

MNN/PLA

1.6.2011

1(14)

Suomen Soodakattilayhdistys ry

## KESTOISUUSTYÖRYHMÄN KOKOUS 2/2011

AIKA: 19.5.2011 klo 10.00 – 15.00

PAIKKA: Pöyry-talo, Vantaa

## OSALLISTUJAT:

|                 |                                   |
|-----------------|-----------------------------------|
| Reijo Hukkanen  | Stora Enso Oyj, Oulun tehdas, pj. |
| Kalle Salmi     | Metso Power Oy, Tampere           |
| Lasse Koivisto  | Andritz Oy, Varkaus               |
| Lauri Mattila   | UPM-Kymmene Oyj, Pietarsaari      |
| Pekka Pohjanne  | VTT, Espoo                        |
| Markus Nieminen | Pöyry Finland Oy, Vantaa, siht.   |
| Jyri Järvi      | Inspecta Oy, Espoo                |
| Pekka Salmi     | Inspecta Oy, Espoo                |
| Tatu Pekkarinen | YIT Teollisuus, Tampere           |

- LIITE 1      ÅA, Tulistinmateriaalien laboratoriokokeet, OSA 2 – alustavien ko-  
keiden tulokset ja tarjous 5.5.2011
- LIITE 2      VTT, Tulistinputkimateriaalien korroosiotutkimus soodakattilalla –  
raportti 20.4.2011
- LIITE 3      Boildec Oy, Materiaalikoe nro 4- sondidata 4.2-10.3.2011
- LIITE 4      OY, Tulenkestävät massat – loppuraportti 2.5.2011
- LIITE 5      Inspecta, Materiaalisuosituksen tarkastusosuus
- LIITE 6      Savukaasuräjähdyksen riippuvuus savukaasun koostumuksesta - pro-  
jektiehdotus
- LIITE 7      Muiden työryhmien kuulumiset

## JULKAISU

Soodakattilayhdistyksen kotisivuilla  
Tiedotetaan sähköpostilla:  
Hallitus, Kestoisuustyöryhmä, Vaurioraportoinnin yhdyshenkilöt,  
Yhdyshenkilöt, Sihteeristö



## 1 POISSAOLOILMOITUKSET

|                |                                 |
|----------------|---------------------------------|
| Hannu Hänninen | Aalto-yliopisto, Espoo          |
| Tapio Huuska   | Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi        |
| Martti Hirttiö | Oy Metsä-Botnia Ab, Äänekoski   |
| Ari Santavuori | If Vahinkovakuutus Oy, Helsinki |

Tatu Pekkarinen, YIT Teollisuus Oy on liittynyt työryhmän jäseneksi.

## 2 ASIALISTA

Asialista hyväksyttiin muutoksitta.

## 3 EDELLISEN KOKOUKSEN PÖYTÄKIRJA

Edellisen kokouksen pöytäkirja hyväksyttiin muutoksitta.

## 4 KOKOUKSESSA SOVITUT ASIAT:

OY, Keraamiset ja metalliset rakennemateriaalit uusissa soodakattiloissa

- Hyväksyttiin Oulun Yliopiston raportti sellaisenaan.
- Päätettiin testata Hasslen massoja (D39A ja B1800) Pietarsaaressa, siten että syksyn seisokissa laitetaan vierekkäisiin lipeäaukkoihin eri massoja ja tarkastetaan tulos vuoden päästä.

Materiaalisuositus

- Kommentoidaan Inspecta tarkastusosuutta toukokuun aikana
- Todettiin että suositus on lähinnä tarkoitettu uusille työntekijöille oppaaksi eli se on enemmän handbook-tyyppinen julkaisu kuin suositus.

## 5 SKYREC: VALMISTUNEET PROJEKTIT

Ei valmistuneita projekteja edellisen kokouksen jälkeen.

