



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle –
projekti:

Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä massoista
soodakattilassa

Loppuraportti

Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto

Prosessimetallurgian laboratorio

Toukokuu, 2011

Tilaustyö, vain tekijän ja tilaajan tietoon, ei julkaistu.

JAKELU:

Suomen Soodakattilayhdistys ry, projektin johtoryhmä ja kestoisuustyöryhmä.

Reijo Hukkanen Stora Enso, Riku Mattila ja Timo Fabritius Oulun yliopisto

Sisällys

1. Kokeen tavoitteet.....	3
2. Koekappaleiden valmistelu, koe1.....	4
3. Kokeen suorittaminen, koe1.....	5
4. Tulokset kokeesta 1.....	6
5. Kokeen 1 tulosten tarkastelu.....	8
6. Koe 2	9
Nanospinellin valmistaminen.....	9
7. Koekappaleiden valmistelu, koe2.....	10
8. Kokeen 2 tulokset.....	11
9. Yhteenveto ja suositukset.....	14

LIITE 1. KOEMATERIAALIT JA LEIKKAUSPINNAT KOKEESSA 1

LIITE 2. KOKEEN 2 HALKILEIKKAUSKUVAT

1. Kokeen tavoitteet

Tavoitteena oli löytää paremmin soodakattilaolosuhteita kestävä tulenkestävä massa kuin nykyinen.

Koemenetelmäksi valittiin vertaileva tutkimus suoraan prosessissa.

Edellisessä lyhyessä kokeessa $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ spinelliä sisältäneet koekappaleet kestivät soodakattilan olosuhteita paremmin kuin nykyisin käytetty materiaali.

Spinelliä sisältävän materiaalin lisäksi jatkotutkimuksiin suositeltiin myös ZrO_2 -pohjaista materiaalia sekä forsteriitin ja ceriumoksidin soveltuvuuden arviointia.

Päätettiin tehdä ensimmäinen kokeilu suurella joukolla materiaaleja, joista sitten valittaisiin parhaat pitempään koejaksoon.

2. Koekappaleiden valmistelu, koe1

Tulenkestävistä massoista valmistettiin noin 150mm pitkä neliöprofiilinen tanko jonka sivu on noin 50mm. Massat tehtiin valmistajien ohjeen mukaan. Massojen annettiin muodostaa sidos 24 h, jonka jälkeen ne kuivattiin 120 °C 2h nostettiin lämpötila 1100 °C 3 °C/min pidettiin 2h sekä laskettiin lämpötila 3 °C/min huoneen lämpötilaan.

Tiilet saatiin valmiiksi sahattuina Stora Enson tehtaalta.

Massoihin ja tiiliin tehtiin timanttisahalla lovetukset kiinnityksiä varten. Koekappaleet kuivattiin tämän jälkeen 110 °C 12h.

Koekappaleet kiinnitettiin teräs kehikkoon "tikkariksi" jonka kokonaispituus oli 110cm. Kehikko tehtiin tulenkestävästä 3mm vahvasta teräksestä. Laatikon ulkomitat 290x70x170mm. Laatikon toiseen pätyyn tehtiin lovetukset tunnistamista varten. Kiinnitys pidikkeet viidelle koepaloille. Kuvassa 1 on kummatkin valmiit kehiöt



Kuva 1. Molemmat valmiit kehiöt. Kappaleiden ulkonema oli 50 mm.

3. Kokeen suorittaminen, koe1

Koemateriaalit kehikkoineen sijoitettiin 16.2.2010 klo 12 tulipesään lipeäruiskutusaukoista vastakkaisilta puolilta kattilaa. Merkit olivat alaspäin ja upotussyvyys oli noin 2-3 cm kehikon takareunan ja ruiskutusaukon kehyksen takareunaan verrattuna.

1 viikon koejakson jälkeen 23.2.2010 noin klo 12 tarkistettiin tilanne. Massoista koostuvassa kehikossa katkesi ZrO_2 massa kehikkoa irrottaessa. Kaksi alinta massaa hassle ja betker näyttävät hyviltä. Toisessa kehikossa omatekoinen valmista spinelliä sisältävä massa katkesi, mutta pala saatiin talteen. Tiivis sulavalettu aloksi näytti todella hyvältä. Kuva 2. Päätettiin jatkaa koetta vielä viikolla.



Kuva 2. Omatekoinen valmista spinelliä sisältävä massa ei ollut mekaanisesti tarpeeksi lujaa vaan katkesi kehikkoa irrotettaessa. Molemmat tiilet näyttävät hyviltä verattuna alinna vertailumateriaalina olevaan hasslen massa.

