

Liite I

**Esa Vakkilainen, LUT – report:
Once-through and reheater recovery boiler concepts
Reheating profitability**



Open your mind. LUT.

Lappeenranta University of Technology



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

Välitulistuksen teoriaa

Esa Vakkilainen
esa.vakkilainen@lut.fi

Miksi välitulistus ei kannattanut?



- Soodakattilayhdistyksen välitulistusprojektissa tutkittiin erilaisia tulevaisuuden soodakattilavaihtoehtoja
- Välitulistusvaihtoehto Case E ei tuottanut sähköä kirjoitakaan enempää kuin Paras perinteinen Case C

Tutkitut tapaukset



- A. luonnonkierto 82 %, 490 °C, 9.0 MPa (Joutseno)
- B. luonnonkierto 85 %, 505 °C, 10.2 MPa (Kymi)
- C. luonnonkierto 85 %, 515 °C, 12.0 MPa (Yonago)

Tulevaisuuden kattila tapaus

- D. avustettu kierto 85 %, 540 °C, 16.0 MPa (SoTu)

Välitulistus kattilat

- E. luonnonkierto 85 %, 515/515 °C, 12.0/3.0 MPa (SkyRec)
- F. läpivirtaus 85 %, 540/540 °C, 26.0/5.4 MPa (Skyrec+)



Open your mind. LUT.

Lappeenranta University of Technology

Case		A	B	C	D		
Capacity	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
capacity (virgin)	tds/d	5005	5005	5005	5005	5005	5005
Dry solids	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
ds (virgin)	%	80.6	83.8	83.8	83.8	83.8	83.8
recycle ash	%	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0
HHV	MJ/kgds	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00	13.00
LHV	MJ/kgds	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28	12.28
O2 in dry flue gas	%	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Primary air percentage	%	23.0	22.0	22.0	22.0	22.0	22.0
Primary air temperature	°C	150.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Secondary air percentage	%	50.0	54.0	54.0	54.0	54.0	54.0
Secondary air temperature	°C	120.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Tertiary air percentage	%	27.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Tertiary air temperature	°C	30.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Quartenary air percentage	%	0.0	12.0	12.0	12.0	12.0	12.0
Quartenary air temperature	°C	30.0	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Total air temperature	°C	102.6	190.0	190.0	190.0	190.0	190.0
Reduction	%	95.00	96.00	96.00	96.00	96.00	96.00
Main steam pressure RB	bar(a)	91.0	102.0	120.0	160.0	105.0	260.0
Main steam temperature RB	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	505.0	540.0
Main steam pressure PB	bar(a)	91.0	102.0	102.0	102.0	102.0	102.0
Main steam temperature PB	°C	490.0	505.0	505.0	505.0	505.0	505.0
Feedwater pressure	bar(a)	110.0	121.0	146.0	182.0	290.0	290.0
Feedwater temperature	°C	120.0	148.0	148.0	148.0	148.0	148.0
		511.3	630.9	632.5	634.8	641.8	641.8
Reheater inlet pressure	bar(a)					36	56
Reheater inlet temperature	°C					348	337
Reheater outlet pressure	bar(a)					34	54
Reheater outlet temperature	°C					400	460
HP FWpreheater inlet temperature	°C	200	200	200	200	200	200
HP FWpreheater outlet temperatu	°C	200	200	220	220	220	220
Flue gas temperature (eco out)	°C	155	197	197	197	197	197
Flue gas temperature (to stack)	°C		155	155	155	155	155
Sootblowing	kg/s	6.0	6.0	6.0	6.0	8.0	8.0

Sähkön tuotanto (voimakattila mukana)



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

Tapaus		A	B	C	D	E	F
Kapasitetti	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Kuiva-aine	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
HP höyry	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0
HP höyry	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0
Höyryvirtaus (SK)	kg/s	215.0	226.4	232.5	232.0	224.0	218.5
	%	0.0	5.3	8.1	7.9	4.1	1.6
Sellutehdas käyttö	MW	87.6	88.1	88.9	90.2	88.2	93.2
Tehtaan käyttö	MW	95.5	96.1	96.9	98.2	96.2	101.2
Sähkön tuotanto	MW	234.4	239.5	249.8	262.9	250.1	263.4
Sähkö myyntiin	MW	138.9	143.3	153.0	164.7	153.8	162.2
Hyötysuhde	%	23.2	23.1	24.1	25.4	24.1	25.4
Lisäsähkö	MW	0.0	4.4	14.0	25.8	14.9	23.2
	%	0.0	3.2	10.1	18.5	10.7	16.7

Sähkön tuotanto (ei voimakattilaa)



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

Tapaus		A	B	C	D	E	F
Kapasitetti	tds/d	5500	5500	5500	5500	5500	5500
Kuiva-aine	%	82.0	85.0	85.0	85.0	85.0	85.0
HP höyry	bar(a)	94.0	104.0	124.0	164.0	124.0	264.0
HP höyry	°C	490.0	505.0	515.0	540.0	515.0	540.0
Höyryvirtaus (SK)	kg/s	215.0	226.4	232.5	232.0	224.0	218.5
	%	0.0	5.3	8.1	7.9	4.1	1.6
Sellutehdas käyttö	MW	87.6	88.1	88.9	90.2	88.2	93.2
Tehtaan käyttö	MW	91.1	91.7	92.4	93.8	91.8	96.8
Sähkön tuotanto	MW	149.3	153.9	161.8	175.6	162.3	177.9
Sähkö myyntiin	MW	58.2	62.2	69.4	81.7	70.5	81.1
Hyötysuhde	%	20.4	20.4	21.4	23.2	21.5	23.5
Lisäsähkö	MW	0.0	4.0	11.2	23.6	12.3	22.9
	%	0.0	6.8	19.3	40.5	21.1	39.4

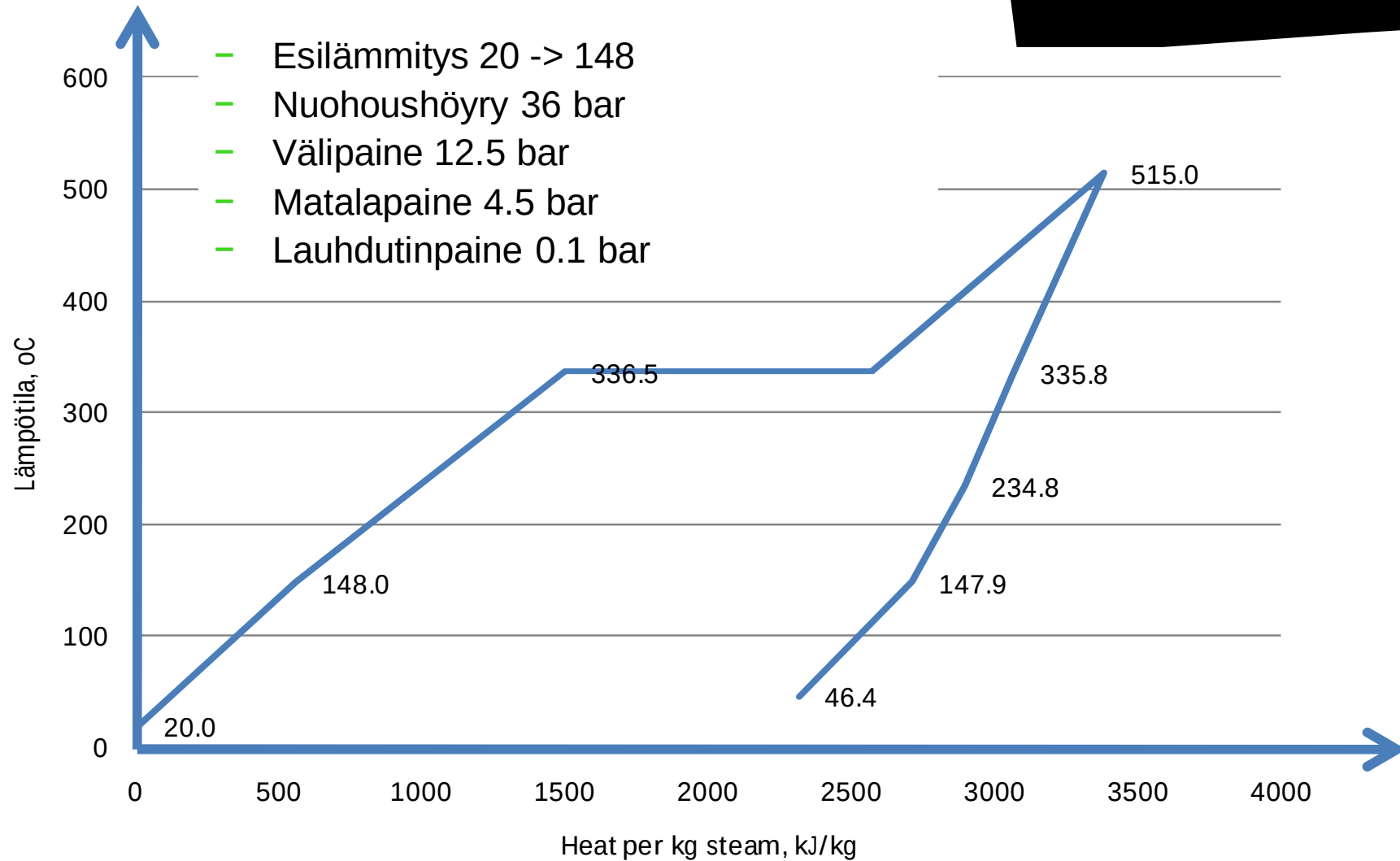
Soodakattila sähkönkäyttö



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

Tapaus		A	B	C	D	E	F
Ilmapuhallin	kW	2275	2296	2296	2296	2296	2296
Savukaasupuh.	kW	2570	2534	2534	2534	2534	2534
SV-pumppu	kW	3055	3556	4347	5719	4187	8606
Muu käyttö	kW	1500	1500	1500	1500	1500	1500
Yhteensä	kW	9401	9886	10677	12049	10518	14937

Kattilaprosessi – Case C



Turbiini – Case C



Savukaasu antaa lämpöä

$$3384.5 - 562.5 = 2822.0 \text{ kJ/kg}$$

Nuohoushöyry 36 bar

$$3384.5 - 3069.2 = 315.3 \text{ kJ/kg}$$

Välipainehöyry 12.5 bar

$$3384.5 - 2897.8 = 486.7$$

Matalapainehöyry 4.5 bar

$$3384.5 - 2714.9 = 669.6$$

Lauhdutin 0.1 bar

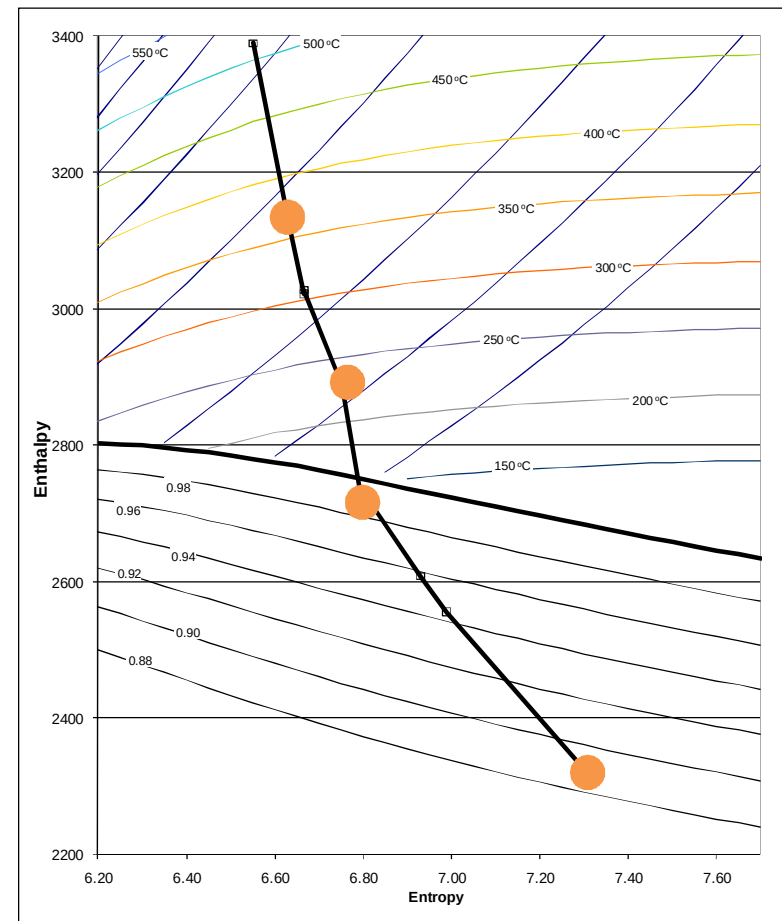
$$3384.5 - 2319.4 = 1065.1$$

11.2 %

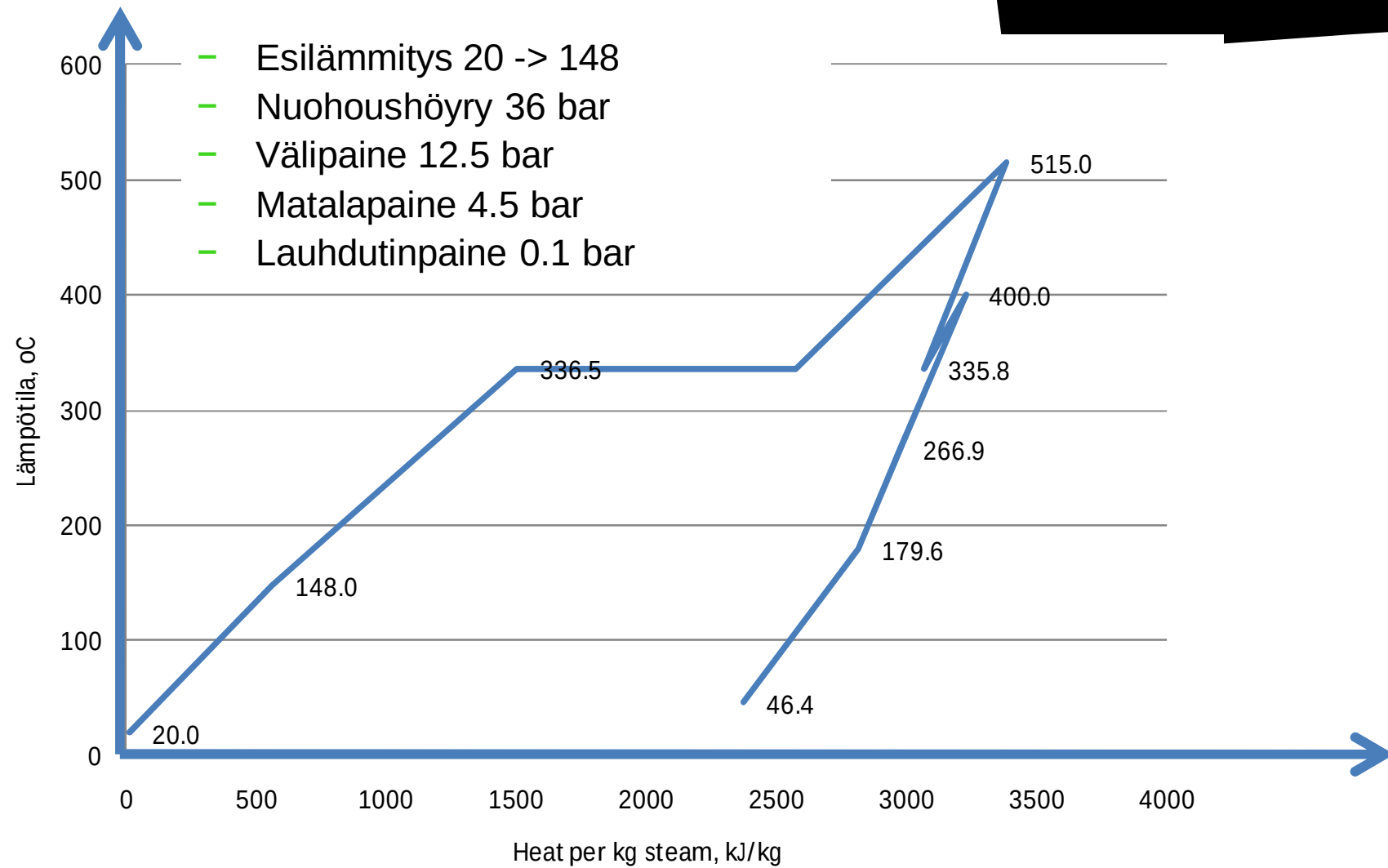
17.2 %

23.7 %

37.7 %



Kattilaprosessi – Case E



Turbiini – Case E



Open your mind. LUT.
Lappeenranta University of Technology

Savukaasu antaa lämpöä

$$3384.5 - 562.5 + 3225.9 - 3099.1 = 2948.7 \text{ kJ/kg}$$

Nuohoushöyry 36 bar

$$3384.5 - 3069.2 = 315.3 \quad 11.2 \%$$

Välipainehöyry 12.5 bar

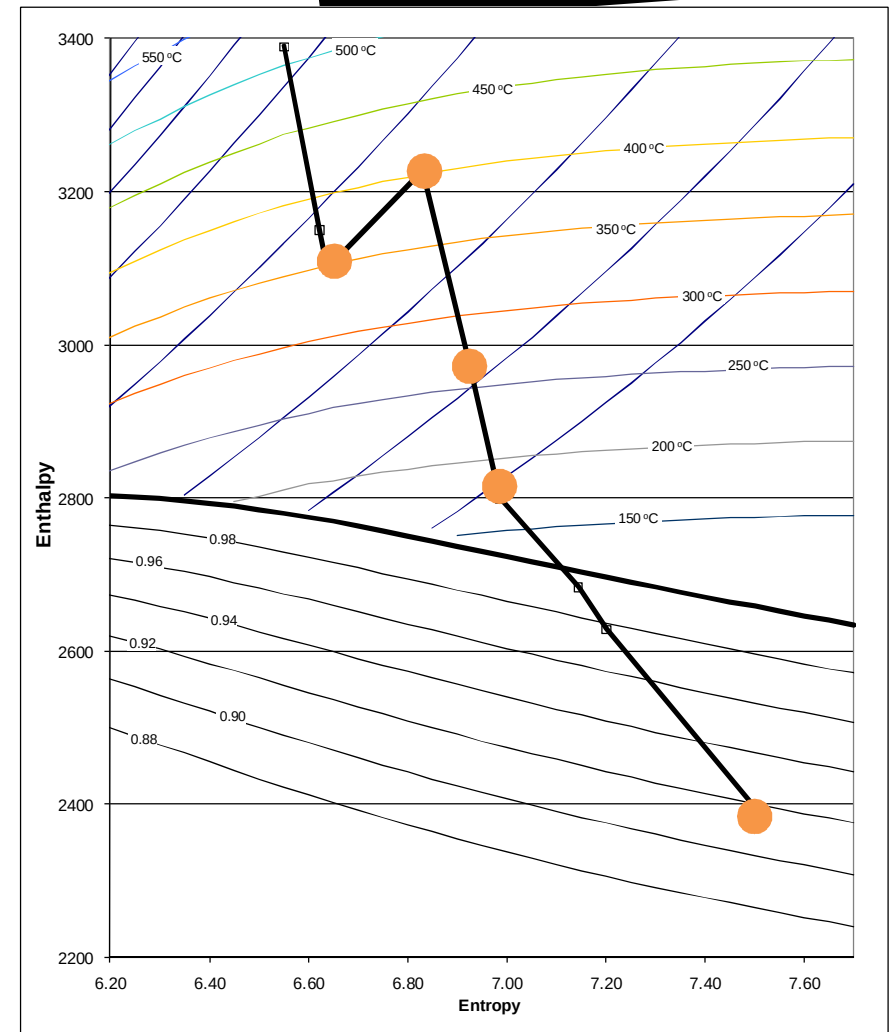
$$315.3 + 3225.9 - 2972.1 = 569.0 \quad 19.1 \%$$

Matalapainehöyry 4.5 bar

$$315.3 + 3225.9 - 2714.9 = 727.4 \quad 27.7 \%$$

Lauhdutin 0.1 bar

$$315.3 + 3225.9 - 2319.4 = 1168.2 \quad 41.0 \%$$



Vertailu jos voimalaitos



Voimalaitosprosessissa niin Case E että Case C kaikki höyry paisuu

Suora:

- Savukaasu antaa lämpöä $3384.5 - 562.5 = 2822.0 \text{ kJ/kg}$
- Sähköä lauhdutin 0.1 bar $3384.5 - 2319.4 = 1065.1 \text{ kJ/kg}$
- Jos höyryä 233.5 kg/s niin $233.5 * 1065.1 = 248.7 \text{ MW}$

Välitulistus:

- Savukaasu antaa lämpöä $3384.5 - 562.5 + 3225.9 - 3099.1 = 2948.7 \text{ kJ/kg}$
- Sähköä lauhdutin 0.1 bar $= 1168.2 \text{ kJ/kg}$
- Jos höyryä 221.8 kg/s* niin $221.8 * 1168.2 = 259.1 \text{ MW (+4.2 \%)}$

*Höyryä vähemmän koska välitulistus

Vertailu - vastapaine



Savukaasu antaa lämpöä saman verran sekä Case E että Case C.
Suurin osa höyrystä paisuu vain osan prosessista.
Tuotantoero paisuu kuitenkin lauhdutinpaineeseen.

Paisunta	Höyryä		Energia		Sähköä	
	välitul.	suora	välitul.	suora	välitul.	suora
	kg/s	kg/s	kJ/kg	kJ/kg	MW	MW
124-36	221.8	233.5	315.3	315.3	69.9	73.6
36-12.5	207.9	219.6	253.7	171.4	52.8	37.6
12.5-4.5	173.9	185.6	158.4	182.9	27.5	34.0
4.5-0.1	25.6	37.3	440.8	395.5	11.3	14.8
					161.5	160.0

*Vastapaineen takia lauhdeperään vain pieni virta



Open your mind. LUT.

