

RECOVERY PROSESSI -SEMINAARI
16. - 17.9.1992
VARKAUS

**Soodakattilapohjan
korroosiokysymykset**

Anja Klarin
A. Ahlström Osakeyhtiö
Ahlstrom Machinery
Sentnerikuja 2
00440 Helsinki
puh: 90-503 9181
fax: 90-562 5523

SOODAKATTILAPOHJAN KORROOSIOKYSYMYKSET
Recovery Prosessi - Seminaari, Varkaus**Johdanto**

Syksyllä 1990 erään soodakattilan pohjan vaihdon yhteydessä havaittiin pohjan compoundputkien voimakkaasti syöpyneen. Tämän havainnon jälkeen moni muukin soodakattilan käyttäjä on tarkastaessaan kattilansa pohjaa nähnyt compound-putkien pinnalla syöpymisjälkiä tai säröjä. Kahden viime vuoden aikana on uhrattu runsaasti kattilan käyttäjien kuten myös rakentajien (ainakin A. Ahlstrom Corporation'in) aikaa sekä rahaa tämän korroosioilmiön selvittämiseksi. Lopputulokset ovat olleet tähän mennessä näkyvissä lähinnä vain tiedemaailmassa, jossa on syntynyt kaksi koulukuntaa:

1. Yhden mukaan ruostumattomassa teräspinnassa olevat säröt aiheutuvat vesipesusta (ovat siis jännityskorroosion aiheuttamia)
2. Toisen mukaan ne aiheutuvat käytön aikana (termisen väsymisen aiheuttamia)

Säröjen mikrorakennetta tarkastelemalla ei mielestäni voi päätellä yksivivaisesti toisen mekanismin puolesta toista vastaan. On hyväksyttävä molemmat mekanismit - tilanteesta riippuen.

Tutkimuksen tausta

Koska mielestäni ratkaisu ei ole ollut löydettävissä metallin mikrostruktuuria tarkastelemalla, olen tutkimuksen aikana aina uudelleen ja uudelleen esittänyt tutkimuksessa mukana olleilla sellutehtailla kysymykset:

1. Mitä prosessimuutoksia sellutehtaallanne on tehty viimeisen viiden vuoden aikana ?

2. Mitkä näistä muutoksista on edesauttanut ko. compoundputkien säröilyä tai syöpymistä ?

Viimeiseen kysymykseen saamani selitykset ovat olleet erittäin valaisevia opetuksia sellutehtaan kemikaalikierron vaikeudesta ja eri tehtailla ilmenevien terminologioiden eroista.

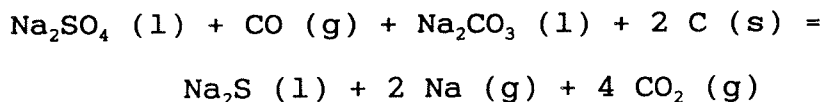
Yhteenvetona voin todeta, että mustalipeäanalyytit, joita tehtailla oli teetätetty lähinnä KCL:ssä vuosien aikana, olivat hyvin vähäisessä määrin yhteismitallisia. Yleensä niistä ilmeni vain mustalipeän lämpöarvo ja alkuaineanalyyysi; vain hyvin harvoin epäorgaanisten yhdisteiden kuten Na_2SO_4 ja Na_2CO_3 pitoisuudet.

Yleisesti tiedettiin keon lämpötilan ja muodon muuttuneen sen jälkeen kun sekundääri-ilmaa oli alettu pyörittää. Lisäksi useilla sellutehtailla sulfiditeetin taso oli viime vuosina kohonnut.

Havainnot sulasta ja keosta

Liitteessä 1 on havainnollistettu keon muodossa tapahtunut muutos: keko on ilmapyörityksen seurauksena madaltunut. Samanaikaisesti keon lämpötila on noussut, joka näkyy käytännössä reduktioasteen nousuna ja rikkiemissioiden pienenemisenä.

Ko. ilmiöiden syynä on seuraavan reaktion kyky mennä lämpötilan noustessa voimakkaammin oikealle. Ts. tasapainovakio nousee voimakkaasti lämpötilan kohotessa.



tasapainovakio ko. yhtälölle eri lämpötiloissa

Lämpötila(°C)	Tasapainovakio
900	0.0003
950	0.0079
1000	0.159
1050	2.5
1100	31
1150	324
1200	2812

Tämä tarkoittaa keon lämpötilan noustessa Na-sulfaatin hyvin voimakasta pelkistymistä Na-sulfidiksi (= korkeaa reduktioastetta) ja Na:n voimakasta höyrystymistä. Höyrystynyt Na välittömästi muodostaa Na-karbonaattia, joka reagoi rikkipitoisten kaasujen kanssa muodostaen Na-sulfaattia. Ts. keon lämpötilan nousu aiheuttaa Na:n höyrystymisen ja ko. Na:n toimivan S-pitoisten kaasujen sitojana ylöspäin mennessään. Jos lämpötilaa nostetaan niin että S-emissioiden saadaan lähes nolleen, tulee Na läpi kattilan aina sähkösuotimille saakka Na-karbonaattina.

Sula koostuu pääosin kahdesta komponentista: Na_2S :sta ja Na_2CO_3 :sta. Liite 2 osoittaa, miten sulan jähmettyminen tapahtuu eri-sulfidi pitoisuuksilla. Voidaan osoittaa, että sulan koostumuksen ollessa lähellä eutektista pistettä on sen käyttäytyminen vaikeasti hallittavissa, ts. se pysyy täysin sulana aina 762 °C:een saakka ilman että edes osa siitä jähmettyisi tunkeutuessaan huokoisen, alhaalta kylmemmän keon pohjaa kohden.

Viime syksynä tehtiin havainto (Liite 3) kaliumin ja kloorin rikastumisesta putkea vasten olevaan pintakerrokseen. Mustassa veteen helposti liukenevassa kerroksessa K/(K+Na)-pitoisuus oli peräti 25 mol%, kun se harmaassa ja keltaisessa kerroksessa oli 7-8 mol% ja vaalean punaisessa kerroksessa 10 mol%.

Vastaavasti Cl/(Na+K)-pitoisuus oli mustassa n.3 mol%, harmaassa 2.5 mol%, ja sekä keltaisessa että vaalean punaisessa 0.33-0.44 mol%.

Sulan viskositeetti

Rotaatioviskosimetrillä määritettiin synteettisten sulien viskositeetit (Liitteet 4 ja 5). Havaittiin, että Na₂S-pitoisuuden kasvaessa Na₂S-Na₂CO₃ sulassa 30 mol.-%:sta 40 mol.-%:iin (ts. lähelle eutektista arvoa) pienenee sulan viskositeetti n. 50 %:lla. Jos 30 mol.% Na₂S:ia sisältävään sulaan lisätään osa Na-karbonaatista K-karbonaattina, niin viskositeetti laskee n. viidenteen osaan alkuperäisestä arvosta.

Kuitenkin jos binääri-sulan sulfiditeettia nostetaan n. 50 mol.-%:iin niin viskositeetti nousee huomattavasti korkeammalle tasolle - erityisesti matalemmissa lämpötiloissa. Käytännössä tämä merkitsee sitä, että sulan sulfiditeetin ollessa hyvin korkea (ts. 45-50 %) ei sula enää juoksekaan keon läpi siinä määrin kuin sulfiditeetin ollessa tasolla 40 % (ts. lähellä eutektista pistettä)..

