



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Soodakattila tulevaisuudessa -
esiselvitysraportit**

Joulukuu 2002

Raportti 10/2002

SISÄLLYSLUETTELO:

KALIUMIN JA KLOORIN KÄYTTÄYTYMINEN SOODAKATTILASSA

ESA VAKKILAINEN, JAAKKO PÖYRY OY

JAPANIN MATKAKERTOMUS

HANNU HÄNNINEN, TKK

EERO TIITINEN, JAAKKO PÖYRY OY

TOSHI TANAKA, TEKES

TIMO KIESI, TKK

SOODAKATTILAN KORROOSIORISKIT KORKEILLA HÖYRYARVOILLA – ESISELVITYS KORROOSIOMEKANISMEISTA JA TUTKIMUSTARPEISTA,

MIKKO HUPA, ÅBO AKADEMI

RAINER BACKMAN, ÅBO AKADEMI

RAKENNUSASTEEN NOSTON VAIKUTUKSET MATERIAALIN VALINTAAN,

MATERIAALITUTKIMUS

PEKKA POHJANNE, VTT

HANNU HÄNNINEN, TKK

TIMO KIESI, TKK

KALIUMIN JA KLOORIN KÄYTTÄYTYMINEN SOODAKATTILASSA

ESA VAKKILAINEN, JAAKKO PÖYRY OY

Esa Vakkilainen

Joulukuu 2002

1 (31)

Soodakattilayhdistys ry.

SOTU-hanke

KALIUMIN JA KLOORIN KÄYTTÄYTYMINEN SOODAKATTILASSA**SISÄLLYS**

1	Kalium ja klooritaso suomalaisessa tehtaissa	2
2	Kalium- ja klooritason hallinta	6
3	Kaliumin ja kloorin rikastuminen tuhkaan	7
4	Kalium- ja klooritason vaikutus tulistinkorroosioon	11
5	Kaupalliset kaliumin ja kloorin poistotekniikat	13
6	Jatkotutkimustarpeet	27

LIITE I

Eräitä korkean kaliumin ja kloorin kattiloita

1 KALIUM JA KLOORITASO SUOMALAISESSA TEHTAISSA

Puun, prosessivesien ja tuorekemikaalien mukana tulee sellunvalmistukseen monia ei toivottuja alkuaineita. Vierasaineet, jotka liukenevat hyvin alkaaliseen liuokseen rikastuvat kiertoon, Pokkinen ja Kiiskilä. Yleisimpiä vierasaineita ovat K, Cl, Al ja Si. Osa vierasaineista on harmittomia lisäten vain kemikaalikierron inerttiä kuormaa. Jotkut kemikaalit aiheuttavat selluprosesseille vaikeuksia kuten korroosiota, kerrostumia ja energiahäviöitä.

Kalium ja kloori ovat hankalimpia vierasaineita. Ne aiheuttavat erityisesti soodakattilan tukkeutumista. Lisäksi niiden pitoisuuden kasvu vaatii kalliimpien materiaalien käyttöä korroosiosyistä.

1.1 Mustalipeä muuttuu

Muutokset sellun valmistuksessa ovat vaikuttaneet mustalipeän aineominaisuuksiin, Taulukko 1.

TAULUKKO 1

Mustalipeän ominaisuudet, Vakkilainen, 2000c.

Ominaisuus	1982	1992	2002
Lipeän kuiva-aine, kgka/ts	1700	1680	1780
Sulfiditeetti, $\text{Na}_2\text{S}/(\text{Na}_2\text{S}+\text{NaOH})$	42	45	41
Mustalipeä HHV, MJ/kgka	15,0	13,9	13,0
Lipeän kuiva-aine, %	64	72	80
Elementaarianalyysi, m % C	36,4	34	31,6
H	3,75	3,5	3,4
N	0,1	0,1	0,1
Na	18	18,4	19,8
S	5,4	5,9	6
Cl	0,2	0,4	0,8
K	0,75	1,0	1,8
Cl/(Na+K), mol-%	0,70	1,37	2,49
K/(Na+K), mol-%	2,39	3,10	5,07
Nettolämpö tulipesässä, kW/kgka	13600	12250	11200
Polttoilma ¹⁾ , $\text{m}^3\text{n/kgka}$	4,1	3,7	3,4
Savukaasu ¹⁾ , $\text{m}^3\text{n/kgka}$	4,9	4,3	3,9

¹⁾ilmakerroin 1,2

Merkittävimpiä muutoksia ovat aiheuttaneet tehtaitten kiertojen sulkeutuminen ja ympäristöystävällisyyden paraneminen. Ne ovat erityisesti lisänneet kaliumin ja kloorin pitoisuuksia tehtaiden lipeäkierrossa.

1.2 Kalium ja klooritasot Suomalaisissa tehtaissa

Kaliumia ja klooria tulee sellutehtaalle raaka-aineessa, käytetyssä vedessä ja ostokemikaalien mukana. Liukoisuutensa vuoksi ne rikastuvat kemikaalikiertoon. Laajan selvityksen vierasainetasoista suomalaisilla tehtailla on tehnyt KCL, Järvinen, Välttilä ja Siren. Nykyiset poistotasot ovat pitäneet kaliumin ja kloorin rikastumisen hyväksyttävissä rajoissa Suomessa (kts. taulukko 2), mutta tulevaisuudessa vaadittaneen erilliseen poistolaitokseen investoimista.

TAULUKKO 2

Mustalipeän vierasaineet ~1995, KCL.

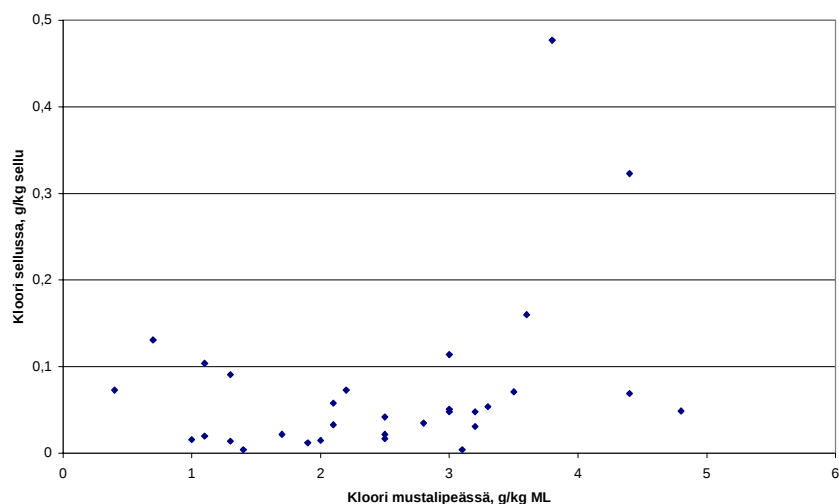
Elementaarianalyysi, mg/kgka	min	keskiarvo	max
K	10000	18000	27000
Cl	400	2500	4800
Si	130	240	380
Ca	35	140	430
Mg	30	130	280
Mn	35	80	120

1.2.1 Kloori Suomalaisissa tehtaissa

Suomen tehtaiden ruskean massan kloridimäärä on keskimäärin 0,012 g/kg kuivaa ja mustalipeän kloridimäärä on keskimäärin 2,45 g/kgka (kts. kuva 1) KCL, Järvinen, Välttilä ja Siren.

Kuten kuvassa 1 näkyy, on ruskean massan mukana poistuvan kloorin määrä lähes vakio ja ainakin melko riippumaton mustalipeän klooripitoisuudesta. Ruskean massan mukana poistuu vain n. 0,3 % kierron kloorista.

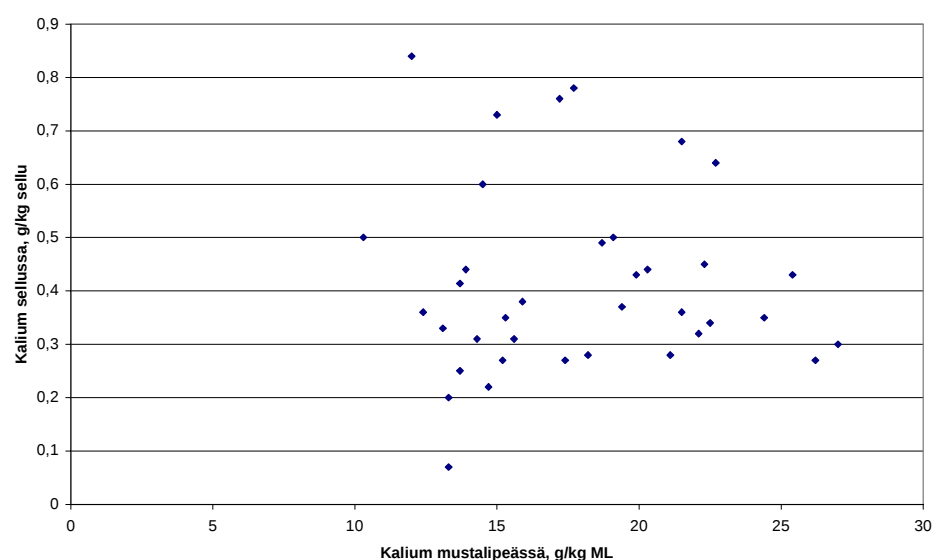
Koska pääosin käytetään kloorivalkaisua, niin valkaisimon vesien kierrätys ruskean massan pesuun, lisää merkittävästi lipeäkierron klooripitoisuutta.

**KUVA 1**

Kloori ruskeassa massassa mustalipeän klooripitoisuuden funktiona, KCL.

1.2.2 Kalium Suomalaisissa tehtaissa

Kalium tulee tehtaalle pääasiassa puussa. Erityisesti lehtipuussa on paljon kaliumia. Puun kaliummäärään vaikuttaa kuitenkin eniten sen hakkupaikka. Hakkeessa on kaliumia 200 ... 600 mg/kg. Koska kuorissa on kaliumia 1400 ... 2200 mg/kg, niin huono kuorinta lisää kaliumin tuontia lipeäkiertoon. Keskimäärin kaliumia Suomalaisille tehtaille tulee n. 0,8 g/kgADt.

**KUVA 2**

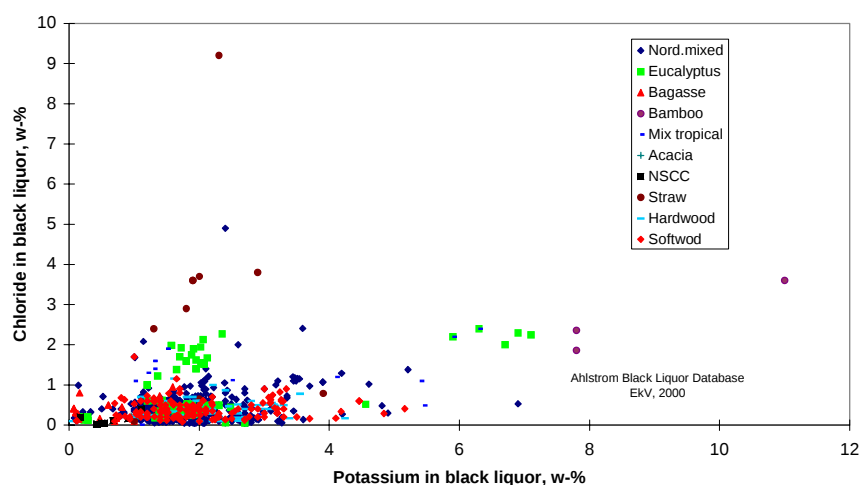
Kalium ruskeassa massassa mustalipeän kaliumpitoisuuden funktiona, KCL

Suomen tehtaiden ruskean massan kaliumpitoisuus on keskimäärin 0,073 g/kg kuivaa ja mustalipeän kaliummäärä on keskimäärin 17,9 g/kgka, (kts. kuva 3) KCL, Järvinen, Välttilä ja Siren.

Ruskean massan mukana poistuu vain n. 0,3 % kierron kaliumista.

1.3 Kalium ja kloori mustalipeässä

Suomen ulkopuolisissa tehtaissa esiintyy paljonkin korkeita kalium ja klooritasoja, kuva 3.



KUVA 3

Kalium ja kloori mustalipeässä eri sellun raaka-aineilla.

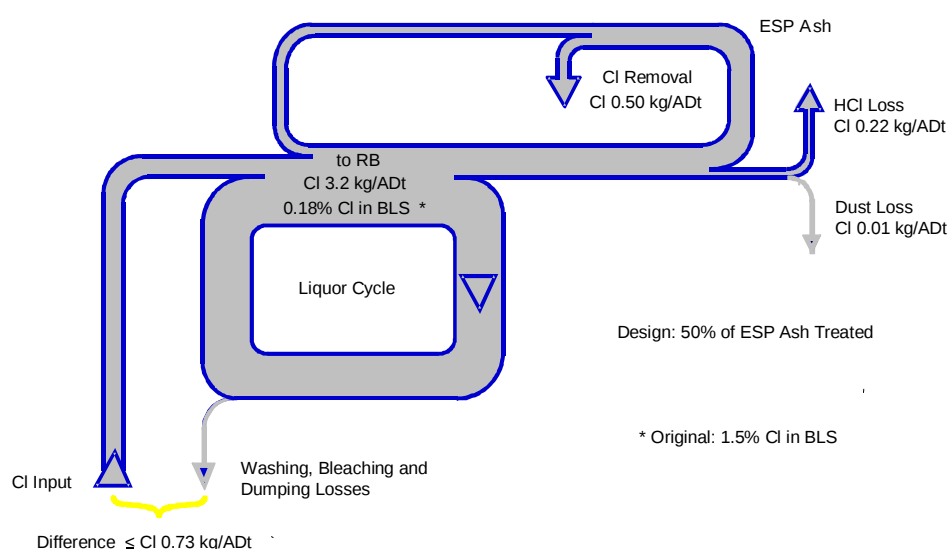
Erityisesti korkeimpina erottuvat ei puuta raaka-aineena käyttävät tehtaot, kuten ruohosellutehtaot ja bambutehtaot. Myös monilla eukalyptuksesta sellua valmistavilla tehtailla on korkeat kloori ja kaliumarvot.

Pohjois-Amerikassa on havaittu erityisesti rannikon sellutehtailla olevan korkeat klooripitoisuudet. Etelä-Amerikassa, Thaimaassa ja Indonesiassa korkeat klooripitoisuudet selittyvät raaka-aineen mukana tulevalle korkealla kloorimäärällä.

2 KALIUM- JA KLOORITASON HALLINTA

Pääasiallisesti kalium ja kloori poistuvat vain sähkösuodintuhkan poistossa, pesuhäviönä ja hukkalipeissä. Toistaiseksi tehtailla on kemikaalien poiston määrännyt natrium-rikkitase. Nykyiset poistotasot ovat pitäneet kaliumin ja kloorin rikastumisen hyväksyttävissä rajoissa Suomessa, mutta tulevaisuudessa vaadittaneen erilliseen poistolaitokseen investoimista.

Kloridinpoistoprosessin suunnittelu mahdollistaa tehtaan erikoisvaatimusten huomioonottamisen. Valittu lopullinen kloriditaso määrää laitoksen käyttötehon, esim. mikä määrä kiertotuhkaa pitäisi käsitellä.



KUVA 4

Klooritase eräällä sellutehtaalla.

Kuvassa 4 on esimerkki 2000 ADt/d sellutehtaan kloriditaseesta. Lopullinen kloriditaso haluttu hyvin matalaksi, 0,18 % mustalipeäkuiva-aineesta, kun alkuperäinen arvo on ollut 1,5 %. Noin 50 % sähkösuotimen tuhkasta on käsitelty. Kloorin rikastumiskertoimena on käytetty arvoa 3. Kuvassa esitetty vakiintunut tilanne saavutetaan useiden kuukausien jälkeen kloridinpoistolaitoksen käyttöönotosta. Sähkösuotimen tuhkan kiteytyksessä poistettu kloridi yhdessä kemikaalikierron muiden häviöiden kanssa ovat samansuuruisia kloridilisien kanssa kun prosessi on tasapainossa. Jos oletetaan pesu, valkaisu ja muiden satunnaisten häviöiden olevan nolla, voidaan prosessiin sallia ”make-up”, minkä suuruus on 0,73 kg Cl/ADt ja prosessi pysyy tasapainossa.

Kaliumin käyttäytyminen riippuu natriumin talteenottoasteesta. Jos pieni nousu natriumlisäykseen voidaan hyväksyä, kaliumin pitoisuus mustalipeässä saadaan alas. Prosessin natrium-hävikkien ollessa 4,4 kg/ADt (75 %:n talteenottotehokkuudella) kalium konsentraatio mustalipeässä laskee 4,1 %:sta 0,8 %:iin (rikastumiskertoimen ollessa 1,8). Jos vaaditaan 80 %:n natriumin palautusta, kaliumtaso laskee vain 1,6 %:iin.

3 KALIUMIN JA KLOORIN RIKASTUMINEN TUHKAAAN

Määrällisesti suurin osa kerrostumista on peräisin noin mikrometrin aerosolihiukkasista. Koska savukaasu virtaa mutkittelevaa reittiä läpi kattilan, on suurin osa sähkösuodintuhkaa peräisin aerosolihiukkasista.

Tulipesän lämpötilan nousu nostaa höyrystyvän natriumin määrää. Kuuma pesä johtaa siis karbonaatin määrän nousuun tuhkaassa.

Tulipesän alaosan toiminta vaikuttaa myös rikin, kaliumin ja kloorin rikastumiseen ja siten soodakattilan tuhkaan. Tuhka sisältää tyypillisesti suhteellisesti enemmän näitä aineita kuin mustalipeä.

3.1 Kloori soodakattilassa

Esimerkiksi kloorille rikastuminen määritellään moolisuhteilla.

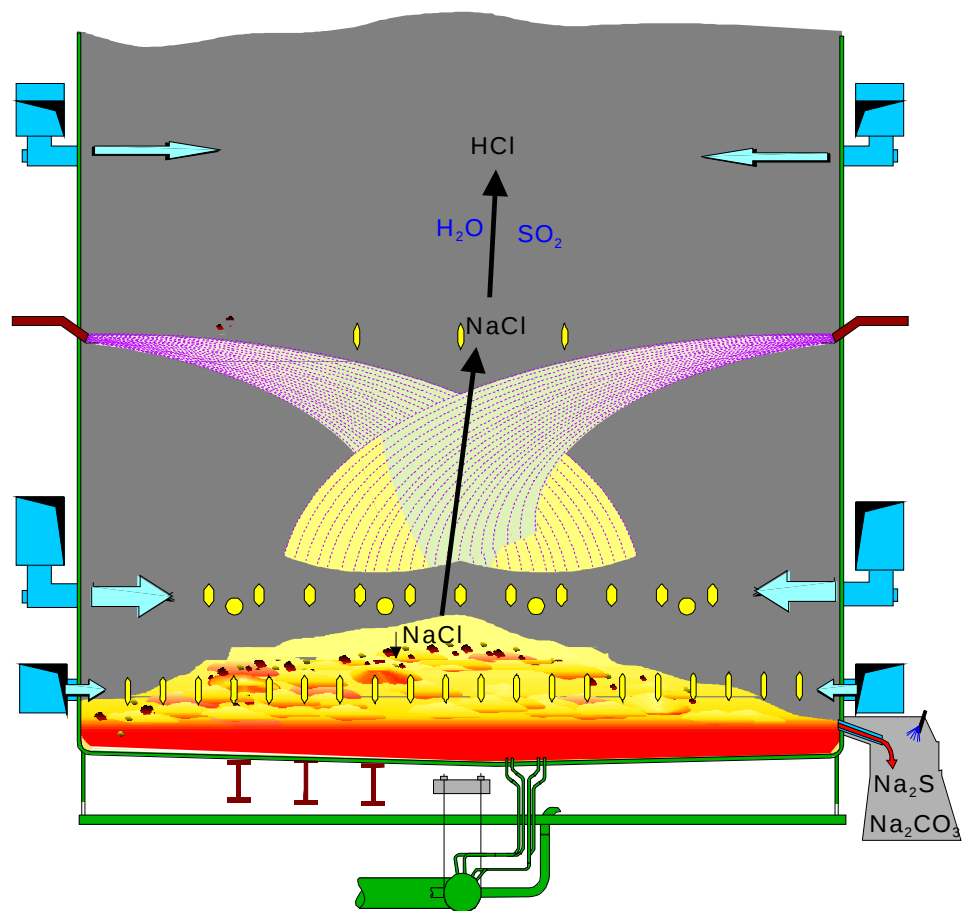
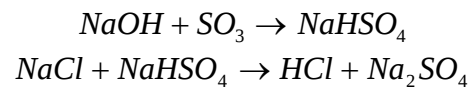
$$Rikastuminen_{Cl} = \frac{\frac{Cl_{näyte}}{(Na + K)_{näyte}}}{\frac{Cl_{mustalipeä}}{(Na + K)_{mustalipeä}}}$$

3.1.1 Kloorin vapautuminen

Kloori vapautuu soodakattilan tulipesässä mustalipeästä ja keosta höyryn paineen kautta. Ei ole täyttä selvyyttä vapautuuko kloori puhtaana kloorionina Cl(g), kloori kaasuna Cl₂(g) vai natriumkloridina/kaliumkloridina NaCl(g). Joka tapauksessa se reagoi nopeasti muodostaen vetykloridia HCl(g).

3.1.2 Kloorin reaktiot savukaasuvirrassa

Sulfaatin muodostuminen:kloorireaktiossa



KUVA 5

Kloorin reaktiot tulipesän alaosassa.

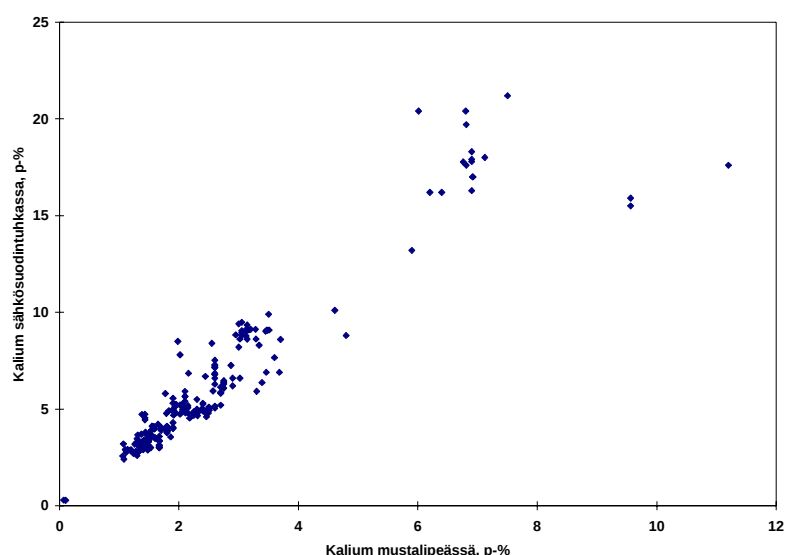
Tran and Villarro, 1999 kokeitten mukaan rikin lisääminen hajukaasuna tulipesään muutti ainoastaan sähkösuodintuhkan sulfaattipitoisuutta, mutta ei kloridipitoisuutta.

3.2 Kaliumin rikastuminen tuhkaan

Kalium käyttäytyy soodakattilan tulipesässä kuten natrium. Kalium on reaktioherkempi kuin natrium ja sillä on korkeampi höyrynpaine samassa lämpötilassa. Kaliumyhdisteiden hajoamislämpötilat ovat myös hieman natriumyhdisteiden vastaavia alhaisempia. Siksi kaliumin suhteellinen osuus tuhassa on sen osuutta mustalipeässä hieman suurempi.

Tehtyjen tehdaskokeitten perusteella on kaliumin pitoisuus tuhassa lähes suoraan verrannollinen kaliumin pitoisuuteen mustalipeässä (kts. kuva 6). Kaliumin suhteellinen osuus tuhassa on noin 1,5 kertaa sen osuus mustalipeässä.

Suoritetuissa laboratoriokokeissa huomattiin uunin lämpötilan nousun pienentävän kaliumin rikastumista. Sama ilmiö havaittiin teollisuusmittakaavassa. Kun soodakattilan tuhkan karbonaattipitoisuus nousee, niin kaliumin rikastuminen laskee. Korkea karbonaattipitoisuus korreloi tulipesän lämpötilan kanssa.



KUVA 6

Kalium sähkösuodintuhkassa mustalipeän kaliumpitoisuuden funktiona.

3.3 Rikastuminen esimerkki

Soodakattilan kapasiteetti on 2000 tka/24h.

Paljonko poistuu HCl:nä ja tuhassa jos soodakattilan savukaasu sisältää 200 mg/m³n(kuiva) pölyä ja 200 ppm SO₂?

Paljonko poisto on sellutonna kohden kun mustalipeässä Na on 18,9, Cl on 0,45 ja K on 0,89 painoprosenttia?

Käytetään keskimääräisiä arvoja.

$$K/(Na+K)_{ML} = 0,89/39,1 / (18,9/23 + 0,89/39,1) = 2,7 \%$$

$$Cl/(Na+K)_{ML} = 0,45/35,5 / (18,9/23 + 0,89/39,1) = 1,5 \%$$

jolloin tuhkassa

$$K/(Na+K)_{SS} = 1,5 * 2,7 = 4,1 \%$$

Jos SO₂ olisi pieni niin

$$Cl/(Na+K)_{SS} = 3 * 1,5 = 4,5 \%$$

Kun SO₂ iso niin

$$Cl/(Na+K)_{SS} = 1 \%$$

Natriumin ja kaliumin summa sähkösuodintuhkassa on lähes vakio eli

$$Na_{SS} = 32 / (1 + 2,7 * 4,1 / (100 - 2,7 * 4,1)) = 28,5 \% \text{ (massa)}$$

vastaavasti

$$K_{SS} = 2,5 \% \text{ (massa) ja}$$

$$Cl_{SS} = 35,5 * 0,01 * (28,5/23 + 2,5/39,1) = 0,5 \% \text{ (massa)}$$

Sähkösuodintuhkassa poistuu kun kuiva savukaasuvirta on 3,5 m³n/kgka

$$K_{pöly} = 0,025 * 3,5 * 200 = 18 \text{ mg/kgka}$$

$$Cl_{pöly} = 0,005 * 3,5 * 200 = 3 \text{ mg/kgka}$$

tai vuorokaudessa

$$K_{pöly} = 0,025 * 3,5 * 0,0002 * 2000\ 000 = 35 \text{ kg/24h}$$

$$Cl_{pöly} = 0,005 * 3,5 * 0,0002 * 2000\ 000 = 7 \text{ kg/24h}$$

tai kun lipeän kuiva-ainetta syntyy 1700 kg/ts

$$K_{pöly} = 0,025 * 3,5 * 0,2 * 1700 = 30 \text{ g/ts}$$

$$Cl_{pöly} = 0,005 * 3,5 * 0,2 * 1700 = 6 \text{ g/ts}$$

Savukaasujen mukana poistuu HCl noin 1/3 SO₂ sta eli

$$HCl = 200/3 = 67 \text{ ppm}$$

$$HCl = 36,5 * 200/3 / 22,4 = 109 \text{ mg/ m}^3\text{n}$$

$$HCl = 3,5 * 109 = 380 \text{ mg/kgka}$$

$$\text{HCl} = 3,5 \cdot 0,000109 \cdot 2000\ 000 = 760 \text{ kg}/24\text{h}$$

$$\text{HCl} = 3,5 \cdot 0,109 \cdot 1700 = 650 \text{ g/ts}$$

4 KALIUM- JA KLOORITASON VAIKUTUS TULISTINKORROOSIOON

Sellutehtaan käytön keskeytys maksaa satoja tuhansia markkoja päivässä, Talteenoton laitteiden on siksi toimittava erittäin luotettavasti, Eniten käyttötuntien menetyksiä aiheuttavat haihduttamon ja soodakattilan tukkeutuminen ja niistä aiheutuvat pesut sekä laitevauriot.

Tärkeimmät tehtaan käyttövarmuuteen vaikuttavat tekijät ovat oikeat, koetut rakenneratkaisut, toimiminen laatuun panostavien laitetoimittajien kanssa, instrumentoinnin kunnossapito ja turvallisuus- ja käyttöohjeiden huolellinen noudattaminen.

4.1 Soodakattilan rakenne käyttövarmuuden kannalta

Tyypillisimmät käytön ongelmat soodakattiloilla ovat tukkeutumis- ja likaantumisongelmat, apulaitevauriot sekä kattilan eroosio-, korroosio- ja rakennevauriot. Soodakattilalla tarvitaan muita kattiloita enemmän nuohousta. Keosta ja lipeäpisaroista höyrystyy natrium- ja kaliumyhdisteitä, jotka päätyvät savukaasun jäähtyessä lämpöpinnoille. Palavien lipeäpisaroiden kulkeutuminen savukaasun mukana lämpöpinnoille johtaa nopeasti tukkeutumis- ja korroosio-ongelmiin.

Oikealla nuohouksen ohjauksella voidaan tukkeutumista ja likaantumista vähentää merkittävästi. Toisaalta sokea luottamus automaattisiin nuohousjärjestelmiin aiheuttaa helposti ongelmia.

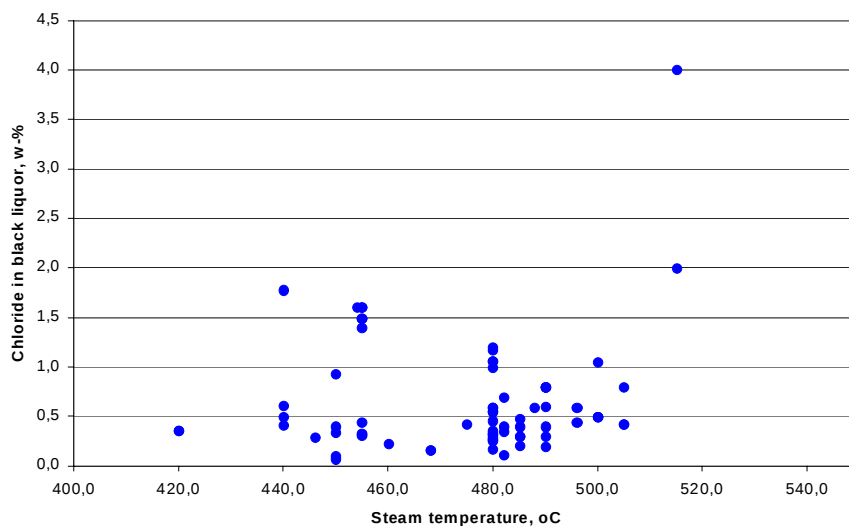
Käytön kannalta on tärkeää pitää silmällä äkillisiä paine-eron nousuja, suhteellisen höyryn tuotannon muutoksia ja nuohouksen jatkuvaa toimintaa.

Käyttöturvallisuuden kannalta ongelmallisimpia ovat kattiloiden paineastiaosan ja siihen liittyvän rakenteen vauriot. Näiden vauriot voivat johtaa paitsi pitkiin ennustamattomiin seisokkeihin niin myös henkilövahinkoihin.

Paineenalaisen osan vaurioista merkittävimmät kohteet ovat tulistinkäyrät ja soodakattilan compoundpohja. Tulistimen alaosien putkimutkien ainepaksuuksissa voi esiintyä useiden millimetrien ohenemia tarkastusten välillä. Lähes kaikissa Suomen soodakattiloissa on havaittu tulipesän alaosan compoundputkissa säröilyä.

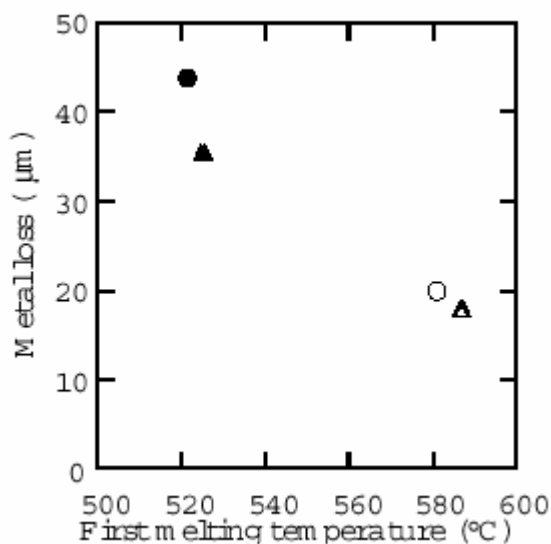
Tulistimien korroosiota lisäävät epätasainen poltto (vaihtelevasti happivaje ja yli-ilma), suuri palamattoman määrä ja väärät materiaalivalinnat. Varsinkin kuorikattiloissa on kiertojen sulkemisella saatu aikaan lisääntyvää tulistinkorroosiota, Salmenoja ja Mäkelä.

Kuitenkin mustalipeän klooripitoisuudella ja valitulla tuorehöyryn lämpötilalla ei näytä olevan juurikaan tekemistä toistensa kanssa (kts. kuva 7). Korrosionopeudella ja tuhkan ensimmäisellä sulamislämpötilalla näyttää olevan selvä yhteys.



KUVA 7

Mustalipeän klooripitoisuus höyryn lämpötilan funktiona.



KUVA 8

Tulistinkorroosion nopeus riippuu tuhkan ensimmäisestä sulamislämpötilasta, materiaalilämpötila 480°C, 50 ppm SO₂, 50 h (Nishio et al. 2001).

5 KAUPALLISET KALIUMIN JA KLOORIN POISTOTEKNIIKAT

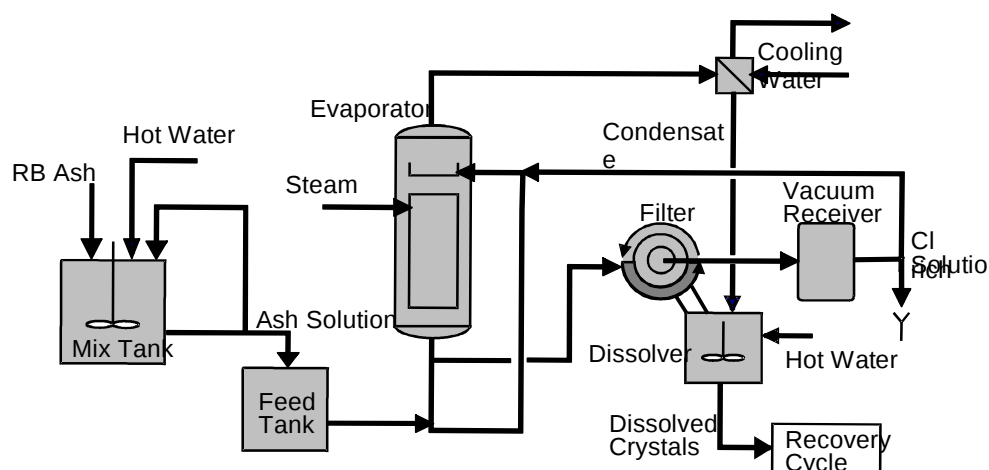
Kloridin poistoa tuhkasta tai viher/valkolipeästä on pidetty kiinnostavana mahdollisuutena kontrolloida kloriditasoa tehtaan talteenottokierrossa. Pääasiassa on keskitytty poistoon soodakattilan sähkösuodintuhkasta. Tämä siksi että tuhkassa klooripitoisuus on 2 – 4 ja kaliumpitoisuus 1,5 kertainen viher/valkolipeään verrattuna. On huomattava että jos mustalipeän kuiva-aine on niin matala, että kattilalla tuotetaan rikkipäästöjä, on kloori savukaasuissa kaasuna ei tuhkana.

Seuraavassa esitellään nykyisiä kaupallisia ja kehitteillä olevia tekniikoita etuineen ja haittoineen.

5.1 ARC – Andritz

Ash Recrystallization - laitos (ARC) on Andritz Oyn kehittämä kaliumin ja kloorin poistoon soodakattilan lentotuhkasta. Andritzin kloridinpoistoprosessin kehityksestä suoritettiin tekemällä tutkimuksia tehtaalla täysimittaisella yksiköllä. Na_2SO_4 kiteytettiin konsentroimalla soodakattilan tuhka-vesiliuos ja näin syntyneet kiteet erotettiin liuoksesta. Kloridi ja suurin osa kaliumia säilyi nestetilassa mahdollistaen näiden yhdisteiden poistamisen.

5.1.1 Toimintaperiaate



KUVA 9

UPM-Kymmenen tehtaalla olleen koelaitteen virtauskaavio (Koskiniemi et, al. 1999).

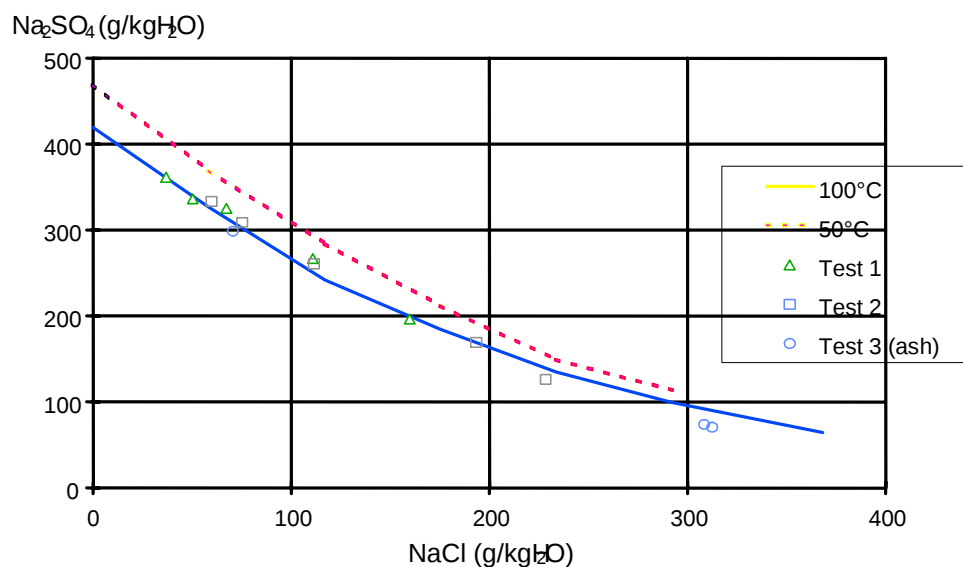
Sähkösuodintuhkaa ja vettä sekoitetaan keskenään (kts. kuva 9). Seos pumpataan haihdutinyksikköön, jossa poistetaan vettä. Veden poisto johtaa ylikylläisyyteen ja natriumsuolojen kiteytymiseen. Kideseos (kts. kuva 10) ajetaan suodattimelle, jossa neste ja kiteet erotetaan toisistaan, Kiteet viedään takaisin kiertoon ja neste poistetaan, Poistuva neste sisältää rikastuneen kaliumin ja kloorin, koska käytetyissä pitoisuuksissa natriumkloridi ja kaliumkloridi ovat liukoisampia kuin natriumsulfaatti ja kaliumsulfaatti.



KUVA 10

UPM-Kymmenen tehtailla olleen koelaitteen haihdutuksen lopputuote (Koskiniemi et, al. 1999).

Sähkösuodintuhkan pitoisuuksissa natriumkloridi ja kaliumkloridi ovat liukoisena nesteessä kun taas natriumsulfidi ja natriumkarbonaatti ovat kiteytyneet (kts. kuva 11). Nestefaasin poistolla voidaan taten kaliumin ja kloorin poistoa tehdä selektiivisesti.



KUVA 11

Natriumsulfaatin ja natriumkloridin liukoisuus (Koskiniemi et, al. 1999).

5.1.2 Kokemukset

Kokemukset laitoksesta perustuvat pääasiassa laitteen laboratorioskokeisiin ja niitä seuranneisiin laitteen täysimittakaavan kokeisiin UPM-Kymmenen tehtailla. Tuloksien mukaan poistotapa täyttää prosessille asetetut tavoitteet. Kloridin 90 %:n poistoteho voidaan saavuttaa ja yli 80 % alkalista voidaan palauttaa talteenottokiertoon. Kaliumin käyttäytyminen riippuu enemmän käyttöparametreistä ja voidaan optimoida prosessisuunnittelussa. Kloridinpoistolaitos on tehokas tapa estää kloridin ja kaliumin epäedulliset vaikutukset kemiallisella sellutehtaalla.

Laitteesta on jo solmittu ensimmäiset kaupat, Ensimmäinen kaupallinen laite tulee tuotantoon vuonna 2004.

5.1.3 Edut/haitat

Laite perustuu haihdutustekniikkaan, joten se tarvitsee prosessihöyryä ja kylmää vettä toimiakseen.

Soodakattilasuoloan tuhkan ja veden seos sisältää runsaasti kloori-ioneja, joten laitteisto on rakennettava erittäin korroosionkestävistä materiaaleista.

Liuottamalla kaikki tuhka nestemuotoon, saadaan erittäin korkea kloorinpoistoaste pienin natriumhäviöin.

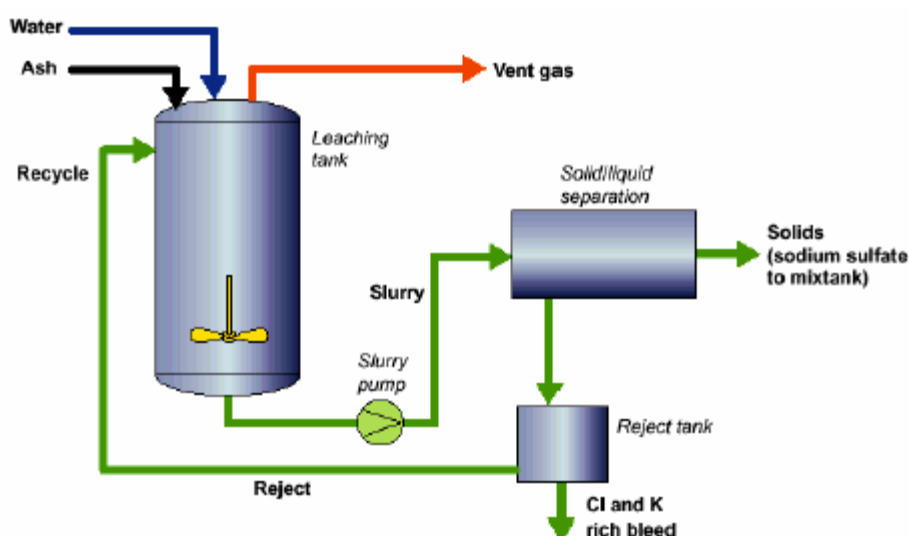
5.2 Ash leaching - Kvaerner

Kvaerner on kehittänyt omaa selektiiviseen tuhkan liuotukseen perustuvaa tekniikkaa.

5.2.1 Toimintaperiaate

Toiminta perustuu kahteen prosessivaiheeseen: liuotukseen ja erotukseen:

Liuotusvaiheessa laitteeseen syötetään sekoitussäiliöön vettä ja lentotuhkaa (kts. kuva 12). Saatua kideosesta sekoitetaan voimakasti. Tietyssä optimilämpötilassa tuhkasta liukenee kaliumkloridi, natriumkloridin jäädessä kiteisiin.



KUVA 12

Aracruzín tehtaalla olevan laitteen prosessikaavio (Knutsson et, al. 2002).

Erot liukenemisessä johtuvat eroista yhdisteitten liukoisuuksissa ja pitoisuuserioissa tuhkahiukkasten pinnalla. Liukenevuus riippuu lämpötilasta. Mitä kylmempää tuhka/vesiseos on, sitä enemmän kaliumkloridia kiteytyy ja natriumsulfaattia liukenee.

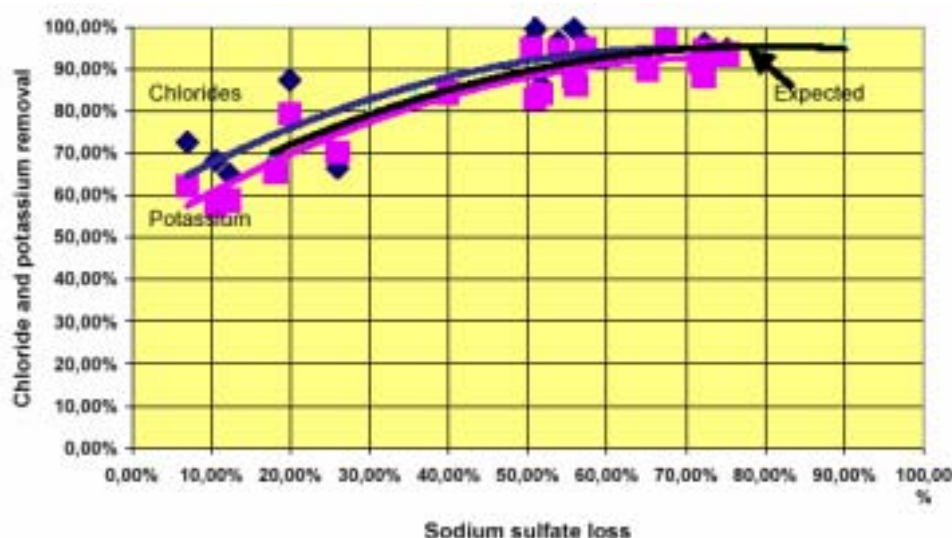
Jotta natriumsulfaattia saataisiin kiteytymään maksimimäärä, on sen konsentraatio yritettävä pitää mahdollisimman korkeana. Suuri natriumsulfaattipitoisuus liuoksessa kiteyttää sitä nopeasti. Kuitenkin kaliumin määrä tuhkassa asettaa toiminnalle rajan. Kun liuoksen kaliummäärä nousee myös kaliumia kiteytyy.

Liuotusvaihetta seuraa erotusvaihe, jossa kideaines ja neste erotetaan toisistaan sentrifuugissa. Kideaines sisältää pääasiassa natriumsulfaattia ja hieman kaliumkloridia. Vastaavasti neste sisältää pääasiassa kaliumkloridia ja vain vähän natriumsulfaattia.

Kideaines sekoitetaan mustalipeään ja ajetaan haihduttamolle. Osa nesteestä ajetaan viemäriin ja osa kierrätetään takaisin liuotusvaiheeseen.

5.2.2 Kokemukset

Kvaerner on rakentanut koelaitteen ja toimittanut ensimmäisen kaupallisen laitteen Aracruzín sellutehtaalle Brasiliaan, laitoksen kapasiteetti on 57 tonnia tuhkasuolaa päivässä.



KUVA 13

Aracruzín tehtaalla olevan laitteen kloorin ja kaliumin erotusaste natriumsulfaattihäviön funktiona (Knutsson et, al. 2002).

Saatujen tietojen mukaan, käyttökokemukset ovat pääasiassa positiivisia. Laitteella on jopa saatu odotettua parempi erotusaste (kts. kuva 20).

Kuitenkin prosessipumpuksi valittu ruuvipumppu joudutaan vaihtamaan keskipakopumppuun. Lisäksi sentrifugissa on ollut laakeriongelmia, jotka on saatu ratkeamaan vesihuuhtelulla. Myös putkiin kerrostuu suolaa, joka pitää ajoittain pestä pois. Pesua varten laite on varustettu automaattisella pesusekvenssillä.

5.2.3 Edut/haitat

Laite ei sisällä lainkaan lämpötilaa säätäviä prosessin osia. Laite ei siten tarvitse höyryä eikä kylmää vettä.

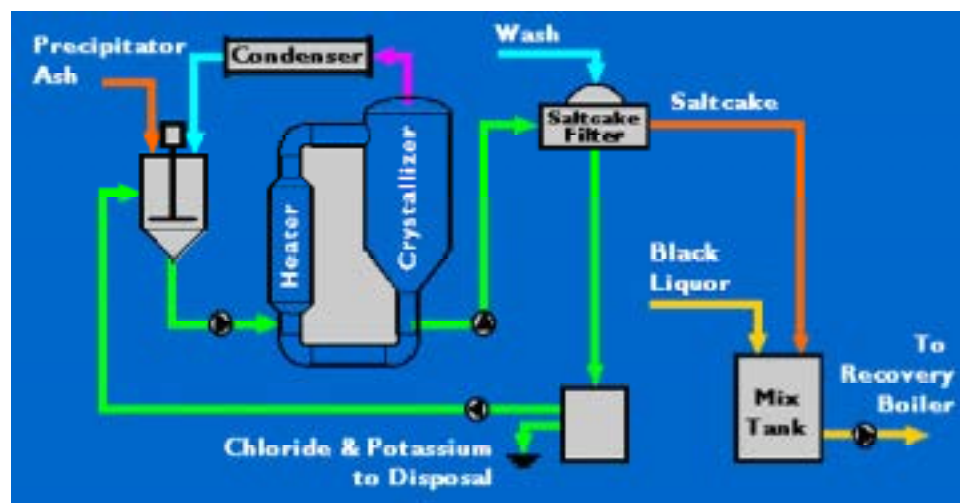
Natriumsulfaattihäviö nousee aika korkeaksi, jos pyritään korkeaan kloorin poistoprosessiin.

Korroosiosyistä on laite valmistettava korroosionkestävästä materiaalista.

5.3 ERCO CRP – HPD/U.S. Filter

ERCO CRP prosessin on kehittänyt Sterling Pulp Chemicals Ltd. Laitteen yksinomainen lisenssi on myönnetty HPD/U.S. Filter haihduttamotoimittajalle.

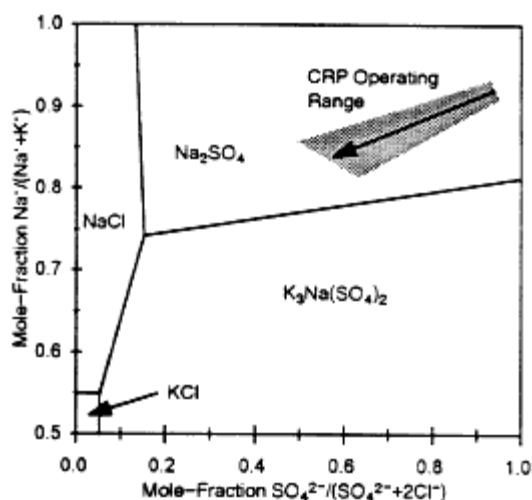
5.3.1 Toimintaperiaate



KUVA 14
ERCO CRP prosessin kaavio.

