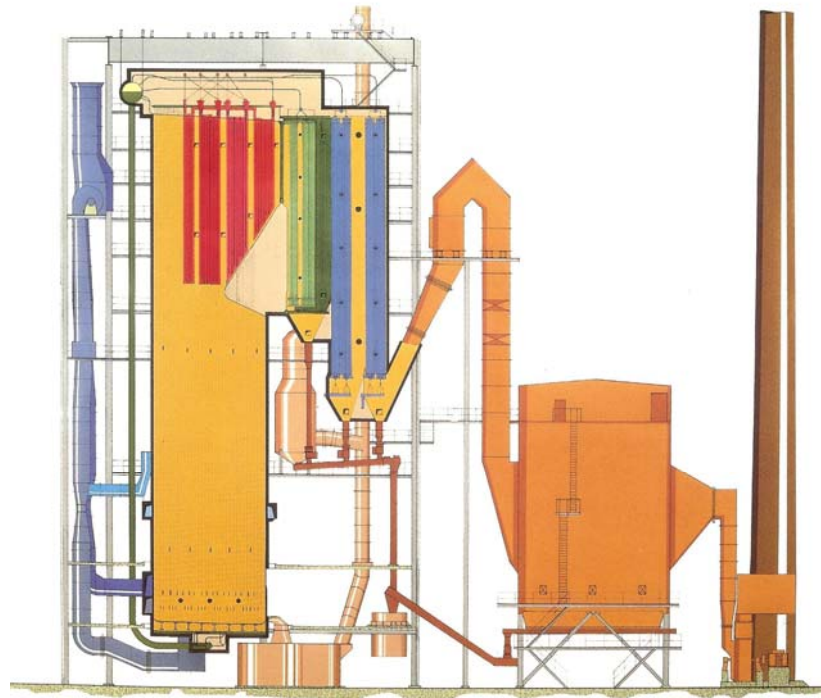
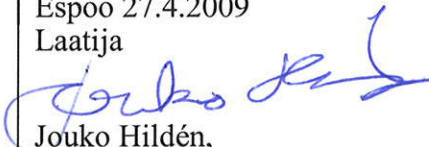
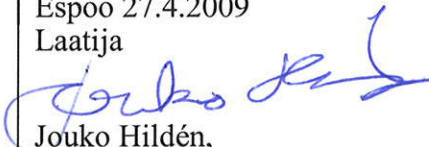
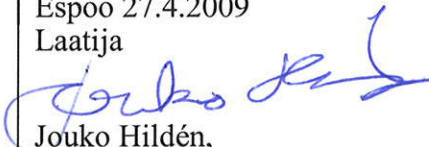




Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä

Kirjoittajat: Jouko Hildén, Pekka Pohjanne

Luottamuksellisuus: Luottamuksellinen

Raportin nimi Orgaaniset yhdisteet syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä				
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot Suomen Soodakattilyhdistys ry. Outi Pisto PL 4, 01621 VANTAA	Asiakkaan viite 16A0913/S76			
Projektin nimi Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle	Projektin numero/lyhytnimi 90057 / SKYREC AMINIT			
Raportin laatija(t) Jouko Hildén ja Pekka Pohjanne	Sivujen/liitesivujen lukumäärä 73/9			
Avainsanat Amiinit, alkalointi, FAC, syöttövesi, NOM	Raportin numero VTT-R-01993-09			
Tiivistelmä Orgaanisia aineita esiintyy voimalaitosten vesi-höyrykierrossa sekä funktionaalisina käsittelyaineina että epäpuhtautena, joka tulee prosessiin esimerkiksi lisäveden mukana ja koostuu luonnon orgaanisesta aineesta (natural organic matter – NOM). Funktionaalisista lisäaineista tässä työssä on käsitelty orgaanisia alkaloivia amiineja, joista monien alkaloivat ominaisuudet ovat parempia kuin ammoniakilla, minkä vuoksi niiden käyttö, varsinkin teollisuuden voimalaitoksissa, on lisääntynyt. Orgaanisten alkaloivien amiinien jakautuminen höyry ja vesifaasin välillä, sekä emäsvakio vaihtelee. Kaupalliset alkalointiin käytettävät amiinipohjaiset kemikaalit ovat amiinien seoksia, joissa hyödynnetään eri ominaisuuksia. Jakaantumiskertoimet ja emäsvakiot ovat lämpötilariippuvaisia, joten kemikaalien valinta on tehtävä laitoskohtaisesti ao. olosuhteiden mukaisesti ottaen huomioon myös terminen stabiilius. Orgaaniset amiinit ja luonnon orgaaninen aines, sekä muut orgaaniset epäpuhtaudet, voivat hajota termisesti kattilaolosuhteissa. Amiinien hajoaminen vähentää niiden konsentraatiota ja pH:ta puskuroivaa vaikutusta. Hajoaminen tuottaa myös erilaisia hajoamistuotteita, jotka vaikuttavat amiinien toimintaan. Hajoamistuotteena syntyy ammoniakkia ja muita amiineja, joista ei ole vaaraa materiaalien kannalta, mutta prosessissa syntyy myös orgaanisia happoja ja hiilidioksidiä. Amiinien hajotessa muodostuvaa hapanta osasläjää tasapainottaa muodostuva ammonium-kationi. Luonnon orgaaninen aines hajoaa myös osittain haihtuviksi happamiksi yhdisteiksi ilman, että muodostuu tasapainottavaa kationia. Luonnon orgaaninen aines voi myös sisältää haitallisia epäorgaanisia anioneja kuten kloridia. Luonnon orgaanisen aineen kulkeutuminen prosessiin ja hajoaminen on laitoskomponenttien kannalta haitallista. Soodakattiloiden osalta luonnon orgaanisen aineksen vaikutusta korostaa lauhdeiden vajaa palautus ja lisäveden runsas määrä. Raja-arvoa orgaanisen aineen pitoisuudelle vesi-höyrykierrossa on vaikea määrittää ja yhteenvetona voidaan todeta, että orgaanisen aineen luonne, laitosten materiaalien ja suunnitteluratkaisujen erilaisuus, ajotapojen erilaisuus, prosessien erilaisuus ja sitä kautta lisäveden tarve ja lauhdeiden laatu vaikuttavat niin merkittävästi, että korroosion kannalta merkityksellinen raja-arvo pitää määrittää laitoskohtaisesti. Orgaanisen aineen vaikutus soodakattiloiden polttoilman esilämmittimien korroosioon arvioidaan olevan hajoamistuotteiden vaikutus lauhdeiden pH-arvoon ja magnetiitin liukenemiseen olosuhteissa jotka aiheuttavat virtauksen kiihdyttämää korroosiota (flow accelerated corrosion - FAC).				
Luottamuksellisuus	luottamuksellinen			
Espoo 27.4.2009 <table border="0"> <tr> <td>Laatija  Jouko Hildén, Erikoistutkija</td> <td>Tarkastaja  Petri Kinnunen, Erikoistutkija</td> <td>Hyväksyjä  Pentti Kauppinen, Teknologiapäällikkö</td> </tr> </table>		Laatija  Jouko Hildén, Erikoistutkija	Tarkastaja  Petri Kinnunen, Erikoistutkija	Hyväksyjä  Pentti Kauppinen, Teknologiapäällikkö
Laatija  Jouko Hildén, Erikoistutkija	Tarkastaja  Petri Kinnunen, Erikoistutkija	Hyväksyjä  Pentti Kauppinen, Teknologiapäällikkö		
VTT:n yhteystiedot VTT, Kemistintie 3, PL 1000, 02044 VTT, puh. 020 722 111, faxi 020 722 7002				
Jakelu (asiakkaat ja VTT) Suomen Soodakattilyhdistys ry., Outi Pisto, 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

Kirjallisuustyö on tehty Espoossa VTT:llä talvella 2009 Suomen Soodakattila ry:n toimeksiannosta osana ” Soodakattilan sähköenergiatehokkuuden nostaminen uudelle tasolle” projektia.

Aihealueena orgaaniset lisä- ja kattilaveden käsittelyaineet, sekä luonnon orgaanisen aineen vaikutus vesi-höyrykierron materiaaleihin on myös kansainvälisen mielenkiinnon kohteena ja siitä käydään paljon keskustelua asiantuntijoiden kesken. Orgaanisista käsittelyaineista on paljon positiivisia käyttökokemuksia viimeisen 20-vuoden ajalta varsinkin ydinvoimalaitosten sekundaaripiirin vedenkäsittelyssä, sekä teollisuuden voimalaitoksista. Kemikaalien sopivuudesta korkeapaineisiin lieriö- ja läpivirtauskattiloihin ollaan kuitenkin eri mieltä, ja aiheesta on riittämättömästi tutkimustietoa ja dokumentoituja käyttökokemuksia.

Luonnon orgaanisen aineen vaikutus on sen hajoamisen seurauksena muodostuvien orgaanisten happojen ja hiilidioksidin vuoksi vesi-höyrykierron materiaalien kannalta haitallinen. Yksiselitteisten tarkkojen raja-arvojen antamista luonnon orgaanisen aineen pitoisuudelle pidetään kuitenkin nykytiedon valossa mahdottomana. Tutkimusta korroosiomekanismien selvittämiseksi, ohjeistuksen laatimiseksi ja pitkäaikaisten taloudellisten vaikutusten arvioimiseksi toivotaan kuitenkin laajasti.

Tämän työn on tarkoitus toimia johdantona orgaanisten alkaloivien amiinien ja luonnon orgaanisen aineen ominaisuuksiin. Aihetta on täten rajattu pieneen määrään potentiaalisia amiineja ja luonnon orgaanisen aineen yleisesittelyyn. Kaikki siteeratut tutkimukset, selvitykset ja raportoidut käyttökokemukset eivät ole yhteneväisiä vaan joiltakin osin, jopa ristiriitaisia, mahdollisesti johtuen jopa tutkijoiden puolueellisuudesta. Työssä on yritetty tuoda esiin eri tutkimusten tuloksia ja eri tutkijoiden johtopäätöksiä, ja kokonaisuus saattaa osin olla sekava ja itseään toistava. Tarkoitus on kuitenkin ollut käsitellyn aihealueen mahdollisimman suuri kattavuus rajallisessa ajassa ja tilassa.

Espoo 30.4.2009

Tekijät

Lyhenteet

Ac	acetate (asettaatti)
AMP	2-amino-2-methyl-1-propanol (2-aminometyylipropanoli)
5AP	5-aminopentanol (aminopentanol)
CHA	cyclohexylamine (sykloheksyyliamiini)
DAE	1,2-diaminoethane (diaminoetaani)
DMA	dimethylamine (dimetyyliamiini)
DDA	1-dodecylamine
DECA	decylamine
DEAE	diethylaminoethanol/diethylethanolamine (dietyyliaminoetanoli)
ETA	ethanolamine (etanoliamiini)
Fm	formate (formiaatti)
3HQ	3-hydroxyquinuclidine / quinuclidine-3-ol
Morph (MOR)	morpholine (morfoliini)
MPA	methoxypropylamine (metoksiopropyliamiini)
NH ₃	ammonia (ammoniakki)
N ₂ H ₂	hydrazine (hydratsiini)
PYR	pyrrolidine
QND	quinuclidine
TMA	trimethylamine (trimetyyliamiini)
DOC	dissolved organic carbon (liuennut orgaaninen hiili)
NOM	natural organic carbon (luonnon orgaaninen hiili)
POC	particulate organic carbon (orgaaninen kiintoaine)
TOC	total organic carbon (kokonais orgaaninen hiili)
IX (IEX)	ion exchange (ioninvaihto)
MB	mixed bed ion exchanger (sekaioninvaihdin)
RO	reverse osmosis (käänteisosmoosi)
NF	nano filtration (nanosuodatus)
AVT	All-Volatile Water Treatment
OT	oxygenated treatment
TSP	trisodium phosphate (trinatriumfosfaatti)
CC	cation conductivity (kationivaihdettu johtokyky / hapan johtokyky)
ORP	oxidation reduction potential (hapetus-pelkistyspotentiaali)
ECS	early condensate sampler (ensilauhteen näytteenotin)
BW	boiler water (kattilavesi)
FWH	feed water heater (syöttöveden esilämmitin)
PWR	pressure water reactor (painevesireaktori)
WSC	water steam cycle (vesi-höyrykierto)
SCC	stress corrosion cracking (jännityskorroosio)
FAC	flow accelerated corrosion (virtauksen kiihdyttämä korroosio)

Sisällysluettelo

Alkusanat.....	3
1 Johdanto.....	6
2 Orgaaniset aineet vesi-höyrykierrossa	8
2.1 Orgaaniset kemikaalit syöttöveden alkaloinnissa Suomessa	11
2.2 Orgaanisten amiinien ominaisuudet.....	13
2.2.1 Orgaanisten amiinien haihtuvuus ja jakautuminen vesi- ja höyryfaasin välillä.....	13
2.2.2 Orgaanisten amiinien emäsvahvuus (K_b).....	17
2.2.3 Orgaanisten amiinien hajoaminen kattilaolosuhteissa	21
2.2.4 Orgaanisten happojen ja hiilidioksidin haihtuvuus ja jakautuminen vesi- ja höyryfaasin välillä	29
2.3 Luonnon orgaaniset aineet lisävedessä.....	37
2.3.1 Luonnon orgaanisten aineksen poistuminen lisävedenkäsittelyssä	38
2.4 Luonnon orgaanisen aineksen käyttäytyminen kattilaolosuhteissa	42
2.4.1 Luonnon orgaanisten aineksen hajoaminen kattilaolosuhteissa	43
3 Orgaanisten aineiden vaikutus korroosioon.....	52
3.1 Virtauksen kiihdyttämä korroosio (FAC).....	53
3.2 Polttoilman esilämmittimien vauriot soodakattiloissa	60
4 Johtopäätökset	62
5 Yhteenveto	68
Lähdeviitteet	70
Liite 1	74

1 Johdanto

Soodakattiloissa kuten myös yleisimmin teollisuuden voimalaitoksissa käytetään vesi-höyrykierron kemian säätöön orgaanisia kemikaaleja, joiden soveltuvuudesta keski- ja korkeapaineisiin lieriökattiloihin ei ole saatavissa pitkäaikaista kokemustietoa ja joiden käyttöön ei ole saatavissa selkeää kemikaalitoimittajista riippumatonta ohjeistusta. Soodakattilaoperaattoreiden mukaan on havaittu enenevässä määrin korroosio-ongelmia kattiloiden ja muiden vesi-höyrykierron komponenteissa, kun orgaanisten kemikaalien käyttö on yleistynyt. Toisaalta orgaanisten vedenkäsittelykemikaalien (alkaloivat amiinit, hapensitojat ja suojakerroksia muodostavat polyamiinit) käytöstä on teollisuuden voimalaitoksista myös paljon raportoituja positiivisia kokemuksia yli 20 vuoden ajalta [1-3]. Orgaanisten kemikaalien käytöstä, eduista ja haitoista onkin alan asiantuntijoiden kesken hyvin erilaiset mielipiteet, eikä konsensusta ole lyhyellä aikavälillä näköpiirissä. Vuoropuhelu ei aina myöskään perustu selkeisiin faktoihin, tutkimustuloksiin tai todellisiin laitosmittauksiin tai -kokemuksiin, vaan mukana on erilaisia uskomuksia [4].

Orgaanisten kemikaalien käytöstä lieriö- ja läpivirtauskattiloissa ei ole olemassa selkeitä ohjearvoja eikä niiden käyttöä ole ohjeistettu alan keskeisten yhdistysten, kuten EPRI ja VGB, suosituksissa. Molempien järjestöjen periaatteellinen kanta orgaanisten aineiden käyttämiseen on, että niitä ei voimalaitoksilla tarvita ja että ko. kemikaalien hajoamistuotteet vaikuttavat mm. kationivaihdettuun johtokykyyn, lauhteen suodatukseen ja mahdollisesti laitoksen korroosioon. Toisaalta molemmissa järjestöissä tiedostetaan, että orgaanisten kemikaalien käyttö tulee lisääntymään ja laajenemaan, koska myös epäorgaanisten kemikaalien käyttö saattaa aiheuttaa ongelmia tietyissä olosuhteissa ja laitoksissa [5-6]. Selkeän ohjeistuksen puute tekee laitosten operaattoreiden päätöksenteosta vaikean ja usein myös epärationaalisen, mikä aiheuttaa lisää ristiriitaisia näkemyksiä ja vaikeuttaa orgaanisten lisäaineiden tehokasta ja oikeaa käyttöä [4].

Mistä orgaaniset aineet tulevat vesi-höyrykiertoon?

Orgaaniselle aineelle vesi-höyrykierrossa on kaksi pääasiallista lähdettä: em. orgaaniset syöttö- ja kattilaveden käsittelyaineet ja lisäveden mukana tuleva luonnon orgaaninen aines (NOM - Natural Organic Matter), joka ei poistu vedenkäsittelyssä [2,7]. Myös ioninvaihtohartseista liukeneva tai kemiallisen hajoamisen kautta irtoava aines, sekä voiteluaineet tai muut laitoksen operoinnissa käytettävät orgaanisia aineita sisältävät tuotteet voivat päätyä vesi-höyrykiertoon [7-10].

Lisäveden mukana kiertoon tuleva luonnon orgaaninen aines on rakenteeltaan huomattavasti heterogeenisempaa kuin orgaanisten kemikaalien sisältämä, ja sen määrä sekä molekyylien kokojakauma riippuu merkittävästi raakavesilähteestä, vesilaitoksen prosessista ja myös vuodenajasta. Pintaveden käyttö raakavesilähteenä on erityisen haastavaa, koska niissä esiintyy paikoin runsaasti pitkäketjuisia biopolymeerejä (polysakkarideja), jotka ovat peräisin kuolleista bakteereista ja levistä. Pintavesiin biopolymeerit kertyvät huuhtoutumalla sadevesien mukana, vedessä hajoavista levistä ja myös vesistöön laskettujen puhdistettujen jätevesien kautta. Pohjavesissä biopolymeerejä ei esiinny ja niiden orgaaninen aines koostuu pääasiassa humus-aineista (fulvic-acids ja humic-acids). Biopolymeerit ovat ongelmallisia, eivätkä ne poistu ioninvaihtoprosessissa, koska niiden varaus/massa -suhde on hyvin alhainen, ja ne kulkeutuvat lisäveden mukana vesi-höyrykiertoon.[9-11] Lisäveden mukana kulkeutuva orgaaninen aines saattaa myös sisältää heteroatomeja esim. klooria tai rikkiä, jotka kulkeutuvat huomaamatta lisävesiprosessin läpi syöttöveteen ja myöhemmin kattilaan, muodostaen mahdollisesti suola- ja rikkihappoa [2,10-12].

Orgaaniset kemikaalit ja luonnon orgaaniset aineet koostuvat hiilivetyketjusta tai syklisestä hiilivetyrakenteesta, jotka yleisesti ottaen ovat termisesti epästabiileja ja hajoavat osittain kattilaolosuhteissa. Syntyneet hajoamistuotteet ovat termisesti stabiilimpia kuin lähtötuotteet. Tyypillisiä hajoamistuotteita ovat lyhytketjuiset orgaaniset hapot ja hiilidioksidi (hapettumismekanismin kautta) sekä alkaanit ja aromaattiset yhdisteet (hiiliatomin pelkistymisen kautta) [10]. Orgaanisten amiinien hajoamistuotteena syntyy myös ammoniakkaa [2,13]. Termisen hajoamisen kautta syntyneet hapot ja hiilidioksidi laskevat kattilaveden ja lauhteen pH-arvoa. Orgaaniset amiinit ja hajoamisessa muodostuva ammoniakki ovat alkaloivia ja neutraloivat kattilaveden ja lauhteen happamuutta, joka syntyy ao. kemikaalien ja luonnon orgaanisen aineen termisen hajoamisen seurauksena. Orgaanisten aineiden vaikutus kattilan ja vesi-höyrykierron komponenttien korroosioon on monimutkainen ja siihen vaikuttavat ainakin paine, lämpötila, orgaanisten kemikaalien pitoisuudet, veden laatu, muut lisätyt kemikaalit ja em. tekijöiden keskinäiset ristivaikutukset.

Alkaloivat amiinit Suomessa.

Tähän kirjallisuusselvitykseen on koottu Suomessa käytössä olevien haihtuvien orgaanisten amiinien ominaisuuksia ja myös arvioidaan niiden vaikutusta muodostuvaan lauhteeseen. Tarkasteltavat amiinit on valittu aiemmin tehdyn selvityksen perusteella [14] ja ko. amiineja käytetään Suomessa kaupallisesti saatavilla olevissa syöttöveden käsittelyyn tarkoitetuissa kemikaaliseoksissa. On huomattava, että kaupalliset seoskemikaalit ovat toimittajien jatkuvan tuotekehityksen kohteena ja, että käytetyt ainesosat saattavat muuttua vaikka lopputuotteen kauppanimi ei muutu.

Kuten edellä on esitetty, orgaanisen kuormituksen vaikutus vesi-höyrykiertoon on kokonaisuus johon vaikuttaa syöttöveden käsittelyyn käytettyjen orgaanisten aineiden lisäksi myös lisäveden kautta potentiaalisesti tuleva luonnon orgaaninen kuorma, jota tarkastellaan kirjallisuusselvityksessä lyhyesti.

Soodakattiloiden polttoilmanesilämmittimet.

Kattilavesikemian muutokset ovat soodakattilaoperaattoreiden mukaan vaikuttaneet erityisen paljon polttoilmanesilämmittimien (ns. ilmapattereiden) höyrypuolen korroosioon ja laitoksilla on ollut useita puhkisyöpymisiä. Ilmapattereiden rakennemateriaali on tyypillisesti hiiliteräs. Työssä arvioidaan alustavasti orgaanisen aineen vaikutusta lauhteen ominaisuuksiin ja sitä kautta ilmapattereiden korroosiotapauksiin. Ilmapattereiden lämmityshöyry on matalapaineista ja höyry lauhtuu esilämmittimessä, jolloin syntyvän lauhteen ominaisuuksilla, kuten pH:lla on merkitystä hiiliteräksen korroosion kannalta.

2 Orgaaniset aineet vesi-höyrykierrossa

Orgaanisia aineita esiintyy voimalaitosten vesi-höyrykierrossa sekä funktionaalisina käsittelyaineina että epäpuhtautena. Orgaaniset epäpuhtaudet vesi-höyrykiertoon tulevat pääasiassa lisäveden mukana ja vähäisemmässä määrin ioninvaihto-hartseista liukenevan tai kemiallisen hajoamisen kautta irtoavan aineksen, sekä voiteluaineiden tai muiden laitoksen operoinnissa ja huollossa käytettävien orgaanisten aineiden kautta.[7-10,18] Lisäveden mukana vesi-höyrykiertoon tulee luonnon orgaanista ainesta, joka ei poistu vedenkäsittelyssä [2,7].

Orgaaniset epäpuhtaudet joutuvat kattilalolosuhteissa korkeaan lämpötilaan ja paineeseen ja hajoavat osittain pienempimolekyylisiksi yhdisteiksi. Luonnon orgaaniset aineet, kuten humus ja biopolymeerit (polysakkaridit) pilkkoutuvat lähinnä etikkahapoksi ja hiilidioksidiksi, mutta muodostavat myös muita orgaanisia happoja kuten muurahais-, butyyri- ja propionihappoa.[18] Mikäli orgaaniset epäpuhtaudet sisältävät klooria muodostuu hajoamisen seurauksena myös suolahappoa [12,18]. Orgaanisten aineiden hajoaminen ei kuitenkaan ole täydellistä ja Harries et. al. [7] mukaan jopa > 80% luonnon orgaanisesta kuormasta kulkeutui hajoamatta tulistimen läpi lauhteeseen tehdyissä laitosmittauksissa. Havaittuun tulokseen saattaa vaikuttaa se, että vaikka olosuhteet kattilassa ja varsinkin tulistimessa ovat erittäin kovat saattaa viipymäaika lieriössä ja tulistimessa olla niin lyhyt, että hajoamisreaktiot eivät ehdi edetä. Bursik [1,12] korostaa, että tarkasteltaessa termisiä hajoamisreaktioita tulisi laskea viipymäaika lieriössä (huomioiden kierrätysaste) ja tulistimessa; esimerkkinä hän antaa Tavast:in laskelman 140 barin lieriökattilasta, jossa viipymäaika lieriössä on n. 1 tunti (riippuu ulospuhalluksen määrästä) ja tulistimessa joitakin kymmenesosasekunteja.

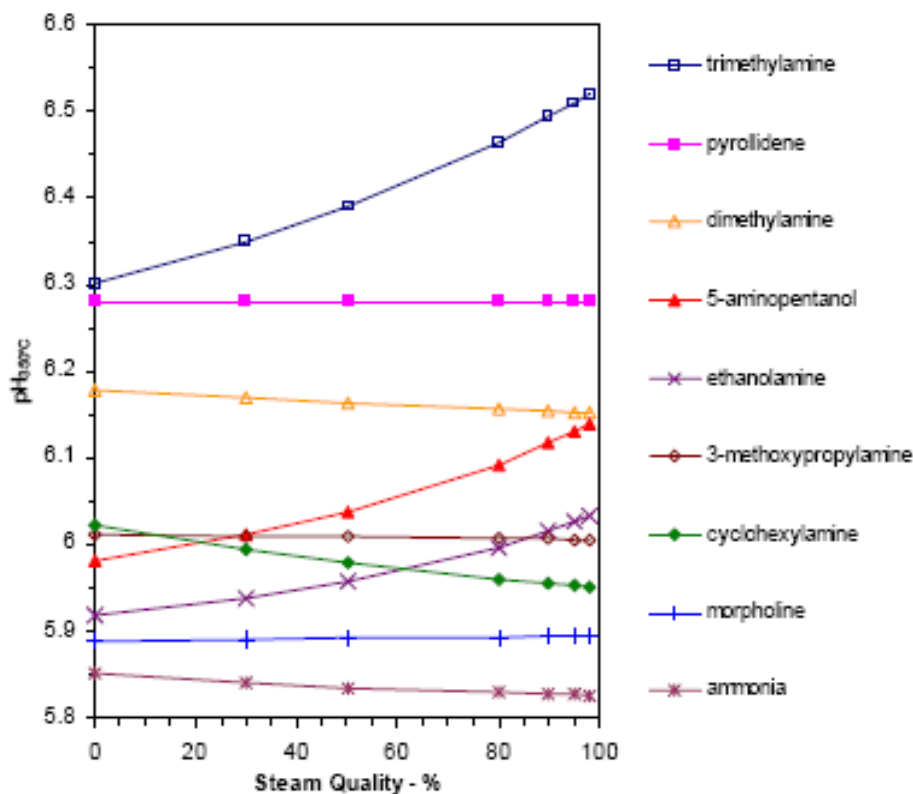
Orgaanisia aineita lisätään syöttö- ja kattilaveteen myös tarkoituksella. Pääasialliset lisäaineet ovat amiinit alkalointiin, orgaaniset hapensitojat ja dispergointi- sekä kelatointiaineet kattilan kerrostumien vähentämiseen. Polyamiineja, jotka muodostavat teräksen pinnalle hydrofobisen kalvon, käytetään korroosion ja kerrostumien estoon. Soodakattiloissa käytetään Suomessa orgaanisia hapensitojia ja alkaloivia amiineja, sekä joissakin seoksissa myös polyamiineja. Hapensitojien reaktioista on aiemmin tehty selvitys [14] ja tässä työssä keskitytään alkaloiviin amiineihin.

Alkaloivien orgaanisten amiinien haihtuvuus, ja sitä kautta niiden jakautuminen höyry ja vesifaasin välille, sekä emäsvakio vaihtelevat. Amiinien valinnalla pystytäänkin merkittävästi vaikuttamaan muodostuvan lauhteen ominaisuuksiin lauhtumisen eri vaiheissa. Monet kaupalliset alkalointiin käytettävät amiinipohjaiset kemikaalit ovat usean amiinin seoksia, joissa hyödynnetään eri jakautumiskertoimien ominaisuuksia.

Kuvassa 1. on esimerkkinä esitetty termodynaamisesta datasta lasketut [15] korkean lämpötilan (350 °C) pH arvot ammoniakille ja joillekin orgaanisille amiineille vakio konsentraatiossa, höyryn osuuden suhteessa (höyrynkosteus). Laskennalliset pH arvot liuoksessa on esitetty siten, että "steam quality" 0% vastaa puhdasta vesifaasia, jossa kaikki kemikaali on liuenneena veteen, ja "steam quality" 100% vastaa puhdasta höyryfaasia – Huom. kuvan 1 viimeiset arvot n. 99%, jolloin vesifaasin osuus n. 1%. Kuvasta nähdään erot eri kemikaalien emäsvakioiden eli tasapaino pH:n erot, kun höyryn osuus on 0%. Taulukosta nähdään myös miten jakaantumiskerroin vaikuttaa pH arvoon ja eri amiinien erilainen käyttäytyminen. Esimerkiksi ammoniakilla on suuri jakaantumiskerroin, jolloin höyryn osuuden lisääntyessä vesifaasin pH laskee, koska ammoniakki haihtuu pääosin höyryn mukana. Amiineista ammoniakkin tavoin käyttäytyy esim. sykloheksyyliamiini, kun taas morfoliinin ja etanoliamiinin jakaantumiskerroin on pieni ja ne pysyvät vesifaasissa, jolloin pH nousee höyryn osuuden kasvaessa.

Tuloksia voidaan tarkastella myös toisinpäin lähtien 100% höyryfaasista ja olettaen 99% pisteiden kuvaavan muodostuvan ensilauhteen pH:ta, kun 1% höyrystä on lauhtunut. Tällöin pienen jakaantumiskertoimen amiineilla on ensilauhteen pH korkea ja laskee lauhtumisen edetessä eli höyryn osuuden lähestyessä nollaa. Tästä voidaan päätellä, että valitsemalla sopiva amiiniseos tai ammoniakki pienen jakaantumiskertoimen omaavan amiinin kanssa, voidaan vaikuttaa muodostuvan ensilauhteen pH arvoon ja myös pH-arvoon lauhtumisen edetessä loppuun asti. Kuvassa 1 on esitetty laskennalliset tulokset yhdessä lämpötilassa, on kuitenkin huomattava, että sekä jakaantumiskertoimet että emäsvakiot ovat lämpötilariippuvaisia, joten valintoja on tehtävä kattilakohtaisesti ao. olosuhteiden mukaisesti ottaen huomioon myös orgaanisten kemikaalien terminen stabiilius ja muut ominaisuudet.

Orgaanisia amiineja käytetään merkittävässä määrin ydinvoimaloissa erityisesti painevesireaktoreiden sekundääripiirin vesikemian säätöön. Amiinit on valittu siten, että vesi-höyrypiirin pH saadaan pidettyä vakaana ympäri piiriä ja, että lauhteen suodatukseseen käytettyjen ioninvaihtimien kuormitus olisi mahdollisimman pieni. Yhdysvaltalaisen selvityksen [16] mukaan painevesireaktoreiden operaattoreista 50% käyttää etanoliamiinia, 27% metoksypropyyliamiinia ja 20 % dimetyyliamiinia. Lähes 20 % laitoksista käyttää useamman amiinin seosta. Painevesilaitoksissa on aina myös ammoniakkiä, joko hydratsiin hajoamistuotteena tai erikseen lisättynä pH:n säätöön.[16] Painevesilaitosten (PWR) amiiniannostelun osalta EPRI on laatinut myös kattavan ohjeistuksen [17].

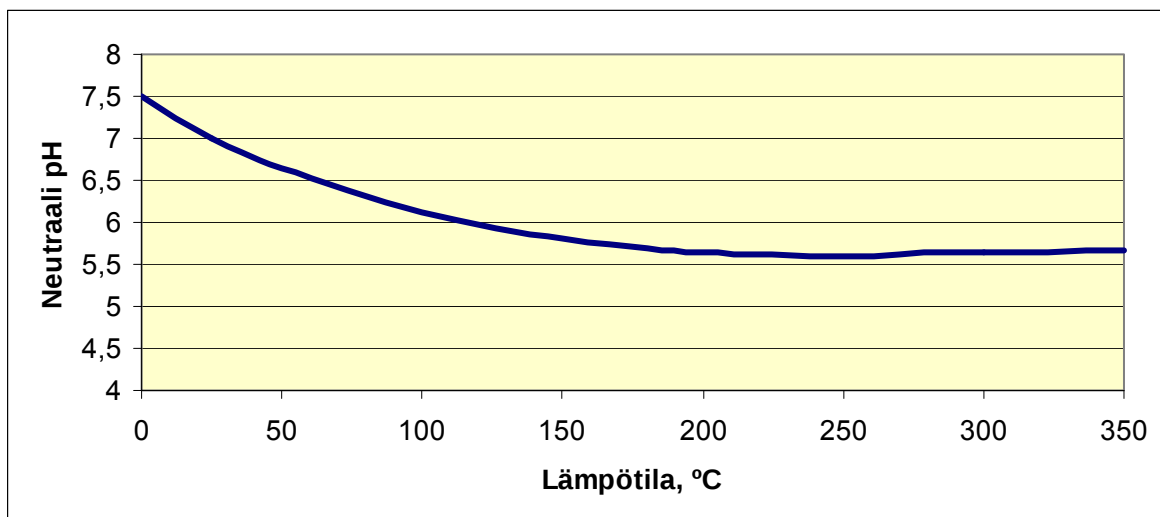


Kuva 1. Laskennallinen korkealämpötila pH (350 °C) ammoniakilla ja orgaanisilla amiineilla. Kaikkien kemikaalien konsentraatio on 2×10^{-5} mol/l. Huom. lämpötilassa 350 °C neutraali pH on 5,8.[15]

Kuvassa 1 esitetään eri emästen pH arvoja lämpötilassa 350 °C, jossa neutraali pH on 5,8. Yleensä on totuttu ajatukseen, että neutraalin veden pH on 7, jolloin oksonium-ioninen (tai käyttäen yleistä termiä vetyionien) ja hydroksyyli-ionien pitoisuudet ovat yhtä suuret, mikä seuraa veden ionitulosta $K_w = 1.00 \times 10^{-14} \text{ mol}^2 \text{ dm}^{-6}$. Koska $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ saadaan $[\text{H}^+]^2 = 1.00 \times 10^{-14}$, josta saadaan laskettua $[\text{H}^+] = 1.00 \times 10^{-7}$, joka muunnetaan pH-arvoksi yhtälöllä:

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad \rightarrow \quad \text{pH} = 7 \quad (1)$$

Edellä esitetty veden ionitulo on kuitenkin lämpötilariippuvainen ja standardiolosuhteena yleensä käytetään lämpötilaa 25 °C, jossa neutraali pH on siis 7. Veden lämpötilan noustessa, lisääntynyt energia lisää veden ionisoitumista, jolloin vety- ja hydroksyyli-ioninen pitoisuus kasvaa ja veden ionitulo nousee. Sadassa asteessa ionitulo on jo $51,3 \times 10^{-14}$, joka vastaa neutraali pH:ta 6,14. On kuitenkin huomattava, että vaikka puhtaan veden pH lämpötilan noustessa laskee, ei vesi muutu happamammaksi, koska määritelmän mukaan neutraalissa vedessä on yhtä paljon vety- ja hydroksyyli-ioneja. Kuvassa 2 on esitetty puhtaan veden neutraalin pH:n riippuvuus lämpötilasta



Kuva 2. Puhtaan veden neutraali pH lämpötilan funktiona.

2.1 Orgaaniset kemikaalit syöttöveden alkaloinnissa Suomessa

Tässä työssä lähemmin tarkasteltavat orgaaniset alkaloivat amiinit valittiin aiemmin tehdyn selvityksen perusteella [14] ja ko. amiineja käytetään Suomessa kaupallisesti saatavilla olevissa kattilaveden käsittelyyn tarkoitetuissa kemikaaliseoksissa. Kemikaalit on lueteltu taulukossa 1.

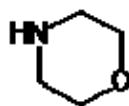
Taulukko 1. Alkaloivat amiinit Suomessa käytössä olevissa kaupallisissa seoksissa [14].

Alkaloiva amiini	Englannin kielinen nimi ja lyhenne	Kemikaaliseoksen kaupp nimi
Sykloheksyyliamiini	Cyclohexylamine (CHA)	Boilex 510A ja Amercor 853s
2-aminometyylipropanoli	Aminoethylpropanol (AMP)	Boilex 510A ja Amercor 853s
Morfoliini	Morpholine (Morph)	KK-Amina 8026 ja Eliminox-Mor
Dietyyliaminoetanoli	Diethylaminoethanol (DEAE)	KK-Amina 8026
Etanoliamiinijohdannainen		KK-Amina 8026

Työssä käsitellään myös joitakin muita maailmalla yleisesti käytettyjä alkaloivia amiineja (esim. dimetyyliamiini - DMA ja etanoliamiini - ETA), joiden osalta on kirjallisuudessa esitetty käyttökokemuksia. Seuraavassa on esitetty alkaloivien amiinien rakennekaavat ja lyhyt kuvaus ominaisuuksista. Liitteeseen 1 on lisäksi koottu Cobblen ja Turnerin aineiston [24] taulukot ja kuvaajat joissa vedetään yhteen käsiteltyjen amiinien happo- ja emäsvakiot sekä haihtuvuus lämpötila-alueella 25 – 300 °C.

Morfoliini

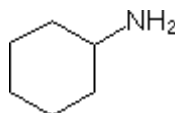
Morfoliini (morpholine) on heikko emäs, jonka molekyylimassa on 87,12 g/mol ja molekyylikaava C_4H_9NO . Morfoliinin haihtuvuus on hieman vettä suurempi yli 200 asteen lämpötilassa, mutta matalammassa lämpötilassa haihtuvuus on vettä pienempi. Morfoliini on melko stabiili vesiluoksessa ja sitä käytetään melko yleisesti fossiilisten polttoaineiden kattiloissa, tyyppillisen annostuksen ollessa n. 10 ppm.[24]



MORPHOLINE
MW 87,12

Sykloheksyyliamiini

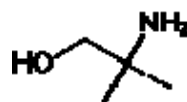
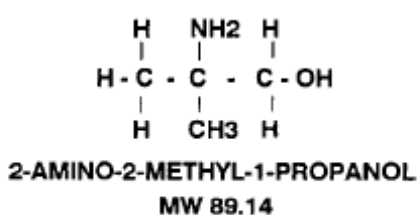
Sykloheksyyliamiini (cyclohexylamine – CHA) on heikko emäs, jonka molekyylimassa on 99,18 g/mol ja molekyylikaava $C_6H_{13}N$. Sykloheksyyliamiinin haihtuvuus on suurempi kuin vedellä ja yli 100 °C lämpötilassa myös ammoniakkia suurempi.



CYCLOHEXYLAMINE
MW 99,18

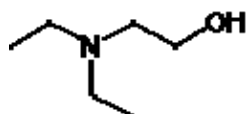
2-aminometyylipropanoli

2-aminometyylipropanoli (2-amino-2-methyl-1-propanol – AMP) on heikko emäs, mutta selvästi ammoniakkia ja morfoliinia vahvempi. Molekyylipaino on 89,14 g/mol ja molekyylikaava $C_4H_{11}NO$. Haihtuvuus on vettä pienempi. AMP hajoaa yli 280 asteen lämpötilassa.



Dietyyliaminoetanoli

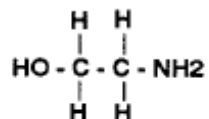
Dietyyliaminoetanoli (diethylaminoethanol – DEAE tai N,N-Diethylethanolamine) on heikko emäs, jonka molekyylimassa on 117,19 g/mol ja molekyylikaava $C_6H_{15}NO$. Haihtuvuus on vettä suurempi yli 70 °C lämpötilassa.



DIETHYLAMINOETHANOL
MW 117,19

Etanoliamiini

Etanoliamiini (ethanolamine – ETA) on heikko emäs, mutta ammoniakkia ja morfoliinia vahvempi. Molekyylipaino on 61,08 g/mol ja molekyylikaava C_2H_7NO . Etanoliamiinin haihtuvuus on vettä pienempi ja se rikastuu ensilauhteeseen. Etanoliamiini on yksi morfoliinin hajoamistuotteista ja se itsessään on termisesti melko stabiili.



