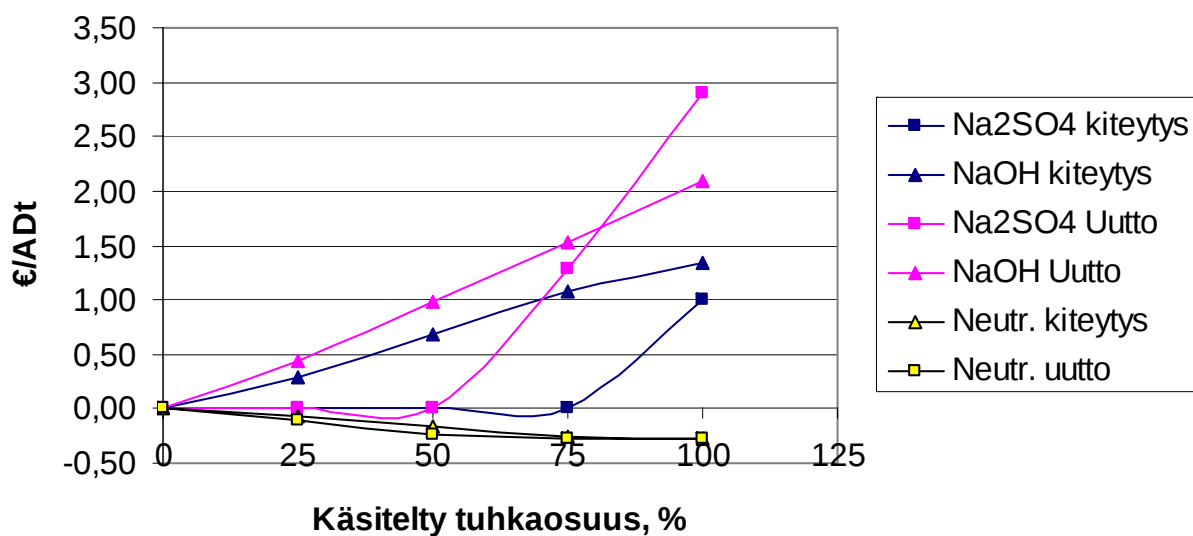


Korvaus osto- Na_2SO_4 :lla ja NaOH :lla



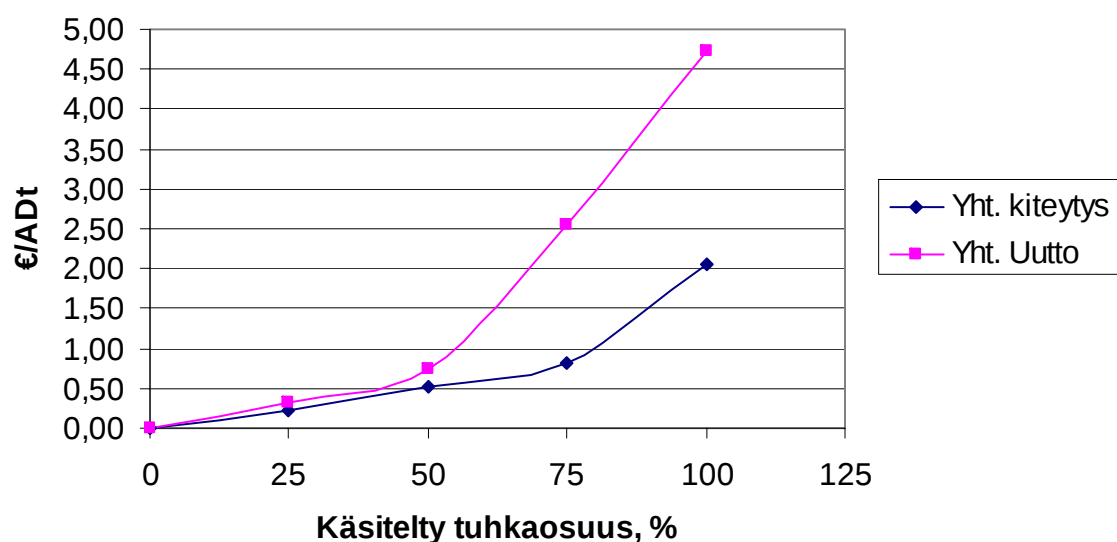
Tämä kustannus olisi saatava takaisin sähköntuotantoa lisäämällä

Korvauskemikaalikustannukset R8-suolalla



Huom! Säästetään myös neutralointikustannuksia

Korvauskemikaalikustannukset R8-suolalla



Jos käsitellään esim. 50 % tuhkaista ja tehdään korvaus seskivsuolalla kustannukset ovat kohtuulliset



Johtopäätöksiä

- Saavutettava kaliumtaso on noin 1/5 nykyisestä ja klooritaso 1/3 nykyisestä (keskiarvotehdas)
- Suurin osa poistosta saavutetaan jo kun puolet tuhkasta käsitellään
- Mainittua alhaisempi K ja Cl-taso edellyttää muita keinoja kuin tuhkan käsittelyä (hakkeen uuttoa?)
- Seskvisuolan käyttö parantaa merkittävästi taloutta, mutta tuo klooria
- Poistoprosessien muunnelmät: Lisäämällä nesteen kierrätystä voitaisiin pienentää keittokemikaalihäviöitä poistettua kloorimäärää kohti, erityisesti uutolla