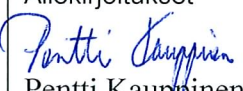
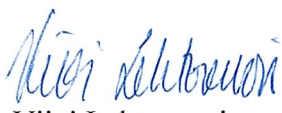




Suomen soodakattiloissa käytössä olevat vesi-höyrykierrossa tarvittavat hapenpoisto- ja alkalointikemikaalit ja niiden reaktiot

Kirjoittaja Viivi Lehtovuori

Luottamuksellisuus Luottamuksellinen

Raportin nimi Suomen soodakattiloissa käytössä olevat vesi-höyrykierron hapenpoisto- ja alkalointi-kemikaalit ja niiden reaktiot	
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot Suomen Soodakattilayhdistys ry., Sebastian Kankkonen PL 4, 01621 VANTAA	Asiakkaan viite
Projektin nimi Soodavesi	Projektin numero 862-G5SU01952
Raportin laatija Viivi Lehtovuori	Sivujen/liitesivujen lkm 16 s.
Avainsanat hapenpoisto, alkalointi, amiini	Raportin numero VTT-R-05550-06
Tiivistelmä Selvityksen tavoitteena oli kartoittaa kuinka paljon julkaistua tietoa löytyy soodakattiloissa käytettävien vesihöyrykierron hapenpoisto- ja alkalointikemikaalien reaktioista, reaktiotuotteista ja termisestä kestävydestä kattilaolosuhteissa. Hydratsiinin syöpävaarallisuuden vuoksi sille ollaan etsimässä korvaavia kemikaaleja joiden ominaisuuksia ja käyttäytymistä ei tunneta riittävän hyvin. Jo nykyisillä rakennepaineilla on viitteitä siitä, että jotkut käytössä olevista kemikaaleista saattavat olla potentiaalisia ongelmien aiheuttajia kattiloissa. Tulevaisuudessa soodakattiloiden rakennepaineita ollaan nostamassa, jolloin ongelmat saattavat korostua. Kyselytutkimuksena selvitettiin Suomen Soodakattilayhdistyksen jäseniltä heidän nyt ja aiemmin käyttämänsä kemikaalit ja keskityttiin näiden kemikaalien reaktioihin. Selvityksessä esitellään lyhyesti sähkökemiallisen korroosion yleisiä periaatteita ja korroosioneston mekanismeja. Soodakattiloissa komponenttien korroosiota pyritään (kemiallisesti) estämään poistamalla kattilavedestä happi hapenpoistokemikaaleilla sekä säätämällä alkalointikemikaaleilla veden ja lauhteen pH alueelle, jossa korroosionopeus on pieni. Joissain soodakattiloissa on käytössä nk. kalvomuodostavia amiineja, jotka muodostavat metallipinnoille korroosiolta suojaavan kalvon. Kirjallisuudessa on raportoitu tavallimpien hapensidontakemikaalien (hydratsiini, karbohydratsidi metyylietyyliketoksiimi, N,N-dietyylihydroksyyliamiini) reaktioita kattilaolosuhteissa. Myös niiden hajoamisreaktioita ja –mekanismeja tunnetaan jonkin verran. Sen sijaan alkaloivien tai kalvoamuodostavien amiinien termisestä kestävydestä tai hajoamisreaktioista ei juuri löydy tietoa. Selvityksen toisena tarkoituksena oli toimia taustaselvityksenä koeohjelmalle, jossa on tarkoitus tutkia kemikaalien käyttäytymistä simuloituissa kattilaolosuhteissa.	
Luottamuksellisuus	Luottamuksellinen
Espoo, 29.1.2007 Allekirjoitukset	
 Pentti Kauppinen Teknologiapäällikön sijainen	 Viivi Lehtovuori Tutkija
 Pekka Pohjanne Erikoistutkija	
VTT:n yhteystiedot VTT, Kemistintie 3, PL 1000, 02044 VTT, puh. 020 722 111, faxi 020 722 7002	
Jakelu (asiakkaat ja VTT) Suomen Soodakattilayhdistys ry., Sebastian Kankkonen, 1 kpl VTT/ Kirjaamo, 1 kpl	
VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.	

Alkusanat

Kirjallisuusselvitys on tehty osana Soodakattila tulevaisuudessa II -projektia Suomen soodakattilayhdistys ry:n toimeksiannosta. Kirjoittaja on kiitollinen Reijo Hukkaselle ja Timo Karjuselle avusta raportin taustatietojen hankkimisessa.

Espoo, tammikuu 2007

Tekijä

Sisällysluettelo

1	Johdanto	4
2	Tavoite	4
3	Yleistä korroosiosta ja sen estämisestä	4
4	Käytössä olevat kemikaalit	7
4.1	Hapenpoistokemikaalit	7
4.2	Alkalointikemikaalit	7
4.3	Kalvoamuodostavat amiinit	9
4.4	Kemikaaleja ja niiden fysikaalisia ominaisuuksia	10
5	Reaktio- ja hajoamistuotteet	12
5.1	Reaktiot hapen kanssa	12
5.2	Hajoamisreaktiot	14
5.3	Passivointireaktiot	14
6	Tutkimustarve	15
7	Lähdeviitteet	16

1 Johdanto

Soodakattiloiden kohdalla rakennusasteen eli käytännössä kattilan käyttöpaineen ja -lämpötilan nostaminen nykyisiä arvoja korkeammaksi tarkoittaa arvojen nostamista lähelle niitä arvoja joita jo käytetään konventionaalisissa voimalaitoksissa. Käyttöpaineen nosto 84 bar:sta 160 bar:iin nostaa vastaavasti kattilaveden lämpötilaa 310 °C:sta 360 °C:een. Rakennusasteen nousu, joka siis nostaa käyttölämpötiloja, asettaa omat haasteensa laitosten vesi-höyrykierrolle.

Soodakattiloiden vesi-höyrykierrossa korostuu lauhteiden vajaa palautus, joka on tyypillisesti noin 70 %. Palautettujen lauhteiden korkea lämpötila ja kierrossa tapahtuva lauhteiden kontaminaatio ilman ja muiden epäpuhtauksien kanssa heikentää lauhteiden puhtautta. Lauhteiden korkeasta lämpötilasta johtuen täyssiulanpoistoa on sovellettu lauhteiden puhdistukseen vasta viime aikoina. Suuresta lisävesiosuudesta aiheutuu myös tarve korkeampaan lisäveden laatuun.

