

SOODAKATTILA TULEVAISUUDESSA

-

Japanin matkakertomus

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



Espoo, joulukuu 2002

Sisällysluettelo

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

Esipuhe

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



Ryhmä Daio Paperin soodakattilan katolla.

1 Johdanto

Energian hinnan nousu tulevaisuudessa on synnyttänyt visioita siitä, että soodakattilalla voitaisiin tuottaa myös sähköenergiaa. Nykyinen kattilatekniikka on kehitetty kemikaalien kierrätyksen ja höyryntuotannon kannalta. Jotta soodakattilalla voidaan tuottaa taloudellisesti sähköä, vaatii se rakennusasteen nostamista. Tällä tarkoitetaan kattilan käyttöpaineen ja -lämpötilan nostamista nykyisiä arvoja korkeammaksi. Rakennusasteen nosto vaikuttaa kattilassa vallitsevaan ympäristöön. Soodakattila eroaa muista voimakattiloista siten, että sen kaksoistoimintaroolista johtuen korroosioympäristö ja korroosio-ongelmat ovat erilaiset. Korotetuissa lämpötiloissa esiintyvät korroosioilmiöt ovat rajoittaneet soodakattilan käyttölämpötilaa.

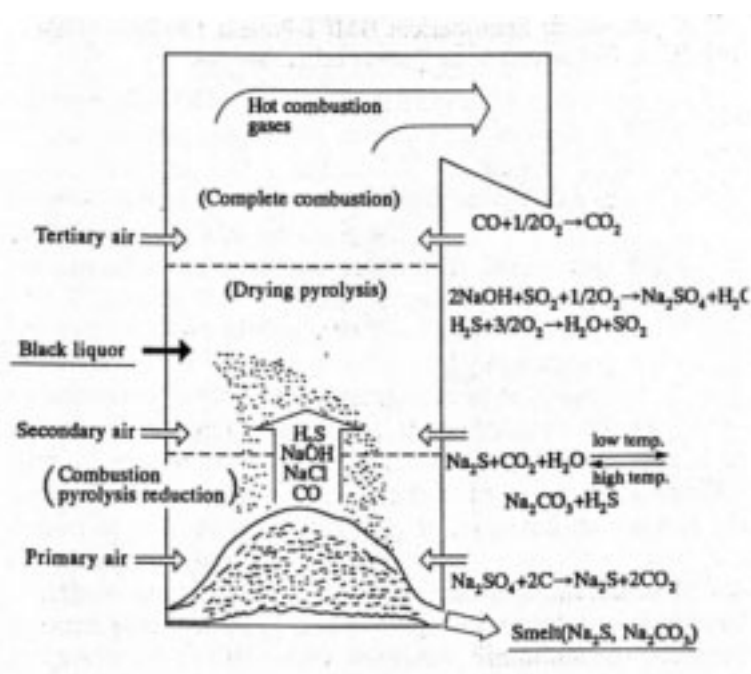
Tulevaisuuden soodakattilan vertailukohdaksi voidaan ottaa nykyiset japanilaiset soodakattilat. Japanissa energian hinta on ollut korkea ja tämä on vaikuttanut myös soodakattiloiden tekniikkaan. Japanilaiset soodakattilanvalmistajat ovat tarjonneet ja valmistaneet korkeassa paineessa ja lämpötilassa toimivia soodakattiloita jo 1980-luvulta alkaen. Japanilaiset ns. ”high-efficiency” soodakattilat poikkeavat eurooppalaisista ja amerikkalaisista soodakattiloista siinä, että ne ovat alun perin suunniteltu tuottamaan myös sähköä. Osa soodakattiloista on suunniteltu jopa käyttämään sähkön hinnan vaihteluiden perusteella vaihtoehtoisia polttoaineita mustalipeän sijaan.

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

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

2 Korkean hyötysuhteen soodakattiloiden suunnitteluperusteita

Nykyisin soodakattilan mitoitusperusteena on kyky regeneroida sellunvalmistusprosessin tarvitsemat kemikaalit sekä tuottaa paperitehtaan tarvitsema höyrymäärä polttamalla mustalipeän sisältämä orgaaninen aines (kuva 1). Tulevaisuudessa nouseva sähkön hinta ja tavoitteet laskea fossiilisten polttoaineiden käytöstä syntyvää hiilidioksidimäärää aiheuttavat sen, että soodakattilalla on taloudellista tuottaa myös sähköä. Tätä tarkoitusta varten soodakattiloiden rakennusastetta, eli höyryn lämpötilaa ja painetta, pyritään nostamaan. On arvioitu, että sähköä voitaisiin tuottaa jo nykyisilläkin soodakattiloilla, mutta tuotanto on kannattamatonta vaadittuihin sijoituksiin nähden. Soodakattiloilla tuotetun sähkön edelläkävijämaa on Japani, jossa toimii 22 korkeapaineista soodakattilaa. [Tran & Arakawa, 2001]



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

Rakennusasteen nostaminen johtaa muutoksiin soodakattilan toimintaympäristössä. Voimakkaimpana rakennusasteen nostamista rajoittavana tekijänä pidetään korroosioympäristön aggressiivisuuden lisääntymistä. Sähköntuotanto ei myöskään saa missään olosuhteissa vaarantaa soodakattilan toimintavarmuutta. Tämä johtuu siitä, että koko sellutehtaan tuotanto on sidottu soodakattilan tuotantoon. Näin ollen mahdollisista seisokeista muodostuvat välilliset kustannukset ovat soodakattilan käyttäjälle korkeat.

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

Soodakattilan rakennusasteen nostoa suunniteltaessa on tärkeää päättää ensin se, kumpi toimii pääasiallisena ajavana voimana: sähkön hinta vai paperitehtaan tuotantotarve. Japanin korkea sähkön hinta lisää tarvetta suosia sähköntuotantokykyä ja hoitaa paperitehtaan tarpeet muilla tavoin. Suomessa taas suunnittelun ajavana voimana on ollut höyryntuotantokyvyn ja investointikustannusten suhde. Jos sähkön hinta nousee voimakkaasti, on ehkä järkevää muuttaa tarkastelunäkökulmaa. Kattilanvalmistajat toimivat globaaleilla markkinoilla, jolloin tuotteet joudutaan suunnittelemaan yhden maan tarpeita laajemmasta näkökulmasta. Taulukossa 1 on verrattu eri paineluokan soodakattiloita sähköntuotannon kannalta perustuen samaan mustalipeän polttomäärään. Korkean hyötysuhteen soodakattila tuottaa 20% enemmän sähköä kuin matalapaineinen soodakattila.

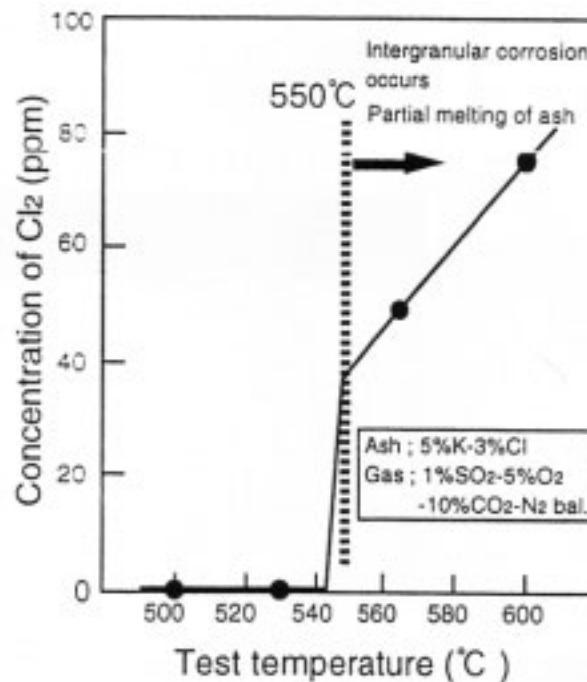
Taulukko 1 Soodakattiloiden vertailu sähköenergian tuoton kannalta [Tran & Aragawa, 2001].

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

2.1 Tulistimet

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

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



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

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

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

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

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

Miten sulan faasin syntyminen tulistimen pinnalla vaikuttaa eri tulistinmateriaalien korroosioon?

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

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

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

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

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

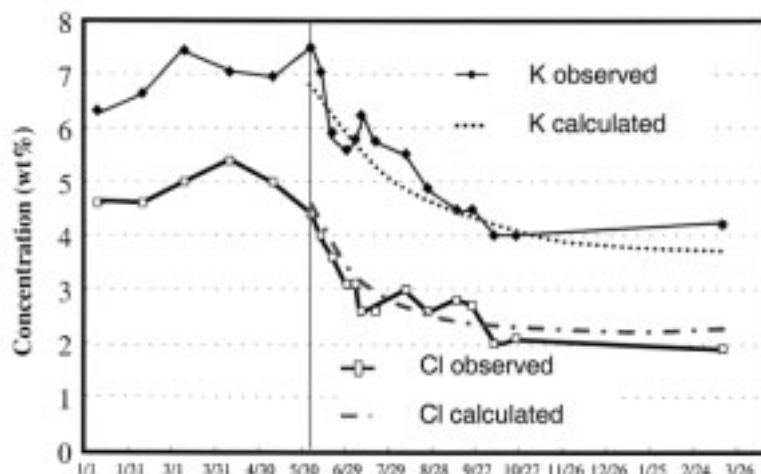
Japanilaisiin korkeapaine- ja -lämpötilakattiloihin tulistinputkia valmistavat Nippon Steel ja Sumitomo Metals. Japanilaisilla soodakattilanvalmistajilla on läheinen yhteistyö materiaalintoimittajien kanssa (MHI on yhteistyössä Nippon Steelin kanssa ja KHI on yhteistyössä Sumitomo Metalsin kanssa). Yhteistyön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

2.2 Kaliumin ja kloorin poistolaitteistot sekä syöttöveden esilämmitys

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

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

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



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

2.3 Tulipesän pohja

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

2.3.1 Pohjan lämpötilapiikit

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

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

2.3.2 Tulipesän pohjaan liittyviä avoimia materiaalikysymyksiä

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

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

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

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

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

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

2.3.3 Ferriittiset hitsauspinnoitteet

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

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

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

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

2.3.4 Käyttötavan vaikutus pohjaputkien säröilyyn

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

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

Tulistimia pestään myös käytön aikana, jolloin kekoa ei poisteta. Tällöin on mahdollista, että vesi pääsee imeytymään kekoon. Tätä keon kastumisen vaikutusta ei tunneta, eikä tiedetä aiheuttaako se SCC riskin. Puhdistuksen jälkeen mustalipeän polttamista jatketaan normaalisti. Tulistimien pesussa käytetyn veden laadun vaikutus korroosioriskiin on myös tuntematon.

2.4 Ilma-aukot

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

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

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

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

Taivutetut ilma-aukkoputket aiheuttavat häiriön veden kiertoon, ja on mahdollista, että jäähdytys häiriintyy ilma-aukkojen putkissa. Lämmönsiirtymistä kiertoveteen voidaan tehostaa rihlaamalla putkien sisäpinnat. Näin estetään mm. höyrykuplien muodostuminen. Kuitenkaan lämmönsiirtymistä ei ole koettu niin suureksi ongelmaksi, että tähän olisi ollut tarve siirtyä. Mielenkiintoista on kuitenkin selvittää, aiheuttaako jokin tietty aukko geometria muita enemmän ongelmia jäähdytysveden kiertoon.

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

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

2.5 Vesikemia ja vesipuolen ongelmat

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

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

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

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

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

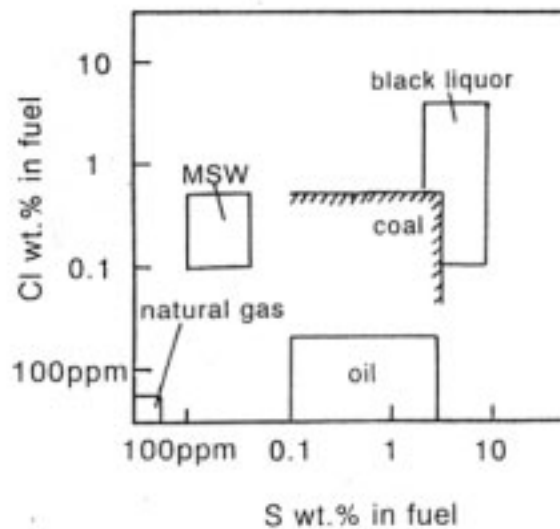
3 Korkean hyötysuhteen soodakattilat Japanissa

3.1 Japanin soodakattilateollisuus

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

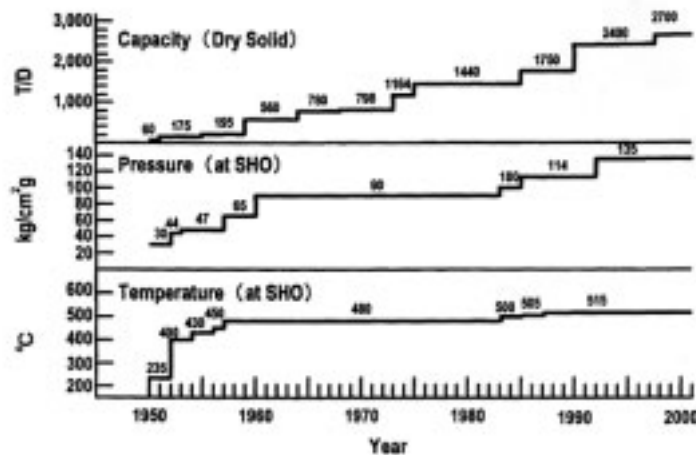
Japanilainen paperitehdas poikkeaa muualla maailmassa totutusta siten, että tuotantoyksiköt ovat maan kalliin hinnan vuoksi hyvin kompakteja (ks. kansikuvassa Daio Paper, Mishima Mill), ja paperitehdas on sijoitettu pienelle alueelle. Tehtaat ovat asutuksen ja muun toimistorakentamisen ympäröimiä. Tästä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

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



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

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

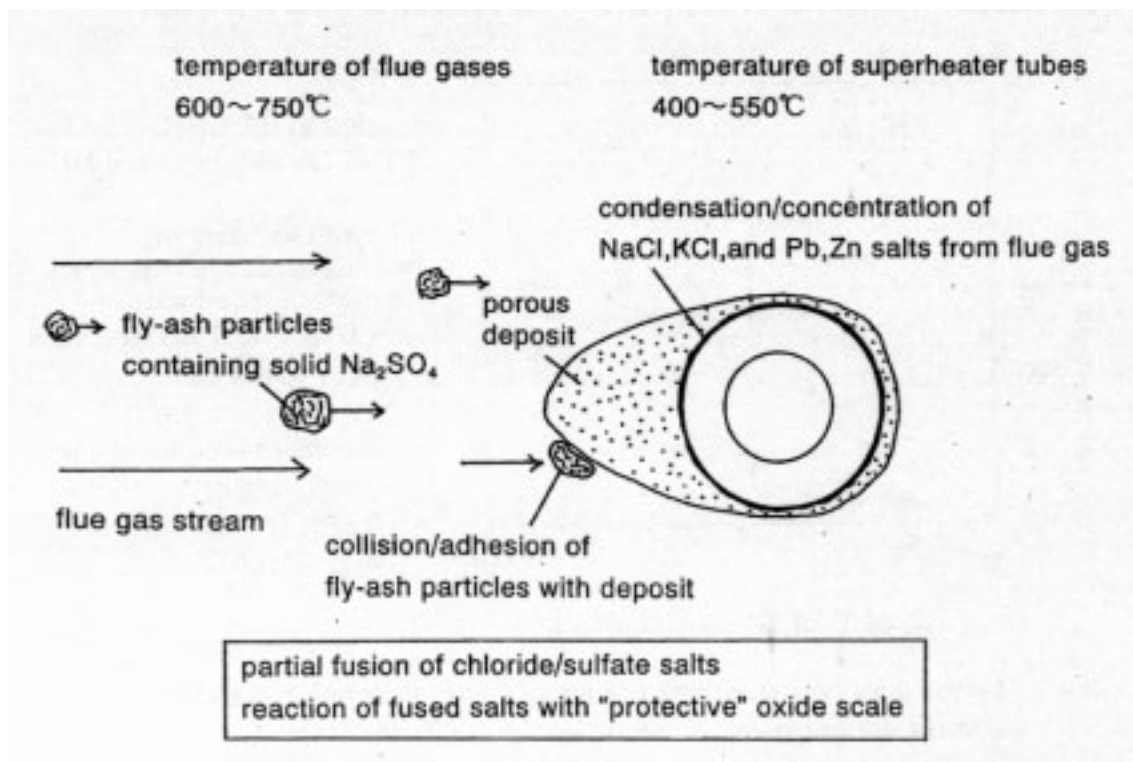


Kuva 5 Japanilaisten soodakattiloiden kapasiteetin, käyttöpaineen ja -lämpötilan kehitys [Tran & Arakawa, 2001].

