

Liite I

Timo Karjunen, Boildec Oy
Materiaalikokeet tulipesässä - kokeen nro 3 raportti

Subscriber Soodakattilayhdistys

17.9.2010

FURNACE TUBE TEST PROBE

The aim of this test was to expose selected materials to recovery boiler furnace conditions for 1000 hours so that the average material temperature (on furnace side surface) is $440^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$. Materials tested in this test were 3R12 (304L), San 38, Super 625 and HR11N.

The test was started by installing the test probe in place on 16th of July 2010 at 9:00 am. Set value for the system pressure was set at 7,8 bar(a). The test began when pressure exceeded 7,0 bar(a) on 16th of July at 1:00 pm. The saturation temperature of heat transfer oil exceeded then 370°C (about 20°C more than water saturation temperature at 170 bar pressure).

The test was completed on 6th of September 2010 at 2:36 pm when the probe had been exposed to boiler furnace conditions for 1250 hours. The duration of the test was extended from 1000 to 1250 hours in order to achieve roughly the same operating time at the minimum of 7,0 bar(a) as in the previous test. Now the probe operated at this pressure range for 750 hours, while in the previous test the corresponding time was 830 hours.

The installation and initial settings of the probe

The test probe was equipped with two thermocouples, which were installed vertically and horizontally in the middle of the top and the bottom test pieces. The set value for system pressure was selected on the basis of the thermocouple readings and the data from previous tests. The pressure was adjusted with a cooling fan regulated by PI controller. When the pressure was set at 7,8 bar(a) the upper thermocouple gave readings around 400°C and the lower one temperatures around 406°C . The pressure target value was decreased down to 7,3 bar(a) on 27th of July 2010 at 10:45 am in order to keep the test piece temperatures at allowable level according to thermocouple readings. On 3rd of August at 2:40 pm the pressure target value was increased to 8,5 bar(a) when it was discovered that the thermocouples hadn't been working properly at the time the pressure was decided to decrease.

The probe was also equipped with electric heating elements to make sure that the system pressure would not drop too low when the probe is covered by black liquor (the probe was installed in an empty liquor gun opening, i.e.

close to operating liquor guns). The electric heating elements were automatically turned on/off when temperature of the test device dropped below/increased above a set point. The set point was selected so that the system pressure would remain above 4 bars (with saturation temperature more than 330°C) at all times.

The results

Although the intention was to use only the black liquor sprays which in the past had been shown to yield relatively stable load on the test probe, the instructions to the operators were misinterpreted and, as a result, black liquor sprayed on the probe nearly constantly during the first 230 hours (between 16th and 26th of July). As a result, probe pressure remained low most of the time. During this period it was also discovered that heating elements were not working properly. Consequently, probe pressure fluctuated more than in the previous tests. However, the pressure fluctuations during the first week were tolerated without any test material temperature surges above 450°C, see Figure 1. The graph shows the thermocouple temperatures, calculated cooling oil saturation temperature and probe pressure between 16th and 27th of July.

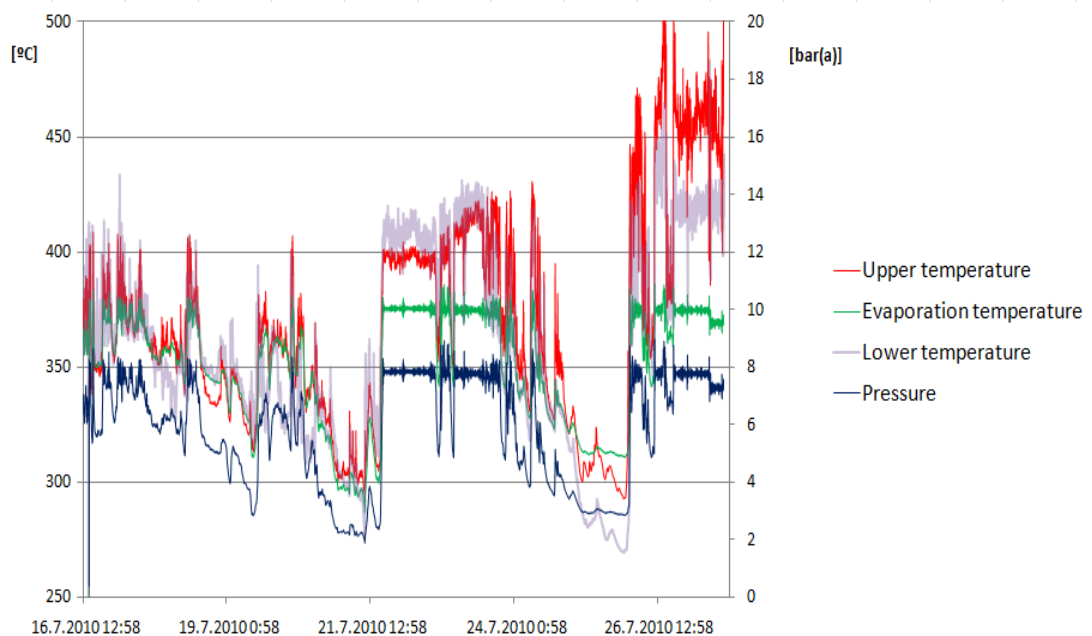


Figure 1. Thermocouple temperatures, system pressure and cooling oil saturation temperature 16. - 27.7.2010.

Both of the thermocouples broke down on 26th of July and the temperature readings started to climb and fluctuate. That can be seen in figure 1. The reason for the failure was probably inadequate casing of thermocouple.

The locations of operating black liquor guns were corrected on 26th of July, and, as a result, probe pressure fluctuations were scaled down considerably, see figures 1 and 2.

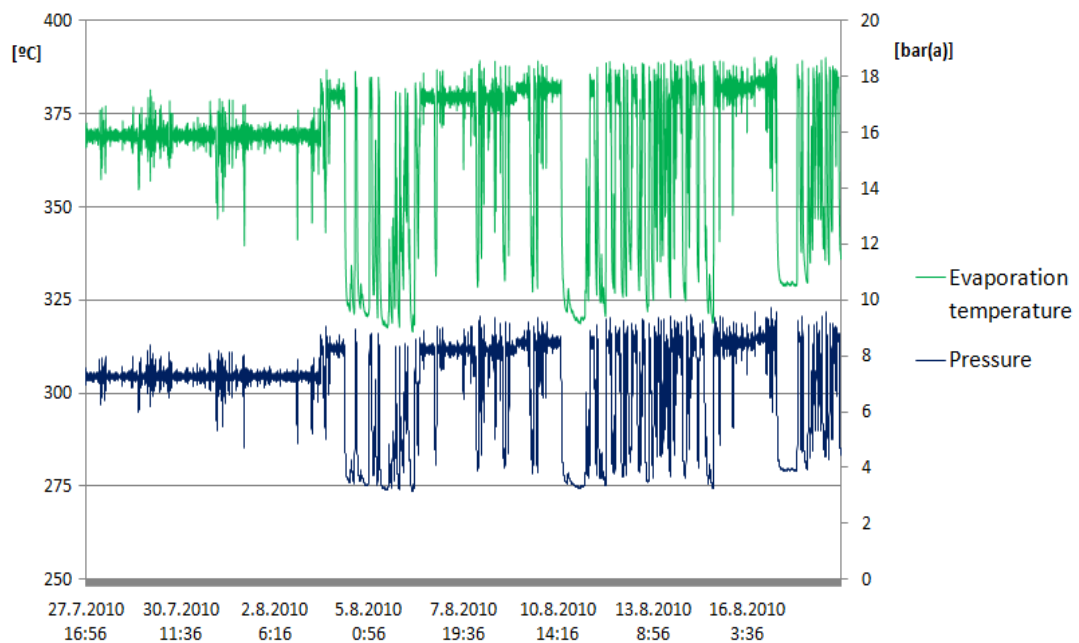


Figure 2. System pressure and cooling oil saturation temperature 27.7-18.8.2010.

The pressure fluctuations reappeared on 4th of August, but the probe pressure could still be controlled with the heating elements above about 3 bars (a). Consequently, there was no risk of departure from nucleate boiling and the associated temperature peaks.

However, electrical heaters deteriorated 23.8. so that probe pressure could not be fully controlled, see Figure 3.

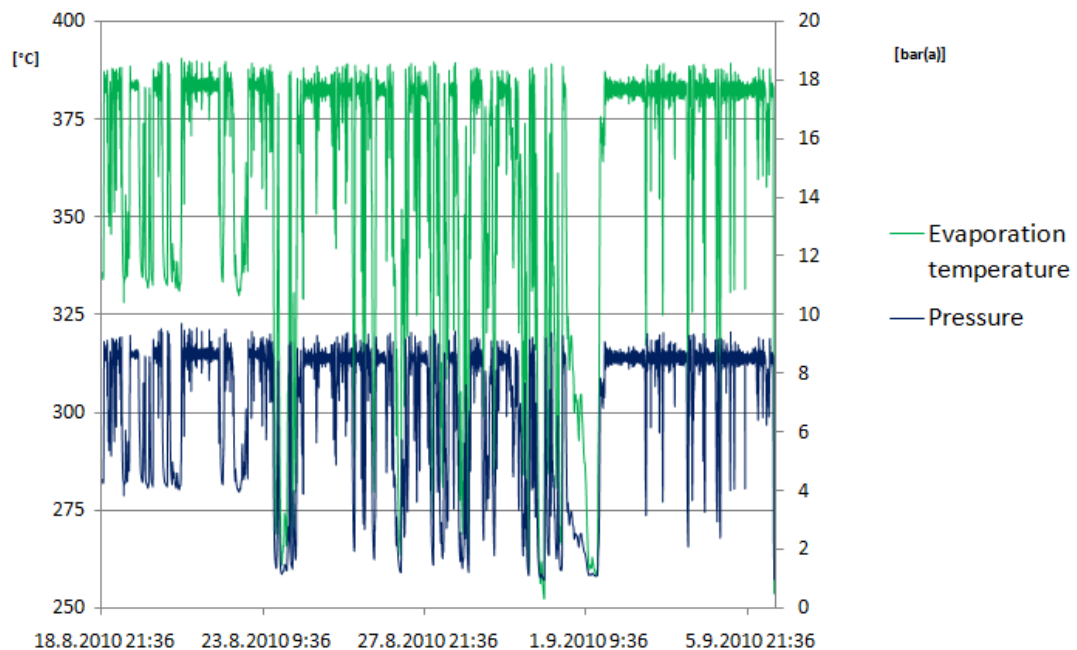


Figure 3. System pressure and cooling oil saturation temperature 18.8 – 6.9.2010.

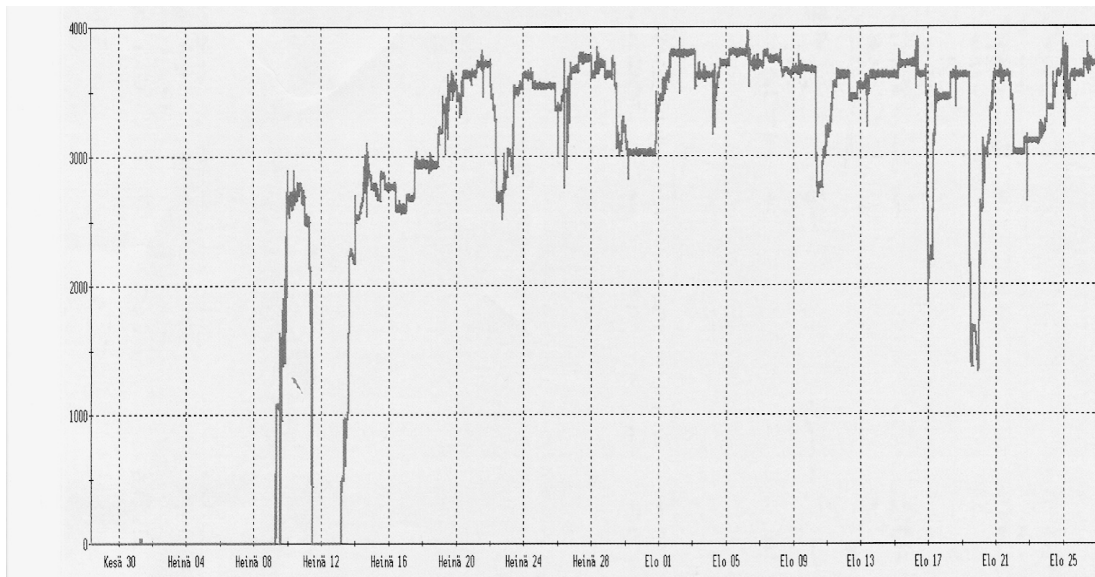
Consequently, there were about 10 – 15 instances in which the probe pressure decreased so that oil saturation temperature dropped below 300°C. In such conditions heat transfer crisis in the cooling side is possible. Should such crisis occur, test material temperatures could increase to about 600°C. Such temperature peaks, lasting 15 – 90 minutes, were experienced in few cases in the tests in the previous project.

However, in most cases the probe does not experience a heat transfer crisis even when probe pressure is low. For example, in the test no 3 in the previous project probe pressure dropped to 1 bar(a) (or below) about 40 times during the first 250 hours. Yet there was only one temperature surge, during which test material temperature increased to about 600°C for about 15 minutes, during that period.

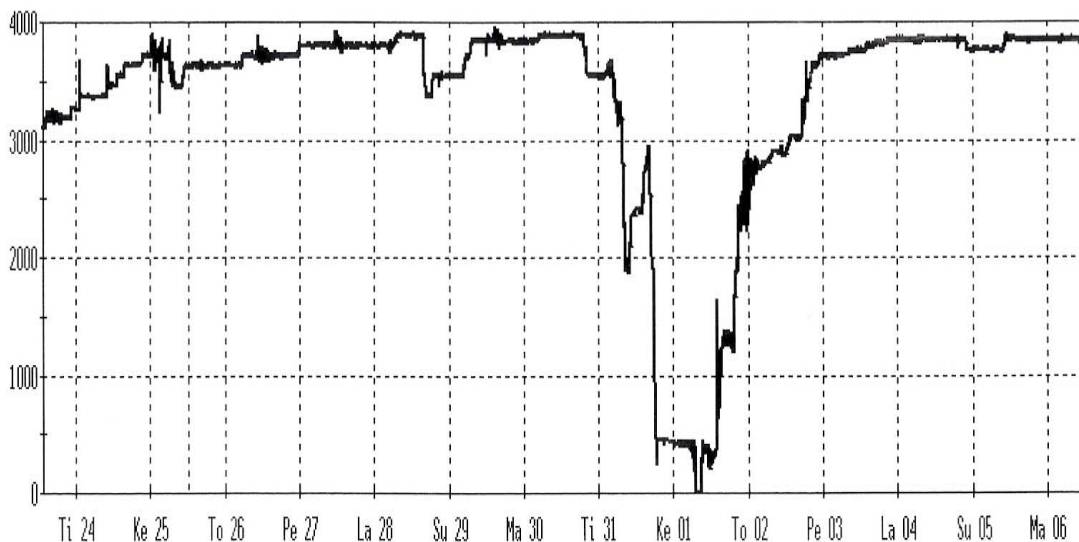
Since now there was less than 15 instances probe pressure dropped to 1 bar (a) or below, there is more than 90 % probability that no temperature excursions were experienced. Therefore it is most likely that the test was carried out as planned. Unfortunately this cannot be confirmed, as thermocouples did not function reliably at the later stage of the test, when periods of low probe pressure were encountered.

Operation of the recovery boiler during the test

The boiler load (dry solids/day) during the whole test period is shown in pictures 1 and 2. It can be seen that the boiler load stayed relatively steady with few short exceptions.



Picture 1. Boiler load during the test period between 16.7 – 25.8.2010 (tds/d).