ETHANOLAMINE
MW 61.08



2.2 Orgaanisten amiinien ominaisuudet

Monien orgaanisten alkaloivien amiinien emäsvakio sekä jakaantuminen höyry- ja vesifaasin välillä on lauhteen pH:n kannalta suotuisampi kuin ammoniakilla. Tämän seikan vuoksi on niiden käyttö voimalaitoksissa lisääntynyt. Operaattorin kannalta saavutettavina etuina pidetään vähäisempää korroosiota ja vähäisempää korroosiotuotteiden kulkeutumista kattilaan, syöttöveden laadun paranemista ja vähäisempiä ulospuhallushäviöitä, sekä nopeampaa käyntiin ajoa, johtuen vähäisemmästä korroosiotuotteiden kulkeutumisesta [1].

Kappaleessa 2.2.1 tarkastellaan amiineille määritettyjä jakautumiskertoimia ja verrataan niitä esim. ammoniakkiin. Kappaleessa 2.2.2 tarkastellaan amiinien alkalointikykyä ja esim. lämpötilan vaikutusta emäsvakioon. Amiinien termisen hajoamisen mekanismeja ja kinetiikkaa tarkastellaan kappaleessa 2.2.3 ja hajoamisen tuotteina syntyvien orgaanisten happojen käyttäytymistä vesi-höyrykierrossa tarkastellaan kappaleessa 2.2.4.

2.2.1 Orgaanisten amiinien haihtuvuus ja jakautuminen vesi- ja höyryfaasin välillä

Haihtuvuus määrittelee amiinin jakaantumisen vesi-höyry kierrossa. Yleisesti käytetään kahta eri termiä määrittämään jakaantuminen vesi- ja höyryfaasin välillä. Ensimmäinen termi on suhteellinen haihtuvuus ($RV = \text{Relative Volatility}$), joka voidaan määrittää kaavalla:

$$RV = C_s / C_w \quad (2)$$

jossa C_s on pitoisuus höyryssä ja C_w on pitoisuus liuosfaasissa. Suhteellinen haihtuvuus määritellään siis höyryfaasin ja liuosfaasin pitoisuuden suhteena. Koska vain ionisoitumaton (ei dissosioitunut) osa amiinista on haihtuva ja kaikki alkaloivat amiinit dissosioituvat osittain vedessä (emäsvakion mukaisesti), on suhteellinen haihtuvuus voimakkaasti riippuvainen ko. amiinin konsentraatiosta. Konsentraatioriippuvuuden vuoksi on määriteltä toinen termi – jakautumiskerroin (K_d – Distribution coefficient), joka määritellään kaavalla:

$$K_d = C_s / C'_w \quad (3)$$

jossa C'_w on vesifaasissa ionisoitumattoman osan molaalinen konsentraatio. Koska K_d :n määrittely perustuu amiinin ionisoitumattoman osan konsentraatioon, on se riippumaton amiinin konsentraatiosta. Suhteellinen haihtuvuus ja jakautumiskerroin ovat riippuvia toisistaan seuraavasti:

$$K_d = RV / (1 - \alpha) \quad (4)$$

jossa α = amiinin ionisoitunut osuus. Ionisoitunut osuus voidaan laskea happo-emäs tasapainosta seuraavasti:

$$\alpha = [BH^+] / [BH^+] + [B] \quad (5)$$

jossa $[BH^+]$ on ionisoituneen emäksen konsentraatio ja $[B]$ on ionisoitumattoman emäksen konsentraatio.

Yleensä jakautumiskerrointa (K_d) käytetään laskettaessa amiinien jakautumista vesi-höyrykierrossa. Suhteellinen haihtuvuus on kuitenkin käsitteellisesti selkeämpi havainnollistamaan ilmiötä. Esimerkiksi ensilauhteen pH:n kannalta amiinit joiden RV on selvästi pienempi kuin 1 ovat suotuisia, koska ne rikastuvat vesifaasiin ja pitävät ensilauhteen pH:n korkeana. Toisaalta alhaisen suhteellisen haihtuvuuden omaavat amiinit

eivät nosta lauhteen lopullista pH:ta yhtä paljon, koska niistä pienempi osuus haihtuu lieriöstä, joten yleensä käytetään amiiniseoksia.

Seuraavassa on esitetty muutamia kokeellisten tutkimusten tuloksia [19-21] amiinien jakautumisesta höyry- ja vesifaasin välillä. Aineistossa on sekä laboratoriokokeita, tutkimuskattilassa tehtyjä kokeita, että täyden mittakaavan laitoksessa tehtyjä mittauksia.

Balakrishnan [19] on autoklaavikokein tutkinut 13 amiinin suhteellista haihtuvuutta lämpötila-alueella 150 – 325 °C. Suhteellinen haihtuvuus mitattiin ottamalla näytteet vesi ja höyryfaasista vähintään 4 tunnin tasapainon asettumisen jälkeen, jonka jälkeen amiinipitoisuus määritettiin ja laskettiin suhteellinen haihtuvuus kaavalla 2. Balakrishnan:in kokeet on tehty amiinipitoisuuksilla 200-500 mg/l. Näissä kokeissa amiinien pitoisuudet olivat suuria ja amiinit ovat liuoksessa pääosin ionisoitumattomassa muodossa, jolloin määritetyt suhteelliset haihtuvuudet (RV) ovat Balakrishnan:in mukaan lähes identtisiä jakautumiskertoimien (K_d) kanssa. Taulukkoon 2 on koottu tämän selvityksen piiriin kuuluvat mittauksien tulokset.

Taulukko 2. Orgaanisten amiinien suhteellinen haihtuvuus(RV) lämpötilan funktiona [19].

Amiini	Lämpötila (°C)					
	150	165	200	250	300	325
Dimetyyliamiini (DMA)	42,5		31,6	17,3	10,1	6,6
2-Aminometyylipropanoli (AMP)		0,79	0,78	2,66	3,98	3,34
Dietyyliaminoetanoli (DEAE)	5,68		6,31	5,98	5,84	6,57

Anerousis et. al. [20] ovat tutkineet amiinien ja amiiniseosten jakautumiskertoimia tutkimus käyttöön tehdyssä kattilassa eri lieriöpainella ja lämpötiloilla (Taulukko 3). Painealue oli 0,7 – 10 MPa ja lämpötila-alue vastaavasti 164 - 314 °C. Testit tehtiin käyttäen ionivaihdettua vettä, johon lisättiin tutkittava amiini, ja normaalit kattilaveden epäpuhtaudet ja kemikaalit, jotka tekijöiden mukaan ovat tyypillisiä paineluokan 6,2 MPa kattiloissa. Taulukossa 4 on esitetty kattilaveden analyysi 15 kertaisen konsentroinnin jälkeen. Tekijät tekivät myös vertailutestin ilman em. epäpuhtauksia. Tekijöiden mukaan vertailutestin tulokset olivat vastaavia, kuin perustetestissä. Amiiniseoksista ei ole artikkelissa esitetty kauppa- tai tuotenimiä, joten taulukossa 3 on esitetty tulokset ainoastaan niiden amiinien osalta joiden kemiallinen koostumus on annettu.

Taulukko 3. Orgaanisten amiinien suhteellinen haihtuvuus (RV) lieriöpaineen funktiona tutkimuskattilassa [20].

Paine (MPa)	0	0,7	1,5	2,2	2,9	3,6	4,2	4,9	6,2	7,7	9,0	10
Amiini												
Ammoniakki	10,1	7,1	7,1	6,3	5,0	5,3	4,2	4,2	3,9	3,6	3,4	3,4
Sykloheksyyliamiini	2,0	9,3	23,3	19,5	8,0	6,7	6,6	6,1	5,3	4,7	4,4	4,1
Dietyyliaminoetanoli	1,0	3,4	4,5	4,4	3,9	3,8	3,9	3,5	3,3	2,6	2,9	2,7
Morfoliini	0,4	0,98	1,6	1,4	1,2	1,2	1,3	1,2	1,3	1,3	1,3	1,2
Kylläisen höyryn lämpöt.	°C	164	198	217	231	244	253	262	278	292	304	314

Taulukko 4. Kattilaveden analyysi 15 kertaisen konsentroitumisen jälkeen Anerousis et. al. kokeissa [20].

Ainesosa	Pitoisuus (mg/l)
Alkaliteetti	200
Fosfaatti	20
Silikaatti	20
Sulfiitti	20
Ca (CaCO ₃)	150
Mg (CaCO ₃)	75

Gilbert ja Saheb [21] suorittivat jakautumiskertoimien määrittämisen Gentilly 2 ydinreaktorin vesi-höyrypiirissä (Taulukko 5). Laboratoriotutkimukset, kuten edellä esitetyt, on tyypillisesti tehty termodynaamisessa tasapainossa, mutta olosuhteet voimalaitoksen vesi-höyrykierrossa eivät aina ehdi saavuttaa tasapainotilaa. Tutkijoiden tarkoituksena olikin laajentaa näkemystä amiinien käyttäytymisestä todellisissa olosuhteissa tekemällä kokeet oikeassa laitoksessa. Höyryn arvot Gentilly 2 laitoksessa olivat: paine 4,55 MPa ja lämpötila 258 °C. Morfoliinin annostusmäärät kokeissa olivat 3 – 11 mg/l ja Sykloheksyyliamiinia (CHA) annosteltiin 1:1 suhteessa morfoliinin kanssa. Tulokset on esitetty taulukossa 5 ammoniakkin, hydratsiinin, morfoliinin ja sykloheksyyliamiinin suhteellisenä haihtuvuutena. Suhteellinen haihtuvuus höyrystimessä (RV_{SG}) on laskettu höyryn ja kattilaveden pitoisuuksien suhteesta. Suhteellinen haihtuvuus turbiinin korkeapainevaiheessa (RV_{HP}) on laskettu tulistetun höyryn ja kondensaatin (lauhduttimen jälkeen) keskiarvon suhteesta korkeapaine turbiinin (3,3 MPa) kondensaattiin ja suhteellinen haihtuvuus turbiinin matalapainevaiheessa (RV_{LP}) on laskettu tulistetun höyryn ja kondensaatin (lauhduttimen jälkeen) keskiarvon suhteesta matalapaine turbiinin 81,3 MPa) kondensaattiin.

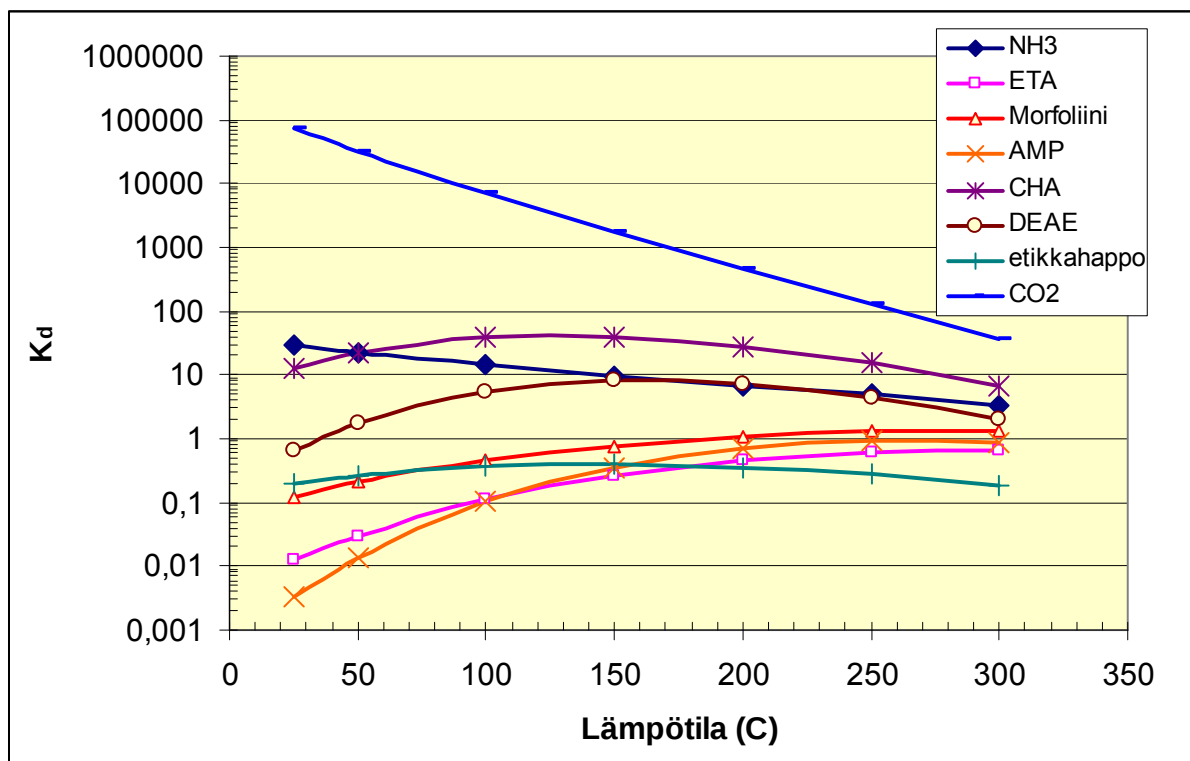
Taulukko 5. Orgaanisten amiinien suhteellinen haihtuvuus mitattuna Gentilly 2 reaktorin vesi-höyrykierrossa normaaleissa käyttöolosuhteissa [21].

Koe no.	N ₂ H ₂	NH ₃		Morfoliini			Sykloheksyyliamiini (CHA)		
	RV _{HP}	RV _{HP}	RV _{LP}	RV _{SG}	RV _{HP}	RV _{LP}	RV _{SG}	RV _{HP}	RV _{LP}
1				1,15					
2				1,14					
3				1,19					
4				1,14					
5				1,18					
6	0,23	1,49		1,18	0,80				
7	0,34	1,67		1,32	0,96				
8		1,56		1,20	0,91				
9		1,33	1,07	1,120	1,01	1,06	8,57	2,8	0,79
10		1,14	0,90	1,11	0,94	1,15	9,72	10,21	0,96
11		1,12	0,78	0,86	0,83	0,94	6,03	7,46	0,93
12		1,77	0,97	1,15	0,99	1,22	6,08	7,3	0,92
13		1,89	0,78	1,19	0,86	0,97	5,35	3,86	0,80

Taulukosta 5 nähdään, että näissä kokeissa höyryn mukana haihtuva hydratsiini (N_2H_2) kondensoituu korkeapaineturbiinissa, jossa mitattujen RV_{HP} arvojen keskiarvo on 0,29. Ammoniakki konsentroituu matalapaineturbiinissa (RV_{LP} 0,90) verrattuna korkeapaineturbiiniin (RV_{HP} 1,50). Tässä tutkimuksessa ammoniakkin osalta on huomattava, että pitoisuudet olivat erittäin pieniä (useimmissa kokeissa $< 0,1 \text{ mg/l}$), jolloin ammoniakki on lähes täydellisesti ionisoituneena (katso kuva 4, s. 17) ja suhteellinen haihtuvuus, joka on konsentraatiosta riippuvainen, pienenee. Gilbert ja Saheb:n määrittämät ammoniakkin haihtuvuudet ovatkin selvästi pienempiä kuin Anerousis et. al. määrittämät, kun verrataan tuloksia lämpötilassa n. $250 \text{ }^\circ\text{C}$. Kun verrataan morfoliinin ja sykloheksyyliamiinin jakautumiskertoimia (RV_{SG}) em. tutkimuksissa, samassa lämpötilassa n. $250 \text{ }^\circ\text{C}$, ovat tulokset lähempänä samaa suuruusluokkaa.

Tutkimuksen mukaan morfoliini ja sykloheksyyliamiini kulkeutuvat höyryn mukana ja jakautuvat epätasaisesti korkeapaine ja matalapaineturbiinin lauhteeseen ja päälauhteeseen. Morfoliini konsentroituu selvästi enemmän korkeapaineturbiinin ensilauhteeseen. Matalapainepuolella sykloheksyyliamiinin jakautuminen kondensaattiin on suurempi kuin morfoliinin, mutta samaa suuruusluokkaa. Laboratoriotulokset osoittavat molempien amiinien osalta suurempaa haihtuvuutta; erityisen suuri ero on sykloheksyyliamiinin osalta. Tekijät pitävät suurimpina tuloksien eroihin kenttä- ja laboratoriomittausten välillä vaikuttavina tekijöinä: (1) RV_{HP} ja RV_{LP} tulokset laskettiin näytteistä, jotka eivät täysin vastanneet höyryn pitoisuutta HP ja LP osissa; (2) kenttäolosuhteissa esiintyy operointiin liittyviä rajoitteita, jotka muuttavat termodynaamista tasapainoa, esim lauhtuttimen alipaine; (3) Höyryn isoterminen laajeneminen HP ja LP osissa, mistä johtuen paine ei ole tasapainossa ko. lämpötilan höyrynpaineen kanssa.

Cobble ja Turner [24] ovat koonneet laajan yhteenvedon amiinien käyttämisestä painevesireaktorien (PWR) AVT-käsittelyssä. Artikkeleihin on koottu yhteenvedo amiinien haihtuvuusdatasta lämpötila-alueella $25 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$. Tiedot on kerätty eri tutkimuksista, joita on täydennetty uusilla mittauksilla. Kokeellisesta datasta on määritetty termodynaamiset parametrit, joiden perusteella korkean lämpötilan arvoja on ekstrapoloitu siltä osin, kun kokeellista dataa ei koko lämpötila-alueella ole ollut käytettävissä. Tämän selvityksen aihealueeseen kuuluvien amiinien ja muiden kemiallisten yhdisteiden yhteenvetotiedot Cobblen ja Turnerin selvityksestä on esitetty liitteessä 1. Kuvassa 3 on graafisesti esitetty amiinien ja ammoniakkin jakautumiskerroin lämpötila-alueella $25 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$.



Kuva 3. Ammoniakin, orgaanisten amiinien, hiilidioksidin ja etikkahapon jakautumiskertoimet (K_d) lämpötilan funktiona.[24]

2.2.2 Orgaanisten amiinien emäsvahvuus (K_b)

Alkaloivat orgaaniset amiinit ovat heikkoja emäksiä. Kun amiinia liuotetaan veteen, ne ionisoituvat osittain muodostaen hydroksidi-ionin (OH^-), josta aiheutuu amiinin alkaloivat ominaisuudet. Hydrolyysireaktio voidaan kirjoittaa seuraavasti:



jossa B on amiini ja BH^+ on amiinin ionisoitunut muoto.

Emäsvahvuus määrittelee amiinin kyvyn nostaa vesiliuoksen pH:ta ja se määritellään emäksen ionisoitumiskertoimen (K_b) mukaisesti yhtälöllä:

$$K_b = [\text{BH}^+][\text{OH}^-] / [\text{B}] \quad (7)$$

jossa K_b on emäksen B ionisoitumiskerroin, $[\text{BH}^+]$ on ionisoituneen emäksen konsentraatio, $[\text{OH}^-]$ on hydroksidi-ionin konsentraatio ja $[\text{B}]$ on ionisoitumattoman emäksen konsentraatio. Kaavasta nähdään, että mitä suurempi on emäksen ionisoitumiskerroin, sitä enemmän muodostuu hydroksidi-ioneja tietyssä konsentraatiossa. Amiinin suurempi K_b arvo aiheuttaa siis korkeamman pH:n vertailtaessa amiineja keskenään samassa konsentraatiossa.

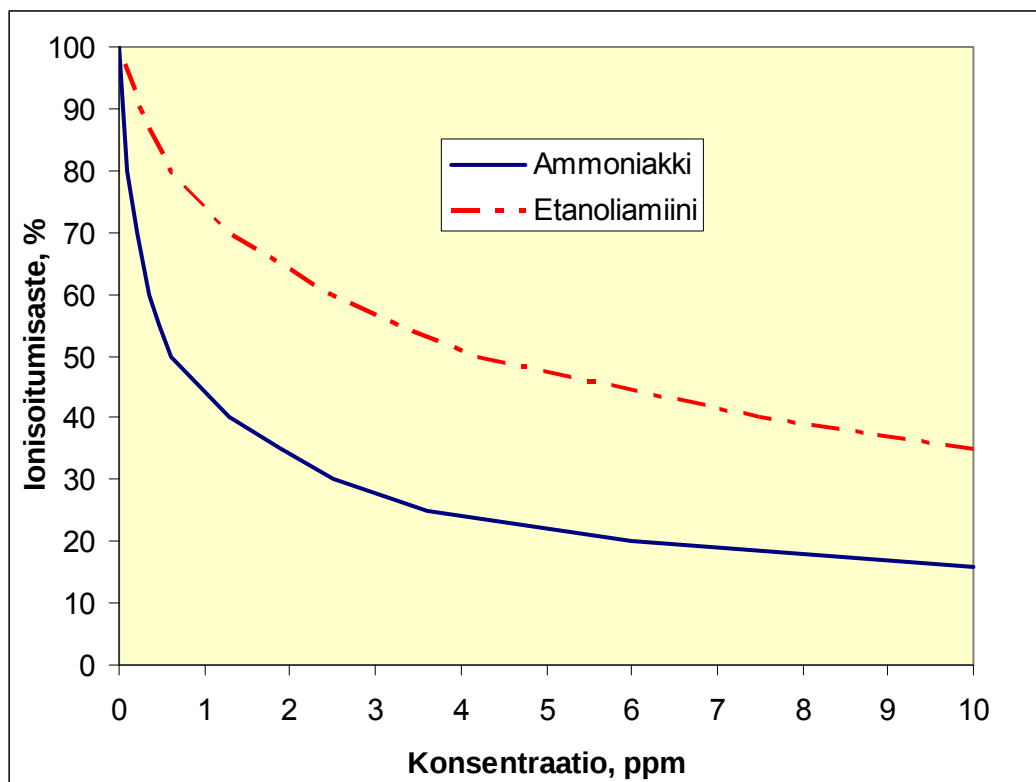
Kuten pH käsitteen yhteydessä, on heikkojen happojen ionisoitumisvakio usein liian pieni luku kätevästi käsiteltäväksi, joten se usein ilmaistaan logaritmisessa muodossa pK_b .

$$pK_b = -\log_{10}K_b \quad (8)$$

Tällä tavoin esitettynä alhaisempi pK_b tarkoittaa suurempaa ionisoitumista ja suurempaa emäsvahvuutta.

Konsentraation vaikutus ionisoitumiseen:

Orgaanisten amiinien ionisoitumisaste pienenee selvästi konsentraation kasvaessa, mikä on heikkojen emästen ominaisuus ja suoraa seurausta ionisoitumiskertoimen määritelmästä. Tästä seuraa se, että emäksen konsentraation kasvattaminen ei merkittävästi nosta pH-arvoa, koska hydroksidi-ionien pitoisuus ei kasva enempää kuin amiinin ionisoituneen osan. Esimerkki ionisoitumisen määrästä pitoisuuden kasvaessa on esitetty kuvassa 4, jossa on ammoniakki ja etanoliamiinin ionisoitumisaste esitettynä 25 °C lämpötilassa.



Kuva 4. Konsentraation vaikutus amiinien (Ammoniakki $K_b=4,75$ ja Etanoliamiini $K_b=4,50$) ionisoitumisasteeseen lämpötilassa 25 °C [17].

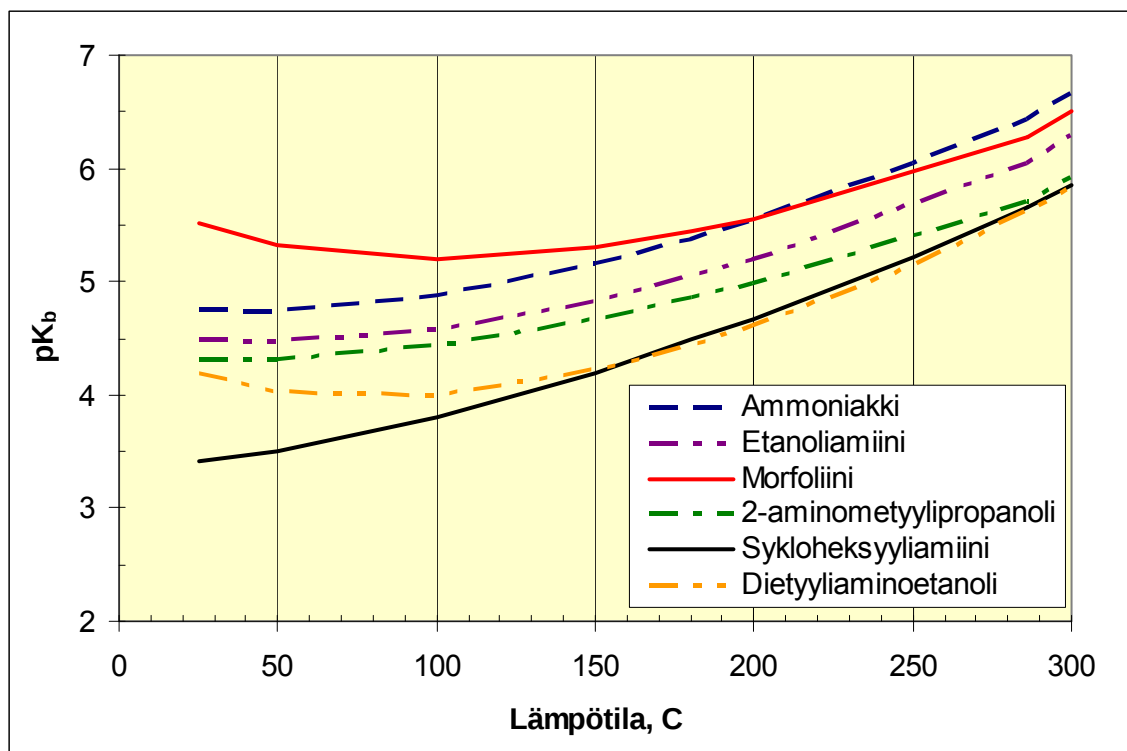
Lämpötilan vaikutus emäsvahvuuteen:

Amiinien emäsvahvuus on selvästi lämpötilariippuvainen. Yleisesti ottaen amiinien ionisoitumisvakio laskee lämpötilan noustessa ja emäksistä tulee heikompia. Emäsvahvuuden muutoksen nopeus kuitenkin vaihtelee merkittävästi, mitä havainnollistetaan kuvassa 5 vertailemalla viiden amiinin ja ammoniakkiin pK_b arvoja lämpötilan funktiona. Kuvan 5 tulokset on laskettu kirjallisuuden taulukkoarvoista emäksiä vastaavien happojen happovakioille [22]. Esimerkiksi vertailtaessa morfoliinia ja

ammoniakkia havaitaan, että 25 asteen lämpötilassa ammoniakki on huomattavasti voimakkaampi emäs kuin morfoliini, mutta lämpötilan noustessa yli 200 asteen on morfoliini voimakkaampi emäs. 2-Aminometyylipropanoli (AMP) on edellä mainittuja vahvempi emäs kaikissa lämpötiloissa.

Muiden ionien vaikutus amiinien ionisoitumiseen:

Emäksen hydrolyysireaktio (6) on tasapainoreaktio, ja se voi edetä molempiin suuntiin. Tästä johtuen muiden liuoksessa olevien happojen ja emästen ionisoituminen vaikuttaa voimakkaasti amiinien ionisoitumisasteeseen. Toisen emäksen lisääminen vähentää amiinin ionisoitumisastetta, koska hydroksyyli-ionien konsentraatio kasvaa ja tasapaino reaktioyhtälön mukaan siirtyy lähtöaineiden puolelle eli ionisoitumattoman amiinin suuntaan. Vastaavasti hapon lisääminen siirtää tasapainoa tuotteiden suuntaan ja ionisoituneen amiinin osuus lisääntyy.



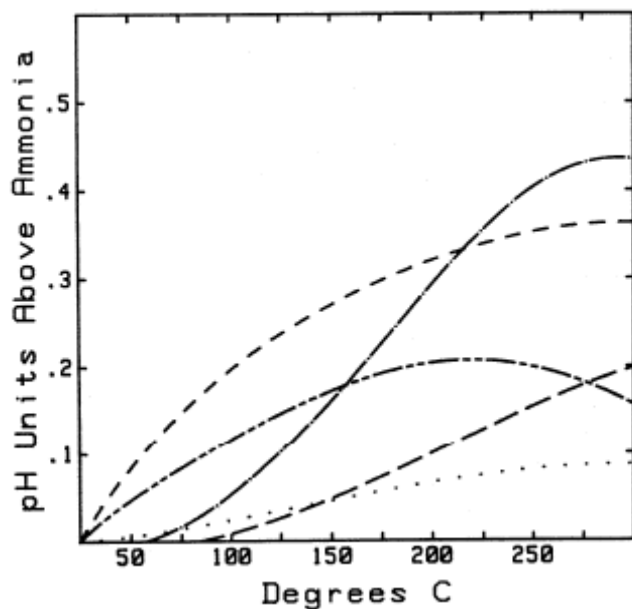
Kuva 5. Lämpötilan vaikutus amiinien pK_b arvoihin [22].

Höyryn ja nestefaasin ollessa tasapainossa liuoksen pH on riippuvainen edellä esitetyn mukaisesti jakaantumiskertoimesta ja emäsvahvuudesta, sekä niiden muuttumisesta lämpötilan funktiona. Tätä voidaan havainnollistaa esim. Balakrishnan:n [30] laskemilla amiiniannoksilla, jotka tarvitaan että saavutetaan pH 6,20 lämpötilassa 270 °C (Taulukko 6.). Kun verrataan tuloksia pH arvoon lämpötilassa 25 °C, havaitaan, että pH vaihtelee arvosta 9,1 arvoon 9,7. Sama tasapaino pH 6,2 lämpötilassa 270 °C antaa siis näytejäähdyttimen jälkeen lämpötilassa 25 °C hyvinkin erilaisia arvoja, koska ainesosien tasapaino on lämpötilasta riippuvainen. Samaa asiaa toisinpäin havainnollistaa Cobble:n ja Turner:n [24] graafinen esitys amiinien puskurointikyvystä ammoniakkiin verrattuna lämpötilan funktiona (Kuva 6.), kun esim. kattilaveden pH lämpötilassa 25 °C on 9,6.

Taulukko 6. Ammoniakin ja orgaanisten amiinien pitoisuus, joka tarvitaan jotta saavutetaan puhtaan veden pH 6,20 lämpötilassa 270 °C [30].

Calculated Values of Concentration Which Would Result in a pH of 6.2 at 270°C
(Balakrishnan, 2002)

Amine		Mol. Wt.	Concentration (mg/kg) for pH _{270°C} = 6.20	pH _{25°C}
Name	Symbol			
Ammonia	NH ₃	17.0	2.6	9.64
Ethanolamine	ETA	61.08	4.32	9.53
Morpholine	MOR	87.1	10.7	9.26
Dimethylamine	DMA	45.08	0.63	9.14
5-Aminopentanol	5AP	103.16	2.7	9.38
3-Methoxypropylamine	MPA	89.14	7.27	9.7
4-Aminobutanol	4AB	89.0	2.87	9.44
Pyrrolidine	PYR	71.1	0.97	9.13
Dodecylamine	DDA	185.4	5.64	9.46
Dipropylamine	DPA	101.2	1.76	9.24
Decylamine	DECA	157.3	4.75	9.46
Potassium Hydroxide	KOH	56.1	0.47	8.93



Kuva 6. Orgaanisten amiinien muodostaman liuoksen pH:n erotus ammoniakiin verrattuna lämpötilan funktiona, kun alku pH lämpötilassa 25 °C on 9,6 [24].

.....	Etanoliamiini (ETA)	5,62 ppm
-----	Morfoliini	48,9 ppm
-----	2-aminometyylipropanol (AMP)	6,54 ppm
-.-.-.-	Quinuclidine	12,1 ppm
-----	3-Hydroxyquinuclidine	38,1ppm

2.2.3 Orgaanisten amiinien hajoaminen kattilaolosuhteissa

Orgaaniset amiinit voivat hajota kattilaolosuhteissa hydrolysoitumalla ja hapettumalla. Amiinien hajoaminen vähentää niiden konsentraatiota ja pH:ta puskuroivaa vaikutusta. Hajoaminen tuottaa myös erilaisia hajoamistuotteita, jotka vaikuttavat amiinien toimintaan syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä. Hajoamistuotteena voi syntyä ammoniakkia ja muita amiineja, joista ei ole vaaraa materiaalien kannalta. Hajoamisen seurauksena syntyy kuitenkin myös lyhytkestoisia orgaanisia happoja ja hiilidioksidia, jotka alentavat pH:ta ja voivat vaikuttaa varsinkin lauhdelinjien korroosioon.[18,22]

Amiinien hajoamista voidaan arvioida määrittämällä hajoamisnopeuskertoimet mittausdatasta, olettaen hajoamisen tapahtuvan ensimmäisen kertaluvun reaktiokinetiikan mukaisesti. Hajoamisprosessin ensimmäisen kertaluvun nopeuslaki voidaan esittää seuraavasti:

$$d[A]/dt = -k[A] \quad (9)$$

jossa [A] on amiinin konsentraatio, t on aika sekunneissa ja k on reaktionopeusvakio (s^{-1}). Oletetaan alkuehdot t = 0, [A] = C_0 ja etenemisehto t = t, [A] = C ja integroidaan jolloin saadaan ensimmäisen kertaluvun nopeuslaki,

$$\ln C/C_0 = -kt \quad \text{tai} \quad C = C_0 \cdot e^{-kt} \quad (10)$$

yhtälöstä 10 saadaan hajoamisaste prosentteina, joka voidaan laskea, kun reaktionopeusvakio tunnetaan.

$$\text{hajoamisprosentti} = (1 - e^{-kt}) \cdot 100 \quad (11)$$

Gilbert ja Lamarre [25] tutkivat morfoliinin reaktiokinetiikkaa ja sen hajoamistuotteita. Laboratoriokokeet tehtiin ruostumattomasta teräksestä (AISI 316) valmistetussa Parr reaktorissa (nestetilavuus 230 ml). Morfoliinin lähtöpitoisuus oli 150 mg/l ja liuos kuplitettiin heliumilla hapen poistamiseksi. Kokeet tehtiin lämpötiloissa 260, 280 ja 300 °C. Kokeiden hajoamisnopeus noudatti ensimmäisen kertaluvun reaktionopeusyhtälöä ja kokeista määritettiin reaktionopeusvakiot, jotka on esitetty taulukossa 7.

Taulukko 7. Morfoliinin hajoamisnopeus Parr-reaktorissa alkukonsentraatiolla 150 mg/l lämpötilassa 260, 280 ja 300 °C.[25]

Lämpötila, °C	Reaktionopeusvakio, $k(s^{-1})$	Puoliintumisaika (vrk)
260	$2,67 \times 10^{-7}$	30
280	$8,73 \times 10^{-7}$	9,2
300	$2,175 \times 10^{-6}$	3,8

McKay [22] on määrittänyt morfoliinin hajomista laboratoriossa huomattavasti pienemällä pitoisuudella 4,7 mg/l, lämpötilassa 300 °C. Määritetty reaktionopeusvakio oli $7,75 \times 10^{-7} s^{-1}$.

Jayaweera [26] tutki myös morfoliinin hajoamista neste ja kaasufaasissa ruostumattomasta teräksestä valmistetussa autoklaavissa, jonka kokonaistilavuus oli 390 ml ja nestetilavuus kokeissa 180 ml. Lämpötilassa 290 °C morfoliinin hajoamisen reaktionopeusvakio vesifaasissa oli $0,018 h^{-1}$ (muunnettuna $5 \times 10^{-7} s^{-1}$) ja höyryfaasissa $0,017 h^{-1}$, kun morfoliinin pitoisuus kokeen alussa oli 150 mg/l.

Shenberger et. al [22] ovat määrittäneet amiinien hajoamisen reaktionopeusvakioita (taulukko 8) korkeapainekoekattilassa. Määritykset tehtiin syöttöveden esilämmittimessä (FWH), jossa lämpötila nostettiin 140 - 280 °C, ja kattilassa, jossa keskimääräinen lämpötila oli 286 °C. Koekattilan testiolosuhteet on esitetty taulukossa 9 ja taulukossa 10 on esitetty haihtuvien (volatile) ja haihtumattomien (non-volatile) ainesosien keskimääräinen viipymäaika koekattilassa (HPTBS) verrattuna painevesireaktoriin (PWR) ja fossiilisen polttoaineen kattilaan. Taulukossa 10 on esitetty myös viipymäaika syöttöveden esilämmittimessä. Viipymäaika on sama haihtuville ja haihtumattomille, koska esilämmittimessä ei tapahdu höyrystymistä.

Taulukko 8. Amiinien hajoamisreaktion ensimmäisen kertaluvun reaktionopeusvakio koekattilan syöttöveden esilämmittimessä (FWH) ja kattilassa.[22]

Amine	$k(s^{-1})$ FWH	$k(s^{-1})$ Boiler
DAE	3.55×10^{-4}	1.24×10^{-4}
ETA	5.87×10^{-5}	1.07×10^{-6}
Morpholine	7.47×10^{-5}	4.08×10^{-6}
AMP	4.68×10^{-4}	2.78×10^{-4}
MPA	2.87×10^{-6}	-----
3HQ	-----	1.44×10^{-5}

Taulukko9. Korkeapainekoekattilan testiolosuhteet [22]

Paine:	7	MPa
Lämpötila:	286	°C
Höyryn määrä:	0,011	kg/s
Ulospuhallus:	4	%
Konsentroitumisaste:	25	
Kattilaveden kierto	0,11	kg/s
Lauhteen palautus	85	%

Taulukko 10. Viipymäajat korkeapainekoekattilassa (HPTBS) verrattuna painevesireaktoriin (PWR) ja hiilikattilaan.

	PWR		Fossil Boiler	HPTBS	
	OTSG	Recirculating		FWH	Boiler
Non-Volatile	0.4 min.	139 min. (1X)	1125 min. (8.1X)	11 min. (0.08X)	1089 min. (7.8X)
Volatile (RV = 0.35)	0.4 min.	2 min. (1X)	78 min. (39X)	11 min. (5.5X)	148 min. (74X)

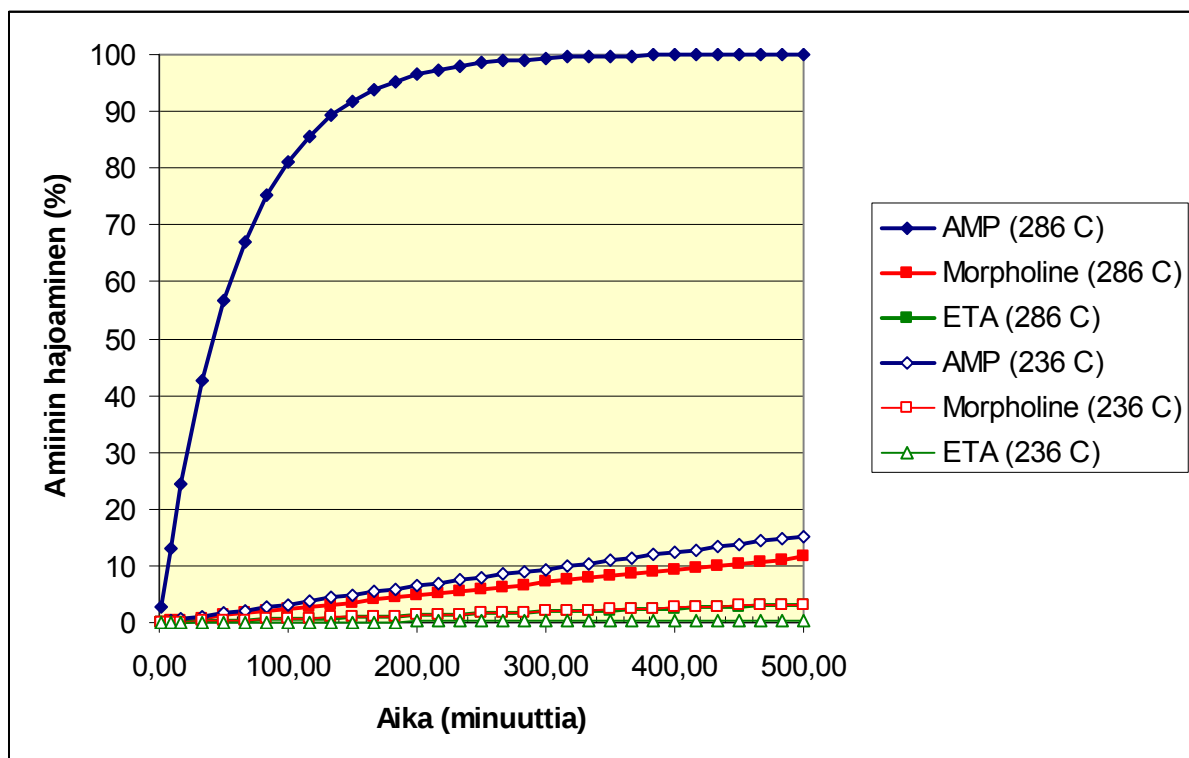
Hajoamisnopeudet korkeapainekoekattilassa olivat merkittävästi suurempia kuin laboratorio-kokeissa. Tekijät arvelevat kiihtyvän hajoamisen johtuvan oksidikerroksen katalyyttisestä vaikutuksesta tai suuremman lämpövuon vaikutuksesta [22].