Perinteisen hydratsiini-ammoniakki vesikemian käyttö on vähentynyt soodakattiloissa nopeammin kuin konventionaalisissa voimalaitoksissa. Tämä on seurausta höyryn käytöstä ainakin osittain avoimissa sellu- ja paperiprosesseissa, jolloin hydratsiinin syöpävaarallisuus korostuu voimalaitoksiin verrattuna. Hydratsiinia korvaavien kemikaalien tarve on tuonut markkinoille uusia kemikaaleja, joiden todellisesta sopivuudesta korkeapaineisiin kattiloihin ei ole varmuutta. Edellä olevasta osoituksena ovat jo nykyisillä kattilapaineilla lisääntyneet vesipuolen/ höyrypuolen kattilaputkivauriot korvaavia kemikaaleja käytettäessä.

2 Tavoite

Kirjallisuusselvityksen tavoitteena oli kartoittaa mitä hydratsiinia korvaavien kemikaalien reaktioista ja termisestä kestävyyydestä kattilaolosuhteissa tiedetään entuudestaan. Lisäksi selvityksen tarkoituksena oli toimia pohjana suunniteltaessa projektin seuraavassa vaiheessa tehtäviä kokeita, joissa käytössä olevia hapenpoisto- ja alkalointikemikaalien reaktio- ja hajoamistuotteita tutkitaan simuloituissa kattilaolosuhteissa.

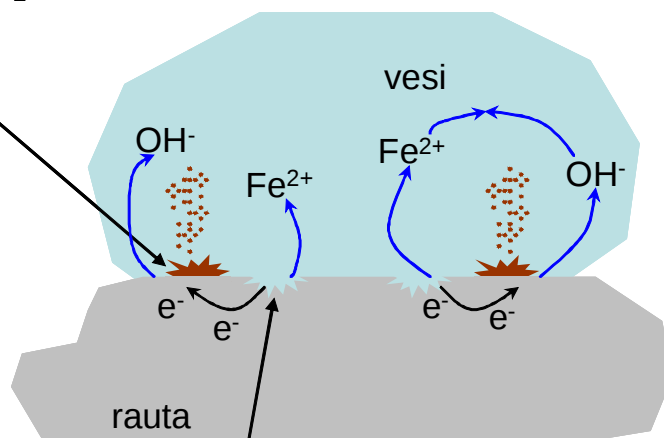
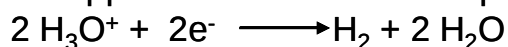
3 Yleistä korroosiosta ja sen estämisestä

Yleisesti korroosiolla tarkoitetaan metallin liukenemista.^{1,2} Korroosio voi johtaa kriittisten osien vaurioitumiseen sekä korroosiotuotteiden kerääntymistä kriittisille lämmönvaihto-alueille ja siten aiheuttaa kokonaistehohäviöitä. Korroosio on sähkökemiallinen reaktiosarja, jossa samalla metallipinnalla tapahtuu samanaikaisesti kaksi erilaista elektroninsiirtoreaktiota ns. anodinen osareaktio ja katodinen osareaktio. Olennaista korroosiossa on siis, että tapahtuakseen se vaatii, että kumpikin osareaktioista tapahtuu. Sen vuoksi korroosiota voidaan estää rajoittamalla joko katodista osareaktiota tai anodista osareaktiota. Kuvassa 1 on esitetty anodi- ja katodireaktiot raudalle. Anodireaktiossa liuennut rauta voi joko jäädä liuokseen ja kulkeutua vesivirran mukana tai saostua paikallisesti korroosiotuotteena, jolloin syntyy rautahydroksidia tai rautaoksidia (magnetiitti tai hematiitti).

KATODILLA veteen liuennut happi pelkistyy



tai happamissa olosuhteissa tapahtuu vedynkehitysreaktio



ANODILLA rauta liukenee (hapettuu)



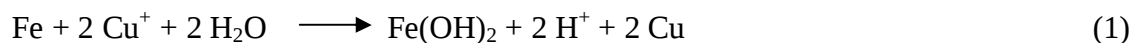
Kuva 1. Kaaviokuva korroosioreaktioista raudan pinnalla.

Sopivissa olosuhteissa kiinteät korroosiotuotteet (tyypillisesti oksidit) muodostavat metallin pintaan ohuen stabiilin kalvon, joka suojaa metallia korroosiolta. Tällainen suojaava oksidi on esimerkiksi magnetiittikerros.

Paikalliset erot kattilavesikemiassa voivat vaikuttaa magnetiittikerroksen stabiilisuuteen ja edelleen kattilapintojen korroosioon. Tällaisia vesikemian kannalta poikkeuksellisia olosuhteita voi olla tulipintojen lähellä (kemikaalit saattavat hajota tai niiden reaktiivisuus muuttua), kohdissa joissa virtaus on rajoittunut (taskut) ja joissa kemikaalipitoisuudet saattavat siksi kasvaa tai esimerkiksi jännityskorroosion aiheuttamissa säröissä. Tyypillisesti säröissä särön kärki on anodinen alue, jossa metallia liukenee ja vastaavasti särön suun viereen syntyy katodinen alue, jossa veteen liuennut happi pelkistyy. Siten sähkökemiallinen korrosio saattaa vaikuttaa särön kasvuun.

Metallien syöpymiseen vaikuttaa liuoksen happamuus eli pH-arvo. Mitä pienempi pH on, sitä enemmän liuoksessa on vetyioneja eli sitä happamampaa liuos on. Happamuus vaikuttaa metallien pinnalle muodostuvan oksidin stabiilisuuteen ja siten metallien korroosioon. Esimerkiksi erittäin happamassa liuoksessa rauta ei passivoidu lainkaan ts. siihen ei muodostu suojaavaa magnetiittikerrosta. Toisaalta happamissa liuoksissa tapahtuu katodilla vedynkehitysreaktio. Jos oksoniumioneja (H_3O^+) on runsaasti tarjolla, on katodireaktio tehokas, joka puolestaan kiihdyttää anodireaktiota eli raudan liukenemista (ks. kuva 1). Höyrykattilan vesi-höyrykierrossa pH-arvoa voi alentaa veteen liuennut hiilidioksidi, jota muodostuu esim. hapenpoistokemikaalien ja hapen reaktioissa, tai pienimolekyyliset orgaaniset hapot, joita voi syntyä hapenpoisto- tai alkalointikemikaalien hajoamistuotteina. On huomattava, että osa muodostuneesta hiilidioksidista ei liukene kattilaveteen vaan haihtuu höyryn mukana ja alentaa lauhteen pH:ta. Pienimolekyyliset orgaaniset hapot, kuten muurahaishappo, etikkahappo tai oksaalihappo alentavat lähinnä kattilaveden pH-arvoa.