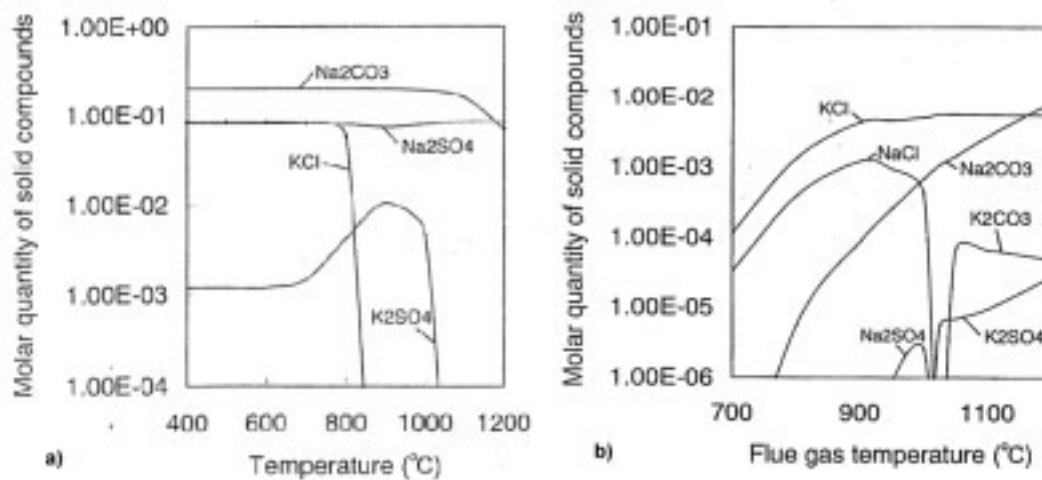
Ensimmäiset korkeapaineiset soodakattilat (höyryn lämpötila $>500^{\circ}\text{C}$ ja paine >100 bar) otettiin käyttöön jo 1980-luvun aikana. Tällä hetkellä Japanissa on käytössä 22 korkeapaineista soodakattilaa [Tran & Arakawa, 2001]. Korkeapaineisia soodakattiloita valmistaa kaksi japanilaisyritystä,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

3.2 Sumitomo Metalsin materiaaliratkaisut soodakattiloihin

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



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



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

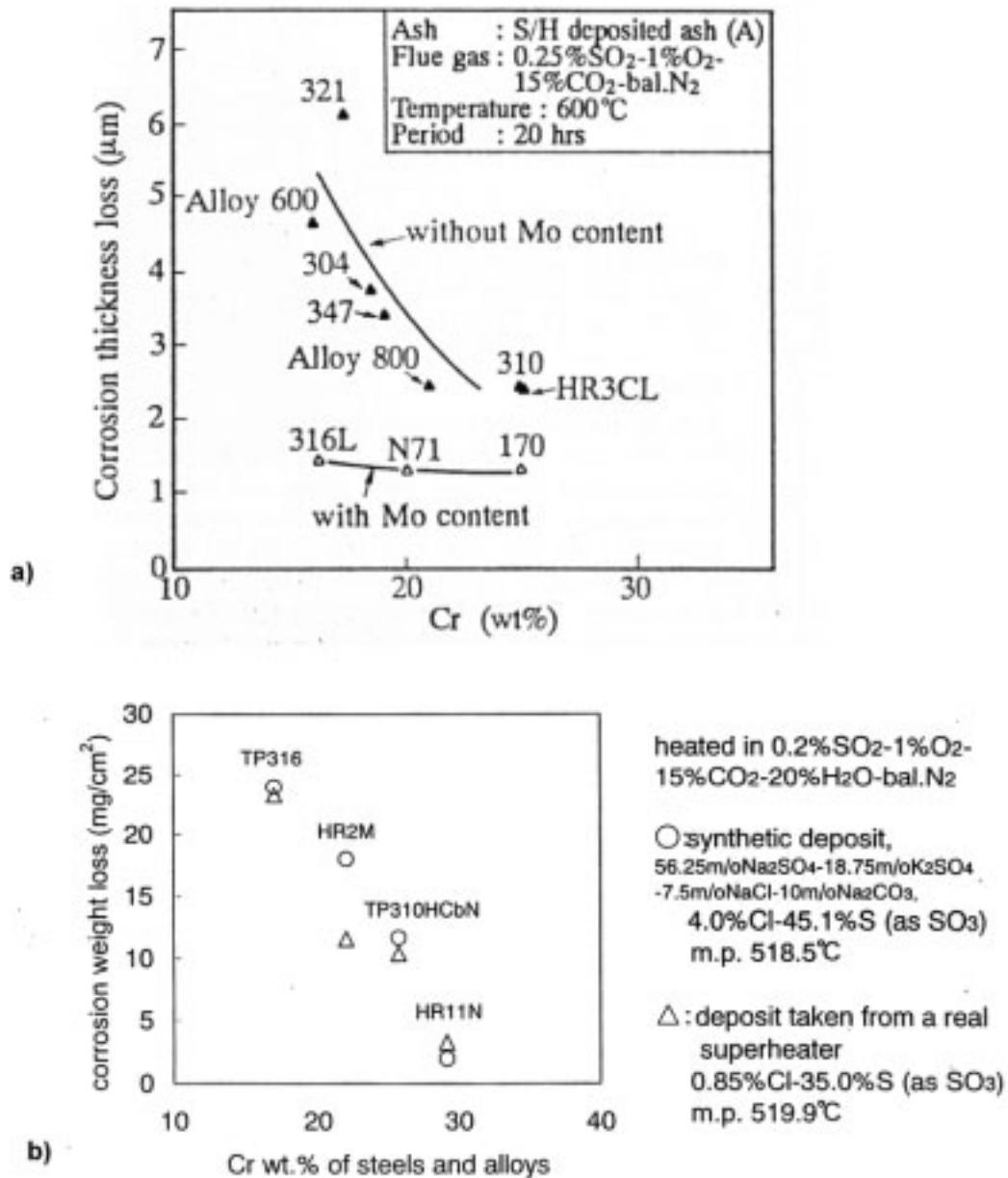
Soodakattilan tulistinputkien lämpötilan noustessa aikaisemmin käytetyt kuumalujat Cr-Mo -teräkset eivät enää riitä korroosion kannalta. Kuumalujat teräkset on korvattu tulistimien kuumimmissa osissa austeniittisilla ruostumattomilla teräksillä, esim. AISI 310, 316 ja 321. Näistä materiaaleista tehtyjen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

Tulistinmateriaalit

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

PROPERTIES OF DEPOSIT A

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



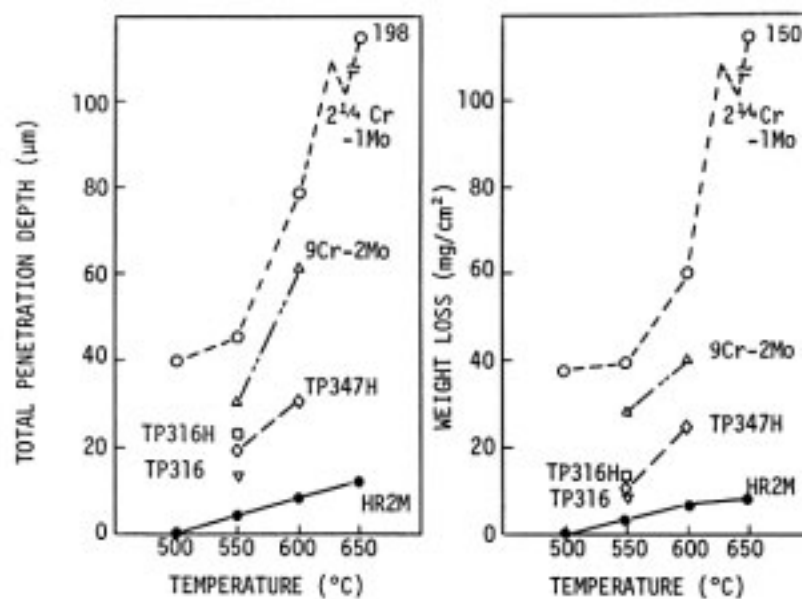
Kuva 8 a) Eri tulistinmateriaalien korroosionopeus kromipitoisuuden funktiona ottaen huomioon Mo:n vaikutuksen [Fujikawa ym., 1999].
 b) Uusien tulistinmateriaalien paremmuusjärjestys [Sumitomo, 2002].

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

PROPERTIES OF DEPOSIT B

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

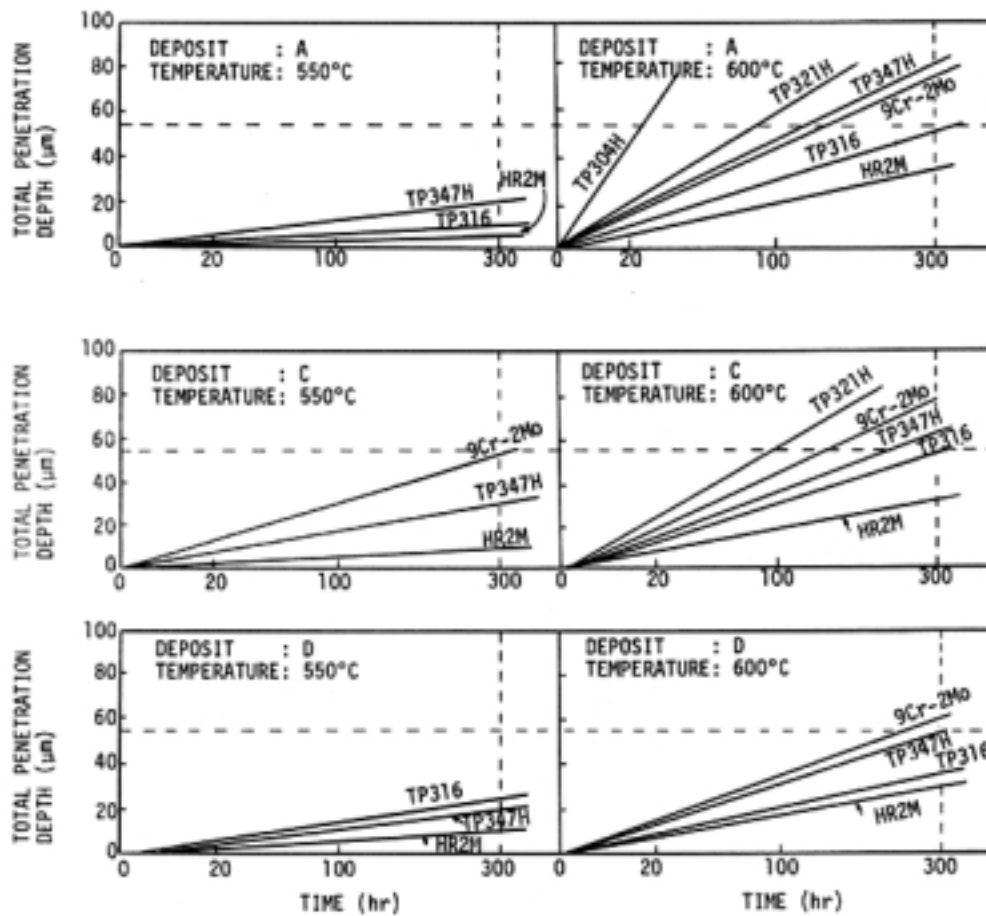
TIME: 100h
 GAS : 0.25%SO₂-1%O₂
 -15%CO₂-bal.N₂
 DEPOSIT: B

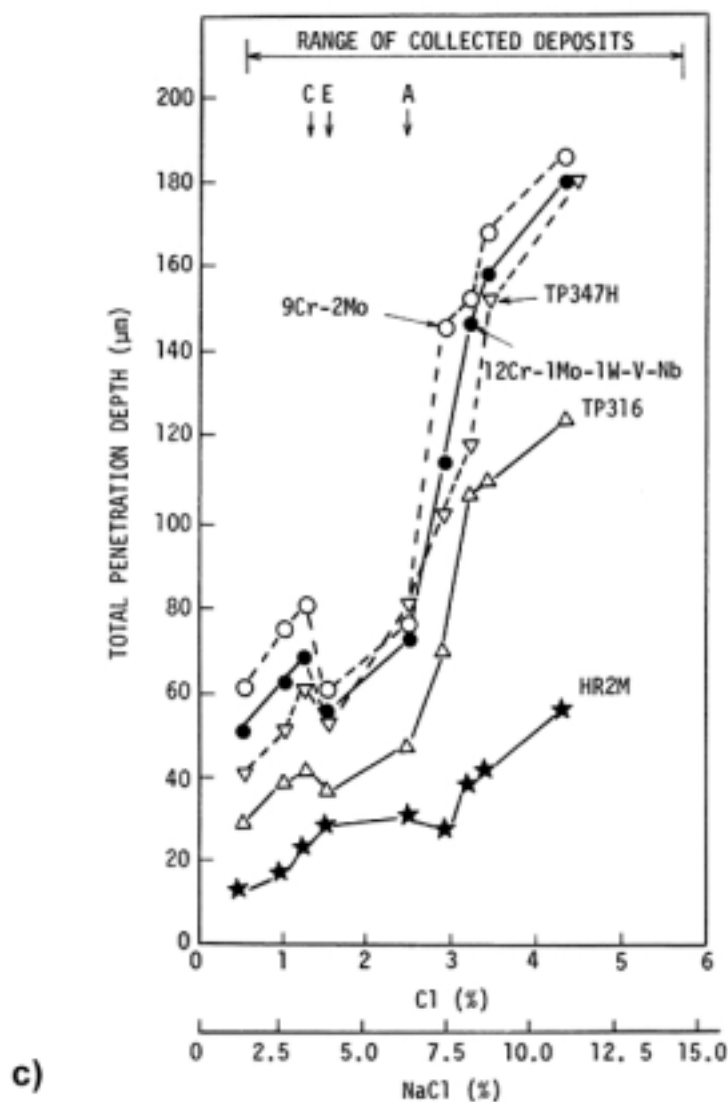


a)

PROPERTIES OF DEPOSITS COLLECTED FROM VARIOUS BOILERS

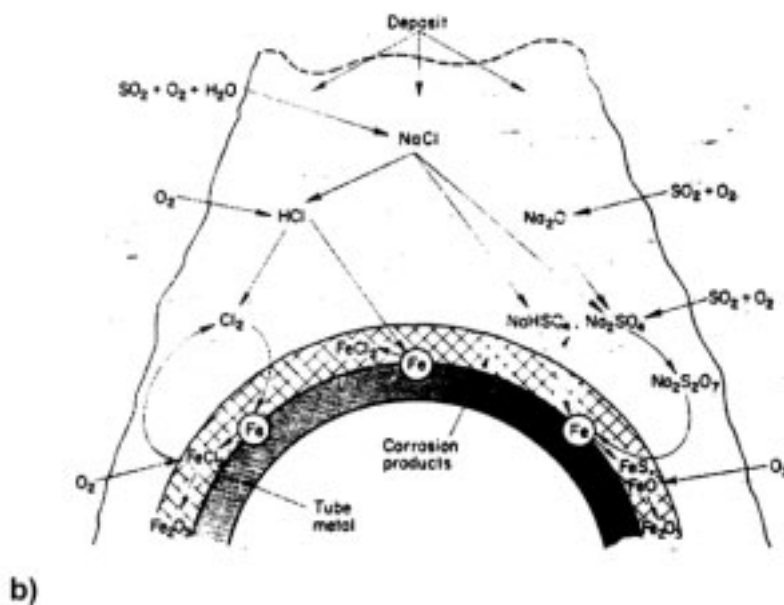
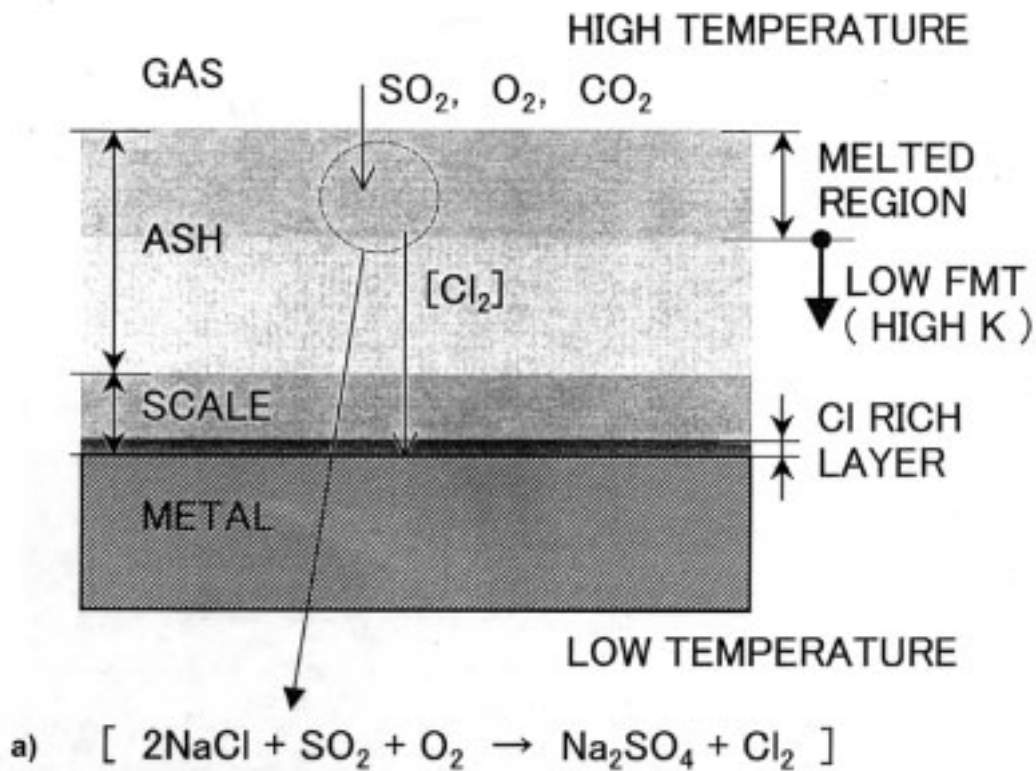
DEPOSIT	CHEMICAL COMPOSITION (%)					MELTING POINT (°C)
	CO ₃ ²⁻	Na	K	TOTAL S	Cl ⁻	
A	1.8	34.3	16.2	12.7	3.9	523
C	1.7	30.1	7.3	21.3	1.3	570
E	1.8	30.2	15.0	6.0	1.5	540
RANGE OF COLLECTED DEPOSIT	0.5 ~ 2.1	18 ~ 44	1 ~ 19	5 ~ 21	0.3 ~ 6	510 ~ 570



