



SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilapäivä 2005

Best Western Hotel Haaga, Helsinki

20.10.2005

Raportti 7/2005

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2005

Best Western Hotel Haaga, Helsinki, 20.10.2005

OHJELMA

klo	
09.00 - 09.30	Ilmoittautuminen ja kahvi
09.30 - 09.45	Avaus <i>Matti Tikka, Soodakattilayhdistyksen puheenjohtaja</i>
09.45 - 10.15	KCL-WEDGE:n hyödyntäminen sellutehtaalla <i>Jarmo Kahala, KCL Development Oy</i>
10.15 - 10.45	Päästökauppa <i>Harri Laurikka, GreenStream Network Oy</i>
10.45 - 11.00	Tauko
11.00 - 11.30	Veracelin selluprojekti <i>Matti Ijäs, Stora Enso Oyj</i>
11.30 - 12.00	Hajukaasusuositus <i>Pekka Posti, Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi; YTR:n puheenjohtaja</i>
12.00 - 13.00	Lounas
13.00 - 13.30	Kokemuksia maailman suurimmasta soodakattilasta <i>Markku Laitinen, Kvaerner Power Oy</i>
13.30 - 14.00	Soporcel ARC - käyttökokemuksia kloridin poistosta <i>Risto Honkanen, Andritz Oy</i>
14.00 - 14.30	Kahvitaluko
14.30 - 14.50	Ruotsalais-norjalaisen soodakattilakomitean raportti <i>Mikael Ahlroth, SNRBC</i>
14.50 - 15.10	Soodakattila Tulevaisuudessa II – tuloksien esittely <i>Keijo Salmenoja, Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma, työryhmän puheenjohtaja</i>
15.10 - 15.25	Tauko
15.25 - 17.00	Soodakattila Tulevaisuudessa II – tuloksien esittely <i>Timo Karjunen, Boildec Oy</i> <i>Pekka Pohjanne, VTT Tuotteet ja tuotanto</i> <i>Bengt-Johan Skrifvars, Åbo Akademi</i> <i>Hannu Makkonen, Oulun yliopisto</i>
17.00 - 17.15	Yritysesittely <i>Metso Automation Oy, Jukka Puhakka</i>
17.15-18.30	Cocktailtilaisuus, Metso Automation Oy
19.00-	Päivällinen

KCL-WEDGE:N HYÖDYNTÄMINEN SELLUTEHTAALLA

Mika Suojärvi

Jarmo Kahala

KCL Development Oy

KCL-WEDGE:n hyödyntäminen sellutehtaalla

Mika Suojärvi
 Jarmo Kahala
 KCL Development Oy
 PL 70, 02151 ESPOO
 Sähköposti: mika.suojarvi@kcl.fi , jarmo.kahala@kcl.fi

KCL-WEDGE prosessianalyysijärjestelmä

KCL-WEDGE on prosessidatan hallintaan ja prosessivaihteluiden analysointiin tarkoitettu ohjelmistotyökalu. Ohjelmaa käytetään tyypillisesti vähentämään lopputuotteen laatuvariaatiota ja parantamaan tuotannon tehokkuutta. Ohjelma on yleisessä käytössä Euroopan paperiteollisuudessa.

Ohjelman matemaattisten työkalujen avulla tuotantotekniikot ja -operaattorit voivat seurata ja analysoida prosessin muutoksia järjestelmällisesti. Menetelmien kehittämisessä on yhdistetty prosessiasiantuntijan ja matemaatikon osaaminen. Matemaattiset analyysit on paketoitu prosessiongelmien ratkaisemisen kannalta käytännöllisiin työkaluihin. Näitä työkaluja ovat muun muassa MAR -analyysi (monikanavainen autoregressiivinen mallinnus), joka helpottaa prosessivaihteluiden syiden selvittämistä ja pääkomponenttianalyysi PCA, joka helpottaa suurten mittausmäärien tarkastelua ja erilaiset raportointityökalut.

Wedge- ohjelman avulla voi

- tiivistää valtavat prosessidatamäärät päätöksentekoa helpottavaksi informaatioksi
- yhdistellä asioita ja tarkastella niitä eri näkökulmista kuvaajien avulla
- etsiä häiriöitä ja selvittää niiden syyt nopeasti.

Wedge -ohjelman ominaisuuksien tehokas käyttäminen

- parantaa prosessin ymmärtämistä
- helpottaa prosessin häiriöiden huomaamista
- nopeuttaa prosessiongelmien ratkaisemista
- lyhentää häiriöiden vaikutusaikaa
- pitää tuotteen tasalaatuisena
- pidentää laitteiden elinikää, koska laitteen viallinen toiminta voidaan estää nopeasti
- parantaa tuottavuutta.

Kaikki Wedge- ohjelman työkalut on sovitettu prosessidatan erityispiirteisiin: datan esikäsittely ja lajikohtaisuus voidaan ottaa käyttöön kaikissa analyysimenetelmissä. Datan helppo esikäsittely on erittäin tärkeä tekijä luotettavien analyysitulosten saamisen kannalta ja laskennat on toteutettu siten, että puuttuvat datapisteet eivät häiritse analyysijärjestelmää.

Prosessiivieiden kompensointi parantaa analyysitulosten luotettavuutta. Kompensointi on mahdollista tehdä joko kuolleen ajan kompensoinnilla, ottaen huomioon prosessidynamiikan aiheuttama muutoksen hitaus tai sitten näiden yhdistelmällä.

Koeajojen ja testien täysi hyödyntäminen vaatii nopeaa analysointia jotta prosessin ajoparametreihin voidaan tehdä muutoksia jo kokeen aikana. Tässä voidaan hyödyntää päivittyvää trendinäyttöä ja laskennallisia mittauksia. Laskemalla on-line-mittauksista joitain uusia suureita voidaan seurata reaaliaikaisesti jotain epäsuorasti mitattavissa olevaa asiaa, kuten lämmönsiirron tehokkuuden muutoksia.

Laskennalliset mittaukset

KCL-WEDGEN vakio-ominaisuuksiin sisältyvät laskennalliset mittaukset, joiden avulla voidaan olemassa olevaa prosessidataa joko muokata paremmin hyödynnettävään muotoon esimerkiksi yhdistämällä eri yksikössä (l/s, t/h) ilmaistuja virtauksia yhteen tai yhdistää tietoa useasta mittauksesta luoden aivan uutta tietoa prosessin käyttäytymisestä.

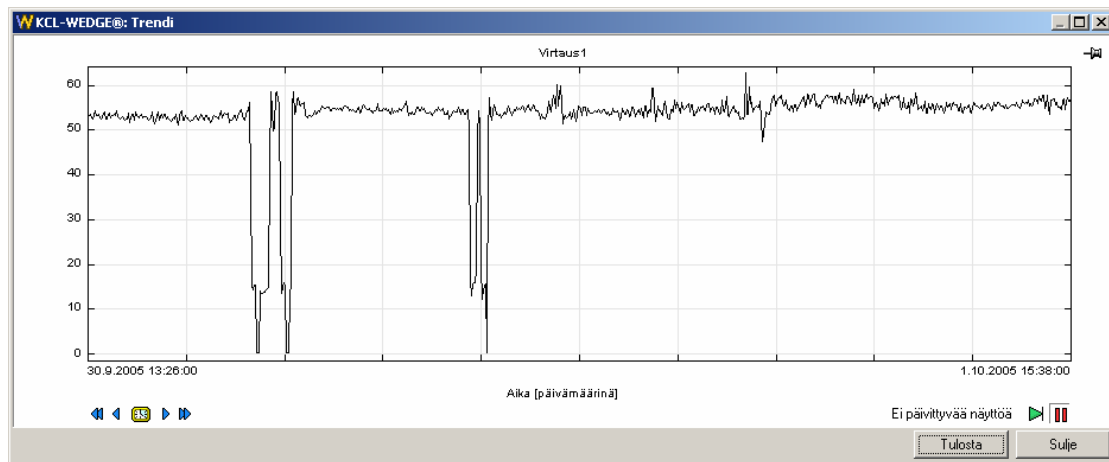
Analyysitulosten luotettavuuden parantaminen

Prosessia analysoitaessa on lähtömittausten luotettavuuteen kiinnitettävä paljon huomiota. Tyypilliset ongelmat mittauksissa ovat

- virheelliset arvot (outliers)
- puuttuvat arvot, kun mittaus on ollut jonkin aikaa pois päältä tai rikki
- prosessi on epätyypillisessä ajotilanteessa, esim. käynnistyksen jälkeinen aika.

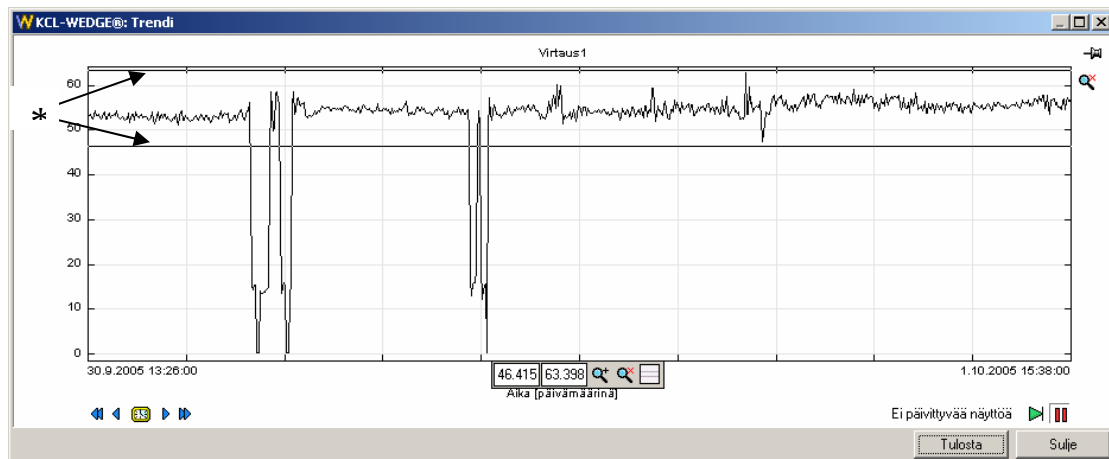
Tulosten luotettavuus ja hyödyllisyys heikkenee merkittävästi mikäli prosessia analysoidaan ottamatta huomioon näitä analyysiä häiritseviä tekijöitä,. KCL-WEDGESSä on panostettu tulosten luotettavuuteen kehittämällä työkaluja, joilla käyttäjä voi nopeasti karsia virheelliset tai muuten tulosten hyödyllisyyttä heikentävät mittausarvot pois.

Virheelliset mittaukset (outliers) voidaan poistaa analyyseistä joko graafisesti kertomalla Wedgelle että merkityt arvot ylittävät arvot ovat virheellisiä ja niitä ei haluta mukaan analyysiin jolloin ne poistetaan tutkittavista aikasarjoista.



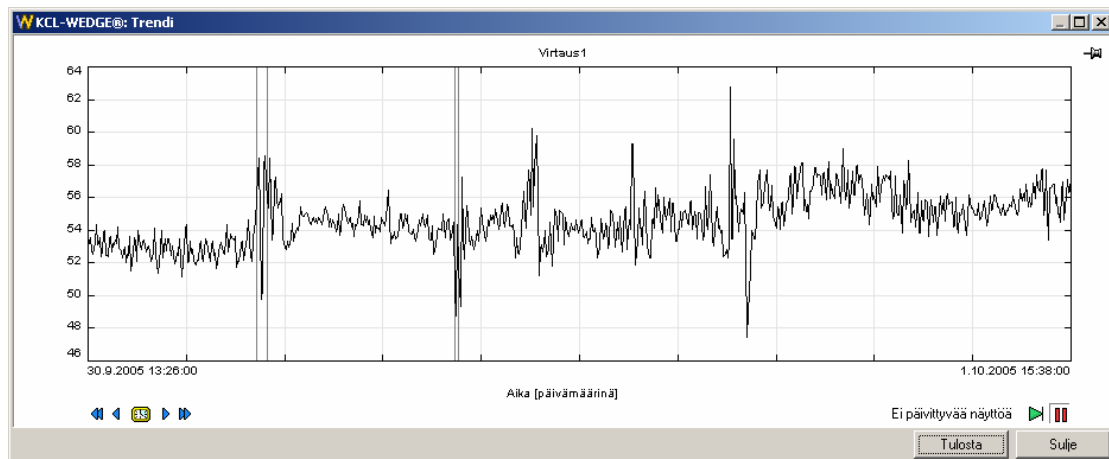
Kuva 1. Virheellisiä mittauksia sisältävä trendikäyrä

Jos kuvan 1 mittauksesta laskee keskiarvon, saadaan tulokseksi 52,7. Kuvasta havaitaan kuitenkin että tuotannossa on selkeästi ollut muutama häiriöjakso, jotka kannattaa poistaa mittauksesta ennen analyysiä. Tämä onnistuu helposti muutamalla hiiren klikkauksella: valitaan vain y-arvot joiden sisällä olevat arvot ovat kiinnostavia. Nämä arvot on merkitty kuvassa 2 tähdellä *.



Kuva 2. Oikeiden arvojen merkkkaus trendikäyrästä

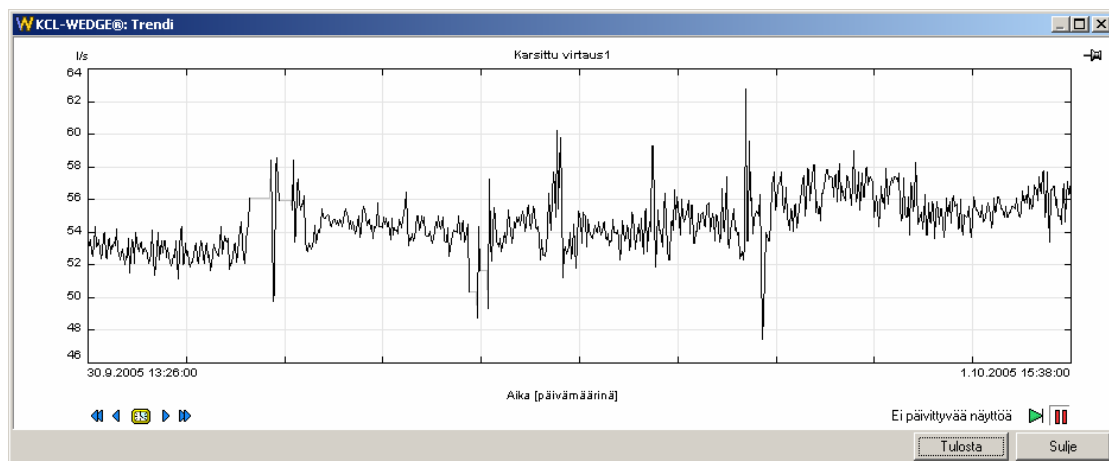
Tämän jälkeen valitaan toiminto ”poista ylittävät” jolloin aikasarja on siistitty hyvin helposti analyysiä varten. Datan leikkauskohdat näkyvät kuvassa 3 ohuilla pystyviivoilla.



Kuva 3. Trendikäyrä, josta virheelliset arvot on poistettu

Tällä yksinkertaisella toimenpiteellä saadaan hyvin nopeasti esikarsittua dataa analyysiä varten ja totuudenmukaisempi analyysin tulos eli keskiarvo tässä tapauksessa onkin 54,6

Mikäli mittaus on sellainen, että siihen syntyy usein virheellisiä arvoja, niin sen sijaan että kyseisestä mittauksesta poistetaan ylittävät arvot aina manuaalisesti voidaan sille määritellä laskennallinen mittaus, johon alkuperäiset järkevällä alueella olevat mittausarvot siirtyvät sellaisenaan, mutta asetettujen arvojen ylittävät arvot karsitaan pois ja merkitään puuttuviksi. Näin menetellen trendien todellinen kiinnostava vaihtelu näkyy selvemmin ja prosessidynamiikka voidaan ottaa analyysissä oikein huomioon



Kuva 4. Trendikäyrä, jossa virheelliset arvot on merkitty puuttuviksi

Annetut rajat ylittävät arvot on merkitty puuttuviksi arvoiksi ja ne näkyvät harmaana vaakasuorana viivana kuvassa 4.

Puuttuvat arvot eivät haittaa Wedgen analyysijä. Sen sijaan että puuttuvien pisteiden kohdalle laitettaisiin edellisen arvon pito Wedge osaa ottaa huomioon, että kyseisellä kohdalla ei ole mittausarvoa. Esimerkiksi keskiarvon laskennassa katsotaan kuinka monta todellista mittausarvoa mittauksessa on ja lasketaan vain niiden kes-

kiarvo. Näin ollen edellisessä kohdassa outlier-arvojen merkitseminen puuttuviksi parantaa tulosten luotettavuutta koska jatkolaskenta osaa ottaa ne järkevästi huomioon.

Epätyypilliset ajotilanteet, esimerkiksi prosessin ylös- tai alasajojaksot voidaan poistaa analyyseistä helposti katsomalla jotain käyntitiedon ilmaisevaa mittausta ja sen avulla poistaa nämä jaksot analyyseistä hyvinkin helposti. Toisaalta mikäli tutkimus- ja kehityskohde on erityisesti ylösajon parantaminen samaa tekniikkaa voidaan hyödyntää ja poimia historiadatasta vain ylösajoaikajaksot. Koska prosessi on hyvin erilainen normaaliajossa ja ylösajovaiheessa ei ole järkevää ottaa vain kaikkea dataa analyysiin vaan ehdottomasti jakaa nämä tilanteet eri analyyseihin riippuen siitä mitä on tutkimassa.

Hyödyntämisesimerkkejä

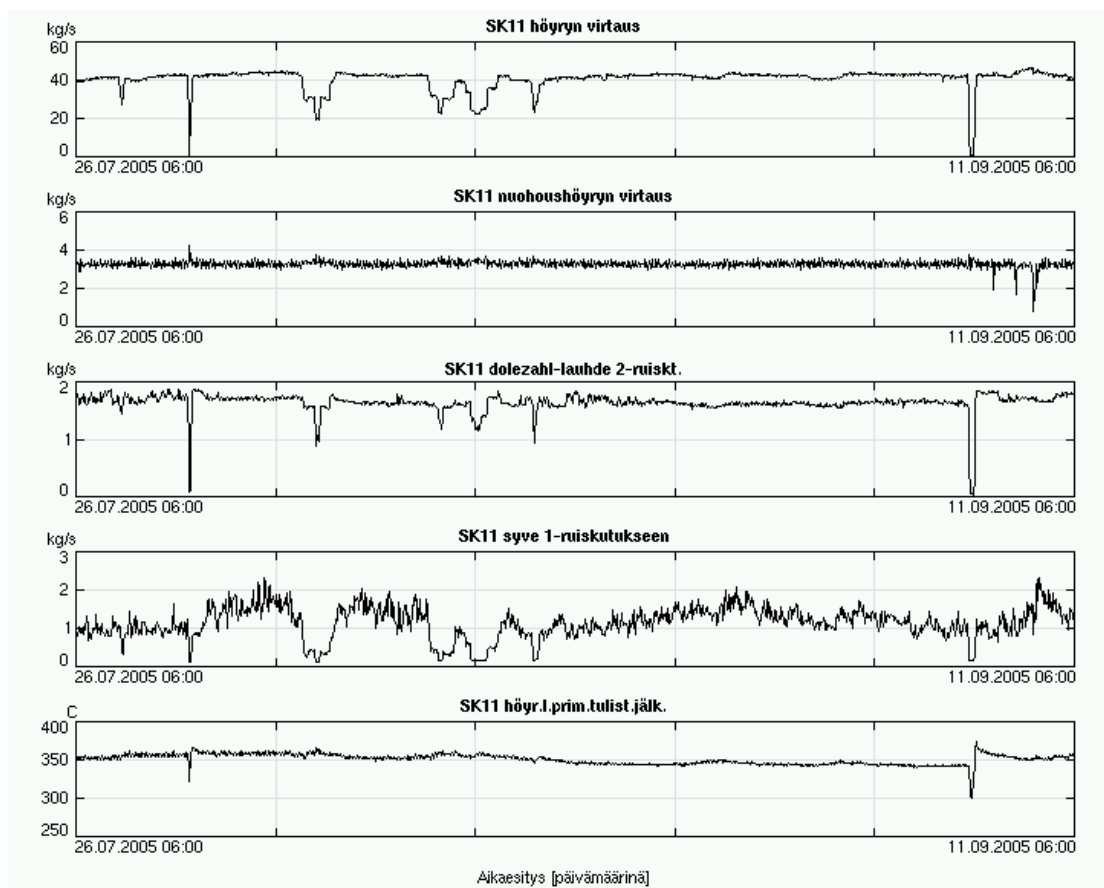
Seuraavassa esitellään joitain esimerkkejä joissa KCL-WEDGEN mahdollistamia laskentoja on hyödynnetty sellutehtailla ja erityisesti soodakattilan ympäristössä.

Tulistimien tukkeutumien havainnointi

Laskennallisten mittausten avulla voidaan tehdä mallinnusta, jota voidaan hyödyntää ongelmatilanteiden selvittämisessä. Malli voi joko perustua fysikaalisiin tai kemiallisiin lainalaisuuksiin tai kiinnostavan suureen ja selittävien suureiden välille voidaan muodostaa ns. black-box malli. Black-box mallilla verrataan prosessin käyttäytymistä siihen aikajaksoon jonka perusteella malli on muodostettu eli tyypillisesti sellaiseen aikajaksoon jolloin prosessi on kulkenut hyvin.

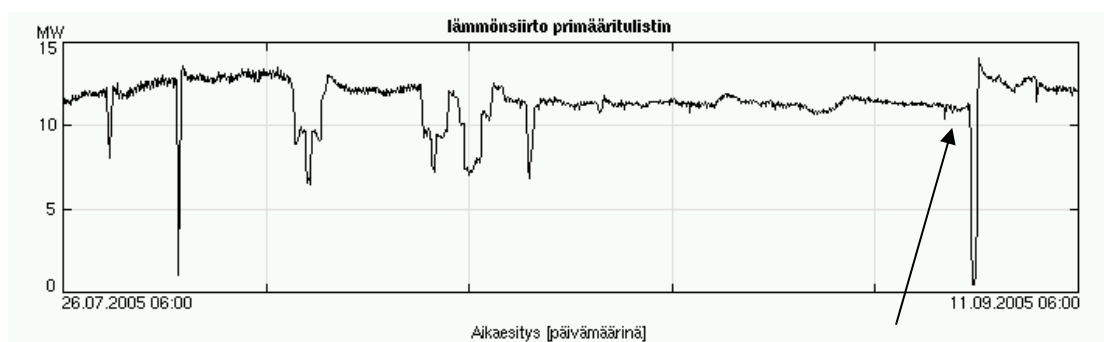
Mallinnuksen kohteena on tyypillisesti sellainen suure, jota ei voi muuten mitata, kuten esimerkiksi tukkeutumat. Tukkeutumien syntyminen voi vaikuttaa moneen mittaukseen ja mallin antaman lämmönsiirtymän perusteella voidaan epäsuorasti päätellä tukkeutumien merkittävyys ja sen avulla voidaan arvioida oikea ajoitus korjaaville toimenpiteille.

Kuvassa 5 on esitetty mittauksia joiden perusteella on laskettu tulistimen lämmönsiirto.



Kuva 5. Tulistimen lämmönsiirron laskentaan käytetyt mittaukset

Vaikka kokenut prosessiasiantuntija voi päätellä mittauksista suoraan lämmönsiirron hyvyyden, niin yhdistämällä nämä mittaukset lämmönsiirron malliin saadaan arvio lämmönsiirron tehokkuudesta.

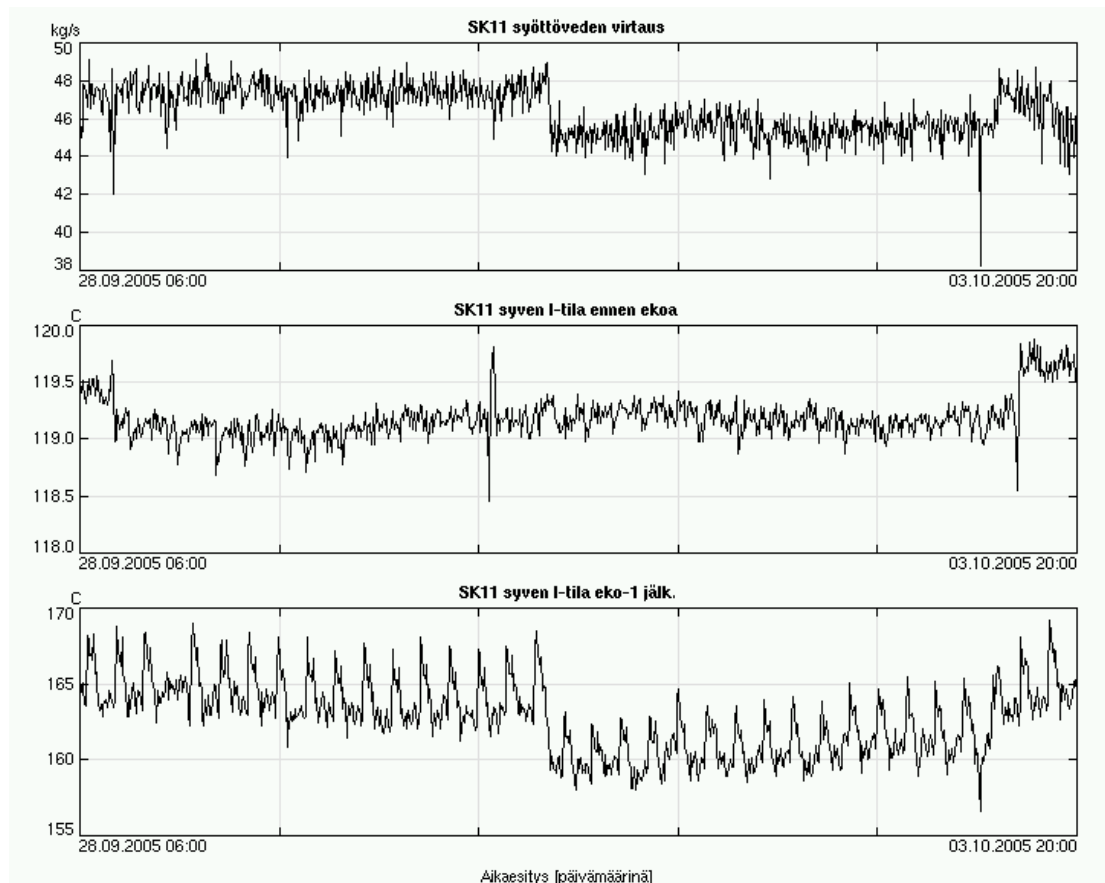


Kuva 6. Primääritulistimen lämmönsiirto

Kuvasta 6 havaitaan, että tulistin likaantuu hiljalleen ja lämmönsiirron tason pudottua riittävästi suoritetaan puhdistustoimenpiteet ja lämmönsiirto palautuu hyvälle tasolle.

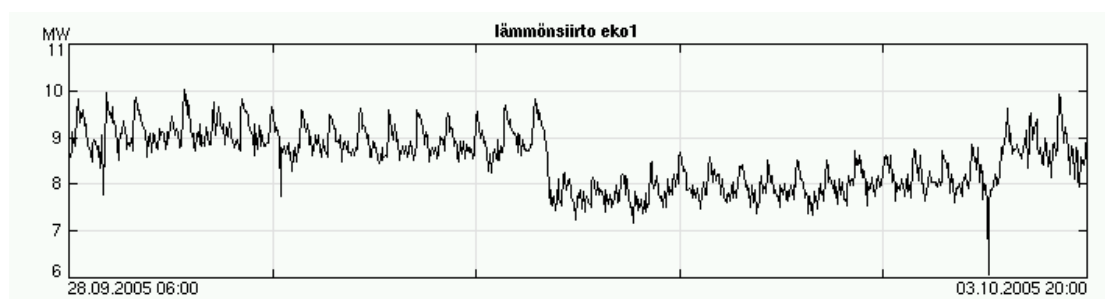
Nuohouksen toiminta

Toistuva nuohous on tärkeä asia energiatehokkuuden kannalta. Tässä esimerkissä on tarkkailtu nuohouksen toimivuutta. Kuvassa 7 on esitetty mittauksia, joiden perusteella on laskettu lämmönsiirto.



Kuva 7. Ekonomaiserin lämmönsiirron laskentaan käytetyt mittaukset

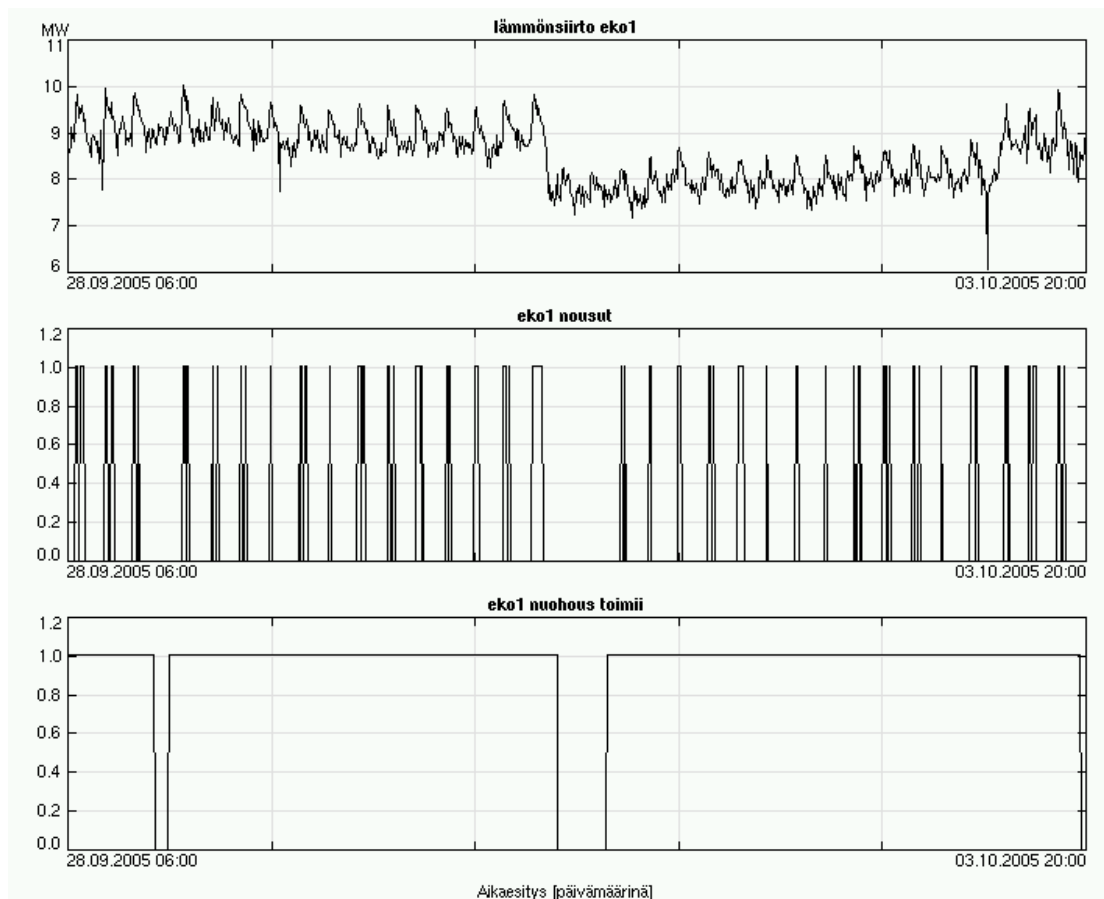
Näiden mittauksen ja lämmönsiirtomallin perusteella saadaan laskennallinen lämmönsiirtomittaus.



Kuva 8. Ekonomaiserin lämmönsiirto

Kuvasta 8 nähdään säännöllisen noin neljän tunnin välein tapahtuvan nuohouksen aiheuttama lämmönsiirtopintojen puhdistuminen ja tätä seuraava likaantuminen.

Nuohous aiheuttaa suuria vaihteluja laskennalliseen lämmönsiirtomittaukseen, joten tässä ei voi helposti asettaa rajoja sille koska nuohous toimii hyvin ja koska ei. Nuohous aiheuttaa kuitenkin selkeästi havaittavan nousun mittausarvoon joten seuraavaksi on tehty laskennallinen mittausta, joka havainnoi näitä nousuja ja laskuja. Mittaus saa arvon yksi kun se on havainnut korkeita arvoja ja sen ympärillä matalampia arvoja (keskimäinen trendi kuvassa 9). Tästä voidaan jatkaa seuraavalla laskennalla joka tarkkailee onko lämmönsiirrossa havaittavissa riittävän suuria nousuja esimerkiksi neljän tunnin välein. Mikäli ei ole, niin voidaan muodostaa automaattisesti hälytys (alin trendi kuvassa 9), joka kertoo että nuohouksessa on havaittu poikkeama.



Kuva 9. Nuohouksen onnistuminen

Kattilavesien vuotojen havainnointi

Yksinkertaisella massataselaskelmalla voidaan havainnoida mahdollisia vuotoja kattilavesissä. Tämä tapahtuu laskemalla soodakattilan eri virtausten perusteella sisään tulevien virtausten summa ja toisaalta laskemalla ulostulevien virtausten summa. Laskemalla näiden virtausten erotus voidaan tutkia kuinka hyvin massatase toteutuu. Erotuksen pitäisi olla varsin pieni, mutta käytännössä summavirtauksissa on mittarien virheistä johtuen aina eroa. Tämä ei kuitenkaan haittaa, koska merkittävin asia on se, jos erotuksen suuruus alkaa muuttua. Tämä indikoi vuotoa järjestelmässä tai mittausvirhettä jossain kohdassa prosessia. Kumpikin näistä mahdollisuuksista on kuitenkin hyvä havaita mahdollisimman nopeasti.

Massataseen erotusta voidaan tarkkailla reaaliaikaisesti asettamalla se KCL-WEDGEN taustatarkkailuun. Tällöin järjestelmä tarkkailee säännöllisesti erotuksen suuruutta ja mikäli erotus ylittää ennalta määritellyn rajan syntyy hälytys, joka voidaan lähettää sähköisesti ennalta määritellyille henkilöille.

KCL-WEDGEN käyttöönotto

KCL-WEDGEN nykyisen version (6.0) käyttöönotto on hyvin helppoa. Wedge liitetään tehtaan prosessitietokantaan tai mihin tahansa on-line-mittausdataa tuottavaan järjestelmään. Valmiita liityntärajapintoja eri järjestelmiin on jo olemassa useita kymmeniä. Mitään lisämittauksia ei tarvita, Wedge tukeutuu tehtaan jo olemassa oleviin mittauksiin. Wedge tarvitsee oman palvelinkoneen, ohjelman käyttö onnistuu miltä tahansa uudehkolta Windows-koneelta.

Yhteenveto

KCL-WEDGEN avulla prosessin analysointia on mahdollista tehostaa. Avaintekijöitä siinä on datojen helppo yhdistäminen eri tietolähteistä, mittausten tehokas esikarsinta analyysien luotettavuuden parantamiseksi ja metsäteollisuuden prosessien analysointitarpeisiin kehitetyt työkalut.

Lisätietoja:

<http://www.kcl.fi/wedge>

mika.suojarvi@kcl.fi

jarmo.kahala@kcl.fi

KCL-WEDGEN hyödyntäminen sellutehtaalla

Mika Suojärvi, KCL Development Oy

Jarmo Kahala, KCL Development Oy

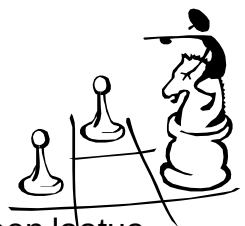


1

wedge

Apuväline prosessiasiantuntijalle

- Historiadatan analysointia
 - käyttäjä itse tai
 - ohjelma automaattisesti
- Löydetään tieto, jonka avulla prosessia voi tehostaa ja tuotteen laatua parantaa
- KCL-WEDGEä käytetään
 - Valvomossa
 - prosessin seurantaan ja ongelmien selvittämiseen
 - Toimistotiloissa
 - prosessin seurantaan, kehitykseen ja ongelmien selvittämiseen
 - Tutkimuskeskuksissa
 - edellämäinitut etänä





Miksi analyysi kannattaa tehdä Wedgellä

- Prosesseista saatavat suuret datamäärät edellyttää tehokkaita esikäsittelymenetelmiä
 - virheellisten mittausarvojen helppo karsinta yksittäisistä mittauksista
- Häiriöjaksojen karsiminen analyysistä
 - kun sama häiriö näkyy lähes kaikissa mittauksissa
 - datan automaattinen karsinta analyyseistä karsintasignaalin avulla
- Tehdään helposti virhepäätelmiä, jos normaalista poikkeavia tilanteita ei eroteta normaaliajosta
 - ylösajot / alasajot helppo erottaa muusta datasta



Laskennalliset mittaukset

- Tehokas vakio-ominaisuus KCL-Wedgessä
- Laskennallisten mittauksien avulla olemassa olevaa prosessidataa voidaan muokata paremmin hyödynnettävään muotoon
 - Yhdistetään eri yksikössä (l/s, t/h) ilmaistuja virtauksia yhteen
 - Yksinkertaisten mallien avulla yhdistetään tietoa useasta mittauksesta luoden aivan uutta tietoa prosessin käyttäytymisestä
 - Lasketaan tunnuslukuja



Mittausdatan esikarsinta

- Välttämätön vaihe prosessianalyysissä
- Tyypillisesti aikaa vievä toiminto, joka voi jopa estää ratkaisun löytymisen, koska
 - a) Tekemättä jättäminen voi vääristää analyysin tuloksen hyödyttömäksi
 - b) Koetaan liian aikaa vieväksi, jolloin koko analyysi jätetään väliin



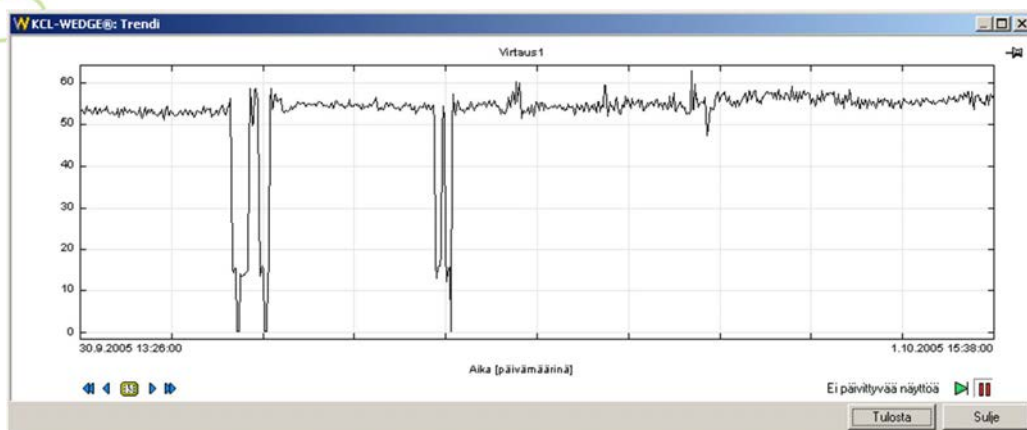
Tyypilliset virheet prosessidatassa

- Virheelliset arvot (outliers)
- Puuttuvat arvot, kun mittaus on ollut jonkin aikaa pois päältä tai rikki
- Prosessi on epätyypillisessä ajotilanteessa, esim. käynnistyksen jälkeinen aika
- Mittausten ajautumat

Mittausdatan esikarsinta Wedgessä

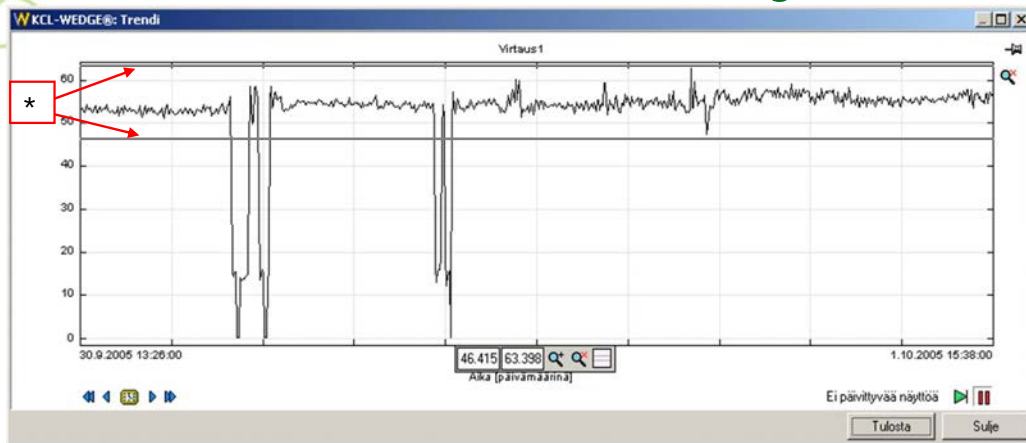
- Virheelliset mittaukset (outliers)
 - voidaan poistaa analyyseistä graafisesti
 - kerrotaan Wedgelle, että annettujen rajojen ylittävät arvot ovat virheellisiä ja niitä ei haluta mukaan analyysiin, jolloin ne poistetaan tutkittavista aikasarjoista

Mittausdatan esikarsinta Wedgessä



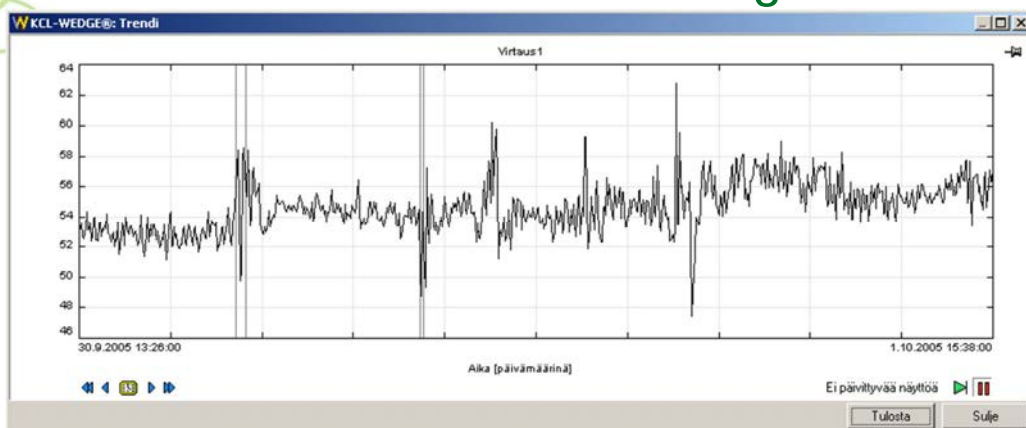
- Tyypillinen mittaus vaihteluineen ja häiriöjaksoineen
- Miten saadaan laskettua kyseisen mittauksen normaalin ajon keskiarvo?

Mittausdatan esikarsinta Wedgessä



- Merkitään hiiren avulla normaali vaihteluväli
- Poistetaan ylittävät (analyysin kannalta virheelliset) arvot, vain yksi napin painallus

Mittausdatan esikarsinta wedgessä

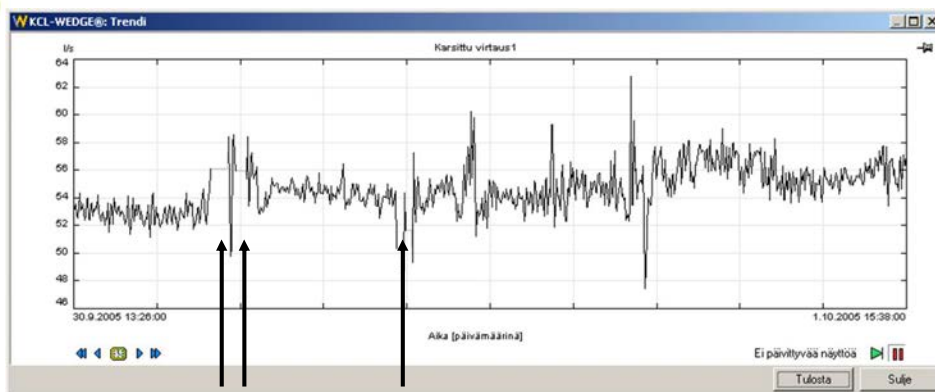


- Poistetut jaksot merkitty harmaalla pystyviivalla
- Keskiarvon tulos nyt totuudenmukaisempi
- Yhteenvedo: Analyysin kannalta välttämättömän esikarsinnan pitää olla helppoa ja nopeaa jotta sitä käytettäisiin

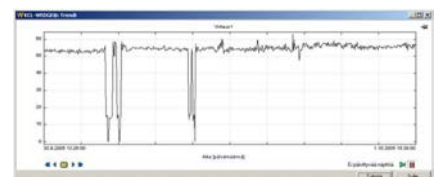
Prosessidynamiikka ja datan esikarsinta

- Edellisessä esimerkissä virheelliset mittausarvot leikattiin pois
 - Toiminta on OK, mikäli analyysissä ei tarvitse välittää prosessidynamiikasta (esim. keskiarvon laskenta)
- Mikäli analyysissä selvitetään prosessiviiveitä mittausarvoja ei voi leikata pois
- Mikä neuvoksi?

Prosessidynamiikka ja datan esikarsinta



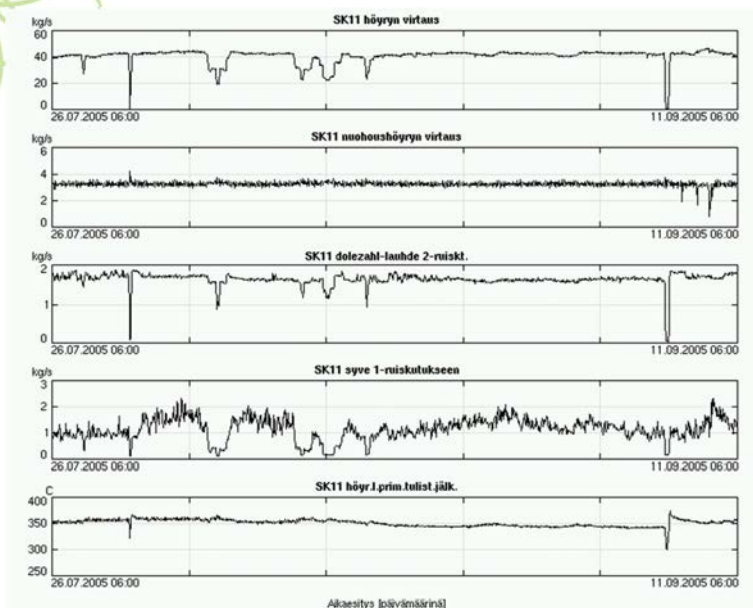
- Analyysin kannalta virheelliset mittausarvot voidaan myös merkitä puuttuviksi
 - Kuvassa harmaat vaakasuorat viivat
- Wedgen analyysit osaavat käsitellä puuttuvia pisteitä
 - Prosessidynamiikan vaikutus ei vääristy



Esimerkki 1. Tulistimen tukkeutumien havainnointi

- Hyödynnetään laskennallisia mittauksia
 - Muodostetaan malli prosessimittausten ja kiinnostavan suureen välille
- Vaihtoehtoja
 - White-box malli, perustuu fysikaalisiin/kemiallisiin lainalaisuuksiin
 - Black-box malli, sovitetaan malli annettujen lähtömittausten ja kohdemittauksen välille
 - Välimalli: Gray-box malli, sovitetaan prosessikohtaisia parametreja white-box malliin

Lähtömittaukset



- Prosessimittauksia tulistimisen ympäristöstä
 - Höyryn virtauksia
 - Lauhdevirtauksia
 - Lämpötila
- Muodostetaan gray-box malli

Mallin tulos ja päätelmä

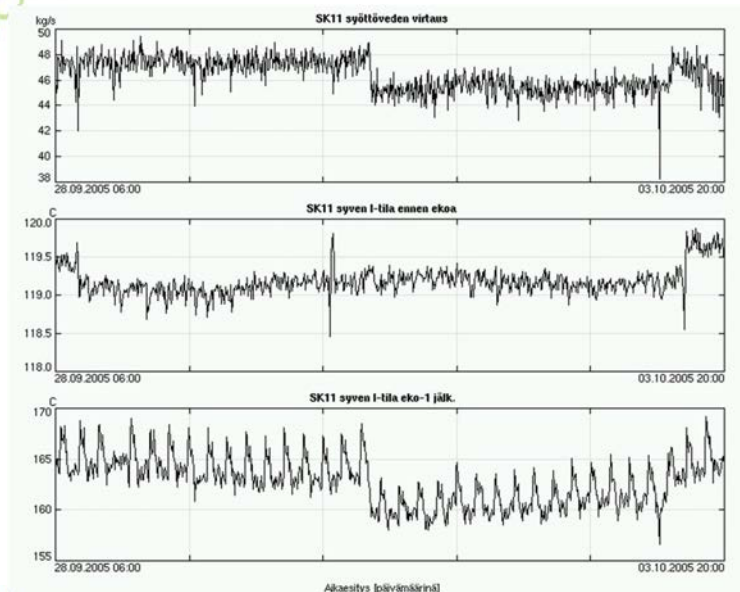


- Mallinnetusta lämmönsiirron alenemisesta havaitaan tulistimen likaantuminen
- Lämmönsiirron tason pudottua suoritetaan oikea-aikaiset **puhdistustoimenpiteet** ja lämmönsiirto palautuu hyvälle tasolle

Esimerkki 2. Nuohouksen toiminnan automaattinen valvonta

- Energiatehokkuuden varmentamiseksi tarvitaan menetelmä, jolla tarkkaillaan nuohouksen toimintaa
- Järjestelmä tarvitsee
 - Prosessimallin lämmönsiirrosta
 - Laskennallisen tunnusluvun nuohouksen toiminnasta
 - Hälytysmekanismiin

Lämmönsiirtomallin lähtömittaukset



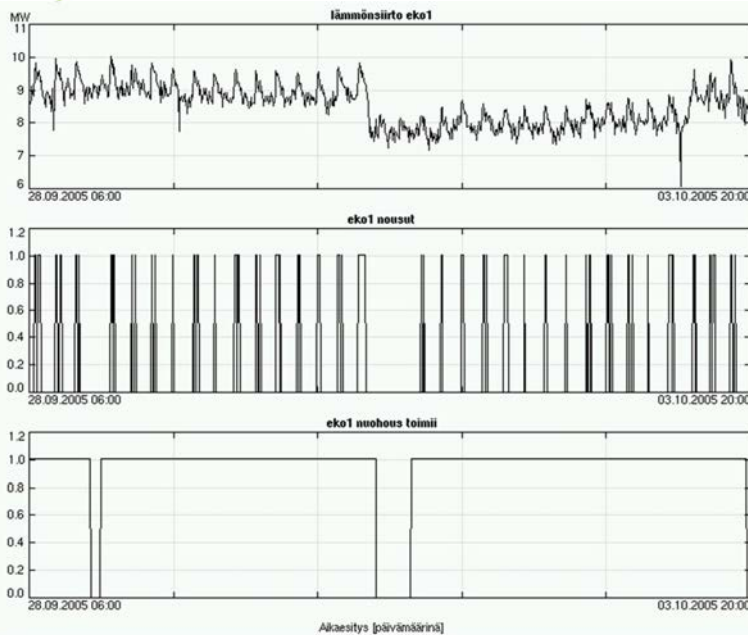
- Syöttöveden virtaus
- Lämpötila ennen ekonomaiseria
- Lämpötila ekonomaiserin jälkeen

Mallinnettu lämmönsiirto



- Mallinnetusta lämmönsiirrosta havaitaan säännöllinen muoto
 - noin neljän tunnin välein tapahtuva nuohous
 - lämmönsiirtopintojen puhdistuminen ja tätä seuraava likaantuminen

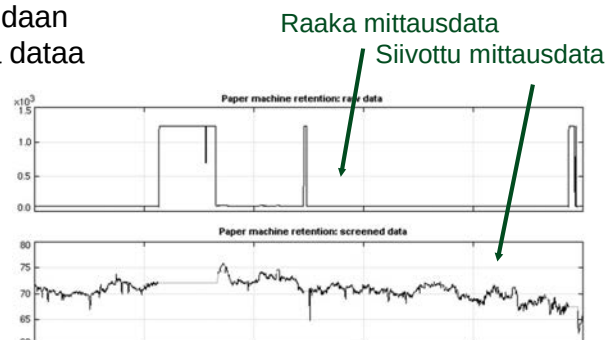
Nuohouspiikkien automaattinen havainnointi



- Mallinnettu ekonomaiserin lämmönsiirto
- Havaitut lämmönsiirron nousut
- Tieto onko nuohouspiikkejä havaittu 4 tunnin aikana
 - Automaattinen taustatarkkailu
 - Tarvittaessa hälytys

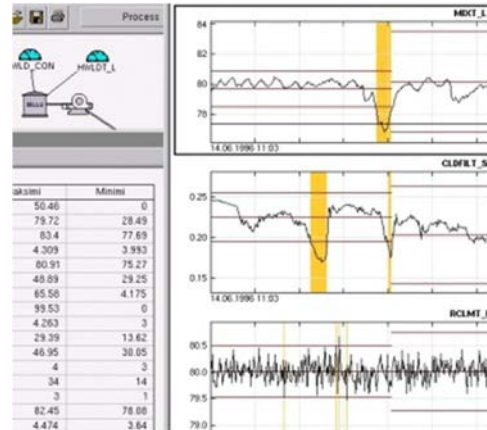
KCL-WEDGE pähkinänkuoressa (1)

- Kaikki oleellinen mittausdata saatavilla ja vertailtavissa keskenään
 - trendit, XY-kuvaaja, histogrammi, ...
- Työkalut prosessidatan erityispiirteiden käsittelyyn
 - mittausdatan esikarsinta
 - datan valinta prosessin yleistilan perusteella, lajinvaihto, katkotilanne
 - analysoidaan siivottua dataa



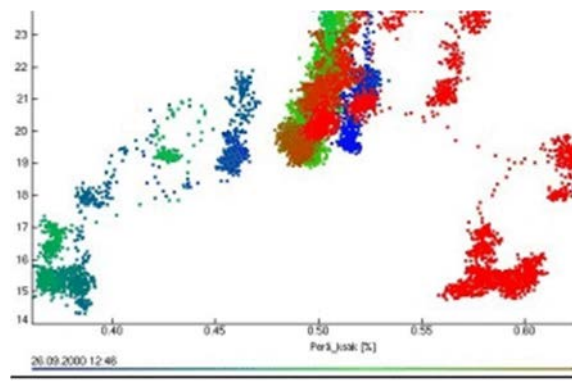
KCL-WEDGE pähkinänkuoressa (2)

- Työkalut häiriöiden havaitsemiseen suuresta mittausjoukosta
 - Trendien selaus
 - Mittauskohtaisten rajojen määrittely
 - tilastolliset rajat
 - prosessitilakohtaiset rajat
 - Laskennat
 - esim. taseiden ja rinnakkaisten mittausten laskenta eri lähtötiedoista
 - Taustatarkkailu
 - havaitsee tarkkailtavien mittausten muutokset ja hälyttää niistä
 - Pääkomponenttianalyysi (PCA)
 - tarkasteltavien mittausten määrän vähentäminen



KCL-WEDGE pähkinänkuoressa (3)

- Häiriöiden syiden selvittäminen
 - Datat selaus
 - Tilastotiedot, XY-kuvaaja, histogrammi
 - Mittausten välisten viiveiden ja korrelaatioiden laskenta
 - Pääkomponenttianalyysi (PCA)
 - Prosessivaihtelut
 - Spektrikuvaajat
 - MAR-analyysi (vaihteluiden syiden selvitys)
 - Satunnaiset ilmiöt
 - Aaltomuodon tunnistus
 - Laskenta
 - esim. taseiden ja rinnakkaisten mittausten laskenta eri lähtötiedoista



PÄÄSTÖKAUPPA

Harri Laurikka
GreenStream Network Oy

PÄÄSTÖKAUPPA

Soodakattilapäivä 20.10.2005

Harri Laurikka

Tuoteryhmäpäällikkö, Neuvonanto- ja projektirahoituspalvelut

GreenStream Network Oy

Puhelin: 040-7620979

Sähköposti: harri.laurikka@greenstream.net

Kasvihuonekaasujen päästökaupassa on useita erilaisia markkinoita ja hyvin erilaisia toimijoita. Kauppaa käydään sekä toimijoille jaetuilla päästöoikeuksilla että päästöjä vähentävissä projekteissa tuotetuilla päästövähennyksillä. Kysyntä perustuu osin lainsäädäntöön ja kansainvälisiin sopimuksiin, kuten YK:n ilmastopöytäkirjan Kioton pöytäkirjaan, osin vapaaehtoisuuteen. Kaupan osapuolina voivat erikokoisten yritysten ja rahastojen lisäksi olla valtioiden organisaatiot. Yhteistä eri järjestelmille on se, että kaupattavana yksikkönä on oikeus päästää ilmaan yksi tonni hiilidioksidiekvivalenttia.

EU:n päästökauppajärjestelmä

EU on vuonna 2000 käynnistänyt ohjelman Kioton pöytäkirjan tavoitteiden saavuttamiseksi (ECCP, European Climate Change Programme). Osana tätä ohjelmaa ja ohjelman kustannusten alentamiseksi on vuonna 2003 päätetty ottaa käyttöön EU:n sisäinen yritysten välinen päästökauppajärjestelmä (European Union Emissions Trading Scheme, EU ETS). EU:n jäsenvaltiot jakavat järjestelmän piiriin kuuluville teollisuuslaitoksilleen päästöoikeuksia Kioton sopimuksessa ja EU:n taakanjaossa määräytyneiden maakohtaisten päästövähentämistavoitteiden puitteissa. Jäsenvaltio voi jakaa päästöoikeuksia päästökaupasektorin toimijoille määrän, joka yhdessä päästökaupan ulkopuolisen sektorin päästöjen kanssa ei ylitä jäsenvaltiolle määrättyä päästötavoitetta. Päästökauppajärjestelmä kattaa energiantuotannon osalta hiilidioksidipäästöjä aiheuttavat laitokset, joiden polttoaineteho on vähintään 20 MW. Järjestelmään kuuluvat Suomessa myös tehorajan ylittävien laitosten yhteydessä sijaitsevat tehorajaa pienemmät energiantuotantolaitokset. Lisäksi järjestelmä kattaa valtaosan rauta- ja terästeollisuuden, mineraaliteollisuuden sekä paperi- ja selluteollisuuden laitoksista. Kaiken kaikkiaan osallistuvia laitoksia on jaksolla 2005-2007 yli 11 400 kpl.

Päästöyksiköt jaetaan järjestelmään kuuluville laitoksille päästöoikeuksina (engl. allowance), joilla laitoksia omistavat yritykset voivat käydä kauppaa. Yritykset voivat vapaasti siirtää päästöoikeuksia päästökauppa-alueella sijaitsevien laitostensa välillä. Jos yritys ei palauta vuosittain määräpäivään mennessä edellisen vuoden päästöjään vastaavaa määrää päästöoikeuksia, se joutuu maksamaan sakkoa, jonka suuruus määräytyy päästöoikeuksien alijäämän mukaan. Rangaistusmaksu ei vapauta yritystä

velvollisuudesta palauttaa päästöoikeutta, jokaista aiheuttamaansa päästötonnia kohden, joten kannustin hankkia tarvittaessa päästöoikeuksia on voimakas.

EU:n päästökauppajärjestelmässä toimijoille jaetaan 2005-2007 vuosittain noin 2200 miljoonaa päästöoikeutta. Näistä valtaosaa ei kaupata markkinoilla, koska yritykset palauttavat ne viranomaisille kattaakseen omien laitostensa aiheuttamat päästöt. Päästökauppajärjestelmän puitteissa toimijat, joille päästöjen vähentäminen on edullista, vähentävät päästöjään ja myyvät ylimääräiseksi jääviä päästöoikeuksia niille toimijoille, joille päästöjen vähentäminen on kallista. Yritykset käyvät päästöoikeuksilla kauppaa EU:n kokonaispäästömäärän pysyessä tavoitetasolla. Päästöoikeuden hinta määräytyy markkinoilla, jotka syntyvät, kun yritykset pyrkivät päästövähennystavoitteisiin tehden toimenpiteitä omassa tuotannossaan, käyden päästökauppaa ja hyödyntäen päästöjä vähentäviä projekteja järjestelmän ulkopuolella (sivu 3). Hinnan teoreettisena perusteena on päästökauppa-alueen päästöjen vähennystoimenpiteen rajakustannus. Tämä tarkoittaa sen toimenpiteen päästöyksikkökohtaista kustannusta, jonka toteuttaminen riskit huomioiden on edullisin tapa pitää päästökauppa-alueen päästöt tavoitetasolla.

Päästöoikeusmarkkinat EU:ssa

Euroopan päästöoikeusmarkkinoilla toimii erilaisia yrityksiä pienistä paikallisista yrityksistä suuriin kansainvälisiin energiajätteihin. Markkinoilla on lisäksi toimijoita, jotka käyvät kauppaa spekulatiivisessa mielessä ilman varsinaisia kytköksiä markkinoiden perusteena olevaan päästöjen sääntelyyn. Tällaisia toimijoita ovat esimerkiksi pankit ja vakuutusyhtiöt. Päästöoikeusmarkkinoilla mahdolliset kaupankäyntimuodot voidaan jaotella seuraavasti:

- OTC- kaupankäynti välittäjien eli meklareiden avustuksella
- OTC- kaupankäynti kahden yrityksen välillä ilman välittäjänä toimivaa tahoa
- Kaupankäynti pörssien välityksellä

Markkinoilla meklareiden roolina on sopivien kauppakumppaneiden löytäminen asiakkailleen, sekä joissain tapauksissa myös asiakkaidensa neuvonantajina toimiminen. Useat pörssit ovat alkaneet jo välittää EU:n päästöoikeuksia. Nord Pool aloitti EU:n päästöoikeuskauppojen välittämisen ensimmäisenä pörssinä 11.2. European Energy Exchange avasi ovensa päästöoikeuskaupankäynnille maaliskuussa 2005. Muita jo toimintansa aloittaneita päästöoikeuspörssijä ovat esimerkiksi European Climate Exchange (ECX), Powernext Carbon, Climex, ja Energy Exchange Austria (EXAA). GreenStream Network tarjoaa asiakkailleen helpon kaupankäyntiväylän Powernext Carbon -pörssiin, jossa kauppaa käydään spot-tuotteella.

Jatkuva-aikainen kaupankäynti EU:n päästöoikeuksilla on käynnistynyt kevään 2005 kuluessa. Vielä tähän mennessä valtaosa kaupasta on käyty forward- sopimuksin, jotka sitovat sopimusosapuolia kauppasummien ja päästöoikeuksien toimittamiseen sopimukseen kirjattuina ajankohtina. Suurin osa kaupankäynnin volyymista tapahtuu vielä OTC-markkinoilla, vaikka pörssien osuus on ollut kasvussa. Syyskuussa 2005 pörssien osuus kaupasta oli 40%.

Päästöoikeuksia koskevilla forward- sopimuksilla on käyty kauppaa jo pari vuotta, vaikka EU:n päästöoikeusmarkkinat käynnistyivät varsinaisesti vasta vuoden 2005 alussa. Vuonna 2004 päästöoikeusmarkkinoilla kaupattiin noin 10 miljoonaa päästöoikeutta forward-sopimuksin. Kaupankäyntimäärät alkoivat lisääntyä syksyllä 2004 ja päästökaupan varsinaisen käynnistymisen jälkeen määrät ovat kasvaneet nopeasti. Vuoden 2005 tammi-syyskuussa kauppaa on käyty jo yli 190 miljoonalla päästöoikeudella.

Kevään 2005 kuluessa useat tekijät vaikuttivat nostavasti päästöoikeuksien hintoihin. Euroopassa vallitsi keskimääräistä kylmempi sää, Espanjalaiset vesivoimantuottajat kärsivät alhaisista vesivarastotasoista ja Puolassa jaettavaksi suunniteltua päästöoikeusmäärää leikattiin enemmän kuin markkinat olivat odottaneet. Päästöoikeuksien hinnat nousivat jyrkästi kevään kuluessa. Korkeimmillaan ne ovat tähän mennessä käyneet 30 eurossa heinäkuussa. Päästökaupan volyymin noustua päästöoikeuksien hintoihin ovat vaikuttaneet poliittisten päätösten lisäksi myös useat muut päästöoikeusmarkkinoiden tasapainoon vaikuttaneet tekijät. Päästöoikeuden hinnan volatiliiteetti on ollut erittäin korkea.

EU:n jäsenvaltiot eivät ole yleisesti hyväksyneet ensimmäisen päästökauppakauden mahdollisten ylimääräisten päästöoikeuksien vaihtamista toisella päästökauppakaudella jaettaviin päästöoikeuksiin. Tämän vuoksi ensimmäisellä ja toisella päästökauppakaudella vallitsevilla päästöoikeuksien hinnoilla ei ole suoria kytköksiä toisiinsa.

Päästökauppajärjestelmä mahdollistaa sekä päästöoikeuksien siirtämisen vuodelta toiselle että lainaamisen seuraavalta vuodelta päästökauppakauden kuluessa. Tämän vuoksi mahdollinen päästöjen vähentämisen tarve ei välttämättä näy markkinoilla ennen kuin ensimmäinen päästökauppakausi on lähellä loppuaan. Päästöoikeuksien hinnat voivat laskea hyvin alhaisiksi, mikäli markkinat odottavat ensimmäiseltä päästökauppakaudelta jäävän ylimääräisiä päästöoikeuksia, koska niitä ei voida enää käyttää EU:n päästökauppajärjestelmässä seuraavalla kaudella. Päästöoikeuksien uhatessa loppua kesken, niiden hinnat voivat nousta korkeiksi, koska päästöoikeuksien määrän ylittävät päästöt aiheuttavat tuntuvia seuraamuksia, joiden aiheuttamat kustannukset ylittävät tämän hetkiset päästöoikeuksien hinnat moninkertaisesti. Näiden tekijöiden vuoksi EU:n päästöoikeusmarkkinat saattavat olla alttiita voimakkailla hintojen heilahteluille ainakin ensimmäisellä päästökauppakaudella.

EU:n päästökaupan hintatasoon ja volyymiin vaikuttavat osaltaan kytkennät muihin päästökauppajärjestelmiin.

Päästöjä vähentävät projektit

Päästökauppa-alueen sallittua kokonaispäästömäärää voivat muuttaa järjestelmän ulkopuolella tehty päästöjä vähentävät projektit: yhteistoteutushankkeet (JI) teollisuusmaissa ja puhtaan kehityksen mekanismin projektit (CDM) kehitysmaissa.

Niin kutsuttu linkkidirektiivi mahdollistaa JI- ja CDM-hankkeista saatavien jälkimarkkinakelpoisten päästövähennemien käytön EU:n päästökauppajärjestelmässä EU:n päästöoikeuksien asemasta. Hyväksyttävien päästövähennemien on oltava yhteensopivia Kioton pöytäkirjan kanssa. CDM hankkeista saadut sertifioidut

päästövähennykset (Certified emission reduction unit, CER) ovat kelvollisia jo EU:n päästökaupan ensimmäisellä kaudella. II-hankkeista saatuja päästövähennyksiä (Emission reduction unit, ERU) voidaan käyttää EU:n päästökauppajärjestelmässä vasta päästökaupan toisella kaudella.

Kioto-kelpoisiin päästöväheneisiin voi päästä käsiksi n. 5 – 8 euron yksikkö hinnalla. Päästöväheneiden hintoihin vaikuttavat todentamiseen ja sertifiointiin liittyvien riskien jakautuminen myyjän ja ostajan kesken. Mitä suuremman riskin myyjä ottaa kantaakseen, sitä enemmän ostaja on valmis päästöväheneistä maksamaan.

II- ja CDM-hankkeiden lisäksi on olemassa markkinat päästöväheneille, jotka eivät ole Kioto-kelpoisia. Kauppaa on käyty jo vuodesta 1996 lähtien. Hinnat ovat Kioto-kelpoisia päästöväheneitä alhaisempia.

Päästöväheneiden hankkimista varten markkinoilta löytyy sekä jo toiminnassa olevia että valmiiksi suunniteltuja apuvälineitä. Näistä hankintamekanismeista voidaan tunnistaa kaksi perustyyppiä: 1) Investointirahastot, jossa investoijat saavat sijoitukselleen taloudellisen tuoton (hiilirahasto); 2) Ostajien yhteenliittymä, jonka osallistujat saavat osaomistuksen siihen hiilivarallisuuteen, jonka yhteenliittymä hankkii (hankintayhteenliittymä eli -pooli). Mekanismit vaihtelevat juridiselta rakenteeltaan. Niitä on kansainvälisten rahoitusyhtiöiden alaisuuteen perustetuista rahastoista (esim. Maailmanpankin Community Development Carbon Fund CDCF ja NEFCO:n Testing Ground Facility TGF) aina julkisesti noteerattuihin yhtiöihin ja investointirahastoihin. Nykyiset hankintamekanismit hallinnoivat jo yli 900 miljoonan euron pääomaa. Niiden yhteenlaskettu pääomatavoite on lähes 1,5 miljardia euroa. Arviolta puolet nykyisestä pääomasta on yksityisten yritysten sijoittamaa. Loppu on peräisin useiden eri maiden hallituksilta.

Vuonna 2003 päästöväheneillä käytiin kauppaa lähes 80 miljoonan hiilidioksidiekvivalenttitonnin edestä. Vuonna 2004 kaupankäynti kasvoi 107 miljoonaan tonniin, ja kasvu jatkuu tänä vuonna.

Päästökauppa

Soodakattilapäivä 20.10.2005

Harri Laurikka

GreenStream Network Oy

Puhelin: 040-762 0979

Sähköposti: harri.laurikka@greenstream.net

www.greenstream.net

GreenStream Network Oy

- Pohjoismaiden ensimmäinen ympäristömarkkinoin
erikoistunut yritys
- Luottokelpoisuus AAA (Dun & Bradstreet)
- Omistajina
 - Toimiva johto (60 %)
 - HSH Nordbank ja HSH Gudme Investment Bank Oy

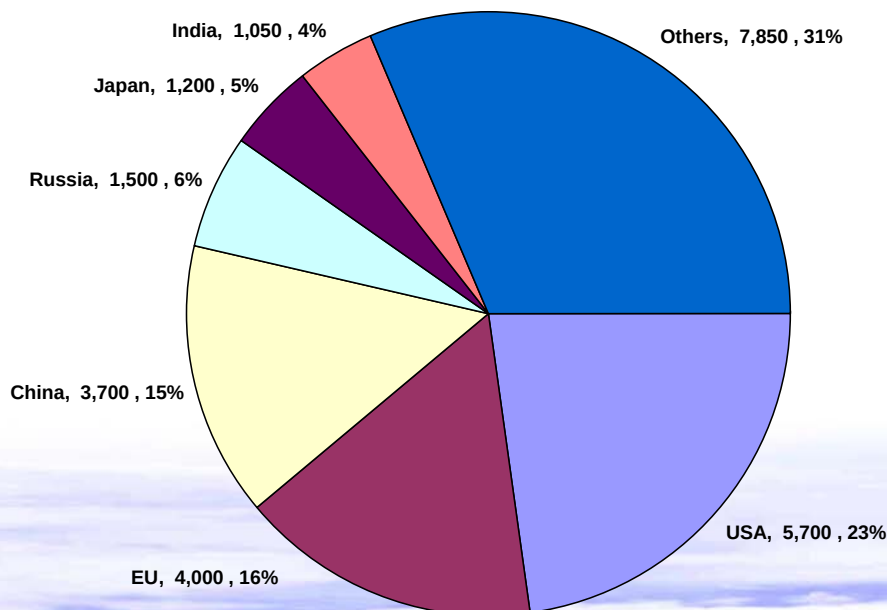
HSH GUDME
CORPORATE

HSH NORDBANK

Avainluvut	2001 (6 kk)	2002	2003	2004	2005
Liikevaihto, EUR	355 000	1 144 000	1 245 000	1 544 000	
Tulos, EUR	5 000	203 000	104 460	164 510	
Henkilöstö vuoden lopussa	3	8	10	13	16+4 (9/05)
Toimistot	Helsinki	Helsinki Oslo	Helsinki Oslo Tukholma	Helsinki Oslo Tukholma Bielefeld	Helsinki Oslo Tukholma Hampuri Pariisi

Maailman CO₂-päästöt

Yhteensä n. 25,000 miljoonaa tonnia vuodessa



- 156 maata on ratifioinut Kioton pöytäkirjan
- 34:llä on sitova päästövelvoite => n. 7 800 Mt/a $\approx$ 1/3 osa CO₂ päästöistä

20.10.2005

© GreenStream Network Oy

3

Kioton pöytäkirjan joustomekanismit



- Ilmaston kannalta on yhdentekevää, missä kasvihuonekaasupäästöt syntyvät
- Ilmastomuutoksen torjunnassa on järkevää vähentää päästöjä siellä, missä se on edullisinta
- Tämän periaatteen mukaisesti Kioton pöytäkirja määrittelee kolme joustomekanismia:
 - Yhteistoteutus (Joint Implementation JI, artikla 6)
 - Puhtaan kehityksen mekanismi (Clean Development Mechanism CDM, artikla 12)
 - Kansainvälinen päästökauppa (artikla 17)
- Joustomekanismien tarkoituksena on pienentää päästöjen vähentämisen kustannuksia, edistää teknologian siirtoa ja edesauttaa kehitys- ja siirtymätalousmaiden kestävästä kehityksestä

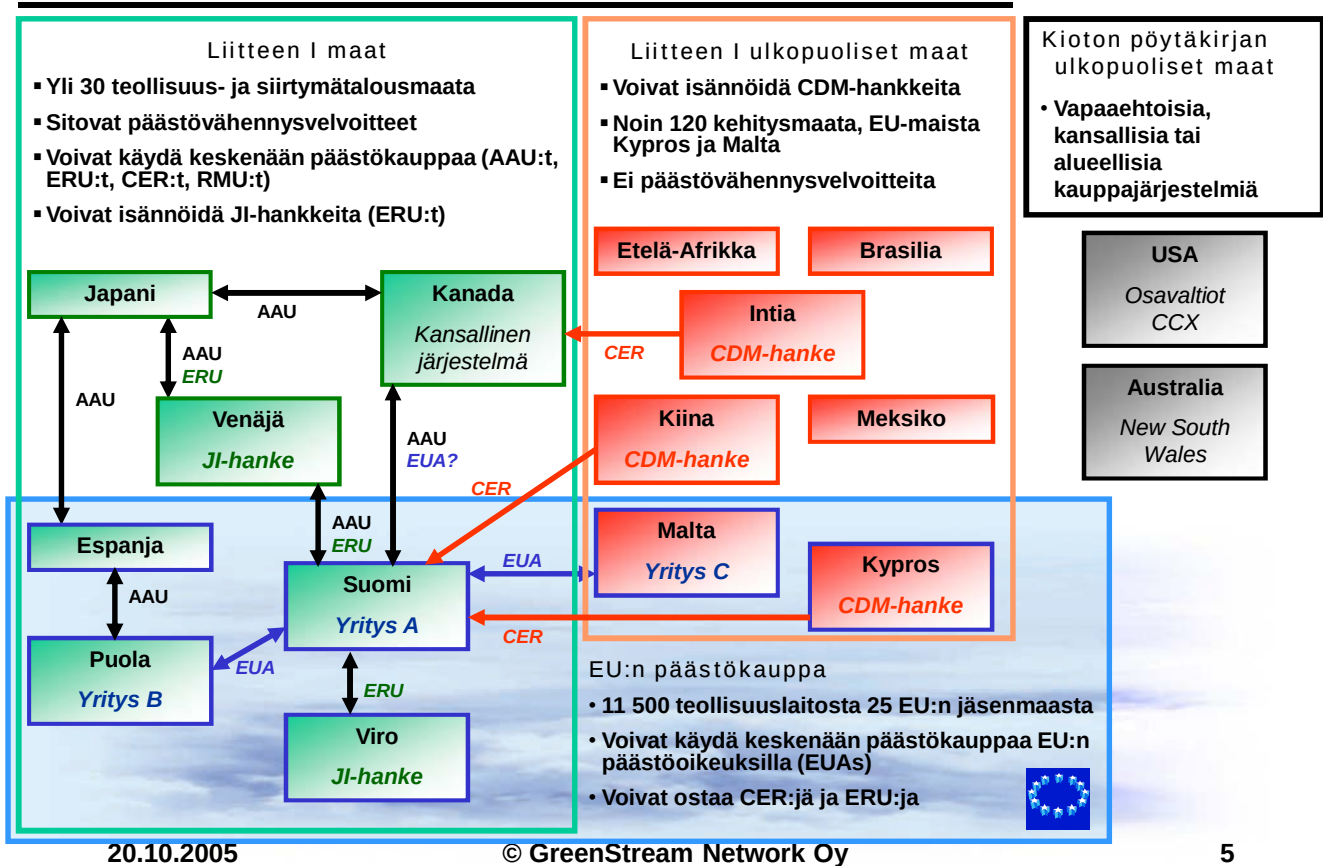
20.10.2005

© GreenStream Network Oy

4

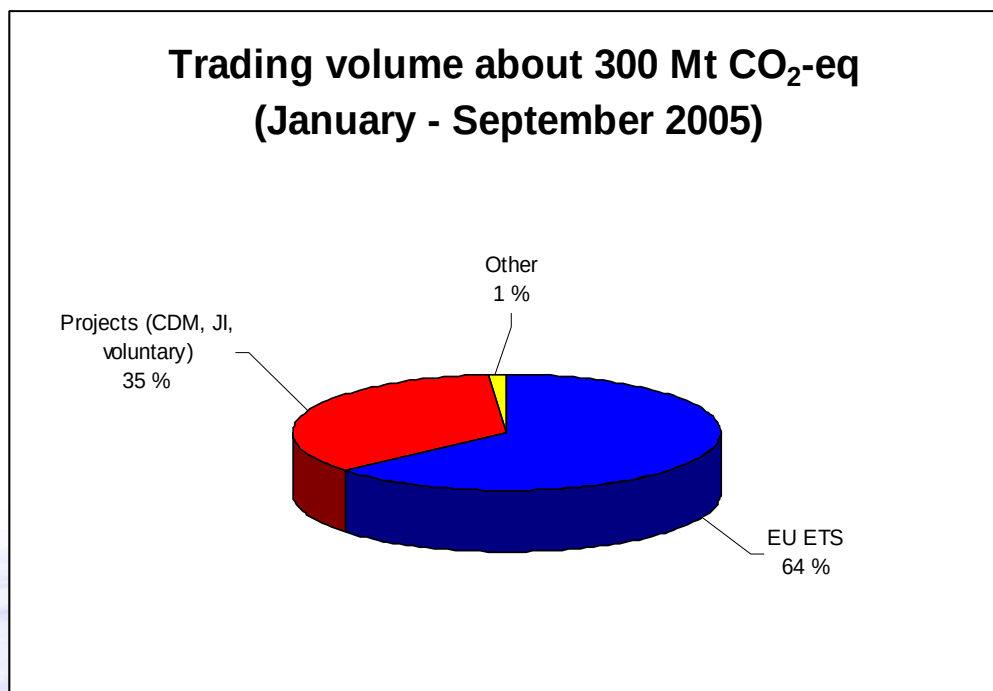
Mitä on "päästökauppa"?

