

SODAHUSKOMMITTÉN

Datum

Sodahuskommittens Rapport 2005-2

1 (14)

Rapport, utredning angående metoder för skydd av pannbotten

– erfarenheter, beaktelser och kända begränsningar

Utkast

Innehåll

1	<i>Inledning</i>	4
1.1	Enkät till medlemmarna	4
2	<i>Förutsättningar - begränsningar</i>	6
3	<i>Bottentyper</i>	7
3.1	Erfarenheter och skadebild	8
4	<i>Typer av bottenskydd</i>	9
4.1	System med prefabricerade block.....	9
4.2	System med stampmassor, sprut och gjutmassor	9
4.3	Övriga metoder	9
5	<i>Praktiska erfarenheter</i>	10
5.1	Väjäprover prefabricerat bottenskydd	10
5.2	Kommentarer i skadegruppens protokoll	12
6	<i>Normal uppstart efter underhållsstopp</i>	13
6.1	Skydda tuberna för den första svartluten?	13
7	<i>Förslag på fortsatt arbete</i>	13
8	<i>Reflektion</i>	14
9	<i>Slutsats</i>	14
10	<i>Referenser</i>	14

Bilagor

Bilaga 1 Följebrev enkät Sodahuskommitténs medlemmar

- Bilaga 1a Enkät sodapannbotten
- Bilaga 1b Enkät sammanställning
- Bilaga 1c Presentation enkätsvar slutsats
- Bilaga 1d Enkätrapport

Bilaga 2 Besöksrapport Frantschach Pulp and Paper Väja.

- Bilaga 2a Bildbilaga besöksrapport Frantschach Pulp and Paper Väja
- Bilaga 2b Resultat från kemisk analys, Frantschach Pulp and Paper Väja

Bilaga 4 Protokoll 2003-11-14

- Bilaga 5 Protokoll 2004-02-05**
- Bilaga 5a Protokoll 2004-02-05 bilaga 1 Protokoll 2003-11-14**
 - Bilaga 5b Protokoll 2004-02-05 bilaga 2 Rundringning Urban Lundmark
angående kollegors bottenkydd i sodapannan**
 - Bilaga 5c Protokoll 2004-02-05 bilaga 3a Floor tube refractory**
 - Bilaga 5d Protokoll 2004-02-05 bilaga 3b Floor Tiles AFPA 2004-1**
 - Bilaga 5e Protokoll 2004-02-05 bilaga 4 Mönsterås bottenkydd**
 - Bilaga 5f Protokoll 2004-02-05 bilaga 5 Therco_flow_5560**
- Bilaga 6 Protokoll 2004-04-15**
- Bilaga 7 Protokoll 2004-08-24**
- Bilaga 8 Preface: Investigation of industry experience with floor tube failures in
recovery boilers**
- Bilaga 8a Report: Investigation of industry experience with floor tube failures
in recovery boilers**
 - Bilaga 8b Appendix 1 Master REVONE Chronological Floor Tube Incidents**
 - Bilaga 8c Appendix 2 Master Mergesheets REVONE Categorized Floor Tube
Incidents**
 - Bilaga 8d Appendix 3: Literature Review**
- Bilaga 9 Refractory Tiles for Improved Recovery Unit Floor Tube Protection**

1 Inledning

Denna rapport behandlar synpunkter på materialval, behov och val av bottenskydd som skydd för tuber och membran vid eldning i sodapannor. Syftet har varit att klargöra möjligheter, öka driftsäkerheten i sodapannans botten samt underlätta underhåll. Utredningen föregicks av en enkät som kommittén skickade ut till medlemmarna, enligt kapitel 1.1 nedan.

Initialt var uppdraget, för arbetsgruppen bakom denna rapport, att utreda möjligheten till att producera en generell rekommendation för hur man bör skydda sin pannbotten. Alltefter utredningens fortskridande ändrades inriktningen på uppdraget till att bestå av en utredning av vilka olika metoder för skydd av botten som finns tillgängliga, vilka begränsningar finns och vad som bör beaktas.

Slutsatsen är att det inte går att generellt rekommendera en enhetlig metod eller ett specifikt system för skydd av pannbotten. Metoderna tillgängliga ger olika fördelar beroende på brukarens specifika krav.

