



SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA

– Rakennusasteen noston vaikutukset materiaalin valintaan, materiaalitutkimus osaprojekti

Tilaaja: Suomen Soodakattilayhdistys ry.

Julkinen		Rekisteröidään VTT:n tutkimusrekisteriin JURE:een	
Luottamuksellinen	saakka / pysyvästi		X
Sisäiseen käyttöön			

Raportin nimi SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA - Rakennusasteen noston vaikutukset materiaalin valintaan, materiaalitutkimus osaprojekti	
Toimeksiantaja/rahoittaja ja tilaus pvm/nro Suomen Soodakattilayhdistys ry., tutkimussopimus 16A0913/S21.	Raportin numero TUO75-031937
Projektin nimi Korsisoma	Suoritteen numero H1SU00985
Laatija(t) Pekka Pohjanne (VTT Tuotteet ja tuotanto), Hannu Hänninen (TKK Koneenrakennuksen materiaalitekniikan laboratorio) ja Timo Kiesi (TKK Koneenrakennuksen materiaalitekniikan laboratorio)	Sivujen/ liitesivujen lukumäärä 28 / ---
Avainsanat	
Tiivistelmä Raportti on katsaus rakennusasteen noston vaikutuksista soodakattilan käyttöolosuhteisiin ja materiaalinvalintaan. Suomen tilanteeseen perehdyttiin yhdessä Suomen soodakattilayhdistys ry:n jäsenten ja kattilavalmistajien (Andritz Oy ja Kvaerner Pulping Oy) kanssa. Japanilaisten kokemuksia korkeapaineisista kattiloista kerättiin mm. yritysvierailujen (Mitsubishi Heavy Industries, Kawasaki Heavy Industries, Sumitomo Metals, Daio Paper ja Nippon Paper) ja kirjallisuusselvitysten avulla. Pohjois-Amerikan tilanteeseen perehdyttiin vierailulla Oak Ridge National Laboratoryssa (U.S.A), joka koordinoi suurta D.O.E:n rahoittamaa soodakattila-projektia. Kioton kasvihuonekaasupäästöjen vähentämistä koskeva sopimus on soodakattilan käyttäjille ja kattilanvalmistajille tällä hetkellä ajankohtainen asia. On nähtävissä, että uusien soodakattiloiden rakennusasteet tulevat nousemaan, jotta päästöt saadaan vähenemään. Rakennusasteen nousu, joka nostaa käyttölämpötiloja, asettaa omat haasteensa materiaalien käytettävyydelle ja kestävyydelle. Tehtyjen selvitysten perusteella rakennusasteen noston vaikutuksista soodakattilan käyttöolosuhteisiin ei ole vielä olemassa riittävästi tietoa, jotta rakennusasteen nosto voitaisiin tehdä turvallisesti. Rakennusasteen nostamisen ja ympäristömuutosten arvioidaan vaikuttavan voimakkaimmin soodakattilan tulistimien sekä tulipesän seinämateriaaleihin. Tässä yhteydessä ei saa kuitenkaan unohtaa kasvavista lämpökuormista aiheutuvia haasteita kattilan vedenkäsittelyyn. Rakennusasteen noston yhteydessä on otettava huomioon myös sellutehtaiden pyrkimykset vesikiertojen sulkemiseen eli jätevesien määrän vähentämiseen ja sen mahdolliset vaikutukset soodakattilamateriaalien korroosionkestävyyteen. ---	

VTT TUOTTEET JA TUOTANTO

Kemistintie 3, Espoo
PL 1704, 02044 VTT

Puh. (09) 4561
Faksi (09) 456 6990

etunimi.sukunimi@vtt.fi
www.vtt.fi/tuo
Y-tunnus 0244679-4

Espoo 10.01.2003		
Rauno Rintamaa Tutkimuspäällikkö	Pekka Pohjanne Erikoistutkija	Tarkastanut
Jakelu (asiakkaat ja VTT): Suomen Soodakattilayhdistys ry, Sebastian Kankkonen 3 kpl ja pdf-versio Teknillinen korkeakoulu, Hannu Hänninen, 1 kpl VTT Tuotteet ja Tuotanto, 2 kpl ---		
<i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i>		

VTT TUOTTEET JA TUOTANTO

Kemistintie 3, Espoo
PL 1704, 02044 VTT

Puh. (09) 4561
Faksi (09) 456 6990

etunimi.sukunimi@vtt.fi
www.vtt.fi/tuo
Y-tunnus 0244679-4

Sisällysluettelo

1	Johdanto.....	4
2	Tavoite.....	5
3	Japanilaiset korkeapaineiset kattilat	5
3.1	Mitsubishi Heavy Industries.....	6
3.1.1	MHI - materiaaliratkaisuja.....	6
3.1.2	Daio Paper Co., Mishima Mill	8
3.1.3	Oji Paper Co.....	8
3.2	Kawasaki Heavy Industries	10
3.2.1	KHI - materiaaliratkaisuja	10
3.2.2	Nippon Paper Industries Co. Ltd, Iwakuni Mill	11
3.3	Sumitomo Metalsin materiaaliratkaisuja korkean hyötysuhteen soodakattiloihin	13
3.3.1	Tulistinmateriaalit.....	13
3.3.2	Tulipesänmateriaalit	14
4	Katsaus Pohjois-Amerikan tilanteeseen	15
5	Suomalaisten näkemyksiä tulevaisuuden soodakattilasta.....	16
5.1	Tulevaisuuden kattila.....	16
5.1.1	NOx-päästöt	17
5.1.2	Syöttöveden esilämmitys.....	17
5.2	Tulistimet	17
5.2.1	Materiaaliratkaisut	18
5.2.2	Kaliumin ja kloorinpoisto	20
5.3	Tulipesän pohja	20
5.3.1	Pohjan lämpötilapiikit.....	20
5.3.2	Suolasulat.....	21
5.3.3	Seisokkien vaikutus pohjaputkien säröilyyn.....	21
5.3.4	Tulipesän pohjaan liittyviä avoimia materiaalikysymyksiä	22
5.4	Ilma-aukot.....	22
5.5	Vesikemia ja vetyhyökkäys.....	24
6	Yhteenveto tulevaisuuden tutkimustarpeista	25
6.1	Tulipesä ja kattilan alaosa	25
6.2	Tulistimet	26
6.3	Vesikemia ja vetyhyökkäys.....	26
	Lähdeviitteet	27

1 Johdanto

Kioton kasvihuonekaasupäästöjen vähentämistä koskeva sopimus on käyttäjille ja kattilanvalmistajille tällä hetkellä hyvin ajankohtainen asia. On nähtävissä, että uusien soodakattiloiden rakennusasteet tulevat nousemaan, jotta päästöt saadaan vähenemään. Rakennusasteen nousu, joka nostaa käyttölämpötiloja, asettaa omat haasteensa materiaalien käytettävyydelle ja kestävyydelle.

Aiemmissa tutkimusprojekteissa on pääasiassa kartoitettu ja selvitetty materiaalien kestävyyttä tämänhetkisiä olosuhteita silmälläpitäen, painopisteen ollessa nykyisten compound-putkien säröily- ja korroosio-ongelmien ratkaisussa (Hänninen ym. 1998 ja 2002a). Uudet jo markkinoilla olevat compound-putkimateriaalit tarjoavat mahdollisuuden parantaa soodakattilan alaosan säröilyn- ja korroosionkestävyyttä. Tutkimuksissa uudet nikkelivaltaiset Alloy 625 ja Sanicro 63 superseokset ovat osoittautuneet olevan perinteistä AISI 304L ruostumatonta terästä kestävämpiä käytönaikaista termistä väsymistä ja sulfidoitumista sekä alas- ja ylösajon aikaista jännityskorroosiota vastaan. Käyttökokemukset eivät ole kuitenkaan olleet yhtä hyviä. Esimerkiksi Alloy 625 materiaalista tehdyt ilma-aukot ovat säröilleet jopa AISI 304 teräksestä tehtyjä aukkoja helpommin. Syyksi on epäilty valmistuksessa tapahtuvaa kylmämuokkausta. Kattilan pohjan käytönaikaisen korroosion ja säröilyn seurantaan on viime vuosina kehitetty sähkökemiallisiin mittausten menetelmiin (Savcor Oy) ja akustiseen emissioon (mm. Acutest Oy) perustuvia jatkuvaan monitorointiin soveltuvia tekniikoita, joita on jo käytössä useissa kattiloissa sekä Suomessa että Yhdysvalloissa. Menetelmät ovat osoittautuneet toimiviksi arvioitaessa korroosioriskejä ja ne tarjoavat mahdollisuuden myös käyttöolosuhteiden seurantaan ja tuottavat arvokasta lisätietoa prosessinhallinnan tueksi. Kattilan alas- ja ylösajon aikaiseen pohjaputkien säröily- ja korroosioriskiin voidaan vaikuttaa materiaalivalinnan ohella myös pesumenetelmien muutoksilla tai sähköisellä suojauksella.

Tulevaisuuden haasteisiin vastaaminen edellyttää, että nykyisin käytössä olevien materiaalien kestävyysrajat selvitetään jo ennakolta, jotta mahdolliset väärät ratkaisut voidaan välttää. Lisäksi tulee selvittää ja tutkia uusien, jo muissa käyttösovelluksissa hyväksi todettujen, materiaalien tarjoamat mahdollisuudet ja uusien materiaalien valmistusmenetelmien soveltuvuus soodakattilan rakenteisiin. Olennaista on selvittää tämänhetkinen tieto rakennusasteen noston vaikutuksista kattilan käyttöolosuhteisiin sekä kartoittaa ne osa-alueet, joista tietoa vielä puuttuu ajatellen rakennusasteen turvallista nostoa.

Tämä materiaalitutkimus -osaprojekti on toteutettu Suomen Soodakattilayhdistyksen, VTT Tuotteet ja tuotanto yksikön ja Teknillisen korkeakoulun koneenrakennuksen materiaalitekniikan laboratorion kanssa. Suomen tilannetta on selvitetty yhdessä Suomen soodakattilayhdistys ry:n jäsenten ja kattilavalmistajien (Andritz Oy ja Kvaerner Pulping Oy) kanssa. Japanilaisten kokemuksia korkeapaineisista kattiloista on kerätty mm. yritysvierailujen (Mitsubishi Heavy Industries, Kawasaki Heavy Industries, Sumitomo Metals, Daio Paper ja Nippon Paper) ja kirjallisuusselvitysten avulla. Pohjois-Amerikan tilanteeseen perehdyttiin vierailulla Oak Ridge National Laboratoryssa (U.S.A), joka koordinoi suurta D.O.E:n rahoittamaa soodakattila-projektia.

2 Tavoite

Osaprojektin tavoitteena oli tehdä state of the art -raportti rakennusasteen noston vaikutuksista soodakattilan käyttöolosuhteisiin ja materiaalinvalintaan ja löytää ne osa-alueet, joista tietoa puuttuu tai sitä ei vielä ole olemassa, ja selvittää rakennusasteen nostosta aiheutuvat materiaalitutkimustarpeet.

3 Japanilaiset korkeapaineiset kattilat

Tämän esiselvityksen yhteydessä toteutettiin viikon kestävä vierailumatka Japaniin, jonka järjesti Tekesin teollisuussiihteeri Toshi Tanaka ja vierailuihin hänen lisäkseen osallistuivat Prof. Hannu Hänninen TKK:sta ja DI Eero Tiitinen Jaakko Pöyry yhtiöstä. Heidän yksityiskohtainen matkakertomuksensa julkaistaan erillisenä raporttina (Hänninen ym. 2002b). Vierailut tehtiin kummallekin soodakattilan valmistajalle (Mitsubishi Heavy Industries (MHI) ja Kawasaki Heavy Industries (KHI)), materiaalivalmistajalle (Sumitomo Metals) ja kahdelle paperitehtaalle, Nippon Paper, Iwakuni (MHI:n soodakattila) ja Daio Paper, Iyomishima (KHI:n soodakattila). Seuraavassa on lyhyt yhteenveto vierailujen yhteydessä tehdyistä havainnoista.