Kioton pöytäkirjan ratifioineet maat



5

Paljonko käydään kauppaa?



Lähde: GSN

EU:n päästökauppajärjestelmän periaatteet 1/2

- Direktiivin kattamat teollisuuslaitokset tarvitsevat kasvihuonekaasujen päästöluvan 1.1.2005 alkaen
- Päästökauppa järjestetään jaksoissa, joista ensimmäinen kattaa vuodet 2005-2007. Seuraavat päästökauppakaudet ovat viisivuotisia
- Ensimmäisellä kaudella päästökauppa kattaa tietyin rajoituksin energiasektorin ja usean muun teollisuussektorin CO₂-päästöt. Jatkossa järjestelmä saatetaan ulottaa myös muihin kasvihuonekaasupäästöihin ja päästölähteisiin
- Päästöoikeudet jaetaan teollisuuslaitoksille noudattaen EU-maiden kansallisia alkujakosuunnitelmia
- Päästöoikeuksia voidaan vapaasti myydä ja ostaa markkinoilla

20.10.2005

© GreenStream Network Oy

7

EU:n päästökauppajärjestelmän periaatteet 2/2

- Päästöoikeudet ovat voimassa vain sen päästökauppakauden, jota varten ne on jaettu
- Niitä voidaan kuitenkin siirtää seuraaville saman päästökauppakauden vuosille
- Linkkidirektiivi mahdollistaa projektimekanismien hyödyntämisen EU:n päästökaupassa. CDM-päästövähennemiä voidaan käyttää jo 2005 alkaen, mutta JI-päästövähennemiä vasta 2008 alkaen
- Laitosten on tarkkailtava päästöjään ja raportoitava niistä
- Päästöraportit on todennettava vuosittain 31.3. mennessä
- Laitosten on palautettava vuosittain 30.4. mennessä edellisen vuoden päästöjä vastaava määrä päästöoikeuksia viranomaisille
- Säännösten rikkomisesta seuraa sanktioita; sakko on 40 €/t kaudella 2005-2007 ja 100 €/t kaudella 2008-2012. Lisäksi puuttuvat päästöoikeudet tulee palauttaa seuravana vuonna

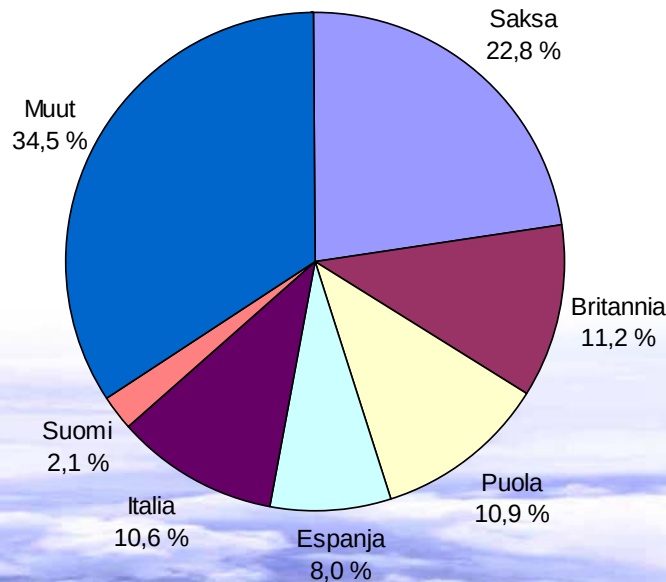
20.10.2005

© GreenStream Network Oy

8

Päästöoikeuksien allokaatio

- Yhteensä 2191 Mt/a vuosina 2005-2007
- Jaettu 11428:lle laitokselle



20.10.2005

© GreenStream Network Oy

9

Yritysten mahdollisuudet käyttää Kioton mekanismeja

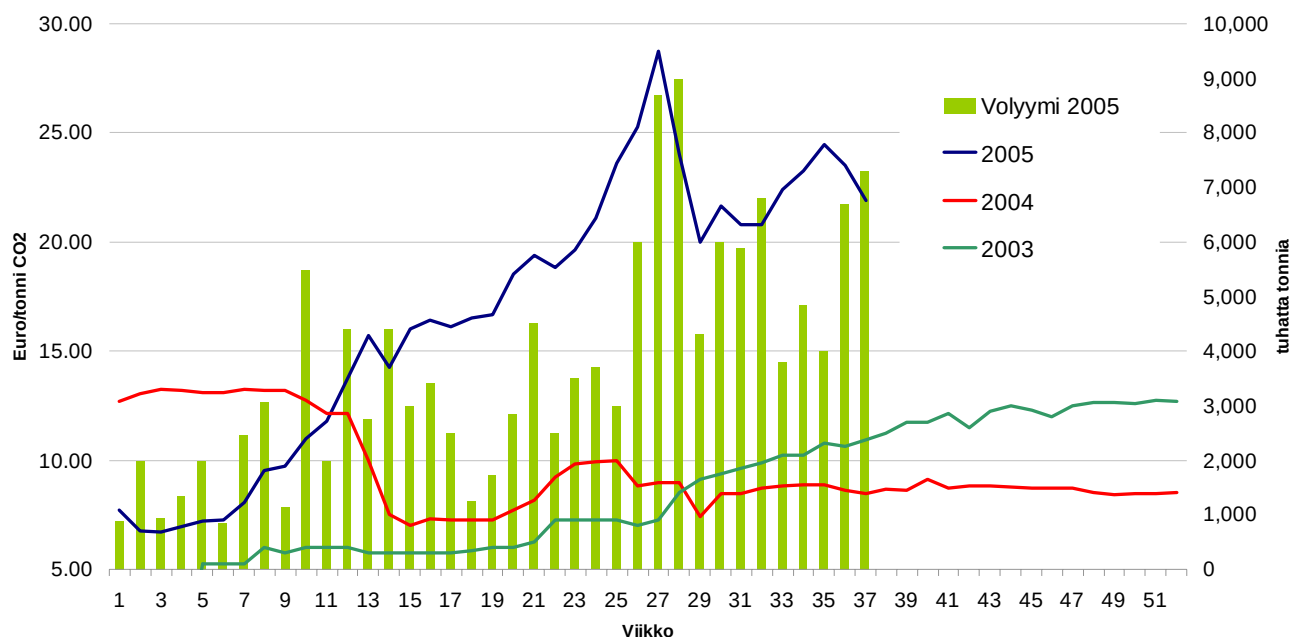
- **Suorat päästövähennemien hankinnat CDM- tai JI-hankkeista**
 - + Järkevää, mikäli hankeriskejä voidaan hallita tehokkaasti (esim. yritys on hankkeen omistaja, rahoittaja tai teknologiatoimittaja tai hankkeeseen osallistuu muuten tunnettuja ja luotettavia tahoja)
- **Erilaiset hiilirahastot ja ostorengaat (buyers' pool)**
 - + Asiantunteva hallinnoija ja hankekehittäjä
 - + Hanke- ja maariskit hajaantuvat usealle hankkeelle/maalle
 - Ylimääräiset transaktiokustannukset (rahaston hallinnointipalkkio ym.)

20.10.2005

© GreenStream Network Oy

10

Hintakehitys, toimitus 2005



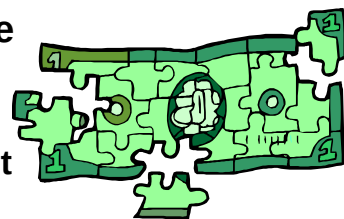
20.10.2005

© GreenStream Network Oy

11

Hintaan vaikuttavat tekijät

- Huom. Markkinan laajuus: EU25 + linkit muualle
- Poliittiset ja lainsäädännölliset tekijät
 - Kansalliset jakosuunnitelmat & viranomaistoimet
- Markkinafundamentit
 - Tarjonta: Jakosuunnitelmat, CDM/JI
 - Kysyntä: CO₂-päästöt ja päästöjen vähentämistoimet; poltto-aineiden hintakehitys, Euroopan sääolosuhteet, hintasuhde maakaasu/hiili, vienti, yleiset markkinanäkymät jne.
 - Päästöjen suhde jäljellä oleviin päästöoikeuksiin
- Markkinapsykologia ja
 - Yritysten kaupankäyntistrategiat
 - Kunkin hetken kaupankäynti
 - Yksittäisten toimijoiden toimenpiteet
- Kaupankäynti, salkunhallinta, tuotteiden ja palveluiden hinnoittelu, investointien suunnittelu, yrityskaupat ja kirjanpito edellyttävät markkinoiden aktiivista seuranta ja analysointia

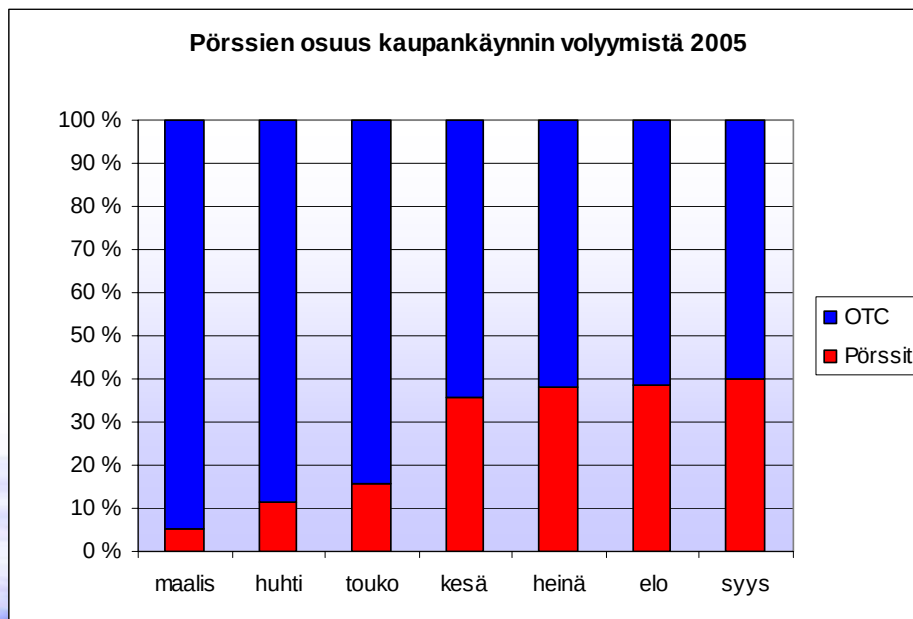


20.10.2005

© GreenStream Network Oy

12

Missä kauppa EU:n päästöoikeuksilla käydään?*



*ei sisällä ilman välittäjiä käytävää kauppaa

20.10.2005

© GreenStream Network Oy

13

Pörssit

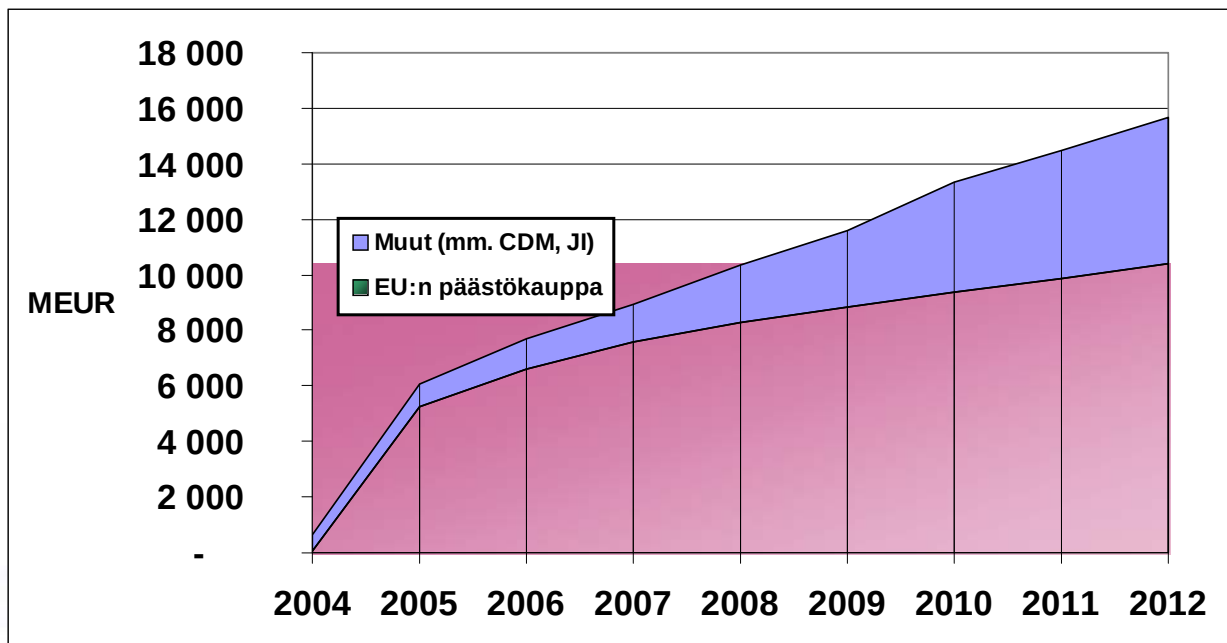
	ECX/IPE	EEX	Nordpool	EXAA	PowerNext Carbon	Climex/ APX
Käynnistyminen	Huhtikuu 22	Maaliskuu 9	Helmikuu 11	Kesäkuu 28	Kesäkuu 24	Kesäkuu 27
Tuotteet	Futuuri (ECX CFI) Spot myöhemmin	Spot - huutokauppa	Forwardit (05, 06, 07) Spot tulossa pian	Spot-huutokauppa	Spot	Spot (myös CER & ERU) Myöhemmin forwardit
Portaat	1000 EUA	1 EUA	1000 EUA	1 EUA	1000 EUA	1 EUA
Hintaporras	0.05 EUR/t	0.01 EUR/t	0.01 EUR/t	0.01 EUR/t	0.01 EUR/t	?
Kauppojen selvitys	LCH.Clearnet Ltd. Via Clearing Members	EEX AG Clearing Facilities	Nordpool	OeKB	Caisse des Depots	APX

20.10.2005

© GreenStream Network Oy

14

GSN:n arvio markkinoiden koosta 2005 – 2012



20.10.2005

© GreenStream Network Oy

15

Johtopäätöksiä

- Päästöoikeudet ovat uusi tuotannontekijä energiantuotannossa
- Päästöyksiköiden markkinat ovat moninaiset, voimakkaassa kasvuvaiheessa ja vaativat erityisosaamista
- Poliittinen viitekehys vuoden 2012 jälkeen on avoin
- Markkinoille on useita vaihtoehtoisia reittejä



20.10.2005

© GreenStream Network Oy

16

GreenStream Network

Päästökaupan asiantuntija



GreenStream Network Ltd.
www.greenstream.net
info@greenstream.net
firstname.lastname@greenstream.net

Erottajankatu 1
FIN-00130 Helsinki
Finland
Tel. +358 40 840 8000
Fax +358 9 278 2600

Stureplan 4 C
S-11435 Stockholm
Sweden
Tel. +46 70 618 8003
Fax +46 8 463 1010

Lysaker Torg 8
N-1324 Lysaker
Norway
Tel. +47 6710 7220
Fax +47 6710 7223

Zur Bülte 12
33739 Bielefeld
Germany
Tel. +49 173 601 0380
Fax +49 521 8750 580

20.10.2005

© GreenStream Network Oy

17

EU:n Päästökauppadirektiivin mukainen Päästökauppasektori

- **Energia-ala**
 - Nimelliseltä lämpöteholtaan yli 20 MW:n polttolaitokset (ei laitokset, joiden pääasiallinen tarkoitus on ongelmajätteen tai yhdyskuntajätteen poltto)
 - Öljynjalostamot ja koksaamot
- **Terästeollisuus**
 - Malmien pasutuslaitokset ja sintraamot
 - Raakarautaa tai terästä tuottavat laitokset (yli 2,5 t/h)
- **Mineraaliteollisuus**
 - Sementtiklinkkeriä tuottavat laitokset (yli 500 t/d)
 - Kalkkia tuottavat laitokset (yli 50 t/d)
 - Lasia ja lasikuituja valmistavat laitokset (yli 20 t/d)
 - Keraamisia tuotteita valmistavat laitokset (yli 75 t/d)
- **Sellu, paperi- ja kartonkitehtaat (yli 20 t/d)**

20.10.2005

© GreenStream Network Oy

18

VERACEL PROJEKTI

Matti Ijäs
Stora Enso Oyj

Veracel Projekti

mij 05.10.05

Taustaa

Eucalyptuspuiden istutus aloitettiin jo 1990-luvun alkupuolella Brasiliassa Bahian osavaltion eteläosissa. Useiden omistusjärjestelyjen lopputuloksena nyt Veracellin omistavat puoliksi Stora Enso ja Aracruz Cellulose. Tehtaan tuotanto perustuu 100 %:sti viljellyn eucalyptuksen käyttöön. Yhtiöllä itsellään on n. 70 000 ha istutuksia ja lisäksi on tehty useita viljelysopimuksia paikallisten maanomistajien kanssa. Puuviljelmät on perustettu entisille laidunmaille tehtaan lähituntumaan alueille, joilta sademetsät oli hävitetty jo vuosikymmeniä sitten. Puunkasvun kannalta alueen ilmasto on optimaalinen. Puupeltojen läheinen sijainti ja 6 – 7 vuoden korjuusykli johtavat keskimäärin n. 45 km:n kuljetusetäisyyteen tehtaalte.

Projektin esisuunnittelu

Projektin esisuunnittelu aloitettiin v. 2002 alussa ja se tehtiin pääosin Sao Paulossa. Tavoitteena oli rakentaa eurooppalaiset ympäristönormit täyttävä, tehokas ja yksilinjainen, nimellistuotannoltaan 900 000 tonnia eucalyptussellua tuottava green field- tehdas. Omistajat tekivät lopullisen investointipäätöksen toukokuun puolivälissä 2003, minkä jälkeen vasta voitiin aloittaa maansiirtotyöt, teiden parantaminen, tilapäisten sähkö- ja vesihuollon sekä parakkikylien rakentaminen.

Merkittävimpiä päätöksistä oli päätyminen yhteen kuivauskoneeseen, puun kuorinta korjuun yhteydessä metsässä, kunnossapidon ja klooraatin ja klooridioksidin valmistuksen ulkoistaminen (EKA Chemicals) sekä kytkeytyminen vahvaan 230 kV:n valtakunnan verkkoon, mikä mahdollisti yhden turbiinin mallin. EKA-sopimukseen liittyen tehtaan ylijäämä sähkö sovittiin toimitettavaksi samalla tehdasalueella sijaitsevalle kemikaalitehtaalte. Paikallisista olosuhteista ja partnerin tuoreista ja hyvistä kokemuksista (C-linja) johtuen päätettiin toimitustavaksi valita EPC, mikä vastaa turn key- toimitusta. BOP eli osastoja yhdistävät järjestelmät ja eräät utility- prosessikokonaisuudet sisällytettiin J. Pöyry / SP:n kanssa tehtyyn erillissopimukseen.

Hankinnat

Projekti konttori siirtyi Vitoriaan Espirito Santosiin, lähelle Aracruzin tehdasta, ja päälaitekaupat tehtiin siellä heinäkuun alussa 2003. Tuolloin projektin sisäisenä tavoitteena oli käynnistää sellun tuotanto toukokuussa 2005, eli n. 22 kuukautta päälaitekauppojen tekemisestä.

Hankinnoissa johtavana periaatteena oli paikallisen materiaalien ja työn osuuden maksimointi johtuen Brasilian korkeista tuontitulleista, ainoastaan ydinosaamista edellyttäneet komponentit tuotiin ulkoa.

Päälaitetoimittajat

Puunkäsittely	Metso
Kuitulinja	Andritz
Kuivauskone	Andritz – Voith
Haihduutamo	Confab / HPD
Kattilat	Kvaerner
KST ja MU	Andritz
Turbiini	Mitsubishi
Vedenkäsittely	Centroprojekt / konsortio
Sähkönjakelu	ABB
DSC	Foxboro (Invensys)

Toteutus

Ensimmäiset toimittajat etabuloituivat rakennustyömaalle marraskuussa 2003. Maanrakennus- ja perustustöitä hidastivat poikkeuksellisen runsaat ja pitkäaikaiset sateet. Loputkin Veracellin projektihenkilöistä siirtyivät Vitoriasta rakennustyömaalle v. 2004 alkupuolella.

Koska Etelä-Bahiassa ei juurikaan ole teollisuutta, kaikki paikallinen konepajavalmistus tapahtui etelässä 1500 – 2000 km päässä, ja komponentit kuljetettiin kuorma-autoilla tehtaalle. Rakennus- ja asennustyövoima sekä pitkälti myös työn valvonta oli käytännössä paikallisten käsissä. Eräissä tapauksissa toteutusvaihe oli täysin päätoimittajien brasilialaisten tytäryhtiöiden vastuulla. Enimmillään projektissa työskenteli 10 000 asentajaa ja rakentajaa, joista aitojen sisäpuolella 8 000 ja loput lähiseudulla esivalmistelutöissä. Vahvuus oli vähintään nelinkertainen verrattuna skandinaaviseen käytäntöön. Tämä johtuu halvasta työvoimasta, alkeellisista työmenetelmistä, alhaisesta ammattitaidosta ja myös siitä, että kokoonpanoa jouduttiin tekemään enemmän paikan päällä. Eräillä osaluilla rakennustöiden sekä asennustöiden laatu oli heikkoa. Alueen ulkopuolelta tuleville asentajille rakennettiin kaksi n. 1500 vuodepaikkaa sisältävää tilapäistä majoituskylää. Työvoimasta noin puolet oli Bahian osavaltion ulkopuolelta.

Rekrytointi ja koulutus

Operaattoreiden ja työnjohtojen rekrytointi aloitettiin hyvissä ajoin, ja kriteerinä oli, ainakin avainhenkilöiden osalta, vahva käytännön kokemus vastaavista tehtävistä. Joten tehtaalle palkatut henkilöt tulivat käytännössä olemassa olevilta tehtailta, lähinnä Etelä-Brasiliasta. Lisäksi järjestettiin mittava koulutusohjelma tiukan seulan läpäisseille paikallisille rekrytoituille, joilta puuttui täysin alan kokemus. Ainakin valittujen valvomooperaattoreiden ammattitaitoa voidaan pitää korkeana. Käyttöhenkilökunnan määrä varsinkin talteenoton puolella on nyt ylimitoitettu, mutta määrää on tarkoitus vähentää lähivuosina. Tehtaan johtaja ja käyttöpäälliköt tulivat Veracellin palvelukseen Aracruzista.

Operaattorikoulutus käsitti web-pohjaisen laite- ja prosessikoulutuksen (Amec, Kanada), laitetoimittajien antaman koulutuksen, käytännön koulutusta Aracruzissa sekä simulaattorikoulutusta.

Käynnistys ja käyttökokemukset

Tehtaan käynnistys katsottiin tapahtuneen 18.05.2005, jolloin haketta syötettiin ensimmäistä kertaa keittimeen. Vaikka komissiointi jouduttiin tekemään aikapulassa eräillä osa-alueilla asennusten ollessa vielä pahasti kesken, onnistui käynnistys yllättävän hyvin. Syyskuun loppuun mennessä tehtaan tuotanto oli selvästi yli alkuperäisen budjetin ja vuorokausituotantoennätys kuivauskoneelta paalattuna on yli 3000 ADt.

Pahin takaisku koettiin elokuun alussa, jolloin liian korkeassa konsentraatiossa kuitulinjalta toimitetut laimeat hajukaasut räjähtivät soodakattilan yläsekundäärikanavistossa aiheuttaen mittavia materiaalisia vaurioita, henkilövahinkoja ei tapahtunut. Tehdas seisoi onnettomuuden takia reilun viikon.

Logistiikan hallinta on hyvin haasteellista tehtaan sijaitessa kaukana kaikesta, paitsi puusta, keskellä ei mitään. Esim. ostokalkki joudutaan kuljettamaan 1000 km:n päästä, raskasöljy 700 km:n päästä ja eräät valkaisukemikaalit 2000 km:n päästä. Sellu laivataan Veracellin omassa satamassa proomuihin, joilla se viedään n. 500 km:n matka Aracruzin tehtaan edustalla sijaitsevaan valtamerisatamaan edelleen laivattavaksi.

Tulevaisuus

Tehtaan arvioidaan pääsevän nimellistuotantoonsa v. 2006 aikana ja parin vuoden päästä uskotaan yllettävän miljoonan tonnin vuosituotantoon.

Omistajayhtiöiden alustavissa suunnitelmissa on toisen linjan rakentaminen ja sen integroiminen nykyiseen tehtaaseen. Kakkoslinjan toteuttaminen edellyttää kuitenkin eucalyptusviljelmien laajentamista uuden linjan puun kulutusta vastaavalla määrällä.



SK-Päivä
20.10.2005

INDUSTRY HIGHLIGHTS

- ✓ World largest single line mill. Production of 900.000 ton/year of high quality bleached hardwood pulp.
- ✓ Product will be high strength/high brightness ECF pulp
- ✓ US\$ 860 million investment inside-the-fence, US\$ 26 million in infrastructure and US\$ 56 million in new plantations.
- ✓ US\$ 300 million already invested in forests, infrastructure, including specialized barge terminal.
- ✓ Foreseen yearly exports of US\$ 500 million.

OWNERSHIP

- ✓ **ARACRUZ**: World largest producer of bleached Eucalyptus pulp - 50% ownership of Veracel.
- ✓ **STORA ENSO**: Finnish - Swedish Corporation, world larger paper producer - 50% ownership of Veracel.



3



MILL LOCATION - SOUTHERN BAHIA

Site and neighbour Municipalities.

Belmonte
Eunápolis
Guaratinga
Itabela
Itagimirim
Itapebi
Porto Seguro
Santa Cruz Cabralia
Canavieiras

Mill site





Example of plantations following the "mosaic" concept which allows for a combination of Eucalyptus plantations and Atlantic Rainforest preservation areas. Bio diversity is maintained through corridor formations

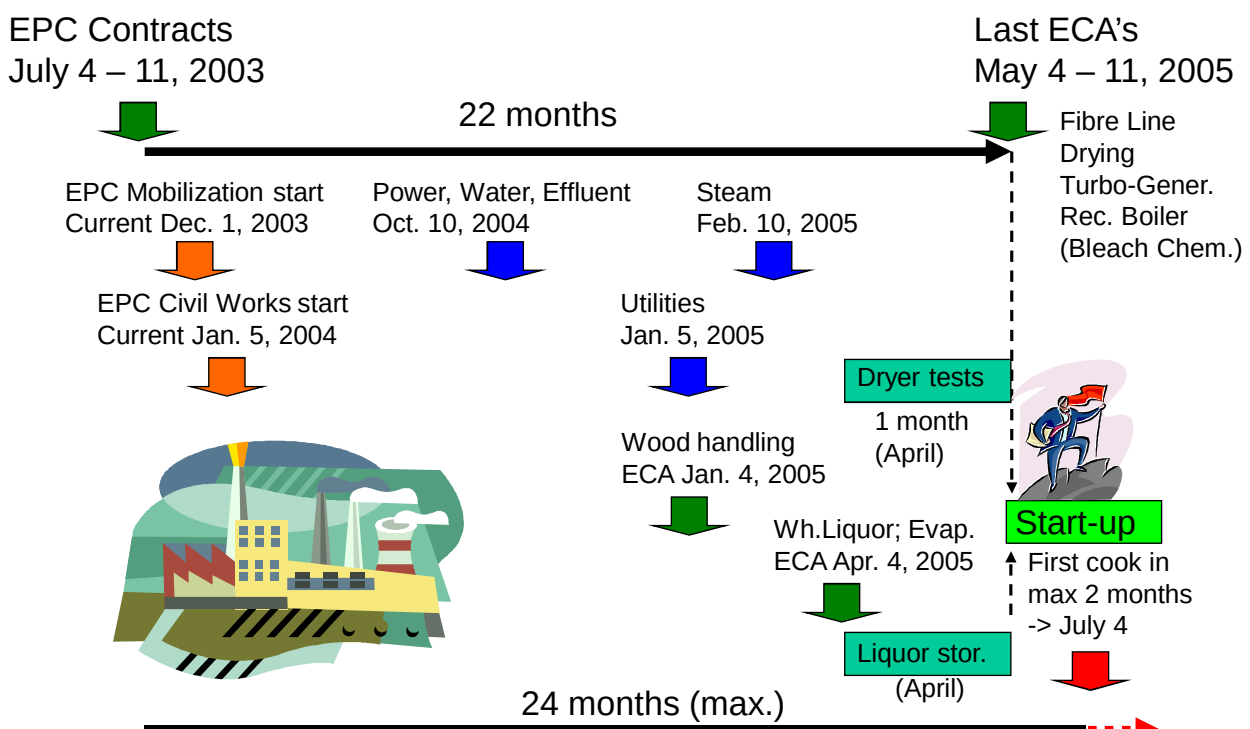
MAIN PROCESS DATA

- ✓ **Woodyard:**
 - ✓ Pulpwood debarked at the forest.
 - ✓ 2 chipping and screening lines.
- ✓ **Cooking:**
 - ✓ Two vessel digester;
 - ✓ Low Solids system;
- ✓ **Bleaching:**
 - ✓ Sequence A/Do – EOP – D1 – D2 or P (high brightness and high strength ECF pulp);
- ✓ **Drying:**
 - ✓ One drying machine, double wire technology, airborne dryer, cutter and three baling lines;
- ✓ **Evaporation:**
 - ✓ Falling film, 80% dry solids;

MAIN PROCESS DATA

- ✓ **Recovery Boiler:**
 - ✓ 4.000 tos of dry solids per day (one of the world's largest);
- ✓ **Power Boiler:**
 - ✓ Fluidized bed;
- ✓ **Turbogenerator:**
 - ✓ 125 MW steam turbine;
- ✓ **Causticizing and Lime Kiln:**
 - ✓ White and Green liquor filtration, Lime Kiln equipped with Lime Mud Dryer;
- ✓ **Liquid Effluent Treatment:**
 - ✓ State-of-the art Activated Sludge Technology.

Target Time Schedule



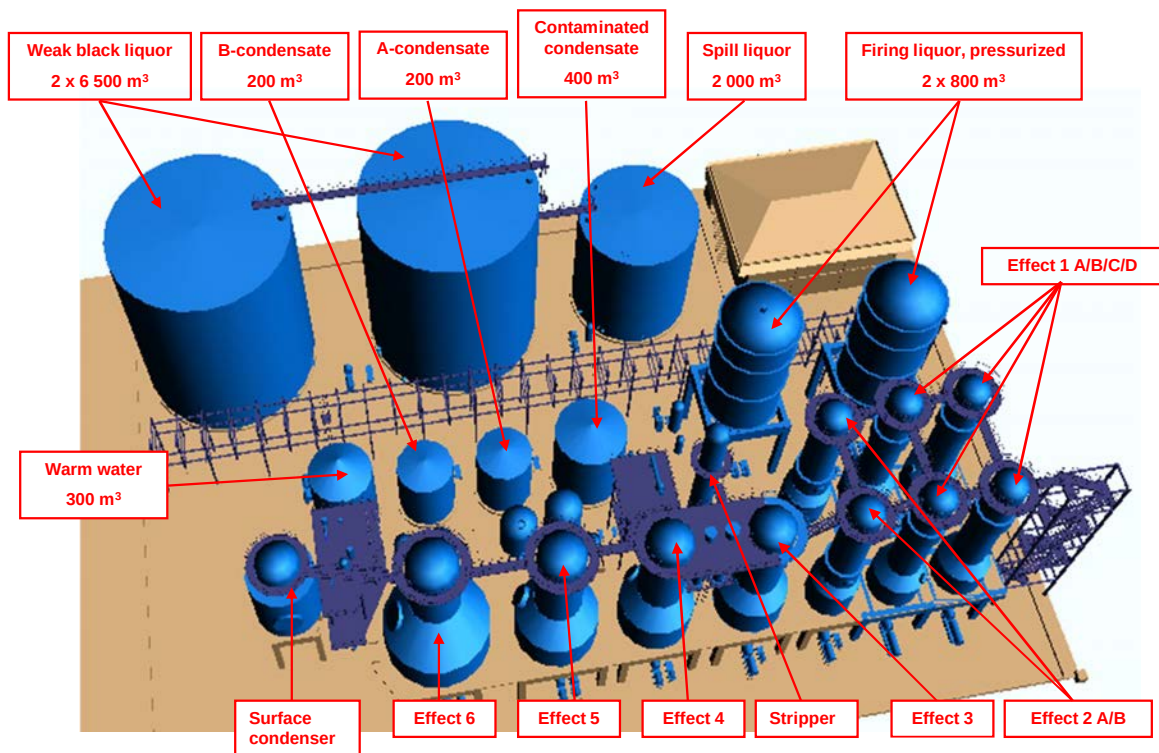


RECOVERY AND ENERGY

Some main data

AREA	SUPPLIER	CAPACITY
Evaporation	Confab (HPD)	1000 t H ₂ O/h
Recovery boiler	Kvaerner	4000 t DS/d
Recausticizing	Andritz	9000 m ³ /d
Lime kiln	Andritz	700 t/d
Power boiler	Kvaerner	90 t/h (108 t/h)
Turbogenerator	Mitsubishi	126,6 MW

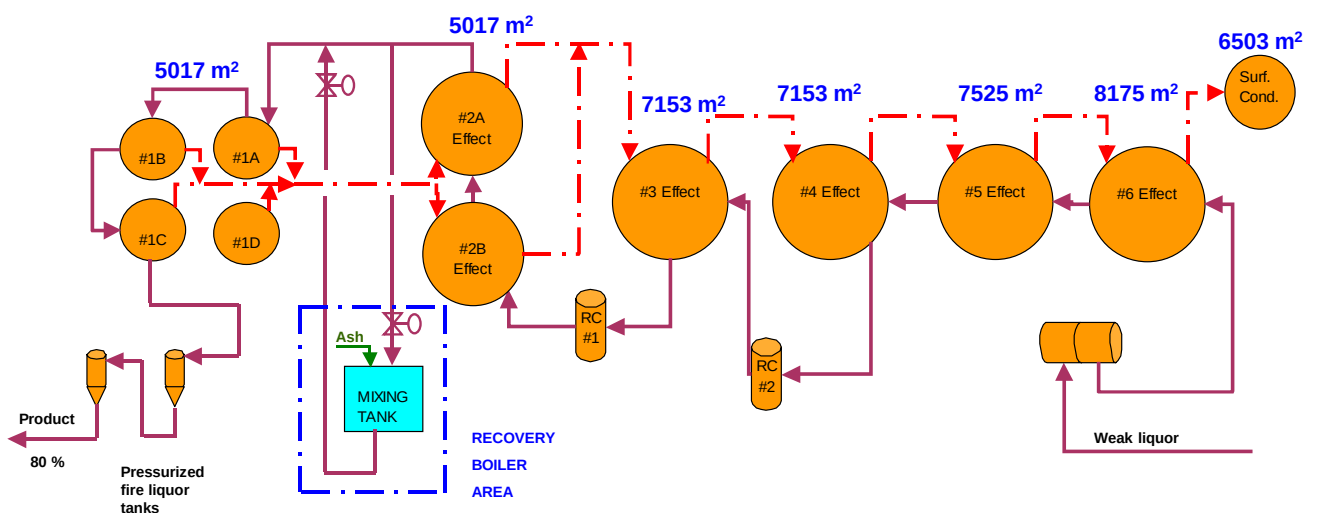
RECOVERY AND ENERGY Evaporation Confab (HPD)



11

RECOVERY AND ENERGY Evaporation Confab (HPD)

Liquor flows



12

RECOVERY AND ENERGY Evaporation Confab (HPD)

Capacity (eucalyptus)	1000 t H ₂ O/h
Number of thermal effects	6 (4+2+1+1+1+1)
Type	Falling film tube type
Dry solids, virgin liquor	15 - 80 %

Surface areas:

• Evaporation	60 108 m ²
• Specific load	16,6 kgH ₂ O/ m ² h
• Surface condenser	6 053 m ²
Heat consumption (LP-steam)	436 MJ/kg H ₂ O
Vacuum system	Ejectors

13

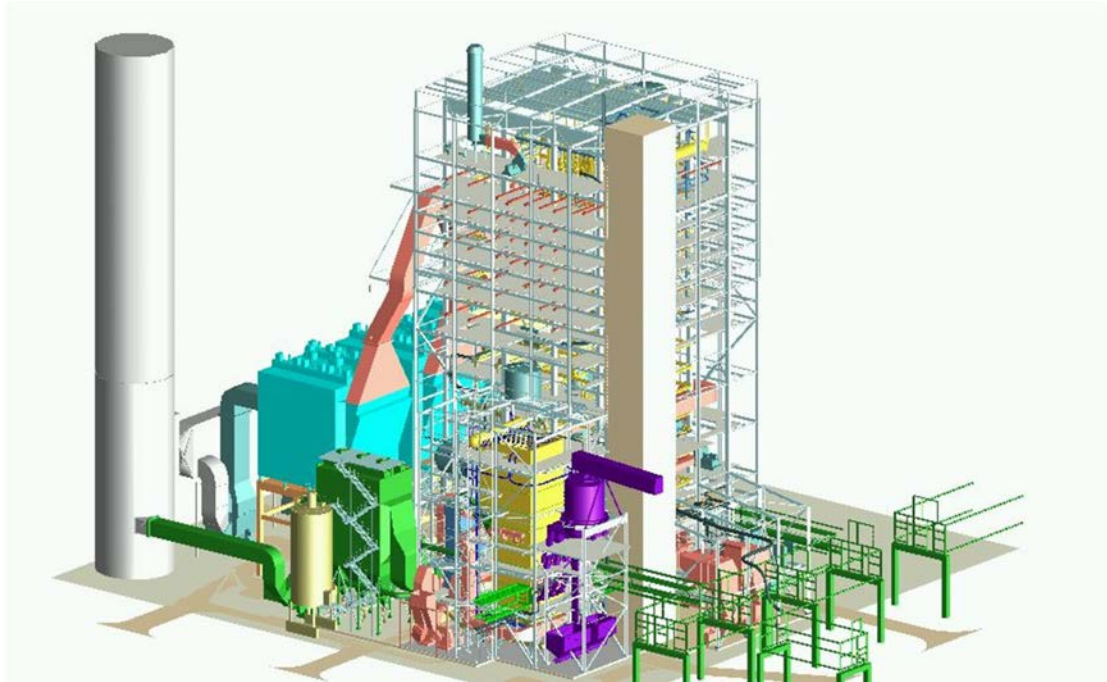
RECOVERY AND ENERGY Evaporation Confab (HPD)

<i>Integrated stripper</i>	33,1 kg/s
• MeOH purification	> 95 %
• TRS	> 99 %
<i>Methanol column</i>	
• MeOH content	>80 %
• TRS content	< 5 %
<i>Process condensates</i>	A < 100 mg/l MeOH
	B < 600 mg/l MeOH

14

RECOVERY AND ENERGY

Recovery boiler, Kvaerner



15

RECOVERY AND ENERGY

Recovery boiler, Kvaerner

Steam data

Pressure: 94 bar(g)
 Temperature: 490 °C
 Design pressure: 121 bar(g)
 Steam generation: 622 t/h (173 kg/s)

Fuels

Black liquor

4000 tDS/d / 80 % DS
 Heat value 14,0 GJ/tDS

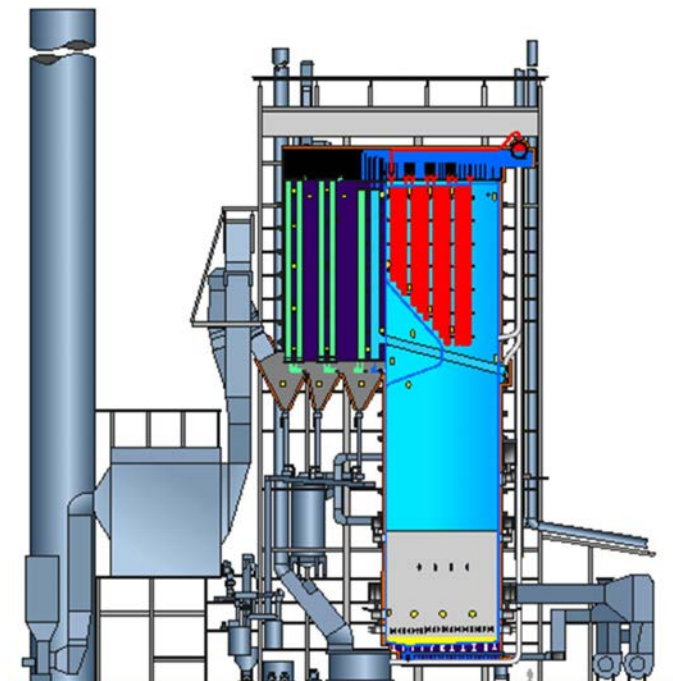
Heavy fuel oil

Load burners: 3 (3 x 50 = 150 MW_f)
 Start up burners: 12 (12 x 2,3 = 99,6 MW_f)

Strong NCG with methanol or diesel oil

Loading

19,1 tDS / m²,d
 3,1 MW / m²



16

RECOVERY AND ENERGY

Recovery boiler, Kvaerner

Furnace

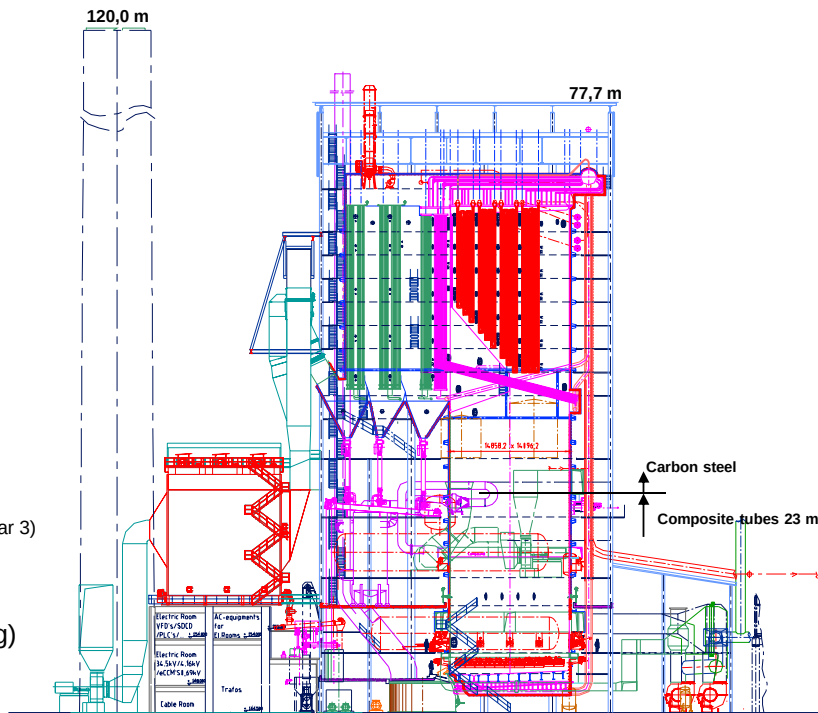
Width: 14,1 m
 Depth: 14,9 m
 Height: 38,4 m to nose
 Height: 59,2 m total
 Floor: 209,4 m²
 Volume: 7641 m³ to nose
 Volume: 11 498 m³ total

Equipment

Sootblowers: 92
 Smelt spouts: 7
 Liquor guns: 14 (Side walls 4, front & rear 3)

Feed water system

2 x 50 % for RB (hydraulic coupling)
 1 x 50 % turbine driven
 2 x 100 % for PB (VFD)
 Common feed water tank 385 m³ net volume

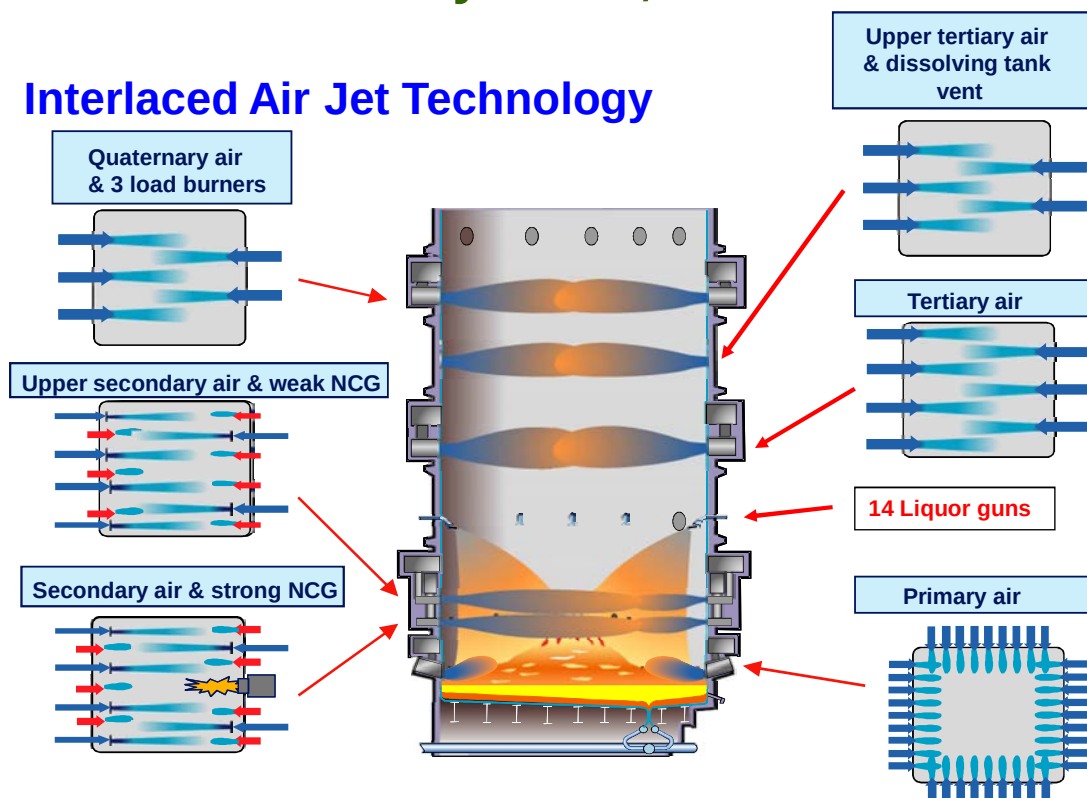


17

RECOVERY AND ENERGY

Recovery boiler, Kvaerner

Interlaced Air Jet Technology



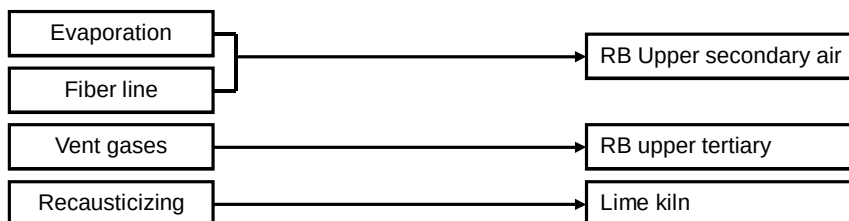
18

RECOVERY AND ENERGY

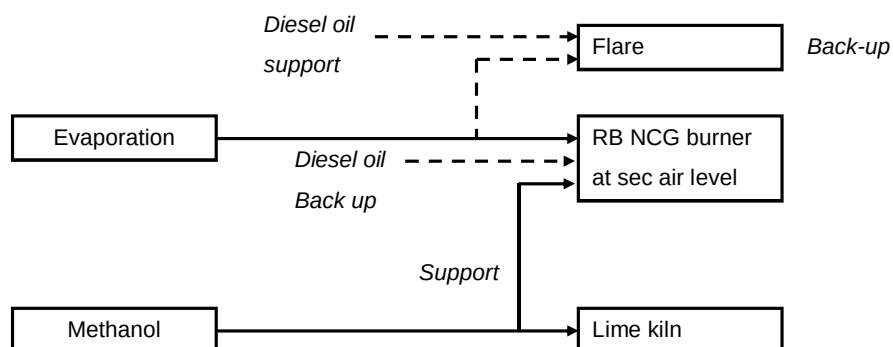
Recovery boiler, Kvaerner

NCG and Methanol systems

Weak NCG



Strong NCG and Methanol



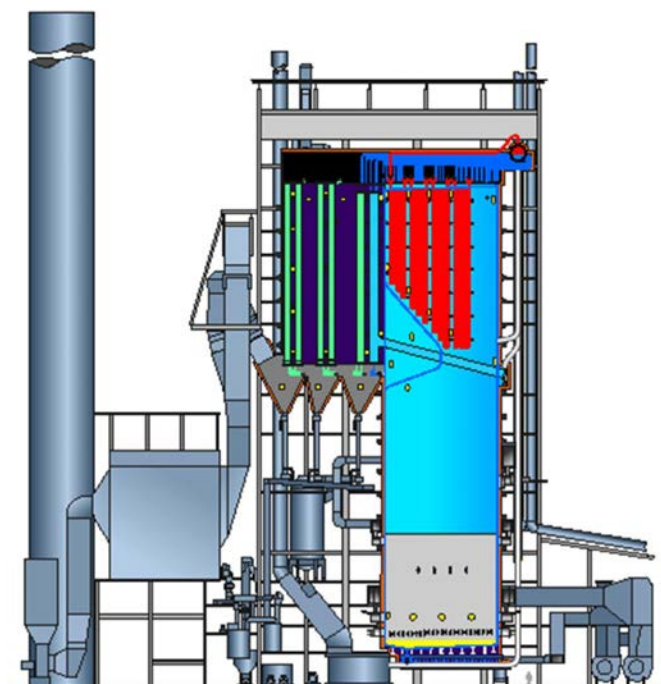
19

RECOVERY AND ENERGY

Recovery boiler, Kvaerner

Emission values (at 3 % O₂)

Dust:	30 mg/Nm ³
NO _x :	160 mg/Nm ³
TRS (as H ₂ S):	3 mg/Nm ³
CO:	100 mg/Nm ³
SO ₂ :	10 mg/Nm ³ (sulfidity 35 %)



20

RECOVERY AND ENERGY

Recovery boiler, Kvaerner

Ash leaching

Some data:

Capacity: 168 t/d of ash

Cl separation 81 %

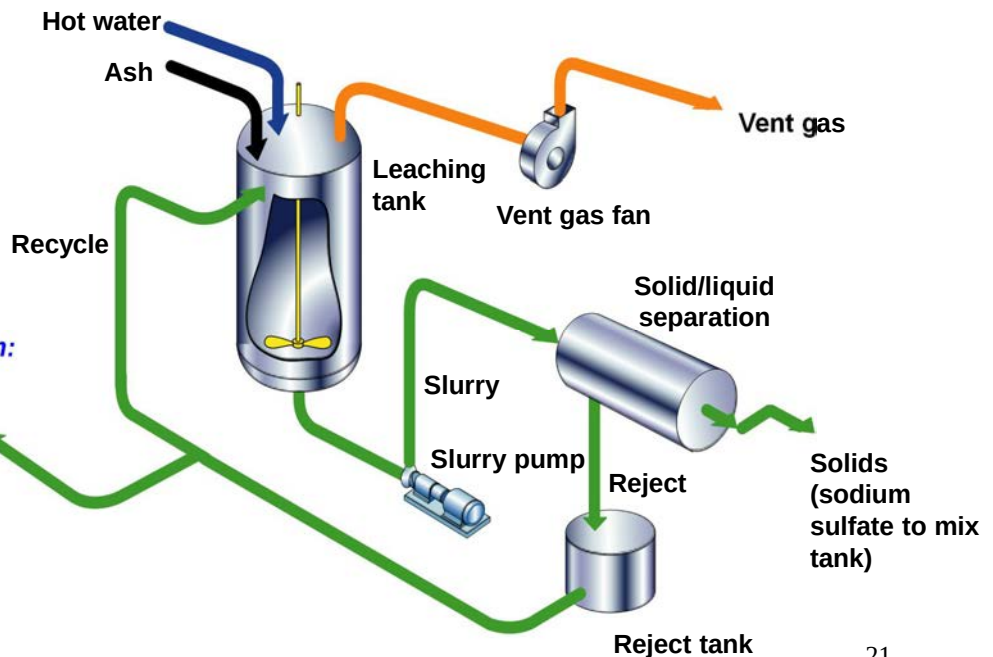
K separation 58 %

Na₂SO₄ recovery 86 %

Boiler guarantees based on:

K < 1,8 % in black liquor

Cl < 0,6 % in black liquor

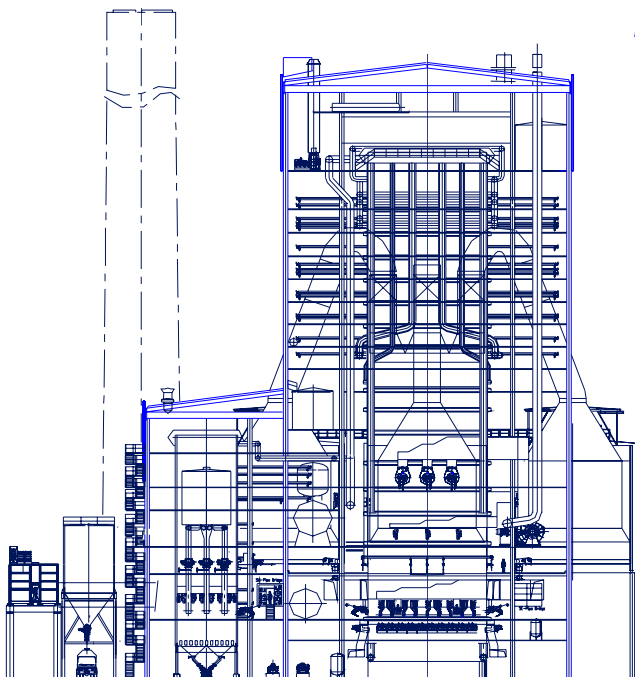


21

RECOVERY AND ENERGY

Power boiler, Kvaerner

INTEGRATED BOILER BUILDINGS



- Operation and maintenance benefits
 - Uniform boiler control philosophy
 - Operator friendly layout
 - Integrated platforms
 - Common elevator
- Lower investment cost
 - Savings in building steel
 - Common equipment
 - Oil pumping and heating
 - Feedwater and condensate systems
 - Steam piping
 - Optimized platforms
 - Elevator
 - Execution benefits
 - Procurement volumes
 - Synchronized erection plan
 - Site synergies – “One Boiler Site”

22

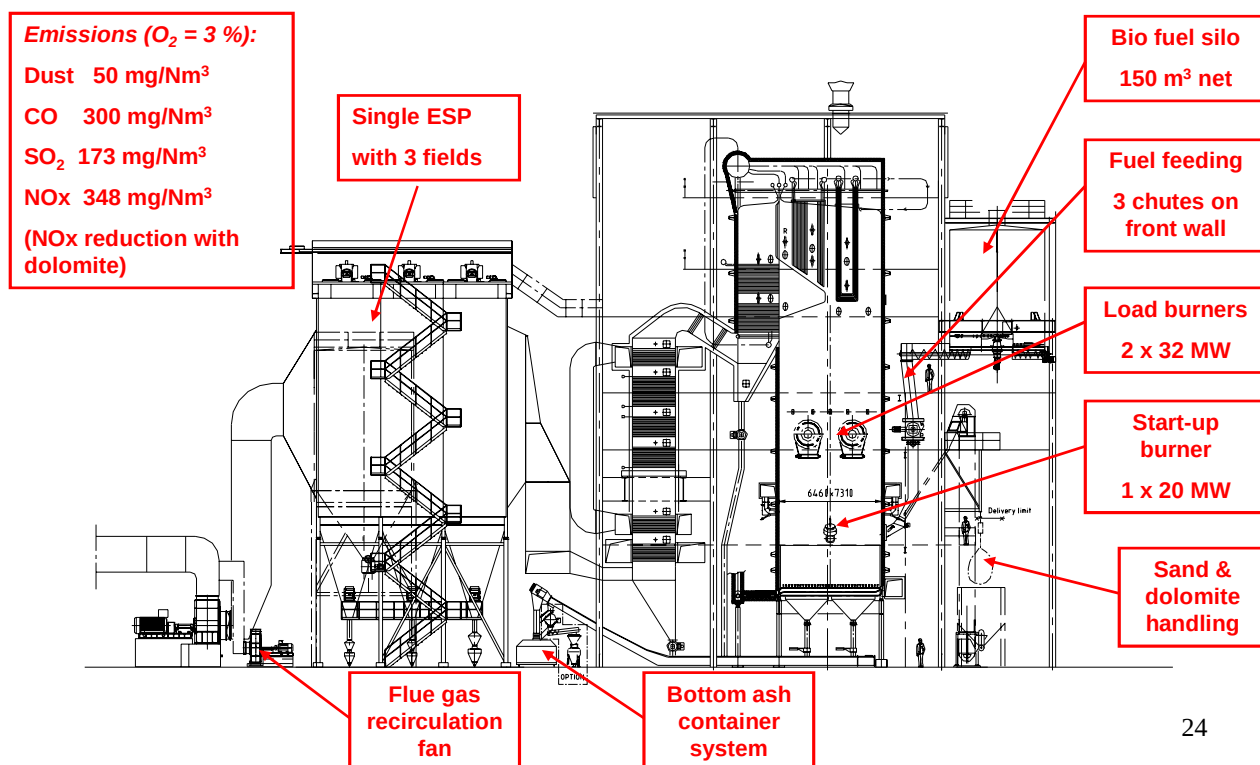
RECOVERY AND ENERGY Power boiler, Kvaerner

Type of boiler	Bubbling fluidized bed (bottom supported)
Steam data	94 bar(g) / 490 °C
Design pressure	112 bar(g)
Steam generation on biomass	90 t/h (25 kg/s) peak 108 t/h (30 kg/s)
Furnace:	Width = 7,31 m; Depth = 6,46 m; Height = 24,1 m Cross section = 47,2 m ² ; Volume = 1138 m ³
Bio fuels mix:	Eucalyptus bark Fines 1) Oversized 1)
<i>Fraction of total</i>	36 % 32 % 32 %
<i>Moisture content</i>	60 % 45 % 45 %
Specific load	1,7 MWf / m ² (based on LHV)
Auxiliary fuel	Heavy fuel oil (2 load + 1 start-up burner)
Steam generation on oil	72 t/h (20 kg/s)

23

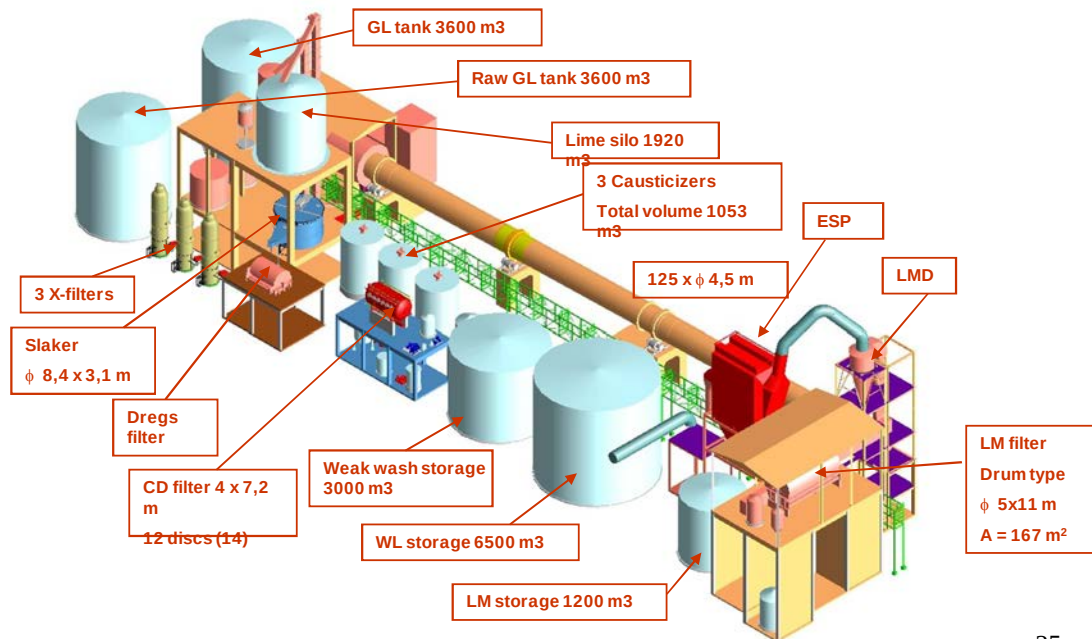
1) From chip screening

RECOVERY AND ENERGY Power boiler, Kvaerner



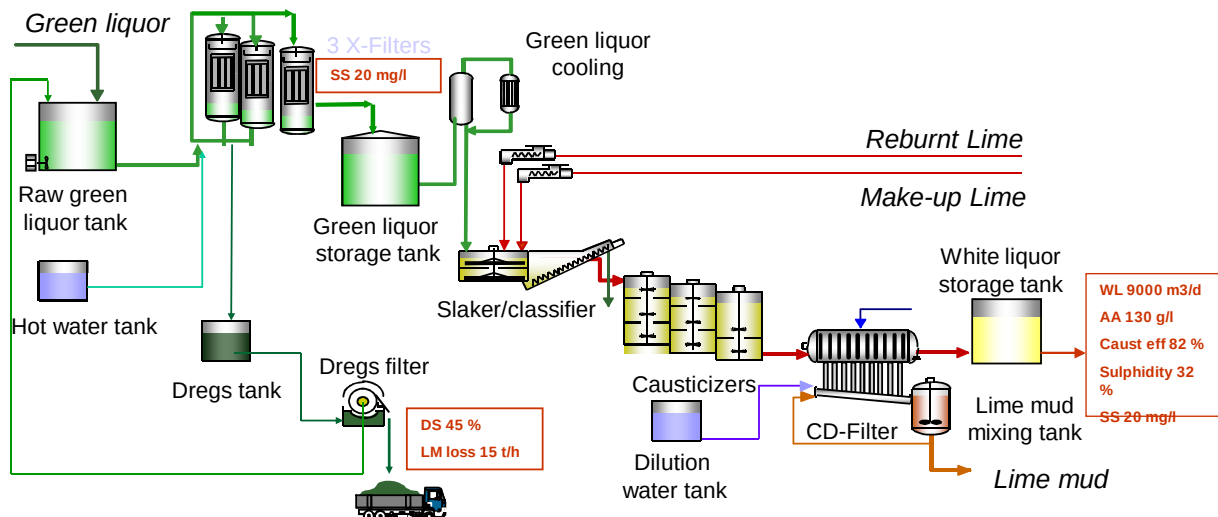
24

RECOVERY AND ENERGY CAUSTICIZING and LIME KILN, Andritz



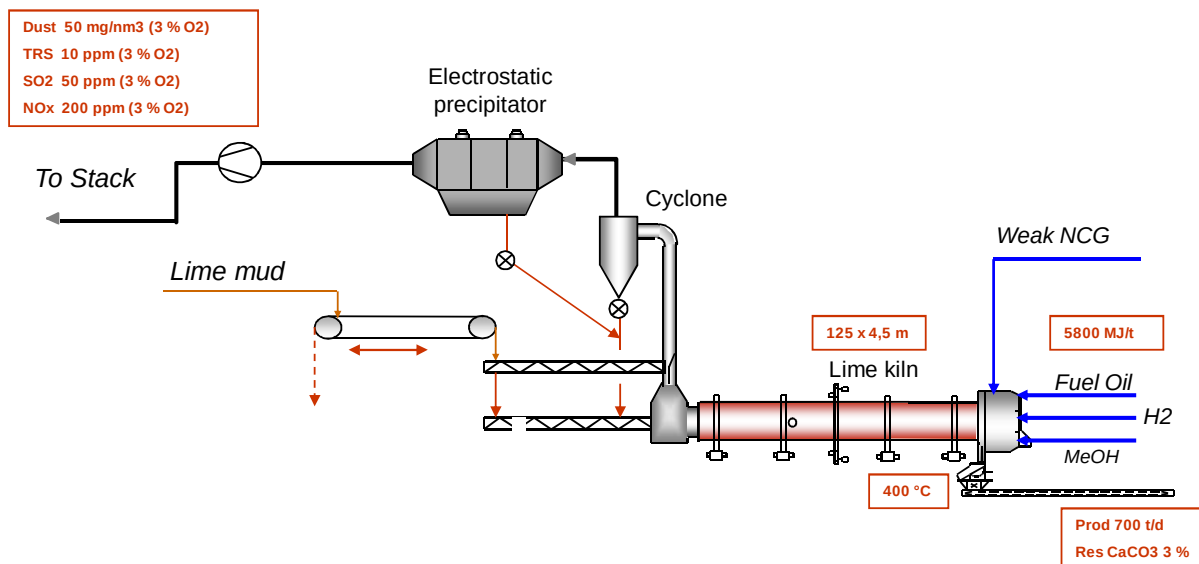
25

RECOVERY AND ENERGY CAUSTICIZING and LIME KILN, Andritz



26

RECOVERY AND ENERGY CAUSTICIZING and LIME KILN, Andritz



27

RECOVERY AND ENERGY Turbo generator, Mitsubishi

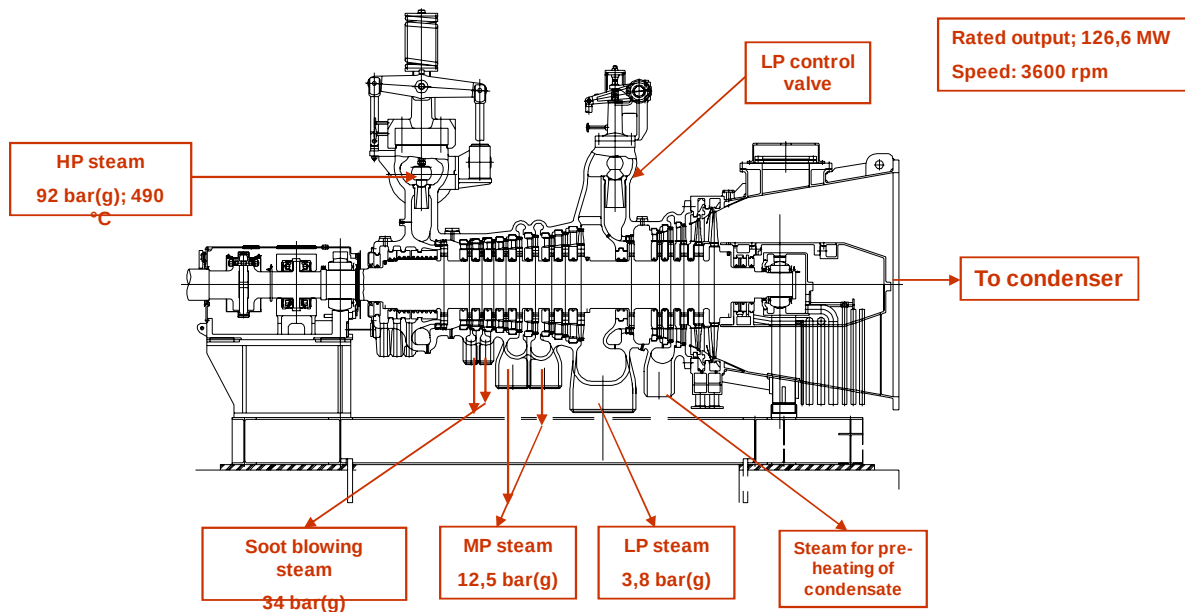
Full load data	
Power MW	126,6
Swallowing t/h (kg/s)	730,8 (203)
Soot blowing t/h (kg/s)	28,8 (8)
MP steam t/h (kg/s)	140,4 (39)
LP steam t/h (kg/s)	474,5 (132)
Condenser t/h (kg/s) ¹⁾	90 + 8 (25 + 2,2)
Auxilliary condenser t/h (kg/s)	90 (144) (25 (40))
Blow out valves t/h (kg/s)	2 x 90 (2 x 25)

¹⁾ The small flows are steam used for pre-heating of condensate

28

RECOVERY AND ENERGY

Turbo generator, Mitsubishi



29

Fuels

Recovery boiler

- Eucalyptus black liquor
- Heavy fuel oil
- Methanol and NCG's

Power boiler

- Bark and ship screening rejects
- Wood chips
- Heavy fuel oil

Lime kiln

- Heavy fuel oil
- Hydrogen
- Methanol

30

RECOVERY AND ENERGY

Power grid connection

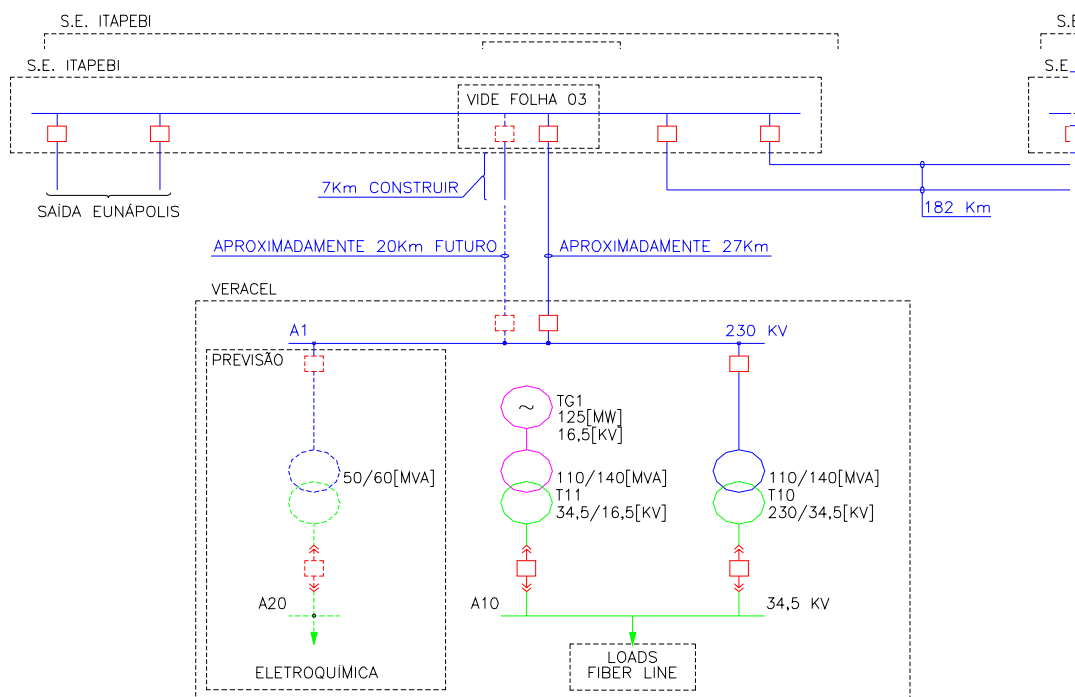


FIGURE 2 - LINHAS DE TRANSMISSÃO ITAPEBI - VERACEL - DIAGRAMA UNIFILAR SIMPLIFICADO



Sistema NCG Diluído

DNCG system, Veracel

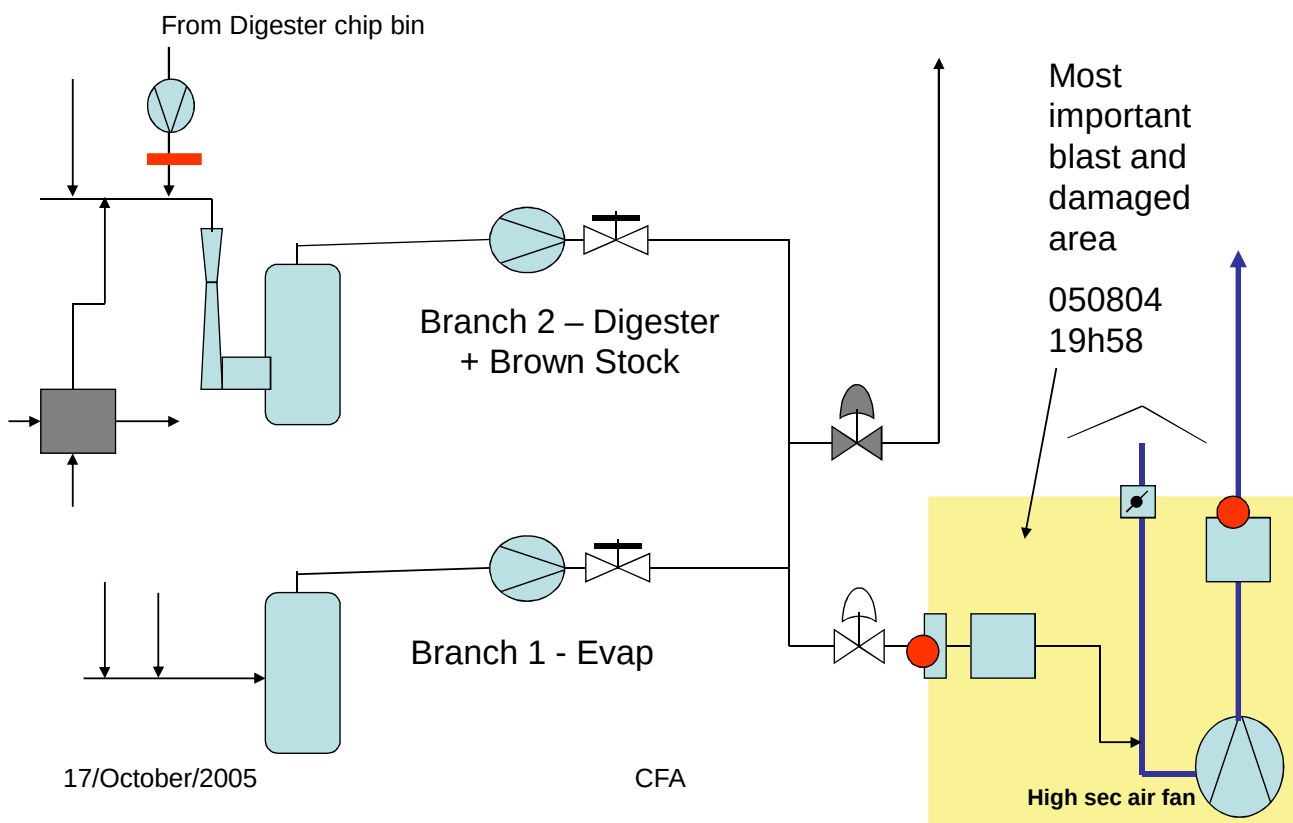
Report of events on 04.08.2005
and Actions made, Frois Amaral

17/October/2005

CFA

1

DNCG system, Veracel





17/October/2005

CFA

3



The events sequence 04.08.2005

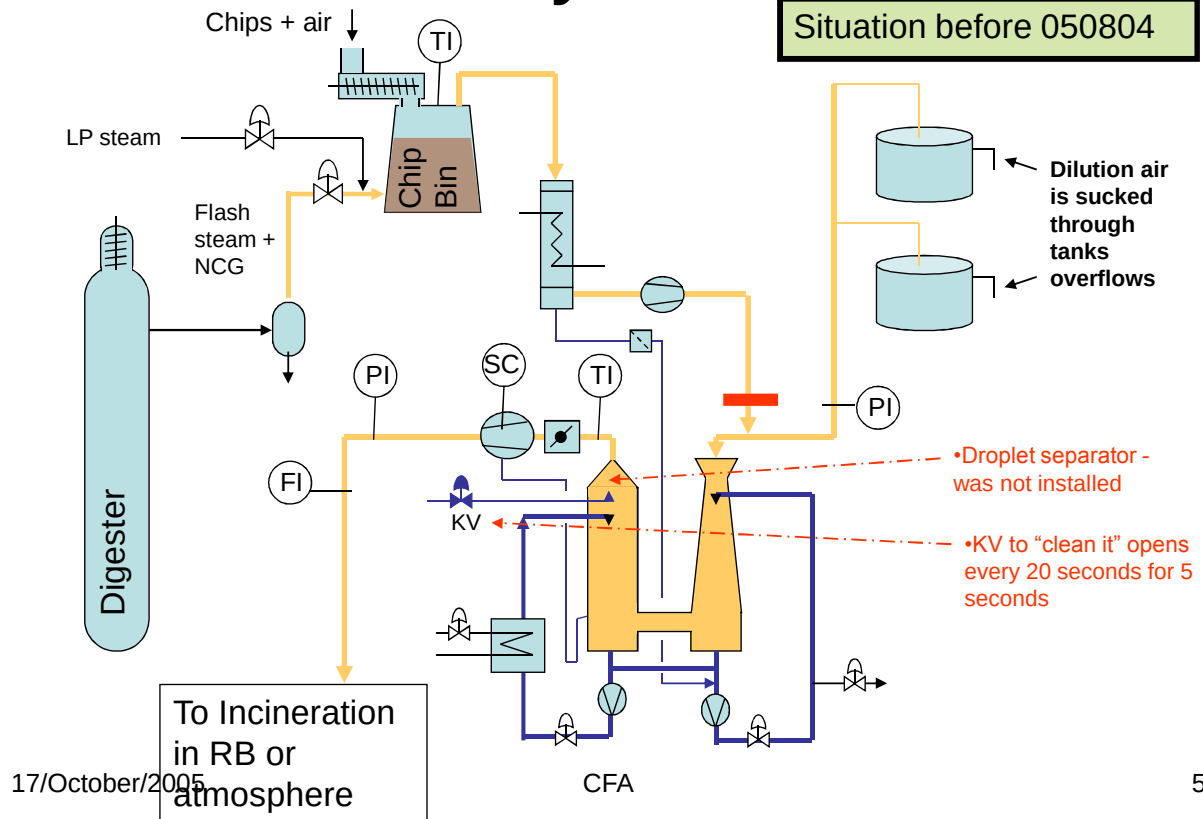
Confidential

17/October/2005

CFA

4

DNCG sub-system, **Fiberline**



DNCG system, **Veracel**

Events of day 04.08.2005 (4)

- Digester restarted a second time
- The temperature of the chip bin raised from 25 C to approximately 60 C with the warm up with flashed steam.
- The chip bin exhaust fan was started up

Events of day 04.08.2005 (5)

- As the droplet separator of the venturi scrubber was NOT installed during erection, the booster gas fan from Fiberline received big quantities of water
 - from the KV to “clean” that one
 - and also from the gas entrainment.