Kaliumin rikastumisesta ja sen vaikutuksesta korroosioon

Jos kirjoitetaan keon pintakerroksissa tapahtuvalle tasapainoreaktiolle vastaavanlainen yhtälö kuten edellä on esitetty sekä K:n että Na:n osalta, saadaan tasapainoreaktiolle eri lämpötiloissa seuraavat arvot:

Lämpötila (°C)	Tasapaino-vakio	
	Na:n osalta	K:n osalta
900	0.0003	0.0049
1000	0.16	2
1050	2.5	28
1100	31	313
1150	324	2906

Tämä tarkoittaa sitä, että keon lämpötilan kasvaessa kalium höyrystyy keosta voimakkaammin kuin Na. Kuitenkin lämpötilan laskiessa K-reaktion tasapainovakio suhteessa Na-reaktion tasapainovakioon on suurempi kuin korkeassa lämpötilassa. Joten keon sisällä olevissa huokosissa K:n höyrynpaine kasvaa voimakkaammin kuin Na:n höyrynpaine, joten se pyrkii jäähtyessään härmistymään ja liikkumaan sulassa muodossa kohti kylmempää pohjaa.

Lisäksi tiedetään, että K:n polysulfideilla (Liite 6) on matalimmat eutektiset pisteet 115 - 145 °C välillä. Vastaavat Na:n polysulfidit sulavat 230-240 °C:ssa.

Joten on ymmärrettävää, että jos sulassa on K:ia ja rikkiä sopivasti, niin sula voi keon ollessa matala ja korkeassa lämpötilassa tunkeutua hyvinkin lähelle pohjaputkia. Se miten lähelle compound-pohjaputkia sula pääsee riippuu hyvin monesta tekijästä, joten sitä on vaikea tarkasti määrittää.

Sellutehtaiden analyysit

Olen tarkastellut korroosion yhteydessä sellutehtaiden ajopäiväkirjoja 3-5 vuoden ajalta, joista olen ottanut PC-tarkasteluun eri mittausparametrejä. Tärkeintä on ollut havaita tiettyjen muuttujien yhtäaikainen ei-toivottujen arvojen esiintyminen (kuten vaarallinen sulfiditeetti yhdistyneenä K:n rikastumiseen, matalaan kekoon ja korkeaan reduktioasteeseen), mikä on voinut aikaansaada sulan epätavallisen käyttäytymisen keossa.

Yhtä syytä korroosioon on mahdotonta nimetä, vaan kutakin kattilaa on tarkasteltava erikseen.

Tarkastelussa mukana olleet kattilat ovat:

Enso-Gutzeit Varkaus	JOKAWEN PÖYDÄS
Joutseno-Pulp	SAA YKSITYISKOMPANIN
Kaukas Oy	SOLVITYKSEN
Kymmene Oy Wisaforest	OMASTA "TILASTAAN"
→ Metsä-Botnia Oy Ab Kaskinen	
Metsä-Sellu Äänekoski	
Veitsiluoto Oulu	

Esimerkinomaisesti on esitetty liitteissa 7 - 10 seuraavat tekijät:

Liite 7: Päivittäisiä analyysiarvoja tehtaalla A
- huomioi matala sulfiditeetti

Liite 8: Päivittäisiä analyysiarvoja tehtaalla B
- huomioi korkea sulfiditeetti ja reduktioaste

Liite 9: Lista seisokeista
- huomioi sulfiditeetti alasajon alussa sekä havaittujen säröjen määrä

Liite 10: Viherlipeän vs. valkolipeän sulfiditeetti
- huomioi viherlipeän pari %-yksikköä alhaisempi sulfiditeetti kuin valkolipeällä on

Korroosioon johtaneet muutokset sellutehtailla

Kattilan keko-sula alueella tapahtuneet muutokset kattilan käynnin aikana:

a. Korkeampi sulfiditeetti, joka on seurausta

- Happivalkaisun yleistymisestä (vähäinen merkitys sulfiditeettiin)
- ClO_2 :n lisääntyneestä käytöstä (jäännössuolat ja hapot kuormittavat kemikaalikiertoa enemmän rikillä kuin natriumilla)
- Kattilan suolakierron kasvusta (pienentyneiden päästöjen vuoksi; samalla K ja Cl alkaneet rikastua kemikaalikierrossa)

=> Sulfiditeetin noustessa 30%:sta 40%:iin sulan viskositeetti laskee.

b. Korkeampi keon lämpötila, joka seuraa siitä, että

- Sek ilman pyöritys on yleistynyt
- Kuiva-ainepitoisuutta on korotettu
- Kapasiteetti on ollut ajoittain hyvin korkea

=> Lämpötilan nousu lisää suolakiertoa.

==> Keon ollessa matala riski K- ja Cl- pitoisten yhdisteiden pääsystä sulana lähelle pohjaputkia kasvaa sillä K laskee sulan viskositeettia.

Muutokset seisokin aikana:

- Alas/ylösajojen kuten myös vesipesujen esiintymistiheys on kasvanut.
- Alasajossa K- ja Cl- pitoiset yhdisteet kulkeutuvat lähelle pohjaputkia ja ylösajossa ne alkavat sulaa ja reagoida putken pohjalla olevan kiinteän kerroksen kanssa. Jos sulfiditeetti on ollut korkea alasajossa niin se öljypolton aikana vielä entisestäänkin nousee.
- Pesun aikana keon alaosaan rikastunut kerros liukenee pesuveteen muodostaen erittäin aggressiivisen liuoksen, joka voi edesauttaa korroosiota.

Liitteet 11 ja 12 havainnollistavat keossa tapahtuneet muutokset ja sen miksi juokseva kuuma sula sularännin edustalla voi ohentaa jähmettyneen sulan paksuuden minimiinsä niin, että säröily sularännien edustalla on tietyissä olosuhteissa täysin ymmärrettävää.

Liitteet:

Liite 1: Keko ennen ja jälkeen keon lämpötilan noston

Liite 2: $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ sulan jähmettymisen kulku eri sulfiditeettipitoisissa sulissa

Liite 3: K:n ja Cl:n rikastuminen lähelle pohjaputkia

Liite 4: Sulfiditeetin ja kaliumin vaikutus $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ sulan viskositeettiin

Liite 5: Korkean sulfiditeetin vaikutus $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ sulan viskositeettiin

Liite 6: Tasapainopiirroksiset K-S, Na-S ja $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3$

Liite 7: Päivittäisiä analyysiarvoja tehtaalla A
- huomioi matala sulfiditeetti

Liite 8: Päivittäisiä analyysiarvoja tehtaalla B
- huomioi korkea sulfiditeetti ja reduktioaste

Liite 9: Lista seisokeista
- huomioi sulfiditeetti alasajon alussa sekä havaittujen säröjen määrä

Liite 10: Viherlipeän vs. valkolipeän sulfiditeetti
- huomioi viherlipeän pari %-yksikköä alhaisempi sulfiditeetti kuin valkolipeällä on

