

Rapport 1993-2 Korrosion i Sodahus Scannad

År 1993 medverkade Sodahuskommittén till att ta fram denna rapport. Detta är en inscanning av rapporten. På Sodahuskommitténs hemsida ligger även en pdf-fil som har utgått från worddokumentet, men på grund av utvecklingen av word genom åren har graferna i den blivit deformerade. Olika bilder är olika lika mycket deformerade.

H:\USER\FBO\LIU\KORRSODA.DOC

LITTERATURÖVERSIKT

1(119)

Distribution

ÅFORSK
Kommitténs medlemmar
Kontaktmännen

Datum/ Date	Utgåva/ Issue	Order nr-Reg nr/ Order No-Reg No
1993-02-19	1	415386/415394
Kontakta/ Prepared by	Telefonnr/ Telephone No	
Fredrik Bruno	08-657 16 44	

Sodahuskommittén och ÅFORSK

KORROSION I SODAHUS, Deletapp 1: Korrosion i eldstaden

Inledning Sammanfattning Innehåll/Introduction Summary Contents

På uppdrag av Sodahuskommittén och med stöd från Sodahuskommittén och ÅFORSK har vi gjort en genomgång av erfarenheter och litteratur om Sodapannans korrosion. Den här delen omfattar korrosionen på rökgassidan i själva eldstaden (utom överhettarna) och tubsatsen. Överhettarna, ekonomisern, rökgasreningsutrustningen samt den vattensidiga delen av pannan omfattas inte av detta första avsnitt av projektet.

Arbetet omfattar dels en genomgång och bearbetning av rapporterade korrosionsiakttagelser i olika delar av eldstaden, dels avsnitt om hur sättet att elda pannan påverkar omfattningen och fördelningen av korrosionsangreppet samt en diskussion av olika teorier för korrosionsangreppets kemiska mekanism i pannan.

Vi har främst studerat förekomsten av s.k. allmänkorrosion på de rökgasutsatta ytorna.

De speciella problemen med vätesulfatkorrosion i övre eldstaden i sulfitsodapannor behandlas i ett separat avsnitt, vilket emellertid också har en viss tillämpning även på enstaka sulfatsodapannor med hög lutsulfiditet.

Som en separat rapport har tidigare distribuerats ett referat från "The 4th International Colloquium on Black Liquor Combustion Research: Focus on Recovery Boiler Fireside Corrosion", som arrangerades av Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry vid University of Toronto och som hölls 13-14 juni 1991 i Niagara-on-the-Lake, Ontario, Kanada.

ÅF-INDUSTRINS PROCESSKONSULT AB
Materialteknik och Inspektion


Fredrik Bruno

INNEHÅLLSFÖRTECKNING

FÖRORD	3
BAKGRUND	5
MÄTNINGAR OCH OFÖRSTÖRANDE PROVNING	7
AMERIKANSK ERFARENHET AV ELDSTADSKORROSION	9
SVENSKA OCH FINSKA MÄTNINGAR AV ELDSTADS- KORROSIONEN FÖR PERIODEN FRAM TILL CA 1970	10
Korrosionsdiagram, JH Janssen	15
KORROSIONENS BEROENDE AV INVÄNDIGA BELÄGGNINGAR	19
KOLSTÅLS KORROSION I ELDSTADEN	23
Stellings studier av korrosionens mekanism	23
Inverkan av förhållandet mellan O ₂ och H ₂ S i eldstads- och laboratoriegaser	27
Inverkan av övriga gaskomponenter	34
Svavelånga, sammansättning och ångtryck	35
Temperaturberoende vid gaskorrosion	41
Tolkning av korrosionen vid svängningar i gassammansättningen	46
Korrosionsangrepp vid smältabelagda prover	47
Amerikanska undersökningar om korrosionsmekanismen	53
Inverkan av klorider och kalium på korrosionen i nedre eldstaden	56
SLUTSATSER AV LABORATORIEFÖRSÖKEN	57
EGNA BERÄKNINGAR	60
Beräkning och slutsatser av jämviktsdiagram för sodasmältan	60
DISKUSSION AV DRIFTSPARAMETRAR	70
SAMMANFATTNING AV SODAHUSMILJÖN	76
SLUTSATS	78
Fotnot ang. natriumsulfid	80
NATRIUMFÖRGASNING OCH HYDROXIDKORROSION	81
VÄTESULFATKORROSION I TAKET OCH TUBSATSEN	86
Korrosionshastighet för legerat material	87
Andra möjliga orsaker till korrosion i tak och tubsats	88
Vanadin som katalysator för SO ₃ -bildning	90
Korrosion på tubsattuber intill vattendomen	91
KORROSIONSEGENSKAPER HOS LEGERADE STÅL	92
Legeringssammansättningens inverkan	92
Korrosion på compoundtuber	97
Compoundtuber och sensibilisering	99
Förhållanden på sodapannebottnar	102
REFERENSER I URVAL	108

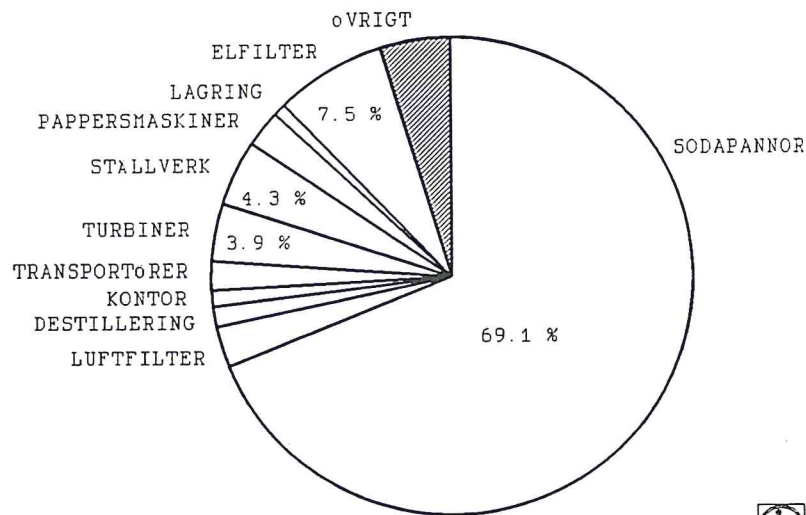
FÖRORD

Sodapannan är en av sulfatmassafabrikens ojämförligt dyraste processutrustningar, där investeringskostnaden för de största nu börjar närma sig miljardstrecket.

Pannans livslängd, och de inte helt obetydliga underhållskostnaderna styrs i mycket av hur man kan hålla själva tryckkärlet i stånd. Korrosion och andra materialskador gör sodapannan till en tung post i massafabrikens underhållsbudget.

De stora kostnaderna vid ett driftsstillestånd och den inte negligerbara risken för en smältaexplosion gör också att pannägaren tvingas hålla en hög klass på det förebyggande underhållet.

SKADEKOSTNADER P PAPPERSBRUKET



Källa: Industrial Risk Insurers

Sodapannans korrosion är ett problemkomplex, som därför har en mycket stor ekonomisk betydelse.

Problemen med sodapannans korrosion började uppmärksammas för snart trettio år sedan i samband med att mer avancerade driftsförhållanden fick till följd att den nedre eldstaden i ett antal nybyggda pannor korroderade ner på bara några få år.

Mycket arbete är redan gjort på detta område och vi har här försökt överblicka och sammanfatta mer än hundra olika arbeten som behandlar korrosionen och de kemiska processerna i den.

Det har visat sig mer eller mindre ogörligt att dra en gemensam slutsats ur dessa arbeten.

Det är både svårt och dyrbart att göra kemiska experiment och mätningar i en sodapanna under drift. Den som arbetar med begränsade resurser tvingas att dra slutsatser ur ett försöksmaterial, där den aggressiva miljön i pannan försvårar för honom att göra direkta mätningar och där kostnaderna för försöksutrustning och analyser starkt begränsar vad han har möjlighet att få gjort i förhållande till ambitionerna.

Förståelsen för sodapannans korrosion måste därför ses som en process, där man steg för steg får bygga vidare på summan av tidigare vetande. Det går inte att se det här arbetet som en sammanfattande slutredovisning av hela det här problemkomplexet utan som ytterligare ett steg på vägen mot en tolkning av vad det är som egentligen sker.

Vi har här i mycket försökt omtolka sådant som man kommit fram till tidigare och vi är medvetna om att de slutsatser vi försöker dra och de teorier vi försöker ställa upp med största sannolikhet inte är sista ordet i den här diskussionen. Vi har inte ens här mäktat med att tillräckligt ingående strukturera och behandla alla de variabler vi ser kan vara med och påverka processen.

Även i de fall där vi avviker från tidigare uppfattningar, så är de tidigare arbetena med sina försök och undersökningar och med sina tolkningar av vad man sett en nödvändig förutsättning för de resonemang vi har försökt föra vidare här.

Korrosionsprocessen är uppenbarligen kemiskt mycket komplicerad och vi har dessutom att göra med flera möjliga parallella reaktionsvägar. Samtidigt ser vi vid underhållsstoppen bara slutresultatet - de på sina ställen tunna tubväggarna.

Vi har försökt koncentrera oss på att förstå de processer som fräter på tuberna, i första hand med utblick på hur sättet att köra pannan påverkar. Vi har försökt att tolka betydelsen av sådana variabler som tryck, temperatur, sammansättning hos brännluten och sodasmältan, sättet att tillföra brännluten mfl. Det är exempel på parametrar som man kan ha en möjlighet att påverka, speciellt i syfte att försöka bemästra korrosionen i de sodapannor vi redan har.

Det här är inte sista ordet, men vi hoppas det skall vara till nytta som ett steg på vägen.

BAKGRUND

Under början av 1960-talet började korrosionen på eldstadsväggarna i sodapannor att uppmärksammas som ett allvarligt problem.

I äldre pannor fanns dåförtiden ett flertal olika väggkonstruktioner representerade, av vilka märks: Baileyblock (gjutjärnsblock), stift, metallisering. Det förekom också pannor med helt släta tuber av kolstål. Det har också rapporterats om tidiga japanska försök med eldstadstuber, vilka påsvetsats med rostfritt stål. Eldstadstuber med tryckbärande del av annat material än vanligt olegerat kolstål har inte kommit till vår kännedom.

Eldstadstrycket hade stigit allteftersom, liksom överhettningstemperaturen och i början på 60-talet kunde man i Sverige, Finland och i USA redovisa förekomsten av allvarliga korrosionsskador i eldstaden i ett antal relativt nybyggda pannor.

De första korrosionsangreppen kom uppenbarligen som en ren överraskning i början på 1960-talet. Man hade tills dess enbart upplevt korrosion i sodapannorna i sådana fall där man haft förhöjda materialtemperaturer pga invändiga beläggningar.

I Sverige och Finland startades i mitten av sextiotalet ett samarbete med en brett upplagd studie av korrosionen; dels en studie av olika möjliga material, dels en studie av hur sodapannans konstruktion och eldningsförhållanden inverkar på korrosionen.

Resultatet av dessa arbeten visade bl.a. på det rostfria 18/8-stålets goda korrosionshårdighet, vilket ju resulterade i att SANDVIK:s då relativt nyutvecklade komponenttuber introducerades i sodapannorna i början på 1970-talet.

För skyddet av väggarna i den nedersta eldstaden (ung. motsvarande den s.k. reducerande zonen) används idag vid nyttillverkning nästan enbart komponenttuber. Emellertid är fortfarande ett stort antal pannor med stiftade kolstålstuber i drift. Eldstadstuber ovanför den nedre korrosionsskyddade delen av komponenttuber (eller stift etc) är ju också fortfarande utförd av kolstålstuber.

Baileyblock finns idag i Sverige endast i ett par tre pannor och är på väg bort överhuvudtaget. Släta tuber med metallisering används idag inte heller i Sverige i den nedersta delen av eldstaden, och lär knappast komma att användas med de äldre metalliseringsmetoderna.

Med den starka utvecklingen på metalliseringsområdet, så kommer metallsprutning att fortsatt vara en ofta använd metod för att skydda de kolstålstuber man har de närmaste metrarna ovanför komponentskarven.

En annan intressant utveckling är de ytlegerade "kompoundtuber" som lanserats av Combustion Engineering och vilka väl mest hittills kommit till användning i till överhettartuber.

Ökande pannlast och ökande torrhalt tycks ha flyttat upp de korroderande områdena högre upp i eldstäderna, så att man nu också måste bevaka korrosionen lite högre upp runt och ovanför tertiärluftportar och lutsprutor.

Det tycks emellertid inte vara någon annorlunda kemi häruppe, även om värmebelastningen är lägre och väggbeläggningarnas sammansättning generellt kan anses vara lite "snällare" högre upp i eldstaden i jämförelse med de lägre belägna delar som idag mest skyddas med kompoundtuber.

MÄTNINGAR OCH OFÖRSTÖRANDE PROVNING

Ungefär samtidigt med att man upptäckte allvarliga korrosionsskador i ett antal finska pannor i början på 1960-talet så började också mer avancerade metoder att tas i bruk för mäta upp och beskriva utbredningen av skadorna.

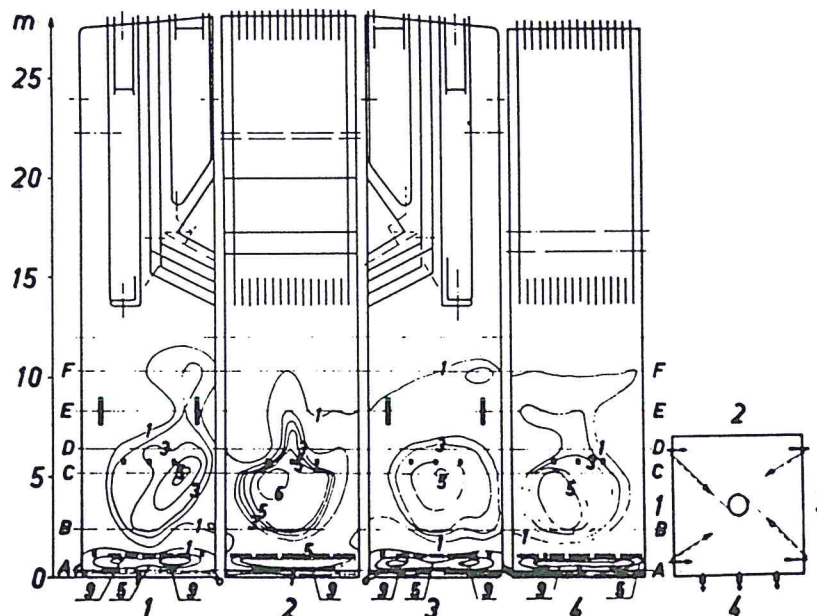
Sture Ingevald (Sodahuskonferensen 1964) beskrev att tidigare metoder att mäta godstjockleken kunde vara rätt primitiva, som till ex. användningen av kulhammare för att känna och lyssna hur tjock man trodde tuben kunde vara. Var man osäker fick man borra ett hål och mäta.

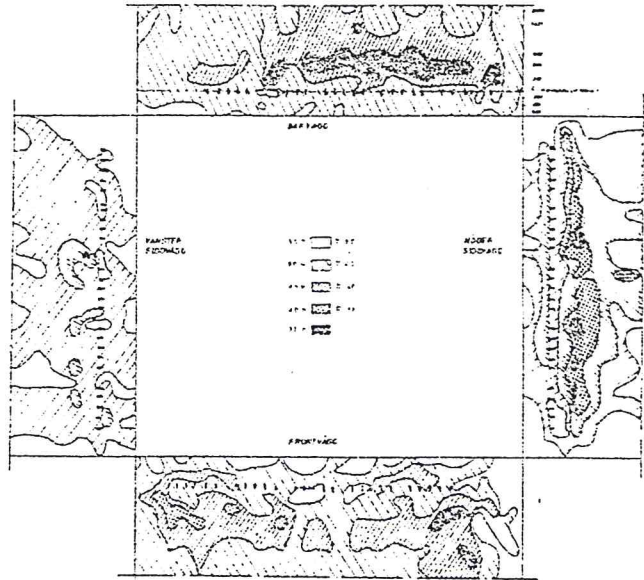
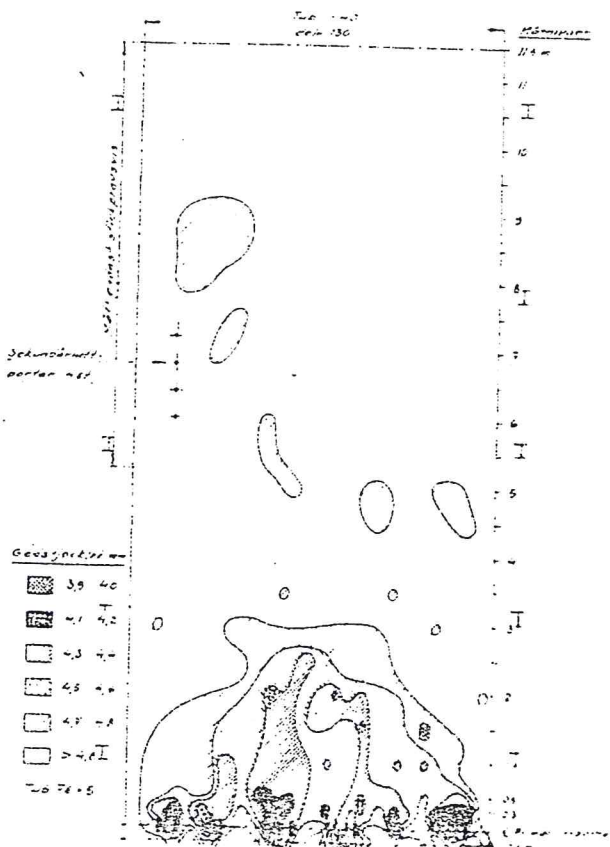
Olika elektriska och magnetiska metoder provades, men med hänsyn till de korroderade tubernas grova ytor, så räckte de inte till.

Också röntgning är naturligtvis en känd metodik som provades, men mängden provning kunde inte bli tillräckligt omfattande, samtidigt som utvärderingen med svärtningsmätare också var för grov.

Med den då relativt nya ultraljudmetoden kunde man emellertid genomföra mätningar med många mätvärden, så att man kunde skaffa sig en överblick över korrosionens fördelning över en pannvägg.

Både i Sverige och i Finland gjorde man nu upp detaljerade kartor över korrosionens utbredning, vilka visar det olika korrosionsmönstret i pannor från olika tillverkare.





Genom den erfarenhet man har idag behöver mätningarna inte bli så omfattande, som man till en början gjorde dem, eftersom man med kännedom om eldningssättet och korrosionsmönstret i de olika pannkonstruktionerna rätt väl kan förutsäga, vilka områden som kräver den mesta uppmärksamheten.

Tubtjockleksmätningarna är ju också bara en del av det arbete som man gör vid en panninspektion, och även om tjockleksmätningarna kan göras även av mättekniker, så måste man också ägna betydande uppmärksamhet åt andra troliga och möjliga skademöjligheter, t.ex. den nu aktuella sprickbildningen i komponenttubernas ytterskikt. Den kan man annars lätt missa, t.ex. om man inte gör en tillräckligt noggrann och avpassad rengöring före inspektionen.

AMERIKANSK ERFARENHET AV ELDSTADSKORROSION

Från amerikansk sida gjordes under 1960-talet insatser av dels Babcock & Wilcox, dels av Combustion Engineering.

Babcock & Wilcox pannor drabbades vid denna tid, parallellt med några motsvarande pannor från dåvarande licenstagaren Götaverken Ångteknik, av hydroxidkorrosion vid luftportarna (vilket alltså inte bara uppträder i komponenttubpannor) och deras (JL Clement, B&W) arbeten från denna tid är helt inriktade på detta fenomen.

De betonar emellertid bestämt vid flera tillfällen, att omfattande mätningar visat, att vattenkylda tuber i väggar och på pannbotten i deras pannor, med tryck upp till 108 bar, icke drabbats av "allmän korrosion" på rökgassidan.

Deras nedre eldstadsväggar och bottentuber har då varit skyddade med ϕ 1/2" stift i ett tätt 4+4-mönster.

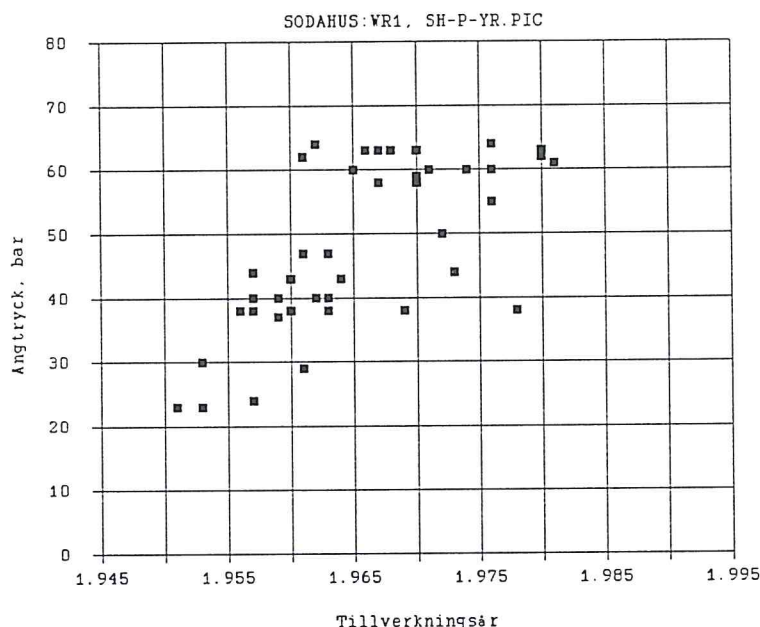
Eftersom CE genom Ahlström levererat en betydande andel av de tidiga finska sodapannorna, bl.a. de båda pannorna i Kaukopää och Kotka med 83 bar driftryck, så har CE deltagit i den finska delen av de nedan relaterade nordiska undersökningarna.

Antalet pannor med tryck från 1200 psi = 83 bar och uppåt var också litet på den tiden med Enso Gutzeits båda ovannämnda pannor bland de första. Under perioden 1963-1968 levererade CE enbart en högtryckspanna, vilket väl kan ha berott på den mycket kraftiga korrosionen i de första.

CE har emellertid inte (till vår kännedom) publicerat några speciella fall av rökgassidig korrosion i eldstaden på amerikanska eller andra utomnordiska pannor.

SVENSKA OCH FINSKA MÄTNINGAR AV ELDSTADSKORROSIONEN FÖR PERIODEN FRAM TILL CA 1970

Under perioden 1960-ca 1970 ökade panntrycket successivt i de levererade sodahusaggregaten. Man kan grovt säga att panntrycken höll sig under 40-45 bar fram till 1950-talets slut. Vid tiden runt 1960 levererades ett antal sodahusaggregat i Finland med panntryck strax över 80 bar. Som mest var man uppe i 116 bar.



Ångtryck mot tillverkningsår (för svenska pannor)

Från och med Sodahuskonferensen 1962 och under hela 1960-talet blev sedan korrosionen, främst i de finska aggregaten, en återkommande följetong. Ett flertal av de tidigaste allvarliga skadefallen uppträdde i ett antal Ahlström-aggregat av CE-typ med helt oskyddade släta kolstålstuber.

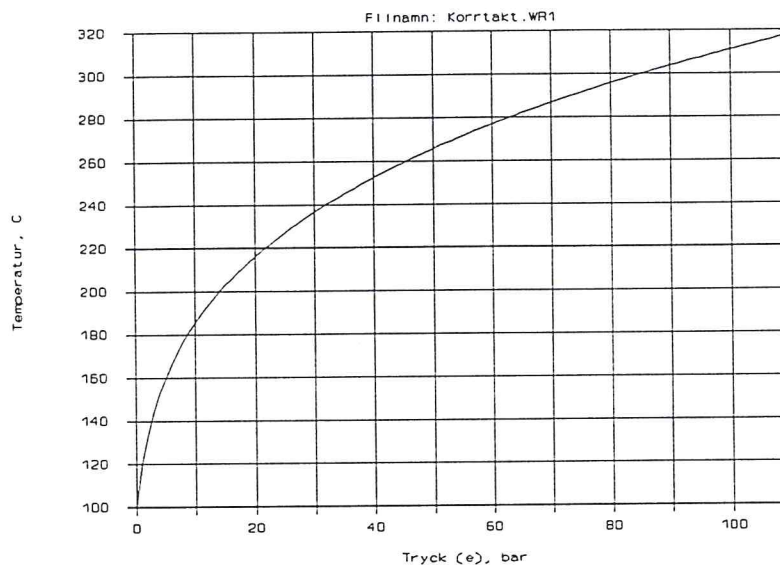
Tidigt uppmärksammades temperaturens inverkan på korrosionen.

Tubens temperatur på rökgassidan styrs av tre faktorer, som alla har ungefär lika stor betydelse. De är dels pannvattnets mättnadstryck, dels den lokala värmebelastningen (kW/m^2) samt slutligen de invändiga beläggningarna.

Panntrycket har stor betydelse. Temperaturen hos pannvattnet följer ett logaritmiskt samband, så att den relativa temperaturökningen minskar när trycket blir högre.

Vattnets mättnadstemperatur för några vanliga panntryck är:

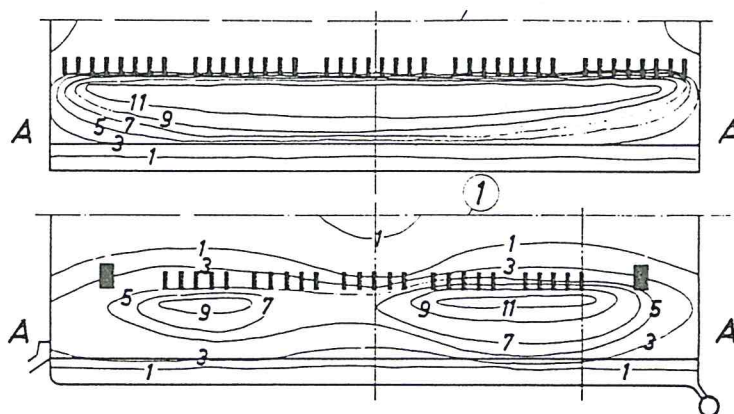
40	52	64	83	100	110 bar (e)
252	267	281	298	312	319°C



Mättnadstemperaturen som funktion av arbetstrycket (övertryck)

Den första större korrosionsskadan som refererades på Sodahuskonferensen (år 1963) var den i Kotka, ett då 3-4 år gammalt CE-aggregat, 525 ton massa, 83 bar (motsvarar en pannvattentemperatur på 298°C). Eldstaden var utförd i 2" tangentiellt ställda släta kolstålstuber. De saknade således helt extra korrosionsskydd.

Den nominella godstjockleken för pannans väggstuber var inte mer än 4,2 mm, vilket skall ställas i relation till att korrosionshastigheten ställvis kom att uppmätas till 0,5 mm/år. Det innebär med en minimigodstjocklek om 2,8 mm ett korrosionstillägg på 1,4 mm, eller mindre än tre års drifttid för de värst utsatta ställena.



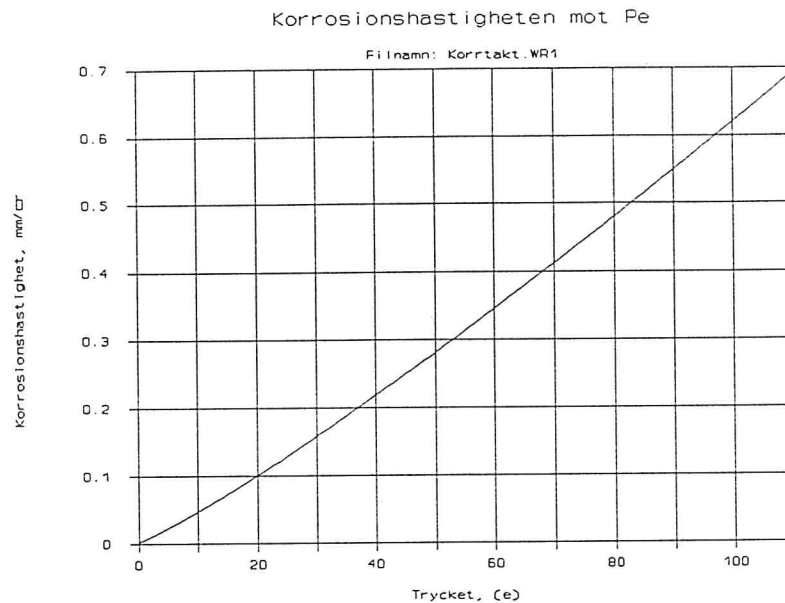
Siffrorna i figuren motsvarar skaldelar om 0.125 mm. Siffran 8 motsvarar alltså 1.0 mm korrosion.

Korrosion förekommer främst dels under primärluftportarna, dels mellan primär- och sekundärportarna.

I Kotka hade man också ett äldre aggregat, även det med släta (men fenade) tuber, ångtryck 37 bar (motsvarar 248°C mättnadstemperatur på pannvattnet) och under senare år kontinuerligt 50% överlast. Även här uppträdde den kraftigaste korrosionen i området under primärluftportarna. Korrosionen nere i området under primärluftportarna var också påtaglig, om dock fullt inte lika mycket, 0.2 mm/år

Om man (mycket grovt) antar att förhållandena i övrigt är lika och att korrosionen ökar med temperaturen, som ett Arrhenius-samband, så motsvarar skillnaden i korrosionshastighet en aktiveringsenergi på 10.800 cal/mol.

Våra utgångsvärden här gäller alltså för en helt oskyddad kolstålstub och med den tidens driftförhållanden och är baserat på bara ett par punkter.



Man kan då räkna fram att korrosionen i pannan skulle vara (någotsånär) direkt proportionellt mot trycket i den.

Samtidigt (1963) redovisades även kraftig korrosion i andra aggregat av olika tillverkning. Också ett antal andra CE-aggregat med panntryck under 40 atö hade korrosionshastigheter i storleksordningen 0.1-0.2 mm/år.

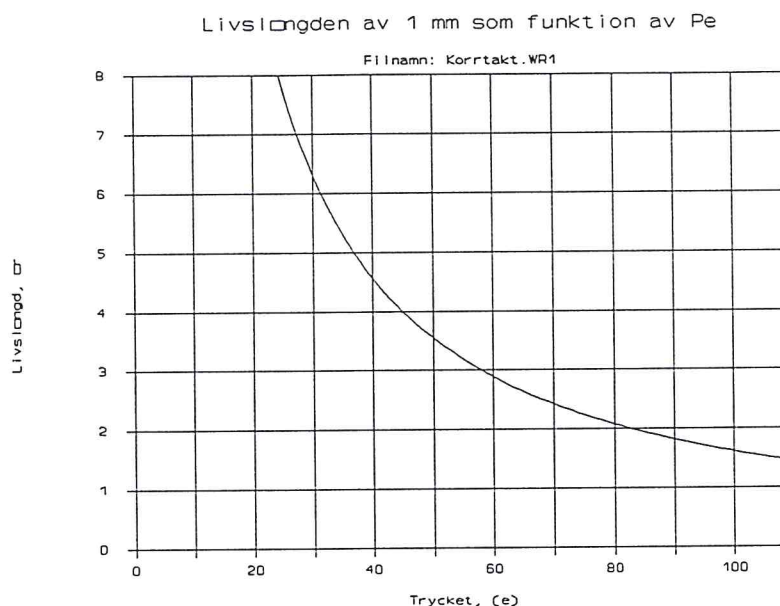
De äldre pannor för högre tryck som man utförde med helt oskyddade kolstålstuber har således genomgående drabbats av mycket kraftig korrosion. Inte ens de anläggningar som utförts för måttliga domtryck (upp till såg ca 40 bar) har undsluppit besvärande korrosion.

Eftersom livslängden syns ungefär omvänt proportionell mot trycket, så har inte det lägre trycket givit någon nämnvärd livslängd ens för dessa pannor. Det verkar som om man med 2 mm korrosionstillägg för dessa tubväggar, i de fall där man inte har någon form alls av skydd för kolstålet, måste räkna med högst 10-15 års livslängd, även vid så lågt panntryck som 40 bar.

De pannor som varit av Tomlinsontyp (dåförtiden Götaverken, Babcock & Wilcox, Wärtsilä) har antingen varit stiftade eller skyddade med gjutjärnsblock, vilket gjort att korrosionen på tubväggarna varit mindre. Stiftan har i flera fall angripits, men tubväggen har skyddats.

En del av dessa pannor har haft ett tryck på över 60 bar, och där har man också kunnat konstatera en begynnande korrosion även på själva tubmaterialet. En av Götaverken levererad 100-barspanna med stiftade väggar hade redan efter två års driftstid förutom angrepp på stiftan även en begynnande förlust av godset i själva tuben intill löphålen och intill primärluftportarna.

Enligt dåtida finsk uppfattning (ref: Roos: Sodahuskonferensen 1963) skulle man emellertid kunna acceptera korrosionen på stiftade väggar vid de materialtemperaturer, som uppstår upp till så höga panntryck som 100 bar. Detta förefaller oss idag kanske väl optimistiskt, men om man ser sambandet i perspektivet av korrosionens synbara beroende av trycket, så kan man emellertid inte säga, att skulle finnas en bestämd gräns, över vilken korrosionen blir oacceptabel.



Man måste emellertid räkna med en proportionell förkortning av livslängden, ökar man trycket sjunker livslängden i motsvarande mån. Här finns fortfarande en skillnad i filosofi mellan svenska resp. finska och amerikanska pannägare.

En annan iakttagelse sägs vara att området mellan primär- och sekundärluftportarna bör hållas så litet som eldningsförhållandena i övrigt tillåter. I tidiga CE-pannor har sekundärluftportarna legat högt upp, resultatet har blivit att området med korrosion på tuberna mellan primär- och sekundärluftnivån har blivit onödigt mycket utbrett.

Visserligen är korrosionen här inte lika kraftig, som strax under primärluftportarna, men med tiden måste ändå även detta område bytas ut, om det inte är tillräckligt korrosionsskyddat.

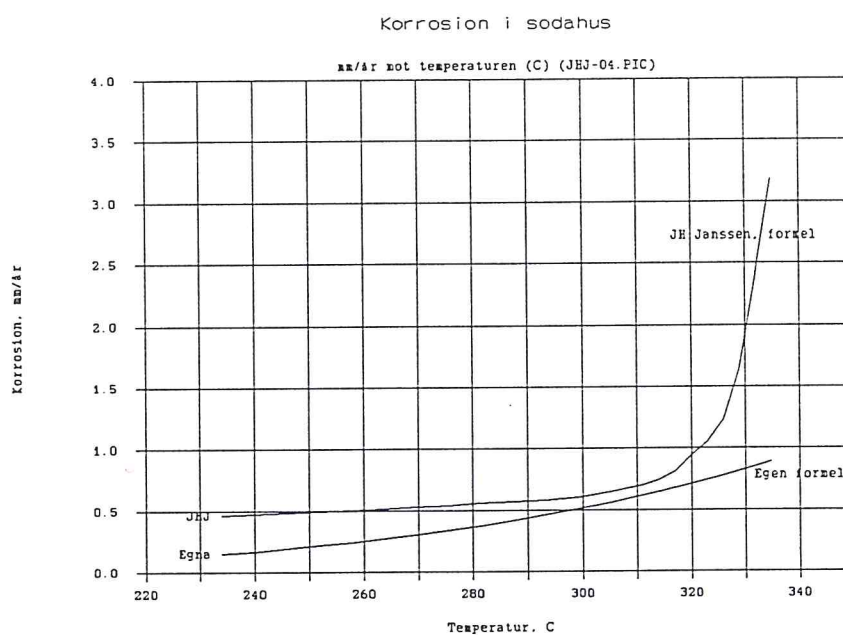
På de stiftade tuberna skulle angreppet vara kraftigast rakt över primärluftportarna och vid smältgränsen. I de pannor som hade släta tuber var däremot korrosionen kraftigare i ett område nedanför portarna, medan området mitt för portarna klarade sig bättre.

Vi har andra indikationer på att just området vid smältanivån i de ovannämnda finska CE-aggregaten kunde vara illa nedgångna.

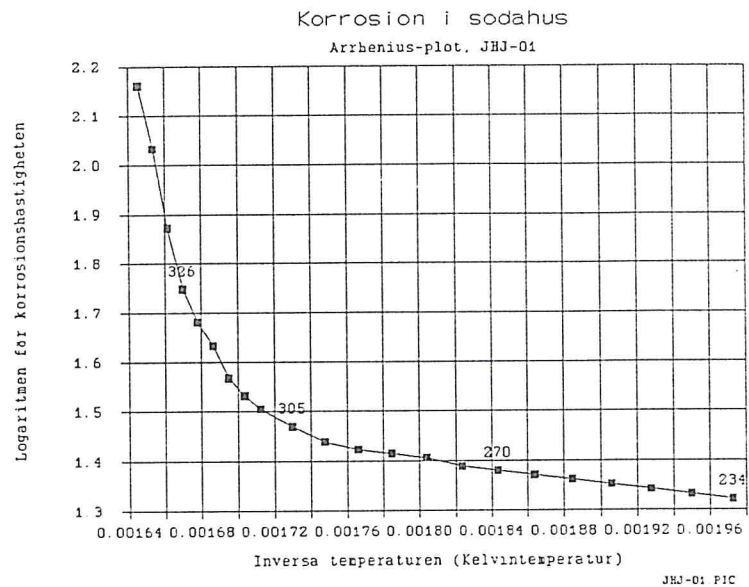
Enligt Roos (Sodahuskonferensen 1968) skulle de mest korroderade partierna vara olika fördelade i stiftade och i oskyddade eldstäder. Men är inte snarare det ett uttryck för att de olika utförandeformerna haft olika tillverkare?