Events of day 050804 (6)

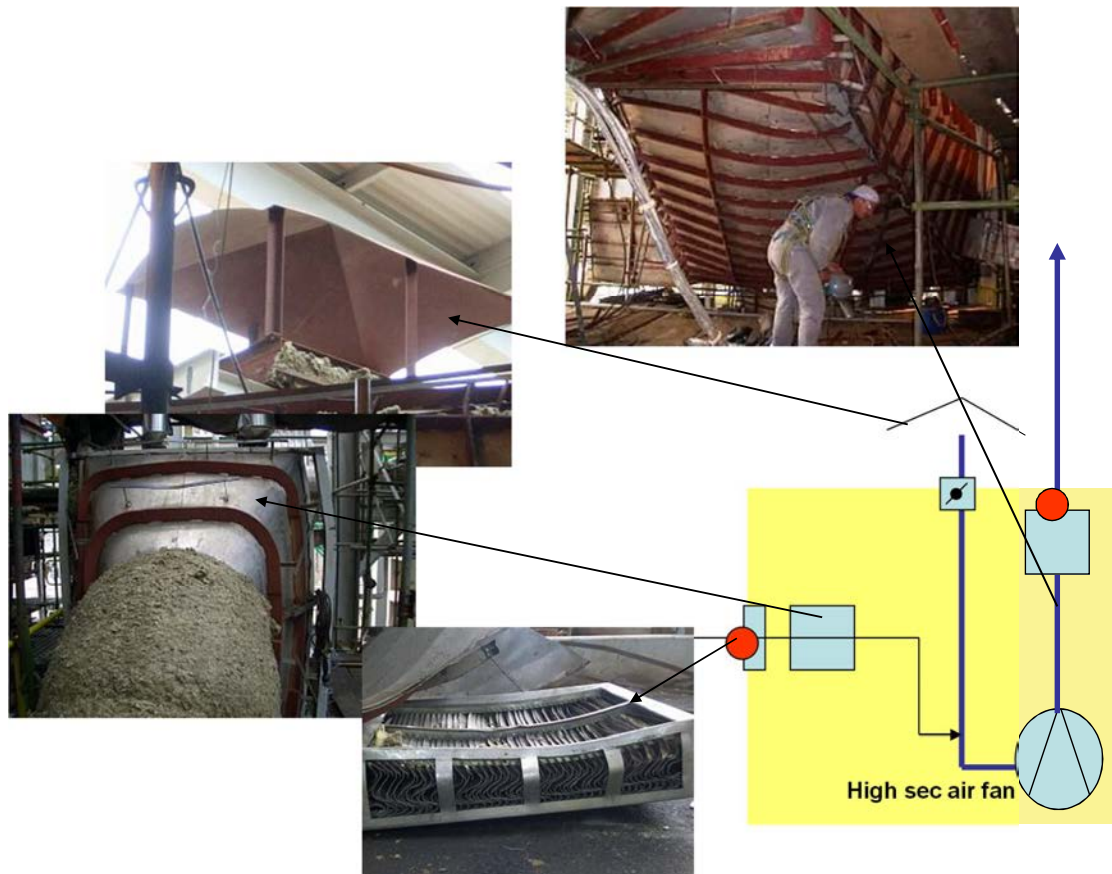
- It was already known by the Operators of the Digester that there were periods where the load of the booster fan was too big and there was the need to reduce the fan speed to avoid a motor trip.
- The booster fan speed was reduced to the minimum for a period of 3 to 4 minutes by the above reasons.

Events of day 050804 (7)

- Only then the venturi scrubber pumps were started up.
- The DNCG flow indicator (FI018) after the booster fan was **not indicating correctly** (it had never did so since the May mill start up)
- The speed of the booster fan was **increased** one minute after the pumps start-up above mentioned.

Events of day 050804 (8)

- A few seconds after this (30 sec), a big blast occurred in the “high secondary air fan” of the RB, at 050804 19h58.
- **A strong correlation between the above facts and the explosion was established.**



17/October/2005

CFA

11

Events of day 050804 (2)

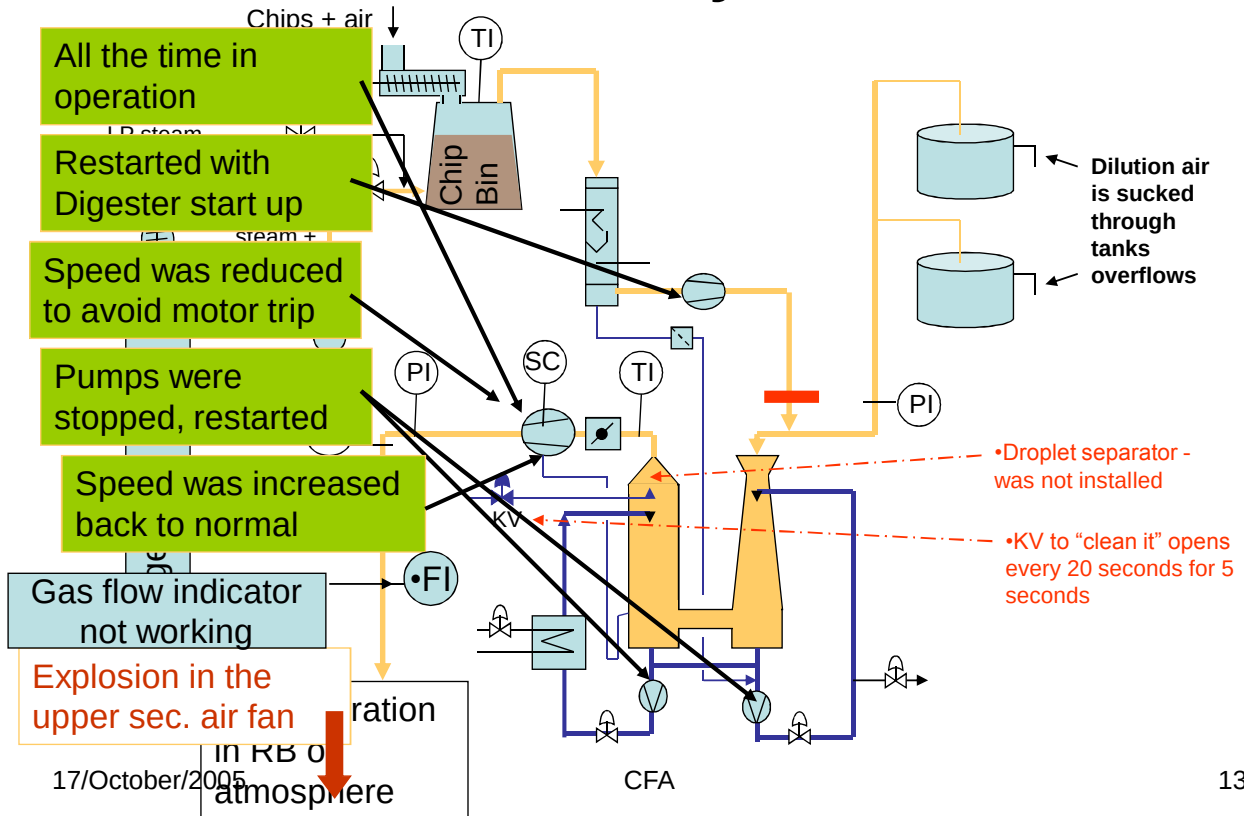
- RB was burning only oil. RB superheated steam was with low temperature due to a **big excess of combustion air**, creating problems for the turbine.
- The flow of high secondary air was significantly **reduced**, but slightly above 72000 Nm³/h of the interlocking conditions to incinerate DNCG's.

17/October/2005

CFA

12

Events of day 050804



Explanation for the events of 050804 (3)

- Although the flow of the high secondary air fan was also reduced, this cannot be considered a wrong action
- The gold principle is - **DNCG gases should always be delivered to the RB below the LEL point (low explosivity limit)**
- Anyhow, that fact contributed to the strongest effect of the blast.

Explanation for the events of 050804 (6.a)

- The explosion inside the high secondary air ducting has no **cause** clearly indicated:
 - Any spark inside the secondary air fan?
 - Any combustion coming back from the furnace?

17/October/2005

CFA

15

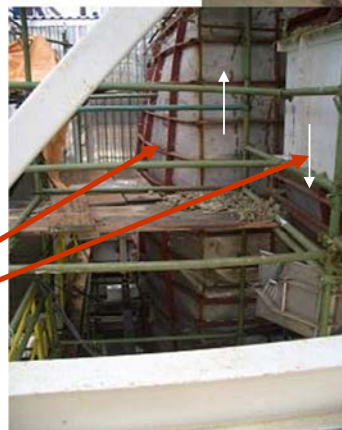


•Upper secondary air duct after explosion (inside)



•Upper secondary airport(s) after explosion (only front wall)

•Upper secondary air fan ducts after explosion



17/October/2005

CFA

16

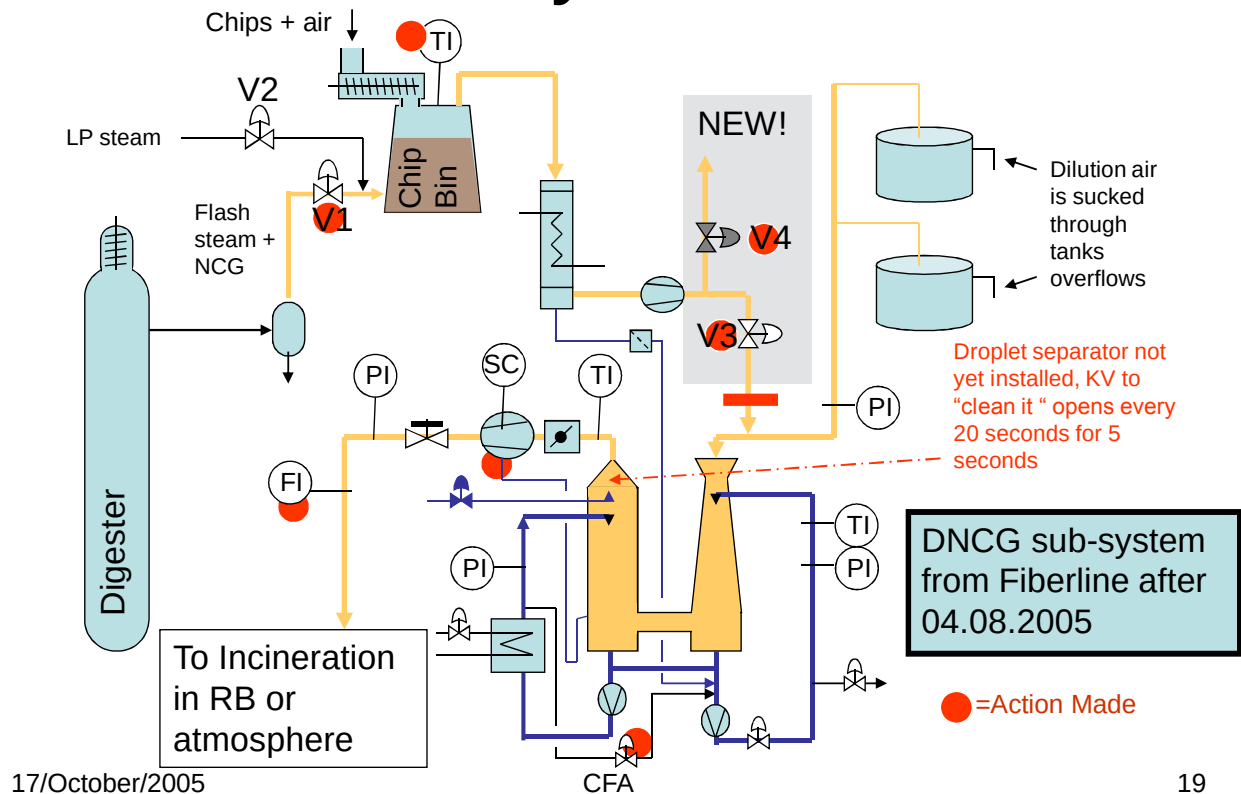
DNCG system, Veracel

Explanation for the events of 04.08.2005 (7)

- (High sec air) The airports of the rear wall were “closed” while the front wall open, so **the air flow was bigger for the front wall**, the GNC achieved first that wall and exploded there.
- The baffling splitting the high sec air for the two walls (front and rear) is deformed showing a explosion coming back from the front wall side!

The improvements list in Digester and Fiberline Plant

DNCG sub-system, Fiberline



DNCG system, Veracel

Improvements list (1)

- Interlockings were revised, function of chip bin temperature and level:
 - If $TI > 60^{\circ}\text{C}$, V1 closes (minimum opening 5%).
Temperature is kept with V2, low pressure steam
 - If $TI > 80^{\circ}\text{C}$, to blow out possible GNC's above LEL, V1 is kept closed, V3 closes and V4 opens during 5 minutes.
But, to avoid smell, after the 5 min, if the downstream conditions are also favorable to that, V3 opens and V4 closes.
 - If level $< 50\%$, stop feeding of Digester (alarm @ 55%)

DNCG system, Veracel

Improvements list (2)

- Other interlocks:
 - If Digester stops, Chip bin fan is stopped, V3 closes and V4 opens
 - If FI018 (DNCG flow) < 10000 Nm³/h, i.e., if there are problems with the DNCG exhaust system, V3 closes and V4 opens.



17/October/2005

CFA

21

The final Improvements in Digester and Fiberline

17/October/2005

CFA

22

Flash steam:

From DNCG system – Fiberline to CNCG system - Evaporation

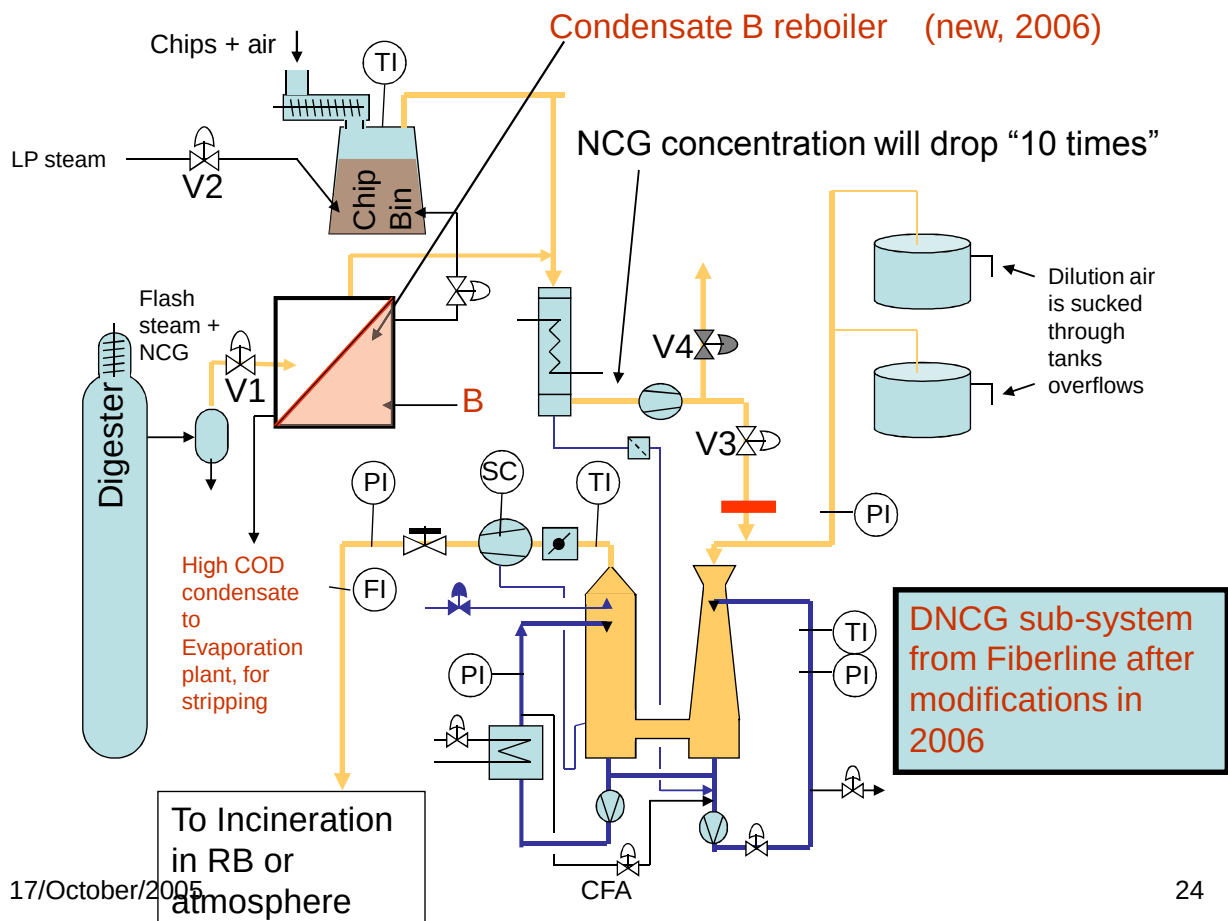
Veracel's decisions in September, 2005:

- Exhaust gas from chip bin is going to be kept connected of the DNCG system
- **But** the flash steam from Digester is going to be condensed and send to the Evaporation plant as contaminated condensate
- The energy of the flash steam will reboil condensate B from Evaporation and this steam will be the warm up agent of the chip bin.

17/October/2005

CFA

23



17/October/2005

24









HAJUKAASUSUOSITUS

Pekka Posti
Oy Metsä-Botnia Ab, Kemi

JOHDANTO

Suomen Soodakattilayhdistyksen jäsenistö on kaivannut selkeää ohjetta sellutehtaan hajukaasujen poltosta soodakattilassa. Taustana on huoli turvallisuudesta ja kokonaisprosessin toimivuudesta. Hajukaasujen hävittäminen on osoittautunut teknisesti erittäin haastavaksi monella tehtaalla.

Suomen Soodakattilayhdistys ry teetti alkuperäisen suosituksen vuonna 2001 sekä päivityksen vuonna 2005 Jaakko Pöyry Oy:llä. Tämän suosituksen tekemisestä on vastannut Suomen Soodakattilayhdistyksen Ympäristötyöryhmä.

Tämä suositus ei yritä yhtenäistää hajukaasujärjestelmien rakennetta tai pakottaa käyttäjiä tai valmistajia samanlaisiin laitteisiin tai prosessiratkaisuihin.

Suosituksessa esitetään perustietoutta jota voidaan käyttää suunnittelun, valmistuksen ja käytön apuna. Yhdistyksen ympäristötyöryhmä on kommentoinut työtä ja valvonut sen edistymistä työn valmistumiseen asti. Suosituksessa on käytetty hyväksi sitä tietoa jota on ollut käytettävissä keväällä 2005.

Yhdistys ei vastaa tämän suosituksen virheistä eikä tästä johtuvista mahdollisista ongelmista. Mahdollinen päivitetty versio on jäsenten löydettävissä yhdistyksen kotisivuilta tai saatavissa sihteeristöstä.

Suomen Soodakattilayhdistys ry

HAJUKAASUJEN POLTTOSUOSITUS

Ympäristötyöryhmä

- Puheenjohtaja Pekka Posti Oy Metsä-Botnia Ab
- Sihteerinä Jens Kohlman Jaakko Pöyry Oy
- Jäseninä Hanna Anttila Andritz Oy, Jouni Hiltunen Stora Enso Fine Paper Oy, Mikko Anttila Kvaerner Power Oy, Harri Jussila UPM-Kymmene Oyj, Kymi, Kari Parviainen Teknillinen korkeakoulu, Jorma Torniainen Oy Keskuslaboratorio-Centrallaboratorium AB ja Juha Tolvanen Alstom Power Finland Oy sekä asiantuntijana Esa Vakkilainen Jaakko Pöyry Oy

Suosituksen laajuus

- Suositus koskee hajukaasujärjestelmiä soodakattilalla ja siihen liittyvillä laitteilla.
- Hajukaasujen keräilykohteisiin ja keräilytapoihin sekä niihin liittyviin laitteisiin ei oteta kantaa.
- Suositus ei yritä yhtenäistää hajukaasujärjestelmien rakennetta eikä pakottaa samanlaisiin laitteisiin tai prosessiratkaisuihin.
- Esitetään perustietoutta jota tulee käyttää suunnittelun, valmistuksen ja käytön apuna.
- Ei kantaa koulutukseen
- Ei kantaa huoltoon ja kunnossapitoon

Uusia asioita

- Suositeltu että liuotinhönnä poltetaan soodakattilassa ja annettu siitä ohjeet
- Todettu että ATEX ei vaikuta
- Todettu että HAZOP täytyy tehdä
- Paineellisista mustalipeäsäiliöistä tulevat kaasut pitäisi ohjata väkeviin hajukaasuihin
- Tarkennettu tärpähtiä koskevia asioita
- Suositeltu laimeiden enimmäispitoisuudet
- Tarkennettu kirjoitusasu jotta selkeys paranisi

Liuottimen hönkien käsittely

Liuottimen höngät

- Ovat peräisin pääasiassa
 - vuotoilmasta
 - sulan lämmön aikaansaamasta liuottimen kiehumisesta
 - sulan hajotushöyrystä
- Ongelmallisinta käsittelyn kannalta on liuottimen hönkien sisältämät pienet viherlipeäpisararat, jotka pyrkivät likaamaan hönkäjärjestelmän

Liuottimen hönkien määrät ja koostumus

Hönkämäärä liuotinsäiliöstä	m ³ n / kgka	0,4 – 0,8
Hönkien lämpötila liuotinsäiliöstä	°C	85 - 95
Hönkien kosteuspitoisuus liuotinsäiliöstä	til-%	40 - 80
Hönkien kokonaispöly liuotinsäiliöstä	mg / m ³ n(kuiva)	1000 – 5000
Hönkien TRS liuotinsäiliöstä	mg / m ³ n(kuiva)	150 - 700
Hönkien kokonaisrikki pesurin jälkeen	kg S / ADt	0,01 - 0,1
Hönkien kokonaispöly pesurin jälkeen	mg / m ³ n(kuiva)	~100
Hönkien TRS pesurin jälkeen	mg / m ³ n(kuiva)	1 - 10

Liuotinhönkien käsittely

- Liuottimen höngät
 - pestään
 - jäähdytetään
 - siirretään puhaltimella
 - kuumennetaan ennen polttoa
- Hönkälinjat varustetaan lauhteenpoistolla, jottei vettä kerääntyisi hönkälinjaan ja joutuisi siitä kattilaan

Hajukaasujen polton vaikutukset soodakattilan päästöihin

- Kun kuiva-aine 72 % ja täysi lipeäkuorma, niin rikkipäästöt ovat häiriöttömässä ajossa vähäiset.
- Laimeita hajukaasuja poltettaessa rikkipäästö nousee jos polttolipeän kuiva-aine on alle 68 %.
- Osakuormilla pitää tapauskohtaisesti analysoida sähkösuodintuhkan pH ja karbonaattipitoisuus sekä savukaasujen SO₂-pitoisuus.
- Laimeilla hajukaasuilla ei mitattavaa vaikutusta NO_x päästöihin
- Väkevilla hajukaasuilla mitattava vaikutus NO_x päästöihin.
- Moderneissa kattiloissa, joissa on riittävä sekoitus ei kattilan TRS kuorma merkittävästi lisäännä
- Jos kattilan ylimmälle ilmatasolle syötetään laimeita hajukaasuja voi hajukaasuja kulkeutua reagoimatta kylmiä seinänvieriä pitkin
- Hajukaasujen polton aloittaminen pyrkii nostamaan sulfiditeettia. Rikkitase tehtaalla pitääkin aina miettiä uudestaan.

Hajukaasujärjestelmien riskit

- Hajukaasujen karkaaminen työskentelytilaan
- Lauhteen poisto-ongelmat
- Räjähdysvaarat hajukaasulinjoissa
- Kaasuräjähdys kattilassa
- Sulavesiräjähdys kattilassa
- Korroosio-ongelmat

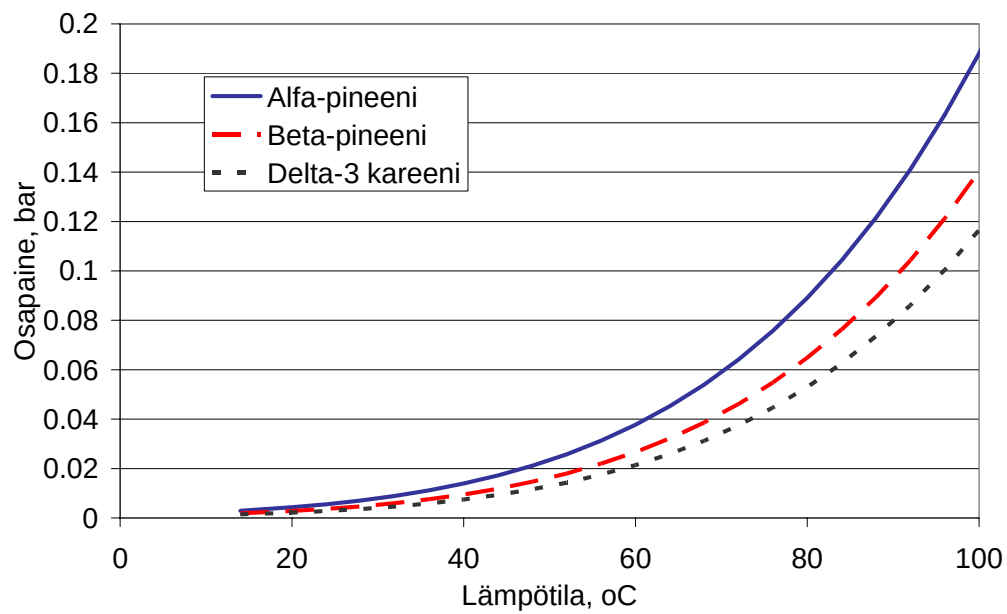
Tärkeitä avoimia asioita

Tukiliekki väkevien hajukaasujen poltossa

- Väkevien hajukaasujen polttimelle soodakattilassa on ehdotettu
- kuormarajaa (poltetaan vain 'isolla' kuormalla)
- lukituksia (häiriöiden sattuessa pois soodakattilan pesästä)

- Kysymys kuuluu tarvitaanko edelleen tukiliekkiä? Siis sitä että pääliekin varmistamiseksi poltetaan n. 10 % apupolttoainetta, jota valvotaan liekinvartijalla.
- Kyllä – ainoa mahdollisuus valvoa liekinvartijalla
- Ei – koska voidaan polttaa turvallisesti muutenkin

Miten vältetään tärpätin vaarat



KOKEMUKSIA MAAILMAN SUURIMMASTA SOODAKATTILASTA

Markku Laitinen
Kvaerner Power Oy

KOKEMUKSIA MAAILMAN SUURIMMASTA SOODAKATTILASTA



Markku Laitinen
Kvaerner Power Oy

1. KOKEMUKSIA MAAILMAN SUURIMMASTA SOODAKATTILASTA

1.1 Hainan Jinhai Pulp & Paper Co.

Maailman suurin sellulinja käynnistyi viime vuoden lopussa Kiinassa Hainan Jinhai Pulp & Paperin uudella tehtaalla. Tämä tehdas rakennettiin Etelä-Kiinan merellä sijaitsevan Hainanin saaren pohjoisrannalle n. 200 km länteen saaren pääkaupungista Haikousta Yang Pun satamakaupunkiin, missä oli n. 10 000 asukasta ennen tehdasprojektin käynnistymistä. Sellutehdas on ensimmäinen suuri teollisuuslaitos Yang Pun erityistalousalueella. Hainan Jinhai Pulp & Paperin vierelle on parhaillaan valmistumassa öljynjalostuslaitos.



Kuva 1. Hainan Jinhai Pulp & Paper Co., Ltd

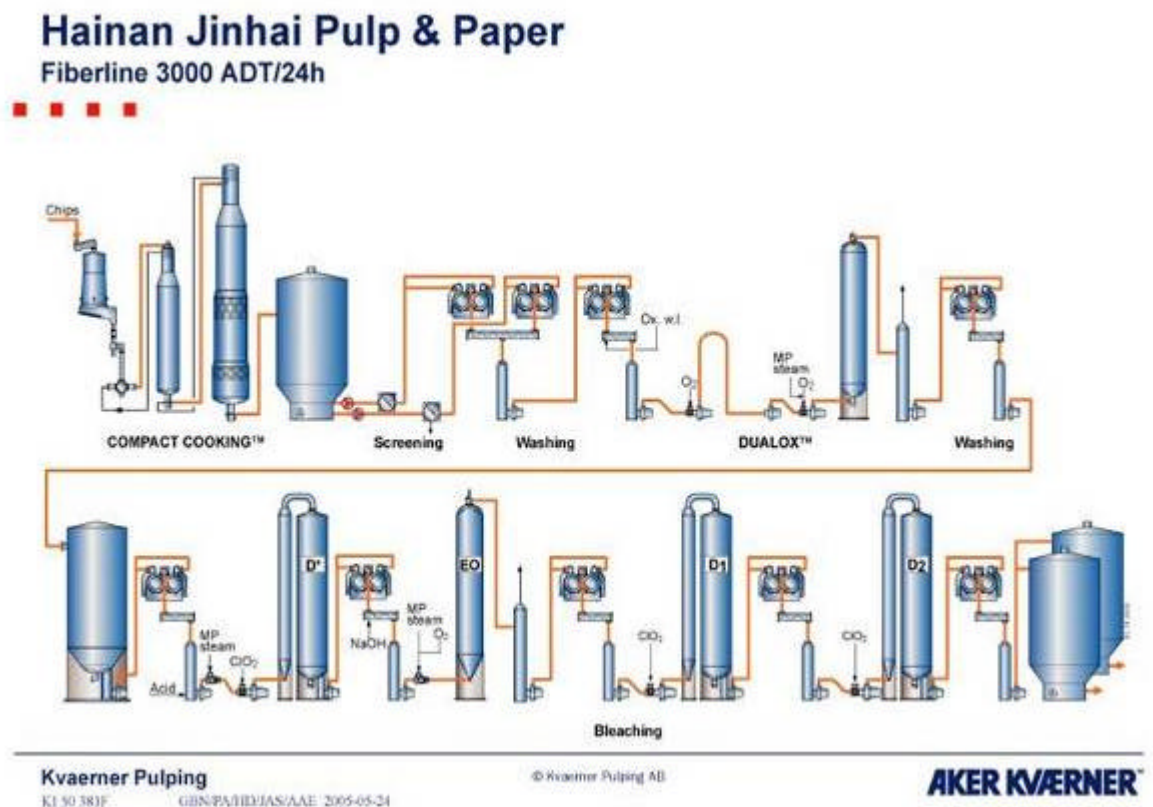


Kuva 2. Hainanin sijainti Kiinan kartalla

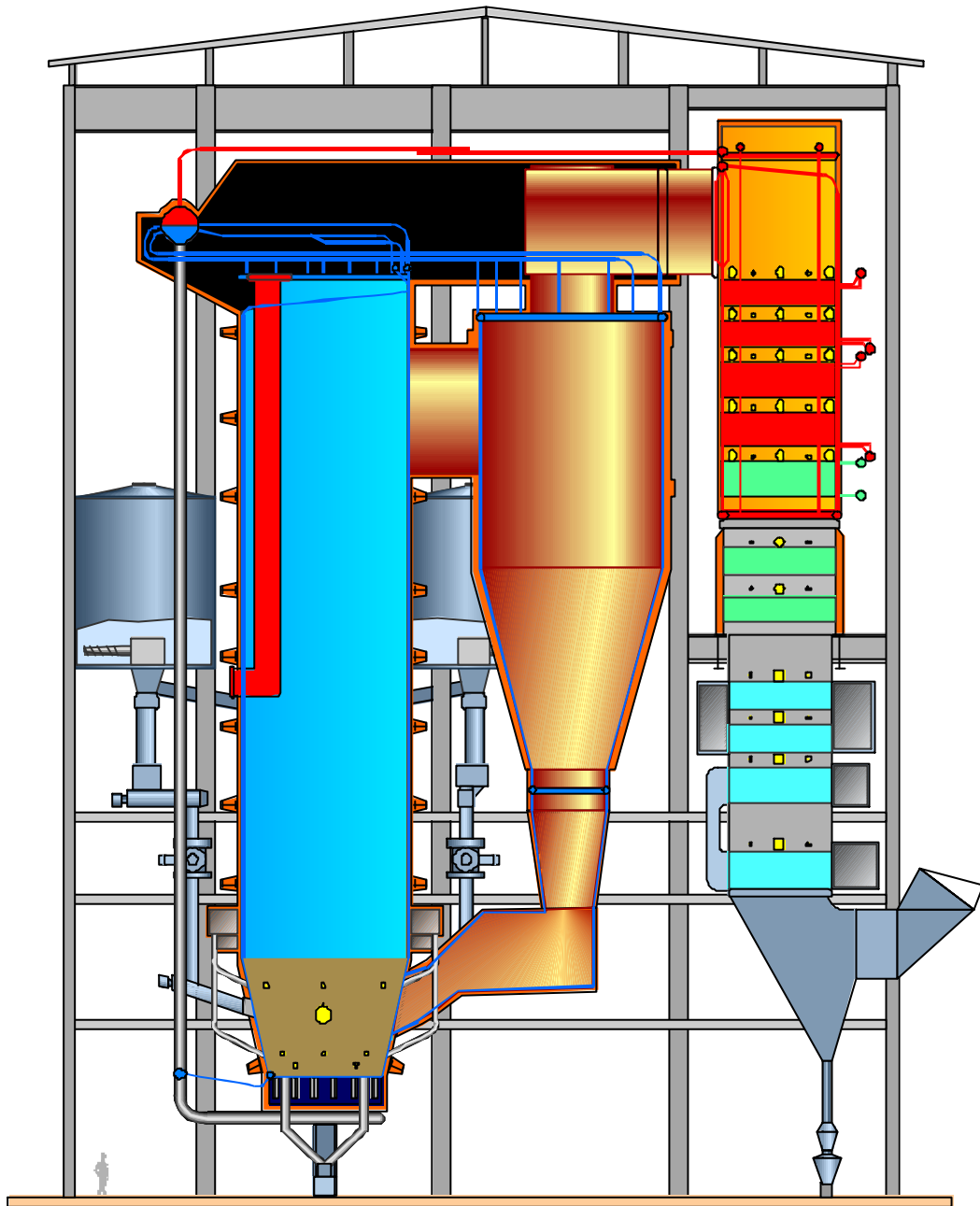
Suuri osa tehtaan käyttämästä puuraaka-aineesta on tarkoitus saada eukalyptusplantaaseilta Hainanilta. Puuta tuodaan myös Manner-Kiinasta, Australiasta ja Vietnamista. Tällä hetkellä suurin osa tehtaan tuottamasta sellusta viedään APP:n paperitehtaille Kiinaan. Seuraavassa laajennusvaiheessa tehtaalte on tarkoitus rakentaa paperikoneita, jotka sitten käyttävät kaiken tehtaan valmistaman massan.

1.2 Kvaernerin toimitus

Kvaerner toimitti tehtaalte kuitulinjan, integroidun klooridioksidilaitoksen, kaksi CYMIC-kattilaa sekä yhden RECOX-soodakattilan. Kuitulinjan mitoituskapasiteetti on 3000 t/24h. Sillä ajettiin tuotantoennätys 3400 t/24h elokuussa 2005. Klooridioksidilaitoksen kapasiteetti on 70 ClO₂ /24h, ja kummankin CYMIC-kattilan höyryntuotto on 400 t/h.



Kuva 3. Kuitulinja



Kuva 4. CYMIC kattila

2. RECOX-KATTILA

2.1 Teknisiä tietoja

RECOX-kattilan nimellinen mitoituskapasiteetti on 5000 tka/24h, mutta eräät suorituskäytökäytöt ovat voimassa myös kuormalla 5500 tka/24h. Poltettavan mustalipeän mitoituskuiva-ainepitoisuus ilman tuhkaa on 80%. Kattilan bruttohöyrystys kuormalla 5000 tka/24h on 204 kg/s ja vastaavasti kuormalla 5500 tka/24h 229 kg/s. Höyryn paine on 84 bar sekä lämpötila 480°C. Kattilan pohjan mitat ovat 16,4 m x 16,4 m ja kokonaiskorkeus on 65 m.

2.2 Toimituslaajuus

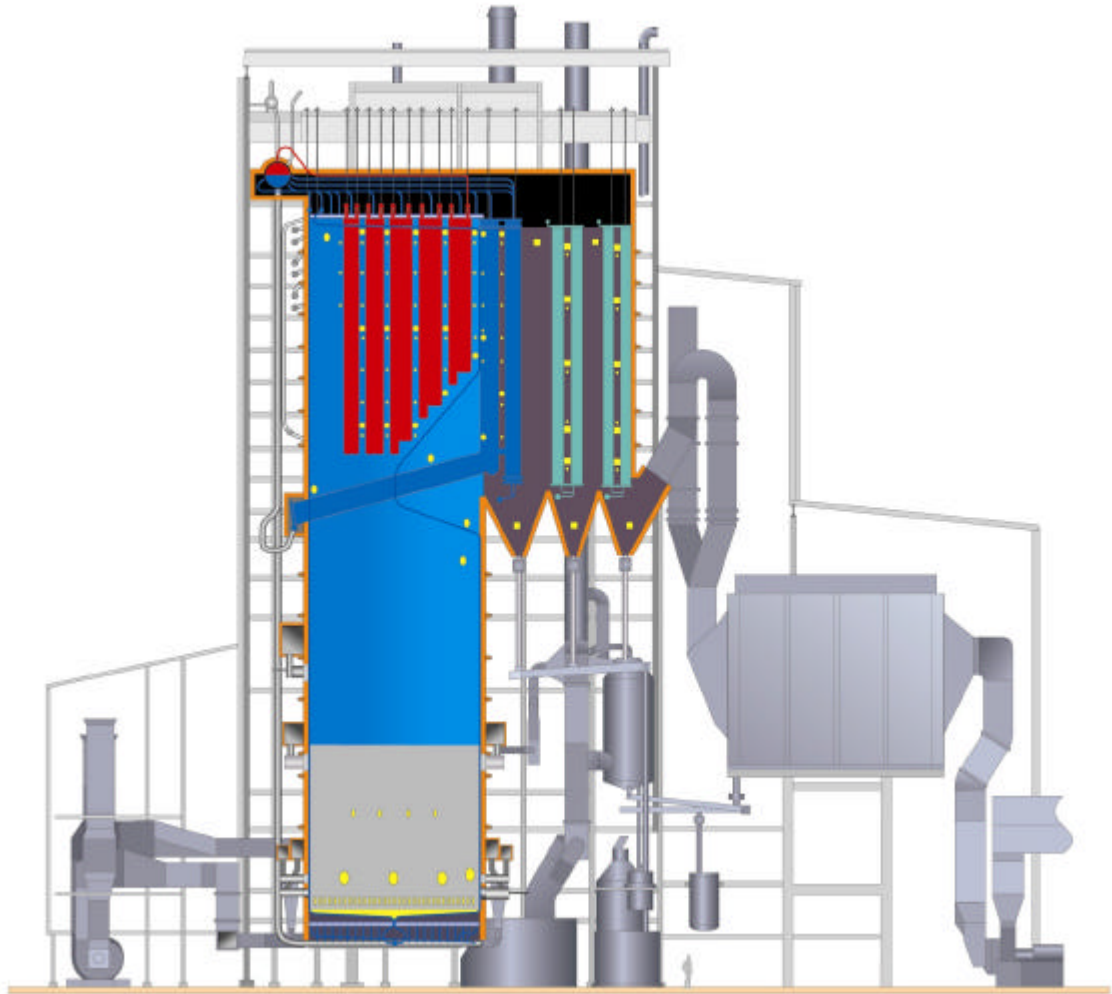
Kvaerner Power toimitti soodakattilan kaikki mekaaniset osat ja materiaalit, vastasi myös asennusvalvonnasta sekä käyttöönotosta. Toimitukseen kuului myös varsinaisen käyttöönoton jälkeinen 24 kuukautta kestävä ns. Baby sitting –palvelu, minkä aikana Kvaernerin käyttöönottoinsinööri on operaattoreiden tukena laitoksella.

Kvaernerin toimitukseen kuului myös:

- väkevien hajukaasujen poltto
- laimeiden hajukaasujen polttojärjestelmä
- liuotus- ja sekoitussäiliöiden hönkien poltto
- ylemmän tason ohjausjärjestelmä BLRBO
- tietokonepohjainen koulutus CBT, mikä sisälsi räätälöidyn koulutussimulaattorin sekä interaktiivisen multimediakoulutuspaketin IMT:n
- Ash Leaching Plant eli tuhkan uuttolaitos

Asiakkaan toimitukseen kuuluivat:

- kaikki rakennustyöt
- asennustyöt
- ns. Variable Packagen toimitus, mikä sisälsi:
 - standardisähkömoottorit
 - sähkömoottorikeskukset
 - standardipumput
 - säätöventtiilit
 - kaapelit



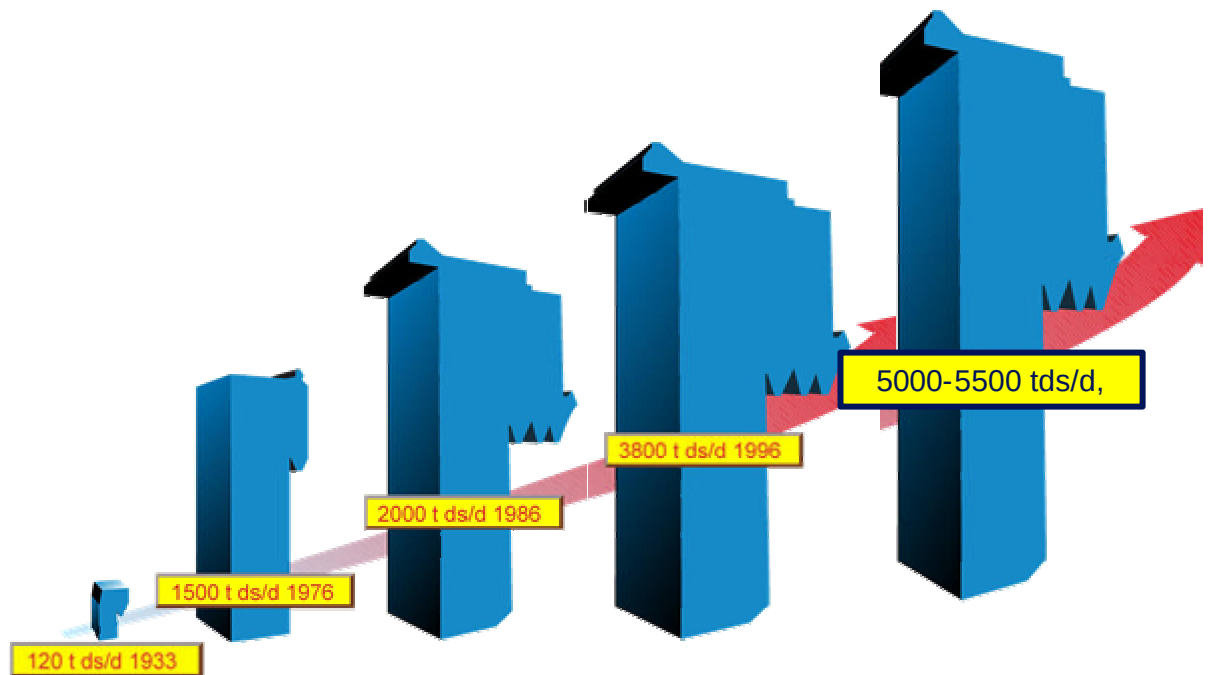
Kuva 5. RECOX-kattila

Kattilan toimitusaika oli 21 kuukautta. Ohessa tärkeitä virstanpylväitä:

- | | |
|-----------------------------|----------------|
| • betonin valu | kesäkuu 2003 |
| • teräsrungon asennus alkoi | syyskuu 2003 |
| • painerungon asennus alkoi | tammikuu 2004 |
| • vesipainekoe | heinäkuu 2004 |
| • peittäus | lokakuu 2004 |
| • mustalipeän poltto | marraskuu 2004 |
| • käyttöönottotesti | toukokuu 2005 |

2.3 RECOX-kattilan suunnittelu

Soodakattiloiden kapasiteetit ovat kasvaneet suuremmiksi ja suuremmiksi (kuva 6): 30 v. sitten suurena kapasiteettina pidettiin arvoa 1500 tka/24h, 20 v. vuotta sitten suurimmat kattilat kykenivät käsittelemään mustalipeää 2000 tka/24h ja kymmenen vuotta sitten ajettiin silloisilla XL-kattiloilla kuormaa 3300 tka/24h. Tämän vuosituhanen alussa nähtiin merkkejä siitä, että markkinoilla on tarvetta vielä huomattavasti suuremmille mustalipeän polttokapasiteeteille.



Kuva 6. Soodakattiloiden kapasiteetin kasvaminen vuosien varrella

Kvaerner Powerissa käynnistettiin 2000-luvun alussa projekti, missä paneuduttiin kattilan suuren koon tuomiin haasteisiin käytettävyyden, prosessin toimivuuden ja mekaanisten rakenteiden kannalta.

Projektin tuloksia hyödynnettiin Jinhai Pulp & Paperin soodakattilaprojektin käynnistyttyä. Samaan aikaan käynnistettiin vielä jatkokehitysprojekti ns. Suuren kattilan haasteet, missä paneuduttiin vielä syvällisemmin suuren koon tuomiin teknisiin vaatimuksiin.

Kattilan prosessiteknisessä mitoituksessa käytettiin apuna Kvaernerin kehittämää RBD-mitoitusohjelmaa. Tuhkan ominaisuuksien vaikutusta likaantumiseen ja mahdolliseen korroosioon tarkasteltiin Kvaernerin ja Åbo Akademin yhteistyönä tehdyllä Fouling Advisorilla. Ilman ja savukaasujen virtauksia tulipesässä tarkasteltiin CFD-ohjelmalla (Computational Fluid Dynamics). Erityisen tärkeää oli löytää ilmasuuttimille oikeat paikat ja koot suuressa tulipesässä. Putkisto- ja layoutsuunnittelu hyödynsi PDMS 3-D -ohjelmistoa.

2.4 Kattilan valmistus ja asennus

Kattilan painerunko valmistettiin Kvaernerin omilla konepajoilla Suomessa. Painerungon materiaalin massa oli 3900 t ja sitä varten hankittiin 430 km putkea. 4500 t painava teräsrunko ostettiin kiinalaiselta alihankkijalta. Kattilan apulaitteet ostettiin etupäässä Euroopasta.

Kattilan suuri koko ei aiheuttanut valmistusteknisiä ongelmia konepajoilla. Kattilan osien kuljetus asennustyömaalle sujui myös ongelmitta. Kuljetusta Kiinassa helpotti se, että satama sijaitsee aivan tehtaan läheisyydessä eikä välissä ole kuorman kokoa rajoittavia siltoja.

Asiakas käytti kahta kiinalaista urakoitsijaa soodakattilan asennuksessa. Toinen urakoitsija vastasi vain 4-kammioisen sähkösuodattimen asennuksesta ja toinen hoiti loput asennustyöt. Kattilan asentajalla oli kokemusta suurten kattiloiden asennuksesta ja kaikki sujui ilman mainittavia ongelmia. Betonikammioisen sähkösuodattimen asennus ei kuitenkaan sujunut yhtä hyvin, vaan yhdestä sähkösuodatinkammioista romahtivat sisäpuoliset rakenteet alas marraskuussa 2004 betonitartuntarautojen asennusvirheen takia. Sama asennusvirhe havaittiin kahdessa muussa juuri valmistuneessa kammiossa. Näiden kammioiden tartuntarautoja vahvistettiin välittömästi. Neljännen kammion asennustöitä ei oltu tässä vaiheessa vielä aloitettu. Neloskammio valmistui helmikuussa 2005, ja kattilaa oli mahdollista ajaa tämän jälkeen suuremmilla kuormilla, sillä sähkösuodatin on mitoitettu siten, että sitä voidaan ajaa takuukuormalla, kun kolme suodatinkammiota on käytössä. Romahtaneen kammion uudet sisärakenteet saatiin asennettua paikalleen syyskuussa 2005.



Kuva 7. RECOX kesäkuussa 2004

2.5 Kattilan käyttökokemuksia

Suurimmalla osalla tehtaalle palkatuista operaattoreista ei ollut aikaisempaa kokemusta soodakattilasta. Heidän esimiehensä olivat työskennelleet saman konsernin muilla tehtailla Indonesiassa ja Kiinassa. Operaattoreiden koulutus alkoi jo vajaa vuosi ennen kattilan käyttöönottoa. Opetussimulaattori osoittautui erittäin hyödylliseksi työkaluksi uusien kattilankäyttäjien koulutuksessa.



Kuva 8. Operaattoreita tutustumassa rakenteilla olevaan soodakattilaan kesäkuussa 2004

Mustalipeän poltto RECOX-kattilalla aloitettiin joulukuussa 2004. Tässä vaiheessa soodakattilan operaattoreiden tukena oli Kvaerner Powerin käyttöönottohenkilöstön lisäksi kuusi kokenutta työntekijää Indah Kiatin Perawangin tehtailta Indonesiasta. Myös muille tehtaan osastoille tuli avuksi Perawangin tehtaan henkilökuntaa.

Kattilan kuorma vaihteli aluksi paljon johtuen Green Field –tehtaan käynnistämisen alkukankeudesta. RECOXia on viime aikoina ajettu 5000 – 5500 tka/24h kuormalla. Maksimikapasiteetti on ollut n. 5600 tka/24h, jolloin kattilan nettohöyrystys oli 231 kg/s. Haihduttamolta tulevan mustalipeän kuiva-ainepitoisuus tuhkien kanssa on ollut 77-79%.

Kattilalle tulevan lipeämäärän vaihtelusta johtuvat kuorman vaihtelut on pystytty hallitsemaan hyvin uudella ilmajärjestelmästä, missä primääri-ilma syötetään perinteisesti useista pienistä aukoista kaikilta seiniltä, kun taas ala- ja yläsekundääri sekä tertiääri-ilma tulevat kattilaan vain etu- ja takaseinältä. Ala- ja yläsekundääri-ilmajärjestelmässä sovelletaan ns. semi-interlaced –periaatetta eli näillä ilmatasoilla on vuorotellen kahdenkokoisia aukkoja siten, että suurta ilma-aukkoa vastassa toisella seinällä on pieni aukko. Ilmajärjestelmä toimii ennalta suunnitellusti. Carry-over –määrä on ollut pieni, sillä lyhyissä tehdasseisakeissa tulistinalue on havaittu hyvin puhtaaksi samoin päästöt ilmaan ovat olleet hyvin takuuarvojen puitteissa.

2.6 Yhteenveto

Hainan Jinhai Pulp & Paper Co:n uusi tehdas on tuottanut sellua nyt jo lähes vuoden verran. Kuitulinjan mitoituskapasiteetti saavutettiin viime keväänä, eikä soodakattilalla ole ollut vaikeuksia pysyä vauhdissa mukana, vaan sillä ajetaan miltei jatkuvasti yli 5000 tka/24h kuormaa. Kvaerner Powerissa toteutettu kehitysprojekti Suuren kattilan haasteet onnistui tavoitteessaan, sillä kattilan painerunko ja tulipesäprosessi toimivat ennakkosuunnittelmien mukaisesti. Uusia haasteita on tosin luvassa, sillä Asiakas on jo tiedustellut mahdollisuuksia nostaa kattilan kapasiteettia.

Kvaerner Power



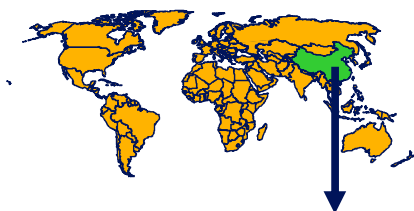
Soodakattilapäivät 2005 Kokemuksia suuresta soodakattilasta

Markku Laitinen

18.10.2005

AKER KVÆRNER™

Hainan Jinhai Pulp & Paper – Yangpu, Hainan



Hainan



Sanya

Sanya, Hainan



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Hainan Jinhai Pulp & Paper Co. LTD

- Puuraaka-aine:
 - Eukalyptus
 - Omat plantaasit
 - Puuta tuodaan myös Manner-Kiinasta, Australiasta ja Vietnamista.
- Selluloosa:
 - Tällä hetkellä suurin osa sellusta viedään APP:n paperitehtaille Kiinaan.
 - Tulevaisuudessa tehtaalle hankittavat paperikoneet käyttävät kaiken massan.

Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Hainan Jinhai Pulp & Paper Co. LTD

■ ■ ■ ■ ■ ■ Kvaernerin toimitus:

- | | |
|------------------------|--------------------------------|
| ■ Soodakattila | 5000 / 5500 tka/24 h |
| ■ 2 x Cymic | a' 400 t/h |
| ■ Kuitulinja | |
| — mitoitus | 3000 ADt/24 h |
| — ennätys | 3400 ADt/24 h (elokuussa 2005) |
| ■ Klooridioksidilaitos | 70 t/24 h |

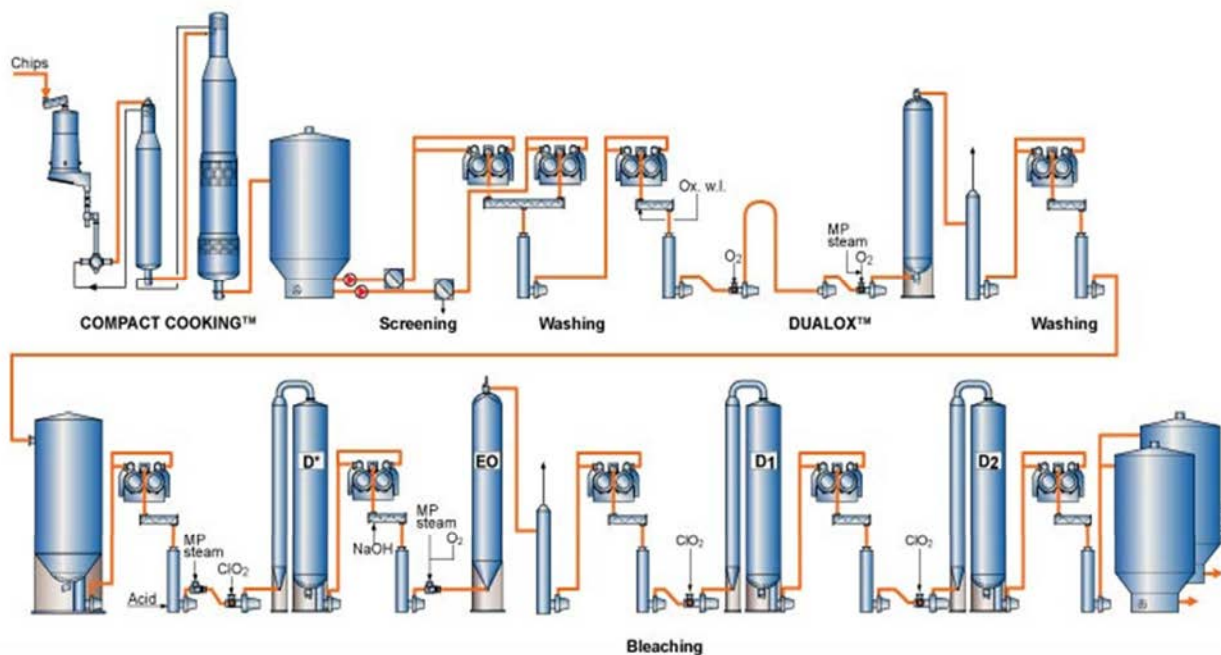


Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Hainan Jinhai Pulp & Paper

Fiberline 3000 ADT/24h



Kvaerner Pulping

KI 50 381F

GBN/PA/HID/JAS/A&E 2005-05-24

© Kvaerner Pulping AB

AKER KVÆRNER™

Hainan, Jinhai – The World's Largest Fiberline



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

CYMIC® - Circulating Fluidized Bed Boiler



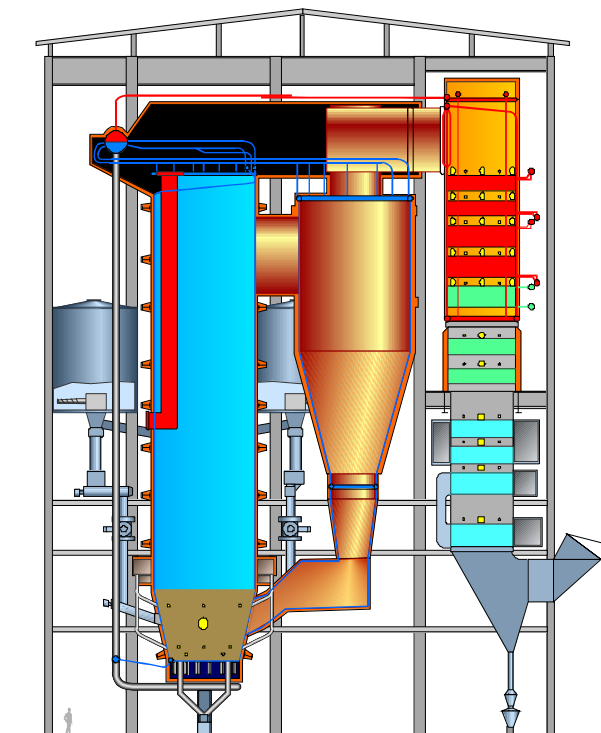
APP China,
Hainan pulp mill, Hainan,
China

2 x CFB boiler

Steam 294 MW_{th}
111 kg/s
125 bar
540 °C

Fuels Bituminous coal,
waste water sludge

Start-up 2004 and 2006



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Hainan Jinhai Pulp & Paper, RECOX™

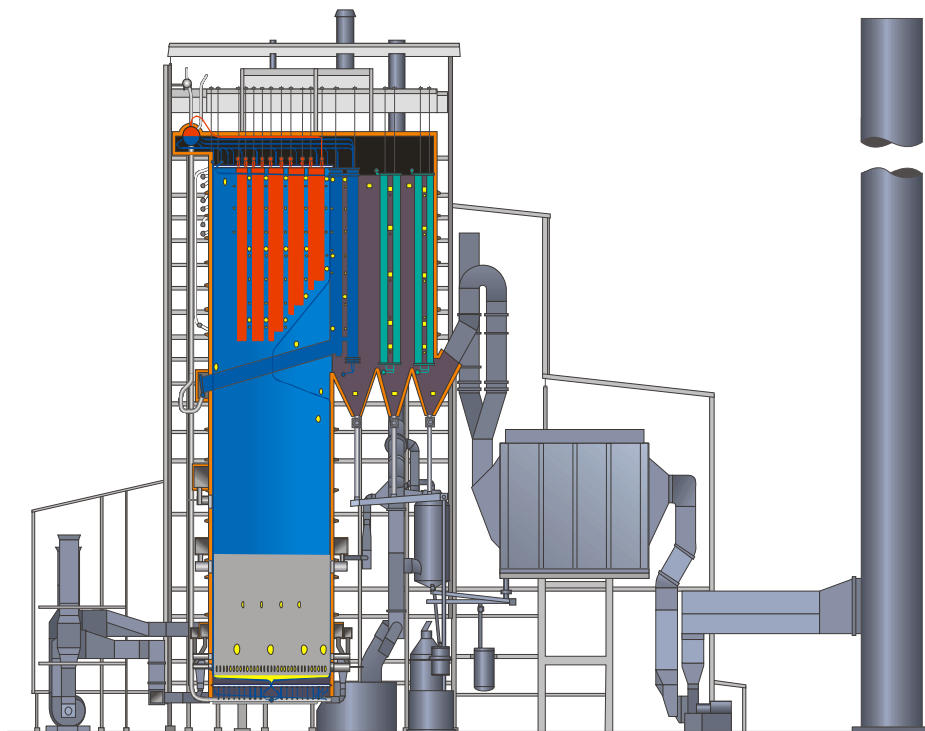


- | | |
|--------------------------|--------------------|
| ■ Kapasiteetti | 5000/5500 tka/24 h |
| ■ Mustalipeän kuiva-aine | 80% + tuhka |
| ■ Höyry | 84 bar, 480°C |
| ■ Päämittoja | |
| ■ leveys | 16,4 m |
| ■ syvyys | 16,4 m |
| ■ kokonaiskorkeus | 64.5 m |
| ■ pohjan pinta-ala | 268 m ² |

Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Hainan Jinhai Pulp & Paper, RECOX™



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Kvaerner Powerin toimituslaajuus



- Kaikki mekaaniset osat ja materiaalit
- Asennusvalvonta
- Käyttöönotto
- 24 kuukautta kestävä ns. Baby sitting –palvelu, minkä aikana Kvaernerin käyttöinsinööri on operaattoreiden tukena laitoksella



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Kvaerner Powerin toimituslaajuus, jatkoa



- väkevien hajukaasujen poltto
- laimeiden hajukaasujen polttojärjestelmä
- liuotus- ja sekoitussäiliöiden hönkien poltto
- ylemmän tason ohjausjärjestelmä BLRBO
- tietokonepohjainen koulutus CBT
 - räätälöity koulutussimulaattori
 - interaktiivinen multimediakoulutuspaketti IMT
- Ash Leaching Plant eli tuhkan uuttolaitos

Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Asiakkaan toimitus



- Kaikki rakennustyöt
- Asennustyöt
- Variable Package:
 - standardisähkömoottorit
 - sähkömoottorikeskukset
 - standardipumput
 - säätöventtiilit
 - kaapelit



Työmaa 26.6.2004

Kvaerner Power

AKER KVAERNER™

Projektin eteneminen:

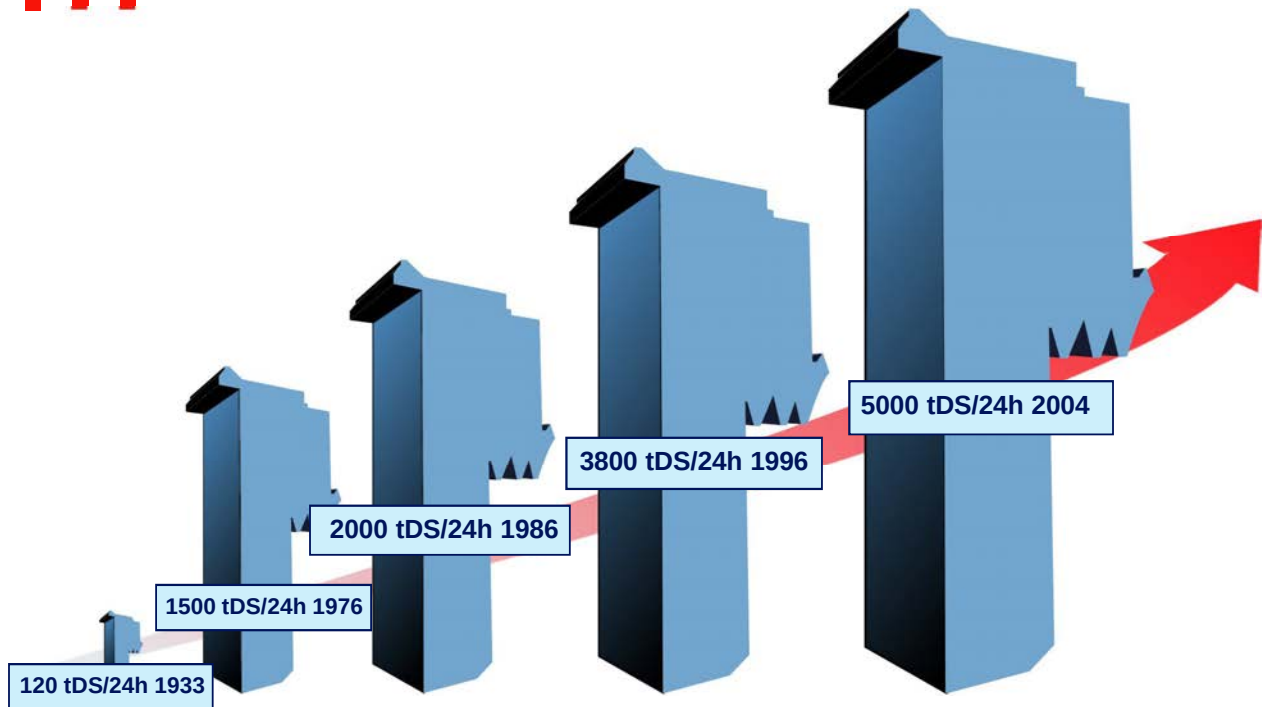


- | | |
|-----------------------------|----------------|
| ■ toimitusaika | 21 kk |
| ■ betonin valu | kesäkuu 2003 |
| ■ teräsrungon asennus alkoi | syyskuu 2003 |
| ■ painerungon asennus alkoi | tammikuu 2004 |
| ■ vesipainekoe | heinäkuu 2004 |
| ■ peittäus | lokakuu 2004 |
| ■ mustalipeän poltto | marraskuu 2004 |
| ■ käyttöönottotesti | toukokuu 2005 |

Kvaerner Power

AKER KVAERNER™

Soodakattiloiden kapasiteetin kasvu



Kvaerner Power
1703

AKER KVÆRNER™

Suunnittelu



- Kvaerner Powerissa käynnistettiin 2000-luvun alussa projekti, missä selvitettiin suuren kattilakoon aiheuttamia haasteita
- Tuloksia hyödynnettiin Jiang Linin tarjousvaiheessa ja toteutusprojektin käynnistyttyä.
- Jatkokehitysprojektissa Suuren kattilan haasteet paneuduttiin em. aiheisiin vielä syvällisemmin
- Käytettyjä ohjelmistoja
 - Kattilan mitoitus; RBD (Recovery Boiler Designer), Kvaernerin kehittämä ohjelma
 - Tuhkan ominaisuudet; Fouling Advisor
 - Ilman ja savukaasujen virtaus tulipesässä; CFD (Computational Fluid Dynamics)
 - Lay-out ja putkisto; PDMS, 3-D ohjelmisto

Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Valmistus ja kuljetus



- Painerunko valmistettiin Kvaernerin omilla konepajoilla Suomessa.
- Painerungon materiaalin massa oli 3900 t ja sitä varten hankittiin 430 km putkea.
- 4500 t painava teräsrunko ostettiin kiinalaiselta alihankkijalta.
- Kattilan apulaitteet ostettiin etupäässä Euroopasta.



20 m pitkä lieriö matkalla asennustyömaalle

Asennus



- Asiakas käytti kahta kiinalaista urakoitsijaa soodakattilan asennuksessa.
- Toinen urakoitsija vastasi vain 4-kammioisen sähkösuodattimen asennuksesta ja toinen hoiti loput asennustyöt.
- Yhdestä sähkösuodatinkammioista romahtivat sisäpuoliset rakenteet alas marraskuussa 2004 betonitartuntarautojen asennusvirheen takia.
- Romahtaneen kammion uudet sisärakenteet saatiin asennettua paikalleen syyskuussa 2005.

Kuljetusajoneuvo



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Teräsrakenteet



Syyskuu 2003



Joulukuu 2004

Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Lieriön nosto elokuussa 2003



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Hainan Jinhai Pulp & Paper, RECOX™

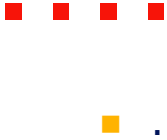


Marraskuu 2004

Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Soodakattilan operaattoreita koulutusvaiheessa



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Käyttöönotto

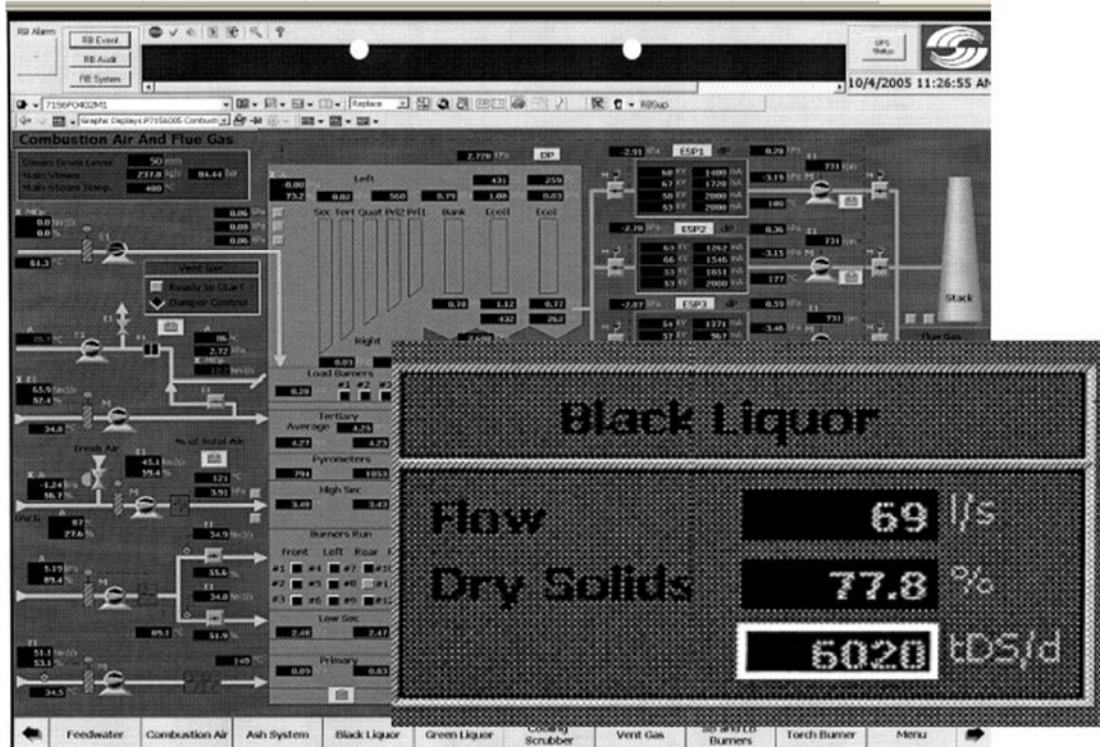


- Mustalipeän poltto alkoi 22.11 2004
- Kattilan kuormaksi on vakiintunut 5000 – 5500 tka/24 h
- Maksimikuorma 6000 tka/24 h saavutettiin 4.10.2005 suoritettussa testiajossa.
- Bruttohöyrystys 256 kg/s vastasi kuormaa 6200 tka/24h kattilan mitoituslipeällä.
- Mustalipeän kuiva-ainepitoisuus oli alle 80% kokeen aikana.

Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Hainan Jinhai Pulp & Paper, RECOX™ 4.10.2005



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER®

Liipeän maailmanennätyspolttajat 4.10.2005



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER®

Damrey-taifuuni 26.9.2005



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Hainan Jinhai Pulp & Paper, taifuunin jälkeen



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

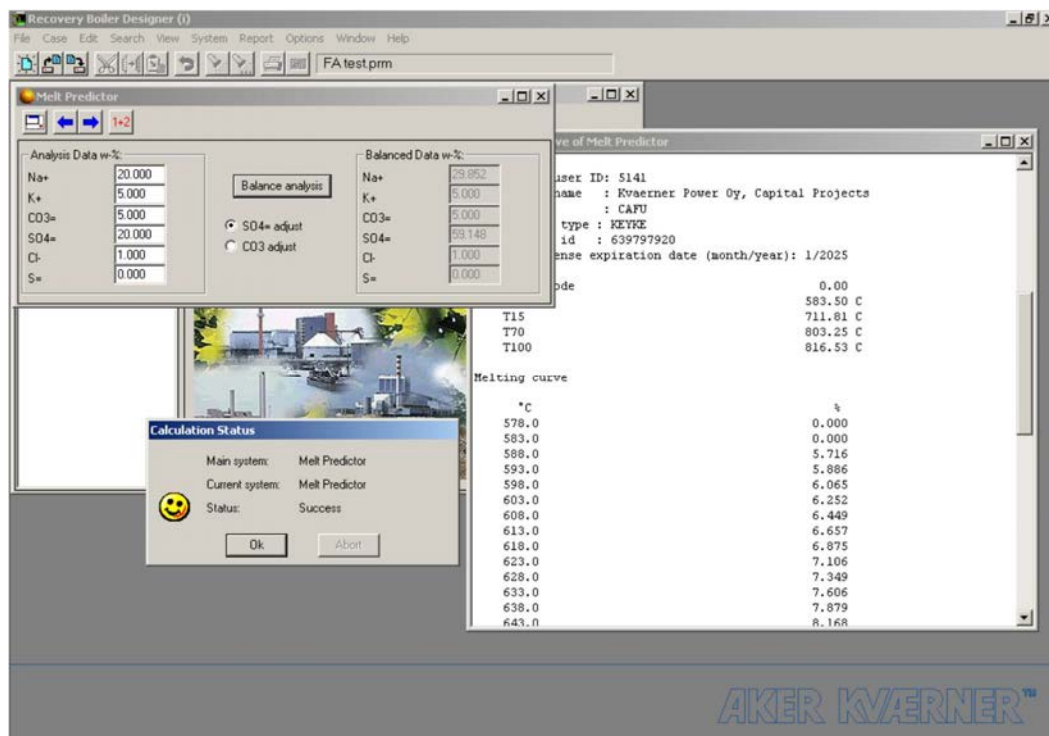
Hainan Jinhai Pulp & Paper Co. LTD



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

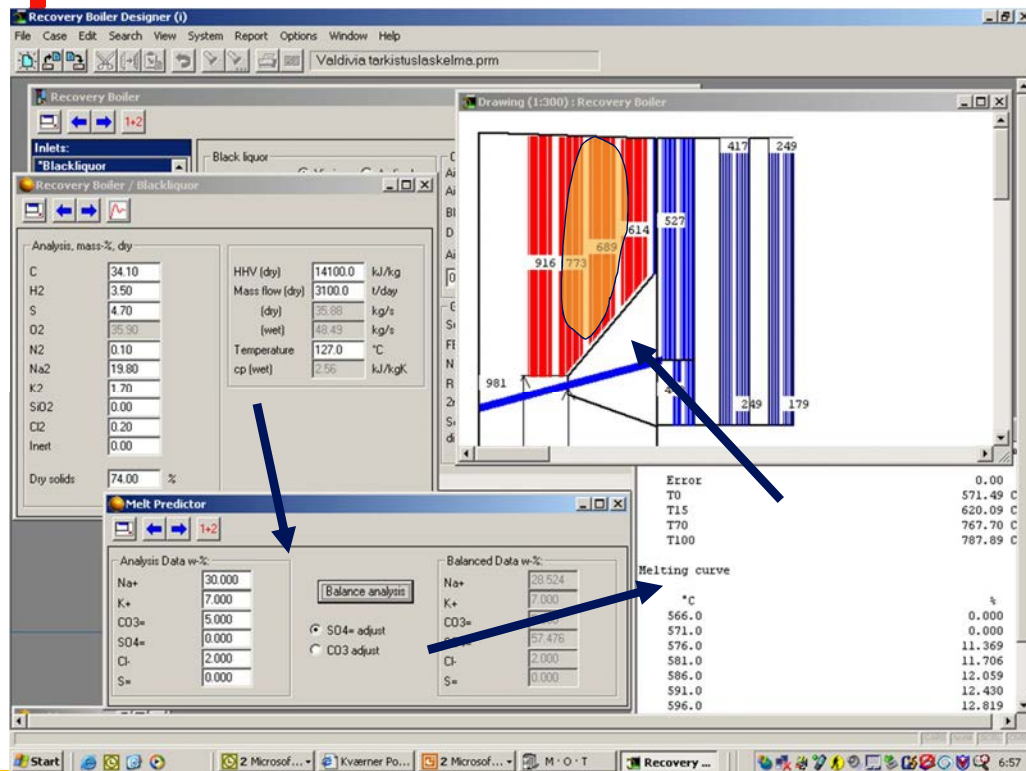
RBD



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

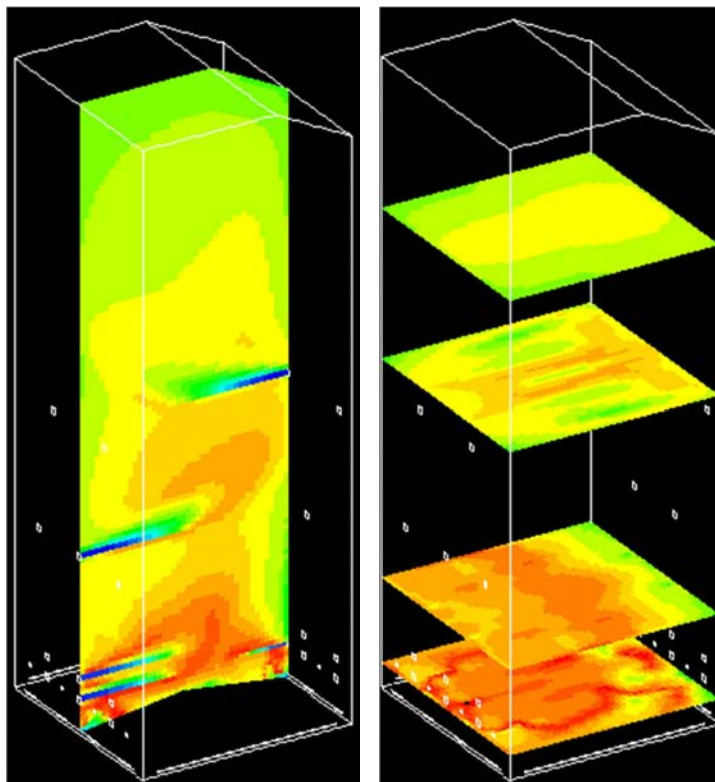
Fouling Advisor™ = RBD™ + RBDMelt™



Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Temperature profile in furnace



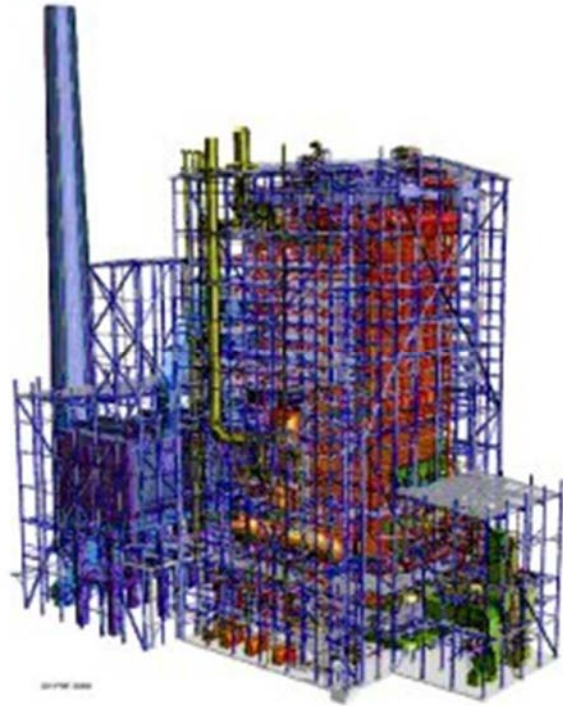
Kvaerner Power

AKER KVÆRNER™

Hainan Jinhai Pulp & Paper, RECOX™



PDMS 3-D mallitus



Kvaerner Power



SOPORCEL ARC – KÄYTTÖKOKEMUKSIA KLORIDIN POISTOSTA

Risto Honkanen
Andritz Oy

Soporcel ARC - käyttökokemuksia kloridin poistosta

Risto Honkanen
Andritz Oy

TIIVISTELMÄ

Andritz toimitti ARC-systeemin Portucel Soporcelin integroidulle paperi- ja sellutehtaalle 2400 tka/d soodakattilatoimituksen yhteydessä. ARC-prosessilla (Ash Recrystallization) poistetaan kaliumia ja kloridia sellutehtaan kemikaalikierrosta soodakattilan sähkösuodintuhkasta.

ARC-prosessissa sähkösuodintuhka liuotetaan täydellisesti kiteyttimen ja mustalipeähaihduttamon toisiolauhteisiin. Tuhkaliuos kiteytetään kaksivaiheisessa haihdutuskiteyttimessä. Kiteet erotetaan liuksesta, jonka kloridipitoisuus on korkea, tyhjörumpusuodattimella. Erotetut Na_2SO_4 - ja Na_2CO_3 -kiteet sekoitetaan mustalipeään sekoitussäiliössä. 70 - 80 % sähkösuodintuhkan natriumsulfaatista ja natriumkarbonaatista palautetaan lipeäkiertoon.