Picture 2. Boiler load during the test period between 24.8 – 6.9.2010 (tds/d).

Summary

The test materials were recovered after an exposure of 1250 hours. However, the test material temperatures were close to the target only a portion of this time, as the probe pressure could not be kept high enough all time.

The duration the test materials were exposed to furnace conditions at high temperature was estimated by integrating the time the probe pressure was above 7 bar (a). This pressure was selected as a cutting point since the saturation temperature of heat transfer oil is at this pressure about 370°C, i.e. about 20°C more than water saturation temperature at 170 bar pressure and about 10°C less than the saturation temperature in the pressure set point of 8,5 bar(a).

The probe pressure was above 7 bars (a) for 750 hours in this test, while in the previous test the corresponding figure was 833 hours.

The heating elements used for controlling the probe pressure above a set minimum level deteriorated during the test so that the probe pressure could not be efficiently controlled during the last two weeks. During this period the probe pressure decreased in few instances to such a low level that a heat transfer crisis was possible. However, judging from the experiences gained in the previous experiments, there is more than 90 % likelihood that no such crisis was experienced and, consequently, temperature excursions were avoided. This, unfortunately, can not be fully confirmed, as thermocouples were no longer operable during this period.

Liite II

**Timo Karjunen, Boildec Oy / Pekka Pohjanne, VTT
Materiaalikokeet tulipesässä – esitys SKP 2010**

SKYREC

Tulipesäsondikokeiden tuloksia

Timo Karjunen

Boildec Oy



Pekka Pohjanne

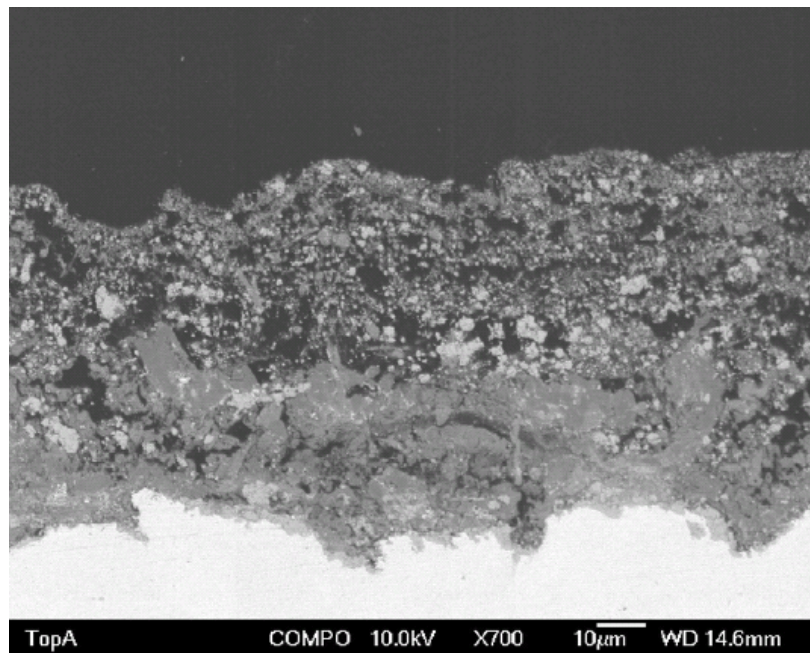
VTT



Vaurioita primääri-ilma-aukon ohitusputken pinnoitteessa



Sisäpuoliset kerrostumat



Kerrostuman paksuus suurimmillaan 80 – 90 μm



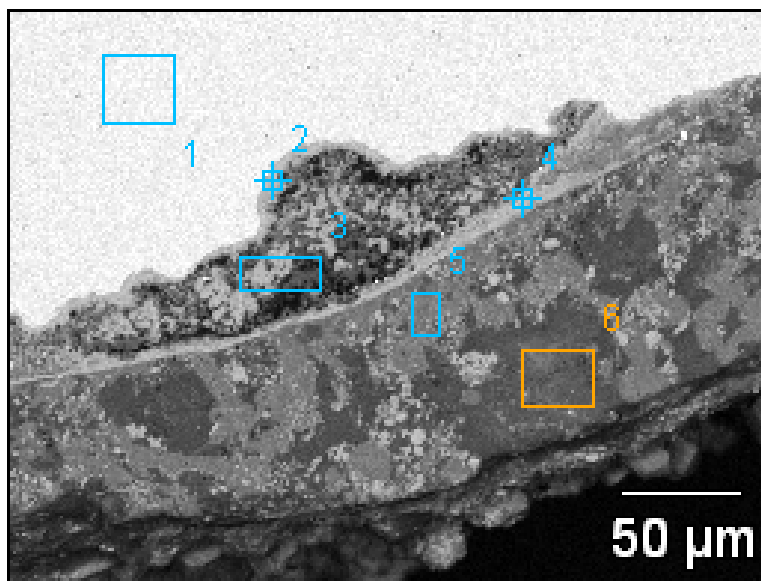
3

Vaurioita tulipesän seinäputkien pinnoitteessa



4

Sisäpuoliset kerrostumat tulipesän seinäputkessa

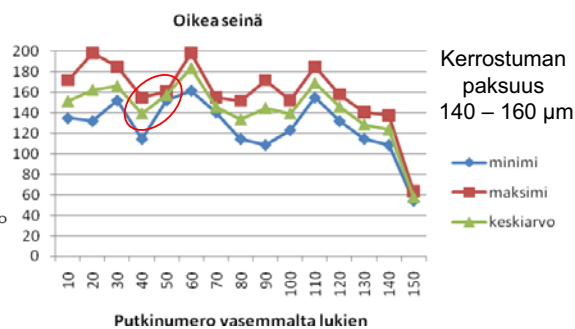
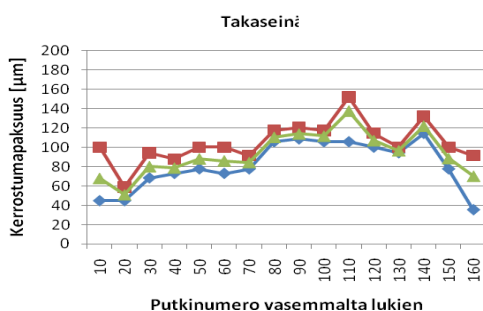
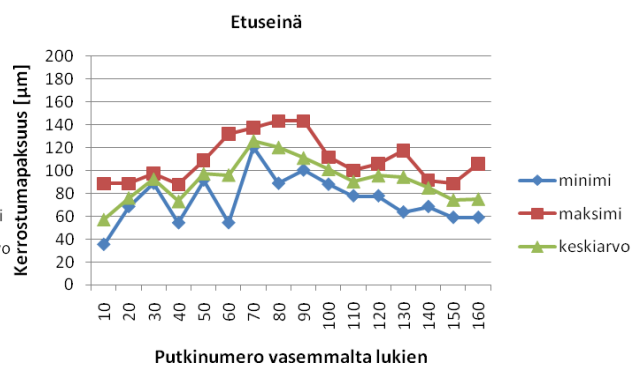
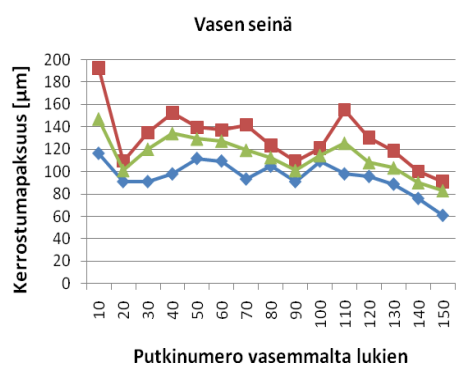


Kerrostuman paksuus 125 – 175 μm



5

Tulipesän seinäputkien sisäpuoliset kerrostumat 2010 ultraäänimittauksen mukaan



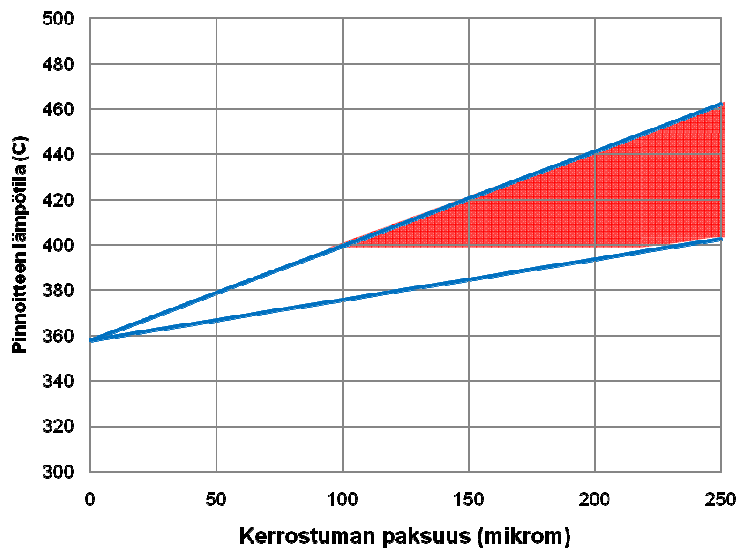
6

© Boildec Oy

Pinnoitetta hävinnyt selvimmin sivuseinillä

Sisäpuolisten kerrostumien vaikutus seinäputkien pinnoitteen lämpötilaan

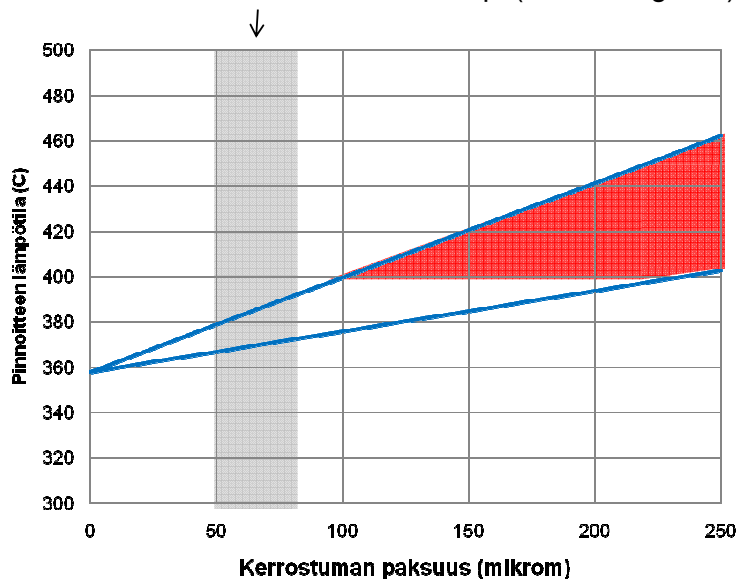
Pinnoitteen lämpötila, kun kattilan paine on 100 bar
ja putkiin kohdistuva lämpövuoto on 250 kW/m^2



7

Sisäpuolisten kerrostumien vaikutus seinäputkien pinnoitteen lämpötilaan

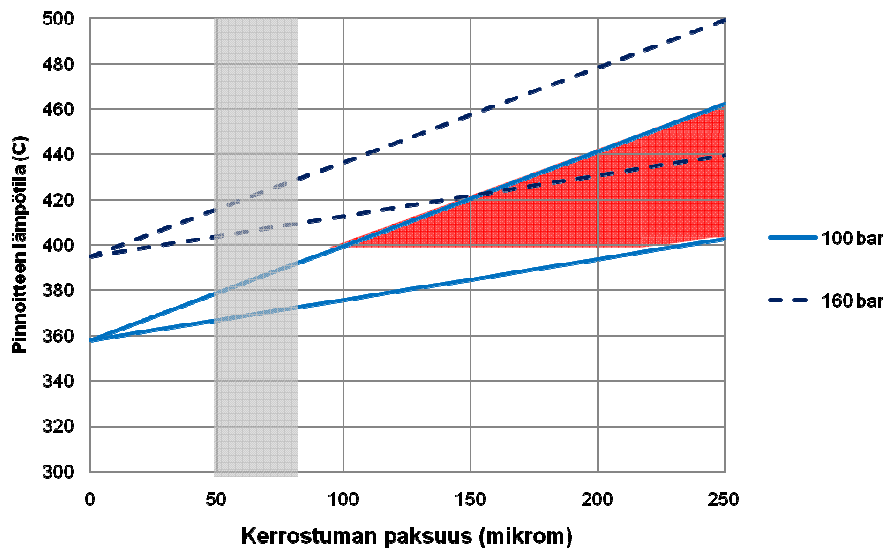
B&W:n mukaan soodakattilan peittäus tarpeen, kun
kerrostuman määrä on ao. alueella tai suurempi ($13 \dots 21 \text{ mg/cm}^2$)



8

Sisäpuolisten kerrostumien vaikutus seinäputkien pinnoitteen lämpötilaan

Pinnoitteen lämpötila, kun kattilan paine on 100 / 160 bar
ja putkiin kohdistuva lämpövuoto on 250 kW/m²

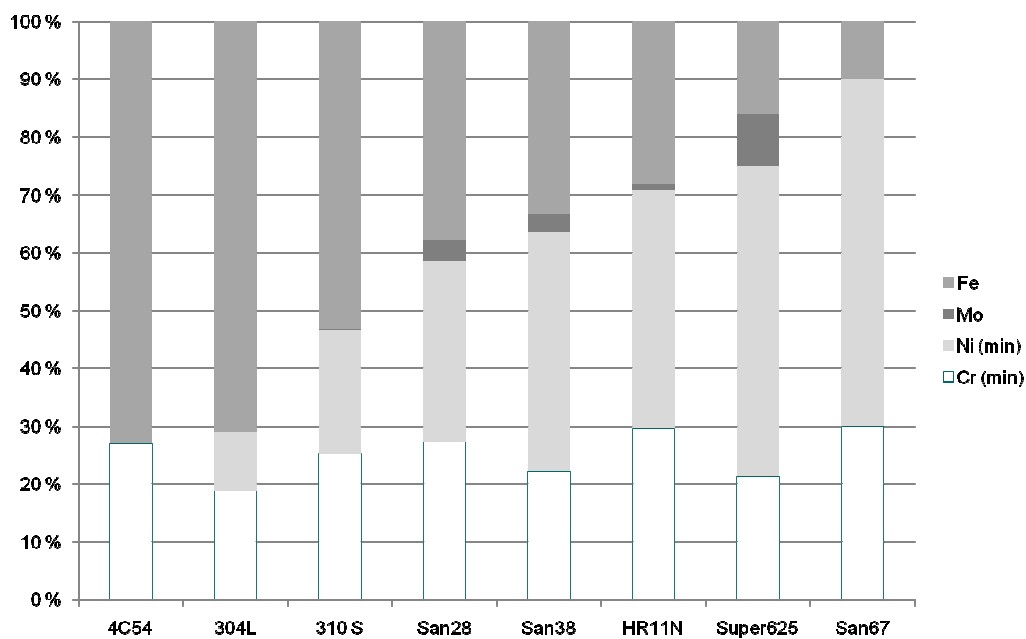


SKYREC

- Tavoitteena testata erilaisten pinnoitteiden korroosiokestävyyttä tulipesäolosuhteissa niin, että materiaalien lämpötila on n. 440°C
- Kokeiden kesto 1000 h (kuusi viikkoa)
- Kokeita yhteensä neljä kappaletta
- Suorituspaikkana MB Joutsenon tehdas



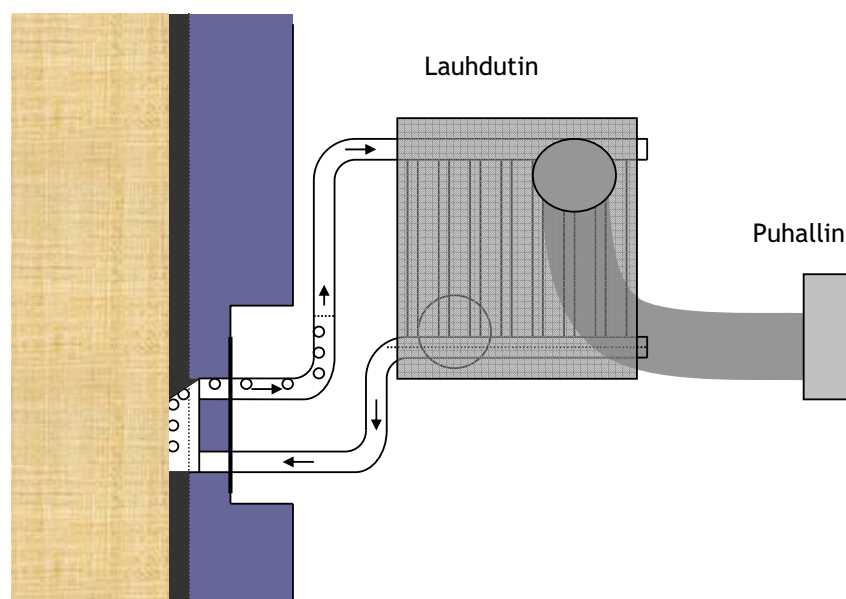
Testattavat materiaalit



Nykyisin käytetyt pinnoitemateriaalit



Sondin rakenne ja toiminta



Sondissa käytetään lämmönsiirtoaineena öljyä, jonka höyrystymislämpötila on 6 barin paineessa sama kuin vedellä 170 barin paineessa (352°C). Kokeissa paineen asetusarvo on 8,5 – 9,5 bar (höyrystymislämpötila 382 – 390°C).