Tähän mennessä valmistuneet ja keskeneräiset projektiraportit löytyvät osoitteesta:

<http://www.soodakattilayhdistys.fi/apps/soodakattilayhdistys/download.nsf/ListOfDownloadableFiles?Openview>

## 6 SKYREC: KÄYNNISSÄ OLEVAT PROJEKTIT

### 6.1 AA, Tulistinmateriaalien laboratoriokokeet, OSA 2

**Tavoite:**

Testata tulistinmateriaaleja pelkistävässä olosuhteissa. Kokeessa käytetään synteettistä tuhkaa (4 erilaista koostumusta) joka sisältää mustalipeän komponentteja (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KCl and NaCl). Lasireaktorin läpi menevän kaasun koostumus on 5% CO + 95% N<sub>2</sub>.



Muutoksena osaan 1 pelkistävät olosuhteet luodaan lisäämällä synteettiseen tuhkaan koksia (aktiivihiiilen sijasta) huolimatta siitä että se voi sisältää pieniä määriä klooria joka voi vaikuttaa tulokseen.

**Tilanne:**

Åbo Akademi on tehnyt alustavat kokeet siitä miten mustalipeän koksi toimii pelkistimenä, tulokset ja tarjous kokeista, LIITE 1.

Alustava korroosiokoe tehtiin 550°C lämpötilassa ja puolet suola nro 10:n (O 42,2 wt%, Na 24,9 wt%, K 10,5 wt%, Cl 1,3 wt%) rikistä oli korvattu Na<sub>2</sub>S:llä. Testissä 10CrMo9 korrodoitui selvästi enemmän kuin aikaisemmissa testeissä.

Tilattu testisuunnitelma, osa A:

Kokeet tehdään samoilla suoloilla kuin edellisessä kokeessa, mutta osa suolan sisältämästä rikistä korvataan Na<sub>2</sub>S:llä. "rx" suolan nimen perässä kertoo kuinka monta prosenttia rikkiä on lisätty Na<sub>2</sub>S:nä.

1) Temperature: 565°C "Sotu" salts:

- 5r10, 5r50, 5r80, 10r10, 10r50 and 10r80 mixed with 30-wt% BL-char

2) Temperature: 525°C "Sotu" salts:

- 5r80, 10r10 and 10r80 mixed with 30-wt% BL-char

Materials: 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, HR11N

- Total number of samples in Part A: 36 + 9 (repetitions)
- Total number of samples in Part A to SEM: 45

Hinta: 30 700 € + ALV

**Aikataulu:**

Johtoryhmä on tilannut projektin (osa A) kokouksessa 5.5.2011.

Loppuraportti valmis lokakuun 2011 loppuun mennessä.

**6.2**

**VTT, Tulistinputkimateriaalien korroosiotutkimus soodakattilalla**

**Tavoite:**

Projekti selvittää seuraavien tulistinmateriaalien korroosiota Joutsenon kattilan tulistinalueelle sijoitetuilla sondeilla. Sondien virtaussuuntaa kohti olevan pinnan asetuslämpötilat on sondissa 1; 530 °C ja sondissa 2; 570 °C. Sondit sijaitsevat vastakkaisilla seinillä kattilaa, kerroksen 10 ja 11 välissä.

|          |        |                            |       |       |            |
|----------|--------|----------------------------|-------|-------|------------|
| AISI 347 | San 67 | Alloy 28<br>(HR21, San 28) | TP310 | HR11N | Super 625* |
|----------|--------|----------------------------|-------|-------|------------|

\* 50 Ni – 21.5 Cr – 17.5 Fe – 9 Mo

**Tilanne:**

Mittausjakso alkoi 16.9.2010 ja päättyi 13.10.2010, yhteensä 649 tuntia.

Tuloksia esitelty SKYREC kokouksessa 15.12.2010 ja kertaalleen kommentoitu raportti saatu uudelleen kommentoitavaksi, LIITE 2.

**Kommentit:**

- Kuva sondin asennosta savukaasuvirtaan nähden, jossa windward, leeward, up, down