Lappeenranta University of Technology

Liite II

**Riku Mattila Oulun Yliopisto, - tilanneraportti
Keraamiset ja metalliset rakennemateriaalit uusissa soodakattiloissa**



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle – projekti:

Kokeellinen vertaileva tutkimus tulenkestävistä massoista soodakattilassa

Väliraportti

Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto

Prosessimetallurgian laboratorio

Maaliskuu, 2010

Tilaustyö, vain tekijän ja tilaajan tietoon, ei julkaistu.

JAKELU:

Suomen Soodakattilayhdistys ry, projektin johtoryhmä ja kestoisuustyöryhmä.

Reijo Hukkanen Stora Enso, Riku Mattila Oulun yliopisto

Sisällys

1. Kokeen tavoitteet.....	3
2. Koekappaleiden valmistelu.....	3
3. Kokeen suorittaminen.....	6
4. Tulokset.....	8
5. Tulosten tarkastelu.....	13

LIITE 1. KOEMATERIAALIT

1. Kokeen tavoitteet

Tavoitteena oli löytää paremmin soodakattilaolosuhteita kestävä tulenkestävä massa kuin nykyinen.

Koemenetelmäksi valittiin vertaileva tutkimus suoraan prosessissa.

Edellisessä lyhyessä kokeessa MgO-Al₂O₃ spinelliä sisältäneet koekappaleet kestivät soodakattilan olosuhteita paremmin kuin nykyisin käytetty materiaali.

Spinelliä sisältävän materiaalin lisäksi jatkotutkimuksiin suositeltiin myös ZrO₂-pohjaista materiaalia sekä forsteriitin ja ceriumoksidin soveltuvuuden arviointia.

2. Koekappaleiden valmistelu

Tulenkestävistä massoista valmistettiin noin 150mm pitkä neliöprofiilinen tanko jonka sivu on noin 50mm. Massat tehtiin valmistajien ohjeen mukaan. Massojen annettiin muodostaa sidos 24 h, jonka jälkeen ne kuivattiin 120 °C 2h nostettiin lämpötila 1100 °C 3 °C/min pidettiin 2h sekä laskettiin lämpötila 3 °C/min huoneen lämpötilaan.

Tiilet saatiin valmiiksi sahattuina Stora Enson tehtaalta.

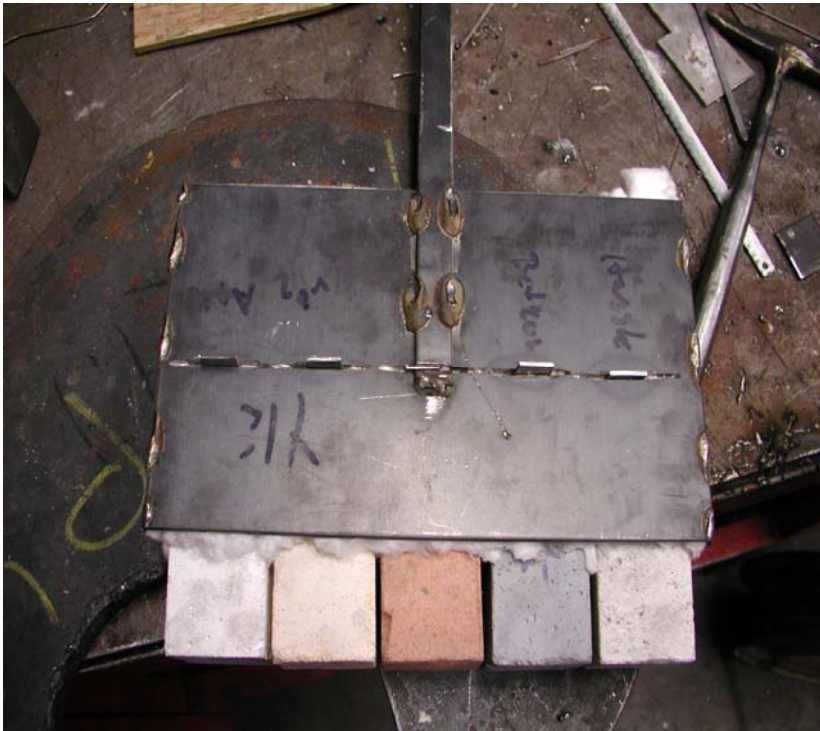
Massoihin ja tiiliin tehtiin timanttisahalla lovetukset kiinnityksiä varten. Koekappaleet kuivattiin tämän jälkeen 110 °C 12h.

Koekappaleet kiinnitettiin teräs kehikkoon ”tikkariksi”. Teräs kehikko on Kuvassa 1. Valmis kehikko kappaleineen on kuvassa 2. Kuvassa 3 näkyy kehikkoihin tehdyt tunnusmerkinnät.

Kuvassa 4 on kummatkin valmiit kehikot.



Kuva 1. Kehikko tulenkestävästä 3mm vahvasta teräksestä kokonaispituus 110cm. Laatikon ulkomitat 290x70x170mm. Kiinnitys railot viidelle koepaloille.



Kuva 2. Valmis kehikko. Koekappaleiden ulkonema on 50 mm.



Kuva 3. Kehikon merkattu pääty jossa kolme lovea oikealla.



Kuva 4. Molemmat valmiit kehikot.

3. Kokeen suorittaminen

Koemateriaalit kehikkoineen sijoitettiin 16.2.2010 klo 12 tulipesään lipeäruiskutusaukoista vastakkaisilta puolilta kattilaa. Merkit olivat alaspäin ja upotussyvyys oli noin 2-3 cm kehikon takareunan ja ruiskutusaukon kehyksen takareunaan verrattuna.

1 viikon koejakson jälkeen 23.2.2010 noin klo 12 tarkistettiin tilanne. Massoista koostuvassa kehikossa katkesi ZrO_2 massa kehikkoa irroittaessa. Kuvassa 5 näkyy tuore leikkauspinta. Toisessa kehikossa omatekoinen valmista spinelliä sisältävä massa katkesi, mutta pala saatiin talteen. Tiivis sulavalettu aloksi näytti todella hyvältä. Kuva 6. Päätettiin jatkaa koetta vielä viikolla.



Kuva 5. ZrO_2 massa ei ole makaanisesti kovin luja ja murtui kehikkoa irrotettaessa ekaa kertaa. Kaksi alinta massaa hassle ja betker näyttävät hyviltä.



Kuva 6. Omatekoinen valmista spinelliä sisältävä massa ei ollut mekaanisesti tarpeeksi lujaa vaan katkesi kehikkoa irrotettaessa. Molemmat tiilet näyttävät hyviltä verattuna alinna vertailumateriaalina olevaan hasslen massa.

1 viikon 3 päivän koejakson jälkeen 26.2.2010 noin klo 14 tarkistettiin tilanne. Tiivis sulavalettu aloksi oli lohjennut, ilmeisesti tunkeutuneiden alkalien ja lämpövaihteluiden vuoksi, kuva 7. Todettiin että erot alkavat olla riittävän selviä ja päätettiin että koetta jatkataan enään vain viikonlopun yli. Upotussyvyudeksi laitettiin 5 cm.

2 viikon jälkeen koe lopetettiin 2.3.2010 käyttömiehet ottivat kehikot jäähtymään noin klo 15. Jäähtyneet koemateriaalit noudettiin purettaviksi ja kuvattaviksi yliopistolle 3.3.2010.



Kuva 7. Alinna olevan hasslen korroosio näyttää pysähtyneen ja sulavalettu aloksi on alkanut lohkeilemaan. Keskellä oleva magnesia-rauta tiili näyttää hyvältä.

4. Tulokset

Kuvassa 8 näkyy massa kehikon tilanne. Kuvassa 9 näkyy tiili kehikon tilanne. Molemmissa oli vertailumateriaalina hasslen massaa, jonka kuluminen on 1 mm tarkkuudella sama kummakin puolella kattilaa. Olosuhteet olivat siis melko samanlaiset kehikoiden välillä.

Parhaiten pärjäsi hasslen massa ja MgO-rauta tiili.

Taulukko 1. Koemateriaalien kuluminen kokeessa.

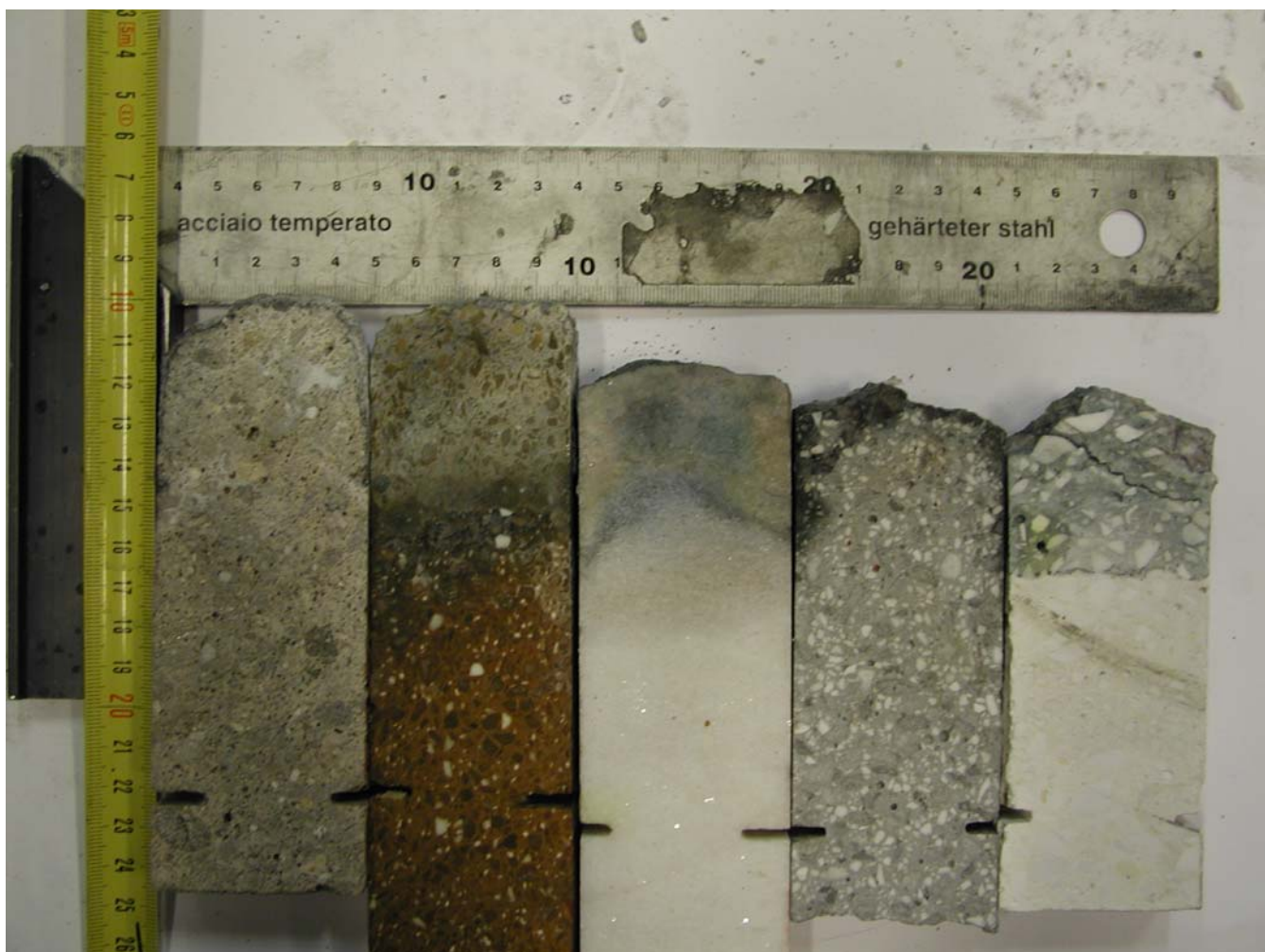
Koemateriaali	Kuluma
Hassle D39A	8 mm
Betker	18 mm
Forsteriitti	45 mm
ZrO ₂	60 mm (lohkesi alussa)
Ankoflo	20 mm
Hassle D39A	9 mm
Sulavalettu aloksi	15 mm
MgO-rauta tiili	9 mm
CeO ₂ lisätty	42 mm
Spinelliä sisältävä	50 mm (lohkesi alussa)



Kuva 8. Massoista parhaiten on pärjännyt alinna oleva hassle kuluma noin 10 mm. Seuraavana betker on jo huomattavasti enemmän kulunut. Siitä seuraava forsteriitti , ZrO_2 ja Ankoflo.



Kuva 9. Oikella oleva hasslen massa on pärjännyt MgO-rauta tiilen (keskellä) kanssa parhaiten. Niiden välissä oleva sulavalettu aloksi on heti kolmantena. Omavalmisteiset kellertävä CeO₂ lisätty ja spinelliä sisältävä massa pärjäisivät huonosti.



Kuva 10. Parhaiden leikkauspinnat. Vasemmalta oikealle Hassle, MgO-rauta tiili, Sulavalettu aloksi. Betker ja Ankoflo. Huomataan silminhavaittavat diffusio / imeytymä kerrokset muissa paitsi Hasle ja Betker massoissa.

Kuvasta 10 havaitaan että Imeytyminen saattaa aiheuttaa nopeaa lohkeamalla kulumista kun taas hassle kuluu hitaasti kemiallisen kulumisen seurauksena ja on selvästi pyöristynyt.

5. Tulosten tarkastelu

Vertailu soodakattilassa paljasti että mekaanisesti heikot materiaalit eivät pärjää, vaikka olisivatkin kemiallisesti stabiileja alkalisulia vastaan.

Täysin tiivis materiaali ei takaa hidasta kulumista myöskään, koska alkalisula tunkeutuu diffuntoitumalla rakenteeseen ja aiheuttaa viimeistään jäähtyissyklissä imeytymisalueen irtilohkeamisia.

Ankoflon spinelliä muodostava massa on tarkoitettu teräksen teko ympäristöön joten se olisi pitänyt polttaa 1500 °C lämpötilassa ennen koetta.

Omatekoisten massojen kovuutta on merkittävästi paranettava.

Samanlaiseen jatkokokeeseen voisi laittaa haslen ja MgO-rauta tiilen lisäksi korkeammalla poltettu ankoflo spinelliä muodostava massa sekä omatekoiset CeO₂ ja valmis spinelli massat, jotka ovat kovuudeltaan edellämainittujen massojen luokkaa.

Täysin mullitisoitua massaa voisi myös kokeilla, sideaineen voisi tehdä esimerkiksi kolloidisesta silikasta ja aloksista.

Oulussa 14.3.2010 _____

Lab.Ins. DI Riku Mattila

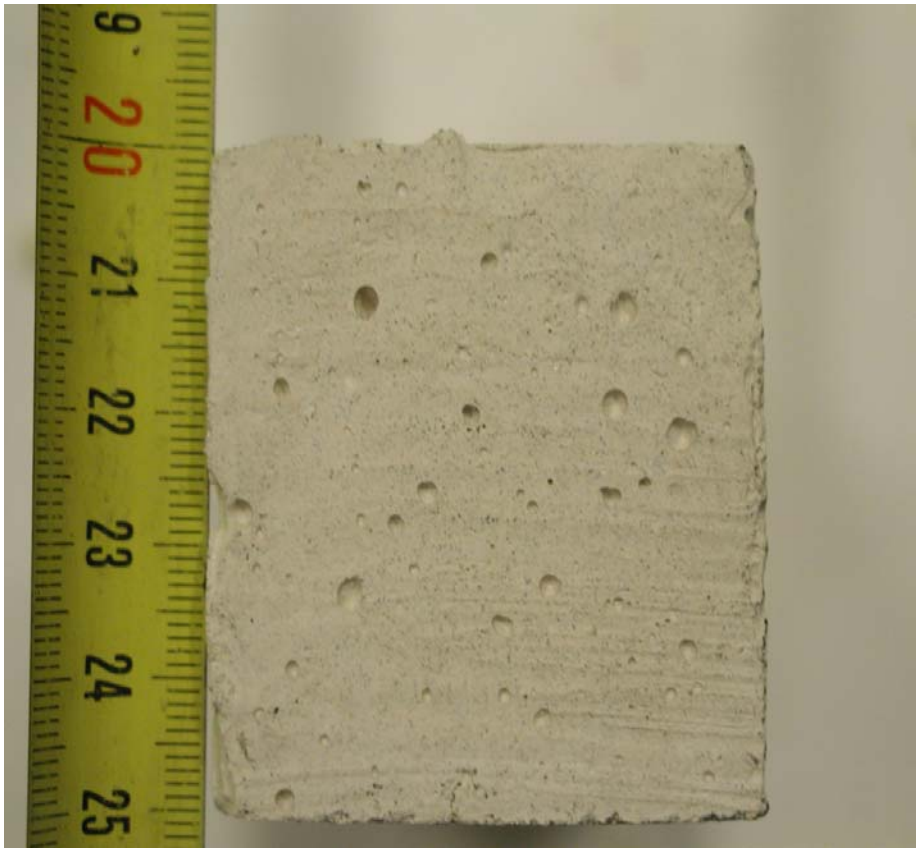
LIITE 1. KOEMATERIAALIT



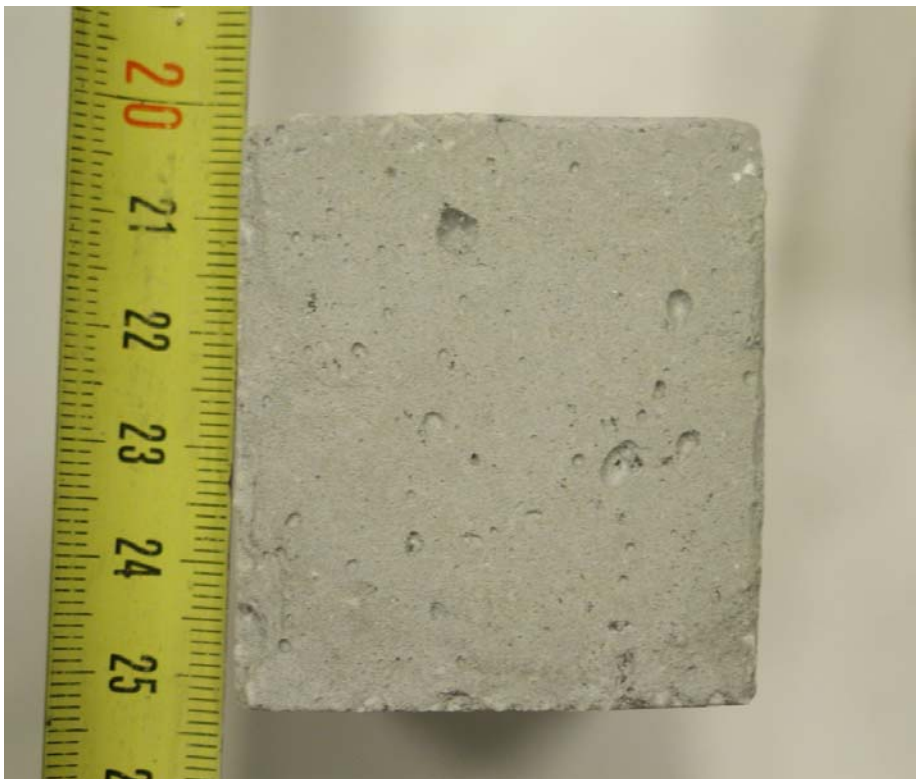
Oma massa. Syntetisoitu forsteriitti. Tehty kiinalaisesta magnesiasta ja nilsiän kvartsista. Sidokseen käytettiin kolloidista silikaa sekä puhdasta erittäin hienorakeista magnesiumoksidia. Synteesi tehty 1500°C 2h. Mittoja 50x50x150mm. Poltossa hieman käyrästynyt ja halkeillut.