1.1 Enkät till medlemmarna

Utredningen, som denna rapport är en följd av, föregicks av en enkät till medlemmarna angående skydd av sodapannans botten vid start av luteldning utan bädd. Enkätsvaren är i vissa fall motsägelsefulla, missvisande och svårtolkade.

I enkäten meddelades att på senare tid har frågan aktualiserades om hur man skyddar sodapannans botten vid uppstart, särskilt i de fall när bottentuberna blivit rengjorda för inspektion och underhåll. Sodahuskommittén ville med hjälp av enkäten kartlägga de metoder som används (och har använts) vid medlemsbruken. Kommittén ville också försöka ta reda på om det fanns något samband mellan olika slags skador på bottentuberna och hur man skyddar pannbotten när man startar upp pannan.

Enkätsvaren sammanställas och informationen distribuerades till samtliga medlemmar. Svaren redovisade bl.a. vilket skydd som används:

- 6 st. använde inget skydd
- 12 st. använde stampmassa
- 3 st. använde cementmassa
- 2 st. använde sprutmassa

- 4 st. övrigt (gjutna block, gjuter mot sidoväggarna, obränd kalk, staplad ved).

Medlemmarna svarade att generellt sitter alla skydd delvis eller helt kvar vid nästa stopp efter 1 år, detta gäller dock inte bränd kalk och staplad ved. 21 stycken svarade ja på frågan om intresse för en ny rekommendation i ämnet från Sodahuskommittén. Enbart 2 stycken svarade nej och övriga var tveksamma, bl.a. med kommentaren; kan man ge en rekommendation som gäller alla? På denna viktiga kommentar kan vi med kunskapen efter utredningen svara nej. Det går inte att generellt rekommendera en universell lösning i dagsläget.

Angående typ av skydd kontra uppkomna skador kunde följande intressanta iakttagelser dras: De 3 pannor som använder cementmassa har alla haft skador på pannbotten, detsamma gäller de 2 som använder sprutmassa. Av de 6 som inte använder något skydd har endast en råkat ut för skador, men ingen för smältagenomslag. De pannor som använt obränd kalk resp. staplad ved har inte haft några bottenskadorna. Dessutom sammanställdes att:

- Hälften av dem som använder stampmassa har haft skador och/eller smältagenomslag.
- Man kan inte se något samband mellan mängd skyddsmaterial och skador.
- Man kan inte se något samband mellan metoden för hur man applicerar skyddsmaterialet och skador.
- Man kan inte se något samband mellan var man valt att lägga ut mest av skyddsmaterialet och skador.

Enkätsammanställning med avseende på bottentyp:

- 7 av 17 pannor med lutande pannbotten har haft skador och/eller smältagenomslag.
- 5 av 10 pannor med horisontell pannbotten har haft skador och/eller smältagenomslag.

Inget samband kunde ses mellan bottenarea och skador på bottentuber. Namnet på de enskilda bruken angavs inte i sammanställningen. Då resultatet av enkäten stod klar beslutade Sodahuskommitténs styrelse att sätta samman en arbetsgrupp.

I november 2003 påbörjade arbetsgruppen en utredningen om att undersöka möjligheten till en rekommendation om skydd av sodapannans botten vid start

av luteldning utan bädd. Arbetsgruppens utredningsarbete sammanfattas i denna rapport. Den fullständiga enkäten, enkätsammanställning och presentation av svar återfinns i bilaga 1.

2 Förutsättningar - begränsningar

Diskussionerna i denna rapport förutsätter en grundkonstruktion som är tillverkad, monterad och opererar enligt gällande praxis. I händelse av smältagenomslag skall stålkonstruktionen i första hand granskas varefter vid eventuellt behov en applicering av skyddsmassa utförs.