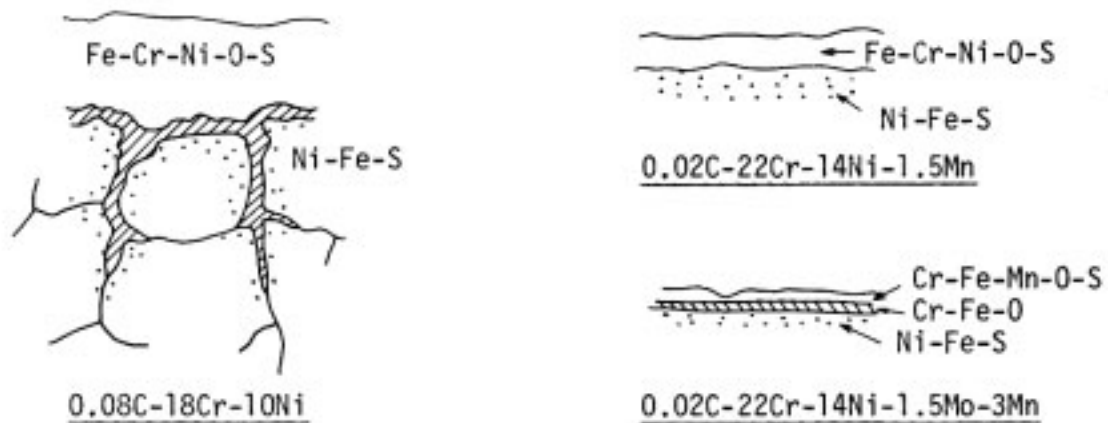


Kuva 9 a) Lämpötilan vaikutus tulistinmateriaalien korroosioon.
 b) Erilaisten suolasulien vaikutus tulistinmateriaalien korroosioon.
 c) Saostumien Cl-pitoisuuden vaikutus tulistinmateriaalien korroosioon.
 HR2M teräs menestyy kokeissa parhaiten. [Sumitomo, 1997]

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



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

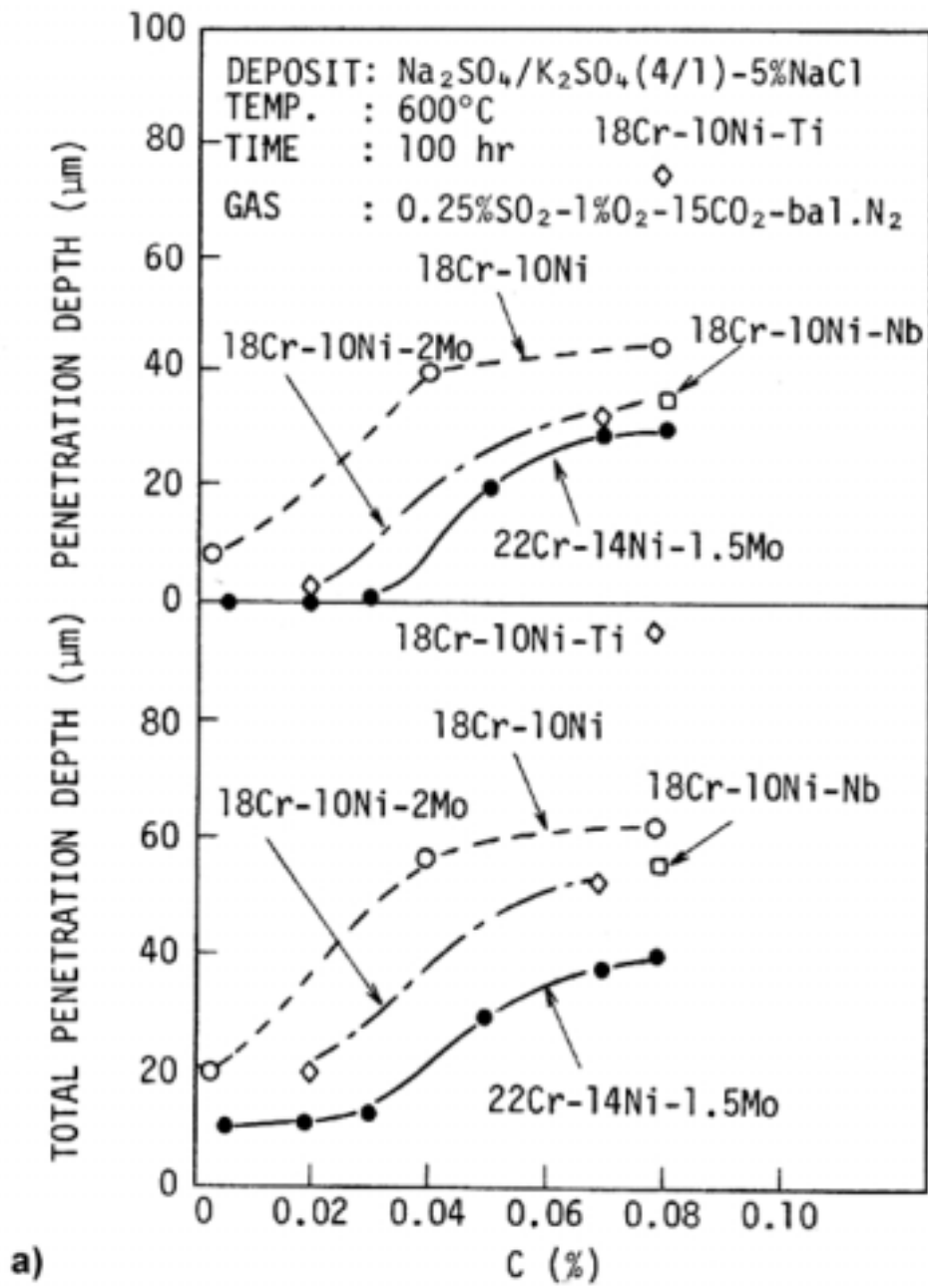


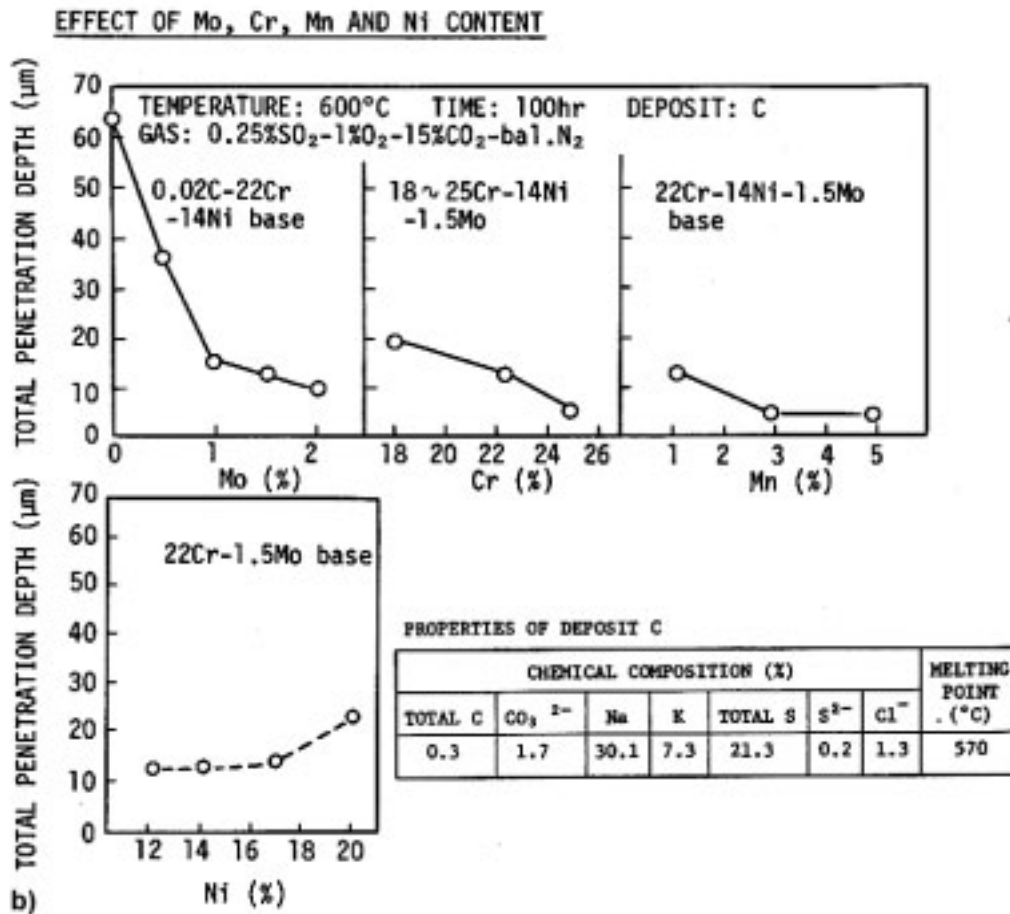
Kuva 11 Austeniittisissa ruostumaton teräs tulistinmateriaaleissa havaitut korroosiomekanismit skemaattisesti esitettynä [Fujikawa ym., 1999].

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

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

EFFECT OF C CONTENT





Kuva 12 Koostumuksen vaikutus tulistinmateriaalien korroosionopeuteen:
a) C-pitoisuus
b) Mo, Cr, Mn ja Ni -pitoisuus. [Sumitomo, 1997]

Tulipesän materiaalit

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

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

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

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

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

Taulukko 5 Jännityskorroosiokokeiden tulokset $\text{Na}_2\text{S} \times 9\text{H}_2\text{O}$ olosuhteissa (vettä ei lisätty) kuumennettaessa 170...200°C:een asti 20 h, jolloin kidevesi haihtui [Sumitomo, 2002].

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

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

^{**)} Several large macroscopic cracks

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

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

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

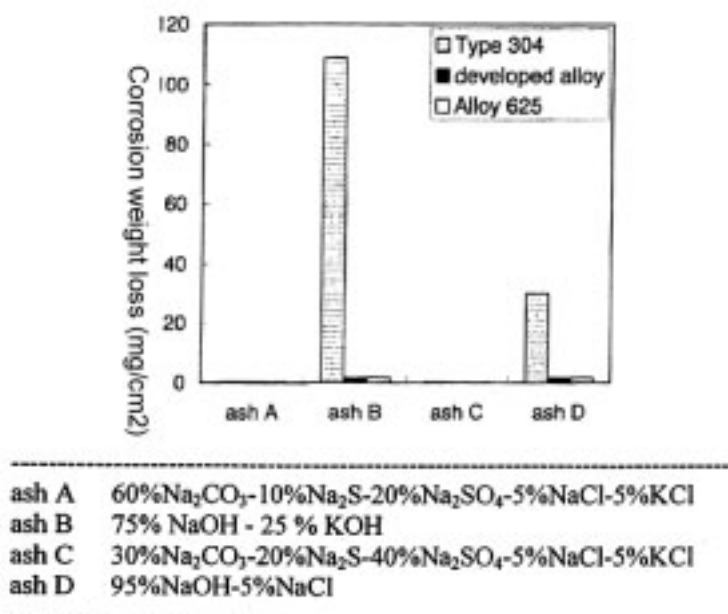
Taulukko 7 Yhteenveto Sumitomo Metalsin materiaalisuosituksista soodakattilaympäristöön [Sumitomo, 2002].

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

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

	C (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	Nb (%)	Fe (%)	Al (%)	Si (%)	Mn (%)	Muut (%)
Sumitomo HR3C (TP310HCbN)	0,04 -0,10	17,00 - 23,00	24,00 - 26,00	- -	0,20 -0,60	bal	-	<0,75	<2,00	N 0,25
Sumitomo HR11N	0,03	38,00 - 42,00	27,00 - 30,00	0,50 -1,50	-	bal	-	-	<2,00	N 0,10 -0,20
Sumitomo HR2M	0,04	12,50 - 15,50	21,00 - 23,00	1,00 -2,00	-	bal	-	<1,00	2,50 -3,50	N 0,10 -0,25
Sumitomo Super 625	0,01	52,73	21,02	8,97	0,78	15,8	0,28	0,21	0,20	P 0,013 S 0,001

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



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

3.3 Mitsubishi Heavy Industriesin soodakattilat

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



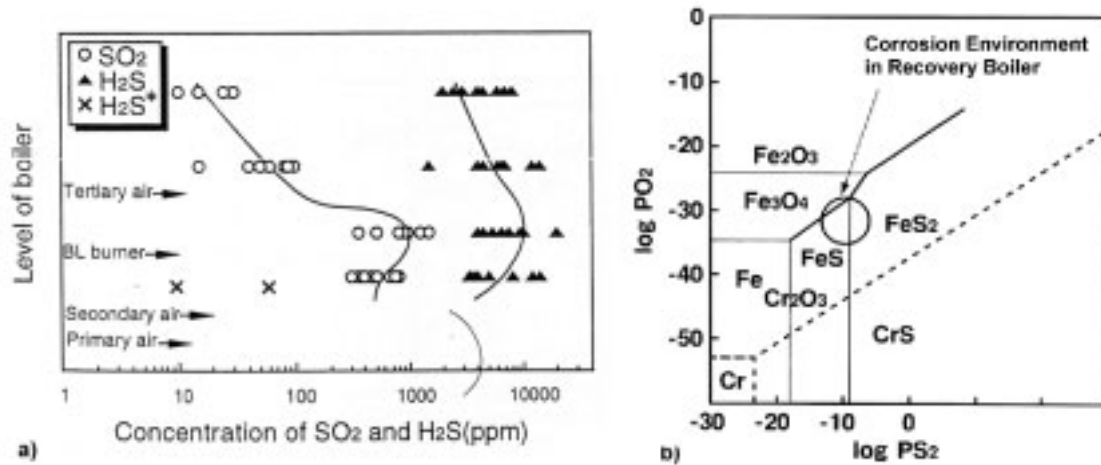
Mitsubishi Recovery Boiler

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

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

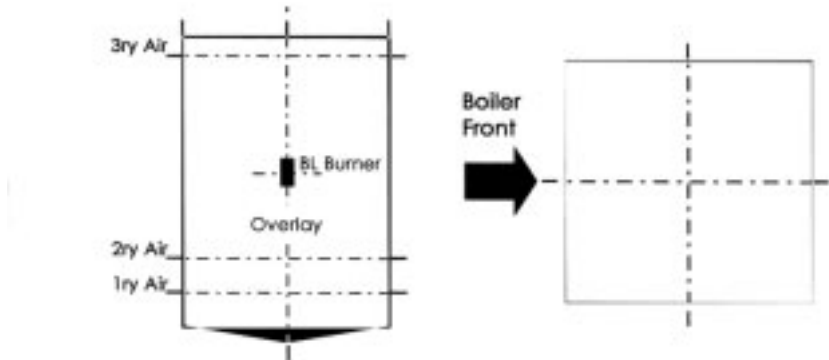
Tulipesän materiaalit

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



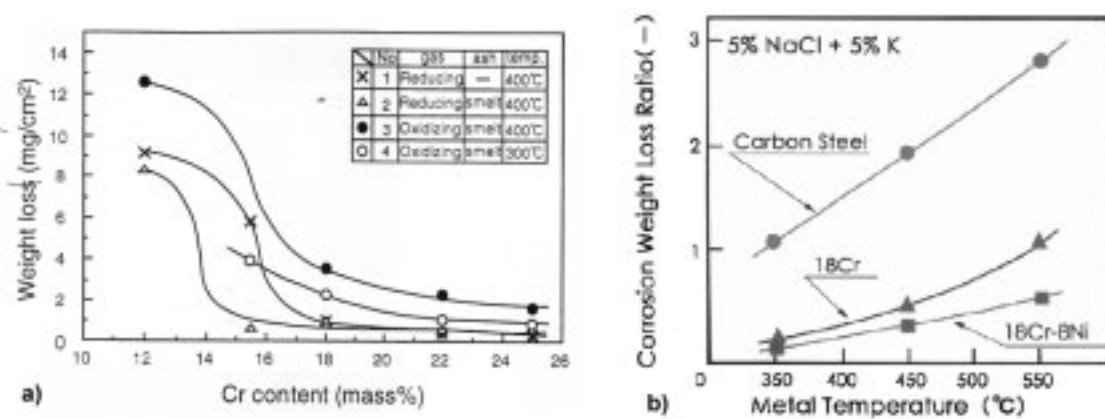
Kuva 15 a) H_2S ja SO_2 konsentraatio tulipesässä eri korkeudella [Matsumoto ym., 1998].
b) Cr-Fe-S-O faasidiagrammi ja soodakattilan pesän korroosio-olosuhteet [Mitsubishi, 2002].