1 viikon 3 päivän koejakson jälkeen 26.2.2010 noin klo 14 tarkistettiin tilanne. Tiivis sulavalettu aloksi oli lohjennut, ilmeisesti tunkeutuneiden alkalien ja lämpövaihteluiden vuoksi. Todettiin että erot alkavat olla riittävän selviä ja päätettiin että koetta jatkataan enään vain viikonlopun yli. Upotussyvyudeksi laitettiin 5 cm.

2 viikon jälkeen koe lopetettiin 2.3.2010 käyttömiehet ottivat kehikot jäähtymään noin klo 15. Jäähtyneet koemateriaalit noudettiin purettaviksi ja kuvattaviksi yliopistolle 3.3.2010.

4. Tulokset kokeesta 1

Kuvassa 3 näkyy massa kehikon tilanne. Kuvassa 4 näkyy tiili kehikon tilanne. Molemmissa oli vertailumateriaalina hasslen massaa, jonka kuluminen on 1 mm tarkkuudella sama kummakin puolella kattilaa. Olosuhteet olivat siis melko samanlaiset kehikoiden välillä.

Parhaiten pärjäsi hasslen D39A massa ja MgO-rauta tiili.

Taulukko 1. Koemateriaalien kuluminen kokeessa.

Koemateriaali	Kuluma
Hassle D39A	8 mm
Betker	18 mm
Forsteriitti	45 mm
ZrO ₂	60 mm (lohkesi alussa)
Ankoflo	20 mm
Hassle D39A	9 mm
Sulavalettu aloksi	15 mm
MgO-rauta tiili	9 mm
CeO ₂ lisätty	42 mm
Spinelliä sisältävä	50 mm (lohkesi alussa)



Kuva 3. Massoista parhaiten on pärjännyt alinna oleva hassle kuluma noin 10 mm. Seuraavana betker on jo huomattavasti enemmän kulunut. Siitä seuraava forsteriitti , ZrO_2 ja Ankoflo.



Kuva 4. Oikella oleva hasslen massa on pärjännyt MgO -rauta tiilen (keskellä) kanssa parhaiten. Niiden välissä oleva sulavalettu aloksi on heti kolmantena. Omavalmisteiset kellertävä CeO_2 lisätty ja spinelliä sisältävä massa pärjäsivät huonosti.

5. Kokeen 1 tulosten tarkastelu

Kolme parasta olivat Hassle D39A, MgO-rauta tiili sekä sulavalettu aloksitiili.

Lisäkokeiden mielekkyyttä piti pohtia koska käytössä oleva oli osoittautunut parhaaksi.

Vertailu soodakattilassa paljasti että mekaanisesti heikot materiaalit eivät pärjää, vaikka olisivatkin kemiallisesti stabiileja alkalisulia vastaan.

Täysin tiivis materiaali ei takaa hidasta kulumista myöskään, koska alkalisula tunkeutuu diffuntoitumalla rakenteeseen ja aiheuttaa viimeistään jäähdytyssyklissä imeytymisalueen irtilohkeamisia.

Ankoflon spinelliä muodostava massa on tarkoitettu teräksen teko ympäristöön joten se olisi pitänyt polttaa 1500 °C lämpötilassa ennen koetta.

Omatekoisten massojen kovuutta on merkittävästi paranettava.

Samanlaiseen jatkokokeeseen voisi laittaa haslen ja MgO-rauta tiilen lisäksi korkeammalla poltettu ankoflo spinelliä muodostava massa sekä omatekoiset CeO₂ ja valmis spinelli massat, jotka ovat kovuudeltaan edellämainittujen massojen luokkaa.

Täysin mullitisoitua massaa voisi myös kokeilla, sideaineen voisi tehdä esimerkiksi kolloidisesta silikasta ja aloksista.

6. Koe 2

Yritettiin parantaa omatekoisen massan kovuutta lisäämällä kalsiumaluminaatti sementin määrää, tosin tämä johtaa luultavasti heikentyneeseen kemialliseen keston. Toisena vaihtoehtona lähdettiin tavoittelemaan täysin spinellirakenteista massaa, jonka sideaines olisi nano hienoa spinelliä jonka sulamispiste romahtaa normaali raekokoisen materiaalin verrattuna, jolloin se voi toimia sideaineena jo 800-1000 °C asteen lämpötiloista alkaen. Tässä kuitenkin epäonnistuttiin ja otettiin vertailuun kahteen kehikkoon Hassle D39A massa, MgO-rautatiili, sulavalettu aloksitiili sekä uutena Hasslen P1800 massa. Toiseen kehikkoon laitettiin korkeammassa lämpötilassa poltettu spinelliä muodostava massa ja toiseen omatekoinen enemmän kalsiumaluminaattia sisältävä spinellimassa.