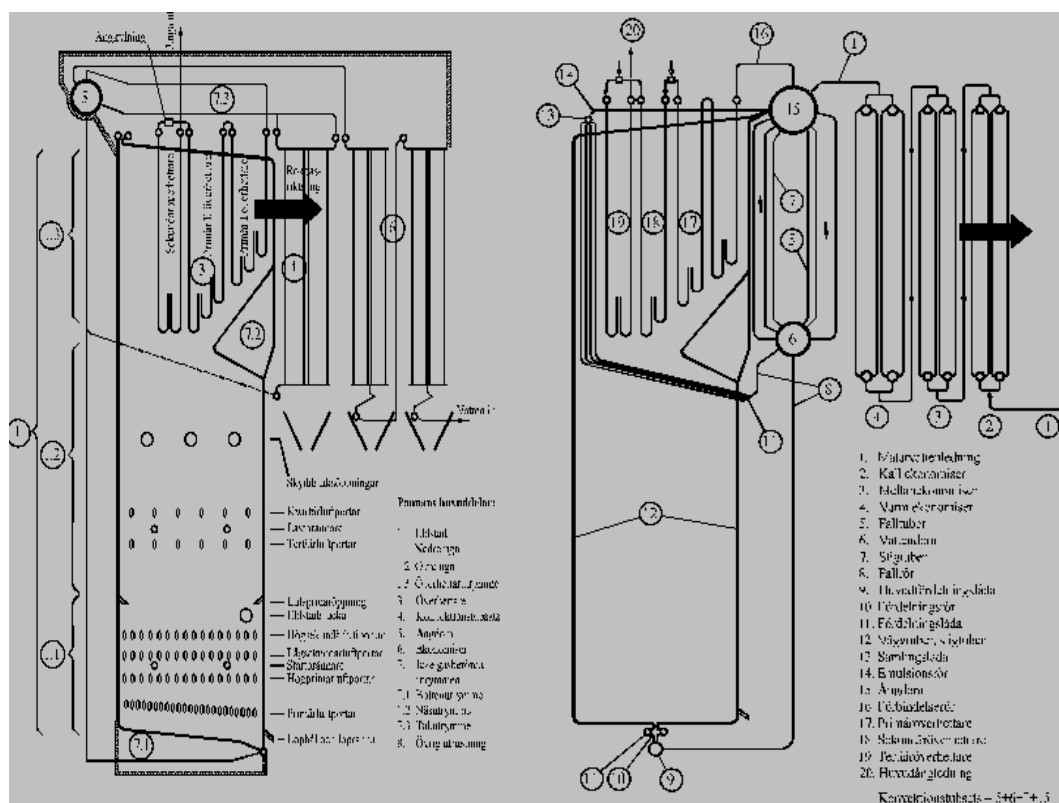
En grundläggande rekommendation om man använder skyddsmassa eller prefabricerade bottenskydd är att dessa är tillverkade av keramer med en sammansättning som klarar den specifika miljön i sodapannan. Utöver val av produkt och sammansättning bör produkten förvaras, hanteras, appliceras och torkeldas enligt leverantörens instruktioner. På den senare punkten vet vi av erfarenhet att vad som rekommenderas och vad som är bruklig i verkligheten inte alltid följs åt. I en del fall är den rekommenderade torkeldningstiden vida överskriden vad som i verkligheten är tillgänglig och har planerats för den aktuella aktiviteten.

Omfattningen av inspektionen av botten och bottentuber ligger ytterst på det ackrediterade kontrollorganet, så vida inte anläggningsägaren själv önskar en mer omfattande inspektion eller provning. Det finns fördelar med att skapa ett ömsesidigt förtroende mellan anläggningsägare och kontrollorganet. Förtroendet baserat på de rådande omständigheter t.ex. processförändringar och dyl. samt fakta från tidigare besiktningar av aktuell panna och pannor med liknande utformning. En långsiktig plan bör upprättas hur botten skall inspekteras. Detta för att anläggningsägaren skall kunna nyttja fördelar med ett mer kostsamt bottenskydd som t.ex. prefabricerade block.

3 Bottentyper

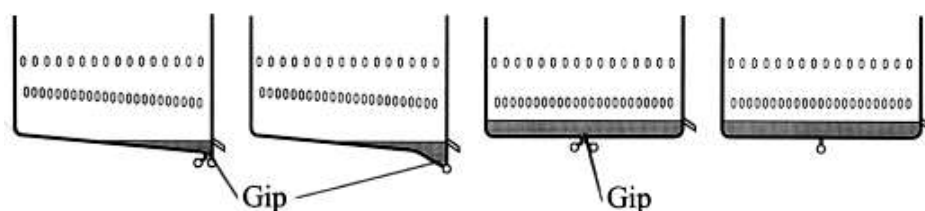
Det finns två huvudsakliga typer av utformning av sodapannornas bottenkonstruktion, dekanterande och lutande, vilka visas i figur 3.1 och 3.2 nedan. Denna utredning har koncentrerats på den vanligast förekommande bottenkonstruktionen hos Sodahuskommitténs medlemmar nämligen den lutande botten.