Applicable Range of Corrosion-Resistant Material in Furnace

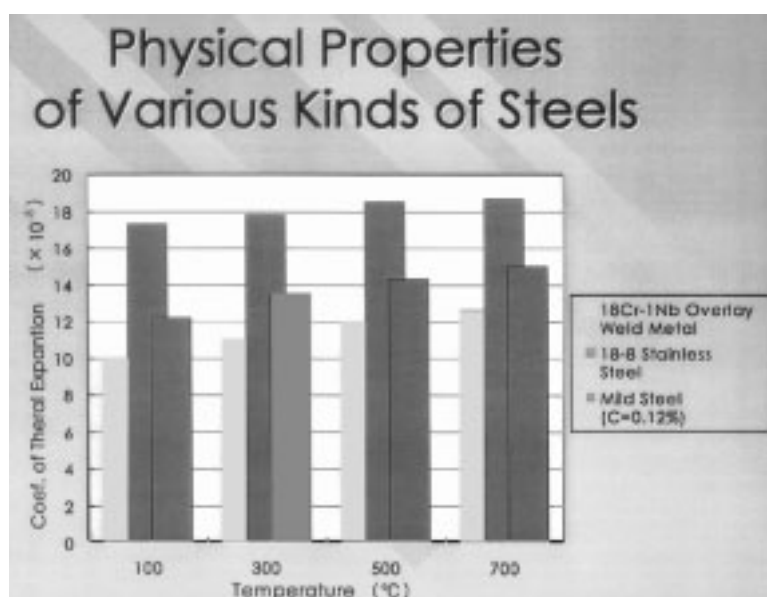


Kuva 16 25%Cr ja 18%Cr hitsauspinnoitettujen putkien käyttöalue MHI:n soodakattilassa [Mitsubishi, 2002].

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



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



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

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

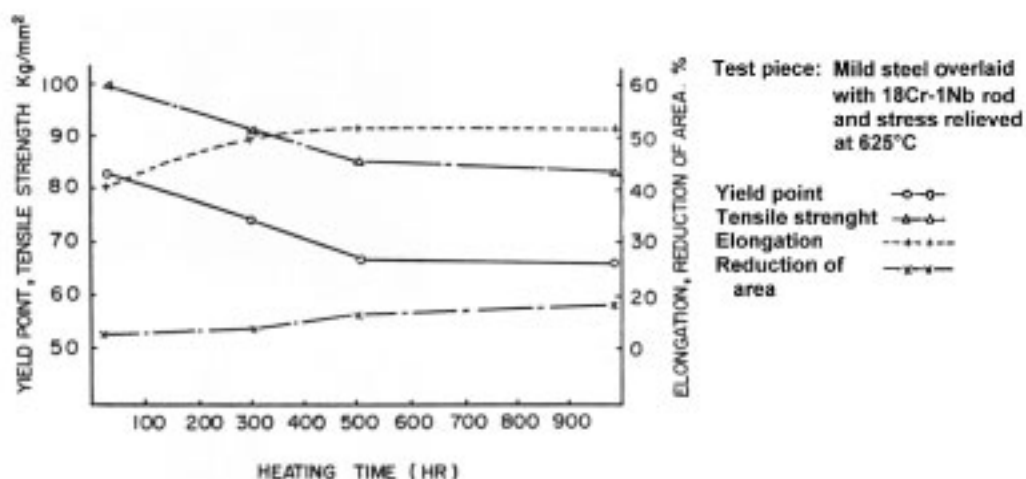
Materiaali	C (%)	Cr (%)	Nb (%)	Fe (%)	Muut (%)
18%Cr-pinnoite	0,1	17,33	0,85	lopud	Ti, Al
25%Cr-pinnoite	0,09	25,3	0,95	lopud	Ti, Al

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

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

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

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



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

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

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

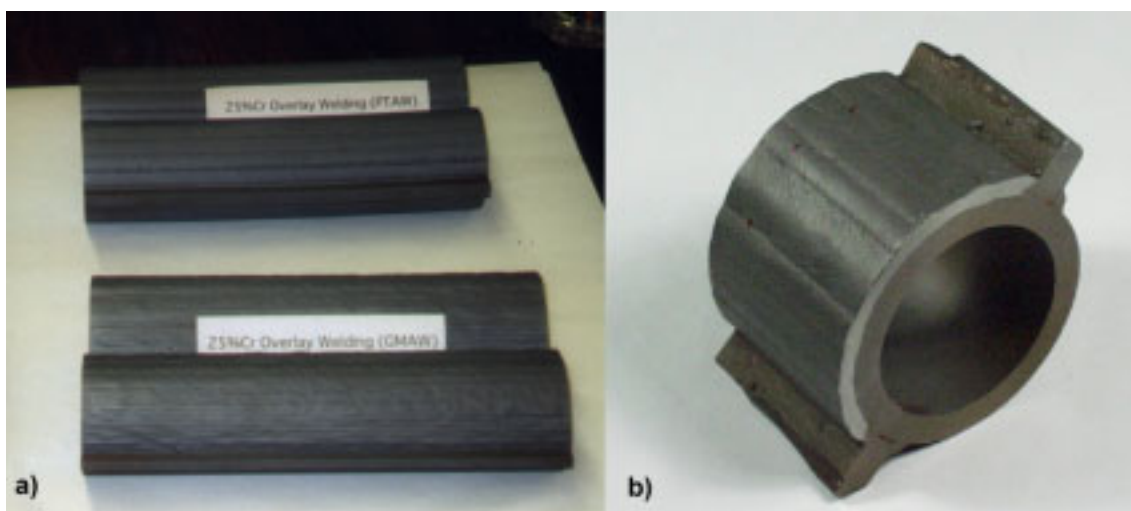
Menetelmä	Materiaali	Kohde
Puikkohitsaus (SMAW)	φ3,2 hitsauspuikko	Korjaushitsaukset Asennushitsaukset
MIG (GMAW)	φ1,2; φ2,0 hitsauslanka	Panelit
Jauheplasma (PTAW)	pulveri	Panelit

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

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

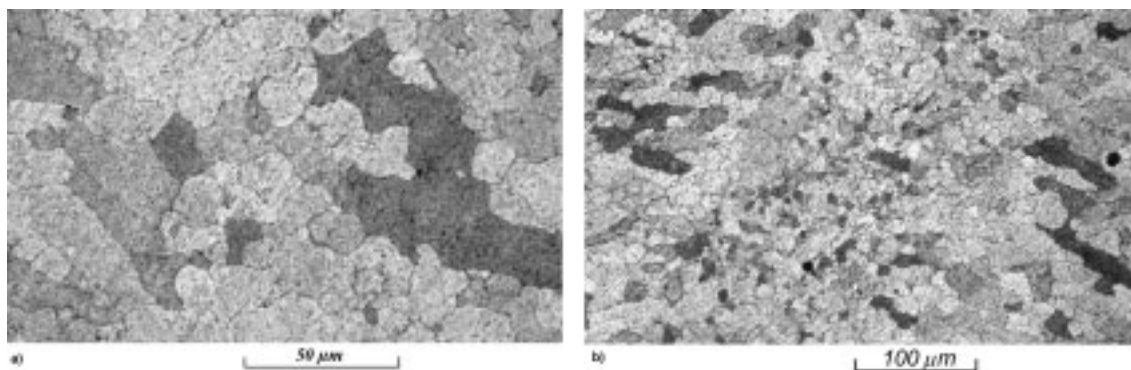


Kuva 20 Kokonaisten seinäpanelien robotisoituun hitsaukseen käytetty PTAW-hitsausasema MHI:ssa, jossa kokonaista paneelia voidaan kallistaa hitsauksen edetessä [Mitsubishi, 2002].



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

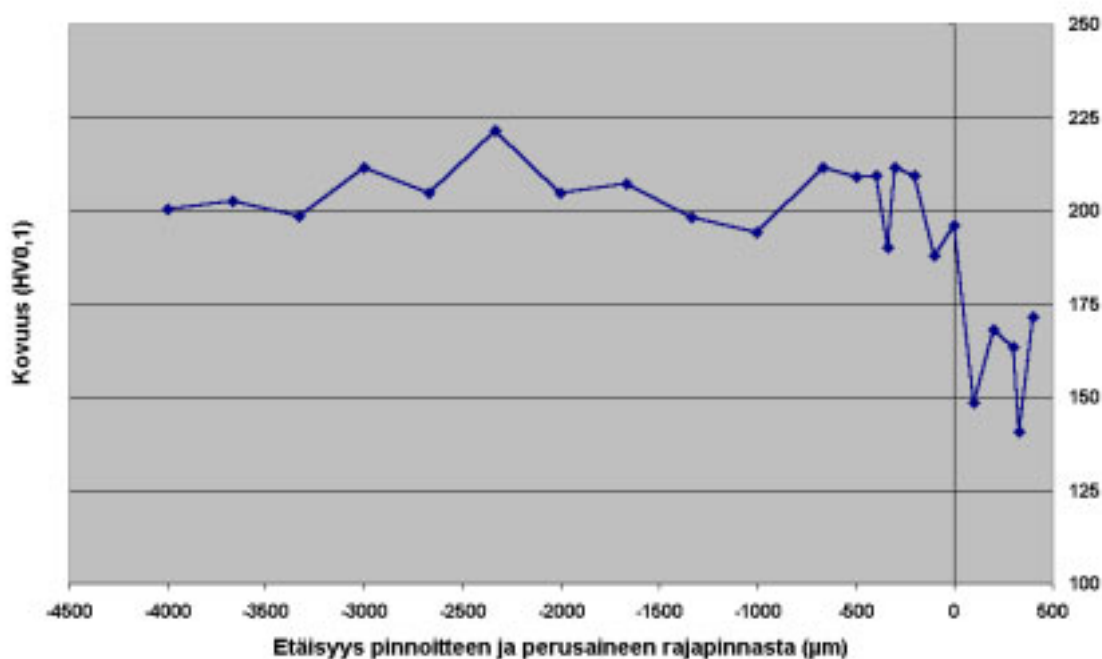
MHI:n PTAW-menetelmällä pinnoitetusta soodakattilaputkesta saadulle näytteelle suoritettiin metallografisia tutkimuksia. Pinnoite koostuu vierekkäisistä paloista, jotka on hitsattu aloittaen evän ja putken rajalta päätyen putken kruunuun. Pinnoitteen sekoittumisaste on 9,5%. Näytteen mikrorakenne pinnoitteen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



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

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

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



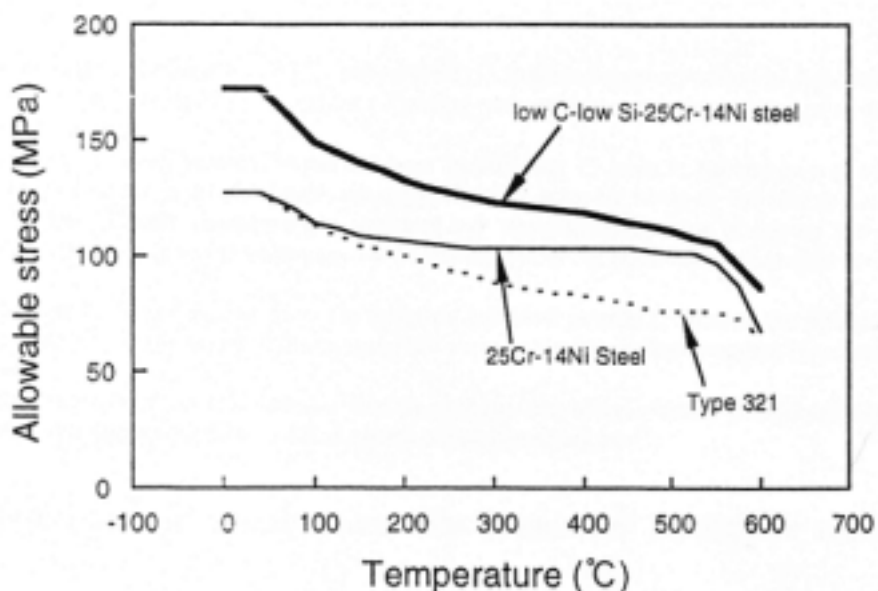
Kuva 23 25%Cr-hitsauspinnoitteen mikrokovuusprofili.

Tulistinmateriaalit

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

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

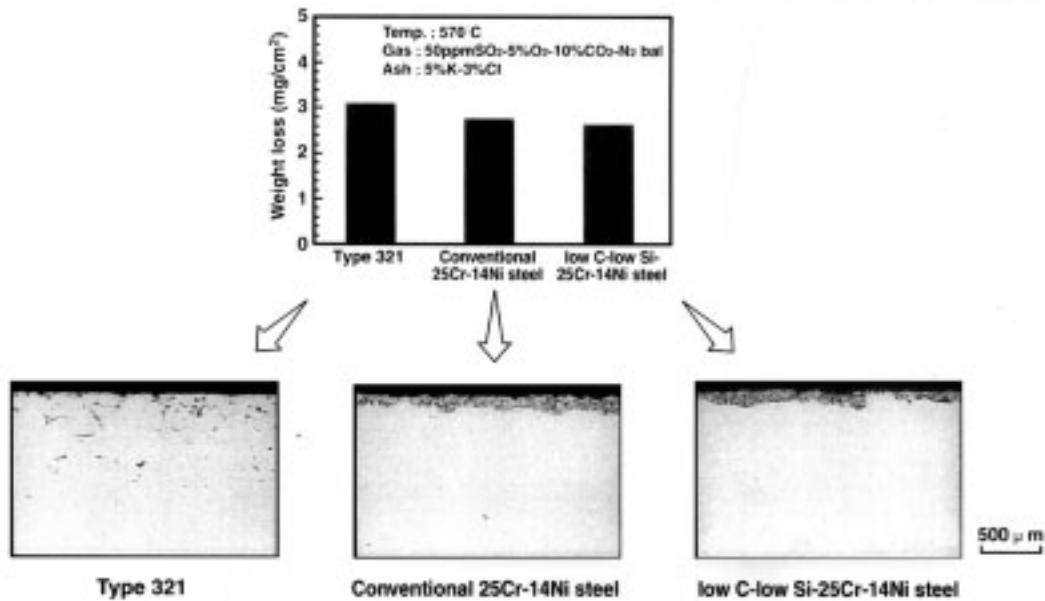
Materiaali	C (%)	Si (%)	Mn (%)	P (%)	S (%)	Ni (%)	Cr (%)	Mo (%)	N (%)
25Cr-14Ni, matala C, matala Si	0,025	0,70	2,00	0,04	0,03	13,00 -16,00	23,00 -26,00	0,50 -1,20	0,25 -0,40
25Cr-14Ni (SUS 309)	0,06	1,50	2,00	0,04	0,03	13,00 -16,00	23,00 -26,00	0,50 -1,20	0,25 -0,40
AISI 321	0,04 -0,10	0,75	2,00	0,03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



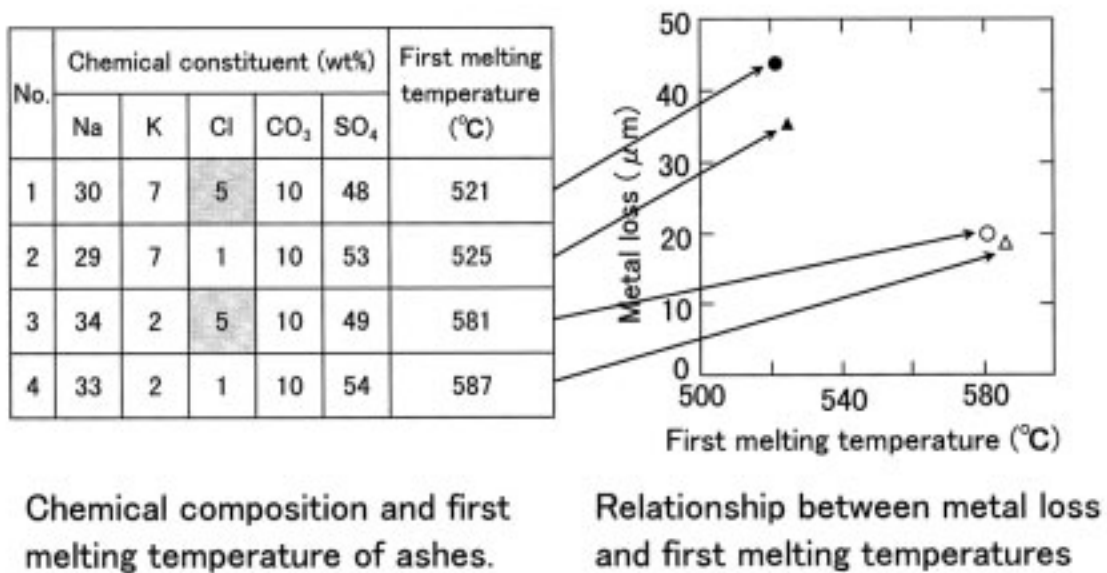
Kuva 24 Korkean hyötysuhteen soodakattilaan kehitetyn matalahiilisen 25Cr-14Ni tulistinmateriaalin sallittu käyttöjännitys lämpötilan funktiona verrattuna entiseen teräkseen ja AISI 321 teräkseen [Kaneko ym., 1998].