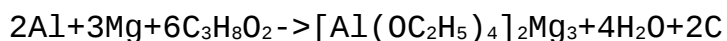
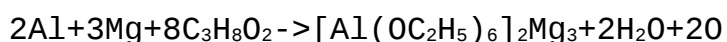
Nanospinellin valmistaminen

Nanospinellin valmistamiseksi oli kaksi pääsuuntaa. Toinen oli mekaaninen jauhaminen ja toinen kemiallinen. Mekaanisella jauhamisella päästään noin 30-100 nm raekokoluokkaan ja kemiallista tietä 1-10 nm luokkaan. Oulun yliopistolla ei ollut 2010 nanomyllyä, joten valinta oli suhteellisen helppo.

Nanospinelliä lähdettiin tekemään kemiallisella menetelmällä. Lähtöaineena oli metalliset alumiini ja magnesium. Liuottimena käytettiin 2-Methoxyethanolia, aikaisemmin oli kokeiltu etanolilla ilman toivottua liukenemista, vaikka kirjallisuus väittää toista. Hapettumakerroksen rikkomiseen käytettiin pientä määrää jodia, joka muodostaa jodideja oksidien kanssa. Metallia käytettiin yhteensä 78,27 g, jotka tarvitaan koepalan valmistaiseksi, liuotinta käytettiin vastaava määrä noin 500 ml. Höyryn räjähdysvaaran vuoksi huuhdeltiin reaktioastiaa argon kaasulla noin 0,5 l/min. Pystyjäädytin oli avoin toisesta päästä kaasunvaihdon takaamiseksi.

Reaktio käynnistyi noin 48°C asteen kohdalla jolloin jodin väri hävisi, eli jodi suoritti tehtävänsä reagoiden jodideiksi. Seuraavana käynnistyi liukenemisreaktio, joka oli exoterminen. Tämä ei ollut tiedossa. Lämmitys kytkettiin pois päältä noin 50 °C asteen kohdalla. Reaktio kuitenkin tuotti tarvittavan energiansa itse ja tuotteena oli geelimäinen aine, jonka viskositeetti on suurehko. Lisäksi reaktio tuotti kaasuja CO, CO₂, H₂. Nämä tekijät yhdessä aiheuttivat reaktiotuotteen ripeän nousun ulos reaktioastiasta jäähdyttimen kautta.

Mahdollisia reaktioita:



Koetta ei saatu loppuun työturvallisuustekijöistä johtuen. Nanomyllyn hankinta saatiin vireille, ja sen saapuu ennen kesää 2011.

7. Koekappaleiden valmistelu, koe2

Tulenkestävistä massoista valmistettiin noin 150mm pitkä neliöprofiilinen tanko jonka sivu on noin 50mm. Massat tehtiin valmistajien ohjeen mukaan. Massojen annettiin muodostaa sidos 24 h, jonka jälkeen ne kuivattiin 120 °C 2h nostettiin lämpötila 1100 °C 3 °C/min pidettiin 2h sekä laskettiin lämpötila 3 °C/min huoneen lämpötilaan. Oma massa sekä spinelliä muodostava teräsenkkamssa poltettiin 1500 °C lämpötilassa.

Tiilet saatiin valmiiksi sahattuina Stora Enson tehtaalta.

Massoihin ja tiiliin tehtiin timanttisahalla lovetukset kiinnityksiä varten. Koekappaleet kuivattiin tämän jälkeen 110 °C 12h.

Koekappaleet kiinnitettiin teräs kehikkoon "tikkariksi" kuten kokeessa 1. Valmis kehikko kappaleineen on kuvassa 5.



Kuva 5. Valmiit kehikot koekappaleineen kokeeseen 2.

8. Kokeen 2 tulokset

Koe tehtiin 4.4.2011-18.4.2011 aikana kuten kokeessa 1. Uputussyvyytenä oli noin 5 cm ruiskutusaukon kehiksestä. Pari koekappaletta oli juuttunut soodakattilasulaan kiinni ja lohkesivat irti kehikkoa irrotettaessa. Toinen kappaleista lensi tulipesään (Hassle B1800) ja toinen (MgO-rauta tiili)saatiin talteen, kuva 6. Pikainen näkemys oli että Hassle B1800 kuluneisuus oli samaa luokkaa MgO-rauta tiilen kanssa.