Feron [22] on mitannut AMP:n hajoamista koekattilassa lämpötila-alueella 280-295 °C. Hän mittasi 500 sekunnin koejaksolla AMP:n hajoamiseksi 23 %, josta voidaan laskea reaktionopeusvakio $4,97 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$, joka on samaa suuruusluokkaa kuin HPTBS laitteessa mitattu.

Myös Balakrishnan [19] määrittämiä amiinien hajoamista autoklaavikokeissaan joissa hän tutki 13 amiinin suhteellista haihtuvuutta lämpötila-alueella 150 – 325 °C. Kokeiden mukaan kaikki amiinit olivat melko stabiileja em. lämpötila-alueella ja maksimi hajoamisnopeus oli 1,2 % tunnissa, joka vastaa reaktionopeusvakiota $3,4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$. Tulos on ainakin AMP:n osalta huomattavasti Ferronin ja Shenberger et. al. määrittämiä alhaisempi. Balakrishnan määrittämiä hajoamisnopeuden muodostuvan ammoniakkin perusteella, eikä mittaamalla amiinin pitoisuutta.

Briden et. al. [27] testasivat amiineja laitosmittakaavassa Davis-Bess:n ydinvoimalan sekundäärivesikierrossa, jossa höyrystimen lämpötila oli 236 °C. He määrittivät AMP:n hajoamisnopeudeksi n. 2 % tunnissa, morfoliinin ja MPA:n n. 0,4 % tunnissa, sekä etanoliamiinin hajoamisnopeudeksi n. 0,05 % tunnissa. Em. arvoista voidaan laskennallisesti arvioida reaktionopeuskertoimet olettamalla hajoamisen tässäkin tapauksessa noudattavan ensimmäisen kertaluvun kinetiikkaa. Lasketut k-arvot ovat $5,5 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ AMP:lle, $1,1 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ morfoliinille ja MPA:lle sekä $1,5 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ETA:lle.

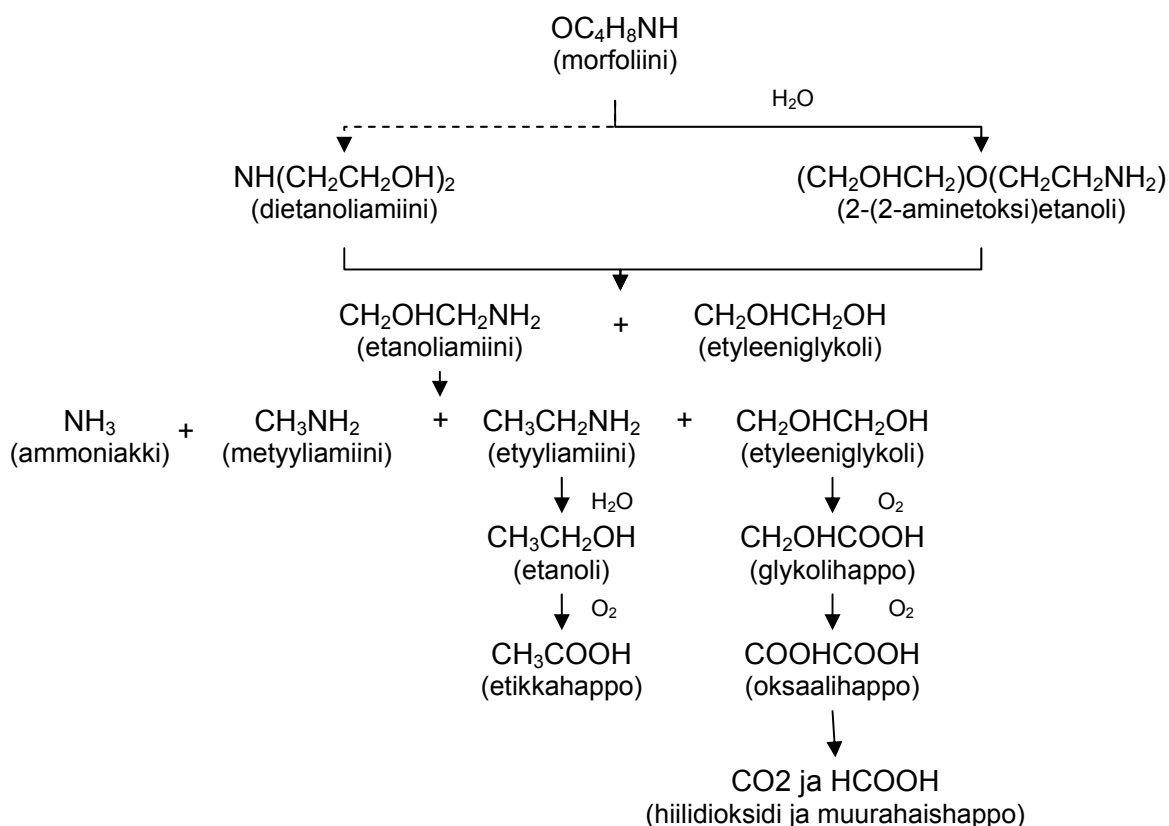
Kuvassa 7 on esitetty reaktionopeuskertoimista laskettu amiinien prosentuaalinen hajoaminen ajan funktiona Shenberger et. al [22] ja Briden et. al. [27] kokeiden mukaan.



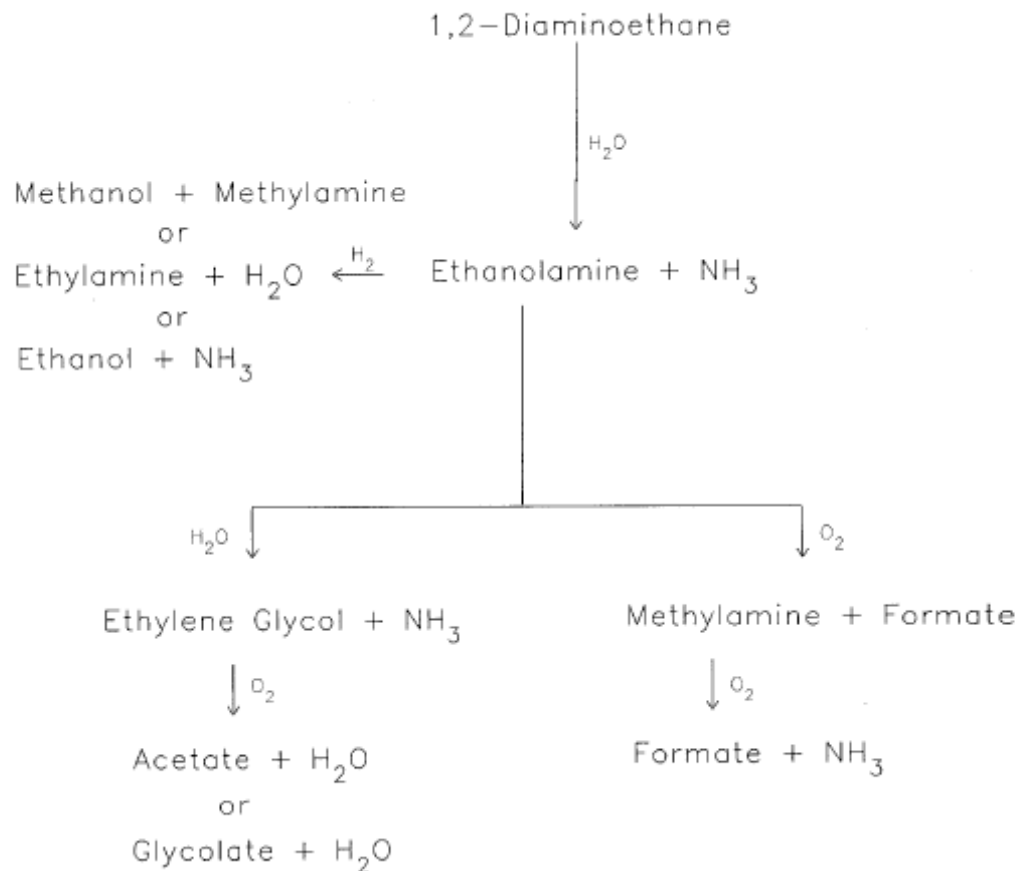
Kuva 7. Orgaanisten amiinien terminen hajoaminen koekattilassa lämpötilassa 286 °C[22] ja ydinvoimalan sekundäärivesikierrossa 236 °C[27].

Hajoamisreaktiot:

Edellä esitettiin Gilbert ja Lamarre:n [25] tulokset morfoliinin hajoamiskinetiikasta. Kineettisten mittausten lisäksi he määrittivät morfoliinin hajoamistuotteita ionikromatografisesti. Kuvassa 8 on esitetty mittaustulosten perusteella laadittu morfoliinin hajoamisreitti. Morfoliinin hajoaminen alhaisessa happipitoisuudessa todennäköisesti kulkee kahta reittiä: (1) muodostuu dietanoliamiinia C-O sidoksen hajotessa ja (2) muodostuu 2-(2-aminoetoksi)etanolia C-N sidoksen hajotessa. Dietanoliamiinia ei havaittu reaktiotuotteissa, joten C-N sidoksen hajoaminen on määrävä tekijä morfoliinin hajoamisessa. Ammoniakin ja primaaristen amiinien pitoisuus reaktiotuotteissa nousee lämpötilan kasvaessa 260 – 300 °C.



Kuva 8. Morfoliinin hajoamisreaktiot Gilbert & Lamarre:n mukaan [25].



Kuva 9. Diaminoetaanin (DAE) hajoaminen etanoliamiiniksi ja edelleen pienempimolekyylisiksi yhdisteiksi.[22]

Shenberger et. al [22] määrittivät koekattilassa tehdyissä kokeissa myös amiinien hajoamisen tuloksena syntyvien hajoamistuotteiden, kuten ammoniakkin, asetaatin ja formiaatin pitoisuutta, sekä hapettomassa syöttövedessä että syöttövedessä johon lisättiin happikylläistä vettä siten, että hapen pitoisuus kokeen aikana oli muutama sata $\mu g/l$ (ppb). Tulokset hajoamistuotteista syöttöveden esilämmittimessä on esitetty taulukossa 11. Amiinien pitoisuus kokeissa oli säädetty siten, että syöttöveden tavoite pH (25 °C) oli 9,0. Keskimääräiset pitoisuudet kokeen aikana olivat: NH_3 = 1-3 ppm; DAE = 0,5 – 1,5 ppm, ETA 2 – 2,5 ppm, Morph = 4 – 7 ppm, AMP 0,5 – 1,5 ppm, MPA = 1 – 2 ppm ja 3HQ = 1,5 – 2,5 ppm.

Ainoastaan DAE ja AMP, jotka hajoavat yksinkertaisesti hydrolysoitumalla, tuottivat merkittäviä määriä ammoniakkia, kun happea ei ollut läsnä. DEA:n hajoamisreaktio on esitetty kuvassa 9. Kun happipitoisuus nousi myös ETA, morfoliini, MPA ja 3HQ hajosivat tuottaen ammoniakkia, mikä osoittaa hapettumisen vaikutuksen hajoamiseen korkeassa lämpötilassa. AMP hajoamisen tuottama ammoniakkipitoisuus oli kokeissa moolimäärältään käytännössä sama kuin AMP:n hajoamisen ainemäärä sekä syöttöveden esilämmittimessä, että kattilassa.

Kaikista amiineista syntyi hajoamisen tuloksena jonkun verran asetaattia ja formiaattia. Koekattilassa käytettiin korkeapainekattilan lisävesistandardin mukaista lisävetä, mutta se sisälsi jonkun verran myös luonnon orgaanista ainetta. Taulukon 11 arvoista voidaan ammoniakkin tuloksia käyttää perustasona, jossa asetaatin ja formiaatin muodostuminen on seurausta lisäveden orgaanisen aineen hajoamisesta. Amiinien osalta asetaattipitoisuus

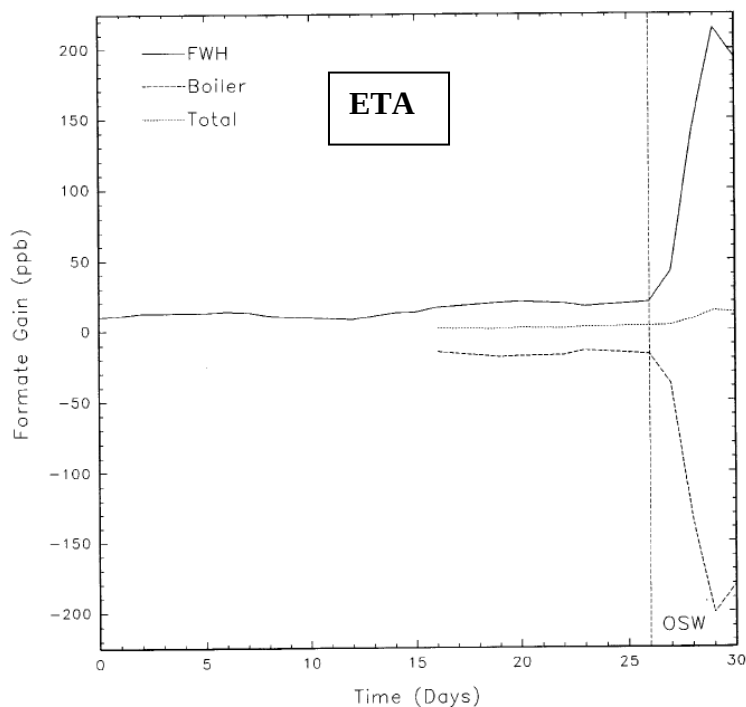
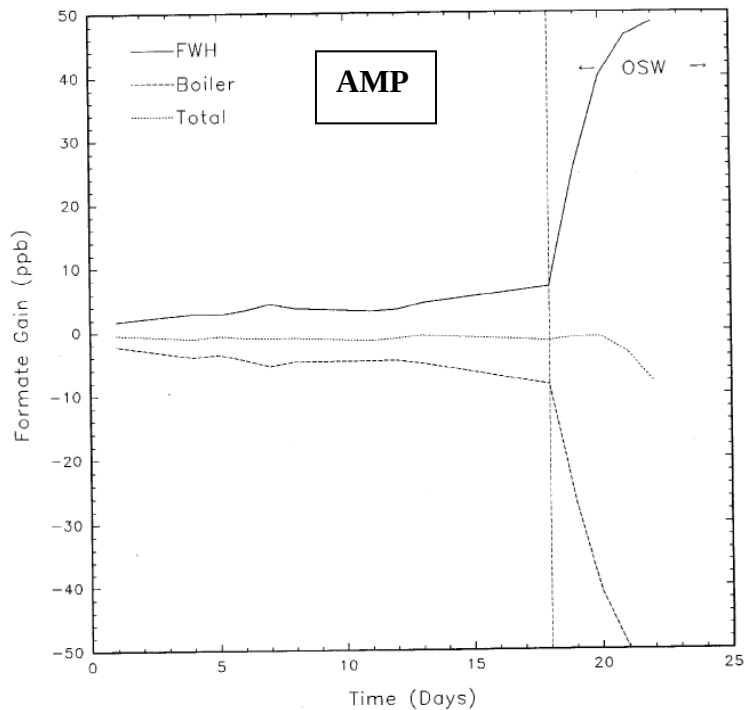
lisääntyy hieman, mutta on samaa suuruusluokkaa kuin ammoniakikokeessa sekä hapettomassa että happikokeessa, mistä voidaan arvioida että amiinien hajoamisesta muodostuu näissä olosuhteissa ainoastaan vähän asetaattia. Formiaatin muodostumisen osalta happipitoisuuden nosto vaikuttaa huomattavasti ETA:n ja 3HQ hajoamisreaktioon.

Taulukko 11. Amiinien hajoamistuotteiden keskimääräinen pitoisuus syöttöveden esilämmittimessä (FWH) koekattilassa tehdyissä kokeissa. Esilämmittimessä lämpötilan nousu 140 – 280 °C.[22]

Amine	Ammonia (ppb)		Acetate (ppb)		Formate (ppb)	
	Amine only	Amine plus O ₂	Amine only	Amine plus O ₂	Amine only	Amine plus O ₂
NH ₃	---	---	20	9	16	16
DAE	71	54	5	10	4	6
ETA	-3	58	17	20	14	122
Morph	2	11	8	13	5	19
AMP	79	72	4	11	3	34
MPA	4	17	9	7	8	29
3HQ	5	34	10	15	10	120

AMP:n hajoamisnopeus riippuu voimakkaasti lämpötilasta, kuten havaitaan kuvasta 7. Myös Wylfan ydinvoimalaitoksella [22] lämpötilassa 240 - 245 °C AMP hajoaminen sekundääri-kierrossa on normaalisti 1 - 3 % eli samaa suuruusluokkaa kuin Briden et. al. [27] kokeissa Davis-Bess:n laitoksella. Ammoniakki oli AMP:n pääasiallinen hajoamistuote koekattilassa ja myös Wylfan laitoksella havaittiin ammoniakin muodostuminen. Todennäköisin reaktiomekanismi AMP:n hajoamiselle on typpi-hiili (C-N) sidoksen hydrolysoituminen, jolloin muodostuu ammoniakia ja 2-metyyli-1,2-propaanidioli: a samaan tapaan kuin DEA:n hajoamisessa kuvassa 9. 2-metyyli-1,2-propaanidioli hajoaa edelleen muodostaen karboksyylihappoja ja hiilidioksidia. Asetaatin ja formiaatin muodostuminen, kun pelkästään AMP:tä annosteltiin syöttövedeen, oli alhaista (Taulukko 11), mutta happipitoisuuden nousu syöttövedessä lisäsi asetaatin muodostumista kolminkertaiseksi ja formiaatin muodostusta n. dekadilla. Kattilavedessä happipitoisuuden nosto puolestaan ei vaikuttanut asetaatin ja formiaatin muodostumiseen Shenberger et. al [22] kokeissa. Syöttöveden esilämmittimessä muodostuneen formiaatin havaittiin sen sijaan hajoavan kattilassa kuvan 10 mukaisesti testattujen amiinien kokeissa.

Muurahaishappo ja sen ionisoitunut muoto formiaatti on lyhytketjuisin molekyyli karboksyylihappojen homologisessa sarjassa, ja sen ominaisuudet poikkeavat melko paljon muista karboksyylihapoista.[28] Muurahaishapossa ei ole muiden karboksyylihappojen alifaattista ryhmää vaan vetyatomi on suoraan liittynyt karbonyyliryhmän hiileen, kuten aldehydeissä. Tästä johtuu muurahaishapon muita karboksyylihappoja selvästi suurempi vuorovaikutus veden kanssa ja suurempi reaktiivisuus. Sekä muurahaishappo että etikkahappo hajoavat vesiliuoksessa edelleen muodostaen hiilidioksidia (CO₂) ja metaania (CH₄), mutta myös pidempiä hiilivetyjä, hiilimonoksidia (CO) ja vetyä on havaittu hajoamistuotteissa. Em. rakenteellisista syistä johtuen erot muurahaishapon ja etikkahapon välillä ovat suuret. Muurahaishappo hajoaa hitaasti jo huoneen lämpötilassa ja ei ole kattilaolosuhteissa pysyvä, kuten esim. Shenberger et. al.[22] kokeissa havaittiin. Todellisen hajoamisnopeuden määrittäminen vesi-höyrykierrossa on kuitenkin vaikeaa, koska se riippuu voimakkaasti lämpötilasta, viipymäajasta prosessin erikohdissa ja sitä kiihdyttävät liuoksen kanssa kontaktissa olevat pinnat ja prosessissa kulkeutuvat kiintoaineet.[28]



Kuva 10. Formiaatin muodostuminen syöttöveden esilämmittimessä (FWH) ja kattilassa ajan funktiona annosteltaessa AMP:ta ja ETA:ia . OSW jakson aikana syöttöveteen lisättiin happea [22].

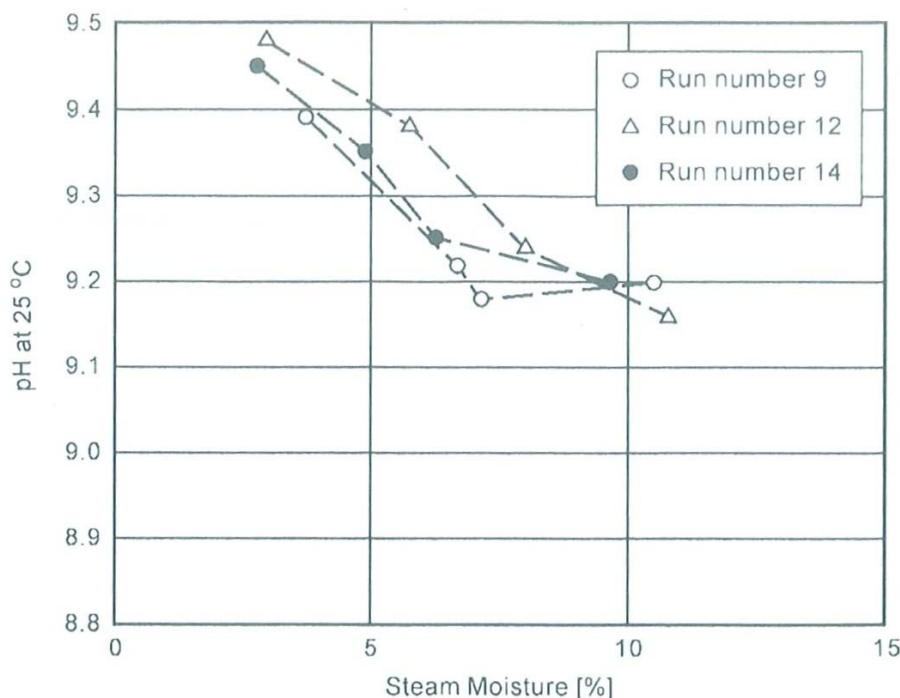
Amiinien termisestä kestävydestä yli 300 °C lämpötilassa on hyvin vähän tutkimustuloksia. Frahne ja Blum [13] ovat tehneet autoklaavikokeita amiineilla ja polyamiineilla 400 °C lämpötilassa 24 tunnin koejakson, jonka jälkeen he ovat analysoineet haihtuvien orgaanisten happojen pitoisuuden ionikromatografisesti. He eivät kuitenkaan raportoi tuloksia julkisesti, vaan toteavat lyhyesti, että useimmat amiinit tuottivat 2-5 % haihtuvia happoja, erityisesti

etikka-, muurahais- ja propaanihappoa. Osa amiineista ja polyamiinit tuottivat vähemmän kuin 1 % haihtuvia happoja.

Läpivirtauskattilassa (22 MPa), jossa käytetään polyamiini/amiini seosta (HELAMIN®), tehdyissä mittauksissa on käyttäjän mukaan mitattu orgaanisten happojen pitoisuuksiksi 20-40 ppb [13]. Tyypillinen annostusmäärä em. kemikaaliseokselle on luokkaa 1 ppm.

Bursik [55] tutki myös polyamiini/amiini seoksen käyttäytymistä läpivirtauskattilassa, jonka höyrynarvot ovat 200 bar/540 °C. Tutkimuksen tavoitteena oli selvittää orgaanisten aineiden hajoamisesta johtuvan asetaatin, formiaatin ja propionaatin pitoisuus ja rikastuminen ensilauhteeseen sekä se, että pystytäänkö orgaanisella käsittelyllä ylläpitämään ensilauhteen pH riittävällä tasolla. Ensilauhteen tutkimiseen käytettiin Alstom Switzerland Ag:n ensilauhteen näytteenotinta [31].

Kuvassa 11 on esitetty määritetyt ensilauhteen pH höyrynkosteuden funktiona kolmelta eri mittaukserralta, jotka kirjoittajan mukaan edustavat tyypillisiä tuloksia. Ensilauhteen pH on kaikissa mittauksissa alkalisempi kuin bulkkilauhteen pH, mikä poikkeaa laitoksista, joissa käytetään ammoniakkia syöttöveden alkalointiin, ja myös kiinteää alkalia kattilaveden kemikalointiin. Taulukossa 12 on myös esitetty karboksyylihappojen orgaanisten anionien pitoisuudet samoilla höyrynkosteuden arvoilla ja bulkkilauhteessa. Määritetyt orgaanisten anionien pitoisuudet lauhhteessa ovat hyvin pieniä ja kirjoittaja esittää, että tulosten perusteella voidaan olettaa, että käytetyt orgaaniset kemikaalit ovat joko erittäin stabiileja tai sitten muodostuvat hajoamistuotteet ovat jotain muuta kuin pienimolekyyllisiä orgaanisia happoja, eivätkä aiheuta merkittävää lauhhteen pH:n laskua. Orgaaniset hapot rikastuvat ensilauhteeseen, mutta käytetyllä amiiniseoksella ensilauhteen pH pysyy kuitenkin alkalisena ja on itse asiassa korkeampi kuin bulkkilauhteella. Valitut amiinin siis jakautuvat vesifaasiin voimakkaammin kuin orgaaniset amiinit ja niiden pitoisuus pysyy suurempana. Bursik'in mielestä on odotettavissa, että myös pienemmillä höyrynkosteusarvoilla kuin 2,8% (alhaisin mitattu höyrynkosteus) ensilauhteen pH on riittävän alkalinen.



Kuva 11. Tyypilliset pH arvot ensilauhteenäytteille kolmesta eri testisarjasta läpivirtauskattilalta, jossa käytetään amiini/polyamiiniseoksen annostelua.[55]

Taulukko 12. Orgaanisten anionien tyypilliset pitoisuudet kolmesta eri testisarjasta läpivirtauskattilalta, jossa käytetään amiini/polyamiiniseoksen annostelua.[55]

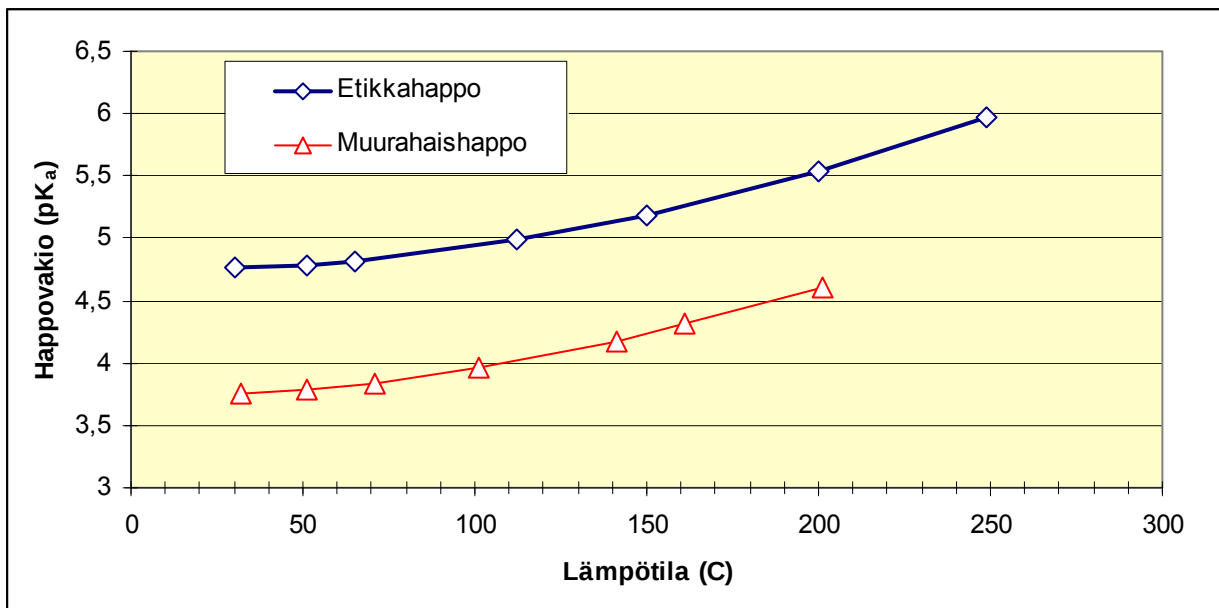
Höyryn- kosteus	Näyte	Formiaatti	Asetaatti	Propionaatti
%		[ppb]		
10,8	Höyry	< 2	12	< 10
	Ensilauhde	7	86	< 10
	Konsentroitumis- kerroin	-	9	-
8,1	Höyry	< 2	< 10	< 10
	Ensilauhde	8	65	< 10
	Konsentroitumis- kerroin	-	-	-
5,8	Höyry	9	< 10	< 10
	Ensilauhde	70	72	10
	Konsentroitumis- kerroin	7,8	-	-
3,0	Höyry	3	11	< 10
	Ensilauhde	126	198	16
	Konsentroitumis- kerroin	42	18	-

2.2.4 Orgaanisten happojen ja hiilidioksidin haihtuvuus ja jakautuminen vesi- ja höyryfaasin välillä

Orgaanisten aineiden, sekä lisättyjen amiinien että luonnon orgaanisen kuorman, hajoamistuotteina syntyy kattilavedessä orgaanisia happoja, varsinkin etikka- ja muurahaishappoa, sekä hiilidioksidia. On kolme pääasiallista syytä, minkä vuoksi on syytä tarkastella karboksyylihappojen ja hiilidioksidin käyttäytymistä vesi-höyrykierrossa. Ensimmäinen on niiden potentiaalinen suora vaikutus laitosmateriaalien korroosioon. Toinen syy on aineiden happamuus, jolloin ne voivat alentaa pH-arvoa ja vaikuttaa yleiseen syöpymiseen, ja mahdollisesti myös kiihdyttää muiden epäpuhtauksien aiheuttamaa korroosiota. Kolmanneksi ko. yhdisteet vaikuttavat kationivaihdettuun johtokykyarvoon, joka on monissa laitoksissa tärkeä vesi-höyrypiirin seurantaparametri, jonka perusteella tehdään laitoksen ajon liittyviä päätöksiä.[28]

Etikkahappo ja varsinkin muurahaishappo ovat reaktiivisia vesiliuoksessa ja ne hajoavat. Hiilidioksidi puolestaan on yleisesti ottaen lopullinen hapettumis- ja hajoamistuote. Mikäli orgaanista ainetta vesi-höyrykiertoon jossain vaiheessa tulee, on prosessissa hajoamisen tuloksena aina myös jossain määrin hiilidioksidia. Palmer [29] on kerännyt etikkahapon hajoamistietoja eri pinnoilla, jotka vaikuttavat hajoamiseen katalyyttisesti. Tutkittuja pintoja ovat olleet kulta, titaani, ruostumaton teräs, magnetiitti, hematiitti ja silikaatti. Näissä kokeissa etikkahapon hajoaminen on ollut hidasta (puoliintumisaika yli 100 päivää) alle 300 °C lämpötiloissa. Omissa kokeissaan Palmer havaitsi hajoamisen tapahtuvan jo 150 °C lämpötilassa platina-rhodium autoklaavissa.

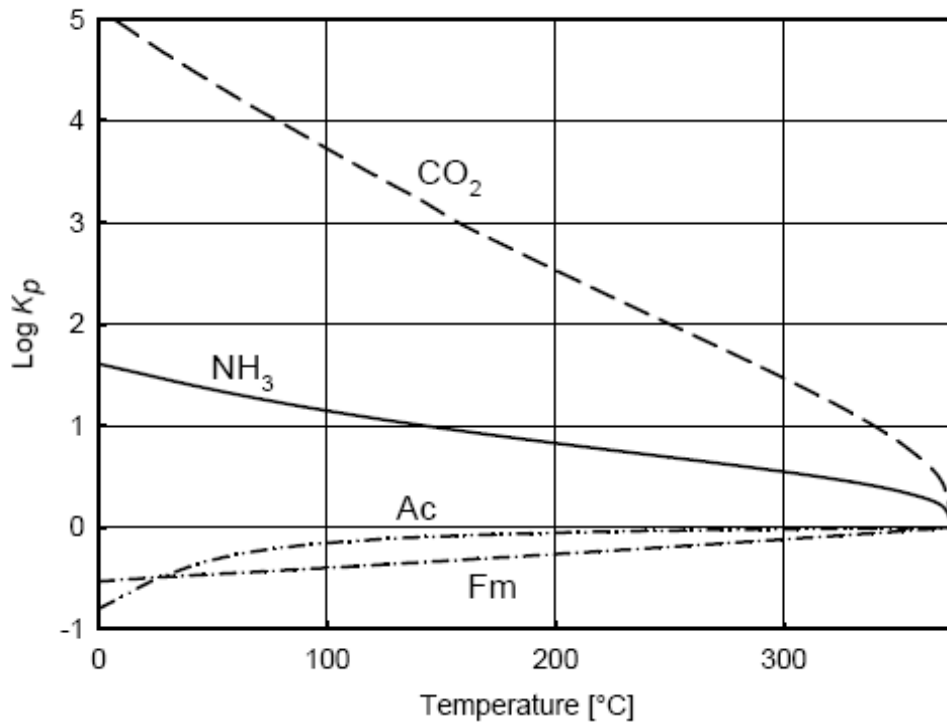
Orgaaniset amiinit ovat heikkoja emäksiä ja niiden hajoamistuotteena syntyvät orgaaniset hapot ovat heikkoja happoja, jotka esiintyvät tasapainovakionsa (happovakio = K_a) mukaisesti vesiliuoksessa joko neutraaleina molekyyleinä (HCOOH ja CH_3COOH) tai anioneina (formiaatti HCOO^- ja asetaatti CH_3COO^-) joiden vastaionina on vety-ioni (H^+) tai muu kationi, kuten natrium tai ammonium. Jakautumiskokeissa Palmer [29] määrittä myös etikkahapon ja muurahaishapon happovakiot lämpötila alueella 30 – 250 °C. Happovakiot on esitetty graafisesti kuvassa 12, mistä nähdään että muurahaishappo on tutkitulla lämpötila-alueella n. 10-kertaa etikkahappoa vahvempi happo ja, että happojen voimakkuus vähenee lämpötilan kasvaessa. Hiilidioksidi, veteen liuetessaan, muodostaa pienen määrän hiilihappoa, jonka happovakio itsessään on n. kaksi kertaa suurempi kuin muurahaishapolla mutta, kun otetaan huomioon hiilidioksidin dissosioituminen hiilihapoksi, on sen happamuus vesiliuoksessa n. 100 kertaa etikkahappoa pienempi.



Kuva 12. Etikka- ja muurahaishapon happovakio (pK_a) lämpötilan funktiona [29].

Kuten amiineilla konsentraatio liuoksessa vaikuttaa selvästi dissosioitumisasteeseen ja sitä kautta happojen jakautumiseen vesi- ja höyryfaasin välillä, koska ainoastaan neutraalit molekyylit haihtuvat höyryn mukana. Orgaaniset hapot ovat huomattavasti vahvoja epäorgaanisia happoja, jotka dissosioituvat lähes täydellisesti, paremmin haihtuvia, mutta selvästi esim. ammoniakkia ja hiilidioksidia vähemmän haihtuvia (Kuva 13)[28]. Kuvasta 13 havaitaan, että asetaatin ja formiaatin haihtuvuus ei muutu kovinkaan voimakkaasti lämpötilan funktiona ja on koko lämpötila-alueella (kriittiseen pisteeseen asti) hieman vettä pienempi. Hiilidioksidin haihtuvuus kasvaa lämpötilan laskiessa yli 100 000 kertaiseksi.

Gruszkiewicz ja Palmer [28] ovat mallintaneet jakautumiskertoimien ja dissosioitumisdatan perusteella ensikondensaatin muodostumista olosuhteissa, joissa kattilavedessä on etikka-, muurahaishappoa, hiilidioksidia ja vertailun vuoksi myös kloridia. Mallinnus tehtiin lieriöpaineelle 16,5 MPa (lämpötila 350 °C). Laskuissa käytettiin haihtuvuusdatan lisäksi kattilaveden mekaanisen siirtymän (carry-over) arvoa 0,18%. Ammoniakin määrä laskelmissa säädettiin siten, että kattilaveden laskennallinen pH oli joko 8,7 tai 9,4. Mallissa käytetyt pH arvot valittiin vastaamaan AVT (all volatile treatment) ja OT (oxygenated treatment) tavoitearvoja. Jokaisen komponentin pitoisuus mallissa oli 0,212 $\mu\text{mol/kg}$. Taulukossa 13 on esitetty lasketut määrät höyryssä ja annettu kattilaveden pitoisuudet myös yksikössä $\mu\text{g/kg}$ (= ppb). Taulukossa 14 on esitetty pitoisuuksista lasketut kationivaihdetun johtokyvyn arvot.



Kuva 13. Jakautumiskeroimen logaritmi (pK_D) lämpötilan funktiona ammoniakille (NH_3), asetaatille (Ac), formiaatille (Fm) ja hiilidioksidille (CO_2). [28]

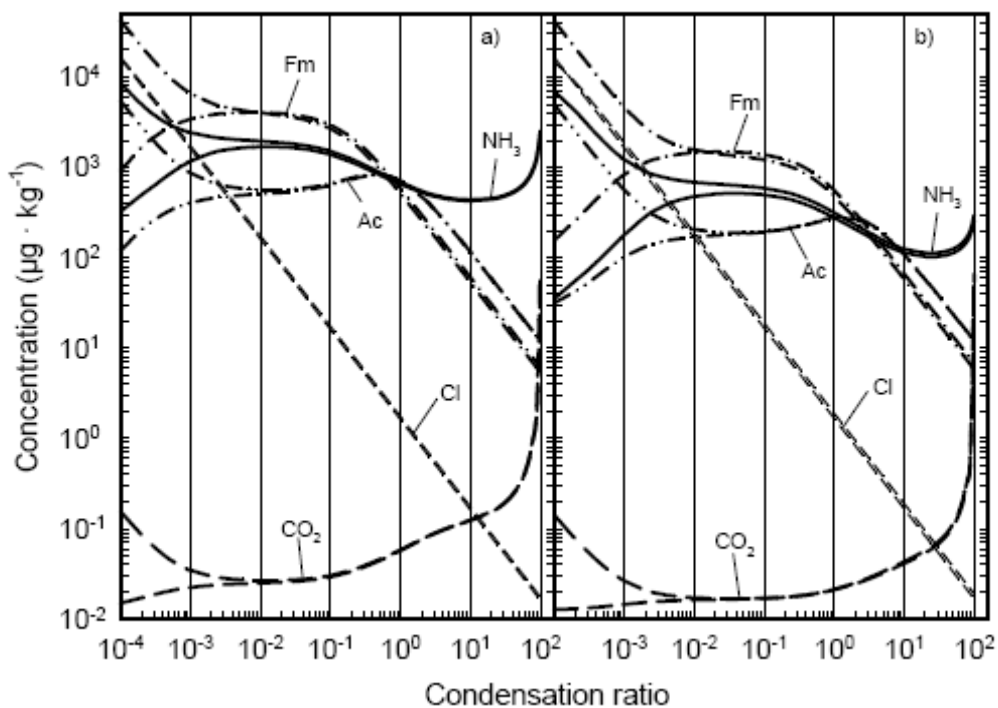
Taulukko 13. Kattilaveden epäpuhtauksien pitoisuus 0,212 mmol/l ja kahdessa tapauksessa myös 0,847 mmol/l Na. Ammoniakkia laskelmaan lisätty kattilaveden pH:n säätämiseen tarvittava määrä. pH arvot on annettu lämpötilassa 25 °C.