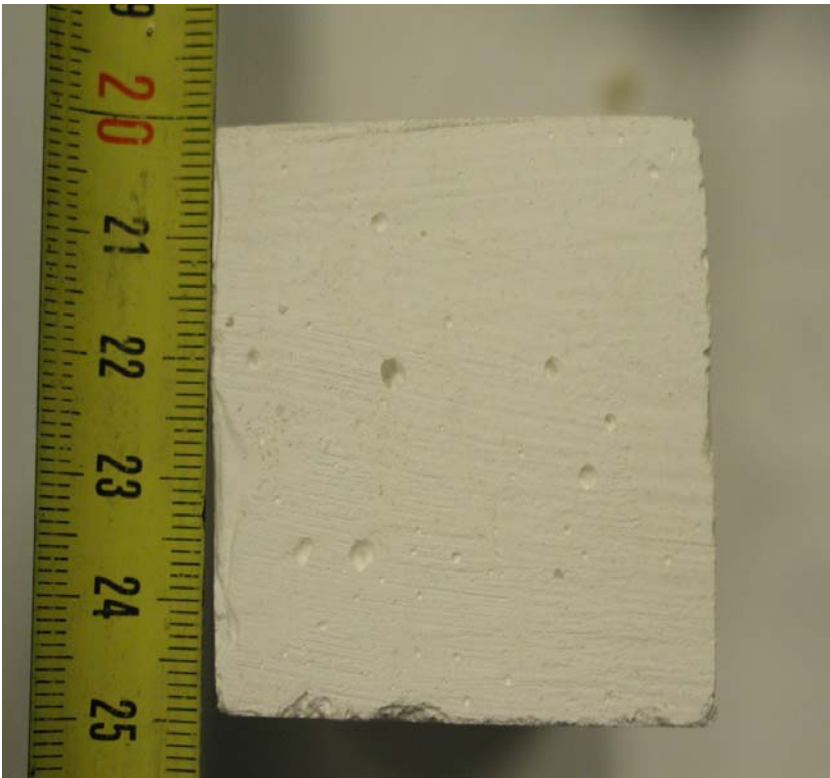
Oma massa. Valmis-spinelliä magnesiarikasta + CeO_2 + kalsiumaluminaattisementtiä 2%.
50x50x148mm



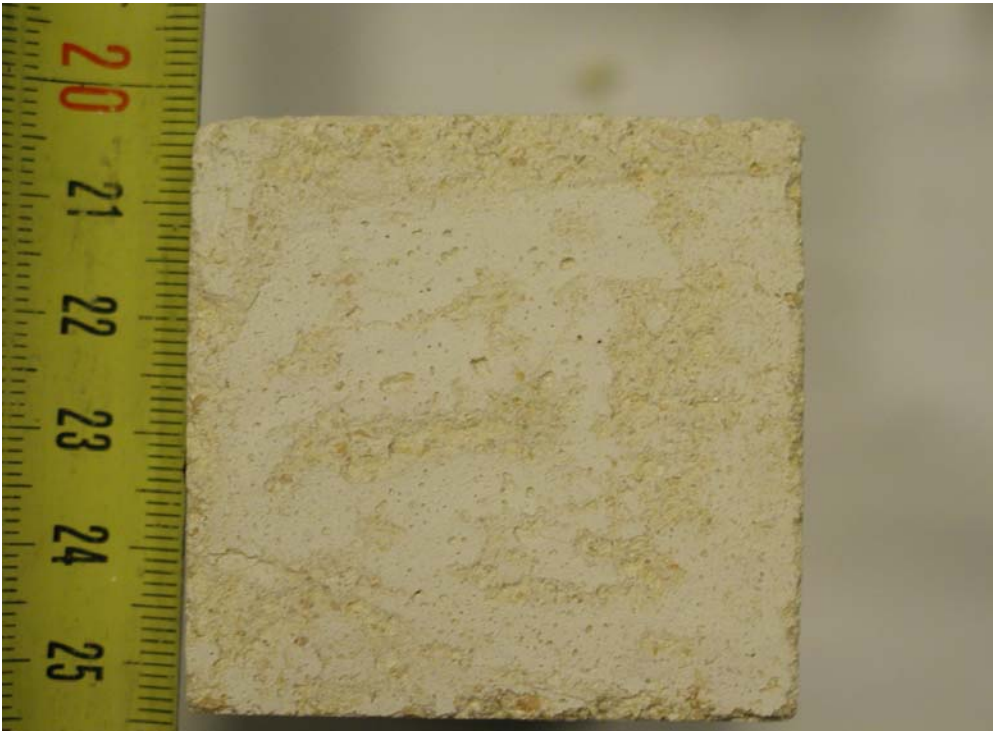
Hassle D39A vertailumateriaali



Betker



Ankoflo Al₂O₃*MgO spinelliä muodostavaa massaa.





ZrO₂ massa.
Sulavalettu aloksi.

MgO-rauta tiili.





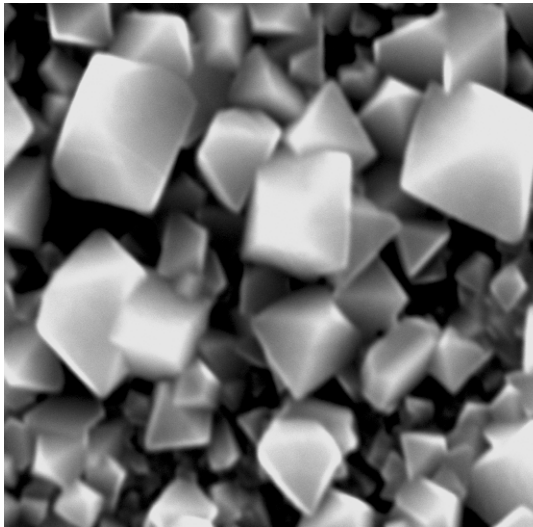
Oma massa. Ankoflon isot rakeet on korvattu valmis spinelillä.



Huonoiten menestyneet kokoeen jälkeen leikkauspinta. Vasemmalta ZrO_2 , Forsteriitti, Spinelliä sisältävä ja CeO_2 . Ei paljon raportoivaa.

Liite III

**Mikko Vepsäläinen, VTT – alustava raportti
Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen
magnetiittikalvon ominaisuuksiin**



Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin

Kirjoittajat:

Mikko Vepsäläinen, Petri Kinnunen, Timo Saario, Pekka Pohjanne,
Stella Rovio

Luottamuksellisuus:

Luottamuksellinen

Raportin nimi		
Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin		
Asiakkaan nimi, yhteysthenkilö ja yhteystiedot		Asiakkaan viite
Suomen Soodakattilayhdistys ry		16A0913 / S87
Projektin nimi		Projektin numero/lyhytnimi
Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin?		35172 / SKYREC CS
Raportin laatija(t)		Sivujen/liitesivujen lukumäärä
Mikko Vepsäläinen, Petri Kinnunen, Timo Saario, Pekka Pohjanne, Stella Rovio		21/3
Avainsanat		Raportin numero
Amiinit, Alkalointi, Magnetiitti		VTT-R-
Tiivistelmä Tutkimuksessa selvitettiin alkaloivien amiinien termistä hajoamista ja vaikutusta hiiliteräksen pinnalle syntyvän magnetiittikerroksen ominaisuuksiin 340 °C lämpötilassa. Tutkittavia kemikaaleja olivat morfoliini, sykloheksyyliamiini ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja referenssinä käytettiin ammoniakkia. Kyseiset yhdisteet ovat yleisesti käytössä soodakattiloissa käytettävissä vesikemikaaliseoksissa. Kokeiden aikana kemikaalien hajoamista seurattiin on-line pH-mittauksella ja vesinäytteistä määritettiin amiinien pitoisuudet kapillaarielektroforeesilla. Magnetiitin muodostumista hiiliteräsnäytteiden pinnalle seurattiin potentiaali- ja impedanssimittauksilla hiotuista ja esihapetetuista näytteistä. Tutkituista amiineista morfoliinin terminen kestävyys oli paras ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin heikoin. Määritettyjen hajoamistuotteiden pitoisuudet olivat vähäisiä kokeissa käytetyillä kemikaaliannoksilla. Vähähappisessa vedessä hajoamistuotteina syntyy lähinnä pienemmän molekyylipainon amiineja ja erilaisia alkoholeja, ei orgaanisia happoja. Pienten hajoamistuotemäärien tarkka analysointi vaatii kvalitatiivisia tutkimusmenetelmiä. Potentiaalmittausten mukaan hiiliteräsnäytteiden pinnalle muodostui suojaava magnetiittikerros alle 12 h koeajalla. Potentiaali sijaitsi magnetiitin termodynaamisella stabiilisuusalueella kaikilla näytteillä. EIS-mittausten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttivat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin. Warburg-kertoimien mukaan rauta-ionien diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui alkaloivien amiinien vaikutuksesta. Kokeen viimeisistä mittauksista laskettujen aineensiirtovastusten mukaan korroosionopeuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa eri näytteiden välillä. Kemikaalien toisistaan poikkeava hajoamisnopeus vaikeuttaa kuitenkin eri amiinien vaikutuksen vertailemista.		
Luottamuksellisuus		Luottamuksellinen
Espoo 22.4.2010		
Laatija	Tarkastaja	Hyväksyjä
Mikko Vepsäläinen	Petri Kinnunen	Pentti Kauppinen
Tutkija	Tiimipäällikkö	Teknologiapäällikkö
VTT:n yhteystiedot		
VTT, Kemistintie 3, PL 1000, 02044 VTT puh. 020 722 111 fax. 020 722 7002		
Jakelu (asiakkaat ja VTT)		
Suomen soodakattilayhdistys, 1 kpl		
VTT:n kirjaamo, 1kpl		
<i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i>		

Alkusanat

Työ on tehty Espoon VTT:llä talven 2009 ja kevään 2010 aikana Suomen Soodakattilayhdistys ry:n toimeksiannosta. Työn on jatkoa aiemmille kirjallisuustutkimuksille "Suomen soodakattiloissa käytössä olevat vesi-höyrykierron hapenpoisto- ja alkalointikemikaalit ja niiden reaktiot" ja "Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä" sekä kokeelliselle tutkimukselle "Vesihöyrykierron kemikaalien reaktiot kattilaolosuhteissa".

Espoo 22.4.2010

Tekijät

Sisällysluettelo

Alkusanat.....	2
1 Johdanto.....	4
2 Tavoite.....	5
3 Rajaukset	5
4 Menetelmät.....	5
4.1 Koelaitteisto	5
4.2 Kokeissa käytetyt alkaloivat amiinit.....	6
4.3 EIS-mittaukset.....	7
4.4 Ex-situ mittaukset.....	8
5 Tulokset.....	9
5.1 Alkaloivien amiinien hajoaminen.....	9
5.2 Magnetiittikalvon muodostuminen.....	11
6 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset	19
7 Yhteenveto	20
Lähdeviitteet	21
Liite 1. SEM-kuvat	22

1 Johdanto

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

Alkaloivat amiinit hajoavat kattilaolosuhteissa hydrolysoitumalla tai hapettumalla. Ongelmallisimpia hajoamistuotteita ovat lyhytketjuiset orgaaniset hapot, kuten muurahais- ja etikkahappo, ja hiilidioksidi. Nämä yhdisteet kulkeutuvat höyryn mukana ja rikastuvat ensilauhteeseen. Gilbert ja Lamarre [1] ovat esittäneet, että morfoliini hajoaa alhaisessa happipitoisuudessa ensin diaminoetanoliksi tai 2-(2-aminoetoksi)etanoliksi ja edelleen ammoniakiksi, metyyli- ja etyyliamiiniksi ja etyleeniglykoliksi. Etyyliamiini ja etyleeniglykoli voivat edelleen hajota hapettumalla mm. etikka-, oksaali- ja muurahaishapoksi. 2-amino-metyyli-1-propanolista muodostuu hydrolysoitumalla 2-metyyli-1,2-propaanidolia ja hapen läsnä ollessa myös asetaattia ja formiaattia. Myös muiden amiinien kohdalla happipitoisuuden nousu yleensä lisää orgaanisten happojen muodostumista laboratoriokokeiden ja koekattilan syöttöveden esilämmittimellä tehdyissä kokeissa [2]. Alkaloivien amiinien hajoamisesta yli 300 °C lämpötilassa on hyvin vähän tietoa.

Hajoamistuotteiden vaikutus rakennemateriaaleihin liittyy pääasiassa pH:n muutokseen, joka vaikuttaa virtauksen kiihdyttämään korroosioon (flow assisted corrosion, FAC). Asetaatilla on myös esitetty olevan vaikutusta materiaalien jännityskorroosioon, mutta tätä ei ole osoitettu yksiselitteisesti [3].

Magnetiittikalvon (Fe_3O_4) muodostumista hiiliteräksen pinnalle on tutkittu VTT:llä ydinvoimalaitosten vesikiertoon liittyvissä materiaalitutkimuksissa [4]. Suojaavan kerroksen muodostuminen hiiliteräksen pinnalle alkalisessa, hapettomassa vedessä tunnetaan varsin hyvin. Fe_3O_4 -kerroksen on todettu olevan luonteeltaan kaksikerroksinen. Alempi kerros koostuu tiivistä, hienojakoisesta materiaalista kun taas päällimmäinen kerros koostuu väljästi pakkautuneista suuremmista partikkeleista.

Magnetiittikalvon kasvua voidaan seurata sähkökemiallisten tutkimusmenetelmien avulla. Impedanssispektroskopiolla (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) saadaan selville oksidikerroksen sähköiset ja aineen kuljetukseen liittyvät ominaisuudet. Näiden perusteella voidaan päätellä, kuinka suojaava ja pysyvä passiivikerroksesta muodostuu. Kirjallisuudesta ei löydy viitteitä tutkimuksiin, joissa olisi tehty EIS-mittauksia 340 °C lämpötilassa. Korkea lämpötila ja paine asettavat erityisiä haasteita koejärjestelyille muun muassa johtimien eristysten suhteen. Kemikaalien toiminnan ja materiaalien kestävyysvarmistaminen korkeassa lämpötilassa on kuitenkin tärkeää, koska soodakattiloiden lämpötiloja sekä paineita ja siten energiatehokkuutta pyritään nostamaan.

2 Tavoite

Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää, kuinka alkaloivat amiinit vaikuttavat hiiliteräksen pinnalle muodostuvan magnetiittikerroksen ominaisuuksiin 340 °C lämpötilassa. Kokeilla selvitettiin myös alkaloivien amiinien termisen hajoamisen nopeutta ja syntyvien hajoamistuotteiden pitoisuuksia. Tuloksia voidaan hyödyntää laadittaessa ohjeita voimalaitosten vesikemian hallintaan.

3 Rajaukset

Vastoin alkuperäistä tutkimussuunnitelmaa, tässä tutkimuksessa käytetystä koelaitteistosta ei ollut mahdollista ottaa näytteitä höyrytilasta, minkä vuoksi tässä tutkimuksessa ei pystytty selvittämään magnetiittikalvon muodostumista höyryssä tai amiinien ja hajoamistuotteiden jakaantumista höyryn ja nesteen välillä. Amiinien hajoamistuotteista määritettiin vain orgaaniset hapot (muurahais- ja etikkahappo) ja ammoniakki. Tarkempi hajoamistuotteiden ja -reittien selvittäminen vaatisi lisäkokeita ja kvalitatiivisia analyysejä vesinäytteistä esimerkiksi GC-MS (Gas Chromatography - Mass Spectrometry) ja HPLC-MS (High Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometry) menetelmillä.

Sähkökemiallisten mittausten osalta veden heikko johtokyky asetti käytetyille menetelmille rajoitteita ja mm. voltametrisia määrittämiä ei tehty tässä tutkimuksessa. Tutkimuksen alussa oli huomattavia ongelmia korkeasta lämpötilasta johtuen johtimien eristyksissä ja paineen sekä lämpötilan säädöissä. Ongelmien vuoksi luovuttiin panos-tyyppisestä koejärjestelystä ja kokeet tehtiin vesipiirissä, jossa oli jatkuva kierto korkea- ja matalapainepuolen välillä. Tutkimusympäristössä tehdyt muutokset osoittautuivat tutkimuksen kannalta hyödyllisiksi, koska kemikaalien käyttäytymistä voitiin seurata vesipiirissä olevien online-mittareiden avulla. Johdinten eristyksessä päästiin hyvään lopputulokseen käyttämällä läpiviennin eri kohdissa eri materiaaleja (teflon, Al_2O_3 ja ZrO_2) lämpötilasta riippuen.

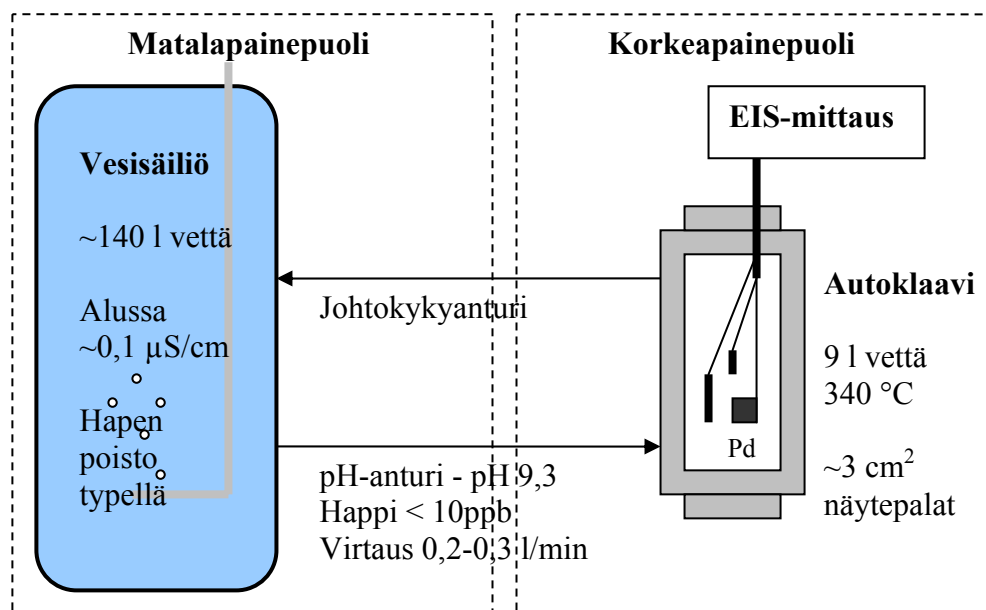
4 Menetelmät

4.1 Koelaitteisto

Kokeissa käytettiin kiertovesipiiriä 3 (kuva 1). Ennen kokeen aloittamista vesipiiristä tyhjennettiin edellisen kokeen vedet ja säiliö täytettiin (135-145 l) ionivaihdetulla vedellä. Vettä kuplitettiin tyypellä ja kierrätettiin ioninvaihtimen läpi ennen kokeen aloittamista, kunnes johtokyky oli laskenut tasolle 0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja happipitoisuus oli <10 ppb. Kokeen aikana kiertovesisäiliössä pidettiin n. 0,5 bar ylipaine typen avulla ja hidas typpikuplitus.

Kokeen alussa vesipiirin matalapainepuolelle annosteltiin referenssikokeessa ammoniakkaa ja muissa kokeissa alkaloivaa amiinia, kunnes pH vesipiirissä oli $9,3 \pm 0,1$. Virtaus matalapaineosasta korkeapaineosaan oli kokeen aikana n. 0,25 l/min, jolloin viipymääjäksi autoklaavissa tulee n. 0,6h. Koetta aloitettaessa

korkeapaineosan paine säädettiin ~160 bar, jonka jälkeen autoklaavi lämmitettiin 340 °C esilämmittimen ja autoklaavin vastusten avulla.

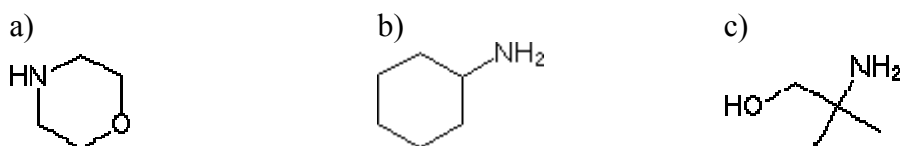


Kuva 1: Kaaviokuva tutkimuksessa käytetystä koelaitteistosta.

Vesipiirin matalapainepuolelta mitattiin veden johtokyky, pH ja happipitoisuus online-mittareiden avulla. Happipitoisuus ja pH mitattiin autoklaaviin menevästä ja johtokyky autoklaavista palaavasta vesilinjasta.

4.2 Kokeissa käytetyt alkaloivat amiinit

Kokeissa käytettävät amiinit hankittiin Sigma-Aldrichilta ja niiden puhtaus oli ≥ 99 %. Kokeissa käytettävät amiinit olivat morfoliini, 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja sykloheksyyliamiini ja ne kuuluvat ns. alkaloiviin amiineihin. Amiinien rakenne on esitetty kuvassa 2.



Kuva 2: Tutkimuksessa käytettyjen alkaloivien amiinien rakenteet; a) morfoliini (molekyylipaino 87,12 g/mol), b) sykloheksyyliamiini (molekyylipaino 99,12 g/mol) ja c) 2-amino-2-metyyli-1-propanoli (molekyylipaino 89,14 g/mol).

Amiineja tai ammoniakkia annosteltiin kunnes vesipiirin pH oli kaikissa kokeissa $9,3 \pm 0,1$. Käytettyjen amiinien erilaisista emäsvakioista johtuen kemikaalien pitoisuudet vedessä vaihtelivat kokeesta riippuen. Amiinien tarkka lähtöpitoisuus määritettiin kapillaarielektroforeesilla (capillary electrophoresis, CE) (taulukko 2).

Vesinäytteet otettiin matalapainepuolelta ennen autoklaavin lämmittämistä, kun koelämpötila 340 °C oli saavutettu ja n. 15 h, 40 h ja 70 h kuluttua (340 °C

saavuttamisen jälkeen). Vesinäytteistä määritettiin CE-tekniikalla oletettujen hajoamistuotteiden pitoisuudet. CE-määritysten ajo-olosuhteet on esitetty taulukossa 1. Kokeiden aikana amiinien hajoamista seurattiin myös online-pH-mittarilla.

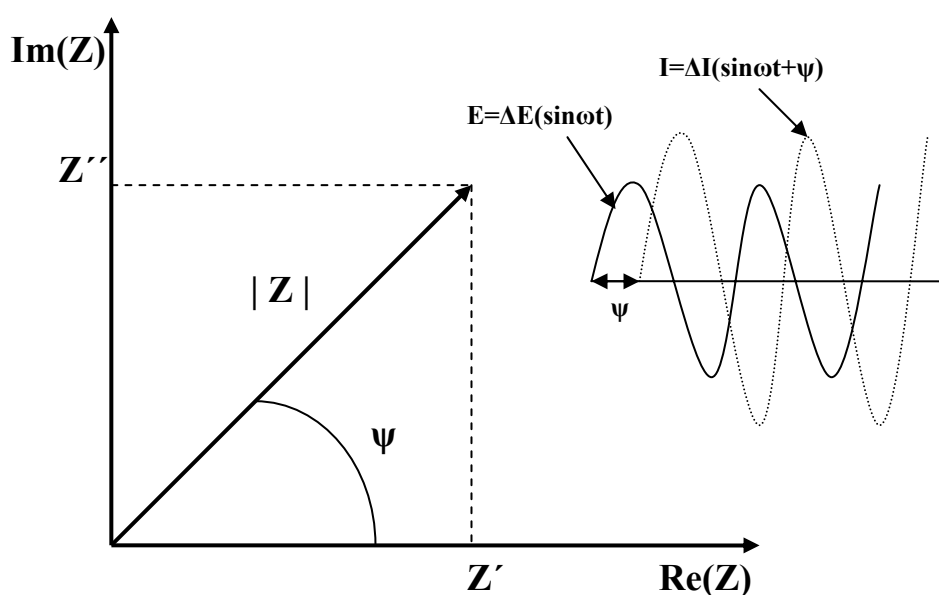
Taulukko 1: Ajo-olosuhteet CE-määityksissä eri yhdisteryhmille

Parametri	Hapot	Amiinit
Erotusjännite	15 kV	25 kV
Polariteetti	negatiivinen ---> positiivinen	positiivinen ---> negatiivinen
Injektio	2 psi 30 s	2 psi 30 s
Detektio		
- aallonpituus	281 nm	210 nm
- detektiotapa	epäsuora detektio	epäsuora detektio

4.3 EIS-mittaukset

Sähkökemiallinen impedanssispektroskopia (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) on menetelmä, jota käytetään materiaalien pintakerroksen ominaisuuksien tutkimuksissa. Mittauksessa tutkittavaan näytteeseen kohdistetaan sini-muotoinen jännitesignaali eri taajuuksilla ja sen synnyttämä sähkövirta mitataan. Tuloksista voidaan laskea jännite- ja virtasignaalien välinen vaihe-ero ja vaihtovirtavastus eli impedanssi.