Kuva 6. Kiinni juuttuneet kappaleet.



Kuva 7. Koekappaleet kokeen 2 jälkeen. Huomataan aika erilaiset kulumiset kattilan eri puolilla samoilla koemateriaaleilla. Nro 1 ja 3 ovat parhaimman näköiset toisessa ja A4 toisessa kehikossa.

Kuvasta 7 havaitaan ero kattilan eri puolilla tällä kertaa. Kokeessa 1 ero Hasslen D39A kulumisessa oli minimaalinen eri puolilla kattilaa, kun kokeessa 2 se on 10 kertainen.

Poikkileikkauspinnat ovat liitteellä 2. Poikkileikkauksista huomataan joidenkin kuluvan lohkeamalla. Soodakattilasula on tunkeutunut tiileen tai massaan ja sitten osa imeytyneestä alueesta lohkeaa tai murenee, joko jäädyttäessä tai virtausten vaikutuksesta. Hassle D39A massa ei sula juurikaan tunkeudu. Hasslen B1800 massa sen sijaan kyllä, lieneekö syynä korundipohjainen massa?

Kulumista arvioitiin kahdella luvulla vähiten kulunut kohta sekä eniten kulunut kohta. Kulumat on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Koemateriaalien kulumisen kokeessa 2.

Nro	Koemateriaali	Kuluma
1	Sulavalettu aloksi	0-0 mm
2	MgO-rauta tiili	5-13 mm
3	Hassle B1800	+5-10 mm
4	Hassle D39A	10-20 mm
5	Oma spinellimassa	30-48 mm
A1	Sulavalettu aloksi	25-32 mm
A2	MgO-rauta tiili	10-18 mm
A3	Hassle B1800	-
A4	Hassle D39A	2-5 mm
A5	Spinelliä muodostava senkkamassa	10-19 mm

Taulukosta kaksi näyttäisi sulavalettu aloksi olevan paras toisessa kehikossa. Tämä on osittain harhaa, sillä siitä oli juuri lohkeamassa iso palanen, joka leikatessa putosi pois. Samoin Hasslen B1800 massan hyvyys on kyseenalainen kulumislukeman perusteella, koska imeytynyt sula on turvottanut massaa jopa noin 5 mm ja sitten lohkeaa pois ajan myötä. Hasslen B1800 massan toinen kappale imeytyi kattilaan kehikon irroittamisen aikana. MgO-rautatiilen kulumisen näyttää myös olevan lohkeamalla kulumista, joten aivan luotettavia lukuja on vaikea antaa.

9. Yhteenveto ja suositukset

Näyttää siltä että omavalmisteiset massat vaativat pitempää kehitystyötä ennenkuin niitä kannattaa testata soodakattilassa. Jos kehitystyötä jatketaan täytyy niiden mekaaninen kesto ensin varmistaa ja sitten upokaskokeella alustava kemiallinen kesto.

Yrityksistä huolimatta näitä uusia materiaaleja ei näytä olevan kaupallisesti saatavilla paitsi ZrO₂ massa. Toisaalta toimittajat ovat kyllä kiinnostuneita kehittämään tuotteitaan myös tähän ympäristöön kuten kotimainen valmistaja Betker.

Hasslen D39A massa näyttäisi olevan edelleen paras. Heillä voisi olla kiinnostusta jatkokehitykseen, tätä ei tosin tiedusteltu.

Heijastavia tai emittoivia massoja ei varsinaisesti kokeiltu muuten kuin tuota CeO massaa, jonka mekaaninen lujuus ei ollut riittävä, eikä kemiallinen kestävyyskään näyttänyt olevan mitenkään lupaava. Toisaalta käyttökohteen laajuus (miehistöluukut) verrattuna muuhun kattilapinta-alaan ei varmaa tuo merkittäviä energiasäästöjä vaikka muutaman prosentin tehon kasvusta onkin raportoitu erilaisissa kuumennusuuneissa.

Massojen tekotapaa prosessissa ei seurattu mutta oletus on että se tehdään ohjeen mukaan. Samoin asennusvaihe, kuivaus ja poltto. Esimerkiksi esipolttoa voisi miettiä toisiko se parannusta kestoon.

Koeolosuhteet soodakattilassa saattavat vaihdella huomattavasti eri puolilla kattilaa eri aikoina, tämä on toisaalta prosessille ja prosessikokeille tyypillistä. Vuorauksen kesto saattaa romahtaa testien perusteella samalla massalla kymmenteen osaan olosuhteiden muuttuessa kattilassa.