Component	Boiler AVT pH 9.4 OT pH 8.7	Steam (no sodium)		Steam (with 19.47 µg/kg Na)	
		AVT pH 9.61	OT pH 8.96	AVT pH 9.60	OT pH 8.91
		µg/kg			
Ammonia	as required	2546	296.2	2473	255.5
Formate	9.53	6.10	6.74	5.36	5.83
Acetate	12.50	11.97	12.10	11.8	11.91
CO ₂	9.32	65.7	65.7	65.7	65.7
Chloride	7.51	0.0175	0.0191	0.0162	0.0167

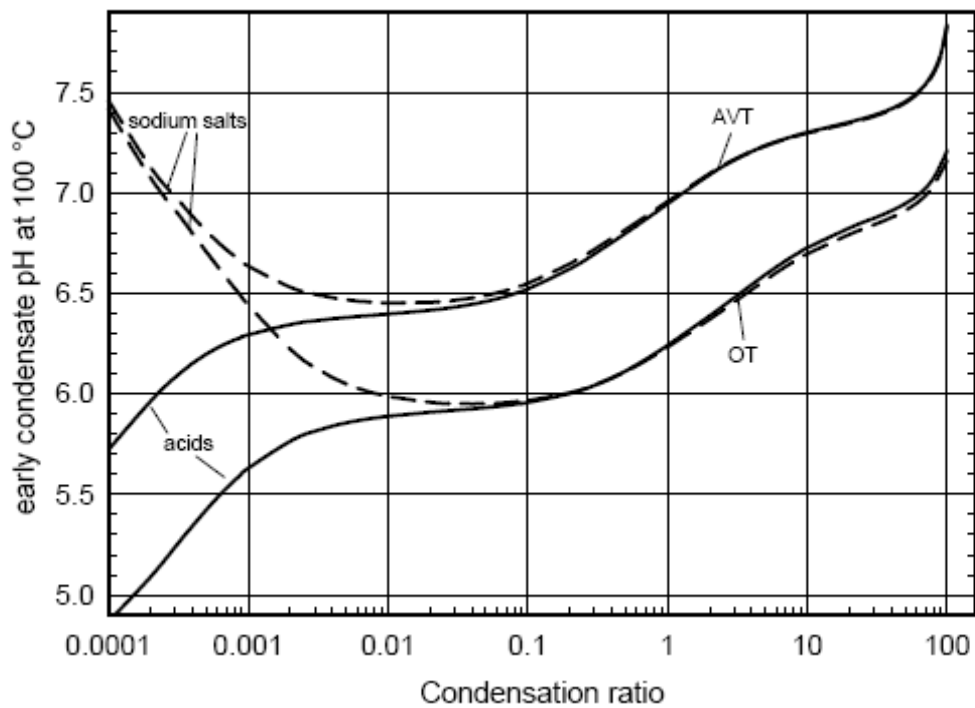
Taulukko 14. Kationivaihdettu johtokyky kattilavedelle ja höyrylle taulukon 13 tapauksissa

Cation conductivity at 25 °C	No sodium		With 19.47 µg/kg Na	
	AVT	OT	AVT	OT
	µS/cm			
Boiler	0.294			
Steam	0.339	0.344	0.333	0.337
Boiler (without CO ₂)	0.263			
Steam (without CO ₂)	0.147	0.153	0.140	0.145

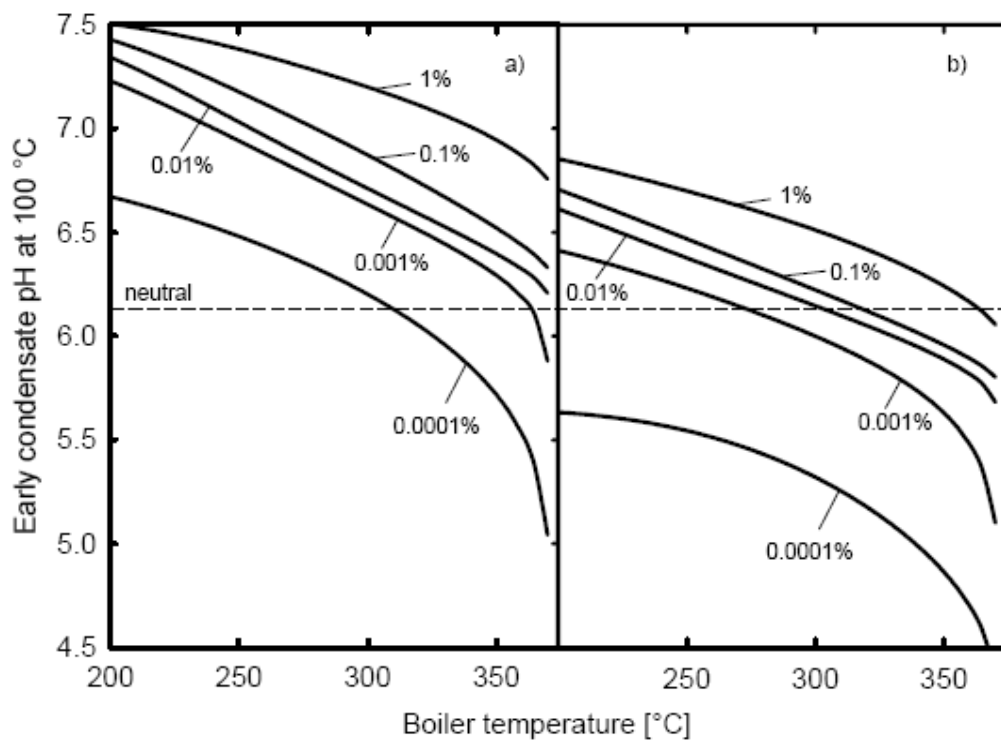
Kattilaveden säätöön lisätty ammoniakki haihtuu voimakkaammin kuin orgaaniset hapot ja höyryn (bulkki-lauhteen) pH on korkeampi kuin kattilaveden. Hiilidioksidi haihtuu voimakkaimmin, mutta sen vaikutus pH-arvoon on pieni. Seuraavaksi tarkastellaan tilannetta, lauhtumisen edetessä höyrynkosteuden funktiona. Kuvassa 14 on esitetty em. epäpuhtauksien ja ammoniakin lauhtuminen höyrynkosteuden lisääntyessä kuuden dekadin yli siten, että alkupisteessä höyrynkosteus on 0,0001 % (10^{-4}) ja lopussa 100 % (10^2 = bulkki-lauhde). Kuva perustuu Gruszkiewicz ja Palmer [28] malliin ja laskennassa on oletuksena, että ainesosat ovat tasapainossa höyry- ja nestefaasin välillä. Tämä oletus ei ole voimallitoksen vesi-höyrypiirissä aina tosi. Varsinkin hyvin pienillä höyrynkosteusarvoilla pienten pisaroiden pitäisi olla tasapainossa suuren höyrymäärän kanssa, mikä edellyttäisi hyvin pitkää reaktioaikaa. Höyrynkosteusarvoilla 0,1 – 5 % on tasapainon saavuttaminen reaalioloissakin todennäköisempää ja kuvissa esitetyt pienemmät arvot kuvaavatkin ääriolosuhteita, joissa nopeasti liikkuva höyry virtaa kiinteällä pinnalla olevan liikkumattoman vesifilmin tai raon yli.



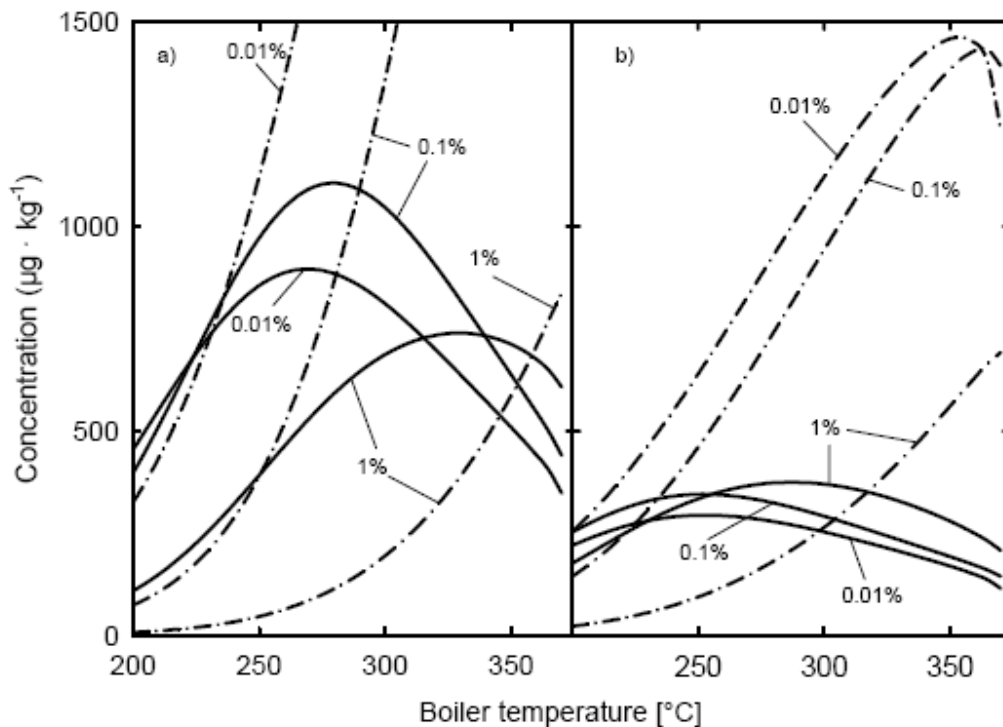
Kuva 14. Ainesosien konsentraatio ensikondensaatissa höyrynkosteuden funktiona. Pitoisuudet on laskettu taulukon 12 arvoista – a) pH 9,4 ja b) pH 8,7. Kun samalle anionille on piirretty kaksi viivaa, tarkoittaa ylempi pitoisuutta silloin, kun myös natriumia esiintyy epäpuhtautena yhtä suuri ainemäärä kuin anioneja. Ammoniakin tapauksessa natrium tasapainoviiva on alempi. [28]



Kuva 15. Ensikondensaatin pH 100 °C höyrynkosteuden funktiona. Ylempi kuvaaja kattilaveden pH 9,4 ja alempi kattilaveden pH 8,7. Neutraali pH 100 °C on 6,13. [28]



Kuva 16. Ensikondensaatin pH (100 °C) kattilaveden lämpötilan funktiona. Kuvaajat höyrynkosteuden arvoille 0,0001%, 0,001%, 0,01%, 0,1 % ja 1%. Kuvassa a) kattilaveden pH 9,4 ja kuvassa b) kattilaveden pH 8,7. Neutraali pH on 6,13. [28]



Kuva 17. *Formiaatin (---) ja asetaatin (—) pitoisuus ensikondensaatissa höyrynkosteuden arvoilla 0,01%, 0,1% ja 1% kattilaveden lämpötilan funktiona Kuvassa a) kattilaveden pH 9,4 ja kuvassa b) kattilaveden pH 8,7. Neutraali pH on 6,13. [28]*

Kuvassa 14 esitettiin osaslajien konsentroituminen lauhteeseen höyrynkosteuden funktiona, ja siitä nähdään, että formiaatin ja asetaatin pitoisuus stabiloituu n. 0,1 % höyrynkosteuden alapuolella. Höyrynkosteuden edelleen laskiessa kloridin läsnäolo muuttaa heikkojen happojen käyttäytymistä siten, että niiden pitoisuus laskee kun natriumia ei ole höyryssä ja nousee kun natriumia on höyryssä. Kuvassa 15 tarkastellaan mitä tämä tarkoittaa ensilauhteen pH-arvona valituissa olosuhteissa. Hyvin pienillä höyrynkosteusarvoilla 0,0001 – 0,1 % pH riippuu pääasiassa natriumin ja kloridin tasapainosta ja ilman natriumia pH on hyvin alhainen. Kun höyrynkosteus kasvaa yli 0,1 % on pH pääasiassa riippuvainen karboksyylihappojen konsentraatiosta ja pH nousee lauhtumisen edetessä, kun asetaatin pitoisuus pienenee n. kahdeskymmenesosaan ja formiaatin pitoisuus n. kahdessadasosaan. Tässä esitetyt tarkastelut pätevät vain valituissa olosuhteissa, ja todelliset tulokset vaihtelevat riippuen kattilan todellisista olosuhteista esim. muista alkaloivista osaslajeista kuin ammoniakki. Esitetyt yleiset vuorovaikutukset antavat kuitenkin yleiskuvaa eri osaslajien vaikutuksesta.

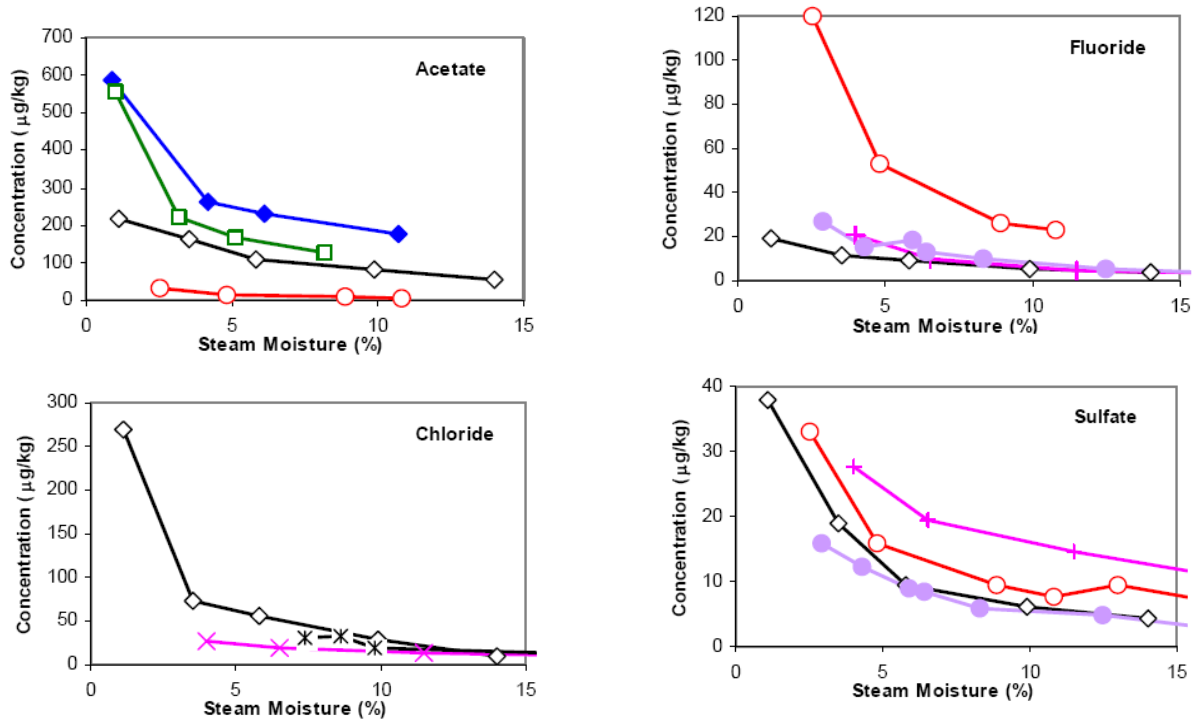
Kuvissa 14 ja 15 esitetyt laskelmat oli tehty olettaen kattilaveden lämpötilaksi 350 °C ja lieriöpaineeksi 16,5 MPa. Tällaisessa monikomponenttisysteemissä esiintyy useita keskinäisiä tasapainoreaktioita, jotka riippuvat lämpötilasta, kuten edellä esitetyistä eri aineiden ominaisuuksista voidaan havaita. Tarkastelua voidaankin laajentaa myös matalapaineisempiin kattiloihin tarkastelemalla ensilauhteen pH arvoa ja karboksyylihappojen konsentraatiota lämpötilan funktiona (Kuvat 16 ja 17). Kuvasta 16 nähdään, että pienemmillä kattilapaineilla on karboksyylihappojen haihtuminen pienempää suhteessa ammoniakkiin ja ensilauhteen pH kasvaa kaikilla höyrynkosteusarvoilla. Kuvassa 17 tarkastellaan kattilavedestä haihtuvien karboksyylihappojen pitoisuutta ensilauhteessa, ottaen huomioon myös niiden keskinäinen vuorovaikutus eli vahvemman hapon dissosioitumisen heikomman hapon dissosioitumista vähentävä vaikutus.

Vuorovaikutuksesta johtuen laskennallisella pitoisuudella on lämpötilasta ja höyrynkosteudesta riippuva maksimiarvo. Kuvasta 17 nähdään, että pienemmillä kattilapaineilla ja höyrynkosteuden saavuttaessa 1% voi asetaatin pitoisuus ensilauhteessa olla suurempi kuin formiaatin, mutta lämpötilan nousu ja erittäin pienet höyrynkosteusarvot suosivat formiaatin konsentroitumista ensilauhteeseen.

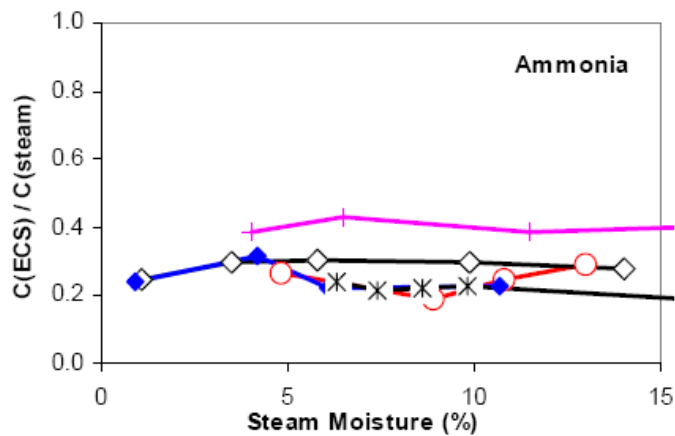
Esitettyjä teoreettisia laskelmia voidaan yleisellä tasolla verrata laitosmittauksiin ensilauhteen näytteenottimella (ECS – Early Condensate Sampler). Svoboda et al. [31] tekivät mittauksia kahdeksassa eri voimalaitoksessa. Kokeissa havaittiin selvästi asetaatin, fluoridin, kloridin ja sulfaatin rikastuminen ensilauhteeseen höyrynkosteuden arvoilla 1 – 15% (Kuva 18). Toisessa tutkimuksessa Svoboda et al. [32] ovat mitanneet höyrynkosteudella 0,9% asetaatti ja formiaattiarvoja 500 µg/kg, kun asetaatin pitoisuus höyryssä oli 19 ja formiaatin 3 µg/kg. Tulokset vastaavat suuruusluokaltaan kuvan 14 asetaatin ja formiaatin rikastumiskertoimia höyrynkosteuden pienentyessä 100%:sta arvoon 1%. De Wispelaere [33] on mitattanut asetaatin rikastumiskertoimeksi n. 30 höyrynkosteuden arvoilla 1-2 %, 12,8 MPa kattilassa. Svoboda et al. [31] ovat mitanneet 5 eri voimalaitoksessa myös ammoniakkin pitoisuutta ensilauhteessa höyrynkosteuden funktiona ja havaitsivat, että ammoniakki ei rikastu ensilauhteeseen höyrynkosteuden arvoilla 1 – 15% (Kuva 19).

Laskelmien ja laitoskokeiden vertailusta ei voida vetää suoria johtopäätöksiä, sillä höyryn todelliset pitoisuudet (esim. kloridi, natrium ja muut epäorgaaniset epäpuhtaudet) eivät aina ole saatavilla. Nämä ionit vaikuttavat kuitenkin ensilauhteen ominaisuuksiin jo pieninä pitoisuuksina. Ensilauhteen näytteenottimien todellista höyrynkosteusarvoa on myös hankala määrittää tarkasti, mikä aiheuttaa epävarmuutta tuloksien vertailussa.[28]

Formiaatin osalta laitosmittausdataa on hyvin vähän saatavilla ja tulokset vaihtelevat melko paljon. Todennäköisesti formiaatin epästabiilius vaikuttaa havaintoihin ja formiaatin hajoaminen, varsinkin jos happea on läsnä, on merkittävä tekijä myös ensilauhteen pH-arvon muodostumisessa.[28]



Kuva 18. Epäpuhtauksien pitoisuus ensilauhteen höyrynkosteuden funktiona. Yhteenveto 8 eri voimalaitoksessa tehdyistä mittauksista.[31]



Kuva 19. Höyrynkosteuden vaikutus Ammoniakin jakautumiseen ensilauhteen ja höyryn välillä (Konsentraatio ensilauhteessa = $C(\text{ECS})$ / Konsentraatio höyryssä = $C(\text{steam})$)[31].

2.3 Luonnon orgaaniset aineet lisävedessä

Tarkoituksella vesi-höyrykiertoon lisättyjen orgaanisten kemikaalien lisäksi orgaanista ainesta tulee vesi-höyrykiertoon pääasiassa lisäveden mukana, jolloin on kysymyksessä luonnon orgaaninen aine (NOM = Natural Organic Matter). Soodakattiloiden osalta luonnon orgaanisen aineksen kertymistä korostaa lauhdeiden vajaa palautus ja tarvittavan lisäveden runsas määrä esim. verrattuna voimakattiloihin. Joissakin tapauksissa saattaakin lisäveden mukana vesi-höyrykiertoon tuleva orgaaninen aine olla määrältään suurempi kuin lisättyjen funktionaalisten orgaanisten kemikaalien kautta tuleva pitoisuus.

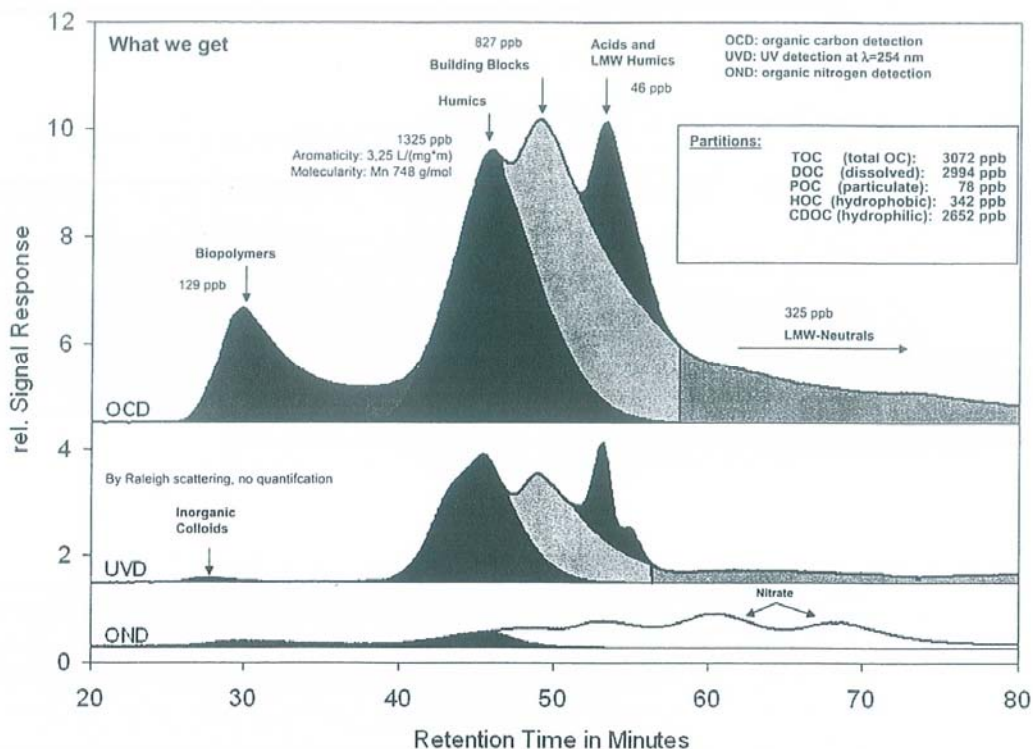
Luonnossa orgaanisen aineen määrä on suuri, mutta luonnon vesissä orgaanista ainetta esiintyy yleensä suhteellisen pieniä määriä; muutamia milligrammoja litrassa (ppm). Luonnon orgaanista ainetta on mahdotonta eristää vedestä hävittämättä siitä osaa ja/tai muuttamatta jäljelle jäävän osan ominaisuuksia [34]. On myös lähes mahdotonta "identifioida" luonnon orgaanista ainetta tarkasti. Parhaimmilla analyysitekniikoilla pystytään tunnistamaan monia yksittäisiä yhdisteitä, mutta ne muodostavat kuitenkin vain osan kaikesta orgaanisesta hiilestä (Total Organic Carbon = TOC), ja on lisäksi mahdotonta tietää kuinka moni havaituista yhdisteistä on seurausta analyttisen prosessin itsessään aiheuttamista muutoksista.

Orgaanisen aineksen kokonaismäärää voidaan mitata TOC analysaattoreilla, jotka pystyvät mittaamaan orgaanisen hiilen määrää puhtaissa vesissä ppb-tasolle asti. Analysaattorit soveltuvat myös orgaanisen hiilen pitoisuuksien jatkuvatoimiseen on-line seurantaan voimalaitoksilla. Mittausmenetelmät perustuvat pääasiassa orgaanisen aineksen hajottamiseen hiilidioksidiksi, jonka jälkeen hiilidioksidin määrä detektoidaan ja siitä lasketaan orgaanisen hiilen määrä. TOC:n hajottamiseen käytetään analysaattoreissa eri menetelmiä, esim. katalyyttistä polttoa (n. 900 °C), kemiallista hapettamista, UV-valoa tai UV:n ja kemiallisen hapettamisen yhdistelmää.[9, 35-37] TOC mittaus on nopea kvantitatiivinen menetelmä, mutta sillä ei saada tietoa yhdisteiden rakenteesta tai kokojakaumasta. Karlsruhen yliopistossa on 90-luvulla kehitetty LC-OCD (Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection) menetelmä, jolla saadaan enemmän tietoa orgaanisen aineen ominaisuuksista kuitenkin identifioimatta yksittäisiä yhdisteitä [34]. Orgaaniset komponentit erotellaan ensin nestekromatografisesti (LC), jonka jälkeen detektoidaan orgaaninen hiili (OCD), UV-absorbanssi (UVD) ja orgaaninen typpi (OND). LC-OCD menetelmällä voidaan jaotella luonnon orgaaninen aine seuraaviin alaryhmiin:

- Hydrophobics (HOC) – Hydrofobiset yhdisteet
- Hydrophilic (CDOC) - Hydrofiiliset yhdisteet, jotka jakautuvat seuraavasti:
 - a) Polysaccharides/Proteins/Biopolymers – tässä työssä: "biopolymeerit"
 - b) Humics (including aromaticity and molecularity) – tässä työssä: "humusaineet"
 - c) Building Blocks (hydrolysed breakdown products of humics) - tässä työssä "hydrolysoituneet hajoamistuotteet" tai "Building Blocks"
 - d) Low-molecular weight neutrals and amphiphilics – tässä työssä: "LMW neutraalit"
 - e) Low-molecular weight organic acids – tässä työssä: "orgaaniset hapot"

Orgaanisen aineen jakautumista pintavedessä on havainnollistettu esimerkiksi kuvassa 20. Esimerkissä orgaanisen hiilen kokonaismäärä on 3072 ppb, josta 2994 ppb on liuenneena (DOC) ja 78 ppb on sitoutuneena kiintoaineeseen (POC). Orgaanisesta hiilestä 342 ppb on sitoutuneena hydrofobisiin yhdisteisiin ja 2652 ppb on sitoutuneena hydrofiilisiin yhdisteisiin. Kun tarkastellaan jakaumaa molekyylien koon kannalta, havaitaan pitkäketjuisten biopolymeerien pitoisuudeksi 129 ppb, humusaineiden pitoisuudeksi 1325 ppb, humuksen hydrolysoituneiden hajoamistuotteiden pitoisuudeksi 827 ppb, orgaanisten happojen pitoisuudeksi 46 ppb ja LMW neutraalien komponenttien pitoisuudeksi 325 ppb. UV detektorilla havaitaan epäorgaanisten kolloidien piikki sekä humus-aineiden ja happojen piikki. Tyypidetektorilla havaitaan humukseen sitoutunut orgaaninen typpi ja myös

epäorgaaninen nitraatti. Humusaineiden osalta voidaan määrittää myös aromaattisuus ja keskimääräinen molekyylimassa.

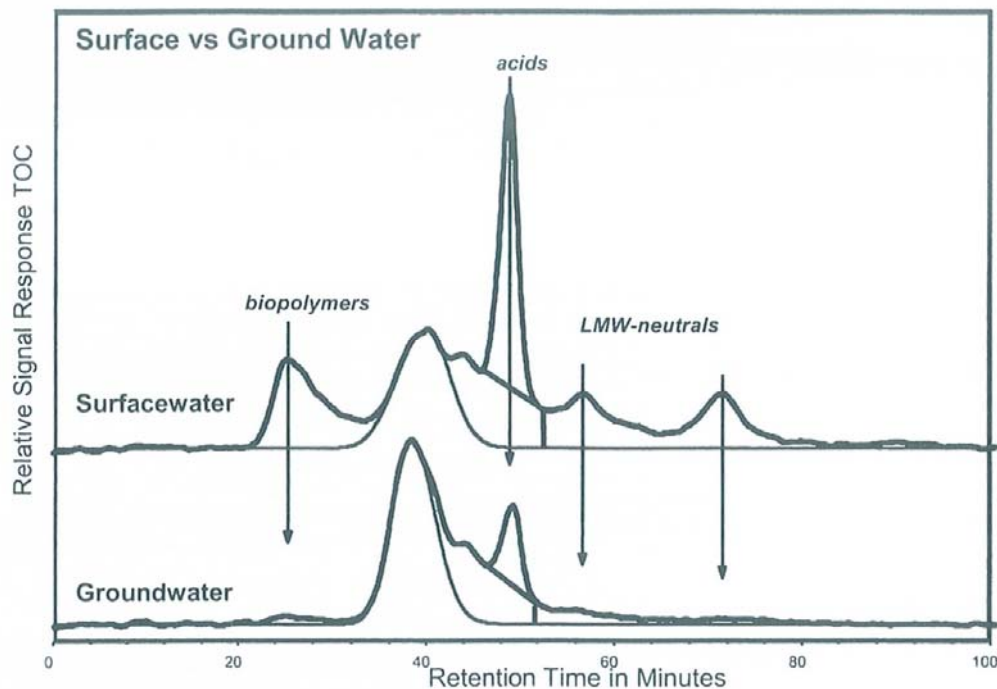


Kuva 20. Luonnon orgaanisen aineksen esimerkkijakauma pintavedelle LC-OCD analyysillä, jossa näkyy detektorien: orgaaninen hiili (OCD), UV-absorbanssi (UVD) ja orgaaninen typpi (OND) vaste.[34]

Hübner [40] havaitsi viidestä Tsekkiläisestä joesta seitsemällä eri voimalaitoksella tekemissään mittauksissa korrelaation orgaanisen hiilen määrän ja alkaliteetin välillä. Pienillä alkaliteetti arvoilla ($< 1,5$ meq/l) orgaanisen hiilen pitoisuus (TOC) oli korkea 4 – 10 mg/l ja kun alkaliteetti oli korkeampi (> 2 meq/l) orgaanisen hiilen pitoisuus oli alle 4 mg/l. Orgaanisten aineiden jakauma oli samanlainen paitsi, että korkeammilla alkaliteetti arvoilla ei havaittu orgaanisia happoja.

2.3.1 Luonnon orgaanisten aineksen poistuminen lisävedenkäsittelyssä

Kuten edellä havaittiin, luonnon orgaaninen aines on erilaisten yhdisteiden heterogeeninen seos, jossa molekyylimassa, varaustiheys (massan ja varauksen suhde) ja hydrofobisuus vaihtelee suuresti. Voimalaitosten lisäveden käsittelyprosessit vaikuttavat eri tavalla orgaanisen aineksen eri jakeisiin ja orgaanisen aineksen poistumisen optimoimiseksi eri orgaanisten jakeiden esiintyminen raakavedessä olisi hyvä selvittää. Orgaanisen aineen eri jakeiden esiintymistä kahdessa erityyppisessä raakavedessä havainnollistetaan kuvassa 21, jossa on esitetty Huber:n [34] määrittämät pintavesinäytteen ja pohjavesinäytteen LC-OCD spektrit. Näytteet on otettu samalta laitospaikalta. Pohjaveden orgaaninen kuorma on hieman pienempi, mutta suurin ero nähdään heikosti varautuneiden ainesosien kuten biopolymeerien ja kevyiden neutraalien (LMW neutrals) osalta, jotka poistuvat huonosti perinteisessä ioninvaihto-prosessissa. Huber antaa lisähuomautuksen, että biopolymeerejä (polysakkarideja) ei ole koskaan havaittu pohjavedessä, mutta aina pintavesissä.



Kuva 21. Luonnon orgaanisen aineksen esimerkkijakauma pintavedelle ja pohjavedelle LC-OCD analyysillä. Pintaveden TOC = 2,3 ppm ja pohjaveden TOC 1,8 ppm [34]

Biopolymeerit:

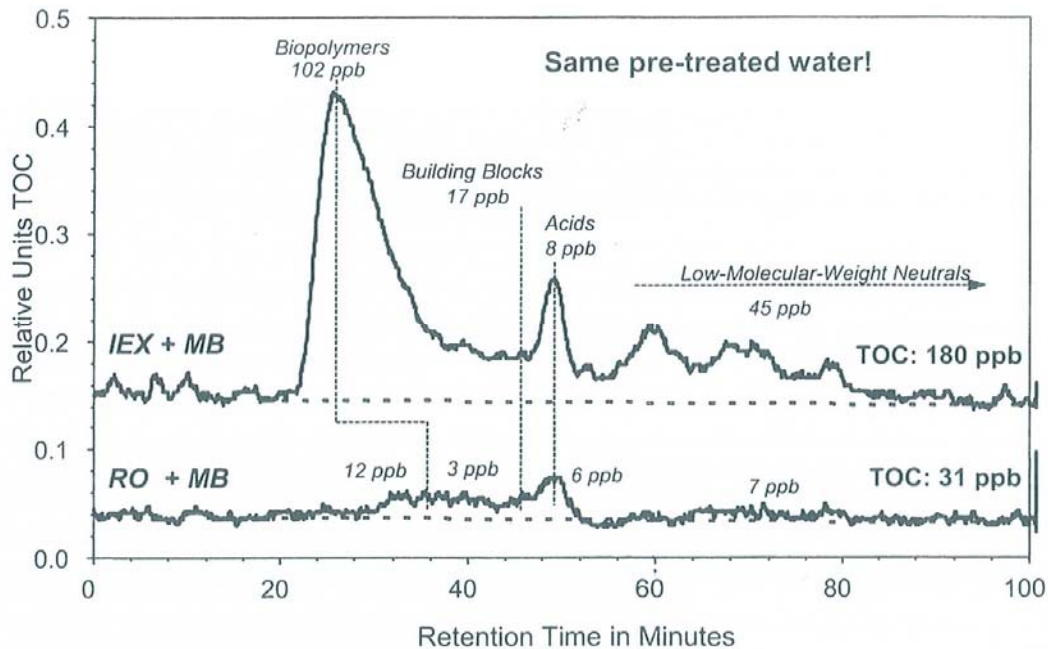
Biopolymeerit ovat suuria makromolekyylejä, joiden molekyylipainojakauma on 50 000 g/mol – 5 000 000 g/mol. Molekyylien koko on nanometrien luokkaa, joten niiden erottaminen mekaanisesti voidaan suorittaa esim. sopivalla membraanitekniikalla. Ultrasuodatuksella (UF) voidaan joissakin tapauksissa erottaa lähes kaikki biopolymeerit. Membraanin cut-off arvo täytyy kuitenkin valita empiirisesti, koska biopolymeerien kokojakauma on hyvin heterogeeninen ja vaihtelee paljon eri raakavesilähteiden välillä. Tiheämmät membraanit nanosuodatus (NF) ja käänteisosmoosi (RO) ovat hyvin tehokkaita biopolymeerien ja myös lyhytketjuisempien orgaanisten aineiden poistamisessa. Kuvassa 22 on esitetty LC-OCD diagrammit suolanpoistolaitoksille, joissa prosessina on käänteisosmoosi ja sekaionivaihdin (RO + MB) sekä kationi ja anionivaihdin ja poliisina sekavaihdin (IEX + MB). Kuvasta nähdään kalvotekniikan tehokkaampi erotuskyky biopolymeerien ja myös pienempien molekyylin osalta. Kalvotekniikoiden haittapuolena on se, että biopolymeerit tarttuvat helposti pinnoille ja aiheuttavat kalvojen likaantumista.

Myös kemiallinen saostus poistaa biopolymeerejä melko tehokkaasti. Kuvassa 23 on esitetty raakaveden LC-OCD analyysi ja kemiallisesti saostetun ja suodatetun veden analyysi. kuvasta nähdään biopolymeerien poistuma ja humuksen poistuma, joka painottuu selvästi pitkäketjuisempiin molekyyleihin (HMW-HS – High Molecular Weight Humic's). Biopolymeerien saostuminen ei ole optimaalista samalla pH-alueella kuin humusaineiden, joten optimoimalla raakaveden saostusolosuhteet orgaanisen hiilen kokonaispoistuman mukaan ei välttämättä johda biopolymeerien optimaaliseen poistumaan.

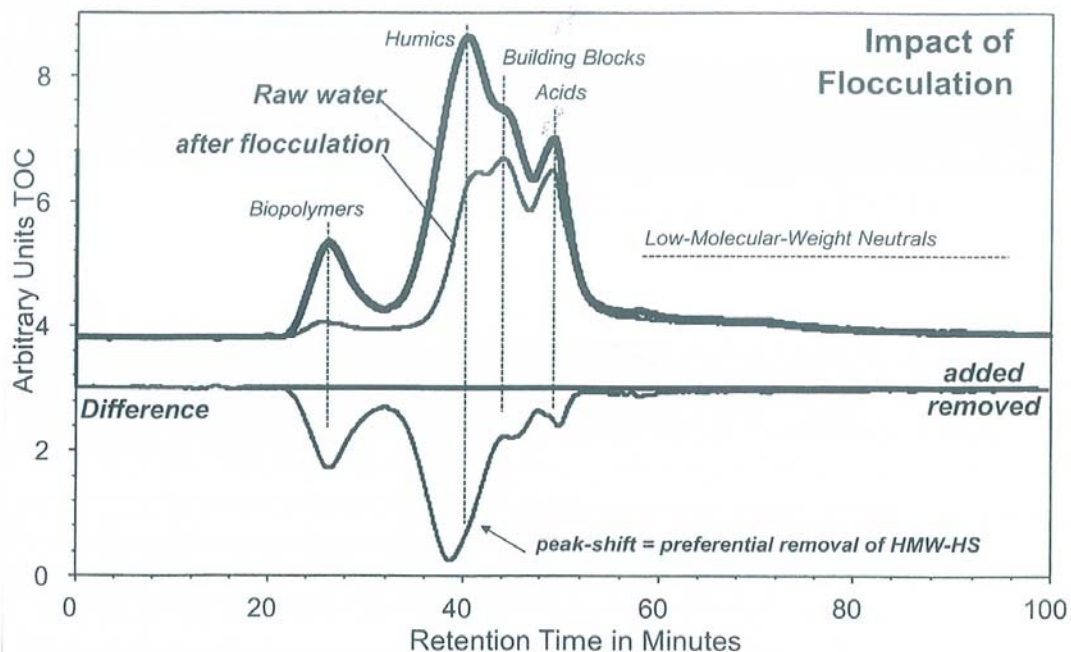
Biopolymeerien rakenteeseen voidaan vaikuttaa kemiallisesti hapettamalla siten, että niiden rakenteeseen muodostuu niin paljon funktionaalisia karboksyyli ryhmiä, jolloin ne voidaan poistaa anionivaihtimella.[34]

Neljäs menetelmä biopolymeerien poistamiseen on mikrobiologinen, käyttämällä biologisesti aktiivisia hiilisuodattimia (BAC = Biologic Activated Carbon). Biopolymeerit tarttuvat

aktiivihiiilen suureen aktiiviseen pinta-alaan ja bakteerit hapettavat ja hajottavat orgaanisen aineen. BAC suodattimilla voidaan saavuttaa orgaanisen hiilen osalta suuri kokonaispoistuma myös muiden jakeiden kuin biopolymeerien osalta. Voimalaitoksilla kokemuksia BAC suodattuksesta on ainakin Saksassa [34].