Osa emäliuksesta kierrätetään takaisin kiteytykseen ja osa poistetaan systeemistä jätevirtana. Jopa 90 % tuhkan kloridista poistuu lipeäkierrosta tässä jätevirrassa.

Soodakattilan liuotussäiliön hukkalämpöä käytetään kiteytyksen lämmönlähteenä. Viherlipeä pumpataan liuotussäiliöstä paisunta-astiaan, josta paisuntahöyry syötetään kiteyttimeen. Jäähdytetty viherlipeä palautetaan liuotinsäiliöön.

ARC-laitteisto käynnistettiin tammikuussa tänä vuonna. Laitteisto on ollut tuotannollisessa käytössä helmikuusta lähtien. Mustalipeän kloridipitoisuus on jo alle tavoitetason.



Soporcel ARC Käyttökokemuksia kloridin poistosta

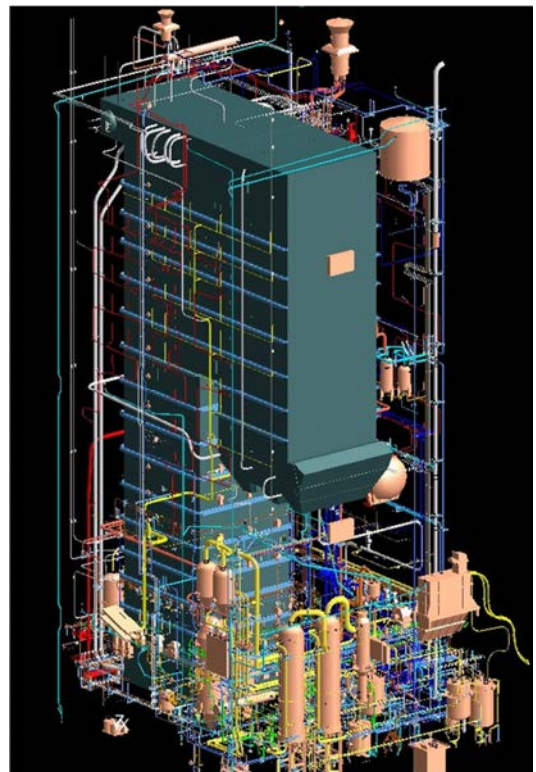
Risto Honkanen

Soodakattilapäivä
20.10.2005

Soporcel ARC

Soporcel ARC system

- First chloride removal process for Andritz
- Sold with 2400 tDS/d recovery boiler
- Start-up in January 2005



Some backgroud for control of chloride level

Main sources and losses of Cl and K

Sources	kg Cl/ADT	kg K/ADT
Wood	0.2 – 3	0.4 – 3
Make-up chemicals and water	0.2 – 0.8	
Waste acid	0.1 – 0.5	

Losses	kg Cl/ADT	kg K/ADT
Washing losses	0.1 – 4	0.2 – 3
Flue gases	0.01 – 0.5	

More efficient brownstock washing

⇒ Decreased washing losses

Increased black liquor dry solids content

⇒ Decreased SO₂ emissions

⇒ Decreased HCl emissions

⇒ Cl enriched to ESP ash

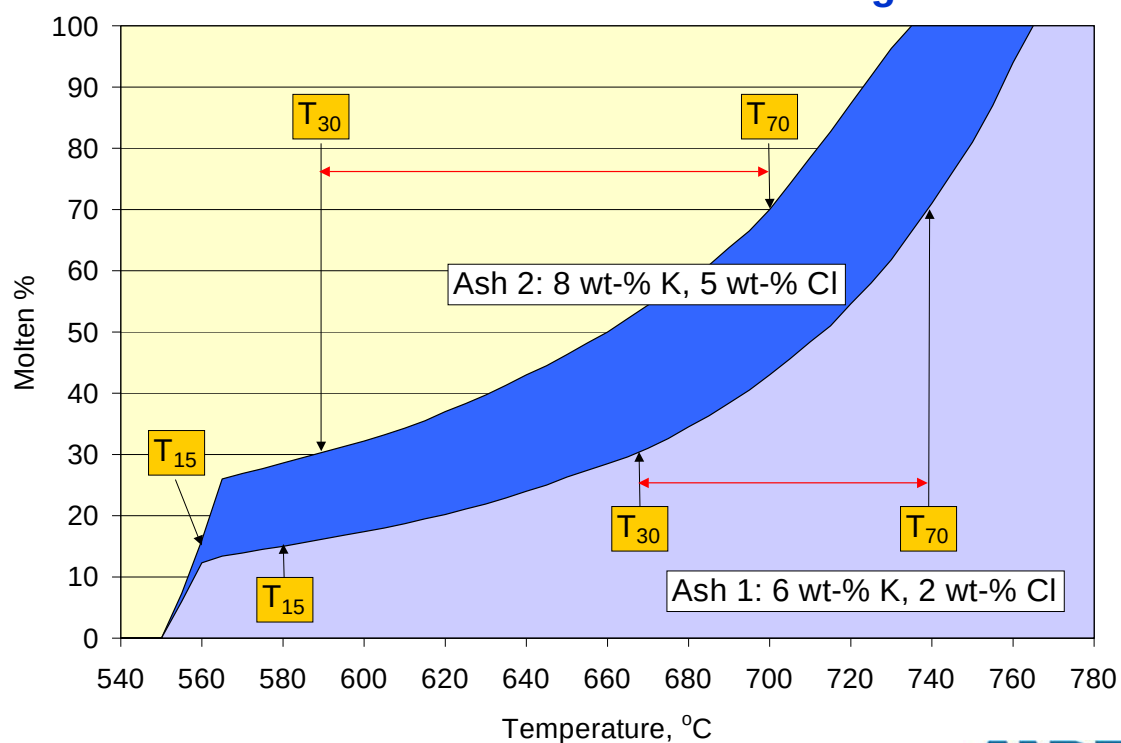
⇒ **Cl and K levels in liquor cycle increasing**

High Cl and K content in black liquor

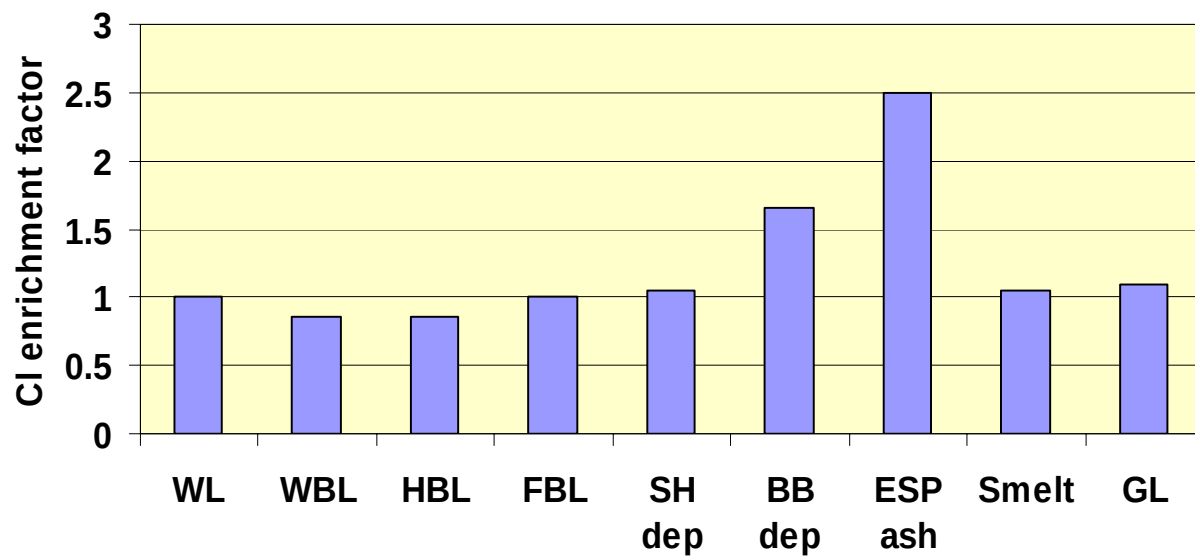
- ⇒ Ash sticky temperature decreases
 - ⇒ Increased fouling and plugging
 - ⇒ Reduced recovery boiler availability and capacity
 - ⇒ Accelerated corrosion

Soporcel ARC

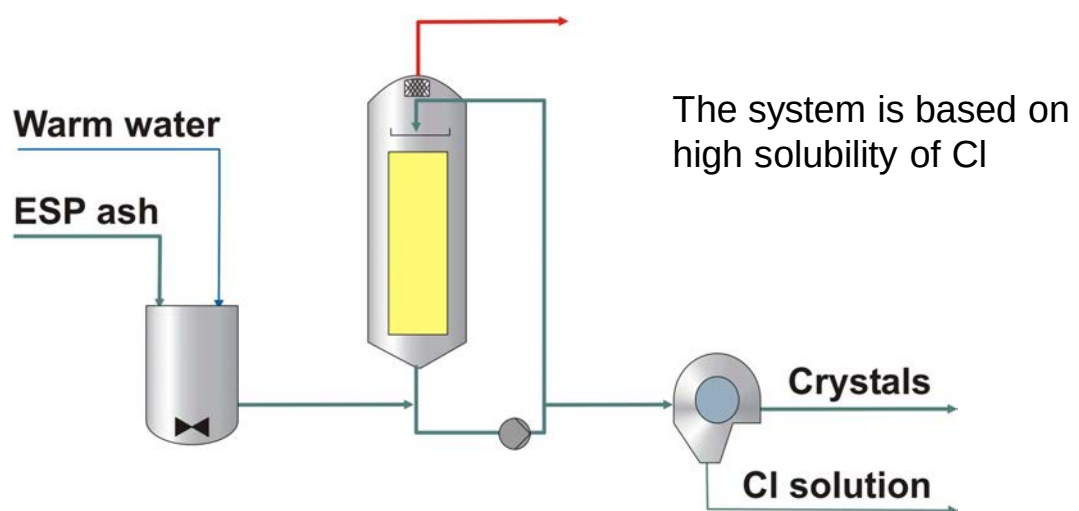
Effect of Cl and K on ash melting



Chloride enrichment



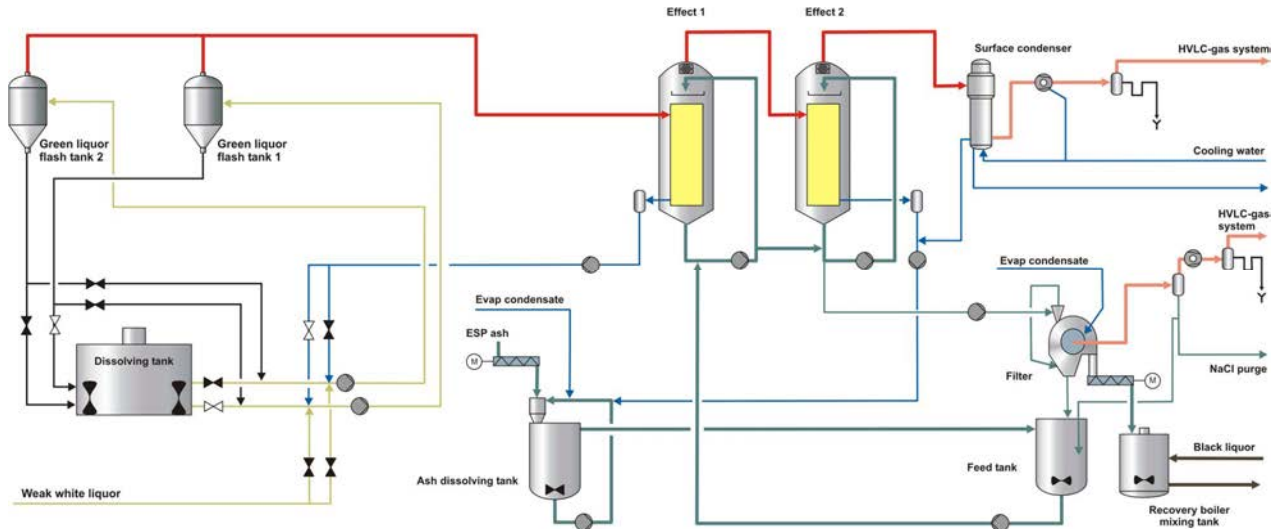
ASH RECRYSTALLIZATION



Soporcel ARC

Soporcel ARC process

- Capacity **167 t/d** ESP ash from 2400 tDS/d recovery boiler
- Two effect crystallizer
- Utilizes energy from dissolving tank



Recovery Division

20.10.2005 / RHo

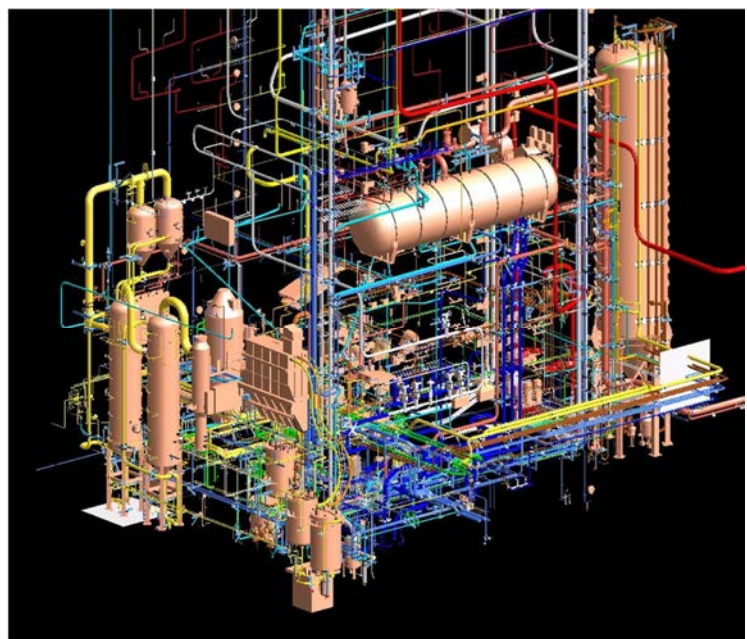
Slide 9

ANDRITZ

Soporcel ARC

ARC process

- Green liquor flashing
- Ash dissolving
- Crystallizer
- Filtering



Recovery Division

20.10.2005 / RHo

Slide 10

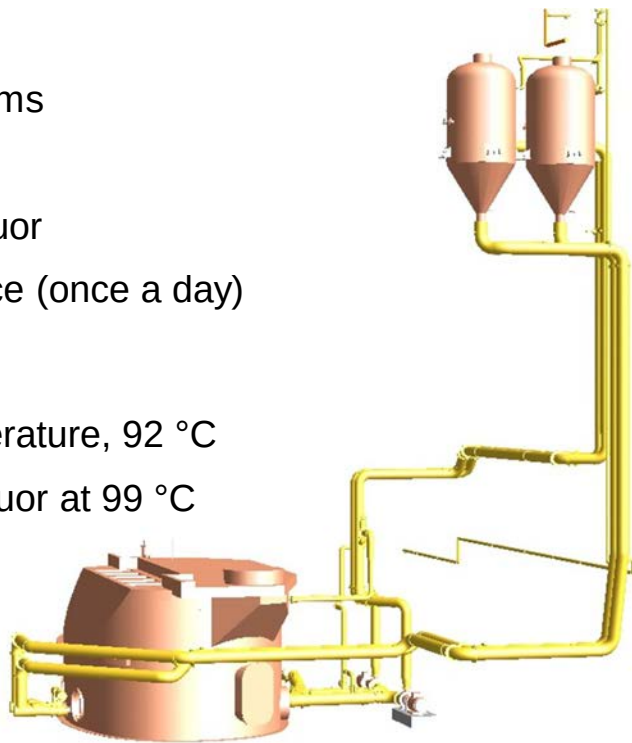
ANDRITZ

Green liquor flash

- Expected plugging problems
- Two identical flash tanks
- Wash with weak white liquor
- Automatic switch sequence (once a day)

Experience

- Stable green liquor temperature, 92 °C
- Without flashing green liquor at 99 °C
- No plugging problems

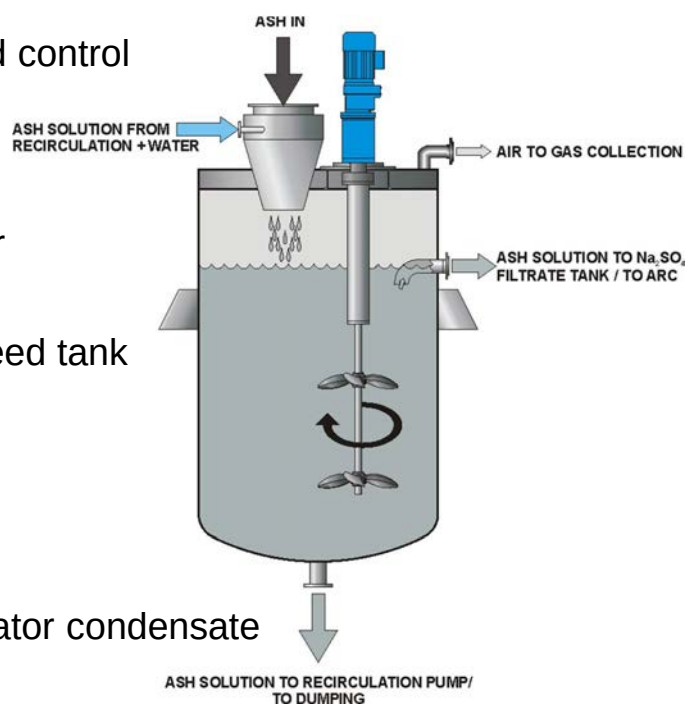


Ash dissolving

- Screw conveyor with speed control
- Adjustable damper
- Density controlled
- Ash dissolved in crystallizer condensate
- Ash solution overflows to feed tank

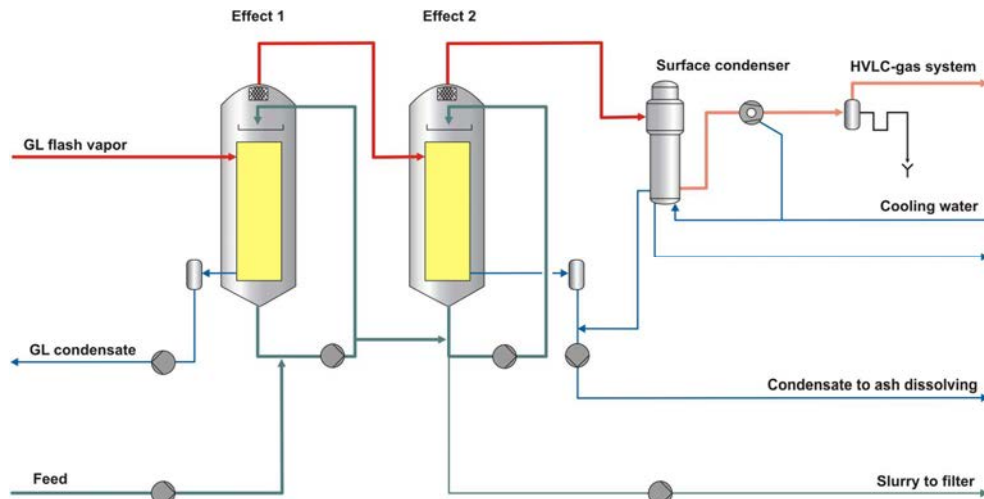
Experience

- Working very well
- CaCO_3 scaling
 - Warm water → evaporator condensate



Crystallizer

- Two-effect lamella-type evaporation crystallizer
- Evaporation controlled by feed tank level
- Automatic rinse of transfer lines

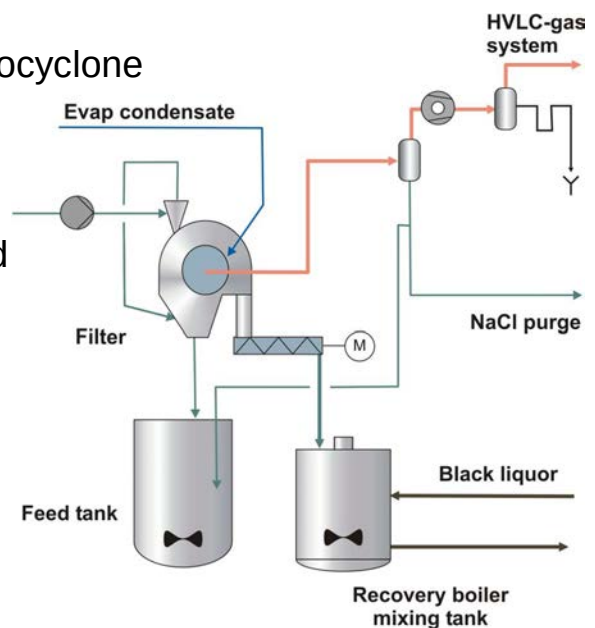


Experience

- Evaporation control works very well
 - No overflow of feed tank = no extra Na losses
 - Operator friendly
- High availability
 - Only water soluble scaling
 - Crystallizer wash as a weekly routine

Crystal filtering

- Top feed vacuum drum filter
- Filter feed concentrated with hydrocyclone
- Crystals washed with evaporator condensate
- Chloride rich purge flow controlled



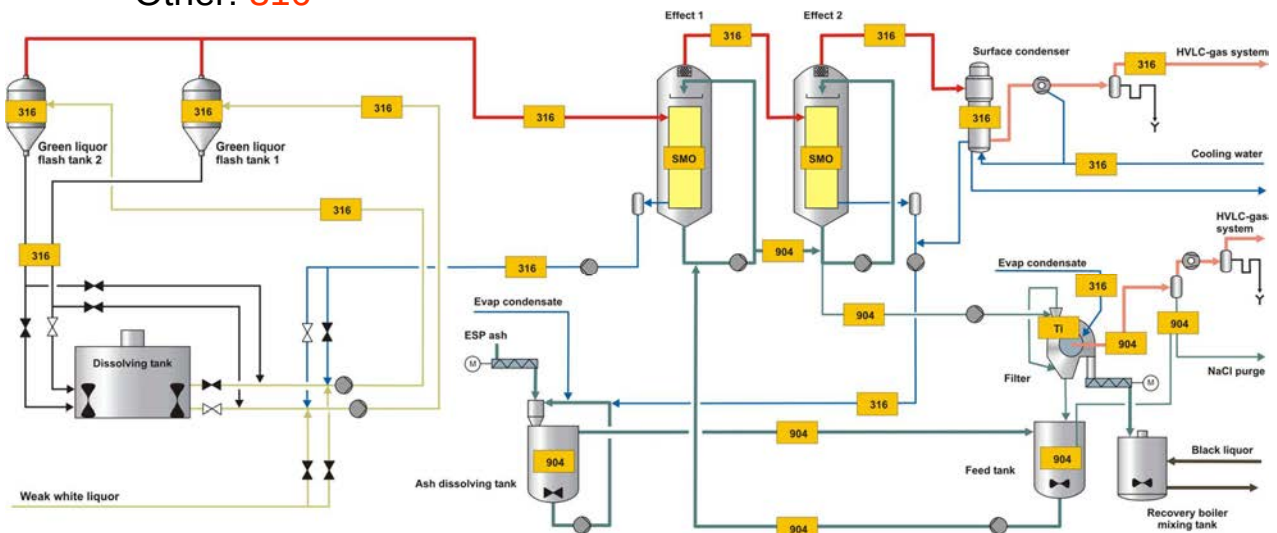
Experience

- Works satisfactorily
- Crystal dry solids 84 %
- CaCO_3 scaling
 - Warm water → evaporator condensate
- PVDF wire changed every two months
 - Metal wire more reliable?



Materials

- Crystallizers: **SMO**
- Filter, hydrocyclone: **Titanium**
- All other in contact with ash solution/slurry: **904**
- Other: **316**



Recovery Division



20.10.2005 / RHo

Slide 17

Experience

- On-line corrosion monitoring first 5 months by Savcor
 - No corrosion risk in normal operation
 - During wash low corrosion risk identified, but in safe range
- Visual inspection after 6 months of operation
 - No signs of corrosion
- Thickness measurement after 6 months of operation
 - No corrosion or erosion detected

Recovery Division



20.10.2005 / RHo

Slide 18

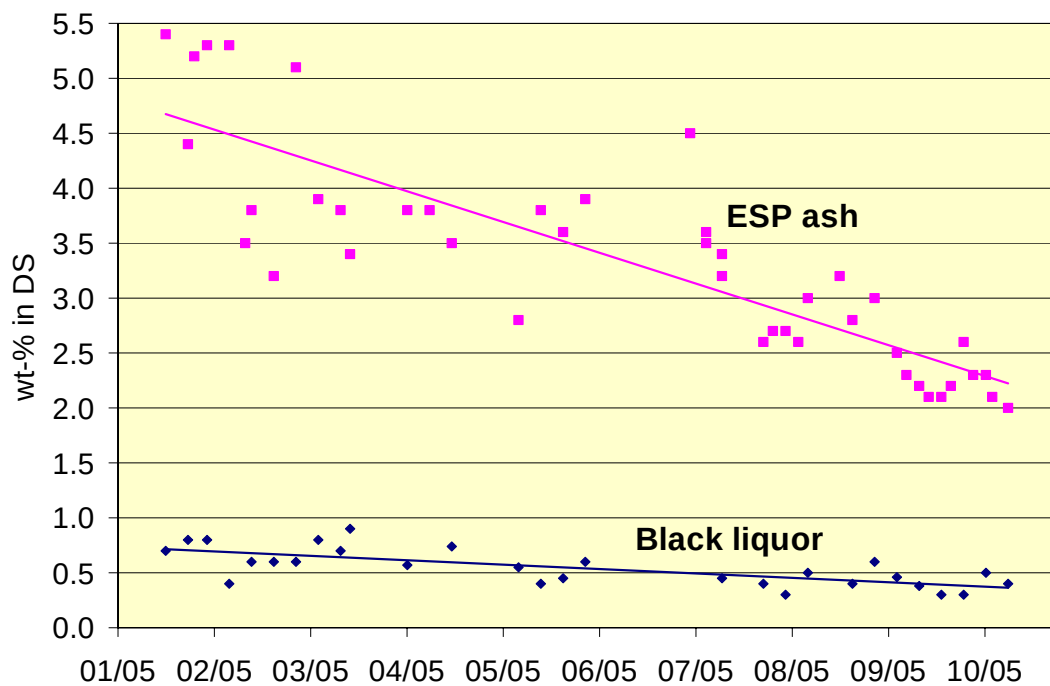
Performance

- **Design:**
 - Capacity 167 t/d ESP ash
 - Cl removal 90 %
 - Na loss 28 %
 - Cl content in virgin liquor 0.6 %
- **Achieved figures:**
 - 130 t/d ash treated
 - RB run at 80 % capacity, all ash to ARC
 - Cl removal 85 %
 - Na loss 20 %
 - Cl content in virgin liquor
 - January 0.8 %
 - October 0.3 %

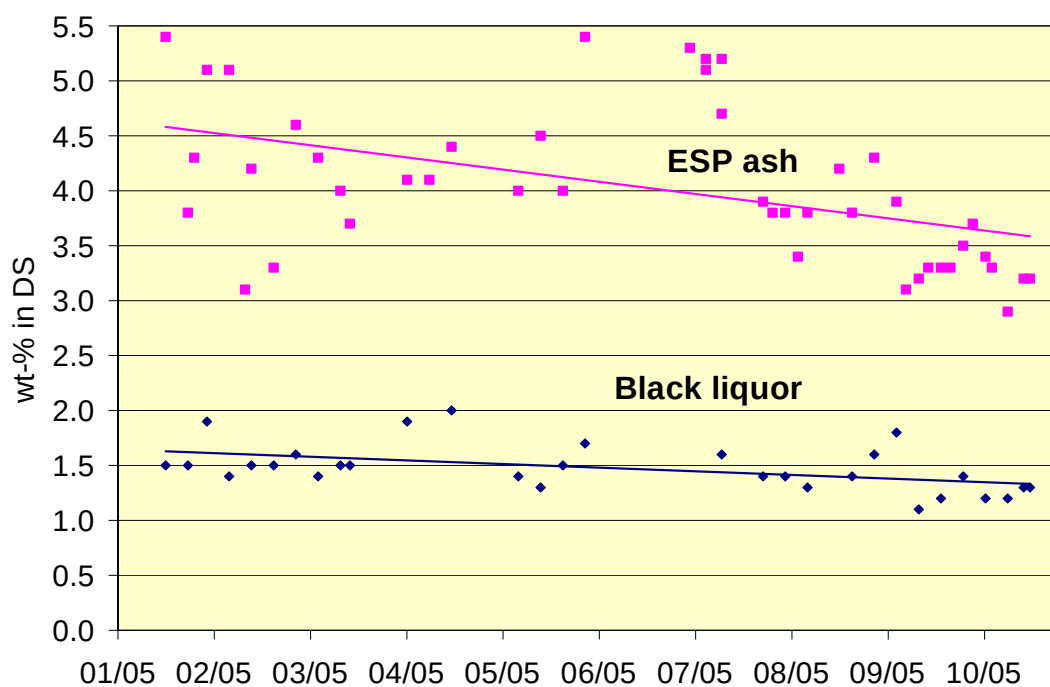
Performance

	Design	Operation
▪ Capacity ESP ash	167 t/d	140 t/d
▪ Cl removal	90 %	85 %
▪ Na loss	28 %	20 %
▪ Cl content in virgin liquor	0.6 %	0.3 % (0.8 % in Jan)
▪ RB run at 85 % capacity, all ash to ARC		

Chloride level after start-up



Potassium level after start-up



Soporcel ARC has been a challenging project which needed expertise of:

- Evaporation
- Recovery boiler
- Caustizing
- Crystallization



Andritz has lots of knowledge in all of these areas!

RUOTSALAIS-NORJALAISEN SOODAKATTILAKOMITEAN RAPORTTI

Mikael Ahlroth
SNRBC

Sodahuskommittén

1(8)

Sodahuskommittén – Ruotsalaisnorjalainen Soodakattilakomitea

Vuosikatsaus 2005

Mikael Ahlroth
Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitean sihteeri
Sähköposti: mikael.ahlroth@afconsult.com

Johdanto

Ruotsalaisnorjalaisen soodakattilakomitean vuosikatsaus sisältää tietoa komitean organisaatiosta, komitean jäsenten kattiloista, vauriokatsauksen sekä tietoa komitean uusista suosituksista.

Ruotsalaisnorjalainen Soodakattilakomitea

Ruotsalaisnorjalainen Soodakattilakomitea edustaa 23 sellutehdasta Ruotsissa ja kaksi Norjassa. Jäsenillämme on yhteensä 32 soodakattilaa, joista kaksi Norjassa. Norjalainen Borregaard, joilla on vanicellin hävityskattila Sarpsborgissa, on myös komitean jäsen. Muita jäseninä ovat kaksi katsastusyhtiötä, kaksi laitetoimittajaa, Ruotsin Paperintyöntekijöiden liitto sekä Ruotsin valtiollinen työturvallisuusviranomainen. Komitean toiminta rahoitetaan jäsenmaksuilla. Jokainen tehdasjäsen maksaa 20 äyriä per tonnia luvanvaraista selluntuotantoa. Laitetoimittajat maksavat tehdasjäsenten keskiarvoa vastaavan summan.

Komitea on aatteellinen yhdistys jonka päämiehenä toimii ÅF:n Tutkimussäätiö ÅForsk. Komitealla on kaksi vakinaista alakomiteaa: Vaurioalakomitea, joka selvittää jäsenten ilmoittamat vauriot sekä Suositusalakomitea, joka laatii suosituksia soodakattiloiden käytöstä ja laitteistuksesta. ÅF-Process AB hoitaa komitean jokapäiväistä toimintaa. Komitean organisaation on seuraavanlainen, Kuva 1:



Kuva 1 Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitean organisaation

Sodahuskommittén

2(8)

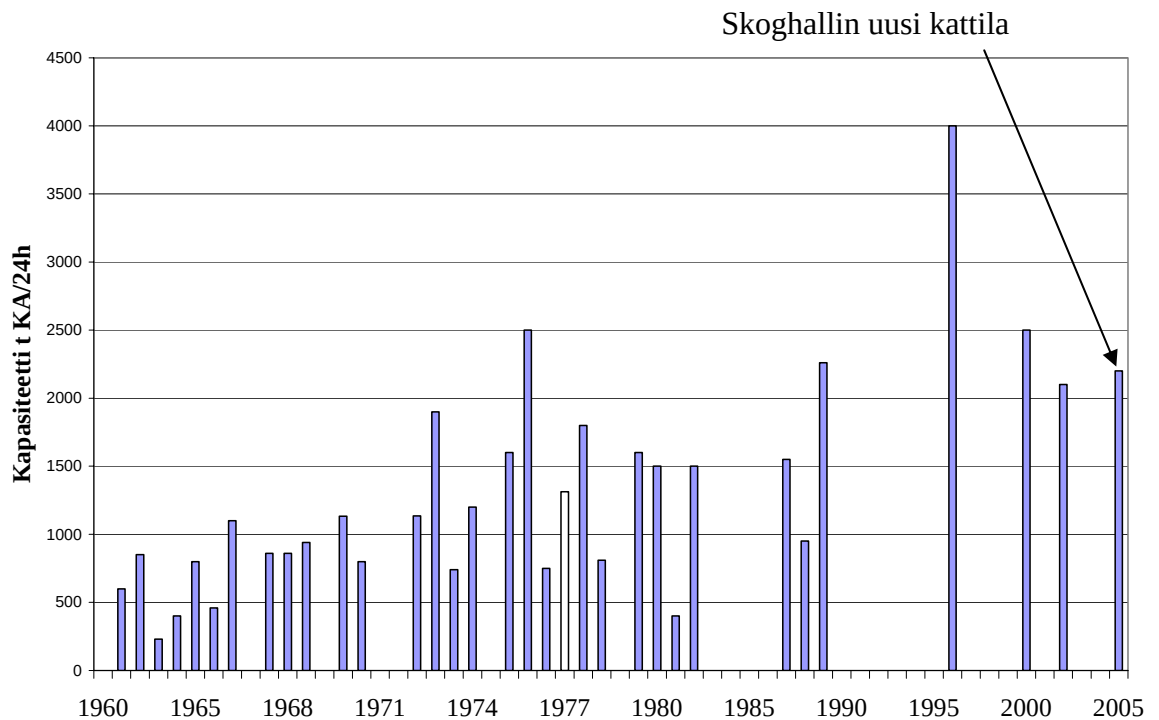
Ruotsalaisnorjalainen Soodakattilakomitea perustettiin 1965 nimellä ”Nödnedeldningskommittén”. Perustamisajankohtana pääpaino oli suositusten laatiminen sula-vesiräjähdyksen ennalta ehkäisemiseen. Myöhemmin komitean toiminta laajeni muihin soodakattilan käyttöä ja turvallisuutta liittyviin asioihin ja nimi muutettiin ”Sodahuskommittén”:iksi. Turvallisuus on tänäkin päivänä komitean esisijainen prioriteetti.

Komitean toimintakuvaan kuluu seuraavat momentit:

- Soodakattilaprosessin tietämyksen lisääminen ja syventäminen.
- Ympäristön ja työympäristön parantaminen
- Tutkia ja raportoida jäsenten soodakattilavaurioita
- Laatia suosituksia soodakattilan, oheislaitteiston ja soodakattilarakennuksen rakenteesta ja käytöstä.
- Myötävaikuttaa soodakattilateknologian kehitykseen.

Jäsenten kattilakanta

Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitean tehdasjäsenillä on yhteensä 32 soodakattilaa. Kattiloiden ikä- ja kapasiteettijakauma on näytetty Kuva 2.



Kuva 2. Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitean jäsenten kattilakanta (laskettu keskivertokattila valkoinen pylväs).

Kuten kuvasta näkyy, kattilakanta Ruotsissa ja Norjassa on melko iäkäs. Stora Enso Skoghallin uuden kattilan myötä, Kuva 3, Ruotsalaisnorjalaisen Soodakattilakomitean keskivertokattilaikä laskee noin vuodelle 28 vuoteen. Keskivertokattilakoko nousee 1313 t KA/vuorokaudessa.

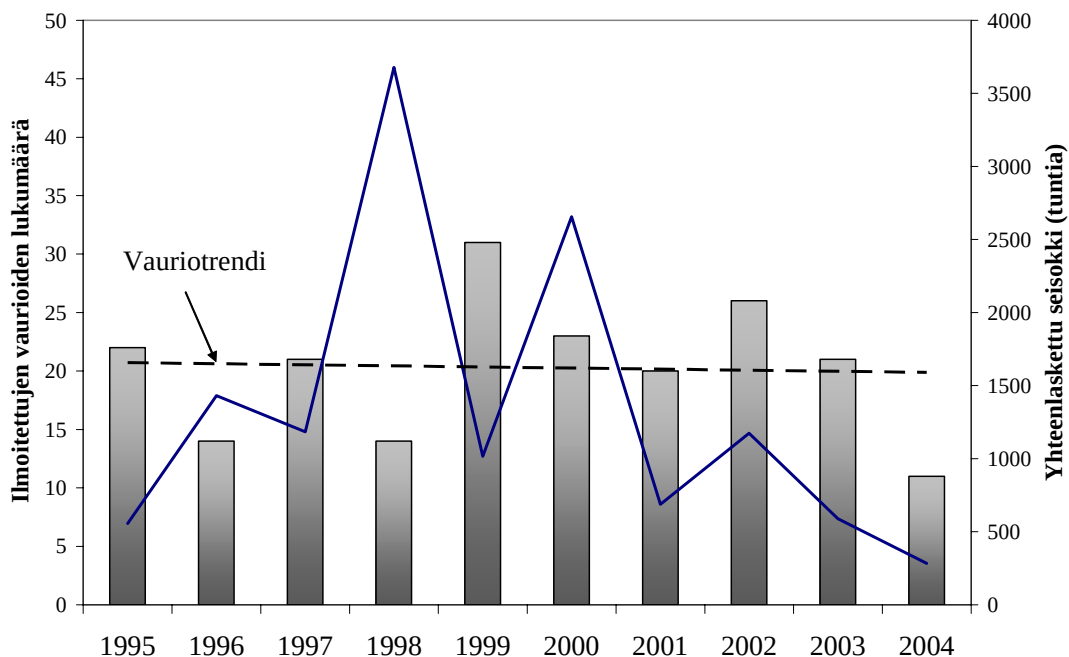


Kuva 3. Ruotsin uusiin soodakattila, Skoghall, käynnistetään 22. lokakuuta. (Kuva Akerkvaerner Oyj:n luvalla.)

Skoghallin soodakattila tulee olemaan Ruotsin ensimmäinen korkeapainesoodakattila (höyrypaine 108 bar, tulistus 500°C). Jo ensi vuonna toinen saman paineluokan kattila otetaan käyttöön Östrandeissa (3300 t KA/24h, 106 bar, 515 °C).

Vauriot 2004

Vuonna 2004 komitealle ilmoitettiin 11 vauriota (katso Kuva 4, Kuva 5 ja Taulukko 1).



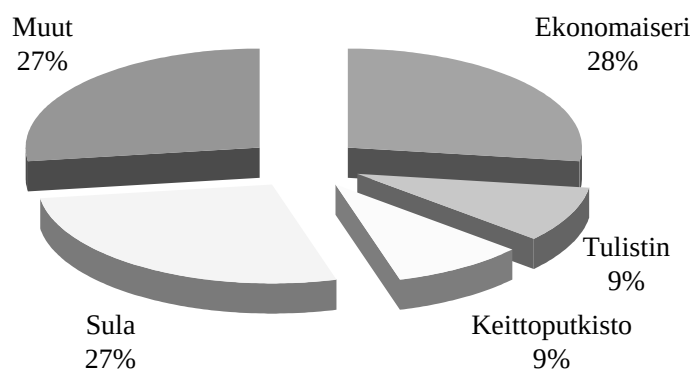
Kuva 4. Ilmoitettujen vaurioiden lukumäärä ja vuosiseisokki 1995–2004.

Taulukko 1. Vuonna 2004 ilmoitetut vauriot

Numero	Vauriotyyppi	Seisokki (tuntia)
04-01	Korkea tiheys liuottajassa	-
04-02	Ekonomaiserivuoto	21
04-03	Ekonomaiserivuoto	45
04-04	Sulavuoto	108
04-05	Sulavuoto	29
04-06	Koeponnistusvuoto	(Vuosihuolto)
04-07	Ekonomaiserivuoto	40
04-08	Tulistinvuoto	(Vuosihuolto)
04-09	Keittoputkistovuoto	17.3
04-10	Höyrylieriön säröjä	(Vuosihuolto)
04-11	Sulavuoto	24

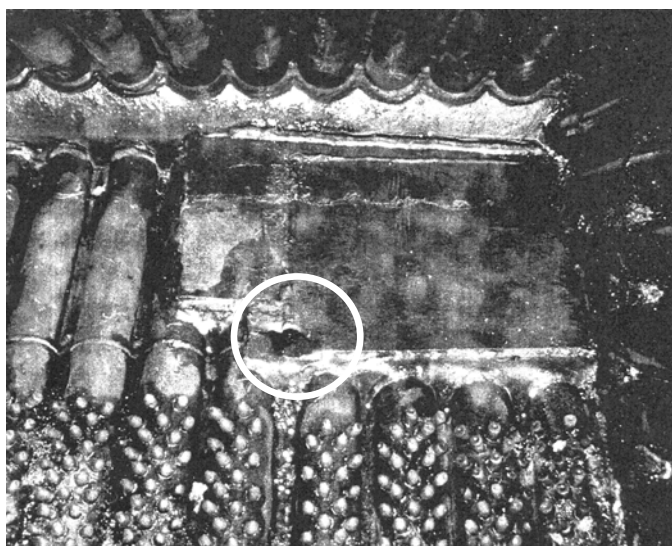
Viime vuonna sattui prosentuaalisesti monta sulavuotoa. Ylipäättänsä jäsenten keskuudessa on tultu johtopäätökseen, että sula- ja liuottajaongelmat ovat yleistyneet. Suuremmilta liuottajaräjähdyksiltä on tosin vältytty – vielä.

Vaurioiden määrä on pysynyt samalla tasolla, noin 20 vauriota vuosittain keskimäärin, viimeisten kymmenen vuoden ajalla (Kuva 4). Vaurioiden aiheuttama vuotuinen yhteinelaskettu seisokki on taas selvästi laskussa. Vielä on liian aikaista sanoa, onko tämä seisokkiajan lyheneminen tehokkaimpien korjausmenetelmien ansiota. On myös mahdollista että tarkastusmenetelmien paraneminen johtaa siihen, että vauriot löydetään aikaisemmassa vaiheessa, jolloin mitään suurta vauriota ei pääse tapahtumaan.



Kuva 5. Vuoden 2004 vauriot osa-alueittain.

Vuoden 2004 vaurioista kaksi sulavuotoa ansaitsevat maininnan. Näistä ensimmäinen, vaurio 04-4, tapahtui kattilan kulmassa, tiivistyspellin alareunassa. Kattilassa on neljä pohjaputkea erillisellä vesisyötöllä kummallakin sivulla, sivuseinien vieressä. Sula poltti noin euron kolikon kokoisen reiän vasempaan nurkkaan, tiivistyspellin alareunaan, Kuva 6. Vuotokohta on merkillinen, sillä se on suhteellisen lähellä jäähdyttävää pohjaputkea. Tiivistyspellin ylänurkka pitäisi olla enemmän haavoittuva sulavuodoille. Vuoto oli mittava, yhteenlaskettu seisokki oli 4 ja puoli päivää.



Kuva 6 Sulavuotokohta tiivistyspellissä

Sodahuskommittén

6(8)

Toinen sulavuoto, vaurio 04–5, tapahtui kattilan ylösajossa vuosihuollon jälkeen. Kyseisessä tehtaassa sularännien asentaminen oli ulkoistettu. Asennusfirma, joka teki työt, oli suhteellisen kokematon rännien asentamisessa. Kattilan lämmitessä se laajenee sekä pituus- että *sivusuunnassa*. Rännit oli asennettu liian alas, jolloin yhden rännin etuosa jäi jumiin liuottajan sula-aukkoon. Kattilan laajentuessa sivusuunnassa, rännin kiinnityskehys murtui, ja rännin ja kattilan ulkoseinän väliin syntyi noin senttimetrin leveä rako josta valui vuolaasti sulaa kattilarakennuksen lattialle. Seurauksena oli yli vuorokauden pituinen seisokki. Tällaisen haaverien välttämiseksi tulevaisuudessa, kattilakäyttäjien pitää vastaisuudessa tarkastaa kaikki ränniasennukset ennen kattilan ylösajoa.

Seurauksiltaan vakain vaurio viime vuonna Sodahuskommittén:in jäsenten kattiloissa oli vaurio 04–10, Höyrylieriön säröjä. Kyseessä on soodakattila, jonka höyrylieriö on valmistettu Fortiweld- materiaalista. Fortiweld on osoittautunut täysin sopimattomaksi materiaaliksi tähän sovellutukseen. Jo vuonna 1982 höyrylieriössä oli vakavia säröjä ja se korjattiin ”uhkarohkealla” hitsauskorjauksella. Vuosien varrella on säröjä hiottu niin paljon, että lieriön seinäpaksuus alittaa nykyään alkuperäisen mitoituspaksuuden. Tästä johtuen on kattilan sallittua käyttöpainetta alennettu. Tämä vaikeutta turpiinin ajoa mikä vaikuttaa koko tehtaan sähkötaseeseen.

Taulukko 2. Vuoden 2005 ilmoitetut vauriot (tammikuu-syyskuu)

Numero	Vauriotyyppi	Seisokki (tuntia)
05–01	Nuohojen irtoaminen	-
05–02	Sularännin vaurio	-
05–03	”Near mud drum” korroosiota	44.5
05–04	Ekonomaiserivuoto	48
05–05	Ekonomaiserivuoto	24
05–06	Sula- ja pesuvesivuoto	80
05–07	Ekonomaiserivuoto	?
05–08	Ekonomaiserivuoto	-

Uudet suositukset

Komitean perustamisesta lähtien, suositusten laatiminen on ollut komitean päätoimiala. Tänä vuonna käytämme yli 75 000 euroa ja huomattavan määrän vapaaehtoista työtä jäsenten taholta uusien suositusten laatimiseen ja vanhojen päivittämiseen.

Suosituksia on jaettu kuuteen eri osa-alueeseen:

- A. Ammattitermit ja käsitteet
- B. Rakennus ja laitteet
- C. Käyttö ja käyttöhäiriöt

Sodahuskommittén

c/o Ångpanneföreningens Forskningsstiftelse, Box 8133, 104 20 Stockholm, Sverige

Puh. + 46 8 657 1000, Faksi + 46 8 657 3757

- D. Katsastus ja huolto
- E. Koulutus
- F. Turvamääräykset

Taulukko 3. Tänä vuonna on julkaistu yksi suositus:

D3 Putkimateriaalin paksuussuositus

Taulukko 4. Työn alla olevat suositukset

D2 Suositus soodakattilan katsastuksesta.

Ruotsinkieliset suositukset ovat jäsenten saatavina maksutta. Suositukset ovat myöskin myytävänä ulkopuoliselle taholle.

Koulutus

Koulutusorganisaatio SUM (Skogsindustrins Utbildning Markaryd) vastasi monta vuotta soodakattiloiden käyttäjien koulutuksesta yhteistyössä Soodakattilakomitean kanssa. Alkukesästä SUM lakkautettiin yllättäen päämiehen; Skogsindustrierna, toimesta. Lakkautus herätti ensin paljon kohua Soodakattilakomiteassa, mutta pian päästiin alan tahojen kesken yhteisymmärrykseen koulutuksen jatkumisesta P&L Nordic AB:n toimesta. SUM:in avainhenkilöstö on siirtynyt P&L Nordic:in palvelukseen.

Soodakattilakäyttäjä suorittaa ensin kahden vuoden pituisen sertifiointikoulutuksen. Yhteensä noin 700 soodakattilakäyttäjää on sertifioitu vuosina 1994–2004. Sertifiointin jälkeen voi vielä suorittaa turvallisuuskurssin. SUM kehitti vuonna 2003 yhteistyössä laitetoimittajan kanssa uuden simulaattorikurssin. Kurssin tarkoituksena oli parantaa soodakattilakäyttäjän turvallisuusajattelua ja auttaa käyttäjää reagoimaan oikein vakavan käyttöhäiriön sattuessa. Noin kaksikymmentä käyttöhäiriötä on mallinnettu. Kurssin pääsyvaatimuksena on suoritettu sertifiointikoulutus sekä turvallisuuskurssi. Kurssia ei erillisistä syistä koskaan pidetty. SUM:in lakkauttamisen jälkeen kyseinen laitetoimittaja markkinoi kurssia omasta aloitteesta sellutehtaille.

Tutkimustoiminta

Perinteisesti Ruotsalaisnorjalaisen soodakattilakomitean tutkimustoiminta on ollut lähes olematonta. Tänä vuonna on komitean rahoittanut kolme pienimuotoista tutkimusprojektia:

- Käytännön kokemuksia pohjaputkien suojaamisesta keraamisten levyjen avulla kun kattilaa ajetaan ylös vuosihuollon jälkeen. Komitea halusi selvittää onko keraamisten levyjen käyttö tarpeellista ja tarvittaessa laatia siitä suosituksen. Työryhmä perustettiin selvittämään asiaa. Keraamisten levyjen toimittajia haastateltiin ja työryhmä kävi tutustumassa paikan päällä kuin erään jäsentehtaan kattilan pohjaa puhdistettiin vuosihuoltoa varten. Keraamisista suojusta ei ollut kuin murusia jäljellä! Raportti valmistuu vuodenvaihteeseen mennessä.

Sodahuskommittén

8(8)

- Selvitys mustalipeän vahtoutumisesta ja mahdollisesta kaasunkehityksestä mustalipeäsäiliössä sekoittajan käynnistyessä seisokin jälkeen. Komitean työryhmä mittasi yhden jäsentehtaan paksumustalipeäsäiliön kaasunkehitystä kahden vuorokauden ajan. Kaasuissa oli huomattavan paljon tärpättihöyryä. Toinen kaasumittaus on suunnitteilla syksyn aikana samassa tehtaassa, missä viime vuonna raportoitu kaasuräjähdyks tapahtui. Raportin on määrä valmistua vuoden vaihteeseen mennessä.
- Ekonomaiserivahingot ja miten ne voidaan ehkäistä. Raportti valmistui keväällä ja on jaettu komitean jäsenille.

Suomen Soodakattilayhdistys
Soodakattilapäivä

Hotelli Haaga, Helsinki, 20.10. 2005

Sodahuskommittén
Ruotsalais-Norjalaisen
Soodakattilakomitean
Vuosikatsaus 2005

Mikael Ahlroth, ÅF



Aiheet

- Komitean jäsenet ja organisaatio
- Viime vuoden vauriot Ruotsissa ja Norjassa
- Suositukset
- Tutkimustoiminta



Sodahuskommittén:in jäsenet

- 23 tehdasta Ruotsissa
- 3 tehdasta Norjassa
- 2 katsastusyhtiötä
- 2 laitetoimittajaa
- Ruotsin Paperintyöntekijöiden Liitto
- Ruotsin valtiollinen
työturvallisuusviranomainen

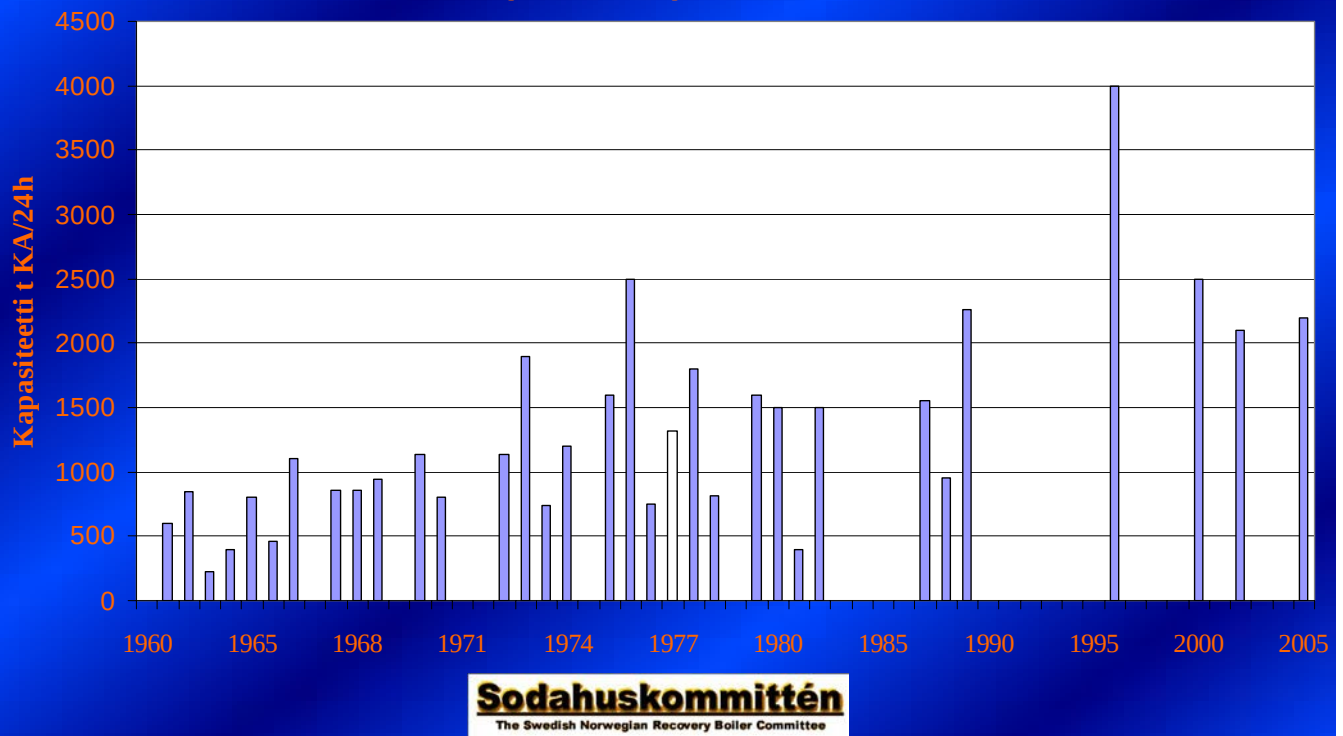


Organisaatio



Ruotsin ja Norjan soodakattilat:

Ikä- ja kokojakautuma



Ruotsin uusi soodakattila

Stora Enso Skoghall



- 2200 tKA/24h
- 108 bar/500°C
- Käyttöönotto: 22.10.2005
- Toimittaja: Akerkvaerner

Kuva Akerkvaerner Oy:n luvalla

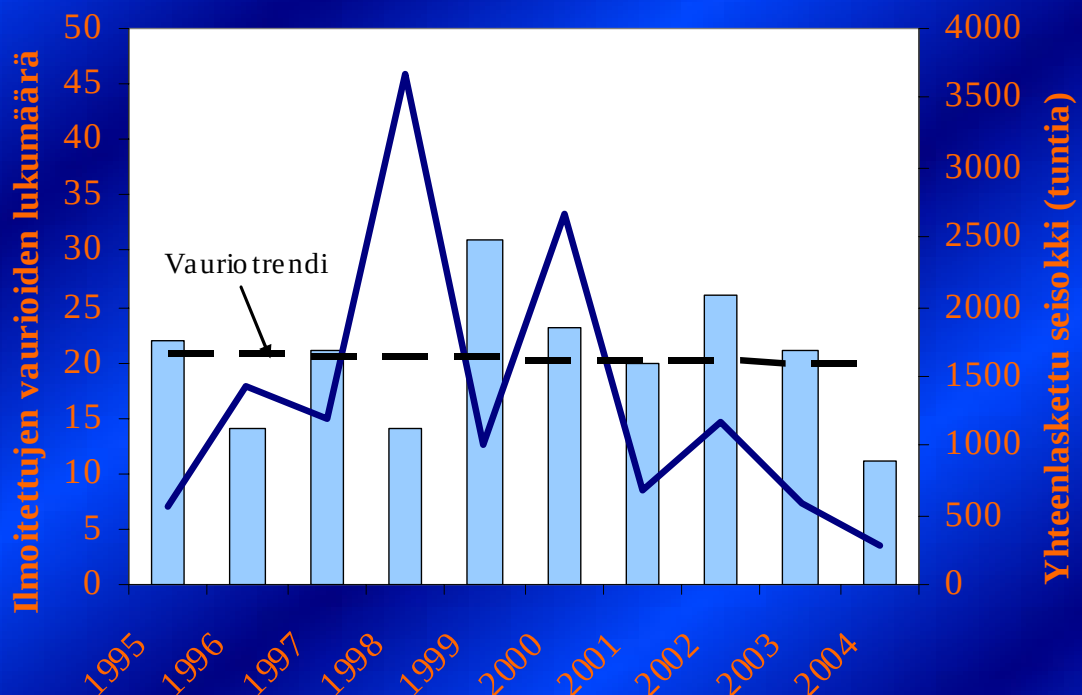
2006 Östrand

- 3300 tKA/24h
- 106 bar/515°C
- Käyttöönotto: lokakuu 2006
- Toimittaja: Andritz

Sodahuskommittén
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

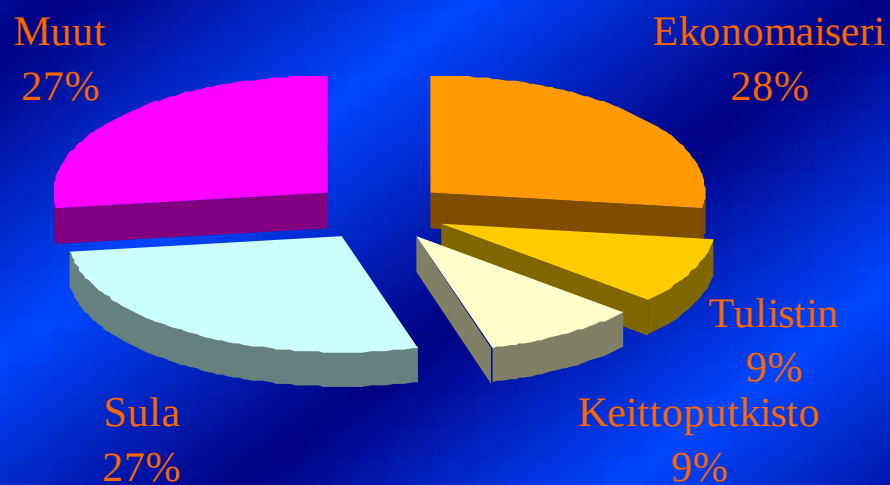
Vauriot

11 vauriota 2004



Sodahuskommittén
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

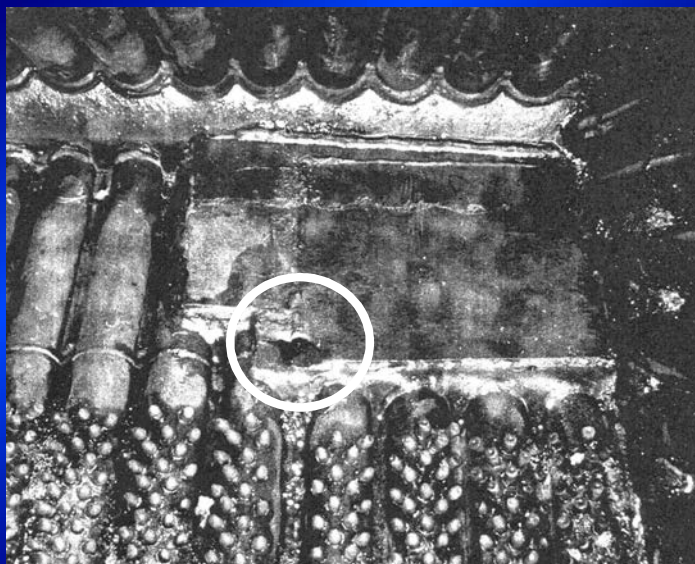
Vauriot osaalueittain



Sodahuskommittén
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

04-04: Sulavuoto

- Mittava sulavuoto tiivistyspellissä, seisokki 4,5 päivää



Sodahuskommittén
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

04-05: Sulavuoto

”Pieni kertomus ulkoistamisesta”

- Uusi alihankkija asensi sularännit väärin.
- Yhden rännin etuosa jäi jumiin liuoittajan sulaaukkoon.
- Kattilan lämpölaajenenimen *sivusuunnassa* mursi rännin kiinnityskehikon.
- Sulavuoto – > vuorokauden seisokki

04-10: Höyrylieriön säröjä

- Höyrylieriö Fortiweld-materiaalista (sopimaton tähän tarkoitukseen). Säröjä esiintyy paljon.
- Uhkarohkea hitsauskorjaus lieriöön 1982
- Lieriötä hiottu vuosien varrella -> seinäpaksuus alittaa mitoituspaksuuden
- Kattilapaineen lasku

04-10: Hörylieriön säröjä



“Uhkarohkea” hitsauskorjaus 1982

Sodahuskommittén
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

04-10: Hörylieriön säröjä



Säröjä lieriössä

Hiomisen jälkeen

Sodahuskommittén
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

05-01: Nuohoimen irtoaminen

- Keittoputkiston nuohoin irtosi ja lensi kattilan halki, aiheuttaen ison reiän kattilan seinään.



Sodahuskommittén
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

Suosituksset

Vuosittain käytämme noin 75000 Eur suosituksiin.

Suosituksset ovat ulkopuolisten ostettavissa.

Suosituksset on jaettu kuuteen osaalueeseen:

- Ammatitermit ja käsitteet
- Rakenne ja laitteet
- Käyttö ja käyttöhäiriöt
- Katsatus ja huolto
- Koulutus
- Turvamääräykset

Sodahuskommittén
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

Uudet suositukset 2005

- D3 – Putkimateriaalin paksuussuositus

Työn alla:

- D2 – Soodakattilan katsastus

Alkuvaiheissa:

- D6 – Soodakattilan vesiputkiston kemiallinen pesu
- C10 – Soodakattilan vedenkierto

Tutkimustoiminta

- Pohjasuojat (keraamisia levyjä)

Selvitys valmis, raportti vuodenvaihteeseen mennessä.

- Mustalipeän kaasunkehitys
sekoittamattomassa lipeässä

Alustavat mittaukset tehty, paljon tärpättä kaasussa.
Lisämittauksia syksyn aikana.

- Ekonomaiserivauriot

Raportti valmis ja jaettu jäsenille



Kiitos!

Sodahuskommittén
The Swedish Norwegian Recovery Boiler Committee

AF & PA RECOVERY BOILER PROGRAM UPDATE

Thomas J Grant
American Forest & Paper Association

•
•
•
•
•
•
•
•
•
•

Finnish Recovery Boiler Conference AF&PA Recovery Boiler Program Update



Thomas J. Grant
American Forest & Paper Association

Helsinki, Finland
October 20, 2005

• • • • • • • •

•
•
•

AF&PA Recovery Boiler Program Update

- Formed in 1974 – currently 33 companies including 6 non-AF&PA members
- Produce nearly 99% of black liquor in U.S.
- 114 mills operate 183 recovery boilers - produce nearly 45% of total energy used by U.S. pulp & paper industry –average age of recovery boilers about 28 years
- Mission: To produce greater awareness in safe practices, improve operation, maintenance and efficiency of boilers
- Emphasis on training, maintenance and supervision
- Two subcommittees: R&D and Operation and Maintenance
- Work closely with BLRBAC coordinating safety guidelines and joint seminars
- Developed training program – now available on CBT
- All operating companies gain directly from program

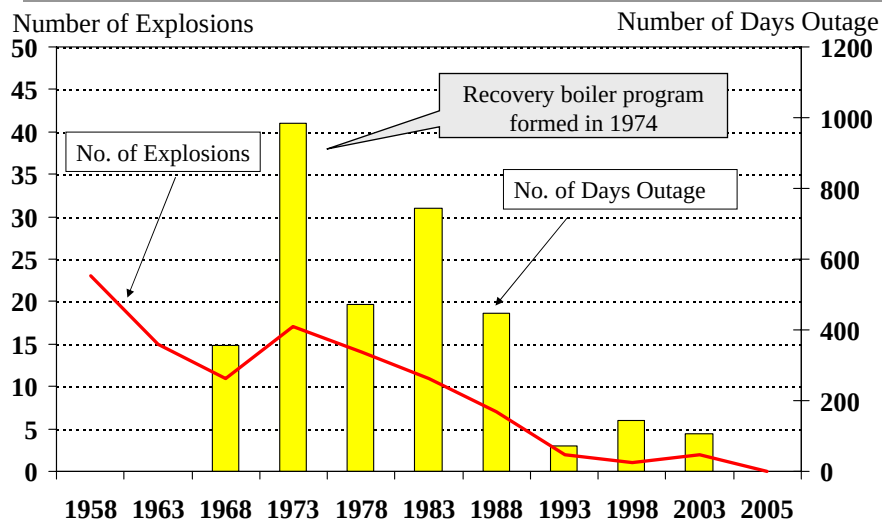
• • • • • • • •

Recovery Boiler Explosions

- Recovery boiler explosion monitor – Jack Clement
- Chart shows five-year periods 1958 - 2005
- 1948 thru Sept. 2004 (last one)
 - 159 explosions
 - averaged 3 to 4 explosions per year thru 1990's
- Decrease reflects improvement in training and more awareness of safety guidelines and dedication to operations and maintenance
- Mills doing more operator “walk downs” of boilers find small upsets before bigger problems



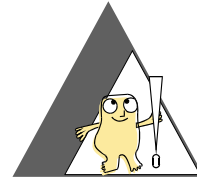
Recovery Boiler Explosions/Outages



•
•
•

Operator Safety Seminars

- Started in 1985 - over 2,400 attended – 3 per year
- 2003 - 148 attendees from 19 companies, 34 mills
- 2004 - 143 attendees from 18 companies, 38 mills
- 2005 - 111 attendees from 17 companies, 30 mills
- Benefits from dialogues with expert instructors and operators from other mills on review of actual explosions
- High evaluation from mills
- Hope to increase attendance in 2006



•
•
•

R&D Subcommittee Sponsored Projects

- **Overheat Floor Tube Failures Study**
 - Completed last year – studied reports from BLRBAC, AF&PA, manufacturers – US, Canada and Scandinavia
 - Provided better understanding of issues involved
 - Future study of relationship between boiler design and/or operating procedures and potential for floor tube damage caused by slag falls from upper furnace
- **Superheater Tube Leaks Study**
 - 3 Phases – starting early 2006
 - Identify & define key issues – including Scandinavian data
 - Guidelines & suggestions to be written for design to operate boilers at full steam temperatures exceeding those in current operation
 - To be completed in about one year

•
•
•

R&D Subcommittee Sponsored Projects (Cont'd)

- **Non-destructive technologies for detection of water-side deposits in furnace wall tubes**
 - AF&PA Advisory Group representatives of operating, manufacturing and water treatment companies overseeing study. Phase I of report completed earlier this year
 - R&D subcommittee identified criteria to be used to screen potential technologies
 - Cost competitive relative to the cost of chemical cleaning
 - Ability to complete a boiler assessment during a normal outage time frame
 - Minimal interference with other outage activities (e.g, welding)
 - Equipment must be both portable and durable
 - Phase II underway - will study 9 recommended technologies , including laser UT pulsed thermography and Heat Flux - expect to complete about April 2006.

• • • • • • • • •

•
•
•

R&D Subcommittee Sponsored Projects (Cont'd)

- **Economizer Tube Leaks Study**
 - Investigating root causes - focus on failures related to design, operation and performance
 - Phase I completed earlier this year
 - Analyze and interpret data from mill reports & manufacturers
 - Guidelines to be written for product specification & identify operating practices believed to be detrimental to economizer integrity
 - Expect to complete by year-end.
- **Other Research Projects being considered**
 - Causes of Smelt Spout cracking and failures
 - Dissolving Tank Explosions – Factors Affecting
 - Potential for Improving Leak Detection Technology/Implementation

• • • • • • • • •

•
•
•

Agenda 2020 Projects

- AF&PA continues to work with U. S. DOE to develop projects with a vision for the future
- Current projects with DOE funding include gasification and other projects related to recovery boiler area



• • • • • • • • •

•
•
•

AF&PA Annual Conference

- Nearly 60 attendees for the February 2005 conference, including representatives from operating companies, manufacturers, insurers and vendors
- Presentations included reports on current projects, subcommittee reports on their activities, research planned
- Next conference will be held February 2006



• • • • • • • • •

SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA II – TULOKSIEN ESITTELY

Timo Karjunen/Boildec Oy
Pekka Pohjanne/VTT Tuotteet ja tuotanto
Bengt-Johan Skrifvars/ Åbo Akademi
Hannu Makkonen/Oulun yliopisto



SoTu2- Projekti

Keijo Salmenoja

Oy Metsä-Botnia Ab

Kuituteknologia

Soodakattilapäivä 20.10.2005

1

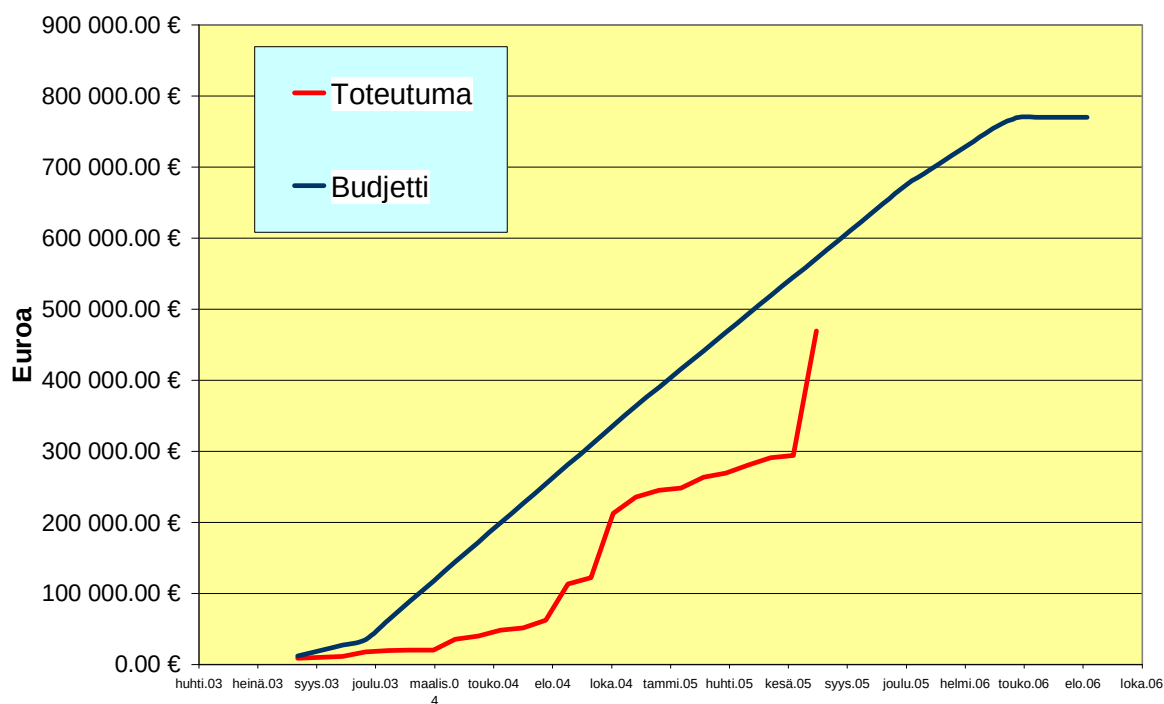
SoTu2 - Organisointi

- Kyseessä TEKES projekti, jolle saatu 50 % rahoitustuki
- Projektin kesto 3 vuotta (1.4.2003 – 31.3.2006)
 - lisääika vuoden 2006 loppuun (?)
 - vuoden jatkohanke (?)
- Projektin kokonaisbudjetti 770 000 € (385 000 €)
- Rahoituksen saaja on Suomen soodakattilayhdistys
- Soodakattilayhdistys on yksi rahoittaja johtoryhmässä

Soodakattilapäivä 20.10.2005

2

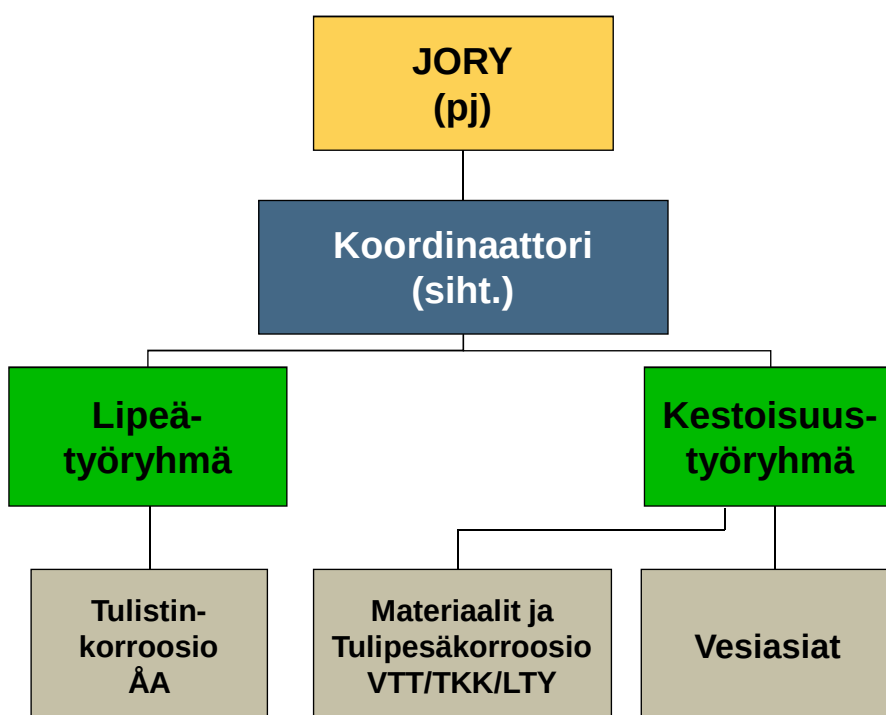
SoTu2 – Kustannuskertymä



Soodakattilapäivä 20.10.2005

3

SoTu2 - Organisaatio



Soodakattilapäivä 20.10.2005

4

SoTu2 - Johtoryhmä

■ Keijo Salmenoja	Oy Metsä-Botnia Ab, Rauma	(pj)
■ Lasse Koivisto	Andritz Oy, Varkaus	
■ Tor Lönnqvist	Sandvik Materials Technology, Helsinki	
■ Jukka Mikkonen	Stora Enso Oyj, Energia, Imatra	
■ Kalle Salmi	Kvaerner Power Oy, Tampere	
■ Matti Tikka	UPM-Kymmene Oyj, Kymi	(SKY ry)
■ Martti Korkiakoski	TEKES	

Äänivallattomat edustajat:

■ Esa Ruonala	Stora Enso Oyj, Veitsiluoto, Kemi	(LTR)
■ Reijo Hukkanen	Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulu	(KTR)
■ Esa Vakkilainen	Jaakko Pöyry Oy, Vantaa	(siht.)