Impedanssi on vektorisuure, joka voidaan esittää kuvan 3 mukaisesti. $|Z|$ on impedanssi itseisarvo eli vektorin suuruus ja vaihekulman, θ , avulla voidaan esittää vektorin suunta. Impedanssi voidaan jakaa reaaliseen ($Z' = |Z|\cos\psi$) ja imaginaariseen ($Z'' = |Z|\sin\psi$) osaan.



Kuva 3: Impedanssi vektorina.

Impedanssispektroskopiaa käytetään sähkökemiallisten reaktiomekanismien tutkimuksissa, materiaalien dielektristen ja aineensiirtoon liittyvien ominaisuuksien tutkimuksissa ja metallien passiivikerroksen ominaisuuksien selvityksissä.

EIS-mittauksilla saadaan tietoa sekä hitaista aineensiirron kontrolloimista että nopeista kineettisesti kontrolloiduista prosesseista. Nämä prosessit näkyvät mittaussignaaleissa, kun taajuutta vaihdellaan. Yleensä tuloksia tarkasteltaessa käytetään ns. sijaiskytkentäpiirejä, jotka koostuvat yleensä vastuksista ja kondensaattoreista. Sijaiskytkentäpiiriin avulla mitatusta signaalista saatuja prosesseja voidaan kytkeä fysikaaliskemiallisiin ilmiöihin.

Tässä tutkimuksessa EIS-tuloksista esitetään ns. Nyquist-kuvaajat, joissa impedanssi on esitetty reaali- ja imaginaariosien avulla. Hiotuille näytteille esitetään myös sijaiskytkentäpiiriin Warburg-impedanssista lasketut arvot aineensiirtovastukselle (R_w) ja diffuusiokertoimelle (D).

EIS-mittauksia varten autoklaaviin vaihdettiin ennen jokaista koetta uusi hiottu hiiliteräspala ja esihapetettu hiiliteräspala. Näytteiden pinta-alat olivat n. 3 cm^2 . Kaikki näytteet hiottiin ennen kokeita 4000 grit hiomapaperilla ja huuhdeltiin etanolilla ja ionivaihdetulla vedellä. Esihapetettua näytettä pidettiin 340°C lämpötilassa ammoniakkipitoisessa vedessä n. 72h ennen koetta. Sähkökemiallisia mittauksia varten autoklaaviin tuotiin myös vastaelektrodit ja referenssielektrodi. Referenssielektrodina käytettiin palladiumia (Pd), joka polarisoitiin virtalähteen avulla "vetyviivalle" eli potentiaaliin, jossa vetyä muodostuu elektrodin pinnalla veden hajotessa ja Pd:n potentiaali pysyy tasaisena. Kun veden pH tunnetaan, voidaan potentiaali laskea ns. Nernstin yhtälön avulla standardina käytettävälle SHE (standard hydrogen electrode) skaalalle. Koelaitteiston referenssielektrodin (Pd) polarisoinnin ja EIS-mittauksen vastaelektrodeina käytettiin platinalankaa. Johtojen eristys tarkistettiin kokeiden alussa vastusmittauksella.

Impedanssimittauksissa käytettiin Autolab PGSTAT20 -potentiostaattia. Impedanssi mitattiin taajuusalueelle $8 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^{-3}$ Hz ja a.c. jännitteen amplitudi oli 30 mV. Yhden spektrin mittaus kesti n. 3,5 h. Hiotun näytteen mittaus keskeytettiin kerran päivässä yhden mittaussyklin ajaksi, jonka aikana mitattiin esihapetetun näytteen impedanssispektri.

EIS-mittauksissa elektrodien läpiviennissä käytettiin AISI 316 johtimia, jotka eristettiin rungosta teflonilla ja keraamisilla eristeillä. Autoklaavin sisällä eristettä ei käytetty kuin johtimien kiinnityksissä. Paljaana olevat johtimet voivat osaltaan vaikuttaa mittaussignaaliin, mutta johtimien ja näytekappaleiden pinta-alasuhteiden vuoksi vaikutus ei ole merkittävä.

4.4 Ex-situ mittaukset

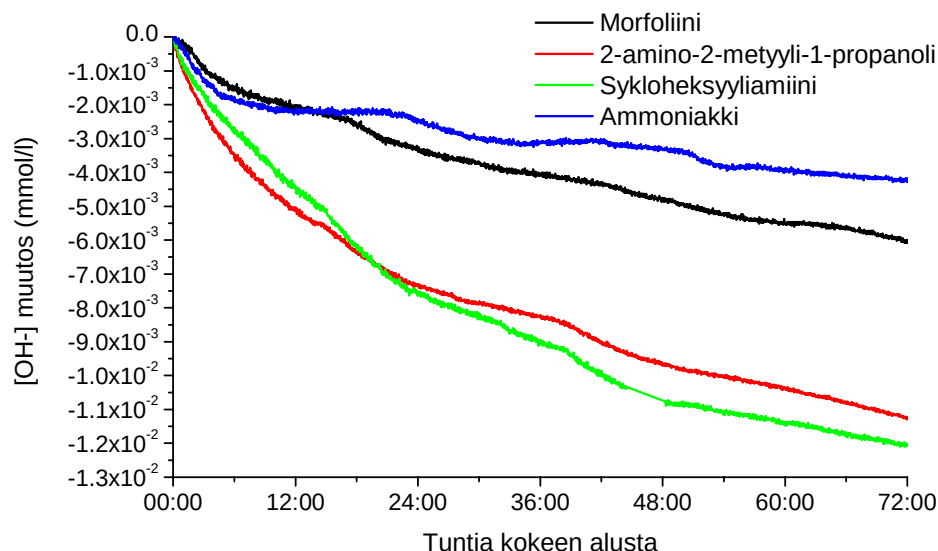
Kokeiden jälkeen näytteiden pinnat kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) magnetiittikerroksen topografian selvittämiseksi 30-, 5000- ja 15000-kertaisella suurennoksella. Hiotuista näytteistä tehtiin myös poikkileikkaushieet, joista määritettiin sisemmän oksidikerroksen paksuus. Tässä raportissa esitetään pinnan topografiakuvat ja poikkileikkaushieiden kuvat 5000-kertaisella suurennoksella.

5 Tulokset

5.1 Alkaloivien amiinien hajoaminen

pH:n muutos kokeen aikana

Kokeen aikana vesipiirin pH:n muutosta seurattiin on-line mittauksen avulla. Amiinien hajoamisessa syntyvät orgaaniset yhdisteet, ammoniakki ja hiilidioksidi vaikuttavat pH:n muutokseen. Hajoamisen lopputuotteena muodostuva ammoniakki haihtuu todennäköisesti kiertovesisäiliön kaasutilaan, minkä seurauksena pH muuttuu kokeen edetessä. Kuvassa 4 on esitetty pH:n muutoksesta laskettu hydroksyyli-ionipitoisuuden, $[\text{OH}^-]$, muutos kokeen aikana. $[\text{OH}^-]$ muutoksesta nähdään pH:n muutosta tarkemmin erot eri kemikaalien hajoamisen välillä.



Kuva 4: Hydroksyyli-ionipitoisuuden muutos kokeen aikana amiineja tai ammoniakkia sisältävässä vedessä.

$[\text{OH}^-]$ on laskettu veden ionitulon, $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$ (25 °C) ja pH:n avulla kaavan 1 mukaisesti.

$$[\text{OH}^-] = 10^{-(14-\text{pH})} \quad (1)$$

Kuvan 4 tuloksista nähdään, että sykloheksyyliamiinilla ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolilla hydroksyyli-ionipitoisuus laski selvästi nopeammin kuin morfoliinilla ja ammoniakilla. Hydroksyyli-ionipitoisuuteen vaikuttavat sekä amiinin pitoisuuden lasku termisen hajoamisen edetessä ja sitä vastaava muutos amiinin ionisoitumisessa että muodostuvien hajoamistuotteiden rakenne ja ominaisuudet. Mahdollisista hajoamistuotteista ammoniakki ja amiinit nostavat $[\text{OH}^-]$:ta ja orgaaniset hapot ja hiilidioksidi laskevat sitä. Vähähappisissa olosuhteissa orgaanisten happojen muodostuminen on kuitenkin epätodennäköistä.

Ammoniakin tapauksessa vähäinen $[\text{OH}^-]$ muutos kokeen alussa johtuu todennäköisesti ammoniakin jakaantumisesta veden ja kiertovesisäiliön kaasutilan välillä. Hitaan kuplituksen vuoksi ammoniakki häviää myös hiljalleen kaasutilasta, mikä havaitaan hitaampana $[\text{OH}^-]$ muutoksena. Morfoliinista muodostuu aiempien tutkimusta mukaan hajoamistuotteina muita amiineja, kuten metyyli- ja etyyliamiineja, jotka hidastavat pH:n laskua [2].

Hydroksyyli-ionipitoisuuden muutoksen avulla laskettiin myös reaktionopeusvakiot kemikaalien hajoamiselle. Laskennassa on otettu huomioon amiinien konsentraatiosta riippuva ionisoitumisaste ja myös, että autoklaavissa oleva vesitilavuus on n. 1/14 kokonaistilavuudesta. $[\text{OH}^-]$ riippuu yhdisteiden pitoisuuksien lisäksi niiden emäsvakioista, pK_b , ja amiinin pitoisuus liuoksessa voidaan laskea kaavojen 3 avulla yhtälön 2 reaktiolle, kun tunnetaan $[\text{OH}^-]$. Laskennassa on käytetty seuraavia emäsvakioiden arvoja; morfoliini $3,1 \cdot 10^{-6}$, sykloheksyyliamiini $440 \cdot 10^{-6}$ ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli $55 \cdot 10^{-6}$ [5].



$$[\text{BH}^+] + [\text{B}] = \text{Amiinin pitoisuus}$$

$$[\text{BH}^+] = [\text{OH}^-]$$

$$\text{K}_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{B}]} \quad (3)$$

$$[\text{B}] = \frac{[\text{OH}^-]^2}{\text{K}_b}$$

Lasketut ensimmäisen kertaluvun reaktionopeusvakiot amiinien hajoamiselle 340 °C:ssa ovat; morfoliinille $5,27 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (puoliintumisaika 4 h), sykloheksyyliamiinille $6,10 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (puoliintumisaika 3 h) ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolille $8,71 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (puoliintumisaika 2 h). Reaktionopeusvakioiden laskennassa on oletettu, että muutos $[\text{OH}^-]$ riippuu ainoastaan syötettävän amiinin pitoisuudesta eikä syntyvillä hajoamistuotteilla ole vaikutusta hydroksyyli-ionipitoisuuteen.

Amiinien hajoamistuotteiden määrittäminen kapillaarielektroforeesilla

CE-menetelmällä määritetyt amiinien ja oletettujen hajoamistuotteiden pitoisuudet on esitetty taulukossa 2. Morfoliini oli käytetyistä amiineista heikoin emäs, minkä vuoksi sen lähtöpitoisuus oli korkeampi kuin sykloheksyyliamiinilla ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolilla.

CE-määritysten mukaan morfoliinin hajoamisnopeus oli selvästi hitaampi kuin sykloheksyyliamiinin ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin hajoamisnopeus. Morfoliinista muodostuu hajotessa muita amiineja, mikä selittää mitatut sykloheksyyliamiinipitoisuudet lämmittämisen jälkeen. Sykloheksyyliamiinipitoisuudet ovat kuitenkin erittäin korkeita suhteessa hajonneen morfoliinin määrään ja sykloheksyyliamiini on epätodennäköinen hajoamistuote morfoliinin termisessä hajoamisessa. Kyseessä onkin todennäköisesti joku muu yhdiste esim. toinen amiini, joka eluoituu samassa kohdassa ja antaa erilaisen vasteen suhteessa konsentraatioon.

Sykloheksyyliamiini hajosi nopeammin kuin morfoliini, mutta hitaammin kuin 2-amino-2-metyyli-1-propanoli. Myös on-line pH-mittauksen mukaan 2-amino-2-metyyli-1-propanolin terminen hajoaminen oli nopeinta. Sykloheksyyliamiinin ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin hajoamistuotteina muodostui ammoniakkia. Tulosten mukaan ammoniakkipitoisuus kuitenkin laski kokeen aikana eli ammoniakkia todennäköisesti haihtui kiertovesisäiliön kaasutilaan. Pieniä asetaattipitoisuuksia mitattiin jokaisessa kokeessa, mutta merkittävää muutosta ajan funktiona näissä pitoisuuksissa ei ollut havaittavissa. Asetaatin ja formiaatin pitoisuuden muutokset olivat todennäköisesti käytetyillä amiinipitoisuuksilla niin alhaisia, ettei eroa havaita käytetyllä analyysimenetelmällä. Kuten aiemminkin todettiin, hapettomissa olosuhteissa orgaanisten happojen muodostuminen on epätodennäköistä.

Taulukko 2: CE-tekniikalla mitatut amiinien ja hajoamistuotteiden pitoisuudet (mg/l), toteamisrajat (LOD mg/l) ja määritysrajat (LOQ mg/l) eri yhdisteille (AMP=2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja CHA=sykloheksyyliamiini). Taulukossa tulos on merkitty ND:llä (not detected), kun yhdistettä ei ole havaittu.

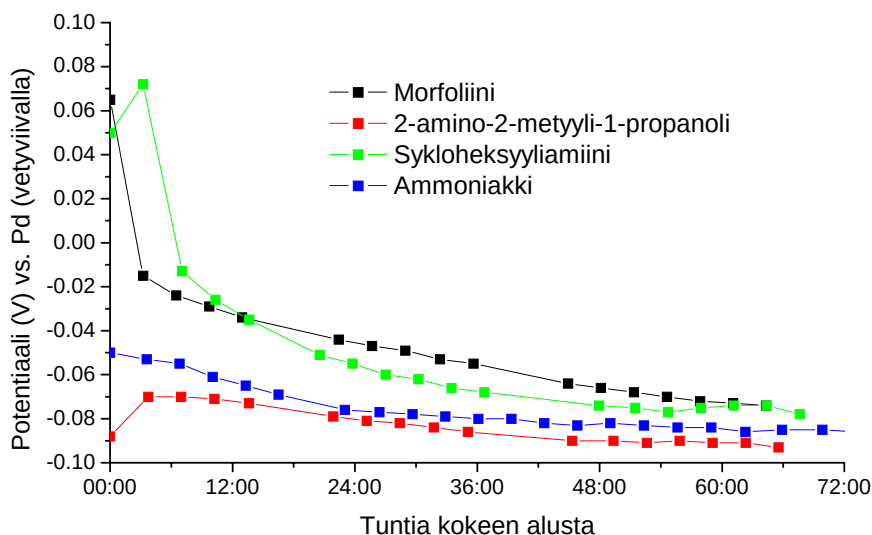
	Näyte	Morfoliini	CHA	AMP	Formiaatti	Asetaatti	Ammonium
Morfoliini	Ref (90 °C)	3,6	ND	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Ref (340 °C)	3,5	0,7	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Koeaika 16h	3,50	0,5	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Koeaika 40h	3,3	0,5	ND	< LOD	0,3	ND
	Koeaika 69h	3,4	0,5	ND	< LOD	0,4	< LOQ
AMP	Ref (90 °C)	<LOQ	ND	1,5	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Ref (340 °C)	ND	ND	1,3	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Koeaika 15h	<LOQ	<LOQ	<LOQ	< LOD	< LOQ	1,2
	Koeaika 40h	ND	ND	ND	< LOD	0,4	ND
	Koeaika 70h	ND	ND	ND	< LOD	0,4	ND
CHA	Ref (90 °C)	ND	2,1	ND	< LOD	0,4	< LOQ
	Ref (340 °C)	ND	1,7	ND	< LOD	< LOQ	< LOQ
	Koeaika 15h	<LOQ	1,7	ND	< LOD	0,4	< LOQ
	Koeaika 40h	<LOQ	1,0	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Koeaika 70h	<LOQ	<LOQ	ND	< LOD	< LOQ	0,5
	LOD	0,25	0,25	0,25	0,1	0,1	0,25
	LOQ	0,5	0,5	0,5	0,25	0,25	0,5

5.2 Magnetiittikalvon muodostuminen

Hiiliteräksen lepopotentiaalin mitta

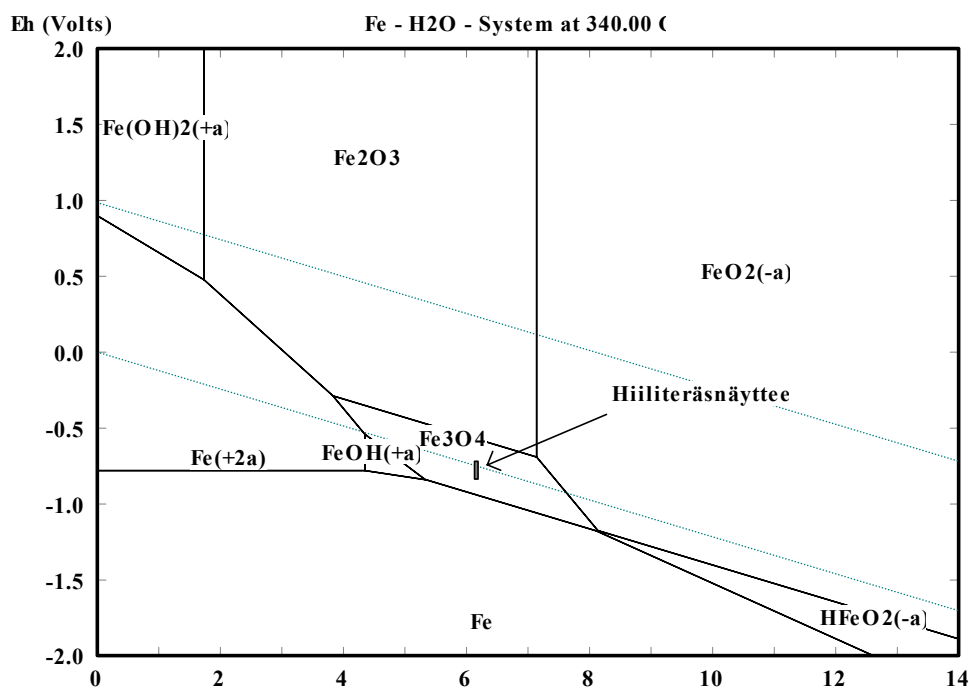
Kokeiden aikana seurattiin hiotun hiiliteräsnäytteen potentiaalin muutosta. Veden alhaisen happipitoisuuden johdosta (<10 ppb) metallin potentiaali oli lähellä vetyviivaa (eli Pd-referenssiä) kaikissa kokeissa (kuva 5). Kokeen alussa hiiliteräsnäytteen potentiaali oli morfoliinia ja sykloheksyyliamiinia käytettäessä korkeammalla kuin ammoniakilla ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolilla. Kuten aiemmin todettiin, kyseiset amiinit hajosivat myös hitaammin kuin 2-amino-2-metyyli-1-propanoli. Metallin potentiaalissa ei ollut merkittävää eroa >12 h kokeen aloittamisen jälkeen eri amiinien välillä. Potentiaalin muutos kuvaa muutoksia metallin pinnalla tapahtuvissa reaktioissa eli tulosten mukaan voidaan todeta pysyvän passiivikerroksen muodostuneen 12 h koeajalla.

Esihapetettujen hiiliteräsnäytteiden potentiaalista oli vain muutama mittauspiste. Näiden mittausten mukaan näytteiden potentiaali oli samalla alueella kuin hiottujen näytteiden eli välillä -0.03 V ja -0.09 V.



Kuva 5: Hiottun hiiliteräsnäytteen potentiaalin muutos ajan funktiona eri amiineilla tehdyissä kokeissa ($T \approx 340^\circ$).

Multeq-ohjelmalla arvioitu veden pH 335 °C:ssa amiineja käytettäessä oli välillä 6,13-6,22. Kun tiedetään lisäksi näytteiden potentiaalit, voidaan E-pH-kuvaajan (kuva 6) avulla todeta, että hiiliteräsnäytteiden potentiaali sijaitsee magnetiitin stabiilisuusalueella. Tämän perusteella voidaan päätellä, että näytteiden pinnalle muodostuu termodynaamisesti kestävä magnetiittikerros (Fe_3O_4).

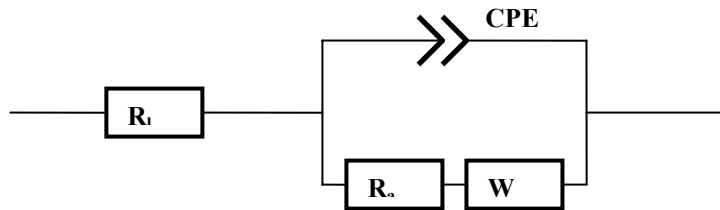


Kuva 6: E-pH-kuvaaja raudalle 340 °C. Kuvaajaan on merkitty alue, jossa hiiliteräsnäytteiden potentiaalit sijaitsivat.