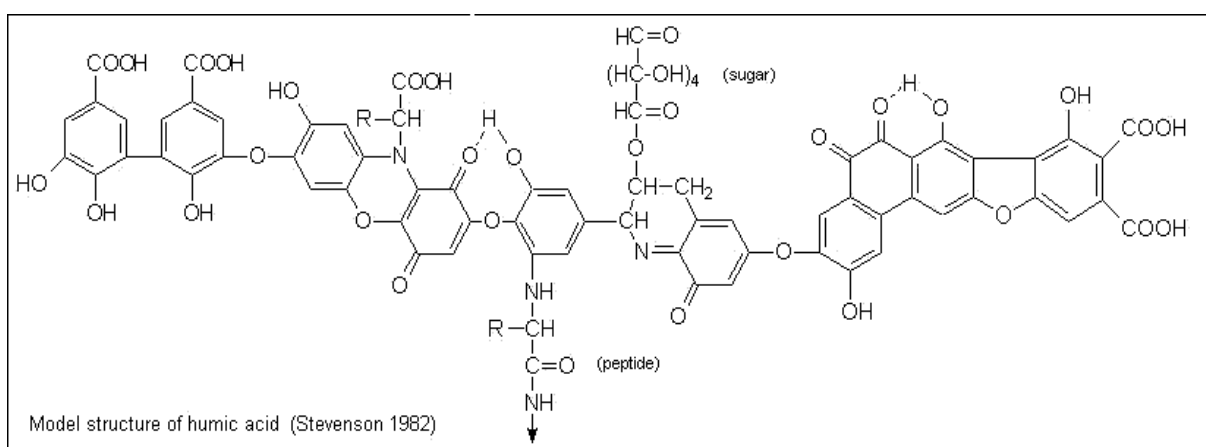
Kuva 22. LC-OCD diagrammit suolanpoistolaitoksille, joissa prosessina on käänteisosmoosi ja sekaionivaihdin (RO + MB) sekä kationi ja anionivaihdin ja poliisina sekavaihdin (IEX + MB)[34]



Kuva 23. LC-OCD analyysi raakavedelle (raw water) ja kemiallisesti puhdistetulle vedelle (after flocculation).[34]

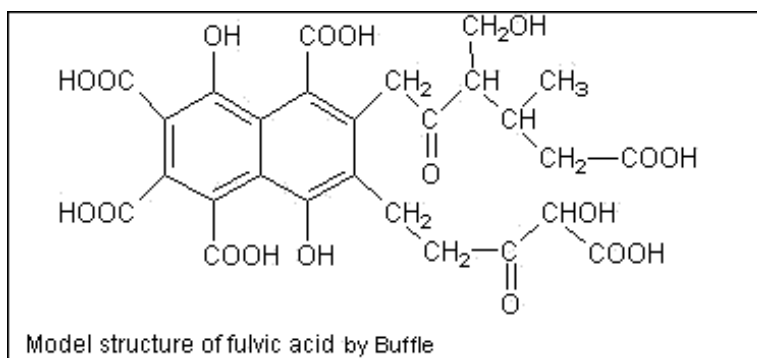
Humusaineet ja kevyemmät orgaaniset molekyylit:

Humusaineet (Humic substances – Humics) koostuvat heterogeenisestä joukosta yhdisteitä, joita ei voida kuvata yhdellä rakennekaavalla. Humusaineet eroavat suuresti molekyylikoon funktionaalisten ryhmien ja aromaattisuuden osalta, mutta niillä on kuitenkin rakenteellista yhtäläisyyttä. Liukoisuuden perusteella voidaan humusaineista erottaa kaksi ryhmää humushapot, jotka ovat liukenemattomia happamassa (pH < 2), mutta liukoisia korkeammassa pH:ssa, ja fulvohapot, jotka ovat liukoisia koko pH alueella.[38] Fulvohapot ovat pienempiä molekyylejä ja niiden rakenteessa on enemmän happea ja vähemmän hiiltä kuin humushapoissa. Fulvohapoissa on enemmän happamia karboksyyli-ryhmiä ja niiden polymeroitumisaste on pienempi. Stevenson [38] on laatinut hypoteettisen mallin humushapolle (Kuva 24), jonka rakenne sisältää esim. vapaita ja sidottuja fenolin OH-ryhmiä, qinoni-rakenteita, typeä ja happea siltasidoksissa, ja karboksyyli-ryhmiä eritavalla sitoutuneina aromaattisiin renkaisiin.



Kuva 24. Humushapon mallirakenne

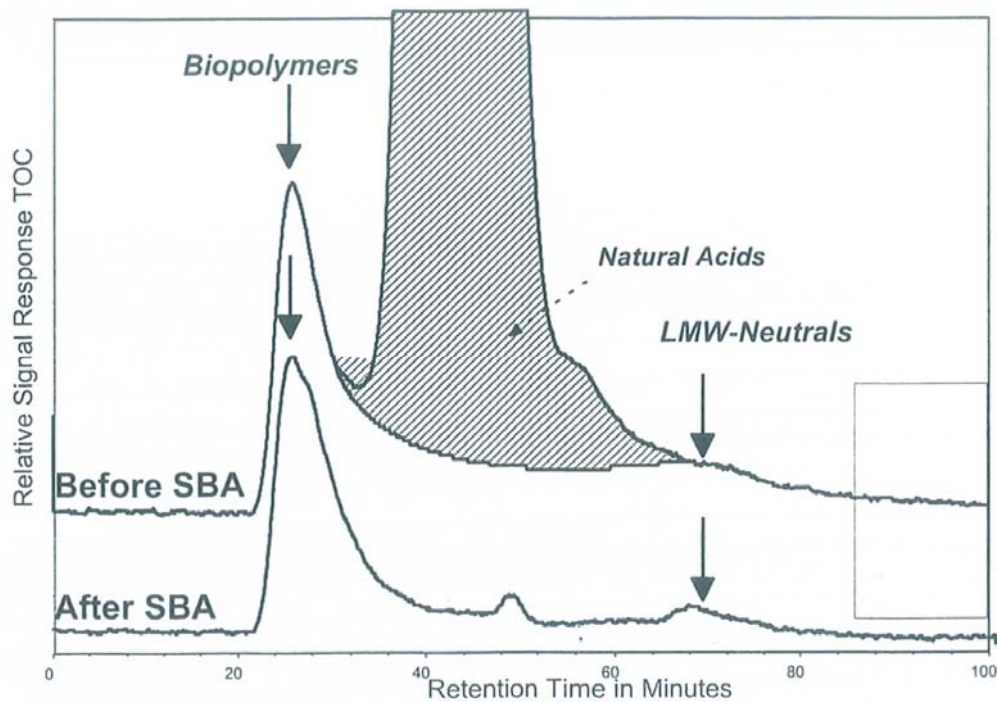
Bufflen hypoteettinen malli [39] fulvohaposta (Kuva 25) sisältää sekä aromaattisia (rengasrakenteita) että alifaattisia rakenteita, joihin funktionaaliset ryhmät liittyvät.



Kuva 25. Fulvohapon mallirakenne

Kemiallisesti saostamalla voidaan humusaineita poistaa raakavedestä. Kemiallinen saostaminen toimii tehokkaimmin suurempiin molekyyleihin (humushapot), mutta pienemmät molekyylit (fulvohapot) eivät aggregoidu yhtä tehokkaasti. Fulvohappojen osuuden kasvaessa kemiallisen saostuksen tehokkuus huononee, mikä nähdään myös kuvasta 23, ja mekaaninen suodatus yksinään on silloin riittävä esikäsittely.

Humushapot, fulvohapot ja niiden kevyemmät hajoamistuotteet (building blocks / orgaaniset hapot) sisältävät paljon funktionaalisia ryhmiä ja niiden negatiivisen varauksen suhde massaansa on suuri. Nämä luonnon orgaanisen aineen komponentit voidaankin tehokkaasti poistaa anioninvaihtohartsilla. Humusaineet ja "building blocks" poistuvat täydellisesti heikolla anionivaihtimella (WBA = weak base anion). Orgaaniset hapot ja osa kevyistä neutraaleista (LMW-neutrals) poistuu vahvalla anionivaihtimella (SBA = strong base anion). Kuvassa 26 on esitetty anionivaihtimen LC-OCD analyysi, josta havaitaan humusfraktion tehokas poistuminen, mutta biopolymeerifraktion huono poistuma.[11]



Kuva 26. Vahvan anionivaihtimen (SBA) vaikutus orgaanisen aineksen poistumaan.[11]

2.4 Luonnon orgaanisen aineksen käyttäytyminen kattilaolosuhteissa

Kuten lisättyjen orgaanisten aineiden tapauksessa, myös luonnon orgaaninen aines hajoaa termisesti pienemmiksi stabiilimmiksi yhdisteiksi. Luonnon orgaanisen aineen hajoamista ei voida tarkastella yhtä yksityiskohtaisesti kuin orgaanisten lisäaineiden osalta, koska harvoja yksittäisiä yhdisteitä voidaan identifioida ja kokonaisuutena tilanne on liian monimutkainen. Joka tapauksessa muutokset tapahtuvat samoilla hydrolysoitumisen ja termisen hajoamisen reaktiomekanismeilla, jolloin sidokset katkeavat ja hapetusaste muuttuu.[7,10,34] Hapettumismekanismin kautta lopputuotteina ovat pääasiassa hiilidioksidi ja orgaaniset hapot. Pelkistymisreaktio johtaa alkaanien, aromaattisten yhdisteiden, metaanin ja vedyn muodostumiseen. Kun vesi-höyrykierrossa on happea läsnä, ovat hapettumisreaktiot vallitsevia. Happitaso voi olla korkealla jaksottaisesti esim. ylösajon aikana tai happea voidaan lisätä tarkoituksella, kuten happiajotavassa (Oxygenated-Treatment - OT). Hajoaminen hapettumis- ja pelkistymismekanismeilla voi tapahtua myös yhtä aikaa, jolloin orgaaninen hiili disproportioituu ja osa hiiliatomeista hapettuu ja osa pelkistyy.[10, 34]

2.4.1 Luonnon orgaanisten aineksen hajoaminen kattilaolosuhteissa

Biopolymeerien osuus lisäveden luonnon orgaanisesta kuormasta on monessa laitoksessa merkittävä, ja se voi olla jopa kokonaan vesi-höyrykiertoon päätyvän orgaanisen kuorman lähde, koska kevyemmät molekyylit poistuvat hyvin ioninvaihtoprosessissa. Seuraavassa tarkastellaan lyhyesti hypoteesia biopolymeerien käyttäytymisestä ja referoidaan joitakin laitosmittauksia luonnon orgaanisen aineen jakautumisesta vesi-höyrykierrossa.

Biopolymeerit:

Huber [34] esittää kirjallisuuskatsauksessaan hypoteesin biopolymeerien hajoamismekanismista ja polusta. Ensimmäisessä vaiheessa biopolymeerit (polysakkaridit) pilkkoutuvat monosakkarideiksi. Tärkillä, joka vastaa kemialliselta koostumukseltaan biopolymeerejä, tehdyissä kokeissa suurin osa hajosi glukoosiksi, fruktoosiksi ja maltoosiksi lämpötila-alueella 180 -230 °C, n. 30 minuutin koeaikana, lisäksi havaittiin paljon tunnistamattomia aineita, jotka oletettiin välituotteiksi. Hiiltyneen aineksen ja kaasumaisten komponenttien muodostuminen oli merkitykseltä.

Toisessa vaiheessa glukoosi muodostaa orgaanisia happoja. Glukoosin hydrolysoituminen ja hapettuminen tapahtui sekunneissa ylikriittisissä olosuhteissa 264 bar:in paineessa. Vesifaasista mitattiin pääasiallisina hajoamistuotteina etikkahappoa, asetonia ja propeenihappoa. Kaasumaisista komponenteista määritettiin asetaldehydi, hiilimonoksidi, hiilidioksidi metaani, etaani, etyleeni ja vety. Toisessa koesarjassa tutkittiin muodostuvien orgaanisten happojen stabiiliutta ja havaittiin etikkahapon olevan stabiili, mutta muurahaishapon hajoavan nopeasti, mikä vastaa amiinien hajoamistuotteista tehtyjä havaintoja. Etikkahapon rakenteessa toinen hiiliatomi on täydellisesti hapettuneessa muodossa ja toinen on hyvin suojassa metyyli-ryhmässä, minkä oletetaan olevan osatekijänä hyvään termiseen stabiiliuteen. Kolmannessa vaiheessa etikkahappo voi vielä hajota hiilidioksidiksi.

Lépine ja Gilbert [10] ovat tutkineet biopolymeerien hajoamista autoklaavissa. Tutkijat väkeväivät lisävesilaitoksen vettä, joka oli käsitelty perinteisellä ioninvaihdolla (alkuperä st. Lawrence joki Kanadassa), käänteisosmoosilla 175 kertaiseksi. Analyysi osoitti, että konsentraatti koostui pääasiassa suurimolekyylisistä neutraaleista orgaanista aineista l. biopolymeereistä. Konsentraatti (pitoisuus n. 16,5 mg/l) laitettiin autoklaaviin ja happi poistettiin kuplittamalla. Orgaanisen aineen annettiin reagoida 260 ja 300 °C lämpötilassa 7 päivän ajan, jonka jälkeen reaktiotuotteet analysoitiin massaspektrometrialla ja ionikromatografisesti. Taulukossa 15 on esitetty osa tuloksista, jotka on korjattu konsentrintikertomella 175. Alkuperäinen TOC pitoisuus oli 94 ppb (= 16,5 ppm/175). Seitsemän päivän jälkeen TOC pitoisuus laski 64 ppb (260 °C) ja 54 ppb (300 °C). Glykolaattia ja formiaattia havaittiin 260 asteessa vähäisiä määriä, mutta ne todennäköisesti hapettuivat edelleen hiilidioksidiksi korkeammassa lämpötilassa. Asetaattia muodostui kummassakin lämpötilassa huomattava määrä n. 20 ppb, mikä osoittaa että se on melko stabiili tai että muodostumis- ja hajoamisnopeus on samanlainen. Propionaatin pitoisuus nousi korkeammassa lämpötilassa 8 ppb:hen. Myös pelkistymisreaktiosta oli viitteitä koska havaittiin vetyä, metaania ja C2-3 alkaaneja, mikä viittaa hiilidoksen disproportionaatioon.

Taulukko 15. Biopolymeerien hajoaminen autoklaavikokeessa (n.d. = ei havaittu; n.a.= ei analysoitu)

Yhdiste	Ennen lämmitystä	7 vrk (260 °C)	7 vrk (300 °C)
	ppb	ppb	ppb
TOC	94,3	64,6	53,7
Summa THM	0,5	n.d.	n.d.
Fluoridi	havaittu	0,3	1,2
Kloridi	0,9	5,7	9,4
Bromidi	n.d.	havaittu	havaittu
Glykolaatti	n.d.	4,8	havaittu
Formiaatti	n.d.	0,6	havaittu
Asetaatti	n.d.	20,1	20,5
Propionaatti	n.d.	2,8	7,9
H ₂	n.a.	12,1	33,6
CO	n.a.	0,07	0,37
CO ₂	n.a.	60,6	65,4
CH ₄	n.a.	1,57	4,05
C ₂ H ₄	n.a.	0,42	2,04
C ₂ H ₆	n.a.	0,06	0,28
C ₃ H ₈	n.a.	0,93	1,55

Autoklaavikokeen tuloksissa on syytä kiinnittää huomiota myös halogeenien käyttäytymiseen. Fluoridista havaittiin altistuksen jälkeen jäämiä, mutta sitä ei löydetty raakavedestä. Tekijöiden mukaan fluoridin liukeneminen johtui pääasiassa teflon tiivisteestä. Kloridin pitoisuus kasvoi raakaveden 0,9 ppb:stä aina 9,4 ppb:hen korkeammassa lämpötilassa. Raakaveden trihalometaani pitoisuus (THM 0,5 ppb) on liian pieni selittämään kloridipitoisuuden kasvun, niinpä tutkijat esittävätkin, että kloori on sitoutuneena orgaaniseen ainekseen, mutta se ei näy THM eikä AOX analyysissä. Huber [34] toteaaakin, että luonnon orgaanisen aineen uhka vesihöyrykierrolle on orgaanisten happojen lisäksi myös haitallisten anionien kulkeutuminen syöttöveteen huomaamatta, koska orgaaniseen ainekseen sitoutuneena ne eivät näy johtokyky mittauksessa.

On tunnettua, että monet organoklooriyhdisteet eivät näy THM tai AOX analyysissä. Kaikki organoklooriyhdisteet eivät myöskään ole ihmisperäisiä ja niitä esiintyy myös kaukana asutuksesta. Ensimmäiset luonnon organoklooriyhdisteet löydettiin yli 20-vuotta sitten ja jo tuhansia muita on identifioitu sen jälkeen. Esimerkiksi Rein-joen suulla luonnon organoklooriyhdisteiden pitoisuudeksi on arvioitu 10 ppb.[10]

Tehdaskokeet:

Lyons ja Bane [41] ovat koonneet tietoja raakaveden, lisäveden ja höyryn orgaanisesta kuormasta viideltä eri voimalaitokselta (A, B, C, D ja E – Taulukko 16). Kaksi tutkituista laitoksista ottaa raakavetensä pintavesilähteestä, kaksi käyttää kunnallista vesijohtovettä ja yksi pohjavettä. Yksi pintavesilaitoksista ja pohjavesilaitos ovat toistensa sisarlaitoksia (nimetty B ja E). Taulukosta 16 nähdään TOC-pitoisuus ja orgaanisen aineen eri fraktiot prosessin erivaiheissa. Pintavesilaitoksien orgaaninen kuorma on huomattavan suuri

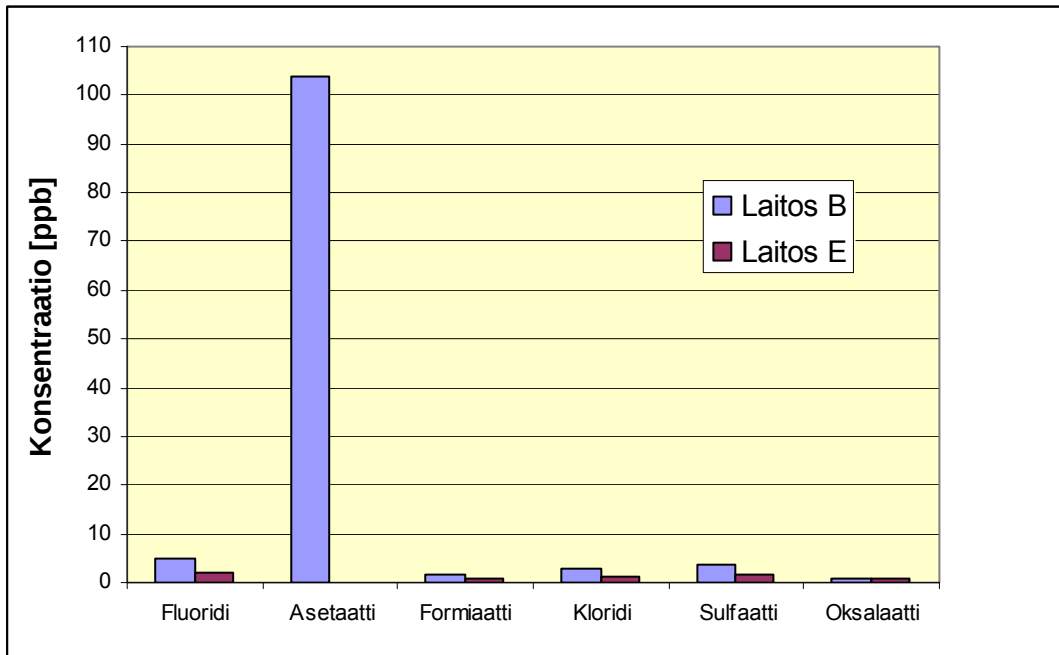
verrattuna muihin raakavesilähteisiin, ja lisäksi havaitaan jo edellä todettu biopolymeerien suuri määrä. Laitoksilla on erilainen esikäsittely ennen ioninvaihtosarjaa. Laitoksella A on käytössä kemiallinen saostus ja laitoksella B on pelkästään ioninvaihtoon perustuva prosessi, jossa ensimmäisenä on humussuodatin (organic scavenger).

Kun verrataan pintavesilaitoksien A ja B tuloksia sekavaihtimen jälkeen, nähdään, että kemiallinen saostus poistaa tehokkaasti biopolymeerejä, joiden poistuma laitoksella A on yli 90% ja vastaavasti laitoksella B alle 10%. Myös juomavesi on peräisin pintavesilähteestä ja laitoksilla C ja D lisävesi sisältää paljon biopolymeerejä, jotka poistuvat huonosti suolanpoistossa. Toisaalta nähdään, että laitoksen A ioninvaihto ei toimi kunnolla, koska humusaineet ja hydrolysoituneet hajoamistuotteet (building blocks) poistuvat huonosti, kun verrataan poistumaa kaikkiin muihin laitoksiin.

Orgaanisen aineen määrä höyryssä on luokkaa 100 ppb paitsi laitoksessa B, jossa pitoisuus on 200 ppb. Lisäksi havaitaan, että biopolymeerejä ei ole enää höyryssä vaan ne ovat hajonneet pienemmiksi yhdisteiksi. Laitoksella B havaitaan hajoamistuotteina haihtuvien orgaanisten happojen pitoisuuden kasvu pitoisuuteen 123 ppb. Orgaanisten happojen pitoisuus mitattiin vielä erikseen ja laitoksen B höyrystä määritettiin asetatiini pitoisuudeksi yli 100 ppb (Kuva 27). Sisärlaitokselta E, jossa käytetään pohjavettä raakavetenä, ei orgaanisia happoja juurikaan löydetty. Laitoksien B ja E höyryn laatuero olivat selvästi havaittavissa myös kationivaihdetussa johtokyvyssä, joka laitoksella B oli 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ja laitoksella E 0,15 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

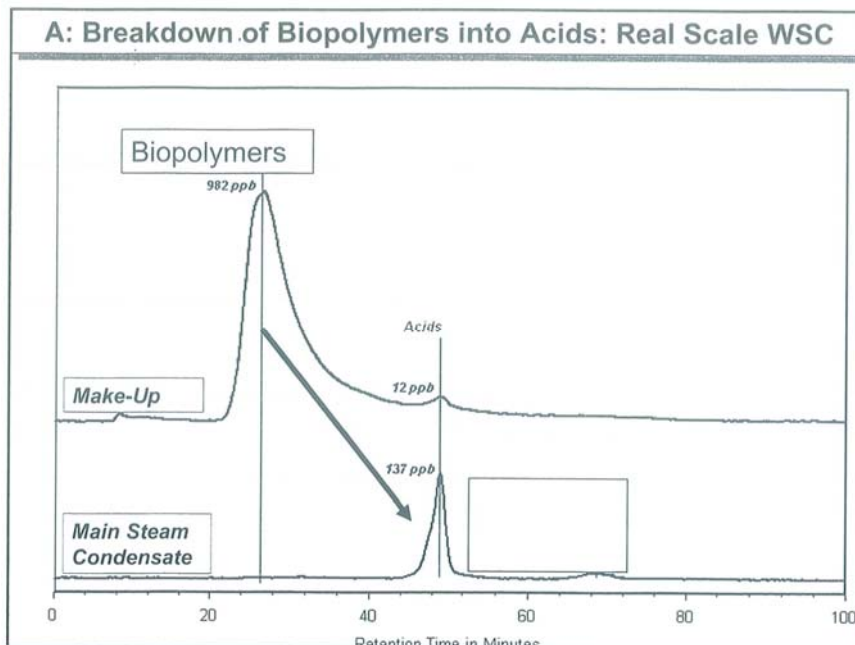
Taulukko 16. TOC ja orgaanisen aineen koostumus viideltä eri voimalaitokselta [41]

Laitos	Raakavesi	Näyte	TOC	Biopolym.	Humus	Building Blocs	LMW hapot	LMW neutraalit
			$\mu\text{g}/\text{kg}$					
A	Pintavesi	Raakavesi	24 000	720	18 885	2 640	0	1 440
		Lisävesi	1 577	50	635	401	11	265
		Höyry	124	14	0	14	41	29
B	Pintavesi	Raakavesi	14 300	976	10 358	1 955	96	915
		Lisävesi	1 189	942	0	66	96	101
		Höyry	202	0	0	0	123	14
C	Juomavesi	Raakavesi	4 381	202	1 901	1 095	88	437
		Lisävesi	28	157	0	15	6	25
		Höyry	38-138	13	0	5	7	7
D	Juomavesi	Raakavesi	2 906	134	1 138	805	62	398
		Lisävesi	202	112	0	21	4	31
		Höyry	51-78	25	0	15	20	17
E	Pohjavesi	Raakavesi	1 436	8	984	137	3	202
		Lisävesi	120	-	-	-	-	-
		Höyry	57	12	0	8	8	6



Kuva 27. Höyryanalyysi taulukon 16 laitoksilta B ja E. [41]

Laitoksella B tapahtuva muutos orgaanisten happojen määrässä nähdään myös Huber:n [34] tekemässä LC-OCD analyysissä (Kuva 28). Lauhteessa ei näy biopolymeerejä, joten ne konsentroituvat, huonosti haihtuvina, lieriöön. Mutta oletettavasti jonkun verran muita hajoamistuotteita, orgaanisten happojen lisäksi, näkyy pienenä piikkinä (34 ppb) analyysissä retentioajalla 70 minuuttia.



Kuva 28. LCD-OC analyysi laitokselta B [34]

Hübner [40] tutki eri jokien raakavesierojen lisäksi orgaanisen aineksen käyttäytymistä lisävedenkäsittelyssä ja kattilassa, ottamalla näytteitä prosessin eri vaiheista. Kemiallisella saostuksella happamalla alueella biopolymeerit ja humusaineet poistuivat melko tehokkaasti (> 75%), muiden jakeiden osalta poistuma oli huonompi 35 – 60%. Kemiallinen saostus

alkalisella alueella, jossa voidaan samalla saostaa kovuussuoloja, ei ollut orgaanisen aineen kannalta yhtä tehokasta. Biopolymeerien osalta poistuma oli keskimäärin 60% ja muiden jakeiden osalta ainoastaan 10 – 35%.

Ioninvaihtoprosessissa humusaineet poistuivat kaikissa laitoksissa täydellisesti (Taulukko 17), mutta poistuma muiden jakeiden osalta oli ainoastaan osittainen ja orgaanisen aineen loppupitoisuus vaihteli välillä 0,15 – 0,4 mg/l, kun se raakavesissä oli välillä 2 – 10 mg/l. Taulukossa 17 on esitetty tutkittujen laitoksien TOC arvot ja jakauma raakavedessä ja ioninvaihdon jälkeen. Ioninvaihtosarjan perässä oleva sekavaihdin ei juurikaan tutkituissa kohteissa poistanut orgaanista ainetta. Hübner toteaa, että ainoastaan tilanteissa joissa suolanpoistosarjan anionihartsit foulaantuu ja orgaaninen aines karkaa, toimii sekavaihdin tehokkaasti orgaanisen aineen poistossa. Laitoksella EMO havaitaan suolanpoistosarjan jälkeen kohonnut biopolymeerikonsentraatio. Hübner toteaa sen mahdollisesti johtuvan mikrobiologisesta toiminnasta suolanpoistosarjassa.

Lisävesi sekoitetaan prosessista palaavaan lauhteeseen ja ne muodostavat yhdessä laitoksen syöttöveden. Syöttövedestä poistetaan liuennut happi termisessä kaasunpoistimessa. Hübnerin mukaan termisessä kaasunpoistossa osa orgaanisesta aineesta ennen kaikkea biopolymeerit hajoavat jo osittain. Lisää orgaanista ainetta hajoaa kattilassa. Lieriökattilassa haihtumattomat hajoamistuotteet konsentroituvat lieriöön (Taulukko 18), josta ne poistuvat ulospuhalluksessa. Lämpivirtauskattilassa ulospuhallus mahdollisuutta ei yleensä ole ja laitoksessa ECHVA käytännössä kaikki orgaaninen aines siirtyy höyryyn (Taulukko 18).

Taulukko 17. Raakaveden ja lisäveden TOC jakauma 7 eri pintavesilaitoksella Tsekissä [40]

Laitos	Prosessi	Näyte	Biopolym.	Humus	Building Blocs	LMW hapot	LMW neutraalit
			µg/kg				
JETE 2	Hapan saostus ja ioninvaihto	Raakavesi	499	2 302	934	28	427
		Lisävesi	14	0	21	6	83
JETE 4	Hapan saostus ja ioninvaihto	Raakavesi	538	3 615	1 329	70	1 032
		Lisävesi	21	0	23	2	60
ECK	Hapan saostus ja ioninvaihto	Raakavesi	579	2 929	1 614	105	663
		Lisävesi	80	0	94	6	67
EKO	Hapan saostus ja ioninvaihto	Raakavesi	239	1 253	1 213	42	600
		Lisävesi	28	0	26	8	38
EHO	Alkalinen saostus ja ioninvaihto	Raakavesi	391	1 203	497	0	527
		Lisävesi	15	0	30	32	111
ECHVA 2	Alkalinen saostus ja ioninvaihto	Raakavesi	221	2073	551	0	564
		Lisävesi	47	0	29	4	158
EMO	Alkalinen saostus ja ioninvaihto	Raakavesi	96	1807	637	0	771
		Lisävesi	120	0	59	2	98

Taulukko 18. Syöttöveden, ulospuhallusveden ja höyryn TOC jakauma 6 eri voimalaitoksella Tsekissä [40]

Laitos	Laitostyyppi	Näyte	Biopolym.	Humus	Building Blocs	LMW hapot	LMW neutraalit
			µg/kg				
JETE 2	Ydinvoimalaitos	Syöttövesi	6	0	12	34	52
		Ulospuhallus	8	0	38	112	118
		Höyry	5	0	6	6	22
JETE 4	Ydinvoimalaitos	Syöttövesi	10	0	9	-	34
		Ulospuhallus	3	0	16	6	50
		Höyry	7	0	11	1	18
ECK	Lieriökattila	Syöttövesi	32	0	39	16	48
		Ulospuhallus	-	-	-	-	-
		Höyry	2	0	4	26	15
EHO	Lieriökattila	Syöttövesi	9	0	43	62	69
		Ulospuhallus	9	0	39	27	85
		Höyry	7	0	32	4	47
ECHVA 2	Läpivirtauskattila	Syöttövesi	16	0	14	2	134
		Ulospuhallus	-	-	-	-	-
		Höyry	18	0	19	2	106
EMO	Lieriökattila	Syöttövesi	22	0	13	1	32
		Ulospuhallus	7	0	18	3	36
		Höyry	6	0	12	2	14

Harries ja McCann [7] tutkivat orgaanisen aineen (TOC), asetaatin ja formiaatin jakaantumista vesi- ja höyryfaasien kesken useilla voimalaitoksilla. Kaikki tutkitut kattilat olivat lieriökattiloita ja laitokset olivat korkeapaineisia hiilikattiloita ja useammassa paineessa toimivia lämmöntalteenottokattiloita (HRSG). Kaikissa laitoksissa raakavesilähteenä oli pintavesi, joka käsiteltiin ioninvaihdolla. Laitoksen E suolanpoistolaitokseen lisättiin käänteisosmoosi (RO) kokeen puolivälissä. Laitoksien paineluokat, höyrynarvot ja vesikemia on esitetty taulukossa 19. Tutkijat mittasivat orgaanisen aineen kokonaismäärän (TOC), asetaatin ja formiaatin pitoisuuden kattilavedessä ja höyryssä, sekä määrittivät niiden jakaantumiskertoimet (K_x). Lisäksi he määrittivät laskennallisesti reagoimattoman orgaanisen aineen määrän (NROC) ja sen jakaantumisen vesi ja höyryfaasin välille kuten kokonaishiillelle. Mittaustulokset ja jakaantumiskertoimet on esitetty taulukoissa 20, 21, 22 ja 23.

Tuloksista nähdään suuri vaihtelu mittauskertojen välillä ja, että hajoaminen ja jakaantuminen on moninaisten vuorovaikutusten summa. Käänteisosmoosin asentaminen lisäveden käsittelyyn muuttaa selvästi laitoksen E (tapaukset A ja B) TOC pitoisuuksia ja orgaanisten happojen määrää. Lisäksi havaitaan, että tapahtuu muutos orgaanisten happojen pitoisuuksien suhteessa siten, että formiaatin pitoisuudet ovat suurempia kuin asetaatin pitoisuudet. Kaikissa muissa tapauksissa asetaatti oli selvästi vallitseva. Huomataan myös, että asetaatti jakautuu voimakkaammin vesifaasiin kaikissa laitoksissa, paitsi laitoksessa D. Merkittävin ero laitoksissa on se, että laitoksessa D käytetään syöttöveden ja kattilaveden käsittelyyn pelkästään haihtuvaa alkalia (AVT), kun muissa käytetään kattilaveden käsittelyyn joko lipeää (NaOH) ja trinatriumfosfaattia. Havainto korreloi jakaantumiskertoimien mittaustulosten kanssa, jotka osoittavat että asetaatin natriumsuolojen haihtuvuus on erittäin pieni lämpötiloissa alle 300 °C [42]. Tehdaskokeissa

mitatut jakaantumiskertoimet olivat matalissa paineissa ja lämpötiloissa huomattavasti teoreettisia suurempia ja Harries ja McCann toteavatkin, että todellisessa kattilassa prosessiolosuhteet kuten pisaroiden kulkeutuminen lieriöstä (carry over) ja ruiskutukset vaikuttavat selvästi enemmän asetaatin pitoisuuteen höyryssä kuin jakautumiskerroin.

Taulukko 19. Laitosten perustiedot [7]

Station	Station type	Circuit pressures [MPa]	Circuit steam temperatures (saturated, superheated)	Chemicals dosed to boiler water and feedwater	Steam monitored in each pressure circuit
A	Coal	HP: 16.5	HP: 350 °C, 565 °C	Boiler water: NaOH Feedwater: NH ₃ /hydrazine	HP – saturated
B	CCPP	HP: 11.8 IP: 3.5 LP: 0.5	HP: 323 °C, 541 °C IP: 243 °C, 314 °C LP: 152 °C, 267 °C	Boiler water: HP – TSP IP – TSP LP – TSP Feedwater: NH ₃ /hydrazine	HP – superheated IP – superheated LP – superheated
C	CCPP	HP: 7.2 LP: 0.62	HP: 288 °C, 522 °C LP: 160 °C, 200 °C	Boiler water: HP – AVT LP – NaOH Feedwater: NH ₃ /hydrazine	HP – superheated LP – superheated
D	CCPP/CHP	HP: 9.13 LP: 0.67	HP: 304 °C, 527 °C LP: 163 °C, 262 °C	Boiler water: HP – AVT LP – AVT Feedwater: NH ₃	HP – saturated LP – saturated
E	CCPP	HP: 7.0 LP: 0.66	HP: 286 °C, 515 °C LP: 159 °C, 220 °C	Boiler water: HP – TSP LP – NaOH Feedwater: NH ₃ /carbohydrazide	HP – superheated LP – saturated

Table 1: General plant information for stations A–E used in this investigation.

AVT all-volatile treatment (ammonia)

TSP tri-sodium phosphate

CHP combined heat and power

Station D Steam export for NO_x suppression on gas turbine (GT), plus some steam export to customer. No condensate return. Makeup rate 14–16 % of evaporation rate. Combined LP drum and deaerator, with LP drum water feeding HP economiser and drum.

Station E Steam export for NO_x suppression on GT. Makeup rate around 12 % of evaporation rate.

Taulukko 20. orgaanisen hiilen (TOC) pitoisuudet kattilavedessä (BW) ja höyryssä (S) matalaplane osassa (LP) ja korkeapaine osassa (HP) [7]

Station/ Unit	Pressure [MPa] LP/HP	BW chemistry LP/HP	TOC* in BW	LP system TOC* in S	K _{TOC (LP)}	TOC* in BW	HP system TOC* in S	K _{TOC (HP)}
A1	16.5	NaOH	–	–	–	210	25	0.12
A2	16.5	NaOH	–	–	–	104	200	1.9
B1	0.5/11.8	TSP/TSP	214	204	0.95	91	66	0.73
B2	0.5/11.8	TSP/TSP	109	32	0.29	44	98	2.2
C1	0.6/7.0	NaOH/AVT	342	126	0.37	85	73	0.86
C2	0.6/7.0	NaOH/AVT	685	93	0.14	56	102	1.8
D1	0.7/9.0	AVT/AVT	240	411	1.7	176	449	2.55
E1 ^A	0.6/7.0	NaOH/TSP	2200	160	0.073	440	100	0.23
E2 ^B	0.6/7.0	NaOH/TSP	204	≤ 5	≤ 0.025	24	≤ 5	≤ 0.21

Table 2: Distribution of TOC between water and steam.

* in µg · kg⁻¹ C

BW boiler water

S steam

^A ion exchange demineralizer

^B reverse osmosis + ion exchange demineralizer

AVT all-volatile treatment

TSP tri-sodium phosphate

Taulukko 21. Reagoimattoman orgaanisen hiilen (NROC) pitoisuudet kattilavedessä (BW) ja höyryssä (S) matalapaine osassa (LP) ja korkeapaine osassa (HP) [7]

Station/ Unit	Pressure [MPa] LP/HP	BW chemistry LP/HP	NROC* in BW	NROC* in S	K_{NROC} (LP)	NROC* in BW	HP system NROC* in S	K_{NROC} (HP)
A1	16.5	NaOH	–	–	–	174	≥ 20	≥ 0.11
A2	16.5	NaOH	–	–	–	91	189	2.2
B1	0.5/11.8	TSP/TSP	17	201	12	≤ 85	≥ 63	≥ 0.74
B2	0.5/11.8	TSP/TSP	105	≥ 30	≥ 0.29	≤ 41	≥ 95	≥ 0.23
C1	0.6/7.0	NaOH/AVT	209	≥ 120	≥ 0.96	81	70	0.86
C2	0.6/7.0	NaOH/AVT	389	≥ 90	≥ 0.23	52	98	1.9
D1	0.7/9.0	AVT/AVT	229	396	1.7	160	430	2.7
E1 ^A	0.6/7.0	NaOH/TSP	1700	156	0.092	391	96	0.25
E2 ^B	0.6/7.0	NaOH/TSP	116	≤ 5	≤ 0.043	22	≤ 4	≤ 0.18

Table 3: Distribution of NROC between water and steam.

* in $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{C}$

BW boiler water

S steam

^A ion exchange demineralizer

^B reverse osmosis + ion exchange demineralizer

AVT all-volatile treatment

TSP tri-sodium phosphate

Taulukko 22. Asetaatin (Ac) pitoisuudet kattilavedessä (BW) ja höyryssä (S) matalapaine osassa (LP) ja korkeapaine osassa (HP) [7]

Station/ Unit	Pressure [MPa] LP/HP	BW chemistry LP/HP	Ac* in BW	Ac* in S	CC of S $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	K_{Ac} (LP)	Ac* in BW	Ac* in S	CC of S $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	K_{Ac} (HP)
A1	16.5	NaOH	–	–	–	–	27	≤ 10	0.4	≥ 0.37
A2	16.5	NaOH	–	–	–	–	84	27	0.4	0.32
B1	0.5/11.8	TSP/TSP	480	7	0.19	0.014	14	≤ 5	0.17	≤ 0.36
B2	0.5/11.8	TSP/TSP	14	≤ 5	0.14	≤ 0.36	≤ 5	≤ 5	0.10	–
C1	0.6/7.0	NaOH/AVT	310	≤ 5	0.09	≤ 0.016	10	7	0.09	0.7
C2	0.6/7.0	NaOH/AVT	650	≤ 5	0.10	≤ 0.0077	10	9	0.10	0.90
D1	0.7/9.0	AVT/AVT	28	37	0.75	1.3	40	46	0.33	1.2
E1 ^A	0.6/7.0	NaOH/TSP	1210	10	–	0.0083	120	10	0.34	0.083
E2 ^B	0.6/7.0	NaOH/TSP	50	≤ 2	0.32	≤ 0.04	2	≤ 2	0.32	–

Table 4: Distribution of acetate between water and steam.