- Sivun 12, kappale 3.2: lauseen johtopäätöstä ei selitetty tarkemmin:
  - Examination of Figures 8 to 10 in Appendix leads to the suggestion that the extent of corrosion attack for various materials seems to depend more on the local deposit conditions (and on the nature of local thermo-physical stresses) than simply on the probe material surface temperature measured.
- Sivu 13, kappale 3.3.1: lauseen perustelut, viittaus liitteen kuviin 19-21?
  - In the case of high nickel alloys point analyses indicated that the mass fraction of chlorine in metal-near deposits/corrosion products may locally rise up to 10 or 25 wt-% Cl.
- Sivu 13, kappale 3.3.2: lauseen perustelut, viittaus liitteen kuviin 19-21?
  - Oxygen and/or sulphur are found at metal grain boundaries and in the composition of subsurface de-alloyed zones impoverished in respect of chromium and enriched in respect of nickel and iron. Chloride is found too but in amounts of few tens of percent only.
- Sivu 13, taulukko 4: miten paksuushäviö/korroosio on arvioitu?
- Sivu 17, kuva 11: materiaalien nimet ja trendiviiva puuttuu kuvasta
- By SEM-EDS it is difficult or impossible to distinguish between the elements Molybdenum and Sulphur. In the report the elements Molybdenum and Sulphur have been quantified individually, how is this possible?
- In figure 14, SAN 69 we can see some signs of wet corrosion. This indicates that the sample have been subject to wet corrosion after the test have been terminated. Sample preparation by Ethanol can also dissolve a lot of the chlorides in the sample.

#### **Aikataulu:**

Raporttia voi kommentoida 19.5.2011 asti, jonka jälkeen VTT lähettää kommenttien perusteella päivitetyn raportin. Julkaistaan kesäkuussa.

### **6.3 Boildec Oy, Materiaalikokeet tulipesässä**

Ensimmäinen onnistunut koe (1006h) saatiin päätökseen 15.4.2010.

Toinen onnistunut koe (1023h) saatiin päätökseen 23.6.2010

Kolmas onnistunut koe (1250h) päättyi 6.9.2010

#### **Tilanne:**

Neljäs koe alkoi helmikuun alussa ja johtoryhmä on päättänyt jatkaa koetta toukokuun loppuun Joutsenon seisokin siirryttyä. Tällä hetkellä sondi on ollut kattilassa noin ~2200 tuntia ja toukokuun lopussa ~2700 tuntia, pidemmällä koeajalla saamme luotettavampia tuloksia.

Sondin lämpötila-anturit (materiaalin sisällä) rikkoontuvat 15.3, mutta kestivät melkein 6 viikkoa, mittausdata LIITTEESSÄ 3. Sisäpuolen ja öljyn lämpötilan mittaus toimivat edelleen.

Hiiliteräsnäytteen paksuus mitattiin 800 tunnin jälkeen ultraäänellä. Hiiliteräs päätettiin ottaa mukaan näkyvän korroosion aikaansaamiseksi.

Tulos oli 5,20 +/-0,05 mm. Mittauksen alussa:

|         |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|
| Z -15mm | 5,499 | 5,474 | 5,504 |
|---------|-------|-------|-------|



|         |       |       |       |
|---------|-------|-------|-------|
| Z -25mm | 5,501 | 5,487 | 5,504 |
| Z -32mm | 5,500 | 5,493 | 5,506 |

joten 0,3 mm on menetetty.

5. kokeen tarjoukset (Boildec ja VTT) hyväksytty ja materiaalit päätetty johtoryhmässä 5.5.2011.

**Kokeiden materiaalit:**

| Test 1:<br>Mar 2 - Apr 15, 2010 | Test 2:<br>May 15 - Jun 20, 2010 | Test 3:<br>Jul - Aug, 2010     | Test 4:<br>Feb - May, 2011     | Test 5:<br>Aug - Oct, 2011     |
|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| AISI 304L (reference material)  | AISI 304L (reference material)   | AISI 304L (reference material) | AISI 304L (reference material) | AISI 304L (reference material) |
| AISI 310S                       | Sanicro 67                       | Super 625<br>(Sumitomo "N")    | Carbon steel                   | HR11N<br>(Sumitomo "R")        |
| Sanicro 38                      | HR11N<br>(Sumitomo "R")          | HR11N<br>(Sumitomo "R")        | Sanicro 67                     | Sanicro 38                     |
| Sanicro 28                      | Sandvik 4C54                     | Sanicro 38                     | Super 625<br>(Sumitomo "N")    | Sandvik 4C54                   |

**Aikataulu:**

Neljäs koe alkoi helmikuun alussa ja johtoryhmä on päättänyt jatkaa koetta toukokuun loppuun. Viides koe aloitetaan syksyllä kesälomien jälkeen.