Myös muut metallit kuin rauta muodostavat hapetus-pelkistyspareja, jotka voivat osallistua korroosioreaktioihin. Soodakattiloiden vesi-höyrykierrossa tällainen pari on esimerkiksi Cu^{2+}/Cu (lämmönvaihtimissa). Hapellisissa olosuhteissa kupariset lämpöpinnat hapettuvat ja niille muodostuu kuparioksidia (CuO), joka passivoi metallipinnan. Kuitenkin, jos veteen on liuennut ammoniakkia, se reagoi kuparioksidin kupari-ionien kanssa muodostaen vesiliukoisin kompleksin. Näin ollen vesikiertoon joutuu liukoisessa muodossa olevaa kuparia, joka saattaa kulkeutua kattilaan. Paitsi annosteltuna ammoniakkia saattaa muodostua vesi-höyrykiertoon kemikaalien hajoamistuotteena (esim. hydratsiini, metyylietyyliketoksiimi (*Boilex510*) tai amiinit). Periaatteessa myös (alkaloivat) amiinit voivat muodostaa kuparin kanssa komplekseja. Koska kupari on pehmeä metalli, kuparia saattaa kulkeutua kattilaan myös kulumisen seurauksena muualta vesi-höyrykierrosta joko syöttöveden tai lauhteen mukana. Usein kuparipitoisuuden kasvu syöttövedessä liittyy termiseen tai mekaaniseen rasiutukseen tai vesikemian häiriötilanteisiin alas- tai ylösajotilanteissa.³ Kattilassa kupari voi esiintyä kuparioksidina (CuO tai Cu_2O), mustana kupari/rauta oksidina (CuFeO_2) tai metallisena kuparina. Kupari-ionit voivat osallistua raudan korroosioon:



Metallinen kupari voi reagoida veden tai hydroksyyli-ionien kanssa muodostaen kuparioksidia saostuen pinnoille.



Kaksi yhdenarvoista kupari-onia voivat toisiintua (disproportionaatioreaktio), jolloin muodostuu kahdenarvoinen kupari-ioni ja metallista kuparia.



Kuparin korroosiotuotteet voivat näkyä kattilassa paksuina, "pehmeinä", punaruskeina kerrostumina mustan magnetiitin päällä. Metallisen kuparin saostuminen kattilapinnoille saattaa aiheuttaa pistekorroosiota, koska metallinen kupari voi toimia katalyyttinä eli kiihdyttää korroosion katodireaktiota (hapen pelkistyminen), mikä puolestaan kasvattaa korroosiovirtaa ja -potentiaalia ja kiihdyttää raudan liukenemista.

Korroosiota voidaan estää periaatteessa rajoittamalla joko anodista reaktiota tai katodista reaktiota. Soodakattilassa korroosion rajoittaminen tapahtuu pääasiassa *rajoittamalla katodireaktiota* esimerkiksi lisäämällä kattilaveteen hapenpoistokemikaalia. Hapen poistaminen vedestä hidastaa katodista hapen pelkistymisreaktiota. Koska hapettumisreaktio edellyttää tapahtuakseen samanaikaista pelkistymistä, joka ottaa vastaan hapetusreaktion tuottamat elektronit, pelkistymisreaktion esto yleensä hidastaa myös hapettumisreaktiota. Happamissa olosuhteissa katodireaktio on vedynkehitysreaktio ja siksi neutralointikemikaalien lisääminen vesi-höyrykiertoon hidastaa myös katodista reaktiota, koska se poistaa vapaita vetyioneja (tai itse asiassa oksoniumioneja H_3O^+ , ks. kuva 1). Amiinit ovat tyypillisesti *haihtuvia korroosioinhibiittoreita*. Niitä lisätään lieriötyyppisiin kattiloihin suojaamaan putkistoa lauhteen matalalta pH:lta. Amiini kasvattaa höyrystä tiivistyvän veden pH:ta vähentäen siten vedynkehitysreaktiota ja toisaalta pitää magnetiitin stabiilissa muodossa. Esimerkkejä haihtuvista amiineista ovat morfoliini ja hydratsiini sekä haihtuvista kiinteistä aineista disykloheksyyliamiinin, sykloheksyyliamiinin ja heksametyleeniamiinin suolat, jotka höyryssä olevan kosteuden vaikutuksesta hydrolysoituvat ja tuottavat metallia suojaavia ioneja.

Anodiset inhibiittorit puolestaan hidastavat anodireaktiota. Anodiset korroosionestokemikaalit toimivat muodostamalla passivoivan kalvon metallin pinnalle ts. siirtävät korroosiopotentiaalia metallin passiivialueelle. Soodakattilassa anodisena korroosioinhibiittorina voidaan pitää magnetiittikerrosta, joka suojaa metallipintaa raudan liukenemiselta. Jos suojaava kalvo on epäyhtenäinen, se saattaa aiheuttaa pistekorroosiota, koska pinnalle saattaa muodostua paikallisia anodeja.

Orgaaniset korroosion estoaineet toimivat adsorboitumalla voimakkaasti pinnalle muodostamalla vettä hylkivän kalvon koko metallipinnalle. Tällaisia suojaavan kalvon muodostavia aineita, jotka siis estävät sekä anodireaktion että katodireaktion ovat esimerkiksi amiinit, joissa on pitkä vettä hylkivä hiilivetyketju.

4 Käytössä olevat kemikaalit

4.1 Hapenpoistokemikaalit

Hapenpoisto höyrykattilan syöttövedestä on tärkeä tekijä höyrykattilan korroosion torjunnassa. Lisätyt hapenpoistokemikaalit reagoivat veteen liunneen hapen kanssa, mikä estää epätoivotuja hapettumisreaktioita vedessä ja metallipinnoilla. Sen lisäksi, että hapensitojakemikaali pelkistää kattilassa olevan liunneen hapen, sen pitäisi myös muodostaa suojaava kerros metallipinnoille eli reagoida myös metallioksidien kanssa. Hapensitojat voivat olla osittain haihtuvia yhdisteitä kuten hydratsiini tai karbohydratsiini (*Eliminox*), dietyylihydroksiamiini (*Amercor*), metyyliketoksiimi (*Boilex*), jolloin ne poistavat happea myös lauhteesta tai haihtumattomia suoloja kuten natriumsulfiitti sekä muut vastaavat epäorgaaniset yhdisteet tai niiden johdannaiset.

Mitä korkeampi lämpötila, sitä nopeammin hapensitoja ja liennut happi reagoivat keskenään. Reaktionopeuteen voidaan vaikuttaa myös katalyyteillä, joina voivat toimia esim. monivalentiset (varaus suurempi kuin 1) metalli-ionit kuten kupari tai rauta. Myös jotkut orgaaniset yhdisteet kuten hydrokinoni tai sen johdannaiset katalysoivat hapenpoistajien ja hapen välisiä reaktioita.