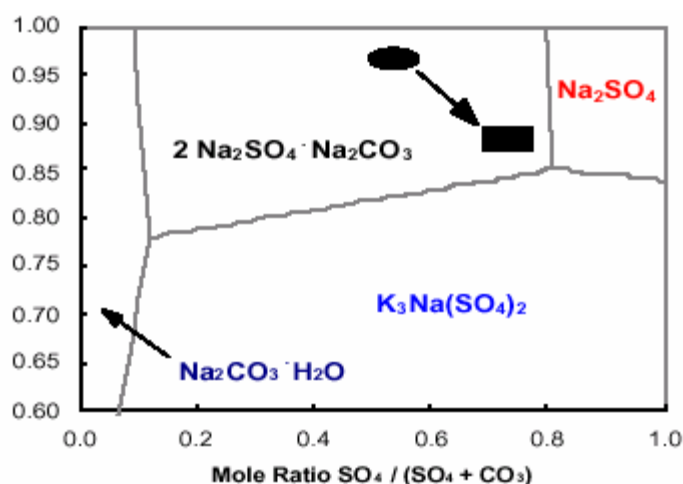
Soodakattilan sähkösuotimen tuhka ja lauhde sekoitetaan toisiinsa. Liukenemin pyritään tekemään 'täydellisesti' **so**, saatu seos on alle kylläisen konsentraation, Liuos johdetaan haihduttimeen, jossa HPDn tyyppisessä pakkokierto haihduttimessa (lämmönvaihdin, lipeäsäiliö) liuoksesta poistetaan vettä. Veden poisto johtaa ylikylläisyyteen ja natriumsulfaatti alkaa kristalloitua (kts. kuva 15). Jos vain näitä suoloja olisi seoksessa, niin kaliumin poisto ei onnistuisi, koska myös kaliumia alkaa kiteytyä glaseriittinä. Kuitenkin normaalisti tuhassa on karbonaattia ja osa kiteistä on burkeiittia (kts. kuva 16) mikä lisää natriumin palautusta., Saatu seos suodatetaan rumpusuotimella. Suolakiteet ajetaan mustalipeän sekoitussäiliöön ja nestefaasi kierrätetään.

Nestefaasiin rikastunut kalium ja kloridi dumpataan.



KUVA 15

Faasiagrammi Na⁺ / K⁺ / Cl⁻ / SO₄²⁻ systeemille (Blasdale, 1918).



KUVA 16

Faasiagrammi Na⁺ / K⁺ / CO₃²⁻ / SO₄²⁻ systeemille (Minday, et al. 1997).

5.3.2 Kokemukset

ERCO CRP on alunperin kehitetty yhteistyössä Champion Internationalin kanssa osana Championin BFR visiota suljetusta sellutehtaasta. CRP oli tarkoitettu osaksi valkaisimon sulkemista, mutta se soveltuu sellaisenaan myös lentotuhkan käsittelyyn.

Toimittajan ilmoituksen mukaan laitteella päästään 90 % kaliumin ja kloorin poistoon, jolloin natriumhäviö on 10 – 20 %.

ERCO yksiköitä on käytössä kolme. Ensimmäinen laite asennettiin Champion internationalin tehtaille Cantoniin Pohjois-Carolinaan.

TAULUKKO 3
CPR prosessin materiaalitase (Minday, et al. 1997).

Komponentti	Tuhka	Kidemassa	Nestepoisto	Poisto %
Natrium	32,2	24,6	7,6	23,6
Kalium	3,2	0,35	2,85	90
Kloori	1,3	0,1	1,2	90
Sulfaatti	59,8	46,6	13,2	22
Karbonaatti*	3,5	-	-	CO ₂
Vesi	-	5,4	48,8	-
Kokonaisvirta	100	77,1	73,6	-

*Karbonaatin erotus tapahtuu lisäämällä prosessiin n. 6 massa-% rikkihappoa.

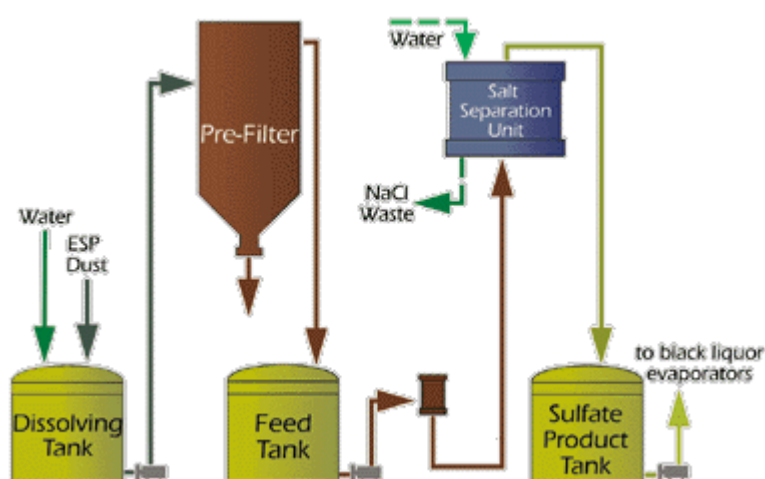
5.3.3 Edut/haitat

HPD tarjoaa (ainakin tällä hetkellä) laitetta vain integroituna omaan haihduuttamoonsa. Paikka on konsentraattorin ja 3-vaiheen välissä. Laitte tarvitsee höyryä ja kylmää vettä toimiakseen.

5.4 PDP – ECO-TEC

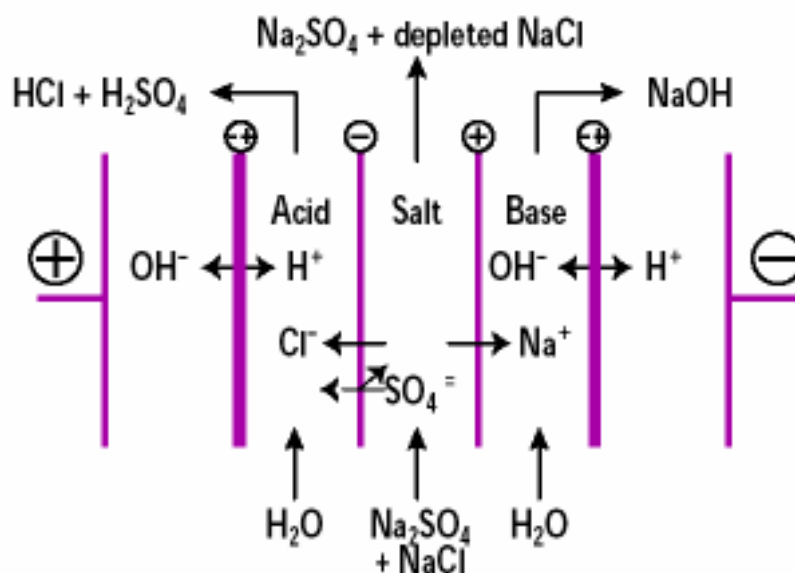
Precipitator Dust Purging (PDP) on kanadalaisen Eco-Tec nimisen yrityksen kehittämä menetelmä, joka perustuu yhtiön ioninvaihtosuodattimiin.

5.4.1 Toimintaperiaate



KUVA 17
PDP prosessin kaavio.

PDP prosessissa vettä ja lentotuhkaa sekoitetaan toisiinsa liuotussäiliössä. Kaikki tuhka pyritään liuottamaan veteen. Saatu liuos esisuodatetaan liukenemisen varmistamiseksi. Saatu liuos ajetaan erotusyksikön läpi, jossa natriumkloridi ja natriumsulfaatti erotetaan toisistaan ioninvaihtosuodattimella. Natriumkloridi poistetaan ja natrium sulfaatti ajetaan takaisin haihduttamolle.

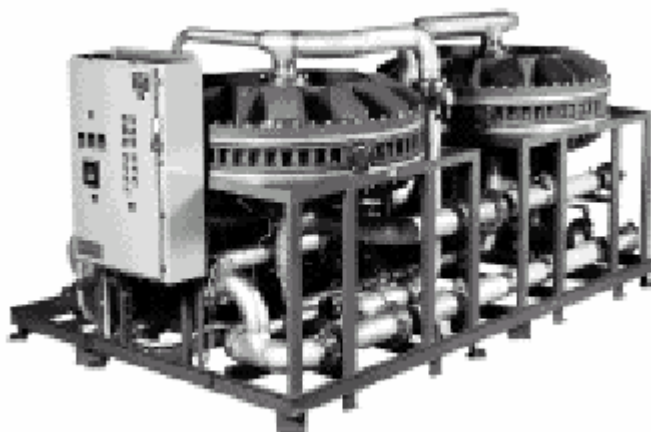


KUVA 18

Kloorin poisto sähkösuotimen suolasta (Thompson et al., 1997).

Eco-Tecin ioninvaihtoyksikön toiminta perustuu kahteen 'iskuun' (Brown et al. 1998). Kun liuosta pumpataan yksikön läpi, pääsee sulfaatti läpi ja kloride ei. Kun vastavirtaan pumpataan vettä läpi, poistuu kloridi veden mukana. Prosessi tapahtuu nopeassa tahdissa, 'kierrosajan' ollessa 2–5 minuuttia.

5.4.2 Kokemukset



KUVA 19

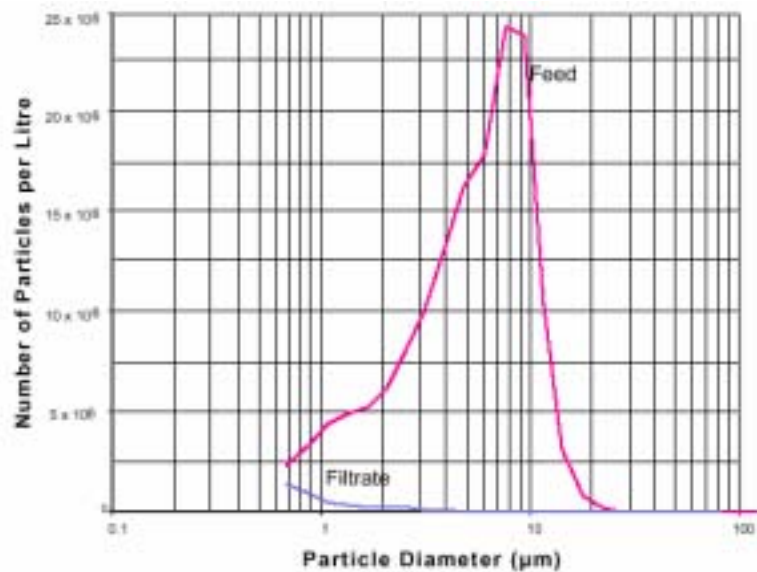
Ioninvaihdinyksikkö (Brown et al. 1998).

Ioninvaihtoyksikön perustekniikka on sama, mitä on käytetty mm. syöttöveden puhdistuksessa ja klooridioksidilaitoksen jätehapon puhdistuksessa, joten laitteena yksikköjä on asennettu useita.

TAULUKKO 4

PDP prosessin materiaalitase kun käsitellään 100 t tuhkaa, Na 33,6 %, K 7,6 %, SO₄ 49,4 %, CO₃ 7,0, Cl 2,5 % (Brown et al.1998).

	Virtaus, l/h	Na, g/l	K, g/l	SO₄, g/l	CO₃, g/l	Cl, g/l
Vesi	15,948					
Tuote	10,750	111,4	24,6	172,0	24,4	0,3
Jäte	6,557	11,0	2,1	2,7	0,2	14,0
Poisto %		5,7	5	1	0,5	97

**KUVA 20**

Suodattimen toiminta (Brown et al. 1998b).

5.4.3 Edut/haitat

Laite ei vaadi höyryä eikä kylmää jäähdytysvettä.

Laite poistaa erittäin selektiivisesti klooria, mutta ei vaikuta juuri ollenkaan kaliumtasoon, Taulukko 4.

Saatu natriumsulfaatti on liuoksena ja vaatii lisähaihdutusta, Jos kolmannes tuhasta käsitellään on lisähaihdutuksen tarve n, 150 kg/tonni sellua.

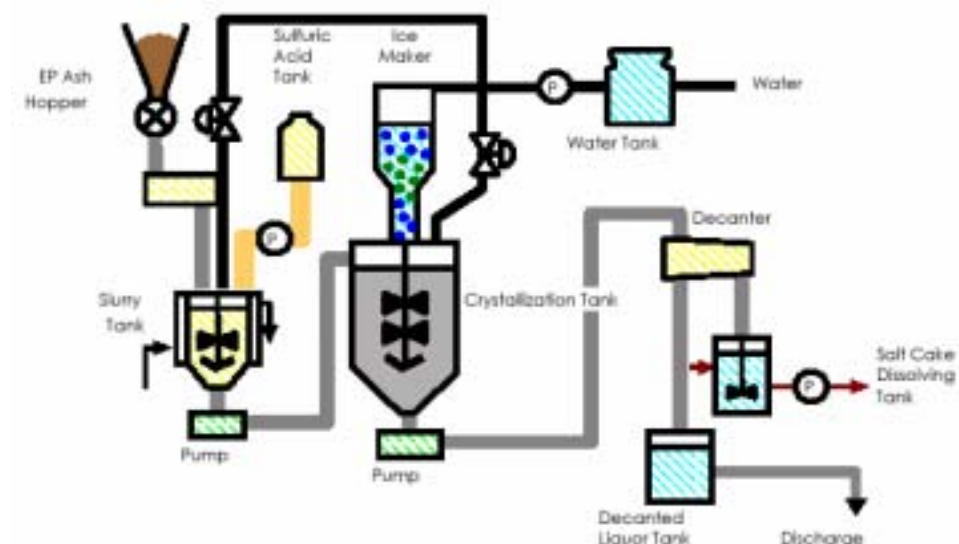
Ioninvaihtomassa on kallista ja se tarvitsee ajoittain uusia.

Sama laite sopii myös valkaisuvesien käsittelyyn. Demonstraatioyksikkö on käytössä Cantonin tehtailla.

5.5 Jäähdytyskiteytys

Jäähdytyskiteytyksellä toteutettuja laitteita on toimitettu eniten soodakattiloille. Japanissa on näitä käytössä kuusi.

5.5.1 Toimintaperiaate

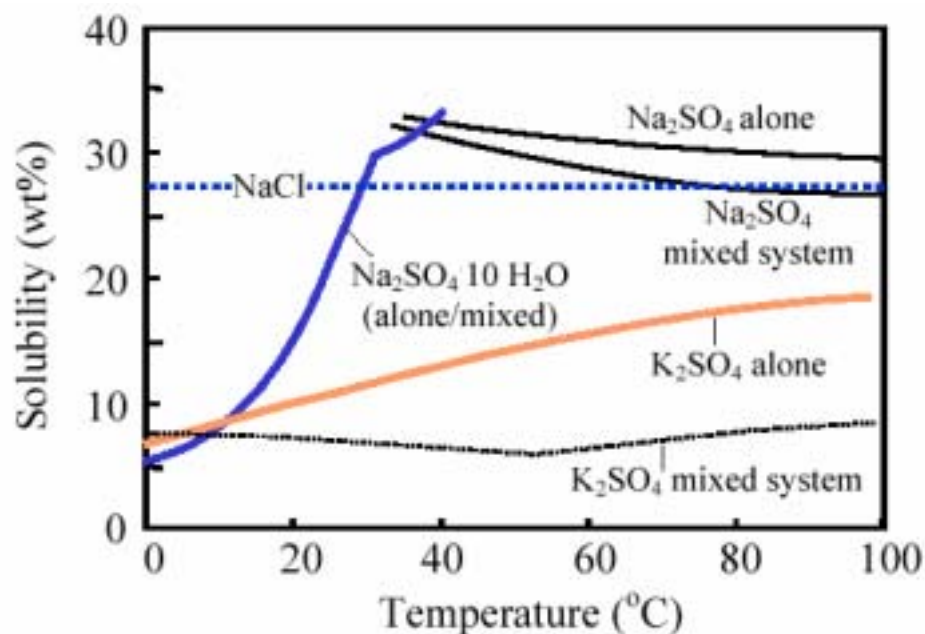


KUVA 21

Jäähdytyskiteytys (Tran ja Arakawa, 2001).

Jäähdytyskiteytyksessä tuhka sekoitetaan liuotustankkiin jonka pH säädetään neutraaliksi rikkidioksidilla. Seos pumpataan kiteytystankkiin, missä seokseen liuotetaan sähköllä tehtyjä jäänpalasia. Seoksen lämpötila laskee. Pohjalta seos pumpataan dekanteriin, missä kiteytynyt natriumsulfaatti viedään sekoitussäiliöön ja liuos, missä kloridit ovat poistetaan.

Jäähdytyskiteytyksen periaate (kts. kuva 22) on eri suolojen liukoisuusero matalassa lämpötilassa. Jäähdyttämällä liuosta tarpeeksi, natrium sulfaatti alkaa kiteytyä ja kloori sekä osittain kaliumsulfaatti jäävät liuokseen.

**KUVA 22**

Suolojen liukenevuus veteen (Tran ja Arakawa, 2001).

5.5.2 Kokemukset

Laitteita on rakennettu useita ja teknisesti ne toimivat..

TAULUKKO 5

Jäähdytyskiteytyksen toiminta Oji Pper Kasugai (Tran ja Arakawa, 2001).

Elementaarianalyysi, mg/kgka	min
Kattilan kapasiteetti	2400 tka/d
Höyryn paine	10.8 MPa
Höyryn lämpötila	515 °C
Liuotustankin lämpötila:	40 °C
Kiteytystankin lämpötila	15 °C
Vesi/Tuhkasuhde	2.3 to 2.6
K poisto	75%
Cl poisto	90%
Kattilan kapasiteetti	2400t Dry Solid/d

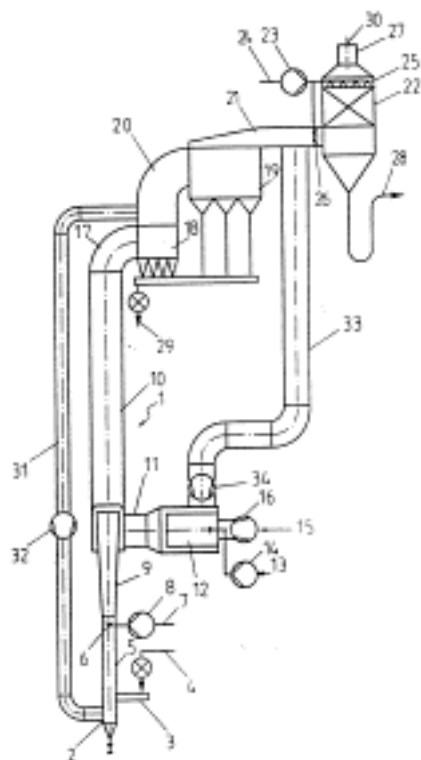
5.5.3 Edut/haitat

Laitteen haittapuolena ovat korkeat käyttökustannukset. Kuuman tuhkasuolan ja veden seos jäähdytetään sähköllä tehdyllä jäällä. Lisäksi haittana on mainittu natriumkarbonaatin neutralointiin käytetyn rikkidioksidin hinta ja negatiivinen vaikutus Na-S taseeseen.

5.6 Kuumennus - Myreen

Bertel Myren on patentoinut (Myreen, 1995) menetelmän kloorin poistamiseksi lentotuhkasta.

5.6.1 Toimintaperiaate



KUVA 23

Kuumaerotus - Myreen (Myreen, 1994).

Patenttivaatimuksen kohteena on menetelmä, joka on tunnettu siitä, että lentotuhkaa (4) suspendoidaan kaasuvirtaan (5), johon sekoitetaan vahvaa happoa (6). Syntyvää suolaa kuumennetaan (10).

Kuumennettaessa vesi ja vetykloridi haihtuvat suolasta, joka voidaan erottaa kaasuvirrasta (18)., Kaasuvirta voidaan johtaa edelleen esim. pesuriin tai muuhun talteenottoon, jossa kloorikaasu poistetaan tehtaalta.

5.6.2 Kokemukset

Laitetta ei tiettävästi ole rakennettu mihinkään. Termodynaamisesti laite voisi toimia.

5.6.3 Edut/haitat

Ainoa laitekeksintö, jossa kloori saadaan kaasumaiseen muotoon.

Tarvitsee toimiakseen lämmityksen ja vahvan hapon käytön.

6 Jatkotutkimustarpeet

Jotta soodakattiloilla voidaan nostaa lämpötilaa ja painetta olisivat seuraavat tutkimusaiheet mitä pikimmin käynnistettävä:

- Tehdastaseita ja laskelmia siitä mitä lisävirtojen prosessointi soodakattilassa aiheuttaa tehtaan kalium ja klooritasolle. Tällaisia lisävirtoja ovat esim. bioliete, valkaisimon eri jakeet
- Tehdastaseita ja laskelmia miten erilaisilla poistomenetelmillä ja tehdaskonsepteilla voidaan kalium ja klooritasoa hallita
- Tehdään laskelmia tulistinkerrostumasta mustalipeän kuiva-aineen, kalium- ja klooritasojen funktiona
- Tehdään yhteenveto nykyisien tulistinmateriaalien eri korroosionkestoista kirjallisuuden perusteella
- Tehdään kokeita eri kattiloilla ja eri tulistinmateriaaleilla
- Tehdään laboratoriokokeita muuttujana lämpötila, kaasukoostumus ja kerrostumakoostumus
- Selvitetään pohjamateriaalien lämpötilankesto 400 °C asti

VIITTEITÄ

Blasdale, W.C., 1918, Equilibria in Solutions Containing Mixtures of Salts, Part I: The System Water and the Sulfates and Chlorides of Sodium and Potassium, *Journal of Industrial & Engineering Chemistry* 10(5): 344-347.

Brown, Craig J., Sheedy, Michael, Paleologou, Michael and Thompson, Roxaré, 1998, Ion-exchange technologies for the minimum effluent Kraft mill. *Proceedings of CPPA Technical Section Symposium on System Closure II*, Montreal, January 26-30, 1998. 7 p.

Brown, Craig J., Russer, Aleksander, Paleologou, Michael, Thompson, Roxaré and Jemaa, Naceur, 1998b, Chloride removal from kraft liquors using ion-exchange technology. *Proceedings of TAPPI Environmental Conference*, April 1998, Vancouver B. C. 7 p.

Frederick, W. J., Lien, S., Vakkilainen, E. K., Tran, H., 2001, A method to predict the conditions for boiler bank plugging by sub-micron sodium salt (fume) particles. *Proc. of the International Chemical Recovery Conference*, June 11-14, 2001, Whistler (BC), Canada, pp. 311-322.

Hiner, L.A., 1994, Kraft Recovery Boiler Operation for Control of Ash Chemistry, *Proceedings of 1994 Tappi Engineering Conference*, Tappi Press, Atlanta, GA, pp.179-186.

Hupa, M., Backman, R. ja Uppstu, E., 1987, Fouling and corrosion mechanisms in the recovery boiler superheater area. *Tappi Journal* 70(1987)6. pp. 123 - 127.

Hupa, M., Backman, R., Skrifvars, B-J. and Hyöty, P., 1990, The Influence of Chlorides on the Fireside Behavior in the Recovery Boiler. *Tappi Journal* 73(6). 1990.

Jemaa, N. Thompson, R., Paleologou, M. and Perry, R., 1977, Inorganic Non-Process Elements in the Kraft Recovery Cycle: Sources, Levels, Process Effects, and Options for Removal, *9th International Symposium on Wood and Pulp Chemistry*, P3-1, June, 1977.

Järvinen, Risto, 1997, Vierasaineet kemikaalikierrrossa. *Sellutehtaan kemikaalikierto '97*, METSKO, Vantaa, 14-15.5.1997.

Järvinen, Risto, Välttilä, Olli ja Siren, Kurt, 1995, *Julkaisematon raportti. Oy Keskuslaboratorio – Centrallaboratorium Ab.*

Klarin, Anja, 1993, Floor tube corrosion in recovery boilers. *Tappi Journal*, Vol.76, No. 12. pp. 183 - 188.

Klarin, Anja ja Kottila, Mika, 1996, Caustic corrosion in black liquor evaporators. Tappi Engineering Conference. Chicago, Illinois.

Klarin, Anja ja Bruno, Frederick, 1998, Korrosiosymposiumi Kanadassa, Osa 1. Soodakattilan korrosio. Paperi ja Puu, Vol.80, No.7, pp.497 – 500.

Knutsson, Maria, Eriksson, Mikael, Sartorio, Luiz Carlos, Hilbert, Volnei Remor and Filho, Otavio Mambrim, 2002, Experiences from first start-up of an ash leaching system. Proceedings 2002 TAPPI Fall Technical Conference, September 8 - 11, San Diego, Ca, 14 p.

Koskiniemi, Juha, Vakkilainen, Esa, Paju, Raimo, 1999, Removal of chlorides from chemical circulation in the kraft pulp mill. Appita Journal, Vol.52, No.6, pp. 459 – 463.

Lidén, J. ja Pejryd, L., 1968, Chloride emission from recovery boilers. Nordic Pulp and Paper Research Journal. 1. pp. 22 – 25.

Lien, Steven J., Freferick, William and Tran, Honghi, 1999, Sintering and Densification Rates for Recovery Boiler Fume Deposits, Proceedings of 1999 Tappi Engineering/Process and product Quality Conference, Tappi Press, Atlanta, GA, pp.179-186.

Mikkanen, Pirita, Jokiniemi, Jorma, Kauppinen, Esko, Vakkilainen, Esa, 2001, Deposit formation study in an operating recovery boiler. Fuel, vol. 80, no. 7, pp. 987-999.

Mikkanen, P., Pyykönen, J., Jokiniemi, J., Kauppinen, E., Vakkilainen, Esa K., 2000, Experimental and modelling study of deposit formation and growth in an operating recovery boiler. Conference on Behavior of Inorganic Material In Recovery Boilers, June 4-9, 2000, Bar Harbor, Maine.

Minday, A. Mark, Reid, Douglas W., Burke, Michael A. and Brown, Craig J., 1997, An overview of various strategies for balancing saltcake, chloride and potassium levels in an ECF Kraft mill. Proceedings of TAPPI Minimum Effluent Symposium, San Fransisco, Oct.23-24, 1997. 5 p.

Moy, W.A., Joyce, P. and Styan, G.E., 1974, Removal of Sodium Chloride from Kraft Recovery Systems. Pulp & Paper Canada 75(4).

Myreen, Bertel, 1994, A method to remove chlorides from flyash. Patent, FI 93127.

Mäkipää, M., Kauppinen, E., Lind, T., Pyykönen, J., Jokiniemi, J., McKeough, P., Oksa, M., Malkow, Th., Fordham, R.J. Baxter, D., Koivisto, L., Saviharju, K., Vakkilainen, E., 2001, Superheater tube corrosion in recovery boilers. VTT Symposium 214. 10th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry (10th ISCPPI). Helsinki, 21 - 24 August 2001. Volume 1. Hakkarainen, Tero (ed.). VTT Manufacturing Technology. Espoo (2001), ISBN 951-38-5720-4. pp. 73 – 88.

Niemitalo, Hanna, 1993, Soodakattilan likaantuminen ja nuohouksen ohjaus. Diplomityö, Oulun yliopisto.

Nishio, Toshiaki, Shinohara, Masatomo, Matsumoto, Hirotohi, Arakawa, Yosihisa, 2001, Influence of ash composition on the corrosion rate of superheater tubes. Tappi Engineering / Finishing & Converting Conference, September 16-20, 2001, San Antonio, TX, Tappi Press.

Pokkinen Martti ja Kiiskilä Erkki, 1993, Rikki- ja natriumtase - uusi tilanne. INSKO Sellutehtaan kemikaalikierto.

Salmenoja, Keijo ja Mäkelä, Kari, 1996, Corrosion in fluidized bed boilers burning potassium and chloride containing fuels. Tappi Engineering Conference. Chicago, Illinois.

Tateishi, M., Togunaka K., Arakawa, Y., Maeda, T., 1998, Plugging Prevention of Recovery Boiler by Character Improvement of the Ash Which Used Potassium Removal Equipment. 1998 International Chemical Recovery Conference. TAPPI Press.

Thompson, Roxaré, Paleologou, Michael and Berry, Richard M., 1997, Sodium recovery with chloride removal from electrostatic precipitator catch at coastal and/or closed-cycle mills using bipolar membrane electrodialysis. Tappi Journal, Vol. 80, No. 6, June 1997, pp. 154 – 161.

Tran, H., Reeve, D. ja Barham, D., 1983, Formation of Kraft Recovery Boiler Superheater Fireside Deposits. Pulp and Paper Canada 84(1983)1. pp. 36 - 41.

Tran, H. N., 1986, How Does a Recovery Boiler Become Plugged?. Tappi Journal 69(11).

Tran, H.N., Barham, D. and Reeve, D.W., 1990, Chloride and Potassium in the Kraft Chemical Recovery Cycle. Pulp & Paper Canada 91(5).

Tran, Honghi and Villarroel, Roberto, 1999, Effect of CNCG Combustion on Recovery Boiler Operation and Dust Composition, Proceedings of 1999 Tappi Engineering/Process and product Quality Conference, Tappi Press, Atlanta, GA, pp.179-186.

Tran, Honghi and Arakawa, Yashisa, 2001, Recovery boiler technology in Japan. Proceedings of 2001 Tappi Engineering, Finishing & Converting Conference, Tappi Press, Atlanta, GA, 13 p.

Ulmgren, P., 1996, Non-Process Elements in a Bleached Kraft Pulp Mill with Increased System Closure, Tappi Minimum Effluent Mills Symposium Proceedings, TAPPI PRESS, Atlanta, 1996.

Vakkilainen, Esa K., 2000, Predicting Ash Properties in Recovery Boilers. Conference on Behavior of Inorganic Material In Recovery Boilers, June 4-9, 2000, Bar Harbor, Maine.

Vakkilainen, Esa K., 2000b, Troubleshooting Recovery Boiler Fouling. Conference on Behavior of Inorganic Material In Recovery Boilers, June 4-9, 2000, Bar Harbor, Maine.

Vakkilainen, Esa, 2000c, Recovery Boiler. Chapter 13 in Book Chemical Pulping, Series editors Johan Gullichsen and Carl-Johan Fogelholm, Finnish Paper Engineers' Association. ISBN Number: 952-5216-06-3

Vakkilainen, E. K., Frederick, W. J., Reis, V. V. and Wåg, K. J., 1995, Potassium and Chloride Enrichment during Black Liquor Combustion. Laboratory and Mill Measurements and a Mechanistic Model. International Chemical Recovery Conference. CCPA and TAPPI. Toronto 1995.

Vakkilainen, Esa, 1994, Limits of recovery boiler technology. 30 Years Recovery Boiler Co-operation in Finland. International conference, Baltic sea, 24 - 26 May.

Vakkilainen, Esa, 1994, High black liquor solids changes operation of recovery boiler. Paperi ja Puu - Paper and Timber, Vol. 76, No. 8, 1994.

Vakkilainen, Esa ja Vihavainen Esa, 1992, Long term fouling of recovery boiler surfaces. International Chemical Recovery Conference, Seattle, June 7-11.

Vakkilainen, Esa ja Niemitalo, Hanna, 1995, Measurement of high dry solids fouling and improvement of sootblowing control. Tappi Engineering Conference, San Francisco, California.

Villarroel, Roberto, 1998, Incinerating NCG/HCLV in a Recovery Boiler without Auxiliary Fuel. Proceedings of the 1998 International Chemical Recovery Conference, Tappi Press, p. 777-782.

Wessel. R. A., Verrill, C. L., Blue, J. D. ja Hiner, L. A., 1998, Black Liquor Combustion Model for Predicting Ash Chemistry in Kraft Recovery Boilers. AIChE 1998 Annual Meeting, Paper No. 291c, Miami FL, November 1998.

LIITE I

ERÄITÄ KORKEAN KALIUMIN JA KLOORIN KATTILOITA

LIITE I : ERÄITÄ KORKEAN KALIUMIN JA KORKEAN KLOORIN TEHTAITA

Tehtaan nimi	Sijainti		Vuosi	Kloori ¹⁾	Kalium ¹⁾	tka/d	%	°C	bar	kg/s	T ₀ ²⁾
Phoenix Pulp & Paper Co	Khon Kaen Thailand	Andritz	1993	1,78	6,97	670	67	440	65	28	572,3
Mondi	Richards Bay RSA	Kvaerner	1999	1,17	1,73	900	75	480	84	33,6	563,9
Chuetsu Pulp & Paper Co, Ltd, Sendai Mill	Japan	Mitsubishi	1997	4,00	4,50	1530	75	515	110	72,2	529,1
Aracruz A	Brazil	Gotaverken	1978	1,61	2,19	1800	74	455	64	109	552,7
Oji Paper Co, Ltd, Kure Mill #1	Japan	Mitsubishi	1996	2,00	1,50	1900	78	515	110	91,7	568,5
Aracruz C	Brazil	Andritz	1997	1,61	2,19	2041	69	454	64	89	552,7
Aracruz B	Brazil	Gotaverken	1990	1,61	2,19	2200	74	455	64	109	552,7
Oji, Paper Co, Kasugai	Kasugai Japan	Mitsubishi	1996	1,05	3,20	2400	73	500	100	109	538,4
VCP Jacareí Mill	Brazil	Mitsubishi	2002	0,99	2,40	2500	72	480	92	108,9	549,8
Nippon Paper, Iwakuni	Japan	KHI	1997	0,80	1,70	2700	70	505	105	117	565,3
Howe Sound	Canada	B&W	1990	1,20	2,00	2990	74	480	90	125	557,5
Värö	Väröbacka Sweden	Andritz	2002	0,48	2,63	3100	73	485	86	124	546,7
IKPP	Perawang Indonesia	Kvaerner	1999	1,49	1,42	3300	68	455	63	150	571,6

¹⁾ Mustalipeässä, ²⁾ Tulistintuhkalle laskettu arvo

JAPANIN MATKAKERTOMUS

**HANNU HÄNNINEN, TKK
EERO TIITINEN, JAAKKO PÖYRY OY
TOSHI TANAKA, TEKES
TIMO KIESI, TKK**

SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA

-

Japanin matkakertomus

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



Espoo, joulukuu 2002

Sisällysluettelo

Esipuhe	2
1 Johdanto.....	3
2 Korkeapaineisten soodakattiloiden suunnitteluperusteita.....	4
2.1 TULISTIMET	5
2.2 KALIUMIN JA KLOORIN POISTOLAITTEISTOT SEKÄ SYÖTTÖVEDEN ESILÄMMITYS.....	8
2.3 TULIPESÄN POHJA.....	9
2.3.1 Pohjan lämpötilapiikit	9
2.3.2 Tulipesän pohjaan liittyviä avoimia materiaalikysymyksiä	10
2.3.3 Ferriittiset hitsauspinnoitteet.....	11
2.3.4 Käyttötavan vaikutus pohjaputkien säröilyyn.....	12
2.4 ILMA-AUKOT	12
2.5 VESIKEMIA JA VESIPUOLEN ONGELMAT.....	13
3 Korkeapaineiset soodakattilat Japanissa.....	14
3.1 JAPANIN SOODAKATTILATEOLLISUUS	14
3.2 SUMITOMO METALSIN MATERIAALIRATKAISUT SOODAKATTILOIHIN	16
3.3 MITSUBISHI HEAVY INDUSTRIESIN SOODAKATTILAT	30
3.4 KAWASAKI HEAVY INDUSTRIESIN SOODAKATTILAT	46
3.5 JAPANILAISIA SELLUTEHTAITA	54
3.5.1 Daio Paper Co., Mishima Mill	54
3.5.2 Oji Paper Co., Yonago ja Kasugai Mill.....	55
3.5.3 Nippon Paper Industries Co. Ltd, Iwakuni Mill	56
4 Ilma-aukot.....	58
5 Vesikemia ja veden laatu	60
6 NOx kontrolli.....	62
7 Yhteenvedo	64
8 Lähdeluettelo	65
Liitteet 1-3. Käyttöolosuhteet Daio Paperin Mishiman tehtaan soodakattilassa (MHI) 28.8.2002 vierailun aikana.....	68
Liitteet 4-14. Käyttöolosuhteet Nippon Paperin Iwakumin tehtaan soodakattilassa (KHI) 27.8.2002 vierailun aikana.	72

Esipuhe

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



Ryhmä Daio Paperin soodakattilan katolla.

1 Johdanto

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

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

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

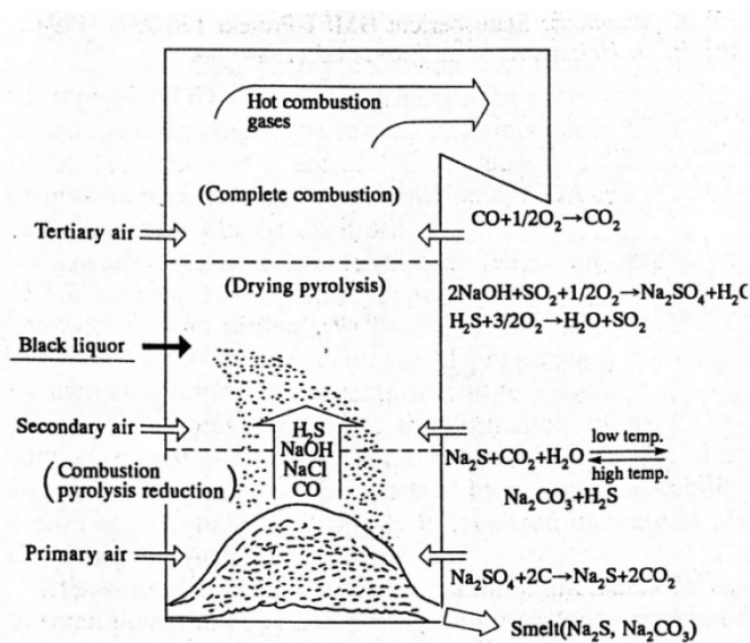
Tulevaisuuden soodakattilan vertailukohdaksi voidaan ottaa nykyiset japanilaiset soodakattilat. Japanissa energian hinta on ollut korkea ja tämä on vaikuttanut myös soodakattiloiden tekniikkaan. Japanilaiset soodakattilavalmistajat ovat tarjonneet ja valmistaneet korkeassa paineessa ja lämpötilassa toimivia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

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

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

2 Korkeapaineisten soodakattiloiden suunnitteluperusteita

Soodakattilan perustehtävä on regeneroida sellunvalmistusprosessin tarvitsemat kemikaalit sekä polttaa mustalipeän sisältämä orgaaninen aines (kuva 1). Tulevaisuudessa nouseva sähkön hinta aiheuttaa sen, että tehtaan vastapainevoiman rakennusastetta on pyrittävä nostamaan oman sähköntuotannon maksimoimiseksi. Soodakattilalla tämä tarkoittaa ensisijaisesti kattilapaineen ja höyryn lämpötilan nostamista syöttöveden ja polttoilman lämpötilan noston lisäksi. Edelläkävijämaana korkeapaineisten soodakattiloiden rakentajana on Japani, jossa niitä on käytössä 22 kappaletta. [Tran & Arakawa, 2001]



Kuva 1 Soodakattilan toiminnan periaatekuva sekä tärkeimmät kemialliset reaktiot [Fujikawa ym., 1999].

Soodakattilan käyttöpaineen ja –lämpötilan nostaminen johtaa muutoksiin soodakattilan toimintaympäristössä. Voimakkaimpana rajoittavana tekijänä pidetään korroosioympäristön aggressiivisuuden lisääntymistä. Sähköntuotannon maksimoiminen ei missään olosuhteissa saa vaarantaa soodakattilan toimintavarmuutta, sillä koko sellutehtaan tuotantokyky on sidottu soodakattilan tuotantokykyyn. Mahdolliset seisokit aiheuttavat sellutehtaalle tuotantotappioita.

Paineen ja lämpötilan nostaminen vaikuttaa eniten soodakattilan tulistimiin, tulipesän seiniin ja ilma-aukkoihin. Nykyisin käytössä olevat materiaalit eivät ehkä kestä uusia aggressiivisia ympäristöjä, vaan on turvauduttava paremmin korroosiota kestäviin ja yleensä kalliimpiin materiaaleihin. Tehtyjen yritysvierailujen tarkoitus olikin selvittää Japanissa tehty materiaalikehitys korkeapaineekattiloihin ja uusista materiaaleista saadut kokemukset japanilaisessa teollisuudessa.

Taulukko 1 havainnollistaa höyryn/sähköntuotantokyvyn lisäyksen, kun kattilapainetta ja lämpötilaa nostetaan.

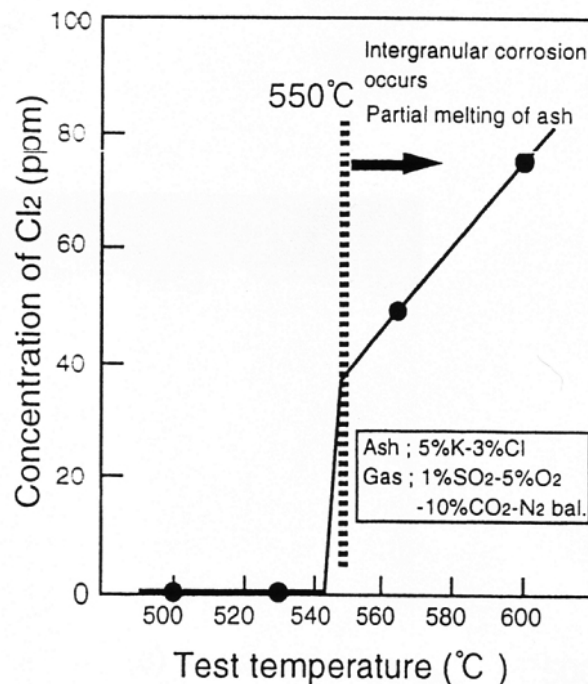
Taulukko 1 Soodakattiloiden vertailu sähköenergian tuoton kannalta [Tran & Arakawa, 2001].

	Low pressure	Medium pressure	High efficiency
Black liquor firing load (3,5 million lbs/d)	1600	1600	1600
Steam pressure (MPa)	5,9	8,9	10,9
Steam temperature (°C)	460	480	515
Feed water temperature (°C)	120	120	140
Steam flow rate (kgs/h)	236060	235420	237200
Gross output (MW)	32,8	36,4	39,4
Net output (MW)	30,4	33,7	36,5
Net output gain (%)	100	111	120

2.1 Tulistimet

Soodakattilan tulistimissa on aggressiivinen, voimakkaasti syövyttävä korroosioympäristö. Kattilan mitoituksen esteenä pidetään yleensä tulistinmateriaalien korroosionkestävyyttä lämpötilan kohotessa. Tulistimien korroosio on riippuvainen savukaasujen lämpötilasta ja savukaasujen mukana tulevien kloorin ja kaliumin pitoisuuksista. [Akimiura ym., 1988]

Tulistinputkien pinnalle kerääntyy jatkuvasti suolasaostumia. Mikäli lämpötila on riittävän korkea, sulaa tulistinputkien pinnalle kertynyt suola. Materiaalin korroosionopeus kasvaa moninkertaiseksi sulassa faasissa. Saostumien sulamisen alkamislämpötilalle käytetään nimitystä "First Melting Point". Sulamislämpötila on riippuvainen suolojen kaliumpitoisuudesta. Soodakattilan lämpötilan ylärajana pidetään 550°C, jolloin korroosiota aiheuttavan kloorin vapautuminen höyryfaasina alkaa sulasta, kuva 2. [Kaneko ym., 1998]



Kuva 2 Raerajakorroosion riippuvuus suolasulasta vapautuvan kloorikaasun pitoisuudesta. Korroosionopeus ennen FMP-rajaa (first melting point) on pieni, mutta nousee voimakkaasti sen yläpuolella. [Kaneko ym., 1998]

Korroosion lisäksi saostumat aiheuttavat ongelmia lämmönsiirrossa ja aiheuttavat tulistimien tukkeutumista. Tämän vuoksi tulistimia joudutaan nuohoamaan ja pesemään. Merkilläpantavaa on nuohointen suuri määrä japanilaisissa korkean hyötysuhteen soodakattiloissa. Japanilaisten kattiloiden tulistimia ei saa vesipestä, koska veden pääsy kattilaan on kielletty jännityskorroosioriskin takia. Tukkeutumisongelmaan voidaan vaikuttaa myös tulistinputkien sijoittelulla. Tällöin joudutaan suorittamaan optimointia lämmönsiirron ja tukkeutumisen välillä.

Tulistimien tärkeimpänä vaurioitumismekanismina pidetään jännityskorroosiota ja raerajakorroosiota (InterGranular Attack, IGA). IGA -vauriolle on tyypillistä, että materiaalin kaikki raerajat ovat syöpyneet laajalla alueella. Vaurioituminen pyrkii kuitenkin keskittymään edetessään tietyille raerajoille, joita pitkin vaurio etenee. Jännityskorroosiosäröt etenevät sen sijaan yleensä austeniittisissa ruostumattomissa teräksissä rakeiden läpi.

Korkeapaineisissa kattiloissa vaaditaan aikaisempaa suuremmat tulistimet. Nykyisissä kattiloissa tulistimia on voitu haluttaessa suojata tulipesän suoralta säteilylämmöltä sijoittamalla ne tulipesän nokan taakse. Tulevaisuudessa tämä ei ole välttämättä mahdollista, vaan tulistimia joudutaan sijoittamaan myös tulipesän päälle. Tällöin joudutaan aina käyttämään verhoputkia suojaamaan tulistimien alimpia putkikäyriä. Säteilylämmön vaikutuksesta tulistinputkien alaosissa jouduttaneen käyttämään seostetumpia materiaaleja. Tulistimien materiaalinvalinnan kannalta seuraavat kysymykset tarvitsivat lisäselvitystä ennen Japanin matkaa:

Miten paljon sulaa suolaa voidaan tulistinputken pinnalla sallia, vai voidaanko sallia lainkaan, vaikka käytetään parempia materiaaleja?

Miten sulan faasin syntyminen tulistimen pinnalla vaikuttaa eri tulistinmateriaalien korroosioon?

Miten vaihtoehtoiset materiaalit kestävät IGA:n ja yleistä korroosiota? Mikä on tulistinmateriaalien IGA -riippuvuus lämpötilasta ja jännitystilasta sekä sallitusta maksimisuunnittelujännityksestä?

Millainen on japanilaisten korkean hyötysuhteen kattiloiden ratkaisu tulistinkorroosio-ongelmaan? Onko japanilaisilla materiaalin valmistajilla uusia, paremmin korroosiota kestäviä tulistinputkimateriaaleja?

Tulistimien materiaalinvalinnassa joudutaan tasapainoilemaan yhtäältä materiaalien korroosionkestävyyden ja toisaalta niiden hinnan välillä. Tulistimet voidaan periaatteessa valmistaa joko austeniittisista ruostumattomista teräksistä (esim. AISI 347, taulukko 2) tai compound-putkista. Hiiliteräksen käyttämistä sisäputken materiaalina puoltaa se, että materiaalin jännityskorroosio-ominaisuudet ovat tunnettuja, kun taas austeniittisten ruostumattomien terästen käyttäytyminen ja altistuminen sisäpuolisille korroosio-olosuhteille on tuntematonta ja joskus riskialtista. Compound-putkien sisäosan materiaali valitaan maksimikäyttölämpötilan ja virumiskestävyyden perusteella. Pinnoite valitaan korroosionkestävyyden perusteella, koska siinä ei viruminen yleensä näyttelee merkittävää osaa. Compound-putkista valmistettujen tulistimien pinnoitemateriaalina käytetään yleensä AISI 310 terästä sekä Sanicro 28 seosta. Uutena pinnoitteena voidaan käyttää Sanicro 38 seosta. AISI 347 teräksestä valmistettujen tulistimien ei Suomessa tiedetä kärsineen korroosiovaurioista, mutta ongelmana on tämän materiaalin korkea hinta. Uusien tulistinmateriaalien korroosionkestävyyden selvittäminen korkean hyötysuhteen soodakattiloissa oli eräs matkan tärkeimmistä tavoitteista.

Japanilaisiin korkeapaine- ja -lämpötilakattiloihin tulistinputkia valmistavat Nippon Steel ja Sumitomo Metals. Japanilaisilla soodakattilanvalmistajilla on läheinen yhteistyö materiaalintoimittajien kanssa (MHI on yhteistyössä Nippon Steelin kanssa ja KHI on yhteistyössä Sumitomo Metalsin kanssa). Yhteistyön tuloksena Japanissa on kehitetty useita uusia tulistinmateriaaleja korkeapaineisiin soodakattiloihin. Sumitomo Metals toimittaa materiaalejaan maailman markkinoille, mutta vierailujen aikana ei selvinnyt toimittaako Nippon Steel tulistinputkia pelkästään MHI:n tarpeisiin.

Taulukko 2 Soodakattiloissa käytettävien tulistinmateriaalien kemialliset koostumukset [Tran, 1997].

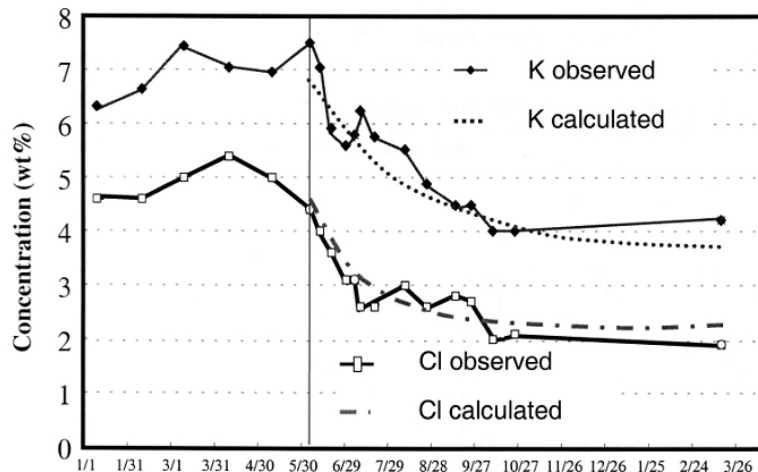
Materiaali	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	Mn (%)	C (%)	P (%)	Si (%)
AISI 310 (SS)	25,0	20,5	-	-	0,06	-	-
AISI 347 (SS)	19,0	12,0	-	-	0,08	-	-
Incoloy 800H	19,0 - 23,0	30,0 - 35,0	-	1,5	0,10	-	1,0
SA 213 (T11)	1,25	-	0,5	0,30 - 0,60	0,10 - 0,20	0,030	0,50 - 1,00
SA 213 (T22)	2,25	-	1,0	0,30 - 0,60	0,15	0,030	0,50

2.2 Kaliumin ja kloorin poistolaitteistot sekä syöttöveden esilämmitys

Tulistinkorroosioon ja tukkeutumisongelmaan voidaan vaikuttaa poistamalla kierrosta kaliumia ja klooria. Poistolaitteistot eivät ole yleisesti käytössä japanilaisissa soodakattiloissa, vaikka kloori- ja kaliumpitoisuudet japanilaisessa mustalipeässä ovat huomattavasti korkeampia kuin suomalaisessa. MHI on myynyt 6 laitosta ja KHI:lla on koelaitos käytössä samoin kuin Daio Paper:lla. Suomessa tyypillisesti tuhkan klooripitoisuus on 0,3-0,4% ja kaliumpitoisuus on 3%. Vastaavat arvot Japanissa ovat Cl 5% ja K 7%. Poutilaitteiston käytönkin jälkeen saavutettavat pitoisuudet ovat suomalaisia arvoja korkeammat, kuva 3. [Tran & Arakawa, 2001]

Kaliumin ja kloorin poistolaitteistot voidaan joutua asentamaan, vaikka uudet tulistinmateriaalit sallisivatkin korkeammat pitoisuudet. Mustalipeän K-pitoisuus vaikuttaa suolojen tarttumiseen tulistinputkiin ja korroosion kannalta vielä sallitut pitoisuudet voivat aiheuttaa tukkeutumisilmiön lisääntymisen.