Koelaitteisto



13

Höyrystimen etuseinä

Jokaisessa kokeessa mukana 3R12 (304L)

Kolmen muun koepalan materiaalit vaihtelevat kokeesta toiseen

- Koe 1: 310 S, San28, San38
- Koe 2: San67, HR11N, 4C54
- Koe 3: Super625, HR11N, San38

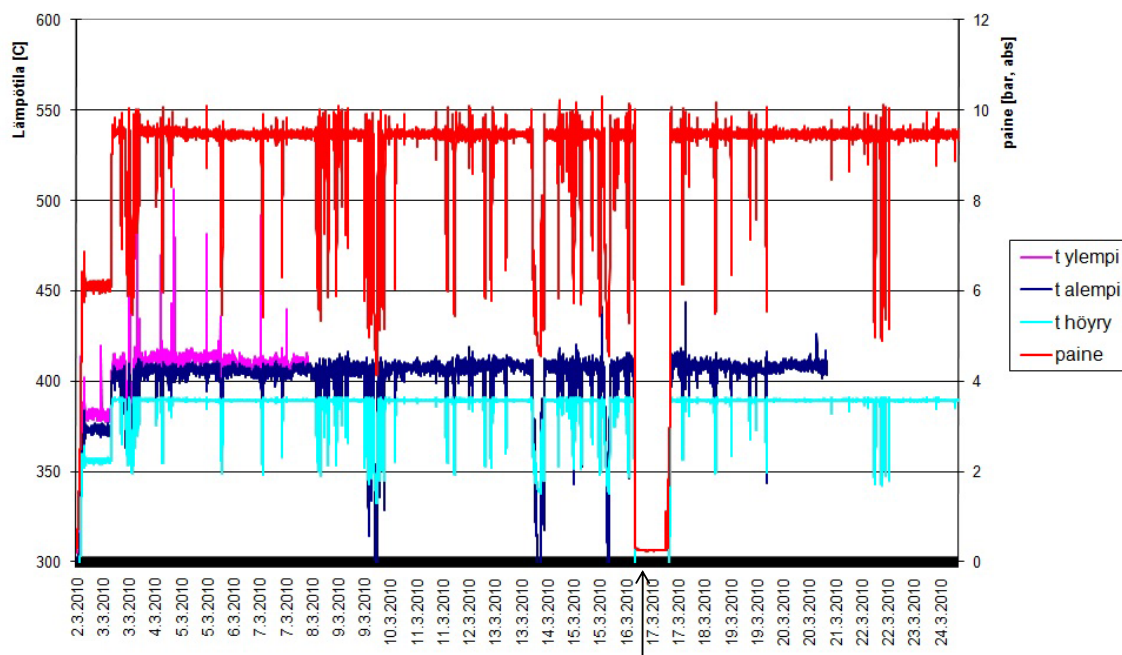
Kokeen 4 materiaalit päätetään myöhemmin



14



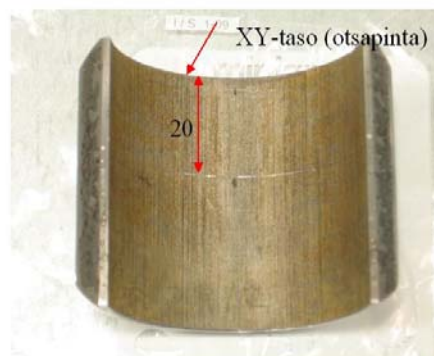
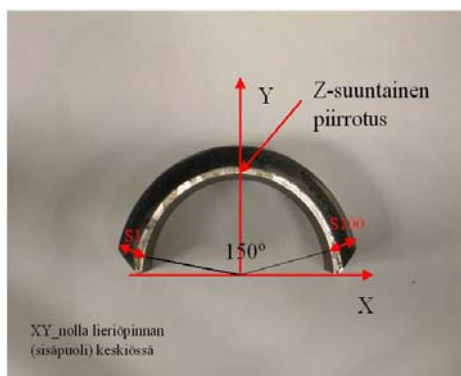
Materiaalien lämpötila, sondin paine ja lämmönsiirtoöljyn höyrystyslämpötila kokeessa 1



Sondi poissa paikoiltaan
pienen vuodon korjauksen takia



Testikappaleiden paksuusprofiilimittaukset (Mikes)



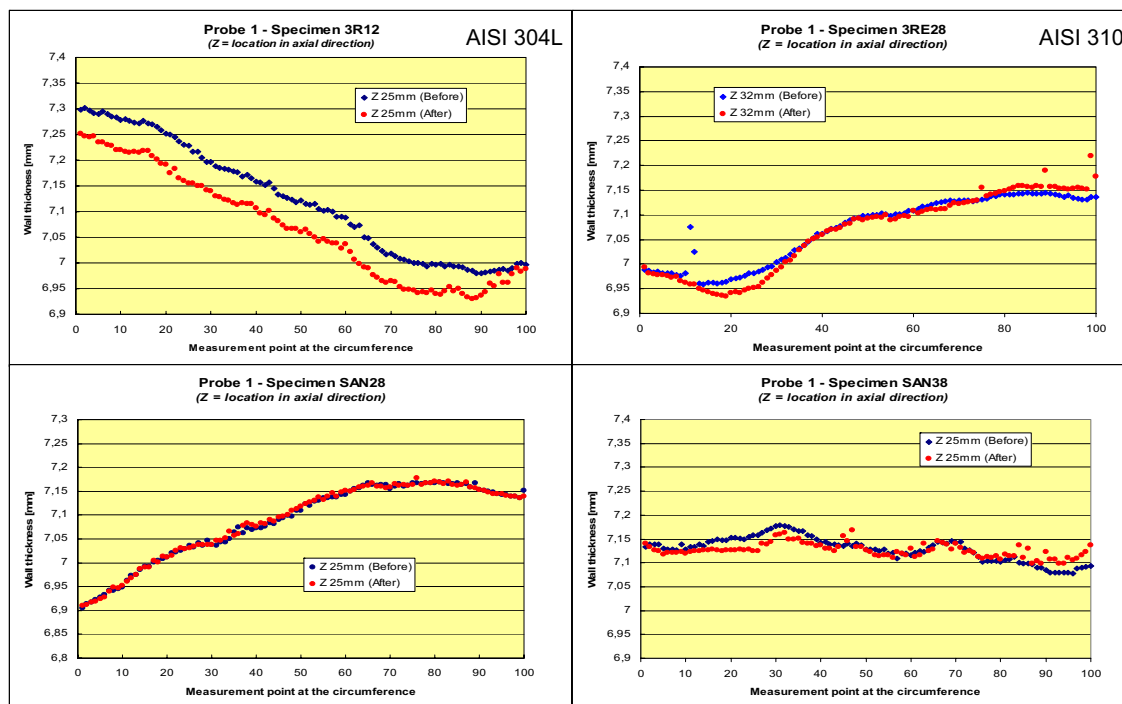
Mittauspisteitä 100 kpl

Mittatasojen etäisyys yläreunasta 15 mm, 25 mm ja 32 mm

Testikappaleiden käsittelynä ennen mittausta pesu ja harjaus

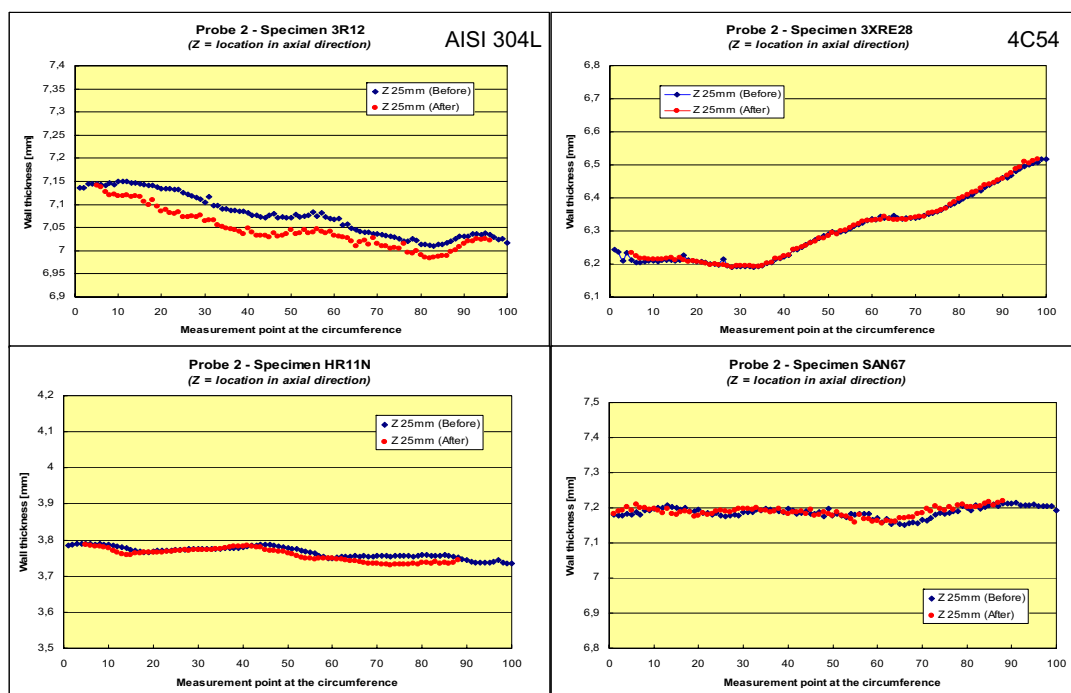


Paksuusprofiilit kokeessa 1



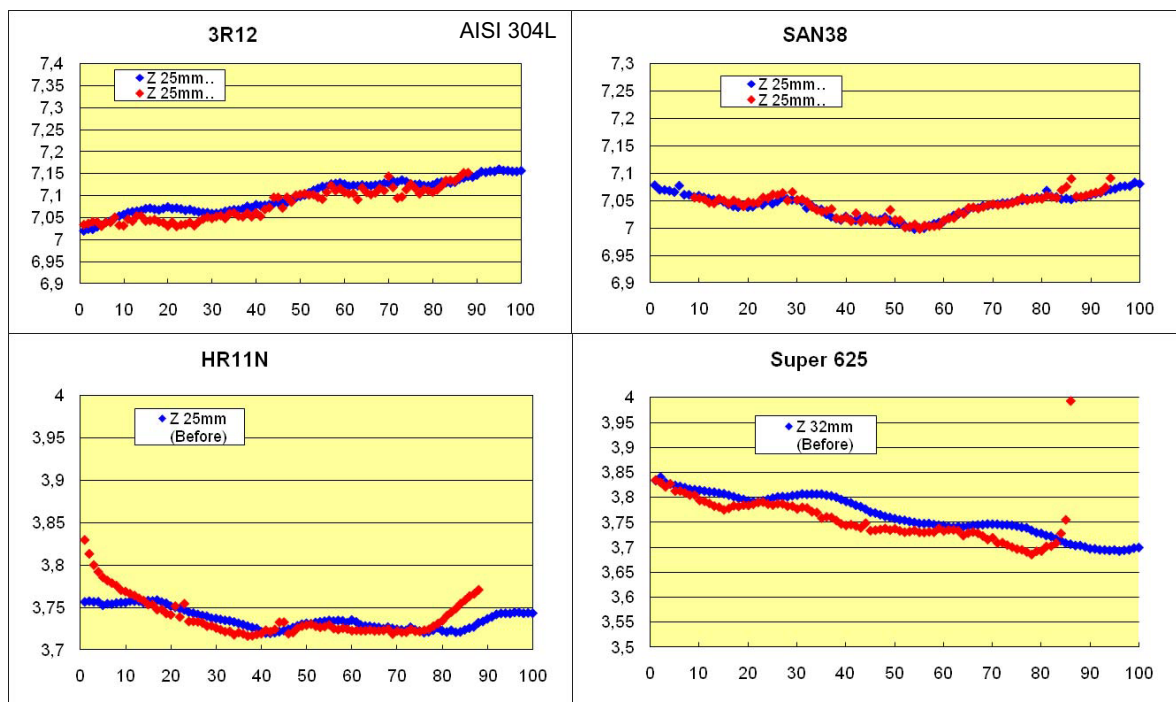
17

Paksuusprofiilit kokeessa 2



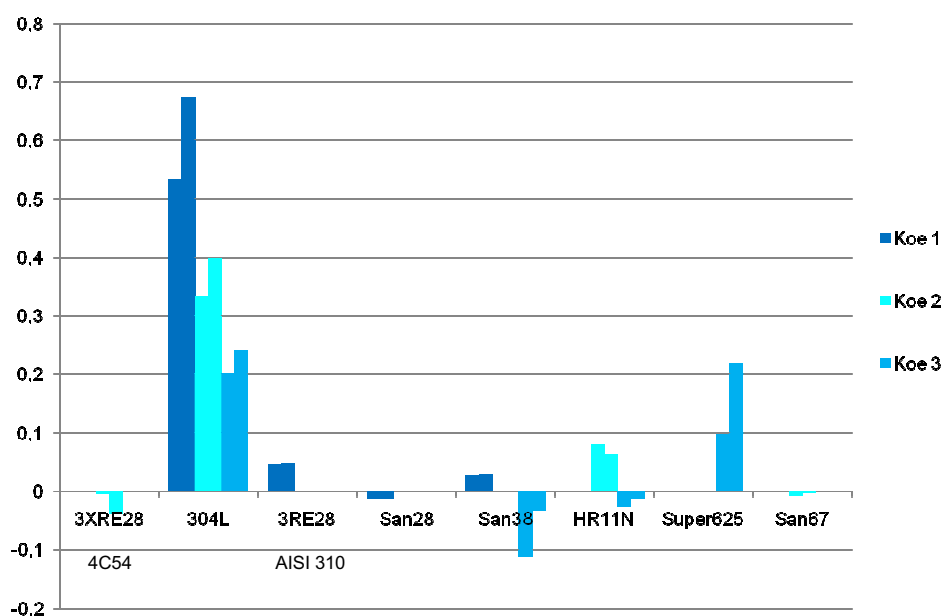
18

Paksuusprofiilit kokeessa 3



19

Korroosionopeudet (mm/a) kokeissa 1 – 3 paksuusmittaustulosten perusteella arvioituna



Koe 1: paineen asetusarvo 9,5 bar ($T_s = 390^\circ\text{C}$)

Koe 2: paineen asetusarvo 8,8 bar ($T_s = 385^\circ\text{C}$)

Koe 3: paineasetusarvo 7,3 - 7,8 bar kaksi viikkoa ($T_s = 370 - 375^\circ\text{C}$), 8,5 bar 5 viikkoa ($T_s = 382^\circ\text{C}$)



20

Yhteenveto

Projektin aikana kehitetyllä tulipesäsondilla voidaan altistaa erilaisia putkimateriaaleja tulipesäolosuhteille niin, että materiaalien lämpötila on sama kuin korkeapaineisissa soodakattiloissa.