4.2 Alkalointikemikaalit

Vesi-höyrykierron pH:n säädön tarkoituksena on optimoida olosuhteet sellaisiksi, että komponenttien korroosionopeus minimoituu. Ruostumattoman teräksen korroosionopeus on alhaisin lievästi emäksisissä olosuhteissa, mutta hyväksyttävä suhteellisen laajalla pH-alueella. Sen sijaan hiiliteräs ja kupari soveltuvat käytettäväksi selvästi kapeammalla pH-alueella.

Hiilidioksidi ei sinällään aiheuta korroosiota, mutta veteen liuetessaan se reagoi veden kanssa tuottaen hiilihappoa. Muodostunut happo alentaa liuoksen pH-arvoa, mikä kiihdyttää raudan liukenemistä (vedynkehitysreaktio kiihtyy). Kun pH on matala, myös raudan pintaa suojaava magnetiittikerros alkaa liueta. Tämän vuoksi kattilaveden ja lauhteen pH:ta pitää säätää.

Määritelmän mukaan aine B on emäksinen, jos se vesiliuoksessa muodostaa hydroksidi-ioneja (OH⁻):



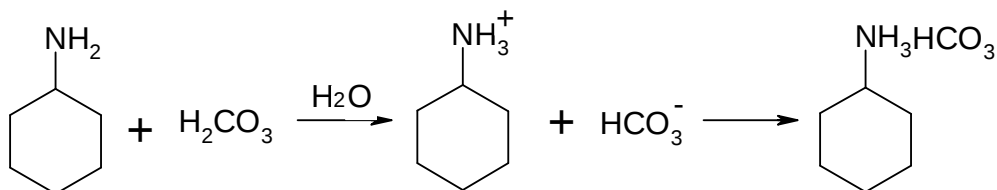
Happo HA dissosioituu vesiliuoksessa vastaavasti, mutta tuottaa H_3O^+ -ioneja (oksoniumioneja)



Jos vesiliuoksessa on sekä happoa että emästä, emäs neutraloi hapon ja muodostuu suolaa ja vettä. Esimerkiksi jos liuoksessa on suolahappoa ja lipeää (NaOH) syntyy ruokasuolaa (NaCl) ja vettä.

Annostuskemikaaleissa on lisäkomponentteina orgaanisia amiineja, joita käytetään pH:n säätöön kuumissa vesissä. Tällaisia amiineja ovat esimerkiksi morfoliini (*Eliminox-Mor*, *KK-Amina*) ja sykloheksyyliamiini (*Boilex510*, *Amercor835s*). Nämä yhdisteet ovat nk. haihtuvia amiineja ja ne höyrystyvät kattilalämpötiloissa, kulkevat höyryn mukana putkistoissa ja tiivistyvät lauhteen mukana. Amiinit nostavat lauhteen pH-arvoa reagoimalla hiilihapon kanssa muodostaen neutraaleja karbonaatteja tai bikarbonaatteja (eli suoloja), esim. ammoniumkarbonaattia tai sykloheksyyliamiinikarbonaattia. Jos karbonaatteja on lauhteessa hyvin paljon, ne saattavat saostua ja aiheuttaa putkiston likaantumista. Heikommin haihtuvat amiinit (kuten 2-aminometyylipropaani (*Amercor835s*) tai hydratsiini (jolla on hapensidontaominaisuuksien lisäksi alkaloivia ominaisuuksia) ja/tai lipeä voivat neutraloida myös kattilavedessä olevan happamuuden.

Esimerkiksi jos sykloheksyyliamiini (emäs) (*Boilex510*, *Amercor835s*) reagoi hiilihapon kanssa:



Ensimmäisessä vaiheessa happo ja emäs ionisoituvat liuoksessa ja tämän jälkeen positiivinen ja negatiivinen ioni reagoivat keskenään muodostaen suolaa, joka esimerkkitapauksessa on sykloheksyyliamiinibikarbonaattia. Jos vedessä on enemmän amiinia kuin happamuuden neutraloimiseen tarvitaan, ylimäärämiini hydrolysoituu (reaktio 4) ja muuttaa liuoksen pH:ta lievästi emäksiseksi.

Neutralointireaktiossa emäksinen aine kuluttaa ts. neutraloi happaman aineen (esimerkiksi hiilidioksidin liukenemisen tuloksena syntyneen hiilihapon tai hapenpoistokemikaalien hajoamistuotteina muodostuneiden orgaanisten happojen) tuottamat protonit (vetyionit). Reaktio tasapainoon ts. siihen kuinka suuri osa emäksestä on reagoineessa muodossa (BH^+) vaikuttaa myös lämpötila. Tasapainoa kuvataan emäsvakiolla k_b :

$$k_b = \frac{[\text{BH}^+]}{[\text{B}][\text{H}^+]}$$

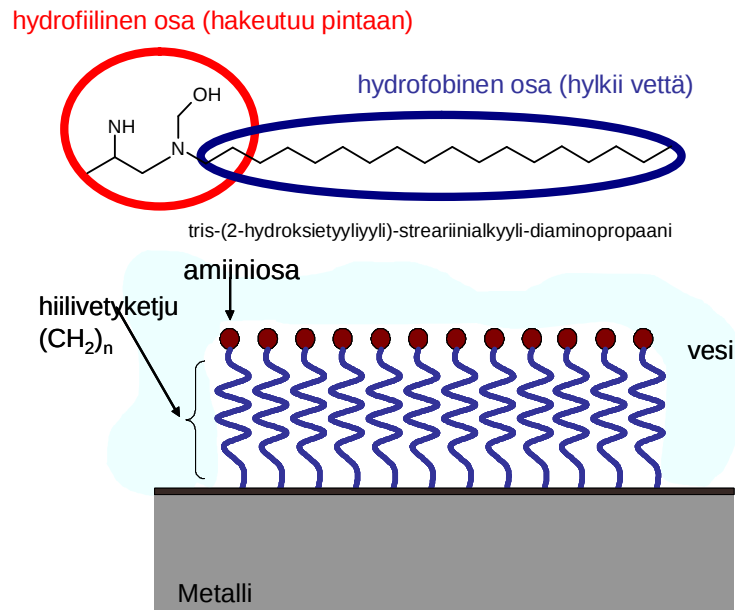
Hakasulkeissa olevat termit kuvaavat kyseisten aineiden konsentraatioita tasapainotilassa. Esimerkiksi sykloheksyyliamiinille (alkukonsentraatio $[\text{B}_0]=0,1$ ppm) $\text{p}k_b = -\log k_b = 3,387$ lämpötilassa $25\text{ }^\circ\text{C}$ ja $5,867$ lämpötilassa $300\text{ }^\circ\text{C}$. Näiden lähtötietojen perusteella lämpötilassa $25\text{ }^\circ\text{C}$ noin 99 % emäksestä B reagoi vetyionien kanssa, kun lämpötilassa $300\text{ }^\circ\text{C}$ reagoi vain noin 60 %. pH-arvo vaikuttaa myös kemikaalin haihtuvuuteen ja koska muodostuneet ionit

eivät välttämättä ole haihtuvia pH:n muuttuessa pienemmäksi (happamaan suuntaan) reaktiossa (4) tasapaino siirtyy kohti tuotteita (BH^+) ja amiinin määrä höyryssä vähenee.