Korkean hyötysuhteen soodakattiloissa on jouduttu ottamaan käyttöön syöttöveden esilämmitys; japanilaisissa korkean paineen soodakattiloissa sekä ilma että syöttövesi lämmitetään savukaasujen avulla. Tällöin ongelmana on savukaasuista kondensoituvaa rikkihappo. Rikkihapon kondensoitumislämpötila on noin 160°C. Lämmönvaihtimet toimivat juuri tällä lämpötila-alueella, ja siksi niissä joudutaan käyttämään erittäin korroosionkestäviä materiaaleja – Pb-hiiliteräs compound-putki aiemmin ja nyt Ti-Pd seos (esim. Daio Paper).



Kuva 3 K- ja Cl-pitoisuudet sähkösuodintuhkassa ennen ja jälkeen MHI:n K:n ja Cl:n poistojärjestelmän asennuksen Oji Paperin Kasugain tehtaalla [Tran & Arakawa, 2001].

2.3 Tulipesän pohja

Tulevaisuuden soodakattilassa pohjan lämpökuormitus tulee nousemaan. Osaksi tämä johtuu syöttöveden lämpötilan noususta. Japanilaisissa korkean hyötysuhteen soodakattiloissa käytetään syöttöveden esilämmitystä, jolloin veden lämpötila nousee aikaisemmasta 120°C:sta noin 150°C:een. Tulipesän lämpötilaa kohottaa lisäksi jatkuva pyrkimys nostaa poltettavan mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta. Kuiva-ainepitoisuuden kasvun mukana nousee myös seiniin kohdistuva lämpökuormitus. Kattilan pohjalla keossa voi tapahtua myös suolojen rikastumista pohjaputkien läheisyydessä. Näin olosuhteet ja korroosioympäristö eivät ole stabiileja eikä homogeenisia ja ne ovat vaikeasti ennustettavissa.

2.3.1 Pohjan lämpötilapiikit

Pohjaputkien lämpötila ei ole tasainen, vaan aika ajoin on havaittavissa lämpötilapiikkejä. Näiden lämpötilapiikkien perimmäinen syy on vielä selvittämättä. Syyksi on epäilty mm. pohjaputkia suojaavan keon murtumista tulistimista tippuvien suolapaakkujen alla. Lämpötilapiikkien esiintyminen ei ole niin yleistä, että sen uskotaan yksinään voivan aiheuttaa putkien vaurioitumisen termisen väsymisen mekanismeilla. Lämpötilapiikit aiheuttavat muutoksia compound-putken pinnoitteen jännitystilaan ja siten voivat mahdollistaa korroosioväsymisen/jännityskorroosion käyttöolosuhteissa.

Kattilan ylösajon yhteydessä vesikierto on epätasaista. Tämän aiheuttaa mm. veden kiehuminen pohjaputkissa. Lämpötila tasaantuu ylösajon edetessä ja lämpötilan noustessa. Epästabiili vaihe voi jatkua koko ylösajon ajan eli 6-7 h. Vesikiertoa on harkittu muutettavaksi pakotetuksi, mutta sen on estänyt mm. virtausmittauslaitteistojen puuttuminen. Pohjaputkien lämpötilavaihteluista pitäisi päästä eroon ylösajovaiheessa. Pohjaputkien suojaamista keon kokoa kasvattamalla on tutkittu. Tyypillisesti tämä toteutetaan nostamalla sularännien sijaintia, jolloin kattilan pohjalle jää paksumpi kerros jähmeää sulaa, mutta ei edes 350 mm paksu keko ole estänyt lämpötilapiikkejä pohjaputkissa.

2.3.2 Tulipesän pohjaan liittyviä avoimia materiaalikysymyksiä

Tulevaisuudessa korkean paineen soodakattiloiden tulipesässä käytetään Suomessa todennäköisesti compound-putkea, jonka pinnoite on Sanicro 38 (mod. Alloy 825; koostumusvertailu AISI 304L:n kanssa on taulukossa 3). Kyseinen materiaali on menestynyt hyvin aikaisemmissa materiaalitutkimuksissa ja se on käytössä nykyisissä kattiloissa. Koko kattilaa tuskin valmistetaan korkeasti seostetusta materiaalista. Selvitettävä on, kuinka korkealle pohjasta lähtien tulee korroosiota kestävästä materiaalista käyttää, primääri- tai sekundääriaukkoihin vai jopa nokkaan asti. Sanicro 38:n yläpuolella materiaalina voidaan ehkä käyttää edelleen AISI 304L terästä.

Taulukko 3 Soodakattilan tulipesän pohjaputkien pinnoitemateriaalien kemialliset koostumukset [Sandvik, 1993; Sandvik, 1996].

Materiaali	Cr (%)	Ni (%)	Mo (%)	C (%)	Ti (%)	Mn (%)	Si (%)	Cu (%)	Muut (%)
Sandvik Sanicro38 (mod. 825)	20,0	38,0	2,5	max. 0,025	1,0	0,8	max. 0,5	1,7	-
Sandvik 3R12 (AISI 304L)	18,0 - 19,0	10,0 - 10,5	-	max. 0,03	-	max. 2,0	0,30 - 0,75	-	P (max) 0,030, S (max) 0,030

Materiaalien ominaisuuksista korkean paineen soodakattilaolosuhteissa tarvitaan lisätietoa, jota vierailuilla Japanissa haettiin. Mahdollisia pohjaputkien materiaalivaihtoehtoja ovat hiiliteräs (tapitettuna ja massattuna), AISI 304L/310, HR11N tai Super 625 (Sumitomo), Sanicro 38 tai Alloy 825, sekä ferriittiset 18...25%Cr ruostumaton teräs hitsauspinnoitteet (MHI). Nykyisissä kattiloissa, joissa pohja on Sanicro 38 seosta, ei ole ainakaan vielä havaittu säröilyä. Lisätietoa halutaan siitä, voiko Sanicro 38 säröillä tulevissa pohjan olosuhteissa.

Aikaisemmin tulipesän pohja on tehty hiiliteräksestä, jota suojaa korroosiolta putkien päällä oleva kiinteä jähmettyneen suolan muodostama keko. Compound-putkea on käytetty seinissä. Onko tämän rakenteen käyttö mahdollista uusissa olosuhteissa? Hiiliteräsvaihtoehtoa pidetään hyvänä ratkaisuna pohjaan siksi, että se on immuuni jännityskorroosiolle. Hiiliteräksen suojaaminen yleiseltä korroosiolta vaatii pohjaputkien lämpötilan laskemista, mikä saattaa onnistua kekoa kasvattamalla, esimerkiksi yli 500 mm:in. Nykyisin keon paksuus on tyypillisesti 250 – 300 mm. Jähmettyneen suolasulakerroksen paksuutta voidaan lisätä tapittamalla hiiliteräspannet. Epäselvää kuitenkin on edelleen, antaako tapittaminen riittävän suojan hiiliteräkselle myös korkean paineen soodakattiloiden pohjan olosuhteissa.

Japanilaiset materiaalin valmistajat ovat tehneet paljon kehitystyötä ja niillä on kokemusta korkean paineen soodakattiloista. Tämän vuoksi tavoitteena oli selvittää, mitkä ovat japanilaisten materiaalien ominaisuudet ja niillä saadut kokemukset käytössä.

2.3.3 Ferriittiset hitsauspinnoitteet

Soodakattiloiden compound-putkissa käytetään kahdenlaista pinnoitusmenetelmää: pursotusta ja pinnoitushitsausta. Yleisemmin käytössä ovat pursotetut materiaalit. Osaltaan tähän vaikuttaa se, että Babcock & Wilcocks omistaa yksinoikeuden austeniittisiin hitsauspinnoitteisiin (Welding Services Inc., WSI, USA) Pohjois-Amerikassa. Austeniittisten hitsauspinnoitteiden lisäksi voidaan hiiliteräs suojata myös ferriittisestä ruostumattomasta teräksestä tehdyllä hitsauspinnoitteella. Tämä menetelmä on käytössä MHI:n valmistamissa soodakattiloissa. Tavoitteena oli selvittää, miten suuri osa kattilasta on pinnoitettu tällä menetelmällä.

Pinnoitushitsauksen esteenä koetaan Suomessa lisäksi se, että se on työvaiheena hankala ja aikaa vievä. Pinnoitushitsausvaihtoehtoa kehitettäessä tulee selvittää, miten pinnoitus suoritetaan, eli toteutetaanko pinnoitus yksittäisille putkille (WSI) vai suoritetaanko se kokonaisille paneleille (MHI), millä hitsausmenetelmillä pinnoittaminen onnistuu, voidaanko työvaihe robotisoida jne.

Ferriittisten ruostumattomien terästen ongelmana pidetään materiaalin taipumusta haurausilmiöihin. Soodakattilan käytön kannalta suurin pelko kohdistuu 475°C-haurauteen ja sigma-haurauteen. Tällöin teräksen kromi rikastuu paikallisesti α' -faasiksi, joka kohottaa voimakkaasti materiaalin lujuutta ja alentaa sitkeyttä. Stabiiloivien seosaineiden (Nb, Ti, Al) käytön avulla on ollut mahdollista pienentää ferriittisten ruostumattomien terästen raekokoa merkittävästi ja eliminoida haurastumistaipumus. Mikäli ferriittisiä ruostumattomia teräksiä käytetään soodakattiloissa, tulee selvittää em. haurausilmiöiden vaikutukset käyttölämpötiloissa sekä ylösajo- ja alasajovaiheissa.

Ferriittisistä ruostumattomista teräksistä on mahdotonta valmistaa pinnoitteita pursottamalla. Pursotus tapahtuu lämpötila-alueella, jossa sigma- ja rakeenkasvuhauraus esiintyvät voimakkaina.

2.3.4 Käyttötavan vaikutus pohjaputkien säröilyyn

”Soodakattilan uudet materiaalit” -tutkimusprojektin aikana todettiin, että kattilan vesipesun jälkeen pohjalle jääviin suoloihin sitoutuu kidevettä ($\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$), jonka seurauksena ylösajovaiheessa pohjaputket altistuvat jännityskorroosiolle. Nyt kaivataan lisätietoa siitä, missä olosuhteissa jännityskorroosio on mahdollista eri materiaaleilla. Äärimmäinen vaihtoehto on vesipesun totaalinen kieltäminen, kuten Japanissa on tehty, ja Japanissa ei esiinny pohjan vauriotapauksia.

Jännityskorroosioriskin pienentämiseksi on mahdollista tehdä muitakin toimenpiteitä. Osa menetelmistä on kuitenkin idea-asteella ja niiden jatkokehittely on tarpeen. Jännityskorroosioriskiä voidaan pienentää pohjan paremmalla pudistamisella. Ei kuitenkaan ole selvää, pitääkö tällöin poistaa kaikki suola, jotta suojaaminen onnistuisi. Kidevedellisen Na_2S :n vaikutusta voi olla mahdollista vähentää kemikaalisuojauksella, jossa ylösajovaiheessa pohja peitetään Na_2SO_4 ja Na_2CO_3 suoloilla. Lisäksi on esitetty pohjan suojaamista sähkökemiallisesti.

Tulistimia pestään myös 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 mustalipeän polttamista jatketaan normaalisti. Tulistimien pesussa käytetyn veden laadun vaikutus korroosioriskiin on myös tuntematon.

2.4 Ilma-aukot

Pohjois-Amerikassa soodakattiloissa on havaittu ilma-aukkojen säröilyä sekä compound-putkien pinnoitteen ohenemista. Tyypillisesti säröt etenevät pinnoitteessa kohti ruostumattoman pinnoitteen ja hiiliteräksen rajapintaa. Joissain tapauksissa säröt ovat edenneet myös hiiliteräkseen. Säröilyä on havaittu myös putkista, jotka ovat kattilan ”kylmällä” puolella ilma-aukkojen lähistöllä. Säröily on ollut joissain tapauksissa niin voimakasta, että ilma-aukoissa on luovuttu pinnoitettujen materiaalien käytöstä ja on palattu käyttämään hiiliterästä sekä voimakkaimmin vaurioituneilla alueilla lisäsuojana tapitettuja putkia.

Vauriomekanismi ilma-aukkojen säröilyssä on joko jännityskorroosio, terminen väsyminen tai näiden yhteisvaikutus. Säröilleistä ilma-aukoista on mitattu jatkuvaa lämpötilavaihtelua, mikä viittaa siihen, että kyseessä ei ole puhdas korroosiovaurio. Lämpötilapiikkien syynä saattaa olla suolasulien hapettuminen, joka aiheuttaa paikallisen lämpötilan nousun. Lämpötilapiikkien todellinen syy on kuitenkin vielä tuntematon ja se tulee selvittää. Lämpötilapiikkien syy voi olla myös häiriö kattilan käytössä. Kattilan ajoparametrien tarkastelu ja yhteys lämpötilapiikkien esiintymistiheyteen tulee selvittää.

Jännityskorroosiota aiheuttava ympäristö ilma-aukkojen läheisyydessä on vielä tuntematon. Näytteenotto ilma-aukkojen läheisyydestä on osoittautunut ongelmalliseksi. Lisäksi tulee selvittää, mikä on suolan sisältämän kideveden ja hydroksidin osuus ilma-aukkojen säröilyssä.

Ilma-aukkojen ja kattiloiden konstruktioissa ei ole merkittäviä eroja Euroopan ja USA:n välillä. Koska kattilat Suomessa ja USA:ssa ovat samankaltaisia, on mahdollista suorittaa 1:1 vertailuja kattiloiden välillä. Eroja käyttötavoissa on mm. lipeän ruiskutustavassa sekä mustalipeän kuiva-ainepitoisuudessa.

Taivutetut ilma-aukkoputket aiheuttavat häiriön veden kiertoon, ja on mahdollista, että jäähdytys häiriintyy ilma-aukkojen putkissa. 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. Mielenkiintoista on kuitenkin selvittää, aiheuttaako jokin tietty aukko geometria muita enemmän ongelmia jäähdytysveden kiertoon.

Termisen väsymisen aiheuttamia vaurioita ilma-aukkojen alueella on havaittu evissä, jotka on valmistettu Alloy 625:stä. Vaurioitumista on edistänyt liian leveä eväkonstruktio ja sen seurauksena lämpötilojen nousu. Säröily on keskittynyt vain eviin ja vaurioalueen viereiset putket ovat olleet säröttömiä.

Ilma-aukkojen säröilyn tärkeimpänä tutkimusaiheena nähdään säröilyn mekanismin ja syyn selvittäminen ja toissijaisena pidetään paremmin säröilyä kestävän materiaalin löytämistä. Materiaalitutkimuksen tärkeimpänä uutena alueena halutaan korroosio- ja väsymiskokeita kylmämuokatuilla materiaaleilla. Etenkin nikkelipohjaisten seosten ominaisuudet muuttuvat kylmämuokkauksen seurauksena ja voimakasta kylmämuokkausta kohdistuu compound-putkiin etenkin putken taivutuksen yhteydessä, kun ilma-aukkoja muotoillaan.

2.5 Vesikemia ja vesipuolen ongelmat

Vesikemialla ja veden käsittelyllä on suuri merkitys soodakattilan toimintavarmuuteen. Soodakattilan kiertovedestä jopa 70 % voi olla lauhdevettä. Kerrostumien muodostuminen kattilaputkien sisäpinnalle huonontaa voimakkaasti putken lämmönsiirtokykyä. Tämän seurauksena putken lämpötila nousee, jopa satoja asteita, ja seurauksena on seinäputkien vaurioituminen. Lauhteenkäsittelyn (tai sen puuttumisen) arvioidaan olevan suurin yksittäinen vesikemiaan liittyvä ongelma. Suomalaisissa soodakattiloissa on havaittu kerrostumien muodostumista mm. sekundääriaukkojen korkeudella.

Soodakattilan valmistajat eivät vastaa vedenkäsittelylaitteistojen suunnittelusta ja toimittamisesta. Kattilanvalmistajat määrittelevät tason, jonka veden laadun tulee täyttää. Apuna käytetään kattilavedelle määriteltyjä EN –normeja.

Tulipesän putkien sisäpinnalla kasvava paksu oksidikerros voi aiheuttaa myös vetyhyökkäyksenä tunnetun ilmiön. Tällöin oksidikerroksen kiihtyneen kasvun seurauksena syntyvä vety joutuu hiiliteräkseen ja muodostaa teräksen hiilen kanssa reagoidessaan metaania (ei liukene teräkseen, vaan muodostaa kaasun täyttämää onkaloita). Hiilestä köyhtynyt teräs menettää lujuutensa ja putken paineenkesto laskee. Suomessa on tapahtunut muutama tapaus, joissa vetyhyökkäys on aiheuttanut vesivuodon ja sularäjähdyksen soodakattilassa. Vetyhyökkäysriskin minimoimiseksi vedenkäsittelyssä on poistettava kiertovedestä oksidikerroksen nopeaa kasvua edistävät epäpuhtaudet. Mikäli vetyhyökkäysriskiin ei voida vaikuttaa vedenkäsittelyä parantamalla, pitää etsiä putkimateriaaleja, jotka kestävät paremmin vetyhyökkäystä (esim. 15Mo3).

Seinäputkien sisäpintojen kerrostumia voidaan poistaa peittaamalla ja esim. amerikkalaiset kattilanvalmistajat suosittelevat näytteenottoa (ASTM D887-82) ja peittamista määräajoin.

Mahdollisena syynä veden laatuongelmiin pidetään sitä, etteivät kaikki tehokkaat vedenkäsittelykemikaalit ole enää sallittuja. Esimerkiksi hydratsiinin käyttöä veden käsittelyyn on rajoitettu mahdollisesti syöpää aiheuttavana kemikaalina. Sen käyttö on sallittua Amerikassa ja Japanissa. Tulevaisuudessa paineen ja lämpötilan nousun pelätään kasvattavan magnetiittikalvoja nopeammin kuin nykyisin ja siksi soodakattiloissa joudutaan panostamaan vedenkäsittelyyn ja -laatuun nykyistä enemmän.

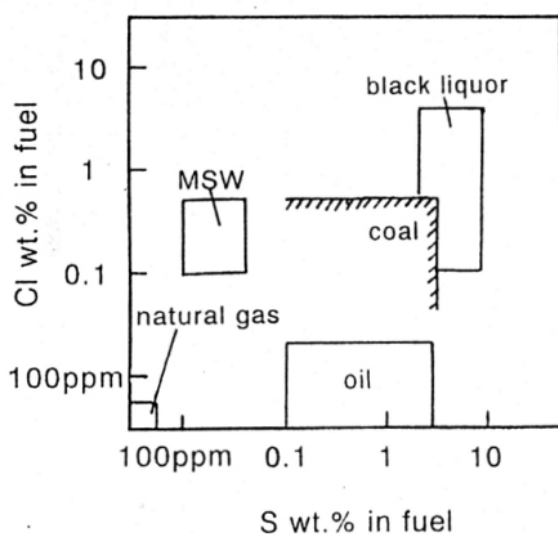
3 Korkeanpaineiset soodakattilat Japanissa

3.1 Japanin soodakattilateollisuus

Japani on maailman toiseksi suurin paperin tuottaja Yhdysvaltojen jälkeen. Tuotanto on noin 30 miljoonaa tonnia vuodessa. Suurin osa tästä tuotannosta käytetään kotimaassa, ja ainoastaan noin 5% tuotannosta menee vientiin. Omaleimaisena piirteenä Japanin paperiteollisuudelle on se, että maan oma primäärinen raaka-aineen tuotanto on vähäistä. Kuitenkin maa on maailman neljänneksi suurin selluntuottaja (11 miljoonaa tonnia/vuosi), ja päivittäin poltetaan 42 000 tonnia mustalipeää Japanin noin 80 soodakattilassa. Tuotanto perustuu siis pitkälle ulkomaiseen raaka-aineeseen. Puuta tuodaan Japaniin Tyynen valtameren rannikkoalueilta. [Iida, 1994; Tran & Arakawa, 2001]

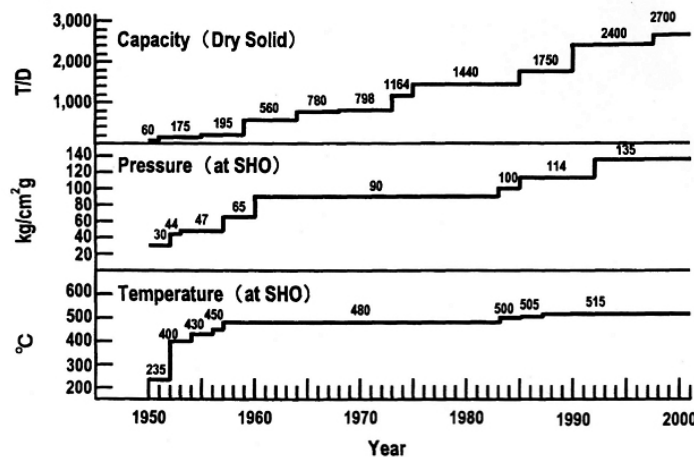
Japanilainen paperitehdas poikkeaa muualla maailmassa totutusta siten, että tuotantoyksiköt ovat maan kalliin hinnan vuoksi hyvin kompakteja (ks. kansikuvassa Daio Paper, Mishima Mill), ja paperitehdas on sijoitettu pienelle alueelle. Tehtaat ovat asutuksen ja muun toimistorakentamisen ympäröimiä. Tästä seuraa, että teollisuus joutuu pitämään päästöjen tasot alhaisina ja viranomaismääräykset päästöjen suhteen ovat hyvin tiukat. [Iida, 1994; Tran & Arakawa, 2001]

Koska sellun puuraaka-aine on peräsin Tyynen valtameren ympäristöstä, sen Cl- ja K-pitoisuudet ovat huomattavasti korkeampia kuin esimerkiksi Suomessa. Japanilaisen mustalipeän kloori- ja rikki- ja klooripitoisuutta on verrattu muihin yleisiin polttoaineisiin kuvassa 4. Korkea klooripitoisuus aiheuttaa tulistimien korroosion kasvun korkeissa käyttölämpötiloissa. Korkealla kaliumipitoisuudella on yhteys tulistimien likaantumiseen/tukkeutumiseen ja saostuvien suolojen matalaan sulamispisteeseen [Kaneko ym., 1998]. Japanilaisia korkean paineen soodakattiloita ollaan varustamassa kaliumin ja kloorin poistolaitteistoilla [Tran & Arakawa, 2001].



Kuva 4 Japanilaisen mustalipeän rikki- ja klooripitoisuus verrattuna muihin yleisiin polttoaineisiin [Sumitomo, 2002].

Korkean energian hinnan vuoksi paperitehtaat pyrkivät tuottamaan kaiken tarvitsemansa energian itse. Paperitehtaat eivät kuitenkaan voi myydä tuottamaansa ylimääräistä energiaa muille käyttäjille. Soodakattiloiden energiantuottokyky on Japanissa pyritty maksimoimaan nostamalla käyttöpainetta ja -lämpötilaa, kuva 5. Soodakattiloilla voidaan polttaa myös muita polttoaineita kuin mustalipeää. [Iida, 1994]

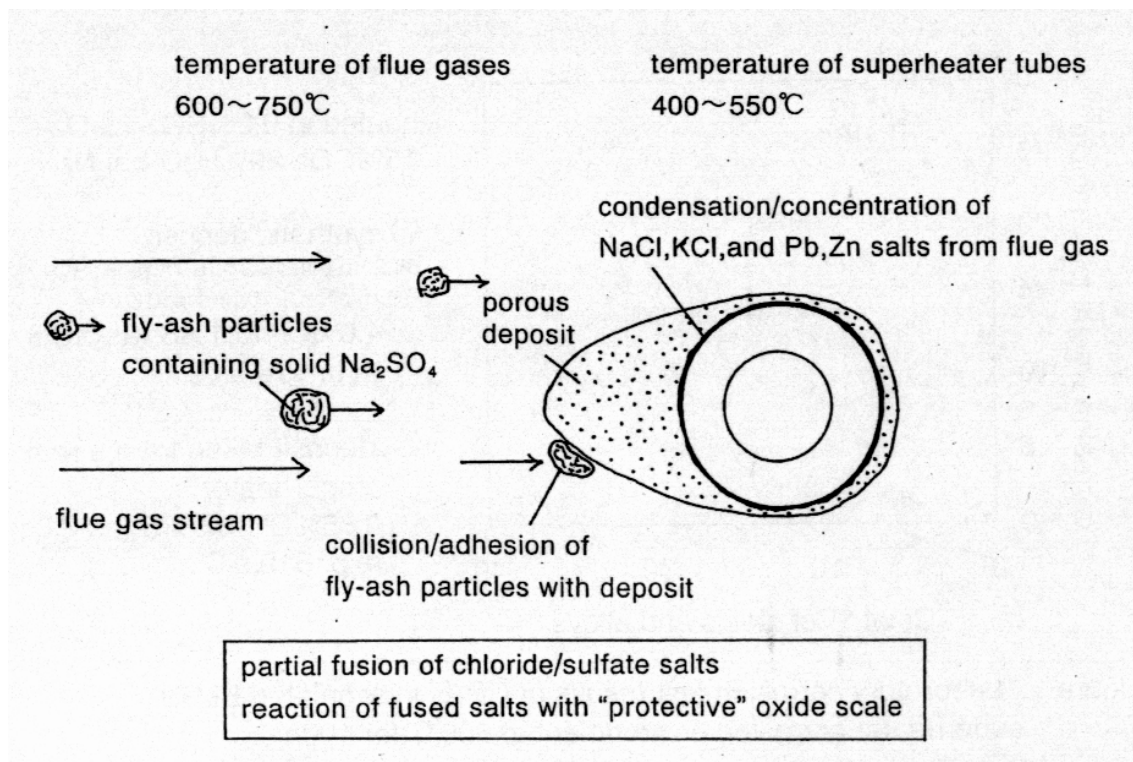


Kuva 5 Japanilaisten soodakattiloiden kapasiteetin, käyttöpaineen ja -lämpötilan kehitys [Tran & Arakawa, 2001].

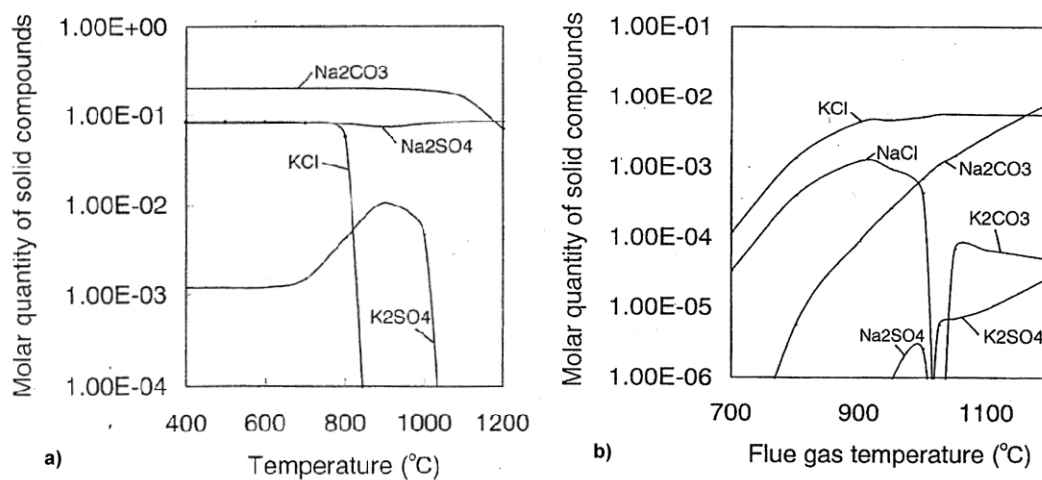
Ensimmäiset korkeapaineiset soodakattilat (höyryn lämpötila $>500^{\circ}\text{C}$ ja paine >100 bar) otettiin käyttöön jo 1980-luvun aikana. Tällä hetkellä Japanissa on käytössä 22 korkeapaineista soodakattilaa [Tran & Arakawa, 2001]. Korkeapaineisia soodakattiloita valmistaa kaksi japanilaisyritystä, Kawasaki Heavy Industries (4 kattilaa) ja Mitsubishi Heavy Industries (18 kattilaa). Aikaisemmin matalapaineisia soodakattiloita valmistanut Babcock-Hitachi on luopunut uusien soodakattiloiden valmistuksesta.

3.2 Sumitomo Metalsin materiaaliratkaisut soodakattiloihin

Kuvassa 6 on esitetty kaaviokuva siitä kuinka tulistinputken pintaan syntyy korroosiota aiheuttava saostumakerros. Kuvassa 7a on esitetty savukaasujen mukana lentävien kiinteiden partikkelien koostumus lämpötilan funktiona tasapainossa kaasun kanssa. Kuvassa 7b on esitetty 600°C :ssa metallin pintaan kondensoituvan saostuman koostumus kaasun lämpötilan funktiona.



Kuva 6 Skemaattinen esitys mekanismeista, joilla soodakattilan tulistinputken pintaan muodostuu suolasaostuma [Sumitomo, 2002].



Kuva 7 a) Savukaasujen mukana lentävien suolapartikkelien laskettu koostumus tasapainossa kaasun kanssa, kun 100 g mustalipeää poltetaan.
b) Tulistimen saostumien koostumus, kun kondensoituminen tapahtuu 600°C:ssa olevalle tulistinputken pinnalle 1 mol:sta savukaasua.
[Sumitomo, 2002]

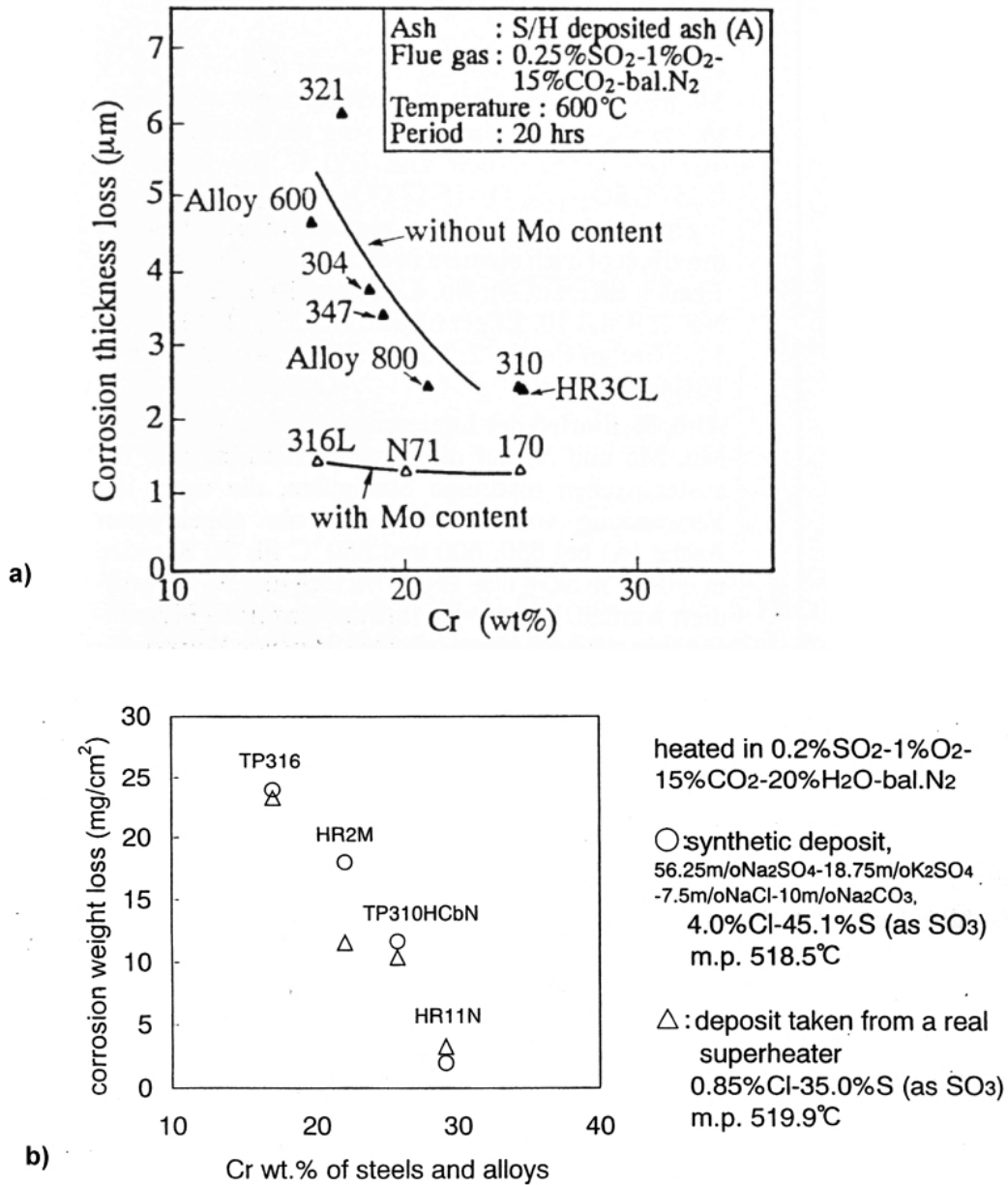
Soodakattilan tulistinputkien lämpötilan noustessa aikaisemmin käytetyt kuumalujat Cr-Mo -teräkset eivät enää riitä korroosion kannalta. Kuumalujat teräkset on korvattu tulistimien kuumimmissa osissa austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä, esim. AISI 310, 316 ja 321. Näistä materiaaleista tehtyjen tulistimien alaputkikäyrät eivät enää kestä IGA-korroosiota kylmämuokatussa tilassa, vaan ne pitää liuoshehkuttaa. Korkean hyötysuhteen soodakattiloissa tulistinputkien lämpötila nousee niin korkeaksi, etteivät enää tavanomaiset austeniittiset ruostumattomat teräkset kestä. Näihin kohteisiin on kehitetty Sumitomo Metalsin seos HR2M (ks. taulukko 8). [Fujikawa ym., 1999]

Tulistinmateriaalit

Uudet tulistinmateriaalit (HR2M ja HR3C, TP310HCbN) kehitettiin tutkimusohjelmassa, jossa analysoitiin erilaisten seosaineyhdistelmien vaikutusta terästen korroosio-ominaisuuksiin korotetuissa lämpötiloissa tulistinolosuhteissa. Koeohjelmassa kerättiin soodakattiloista tulistimien tuhkanäytteitä, joiden perusteella valmistettiin korroosiokokeita varten synteettinen koetuhka. Eri materiaalien korroosiokokeet tehtiin lämpötila-alueella 450 – 650°C [Fujikawa ym., 1999]. Korroosiokokeiden avulla voitiin seosaineet jakaa edullisiin ja epäedullisiin ja teräksen seostus optimoitiin tulistinympäristön kannalta. Koesarjassa tutkittiin myös tavanomaisten austeniittisten ruostumattomien terästen korroosionkestävyyttä tulistinympäristössä. Paras korroosionkestävyys oli AISI 316L teräksellä ja seuraavia olivat AISI 310, 347, 304 teräkset, kuva 8a. Kaikkein heikoin oli AISI 321 teräs. Kaikkien edellä mainittujen austeniittisten ruostumattomien terästen korroosionopeus on niin suuri, että niiden käyttöä tulistimissa, joiden lämpötila on yli 500°C, tulisi välttää. Kuvassa 5b on kehitettyjen uusien materiaalien paremmuusjärjestys näkyvässä. [Fujikawa ym., 1999]

PROPERTIES OF DEPOSIT A

CHEMICAL COMPOSITION (%)							MELTING POINT (°C)
TOTAL C	CO ₃ ²⁻	Na	K	TOTAL S	S ²⁻	Cl	
3.6	1.8	34.3	16.2	12.7	0.4	3.9	523



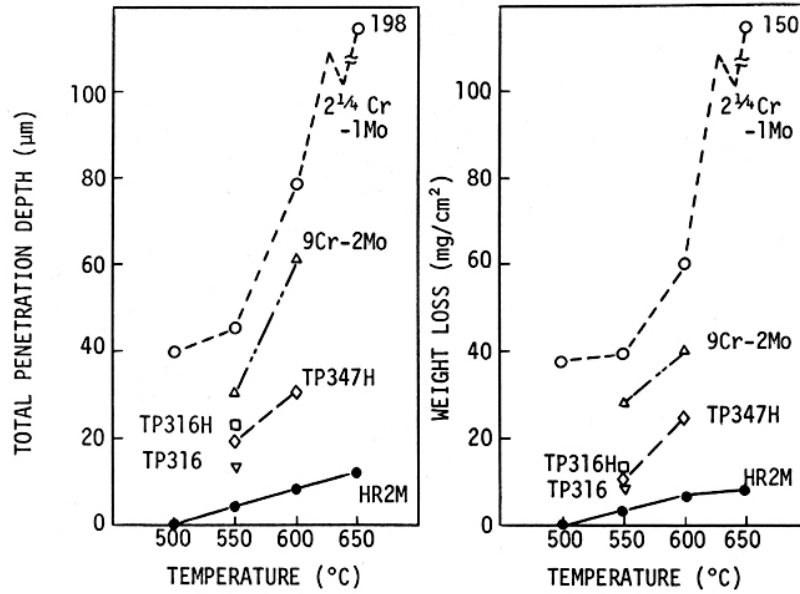
Kuva 8 a) Eri tulistinmateriaalien korroosionopeus kromipitoisuuden funktiona ottaen huomioon Mo:n vaikutuksen [Fujikawa ym., 1999].
b) Uusien tulistinmateriaalien paremmuusjärjestys [Sumitomo, 2002].

Lämpötilan ja saostuman Cl-pitoisuuden vaikutukset korroosionopeuteen on esitetty kuvissa 9a, 9b ja 9c.

PROPERTIES OF DEPOSIT B

CHEMICAL COMPOSITION (%)							MELTING POINT (°C)
TOTAL C	CO ₃ ²⁻	Na	K	TOTAL S	S ²⁻	Cl ⁻	
7.4	34.1	36.7	5.0	6.9	0	1.0	510

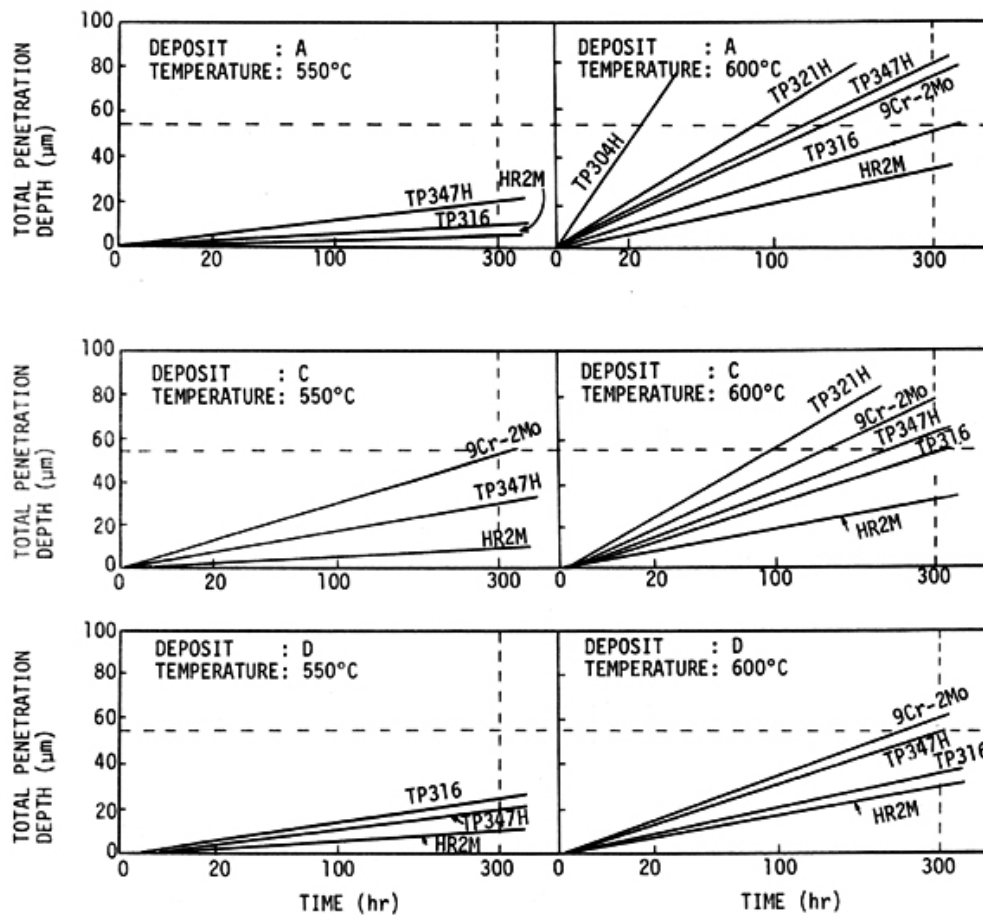
TIME: 100h
 GAS : 0.25%SO₂-1%O₂
 -15%CO₂-bal.N₂
 DEPOSIT: B

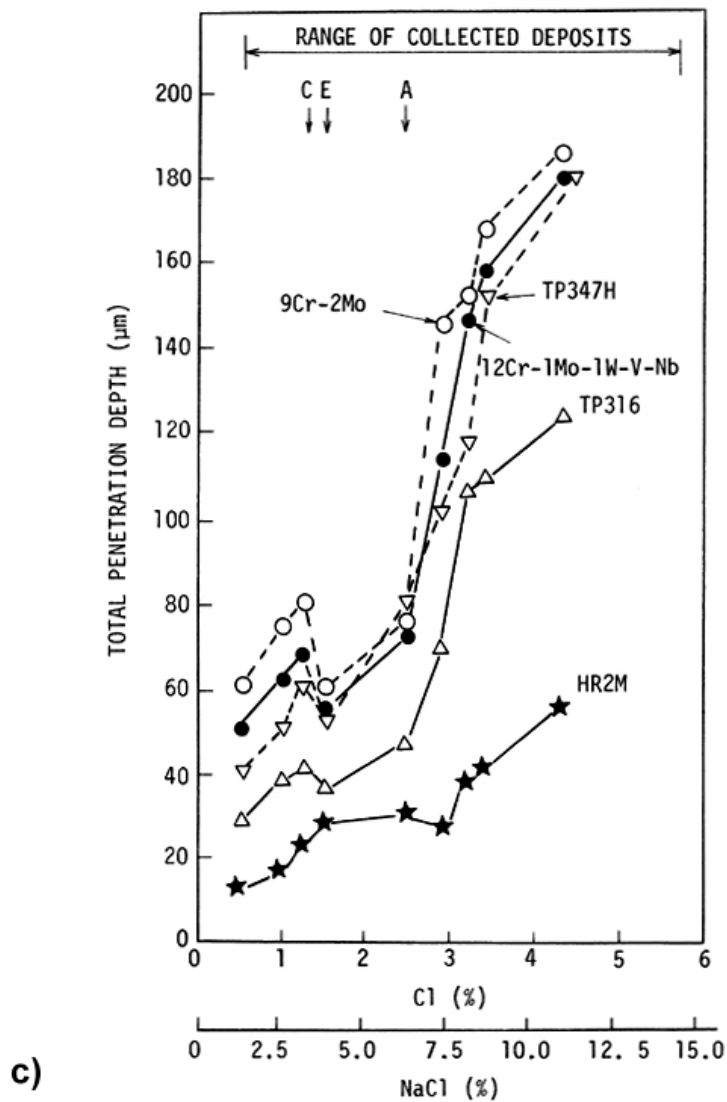


a)

PROPERTIES OF DEPOSITS COLLECTED FROM VARIOUS BOILERS

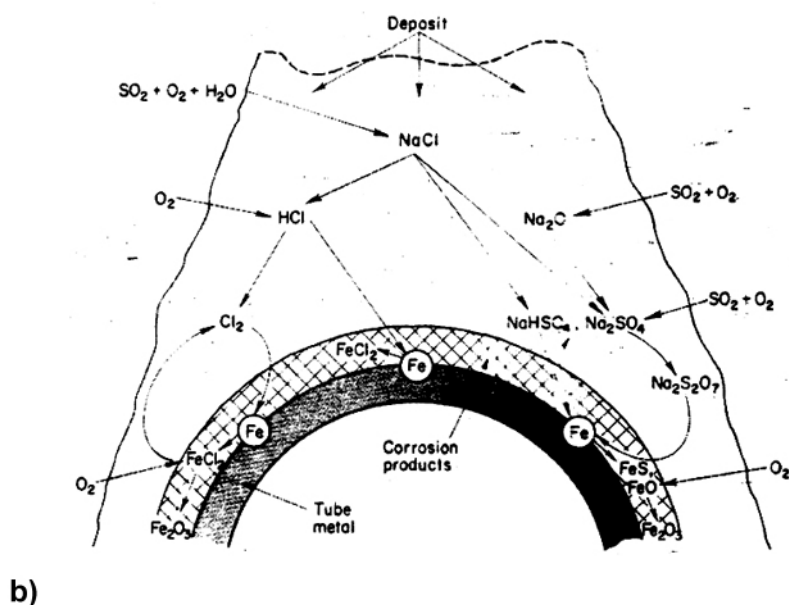
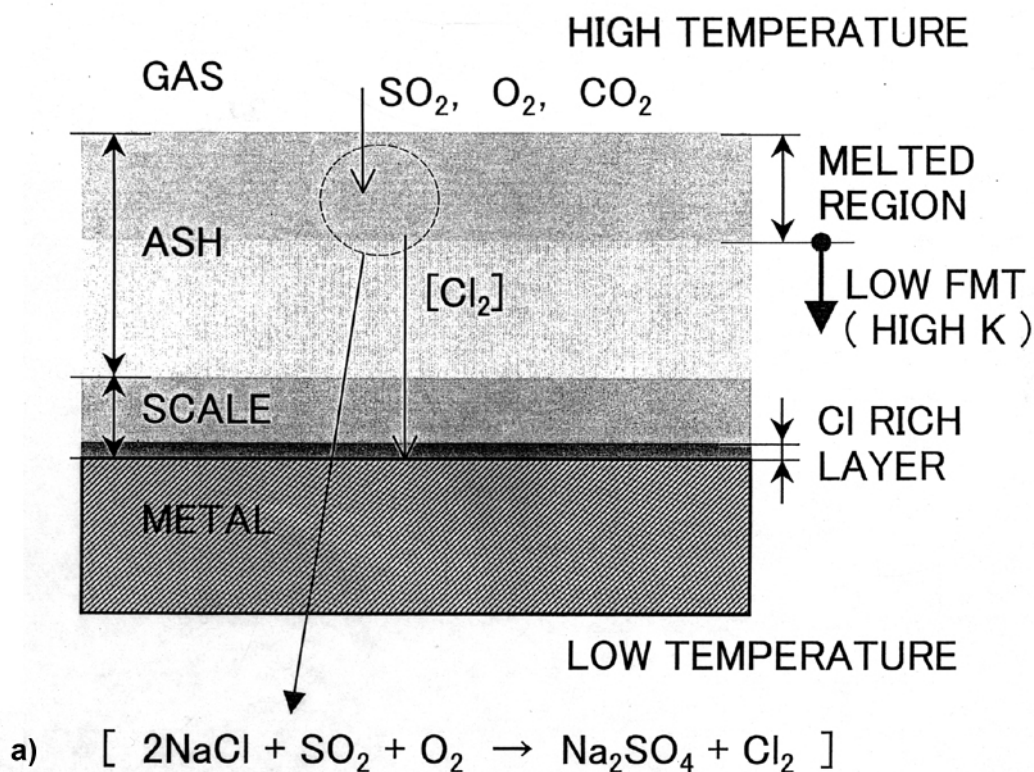
DEPOSIT	CHEMICAL COMPOSITION (%)					MELTING POINT (°C)
	CO ₃ ²⁻	Na	K	TOTAL S	Cl ⁻	
A	1.8	34.3	16.2	12.7	3.9	523
C	1.7	30.1	7.3	21.3	1.3	570
E	1.8	30.2	15.0	6.0	1.5	540
RANGE OF COLLECTED DEPOSIT	0.5 ~ 2.1	18 ~ 44	1 ~ 19	5 ~ 21	0.3 ~ 6	510 ~ 570



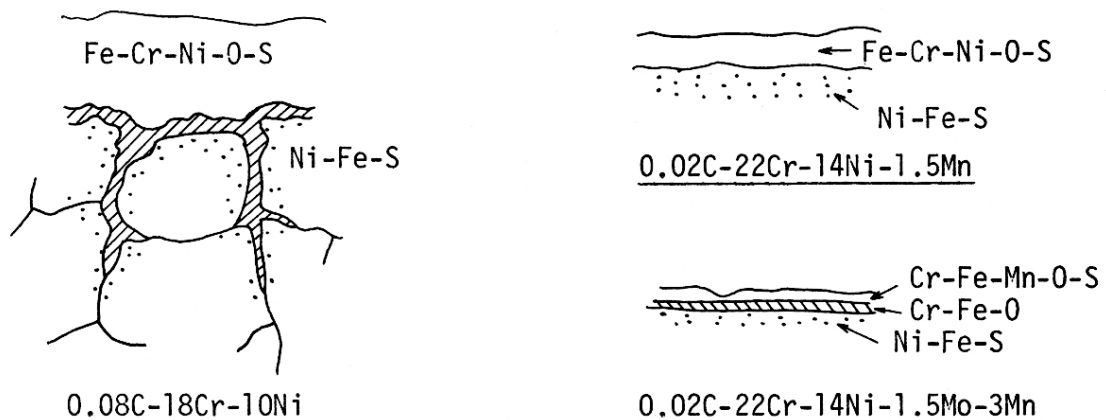


Kuva 9 a) Lämpötilan vaikutus tulistinmateriaalien korroosioon.
b) Erilaisten suolasulien vaikutus tulistinmateriaalien korroosioon.
c) Saostumien Cl-pitoisuuden vaikutus tulistinmateriaalien korroosioon.
HR2M teräs menestyy kokeissa parhaiten. [Sumitomo, 1997]

Korroosio tulistinolosuhteissa tapahtuu austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä siten, että metallin pintaan muodostuu ensin yleisen korroosion vaikutuksesta korroosiotuotekerros. Tämän kerroksen alla tapahtuu raerajakorroosiota, jonka aiheuttaa yleisen korroosion yhteydessä vapautuva kloori. Korroosiomekanismien skemaattinen esitys on kuvissa 10a ja 10b sekä 11. [Fujikawa ym., 1999]



Kuva 10 a) Hapettavissa olosuhteissa K alentaa 1. sulamislämpötilaa ja vapauttaa sulasta klooria, ja kloori kuvassa olevan reaktion kautta muodostaa metallin pintaan metallikloridiyhdisteitä [Fujikawa ym., 1999].
b) Korroosioreaktioiden järjestys [Krause, 1986].