**Kommentteja kokeen toteutuksesta:**

- Materiaalit levynä, putkien sijaan, poistaisi paksuusmittaukseen ja kohdistukseen liittyvät ongelmat
- Levynä saa ainakin seuraavia materiaaleja: 304L, 310S, Alloy 825 ja Alloy 96
- Putkimateriaalien koneistaminen/hionta, jolloin mittaustarkkuus paranee
- Sama materiaali eri paksuisena, jolloin lämpötilaeron vaikutus saataisiin selville. 304L korroosionopeuden vaihtelu voidaan osin selittää lämpötilalla, kokeessa nro 1 korkein, nro 3 matalin.
- Sondin kiinteään osaan lämpövuomittaus, tiedettäisiin kuinka paljon lämmönsiirtoöljy lämmittää koemateriaaleja tulipesän sijaan
- Thermoelementti putken sisäpuolelle

**6.4**

**VTT, Tulipesän sondikokeiden analysointi ja korroosionopeuksien määrittäminen (WP3)**

Kokeiden 1, 2 ja 3 analyysitulokset esitettiin johtoryhmän kokouksessa 15.12.2010.

**Yhteenveto:**

Kolmen kokeen perusteella 304L ja Super625 ohentuivat selvästi eniten (25 – 50 µm/1000 h). Tähänastisten tulosten perusteella lupaavimmilta materiaaleilta vaikuttavat 4C54 (3XRE28), San28 ja San38.

**Aikataulu:**

Neljännän kokeen analyysit tehdään Boildecin kokeen valmistuttua toukokuussa 2011. Analyysit ehditään tehdä ennen kesälomien alkua, MIKES kesälomalla heinäkuun toisella viikolla.

Koe nro 5 esivalmistelut ennen kesälomia ja analyysit kokeen valmistuttua syksyllä 2011.



## 6.5

### OY, Keraamiset ja metalliset rakennemateriaalit uusissa soodakattiloissa (WP3)

#### Tavoite:

Työssä on tarkoitus tutkia tulenkestäviä materiaaleja altistamalla ne soodakattilan sulalle (2 vko) SE Oulun tehtaalla. Massat tehdään valmistajien ohjeen mukaan. Tässä parhaiten pärjänneet 3-4 laitetaan pitkäaikaiseen kokeeseen ja näistä mahdollisesti tehtäisiin mikrorakenteen tutkimus.

Loppuraportti LIITE 4.

#### Tilanne:

Ensimmäinen koe (2 vko) on tehty 16.2–2.3.2010, kokeessa omatekoiset materiaalit (ZrO<sub>2</sub> ja Spinelli) lohkesivat, kun sondi otettiin pois kattilasta. Parhaiten kokeessa nro 1. pärjäsi Hasslen D39A massa ja MgO-rauta tiili.

#### Kokeen 1 materiaalit ja kulumat

| Koe 1 kehikko 1  | Kuluma | Koe 1 kehikko 2     |       |
|------------------|--------|---------------------|-------|
| Hassle D39A      | 8 mm   | Hassle D39A         | 9 mm  |
| Betker           | 18 mm  | Sulavalettu aloksi  | 15 mm |
| Forsteriitti     | 45 mm  | MgO-rautatiili      | 9 mm  |
| ZrO <sub>2</sub> | 60 mm  | CeO <sub>2</sub>    | 42 mm |
| Ankoflo          | 20 mm  | Spinelliä sisältävä | 50 mm |

Kokeen nro 1. perusteella valittiin parhaat materiaalit uusintakokeeseen ja päätettiin parantaa omatekoisten massojen kovuutta valmistamalla yliopiston ehdotuksesta nanospinelliä, mutta valmistamisessa epäonnistuttiin ja massa korvattiin Hassle P1800 massalla.

Koe 2 tehtiin 4.4.2011-18.4.2011. Upotussyvyytensä oli noin 5 cm ruiskutusaukon kehiksestä. Pari koekappaletta kehikossa 2 (B1800 ja MgO) oli juuttunut soodakattilasulaan kiinni ja lohkesivat irti kehikkoa irrotettaessa.