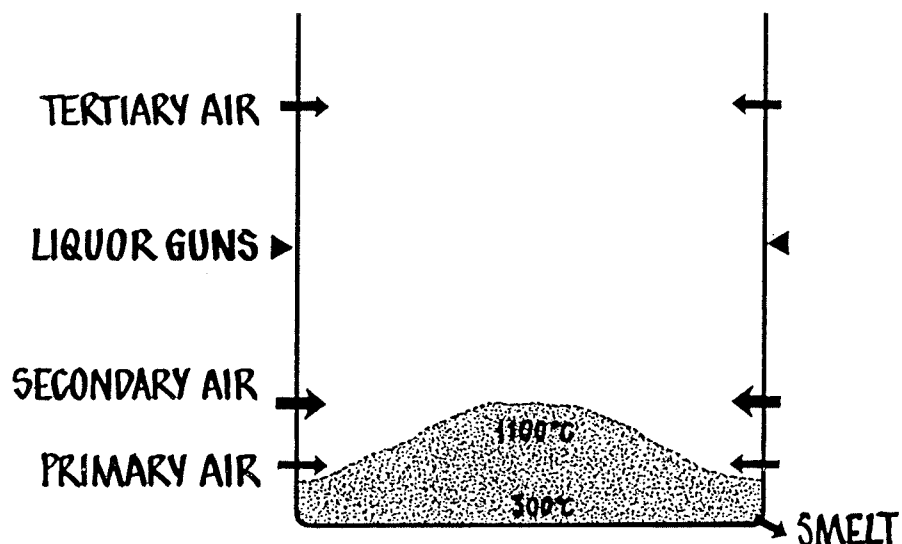
Liite 11: Yksityiskohtainen hahmotelma keosta ja keon pohjasta ajalta kun sekundääri-ilmaa ei pyöritetty

Liite 12: Yksityiskohtainen hahmotelma keosta kun keon lämpötila on korkea

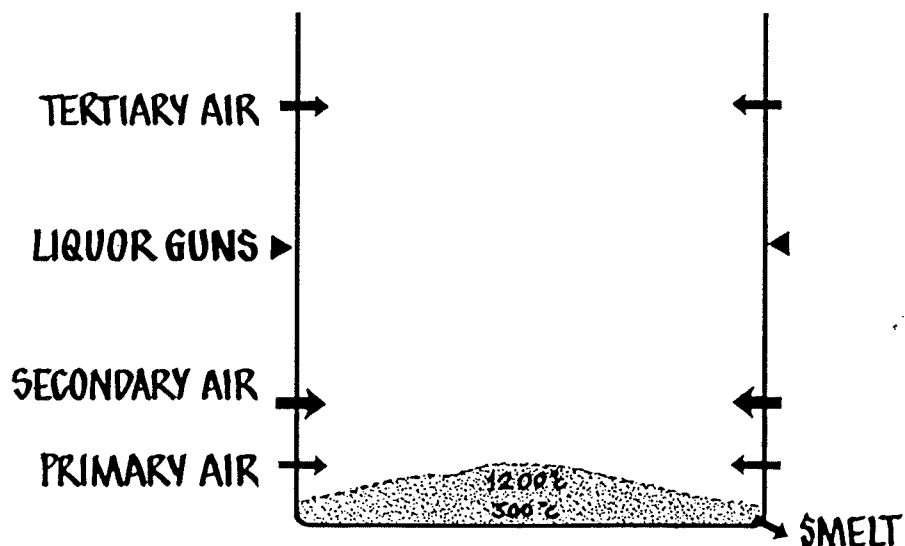
Liite 1:
Keko ennen ja jälkeen keon lämpötilan noston



HOW THE CHAR BED WAS EARLIER



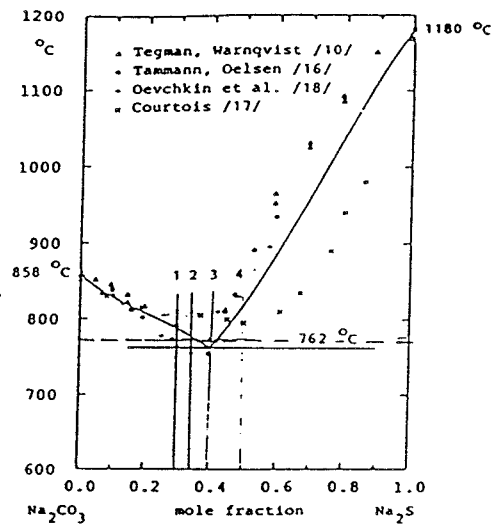
HOW THE CHAR BED IS NOW



Liite 2:
 $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3$ sulan jäähettymisen kulku eri
sulfiditeettipitoisissa sulissa

10.3.1992
A.Klarin

Liquid-solid amounts in the smelt during solidification



If the smelt composition is:

- 1) 30 mole-% Na_2S and 70 mole-% Na_2CO_3 , then
at 772 °C

The amount of solid is $(35-30)/35 = 14\%$ (pure Na_2CO_3).
The amount of liquid is $(35-3)/35 = 86\%$ and it has a
composition of 35 mole-% Na_2S and 65 mole-% Na_2CO_3 .

at 763 °C

The amount of solid is $(40-30)/40 = 25\%$ (pure Na_2CO_3).
The amount of liquid is $(40-10)/40 = 75\%$ and it has a
composition of 40 mole-% Na_2S and 60 mole-% Na_2CO_3 .

This means that the smelt has a temperature interval of 28 °C (from
790 °C to 762 °C) for solidification.

- 2) 34 mole-% Na_2S and 66 mole-% Na_2CO_3 , then
at 772 °C

The amount of solid is $(35-34)/35 = 2.8\%$ (pure Na_2CO_3)
The amount of liquid is $(35-1)/35 = 97.2\%$ and it has a
composition of 35 mole-% Na_2S and 65 mole-% Na_2CO_3 .

at 763 °C

The amount of solid is $(40-34)/40 = 15\%$ (pure Na_2CO_3)
The amount of liquid is $(40-6)/40 = 85\%$ and it has a
composition of 40 mole-% Na_2S and 60 mole-% Na_2CO_3 .

This means that the smelt has a temperature interval of 16 °C (from 778
°C to 762 °C) for solidification.

- 3) an eutectic composition (40 mole-% Na_2S and 60 mole-% Na_2CO_3),
then this temperature interval is zero.

- 4) 50 mole-% Na_2S and 50 mole-% Na_2CO_3
The amount of solid is 13% (pure Na_2S)

The amount of liquid is 87% (42% Na_2S and 58% Na_2CO_3)

This means that the smelt has a temperature interval of 57 °C (from
819 °C to 762 °C).

IN CASE THE SMELT HAS A COMPOSITION CLOSE TO THE EUTECTIC POINT THE
BEHAVIOR OF THE SMELT IS UNPREDICTABLE - I.E. DIFFICULT TO HANDLE.



Liite 3:
K:n ja Cl:n rikastuminen lähelle pohjaputkia



Anja Klarin
4.2.1992

SOODAKATTILAN POHJASUOLOJEN ANALYYSIT
=====

AIHE: 4.9.1991 E-G:n Varkauden soodakattilasta otettiin muutama kilo pohjalla olevaa värillistä suolaa. Ne olivat jähmettyneet alasajossa muodostaen paakkuja, joissa oli erivärisiä alueita. Näitä erivärisiä suoloja liuotettiin veteen, jotta nähtäisiin niiden vesiliukoisuudessa olevat erot.

Eri kerrokset olivat seuraavat:

1. Lohen punainen kerros, joka liukeni veteen vaikeasti
2. Keltainen kerros, joka liukeni veteen helpommin kuin punainen
3. Harmaa kerros, liukeni nopeasti
4. Musta kerros, joka liukeni hyvin nopeasti veteen

Kompound putkeen nähden kerrosten järjestys oli seuraava:

1. musta, 2. harmaa, 3. keltainen ja 4. punainen.