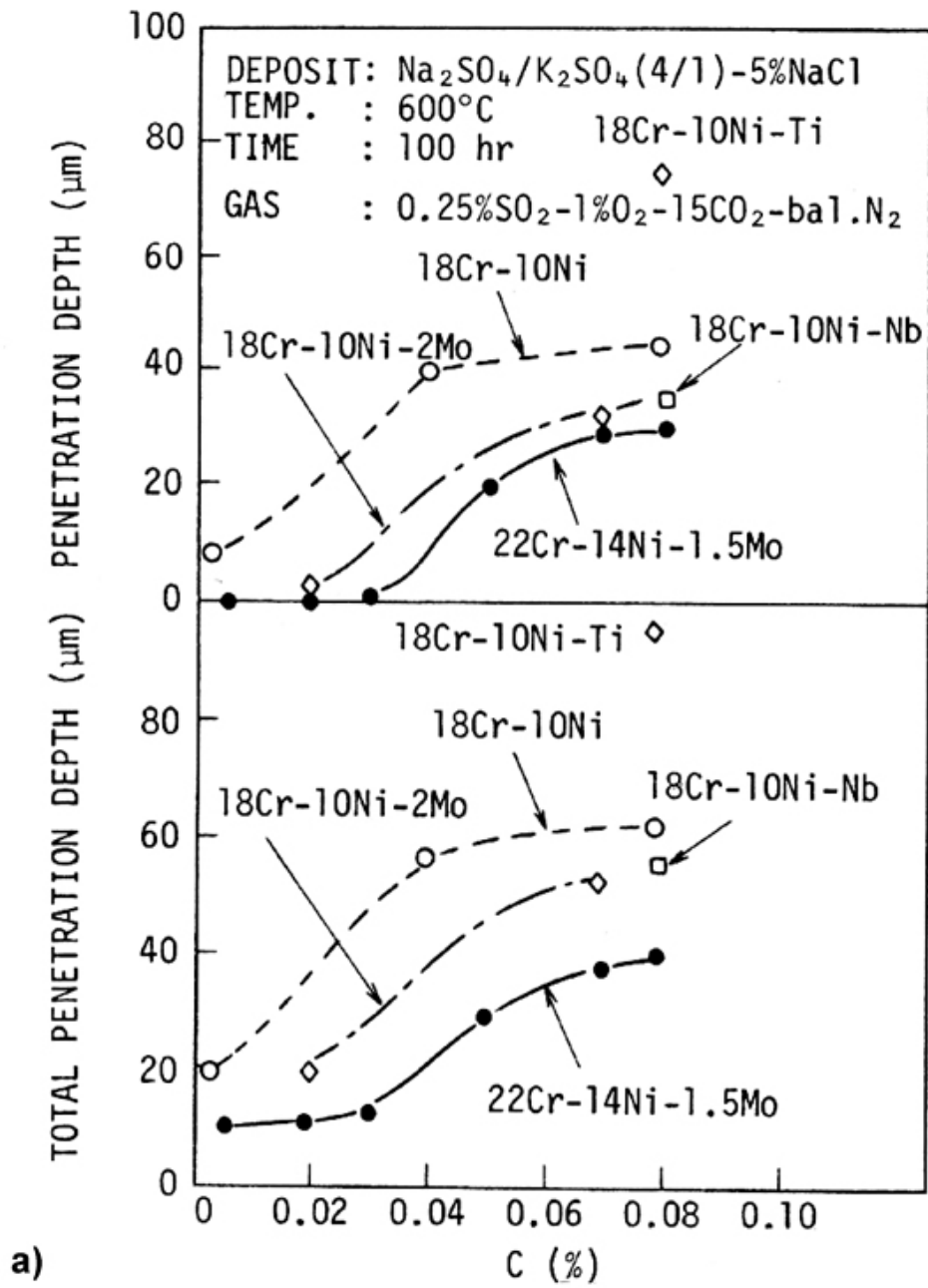


Kuva 11 Austeniittisissa ruostumaton teräs tulistinmateriaaleissa havaitut korroosiomekanismit skemaattisesti esitettynä [Fujikawa ym., 1999].

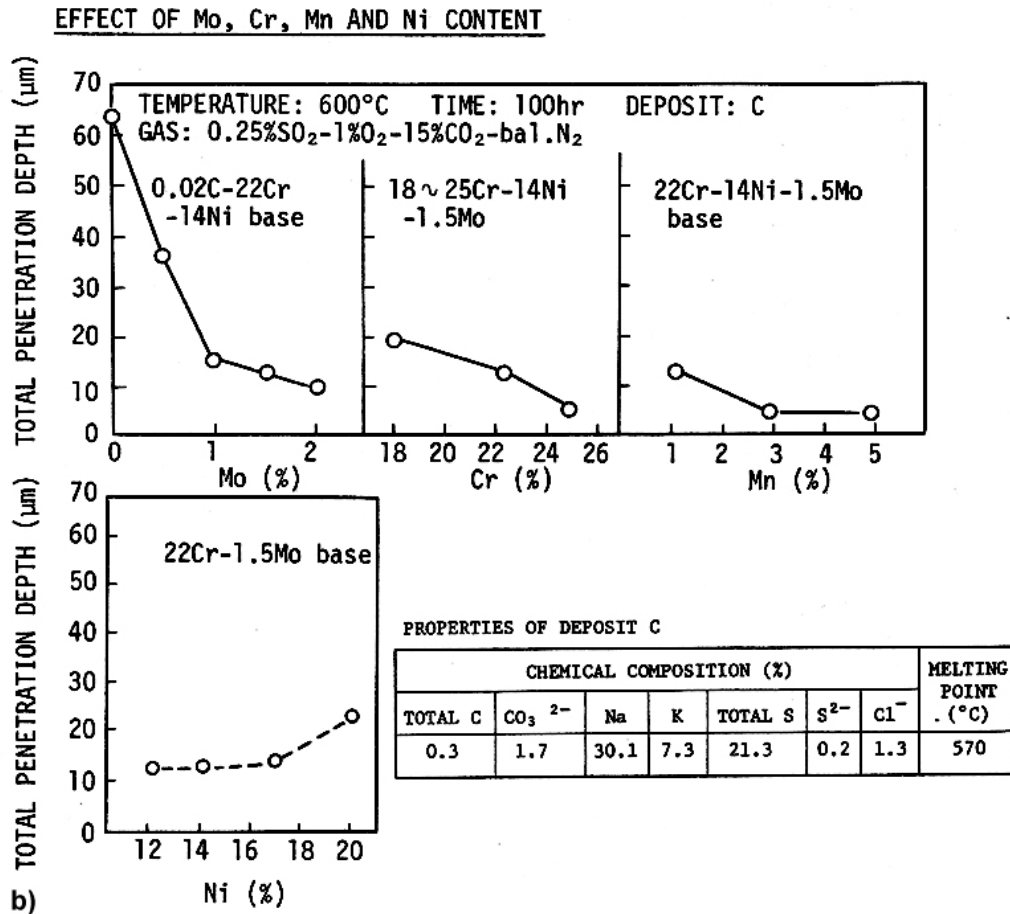
Korroosiokokeiden tulosten perusteella Cr-pitoisuuden nostaminen 18%:sta 25%:iin laski raerajakorroosion syvyyttä selvästi. Nikkelin vaikutus oli epäselvä: 12-17%Ni seostuksella ei havaittu vaikutusta alle 650°C lämpötiloissa ja vasta korkeammissa lämpötiloissa nikkelillä havaittiin korroosiota vähentävä vaikutus. Nikkeliseostuksen ollessa yli 17% havaittiin korroosionkestävyyden huononevan. [Fujikawa ym., 1999]

Hiilipitoisuudella alle 0,03%C ei havaittu olevan vaikutusta korroosionkestävyyteen, kuva 12a. Raerajakorroosioon vaikutti voimakkaasti Mo:n lisäys. Typen lisääminen pieninä määrinä ($< 0,3\%\text{N}$) laski raerajakorroosion syvyyttä. Mangaaniseostuksen ollessa yli 3%Mn saavutettiin parhaat ominaisuudet, kuva 12b. [Fujikawa ym., 1999]

EFFECT OF C CONTENT



a)



Kuva 12 Koostumuksen vaikutus tulistinmateriaalien korroosionopeuteen:

a) C-pitoisuus

b) Mo, Cr, Mn ja Ni -pitoisuus. [Sumitomo, 1997]

Tulipesän materiaalit

Soodakattilan tulipesän ympäristöissä esiintyy austeniittisten ruostumattomien terästen säröilyä, jonka epäillään johtuvan jännityskorroosiosta (tai termisestä väsymisestä). Korkean hyötysuhteen soodakattiloissa tulipesän pohjaan kohdistuu aikaisempaa ankarampi korroosioympäristö. Alloy 625 seosta on jo kokeiltu ko. kohteissa, koska sen korroosionkestävyys on huomattavasti parempi kuin austeniittisten ruostumattomien terästen [Otsuka ym., 2001]. Alloy 625 compound-putken valmistaminen on vaikeaa johtuen sen korkeasta lujuudesta sekä matalissa että korkeissa lämpötiloissa. Lisäksi Alloy 625 menettää sitkeyttänsä pitkäaikaisessa hehkutuksessa korkean Ni- ja Nb-pitoisuuden takia, kun muodostuu Ni₃Nb faasia. [Otsuka ym., 2001]

Alloy 625 seoksen pohjalta Sumitomo Metals on kehittänyt Super 625 compound-putken, Taulukko 4. Super 625:n Cr-, Mo-, ja Al-pitoisuudet on säilytetty samoina kuin Alloy 625:lla, jotta seoksen korroosionkestävyys säilyisi vastaavana. Ni- ja Nb-pitoisuuksia pienennettiin, jotta em. erkautuminen estyy. Nb-pitoisuus on 0,5 - 1,0 %Nb, jotta sitkeys korkeissa lämpötiloissa säilyy ja compound-putkien valmistaminen on mahdollista. Super 625 seoksen Fe-pitoisuus on korkeampi kuin Alloy 625:lla. Tällä ei todettu olevan vaikutusta Super 625 seoksen korroosionkestävyyteen [Otsuka ym., 2001]. Uuden seoksen korroosio-ominaisuudet ovat samat kuin Alloy 625:lla. Materiaalin jännityskorroosio-ominaisuudet ovat hyvät korkean nikkelipitoisuuden ansiosta. Seoksen pistekorroosion kestävyys riippuu sen Mo-pitoisuudesta (9%Mo). Nb-seostus (0,5-1,0%Nb) stabiloi seoksen hiilen, ja raerajakorroosiotaipumus vähenee klooria sisältävissä suoloissa. Super 625 kestää hyvin jännityskorroosiota Na₂S*9H₂O olosuhteissa, joissa mm. HR11N voi olla jonkin verran altis, taulukko 5. [Otsuka ym., 2001]

Super 625 seoksen lämpölaajenemiskerroin on lähellä hiiliteräksen lämpölaajenemiskerrointa sekä pursotettuna että pinnoitushitsattuna, taulukko 6. Tämä vähentää riskiä lämpötilan vaihteluista johtuviin termisen väsymisen vaurioihin. [Otsuka ym., 2001]

Taulukko 4 Super 625 seoksen (Sumitomo Metals) kemiallinen koostumus [Otsuka ym., 2001].

Materiaali	C (%)	Si (%)	Mn (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	Nb (%)	Fe (%)	Muut (%)
Super 625	0,02	0,50	0,50	50,0 (bal.)	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 5 Jännityskorroosiokokeiden tulokset $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$ olosuhteissa (vettä ei lisätty) kuumennettaessa 170...200°C:een asti 20 h, jolloin kidevesi haihtui [Sumitomo, 2002].

Salt mixture - percentage from dry solids						Results		
No.	Na_2S [%]	Na_2CO_3 [%]	NaOH [%]	Na_2SO_4 [%]	Salt conc. [g/ H_2O]	AISI 304	HR11N	Super 625
S1	100	-	-	-	480	SCC ^{*)}	SCC ^{*)}	No SCC ^{*)}
S2	20	80	-	-	2400	SCC ^{*)}	SCC ^{*)}	No SCC ^{*)}
S3	33.3	33.3	33.3	-	1445	SCC ^{**)}	SCC ^{*)}	No SCC ^{*)}
S4	12	53	12	23	3990	SCC ^{**)}	SCC ^{*)}	No SCC ^{*)}

^{*)} Verified with optical microscopy using metallographical cross sections.

^{**)} Several large macroscopic cracks

Taulukko 6 Super 625 seoksen (Sumitomo Metals) lämpölaajenemiskerroin verrattuna eräisiin muihin soodakattilamateriaaleihin [Otsuka ym., 2001].

Seos	SA 210 Gr.A-1	TP304	Alloy 825	Super 625
Lämpölaajenemiskerroin (*10 ⁻⁶ , 1/C)	13,5	17,6	15,6	14,6

Yhteenveto Sumitomo Metalsin materiaalivaihtoehtoista soodakattilaympäristöön on taulukossa 7 ja materiaalien kemialliset koostumukset ovat taulukossa 8.

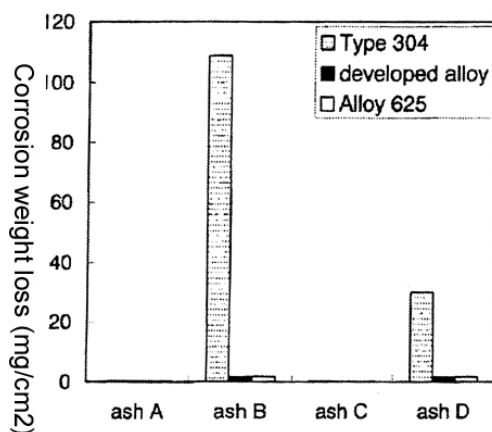
Taulukko 7 Yhteenveto Sumitomo Metalsin materiaalisuosituksista soodakattilaympäristöön [Sumitomo, 2002].

Käyttökohde	Materiaali	Tilanne
Tulistimet (525-540°C)	Sumitomo HR11N	Käyttökokeet tehty
Tulistimet (510-525°C)	Sumitomo HR2M	Käytössä
	TP310HCbN	Käyttökokeissa
Tulistimet (alle 480°C)	TP316	Käytössä
Pohja	TP310L	Käytössä
	Sumitomo Super 625	Käyttökokeissa

Taulukko 8 Sumitomo Metalsin soodakattilan materiaaliveitohdot [Sumitomo, 2000].

	C (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	Nb (%)	Fe (%)	Al (%)	Si (%)	Mn (%)	Muut (%)
Sumitomo HR3C (TP310HCbN)	0,04 -0,10	17,00 - 23,00	24,00 - 26,00	- -	0,20 -0,60	bal	-	<0,75	<2,00	N 0,25
Sumitomo HR11N	0,03	38,00 - 42,00	27,00 - 30,00	0,50 -1,50	-	bal	-	-	<2,00	N 0,10 -0,20
Sumitomo HR2M	0,04	12,50 - 15,50	21,00 - 23,00	1,00 -2,00	-	bal	-	<1,00	2,50 -3,50	N 0,10 -0,25
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

Kuvassa 13 on esitetty synteettisiä tuhkia, jotka simuloivat pohjaputkien (A ja C) ja sula-aukkojen olosuhteita (B ja D). Korroosiokokeet (400°C/100 h) näissä olosuhteissa osoittavat, että uusi materiaali, Super 625, kestää erittäin hyvin yleistä korroosiota. [Otsuka ym., 2001]



ash A 60%Na₂CO₃-10%Na₂S-20%Na₂SO₄-5%NaCl-5%KCl
ash B 75% NaOH - 25 % KOH
ash C 30%Na₂CO₃-20%Na₂S-40%Na₂SO₄-5%NaCl-5%KCl
ash D 95%NaOH-5%NaCl

Kuva 13 Super 625 seoksen korroosionkestävyys eri suolaseoksissa (400°C/100 h) verrattuna AISI 304 teräkseen ja Alloy 625 seokseen [Otsuka ym., 2001].

3.3 Mitsubishi Heavy Industriesin soodakattilat

Mitsubishi Heavy Industries Ltd (MHI) on toimittanut vuodesta 1983 alkaen 18 korkeassa paineessa ja lämpötilassa toimivaa korkean paineen soodakattilaa (MHI on toimittanut yhteensä 115 soodakattilaa, joista 23 on toimitettu Japanin ulkopuolelle), kuva 14. Näillä soodakattiloilla voidaan lisätä energiantuotantoa 20% perinteisiin soodakattiloihin nähden, taulukko 1. [Kaneko ym., 1998]



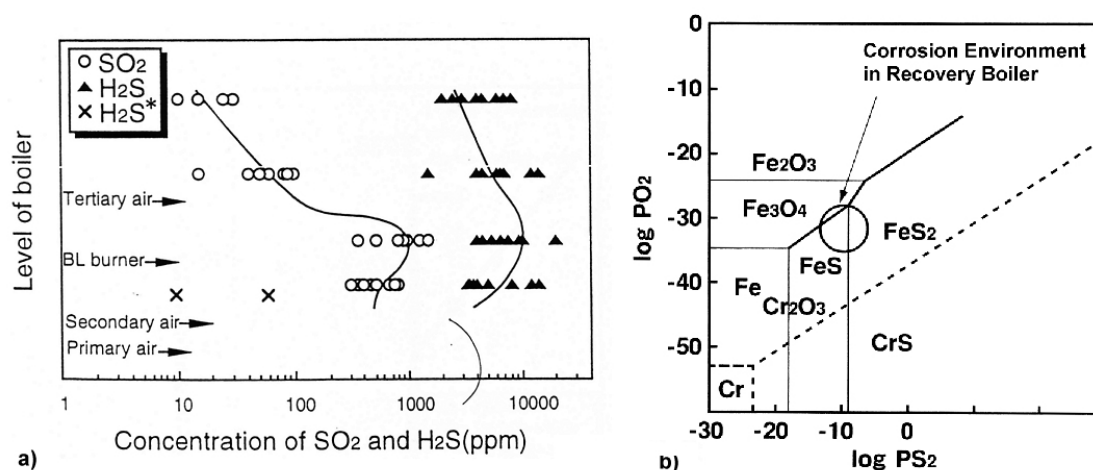
Mitsubishi Recovery Boiler

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)

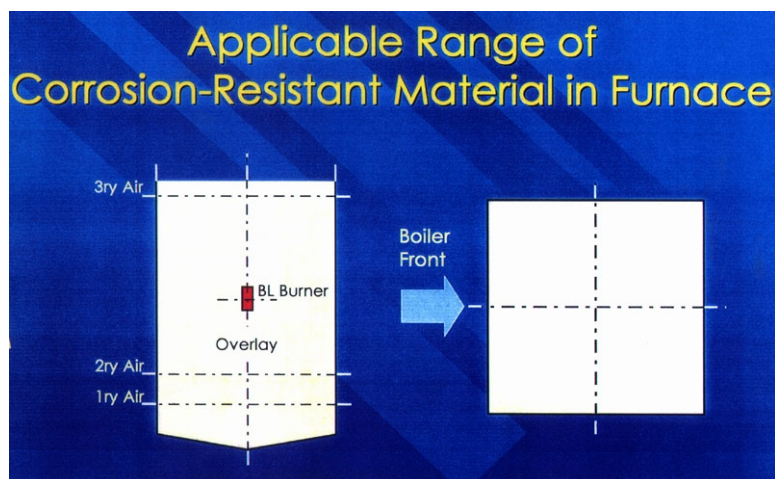
Kuva 14 Mitsubishi Heavy Industriesin valmistama uusi soodakattila, Oji Paper, Yonago Mill [Tran & Arakawa, 2001].

Tulipesän materiaalit

Tulipesän alaosassa korroosio johtuu voimakkaasti pelkistävästä ympäristöstä, jota on tutkittu ottamalla kaasunäytteitä eri etäisyyksiltä seinämästä. Mittausten perusteella on määritetty seinäputkien korroosio-olosuhteet, kuva 15. Tulipesän alaosan hiiliteräsputket on pinnoitettu 18%Cr ferriittisellä ruostumaton teräs hitsauspinnoitteella 1-2 m tertiääri-ilma-aukkojen yläpuolelle asti ja pohjalla pinnoitus ulottuu 2 m reunalta pohjalle, kuva 16. Kattilan pohja on hiiliterästä ilman tapitusta. Matalapaineisissa (90 bar) soodakattiloissa 18%Cr-pinnoitetta on käytetty jo 30 vuotta MHI:n soodakattiloissa. Pinnoitteen korroosionkestävyys on ollut hyvä, eikä putkivaurioita ole tapahtunut. 18%Cr-pinnoitetta on asennettu yli 34 soodakattilaan [Kaneko ym., 1998]. Lisäksi matalapaineisissa soodakattiloissa on käytetty tapitusta sekä PCO-massausta [Akimiura ym., 1988].

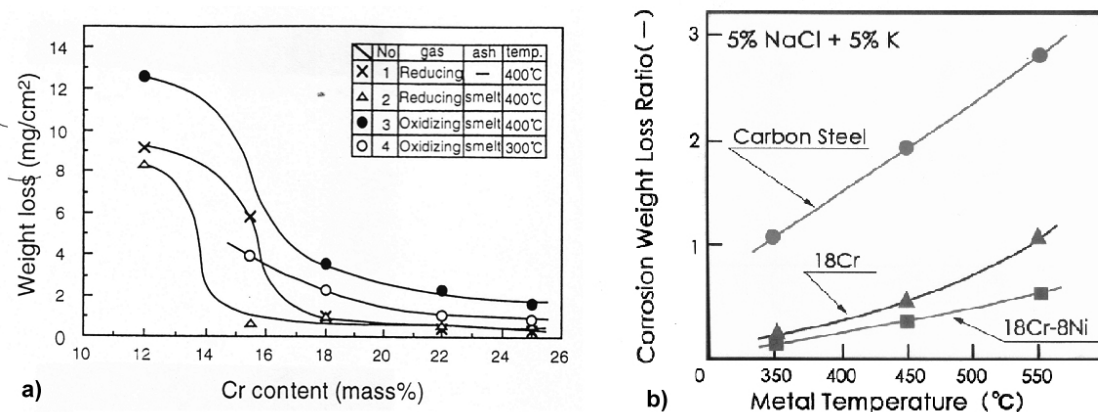


Kuva 15 a) H_2S ja SO_2 konsentraatio tulipesässä eri korkeudella [Matsumoto ym., 1998].
b) Cr-Fe-S-O faasidiagrammi ja soodakattilan pesän korroosio-olosuhteet [Mitsubishi, 2002].

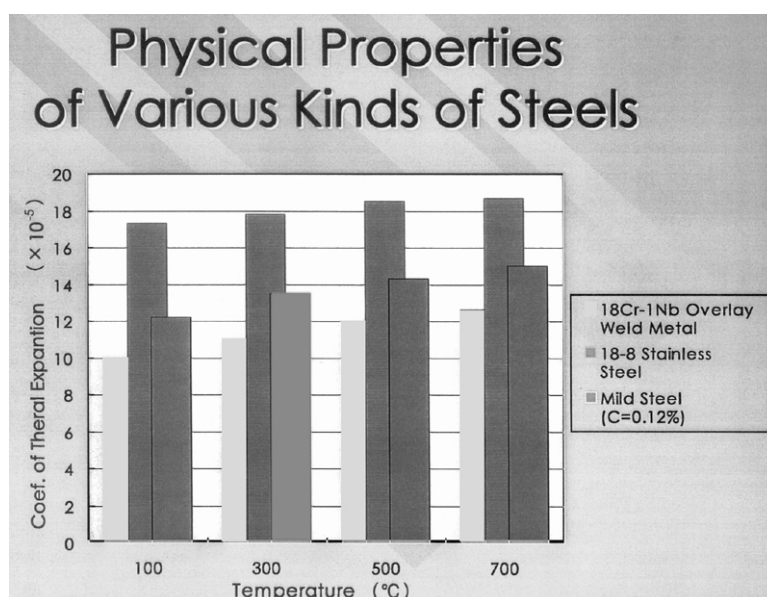


Kuva 16 25%Cr ja 18%Cr hitsauspinnoitettujen putkien käyttöalue MHI:n soodakattilassa [Mitsubishi, 2002].

Lämpötilan ja paineen nostaminen on vaikuttanut soodakattilan tulipesän korroosioympäristöön ja 18%Cr-pinnoite ei ole enää riittävä yleistä korroosiota vastaan korkean paineen soodakattiloissa. Ferriittisten ruostumattomien terästen korroosio-ominaisuudet Cr-pitoisuuden ja lämpötilan funktiona on esitetty kuvassa 17. Uudeksi korvaavaksi materiaaliksi MHI:lla kehitettiin 25%Cr:a sisältävä ferriittinen hitsauspinnoite, joka otettiin käyttöön vuonna 1996. Ferriittisten hitsauspinnoitteiden kemialliset koostumukset on esitetty taulukossa 9 ja mekaanisia ominaisuuksia on taulukossa 10. Kuvassa 18 on 18%Cr -pinnoitteen lämpölaajenemiskertoimen vertailu hiiliteräkseen ja AISI 304 teräkseen. Pieni arvo johtaa alasajossa aina puristusjännitykseen. [Kaneko ym., 1998]



Kuva 17 a) Ferriittisten ruostumattomien teräspinnoitteiden korroosionopeuden riippuvuus teräksen Cr-pitoisuudesta [Kaneko ym., 1998].
b) Sulakorroosio metallin lämpötilan funktiona [Mitsubishi, 2002].



Kuva 18 18%Cr-hitsauspinnoitteen lämpölaajenemiskertoimen vertailu hiiliteräkseen ja AISI 304 teräkseen [Mitsubishi, 2002].

Taulukko 9 MHI:n hitsauspinnoitteiden kemialliset koostumukset [Kaneko ym., 1998].

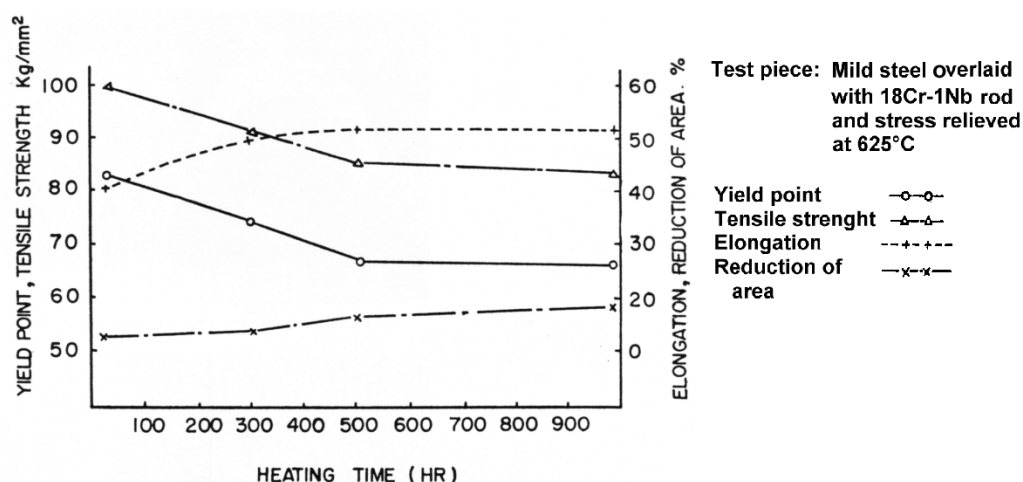
Materiaali	C (%)	Cr (%)	Nb (%)	Fe (%)	Muut (%)
18%Cr-pinnoite	0,1	17,33	0,85	lopud	Ti, Al
25%Cr-pinnoite	0,09	25,3	0,95	lopud	Ti, Al

Taulukko 10 Ferriittisten ruostumattomien hitsauspinnoitteiden mekaanisia ominaisuuksia [Kaneko ym., 1998].

Materiaali	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

Ferriittisten ruostumattomien hitsauspinnoitteiden taipumusta erilaisiin haurausilmiöihin on pienennetty Nb-, Ti- sekä Al-seostuksilla. Näiden seosaineiden avulla pinnoitteen raekoko saadaan pieneksi [Kaneko ym., 1998; Matsumoto ym., 1998]. Niobi ja titaani muodostavat karbideja hiilen kanssa. Pinnoitusvaiheessa hitsisulassa on riittävä määrä kiteytymisytimiä, jolloin lopullinen raekoko jää pieneksi. Hiili muodostaa karbideja myös kromin kanssa. Korkean hiilipitoisuuden tiedetään vähentävän ferriittisten ruostumattomien terästen taipumusta haurausilmiöihin juuri kromin karbidien muodostumisen vuoksi. [Folkhard, 1988]

18%Cr-1%Nb -pinnoitteen taipumusta 475°C -haurauteen on tutkittu materiaalin kehitysvaiheessa hehkuttamalla koესauvoja 475°C:ssa 300, 500 ja 1000 h. Ennen koetta näytteille suoritettiin jännitystenpoistohehkutus 625°C:ssa. Mekaanisen aineenkoetuksen tulokset on esitetty kuvassa 19. Teräksen murtolujuus ja myötöraja laski hehkutusajan funktiona, mutta haurastumista ei kokeessa havaittu. [Hayashi ym., 1968]



Kuva 19 18%Cr-1%Nb -hitsauspinnoitteen mekaanisten ominaisuuksien muutos 475°C:ssa pitoajan funktiona [Hayashi ym., 1968].

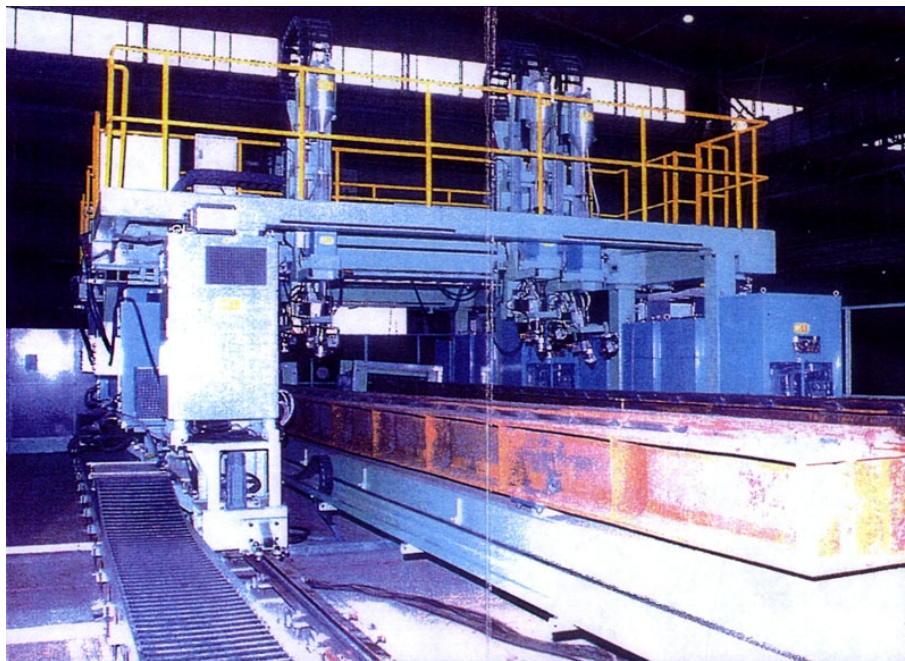
Ferriittinen 25%Cr-hitsauspinnoite tehdään robotisoidussa pinnoitushitsausasemassa tai käsin asennushitsauksena. Menetelmiä ovat puikkohitsaus, MIG-hitsaus ja jauheplasmahitsaus, taulukko 11 ja 12. Pinnoitushitsaus tehdään putkien pituussuuntaan kokonaisille paneleille, kuva 20 [Kaneko ym., 1998; Matsumoto ym., 1998]. Kuvassa 21 on esitetty yleiskuva pinnoitetuista putkinäytteistä ja MHI:n näytteeksi toimittaman PTAW:lla pinnoitetun putken pinnoitteen rakenne. Paneleille suoritetaan hitsauksen jälkeen PWHT 625°C:ssa 0,5 h hiiliteräksen jäännösjännitysten poistamiseksi.

Taulukko 11 Seinäpanelien ja -putkien pinnoittamiseen ferriittisillä ruostumattomilla teräksillä käytetyt menetelmät, materiaalit ja kohteet [Kaneko ym., 1998].

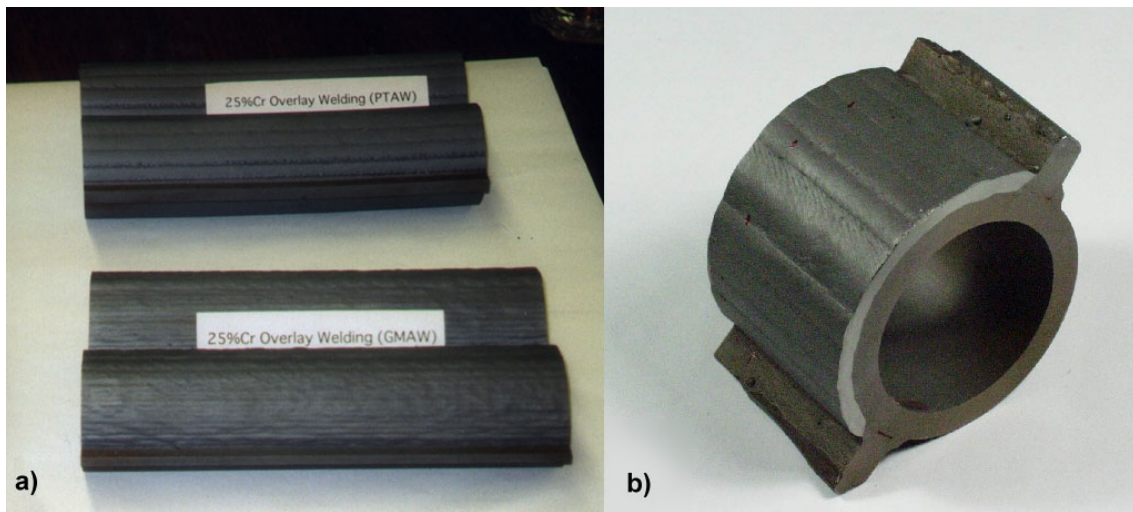
Menetelmä	Materiaali	Kohde
Puikkohitsaus (SMAW)	φ3,2 hitsauspuikko	Korjaushitsaukset Asennushitsaukset
MIG (GMAW)	φ1,2; φ2,0 hitsauslanka	Panelit
Jauheplasma (PTAW)	pulveri	Panelit

Taulukko 12 MIG- ja PTAW-hitsausmenetelmien vertailu [Mitsubishi, 2002].

	GMAW	PTAW
Hitsausnopeus (mm/min)	900	300~450
Hitsauspalkojen lkm (kpl/putki)	30~35	10~12
Hitsausvirta (A)	300~320	450~500
Tunkeuma (mm)	0,8~1,3	0,5~1,0
Lisäaineentuotto (kg/h)	-	6

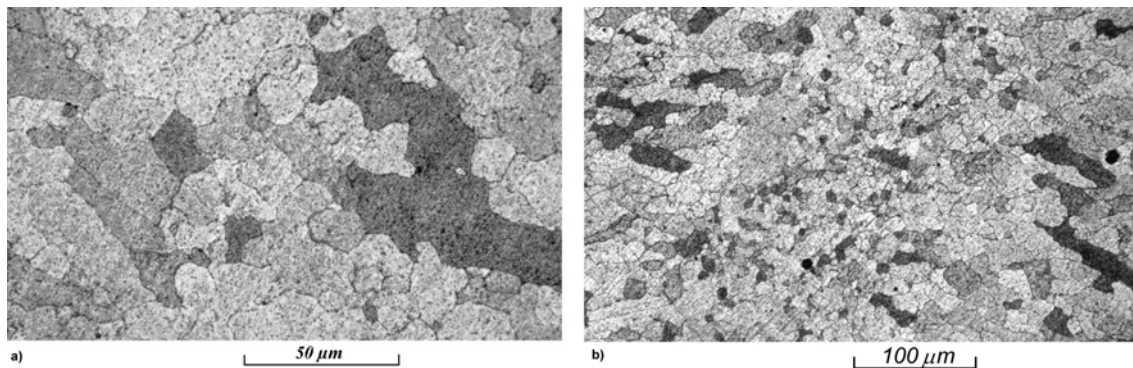


Kuva 20 Kokonaisten seinäpanelien robotisoituun hitsaukseen käytetty PTAW-hitsausasema MHI:ssa, jossa kokonaista paneelia voidaan kallistaa hitsauksen edetessä [Mitsubishi, 2002].



Kuva 21 a) Yleiskuva MIG- ja PTAW-menetelmillä pinnoitetuista panelinäytteistä.
b) Näytepala PTAW-menetelmällä hitsatusta putkesta.

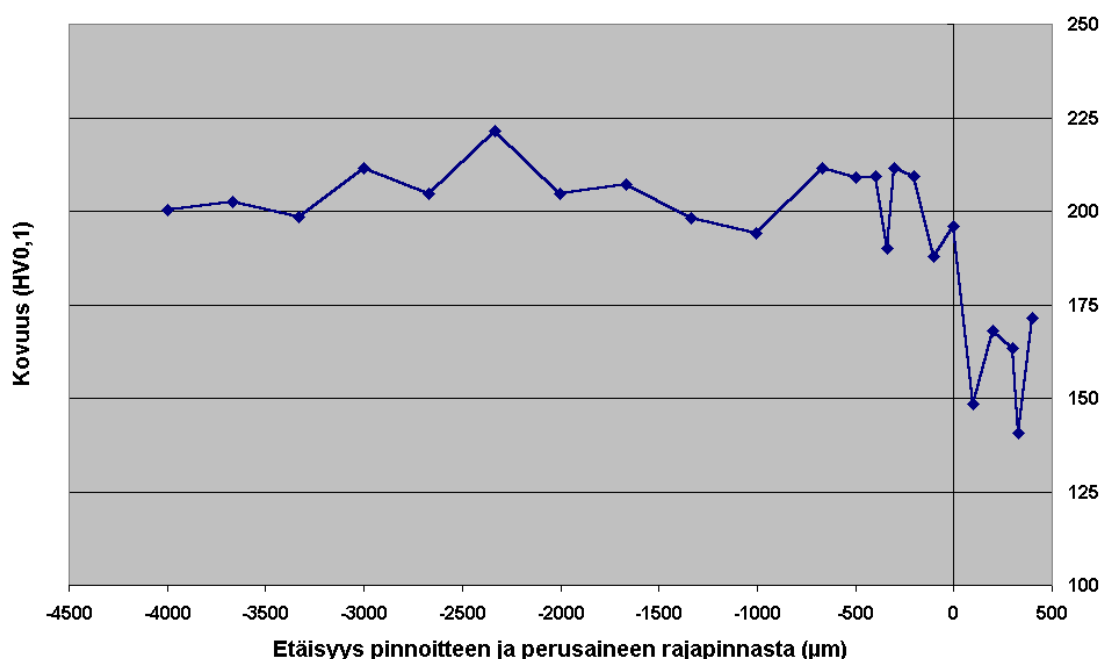
MHI:n PTAW-menetelmällä pinnoitetusta soodakattilaputkesta saadulle näytteelle suoritettiin metallografisia tutkimuksia. Pinnoite koostuu vierekkäisistä paloista, jotka on hitsattu aloittaen evän ja putken rajalta päätyen putken kruunuun. Pinnoitteen sekoittumisaste on 9,5%. Näytteen mikrorakenne pinnoitteen ulkopinnassa on esitetty kuvassa 22a sekä hitsauspalkojen rajapinnassa kuvassa 22b. Rakenne on täysin ferriittinen. Raekooksi mitattiin ASTM 6. Alkuaineanalyysin tulokset on esitetty taulukossa 13. Pinnoitteen makrokovuus oli 188 HV10. Pinnoitteen ja rajapinnan mikrokovuusprofiili on esitetty kuvassa 23.



Kuva 22 Mikrorakennekuvat MHI:sta tutkittavaksi saadusta 25%Cr PTAW-näytteestä. Mikrorakenne pinnoitteen ulkopinnassa (a) sekä kahden pinnoituspalon rajapinnassa (b).

Taulukko 13 25%Cr-hitsauspinnoitteen kemiallinen koostumus (analyysi ei kerro hiiltä kevyempien alkuaineiden määrää).

Alkuaine	Fe	Cr	Nb	Si	Muut
Pitoisuus (paino-%)	74,45	23,45	1,21	0,45	Ti: 0,16 Al: 0,12
Pitoisuus (atomi-%)	73,25	24,72	0,71	0,89	Ti: 0,18 Al: 0,25



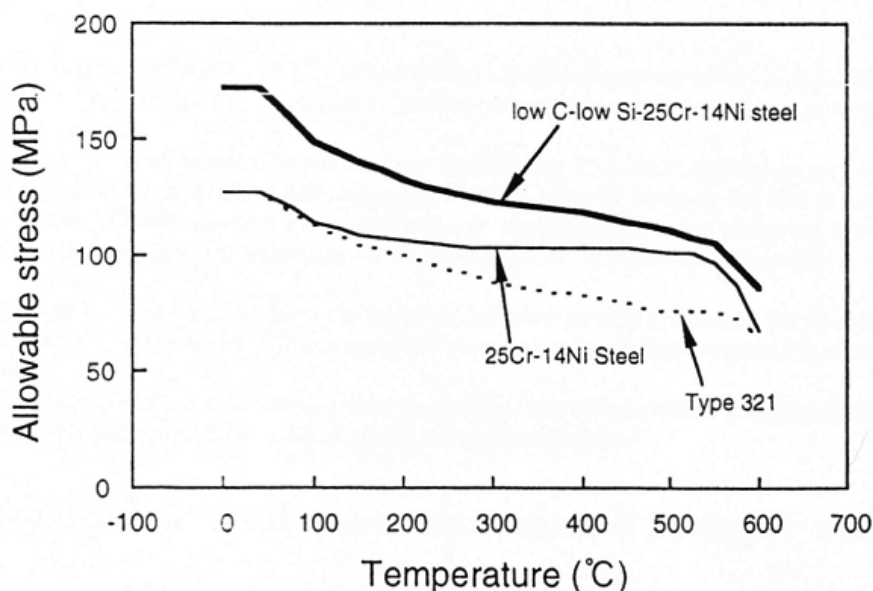
Kuva 23 25%Cr-hitsauspinnoitteen mikrokovuusprofili.

Tulistinmateriaalit

Tulistimia varten MHI on kehittänyt yhdessä Nippon Steelin kanssa 25Cr-14Ni teräksen, jota on käytetty yli 10 vuotta korkean hyötysuhteen soodakattiloissa. Tämän materiaalin pohjalta on kehitetty uusi vielä paremmin raerajakorroosiota kestävä teräs vähentämällä C- ja Si-pitoisuuksia. Uutta materiaalia on asennettu 3 laitokseen vuoden 1996 jälkeen. Uuden teräksen avulla on saatu lisättyä myös korkean lämpötilan lujuutta. MHI:n tulistinmateriaalien kemiallisten koostumusten vertailu on taulukossa 14 ja korkeissa lämpötiloissa sallitut jännityksen arvot on kuvassa 24. [Kaneko ym., 1998; Matsumoto ym., 1998]

Taulukko 14 MHI:n tulistinmateriaalien kemialliset koostumukset [Kaneko ym., 1998].

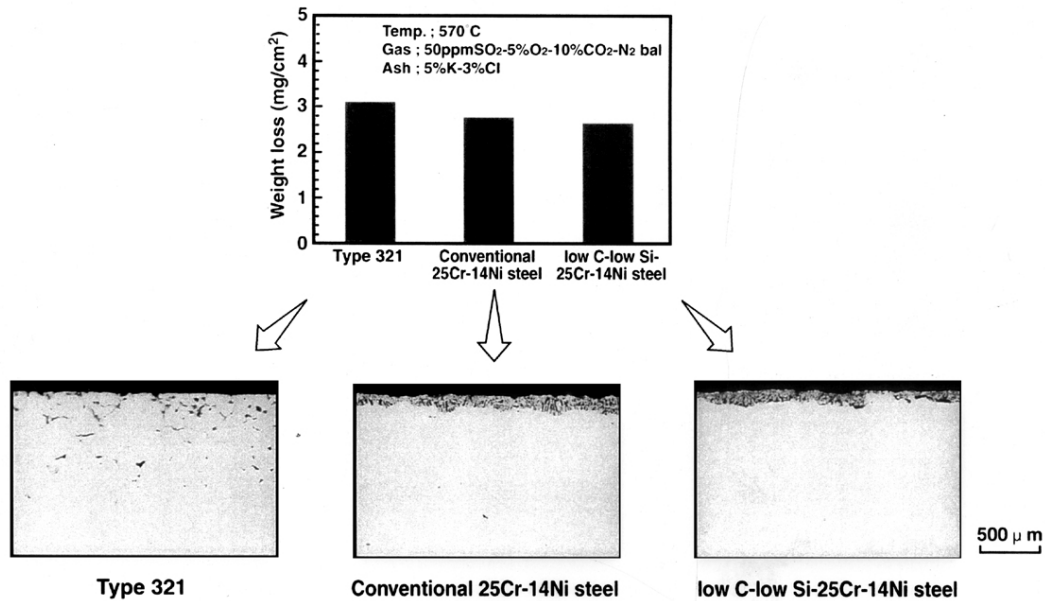
Materiaali	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	N (%)
25Cr-14Ni, matala C, matala Si	0,025	0,70	2,00	0,04	0,03	13,00 -16,00	23,00 -26,00	0,50 -1,20	0,25 -0,40
25Cr-14Ni (SUS 309)	0,06	1,50	2,00	0,04	0,03	13,00 -16,00	23,00 -26,00	0,50 -1,20	0,25 -0,40
AISI 321	0,04 -0,10	0,75	2,00	0,03	0,03	9,00 -13,00	17,00 -20,00	-	-



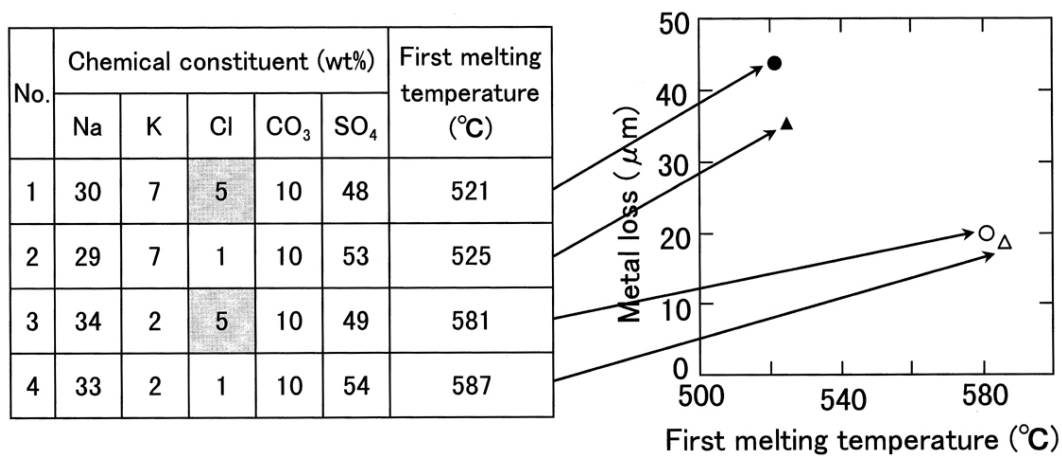
Kuva 24 Korkean hyötysuhteen soodakattilaan kehitetyn matalahiilisen 25Cr-14Ni tulistinmateriaalin sallittu käyttöjännitys lämpötilan funktiona verrattuna entiseen teräkseen ja AISI 321 teräkseen [Kaneko ym., 1998].

Korroosiokoetuloksia on esitetty kuvissa 25 - 26 570°C:ssa eri materiaaleille ja uudelle materiaalille eri lämpötiloissa synteettisessä tuhassa kaasuatmosfäärissä. Erityisesti on tutkittu 1. sulamispisteen (FMP) vaikutusta korroosiossa (K- ja Cl-pitoisuuden vaikutus) ja todettu, että korroosionopeus kasvaa K:n ja Cl:n lisääntyessä tuhassa suhteellisen matalissa lämpötiloissa, missä sula ei muuten aiheuta korroosiota. Vapaan Cl:n aiheuttamien metallikloridien muodostuminen on korroosion mekanismi.

Comparison of Corrosion Resistances Between Conventional Materials and Specially Developed low C-low Si-25Cr-14Ni steel at 570°C



Kuva 25 Tulistinmateriaalien korroosiokoetulosten vertailu [Mitsubishi, 2002].



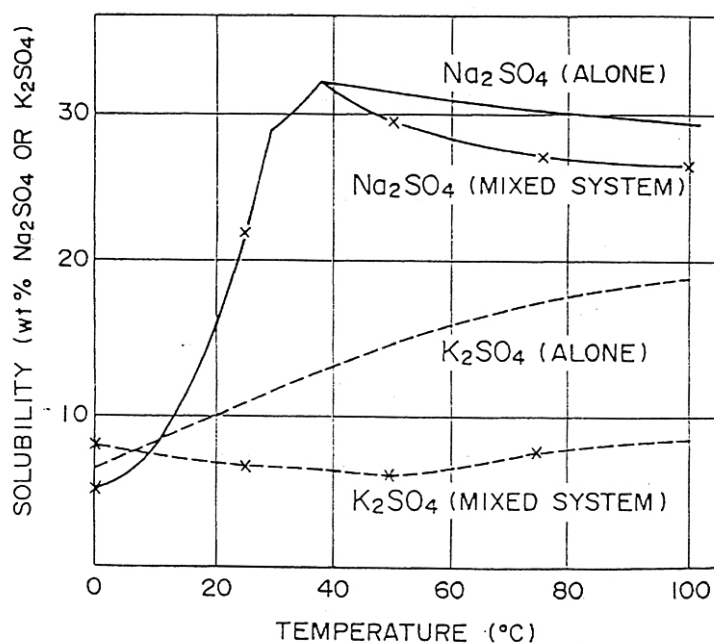
Chemical composition and first melting temperature of ashes.