Haihtuvat alkalointikemikaalit eivät juuri vaikuta kattilaveden pH-arvoon, koska korkeissa lämpötiloissa ne joko dissosioituvat tai siirtyvät höyryfaasiin.⁴ Sen vuoksi lieriötyyppisissä kattiloissa, joiden käyttöpaineet ovat alle 160 bar, suositellaan käyttämään sekä haihtuvia että kiinteitä alkalointikemikaaleja kattilaveden pH:n säätöön. Tällöin haihtuvan amiinin tehtävä on pitää lauhteen ja syöttöveden pH riittävän korkeana ja kiinteän alkalointiaineen tehtävä on säätää kattilaveden pH ja alkaliteetti sopiviksi. Kattilaveden pH:n säätöön voidaan käyttää haihtumattomia amiineja, lipeää (NaOH) tai alkalisia natriumfosfaatteja. Perinteisessä fosfaattiannostelussa fosfaattipitoisuus pidetään jollain ohjearvosuositusten antamalla alueella. Tällöin kuitenkin pH saattaa nousta liian korkeaksi. Ns. koordinoitua fosfaattiannostelussa lisätään trinatriumfosfaattia siten, että säädetään sekä pH-arvoa että PO_4^{3-} -ionin pitoisuutta vedessä. Tällöin on mahdollista saavuttaa haluttu pH ilman, että vapaiden OH^- -ionien määrä vedessä kasvaa liiaksi. Fosfaatilla on taipumus rikastua suurilla kuormilla tulipinnoille. Tämän takia on myös yleisesti tärkeää varmistua kemikaalin annostelussa siitä, että kemikaali sekoittuu hyvin veteen eikä sinne muodostu kohtia, joissa paikallisesti fosfaatin pitoisuus on liian suuri.

4.3 Kalvoamuodostavat amiinit

Kalvoamuodostavat aineet, tyypillisesti amiinit, muodostavat kalvon metallin tai metallioksidin pinnalle ja suojaavat pintaa siten sekä hapelta että hiilihapolta.⁵ Näissä amiineissa on tyypillisesti suhteellisen pitkä hiiliketju, jossa on 10 - 18 hiiliatomia, kiinnittyneenä amiiniryhmään ($-\text{NH}_2$). Esimerkkejä kalvoamuodostavista amiineista ovat oktadekyyliamiini ja tris-(2-hydroksyyli)-steariini-alkyyli-diaminopropaani (*Amercor853s*), jossa on 16-18 hiiliatomin ketju (ks. Kuva 2). Hiiliketju on vettähylkivä (hydrofobinen) eikä siis liukene veteen. Sen sijaan amiiniryhmä on polaarinen ja vesiliukoinen (veteenhakeutuva, hydrofiilinen). Hydrofobinen osa reagoi metallipinnan kanssa, jolloin molekyylien hydrofiiliset osat asettuvat metallipinnasta pois päin ja hiilivetyketjuista muodostuu vettähylkivä kalvo pinnan ja veden välille. Kalvoamuodostavia amiineja käytettäessä on tärkeää, että pinta on puhdas, sillä saostumat pinnalla saattavat estää amiinin toiminnan. Voi olla, että amiini ei tartu saostuman pintaan, jolloin vettähylkivä kalvo on epätäydellinen ja saostumien alla oleva pinta ei ole suojattu, tai saostumat saattavat irrota, lähteä liikkeelle ja tukkia esim. venttiilejä.



Kuva 2. Amercor853s-kemikaalin pinta-aktiivisen amiinin rakenne. Alhaalla kaaviokuva kalvoamuodostavista amiinimolekyyleistä metallipinnalla, jolle amiinimolekyylit muodostavat yhden molekyylin paksuisen kerroksen. Koska hiilivetyketjut hylkivät vettä, vesi ei pääse kosketuksiin pinnan kanssa niissä kohdissa, joissa amiini peittää pinnan ja siten amiini suojelee pintaa korroosiolta.

4.4 Kemikaaleja ja niiden fysikaalisia ominaisuuksia

Taulukkoon 1 on koottu joidenkin hapenpoisto- ja alkaloitkemikaalien fysikaalisia ja kemiallisia ominaisuuksia. Suhteellinen haihtuvuus kuvaa osuutta, joka kemikaalista huoneenlämpötilassa on höyryssä, suhteessa nesteessä olevaan kemikaalin määrään. Siten mitä suurempi suhteellinen haihtuvuus on, sitä enemmän kemikaalia on höyryfaasissa ja se suojaaa höyryputkistoja korroosiovaurioilta. Taulukosta nähdään esimerkiksi, että hydratsiini on selvästi heikommin haihtuvaa kuin ammoniakki. Toisaalta esim. sykloheksyyliamiini, jota on mm. *Boilex* ja *Amercor* tuotteissa, on varsin voimakkaasti haihtuva kemikaali.

Neutralointikyky kuvaa kemikaalin kykyä neutraloida veteen liuenneen hiilidioksidin muodostamaa hiilihappoa. Taulukon luku kuvaa kuinka paljon (ppm = mg/l) kemikaalia pitää lisätä, jotta kattilavesi neutraloituu (pH nousee arvoon 7), kun vedessä on 1,45 ppm (maksimimäärä, joka huoneenlämpötilassa ja paineessa liukenee) hiilidioksidia. Mitä pienempi lukuarvo taulukossa on, sitä tehokkaammin kemikaali alkaloi kattilaveden (neutraloi hiilihapon). Taulukosta nähdään, että orgaanisista amiineista hiilihapon huoneenlämpötilassa parhaiten neutraloi metyylietyyliketoksiimi (*Boilex*) ja dietyylihydroksyyliamiini (*Amercor*). Tosin on huomattava, että neutralointikyvyn määräävä emäsvakio riippuu lämpötilasta ja muutokset eivät kaikilla amiineilla ole samanlaisia. Esimerkiksi morfoliinin neutraloimiskyky on kertaluokkaa ja sykloheksyyliamiinin lähes kahta kertaluokkaa huonompi lämpötilassa 300 °C kuin huoneenlämpötilassa.⁶