Ac acetate

* in $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{C}$

CC cation conductivity

BW boiler water

S steam

^A ion exchange demineralizer

^B reverse osmosis + ion exchange demineralizer

AVT all-volatile treatment

TSP tri-sodium phosphate

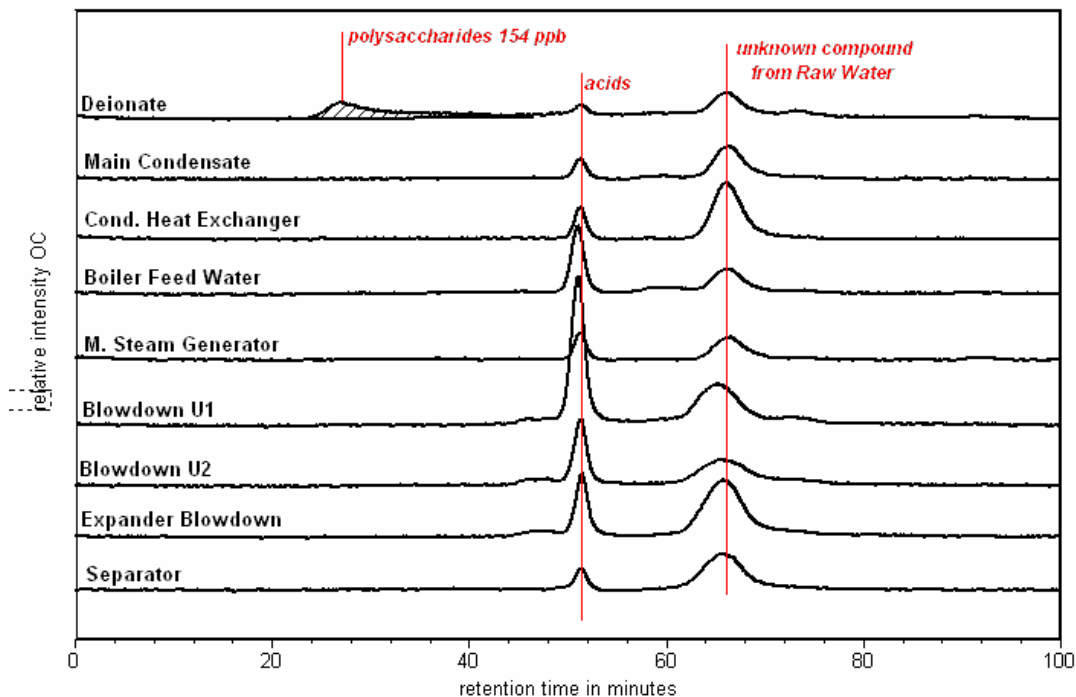
Taulukko 23. Asetaatin (Ac) pitoisuudet kattilavedessä (BW) ja höyryssä (S) matalapaine osassa (LP) ja korkeapaine osassa (HP) [7]

Station/ Unit	Pressure [MPa] LP/HP	BW chemistry LP/HP	LP system				HP system			
			Fo* in BW	Fo* in S	CC of S $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$K_{\text{Fo (LP)}}$	Fo* in BW	Fo* in S	CC of S $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	$K_{\text{Fo (HP)}}$
A1	16.5	NaOH	–	–	–	–	7	≤ 5	0.4	≤ 0.71
A2	16.5	NaOH	–	–	–	–	7	≤ 5	0.4	≤ 0.71
B1	0.5/11.8	TSP/TSP	8	≤ 5	0.19	≤ 0.63	≤ 5	≤ 5	0.17	–
B2	0.5/11.8	TSP/TSP	≤ 5	≤ 5	0.14	–	≤ 5	≤ 5	0.10	–
C1	0.6/7.0	NaOH/AVT	26	≤ 5	0.09	≤ 0.19	≤ 5	≤ 5	0.09	–
C2	0.6/7.0	NaOH/AVT	120	≤ 5	0.10	≤ 0.042	≤ 5	≤ 5	0.10	–
D1	0.7/9.0	AVT/AVT	≤ 10	≤ 10	0.75	–	≤ 10	≤ 10	0.33	–
E1 ^A	0.6/7.0	NaOH/TSP	32	≤ 5	–	≤ 0.16	≤ 5	≤ 5	0.34	–
E2 ^B	0.6/7.0	NaOH/TSP	310	≤ 2	0.32	≤ 0.0065	3	≤ 2	0.32	≤ 0.67

Table 5: Distribution of formate between water and steam.

Fo formate
 * in $\mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1} \text{C}$
 CC cation conductivity
 BW boiler water
 S steam
 A ion exchange demineralizer
 B reverse osmosis + ion exchange demineralizer
 AVT all-volatile treatment
 TSP tri-sodium phosphate

Huber [34] on myös määrittänyt lisävedestä ”tunnistamattoman orgaanisen yhdisteen” (Kuva 29), jonka pitoisuus pysyy lähes samana kaikissa vesi-höyrykierron vaiheissa lisävedestä lauhteeseen. Huber:in mielestä tämä voi olla esimerkki reagoimattomasta orgaanisesta aineesta (NROC), joka ei aiheuta ongelmia prosessissa. Tämän tyyppisiä havaintoja ei kuitenkaan ole tehty kaikissa laitoksissa.



Kuva 29. LC-OCD analyysi vesi-höyrykierron eri vaiheista [34]

3 Orgaanisten aineiden vaikutus korroosioon

Lisätyt orgaaniset amiinit, hapenpoistokemikaalit ja luonnon orgaaninen aines sinänsä eivät ole haitallisia voimalaitoksen materiaaleille. Monet orgaaniset yhdisteet ovat kuitenkin termisesti epästabiileja ja niiden hajoamistuotteilla, kuten karboksyylihapoilla ja hiilidioksidilla, on potentiaalisia vaikutuksia korroosioon. Kuten edellä on esitetty orgaanisen aineen käyttäytymiseen voimalaitoksen vesi-höyrykierrossa vaikuttavat monet tekijät ja niiden ristikkäisvaikutukset, joita ei tunneta tarkasti. Tärkeimpiä vaikuttavia tekijöitä ovat, lämpötila, käytetty vesikemia, liuennut happi ja kierrossa olevan orgaanisen aineen luonne.

Yleisesti ottaen vesi-höyrykierron komponenttien ja rakennemateriaalien korroosioon vaikuttavat monet eri osatekijät [43]:

- Hapetus-pelkistyspotentiaali (oxidation-reduction-potential – ORP, redox -potentiaali), joka vaikuttaa metallipintojen hapetusasteeseen ja sitä kautta korroosioon ja metalli-ionien liukenemiseen.
- pH: metalliset materiaalit syöpyvät happamissa olosuhteissa, lisäksi vesifaasin anioninen osalaji vaikuttaa metallin liukenemiseen.
- Liuenneen hapen pitoisuus, joka määrittelee muodostuvan suojaavan oksidin rakenteen (esim. teräksillä: magnetiitti/hematiitti).
- Liuennut hiilidioksidi ja orgaaniset hapot, jotka laskevat pH:ta ja vaikuttavat korroosiotuotteiden liukoisuuteen
- Liuenneet ioniset epäpuhtaudet, erityisesti kloridi, vaikuttavat metallien korroosioon vesifaasissa.
- Turbulenssi ja korkeat virtausnopeudet.
- Ammoniakin vaikutus kuparimetallien korroosioon.
- Kerrostumat, jotka voivat aiheuttaa paikallista korroosiota.
- Rakenteelliset virheet, kuten esim. raot ja hitsisaumat.

Rakennemateriaalien syöpymisen lisäksi vesi-höyrykierrossa esiintyy muitakin vaurioitumismekanismeja, erityisesti höyryturbiineissa, joissa ilmenee jännityskorroosio- (Stress Corrosion cracking - SCC) ja korroosioväsymisvaurioita (Corrosion Fatigue). Jännityskorroosioon ja korroosioväsymiseen vaikuttaa myös kemiallinen ympäristö, erityisesti kloridin ja sulfaatin esiintyminen, ja lisäksi materiaalin jännitystila tai syklinen kuormitus. Joitakin havaintoja asetaatin vaikutuksesta jännityskorroosion esiintymiseen, on myös julkaistu [43]. Turbiinitoimittajan näkökulmasta [44], perustuen laitoskokemuksiin, orgaanisten aineiden pH-vaikutus on aiheuttanut höyryturbiinivaurioita, mutta asetaatin tai hiilidioksidin spesifisiä vaikutuksia jännityskorroosioon ei ole osoitettu yksiselitteisesti tai ainakin ne ovat niin pieniä, että ne eivät aiheuta vaurioita nykyisellä turbiinien rakenteella. Niinpä höyryturbiinin korroosiosuojauksen kannalta, hiilidioksidin ja orgaanisten aineiden osalta, tärkeintä on oikean pH-tason ylläpitäminen.

Korroosiota lisäävät myös orgaanisen aineen mukana vesi-höyrykiertoon joutuvat orgaaniset anionit erityisesti em. kloridi ja sulfaatti, jotka eivät poistu lisävedenkäsittelyssä.[43]

Virtauksen kiihdyttämää korroosiota (flow accelerated corrosion – FAC) voi esiintyä turbulenssi-alueilla kuten käyrissä, supistuksissa yms. paikallisen geometrian epäjatkuvuuskohdissa. Virtauksen kiihdyttämään korroosioon vaikuttaa merkittävästi myös pH, johon vaikuttavat liuennut hiilidioksidi ja orgaaniset hapot.

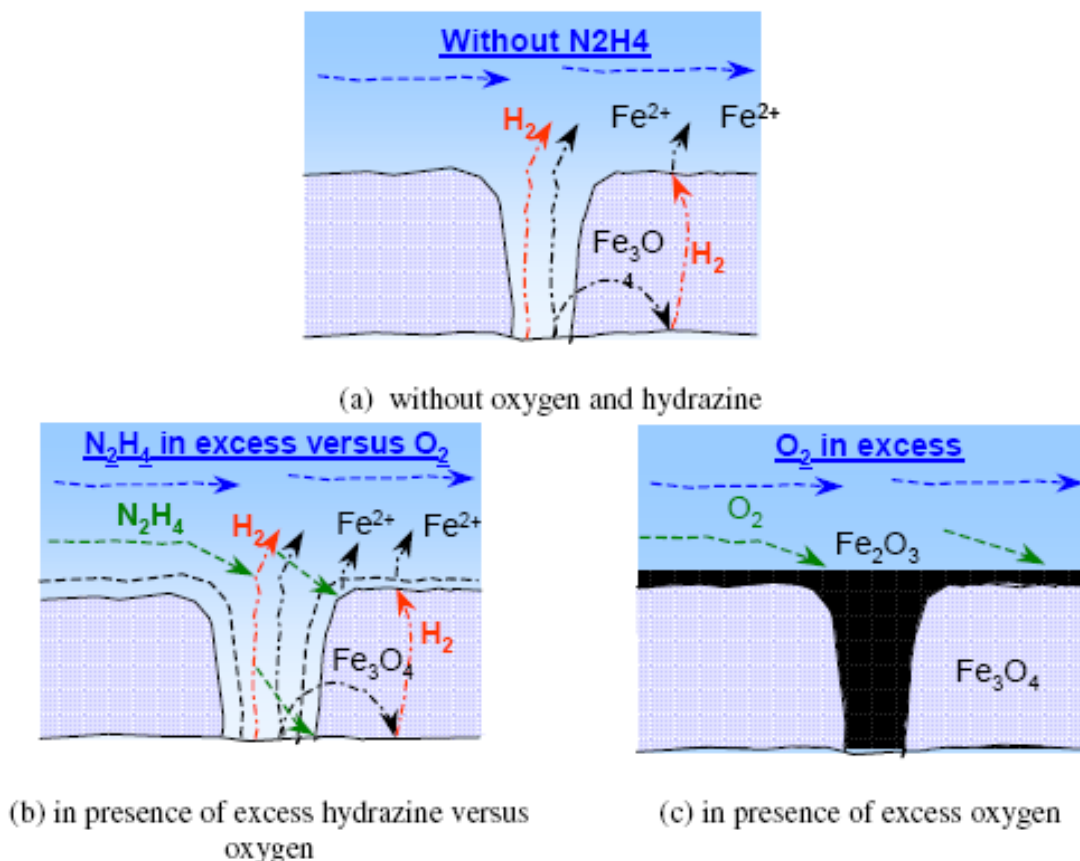
Orgaanisten aineiden merkittävin vaikutus vesi-höyrykiertoon ovat termisen hajoamisen ja hapettumisen kautta muodostuvat orgaaniset hapot ja hiilidioksidi, jotka vaikuttavat pH-arvoon ja jakautumiskertoimien perusteella varsinkin lauhteen pH-arvoon, joka muuttuu lauhtumisen edetessä höyrynkosteuden funktiona. Merkittävin korroosiomekanismi, johon

orgaaninen kuorma vaikuttaa, lieenee edellisen perusteella virtauksen kiihdyttämä korroosio, jota tarkastellaan seuraavassa kappaleessa lyhyesti. Varhaisemmassa kirjallisuudessa virtauksen kiihdyttämästä korroosiosta on usein käytetty termiä eroosikorroosio.[45]

3.1 Virtauksen kiihdyttämä korroosio (FAC)

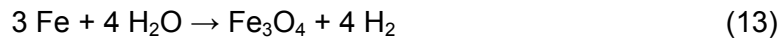
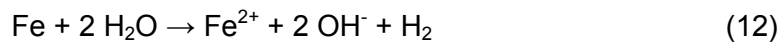
Virtauksen kiihdyttämää korroosiota esiintyy vesifaasissa ja kosteassa höyryssä, vesi- ja höyryfaasin seoksessa, mutta sitä ei tapahdu kuivassa höyryssä [45-47]. Usein erotetaan FAC-mekanismiin kaksi eri muotoa yksifaasi- ja kaksifaasikorroosio, jotka tapahtuvat vesi-höyrykierron eri osissa.

Raudan anodinen liukeneminen vesiliuoksessa johtaa Fe^{2+} -ionien kulkeutumiseen metallin pinnalle ja vapautuneiden elektronien osallistumiseen katodiseen reaktioon I. vedyn pelkistymiseen. Paikallinen pH pinnalla nousee ja johtaa rautahydroksidin saostumiseen, mikä hidastaa raudan liukenemista. Myös ympäristön pH:n nousu hidastaa raudan liukenemista. Korotetussa lämpötilassa muodostuu em. kerroksesta tehokkaasti suojaava magnetiitti (Fe_3O_4) kerros. Normaaleissa laminaareissa virtausolosuhteissa magnetiittikerros on hyvin suojaava ja sen kasvu on tasapainossa kerroksen liukenemisen kanssa. Lämpötilasta riippuen magnetiittikerroksen paksuus voi saavuttaa 15 -25 μm , mutta alle 150 asteen lämpötilassa se on jo hyvin ohut. Jos virtaus on turbulenttinen huuhtoutuvat liuenneet rauta(II)ionit nopeammin pinnalta, mikä johtaa magnetiitin nopeutuvaan muodostumiseen. Nopeutuva liukeneminen lisää korroosionopeutta ja johtaa paikallisesti ohuempaan magnetiitti-kerrokseen, joka voi olla alle nanometrin (nm) luokkaa.[45] Kuvassa 30a on skemaattisesti esitetty virtauksen kiihdyttämän korroosion mekanismi, joka voidaan jakaa neljään vaiheeseen [47]:



Kuva 30. Virtauksen kiihdyttämän korroosion skemaattinen mekanismi ja happipitoisuuden vaikutus [47]

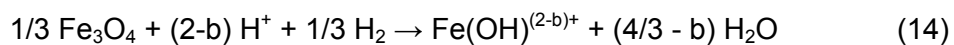
Vaihe 1. raudan hapettuminen liukoiseksi rauta(II)ioneiksi ja magnetiitiksi teräksen ja oksidin rajapinnalla.



On arvioitu, että puolet hapettuneesta raudasta muuttuu magnetiitiksi metalli-oksidi rajapinnalla. Magnetiitti on yleensä ohut ($< 30 \mu\text{m}$) ja siinä on myös oksihydroksidi-yhdisteitä ja löyhästi liittyneitä (ei suojaavia) magnetiitti partikkeleita pinnalla.

Vaihe 2. Liuenneiden osalajien (rauta ja vety) diffuusio huokoisen oksidin läpi ja vedyn mahdollinen diffuusio teräksen läpi.

Vaihe 3. Magnetiitin liukeneminen ja pelkistyminen vesifaasin ja oksidin rajapinnalla



Vaihe 4. Liuenneiden rauta(II)ionien diffuusio virtaavaan vesifaasiin ja vedyn konvektio ilmaan. Raudan liukeneminen oksidi-vesi rajapinnalta on merkittävin ajava voima raudan jatkuvalle hapettumiselle (vaihe 1) ja lisääntyvälle syöpymiselle.

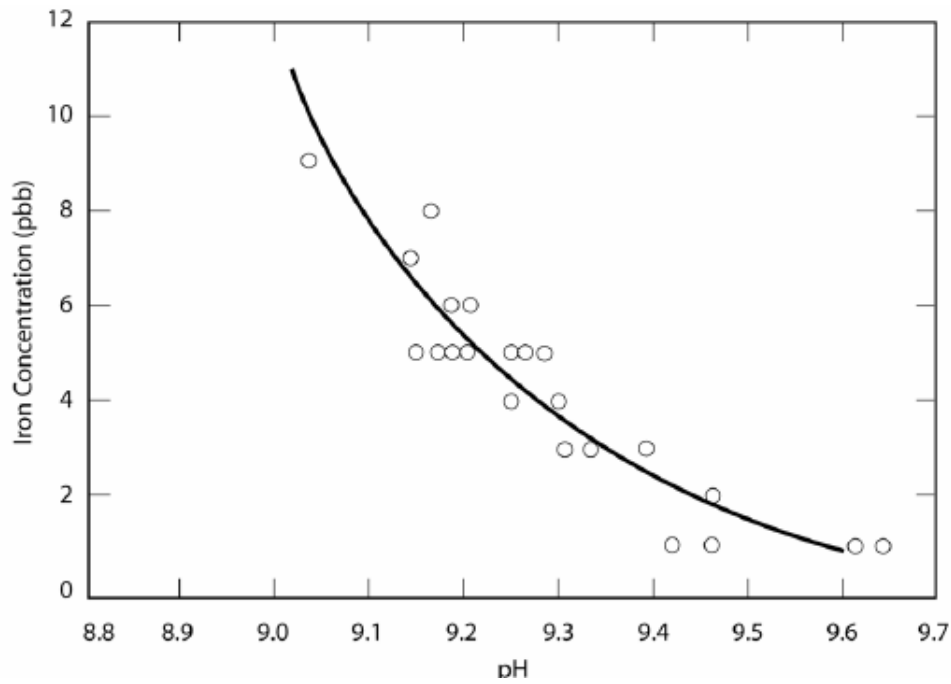
Liunneen hapen pitoisuus ja hapenpoistokemikaalin käyttö vaikuttavat merkittävästi teräksen oksidikerroksen stabiiliuteen ja sitä kautta virtauksen kiihdyttämän korroosion nopeuteen [47]. Kuvassa 30 on erotettu kaksi tapausta (b ja c), joissa vesifaasin hapetus-pelkistyspotentiaali (ORP) vaihtelee riippuen hydratsiinin määrästä jäännöshapteen nähden.

Tapauksessa "b" hydratsiinin pitoisuus on suuri jäännöshapen pitoisuuteen nähden ja olosuhde on pelkistävä. Riippuen lämpötilasta voidaan erottaa kaksi erilaista vaikutusta. Lämpötilassa $180 \text{ }^\circ\text{C}$ FAC-mekanismiin vaikuttaa pääasiassa pH ja hydratsiinin määrän kasvu nostaa pH:ta jolloin korroosio pienenee. Lämpötilassa $235 \text{ }^\circ\text{C}$ (hydratsiinin terminen hajoaminen kiihtyy yli $200 \text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloissa) voi FAC kiihtyä, koska hydratsiinin hajoamistuotteena syntyvä vety vähentää magnetiitin muodostumista metalli-oksidi rajapinnalla ja lisää magnetiitin pelkistymistä oksidi-vesi rajapinnalla (Kuva 30b). Magnetiitin pelkistyminen lisää sen huokoisuutta, mikä edelleen nopeuttaa korroosiota.

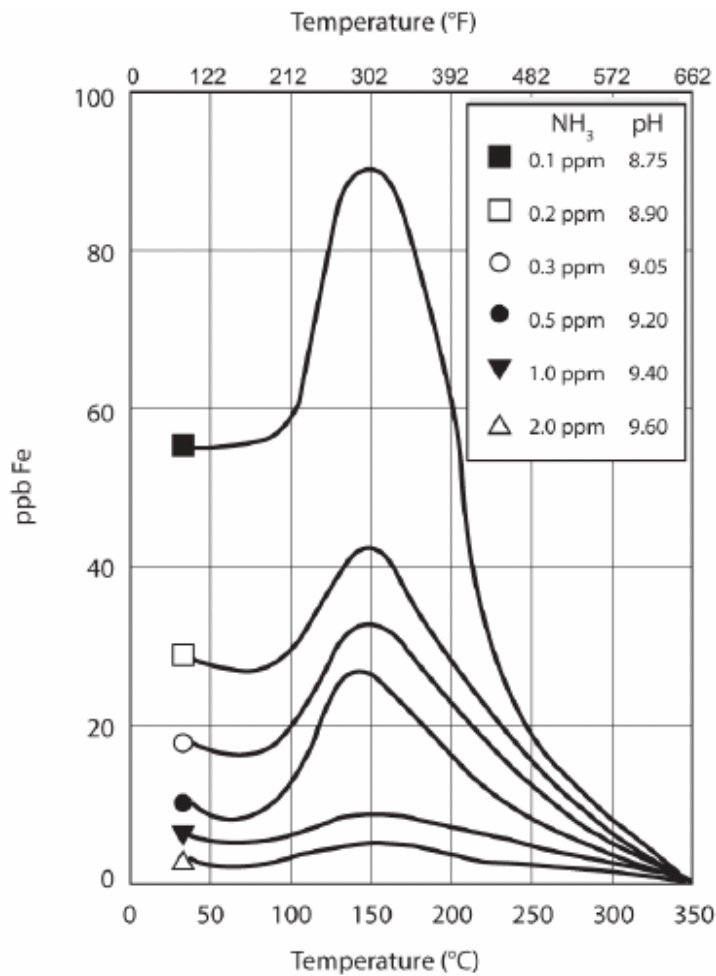
Tapauksessa "c" happipitoisuus on korkeampi ja hapetuspelkistyspotentiaali nousee myös korkeammalle. Happipitoisuuden nousu voi merkittävästi pienentää virtauksen kiihdyttämää korroosiota hapettamalla rautaa hematiitiksi (Fe_2O_3), joka on niukkaliukoisempi kuin magnetiitti. Hematiitti tukkii alkuperäisen magnetiitti-kerroksen huokokset ja estää rauta(II)ionien kulkeutumisen oksidikerroksen läpi (kuva 30c).

Magnetiitin liukeneminen hidastuu pH:n noustessa ja liukoisten rauta(II)ionien muodostuminen hidastuu. Kuvassa 31 on esitetty pH:n vaikutus hiiliteräksen korroosiotuotteiden liukenemiseen.[48]

Kuvassa 32 on esitetty magnetiitin liukoisuus lämpötilan funktiona eri pH-arvoilla. Kuvasta nähdään liukoisuuden voimakas kasvu lämpötilan noustessa n. $150 \text{ }^\circ\text{C}$, jonka jälkeen liukoisuuden jyrkkä lasku $300 \text{ }^\circ\text{C}$. Liukoisuuden jyrkkä lasku lämpötilan noustessa saattaa aiheuttaa magnetiitti saostumia, ja syöttöveden pH tulisikin olla yli 9,6, jotta estettäisiin ylikyllästyminen ja saostumat.[45]

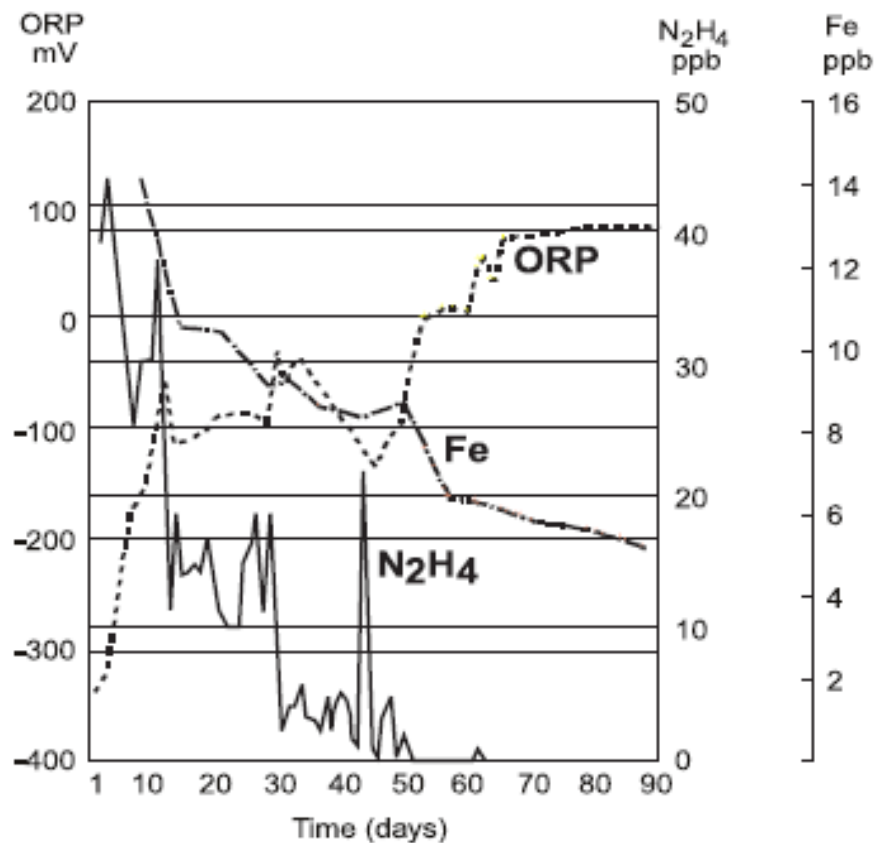


Kuva 31. Korroosiotuotteiden vapautuminen hiiliteräksen pinnalta pH:n funktiona [48]



Kuva 32. Magnetiitin liukoisuus lämpötilan funktiona eri ammoniakkin pitoisuuksilla [48]

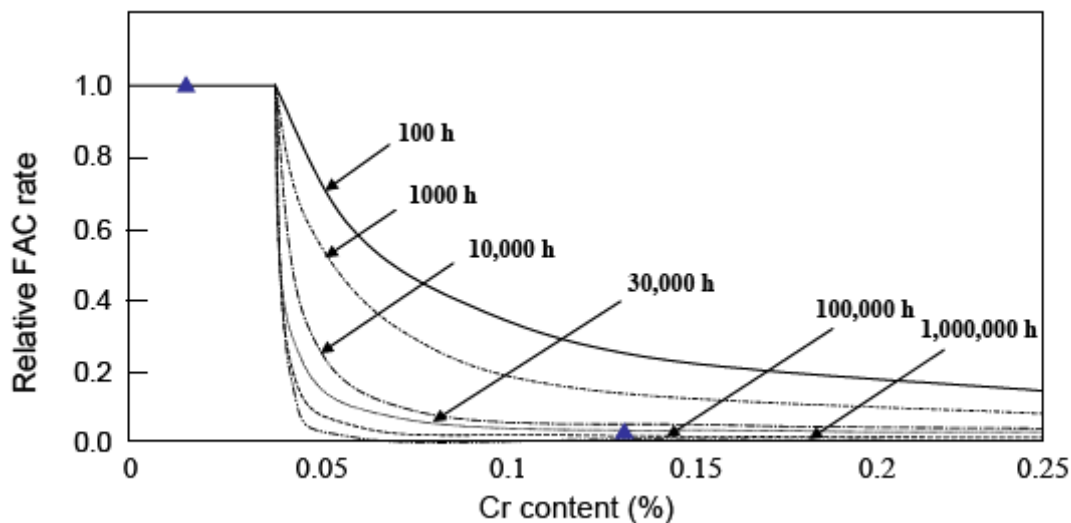
Kuten kuvassa 30c jo tuli esille, on magnetiitin liukeneminen myös voimakkaasti riippuvainen hapetus-pelkistys potentiaalista. Kuvassa 33 on esitetty laitoskokeessa mitattu hapetuspelkistyspotentiaali, kun hydratsiinin syöttöä on vähennetty ja lopulta lopetettu. Samalla havaitaan liuenneen raudan pitoisuuden pieneneminen syöttövedessä, mikä osoittaa suojaavan hematiitin muodostumisen hapetuspotentiaalin noustessa.[45, 48] Sama ilmiö on todennettu lähes kaikissa voimalaitoksissa, jotka eivät käytä hapenpoistokemikaalia (AVT(O) ajotapa) tai käyttävät happi-ajoa (OT – Oxygenated treatment).



Kuva 33. Hapetus-pelkistyspotentiaalin (ORP) ja syöttöveden rautapitoisuuden (Fe) muutos Econ syötössä, kun Hydratsiinin (N₂H₄) syöttöä vähittäin pienennettiin (600 MW lieriökattila) laitoksessa, jossa rakennemateriaalit ainoastaan terästä [48]

Virtauksen ja kemiallisten olosuhteiden lisäksi virtauksen kiihdyttämän korroosion nopeuteen vaikuttaa merkittävästi käytetty rakennemateriaali erityisesti kromi-seostus. Useita erilaisia malleja on kehitetty kuvaamaan kromin vaikutusta FAC-korroosioon [50-52]. Kuvassa 34. on esitetty näistä Bouchacourt-malli, joka kuvaa suhteellista FAC-nopeutta yksifaasitilanteessa hiiliteräksen kromipitoisuuden ja altistusajan funktiona. Mallin mukaan kynnysrajan (0,04%) alapuolella kromilla ei ole vaikutusta, mutta kynnysrajan yläpuolella lisääntyvä kromi-seostus hidastaa liukenemista, joka edelleen hidastuu altistusajan kasvaessa. Kromin vaikutus johtunee siitä, että oksidikerroksen huokoisuus pienenee kromin rikastuessa oksidiin ja että kromipitoisen oksidin liukoisuus on myös selvästi pienempi kuin magnetiitin.

Mallissa huomioitu aikakerroin korreloi hyvin laitosmittausten kanssa [52]. Aikavaikutus lienee seurausta kromin rikastumisen lisääntymisestä, jolloin oksidikerroksen huokoisuus edelleen pienenee ja liukoisuus vähenee. Oksidikerros myös kasvaa lisää paksuutta ajan kuluessa.



Kuva 34. “Bouchacourt” malli kuvaa kromin ja altistusajan vaikutusta virtauksen kiihdyttämään korroosion suhteelliseen nopeuteen hiiliteräksillä. [52].

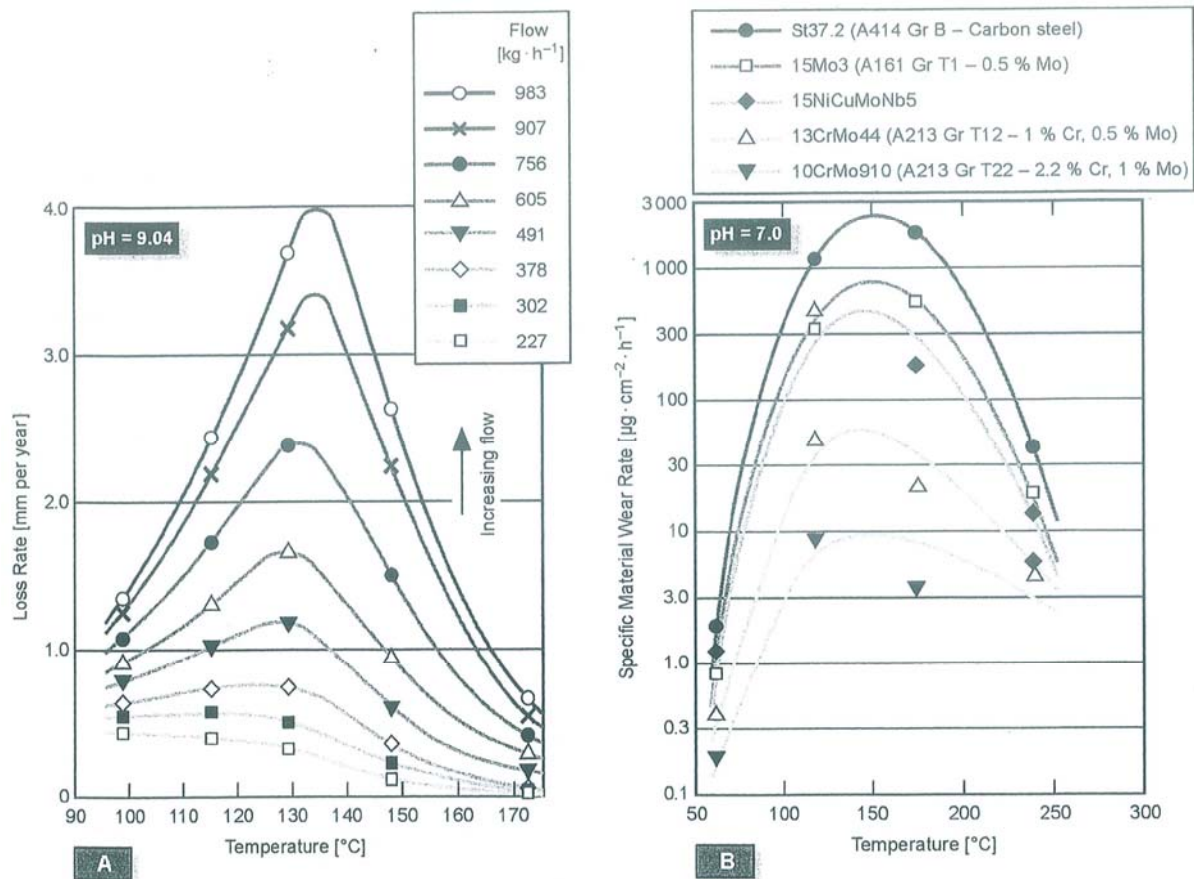
Edellä olevan perusteella hapetus-pelkistyspotentiaali on ehkä merkittävin tekijä yksifaasi FAC-korroosioon (pelkästään vesifaasi) vaikuttava tekijä. Kaksifaasi-tilanteessa pelkistyspotentiaalin kontrollointi puolestaan ei ole mahdollista, koska happi pysyy kaasufaasissa, eikä sitä kautta pystytä merkittävästi vaikuttamaan ilmiöön [45].

Vesifilmin pH on toiseksi merkittävin tekijä FAC-korroosion esiintymisessä, ja se vaikuttaa suoraan oksidikerroksen liukoisuuteen. Yleisesti ottaen, mitä korkeampi pH on, sitä vähäisempää on syöpyminen. Kaksifaasi-tilanteessa myös pH:n kontrolloiminen on vaikeaa, koska esim. ammoniakki jakautuu voimakkaasti höyryfaasiin ja sen emäksisyys pienenee lämpötilan noustessa. Monilla orgaanisilla amiineilla on ammoniakkia parempi jakautumiskerroin korkean lämpötilan pH:n kontrolloimiseen. Parhaat edellytykset kaksifaasi tilanteen kontrolloimiseen on ehkä materiaalivalinnalla, jolloin rakennemateriaaliksi valitaan kromiseosteinen teräs, jossa kromipitoisuus vähintään 1,25 % [45].

Lämpötila on merkittävä tekijä, koska se vaikuttaa veden tai kostean höyryn pH-arvoon, oksidikerroksen liukoisuuteen, hapetus ja pelkistys reaktioiden reaktionopeuteen ja aineensiirtoreaktioihin (esim. Reynolds-lukuun, tiheyteen, viskositeettiin, höyryn kosteuteen yms.). Laitoskokemukset ja laboratoriotestit osoittavat, että suurimmat korroosionopeudet esiintyvät lämpötila-alueella 140 – 190 °C.

Virtausnopeudella on suuri merkitys FAC-korroosioon, mutta seuraussuhteita on vaikea määrittää keskimääräisen virtausnopeuden perusteella, koska paikallinen geometria vaikuttaa suuresti paikallisiin virtauksiin. Paikallinen geometria yleensä määrääkin, missä virtauksen kiihdyttämää korroosiota esiintyy. Ilmiö harvemmin esiintyy suorilla putkiosuuksilla, missä on laminaarinen virtaus. Ongelmat esiintyvät esim. käyrissä, T-kappaleissa, supistuksissa, virtausmittareiden ja venttiilien jättöpuolella. Kaksifaasi tilanteessa virtauksen kiihdyttämää korroosiota esiintyy samankaltaisissa paikoissa, joissa turbulentti vesi/höyryseos rikkoo materiaalin pinnalla hitaasti liikkuvan vesifilmin. Voidaan erottaa kolme tyypillistä muotoa riippuen siitä, miten pisarat kohtaavat pinnan: (1) turbulentti pyörre, (2) pisaroiden jatkuva virtaus, jonka keskipakovoima heittää käyrän ulkokehälle tai (3) alueet joihin pisarat iskeytyvät, kun ne tulevat sisään paineastiaan, joka toimii eri paineessa ja lämpötilassa, kuten esim. kaasunpoistimet ja syöttöveden matalapaine esilämmittimet. Huomionarvoista on, että ei voida määrittää kriittistä virtausnopeutta tai kynnysarvoa, jonka alapuolella virtauksen kiihdyttämää korroosiota ei esiintyisi [45].

Kuvassa 35 on esitetty laboratoriokokeisiin perustuvia mittaustuloksia, joista havaitaan lämpötilan ja virtauksen yhteisvaikutus, sekä perusmateriaalin ja lämpötilan vaikutus virtauksen kiihdyttämän korroosion nopeuteen.



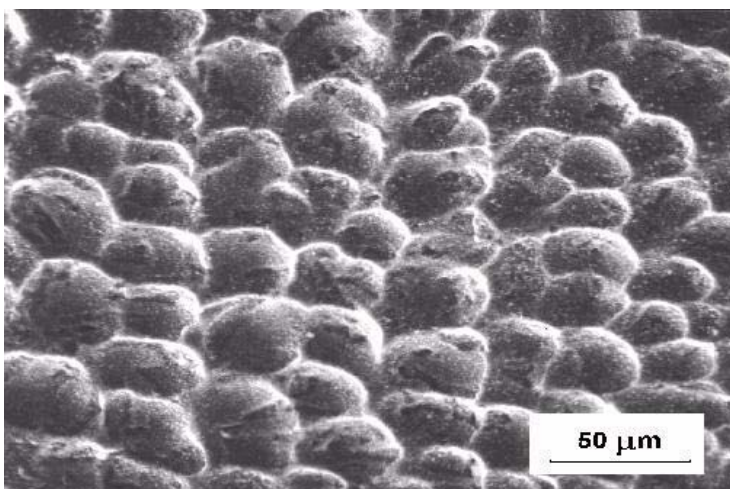
Kuva 35. Kaksi esimerkkiä lämpötilan vaikutuksesta virtauksen kiihdyttämään korroosioon eri virtausnopeuksilla ja eri perusmateriaalilla. [45].

Virtauksen kiihdyttämä korroosio aiheuttaa tyypillisen pykälämäisen pinnan (Kuvat 36 ja 37). Pykälämäisyys ei aina ole suoraan silmin havaittavissa, mutta suurennettuna tyypillinen pinnan rakenne havaitaan aina virtauksen kiihdyttämän korroosion yhteydessä (Kuva 37).