Relationship between metal loss and first melting temperatures

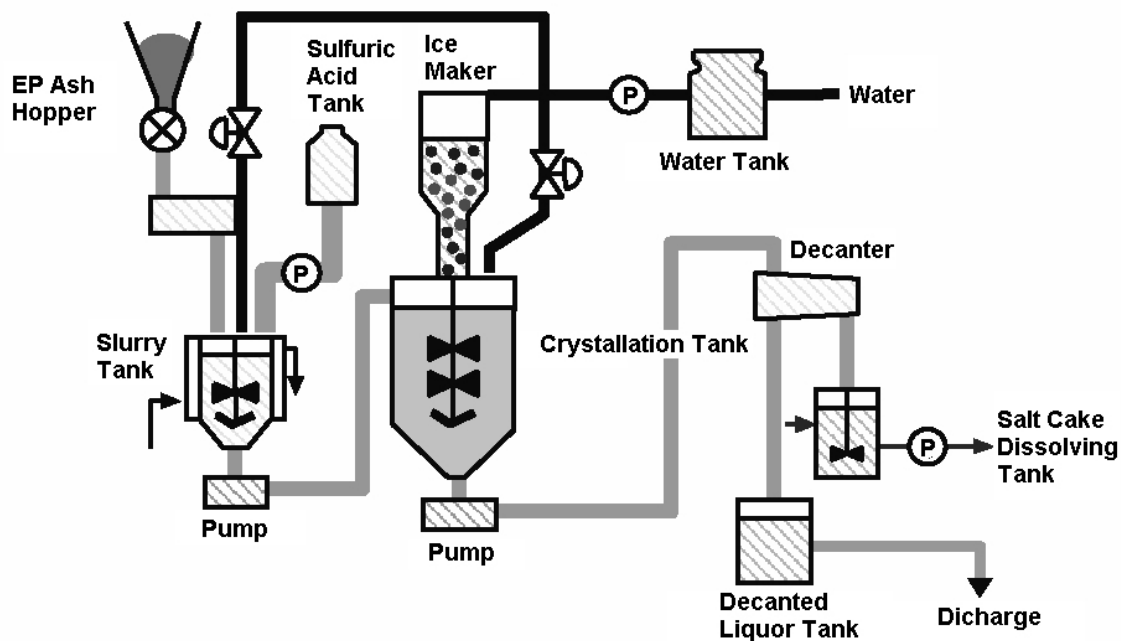
Kuva 26 Ensimmäisen sulamispisteen (FMP) vaikutus tulistinmateriaalin (hiiliteräs STB410) korroosionopeuteen [Mitsubishi, 2002].

Kloorin ja kaliumin poisto

MHI on kehittänyt kloorin ja kaliumin poistolaitteiston, jolla vähennetään niiden suoloista aiheutuvia tukkeutumis- ja korroosio-ongelmia. Laitteiston toiminta perustuu liukoisuuseroihin Na_2SO_4 - K_2SO_4 - NaCl -systeemissä, kuva 27. Sähkösuotimesta (ESP) tuleva tuhka sekoitetaan veteen noin 40°C lämpötilassa. Syntynyt seos jäähdytetään jään avulla, kuva 28, jolloin $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ kiteytyy. Erottamalla (dekantointi tai sentrifugointi) liuos, saadaan Cl ja K erotettua kiertoona palaavista Na_2SO_4 kiteistä. Kloorin ja kaliumin poistolaitteiston periaatteellinen toimintaperiaate yhdessä materiaalibalanssin kanssa on kuvassa 30. Poistolaitteiston vaikutus kloorin ja kaliumin määriin Oji Paperin Kasugain soodakattilayksikössä on esitetty kuvassa 3. MHI:n kaliumin ja kloorin poistolaitteistoja on asennettu yhteensä 6 kappaletta. [Kaneko ym., 1998]



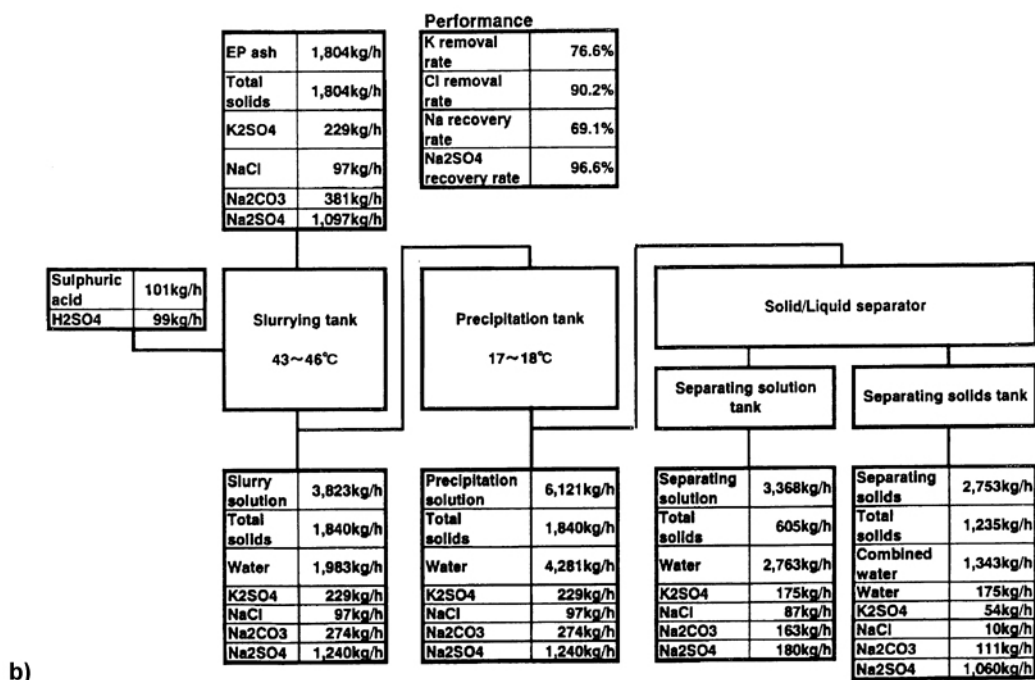
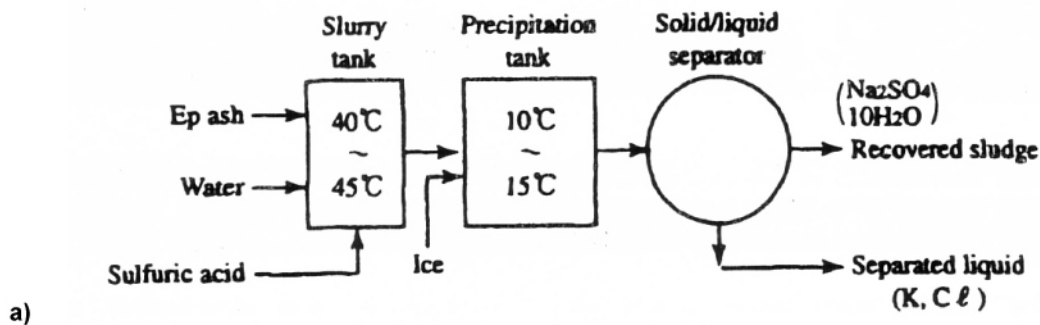
Kuva 27 Na_2SO_4 - K_2SO_4 - NaCl systeemin komponenttien vesiliukoisuudet lämpötilan funktiona [Tokunaga ym., 1998].



Kuva 28 Kaliumin ja kloorin poistolaitteisto (MHI) [Tran & Arakawa, 2001].



Kuva 29 Oji Paperin Kasugain tehtaalle asennettu kloorin ja kaliumin poistolaitteisto [Mitsubishi, 2002].



Kuva 30 MHI:n kehittämän kaliumin ja kloorin poistolaitteiston virtauskaavio (a) [Fujisaki ym., 2001] ja esimerkki materiaalibalanssista (b) [Kaneko ym., 1998].

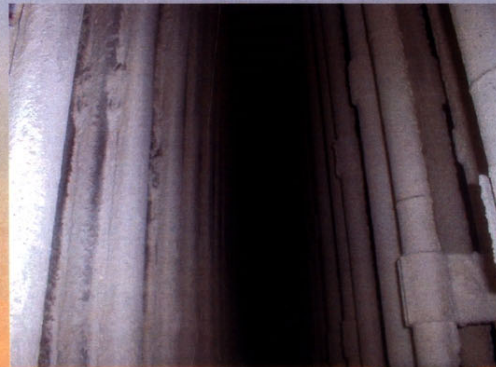
K:n ja Cl:n poisto toimii MHI:n menetelmällä ja pitoisuudet laskevat tuhassa (ESP) oletetulla tavalla. Na₂SO₄:n saanto on Kasugain tehtaalla ollut 96,6%, joka on yli odotusten. Tulistimien tukkeutuminen saatiin tehtaalla hyvin hallintaan (kuva 31). [Fujisaki ym., 2001]

MHI on kehittänyt erilaisia testausmenetelmiä soodakattilan tuhkan tarttumisominaisuuksien mittausta varten. Esimerkki tällaisesta laitteesta on kuvassa 32, jossa näkyy myös yksityiskohta näytteestä (A). Mittauksessa mitataan leikkausjännitystä lämpötilan funktiona metallin pinnalla erilaisilla tuhkan konsentraatioilla, kuva 33. Adhesiovoima saavuttaa maksimiarvon tietyssä lämpötilassa, joka riippuu tuhkan koostumuksesta (Cl/(Na+K)) voimakkaasti. Erityisen voimakkaasti alentaa tarttumislämpötilaa tuhkan K-pitoisuus, kuva 34. [Fujisaki ym., 2001]

Variation of ash adhesion conditions 2LTSH—1SH



Before Installation

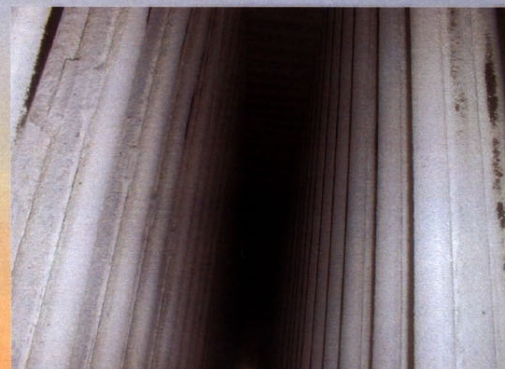


After Installation

Variation of ash adhesion conditions 3SH—4HTSH

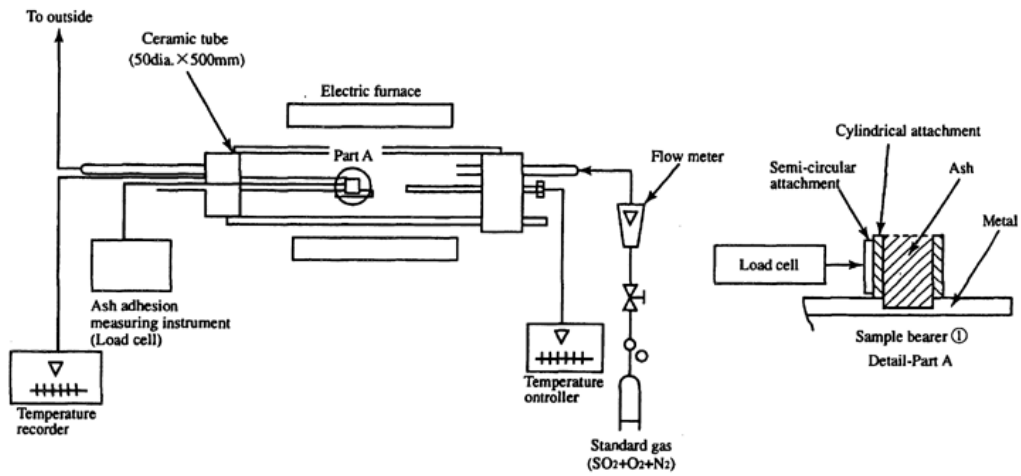


Before Installation

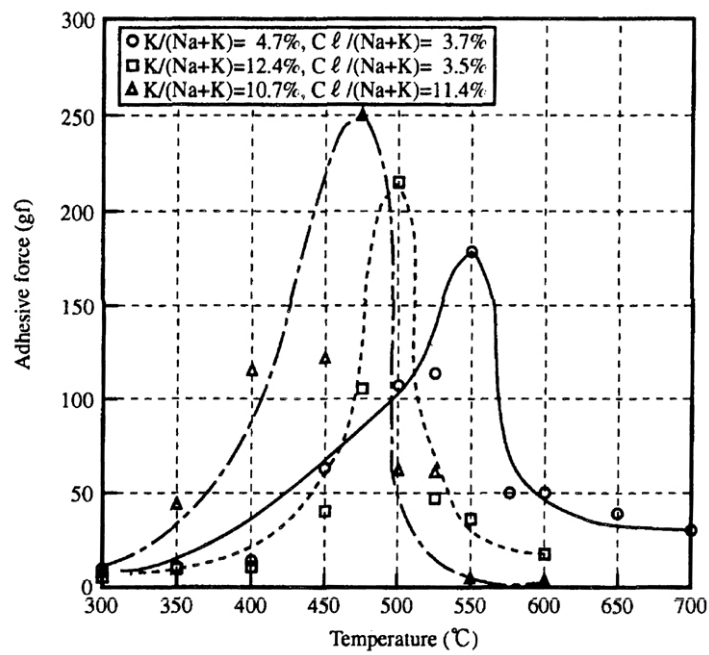


After Installation

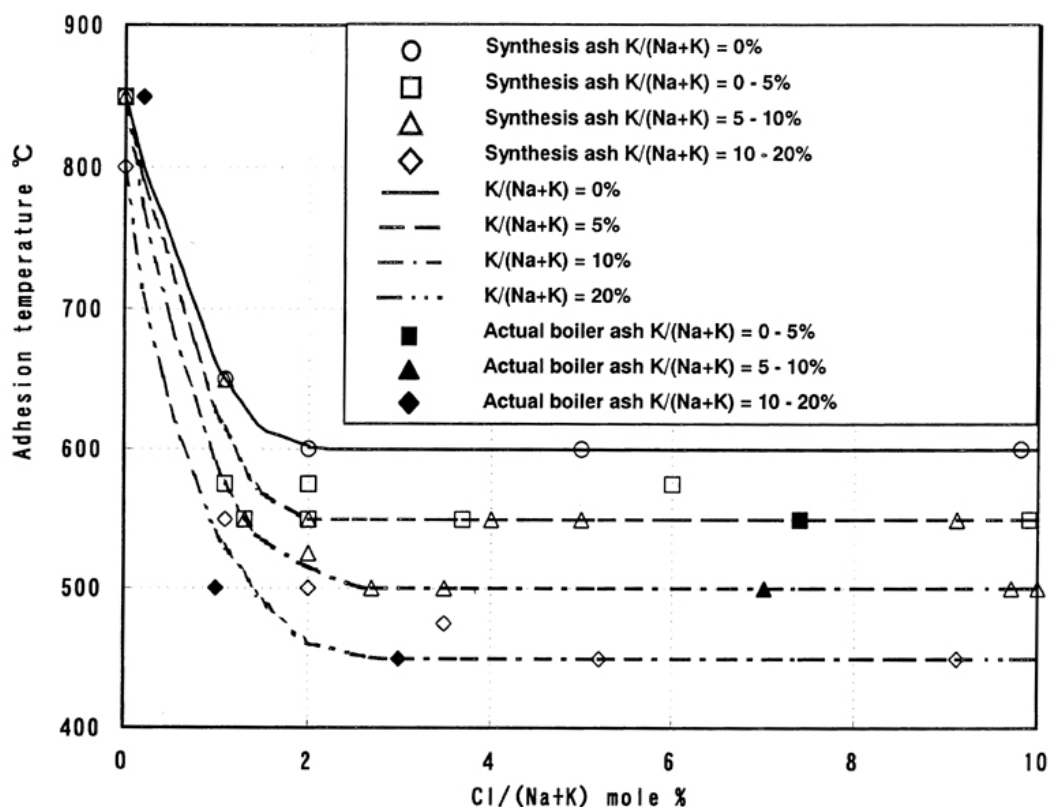
Kuva 31 Tuhkan tarttuminen tulistimen eri kohdissa ennen K:n ja Cl:n poistojärjestelmän asennusta ja 6 kk sen asentamisen jälkeen Oji Paperin Kasugain tehtaalla [Fujisaki ym., 2001].



Kuva 32 Tuhkan adhesiomittauslaitteisto [Fujisaki ym., 2001].

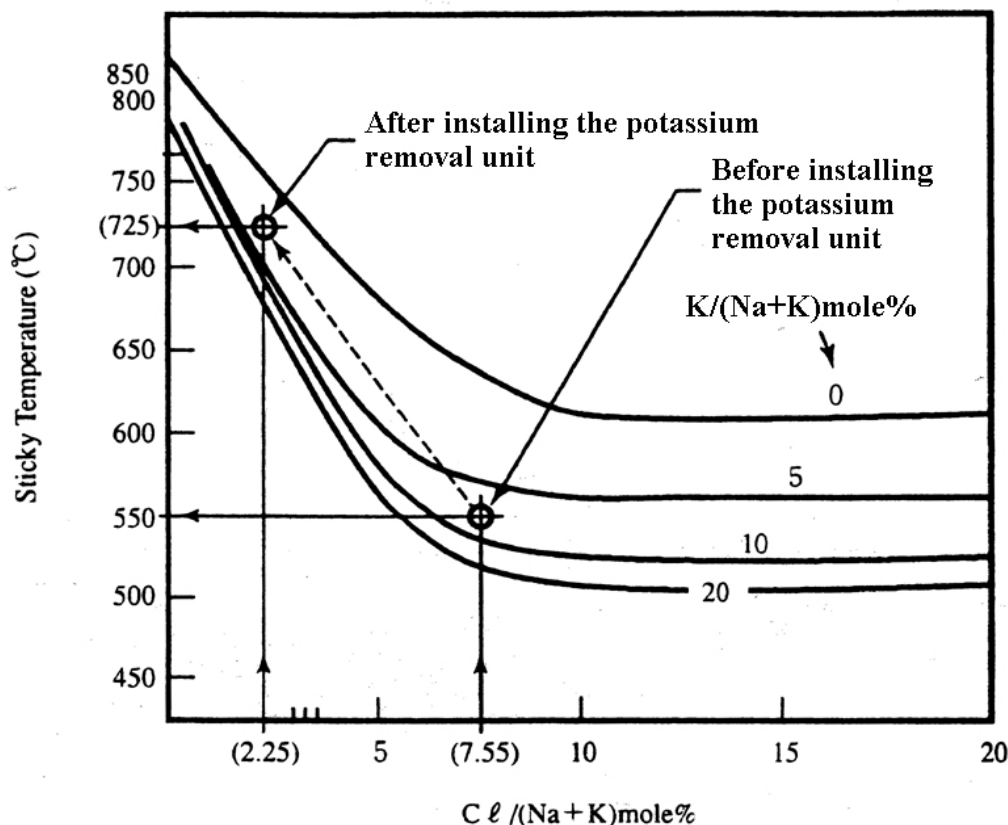


Kuva 33 Esimerkki adhesiivisen voiman mittaustuloksista erilaisilla tuhkillä [Fujisaki ym., 2001].



Kuva 34 Adhesiolämpötilan ja Cl/(Na+K) mole-% parametrin riippuvuus tuhkan K-pitoisuudesta [Fujisaki ym., 2002].

MHI on esittänyt kuvassa 35 esimerkin siitä, kuinka tuhkan adhesiolämpötila (sticky T) muuttui K:n ja Cl:n poistojärjestelmän asentamisen seurauksena eräällä korkeapainekattilalla – ennen asennusta tarttumislämpötila oli 550 °C (tarttuneen tuhkan poisto tehtiin 1,5...2 kk välein pysäyttämällä kattila) ja asennuksen jälkeen tarttumislämpötila kohosi yli 700 °C:een ja yli 6 kk:n jatkuva käyttö tuli mahdolliseksi. [Tateishi ym., 1998]



Kuva 35 Tuhkan tarttumislämpötilan muutos K:n ja Cl:n poistolaitteiston asennuksen jälkeen [Tateishi ym., 1998].

3.4 Kawasaki Heavy Industriesin soodakattilat

Kawasaki Heavy Industries (KHI) aloitti soodakattiloiden valmistamisen vuonna 1949. KHI on toimittanut yhteensä 68 soodakattilaa. Ensimmäiset kattilat olivat pieniä Murray Warren kattiloita. Seuraavat soodakattilamallit olivat lisenssillä valmistettuja ruotsalaisen Götaverkenin soodakattiloita (ilmajärjestelmä vuoteen 1987 asti). Yhteistyön loputtua KHI siirtyi käyttämään täysin omaa soodakattilakonstruktiota. Ensimmäinen korkean hyötysuhteen soodakattila valmistui vuonna 1980. KHI:n toimittamien nykyisten soodakattilamallien ominaisuuksia on taulukossa 15. Kuvassa 37 on esitetty KHI:n suurin soodakattilamalli KJ-16500, jonka suunnittelu- ja todelliset käyttöparametrit on esitetty kuvassa 36. [Matsuda ym., 1996]

Taulukko 15 KHI:n korkeapaineisten soodakattiloiden ominaisuuksia [Matsuda ym., 1996].

Soodakattila	Kapasiteetti (t/vrk)	Max. paine (bar)	Max. höyrynpaine (bar)	Max. höyryn lämpötila (°C)
Kawasaki KJ-4200S	700	126	104	500
Kawasaki KJ-6800S	900	130	103	510
Kawasaki KJ-10600S	1530	129	105	505
Kawasaki KJ-16500S	2700	132	105	505

KHI:n soodakattiloissa käytetään 4 vaiheista ilman syöttöä, jossa kaikkia ilmamääriä ohjataan erikseen. Tällä tavoin kemikaalien reduktioaste nousee jopa 98%:iin. Neljän ilmarekisterin käytöllä pyritään varmistamaan mustalipeän täydellinen palaminen, jotta ns. ”carry-over” -ilmiötä ei synny. Näin suojataan tulistimia, kun savukaasujen mukana tulistimiin ei kerry saostumia. [Matsuda ym., 1996]

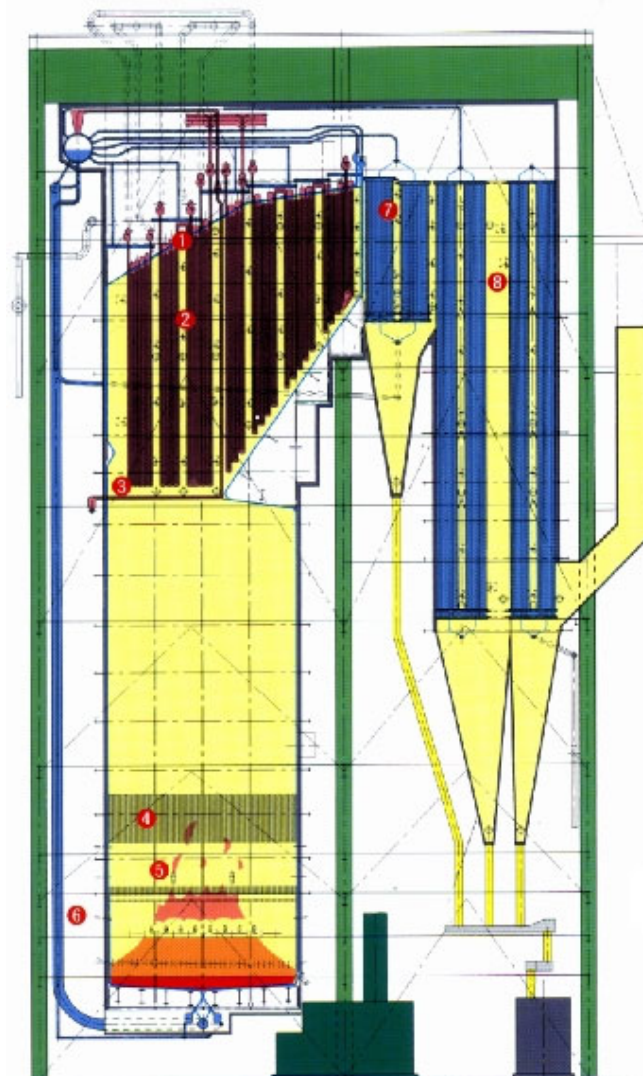
Tulipesän materiaalit

Tulipesän materiaaliksi KHI on valinnut vuonna 1990 SUS 310L austeniittisella ruostumattomalla teräksellä pinnoitetun compound-materiaalin. Aikaisemmin käytössä oli SUS 304L teräs. Sen käytöstä luovuttiin jännityskorroosiovaurioiden sekä yleisen korroosion (...40 µm/v) vuoksi [Kawasaki, 2002]. Hiiliterästä suojataan myös tapittamalla ja PCO massauksella. Näitä menetelmiä KHI käyttää matalan käyttöpaineen soodakattiloissa. Ruostumaton SUS 310L pinnoite ulottuu ylimpien ilma-aukkojen tasalle, eli tulipesän koko pelkistävä alue on valmistettu ruostumattomasta SUS 310L pinnoitteesta. [Matsuda ym., 1996]

Vaihtoehtoisten tulipesän materiaalien vertailu on esitetty kuvassa 38. Taulukossa 16 on esitetty vertailu eri materiaalivaihtoehtojen yleisemmistä ominaisuuksista KHI:n mukaan. SUS 310L teräksellä on parhaat ominaisuudet vertailussa. MHI:n uutta 25%Cr tulipesämateriaalia ei tässä vertailussa ole tarkasteltu. On todennäköistä, että se sijoittuu korroosionkestävyydeltään lähes samoin kuin SUS 310L materiaalien lähes saman kromipitoisuuden vuoksi. Austeniittinen teräs on kuitenkin altis jännityskorroosiolle ja termiselle väsymiselle.

KHI:n käyttämien compound-putkien erikoisominaisuus on, että niiden muoto on valmistettu jo valssausvaiheessa membraanirakenteelle sopivaksi, kuva 39. Tällä tavoin putkien välisestä evästä on päästy eroon. Rakenteen avulla tarvittavien hitsausliitosten määrä vähenee oleellisesti. Hitsaus suoritetaan pesän sisäpuolelta. Vuonna 1992 KHI on ottanut käyttöön Inconel 625 seoksella tehtävän pinnoitushitsauksen. [Kawasaki, 2002]

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

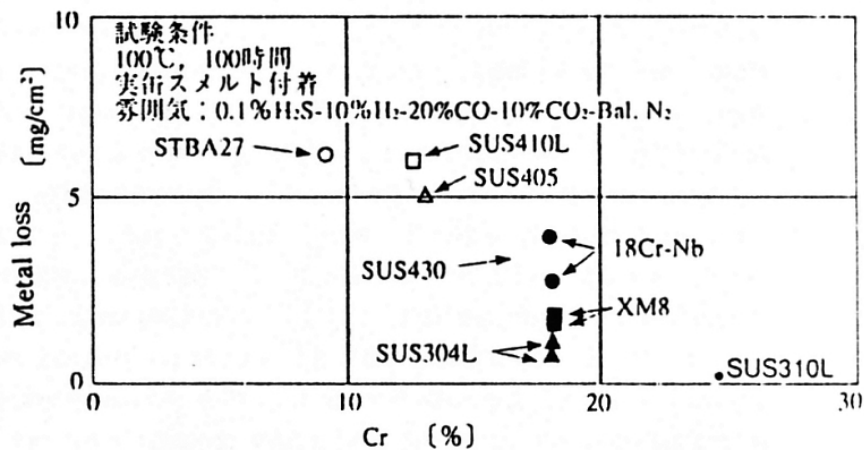
Kuva 36 KHI:n toimittama KJ-16500S soodakattila Nippon Paperin Iwakunin tehtaalla. Kattilan käyttöpaine on 105 bar ja höyryn lämpötila on 505°C. Kattilan tulistimet ovat suurikokoiset ja niiden yläpuolella oleva katto on kalteva, millä pyritään ohjaamaan savukaasuja tulistimien läpi aikaisempaa tehokkaammin. [Nippon Paper, 1998]

BOILER DESIGN AND ACTUAL PERFORMANCE

	ITEM	UNITS	DESIGN	PERFORMANCE
Black liquor	Black liquor dry solid	t/d	2,700	2,879
	Concentration (Outlet of V/E)%		75	73.4
	High heating value	kcal/kg	3,200	3,160
Steam & water	Evaporation	t/h	425	438
	Steam Pressure	kg/cm ² G	105	103
	Steam temp.	°C	505	509
	Feed water temp.	°C	140	141
Flue Gas	Gas temp. at ECO outlet	°C	175	169
	Gas temp. at GLPH outlet	°C	120	100
	O ₂ at ECO outlet	%	3	1.2
	TRS (Converted by 4%O ₂)	ppm	1以下	1以下
	SOx (Converted by 4%O ₂)	ppm	50以下	7
	NOx (Converted by 4%O ₂)	ppm	100以下	88
	Dust (Dry gas base)	mg/Nm ³	50以下	26



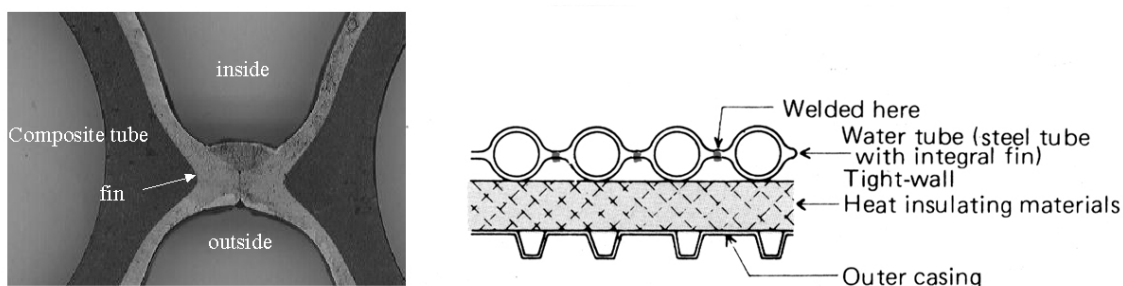
Kuva 37 Nippon Paperin Iwakunin tehtaan Kawasaki KJ-16500S soodakattilan kuva ja suunnittelu- ja käyttöparametrit. [Nippon Paper, 1998]



Kuva 38 Soodakattilan tulipesän pohjan vaihtoehtoisten materiaalien vertailu kromipitoisuuden ja yleisen korroosion (400°C/100 h) materiaalihäviön suhteen. Kuvassa on esitetty materiaalihäviö kaasuatmosfäärissä todellisen sulan alla. [Matsuda ym., 1996]

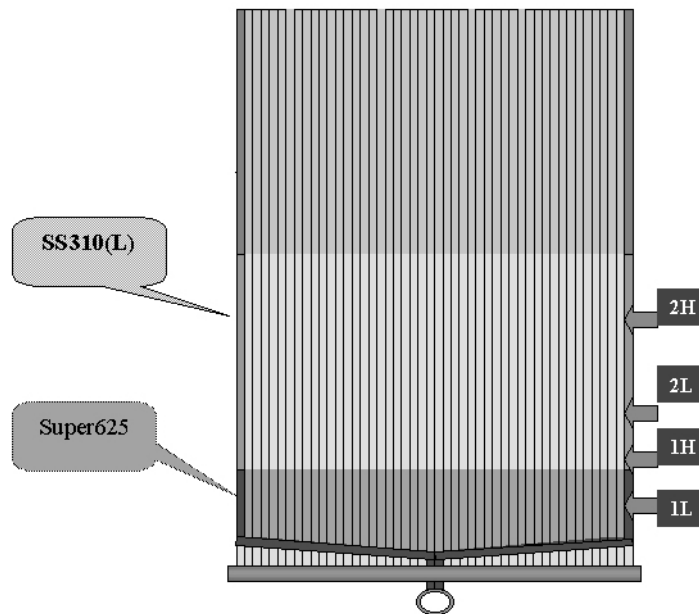
Taulukko 16 Tulipesän vaihtoehtoisten korroosionkestävien materiaalien vertailu (*** = hyvä, * = huono) [Kawasaki, 2002].

Materiaalilaji	Materiaali	SCC	Yleinen korroosio	Valmistaminen
Duplex ruostumaton teräs	DP 8	**	**	**
Austeniittinen ruostumaton teräs	304L	*	**	***
	310L	**	***	***
Ferriittinen ruostumaton teräs	430	***	*	*
	18Cr-1Nb hitsauspinnoite	***	*	**



Kuva 39 Compound-putki voidaan valssata siten, että hitsausliitos viereiseen putkeen voidaan tehdä ilman erillistä välievää, jolloin saadaan eliminoitua lovi evän ja putken hitsissä. [Kawasaki, 2002]

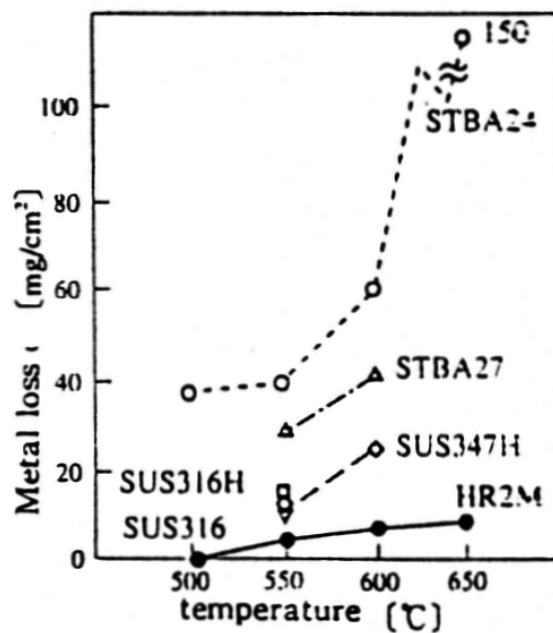
Vaihtoehtoisena uutena soodakattilan tulipesän pohjan materiaalina voidaan käyttää Sumitomo Metalsin Super 625 seoksella pinnoitettua compound-putkea. Tällöin vain tulipesän alaosa valmistetaan Super 625 seoksesta, kuva 40. Kyseinen pohjaratkaisu sopii kohteisiin, joissa soodakattila on tarkoitus vesipestä (KHI on kieltänyt vesipesun vuonna 1985) ja joissa SUS 310L teräksen jännityskorroosioriski on liian suuri. [Kawasaki, 2002]



Kuva 40 KHI:n soodakattilan tulipesän alaosan uusi vaihtoehtoinen materiaaliratkaisu [Kawasaki, 2002].

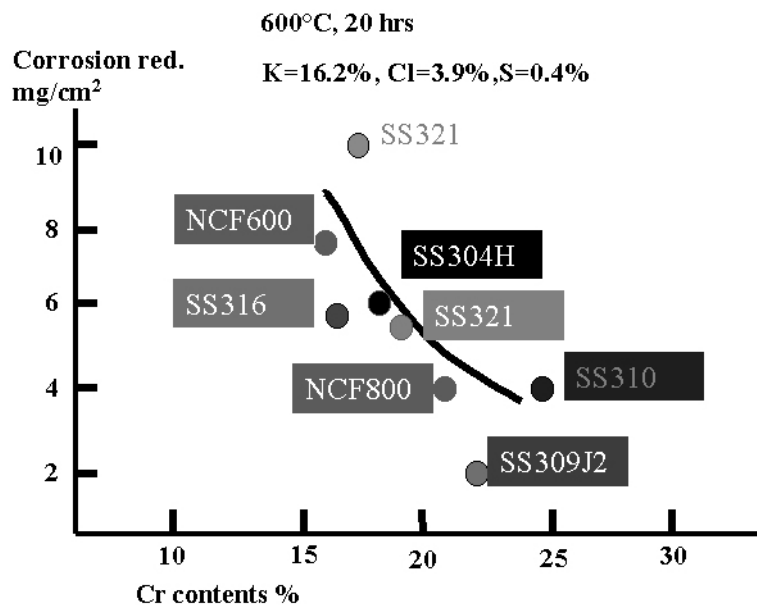
Tulistinmateriaalit

Vaihtoehtoisten tulistinmateriaalien korroosionopeus lämpötilan ja kromipitoisuuden (600°C/20 h) funktiona on esitetty kuvissa 41 ja 42. KHI valmistaa tulistimet useasta materiaalista, kuva 43. Kaikkein ankarimmissa korroosio-olosuhteissa käytetään SUS309J2TB terästä (Sumitomo HR2M, joka on korvannut AISI 347 teräksen (yleinen korroosio)). Näitä alueita ovat tulistimien kuumimmat osat sekä tulistimien putkikäyrien alaosat, jotka ovat tulipesän suoran säteilylämmön kohteena. Korroosiolle vähemmän alttiilla alueilla käytetään SUS316TB terästä sekä kuumalujia teräksiä (1Cr0,5Mo, 0,5Mo ja C-teräs). [Kawasaki, 2002]

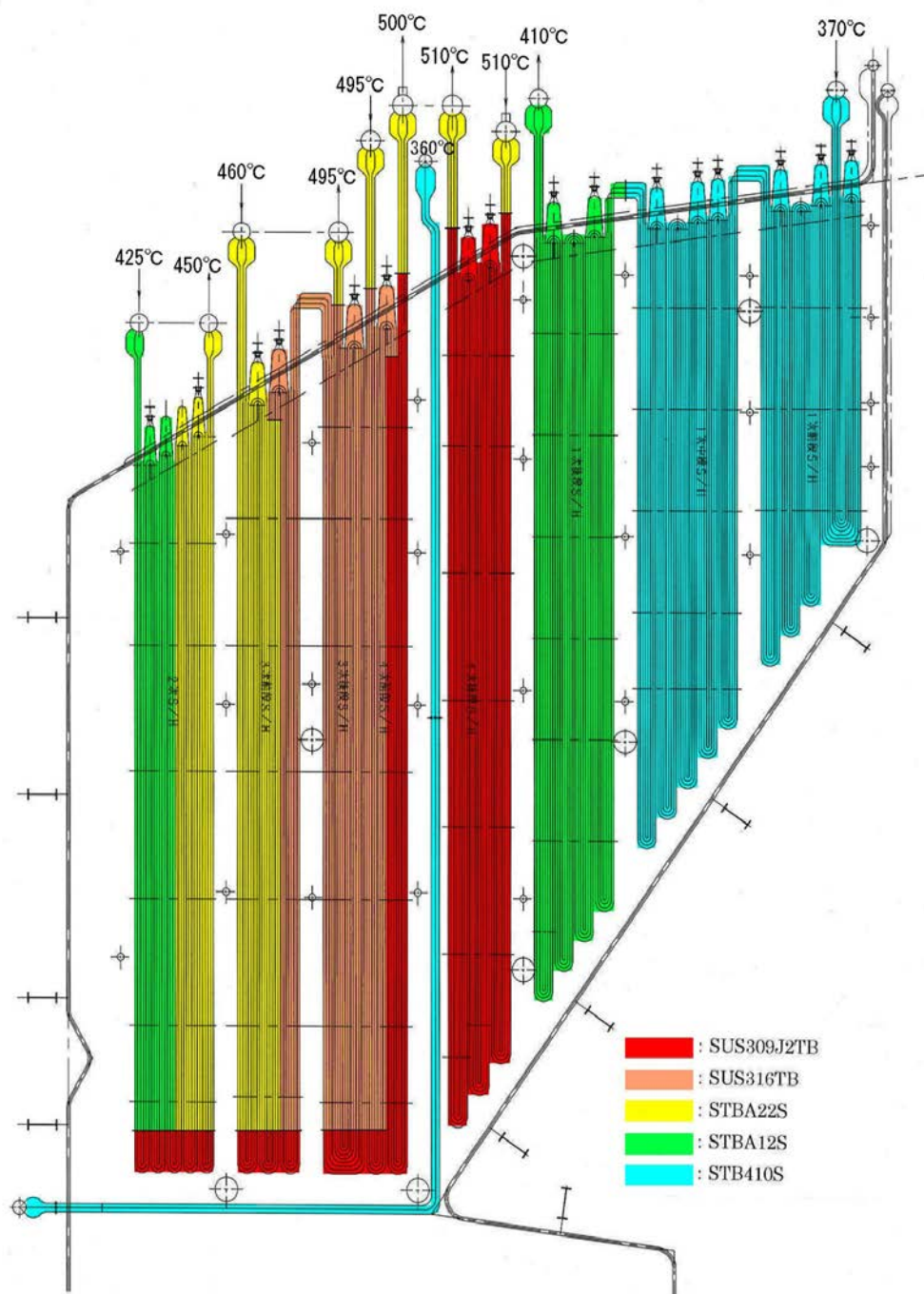


Kuva 41 Vaihtoehtoisten tulistinmateriaalien korroosio-ominaisuudet lämpötilan funktiona [Matsuda ym., 1996].

Alkaline corrosion test



Kuva 42 Cr-pitoisuuden vaikutus tulistinmateriaalien korroosionopeuteen [Kawasaki, 2002].



Kuva 43 Korkean hyötysuhteen soodakattilan tulistinmateriaalit Nippon Paperin Iwakunin soodakattilassa (KHI). Kuumimmilla alueilla käytetään voimakkaasti seostettuja materiaaleja, SUS309J1 ja 2TB. Matalamman lämpötilan alueilla käytetään SUS316TB ja ferriittisiä kuumalujia teräksiä. [Kawasaki, 2002]

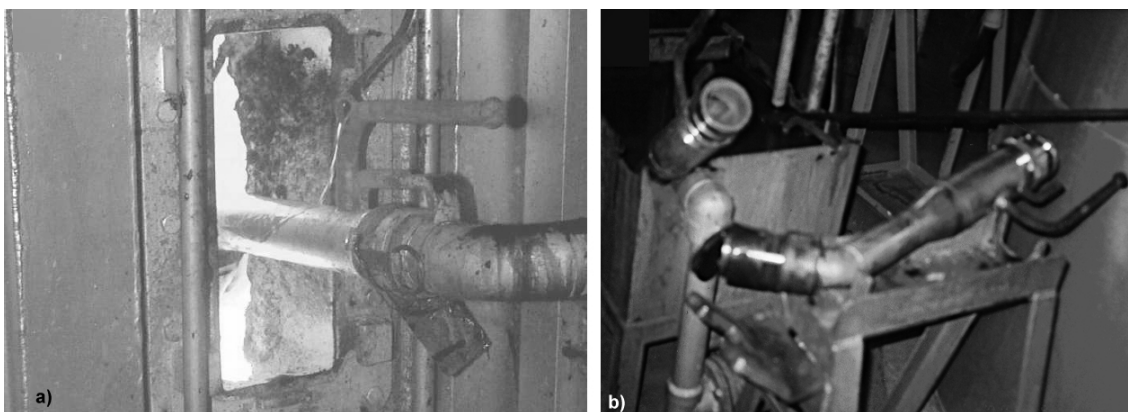
3.5 Japanilaisia sellutehtaita

3.5.1 Daio Paper Co., Mishima Mill

MHI:n toimittaman soodakattilan käyttöpaine on 127 bar (515°C) ja kattila on ollut käytössä maaliskuusta 1993 alkaen. Tehtaalla on 5 soodakattilaa, joista 2 oli varalla ja 3 käytössä. 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 siten, ettei se poista K:a eikä se perustu jäähdytykseen. Menetelmästä on yhden vuoden mittainen kokemus toisella tehtaalla.

Kuvassa 44 nähdään mustalipeäsuuttimia käytössä ja käytöstä poistettuna. Suuttimille on ominaista, että ne on varustettu vesisuihkumahdollisuudella, jonka avulla puhdistetaan suutin mustalipeäsaostumista. Käytetty suutin on ns. splash plate nozzle suutin, joka on yleinen Japanissa. Suutinta voidaan tarvittaessa oskilloida ja se on suunniteltu toimimaan vaihtuvalla kapasiteetilla riippuen kattilan kuormasta.

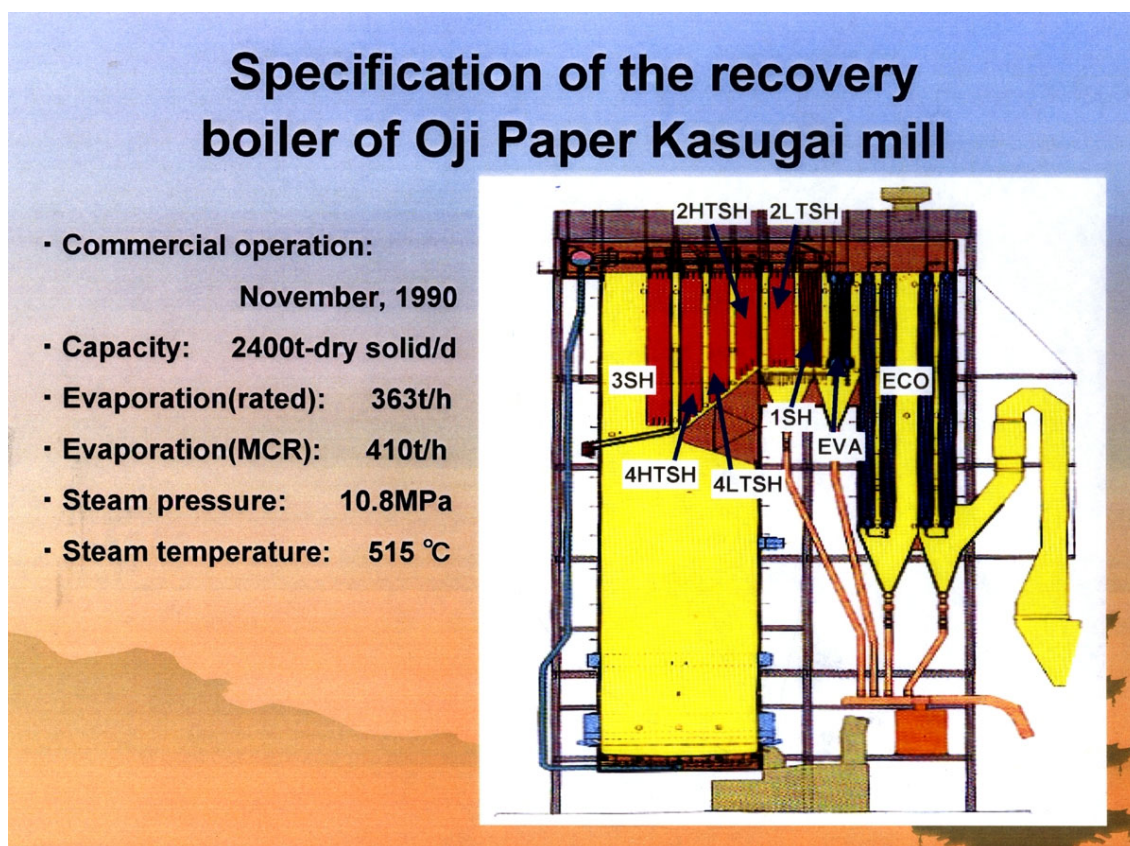


Kuva 44 a) Mustalipeäsuuttimen puhdistusta vesisuihkulla [Tran ja Arakawa, 2001].
b) Mustalipeäsuuttimia Mishiman tehtaalla (MHI).

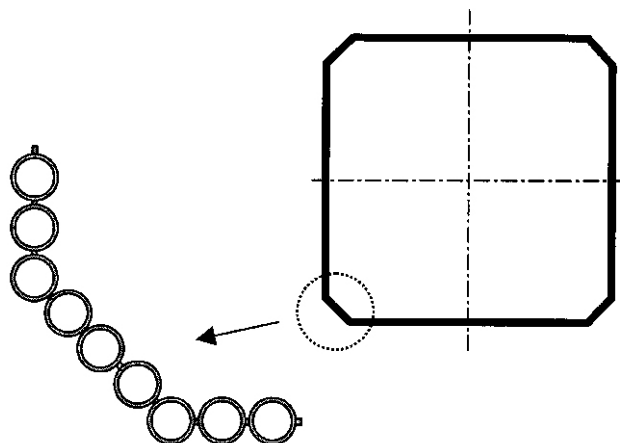
Esimerkkitulostuksia soodakattilan toiminnasta vierailun aikana on liitteissä 1-3.

3.5.2 Oji Paper Co., Yonago ja Kasugai Mill

Kuvassa 14 on kaaviokuva Oji Paper Co.:n Yonago Mill:n ja kuvassa 45 Kasugai Mill:n korkeapaineisesta soodakattilasta. Yonagon kattilan kapasiteetti on 2,400 tka/d, korkein käyttöpaine 110 bar (515°C) ja se on ollut käytössä vuodesta 1998. Kattilassa on dekantoinva V-pohja (3°), jossa sula-aukot ovat 450 mm:n korkeudella pohjasta, jotta voidaan taata riittävän paksu keko, tasainen sulan virtaus sula-aukkoihin ja pohjaputkille riittävä suoja ylikuumenemista vastaan. Kuvassa 46 nähdään pesän nurkkien rakenne (cut-corner -rakenne), joka suo tasaisen lämmönsiirron myös nurkissa ja siten edistää merkittävästi vesikiertoa yläsajon ja alasajon aikana. Lisäksi tuhkaa ei kerry niin paljon nurkkiin.



Kuva 45 MHI:n valmistama Oji Paperin Kasugai tehtaan soodakattila [Fujisaki ym., 2001].



Kuva 46 MHI:n soodakattilan pesän nurkkien rakenne (cut-corner -rakenne) [Tran & Arakawa, 2001].

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, kuva 45, jossa on myös K:n ja Cl:n poistojärjestelmä, kuva 29.

Kuvassa 31 on kaksi esimerkkiä tulistimien saostumista Kasugain soodakattilassa 6 kuukautta K:n ja Cl:n poistojärjestelmän asennuksen jälkeen ja sitä ennen vallinnut tilanne.

3.5.3 Nippon Paper Industries Co. Ltd, Iwakuni Mill

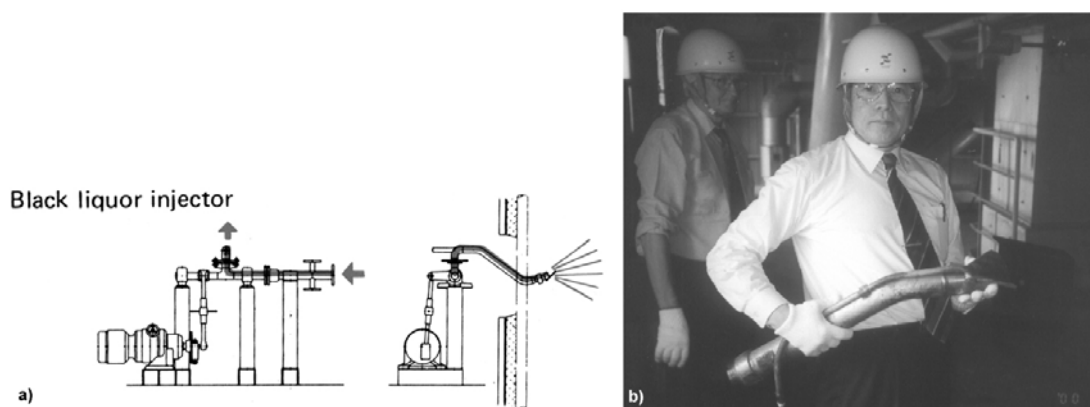
Tehtaan kattila on KHI:n valmistama KJ-16500S tyyppin soodakattila. Kattila on otettu käyttöön maalikuussa 1997. Kattilan rakenne ja suoritusarvot on esitetty kuvassa 36 ja 37 ja taulukossa 17.