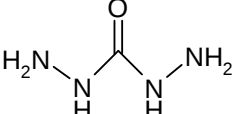
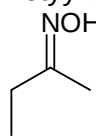
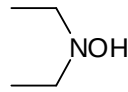
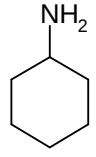
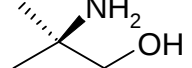
Neutralointikemikaalin valintaan vaikuttaa se, missä vaiheessa putkistoissa ja laitteistoissa kulkeva höyry alkaa tiivistyä, koska höyryssä oleva amiini ei voi neutraloida lauhdetta. Siksi jos höyry lauhtuu useassa vaiheessa tai osittain vaiheessa, on alkavan lauhtumisen suojaksi

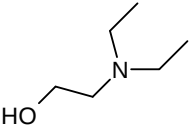
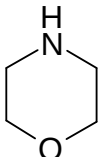
tarvetta valita tuote, jossa komponenttina on kemikaalia, jonka neste-höyry jakautumissuhde on pieni (esim. morfoliini (*KK-Amina*)), koska tällöin lauhteessa on enemmän kemikaalia kuin höyryfaasissa. Vastaavasti myöhemmin tapahtuva lauhtuminen vaatii suojakseen kemikaalia, joka pysyy höyryssä paremmin. Tällöin kannattaa valita kemikaali, jonka neste-höyry jakautumiskerroin on suuri (esim. sykloheksyyliamiini [*Boilex, Amercor*]). Edellä olevissa tapauksissa olisi syytä valita useampi neutraloiva kemikaali. Kerralla lauhduttavassa laitteistossa (kuten apulauhdutin) ei kemikaalin valinta ole kriittinen.

Lisäksi taulukossa on esitetty kuinka monta grammaa kemikaalia tarvitaan eliminoimaan gramma happea. Mainituista hapensitojista metyylietyyliketoksiimia (*Boilex510A*) pitää annostella suhteessa eniten eli 5,4 kertaa enemmän kuin liuoksessa on happea grammoina. Muille hapensitojakemikaaleille riittää teoriassa annostelu, jossa kemikaalia on yhtä paljon kuin liuennutta happea.

Taulukkoon 2 on koottu Suomen soodakattiloissa tällä hetkellä olevat hapenpoisto- ja alkalointikemikaalit ja niiden kemialliset koostumukset käyttöturvallisuustiedotteiden mukaan.

Taulukko 1. Neutralointi- ja hapensidontakemikaalien kemiallisia komponentteja ja niiden kemiallisia ja fysikaalisia ominaisuuksia.

Kemikaali	Tuote	Suhteellinen haihtuvuus ^[7]	Alkalointikyky*	Teor. annostus/
hydratsiini <chem>H2N-NH2</chem>		0,006	0,52	1
karbohydratsidi 	Eliminox 5-10 %			1,4
metyylietyyliketoksiimi 	Boilex 40-50 %	0,0047	$5,6 \times 10^{-5}$	5,4
dietyylihydroksyyli-amiini (DEHA) 	Amercor853s <2%	0,00012	$9,3 \times 10^{-5}$	1,2
sykloheksyyliamiini 	Boilex >25% Amercor853s <10%	12	$4,0 \times 10^{-3}$	
2-amino-2-metyyli-1-propanoli 	Amercor853s 20-40%	0,027	$9,0 \times 10^{-3}$	

Kemikaali	Tuote	Suhteellinen haihtuvuus ^[7]	Alkalointikyky*	Teor. annostus/
dietyyliaminoetanoli 	KK-Amina8026 4-6%	0,64	0,054	
morfoliini 	Eliminox-Mor KK-Amina8026 5-8 %	0,23	0,65	
ammoniakki NH ₃		30	0,015	

* kuinka paljon (ppm) yhdistettä tarvitaan neutraloimaan liuos, jossa on 1,45 ppm hiilidioksidia.

Taulukko 2. Suomessa soodakattiloissa käytettävät kemikaalit, niiden koostumus käyttö-turvallisuustiedotteen mukaan ja kemikaalin pääasiallinen toimintatapa: H hapensidonta, A alkaloiva, K kalvoamuodostava.

Kemikaali	Komponentit	Käytössä
Hydratsiini Boilex510A	(H+A) metyylietyyliketoksiimi (40-55 %) (H) sykloheksyyliamiini (20-30 %) (A) 2-aminometyylipropaani (10-25 %) (A) ammoniumhydroksidi (2-5 %) (A)	5 kattilaa 4 kattilaa
KK-Amina 8026 (Atzamina)	morfoliini (5-8 %) (A) dietyyliaminoetanoli (4-6 %) (A) etanoliamiinijohdannainen (18-20 %) (A) hydroksyloitu amiiniseos C ₄ H ₄ N ₆ O (H)	1 kattila
Amercor853s	2-aminometyylipropaani (20-40 %) (A) sykloheksyyliamiini (1-10 %) (A) N,N-dietyylihydroksyyliamiini (0,5-2 %) (H) Tris-(2-hydroksietyyli)-N-steariinalkyylidiaminopropaani (0,5-2%) (K)	4 kattilaa
Eliminox	karbohydratsidi (5-10 %) (H)	5 kattilaa

5 Reaktio- ja hajoamistuotteet

5.1 Reaktiot hapen kanssa

Hydratsiinia lukuunottamatta kaikki edellä mainituista kemikaaleista hajoavat termisesti kattilaolosuhteissa muodostaen vettä ja hiilidioksidia, jossain tapauksissa myös typen oksideja, jotka voivat edelleen hajota typeksi ja hapeksi. Joidenkin kemikaalien hajoamistuotteina voi syntyä pienimolekyylisiä orgaanisia happoja (esim. muurahaishappo, etikka-happo, oksaalihappo). Periaatteessa, mitä monimutkaisempi on kemikaalin rakenne, sitä

monimutkaisempia ovat myös sen hajoamistuotteet. Hajoamistuotteina syntyneet hapot vaikuttavat ainakin höyryn kationivaihdettuun johtokykyyn ja veden pH-arvoon.