Korrosionsdiagram, JH Janssen

I amerikansk litteratur, bl.a. "The recovery boiler reference manual", har publicerats ett motsvarande diagram som beskriver korrosionen på kolstål i sodapannan som funktion av temperaturen. Detta diagram återger korrosionshastigheten som sakta stigande upp till ca 315°C, över vilken temperatur korrosionen ökar kraftigt.



Analys av detta diagram visar på två kurvdelar, vilka var för sig passar till ett Arrhenius-samband (det vill säga att logaritmen för (korrosionshastigheten) är proportionell mot inversa temperaturen $1/T(K^\circ)$). Som kurvan är ritad (om den är baserad på noggranna mätningar), skulle den antyda, att man har ett skifte av korrosionsmekanism med en brytpunkt $\approx 315^\circ\text{C}$.



(Skalan på ordinatan återger bara en godtycklig skalfaktor)

Detta diagram är sannolikt antingen orsak till, eller baserat på, den allmänt spridda uppfattningen att korrosionen i sodapannan ökar dramatiskt vid ca 325°C och att man alltså med hänsyn till den kraftiga ökningen över 325°C inte skulle kunna arbeta praktiskt med högre tryck i sodapannan än ca 60 à 65 bar.

Eftersom källmaterialet inte redovisas (och vi inte hittat det i den övriga litteraturen heller) kan vi inte vidimera detta. Emellertid så kan man också invända, att det i Amerika finns flera 108-bars-pannor.

Sodasmältans (om man betraktar systemet natriumsulfid/natriumsulfat/natriumkarbonat) lägsta smältpunkt är ju ca 715°C. Smältpunkten ligger då så högt att den inte skulle kunna förklara att korrosionen skulle öka redan vid 300-325°C.

Samma invändning gäller även om det skulle förekomma polysulfidbildning. Na_2S_2 sänker inte smälttemperaturen mer än till ca 480°C. Sänkningarna pga kalium resp. klorider är inte heller tillräckligt stora i det här sammanhanget.

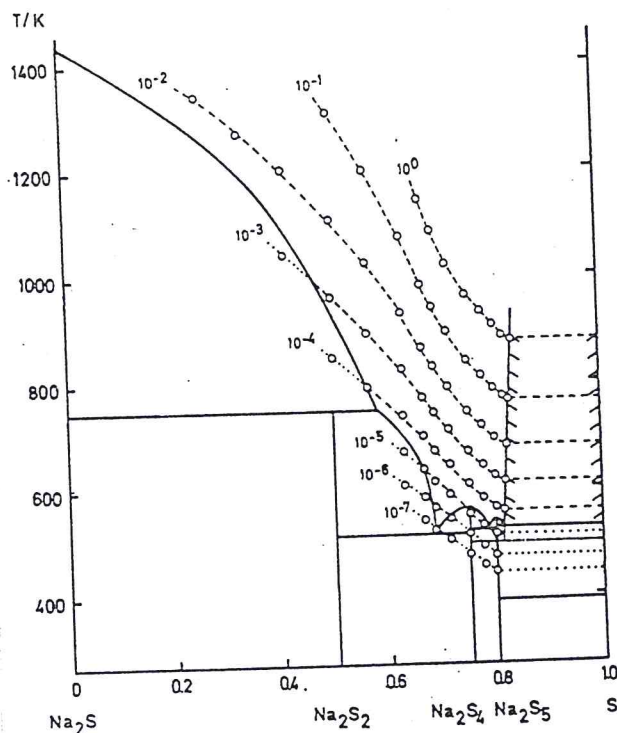
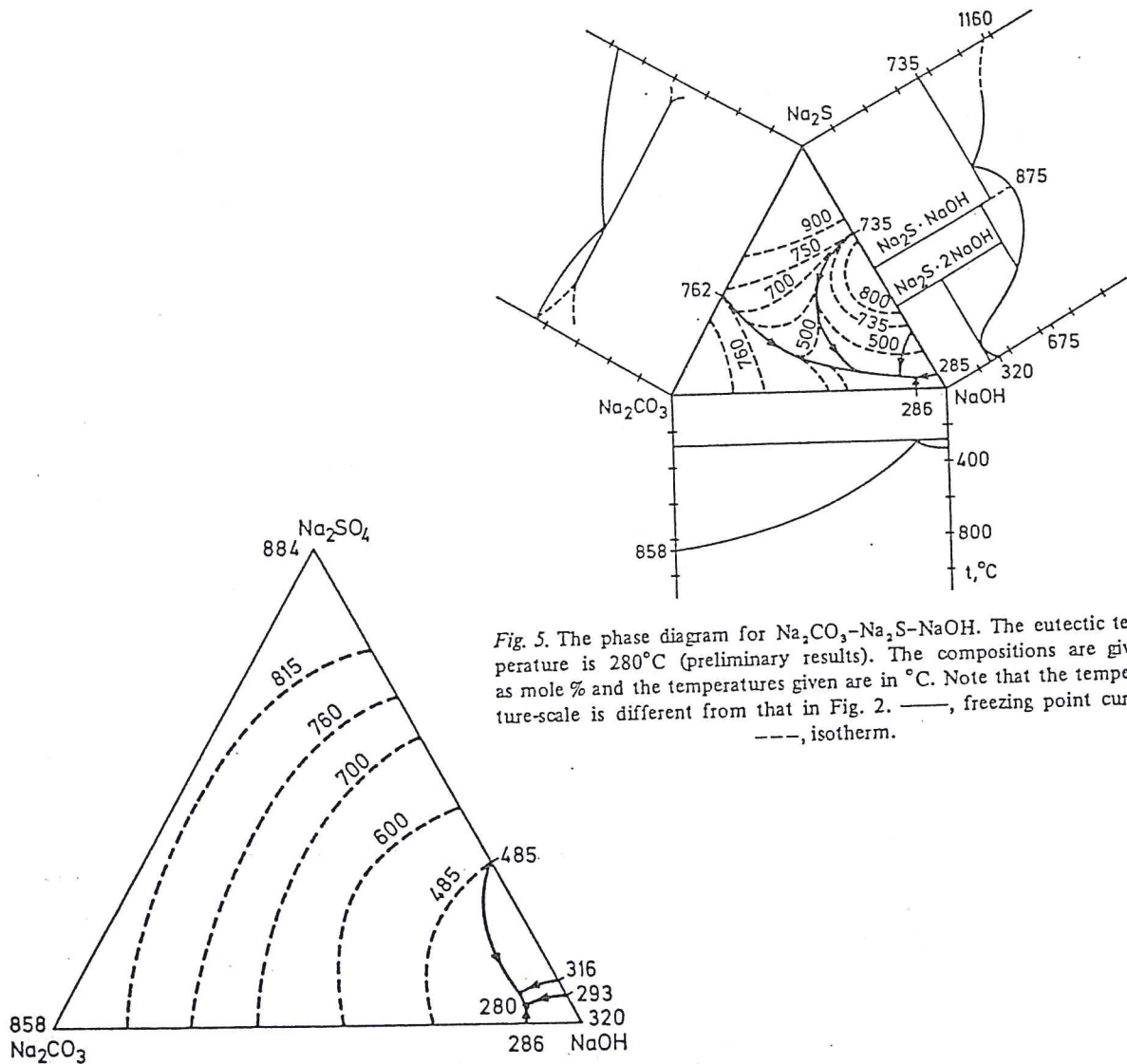


Fig. 3 The Na_2S -S phase diagram with S_2 -isobars between 10^0 to 10^{-7} atm. The dotted lines represent isobars of supercooled melt.

(Regner Tegman Umeå Universitet)

Vi kan således inte säga, att korrosionen på väggarna skulle öka vid 315°C som en följd av en begynnande smältning av själva sodasmältan.

Bara natriumhydroxid skulle kunna ge upphov till förekomst av restsmälta vid så här låga temperaturer, vilket visas av S. Anderssons trefasdiagram.



8

Pejryd och Hupas resp. Roséns jämviktsberäkningar antyder dock, att natriumhydroxid mer skulle bildas vid höga temperatur än vid låg temperatur. Vi ser det därför som svårt att utan ytterligare analys av situationen bedöma mängden smält natriumhydroxidrik fas i den stelnade smältbeläggningen på väggen närmast intill tubens ytteryta.

KORROSIONENS BEROENDE AV INVÄNDIGA BELÄGGNINGAR

Den sammanlagda temperaturhöjningen på den korroderande stålytan som funktion av värmebelastningen sammansätter sig av bidraget från vattensidans α -värde, temperaturhöjningen i de invändiga beläggningarna och temperaturhöjningen i tubmaterialet.

I det området där korrosionen är som kraftigast är värmebelastningen kanske grovt räknat 100 kW/m^2 . Normal värmebelastning på pannväggarna är lägre än detta värde.

För α -värdet har Ahrnbom (Sodahuskonferensen 1967) ansatt Jens och Lottes formel. Vi kan med den beräkna en temperaturförhöjning på $\approx 3^\circ\text{C}$ (vid 65 bar och 100 kW/m^2). Temperaturhöjningen över själva tubgodset i en 5 mm kolstålstub blir $\approx 12^\circ\text{C}$.

Jens och Lottes formel

ref. Ahrnbom, sodahuskonferensen 1967

$$\Delta T = \frac{\sqrt[4]{Q}}{e^{(P/64)}}$$

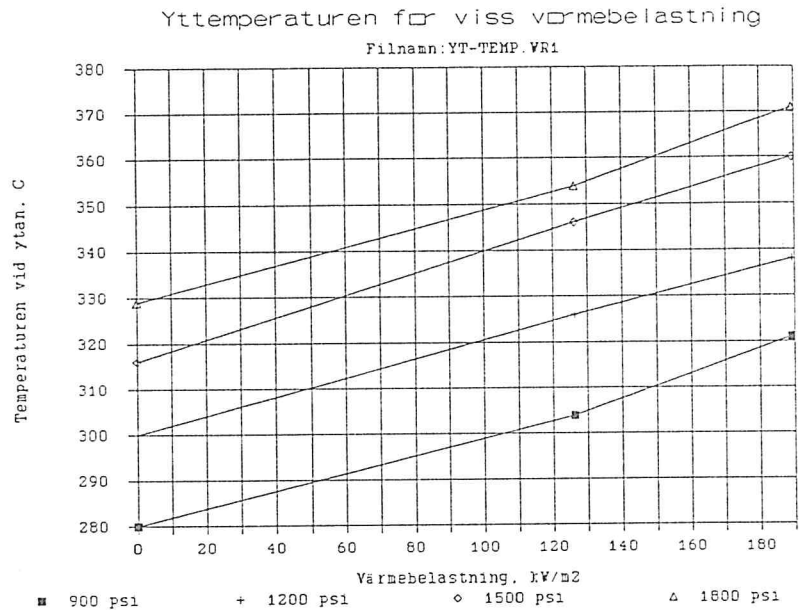
Värmebelastning $Q = \text{MCal/m}^2, \text{h}$
Trycket p i ata (abs.)

Kirvelä (Sodahuskonferensen 1957) ger följande värden för den invändiga beläggningens värmeledningsförmåga och temperaturfallet över den (vid $70 \text{ MCal/m}^2, \text{h} = 81 \text{ kW/m}^2$):

	α vid 1 mm:	Temperaturfall:	$\text{W/m}, ^\circ\text{C}$
Pannsten, gipsrik:	0.5-2 kcal/m ² ,h, ^o C	140-34 ^o C/mm	0.6-2.3
" kalkrik:	0.3-1 "	230-70 "	0.4-1.2
" silikatrik:	0.1-0.15 "	700-140 "	0.1-0.2

Man ser av valet av sammansättningar för den invändiga beläggningen att man då år 1957 hade en enklare vattenbehandling än den man har idag. Dessa beläggningar har lägre värmeledningsförmåga än dagens magnetitbeläggningar och följaktligen är temperaturfallet över dem större.

Motsvarande värden från CE (Tallent Plumley m.fl) är:



Trycken är 64, 85, 106 resp. 128 bar.

Temperaturfallet över beläggningen blir naturligtvis beroende av hur tjockt man låter den växa till.

Strandberg et.al. anser att redan 1 g/dm² beläggning (ca 40 μm) ger en väsentlig sänkning av värmeöverföringen och att en 1 mm beläggning snabbt ger kritiska övertemperaturer.

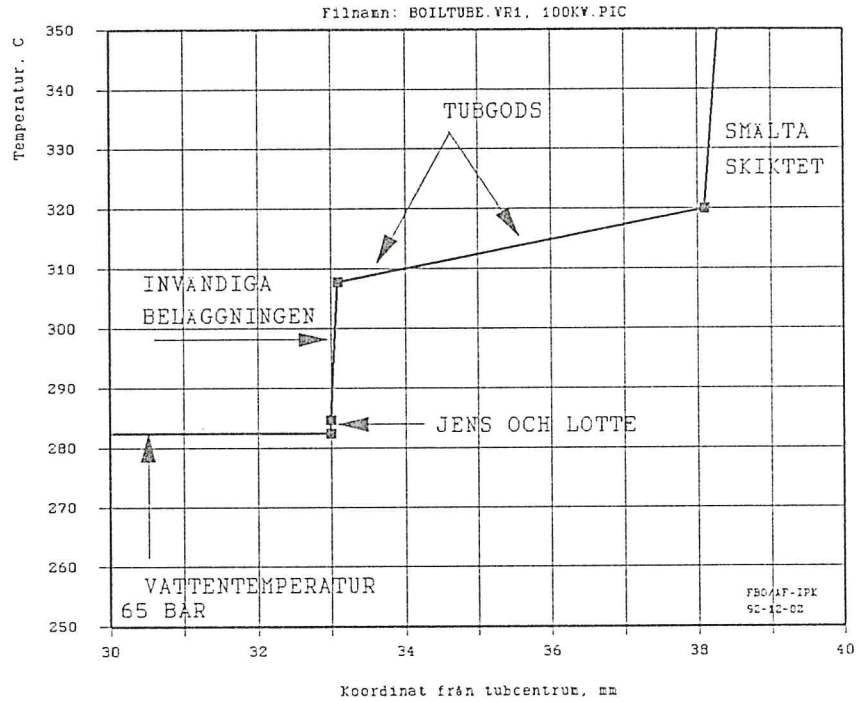
Även Roos uppmärksammade förekomsten av inre beläggningar. Han beräknade med hjälp av en del amerikanska värden för 0.2-0.3 mm tjocklek på de inre beläggningarna övertemperaturer på 45°C vid en antagen värmebelastning på 150 MCal/m², timme (175 kW/m²).

De beräkningar vi gjort själva antyder övertemperaturer på nästan dubbla detta värde för så tjocka beläggningar och så hög värmebelastning.

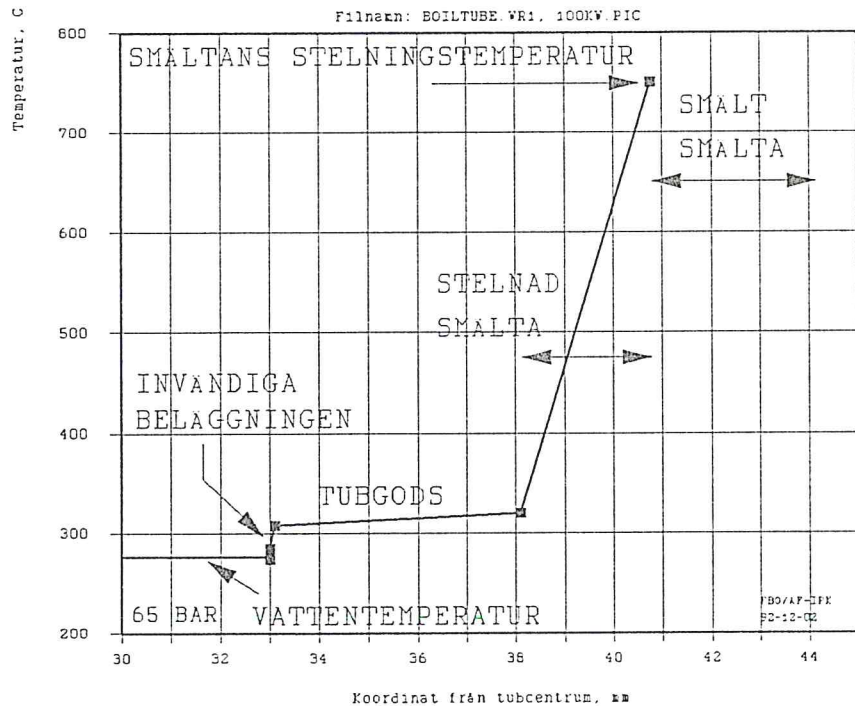
Omräknat kan det innebära att korrosionshastigheten, som en följd av den högre temperaturen, skulle bli i storleksordningen 50% högre.

Om man räknar på en 0.1 mm beläggning i primärportsområdet (vid 100 kW/m², som är högt) med värmeledningsförmågan 0.5 W/m,°C (ett inte alltför högt värde, typiskt för t.ex. magnetit), så ger beläggningen i sig en temperaturförhöjning på ≈ 23°C, medan temperaturskillnaden över kolstålet blir ≈ 12°C och temperaturskillnaden över det inre gränsskiktet enl. Jens o. Lottes formel ger ≈ 3°C. I en 65 bars panna innebär det att yttemperaturen blir ≈ 322°C. Enligt våra beräkningar bör då också smältaskiktets tjocklek inte vara mer än drygt ett par millimeter tjockt.

Temperaturen över en eldstadstüb


 Temperaturfördelningen över en 76.2x5 tub
 vid 100 kW/m² värmebelastning.

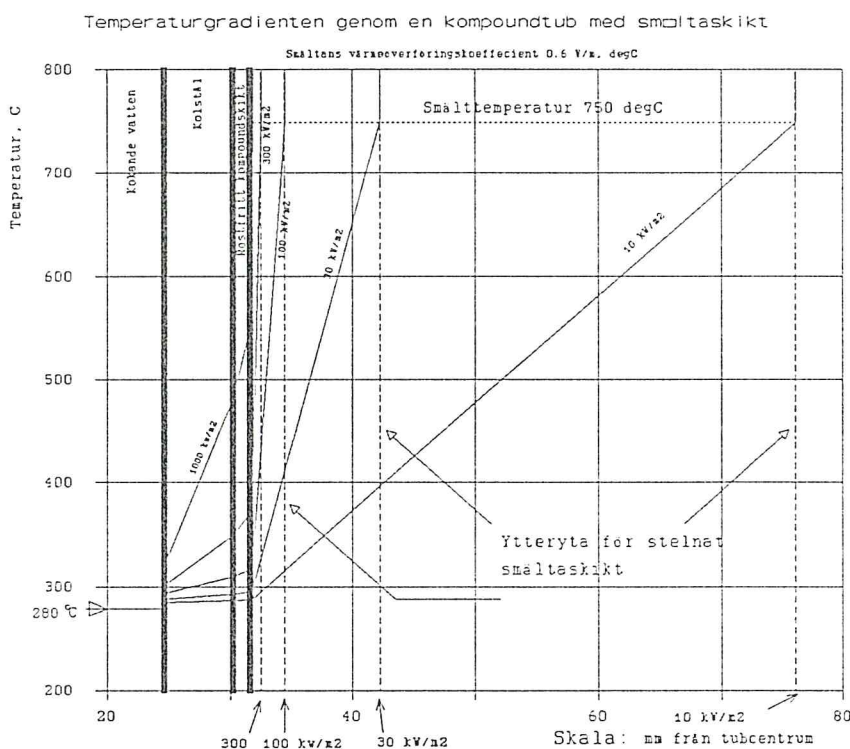
Temperaturen över en eldstadstüb



Ett tjockare smältaskikt isolerar tuben, så vore det tjockare, så skulle värmebelastningen (mängden värme som passerar tubväggen per tidsenhet) bli lägre. Den variabel som styr smältaskiktets tjocklek är värmebelastningen. Smältaskiktets tjocklek anpassar sig efter

värmebelastningen och inte tvärtom. Ett för tjockt smältaskikt smälter på ytan och blir tunnare genom att ytskiktet rinner bort.

Vid högre värmebelastning blir den teoretiska tjockleken på det stelade skiktet på tuben därför tunnare.



Smältaskiktet blir tunnare vid ökande värmebelastning

I det verkliga fallet har man också brinnande lutrester på ytan, så man måste räkna med att den totala beläggningen på väggen är tjockare.

Den invändiga beläggningen kan således ge ett icke obetydligt bidrag till den förhöjda temperatur man har på tubytan.

Beläggningarna bildas ju också i första hand på de ställen där värmebelastningen är kraftigast, dvs där de gör mest skada.

100 kW/m² i en sodapanna är emellertid fortfarande ett högt värde på värmebelastningen. Så högt kommer man bara på de mest utsatta ställena (och under speciella betingelser, som t.ex. när man har oljebrännarna tända).

Vid lägre värmebelastning minskar betydelsen av de invändiga beläggningarna i motsvarande grad.

KOLSTÅLS KORROSION I ELDSTADEN, mekanism och laboratorieförsök

Kompletterande laboratorieundersökningar utfördes i ett omfattande projekt parallellt i Finland och Sverige. De kom att inrikta sig på dels att undersöka korrosionsmekanism och korrosionsbetingelser för korrosionen på kolstål (Stelling och medarbetare), dels att undersöka om man kunde förbättra situationen genom att använda legerade stål (Ahlers resp. Dahl och medarbetare) eller genom att skydda tuberna på andra mer eller mindre sofistikerade sätt (finska sodapannkommitténs provningar).

Stellings studier av korrosionens mekanism.

Ett av de viktigaste svenska bidragen blev de arbeten om gassammansättningens betydelse för korrosionen på stålytan, vilka utfördes på Institutionen för Kemisk Teknologi vid KTH under ledning av prof. Otto Stelling.

Stelling visade hur korrosionen beror på bildningen av respektive egenskaperna hos ett skyddande skikt av korrosionsprodukter på metallytan.

Korrosionsskiktet kunde bestå av magnetit respektive av järnsulfid, FeS. I vissa fall såg man också ett tunt lager av FeS₂ ovanpå järnsulfiden.

Magnetit och järnsulfid förekom ofta samtidigt.

Den kraftigaste korrosionen hade man när man hade ungefär lika mycket svavelväte som syre i gasen i provugnen. Då hittade man också både järnsulfid och magnetit i korrosionsskiktet.

Vid de experiment man gjorde på KTH undersökte man dels den rena gaskorrosionen på en bar stålyta, dels korrosionen i gas, sedan man applicerat ett tunt skikt av stelnad smälta på provytan.

Också inverkan av svavel i form av svavelånga (svavlet bör vid den låga försökstemperaturen till största delen ha förelegat som S₈) undersöktes.

Den artificiella rökgasen bestod av en "grundsammansättning" med 10% H₂, 5% CO, 25% H₂O, 0.1% H₂S och resten kväve.

Kolmonoxid och väte är reaktionsprodukter, som bildas vid reaktionen $H_2O + C \Rightarrow H_2 + CO$. De förekommer därför i ungefär sådana här mängder i sodapannans eldstadsgaser.

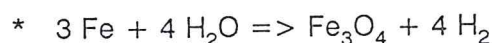
Halterna av syre, svavelväte, vätgas, vattenånga resp. koloxid varierades därefter systematiskt för att skaffa en överblick över hur korrosionen varierade med dem.

Koldioxid uteslöts på ett tidigt stadium som en följd resultaten från av gjorda förförsök och sedermera uteslöts även kolmonoxiden från grundgasen.

Olika beståndsdelar i gasen påverkar tendensen till bildning av oxid resp. sulfid på metallytan.

Vattenånga inverkade t.ex. så att den vid små halter sänkte korrosionshastigheten, medan korrosionshastigheten visade sig vara oberoende av vattenånghalten vid halter över 2% (upp till undersökta 25%).

Vattenånga fungerar här som ett (svagt) oxidationsmedel och befordrar därigenom bildningen av magnetit i täckskiktet.



$$\Delta G^\circ = - 11.3 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C.}$$

(Beträffande ΔG , så går en reaktion från vänster till höger när $\Delta G < 0$. ΔG° står för ΔG , när samtliga ämnens aktiviteter är 1. Aktiviteten för t.ex. syre kan avvika mycket kraftigt från 1, vilket kan påverka huruvida en reaktion sker eller inte. Det skulle i och för sig ha varit önskvärt med mer detaljerat genomförda och redovisade termodynamiska beräkningar för de kemiska reaktionerna, men det hade komplicerat detta arbete ytterligare, och det ryms inte heller inom ramen för arbetsuppgiften.)

Eldstadsgasernas höga halt av vattenånga bör på så sätt verka minskande på korrosionen.

De båda reducerande gaserna vätgas och kolmonoxid visade sig istället verka stimulerande på korrosionen.

Man har visat att andelen vätgas har mindre betydelse. Det beror antagligen på att vätgasandelen i provningsgaserna har varit för låg i förhållande till vattenånghalten. Halterna av vätgas och vattenånga är valda ungefär så, som man har brukat hitta dem i nedre delen av eldstaden. Sammensättningen ligger i det sammansättningsområde, där man får magnetit, men man ligger bara lite ovanför jämviktslinjen för magnetitbildning.

Man har också tagit bort vätgas helt ur försöksgasen och det har inte påverkat korrosionen speciellt mycket, medan syre tydligen har stor betydelse då man samtidigt har svavelväte närvarande.

Eftersom laboratorieförsöken i ovanstående fall gjordes med en simulerad rökgas utan syre, så ger de emellertid knappast försöksresultat, som kan anses vara tillämpliga i en sodapanna.

Det beror på att det vid laboratorieförsöken bildade järnsulfidskiktet från början antagligen håller betydligt mindre andel magnetit än vad det skulle göra om syre varit närvarande redan från början.

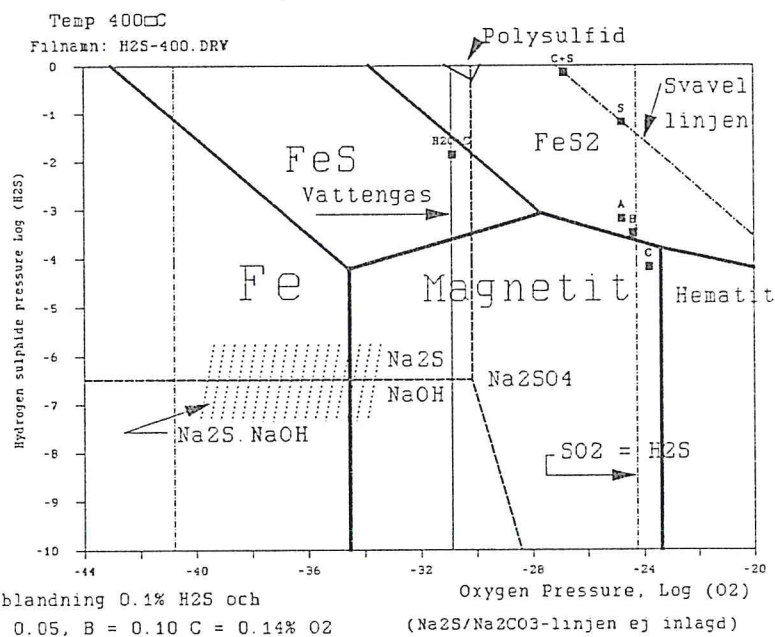
Eftersom den viktigaste funktionen verkar vara hur sammansättningen hos gasen förskjuter förhållandet mellan bildning av sulfid och bildning av magnetit, så blir inte resultaten användbara om man hamnar "fel" i förhållande till jämviktlinjen järnsulfid/järnoxid.

Inverkan av syre finns bestämd för grundgasen 0.10% H₂S, 10% H₂, rest N₂, både med och utan vattenånga.

Är vattenånghalten hög (25%), så påverkar syrehalten mindre. Det kan bero på att man med den höga halten vattenånga i utgångsgasen ändå får magnetitbildning redan från början. Då betyder inte en tillförsel av en liten mängd syrgas till provgasen, att man gör någon större ändring på korrosionsmekanismen.

Man mäter upp en viss, men låg korrosionshastighet för prov utan syre i gasblandningen. Korrosionshastigheten är sedan högre, när man också har syre i reaktionsgasen. Man får vid försöken (med en gassammansättning utan vattenånga) ett maximum vid förhållandet 1:1.2 mellan H₂S och O₂, vilket sedan långsamt planar ut mot låga värden på korrosionshastigheten vid högre syrehalter.

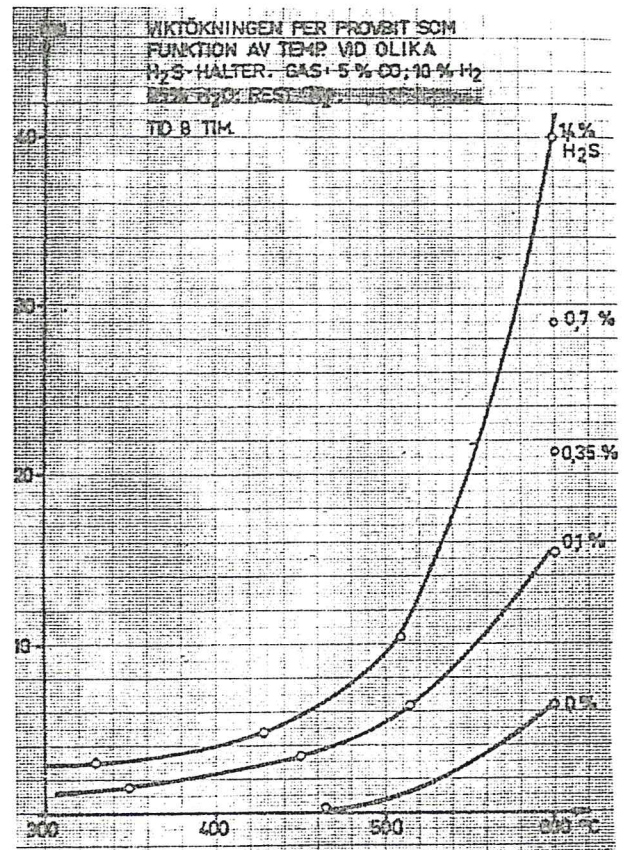
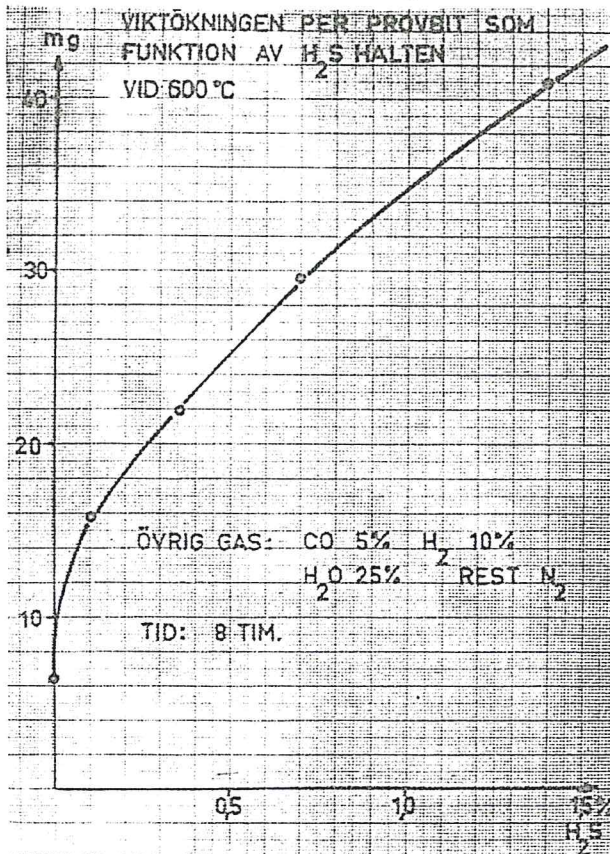
Vi har beräknat ett jämviktsdiagram, där man kan se hur den kritiska gassammansättningen ligger på eller strax intill den extrapolerade gränslinjen mellan stabilitet för järnsulfid och stabilitet för magnetit.



H₂S = 0.10%, O₂ = 0.05, 0.10 resp. 0.14% för A, B resp. C

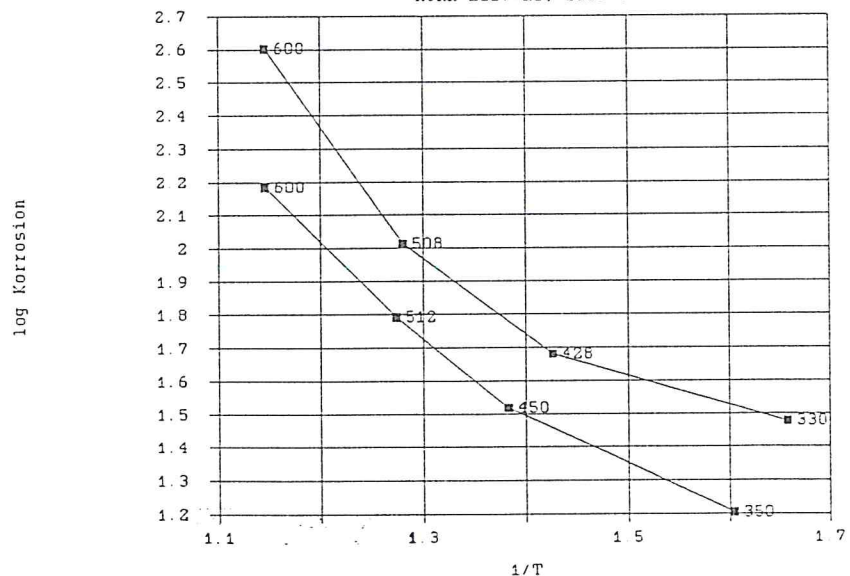
(Syretrycket är ett mått på syreaktiviteten, man har inte jämvikt med en gas med så lågt syrepartialtryck.)

Vid en serie försök, som man körde med CO, H₂ och H₂O och med varierande H₂S-halter, men utan O₂, fick man nya samband.



Korrosionshastigheten som funktion av temperaturen följer här inte enkla lagar. Man fick stora avvikelser från det Arrhenius-samband man kunde ha väntat sig. På något sätt verkar det som om reaktionsmekanismen ändrar sig (vid 475°).

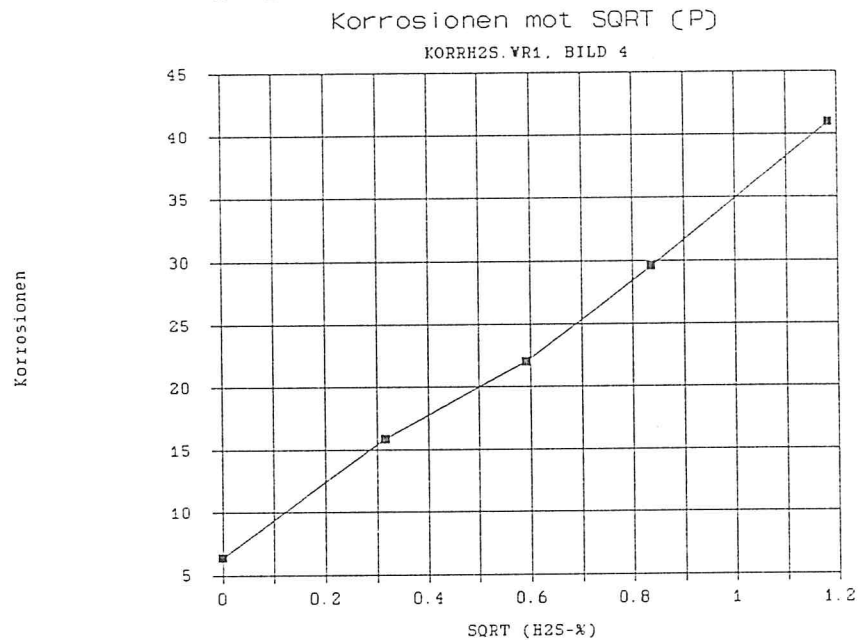
Arrhenius samband
KORR-H₂S. WR1. BILD 3



Omräknat från: Stelling; Sodahuskonferensen 1965, fig. A19.
Skalan på ordinatan är: $\text{Log}(\text{mg korrosionsprodukt vid försöket})$
Kurvorna är för 1,4 och 0,1% H_2S i gasen

Även om nu den här korrosionen inte följer Arrhenius-sambandet ($\text{log}(\text{korrosion})$ mot $1/T$), så kan vi istället se ett intressant samband mellan roten ur H_2S -trycket och korrosionen vid 600°C .

Detta samband liknar Sieverts lag, som gäller för lösligheten av tvåatomiga gaser (H_2 , O_2 etc.) i en-atomig form.



Korrosion mg viktökning per provbit.

Omräknat från: Stelling, Sodahuskonferensen 1965, fig. A16.