Japanissa on käytössä 86 soodakattilaa ja 22 soodakattilan höyryn lämpötila on yli 500°C. Näistä kattiloista on valmistanut MHI 18 ja KHI 4. MHI:n kattiloissa maksimikäyttöolosuhteet ovat 515°C/135 bar ja KHI:n kattiloissa vastaavasti 510°C/103 bar. Japanissa on tulistimien korroosio ja tukkeutuminen koettu tärkeimmäksi ongelmaksi uusien ns. "high efficiency" soodakattiloiden kehittämisessä ja siksi niihin on kehitetty uusia materiaaleja. Soodakattilan pesän ja alaosan materiaalit KHI:llä perustuvat AISI 310L compound-putken käyttöön vuodesta 1990 alkaen, mutta MHI on kehittänyt tähän kohteeseen oman ratkaisun perustuen pinnoitushitsattuihin 18 tai 25 %Cr ferriittisiin ruostumattomiin teräksiin. Kahden viimeisen vuoden aikana paneelien pinnoitushitsaus on tehty robotisoidusti PTA-menetelmällä käyttäen jauhemaista lisäainetta.

Oleellinen ero Suomen ja Japanin välillä soodakattiloiden käytössä on siinä, etteivät Japanin soodakattilavalmistajat salli soodakattilan vesipesua, joten vesi ei koskaan pääse kosketuksiin keon suolojen kanssa ja siksi Japanissa on välttytty pesän alaosan säröilyltä ja korroosiolta. Sekä MHI:llä että Sumitomo Metals:lla oltiin sitä mieltä, että uusilla materiaaliratkaisuilla tulevaisuudessa voidaan ehkä sallia vesipesun käyttö. Kummallakin paperitehtaalla selvitettiin suurteho soodakattiloiden käyttöparametrit ja voitiin todeta, että soodakattiloita käytetään jatkuvasti niiden suunnitteluarvoilla ja höyryn tarpeen vaihdellessa säätö suoritettiin pienillä vanhoilla varakattiloilla.

Soodakattilan materiaalien suurin kehitystyö on Japanissa tehty tulistimien korroosion estämiseksi. KHI:n kattilassa tulistimien alakäyrät ja kuumimmat putket on valmistettu SUS309J2TB teräksestä ja seuraavaksi kuumimmat putket ovat SUS316TB terästä ja loput on tehty kuumalujista ferriittisistä teräksistä. MHI oli kehittänyt yhdessä Nippon Steelin kanssa austeniittisen 25Cr-14Ni (YUS 170) tulistinputkimateriaalin, josta oli uusi modifikaatio (matala C ja Si sekä pieni Mo ja N seostus), jonka korroosionkestävyys tulistinolosuhteissa oli optimoitu kestämaan raerajakorroosiota (IGA). MHI:ssa ja Sumitomo Metals:ssa on perusteellisesti tutkittu tulistinkorroosion mekanismeja ja havaittu, että kalium alentaa suolan

sulamispistettä ja kloori aiheuttaa vapautuessaan ensimmäisen sulamispisteen yläpuolella (alimmillaan noin 520°C) terästen korroosion.

Korroosion ja tukkeutumisen takia MHI on kehittänyt soodakattiloita varten K:n ja Cl:n poistojärjestelmän (6 laitosta myyty), joka perustuu MHI:n patentoimaan tekniikkaan perustuen Na_2SO_4 :n liukoisuuden jyrkkään lämpötilariippuvuuteen lämpötilavälillä 10...40°C. KHI:lla kerrottiin, että heillä on valmiina tekniikka, joka perustuu ilmeisesti NaCl:n poistoon ioninvaihtosuodattimella, mutta tekniikka ei poista K:a, joten se on vielä kehitysasteella. Suurteho soodakattiloissa esilämmitetään syöttövesi (140°C) savukaasuilla. KHI käyttää ko. kohteessa putkilämmönvaihdimia, joissa putkimateriaali on Ti-Pd (aiemmin on käytetty lyijy pinnoitettuja compound-putkia).

Japanilaisissa soodakattiloissa ulkopuolinen yritys (Ebara Co. Daio Paper:lle ja Corita Co. Nippon Paper:lle) toimittaa vedenkäsittelyjärjestelmän ja tarvittavat kemikaalit. Esimerkiksi Daio Paperille Ebara Co. on toimittanut järjestelmän ja toimii vedenkäsittelyn ja vesipuolen korroosioasiantuntijana. Lauhteelle tehdään 100% lauhteenpuhdistus ja paperitehtaalta tuleva lauhde ohjataan syöttöveden mukana syöttöveden puhdistusjärjestelmään. Hapenpoistoon käytetään hydratsiinia ja muista mahdollisuuksista kuten esim. amiinit ei edes oltu keskusteltu Daio Paper:lla tai niitä pidettiin liian kalliina (Nippon Paper). Näin soodakattilan vesikemia voitiin pitää korkealla tasolla. Korkeapaine-kattiloissa ei ole ollut toistaiseksi peittäustarpeita, eikä peittäusta tai edes putkinäytteenottoa ole suositeltu vierailuilla tehtailla. Nippon Paperilla arveltiin peittäustarpeen syntyvän 10...15 vuoden käytön jälkeen. Sen sijaan vanhoja pieniä öljykattiloita oli peitattu normaalisti Ebara Co.:n ja Corita Co.:n ehdotusten perusteella.

3.1 Mitsubishi Heavy Industries

Mitsubishilla on tehty järjestelmällistä korkeapaineisten soodakattiloiden kehitystyötä vuodesta 1980. Ensimmäinen uuden tyyppinen kattila (500°C/100 bar) toimitettiin vuonna 1983 Oji Paper Co:n Yoanagon tehtaalle (Akiyama ym. 1988). Kaiken kaikkiaan MHI on valmistanut 18 kattilaa, joissa höyryn lämpötila on yli 500°C. MHI on myös valmistanut maailman tämän hetken korkeimmissa lämpötiloissa ja höyryn paineissa toimivan kattilan (515°C/135 bar).

Kattiloiden käyttölämpötilat ja paineet valitaan kunkin tehtaan käyttöolosuhteiden perusteella. Paineluokan valintaan vaikuttaa erityisesti pohjalla olevan sulan korroosio-ominaisuudet, kun taas käyttölämpötilaan vaikuttaa ensisijaisesti tulistimen korroosio (Akiyama ym. 1988). Seuraavassa on lyhyesti kuvattu MHI:n valmistamien soodakattiloiden materiaaliratkaisuja.

3.1.1 MHI - materiaaliratkaisuja

MHI käyttää kattiloidensa tulipesän materiaalina ferriittisiä ruostumattomia hitsauspinnoitteita (taulukot 1 ja 2). 18%Cr-tyyppisiä pinnoitteita on menestyksellä käytetty jo yli 30 vuotta ja uusista 25%Cr-pinnoitteista on hyviä kokemuksia yli viiden vuoden ajalta. Hyvän korroosionkestävyyden lisäksi pinnoitteilla on hyvät sitkeysarvot, joihin on päästy mm. niobiseostuksella. Itse pinnoituksessa on kohteesta riippuen mahdollista käyttää eri hitsausmenetelmiä (taulukko 3). (Kaneko ym. 1998, Matsumoto ym. 1998).

Taulukko 1. Tulipesän materiaalit (Kaneko ym. 1998, Matsumoto ym. 1998).

		%C	%Cr	%Nb	%Fe	Muut
18%Cr	Lisäaine	0,1	17,33	0,85	loput	Ti, Al
	Pinnoitehitsattu putki	...	n. 15,5	...	...	...
25%Cr	Lisäaine	0,09	25,30	0,95	loput	Ti, Al
	Pinnoitehitsattu putki	...	n. 22	...	...	...

Taulukko 2. Ferriittisten ruostumattomien hitsauspinnoitteiden mekaanisia ominaisuuksia (Kaneko ym. 1998).

	Murtolujuus [MPa]	Venymä [%]	Kovuus [HV]
18%Cr hitsauspinnoite	571,3 602,7	29,6 26,4	164...176
25%Cr hitsauspinnoite	622,3	26,0	168...172

Taulukko 3. Seinäputkien pinnoittamiseen ferriittisillä ruostumattomilla teräksillä käytetyt menetelmät (Kaneko ym. 1998).

Menetelmä	Kohde
Puikkohitsaus (SMAW)	- Korjaushitsaukset - Asennushitsaukset
MIG (GMAW)	- Paneelit
PTAW	- Paneelit

Tulistimien korroosio ja tukkeutuminen on koettu tärkeimmäksi ongelmaksi uusien ns. "high efficiency" soodakattiloiden kehittämisessä. Yleisin austeniittisten tulistinmateriaalin vaurioitumismekanismi on raerajojen syöpyminen (InterGranular Attack, IGA).

Uusien korkeapaineisten kattiloiden tulistimiin on kehitetty matalan hiili- ja piipitoisuuden omaava 25%Cr-14%Ni austeniittinen ruostumaton teräs (taulukko 4), jolla on perinteisesti käytettyä 25%Cr-14%Ni materiaalia paremmat lujuusominaisuudet korkeissa lämpötiloissa. Molempiin teräsiin on seostettu molybdeeniä (Mo) ja typpeä (N) IGA-kestävyyden parantamiseksi. 25%Cr-14%Ni materiaalista on hyvät käyttökokemukset yli 10 vuoden ajalta (Kaneko ym. 1998, Matsumoto ym. 1998).

Taulukko 4. Käytössä olevien ja uusien tulistinmateriaalien kemiallisia koostumuksia (Kaneko ym. 1998.)

