



Vesihöyrykierron kemikaalien reaktiot kattilaolosuhteissa

Kirjoittajat	Viivi Lehtovuori, Pekka Pohjanne, Stella Rovio, Timo Saario, Heli Sirén
--------------	--

Luottamuksellisuus	Luottamuksellinen
--------------------	-------------------

Raportin nimi Vesihöyrykierron kemikaalien reaktiot kattilaolosuhteissa		
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot Suomen Soodakattilayhdistys ry., Sebastian Kankkonen PL 4, 01621 Vantaa		Asiakkaan viite
Projektin nimi Vesihöyrykemikaalit		Projektin numero/lyhytnimi 8425
Raportin laatija(t) Viivi Lehtovuori, Pekka Pohjanne, Stella Rovio, Timo Saario, Heli Sirén		Sivujen/liitesivujen lukumäärä 7/
Avainsanat		Raportin numero VTT-R-
Tiivistelmä Tutkimuksen tarkoituksena oli selvittää kokeellisesti Suomessa soodakattiloissa hapenpoistoon ja alkalointiin käytettävien vesi-höyrykierron kemikaalien reaktiivisuutta ja termistä kestävyyttä kattilaa simuloivissa olosuhteissa. Taustalla ajatuksena oli, että kattiloiden rakennepaineiden nosto tulevaisuudessa aiheuttaa uusia haasteita laitojen vesi-höyrykierrolle ja sen materiaaleille. Tämän vuoksi on tärkeää tietää, miten kemikaalit kierrossa käyttäytyvät ja muodostuuko niistä hajotessa potentiaalisesti haitallisia tuotteita. Työn yhtenä tärkeänä tuloksena voidaan pitää sitä, että työssä onnistuttiin rakentamaan mittauslaitteisto kemikaalien termisen kestävyuden ja reaktiivisuuden tutkimiseksi kattilaolosuhteissa ja osoittamaan, että kyseinen laitteisto soveltuu tähän tarkoitukseen. Tutkittaviksi kemikaaleiksi valittiin Boilex510A, metyylietyyliketoksiimi (Mekor), Amercor853s ja KK-Amina8026 ja niitä testattiin kokeissa, joissa lämpötila oli 340°C ja kokeiden kesto 90 tuntia. Kokeen aikana seurattiin autoklaavin rungon potentiaalia suhteessa Ni/NiO-elektrodin potentiaaliin. Todettiin, että potentiaalimuutos kertoo lähinnä happipitoisuuden muutoksesta autoklaavissa. Nyt tehtyjen kokeiden perusteella on selvää, että kemikaaliannostelu vaikuttaa hapen poistumiseen. Kemikaaliseos, jonka kaupan nimi on KK-Amina, näyttäisi poistavan hapen muita tutkittuja kemikaaleja nopeammin. Kokeen jälkeen otettiin näytteet nestefaasista ja höyryfaasista sekä tulistetusta höyrystä (tulistuslämpötila. 515°C). Näytteiden analysoimista varten kehitettiin kapillaarielektroforeesimenetelmä, jonka avulla näytteistä analysoitiin lähtöaineet sekä hajoamistuotteista metyylietyyliketoni, asetaatti (etikkahappo), formiaatti (muurahaishappo) ja ammoniakki. Koska näytteistä löytyi lähinnä etikkahappoa ja ammoniakkia, voidaan todeta, että käytetyissä koeolosuhteissa tutkitut hapenpoisto- ja alkalointikemikaalit hajoavat täydellisesti.		
Luottamuksellisuus		Luottamuksellinen
Espoo 3.11.2006 Allekirjoitukset		
Liisa Heikinheimo Teknologiapäällikkö	Viivi Lehtovuori Tutkija	Pentti Kauppinen Johtava tutkija
VTT:n yhteystiedot		
Jakelu (asiakkaat ja VTT)		

Alkusanat

Työ on tehty Espoossa VTT:llä kesällä ja syksyllä 2006 Suomen Soodakattila ry:n toimeksiannosta osana ”Soodakattila tulevaisuudessa II” -TEKES projektia jatkona kirjallisuusselvitykselle ”Suomen soodakattiloissa käytössä olevat vesi-höyrykierron hapenpoisto- ja alkalointikemikaalit ja niiden reaktiot”.

Espoo 3.11.2006

Tekijät

Sisällysluettelo

1	Johdanto	4
2	Tavoite	4
3	Kohteen kuvaus	5
4	Rajaukset	5
5	Menetelmät	5
5.1	Koejärjestely	5
5.2	Kapillaarielektroforeesi	7
5.3	Kapillaarielektroforeesilaitteisto	9
5.3.1	Ajo-olosuhteet	9
5.3.2	Kemikaalit	10
6	Tulokset	11
6.1	Potentiaalimittaukset	11
6.2	Kapillaarielektroforeettiset analyysit	12
7	Tulosten tarkastelu	14
7.1	Potentiaali	14
7.2	pH ja johtokyky	17
7.3	Hajoamistuotteet	18
8	Johtopäätökset	19
9	Yhteenveto	20
	Lähdeviitteet	21