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

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



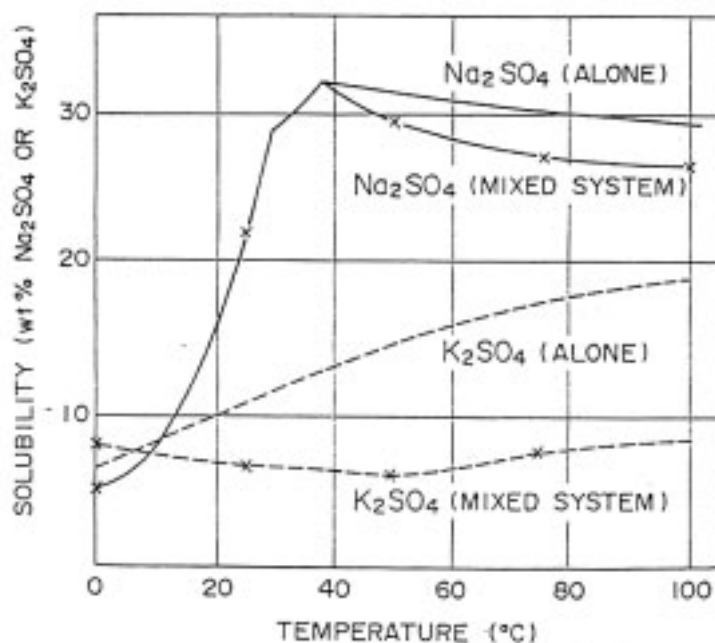
Kuva 25 Tulistinmateriaalien korroosiokoetulosten vertailu [Mitsubishi, 2002].



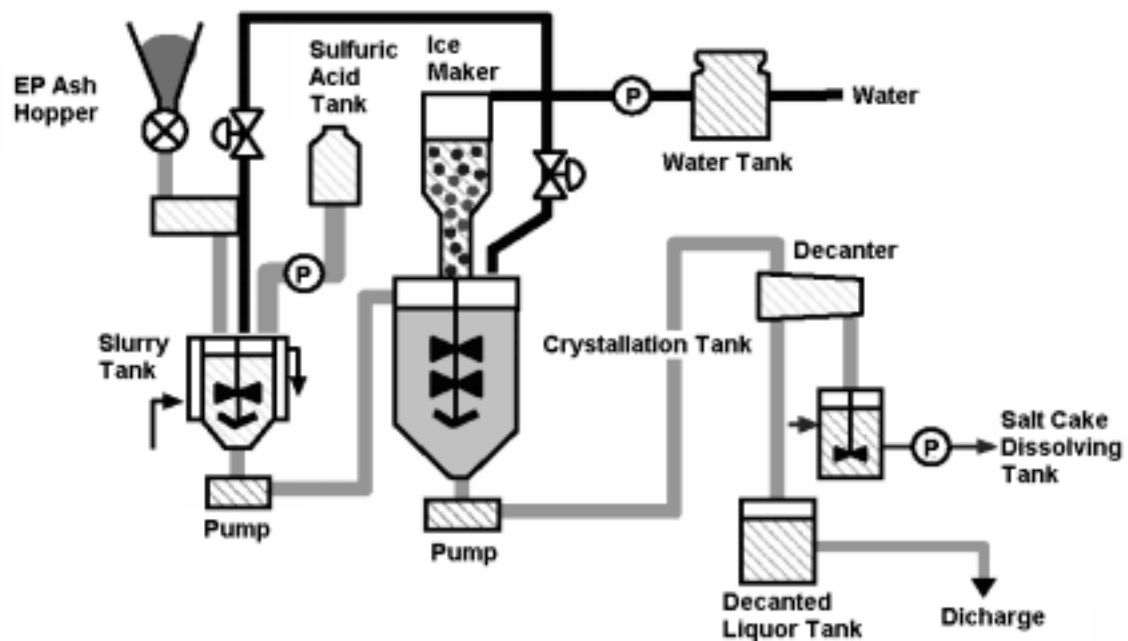
Kuva 26 Ensimmäisen sulamispisteen (FMP) vaikutus tulistinmateriaalin (hiiliteräs STB410) korroosionopeuteen [Mitsubishi, 2002].

Kloorin ja kaliumin poisto

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



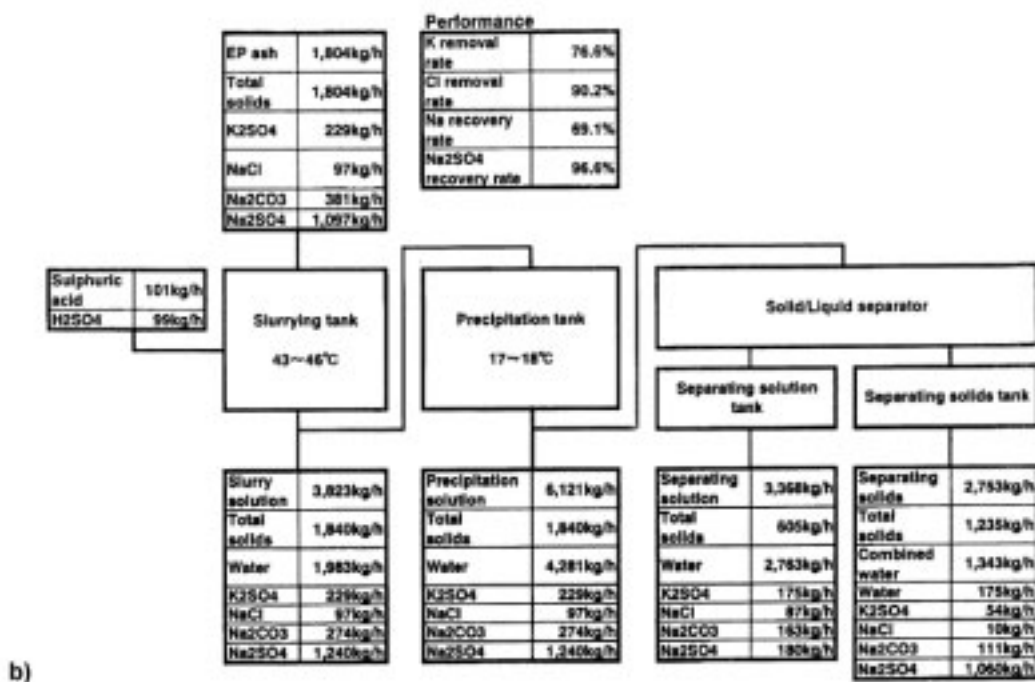
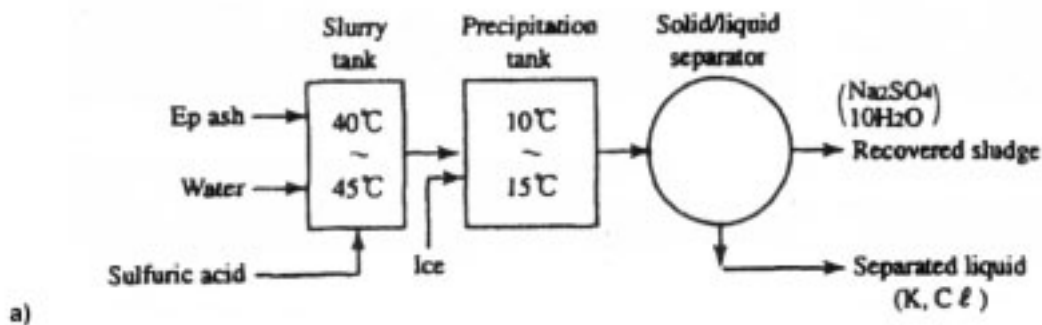
Kuva 27 Na_2SO_4 - K_2SO_4 - NaCl systeemin komponenttien vesiliukoisuudet lämpötilan funktiona [Tokunaga ym., 1998].



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



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



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

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

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

Variation of ash adhesion conditions 2LTSH – 1SH



Before Installation

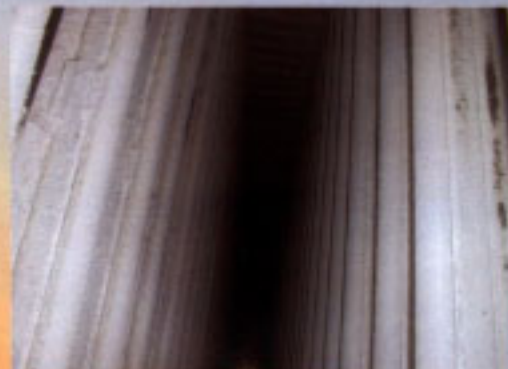


After Installation

Variation of ash adhesion conditions 3SH – 4HTSH

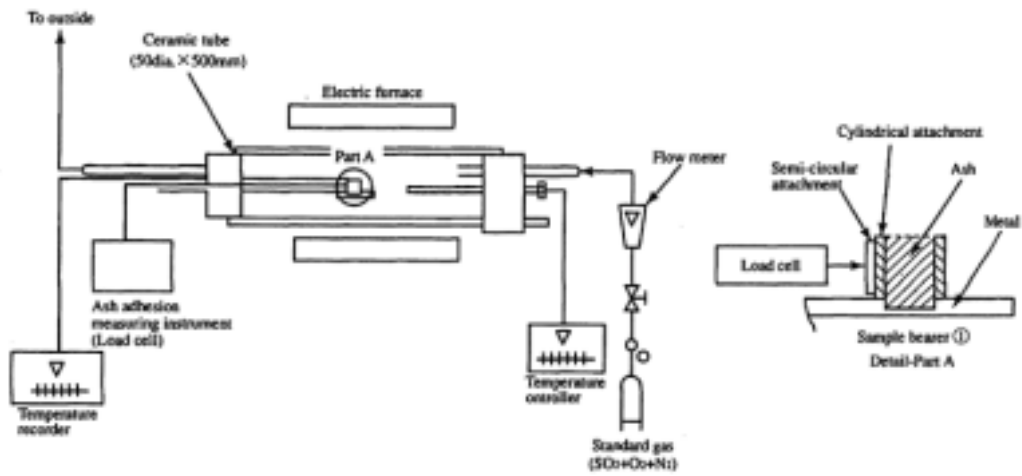


Before Installation

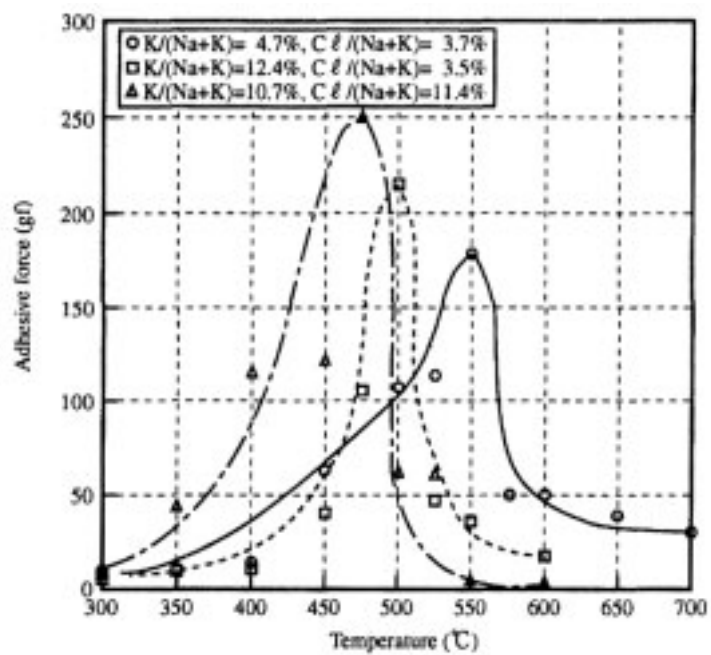


After Installation

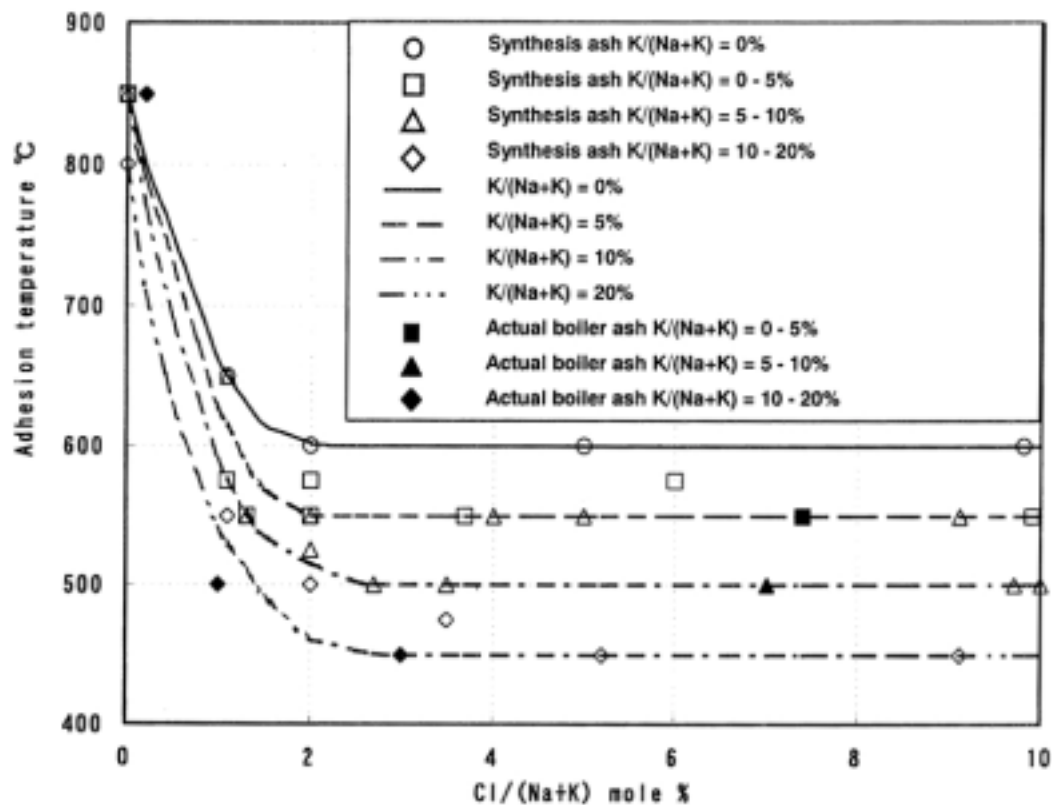
Kuva 31 Tuhkan tarttuminen tulistimen eri kohdissa ennen K:n ja Cl:n poistojärjestelmän asennusta ja 6 kk sen asentamisen jälkeen Oji Paperin Kasugain tehtaalla [Fujisaki ym., 2001].



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

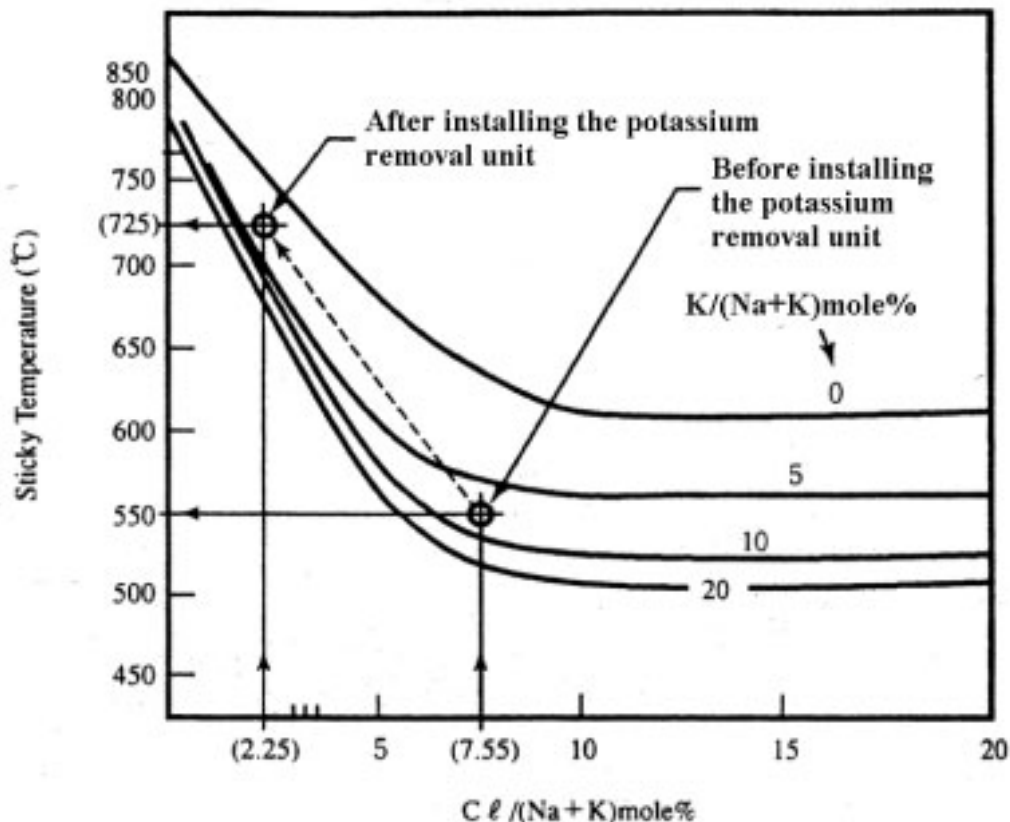


Kuva 33 Esimerkki adhesiivisen voiman mittaustuloksista erilaisilla tuhkillä [Fujisaki ym., 2001].