On huomioitava, että analyyseissä ei C eikä O tule näkyviin.

at. %	Pun.k.	Kelt.k.	Harm.k.	Mustassa olevat tikut	Musta k.
Na	64.7	67.8	67.6	38.6	38.1
Al	0.08	0.33	0.27	0	0
Si	0.77	0.33	0.22	0	0.3
K	7.15	5.09	5.77	17.0	12.0
Fe	0.14	0.40	0	0	0
S	26.8	25.8	24.3	46.0	48.0
Cl	0.32	0.35	1.85	0	1.6
S/Na ₂	0.83	0.76	0.72	2.38	2.52
S/(Na ₂ + K ₂)	0.75	0.71	0.66	1.65	1.92
K/Na	0.115	0.075	0.085	0.446	0.315

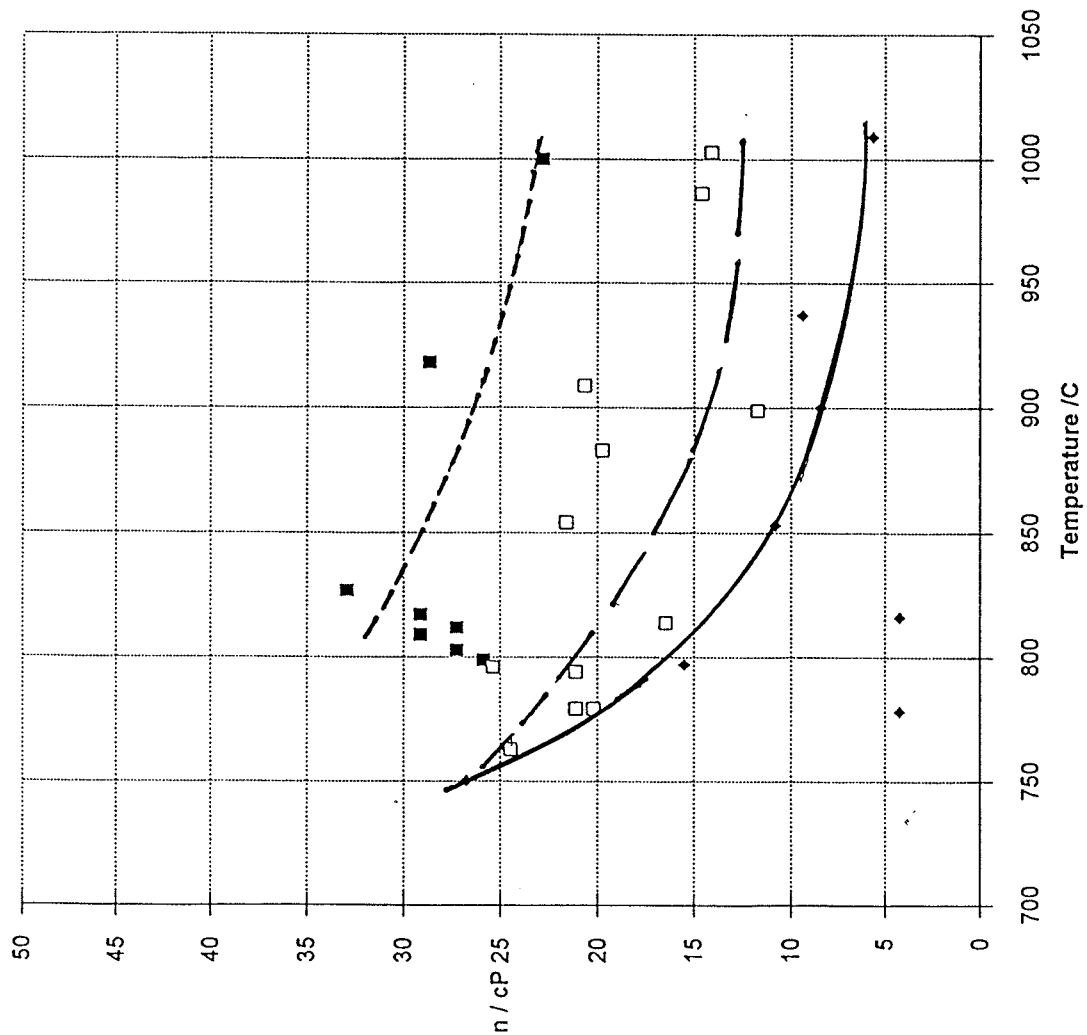
Havaitaan Cl:n, S:in ja K:n rikastuvan lähelle metallipohjaa. Johtuu varmaan alalaskussa tapahtuvasta pesuvedestä, joka on varmaan tunkeutunut suolan ja pohjan väliin ja muuttanut siten suolan "koostumusta".

Mustassa kerroksessa havaitut tikut, kts. kuva ohessa, lienevät Na-Ka-sulfaatti-, -karbonaatti tai sekasuolakiteitä.

Eri väristen kerrosten paksuudet olivat seuraavat: musta 2-5 mm, harmaa 5-10 mm, keltainen 10-30 mm ja punainen useita kymmeniä millimetrejä.

Liite 4:
Sulfiditeetin ja kaliumin vaikutus $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{CO}_3$
sulan viskositeettiin

Anja Klarin
Aug. 14, 1992

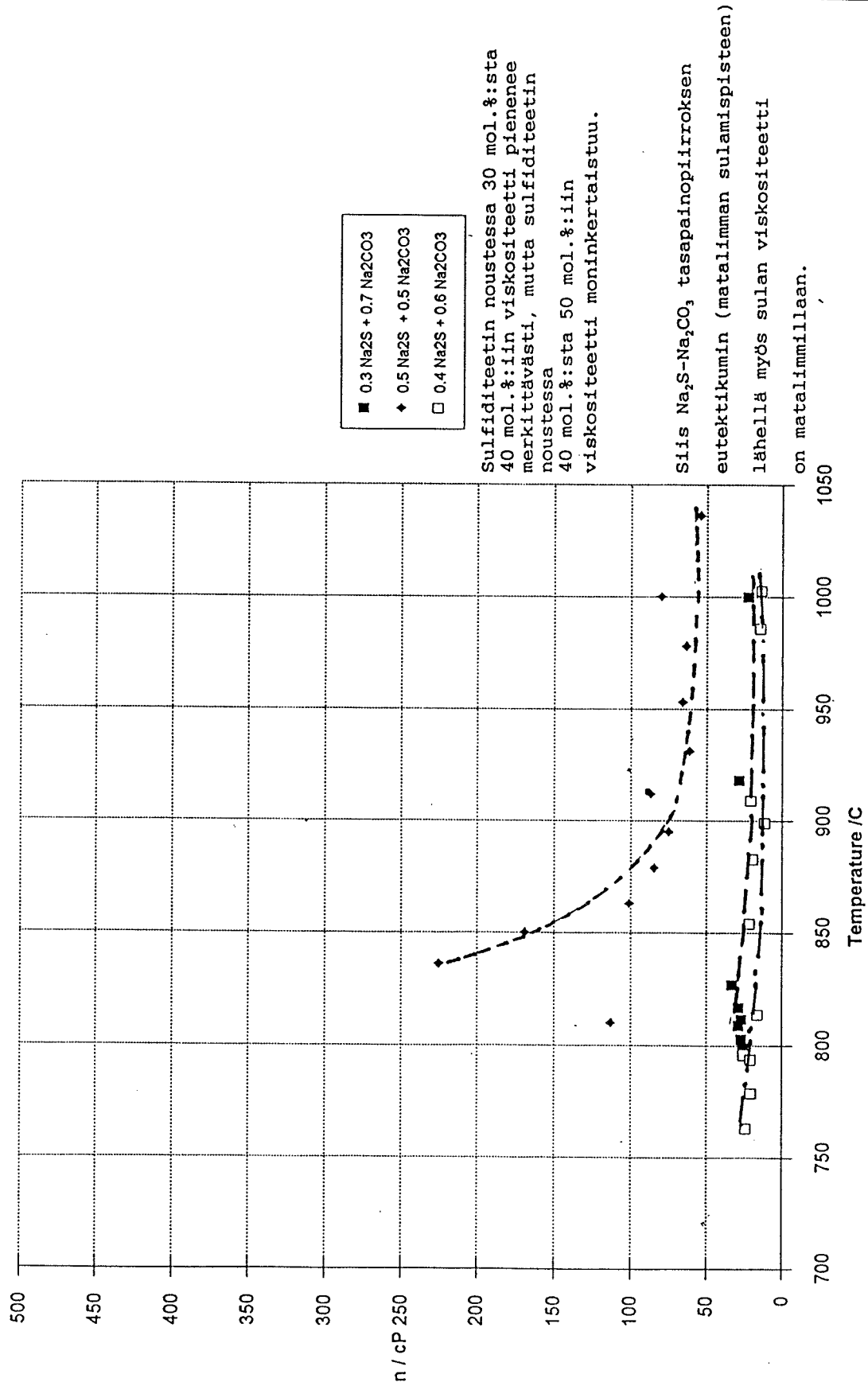


Sulfiditeetin noustessa
30 mol.-%:sta 40 mol.-%:iin
viskositeetti pienenee
puoleen.