Testikappaleiden paksuudet mitattiin kokeita ennen ja jälkeen. 304L ja Super625 ohentuivat selvästi eniten (25 – 50 $\mu\text{m}/1000\text{ h}$). Tähänastisten tulosten perusteella lupaavimmilta materiaaleilta vaikuttavat 4C54 (3XRE28), San28 ja San38.

Tulokset varmistetaan näytteiden karakterisointitutkimuksilla (SEM/EDS), joilla selvitetään eri materiaalien korroosionmuoto ja korroosiotuotekerrosten koostumus ja rakenne. Karakterisointitutkimuksia tehdään parhaillaan.

Lupaavimpien materiaalien kestävyys varmistetaan viimeisessä kokeessa, jonka suunnittelu on käynnissä. Koe pyritään tekemään tammi- ja helmikuun aikana.



Liite III

Pekka Pohjanne, VTT
Tulipesän sondikokeiden analysointi ja korroosionopeuksien määrittäminen
- Kokeiden 1, 2 ja 3 tulokset

SKYREC

Probe Tests in Lower Furnace

- *Characterisation results from Probes 1,2 and 3*

Pekka Pohjanne

VTT Technical Research Centre of Finland

23.11.2010

Corrosion resistance evaluation – Procedures

~~A. Weight loss / weight gain:~~

- ~~▪ Extremely difficult/impossible due to used specimen geometry and probe type (welded bevelled tube sector specimens)~~

B. Wall thickness measurements (corrosion rate)

I. Before testing

- Thickness profiles at a function of circumference from three locations (axial direction) – Coordinate measurement machine, 100 points / location (Mikes)

II. After the test

- Wall thickness & type of corrosion from cross sections from the same locations as the thickness profiles. **Do not give reliable results, e.g. problems in alignment and specimens edges round in polishing which cause error to WT measurements.**

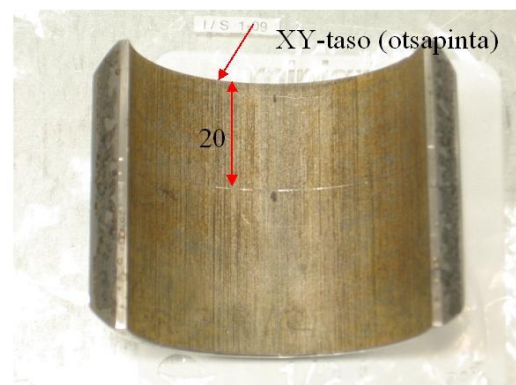
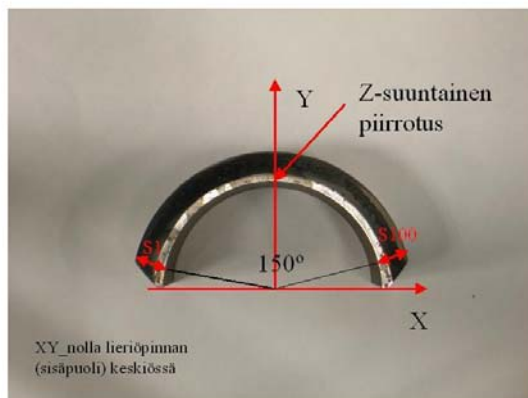
➤ Replaced with thickness profile measurements

C. Characterisation and corrosion mechanism

- I. Optical microscope & SEM/EDS from metallographic cross sections after the profile measurements

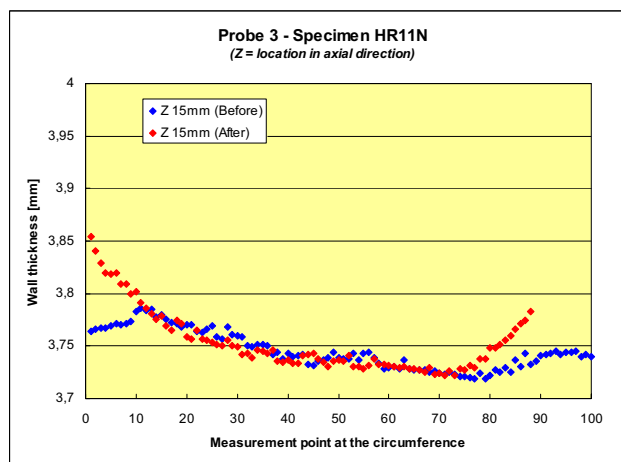
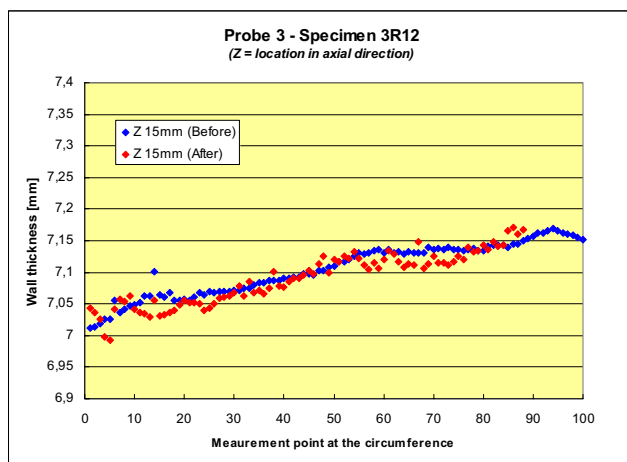
	Probe 1	Probe 2	Probe 3
Duration	02.03. – 15.04.2010 (1006 h)	10.06. – 23.06.2010 (1023 h)	16.7.2010 - 6.9.2010 (1250 h)
T_{ave}	432...435 °C	435...440 °C	
T_{max}	< 530 °C	< 462 °C	
Materials	3R12, 3RE28, SAN28, SAN38	3R12, 3XRE28, HR11N, SAN67	3R12, HR11N, Sanicro 38, Super 625

Thickness profiles (Mikes)

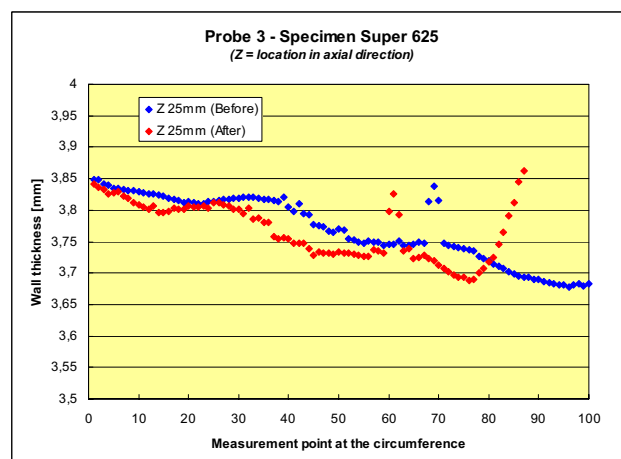
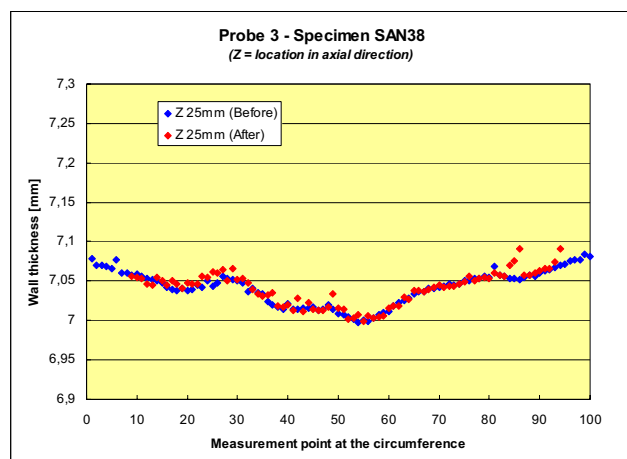


- As a function of circumference (100 points (S1...S100))
- Axial direction – Z 15mm, 25mm and 32 mm

Probe 3 – WT profiles before and after the test



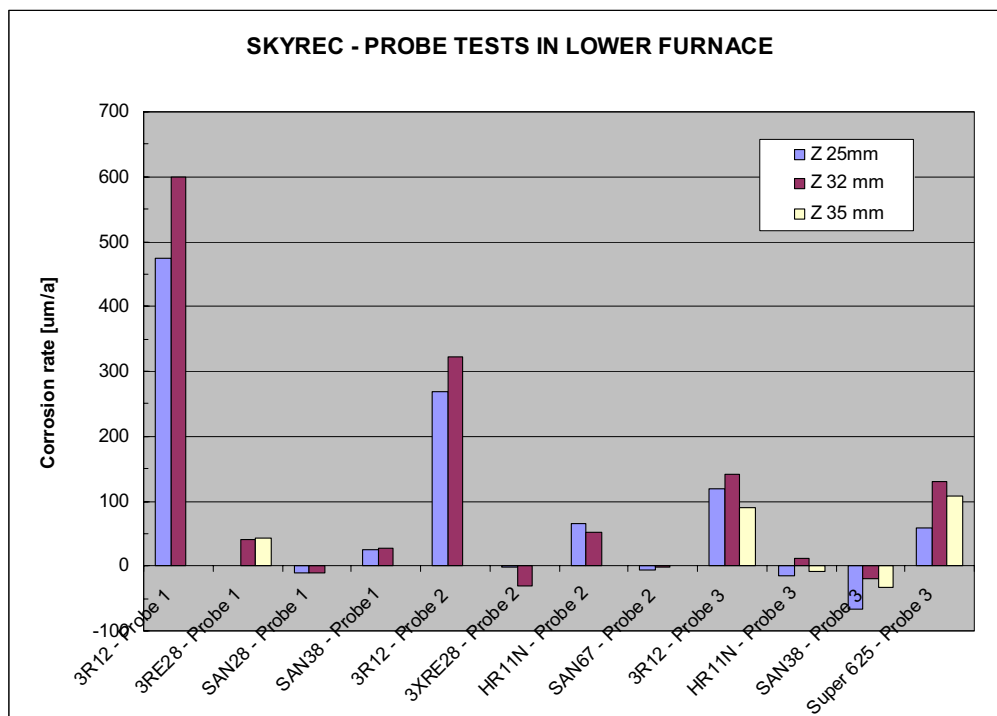
Probe 3 – WT profiles before and after the test



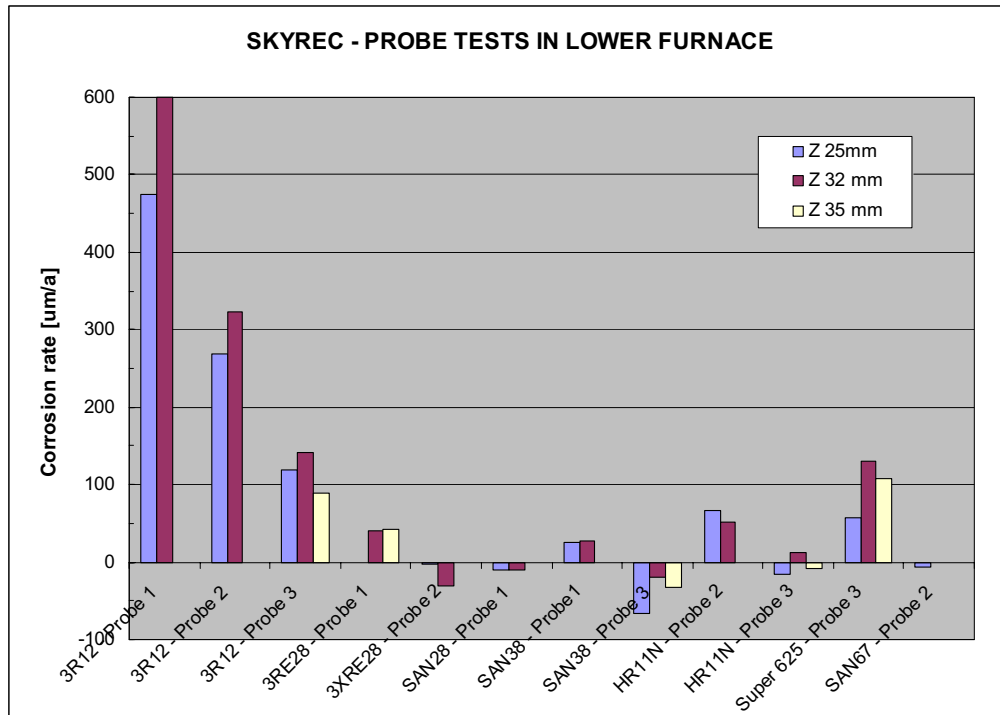
Probe 3 – Summary table

Material/ Measurement location	Wall thickness				Decrease in wall thickness			Corrosion rate	
	Initial [mm] (Measured by Mikes)		After the test [mm] (Measured by Mikes)			[mm]	[um]	[mm/a]	[um/a]
3R12 - Probe 3	Average (Z 15mm)	7,10805	Average (Z 15mm)	7,09103	Average (Z 15mm)	0,0170	17	0,12	119
	Average (Z 25 mm)	7,09988	Average (Z 25 mm)	7,07960	Average (Z 25 mm)	0,0203	20	0,14	142
	Average (Z 32 mm)	7,09602	Average (Z 32 mm)	7,0832	Average (Z 32 mm)	0,0128	13	0,09	90
HR11N - Probe 3	Average (Z 15mm)	3,73984	Average (Z 15mm)	3,74202	Average (Z 15mm)	-0,0022	-2	-0,02	-15
	Average (Z 25 mm)	3,72991	Average (Z 25 mm)	3,72822	Average (Z 25 mm)	0,0017	2	0,01	12
	Average (Z 32 mm)	3,73001	Average (Z 32 mm)	3,73109	Average (Z 32 mm)	-0,0011	-1	-0,01	-8
SAN38 - Probe 3	Average (Z 15mm)	7,03907	Average (Z 15mm)	7,04844	Average (Z 15mm)	-0,0094	-9	-0,07	-66
	Average (Z 25 mm)	7,03704	Average (Z 25 mm)	7,03982	Average (Z 25 mm)	-0,0028	-3	-0,02	-20
	Average (Z 32 mm)	7,03392	Average (Z 32 mm)	7,03859	Average (Z 32 mm)	-0,0047	-5	-0,03	-33
Super 625 - Probe 3	Average (Z 15mm)	3,78637	Average (Z 15mm)	3,77809	Average (Z 15mm)	0,0083	8	0,06	58
	Average (Z 25 mm)	3,78277	Average (Z 25 mm)	3,76427	Average (Z 25 mm)	0,0185	18	0,13	130
	Average (Z 32 mm)	3,76610	Average (Z 32 mm)	3,75082	Average (Z 32 mm)	0,0153	15	0,11	107