Materiaali	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Ni	%Cr	%Mo	%N
Low C-Low 25Cr-14Ni (Uusi materiaali)	0,025	0,70	2,00	0,04	0,03	13,00 - 16,00	23,00 - 26,00	0,50 - 1,20	0,25 - 0,40
25Cr-14Ni (Käytetty yli 10 v.)	0,06	1,50	2,00	0,04	0,03	13,00 - 16,00	23,00 - 26,00	0,50 - 1,20	0,25 - 0,40
AISI 321 (Perinteinen)	0,04 - 0,10	0,75	2,00	0,03	0,03	9,00 - 13,00	17,00 - 20,00	-	-

3.1.2 Daio Paper Co., Mishima Mill

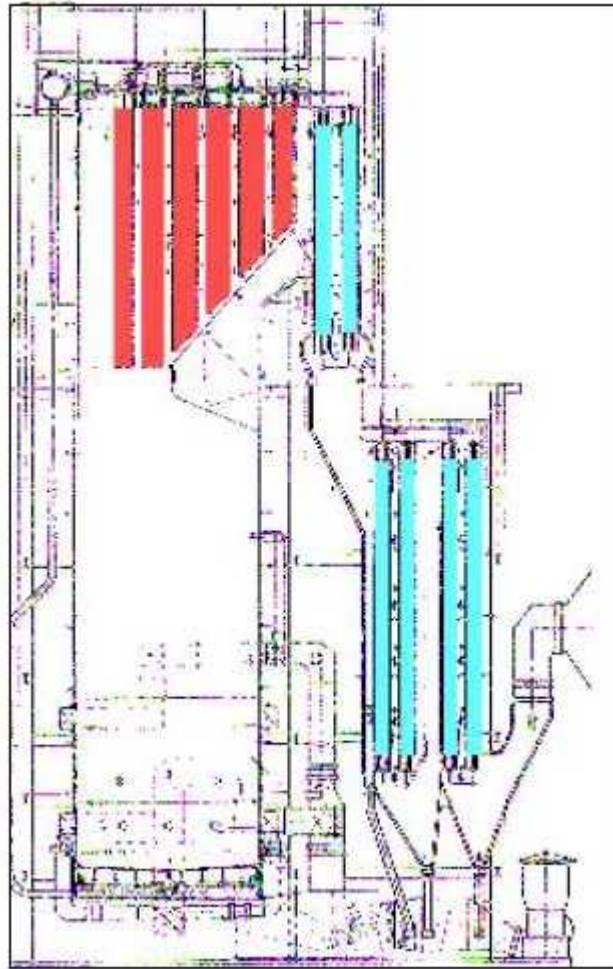
MHI:n toimittaman soodakattilan käyttöpaine on 127 bar (515°C) ja kattila on ollut käytössä maaliskuusta 1993 alkaen. Tulipesässä on käytetty 18 %Cr tyyppistä ferriittistä ruostumatonta terästä ilman materiaaliongelmaa. Tehtaalla kerrottiin kuitenkin ns. ”affiliated company:sta”, jolla on esiintynyt 18 %Cr teräspinnoitteen kanssa sula-aukoissa samanlaisia säröjä (ja jopa vuotoja) kuin suomalaisissa raporteissa. Ongelma oli ratkaistu siirtymällä 25 %Cr pinnoitteeseen. Tällä tehtaalla todettiin sula-aukoissa tapahtuneen aluksi 18 %Cr teräspinnoitteen (käytetty tapitettuna ja PCO massattuna) korroosiota. Materiaali on myöhemmin vaihdettu 25 %Cr pinnoitteeseen (ilman massausta) ja yleisen syöpymisen ongelmasta on päästy eroon.

Tulistimissa on ollut putkikäyrissä niiden alaosassa yleisen korroosion aiheuttamia ongelmia SUS 316 teräksen kanssa ja ko. kohdissa materiaali on vaihdettu YUS 170 (SUS309J1TB) teräkseen, jolloin ongelma on poistunut. Daio Paper on kehittänyt omaa kloorinpoistojärjestelmää, joka perustuu sentrifugiin ja eroaa MHI:n K:n ja Cl:n poistojärjestelmästä siinä, ettei se poista K:a eikä se perustu jäähdytykseen. Menetelmästä on yhden vuoden mittainen kokemus toisella tehtaalla.

3.1.3 Oji Paper Co.

Kuvassa 1 on kaaviokuva Oiji Paper Co. Yanago Mill:n korkeapaineisesta kattilasta. Kattilan kapasiteetti on 2,400 tka/d, korkein käyttöpaine 110 bar (515°C) ja se on ollut käytössä vuodesta 1998. Kattilassa on dekantioiva V-pohja (3°), jossa sula-aukot ovat 450 mm:n korkeudella pohjasta.

Vastaavan kapasiteetin kattila, 2,400 tka/d, 109 bar (515°C), on ollut vuoden 1990 lokakuusta asti käytössä myös Oji Paper Co:n Kasugain tehtaalla.



Mitsubishi Recovery Boiler

Location:	Oji Paper Yonago Mill
Year Built:	1998
Firing capacity:	2400 t/d BLd.s. (5.3 million lbs/d)
Steam production:	410,000 kg/hr (910,000 lbs/hr)
Steam temperature:	515°C (960°F)
Steam pressure:	110 kg/cm ² (1578 psi)

Kuva 1. Oji Paper Co., Yonago Mill (Tran ym. 2001).

3.2 Kawasaki Heavy Industries

Kawasaki Heavy Industries (KHI) on toimittanut neljä Japanin 22 korkeapaineisesta soodakattilasta. KHI:n kattiloiden maksimi käyttöolosuhteet ovat 510°C/103 bar (Nippon Paper Iwakunin tehdas). Taulukoon 5 on koottu KHI:n erityyppisten korkeapaineisten soodakattiloiden arvoja.

Taulukko 5. KHI:n korkeapaineisten kattiloiden arvoja (Matsuda ym. 1996).

		KJ-4200S	KJ-6800S	KJ-10600S	KJ-16500S
Bone dry solids	(t/d)	700	900	1530	2700
Evaporation	(t/h)	105	170	260	425
Max. allowable working pressure	(bar)	126	130	129	132
Steam condition					
- pressure (SH outlet)	(bar)	104	103	105	105
- temperature (SH outlet)	(°C)	500	510	505	505
Gas temp. (at GLP outlet)		120	120	115	120

3.2.1 KHI - materiaalityratkaisuja

MHI:stä poiketen KHI käyttää tulipesässä pursottamalla valmistettuja komppound-putkia. Vanhoissa kattiloissa on käytetty perinteistä AISI 304L komppound-putkea, mutta vuodesta 1990 alkaen pesässä ja kattilan alaosaan on käytetty AISI 310L komppound-putkea (taulukko 6). KHI on ainoa soodakattilavalmistaja, joka käyttää AISI 310L komppound-putkea (Matsuda ym. 1996). Uusissa kattiloissa mietitään Super 625:n käyttöä kattilan pohjalla ja aivan alaosaan.

KHI:n kattiloissa koko pelkistävä alue on komppoundia, eli komppound-raja on nostettu korkeimmalla olevien ilma-aukkojen yläpuolelle. Komppound-seinäputkien lämpötilojen kasvua voidaan rajoittaa, ja siten korroosionkestävyyttä edelleen parantaa, tapituksella ja massauksella (ruostumattomat tapit ja PCO massa) (Matsuda 1996).

Tulistimien alakäyrät ja kuumimmat putket on valmistettu SUS 309J2TB teräksestä ja seuraavaksi kuumimmat putket ovat SUS 316TB terästä (taulukko 7).

Taulukko 6. Tulipesässä käytettävät komppound-putkimateriaalit.

Materiaali	%Ni	%Cr	%Mo	Nb
SS 304	9,0-13,0	18,0-20,0	---	---
SS310L	19,0-22,0	24,0-26,0	---	---
Super 625	>50,0	20,0-23,0	8,0-10,0	0,51-1,0

Taulukko 7. Käytössä olevat austeniittiset tulistinputkimateriaalit.

Materiaali	%Ni	%Cr	%Mo	%N	%Mn
SUS 309J2TB	12,50-15,50	21,0-23,0	1,00-2,00	0,1-0,25	2,50-3,50
SUS 316TB	10,00-14,00	16,00-18,00	2,00-3,00	---	<2,00

3.2.2 Nippon Paper Industries Co. Ltd, Iwakuni Mill

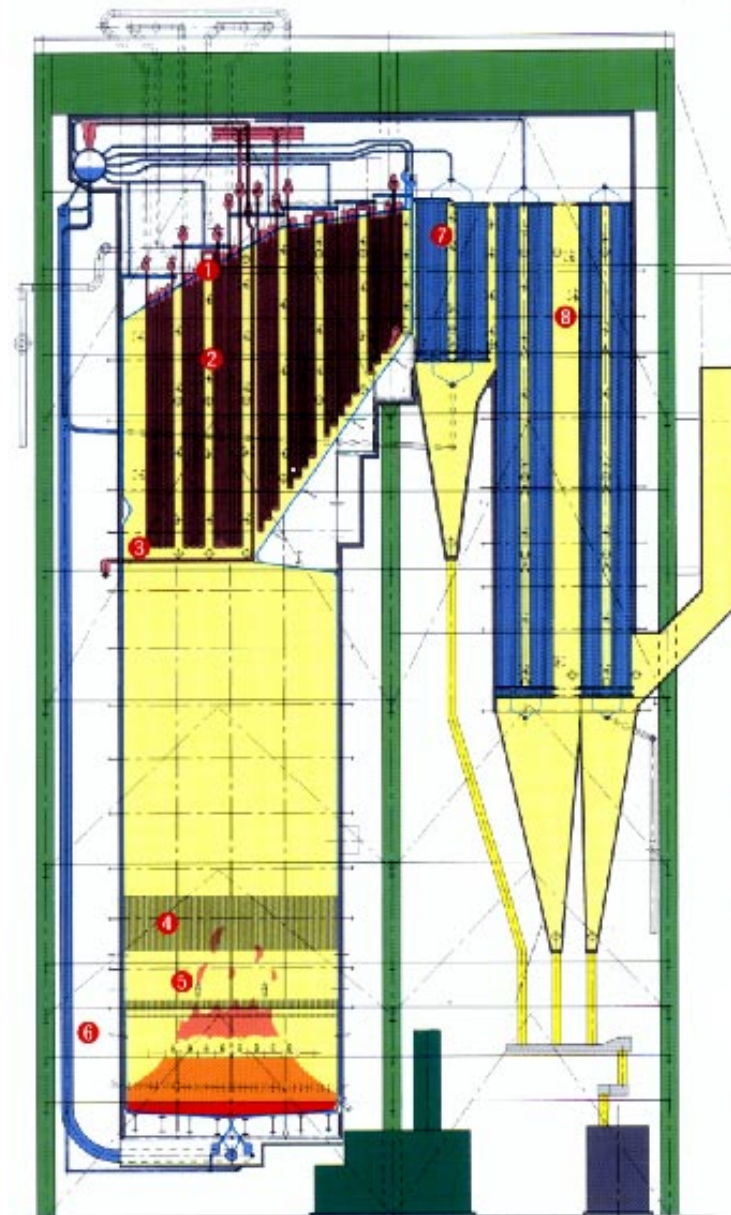
Tehtaan kattila on KHI:n valmistama KJ-16500S tyyppin soodakattila. Kattila on otettu käyttöön maalikuussa 1997. Kattilan rakenne ja suoritusarvot on esitetty kuvassa 2 ja taulukossa 8.

Kattilan alaosa on tehty AISI 310L kompond putkesta. Kompond-raja on 3 m korkeimmalla olevien ilma-aukkojen yläpuolella (secondary high air port (4-ilmataso)) eli noin 18 m pohjasta. Tulipesässä ei ole ollut merkittäviä materiaaliongelmaa, mutta kompond-osan rajalla mustan teräksen puolella on esiintynyt ohenemista, jota on pyritty estämään HVOF-ruiskupinnoituksella (Ni-Cr, DM2001). Laitoksella ei osattu sanoa johtuuko oheneminen galvaanisesta korroosiosta, vai voiko syynä olla esim. hajukaasujen poltosta syntyneet paikalliset aggressiiviset olosuhteet? Kattilaa ei vesipestä ja tukkeutuminen oli pääasiassa ongelma keittopinnassa, eikä niin paljon tulistimissa. Tulistimien alakäyrissä käytetään 309J2TB terästä (HR2M) ja kuumimmissa putkissa SUS 316 terästä. Ainoat todelliset materiaaliongelmat kerrottiin johtuneen käytön alussa ekonomaisemmin (valmistettu Koreassa) huonolaatuisista vuotavista hitsausliitoksista. Nippon Paperilla Iwakunissa ei ole vielä katsottu K:n ja Cl:n poistojärjestelmää tarpeelliseksi.