Kaliumin vaikutus
viskositeetin laskuun
on vielä voimakkaampaa
kuin sulfiditeetin
nousun.

Liite 5:
Korkean sulfiditeetin vaikutus Na_2S - Na_2CO_3
sulan viskositeettiin

Anja Klärn
Aug. 14, 1992

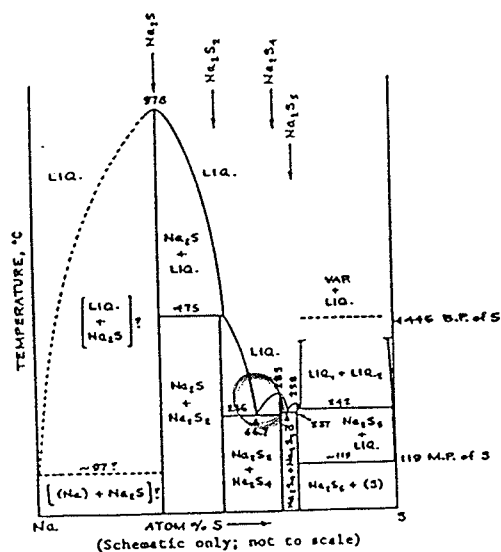
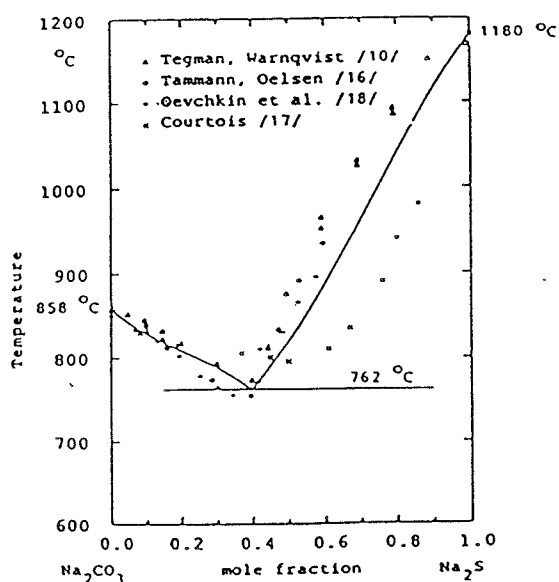
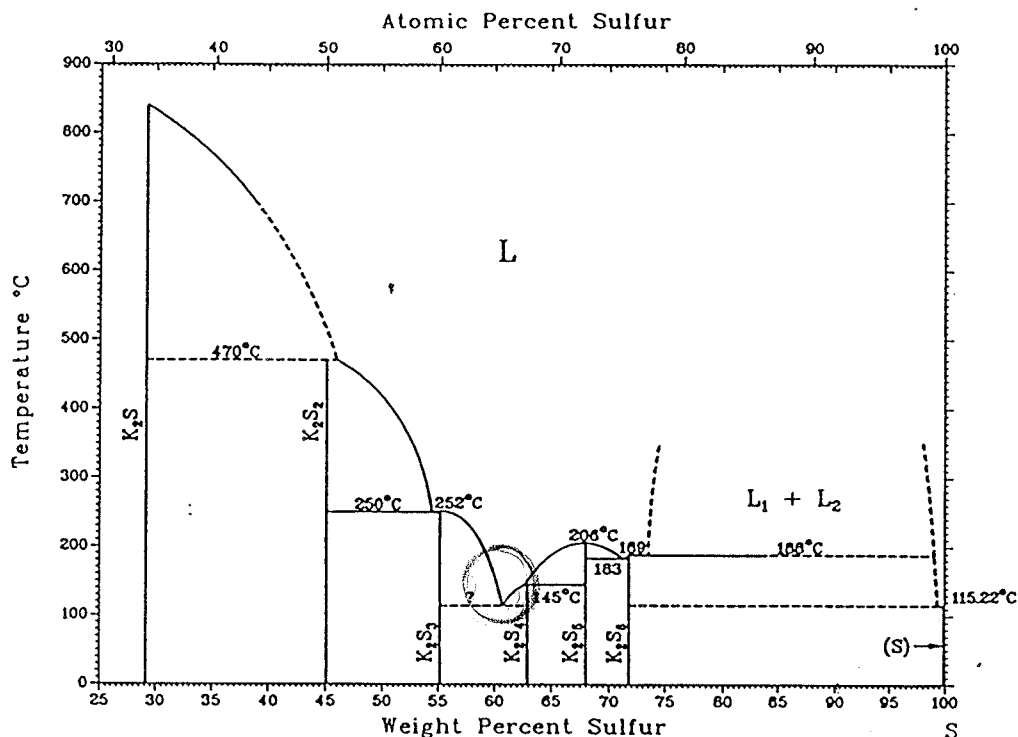


Liite 6:
Tasapainopiirroksat K-S, Na-S ja Na₂S-Na₂CO₃



K-S Phase Diagram

Anja Klarin
August 14, 1992



The above diagram based on refs. (1) and (2) for the partial system Na₂S - S. The probable equilibria for the Na - Na₂S partial system indicated by the dashed-line portion. Na₂S is a stable, congruently melting compound. Na₂S₂ is reported to undergo a polymorphic transformation at 100°C (ref. 3).

- (1) J. CHEM. SOC., 132 (1930), p. 1473
- (2) J. ELECTROCHEM. SOC., 119 (1972), p. 1033
- (3) Z. ANORG. ALLGEM. CHEMIE, 314 (1962), p. 12