#### Kokeen 2 materiaalit ja kulumat (vähiten kulunut sekä eniten kulunut):

| Koe 2 kehikko 1    | Kuluma   | Koe 2 kehikko 2        |          |
|--------------------|----------|------------------------|----------|
| Sulavalettu aloksi | 0-0 mm   | Sulavalettu aloksi     | 25-32 mm |
| MgO-rautatiili     | 5-13 mm  | MgO-rautatiili         | 10-18 mm |
| Hassle B1800       | +5-10 mm | Hassle B1800           | - mm     |
| Hassle D39A        | 10-20 mm | Hassle D39A            | 2-5 mm   |
| Oma spinellimassa  | 30-48 mm | Spinelli (senkkamassa) | 10-19 mm |

#### Johtopäätökset kokeista:

- Molemmissa kokeissa kolme parasta olivat Hassle D39A, MgO-rauta tiili sekä sulavalettu aloksitiili, jotka ovat nykyisin käytössä
- Mekaanisesti heikot materiaalit = omatekoiset massat eivät pärjää, vaikka olisivatkin kemiallisesti stabiileja alkalisulia vastaan.
- Täysin tiivis materiaali ei takaa hidasta kulumista myöskään, koska alkalisula tunkeutuu diffuusiolla rakenteeseen ja aiheuttaa viimeistään jäähtyvyssykliä imeytymisalueen irtilohkeamisia.
- Sulavaletun aloksin hyvyys 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.
- MgO-rautatiilen kulumisen näyttää olevan lohkeamalla kulumista

#### **Päätös:**

Hyväksyttiin Oulun Yliopiston raportti sellaisenaan.

Päätettiin testata Hasslen massoja (D39A ja B1800) Pietarsaassa, siten että syksyn seisokissa laitetaan vierekkäisiin lipeäaukkoihin eri massoja ja tarkastetaan tulos vuoden päästä.

#### **Aikataulu:**

Syksyllä 2011 aloitetaan vuoden kestävä koe Hasslen massoilla.

#### **Kommentteja:**

- Todellisuudessa soodakattilassa käytettäviä materiaaleja ei polteta 1000 °C:ssa vaan ehkä 400 °C:ssa
- Hassle D39A massan tekeminen tehdas olosuhteissa valmistajan ohjeiden mukaan on hankalaa -> tehdään kosteampana kuin ohjeissa, jolloin kestävyys ei ole optimaalinen
- Hassle B1800 voidaan tehdä kosteampana Hassle D39A
- Kokemusten mukaan ZrO<sub>2</sub>, MgO ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pitäisi olla parhaita materiaaleja
- OY:n itse valmistamat massat, laadunvalvonta kunnossa?
- Ylimmät materiaalit näyttävät kärsineen eniten, pitäisi saada selville, onko paikalla merkitystä
- Magnetiitti kestää vettä lyhyen aikaa, vasta pidempiaikainen altistus irroittaa materiaalia. Voitaisiin testata laboratoriossa, kosteuttamalla ja kuumentamalla.

## **6.6**

### **Materiaalisuositus (WP3)**

Käytetään vuoden 1997 suojaussuosituksen sisällysluetteloa seuraavin osin (suluissa tekijä)

- Soodakattilan materiaalit ja hitsaukset (KTR/sihteri)
- Soodakattilapinnoitukset (VTT)
- Paineastian korjaukset (Metso/sihteri)
- Soodakattilatarkastukset (Inspecta)
- Soodakattilan vauriot (sihteri/KTR)

#### **Tilanne:**

Inspecta on päivittänyt suosituksen tarkastusosuuden, kappale 4. Jyri Järvi esitteli ja pyysi kommentteja tekstiin, LIITE 5.

#### **Kommentit:**

- Liite 2 korvataan linkillä, MetSta standardit
- Muutama lause testausvälistä ja kunnonvalvonnasta alkuun

Sovittiin että muut kommentit lähetään toukokuun aikana ja uusi versio julkaistaan ennen kesälomia.



Lisäksi keskusteltiin yleisesti muiden suosituksen kappaleiden tarkoituksesta ja kenelle se on suunnattu. Todettiin että suositus on lähinnä tarkoitettu uusille työntekijöille oppaaksi eli se on enemmänkin handbook-tyyppinen julkaisu kuin suositus.