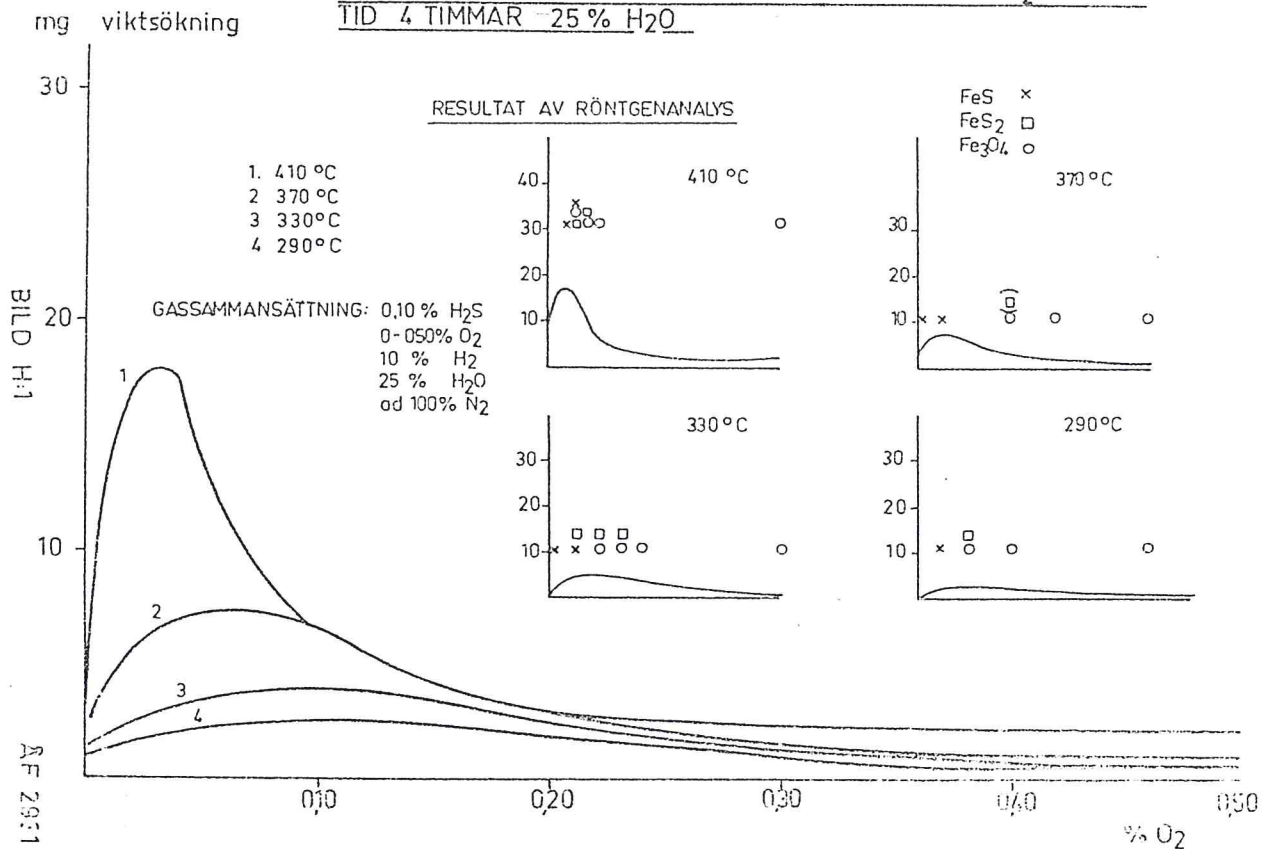
Man bör kunna visa att trycket av H_2S i det här experimentet styr korrosionen genom att lösa enskilda svavelatomer i sulfidskiktet via jämvikten $\text{H}_2\text{S} \Rightarrow \text{H}_2 + \text{S}(\text{g})$, även om huvuddelen av det gasformiga svavlet föreligger som S_2 .

Inverkan av förhållandet mellan O_2 och H_2S i eldstads- och laboratoriegaser.

Förhållandet mellan syre och svavelväte i rökgaserna har, som ovan visats, varit en faktor, som styr hur kraftig korrosionen skulle bli på en oskyddad stålyta.

Vid Stelling's försök fick de genomgående de högsta korrosionsvärdena för en laboratoriegas, vilken förutom andra gaskomponenter (väte, vattenånga (0, 4 resp. 25%), eventuellt CO , och resten kväve) innehållit små och ungefär lika stora mängder syre och svavelväte.

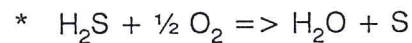
VIKTSÖKNINGEN PER PROVBIT SOM FUNKTION AV O₂-HALTEN
TID 4 TIMMAR 25 % H₂O



Maximet har vid experiment med låg vattenånghalt legat något förskjutet mot mer syre än svavelväte, i förhållandet H₂S/O₂ ca 1:1.2.

Detta ligger relativt nära reaktionen $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 \Rightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2$.

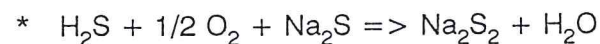
Maximet ligger alltså inte vid förhållandet H₂S/O₂ = 2:1, där man har bildning av elementärt svavel (eller kanske snarare polysulfidsvavel) enligt:



$$\Delta G^\circ = -39.9 \text{ kcal/mol för S(l) vid } 400^\circ\text{C}$$

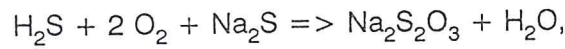
$$\Delta G^\circ = -36.8 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C för } \frac{1}{2} \text{S}_2 \text{ (g)}$$

$$\Delta G^\circ = -42.5 \text{ kcal/mol för } \frac{1}{8} \text{S}_8 \text{ (g)}$$



$$\Delta G^\circ = -47.1 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

Vid gasförhållandet $H_2S/O_2 = 1:2$ istället för $2:1$, så borde man kunna få tiosulfatbildning enligt:



men då är ju gasförhållandet redan kraftigt förskjutet på andra sidan om det maximum som Stelling funnit.

Det kritiska förhållandet förskjuts också i de fall där man har vattenånga som en komponent i den korroderande gasen.

Vattenånga fungerar som oxidationsmedel och medverkar till bildningen av magnetit. Enligt Stelling (1966, sid D6) så medverkar vattenångan till en ökning av korrosionen genom en ökad bildning av Fe_3O_4 . Men eftersom magnetiten är skyddande, så borde det vara tvärtom, vi bör styra korrosionsmiljön mot mer magnetitbildning genom att hålla uppe vattenånghalten.

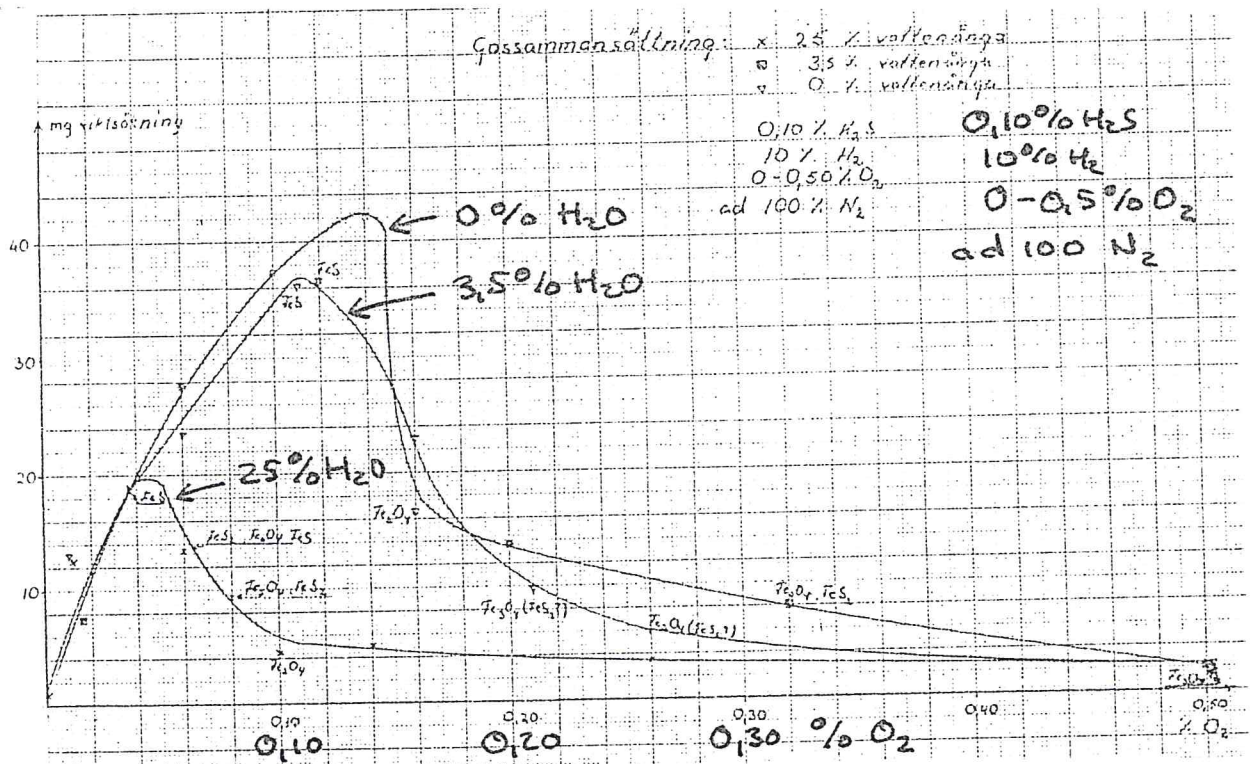


Bild D:7 Viktsökning / provbit som funktion av syrehalten. Provtid: 4 timmar; Temperatur: 410 °C

När gasen är fri från oxidationsmedlet vattenånga så är korrosionsmaximet mellan 1:1 och 1:2, dvs något förskjutet mot reaktionen för bildning av svaveldioxid.

När man har 25% vattenånga i gasen kommer maximet att ligga lägre, ner emot 1:0.5 (dvs mest svavelväte i förhållande till syre).

Detta beror sannolikt på vattenångans funktion som oxidationsmedel och som bildare av magnetit. Vattenången ersätter en del av det nödvändiga syret och maximet hamnar på ett annat ställe.

Maximet skulle emellertid också kunna tolkas så att man på den vänstra kurvgruppen (små syrehalter) skulle ha en reaktion till svavel och på den högra kurvgruppen en bildning av svaveldioxid. Svavlet skulle då vara korrosivt, som ju svavel är vid kontakt med järn. Korrosionsprodukten på stålytan skulle då vara järndisulfid/järnsulfid.

Korrosionsmaximets läge vid dessa laborieförsök verkar alltså bestämt av den sammansättning som ligger rakt på jämviktlinjen mellan FeS_2 och Fe_3O_4 och man får den svåraste korrosionen i det läget där man har ungefär lika tendens till att bilda järn(di)sulfid som att bilda magnetit.

Dahl och Falk har i sin undersökning av kloridernas inverkan på korrosionen i syntetisk sodasmälta också gjort gasfasförsök med blandningar av 0.10% H_2S och mer eller mindre O_2 .

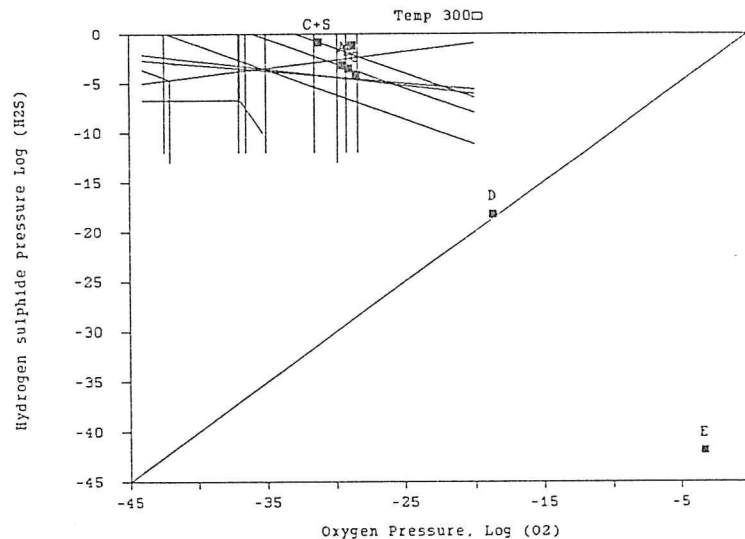
De fann att de hade den högsta korrosionshastigheten i sådana försöksomgångar, där man hade något högre syrehalter än de 0.10% O_2 , där polysulfidbildningen var kraftigast markerad. Maximet vid 400°C har de sett vid 0.16% O_2 .

Deras resultat överensstämmer inte med jämviktsdiagrammen. Snarare borde det vara så att när temperaturen är högre så är det vid korrosionsmaximet mer svavelväte i förhållande till syret i den ingående försöksgasen än det är vid lägre temperatur.

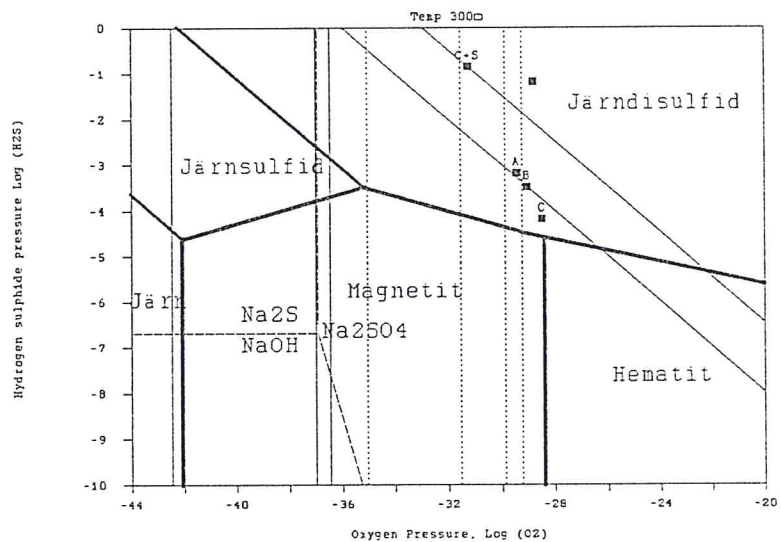
Samtidigt förskjuts i diagrammet alla jämviktlinjerna mellan FeS resp. FeS_2 och Fe_3O_4 åt samma håll som jämvikterna för Na_2S , Na_2SO_4 och Na_2S_2 när temperaturen stiger (mot högre syrepotentialvärden i jämviktsdiagrammet).

De förstnämnda linjernas förskjutning är emellertid kraftigare. Sammantaget skulle det kunna tala till förmån för polysulfidhypotesen.

Annars skulle också förändringen av förhållandet mellan svavelväte/syre vid korrosionsmaximet vara större i de fall man också har smälta med.



Övre vänstra hörnet i detalj nedan:

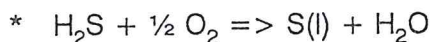


Punkterna D och E ligger i det här detaljutsnittet nedanför kanten i det nedre diagrammet

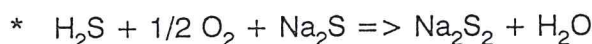
Punkterna A (0.05% O₂), B (0.10% O₂) och C (0.14% O₂) svarar här mot ett relativt svavelväteöverskott, punkten D (0.15% O₂) svarar mot balans mellan svavelväte och syre och punkten E (0.20% O₂) svarar mot överskott på syre.

Det behövs inte stora variationer i förhållandet svavelväte/syre för att gassammansättningen jämvikt skall hamna på mycket olika ställen i jämviktsdiagrammet

De verkliga eldstadsgaserna har ju visats innehålla motstridiga halter av svavelväte och syre. Syre och svavelväte reagerar ju med varandra till svavel och vatten eller till svaveldioxid och vatten, beroende på förhållandet mellan de ingående mängderna av respektive gas:



$$\Delta G^\circ = - 39.9 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

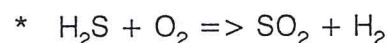


$$\Delta G^\circ = - 47.1 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

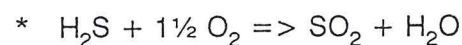
Om man utgår från att man har jämvikt med sodasmältan på väggen, vilken ju bör ligga någonstans vid linjen $\text{Na}_2\text{S-Na}_2\text{SO}_4$ i jämviktsdiagrammet, så kan man inte få en ren svavelbildning, för såvitt inte svavelvätetrycket är mycket högt. Det beror på att syretrycket, när man samtidigt har natriumsulfid och natriumsulfat, ligger på jämviktlinjen mellan dessa båda ($7 \cdot 10^{-31}$ bar vid 400°C).

Man ligger för långt från svavellinjen i jämviktsdiagrammet.

Också i gasfas är det inte så troligt att man bildar svavelånga. Kvar blir då istället reaktionerna för bildning av SO_2 :



$$\Delta G^\circ = - 61.2 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$



$$\Delta G^\circ = - 111.6 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

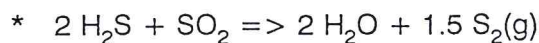
Också dessa jämvikter påverkas (motverkas) av de låga syretryck, som måste gälla när man har kontakt med sodasmälta.

Eftersom reaktionsprodukterna är gasformiga är de här reaktionerna inte så intressanta som korrosionsreaktioner.

Reaktionshastigheten i gasfas är också mycket beroende av förekomsten av katalysatorer. Stelling blev därför följdriktigt tvungen att byta ut den ursprungliga ugnstrustningen i kromstål till en motsvarande av kvartsglas för att kunna vidmakthålla reaktionsgasens sammansättning.

Den korroderande stålytan måste alltså katalysera gasreaktionen.

Ytterligare en svavelreaktion förtjänar att nämnas, nämligen :

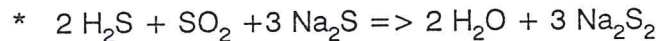


$$\Delta G^\circ = + 1.2 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

$$\Delta G^\circ = - 4.1 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}$$

I sodapannan har mätningar av gassammansättningen i eldstaden visat att man kan ha både svavelväte och svaveldioxid närvarande samtidigt, utan att de tycks reagera med varandra. Jämviktshalten för S_2 (g) vid 750°C är ju inte mer än $2 \cdot 10^{-3}$ atm (vid 0.01 atm H_2S resp. SO_2 , samt 0.25 atm H_2O).

Reaktionen borde emellertid fortfarande kunna leda till bildning av polysulfidsvavel:



$$\Delta G^\circ = - 29.8 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

Reaktionen, som tekniskt realiserats som den s.k. Klausprocessen för svavelframställning, är trög och kräver närvaro av starkare katalysatorer än enbart järn för att ske i någon större grad.

Emellertid, järn finns ju närvarande om man har korrosionsprodukter i beläggningarna och det behövs inte några starka katalysatorer för att man skall kunna se resultatet i form av korrosion.

Om nu det bildas SO_2 när syrehalterna är högre än vad som motsvarar maximet, så skulle man kunna tycka att korrosionen inte skulle minska och skälet skulle vara att det fortfarande borde bildas svavel i form av natriumpolysulfid.

Vid höga syre/svavelväteförhållanden skulle man emellertid snarare bilda natriumsulfat, vilket inte är så korrosivt på järnet, och samtidigt magnetit, som ju också gör att stålet korroderar långsammare.

Om man istället antar att den viktigaste faktorn inte är förhållandet mellan komponenterna i gasfasen, utan istället sammansättningen av det bildade beläggningsskiktet på stålytan, så får man en annan bild av korrosionen.

Man skulle då fortfarande få korrosion i de fall där man i huvudsak bildar en enda korrosionsprodukt i beläggningen, antingen det nu är järnsulfid (FeS , med eller utan yttre tunt FeS_2 -skikt) eller magnetit. Korrosionen blir fortfarande kraftigare i de fall där man har järnsulfidbildning än i de fall då man får magnetitbildning.

Om man nu istället ligger ungefär mitt för jämviktlinjen för FeS_2/Fe_3O_4 , så bildar man både sulfid och oxid samtidigt. Beläggningsskiktet blir då inte lika tätt och blir dåligt skyddande.

Korrosionen blir linjär med tiden, vilket visar att skiktet är så poröst att gaskomponenterna kan tränga in ända in till den underliggande stålytan. Det kan kanske bero på att skiktet ramlar loss, eller lika gärna på att skiktet inte blir portätt. Sannolikt mer det senare, eftersom man ju mätt korrosionen i form av viktökning.

Stelling gjorde också sådana försök, där man utsatte stålprover med ett bildat magnetitskikt för järnsulfidbildande förhållanden (syrefri, men svavelvätehaltig reaktionsgas).

Han fick då kurvor som visade att man först i den sulfidbildande gasen hade en mycket måttlig korrosion. Efter några timmar fick man emellertid en genombrytning av oxidskiktet varefter korrosionshastigheten ökade och blev linjär. Provytan innehöll nu också FeS vid sidan om magnetit.

Man ser alltså att det tidigare bildade magnetitskiktet omvandlas när gassammansättningen förändras till järnsulfidbildande.

Det borde alltså vara mindre bra att utsätta pannan för återkommande perioder med starkt svavelvätebildande betingelser (svartnande bädd), så att man regelbundet klär av tuberna ett bildat magnetitskikt. Tuberna får ett tunnare magnetitskikt och får en högre allmänkorrosion, även om man skulle hålla magnetitbildande betingelser under den övervägande delen av pannans drifttid.

Inverkan av övriga gaskomponenter.

Stelling visar att en ökning av vätehalten resp. en ökning av kolmonoxidhalten verkar ökande på korrosionen upp till halter av respektive gas på 2 à 3%. Speciellt om de tillsätts till en gas, som håller ett svavelväte/syreförhållande på (ca) 1:1, så åstadkommer de en kraftig korrosionsökning.

Orsaken kan kanske sökas i den negativa effekt dessa gaskomponenter har på redan bildad magnetit, samtidigt som de inte medverkar till att det istället bildas ett visserligen sämre skyddande, men dock sulfidskikt.

Gaserna hjälper därför hela tiden till att klä av stållytan sina korrosionsprodukter. Reaktionsprodukten borde vara något slags järnsvamp. Då kan en sådan reaktion knappast räknas bidra till att hålla tillbaka korrosionen.

Reducerande förhållanden i samband med kolmonoxidbildning är ju också en välkänd källa till korrosion i pannor med ojämna förbränningsförhållanden, som i sopförbränningsugnar.

De rökgasanalyser som gjorts på pannor i drift bl.a. inom ramen för dåvarande korrosionskommitténs arbete har också som ovan nämnts visat att halterna av alla de här gaserna är höga, samtidigt som man har stora variationer från prov till prov.

Svavelånga, sammansättning och ångtryck

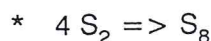
Flera författare, t.ex. Stelling, har speciellt uppehållit sig vid ståls korrosion i svavelånga.

Man har exponerat stålprover för svavelatmosfär och funnit att:

- * Stålet korroderat relativt kraftigt, men inte så kraftigt som i kombinationen svavelväte + syre i förhållandet 1:1,2.
- * Korrosionsprodukten är FeS. Man har också funnit FeS₂ i ett tunt skikt utanpå FeS-skiktet.
- * Korrosionens tidsberoende är linjärt.

Mekanismen för denna korrosion har att ta hänsyn till ett antal faktorer som kan inverka och som bör vara avgörande för korrosionens beroende av temperatur och andra faktorer.

För det första består svavelånga vid 300-400°C till stor del av S₈-molekyler. Jämviktstemperaturen S₂/S₈ är ≈ 610°C, vid jämvikt med flytande svavel. Vid högre temperatur löses S₈-ringarna upp och S₂-molekyler bildas.



$$\Delta G^\circ = - 23.0 \text{ kcal/mol } S_8 \text{ vid } 400^\circ\text{C.}$$

$$\Delta G^\circ = + 14.7 \text{ kcal/mol } S_8 \text{ vid } 750^\circ\text{C.}$$

Samtidigt finns det hela tiden en jämviktshalt av en-atomiga S(g) i ångan. Denna halt är mycket låg.

Summareaktionen för korrosionen blir (om man antar att svavelgasen består av S₈-molekyler) för bildning av FeS, som är huvudkorrosionsprodukten:



$$\Delta G^\circ = - 24.7 \text{ kcal/mol } FeS \text{ vid } 400^\circ\text{C.}$$

Det förefaller emellertid fortfarande sannolikast att svavelgasens korrosionsreaktion vid ren gasfaskorrosion passerar över reaktionsstegen:

- * S₈ (=> S₂ ?) => S (monoatomigt, gas i gasfasen)
- * S (monoatomigt, gas i gasfasen) => S (monoatomigt, adsorberat på stålytan)
- * S(monoatomigt, ads.) + Fe => FeS.

Det överensstämmer med de ovan antydda samband, som man kunde se vid Stelling's experiment med korrosion i ren H_2S -gas.

På samma sätt är det på gassidan det monoatomära svavlets beteende, som styr gassidans påverkan. S_8 -ringarna resp. S_2 -molekylerna i svavelgasen fungerar bara som en källa för det monoatomära svavlet.

Stelling redovisade flera försök med enbart svavelånga i halterna 30 resp. 90 ppm S (+ kvävgas).

Man fick härvid en viss korrosion (höga värden, men inte de allra högsta). Som jämförelse reagerar svavel direkt med järn (vilket visas experimentellt med järn i form av järnfilspån) till järnsulfid under stark värmeutveckling.

Vid fortsatta försök med svavelhalter 300-1500 ppm S i gasen vid $370^\circ C$, som redovisades 1966, fann man, att man med svavelgaser fick ett tunt yttre skikt av FeS_2 och ett inre skikt av FeS .

Korrosionsprodukten skiljer sig här från den vid korrosionsförsök med svavelväte och syre som korrosiv gas, eftersom man där både redovisade järnsulfid, FeS , och magnetit, Fe_3O_4 , som korrosionsprodukt.

Vid korrosion i svavelgas är jämviktsfasen FeS_2 .

Svavelaktiviteten i svavelångan är vid laboratorieförsöken så hög, att man måste räkna med att ha ett tunt FeS_2 -skikt ovanpå FeS -skiktet.

Eftersom FeS_2 -skiktet är tätare och mer skyddande än FeS , blir det mycket tunnare. När man sedan undersöker korrosionsskiktet, så ser man bara det tjockare FeS -skiktet. Man kommer därför att karakterisera korrosionsskiktet som FeS .

I ett sådant fall är det tunnare FeS_2 -skiktet mer styrande för korrosionshastigheten än det tjockare FeS -skiktet, och det är FeS_2 -skiktets temperaturberoende och stabilitet som främst styr korrosionshastigheten vid svavelångförsöken.

FeS förekommer i flera varianter vilka samtliga är mindre skyddande än FeS_2 . Stelling drar också slutsatsen att FeS_2 är mer korrosionsförhindrande än FeS .

De uppmätta korrosionshastigheterna vid korrosion med svavelånga var här enbart hälften av de, som man uppnådde med den kritiska gasblandningen med 1:1,2 svavelväte/syre. Det kan bero på att det bildade FeS -skiktet kunnat utbildas tätare när det endast funnits en reaktionsväg (sulfidbildning) och en möjlig reaktionsprodukt (FeS , möjligen täckt av ett utvändigt tunt lager FeS_2).

Man kan samtidigt inte heller utesluta att det skulle kunna vara det svavel, som kunnat bildas i 0.1% H₂S/0.12% O₂-blandningarna, som orsakat den höga korrosionen på stålet i Stellings försök med dessa gaser.

Också vid blandningen 0.10% H₂S - 0.12% O₂ ligger jämviktsläget vid linjen FeS₂-Fe₃O₄. FeS₂-skikten blir tunna och mellan stålet och FeS₂-skiktet bildas ett tjockare FeS-skikt.

Om man jämför halterna, så tycks emellertid korrosionen bli dubbelt högre för samma mängd svavel i gasen i form av kombinationen svavelväte + syre, än när man har det som elementärt svavel.

De korrosionshastigheter man uppmäter vid laboratorieförsöken är emellertid högre än de, som ens vid extremfall uppträder i de verkliga sodapannorna. Den högre korrosionshastigheten vid vissa av laboratorieproven utgör därför inget bevis för att det i verkligheten går till på det viset, snarare tvärtom.

Intressant är att notera att vid ren svavelgaskorrosion får man ingen sänkning av korrosionshastigheten när man ökar temperaturen. Det tolkar vi så, att det aldrig utbildas något korrosionsskyddande oxidskikt av magnetit (genom att jämvikten FeS/Fe₃O₄ förskjuts mot högre H₂S-värden, när man höjer temperaturen), när man bara har svavel närvarande i reaktionsgasen.

Som substitut för elementärt svavel bör man komma ihåg att det ju snarare bildas natriumpolysulfider, Na₂S_x, x = 2-5. Det är ju fortfarande så att man kan hitta en hel del natriumpolysulfid Na₂S₂ i beläggningarna i en sodapanna. Att det skulle bildas elementärt svavel är svårare att tänka sig, med tanke på var svavellinjen ligger i jämviktsdiagrammen.

Skall man tänka sig att det bildas svavel (uppträder en hög svavelaktivitet) som ett led i korrosionsprocessen, så skulle det i så fall vara vid pyrolysen av de sulfiderade organiska restprodukter, som finns i brännluten.

Strohbeen och Grace har ju i alla fall visat att det bildas svavelväte vid pyrolysen.

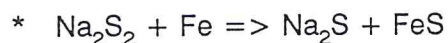
En hög svavelvätehalt kan ju sedan ge polysulfidbildning.

Polysulfidområdet ligger ju dessutom också nära vattengasjämviktens linje i diagrammet, så syrepotentialen bör kunna ligga vid värden som främjar polysulfidbildning.

Skulle det förekomma svavelånga så kommer naturligtvis också den att fungera som en källa till bildning av polysulfider i smältan, bara S(g)-halten bleve tillräckligt hög.

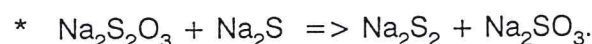
Eftersom väggarna är täckta av stelnad och smält smälta, så kommer svavelångan i det reella fallet knappast åt att verka direkt på stålytan, utan den måste lösa sig som polysulfid Na_2S_2 i smältan (i extremfall möjligen som högre polysulfider, som t.ex. Na_2S_4 eller Na_2S_5).

Polysulfiden skulle i så fall ge en enkel korrosionsreaktion:



$$\Delta G^\circ = -141.8 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

Natriumtiosulfat borde också kunna fungera som en källa till polysulfid enligt reaktionen:



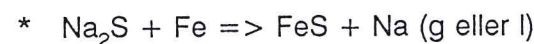
$$\Delta G^\circ = (?)$$

Reaktionen går åt höger om ΔG är negativt. (ΔG° står för ΔG , när samtliga ämnens aktiviteter är 1).

Natriumtiosulfatet skulle då vara korrosivt utan att självt delta i korrosionsprocessen.

Man skriver inte någon motsvarande reaktion med vanlig natriumsulfid som utgångsmaterial.

Däremot förefaller natriumsulfiden i sig att inte vara så korrosiv, reaktionen

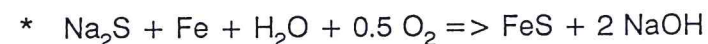


$$\Delta G^\circ = +79.8 \text{ resp. } +59.4 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}.$$

är ingen storsäljare.

Inte heller de reaktioner som bildar NaOH verkar sannolika.

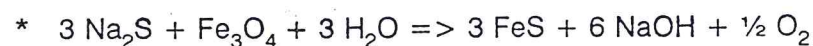
Natriumsulfid påstås kunna reagera med den underliggande stålytan:



$$\Delta G^\circ = -45.6 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}.$$

Studerar man jämviktsdiagrammet närmare, finner man emellertid att områdena för natriumhydroxid och FeS inte överlappar varandra, så reaktionen löper inte åt höger.

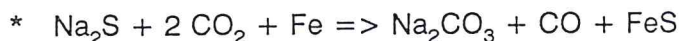
Samma gäller för :



$$\Delta G^\circ = +76.1 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C.}$$

Jämviktshalten för syre skulle vara orealistiskt låga $3 \cdot 10^{-50}$ atm, men då är man i området för Fe i jämviktsdiagrammet och inte i FeS-området.

En reaktion som skulle kunna gå är däremot oxidation med CO_2 enligt förslag av Rozniak, Plumley etc.:



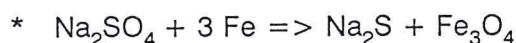
$$\Delta G^\circ = -17.5 \text{ kcal/mol}$$

Det betyder då att den gasformiga koldioxiden måste komma åt att reagera inne vid stålytan, samtidigt som det stelnade och det smälta saltsmälteskiktet fungerar som en barriär mellan kolstålsytan och rökgasatmosfären.

Natriumsulfiden verkar således inte kunna ge upphov till FeS-bildning, försåvitt man inte kompletterar med något oxidationsmedel. Detta oxidationsmedel bör då också kunna lösa sig i smältskiktet. CO_2 reagerar ju snarare direkt med det till natriumkarbonat.

Natriumkarbonat verkar inte heller kunna ge upphov till någon korrosionsreaktion, om man samtidigt ställer kravet att den skall vara termodynamiskt genomförbar.

Däremot kan man formulera två intressanta korrosionsreaktioner med natriumsulfat, varav den första är:

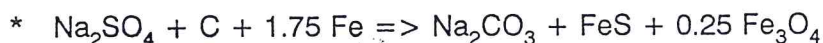


$$\Delta G^\circ = -29.6 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

Reaktionsprodukten skulle då bli magnetit. Magnetiten bildar ju ett bra skyddsskikt, så det bör skydda stålet mot fortsatt korrosion. Man räknar ju inte heller med att sulfatbeläggningar orsakar korrosion förrän temperaturen är så hög, så att beläggningen börjar smälta.

Temperaturen är då så hög som åtminstone över 550°C . Sulfatbeläggningarna anses ju inte heller utöva någon påverkan på korrosionen på eldstadsväggarna. Däremot verkar de begränsande på ångtemperaturen i överhettarna, eftersom korrosionen främst på de nedre böjarna blir för kraftig om man höjer temperaturen på utgående ånga över ca $460\text{-}480^\circ\text{C}$.

Eftersom vi har kol suspenderat som mycket små kolpartiklar i smältan, så kan vi skriva en reaktion till:



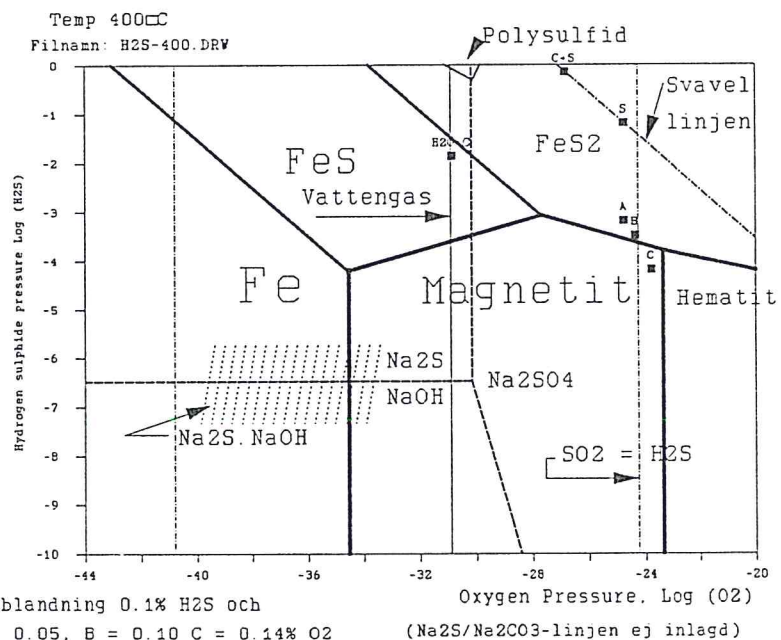
$$\Delta G^\circ = - 35.6 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

Man får nu en reaktionsprodukt, som består av en blandning av järnsulfid och magnetit. Erfarenheten från gasproverna med en blandning av svavelväte och syre säger oss, att den blandningen borde vara dåligt skyddande. Där har man ju fått ett tydligt markerat korrosionsmaximum mitt för linjen mellan järnsulfid (i det här fallet FeS_2) och magnetit (Fe_3O_4) i jämviktsdiagrammet.

Skillnaden i ändring av den fria energin mellan de bägge reaktionerna är inte så stor. Sammansättningen på korrosionsprodukterna måste emellertid vara av största betydelse, och det talar för att det kol man lyckas suspendera i smältan på väggarna är med och styr hur fort det korroderar.

Det ger också en parallell förklaring till att korrosionen är mindre kraftig på sodapannans bottenuber än på dess vägguber. Projektet "Korrosion och förbränning i Sodahus, 1991" har ju visat att man har finfördelat kol i smältan och att man har höga sulfathalter på väggarna och på toppen av smältabädden, medan sulfathalten i smältan längst ner i pannan är mindre. Det var ju nästan bara i smältan på botten och i löprännorna, som reduktionsgraden var hög. I övrigt i pannan var ju mängden sulfat och sulfid grovt räknat mer eller mindre lika.

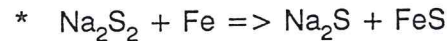
Det kan förklara den skarpa korrosionsrand man kan få vid smältans "vätskeyta". Bränner man bort bädden så blir ju kolhalten låg i smältan, och därmed också reduktionsgraden dålig. Hög sulfathalt i smältan vid ytan plus någon tillgång på kol och kanske också syre talar för att man skulle kunna få bildning av både järnsulfid och Fe_3O_4 , dvs den sämst skyddande sammansättningen hos skyddsskiktet.