Gipens utformning kan variera vid olika utformning av botten, visas i figur 3.3. Det olika konstruktionsmässiga och geometriska skillnader som ges av aktuell bottentyp och GIP utformning ger av naturliga skäl olika förutsättningar vid skyddandet av botten. Djupet på skyddsmassa i gipen är ett tydligt exempel, vilket syns i figur 3.3.



Figur 3.1 Lutande botten.

Figur 3.2 Dekanterande botten.



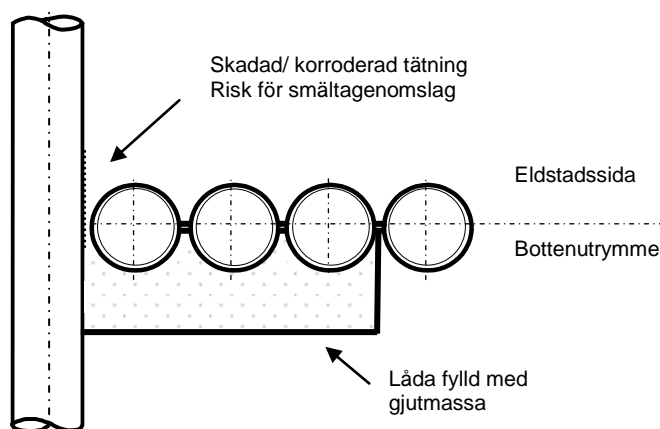
Figur 3.3 Utformning av GIP vid lutande eller dekanterande botten.

3.1 Erfarenheter och skadebild

De skador som rapporteras under de senaste åren visar att man har korrosionsskador på de tuber som ligger närmast sidoväggarna och för lutande botten i området några meter ut från motsatt vägg där löpöppningarna finns. Hos dekanterande botten pannor finns erfarenheter från skador på bottenuber framför löpöppningarna.

Erfarenhet från smältaläckage mellan botten- och sidoväggstuber finns likaså. Smältaläckage har i förekommande fall ibland förhindrats eller fördröjts med hjälp av en låda med gjutmassa under pannbotten, figur 3.4 visar typisk utformning av låda.

För gjutningen i lådan efter montage kan en lågcement-gjutmassa vara lämplig eftersom gjutning utan vibrering kan tillämpas, för att nämna några av många produktnamn, Denscast 50 A eller Therco flow 5560 se bilaga 5f.



Figur 3.4 Låda med gjutning under bottenuberna.

Smältaläckage har förekommit hos pannor med lutande botten, försedd med en djup gip vid löphållsväggen. Erfarenheten har visat att de kan vara svårt att avgöra kvalitén på gjutningen i gipen speciellt efter en längre drifttid. Gjutningen kunde först tolkas som solid, men efter det att man avlägsnat frusen smälta, var den i själva verket en blandning av gjutning och frusen smälta. Djupet på uppblandningszonen har visat sig kunna gå hela vägen ner till botten av gipen.

Nackdelen med att blottlägga begränsade områden av bottenuberna för inspektion har visat sig i den skarv som kan fås mellan gammal och ny gjut- eller stampmassa. Att nya och äldre massor har olika fukthalt och med det olika egenskaper är allmänt känt. Vad som kanske inte har varit lika uppenbart har varit i skarven mellan ny och gammal massa. Svårighet kan finnas att få en ny massa att bita sig fast på en äldre mer förorenad massa. Det kan resultera i en sämre hållfasthet vilket kan medföra en djupare uppblandningszon. Risken finns då att i den position där massan förväntas skydda bottenuberna eller tätningplåtar i stället exponeras för smälta under drift.

4 Typer av bottenskydd

Det finns olika typer av sammansättning och appliceringsmetod för skyddsmassor tillämpbara i sodapannor. Synonymt med alla är att de skall klara av miljön i sodapannan för att skydda tuberna längre än under enbart uppstarten. Temperaturen är hög men främst handlar det om att skyddsmassorna skall vara alkalibeständiga. Man talar om god alkalibeständighet vilket kan åstadkommas med hjälp av en alkaliinhibitor. Inhibitorn tillsätts framgångsrikt i lågcementmassor. Fosfatbundna massor har inte motsvarande alkalibeständigheten men är jämfört med alkaliinhibitor försedda lågcementmassor lättare att avlägsna.