Oulussa 2.5.2011 _____

Laboratorioinsinööri Riku Mattila

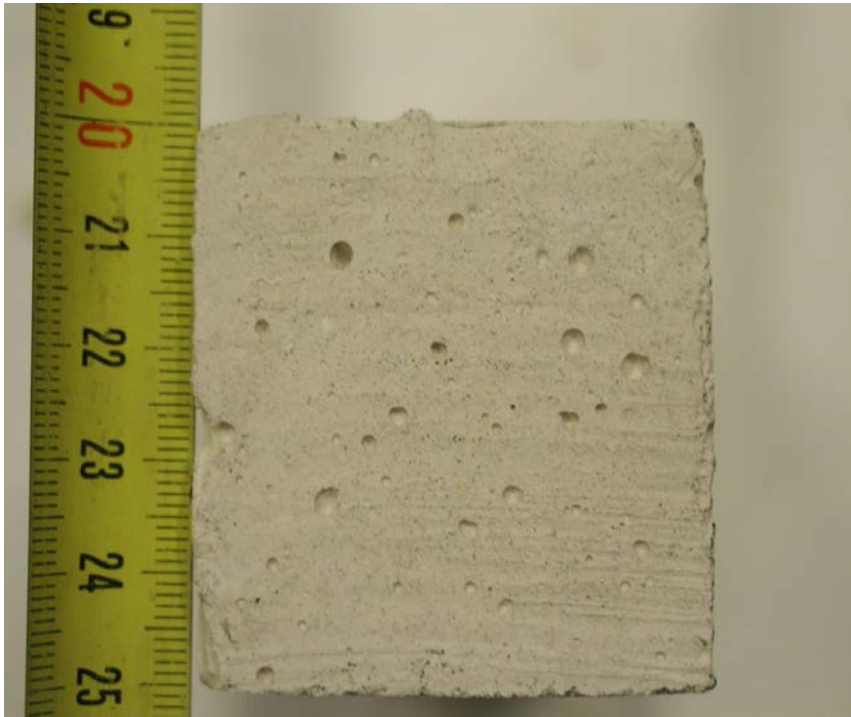
KOEMATERIAALIT Kokeessa 1



Kuva1. Oma massa kokeessa1. Syntetisoitu forsteriitti. Tehty kiinalaisesta magnesiasta ja nilsiän kvartsista. Sidokseen käytettiin kolloidista silikaa sekä puhdasta erittäin hienorakeista magnesiumoksidia. Synteesi tehty 1500°C 2h. Mittoja 50x50x150mm. Poltossa hieman käyrystynyt ja halkeillut.



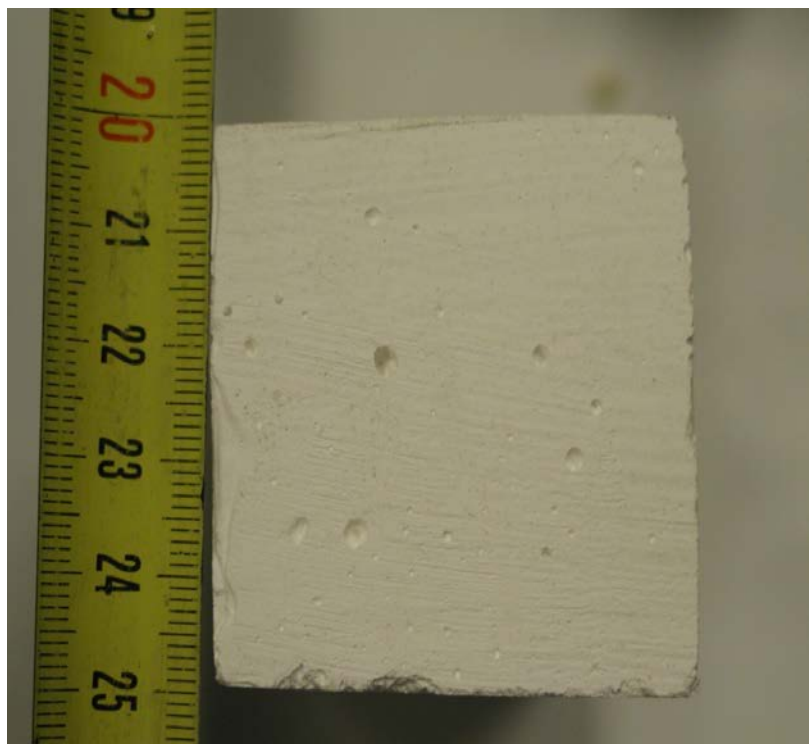
Kuva 2. Oma massa. Valmis-spinelliä magnesiarikasta + CeO₂ + kalsiumaluminaattisementtiä 2%. 50x50x148mm