Na₂CO₃ - Na₂S

Na-S

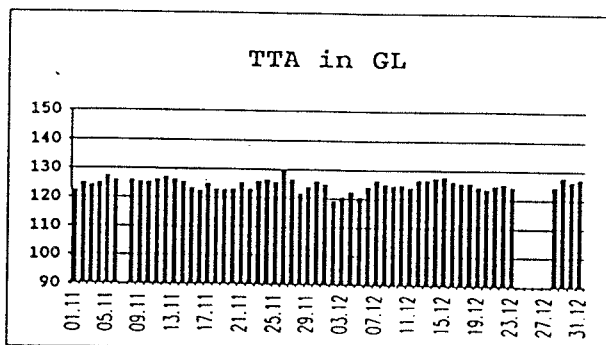
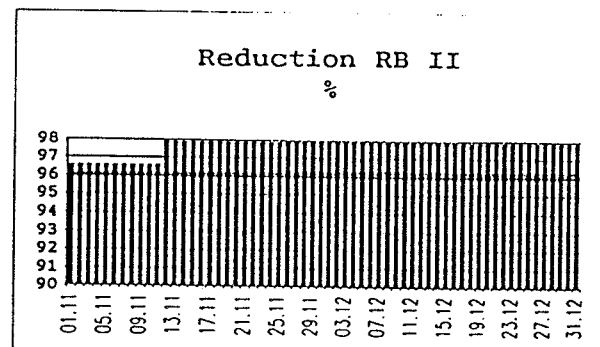
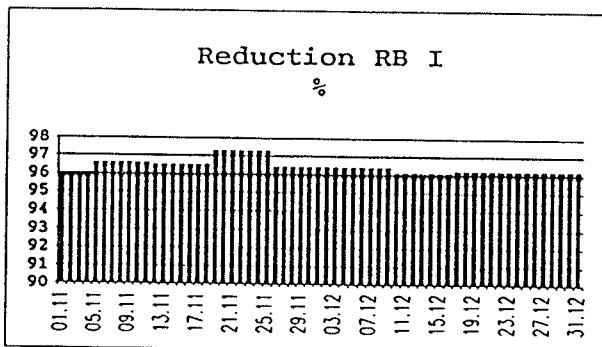
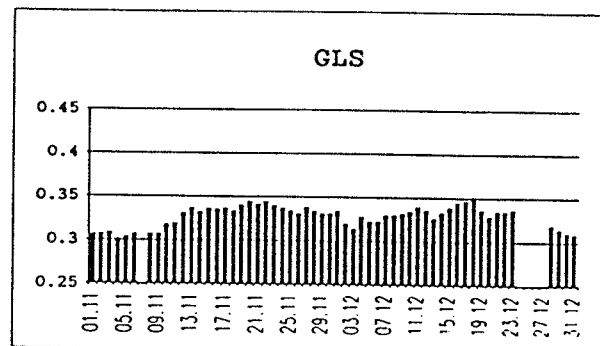
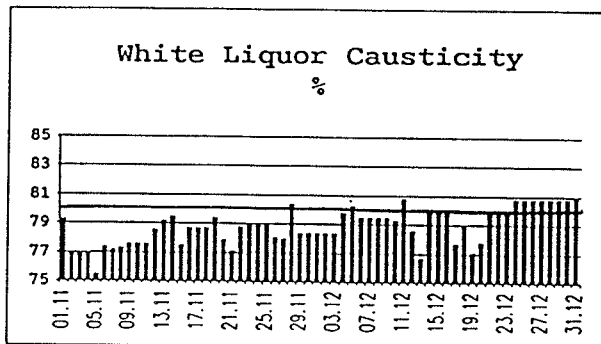
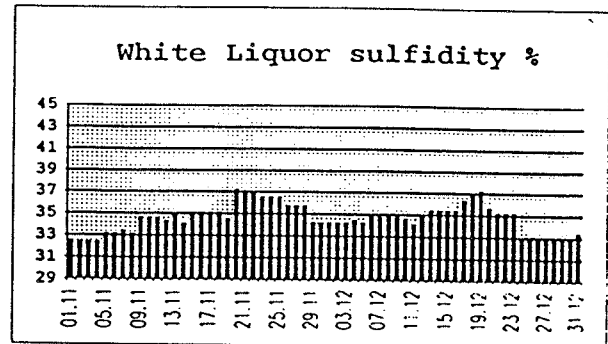
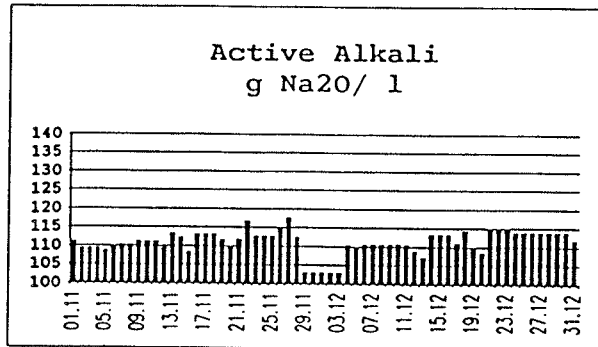
The Na-S binary system presents the melting point of Na₂S to be as low as 978°C. According to Backman it should be 1180°C

Liite 7:
Päivittäisiä analyyssi-arvoja tehtaalla A
- huomioi matala sulfiditeetti



July 1992
Anja Klarin

1991

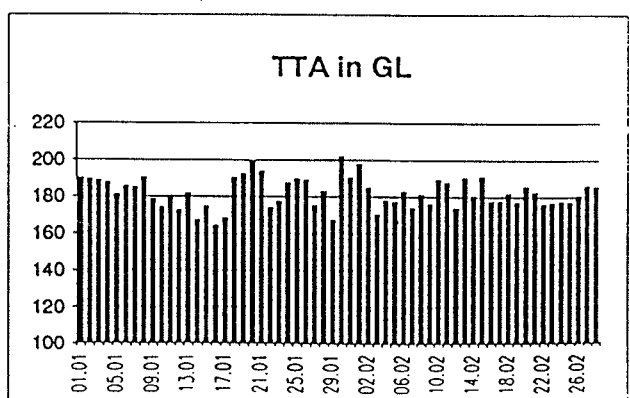
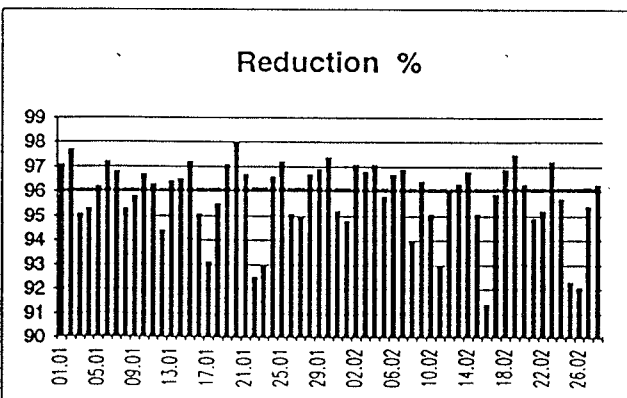
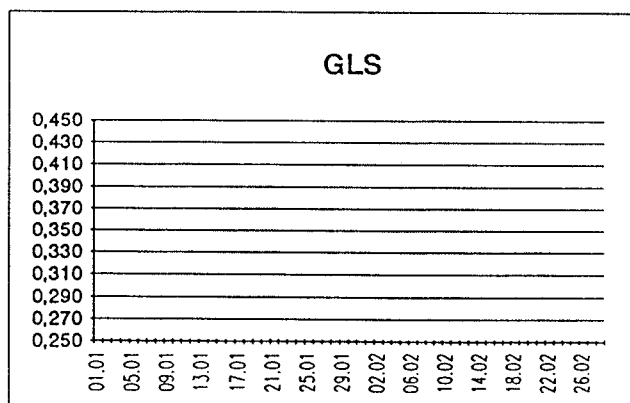
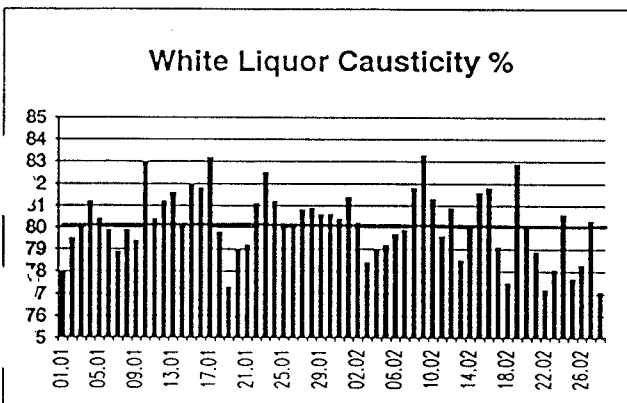
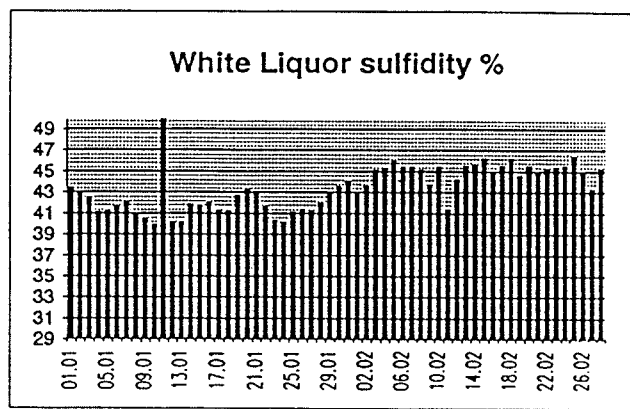
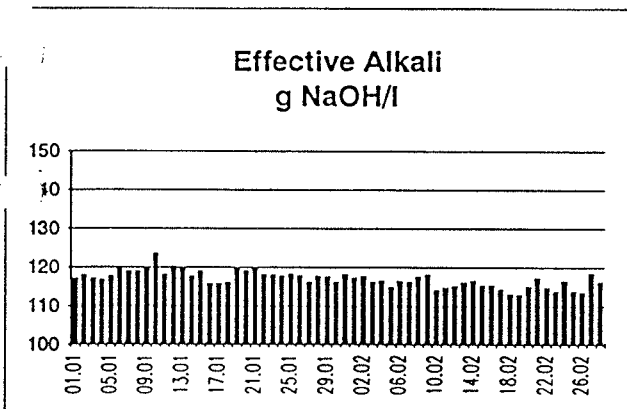