EIS-mittaukset kokeen aikana

Esihapetettujen ja hiottujen näytteiden impedanssispektrien muoto oli eri amiineja sisältävissä vesissä samankaltainen. Veden heikko johtokyky näkyi erittäin suurena liuosvastuksena, joka vähennettiin tuloksista. Impedanssispektreissä oli selvästi näkyvillä keskitaajuuksilla 10^2 - 10^1 Hz kapasitiivinen vaste, joka on seurausta oksidipinnalla tapahtuvista prosesseista. Matalilla taajuuksilla 10^{-1} - 10^{-3} Hz oli nähtävissä toinen prosessi, joka vastaa rauta-ionien diffuusiota oksidikerroksen läpi ja noudattaa aineenkuljetusta kuvaavaa Warburg-impedanssia. Tämä on todennäköisesti korroosionopeutta rajoittava prosessi.

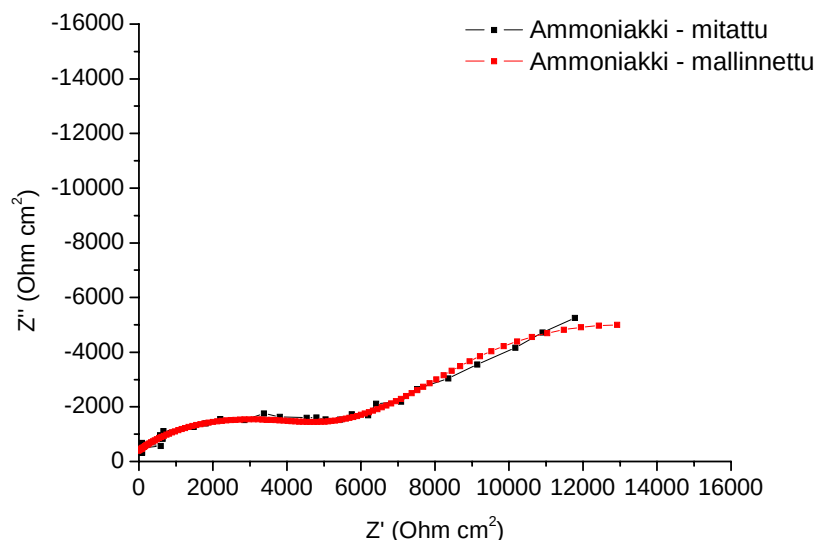
EIS-tulosten mallinnuksessa käytetty sijaiskytkentäpiiri ja esimerkki mallinnuksesta saaduista arvoista on esitetty kuvissa 7 ja 8. R_l on elektrolyyttiliuoksen vastus, joka vaihtelee johtokyvyn ja elektrodien välimatkan mukaan. Tämä komponentti on vähennetty kaikista tuloksista, jolloin sen arvo mallinnuksessa on n. $0 \Omega\text{cm}^2$. CPE (constant phase element) kuvaa oksidipinnalla tapahtuvan elektroninsiirtoreaktion ominaisuuksia. CPE:tä käytetään kuvaamaan pintojen kapasitiivisia ominaisuuksia, kun pinta ei ole ideaalinen, mikä voi johtua esimerkiksi pinnankarheudesta tai kapasitanssin voimakkaasta taajuusriippuvuudesta. W on matalilla taajuuksilla näkyvä aineensiirtoa edustava Warburg-impedanssi (Z_w), jonka termeistä saadaan laskettua Warburg-kerroin (σ). Warburg-kertoimen ja aineensiirtoreaktioon osallistuvan ionin diffuusiokerroimen (D) välinen yhteys on yhtälön 4 mukainen.



Kuva 7: Tulosten mallinnuksessa käytetty sijaiskytkentäpiiri.

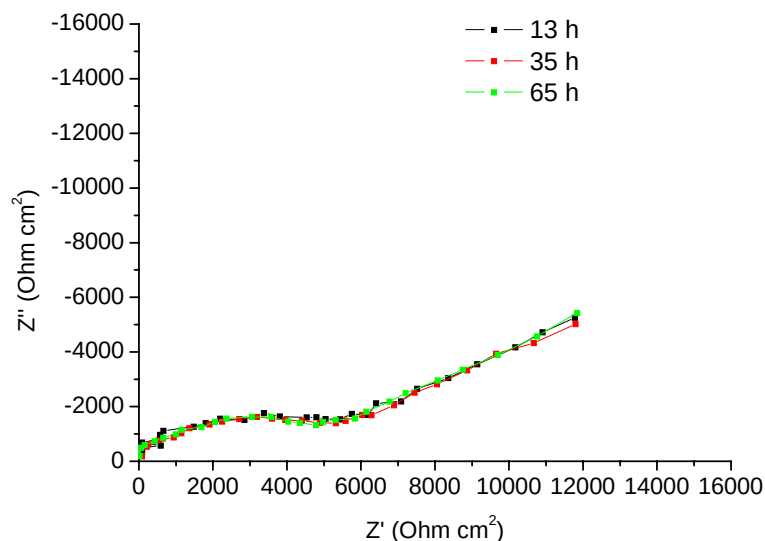
$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} - i \sigma \omega^{-1/2}$$

$$\sigma = \frac{RT}{z^2 F^2 A \sqrt{2}} (c_O^p \sqrt{D})^{-1} \quad (4)$$

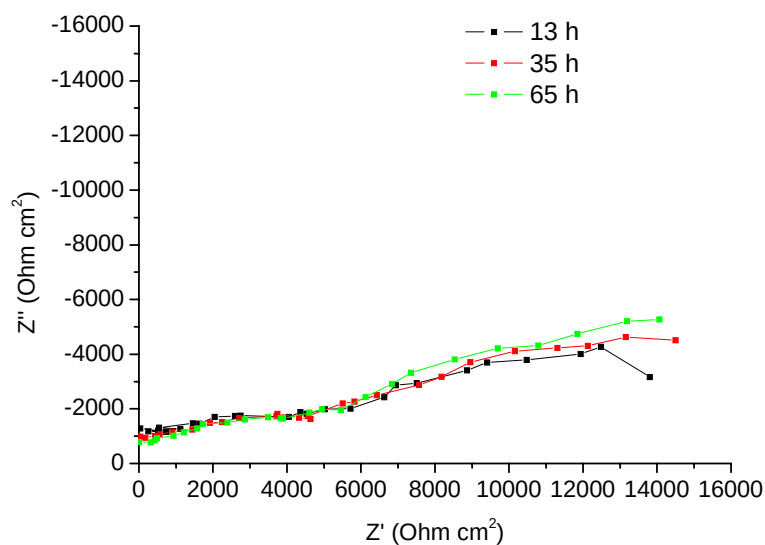


Kuva 8: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaaja ammoniakkia sisältävässä vedessä 65h kokeen aloittamisen jälkeen ja sitä vastaava, sijaiskytkentäpiirin avulla laskettu, malli.

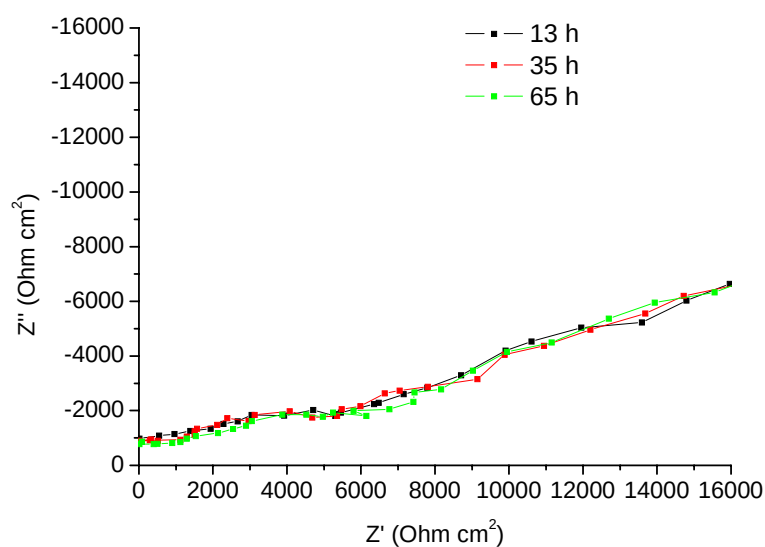
Hiottujen näytteiden EIS-spektrit on esitetty kuvissa 9-12. Neljän ensimmäisen mittauksen aikana, eli alle 13 tunnin koeajalla, spektreissä oli huomattavan paljon kohinaa. Kohina voi olla seurausta olosuhteiden muutoksesta metallin pinnalla eli tässä tapauksessa magnetiittikerroksen muodostumisesta. EIS-spektreistä nähdään, että ammoniakkia ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolia sisältävässä vedessä näytteiden spektrit eivät muuttuneet merkittävästi 13 tunnin koeajan jälkeen. Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että 2-amino-2-metyyli-1-propanoli hajosi täysin <40h kokeen aloittamisen jälkeen. Morfoliinilla ja sykloheksyyliamiinilla tehdyissä kokeissa matalien taajuuksien vaihekulma kasvoi kokeen aikana eli rauta-ionien diffuusio oksidikerroksen läpi hidastui amiinin hajotessa.



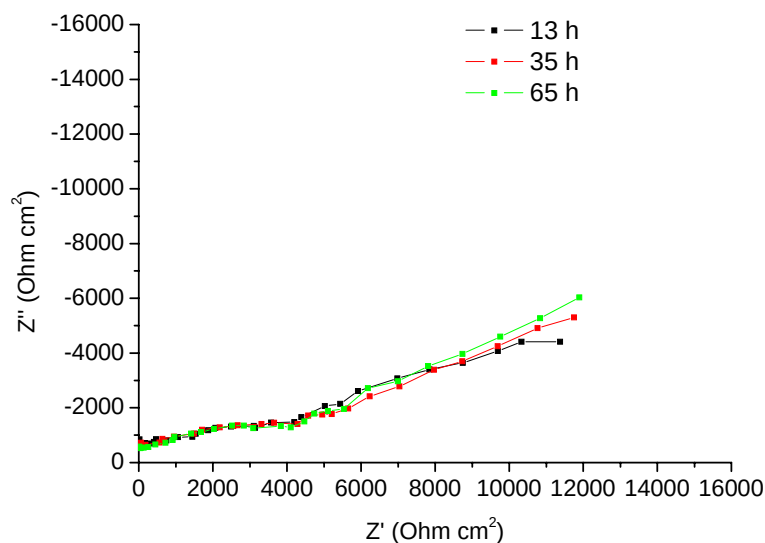
Kuva 9: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen ammoniakkia sisältävässä vedessä.



Kuva 10: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen morfoliinia sisältävässä vedessä.

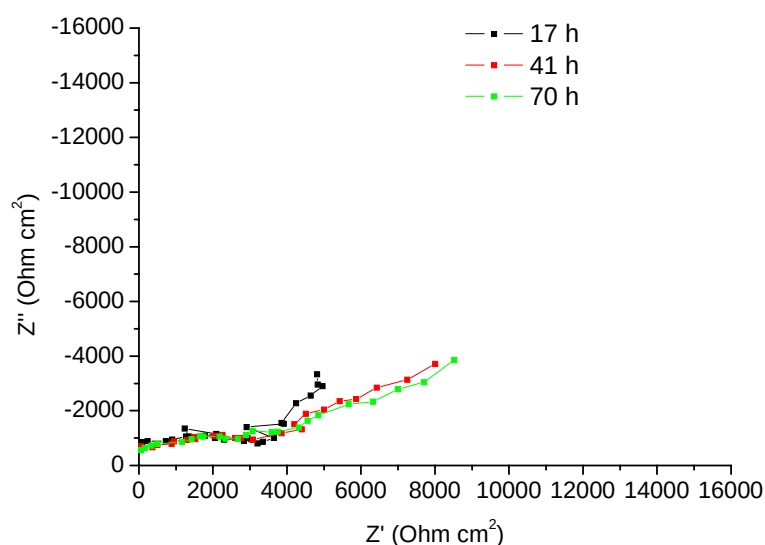


Kuva 11: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen 2-amino-2-metyyli-1-propanolia sisältävässä vedessä.

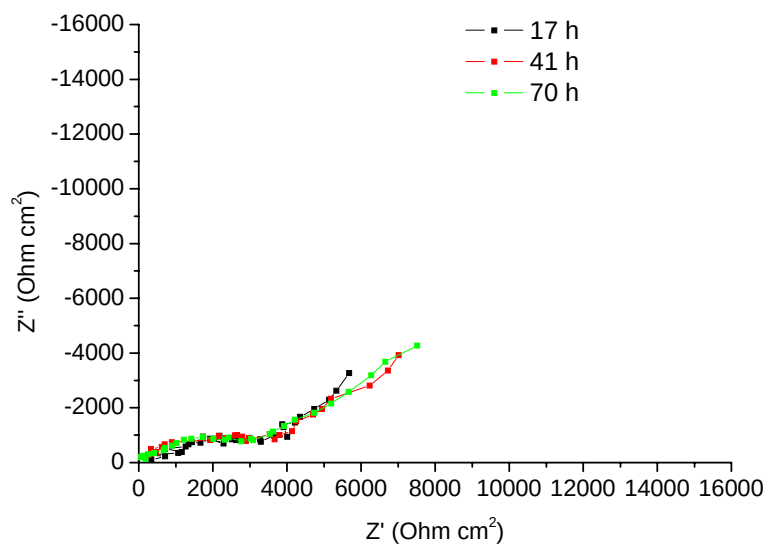


Kuva 12: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen sykloheksyyliamiinia sisältävässä vedessä.

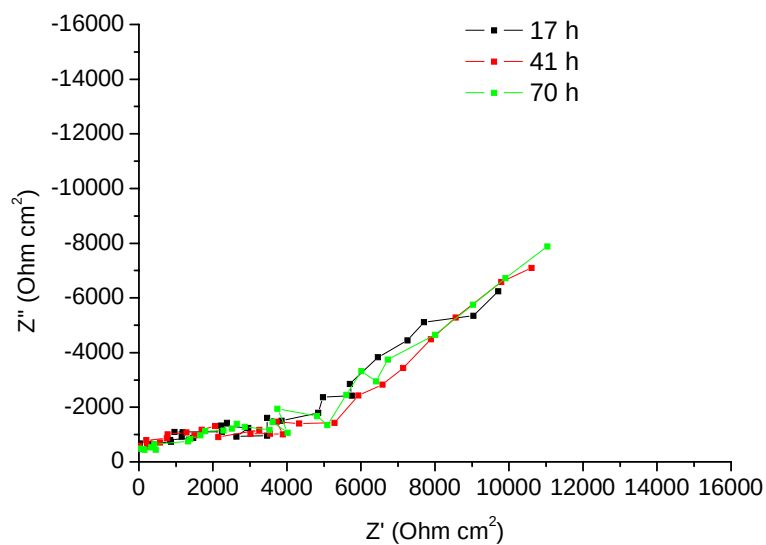
Esihapetetun hiiliteräsnäytteen EIS-spektrissä tapahtui selvä muutos kokeen aikana ainoastaan morfoliinia sisältävässä vedessä (kuvat 13-15). Matalien taajuuksien impedanssin itseisarvo kasvoi ja vaihekulma laski kokeen edetessä. Esihapetetulla näytteellä kemiallisen ympäristön muuttuessa ammoniakkiliuoksesta amiiniliuokseksi diffuusionopeus oksidin läpi kasvoi. Morfoliini hajosi hitaammin kuin muut amiinit, jolloin kemikaali pääsi vaikuttamaan oksidikerroksen ominaisuuksiin pidempään kuin muut amiinit. Warburg-kertoimien mukaan diffuusio oli kuitenkin hitaampaa esihapetettujen näytteiden läpi jokaisella amiinilla, josta esimerkkinä kuva 16.



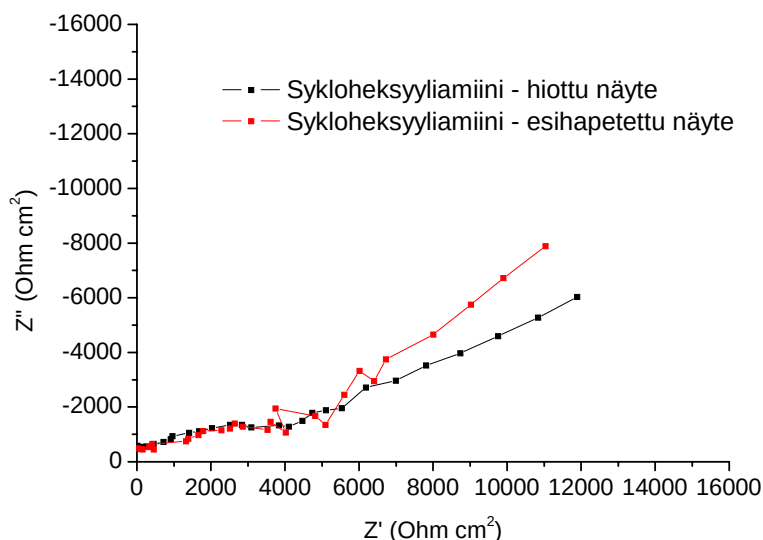
Kuva 13: Esihapetetun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 17 h, 41 h ja 70 h kokeen aloittamisen jälkeen morfoliinia sisältävässä vedessä.



Kuva 14: Esihapetetun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 17 h, 41 h ja 70 h kokeen aloittamisen jälkeen 2-amino-2-metyyli-1-propanolia sisältävässä vedessä.



Kuva 15: Esihapetetun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 17 h, 41 h ja 70 h kokeen aloittamisen jälkeen sykloheksyyliamiinia sisältävässä vedessä.



Kuva 16: Hiotun ja esihapetetun näytteen Nyquist-kuvaajat sykloheksyyliamiinilla tehdyn kokeen lopussa.

Taulukossa 3 on esitetty hiiliteräsnäytteiden EIS-tuloksista lasketut aineensiirtovastusten arvot kokeen lopussa. Aineensiirtovastus kuvaa rauta-ionien diffuusiosta johtuvaa vastusta ja on kääntäen verrannollinen korroosionopeuteen.

Taulukko 3: Hiiliteräsnäytteiden Warburg-impedanssista lasketut aineensiirtoa kuvaavien aineensiirtovastusten (R_w) arvot kokeen lopussa.

Näyte	Hiottu näyte R_w (Ω cm ²)	Esihapetettu näyte R_w (Ω cm ²)
Ammoniakki	14185	
Morfoliini	13499	13508
2-amino-2-metyyli-1-propanoli	19913	14849
Sykloheksyyliamiini	15769	16441

Taulukon 3 tulosten mukaan 2-amino-2-metyyli-1-propanoliliuoksessa olleen hiotun hiiliteräsnäytteen korroosionopeus oli kokeen lopussa pienempi kuin muiden näytteiden. Kyseinen kemikaali myös hajosi nopeammin kuin muut amiinit. Muiden näytteiden korroosionopeuksissa ei ollut merkittävää eroa aineensiirtovastusten mukaan.

EIS-mallinnuksen tulosten ja oksidikerroksen paksuuden avulla laskettu diffuusiokerroin hiotulle hiiliteräsnäytteelle, ammoniakilla tehdyn kokeen lopussa, oli $1,1 \cdot 10^{-17}$ cm²s⁻¹. Morfoliiniliuoksessa olleen hiiliteräsnäytteen diffuusiokerroin oli suurempi kuin muilla amiineilla ja ammoniakilla. Diffuusiokertoimeen laskentaan sisältyy kuitenkin huomattava epävarmuus, koska suojaavan oksidikerroksen paksuutta ei voida luotettavasti arvioida liitteen 1 SEM-kuvien avulla.

SEM-kuvat

Elektronimikroskoopilla otetut kuvat on esitetty liitteessä 1. Näytteiden pinnoilta otetuissa kuvissa näkyy hyvin pinnan rakenteen kaksiosaisuus. Tiheään pakkautuneiden oksidipartikkelien päällä oli harvempi suuremmista partikkeleista koostuva kerros.

Näytepalojen uloimmassa pintakerroksessa oli näkyvissä selviä eroja kokeiden välillä. 2-amino-2-metyyli-1-propanoli- ja sykloheksyyliamiini-kokeissa olleiden näytteiden pinnalla oli vähemmän suuria oksidipartikkeleita kuin ammoniakki- ja morfoliini-kokeissa olleiden palasten pinnalla. Esihapetettujen näytteiden pinnoilla oli enemmän suuria oksidipartikkeleita, mutta erot hiottuihin näytteisiin olivat vähäisiä. Erot amiinien välillä olivat samat kuin hiottuilla näytteillä.

Magnetiittikerroksen kaksikerroksisuus näkyi myös poikkileikkaushieissä erityisesti ammoniakkiliuoksessa olleissa hiiliteräsnäytteissä. Ammoniakkia sisältävässä vedessä oksidikerroksesta muodostui hieman ohuempi kuin amiineja sisältävässä vedessä, mutta alempi kerros oli tasaisemmin näytteiden pinnalla. Magnetiittikerroksen paksuus hiottujen näytteiden pinnalla oli 0,7-1,3 µm.

6 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset

Alkaloivien amiinien hajoamisesta saatiin tietoa online-mittausten (johtokyky ja pH) ja CE-määritysten avulla. Tulokset tukevat hyvin toisiaan ja nyt määritetyt reaktionopeusvakiot ovat samansuuntaisia kirjallisuudesta löytyvien arvojen kanssa. Shenberger et. al määrittämät reaktionopeusvakioiden arvot, koekattilalla tehdyissä tutkimuksissa, olivat morfoliinille $7,47 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolille $4,68 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ [2]. Morfoliinin reaktionopeusvakiot vaihtelevat kuitenkin huomattavan paljon eri tutkimusten välillä [6]. Online-mittausten ja CE-määritysten tulosten mukaan morfoliini oli termisesti kestävin 340 °C lämpötilassa. Sykloheksyyliamiini hajosi nopeammin kuin morfoliini, mutta hitaammin kuin 2-amino-2-metyyli-1-propanoli. Vähähappisessa vedessä hajoamismekanismeista tulee kyseeseen lähinnä hydrolysoituminen eli hajoamistuotteina ei muodostu orgaanisia happoja [2]. Todennäköisiä hajoamistuotteita ovat pienemmän molekyylipainon amiinit ja erilaiset alkoholit.