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

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



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

3.4 Kawasaki Heavy Industriesin soodakattilat

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

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

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

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

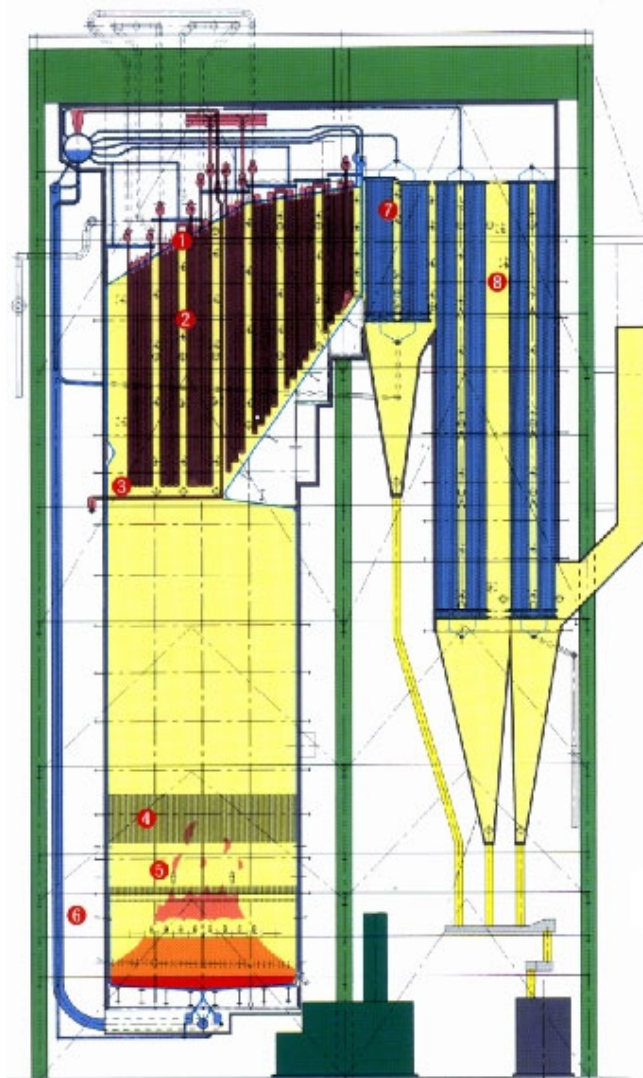
Tulipesän materiaalit

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

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

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

ASSEMBLY DRAWING AND MAIN FEATURES



- ① SLANT ROOF CONSTRUCTION
 - Smooth gas flow and good heat absorption at the superheater zone
 - Safe operation and maintenance by the less dust plugging at the corner of ceilings
- ② SUPERHEATER
 - Less dust plugging by wide pitch plate shape superheater
 - Preventing overheat of tube temperature and getting excellent controllability of steam temperature by tube crossing in the panel and three desuper heater
- ③ SLAG SCREEN SUPERHEATER
 - Preventing the distortion or rupture of the tubes caused by the larger dust fall, by using solid tube construction
 - Preventing over heat of high temperature super heater tube by shattering the radiant heat from the furnace
 - Utilizing as a backbone of scaffolding at maintenance because of horizontal tube arrangement
- ④ TIGHT WALL CONSTRUCTION
 - Preventing the gas or smelt leakage
 - Using composite tube with special stainless steel of outer layer at lower furnace, and preventing SCC and CSC by KHI's special technology
- ⑤ LOW PRESSURE FOUR WALL BL SPRAY
 - Minimizing the carryover by low pressure spray and forming the optimum char bed by the suitable spray gun arrangement on each four wall.
 - Avoiding plugging at the spray nozzle using the large size spray nozzle.
- ⑥ AIR SYSTEM
 - Appropriate air port position and size decided by the numerical simulation
 - Easy combustion control by the unique four stage air injection that is primary low, primary high, secondary low and secondary high.
 - Labor saving by the air port cleaning devices (APC) at all air ports and holes
- ⑦ BOILER BANK TUBE
 - Stable and long term operation to lower gas temperature at economizer inlet
 - Less dust adhesion by the panel type cross flow design
- ⑧ ECONOMIZER
 - High and low economizer of the panel type parallel flow design
 - Easy to remove the dust and less draft loss by the baffleless design

Kuva 36

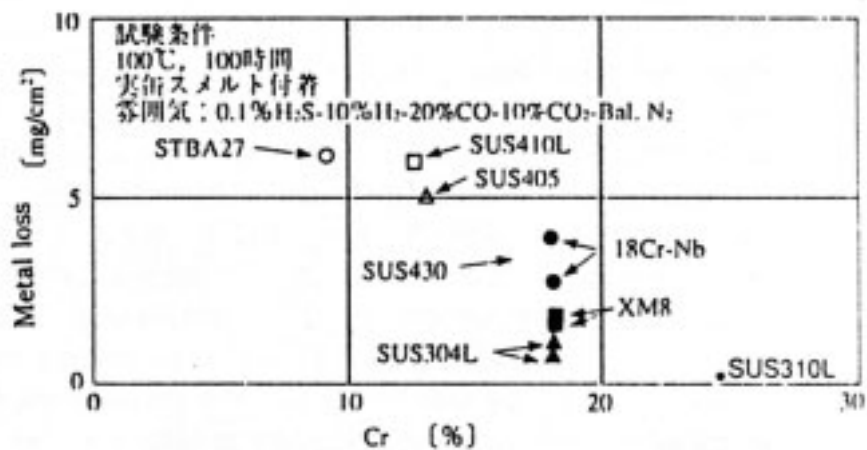
KHI:n toimittama KJ-16500S soodakattila Nippon Paperin Iwakunin tehtaalla. Kattilan käyttöpaine on 105 bar ja höyryn lämpötila on 505°C. Kattilan tulistimet ovat suurikokoiset ja niiden yläpuolella oleva katto on kalteva, millä pyritään ohjaamaan palokaasuja tulistimien läpi aikaisempaa tehokkaammin.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

BOILER DESIGN AND ACTUAL PERFORMANCE

	ITEM	UNITS	DESIGN	PERFORMANCE
Black liquor	Black liquor dry solid	t/d	2,700	2,879
	Concentration (Outlet of V/E)%		75	73.4
	High heating value	kcal/kg	3,200	3,160
Steam & water	Evaporation	t/h	425	438
	Steam Pressure	kg/cm ² G	105	103
	Steam temp.	°C	505	509
	Feed water temp.	°C	140	141
Flue gas	Gas temp. at ECO outlet	°C	175	189
	Gas temp. at GLPH outlet	°C	120	100
	O ₂ at ECO outlet	%	3	1.2
	TRS (Converted by 4%O ₂)	ppm	1以下	1以下
	SO _x (Converted by 4%O ₂)	ppm	50以下	7
	NO _x (Converted by 4%O ₂)	ppm	100以下	88
	Dust (Dry gas base)	mg/Nm ³	50以下	26



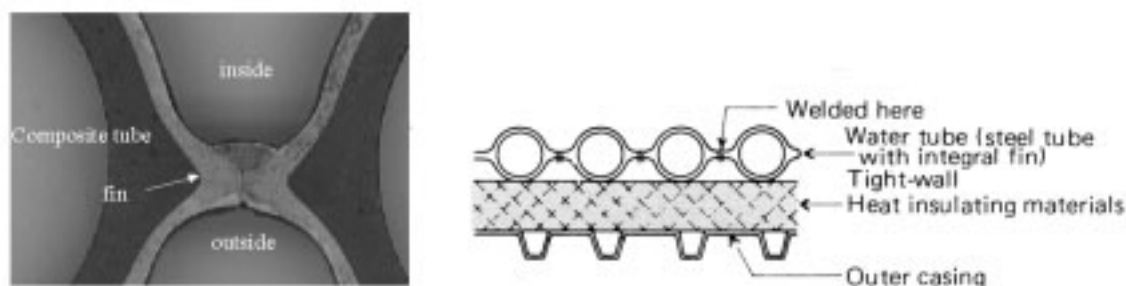
Kuva 37 Nippon Paperin Iwakunin tehtaan Kawasaki KJ-16500S soodakattilan kuva ja suunnittelu- ja käyttöparametrit. [Nippon Paper, 1998]



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

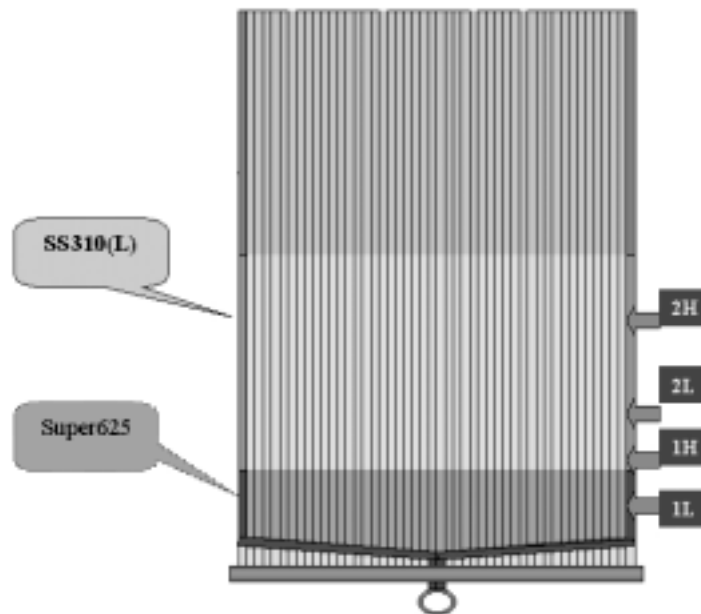
Taulukko 16 Tulipesän vaihtoehtoisten korroosionkestävien materiaalien vertailu (*** = hyvä, * = huono) [Kawasaki, 2002].

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



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

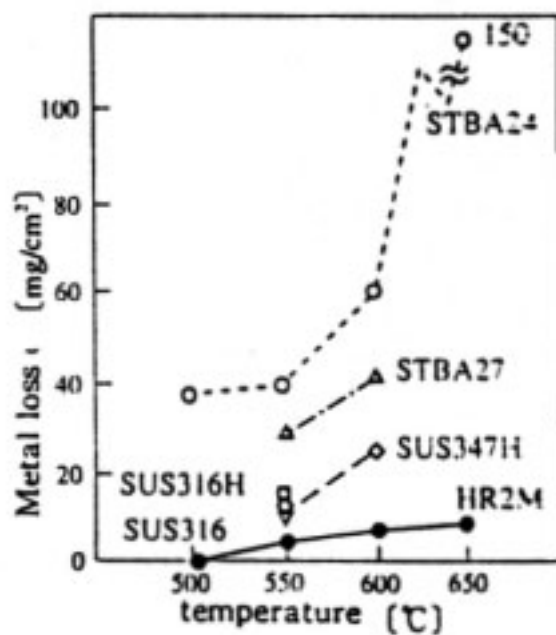
Vaihtoehtoisena uutena soodakattilan tulipesän pohjan materiaalina voidaan käyttää Sumitomo Metalsin Super 625 seoksella pinnoitettua compound-putkea. Tällöin vain tulipesän alaosa valmistetaan Super 625 seoksesta, kuva 40. Kyseinen pohjaratkaisu sopii kohteisiin, joissa soodakattila on tarkoitus vesipestä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



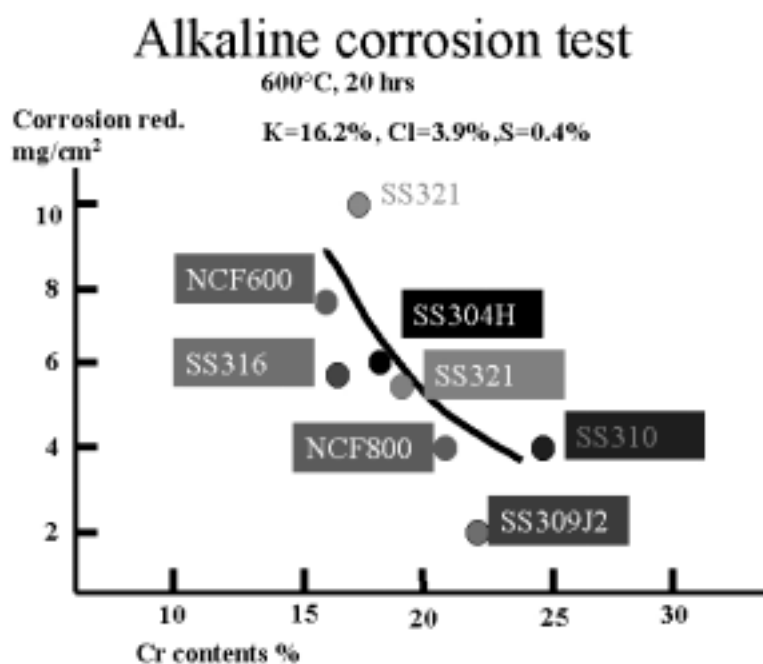
Kuva 40 KHI:n soodakattilan tulipesän alaosan uusi vaihtoehtoinen materiaaliratkaisu [Kawasaki, 2002].

Tulistinmateriaalit

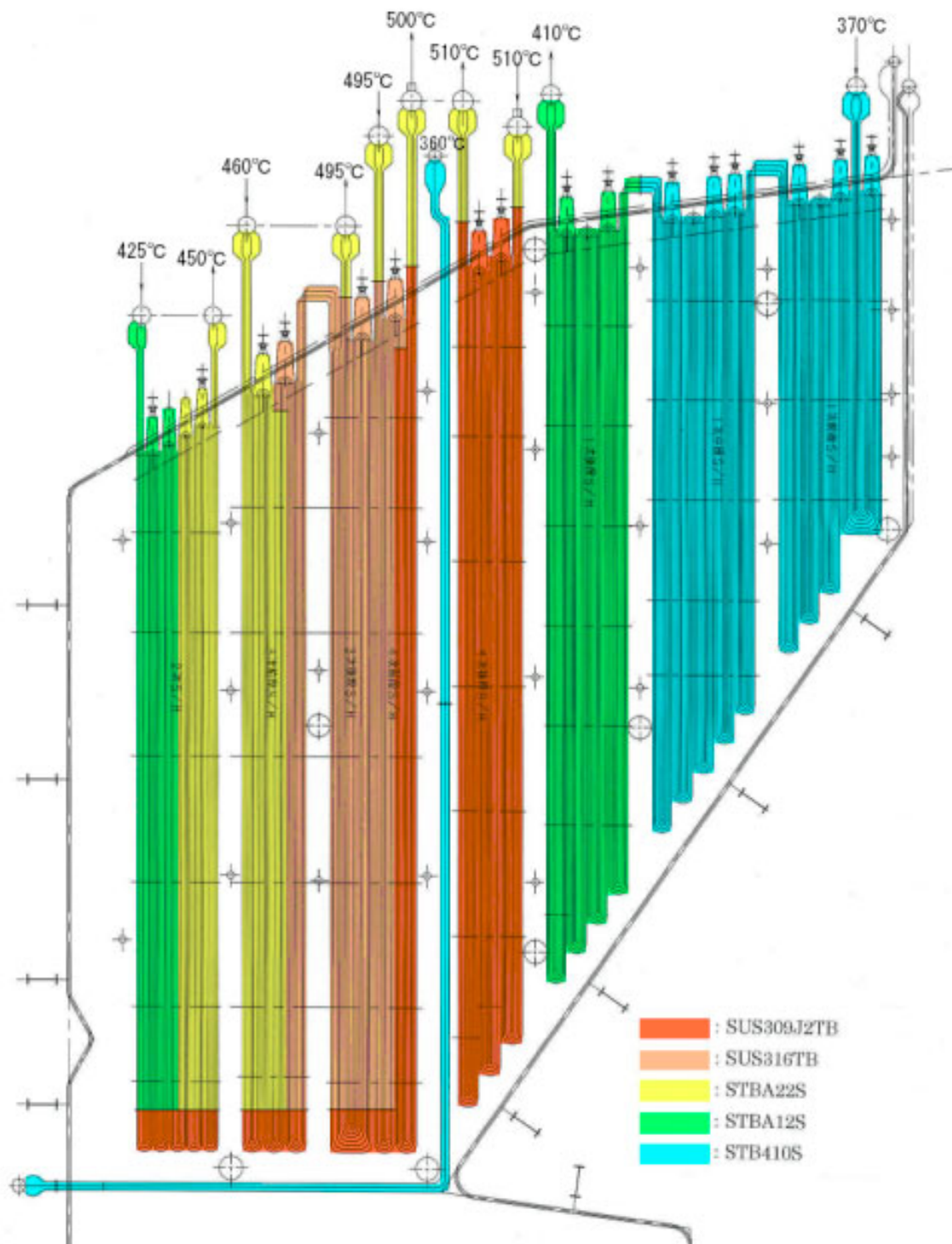
Vaihtoehtoisten tulistinmateriaalien korroosionopeus lämpötilan ja kromipitoisuuden (600°C/20 h) funktiona on esitetty kuvissa 41 ja 42. KHI valmistaa tulistimet useasta materiaalista, kuva 43. Kaikkein ankarimmissa korroosio-olosuhteissa käytetään SUS309J2TB terästä (Sumitomo HR2M, joka on korvannut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