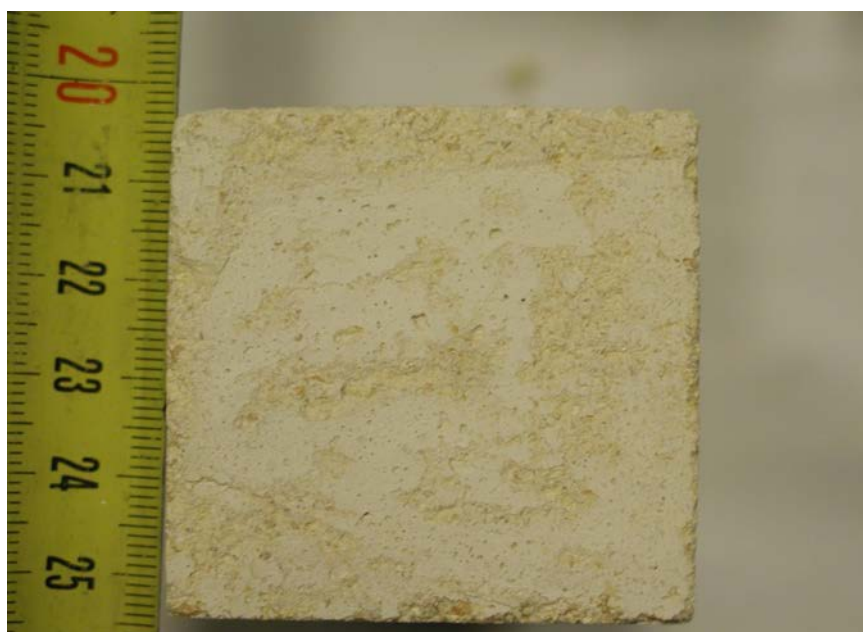
Kuva 3. Hassle D39A vertailumateriaali



Kuva 4. Spinelliä muodostava massa SiC lisätty. Betker



Kuva 4. Ankoflo $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$ spinelliä muodostavaa massaa.



Kuva 5. ZrO_2 massa



Kuva 6. Sulavalettu aloksi tiili.



Kuva 7. MgO-rauta tiili.



Kuva 8. Oma massa. Ankoflon isot rakeet on korvattu valmis spinelillä.



Kuva 9. Testissä 1 huonoiten menestyneet. Ei paljoa raportoitavaa.



Kuva 10. Parhaiden leikkauspinnat. Vasemmalta oikealle Hassle, MgO-rauta tiili, Sulavalettu aloksi. Betker ja AnkoFlo. Huomataan silminhavaittavat diffusio / imeytymä kerrokset muissa paitsi Hasle ja Betker massoissa.



Kuva 1. Sulavalettu aloksitiili näyttää hyvältä päällepäin mutta sahatessa se halkesi ja soodakattilasulan on tunkeutunut melkein puoleenväliin tiiltä.



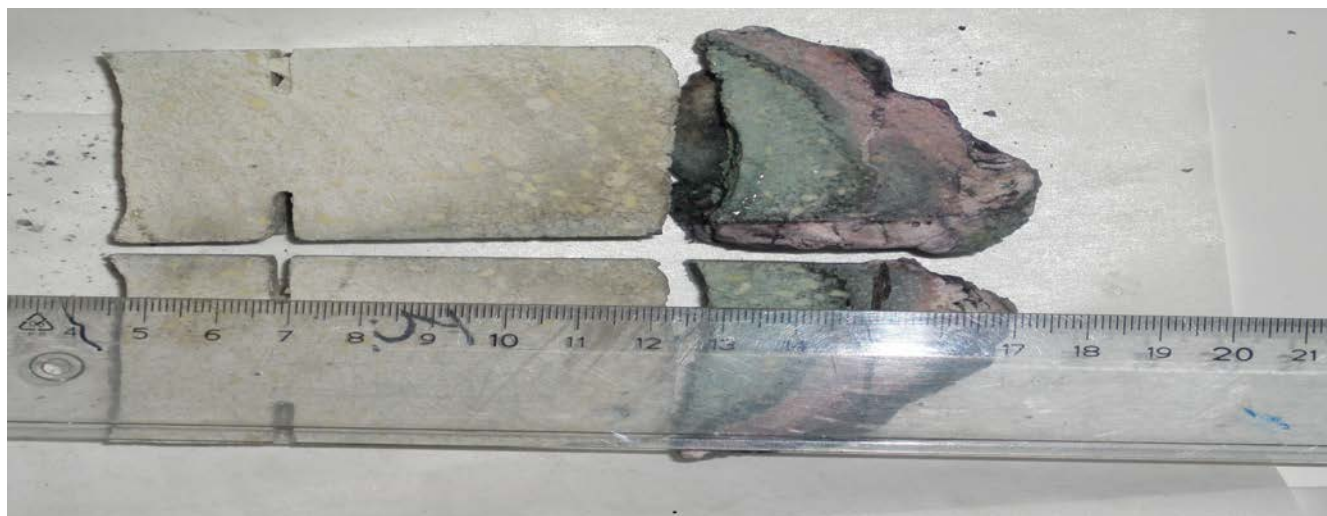
Kuva 2. MgO-rauta tiililessä on joitain halkeamia ja sula on tunkeutunut noin 50 mm. Tiilen pinta on lohkeilleen näköinen.