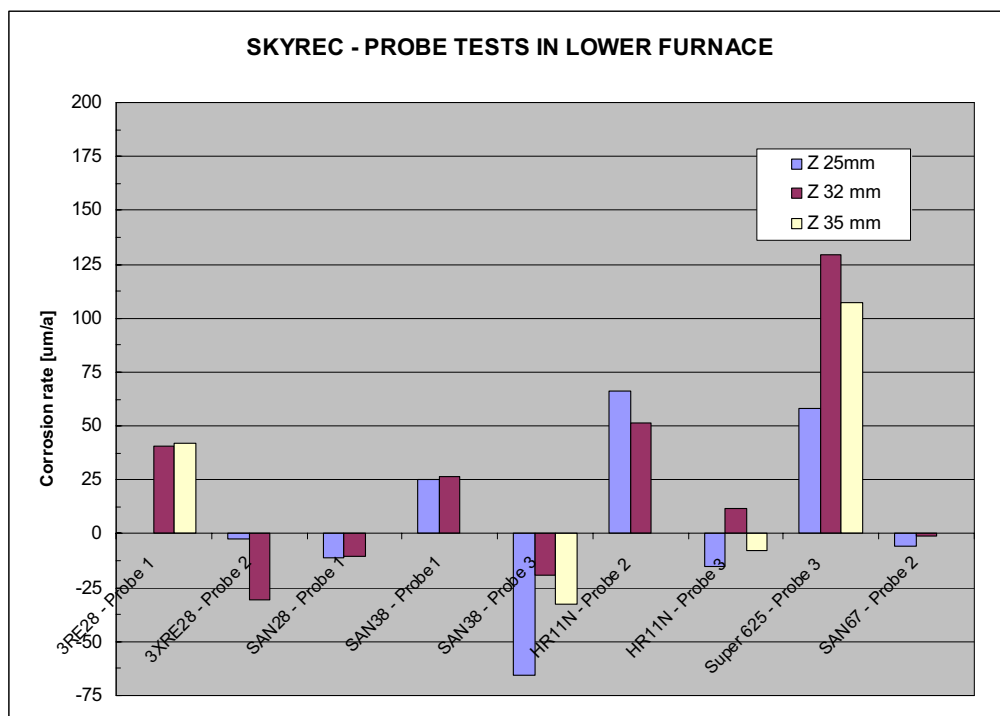
Corrosion rates calculated from the thickness profiles



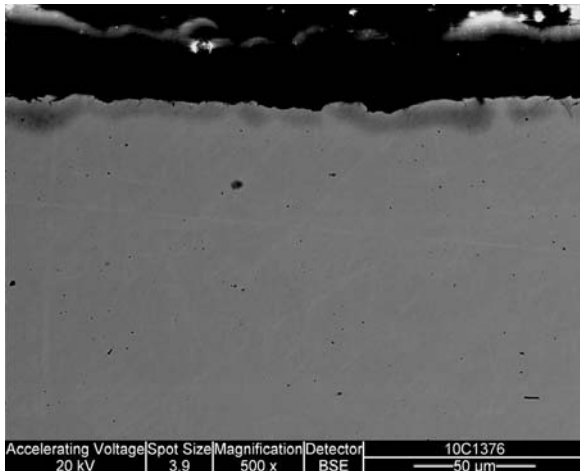
Corrosion rates calculated from the thickness profiles



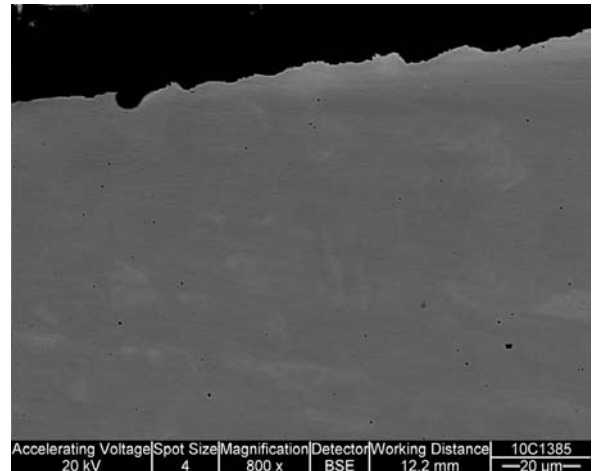
Corrosion rates calculated from the thickness profiles



3R12 (304L) – Outer surface

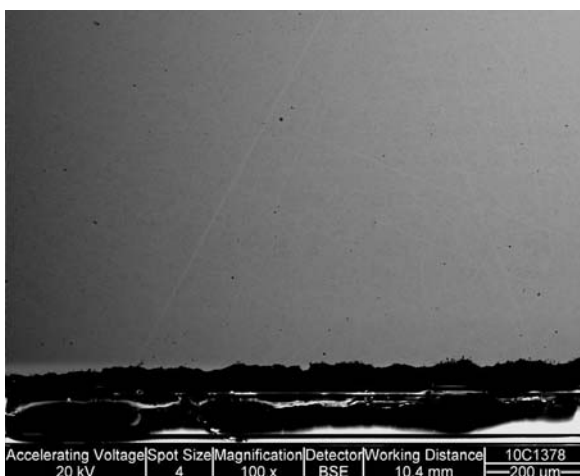


Probe 1

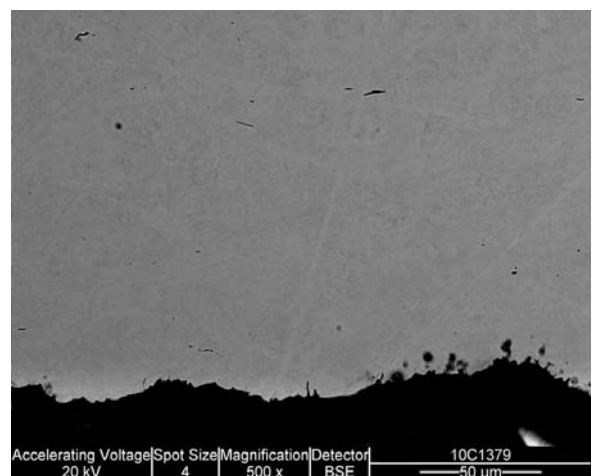


Probe 2

3R12 (AISI 304L) – Inner surface

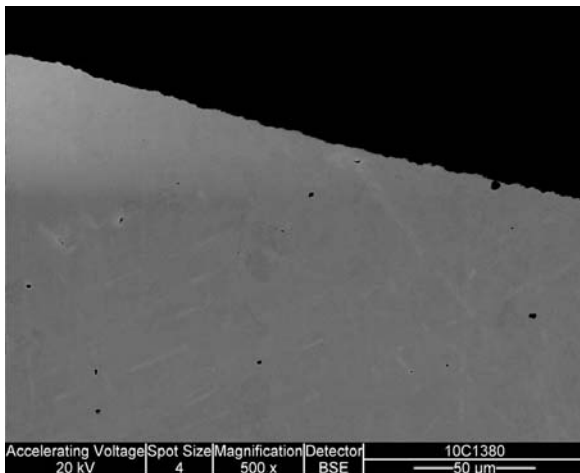


Sisäpinta

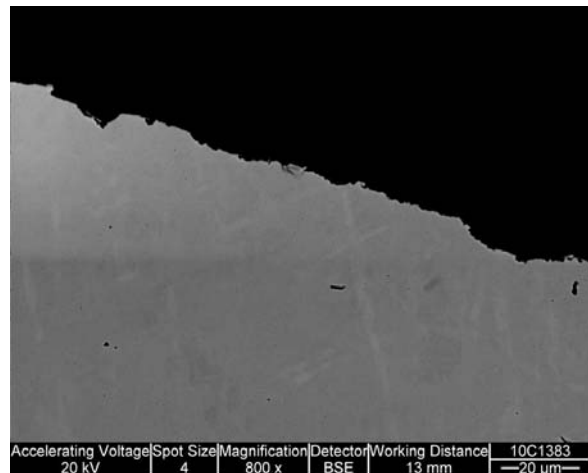


Sisäpinta

Sanicro 38 – Outer surface

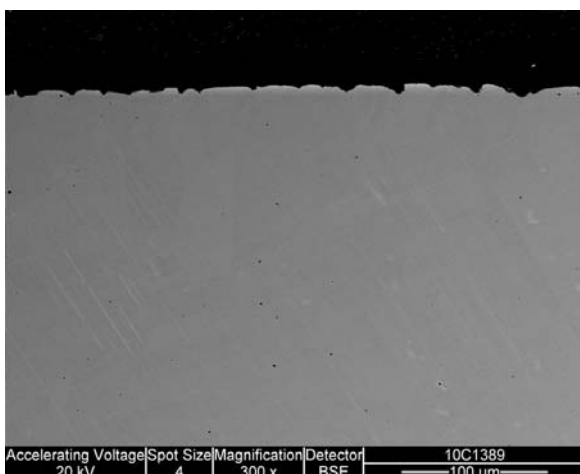


Probe 2

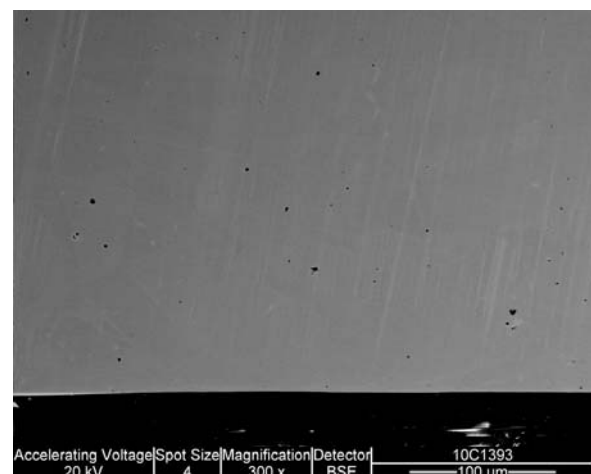


Probe 2

HR11N – Probe 2



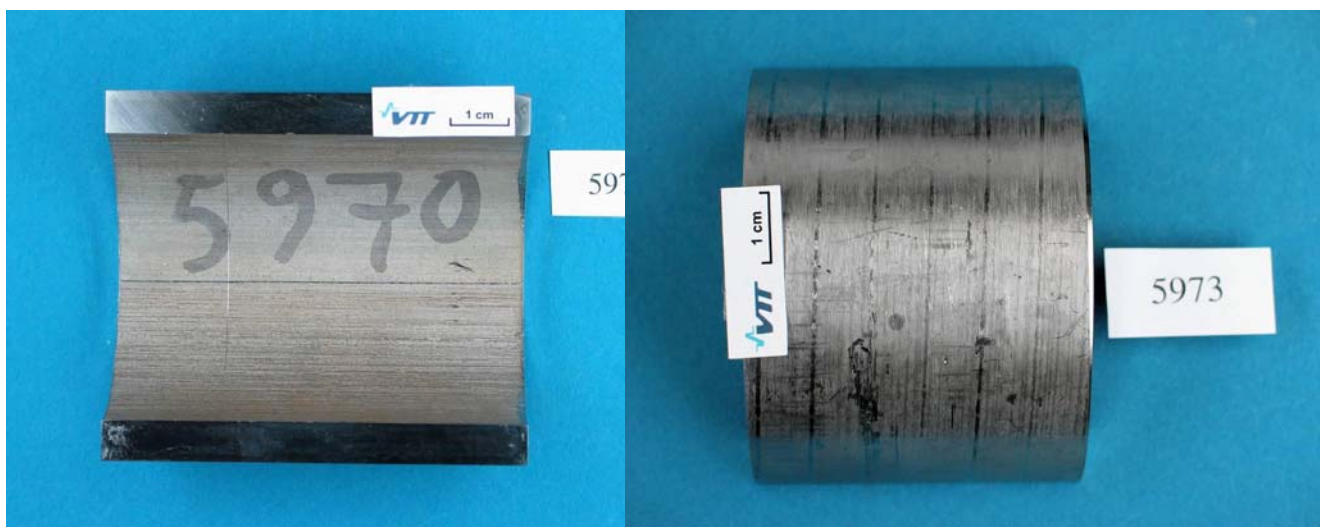
Outer surface



Outer surface

Summary & next steps

- ✓ WT measurements from the cross section does not give accurate results
- ✓ Thickness profiles with coordinate measurement machine provide useful results
 - Not absolute values but suitable for ranking. Small differences are not significant.
 - *Recommendation – Accuracy can be improved by using machined & polished samples (tube or plate)*
- ✓ Next steps
 - Probes 1 – 3
 - Microscopy for the last specimens within two weeks
 - Reporting if agreed. Draft for comments before Christmas
 - Reference samples from boilers if possible
- ✓ Project finance
 - Only few euro left...



- *Recommendation for the next test*
 - ✓ *Machined & polished samples instead of as received*
 - ✓ *Plate specimens instead of tube samples*



**VTT creates business from
technology**

Liite IV

**Maija Vidqvist, Teollisuuden Vesi Oy
Soodakattilalaitoksen vesikierron hoito ja laadun valvonta sekä
ohjearvot – tarjous**

Soodakattilayhdistys ry.

TARJOUS NRO 165/10

Soodakattilalaitoksen vesikierron hoito ja laadun valvonta sekä ohjearvot

Kiitämme tarjouspyynnöstänne ja tarjoamme teille suunnittelutyötä seuraavasti:

Työn tavoite

Työn tavoitteena on laatia soodakattilalaitoksille

1. yleisesti sovellettavissa olevat ohjeet kattilaveden ja syöttöveden laadun ohjearvoista kattilalaitoksille (lieriön paine > 50 bar),
2. ohjeet veden laadun seurannasta jatkuvatoimisesti ja/tai säännöllisesti tehtävin laboratorioanalysein,
3. taulukko todennäköisistä syistä veden laatu poikkeamiin sekä
4. toimintaohjeet ylitystilanteisiin.

Tarjouksen sisältö

Tarjous sisältää seuraavan työkokonaisuuden:

1. Laaditaan ohjearvoesitys ja ohjeet veden laadun seurannasta soodakattilalaitoksille. Esitys perustetaan voimassa olevaan ISO-standardiin, 12952-12 ”Requirements for boiler feed water and boiler water quality” sekä Värmeforskin raporttiin M4-322 ”Bästa möjliga övervakning av vattenkemin i anläggningar med ångturbin”
2. Ohjearvoesitys käsitellään Soodakattilayhdistyksen valitseman työryhmän kanssa (4...6 henkeä) vähintään kahdessa ryhmäpalaverissa. Keskustelun ja esiin tulleiden toiveiden pohjalta esitystä tarvittaessa muutetaan. Näin muutettu esitys lähetetään kommentoitavaksi yhdistyksen jäsenistölle.
3. Kerätään kommentit ja tehdään tarvittavat muutokset. Julkaistaan ohjearvot Soodakattilayhdistyksen toivomassa muodossa ja toivomalla tavalla.

Työssä otetaan erityisesti huomioon:

- jatkuvatoimisten mittalaitteiden mahdollisuudet ja käyttö ohjearvojen valvonnassa
- orgaaniset hapenpoisto- ja pH:n nostokemikaalit
- kattilaveden laadun valvonta ja kemikaalivaihtoehdot
- prosessilauhteiden vaikutus syöttöveden laatuun

Aikatauluehdotus:

Ohjearvoesitys valmis
Ryhmäpalaverit

Työ valmis

tammikuu 2011
helmikuu 2011
maaliskuu 2011
toukokuu 2011

Hinta €, alv 0%

Työn kokonaishinta on 31 500 €.

Työ sisältää kuvatun työn, kokoukset, matkakustannukset kotimaassa ja raportoinnin. Työ ei sisällä ulkopuolisten asiantuntijoiden konsulttipalkkioita tai matkakustannuksia. Jos työn aikana on tarvetta tehdä vertailu- tai tarkistusmittauksia tai erillisiä laajempia katsauksia jostakin aiheesta, laskutetaan ne erikseen sovittavalla tavalla.