Jämviktsdiagram för soda-smälta vid 400 C

Som framgår ur de av oss beräknade jämviktsdiagrammen så kan polysulfider bildas i smältan i sådana situationer där man har en hög svavelväte-potential. Det relativa läget för polysulfidområdet har vid våra beräkningar visat sig vara relativt oberoende av beräkningstemperaturen för diagrammet.

Polysulfider i sodasmältan måste vara korrosiva enligt reaktionen:



$$\Delta G^\circ = -141.8 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

De sänker ju också smältans stelningstemperatur (på restsältan, ner till kanske ca 500°C).

Stellings försök visar därför uppenbarligen på att man har flera möjliga parallella korrosionsvägar/korrosionsmekanismer. Den kraftigaste korrosionen bör man ha när man fladdrar fram och tillbaka i jämviktsdiagrammet.

Man bygger knappast upp några jämna, täta och bra fastsittande skikt genom att hela tiden ändra på jämviktsförhållandena och omvandla redan bildade skikt och bilda nya kristaller.

Eldstadsgaserna har alltså mycket varierande sammansättning.

Komponenterna står inte i jämvikt med varandra och gaser som egentligen borde reagera med varandra, som syre/svavelväte, visar sig erfarenhetsmässigt kunna existera bredvid varandra sida vid sida.

Temperaturberoende vid gaskorrosion.

Temperaturen är en av de viktigaste faktorerna som styr korrosionen på kolstål i eldstaden. Här har man fått fram motsägande uppgifter, samtidigt som ju all praktisk erfarenhet tyder på det mycket enkla förhållandet att en högre temperatur onekligen också medför en högre korrosion.

Om man vill att de uppmätta sambanden skall följa enkla fysikaliska lagar, som t.ex. Arrheniussambandet, så kräver det, att man konsekvent måste ha samma korrosionsmekanism inom hela det studerade området.

Eftersom korrosionen här är så beroende av hur sammansättningen hos det skikt som bildas av korrosionsprodukterna förändras, så innebär det, att det egentligen knappast är genomförbart att ställa upp enkla formler för korrosionshastigheten som funktion av korrosionstemperaturen eller som funktion av gassammansättningen.

Sett i det här perspektivet borde korrosionens beroende av temperaturen inte nödvändigtvis följa det konventionella Arrheniussambandet.

Det finns fortfarande teoretiskt underlag för att kunna härleda ett Arrheniussamband för korrosionen i stort (så som vi gjorde ovan) med utgångspunkt från termodynamiska/statistiska tänkesätt.

Gassammansättningen pendlar fram och tillbaka över den kritiska jämviktlinjen och är ungefär lika länge i det farliga området, oavsett var det ligger.

Arrheniussambandet representerar då den totala korrosionen för olika temperaturer som funktion av summan av alla små korrosionsbidrag vid en i tiden statistiskt varierande kemisk miljö.

Där är sedan korrosionen proportionell mot temperaturen enligt Arrheniussambandet, sålänge man har samma korrosionsmekanism och samma hastighetsbegränsande steg i den kedja av reaktioner som genomlöps, för att den underliggande metallen skall korrodera.

Den korrosion man mätt upp i H_2S/O_2 vid "kritisk" gassammansättning har också ökat med ökande temperatur, men bara upp till ett maximum vid ca 420°C.

Vid högre temperaturer har korrosionen minskat igen samtidigt som man mera bildar enbart magnetit och inte någon sulfid. Vid 450°C är magnetitskiktet väl utvecklat och ger skydd mot fortsatt korrosion.

Man måste naturligtvis kontrollera om utbildandet av ett maximum beror på att det kritiska gasblandningsförhållandet har förskjutits mot någon annan gasproportion. Eftersom man vid 450°C har endast lite korrosion och ett tätt magnetitskikt, så kan man fråga sig om den kritiska svavelvätehalten i förhållande till syrehalten kanske är högre än vad den är vid lägre temperaturer.

Laboratorieförsöken skulle då inte ha lyckats pricka in den mest kritiska gassammansättningen vid de högsta temperaturerna.

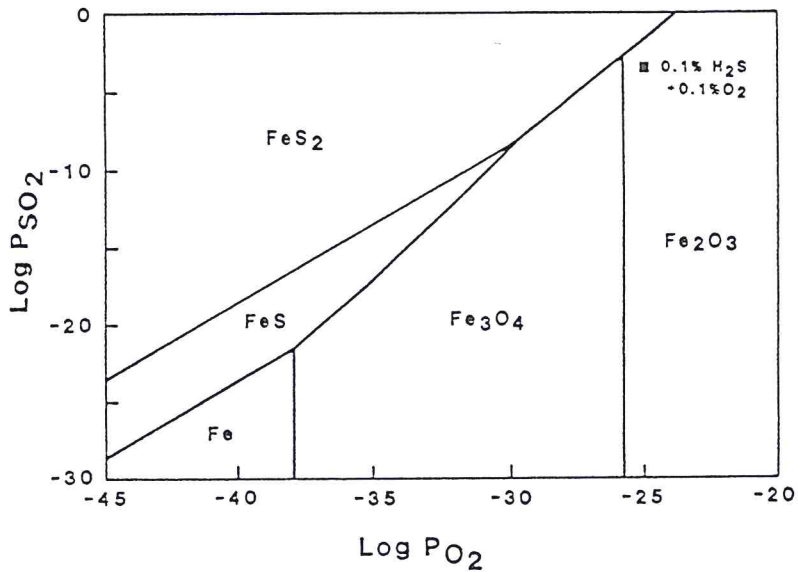
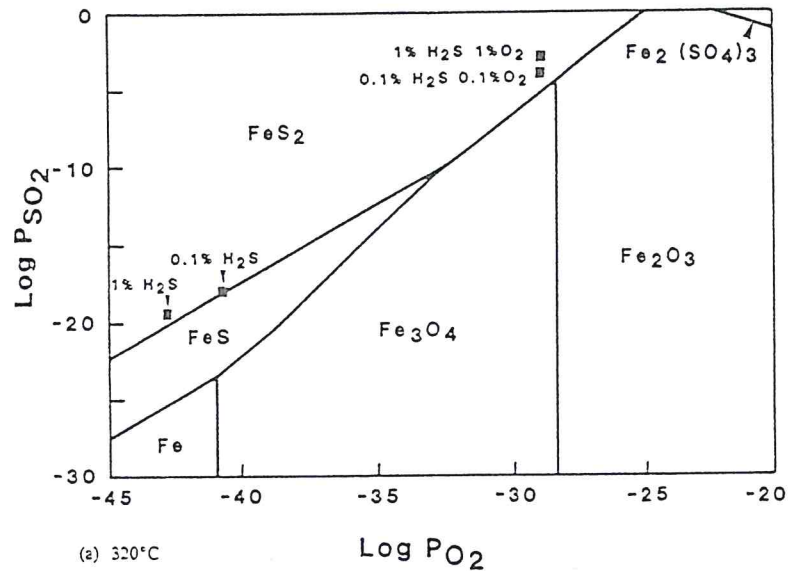


Figure 20: Fe-S-O equilibrium phase diagrams. Points representing the thermodynamic equilibrium composition of the H₂S-containing gas mixtures are indicated on the diagrams. Note that these points were calculated with a minimum O₂ content of 2 ppm in the gas.

Extrapolerar man Singbeils jämviktsdiagram, så ser man att sammansättningen 0.1% H₂S:0.1% O₂ flyttar sig från området för FeS₂ till området för Fe₂O₃ när man höjer temperaturen från 320°C till 360°C.

Vid 320°C ligger 1:1-sammansättningen på FeS₂-sidan om jämviktslinjen mellan FeS₂ och Fe₃O₄/Fe₂O₃. Vid 360°C ligger sammansättningen i jämviktsområdet för järnoxid. Det är då naturligt att korrosionen blir mindre när temperaturen minskar och att man för 1:1-sammansättningen har ett maximum mellan 320°C och 360°C.

Vid allt högre temperatur får man korrosionsmaximet för allt lägre andelar syrgas i förbränningsgaserna, eller omvänt, man får en högre tendens till magnetitbildning istället för sulfidbildning.

Gasförsöken står alltså i motsatsställning till den tidigare diskuterade uppfattningen att korrosionen i pannan ökar dramatiskt över 325°C, t.ex. om man höjer pantrycket eller drar på sig invändiga beläggningar.

Det finns åtminstone en tre fyra olika hastighetslagar för tillväxten av ett beläggningsskikt på en korroderande metallyta. Vilken lag som tillväxten följer skvallrar om hur korrosionsskiktet bildas och om hur det skyddar den underliggande metallen.

Om syret måste diffundera genom ett allt tjockare oxidskikt, så får man en kvadratisk lag, där skiktets tjocklek är proportionell mot kvadraten på tiden. En sådan lag tyder på att skiktet är tätt och skyddande. Korrosionen kommer att minska med tiden.

Man måste då vara rädd om det skyddsskikt man har. Avlägsnar man det eller skadar man det, så tar korrosionen ny sats och börjar om från början igen.

Har man en linjär lag, så är man värre ute. Korrosionen går då lika fort, oavsett hur mycket skiktet växer till. Man har då inget skydd från de bildade korrosionsprodukterna, de ramlar av eller så blir de porösa.

Korrosionen går då också i allmänhet redan från början mycket fortare än när man har en kvadratisk lag, eftersom ytan ju hela tiden är mindre skyddad gentemot det korroderande mediet.

Ytterligare finns en del andra samband, t.ex. logaritmiska, vilka är mindre ofta förekommande.

Stellings arbeten visar på att man har en linjär lag i de fall där man får bildning av sulfid i skiktet, medan man har en kvadratisk lag i de fall där korrosionsskiktet består av magnetit. I de fall där man har hittat både magnetit och sulfid i skiktet har tidsberoendet emellertid blivit någonting mittemellan.

Det visar på att man ändå har ett visst skydd från den bildade magnetiten.

Den linjära lagen tycks emellertid gälla även vid 1:1-sammansättning på de bägge gaserna. Det innebär att den mest kritiska sammansättningen fortfarande borde ge enbart sulfid i skiktet och att korrosionstakten skulle mattas av så fort man börjar bilda andelar av magnetit i det.

Den mest korrosiva sammansättningen ligger vid lägre relativ syrehalt vid högre temperatur, men eftersom man har så stor variation av förbränningsgasernas sammansättning, så har man ganska säkert besvärliga förhållanden någonstans, men vid olika relativt förhållande vid olika temperaturer.

Stelling har ju tolkat korrosionsmaximet så att man får en reaktion mellan svavelväte och syre under bildning av svavel (och vid ökad svavelhalt svaveldioxid).

Jämviktsdiagrammet visar emellertid att man samtidigt också då ligger vid gränslinjen mellan FeS_2 och Fe_3O_4 .

Man skulle således, som tidigare framhållits, lika gärna (eller hellre) tolka bilden så att man får den kraftigaste korrosionen därför att man bildar en blandning av sulfid och magnetit, och att den blandningen inte är lika skyddande som ett skikt av endera av de här bägge komponenterna var för sig.

Korrosionen i det här området blir linjär, därför att beläggningsskiktet är dåligt skyddande i gränsområdet mellan bildning av magnetit och järnsulfid. Det medför också att korrosionshastigheten blir hög.

Vid högre svavelvätehalter och svavelväte/syreförhållanden har man enbart sulfidbildning. Korrosionen blir då lägre igen, men ökar (men inte linjärt) med ökande svavelvätehalt i gasen.

Vattenången i gasen har samma funktion som syre, det medverkar till magnetitbildning. Magnetitbildningen sker via jämvikten mellan vattenånga och vätgas. Förhållandet mellan dessa är i allmänhet så förskjutet mot ett tillräckligt högt vattenånge/vätgasförhållande att det resulterar i att den tendens man får är bildning av magnetit på en oskyddad stålyta.

Den höga vattenånghalten i rökgaserna i en sodapanna betyder därför i praktiken ungefär samma sak som att man alltid har lite syre i gasen.

Beträffande inverkan av vattenånga, så finner vi en motsägelse i materialet, eftersom, som ovan nämnts, Stelling vid några försök funnit en korrosionsökande inverkan från vattenånga.

Eftersom rökgassammansättningen varierar så kraftigt och är så långt ifrån jämvikt, så innebär detta "ideala gasförhållande" mellan svavelväte och syre att man har svårt att undvika de förhållanden, som är mest korrosiva.

Emellertid borde en hög bädd, speciellt nära löphålen, medverka till en hög reduktionsgrad, samtidigt som man kan ha mindre luftunderskott i nedre delen av eldstaden.

Man vet ju att man inte skall bränna bort bädden. Har man i ett extremfall bara smälta och ingen bädd på pannbotten, så får man dålig reduktionsgrad hos smältan från löphålen.

Här har nog eldningsförhållandena stor betydelse, t.ex. suspensionsförbränning (borde vara mindre bra, eftersom kolet förs bort med rökgasen, så att det blir mindre i smältan, där det behövs för

reduktionen), nedåtriktade sprutor, låg bäddtemperatur (ger mycket svavelväte och samtidigt dålig reduktion, borde alltså vara mindre bra).

Korrosionen på väggarna i nedre delen av eldstaden borde emellertid hållas tillbaka av den relativt höga syreandelen i eldstadsgaserna, även i den reducerande zonen. Det svavelväte som bildas, t.ex. genom reaktion med natriumsulfid i smältan, borde emellertid medverka till järnsulfidbildning, som skyddsskikt på tuberna, och därmed en dels snabbare och dels linjär korrosion.

Tolkning av korrosionen vid svängningar i gassammansättningen

Traditionellt indelar vi betingelserna i eldstaden under näsan i en övre, förment oxiderande del och en nedre, förment reducerande del. Gränsen går någonstans vid sekundärluftportarna, eftersom man där sätter till så mycket förbränningsluft, så att man ovanför dem har ett beräkningsmässigt luftöverskott.

Den verkliga bilden är uppenbarligen mycket mer komplicerad. Gassammansättningen varierar mycket kraftigt, gränsen mellan de bägge zonerna är oklar.

Stellings arbeten inleddes med en undersökning av driftförhållandena i tre svenska sodahusaggregat (Undersökningar på Sodahusaggregat, 1965 resp. Sodahuskonferensen 1965, sid A4 ff).

Som relaterats uppmättes mycket varierande gassammansättningar överallt i ugnen. Man kunde inte med ledning av den lokala gassammansättningen egentligen sätta någon gräns mellan den nedre, reducerande, delen av eldstaden och den övre, där gassammansättningen borde vara oxiderande med luftöverskott.

Man hade överhuvudtaget höga syre- och svavelvätehalter samtidigt i många gasprover, vilket må tolkas som att beteckningarna oxiderande zon och reducerande zon inte var relevanta, att jämvikt inte står att uppbringa och att gaserna kan förekomma långt utanför sitt "existensområde" i jämviktsdiagrammen, att ett slags allmänt kaos tycktes råda. Gasen var också dåligt omblandad, så att man kunde få olika värden från närliggande prov, eller från två prov tagna strax efter varandra på samma ställe.

I ett och samma gasprov kan man sedan hitta komponenter, vilka rimligtvis egentligen borde ha reagerat med varandra till någonting tredje.

Rökgasen tycks bestå av fragment, gaspolymer, med olika sammansättning, vilka åker omkring i pannan om varandra och vilka inte hinner vare sig blandas eller gå till jämvikt på den korta tid de uppehåller sig i eldstadsrummet.

Luftportarna tillför förbränningsluften i vad som till en början är distinkta strålar, men vilka snabbt splittras upp i små gaspaket, som överlever åtminstone ett tag.

Man har syre, väte, svavelväte, svaveldioxid, koloxid, koldioxid, vattenånga i en odefinierad blandning. Förhållandena i gasfasen utanför pannväggen (och dess smältabeläggning) ändras hela tiden.

Att under sådana betingelser förutsäga vad som bildas på väggarna går knappast. Sannolikt medverkar emellertid sådana betingelser till att man än styr emot sulfidkristaller, än mot magnetitkristaller på stålytan, likaväl som man också samtidigt förskjuter sammansättningen hos smältaskiktet på väggen.

Om man nu fladdrar fram och tillbaka över det kritiska gasförhållandet borde man rimligen få en inhomogenare korrosionsprodukt/täckskikt och också en återkommande omvandling av redan bildade produkter fram och tillbaka mellan sulfid och oxid.

Ett sådant skikt måste med nödvändighet bli sämre än om man lyckas hålla sig någotsånär konsekvent på endera sidan.

Slutsats: För att hålla ner korrosionen bör man alltså eftersträva att hålla så jämna, uniforma betingelser som möjligt i pannan, så att man motarbetar svängningarna i gassammansättning och förbränningsförhållanden.

Smältaskiktet utgör en buffert, som skyddar tuberna mot de svängningar i reduktionsbeteende/oxidationsbeteende som en varierande gassammansättning utsätter dem för. Stelling fann ju också mindre skillnader mellan provningar med olika gassammansättning när proverna försetts med ett smältaskikt ovanpå den oskyddade stålytan.

Korrosionsangrepp vid smältabelagda prover

En betydande del av Stelling's provningar har skett på provbitar, vilka överdragits med ett skikt av någon form av (i de flesta fall syntetisk) sodahussmälta.

Man har provat att slamma på en suspension av mald smälta i etanol och att doppa proverna i smält saltsmälta efter samma principer som man stöper stearinljus.

Skikten blev inte täta. Trots att skiktet vid avkylning alltid sprack och flagnade så minskade korrosionen ändå, eftersom de i alla fall gav provytan ett visst skydd.

Korrosionen av kombinationen reaktionsgas (0.1% H₂S, 0.09% O₂, 10% H₂, 3,5% H₂O, rest N₂ och olika mekaniska och påsmälta saltblandningar visade att korrosionen var större ju högre andelen

Na₂S var i förhållande till andelen Na₂CO₃. Också ett prov med en hög andel natriumsulfat gav kraftig korrosion.

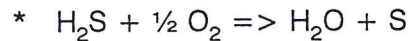
Detta skulle kunna ses som en bekräftelse på att en hög smältasulfiditet ger högre korrosion.

Stelnad smälta förstärkt med 2 à 5% elementärt svavel (som ju ger polysulfidbildning) gav ett medelkraftigt angrepp.

Vid provningarna mätte man upp skillnader mellan proverna. Variationen var emellertid aldrig lika stor vid de här proverna som vid provningen i gasfas, utan den starkaste korrosionen var bara ungefär dubbelt så kraftig som den svagaste.

Gasen reagerade i allmänhet med den krossade smältan. Korrosionen blev lägre om samma gasblandning först leddes igenom en bädd av krossat saltpulver, än om den fick reagera med provmaterialet direkt i gasfas.

Exempelvis så visade det sig att natriumkarbonat katalyserade reaktionen mellan svavelväte och syre:



$$\Delta G^\circ = -39.9 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C för S(l)}$$

$$\Delta G^\circ = -36.8 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C för } \frac{1}{2} \text{S}_2 \text{ (g)}$$

$$\Delta(G^\circ = -42.5 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C för } 0.125 \text{ S}_8 \text{ (g)})$$

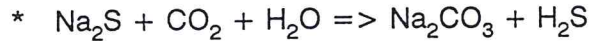
så att gasen vid utloppet varken innehöll H₂S eller SO₂. Följaktligen var korrosionsangreppet på provbiten lägre än vad det hade varit om gasen fått verka direkt på provbiten utan att silas genom den krossade smältan.

En natriumkarbonatbädd absorberar svavelväte från en reaktionsgas om den leds genom det krossade saltet. Denna absorption blir mer fullständig, helt och hållet istället för ca 70%, om reaktionsgasen samtidigt håller syre i förhållandet 1,5:1 till svavelvätet.

Ett stelnat smältaskikt på tuben tycks således ge en både mekanisk och en kemisk barriär gentemot eldstadsgaserna. Eldstadsgaserna i sin tur skulle i sig vara kraftigt korrosiva och ett tjockt stelnat skikt skulle vara nödvändigt för att förhindra, att gaserna som sådana kom i kontakt med tuben.

Stelling drar slutsatsen, att stelnad smälta i sig knappast har någon korroderande effekt.

Om man har mycket CO_2 resp H_2O i reaktionsgasen så kan den vid låg temperatur (under 700°C) reagera med en smälta av $\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ under utveckling av svavelväte. Svavelvätehalten stiger då i reaktionsgasen. Svavelvätet kan komma från en reaktion mellan natriumsulfid och koldioxid + vattenånga till natriumkarbonat och svavelväte



$$\Delta G^\circ = + 4.7 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}.$$

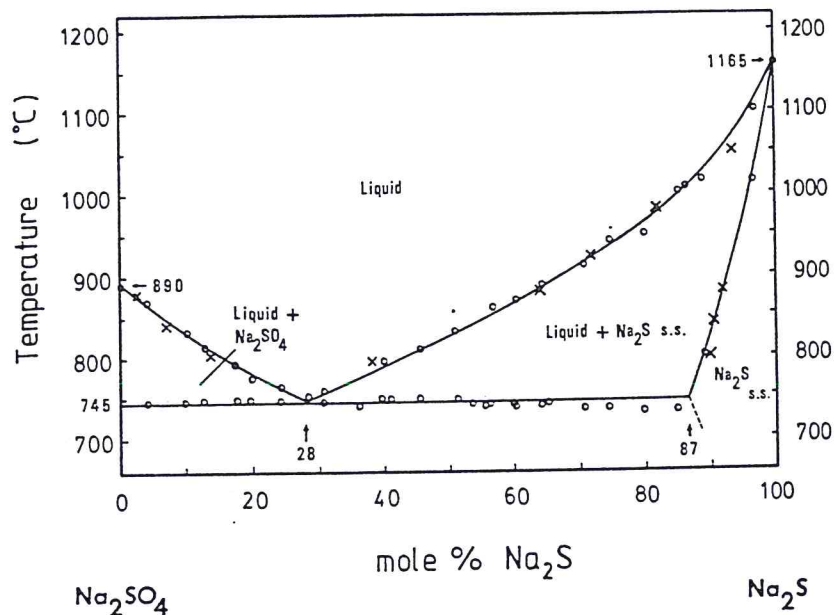
$$\Delta G^\circ = - 6.8 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

Både CO_2 och H_2O finns ju i eldstadsgaserna, vattenånghalten är ca 25%, CO_2 ca 10% (med mkt stora variationer).

När reaktionen sker får man samtidigt en sänkning av sulfiditeten på ytan av smältabädden och på väggarna.

På samma sätt som vid en oxidation av Na_2S med det syre som förekommer även i reducerande eldstadsgaser, så innebär denna reaktion en tendens mot det högre natriumsulfat/-natriumsulfidförhållande, som man ser på smältan på eldstadsväggarna.

När man bedömer hur korrosionen ökar med en ökande väggtemperatur, t.ex. vid ökande tryck, så gäller det att särskilja vad som beror på den högre temperaturen i gränsskiktet mellan metallyta och beläggning/korrosionsprodukter, och vad som kan bero på att det skyddande stelnade smältaskiktet blir tunnare när tubtemperaturen stiger.



Ett högt förhållande mellan natriumsulfat och natriumsulfid ger också en tendens nedåt för smälttemperaturen. Det stelade smältaskiktets tjocklek borde då minska.

Sodasmältan innehåller i praktiken alltid ett antal procent Na_2SO_4 . Andelen är lägst i smältan vid löpet och kan vara nästan lika hög eller högre jämfört med sulfidhalten på väggarna högre upp i pannan.

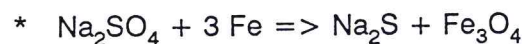
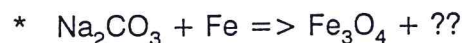
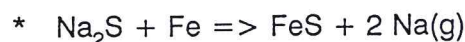
Fasdiagrammet $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{S}$ visar att smältintervallets läge och det faktiska värdet på smälttemperaturen borde vara lägre för den smälta med dålig reduktionsgrad, som man har på väggarna i jämförelse med den smälta med högre reduktionsgrad, som rinner ur löphålen (och som är den man alltid undersöker och gör sina analyser på).

Det är ju bara smältan allra längst ner i bädden och den smälta som rinner ur löphålen, som håller en hög reduktionsgrad. All annan smälta i pannan håller en betydligt högre sulfathalt.

Det visar att den smälta som rinner ur löphålen inte kan vara reducerad av "reducerande förbränningsgaser" i eldstaden. Istället måste det ha varit bäddens kol som givit reduktionen (dvs sulfid/sulfatcykeln enl. Grace). Reduktionsgraden är därför högst längst ner i bädden, där smältan istället är som längst bort från påverkan av eldstadsgaserna.

Vid provningar i smält natriumsulfid-natriumkarbonat (och utan korrosiva gaser; Stelling: Sodahuskonferensen 1967) har smältor som dessutom innehållit natriumsulfat gett betydligt högre korrosion än den rena två-komponent natriumsulfid/natriumkarbonat-smältan.

Sulfid resp. karbonat reagerar ju inte direkt med stålytan, men det kan ju sulfatet göra:



$$\Delta G^\circ = - 30.8 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}$$

Korrosionen har blivit 5-10 ggr kraftigare. Korrosionen har dessutom ökat i förhållande till den andel natriumsulfat smältan har innehållit.

I Sverige och Finland har vi ju en högre sulfiditet i jämförelse med USA/Kanada. Är månne detta förklaringen till att man i USA/Kanada kan hålla sig med panntryck över 100 bar i eldstäder med stiftade kolstålstuber?

Natriumhydroxid brukar anses som en tvivelaktig komponent i smältan.

Emellertid gav inte tillsatser av natriumhydroxid till två-komponentsmältan högre korrosion, utan snarare hade man en minskning.

Här gällde det ju smälta salter, och då har natriumhydroxidens förmåga att sänka smältans lägsta smälttemperatur ingen betydelse för smältans korrosivitet.

Enligt jämviktsberäkningar (Rosén, 1964 resp. Pejryd och Hupa, 1984), så uppträder natriumhydroxid i smältan bara när den börjar bli överhettad. Sambandet kan kanske vara indirekt, som ett tecken på hög korrosion vid hög temperatur?

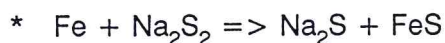
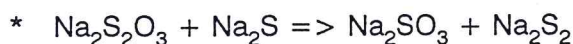
Satte man till natriumsulfat igen, så ökade korrosionen.

Både natriumtiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, och natriumpyrosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$, fungerade på samma sätt som natriumsulfat. De höjde korrosionshastigheten.

En teknisk smälta med 15% (summa sulfat och tiosulfat) gav en korrosion som var 50 ggr större än två-komponentsmältan $\text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{CO}_3$ och 100 ggr större än samma smälta med något (2%) NaOH .

Vid de mätningar som gjordes vid Sodahuskommitténs, ÅFORSK:s och VÄRMEFORSK:s forskningsprojekt i Mörrum och i Frövi 1989-90 så uppmätte man också icke oväsentliga mängder natriumtiosulfat i saltbeläggningen på eldstadsväggarna.

Natriumtiosulfat medverkar ju till bildningen av polysulfider. Det är väl det som är förklaringen till dess korrosivitet.



Huruvida natriumpyrosulfat är en realistisk beståndsdel i sodasmälta har ansetts osannolikt.

Detta är värden från försök med smält saltblandning, men som Stelling visade tidigare kunde han påvisa en liknande korrosiv effekt för sulfat också vid användning av hopmalda saltblandningar och korrosiv gas vid lägre temperaturer än de, där saltet är smält.

Stellings doppningsförsök är utförda så att man kunde separera effekten av en bestämd tids korrosion vid 370°C vid en viss gasblandning från den "grundkorrosion" provbiten utsätts för när man applicerar ett tunt smältaskikt på den genom att hastigt doppa den i smält smälta vid 800°C.

Vid provning i inert atmosfär och med en ren två-komponentsmälta natriumsulfid-natriumkarbonat blir den här korrosionen praktiskt taget noll. Vi kunde ju inte heller skriva någon trovärdig formel för korrosion orsakad av Na_2S eller Na_2CO_3 .

Också vid de här försöken kunde man bekräfta tidigare iakttagelser om att natriumsulfat i smältan (dvs låg reduktionsgrad) ökade korrosionen under smältaskiktet, trots alltså att det också här behövdes att man hade en korrosiv gasfas för att det skulle bli korrosion.

Resultaten var emellertid inte entydiga. Vid försök med en doppling och korrosion i gas under 4 timmar fick man ingen skillnad mellan korrosionen med och utan 4% sulfatillsats till smältan, medan man vid 4 dopplingar med korrosionstid 1 h efter varje doppling fick fram en skillnad.

Flera andra av Stelling's försök visar också på, att man får en förstärkning av korrosionen, när saltblandningen eller smältan på provytan innehåller sulfat.

Stelling har härav dragit slutsatsen att det skyddande lager av korrosionsprodukter man bygger upp på ytan är mycket viktigt, att korrosionen blir kraftigare om det avlägsnas (skadas).

Dessa försök är emellertid inte motsägelsefria.

Med denna teknik har han visat att korrosionen är betydligt lägre i en atmosfär som innehåller koldioxid, jämfört med samma korrosiva atmosfär, men utan koldioxid. Koldioxid är ju en väsentlig gaskomponent i eldstadsgaserna, vilken i praktiken förekommer både i den nedre, "reducerande" och i den övre, "oxiderande" delen av eldstaden.

Vid tidigare försök hade han fått kraftig utveckling av svavelväte genom reaktion mellan natriumsulfid, Na_2S , i saltblandningen och koldioxid + vatten i provgasen. Vid dessa försök var korrosionen kraftig, vilket svarar mot den höga svavelvätehalten.

Om då reaktionsprodukten i saltblandningen resp. saltskiktet är natriumkarbonat, så borde smältan skydda provytan mot ytterligare påverkan från gasen.

Natriumkarbonat och natriumsulfat är dessutom kontinuerligt lösliga i varandra. Det innebär att natriumkarbonatet späder ut natriumsulfatet, så att man får en lägre natriumsulfataktivitet i smältaskiktet.

En låg sulfiditet (hög natriumkarbonathalt) i smältan verkar därför sänkande på korrosionen, dels för att karbonatet självt inte är korrosivt och dels därför att det späder ut det synbarligen korrosiva natriumsulfatet.

En låg sulfiditet minskar också den mängd natriumsulfid som skulle kunna reagera vidare till natriumpolysulfid.

Försök visar att ett tjockare smältaskikt skyddar stålytan mera än ett tunnare smältaskikt. Detta har praktisk betydelse, eftersom ju smältaskiktets tjocklek beror på värmebelastningen och på stålytans temperatur.

Summerar man dessa försök kan man bli villrådig vart man egentligen skall sträva. Genom att ha en hög syrehalt och också i övrigt en sådan sammansättning som befördrar bildning av magnetit borde man ju skapa en tendens till minskad korrosion.

Samtidigt verkar ju en sådan sammansättning för en ökning av andelen sulfat i smältabeläggningsfasen, vilket ju då skulle vara korrosivt både när smältabeläggningsfasen föreligger som fast fas och som flytande fas.

Det verkar emellertid finnas flera skäl till att undvika en alltför hög sulfiditet.

Amerikanska undersökningar (CE) om korrosionsmekanismen

Parallellt med de nordiska arbetena genomfördes i USA/Kanada några arbeten om sodapannekorrosion, från CE av AL Plumley, WR Rocznik, EC Lewis och RG Tallent. CE:s undersökningar baserades på de finska CE/Ahlströmspannorna, samma som legat till underlag för de finska undersökningarna.

CE:s tolkning är att nascerande svavel orsakar korrosionen på eldstadsväggarna. Man ser att FeS dominerar i korrosionsprodukten på de ställen där korrosionen är kraftigare. Deras undersökningar visar att järnsulfid bildar ett tätt, svart skal, som väl häftar till stålytan.

Man noterar att man funnit kristallint svavel intill den utvändiga täckplåten (skin-casingen) på en sodapanna, och tar det som bevis för att rent svavel bildas i sodapannan och att det är detta svavel som orsakar korrosionen.

Stelling visade ju också att kvävgas med svavelånga orsakade en relativt kraftig korrosion vid hans laboratorieförsök.

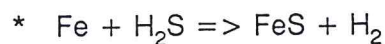
Plumley och medarbetare räknar upp ett antal reaktioner, vilka skulle fungera som källa för svavelbildningen. Alla reaktioner, vilka medverkar till bildning av svavel åtföljs också av korrosion på stålet.

Korrosionen skulle ske som en direkt reaktion mellan detta svavel (vilket då borde vara i nascent form, dvs som något slags fria svavelradikaler, t.ex. som S(g)) och den underliggande stålytan.

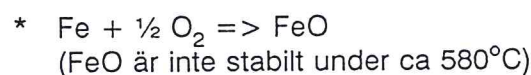
Man framhåller att smältaskiktet på väggen i allmänhet inte ligger direkt emot stålytan, utan att det finns ett poröst skikt intorkad lut allra närmast mellan det delvis smälta, delvis stelnade, "smälta"-skiktet och oxidskiktet/sulfidskiktet på tuben.

De räknar upp ett antal reaktioner, vilka kan ge svavelbildning. Detta är delvis andra reaktioner än de Stelling och medarbetare räknat på.

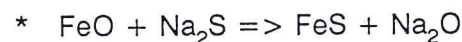
Dessa är:



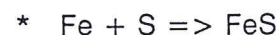
$$\Delta G^\circ = -13.9 \text{ vid } 400^\circ\text{C}$$



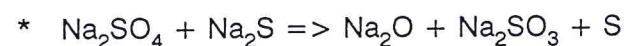
i kombination med



(kommentar: skulle Na₂O verkligen kunna bildas, när vattenångtrycket i rökgasen är p= 0.25 atm. ??)



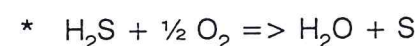
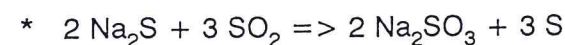
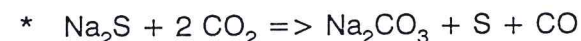
$$\Delta G^\circ = -27.6 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C, om svavlet har formen } \frac{1}{2} \text{S}_2 \text{ (g).}$$



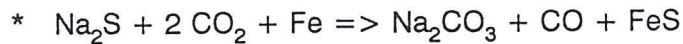
i kombination med



samt i ett senare arbete:



Man visar att om man låter CO₂ strömma vid 400°C genom ett rör med Na₂S, så sker det en reduktion av koldioxiden till kolmonoxid, samtidigt som man får både korrosion på ett stålprov och en kraftig avsättning av svavel i reaktionsugnen.



$$G = - 17.5 \text{ kcal/mol}$$

Man hänvisar också till att Stelling skulle ha hävdad att CO_2 i reaktionsgasen orsakar en kraftig korrosion.

Man påvisade också en liknande effekt med SO_2 i reaktionsgasen, även om den inte var lika kraftig som den med CO_2 .

Man ser ett samband mellan reduktionsgraden och korrosionen. Man får den kraftigaste korrosionen längst ner på väggarna, dvs där man har en högre andel Na_2S i förhållande till Na_2SO_4 (skiljer mot Stelling).

Man mätte till ex 20% Na_2S nere vid smältanivån i eldstaden i en panna, 17% vid primärportarna, 13% vid lutsprutenivå och satte det i relation till att korrosionen också var kraftigast längst ner. Så ser ju beläggningsskiktet och korrosionsbildningen också ut.

Det skulle i och för sig tala för att korrosionsreaktionerna med natriumpolysulfid skulle vara mer aktiva än den reaktion vi har beskrivit med natriumsulfat och löst kol.

Ännu högre upp är sulfidandelen än mindre, knappt några procent på utsatta ställen på överhettartuberna och ingenting alls på väggarna i övre eldstaden. Här är ju också korrosionen betydligt mindre, men det är ju mängden överburet kol också.

Man kan sammanfatta CE:s iakttagelser så, att alla reaktioner, som ger upphov till bildning av svavel, också ger korrosion. Korrosionen blir kraftigare, ju mer svavel som bildas och ju snabbare det bildas.

Eftersom jämviktsdiagrammen emellertid visar, att svavellinjen ligger väl avlägset från normala smältasammansättningar, så borde natriumpolysulfid som ligger mer nära till kunna fungera som ett mer realistiskt substitut för svavel i de ovannämnda resonemangen och reaktionerna.

Inverkan av klorider och kalium på korrosionen i nedre eldstaden

Klorider och kalium är genom sin flyktighet av betydelse för korrosionen hos sodapannans överhettare, om än i betydligt mindre utsträckning än i sopförbränningsugnar och kolpannor, där kloridandelarna är högre.

Beträffande klorider uppges att ca 85% av kloriderna torde följa med sodasmältan, medan ca 15% då skulle gå med flygaskan. För sodasmältans del innebär det i praktiken att halten i smältan blir i det närmaste lika stor som tillförseln.

Det påstås emellertid lite allmänt, att kloridernas betydelse för korrosionen i en ångpanna skulle vara mindre under ca 350°C, och vi har endast få referenser som behandlar korrosionen i det temperaturområde som är aktuellt på väggarna.

Emellertid, SSVL-projektet innefattar ett par delarbeten, där korrosiviteten hos en syntetisk sodamälta med inblandad natriumkloridhalt undersökts. Här märks främst rapport 11 av Dahl och Falk.

De hävdar att de vid korrosionsförsök vid 400°C får en kraftigt förhöjd korrosion (fem ggr!), när NaCl-inblandningen i smältan är 10 mol-%, vilket de relaterar till förekomsten av ett smältpunktsminimum vid 10-20% hos saltblandningen.