4.1 System med prefabricerade block

System med prefabricerade block kan vara att föredra, av den anledningen att blocken är torkeldade under kontrollerade former med lämplig tid och temperatur parametrar, vilka är svåra att återskapa i sodapannan av olika anledningar. Dessutom kan eventuellt tidsbesparingar göras då botten eller bottenpartier skall friläggas vid underhålls och revisionstopp. Nackdelar är den ökade initial kostnaden samt som övriga massor känsligheten för vattentvätt.

Dessa typer av block gjuts vanligtvis av alkalibeständiga massor som t.ex. Denscast 50A eller Joncast LC1600. En kontaktmassa används mellan tub och block. Erfarenheter från tidigare applikationer är att kontaktmassan försvinner till följd av vattentvätten inför ett stopp. Vidare har noterats att expansionsutrymmet mellan blocken inte varit tillräckligt, vilket resulterat i att blocken rest sig under drift.

4.2 System med stampmassor, sprut och gjutmassor

Keramiska material för att täta vid undanbockningarna i löpöppningarna betecknas vanligtvis **stampmassor** eller **gjutmassor**. Keramiska material under botten i tätningslåda mot vägguber används en lättflytande **tätningssmassa**, som ej kräver vibrering under gjutning.

Keramiska material i gipen och fronthörnen, används normalt en kombination av **sprutmassa** och **gjutmassa**. Tyvärr kräver gjut och sprutmassor en lång torktid, upp till 72h.

4.3 Övriga metoder

Erfarenheter från Finland, men även medlemmar i Sverige, visar på att det är vanligt att skydda botten med kalk vid uppstart. Ett lager med släckt kalksten förhindrar att luten rinner direkt på tuben utan den kyls snabbt av och bildar ett stelt fruset smälta skikt.

5 Praktiska erfarenheter

Av naturliga skäl krävs stopp av pannan för underhåll och andra åtgärder. Bottenskyddet påverkas olika beroende av vald typ av skydd, driftförhållanden och rengöring inför underhållsstoppet. Den främsta enskilda påverkande faktorn har visat sig vara vattentvätt och längden av vattentvätten. Används stampmassa eller gjutmassa anses den oftast vara förbrukad efter vattentvätten.

Den alternativa tekniska lösningen med prefabricerade block har inte heller, till dags datum, lyckats bevisa sig klara av en vattentvätt av pannan. I ett fall har dock blocken fungerat för två säsonger med en vattentvätt samtidigt som de under det efterföljande året inte klarat av vattentvätten, och försvunnit. Även den lösningen måste således bytas ut efter det att underhållsstoppet är avslutat om en vattentvätt företagits.

Tvättvattenlösningar med hög koncentration av korrosiva ämnen är skadliga för det keramiska materialet. Att kontaktmassan mellan block och tub utsatt för påverkan av vattentvätten är ett välkänt problem. Den främsta orsaken till sönderfallet hos det keramiska bottenskyddet tros vara kemin i nedre eldstaden tillsammans med körsättet av pannan.

Hur påverkar svartlutens sammansättning, föroreningar och tillsatser i kokeriet den kemiska sammansättningen och med det förhållandena för bottenskyddet?

5.1 Väjäprover prefabricerat bottenskydd

I samband med studiebesöket hos Frantschach Pulp and Paper Väja (numera Mondi Packaging, Dynäs) togs ett antal prover av smälta och analysresultatet visas i bilaga 2, och kommenteras nedan.

Diskussioner uppkom huruvida tillsatser i kokeriet låg bakom den aggressiva miljön som resulterade i att bottenskyddet inte återfanns vid inspektionen. Frågeställningen var om tillsatser med Antrakinon resulterar i en ökad risk för bildning av polysulfid? Följande kommentarer sammanställdes bl.a. efter genomgång av analysresultatet.

