

NYA MATERIAL I SODAPANNANS ÖVERHETTARE

Överhettarkorrosionen i sodapannan har begränsat utvecklingen. Svensk Papperstidning 1998.
Fredrik Bruno, ÅF

Korrosionen i sodapannan begränsar både ångtemperaturen och ångtrycket. Genom att använda komponenttuber i eldstaden kan man använda ett högre ångtryck i pannan. För att kunna utnyttja ett högre ångtryck behöver man emellertid också kunna gå upp med ångtemperaturen. Sodahuskommittén och Stiftelsen för Värmeteknisk Forskning, VÄRMEFORSK, har gemensamt stött arbetet på ÅF-IPK att beskriva de kemiska mekanismer som orsakar korrosionen.

Man har väl inte under åren upplevt skador på överhettaren som det största bekymret i sodapannan i sulfatmassafabrikerna här i Sverige, om man förstås bortser från de problem man haft med igensättningar. Det har förvisso förekommit olika slag av skador i sodapannans överhettare. Vid de referat över skadeutvecklingen vi gjort på Sodahuskonferensen har vi också för det mesta redovisat några skador på överhettaren varje gång. Men det har bara varit i några enstaka fall som en fabrik tvingats till ett längre driftsuppehåll för att man akut måste byta ut större delar av en överhettare.

Överhettarkorrosionen kan man väl idag inte heller säga att man upplever som något större problem, men den slutsatsen beror nog lika mycket på att man inte går så högt med överhettartemperaturen.

Ångtemperaturen

Både temperatur och tryck hos ångan efter sekundäröverhettaren var lägre från början. De första pannorna som levererades på 30- och 40-talet hade ångtemperaturer kring 350°C.

Sedan dess har man successivt höjt temperaturen på den producerade ångan fram till emot slutet av 60- och tidiga 70-talet, då man byggde ett antal pannor med en utgående ångtemperatur på 480°C.

Som påbröd på ångtemperaturen så är ju stålet i tuberna varmare än vad den producerade ångan är. Man måste räkna med ett temperaturpåslag på ytterligare minst ca 50°C för tubmaterialet i de varmaste delarna.

Genom en högre ångtemperatur uppnår man två fördelar. För det första så kan man öka den producerade mängden elektrisk energi i de fall där den ånga sodapannan ger överstiger fabriken behov. För det andra är man beroende av att ha en tillräckligt hög ångtemperatur för att inte få problem med för låg

överhettning på den lågtrycksånga man producerar. Temperaturen får inte vara för låg i förhållande till ångtrycket. Är temperaturen inte tillräckligt hög kan man annars få problem med kondensering i lågtrycksångledningarna.

Man har hela tiden i stort sett använt samma stål till överhettartuberna, låglegerat krommolybdenstål. Det har oftast varit stål av typen SS stål 2216 med något över 1% krom och 0.5% molybden. När man höjde ångtemperaturen upp till 480°C, så ökade man visserligen stålets innehåll av legeringsämnen. Man använde stål av typen SS 2218, där halterna av krom och molybden var högre.

Det högre legeringsinnehållet höjde varmhållfastheten, vilket också var nödvändigt i och med att man gick upp i temperatur. Men det ökade inte korrosionsbeständigheten tillräckligt.

Den ökade kromhalten höjer visserligen den allmänna korrosionsbeständigheten hos de här stålen. Skalningstemperaturen i luft ökar från 550° till 575°C. Däremot kan man inte räkna med någon motsvarande förbättring av korrosionsbeständigheten hos överhettartuberna när den miljö i sodapannan som begränsar deras livslängd består av lågsmältande saltsmältor.

Idag finns det compoundtuber för överhettare på marknaden med rostfritt stål i ytterskiktet. Det gör det intressant igen att se vilket utrymme som finns för att åter höja ångtemperaturen.

Man kan ta som exempel den sodapanna Södra Skogsägarna nu beställt av Kvaerner till sulfatfabriken i Mönsterås och som ska producera ånga som motsvarar värme för nästa ca 400 MW. Där har man skapat sig ett stort utrymme för generering av elektricitet i och med att den projekterade ångtemperaturen valts så hög som 485°C.

Erfarenheter

Erfarenheterna varierar naturligtvis från fabrik till fabrik, men de flesta har väl idag dragit tillbaka sina framskjutna positioner. Det vanligaste har blivit temperaturer på den producerade ångan kring 450°. Den fabrik som väl råkade värst ut och som var först med att göra en kraftansträngning för att reda ut orsakerna till den på sin tid oväntat stora korrosionen var Great Lakes Forest Product Ltd:s linje "B" i Thunder Bay, Ontario, Kanada.