EIS-tulosten mukaan amiineilla oli vaikutusta hiiliteräksen pinnalle muodostuvan oksidikerroksen ominaisuuksiin. Morfoliinia ja sykloheksyyliamiinia sisältävässä vedessä rauta-ionien diffuusio hiottujen näytteiden pinnalle muodostuneen oksidin läpi hidastui amiinin hajotessa. Morfoliini-liuoksessa myös esihapetetun näytteen oksidikerroksen ominaisuudet muuttuivat. Aineensiirtovastusten mukaan näytteiden korroosionopeuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa kokeen lopussa.

Metallinäytteiden potentiaali- ja EIS-mittausten mukaan pysyvä magnetiittikalvo muodostui näytteiden pinnalle < 12h kokeen aloittamisen jälkeen kaikilla amiineilla ja ammoniakilla. Potentiaali sijaitsi kaikilla näytteillä magnetiitin termodynaamisella stabiilisuusalueella. SEM-kuvien mukaan morfoliini- ja ammoniakki-kokeissa olleiden hiiliteräsnäytteiden pinnalla oli enemmän suuria oksidipartikkeleita kuin sykloheksyyliamiini- ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli-kokeissa olleiden näytteiden pinnalla. Tämä voi olla seurausta korkeamman pH:n

aiheuttamasta liuenneiden rauta-ionien saostumisesta oksidikerroksen pinnalle suurina oksidipartikkeleina. Varsinainen suojaava kerros muodostuu kuitenkin metallin ja oksidin rajapinnalla, joten oksidin ja veden rajapinnalla saostuneet oksidipartikkelit eivät vaikuta merkittävästi kerroksen kykyyn suojata metallia.

Tulevissa tutkimuksissa olisi hyödyllistä seurata online-mittauksella myös kationinvaihtimen jälkeistä johtokykyä, joka kertoo orgaanisten happojen määrän muutoksesta. Hajoamisreittien selvittämiseksi tulisi käyttää kvalitatiivisia tutkimusmenetelmiä, esimerkiksi GC-MS ja HPLC-MS tekniikoita, ja hajoamistuotteiden pitoisuuksien määrittämisessä on päästävä 10 ppb tasolle. Tutkimuksissa on pyrittävä lyhentämään viipymääntä autoklaavissa ja kasvatettava kiertovesisäiliön vesitilavuutta suhteessa autoklaavin tilavuuteen, jolloin autoklaavissa tapahtuva kemikaalien hajoaminen ei ole merkittävää ja amiineja voidaan vertailla luotettavammin. Tämän tutkimuksen tulosten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttavat magnetiittikerroksen ominaisuuksiin ja kerroksesta muodostuu erilainen kuin ammoniakkipitoisessa vedessä. Tulevissa tutkimuksissa olisikin hyvä selvittää kattavammin eri amiinien vaikutusta magnetiittikerroksen pitkäaikaiskestävyyteen/stabiilisuuteen. Lisäksi tulee selvittää myös kattilan häiriötilanteiden vaikutusta (esim. häiriöt kemikaalien syötössä ja happipitoisuuden tilapäinen nousu) magnetiittikerroksen pysyvyyteen.

7

Yhteenveto

Tutkimuksessa selvitettiin alkaloivien amiinien termistä hajoamista ja vaikutusta hiiliteräksen pinnalle syntyvän magnetiittikerroksen ominaisuuksiin 340 °C lämpötilassa. Tutkittavia kemikaaleja olivat morfoliini, sykloheksyyliamiini ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja referenssinä käytettiin ammoniakkaa. Kyseiset yhdisteet ovat yleisesti käytössä soodakattiloissa käytettävissä vesikemikaaliseoksissa. Kokeiden aikana kemikaalien hajoamista seurattiin online pH-mittauksella ja vesinäytteistä määritettiin amiinien pitoisuudet kapillaarielektroforeesilla. Magnetiitin muodostumista hiiliteräsnäytteiden pinnalle seurattiin potentiaali- ja impedanssimittauksilla hiotuista ja esihapetetuista näytteistä.

Tutkituista amiineista morfoliinin terminen kestävyys oli paras ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin heikoin. Määritettyjen hajoamistuotteiden pitoisuudet olivat vähäisiä kokeissa käytetyillä kemikaaliannoksilla. Vähähappisessa vedessä hajoamistuotteina syntyy lähinnä pienemmän molekyylipainon amiineja ja erilaisia alkoholeja, ei orgaanisia happoja. Pienten hajoamistuotemäärien tarkka analysointi vaatii kvalitatiivisia tutkimusmenetelmiä.

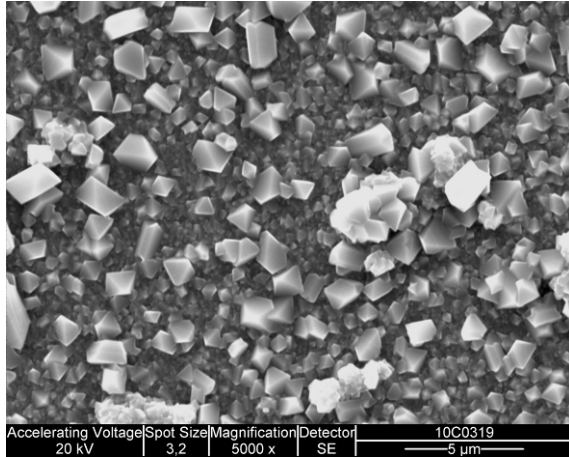
Potentiaalimittausten mukaan hiiliteräsnäytteiden pinnalle muodostui suojaava magnetiittikerros alle 12 h koeajalla. Potentiaali sijaitsi magnetiitin termodynaamisella stabiilisuusalueella kaikilla näytteillä. EIS-mittausten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttivat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin. Warburg-kertoimien mukaan rauta-ionien diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui alkaloivien amiinien vaikutuksesta. Kokeen viimeisistä mittauksista laskettujen aineensiirtovastusten mukaan korroosionopeuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa eri näytteiden välillä. Kemikaalien toisistaan poikkeava hajoamisnopeus vaikeuttaa kuitenkin eri amiinien vaikutuksen vertailemista.

Lähdeviitteet

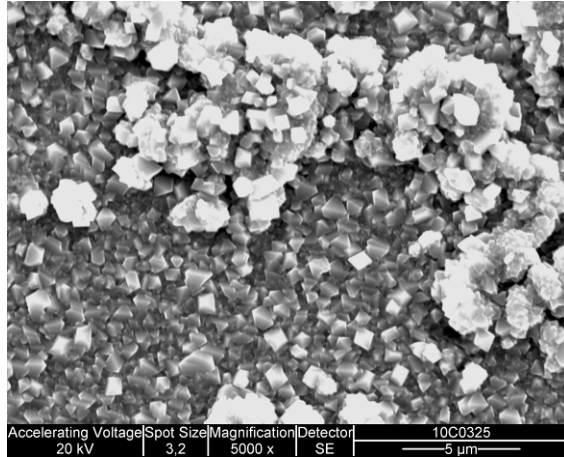
1. Passell, T.O., (Ed), Advanced studies in Chemistry Control with Morpholine, EPRI, Palo Alto, July 1992, TR-100758.
2. Passell, T.O., (Ed), Loop testing of Alternative Amines for All-Volatile Treatment Control in PWRs, EPRI, Palo Alto, July 1992, TR-100756.
3. VGB Instruction Sheet "Organic Matter and Dissolved Carbon Dioxide in the Steam Water Circuit of Power Plant", (M418 Le) 2002, VGB, Essen, Germany, 43s.
4. Bojinov, M., Gaonkar, K., Ghosh, S., Kain, V., Kumar, K., Saario, T., Characterisation of the oxide layer on carbon steel during hot conditioning of primary heat transport systems in heavy-water reactors, Corros. Sci. 51 (2009) 1146-1156.
5. Vidqvist, M., Kattilavesikemikaalit - hydratsiini, ammoniakki vai amiinit?, Promaint-lehti, 2 / 2008 p. 26-29.
6. Hildén, J., Pohjanne, P., Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä, VTT tutkimusraportti VTT-R-010993-09, Espoo 2009.

Liite 1. SEM-kuvat

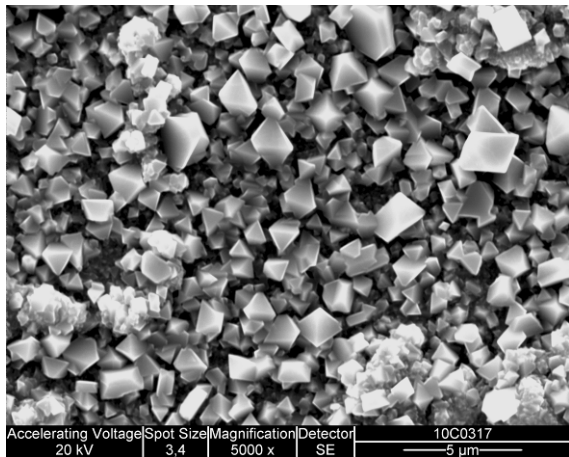
5000-kertainen suurennos hiotuista näytteistä kokeen jälkeen



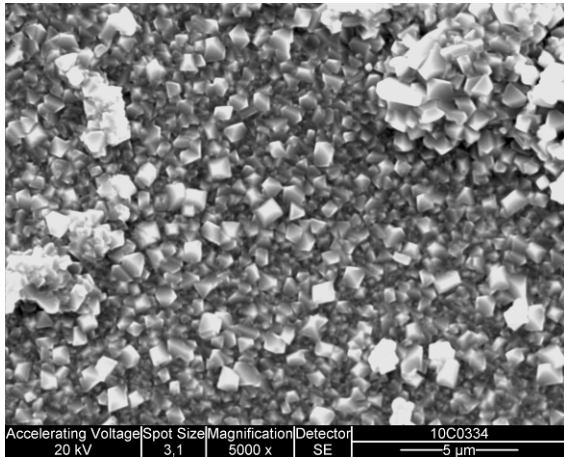
Ammoniakki



Sykloheksyyliamiini

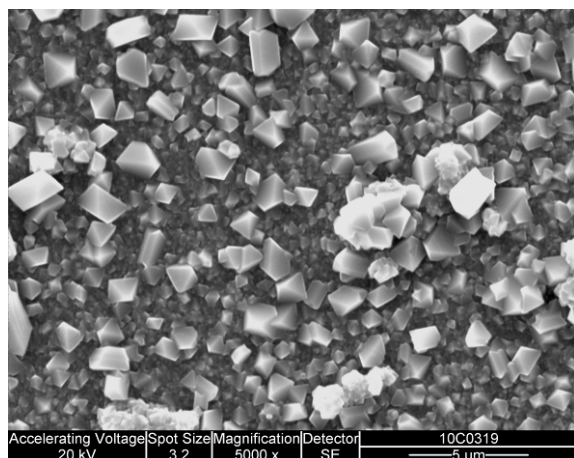


Morfoliini

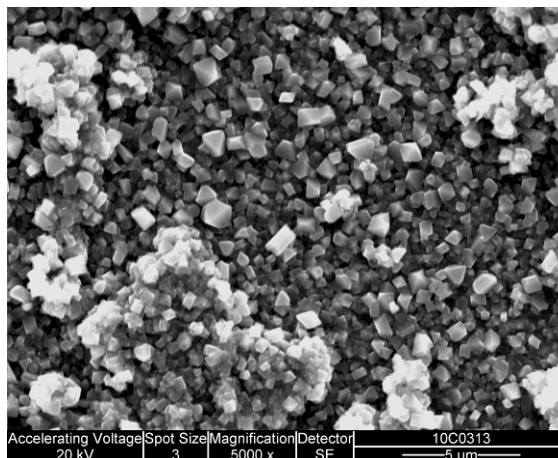


2-amino-2-metyyli-1-propanoli

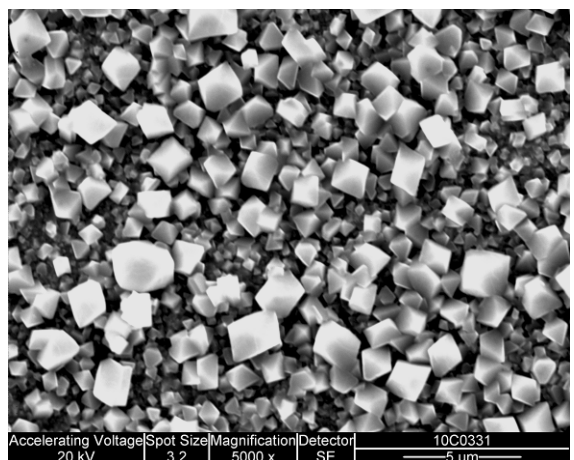
5000-kertainen suurennos esihapetetuista näytteistä kokeen jälkeen



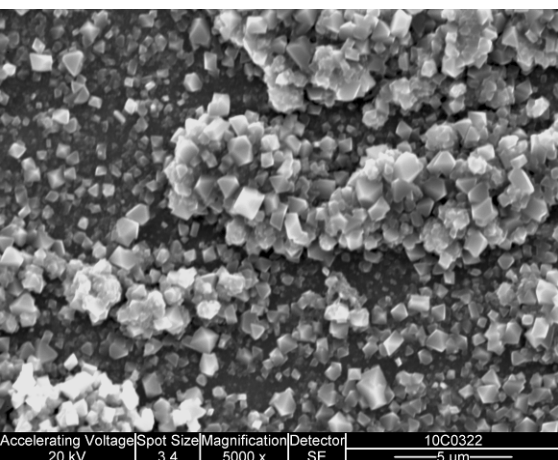
Ammoniakki



Sykloheksyyliamiini

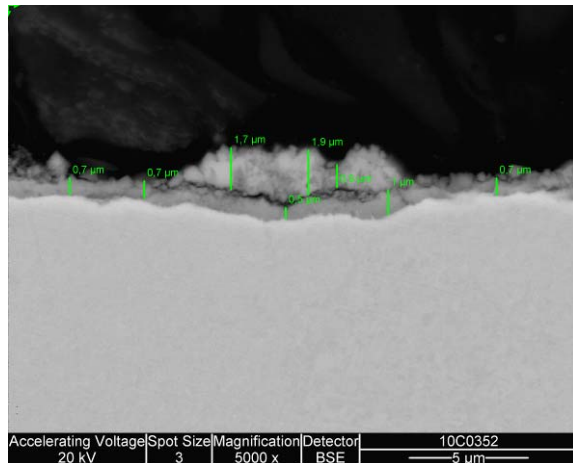


Morfoliini

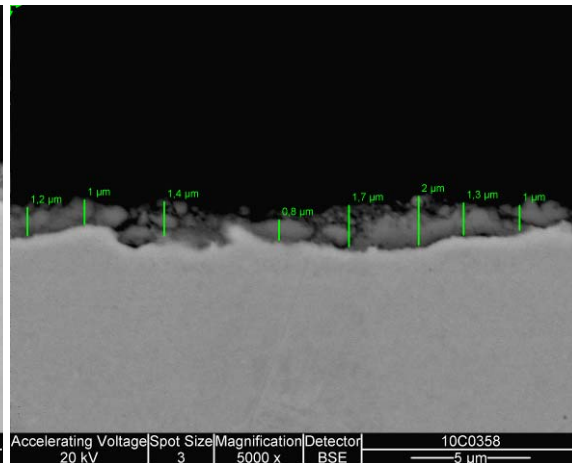


2-amino-2-metyyli-1-propanoli

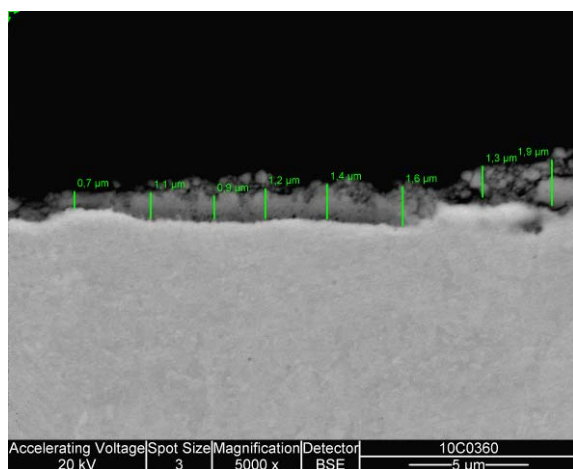
5000-kertainen suurennos hiottujen näytteiden poikkileikkaushieiden magnetiittikerroksista



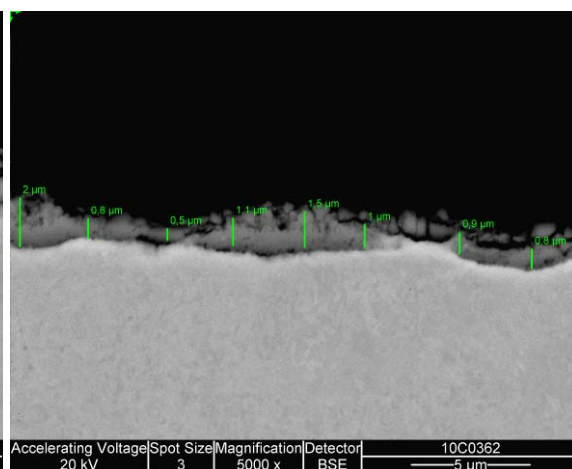
Ammoniakkii



Sykloheksyyliamiini



Morfoliini



2-amino-2-metyyli-1-propanoli

Liite IV

**Timo Karjunen, Boildec Oy – Kokeen nro 1 raportti:
Materiaalikokeet tulipesässä**

Tilaaaja Soodakattilayhdistys

26.4.2010

TULIPESÄSONDIKOE NRO 1

Kokeessa oli tarkoitus altistaa koemateriaalit tulipesäolosuhteille 1000 tunnin ajan niin, että koemateriaalien pintalämpötila on 440°C. Kokeessa testattavia materiaaleja olivat 3R12 (304L), 3RE28 (AISI310S), San28 ja San38.

Koe aloitettiin asentamalla sondi paikoilleen 2.3.2010. Sondin paine nostettiin päivän aikana hitaasti tasolle 6 bar (abs), johon se jätettiin vuorokaudeksi. Paine nostettiin asetusarvoonsa 9,5 bar (abs) 3.3.2010 klo 10:00, josta testijakso lasketaan alkavaksi. Tässä paineessa lämpötila sondin höyrystinosan, jonka etuseinän muodostavat testimateriaalit, sisällä on n. 390°C.

Koemateriaalien lämpötilaa seurattiin kokeen aikana kahdella termoelementillä. Mittaustulosten mukaan koemateriaalien lämpötila höyrystinosan etuseinän keskellä oli keskimäärin 407 - 411°C. Koemateriaalien pintalämpötiloja ei mitattu, mutta niiden arvioidaan olleen keskimäärin 432 - 435°C.

Termoelementit vikaantuivat 8.3. ja 21.3., joten mittaustietoa lämpötiloista on ainoastaan osasta koejaksoa. Sondin painemittauksen tulosten perusteella olosuhteet sondissa pysyivät vakaina eikä kattilan kuormassa tapahtunut muutoksia koko koejakson aikana. On siten perusteltua olettaa, että koemateriaalien lämpötilat eivät merkittävästi muuttuneet sen jälkeen, kun termoelementit vikaantuivat, ja lämpötilamittausten tuloksia voidaan siten pitää koko koejakson lämpötiloja edustavina.

Sondissa havaittiin 17.3. pieni vuoto, jonka korjaamisesta aiheutui 22 h pituinen keskeytys sondin käyttöön.

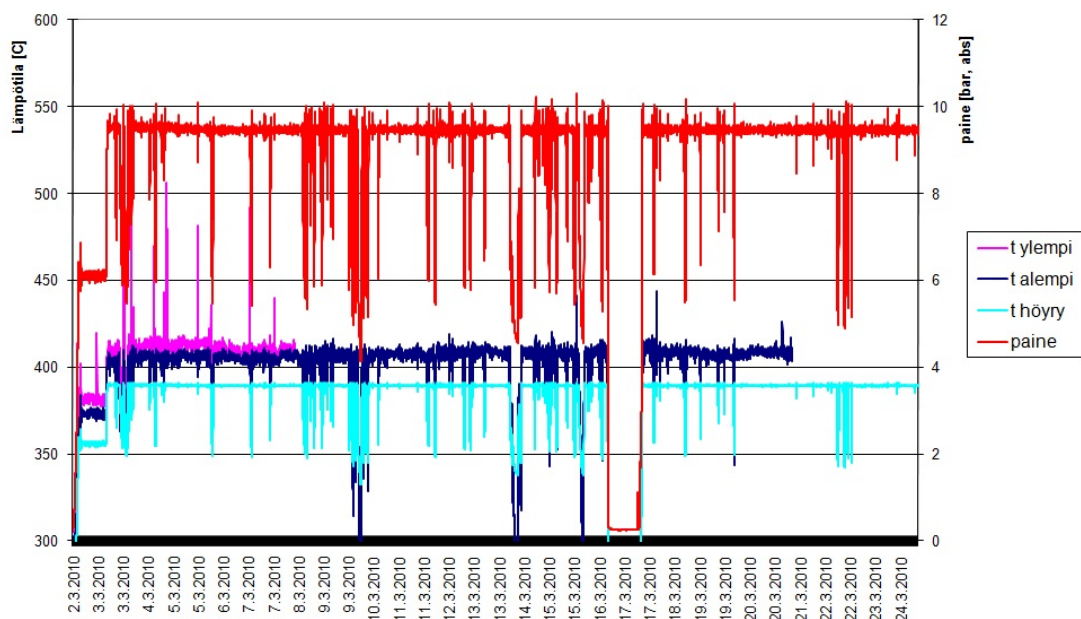
Sondiin jäähdytysilmaa syöttävää puhallinta ohjaava painemittaus vikaantui 31.3. Jäähdytysilman varasyöttö oli järjestetty paineilmajärjestelmästä. Paineilman virtausta kontrolloivat venttiilin ohjausta säädettiin sondin paineen perusteella asetusarvona 10 bar (abs). Kun normaalisäädössä käytetyn painelähtetimen vikaantuminen huomattiin 6.4., laskettiin paineilmajäähdytyksen säädön paineen asetusarvo arvoon 9,5 bar (abs). Paineen asetusarvon nousu 0,5 bar verran nosti sondin lämpötilaa alle 3°C verran noin viikoksi. Muutoksen vaikutus koemateriaalien keskilämpötiloihin kokeessa oli siten vähäinen, luokkaa 0,5°C koko koejakson yli arvioituna.