Kappale 1 Soodakattila materiaalit ja hitsaukset. Kappale päätettiin päivittää KTR:n kokouksessa, lähinnä päivitettävää standardeissa ja pohjan materiaaleissa.

Kappale 2 Soodakattilapinnoitukset. VTT tehnyt alustavan arvion mukaan päivitys maksaa noin 6000 euroa. Kehitystä (työmenetelmät, pinnoitemateriaalit) on tapahtunut jätteenpolton puolella. Keskustellaan seuraavassa kokouksessa kannattaako päivittää, koska käyttö soodakattiloissa vähäistä.

Kappale 3 Paineastian korjaukset. TUKESin oppaat käsittelevät samoja asioita, joten ei kannata tehdä kahteen kertaan. Sihteeri lisää linkit TUKESin sivuille.

Kappale 5. Soodakattilan vauriot. Sihteeri kerää viimeisen kymmen vuoden ajalta tyypillisiä vauriota tiekannasta. Sihteeri tiedustele AF&PA tekemää tutkimusta ekonomaisierivaurioista, onko sitä mahdollista saada?

#### **Aikataulu:**

Pyritään saamaan suositus tehtyä vuoden 2011 aikana.

Vuoden 1997 suojaussuositus:

[http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ae/1997/SKY\\_697\\_Soodakattilalaitoksen\\_suojaussuositus\\_1997.pdf](http://www.soodakattilayhdistys.fi/secure/ae/1997/SKY_697_Soodakattilalaitoksen_suojaussuositus_1997.pdf)

## **6.7**

### **Vesisuositus (WP4)**

#### **Tavoite:**

Suositusta kommentoimaan muodostetaan oma työryhmä jonka kuuluu edustaja metsäkonserneista (SE, UPM, Botnia) ja laitevalmistajilta (Andritz, Metso).

Työryhmän kokoonpano:

|            |                  |
|------------|------------------|
| Andritz    | Marja Heinola    |
| Botnia     | Toni Wahlman     |
| Metso      | Arja Lehtikainen |
| UPM        | Toni Orava       |
| Stora Enso | Tero Arvilommi   |

#### **Tilanne:**

Vesityöryhmä on saanut Teollisuuden Vedeltä alustavan suosituksen kommentoitavaksi, kesäkuussa kommentoitavaksi yhdistykselle.

#### **Aikataulu:**

Suositusta on mahdollista kommentoida kesän ajan, julkaisu syyskuun lopussa 2011.



## **6.8 OY/Cewic Aktiivihiihliuodatuksen ja UV-käsittelyn soveltaminen lisäveden TOC-tason alentamisessa, OSA 2**

### **Tavoite:**

Projektin tavoitteena on varmentaa ja optimoida aktiivihiihliuodattimen toimivuutta TOC:n poistossa tehdasympäristössä sekä tehdä lisäselvityksiä esimerkiksi suodattimen mitoituksesta ja aktiivihiihien käyttöjakson pituudesta. Lisäksi selvitetään ja kokeillaan UV-valon käyttöä osana suolanpoistolaitosta.

### **Tilanne:**

Pilot-mittakaavan aktiivihiihletkokeet jatkuvat, nyt olleet ajossa puoli vuotta, TOC reduktio edelleen ~40%.

Teollisuus-mittakaavan aktiivihiihlikokeet alkoivat toukokuun alussa, yllättävänä huomiona oli silikaattipitoisuuden nousi suolanpoistosarjassa.

UV-kokeita tehty Hanovian laitteistolla, pienellä virtauksella (1,5 m<sup>3</sup>/h) TOC reduktion oli noin ~40%, suuremmalla virtauksella (6 m<sup>3</sup>/h) reduktio oli 20%. Seuraavaksi on tarkoitus kokeilla vetyperoksidin syöttämistä ja tämän jälkeen UV ja aktiivihiihiltä kokeillaan sarjassa.

### **Aikataulu:**

Projekti saadaan päätökseen kesäkuuhun 2011 mennessä.