Detta smältpunktsminimum ligger emellertid så högt som vid 580°C för deras syntetiska smälta, så vid försökstemperaturen 400°C borde den pålagda smältan ändå ha varit helt i stelnat tillstånd.

Värden för halter mellan 0 och det kraftigt markerade maximumet vid 10 mol-% finns inte framtagna.

Beträffande kalium, så föreligger inga indikationer på att korrosionen i nedre eldstaden skulle påverkas av en hög halt av denna förorening. Kalium är flyktigt, och är av betydelse för korrosionen på överhettarna och också för korrosionen i luftregistren.

I samband med hydroxidkorrosion i kolstålseldstäder har vi visat att det uppträder en anrikning av kalium i de korroderande beläggningarna inne i luftregistren. Vi har emellertid ej lyckats få en motsvarande tendens bekräftad för komponenteldstäder, där ju inte heller kalium behövs för att man skall bilda de saltblandningar med låg smältpunkt som ger den häftiga korrosionen.

SLUTSATSER AV LABORATORIEFÖRSÖKEN

Vegeby och Stellings (+ arbetsgruppens övriga ledamöter) slutsatser av de gjorda försöken kan sammanfattas enligt:

- * Stabila förbränningsförhållanden är en första viktig förutsättning.
- * Det är väsentligt att hålla ner tubväggstemperaturen (tryck, lokalt hög värmebelastning, invändiga beläggningar). Sättet att arrangera bestiftningen (stifttäthet, längd, höjd av det stiftade området etc etc) kan ha betydelse här.
- * Man bör elda med högre halt torrsubstans i luten, eftersom det då är lättare att hålla konstanta förhållanden i eldstaden (det ger samtidigt högre reduktionsgrad).
- * Svartlutens torrsubstanshalt och mängden primärluft hänger samman och variationer i torrsubstanshalten kan på olika sätt skapa störningar i förbränningen.
- * Låga temperaturer och svart bädd skapar stor svavelväteavgång och sannolikt förutsättningar för korrosion. Även om korrosionen ökar med en ökande materialtemperatur, så är det alltså mycket som talar för att man bör hålla upp bäddtemperaturen.
- * Även förbränning i suspension ger erfarenhetsmässigt hög svavelavgång, vilket skulle tala för höga H₂S-halter. Luftunderskottet i nedre eldstaden borde också tendera (riskera) att bli högre.

Förbränning i suspension borde emellertid ge högre bäddtemperatur och gastemperatur i nedre eldstaden. Eventuellt skulle också förhållanden liknande dem i nedre eldstaden (luftunderskott, H₂S, högre förbränningstemperatur/lokal värmebelastning) kunna sträcka sig högre upp i eldstaden om man ökar överbäringen, t.ex. genom att elda med alltför stor finfördelning av luten.

- * Skägg på lutsprutan bör undvikas, eftersom störningar i luftfördelningen över eldstadens bottenyta obönhörligen leder till svårigheter att ställa in förbränningen jämnt över eldstadstvårnsnittet.
- * Stelling/Vegeby rekommenderar stampmassa mellan stiften. Visserligen kommer den med tiden att penetreras av och ersättas av smältan, men under inledningskedet ger den ett skydd mot alltför närgången kontakt med eldstadsgaserna.
- * Den zon, som är ständigt täckt av smältabädden, borde vara skyddad mot eldstadsgaserna och korrodera mindre. De rekommenderar emellertid, att även denna nedersta del av eldstaden utförs stiftad, dels därför att det är ett litet och lite

svårdefinierat område, dels för att just smältapoolens yta i vissa fall kunnat vara betydligt kraftigare utsatt.

- * Man lanserar idén, att om man bränner bädden plan med hjälp av högprimärregistret, så vill inte nedfallande sodaklumpar kasa ner utefter bädden ner mot väggarna under primärportarna.

Nerramlade brinnande klumpar av soda, som hasar ner mot väggarna och lägger sig mot dem skapar naturligtvis ett mycket kraftigt och mycket lokalt och mycket tillfälligt luftunderskott. En toppig bädd borde därför vara betänkelig om man vill ha jämna förbränningsförhållanden.

- * Högprimärluften påstås ha medverkat till jämnare temperaturförhållanden i reaktionszonen och som en följd en jämnare och högre reduktionsgrad.

(Idag verkar ju de flesta ha kopplat bort sina högprimärluftregister, det måste finnas kontraindikativa praktiska erfarenheter?).

- * Även andra aspekter på lut- och luftfördelning diskuteras i deras artikel.
- * Den minsta fraktionen av lutdroppar bör undvikas för att hålla ner svavelavgången. Man bör därför se till att luttemperaturen inte är så hög att svartluten flashar i munstycket, eftersom man annars får en fin spray av små droppar, vilket man synes böra undvika.
- * Det bildade beläggningsskiktet medverkar till att hålla tillbaka korrosionen, speciellt när man har lyckats skapa en magnetitbeläggning. Det gäller alltså att i möjligaste mån vara rädd om denna magnetitbeläggning, t.ex. genom att undvika att reducera den med svavelväte.

Man bör vara återhållsam med att blästra tuberna rena också, eftersom korrosionen ju annars börjar om från början igen när man startar upp pannan igen.

- * Förbränningsgasen innehåller normalt syre, koldioxid och vattenånga, vilket medverkar till att styra beläggningsbildningen mot magnetit. Man bör i möjligaste mån försöka ge akt på hur man skall undvika att få svavelvätehalter i samma storleksordning som de syrehalter man har.
- * Man bör försöka hålla en hög reduktionsgrad i smältabeläggningarna, även på eldstadsväggarna (verkligen, med tanke på sulfatet?).
- * Också stora konglomerat av lut från lutsprutorna bör undvikas, eftersom de medverkar till dålig förbränning. De kan lokalt ge svart

bädd. Här blir svavelavgången också stor, beroende på den låga temperaturen, som ju jämviktsmässigt styr mot H_2S .

- * Höga halter av H_2S , som man också hittat vid de fältundersökningar man inledde med, medverkar till korrosion. Eftersom syrehalten alltsomoftast är hög, måste H_2S -halten också krypa upp motsvarande för att gasförhållandet skall hamna i det kritiska området. Risken är större för de ställen, där man lyckats att förbruka förbränningsluftens syre.
- * Man skall betänka att gassammansättningen närmast smältans yta (i gränsskiktet) kan vara annorlunda, än vad man kan mäta upp när man tar ett gasprov ur ugnen.
- * Man har ett mycket kraftigt maximum hos värmebelastningen i närheten av primärluftportarna. Kan man plana ut det bör man kunna minska på maxbelastningens värde till fromma för en mer jämn fördelning av den korrosion man ändå får. Det är ju de lokalt kraftigast korroderade områdena som styr, när man måste börja byta tuber.
- * Man bör ge akt på luftöverskottet. Speciellt vid hög last kan man vilja hålla ner det för att hålla tillbaka rökgashastigheter, överbäring etc. men det kan vara lömskt ur förbrännings- och korrosionssynpunkt (i nedersta eldstaden). En jämn förbränning ger möjlighet till ett lågt, men jämnt fördelat, konstant och säkerställt luftöverskott.
- * Sättet att arrangera lutsprutorna (1, 2, 4 fasta, rörliga etc) påverkar också hur jämnt man kan arrangera förbränningen. Luten torkar ju i sin bana, så förhållandena måste bli väldigt svåra att få jämna om man bara har en lutspruta.
- * Det verkar som att de förhållanden som är bra för en jämn och stabil drift också medverkar till mindre korrosion.
- * Man anser att även bottentuberna bör stiftas.
- * Man vill sätta en definitiv temperaturgräns vid 300° à $350^\circ C$.
- * **Kommentar:** Egentligen borde det vara så att livslängden är ungefär omvänt proportionellt mot trycket även upp till högre tryck. Sedan får man ta den livslängd man får med det tryck man väljer. Det verkar svårt att säga att det skulle finnas något temperaturvärde kring $300-400^\circ C$ över vilket korrosionen skulle öka snabbare med temperaturen än vad den gör under den.

Först vid $500-600-(700)^\circ C$ borde man kunna tala om byte av reaktionsmekanism till snabbare processer i samband med att man börjar få insprängda partier med smält restsmälta i smältabeläggnen.

EGNA BERÄKNINGAR

Beräkning och slutsatser av jämviktsdiagram för sodasmältn

Vi har studerat ett antal modeller för hur man tänker sig att korrosionen i den nedre eldstaden gestaltar sig.

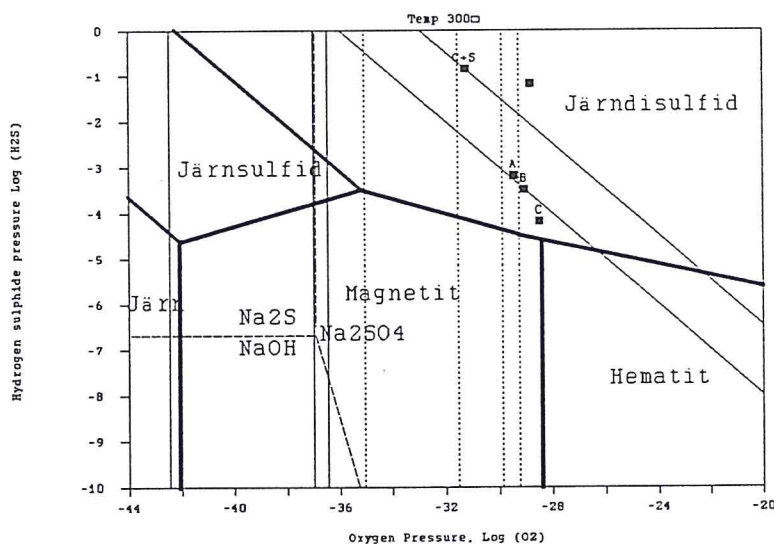
Vi har för detta ändamål beräknat jämviktsdiagram för gasblandningen H_2S/O_2 för temperaturerna 300°, 400°, 750° och 1027°C.

300°C svarar här mot temperaturen hos själva stålytan (under det värmeisolerande sodasaltsskiktet på utsidan) vid en låg värmebelastning, 50 kW/m² och ett måttligt tryck, 60 bar(e) bar.

400°C får representera vad som kan hända vid kraftigt förhöjda tubväggstemperaturer, som t.ex. vid höga panntryck och hög värmebelastning eller vid invändiga beläggningar.

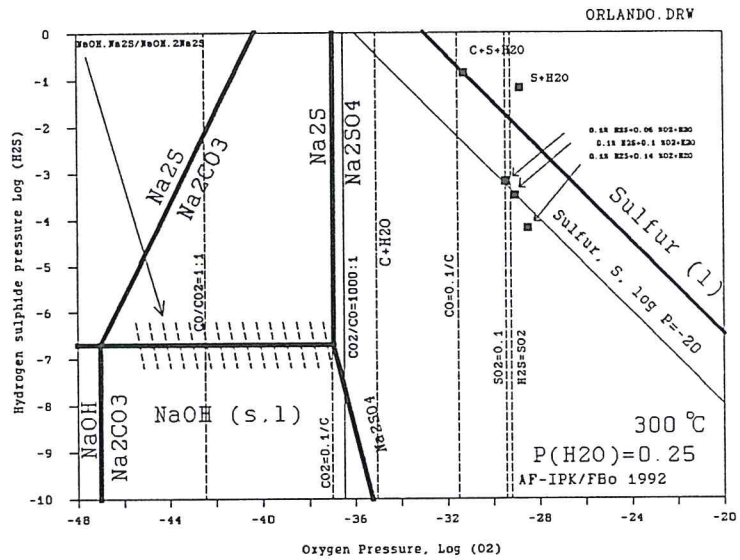
750°C är ett representativt värde för smältaskiktets stelningstemperatur och kan anses motsvara förhållandena på utsidan av det värmeisolerande saltsmälteskikt som täcker tuben.

1027°C får vara representativt för temperaturen inne i eldstaden.

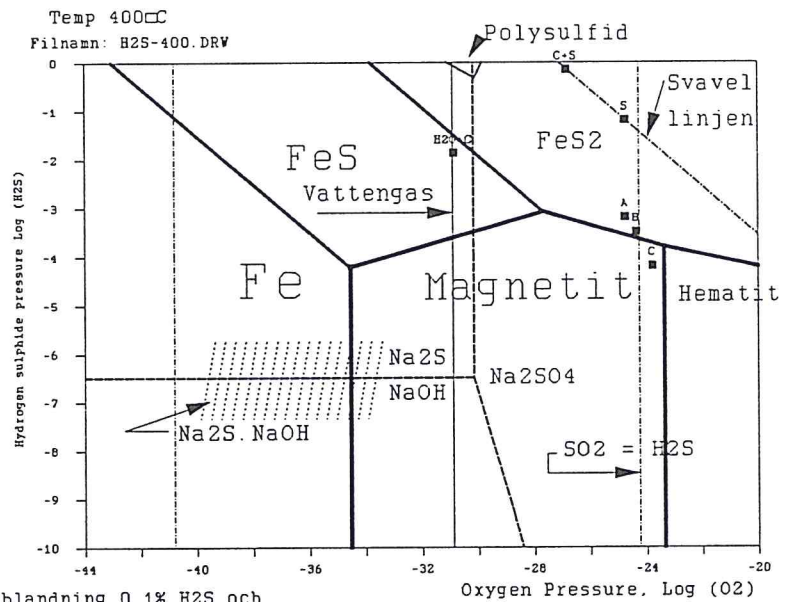


Jämviktsdiagram för stelnad sodasmältn vid 300°C

A, B och C var 0.1% H_{2S} och 0.05, 0.10 resp. 0.14% O_2 .



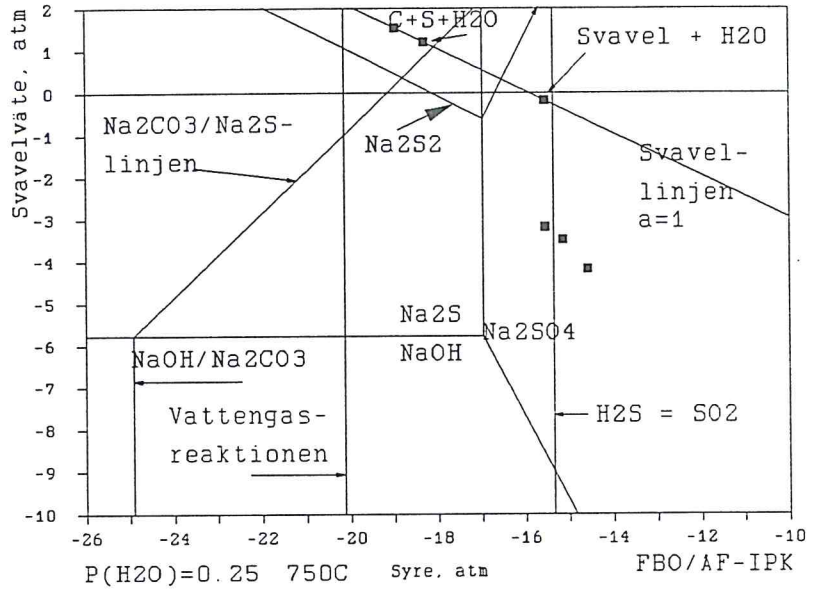
Kompletterande jämviktsdiagram för 300°C



Gasblandning 0.1% H2S och
 A = 0.05, B = 0.10 C = 0.14% O2 (Na2S/Na2CO3-linjen ej inlagd)

Jämviktsdiagram för sodasmälta vid 400 C

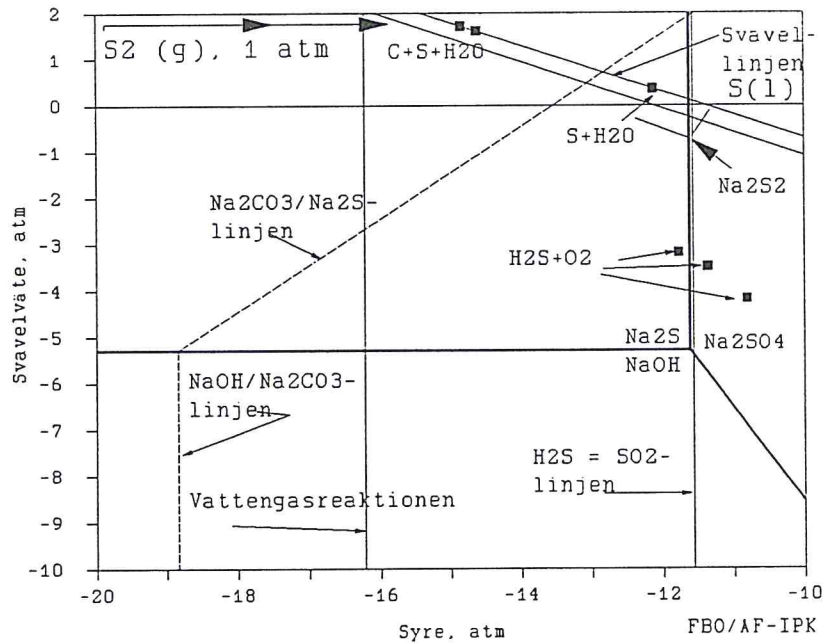
Na₂SO₄ och Na₂CO₃ är ömsesidigt lösliga i varandra även i fast fas.



Jämviktsdiagram för 750°C

Järnets reaktioner är inte aktuella vid så hög temperatur.

Linjerna för S(l), S₂ och S₈ överlappar nästan varandra.



Jämviktsdiagram för sodasmälta vid 1027°C (1300K).

I smältan är Na₂S, Na₂SO₄ och Na₂CO₃ ömsesidigt lösliga i varandra.

(Preliminär version, som skall bearbetas vidare.)

Själva korrosionsreaktionen sker på tubytan vid en temperatur i området (250)-300-350-(400)°C, medan förhållandena vid smältatemperaturen mera svarar mot de jämvikter man har mellan sodasmältan och rökgasatmosfären inne i pannan.

De jämvikter som redovisas i jämviktsdiagrammen är som framgår kraftigt temperaturberoende.

Framförallt rör de sig mot lägre syrepotentialer med lägre temperatur.

Emellertid rör sig de flesta jämvikterna åt samma håll, så att om man bortser från absolutvärdet på syrepotentialen, så är förändringarna mindre mellan de övriga reaktionernas lägen i förhållande till varandra.

De olika korrosionsmiljöernas läge i förhållande till existensområdena för "korrosionsprodukterna" FeS, Fe₃O₄ etc. är härvid av högsta intresse.

Tidigare undersökningar har fokuserats kring förhållandena dels vid provning av rena provtyper i olika gaser, dels vid provning av prover belagda med smälta och i olika gasatmosfärer. Smältabeläggningarna har beretts av laboratoriekemikalier och applicerats på olika sätt. Några prover har doppats i svartlut och provats.

Dessa senare prover med beläggning av artificiell sodasmälta kanske är de som kommer verkligheten närmast, även om man kan leta fram många skillnader mellan laboratorieproven och den verkliga miljön i pannan.

De flesta tidigare bidragsgivare tolkar reaktionsmekanismen så, att reaktioner, som medför bildning av svavel, skulle vara huvudansvariga för den uppkomna korrosionen.

Man kan analysera om korrosionen på en oskyddad stålyta enligt ovan skulle ha sitt maximum vid något av följande ställen:

- 1: Vid det förhållande mellan reaktionsgaserna, som svarar mot gränsen för existensområdena mellan (FeS eller) FeS₂ och Fe₃O₄ i jämviktsdiagrammet.

Eftersom den kombinationen ändrar sin sammansättning när temperaturen ändras, så kan man då få den effekten att korrosionshastigheten minskar när man ökar temperaturen, jfr läget för punkterna A-C i diagrammen för 300°C och för 400°C. Vid den högre temperaturen ligger punkterna förskjutna mot oxidområdet, och då går korrosionen långsammare.

- 2: Vid det förhållande mellan reaktionsgaserna (2 delar H₂S och 3 delar O₂) som svarar mot den reaktionsformel som har störst sänkning av fria energin (ΔG) vid bildning av svavel (eller polysulfidsvavel).

Då skulle inte korrosionen minska vid temperaturhöjning.

- 3: Vid det förhållande mellan reaktionsgaserna som svarar mot förekomst av fritt svavel (eller natriumpolysulfid) i jämviktsdiagrammet.

Också då varierar det mest kritiska förhållandet mellan reaktionsgaserna med temperaturen.

Man borde då få korrosionsmaximum vid mycket högre H₂S-halter, eftersom polysulfidområdet ligger så högt upp i jämviktsdiagrammet.

De här kriterierna uppfylls vid olika sammansättning på reaktionsgasen. För två av fallen förskjuts också sammansättningen på den mest reaktiva blandningen med temperaturen.

Man måste emellertid också skilja på två olika möjligheter:

- * Korrosionen på väggen bestäms av gassammansättningen och smältabeläggnings sammansättning har mindre betydelse.
- * Korrosionen på väggen bestäms av smältabeläggnings sammansättning. Den i sin tur påverkas dels av gassammansättningen, men också av vad som finns i de halvtorkade resp. halvpyrolyserade lutdroppar som avsätter sig på den.

Gasblandningarna har inte motsvarat några jämviktssammansättningar. Man kan därför i många fall ifrågasätta, om de har hunnit reagera färdigt med varandra. Den invändningen kan gälla såväl förhållandena i laboratorieugnen som i eldstaden.

Stålytan på en eldstadstub är dessutom täckt av ett yttre, smält, och ett inre, stelnat, smältaskikt och ovanpå det ett odefinierat skikt av intorkad halvpyrolyserad lut. Innerst finns dessutom ett mer eller mindre tätt skal av järnsulfid och magnetit.

De snabba fluktuationerna hos sammansättningen på rökgaserna hinner därför knappast påverka förhållandena längre in i smältaskiktet inne vid stålytan.

Förhållandena inne vid stålytan där korrosionen sker påverkas snarare av balansen mellan sådana förhållanden, som mängden fukt och pyrolyserande kol i de lutdroppar, som sätter sig på väggen, och av långsamma variationer av gassammansättningen i samverkan, t.ex. vid sådana avvikelser som svartnande bädd etc. Allt detta styr sammantaget smältaskiktets sammansättning.

Sådana reaktioner som leder till gasutveckling, som t.ex. vattengasreaktionen, leder också till en hög aktivitet hos de gaser som utvecklas. Vattengasreaktionen, och motsvarande reaktioner med

svavel, kan ju också ske på pannväggen, speciellt om man antar att fuktiga och halvpyrolyserade lutdroppar samtidigt kan sätta sig på den, så att de får reagera med varandra.

Om man har oscillerande lutsprutor så föreligger ju den situationen.

Samtidigt så innebär de idag alltmer ökande torrhalterna (och de ökande ugnsdimensionerna!) att den lut som når över till motsatta väggen inte på långt när kan hålla lika mycket vatten nuförtiden.

I äldre sodapannor kunde man elda en lut med över 40% vatten och spruta den på en vägg kanske bara fyra meter från lutsprutan. Det måste ha betytt mycket för vilka reaktioner som utspelat sig på väggytan, t.ex. med en högre H_2S -halt som följd.

Den huvudsakliga korrosionsprodukten är FeS .

För korrosionen fordras då, att det t.ex. bildas svavel (polysulfid), att syre/svavelväte i gasform kommer åt att påverka stålets yta, eller att kolet skulle lösa sig i smältan så att det kan ge korrosion tillsammans med natriumsulfatet.

Man har emellertid lagt ner stort arbete på att troliggöra att det har utspelats någon slags reaktion, där det har bildats eller frigjorts (elementärt) svavel.

Jämviktsdiagrammen visar emellertid på att sannolikheten för att det skulle bildas fritt svavel på det viset, ur saltet eller ur gasfasen, är liten. Det behövs samtidigt både höga syre- och svavelvätehalter för att bilda elementärt svavel. Svavel har också ett högt ångtryck, det skulle förångas allteftersom det bildas.

I pannan har vi emellertid en mekanism till, där svavel skulle kunna bildas (eller visa sig som en hög svavelaktivitet), och det är vid pyrolysen. Svartluten innehåller ju både kol och svavel bundet i den organiska substansen (ligninet). Svavel finns också som natriumsulfid och som natriumsulfat och frigörs som svavelväte från sulfiden vid pyrolysen (Grace och Strohbeen).

Svartluten (brännluten) innehåller också avsevärda mängder vatten, om än inte lika mycket idag som för ett par decennier sedan.

Man måste därför tidigare ha haft betydligt mer av reaktion mellan pyrolyserande kol och lutvatten (dvs. vattengasreaktionen, se nedan).

Vattengasreaktionens jämviktslinje ligger ju vid låga syrepotentialer, så vattengasreaktionen borde vara mycket mer effektiv för att bringa ner syrepotentialen till låga värden än vad en låg syrehalt i rökgaserna kan vara.

Samma sak gäller för det pyrolyserande kolet, när de organiska restprodukterna i brännluten "crackas" utanpå smältaskiktet på eldstadsväggen.

Analyser har ju också visat att smältan innehåller inte obetydliga mängder kol, kanske som sotpartiklar (?), eller som halvt nedbrutna kolskelett av ligninrester.

Kolpartiklarna står för en stor del av reduktionen i smältan. De är en förutsättning för att hålla upp reduktionsgraden i smältan.

Smälta bildas och rinner av från väggarna allteftersom kolet i den intorkade svartluten på eldstadsväggen förbränns (gäller den del av luten som brinner på väggen och som inte förbränns i suspension).

Vi har också redovisat flera reaktioner, som kan leda till bildning av polysulfidsvavel, om svavel- eller svavelväteaktiviteten blir tillräckligt hög. Organiskt bundet svavel bör rimligen också frisättas vid pyrolysen, också det med polysulfidbildning som följd.

Man kan tycka att dessa reaktioner borde påverka kemin i skiktet på väggen mer än vad gassammansättningen utanför smältaytan borde göra.

Man har ju visserligen visat, att vid laboratorieprovning av oskyddade stålytor med en gasblandning med små mängder av H_2S och O_2 så är korrosionen starkast vid den gassammansättning som svarar emot jämvikten mellan järn(di)sulfid och magnetit i jämviktsdiagrammet.

Skillnaden mellan förhållandena på eldstadsväggen och förhållandena vid de här laboratorieproverna är dock så stor, att man knappast kan säga att laboratorieprovningen beskriver vad som kan hända på eldstadsväggen.

Däremot ger de mycket värdefull information om egenskaperna hos det mer eller mindre skyddande skikt av korrosionsprodukter som bildas på stålytan under smältaskiktet.

De prover som gjorts med smältabeläggning är då mer representativa för de förhållanden som råder på tubväggen i pannan.

Som beläggning på proverna har använts någon saltblandning, huvudsakligen baserad på sodahussmältans tre huvudkomponenter (sulfid, sulfat och karbonat) samt i allmänhet dessutom ytterligare något eller några, som tiosulfat eller polysulfider.

Vi har inte sett något fall, där det kol som förekommer i smältabeläggningen under verkliga driftsbetingelser har uppmärksamats eller medtagits i de simulerade smältabeläggningarna (vilket kan bero på att kolet uppmärksamats vid en senare tidpunkt).

Eftersom förhållandena i smältabeläggningsen, och därmed också vid stålytan, mer borde påverkas av sådana reaktioner, som sker om man blandar fasta och flytande reaktanter, som lutvatten och pyrolyserande lut, så ser vi mer dessa som orsak till och styrande för korrosionen.

I ett mer verklighetsanknutet fall skulle också en renodlad gaskorrosion med bildning av oxid och sulfid pendla fram och tillbaka allteftersom gassammansättningen åker jojo mellan mycket svavelväte/lite syre och lite svavelväte/mycket syre.

Den korrosion som gasfasen ger är svagare när man har övervägande syre närvarande, vilket förklaras med att det då bildade täta skiktet av magnetit är ett bra skydd mot diffusion. Magnetitskiktet bromsar korrosionen kraftigt i den utsträckning som det får bildas och bli ostört kvar på ytan.

Vid övervägande svavelväte får man istället ett jämnt och också ytligt sett tätt och väl vidhäftande skikt av järnsulfid, FeS.

Sulfidskiktet är emellertid en dålig barriär mot diffusion eftersom det har en hög halt av järnvakanser.

För sulfidbildning måste man rimligen också ha svavel närvarande vid stålytan. Gaskomponenterna och eventuella salter antas reagera under frisättning av svavel, som sätter sig på ytan och som sedan reagerar vidare med den underliggande metallen i form av korrosion.

Kommer svavlet från gasfasen (reaktionen svavelväte + syre) har man nog ett mellanled med en-atomigt svavel i gasfas, vilket adsorberas på ytan av sodasmältan, för att sedan reagera vidare längre in.

Andelen svavel som vid jämvikt finns som S(g) är emellertid mycket liten. Det verkar begränsande på reaktionshastigheten.

Kommer svavlet från pyrolysen eller från något salt, så kan det lösa sig som polysulfidsvavel i smältaskiktets natriumsulfid och diffundera in till stålytan/metallsulfidyten för vidare reaktion.

Gemensamt är att det tycks finnas ett stort antal reaktioner som kan frisätta svavelatomer, så att de kommer in i smältan antingen direkt eller via gasfasen. Svavlet måste på något sätt lösa sig och ta sig genom smältaskiktet. Detta kräver emellertid att svavelaktiviteten är hög.

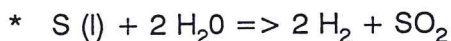
Också syrets väg in till metallytan under smältaskiktet har betydelse. Sammansättningen hos gasfasen utanpå smältan borde vara av mindre betydelse i jämförelse med vad som kommer igenom och som kan reagera med stålytan allra längst in.

Korrosionen har varit betydligt lägre när man har haft provet täckt av ett tätt lager av salt. Korrosionen har varit betydligt högre på de rena stålytor, som provats i olika gasatmosfärer.

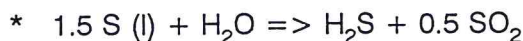
Eftersom korrosionen på de oskyddade metallproverna nästan alltid varit betydligt häftigare än den man mött i sodapannan, så borde man dra slutsatsen att saltbeläggningen skyddar proverna mot gasblandningarna och att det är de smältabelagda proverna, som har mest likheter med verkligheten.

Vid laboratorieprovningarna har saltblandningarna också saknat en viktig komponent, vilken mätts höga halter av på väggarna i sodapannan, nämligen kol. Kolet medverkar till bildning av CO och H₂ i eldstaden och till en sänkning av syrepotentialen hos smältabelägningen på eldstadsväggen.

Också för svavel (från de sulfiderade organiska restprodukterna efter koket) kan man ställa upp en motsvarande vattengasjämvikt.



$$\Delta G^\circ = + 29.16 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C för } a_{\text{S}} = 1$$



$$\Delta G^\circ = + 4.07 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C för } a_{\text{S}} = 1$$

Vi tror emellertid fortfarande att den mest realistiska mekanismen är den, som tar hänsyn till att man har med både kol och svavel och vatten på pannväggen.

Visserligen hinner det mesta vattnet koka bort om lutdroppen är liten, torrhalten hög eller kastbanan är lång, men vattenången utgör fortfarande 20-25 % av rökgasatmosfären.

Saltbeläggningen består också (utöver karbonatet) till vardera runt hälften natriumsulfid och natriumsulfat. Jämvikten mellan dem, när bägge finns närvarande, bestämmer tillsammans med kolet syrepotentialen.

Det är bara allra längst ner i smältan under bädden, som man har hög reduktionsgrad (mycket Na₂S och lite Na₂SO₄). De prover, som vid Sodahuskommitténs förbränningsundersökning togs i bädden i Mörrum och Frövifors, visade höga sulfathalter både mitt i bädden och vid ytan. Väggarnas sulfathalt var också genomgående betydande.

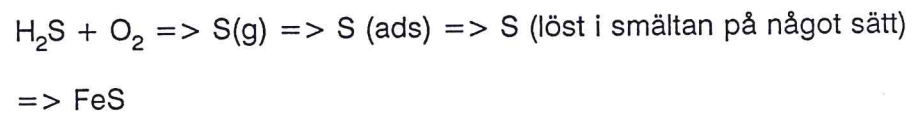
Först närmare botten under bädden var reduktionsgraden något så när i närheten av den man har i smältan.

Den bilden stämmer bra med erfarenheten, att bränner man bort bädden så att smältan blir bar (och får låg kolhalt), då faller

reduktionsgraden i smältan ordentligt. Det är väl också då man får korrosion på bottentuberna.

Svavel skulle kunna frisättas direkt vid pyrolysen av de organiska ämnena i svartluten. Fritt svavel har annars knappast förutsättningar för att bildas ur någon reaktion i smältan eller ur eldstadsatmosfären. Det kan sedan transporteras i någon form, som tiosulfat eller polysulfidsvavel eller som svavelånga (S(g) med lågt tryck). Grace och Strohbeen har visat att man får stora mängder i form av svavelväte.

Det svavel, som ger korrosion, det som är det kritiska i den här reaktionskedjan, kommer därför knappast från reaktionskedjan:



utan snarare som:



Svavel i ångform förekommer bara som en mycket liten del som S(g) och istället till största delen som S₂(g).

Eftersom svavlet i eldstaden inte föreligger som S(l), utan snarare som Na₂S₂ och andra svavelföreningar med ännu lägre svavelaktivitet, så kan man egentligen bortse från S₈(g) under eldstadsförhållanden.

Halten av S(g) är också mycket låg. Samtidigt måste man nog ändå se S(g) som ett övergångsstadium, som måste passeras för att gasformigt svavel i rökgasatmosfären skall kunna passera över från gasfasen till smältabeläggningen.

Bara i ett sånt fall, där järnsulfiden/järnoxiden ändå utgör den barriär som ger upphov till det största kinetiska hindret för korrosionsprocessen, så får man ett korrosionsmaximum som bestäms av ett H₂S/O₂-förhållande, som ligger nära gränsen mellan jämviktsområdena för resp. FeS/FeS₂ och Fe₃O₄.

Samtidigt så är de korrosionshastigheter, som man mätt upp vid de här laboratorieförsöken, betydligt högre än de, som man uppmätt under drift i pannan.

Även när man för ett sådant här resonemang kommer vattenhalten i den organiska rests substansen på väggarna att ha betydelse. Är vattentillförseln god, så får man vattnet på plats inne i beläggningen och får en vattengasreaktion i beläggningen på väggen. Har man oscillerande sprutor så borde mängden vatten på väggen kunna variera i takt med sprutans rörelse.

Man kan också tänka sig, att en torr beläggning (intorkad lut) på väggen pyrolyserar under frisättning av kol och av svavel (i och för sig åtminstone delvis som svavelväte). Bildat svavel skulle reagera med den underliggande stålytan under bildning av järnsulfid, på samma sätt som vid den kraftiga korrosion man fått vid laboratorieprovning, där man låtit kvävgas passera en tvättflaska med smält svavel.

I många av laboratorieförsöken har provtiderna varit ganska korta, t.ex. har i Stellings försök ofta tiden 4 timmar använts.

När man utfört prov med belagda och icke belagda prover, har man i allmänhet haft högre korrosionshastigheter i de obelagda, rökgasutsatta, proverna, medan den artificiella smältbeläggningen oftast verkat dämpande på angreppshastigheten.

De korrosionshastigheter och korrosionsmekanismer man på så sätt kommit fram till har också följdriktigt ofta varit betydligt mer aggressiva än de i pannan verkligen förekommande.

Alla dessa prov visar alltså vilka betingelser man skall undvika på eldstadsväggen, men de är inte med nödvändighet representativa för vad som verkligen sker.

DISKUSSION AV DRIFTSPARAMETRAR

Svartlutens innehåll av vatten brukar anses koka bort under det att lutdroppen befinner sig i kastbana efter lutsprutan.

Ingående undersökningar av lutdroppars förbränningsförhållanden har sedan flera år utförts vid Åbo Akademi/Lieki-projektet (Hupa, Backman m.fl.).

Luthastigheten i tilloppsröret till lutsprutan (= hastigheten i kastbanan) är emellertid så pass hög (säg 5-8 m/s), så det finns anledning att ifrågasätta, åtminstone vad gäller de allra största dropparna från lutsprutan, om torkprocessen verkligen hinner avslutas innan lutdroppen slänger sig i väggen (eller alternativt hamnar på bäddytan).

Reaktionerna vid torkning och pyrolys brukar ofta antas ske så att man har reaktion med gaskomponenterna i eldstaden.

Emellertid kan man också tänka sig ett annat kanske mer sannolikt förlopp, där gaserna (väte, svavelväte, kolmonoxid etc) är reaktionsprodukter och reaktionskomponenterna är dels den pyrolyserande koksande organiska återstoden (lignin, mm), dels det kokande vattnet i luten.

När svartlutens vatten kokar bort är dess aktivitet (som mått på reaktionsbenägenheten hos det) stor. Genom att det kokande vattnet

kommer i kontakt med det pyrolyserande ligninet bör tillförseln av det också vara kinetiskt gynnat.

Smältabeläggningsen på eldstadsväggarna har ju undersökts, senast i projektet "Förbränning och Korrosion i Sodahus". Man har härvid bekräftat att de smälta beläggningarna på väggarna innehåller en hel del kol. Tidigare undersökningar av Warnqvist har också visat att kolet förekommer som en porös struktur suspenderad i smältan. Partiklarna är små, vilket innebär att den relativa ytan blir stor, kolet blir reaktionsbenäget med smältakomponenterna.