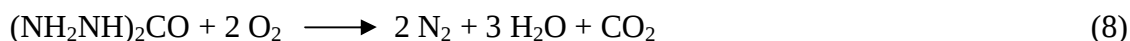
Hydratsiini on pieni ja rakenteeltaan yksinkertainen molekyyli, joka hapen kanssa reagoidesaan muodostaa ainoastaan vettä ja typpeä:



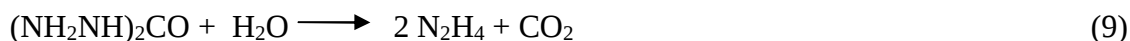
Reaktioyhtälön mukaan tarvitaan yksi osa hydratsiinia eliminoimaan yksi osa happea. Hydratsiini on myös epäorgaaninen emäs eli se voi reagoida myös veden kanssa



Liuoksen pH vaikuttaa reaktion tasapainoon. Happamissa olosuhteissa tasapaino on tuotteiden puolella, jolloin pienempi osa lisätystä hydratsiinista on muodossa, jossa se voi reagoida hapen kanssa. Emäksisissä olosuhteissa tasapaino siirtyy lähtöaineiden puolelle, mikä puolestaan edesauttaa hydratsiinin reaktiota hapen kanssa. *Eliminox*-kemikaali (karbohydratsidi) reagoi hapen kanssa suoraan



Ja epäsuorasti hydrolysoitumalla ensin hydratsiiniksi:



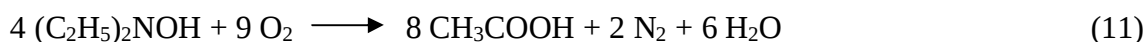
joka edelleen reagoi hapen kanssa reaktioyhtälön (3) mukaan. Huoneenlämpötilassa suora reaktio on nopeampi, mutta kattilalämpötiloissa hydrolyysireaktio on riittävän nopea tuottamaan kattilaveteen myös hydratsiinia.⁸ Hajoamistuotteena syntyvä CO_2 saattaa aiheuttaa pH:n madaltumista paikallisesti. Karbohydratsidia käytettäessä kuparin, mangaanin ja raudan suolat sekä hydrokinoni katalysoivat hapen poistumista.⁹

Boilex510-tuotteessa hapensitojana on metyylietyyliketoksiimi, joka korkeissa lämpötiloissa reagoi hapen kanssa reaktioyhtälön



mukaisesti. Reaktiotuotteina muodostuu metyylietyyliketonia, dityppioksidia (ilokaasu) ja vettä, jotka kaikki ovat haihtuvia. Reaktion kinetiikka on riippumaton pH-arvosta.

Vaikka *Amercor* onkin kalvoamuodostava tuote, se sisältää pienen määrän myös hapensitojaa eli dietyylihydroksyyliamiinia

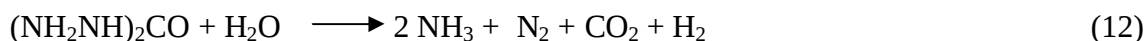


Käytännössä reaktiossa ei muodostu suoraan etikkahappoa (CH_3COOH), vaan välituotteena ensimmäisessä vaiheessa muodostuu nitroni ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{N}^+\text{O}^-\text{CH}_3\text{CH}_2$), joka hapettuu edelleen (reagoi hapen kanssa) muodostaen asetaldoksimia ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{NOH}$) ja asetaldehydiä (CH_3CHO) ja nämä edelleen hapettuessaan tuottavat etikkahappoa. Jos kattilavedessä on natriumhydroksidia (NaOH , lipeä), etikkahappo reagoi sen kanssa muodostaen natriumasetaattia, joka on kiinteä suola ja poistuu kattilasta ulospuhallusveden mukana. Muut reaktiotuotteet ovat haihtuvia.⁸ *Amercor*issa hapensitojaa on hyvin pieni määrä ($< 2 \%$), minkä vuoksi syntyvät reaktiotuotteet eivät ole kattilavesikemian kannalta kovin merkityk-

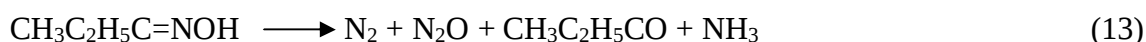
sellisiä. *KK-Aminan* hapensitojan tarkkaa rakennekaavaa ei käyttöturvallisuustiedotteessa ole annettu, vaan toimittajan esitteen mukaan se on hydroksyloitu amiiniseos ($C_4H_4N_6O$), jonka reaktiivisuudesta ei ole tietoja saatavilla. Yleisesti hydroksyloiduista alkyylhydroksyyliamiineista on sanottu, että niiden pelkistysnopeudet ovat suurempia kuin ei-hydroksyloitujen hydroksyyliamiinienamiinien. Esimerkiksi jos lämpötila on 135 °C, pH 8 ja happipitoisuus 20 ppb, N,N-bis(2-hydroksypropyyli)hydroksyyliamiini reagoi hapen kanssa niin 9 minuutin kuluttua hapesta on poistunut 17 ppb, kun dietyylihydroksyyliamiinin tapauksessa samassa ajassa ainoastaan 4,5 ppb happea on poistunut.⁹

5.2 Hajoamisreaktiot

Jos lämpötila on yli 200 °C (tai paine yli 16 bar) *hydratsiini* hajoaa termisesti ammoniakiksi ja typeksi. Yli 300 °C:een lämpötilassa muodostuu lisäksi vetyä. Muodostunut ammoniakki voi haihtua höyryn mukana ja nostaa höyryn pH-arvoa. Hydratsiinia korvaavista tuotteista myös karbohydratsidin (*Eliminox*) hajoamistuotteena muodostuu ammoniakkia.



Metyylietyyliketoksiimin (*Boilex510*) hajoamistuotteena syntyy metyylietyyliketonia, typeä, dityppioksidia ja ammoniakkia



Kattilaolosuhteissa metyylietyyliketoni voi edelleen hajota muodostaen todennäköisesti hiilidioksidia ja orgaanisia happoja. Samoin kattilalämpötiloissa typen oksidit eivät ole stabiileja, vaan voivat hajota typeksi ja hapeksi, jolloin metyylietyyliketoksiimin hapensitominaisuus tulee kyseenalaiseksi.

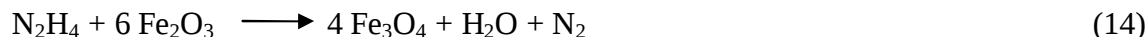
Tavallisesti hapensitojen hajoamistuotteena muodostuva ammoniakki ei riitä nostamaan lauhteiden pH-arvoa riittävästi, vaan kattilaveteen (syöttöveteen) joudutaan lisäämään jotain alkalia esim. ammoniakkia tai jotain haihtuvaa amiinia.¹⁰

Dietyylihydroksyyliamiini (*Amercor 853s*) hajoaa korkeissa paineissa (>86 bar), jolloin pääasiallisena hajoamistuotteena on dietyyliamiini, joka on haihtuva alkaloiva amiini. *Amercorin* pinta-aktiivisen amiinin (tris-(2-hydroksietyyli)-N-steariinialkyyli-diaminopropaani) termisestä kestävydestä ei kirjallisuudessa löydy tietoa, mutta kemikaalia on tuotteessa vähän (0,5 - 2 %) joten hajoamistuotteiden määrä vedessä ei oletettavasti ole merkittävä. Hajoamistuotteina saattaisi syntyä lyhytketjuisia hiilivetyjä tai amiineja, todennäköisesti myös karboksyylihappoja, aldehydejä tai ketoneja ja hiilidioksidia.