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



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



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

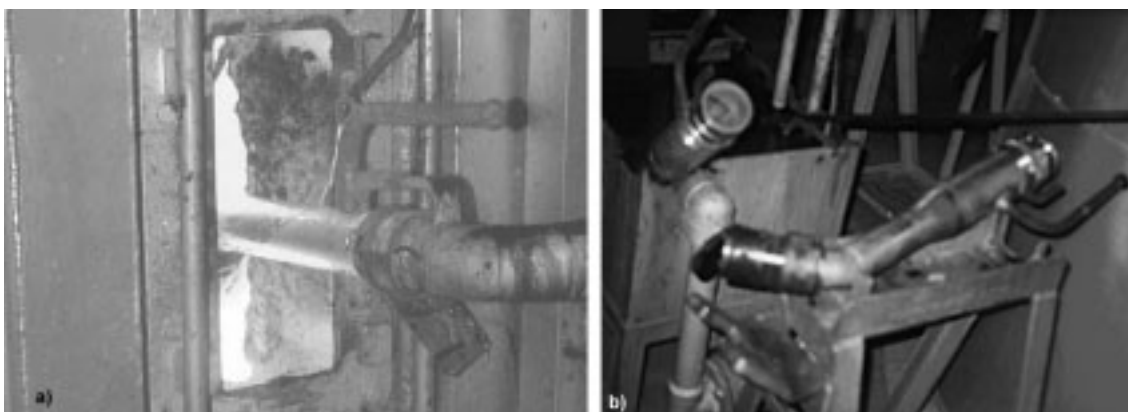
3.5 Japanilaisia sellutehtaita

3.5.1 Daio Paper Co., Mishima Mill

MHI:n toimittaman soodakattilan käyttöpainne on 127 bar (515°C) ja kattila on ollut käytössä maaliskuusta 1993 alkaen. Tehtaalla on 5 soodakattilaa, joista 2 oli varalla ja 3 käytössä. Tulipesässä on käytetty 18%Cr tyyppistä ferriittistä ruostumatonta terästä ilman materiaaliongelmaa. Tehtaalla kerrottiin kuitenkin ns. ”affiliated company:sta”, jolla on esiintynyt 18%Cr teräspinnoitteen kanssa sula-aukoissa samanlaisia säröjä (ja jopa vuotoja) kuin suomalaisissa raporteissa. Ongelma oli ratkaistu siirtymällä 25%Cr pinnoitteeseen. Tällä tehtaalla todettiin sula-aukoissa tapahtuneen aluksi 18%Cr teräspinnoitteen (käytetty tapitettuna ja PCO massattuna) korroosiota. Materiaali on myöhemmin vaihdettu 25%Cr pinnoitteeseen (ilman massausta) ja yleisen syöpymisen ongelmasta on päästy eroon.

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

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

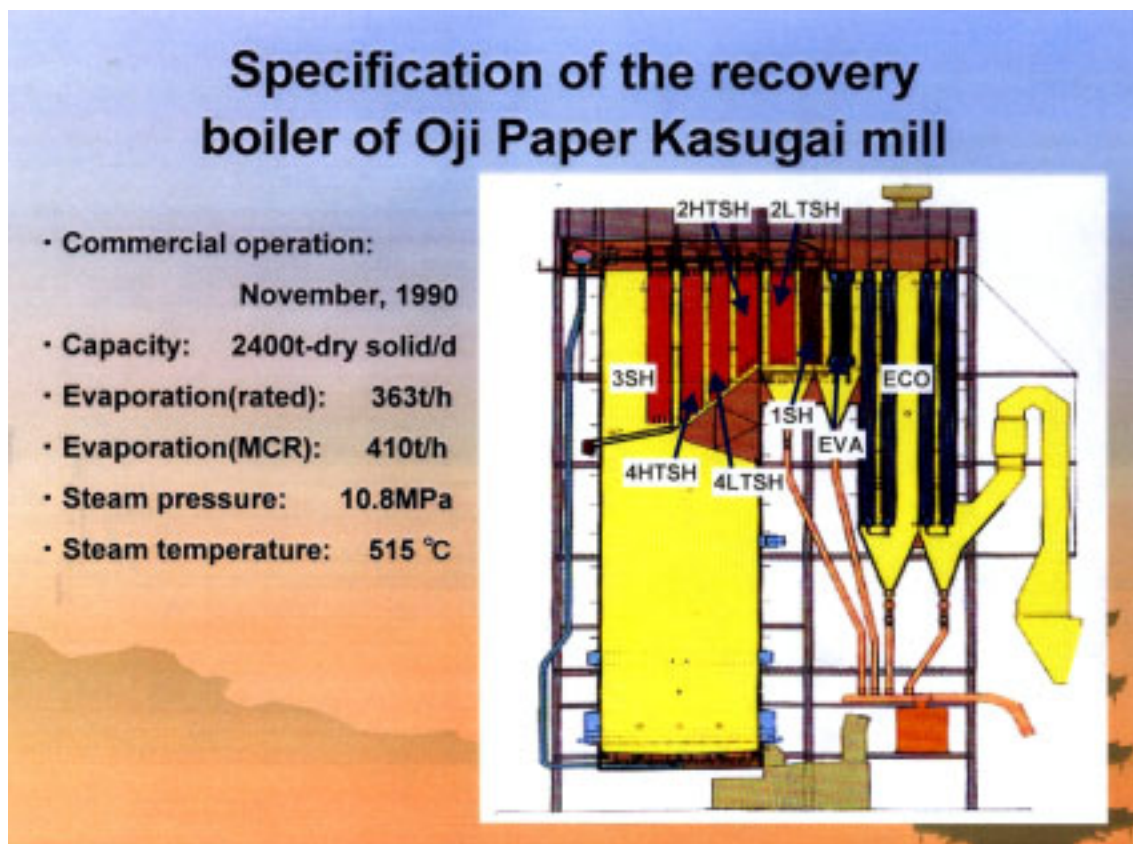


Kuva 44 a) Mustalipeäsuuttimen puhdistusta vesisuihkulla [Tran ja Aragawa, 2001].
b) Mustalipeäsuuttimia Mishiman tehtaalla (MHI).

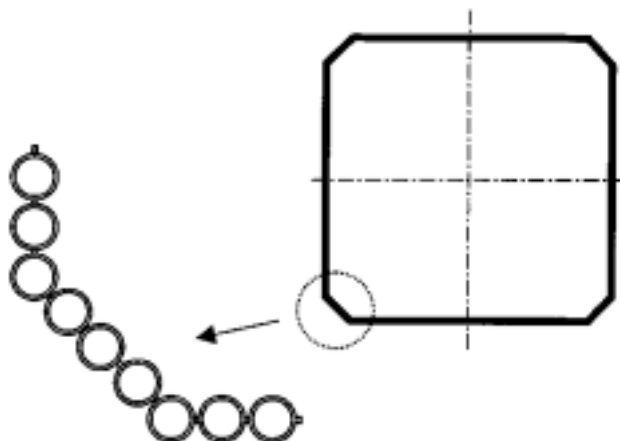
Esimerkkitulostuksia soodakattilan toiminnasta vierailun aikana on liitteissä 1-3.

3.5.2 Oji Paper Co., Yonago ja Kasugai Mill

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



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



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

Vastaavan kapasiteetin kattila, 2,400 tka/d, 109 bar (515°C), on ollut vuoden 1990 lokakuusta asti käytössä myös Oji Paper Co:n Kasugain tehtaalla, kuva 45, jossa on myös K:n ja Cl:n poistojärjestelmä, kuva 28.

Kuvassa 30 on kaksi esimerkkiä tulistimien saostumista Kasugain soodakattilassa 6 kuukautta K:n ja Cl:n poistojärjestelmän asennuksen jälkeen ja sitä ennen vallinnut tilanne.

3.5.3 Nippon Paper Industries Co. Ltd, Iwakuni Mill

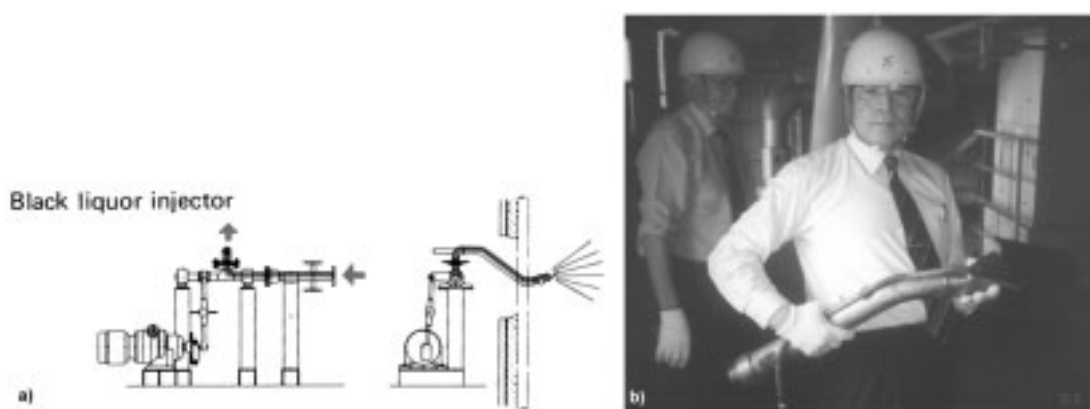
Tehtaan kattila on KHI:n valmistama KJ-16500S tyyppin soodakattila. Kattila on otettu käyttöön maalikuussa 1997. Kattilan rakenne ja suoritusarvot on esitetty kuvassa 35 ja 36 ja taulukossa 17.

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

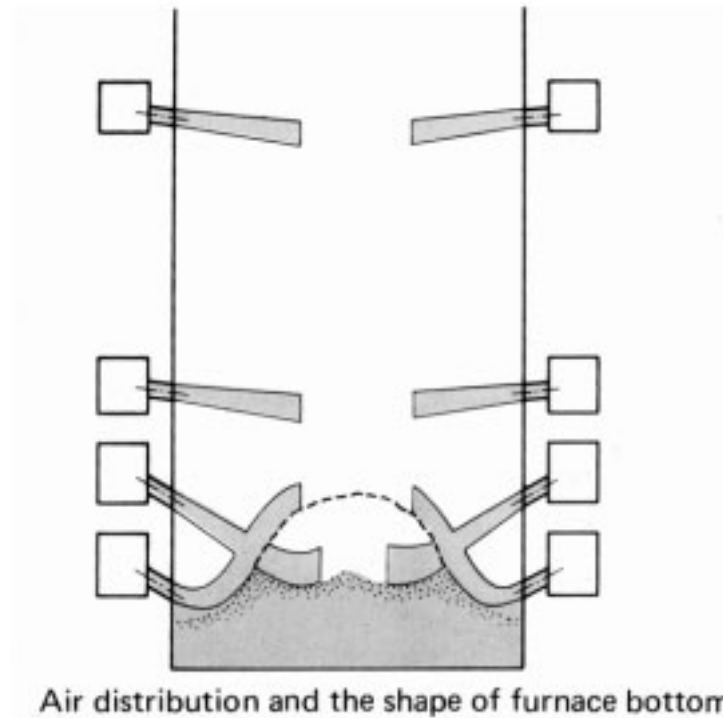
Taulukko 17 KJ-16500S kattilan suoritusarvot (Nippon Paper Co. Ltd, Iwakuni Mill).

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

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



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



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

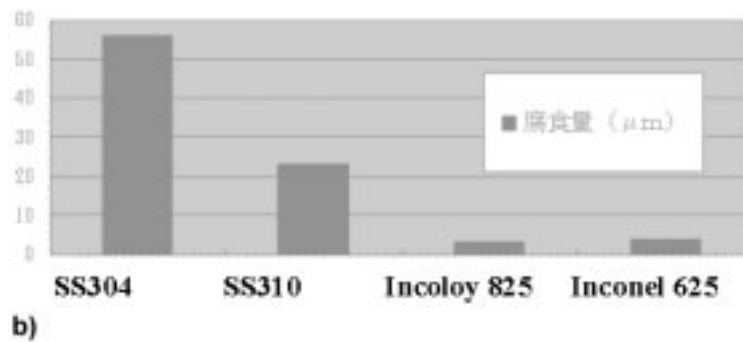
Esimerkkitulostuksia soodakattilan toiminnasta vierailun aikana on esitetty liitteissä 4-14.

4 Ilma-aukot

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

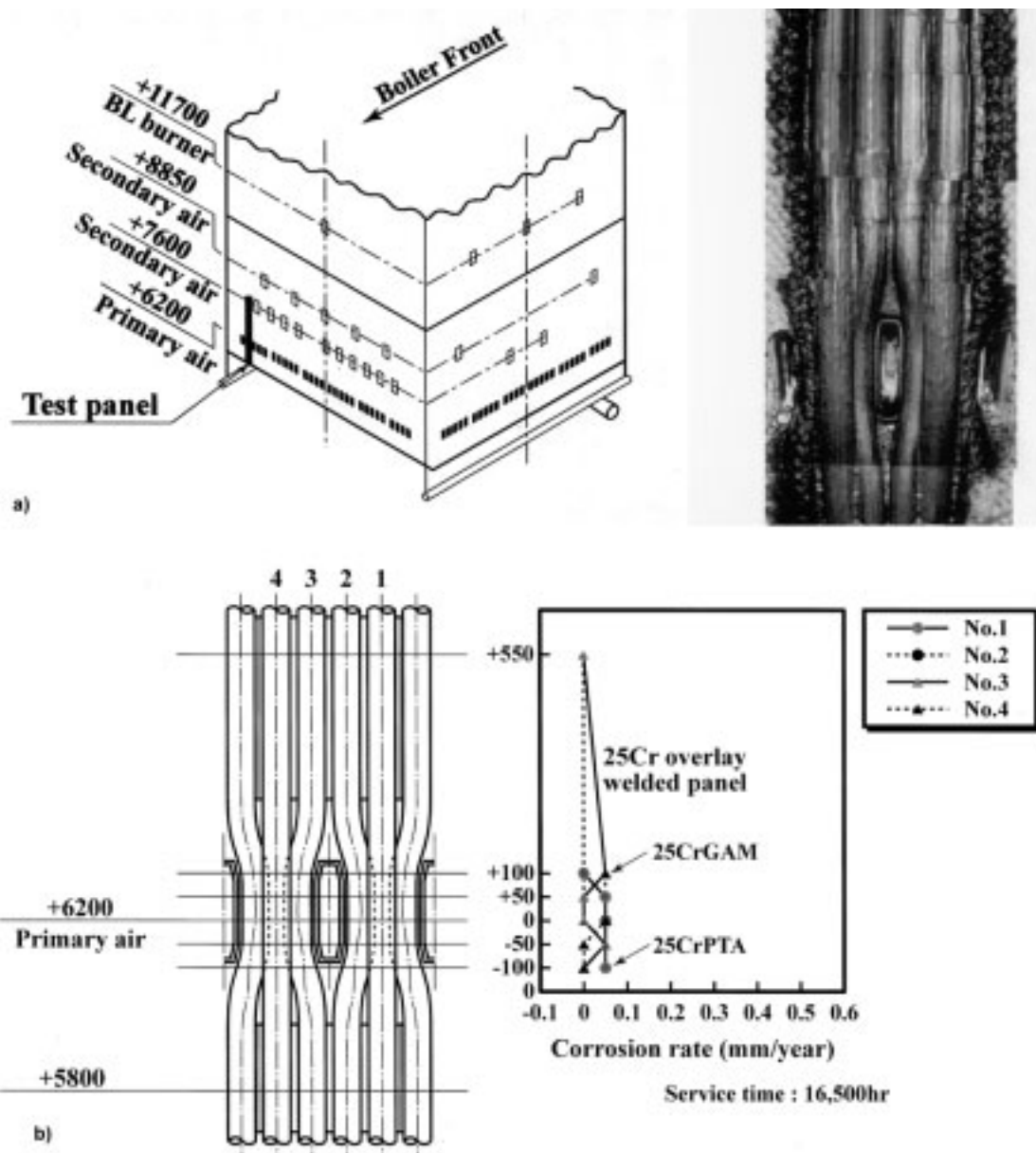


Inside wall box (cold side);
Incoloy 625 (Ni>58%) welding
Test conditions
NaOH: 85%, Na₂CO₃: 15%, 350°C, 144 hrs