Taulukko 8. KJ-16500S kattilan suoritusarvot (Nippon Paper Co. Ltd, Iwakuni Mill)

		Planned	Operation
Total solids	t/d	2700	2879
BL density	%	75	73,4
High heating value	kcal/kg	3200	3160
Steam generation	tph	425	438
Steam pressure	bar	105	103
Steam temperature	°C	505	509
Feed water temperature	°C	140	141
Gas temp. leaving ECO	°C	175	169
Oxygen density	%	3	1,2
TRS (O ₂ =4% base)	ppm	<1	<1
SO ₂ (O ₂ =4% base)	ppm	<50	7
NO _x (O ₂ =4% base)	ppm	<100	88
Dust density (dry base)	mg/Nm ³	50	26

ASSEMBLY DRAWING AND MAIN FEATURES



① SLANT ROOF CONSTRUCTION

- Smooth gas flow and good heat absorption at the superheater zone
- Safe operation and maintenance by the less dust plugging at the corner of ceilings

② SUPERHEATER

- Less dust plugging by wide pitch plate shape superheater
- Preventing overheat of tube temperature and getting excellent controllability of steam temperature by tube crossing in the panel and three desuper heater

③ SLAG SCREEN SUPERHEATER

- Preventing the distortion or rupture of the tubes caused by the larger dust fall, by using solid tube construction
- Preventing over heat of high temperature super heater tube by shattering the radiant heat from the furnace
- Utilizing as a backbone of scaffolding at maintenance because of horizontal tube arrangement

④ TIGHT WALL CONSTRUCTION

- Preventing the gas or smelt leakage
- Using composite tube with special stainless steel of outer layer at lower furnace, and preventing SCC and CSC by KHI's special technology

⑤ LOW PRESSURE FOUR WALL BL SPRAY

- Minimizing the carryover by low pressure spray and forming the optimum char bed by the suitable spray gun arrangement on each four wall.
- Avoiding plugging at the spray nozzle using the large size spray nozzle.

⑥ AIR SYSTEM

- Appropriate air port position and size decided by the numerical simulation
- Easy combustion control by the unique four stage air injection that is primary low, primary high, secondary low and secondary high.
- Labor saving by the air port cleaning devices (APC) at all air ports and holes

⑦ BOILER BANK TUBE

- Stable and long term operation to lower gas temperature at economizer inlet
- Less dust adhesion by the panel type cross flow design

⑧ ECONOMIZER

- High and low economizer of the panel type parallel flow design
- Easy to remove the dust and less draft loss by the baffleless design

Kuva 2. KJ-16500S kattilan kaaviokuva (Nippon Paper Co. Ltd, Iwakuni Mill). Dekantoiva V-pohja.

3.3 Sumitomo Metalsin materiaaliratkaisuja korkean hyötysuhteen soodakattiloihin

3.3.1 Tulistinmateriaalit

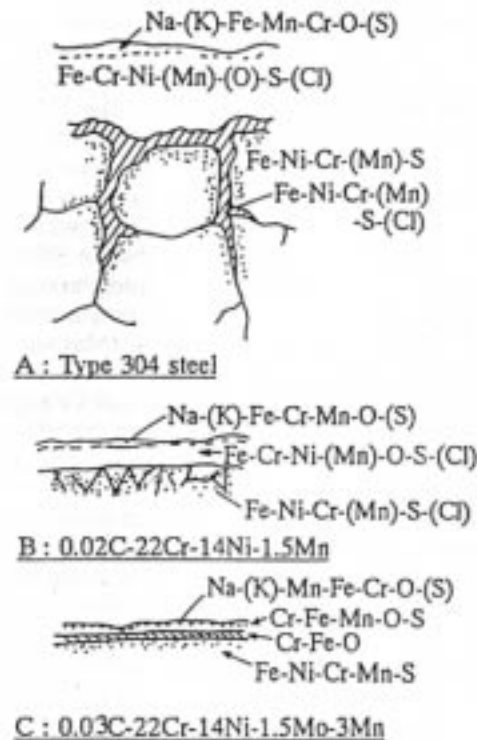
Soodakattilan tulistimien lämpötilojen noustessa aikaisemmin käytetyillä kuumalujilla CrMo-teräksillä ei enää ole riittävää korroosionkestävyyttä. Kuumalujia teräksiä on korvattu tulistimien kuumimmissa osissa AISI 310, 316 ja 321 tyyppisillä austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä. Synteettisessä soodakattiloiden tulistimien tuhassa lämpötila-alueella 450 – 650°C tehdyissä kokeissa austeniittiset ruostumattomat teräkset asettuivat korroosionkestävyydeltään seuraavaan paremmuusjärjestykseen: AISI 316L, 316, 347, 304 ja 321. Kokeissa kaikkien em. terästen korroosionopeus oli niin suuri, että niiden käyttöä tulistimissa, joiden materiaalilämpötila on yli 500°C, tulisi välttää.

Korkean hyötysuhteen soodakattiloihin, joissa perinteiset austeniittiset ruostumattomat teräkset eivät enää kestä, on Sumitomo kehittänyt uuden ruostumattoman HR2M teräksen (taulukko 9). Korroosiokokeiden perusteella kromipitoisuuden nostaminen 18%:sta 25%:iin laskee selvästi rearajakorroosion tunkeutumisvyvytyä. Nikkelin vaikutus ei ollut niin selvä kuin kromin vaikutus. 12-17% Ni seostuksella ei ollut vaikutusta alle 650°C lämpötilassa. Vasta tämän lämpötilan yläpuolella nikkelillä havaittiin olevan korroosiota vähentävä vaikutus. Seostuksen ollessa yli 17% Ni havaittiin korroosio-ominaisuuksien huononevan. Hiilipitoisuuden ylärajaksi saatiin 0,03% ja mangaanipitoisuudelle vastaavasti 3%. Myös molybdeenin paransi raerajakorroosionkestävyyttä. Samoin teki tyyppi pieninä pitoisuuksina (< 0,3%). Periaatekuva seostuksen vaikutuksesta korroosiomekanismeihin on esitetty kuvassa 3 (Fujikawa ym. 1999).

Otsukan (2002) mukaan austeniittista ruostumatonta terästä TP316 voidaan käyttää materiaalilämpötiloihin 480°C asti ja uusia HR2M ja MN25R (YUS170) materiaaleja aina lämpötiloihin 515°C asti. Tällä hetkellä Japanissa ei ole suunnitelmia ylittää 520°C:n lämpötilaa tulistimissa.

Taulukko 9. Sumitomo Metalsin korkean hyötysuhteen kattiloihin tarkoitettujen tulistinmateriaalien kemialliset koostumukset. (Fujikawa ym. 1999)

Materiaali	%C	%Si	%Mn	%Ni	%Cr	%Mo	%N
Perinteisiä materiaaleja							
AISI 347	0,08	0,6	1,7	12,0	19,0	---	---
AISI 310	0,06	0,5	1,6	20,5	25,0	---	---
AISI 321	0,07	0,6	1,8	9,00-13,00	17,00-20,00	---	---
Uudet materiaalit							
HR2M	0,03	0,55	3,14	14,35	22,15	1,49	0,19
HR11N	0,01	0,12	0,5	41,2	29,2	1,06	0,16



Kuva 3. Tulistinmateriaaleista tunnistetut korroosiomekanismit skemaattisesti esitettynä. (Fujikawa ym. 1999)

3.3.2 Tulipesänmateriaalit

Sumitomo Metals valmistaa soodakattiloihin erityyppisiä compound-putkia alkaen perinteisestä AISI 304L tyyppisestä aina Super 625 nikkeliseokseen asti (taulukko 10). AISI 310L compound-putkea on menestyksellä käytetty japanilaisissa soodakattiloissa. Korkean hyötysuhteen soodakattiloissa tulipesän pohjaan tulee kohdistumaan aikaisempaa aggressiivisempi korroosioympäristö. Näitä olosuhteita silmällä pitäen on kehitetty Super 625 seos.

Super 625 seos on kehitetty Alloy 625 nikkeliseoksen pohjalta (taulukko 11). Super 625 seoksen Cr-, Mo-, ja Al-pitoisuudet on säilytetty samoina kuin alloy 625:n, jotta seoksen korroosio-ominaisuudet säilyisivät vastaavina. Ni- ja Nb-pitoisuutta on laskettu, jotta Ni₃Nb faasin mahdollisesti aiheuttama korkean lämpötilan haurastuminen estyisi. Nb-pitoisuus on välillä 0,5-1,0 %, jotta sitkeys korotetuissa lämpötiloissa säilyisi ja compound-putkien valmistaminen olisi mahdollista. Nb-seostus stabiloi myös hiilen, jolloin riski raerajakorroosioon vähenee klooridiympäristössä. Super 625 seoksen Fe-pitoisuus on korkeampi kuin Alloy 625:n. Tällä ei kuitenkaan ole todettu olevan vaikutusta seoksen korroosio-ominaisuuksiin (Otsuka ym. 2001).

HR11N on Sumitomon vastine Sanicro 38 ja Alloy 825 compound-putkille. HR11N on suunnattu Euroopan markkinoille ja Super 625 seos on suunnattu Pohjois-Amerikan (ainakin U.S.A) markkinoille.

Taulukko 10. Sumitomo Metalsin soodakattilan pohjaputkien materiaalivaihtoehdot.

	%C	%Ni	%Cr	%Mo	%Nb	%Fe	%Al	%Si	%Mn	Muut
Sumitomo 304L	0,08	10	18,5	-	-	loput	-	0,5	1,6	-
Sumitomo HR3C	0,04 - 0,10	17,00 -23,00	24,00 -26,00	-	0,15 - 0,35	loput	-	< 0,75	< 2,00	N 0,15 -0,35
Sumitomo HR11N	0,03	40	29	1,00	-	loput	-	0,01	< 2,0	N 0,15
Sumitomo Super 625	0,01	52,73	21,02	8,97	0,78	15,8	0,28	0,21	0,20	P 0,013 S 0,001

Taulukko 11. Alloy 625:n ja Sumitomo Super 625 kemiallisten koostumusten vertailu (Otsuka ym. 2001).

Materiaali	%C	%Si	%Mn	%Ni	%Cr	%Mo	%Nb	%Fe	Muut
Super 625	0,02	0,50	0,50	50,0 (loput)	22,0	8,50	0,78	16,5	Al: 0,4
Alloy 625	0,10	0,50	0,50	58,0	21,0	9,0	3,5	5,0	Al: 0,4 Ti: <0,4

Taulukko 12. Sumitomo Super 625 lämpölaajenemiskerroin verrattuna eräisiin muihin soodakattilamateriaaleihin (Otsuka ym. 2001).

Materiaali	SA 210 Gr.A-1	TP304	Alloy 825	Super 625
Lämpölaajenemiskerroin (1/C, x10 ⁻⁶)	13,5	17,6	15,6	14,6

4 Katsaus Pohjois-Amerikan tilanteeseen

USA:ssa ja Kanadassa Oak Ridge National Laboratory (ORNL), the Pulp and Paper Institute of Canada (PAPRICAN) ja the Institute of Paper Science and Technology (IPST) ovat yhteistyössä tutkineet soodakattiloiden compound-putkien säröilyä pohjaputkissa usean vuoden ajan. Nyt meneillään olevassa hankkeessa "Study of primary air port composite tube cracking" (2001...2004) (DE-AC05-00OR22725) selvitetään säröilyä ilma-aukkojen yhteydessä ja niiden läheisyydessä olevissa seinäputkissa. Lämpötilamittausten (alkaen vuodesta 1999), videomonitoroinnin, vaurioanalyysien ja mallinnuksen avulla pyritään löytämään kohteeseen uusi kestävä materiaali, muuttamaan käyttöolosuhteita niin, että lämpötilapiikit minimoituvat, ja kehittämään ilma-aukkojen rakennetta ja valmistusmenetelmiä (kylmämuokkauksen vaikutuksen eliminoiminen) siten, että vaurioituminen estyy. Monitoroinnin ansiosta alkaa selvitä, kuinka keon korkeus ja aktiivisuus, sulan virtaus seinillä normaalin käytön, alas- ja ylösajon yhteydessä vaikuttaa lämpötilapiikkeihin, joiden suuruus ja taajuus korreloi hyvin säröilyn kanssa. Lämpötilapiikit esiintyvät yleisimmin ilma-aukkojen alaosissa, jossa säröilykin on yleistä, ja lämpötilapiikkejä ei esiinny, kun kattila toimii öljyllä/kaasulla, joten ne liittyvät suoraan mustalipeän polttoon. Lämpötilapiikkien mekanismi on kuitenkin edelleen epäselvä, ja avoin tutkimaton kysymys on kylmämuokattujen materiaalien termisen väsymisen kestävyys ko. olosuhteissa.