Kattilan pesä ja alaosa mukaanlukien koko pohja on tehty AISI 310L kompond putkesta aina 3 m sekundääri-ilma-aukkojen yli (secondary high air port (4-taso)) eli noin 18 m pohjasta. Tulipesässä ei ole ollut merkittäviä materiaaliongelmia, 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 ekon (valmistettu Koreassa) huonolaatuisista vuotavista hitsausliitoksista. Nippon Paperilla Iwakunissa ei ole vielä katsottu K:n ja Cl:n poistojärjestelmää tarpeelliseksi.

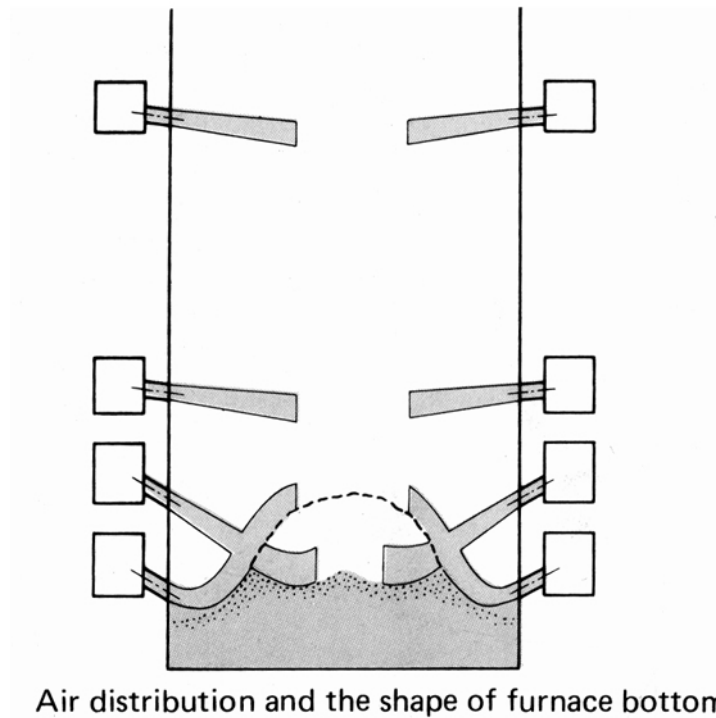
Taulukko 17 KJ-16500S kattilan suoritusarvot (Nippon Paper Co. Ltd, Iwakuni Mill).

		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

Kuvassa 47 nähdään mustalipeäruiskun periaate ja esimerkki Iwakunin tehtaalla käytetystä mustalipeäsuuttimesta. Suutin voi liikkua vertikaalisesti ja suuttimia on kaikilla kattilan neljällä seinällä. Mustalipeä ruiskutetaan kattilaan siten, että se leviää horisontaalisesti ilman, että se osuu seiniin. Carry-over'a pyritään välttämään suuren partikkelikoon avulla (matala ruiskutusaine, 0,4...1,0 bar) yhdessä optimaalisen ilmajärjestelmän kanssa, kuva 48.



Kuva 47 Mustalipeäruiskun kaaviokuva [Kawasaki, 2002] (a) ja mustalipeäsuutin Iwakunin tehtaalla (b) (KHI).

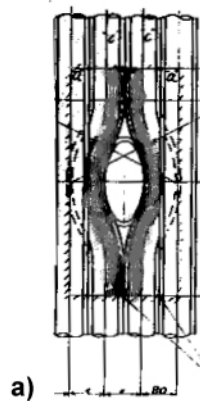


Kuva 48 Ilman jakautuminen ja tavoiteltu keon muoto pesän pohjalla [Kawasaki, 2002].

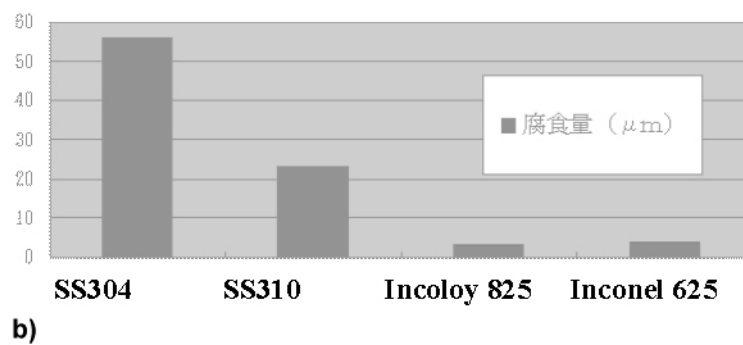
Esimerkkitulostuksia soodakattilan toiminnasta vierailun aikana on esitetty liitteissä 4-14.

4 Ilma-aukot

Japanilaisten kattilanvalmistajien ilma-aukkojen konstruktiot on esitetty kuvissa 49-50. KHI on tutkinut ilma-aukoissa tapahtuvaa ulkopuolen korroosiota myös eri materiaaleilla, kuva 49b ja todennut tässä suhteessa Ni-seokset austeniittisia ruostumattomia teräksiä paremmiksi.

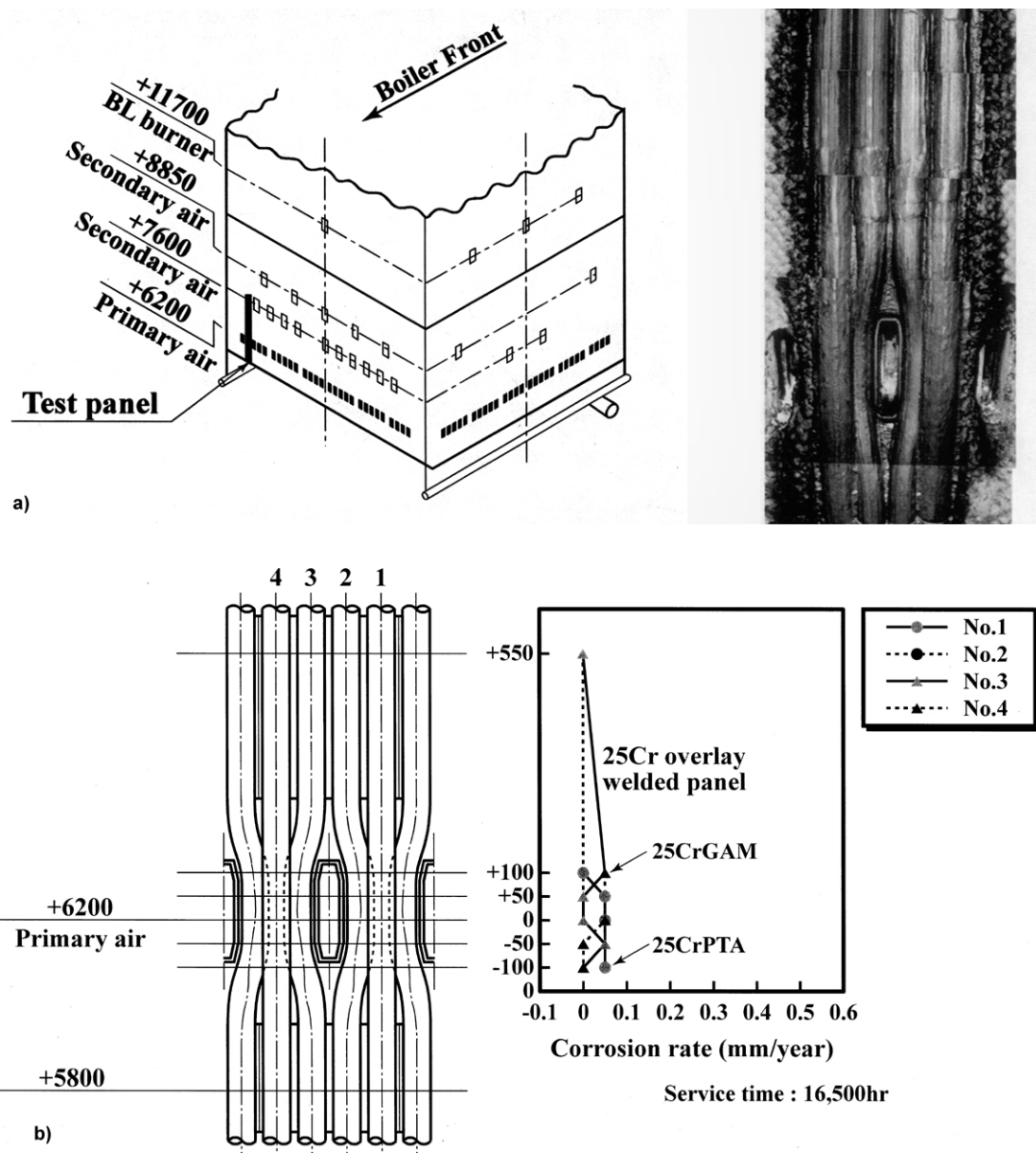


Inside wall box (cold side);
Incoloy 625 (Ni>58%) welding
Test conditions
NaOH: 85%, Na₂CO₃: 15%, 350°C, 144 hrs



Kuva 49 a) KHI:n primääri-ilma-aukko.
b) Ilma-aukon ulkopuolisen korroosion tulokset eri materiaaleilla.
[Kawasaki, 2002]

MHI on tehnyt 25%Cr-paneleilla 16500 h korroosiokokeen (kuva 50b) soodakattilassa. MHI:n ilma-aukon rakenne näkyy kuvassa 50 ja uusi teräs menestyi kokeissa erinomaisesti.



Kuva 50 a) MHI:n primääri-ilma-aukko ja 25%Cr koepanelin sijainti kenttäkokeessa soodakattilassa.
b) Korroosionopeus kenttäkokeissa olleen 25%Cr-panelin eri osissa.
[Mitsubishi, 2002]

5 Vesikemia ja veden laatu

Japanilaisissa soodakattiloissa ulkopuolinen yritys (Ebara Co. Daio Paperille ja Corita Co. Nippon Paperille) toimittaa vedenkäsittelyjärjestelmän ja tarvittavat kemikaalit. Esimerkiksi Daio Paperille Ebara Co. on toimittanut järjestelmän ja toimii vedenkäsittelyn ja vesipuolen korroosioasiantuntijana.

Kattilavedelle tehdään 100% lauhteen puhdistus ja paperitehtaalta tuleva vesi ohjataan syöttöveden mukana syöttöveden puhdistusjärjestelmään. Hapenpoistoon käytetään hydratsiinia ja muista mahdollisuuksista kuten esim. amiinit ei ole edes keskusteltu Daio Paperilla tai niitä pidetään liian kalliina (Nippon Paper). Näin soodakattilan vesikemia voidaan pitää korkealla tasolla, taulukko 18 ja 19.

Taulukko 18 Daio Paperin (MHI) suositus syöttö- ja kattilavedelle perustuen JIS (Japanese Industrial Standard) standardiin.

Parameter	Feed Water	Boiler Water
pH at 25°C	8,5-9,5	8,5-9,5
Conductivity at 25°C (µS/cm)	<0,3	<60
Hardness	0	
Fat / oil	close to 0	
Dissolved oxygen (ppb)	<7	
Suspended solids (ppm)		<20
Total iron (ppb)	<20	
Total copper (ppb)	<10	
Chloride (ppb)		<-
Sulfate (ppb)		<-
Silica (ppb)	<20	<300
Hydrazine (ppb)	>10	>-
Phosphate (ppm)		0,5-3

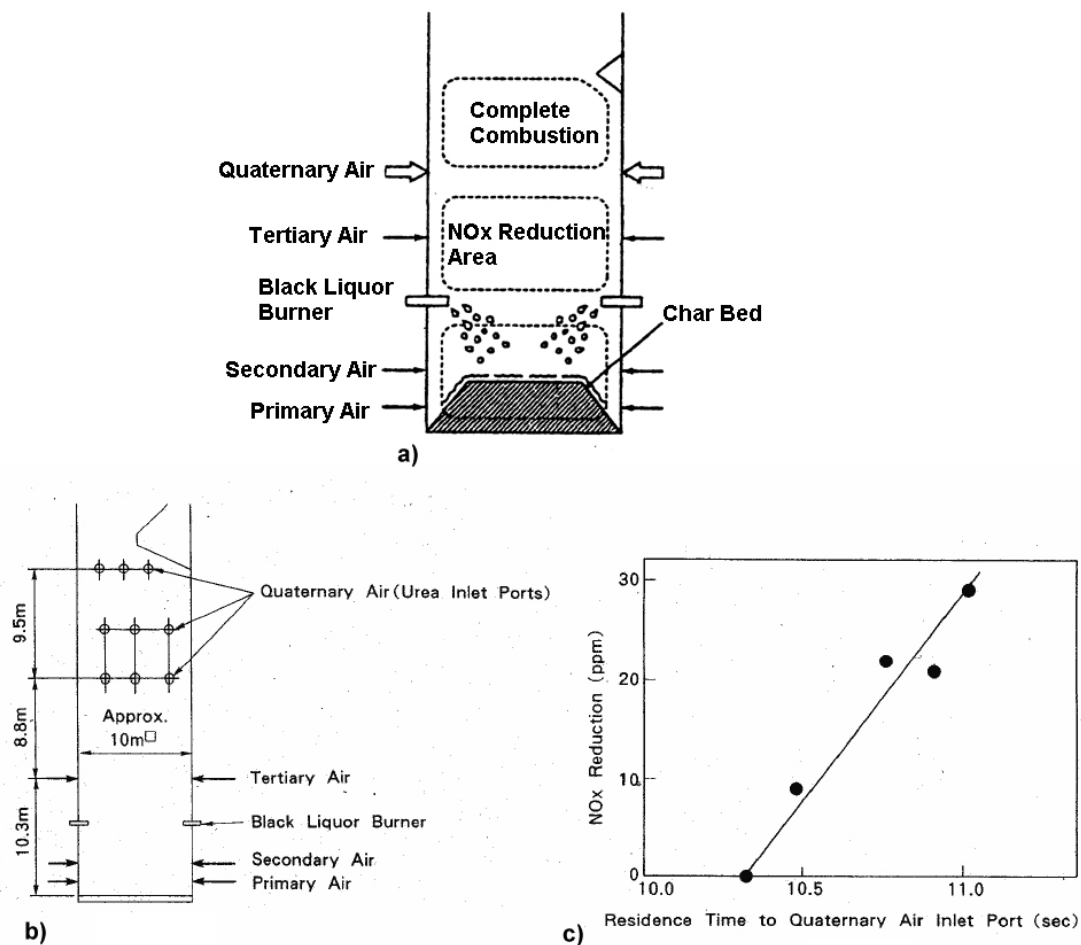
Korkeapainesoodakattiloissa ei ole toistaiseksi ollut peittaustarpeita, eikä peittausta tai edes putkinäytteenottoa ole suositeltu vierailuilla tehtailla. Nippon Paperilla arveltiin peittaustarpeen syntyvän 10...15 vuoden käytön jälkeen. Sen sijaan vanhoja pieniä öljykattiloita oli peitattu Ebara Co:n ja Corita Co:n ehdotusten perusteella. KHI sen sijaan suosittelee näytteenottoa 5 vuoden välein sekundääri- ja tertiääriaukkojen väliltä.

Taulukko 19 Daio Paperin (MHI) uuden soodakattilan vesikemia ja sen vaihtelualueet.

Parameter	Range	Average
Feed water		
pH	8,7-9,4	8,96
Conductivity (µS/cm)	<0,3	0,158
Silica (ppb)	-	-
Hydrazine (ppb)	30-50	29
Phosphate (ppm)	-	-
Boiler Water		
pH	8,7-9,4	9,1
Conductivity (µS/cm)	<10	2,92
Silica (ppb)	<200	2,9
Hydrazine (ppb)	>1	6
Phosphate (ppb)	400-1000	500

6 NO_x kontrolli

Kuten muualla maailmassa Japanissa pyritään myös nostamaan mustalipeän kuiva-ainepitoisuutta, joka kohottaa lämpötilaa uunin alaosassa ja voi johtaa NO_x pitoisuuden kasvuun. Riippuen siitä, kuinka laajalla alueella kattilassa palaminen tapahtuu, voivat NO_x pitoisuudet vaihdella merkittävästi – vähemmän NO_x:a syntyy, kun palaminen tapahtuu laajalla alueella. Johtamalla suurempi osa ilmaa pesän yläosaan, saadaan pääasialliseen palovyöhykkeeseen pelkistävämät olosuhteet, joka vähentää NO_x:n syntymistä siellä. MHI on alentanut NO_x:n syntymistä kvaternäärisen ilmajärjestelmän avulla, kuva 51b. 30% NO_x:n aleneminen saavutettiin alentamalla primääri, sekundääri ja tertiääri ilmaa ja syöttämällä 8% kvaternääri ilmaa palamisen loppuunsaattamiseksi. Kvaternääri ilman aukoista voidaan myös injektoida ureaa kattilaan NO_x:n poistamiseksi. Kuvasta 51c näkyy, että NO_x:n määrä laski tehokkaasti, kun savukaasujen aika kasvoi, ennen kuin ne saavuttivat kvaternääri ilma-aukot – kvaternääri ilma-aukkojen tulisi olla niin korkealla kuin mahdollista tertiääri aukkojen yläpuolella (esim. 10 m, 5 aukkoa etu- ja takaseinällä). Japanissa on kaksi soodakattilaa, joissa käytetään urean injektointia. Urea injektoidaan vain hätätilanteissa huippu NO_x arvojen eliminoimiseksi viranomaisten niin vaatiessa [Arakawa ym., 2001; Motai ym., 1998; Tran ja Arakawa, 2001].



Kuva 51 a) MHI:n kvaternääri-ilman vaikutus NO_x:n alenemiseen.
b) Kvaternäärijärjestelmän ilma-aukkojen sijoittelu.
c) NO_x:n määrän väheneminen, kun kaasujen virtausaika kvaternääriaukkojen korkeudelle kasvaa. [Motai ym., 1998]

Taulukko 20 Daio Paperin uuden soodakattilan (MHI) savukaasujen arvot savupiipusta (T=170°C).

Parameter	Amount	Content
Gas	358,681 m ³ N/h)	
Dust	30,91 kg/h	0,1 g/m ³ N
NO _x	23,5m ³ N / h	80 ppm
SO _x	27,82 m ³ N / h	90 ppm

7 Yhteenveto

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

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

Japanilaiset soodakattilanvalmistajat käyttävät muusta maailmasta poikkeavia materiaalityypin ratkaisuja. Etenkin Mitsubishi Heavy Industriesin käyttämä ferriittinen ruostumaton 25%Cr-hitsauspinnoite poikkeaa muiden valmistajien ratkaisuista oleellisesti. Japanilaisten soodakattilan valmistajien materiaalityypin ratkaisut perustuvat kiinteään yhteistyöhön materiaalityypinvalmistajien kanssa sekä voimakkaaseen panostukseen soodakattilatuotantoon. Materiaalityypin ratkaisut on tehty laajojen tutkimusohjelmien perusteella, joissa on perusteellisesti selvitetty soodakattilan käyttöolosuhteet ja testattu niissä olemassa olevat mahdolliset materiaalityypit ja tulosten pohjalta on kehitetty uusia paremmin kestäviä seoksia.

8 Lähdeluettelo

Arakawa, Y., Ichinose, T., Okamoto, A., Baba, Y. & Sakai, T., 2001. Application of In-Furnace NO_x Removal System for Recovery Boilers, Proceedings of 2001 International Recovery Conference, Whistler, B.C., June 11-14, 2001. ss. 257-260.

Akimiura, H., Uchimura, M., Osawa, S., Shinohara, M., Hasegawa, T., Iwanaga, A. & Iwahashi, K., 1988. Recovery Boiler with Higher Pressure, Temperature and Thermal Efficiency. MHI Technical Review, Vol. 25, No. 2, ss. 84-90.

Folkhard, E., 1988. Welding Metallurgy of Stainless Steels, Springer-Verlag, USA, ss. 112-143.

Fujikawa, H., Makiura, H. & Nishiyama, Y., 1999. Corrosion Behavior of Various Steels in Black Liquor Recovery Boiler Environment, Materials and Corrosion, Vol. 50, s. 154-161.

Fujisaki, A., Tateishi, M., Baba, Y. & Arakawa, Y., 2001. Plugging Prevention of Recovery Boiler by Character Improvement of the Ash which Used Potassium Removal Equipment (Part II). Proceedings of 2001 International Chemical Recovery Conference, Whistler, B.C., June 11-14, 2001, 9 s.

Hayashi, T., Yoshii, T., Oda, T. & Kaibara, T., 1968. On Smelt Corrosion Resistant Overlay-Weld for Water Wall Tubes of Recovery Boiler. Teoksessa: Proceedings of the Symposium on Recovery of Pulp Chemicals. Helsinki, May 13-17, ss. 505-521.

Iida, K., 1994. Current Pulp Production in Japan and its Research and Technological Topics. TAPPI Proceeding for 1994 International Pan Pacific Conference, 13 s.

Kaneko, S., Takatuka, H., Arakawa, Y. & Tanaka R., 1998. Mitsubishi-CBC High Efficiency Chemical Recovery Boiler Power Generation System. 31st Pulp and Paper Annual Meeting, ABTCP, Sao Paolo, Brazil, October 19-23, ss. 693-704.

Kawasaki, 2002. Kawasaki Recovery Boilers -Technologies for High Steam Conditions. Kawasaki Heavy Industries, Haastattelu, elokuu 2002.

Krause, H.H., 1986. High Temperature Corrosion Problems in Waste Incineration Systems. J. Materials for Energy Systems. Vol. 7, No. 2, ss. 322-332.

Matsuda, T., Masuda, T. & Suemitsu, N., 1996. Outline of the World's Largest Soda Recovery Boiler with High Pressure and High Temperature Steam. Kawasaki Technical Review, No. 131, October 1996, ss. 243-248.

Matsumoto, H., Notomi, A., Nishio, T., Arakawa, Y. & Takatsuka H., 1998. Advanced Technology for Corrosion Resistant Materials for Recovery Boiler, 1998 International Chemical Recovery Conference, ss. 51-60.

Mitsubishi, 2002. Mitsubishi H.I. Ltd, Supply Results of Mitsubishi Chemical Recovery Boiler, Haastattelu, elokuu 2002.

Motai, T., Arakawa, Y. Hino, H. & Baba, Y., 1998. Application of In-Furnace NO_x Removal (MACT) System for Recovery Boilers. JSME International Journal. Series B, Vol. 41, No. 3, ss. 709-713.

Nippon Paper, 1998. The World's Largest Soda Recovery Boiler with High Pressure and High Temperature Steam – Guide to Iwakuni Mill, 4 s. (Yritysesite).

Otsuka, N., Yamadera, Y. & Kinomura, S., 2001. A New Corrosion-resistant Alloy for Composite Floor Tubes in Black Liquor Recovery Boilers. 2001 Engineering, Finishing & Converting Conference & Trade Fair, September 16-20, San Antonio, TX, USA, 8 s.

Otsuka, N., 2002. Soodakattilapäivät 10.10.2002, Marina Congress Center, Helsinki, Finland. Seminaariesitys.

Sandvik Steel, 1993. Sandvik 3R12/4L7 -composite Tube for Black Liquor Recovery Boilers, S-1219-ENG, Sandviken, Sweden, 4 s. (Tuote-esite).

Sandvik Steel, 1996. Sandvik Sanicro 38/4L7* -composite Tube for Extended Life in Recovery and Refuse Boilers, S-12126-ENG, Sandviken, Sweden, 4 s. (Tuote-esite).

Sumitomo Metal, 2000. Properties of SUPER 625 Composite Tube, 000-F-No. 3619, Sumitomo Metal Ind., Ltd., Kansai Steel Division, Steel Tube Works, 8 s. (Tuote-esite).

Sumitomo Metals, 1997. Austenitic HR2M (22Cr-14Ni-3Mn-1,5Mo) Steel Tubing with High Corrosion Resistance for Black Liquor Recovery Boiler, 809 F-No. 1964, 32 s. (Tuote-esite).

Sumitomo Metals, 1997. Properties of SUMITOMO HR11N Composite Tube, 907 F-No. 3289, 11 s. (Tuote-esite).

Sumitomo Metals, 2000. Properties of SUPER625 Composite Tube, 000 F-No. 3619, 8 s. (Tuote-esite).

Sumitomo Metals, 2001. Sumitomo High Corrosion Resistant Steels, 000 F-No. 3624R2, 9 s. (Tuote-esite).

Sumitomo, 2002. Sumitomo Corrosion Resistant Boiler Tubes for Black Liquor Recovery Boilers, Sumitomo Metals Industries, Ltd, Haastattelu, elokuu 2002.

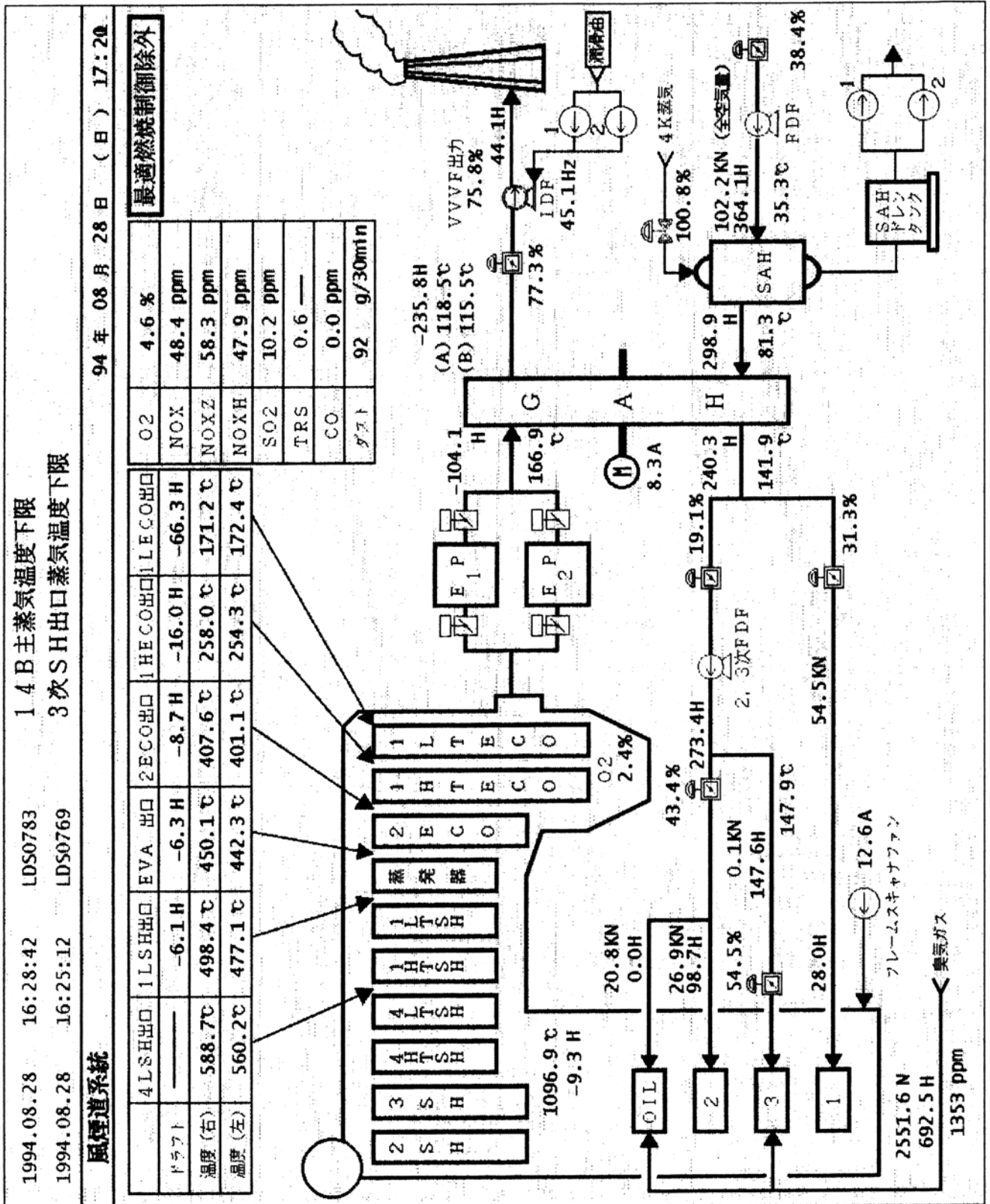
Tateishi, M., Tokunaga, K., Arakawa, Y. & Meada, T., 1998. Plugging Prevention of Recovery Boiler by Character Improvement of the Ash which Used Potassium Removal Equipment. TAPPI Proceedings for 1998 International Recovery Conference, ss. 581-597.

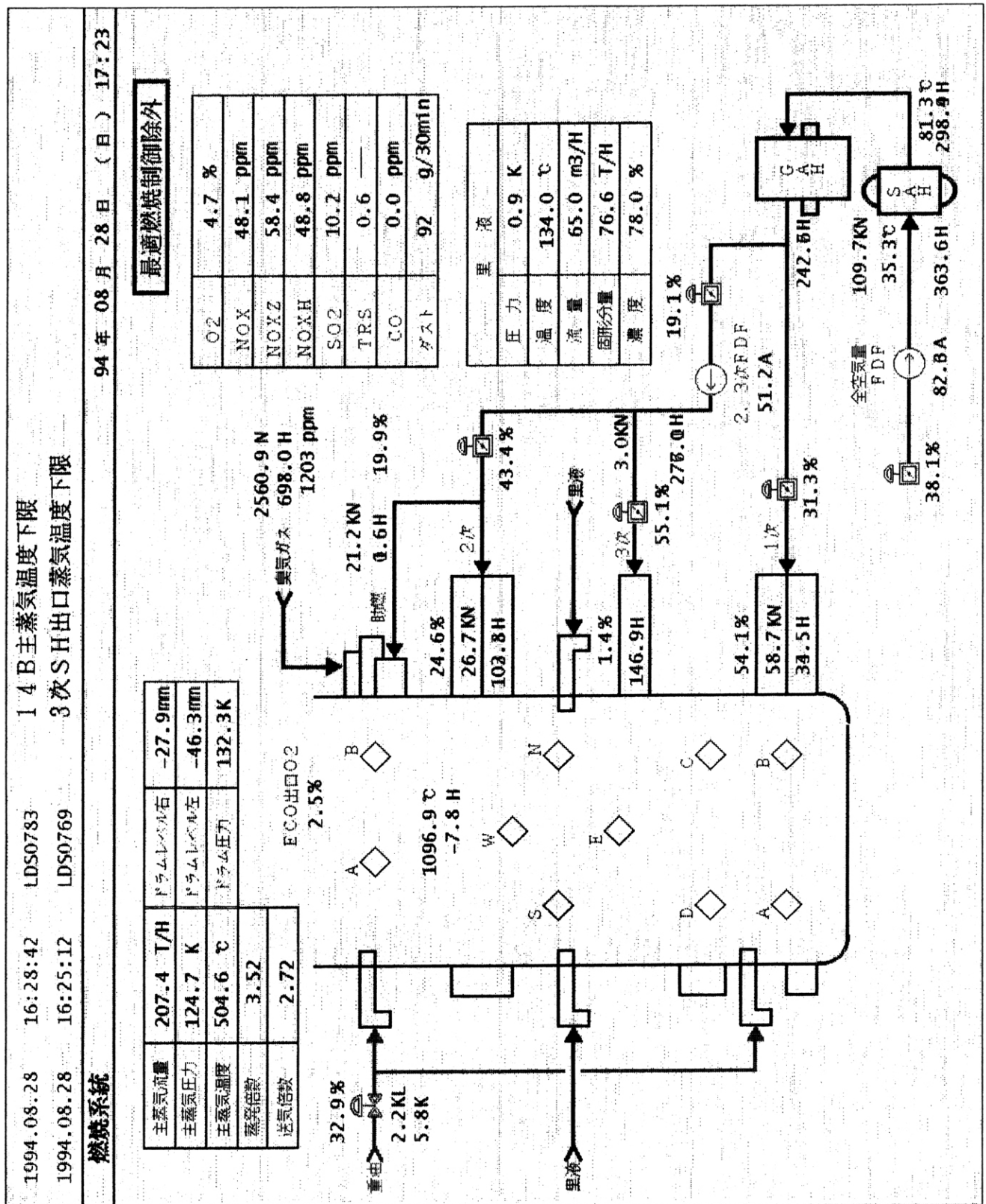
Tokunaga et al., 1998. Process for Removing Sodium Chloride and Potassium Salts from Ash Collected from a Soda Recovery Boiler. United States Patent No: 5 840 085, Nov. 24, 1998.

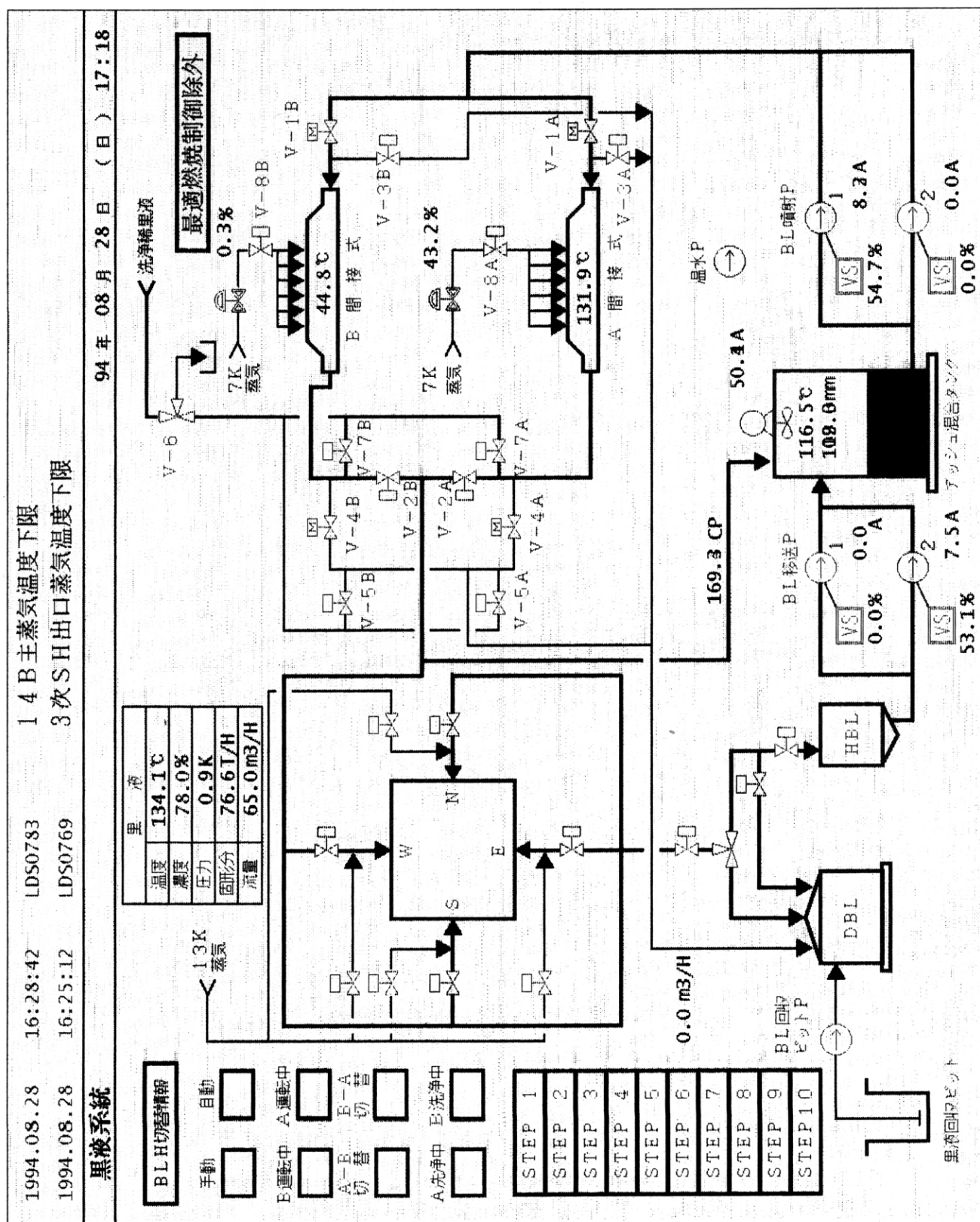
Tran, H., 1997. Recovery Boiler Corrosion. Teoksessa: Kraft Recovery Boilers, Ed. Adams, T., Tappi Press, Atlanta, USA, ss. 283-324.

Tran, H & Arakawa, Y, 2001. Recovery Boiler Technology in Japan. 2001 Engineering Finishing and Converting Conference, San Antonio, TX, USA, 16-20 September, 13 s.

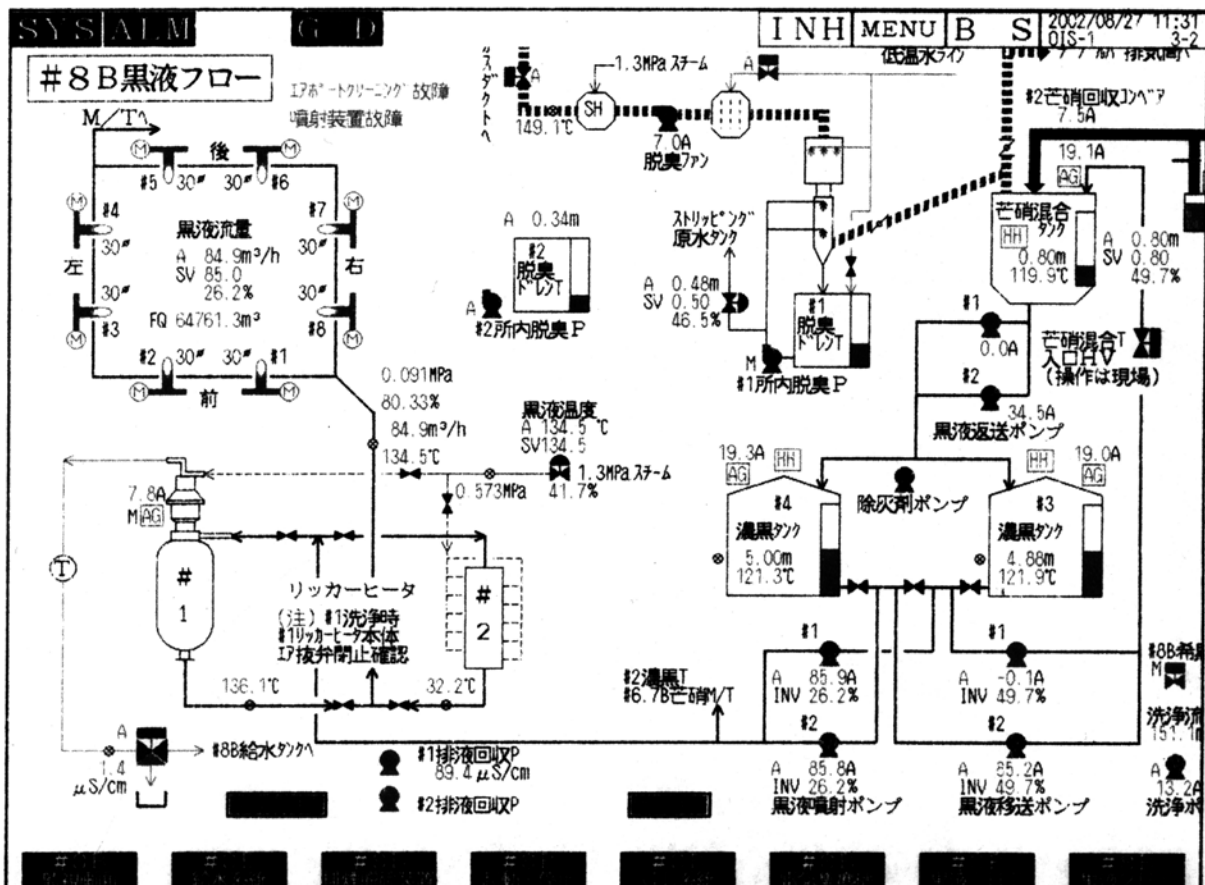
**Liitteet 1-3. Käyttöolosuhteet Daio Paperin Mishiman
tehtaan soodakattilassa (MHI) 28.8.2002 vierailun
aikana.**

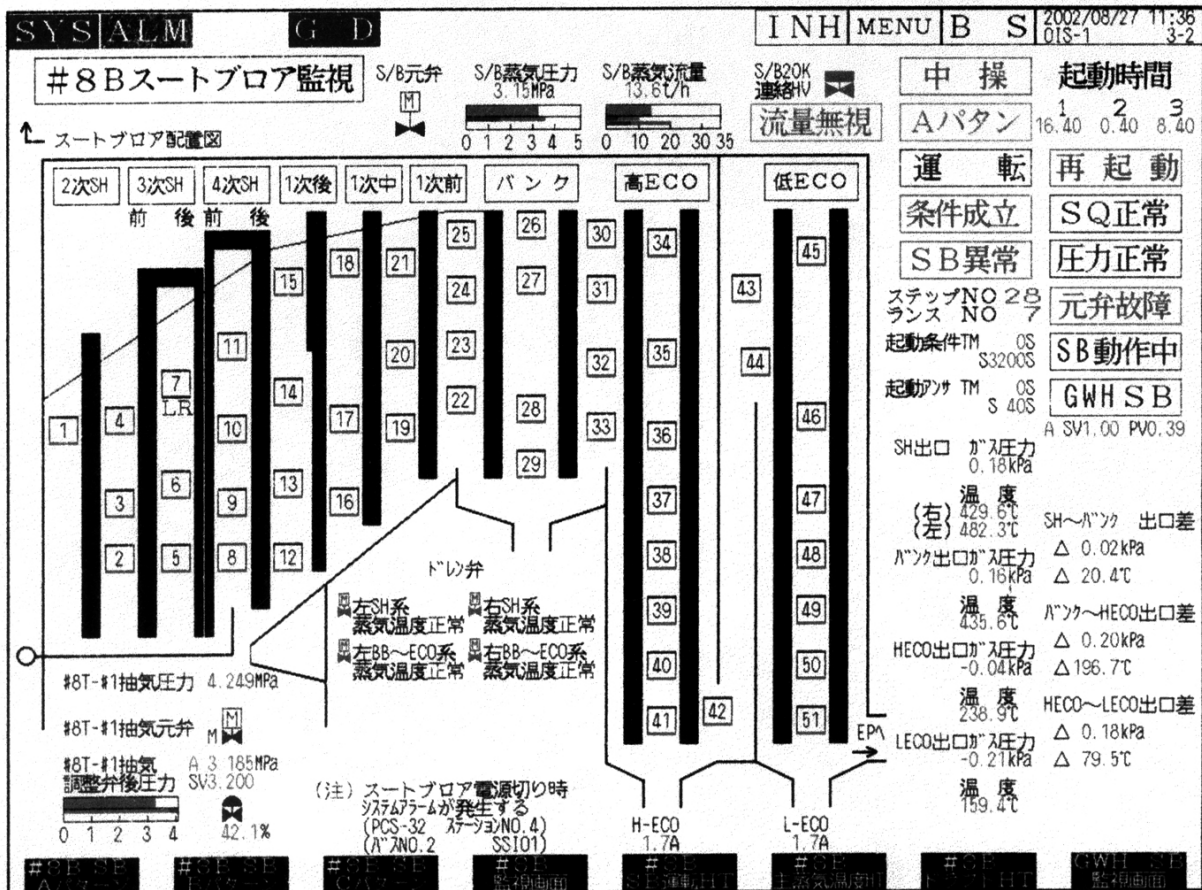


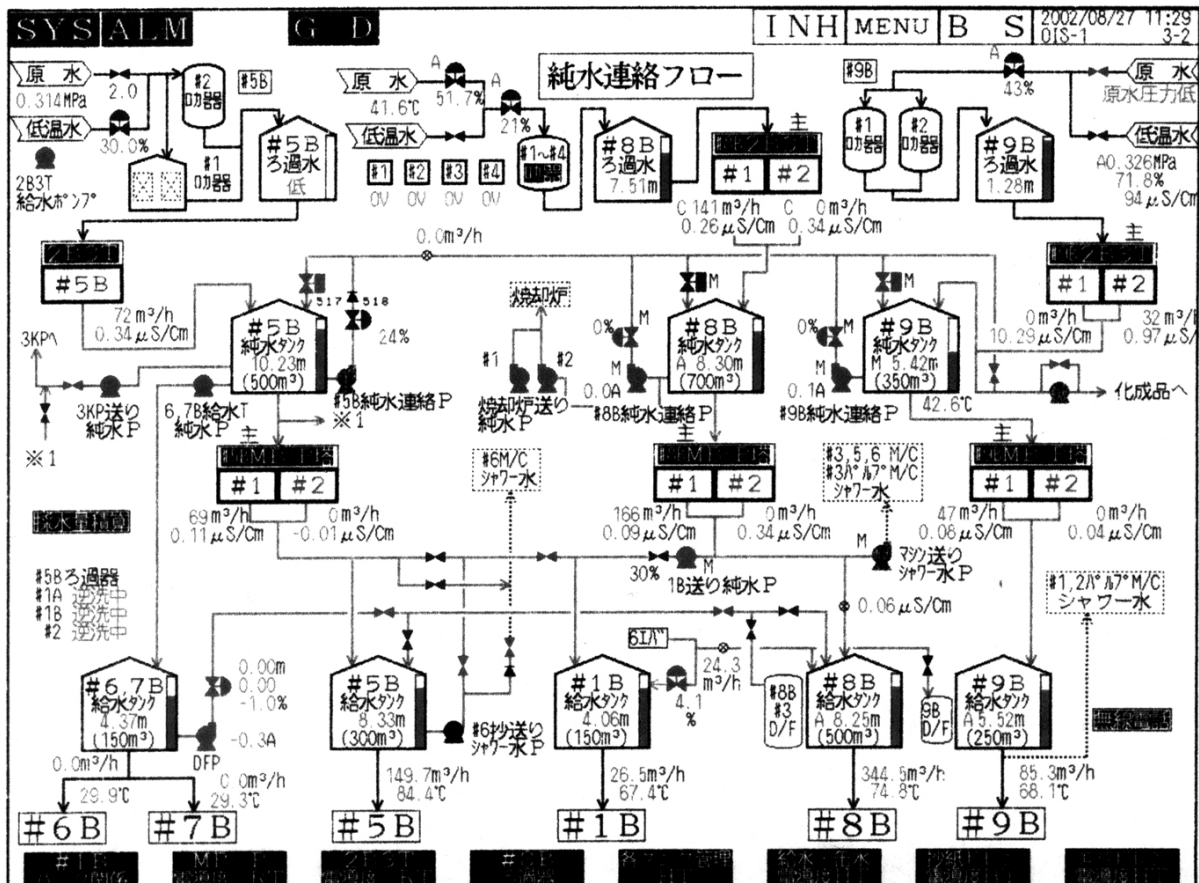


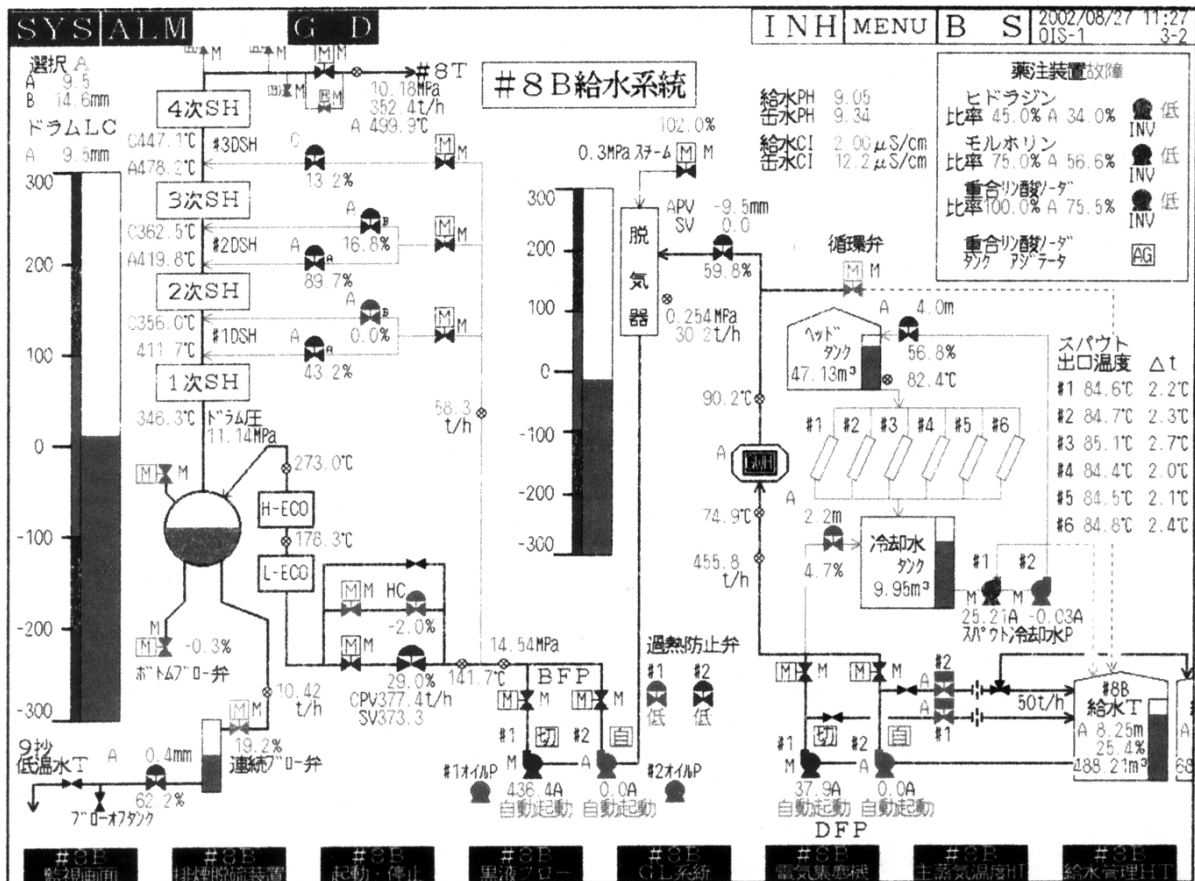


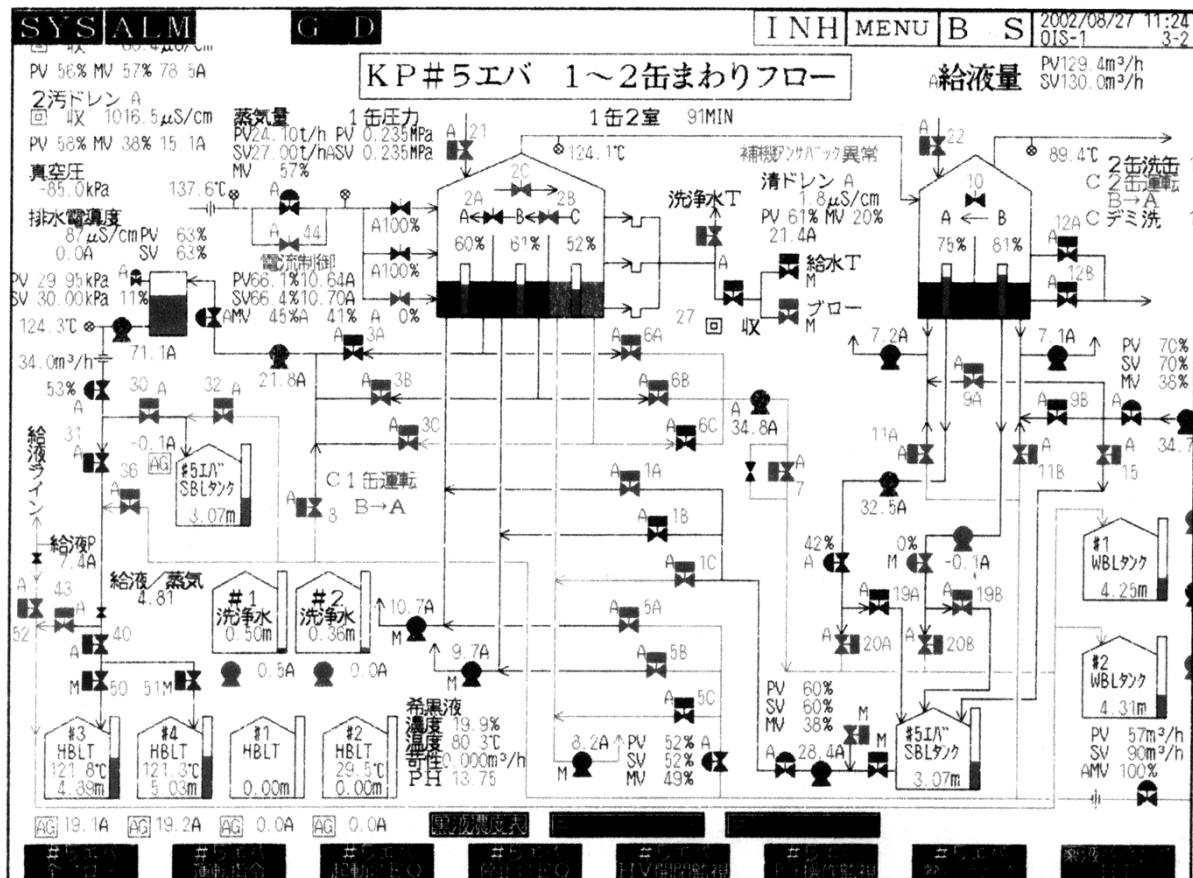
**Liitteet 4-14. Käyttöolosuhteet Nippon Paperin Iwakumin
tehtaan soodakattilassa (KHI) 27.8.2002 vierailun aikana.**