Soodakattilapäivä 20.10.2005

5

SoTu2 - Tavoitteet

- Rakennusasteen nosto, jossa tavoitteena saada lisäsähköä soodakattiloista
- Turvallisen materiaalisuosituksen aikaansaaminen uusiin ja käytössä oleviin soodakattiloihin
- Soodakattilan vesikemian erityispiirteiden ratkaisu niin, että vaurioilta voidaan jatkossa välttyä
- Epäpuhtauskemia hallinta lipeäkierrossa

Soodakattilapäivä 20.10.2005

6

SoTu2 - Keinot

- Kirjallisuusselvitykset
- Laboratoriokokeet
- Kenttäkokeet
- Käytötekniikoiden kehittäminen

SoTu2 - Kehittämisaalueet

- Epäpuhtauskemia
- Tulistinkorroosio ja materiaalivalinta
- Tulipesäkorroosio ja materiaalivalinta
- Vesi-höyrykierron vaatimukset

SoTu2 – Tehtäväalueet

Epäpuhtauskemia

- Lipeäkierron eri aineosien vaikutus soodakattilan materiaalivalintaan ja käytettävyyteen
- Erityinen painopistealue on vierasaineet
- Näitä lipeäkiertoon rikastuvia epäpuhtauksia, joiden tutkimus on erityisen tärkeää, ovat kalium ja kloori
- On perustellusti esitetty, että riittävän matalilla kloorin ja kaliumin epäpuhtaustasoilla soodakattiloissa voidaan käyttää samoja rakennearvoja kuin perinteisissä voimalaitoskattiloissa, kun nykyisin käytettävissä olevat materiaalivaihtoehdot osataan hyödyntää

SoTu2 – Tehtäväalueet

Tulistinkorroosio

- Soodakattilan korroosiossa on avainasemassa mustalipeän sisältämät epäpuhtaudet kuten kalium ja kloori, sekä myös rikki (sulfiditeetti)
- Kloorin, kaliumin ja sulfidien vaikutuksesta suolojen sulamislämpötilat voivat alentua niin paljon, että suolasulia voi esiintyä nykyistä runsaammin lämmönsiirtopinnoilla, kun pintojen lämpötila nousee tavoiteltaessa korkeampia rakennusasteita

SoTu2 – Tehtäväalueet

Tulipesäkorroosio

- Kattilan rakennepaineen noustessa 84 bar:sta 160 bar:iin kattilaveden lämpötila nousee 310 °C:sta 360 °C:een
- Säteilylämmönsiirron vaikutuksesta voi tulipesän seinämän putken lämpötila kohota paikallisesti, jolloin kriittinen lämpövuoto ylittyy
- Perinteisesti käytetty seinämateriaali AISI 304L ei enää välttämättä kestä kohonneita höyrynarvoja
- Vauriomekanismeja
 - pelkistävä korroosio rikkiyhdisteistä
 - vesipesu
 - terminen väsyminen

SoTu2 – Tehtäväalueet

Vesi/höyrykierto

- Soodakattiloiden lauhteiden palautus on tyypillisesti 70%
- Palautetut lauhteet korkeassa lämpötilassa, epäpuhtaita ja sisältävät kaasuja
- Täyssuolanpoistoa voidaan käyttää
- Suuresta lisävesiosuudesta aiheutuu myös tarve korkeampaan lisäveden laatuun
- Hydratsiinia korvaavia kemikaaleja markkinoilla runsaasti, joiden sopivuudesta korkeapaineisiin kattiloihin ei ole varmuutta
- Edellä olevasta on osoituksena lisääntyneet kattilavauriot korvaavia kemikaaleja käytettäessä - jo nykyisillä kattilapaineilla

SoTu2 – Käynnissä olevat/valmistuneet projektit

- Yhteenveto suomalaisten soodakattiloiden kalium- ja klooritasoista (KCL)
- Tehdasnäytteet – suolojen analysointi (KCL/ÅA)
- Materiaalivaihtoehtojen valinta (VTT/TKK)
- Konventionaalisissa lieriökattiloissa käytetyt ajotavat (Boildec)
- Ioninvaihto lauhteenpuhdistuksessa (DI-työ, LTY, Stora Enso)
- Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia (ÅA)
 - Laboratoriokokeet, **Kenttäkokeet**
- Materiaalien sulfidoitumis- ja mustalipeäkokeet (VTT)
- Soodakattilan tulipesän alaosan korroosion kenttätutkimus (LTY)
- Tulipesän alaosan korroosiosondin kehittäminen (VTT)
- Pelkistyneet rikkiyhdisteet tulipesässä (Ekono)
- Kirjallisuusselvitys jännityskorroosiosta (VTT)
- Ääneen perustuva vuodonvalvonta soodakattilassa (TTY)
- **Keraamiset materiaalit soodakattiloissa (OY)**
- **Vesihöyrykierron kemikaalit**

Soodakattilapäivä 20.10.2005

13

SoTu2 - Testattavat materiaalit

Laboratoriokokeet

Tulistimet:

1. T24
2. T91
3. ESSHETE 1250
4. HR11N
5. SANICRO 28
6. SANICRO 63

Tulipesä:

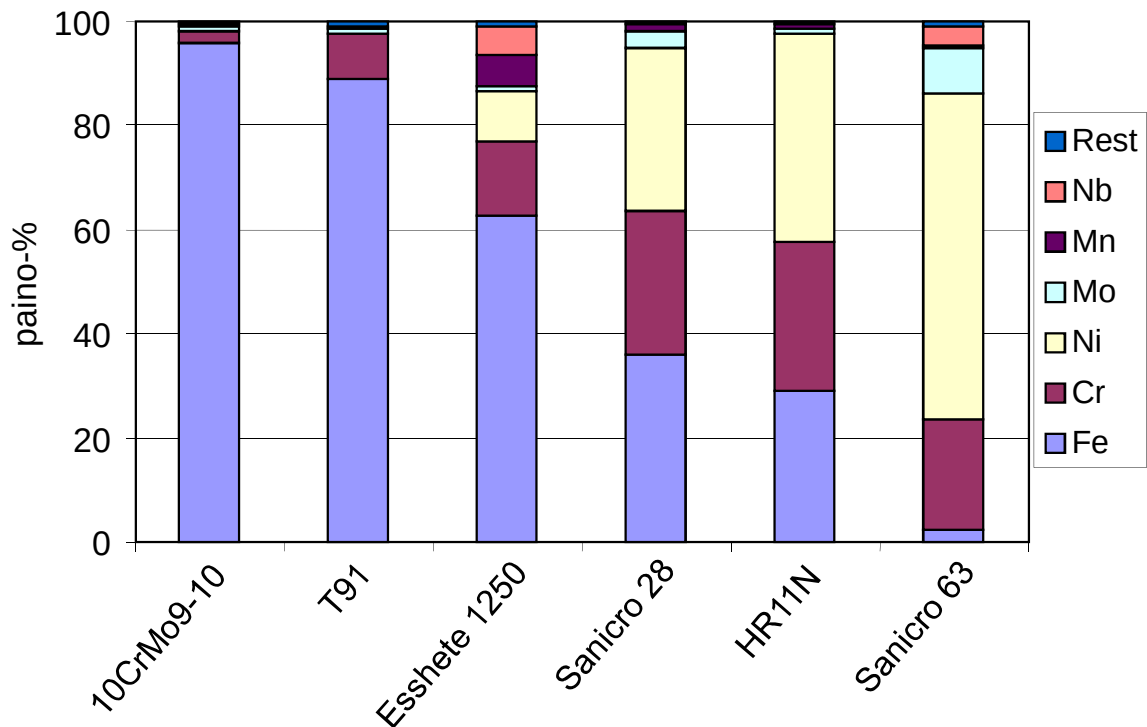
1. AISI 304L
2. SANICRO 38
3. SANDVIK 4C54
4. SANICRO 36 Mo
5. SANICRO 65

Soodakattilapäivä 20.10.2005

14

SoTu2 - Testattavat tulistinmateriaalit

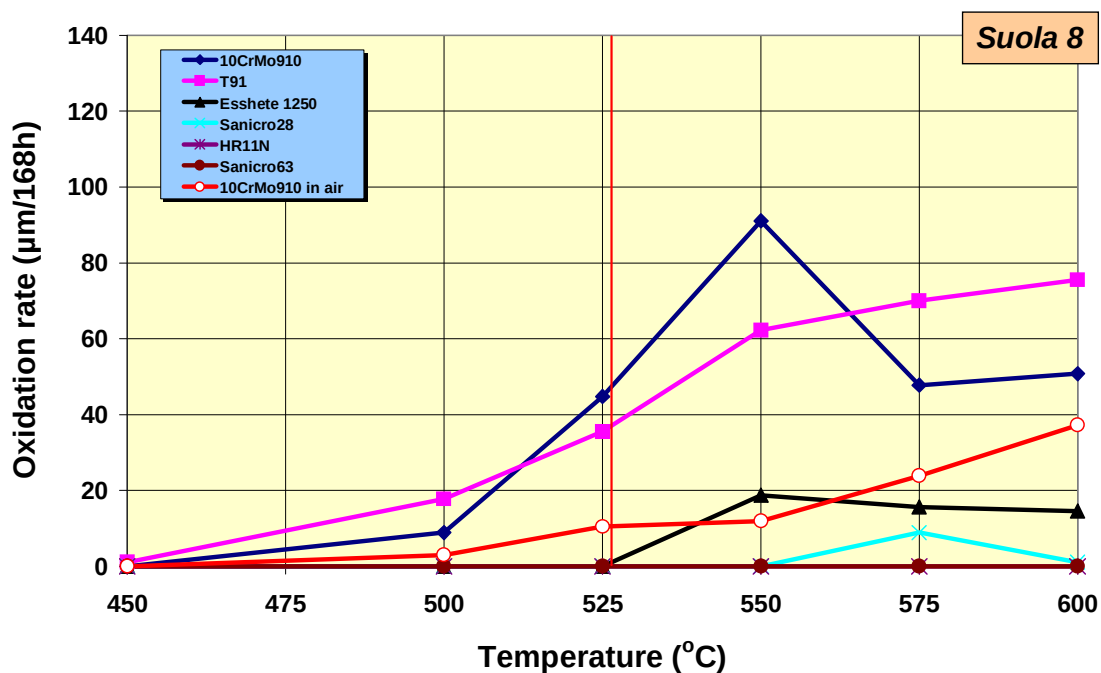
Laboratoriokokeet



Soodakattilapäivä 20.10.2005

15

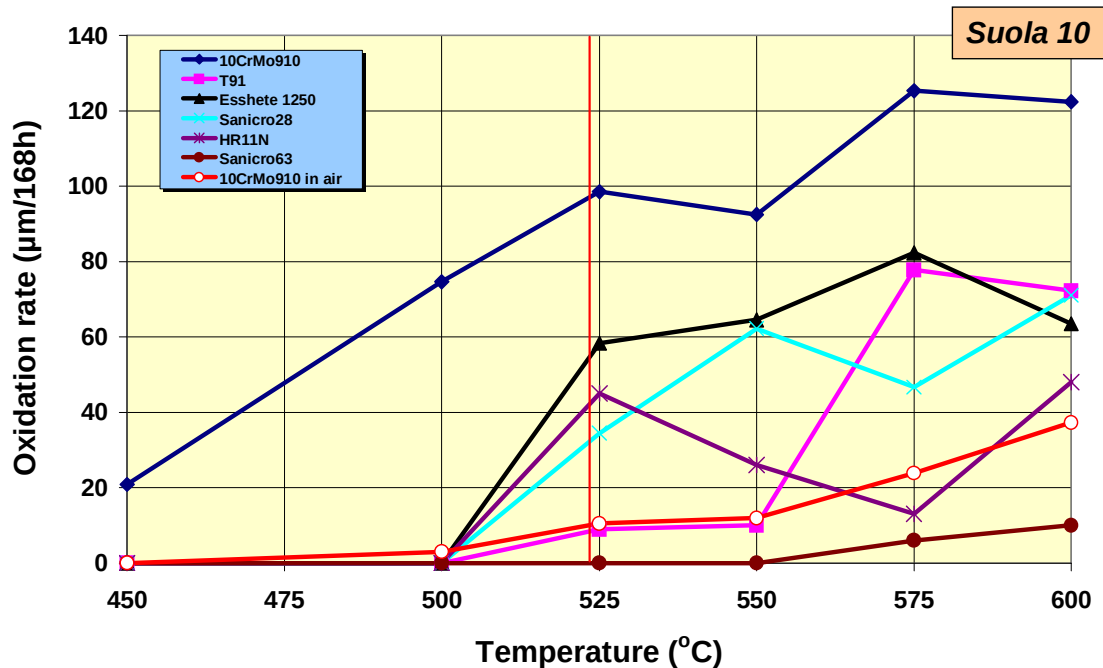
SoTu2 - Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla



Soodakattilapäivä 20.10.2005

16

SoTu2 - Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla



Soodakattilapäivä 20.10.2005

17

SoTu2 - Testattavat materiaalit

Kenttäkokeet

Tulistinmateriaalit:

1. T91
2. ESSHETE 1250
3. SANICRO 28

Soodakattilat:

1. Rauma
2. Enocell
3. Wisaforest

Botnia

Stora Enso

UPM

Soodakattilapäivä 20.10.2005

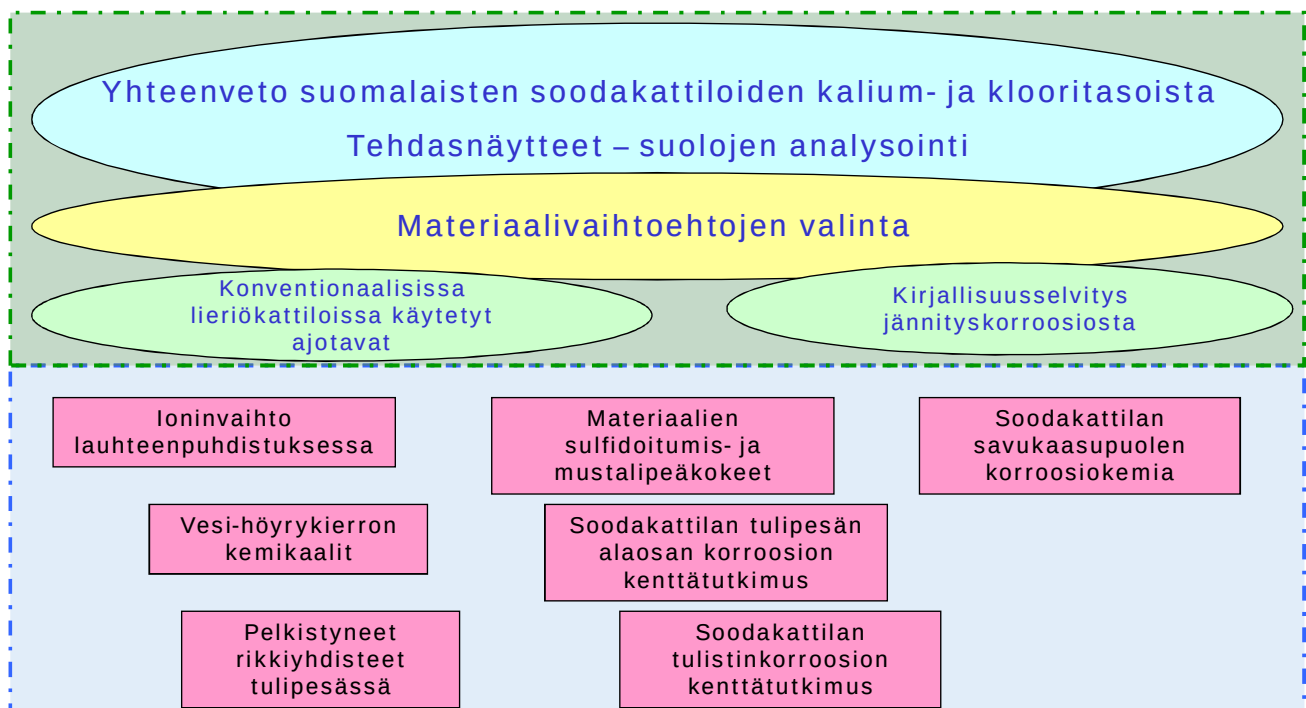
18

SoTu2 – Lopunajan työt

- Suolanpoistomenetelmien tehokkuus
- Pohjasulan ja tulistinkerrostuman rikastumisilmiöt
- Lämpökuorman mittaaminen ja vaikutuksen arviointi (?)
- Materiaalien käyttösuositukset
- Prosessitekniisten ratkaisujen kehittäminen
- Vesipuolen hankkeita

SoTu2 - Tutkimuksen kulku

Teoriasta - käytäntöön



SoTu2 – Tuloksia

Esitykset 20.10.2005

- Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa (Timo Karjunen, Boildec)
- Uusien soodakattilamateriaalien sulfidoituminen (Sanni Mustala, VTT)
- Uusien materiaalivaihtoehtojen jännityskorroosio vesiympäristöissä (Pekka Pohjanne, VTT)
- Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyrynarvoilla – Tulistinmateriaalien korroosioaltistuskokeet (Bengt-Johan Skrifvars, ÅA)
- Soodakattilan keraamiset rakenteet (Hannu Makkonen, OY)

VEDENKÄSITTELY KONVENTIONAALISISSA LIERIÖKATTILOISSA

Timo Karjunen

Boildec Oy

JOHDANTO

Suomen sellutehtailla käytössä olevissa lieriökattiloissa tapahtui vuosien 2001 - 2004 aikana kolme sisäpuolisen korroosion tai likaantumisen aiheuttamaa putkivauriota. Yhteistä vaurioille oli, että kaikissa tapauksissa putkien sisäpinnan kerrostuma oli paksu, vähintään 200 µm, jonka vuoksi putkien lämpötila käytön aikana oli normaalia korkeampi.

Marginaali putkien lämpötilan ja korroosiolle altistavien lämpötilojen kesken pienenee kattilan paineen – ja painetta vastaavan veden höyrystymislämpötilan – noustessa. Tämän vuoksi tulevaisuuden soodakattiloissa joudutaan sisäpuolisten kerrostumien maksimipaksuus rajoittamaan huomattavasti nykyistä alhaisemmaksi, ellei käyttöön saada materiaaleja, jotka kestävät korroosiolle altistavia olosuhteita nykyisiä materiaaleja paremmin. Jos tällaisia materiaaleja ei löydetä eikä kerrostumien muodostumista ei saada hillittyä vesikemiaa parantamalla, joudutaan soodakattilat tulevaisuudessa peittaamaan nykyistä taajempaan.

Mahdollisuuksien korkeapaineisten kattiloiden peittausvälin pidentämiseen on selvitetty runsaasti konventionaalisilla voimalaitoksilla. Mahdollisina keinoina peittausvälin pidentämiseen on tutkittu mm. veden laadun sekä erilaisten kemikaalien ja niiden annostelun vaikutuksia sekä syöttöveden rautapitoisuuteen että itse kerrostumien muodostumisnopeuteen.

Sen selvittämiseksi, olisiko jokin niistä keinoista, joita on kehitetty konventionaalisten kattiloiden likaantumisen ja korroosion hallintaan, sopiva myös korkeapaineisiin soodakattiloihin, päätti Soodakattilayhdistys teettää selvityksen nykyisin korkeapaineisissa lieriökattiloissa käytössä olevista vedenkäsittelytavoista. Selvitys tehtiin keräämällä kirjallisuudesta tiedot käytössä olevista vedenkäsittelytavoista sekä haastattelemalla henkilöitä, jotka ovat Kanadassa ja Irlannissa olleet mukana kehittämässä ja ottamassa käyttöön erilaisia vedenkäsittelytapoja. Selvitys tehtiin vuoden 2004 aikana.

SYÖTTÖVEDEN KÄSITTELYTAVAT

Syöttöveden käsittelytavat voidaan jaotella sen mukaan, millaisia aineita syöttövedeen lisätään. Syöttövedeen voidaan annostella

1. pelkästään hapenpoistokemikaalia
2. sekä haihtuvaa alkalia että hapenpoistokemikaalia
3. pelkästään haihtuvaa alkalia
4. sekä haihtuvaa alkalia että happea.

Hapenpoistoon käytettiin pitkän aikaa pelkästään hydratsiinia, mutta 1980- ja 1990-lukujen aikana se korvattiin osalla voimalaitoksista jollakin vähemmän vaarallisena pidetyllä aineella. Hydratsiinia korvaavia aineita ovat mm. karbohydratsidi ja metyylietyyliketoksiimi (MEKO).

Hydratsiini ja karbohydratsidi hajoavat termisesti, jolloin hajoamistuotteena syntyy mm. ammoniakkia. Tämän ansiosta ko. aineiden avulla on mahdollista säätää myös piirissä kiertävän veden pH:ta. Usein näin ei saada syöttöveden ja lauhdeiden pH:ta nostettua riittävästi, jonka vuoksi piirissä kiertävään veteen annostellaan myös jotakin muuta alkalia, tavallisimmin ammoniakkia.

Muista hapenpoistokemikaaleista ei piirissä synny alkalisia aineita, vaan niitä käytettäessä on syöttöveden ja lauhdeiden pH:ta säädettävä aina lisäämällä syöttövedeen hapenpoistokemikaalin ohella jotakin haihtuvaa alkalia. Aikaisemmin käytettiin syöttöveden pH:n säätöön pelkästään ammoniakkia, mutta nykyisin käytössä on myös erilaisia haihtuvia amiineja, kuten morfoliini, sykloheksyyliamiini ja etanoliamiini. Amiinien avulla pyritään suojaamaan varsinkin turbiinin matalapaineosaa, jossa ammoniakkia heikommin haihtuvat amiinit tarjoavat paremman suojan mm. hiilidioksidin ja orgaanisten happojen aiheuttamaa happamoitumista vastaan. Käytössä on myös amiiniseoksia, joissa on mukana pintaaktiivisia amiineja, joiden avulla pyritään estämään kattilan likaantumista syöttöveden mukana kattilaan kulkeutuvan raudan vaikutuksesta. Amerikkalaisissa ydinvoimalaitoksissa on käytetty pinta-aktiivisena amiinina dimetyyliamiinia, ja on mahdollista, että samainen aine on mukana myös lieriökattiloissa käytetyissä amiiniseoksissa. Amiineja sisältävien seoksien käyttö on yleisintä matala- ja keskipaineisissa kattiloissa, korkeapaineisissa kattiloissa niiden käyttö on edelleen suhteellisen harvinaista.

Käytössä on myös ajotapa, jossa syöttövedeen (käytännössä usein lauhdepumpujen imuun) annostellaan happea tai ilmaa. Tätä ajotapaa kutsutaan happikäsittelyksi tai kombiajotavaksi. Hapen annostelu otettiin ensimmäisenä käyttöön läpivirtauskattiloissa 1970-luvun alussa Saksassa ja silloisessa Neuvostoliitossa. Aluksi käsittelyssä ei käytetty lainkaan alkalia, jonka seurauksena piirin veden pH laski helposti, jos piiriin pääsi hiilidioksidia tai raakavettä. Häiriöihin liittyi korroosiovaurioiden vaara, jonka eliminoimiseksi 1970-luvun lopulla yhdistettiin happikäsittelyyn myös ammoniakin annostelu. Tämä ajotapa on nykyisin käytössä myös lieriökattiloissa.

KATTILAVEDEN KÄSITTELYTAVAT

Perinteisesti lieriökattiloiden kattilaveden alkalointi on varmistettu lisäämällä kattilaveteen lipeää ja/tai natriumfosfaattia, mutta läpivirtauskattiloiden esimerkkiä noudattaen on käyttöön otettu myös ajotapoja, joissa kattilaveden pH määräytyy syöttövedeen lisättyjen alkalien määrän ja haihtuvuuden sekä ulospuhalluksen suuruuden perusteella. Käsittelytavat voidaan nimetä siten seuraavasti:

1. Fosfaattikäsittely
2. Lipeäkäsittely
3. Haihtuvilla alkaleilla käsittely

Fosfaattikäsittelystä on esitetty lukuisia erilaisia variaatioita, jotka poikkeavat toisistaan suositeltujen pitoisuuksien sekä käytettäväksi esitettyjen natriumfosfaattiyhdisteiden suhteen. Erilaisten tri-, di- ja mononatriumfosfaattiseosten käytön jälkeen suosituksissa on mm. amerikkalaisissa ohjeissa palattu takaisin pelkän trinatriumfosfaatin käyttöön (toisinaan yhdessä lipeän kanssa). Myös lipeää käytetään edelleen.

Pelkästään haihtuvia alkaleja käytettäessä lisätään syöttövedeen joko ammoniakkia ja/tai hydratsiinia tai jotakin amiiniseosta, joista osassa on mukana myös nk. pinta-aktiivisia amiineja.

KÄYTTÖKOKEMUKSET

Erilaisista ajotavoista saadut kokemukset voidaan tiivistää seuraavasti

1. Pelkästään haihtuvia alkaleja ja hapenpoistokemikaalia käyttävissä kattiloissa on peittausväli vaihdellut tyypillisesti 6 – 12 vuoden välillä. Peittausväliä on onnistuttu toisinaan pidentämään, mutta peittauksista ei ole voitu luopua kokonaan.
2. Natriumfosfaattia, ammoniakkia ja hapenpoistokemikaalia käyttävissä kattiloissa on kerrostumien muodostumisnopeudessa huomattavia eroja. Parhaimmillaan on kerrostumien muodostuminen pysähtynyt kerrostuman paksuuden ollessa 60 – 80 µm, jolloin peittauksista on voitu luopua kokonaan.
3. Kattiloissa, joissa syöttövedeen lisätään ammoniakkia ja happea ja kattilaveden pH säädetään lipeällä, on syöttöveden rautapitoisuus saatu laskeutua hyvin alhaiseksi. Tulosten perusteella voidaan ennakoida, että kattiloiden likaantuminen tulee olemaan hyvin hidasta, jolloin peittauksia tarvitaan harvoin tai niiltä voidaan välttyä kokonaan. Tätä ajotapaa on Euroopassa käytetty kuitenkin sen verran vähän aikaa, että oletusta ei ole voitu varmentaa käytännössä.

Pinta-aktiivisia amiineja käyttävistä kattiloista ei ollut käytettävissä käyttökokeuksia niin pitkältä ajalta, että niiden käytön vaikutukset kattiloiden likaantumiseen ja korroosioon olisivat olleet luotettavasti arvioitavissa.

YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Fossiilisia polttoaineita käyttävistä lieriökattiloista saatujen käyttökokemusten voidaan – edellä mainitulla rajauksella – olettaa pätevän korkeapaineisiin soodakattiloihin edellyttäen, että soodakattiloiden lämpökuormat ovat pienempiä kuin fossiilisia polttoaineita käyttävissä kattiloissa. Eroja kattiloiden kesken saattaa olla myös mm. syöttöveden esilämmityksen toteutuksessa, mutta koska tiedossa ei ole, miten esilämmitys toteutetaan korkeapaineisissa soodakattiloissa, ei mahdollisten erojen vaikutuksia käsitelty.

Konventionaalisten lieriökattiloiden käyttökokemusten perusteella suositeltavimmat kattilaveden pH:n säätökemikaalit ovat lipeä ja trinitriumfosfaatti. Lipeän ja trinitriumfosfaatin käytön etuna pelkästään haihtuvien alkalien käyttöön verrattuna on, että

- kattilaveden pH on vähemmän altis heilahduksille, joita voi tapahtua veden laadun muutosten seurauksena, joten kattilaveden pH:n säätötarve on pienempi
- kattilaveden ohjearvot happamalle johtokyvyllä ovat korkeampia kuin pelkästään haihtuvia alkaleja käyttäville kattiloille, jonka ansiosta ulospuhallusta voidaan pitää pienempänä ja sen säätötarve on vähäisempi
- kattilaputkien sisäpuolisten kerrostumien paksuus ei kasva kattilan ikääntyessä yli 60 – 80 µm, jonka ansiosta kattiloita ei todennäköisesti tarvitse peitata säännöllisesti, toisin kuin pelkästään haihtuvia alkaleja käyttäviä kattiloita.

Lipeän ja fosfaatin käytön potentiaaliset haitat, kuten happaman fosfaatin tai lipeän aiheuttamat korroosioauriot, fosfaatin kiteytyminen lämmönsiirtokriisistä kärsivien putkien sisäpinnoille tai natriumin ja fosfaatin kulkeutuminen tulistimiin ja edelleen turbiiniin, ovat estettävissä suunnittelemalla ja rakentamalla kattilat asianmukaisesti ja käyttämällä kemikaaleja hallitusti.

On periaatteessa mahdollista, että sisäpuolisten kerrostumien muodostuminen on hallittavissa vielä lipeää ja fosfaattia tehokkaamminkin pinta-aktiivisilla amiineilla. Korkeapaineisissa kattiloissa on käytössä muutamia amiiniseoksia, mutta käytettävissä ei ole tutkimustuloksia tai käyttökokemuksia, joiden perusteella ko. aineiden vaikutuksia kattilan likaantumiseen tai korroosioon voitaisiin arvioida. Tämän vuoksi pinta-aktiivisten amiinien käyttöä korkeapaineisissa soodakattiloissa ei voida suositella.

Merkittävä syy konventionaalisten kattiloiden likaantumiseen on ollut korroosio esilämmittimisissä ja ekonomaisereissa. Ei ole syytä epäillä, etteikö huolellisella suunnittelulla voitaisi ko. ongelmat ehkäistä jo ennalta, jolloin syöttöveden ja lauhteiden käsittelyssä voidaan pitäytyä koetelluissa ratkaisuissa, ts. hydratsiineissa ja ammoniakissa, joita käytetään menestyksellä laitoksissa, joiden veden laatu on riittävän korkea (syöttöveden hapan johtokyky on alle 0,2 µS/cm). Jos hydratsiinista halutaan kuitenkin luopua, voidaan käyttää myös korvaavia ha-

penpoistokemikaaleja tai hapenpoistokemikaalien käyttö voidaan lopettaa kokonaan edellyttäen, että muutosten seurauksena

- syöttöveden ja lauhteen hapen johtokyky pysyy niin alhaisena, että on todennäköistä, että lauhteen pH ei laske liian alhaiseksi varsinkaan turbiinin matalapaineosassa
- kattilaveden happipitoisuudessa ja redox-potentiaalissa ei tapahdu muutoksia, joiden seurauksena kattilan korroosioalttius voisi kasvaa
- kattilan syöttöveden, kylläisen höyryn ja tulistetun höyryn vetypitoisuudet eivät muutu tavalla, joka voisi viitata sisäpuolisen korroosion kiihtymiseen
- piirissä kiertävän veden rautapitoisuudet eivät muutu tavalla, joka voisi viitata korroosion kiihtymiseen jossakin osassa piiriä tai voisi johtaa kattilan likaantumiseen suunniteltua nopeammin.

Soodakattiloiden lisäveden tarve on huomattavasti suurempi kuin konventionaalisten voimalaitosten, joten on mahdollista, että lisäveden mukana kiertoon tulevan orgaanisen aineen vuoksi soodakattiloiden syöttövedessä on hiilidioksidia ja orgaanisia happoja, jotka nostavat happamen johtokyvyn alueelle 0,2 – 0,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Lähinnä turbiinin suojaamiseksi voidaan tällöin harkita ammoniakkia vähemmän haihtuvan amiinin käyttöä joko ammoniakin ohella tai sen sijasta. Ammoniakkia korvaavia tai tukevia alkaleja käyttöön otettaessa on syytä tehdä samat tarkistavat mittaukset kuin mitä edellä esitettiin tehtäviksi hapenpoistokemikaalia vaihdettaessa tai hapenpoistokemikaalista luovuttaessa.

Osassa korkeapaineisia lieriökattiloita käytetään syöttöveden hapenpoiston sijasta hapen annostelua. Hapen annostelua on käytetty voimalaitoksissa, joissa syöttöveden laatu on hyvin korkea¹ ja joissa on mahdollisuus tehokkaaseen lauhteen puhdistukseen sekavaihtimissa. Ajotavasta saadut käyttökokemukset ovat olleet myönteisiä: syöttövesipiirin korroosio on saatu tällä tavoin hallintaan, jonka seurauksena syöttöveden rautapitoisuus on laskenut hyvin alhaiseksi. Hapen annostelusta saadut kokemukset ovat kuitenkin vielä sen verran lyhyeltä ajalta, että sen vaikutuksia kattiloiden likaantumiseen tai korroosioon pitkällä aikavälillä ei voida luotettavasti arvioida.

¹ Moneypointissa syöttöveden hapen johtokyky on normaalisti noin 0,06 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja jatkuvasti alle 0,12 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Korkeapaineisten lieriökattiloiden vedenkäsittely

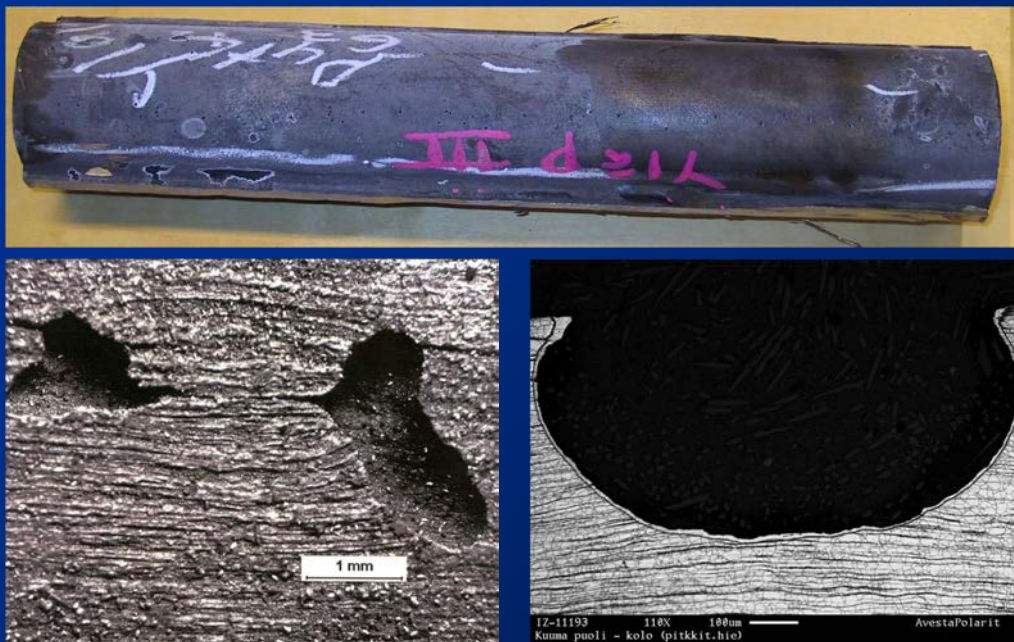
Timo Karjunen

Sisäpuolisen korroosion aiheuttamia vaurioita



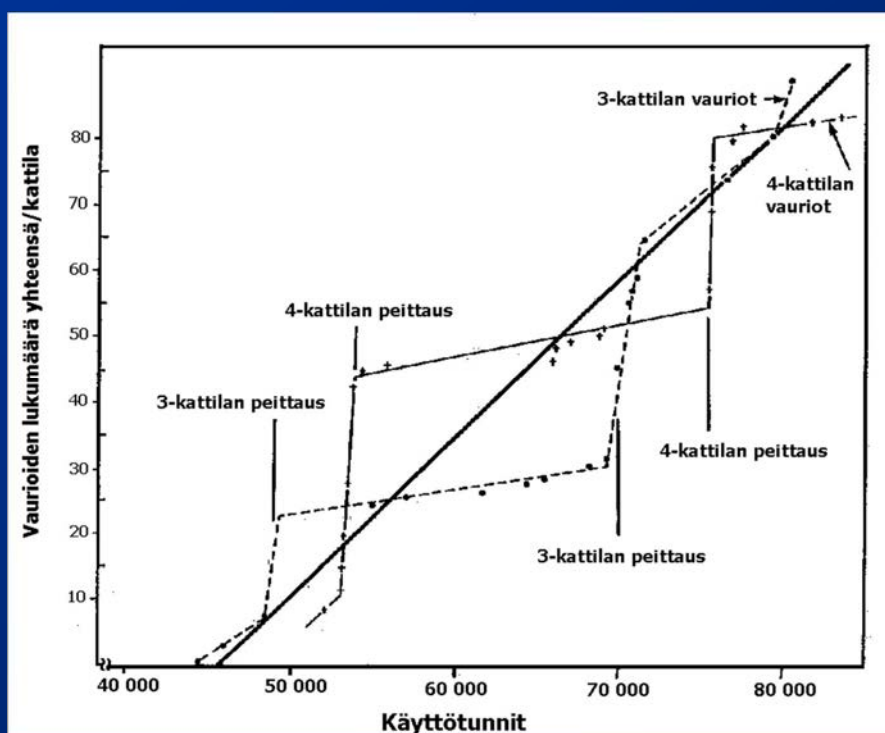
Kerrostuman paksuus
ehjällä osalla ~ 0,2 mm

Compound-pinnoitteen vaurioita



Sisäpuolisen kerrostuman paksuus yli 0,2 mm

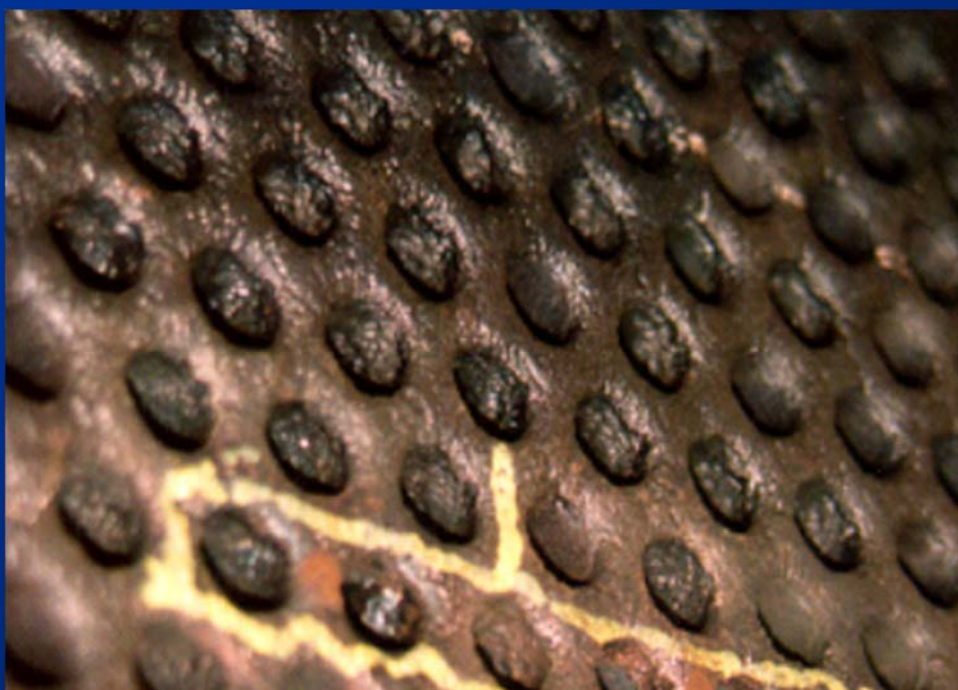
Korroosiovaurioita voimakattilassa



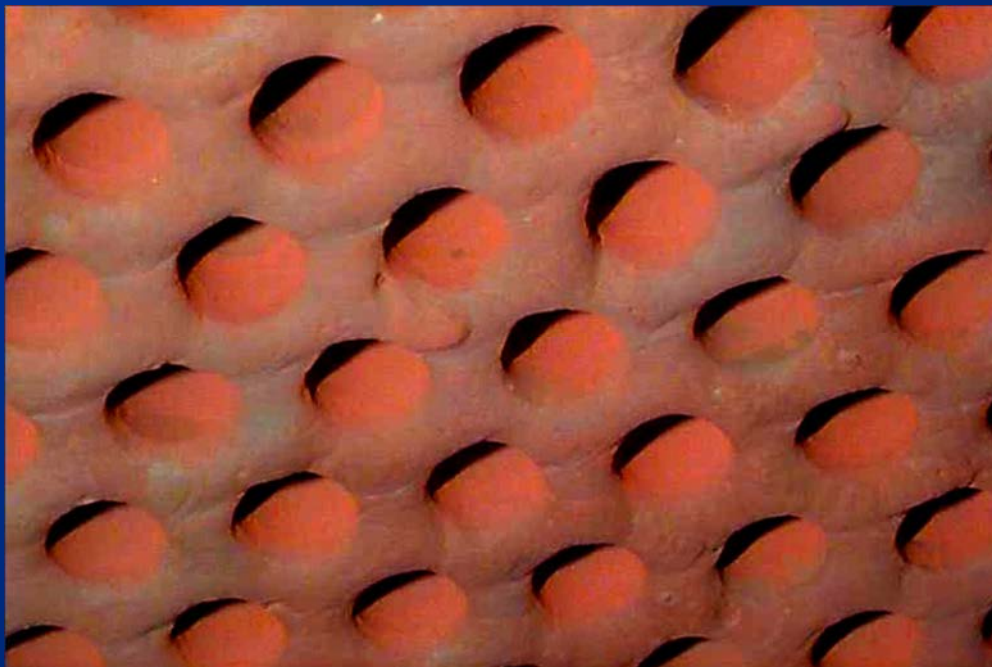
Syöttöveden käsittely EPRI:n mukaan

		alkali ja hapenpoisto- kemikaali	alkali ilman hapenpoisto- kemikaalia	alkali ja happi
pH		8,8 – 9,1	9,2 – 9,6	9,0 – 9,5
Ammoniumpitoisuus	mg/l	0,15 – 0,4	0,5 – 2,0	0,3 – 1,5
Johtokyky k-vaihtimen jälkeen	μS/cm	< 0,20	< 0,15	< 0,15
Happipitoisuus	μg/l	< 5	1 – 10	30 – 50
Rautapitoisuus	μg/l	< 10	< 5	< 1
Kuparipitoisuus	μg/l	< 2	-	-
Redox-potentiaali	mV	-300 – -350	0 – 50	> 100

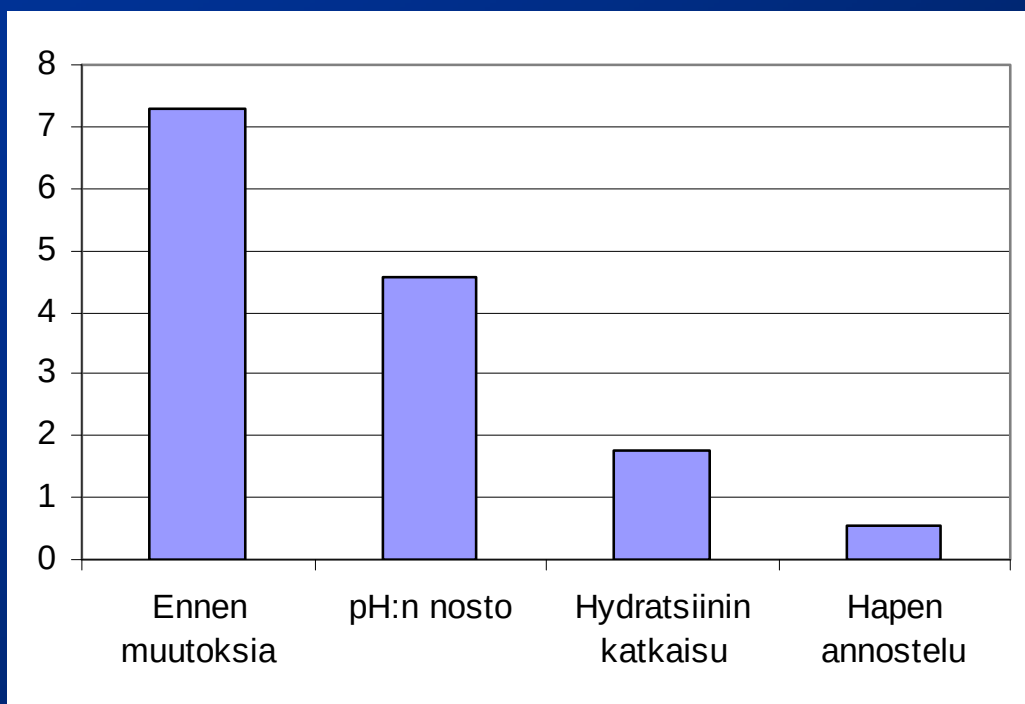
Syöttöveden esilämmittimen päätylevy ammoniumia ja hydratsiinia käytettäessä



*Syöttöveden esilämmittimen päätylevy
ammoniumia ja happea käytettäessä*



*Vedenkäsittelytapojen vaikutukset
syöttöveden rautapitoisuuteen*



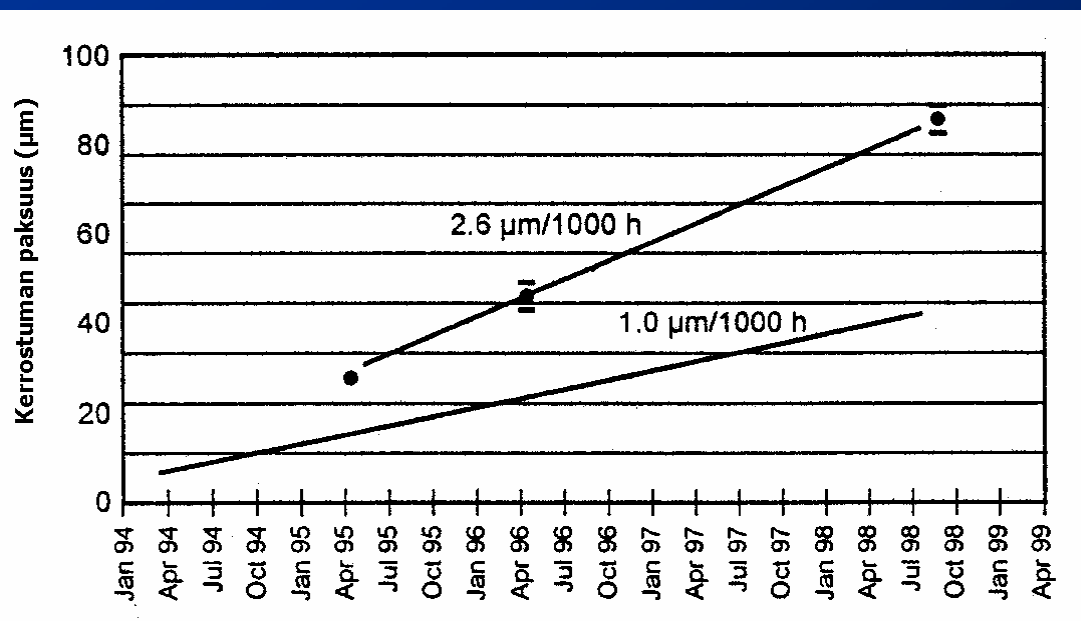
*Kattilaveden ohjearvot
CEN:n mukaan 165 barin kattiloissa*

		Kattilassa käytetään haihtumattomia alkaleja	Kattilassa käytetään pelkästään haihtuvia alkaleja
pH		9,3 – 9,7	$\geq 8,0$
Johtokyky	$\mu\text{S}/\text{cm}$	< 30	-
Johtokyky k-vaihtimen jälkeen	$\mu\text{S}/\text{cm}$	$< 30^*$ $< 40^{**}$	< 5 ($q \leq 250 \text{ kW}/\text{m}^2$) < 3 ($q > 250 \text{ kW}/\text{m}^2$)
Fosfaattipitoisuus	mg/l	< 3	-
Silikaattipitoisuus	mg/l	$< 0,3$	$< 0,3$

* lipeää käytettäessä

** fosfaattia käytettäessä

*Kattilaputkien kerrostumat
haihtuvia alkaleja käytettäessä*



Ontario Hydron kokemukset

Syöttövedeen ammoniumia ja hydratsiinia tai pelkästään ammoniumia

Kattilaveden lipeää ja trinatriumfosfaattia

Kattilaveden johtokyky pidetään alle 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Tulokset

- kerrostumien paksuus vakiintunut tasolle 60 – 80 μm
- peittauksista on voitu luopua kokonaan

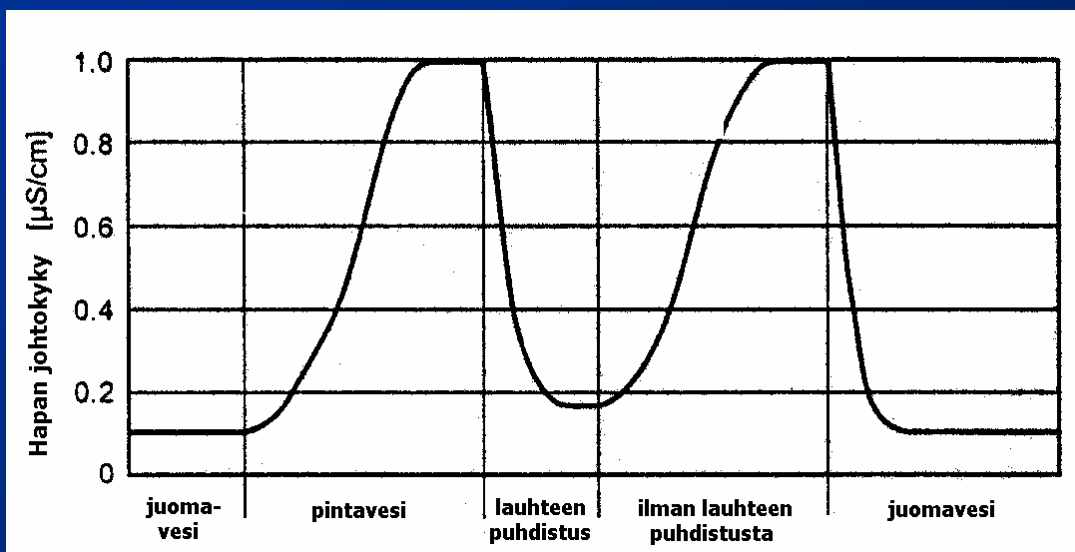
Veden laadun hallinta

Haasteena veden laadun hallinta niin, että syöttöveden ja kattilaveden johtokyvyt ovat tarpeeksi alhaisia

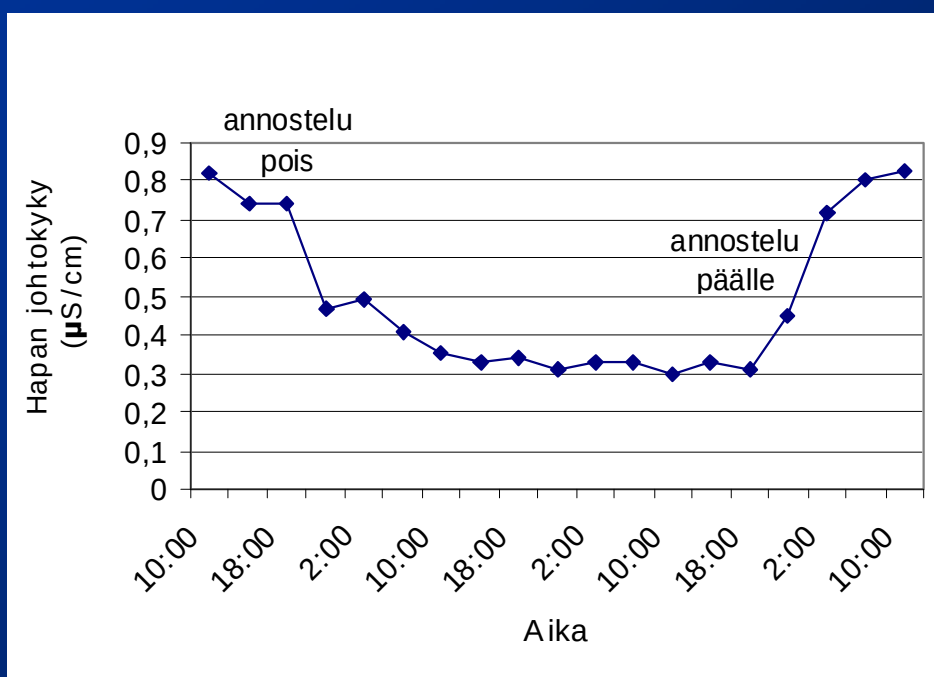
Ongelmia aiheuttavat

- raakaveden korkea humuspitoisuus
- orgaaniset syöttövesikemikaalit
- lauhdepiirin vuodot

Raakaveden laadun ja lauhteenpuhdistuksen vaikutus syöttöveden johtokykyyn



Orgaanisten kemikaalien vaikutus höyryn johtokykyyn kationivaihtimen jälkeen



Ratkaisut

Humussuodattimet tai käänteisosmoosi

Sopivien kemikaalien käyttö

- a) syöttöveteen riittävän kestävää haihtuvaa alkalia (ja hapenpoistokemikaalia, jos piirissä on kuparia) ja kattilaveteen lipeää ja/tai trinatriumfosfaattia
- b) pinta-aktiiviset amiinit?

Lauhteiden puhdistus sekavaihtimessa

Dolezal

SOTU2 – Uusien soodakattilamateriaalien sulfidoituminen

Sanni Mustala, Pekka Pohjanne, Liisa Heikinheimo, Pekka Pankakoski, Tuomo Kinnunen
VTT Tuotteet ja tuotanto, Espoo.

1. Johdanto

Tutkimuksen tavoitteena on selvittää uusien soodakattilamateriaalien sulfidoitumiskestävyys laboratoriossa tulevaisuuden soodakattilaa mukailevissa pelkistävässä olosuhteissa.

2. Laitteisto ja menetelmät

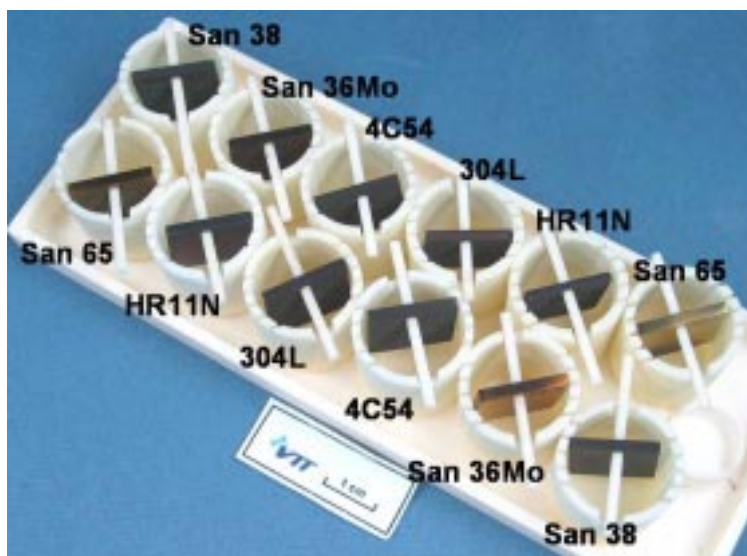
Soodakattila tulevaisuudessa (SOTU2) -projektin johtoryhmä valitsi esiselvityksen perusteella koemateriaaleiksi Sanicro 38, Sanicro 36Mo, Sanicro 65, 4C54 ja HR11N, joista neljä ensimmäistä toimitti Sandvik ja viimeisen Sumitomo. Sandvikin toimittamat materiaalit oli lämpökäsitelty vastaamaan compound materiaalin rakennetta. Referenssimateriaaleina kokeissa olivat Sandvikin toimittama 304L ja hiiliteräs St 6. Materiaalien koostumukset on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Valittujen koemateriaalien kemialliset koostumukset.

	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al	Fe	Muita
304L	0.011	0.35	1.23	18.3	10.2	0.43	0.06	0.22	<0,003	bal	W, Co, Ti, Nb, Ta, N
San36Mo	0.01	0.27	4.9	27	33.84	5.35	0.056	0.075	0.022	bal	W, Co, Ti, Nb, Ta, N
San 38	0.024	0.16	0.66	19.9	38.25	2.54	0.05	1.58	0.07	bal	W, Co, Ti, Nb, N
San65	0.029	0.23	0.27	23.7	63.8	8.6			0.19	2.8	Ti, N
San 65x-1	0,003	0,49	0,49	21,3	66,4	10,7			0,01	0,31	Ti, N
4C54	0.19	0.47	0.69	26.6	0.28	0.03	0.06	0.02	<0,003	bal	W, Co, Ti, Nb, N
HR11N	0.015	0.18	0.36	27.2	39,5	0,83	0,05	0,16	0,02	31,5	W, Ti, Co

Sulfidoitumiskokeita varten koemateriaaleista tehtiin 15 x 15 x 2 mm näytteet (2 näytettä/materiaali/koe). Näytteet hiottiin karheuteen P1200, jonka jälkeen ne pestiin ultraäänipestiin etanolilla ja kuivattiin. Kokeet suoritettiin altistusuunilla, joka on rakennettu VTT:lle vuonna 2000 korkealämpötila korroosio tutkimusta varten. Näytteet asetettiin alumiinioksidi upokkaisiin, joihin oli sahattu pitkittäisiä uria tasaisen kaasuvirtauksen varmistamiseksi, kuva 1. Näytteet asetettiin aina kuumaan uuniin. Altistuskokeen jälkeen näytteet otettiin pois uunista, kuvattiin alustallaan, ja punnittiin upokkaissaan ja erillään. Jos näytteessä oli hilseilevää kerrosta, se poistettiin varovasti harjaten, jonka jälkeen näytteen punnittiin uudelleen.

Tämän jälkeen näytteistä tehtiin poikkileikkaushieet, joita tutkittiin optisella ja elektronimikroskoopilla (SEM). SEM:n sisältämää semi-kvantitatiivista EDS analysaattoria käytettiin analysoimaan muodostuneiden pintakerrosten kemiallista koostumusta. Taulukossa 2 on esitetty toteutunut koematriisi.



Kuva 1. Näytteet asettelu ja ripustus.

Taulukko 2. Koematriisi.

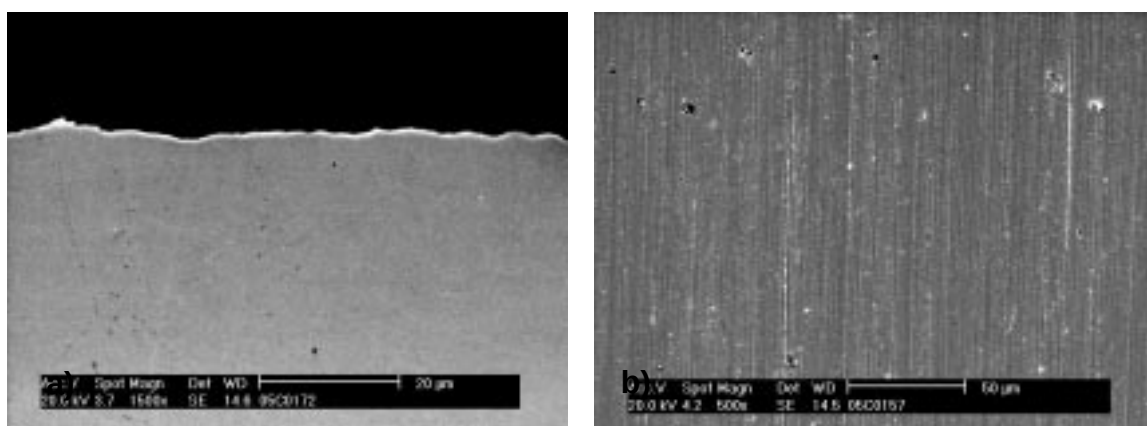
Koenimi	T (°C)	Aika (h)	H ₂ S (ppm)	CO (%)	H ₂ O (%)
SOTU 1a	440	144	500	5	15
SOTU 1b	440	288	500	5	15
SOTU 2a	440	144	1000	5	15
SOTU 2b	440	288	1000	5	15
SOTU 3a	400	144	500	5	15
SOTU 3b	400	288	500	5	15
SOTU 5a	400	288	1000	5	15
SOTU 5b	400	432	1000	5	15
SOTU 6	440	288	2500	5	0
SOTU 7	440	288	2500	5	15
SOTU 8	440	288	5000	5	15
SOTU 9	440	288	5000	5	0
SOTU 10	440	288	1000	5	0
SOTU 11	440	288	500	5	0

3. Tulokset ja niiden tarkastelu

Alla on esitetty sulfidoitumiskokeiden alustavia tuloksia. Koemateriaaleissa ei ollut selkeää mitattavaa painon muutosta, edes 5000 ppm H₂S pitoisuuksilla, kun vesihöyryä (15%) oli mukana. Ainoa materiaali hiiliteräksen lisäksi, jossa oli nähtävissä pientä painon muutosta 5000 ppm H₂S-pitoisuuksilla, oli Sanicro 38. Vesihöyryn läsnä ollessa näytteissä ei havaittu silmämääräisesti kuin

pientä materiaalien värjäytymistä, joka poikkileikkauksessa ilmeni alle 1µm paksuisena kalvona. Kuvassa 2a on esimerkki Sanicro 38 poikkileikkauksesta kokeen SOTU 2b jälkeen, muut poikkileikkaukset noudattivat samaa kaavaa. Muiden materiaalien pinnoissa oli havaittavissa paikoitellen pientä pinnan epätasaisuutta, mutta sitä ei voi sanoa merkittäväksi. Pinnoilla oli havaittavissa materiaalista riippuen hieman rikin ja hapen muodostamia yhdistekeskittymiä (Kuva 3b, valkoiset laikut). Osassa materiaaleja oli havaittavissa vain rikin muodostamia keskittymiä pinnalla, mutta keskittymät eivät olleet suuria ja niiden määrä pinnalla oli pieni.

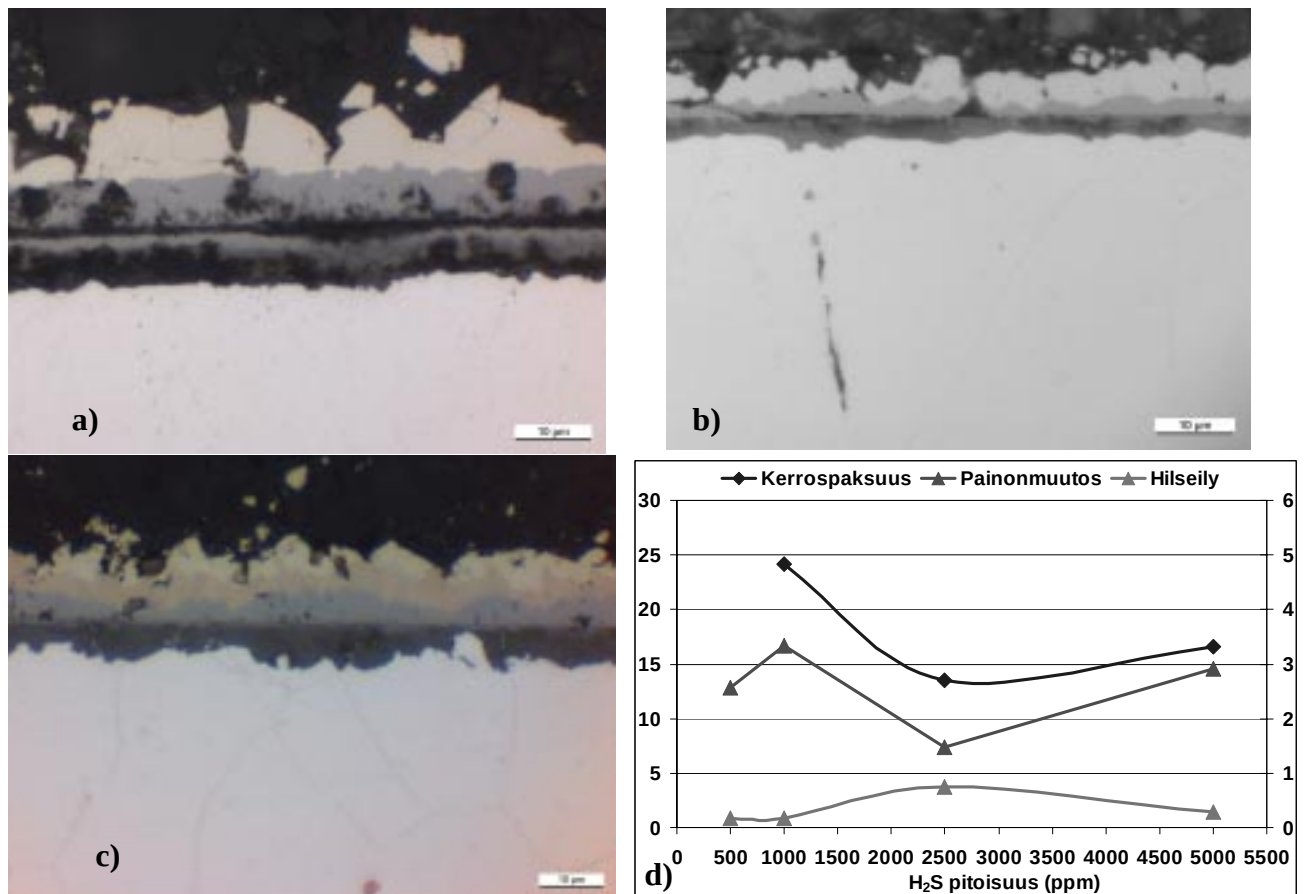
Kokeissa ilman vesihöyryä selvä painonmuutos oli havaittavissa kaikilla näytteillä. Näissä kokeissa oli materiaaleissa Sanicro 38, Sanicro 36Mo, 304L ja HR11N huomattavissa kerrostuman hilseilyä. Yhteenveto eri materiaalien tuloksista on esitetty myöhemmin ko. materiaalia käsittelevässä kappaleessa.



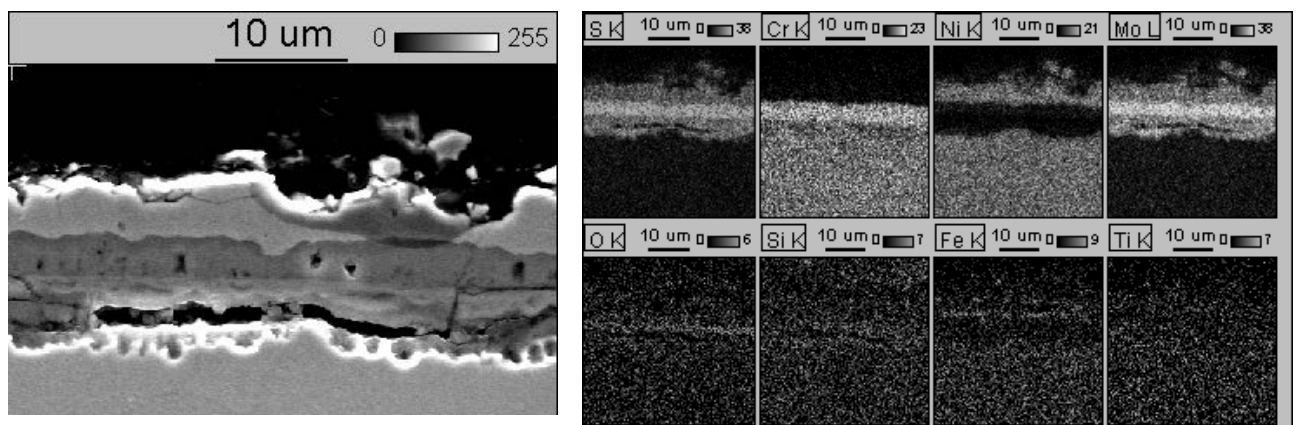
Kuva 2. Sanicro 38:n a) poikkileikkaus ja b) pinta altistuskokeen SOTU 1b jälkeen.

3.1. Sanicro 65 ja Sanicro 65X-1

Materiaalissa Sanicro 65 oli huomattavissa selvää kerrostuman muodostumista kokeissa ilman vesihöyryä (SOTU 6, 9 ja 10). Kerrostuma on hyvin samanlainen kasvavasta rikkivetypitoisuudesta huolimatta (Kuva 3). Jokaisessa tapauksessa on nähtävissä että kerrostuma on kasvanut sekä pinnalta pois päin että pinnalta materiaaliin päin, voimakkaimmin tämä on nähtävissä 5000 ppm H₂S -kokeen jälkeen. Kuvista näkyy että 2500 ppm kokeen (SOTU 6) oksidikerros (Kuva 4b) on jonkin verran pienempi kuin muut, tämä johtunee siitä että materiaali vaihtui testien välillä Sanicro 65:tä Sanicro 65X-1:een, joka sisälsi mm. enemmän molybdeeniä. Kerrostumat näyttävät muuten olevan samanlaisia. Hilseilyä oli havaittavissa enemmän Sanicro 65:ssä kuin Sanicro 65X-1:ssä. Kuten kuvasta 3d voi huomata, hilseilyn määrä voi myös omalta osaltaan hieman selittää notkahdusta käyrissä 2500 ppm:n kokeessa. Kerrostuman poikkileikkausta (kuva 4) analysoitaessa huomataan pinnalle muodostuneen kolmen eri kerroksen. Vesihöyryn läsnä ollessa materiaalissa ei ollut havaittavissa mitään merkittäviä muutoksia.



Kuva 3. Sanicro 65:n ja Sanicro 65X-1:n poikkileikkaukset a) H_2S 1000 ppm , b) 2500 ppm ja c) 5000 ppm (kaikissa 0% H_2O , 5% CO , 288h ja 440°C). d) Kerrospaksuuden ($\mu m/288h$), painonmuutoksen ($mg/cm^2/288h$) ja hilseilyn ($mg/cm^2/288h$) muutos rikkipitoisuuden suhteen.

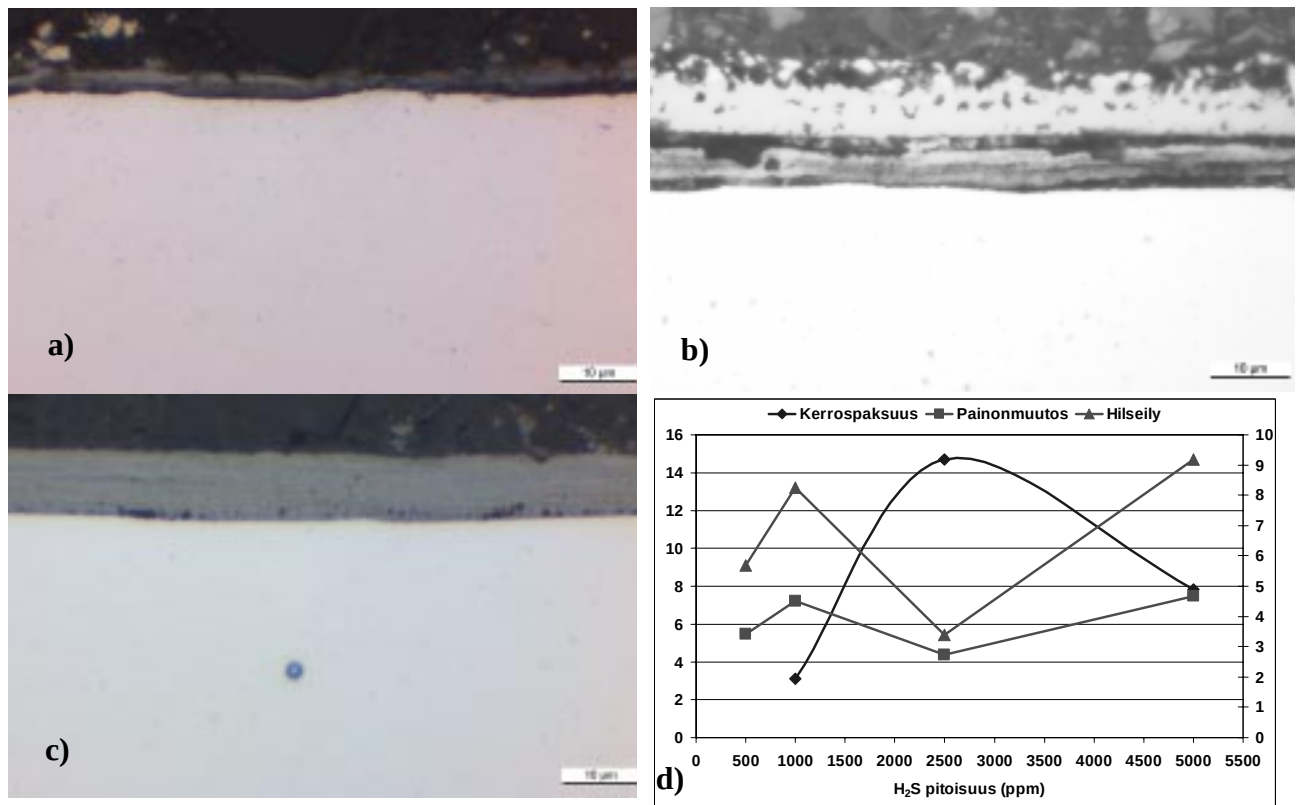


Kuva 4. Sanicro 65:n altistuskokeen SOTU6 (440°C, 288h, 2500ppm H_2S , 5% CO) aikana muodostuneen kerrostuman alkuainekartta

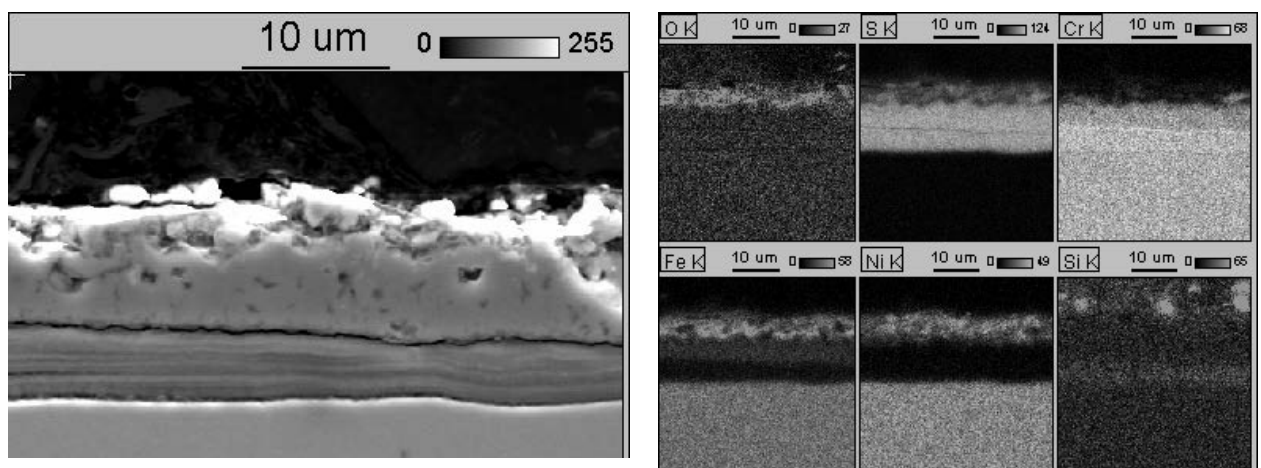
3.2. HR11N

Materiaalissa HR11N oli huomattavissa runsasta hilseilyä, kokeissa ilman vesihöyryä. Kokeissa SOTU 6, 9 ja 10 oli huomattavissa myös tiiviin kerrostuman muodostumista (kuva 5a ja c) aivan metallin pinnalle, jonka päälle muodostunut huokoisempi kerros (kuva 5b), joka useista kohdista oli hilseillyt pois (kuva 5d). Kerrostuma oli pääosin kasvanut metallinpinnalta ulospäin. Epätasainen hilseily selittää kerrospaksuuksien epätasaisen paksuuden eri rikkivetypitoisuuksilla. Kerrostuman poikkileikkausanalyysin (kuva6) avulla nähdään materiaaliin kolme eri kerrosta,

vaikka silmämääräisesti kerroksia näyttäisi olevan vain kaksi. Vesihöyryn läsnä ollessa materiaalissa ei ollut havaittavissa mitään merkittäviä muutoksia.



Kuva 5. HR11N:n poikkileikkaukset altistuskokeiden jälkeen, joiden H₂S pitoisuus oli a) 1000 ppm, b) 2500 ppm ja c) 5000 ppm (H₂O 0%, 5% CO, 288h ja 440°C). d) Kerros paksuuden (μm/288h), painonmuutoksen (mg/cm²/288h) ja hilseilyn (mg/cm²/288h) muutos rikki pitoisuuden suhteen.

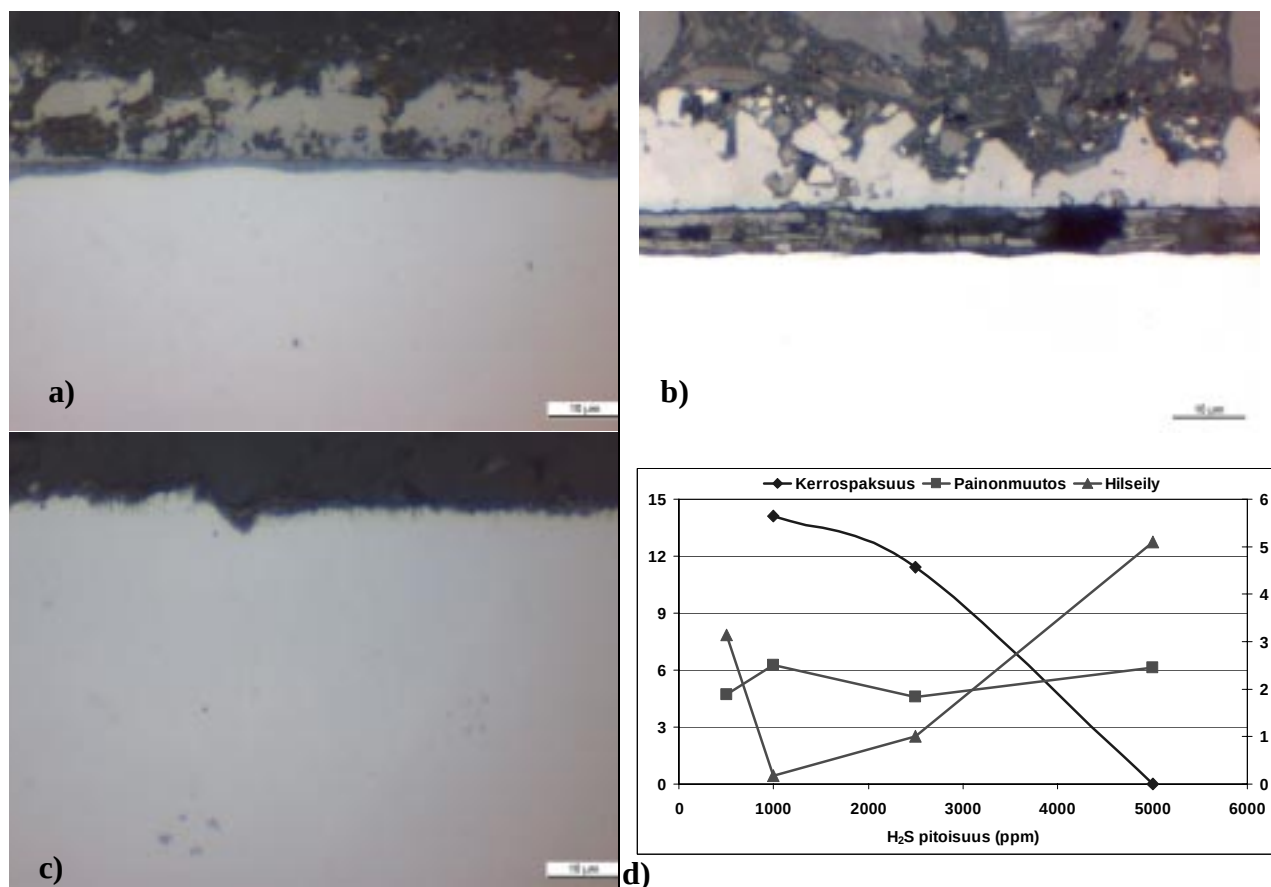


Kuva 6. HR11N:n altistuskokeen SOTU6 (440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO) aikana muodostuneen kerrostuman alkuainekartta

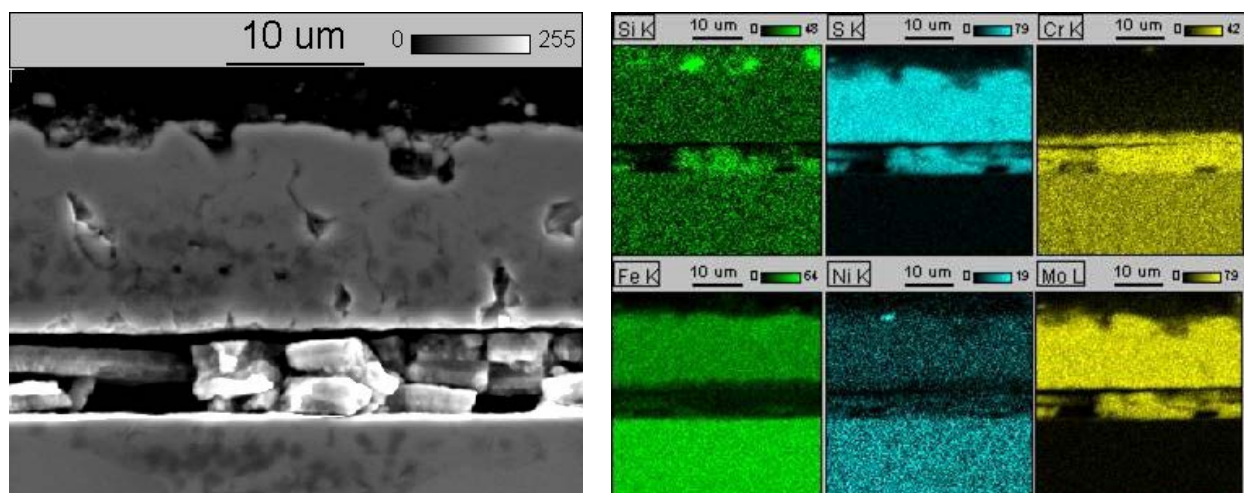
3.3.304L

Materiaalissa 304L oli huomattavissa selkeitä kerrostumia kokeissa ilman vesihöyryä, mutta muissa kokeissa merkittävää muutosta ei ollut huomattavissa. Muodostuneet kerrostumat olivat huokoisia, ja 5000 ppm kokeessa koko kerrostuma oli hilseillyt pois, vaikka aiemmissa kokeissa ei hilseilyä juuri ollut huomattavissa (kuva 11). Paikoitellen oli nähtävissä oksidin tunkeutumista syvällekin teräkseen sulkeumien välityksellä, muuten kerrostumat näyttivät kasvavan metallin

pinnalta pois päin. Poikkileikkausanalyysin (kuva 8) perusteella pystytään erottamaan kaksi erityyppistä kerrosta, joista lähempänä pintaa oleva on runsaasti kromia sisältävä ja huokoinen, kun taas uloin kerros näyttää kohtalaisen tiiviiltä ja sisältää enemmän rautaa ja molybdeeniä. 5000 ppm:n kokeen erilainen hilseily käyttäytyminen selittyy tehtyjen termodynaamisten (FactSage) laskujen avulla, jotka osoittavat että 5000 ppm kokeessa muodostuvat sulfidikerrostumat ovat erilaisia kuin alemmilla rikkivetypitoisuuksilla.