Asiakkaan vastuut

Asiakkaan vastuulla on nimetä jäsenet työryhmään ja ehdottaa mahdollisia muita asiantuntijoita osallistumaan työryhmän kokouksiin. Kokouspaikat sovitaan työryhmän kanssa.

Yhteyshenkilö

Maija Vidqvist
Puh. 040 503 1258
E-mail maija.vidqvist@teollisuudenvesi.fi

Tarjouksen voimassaoloaika

Tarjous on voimassa 31.10.2010 asti.

Maksuehdot

Maksuerät:

Tilauksesta	30 %
Ohjearvoesitys valmis	50 %
Uudet ohjearvot hyväksytty/SKY	20 %

Maksuehto on 14 pv netto.

Muut ehdot

KSE 1995 mukaan.

Kunnioittaen,

Teollisuuden Vesi Oy
Maija Vidqvist

Liite V

**Tero Luukkonen, Oulun Yliopisto/JP-analyses
Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen (TOC) vähentäminen
– esitys SKP 2010**

SOODAKATTILALAITOKSEN LISÄVEDEN ORGAANISEN AINEEN VÄHENTÄMINEN

FM Tero Luukkonen
27.10.2010



Sisällysluettelo

1. Tutkimuksen tausta
2. Orgaanisen hiilen lähteet
3. Orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen
vesi-höyrykierrossa
4. Kokeellisen työn tuloksia
 - ▣ Vesilaitosten vertailu
 - ▣ Aktiivihiilikokeet
 - ▣ Vesi-höyrykierron mittaukset
5. UV-käsittely

Tutkimuksen tausta

- Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle -projekti ja siihen liittyvä Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojekti.
- Tutkimuksen tavoitteet:
 - ▣ Selvittää soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen pitoisuuteen vaikuttavia tekijöitä.
 - ▣ Testata puhdistusmenetelmiä käytännössä.
 - ▣ Arvioida puhdistusmenetelmien taloudellisuutta.

Orgaanisen hiilen lähteet vesi-höyrykiertoon

1. Lisäveden orgaaniset yhdisteet
 - ▣ Luonnon orgaaninen aines (NOM): sähkö. neutraalit jakeet
2. Orgaaniset kattilakemikaalit
 - ▣ Esim. pH:n ja hapen hallintaan
 - ▣ Pääasiassa orgaanisia amiineja
3. Muut lähteet
 - ▣ Maalit, öljyt, ioninvaihtohartsit...

Orgaanisten yhdisteiden käyttäytyminen korkeissa paineissa ja lämpötiloissa

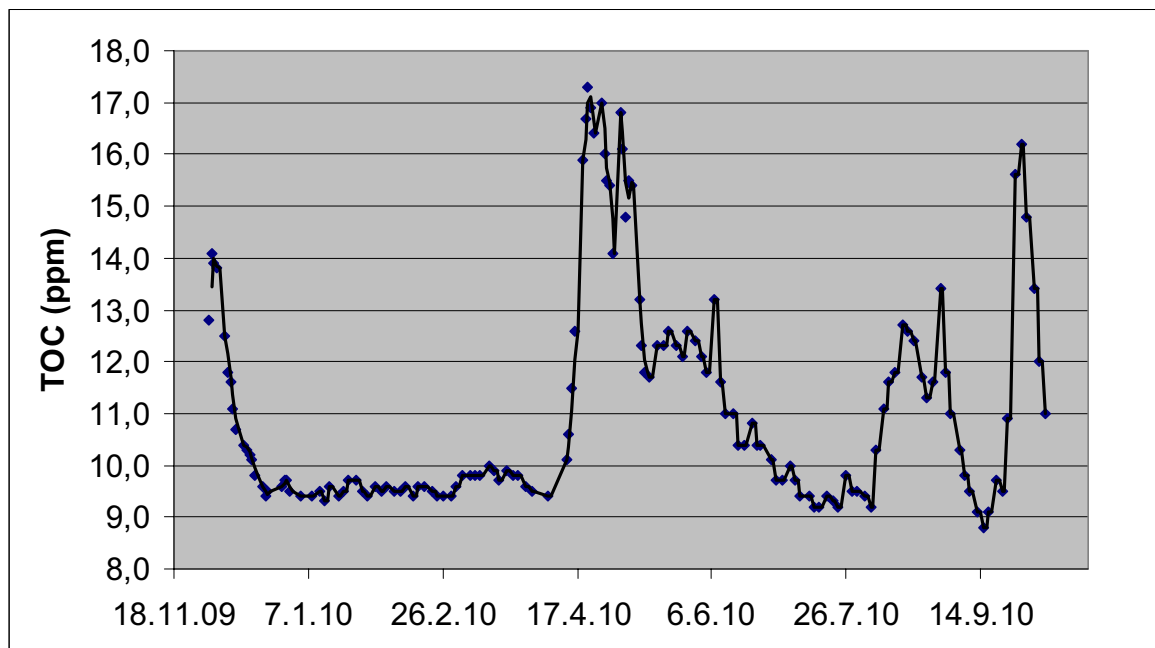
- Orgaaniset yhdisteet hajoavat tietyssä lämpötilassa ja paineessa.
- Lopputuotteina pääasiassa formaattia, asetaattia ja hiilidioksidia

→ Korroosio-ongelmat

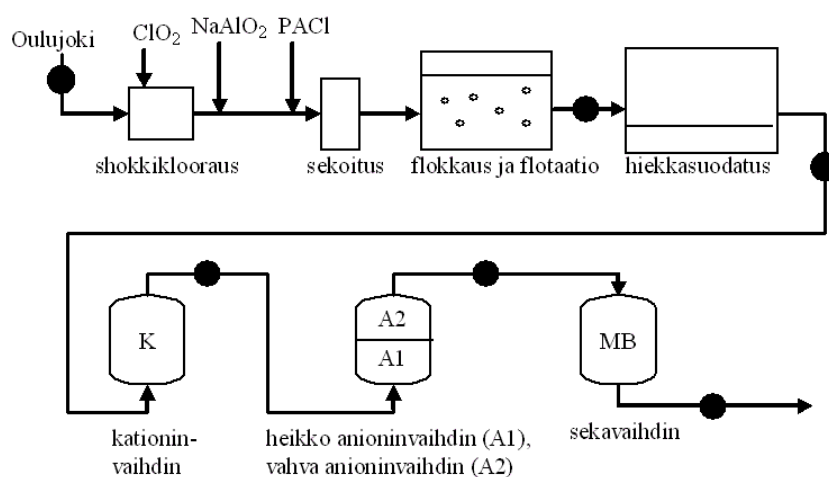
Kolmen oululaisen vesilaitoksen vertailu

- Verrattiin kolmen oululaisen vesilaitoksen prosessien TOC-poistotehoa eri prosessivaiheissa
- Sama raakavesilähde: Oulujoki
- Laitokset:
 - Stora Enso
 - Kemira
 - Oulun Vesi, Hintan laitos

Oulujoen raakaveden TOC-taso

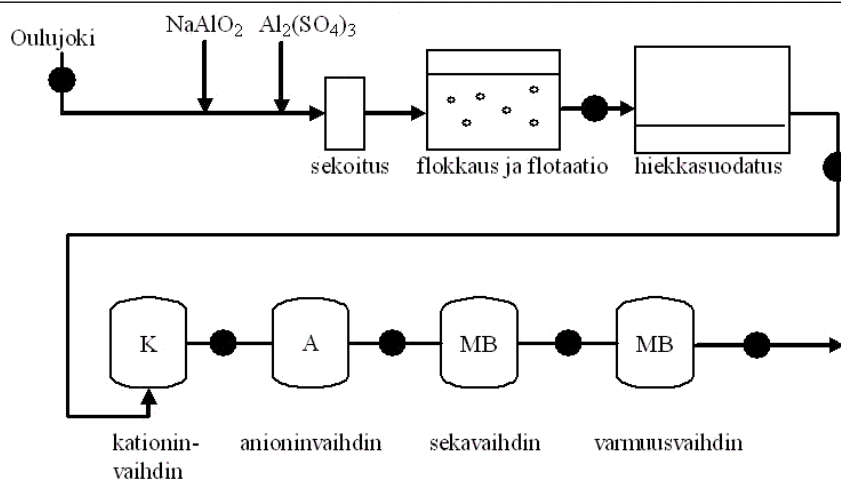


Lähde: Oulun Vesi

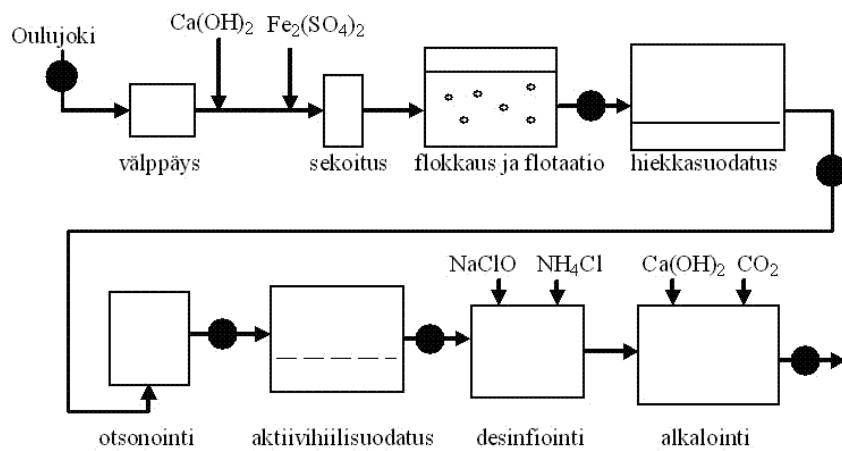


Stora Enso, Oulu

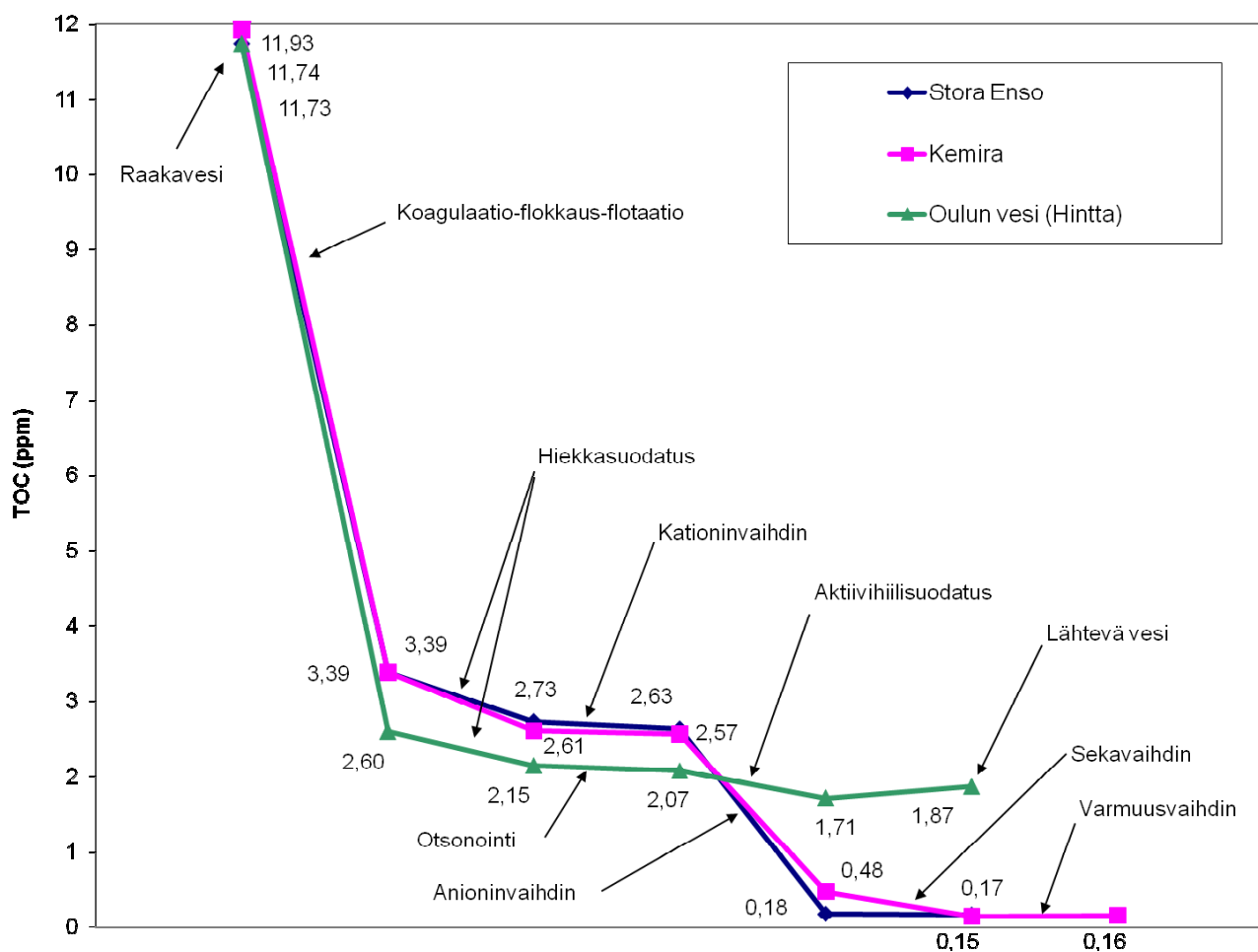
● = näytteenotto



Kemira, Oulu



Oulun vesi (Hintta)



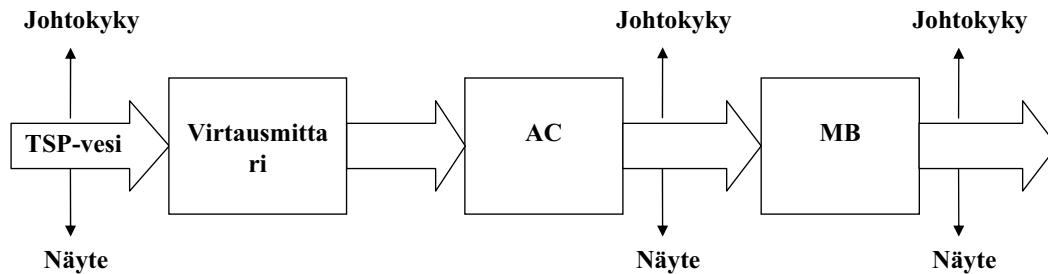
Johtopäätökset vesilaitosvertailusta

- Rautapohjainen koagulointikemikaali toimii tehokkaammin TOC-poistossa kuin alumiinipohjainen
- Oulun Veden laitoksen aktiivihiilisuodattimen alhainen TOC-poistoteho johtuu pitkistä käyttöjaksoista