## **7 PROJEKTIEHDOTUKSET**

### **7.1 Teollisuuden Vesi, Lisäveden laadun parantamisen kustannukset ja hyödyt soodakattilalla**

Tarjous jätettiin pöydälle johtoryhmän kokouksessa 15.9.2010, odottamaan Oulun Yliopiston/Cewicin pilot-kokeiden tuloksia.

### **7.2 VTT, Alkaloivien amiinien hajoaminen ja niiden vaikutus magnetiittikalvon muodostumiseen korkeissa lämpötiloissa**

Tarjous jätettiin pöydälle johtoryhmän kokouksessa 15.2.2011.

### **7.3 Savukaasuräjähdyksen riippuvuus savukaasun koostumuksesta**

Projektin tavoitteena olisi selvittää milloin kaasuseos on räjähdysvaarallinen ja minkälaiset lukitukset ovat tarpeellisia estämään räjähdys.

Reijo Hukkanen on tehnyt ehdotuksen projektista, LIITE 6. Varsinaista tarjousta projektista odotetaan Oulun yliopistolta.

### **7.4 Sularännit, käyttöongelmat ja soodasulan juoksevuus**

Tavoitteena on selvittää ongelmien riippuvuus keiton alkalista ja sulfiditeetista. Kokemuksen mukaan alle 35%-36% ja yli 45% sulfiditeetti aiheuttaa käyttöongelmia.



Reijo Hukkanen tekee tarkemman ehdotuksen projektista.

## **8 VAURIOT**

Keskusteltiin yleisesti vaurioraporttien tasosta ja todettiin että kuvia vauriosta sekä korjausraportti täytyisi saada raportin liitteeksi.

Käytiin läpi seuraavat vauriot:

### **8.1 5/2010 Imatra, ekonomaiseri**

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Tyypillinen vaurio tämän tyyppisellä rakenteella

### **8.2 6/2010 Rauma, Tulistetun höyryn lämpötilasäädön jäähdytin**

Suuttimen varsi oli mennyt poikki materiaalivirheen takia? Ajoittainen vesivuoto aiheutti shokin (ruiskutusvesi 100C, höyry 400 C) joka kerta ja väsytti höyryputken sisäpinnan materiaalin.

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Vaurion syy: terminen väsyminen / lämpöshokki. Syytä suuttimen varren katkeamiseen ei tiedetä

### **8.3 7/2010 Rauma, verhoputkisto, (varoventtiili)**

Pyydetään Matti Alamaan seuraavaan KTR:n kokoukseen keskustelemaan vaurioista.

### **8.4 8/2010 Imatra, tulipesä, vasen sivu**

Sihteeri pyytää ohitusputkesta tehdyn tutkimusraportin vaurioraportin liitteeksi.

### **8.5 9/2010 Kaukas, ekonomaiseri**

### **8.6 10/2010 Sunila SK11, ekonomaiseri 1**

Sihteeri pyytää valokuvia vauriosta.

### **8.7 11/2010 Sunila SK11, ekonomaiseri 2**

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Tyypillinen vaurio kyseiselle kattilarakenteelle

### **8.8 12/2010 Sunila SK10, tulipesä**

Kestoisuustyöryhmän lausunto:

Tangentialialueella vaikeasti hitsattava paikka

### **8.9 1/2011 Sunila SK11, ekonomaiseri 2**

Sihteeri pyytää valokuvia vauriosta.



**8.10 2/2011 Rauma, verhoputkisto, heikko nurkka**

Pyydetään Matti Alamaan seuraavaan KTR:n kokoukseen keskustelemaan vaurioista.

**9 MUIDEN TYÖRYHMIEN KUULUMISET**

Sihteeri kertoi lyhyesti muiden työryhmien kuulumiset, LIITE 7.

**10 MUUT ASIAT**

**11 SEURAAVA KOKOUS**

Seuraava kokous pidetään 8.9.2011 Pöyryllä alkaen klo 10.

SKYREC-johtoryhmän kokous on 5.10.2011 Pöyryllä.