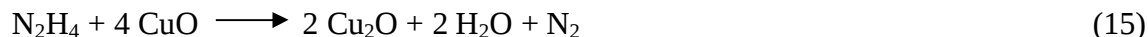
Alkaloivien amiinien stabiilisuudesta kattilaolosuhteissa ei juuri löydy tietoa. Mutta jos tarkastellaan niiden kemiallista rakennetta, on oletettavaa, että hajoamistuotteina syntyy pienempimolekyyllisiä amiineja, alkoholeja (etanoli tai metanoli), ammoniakkia, mahdollisesti pienimolekyyllisiä karboksyylihappoja ja lopulta hiilidioksidia ja typenoksideja.

5.3 Passivointireaktiot

Hydratsiini on myös passivoiva aine eli auttaa tiiviin suojaavan oksidikalvon muodostumista metallin pinnalle. Se pelkistää kolmenarvoisen raudan kahden arvoiseksi tuottaen magnetiittia, joka on passivoitunut raudan oksidi, jolla on hyvin tarttuva ja tiivis rakenne.



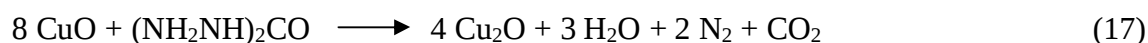
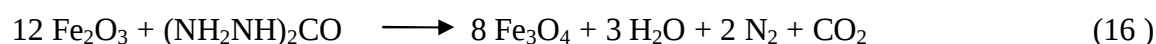
Hydratsiini passivoi myös kuparia:



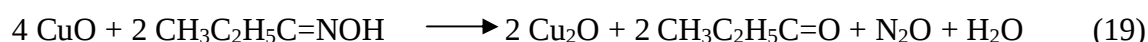
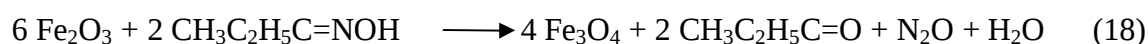
Passivoitumisreaktio tapahtuu ainoastaan yli 120°C lämpötilassa.

Myös karbohydratsidilla (*Eliminox*), metyylietyyliketoksiimilla (*Boilex510A*) ja dietyylihydroksyyli-amiinilla (*Amercor853s*) on metallia passivoivia vaikutuksia.

Karbohydratsidille (*Eliminox*) on esitetty seuraavat passivointireaktiot:



Metyylietyyliketoksiimi (*Boilex*) voi myös reagoida rauta- ja kuparikuparioksidin kanssa muodostaen passiivisen suojaavan kalvon



Dietyylihydroksyyliamiinin passivointireaktiot ovat:



On viitteitä siitä, että paitsi passiivikerroksen muodostumiseen kemikaalit vaikuttavat myös muodostuvan magnetiitin rakenteeseen eli siihen kuinka hienokiteistä ja tiivistä magnetiittia muodostuu, mutta laajamittaisia tutkimuksia aiheesta ei löydy. Myöskään siitä onko kemikaaleilla tai niiden reaktio- tai hajoamistuotteilla vaikutusta jo muodostuneen magnetiitin rakenteeseen tai ominaisuuksiin ei löydy tutkimustietoa.

6 Tutkimustarve

Kirjallisuusselvityksen perusteella voidaan sanoa, että soodakattiloissa käytetyistä hapenpoistoon ja alkalointiin käytetyistä kemikaaleista kattilaolosuhteissa (paine ja lämpötila) on saatavilla tietoa varsin rajoitetusti ja suurissa määrin tämäkin tieto on peräisin kemikaalitoimittajilta. Oikeastaan hyvin tunnetaan ainoastaan hydratsiinin, fosfaatin ja ammoniakin toiminta. Muut käytetyistä kemikaaleista ovat selvästi näitä monimutkaisempia, joten oletettavasti myös niiden kemia on monimutkaisempaa. Kattavaa kuvaa siitä, miten ko. kemikaalit eri paineissa ja lämpötiloissa reagoivat, mikä on kemikaalien paineen ja lämpötilan kesto, missä määrin kemikaalit hajoavat tai millaisia hajoamistuotteita eri olosuhteissa muodostuu, ei kirjallisuuden perusteella voi saada. Jos asiasta haluttaisiin saada parempi käsitys, pitäisi kemikaalien reaktiivisuutta ja lämmön- ja paineenkestävyyttä tutkia laboratoriossa esimerkiksi autoklaavikokein, joissa koeastiaan voitaisiin kontrolloidusti

annostella tutkittavia kemikaaleja, säätää astian painetta ja lämpötilaa ja ottaa eri koe-tilanteissa näytteitä sekä neste- että höyryfaasista. Näytteistä voidaan sopivilla menetelmillä (kromatografia, massaspektrometria, optinen spektroskopia,...) analysoida niiden kemiallinen koostumus.

7 Lähdeviitteet

-
1. Sundholm, G. Sähkökemia, Otakustantamo, Hämeenlinna, 1987.
 2. Pourbaix, M. Lectures on Electrochemical Corrosion. Plenum Press, New York, 1973.
 3. Hargrave, R.E. Unusual Failures Involving Copper Deposition in Boiler Tubing, *Corrosion*, **47**, 1991 s. 555-566.
 4. VGB Guideline R450 Le vedenkäsittelyohje, joulukuu 2004.
 5. Yuzwa, G. F. Corrosion protection of condensate systems. Water treatment Co-ordinators' meeting #27, Wetaskivin, Alberta, USA, 15.4.1998.
 6. Cohen, P. (Editor in chief) The ASME Handbook on Water Technology for Thermal Power Systems, kappaleet 7 - 8. ASME, USA, 1989.
 7. Additives for pH control in PWR secondary water. EPRI Research Project 1571-3, 1985.
 8. Zupanovich, J. D. *Analyst*, AWT publications, syksy 2002.
 9. Andriés, V & Couturier, D. Reduction of Dissolved Oxygen in water: Hydrazine and its Organic Substitutes, *Materials Performance*, 7/2000, s. 58-61.
 10. Karjunen, T. Boildec Oy selvitys: Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa, Soodakattilayhdistyksen raportti 7/2004.