Liite 8:
Päivittäisiä analyysiarvoja tehtaalla B
- huomioi korkea sulfiditeetti ja
reduktioaste



July 1992
Anja Klarin

1991



Liite 9:
 Lista seisokeista
 - huomioi sulfiditeetti alasajon
 alussa sekä havaittujen säröjen määrä



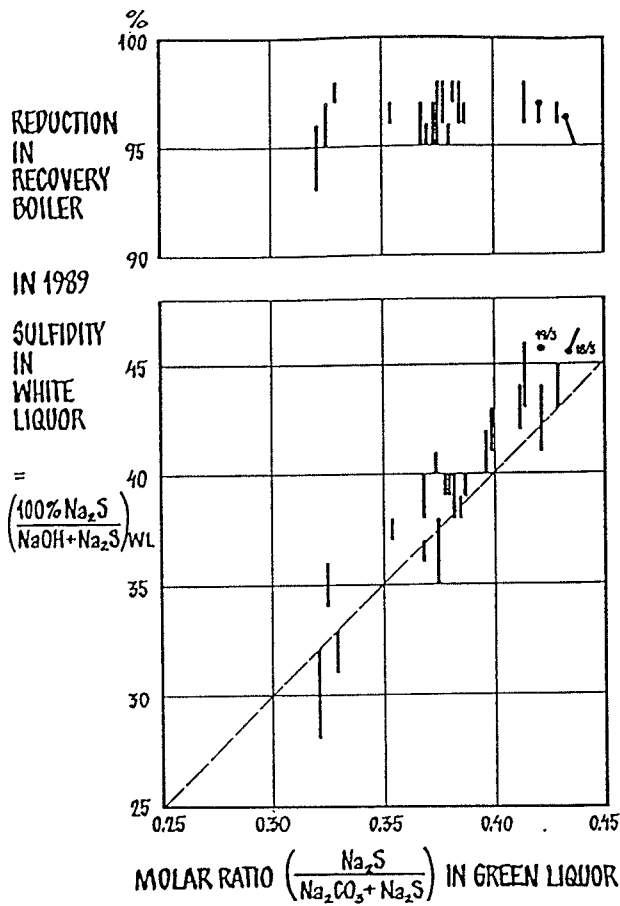
Anja Klarin
 July 24, 1992

SHUT-DOWNS
 =====

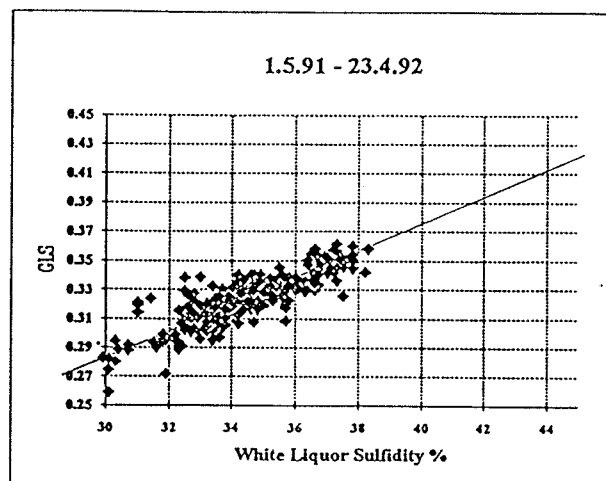
Time	Washing Yes/No	WLS %	Inspection Yes/No	Cracks Number
1988				
Christmas	Yes	35.5	No	
1989				
Febr.	Yes	40.5	No	
June	Yes	42.5	No	
Christmas	Yes	39.4	No	
1990				
May 4-5	Yes	37.0	Yes	23
Aug-Sept.	Yes	38.0	Yes	60
Christmas	Yes	44.1	No	
1991				
March	Yes	36.0	Yes	80
April-May	No	37.5	No	
June	Yes	36.5	Yes	10
Sept.	No	36.0	No	
November	Yes	40.5	Yes	15
Christmas	No	40.5	No	
1992				
May	Yes	41.5	Yes	?

Liite 10:

Viherlipeän vs. valkolipeän sulfiditeetti
- huomioi viherlipeän pari %-yksikköä
alhaisempi sulfiditeetti kuin
valkolipeällä on