Aktiivihiilikokeet Stora Enson suolanpoistolaitoksella



Aktiivihiiликokeet: koejärjestelyt



AC = aktiivihiihi, MB = sekavaihdin

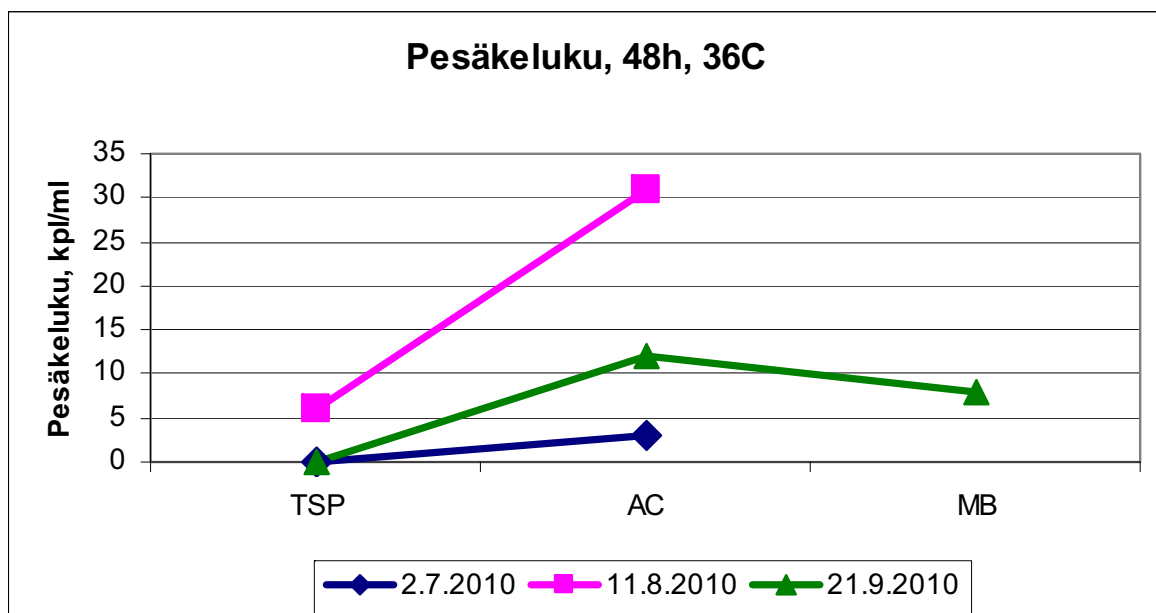
Aktiivihiiლისუodattimen TOC-reduktio

- Syksyllä 2009 TOC-reduktio oli jopa lähes 70 %, suodatetun veden TOC-tason ollessa noin 100 ppb
- Jatkotutkimuksessa (kesä-syksy 2010) TOC-reduktio on keskimäärin 40 %, suodatetun veden TOC-tason ollessa noin 200 ppb
- Todennäköinen syy: jokiveden orgaanisen aineen koostumuksen vaihtelu

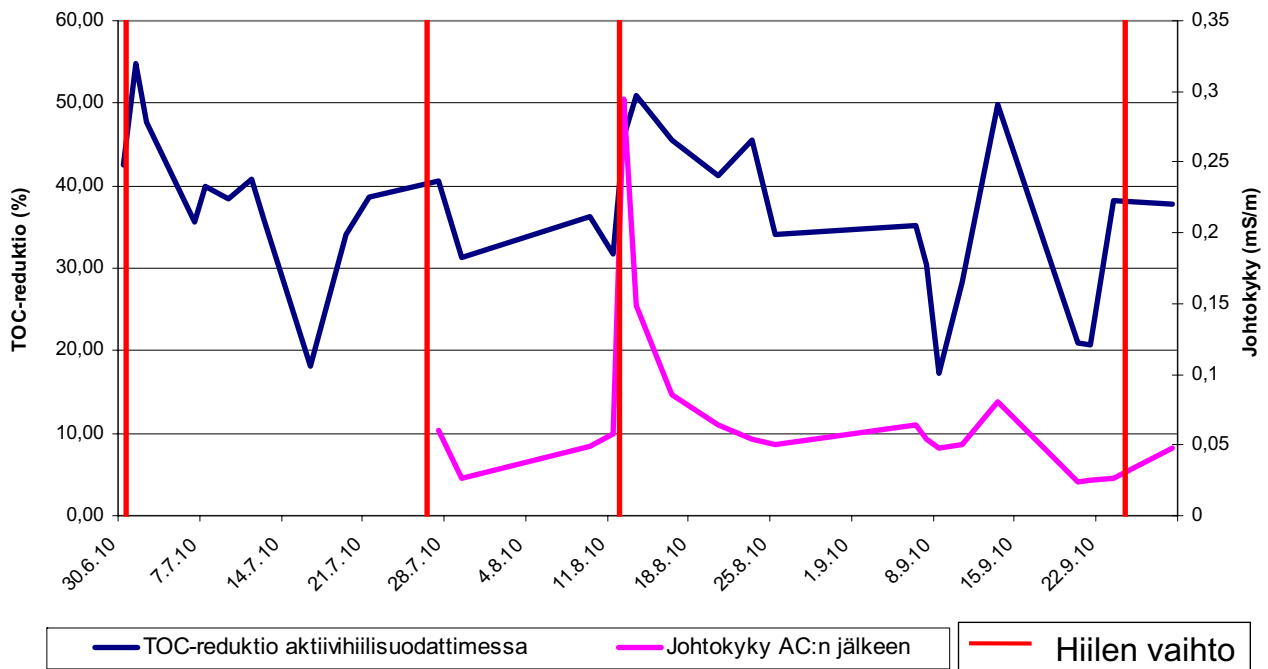
Aktiivihiilisuodattimen toimintamekanismin arviointi

- Adsorptio vs mikrobiologinen TOC:n hajotus
- Kokeen toteutus:
 - ▣ Annettiin suodattimen asettua stabiiliin tilaan
 - ▣ Eliminoitiin biologinen toiminta ajamalla kuumaa lauhdetta suodattimeen vuorokauden ajan
 - ▣ TOC-reduktio ja aktiivihiilisuod. veden johtokyky laskivat 50 %

Aktiivihiilisuodattimen toimintamekanismin arviointi



Johtokykymittauksen hyödyntäminen



Johtokykymittauksen hyödyntäminen

- Aktiivihiilisuodattimen jälkeinen johtokyky vaikuttaa korreloivan aktiivihiilisuodattimen TOC-reduktion kanssa (korkea TOC-reduktio, korkea johtokyky)
- Mahdollinen syy: mikrobiologisen toiminnan tuottama CO₂

Yhteenveto aktiivihiilitutkimuksesta

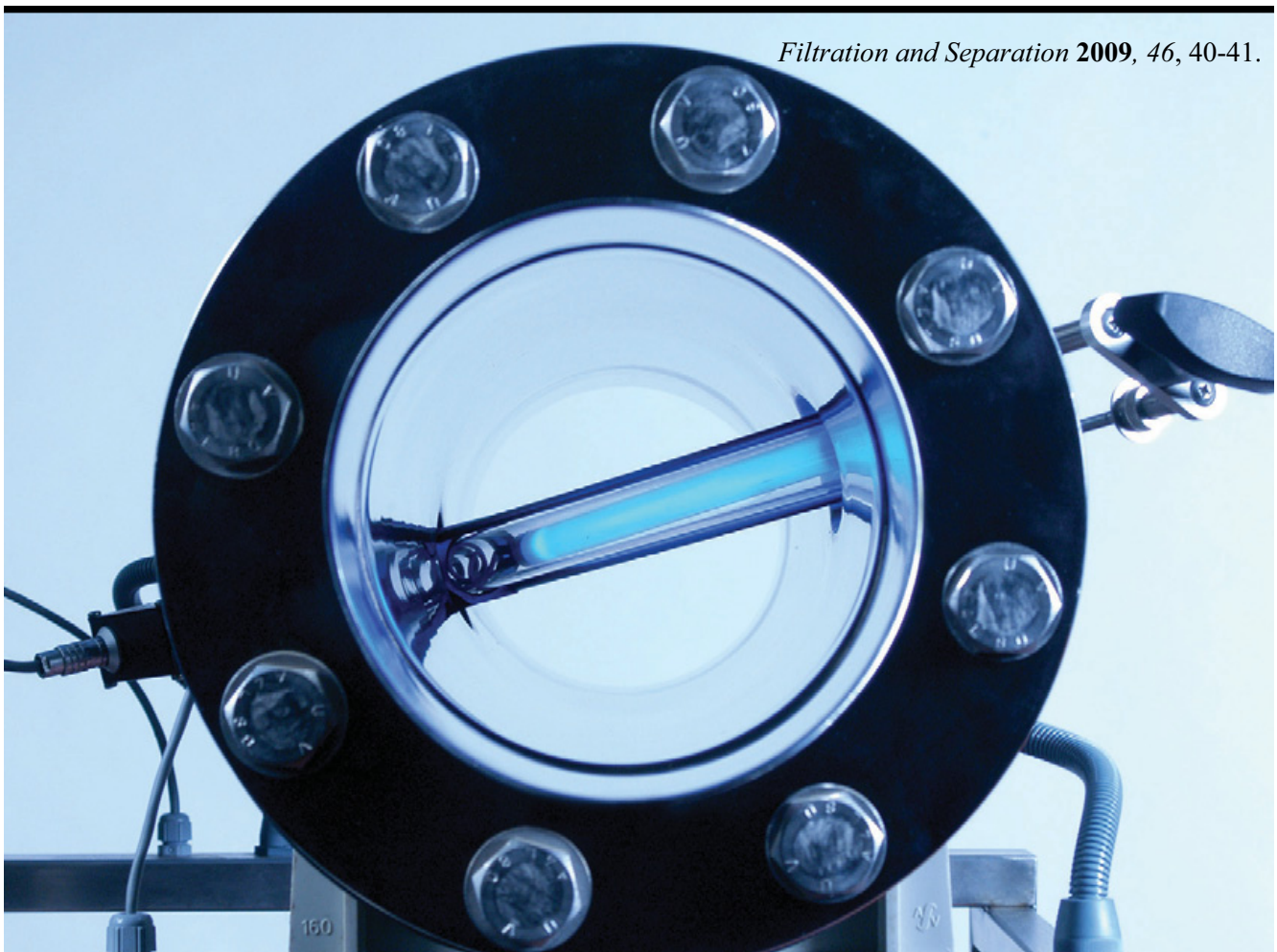
- Aktiivihiili poistaa noin 40 % - 70 % TOC:sta, riippuen tulevan veden TOC-pitoisuudesta ja sen koostumuksesta
- Toimintamekanismissa viitteitä biologiseen aktiivisuuteen, havaitut pesäkeluvut kuitenkin alhaiset
- Täysimittakaavaisen aktiivihiilisuodattimen (mitoitus kokeiden perusteella) tilavuus olisi 36 m³
- Koesuodatin ei optimaalinen veden jakautumisen suhteen → täysmittakaavaisen suodattimen ylimitoitus?

Vesi-höyrykierron TOC-mittaukset

- Stora Enson Oulun soodakattilan ja K3-kattilan vesi-höyrykierrosta kerättiin näytteitä
- Kaikki näytteet sisälsivät TOC:ta 150 - 300 ppb:tä
- Vesi-höyrykierron TOC:n määrä nousi alkuvuodesta 2010 jokiveden huonomman laadun vuoksi (näkyvät kohonneina kationivaihdettuina johtokykyinä)

UV-käsittely

- $\lambda = 185 \text{ nm}$
- UV-käsittelyn toimintamekanismit:
 - ▣ UV hajottaa H_2O -molekyylit hydroksyyli-radikaaleiksi ($\text{OH}\cdot$)
 - ▣ Suora UV-säteilyn absorptio
- Koeajo Stora Enson Oulun tehtaalla aloitetaan marras-joulukuussa 2010



Liite VI

Kastepistemittaukset / savukaasun loppulämpötila – projektiehdotus

23.06.2010
Marja Heinola

Soodakattilan savukaasun loppulämpötila

Työn tarkoituksena on löytää soodakattilan savukaasun matalin taloudellinen loppulämpötila. Tämä on tullut tärkeäksi viime vuosina, kun sähkösuotimen jälkeen on kytketty savukaasun jäähdyttimet. Käytetyt materiaalit jäähdytysprosessin jälkeen ovat hiiliterästä.

Kuinka hyvin soodakattilan savukaasujen happokastepiste osataan määrittää, aiheutuuko todellista korroosiota hiiliteräksellä, kun olemme lähellä ko. pistettä. Kuinka pitkät SO_2/SO_3 -emissiojaksot riittävät aiheuttamaan huomioonotettavaa korroosiota.

Tutkimus käsittää kokeellisen osuuden I sekä teoreettisen osuuden, joista jälkimmäisessä vertaillaan olemassa olevien happokastepisteen laskentakaavoja. Lisäksi teoreettisessa osuudessa voisi olla lyhyt kirjallisuusselvitys selvitettävän ongelman tämän hetkisestä tietämyksestä.

Kokeellinen osuus I käsittää happokastepistemittaukset toimivalla soodakattilalla, jossa hetkittäin esiintyy myös SO_2 :ta. Savukaasuanalysointoreilla mitataan savukaasun $\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{O}_2, \text{HCl}$. Myös lauhtuvan kaasun pH mitataan, sikäli kun sovellettava mittausmenetelmä löytyy. (Menetelmä voisi olla sovellus pölymittauksesta, jossa imetään kaasu pH säädettyyn nesteeseen ja liuoksesta mitataan lauhtuvan kaasun pH vrt. Dekatin Na-, K-spesifiset ionimetrit.)

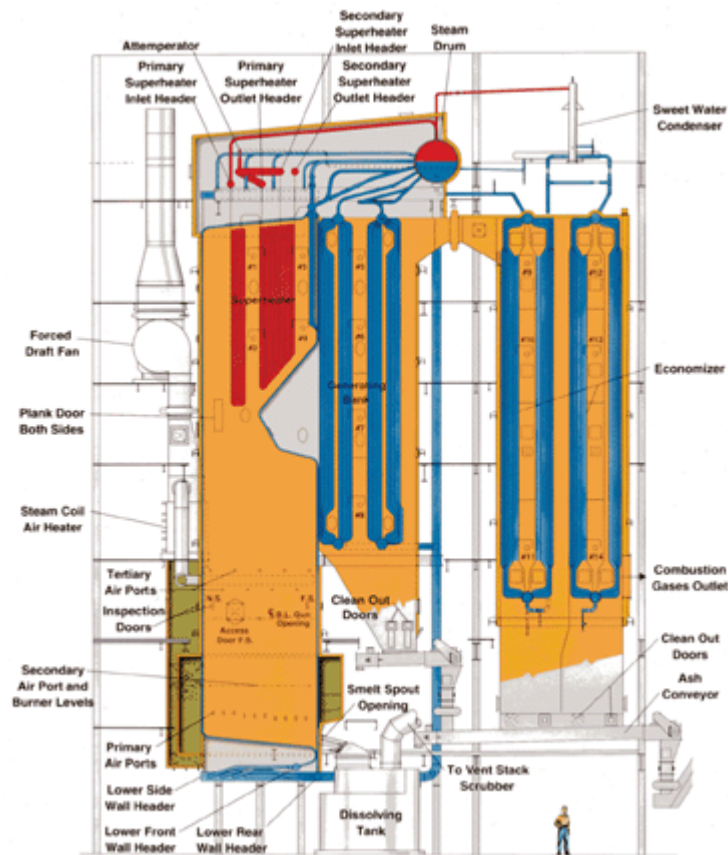
Myöhemmin toteutettava:

Kokeellinen II osuus käsittää korroosiosondin, jossa kolmeen eri lämpötilaan säädettyä materiaalikomponenttia on toimivan soodakattilan savukaasukanavassa sähkösuotimen jälkeen altistettuna korroosiolle. Lämpötilat 200°C , 110°C ja mahdollisimman matala riippuen jäähdyttävän väliaineen lämpötilasta.

Korroosiosondin altistuksen ajan savukaasuanalysointoreilla mitataan savukaasun $\text{SO}_2, \text{SO}_3, \text{O}_2, \text{HCl}$. Lisäksi mahdollinen happokastepistemittari otetaan rinnalle mittausjakson ajaksi.