USA:ssa ja Kanadassa on uudestaan kiinnitetty huomiota myös vesipuolelta, putkien sisäpinnalta ydintyviin korroosioväsymisvaurioihin, jotka ovat erittäin yleinen vaurio-ongelma, ja jotka usein vaurion tapahduttua tulkitaan väärin hitsausvirheeksi tai pesän puolelta ydintyneeksi väsymisvaurioksi. ORNL yhdessä IPST:n ja teollisuuden kanssa hakee seuraavalle kolmelle vuodelle (2003...2005) ”Stress-Assisted Corrosion in Boiler Tubes” -hankkeelle rahoitusta DOE:lta. Hankkeessa kehitetään on-line vesikemian mittausta laitoksille, analysoidaan erilaisten rakenteiden jännitystiloja, karakterisoidaan materiaalit ja vauriot ja rakennetaan IPST:n autoklaavilaitteisto korroosioväsymisen kokeellista tutkimusta varten erilaisissa soodakattilan vesikemiaolosuhteissa.

5 Suomalaisten näkemyksiä tulevaisuuden soodakattilasta

Soodakattilamarkkinat ovat tällä hetkellä hiljaiset. Suurin osa tuotannosta on vanhojen soodakattiloiden modernisoimisprojekteja. Etenkin Pohjois-Amerikan markkinat ovat hiljaiset. Lähiaikojen suurin yksittäinen soodakattilatoimitus on Andritz Oy:n UPM-Kymmenelle Wisaforestin tehtaalle tehtävä kattilalaitos. Toimitettava kattila on tiettävästi maailman suurin ja sen kapasiteetti on 4450 tka/d. Kyseinen toimitus edustaa soodakattiloiden tulevaisuuden suuntausta kohti korkeampia höyrynpaineita ja -lämpötiloja. Kattilan suunniteltu höyrynpaine on 102 bar ja lämpötila 505°C. Kattilaratkaisussa on eräänä tavoitteena ollut korkea vastapainesähkön tuotantokyky. Tätä varten kaikki palamisilmavirrat on mahdollista esilämmittää höyryllä 190°C lämpötilaan. Kattila otetaan käyttöön keväällä 2004 (Nieminen 2002). Suomessa seuraavan uuden kattilatilauksen arvioidaan sijoittuvan noin 5 vuoden päähän.

Amerikkalaiset soodakattilavalmistajat ovat lähes hävinneet markkinoilta. Ainoastaan Babcock & Wilcocks tarjoaa kattiloita USA:n markkinoilla. Viimeinen B&W:n kattilatoimitus on jo 5 vuoden takaa. Japanilaiset kattilavalmistajat ovat siirtyneet kilpailemaan myös Aasian ulkopuolelle. Japanissa soodakattiloita ovat valmistaneet Mitsubishi, Hitachi ja Kawasaki. Nykyisin enää Mitsubishi ja Kawasaki toimittavat uusia soodakattiloita.

Seuraavassa on yhteenveto suomalaisten soodakattilavalmistajien näkemyksistä siitä, millainen on tulevaisuuden soodakattila ja miten höyrynpaineen ja -lämpötilan nostaminen vaikuttaa soodakattilan materiaalinvalintaa. Tulevaisuuden kattilan lisäksi selvitettiin tämänhetkisiä ongelma-alueita, jotka tarvitsisivat lisätutkimusta.

5.1 Tulevaisuuden kattila

Nykyisin soodakattilan mitoitusperusteena on kyky regeneroida sellunvalmistusprosessin tarvitsemat kemikaalit sekä tuottaa paperitehtaan tarvitsema höyrymäärä polttamalla mustalipeän sisältämä orgaaninen aines. Tulevaisuudessa mahdollisesti nouseva sähkön hinta sekä tavoitteet laskea fossiilisten polttoaineiden käytöstä syntyvää hiilidioksidimäärää aiheuttavat sen, että soodakattilalaitosten sähköntuotantoa lämmöntuotantoon verrattuna (eli rakennusastetta) on edullista nostaa. Tätä tarkoitusta varten soodakattiloiden höyrynlämpötilaa ja -painetta pyritään nostamaan. Soodakattiloilla tuotetun sähkön

edelläkävijämaa on korkeasta sähkönhinnasta johtuen Japani, jossa toimii 22 korkeapaineista kattilalaitosta.

Rakennusasteen nostaminen johtaa muutoksiin soodakattilan toimintaympäristössä. Voimakkaimpana rakennusasteen nostamista rajoittavana seikkana pidetään korroosioympäristön muuttumista aggressiivisemmaksi. Sähköntuotantokyky ei saa missään olosuhteissa vaarantaa soodakattilan toimintavarmuutta. Tämä johtuu siitä, että koko sellutehtaan tuotanto on sidottu soodakattilan tuotantoon. Näin ollen mahdollisista seisokeista muodostuvat välilliset kustannukset kattilan käyttäjälle ovat huomattavat. Rakennusasteen nostamisen arvioidaan vaikuttavan voimakkaimmin soodakattilan tulistimiin sekä tulipesän seinämateriaaleihin. Yleisesti arvioidaan, että nykyisin käytössä olevat materiaalit eivät enää kestä tulevaa ympäristöä, vaan joudutaan turvautumaan paremmin korroosiota kestäviin ja kalliimpiin materiaaleihin.

5.1.1 NO_x-päästöt

Kattilan NO_x-päästöjä pienennetään jo nyt mm. muuttamalla kattilan ilmajärjestelmiä ja injektoimalla ureaa. Ilmajärjestelmien modifiointi (vertikaali-ilma, quaternary air, ...) parantaa myös sekoittumista ja pienentää carry overia, jolloin kattilan kuormaa voidaan nostaa.

Ilmajärjestelmien modifiointi nostaa myös pesän lämpötilaa ja lämpökuormaa. Lämpökuorman nousu on otettava huomioon mm. arvioitaessa kriittisten kohtien, kuten ilmaukkojen termistä väsymistä ja vetyhyökkäysriskiä, joka perinteisillä materiaaleilla kasvaa lämpökuormien kasvaessa.

5.1.2 Syöttöveden esilämmitys

Todennäköisesti tulevaisuuden korkean hyötysuhteen kattiloissa joudutaan ottamaan käyttöön syöttöveden esilämmitys. Esimerkiksi japanilaisissa korkea hyötysuhteen kattiloissa sekä ilma että syöttövesi lämmitetään palokaasujen avulla. Tällöin ongelmaksi muodostuu palokaasuista kondensoituva rikkihappo. Rikkihapon kondensoitumislämpötilana pidetään noin 160°C. Mikäli lämmönvaihtimet toimivat tällä rikkihapon muodostumisalueella, joudutaan niissä käyttämään erittäin korroosiota kestäviä materiaaleja.

5.2 Tulistimet

Perinteisesti soodakattilan höyryn korkeimmat lämpötilat ovat olleet luokkaa 480°C, eli huomattavasti matalampia kuin voimakattiloissa, joskin uusimpien kattiloiden suunnitteluarvot ovat jo vähän yli 500°C. Syynä tähän on mustalipeän polton seurauksena syntyvät alkalikloori- ja rikkiyhdisteet, jotka tulistinpinoille kertyessään aiheuttavat tulistinputkien syöpymistä. Korroosion lisäksi kerrostumat aiheuttavat kattilan tukkeutumista, joka puolestaan johtaa kasvaneeseen nuohoustarpeeseen. Tukkeutumisongelmaan voidaan vaikuttaa myös tulistinputkien sijoittelulla. Tällöin kuitenkin joudutaan optimoimaan rakenteita lämmönsiirtymisen ja tukkeutumisen suhteen. Kattilan rakennusasteen noston pullonkaulana pidetäänkin tulistinmateriaalien korroosionkestävyyttä. Kriittinen tekijä tulistinkorroosiossa on suolasulien esiintyminen, sillä materiaalien korroosionopeus kasvaa moninkertaiseksi sulassa faasissa. Suolasulien esiintyminen on riippuvainen monesta tekijästä, kuten lämpötilasta, materiaalista ja suolan koostumuksesta. Suolaseoksissa kalium ja

kloori ovat haitallisia, kalium laskee voimakkaasti suolaseosten sulamispistettä ja kloori aiheuttaa nopean korroosion. Korroosion kannalta ratkaiseva on suolasulien First Melting Point, eli ensimmäinen sulamispiste. Tulistimien vaurioitumismekanismi voi olla yleinen korroosio, jännityskorroosio tai raerajojen syöpyminen (InterGranular Attack, IGA). IGA -vauriolle on tyypillistä, että materiaalin raerajat ovat syöpyneet laajalta alueelta ja että vaurio etenee raerajoja pitkin.

On arvioitu, että tulevaisuuden kattilan höyrynlämpötilan yläraja on 550°C, jolloin tulistimien materiaalilämpötilat nousisivat tasolle 580...600°C. Näin korkeat lämpötilat asettavat omat haasteensa mustalipeän kloori- ja kaliumpitoisuuksien hallinnalle sekä niiden poistomenetelmien kehitykselle.

Tulistimien koko saattaa aiheuttaa myös ongelmia. Korkean hyötysuhteen kattiloissa vaaditaan aikaisempaa kookkaammat tulistimet. Nykyisissä kattiloissa tulistimia on voitu suojata tulipesän suoralta säteilylämmöltä sijoittamalla ne tulipesän nokan taakse. Tulevaisuudessa tämä ei ole mahdollista, vaan joudutaan käyttämään verhoputkia tms. Säteilylämmön vaikutuksesta tulistimen alaosissa joudutaan käyttämään seostetumpia materiaaleja.

5.2.1 Materiaaliratkaisut

Tulistimien materiaalin valinnassa joudutaan tasapainoilemaan toisaalta materiaalien kestävyys ja toisaalta niiden hinnan välissä. Paremmiin korroosiota kestävästä materiaalin ongelmasta on usein sen korkeampi hinta.

Tulistimien materiaaliveikotiehtoina ovat joko komppound-materiaalit tai täysin ruostumattomat materiaalit. Ruostumattomien terästen kohdalla kysymysmerkkinä on höyryn puolen mahdollinen jännityskorroosioriski, joskin on nähtävissä että ruostumattomien terästen käyttö tulee lisääntymään lämpötilojen kohotessa. Komppound-materiaalien käyttöä puoltaa se, että sisämateriaalina voidaan käyttää kuumaalujia teräksiä (esim. 10CrMo910), joiden höyrypuolen käyttäytyminen on tunnettua. Komppound-materiaalin sisämateriaali valitaan maksimikäyttölämpötilan ja virumiskestävyys perusteella. Pinnoite valitaan korroosionkeston perusteella. Pinnoitteen valinnassa ei viruminen näyttelee merkittävää osaa.