Vakuudeksi

Markus Nieminen

**LIITE 1**

**YHTEENVETO**

The four different superheater materials that were used in the earlier experiments and planned to be used in this work, as well, are 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, and HR11N

Before the experiments all steel specimens are polished in ethanol using first a 600 and then a 1000 grid SiC paper, cleaned in ultrasound bath. Before the tests, the specimens are pre-oxidized in a furnace for 24 h at 200°C. After the pre-treatment the specimen is covered with the salt mixture in question (of 0.25 g/specimen) mixed with about 30% of BL-char. Then the material samples (up to 5 at a time) are exposed to high temperature in a horizontal tube furnace for 168 h (7 days), at 450°C - 600°C.

## Test plan

The corrosion tests will be done with the same base salts as earlier, but with some of the sulphur replaced and added as Na<sub>2</sub>S. “rx” and “rx” in the salt names refer to that x% of the sulphur is added as Na<sub>2</sub>S. If needed the buyer provides the steel coupons to ÅA.

### Part A

1) Temperature: 550°C

“Sotu” salts: 5<sub>r10</sub>, 5<sub>r50</sub>, 5<sub>r80</sub>, 10<sub>r10</sub>, 10<sub>r50</sub> and 10<sub>r80</sub> mixed with 30-wt% BL-char

2) Temperature: 500°C

“Sotu” salts: 5<sub>r80</sub>, 10<sub>r10</sub> and 10<sub>r80</sub> mixed with 30-wt% BL-char

Materials: 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, HR11N

Total number of samples in Part A: 36 + 9 (repetitions)

Total number of samples in Part A to SEM: 45

Price A: 30 700 € + VAT

### Part B

While the purpose of Part A is to study the effect of the amount of the “reduced” carryover and to some extent the effect of temperature combined with different reduction levels, the purpose of Part B is to in more detail study the temperature effect.

Temperatures: 500, 525, 575, and 600°C

“Sotu” salts: 5<sub>r50</sub> and 10<sub>r50</sub>, both mixed with 30 wt-% BL-char

Materials: 10CrMo9-10, T91, Sanicro 28, HR11N

Number of samples: 32 + 8 (repetitions)

Number of samples to SEM: 40

Price B: 27 300 € + VAT

**Price A+B: 55 000 € + VAT**

(10<sub>r50</sub> in 550°C already done and reported in Attachment 2)

**LIITE 2**

**YHTEENVETO**

## 6 Conclusions

The corrosion performance of materials 347H, AISI 310, HR11N, SAN 28, Super 625 and SAN 69 at high material temperatures of recovery boiler superheaters was studied. Full scale material exposures were carried out in Joutseno RB by September-October 2010. Two identical cooled probes with 6 material samples in each were exposed in the boiler for a time of one month. Nominal material temperatures on the exposed side of each probe were 530 °C and 570 °C. The boiler operated in high solids firing mode using softwood liquor with some 0.1 chlorine as fuel.

Corrosion conditions were found to be highly variable depending on the flue gas flow direction and the temperature exposure history. Maximum metal loss was typically observed to occur on the leeward side of the probe. The extent of metallic corrosion at locations was, however, related to the presence of chloride. Corrosion morphologies noticed are known as typical of each material tested in terms of oxide scale growth, grain boundary attack and internal penetration.

The materials ranking according to the maximum total metal loss typically found on the leeward side of the probe for each material tested was considered to be as: SAN 28 < 347H < AISI 310 < HR11N < SAN 69 ~ Super 625 (best). Predictive calculations referring to deposit conditions with about 0.5 % chloride, 5 % potassium and certain amount of carbonate resulted to a similar ranking considered to be as: SAN 28 < 347H < AISI 310 < HR11N < Super 625 ~ SAN 69 (best).

Performance of the six materials tested is considered as unsatisfactory, Super 625 and possibly SAN 69 excluded, in the actual test conditions; i.e., at such conditions where the probes were exposed to steam blowing from a close vertical distance and at average tube material temperatures of about 570 and 540 °C, peaking for short time up to 590 °C. There exist, however, no major quantitative or qualitative differences between the results of the present study and recent full scale recovery boiler and laboratory test data available in the open literature taking in regard the temperature sensitivity of the corrosion phenomena in question and the statistical nature of the extent of localised corrosion in place and time.

**LIITE 4**

**YHTEENVETO**

## 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 ZrO<sub>2</sub> 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