En modell för hur glödande kol i form av pyrolyserande lignin skulle kunna möta kokande svartlut ligger ju i lutsprutans rörelse.

Räcker inte det så är också vattenånghalten i eldstaden hög. Partialtrycket ligger på ca 0.25 atmosfärer efter avkokning, när man också räknar med det vatten som bildas som förbränningsprodukt.

Det borde därför finnas goda förutsättningar för att det utvecklas CO och H₂ på eldstadsväggen genom reaktion med glödande kolpartiklar och vattnet i lutdropparna .

Området under sekundärluftportarna brukar kallas den reducerande zonen, därför att det innehåller "reducerande" gaser. Halterna av reducerande gasformiga ämnen i det nedre eldstadsrummet, som CO, H₂S, H₂, CH₄, COS etc, är höga.

Man har också beräkningsmässigt ett underskott på syre i den här s.k. reducerande zonen.

Tidigare jämviktsberäkningar har visat att ingående mängder gaskomponenter skapar en miljö med reducerande gaser och att det borde bildas en natriumsulfid-natriumkarbonatsmälta.

Men är de reducerande gaserna själva reaktionsprodukter, så har de knappast någon betydelse som utgångsprodukter för reduktionsprocessen i den nedre eldstaden.

De räcker inte för att sänka syrepotentialen så lågt, så att det bildas natriumsulfid. Det är istället, som Grace hävdar, det pyrolyserande glödande kolet som är drivkraften för reduktionen i eldstaden.

De höga halter av reducerande gaser som man beräknar med de termodynamiska jämviktsprogrammen måste således tolkas som att de är reaktionsprodukter, och inte att de är orsak till reduktionen.

Här kan man annars lätt virra bort sig i ett cirkelresonemang.

Dessutom är rökgasernas uppehållstid i eldstaden så kort så att sammansättningskillnaderna nog aldrig hinner jämnas ut.

Vid de analyser som gjorts av rökgaserna i sodapannans nedre eldstad, så har man ju visat på, att den normala gassammansättningen varierar kraftigt. Man mäter till och från både höga och låga halter av vattenånga, väte, kolmonoxid, koldioxid, syre, svavelväte etc.

Man matar hela tiden in lut och primärluft i nedre eldstaden och det sker förvisso en omblandning. Omblandningen kan emellertid inte anses effektivare än att man har stråk med framförallt mycket olika syrehalt.

Vissa gasstråk innehåller väte och kolmonoxid, vilka ju i den här situationen är att anse som reaktionsprodukter i ett övergångsstadium. De är förbränningsprodukter, vilka väntar på att förbrännas vidare allteftersom de blandas upp med syre i förbränningsluft som de träffar på (t.ex. tertiärluften).

Eldstadsgaserna behöver ju inte heller ha hunnit bli ordentligt omblandade. De ingående komponenterna hinner inte reagera med varandra, utan finns i stråk av gas av olika sammansättning. Dessa stråk rör sig sedan omkring varandra och gaserna i dem reagerar med varandra endast allteftersom gasen i de olika stråken blandar sig med varandra. Reaktionen fördröjs därför att blandningsprocessen är långsam.

Syret till slutförbränningen kommer med sekundär- och tertiärluften, men också med luftstråken från primärluftsportarna.

Förbränningsluften tillförs eldstaden i diskreta strålar från de enskilda luftportarna. Luften splittras emellertid upp på samma sätt som man kan se en vattenstråle splittras upp i enskilda droppar eller röken från en cigarett gå rakt upp i en samlad ström, för att plötsligt brytas upp i oregelbunden turbulens.

Man kan jämföra med när man blandar färg. Blandar man två färger, och dessa är kraftigt viskösa, så kan det ta längre tid än man tror innan meleringen försvinner.

Samma sak med förbränningsluften, där viskositeten vid förbränningstemperatur är avsevärt högre än vid rumstemperatur.

Rökgasens kinematiska viskositet är 10 ggr större vid 1100°C än vid rumstemperatur, 2 cm²/sek mot 0.2 cm²/sek. Det innebär att om det är blandningsprocessen, som är det reaktionshämmande steget vid rökgastemperaturen, så borde det behövas 10 ggr så lång uppehållstid i nedre eldstaden innan syret börjar försvinna.

Den kemiska reaktionshastigheten när gaserna väl är blandade är dock hög ("mixed is burnt").

Man kan citera en tumregel, "mixed is burnt", det är omblandningsprocessen som begränsar förbränningshastigheten för

de gasformiga bränslena (väte, CO, H₂S, mfl gasformiga pyrolysoxidprodukter) vid de här höga temperaturerna.

Genom den lägre densiteten på grund av den höga temperaturen (ca 0.3 kg/m³) blir också förbränningsgasernas uppehållstid i nedre eldstaden kortare.

Oförbrända lutdroppar kan också svepas med högt upp i eldstaden.

Dessa betingelser i rökgasen skall ställas mot förhållandena på väggen.

Först bör då påpekas att i nyare pannor bränns alltmer av luten i suspension, så att en mindre andel av den träffar väggarna och kan vara med i de reaktioner som utspelar sig på dem.

Torkande lutdroppar som sätter sig på väggarna lämnar först ifrån sig vad de kan ha kvar av vatten.

Detta första steg måste ske någonstans vid en temperatur av 120-130°C, eftersom kokprocessens temperatur styrs av vattenaktiviteten och av kokpunktskurvans läge vid atmosfärstryck.

Efter det att lutdroppen torkat stiger temperaturen under avångning av natriumhydroxid från svartlutens restalkalitet och av pyrolysgaser (brännbara organiska och oorganiska gaser). Pyrolysgaserna brinner sedan tillsammans med syret i eldstaden (som flammorna från en vedbrasa).

Kvar blir dels salter (som aska, sodasmälta mm.), dels ett kolskelett (som träkol). Kolskelettet brinner under luftunderskotts-förhållanden allteftersom syret i förbränningsluften tränger sig in (diffunderar in) till kolet. På det här sättet skapas en reducerande miljö under ytterytan av beläggningen, eftersom kolet verkar reducerande.

När lutsprutan oscillerar kommer de här processerna att lösa av varandra.

Oscillerar inte lutsprutan sker torkningen på en mindre väggyta, och väggens torkkapacitet blir mindre. Det kan gå bra om luten har högre torrhalt. Med högre torrhalt eldar man ju också en större del av luten i suspension.

På tubväggen sitter sedan ett antal skikt, vilka kan vara mer eller mindre väl definierade.

Innerst har man ett oxid- eller sulfidskal.

Utanpå detta har man sodasmälta (stelnat salt) och halvt intorkad pyrolyserande (koksande) svartlut. Sammansättningen kan vara natriumsulfid, natriumsulfat, natriumkarbonat, finkornigt kol, etc.

Tidigare tillförde man ju också mera sulfat i form av make-up till mixtanken.

Kolet verkar reducerande på natriumsulfatet under bildning av natriumsulfid och kolmonoxid eller koldioxid. Kommer syre in till skiktet från rökgaserna oxideras natriumsulfiden tillbaka från sulfid till sulfat.

Vad man har mätt upp är ett salt med både natriumsulfid och natriumsulfat. Andelen sulfid är högre längre ned i eldstaden och andelen sulfat är högre högre upp i eldstaden, men i stort sett har man avsevärda mängder av båda i saltbeläggningen på väggen.

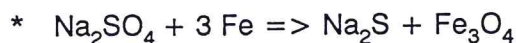
Den kemiska miljön (i de inre skikten) på eldstadsväggen kommer alltså att vara styrd av sammansättningen på saltbeläggningen. Det ligger som ett tätt skikt mellan tubväggen och eldstadsrummet/förbränningsgaserna.

Gaserna kan knappast reagera direkt med stålytan, de kan möjligen reagera med smältaskiktet.

De "reducerande" eldstadsgaserna här är ju också reaktionsprodukter, som är på väg ut ur pannan. De nybildas hela tiden på väggen och i eldstadsrummet.

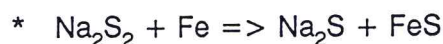
De gaser som finns i eldstadsrummet kan därför inte antas påverka tubväggen. De som kan ha betydelse är de, som bildas på eldstadsväggen, t.ex. genom vattengasreaktion eller genom vattengasliknande reaktioner.

Kvar blir möjligheten till reaktion direkt mellan smältabeläggningen och stålet, t.ex. genom någon av reaktionerna:



$$\Delta G^\circ = -29.6 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

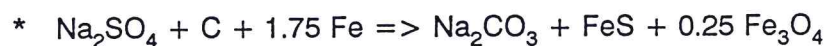
$$\Delta G^\circ = -30.8 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}$$



$$\Delta G^\circ = -141.8 \text{ kcal/mol vid } 400^\circ\text{C}$$

$$\Delta G^\circ = -163.9 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}$$

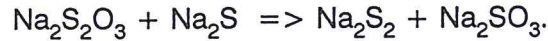
och kanske framförallt (notera att H₂O inte ingår):



$$\Delta G^\circ = -40.1 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}.$$

Samtliga dessa reaktioner går från vänster till höger.

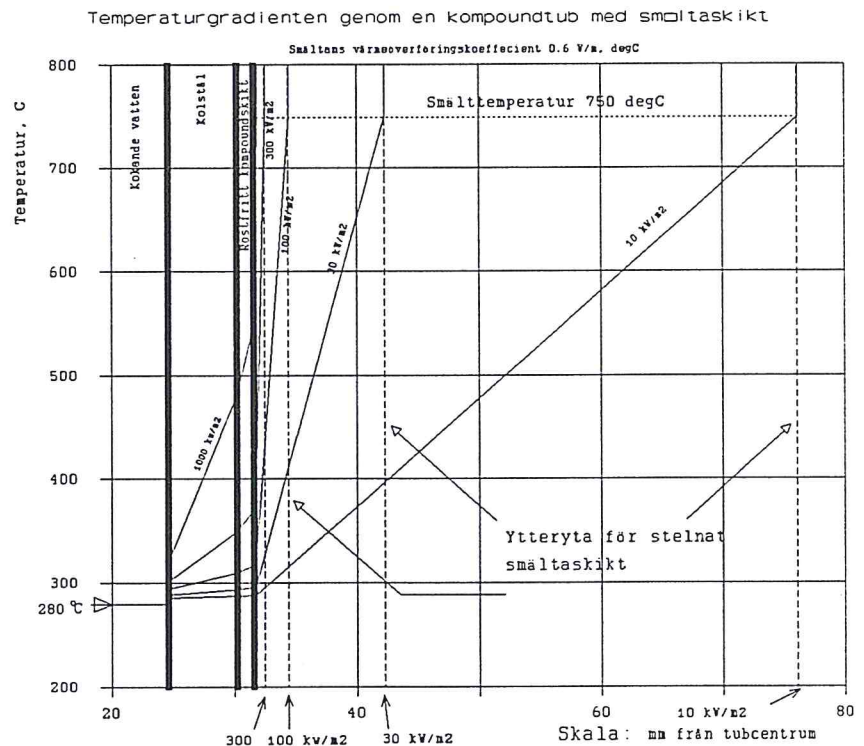
Natriumtiosulfatet på väggen samspelar med natriumpolysulfid efter reaktionen:



Vi har tyvärr för stunden inte termodynamiska värden för denna reaktion, men den torde vara en förklaring till natriumtiosulfatets korrosivitet.

Temperaturen på tubväggen ökar med ökande värmebelastning (ökande flamtemperatur hos rökgasen). Samtidigt minskar saltsmälteskiktets tjocklek.

För en förenklad modell med ett rent salt med definierad smältpunkt kan man enkelt räkna fram temperaturprofiler för eldstadsväggen med pannvattnets mättnadstemperatur på vattnet inne i tuberna och eldstadens rökgastemperatur på den andra sidan.



Smältaskiktet blir tunnare vid ökande värmebelastning

Saltsmälteskiktets tjocklek blir (ungefär) omvänt proportionell mot värmebelastningen.

Temperaturen i gränssytan mellan tubbyta och saltbeläggning ökar också med ökande värmebelastning.

Det innebär dels en högre reaktionshastighet i gränsskiktet, men också en ökad transporthastighet genom smältskiktet, eftersom det dels blir tunnare, men också därför att dess kallaste del närmast eldstadsväggen lyfts upp till högre temperatur.

Korrosionen kommer på så sätt att styras av värmebelastningen och av reaktionerna på smältskiktets rökgassidiga yta.

SAMMANFATTNING AV SODAHUSMILJÖN

Förbränningsprojektet i Mörrum och Frövi och andra tidigare mätningar har bl.a. gett följande bild av förbränningsmiljön inne i eldstaden:

- * Gassammansättningen verkar dels inte ha uppnått jämvikt (pga dålig omblandning). Den varierar också en hel del över tiden. Man har stråk av gaser av olika sammansättning, så att man kan ha oförenliga gaser i stora mängder sida vid sida, t.ex. svavelväte och syre i samma prov. Uppehållstiden i eldstaden tycks vara för kort för att någon mer omfattande omblandning av och (som en följd av det) reaktion mellan gaskomponenterna skulle hinna ske i pannans nederdel. Det får istället ses som ett mål att ha uppnått detta åtminstone tills dess att rökgaserna har kommit upp till screen och överhettare.
- * Rökgassammansättningen i den s.k. reducerande zonen är inte alls så reducerande som en ren jämviktsberäkning antyder. Syre finns närvarande i betydande mängder lite än här, lite än där. Jämviktsberäkningarna däremot visar att syrehalten borde vara väldigt låg, t.ex. i storleksordningen 10^{-12} bar vid 1000°C för att man skulle kunna ha natriumsulfid närvarande.

Det är kolet i beläggningen på väggen som ger den låga syreaktiviteten i smältableggningen.

- * Vid mätningar av sammansättningen på smälta/beläggningar från väggarna och från toppen av smältabädden i den "reducerande zonen" så finner man att man har ungefär lika mängder natriumsulfid och natriumsulfat.
- * Det innebär fortfarande att inverkan av syrehalten i rökgaserna på smältasammansättningen skulle vara liten. Vi antar att vi har en oxidation av natriumsulfiden med syre från rökgasen, vilken tävlar med en reduktion av natriumsulfatet med kol, som finns i mängd i smältan.
- * Kolet är en restprodukt från pyrolysen (upphettning och krackning av lignin mm i svartluten). Kolet finns "löst" i smältan och man har visat att det finns kol i smältan både på väggarna, i bädden och i löpen.

- * Jämviktsberäkningar över tillståndet i nedre delen av eldstaden, där man räknar fram en jämviktssammansättning med enbart natriumkarbonat och natriumsulfid och möjligen lite natriumhydroxid i smältan är således idealiserade i jämförelse med de i sodahuset uppmätta sammansättningarna.
- * Sammansättningen på smältan i löpen skiljer sig också väsentligt från sammansättningen hos den smälta man kan få ut genom att ta prover inne i eldstadsrummet.
- * Om man ser reduktionen som en kamp mellan det i smältytan inmängda kolets reaktion med natriumsulfatet och det i gasrummet befintliga syrets reaktion med natriumsulfiden, så kan man tolka reduktionen av smältan innan den rinner ut genom löphålen som en process som sker långt ner under bädden. Bränner man bort bädden, så försämras reduktionsgraden, vilket stämmer med gammal "kokbokskunskap". Man måste uppenbarligen också ha kol kvar i smältan, för att man skall få reduktion.
- * Reduktion av natriumsulfat genom att sänka syrehalten i rökgasen måste rimligtvis gå mycket långsamt, eftersom den jämviktshalt av syre som måste hållas utanför ytan för att sulfatet skall sönderfalla till sulfid är mycket låg. Om syret i sulfatet borttransporteras genom gasdiffusion, så har man en process som måste vara långsam. Sodapannans processer måste ske snabbt, eftersom uppehållstiden för smälta och rökgaser i pannan är så kort.
- * Vattnet i svartluten däremot bör vara reaktivt och lätt tillgängligt. Dess aktivitet bör vara hög, när det kokar av medan lutdroppen befinner sig i kastbanan, eller när det sista av luten torkar färdigt på väggen.
- * Små lutdroppar torkar i kastbanan, sväller och följer med rökgaserna.

Större lutdroppar når bädden eller motsatta väggen. De som torkar på väggen bör ge upphov till en hög vattenångaktivitet.
- * Man kan förvänta sig en vattengasliknande reaktion, med den invändningen att avkokningen av vattnet, och den höga vattenångaktiviteten, sker i ett första steg, som bör ske vid 100°C. Först därefter, och efter en temperaturhöjning, kan pyrolysen (krackningen) av ligninet (och andra restsustanser) ske under bildning av brännbara gaser (kolmonoxid, metan, väte, COS, m.m.).

SLUTSATS:

Av ovanstående resonemang kan man sluta sig till, att korrosionen på kolstålstuber i en sodapannas eldstad beror på ett antal faktorer. Modellen bör baseras på, att man har stelnad eller halvsmält smälta i kontakt med tuben och att den smältan avskärmar tuben från gasatmosfären i eldstaden.

De processer, som föregår i smältan, får då större betydelse. Främst kanske reduktionsprocessen genom närvaron av kol från den organiska delen av svartluten.

Flera korrosionsreaktioner är möjliga, dels sådana med natriumsulfat och kol, dels sådana med polysulfid.

Natriumsulfatet och natriumkarbonatet är helt lösliga i varandra. Det innebär att en hög andel natriumkarbonat verkar utspädande (sänkande) på natriumsulfataktiviteten i den smälta smältan.

En låg sulfiditet minskar den mängd natriumsulfid, som skulle kunna reagera vidare till natriumpolysulfid.

Diffusionshastigheterna i smältabeläggningsområdet är viktiga. Föreligger all väggsmälta närmast tubytan i fast form så blir korrosionsmediets verkan liten, eftersom skiktet allra närmast stålytan snabbt utarmas på sina korrosiva komponenter.

Är det halvsmält, så att det finns smält fas i hålrum i smältan (mellan smältans kristallkorn) så blir smältan mer korrosiv, och det accelereras i förhållande till den mängd korrosiv smält fas som kommer i kontakt med stålytan.

Reduktionsprocessen på smältaväggen (Tom Grace' modell för sulfat-sulfidcykeln) styr mycket av förutsättningarna för de olika möjliga korrosionsprocesserna.

Samtidig närvaro av kol och natriumsulfat i kombination skulle ge korrosion på kolstålsytan, men samtidigt så reagerar ju kolet med natriumsulfatet också under bildning av kol(mon)oxid, dvs. den vanliga reduktionen.

För att både sulfat och kol skall föreligga, bör man alltså ha en kraftig tillförsel av båda komponenterna samtidigt, så att man dels bildar natriumsulfat genom lufttillförsel och samtidigt har tillförsel av kol med luten. Hög temperatur ger samtidigt hög väggtemperatur på stålytan och ett tunt smältaskikt med hög diffusionshastighet i skiktet.

Den bilden stämmer också med verkligheten, den här kombinationen kan man se på flera ställen i nedre eldstaden, där man samtidigt vet att de korroderade partierna varit utsatta för "kraftig värme" eller "blästereffekt" eller vad man nu vill kalla det i det enskilda fallet.

Polysulfidkorrosion förutsätter att man kommer åt att trycka in svavel i smältan. Själva svavlet kan då antingen komma från den pyrolyserande luten, från natriumtiosulfatet på väggarna eller från gasfasreaktioner med svavelväte, syre och SO₂.



$$\Delta G^\circ = -34.4 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C för } a_{\text{S}} = 1$$



$$\Delta G^\circ = -14.7 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C för } a_{\text{S}} = 1$$

Polysulfidbildning skall där tävla med t.ex. sulfat/sulfidcykeln, vilka båda sker vid samma syreaktivitet.

Aktiviteten för svavel (eller svavelväte) måste också vara mycket hög, eftersom polysulfidområdet ligger så högt upp i jämviktsdiagrammet.

Båda reaktionerna ger omvänt också en given balans mellan H₂S och SO₂.

Vid bildningen av polysulfiden måste på samma sätt de olika reaktanterna balanseras av, så att man bildar polysulfid (och/eller natriumtiosulfat) och inte natriumsulfat av natriumsulfiden i smältan.

Det talar för att polysulfidbildningen inte skulle kunna orsakas av den första av de bägge här nämnda reaktionerna, eftersom syret också vill reagera med natriumsulfiden i smältan till natriumsulfat, men att väl den andra skulle kunna ge polysulfid i smälta som slutresultat.

Svavelvätet och svaveldioxiden skulle då sammanföras genom omblandning vid hög temperatur av gaspartier med H₂S resp gaspartier med SO₂.

Polysulfidbildning borde därför vara mer förekommande i sodapannor med mycket hög sulfiditet.

Till skillnad från korrosion via natriumsulfat borde polysulfidbetingad korrosion främst då uppträda i sådana delar av eldstaden där man har bildning av svavelväte och där man samtidigt har SO₂-haltiga gaser (från eldstadens övre delar?).

8

Det råder lite motstridiga krav på reaktionstemperaturen för en polysulfidmodell.

Natriumsulfidbildningen (reduktionen) kräver hög temperatur, eftersom reaktionen har ett negativt värde för entalpin.

Svavelvätebildningen däremot ökar vid låg temperatur i nedre eldstaden.

Våra termodynamiska beräkningar antyder att jämviktshalten H_2S för polysulfidbildningen inte förskjuts speciellt mycket när man ändrar temperaturen.

Polysulfiderna är kända för att öka korrosionen i lutar, eftersom de möjliggör bildningen av järnsulfid som korrosionsprodukt enligt den tidigare nämnda korrosionsreaktionen.

I sodapannan kan vi alltså också ställa upp en reaktionsmodell/-reaktionsväg för polysulfidkorrosion enligt samma korrosionsreaktion. Det förefaller emellertid, som om förutsättningarna för polysulfidbildning och polysulfidkorrosion är så komplexa, att det är svårt att säga att man skulle uppfylla villkoren för den i en verklig panna.

Vi drar slutsatsen att polysulfiderna kan spela en roll för korrosionen. En skadlig inverkan kan inte uteslutas i sådana fall där det finns förutsättningar för kraftig svavelväteutveckling.

Fotnot ang. natriumsulfid m.m.:

"Ren" natriumsulfid framställs genom komplicerade avvattningsprocesser, t.ex. efter ryssen Kopylov's recept.

Samtliga termodynamiska värden för natriumsulfid och natriumpolysulfid utom jämviktsdiagrammen i denna rapport är baserade på de värden som getts av Warnqvist och Tegman. Jämviktsdiagrammen har emellertid inte hunnit bli omräknade, utan använder värden från Knacke & Barins sammanställning. De är också baserade på en del ytterligare approximationer och förenklingar (t.ex. konstanta C_p -värden), men avvikelserna kan antas små och praktiskt oväsentliga i förhållande till vad en mer exakt genomräkning skulle ge.

Warnqvist resp. Tegman har visat (Warnqvist, *Termochimica acta*, 1980) att man vid noggrannare rening av den "tekniska" natriumsulfiden, som kan bestå av $2Na_2S \cdot NaOH$, räknar fram andra värden, framförallt en betydligt högre smältpunkt för den rena natriumsulfiden.

NATRIUMFÖRGASNING OCH HYDROXIDKORROSION

I USA har Cameron på IPC (dåförtiden Appleton, Wisconsin) undersökt mekanismerna bakom reducerande och oxiderande avrykning (oxidative and reductive fuming; Cameron 1985 resp. 1988).

Modellen går ut på att man räknar fram ett högt ångtryck för förångat natrium, Na(g).

Gasformigt natrium kan faktiskt bildas i sodapannan i tekniskt intressanta mängder/halter genom reduktion vid högre temperaturer. Det beror bl.a. på att ångtrycket är högt. Natrium oxideras inte heller lika lätt vid högre temperaturer, vilket man kan se i de s.k. Ellinghamdiagrammen (oxidationspotentialdiagrammen).

Vi kan ställa upp reaktioner för bildning av förångat natrium, där man får ett högt natriumångtryck som resultat.

Man kan också se på vad Pejryd och Hupa resp. Rosén räknat fram med Solgasmix-programmet.

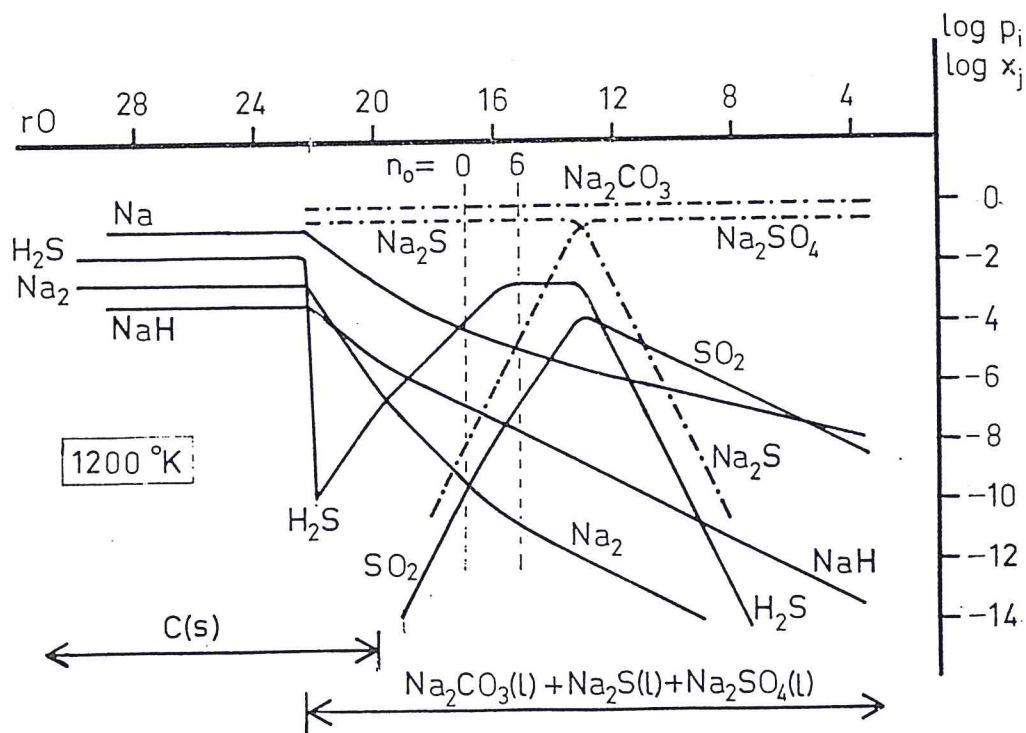
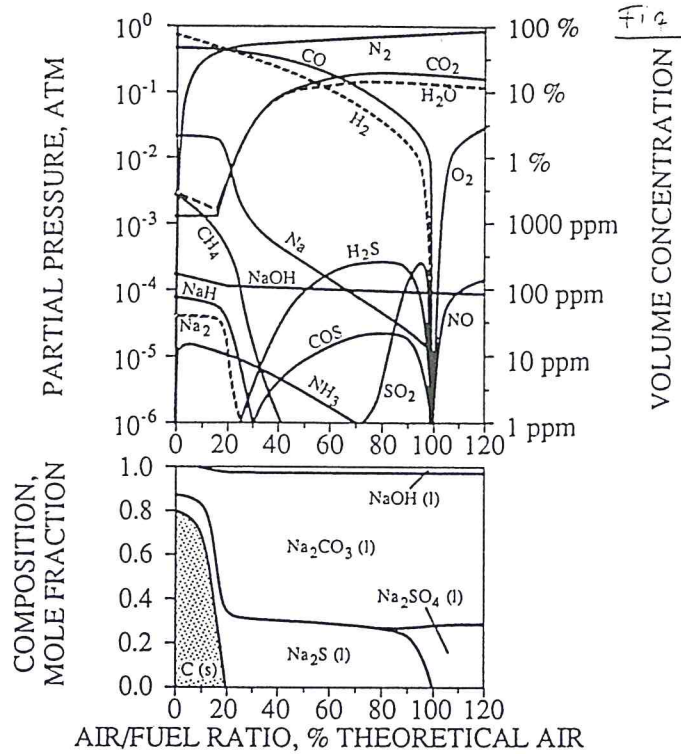


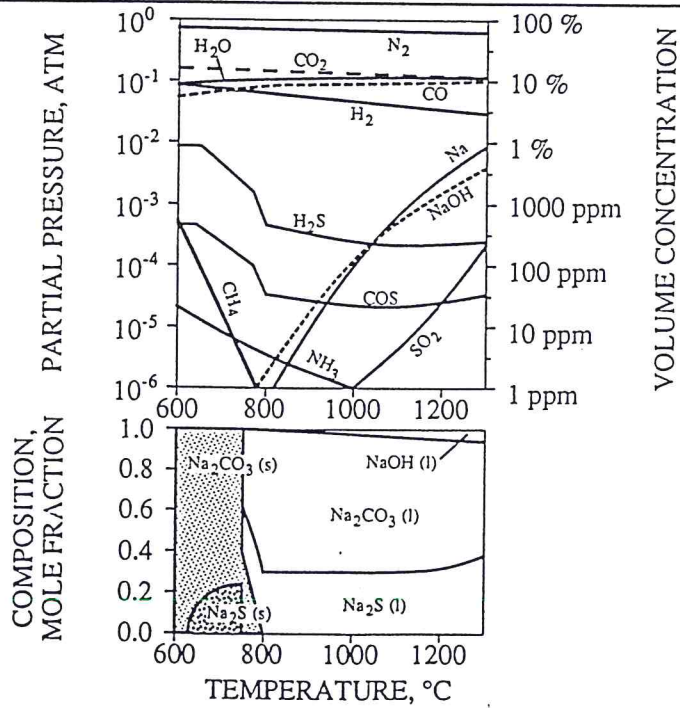
Fig. 2. "rO diagram" for $T = 1200^\circ \text{K}$, $P = 1 \text{ atm}$ and $n_w = 10$. The dotted lines give $\log x_j$ for the liquid compounds Na_2CO_3 , Na_2S and Na_2SO_4 as functions of $rO = -\log p_{\text{O}_2}$.

Equilibrium Composition of Bed and Lower Furnace

1000°C



Åbo Akademi 1992



Equilibrium Composition of Bed and Lower Furnace

Åbo Akademi 1992

I deras typfall finns natriumånga med vid högre temperaturer som en självständig komponent i jämviktsblandningen. Det innebär, att så länge förutsättningarna för deras databeräkning innehålls, så reagerar inte denna natriumånga med någonting, det är en reaktionsprodukt (förutsättningen för beräkningen med Solgasmix är ju att blandningen gått till jämvikt). Natriumångan kan därför inte samtidigt vara utgångsämne för ytterligare reaktioner inom den slutna miljö där den bildats (dvs den som vi räknat på med jämviktsprogrammet).

Emellertid råder inte jämvikt i sodapannan (pga bristande gasomblandning), utan man har olika "gaspaket" med olika sammansättning och dessutom en smälta, som inte heller står i jämvikt med reaktionsgaserna i nedre eldstaden (annars hade reduktionsgraden varit mkt högre).

Luft från primärportarna kan således komma att omblandas med natriumånga, som stiger upp från smältabädden (eller som avångas från de smältadroppar, som ännu inte satt sig på väggarna eller fallit i bädden).

Då får man en oxidation av natriumångan till Na_2O , som sedan reagerar vidare med CO_2 till Na_2CO_3 , eller med H_2O till NaOH .

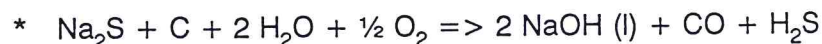
Detta kallas oxiderande avrykning (oxidative fuming enligt J. Cameron). Man får då stora mängder av karbonat eller hydroxid, eftersom bildning av karbonat/hydroxid håller ner natriumånghalten i gasen och på så sätt ökar natriumavångningen.

Sker inte denna vidarereaktion blir avångningen långsammare (reductive fuming).

Den här processen skulle kunna ske likaväl från smältapartiklarna som från smältabädden och skulle så kunna vara en källa till natriumkarbonatpartiklar och natriumhydroxidånga i eldstaden.

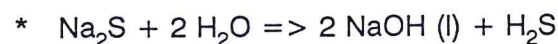
Avångningen får en extra skjuts om det finns reaktivt kol i de intorkande lutdropparna/smältabädden.

Reaktionen:



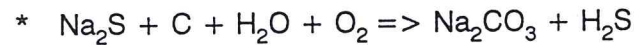
$$\Delta G^\circ = - 24.5 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}$$

framstår som en mycket möjligare NaOH -källa än:



$$\Delta G^\circ = + 23.9 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}.$$

Om man samtidigt tillför de tre komponenterna (natriumsulfid, kol och vatten) så bör NaOH-bildning kunna ske. En motsvarande bildning av natriumkarbonat skulle kräva större tillgång till syre:



$$\Delta G^\circ = -90.0 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}$$

men:



$$\Delta G^\circ = +4.7 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}$$

Det verkar här troligare att slutprodukten är koldioxid än natriumkarbonat, men det beror i det enskilda fallet på den lokala svavelväteaktiviteten m.m.

Inte heller skulle hydroxidbildningen gynnas av att man har vattengasreaktionen på tubväggen:



$$\Delta G^\circ = +21.3 \text{ kcal/mol vid } 750^\circ\text{C}$$

På väggen hinner kanske det gasformiga syret inte transporteras till i samma fart som de vätskeformiga smälta, pyrolyserad lut och blöt lut.

Får man emellertid de tre komponenterna natriumsulfid, kol och syre samtidigt på väggen (eller på lutdropparnas yta) verkar det ändå finnas möjligheter till bildning av NaOH, vilket skulle kunna ses som ett led i hydroxidkorrosionens mekanism.

Ytterligare analys av de här sambanden förefaller emellertid krävas, för att säkerställa vilka reaktionsvägar som verkligen uppträder i pannan. Det kan ju också finnas kinetiska hämningar, som man inte kommer åt att analysera, när man bara har tillgång till jämviktsdata (och där värdet för Na₂S dessutom är tvivelaktigt).

Lutdropparna innehåller ju också ca 30 g/l NaOH i form av restalkali från koket. Också från denna NaOH bör det avdunsta samtidigt som lutdropparna torkar och skulle utgöra en andra (parallell) källa till natriumhydroxidånga i pannan under eldningen.

Det som inte hinner avdunsta eller reagera på annat sätt skulle utgöra en källa till natriumhydroxid på väggarna.

Eldstadsväggarna i pannan har ju dessutom lägre temperatur än rökgasvolymen.

Väggarna är kylda och saltsmältans smältintervall ligger vid ca 680-750°C (lägre och högre, olika i olika pannor), medan eldstadsgaserna i pannans nedre del ofta håller runt 1050-1100°C.

Man skulle tycka att natriumhydroxidången i eldstaden skulle reagera med den koldioxid, som man också har i eldstadsgaserna.

Emellertid, eftersom natriumhydroxidången också föreligger som reaktionsprodukt vid jämviktsberäkningarna, för de fall man har en hög beräkningstemperatur, så innebär det att den reaktionen (dvs oskadliggörandet av natriumhydroxidången i rökgaserna) inte sker, just därför att temperaturen är så hög i eldstadsrummet.

I den mån dessa natriumhydroxidånghaltiga gaser kommer i kontakt med eldstadsväggarna skulle man alltså dessutom kunna ha en kondensation av hydroxidången direkt på väggen.

Också natriumhydroxid från halvtorkade lutdroppar kan hamna på väggen och lösa sig i den smälta (det stelnade smältaskikt med rinnande smält smälta) som sitter på väggutrymmena.

I rapporten "Förbränning och korrosion i Sodahus, del 4, hydroxidkorrosion, Sodahuskommittén 1991) ges sedan en förklaring till denna kondenserade hydroxids reaktioner och hur den kan ge upphov till ansamling av hydroxidfas i luftportar och andra fickor, där den kan orsaka korrosion av hydroxidkorrosionstyp.

För att motverka hydroxidkorrosion bör man således:
(utöver vad som anges i den nämnda rapporten)

- * Undvika höga mängder restalkali i svartluten.
- * Undvika höga gastemperaturer i eldstaden.
- * Undvika att måla för mycket med blöt lut på väggarna.
- * Undvika en alltför hög reduktionsgrad i den smälta som sitter på väggarna. Detta krav står i motsättning till önskemålet att undvika natriumsulfat i avsikt att motverka de reaktioner som man ser som orsak till vanlig smältakorrosion på väggarna.

VÄTESULFATKORROSION I TAKET OCH I TUBSATSEN

I sulfitsodapannor kan vätesulfatkorrosion orsaka allvarliga korrosionsproblem i taket och på väggarna inom det område som innesluter överhettarna. Korrosion kan också förekomma på tuberna i konvektionstubsatsen.

Den mest kända anledningen till bildning av vätesulfat (Na,K)HSO₄ är att eldningen har skett med för högt luftöverskott. Det förutsätts också att man har ett överskott av SO_x i rökgaserna.

Det här är i första hand en form av korrosion som kan orsaka allvarliga skador i natriumsulfitsodapannor, men som också någon gång kan förekomma i mildare form i sulfatsodapannor, åtminstone i sådana fall där sulfiditeten är hög. Korrosionsangreppets hastighet har emellertid då åtminstone i svenska pannor varit synnerligen modest.

Skadorna uppträder i de översta delarna av eldstaden (tak, screen etc) och i konvektionstubsatsen.

För en natriumsulfitsodapanna bör man enligt tillgängliga uppgifter eftersträva att hålla ner syrehalten i rökgaserna till högst 1.5%. För en sodapanna av natriumsulfattyp är det emellertid sannolikt att man kan acceptera vidare gränser, eftersom svavelhalten i rökgaserna är så mycket lägre jämfört med den man har i en sulfitsodapanna.