Kuvassa 36 nähdään eriasteisesti vaurioituneita alueita. Alueilla missä syöpyminen on pientä tai vasta alullaan (oikea alakulma) nähdään pistemäisiä syöpymiä. Syöpymisen lisääntyessä nähdään nuolimaisia kuvioita, joiden kärki osoittaa virtaussuuntaan (alhaalta ylös). Kun syöpyminen edelleen lisääntyy nuolet menevät päällekkäin ja pinta näyttää appelsiiniimaiselta tai pyälletyltä. Yleensä appelsiiniimainen pinta esiintyy alueilla, joissa perusmateriaali on jo voimakkaasti ohentunut.[48]



Kuva 36. Virtauksen kiihdyttämän korroosion (FAC) tyypillinen ulkonäkö. Virtaussuunta alhaalta ylöspäin [48]



Kuva 37. Elektronimikroskooppikuva tyypillisestä virtauksen kiihdyttämästä korroosiosta [48]

3.2 Polttoilman esilämmittimien vauriot soodakattiloissa

Soodakattilan polttoilman asetustilalämpötila on tyypillisesti 120 - 190 °C, riippuen kattilan kuormasta i. ilmamäärästä. Polttoilman esilämmitys tapahtuu siten, että säätöventtiilillä kuristetaan lämmityshöyryn virtausta ennen polttoilman esilämmittimiä tarpeen mukaan. Lämmitykseen käytettävä höyry on tyypillisesti turbiinin vastapaine- ja väliottohöyryä. Lämmityshöyryn paineet noin 3,5 - 5 bar(g), muutaman asteen tulistuksella, ja 9 - 12 bar(g), 10 - 15 °C tulistuksella. Molempien lämmityshöyryjen lämpötilan säätöön käytetään syöttö- vettä, jossa mahdollinen hapensidontakemikaali ja ammoniakki mukana, mutta ei fosfaattikemikaaleja eikä muita kattilavesikemikaaleja. Joissakin laitoksissa lämmitykseen käytetään myös n. 17 bar höyryä. Näissä korkeammissa lämpötiloissa pattereissa ei ole havaittu vaurioita.[54]

Polttoilman esilämmittimessä lämmityshöyry lauhtuu ja jakokammiossa sekä lämmönsiirto- putkistossa höyrynkosteus kasvaa, tapahtuu pisanmuodostusta ja esiintyy ns. kaksifaasitila. Niissä esilämmittimissä, joissa tavataan vaurioita, on matalapaineisen (3,5 - 5 bar) höyryn lämpötila n. 140 - 150 °C ja keskipaineisen (9 - 12 bar) höyryn lämpötila on n. 170 - 190 °C. Korkeampipaineisessa esilämmittimessä (16 - 17 bar) höyryn lämpötila on yli 200 °C. Virtauksen kiihdyttämän korroosion voimakkuus on suurimmillaan lämpötila-alueella 130 - 150 °C yksifaasi tilanteessa ja lämpötila-alueella 170 - 180 °C kaksifaasitilanteessa [45], laskien lämpötilan noustessa. Perustuen siihen, että vaurioita on pääasiassa todettu lämpötila-alueella 140 - 190 °C ja että vauriot esiintyvät pääasiassa polttoilman esilämmittimien yläpäässä, jossa virtausolosuhde voi todennäköisimmin olla turbulenti kostean höyryn jakautuessa tuubiputkistoihin, voidaan olettaa, että vauriot johtuvat virtauksen kiihdyttämästä korroosiosta, joka todennäköisimmin on kaksifaasi-mekanismien mukainen. Paikallinen pH lauhtumisen alkuvaiheessa pienellä höyrynkosteudella voi myös olla alhainen, johtuen käytettyjen kemikaalien ja orgaanisen aineen hajoamistuotteiden jakautumisesta, mikä kiihdyttää syöpymistä.

Höyryn käyttäminen polttoilman esilämmitykseen ei ole tyypillistä voimakattiloissa, joten polttoilman esilämmittimien korroosiovaurioista ei löytynyt tutkimuksia. Analogisia olosuhteita kuitenkin esiintyy voimakattiloissa esim. syöttöveden esilämmittimissä ja ilmajäähdytteissä lauhduttimissa. Ilmalauhduksissa käytetään rakenteeltaan esilämmittimiä vastaavia elliptisiä ripaputkia, jotka on tyypillisesti tehty hiiliteräksestä.[49] Syöttöveden esilämmittimissä ja ilmalauhduksissa on havaittu ongelmia johtuen virtauksen kiihdyttämästä korroosiosta.

Syöttöveden esilämmittimet voimakattiloissa:

Syöttöveden esilämmittimien lauhteenpoistoyhteet (drains), erityisesti matalapaine- lämmittimissä, ovat vallitsevin virtauksen kiihdyttämän korroosion esiintymispaikka voimakattiloissa. Korroosio voi tapahtua yhdessä faasissa (kaikki höyry lauhtuu lämmittimessä) tai kaksifaasi-mekanismilla.[49]

Merkittäväksi tekijäksi, joka vaikuttaa virtauksen kiihdyttämään korroosioon matalapaine- lämmittimissä, on todettu nesteen roiskuminen (flashing), kun se suihkuu ympäriinsä siinä vaiheessa, kun se tulee syöttöputkistosta sisään matalapaineisempaan lämmittimeen. Tästä aiheutuu paikallinen turbulenttinen pisaroiva virtaus, jossa ei ole hapettavaa eikä alkaloivaa vaikutusta, koska happi ja ammoniakki jakautuvat pääasiassa höyryfaasiin.[49]

Tekijöiden mukaan [49] uusissa laitoksissa tulisi suunnittelulla pyrkiä tasaamaan lämpötila ja painesuhteet siten, että vähennetään roiskuminen ja turbulenssi minimiinsä ja siten, minimoidaan virtauksen kiihdyttämää korroosiota. Lisäksi, koska on hyvin vaikeata ennakoita missä kaksifaasi-FAC voi esiintyä (ja esiintyy) suositellaan, että lauhteenpoisto- yhteiden materiaaliksi valittaisiin vähintään 1,25% kromia sisältävä teräslaatu.

Ilmajäähdysteiset lauhduttimet:

Ilmajäähdysteisten lauhduttimien rakennemateriaalina on tyypillisesti hiilliteräs. Elliptinen ripaputki on ulkopuolelta kuumasinkitty. Näissä rakenteissa on havaittu merkittäviä korroosio-ongelmia, jotka johtuvat pääasiassa virtauksen kiihdyttämästä korroosiosta. Ongelmia esiintyy pääasiassa ilmalauhduttimen yläpäässä ja ne tapahtuvat kaksifaasi-mekanismilla. Vauriot keskittyvät pääasiassa elliptisten ripaputkien yläpään hitseihin ja yläosaan. Kuvassa 38 on esitetty ilmalauhduttimen yläpään korroosiovaurio, jossa virtauksen kiihdyttämän korroosion vauriot näkyvät kiiltävinä mustina alueina.

Tekijöiden mukaan [49] virtauksen kiihdyttämää korroosiota voidaan pyrkiä lieventämään ja samalla vähentää raudan kulkeutumista kiertoön, nostamalla vesi-höyrykierron pH:ta alueelle 9,5 – 10, edellyttäen että kuparimetalleja ei käytetä kierrossa. Mutta, koska syöpyminen tapahtuu pääasiassa kaksifaasi-mekanismilla, olisi syytä myöskin harkita materiaali kysymyksiä ja valita ilmalauhduttimen materiaaliksi kromiseosteinen (minimi 1,25% Cr) teräslaatu. Seostetumpi teräs mahdollistaa operoinnin alhaisemmalla pH:lla, mikä on esim. happiajotavan kannalta parempi monien muiden komponenttien osalta. Tekijät suosittelivat myös tarkastelemaan mahdollisuuksia höyryvirtausnopeuden ja turbulenssin vähentämiseksi mitoitus- ja rakennetta muuttamalla.



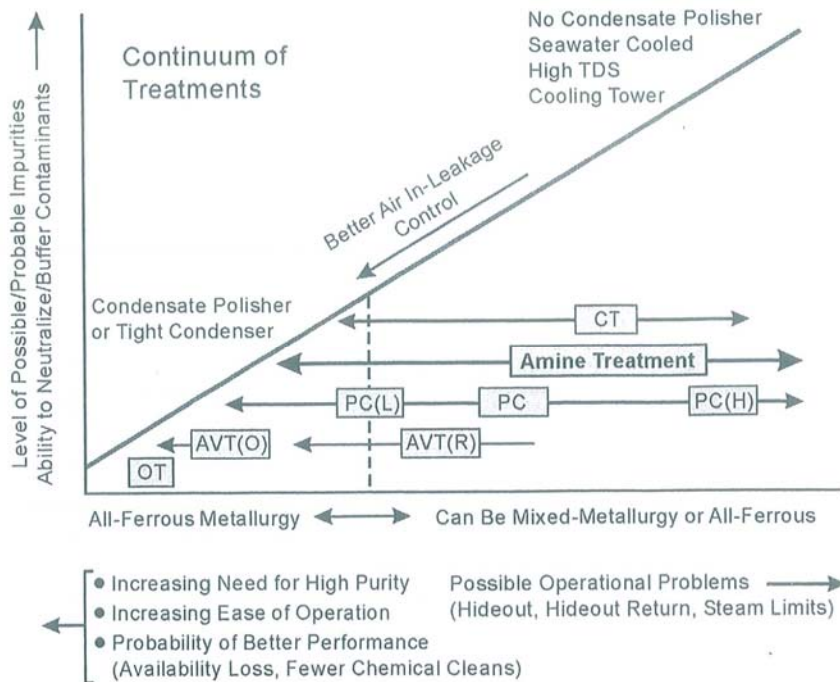
Kuva 38. Ilmajäähdysteisen lauhduttimen yläpää, jossa virtauksen kiihdyttämän korroosion vauriot näkyvät mustina kiiltävinä alueina.[49]

4 Johtopäätökset

Monien orgaanisten alkaloivien amiinien emäksisyys sekä jakaantumiskerroin höyry- ja vesifaasin välillä on lauhteen pH:n kannalta suotuisampi kuin ammoniakilla. Tämän seikan vuoksi on alkaloivien amiinien käyttö voimalaitoksissa lisääntynyt. Alkaloivien amiinien käytöllä tavoiteltavia etuja ovat vähäisempi korroosio ja sitä kautta vähäisempi korroosiotuotteiden kulkeutuminen kattilaan, syöttöveden laadun paraneminen ja vähäisempi ulospuhallustarve. Tavoitteena voi olla myös nopeampi käyntiajajaksykli, johtuen vähäisemmästä korroosiotuotteiden kulkeutumisesta ja ehkä myös kemikaaliannostuksen yksinkertaistaminen, käyttämällä valmista kaupallista seoskemikaalia. Alkaloivien amiinien lisäksi seoskemikaaleissa saatetaan käyttää materiaalia suojaavia kerrostumia muodostavia polyamiineja. Polyamiini lisäyksellä tavoitellaan kerrostumien vähentymistä ja puhtaampia lämmönsiirtopintoja ja turbiineja, jolloin turbiinin hyötysuhde olisi korkeampi, sekä pyritään vähentämään korroosiota seisokkien aikana [1].

Orgaanisten amiinien edut eivät ole yksiselitteiset ja niiden käyttöä ei ole yleisesti hyväksytty, päinvastoin, koska orgaanisten kemikaalien käyttöön liittyy myös haittoja ja riskejä. Merkittävimpana ja eniten keskustelua herättävänä haittana on höyryn ja lauhteen kationivaihdetun johtokyvyn nousu. Kationivaihdettu johtokyky on tärkeä vesi-höyrykierron mittausparametri, ja sen nousu käytettyjen kemikaalien takia vaikeuttaa prosessin seurantaa ja saattaa peittää alleen esim. lauhdutin vuodoista johtuvaa epäorgaanisten anionien (kloridin) kertymistä kiertoon. Myös monet turbiinivalmistajat ovat asettaneet kationivaihdutulle johtokyvylle takuu raja-arvoksi $< 0,2 \mu\text{s/cm}$, mikä on myös kansainvälisten suositusten perusta. Riskejä esiintyy esim. amiinien vaikutuksessa lauhteen suodatukseen ja laitosmateriaalien korroosioon.[1,5,6,18] Yleisen hyväksynnän tai riittävän tiedon puutetta osoittaa myös, että kansainvälisesti hyväksytyissä syöttö- ja kattilavesisuosituksessa ei käsitellä orgaanisten amiinien käyttöä [56-60]. Pienenä poikkeuksena VGB-suositus R 450 Le [56], jossa lukuisten orgaanisten kemikaalien olemassaolo ja lisääntyvä käyttö varsinkin teollisuuden voimalaitoksilla on mainittu. Ohjeistuksessa suositellaan orgaanisia aineita käyttävien laitosten tarkkaan harkitsevan mikä on haluttu vesikemian hallintajärjestelmä, ja ovatko käytetyt kemikaalit todella välttämättömiä. Lisäksi suositellaan puhtaiden kemikaalien käyttämistä kaupallisten seosten sijaan[56]. Suosituksia laativien järjestöjen esim. EPRI ja VGB yleinen kanta on, että orgaaniset vedenkäsittelykemikaalit ovat nykyisen tiedon valossa tarpeettomia. Järjestöt toki tunnustavat lisääntyvän käytön sekä potentiaaliset edut joillekin laitoksille, ja suuntaavat omaa tutkimustaan myös orgaanisten lisäaineiden suuntaan [5-6]. Järjestöjen työtä vauhdittaakseen Bursik et al. [1] ovatkin, ehkä provosoivastikin, esittäneet amiini/polyamiini-käsittelyn lisäämistä Dooleyn [61] ajotapamallien jatkumoon (Continuum of Treatments – Kuva 39.).

Orgaaniset amiinit voivat hajota kattilaolosuhteissa hydrolysoitumalla ja hapettumalla. Amiinien hajoaminen vähentää niiden konsentraatiota ja pH:ta puskuroivaa vaikutusta. Hajoaminen tuottaa myös erilaisia hajoamistuotteita, jotka vaikuttavat amiinien toimintaan syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä sekä lauhteen neutraloinnissa. Hajoamistuotteena syntyy ammoniakkia ja muita amiineja, joista ei ole vaaraa materiaalien kannalta. Hajoamisen seurauksena syntyy myös lyhytkeittuisia orgaanisia happoja ja hiilidioksidia, jotka voivat aiheuttaa laitosmateriaalien korroosiota. [18,22,56]



Kuva 39. Dooleyn syöttö- ja kattilaveden käsittelyiden jatkumo, johon lisätty Amiini-käsittely

Orgaaniset alkaloivat amiinit:

Tässä työssä kerättiin tietoja amiinien alkaloivista ominaisuuksista, jakautumisesta vesi- ja höyryfaasin välillä, sekä termisestä stabiiliudesta, Suomessa käytössä olevien amiinien osalta. Kaikki alkaloivat amiinit (Taulukko 1.), joita on käytössä Suomessa, ovat voimakkaampia emäksiä kuin ammoniakki, paitsi morfoliini, joka on voimakkaampi emäs ainoastaan yli 200 °C lämpötilassa (Kuva 5). Huomionarvoista on myös lämpötilan voimakas vaikutus emäsvahvuuteen siten, että pääsääntöisesti lämpötilan kasvaessa amiineista ja myös ammoniakista tulee heikompia emäksiä. Emäsvahvuuden muutosnopeus vaihtelee eri amiinien välillä ja valittaessa amiinia tai amiiniseosta tiettyyn tarkoitukseen on tarkasteltava ominaisuuksia sekä syöttövesi prosessin ja lieriön lämpötilassa, että lauhtumislämpötilassa.

Emäsvahvuuden lisäksi pH-arvon kontrolloimiseen amiinilla vesi-höyrykierrossa vaikuttaa amiinin jakautuminen vesi- ja höyryfaasiin. Kuten johtopäätösten alussa mainittiin, amiinien käyttö on lisääntynyt, koska niiden jakaantumiskerroin höyry- ja vesifaasin välillä on lauhteen pH:n kannalta suotuisampi kuin ammoniakilla. Suotuisammalla tarkoitetaan tässä yhteydessä ammoniakkia pienempää jakaantumiskerrointa (Kuva 3.), jolloin amiinit rikastuvat lauhteeseen jo pienillä höyrynkosteus-arvoilla nostaen sen pH:ta. Myös jakautumiskertoimet ovat lämpötilariippuvaisia ja amiinien ja ammoniakkin käyttäytyminen ei ole yhdenmukaista. Ammoniakin jakaantumiskerroin laskee lämpötilan noustessa, kun taas osalla amiineista jakaantumiskerroin nousee lämpötilan noustessa ja osalla amiineista jakaantumiskerroin saavuttaa tietyn maksimin ja alkaa sen jälkeen laskea uudestaan (Kuva 3.).

Höyryn ja nestefaasin ollessa tasapainossa liuoksen pH on siis riippuvainen jakaantumiskertoimesta ja emäsvahvuudesta, sekä niiden muuttumisesta lämpötilan funktiona ja luonnollisesti muista liuenneista aineista ja niiden vaikutuksesta kemialliseen tasapainoon. Esimerkiksi sykloheksyyliamiini (CHA) on tarkastelluista amiineista voimakkain emäs (Kuva 5.) koko lämpötila-alueella, mutta sen jakaantumiskerroin on suuri (jopa ammoniakkia suurempi yli 50 °C lämpötilassa), ja se pysyy lauhtumisen alkaessa höyryfaasissa. Aminometyylipropanoli (AMP) puolestaan on lähes yhtä vahva emäs kuin CHA, mutta sen jakaantumiskerroin 150 °C lämpötilassa (Kuva 3), jopa 100-kertaa pienempi, jolloin se

vaikuttaa huomattavasti voimakkaammin lauhteen pH-arvoon. Kun vielä verrataan CHA:n ja AMP:n jakautumiskertoimia lieriön lämpötilassa (n. 300 °C, 9,0 MPa), havaitaan että AMP:n jakautumiskerroin on vain n. 10 kertaa pienempi kuin CHA:lla. Tästä voidaan päätellä, että AMP jakautuu lauhtumisen alkuvaiheessa n. kymmenen kertaa tehokkaammin vesifaasiin ja nostaa ensilauhteen pH:ta, kun taas CHA vaikuttaa pH-arvoon selvästi enemmän siinä vaiheessa, kun kaikki höyry on lauhtunut. Erot aineiden ominaisuuksissa ovat myös selkeä peruste amiiniseosten käyttämiseen, koska silloin voidaan räätälöidä ominaisuuksia siten, että otetaan huomioon prosessin eri vaiheet.

Kolmas tärkeä alkaloivien amiinien ominaisuus, joka vaikuttaa ratkaisevasti myös edellä esitettyihin tasapainotiloihin ja alkalointikykyyn, on terminen stabiilius kattilaolosuhteissa. Kun amiini hajoaa, ei sen vaikutus vesi-höyrykierrossa määräydy enää pelkästään em. kemiallisten ominaisuuksien perusteella, vaan sen aktiiviset pitoisuudet eri vaiheissa pienenevät ja lisäksi muodostuvat hajoamistuotteet (varsinkin happamat) muuttavat tasapainoa. Amiinien termisestä hajoamisesta tai kestävydestä löytyi melko vähän luotettavaa kirjallisuusaineistoa ja yli 300 °C lämpötiloista ainoastaan yksittäisiä havaintoja, ei dokumentoituja hajoamisnopeusmäärittäksiä. Sykloheksyyliamiinin (CHA) ja dietyyliamininoetanolin (DEAE) osalta ei löytynyt ollenkaan dokumentoituja hajoamisnopeuksia. Anerousis et. el [20] viittaavat omissa jakautumiskertoimien tutkimuksessaan Jacklin tutkimukseen (vuodelta 1955), jonka perusteella CHA ja DEAE olisivat stabiileja paineeseen 17 MPa ja höyrynlämpötilaan 649 °C asti. Balakrishnan [19] arvioi hajoamista muodostuvan ammoniakkin perusteella, ja raportoi hajoamisnopeudeksi kaikilla tutkituilla amiineilla (mukana DEAE, mutta ei CHA) alle 1,2 % tunnissa alle 325 °C lämpötilassa. Sykloheksyyliamiini ei ole ollut mukana tuoreemmissa tutkimuksissa epäedullisen jakautumiskertoimensa vuoksi. Morfoliinin, etanoliamiinin (ETA) ja 2-aminometyylipropanolin (AMP) osalta hajoamisnopeuksissa havaittiin selviä eroja. Morfoliini ja ETA ovat melko stabiileja ainakin 300 °C lämpötilaan asti, kun taas AMP hajoaa nopeasti yli 250 °C lämpötiloissa. AMP hajoaa hydrolysoitumalla, mikäli happea ei ole läsnä, jolloin muodostuu pääasiassa ammoniakkia ja 2-metyyli-1,2-propaanidioli:a. Jos happea on läsnä, muodostuu hajoamistuotteena myös asetaattia ja formiaattia. Voidaan todeta, että AMP:n hyvä jakautumiskerroin ja emäsvahvuus, kumoutuvat korkeissa lämpötiloissa, koska sen pitoisuus laskee hajoamisen seurauksena melko nopeasti (Kuva 7.). Toisaalta hajoamistuotteena muodostuu ammoniakkia, joka myös on alkalinen, eikä voida suoraan päätellä, että hajoaminen on laitoksen materiaalien kannalta haitallista.

Kaikissa kokeissa, joissa hajoamistuotteiden laatu määritettiin, syntyi amiineista hajoamisen tuloksena jonkun verran asetaattia ja formiaattia. Kuitenkin samoissa olosuhteissa samanlaisella lisävedellä syntyi asetaattia ja formiaattia myös käytettäessä ammoniakkia. Lisävesi sisältää usein vaihtelevassa määrin luonnon orgaanista ainetta, joka myös hajoaa kattilaolosuhteissa. Taulukossa 11 on esitetty koekattilassa tehty vertailu asetaatin ja formiaatin muodostumisesta lisäättäessä amiineja tai ammoniakkia pH: säätöön. Taulukon 11 arvoista voidaan ammoniakkin tuloksia käyttää perustasona, jossa asetaatin ja formiaatin muodostuminen on seurausta lisäveden orgaanisen aineen hajoamisesta. Amiinien osalta asetaattipitoisuus lisääntyy hieman, mutta on samaa suuruusluokkaa kuin ammoniakkikokeessa sekä hapettomassa että happikokeessa, mistä voidaan arvioida että amiinien hajoamisesta muodostuu näissä olosuhteissa ainoastaan vähän asetaattia. Formiaatin muodostumisen osalta happipitoisuuden nosto vaikuttaa huomattavasti ETA:n ja 3HQ hajoamisreaktioon.[22]

Yhteenvetona alkaloivien orgaanisten amiinien osalta voidaan todeta, että amiinien emäsvakiassa, jakautumiskertoimessa ja termisessä kestävydessä on merkittäviä eroja, jotka tulisi huomioida käyttötarkoitusta valittaessa. Terminen kestävyys on huonosti tunnettu monien yhdisteiden osalta ja varsinkin yli 300 °C lämpötilassa, minkä johdosta luotettavaa tietoa käyttöolosuhteiden rajoista (lämpötila/paine) ei ole saatavilla. Tältä osin tarvitaan jatkotutkimusta. Alkaloivien amiinien hajotessa muodostuu haihtuvia happamia yhdisteitä, mutta samalla muodostuu myös tasapainottava kationinen komponentti, eikä alkaloivia

amiineja voidaan pitää ongelmana lauhteen pH:n suhteen. Luonnon orgaaninen aines (NOM) hajoaa myös osittain haihtuviksi happamiksi yhdisteiksi ilman balansoivaa kationia. Lisäksi NOM voi sisältää haitallisia epäorgaanisia anioneja, jotka pääsevät tätä kautta vesi-höyrykiertoon.[18] Luonnon orgaanisen aineen pääsyä prosessiin voidaankin pitää korroosion kannalta potentiaalisesti haitallisempana.

Luonnon orgaaninen aines:

Luonnon orgaanisen aineen hajoamista ei voida tarkastella yhtä yksityiskohtaisesti kuin orgaanisten lisäaineiden osalta, koska harvoja yksittäisiä yhdisteitä voidaan identifioida ja kokonaisuutena tilanne on liian monimutkainen. Joka tapauksessa muutokset tapahtuvat samoilla hydrolysoitumisen ja termisen hajoamisen reaktiomekanismeilla, jolloin sidokset katkeavat ja hapetusaste muuttuu.[7,10,34] Hapettumismekanismin kautta lopputuotteina ovat pääasiassa hiilidioksidi ja orgaaniset hapot. Pelkistymisreaktio johtaa alkaanien, aromaattisten yhdisteiden, metaanin ja vedyn muodostumiseen. Kun vesi-höyrykierrossa on happea läsnä, ovat hapettumisreaktiot vallitsevia. Happitaso voi olla korkealla jaksottaisesti esim. ylösajon aikana tai happea voidaan lisätä tarkoituksella, kuten happiajotavassa (OT). Hajoaminen hapettumis- ja pelkistymismekanismeilla voi tapahtua myös yhtä aikaa, jolloin orgaaninen hiili disproportionoituu ja osa hiiliatomeista hapettuu ja osa pelkistyy.

Soodakattiloiden osalta luonnon orgaanisen aineksen kertymistä korostaa lauhteiden vajaa palautus ja tarvittavan lisäveden runsas määrä esim. verrattuna voimakattiloihin. Luonnon orgaaninen aines on erilaisten yhdisteiden heterogeeninen seos, jossa molekyylimassa, varaustiheys (massan ja varauksen suhde) ja hydrofobisuus vaihtelee suuresti. Voimalaitosten lisäveden käsittelyprosessit vaikuttavat eri tavalla orgaanisen aineksen eri jakeisiin ja orgaanisen aineksen poistumisen optimoimiseksi eri orgaanisten jakeiden esiintyminen raakavedessä olisi hyvä selvittää. Soodakattiloiden lisäveden tarve on suuri ja raakavesilähteenä on pääasiassa pintavesi, jolloin biopolymeerien osuus lisäveden luonnon orgaanisesta kuormasta on monessa laitoksessa merkittävä, ja se voi olla jopa kokonaan kattilaan päätyvän orgaanisen kuorman lähde, koska kevyemmät molekyylit poistuvat hyvin ioninvaihtoprosessissa. Esimerkiksi pohjoismaissa on soodakattiloiden lisävedestä, syöttövedestä ja höyrystä mitattu TOC pitoisuuksia, jotka ylittävät 2 mg/l. Myös kationivaihdettu johtokyky tulistetussa höyryssä on ainakin ajoittain ollut jopa 1,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. [62] Mitatut arvot ylittävät huomattavasti esim. VGB:n suositukset 0,2 mg/l orgaaniselle aineelle lisävedessä ja 0,2 $\mu\text{S}/\text{cm}$ kationivaihdetulle johtokyvyllä syöttövedessä ja höyryssä. [56] VGB:n täsmentää kationivaihdetun johtokyvyn raja-arvoa syöttövedelle siten, että mikäli voidaan osoittaa kohonneen johtokyvyn johtuvan hiilidioksidista, raja-arvona voidaan käyttää 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Mitatut pitoisuudet myös ylittävät Lyons ja Bane [41] määrittämät lisäveden TOC pitoisuudet 1,2 mg/l (Taulukko 16), jonka seurauksena höyrystä määritettiin yli 100 ppb:n asetaattipitoisuus ja vastaava kationi-vaihdettu johtokyky oli 0,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Luonnon orgaanisen aineen uhka vesihöyrykierrolle on orgaanisten happojen lisäksi jo edellä mainittu haitallisten anionien kulkeutuminen syöttöveteen huomaamatta, koska orgaaniseen ainekseen sitoutuneena ne eivät näy johtokykymittauksessa. On myös tunnettua, että monet organoklooriyhdisteet eivät näy THM tai AOX analyysissä. Kaikki organoklooriyhdisteet eivät myöskään ole ihmisperäisiä ja niitä esiintyy myös kaukana asutuksesta. Ensimmäiset luonnon organoklooriyhdisteet löydettiin yli 20-vuotta sitten ja jo tuhansia muita on identifioitu sen jälkeen. Esimerkiksi Rein-joen suulla luonnon organoklooriyhdisteiden pitoisuudeksi on arvioitu 10 ppb. [10]

Kationivaihdettu johtokyky:

Sekä luonnon orgaanisen aineen, että lisättyjen orgaanisten kemikaalien hajoamistuotteet vaikuttavat kationivaihdetun johtokyvyn arvoon, joka on tärkeä prosessin seurantaparametri. Kationivaihdetun johtokyky mittauksen perusteet on esitetty Soodakattila-yhdistyksen raportissa ”Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa” vuodelta 2004 [63]. Kationivaihdetun johtokyvyn raja-arvojen todellinen merkitys laitoksen käytettävyyden ja korroosio-ongelmien kannalta on kiistanalainen ja monet selvitykset osoittavat, että suoraa yhtäläisyyttä korroosiovaurioiden ja kationivaihdetun johtokyvyn osalta ei ole.[1,12,53].

Carvalho et. al. [53] keräsivät kylläisen höyryn kationivaihdetut johtokykyarvot, natrium, sulfaatti ja kloridi pitoisuudet 20 eri laitokselta ja vertailivat tuloksia laitosten vauriohistoriaan n. 10 vuoden ajalta. Laitoksista 17 oli teollisuuden voimalaitoksia, joissa kaikissa vedenkäsittelyyn käytettiin amiiniseoksia, ja kolme oli voimakattiloita, joista kahdessa käytettiin fosfaattivesikemiala ja yhdessä AVT-käsittelyä. Laitosten paineluokka oli 6,2 – 19,8 MPa ja tulistetun höyryn lämpötila 380 – 510 °C. Kaikissa laitoksissa, yhtä lukuun ottamatta, kationivaihdetun johtokyvyn arvot ylittivät tavoitearajan < 0,3 µS/cm; suurin mitattu arvo oli 1,86 µS/cm. Kationivaihdetun johtokyvyn lisäksi mitattiin karboksyylihapojen pitoisuus kylläisessä höyryssä. Suurimmat happopitoisuudet ylittivät 400 ppb ja pienimmät olivat n. 20 ppb. Selvää korrelaatiota happopitoisuuden ja kationivaihdetun johtokyvyn välillä ei havaittu, kuitenkin laitoksissa, joissa happopitoisuus oli matalin, oli kationivaihdettu johtokyky myös pienimmästä päästä. Voimakattiloista AVT-kemiala käyttävä oli ainut jossa kationivaihdettu johtokyky oli < 0,2 µS/cm ja happopitoisuus < 30 ppb. Laitoksista kolmessa oli ollut turbiinivaurioita ja kahdessa oli havaittu virtauksen kiihdyttämää korroosiota matalapaine-lieriön (0,18 MPa) sykloni separaattoreissa. Laitoksella, jossa määritettiin korkein karboksyylihapopitoisuus, esiintyi tutkituista laitoksista suurimmat turbiinivauriot alle 30 000 käyttötunnin jälkeen. Käyttöhistoriasta selvisi myös heikko raakaveden laatu ja se, että ruiskutuksia tulistimeen oli tehty raakavedellä 5 kuukauden ajan. Turbiinista löydettiin kloridin aiheuttamia vaurioita. Myös voimakattilasta, jossa kationivaihdetun johtokyvyn arvot olivat alhaisimmat, oli yhdessä matalapaineturbiineissa havaittu jännityskorroosiota. Laitoksista suurimman kationivaihdetun johtokyvyn omaava (7,7 MPa) tarkastettiin 55 000 käyttötunnin jälkeen, eikä turbiinissa havaittu kerrostumia tai korroosiota.

Edellä siteerattu selvitys on aineistoltaan rajallinen, mutta ei ainutkertainen ja maailmassa on tuhansia ilman ongelmia toimivia turbiinilaitoksia, joissa kationivaihdetun johtokyvyn raja-arvot ylitetään.[12] Korroosion kannalta haitallinen raja-arvo pitäisikin ehkä määrittää kattilakohtaisesti. Toisaalta pienempi arvo tarkoittaa suurempaa puhtautta ja vähemmän karboksyylihappoja ja pienempää riskiä. Riski on pienempi myös sen suhteen, että mahdolliset epäorgaaniset epäpuhtaudet (kloridi) havaitaan pienempinä pitoisuuksina, koska niiden vaikutus ei peity muuhun vaihteluun.

Raja-arvot orgaaniselle aineelle:

Raja-arvoa orgaanisen aineen pitoisuudelle vesi-höyrykierrossa on vaikea määrittää. VGB:n selvitys [43] orgaanisen aineen vaikutuksista listaa seuraavat keskeiset syyt:

- ei ole ratkaisevia todisteita siitä, että kaikki tai jotkut orgaanisten aineiden hajoamistuotteet, ovat haitallisia rakennemateriaaleille,
- orgaanisen aineen rakenne ja käyttäytyminen vesi-höyrykierrossa täytyy ottaa huomioon,
- käytetyllä vesikemialla ja ajotavalla on oma vaikutuksensa orgaanisen aineen hajoamiseen.

Uusimmissa kattilavesisuosituksissa [56] VGB antaa kuitenkin yleiseksi ohjeistukseksi, että liuenneen orgaanisen hiilen (DOC) pitoisuuden lisävedessä ei tulisi ylittää 0,2 mg/l ja, että tavoite-arvo olisi < 0,1 mg/l. Lisähuomautuksena ohjeessa kuitenkin sanotaan, että tieto orgaanisen kuorman luonteesta on tärkeä eikä pelkästään kokonaismäärä. Todetaan myös, että jopa tavoitearvo 0,1 mg/l voi joissain tapauksissa olla liian suuri, riippuen lisäveden määrästä. Kaiken kaikkiaan, jos lisäveden tarve on suuri, pitää lisäveden orgaaninen kuorma minimoida.

Yhteenvedona voidaan todeta, että orgaanisen aineen erilaisuus, laitosten materiaalien ja suunnitteluratkaisujen erilaisuus, ajotapojen erilaisuus, prosessien erilaisuus (teollisuus, voimantuotanto) ja sitä kautta lisäveden tarve ja lauhteiden laatu vaikuttavat niin merkittävästi, että raja-arvo pitää käytännössä määrätä laitoskohtaisesti.

Ilmapatterivauriot ja virtauksen kiihdyttämä korroosio (FAC):

Amiinien ja luonnon orgaanisen aineen käyttäytymistä vesi-höyrykierrossa ja niiden potentiaalisia korroosiovaikutuksia tarkastelevan kirjallisuuden pohjalta voidaan ilmapatterivaurioiden olevan seurausta virtauksen kiihdyttämästä korroosiosta (Flow Accelerated Corrosion = FAC). Havaitut vauriot ovat tapahtuneet lämpötila-alueella 140 – 180 °C, jossa virtauksen kiihdyttämä korroosio teräksellä on suurimmillaan. Vauriot esiintyvät lauhtumisprosessin kaksifaasialueella ja kohdissa, joissa kostean höyryn virtausnopeus on suurin tai laitegeometria edistää turbulenttia virtausta. Olosuhteet ja korroosimuoto ovat myös analogisia voimakattiloissa havaittujen vaurioiden kanssa, joita esiintyy syöttöveden matalapainelämmittimissä ja ilmalauhduttimissa.

Maailmalta ilmalauhduttimien osalta saadut kokemukset osoittavat, että virtauksen kiihdyttämän korroosion vähentämiseksi vesi-höyrykierron pH:ta tulisi nostaa tyypillisen 9,2 – 9,6 alueen yläpuolelle. Yleensä pH 9,8 tai jopa yli on tarpeen [45]. Alkalisuuden nosto ei kierron materiaalivalintojen (esim. kupariseokset) vuoksi usein ole mahdollista.

Muita keinoja ovat mitoitustekniset ja rakenteelliset keinot, joilla minimoidaan turbulenssi. Valitsemalla rakennemateriaaliksi vähintään 1,25 % kromia sisältävä teräs voidaan virtauksen kiihdyttämän korroosion etenemistä huomattavasti hidastaa niissä paikoissa, joissa muilla keinoin ei pystytä korroosioon vaikuttamaan (Kuva 34). Myös tehtäessä korjauksia päälle hitsaamalla suositellaan käytettäväksi kromiseosteista terästä, koska korjauksesta aiheutuvat pinnankarheuden muutoksen vain lisäävät korroosion nopeutta. Erityisesti, jos virtauksen kiihdyttämä korroosio tapahtuu kosteassa höyryssä (kaksifaasimekanismilla), on kromiseosteisen teräksen valitseminen todennäköisesti kustannustehokkain vaihtoehto, FAC-korroosion vähentämiseksi voimakattiloissa ja lämmöntalteenottokattiloissa [48].

Yksi keino korroosion hillitsemiseksi on myös paikallinen pH säätö, eli esimerkiksi amiinin syöttäminen ilmapatterien höyrylinjaan. Lauhtumisen alkaessa amiini, joka kannattaa valita siten että jakautumiskerroin on pieni, konsentroituu vesifaasiin ja nostaa muodostuvan ensilauhteen pH:ta.

5 Yhteenveto

Orgaanisia aineita esiintyy voimalaitosten vesi-höyrykierrrossa sekä funktionaalisina käsittely-aineina että epäpuhtautena, joka tulee prosessiin esimerkiksi lisäveden mukana ja koostuu luonnon orgaanisesta aineesta. Funktionaalisista lisäaineista tässä työssä on käsitelty orgaanisia alkaloivia amiineja, joista monien emäsvakio sekä jakaantuminen höyry- ja vesifaasin välillä on lauhteen pH:n kannalta suotuisampi kuin ammoniakilla. Tämän seikan vuoksi on niiden käyttö, varsinkin teollisuuden voimalaitoksissa, lisääntynyt.

Orgaanisten alkaloivien amiinien haihtuvuus, ja sitä kautta niiden jakaantuminen höyry ja vesifaasin välille, sekä emäsvakio vaihtelevat. Amiinien valinnalla pystytäänkin merkittävästi vaikuttamaan muodostuvan lauhteen ominaisuuksiin lauhtumisen eri vaiheissa. Monet kaupalliset alkalointiin käytettävät amiinipohjaiset kemikaalit ovat usean amiinin seoksia, joissa hyödynnetään eri jakaantumiskertoimien ominaisuuksia. Valitsemalla sopiva amiiniseos tai ammoniakki pienen jakaantumiskertoimen omaavan amiinin kanssa, voidaan vaikuttaa muodostuvan ensilauhteen pH arvoon ja myös pH-arvoon lauhtumisen edetessä loppuun asti. Jakaantumiskertoimet ja emäsvakiot ovat lämpötilariippuvaisia, joten valintoja on tehtävä laitospohjaisesti o.s. olosuhteiden mukaisesti ottaen huomioon myös orgaanisten kemikaalien terminen stabiilius ja laitoksen olosuhteet.

Orgaaniset amiinit ja luonnon orgaaninen aines, sekä muut mahdolliset orgaaniset epäpuhtaudet, voivat hajota kattilaolosuhteissa hydrolysoitumalla ja hapettumalla, jolloin ne hajoavat molekyylikooltaan pienemmiksi yhdisteiksi.

Amiinien hajoaminen vähentää niiden konsentraatiota ja pH:ta puskuroivaa vaikutusta. Hajoaminen tuottaa myös erilaisia hajoamistuotteita, jotka vaikuttavat amiinien toimintaan syöttö- ja kattilaveden käsittelyssä. Hajoamistuotteena syntyy ammoniakia ja muita amiineja, joista ei ole vaaraa materiaalien kannalta. Hajoamisen seurauksena syntyy myös orgaanisia happoja ja hiilidioksidia, jotka alentavat pH:ta. Amiinien hajotessa muodostuvaa hapanta osasajaa kuitenkin tasapainottaa muodostuva kationinen ammonium.

Luonnon orgaaninen aines hajoaa myös osittain haihtuviksi happamiksi yhdisteiksi ilman, että muodostuu tasapainottavaa kationia. Lisäksi luonnon orgaaninen aines voi sisältää haitallisia epäorgaanisia anioneja kuten kloridia, jotka eivät poistu ioninvaihdossa ja pääsevät tätä kautta vesi-höyrykiertoon. Luonnon orgaanisen aineen pääsyä prosessiin voidaan pitää korroosion kannalta haitallisempaan, kuin orgaanisten amiinien käyttöä. Soodakattiloiden osalta luonnon orgaanisen aineksen vaikutusta korostaa lauhteiden vajaa palautus ja tarvittavan lisäveden runsas määrä esim. verrattuna voimakattiloihin.

Raja-arvoa orgaanisen aineen pitoisuudelle vesi-höyrykierrrossa on vaikea määrittää. VGB:n selvitys orgaanisen aineen vaikutuksista listaa seuraavat keskeiset syyt:

- ei ole ratkaisevia todisteita siitä, että kaikki tai jotkut orgaanisten aineiden hajoamistuotteet, ovat haitallisia rakennemateriaaleille,
- orgaanisen aineen rakenne ja käyttäytyminen vesi-höyrykierrrossa täytyy ottaa huomioon,
- käytetyllä vesikemialla ja ajotavalla on oma vaikutuksensa orgaanisen aineen hajoamiseen.

Uusimmissa kattilavesisuosituksissa esimerkiksi VGB antaa kuitenkin yleiseksi ohjeistukseksi, että liuenneen orgaanisen hiilen pitoisuuden lisävedessä ei tulisi ylittää 0,2 mg/l ja, että tavoitearvo olisi < 0,1 mg/l. Lisähuomautuksena ohjeessa kuitenkin sanotaan, että tieto orgaanisen kuorman luonteesta on tärkeä eikä pelkästään kokonaismäärä.