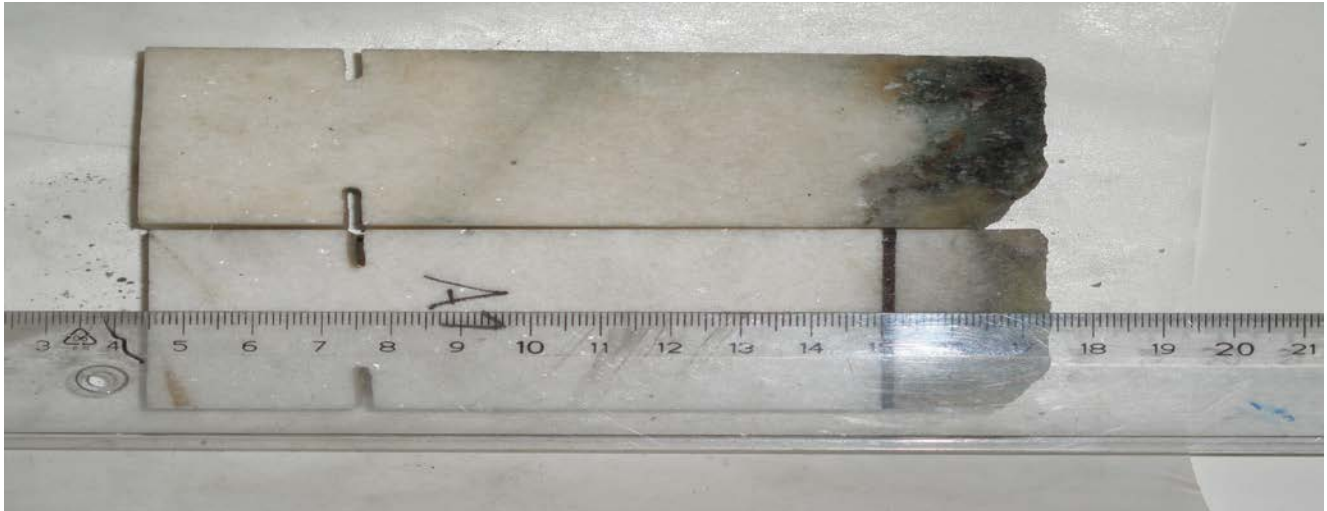
Kuva 3. Hassle B1800 on turvonnut soodakattila sulan tunkeutumisen johdosta. Pinta näyttää lohkeilevan, samoin joitain halkeamia näkyy. Sula on tunkeutunut yli puolenvälin tiiltä.



Kuva 4. Hassle D39A ei sula juurikaan tunkeudu. Joitain halkeamia näkyy ja kulumisprofiili on epätasainen.