Liite VII

Mikko Vepsäläinen, VTT
Alkaloivien amiinien hajoaminen ja niiden vaikutus magnetiittikalvon
muodostumiseen korkeissa lämpötiloissa - tarjous



Alkaloivien amiinien hajoaminen ja niiden vaikutus magnetiittikalvon muodostumiseen korkeissa lämpötiloissa

Asiakas

Suomen soodakattilayhdistys Ry

Suomen Soodakattilayhdistys ry.
Markus Nieminen / Reijo Hukkanen
PL 4
01621 Vantaa

Kiitämme tarjouspyynnöstänne ja tarjoudumme tekemään toimeksiannon liitteenä 2 olevan tutkimus-/projektisuunnitelman mukaisesti.

Hinta ja laskutus

Toimeksiannon hinta on 68 500 €. Hintaan lisätään kulloinkin voimassa oleva arvonlisävero sekä mahdolliset ulkomaiset verot ja viranomaismaksut.

Työstä laskutetaan aloitettaessa 20550 € ja hankkeen päätyttyä 47950 €, kun työ on tehty ja kirjallinen raportti on toimitettu asiakkaalle.

Lisäksi veloitetaan matka- ja majoituskustannukset sekä päivärahat valtion matkustussäännön mukaisesti.

Maksuehdot

Maksuehto on 21 päivää laskun päiväyksestä. Viivästyskorko on korkolain mukainen.

Aikataulu

Työ tehdään tutkimus-/projektisuunnitelman aikataulun mukaan (liite 2).

Raportointi

Tulokset raportoidaan 6 kk kuluttua tilauksesta.

Muut ehdot

VTT:llä on oikeus mainita toimeksiannon ja toimeksiantajan nimet referenssinään.

Tätä tarjousta tai sen sisältämiä tietoja saa hyödyntää vain VTT:n ja tarjouksen saajan välisessä suhteessa. Tämän tarjouksen osittainenkin kopioiminen, muuttaminen, edelleenluovuttaminen tai käyttäminen muuhun tarkoitukseen ilman VTT:n lupaa on kielletty.

Toimeksiannon ulkopuoliset työt veloitetaan erikseen VTT:n laskutushintojen mukaan.

Muutoin noudatetaan VTT:n yleisiä sopimusehtoja (liite 1).

Yhteyshenkilö

VTT:ssä asiaa hoitaa Mikko Vepsäläinen, puhelin: 020 722 6766, sähköposti: mikko.vepsalainen@vtt.fi.

Voimassaolo

Tarjouksemme on voimassa edellä mainituin ehdoin . VTT laatii tilausvahvistuksen, jos tilaus poikkeaa tarjouksesta tai tilaus on suullinen. Näissä tapauksissa tilaus astuu voimaan, kun VTT on sen vahvistanut.



LUOTTAMUKSELLINEN

TARJOUS

VTT-V--10

27.9.2010

2 (2)

VTT, Valtion teknillinen tutkimuskeskus

Pentti Kauppinen
Teknologiapäällikkö

Mikko Vepsäläinen
Tutkija

LIITTEET

1	VTT yleiset sopimusehdot
2	Tutkimussuunnitelma

Alkaloivien amiinien hajoaminen ja niiden vaikutus magnetiittikalvon muodostumiseen korkeissa lämpötiloissa

1 Projektin tausta

Voimalaitoksissa käytetään amiineja pääasiassa alkalointiin ja hapen poistoon. Alkaloivien amiinien etuja, verrattuna ammoniakkiin, ovat niiden erilaiset jakaantumiskertoimet. Valitsemalla vesikiertoon syötettävään amiiniseokseen erilaisen jakaantumiskertoimen sisältäviä amiineja, voidaan lauhteen pH pitää kattilamateriaalien korroosionkestävyyden kannalta oikealla alueella.

Alkaloivat amiinit hajoavat kattilaolosuhteissa hydrolysoitumalla tai hapettumalla. Ongelmallisimpia hajoamistuotteita ovat pienimolekyyliset orgaaniset hapot, kuten muurahais- ja etikkahappo, ja hiilidioksidi. Nämä yhdisteet kulkeutuvat höyryn mukana ja rikastuvat ensilauhteeseen. Morfoliinin hajoamisessa tiedetään muodostuvan ammoniakkaa, alkoholeja, pienemmän molekyylipainon amiineja ja hapen läsnä ollessa orgaanisia happoja. Myös muiden amiinien kohdalla happipitoisuuden nousu yleensä lisää orgaanisten happojen muodostumista.

Alkaloivien amiinien hajoamista ja hajoamistuotteiden vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin on tutkittu vähän. Soodakattilayhdistyksen tilaamassa ja VTT:n toteuttamassa tutkimuksessa "Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin?" selvitettiin alkaloivien amiinien, morfoliinin, 2-amino-2-metyyli-1-propanolin ja sykloheksyykliamiinin, hajoamista ja vaikutusta magnetiittikalvon ominaisuuksiin 340 °C lämpötilassa. Tulosten mukaan morfoliinin terminen kestävyys oli paras ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin heikoin. Määritettyjen orgaanisten happojen (asetatti ja formiaatti) pitoisuudet olivat vähäisiä kokeissa käytetyillä kemikaalipitoisuuksilla. Kokeet tehtiin matalassa happipitoisuudessa ($O_2 < 10$ ppb), jolloin orgaanisten happojen muodostuminen on todennäköisesti vähäistä. EIS-mittausten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttivat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin. Warburg-kertoimien mukaan rauta-ionien diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui alkaloivien amiinien vaikutuksesta. Korroosionopeuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa eri näytteiden välillä kokeiden viimeisistä mittauksista laskettujen aineensiirtovastusten mukaan. Tulosten tulkintaa kuitenkin hankaloitti samanaikaisesti tapahtuva magnetiittikerroksen muodostuminen ja alkaloivan amiinin hajoaminen.

2 Projektin tavoitteet

Tämän työn tavoitteena on selvittää alkaloivien amiinien hajoamista ja vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin (suojauskykyyn). Uusien koejärjestelyjen avulla voidaan selvittää:

- Alkaloivien amiinien hajoamista hydrolyysillä tai hapettumalla (hajoamisnopeudet ja hajoamistuotteet).
- Alkaloivien amiinien vaikutus magnetiittikalvon muodostumiseen ja muodostuneen kalvon ominaisuuksiin.

3 Projektin toteutus

Projekti on osa "Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle" -projektia ja sen kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen osaprojektia. Projekti jakaantuu kolmeen osatehtävään, joissa käytetään sekä staattista autoklaavia että kiertovesipiiriä.

Osatehtävä 1. Alkaloivien amiinien hajoaminen hydrolysoitumalla

Tavoite: Tämän osatehtävän avulla selvitetään alkaloivien amiinien termisessä hajoamisessa (hydrolyysi) muodostuvien reaktiotuotteiden laatua ja määrää hapettomissa olosuhteissa. Osatehtävän avulla saadaan tietoa alkaloivien amiinien hajoamismekanismeista ja -nopeudesta.

Koelaitteisto: Kokeet tehdään staattisessa autoklaavissa puhtaassa, hapettomassa ($O_2 < 10$ ppb) vedessä.

Kokeiden suoritus: Autoklaaviin jätetään sopiva höyrytilavuus (n. puolet tilavuudesta) ja se lämmitetään 340 °C :een ennen kokeen aloittamista. Tutkittavat amiinit lisätään lämpötilan saavuttamisen jälkeen autoklaaviin. Kokeisiin valitaan kolme alkaloivaa amiinia yhteistyössä Soodakattilayhdistyksen kanssa. Kokeet tehdään kahdella eri pitoisuudella:

1. Kokeissa käytetään normaalia suurempaa kemikaalipitoisuutta (esim. 50 mg/l), jotta muodostuvat hajoamistuotteet voidaan analysoida luotettavasti HPLC-MS menetelmällä. Näytteet otetaan 2 h kemikaalin annostelun jälkeen nesteestä ja höyrystä ja niistä määritetään orgaaniset hapot ja amiinit (ja mahdollisesti myös alkoholit) kvalitatiivisesti ja kvantitatiivisesti.
2. Kokeissa käytetään normaalia kemikaalipitoisuutta ($\text{pH } 9,3$). Edellisen kohdan tulosten perusteella valitaan merkittävimmät hajoamistuotteet, joiden pitoisuudet määritetään kapillaarielektroforeesimenetelmällä (ppb tarkkuudella) vesi- ja höyrynäytteistä. Näytteet otetaan 0 h, 1 h, 2 h ja 4 h kemikaalin annostelun jälkeen.

Osatehtävä 2. Alkaloivien amiinien hajoaminen hapettumalla

Tavoite: Tämän osatehtävän tavoitteena on selvittää, kuinka happipitoisuus vaikuttaa alkaloivien amiinien hajoamiseen. Tulosten perusteella saadaan tietoa alkaloivien amiinien ha-

joamismekanismeista ja -nopeudesta hapen ollessa läsnä. Kokeet tehdään normaalilla kemikaalipitoisuudella.

Koelaitteisto: Kokeissa käytetään kiertovesipiiriä, koska happipitoisuuden säätäminen staattisessa autoklaavissa ei ole järkevää/mahdollista (happi reagoi metallipintojen kanssa lämmityksen aikana). Kokeissa käytetään samaa koejärjestelyä kuin aiemmassa tutkimuksessa "Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin?".

Kokeiden suoritus: Kokeet tehdään yhdellä osatehtävän 1 amiineista (valitaan yhdessä Soodakattilayhdistyksen kanssa). Osatehtävässä tehdään seuraavat kokeet:

1. Referenssikoe - Alkaloivan amiinin hajoaminen hapettomissa ($O_2 < 10\text{ppb}$) olosuhteissa normaalilla kemikaalipitoisuudella (pH 9,3).
2. Alkaloivan amiinin hajoaminen hapellisissa olosuhteissa ($O_2 \approx 300\text{ppb}$) normaalilla kemikaalipitoisuudella (pH 9,3).

Kokeet tehdään puhtaassa vedessä $340\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa. Veden happipitoisuus kiertovesipiirissä säädetään online happimittarin avulla. Kokeiden aikana muodostuvien orgaanisten happojen määrä mitataan kapillaarielektroforeesilla (ppb tarkkuudella). Vesinäytteet otetaan 0 h, 12 h, 24 h ja 48 h kokeen aloittamisen jälkeen. Kokeiden aikana seurataan amiinin hajoamista myös online pH- ja johtokykymittausten avulla.

Osatehtävä 3. Amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon muodostumiseen ja ominaisuuksiin

Tavoite: Tässä osatehtävässä selvitetään alkaloivien amiinien vaikutusta magnetiittikalvon muodostumiseen ja ominaisuuksiin.

Koelaitteisto: Kokeet tehdään kiertovesipiirissä läpivirtauskennolla, jonka tilavuus on n. $0,24\text{ l}$. Mittauskennon pienestä tilavuudesta johtuen viipymäaika $340\text{ }^\circ\text{C}$:ssa jää lyhyeksi, jolloin amiinien hajoaminen on vähäistä ja veden kemiallinen koostumus ei muutu merkittävästi kokeen aikana. Mittauskennon sisälle sijoitetaan hiiliteräspalat, vastaelektrodi ja referenssielektrodi sähkökemiallisia ja ex-situ mittauksia varten.

Kokeiden suoritus:

Kokeet tehdään neljällä alkalointikemikaalilla (amiinit valitaan yhdessä Soodakattilayhdistyksen kanssa):

1. Referenssikoe ammoniakilla
2. Amiini A
3. Amiini B
4. Amiini C

Kokeet tehdään 340 °C lämpötilassa puhtaassa hapettomassa ($O_2 < 10$ ppb) vedessä, johon tutkittavat kemikaalit on lisätty ennen lämmittämistä. Magnetiittikalvon muodostumista kokeen aikana seurataan impedanssispektroskopian (EIS) avulla. Kokeen kokonaiskesto on n. 24h. Kokeen jälkeen magnetiittikalvot tutkitaan elektronimikroskoopilla (SEM/EDS). Kokeen aikana otetaan myös vesinäytteitä, joista voidaan tarvittaessa määrittää alkaloivien amiinien ja hajoamistuotteiden pitoisuudet.

4 Raportointi

Tulokset raportoidaan suomenkielisenä tutkimusraporttina.

5 Aikataulu

Tutkimus kestää n. 6 kk ja se voidaan aloittaa joulukuussa 2010.

6 Projektiryhmä

Projektiryhmään kuuluvat:

- tutkija Mikko Vepsäläinen (projektipäällikkö)
- johtava tutkija Timo Saario
- tiimipäällikkö Petri Kinnunen

Reijo Hukkanen (Stora Enso) toimii työn ohjaajana, yhteyshenkilönä ja Soodakattilayhdistyksen edustajana.

Liite VIII

Muiden työryhmien kuulumiset

ATR kuulumiset

ATR projektit

Määräaikaistestausprojektin jatko, Pöyry/BMS

- Parhaat käytännöt/menetelmät testausvälin pidentämiseksi
- Seisokin aikaisen testauskuorman vähentäminen
- Projektilla oma työryhmä:
 - Eero Hakkarainen, Botnia Mill Service
 - Toni Henriksson, SE, Sunila, ATR
 - Mauri Heikkinen, Pöyry Finland, ATR

Turva-automaatiosuosituksen päivitys

- Käännös saatu FMGlobalilta
- Tarkastettavana, julkaistaan joulukuussa

Kattilarakennuksen sähkötekniset turvajärjestelmät, Pelastusopisto

- Opinnäytetyö ulkoasun viimeistely puuttuu

Selvitys: UPS-kytkennät tehtailla

- Gruvön tehtaalla Ruotsissa sattunut UPS-vika, 30 min blackout
- Selvitetään onko mahdollista tapahtua Suomessa

YTR kuulumiset

YTR Projektit

BAT/BREF-dokumenttiluonnoksen kommentointi / NOx-asiat

- Alustava dokumentti julkaistu keväällä 2010
- Ruotsin tehtaiden ilmoittamat NOx-päästöt alhaisia, ~1 kgNOx/Adt
- Suomessa NOx-päästöt korkeampia

Ammoniakki / natriumsyanaattiprojekti, ÅA

- Tehdasmittaukset Kymillä vko 48

Pienhiukkastutkimus, VTT

- Raportti valmistui kesäkuussa 2010
- Itä-Suomen yliopisto hakee TEKES-rahoitusta hiukkasten haitallisuuden tutkimukseen -> yhdistys osallistuu jos saadaan rahoitus

Päästötason riippuvuus tarkasteluajanjaksosta, LUT

- Työssä selvitetään ilmapäästöjen ajallista vaihtelua.
- Tuloksia tarkastellaan YTR:n kokouksessa 2.12.

Päästömittaus/laskenta koulutuspäivä

- Otaniemi, Puu2-luentosali
- Aika: 16.3 tai 17.3 tai 23.3.2011

LTR / SKYREC kuulumiset

LTR/SKYREC projektit

Co-firing of black liquor and biomass–combustion tests, part 2

- kuinka suuri määrä puuta voidaan sekoittaa mustalipeään jotta palaminen soodakattilassa vielä onnistuu.
- ligniiniköyhän lipeän palaminen ja vaikutus typen kiertokulkuun

Pulp mill optimal steam pressure levels, LUT

- Selvitetään mahdollisuudet ja keinot soodakattiloiden rakennusasteen nostamiseen sellutehtaan modernisoinnin yhteydessä

Mustalipeän viskositeetti (ehdotus)

- 90-luvulla tehty laaja selvitys mustalipeistä (LIEKKI 2-ohjelmassa) ja nyt tehdään viskositeettikäyrät ja selvittää, onko tilanne jotenkin muuttunut 15 vuodessa.

Alumiini kemikaalikierrossa (ehdotus)

- Muutamilla Suomen tehtailla ollut ongelmia haihduttamon likaantumisen kanssa -> syyksi paljastunut alumiinin ja pii
- Kirjallisuustyö: mitä tiedetään