Thunder Bay ligger på den kanadensiska sidan av Lake Superior, den största av de stora sjöarna. Det ur miljösynpunkt utsatta läget gjorde att man på fabriken tvingades underordna sig hårda miljökrav.

Slutningen av fabriken med hårda restriktioner på utsläppen medförde att en del föroreningselement i processen ackumulerades i fabriken. Man hade klorblekeri, ganska naturligt på den tiden, vilket medförde att kloridjonhalterna i processlösningarna stegrades över de vanliga.

En annan besvärande "förorening" var kalium. Kalium är ju den alkalimetall som dominerar i vreden, så helt naturligt ökade andelen kalium överallt i fabriken.

Kalium är ju egentligen harmlöst i sig självt. Det är väl bara i sodapannans överhettare som kalium ställer till med bekymmer för sulfatfabriken, men det räcker. Problemen blir inte heller mindre av att kalium och också kloriderna anrikas uppe i överhettaren. Anledningen är att både kaliumsalterna och kloriderna har högre ångtryck.

I sodapannan så har man ju en saltsmälta på botten. Den består av natriumsulfid och natriumkarbonat och lite smått, bl.a. natriumsulfat, klorider och något lite hydroxid.

Att ångpannetuberna i nedre eldstaden klarar av korrosionen från sodasmältan beror på att de är vattenkylda. Tuberna hålls hela tiden så kalla att man har ett stelnat skikt av salt mellan smältan och tubytan. Skulle vattenkylningen hindras, så kommer det stelnade saltskiktet att smälta och då korroderar tuberna.

Saltbeläggningar i överhettaren

Uppe i överhettaren så avsätts det en beläggning av sådant här salt, förutom på överhettartuberna också i ekonomisern och på konvektionstubsatsens tuber.

Häruppe har saltbeläggningen haft en rätt fördelaktig sammansättning. Normalt skall det inte finnas något sulfid, utan saltet har bestått av en blandning av natriumsulfat och natriumkarbonat. Det har annars varit samma huvudbeståndsdelar som i sodasmältan. Saltet har här mest bestått av natriumsulfat, andelen natriumkarbonat har sedan minskat ytterligare på vägen från överhettarna genom koktubsatsen och ut i ekonomisern. I elfiltret avsätts det nästan bara natriumsulfat.

Längre bak i pannan har man mest sett beläggningarna som ett tjockt lager vitt pulver på tuberna. På sekundäröverhettaren, som var närmast eldstaden och där det var varmest har saltet varit smält på ytan, så där har man sett det som en stelнад skorpa.

Överhettartuberna är i och för sig betydligt varmare än de vattenkylda konvektionstuberna nere i eldstaden. Fortfarande får emellertid inte temperaturen bli så hög att beläggningarna i skiktet alldeles närmast tubytan börjar visa tendenser till att smälta.

Från början har man haft tur med sodahusprocessen. Det har berott på att blandningen av natriumsulfat och natriumkarbonat har haft fördelaktiga fysikaliska egenskaper. I äldre pannor har temperaturen på överhettartuberna inte heller varit så hög i förhållande till saltbeläggningens smälttemperatur.

Saltblandningen mellan natriumkarbonat och natriumsulfat haft både en hög smälttemperatur och ett snävt smältintervall, vilket är en följd av att de bägge salterna är helt blandbara med varandra. Tillsammans har det medverkat till att beläggningarna inte kunnat växa till så kraftigt.

Man skiljer på en övre och en undre smälttemperatur för saltbeläggningen. Skillnaden dememellan, smältintervallet, har stor betydelse för hur beläggningarna kommer att utbildas.

Den här skillnaden är ovanligt liten för natriumsulfat-natriumkarbonatblandningen. På det här sättet har saltbeläggningarna kommit att visa bara relativt sett måttliga tendenser till att bygga på överhettarskärmarna och till att sätta igen rökgasvägarna. Mindre områden i pannan har också blivit berörda, eftersom temperaturintervallet där saltet haft de här tendenserna har varit begränsat.

Saltet har inte smält närmast stålytan på tuberna. Det har istället bara bildats en smält skorpa på ytan av beläggningarna i den varmaste delen av överhettaren, där temperaturen på rökgaserna varit tillräckligt hög.

De ökade halterna av föroreningar i de slutna fabrikerna har nu medfört att det här mönstret kommit i olag.