Tyypillisesti matalapaineisissa soodakattiloissa tulistinputkien alakäyrissä on käytetty materiaalina austeniittista ruostumatonta terästä AISI 347, taulukko 13. Uudemmissa kattiloissa käytetään komppound-materiaalia, jossa on pinnoitteena AISI 310 sekä Sanicro 28. Mahdollisena materiaalina pidetään lisäksi Sanicro 38:aa. AISI 347 ei ole kärsinyt korroosioaurioista. Ongelmana on materiaalin korkea hinta. Näiden ja vaihtoehtoisten materiaalien käyttäytyminen eri ympäristöissä tulee selvittää.

Japanilaisiin korkeapaine ja -lämpötilakattiloihin tulistinputkia valmistavat Nippon Steel ja Sumitomo. Japanilaisilla soodakattilan valmistajilla on läheiset välit materiaalin toimittajien kanssa. Tämän vuoksi Japanissa on kehitetty useita uusia tulistinmateriaaleja korkean hyötysuhteen kattiloihin. Taulukossa 14 on esitetty eräitä Nippon Steelin ja MHI:n kehittämia uusia tulistinmateriaaleja. Kaikkia uusia kehitettyjä materiaaleja ei ole vapaasti kaupan, vaan ne valmistetaan tietyn kattilavalmistajan tarpeisiin.

Taulukko 13. Soodakattilassa käytettävien tulistinmateriaalien kemialliset koostumukset.

Materiaali	%Cr	%Ni	%Mo	%Mn	%C	%P	%Si
AISI 310 (SS)	25,0	20,5	-	-	0,06	-	-
AISI 347 (SS)	19,0	12,0	-	-	0,08	-	-
Incoloy 800H	19,0 -23,0	30,0 -35,0	-	1,5	0,10	-	1,0
SA 213 (T11)	1,25	-	0,5	0,30 -0,60	0,10 -0,20	0,030	0,50 -1,00
SA 213 (T22)	2,25	-	1,0	0,30 -0,60	0,15	0,030	0,50

Taulukko 14. Eräiden Mitsubishi Heavy Industriesin kehittämien ja Nippon Steelin valmistamien tulistinmateriaalien kemialliset koostumukset.

Materiaali	%C	%Si	%Mn	%P	%S	%Ni	%Cr	%Mo	%N
25Cr-14Ni matala C, matala Si	0,025	0,70	2,00	0,04	0,03	13,00 - 16,00	23,00 - 26,00	0,50 - 1,20	0,25 - 0,40
25Cr-14Ni	0,06	1,50	2,00	0,04	0,03	13,00 - 16,00	23,00 - 26,00	0,50 - 1,20	0,25 - 0,40
AISI 321	0,04 - 0,10	0,75	2,00	0,03	0,03	9,00 - 13,00	17,00 - 20,00	-	-

Tulistimien materiaalinvalinnan kannalta seuraavat kysymykset tarvitsevat lisäselvitystä:

- Miten paljon sulaa faasia voidaan tulistinputken pinnalla sallia, vai voidaanko sallia lainkaan?
- First melting point K/Cl-pitoisuuden funktiona
- Sulan havainnointi? Millä menetelmillä onnistuu?
- Miten sulan faasin syntyminen tulistimen pintaan vaikuttaa tulistimen korroosioon?
- Mitä muita haitallisia yhdisteitä syntyy, jos mennään korkeisiin lämpötiloihin?
- Mikä materiaali kestää IGA:n ja syöpymisen? Mikä on tulistinmateriaalien IGA-riippuvuus lämpötilasta, jännitystilasta sekä sallitusta maksimis suunnittelujännityksestä?
- Mikä on japanilaisten korkean hyötysuhteen kattiloiden ratkaisu tulistinkorroosio-ongelmaan?
- Toimittavatko japanilaiset materiaalinvalmistajat paremmin korroosiota kestäviä tulistinputkia kuin esimerkiksi Sandvik? Onko tarpeen siirtyä japanilaisiin materiaalinvalmistajiin?
- Mikä merkitys on höyrypuolen hapettumisella (magneetiitin kasvulla), kun lämpötilat nousevat yli 500°C:een.

5.2.2 Kaliumin ja kloorinpoisto

Tulistinkorroosioon ja tukkeutumisongelmaan voidaan vaikuttaa myös poistamalla poltettavasta mustalipeästä kaliumia ja klooria. Poistolaitteistot ovat käytössä kuudessa japanilaisessa soodakattilassa. Tämä johtuu siitä, että kloori- ja kaliumpitoisuus japanilaisessa mustalipeissä on huomattavasti korkeampi kuin suomalaisissa lipeissä. Suomessa tyypillisesti mustalipeän klooripitoisuus on 0,3-0,4 p-% ja kaliumpitoisuus 3 p-%. Vastaavat arvot Japanissa ovat Cl: 5 p-% ja K: 7 p-%. Poistolaitteistoista huolimatta japanilaisten kattiloiden Cl- ja K-tasot ovat huomattavasti suomalaisia tasoja korkeammat.

Poistolaitteistoja voidaan joutua käyttämään tukkeutumisilmiöiden takia mahdollisesti myös silloin, kun uusille materiaaleille voidaan korroosion puolesta sallia aikaisempaa korkeammat klooripitoisuudet. Kaliumin ja kloorinpoistolaitteita on käsitelty tarkemmin esiselvitysprojektin toisessa osaprojektissa.

5.3 Tulipesän pohja

Tulevaisuuden soodakattilassa pohjan lämpökuormitus tulee nousemaan. Myös syöttöveden lämpötila tulee nousemaan. Japanilaisissa soodakattiloissa käytetään syöttöveden esilämmitystä, jolloin veden lämpötila nousee 120°C:sta noin 150°C:een. Tulipesän lämpötilaa nostaa lisäksi jatkuva pyrkimys nostaa poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta. Kuiva-ainepitoisuuden mukana nousee myös seiniin kohdistuva lämpökuormitus.

5.3.1 Pohjan lämpötilapiikit

Pohjaputkien lämpötila ei ole tasainen, vaan aika ajoin on havaittavissa lämpötilapiikkejä. Näiden lämpötilapiikkien syy on vielä selvittämättä. Syyksi on epäilty mm. pohjaputkia suojaavan suolakeon murtumista tulistimista tippuvien suolapaakkujen, kamien, alla. Lämpötilapiikkien esiintyminen ei ole niin yleistä, että sen arvioitaisiin voivan aiheuttaa pohjaputkien vaurioitumista termisen väsymisen mekanismilla. Aivan selvää ei kuitenkaan ole, voivatko nämä lämpötilapiikit aiheuttaa muutoksia pinnoitteiden jännitystilaan ja sitä kautta mahdollistaa jännityskorroosion käyttöolosuhteissa.

Kattilan käynnistyksen yhteydessä vesikierto on epätasaista. Tämä aiheuttaa esim. veden kiehumisen pohjaputkien sisällä. Pohjaputkien lämpötila tasaantuu käynnistyksen edetessä ja lämpötilan noustessa. Epästabili vaihe voi jatkua koko käynnistyksen ajan eli 6-7 h. Aika ajoin on mietitty mahdollisuutta muuttaa vesikierto pakotetuksi tilanteen tasaamiseksi. Asian vaikeuttaa kuitenkin mm. mittauslaitteistojen puuttuminen, joilla vesikierron tasaisuutta voitaisiin seurata. Yleisesti kuitenkin halutaan, että pohjaputkien lämpötilavaihtelut tulisi voida välttää.

Pohjaputkien suojaamista keon kokoa kasvattamalla on tutkittu. Tyypillisesti tämä toteutetaan nostamalla sularännien sijaintia, jolloin kattilan pohjalle jää paksumpi kerros jähmeää sulaa. Havaintona on kuitenkin, että 350 mm keko ei ole estänyt lämpötilapiikkejä pohjaputkissa.

5.3.2 Suolasulat

Soodakattilan compound-pohjaputket voivat käytön aikana joutua ajoittain kosketuksiin suolasulien kanssa. Päästessään suoraan kosketuksiin metallin pinnan kanssa suolasula aiheuttavat korroosiota. Suolasulat voivat päästä kosketuksiin pohjaputkien kanssa mm. silloin, jos kattilaputkissa esiintyy kiertohäiriöitä tai osittain paljastunut kalteva pohja saa runsaasti säteilylämpöä, jolloin pohjaputkia suojaava kiinteä sulakerros voi paikoitellen sulaa.

Toisaalta tutkimuksissa on todettu, että pohjaputkien lähellä olevan suolan koostumus saattaa poiketa keon yläosan koostumuksesta, siten että putkien lähellä kalium-, kloori- ja rikkipitoisuudet ovat suurempia kuin pintakerroksessa. On ehdotettu, että suolasulan rikkipitoisuuden kasvaessa sulaan muodostuu polysulfideja (K_2S_x , Na_2S_x). Polysulfidit laskevat voimakkaasti suolan alinta sulamislämpötilaa, jopa lähelle putkien normaalia käyttölämpötilaa. Myös kalium ja kloori laskevat sulan alinta sulamislämpötilaa ja lisäävät sulafaasin määräosuutta seoksessa. Kiertojen sulkemisen yleistymisen ja tehojen nostot kuitulinjalla heijastuvat soodakattilaan, jonka vuoksi pelätään erityisesti kloori- ja kaliumpitoisuuksien kohoamista.

5.3.3 Seisokkien vaikutus pohjaputkien säröilyyn

Soodakattilan Materiaalit (SOMA) -tutkimusprojektin aikana havaittiin, että kattilan vesipesun jälkeen pohjalle jääneeseen jähmettyneeseen sulaan sitoutuu kidevettä, jonka seurauksena ylösajovaiheessa pohjaputket voivat altistua jännityskorroosiolle. Tämän havainnon perusteella pitäisi pyrkiä selvittämään tarkemmin, miten ja millaisissa olosuhteissa pesunaikainen jännityskorroosio on mahdollinen.

Selvitettäviä, avoimia kysymyksiä soodakattilan käytön suhteen ovat mm.:

- Kuinka puhdas pohjan tulee olla, ennen kuin ylösajo voidaan aloittaa? Tuleeko kaiken suolan olla poistettu vesipesun jälkeen?
- Voidaanko kideveden haitallinen vaikutus poistaa suojaamalla pohja Na_2SO_4 , Na_2CO_3 tai Ca_2CO_3 lisäyksiin ylösajon aikana? Tällä hetkellä arvio on, että vaikutus olisi positiivinen ja vähentäisi jännityskorroosioriskiä. Mikä on käyttäjien nykytilanne: yritetäänkö jännityskorroosioriskiä vaikuttaa jo nykyisin ja ollaanko valmiita kemikaalikokeiluihin?
- Mikä on eri materiaalien korroosionopeus ylösajon aikaisessa ympäristössä? Sekä hiiliteräksen että ruostumattomien terästen korroosio rikastuneessa pesuliuksessa tulee selvittää.
- Alasajovaiheessa kriittisenä vaiheena pidetään hetkeä, jolloin tulipesään aloitetaan veden ruiskutus. Vielä ei aivan varmuudella voida sanoa, onko jännityskorroosion riski olemassa myös alasajovaiheessa.
- Tulistimia saatetaan pestä käytön aikana, jolloin kekoa ei poisteta. Tällöin on mahdollista, että vesi pääsee imeytymään kekoon. Tätä keon kastumisen vaikutusta ei tunneta, eikä tiedetä aiheuttaako se SCC riskin. Puhdistuksen jälkeen polttamista jatketaan normaalisti. Tulistimien pesussa käytetyn veden laadun vaikutus korroosioriskiä on myös tuntematon.