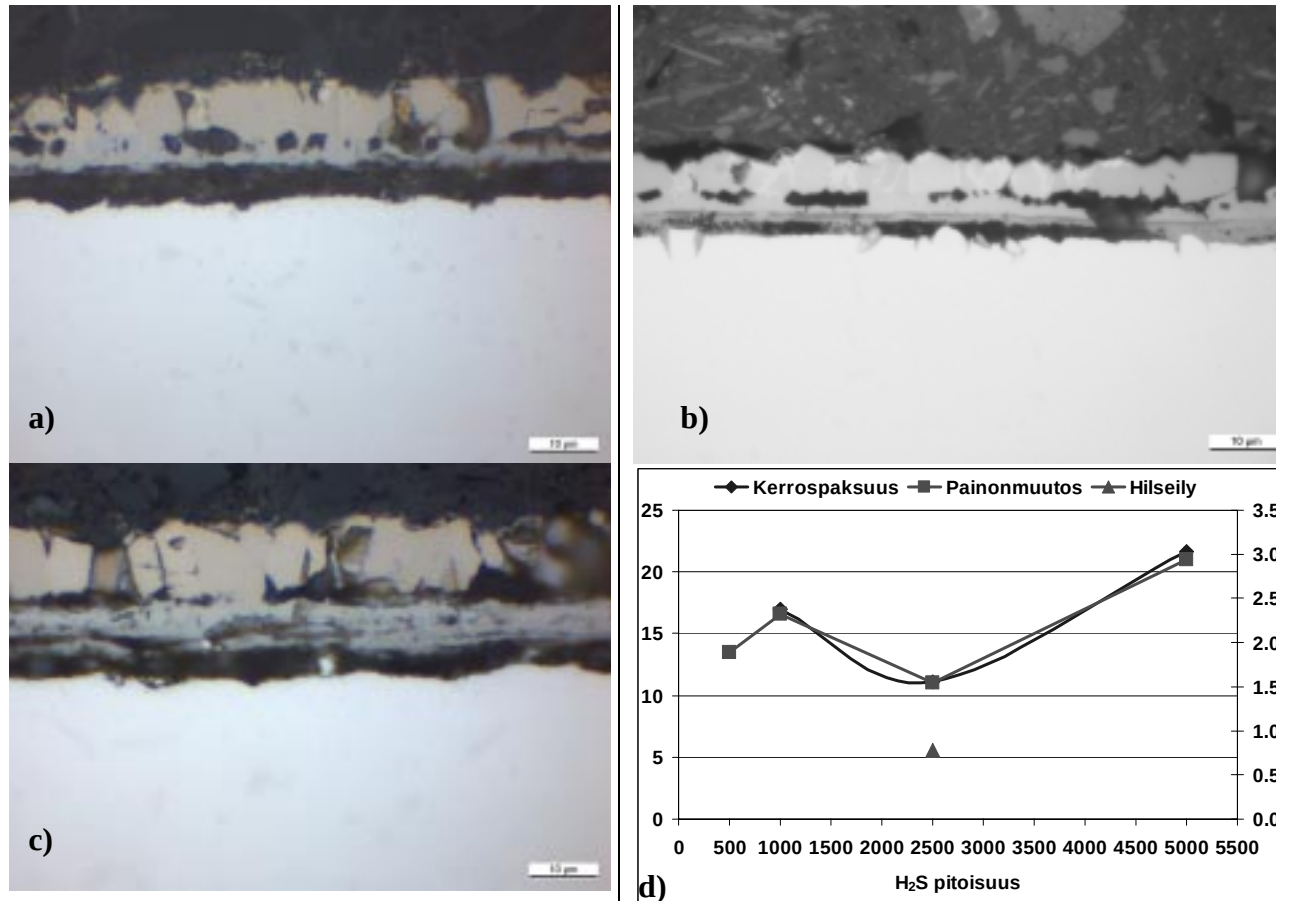
Kuva 7. 304L:n poikkileikkaukset altistuskokeiden jälkeen, joiden H₂S pitoisuus oli a) 1000 ppm, b) 2500 ppm ja c) 5000 ppm (H₂O 0% 5% CO, 288h ja 440°C). d) Kerrospaksuuden (μm/288h), painonmuutoksen (mg/cm²/288h) ja hilseilyn (mg/cm²/288h) muutos rikkipitoisuuden suhteen.



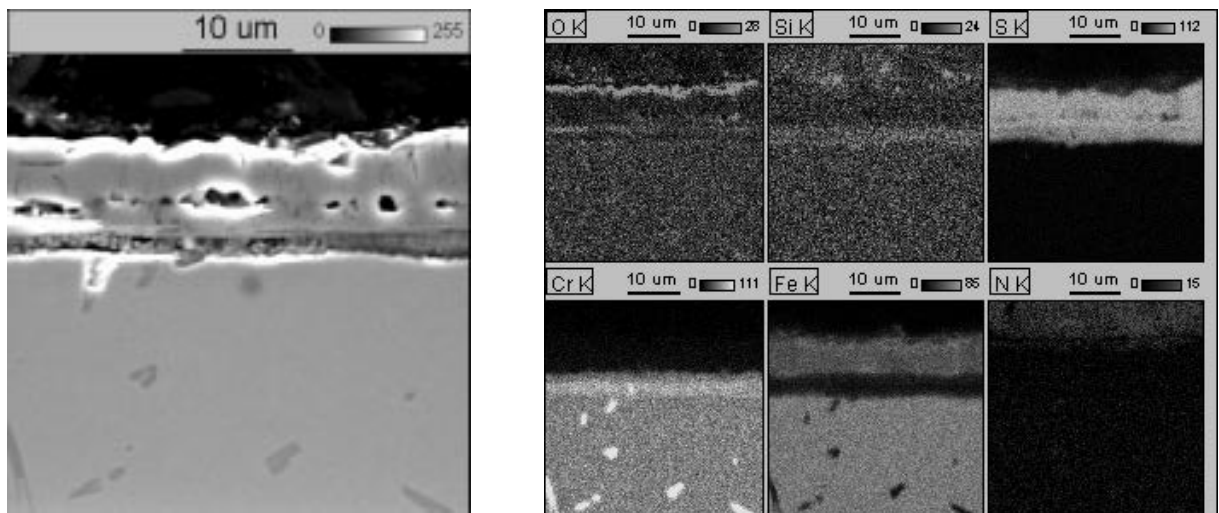
Kuva 8. 304L altistuskokeen SOTU6 (440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO) aikana muodostuneen kerrostuman alkuainekartta.

3.4.4C54

Materiaalilla 4C54 kokeissa ilman vesihöyryä kerrostuma on kasvanut sekä sisälle että ulospäin metallin alkuperäisestä raja-pinnasta. Tunkeumaa on tapahtunut myös raerajoja pitkin. Vaikka kerrostumat silmämääräisesti näyttävät huokoisilta, ei hilseilyä ollut huomattavissa kuin 2500 ppm H_2S pitoisuudella. 2500 ppm kokeen jälkeen tarkasteltu kerrostuman poikkileikkaus paljastaa jäljelle jääneen kerrostuman koostuvan kahdesta eri kerroksesta (kuva 10).



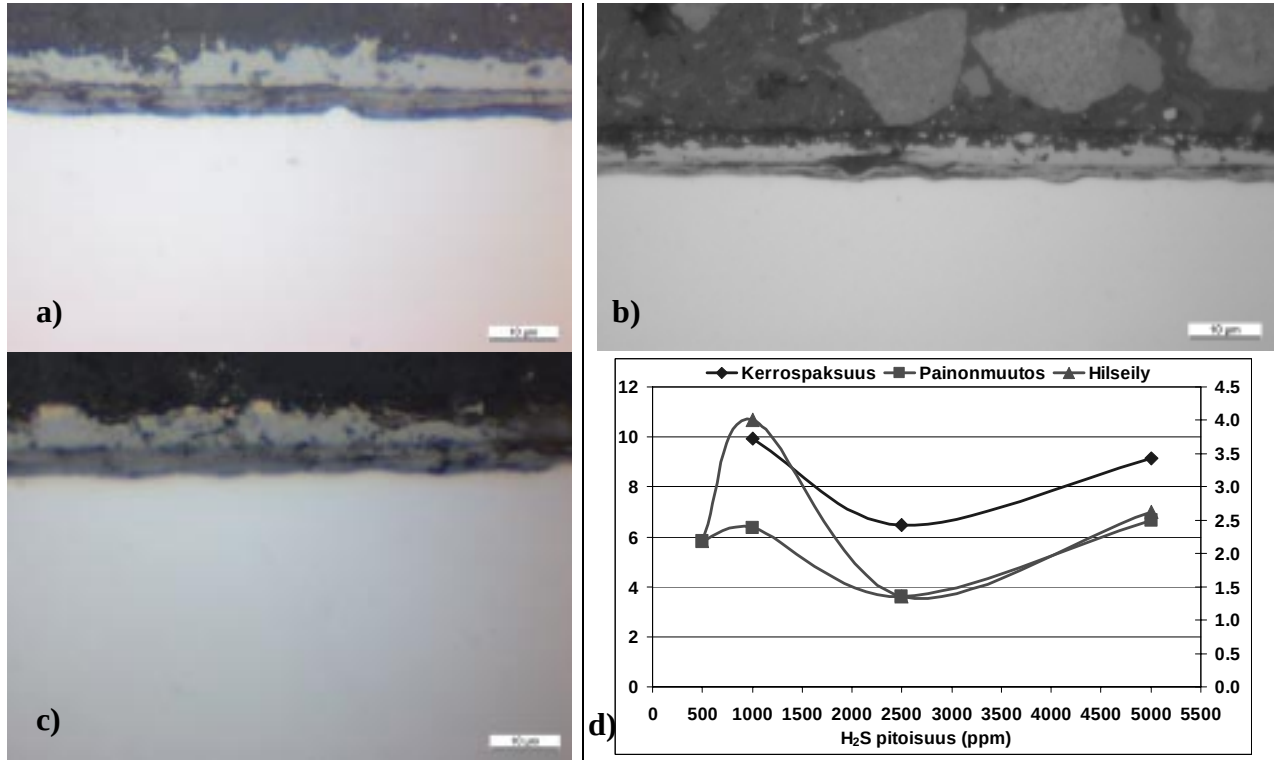
Kuva 9. 4C54:n poikkileikkaukset altistuskokeiden jälkeen, joiden H_2S pitoisuus oli a) 1000 ppm, b) 2500 ppm ja c) 5000 ppm (H_2O 0%, 5% CO , 288h ja 440°C). d) Kerrospaksuuden ($\mu m/288h$), painonmuutoksen ($mg/cm^2/288h$) ja hilseilyn ($mg/cm^2/288h$) muutos rikkipitoisuuden suhteen.



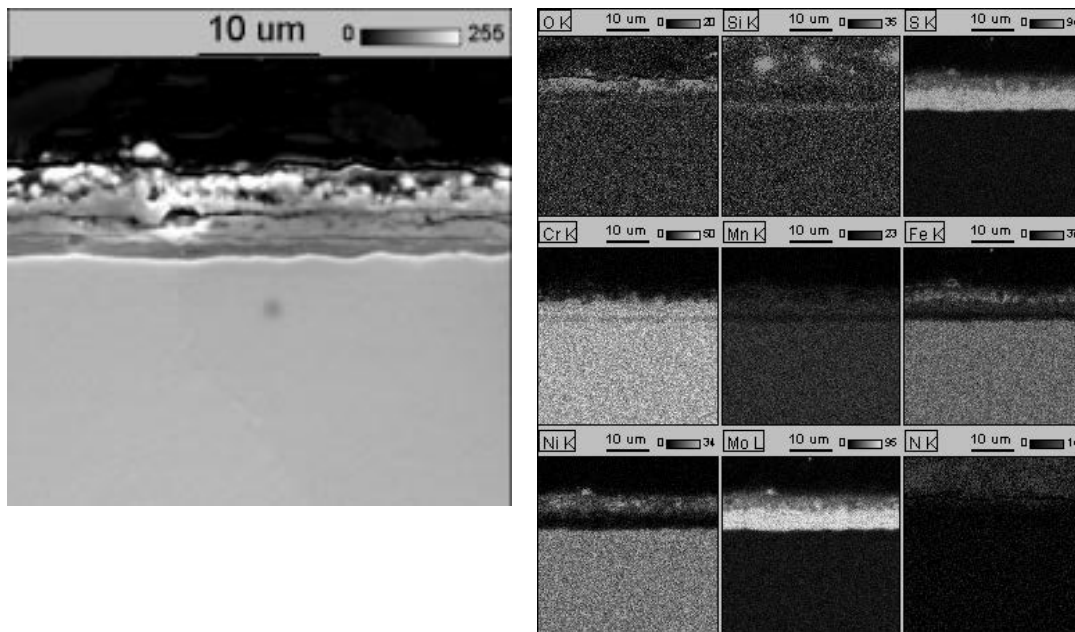
Kuva 10. 4C54 altistuskokeen SOTU6 (440°C, 288h, 2500ppm H_2S , 5% CO) aikana muodostuneen kerrostuman alkuainekartta.

3.5. Sanicro 36Mo

Ilman vesihöyryä tehdyissä kokeissa SOTU 6, 9 ja 10 materiaaliin Sanicro 36Mo muodostuneet kerrostumat olivat suhteellisen ohuita (kuva 11 a-c). Hilseilyä kuitenkin havaittiin (kuva 11 d) mikä indikoi että pinnalla on ollut myös huokoisia kerroksia. Kuvassa 12 on esitetty SOTU 6 aikana muodostuneen kerrostuman koostumus, josta huomataan pinnalla olevan hilseilystä huolimatta useita eri korroosiotuotekerroksia.



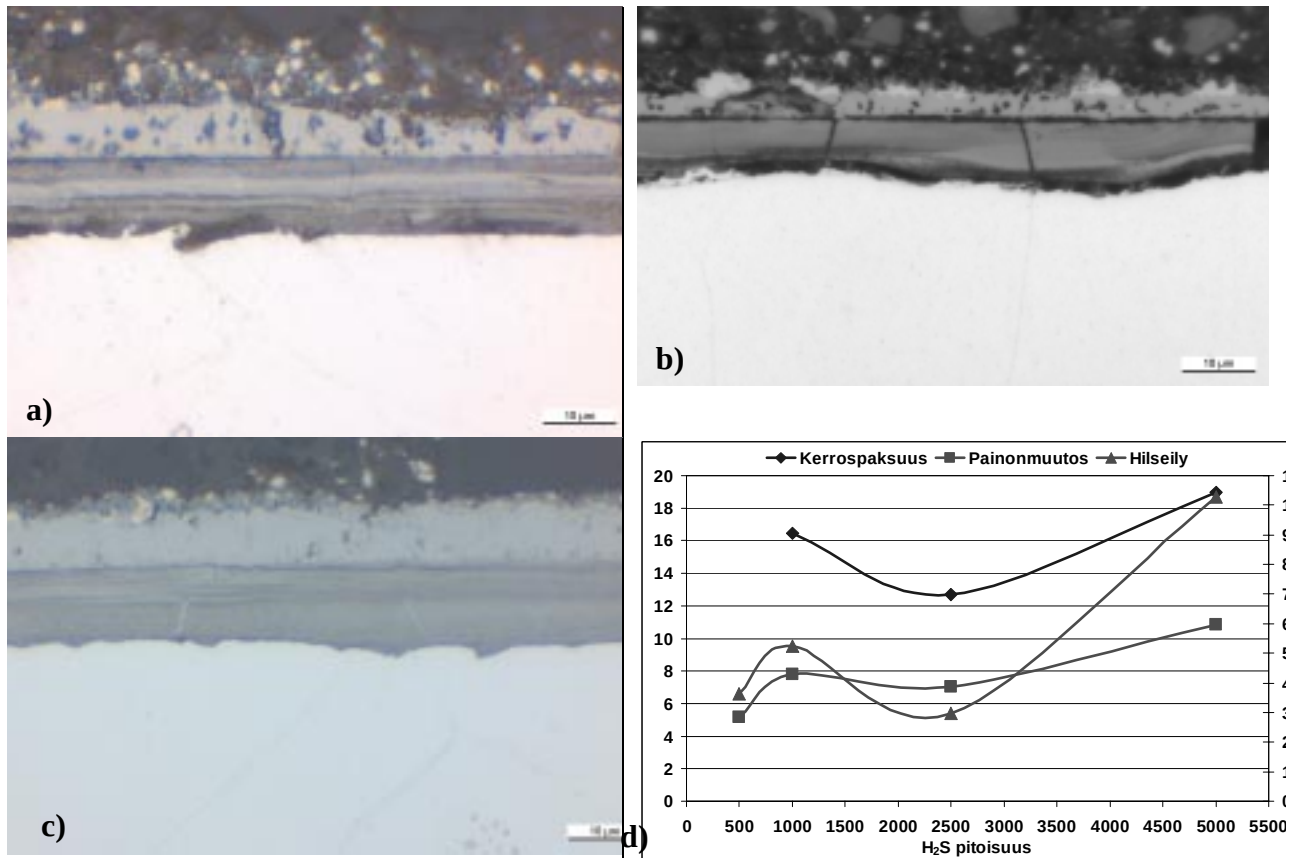
Kuva 11. Sanicro 36Mo:n poikkileikkaukset altistuskokeiden jälkeen, joiden H₂S pitoisuus oli a) 1000 ppm, b) 2500 ppm ja c) 5000 ppm (H₂O 0%, 5% CO, 288h ja 440°C). d) Kerrospaksuuden (μm/288h), painonmuutoksen (mg/cm²/288h) ja hilseilyn (mg/cm²/288h) muutos rikkipitoisuuden suhteen.



Kuva 12. Sanicro36Mo altistuskokeen SOTU6 (440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO) aikana muodostuneen kerrostuman alkuainekartta.

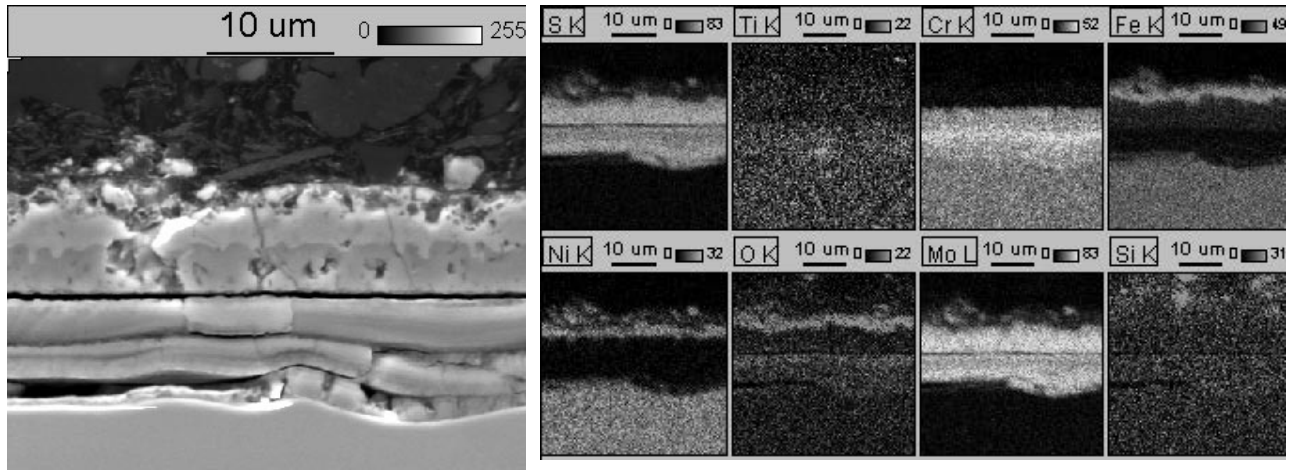
3.6. Sanicro 38

Materiaalissa Sanicro 38 oli huomattavissa selkeää painonmuutosta, kerrostuman kasvua sekä hilseilyä ilman vesihöyryä tehdyissä kokeissa (kuva 13). Kerrostumat ovat kasvaneet sekä metallin pinnasta ulos että sisälle päin, kuten poikkileikkauskuvista (kuvat 11 a-c) voi huomata. Kerrostuman poikkileikkausanalyysistä (kuva 14) nähdään kerrostuman koostuvan useasta kerroksesta eri rikkiyhdisteistä.



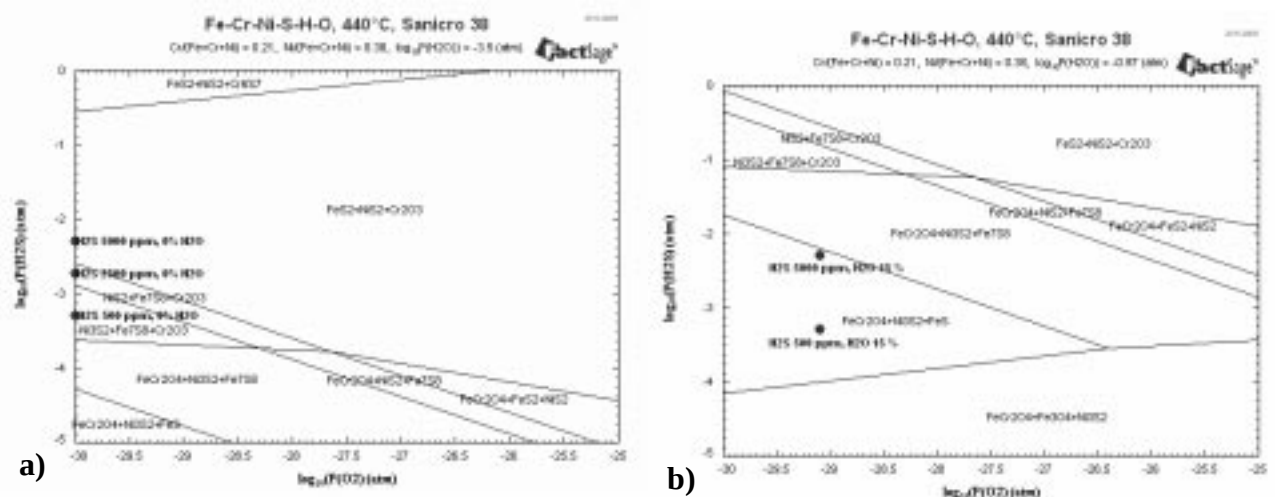
Kuva 13. Sanicro 38:n poikkileikkaukset altistuskokeiden jälkeen, joiden H₂S pitoisuus oli a) 1000 ppm, b) 2500 ppm ja c) 5000 ppm (H₂O 0%, 5% CO, 288h ja 440°C). d) Kerrospaksuuden (μm/288h), painonmuutoksen (mg/cm²/288h) ja hilseilyn (mg/cm²/288h) muutos rikkipitoisuuden suhteen.

Sanicro 38 korroosion kestävyys vaihteli kaasun rikkivety pitoisuudesta riippuen, muutokset eivät olleet systemaattisia (kuva 13d). Tämän takia kerrostumien muodostumista arvioitiin termodynaamisen laskennan (FactSage) avulla. Laskenta osoittaa, että (kuva 15a) testatuissa olosuhteissa vain rikkivety pitoisuuksilla 500 ppm ja 1000 ppm muodostuu samantyyppiset kerrostumat: Ni₃S₂+Fe₇S₈+Cr₂O₃. 2500ppm:n kokeessa muodostuu NiS₂:a Ni₃S₂ sijasta ja 5000 ppm:n kokeessa FeS₂:ta Fe₇S₈ sijasta. Tämä selittää sen että materiaalilla ei ollut niin voimakasta kerrostuman kasvua Kokeessa 2500 ppm H₂S kokeessa ja kasvu oli huomattavaa taas 5000 ppm kokeessa. Laskelmat ovat alustavia sillä niissä ei otettu molybdeeniä huomioon, vaikka EDS-analyysien perusteella sitä on mukana jokaisessa kerrostumassa.



Kuva 14. Sanicro 38 altistuskokeen SOTU6 (440°C, 288h, 2500ppm H₂S, 5% CO) aikana muodostuneen oksidikerroksen alkuainekartta.

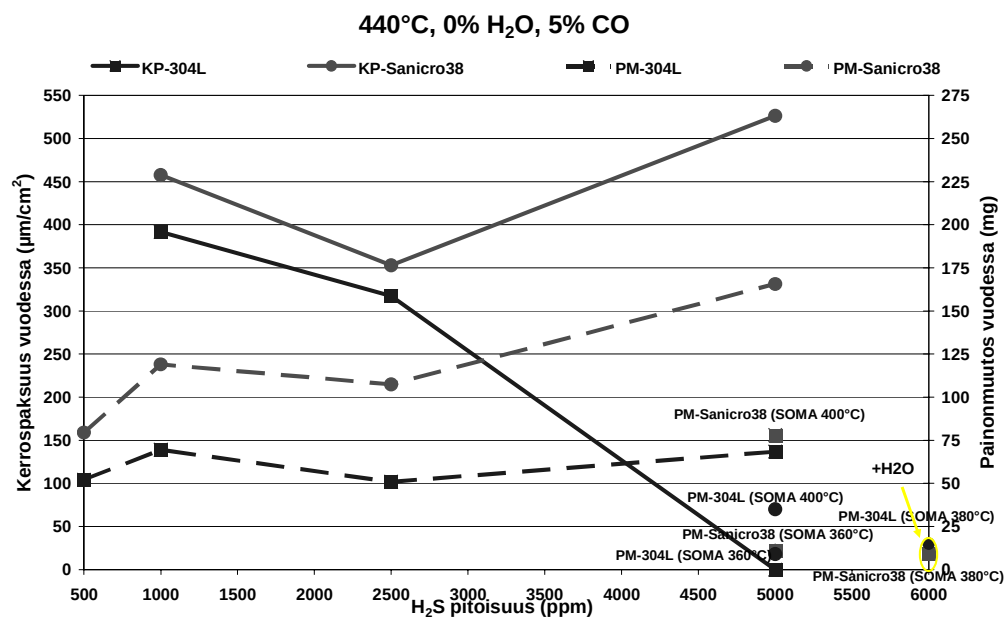
Laskelmat selittävät myös sen miksi käyttäytyminen vesihöyryn läsnäollessa oli niin erilaista kuin ilman vettä. Veden läsnäolo muuttaa syntyviä korroosiotuotteita ja siten mahdollisesti myös mekanismia (kuva 15b). Veden läsnä ollessa syntyy metallin pinnalle luultavasti tiivis rauta-kromi spinelli (Fe,Cr)₃O₄, joka pystyy hillitsemään rikin diffundoitumista metalliin. Suuremmilla rikkivety pitoisuuksilla oli huomattavissa tällä materiaalilla pieniä painon muutoksia, jotka viittaavat siihen että rikkiä on paikoitellen päässyt reagoimaan metallin kanssa muodostaen Ni₃S₂ ja FeS yhdisteitä.



Kuva 15. Sanicro 38:n faasisapaino piirros rikkivety ja happi potentiaaleissa, a) ilman vettä ja b) veden kanssa (kuvaajassa ei ole huomioitu molybdeenin vaikutusta).

Yhteenveto

Kaikki tutkitut materiaalit kestivät hyvin kokeissa joissa oli mukana vesihöyryä.. Ilman vesihöyryä sulfidoitumista tapahtui kaikilla näyttemateriaaleilla. Näistä suurimmat muutokset tapahtuivat materiaaleilla Sanicro 38 ja HR11N. Huomattavaa oli suuri ero, lähes 100 mg vuodessa, perusmateriaalin 304L ja Sanicro 38n painonmuutuskäyttäytymisen välillä (kuva 16). Samansuuntaisia tuloksia on raportoitu jo aiemmin SOMA projektissa [1], jossa sama trendi havaittiin jo alemmissa lämpötiloissa.



Kuva 16. Sanicro 38 ja 304L painonmuutokset ja kerrostumapaksuudet vuodessa. Vertailutietona SOMA projektin sulfidoitumistuloksia samoille materiaaleille matalammissa lämpötiloissa, kokeissa ei ollut mukana häkää (CO) [1].

Vesihöyryn läsnäolo teki olosuhteista vähemmän aggressiivisen, samanlaisia tuloksia indikoi jo SOMA projektissa vesihöyryn kanssa tehdyt kokeet (kuva 16). Alustavien termodynaamisten laskelmien perusteella syy tähän näyttäisi olevan että veden ollessa mukana materiaalin pinnalle syntyy tiivis suojaava kerros, jota ei synny ilman vettä. Loppuraportissa tullaan tarkemmin käymään läpi eri materiaalien kerrostumien kasvua, sekä kaasun kosteuden vaikutusta sulfidoitumiseen.

Viitteet

[1] Mäkipää, Martti; Oksa, Maria; Pohjanne, Pekka, Corrosion testing of high-nickel alloy composite tube materials in simulated recovery boiler lower furnace conditions, 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), 73 – 88.



SOTU 2 – Uusien soodakattilamateriaalien sulfidoituminen

Sanni Mustala, Liisa Heikinheimo, Pekka Pankakoski, Pekka Pohjanne, Tuomo Kinnunen
Soodakattilapäivät 20.10.2005



VTT TUOTTEET JA TUOTANTO

Sisältö

- ✦ Koematriisi
- ✦ Materiaalit
- ✦ Tulokset
- ✦ Alustavia päätelmiä



Koematriisi

H ₂ S pitoisuus \ LT	400°C	440°C
500 ppm		
0% H ₂ O		X
15% H ₂ O	X, X	X, X
1000 ppm		
0% H ₂ O		X
15% H ₂ O	X, X	X, X
2500 ppm		
0% H ₂ O		X
15% H ₂ O		X
5000 ppm		
0% H ₂ O		X
15% H ₂ O		X

Kaikissa kokeissa 5% CO
Kokeiden kesto

X 288 h

X 144 h

X 432 h



Koemateriaalit

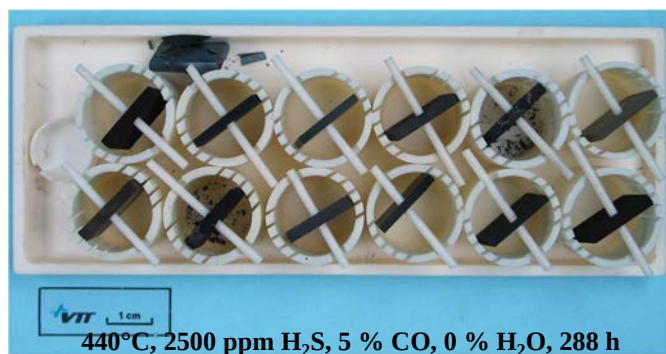
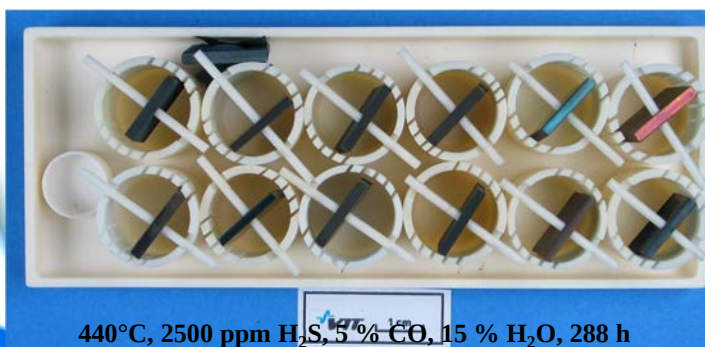
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Al	Fe	Muita
304L	0.011	0.35	1.23	18.3	10.2	0.43	0.06	0.22	<0.003	bal	W, Co, Ti, Nb, Ta, N
San36Mo	0.01	0.27	4.9	27	33.84	5.35	0.056	0.075	0.022	bal	W, Co, Ti, Nb, Ta, N
San 38	0.024	0.16	0.66	19.9	38.25	2.54	0.05	1.58	0.07	bal	W, Co, Ti, Nb, N
San65	0.029	0.23	0.27	23.7	63.8	8.6			0.19	2.8	Ti, N
San 65x-1	0.003	0.49	0.49	21.3	66.4	10.7			0.01	0.31	Ti, N
4C54	0.19	0.47	0.69	26.6	0.28	0.03	0.06	0.02	<0.003	bal	W, Co, Ti, Nb, N
HR11N	0.015	0.18	0.36	27.2	39.5	0.83	0.05	0.16	0.02	31.5	W, Ti, Co

Sanicro 65, vaihtui kokeen 6 jälkeen Sanicro 65x-1:n

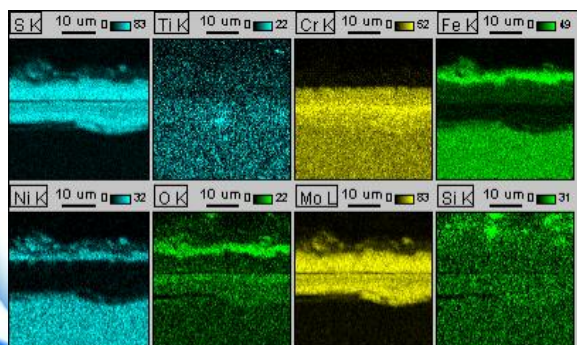
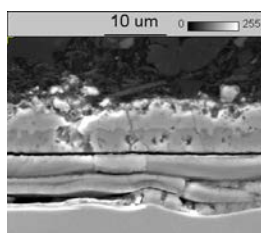
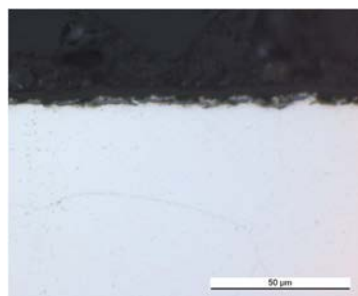


Sulfidoitumiskokeet – painon muutokset (mg/cm²/288h)

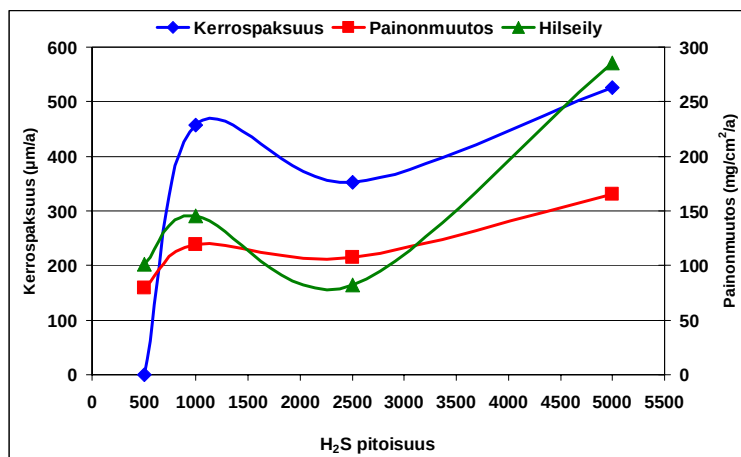
Koe														
Materiaali	1a	1b	3a	3b	2a	2b	5a	5b	6	7	8 ¹	9	10	11
San65	0.00	0.01	0.01	0.01	0.01	0.05	0.00	0.01	1.46	0.08	0.01	2.92	3.33	2.56
HR11N	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.02	0.02	2.27	0.02	0.03	4.66	4.51	3.42
304L	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.02	0.01	0.00	1.82	0.01	0.03	2.46	2.50	1.88
4C54	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	1.56	0.02	0.03	2.94	2.33	1.89
San36Mo	0.00	0.00	0.03	0.02	0.00	0.02	-0.01	0.00	1.35	-0.01	0.02	2.49	2.38	2.19
San38	0.00	0.00	0.01	0.02	0.23	0.60	0.01	0.00	3.81	0.46	0.03	5.96	4.28	2.86



Sulfidoitumiskokeet – tuloksia Sanicro 38



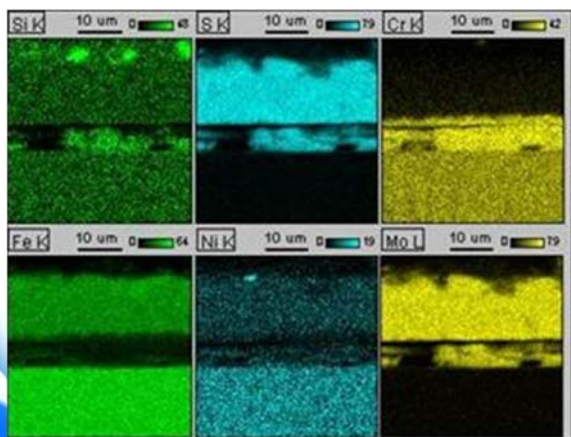
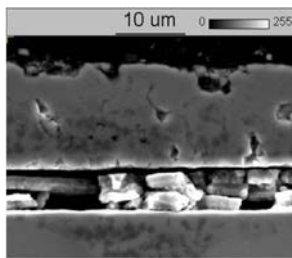
440°C, 500-5000 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h



440°C, 2500 ppm H₂S, 5 % CO, 15 % H₂O, 288 h
 440°C, 2500 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h

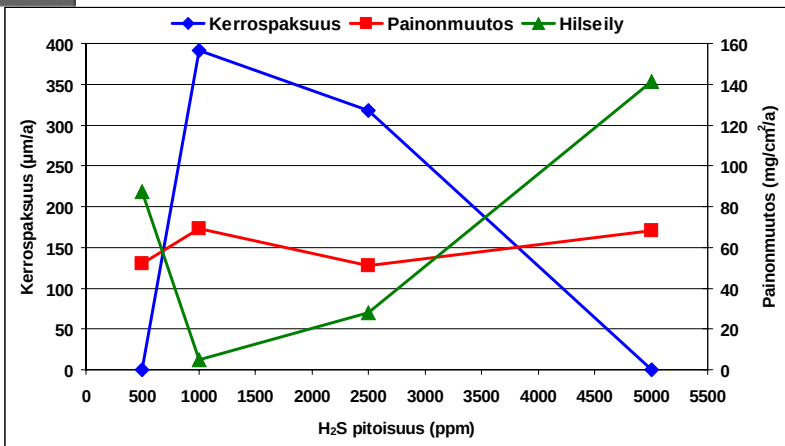


Sulfidoitumiskokeet – tuloksia 304 L



440°C, 2500 ppm H₂S, 5 % CO, 15 % H₂O, 288 h
440°C, 2500 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h

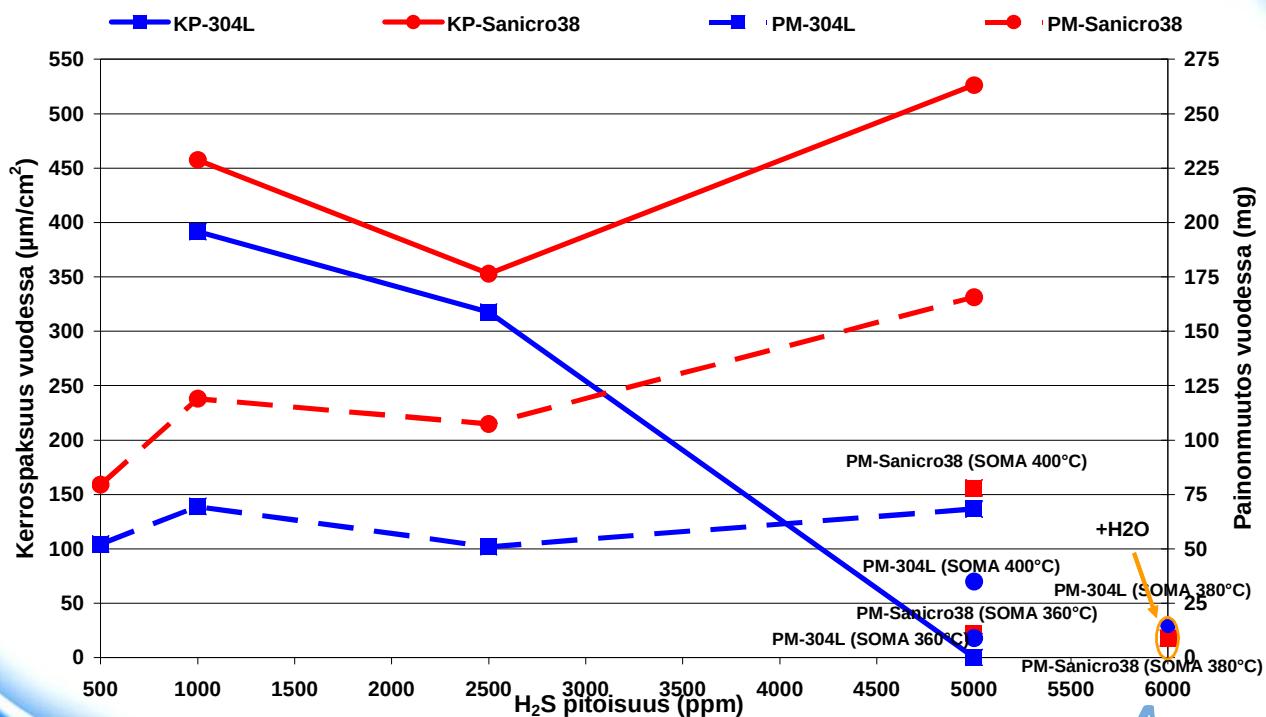
440°C, 500-5000 ppm H₂S, 5 % CO, 0 % H₂O, 288 h



VTT

Sanicro 38 vs. 304 L

440°C, 0% H₂O, 5% CO



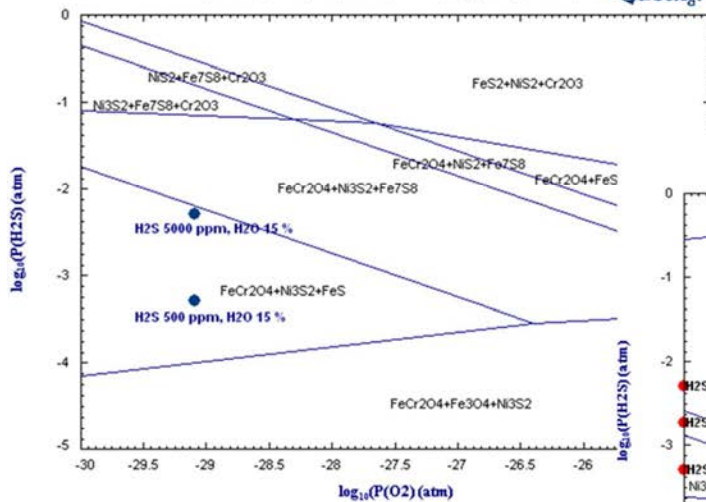
VTT

Veden vaikutus

Fe-Cr-Ni-S-H-O, 440°C, Sanicro 38

Cr/(Fe+Cr+Ni) = 0.21, Ni/(Fe+Cr+Ni) = 0.38, $\log_{10}P(\text{H}_2\text{O}) = -0.97$ (atm)

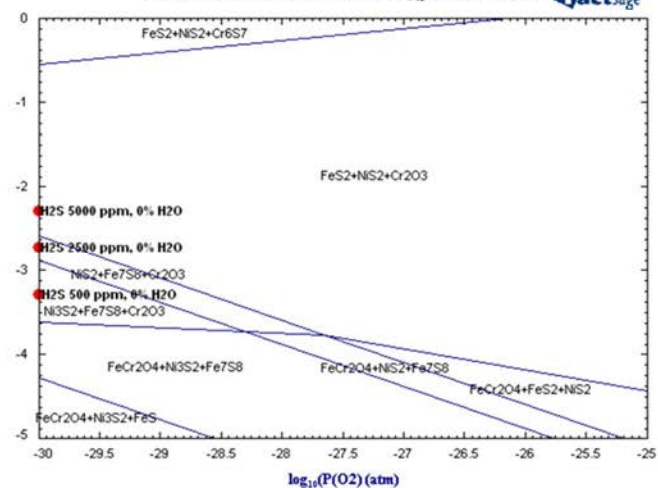
FactSage®



Fe-Cr-Ni-S-H-O, 440°C, Sanicro 38

Cr/(Fe+Cr+Ni) = 0.21, Ni/(Fe+Cr+Ni) = 0.38, $\log_{10}P(\text{H}_2\text{O}) = -3.5$ (atm)

FactSage®



VTT

SOTU2

Uusien materiaalivaihtoehtojen jännityskorroosio vesiympäristöissä

Pekka Pohjanne
VTT Tuotteet ja tuotanto, Espoo.

1. Johdanto

Tulevaisuuden soodakattilan materiaalivalinnat edellyttävät tietoa uusien runsasnikkelisten tai nikkelipohjaisten materiaalivaihtoehtojen jännityskorroosiokestävyydestä niin kattilan käytön-aikaisissa vesipuolen olosuhteissa kuin tulipesässä kattilan alasajon yhteydessä tapahtuvan vesipesun aikana vallitsevissa olosuhteissakin. Seuraavassa on tarkasteltu nikkeliseosten jännityskorroosion kestävyys puhtaassa korkean lämpötilan vedessä ja lipeäliuoksissa vaikuttavia tekijöitä. Työ on tehty kirjallisuusselvityksenä perustuen lähinnä ydinvoimalaitosmateriaalitutkimuksiin sekä viimeaikaisiin Yhdysvalloissa, Kanadassa ja Suomessa tehtyihin soodakattila- ja keitinmateriaalitutkimuksiin.

2. Vesipuolen käytönaikainen jännityskorroosio

Ydinvoimalaitoksissa on runsaasti kokemusta Alloy 600, Alloy 800 ja Alloy 690 nikkeliseosten käytöstä erilaisissa ympäristöolosuhteissa. Näiden seosten kemialliset koostumukset on esitetty taulukossa 6, jossa on vertailun vuoksi esitetty myös nykyisin käytössä olevien compound-putkimateriaalien Sanicro 3R12, Sanicro 38 ja Sanicro 63 koostumukset.

2.1. Puhdas vesi

Käyttökokemukset ovat osoittaneet että Alloy 600 nikkeliseos, jota on käytetty mm. korvaamaan austeniittisia ruostumattomia teräksiä höyrykehittimissä, on myös altis jännityskorroosiolle korkean lämpötilan vedessä. Alloy 800 ja Alloy 690 seosten käyttökokemukset höyrykehittimissä ovat hyviä. Esimerkiksi Alloy 690 on kestänyt ydinvoimalaitosten höyrykehittimissä korroosiota ja jännityskorroosiota jo 14 vuotta. Toisaalta Alloy 600 seoksella murtumisen höyrykehittimissä on todettu alkavan noin 10 käyttövuoden jälkeen, joten on vielä ennenaikaista tehdä lopullinen päätelmä Alloy 690 seoksen immuunisuudesta edes ydinvoimalaitosolosuhteissa (Staehle & Gorman 2003).

Seostus

Tutkimukset ovat osoittaneet, että erittäin paljon nikkeliä sisältävillä seoksilla, kuten Alloy 600 (Ni > 72%) seoksella, esiintyy raerajajännityskorroosiota (IGSCC) puhtaassa hapettomassa vedessä lämpötilan ollessa luokkaa 300...350°C (Sridhar & Gagnolino 1992).

Kromiseostus parantaa nikkeliseosten jännityskorroosiokestävyyttä sekä puhtaassa hapettomassa korkean lämpötilan vedessä (kuva 1) että kloridi- ja happipitoisessa korkean lämpötilan vedessä, kuva 2. Jännityskorroosion kannalta turvallinen Ni-pitoisuusalue ulottuu noin 20 aina 60 % asti. Pienillä Ni-pitoisuuksilla esiintyy kloridipitoisessa vedessä rakeiden läpi etenevän jännityskorroosion ongelma ja suurilla Ni-pitoisuuksilla tapahtuu taas raerajajännityskorroosiota korkean lämpötilan vedessä.

Alloy 690 materiaalin jännityskorroosiokestävyys puhtaassa hapettomassa PWR-laitoksen primääripiirin vedessä on parempi kuin Alloy 600 seoksella. Tyypillisissä primääripiirin olosuhteissa ($T=360/365^{\circ}\text{C}$, $\text{H}_2<4.4$ ppm (50 ml/kg), $\text{O}_2<20$ ppb, $\text{B}=0 / 200\ldots1500$ ppm, $\text{Li} = 0 / 1\ldots2$ ppm) tehdyissä lukuisissa tutkimuksissa ei Alloy 690 materiaalilla ole todettu

jännityskorroosiota, pisimpien koeaikojen ollessa jopa 100 000 tuntia (11 vuotta) (Crum & Nagashima 1997). Happipitoisessa puhtaassa vedessä Alloy 690 materiaalilla esiintyy jännityskorroosiota suurilla happipitoisuuksilla. Tutkimuksissa on jännityskorroosiota todettu lämpötilassa 288 °C happipitoisuudella 36 ppm, mutta ei enää happipitoisuudella 16 ppm edes raollisilla koekappaleilla (Crum & Nagashima 1997, Staehle & Gorman 2004b).

Muokkaus

Alloy 600 seoksen jännityskorroosionkestävyys puhtaassa hapettomassa PWR-laitoksen primääripiiriin vedessä on lämpötilan ohella riippuvainen myös materiaalin jännitystilasta, lämpökäsittelystä, ja muokkausasteesta.

Raerajajännityskorroosiota on todettu, kun materiaaliin kohdistuva kokonaisjännitys ylittää myötölujuuden. Kylmämuokkaus heikentää Alloy 600 seosten jännityskorroosionkestävyyttä puhtaassa hapettomassa PWR-laitoksen primääripiiriin vedessä lyhentämällä säröjen ydintymiseen kuluva aikaa ja nopeuttamalla särönkasvua. Kylmämuokkauksen jännityskorroosionkestävyyttä heikentävä vaikutus on suurin pienillä muokkausasteilla, kuva 3. Jo 5 % kylmämuokkaus kasvattaa särönkasvunopeuden kaksinkertaiseksi muokkaamattomaan materiaaliin verrattuna. Materiaalin myötölujuuden kasvu kiihdyttää raerajajännityskorroosiosäröjen kasvua samoin kuin kylmämuokkaus (kuva 4). (Sridhar & Gagnolino 1992, Staehle & Gorman 2004a).

Kylmämuokattujen rakenteiden jännityskorroosionkestävyyttä voidaan parantaa mm. lämpökäsittelyllä ja kuulapuhalluksella. Kuulapuhalluksen jännityskorroosionkestävyyttä parantava vaikutus on suurin, kun se tehdään ennen rakenteen tai komponentin käyttöönottoa eli ennen säröjen ydintymistä (Staehle & Gorman 2004a).

Lämpökäsittelyt ja mikrorakenne

Tutkimukset ja käyttökokemukset ovat osoittaneet, että hehkutettu Alloy 600 (mill-annealed, MA) materiaali on alttiimpi raerajajännityskorroosiolle kuin lämpökäsittely materiaali (thermally treated, TT). Matalassa lämpötilassa tehty hehkutus (low temperature mill-annealing, LTMA, $T < 920^{\circ}\text{C}$) johtaa hienorakeiseen mikrorakenteeseen, jossa karbidit erkautuvat lähinnä rakeiden sisälle jolloin raerajakarbideja ei muodostu tai niiden määrä jää hyvin pieneksi. Tällainen mikrorakenne on altis raerajajännityskorroosiolle niin puhtaassa korkean lämpötilan vedessä kuin kuumissa lipeäliuoksissakin. Korkeammassa lämpötilassa tehty hehkutus (high temperature mill-annealing, HTMA, $T > 1000^{\circ}\text{C}$) parantaa raerajajännityskorroosionkestävyyttä, koska raekoko ja raerajakarbidien määrä kasvavat. Alloy 600 seoksilla paras raerajajännityskorroosionkestävyys puhtaassa korkean lämpötilan vedessä ja kuumissa lipeäliuoksissa saavutetaan erkautushehkutuksella (thermal treatment, TT). Korkeassa lämpötilassa tehty hehkutus ($T > 1000^{\circ}\text{C}$) yhdistettynä matalassa lämpötilassa ($T \sim 700^{\circ}\text{C}$) tehtyyn erkautukseen johtaa rakenteeseen, jossa raerajakarbidien määrä ja jakauma ovat optimaaliset, kuva 5. Lisäksi lämpötilassa 700°C tehty hehkutus parantaa jännityskorroosionkestävyyttä poistamalla rakenteista jäännösjännityksiä (Szkarska-Smialowska 1989, Staehle & Gorman 2004b).

Lämpötila ja pH-arvo

Alloy 600 seosten raerajajännityskorroosionkestävyys heikkenee ja särönkasvunopeudet kasvavat puhtaassa hapettomassa PWR-laitoksen primääripiirin vedessä lämpötilan kasvaessa (kuvat 3 ja 6). Muutos on samankaltainen sekä muokkaamattomilla että kylmämuokatuilla materiaaleilla.

Veden pH-arvon normaalilla vaihtelulla ei ole kovin merkittävää vaikutusta Alloy 600 seoksen jännityskorroosiokäyttäytymiseen puhtaassa vedessä korkeassa lämpötilassa ($T=320^{\circ}\text{C}$). Happamassa tai alkalisessa vedessä särönkasvunopeudet ovat suurempia kuin veden pH-arvon ollessa lähellä neutraalia (kuva 7). Neutraalissa ja alkalisissa olosuhteissa korkeassa lämpötilassa ($T=320^{\circ}\text{C}$) jännityskorroosiosäröt etenevät tyypillisesti raerajoja pitkin, kun taas happamissa olosuhteissa ($\text{pH} \sim 3,4$) on todettu rakeidenläpi etenevää jännityskorroosiota (TGSCC).

2.2. Lipeäjännityskorroosio

Nikkeliseosten jännityskorroosiota NaOH-liuoksissa korkeissa lämpötiloissa on tutkittu paljon. Syynä tutkimuksiin on ollut Alloy 600 materiaalista valmistetuissa höyrykehittimissä todetut sekundääripuolen raerajajännityskorroosiosäröt (IGSCC). Tutkimuksissa jännityskorroosion syyksi on osoittautunut lämmönvaihdepintojen raoissa tapahtunut konsentroituuminen, kun lämpötilaero nesteen kiehumispisteen ja lämmönvaihdepinnan välillä on paikallisesti ylittänyt kriittisen arvon (Sridhar & Gragnolino 1992, Staehle & Gorman 2004a).

Seostus ja lämpökäsittelyt

Nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyys hapettomissa ja happipitoisissa kuumissa lipeäliuoksissa paranee kromi- ja nikkelipitoisuuden kasvaessa (kuva 8). Alloy 800 seoksella on hapettomissa kuumissa lipeäliuoksissa parempi jännityskorroosionkestävyys kuin Alloy 600 seoksella (kuvat 9-11). Alloy 690 seoksen jännityskorroosionkestävyys on hapettomissa ja kuumissa lipeäliuoksissa vieläkin parempi kuin Alloy 800 seoksen (kuvat 9-11). Poikkeuksena väkevä 50 % NaOH lämpötilassa 315°C , jossa Alloy 690 on kestävyydeltään huonompi kuin Alloy 600 (Staehle & Gorman 2004a).

Kylmämuokkaus heikentää nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyyttä kuumissa lipeäliuoksissa. Alloy 600 ja 690 nikkeliseosten raerajajännityskorroosionkestävyyttä kuumissa lipeäliuoksissa voidaan parantaa lämpökäsittelyllä, kuvat 10-15. Myös pinnanlaatu vaikuttaa jännityskorroosionkestävyyteen. Tutkimuksissa paras jännityskorroosionkestävyys on saavutettu elektrolyytisellä kiillotuksella (Berge & Donati 1981, Staehle & Gorman 2004a).

Lämpötila ja pH-arvo

Jännityskorroosioriski on suurin väkevissä liuoksissa ja riski alkalijännityskorroosioon pienenee NaOH-pitoisuuden/pH-arvon laskiessa. Tutkimusten mukaan esimerkiksi Alloy 600 seoksilla ei enää esiinny merkittävässä määrin alkalijännityskorroosiota, kun korkealämpötila $\text{pH}_{300^{\circ}\text{C}}$ -arvo on luokkaa 9...9.5 (kuva 12).

Potentiaali ja epäpuhtaudet

Emästen aiheuttamaa jännityskorroosiota esiintyy potentiaalialueilla, jotka ovat lähellä aktiivipassiivialuetta tai transpassiivialuetta (kuva 13). Jännityskorroosion kannalta kriittinen potentiaalialue on riippuvainen mm. materiaalista, lämpötilasta ja liuosväkevyydestä. Esimerkiksi Alloy 600 seoksella jännityskorroosion kannalta kriittinen potentiaalialue kasvaa NaOH-pitoisuuden kasvaessa (kuva 14). Vastaavasti Alloy 690 TT seoksen kriittinen potentiaalialue on 10 % NaOH-lioksessa lämpötilassa kapeampi kuin Alloy 600 MA seoksella (kuva 15). (Gorman & Staehle 2004a)

Matalavalenssiset rikkiyhdisteet (S^{2-} , $y=4...-2$) heikentävät Alloy 800, 690 ja 600 nikkelseosten jännityskorroosionkestävyyttä lipeäliuoksissa. Sulfaatilla (SO_4^{2-}) ei ole vaikutusta jännityskorroosionkestävyyteen, mutta se voi esimerkiksi hydratsiinin vaikutuksesta pelkistyä matalampivalenssisiksi ja siten kiihdyttää jännityskorroosiota (Staehle & Gorman 2004b). Hapettavat epäpuhtaudet, kuten Cu, CuO ja Fe_3O_4 , voivat lipeäliuoksen väkevyydestä riippuen joko heikentää tai parantaa jännityskorroosionkestävyyttä, kuva 14 (Crum & Nagashima 1997).

3. Jännityskorroosio kattilan alas- ja ylösajon aikana

Soodakattilan alasajonaikainen vesipesu ja pesua seuraava ylösajo voi olla riski perinteisten compound-putkien kestävyydelle. Pesuvesi päästessään kosketuksiin kattilan pohjalla olevien alkalisten sulfidipitoisten kerrostumien kanssa synnyttää jännityskorroosiolle otolliset olosuhteet. Tutkimukset ovat osoittaneet, että kattilan alas- ja ylösajon aikaiseen pohjaputkien säröily- ja korroosioriskiinkin voidaan vaikuttaa sekä materiaalinvalinnalla että pesu- ja ylösajokäytäntöjen muutoksella. Uusien jo tuotannossa olevien runsasnikkelisten (Alloy 825, Sanicro 38, HR11N) ja nikkelipohjaisten (Alloy 625, Sanicro 63, Super 625) pinnoitemateriaalien jännityskorroosionkestävyys on parempi kuin perinteisen AISI 304L ruostumattoman teräspinnoitteen kestävyys.

Seostus ja mikrorakenne

Austeniittis-ferriittisillä ns. duplex ruostumattomilla teräksillä on alkalisisissa sulfidipitoisissa ympäristöissä parempi jännityskorroosionkestävyys kuin austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä. Myös ferriittisillä ruostumattomilla teräksillä on alkalisisissa natriumsulfidiympäristöissä parempi jännityskorroosionkestävyys kuin perinteisillä austeniittisilla AISI 304L ja 316L teräksillä, kuva 16. (mm. Adouard ym. 1989, Honda et al. 1992 ja Kottila & Rauscher 2001)

Kromiseostus parantaa ruostumattomien terästen ja nikkelseosten korroosionkestävyyttä alkalisisissa sulfidiliuoksissa. Esimerkiksi eräkeittimien duplex ruostumattomille hitsauspinnoitteille on annettu suositus että pinnoitteen kromipitoisuuden tulee olla vähintään 25%. (Adouard et al. 1989, Wensley 2002, Alfonsson & Olsson 1999).

Molybdeeni heikentää korroosionkestävyyttä vahvoissa lipeäliuoksissa. Tämä aiheutuu siitä, että molybdeeni ei ole korkeilla pH-arvoilla stabiili, vaan se liukenee molybdaatti-ionina. Molybdeenin vaikutus on kuitenkin riippuvainen liuoksen kloridipitoisuudesta. Lipeän kloridipitoisuuden ollessa alle 10 g/l molybdeenivapaat ruostumattomat teräkset kestävät paremmin kuin Mo-seostetut. (Schillmoller 1988, Adouard et al. 1989)

Tiedot nikkelin vaikutukset ovat ristiriitaisia. Puhtaalla nikkelillä on alkalisisissa sulfidiympäristöissä huono korroosionkestävyys toisin kuin puhtaassa lipeässä (Nadezhdin & McDonald 1998). Adouard et al. (1989) mukaan nikkeli yhdessä molybdeenin kanssa heikentää tavallisten ruostumattomien terästen korroosionkestävyyttä valkolipeässä. Toisaalta runsasnikkeliseostus ($Ni > 30\%$) parantaa Cr-Ni-Fe seosten jännityskorroosionkestävyyttä lipeässä.

Sellukeittimen imeytysvyöhykkeellä, jossa lipeän lämpötila on 105-130°C, on Alloy 600 (16 % Cr-74,5 % Ni) ja 625 (21,5 % Cr-62 % Ni-9 % Mo) nikkelseosten korroosionkestävyyden todettu olevan jopa parempi kuin austeniittisen ruostumattoman 304 teräksen. Alloy 600 ja Alloy 800 nikkelseoksia on menestyksellä käytetty myös sellunkeiton lipeänesilämmittimissä (Wensley 2002). Toisaalta valkolipeässä tehtyjen korroosiokokeiden perusteella Hastelloy C-276 (15,5 % Cr-57 % Ni-16 % Mo) nikkelseos ei sovellu käytettäväksi alkalisisissa sulfidiympäristöissä (Troselius & Kivisäkk 1996).

Natriumsulfidi

Natriumsulfidi (Na_2S) heikentää ruostumattomien terästen jännityskorroosion kestävyyttä puhtaisiin lipeäliuoksiin verrattuna. Uusimmat keitinmateriaalitutkimukset (Singh et al. 2003, Leinonen & Pohjanne 2005) ovat osoittaneet, että austeniittisilla ja duplex ruostumattomilla teräksillä on NaOH - Na_2S liuksissa huomattavasti parempi jännityskorroosionkestävyys kuin puhtaissa NaOH tai Na_2S -liuksissa. Samansuuntaisia tuloksia on saatu myös hydratoituneissa alkalisissa sulfidisuolaseoksissa tehdyissä kokeissa (mm. Keiser et al. 2000 ja 2002). Natriumsulfidin lisäksi myös muut matalavalenssiset rikkiyhdisteet, kuten tiosulfaatti ja sulfiitti, kiihdyttävät nikkeliseosten korroosiota lipeäliuksissa (NiDi 1973).

Liuoksen kloridipitoisuudella (0...2 g/l NaCl) ei tutkimusten mukaan ole vaikutusta jännityskorroosionkestävyyteen (Honda et al. 1992) alkalisissa sulfidiliuksissa. Samanlaisia tuloksia on saatu myös puhtaissa lipeäliuksissa (7...30 % NaOH , 0...3 % NaCl) (Turnbull ja Reid 1999). Valkolipeässä, johon kuplitettiin H_2S , ei kolmella eri kloriditasolla (10, 50 ja 100 g/l Cl^-) havaittu eroja austeniittisten ja duplex ruostumattomien terästen jännityskorroosiokestävyydessä (Audouard 1997). Myöskään natriumsulfaattilla (Na_2SO_4) tai natriumkarbonaatilla (Na_2CO_3) ei ole todettu olevan vaikutusta jännityskorroosionkestävyyteen alkalisissa lipeäliuksissa (Honda et al. 1992).

Potentiaali

Jännityskorroosiota esiintyy yleensä juuri muutosalueella eli alueella, jossa terästen pinnalle muodostuvat hapettumakerrokset eivät ole täysin pysyviä. Kokeissa on todettu, että terästen korroosiopotentiaalit ovat kuumissa alkalisissa natriumsulfidiliuksissa ainakin ajoittain aktiivipassiivitalan muutosalueella (Honda et al. 1992, Pohjanne et al. 2002).

Muuttamalla liuoksen hapettavuutta voidaan murtuman etenemistä hidastaa tai estää se kokonaan. Anodinen suojaus soveltuu ruostumattomien terästen jännityskorroosion estämiseen alkalisissa sulfidiympäristöissä. Laboratoriokokeissa on AISI 304L tyyppisen austeniittisen ruostumattoman teräksen jännityskorroosio 5 % NaOH -2 % Na_2S ympäristössä lämpötilassa 150°C pystytty estämään anodisella suojauksella (Honda et al. 1992). Vastaavia tuloksia on saatu myös soodakattilan vesipesukokeista. Simuloiduissa ylösajokokeissa AISI 304 teräksen jännityskorroosio natriumsulfidissa pystyttiin estämään anodisella suojauksella, jopa olosuhteissa joissa uudet Alloy 825 ja 625 nikkeliseokset säröilivät (Pohjanne et al. 2002).

Muokkaus ja lämpökäsittelyt

Tutkimukset ovat osoittaneet että kylmämuokkaus ja herkistyminen heikentävät ruostumattomien terästen ja nikkeliseosten jännityskorroosionkestävyyttä alkalisissa sulfidiympäristöissä. Esimerkiksi 50 % kylmämuokkaus laskee Alloy 625 ja 825 seosten jännityskorroosionkestävyyden AISI 304L ruostumattoman teräksen tasolle, kuva 17 (Keiser 2002). Samansuuntaisia tuloksia on saatu myös keitinmateriaalitutkimuksista, joissa duplex ruostumattomien terästen jännityskorroosionkestävyyden on todettu heikkenevän plastisen deformaation kasvaessa (Leinonen & Pohjanne 2005).

Herkistyminen heikentää AISI 304L, Alloy 825 ja Alloy 625 materiaalien jännityskorroosionkestävyyttä alkalisissa sulfidiympäristöissä, muutoksen ollessa suurin Alloy 825:n kohdalla, kuva 17 (Keiser 2002).

Kylmämuokkauksen jännityskorroosionkestävyyttä heikentävä vaikutusta voidaan vähentää lämpökäsittelyillä. Esimerkiksi Alloy 600 materiaalista valmistuilla rakenteilla suositellaan jännityksenpoistohetkusta vaativissa käyttökohteissa, joissa epäillään lipeäjännityskorroosion riskiä (Schillmoller 1988). Jo herkistymiskäsittelyn on todettu parantavan muokatun Alloy 625 materiaalin jännityskorroosionkestävyyttä, joskin paras tulos on saavutettu liuotushetkulla, kuva 17 (Keiser 2002).

4. Yhteenveto

Edellä on käsitelty nikkelseosten jännityskorroosionkestävyyteen puhtaassa vedessä ja lipeäliuoksissa vaikuttavia tekijöitä. Tutkimukset ovat osoittaneet, että nikkelseoksilla on hyvä, jopa erinomainen, jännityskorroosionkestävyys olosuhteissa joissa ruostumattomat tai runsasnikkeliset materiaalit eivät enää kestä.

Nikkelseosten käyttö ei kuitenkaan aina ole ongelmaton, kuten edellä esitetyt tutkimustulokset osoittavat. Uusien runsasnikkelisten ja nikkelpohjaisten materiaaliveitoehtojen onnistunut käyttöönotto soodakattiloissa edellyttää lisäselvityksiä ja jatkotutkimuksia ainakin seuraavien kysymysten selvittämiseksi:

- Kylmämuokkauksen ja jäännösjännitysten merkitys jännityskorroosionkestävyyteen,
- Lämpökäsittelyjen ja käyttöolosuhteissa tapahtuvan vanhenemisen vaikutukset mekaanisiin ominaisuuksiin ja jännityskorroosionkestävyyteen,
- Korroosion- ja jännityskorroosionkestävyys soodakattilaolosuhteissa (alkaliset rikkiyhdisteet, uudet vedenkäsittelykemikaalit jne.),
- Hitsaus ja lisäaineenvalinta.

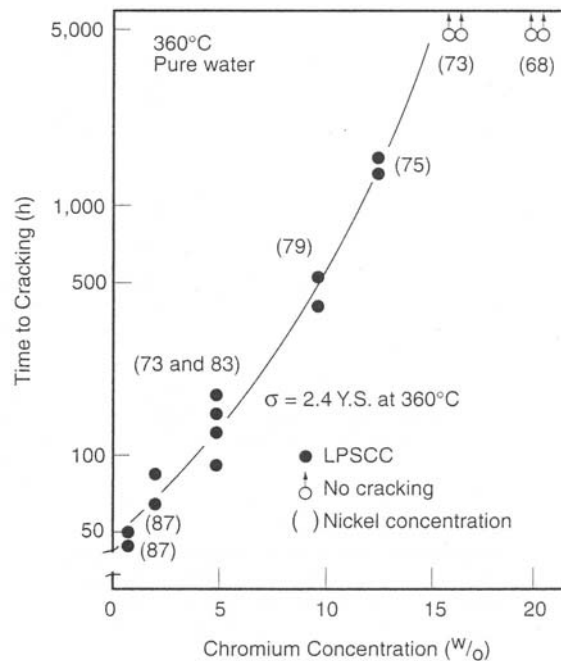
5. Viitteet

- Adouard, J-P., Dupouiron, F. & Jobard, D. 1989. Stainless Steels for Kraft Digesters in New Pollution Free Mills. 6th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Helsinki, August 29 - September 1. s. 322.
- Berge, P. & Donati, J.R. 1981. Materials Requirements for Pressurized Water Reactor Steam Generator Tubing. Nuclear Technology, Vol. 55, No 2, s. 88.
- Coriou, H., Grall, L., Oliver, P & Willermoz, H. 1969. Influence of Carbon and Nickel Content on Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Alloys in Pure or Chlorinated Water at 350°C. Teoksessa: Staehle, R.W., Forty, A.J., van Rooyen, D. (toim.). Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking - NACE-1, Houston, Texas, U.S.A. s. 352.
- Crum, J.R. & Nagashima, T. 1997. Review of Alloy 690 Steam Generator Studies. Proceedings of 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Vol.1. American Nuclear Society, La Grange Park, IL, U.S.A. s. 127.
- Gras, J.M. 1992. Stress Corrosion Cracking of Steam Generator tubing Materials Review and Assessment. Parkins Symposium on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking, TMS, Warrendale, PA, U.S.A. s. 411.
- Honda, M., Tamada, A., Kato, K. & Kobayashi, Y. 1991. Stress Corrosion Cracking of Stainless Alloys in Alkaline-sulfide Solutions. Corrosion, Vol. 48, No 10, s. 822.
- Jones, R.H. & Ricker, R.E. 1987. Stress Corrosion Cracking. Teoksessa: Metals Handbook, Vol. 13 Corrosion. ASM, Metals Park, OH, U.S.A. s. 145.
- Kawamura, H., Hirano, H., Koike, M. & Suda, M. 1995. Inhibitory effect of Boric Acid on Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking of Alloy 600 in High Temperature Water. Corrosion '95. NACE, Houston, TX, U.S.A. Paper No 408.
- Kawamura, H., Hirano, H. 1993. Intergranular Attack and Stress Corrosion Cracking Propagation Behavior of Inconel 600 in High Temperature Water. Proceedings of 6th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors. TMS, Warrendale, PA, U.S.A. s. 71.
- Keiser, J.R., Sarma, G.B., Wang, X.L., Hubbard, C.R., Swindeman, R.W., Singbeil, D.L. & Singh, P.M. 2000. Why Do Kraft Recovery Boiler Composite Floor Tubes Crack? Proc. 2000 TAPPI Engineering Conference, Atlanta, Georgia, USA. 8s.
- Keiser, J.R., Singbeil, D.L., Sarma, G.B., Choudhury, K.A., Kish, J.R. Frederick, L.A., Hubbard, C.R. & Singh, P.M. 2002. Relationship of Recovery Boiler Parameters and Primary Air Port Cracking. Proc 2002 TAPPI Fall Conference & Trade Fair, San Diego, CA, USA, September 8-11. Session 29-2. 20s.
- Kottila, M. & Rauscher, J.W. 2001. Selecting the proper material for black liquor concentrators. Teoksessa: Hakkarainen, T. (toim.). Proc. of 10th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry, Helsinki, 21- 24 August, Volume 2, VTT Manufacturing Technology, Espoo. s. 497.
- Leinonen, H. & Pohjanne, P. 2005. Stress Corrosion Cracking Susceptibility of Duplex Stainless Steels and Their Welds in Simulated Cooking Environments. Esitelmäehdotus Corrosion 2006. 17s.
- Magdowski, R., Vaillant, F., Amzallag, C. & Speidel, M.O. 1997. Stress Corrosion Crack Growth Rates of Alloy 600 in Simulated PWR Coolant. Proceedings of 8th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Vol.1. American Nuclear Society, La Grange Park, IL, U.S.A. s. 333.

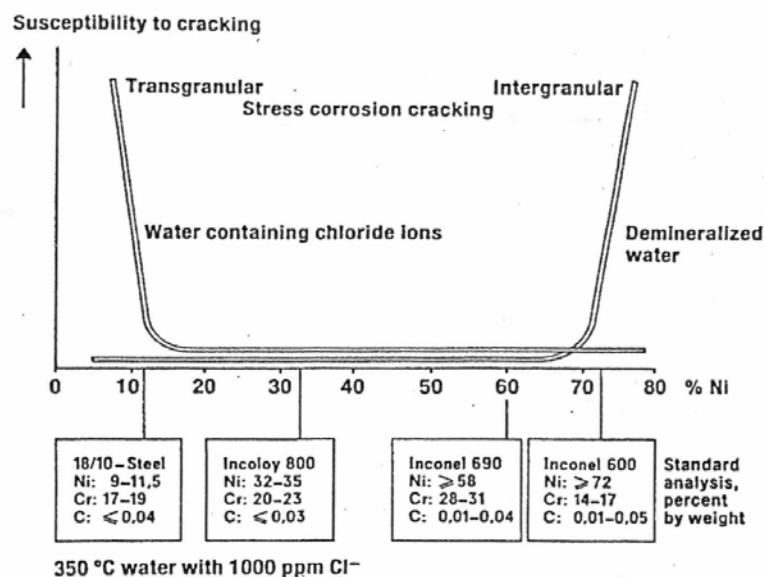
- Nadezhdin, A. & McDonald, R. 1998. In-situ coupon immersion study of stainless steels in kraft cooking. 9th symposium on corrosion in the pulp and paper industry. May 26-29, 1998. Ottawa, Canada. s. 39.
- Nagano, H., Yamanaka, K., Tokimasa, K., Miyuki, H. 1990. Intergranular Attack Behavior and Mechanisms for Nickel Based Alloys in Caustic Solutions at Elevated Temperatures. Environment Induced Cracking of Metals - NACE-10. NACE, Houston, TX, U.S.A. s. 407.
- Pohjanne, P., Hänninen, H., Kiesi, T., Mäkipää, M. & Oksa, M. 2002. Soodakattilan uudet materiaalit (SOMA, 1998-2001). Tekninen loppuraportti. Suomen Soodakattilayhdistys ry, Raportti 12/2002. 49s.
- Pohjanne, P., Hänninen, H. & Kiesi, T. 2005. Soodakattila tulevaisuudessa - Materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti. Suomen Soodakattilayhdistys ry. Raportti 2/2005. 44s.
- Schillmoller, C.M. 1988. Alloy selection for caustic soda service. NiDi , Nickel Development Institute, Technical Series No. 10019. 9s.
- Singh, P.M., Ige, O. & Mahmood, J. 2003. Stress Corrosion Cracking of Type 304L Stainless Steel in Sodium Sulfide Containing Caustic Solutions. Corrosion, Vol. 59, No. 10, s. 843.
- Sridhar, N. & Gragnolino, G. 1992. Stress Corrosion Cracking of Nickel Base Alloys. Teoksessa: Jones, R.H. (toim.). Stress Corrosion Cracking - Materials Performance and Evaluation. ASM International, Metals Park, Ohio, U.S.A. s. 131.
- Staehle, R.-W. & Gorman, J. A. 2003. Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 1. Corrosion, Vol. 59, No. 11, s. 931.
- Staehle, R.-W. & Gorman, J. A. 2004a. Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 2. Corrosion, Vol. 60, No 1, s. 5.
- Staehle, R.-W. & Gorman, J. A. 2004b. Quantitative Assessment of Submodes of Stress Corrosion Cracking on the Secondary Side of Steam Generator Tubing in Pressurized Water Reactors: Part 3. Corrosion, Vol. 60, No 2, s. 115.
- Suzuki, S. 1992. IGA resistance of TT Alloy 690 and Concentration Behavior of Broached Egg Crate Tube Support Configuration. Proceedings of 5th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors. American Nuclear Society, La Grange Park, IL, U.S.A. s. 752.
- Szklarska-Smialowska, Z. 1989. Factors Influencing IGSCC of Alloy 600 in Primary and Secondary Waters of PWR Steam Generators. Proc. of the 4th International Symposium on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems - Water Reactors, Jekyll Island, 6-10 August, Georgia, U.S.A. s. 6-1.
- Troselius, L. & Kivisäkk, U. 1996. The Corrosion Properties of Carbon and Stainless Steels in Sulphate Cooking Liquors. Korrosionsinstitutet KI, Sweden. KI Report No 1996:2. 60s.
- Wensley, A. 2002. Digesters. Teoksessa: Tuthill, A.H. (toim.) Stainless Steel and Speciality Alloys for Modern Pulp and Paper Mills. NiDi , Nickel Development Institute, Reference Book Series No. 11025. s. 21.
- Yonezawa, T. & Onimura, K. 1989. Effect of Chemical Compositions and Microstructure on the Stress Corrosion Cracking Resistance of Nickel Based Alloys in High Temperature Water. International Conference on Evaluation of Materials Performance in Severe Environments, EVALMAT '89. The Iron and Steel Institute of Japan, 1989. s. 235.

Taulukko 1. Ydinvoimalaitosten höyrykehittimissä käytettyjen Alloy 600, 800 ja 690 seosten kemialliset koostumukset. Vertailun vuoksi taulukossa on esitetty myös soodakattiloissa nykyisin käytössä olevien kompond-putkimateriaalien koostumuksia (Staehle & Gorman 2003, Pohjanne et al. 2005).