Det är vanligare att när man försöker blanda två salter är de inte blandbara med varandra utan istället bildar de ett eutektikum, en finkornig blandning av de bägge komponenterna. Den blandningen får då också i allmänhet en betydligt lägre smälttemperatur än de ämnen man ursprungligen blandade till den av.

Smältintervallet brukar då också bli bredare. Det innebär att saltblandningen börjar smälta vid en lägre temperatur när man värmer den, men att den blir helt smält först när temperaturen är kanske något hundratal grader högre. I det här mellanintervallet kan saltblandningen bli klibbig, den får en tendens att bygga upp tjocka beläggningar. Det är det som sätter igen rökgasvägarna.

Smälttemperaturer och korrosion

Man brukar hålla sänkningen av smälttemperaturen ansvarig för den ökande korrosionen på de varmaste tubytorna i överhettaren. De finns dels vid sekundäröverhettarens utlopp uppe vid taket alldeles under samlingslådan, dels vid de nedre böjarna som är vända ner mot eldstaden. Man leder för att motverka det här ofta ångan i sekundäröverhettaren i medström med utloppstuberna vända emot konvektionstubsatsen. De hamnar då i ett läge med lägre gastemperatur och med så lite strålning från eldstaden som möjligt.

De nedre böjarna kan man försöka skydda från strålningen från eldstaden med hjälp av ett vattenscreen eller genom att gömma dem bakom näsan. Ett annat sätt är att göra pannan högre, så att rökgaserna hinner bli ordentligt utbrända och något mer kylda innan de kommer upp till överhettaren.

De ämnen man mest varit orolig för och som mest har påverkat smälttemperaturen för beläggningarna i sodapannan har varit kalium och klorid. Både kalium och klorider sänker smälttemperaturen och breddar smältintervallet för blandningen mellan natriumsulfat och natriumkarbonat. Några procents inblandning går att tolerera, men när halterna uppe i överhettarregionen kommer upp kring 5-10% ger de en kraftig effekt, speciellt sådana gånger då halterna av bägge ämnena är höga samtidigt.

Men man har också anledning att se upp med bildningen av sulfider, något som kan ske genom reduktion av natriumsulfatet. Sulfidbildning får man när det kommer upp mycket oförbränt upp i överhettaren. Det glödande kolet i "eldflugorna" verkar reducerande på natriumsulfatet, vilket innebär att det omvandlas till natriumsulfid. Också nu får man samma effekt, en sänkning av smälttemperaturen och en breddning av smältintervallet.

Med den höga kolhalten kan man också få en uppkolning av stålet i överhettartuberna, en effekt som man till och från ser resultatet av vid haverianalysen. Den högre kolhalten i ett ytskikt av stålet ökar hårdheten och hållfastheten i godset. Den kan också ställa till bekymmer om man skulle behöva svetsa på tuberna i efterhand.

Dubbelsulfater och inverkan av svaveloxider

Man har sett en grupp ämnen som begränsar möjligheterna att gå upp med ångtemperaturen, det är de komplexa dubbelsulfaterna. Det finns flera sådana här dubbelsulfatsalter, störst betydelse har järn-alkalisulfatet $(\text{Na,K})_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3$, som begränsar drifttemperaturen uppåt för de låglegerade varmhållfasta stålen.

Här bildar natriumsulfatsalterna tillsammans med svaveloxider från rökgaserna och metalljoner från stålet i överhettartuberna en förening i skiktet närmast metallytan vilken smälter vid lägre temperatur än vad beläggningen själv gör. Själva dubbelsulfatet har en smältpunkt på över 700°C, men det ger tillsammans med sulfatet i beläggningen ett eutektikum, som orsakar en ytterligare sänkning av smältemperaturen.

Är också andelen kalium i överhettarbeläggningarna hög, så kan den undre begränsningen av smältintervallet sjunka ytterligare, från ca 620° till som lägst 550 à 560°C. Det senare inträffar emellertid först om kalieandelen $K/(K+Na)$ i överhettarbeläggningarna skulle bli så hög som 40-50%.

Här kan vi alltså se en knytning mellan korrosionen och den ökande andelen kalium i processen.

Det behövs emellertid mer än bara att saltet i tubbeläggningarna smälter. Det måste ske ett angrepp på stålets passivskikt också. I den samlade korrosionsmekanismen sker det angreppet genom reaktionen med svaveloxiderna i rökgaserna.