- Bädresthögen innehöll förutom fast material starkt koncentrerad vattenlösning av Na₂S (plus Na₂CO₃, NaOH, se nedan, och motsv. K-salter)
- Na₂S + H₂O --> NaHS och NaOH (därav "frätande" egenskapen)
- I viss omfattning: 2Na₂S + ½O₂ (luft) + H₂O --> Na₂S₂ (och andra polysulfider, därav färgerna) + 2NaOH
- Den senare reaktionen katalyseras av kolrest + tungmetaller (Fe, Mn, Cu...)
- Antrakinon kan evt. som komplexbildare föra in något mer tungmetaller från veden/massan än eljest till svartluten.

- Antrakinon (organisk substans) brinner upp i sodapannas eldstad, men tungmetaller (+ kol) kan som sagt katalysera polysulfidbildning.
- P.g.a. svartlutens något lägre värmevärde blir det något sämre utbränning i eldstaden, d v s mer lutkolrest i bädden, om man inte justerar luftfördelningen -
- vilket man ofta inte gör eftersom
 - a) man gör ingen värmevärdesanalys (och ångproduktionen kan man kanske något trimma upp ändå) och
 - b) Kokeriet/fiberlinjen informerar inte alltid lutblocket om sina övningar!
- Vid vattentvättningen kan kalium bitvis vara anrikad i den fasta saltåterstoden eftersom kaliumsalterna är något mindre lösliga än sina natriumkusiner.

Summering efter tilläggsdiskussion om inverkan på keramikplattorna:

- Under drift kan eventuell polysulfidbildning innebära en del lågsmältande smälta ända nere vid botten (jf. M Hupa) - med innehåll av Na₂S₂, Na₂S, K₂S och evt. NaOH och KOH; säkert korrosivt mot keramen i så fall. (Borde sen, efter nedeldning, synas som färgad smältrest nära botten...)
- Lägre värmevärde och icke helt optimal drift kan leda till ökad andel koks/lutkol i bädden och tendera göra bädden högre
- Vid vattenbegjutning för utspolning av sista bäddrest bildas NaOH (liksom KOH) på nedan angivet sätt; detta är mycket korrosiva ämnen mot keramer (speciellt om vattenspolningen måste hålla på länge...)
- Nästa gång analysera bäddprov m.a.p Na/K- hydroxid, - sulfid, - karbonat, t ex med ABC-titrering (fabrikslabbet)

Erfarenhet från den inspektion, som bottengruppens medlemmar gjorde, bekräftar ökad halt av kolrester och en högre bädd. Enlig uppgift på plats har bäddens storlek varit ett bekymmer tidvis. Den har antagit en hög form mot en av sidovägg och vid något tillfälle vält resulterat i att smälta kommit ut genom sekundärportarna.

Slutsatsen vad gäller Antrakinontillsatsen och miljön i nedre eldstaden, med en ökad belastning på tubmaterial och bottenskydd, är att den teoretiskt kan medverka i polysulfidbildningen. Men att den främsta anledningen till att de keramiska plattorna inte överlevde bedöms bero av eldningsförfarandet och omfattningen på vattentvätten.

5.2 Kommentarer i skadegruppens protokoll

Gruppen var enig om att gjutmassan måste underhållas för att förebygga uppkomsten av läckage i positioner som annars borde vara skyddade. Förutsättningarna för korrosion och genomfrätning av tätningarna har diskuterats senast i protokoll 2004-01 och 2004-02. Att det går att permanent åtgärda sådana här problem visas bl.a. av tidigare skadan i Dynäs 94-20, där pannan nu gått sedan dess utan att problemen återkommit.

Det diskuterades om mer komplicerade kemiska reaktioner kunde ligga bakom de här genomfrätningarna, d.v.s. utskiljning av lättsmältande polysulfider ur smältan. Här tänker man främst på begreppet "termisk diffusion". Vi vet från undersökningar av Åbo och Savcor att man kan detektera smälta filmer vid tuberna på botten av pannan och det ligger närmast till hands att misstänka att det rör sig om svavelrika polysulfider, d.v.s. de som har lägst liggande smältintervall. Liknande resonemang har tidigare också förts om lågsmältande hydroxid-föreningar, vilka åstadkommer korrosion främst inne i primärluftportarna.