Förutom att hålla tillbaka de kemiska/processmässiga förutsättningarna för bildning av natriumvätesulfat, så kan man också öka ansträngningarna att hålla rent i det korroderande området genom att intensifiera sotblåsningen. Det anses nämligen att det kan bildas SO₃ (och därmed också natriumvätesulfat) inne i beläggningarna, om de får sitta kvar för länge innan de avlägsnas.

Vissa iakttagelser vi gjort antyder att korrosion också äger rum under pannstilleståndsperioder. Man har i en del fall iakttagit att det suttit kvar korn av pannbeläggning (salt) på vissa ställen. De har varit fuktiga efter vattentvätten. Under dessa korn har man haft korrosionsangrepp med bildning av bruna järnhydroxidkrustor.

I sulfitsodapannor är de högsta beskrivna korrosionshastigheterna för natriumvätesulfatkorrosion så höga som runt 1.5 mm/år, vi har själva erfarenhet av korrosionshastigheter på åtminstone 0.5 mm/år.

Korrosionshastighet för legerat material

Tidigare undersökningar av korrosionen på legerat tubmaterial i samband med natriumvätesulfatkorrosion har visat på att korrosionshastigheten är endast marginellt mindre på legerade stål som rostfritt 18/8 och på 13%-igt kromstål.

Det innebär att man inte här kan använda komponenttuber som ett medel att motverka den korrosion man besväras av.

Man har i aktuella fall i sulfitsodapannor tolkat korrosionsbilden så, att tuben har korroderat ungefär lika oavsett material (kolstål eller rostfria komponenttuber), ungefär i den takt som det korrosiva mediet bildats i kontakt med tubytan.

Bildningshastigheten för det korroderande mediet borde vara den begränsande faktorn för hur snabbt det korroderar, inte de korrosiva egenskaperna hos det angripande mediet eller beständigheten hos tubmaterialet.

Man kan dra en parallell till svavelsyrakondensation i ekonomisers, där den bildade mängden svavelsyra reagerar fullständigt med ekonomiser materialet, oavsett nästan vilket kvalificerat material man sätter in.

Natriumvätesulfatet bildas genom reaktion med natriumsulfat, vattenånga och SO_3 . Innehåller rökgaserna bara SO_2 och inte SO_3 så får man ingen vätesulfatbildning. Vid 350°C tycks det vara en fråga om timmar för att det skall bildas natriumvätesulfat i någon väsentlig mängd.

Natriumvätesulfat har en låg smältpunkt. Enligt (Handbook of Chemistry and Physics) är smältpunkten för monohydratsaltet (med en kristallvatten) nere vid rumstemperatur. Enligt Backman och Hupa är smältpunkten för det vattenfria saltet ca 185°C samtidigt som övergången mellan flytande natriumvätesulfat och fast natriumpyrosulfat skulle ligga någonstans vid 280°C (motsvarar ca 60-65 bars mättnadstryck).

Temperaturens inverkan är emellertid komplicerad.

I tak, övre screen och i tubsatsen är värmebelastningen låg, så där har man har måttliga övertemperaturer i förhållande till den av panntrycket styrda mättnadstemperaturen. Även om värmebelastningen i konvektionstubsatsen är låg, så är ändå den verkliga tubtemperaturen ändå ytterligare något högre, för en 60-barspanna kanske 300°C .

När trycket ökar upp över ca 60 bar så förändras emellertid förutsättningarna. Materialtemperaturen ökar ju med ökande panntryck. Vid temperaturer från ca 280°C och uppåt sönderfaller natriumvätesulfat till natriumpyrosulfat. Natriumpyrosulfat börjar emellertid inte smälta förrän vid ca 400°C och det är därför inte så korrosivt.

Det medför den paradoxen att sulfitsodapannor med riktigt höga tryck klarar sig bättre i tak, screen och tubsats (försåvitt de inte har mycket höga kalium- och kloridhalter, för då blir förhållandena annorlunda).

Det senare beror på att smältpunkten (smältintervallet) för ett salt med ett kalium/natriumförhållande på 1:20 eller 1:10 är så mycket lägre än det rena natriumsaltets.

För dessa pannor med högre tryck gäller istället att de får problem med korrosion i nedre eldstaden. Där kan man i gengäld med fördel använda komponenttuber. Det är ju olika mekanismer, som styr korrosionen, i nedre eldstaden och i taket.

Andra möjliga orsaker till korrosion i tak och tubsats.

Man har också diskuterat om korrosionen beror på avsättning av partiklar från rökgaserna, t.ex. i form av överbäring eller i form av partiklar som bildas, där stoft, SO_3 och vattenånga reagerat ihop till lågsmltande natriumvätesulfat.

Reaktionen med bildning av natriumvätesulfat behöver inte vara på något sätt fullständig för att orsaka korrosion. Det räcker att något av det bildade smälta natriumvätesulfatsaltet kommer i kontakt med tubytan, som är täckt av en sulfatbeläggning redan innan.

Vanligt natriumsulfat kondenserar ju (eller snarare: sublimerar = bildar fasta partiklar) ur rökgaserna vid tak och överhettare.

Man anser att SO_3 sedan skulle bildas med tiden i beläggningarna och reagera vidare till natriumvätesulfat om beläggningarna får vara kvar för länge. Det är ett argument för att intensifiera rengöringen genom ångsotning ifall man skulle få problem häruppe orsakade av natriumvätesulfatbildning.

Beläggningarna sintrar också allteftersom. Den processen påskyndas mycket kraftigt om det bildas små mängder smälta (här som natriumvätesulfat). Det innebär att ett kortare intervall mellan sotblåsningarna kanske kan behövas. Eftersom korrosionshastigheten är så låg, så är det emellertid mest den ökande tendensen till beläggningsbildning som sintringen medför, som avgör hur ofta man kan behöva rengöra. Sintringen gör ju att man måste sota oftare, eftersom den gör att den ursprungligen pulverformade beläggningen kladdar ihop och hårdnar med tiden.

Det kondenserade/sublimerade stoftets pH bör sedan bero på förhållandet mellan de avsatta mängderna av karbonat och vätesulfat.

Mängden natriumkarbonat brukar också vara lägre här längre bak i pannan, speciellt vid hög sulfiditet.

Ovanpå detta kommer avsättningen av överburna, mer eller mindre halvbrunna partiklar från luten, vilka blandar sig med det stoff som bildas ur gasfasen.

Vid kraftig överbäring av halvförbrända partiklar kan man lokalt få reducerande förhållanden och då får man också kraftig korrosion pga sulfidering. Detta är en annan korrosionsmekanism, vilken man emellertid mest har problem med på överhettartuber.

I första hand bör man försöka hålla ner SO_3 -halten genom att ge akt på luftöverskottet. Eftersom luftöverskottet säkert varierar från tillfälle till tillfälle, bör de främsta insatserna sättas in på att få bort de perioder, då man har de högsta syreöverskotten.

Man bör emellertid samtidigt ge akt på att man inte får luftunderskott, eftersom ett underskott av förbränningsluft kan medverka till korrosion på eldstadsväggarna längre ned i pannan (här i tertiärnivån).

Överbäringen har sannolikt stor betydelse, men eftersom mängden överbäring är återkopplad till produktionen inom ramen för befintlig panna så är man begränsad i vad man kan göra med den variabeln.

Man bör bevaka att det blir ordentligt rent häruppe när man vattentvättar pannan. Eftersom stoffet bör vara surt så bör det också vara kraftigt korrosivt när det är fuktigt.

Man bör följa pH på stoffet, liksom att man är vaksam på stoffets sammansättning, färg och om det har sintrat eller smält. Kalium- och kloridhalter i stoff och i lut bör mätas. Kolhalten i stoffet kan ge en fingervisning om huruvida stoffet har kommit över i form av överbäring eller om det bildats på annat sätt. Att mäta smältintervallet kan ge viss information.

Korrosionen sker som ett jämnt (men smågropigt) angrepp på tubernas rökgassida. Det innebär att det kan uppstå en inte obetydlig risk för en tubfläkning om korrosionen får fortsätta ostört, även om vi bedömer det så att det troligaste ofta kan vara att man får en lokal genomfrätning och initialt "bara" en liten läcka.

I en sulfitsodapanna bör regelbundna tjockleksmätningar göras efter ett avpassat schema i taket, på screen- och tubsatstuber samt på överhettartuberna. Dessa partier är utsatta i en sulfitpanna och kontrollinsatsen i en sådan måste med nödvändighet bli mer omfattande här än vad som skulle kunna motiveras i en sulfatsodapanna.

Vanadin som katalysator för SO₃-bildning

Vanadin är en förorening i eldningsolja, som man ibland har beskyllt för att orsaka hög korrosion på överhettare i sulfitsodapannor. Eftersom natriumvanadatets smältpunkt ligger vid 535 °C som lägst, så är bildning av smälta vanadinsalter knappast någon anledning till korrosion i vare sig i en sulfit- eller en sulfatsodapanna. Men, både vanadin och järn kan fungera som katalysatorer för SO₃-bildning. De "tänder" vid en viss temperatur (vilken är något högre för järn än för vanadin).

Höga halter av vanadin och samtidigt hög temperatur i beläggningarna skulle således kunna medverka till bildning av natriumvätesulfat. Under sådana förhållanden bör man emellertid hitta vanadin i pannsalterna inne i pannan, sannolikast i det område där korrosionen skett.

Kombinationen kalium och vanadin kan också orsaka besvär, vilket då är en följd av kaliums smältpunktssänkande effekt på vanadaterna.

Korrosion på tubsatstuber intill vattendomen (Sulfat- och sulfitsodapannor)

Man har beskrivit en form av korrosion som man upptäckt på koktubsatsens tubsatstuber alldeles ovanför ytan av vattendomen i vissa pannor. Skadorna ligger lokaliserade på sådana ställen, som direkt träffas av ångstrålen från närmaste sotblåsare.

Nedfrätningarna börjar någon halv cm ovanför domytan och kan bestå av en barnhandsstor nedfrätning med en jämn och slät yta och en relativt jämn övergång mellan det korroderade området och intilliggande oskadad yta.

Det kan förekomma ett stort antal sådana nedfrätningar i tubsatsen, ofta lokaliserade till vissa tubrader och till de ställena där sotblåsarna har sina ingångs- och ändlägen.

Forskning pågår hos Paprican i Vancouver om orsaken till denna typ av korrosion (se reserapporten från Niagara-on the-lake). Man har helt nyligen presenterat en teori om att korrosionen på tubhalsarna vid vattendomen också skulle bero på vätesulfatbildning.

Bildning av SO_3 vid t.ex. hög sulfiditet medverkar till bildning av natriumvätesulfat, som sätter sig under sulfatkakan som avsätter sig på domytan. Tubhalsarna tycks inte vara exponerade för ångstrålen. Däremot skulle det vara fukten i ångan från sotblåsarna som medverkar till natriumvätesulfatbildningen.

De här skadorna skulle alltså bero på en liknande korrosionsmekanism som den korrosion man har i taket på sulfitsodapannor. De uppträder också inte bara i sulfatsodapannor.

Emellertid är det så att när de uppträder i sulfitsodapannor (eller någon gång i sulfatsodapannor med mycket hög sulfiditet), så är det inte ett litet parti nere vid vattendomen, utan tubsatstuber i hela sin längd som drabbas.

Sedan natriumvätesulfatet bildats skulle korrosionsförloppet i stort sett vara detsamma som beskrivits för korrosionen i taket på sulfitpannorna.

KORROSIONSEGENSKAPERNA HOS LEGERADE STÅL Legeringssammansättningens inverkan.

Av central betydelse för utvecklingen av sodapannan under de senaste två decennierna har varit den bättre korrosionsbeständigheten hos de rostfria 18/8-stålen. I allmänhet har dessa tuber inte uppvisat någon detekterbar allmänkorrosion i eldstaden, vilket visas av att svetsar, instämplingar, dragrepor och liknande ytmärken på tuberna har klarat sig till synes oanfrätta, trots i vissa fall ända till tjugo års drift.

I enstaka fall har man noterat godsavgång, dels på löphålstuber, dels i ett fall intill en (inifrån kommande) bottenläcka (Sodahuskonferensen 1984).

På samma sätt som för kolstålstuber, så har korrosionsmiljöns natur stor betydelse för korrosionshastigheten. Provningar som gjorts vid hög temperatur (757°C) med smält (syntetisk) sodahussmälta visar inte oväntat mycket höga korrosionshastigheter (Stefan Poturaj, 1986).

Smält natriumvätesulfatsalt har ju också visat sig ge hög angreppshastighet, fastän temperaturen vid korrosionen då, liksom vid hydroxidkorrosionen, inte överstiger 300°C.

Provningar, som gjorts med sulfidsmälta (syntetisk sodasmälta), och provningar, som gjorts med svavelvätehaltiga gasblandningar, visar, att det då bildas ett sulfidskikt närmast metallytan.

Korrosionshastigheten är emellertid flera gånger högre vid de provningar som utförts med enbart korrosiv gas i jämförelse med de relativt sett mer sofistikerade försök som gjorts, där provet varit täckt av ett steltnat smältaskikt.

Korrosionshastigheten vid de senare verkar mer jämförbar med den som förekommer i sodapannor, medan de rena gasblandningarna i allmänhet initierar godsavgångar som i laboratoriet överstiger 1 mm/år. Emellertid tycks det inte bli några större skillnader i den relativa beständigheten mellan olika legeringar, oberoende vilken av dessa båda provningsmetoder som valts.

Man kan se två frågeställningar:

- * Hur påverkar legeringssammansättningen korrosionshastigheten under identiskt lika betingelser.
- * Kan en förändring av legeringssammansättningen styra korrosionsmekanismen (och därmed korrosionshastigheten).

Den första variabeln fungerar ofta så att vissa legeringsämnen anrikas i det bildade ytskiktet, så att det kommer att vara överrepresenterat på vissa (t.ex. krom) och underrepresenterat på andra.

Ofta får man en struktur med flera ovanpå varandra lagrade skikt. Därvid är det paradoxalt nog ofta det tunnaste, som är det som bestämmer korrosionshastigheten. Dessa korrosionsskikt är halvledare med defektstrukturer och där inlegering av små mängder av andra legeringselement med annan valens kan påverka skiktets genomsläpplighet (dvs diffusionshastigheten för syre, svavel, järn, krom m.m.).

Har man t.ex. ett magnetitskikt, Fe_3O_4 , så får man järndiffusion genom det skiktet. Det innebär att järnatomer vandrar (diffunderar) igenom skiktet och reagerar med syre på skiktets utsida. Har man utanpå magnetiten ett hematitskikt, Fe_2O_3 , så vandrar syre genom det skiktet, inte järn. Det innebär att syre vandrar utifrån och in genom hematitskiktet och järn inifrån och ut genom magnetitskiktet. Tillväxten av den skiktade strukturen sker i gränsen mellan de bägge oxidskikten.

Om man dopar dessa skikt, så förändrar man transportegenskaperna hos dem även med ganska små mängder legeringstilläts.

Studiet av skikten måste också ske med avancerade undersökningsmetoder. Man kan också göra praktiska försök och se hur mycket korrosionen förändras vid olika legeringstilläts.

Den här korrosionen är känslig för vilka korrosionsskikt som bildas. I sodapannemiljö har man att ta hänsyn till balansen mellan sulfidbildning och oxidbildning. Vissa skikt (oxider) är tätare än andra, t.ex. magnetit, eller olika krom-järn-spineller (det finns två olika, som man har på rostfritt stål).

Bland sulfiderna är FeS_2 betydligt tätare än FeS .

Det innebär att man, när man gör en vanlig lab-undersökning, så kommer man att hitta FeS ; fastän korrosionshastigheten kanske bestäms av om man ovanpå detta har ett tunt FeS_2 -skikt. Vid de flesta analyser identifierar man enbart det tjockare skiktet, man får ju kraftigare indikationer från det eftersom det finns i större mängd.

Skiktens tjocklek var ju omvänt proportionella mot deras skyddande egenskaper, det var därför det rostfria stålets spinellskikt var så tunt.

Jämviktsdiagrammet för $(\text{Fe,Me})/\text{H}_2\text{S}/\text{O}_2$ har därför stor betydelse, eftersom korrosionshastigheten kan förändras kraftigt om man rör sig från en kombination av betingelser, som ger $(\text{Fe,Me})\text{S}$, till en annan kombination av betingelser, som ger en oxid.

Eftersom legeringselementen förskjuter gränserna för jämvikterna kan man råka ut för små lustiga överraskningar, om man inte tar dessa förutsättningar med i beräkningarna.

Efter denna reservation kan vi ändå konstatera att de praktiska resultaten för provningarna i de olika miljöerna ändå förefaller oss samstämmiga, så att de medger även kvantitativa jämförelser av material med olika legeringssammansättning och deras korrosionsegenskaper i olika sodapannmiljöer (utom hydroxidkorrosionsmiljön, som ger helt annorlunda rangordning av materialen).

De gemensamma svensk-finska undersökningarna av legerade stål 1970-1973 (Dahl och Falk, Ahlers) täcker i stort in området och säger vad man behöver veta.

Utöver detta material har några enstaka undersökningar av höglegerade stål för överhettare, samt för kontakt med flytande smälta (Poturaj, 1984 och 1986) gjorts.

De arbeten som Ahlers och Dahl utförde i början av 1970-talet visar enstämmigt att 18/8-stålet (AISI 304, SS 2333) är otvetydigt bättre än de tidigare använda kolstålen. De är ca 10 ggr bättre beständiga vid laborieförsöken, vilket är ett normalt utfall för de flesta kvalificerade pannmiljöer (sopförbränningsugnar, koleldade kraftpannor och liknande anläggningar, där kraftig korrosion är ett problem).

Skillnaden i det praktiska utfallet förefaller t.om. ännu större. För den gamla sodapannan i kolstål, så är korrosionshastigheter upp till 0.4 mm/år inte helt ovanliga, medan korrosionen på komposittuberna förefaller helt obefintlig i de allra flesta fall. En korrosion på 0.8 mm på tjugo år hade inte gått spårlöst förbi i de allra tidigaste pannorna, ändå kan man i dem idag fortfarande tydligt se den ytligt sett oförändrade ytstrukturen på tuber och svetsar från tillverkningen.

De japanska och de svensk/finska undersökningarna av kromhaltens inverkan på sulfidkorrosionen visar samma, att man får en ca 10 ggr lägre korrosionshastighet vid kromhalten 18%. 13% kromhalt ger också lägre korrosion, men minskningen i korrosionshastigheten är inte mer än ca 50%. Högre kromhalter, som 25% Cr, ger ännu lägre korrosion (ref: Makiura, 1986).

Prover med 13%-iga kromstål och med 18%Cr/1% Al-stål har visserligen gett användbara resultat, men dessa ståls dåliga svetsbarhet gör ändå att de trots det billigare legeringsinnehållet inte utgör några realistiska alternativmaterial i den här situationen.

Enligt Hayashi är värdet av att legera 18%Cr med 1% Nb obefintligt.

Andra legeringselement som påverkar korrosionshastigheten är mangan, som vid 3% Mn ger en viss liten förbättring och aluminium, som ger en väsentlig förbättring, men som ju komplicerar svetsningen. Aluminium förekommer mest i nickelfria ferritiska 18% kromstål.

Kisel kan väl vara av ett visst värde, även om Ahlers har reserverats sig för att effekten kan vara en statistisk villa.

Nickel och molybden har ringa inverkan (Ahlers). Molybden har möjligen en negativ inverkan och man kan nog lika bra låta bli att använda stål av typ SS 2343 och AISI 316.

Kol tycks vara skadligt, om det får leda till sk sensibilisering. Man har visat att sensibiliserat stål korroderar i korngränserna och att korrosionen kan tränga in under ytan om man har ett sammanhängande kromkarbidskikt. Grundmaterialet intill korngränsen är ju då utarmat på legeringselementet krom, så att halten går under den gräns 13% Cr, under vilken det kromlegerade stålet inte längre är att betrakta som rostfritt.

Man (Ahlers) har också räknat fram ofördelaktiga korrosionshastighetskoefficienter för stål med höga kolhalter vid statistisk utvärdering av större material.

Även de rostfria stålen är starkt känsliga för förhållandet mellan sulfidbildande och oxidbildande ämnen i rökgasatmosfären. Också för dessa material är det ungefärliga förhållandet 1:1.2 mellan H_2S och O_2 det mest korrosiva, även om man skulle kunna tro att förhållandet skulle påverkas av att oxidskiktet legerats.

Också SO_2 -haltiga reaktionsgaser kan uppvisa liknande språng i korrosionshastigheten (Ahlers). Blir svavelaktiviteten för liten bildas oxid och inte sulfid och då blir korrosionen mycket liten.

Bägge dessa förhållanden skulle antyda att det är förhållandet mellan och reaktionen mellan gaskomponenterna, som är den kritiska reaktionsvägen och att relationen mellan gaskomponenterna och legeringsämnen (fasdiagrammen Fe-S-O och Cr-S-O) skulle ha mindre betydelse. Detta antagande måste emellertid i så fall utforskas separat.

Den flesta försöken i gasatmosfär är ju också gjorda utan smältabelägning på ytan.

Vid Dahls arbeten med applicerad smälta på prover av legerade stål så påverkades försöken av att det bildades polysulfider i den applicerade smältan. Dessa reaktioner hänför sig emellertid till reaktionen mellan smälta och gasfas och diskuteras i avsnitten om polysulfider.

Vid Studsvik Energiteknik (Poturaj, 1984 och 1986) har man också studerat korrosionen i omrörd flytande smälta vid $660^\circ C$ och $757^\circ C$.

I en smälta med Na_2S (43.3 mol%), $NaCl$ (28.9 mol%), Na_2CO_3 (15.9 mol%) och Na_2SO_4 (11.9 mol%) och med låg smältpunkt fick man relativt höga korrosionshastigheter vid $660^\circ C$. Korrosionshastigheten

sträckte sig från 1.5 mm/år för Sandvik 4C54 med 27% krom och upp till 200 mm/år för 18% ferritiskt kromstål (Nyby 1803 T).

Även om korrosionen i flytande smälta således tycks kunna gå att bemästra med höga kromhalter, så tycks fortfarande inte kommersiellt överkomliga och praktiskt användbara legeringar räcka till.

Fenor och membran i nedre eldstaden (i de delar av pannan där man har så här höga natriumsulfidhalter) måste följdriktigt vara bättre kyllda (dvs betydligt kallare än 600°C materialtemperatur) för att överleva så länge, att de skulle kunna vara kommersiellt användbara.

I en sodasmälta med högre natriumkarbonathalt (ca 57.5 resp. 61.5 mol%) mättes korrosionshastigheter på mellan 30 mm/år och 500 mm/år vid 757°C. Vid de här höga temperaturerna och med smält, rinnande sodasmälta som korrosionsmedium, så blir korrosionen så kraftig att det bara inte är tal om att konstruera för förhållanden som tillnärmelsevis tangerar den här nämnda miljön.

Man kan tänka sig att det är de här höga korrosionshastigheterna som är upphov till det sega motstånd som länge närts emot användningen av nickelbaslegeringar i eldstaden. Om man vågat sig på att pröva t.ex. Alloy 600 (Inconel 600) för okylta eller dåligt kyllda detaljer i eldstaden så måste korrosionen ha blivit förödande. Orsaken är dock inte enbart den höga nickelhalten och nickel-nickelsulfideutektikets smältpunkt, utan minst lika mycket att korrosionshastigheten rent allmänt är så dramatiskt hög i smält smälta, och det så gott som oberoende av vilket material man dristar sig att pröva.

Poturajs försök har inte medgett, att man dragit några statistiskt säkra slutsatser om vilka legeringssammansättningar, som skulle vara de bästa.

SS 2361 har visat en hög korrosionshastighet i smältan, vilket kan tala för att det ändå finns en viss substans i spekulationerna kring nickelbaslegeringar och nickelsulfideutektikets smältpunkt i eldstadens sulfiderande del.

Man kan anmärka på alla de laboratorieprov, som utförts i sodasmälta, att de inte i något fall är utförda med kol som beståndsdel i smältasammansättningen.

Förutom genom resultat från laboratorieprovningar kan man också hämta en viss ledning från de praktiska erfarenheterna från anläggningar med höga ångtemperaturer och höga tryck.

I Japan används frekvent påsvetsning av kolstålstuberna med 18% kromstål, någon gång legerat också med 1% Nb eller med 1% Al. Hayashi et al redovisar en 100-barspanna redan år 1967 med detta koncept.

Man synes ej heller, såvitt oss bekant, ha haft mekaniska problem med påsvetsningarna. Oji-paper i Yonago utnyttjade 1983 samma teknik för 90 bar; man hänvisade då till ett femtontal installationer.

Man använder en kombination av påsvetsning och kromlegerade stift. Den nedersta delen av pannan upp till sekundärportarna har påsvetsning och kromlegerade stift i kombination. Nästa område upp till lutsprutorna har stift, men är inte påsvetsad.

Området mellan sprutorna och tertiärportarna till slut är belagt med ett plasmaspurut (1983 års teknik) rostfritt skikt.

Lustigt nog tycks man åtminstone då ännu inte ha använt de egna Sumitomo-kompoundtuberna i någon japansk anläggning. Man hänvisar till att man vill använda beprövad teknik när man bygger en panna med nya högre ångdata.

Japans senaste sodapanna för kvalificerade ångdata (100 bar/500°C) är byggd av Mitsubishi i Kasugai för Oji paper (Kommentar: i USA och Finland har det länge funnits pannor för 100-108 bar, men ångtemperaturen har i allmänhet varit 482°. Götaverken Energy har för Westvaco i Covington levererat en panna med 109 Bar/496°C).

Även här använder japanerna påsvetsning med ferritiskt 18% kromstål och den här gången också komponenttuber. Också här kompletterar man påsvetsningen med stift ovanpå med samma legeringssammansättning, ferritiskt 18% kromstål.

Korrosion på komponenttuber

Rostfritt stål (i olika former) används i sodapannan dels i form av komponenttuber, dels som fenor och membran av komponenttyp eller i massivt utförande.

Huvudanledningen till att man använder komponenttuber och inte vanliga rostfria tuber är att man är rädd för att riskera spänningskorrosion från vattensidan.

I vissa situationer kan en komponenttubs egenskap av att vara sammansatt av två skikt med olika mekaniska och (korrosions-) kemiska egenskaper ha betydelse för korrosion och sprickbildning, i allmänhet är komponentmaterialet helt likvärdigt med motsvarande massivt rostfria konstruktionselement.

Komponentmaterialet kan utmärka sig på något av nedanstående sätt:

- * Den korroderande ytan får en annan (oftast högre) temperatur än vad motsvarande kolstålsdel skulle uppvisa. Austenitiskt material har 2.5 ggr lägre (stationär) värmeledningskoefficient än kolstål.

Betydelsen av värmeledningskoefficienten är i allmänhet ringa, utom för fenor av solitt rostfritt stål, där temperaturpåslaget kan bli betydande.

Äldre utföranden med rostfria stift och spettningskydd på komponenttuber har genomgående givit dåliga resultat.

Fenor och membran mellan komponenttuber har måst utföras smalare än vad som varit möjligt i kolstålseldstäder. En anledning är den högre temperaturen som blir, eftersom komponenttuben inte har några stift som indirekt också skyddar membranerna mot värmestrålningen från eldstaden.

- * Det kunde tidigare förekomma släppningar mellan komponentskiktet och det underliggande bärande materialet (kolstålet).

Uppstår det större släppningar i komponentskiktet (några cm²), på en värmebelastad tubyta, så blir skiktet så varmt att det korroderar bort och lämnar det underliggande kolstålet som en bar fläck med fransiga kanter. Det har förekommit något enstaka exempel på detta, även på senare år.

Släppningar under komponentskiktet utgör ändå knappast något större problem för pannägare/byggare, utan får närmast ses som ett kvalitetskontrollproblem för ståltillverkarna.

- * Det kan (åtminstone vid hydroxidkorrosion) uppstå galvaniska effekter mellan kolstål och rostfritt stål.

Effekten är vid hydroxidkorrosion närmast till fördel, eftersom kolstålsdelen av tuben/fenan får ett katodiskt skydd, medan komponentskiktet korroderar bort selektivt. Detta är samma effekt som den man eftersträvar på galvaniserat stål.

Exempel på den motsatta effekten (vilket är den farliga kombinationen) har förekommit vid enstaka tillfällen, t.ex. när svaglutsspolningen vid löprännorna gått fel, och indunstande svaglut korroderat komponenttuber på eldstadsväggens utsida.

- * Komponentskiktet har ofta en annan värmeutvidgningskoefficient än det underliggande materialet. Vid den vanliga kombinationen av rostfritt typ SS stål 2333 (idag: 2352) och kolstål är den här skillnaden som störst. Den medför att det utbildas spänningar, vilka i allmänhet är störst i komponentskiktet, eftersom detta är tunnare än den bärande kolstålsdelen.
- * De spänningar man får i komponentskiktet kan sedan medverka till olika former av sprickbildning.

Kompoundtuber och sensibilisering.

Sensibilisering av rostfritt stål innebär att det kol som finns löst i stålet diffunderar till korngränserna, där det tillsammans med det rostfria stålets krom bildar kromkarbid.

Vid överhettning av en compoundtub får man en strukturförändring i gränsen mellan svart och rostfritt. Kol diffunderar över från det svarta materialet till det rostfria under samtidig utskiljning av ett tunt skikt av kromkarbid i fasgränsen.

Man kan genom att mäta det avkolade skiktets tjocklek bestämma hur lång tid ett stycke compoundtub varit upphettat till för hög temperatur.

Som vanligt är det ett mått på kombinationen tid och temperatur man får.

Den avkolade zonen ligger vanligen efter tillverkning och värmebehandling gjord hos leverantören kring ca 0.1 mm. I en överhettad tub kan den emellertid bli så bred som 0,2 à 0.5 mm. Zonen växer i bredd proportionellt mot roten ur tiden.

Kromkarbiden lägger sig i det sensibiliserade stålet som ett pärlband, eller i mer extrema fall som ett stråk i korngränserna. Kring karbiderna uppstår zoner som är utarmade på krom.

För att det rostfria stålet, som här i normalfallet från början innehåller 17-18% krom skall räknas som rostfritt räknar man med att kromhalten inte får sjunka under ca 11-13% i zonen närmast intill de utskiljda karbiderna.

Korrosionen kan öka, när karbidutskiljningen blir så kraftig, att man erhåller en sammanhängande film av karbider i korngränserna, medan enstaka utspridda karbider inte innebär att man kan få ett sammanhängande korrosionsangrepp.

Om karbidutskiljningen och sensibiliseringen är tillräcklig för att utgöra en korrosionsrisk avgörs med ett särskilt test, SS 11 71 05, som ger ett ungefärligt mått på när sensibiliseringen blir så kraftig att korrosionsskador skulle kunna utbildas i den praktiska tillämpningen.

Kromkarbiden bildas vid upphettning till temperaturområdet ungefär (350 -) 500 - 750°C. Hastigheten i kromkarbidbildningen och därmed hos sensibiliseringen är inte bara beroende av vistelsetiden vid hög temperatur, främst i det mest kritiska temperaturområdet vid "karbidbildningsnosen" vid 650-700°C, utan också av den ursprungliga kolhalten hos stålet.

Deformerat material sensibiliseras också snabbare än odeformerat.

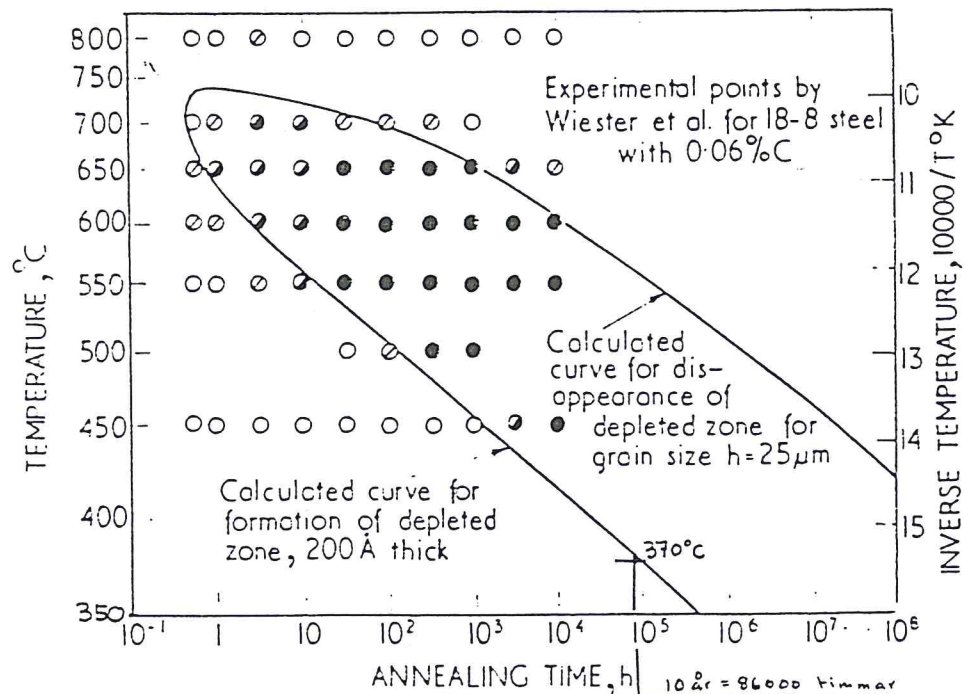
Med detta i minnet kan man använda graden av sensibilisering som ett ungefärligt mått på hur mycket materialet varit uppe vid de höga temperaturerna enligt ovan. Man kan jämföra över- och undersida (fram- och baksida) på samma tub, och se om den eldstadssidiga tubsidan varit varmare än den sida som varit vänd mot isoleringssidan.

Förekomsten av sensibilisering och kromutarmade korngränser kan också påverka materialets känslighet för vissa former av spänningskorrosion, vilken då borde bli interkristallin.

Man talar om sensibilisering mest vid höga temperaturer i samma storleksordning som de, där karbidbildningsnosen ligger (650-700°C), men karbidbildning och därmed följande kromutarmning kan även ske vid lägre temperaturer.

Stawström and Hillert

Intergranular corrosion of 18-8 stainless steel



15 Comparison of corrosion tests with existence of depleted zone

Som framgår av diagrammet kan ett stål med 0.06% kol (alltså något lite högre än vad som kan förekomma hos SS2333 och SS2343) sensibiliseras genom att utsättas för 10 års driftstid vid en temperatur av 370°C eller 30 år vid 350°C. Det senare är kanske inte realistiskt, men siffrorna antyder att det behövs inte speciellt höga

övertemperaturer över de normala temperaturer som man beräkningsmässigt räknar med, förrän tecken på sensibilisering skulle kunna börja uppträda.

Mätningarna antyder alltså att temperaturen fortfarande har en viss marginal till sensibilisering, även i kalldeformerade områden.

Vid de mätningar av godstemperaturen, som gjorts i sodapannebottnar inom projektet "Korrosion och Förbränning i Sodahus", har man i och för sig noterat enstaka temperaturtoppar upp till ca 370°C i den ena pannan (Frövi), men i den andra (Mörrum) har temperaturen legat stilla vid mättnadstemperaturen.

Dessa temperaturtoppar upp till 370°C har dock varit dels mycket kortvariga (storleksordning upp till ett par minuter) och dels mycket fåtaliga. Mindre temperaturtoppar har dock förekommit oftare.

Sensibiliseringen kan gå snabbare om det material man provar har blivit kalldeformerat, vilket är ett vanligt tillstånd hos ångpannetuber. Materialpåverkan i Mönsterås 1988 var till exempel kraftigast intill de kallböckade böjarna nära fronten i sodapannan.

Man bör vara uppmärksam på att ett samband mellan sprickbildning och sensibilisering bara kan föreligga i de fall, där man har interkristallin spricktillväxt (sprickorna går i korngränserna). Samtidigt synes alla hittills undersökta sprickor ha varit av transkristallin karaktär (sprickorna går genom kornen).

Skillnaden mellan den temperatur som behövs för sensibilisering, en medeltemperatur under mycket lång tid vid lägst 370°C, och de högsta temperaturstegringar, som uppmätts, i Frövipannan frekventa temperaturtoppar mest till 330-340°C och bara enstaka gånger till 370°C, är nog ändå aningen för stor för att man utan vidare skulle kunna förklara en funnen sensibilisering hos materialet med normala (eller "normalt onormala") driftsförhållanden under lång tid.

Det måste snarare förekomma en störning med ännu högre tubtemperatur under lång tid för att man skall få en så kraftig sensibilisering, så att den är mätbar med SS 11 71 05.

Med känsligare metoder, som med EPR-mätning, kan processen detekteras i ett tidigare skede. Det innebär då att korngränskarbidbildningen inte hunnit gå så långt att det ännu skulle medföra någon (förutsedd) korrosionsrisk.

Förhållanden på sodapannebottnar

Värmebelastningen hos sodapannebottnar har traditionellt ansetts vara relativt låg. Som ett riktvärde har i samband med Fröviforsutredningen fabrikanten uppgett 6 kW/m², enligt andra källor har man i värmetekniska beräkningar helt bortsett från värmeupptagningen i bottnen.

Den verkliga värmetransporten måste vara beroende av smältabäddens form och utseende.