5.3.4 Tulipesän pohjaan liittyviä avoimia materiaalikysymyksiä

Tulevaisuudessa korkean hyötysuhteen kattiloissa käytetään todennäköisesti tulipesän materiaalina Sanicro 38 tai vastaavaa compound-putkea. Kyseinen materiaali on pärjännyt hyvin aikaisemmissa kokeissa, mutta koko kattilaa tuskin valmistetaan seostetummista materiaaleista.

Tulipesän materiaalin valinnan kannalta lisätietoa katsotaan tarvittavan seuraavista kohdista:

- Kuinka korkealle paremmin korroosiota kestävästä materiaalista tulisi käyttää (primääri vai sekundääriaukkoihin asti). Joudutaanko compound-materiaaleja käyttämään jopa nokkaan saakka vai voidaanko Sanicro 38:n käyttö rajata vain tulipesän pohjaan ja ylempänä käyttää esimerkiksi 304L:ää?
- Mikä on hiiliteräksen, AISI 304L, HR11N, Sanicro 38 ja ferriittisten pinnoitteiden korroosionopeus uusissa olosuhteissa. Esimerkiksi Sanicro 38:sta valmistetuissa kattiloissa ei ole vielä havaittu säröjä. Voiko olla mahdollista, että niitä ei esiinny tulevaisuudessakaan?
- Tällä hetkellä epäillään, että austeniittisten pinnoitteiden säröily johtuu seisokin aikaisesta vesipesusta ja kidevedellisten alkalisten suolojen (Na_2S) aiheuttamasta jännityskorroosiosta. Voidaanko tämä asia varmistaa?
- Aikaisemmin tulipesän pohja on tehty hiiliteräksestä, jota suojaa korroosiota vastaan sen päällä oleva kiinteä keko. Voidaanko tulevaisuuden kattiloissa käyttää myös tällaista rakenneratkaisua? Hiiliteräksen käytön puolesta puhuu sen immuunisuus seisokin aikaiselle jännityskorroosiolle. Voidaanko pohjaa suojata kekoa kasvattamalla esimerkiksi jopa yli 500 mm? Nykyisin kattiloissa keon paksuus on tyypillisesti 250 – 300 mm. Antaako tapitus riittävän suojan hiiliteräkselle, mikäli compound-pinnoitteiden säröilyriskiä ei voida hallita? Entäpä galvaaninen korrosio jos pohjalla on hiiliteräksen ja ruostumattoman teräksen liitos?
- Mikä on japanilaisten compound-materiaalien valmistajien tuotteiden kestävyys verrattuna Sandvikin materiaaleihin? Tulisiko siirtyä käyttämään japanilaisia valmistajia?

5.4 Ilma-aukot

Viimeaikoina soodakattiloissa on esiintynyt vaurioita kattilan alaosan seinissä ja ilma-aukoissa. Pohjois-Amerikassa ilma-aukkojen säröily on tällä hetkellä ongelma ainakin 12 kattilassa. Säröjä esiintyy tyypillisesti ilma-aukon alaosan putkissa ja evissä. Selvitysten perusteella useimmat säröt ovat alle kuuden kuukauden ikäisiä. Tietojen mukaan säröt etenevät joissain tapauksissa myös hiiliteräkseen (nk. porkkanasärö), joskin valtaosa pysähtyy rajapinnalle tai ennen sitä. Säröily on jo johtanut laajoihin NDT-tarkastuksiin seisokkien yhteydessä ja laskenut kattiloiden käyttöastetta. Kokeilut ovat myös osoittaneet, että korkeanikkeliset materiaalitkaan eivät välttämättä ole ongelmattomia. Muutamissa Alloy 625 ($\approx$ Sanicro 63) materiaalista tehdyissä aukoissa on todettu pinnoitteen merkittävää syöpymistä sekä säröjä putken ja evän hitsin juuressa. Pinnoitteen merkittävää ohentumista on tapahtunut myös yhdessä Alloy 825 ($\approx$ Sanicro 38) materiaalista tehdyssä aukossa. Asian tiimoilta on Yhdysvalloissa käynnistetty Department of Energyn (DOE) rahoittama projekti ”Study of Primary Air Port Cracking”. Vastaavan tyyppisiä ilma-aukkojen säröilyongelmia ei

suomalaisissa kattiloissa ole vielä todettu. Säröily- ja korroosio-ongelmat ovat kuitenkin tuttuja suomalaisille kattilanvalmistajille.

Säröilyä on havaittu myös ilma-aikojen ulkopuolisissa putkissa. Säröily on ollut joissain tapauksissa niin voimakasta, että ilma-aukoissa on luovuttu compound-materiaalien käytöstä ja on palattu käyttämään hiiliterästä sekä voimakkaimmin vaurioituneilla alueilla lisäksi tapitettuja putkia.

Vauriomekanismi ilma-aukkojen säröilyssä on joko jännityskorroosio, terminen väsyminen tai näiden yhteisvaikutus. Säröytyneistä ilma-aukoista on mitattu jatkuvaa lämpötilan vaihtelua, mikä viittaa siihen, ettei kyseessä olisi puhdas korroosiovaurio. Lämpötilapiikkien syynä saattaa olla suolasulien hapettuminen, joka aiheuttaa paikallisen lämpötilan nousun. Lämpötilapiikkien syynä voi olla myös häiriöt kattilan käytössä. Lämpötilapiikkien todellinen syy on kuitenkin tuntematon ja se tulee selvittää.

Termisen väsymisen aiheuttamia vaurioita ilma-aukkojen alueella on havaittu evissä, jotka on valmistettu Alloy 625:stä. Syyksi epäillään liian leveää eväkonstruktiota ja aiheuttamaa lämpötilojen nousua. Säröytyminen on keskittynyt vain eviin ja vaurioalueen viereiset putket ovat olleet säröttömiä.

Ilma-aukkojen säröilyssä tärkeimpänä tehtävänä nähdään säröilyn syyn selvittäminen. Vasta toissijaisena pidetään vähemmän säröilevän materiaalin löytämistä. Materiaalitutkimuksen tärkeimpänä uutena alueena toivotaan korroosio- ja väsymiskokeita kylmämuokatuille materiaaleille. Etenkin pidetään tärkeänä selvittää, mikä on ilma-aukkoputkien taivutuksessa syntyvän kylmämuokkauksen vaikutus materiaalin ominaisuuksiin. Selvitettäviä, avoimia kysymyksiä ilma-aukkojen suhteen on mm.:

- Jännityskorroosiota aiheuttava ympäristö ilma-aukkojen ympärillä on vielä tuntematon. Ympäristönäytteiden ottaminen ilma-aukkojen ympäriltä on osoittautunut ongelmalliseksi, ja siksi tieto korroosioympäristöstä on puutteellinen.
- Ilma-aukkojen ja kattiloiden konstruktioissa ei ole merkittäviä eroja Euroopan ja USA:n välillä. Näin erojen pitäisi löytyä käyttötavoista, mm. erot lipeän ruiskutustavassa ja/tai mustalipeän kuiva-ainepitoisuudessa. Koska kattilat Suomessa ja USA:ssa ovat samankaltaisia, voi olla mahdollista suorittaa 1:1 vertailuja eri kattiloiden välillä.
- Taivutetut ilma-aukkoputket aiheuttavat häiriön veden kiertoon. Tämän vuoksi on mahdollista, että jäähdytys häiriintyy ilma-aukkoputkissa. Lämmönsiirtymistä kiertoveteen voidaan tehostaa rihlaamalla putkien sisäpinnat. Näin estetään mm. höyrykuplien muodostuminen. Kuitenkaan lämmönsiirtymistä ei ole koettu niin suureksi ongelmaksi, että tähän olisi ollut tarve siirtyä. Tarvetta on kuitenkin selvittää aiheuttaako jokin tietty aukkogeometria muita enemmän ongelmia jäähdytysveden kiertoon.
- Lisäksi tulee selvittää, mikä on suolan sisältämän kideveden ja hydroksidin vaikutus ilma-aukkojen ulkopuoliseen säröilemiseen.

5.5 Vesikemia ja vetyhyökkäys

Suomalaisille kattilanomistajille tällä hetkellä ajankohtainen asia on kattilan alaosan compound-seinäputkissa ja ilma-aukoissa esiintyneet vesipuolen vetyhyökkäysvauriot. Viime vuonna vetyhyökkäyksestä johtuvat putkivuodot aiheuttivat StoraEnso Oyj:n Kotkan tehtaan soodakattilan alasajon kaksi kertaa. Molemmilla kerroilla käyttökätkot ovat olleet yhdestä kahteen viikkoon ja ne ovat aiheuttaneet huomattavia tuotannon menetyksiä. Vetyhyökkäysvaurioita on esiintynyt myös muissa soodakattiloissa: esim. Tofte (Norja) 2000, UPM-Kymmene Wisaforest 1992. Yhdysvalloissa ja Kanadassa ei vastaavia vaurioita ole todettu. Mahdollinen selitys tähän on matalat käyttöpaineet ja eri tavalla toteutettu kattilavedenkäsittely.

Vetyhyökkäyksen mahdollisuus on otettava huomioon tulevaisuuden kattiloissa. Perinteisten materiaalin vetyhyökkäysriski tulee kasvamaan lämpökuormien kasvaessa, kun rakennusastetta nostetaan. Paineen ja lämpötilan nousun pelätään kasvattavan magnetiittikalvoja nopeammin kuin nykyisin. Tämän takia tulevaisuuden kattiloissa joudutaan vedenkäsittelyyn ja -laatuun panostamaan nykyistä enemmän.

Soodakattilan valmistajat eivät vastaa vedenkäsittelylaitteistojen suunnittelusta ja toimittamisesta. Kattilavalmistajat määrittelevät tason, jonka vedenlaadun tulee täyttää. Tässä käytetään apuna kattilavedelle määriteltyjä EN-normeja. Vedenkäsittelylaitteistot tulevat muiden pääasiassa suomalaisten valmistajien toimesta.

Vesikemialla ja vedenkäsittelyllä on suuri merkitys soodakattilan toimintavarmuudelle. Soodakattilan kiertovedestä jopa 70 % voi olla lauhdevettä. Kerrostumien muodostuminen kattilaputkien sisäpinnalle huonontaa huomattavasti rakenteen lämmönsiirtokykyä. Tämän seurauksena putken lämpötila nousee jopa useita satoja asteita. Pahimmassa tapauksessa seurauksen on seinämäputkien vaurioituminen. Lauhteenkäsittelyn (tai sen puuttumisen) arvioidaan olevan suurin yksittäinen vesikemiaan liittyvä ongelma. Suomalaisissa soodakattiloissa on havaittu kerrostumien muodostumista sekundääriaukkojen tasolla.

Vetyhyökkäyksen ja vesikemian kohdalla avoimia kysymyksiä ovat:

- Vesikemian ja lauhteen käsittelyn jatkuva monitorointi.
- Mikä on uusien vedenkäsittelykemikaalien rooli vetyhyökkäyksen synnyssä? USA:ssa ja Japanissa käytetään edelleen hydratsiinia hapenpoistossa, eikä ongelmia esiinny.
- Soodakattiloille tarvitaan peittaussuositukset. Näytteenotto ja seuranta vaativat kehittämistä. Esimerkiksi amerikkalaiset kattilanvalmistajat suosittavat peittaamista määrääjain.
- Mitkä ovat NDT-menetelmien mahdollisuudet kerrostumien ja vetyhyökkäysvaurioiden löytämisessä?
- Voidaanko kriittisissä kohteissa käyttää paremmin vetyhyökkäystä kestäviä putkimateriaaleja.
- Vesikierron parantaminen (rihlatut putket).