Ohjeessa todetaan myös, että jopa tavoitearvo 0,1 mg/l voi joissain tapauksissa olla liian suuri, riippuen lisäveden määrästä. Yleisenä ohjeena voidaan sanoa, että kattiloissa, joissa lisäveden määrä on suuri, kannattaa lisäveden orgaaninen kuorma pyrkiä minimoimaan.

Yhteenvetona voidaan todeta, että orgaanisen aineen erilaisuus, laitosten materiaalien ja suunnitteluratkaisujen erilaisuus, ajotapojen erilaisuus, prosessien erilaisuus (teollisuus, voimantuotanto) ja sitä kautta lisäveden tarve ja lauhdeiden laatu vaikuttavat niin merkittävästi, että korroosion kannalta merkityksellinen raja-arvo pitää käytännössä määrittää laitoskohtaisesti.

Työn tarkoituksena oli orgaanisten kemikaalien ominaisuuksien lisäksi arvioida orgaanisten alkaloivien amiinien ja luonnon orgaanisen aineen mahdollisia vaikutuksia soodakattiloiden polttoilman esilämmittimien korroosioon. Tehtyjen kirjallisuusselvitysten pohjalta ja perustuen siihen, että polttoilman esilämmittimien vaurioita on pääasiassa todettu lämpötila-alueella 140 – 190 °C ja että vauriot esiintyvät pääasiassa polttoilman esilämmittimien yläpäässä, jossa virtausolosuhde todennäköisimmin on turbulentti kostean höyryn jakautuessa tuubiputkistoihin, voidaan olettaa, että vauriot johtuvat virtauksen kiihdyttämästä korroosioista (Flow Accelerated Corrosion = FAC). Polttoilman esilämmittimissä virtauksen kiihdyttämä korroosio tapahtuu todennäköisesti kosteassa höyryssä alueella, jossa läsnä on sekä vesi- että höyryfaasi, jolloin on kyseessä ilmiön kaksifaasi muoto.

Kirjallisuuden perusteella virtauksen kiihdyttämän korroosion vähentämiseksi vesi-höyrykierron pH:ta tulisi nostaa tyypillisen 9,2 – 9,6 alueen yläpuolelle. Yleensä pH 9,8 tai jopa yli on tarpeen. Alkalisuuden nosto ei kierron materiaalivalintojen vuoksi usein ole mahdollista. Yksi vaihtoehto tällöin on paikallinen pH säätö, eli esimerkiksi sopivan amiinin tai seoksen syöttäminen ilmapatterien höyrylinjaan. Muita keinoja ovat mitoitus tekniset ja rakenteelliset keinot, joilla minimoidaan turbulenssi. Myös valitsemalla rakennemateriaaliksi vähintään 1,25 % kromia sisältävä teräs voidaan virtauksen kiihdyttämän korroosion etenemistä huomattavasti hidastaa. Erityisesti, jos virtauksen kiihdyttämä korroosio tapahtuu kosteassa höyryssä kaksifaasi muodossa, on kromiseosteisen teräksen valitseminen todennäköisesti kustannustehokkain vaihtoehto, virtauksen kiihdyttämän korroosion vähentämiseksi.

Lähdeviitteet

1. Bursik, A., Polyamine/Amine Treatment – A Reasonable alternative for Conditioning high Pressure Cycles with Drum Boilers, *Power Plant Chemistry*, 2004. vol. 6(9), s.549-555.
2. Daniels, D., Organics in the boiler and steam: Good or bad? *Power*, 2006. vol. 150(7), s. 54-59
3. Schöntag, W., Amine proves effective alternative to hydrazine, *Modern Power Systems*, February 2001.
4. Bursik, A. ja Dooley, B. Organics: A Retrospective Look at Fossil Plant Cycle Chemistry and the Possible Requirements for the Future, *Proceedings: International conference on the Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials*, 4-6 October 2005, EPRI, Palo Alto, CA: 2006. 1013630. s. 3-12
5. Staudt, U., VGB PowerTech Perspectives in Organics, *Proceedings: 2nd International Conference Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials*, Lucerne 4-6 November 2008.
6. Mathews, J., Organics in the Power Plant Cycle – An EPRI Perspective, *Proceedings: 2nd International Conference Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials*, Lucerne 4-6 November 2008.
7. Harries, R.R., McCann, P.G., The Degradation and Distribution of Organics in steam/Water Cycles of Drum Boilers, *Power Plant Chemistry*, 2003. vol. 5(7), s.397-405.
8. Daucik, K., Significance of Leachables from Ion Exchange Resins for the purity of the Water/Steam Cycle, *Proceedings: 2nd International Conference Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials*, Lucerne 4-6 November 2008.
9. Maughan, E.V. ja Staudt, U., TOC: The Contaminant Seldom Looked for in Feedwater makeup and Other Sources of Organic contamination in the Power Plant, *Power Plant Chemistry*, 2006. vol. 8
10. Huber, S.A., Sources and Behavior of Organics, in Particular Polysaccharides, in *Boiler Feedwater Preparation and in Water-Steam Cycles*, *Power Plant Chemistry*, 2003. vol. 5 (5), s.302-309
11. Huber, S.A., Implications of Natural Organic matter (NOM) in the Preparation of Make-Up Water and Steam – Results of LC-OCD Analyses, *Proceedings: 2nd International Conference Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials*, Lucerne 4-6 November 2008.
12. Bursik, A., Carbon Is Not Equal to Carbon – Comments on TOC Discussions – An Update, *Proceedings: 2nd International Conference Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials*, Lucerne 4-6 November 2008.
13. Frahne, D. ja Blum, T., Formation of Polyamine Films on Iron Surfaces Under Power Plant Conditions – Laboratory Investigations, *Proceedings: International conference on the Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials*, 4-6 October 2005, EPRI, Palo Alto, CA: 2006. 1013630. s. 215-232.

14. Lehtovuori, V., Suomen soodakattiloissa käytössä olevat vesi-höyrykierrossa tarvittavat hapenpoisto- ja alkalointikemikaalit ja niiden reaktiot, Tutkimusraportti: VTT-R-055550-06, 2007, S. 16.
15. Rudge, A., Cook, G. and Woolsey, I., The Potential use of Amines in high Temperature Once-Through Nuclear Power Plant Boilers, Proceedings: International conference on the Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials, 4-6 October 2005, EPRI, Palo Alto, CA: 2006. 1013630. s. 301-312.
16. Millett, P.J., ja Fruzzetti, K., Status of Application of Amines in US PWRs, Proceedings: International conference on the Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials, 4-6 October 2005, EPRI, Palo Alto, CA: 2006. 1013630. s. 13-20.
17. Miller, A.D., PWR Advanced Amine Application Guidelines Revision 2. Electric Power Research Institute, Palo Alto CA, October 1997.
18. Svoboda, R., et. al. Organic Impurities and Organic Conditioning Agents in the Steam/water Cycle: A Manufacturer's Point of View, Proceedings: International conference on the Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials, 4-6 October 2005, EPRI, Palo Alto, CA: 2006. 1013630. s. 235-248.
19. Balakrishnan, P.V., Liquid-Vapor Distribution of amines and Acid Ionization Constants of their Ammonium Salts in Aqueous systems at High Temperature, Journal of Solution Chemistry, 1988 vol. 17 (9), s. 825-840.
20. Anerousis, J.P. et. al. The Distribution of Volatile Amines in Boiler Steam and Condensate Systems, Materials Performance, 1979 vol. 18 (2), s. 56-59.
21. Gilbert, R. ja Saheb, S.E., Field measurements of the distribution coefficients of chemical additives used for corrosion control in steam-water cycles, Materials Performance, 1987 vol. 26 (3), s. 30-36.
22. Passell, T.O. (Ed.), Loop Testing of Alternative Amines for All-Volatile Treatment Control in PWRs, EPRI, Palo Alto, June 1992, TR-100756
23. Passell, T.O. (Ed.), Effect of Organics on Nuclear Cycles, EPRI, Palo Alto, July 1992, TR-100785
24. Cobble, J.W. ja Turner, P.J., PWR Advanced All-Volatile Treatment Additives, By-Products, and Boric Acid, EPRI, Palo Alto, July 1992, TR-100755
25. Passell, T.O. (Ed.), Advanced Studies in chemistry Control with Morpholine, EPRI, Palo Alto, July 1992, TR-100758
26. Millett, P.J. ja Paine J.P.N. (Eds.), Evaluation of Amine Inhibitors for Suitability as Crevice Buffering Agents, EPRI, Palo Alto, March 1994, TR-103721
27. Briden et al., Qualification testing of three advanced amines for secondary-system pH control in once-through steam generator plants, EPRI, Palo Alto, March 1994, TR-103098
28. Gruszkiewicz, M. S. ja Palmer D. A., Modelling the Behaviour of Formate, acetate and Carbon Dioxide in Water/Steam Cycles, Power Plant Chemistry, 2005 vol. 7 (11), s. 203-214.
29. Palmer, D.A. (Ed.), Volatility of Aqueous acetic Acid, Formic Acid, and Sodium Acetate, EPRI, Palo Alto, CA 2000, TR-113089

30. Klimas S., Guzonas D., Turner C., Identification and Testing of Amines for Steam Generator Chemistry and Deposit Control, EPRI, Palo Alto, CA and Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, Ontario, Canada: 2002. 1002773
31. Svoboda, R. ja Bodmer, M. Investigations into the Composition of the Water Phase in Steam Turbines, VGB Powertech, 2004 vol. 84 (11).
32. Svoboda, R., Bodmer, M. ja Sandmann, H., Impact of Organic Impurities on Steam Turbine Operation, Power Plant Chemistry, 2000 vol. 2 (9). s. 530
33. De Wispelaere, M., Early Condensate in a Fossil Power Plant Using Organic Treatment, Steam, and Aqueous Solutions for Electric Power. The Proceedings of the 14th International Conference on the Properties of Water and Steam, Kyoto, Japan, 2004., s. 602.
34. Huber, S. A., The Behaviour of NOM in Water Treatment and Water Steam Cycle: New Insights, International conference on the Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials, 4-6 October 2005, EPRI, Palo Alto, CA: 2006. 1013630. s. 23-44
35. Gierszewski, B., TOC Determination in the Ultra Trace Range – Wet Chemical or Catalytic Combustion Oxidation, Proceedings: 2nd International Conference Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials, Lucerne 4-6 November 2008
36. Godec, R., Verstraeten, G ja Sorokovsky, A., TOC Monitoring in Power Plants, Proceedings: 2nd International Conference Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials, Lucerne 4-6 November 2008
37. Stange, T., Lu, Z. ja Blair, E., Detection and Quantification of Carboxylic acid Excursions in UPW using an On-line TOC Analyzer, Proceedings: 2nd International Conference Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam and Materials, Lucerne 4-6 November 2008
38. Stevenson F.J. (1982): Humus chemistry: Genesis, composition, reactions. John Wiley and Sons.
39. Buffle J.A.E. (1977): "Les substances humiques et leurs interactions avec les ions minéraux", w: Conference Proceedings de la Commission d'Hydrologie Appliquee de A.G.H.T.M.. l'Universite d'Orsay, 3-10
40. Hübner, P., The fate of Organics in the Water-Steam Cycle, Power Plant Chemistry, 2006 vol 8 (9), s. 551 – 557.
41. Lyons, J. ja Bane, J.E., Characterization of Organic Matter and a Field Study of its Role in Turbine Corrosion, Power Plant Chemistry, 2000 vol. 2 (9), s. 535-538.
42. Ball, M., Bursik, A., Dooley, R.B., Gruszkiewicz, M., Palmer, D.A., Shields, K.J. ja Simonson, J.M., The Volatility of Impurities in Water/Steam Cycles, EPRI, Palo Alto, CA, 2001, 1001042
43. VGB Instruction Sheet "Organic Matter and dissolved Carbon Dioxide in the Steam Water Circuit of Power Plant, (M418 Le) 2002, VGB, Essen, Germany, 43 s.
44. Denk, J. ja Svoboda, R., Stress Corrosion Cracking Due to Carbon Dioxide and Organic Impurities in the Steam-Water Cycle, Proceedings: International Conference on the Interaction of Organics and Organic Cycle Treatment Chemicals with Water, Steam, and Materials: October 4–6, 2005. EPRI, Palo Alto, CA: 2006. 1013630, s. 249-263.
45. Dooley, R.B., Flow-Accelerated Corrosion in Fossil and Combined Cycle/HRSG Plants, Power Plant Chemistry, 2008 vol.10 (2), s. 68-86.

46. Pavageau, E.M., Effect of Hydrazine on Flow Accelerated Corrosion - Final Report, EPRI, Palo Alto, CA, and EDF Electricité de France, Moret Sur Loing, France: 2005. 1008208.
47. O. De Bouvier Effect of Redox Conditions on Flow Accelerated Corrosion: Influence of Hydrazine and Oxygen, EPRI, Palo Alto, CA, and Electricite de France, Moret Sur Loing, France: 2002. 1002768.
48. Dooley, R.B. ja Tilley, R., Guidelines for Controlling Flow-Accelerated Corrosion in Fossil and Combined Cycle Plants, EPRI, Palo Alto, CA: 2005. 1008082.
49. Dooley, R.B., Shields, K., Aschoff, A., Aspden, D., Ball, M., Bursik, A., Cutler, F. ja Swainsbury, D., Guidelines for New High Reliability Fossil Plants: Specifying the Optimum Cycle Chemistry Features. EPRI, Palo Alto, CA: 2007. 1012203
50. Chexal, B. et al., Flow Accelerated Corrosion in Power Plants, EPRI, Palo Alto, CA: 1998. TR-106611-R1.
51. Horowitz, J., Flow-Accelerated Corrosion Investigations of Trace Chromium, EPRI, Palo Alto, CA: 2003. 1008047
52. Pavageau, E.-M. ja Cattant, F., Residual Chromium Effects on Flow-Accelerated Corrosion of Carbon Steel: Results of an Experimental Program Conducted in Electricité de France's CIROCO Loop. EPRI, Palo Alto, CA and Electricité de France, Moret Sur Loing, France: 2006. 1011837.
53. Carvalho, L., Crovetto, R., Sauve, G.W. ja Sehl, P., Cation Conductivity and Power Plant Reliability: A 20-Plant Survey, Power Plant Chemistry, 2002 vol. 4 (5), s. 281-284.
54. Marja Heinola, Andritz Oy: Recovery Division, Suullinen tiedonanto.
55. Bursik, L. Once-through Boiler as an autoclave for Testing an Organic Cycle Treatment Chemical, Power Plant chemistry, 2002 vol. 4. (2), s. 81- 85.
56. Guideline for Feed Water, boiler Water an Steam Quality for Power Plants / Industrial Plants, VGB-R 450 Le, Second Edition 2004, VGB PowerTech e.V., Essen, S. 57.
57. Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Oxygenated Treatment, EPRI, Palo Alto, CA: 2005. 1004925.
58. Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: All-Volatile Treatment: Revision 1, EPRI, Palo Alto, CA: 2002. 1004187.
59. Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Phosphate Continuum and Caustic Treatment, EPRI, Palo Alto, CA: 2004. 1004188.
60. Cycle Chemistry Guidelines for Combined Cycle/Heat Recovery Steam Generators (HRSGs). EPRI, Palo Alto, CA: 2006. 1010438.
61. Dooley, B. ja Shields, K., The Seventh International Conference on cycle Chemistry in Fossil Plants, Houston, TX, USA, EPRI, Palo Alto, CA, 2003
62. Julkaisemattomat tulokset: Vesilaitos ja vesi-höyrykierto auditointi kahdella soodakattilalaitoksella: 2007 ja 2008
63. Karjunen, T., Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa, Suomen Soodakattilayhdistys ry, Raportti 7/2004, 9.12.2004, (16A0913-E0063), S. 33.

Liite 1

Liitteeseen 1 on koottu Cobblen ja Turnerin aineiston [24] taulukot ja kuvaajat joissa vedetään yhteen käsiteltyjen amiinien happo- ja emäsvakiot sekä haihtuvuus lämpötila-alueella 25 – 300 °C. Monet taulukkoarvot sisältävät ekstrapoloituja arvoja mittausdatan ulkopuolelle. Myöskään aineiden termistä stabiilisuutta esitetyissä olosuhteissa ei ole huomioitu.

AMMONIA H₃N

Molecular Weight: 17

Solution Properties (10 ppm solution):

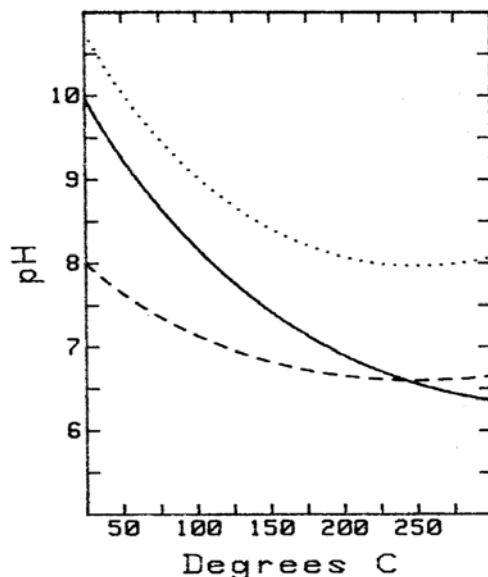
Temp(C)	pH	pK _b	pK _a	Log RV	Log K _d
25	9.97	4.748	9.244	1.41	1.48
50	9.25	4.734	8.537	1.28	1.35
100	8.18	4.878	7.384	1.08	1.15
150	7.42	5.159	6.482	0.94	0.98
200	6.90	5.548	5.752	0.81	0.84
250	6.55	6.047	5.148	0.67	0.69
300	6.36	6.663	4.637	0.51	0.52

(25 deg C)	dG _a	dS _a	dC _{pa}	dG _h *	dH _h	dC _{ph}
J/mole (K)	52766.5	-2.97	27.1	-10088	-34489	30.3

* Estimated

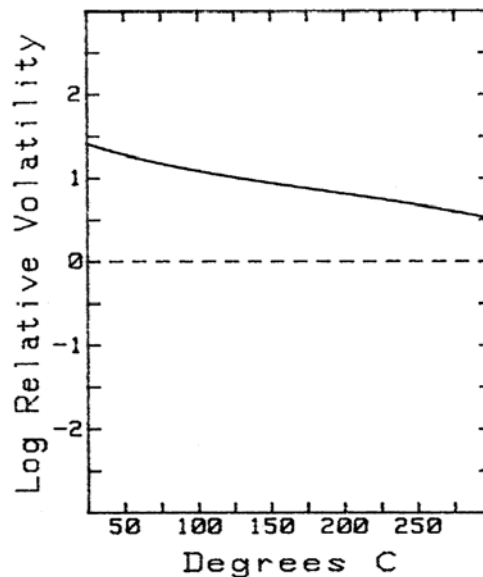
pH vs Temperature

..... Strong Base Limit
 ——— Calculated 10 ppm
 - - - - Neutral pH + 1



Relative Volatility vs Temperature

——— Calculated 10 ppm
 - - - - Water Volatility



ETHANOLAMINE
C₂H₇NO

Molecular Weight: 61

Solution Properties (10 ppm solution):

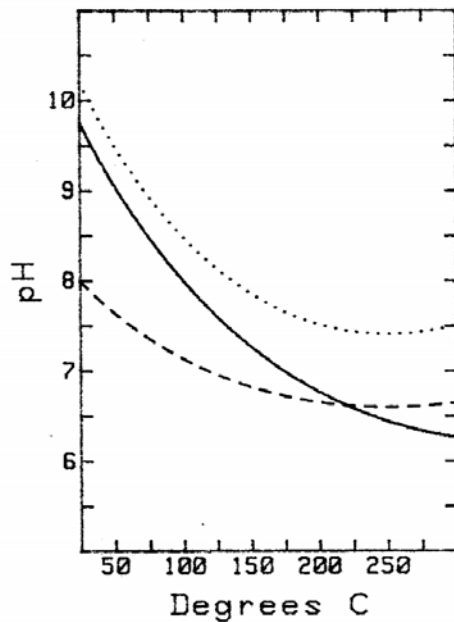
Temp(C)	pH	pKb	pKa	Log RV	Log Kd
25	9.76	4.496	9.496	-2.10	-1.91
50	9.05	4.464	8.807	-1.72	-1.53
100	7.99	4.579	7.684	-1.13	-0.96
150	7.27	4.836	6.805	-0.71	-0.59
200	6.76	5.206	6.094	-0.43	-0.35
250	6.44	5.689	5.506	-0.26	-0.22
300	6.26	6.292	5.008	-0.21	-0.18

(25 deg C)	dGa	dSa	dCpa	dGh*	dHh	dCph
J/mole (K)	54201.6	-12.30	26.4	-29453	-73077	91.1

* Estimated

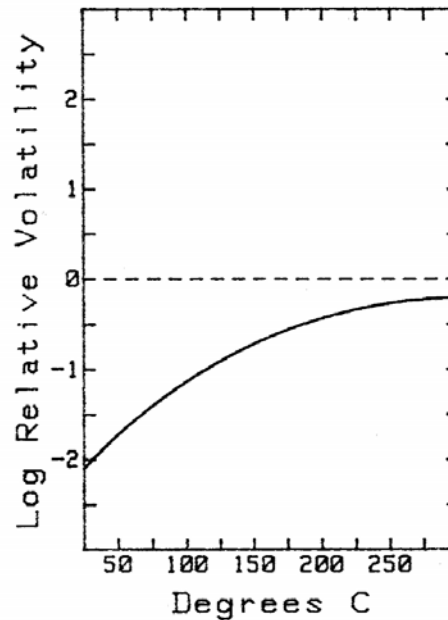
pH vs Temperature

..... Strong Base Limit
—— Calculated 10 ppm
---- Neutral pH + 1



Relative Volatility
vs Temperature

—— Calculated 10 ppm
---- Water Volatility



MORPHOLINE
C₄H₉NO

Molecular Weight: 87

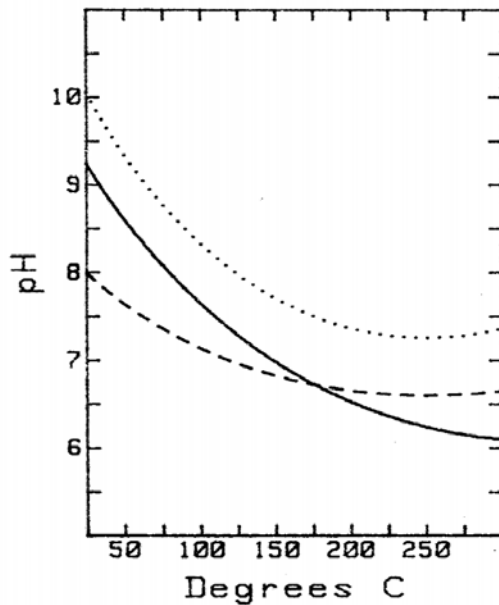
Solution Properties (10 ppm solution):

Temp(C)	pH	pKb	pKa	Log RV	Log Kd
25	9.24	5.501	8.491	-0.98	-0.91
50	8.60	5.316	7.955	-0.77	-0.68
100	7.64	5.202	7.060	-0.44	-0.34
150	6.98	5.302	6.339	-0.20	-0.11
200	6.52	5.561	5.740	-0.03	0.04
250	6.23	5.965	5.230	0.07	0.11
300	6.09	6.510	4.790	0.09	0.11

(25 deg C)	dGa	dSa	dCpa	dGh	dHh	dCph
J/mole (K)	48467.5	-31.67	46.4	-23728	-61033	57.9

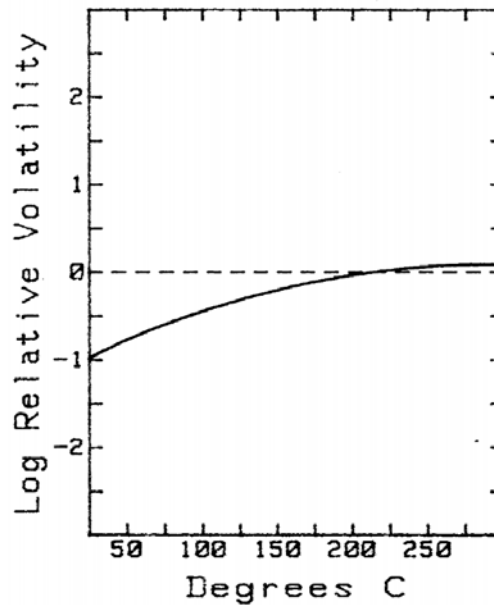
pH vs Temperature

..... Strong Base Limit
—— Calculated 10 ppm
---- Neutral pH + 1



Relative Volatility
vs Temperature

—— Calculated 10 ppm
---- Water Volatility



CYCLOHEXYLAMINE
C₆H₁₃N

Molecular Weight: 99

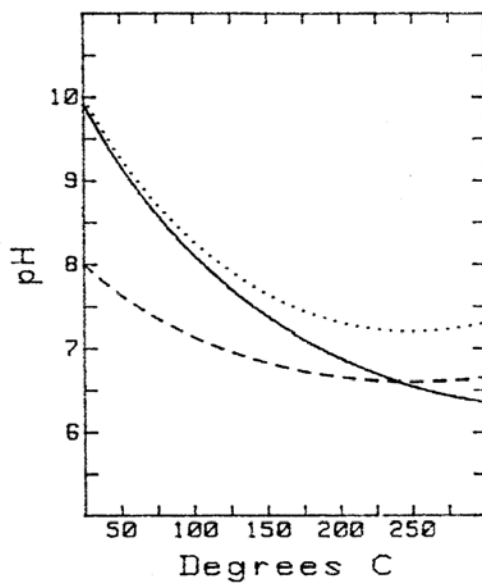
Solution Properties (10 ppm solution):

Temp (C)	pH	pKb	pKa	Log RV	Log Kd
25	9.91	3.415	10.577	0.34	1.09
50	9.18	3.505	9.766	0.66	1.35
100	8.11	3.804	8.459	1.08	1.59
150	7.38	4.191	7.450	1.26	1.59
200	6.88	4.656	6.645	1.24	1.44
250	6.54	5.208	5.987	1.08	1.18
300	6.35	5.863	5.437	0.78	0.83

(25 deg C)	dGa	dSa	dCpa	dGh	dHh	dCph
J/mole (K)	60370.9	-2.38	13.7	-12322	-65340	238.8

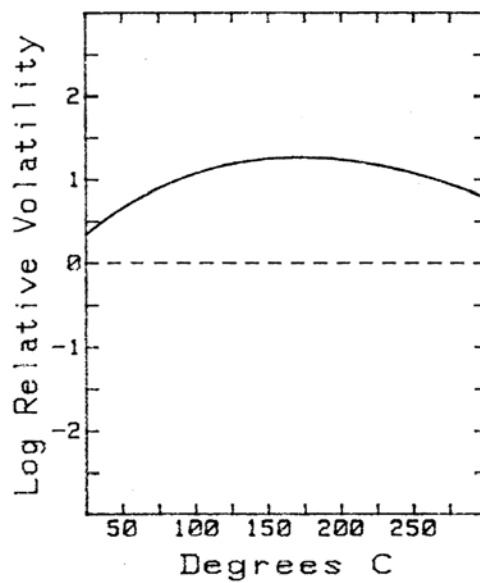
pH vs Temperature

..... Strong Base Limit
——— Calculated 10 ppm
----- Neutral pH + 1



Relative Volatility vs Temperature

——— Calculated 10 ppm
----- Water Volatility



N,N-DIETHYLETHANOLAMINE
C₆H₁₅NO

Molecular Weight: 117

Solution Properties (10 ppm solution):

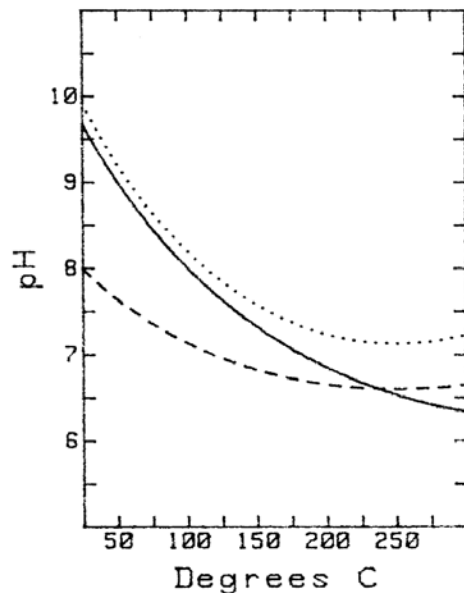
Temp(C)	pH	pKb	pKa	Log RV	Log Kd
25	9.68	4.187	9.805	-0.56	-0.19
50	9.00	4.030	9.240	-0.19	0.25
100	8.00	4.006	8.256	0.30	0.75
150	7.32	4.221	7.419	0.55	0.91
200	6.85	4.608	6.692	0.62	0.85
250	6.53	5.145	6.050	0.52	0.65
300	6.33	5.826	5.474	0.26	0.32

(25 deg C)	dGa	dSa	dCpa	dGh	dHh	dCph*
J/mole (K)	55967.3	-52.17	102.9	-19617	-79223	282.7

* Estimated

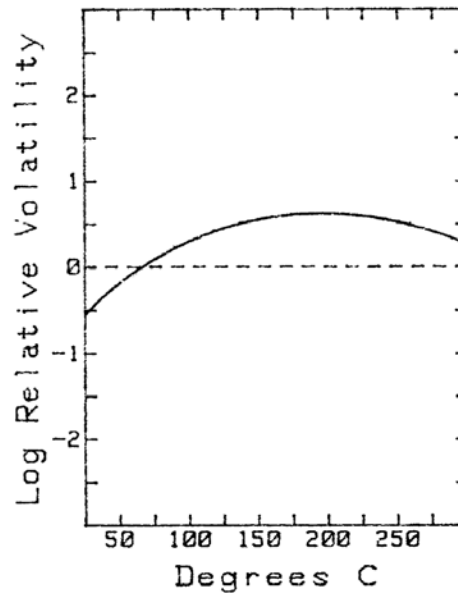
pH vs Temperature

..... Strong Base Limit
 ——— Calculated 10 ppm
 - - - - Neutral pH + 1



Relative Volatility vs Temperature

——— Calculated 10 ppm
 - - - - Water Volatility



2-AMINO-2-METHYLPROPANOL
C₄H₁₁NO

Molecular Weight: 89

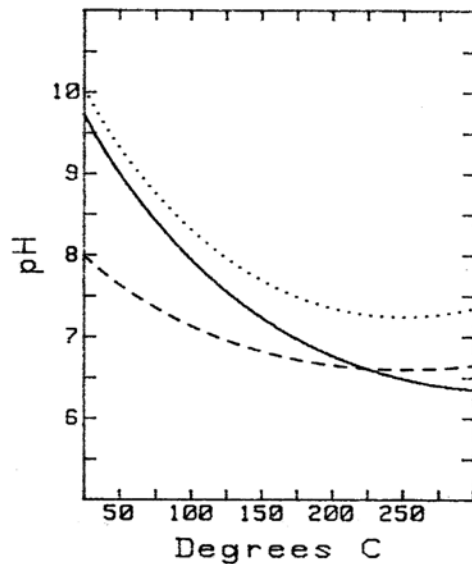
Solution Properties (10 ppm solution):

Temp(C)	pH	pKb	pKa	Log RV	Log Kd
25	9.72	4.301	9.691	-2.78	-2.49
50	9.00	4.307	8.963	-2.14	-1.86
100	7.95	4.443	7.820	-1.22	-0.98
150	7.24	4.675	6.966	-0.63	-0.45
200	6.77	4.991	6.309	-0.28	-0.15
250	6.48	5.404	5.791	-0.11	-0.03
300	6.35	5.927	5.373	-0.10	-0.05

(25 deg C)	dGa	dSa	dCpa	dGh	dHh	dCph
J/mole (K)	55316.7	-4.44	-24.3	-32786	-92820	195.3

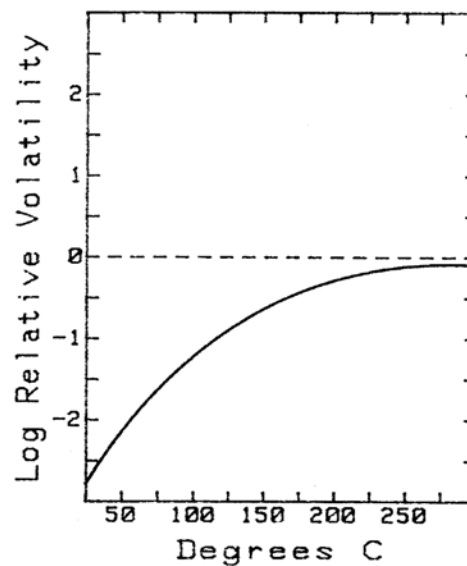
pH vs Temperature

..... Strong Base Limit
—— Calculated 10 ppm
---- Neutral pH + 1



Relative Volatility
vs Temperature

—— Calculated 10 ppm
---- Water Volatility



ACETIC ACID
C₂H₄O₂

Molecular Weight: 60

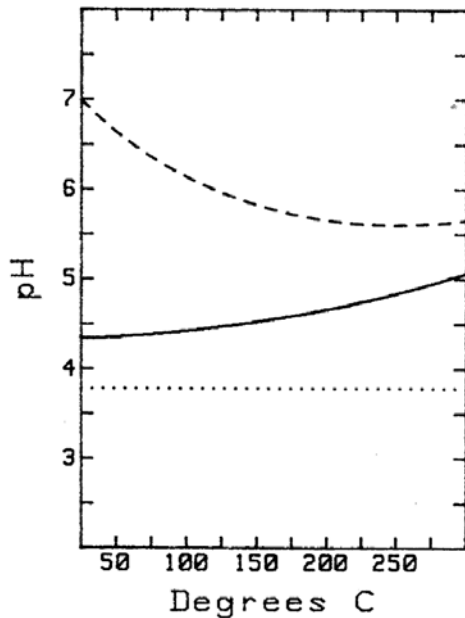
Solution Properties (10 ppm solution):

Temp(C)	pH	pKa	pKb	Log RV	Log Kd
25	4.34	4.755	9.237	-0.83	-0.69
50	4.35	4.791	8.480	-0.71	-0.57
100	4.42	4.954	7.309	-0.56	-0.44
150	4.52	5.185	6.456	-0.50	-0.41
200	4.66	5.485	5.815	-0.52	-0.46
250	4.84	5.871	5.324	-0.60	-0.56
300	5.06	6.361	4.939	-0.74	-0.72

(25 deg C)	dGb	dSb	dCpb	dGh	dHh	dCph
J/mole (K)	52724.5	12.60	-49.6	-22460	-53397	103.3

pH vs Temperature

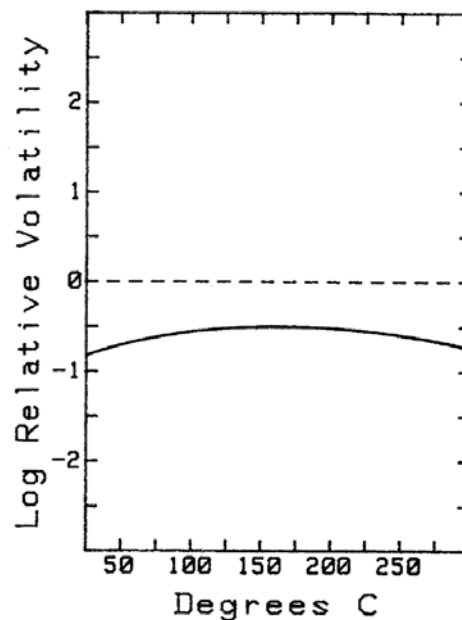
..... Strong Acid Limit
—— Calculated 10 ppm
---- Neutral pH



Relative Volatility

vs Temperature

—— Calculated 10 ppm
---- Water Volatility



CARBON DIOXIDE
CO₂

Molecular Weight: 44

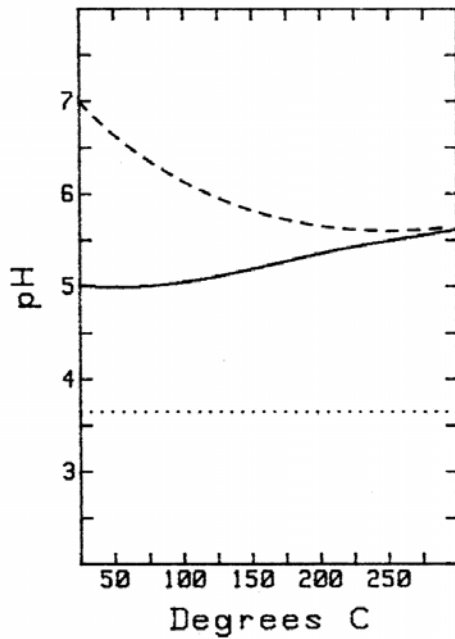
Solution Properties (10 ppm solution):

Temp(C)	pH	pKa	pKb	Log RV	Log Kd
25	5.01	6.366	7.626	4.85	4.86
50	4.99	6.311	6.959	4.49	4.51
100	5.05	6.433	5.830	3.84	3.85
150	5.19	6.742	4.899	3.23	3.25
200	5.35	7.188	4.112	2.66	2.67
250	5.49	7.763	3.432	2.11	2.11
300	5.62	8.465	2.835	1.55	1.55

(25 deg C)	dGb	dSb	dCpb	dGh	dHh	dCph
J/mole (K)	43526.3	15.55	81.8	9217	-19474	150.6

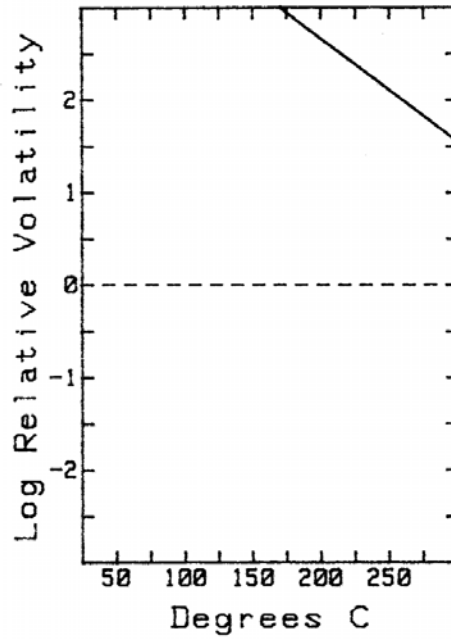
pH vs Temperature

..... Strong Acid Limit
—— Calculated 10 ppm
---- Neutral pH



Relative Volatility
vs Temperature

—— Calculated 10 ppm
---- Water Volatility



HYDRAZINE
H4N2

Molecular Weight: 32

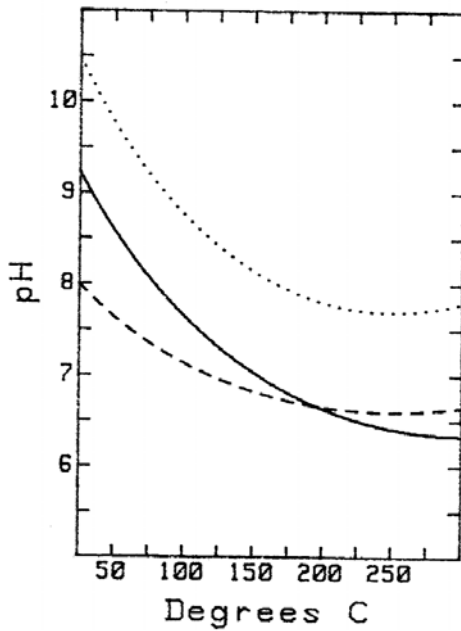
Solution Properties (10 ppm solution):

Temp(C)	pH	pKb	pKa	Log RV	Log Kd
25	9.23	6.003	7.989	-2.25	-2.23
50	8.58	5.840	7.431	-2.02	-1.99
100	7.65	5.691	6.572	-1.61	-1.57
150	7.03	5.689	5.952	-1.26	-1.22
200	6.63	5.810	5.491	-0.97	-0.94
250	6.41	6.055	5.140	-0.74	-0.72
300	6.33	6.431	4.869	-0.57	-0.56

(25 deg C)	dGa	dSa	dCpa	dGh	dHh	dCph
J/mole (K)	45601.4	-13.01	-42.7	-31250	-61090	-13.0

pH vs Temperature

- Strong Base Limit
- Calculated 10 ppm
- Neutral pH + 1



Relative Volatility
vs Temperature

- Calculated 10 ppm
- Water Volatility