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

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



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

5 Vesikemia ja veden laatu

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

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

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

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

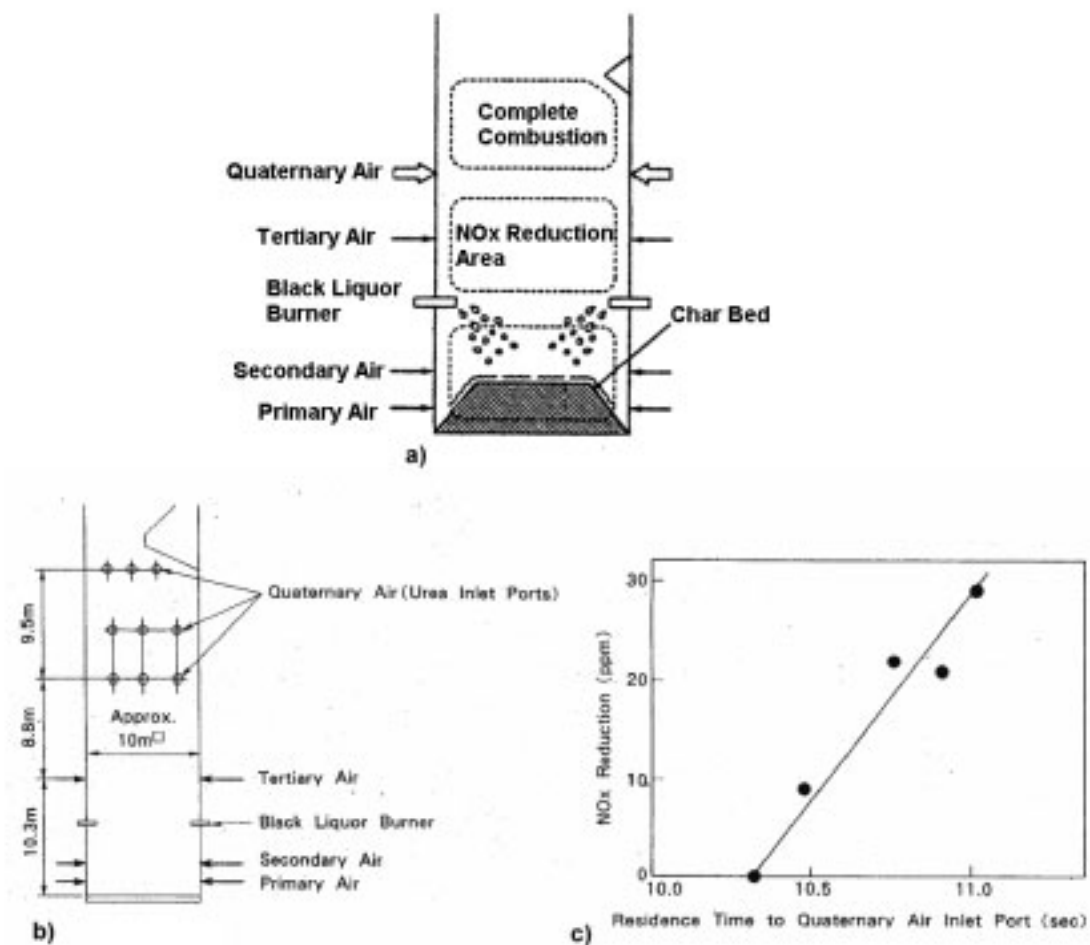
Taulukko 19 Daio Paperin uuden soodakattilan vesikemia ja sen vaihtelualueet.

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

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

6 NO_x kontrolli

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



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

Taulukko 20 Daio Paperin uuden soodakattilan (KHI) savukaasujen arvot savupiipusta ($T=170^{\circ}\text{C}$).

Parameter	Amount	Content
Gas	358,681 m ³ N/h)	
Dust	30,91 kg/h	0,1 g/m ³ N
NOx	23,5m ³ N / h	80 ppm
SOx	27,82 m ³ N / h	90 ppm

7 Yhteenveto

Tässä matkakertomuksessa on tehty yhteenveto tulevaisuuden soodakattiloiden materiaalinvalinnan perusteista sekä esitetty Japanissa käytössä olevia korkeapainekattiloiden ratkaisuja. Japani on tällä hetkellä korkean hyötysuhteen soodakattiloiden edelläkävijämaa. Tämä johtuu pitkälti maan korkeasta energian hinnasta, joka on johtanut siihen, että metsäyhtiöt ovat halunneet saada soodakattiloistaan mahdollisimman suuren tehon. Suomessa soodakattilat suunnitellaan sellutehtaan kemikaalien regenerointia varten ja paperitehtaan tarvitseman höyryn määrää silmällä pitäen. Tulevaisuudessa näkyy energian hinnan nousu, jolloin soodakattiloiden sähköntuotantokyvyn tarve kasvaa.

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

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

8 Lähdeluettelo

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

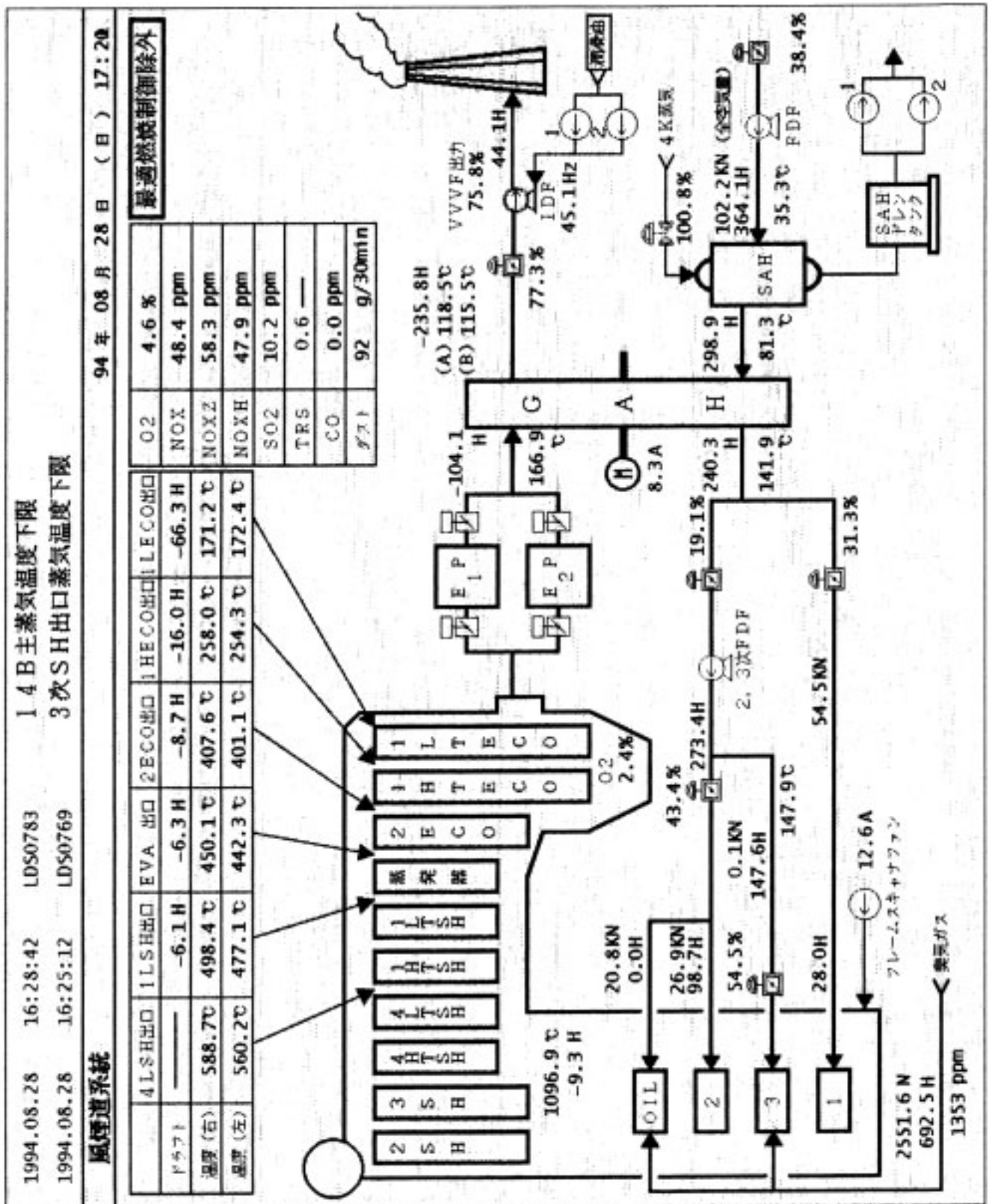
Tateishi, M., Tokunaga, K., Arakawa, Y. & Meada, T., 1998. Plugging Prevention of Recovery Boiler by Character Improvement of the Ash which Used Potassium Removal Equipment. TAPPI Proceedings for 1998 International Recovery Conference, ss. 581-597.

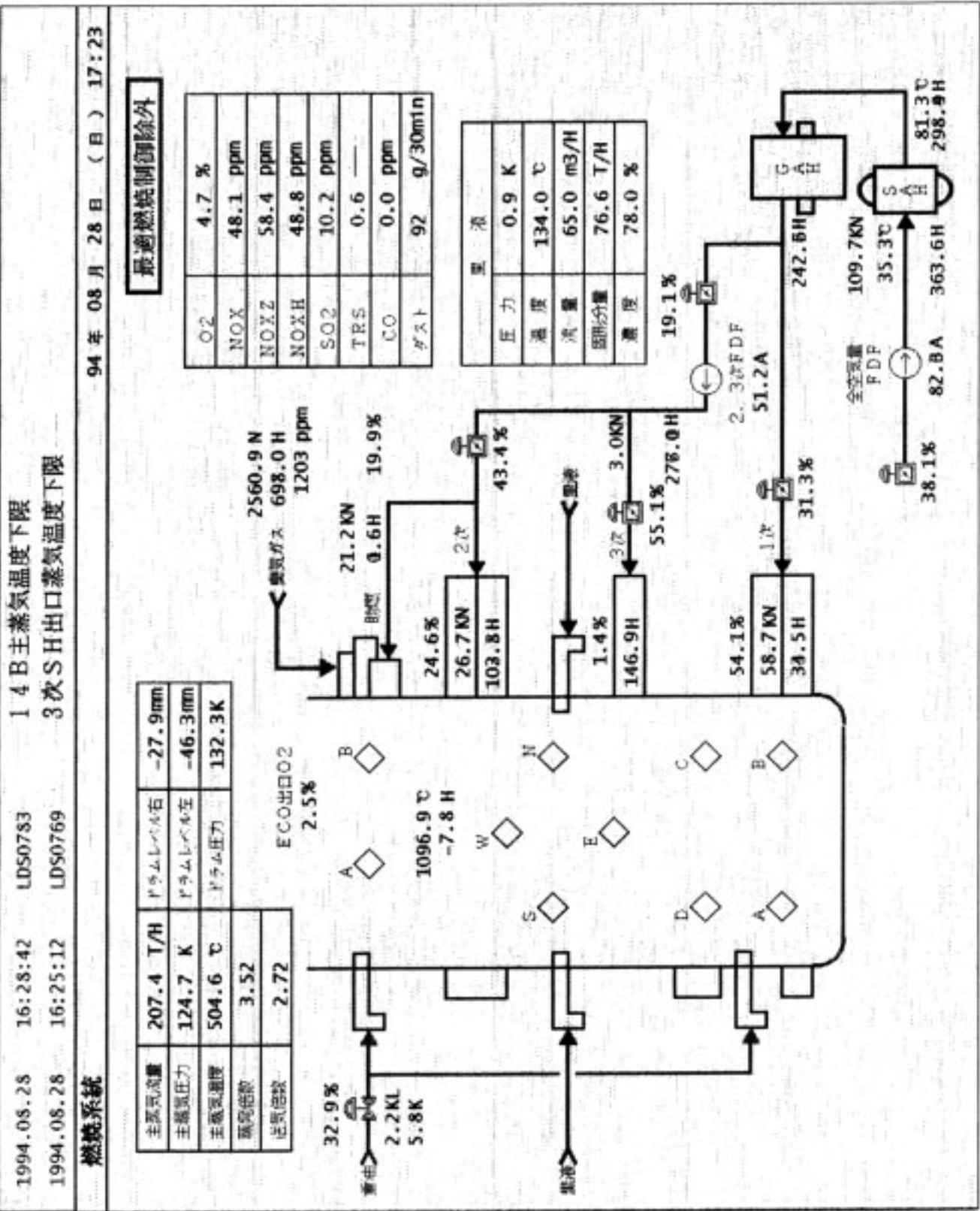
Tokunaga et al., 1998. Process for Removing Sodium Chloride and Potassium Salts from Ash Collected from a Soda Recovery Boiler. United States Patent No: 5 840 085, Nov. 24, 1998.

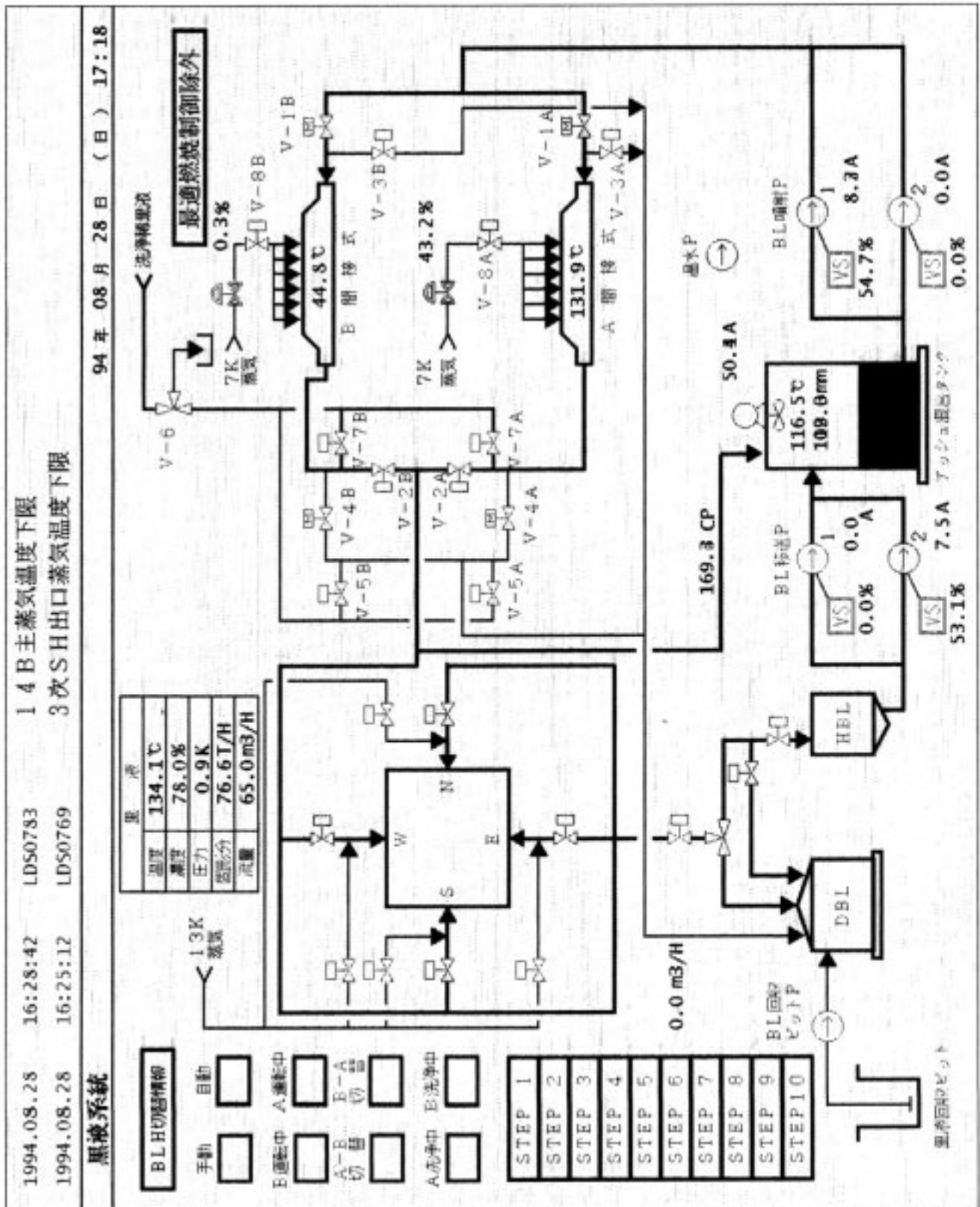
Tran, H., 1997. Recovery Boiler Corrosion. Teoksessa: Kraft Recovery Boilers, Ed. Adams, T., Tappi Press, Atlanta, USA, ss. 283-324.

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

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







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