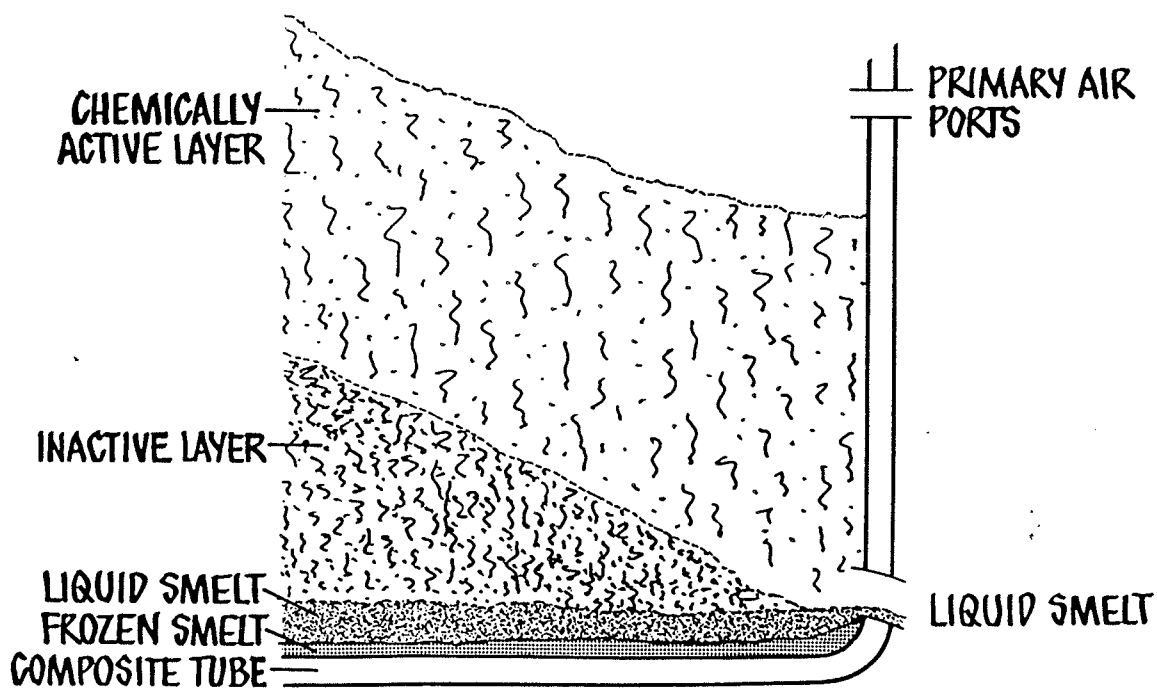
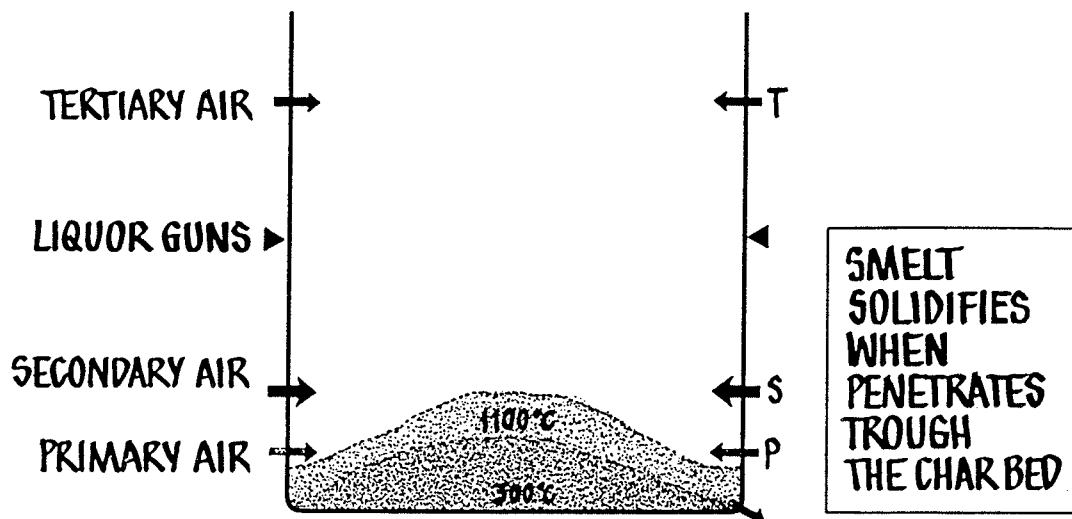


MARCH 1992
ANNA KILPIN



Liite 11:
Yksityiskohtainen hahmotelma keosta
ja keon pohjasta ajalta kun sekundääri-ilmaa
ei pyöritetty

HOW THE CHAR BED WAS EARLIER

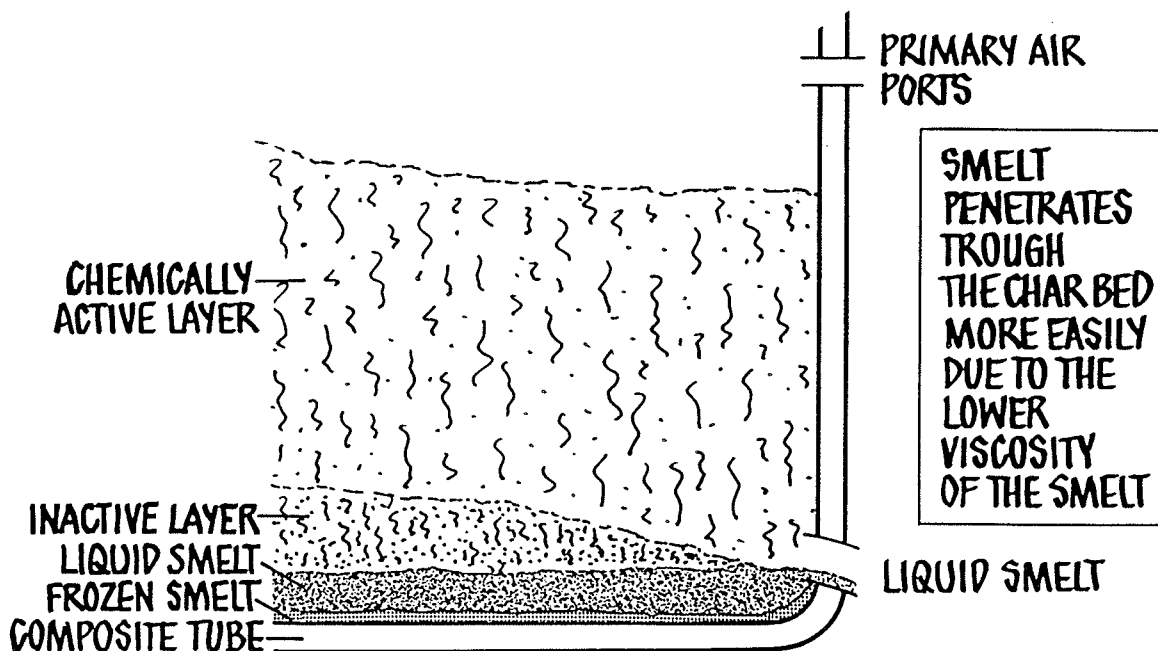
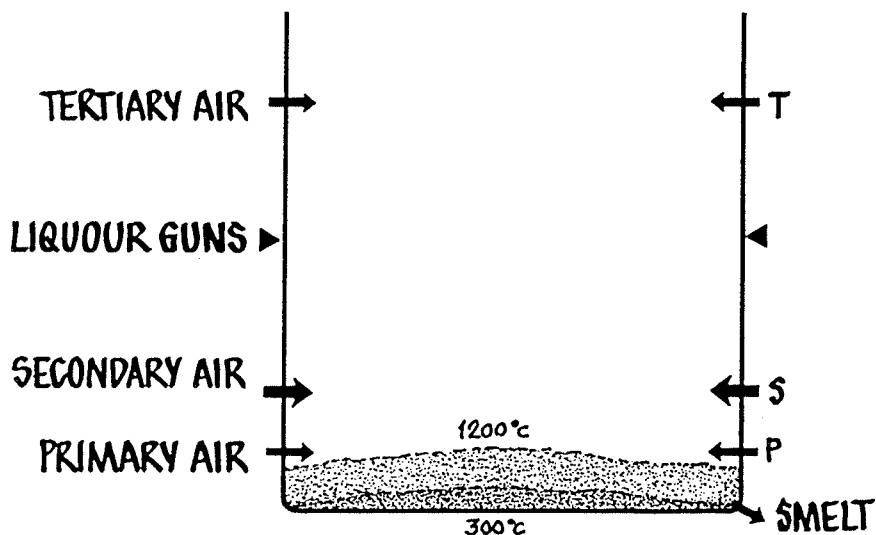


Liite 12:
Yksityiskohtainen hahmotelma keosta
kun keon lämpötila on korkea



AUGUST 1992. ANJA KLARIN

HOW THE CHAR BED IS NOW



THE THICKNESS OF THE FROZEN SMOELT LAYER
GETS THINNER DUE TO

- 1) HIGHER TEMPERATURE
(DISSOLUTION TO LIQUID)
- 2) LOWER VISCOSITY OF
THE LIQUID SMOELT
(SULFIDITY, K)