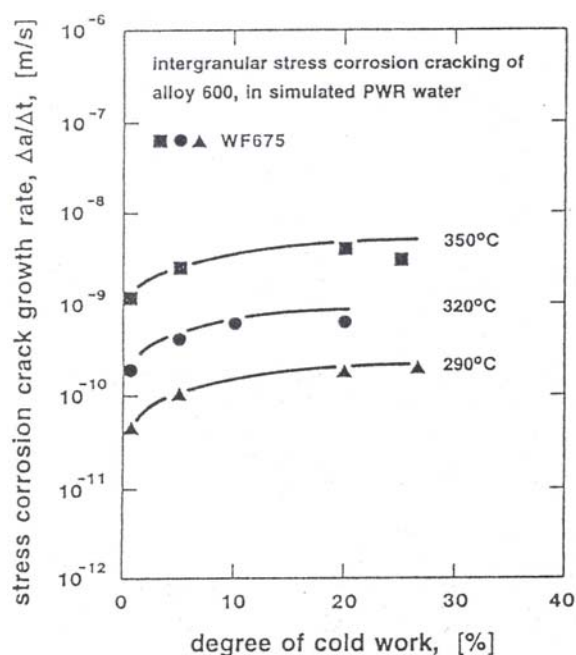
Alkuaine (%)	Alloy 600 (EPRI Guidelines)	Alloy 690 (EPRI Guidelines)	Alloy 800NG (Nuclear grade)	Sanicro 3R12/4L7 (Kompond)	Sanicro 38/4L7 (Kompond)	Sanicro 63/4L7 (Kompond)
C	0,025...0,05	0,015...0,025	0,03	<0,03	<0,03	<0,025
Mn	1,00 (max)	0,50	0,4...1,0	1,3	0,8	<0,5
P	0,015	0,015	0,020			
S	0,010 (max)	0,003	0,015			
Si	0,50 (max)	0,50	0,3...0,7	0,5	<0,5	<0,5
Cr	15,0...17,0	28,5...31,0	20,0...23,0	18,5	21,5	21
Ni	> 72,0	> 58,0	32,0...35,0	10	40	62,0
Mo	-	0,2	-		3	8,5
Fe	6,0...10,0	9,0...11,0	Bal	Bal.	Bal.	<3
Cu	0,50 (max)	0,10	0,75		1,7	
Co	0,015	0,014	0,10			
Al	-	0,40	0,15...0,45			
Ti	-	0,40	0,60		0,8	
Muut	-	N: 0,050 B: 0,005 Nb: 0,1	Ti/C $\geq$ 12 Ti/(C+N) $\geq$ 8 N $\leq$ 0,03			Nb 3,3



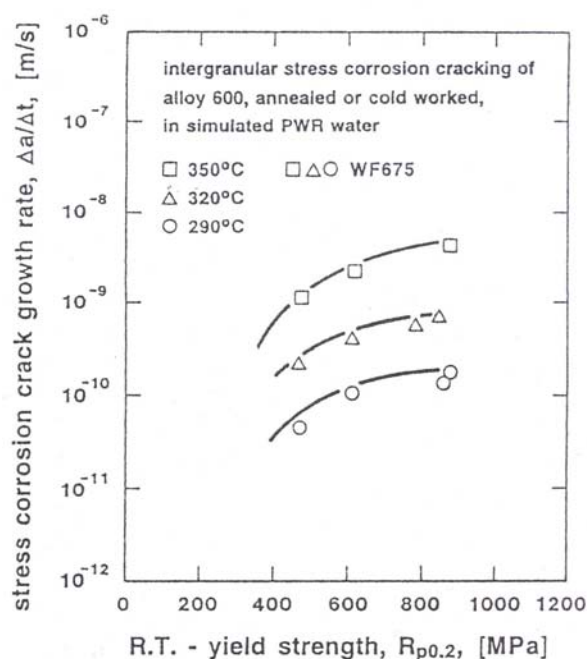
Kuva 1. Kromiseostuksen vaikutus Ni-Cr-Fe seosten jännityskorroosionkestävyyteen puhtaassa vedessä lämpötilassa (360°C) (Yonezawa & Onimura 1989).



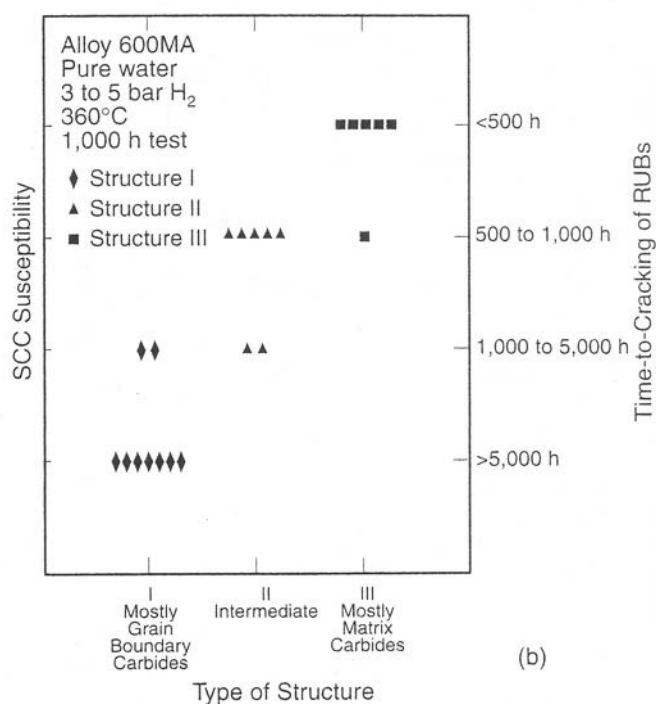
Kuva 2. Nikkelipitoisuuden vaikutus ruostumattomien terästen ja Ni-seosten jännityskorroosioalttiuteen korkean lämpötilan vedessä (350 °C vesi, jossa on epäpuhtautena 1000 ppm Cl^-) (Coriou et al. 1969).



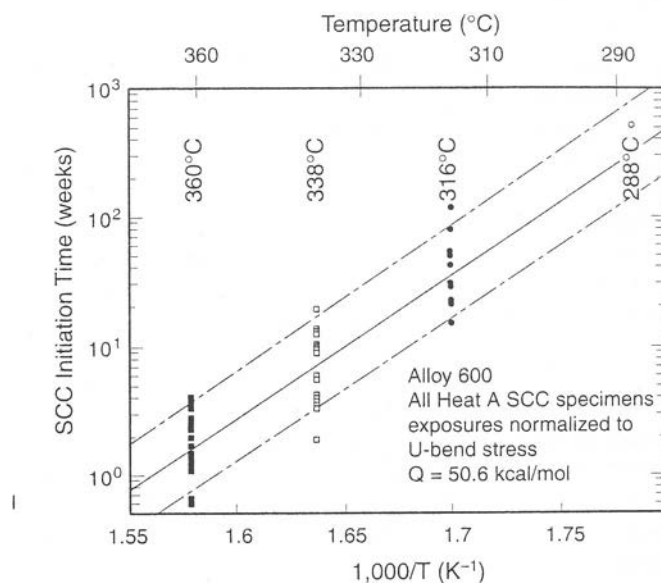
Kuva 3. Muokkausasteen ja lämpötilan vaikutus Alloy 600 seoksen nk. 2-alueen (plateau) särönkasvunopeuteen simuloitussa PWR-laitoksen primäärivedessä (1000 ppm B, 2 ppm Li, $\text{pH}_{\text{RT}} = 6,4$, H_2 (350°C) = 2,9 ppm, H_2 (320°C) = 2,7 ppm, H_2 (290°C) = 1,8 ppm) (Magdowski et al. 1997).



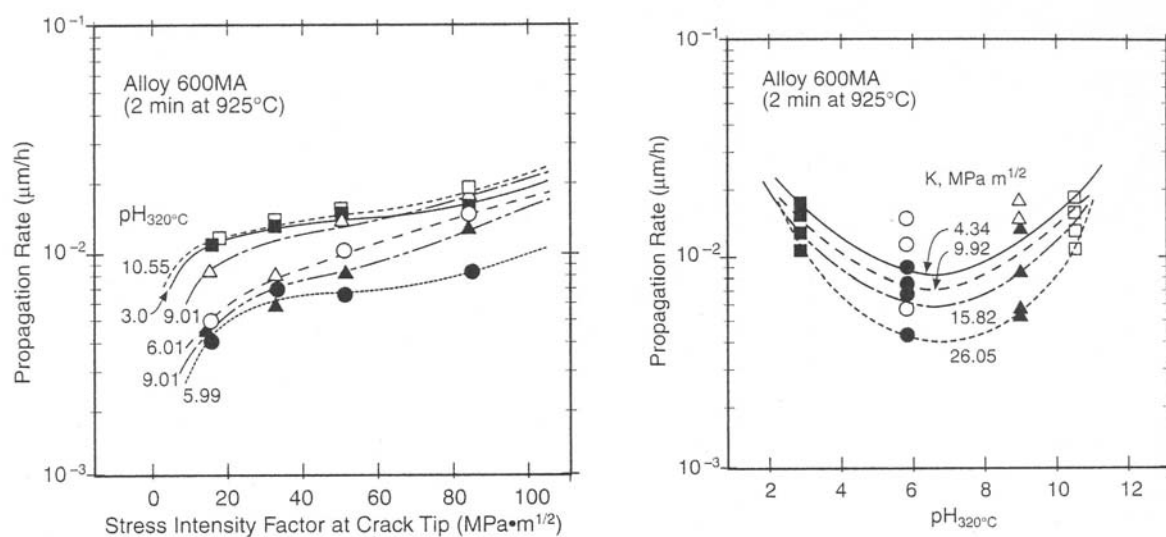
Kuva 4. Myötölujuuden ja lämpötilan vaikutus Alloy 600 seoksen nk. 2-alueen (plateau) särönkasvunopeuteen simuloidussa PWR-laitoksen primäärivedessä (1000 ppm B, 2 ppm Li, $pH_{RT} = 6.4$, H_2 (350°C) = 2,9 ppm, H_2 (320°C) = 2,7 ppm, H_2 (290°C) = 1,8 ppm) (Magdowski et al. 1997).



Kuva 5. Raerajakarbidien vaikutus Alloy 600MA seoksen jännityskorroosionkestävyyteen puhtaassa vedessä lämpötilassa 360°C (Gras 1992).



Kuva 6. Lämpötilan vaikutus Alloy 600MA seoksen jännityskorroosiosäröjen ydintymiseen (Staehle & Gorman 2004).

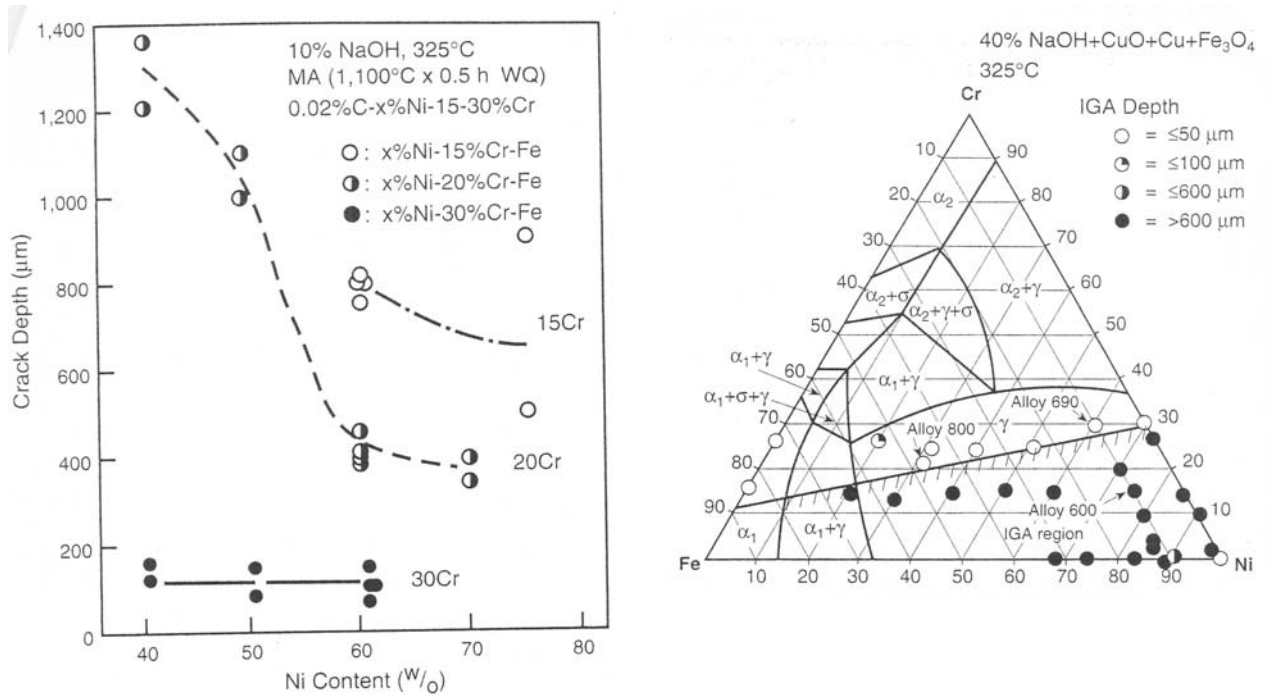


a)

b)

- 37 ppm HCl + 600 ppm H₃BO₃ △ 3 ppm NH₃ + 200 ppm NaOH
- 3 ppm NH₃ + 600 ppm H₃BO₃ ▲ 3 ppm NH₃ + 266 ppm NaOH/3,000 ppm H₃BO₃
- 3 ppm NH₃ □ 3 ppm NH₃ + 10,000 ppm NaOH

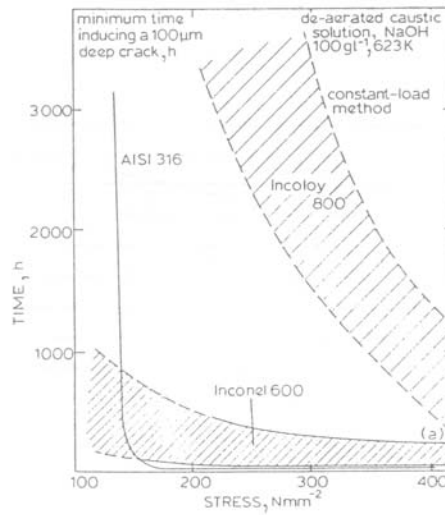
Kuva 7. pH-arvon vaikutus Alloy 600MA seoksen jännityskorroosiokäyttäytymiseen lämpötilassa 320 °C: a) Särönkasvunopeus jännitysintensiteetin funktiona ja b) särönkasvunopeus pH-arvon funktiona (Kawamura et al. 1995).



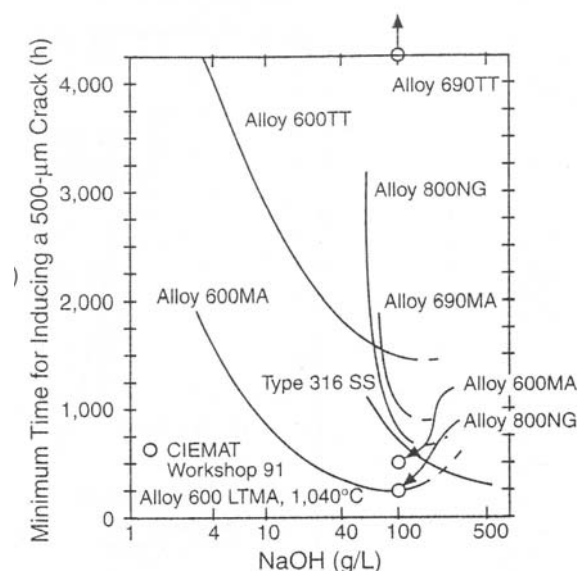
a)

b)

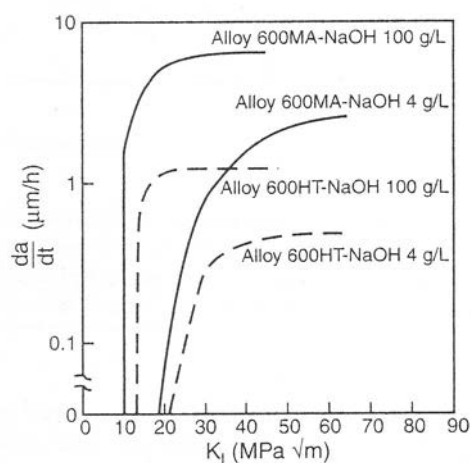
Kuva 8. Seostuksen vaikutus Ni-Cr-Fe seosten jännityskorroosionkestävyyteen hapettomissa kuumissa lipeäliuoksissa: a) Nikkelipitoisuuden vaikutus (Nagano et al. 1986) ja b) Rauta-, kromi- ja nikkelpitoisuuden vaikutus (Gorman & Staehle 2004a).



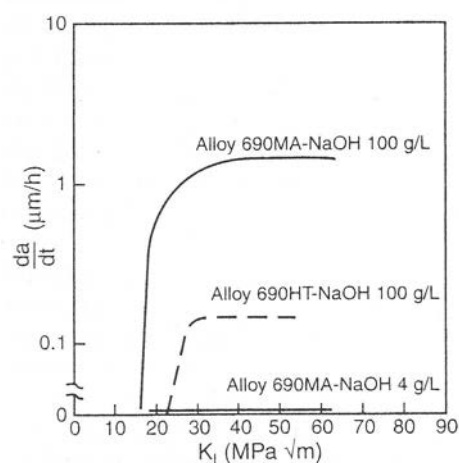
Kuva 9. Austeniittisen ruostumattoman AISI 316 teräksen ja Alloy 600 ja 800 nikkelseosten jännityskorroosionkestävyys hapettomassa lipeäliuoksessa (NaOH = 100 g/l) lämpötilassa 350°C (Berge & Donati 1981).



Kuva 10. Liuksen NaOH-pitoisuuden vaikutus Alloy 600 ja 690 nikkelseosten jännityskorroosioherkkyyteen lämpötilassa 350 °C: a) NaOH-pitoisuuden vaikutus murtumaan kuluvaan aikaan (Staehe & Gorman 2004a).

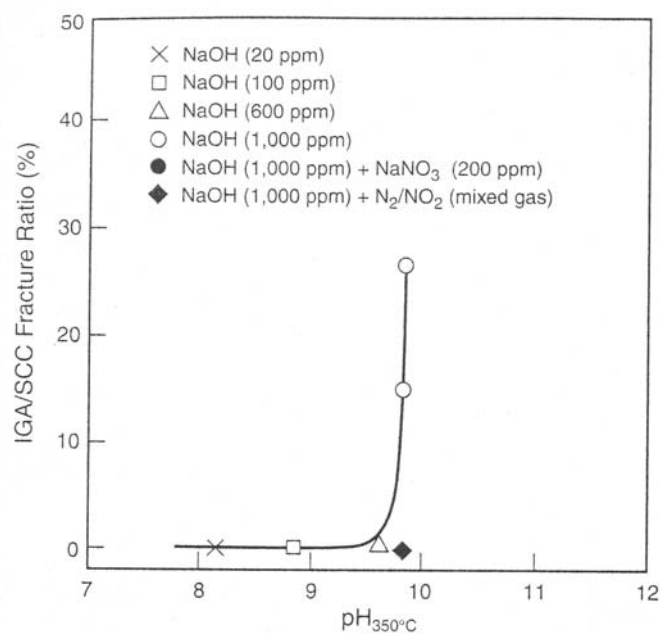


a)

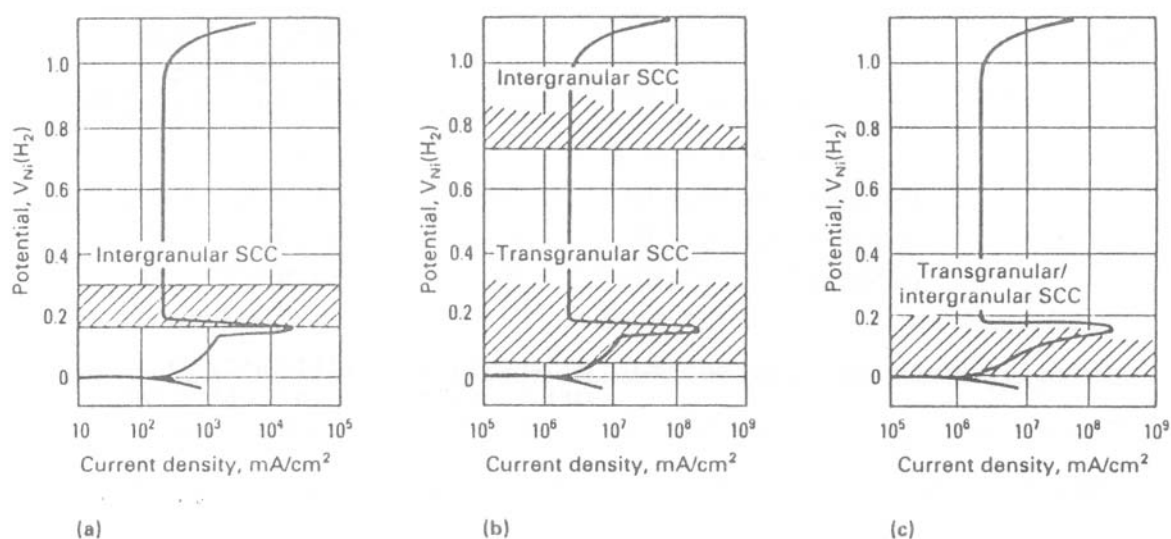


b)

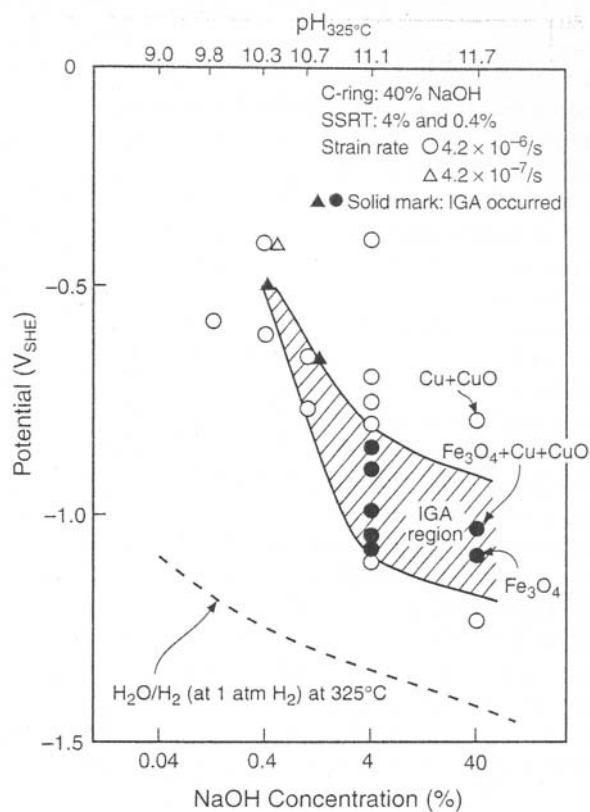
Kuva 11. Liuksen NaOH-pitoisuuden ja lämpökäsittelyn vaikutus Alloy 600 ja 690 nikkelseosten särönkasvunopeuteen lämpötilassa 350 °C: a) Alloy 600 ja b) Alloy 690 (Berge & Donati 1981).



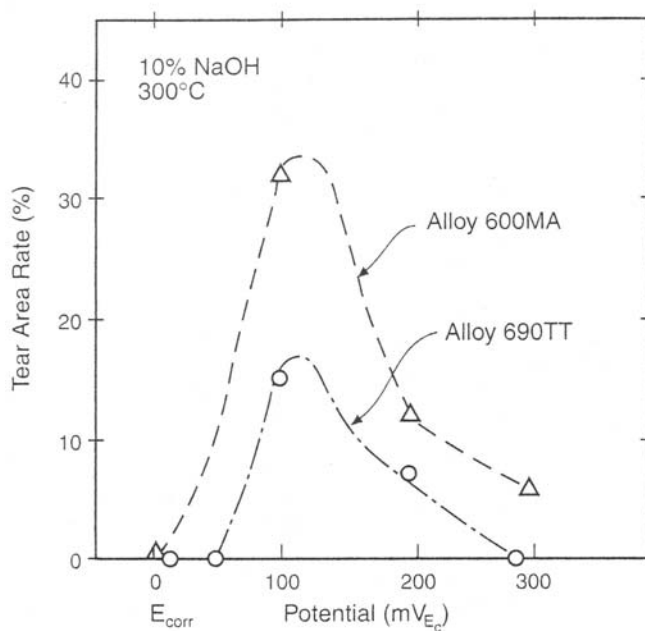
Kuva 12. pH-arvon vaikutus Alloy 600MA seoksen jännityskorroosioherkkyyteen NaOH-liuoksessa lämpötilassa 350 °C (Kawamura & Hirano 1993).



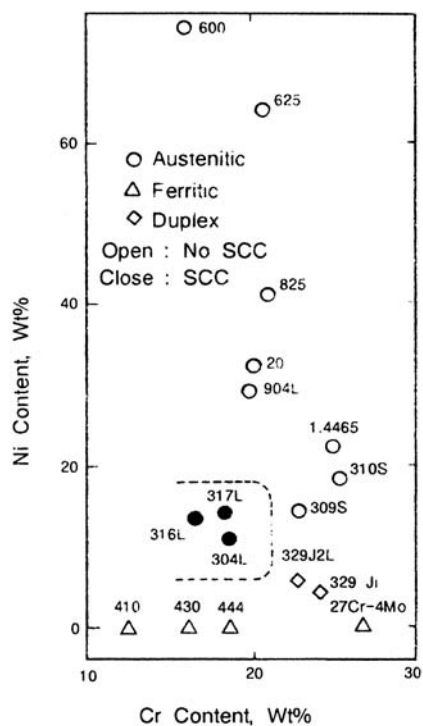
Kuva 13. Austeniittisille seoksille 10% NaOH-liuoksessa lämpötilassa 288 °C mitatut polarisaatiokäyrät. Käyriin on myös merkitty potentiaalialueet, joissa on todettu jännityskorroosiota: a) Alloy 600, b) Alloy 800 ja c) AISI 304 (Jones & Ricker 1987).



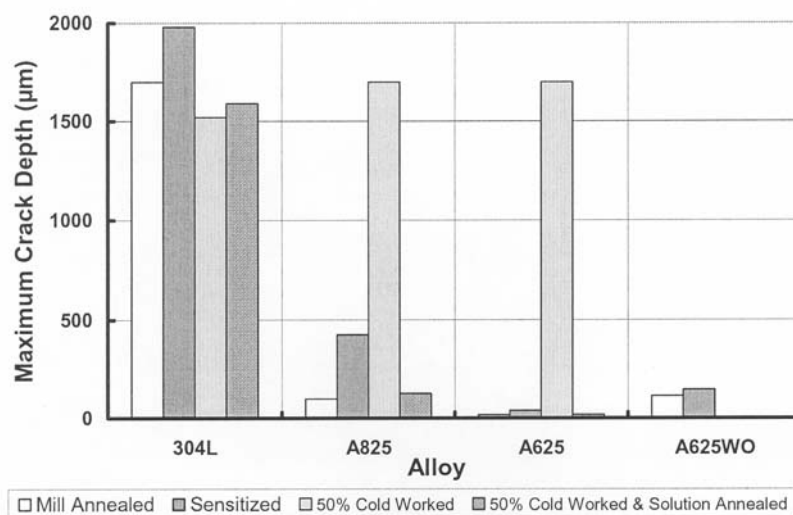
Kuva 14. Liuoksen NaOH-pitoisuuden ja potentiaalin vaikutus Alloy 600MA seoksen jännityskorroosioherkkyyteen NaOH-liuoksessa lämpötilassa 325 °C.



Kuva 15. Potentiaalin vaikutus Alloy 600MA ja Alloy 690TT seosten jännityskorroosioherkkyyteen 10% NaOH-liuoksessa lämpötilassa 300 °C (Suzuki 1992).



Kuva 16. Kromi- ja nikkelpitoisuuden vaikutus jännityskorroosionkestävyyteen alkalisessa sulfidiliuoksessa lämpötilassa 150 °C (5%NaOH, 2%Na₂S, 2%Na₂CO₃, 0.2%NaCl, 0.1%Na₂SO₄) (Honda et al. 1992).



Kuva 17. Kylmämuokkauksen (CW) ja lämpökäsittelyjen vaikutus eri tyyppisten levyateriaalien ja hitsauspinnoitteiden (WO) jännityskorroosionkestävyyteen hydratoituneessa 75%Na₂S-25%NaOH-suolaseoksessa lämpötilassa 180 °C (Keiser et al. 2002).



SOTU2 Uusien materiaalivaihtoehtojen jännityskorroosio vesiympäristöissä

Pekka Pohjanne

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2005
Best Western Hotel Haaga, Helsinki, 20.10.2005



Runsasnikkeliset ja nikkelipohjaiset materiaalit

- Jännityskorroosionkestävyys korkean lämpötilan vedessä
 - Puhdasvesi
 - Alkaliset olosuhteet
 - Happamat olosuhteet
 - Höyry
- Jännityskorroosionkestävyys alkalisissa sulfidiympäristöissä

⇒ Seostus, jännitystila, muokkaus, lämpötila, epäpuhtaudet



Tulipesän materiaalien arvoanalyysi
(Materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti, 2005)

Materiaalityyppi	Tuotenimi	SCC	Suolasu- korrosio	Sulfidoi- tuminen	Terminen väsyminen	Hinta ja saatavuus	Valmistus- ominaisuudet
Austeniittiset							
AISI 304L	Sandvik 3R12	0	0	0	0	5	5
	Sumitomo TP304	0	0	0	0	4	5
AISI 310	Sandvik 3RE28	2	1	1	0	4	5
	Sumitomo TP310S	2	1	1	0	3	5
	WSI Unifuse 310	2	1	1	0	2	4
AISI 309	WSI Unifuse 309	1	1	1	0	2	4
Ferriittiset							
	MHI 18 %Cr -pinnoite	4	4	5	5	0	2
	MHI 25 %Cr -pinnoite	5	4	5	5	0	2
AISI 446	Sandvik 4C54	5	4	5	5	1	2
Nikkeliseokset							
UNS N08028	Sandvik Sanicro 28	3	3	2	3	3	4
Alloy 825	Sandvik Sanicro 38	4	3	2	4	4	4
	Sumitomo HR11N	4	3	2	4	3	4
	WSI Unifuse 825	4	3	2	3	2	2
Alloy 625	Sandvik Sanicro 63	5	5	4	4	3	3
	Sumitomo Super 625	5	5	3	5	2	4
	WSI Unifuse 625	5	4	4	4	1	2
Mod. Alloy 625	Sandvik Sanicro 65	5	5	3	5	3	4
	Sandvik Sanicro 36Mo	4	4	3	4	2	4
Alloy 690	Sandvik Sanicro 69	4	4	2	4	1	4
	WSI Unifuse 52	4	4	2	3	1	2

0 huonoin, 5 paras (erinomainen)



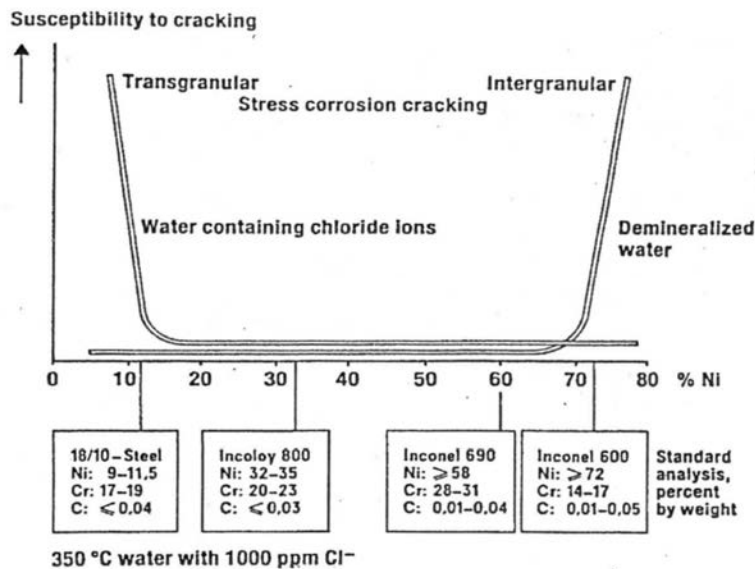
Ehdotus tulipesän koemateriaaleiksi (Materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti, 2005)

Materiaalityyppi	Vaihtoehtoiset materiaalit (tuotenimi)	Ehdotettu toimittaja/ materiaali	Kommentit
Tulipesä			
AISI 304L kompound	-Sandvik 3R12 -Sumitomo TP304	Sandvik 3R12 kompound	- Vertailumateriaali.
Alloy 825 kompound	-Sanicro 38 -Sumitomo HR11N	Sanicro 38 kompound	- Yleisimmin käytetty 304L:n korvaaja.
Alloy 625 kompound	-Sanicro 63	Sanicro 65 kompound	- Ei seostettu niobia.
	-Sanicro 65		- Sanicro 65:n saatavuus on parempi kuin Sumitomo Super 625:n.
	-Sumitomo Super 625		
	-Sanicro 36Mo	Sanicro 36Mo kompound	- Enemmän seostettu kuin Sanicro 28/38. - "Köyhänmiehen Alloy 625".
UNS N08028 kompound	-Sanicro 28	Sanicro 28 kompound	- Hinnaltaan lähellä AISI 310 materiaalia ja enemmän seostettu. - AISI 310 on KHI:n valinta seinämateriaaliksi.
UNS S44600 kompound	-Sandvik 4C54	Sandvik 4C54 kompound	- Runsaskrominen ferriittinen ruostumaton teräs.
			- Koostumus lähellä MHI:n nykyisin käyttämää hitsauspinnoitetta.
			- Voidaan valmistaa kompound-putkena.
UNS N06690 kompound / monotuubi	-Sanicro 69	Sanicro 69	- Ydinvoimalaitosten höyrystintputkimateriaali.
			- Hyvä vesi-/höyrypuolen korroosionkestävyys mahdollistaa monotuubien käytön.
			- Matala lämmönjohtavuus voi olla käytön este monotuubina.



Puhdas korkean lämpötilan vesi

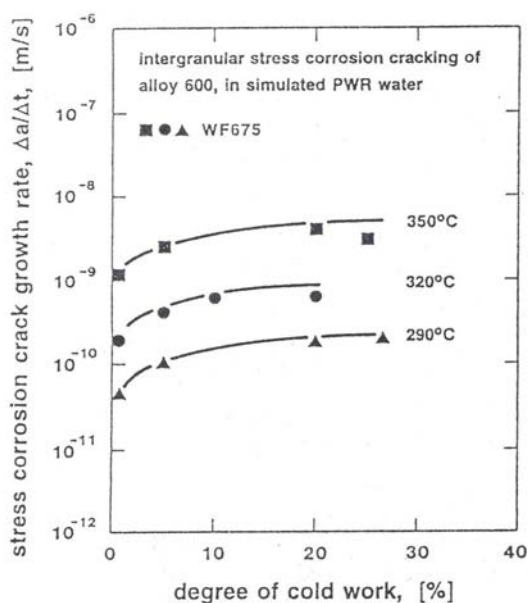
- Raerajajännityskorroosiota herkistyneissä AISI 304 teräksissä.
- Korvattu Alloy 600 nikkelseoksella. IGSCC höyrykehittimien primääripuolella noin 10 käyttövuoden jälkeen.
- Cr parantaa jännityskorroosionkestävyyttä.
- Alloy 690 on kestänyt höyrykehittimissä jo 14 vuotta.
- Myös Alloy 800 ilman säröjä.



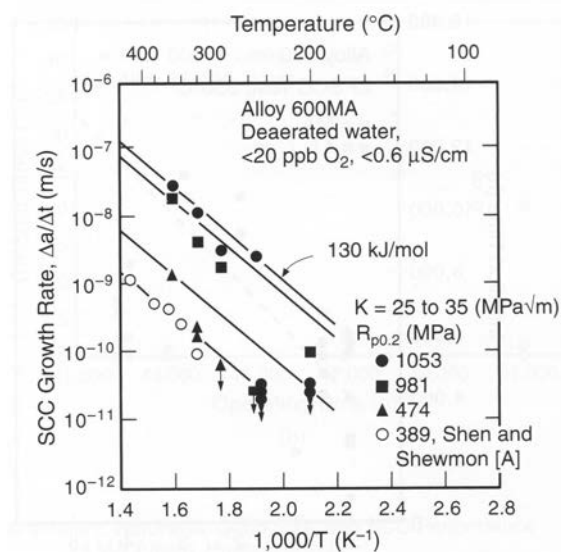
(Coriou et al. 1969)



Puhdas korkean lämpötilan vesi - Alloy 600 1(2)



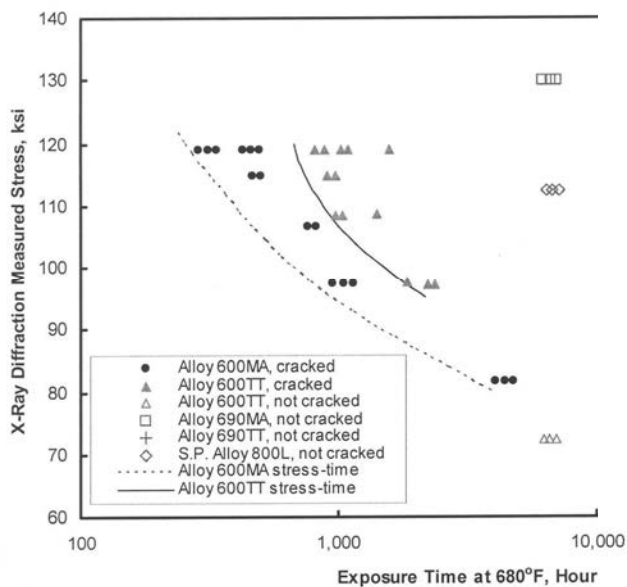
(Magdowski et al. 1997)



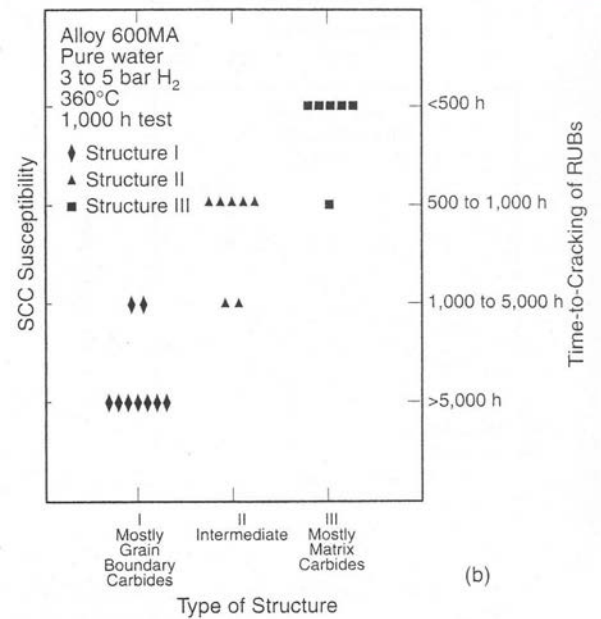
(Staehle & Gorman 2004b)



Puhdas korkean lämpötilan vesi - Alloy 600 2(2)



(Epri 2004)



(Gras 1992)



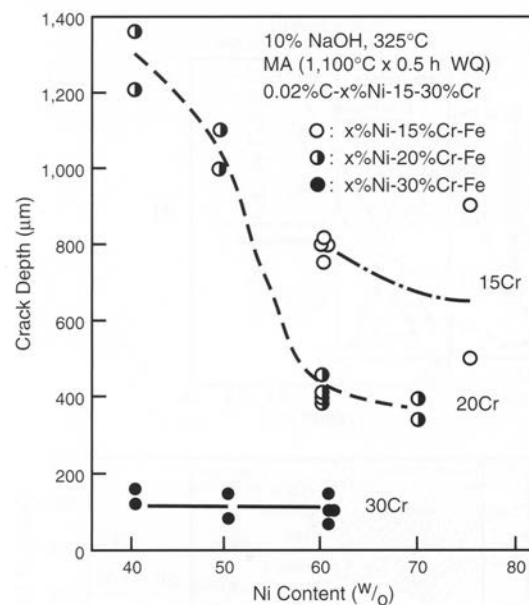
Liipeäjännityskorroosio 1(2)

Alloy 600:

- IGSCC höyrykehittimien sekundääripuolella.
- Lämmönvaihdinpintojen raoissa tapahtuu konsentroituista.

Seostus:

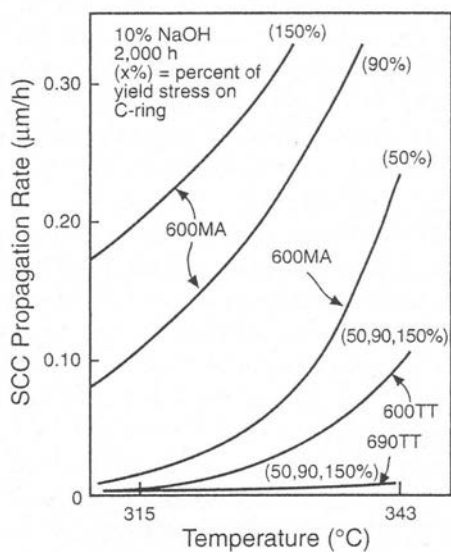
- Kestävyys paranee kromi- ja nikkelpitoisuuden kasvaessa.
- Alloy 690 > Alloy 800 > Alloy 600



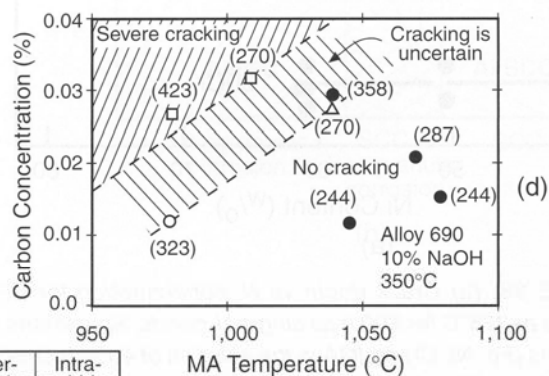
(Nagano et al. 1986)



Liipeäjännityskorroosio 2(2)



(Smith et al. 1986)



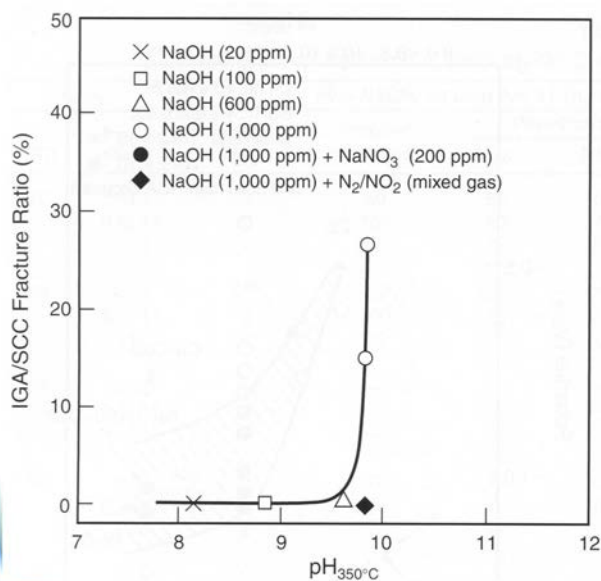
Inter-carbides	Intra-carbides	
●	○	No cracking at $\sigma \leq YS_{350}$ in 8,000 h
▲	△	Small cracks at $\sigma \leq YS_{350}$ in 8,000 h
■	□	Throughwall cracks at $\sigma \leq YS_{350}$ in 8,000 h

Into brackets (YS_{350})

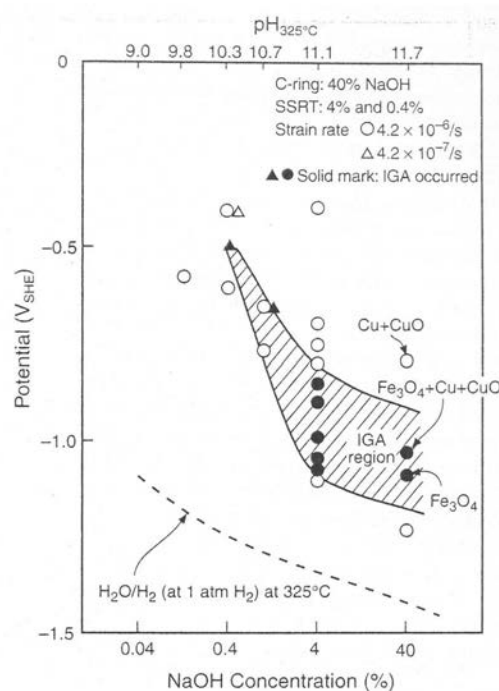
(Vaillant et al. 1996)



Liipeäjännityskorroosio - Alloy 600MA



(Kawamura & Hirano 1993)

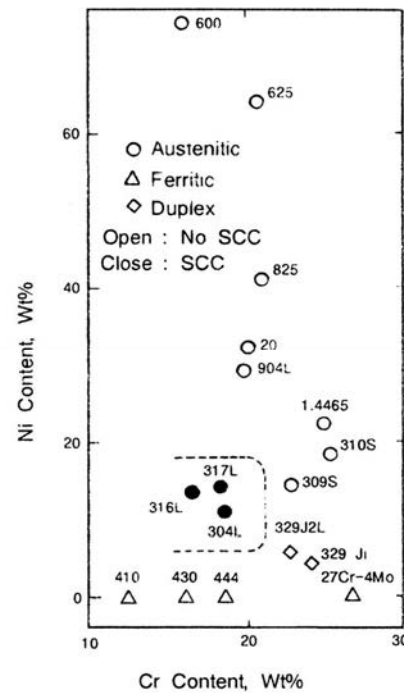


(Nagano et al. 1990)



Jännityskorroosio alkalisissa sulfidiympäristöissä 1(2)

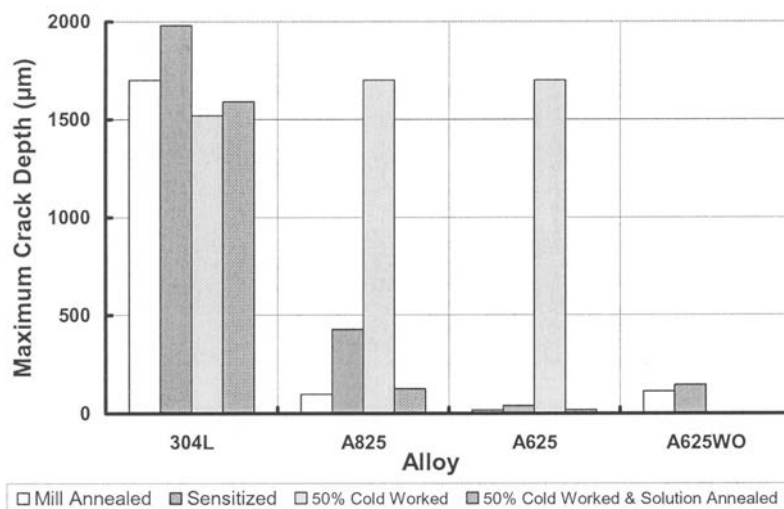
- Runsasnikkelisillä (Alloy 825, Sanicro 38, HR11N) ja nikkelipohjaisilla (Alloy 625, Sanicro 63, Super 625) materiaaleilla parempi kestävyys kuin AISI 304L materiaalilla.
- Cr parantaa korroosionkestävyyttä
- Mo heikentää korroosionkestävyyttä
- Ni ?
- $\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH} < \text{Na}_2\text{S} < \text{NaOH}$
- Matalavalenssiset rikkiyhdisteet kiihdyttävät korroosiota lipeäliuoksissa.



(Honda et al. 1992)



Jännityskorroosio alkalisissa sulfidiympäristöissä 2(2)



(Keiser et al. 2002)



Yhteenveto

- Nikkeliseoksilla on hyvä, jopa erinomainen, jännityskorroosionkestävyys olosuhteissa joissa ruostumattomat tai runsasnikkeliset materiaalit eivät enää kestä.

⇒ Valmistus ja käyttö ei kuitenkaan aina ole ongelmaton.

- Uusien materiaalien tutkimustarpeita:
 - Kylmämuokkaus ja jäännösjännitykset.
 - Lämpökäsittelyt ja käyttöolosuhteissa tapahtuva vanheneminen.
 - Korroosion- ja jännityskorroosionkestävyys soodakattilaolosuhteissa.
 - Hitsaus ja lisäaineenvalinta.

Soodakattilan savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla - Tulistinmateriaalien korroosioaltistuskokeet -

Bengt-Johan Skrifvars, Linus Silvander, Mikko Hupa,
Åbo Akademi

Yhteenveto

Tämä Åbo Akademiassa tehty työ liittyy Suomen soodakattilayhdistyksen Soodakattilan tulevaisuus –projektiin, SOTU. Projektin tarkoituksena on eri keinoin selvittää mahdollisuuksia soodakattiloitten sähköntuotannon rakennusasteen nostoon höyryarvoja nykytasolta olennaisesti korottamalla.

Tässä yhtenvedossa esitetään Åbo Akademin projektin laboratoriokokeitten tuloksia. Kokeet aloitettiin vuoden 2004 keväällä ja ne saatiin valmiiksi loppukevällä 2005. Kokeissa kehitettiin mittausmenetelmä, jolla voitiin noin viikon altistusten perusteella kartoittaa erilaisten suolakerrosten korroosiovaikutus valikoiduille tulistinteräslaaduille.

Kokeiden tarkoituksena oli:

- selvittää tulistimen pinnalle muodostuvan alkalisuolakerrostuman sisältämän kaliumin ja kloorin vaikutusta tulistinmateriaalin korroosioon
- kartoittaa valikoitujen teräslaatujen eroja alkalisuolojen aiheuttamassa korroosiossa
- saada lisävalaistusta alkalisuolojen aiheuttaman korroosion mekanismeista, erityisesti suolaseoksen sulamisen ja korroosion yhteydestä

Projektissa tehtiin eri olosuhteissa kaikkiaan 264 altistuskoeetta kuudella eri teräslaadulla ja yhteensä kuudella erilaisella suolaseoksella.

Kokeissa käytettiin aikaisemmassa TEKES/Tulikorr-projektissa kehitettyä putkiuuniin perustuvaa koejärjestelyä. Kokeessa vakioämpötilaan säädettyyn putkiuuniin sijoitetaan erityisessä näytteenpitotelineessä teräskoepaloja joiden pinnalle on levitetty kerros valikoitua suolaa.

Teräspalat kävivät läpi korroosioaltistuksen putkiuunissa kuudessa eri lämpötilassa; 450, 500, 525, 550, 575 ja 600°C. Kaasutmosfäärinä oli ilma. Altistusaika oli pääsääntöisesti yksi viikko (168 tuntia). Korroosioaltistuksen jälkeen koepalat kerrostumiseen valettiin epoksihartsiin, sahattiin tarkkuussahalla ja poikkipinta hiottiin. Poikkileikkauspinta analysoitiin lopuksi pyyhkäisyelektronimikroskoopilla ja siihen liitetyllä röntgenanalysaattorilla (SEM/EDXA). Kuvista identifioitiin korroosiolle altistunut teräsosuus (oksidikerros) ja sen paksuus mitattiin kuva-analysaattorilla. Tuloksena saatiin oksidikerroksen paksuus eri olouhteissa koko koepalan poikkileikkauspinnalta. Ilmoitettu oksidikerroksen paksuus laskettiin lopulta keskiarvona suolakerrostuman alta olevasta oksidikerroksen paksuudesta.

Korroosioaltistuksille valittiin kuusi eri terälaatua, 10CrMo9-10, T91, HR11N, Esshete1250, Sanicro 28 ja Sanicro 63. Valitut teräkset edustavat hyvin tärkeimpiä korkealämpötilakorroosion kannalta erilaisia materiaaleja.

Kokeisiin valittiin yhteensä kuusi suolaseosta. Lisäksi kaikilla teräksillä tehtiin kaikissa lämpötiloissa myös vertailukokeet puhtaassa ilmassa kokonaan ilman kerrostuman vaikutusta. Suolaseokset on nimetty merkinnöin ”Tuhka 5...Tuhka 10”. Suolaseosten pohjana oli puhdas natriumsulfaatti, johon seostettiin kaliumi ja kloridia. Seokset valittiin siten, että kloorin ja kaliumin merkitys sekä yksinään että yhdessä tulisi selvästi esiin. Alla on tuhkien koostumus selvitetty kvalitatiivisesti.

5: puhdas natriumsulfaatti

6: (5) + kaliumsulfaattia

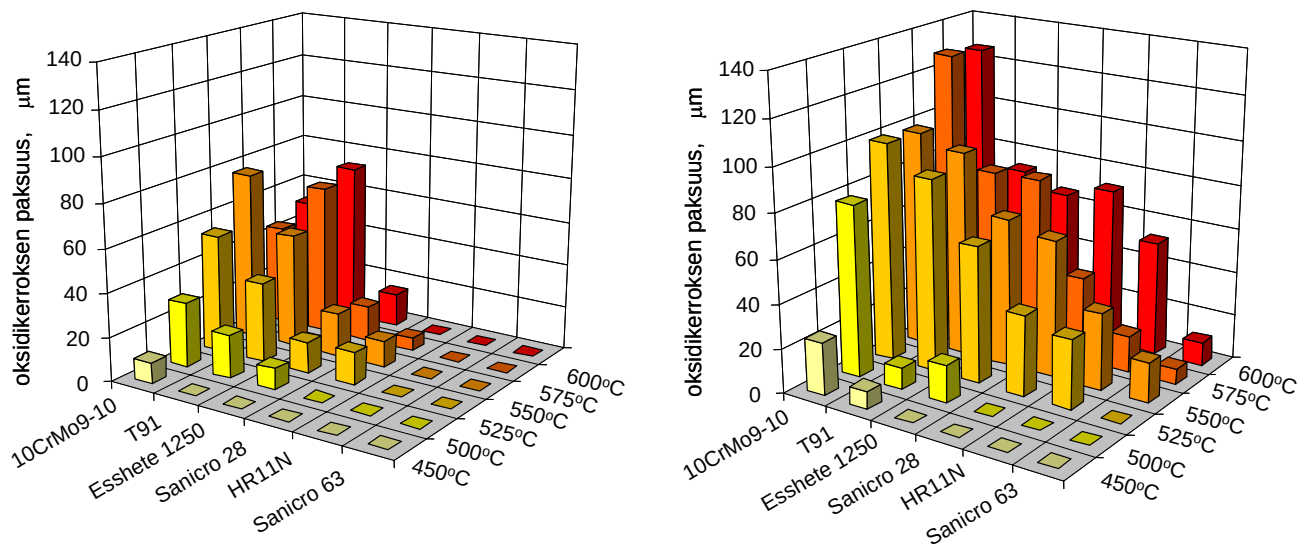
7: (5) + kloridia (ei kaliumia)

8: (5) + kaliumsulfaattia + vähän kloridia

9: (5) + enemmän kloridia

10: (5) + kaliumsulfaattia + enemmän kloridia

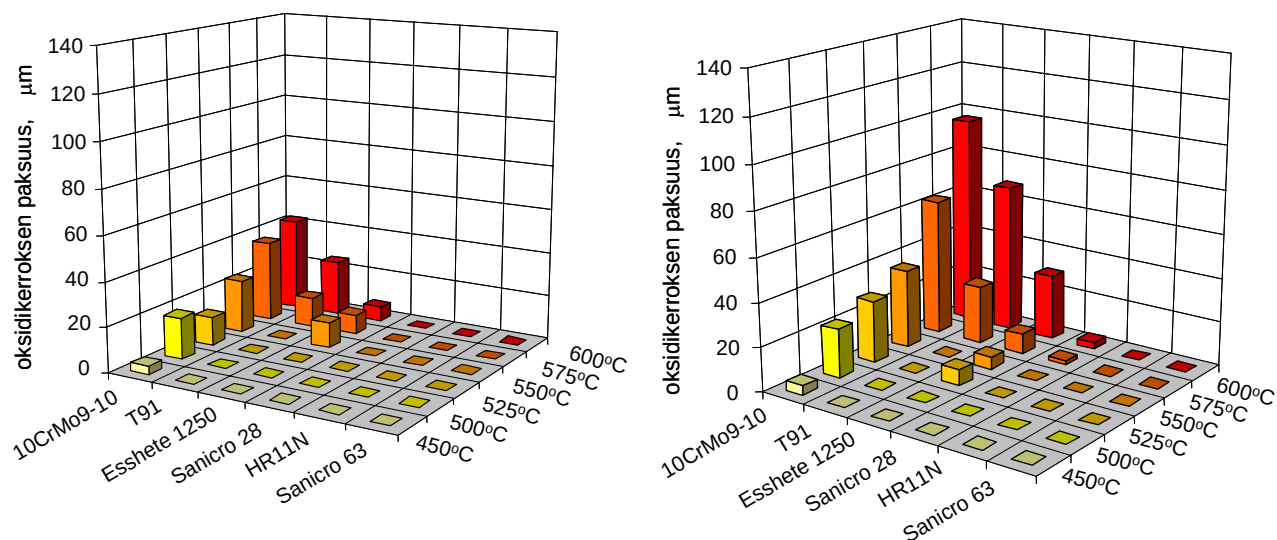
Kuvassa 1 on kahden vaikeimman suolaseoksen (tuhkien 8 ja 10, joissa samanaikaisesti kaliumia ja kloridia) vaikutus kaikkien kuuden teräksen korroosioon mitatuissa olosuhteissa (viikon altistus).



Kuva 1. Suolojen, joissa sekä kaliumia että klooria vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Tuhka 8 (0.2 p-% Cl, 10 p-% K) vasemmalla, tuhka 10 (1.2 p-% Cl, 10 p-% K) oikealla. (450-600°C, 168h, kaasukehänä ilma).

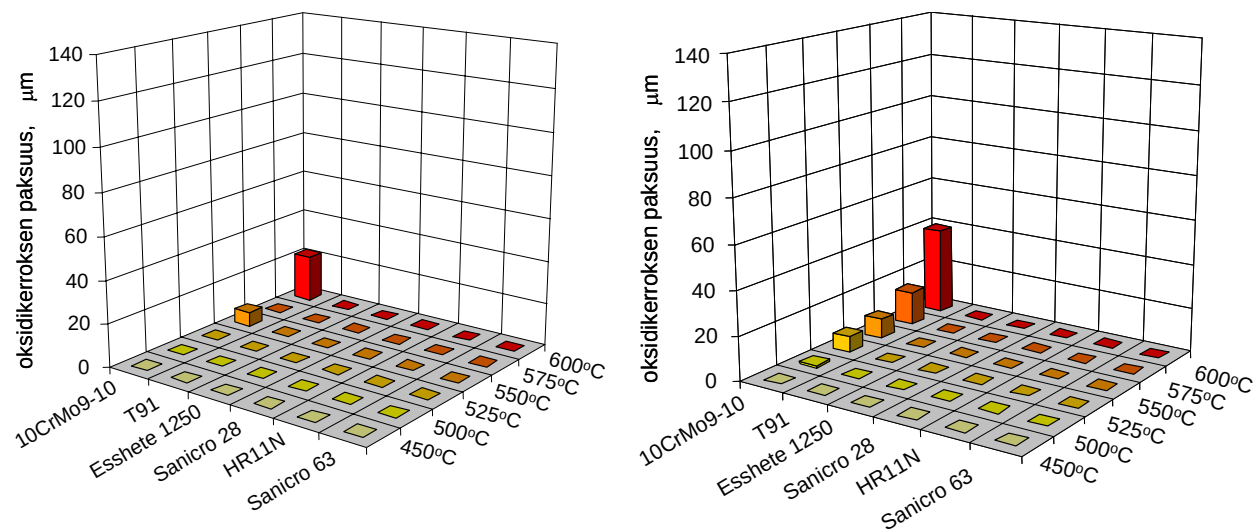
Kaikki teräkset osoittivat jonkinlaista kiihtyvää hapettumista mitatulla lämpötilaalueella, jos suolakerros niiden päällä sisältää samanaikaisesti kaliumia ja huomattavasti klooria (tuhka 10). Terästen kestävyys korreloi hyvin terästen seostusasteeseen. Teräkset T91 ja Esshete 1250 alkavat hapettua jo 525°C:ssa ja 10CrMo9-10 selvästi jo 450°C:ssa vastaavissa olosuhteissa. Teräkset HR11N ja Sanicro 63 tuntuvat sietävän jopa 600°C jos suolakerros sisältää ainoastaan erittäin pieniä määriä klooria kaliumin kanssa (0.2 paino-% suolassa). Muut teräkset hapettuvat vaikka suola sisältääkin ainoastaan 0.2 paino-% klooria, 10CrMo9-10 450°C:ssa, T91 ja Esshete 1250 525°C:ssa, ja Sanicro 28 550°C:ssa.

Kuvassa 2 on vastaava vertailu vain klooria, mutta ei kaliumia sisältävien seosten (tuhkat 7 ja 9) vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Kuva osoittaa, että tällaisen suolakerroksen alla teräkset Sanicro 28, HR11N ja Sanicro 63 kestävät hyvin koko mitatulla lämpötila-alueella. Esshete 1250 sen sijaan alkaa jo hapettua 500-525°C:ssa, T91 550°C:ssa ja 10CrMo9-10 jo alle 450°C.



Kuva 2. Suolojen, joissa kloridia muttei kaliumia vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Tuhka 7 (0.2 p-% Cl) vasemmalla, tuhka 9 (1.2 p-% Cl) oikealla. (450 – 600°C, 168h, kaasukehänä ilma)

Kuvassa 3 on vielä sama vertailu suolojen 5 ja 6 vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Kuva näyttää että jos suolassa ei ole klooria ja kaliumiakin korkeintaan n. 10 paino-%, kaikki testatut teräkset paitsi 10CrMo9-10 sietävät olosuhteet aina 600°C:een saakka.



Kuva 3. Kloorittomien sulfaattisuolojen vaikutus kaikkien terästen korroosioon. Tuhka 5 (100 p-% Na₂SO₄) vasemmalla, tuhka 6 (10 p-% K) oikealla. (450 – 600°C, 168 h, kaasukehänä ilma)

Tässä vaiheessa työtä voidaan jo esittää joitakin yleisiä johtopäätöksiä, toisaalta itse tutkimusmenetelmistä, saaduista tuloksista ja toisaalta myös tulosten merkityksestä itse SOTU-projektin tavoitteitten kannalta.

Työssä kehitetty tutkimusmenetelmä toimi hyvin ja se antoi erittäin luotettavia ja toistettavia tuloksia. Mittausmenetelmä on edelleen jonkin verran raskas, ja mahdollisia jatkotutkimuksia varten kannattaa pyrkiä nopeuttamaan proseduuria analyysi- ja mikroskopointimenettelyä supistamalla. Koko panoramakuvaus ei ehkä ole tarpeellinen kaikista näytteistä edustavan oksidinpaksuusmittauksen saamiseksi.

Alkalisuolojen korroosiotaipumuksesta saatiin runsaasti lisää tietoa. Puhdas natriumsulfaatti sellaisenaan ei korroosiota tunnu aiheuttavan edes vähiten seostetuille teräksille.

Kaliumin ja kloorin dramaattinen ja erilainen vaikutus tuli selvästi esille. Kalium yksinään ei natriumsulfaattiin lisättynä tuntunut kiihdyttävän korroosiota. Sen sijaan jo hyvinkin pienet määrät klooria näyttivät riittävän voimakkaaseen korroosioon melkein kaikilla tutkituilla teräksillä.

Ensisulamispisteen T_0 merkityksestä korroosion alkulämpötilaan saatiin myös uutta tietoa. Tulosten perusteella on ilmeistä että huomattavan sulan faasin läsnäolo kerrostuman ja teräksen kosketuskohdassa aiheuttaa voimakasta korroosiota jopa korkeasti seostetuilla teräksillä: Tuhka 10 aiheutti kiihtyvää korroosiota kaikilla teräksillä jo 525°C:ssa.

Lisäksi tuloksista ilmeni selvästi, että klooripitoisten kerrostumien alla voi tapahtua korroosiota myös alle ensisulamispisteen olevissa lämpötiloissa. Tällaisen, alle kerrostuman ensisulamispisteen tapahtuvan korroosion suhteen korkeasti seostetut teräkset Sanicro 28, HR11N sekä Sanicro 63 olivat selvästi kestävämpiä kuin kokeissa mukana olleet, vähemmän seostetut teräslaadut.

Työssä tehdyt korroosiokerrosten poikkileikkauksien mikroskooppianalyysit tarjoavat hyvät mahdollisuudet selvittää edelleen korroosion etenemismekanismeja.

SOTU-projektin tavoitteita ajatellen tämä laboratoriotyö antaa selviä viitteitä niihin keinoihin, joilla tulistimien lämpötilaa voidaan tulevaisuudessa nostaa. Sopivilla materiaalivalinnoilla ja/tai kerrostumien kemialla säätämällä tulistinmateriaalien lämpötilaa voitaisiin nostaa huomattavastikin.

Olenaisena jatkona tälle työlle ovat käynnissä olevat kattiloilla tehtävät sondimittaukset, joissa samoilla materiaaleilla tehdään pitemmän ajan kokeita todellisissa kattilaolosuhteissa. Tällaiset mittaukset ovat ratkaisevan tärkeitä tehtyjen laboratoriomittausten kalibroimiseksi ja varmistamiseksi.

Soodakattilan tulistimien savukaasupuolen korroosiokemia korkeilla höyryarvoilla

Bengt-Johan Skrifvars, Linus Silvander, Mikko Hupa

Åbo Akademi

SOODAKATTILAPÄIVÄ 2005
Helsinki, 20.10.2005

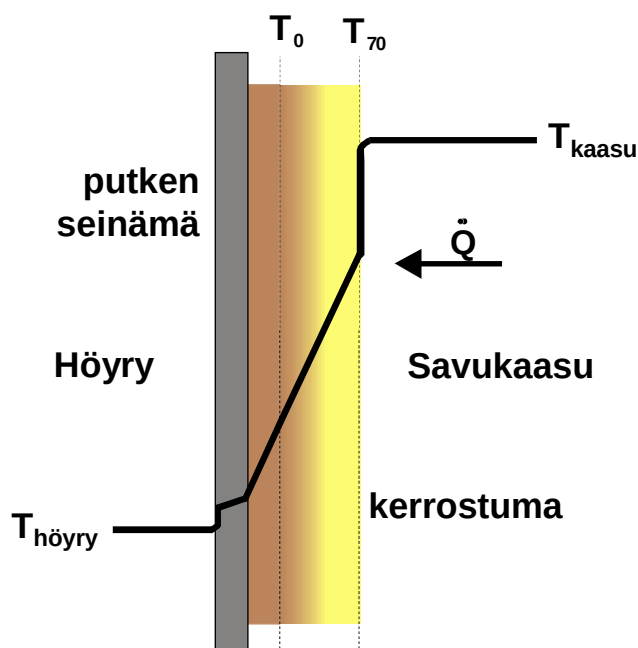


TAUSTAA



KESTO-projekti (ÅA ja TTKK 2000-2002)

- korroosiokriteeri alkalisuola-
kerrostumille tulistinmateriaaleilla
- sulan määrän vaikutus korroosioon



Tavoitteet:

- Korroosiokriteeri, kun $T_{\text{Metalli}} < T_0$
- Cl ja K vaikutus ($T_{\text{Metalli}} < T_0$)
- Millä edellytyksin metallilämpötilaa voidaan nostaa olennaisesti nykyisestä?

Tavoitteet:

- Korroosiokriteeri, kun $T_{\text{Metalli}} < T_0$
- Cl ja K vaikutus ($T_{\text{Metalli}} < T_0$)
- Millä edellytyksin metallilämpötilaa voidaan nostaa olennaisesti nykyisestä?

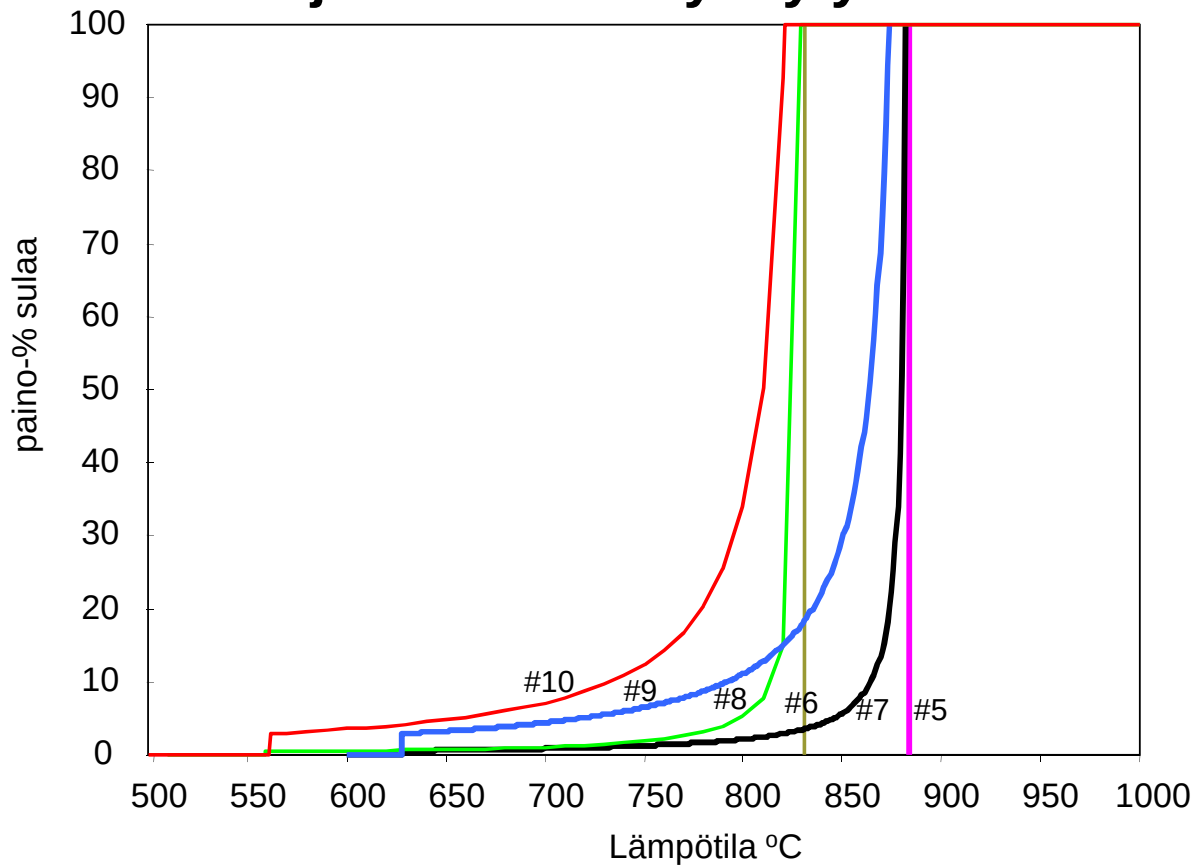
Menetelmät:

- 6 valikoitua suolakoostumuksia
- 6 teräslaatua
- korroosiokokeet laboratoriossa (168 h)
- gradienttisondikokeet valituilla kattiloilla

ÅA SOTU Suolaseokset korroosiokokeisiin

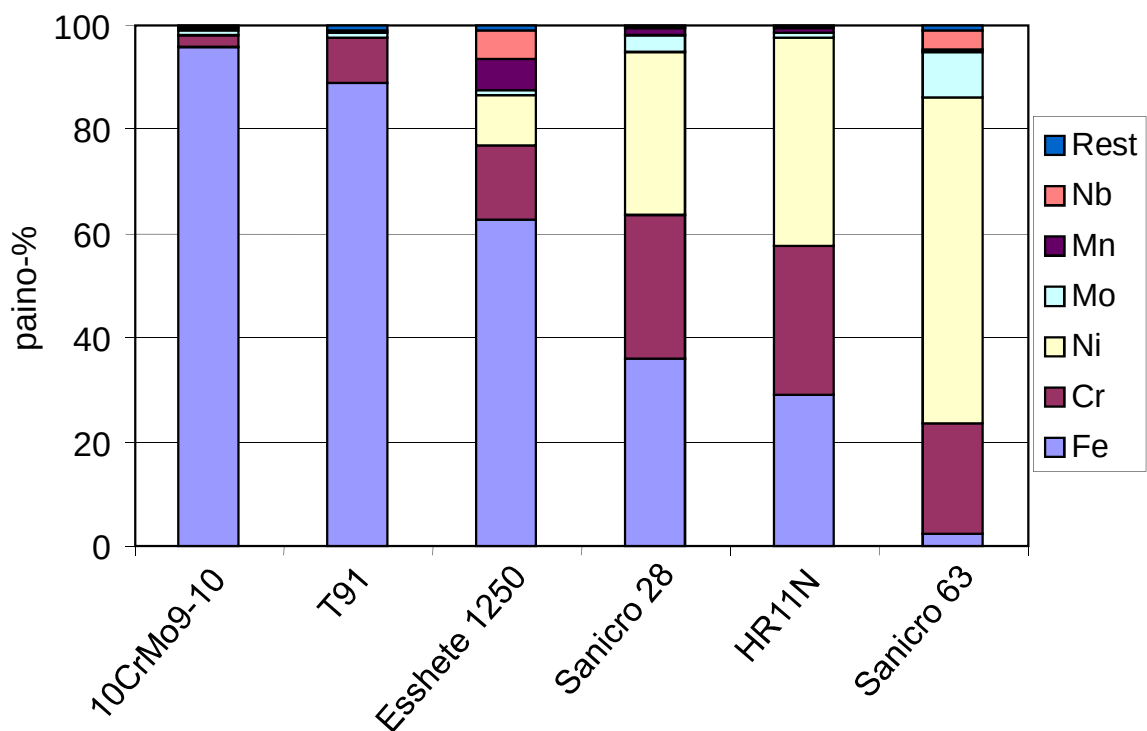
Tuhka	5	6	7	8	9	10
	paino-%					
Na ⁺	32.37	24.77	32.40	24.79	32.52	24.88
K ⁺	0.00	10.53	0.00	10.54	0.00	10.58
SO ₄ ²⁻	67.63	64.69	67.35	64.42	66.20	63.31
Cl ⁻	0.00	0.00	0.29	0.25	1.29	1.25
T _{0, DTA}	884°C	834°C	625°C	526°C	621°C	522°C