Smältabädden kan i vissa fall vara hög och toppig, ibland bortbränd intill väggarna och ibland bortbränd helt och hållet. Förhållandena vid uppeldning, då man ofta har helt ren pannbotten till en början, och nedeldning, då man bränner bort de sista resterna av bädden för allt vad tygen håller, måste också tas med i bilden. I utländska pannor kan mycket lågt placerade brännare ge hög värmebelastning på en bar sodapannebotten under det första uppeldningsskedet.

Det nya Rotafire-förfarandet och annan sk turboeldning påstås också kunna ge ett omvänt bäddutseende med mer bädd på sidorna och mindre bäddhöjd i mitten.

Vi vet att man sett på TV, att smältabädden kunnat vara helt bortbränd, så att man på bildskärmen kunnat identifiera enskilda bottentuber. Smältaskiktet på tuberna kan då antas vara mycket tunt. Värmebelastningen bestäms då sannolikt av eldstadsgasernas och smältapartiklarnas flamtemperatur.

Det måste här skilja mellan dekanterande bottnar av CE-typ, där man hela tiden skall ha ett tjockt smältalager på bottnen och lutande bottnar av B&W-typ, där pannbotten i den bakre delen av pannan ligger över smältapoolens vätskeyta.

Bäddens egenskaper ändras också med djupet under ytan. Ibland kan bädden vara hård och ogenomtränglig för provtagningssonder, ibland kan den ha en mer svampig eller lös konsistens. Kolhalten avtar från ytan och nedåt, på samma sätt är de bara längst ner i bädden som man har en riktigt hög reduktionsgrad.

Bädden brinner på ytan, vilket innebär att något syre inte tränger ner och någon värmeutveckling således ej heller kan komma till stånd inne i den. Resten av bädden bör således vara som ett isolerskikt mellan den brinnande ytan och de kylande tuberna.

Bädden är sannolikt penetrerad av rinnande smälta, som sipprar ner genom den inte alls särskilt kompakta strukturen. Här skall man komma ihåg att en svampig struktur fylld med någon flytande massa kan stelna till en hårt och massivt block när temperaturen sjunker.

Det har filosoferats om att smältan skulle flyta i strömmar längs botten, åtminstone på de lutande B&W-typ-bottarna. Här kan man jämföra med inlandsisen, där samma modell är etablerad för de jökälvar som har skapat rullstensåsarna.

En sådan smälta-jökälv skulle lokalt kunna överföra mycket värme till de kylda bottenrörerna. Lösa beräkningar har antytt värden kring 400 kW/m², det är alltså fråga om mycket höga värden.

Bortbränning av bädden skulle främst kunna ske intill väggarna, där tillförseln av primärluft är störst. Skador har emellertid iakttagits (t.ex. lokal bortbränning av stift) också nästan mitt på pannbotten.

Värmeutvecklingen sker där man tillför syre (luft) till förbränningen, bränsle finns det i överskott. En luftlans tillför t.ex. syre lokalt och fungerar som en bläster med lokal förbränning och hög värmeutveckling. Genom den dåliga sikten i pannan märker man inte vad som sker när man lägger in en lans, temperaturen kan stiga till lokalt höga värden utan att det upptäcks, även om man försöker bevaka lansens under tiden man har den inne.

Användningen av luftlansar i sodapannan måste därför vara mer eller mindre förbjuden, försåvitt inte förekomsten av bädd-TV kan möjliggöra att man utvecklar tekniken.

Om värmebelastningen på en horisontell tub blir för kraftig utvecklas en ångfilm, vilken inte förmår föras bort av vattenströmningen i tuben. En sådan ångfilm verkar omedelbart isolerande, vilket medför att temperaturen hos tubmaterialet lokalt bör stiga till eldstadstemperaturen.

Hur ångfilmsförhållandena ser ut vet man mycket lite om, men man skall komma ihåg att den ovanifrån värmda (rätt så) horisontella bottenröret borde vara den oangenämast möjliga konfigurationen när det gäller risken för ångfilmbildning.

Tubernas lutning har mycket stor betydelse och man skall vara uppmärksam på att tuberna inte svankar mellan upphängningsbalkarna.

Förekommande temperaturer och temperaturgradienter i tubväggen kan antas ha stor betydelse för den sprickbildning man besväras av i sodapannornas komponentrör. Sprickbildningen (som nödvändigtvis inte behöver bero på samma anledning i de olika fall man sett, även om många fall företer stora likheter) förekommer dels vid luft- och löphålsportar på väggarna och dels i olika positioner på bottenarna.

Sprickbildning i komponentrör har konstaterats både på vattensidan, vilket ligger utanför ramen för denna rapport, och på eldstadssidan. Sprickbildning i ytterskiktet (komponentskiktet) har förekommit vid

löphålstuber och på bottentuber. Fall med sprickbildning i kompoundskiktet vid luftportar har också förekommit.

Många av dessa sprickbildningsfall måste tolkas som typiska fall av termiskt betingad utmattning. Värmebelastningar av olika slag har gett sprickbildning, t.ex. utefter kanten av svetsar vid löphål och vid luftportar.

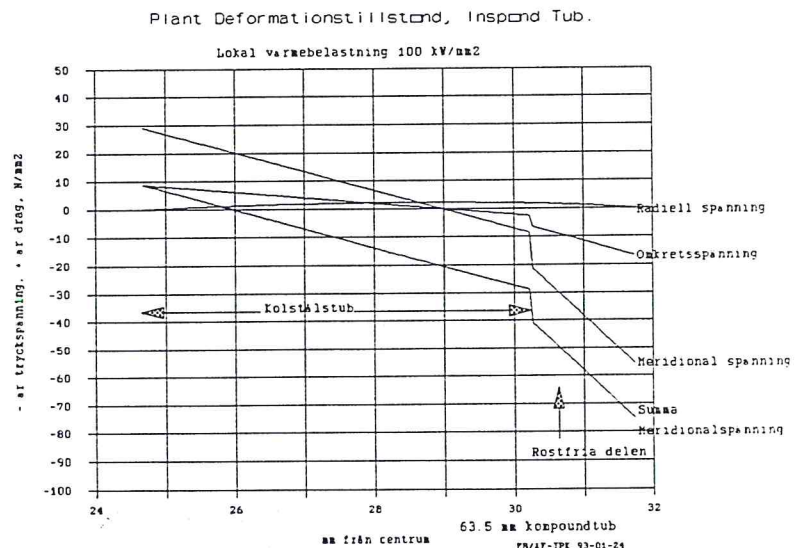
Den termiska spänningsbilden har då varit så dominerande att man inte kan uttala sig om det samtidigt förekommit något korrosionsbidrag till sprickbildningen.

Vid luftportar har det förekommit att sprickbildningen förekommit längs sådana ställen där man samtidigt haft hydroxidkorrosion. Då kan det vara naturligt att anta ett korrosionsbidrag till sprickbildningen av den standardform, där allmänkorrosion av en yta påskyndar en ändå pågående mekanisk utmattningsprocess (korrosionsutmattning).

Temperaturförhöjningarna kan vara av olika slag, och olika temperaturprofiler i tuben ger upphov till olika spänningstillstånd.

Hur de olika modellerna utfaller i det enskilda fallet beror på configurationen, dvs om man betraktar en tub, så påverkar godstjocklek och materialparametrar och dessutom, inte minst viktigt, egenskaperna hos kylmediet på insidan (icke kokande vatten, kokande vatten vid låg värmebelastning, kokande vatten vid hög värmebelastning, mättad vattenånga, överhettad vattenånga etc.). Man får beräkna temperaturprofilerna som funktion av tiden för det enskilda fallet och med utgångspunkt från dessa och med utgångspunkt från tubens termiska historieskrivning beräkna spänningsbilden.

Till exempel ger en lokalt hög värmebelastning (temperaturtopp) i tuben upphov till en spänningsbild av nedan beskrivna slag. Dessa spänningar adderas till den tidigare spänningsbilden.

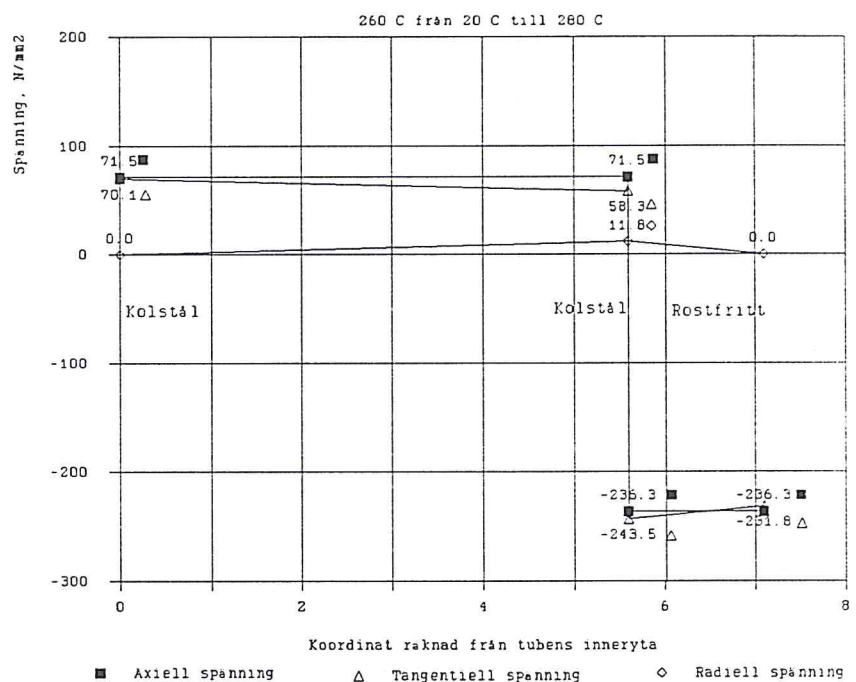


Spänningsfördelning i en kompoundtub vid lokal värmebelastning

För en komponent är förhållandena mycket komplicerade och där verkar generellt tubens temperatur ha större betydelse för spänningsfördelningen än de spänningar som uppkommer genom även branta temperaturprofiler.

(summa meridionalspänning i figuren är spänningen i tubens längsled, om man antar att ändarna är helt fixerade och stumma, meridionalspänningen är spänningen om tubändarna är styva, medan samtidigt summaspänningen i tubens längsled kan utjämnas genom att tubens längd förändras).

Temperaturändring, fria tubändar



Spänningar som alstras, vid uppvärmning av en komponent från 20°C till 280°C.

Sprickorna går i allmänhet inte in i komponenternas kolstålsskikt, utan viker av in i gränsskiktet mellan det vita och det svarta skiktet. De löper där i det vita skiktet i zonen närmast bindzonen.

I ett fåtal fall vid löphål och luftportar med förmodat kraftiga och komplexa termiska påkänningar har sådana termiska utmattningsprickor fortsatt in i kolstålsskiktet.

Man kan här gissa att man skulle ha haft en likadan sprickbildning, även om tuben hade varit en homogen kolstålstub och inte en komponent. Det kan således inte hävdas att det varit till nackdel att ha en (konventionell) komponent i dessa relativt fåtaliga fall.

Sprickbildning i smältanivå på släta ytor av komponentskiktet i löphålstuber brukar oftast tolkas som termisk utmattningspricka, möjligen i kombination med korrosion (dvs korrosionsutmattningspricka).

Sprickorna i bottentubernas compoundskikt är oftast ungefär likadana och det är svårt att säga om det föreligger någon principiell skillnad mellan de sprickor man funnit på löphålstuber och de man funnit på bottentuber.

I allmänhet har sprickorna ett oregelbundet utseende med förgreningar och förelöpare. Utvändigt kan sprickorna löpa i ett slags snett korsmönster, s.k. ormskinn, craze cracking eller också oregelbundet i omkretsled.

I svetsarna till membranen löper de i normalplanet (till svetsen) i regelbundet återkommande intervall. Också membranen visar i allmänhet liknande mönster. Sprickor parallellt med svetsen i övergången mellan svets och membran kan också förekomma.

Sprickorna tillskrivs termisk utmattning i kombination med den stora skillnaden i värmeutvidgningskoefficient mellan det rostfria ytterskiktet och kolstålstuben.

Ett par fall i Sverige, där sprickorna i compoundskiktet otvetydigt måste tolkas som orsakade av spänningskorrosion, har emellertid redovisats, bl.a. Sodahuskonferensen 1981 (löphålstuber) och 1984 (bottentuber).

I Finland anser man (Mäkipää, 1992 resp. Pohjanne, 1992) att compoundskiktets sprickor främst orsakas av spänningskorrosion i samband med vattentvättning, men även den motsatta uppfattningen förekommer (Karjalainen, 1992), dvs att samma sprickor orsakas av termisk utmattning.

De särskiljer sprickutseenden, som de bedömer som huvudsakligen skulle bero på utmattning och sprickutseenden som huvudsakligen skulle bero på spänningskorrosion.

De har mätt upp höga kloridhalter i sådant vatten som blivit stående i eldstaden efter vattentvätt.

Enligt de finska uppgifterna skulle man ha sprickor som tydligt börjat som vad man bedömer vara termiska utmattningssprickor, och vilka i ett senare skede visar tydliga tecken till att vara orsakade av vad man tolkar som spänningskorrosion.

Enligt deras uppfattning skulle en eventuell vattentvätt ha stor betydelse för uppkomsten av dessa sprickor (båda sprickformerna?).

Prov med vattenlösningar av sodasalt av dels Pohjanne, Mäkipää och Hänninen, dels av Odelstam vid SANDVIK, har emellertid ej lyckats framkalla sprickbildning i form av spänningskorrosion utom i de fall, där man manipulerat vattenlösningens sammansättning genom att sänka pH (till ca 10) och öka kloridhalten med HCl.

Prov i laboratoriet visar emellertid att man kan framkalla spänningskorrosion i sulfidhaltiga alkaliska vattenlösningar vid hög temperatur (pH ca 14, 2 M S_2^{2-} , 150°C; M. Honda et.al. 1992), vilket skulle stödja den finska vattentvättsteorin.

De termiska/mekaniska förutsättningarna för uppkomsten av termisk utmattning ingår inte i denna uppgift, men har bl.a. behandlats av Ingevald och Kiessling (1992)

Man kan inte påstå att skadorna på komponentkiktet är betydelselösa, men SANDVIKS:s uppfattning är att de inte innebär någon omedelbar fara för pannan. Det beror på att komponenttubens kolstålsdel är lika kraftigt tilltagen som en vanlig slät kolstålstub. Komponentkiktet är som ett extra korrosionsskyddande lager ovanpå denna, och det har inte någon formell betydelse för komponenttubens hållfasthet som tryckkärlskomponent (Forsberg, SANDVIK, muntligt inlägg vid Sodahuskonferensen 1992).

REFERENSER I URVAL:

- * Chemical reaction equilibria in the combustion of sodium-bas pulping liquors. MM May. TAPPI 35(nov. 1952) sid 511
- * Thermodynamics of the combustion of sodium-bas pulping liquors. TW Bauer och RM Dorland. Can.J. of Techn. Vol 32 (1954), sid 91.
- * Studium av sodasmältas korrosion på kolstålstuber
L. Stockman och T. Malmberg. Sv. Papperstidning 59(1956)nr 21, s 775
- * Korrosionsrisker i eldstadens nedre del
K. Kirvelä, Ekono. Sodahuskonferensen 1957
- * The role of chemical thermodynamics in analyzing gas-side problems in boilers. RH Boll och HC Patel. J. Eng. for Power 1961 nr 10, s 451.
- * Korrosion i eldstadens nedre del
K. Kirvelä, Ekono. Sodahuskonferensen 1962
- * Korrosionsskador och reparation av sodahusaggregat
HJ Numminen, Enso-Gutzeit, Kotka. Sodahuskonferensen 1963, föredrag B
- * Synpunkter på olika väggkonstruktioner för sodahusaggregat
H Björklund, Ångpanneföreningen. Sodahuskonferensen 1963, föredrag A
- * Senaste erfarenheter av korrosion i sodahuselldstäder i Finland
T Roos, Ekono. Sodahuskonferensen 1963, föredrag C
- * Korrosionsskador på Jakobsstads B&W-aggregat
L Rahkonen, Oy Schaumann AB, Jakobstad. Sodahuskonferensen 1964, föredrag B
- * Resultat av korrosionsmätningar i finska sodahusaggregat
T Roos, Ekono. Sodahuskonferensen 1964, föredrag C
- * Redogörelse för det arbete som utföres av svenska kommittén för studier av korrosionsproblem vid sodahusaggregat
A Vegeby, Ångpanneföreningen. Sodahuskonferensen 1964, föredrag D:1
- * Finska kommitténs program för studier av korrosionsproblem vid sodahusaggregat. Sodahuskonferensen 1964, föredrag D:2

- * Mätning av ångpannetubers vägg tjocklek
S Ingevald, Ångpanneföreningen, Sodahuskonferensen 1964, sid F1
- * Aktuella utvecklingslinjer inom matarvatentekniken
L. Ahrnbom, Ångpanneföreningen. Sodahuskonf. 1964, sid D1
- * E. Rosén. Sv. Kemisk Tidskrift 76(1964), sid. 195.
- * Undersökningar beträffande korrosion i sodahusaggregat.
Prof. Otto Stelling, prof. Lennart Stockman o. Anders Vegeby:
Sodahuskonferensen 1965, föredrag A.
- * Undersökningar på Sodahusaggregat 1965
Kommitteen för studier av korrosionsproblem i sodahusaggregat
(Anders Vegeby) Ångpanneföreningen 1965
- * Aktuella frågor beträffande driftssäkerheten i sodahusaggregat
Anders Vegeby, Ångpanneföreningen. Sodahuskonferens 1965 sid D4
- * Undersökning av korrosion i sodahusaggregat i Finland
E Karjalainen, Enso-Gutzeit och T. Roos, Ekono
Sodahuskonferensen 1965, sid B1
- * Corrosion in fused salts. D Inman och NS Wrench. Brit. Corros. J.
1(1966)nr 5, sid 246
- * Om möjligheten att förhindra korrosionsskador hos sodahuspannor
M. Tikkanen, Tekniska Högskolan, Otnäs, Finland
Sodahuskonferensen 1966, sid E1
- * Vilka reaktioner förorsakar korrosionen i sodahuspannor?
Prof. Otto Stelling. Sodahuskonferensen 1966, föredrag D.
- * Sammanfattning av finska erfarenheter av sodahusaggregat
K Kirvelä, Ekono. Sodahuskonferensen 1966
- * External Corrosion of Water Wall-Tubes in Kraft Recovery Furnaces
A.L. Plumley, EC. Lewis och R.G. Tallent, CE. TAPPI 49(jan.
1966)72A
- * Databehandling av mätvärden på tubtjocklekar
K Kirvelä, Ekono. Sodahuskonferensen 1967, sid J1
- * Rapport från finska Sodahuskommittén
K. Seppälä, Oulu Oy, Uleåborg. Sodahuskonferensen 1967, sid G1
- * Korrosion på tuberna i sodahusaggregat.
Prof. Otto Stelling. Sodahuskonferensen 1967, föredrag H.

- * Recovery Unit Corrosion - A progress report
J.L. Clement och J.R. Chassel, B&W. 22nd TAPPI Engineering Conf.
1967
- * Rapport från "Kommittén för studier av korrosionsproblem i
sodahusaggregat". Sodahuskonferensen 1968, bidrag C.
- * Corrosion studies in Finnish reductive recovery boilers
K. Seppälä, Oulu Oy, Uleåborg. Recovery of Pulping Chemicals,
Helsinki 1968, sid 491-496
- * NI Kopylov; Russian J. of Inorg. Chem. Vol 13(1968), sid 276
- * On Smelt Corrosion Resisting Overlay-Weld for Water Wall Tubes
for Recovery Boiler. T. Hayashi, T Youshii et.al.
Recovery of Pulping Chemicals, Helsinki 1968
- * Rapport från finska korrosionskommittén
T. Roos, Ekono. Sodahuskonferensen 1968, sid D1
- * Finnish Recovery Boiler Furnace Corrosion Research Committee.
Study of Corrosion Phenomena in Recovery Boilers 1965-68.
Helsingfors 1968
- * Möjligheter att praktiskt utnyttja resultaten av den svenska
korrosionskommitténs undersökningar.
L. Stockman, O Stelling, R. Brännland, R Johnsson, A Vegeby, O
Moberg. Sodahuskonferensen 1968, sid C1.
- * Prevention of external corrosion of waterwall tubes in kraft recovery
furnaces (på finska, engelsk summary) L. Puhakka
Papper och Trä No 2, 1968. s. 57
- * Über den Abbau der schützenden Eisenoxydschicht auf
Wärmetauschern von Schmelzkammer- und Müllfeurungen als
ursache beginnender Hochtemperaturkorrosionen. R Rasch.
Aufbereitungstechnik 1969 nr 5, sid 237.
- * Korrosion på kolstål i sodahusaggregat.
Prof. Otto Stelling och S. Davidsson.
Sv. Papperstidning 72(1969)nr 10, s.326
- * Condensation of sodium chloride vapour from a moving gas
stream. RJ Bishop. J. Inst. of Fuel. juli 1969, sid 3.
- * Korrosionsproblem med material för sodahusaggregat
O. Moberg, Ångpanneföreningen. Sodahuskonferensen 1969, sid
A24.

- * Korrosionsundersökningar med legerade material för sodahusaggregat. O. Moberg. Sodahuskonferensen 1971, föredrag H.
- * Laboratorieundersökningar av korrosion på kromstål i sodahusatmosfär. PE Ahlers. Sodahuskonferensen 1970, föredrag F.
- * Recent Research on External Corrosion of Waterwall Tubes in Kraft Recovery Furnaces
R.G. Tallent och AL Plumley, CE. TAPPI 52(oct. 1969)1955
- * Recovery Furnace Corrosion - A progress Report
J.L. Clement, B&W. TAPPI 53(feb 1970)269
- * Mechanism of high temperature metallic corrosion by sulfur vapor.
S. Mrowec. Ed. by ZA Foroulis. 1970.
- * Korrosionserfarenheter i Finland
R. Asantila, Ekono. Sodahuskonferensen 1971, sid 11.
- * Investigation of alloyed steels for use in black liquor recovery boilers. Rapport 1-4. Korrosionsinstitutet 1971-73.
- * Beitrag zur sulfidkorrosion auf Wärmeaustauscherflächen in Feuerräumen. Aufbereitungstechnik. 1971, nr 5 s. 247.
- * Solid, liquid and gas phase equilibria in the system sodium monosulfide - sodium polysulfide - sulfur. E. Rosén och R. Tegman. *Chemica Scripta* 1972 nr 2, sid 221.
- * Surface temperature of kraft mill boiler tubes: Effect of scale on heat transfer due to increased outsid wall temperature.
Strandberg, O.; Dahl, L.; Arvesen, J.; Atomenergi AB.
Svensk Papperstid. 75, no. 5: 175-86 (March 15, 1972).
- * Ragnar Tegman: Diss. Univ. Umeå 1972.
- * Reduction and Oxidation reactions in kraft liquor recovery: Sources, effects and Preventions. WA Mueller. *Pulp and Paper Can.* 74(1973)4 S. 69
- * Stålsammansättningens inverkan på gasfaskorrosion hos stål för sodapanntuber. PE Ahlers: Sodahuskonferensen 1972, Föredrag F.
- * Korrosionsundersökningar med legerade material för sodahusaggregat. L Dahl Sodahuskonferensen 1972, Föredrag E.
- * Composite tubes in recovery boilers - Experience of fabrication and use. R. Hopia. Okänd källa daterad 54-9 E October 1973.

- * Thermochemical properties of inorganic substances. I. Knacke & O. Barin, Springer 1973
- * Kemiska jämvikter i sodahusagregat. B. Warnqvist. Svensk Papperstidning 1973 nr 12, sid 463
- * Legerade ståls korrosion i sodapannor. PE Ahlers. Sodahuskonferensen 1973, sid. 31
- * Legerade ståls korrosion i sodapannor. O Moberg. Sodahuskonferensen 1973, sid. 34.
- * Inside a kraft recovery furnace - studies on the origins of sulfur and sodium emission. A. Borg, A. Teder och B. Warnqvist. TAPPI J. 57(1974)nr 1, sid 126.
- * Sodium sulphate formation and deposition in marine gas turbines. VI Hanby. J. Eng. for Power. 1974, nr 4, sid 129.
- * Recovery Unit Waterwall Protection, A C-E Status Report A.L. Plumley och WR. Roczniak, CE. British Columbia Black Liquor Recovery Boiler Advisory Committee Meeting, Vancouver, BC, Nov 5th, 1974
- * Recovery Unit Waterwall Protection, a Status Report A.L. Plumley och W Roczniak, CE. TAPPI 58(sep. 1975)118
- * Recovery boiler corrosion. O. Moberg. 1st International Seminar on Pulp and Paper Industry Corrosion Problems. 1974
- * Influence of stel composition on corrosion resistance in black liquor recovery boiler furnaces. PE Ahlers. 7:e Nordiska korrosionsmötet, Trondheim 1975, sid 580.
- * Waterwall tube protection in high pressure recovery boilers. A. Yarchuk. Southern P&P Manufacturer. Sep. 1976, s. 22
- * The acid-base and redox concept in pyrosulphate melts with reference to fireside deposits in boilers. KH Karlsson, B Skrifvars och M Hupa. Papper och Trä 1976, nr 4, sid 325
- * Sodapannan som kemisk reaktor. B. Warnqvist. STFI-meddelande B 478 (1977).
- * Div. temperaturkurvor för eldstaden Kemisk Tidskrift 1977, nr 9
- * Composite tubes used in black liquor recovery boilers may last 25 years. Paper Trade Journal. 1978, nr 4, sid 30

- * Finnish sulphite recovery boiler design cuts corrosion. P. Hyöty. Pulp & Paper Can. 80(10):T345-7 (oct. 1979).
- * Recovery Boiles in Finland for Sulfite Liquor: Experiences and Today's design. Paavo Hyöty. (CPPA Annual Meeting, Montreal, 1979) Sid A151
- * The recovery boiler reference manual for owners and operators of kraft recovery boilers. JH Jansen Comp. Washington oct. 1979.
- * Corrosion problems in power generation equipment. CR Morin och E Slater. 3rd Int. Seminar on Corrosion in the P&P Industry. Atlanta maj 1980.
- * Comments on thermochemical data and fusion temperature for pure sodium sulfide. Björn Warnqvist. Termochimica acta 37(1980)343-345
- * Stiftslitage, vattentvättning, löprännor, erfarenhetsöverföring. S Ingevald. Sodahuskonferensen 1980, sid 103
- * Kraft recovery boiler furnace corrosion protection. JA Dickinson TAPPI 1981 Engng Conference, sid 607.
- * Study of sulfide-sulfate equilibria occurring in recovery boilers. E Rosén. 1981 International Conf. on Recovery of Pulping Chemicals.
- * The system $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{Na}_2\text{S}$. HN Tran och D. Barham. 1981 international Conf. on Recovery of Pulping Chemicals.
- * Kontroll och underhåll av bestiftade ugnstuber. S. Ingevald, Sodahuskonferensen 1981, sid B5.
- * Study of sulfide-sulfate equilibria occurring in recovery boilers. E. Rosén. 1981 International Conf. on Recovery of Pulping Chemicals
- * A kinetic study of sulfate reduction with carbon. JH Cameron och TM Grace. 1981 International Conf. on Recovery of Pulping Chemicals.
- * Methods for and experiences from inspection of recovery boilers in Sweden. S Ingevald and G Wiklander. 1981 Int. Conf on Recovery of Pulping Chemicals. s. 189.
- * Production of volatile sulfur compounds during pyrolysis. DT Strohbeen och TM Grace. TAPPI J. 1982, nr 10, sid 125.
- * Operational experiences in the Rauma-Repola high sulphidity recovery boiler. K. Kuukkanen, S. Nikkanen och P. Hyöty. TAPPI 1982 Int. Sulphite pulping conference, Toronto, Ont. sid 67.

- * Composite tubes in recovery boiler furnaces - a summary of ten years experience in Sweden. S Ingevald et al. Black Liquor Recovery Boiler Symposium 1982. Helsingors augusti 1982.
- * Investigation of fireside deposition and corrosion in sulphate and sodium sulphite recovery boilers. M Hupa, R Backman och P. Hyöty.
Black Liquor Recovery Boiler Seminar. Helsingfors 1982, föredrag D-1
- * Data and calculations for the gasification of spent cooking liquors from the pulp industry. E. Rosén. Kungl. Tekniska Högskolans Handlingar nr 187, 1982.
- * Studies on Phase diagrams $\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{S}-\text{Na}_2\text{SO}_4$, $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}$ and $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{S}-\text{NaOH}$. S. Andersson. *Chemica Scripta* 20(1982)s. 164
- * Detection and analysis of generating tuber thinning in recovery boilers. RW Cawein och C Nin. *Tappi J.* Vol. 66 nr 5 (maj 1983), s61
- * Trender i skadebilden under 40 år.
S Ingevald. Sodahuskonferensen 1983, s. 39
- * Computer control or recovery furnace smelt reduction, fouling and corrosion. RE Chamberlain et al. CPPA Int. P&P Process Control Symp Vancouver 1983.
- * New Technology for Chemical Recovery Boilers in Japan.
H. Akaiyama, K. Yuasikouchi et.al. Okänd källa, kanske TAPPI Engng Conference, tryckår 1983-84?
- * Inledande korrosionsundersökning av fem ferritiska stål i en simulerad sodahusmälta vid 660°C. Stefan Poturaj. Studsvik rapport EI-84/8.
- * Skador på löprännor och löphålstuber till sodapannor.
Stefan Poturaj. Studsvik EI-84/149, 1984.
- * Bed and furnace gas composition in recovery boilers - advanced equilibrium calculations. L. Pejryd och M Hupa. 1984 Pulping Conference. sid 579.
- * Corrosion relating to acidic sulfates in kraft and sodium sulfite recovery boilers. R. Backman, M. Hupa och P. Hyöty. *TAPPI J* 67(1984)12, p. 60
- * Oxidative fuming - the phenomenon and possible interpretations.
JH Cameron, DT Clay och TM Grace. 1985 International Chemical Recovery Conf. New Orleans 1985.

- * Kinetics of sodium sulfate reduction by carbon in molten sodium carbonate. RP Thorman och TS Macur. International Chemical Recovery Conference. New Orleans 1985.
- * Kinetics of sulphation of sodium carbonate in flue gases. R Backman, M Hupa och T Uusikartano. 1985 International Chemical Recovery Conference. New Orleans 1985, s. 445.
- * Corrosion due to acidic sulphates in sulphate and sodium sulphite recovery boilers. R. Backman, M. Hupa och P. Hyöty. 6th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Helsingfors, Finland sept. 1989 (och TAPPI journal, dec. 1984(89?)+).
- * The Corrosion behavior of some types of steel in stagnant and flowing kraft melts at 757°C. Stefan Poturaj. TAPPI Engng Conference 1986, sid 387.
- * Review of high temperature corrosion of metals and alloys in sulfidizing/oxidizing environments. MF Stroosnijder och WJ Quadackers. High temperature Technology 4(1986)no 2, sid 83
- * Effect of Alloying Elements on the High Temperature Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steels in Black Liquor Recovery Boiler Environment. H. Makiura, H Fujikawa och M Yano. TAPPI Engng Conference 1986, sid 403
- * A study of the fouling mechanism on kraft chemical recovery boiler economizer and convection steam generating tubes. W. Nelson. 1986 TAPPI Pulping Conference. s. 497
- * Korrosionsprovning i stillastående och strömmande sodasmälta vid 757°C. Stefan Poturaj. VÄRMEFORSK, rapport 241, Stockholm 1986.
- * Corrosion of composite port opening tubes in recovery boilers: appearance and occurrence. JL Barna och JB Rogan. 1986 TAPPI Engng Conf. sid 377
- * Acidic sulphate corrosion in kraft recovery boilers. H. Thran, D. Barham och DW Reeve. 1986 5th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Vancouver , Canada juni 1986.
- * Hög luttorrhalt - hur påverkas sodapannan. H. Björklund. Sodahuskonferensen 1986, del 2, sid 27
- * Corrosion of composite port opening tubes in recovery boilers: Appearance and occurrence. TAPPI 1986 Engng Conference. Sid 377.

- * Corrosion and cracking of composite boiler tubes. DA Wensley 1986 Kraft Recovery Operations Seminar. Sid 231.
- * Effects of sodium chloride additions on kraft recovery boiler corrosion. L. Petit. 1986 5th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Vancouver , Canada juni 1986.
- * Role of the sulfate/sulfide cycle in char bur ing - experimental results and implications. TM Grace, JH Cameron och DT Clay. 1986 Kraft recovery operations seminar, s. 135.
- * Corrosion and corrosion protection in recovery boiler furnaces G. Thorslund, S. Lundborg och F. Ekqvist. INFUB, Lissabon 1987.
- * A 40-year fight against corrosion in kraft recovery boilers: A Review. S. Ingevald et al. Pulp & Paper Can. 88:12 (1987)
- * Air port corrosion of composite tubes in kraft recovery boilers. T. Odelstam, HN Tran, D Barham, DW Reeve, M Hupa och R Backman. TAPPI Engineering Conf. New Orleans 1987.
- * Test methods for the evaluation of fireside corrosion in kraft recovery boilers. D.Singbeil och A. Garner. TAPPI Engng Conference 1988, sid 163
- * Vaporization from alkali carbonate melts with reference to the kraft recovery furnace. JH Cameron. J. Pulp & Paper Sci. 14(1988)4 s. J76
- * Corrosion of high pressure kraft recovry boilers Max D. Moskal. Kraft Recovery Operations Seminar, 1988, sid 285.
- * Fireside corrosion in kraft recovery boilers. HN Tran et.al. Corrosion 88, paper 437. NACE, Houston, Texas 1988.
- * Comparative study of membrane temperatures and stresses in composite tube recovery furnaces. JL Barna och EF RAdke. TAPPI 1988 Engineering Conference.
- * Corrosion of composite tubes at recovery boiler air ports - A Case history. MA Lunn et.al. 6th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Helsingfors, Finland sept. 1989
- * Sodium and sulfur chemistry in combustion gases. R. Backmann. Diss. Åbo Akademi 1989.
- * The influence of chlorides on the recovery boiler fireside behavior. M. Hupa et. al. 6th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Helsingfors, Finland sept. 1989.

- * An overview of tube thickness in the recovery boiler.
MD Moskal. 6th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Helsingfors, Finland sept. 1989.
- * Performance of composite furnace tubes in recovery boilers.
T. Odelstam, 6th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Helsingfors, Finland sept. 1989.
- * Primary Air register corrosion in kraft recovery boilers.
Fredrik Bruno. 6th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Helsingfors, Finland sept. 1989.
- * Lower furnace corrosion in kraft recovery boilers.
Douglas Singbeil o. Andrew Garner. TAPPI Journal.
Del 1: Juni 1989, sid 136; del 2: Oktober 1989
- * BLRB composite tubes - 15 years of experience. T. Odelstam.
TAPPI 1989 Kraft Recovery Operations Seminar.
- * Corrosion experience in black liquor recovery boilers. JL Barna et al.
TAPPI 1990 Kraft Recovery Operations Seminar. s. 265
- * Skador på bottnar i sodapannor.
S Ingevald och B Flemström. Sodahuskonferensen 1991, s. 37.
- * Development of a laboratory test method for fireside corrosion in kraft recovery boilers. Roxaré Thompson och Douglas Singbeil.
1991 TAPPI Engineering Conference, Nashville TN, s. 185
- * Elemental sulfur and the corrosion and cracking of type 304 Stainless steel. WJ Tomlinson et al. Corrosion 47(1991)4,269
- * World's largest high pressure and temperature recovery boiler. A. Fujisaki et al. 1992 International Chemical Recovery Conference, Sid 1.
- * Recovery boiler chemical principles. M. Hupa. 1992 Kraft recovery operations shourt course. s. 169
- * Corrosion inspection of recovery boilers. WBA Sharp. 1992 Kraft Recovery Operations Short Course. sid 329.
- * Cracking of compound tubes in black liquor recovery boilers. P Pohjanne et. al. 7th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Orlando, Florida, 1992, sid 319.
- * Cracking Failures on composite tubes in kraft recovery boilers. LP Karjalainen. 7th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Orlando, Florida, 1992, sid 243.

- * Stress and corrosion induced damages in the lower furnace of recovery boilers. S Ingevald och L Kiessling. 7th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Orlando, Florida, 1992, sid 285.

- * Recovery boiler furnace floor - smelt side damages. T. Eilersson och A. Leijonberg: 7th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Orlando, Florida, 1992, sid
- * Case studies on corrosion and material problems in black liquor recovery boilers. M Mäkipää et. al.: 7th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Orlando, Florida, 1992, sid
- * R. Thompson et al: Corrosion of generating bank tubes at the mud drum interface in kraft recovery boilers. 7th International Symposium on Corrosion in the Pulp and Paper Industry. Orlando, Florida, 1992, sid 309.
- * Stress corrosion cracking of stainless alloys in alkaline sulfide solutions. M. Honda et al. Corrosion 48(1992), Nr 10, Sid 822
- * Operating experience of composite tubing in recovery boiler furnaces.
K. Sandquist. (TAPPI Engng Conf 198?).
- * Composite tube in the recovery furnace - Corrosion protection for 20 years? J. Alajärvi. Tampella Power Machinery. Georgia (1986?).