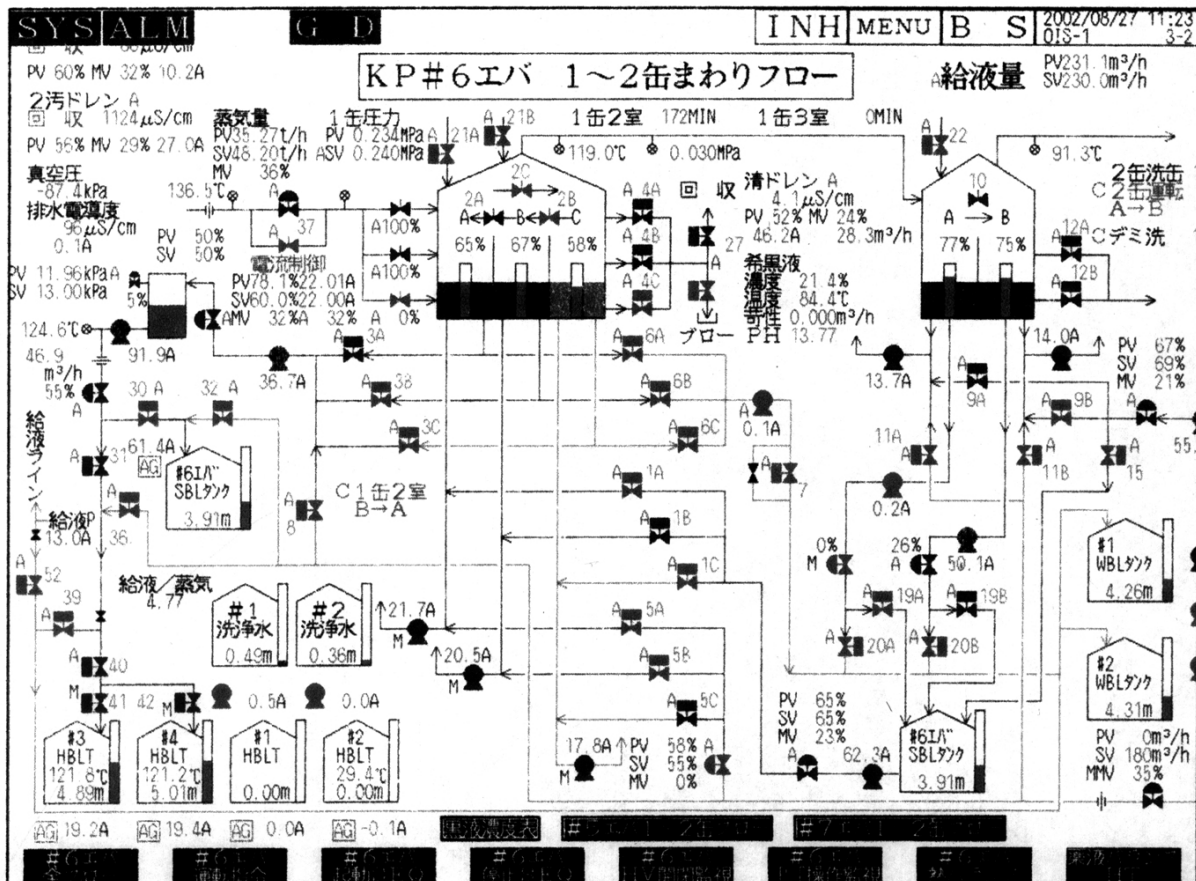


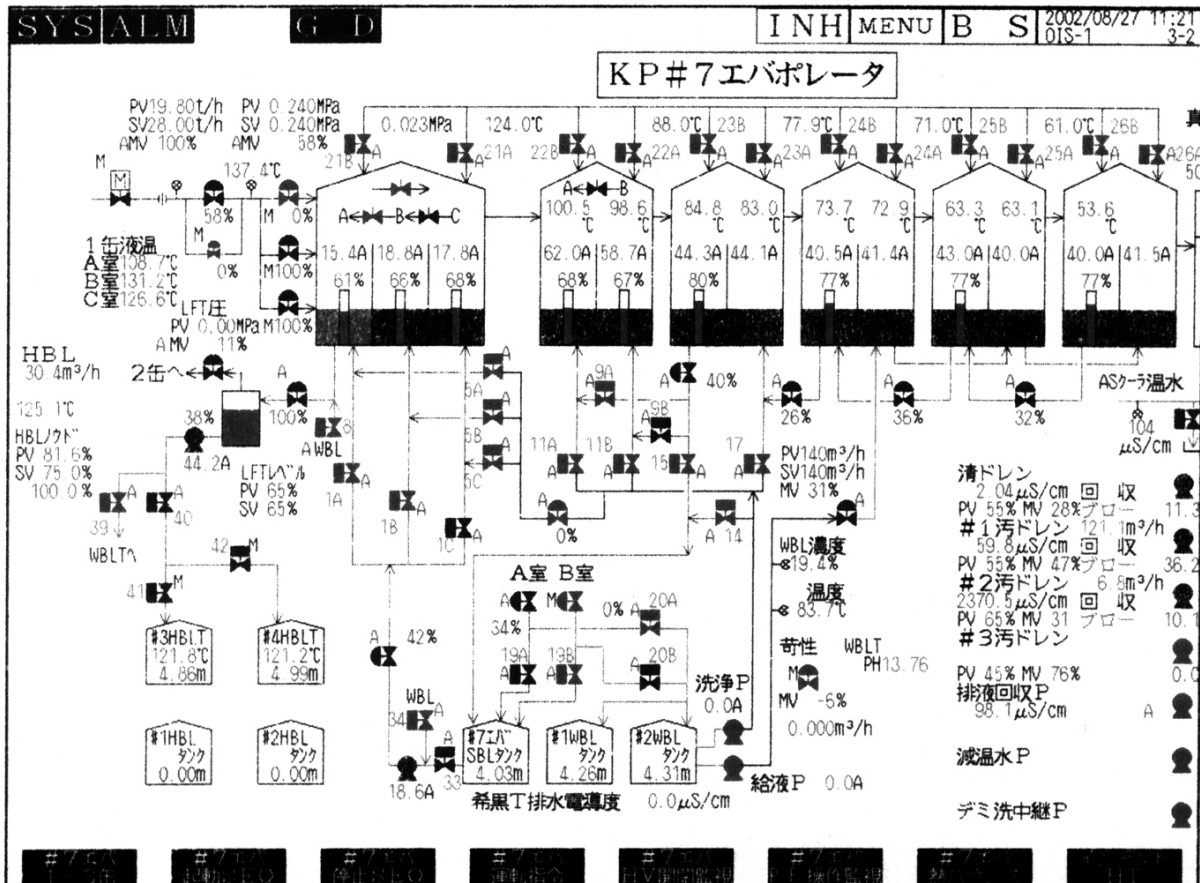


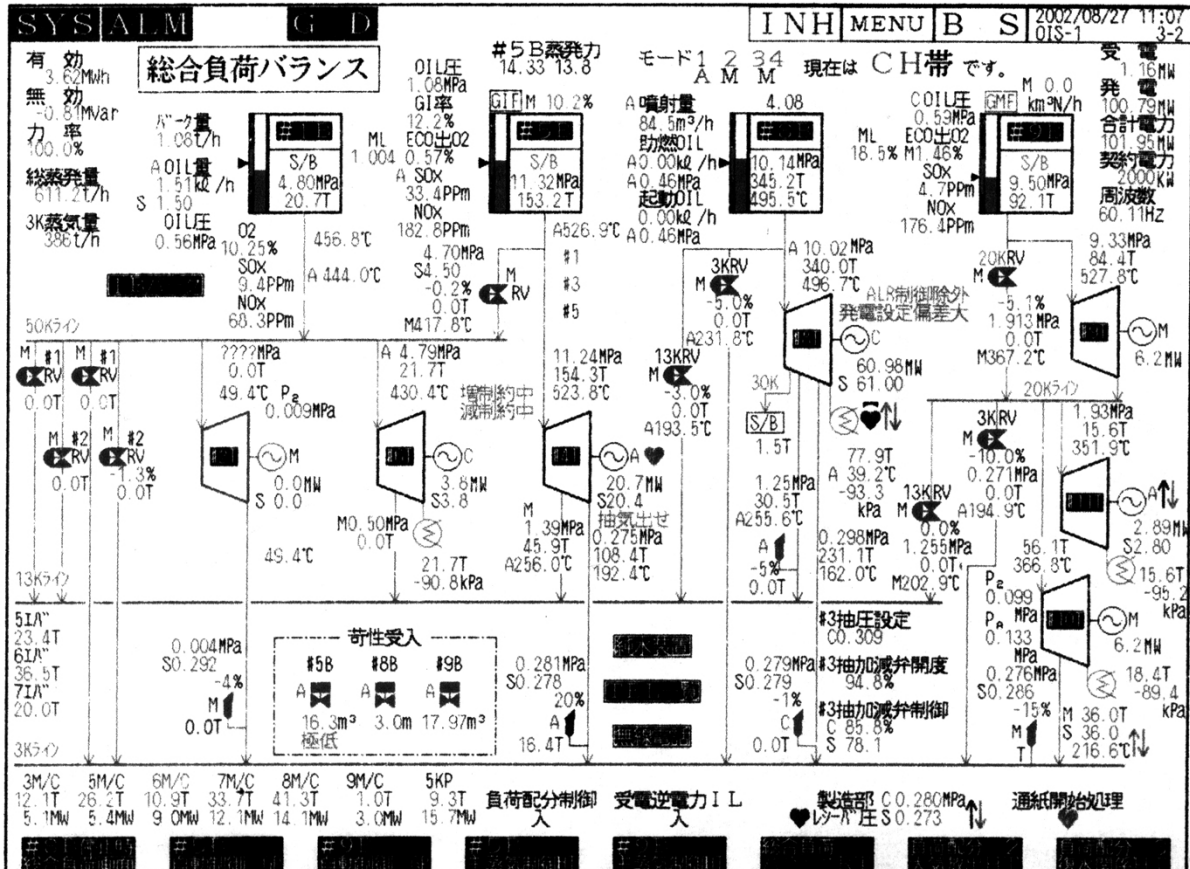


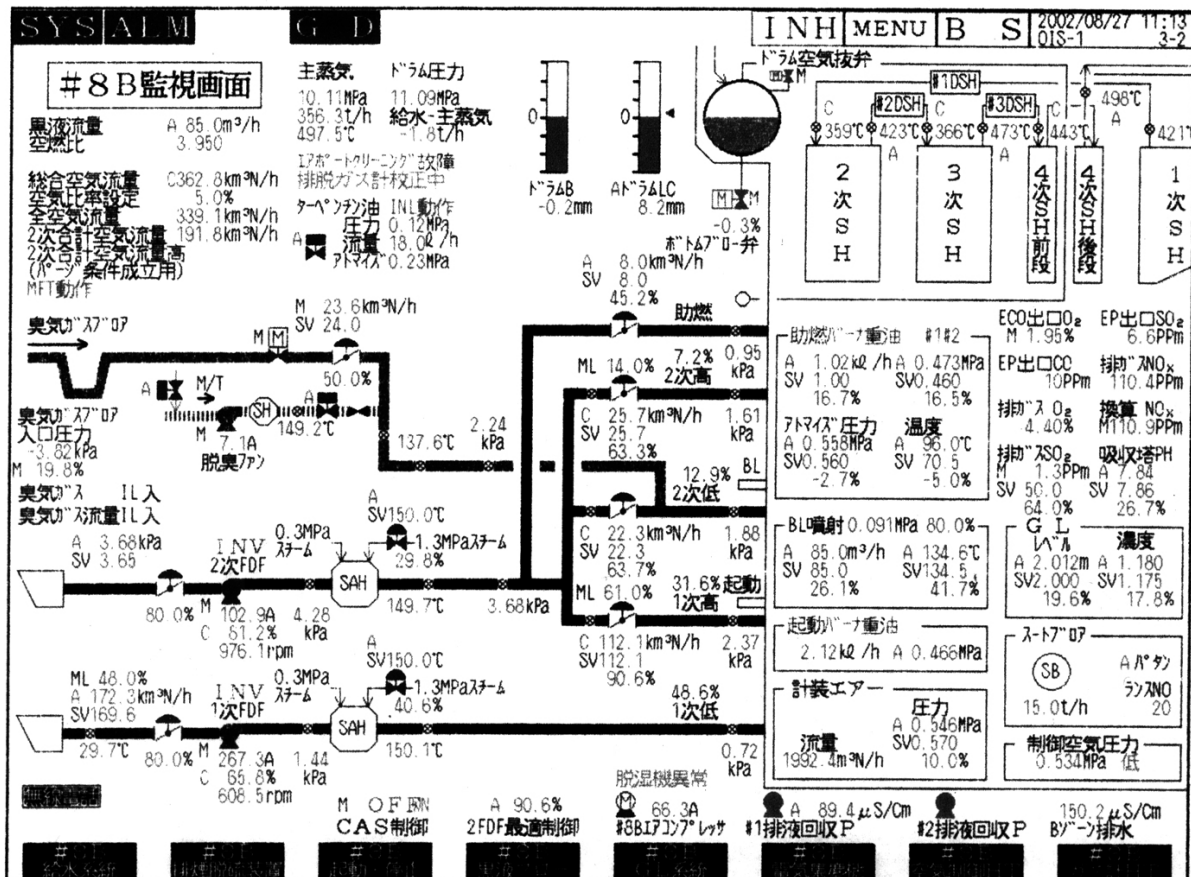


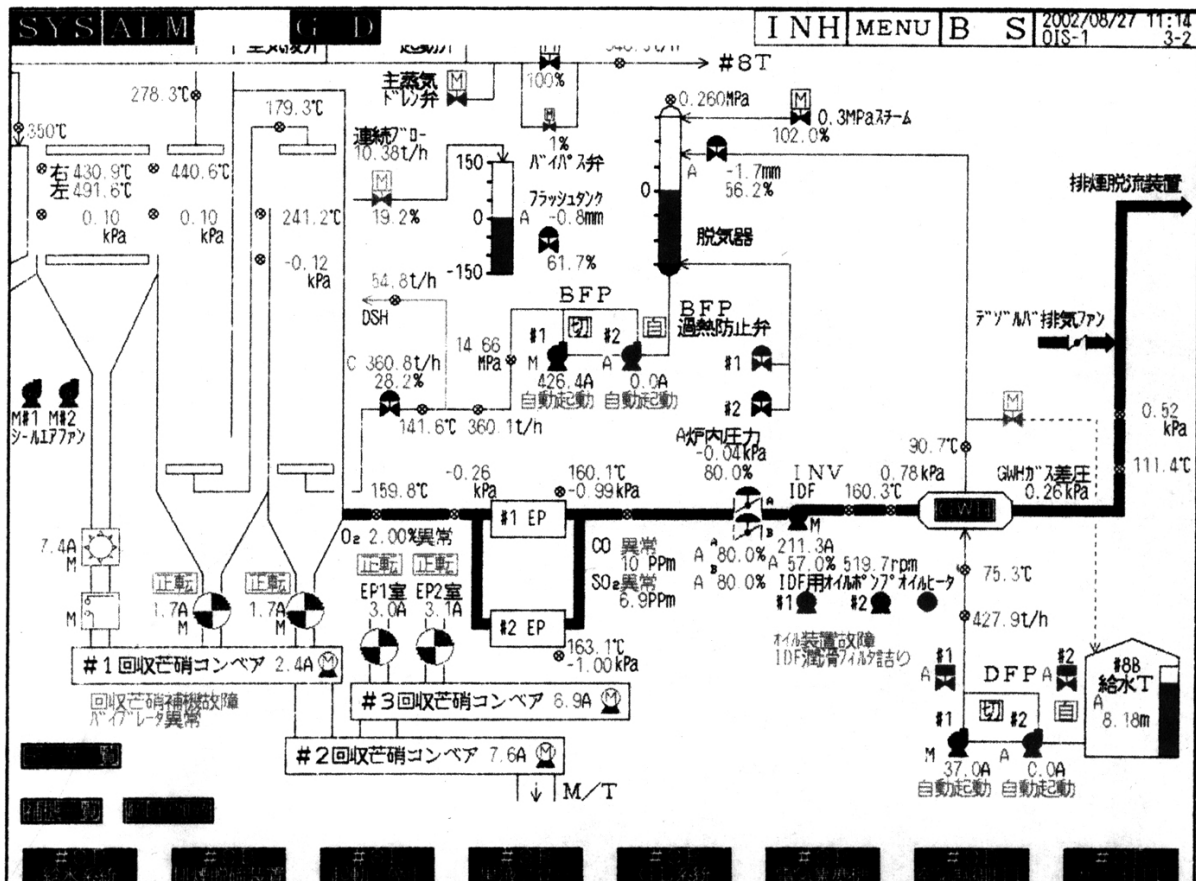


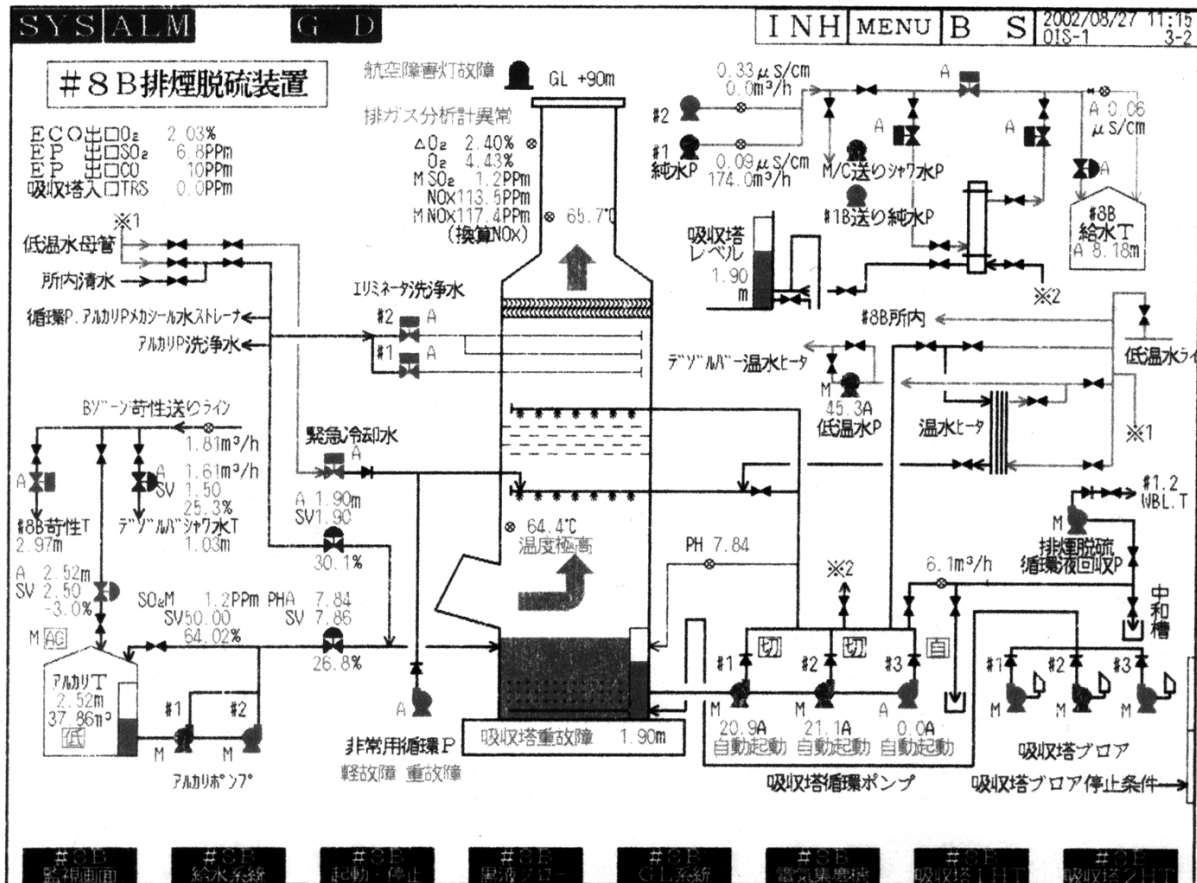












**SOODAKATTILAN KORROOSIORISKIT KORKEILLA HÖYRYARVOILLA –
ESISELVITYS KORROOSIOMEKANISMEISTA JA TUTKIMUSTARPEISTA,**

**MIKKO HUPA, ÅBO AKADEMI
RAINER BACKMAN, ÅBO AKADEMI**

SOODAKATTILAN KORROOSIORISKIT KORKEILLA HÖYRYARVOILLA –
ESISELVITYS KORROOSIOMEKANISMEISTA JA TUTKIMUSTARPEISTA

Mikko Hupa ja Rainer Backman

Åbo Akademi
Piispankatu 8
20500 Turku

Tilaaja:

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Jaakonkatu 3
01621 VANTAA

15.10.2002
Turku

Turku 15.10.2002

SOODAKATTILAN KORROOSIORISKIT KORKEILLA HÖYRY- ARVOILLA – ESISELVITYS KORROOSIOMEKANISMEISTA JA TUTKIMUSTARPEISTA

Mikko Hupa ja Rainer Backman
Åbo Akademi

1. TAUSTA

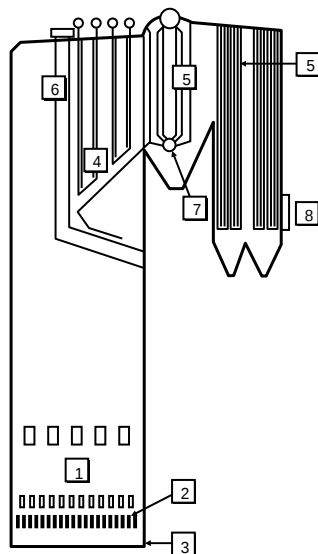
Suomen soodakattilayhdistys on käynnistämässä tutkimusprojektia, jossa selvitetäisiin mahdollisuuksia soodakattiloitten sähköntuotannon rakennusasteen parantamiseen vesi-höyrypiirin paine- ja lämpötilatasoja nostamalla. Tämän tutkimusprojektin suunnittelun pohjaksi yhdistys pyysi meiltä Åbo Akademilta käsillä olevan esiselvityksen.

Tässä esiselvityksessä tarkastelimme soodakattilalla tavattuja tärkeimpiä korroosiomekanismeja ja niiden tutkimuksen nykytilannetta. Erityisesti pyrimme arvioimaan nykytietämyksen perusteella, mitä avoimia kysymyksiä ko. korroosioilmiöihin liittyy mikäli putkimateriaalien lämpötilatasot nousevat olennaisesti nykyisestä.

Lisäksi tähän esiselvitykseen liittyi japanilaisilla kattiloilla saatujen kokemusten päivittäminen prof. Honghi Tranin kautta. Prof. Tran julkaisi äskettäin selvityksen japanilaisilla kattiloilla tehdyistä kokeista korkeilla tulistetun höyryn arvoilla.

Esiselvityksen suunnitelma on tämän raportin liitteenä 1.

Kuvaan 1 on koottu soodakattiloilla tavattavia korroosiotyyppejä. Alla tarkastellemme kutakin korroosiotyyppiä, sen kemiallisia syitä ja mekanismeja sekä mahdollisia avoimia kysymyksiä, joita korroosioon liittyy erityisesti, jos materiaalien lämpötilatasoja ryhdytään kohottamaan.



Kuva 1. Korroosiotyyppejä soodakattilalla

- 1: Tulipesän seinäputket - sulfidoituminen,
- 2: Ilma-aukot - sula hydroksidi,
- 3: Kattilan pohja, sula-aukot - jännityskorroosio, lämpöväsyminen
- 4: Tulistin – sulfidointi, hapetus, kloori, sula kerrostuma,
- 5: Keittoputket ja veden esilämmitin - hapan sulfaatti,
- 6: Verhoputket - useita syitä,
- 7: Lieriön pinta / eroosio-korroosio,
- 8: Sähkösuodin / rikkihappo

2. KORROOSIOTYYPIT

2.1. Tulipesän seinäputket – sulfidoituminen

Tulipesän alaosan seinäputkien korroosiosta tuli yleinen ongelma 1960-luvun lopulla, kun uusien kattiloitten painetasoja alettiin nostaa (kohta 1 kuvassa 1). Painetason nosto kohotti tulipesän seinäputkien materiaalilämpötiloja, minkä seurauksena hiiliteräs alkoi voimakkaasti syöpyä.

Sulfidoitumiskorroosiota tutkittiin voimakkaasti 1970-luvulla, varsinkin Ruotsissa ja Suomessa (erityisesti KCL). Syöpymisen syynä on teräksen korroosiolta suojaavan oksidikerroksen muuntuminen rautasulfidiksi, FeS tulipesän alaosan pelkistyneitten rikkikaasujen avulla. Rautasulfidi ei muodosta suojaavaa tuotekerrosta metallin pinnalle, vaan sulfidointireaktio

pääsee etenemään melko vapaasti. Sulfidoitumisreaktion todettiin soodakattilaolosuhteissa kiihtyvän voimakkaasti hiiliteräksellä, kun materiaalilämpötilat lähestyivät n. 300 C lämpötilatasoa.

Sulfidointireaktio ei ole ongelma kromi-nikkeli-seosteisilla teräsmateriaaleilla ja tulipesän seinäputkikorroosiota onkin voitu estää mm. pinnoittamalla hiiliteräsputki sopivalla päällysteellä tai yhdistelmäputkella, jossa putkiseinän sisäosa on hiiliterästä ja ulommainen osa austeniittista terästä. Tällaisilla “compound-putkilla” sulfidoitumiskorroosioon saatu varsin hyvin hallintaan.

Sulfidoitumiskorroosion tutkimus on jatkunut myös viime vuosina mm. Kanadassa (Paprican), jossa on kehitetty laboratoriomenetelmää tämän korroosion simuloimiseen laboratorio-olosuhteissa tarkoituksena löytää nopea menetelmä esimerkiksi erilaisten terästyypin korroosiotaipumuksen vertailuun.

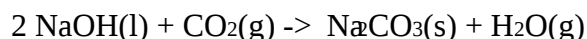
Alan kirjallisuuden perusteella on oletettavaa, että korkeammat kattilan paineet ja sitä kautta jonkin verran nousevat materiaalilämpötilat eivät aiheuta ongelmia sulfidointi-korroosion hallintaan, kun kattilassa on käytössä compound-putket. Austeniittisen materiaalin kestävyys pelkistävässä kehässä säilyy nykytiedon mukaan ainakin 500 C materiaalilämpötiloihin saakka.

Emme näe tämän korroosion osalta lisätutkimustarpeita.

2.2. Ilma-aukot – sula hydroksidi

Compound-putkiinkin on kuitenkin liittynyt korroosiotapauksia. Näissä on ollut kyse ilma-aukkojen läheisyydessä olevista seinäputkista (kohta 2 kuvassa 1). Tässä korroosiossa aiheuttajaksi paljastui ilma-aukkojen tulipesästä diffundoitunut natriumhydroksidihöyry, joka tiivistyy putkien tulipesästä ulospäin oleville pinnoille. Tiivistynyt natriumhydroksidikerrostuma sulaa varsin alhaisissa lämpötiloissa ja liottaa tehokkaasti erityisesti austeniittisen materiaalin kromoksidikerrostumia.

Tätä korroosiota tutkittiin runsaat kymmenen vuotta sitten, mm. meillä Åbo Akademiassa Turussa ja Toronton yliopistossa. Kemiallisen mekanismin kysymysmerkki oli alkujaan se, miten tiivistyvä natriumhydroksidi säilyy hydroksidina eikä muunnu savukaasujen hiilidioksidin vaikutuksesta karbonaatiksi hyvin tunnetun reaktion kautta:



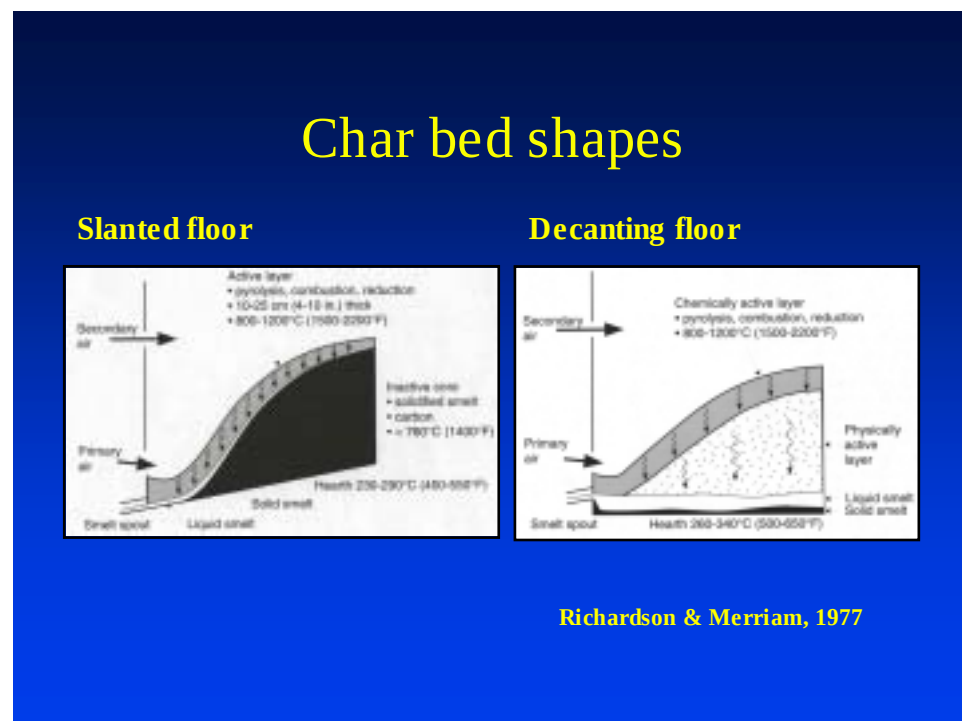
Selitykseksi ilmeni, että ko. reaktio on estynyt juuri ilma-aukkojen reunaputkien sissääntulopuolella, koska siellä härmistynyt hydroksidi ei saa kosketusta savukaasujen hiilidioksidiin.

Tämän korroosion ratkaisuja on etsitty ilma-aukkojen rakennetta parantamalla. Nämä ratkaisut toimivat käsityksemme mukaan yhtä hyvin vaikka kattilaputkien painetaso ja lämpötila nousisivat nykyisestä.

Lisätutkimukselle emme löydä selvää tarvetta tämän korroosion osalta tässä vaiheessa.

2.3. Kattilan pohja, sula-aukot - jännityskorroosio, lämpöväsyminen

Kattiloitten pohjan compoundputkien jännityskorroosio ja siitä johtuva säröily (kohta 3 kuvassa 1) on ollut viime vuosina voimakkaan huomion kohteena. Monet soodakattilatutkimusta harrastavat ryhmät ovat asiaa tutkineet viimeisten kymmenen vuoden aikana. Korroosion syistä on esitetty useita teorioita. USA:ssa ja Kandassa oli käynnissä iso projekti, jossa korroosion mekanismeja tutkittiin useista lähtökohdista (Oak Ridge National Laboratory ORNL, Institute of Paper Science and Technology, Paprican).



Kuva 2. Kattilan pohjasula, kallistettu pohja (vas) ja tasainen pohja (oik).

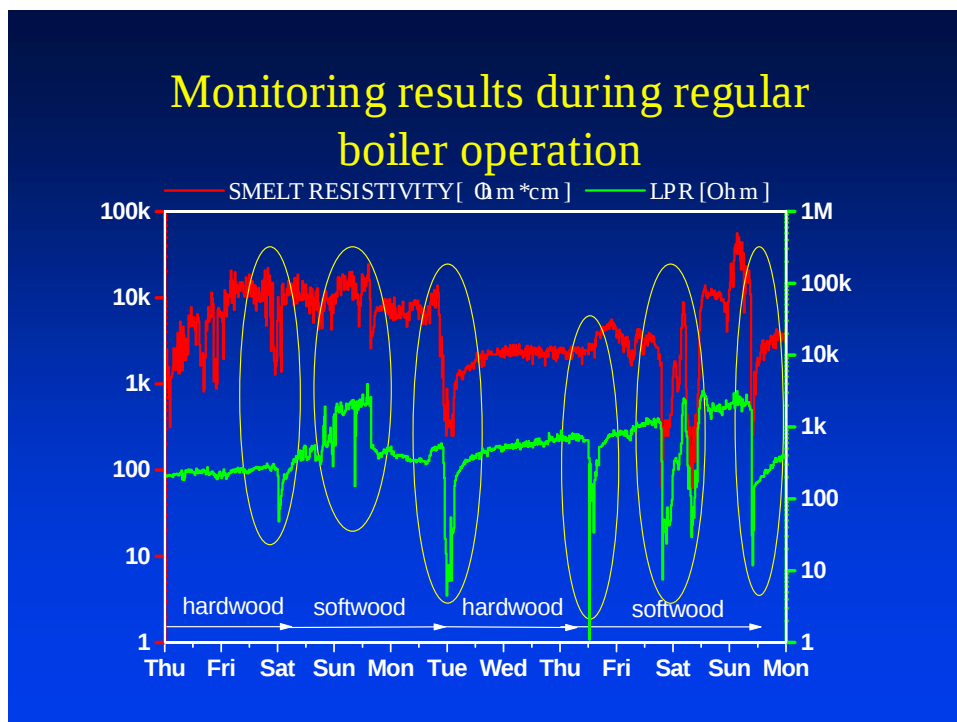
Pohjaputkien säröilyä on tavattu lukuisissa kattiloissa ja tyypillisesti vain tietyissä kohdin pohjaa.

Amerikkalaisprojektissa keskityttiin kaltevapohjaisiin kattiloihin (Kuva 2). Tutkimuksissa saatiin uutta tietoa erityisesti compoundputkiin muodostuvista jännityksistä kattilan ylös- ja alasajon sekä erilaisten häiriötilanteitten takia. Myös säröilyn mekanismeihin saatiin täsmällisempää tietoa. Korroosio luokiteltiin yleisesti jännityskorroosioksi, eli siis korroosion edellytyksenä oli sekä kemiallinen herkeistyminen sopivan elektrolyytin kautta että mekaaninen vetojännitys putken pinnalla. Amerikkalaisten lähtökohtana oli että

kemiallinen herkistyminen tapahtuisi kattilan alasajon yhteydessä, kun kattilan pesuvedet ovat kontaktissa pohjaputkien kanssa.

Meillä Åbo Akademiassa on ollut läheinen yhteys tähän amerikkalaisprojektiin oman v. 2001 päättäneen Soodasula-projektimme kautta. Soodasulassa olivat mukana kattilanvalmistajat Kvarener Pulping ja Andritz, Metsä-Botnia sekä Savcor, myöhemmin myös Mead Corp. USAsta. Projektia rahoitti Tekes.

Amerikkalaisten projektista poiketen Soodasulassa tutkittiin mahdollisuutta putkien kemialliseen herkistymiseen paikallisen sulan muodostuksen takia itse kattilan ajon aikana. Savcorin sähkövastusmittauksilla saatiin selvää näyttöä ajon aikaisen sulan läsnäolosta pohjaputkien välittömässä läheisyydessä, kun sulan vastusarvot ajoittain romahtivat hyvin alhaisiin lukemiin (alle 100 Ohm.cm). Sulan läsnäolo riippui voimakkaasti kattilan ajo-olosuhteista (Kuva 3).

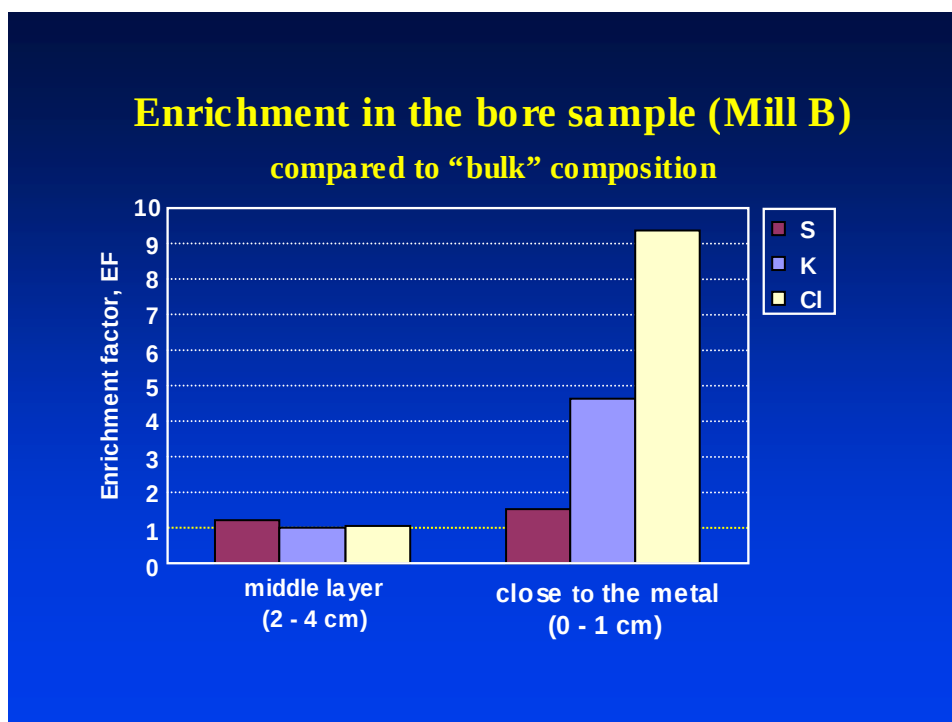


Kuva 3. Pohjasulan sähkövastusmittauksia pohjaputkien väliseen evään kiinnitetyllä anturilla mitattuna (Savcor). Soodasulaprojektin tuloksia.

Ajoittainen sulan faasin ilmeneminen jäädytettyjen pohjaputkien pinnalla n. 300-350 C lämpötilassa ei luonnolisestikaan olisi mahdollista keon normaalien suolojen seoksella. Alkalisulfidin ja karbonaatin seos sulaa vasta reilusti yli 500 C lämpötilassa vaikka mukana on sulamislämpötiloja alentavaa kloridia.

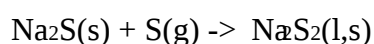
Soodasulaprojektissa otimme erikoisella näytteenottotekniikalla kattilan pohjan evän läpi poraamalla näytteen pohjasulasta tarkoituksena saada luotettava tieto keon pohjan kemiallisesta koostumuksesta ennen seisokin

aikaista vesipesua. Näyte osoitti selvästi, että keon aivan pohjalle, kattilaputkien välittömään läheisyyteen muodostuu ajon aikana ohut, n. 1 mm paksuinen suolakerro, jonka koostumus poikkeaa olennaisesti keon keskimääräisestä koostumuksesta. Tässä putkea lähinnä olevassa kerroksessa on huomattavasti enemmän rikkiä (n. 50 % enemmän) kuin keossa keskimäärin. Lisäksi tähän kerrokseen on rikastunut sekä kaliumia että klooria (Kuva 4).

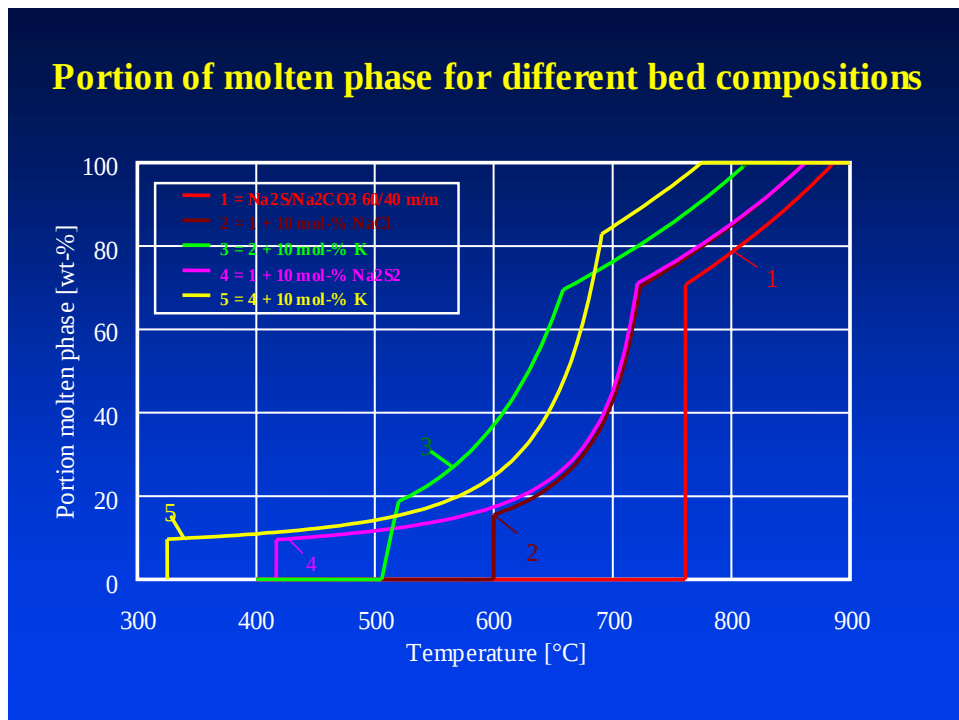


Kuva 4. Rikin, kaliumin ja kloorin rikastuminen poraamalla otetun näytteen kahteen eri kohtaan. Vasen pylväikkö: 2-4 cm pohjasta, oikea pylväikkö: aivan pohjaa vasten ollut näyte. Soodasulaprojektin tuloksia.

Soodasulaprojektin tulokset viittaavat vahvasti siihen, että kattilan pohjaputkien pinnalle tapahtuva rikin, kaliumin ja kloorin rikastuminen on selitys sulan faasin syntymiselle. Rikin rikastumisen kautta syntyy mahdollisuus polysulfidien muodostukselle. Polysulfideista ajankohtainen tässä yhteydessä on alkalidisulfidi, Na_2S_2 , jonka syntyminen höyrymäisen rikin ja sulfidin reaktion kautta on tunnettua kemiaa:



Åbo Akademin suolaseosten sulamislaskennan (MeltEst) avulla voitiin osoittaa että rikin rikastumisen ansiosta muodostuvan disulfidin ansiosta keon pohjan suolaseoksen sulaminen voi alkaa jo runsaan 300 C lämpötilassa (Kuva 5).



Kuva 5. Soodakattilan keon suolaseoksen sulaminen Åbo Akademin laskelmien mukaan. 1: Natriumkarbonaatti-natriumsulfidiseos, 2: edellisessä 10 % anioneista korvattu kloridilla, 3: edellisessä 10 % natriumista korvattu kaliumilla, 4: Seoksen 1 anioneista 10 % korvattu disulfidilla, 5: edellisessä 10 % natriumista korvattu kaliumilla

Pohjaputkien säröilyn sytten selvittelyssä on edetty pitkälle. Korroosiolle on löydetty hyviä selityksiä, ja korroosion kemialla on valotettu monelta kantilta.

Kuitenkin tällä alueella näemme vielä selviä tutkimustarpeita:

- Rikastumisilmiön tarkempi tutkiminen laboratorio-olosuhteissa. Alustavien tulosten mukaan rikastumisen saa aikaan pohjan suolakerroksessa oleva lämpötilagradientti: helposti höyrystyvät yhdisteet, ensimmäisinä alkuainerikkikaasu ja kaliumkloridi diffundoituvat huokoisen, kiinteän kerrostuman kuumemmista osista kohti kylmempiä osia ja lopulta kondensoituvat jäädytetyille metallipinnan läheisyyteen. Miten rikastuminen riippuu suolaseoksesta, kerroksen lämpötilagradientista sekä muista olosuhteista, on osin epäselvää.

- Polysulfidipitoisten suolaseosten sulamiskäyttäytymisen tarkempi kartoittaminen. Soodasulaprojektissa selvitettiin vasta alustavasti disulfidin läsnäolon vaikutusta sulamiseen, mutta jatkossa on syytä selvittää tarkemmin ja laajemmalla koostumusalueella polysulfidipitoisten suolaseosten sulaminen. Tämän osatyön merkitys on ilmeinen korkeammissa paineissa toimivan kattilan korroosioriskin arvioinnissa.

- Korroosion vertailu kaltevapohjaisen ja tasapohjaisen kattilan välillä. Soodasulan näytteet oli kaikki tasapohjaisesta kattilasta, sen sijaan amerikkalaisten tutkimusten kohteena on ollut pääsääntöisesti kaltevapohjainen kattilatyyppejä. On odotettavaa että näiden tyyppien välillä on pohjan korroosio-olosuhteitten kannalta selvä ero (vrt. kuva 2). Tällä vertailulla saadaan myös lisävalaistusta sille, miten pohjan rikastumisilmiöön voidaan mahdollisesti vaikuttaa kattilan rakenteella tai ajolla.

Tutkimustoiminnan jatko tällä osa-alueella on myös hyödyllistä hyvien kontaktien jatkamiseksi pohjoisamerikkalaiseen tutkimuksen kanssa. Ilman omaa tutkimusta emme voi ylläpitää luontevaa tiedonvaihtoa ORNL:n, IPST:n ja Papricanin kanssa.

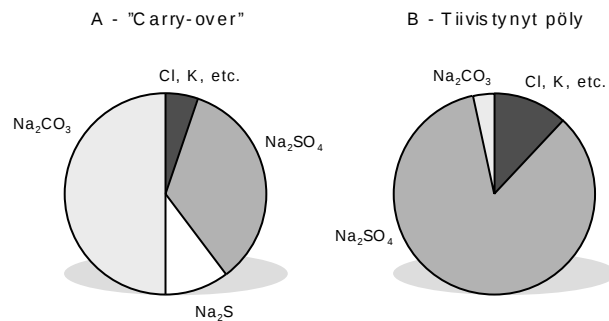
2.4. Tulistin – sulfidointi, hapetus, kloori, sula kerrostuma

Tulistimien likaantuminen ja likakerroksen alla tapahtuva korroosio ovat ehkä tärkein tekijä joka on rajoittanut tulistetun höyryn lämpötilan nostamista nykyiseltä n. 480-500 C tasolta. Alla tarkastellaan ensin savukaasujen pölyn koostumista ja tulistinpintojen likaantumista. Nämä kysymykset ovat olleet voimakkaan tutkimuksen kohteina jo pitkään mm. Toronton Yliopistossa ja Åbo Akademiassa. Ala oleva esitys persutuukin pitkälti näiden kahden tutkimusryhmän tuloksiin.

Jatkossa tarkastellaan likakerroksen korroosio-ominaisuuksia ja korroosion mekanismeja. Tulistimen korroosion tutkimuksessa viimeisimmät projektit ovat olleet Suomessa Tekesin Kesto-ohjelmassa. Alla referoidaan lähinnä tulistinkorroosion kemiallisia mekanismeja ja Åbo Akademin ja Tampereen teknillisen korkeakoulun yhteistyöhankeessa TULIKORR saavutettuja uusia tuloksia.

2.4.1. Pölyn koostumus

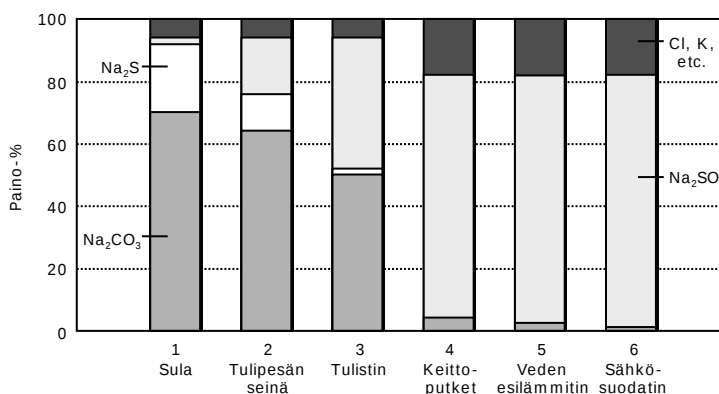
Savukaasujen pöly koostuu kahdesta selvästi toisistaan eroavasta jakeesta, toisaalta tulipesästä karanneitten lipeäpisaroitten jäännöksistä, carry-over – hiukkasista, sekä toisaalta tulipesästä höyrystyneestä ja myöhemmin tiivistyneestä materiaalista. Kuva 6 esittää näiden kahden pölykomponentin koostumuksia.