Koe lopetettiin 15.4.2010 klo 8:30, jolloin sondi oli ollut toiminnassa yhteensä 1006 tuntia. Tästä ajasta sondin paine oli yli 9 bar (abs) 906 tuntia eli yli 90 % kokeen kokonaiskestosta.

Mittaustulokset

Lämpötilamittaukset oli asennettu ylimpään (3R12) ja alimpaan (San38) koepalaan koepalojen ylä-/alareunasta keskelle porattuihin reikiin. Termoelementit on pyritty asentamaan niin, että ne mittaavat kummankin koepalan lämpötilaa palan keskeltä sekä pituus-, leveys- että syvyys suunnassa.

Lämpötilamittausten tulokset koejakson alkupuoliskolta (2. - 24.3) on esitetty kuvassa 1. Kuvassa on myös sondin paine ja paineen perusteella laskettu lämmönsiirtoöljyn höyrystyslämpötila.



Kuva 1. Sondin paine, painetta vastaava lämmönsiirtoöljyn höyrystyslämpötila sekä koemateriaalien lämpötilat 2. - 24.3. (koejakson alkupuolisko)

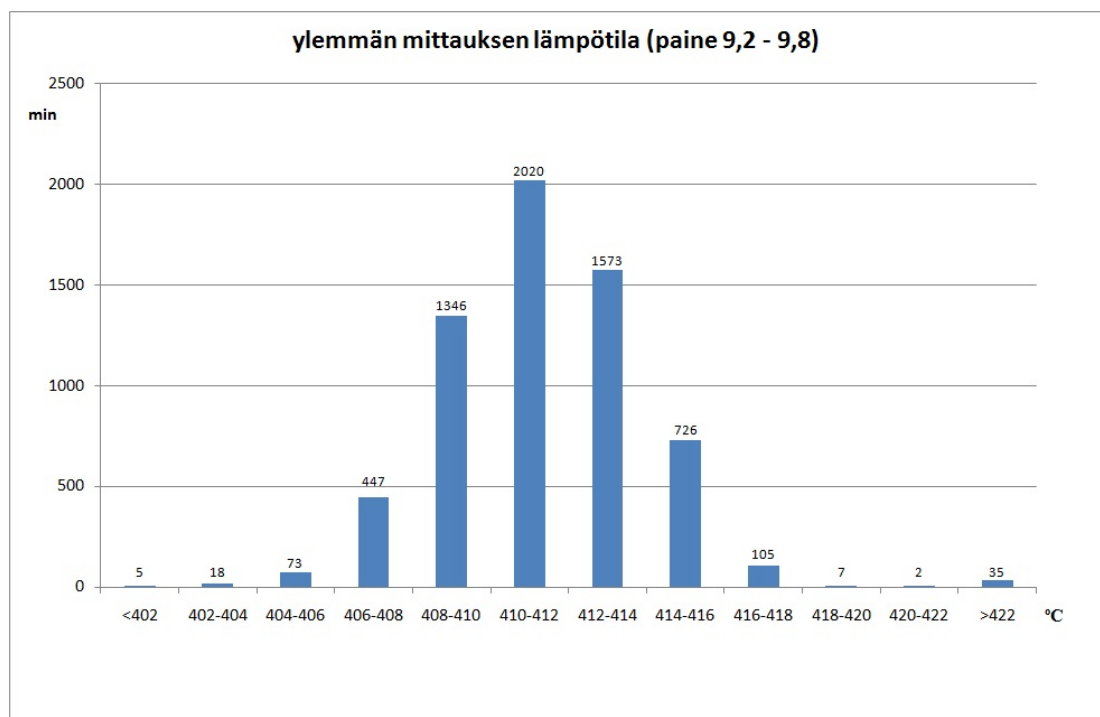
Kuten kuvasta 1 nähdään, sondin paine pysyi koko jakson ajan alueella 4,0 – 10,2 bar lukuun ottamatta jaksoa, jolloin sondi otettiin pois paikoiltaan vuodon korjaamista varten.

Erityisen positiivista oli, että sondin paine ei kertaakaan laskenut hyvin matalaksi, toisin kuin aikaisemmissa kokeissa. Ilmeisesti syynä paineen laskuun on sondin altistuminen lipeäsateelle, ts. lipeän roiskuminen suoraan

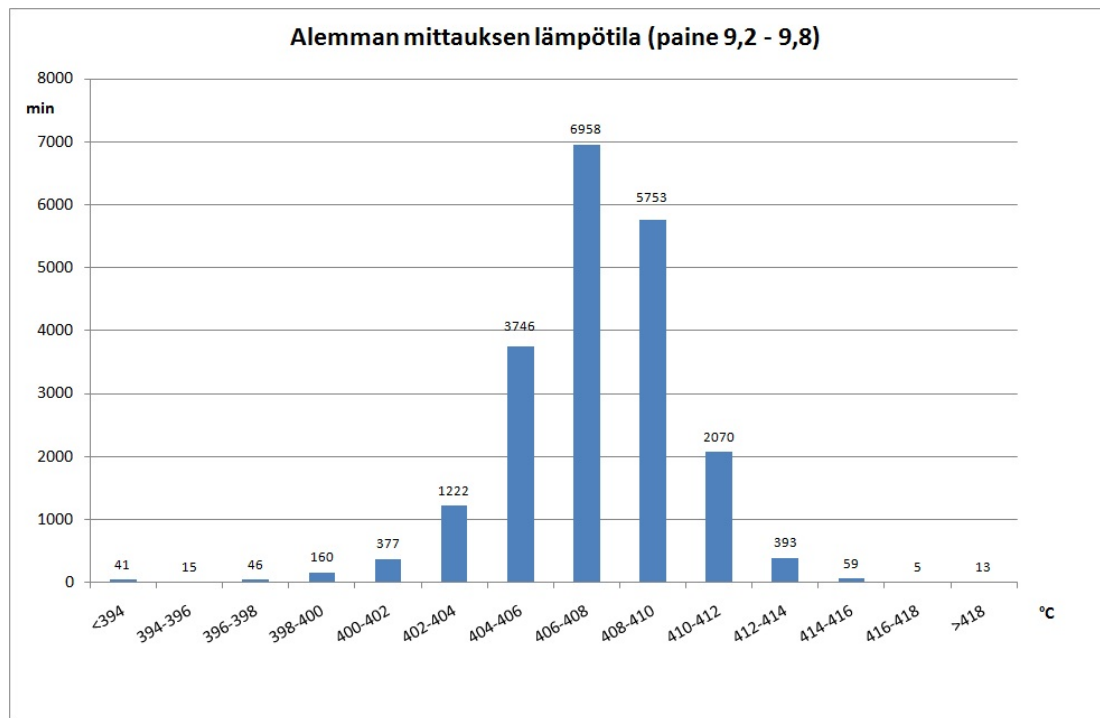
sondin höyrystinosaan. Aikaisemmissa kokeissa tapahtuneisiin paineen laskuihin liittyi toisinaan koemateriaalien lämpötilojen karkaamista, jonka syynä oli oletettavasti lämmönsiirtokriisi höyrystinosassa. Koelaitteisto näyttäisi nyt toimivan niin, että tällaisia ongelmia ei enää esiinny.

Kuvasta 1 voidaan todeta, että koemateriaalien lämpötila on melko tasaisesti hieman yli 400°C, mutta lämpötilatrendeissä näkyy joitakin piikkejäkin, jotka ovat korkeimmillaan 530°C (ylempi koemateriaali) ja 440°C (alempi koemateriaali).

Piikkien osuus koko mittausjaksolla oli hyvin vähäinen lämpötilojen painotuksessa voimakkaasti alueelle 400 - 420°C, ks. kuvat 2 ja 3. Kuvissa on esitetty mittautulosten jakauma jaksoilta, joilla sondin paine oli lähellä asetusrvoa (9,5 bar abs). Ylemmän 3R12-palan lämpötila oli yli 450 °C 25 min ja 500 - 530 °C 4 min ajan. Alemman San38-palan lämpötila nousi puolestaan 440 °C lämpötilaan kaksi kertaa minuutiksi.

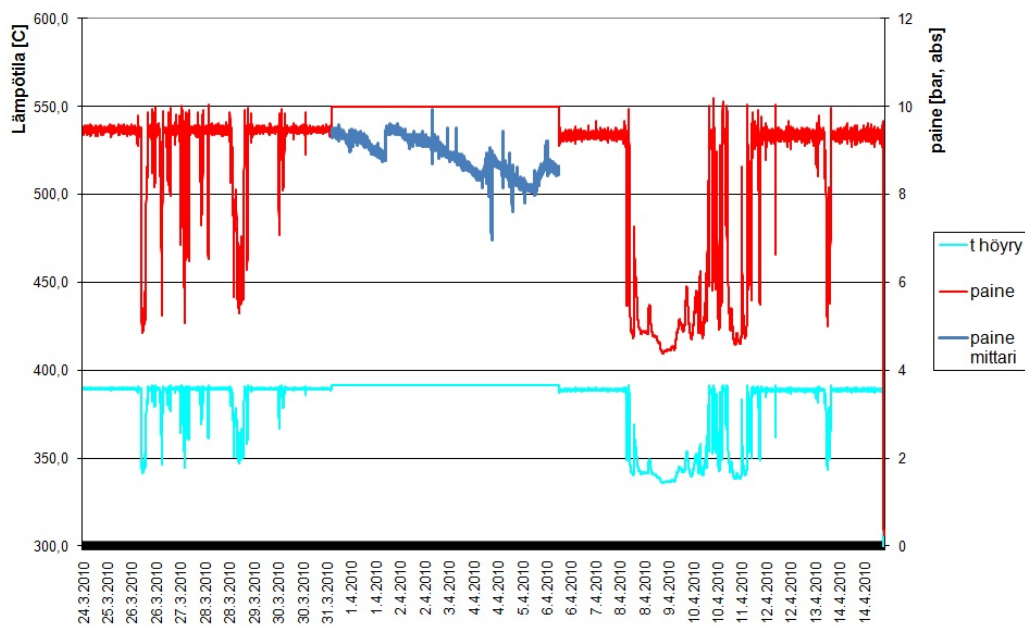


Kuva 2. Ylemmän lämpötilamittauksen tulostjakauma sondin paineen ollessa 9,2 - 9,8 bar.



Kuva 3. Alemman lämpötilamittauksen tulosjakauma sondin paineen ollessa 9,2 - 9,8 bar.

Viimeinen toiminnassa ollut termoelementti vikaantui 21.3., joten koejakson jälkipuoliskolta on käytettävissä ainoastaan sondin painemittauksen tulokset, kuva 4.

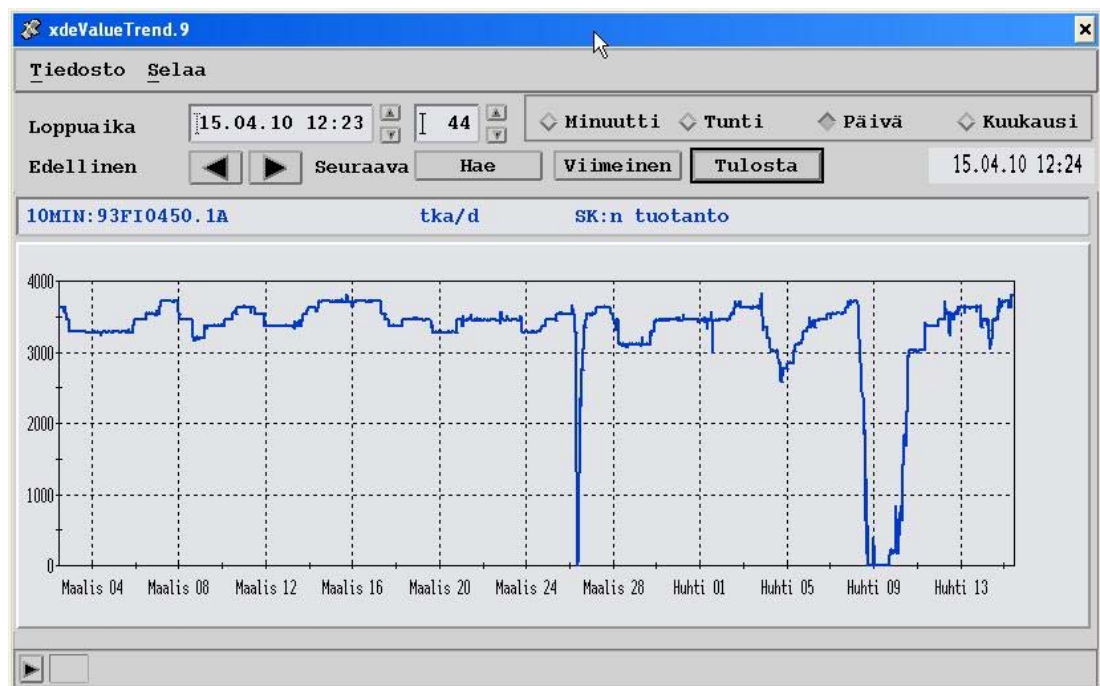


Kuva 4. Sondin paine ja painetta vastaava lämmönsiirtoöljyn höyrystyslämpötila 24.3. - 15.4.

Kuvassa 4 esitetyn jakson keskivaiheilla näkyy sinisellä värillä erotettu käyrä ("painemittari"), joka kuvaa tuloksia jaksolla, jolla jäähdytys-ilmapuhaltimen säädössä käytetty painemittaus oli vikaantunut ja tulos on siten virheellinen.

Mittauksen vikaantuminen havaittiin verrattaessa ko. painemittauksen tulosta toiseen, paineilman syötön säädössä käytetyn painemittauksen tulokseen. Tämän mittauksen tuloksia ei tallennettu dataloggerille. Vertailu vikaantuneen painemittarin tilalle vaihdetun uuden mittarin tuloksiin, jotka ovat esitetty kuvassa 4 (punainen trendiviiva oikeassa reunassa), osoitti, että paineilman syötön säädössä käytetty painemittaus toimi tarkasti ja luotettavasti.

Sondin paine pysyi koejakson loppupuolen hyvin hallinnassa lukuun ottamatta jaksoja, joilla sondin paine laski tasolle 4 - 8 bar kattilan kuorman putoamisen takia (26.3. ja 8.-10.4., ks. kuva 5).



Kuva 5. Kattilan kuorma koejaksolla

Kattilan kuorma oli koejakson alussa, kun lämpötilamittaukset vielä toimivat, normaali, joten tuolloin mitattujen lämpötilojen voidaan olettaa olevan edustavia koko koejaksolle (myös koejakson loppupuoliskolle, jossa lämpötilamittaukset eivät enää toimineet luotettavasti).

YHTEENVETO

Koe nro 1 saatiin onnistuneesti päätökseen niin, että

- kokeen kokonaiskesto oli yli 1000 h, jona aikana sondin paine (ja siten myös koemateriaalien lämpötilat) oli lähellä tavoitearvoa noin 900 tunnin ajan
- lämpötilamittausten tulosten mukaan koemateriaalien lämpötila seinämän keskellä oli keskimäärin 407 - 412°C
- laskennallisesti arvioidut pintalämpötilat testimateriaaleilla olivat keskimäärin 432 - 435°C
- lämpötilamittausten tulosten mukaan testimateriaalien maksimilämpötilat olivat koko ajan alle 530°C
- testimateriaalien lämpötilat olivat 450 - 530°C enimmillään muutamien tuntien ajan koko koejaksolla (alun 6 vrk aikana 25 min)
- sondin paine saatiin hallittua niin, että sondin paine ei laskenut kertaakaan niin matalalle, että koemateriaalien lämpötilat olisivat voineet karata lämmönsiirtokriisin takia.

Jatkossa kokeet pyritään tekemään samanlaisissa olosuhteissa kuin nyt tehty koe, ts. säätäen sondin paineeksi kokeen aikana 9,5 bar (abs).

Koelaitteistossa yritetään parantaa lämpötilamittausten suojausta niin, että mittaukset kestävät jatkossa koko koejakson.

Liite V

**Tero Luukkonen, Oulun Yliopisto – jatkotutkimussuunnitelma
Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen (TOC) vähentäminen**

Aktiivihiihisiuodatuksen soveltaminen suolanpoistolaitokseen lisäveden TOC-tason alentamisessa

1 Tausta

Projekti on osa Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle - projektia ja sen Kattilaveden ja höyryn laadun varmistaminen -osaprojektia. Projekti on jatkotutkimus Oulun yliopiston kemian laitoksella tehtyyn pro gradu -tutkimukseen "Soodakattilalaitoksen lisäveden orgaanisen aineen (TOC) alentaminen".

2 Toteutus

2.1 Vaiheet, työpaketit, tehtävät

Tutkimuksessa selvitetään mahdollisuuksia integroida aktiivihiihisiuodatus osaksi suolanpoistolaitosta. Suolanpoistolaitoksessa pääosan orgaanisesta aineesta (TOC) poistavat anioninvaihtimet. Aiemmassa tutkimuksessa totesimme, että aktiivihiihisiuodatuksella voitiin poistaa merkittävä osa jäljelle jääneestä orgaanisesta aineesta. Saimme myös viitteitä, että poistoprosessi olisi ainakin osittain biologinen.

Aktiivihiihisiuodattimen toimintamekanismia tutkitaan tekemällä pesäkelukumäärityksiä suodatusjakson edetessä. Tutkitaan lisäksi käynnistyykö biologinen prosessi ilman avustusta: kunnallisilla laitoksilla suodattimen biologinen toiminta käynnistetään ajamalla suodattimen läpi aluksi runsaasti mikrobeja sisältävää vettä (ns. make up -vettä). Aktiivihiihisen käyttöjakson pituus selvitetään tekemällä riittävän pitkä TOC -mittaussarja.

Selvitetään kuinka paljon aktiivihiihisiuodatuksessa alentunutta TOC -tasoa voidaan lisäalentaa sitä seuraavalla suolanpoistolla (MB-vaihdin). Tämä tutkimusvaihe toteutetaan käytännössä lisäämällä aktiivihiihisiuodattimen jälkeen pilot-kokoluokan sekavaihdin. Suunniteltu kytkentä olisi siis: K – A1 – A2 – AC – MB. Aktiivihiihisen biologinen toiminta voi mahdollisesti pilkkoa huonosti poistuvan varauksettoman orgaanisen aineen varaukselliseksi yhdisteiksi, jotka voitaisiin poistaa MB-vaihtimessa. Tähän kytkentään liitettäisiin online pH- ja johtokyky mittaukset ennen ja jälkeen aktiivihiihisiuodattimen, joiden tieto kerätään teollisuuslaitoksen tietojärjestelmään.

Tutkitaan UPM:n Pietarsaaren soodakattilan lisäveden puhdistamista aktiivihiihisiuodattimella. Tutkimus toteutetaan viemällä pilot-suodatin Pietarsaareen ja tekemällä riittävän pitkä mittaussarja. Analyysit suoritetaan Oulun yliopistolla.

Veden ja siinä olevan orgaanisen aineen koostumuksen analyysia tehdään ennen ja jälkeen aktiivihiihisiuodatuksen. Orgaanisten yhdisteiden kvalitatiivisia analyysia tehdään myös raakaveden puhdistusprosessin ja soodakattilan vesi-höyrykierron eri vaiheista. Veden kvalitatiiviset analyysit toteutetaan tilaustyönä tähän erikoistuneessa laboratoriossa. Tarkoitukseen soveltuva analyysitekniikka on esimerkiksi LC-OCD. Lisäksi kokeillaan yliopiston ionikromatografian soveltuvuutta tämänkaltaiseen analytiikkaan.

Tärkeitä selvitettäviä asioita ovat myös aktiivihiihisiuodattimen mitoitus ja investoinnin suuruuteen liittyvät kysymykset. Mitoitussuunnittelu toteutetaan yhteistyössä laitetoimittajan kanssa.

2.2 Organisointi

Työn suorittajana toimii Tero Luukkonen.

Työ suoritetaan Oulun yliopiston CEWIC-projektin hallinnoimana.

2.1. Budjetti ja rahoitus

Projektin rahoitus.