Angreppet blir kraftigare om man samtidigt har inverkan från brinnande kolpartiklar i form av överbäring av ännu ej utbrända lutdroppar. Utan svaveloxiderna är det emellertid svårare för kolet att reducera oxiden på de kromlegerade överhettartuberna. Det beror på att passivskiktet på överhettartuberna består av en annan oxid än den som utbildas på ett vanligt kolstål, på överhettarstålet bildas det $FeCr_2O_4$. Här innehåller oxiden både järn och krom.

Eftersom SO_2 och SO_3 därför är väsentliga beståndsdelar i korrosionsreaktionerna, så innebär det att de ansträngningar som görs av miljöskäl för att elda pannan med lägre utsläpp av svaveloxider också ger en fördel när det gäller prestationsmöjligheter och livslängd för denna så viktiga del av pannan.

Inverkan på tendensen till beläggningssbildning styrs emellertid fortfarande mer av att natriumsulfat-natriumkarbonatblandningen reagerar med föroreningar som kalium och klorider och med den sulfid som bildas om brinnande kol i eldflugorna som följer med rökgaserna kommer åt att reducera sulfatet till sulfid. Inverkan av SO_3 är inte lika tydlig på beläggningssbildningen.

Rostfria stål

Det finns fler dubbelsulfater än de med järn som kan ge korrosion, t.ex. en med aluminium, vilken kan ge korrosion i en del koleldade ångpannor, det finns också sådana med nickel och med kobolt.

Däremot har vi inte sett att det bildas någon motsvarande dubbelsulfatförening med krom.

Trevärd kromoxid, Cr_2O_3 , utgör ju huvudbeståndsdelen i passivskiktet på de rostfria stålen. De kan därför erbjuda en utväg för att kunna öka ångtemperaturen i överhettaren, inte bara i sodapannan utan även för många koleldade ångpannor.

Vi går emellertid inte fria från rapporterade korrosionsfall även på rostfria överhettartuber, men det finns också positiva erfarenheter.

Tidigare har ju de rostfria stålen ställt till med problem för pannbyggare här i Sverige. Vi hade på 60-talet dåliga erfarenheter av spänningskorrosion från ångsidan i massiva austenitiska överhettartuber som en följd av överbäring av pannvattendroppar i ångan från domen. Pannvattendropparna dunstade in på tubväggarna och lämnade kvar en koncentrerad lösning av pannvattensalter.

Det där bör man kunna bemästra bättre idag med bättre kontroll av ångans renhet och med en avpassad kemi hos pannvattnet. Det gäller bland annat att undvika klorider men också fritt alkali i pannvattnet för att det skall gå vägen. Annars kan man bli tvungen att byta överhettare, om man nu skulle tappa kontrollen över vad som följer med ångan från domen.

Framtida utveckling

Vi har länge sett en viss stagnation när det gäller utvecklingen av ångtryck och ångtemperatur hos våra sodapannor. Korrosionen har begränsat bägge på en nivå långt under vad man lyckas uppnå med koleldade och oljeeldade ångpannor.

I de fall man har behov av att producera en större andel elenergi och samtidigt bibehålla en tillräcklig överhettning på den producerade lågtrycksångan, så måste man höja både ångtemperaturen och ångtrycket. För att höja ångtemperaturen behöver man förbättra korrosionsbeständigheten hos överhettartuberna, och för att höja ångtrycket behöver man förbättra korrosionsbeständigheten hos eldstadstuberna.

Med användningen av rostfritt stål i överhettartuberna, helst i form av komponenttuber, så ser vi emellertid en möjlighet att försiktigt krypa upp med temperaturerna i sodapannans överhettare. Då borde man kunna följa med och också öka trycket i pannan. Den ökande mängden komponenttuber nere i eldstaden bör ju redan idag ge utrymme för att kunna höja trycket i pannan och därigenom också låta temperaturen i nedre delen av eldstaden krypa upp något.

De här möjligheterna gäller emellertid bara för nya pannor. Redan befintliga anläggningar är ju bundna till sina ursprungliga konstruktionsdata.

Med de nya komponenttubmaterialen, som nu funnits ett bra tag på marknaden och som hunnit visa sig beprövade, så öppnar sig därför möjligheten att bygga nya pannor där en större andel av den producerade ångan används till produktion av elektricitet, medan den minskande andelen processånga genom energibesparing och effektivare utnyttjande fortfarande i de flesta fall bör kunna täcka massa- och pappersbrukets behov.

Bilder:

1: Sodahus, Götaverken, Westvaco, Mönsterås

2: Överhettare med beläggningar eller korrosion

1995-04-10 (08.56)

1995-04-13 (10.32)