Att närmare förklara dessa fenomen ligger på universitetsforskningsnivå, men fortfarande så kan man utan att vara säker på att man har den rätta förklaringen gardera sig mot skador genom att välja lämpliga korrosionsbeständiga material för de här utsatta ställena (vilket inte alltid är högkromhaltiga stål, jfr hydroxidkorrosionen) och också försöka hålla dem så kylda som möjligt. Det är bara de mest extrema polysulfiderna som har smältintervall, som når ner till tubtemperaturen, men här får man vara uppmärksam med de nya högtryckspannorna, eftersom tubtemperaturen kan bli uppåt 50°C högre för dessa.

Man bör också vara uppmärksam på att vattenbegjutning/utspolning av återstående kall bädd kan bilda koncentrerad "grönlut" (sulfid, hydroxid, karbonat) som kan skada kerammaterial, speciellt vid längre inverkan (stor bäddrest).

6 Normal uppstart efter underhållsstopp

Behovet av ett start-upp skydd varierar på olika positioner i pannan. Det är även ett avhäng beroende vilken botten typ som avses. Det finns stora skillnader på sodapannorna inte bara mellan dekanterade och lutande botten utan även mellan stiftade kolstålstuber och släta compoundtuber. Numera finns även vissa delar av botten som innehåller ytterligare förädlade compoundtuber, t.ex. Sanicro 38. Som grundregel kan man säga att keramiska material är främst för att täta små utrymmen där det är omöjligt att göra en stålkonstruktion som är helt tät så inte en flytande smälta kan rinna igenom. Det är viktigt att i konstruktionen av botten grundligt gå igenom denna konstruktion.

6.1 Skydda tuberna för den första svartluten?

Finns behov att skydda tuberna för den första svartluten som landar på en tub vid uppstart? Det upplevs som helt onödigt att täcka till exempel stiftade stålstuber mera än stiftets höjd. Detta är ett skydd mera för ögat än något annat. Det finns ett antal exempel på uppgifter där skyddet försvunnit snabbt, vilket kunnat konstateras under oljeeldningen. Många operatörer tvekar inte att lägga på lut efter en oljeeldningsperiod trots att bottentuberna tillsynes vara blottlagda.

Det studier från Åbo Akademi som visar att det finns vissa delar i smältan som är flytande ned till så låga temperatur som 244 °C. Detta är något som man bör betänka. Den största korrosionsfaktor i en sodapanna är trots allt rinnande smälta. Därför bör man undvika att skapa positioner i sodapannan som kan ge upphov till "smältabäckar"

Vid uppstart av sodapannor efter underhålls stopp bör man skapa en miljö i botten av pannan som omöjliggör det för luten av att rinna direkt utefter bottentuberna.

7 Förslag på fortsatt arbete

Följande punkter anses som särskilt intressanta och värda att titta vidare på i ett fortsatt arbete.

- Möjligheten att förbättra hållfastheten hos skyddsmassor t.ex. med förändrad sammansättning eller annat torkeldningsförfarande.
- Inverkan från vattentvätt av pannan kontra sammansättning hos keramen speciellt i ett prefabricerat bottenskydd.

8 Reflektion

En intressant frågeställning är; om eller hur situationen förändras om man håller leverantören av bottenkydd ansvarig för att den levererade produkten uppfyller utlovad prestanda i den specifika positionen. Där t.ex. utlovad livslängd och kvalitet på produkten verifieras vid nästkommande inspektion. Skulle det resultera i ett mer restriktivt brukande av mängden massor eller ökade krav vid applicering och torkeldning eller skulle det rent av resultera i att tillverkaren satsar mer resurser på forskning och framställan av bättre lämpande produkter?

9 Slutsats

Slutsatsen är att det inte går att generellt rekommendera en enhetlig metod eller ett specifikt system för skydd av pannbotten. Metoderna tillgängliga ger olika fördelar respektive nackdelar beroende på brukarens specifika krav och tillämpningar.

10 Referenser

Utöver bottengruppens samlade erfarenhet har ledamöter i Sodahuskommitténs styrelse och dess skadegrupp varit behjälpliga med erfarenheter samt följande referensmaterial har nyttjats;

- Sodahuskommitténs enkät till medlemsbruken, sammanställning 2003-04-03.
- BLRBAC Fall 2003 Meeting Atlanta: Enhancing Recovery Boiler Floor tube Protection with SmeltGard™ Tiles, ALSTOM.
- AFPA 2003 floor tube report
- Intervjuer med tillverkare av skyddsmassor; Roland Persson Lafarge, Höganäs och Mats-Ove Eriksson, AB Megamet.