Kuva 6. Soodakattilan savukaasujen pölyn komponentit, A: carry-over, B: tiivistynyt pöly.

Carry-over –pöly on selvästi karkempaa, tyypillisesti kymmeniä tai satoja mikrometrejä. Se on peräisin karanneista lipeäpisaroista, joten ei ole yllättävää, että sen koostumus muistuttaa pitkälti sulan koostumusta. Pääkomponenttina on natriumkarbonaatti, ja pölystä löytyy myös usein sulfidia. Pääosa rikistä on kuitenkin sulfaattimuodossa. Tiivistynyt pöly hienoa, tyypillisesti 0,5-1 mikrometrin kokoisia hiukkasia. Sen koostumus eroaa selvästi carry-over –pölystä, pääkomponenttina on natriumsulfaatti, karbonaatin osuus on selvästi alhaisempi.

Tulipinnoille kerääntyvät kerrostumat ovat näiden kahden pölyjakeen seoksia. Kuvassa 7 esitetään kerrostumien koostumus, kun edetään tulipesästä syvemmälle savukaasukanavaan.



Kuva 7. Savukaasupuolen kerrostumien koostumus eri kohdissa kattilaa. Åbo Akademin mittauksia.

Carry-over –hiukkaset muodostavat selvästikin pääosan tulistinkerrostumasta, kun taas savukanavan loppupään pölystä pääosa on tiivistynyttä pölyä. Ilmeisestikin carry-over –pöly erottuu savukaasuista varsin tehokkaasti ennen sähkösuodatinta.

2.4.2. Pölyseoksen sulaminen

Pölyn tarttuminen pinnoille on yhteydessä pölyn sulamiskäyttäytymiseen. Osittain sulassa tilassa oleva pöly tarttuu tehokkaasti kämmönvaihtopinnoille ja muodostaa usein kovan ja tiukasti kiinni pysyvän kerrostuman. Toisaalta jo kokonaan kiinteytynyt pöly ei yleensä aiheuta kovia kerrostumia pinnoille.

Pölyn sulaamiskäyttäytymiseen vaikuttavat ratkaisevalla tavalla ”vieraitten” aineitten, lähinnä kloorin ja kaliumin, läsnäolo. Kloorin ja kaliumin pitoisuudet lipeissä vaihtelevatkin suuresti eri prosessien välillä. Klooria on tavallisesti avoimmissa prosesseissa 0,1-0,5 % kuiva-aineesta. Amerikan rannikon tehtaissa lipeän klooripitoisuus saattaa nousta jopa tasolle 3-5 % ja ns. suljetuissa prosesseissa tätäkin korkeammalle. Kaliumin pitoisuus vaihtelee avoimissa prosesseissa välillä 1-3 %, suljetuissa prosesseissa myös kaliumin pitoisuus on korkeampi.

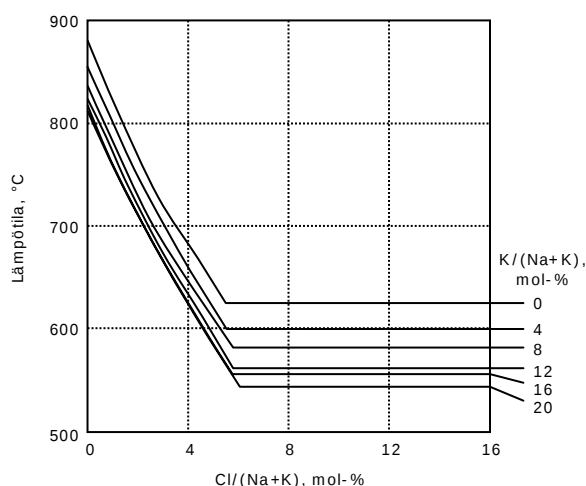
Kloori ja kalium esiintyvät tulipesän alaosassa lähes yksinomaan klorideina KCl ja NaCl. Näiden kummankin yhdisteen höyrönpaine on selvästi korkeampi kuin natriumin muiden yhdisteitten, minkä vuoksi sekä kloori että kalium rikastuvat tulipesässä kaasutilaan. Rikastumista, E, voi kuvata esimerkiksi seuraavasti kloorille:

$$E = \frac{(\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})) \text{ kaasussa}}{(\text{Cl}/(\text{Na} + \text{K})) \text{ sulassa}}$$

ja vastaavasti kaliumille:

$$E = \frac{(\text{K}/(\text{Na} + \text{K})) \text{ kaasussa}}{(\text{K}/(\text{Na} + \text{K})) \text{ sulassa}}$$

Näissä yhtälöissä alkuaineen merkki tarkoittaa aineen määrää mooleina. Näin määrittelynä rikastumistekijä sekä kaliumille että kloorille on tyypillisesti 1,5-2.



Kuva 8. Soodakattilan pölyn tarttumislämpötilan riippuvuus pölyn kloori- ja kaliumpitoisuuksista. Åbo Akademin laskelmia.

Kloridi ja kalium laskevat olennaisesti pölyn sulamisaluetta. Kuvassa 8 on esitetty pölyn ns. tarttumislämpötilan riippuvuus kalium- ja klooripitoisuudesta. Tarttumislämpötila kuvaa sitä lämpötilaa, minkä yläpuolella pölyssä on tarpeeksi sulaa faasia läsnä jotta pöly tarttuisi pinnoille. Raja-arvona tälle tarttumiseen riittävälle sulan osuudelle on eri kokeiluilla arvioitu n. 15 %.

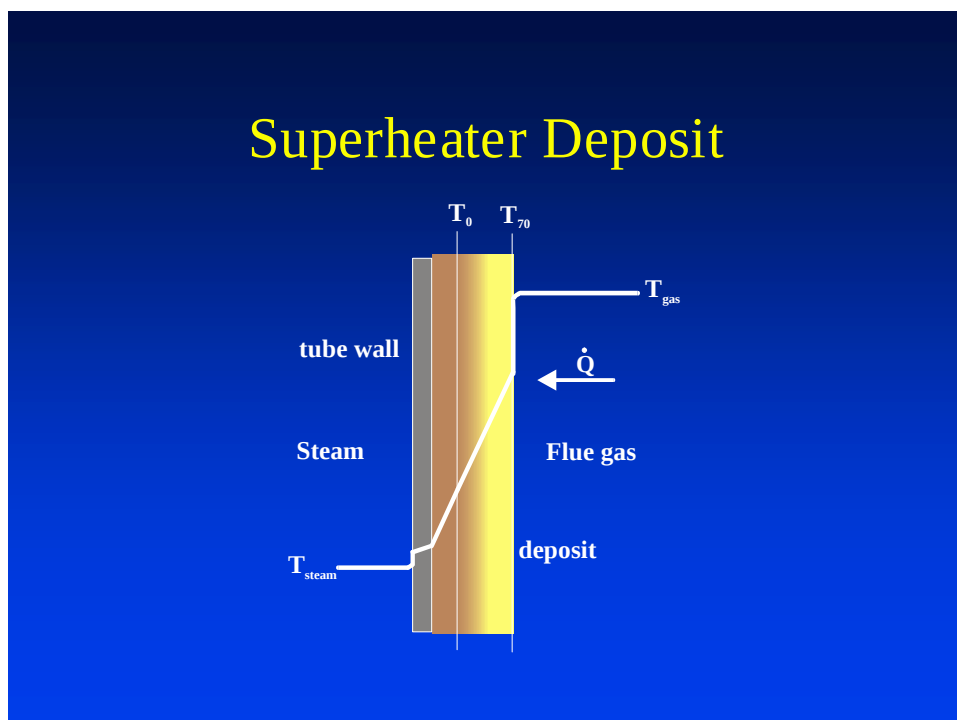
“Puhtaan” prosessin pölyn kalium ja klooripitoisuudet ovat vain yhden, kahden prosentin luokkaa, jolloin tarttumislämpötila on yleensä korkea, usein yli 700 °C. Tällainen pöly ei aiheuta ongelmia tulistinvyöhykkeen jälkeen ja kattilan jälkipinnat voidaan pitää varsin tehokkaasti puhtaina. Useissa

prosesseissa kalium- ja klooritasot ovat kuitenkin nousseet niin voimakkaasti, että pölyn tarttumislämpötila on laskenut jo alle 600 ° C. Tämä aiheuttaa jo yleensä huomattavia likaantumisongelmia keittopinnoilla ja primääritulistimissa.

2.4.3. Korroosio – TULIKORR-projekti

Åbo Akademin ja TTKK:n yhteisessä Tekesprojektissa TULIKORR perehdyttiin erityisesti tulistinkerrostuman sulamisominaisuuksien ja korroosion väliseen yhteyteen. Projektiin osallistuivat lisäksi Kvaerner Pulp ja Andritz.

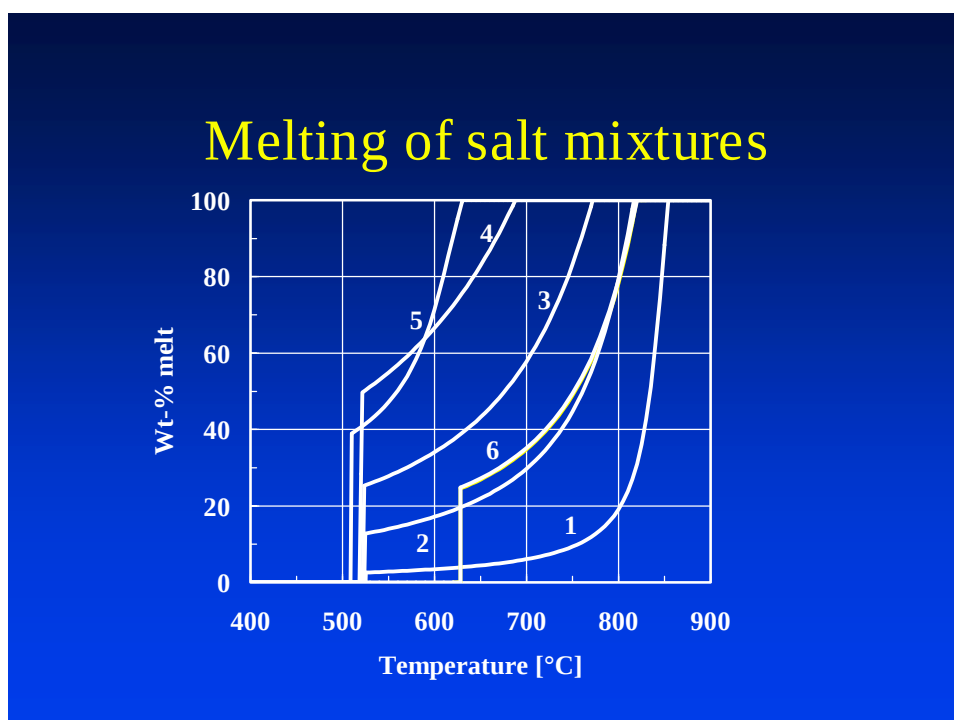
Projektin lähtökohtana oli kuvan 9 mukainen ajattelu. Tulistimen pinnalle muodostuvaan kerrostumaan syntyy voimakas lämpötilagradientti kerrostuman sisäosasta eli putken seinämän lämpötilasta (tyypillisesti esim. 500-530 C) ulos kerrostuman ulkopinnalle, joka usein tulistimissa on sulassa tilassa. Kerrostuman kasvun on tulsitimissa todettu pysähtyvän kuvan 9 tilanteeseen, jossa siis kerrostuman ulkopinnan lämpötila ylittää kerrostumaa muodostavan suolaseoksen ”valumislämpötilan”. Tällöin kerrostuman ulkopinnalle tuleva uusi pöly valuu kerrostumasta pois. Kuvassa 9 valumislämpö-tilasta käytetään merkintää T_{70} , mikä viittaa siihen että kerrostuma valuu, jos se on 70-prosenttisesti sulassa tilassa.



Kuva 9. Lämpötilajakautuma tulistinputken seinämän ja kerrostuman läpi. (TULIKORR projekti)

Kuvaan 9 on myös kerrostuman sisälle merkitty kerrostuman ensimmäinen sulamispiste, T_0 , joka kuvan tapauksessa saavutetaan metallipinnan läheisyydessä. TULIKORR-projektissa hypoteesina oli se, että voimakkaan tulistinkorroosion yhtenä aiheuttajana voisi olla sellainen tilanne, jossa kerrostuman T_0 osuu metalli pinnalle, jolloin kerrostuman sula faasi on suorassa kosketuksessa metallipinnan kanssa. Tällainen sulan kosketus metallipintaan aiheuttaa pinnan oksidikerrosten liukenemisen ja nopeasti etenevän syöpmisprosessin. Tällainen tilanne syntyy siis, jos tulistinpinnan lämpötila ylittää kerrostuman T_0 -tason.

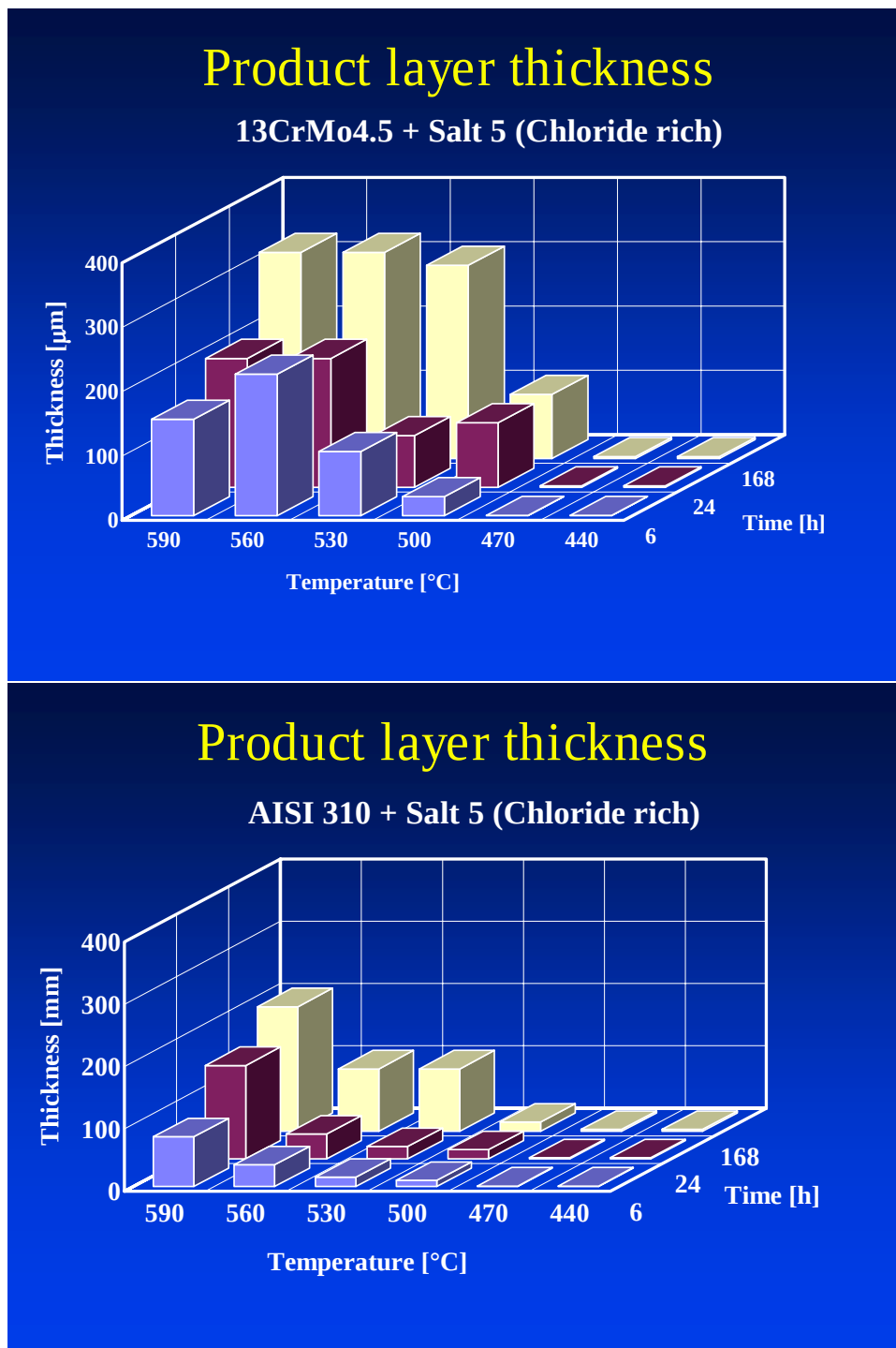
Tätä kerrostuman ensisulamispistettä voitaisiin näin käyttää kriteerinä lentopölyn korroosio-ominaisuudelle.



Kuva 10. TULIKORR-projetin korroosiokoeteissa käytettyjen suolaseosten sulaminen.

TULIKORR-projektissa tätä kriteeriä testattiin mm. tekemällä laboratoriossa lyhyen ajan korroosiokoeteita kuudella eri suolaseoksella. Seokset oli valittu niin, että niiden ensisulamispiste oli kaikilla (paitsi seoksella 6) 520-530 C, mutta ensisulamispisteessä muodostuvan sulan määrä oli olennaisesti erilainen.

Kuvassa 11 on esitetty tuloksia kahden teräslaadun korroosiosta kloridirikkan suolan numero 5 vaikutuksesta. Korroosionopeuden mittana käytettiin korroosiorintaman poikkileikkauksesta mikroskoopilla mitatun oksidikerroksen paksuutta, joka saatiin kokeissa toistettavasti mitatuksi varsin lyhyillä koeajoilla.

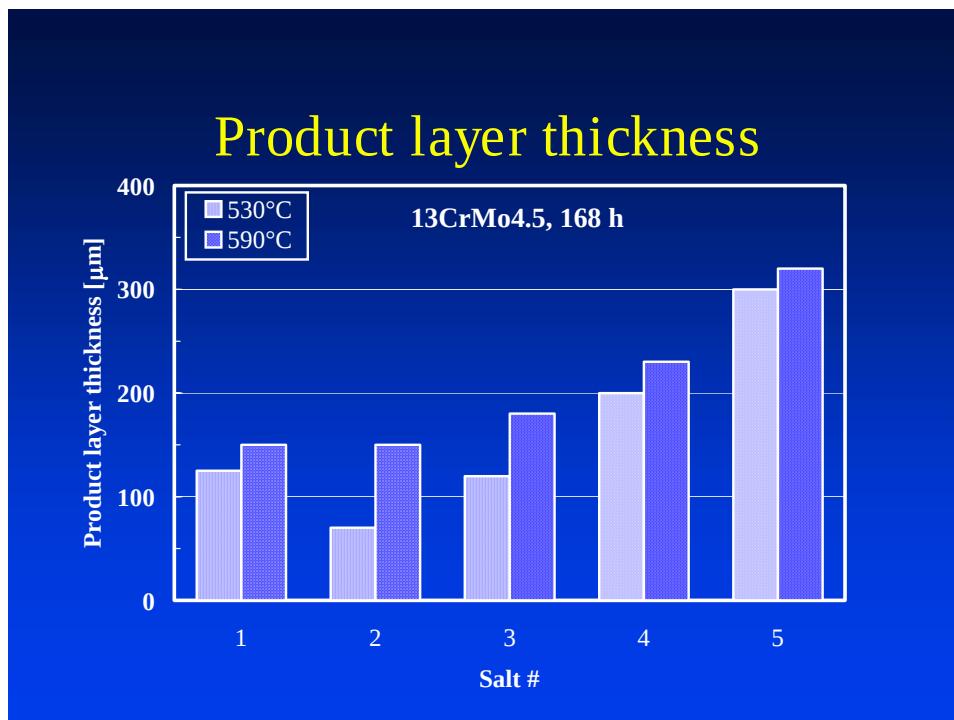


Kuva 11. Teräksen korroosio suolan n:o 5 vaikutuksesta. Ylempi kuva: 13CrMo4.5, alempi kuva: AISI 310 (TULIKORR-projektin tuloksia)

Kokeissa korroosio alkoi odotetusti nousta yli 500 C lämpötiloissa suoloilla 1-5. Korroosion nopeus kuitenkin oli selvästi erilainen eri seoksilla ja eri kokeilla terästyypeillä.

Kuvassa 12 on esitetty korroosionopeus yhdelle teräslaadulle eri suolaseoksilla kahdessa lämpötilassa, jotka molemmat ovat yli kaikkien seosten

ensisulamispisteen. Kuvasta ilmenee että suolaseosten korroosiovaikutus on voimakkaampi seoksille joissa sulan osuus on suuri (Vrt. kuvia 10 ja 12).



Kuva 12. Suolaseosten aiheuttama korroosio 13CrMo4.5-teräkselle kahdessa eri lämpötilassa. (TULIKORR projektin tuloksia)

TULIKORR-projektin perusteella saatiin uutta tietoa kerrostumien sulamiskäyt-täytymisen ja korroosion yhteyksistä. Tulokset viittaavat selvästi siihen että kerrostuman sulamisella metallipinnan välittömässä yhteydessä on olennainen merkitys korroosiolle. Kuitenkin muillakin tekijöillä on vaikutusta korroosionopeuteen.. Työtä kannattaa ehdottomasti jatkaa mm. seuraavien kysymysten osalta, joilla on olennainen merkitys jos höyrylämpötiloja suunnitellaan nostettavaksi:

- *Kloridin vaikutus korroosioon. Kloori vaikuttaa selvästi usealla tavalla tulistimien korroosioon. Toisaalta kloorin läsnäolo alentaa kerrostuman ensisulamispistettä ja sitä kautta voi alentaa korroosion ”lämpötilakynnystä”. Ensisulamispisteen yläpuolella syntyvän sulan määrä on myös voimakkaasti riippuvainen kerrostuman kloridipitoisuudesta. Lisäksi kerrostuman kloridilla vaikuttaa olevan selvä korroosiota edistävä vaikutus myös alle ensisulamispisteen. Sopivilla laboratoriokokeilla sekä kloridipitoisia että kloridittomia suolaseoksia käyttäen voidaan erottaa kloorin eri ”roolit” korroosioprosessissa, mikä voisi tuoda olennaista lisävaloa korroosion hallintaan.*

- *Kloorivapaan prosessin korroosiotestit. Laboratoriokorroosiotestejä kannattaa myös tehdä hyvin vähäkloorisilla suolaseoksilla ja mennä lämpötila-asteikossa ylemmäs. Näillä kokeilla voidaan tarkemmin kartoittaa valikoitujen teräslaatujen korroosio sellaisia prosesseja silmällä pitäen, joissa talteenottokierron klooritasoa kontrolloidaan sopivalla kloorinpoisto-*

prosessilla. Tällaisia kokeita ei TULIKORR-projektin puitteissa ehditty tekemään, mutta koemenetelmät ja –laitteet ovat suoraan valmiina.

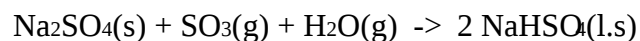
- Korroosiosondeilla tehtävät testit kattiloilla. Klooritason vaikutusta korroosion on syytä myös tutkia pitemmän ajan (1000 h tai enemmän) sondimittauksilla valikoiduilla kattiloilla ja materiaaleilla laboratoriomittausten tukemiseksi.

- Pelkistävien olosuhteitten vaikutus korroosioon. Carry-over-partikkelien mukanaan tuoma palamaton hiili aiheuttaa pelkistävät olosuhteet kerrostumaan, minkä on todettu voimistavan korroosiota huomattavasti. Tätä kannattaa tutkia myös laboratorio-olosuhteissa tarkoituksena selvittää pelkistävän kehän vaikutus eri tyyppisillä suolaseoksilla

Tulistinkorroosion jatkotutkimuksissamme Prof. Tranin ryhmä Toronton yliopistossa on luonnollinen yhteistyökumppani. Olemme tehneet useita yhteisiä hankkeita, viimeksi lentotuhkan tarttuvuuskriteerin mittauksissa Toronton pudotusputkiuunilla.

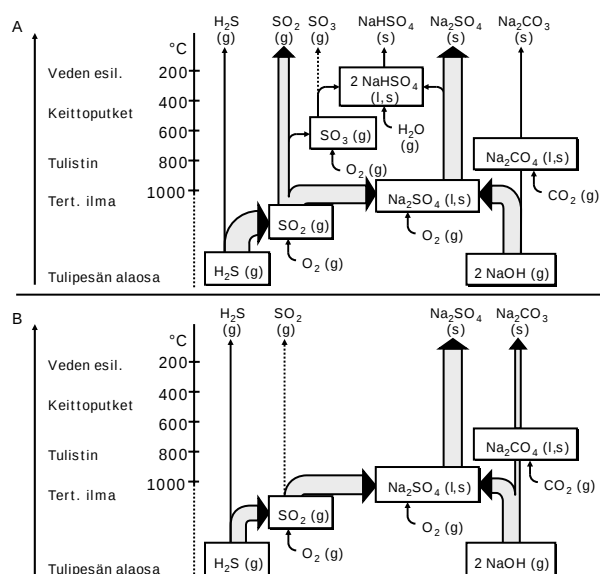
2.5. Keittoputket ja veden esilämmitin - hapan sulfaatti

Keittoputkissa ja veden esilämmittimissä esiintyy joissakin kattiloissa korroosiota joka liittyy happaman sulfaatin muodostukseen. Happamista sulfaateista ajankohtainen tässä yhteydessä on alkalivetysulfaatti, joka muodostuu kun sulfaattipöly reagoi savukaasuissa olevan rikkiatrioksidin kanssa kattilan savukaasukanavan kylmissä osissa:



Hapan sulfaatti on stabiili alle n. 270 C lämpötiloissa. Sen sulaminen alkaa jo alle 200 C lämpötilassa, eli jos sitä muodostuu esim. ekonomaiseriputkien pinnoille, se on erittäin korrodoivaa.

Kuvassa 13 esitetään vuokaaviot rikin ja natriumin reaktiosta tulipesässä ja savukaasukanavassa.



Kuva 12. Rikin ja natriumin reaktiot soodakattilan tulipesässä ja savukaasuissa. Ylempi kuva: alhainen tulipesän lämpötila, alempi kuva: korkea tulipesän lämpötila.

Ylempi kuva esittää tilannetta joissa happamia sulfaatteja muodostuu, kun savukaasuihin jää ylimäärä rikin oksideja. Tällainen tilanne syntyy, kun tulipesän alaosan lämpötilataso on alhainen esim. lipeän alhaisen kuiva-ainetasen takia. Alempi kuva kuvaa tilannetta jossa savukaasuihin höyrystyy enemmän alkalia kuin rikin oksideja. Tällöin kaikki rikki sitoutuu pölyhiukkasiin, jolloin savukaasuihin ei jää vapaita rikkioksideja, jolloin myös happamien sulfaattien muodostukselle ei ole edellytyksiä. Alemman kuvan tilanne syntyy kun tulipesän lämpötilataso on korkea.

Vetysulfaatin muodostusta voi seurata pölyn pH-mittauksella. Käytännön kokemukset osoittavat, että kun pölyn pH laskee alle n. 9, happamien sulfaattien muodostuksen riski on olemassa.

Mielenkiintoinen piirre tässä korrosiomekanismissa on se, että se ei toimi jos putkimateriaalin pintalämpötila ylittää vetysulfaatin stabiliteetin yllälämpötilan, joka on – kuten yllä mainittu – n. 280 C. Näin periaatteessa ainakin keittoputkien korrosio tämän mekanismin kautta eliminoituu, kun kattilan painetasoa nostetaan niin, että yo. materiaalilämpötila ylittyy.

Emme katso että tämän korroosiotyyppin osalta tarvitaan lisätutkimuksia tässä yhteydessä.

2.6. Muut korroosiotyypit

Kuvan 1 korroosiotyyppi 6 viittaa verhoputkien korroosioon, jota on tavattu joissakin kattiloissa, tyyppi 7 lieriön pinnan korroosiota sekä tyyppi 8 sähkösuotimen happokastepistekorroosiota. Emme tarkastele näitä tarkemmin tässä esiselvityksessä emmekä näe suoraa tarvetta näitä korroosiotyyppejä käsittelevään tutkimukseen tässä yhteydessä.

3. JAPANIN KOKEMUKSET

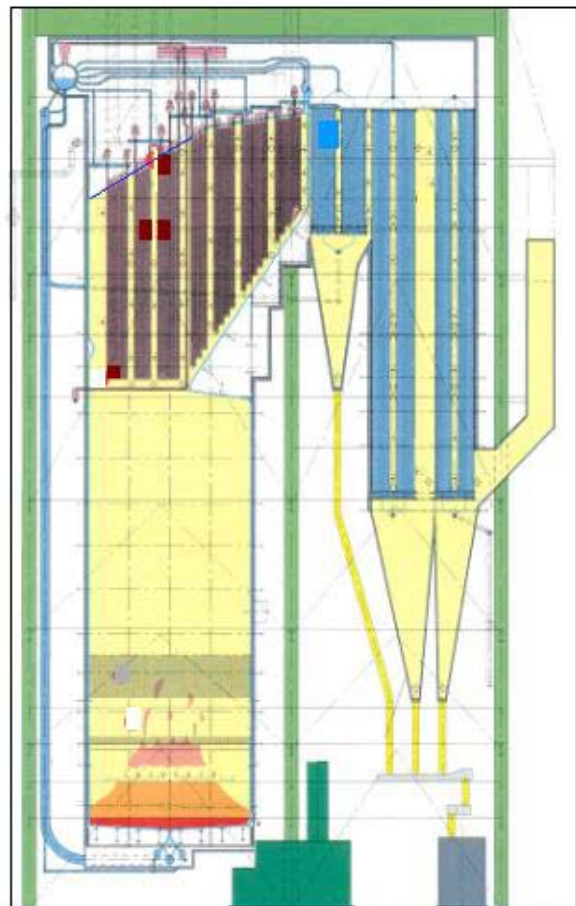
Äskettäisessä konferenssissa (International Chemical Recovery Conference, Whistler, BC., Kanada) on raportoitu mielenkiintoisia tietoja korkeitten höyrylämpötilojen kokemuksista japanilaisissa soodakattiloissa. Artikkelin kirjoittajina olivat Honghi Tran Toronton yliopistosta sekä Yashihisa Arakawa Mitsubishi Heavy Industries –yhtiöstä Yokohamasta.

Tätä selvitystä silmällä pitäen keskustelin Prof. Tranin kanssa artikkelin yksityiskohdista useamman kerran. Keskustelimme erityisesti Oji Paperin Yonagon tehtaan kattiloista, joiden kokemuksesta ovat relevantteja Soodakattilayhdistyksen projektisuunnittelun kannalta. Yonagon vanhempi Mitsubishin kattila on toiminut kymmenisen vuotta höyryn lämpötilalla 505 C ilman korroosio-ongelmia. Uusi kattila vuodelta 1998 viritettiin 515 C höyryn lämpötilalle, ja kokemukset tehtaan ihmisten mukaan ovat edelleen olleet hyvät: korroosiota ei ole havaittu (vrt Kuva 13, vasemman puoleinen kattila).

Tämän kattilan tärkeimmät tiedot on listattu alla:

Taulukko 1. Oji Paperin uusi Mitsubishin soodakattila Yonogon tehtailla Tranin ja Arakawan mukaan.

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 13. Vasen kuva: Oji Paperin uusi Mitsubishin soodakattila. (Oikea kuva Nippon Paperin Kawasaki soodakattila Iwakunin tehtaalla) Tranin ja Arakawan mukaan.

Tranin kanssa käytyjen keskustelujen perusteella voidaan esittää seuraavia johtopäätöksiä Oji Paperin kattilasta:

- Kattilan designissa oli erityispiirteenä tulistimien asettelu. Kuumin tulistin oli savukaasuvirran suunnassa laskettuna vasta neljäntenä pakettina, jolloin putkien seinämlämpötiloja oli minimoitu, kun putket eivät kohtaa kaikkein kuumimpia savukaasuja. Tästä – osittain siis myötävirtaperiaattelle suunnitellusta – lämmönvaihtimien asettelusta johtuen tulistimien kokonaispinta ja putkimäärä on suuri (vrt kuva 13)
- Tran arveli että tämän järjestelyn ansiosta myös kuumimman tulistimen pinnalle ei kertyisi osittain palaneita carry-over –hiukkasia. Tästä tietysti seuraa se, että kerrostumat eivät todennäköisesti sisällä pelkistäviä komponentteja joiden on todettu selvästi lisäävän korroosiota. Tämä jäi kuitenkin vain arvioksi, mitään kerrostuma-analyysseja tai näytteitä Tran ei ollut saanut nähtäväkseen.
- Myös höyryn tasaiseen jakoon tulistimiin oli Tranin mukaan kiinnitetty huomattavaa huomiota, mutta mitään mittaustietoa esim. lämpötila-jakautumista tulistimissa ei ollut saatavilla.

- Tulistimien materiaalivalinta oli Tranin mielestä toinen olennainen tekijä korroosion hallinnassa. 25Cr-14Ni teräs, jossa edelleen vähennetty hiilen ja piin pitoisuuksia tuntuu olevan toimiva ratkaisu soodakattilan korkeille tulistinlämpötiloille.
- Sen sijaan lipeän ominaisuuksissa ja kemiassa ei ole mitään erityistä mikä viittaisi pohjoismaista tai pohjoisamerikkalaista ”parempiin” olosuhteisiin tulisimen savukaasuissa tai lentopölyssä.. Lipeän kloori ja kalium olivat itse asiassa melko korkeita (Tranin mukaan n. 1%, kalium n. 3%).
- Tehtaan tai Mitsubishin edustajat eivät kaiken kaikkiaan esittäneet mitään kemiallisia selityksiä, miksi heillä korroosio olisi saatu paremmin aisoihin kuin mahdollisesti muualla. (Tunsivat Tranin mukaan itse asiassa varsin puuttellisesti savukaasujen ja pölyn kemialla)
- Tehtaalla otettiin käyttöön v. 1998 lopulla kaliumin ja kloorin poistoprosessi, jonka käytöstä kuitenkin Tranin tiedon mukaan on luovuttu, ilmeisesti käyttöongelmien takia.

4. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä selvityksessä tehtiin lyhyt katsaus soodakattiloitten savukaasupuolen korroosiotutkimuksen nykytilanteeseen. Tarkoituksena oli selvittää, mitkä korroosiotyypit ovat kriittisiä ja mihin mahdollista tutkimusta kannattaa suunnata, jos kattilan vesi-höyrykierron arvoja halutaan nostaa olennaisesti nykytasoltaan.

Selvityksen mukaan olennaisimmat tutkimustarpeet liittyvät tulistin-korroosioon. Selvityksessä esitetään, että tutkimusta kannattaa kohdistaa erityisesti kloorin roolin edelleenerittelyyn, sekä vähäklooristen kerrostumien korroosiovaikutuksen kartoittamiseen.

Myös pohjaputkien korroosion jatkotutkimukseen kannattaa panostaa siten, että lähemmin selvitetään pohjaan rikastuvan kerrostuman muodostumista ja sulamisominaisuuksia.

Åbo Akademi on valmis osallistumaan SKY:n projektiin ja tekemään tarkemman ehdotuksen tutkimussuunnitelmasta, jossa selvitetään yllä esitettyjä avoimia korroosion kemian kysymyksiä lähemmin. Olemme myös valmiit varmistamaan pohjoisamerikkalaisen tutkimuksen ja tietämyksen seurannasta projektin puitteissa.

LIITE 1

Turussa 13.6.2002

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Jaakonkatu 3
01621 VANTAA

Sebastian Kankkosen huomioon

Ehdotus Soodakattilayhdistyksen uuden projektin "SOTU" esitutkimukseen

Åbo Akademi on valmis osallistumaan SOTUun ja sen esiselvitykseen soodakattilan kemian ja soodakattilaprosessin asiantuntemuksellamme. Tarjoudumme tekemään esiselvitykseen seuraavat osatehtävät:

(1) Tehdään yhteenveto nykytietämyksestä tulistinkorroosion ja tulistimiin kerääntyvän pölykerrostuman kemian suhteesta. Esitetään päättymässä olevan Tekes-projektin TULIKORR tärkeimmät johtopäätökset. Erityisesti tarkastellaan kaliumin ja kloorin roolia korroosioon eri lämpötilatasoilla. Eritellään puutteet nykytietämyksessä ja ehdotetaan suunnitelma tämän aihealueen jatkotutkimukseen, jossa kartoitetaan tulistinkorroosioriskin ja korotetun höyrylämpötilan välistä riippuvuutta eri olosuhteissa ja eri kerrostumakoostumuksilla.

(2) Tehdään yhteenveto nykytietämyksestä tulipesän seinien korroosion ja pohjan säröilyn kemiallisista syistä ja niihin vaikuttavista tekijöistä. Kloorin ja kaliumin rooliin pohjakorroosioon kiinnitetään erityishuomio. Raportoidaan Tekesin rahoittaman yhteistyöprojektin " Soodasula"tärkeimmät johtopäätökset. Samoin raportoidaan Åbo Akademin ja Oak Ridge National Laboratoryn yhteisestä pohjakorroosio-projektista. Kartoitetaan, missä määrin nykytiedolla voidaan päätellä seinä- ja pohjakorroosion riskistä, jos kattila suunnitellaan korkeammille pohjaputkien lämpötiloille.

(3) Selvitetään taustaa ja yksityiskohtia japanilaisten raportoimista kokemuksista soodakattilalta jossa korkeita höyrylämpötiloja. Prof. Tran Toronton yliopistosta on toinen kirjoittaja asiaa koskevassa äskeisessä artikkelissa ja meillä on pitkäaikainen yhteistyö käynnissä prof. Tranin ryhmän kanssa. Prof. Tran on lupautunut avustamaan tässä osatehtävässä.

(4) Osallistutaan määrittelemään varsinaisen projektin yhteiset tavoitteet ja tehdään Åbo Akademin osalta yksityiskohtainen tutkimussuunnitelma avoimien kysymysten selvittämiseksi.

Tämä esitutkimus raportoidaan kokouspresentaationa syyskuun loppuun mennessä ja kirjallinen loppuraportti valmistuu 15.10.2002 mennessä.

**RAKENNUSASTEEN NOSTON VAIKUTUKSET MATERIAALIN VALINTAAN,
MATERIAALITUTKIMUS**

**PEKKA POHJANNE, VTT
HANNU HÄNNINEN, TKK
TIMO KIESI, TKK**



SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA

– Rakennusasteen noston vaikutukset materiaalin valintaan, materiaalitutkimus osaprojekti

Tilaaaja: 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 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. ---	

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 teollisuussihtööri 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 paperitehtaalte, 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 paperitehtaalte 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	lopuit	Ti, Al
	Pinnoitehitsattu putki	...	n. 15,5	...	...	...
25%Cr	Lisäaine	0,09	25,30	0,95	lopuit	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

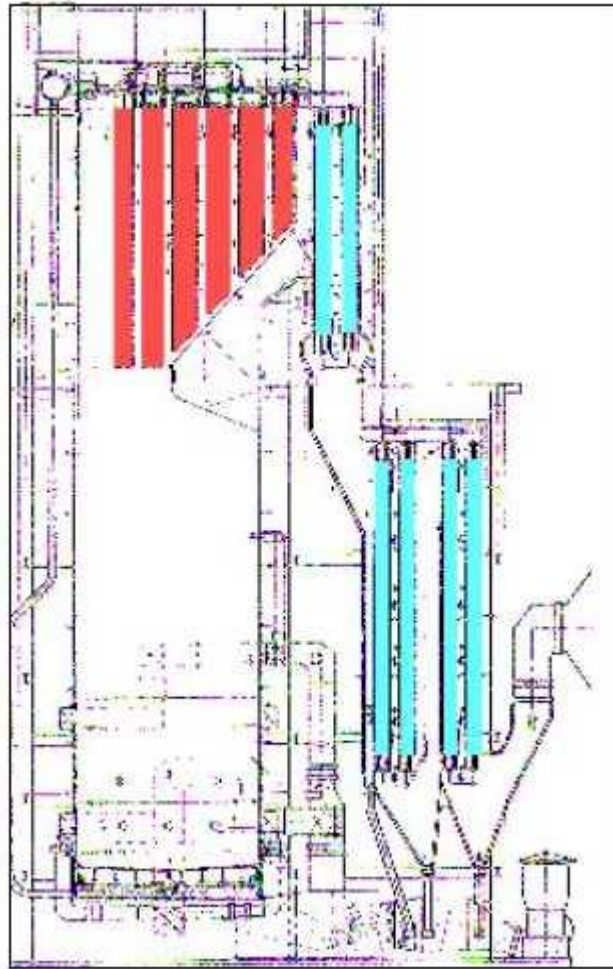
MHI:n toimittaman soodakattilan käyttöpaine on 127 bar (515°C) ja kattila on ollut käytössä maaliskuusta 1993 alkaen. Tulipesässä on käytetty 18 %Cr tyyppistä ferriittistä ruostumatonta terästä ilman materiaaliongelmiä. Tehtaalla kerrottiin kuitenkin ns. ”affiliated company:sta”, jolla on esiintynyt 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 - materiaaliratkaisuja

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

KHI:n kattiloissa koko pelkistävä alue on compoundia, eli compound-raja on nostettu korkeimmalla olevien ilma-aukkojen yläpuolelle. Compound-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 compound-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

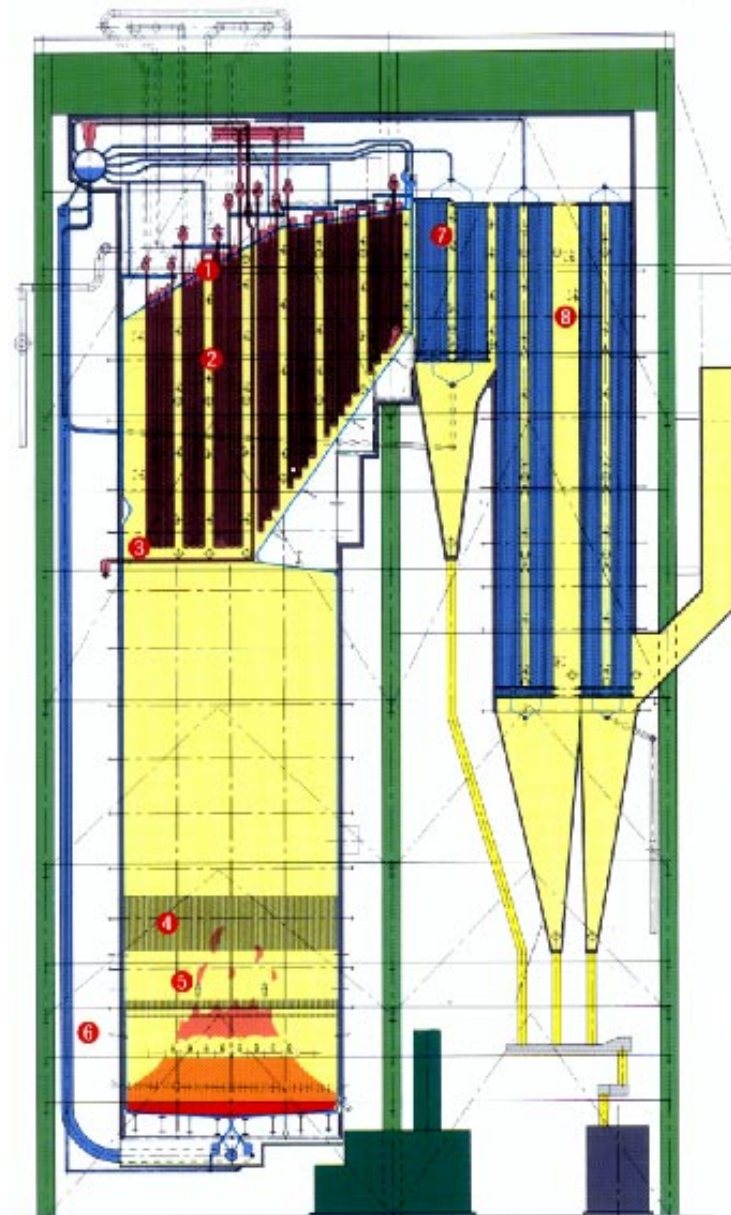
Tehtaan kattila on KHI:n valmistama KJ-16500S tyyppin soodakattila. Kattila on otettu käyttöön maalikuussa 1997. Kattilan rakenne ja suoritusarvot on esitetty kuvassa 2 ja taulukossa 8.

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

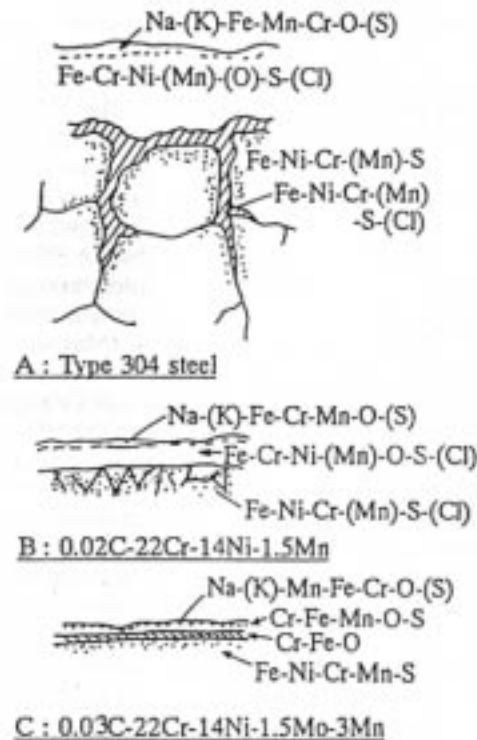
Soodakattilan tulistimien lämpötilojen noustessa aikaisemmin käytetyillä kuumalujilla CrMo-teräksillä ei enää ole riittävää korroosionkestävyyttä. Kuumalujia teräksiä on korvattu tulistimien kuumimmissa osissa AISI 310, 316 ja 321 tyyppisillä austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä. Synteettisessä soodakattiloiden tulistimien tuhkassa 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 tunkeutumisvyvyyttä. 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 materiaalivaihtoehtot.

	%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 ongelmaksi on usein sen korkeampi hinta.

Tulistimien materiaaliveikot ovat joko komppound-materiaalit tai täysin ruostumattomat materiaalit. Ruostumattomien terästen kohdalla kysymysmerkinä on höyrypuolen mahdollinen jännityskorroosioriski, joskin on nähtävissä että ruostumattomien terästen käyttö tulee lisääntymään lämpötilojen kohotessa. Komppound-materiaalien käyttöä puoltaa se, että sisämateriaalina voidaan käyttää kuumalujia teräksiä (esim. 10CrMo910), joiden höyrypuolen käyttäytyminen on tunnettua. Komppound-materiaalin sisämateriaali valitaan maksimikäyttölämpötilan ja virumiskestävyyden 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 korroosiovaurioista. 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 kehittämiä 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 lisäyksen 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 pesuliuoksessa 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 peittaus-suositukset. Näytteenotto ja seuranta vaativat kehittämistä. Esimerkiksi amerikkalaiset kattilanvalmistajat suosittavat peittaamista määrääjain.
- Mitkä ovat NDT-menettelmien 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 peittaussuosituksia. 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.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 2001, 25.1.2001
Oy Metsä-Botnia Ab Äänekosken tehtaat/
hotelli Alexandra, Jyväskylä; esitelmät
16A0913-110, 00-A221-16A/E21
- 2/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kattilavuotojen valvonta ja ohjeistus, Karjunen, Timo
21.2.2001 (16A0913-E0022)
- 3/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan uudet materiaalit –projekti; 1. ja 2. väliraportti
TKK/ Saarinen Pekka, VTT/ Hänninen Hannu, TKK/ Pohjanne Pekka
22.2.2001 (16A0913-E0023)
- 4/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattiloiden päästölaskelmien tehdaskartoitus
Jaakko Pöyry Oy/Lehtinen Markku
26.2.2001 (16A0913-E0024)
- 5/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2000 16
8.3.2001(16A0913-E0025)
- 6/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kartoitus hajukaasujen keräily- ja polttosuosituksen laatimista
Jaakko Pöyry Oy/Sebastian Kankkonen
5.3.2001 (16A0913-E0026)
- 7/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2001, 29.3.2001, UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari, Valkeakoski,
Pöytäkirja (16A0913-E0027)
- 8/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Lehtinen M.; BLRBAC kevätkokous 2.-4.4.2001, Atlanta
Matkaraportti (16A0913-E0028)
- 9/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kemikaalikierron likaantumisongelmat. Seminaari 22.5.2001 KCL.
Kesseli H, Metso Paper; Nurminen K, Kvaerner Pulping Oy, Svensson C, Savcor Process Oy, Hupa
M, Åbo Akademi, Salmenoja K, Kvaerner Pulping Oy, Engdahl H, Andritz-Ahlstrom Oy, Järvinen R,
KCL. Toim. Niemelä K, KCL. (16A0913-E0029)
- 10/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 2001, 11.10.2001
Best Western Hotel Haaga, Helsinki, esitelmät
16A0913-E0030
- 11/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilalaitoksen vaaranarviointi
Soodakattilayhdistyksen Kestoisuustyöryhmä/Vaaranarviointityöryhmä
18.10.2001 (16A0913-E0032)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilalaitosten käyttämät kemikaalit, jatkuvatoimiset analysaattorit, veden laatutiedot ja sovelletut laatuarvot
Kurkela Sinikka
15.1.2002 (16A0913-0033)
- 2/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 2002, 24.1.2002
UPM-Kymmene Oyj, Kaukas/Scandic Hotel Patria, Lappeenranta, esitelmät
(16A0913-0034)
- 3/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2002
11.3.2002 (16A0913-E0035)
- 4/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2001, 21.3.2002, Vapriikki, Tampere
(16A0913-E0037)
- 5/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Raportti vetyhauraudesta kuudessa kattilassa
Sinikka Kurkela
2.5.2002 (16A0913-E0038)
- 6/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vetyhyökkäys ja kattilavesinormit
Timo Karjunen
21.5.2002 (16A0913-E0039)
- 7/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kartoitus liuotinsäiliön instrumentoinnista
Jaakko Pöyry Oy / Pekka Jussila
18.8.2002 (16A0913-E0040)
- 8/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 2002, 10.10.2002
Marina Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0041)
- 9/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Rikkiyhdisteiden vapautuminen mustalipeähaihduttamalla
31.8.2002 (16A0913-E0042)
- 10/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila tulevaisuudessa - esiselvitysraportit
Joulukuu 2002 (16A0913-E0043)