6 Yhteenveto tulevaisuuden tutkimustarpeista

Tehtyjen selvitysten perusteella rakennusasteen noston vaikutuksista soodakattilan käyttöolosuhteisiin ei ole vielä olemassa riittävästi tietoa, jotta rakennusasteen nosto voitaisiin tehdä turvallisesti. Rakennusasteen nostamisen ja ympäristömuutosten arvioidaan vaikuttavan voimakkaimmin soodakattilan tulistimiin sekä tulipesän seinämateriaaleihin. Tässä yhteydessä ei saa kuitenkaan unohtaa kasvavista lämpökuormista aiheutuvia haasteita kattilan vedenkäsittelyyn.

Rakennusasteen noston yhteydessä on otettava huomioon myös sellutehtaiden pyrkimykset vesikiertojen sulkemiseen eli jätevesien määrän vähentämiseen ja sen mahdolliset vaikutukset soodakattilamateriaalien korroosionkestävyyteen. Soodakattilan kannalta tämä tarkoittaa sitä, että sellutehtaan valkaisimon alkalisia jätevesiä pyritään yhä enenevässä määrin johtamaan ruskeanmassan pesun kautta mustalipeän joukkoon. Tällöin valkaisimon jätevesiin liuenneet orgaaniset ja epäorgaaniset aineet joutuvat soodakattilaan ja edelleen kemikaalikiertoon. Jätevesien määrän vähentämisen seurauksena tapahtuu kemikaalikierrossa ei-prosessikemikaalien rikastumista, mikäli niitä ei kierrosta erityisesti poisteta. Kemikaalikiertoon rikastuvien kemikaalien pitoisuudet ovat siten riippuvaisia siitä, kuinka niitä tulee prosessiin ja siitä kuinka paljon niitä poistuu prosessista mm. jätevesien, tuhkan ja muun kiintoaineen mukana (Sharp 1996 ja Hakkarainen & Mäkipää 1997).

Prosessiin kuulumattomien kemikaalien rikastuminen vaikuttaa kemikaalikierron laitteiden korroosionkestävyyteen kolmella eri tavalla: epäpuhtaudet voivat suoraan vaikuttaa liuosten syövyttävyyteen, aiheuttaa erityyppisten kerrostumien muodostumista esim. lämmönvaihtopinnoille tai laskea putkien pinnoille syntyvien kerrostumien sulamispistettä (Sharp 1996). Soodakattilan osalta pelätään erityisesti kloridi- ja kaliumpitoisuuksien kohoamista, koska näiden tiedetään alentavan suolasulien sulamispistettä sekä viskositeettia ja siten lisäävän ympäristön korroosiovaikutusta (Sharp 1996 ja Hakkarainen & Mäkipää 1997). Myös muut aineet kuin kloori ja kalium laskevat suolasulan sulamispistettä. Huomiota kannattaa kiinnittää erityisesti polysulfidien muodostumiseen, koska ne laskevat voimakkaasti sulan sulamispistettä (Klarin 1993 ja Tran ym. 1988). Siitä kuinka paljon soodakattilan korroosio-olosuhteet tulevat muuttumaan vesikiertojen sulkemisen vaikutuksesta ei vielä ole varmuutta.

6.1 Tulipesä ja kattilan alaosa

Tulevaisuudessa korkean hyötysuhteen kattiloissa käytetään todennäköisesti tulipesän materiaalina Sanicro 38 tai vastaavaa compound-putkea. Japanilaisilla on suunnitelmia käyttää pesässä myös Super 625 compound-putkea.

Lisäselvityksiä ja jatkotutkimuksia tarvitaan ainakin seuraavien kysymysten selvittämiseksi:

Pohja:

- Kuinka korkeisiin lämpötiloihin eri pohjamateriaaleilla voidaan mennä?
- Kestävyys suolasulien aiheuttamaa korroosiota vastaan?
- Käytönaikainen jännityskorroosio?
- Kattilan puhdistus ja pesumenetelmien kehitys alas- ja ylösajon aikaisen jännityskorroosioriskin välttämiseksi

Seinäputket:

- Kuinka korkealle compound-raja pitää nostaa?
- Mikä on eri materiaalien sulfidoitumiskestävyys uusissa olosuhteissa?

Ilma-aukot:

- Mikä on syynä ilma-aukkojen sisä- ja ulkopuolen säröilyyn (jännityskorroosio, terminen väsyminen vai näiden yhteisvaikutus)?
- Mikä on eri materiaalien kestävyys em. vauriomekanismeja vastaan?
- Materiaalitutkimuksen tärkeimpänä uutena alueena pidetään korroosio- ja väsymiskokeita kylmämuokatuille materiaaleille.

6.2 Tulistimet

Yleinen käsitys on, että nykyisin käytössä olevat materiaalit eivät enää kestä tulevaa ympäristöä, vaan joudutaan turvautumaan paremmin korroosiota kestäviin ja kalliimpiin materiaaleihin.

Lisäselvityksiä ja jatkotutkimuksia vaativat kysymykset voidaan tiivistää seuraavasti:

- Mitkä ovat K/Cl-rajat eri materiaaleille lämpötilan funktiona? Mikä on japanilaisten materiaalien kestävyys verrattuna esim. Sandvikin toimittamiin?
- Miten paljon sulaa faasia voidaan tulistinputken pinnalla sallia, vai voidaanko sallia lainkaan? Voidaanko kehittää luotettava sulan havainnointimenetelmä?
- Suolanpoistomenetelmien tehokkuus?
- Tuleeko mustan teräksen höyryn puolen hapettumisesta merkittävä tekijä, kun lämpötilat nostetaan yli 500°C:een? Tarvitaanko uusia sisämateriaaleja?
- Austeniittisten ruostumattomien terästen höyryn puolen jännityskorroosio?

6.3 Vesikemia ja vetyhyökkäys

Perinteisten materiaalin vetyhyökkäysriski tulee kasvamaan lämpökuormien kasvaessa, kun rakennusastetta nostetaan. Paineen ja lämpötilan nousun pelätään kasvattavan magnetiittikalvoja nopeammin kuin nykyisin. Tämän takia tulevaisuuden kattiloissa joudutaan vedenkäsittelyyn ja -laatuun panostamaan nykyistä enemmän.

Lisäselvityksiä ja jatkotutkimuksia vaativat kysymykset voidaan tiivistää seuraavasti:

- Mikä on uusien vedenkäsittelykemikaalien rooli vetyhyökkäyksen synnyssä?
- Soodakattiloille tarvitaan peittaussuositukset. Näytteenotto ja seuranta vaativat kehittämistä.
- Selvitettävä eri NDT-menetelmien mahdollisuudet kerrostumien ja vetyhyökkäysvaurioiden löytämisessä?
- Voidaanko kriittisissä kohteissa käyttää paremmin vetyhyökkäystä kestäviä putkimateriaaleja tai vedenkiertoa parantavia ratkaisuja?
- Stress-assisted corrosion suomalaisissa kattiloissa?

Lähdeviitteet

- Akiyama, H., Uchimura, M., Osawa, S., Shinohara, M., Hasegawa, T., Iwanaga, T. & Iwahashi, K. 1988. Recovery boiler with higher pressure, temperature and thermal efficiency. MHI Technical Review, vol. 25, 2, s. 84-90.
- Fujikawa, H., Makiura, H. & Nishiyama, 1999. Corrosion behavior of various steels in black liquor recovery boiler environment. Materials and Corrosion, vol. 50, s. 154-161.
- Hakkarainen, T. & Mäkipää, M. 1997. Soodakattilan rakennemateriaalit ja korroosio. VTT Valmistustekniikka, Espoo, 1997. VALB207. 24 s.
- Hänninen, H., Pohjanne, P., Laitinen, A. & Saarinen, P. 1998. Esiselvitys soodakattilan uusista rakennemateriaaleista. Teknillinen korkeakoulu, Konetekniikan osasto, Materiaalitekniikan laboratorio, Espoo. 35 s. + liitt. 28 s. Julkaisu MTR: 3/98.
- Hänninen, H., Pohjanne, P. 2002a. Soodakattilan uudet materiaalit. - Materiaalit energiatekniikan palveluksessa. KESTO-teknologiaohjelma 1997-2001. Loppuraportti. TEKES (2002), s. 73 - 79.
- Hänninen, H., Tiitinen, E., Tanaka, T. 2002b. Japanin matkakertomus (julkaistaan).
- Hänninen, H., Kiesi, T., Mäkipää, M., Oksa, M. & Pohjanne, P. 2002c. SOMA - Tekninen loppuraportti (julkaistaan).
- Kaneko, S., Takatsuka, H. Arakawa, Y. & Tanaka, R.T. 1998. Mitsubishi CBC high efficiency chemical recovery boiler generation system. 31st Pulp and Paper Annual Meeting, ABTCB, Sao Paulo, Brazil, October 19-23, 1998. s. 693-704.
- Klarin, A. 1993. Floor tube corrosion in recovery boilers. Tappi Journal, 76(12), s. 183-188.
- Nieminen, A. 2002. UPM-Kymmene Wisaforest - Maailman suurin talteenottolinja. Suomen Soodakattilayhdistys ry. Soodakattilapäivä 2002. Marina Congress Center, Helsinki. 10.10.2002. Raportti 8/2002. 3 s.
- Matsuda, T., Masuda, T. & Suemitsu, N. 1996. Outline of the world's largest soda recovery boiler with high pressure and high temperature steam. KHI Technical Review. s. 243-248.
- Matsumoto, H., Notomi, A., Nishio, T., Takatsuka, H. & Arakawa, Y. 1998. Advanced technology for corrosion resistant materials for recovery boilers. Tappi 1998 International Chemical Recovery Conference. s. 51-60.
- Otsuka, N. Yamadera, Y. & Kinomura, S. 2001. A new corrosion-resistant alloy for floor tubes in black liquor recovery boilers, 2001 Engineering, finishing and converting conference, San Antonio, TX, USA, 16-20 Sept. 2001, 8 s.
- Otsuka, N. 2002. Materials for high-efficiency recovery boilers in Japan. Suomen Soodakattilayhdistys ry. Soodakattilapäivä 2002. Marina Congress Center, Helsinki. 10.10.2002. Raportti 8/2002. 3 s.

- Sharp, W.B.A. 1996. Anticipated effects of system closure on corrosion in chemical recovery equipment. Tappi Journal, 79, 8, s. 161-165.
- Sumitomo Metals, 1997. Austenitic HR2M (22Cr-14Ni-3Mn-1,5Mo) steel tubing with high corrosion resistance for black liquor recovery boiler. 809F-No.1964, 32 s. (tuote-esite).
- Sumitomo Metals, 1997. Properties of SUMITOMO HR11N Composite Tube. 907F-No.3289, 11 s. (tuote-esite).
- Sumitomo Metals, 2000. Properties of SUPER625 Composite Tube. 000F-No.3619, 8 s. (tuote-esite).
- Sumitomo Metals, 2001. Sumitomo high corrosion resistant steels. 000F-No.3624R2, 9 s. (tuote-esite).
- Tran, H.N., Barham, D. & Hupa, M. 1988. Fireside corrosion in kraft recovery boilers - An overview. Materials Performance, 27,7, s. 40-45.
- Tran, H. & Arakawa, Y. 2001. Recovery boiler technology in Japan. 2001 Engineering finishing and converting conference, San Antonio, TX, USA, 16-20 Sept. 13 s.