Suolojen sulamiskäyttäytyminen



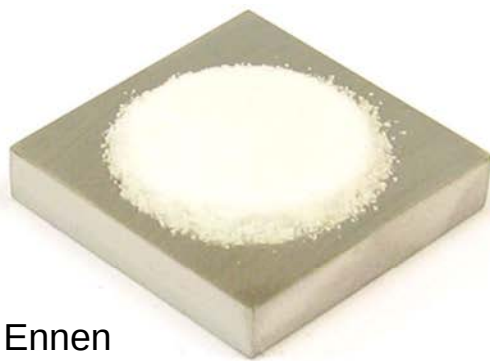
ÅA SOTU

Materiaalit korroosiokokeisiin



ÅA SOTU

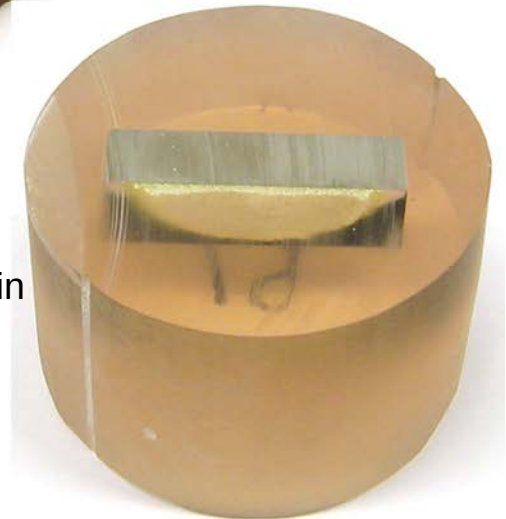
Koepalojen korroosiotestit



Ennen
lämpökäsittelyä

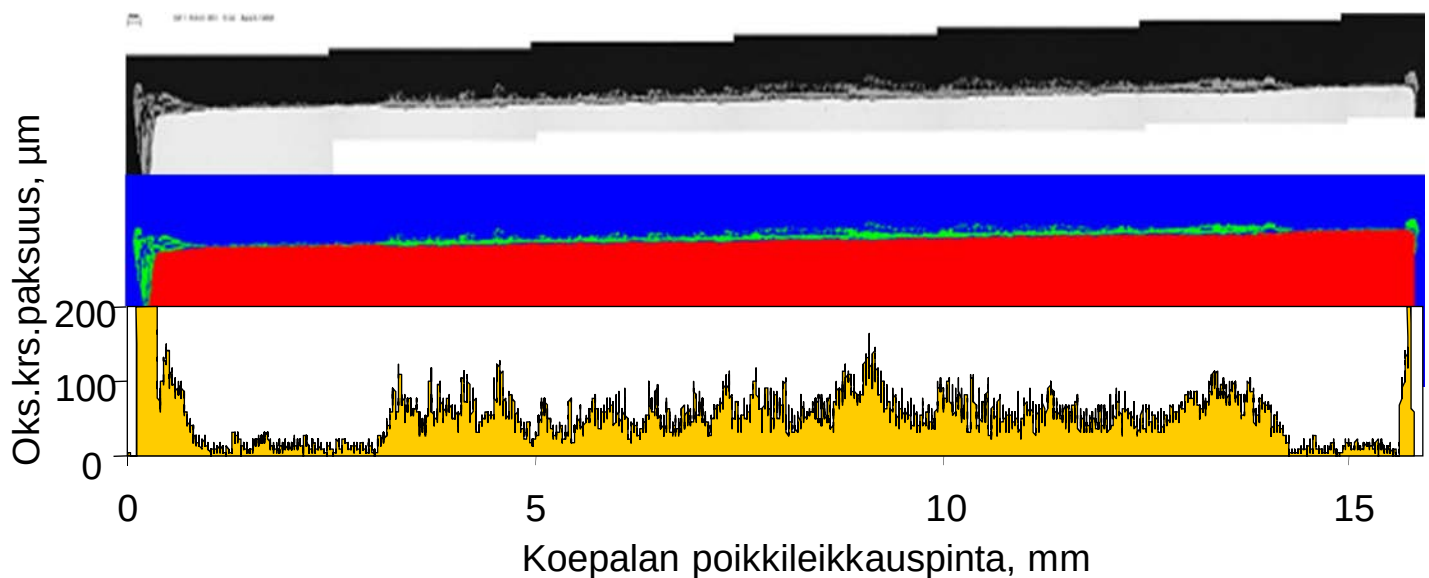


Lämpökäsittelyn
jälkeen

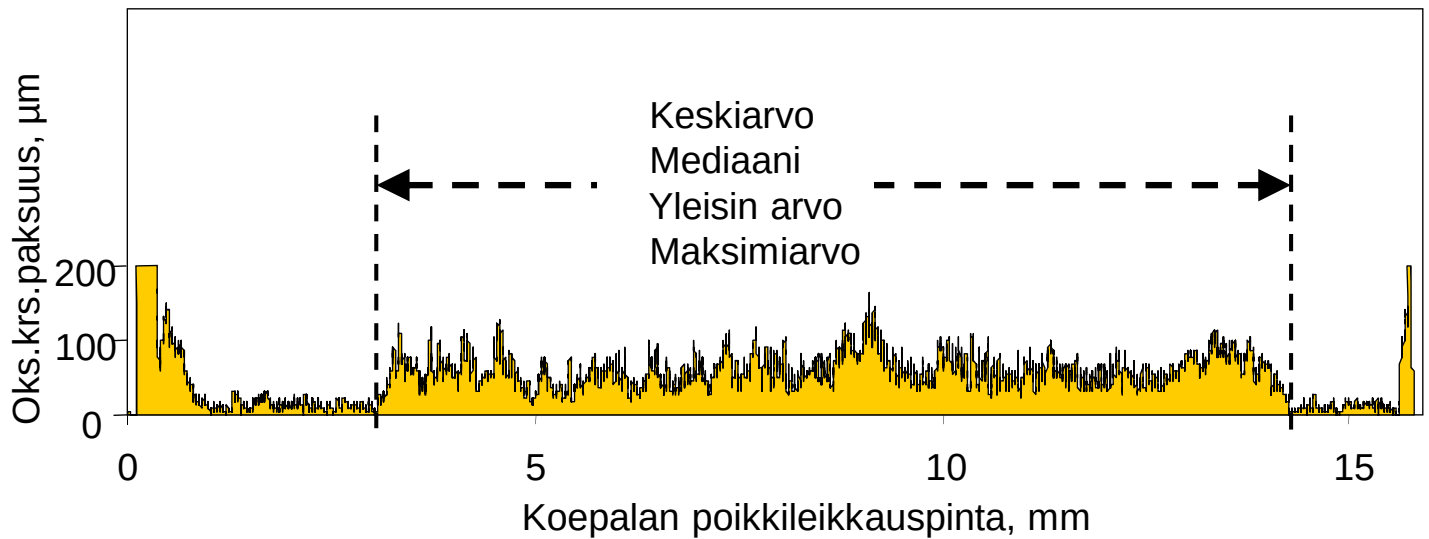


SEM analyysiin

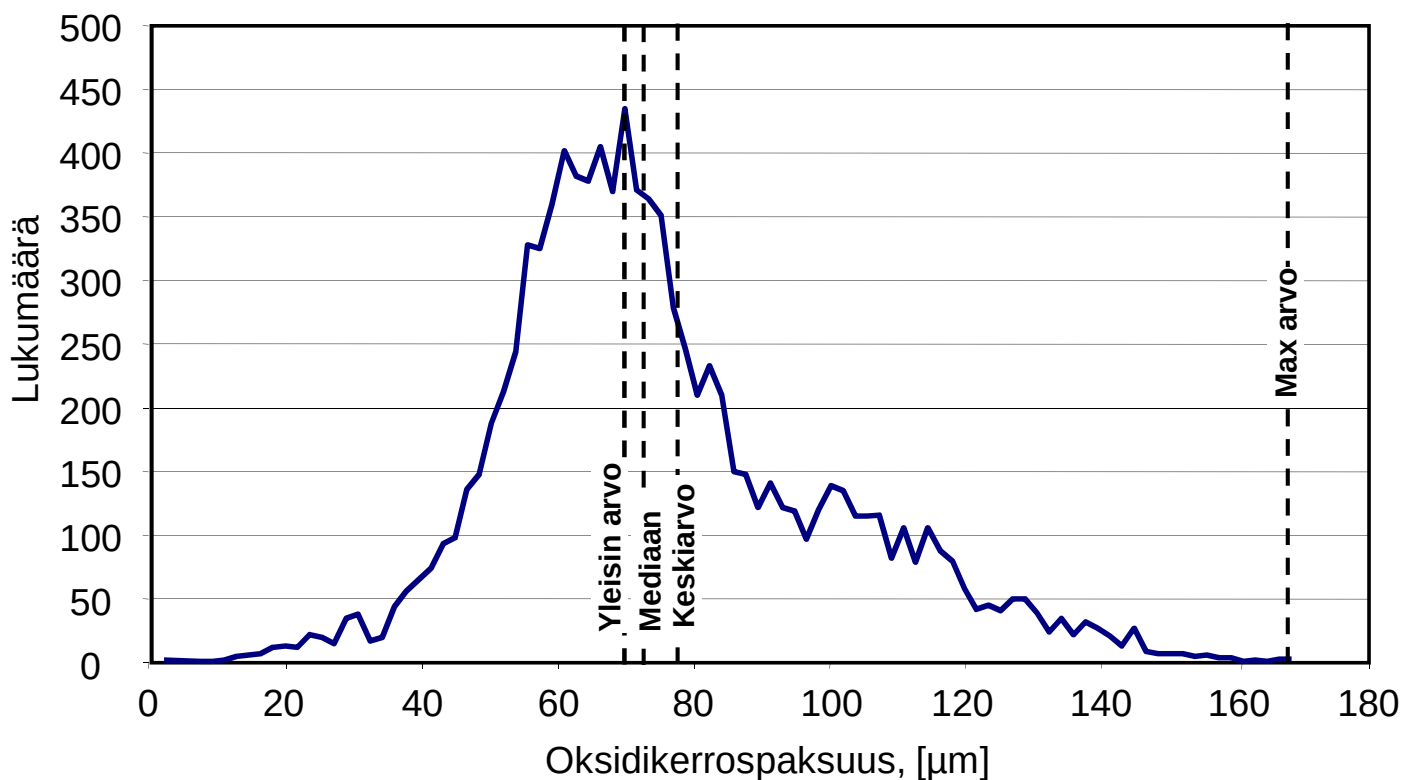
SEM korroosiomääritys



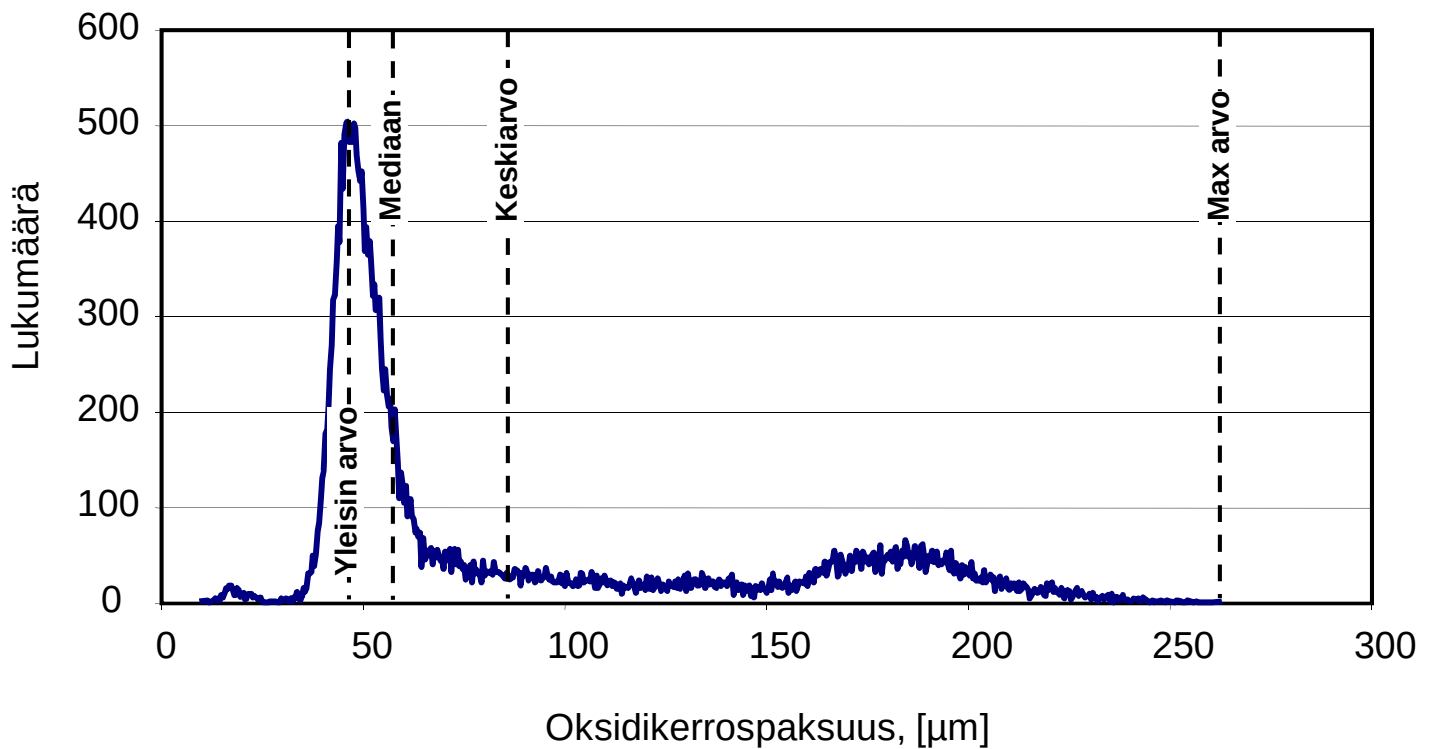
Oksidikerroksen paksuusmittaus



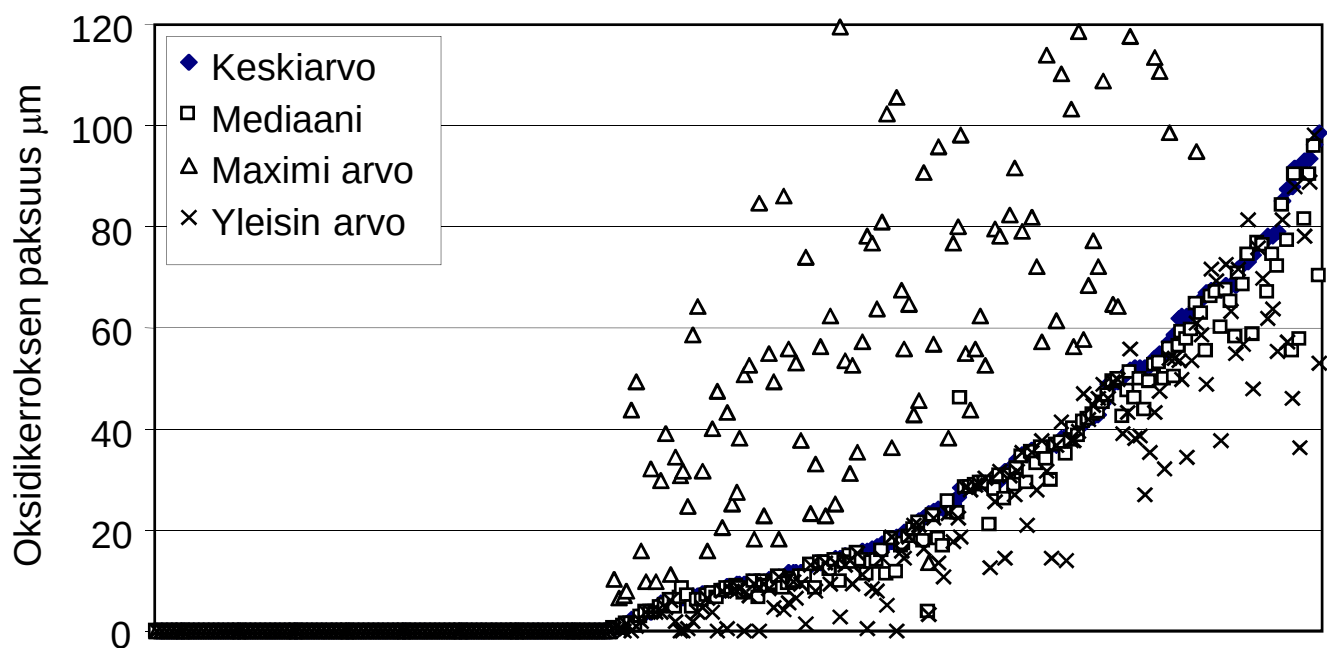
Oksidikerrospaksuus jakauma 1



Oksidikerrospaksuus jakauma 2

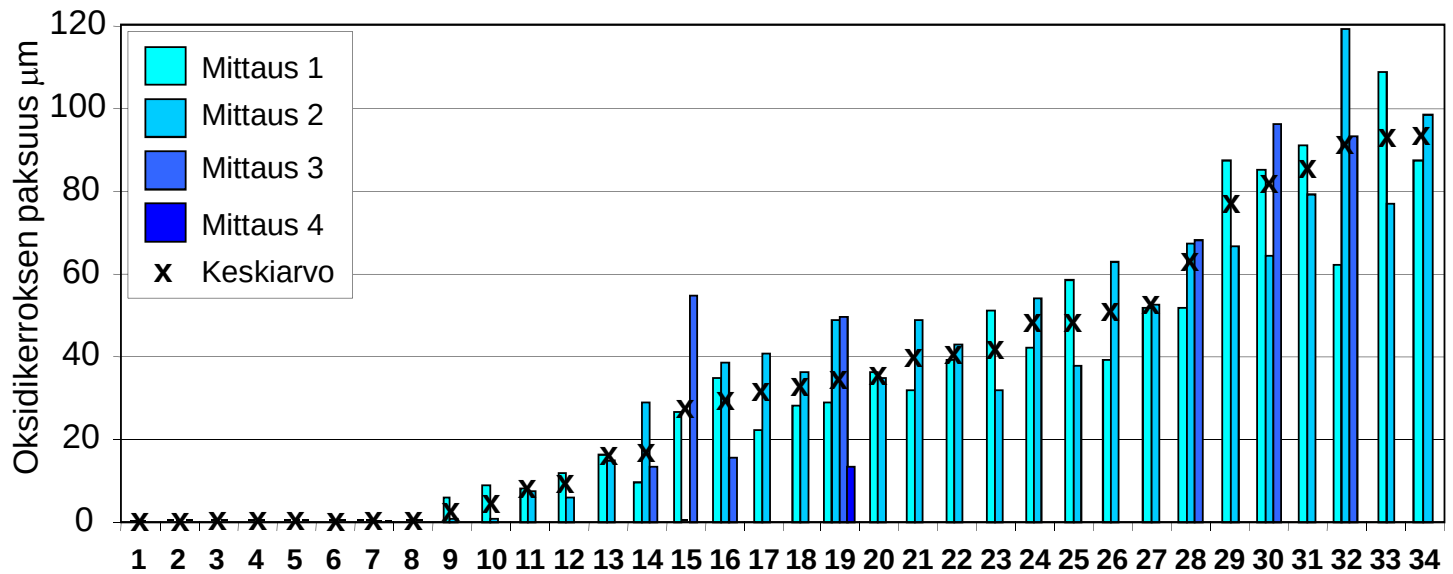


Oksidikerrospaksuusarvot (262 kpl) järj. nousevan keskiarvon mukaan



Toistomittaukset (34 kpl)

järj. nousevan keskiarvon mukaan



Tulosraportointi

Tulosraportti

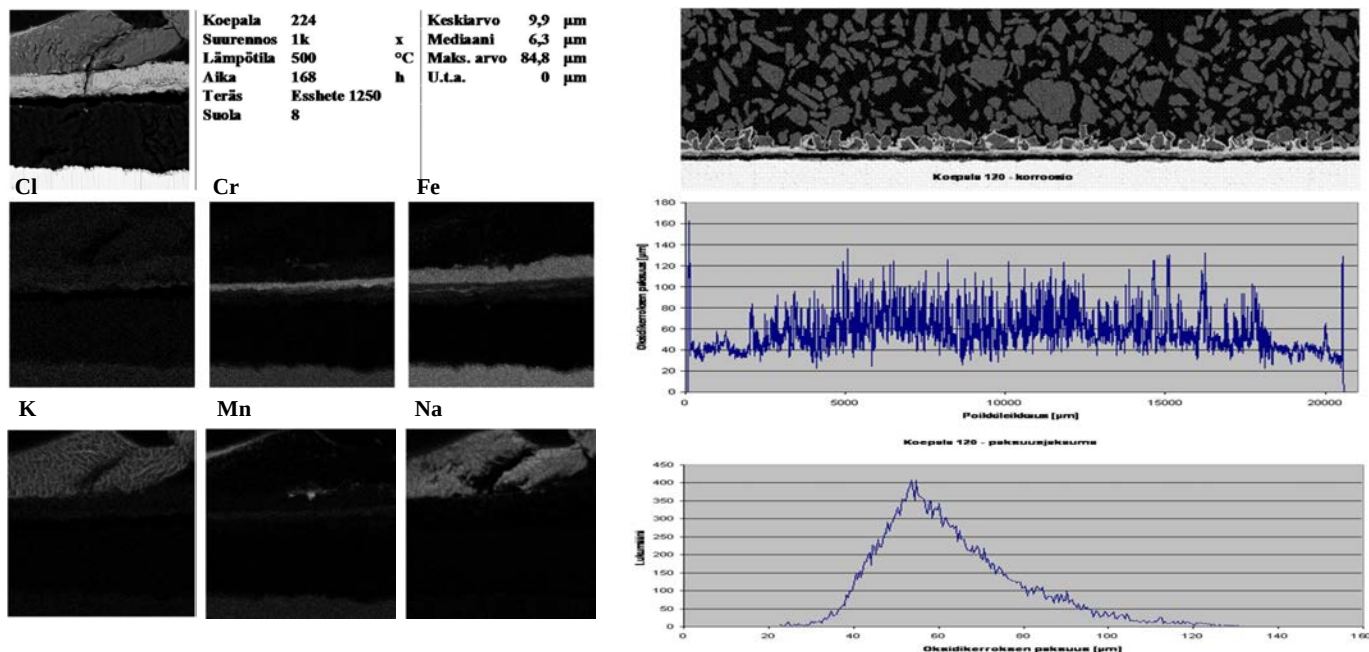
- Yhteenveto + liitteet
- Paperiversiona & CD:llä

Liite 1: Taulukkoarvot koenumerojärjestyksessä

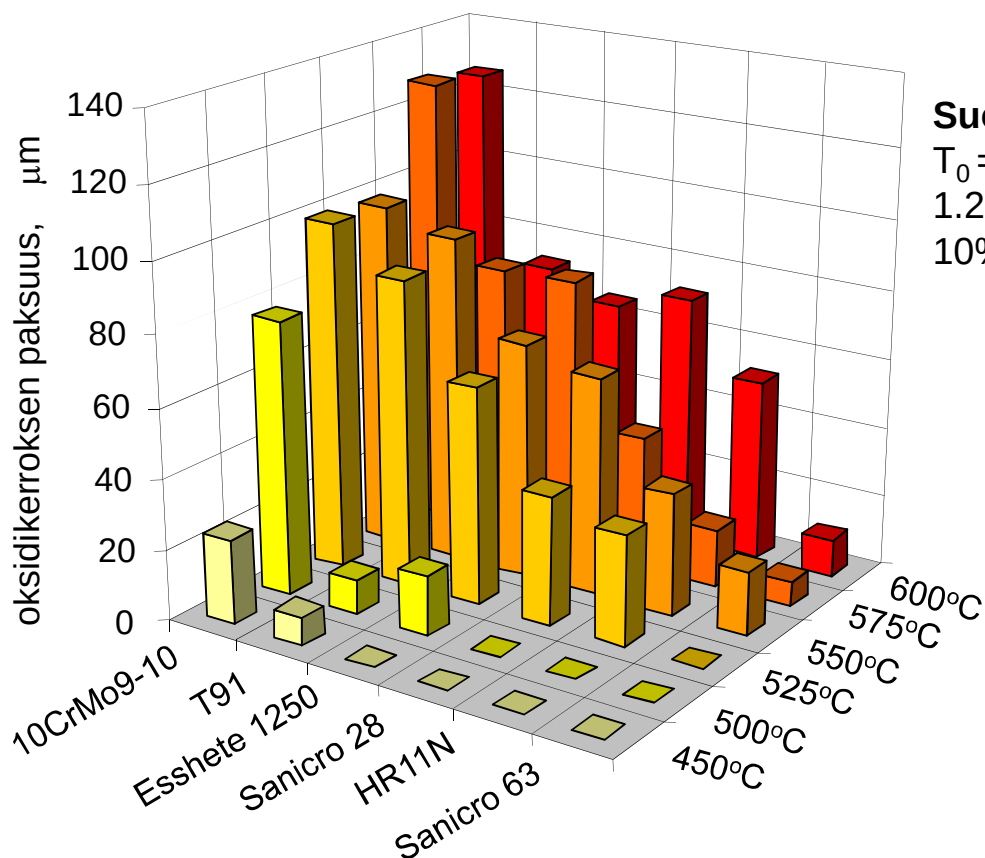
Koe nr	Lämpötila (°C)	Aika (h)	Teräs	Suola	Keskiarvo (μm)	Mediaani (μm)	Maksarvo (μm)	Yleisin arvo (μm)
...								
...								
11	600	72	T91	5	0.0	0.0	0.0	0.0
12	600	72	T91	5	0.0	0.0	0.0	0.0
13	600	72	T91	-	0.0	0.0	0.0	0.0
...								

Tulosraportointi

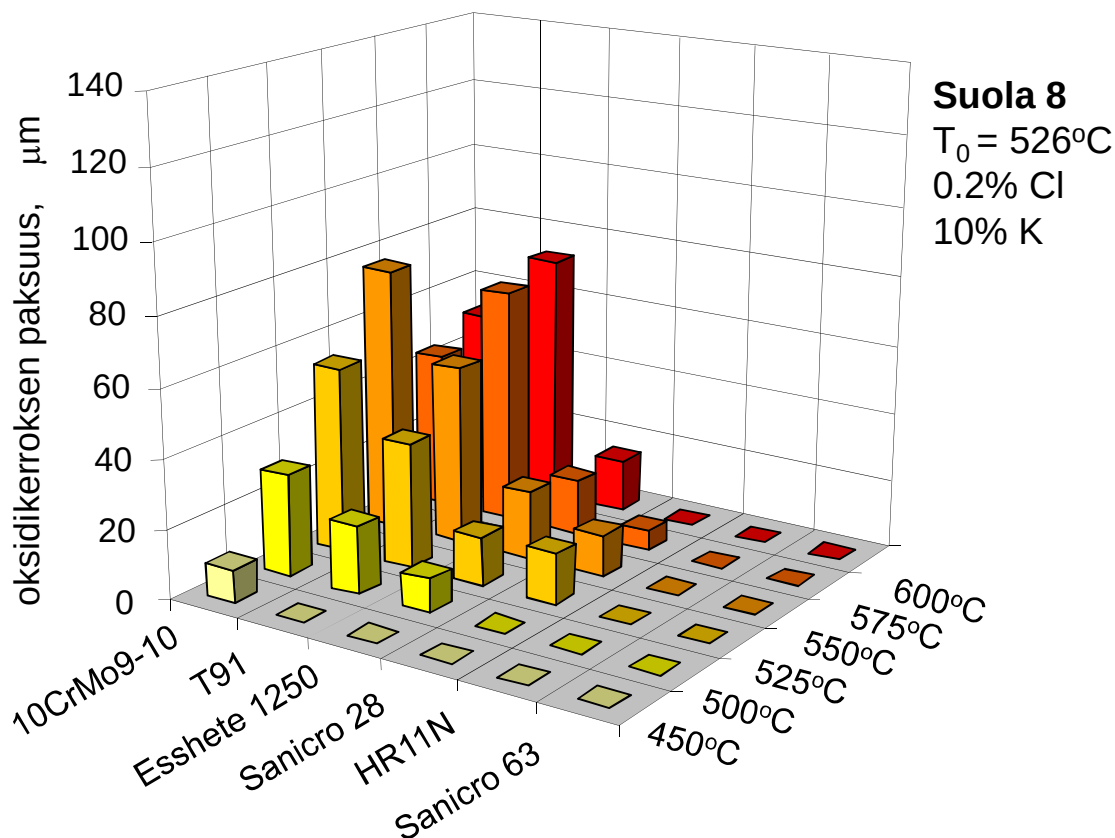
Liite 2: SEM-kuvat, EDS-kartat, oksidipaksuudet, paksuusjakaumat juoksevassa koenumerojärjestyksessä



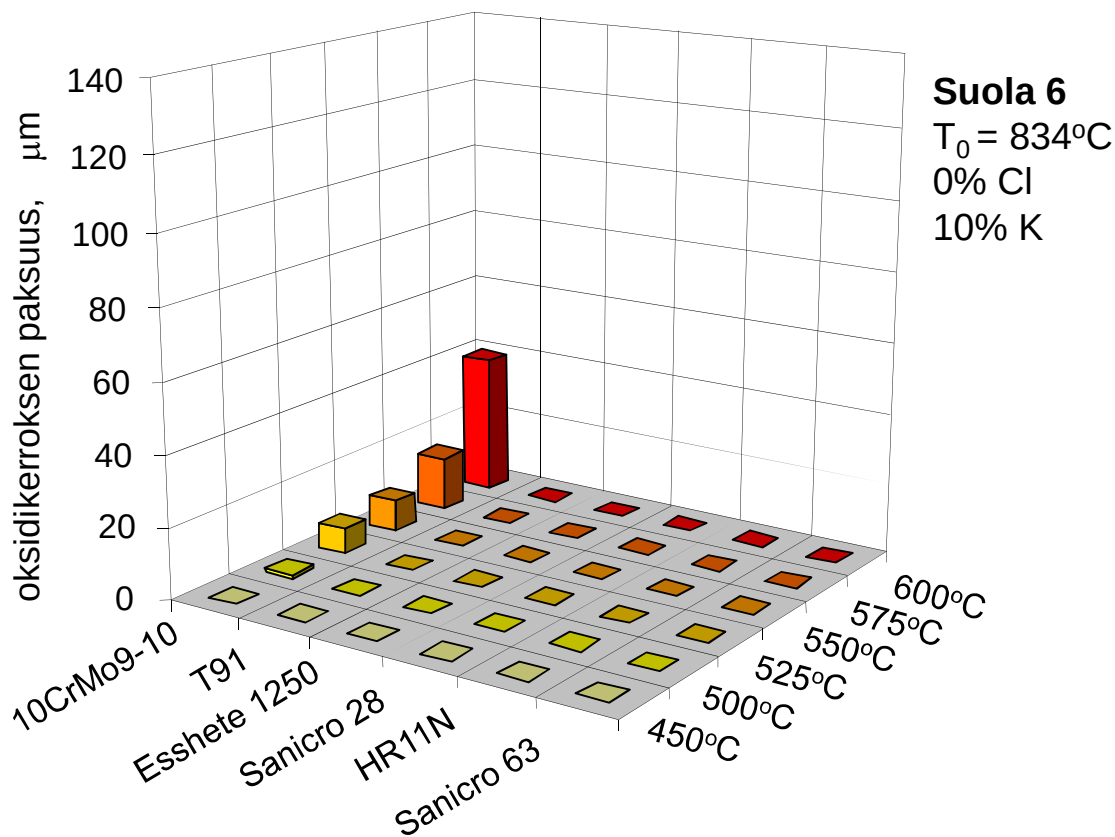
Oksidikerrosten paksuudet



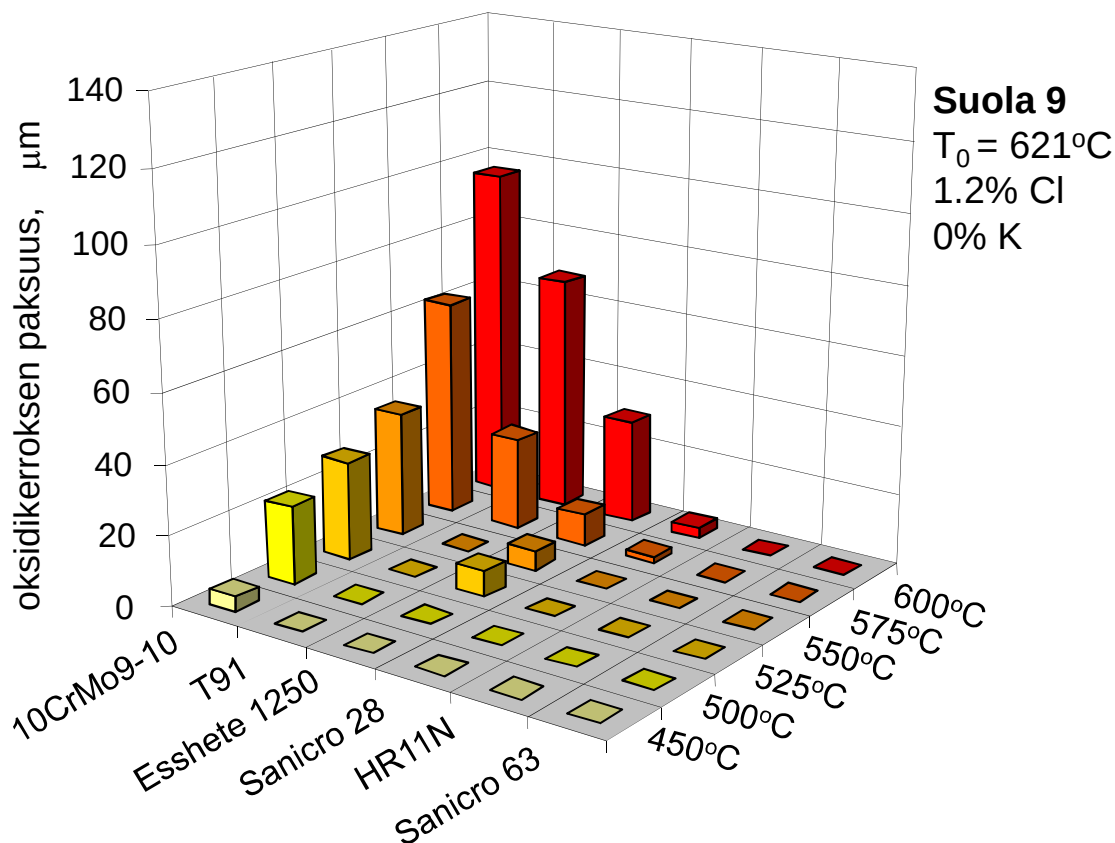
Oksidikerrosten paksuudet



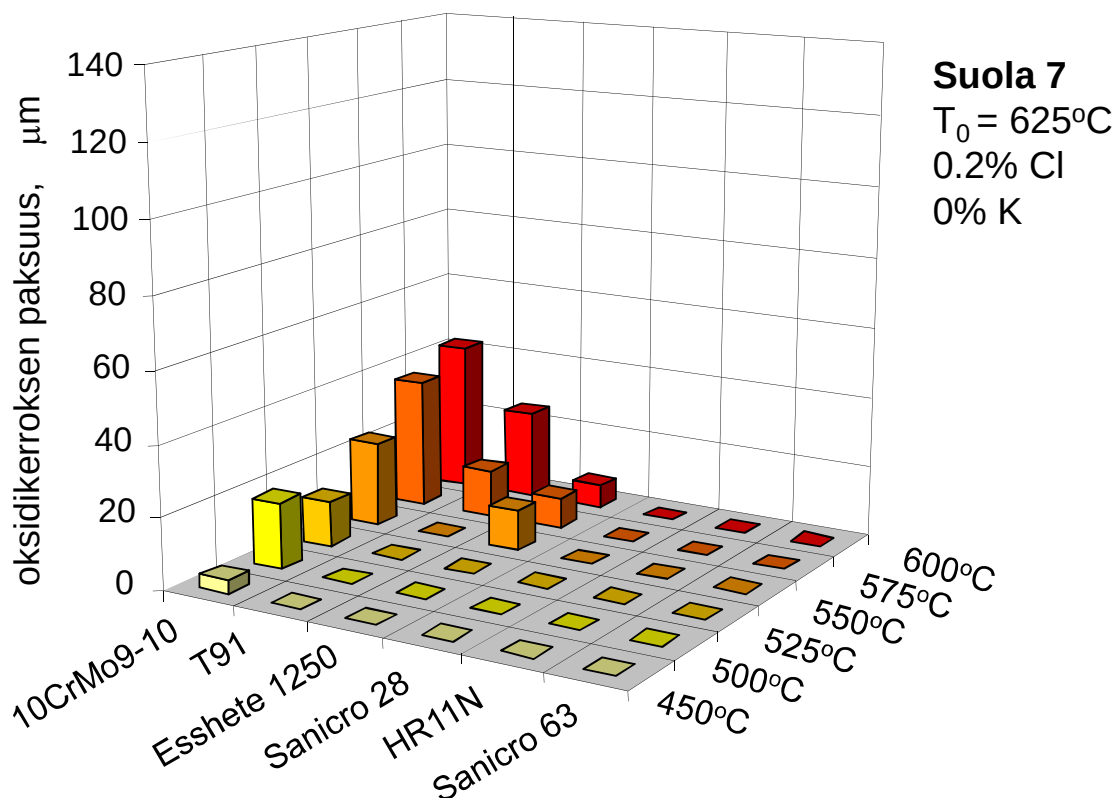
Oksidikerrosten paksuudet



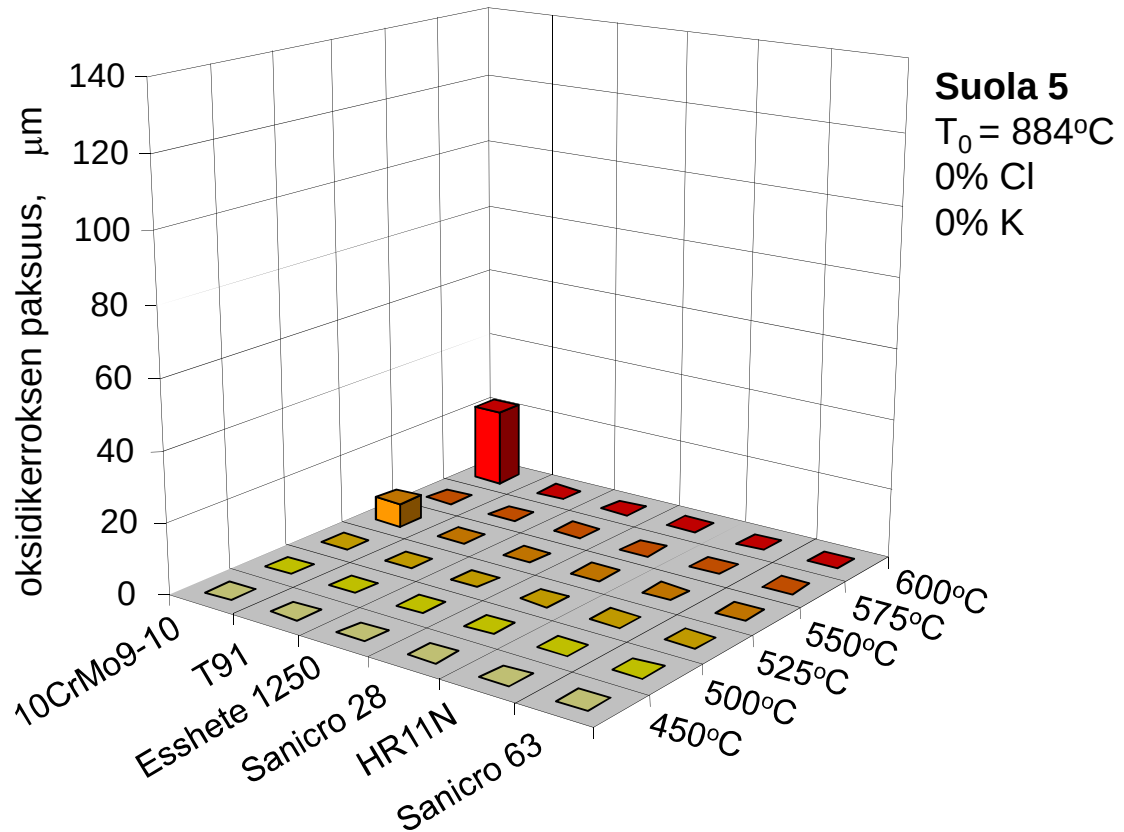
Oksidikerrosten paksuudet



Oksidikerrosten paksuudet



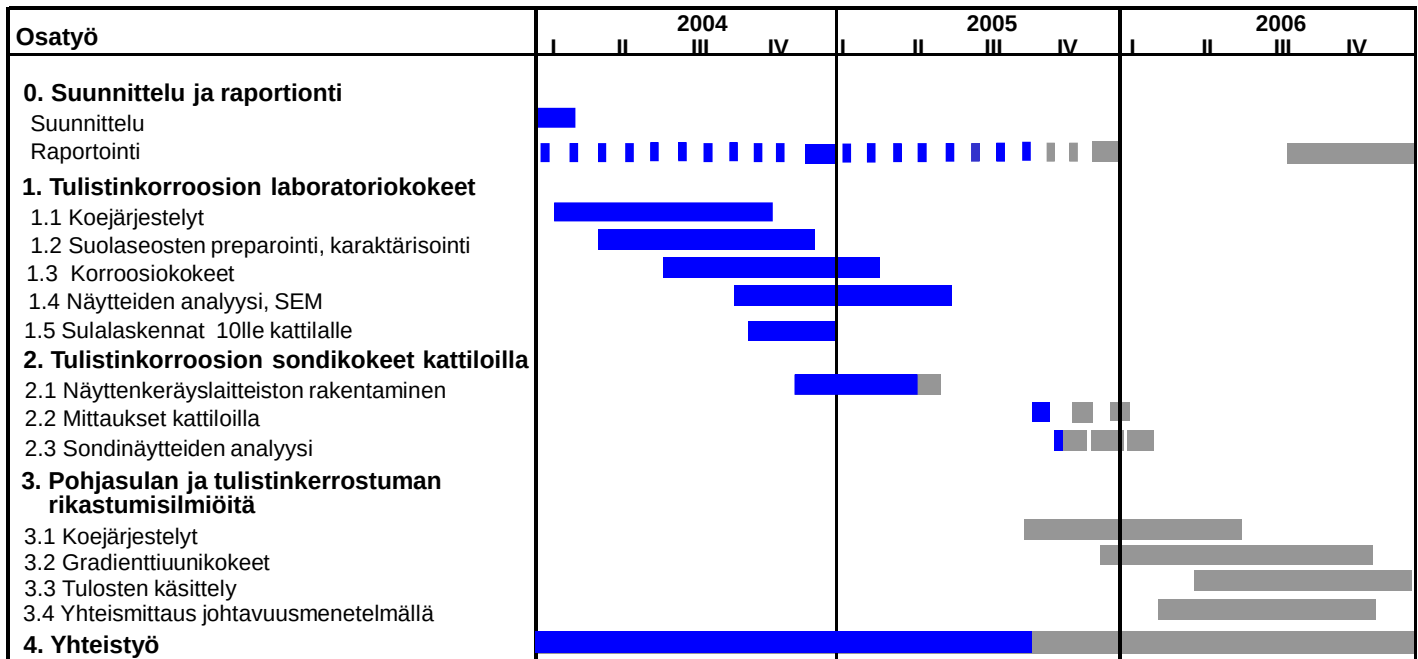
Oksidikerrosten paksuudet



Johtopäätöksiä

- Menetelmä
antaa toistettavia tuloksia
raskaskäyttöinen, voidaan luultavasti keventää
- Puhdas Na_2SO_4 ei aiheuttanut korroosiota
ei myöskään kaliumin kanssa (10 % K)
- Kloorin lisäys antoi suuren eron
1.2 % Cl ja 10 % K johti kaikkien terästen korroosioon
viimeistään kun lämpötila nousi 550°C
- Tehdasmittaukset antavat lisää varmuutta tuloksiin
- SEM kuvat ja EDX analyysit antavat mahdollisuuden
tutkia mekanismeja tarkemmin

Jatkosuunnitelma



■ Toteutunut ■ Suunnitelma

Soodakattilan keraamiset rakenteet

Hannu Makkonen, Oulun yliopisto

Riku Mattila, Oulun yliopisto

1. Aiemmat tutkimukset

Oulun yliopiston prosessimetallurgian laboratoriossa on tutkittu syksyn 2005 aikana soodakattilan keraamisia materiaaleja. Aihetta on tutkittu laboratoriossa jo aiemmin vuosina 1997 – 2000, jolloin testattiin eri materiaalien soveltuvuutta soodakattilan olosuhteisiin. Seuraavassa referoidaan tällöin tehtyjä raportteja.

1.1 Ensimmäinen vaihe (Mattila ja Härkki 1997a)

Kokeissa käytetyn kuonan (Ahlström machinery recovery boilers) kemiallinen koostumus on esitetty taulukossa 1. Sulatenäyte on tässä tapauksessa epäluotettavampi, koska ohjelma täsmää summan sadaksi prosentiksi.

Taulukko 1. Kuonan kemiallinen koostumus.

	Na ₂ O (%)	S (%)	K ₂ O (%)	Fe (%)	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	CaO (%)
Sulatenäyte	93,4	2,41	3,51	0,328	0,476	0,279	0,298
Brikettinäyte	47,4	17,2	1,88	0,139	0,272	0,082	0,161

Kuonan sulamista tutkittiin optisella dilatometrillä. Sulaminen alkoi 824 °C:ssa ja kappale romahti täysin 830 °C:ssa.

Kokeissa käytetyt upokkaat pyrittiin valmistamaan toimittajien ja valmistajien ohjeiden mukaan. Upokkaihin panostettiin 10 g kuonaa ja upokkaan päälle laitettiin kansitiili. Upokkaat punnittiin, asetettiin valetulle alustalle ja laitettiin uuniin. Testilämpötila oli 1000 °C, jossa upokkaita pidettiin tunti. Tämän jälkeen upokkaat otettiin uunista, niiden annettiin jäähtyä ja ne punnittiin ja halkaistiin. Testattuja upokkaita tarkasteltiin silmämääräisesti ja ne valokuvattiin.

Kaikkiaan testattiin 23 erilaista upokasmateriaalia. Yhden materiaalin osalta ei ollut saatavilla kemiallista koostumusta (Hasle A/S, D59). Tunnetut materiaalit voidaan jakaa kemiallisen koostumuksensa perusteella seitsemään ryhmään:

- Al_2O_3 – pohjaiset materiaalit (Al_2O_3 58-96,3 %, SiO_2 max. 35 %, yhdessä lisäksi Cr_2O_3 4 %)
- Al_2O_3 – SiO_2 –pohjaiset materiaalit (Al_2O_3 47-53 %, SiO_2 43-48 %)
- Al_2O_3 – SiO_2 - SiC –pohjaiset materiaalit (Al_2O_3 48-54 %, SiO_2 38-44 %, SiC 2,9 %)
- Samottimateriaalit (Al_2O_3 44 %, SiO_2 46 %)
- MgO –pohjaiset materiaalit (MgO 85-92 %, Al_2O_3 4-12 %)
- SiC –pohjaiset materiaalit (SiC 56-87 %, Al_2O_3 max. 18 %, SiO_2 7-25 %)
- ZrO_2 -pohjainen materiaali

Osa upokkaista oli haljennut ja/tai kuona oli imeytynyt kokonaan materiaaliin tai kuona oli reagoinut ja kuohunut. Osa materiaaleista taas oli kestänyt paremmin.

Jatkotesteihin ehdotettiin kuutta materiaalia. Nämä kuuluivat ryhmiin:

- Al_2O_3 – pohjaiset materiaalit
- Al_2O_3 – SiO_2 –pohjaiset materiaalit
- Al_2O_3 – SiO_2 - SiC –pohjaiset materiaalit
- MgO –pohjaiset materiaalit

Esim. samottimateriaalia ja piikarbidia ei siis tämän vaiheen testien perusteella pidetty soveltuvina. ZrO_2 -materiaalista tehty upokas rikkoutui kuumennusvaiheessa.

1.2 Toinen vaihe (Mattila ja Härkki 1997b)

Jatkokokeissa testattiin ehdotettuja kuutta materiaalia mutta lisäksi myös joitain uusia materiaaleja. Uudet materiaalit ovat kemiallisesti likimain samanlaisia kuin ehdotetut materiaalit ja ne voidaan luokitella näiden kanssa samoihin ryhmiin (joitakin poikkeamia pitoisuuksissa kuitenkin esiintyy).

Uudet upokaskokeet tehtiin 1200 °C:n testilämpötilassa pitoajan ollessa kaksi tuntia. Testien perusteella alkalisulaa vastaan sopi parhaiten Al_2O_3 – SiO_2 –pohjaisten materiaalien ryhmään kuulunut upokas (Al_2O_3 53 %, SiO_2 43 %). Esim. MgO-tiilestä valmistettu upokas halkesi ja kaikki kuona oli imeytynyt.

Upokastestien lisäksi testattiin myös äkillisen lämpötilan vaihtelun kestoa. Yhtä (Al_2O_3 96,3 %) lukuun ottamatta kaikki testatut massat kestivät hyvin äkillisiä lämpötilan vaihteluja.

1.3 Kolmas vaihe (Mattila ja Härkki 1997c, Mattila, Vatanen ja Härkki 1997)

Kolmannessa vaiheessa materiaaleja testattiin rumpu-uunissa. Aiemmin valittujen neljän ryhmän lisäksi tässä kokeessa oli mukana myös samottiryhmään luokiteltavaa materiaalia. Kokeen jälkeen koekappaleista mitattiin liukenema ja imeytymä ja tarkistettiin mahdollinen halkeilu. Rumpu-uunitestissä parhaiksi osoittautuneet materiaalit kuuluivat seuraaviin ryhmiin:

- Al_2O_3 – pohjaiset materiaalit (Al_2O_3 58 %, SiO_2 35 %, CaO 1,6 %)
- Al_2O_3 – SiO_2 –pohjaiset materiaalit (Al_2O_3 53 %, SiO_2 43 %, CaO 1,6 %)
- samottimateriaalit (Al_2O_3 44 %, SiO_2 46 %, CaO 1,5 %)

Testissä parhaiten kestäneitä materiaaleja tutkittiin elektronimikroskoopilla (SEM), jolloin havaittiin, että soodakattilan sula tunkeutuu massan sidefaasiin ja voimakkaasti alkalisenä madaltaa sidefaasin sulamispistettä. Tunkeuman edetessä massan runkoaines ilmeisesti irtaana. Poikkeus tästä on Al_2O_3 – pohjainen materiaali (Al_2O_3 58 %, SiO_2 35 %, CaO 1,6 %), jonka sidefaasiin sula ei juurikaan tunkeudu.

1.4 Neljäs vaihe (Mattila ja Härkki 1997d)

Aiemmissa testeissä hyvin menestynyt Al_2O_3 – SiO_2 – materiaali valittiin kokeeseen, jossa valmistettiin upokkaita käyttäen huomattavasti toisistaan poikkeavia vesilisäyksiä. Nämä upokkaat altistettiin sitten kuonalle 1200 °C:n testilämpötilassa.

Huokoisuus ilmeisesti kasvaa vesilisäyksen kasvaessa. Mitä suurempi vesilisäys on, sitä voimakkaammin kuona imeytyy materiaaliin.

1.5 Viides vaihe (Mattila ja Härkki 1998a, Mattila ja Härkki 1998b, Mattila ja Härkki 1998c, Mattila ja Härkki 1999)

Materiaalien testausta jatkettiin upokaskokeilla. Testattiin mm. uutta Al_2O_3 – pohjaista materiaalia (Al_2O_3 94,5 %, SiO_2 4,5 %), joka toimi melko hyvin. Rumpu-uunitestissä hyvin kestänyt Al_2O_3 –materiaali (Al_2O_3 58 %, SiO_2 35 %, CaO 1,6 %) käyttäytyi tässä testissä eri tavalla. Sula imeytyi siihen voimakkaasti halkaisten upokkaan.

Lisäksi testattiin mm. tamppimassaa ja upokkaan valmistamista puristamalla sekä selviteltiin esilämmityksen vaikutusta. Upokkaiden tekotavasta riippuen massoille saadaan erilaisia kestoja.

Lisäksi testattiin zirkoniumoksidipohjaisesta (ZrO_2) materiaalista valmistettua tiiltä. Tähän tehtiin reikä, johon panostettiin soodakattilan sulanäytteen hienoksi jauhettua pulveria. Uunin lämpötila oli 1000 °C (2 h). Tämä materiaali selvisi testistä paremmin kuin mikään aiemmin testatuista materiaaleista. Sen kemiallinen kestävyys on hyvä.

Toisaalta ZrO_2 -materiaalin lämpöshokin kestoksi saatiin 9, mikä on huono tulos verrattuna aiemmin testattuihin materiaaleihin.

1.6 Yhteenveto aiemmista tutkimuksista

Tähän mennessä on siis testattu useiden eri materiaalien ja materiaalityppien soveltuvuutta soodakattilan vuorausmateriaaliksi. Joitakin vaihtoehtoja on voitu sulkea jatkotarkastelujen ulkopuolelle.

Tähänastisissa testeissä parhaiksi ovat osoittautuneet Al_2O_3 -pohjaiset, Al_2O_3 – SiO_2 – pohjaiset sekä ZrO_2 -pohjaiset materiaalit ja rumpu-uunitestissä myös samottimateriaali. Näidenkään osalta tulokset eivät aina kuitenkaan ole yksiselitteisiä. Esim. Al_2O_3 -tuote, jonka Al_2O_3 -pitoisuus oli 96,3 %, ei kestänyt äkillisiä lämpötilan

vaihteluja kovinkaan hyvin. Rumpu-uunitestissä hyvin kestänyt Al_2O_3 –materiaali (Al_2O_3 58 %, SiO_2 35 %, CaO 1,6 %) taas halkesi uusimmassa upokastestissä. ZrO_2 –pohjainen materiaali puolestaan osoittautui kemiallisesti erittäin kestäväksi soodakattilan sulaa vastaan, mutta sen lämpöshokin kesto taas oli huono. Osaltaan tämä kuvaa sitä, miten vaativa ympäristö soodakattila on tulenkestäväälle materiaalille.

On muistettava, että myös materiaalien välisistä eroista aiheutuu poikkeavia testituloksia. Samaan ryhmään luokitelluilla materiaaleilla pääkomponenttien pitoisuudet yleensä poikkeavat jonkin verran toisistaan ja eroja on myös esim. niiden sisältämissä side- ja lisäaineissa. Tämän vuoksi samankin ryhmän tuotteet voivat reagoida testeissä eri tavoin. Lisäksi eroja aiheutuu mm. käytetystä vesimäärästä ja testikappaleen valmistustavasta.

2. Suunnitellut kokeet

Edellä mainittiin joitakin testeissä suhteellisen hyviksi osoittautuneita materiaaliryhmiä. Näiden lisäksi on olemassa myös vaihtoehtoja, joita ei toistaiseksi ole testattu. Mielenkiintoisimpia ovat spinelliin ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) pohjautuvat materiaalit. Myös ZrO_2 -materiaaleilla on syytä tehdä lisäkokeita.

ZrO_2 –pohjaisia sekä spinelliin ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) pohjautuvia materiaaleja testataan altistamalla ne soodakattilan sulalle. Vertailukohteena käytetään nykyisin käytössä olevaa materiaalia.

3. ZrO_2 -pohjaiset materiaalit

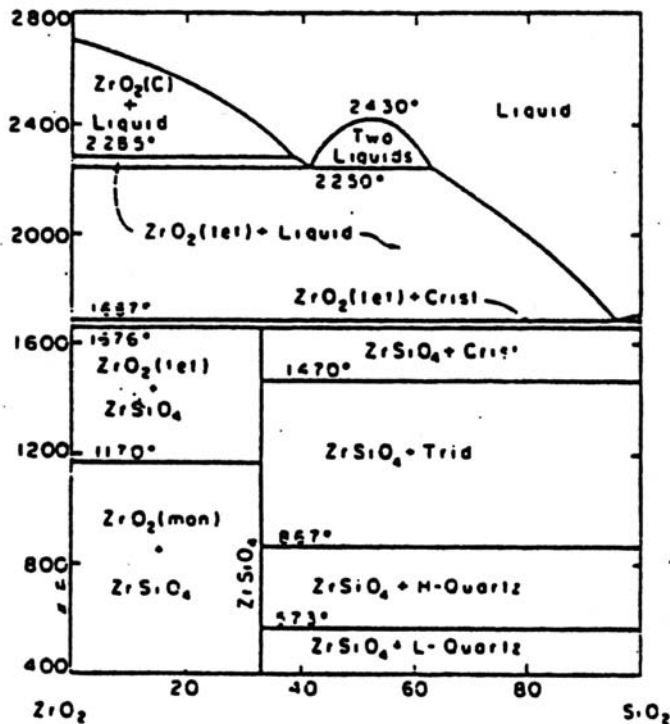
Tähän luokkaan kuuluvat (Härkki 1993):

-zirkonia (ZrO_2) eli zirkoniumoksidi

-zirkoni (ZrSiO_4) eli zirkoniumsilikaatti.

Faasipiirros ZrO_2 - SiO_2 (kuva 1) osoittaa, että sekä zirkonialla että zirkonilla on hyvä tulenkestävyys. ZrO_2 sulaa vasta 2690 asteessa. Sillä on kuitenkin puhtaana esiintyessään useita kidemuotoja (monokliininen, tetragoninen ja kuutiollinen). Näiden

faasien ominaistilavuudet ovat hyvin erilaiset, joten zirkoniumoksidista ei voida valmistaa stabiileja rakenteita vaan se seostetaan aina muiden aineiden kanssa. (Härkki 1993).



Kuva 1. Faasipiirros ZrO₂-SiO₂ (Härkki 1993).

Monokliinisen matalan lämpötilan muodon tilavuus on suurempi kuin muotojen, jotka ovat stabiileja korkeammissa lämpötiloissa, mikä on epätavallista. Zirkonian faasimuutokset ovat palautuvia. Tämän vuoksi käytetään lisäaineina MgO:a, CaO:a, Y₂O₃:a tai muita harvinaisia maametalleja, jotka pitävät korkean lämpötilan faasit metastabiileina matalissa lämpötiloissa. Lisäaineiden määrän perusteella puhutaan osittain tai kokonaan stabiloiduista tuotteista. (Leistner 1997).

ZrO₂ on yksi termodynaamisesti stabiileimpia oksideja, joten kemiallisesti se on erittäin kestävä. Zirkoniaan pohjautuvien tulenkestävien kemiallinen pysyvyys on näin ollen pääasiassa riippuvainen stabilointiin käytetyn seosaineen reagoinnista. (Härkki 1993).

Zirkoni (ZrSiO_4) hajoaa 1676 asteessa ZrO_2 :ksi ja kristobaliitiksi, joten sen käyttö on mahdollista vain tämän lämpötilan alapuolella. Zirkonista kuten zirkoniastakin voidaan valmistaa seoksia. (Härkki 1993).

ZrO_2 -pohjaisia materiaaleja käytetään esim. jatkuvavalun yhteydessä suuttimina ja sulkimina (Härkki 1993).

4. $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ -pohjaiset materiaalit (spinelliin pohjautuvat materiaalit)

Magnesian ja aluminan yhdiste $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (tai toisella tapaa esitettynä MgAl_2O_4) on spinellimineraalia. Spinelli on erittäin tulenkestävää materiaalia. (Härkki 1993).

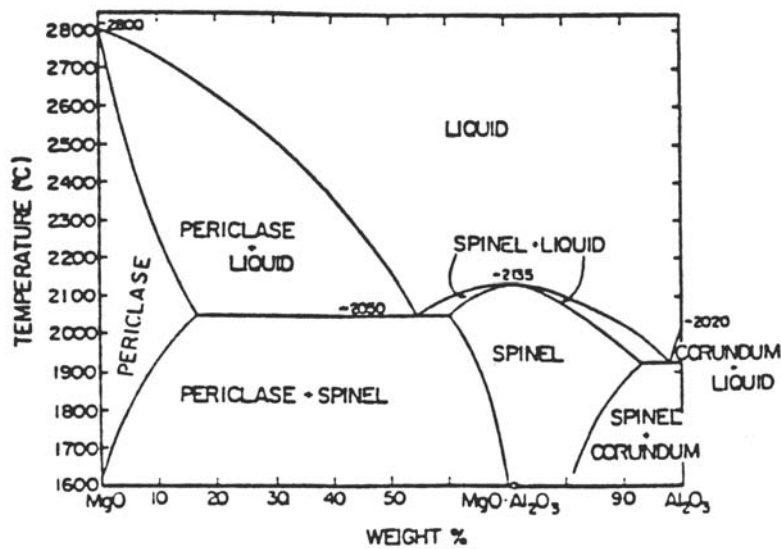
Spinelliin pohjautuvien tulenkestävien kehitys lähti liikkeelle spinelliä muodostavista materiaaleista, joissa spinellifaasi syntyy prosessilämmön vaikutuksesta. Tämän jälkeen on tullut käyttöön massoja, joissa on synteettistä valmisspinelliä. (Nevala 1997).

Spinelli on kallista, mikä vaikuttaa sen käyttöön. Spinelliä valmistettaessa käytetään lähtöaineina puhdasta kalsinoitua alumiinioksidia ja luonnon tai synteettistä magnesiata. Markkinoilla on useita eri laatuja, joilla Al_2O_3 - ja MgO -pitoisuudet vaihtelevat (Al_2O_3 : 50-90 % ja MgO : 10-50%). (Kärjä 1997).

Korkea-alumiinioksidiset (Al_2O_3 90 %) spinellimassat sopivat hyvin korkealaatuisten terästen valmistukseen. Lisäksi kuona ei tunkeudu läheskään yhtä hyvin massaan, jossa on korkea Al_2O_3 -pitoisuus, verrattuna massaan, jossa on stökiometrinen määrä (72 %) Al_2O_3 :a. (Vatanen ym. 1996).

Stökiometrinen spinelli sisältää 28,2 % MgO ja 71,8% Al_2O_3 (Kärjä 1997). Spinelli pystyy kuitenkin liuottaamaan itseensä varsinkin Al_2O_3 :a runsaasti yli stökiometrisen määrän (Vatanen ym. 1996). Vuorauksissa käytetään sekä magnesiariikkaita (tiilet sementtiuuneissa) että aluminariikkaita (terästeollisuuden massat ja tiilet) spinellejä (Alasaarela 1994).

MgO-Al₂O₃-faasipiirroksista (kuva 2) nähdään, että spinelli sulaa vasta 2135 °C:ssa. Systeemin matalin sulamispiste on n. 1920 °C, joten kaikki koostumukset ovat erittäin tulenkestäviä. (Nevala 1994). Spinelli on ainoa systeemissä esiintyvä yhdiste. MgO-Al₂O₃ ei ole ainoa systeemi, jossa voi muodostua synteettistä spinelliä, vaan sitä syntyy myös esim. MgO-Al₂O₃-CaO-SiO₂ – systeemeissä (Vatanen ym. 1996).



Kuva 2. MgO-Al₂O₃-systeemin faasipiirros (Nevala 1994).

Spinellin alkalien kesto on huomattavasti parempi kuin esim. korundin (Alasaarela 1994).

Lähteet

Alasaarela E. 1994. Tarua ja totta tulenkestävistä. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät Terästeollisuudessa, 7.-8.6.1994, POHTO, Oulu. 8 s.

Härkki J. 1993. Oksidiset tiilet. Teoksessa: Härkki J. (toim.) Metallurgin hyvä tietää: Korkealämpötilaprosessien rakennemateriaalit. Prosessitekniikan osasto, Oulun yliopisto, moniste 33. Oulu. 31 s.

Kärjä J. 1997. Tiilet tänään. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät massat ja tiilet – uusin kehitys, 2.-3.12.1997, POHTO, Oulu. 7 s.

Leistner H. 1997. Zirconia, zirconia-aluminum oxide, aluminum titanate materials. Teoksessa: Routschka G. (ed.) Pocket Manual. Refractory Materials. Vulkan-Verlag, Essen. 101-105.

Mattila R. ja Härkki J. 1997a. Soodakattilan poltinkartion materiaalien testaus. University of Oulu. 21 s.

Mattila R. ja Härkki J. 1997b. Soodakattilan poltinkartion materiaalien testaus. II. University of Oulu. 12 s.

Mattila R. ja Härkki J. 1997c. Soodakattilan poltinkartion materiaalien testaus rumpu-uunissa. University of Oulu. 17 s.

Mattila R. ja Härkki J. 1997d. Soodakattilan poltinkartion materiaalien testaus: vesilisäyksen vaikutus kuonan imeytymiseen Denscast 50 A LCC massaan. University of Oulu. 8 s.

Mattila R. ja Härkki J. 1998a. Soodakattilan poltinkartion materiaalien testaus upokaskokeella. University of Oulu. 5 s.

Mattila R. ja Härkki J. 1998b. Soodakattilan poltinkartion materiaalien testaus upokaskokeella II. University of Oulu. 7 s.

Mattila R. ja Härkki J. 1998c. Soodakattilan poltinkartion materiaalien testaus upokaskokeella III. University of Oulu. 5 s.

Mattila R. ja Härkki J. 1999. Soodakattilan poltinkartion materiaalien testaus TWB-kokeella. University of Oulu. 3 s.

Mattila R., Vatanen J-P. ja Härkki J. 1997. Rumpu-uunissa testattujen soodakattilan poltinkartiomateriaalien SEM-tarkastelu. University of Oulu. 11 s.

Nevala H. 1994. Tulenkestävät kulutusmateriaalit. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät Terästeollisuudessa, 7.-8.6.1994, POHTO, Oulu. 33 s.

Nevala H. 1997. Massojen käyttö terästeollisuuden kohteisiin. Kokousjulkaisussa: Tulenkestävät massat ja tiilet – uusin kehitys, 2.-3.12.1997, POHTO, Oulu. 16 s.

Vatanen J., Nevala H. ja Härkki, J. 1996. Teräksen Al_2O_3 -spinellimassojen kuonarajan mineralogia. Department of Process Engineering, University of Oulu, report 188. Oulu. 55 ss.

Soodakattilan keraamiset rakenteet

Hannu Makkonen, Oulun yliopisto

Riku Mattila, Oulun yliopisto

ANDRITZ Oy teetti aiheesta tutkimuksia vuosina 1997 – 2000 (Lasse Koivisto, Riku Mattila, Jouko Härkki ym.)

Upokaskokeita: 10 g kuonaa sulatettiin upokkaassa ja tarkastettiin sitten upokkaan eheys ja kuonan imeytyminen

Kokeissa käytetyn kuonan koostumus:

	Na₂O (%)	S (%)	K₂O (%)	Fe (%)	SiO₂ (%)	Al₂O₃ (%)	CaO (%)
Sulate- näyte	93,4	2,41	3,51	0,328	0,476	0,279	0,298
Briket. -näyte	47,4	17,2	1,88	0,139	0,272	0,082	0,161

**Testatut materiaalit voidaan jakaa
7 ryhmään:**

Al₂O₃ – pohjaiset materiaalit (Al ₂ O ₃ 58-96,3 %, SiO ₂ max. 35 %, yhdessä Cr ₂ O ₃ 4 %)
Al₂O₃ – SiO₂ –pohjaiset materiaalit (Al ₂ O ₃ 47-53 %, SiO ₂ 43-48 %)
Al₂O₃ – SiO₂ - SiC –pohjaiset materiaalit (Al ₂ O ₃ 48-54 %, SiO ₂ 38-44 %, SiC 2,9 %)
Samottimateriaalit (Al ₂ O ₃ 44 %, SiO ₂ 46 %)
MgO –pohjaiset materiaalit (MgO 85-92 %, Al ₂ O ₃ 4-12 %)
SiC –pohjaiset materiaalit (SiC 56-87 %, Al ₂ O ₃ max. 18 %, SiO ₂ 7-25 %)
ZrO₂ -pohjainen materiaali

TULOKSET:

Osa upokkaista oli haljennut ja/tai kuona oli imeytynyt kokonaan materiaaliin tai kuona oli reagoinut ja kuohunut.

Osa materiaaleista oli kestänyt paremmin.

**Parhaiten kestäneille materiaaleille
jatkotestejä:**

- **upokastestit**
- **rumpu-uunitestit**
- **lämpötilan vaihtelun kesto**
- **vesilisäyksen vaihtelu**
- **upokkaan valmistus puristamalla**
- **esilämmityksen vaikutus**

SEM-tarkastelu:

Soodakattilan sula tunkeutuu massan sidefaasiin alentaen sen sulamispistettä.

Parhaat materiaalit:

- Al_2O_3 – pohjaiset materiaalit
- Al_2O_3 – SiO_2 –pohjaiset materiaalit
- Samottimateriaali
- ZrO_2 -pohjainen materiaali

ZrO_2 –pohjainen materiaali

**kemiallisesti erittäin kestävä sooda-
kattilan sulaa vastaan, mutta sen
lämpöshokin kesto on muita huonompi.**

Tulenkestävien tuotteiden luokittelu (ISO 1109)

Tuoteryhmä	Pääoksidipitoisuus
Aloksituotteet	
Ryhmä 1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 56 \%$
Ryhmä 2	$45 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 56 \%$
Samottituotteet	$30 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 45 \%$
Hapansamottituotteet	$10 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 30 \%$ $\text{SiO}_2 < 85 \%$
Semi-silikatuotteet	$85 \% \leq \text{SiO}_2 < 93 \%$
Silikatuotteet	$\text{SiO}_2 \geq 93 \%$
Emäksiset tuotteet	
Magnesia	$\text{MgO} \geq 80 \%$
Magnesia-kromi	$55 \% \leq \text{MgO} < 80 \%$
Kromi-magnesia	$25 \% \leq \text{MgO} < 55 \%$
Kromiitti	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 25 \%$ $\text{MgO} < 25 \%$
Forsteriitti	
Doloma	
Erikoistuotteet	Hiili, grafiitti, zirkonisilikaatti, zirkonioksidi, piikarbidi, muut karbidit, nitridit, boridit, spinellit

Tulenkestävien tuotteiden luokittelu (ISO 1109)

Tuoteryhmä	Pääoksidipitoisuus
Aloksituotteet	
Ryhmä 1	$\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 56 \%$
Ryhmä 2	$45 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 56 \%$
Samottituotteet	$30 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 45 \%$
Hapansamottituotteet	$10 \% \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 30 \%$ $\text{SiO}_2 < 85 \%$
Semi-silikatuotteet	$85 \% \leq \text{SiO}_2 < 93 \%$
Silikatuotteet	$\text{SiO}_2 \geq 93 \%$
Emäksiset tuotteet	
Magnesia	$\text{MgO} \geq 80 \%$
Magnesia-kromi	$55 \% \leq \text{MgO} < 80 \%$
Kromi-magnesia	$25 \% \leq \text{MgO} < 55 \%$
Kromiitti	$\text{Cr}_2\text{O}_3 \geq 25 \%$ $\text{MgO} < 25 \%$
Forsteriitti	
Doloma	
Erikoistuotteet	Hiili, grafiitti, zirkonisilikaatti, zirkonioksidi, piikarbidi, muut karbidit, nitridit, boridit, spinellit

- **Spinelliin pohjautuvat materiaalit testaamatta.**

- **ZrO₂ –materiaalille lisäkokeita.**

Näitä testataan altistamalla ne soodakattilan sulalle.

Vertailukohteeksi nykyisin käytettävä materiaali.

ZrO₂ –pohjaiset materiaalit

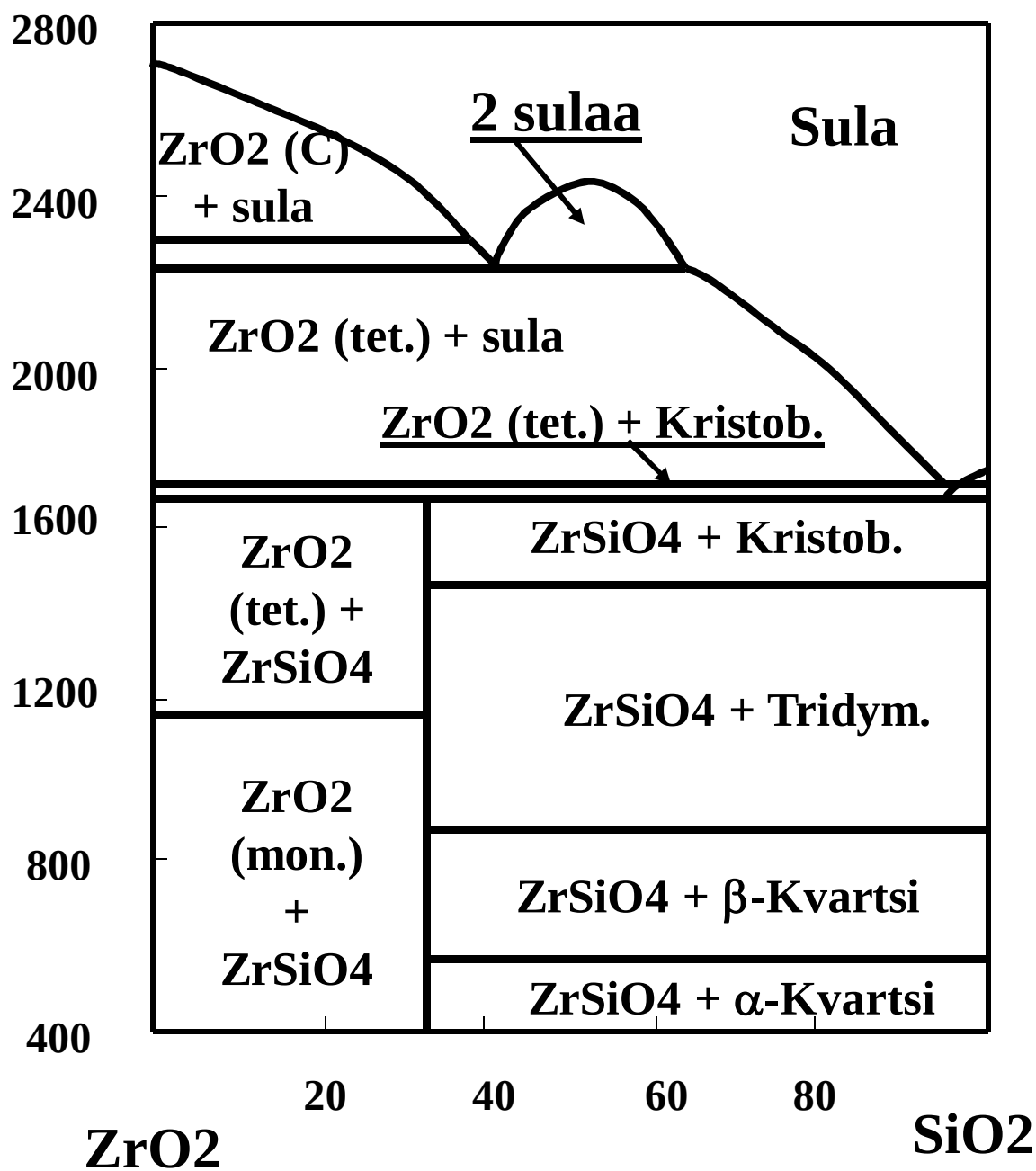
Luokkaan kuuluvat:

- **Zirkonia eli zirkoniumoksidi
(ZrO₂)**
- **Zirkoni eli zirkoniumsilikaatti
(ZrSiO₄)**

**Käyttö esim. jatkuvavalussa
suuttimina ja sulkimina.**

ZrO₂ – SiO₂ -systeemi

T (°C)



**Zirkonian faasimuutokseen liittyy
suuria tilavuusmuutoksia.**

Faasimuutokset palautuvia:

**korkean lämpötilan faasit
pidetään metastabiileina
lisäaineilla (MgO, CaO, Y₂O₃ ...)**

**ZrO₂ on yksi termodynaamisesti
stabiileimpia oksideja:**

kemiallisesti erittäin kestävä!

**Myös zirkonista voidaan valmistaa
seoksia.**

Spinelliin pohjautuvat materiaalit

Spinelli: $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (MgAl_2O_4)

Erittäin tulenkestävää

**Spinelliä muodostavat tai valmis-
spinellimateriaalit**

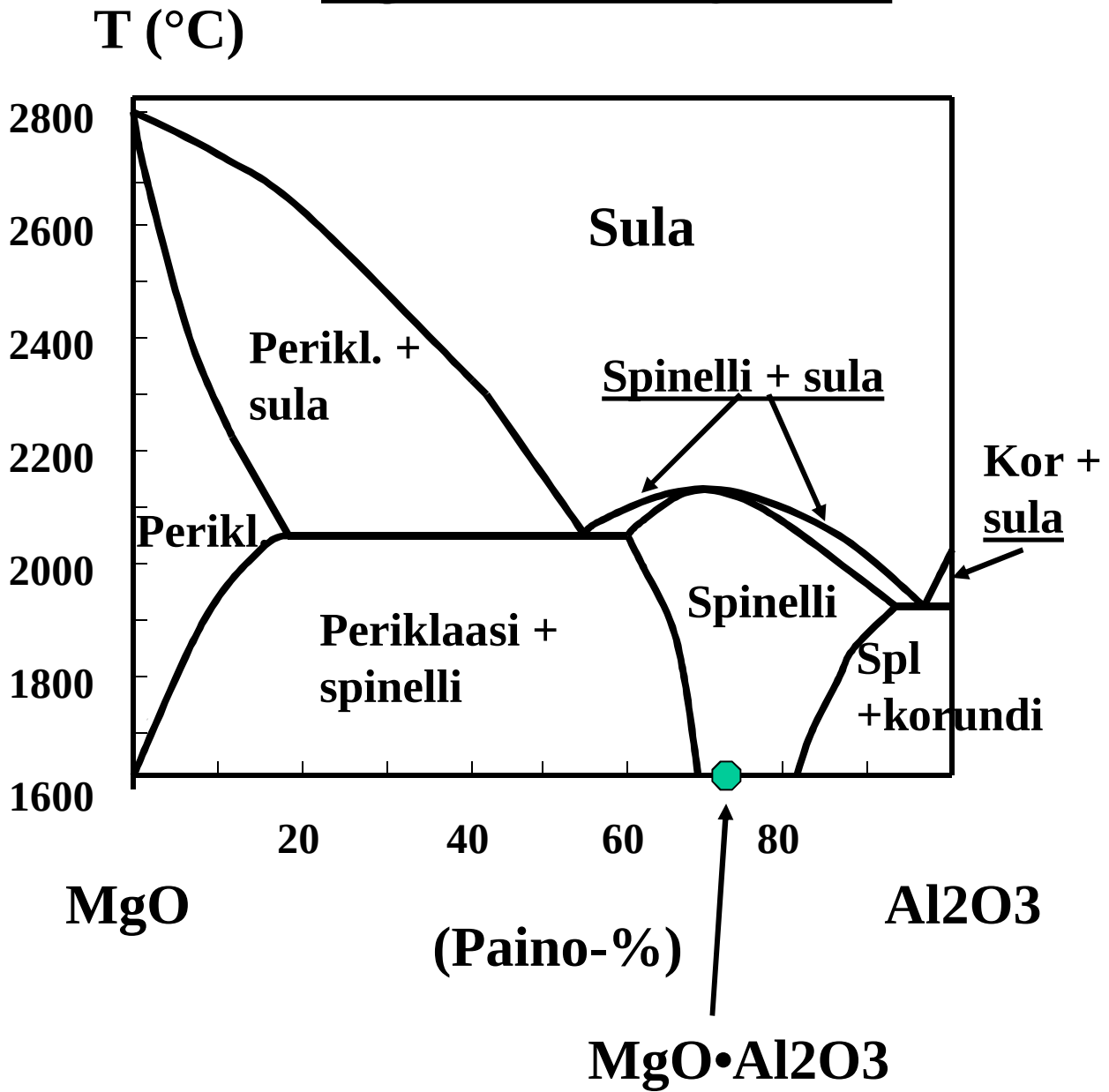
Al_2O_3 : 50 – 90 %

MgO : 10 – 50 %

**Runsaasti Al_2O_3 :a sisältävät
massat kestävät paremmin
kuonan tunkeutumista.**

**Spinelli kestää alkaleja
huomattavasti paremmin kuin
esim. korundi (Al_2O_3).**

MgO – Al₂O₃ -systeemi



Yhdistelmätuotteet

Perusmateriaalien yhdistelmiä:

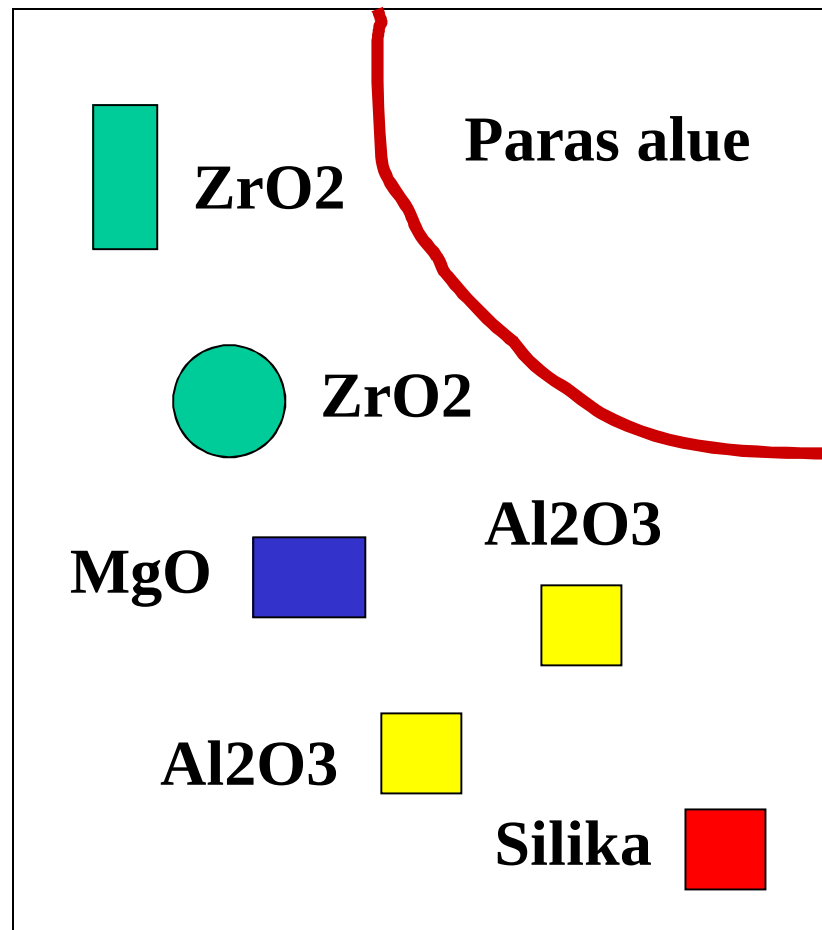
**esim. oksidin ja hiilen yhdistelmä,
magnesia-hiili.**

**Uudet ominaisuudet parantavat
yhdistelmien kestoä**

**Esimerkki: Jatkuvavalun
tulenkestäviltä vaaditaan sekä
hyvää lämpöshokin kestoä että
hyvää eroosion kestoä:**

	Kemiallinen kestävyys	Lämpö- shokin kesto
ZrO ₂	hyvä	huono
MgO	hyvä	kohtuullinen
Gra- fiitti	heikko	hyvä

E
r
o
o
s
i
o
n
k
e
s
t
o



Lämpöshokin kesto

Aloksimateriaaleja yhdistelty mm.
ZrO2:n ja kromioksidin kanssa.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 22.1.2004, esitelmät
Oy Metsä-Botnia Ab, Rauman tehdas/Hotelli Raumanlinna
22.1.2004 (16A0913-E0055)
- 2/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2003
25.3.2004 (16A0913-E0057)
- 3/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa
Tuukka Juvonen
3.5.2004 (16A0913-E0058)
- 4/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 25.3.2004, KCL, Espoo
Pöytäkirja (16A0913-E0059)
- 5/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 14.10.2004
Presidentti Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0060)
- 6/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys ”Vaaran arviointi ja riskin vähennyksen riittävyys soodakattilalaitokseen”
Mika Kaijanen, Electrowatt-Ekono Oy
4.11.2004 (16A0913-E0062)
- 7/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys ”Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa”
Boildec Oy/Karjunen Timo
9.12.2004 (16A0913-E0063)
- 8/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Jäähdytykseen ja täyssuolanpoistoon perustuva lauhteen puhdistus soodakattilalaitoksella
Ari Mikkeliä
10.12.2004 (16A0913-E0064)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 26.1.2005, esitelmät
Sokos hotelli Kaarle/UPM-Kymmene Oyj, Wisaforest, Pietarsaari
26.1.2005 (16A0913-E0065)
- 2/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys: Soodakattila tulevaisuudessa - materiaalivaihtoehtojen valinta osaprojekti
Pekka Pohjanne, VTT/ Hannu Hänninen TKK/ Timo Kiesi, TKK
14.1.2005 (16A0913-E0066)
- 3/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2004
31.3.2005 (16A0913-E0067)
- 4/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 31.3.2005, Silja Opera Helsinki
Pöytäkirja (16A0913-E0068)
- 5/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilan perusinstrumentointiselvitys
Pekka Jussila/Jaakko Pöyry Oy
(16A0913-E0069) 29.4.2005
- 6/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilan lipeärenkaan instrumentointiselvitys
Pekka Jussila/Jaakko Pöyry Oy
(16A0913-E0070) 15.6.2005
- 7/2005 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilapäivä 20.10.2005
Best Western Hotel Haaga, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0071)