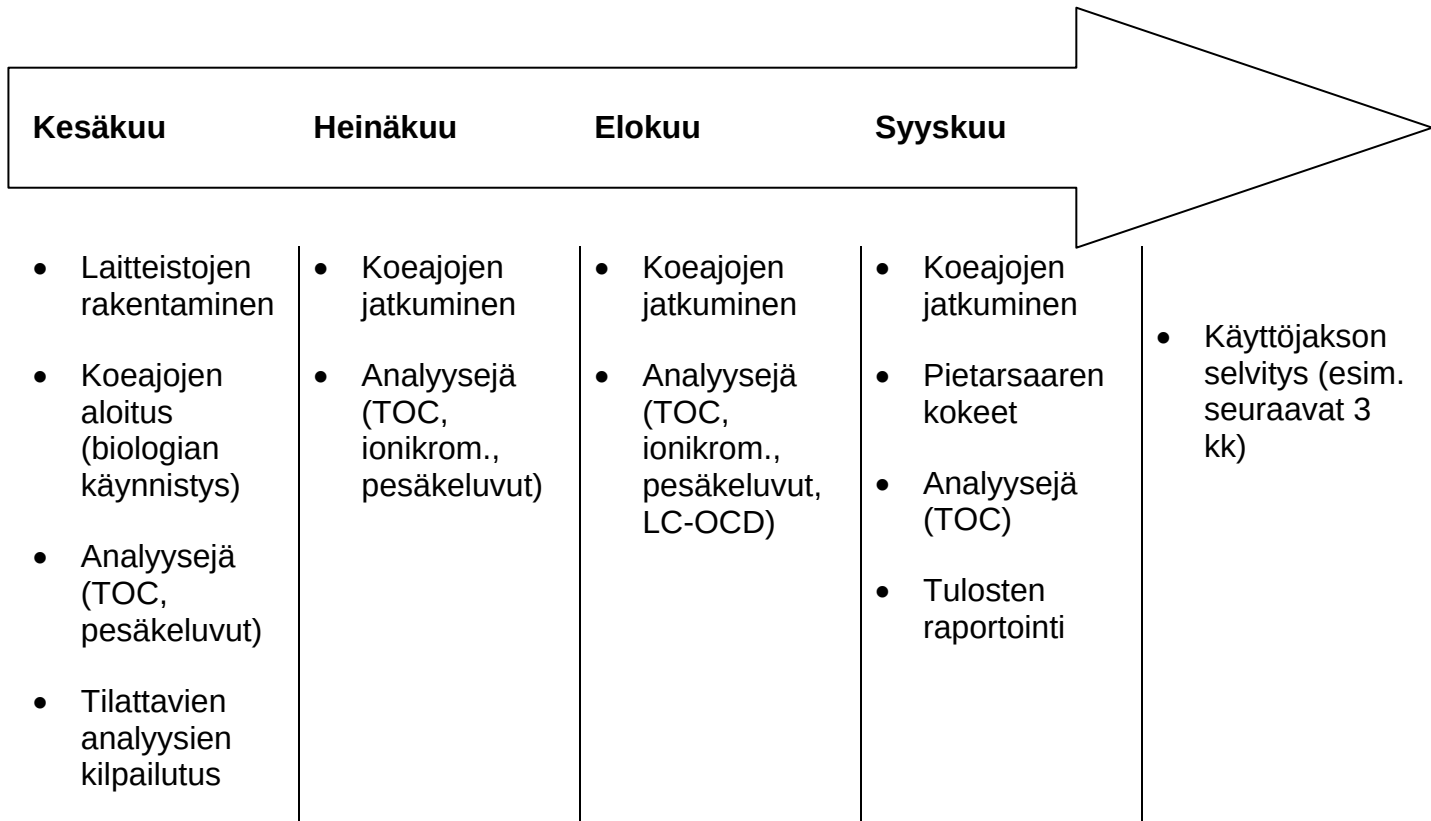
Soodakattilayhdistys + Stora Enso	15 000 e
CEWIC	7000 e
Yhteensä: 22 000 e	

Budjetti kuukausittain.

	Kesäkuu	Heinäkuu	Elokuu	Syyskuu
Palkka	2200	2200	2200	2200
Henkilösivukulut + lomaraha	600	600	600	600
Yleiskulut	600	600	600	600
Analyysit	2000	2000	2000	-
Muut kustannukset	600	600	600	600
	6000	6000	6000	6000
Yhteensä: 22 000 e				

2.2. Aikataulu

Tutkimus tullaan pääosin suorittamaan kesän 2010 aikana (kesä – syyskuu). Alla olevassa kaaviossa on jaoteltu tehtäviä kuukausittain Aktiivihiihtisuodattimen käyttöjakson selvitys voi jatkua syyskuun jälkeen tuntiveloituksena.



Liite VI

Työryhmän yhteystiedot

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kestoisuustyöryhmä.2010/ yhteystiedot

EPT

14.4.2010

1(2)

Kestoisuustyöryhmä

Puheenjohtaja

Reijo Hukkanen

Stora Enso Oyj

Oulun tehdas

PL 196

90101 Oulu

puh. suora

020 463 3619

puh. keskus

020 461 24

fax

020 463 3119

E-mail

reijo.hukkanen@storaenso.com

Martti Hirttiö

Oy Metsä-Botnia Ab

Äänekosken tehdas

Sarvelantie 1

44100 Äänekoski

puh. suora

040 759 5372

puh. keskus

010 466 5499

fax

E-mail

martti.hirttio@botnia.com

Pekka Pohjanne

VTT

PL 1000

02044 VTT

puh. suora

020 722 6863

puh. keskus

020 722 111

fax

020 722 7002

E-mail

pekka.pohjanne@vtt.fi

Hannu Hänninen

Aalto Yliopisto

Insinööritieteiden ja

arkkitehtuurin tiedekunta

Koneenrakennustekniikan laitos

Materiaalitekniikka

PL 14200, 00076 Aalto

Puumiehenkuja 3

02150 Espoo

puh. suora

09 470 23530

puh. keskus

09 47001

fax

09 451 3537

E-mail

hannu.hanninen@hut.fi

Jyri Järvi

Inspecta Oy

Miestentie 3, PL 3

02150/02151 Espoo

puh. suora

050 412 9732

puh. keskus

010 521 600

fax

010 521 6750

E-mail

jyri.jarvi@inspecta.fi

Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kestoisuustyöryhmä.2010/ yhteystiedot

EPT

14.4.2010

2(2)

Kestoisuustyöryhmä

Lasse Koivisto	Andritz Oy PL 184 78201 Varkaus puh. suora puh. keskus fax E-mail	040 860 5807, 020450 5807 040 450 5555 020 450 5971 lasse.koivisto@andritz.com
Kalle Salmi	Metso Power Oy PL 109 33101 Tampere puh. suora puh. keskus fax E-mail	020 141 2762 020 141 21 020 141 2205 kalle.salmi@metso.com
Lauri Mattila	UPM-Kymmene Oyj Pietarsaaren tehtaas PL 42, Alholmantie 43 68601 Pietarsaari puh. suora puh. keskus fax E-mail	020 416 9750, 040 849 9750 020 416 113 020 416 8835 lauri.i.mattila@upm-kymmene.com
Tapio Huuska	Oy Metsä-Botnia Ab Kemin tehdas 94200 Kemi puh. suora puh. keskus Fax E-mail	010 466 1718 010 466 1999 010 466 1363 tapio.huuska@metsabotnia.com
Ari Santavuori	If Vahinkovakuutusyhtiö Oy PL 1032 00025 IF puh. suora puh. keskus fax E-mail	010 514 5187 010 515 12 010 514 5780 ari.santavuori@if.fi
Sihteeri Markus Nieminen	Pöyry Finland Oy PL 4 01621 Vantaa puh. suora puh. keskus fax E-mail	010 332 2525 010 3311 010 332 1831 markus.nieminen@poyry.com

Liite VII

**Muiden työryhmien kuulumiset
Markus Nieminen**

OTR kuulumiset

Vuosikokous

- Vuosikokous

- Pidettiin 14.4.2010, Scandic Jyväskylä
- Iltaohjelma edellisenä iltana 13.4.2010
- Vuosikokouksen jälkeinen tehdasvierailu Äänekoskelle peruttiin, ei tarpeeksi osallistujia
- Äänivaltaisia paikalla (+valtakirjat) 11/22

- Valittiin uusi puheenjohtaja kaksivuotiskaudelle:
 - Kaj Nordbäck, UPM Pietarsaari
- Hyväksyttiin jäsenanomukset:
 - YIT Teollisuus ja verkkopalvelut Oy
 - VTT Expert Services Oy

Hallitus 2010

- Kaj Nordbäck (PJ), UPM
- Timo-Pekka Veijonen (VPJ), SE
- Olli Ahava (ATR), UPM
 - Varajäsen Ilkka Koivuniemi
- Reijo Hukkanen (KTR), SE
 - Varajäsen Tapio Huuska
- Harri Jussila (YTR), UPM
 - Varajäsen Minna Nyman
- Jorma Torniainen (OTR), VTT*
 - Varajäsen Klaus Niemelä
- Olli Talaslahti (LTR), MB
 - Varajäsen Toni Orava

- Marja Heinola, Andritz Oy
 - Varajäsen Juha Koskiniemi
- Kari Haaga, Metso Power Oy
 - Varajäsen Kalle Salmi
- Jukka Suutela, Pöyry Finland
 - Varajäsen Jens Kohlmann
- Jaakko Tukia, If
 - Varajäsen Timo Kurki
- Keijo Salmenoja, MB
 - Varajäsen Olli Talaslahti

* ehdolla että VTT:n jäsenanomus hyväksytään
kohdassa 10. Muut asiat

Työryhmät 2010

	KTR	LTR	ATR	YTR	OTR
Pj.	Reijo Hukkanen Stora Enso Oy	Olli Talaslahti Oy Metsä-Botnia Ab	Olli Ahava UPM-Kymmene Oy	Harri Jussila UPM-Kymmene Oy	Jorma Torniainen VTT Expert Services Oy
Vpj.	Tapio Huuska Oy Metsä-Botnia Ab	Toni Orava UPM-Kymmene Oy	Ilkka Koivuniemi Oy Metsä-Botnia Ab	Minna Nyman Oy Metsä-Botnia Ab	Timo Kurki If Vahinkovakuutus Oy
Siht.	Markus Nieminen Pöyry Finland Oy	Markus Nieminen Pöyry Finland Oy	Markus Nieminen Pöyry Finland Oy	Markus Nieminen Pöyry Finland Oy	Markus Nieminen Pöyry Finland Oy
	Martti Hirttiö Oy Metsä-Botnia Ab	Erkki Välimäki Metso Power Oy	Jukka Puhakka Metso Automation Oy	Hanna Niemitalo Andritz Oy	Klaus Niemelä VTT
	Hannu Hänninen TKK	Jorma Torniainen VTT Expert Services Oy	Pekka Tarvainen Inspecta Oy <i>varahlö Antti Ylinen</i>	Jens Kohlmann Pöyry Finland Oy	Outi Pisto Pöyry Finland Oy
	Jyri Järvi Inspecta Sertifiointi Oy <i>varahlö Esa Ives</i>	Sami Metiäinen Pöyry Finland Oy	Toni Henriksson Sunila Oy	Timo-Pekka Veijonen Stora Enso Oy	Eija Turunen Pöyry Finland Oy
	Lasse Koivisto Andritz Oy	Juha Koskiniemi Andritz Oy	Taneli Mutikainen Metso Power Oy <i>varahlö Henri Montonen</i>	Piia Niemi Metso Power Oy	
	Kalle Salmi Metso Power Oy	Jouni Hiltunen Stora Enso Oy	Mauri Heikkinen Pöyry Finland Oy <i>varahlö Pekka Jussila</i>	Helena Wessman VTT	
	Lauri Mattila UPM-Kymmene Oy	Esa Vakkilainen LUT	Heikki Lappalainen Andritz Oy	Mia Tehomaa VTT Expert Services Oy	
	Ari Santavuori If Vahinkovakuutusyhtiö Oy	Mikko Hupa Åbo Akademi <i>varahlö Niko deMartini</i>	Jami Majanen UPM-Kymmene Oy	Olli Dahl TKK	
	Pekka Pohjanne VTT				

Tulevat tapahtumat

- Soodakattilapäivä
 - Ajankohta 27.10.2010
 - Tampere, Sokos Hotel Ilves
 - Energiamessut 26.10-29.10.2010
 - 26.10.2010 Vesikoulutuspäivä, Teollisuuden Vesi järjestäjänä
 - yhdistyksen osallistuminen?
- Konemestaripäivät 2011
 - Tammi-helmikuun vaihteessa
 - Vuorossa Imatra

YTR kuulumiset

YTR Projektit

NOx-projekti

- Loppuyhteenvedo saatu viimein Åbo Akademista
- Julkaistaan 25.5. kokoukseen jälkeen

Projektit 2010

- Ammoniakki / natriumsyanaattiprojekti, ÅA
 - Hyväksytty hallituksen kokouksessa 18.3.2010, hinta 30 000 €
 - Yhteistyössä Metsäteollisuus ry:n kanssa, maksaa puolet 15 000 €
- Pienhiukkastutkimus, VTT
 - Hyväksytty hallituksessa 12.2.2010, 20 000 €
 - Yhteistyössä Metsäteollisuus ry:n kanssa, maksaa puolet 10 000 €
- Päästötason riippuvuus tarkasteluajanjaksosta, LUT
 - Hyväksytty hallituksen kokouksessa 18.3.2010, hinta 15 000 €
 - Diplomityö
- Päästömittauspäivä
 - Ajankohta sopimatta

Ammoniakkiprojekti, ÅA

Työn tausta:

- Projektin ajatuksena on selvittää sellutehtaan ammoniakkipäästöjä. Osa tehtaista kerää ammoniakkipitoisia hönkiä/hajukaasuja hävitettäväksi soodakattilassa/meesauunissa, hönkien mukana tulee typpeä, joka mahdollisesti nostaa typenoksidipäästöjä verrattuna tehtaaseen joka ei keräile näitä hönkiä. Ruotsin soodakattilayhdistyksen Skoghallin kattilalla tekemien mittauksien mukaan NOx-päästöt putosivat kun liuottajan hönkäkaasut käännettiin piippuun soodakattilan sijasta.

Työn sisältö:

- 1. One mill balance – pulp mill and chemical recovery cycle (mill with a WL oxidation system & biosludge addition) (~50 solid and liquid samples);
- 2. Laboratory tests for stripping of NH₃ from white liquor at 3 temperatures;
- 3. Final Report.

- Tarjouksessa mainitut tehdasmittaukset tehtäisiin Kymillä, tehtaalta löytyy sekä valkolipeän hapetusreaktori että biolietteen poltto kattilassa. Kymillä valkolipeäsäiliöiden höngät poltetaan meesauunissa.

Työn tavoite:

- Raportissa selvitetään kirjallisuustyön muodossa metsäteollisuuden pienhiukkaspäästöihin liittyen seuraavia kokonaisuuksia:
 - hiukkaslähteet
 - päästömäärät
 - hiukkaskokojakaumat
 - kemiallinen koostumus
 - mittausmenetelmät
 - haitallisuuden määrittäminen
- Raportissa käydään läpi metsäteollisuuden pienhiukkaspäästöjä:
 - soodakattilat
 - kiinteän polttoaineen kattilat (CFB, arina) (puu, puru, kuori, turve, hiili)
 - meesauuni
 - hajapäästöt
- Saatavilla olevaa tietoa (kemiallinen koostumus, kokojakaumat) verrataan muiden päästölähteiden (mm. diesel-moottori, puun pienpoltto) pienhiukkasten haitallisuudesta tehtyihin tutkimuksiin. Vertailulla pyritään arvioimaan metsäteollisuuden pienhiukkasten haitallisuutta.

Työn sisältö

- Vaihe 1.
 - Kerätään Soodakattilayhdistyksen kanssa kolmelta sellutehtaalta ilmapäästöjen tuntikeskiarvodataa. Samalla pyritään keräämään päästövaihteluun vaikuttavia tärkeimpiä arvoja; kuiva-aineet, kuormat, yms. Kustakin datasta pyritään rajaamaan pois se osuus vuoden ajasta jolloin päästömittaukset eivät ole toimineet. Kullekin tehtaalle pyritään löytämään kriteerit joilla voidaan määrittää häiriötön ajanjakso ja häiriöllinen ajanjakso.
- Vaihe 2.
 - Laaditaan kunkin tehdaskokonaisuuden ilmapäästöille vuosikeskiarvot erikseen häiriöttömälle ja häiriölliselle ajolle sekä pitoisuudelle (ppm) että päästövirralle (g/s). Sitten keskiarvot laajennetaan kuukausi ja vuorokausitasolle.
- Vaihe 3.
 - Selvitetään käyttöhistoriatietojen ja käyttöhenkilöstön kokemusten, kirjallisuuden jne. perusteella toimintahäiriöiden vaikutusta päästöön sekä kuvataan ajohistoriassa esiintyvän päästöjen satunnaisen vaihtelun luonnetta, laajuutta, tyyppejä ja vaikutusmekanismeja. Kullekin tehtaalle tehdään oma toiminnan pysyvyyttä ja häiriöalttiutta kuvaava tilastollinen malli kullekin mitatulle päästökomponentille.

ATR kuulumiset

ATR projektit

Turva-automaatiosuosituksen päivitys

- Lähetetty käännettäväksi FMGlobalille

Kattilarakennuksen sähkötekniset turvajärjestelmät

- Opinnäytetyö kommentoitavana

Projektit 2010

- Määräaikaistestausprojektin jatko
 - Parhaat käytännöt/menetelmät testausvälin pidentämiseksi
 - Seisakin aikaisen testauskuorman vähentäminen
- Projektiehdotus
 - Kaapeleiden suojaus soodakattilan läheisyydessä

LTR / SKYREC kuulumiset

SKYREC: Polttoainevalikoiman laajentaminen

- Projektin pyrkii selvittämään seuraavia kysymyksiä:
 - kuinka suuri määrä puuta voidaan sekoittaa mustalipeään jotta palaminen soodakattilassa vielä onnistuu.
 - puun sisältämän typen vaikutus, sisältääkö keko enemmän natriumsyanaattia
 - ligniini- ja ligniinityyppien vaikutus palamiseen ja vaikutus typen kiertokulkuun
 - ligniinin erottaminen mustalipeästä ja korvaaminen puulla, vaikutukset palamiseen
 - lämpökäsittelyn vaikutus mustalipeä/biolietesekoituksen typpipitoisuuteen
 - mustalipeän 5% biolietepitoisuuden vaikutus palamiseen
 - lisääkö biolietteen polttaminen soodakattilassa sulan syanaattipitoisuutta
- Nikon raportti projektin tilanteesta:
 - The combustion and gasification tests are complete, but the data hasn't been processed. We have set up the system for concentrating the biosludge + BL mixtures so that we can measure ammonia released during devolatilization. Once the heat treated and concentrated samples are prepared we will be run the combustion tests.

Sellutehtaan höyrytasojen optimaaliset paineet

- Vaihe 1.
 - Kerätään Soodakattilayhdistyksen kanssa Suomen tehtaiden tyypilliset nykyisin käytössä olevat painetasot. Kaivetaan esille syyt miksi nykyiset painetasot on valittu. Listataan syitä miksi nyt ajetaan ylempää/alempaa tasoa kuin aiemmin.
- Vaihe 2.
 - Laaditaan uuden n. 600 000 ADt/a modernin sekä perinteisen Suomeen sopivan sellutehtaan vuosikeskiarvotaseet ja arvioidaan eri painetasoille investointien kustannuserot. Tarkastellaan eri sähkön hintojen vaikutusta valittavaan painetasoon. Toistetaan laskenta siinä tapauksessa että ei ole kuorikattilaa. Toistetaan laskenta siinä tapauksessa että kysymyksessä onkin hienopaperi/sellutehdas integraatti.
- Vaihe 3.
 - Selvitetään mahdollisuudet ja keinot soodakattiloiden rakennusasteen nostamiseen sellutehtaan modernisoinnin yhteydessä. Kartoitetaan kaikki mahdollisuudet olemassa olevan soodakattilan rakennusasteen nostamiseksi tehtaan modernisoinnin yhteydessä.
- Alustavan aikataulun (8 kk) mukaan projekti on valmis syys-lokakuussa 2010.

Sellutehtaan höyrytasojen optimaaliset paineet

- Työn ensimmäinen vaihe on menossa ja 10/15 tehtaalta on saatu tieto nykyisistä painetasoista ja niiden valintaan vaikuttaneista tekijöistä.
- Ainakin seuraaville tapauksille voisi selvittää vaatimuksia ja laskea kannattavuutta:
 - tehdään 3.5 bar matalapainetaso entisen 5 bar rinnalle, vaatii ainakin turbiinin uusinnan
 - pienennetään nouhoushöyryn painetta
 - matalapaineputkiston koon suurentaminen
- Vuosikeskiarvotaseet ja muutosten kannattavuus 8 eri tapaukselle:
 - moderni sellutehdas
 - perinteinen sellutehdas
 - moderni sellutehdas + kuorikattila
 - perinteinen sellutehdas + kuorikattila
 - moderni sellutehdas + hienopaperikone
 - perinteinen sellutehdas + hienopaperikone
 - moderni sellutehdas + kuorikattila + hienopaperikone
 - perinteinen sellutehdas + kuorikattila + hienopaperikone
- Mittausdataa exceliin (minuuttitasolla riittää, muutaman kuukauden ajalta?) voisi kerätä sellaiselta tehtaalta jolla painetaso vaihtelee ja laskea tästä kuinka paljon hävitään energiassa ja sitten keskustella mitä asialle voisi tehdä.

Projekti-ideoita

- Alumiini kemikaalikierrossa
 - Kirjallisuustyö jossa selvitetäisiin mm. missä muodossa alumiinia esiintyy ja siihen vaikuttavia tekijöitä. Jorma Torniainen tekee esityksen hallituksen kokoukseen 3.6.2010 ja keskustelun jälkeen vasta tarjouksen.
- Mustalipeän viskositeetti
 - 90-luvulla tehty laaja selvitys mustalipeistä (LIEKKI 2-ohjelmassa) ja nyt voisi tehdä esim. viskositeettikäyrät onko tilanne muuttunut. Suoran vertailun tekeminen vaikeaa koska koelaitteisto on vaihtunut ja nyt mittaus tehtäisiin polttolipeästä. Jorma Torniainen tekee ehdotuksen hallituksen kokoukseen