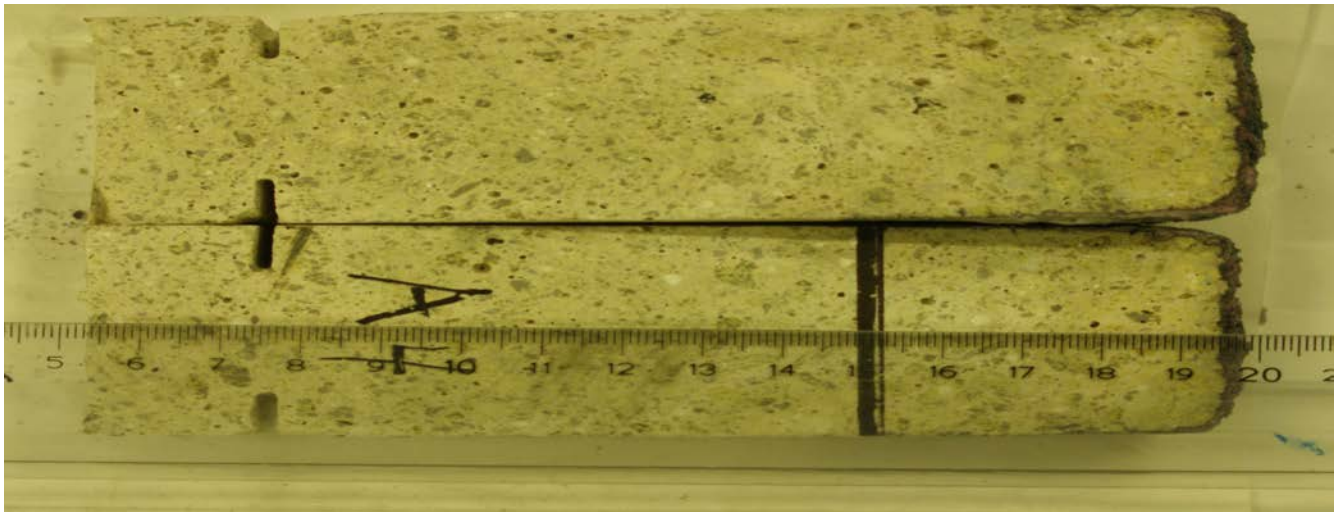
Kuva 5. Oma spinellimassa. Sula on tunkeutunut huokosiin ja sideaineeseen. Lujuus on parempi kuin kokeessa 1, mutta ei edelleenkään riittävä.



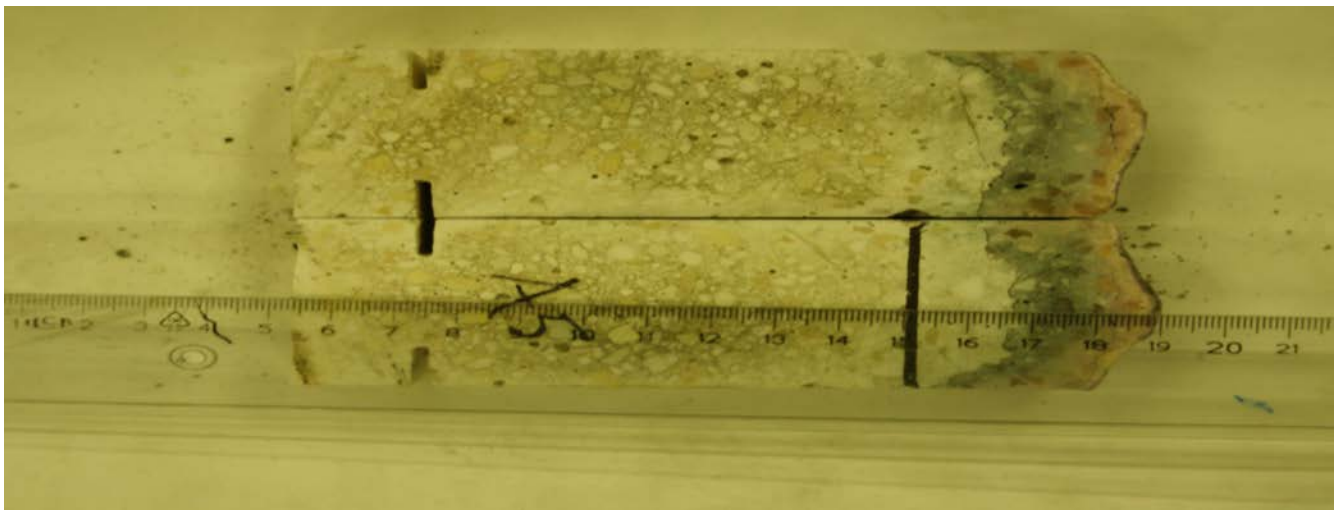
Kuva 6. Sulavalettussa aloksitiilessä ei näytä olevan kovin paljoa tunkeutumista, toisin kuin samassa kappaleessa eri puolella soodakattilaa, mutta osa tiilestä on ilmeisesti lohjennut pois testin aikana.



Kuva 7. MgO-rauta tiilessä sula on tunkeutunut noin 50 mm. Tiilen pinta on melko pyöreä.



Kuva 8. Hassle D39A ei sula juurikaan tunkeudu. Kulumisprofiili on tasainen.



Kuva 9. Spinelliä muodostava massa. Noin 25 mm sulan tunkeuma ja epätasainen kulumispinta, joitain halkeamia näkyy myös.