1 Johdanto

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

Perinteisen hydratsiini-ammoniakki kemikaalikierron käyttö on vähentynyt soodakattila-ympäristössä nopeammin konventionaalsiin voimalaitoksiin verrattuna mm. hydratsiinin syöpävaarallisuusluokituksen vuoksi. Höyryn käyttö prosessitarkoituksissa korostaa syöpävaarallisuutta voimalaitoksiin verrattuna. Kirjallisuusselvityksen¹ perusteella voidaan sanoa, että hydratsiinia korvaavista hapenpoistoon ja alkalointiin käytettävien kemikaalien reaktioista ja stabiilisuudesta kattilaolosuhteissa on saatavilla tietoa varsin rajoitetusti ja pääasiassa tämäkin tieto on peräisin kemikaalitoimittajilta. Tiedetään, että reagoidessaan hapen kanssa hydratsiini muodostaa vettä ja tyypeä ja että termisessä hajoamisessa syntyy ammoniakkia ja tyypeä.² Tiedetään myös, että mikään edellä mainituista hydratsiinin reaktiotuotteista ei ole haitallinen vesi-höyrykierron rakennemateriaaleille. Samoin tiedetään Eliminox-nimisestä kaupallisesta tuotteesta että sen hajoamistuotteena on edellä olevien lisäksi hiilidioksidi joka alentaa kattilaveden pH-arvoa.³ Tämän takia sitä käytettäessä on aina lisättävä alkaloiva ammoniakki tai amiini. Muut käytetyistä hapenpoisto- ja alkalointikemikaaleista ovat selvästi hydratsiinia monimutkaisempia useiden eri kemikaalien seoksia, joten myös niiden kemia on monimutkaisempaa. Kattavaa kuvaa siitä, miten ko. kemikaalit eri paineissa ja lämpötiloissa reagoivat, mikä on kemikaalien paineen ja lämpötilan kesto, missä määrin kemikaalit hajoavat tai millaisia hajoamistuotteita eri olosuhteissa muodostuu, ei kirjallisuuden perusteella voi saada ja siksi niiden soveltuvuutta on vaikea arvioida rakennemateriaalien korroosioriskin kannalta. Edellä olevasta on osoituksena lisääntyneet vesipuolen/ höyrypuolen kattilaputkivauriot korvaavia kemikaaleja käytettäessä jo nykyisillä kattilapaineilla.

2 Tavoite

Tavoitteena oli tutkia miten Suomen soodakattiloissa hapenpoistoon ja alkalointiin käytetyt kemikaalit reagoivat kattilaolosuhteissa, millaisia reaktio- ja/tai hajoamistuotteita veteen syntyy, missä määrin kemikaalit hajoavat/reagoivat ja syntykö reaktioissa mahdollisesti haitallisia aineita. Haitallisina aineina voidaan pitää esimerkiksi orgaanisia happoja, jotka hiilidioksidin tapaan alentavat kattilaveden pH-arvoa ja altistavat kattilapintoja ja -putkia korroosiolle. Koska tulistuksessa höyry kuumenee lisää, voidaan olettaa, että kemikaalien hajoamisen kannalta tulistus saattaa olla kriittinen vaihe. Siksi osa höyrystä tulistettiin ja myös tulistetusta höyrystä tutkittiin hajoamistuotteet.

3 Kohteen kuvaus

Projektissa tutkittiin Suomen soodakattiloissa käytettävien, hydratsiinia korvaavien hapenpoistokemikaalien reaktiivisuutta ja termistä kestävyyttä simuloituissa kattilaolosuhteissa. Soodakattilayhdityksen edustajien suositusten mukaan tutkittavaksi valittiin kolme kaupallista, hapenpoistoon käytettävää kemikaaliseosta (Boilex510A, Amercor853s ja KK-Amina) sekä Boilexin pääasiallisena komponenttina oleva kemikaali (metyylietyyliketoksiimi eli butanonioksiimi).

4 Rajaukset

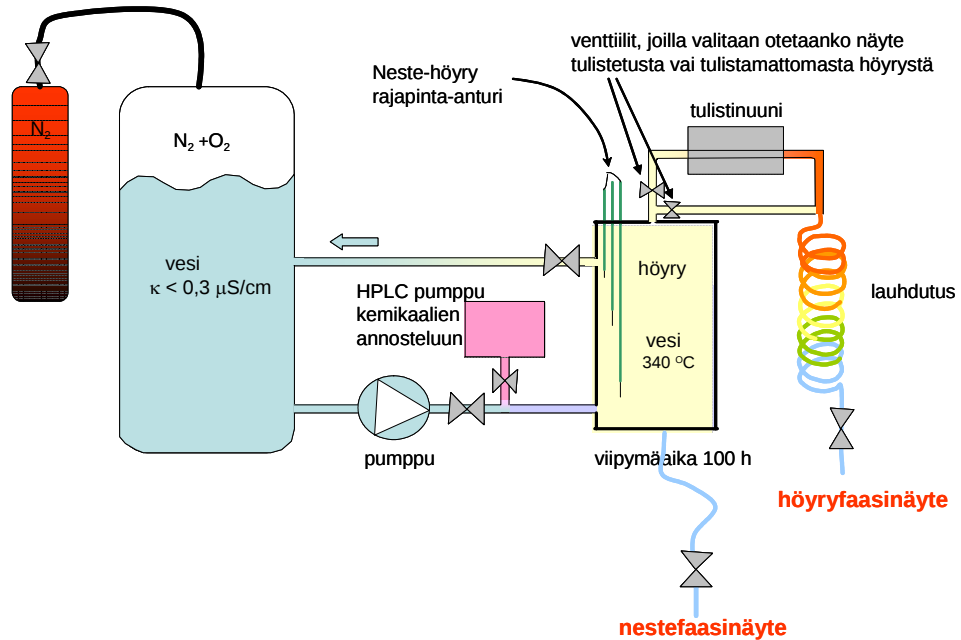
Kemikaalien hajoamista tutkittiin ainoastaan yhdessä lämpötilassa (340°C) ja tulistuslämpötilana käytettiin vain 515°C:tta. Kokeen kesto oli noin 90 tuntia kemikaaliannostelun jälkeen. Happipitoisuus kokeen alussa oli noin 300 ppb. Kunkin kokeen jälkeen otettiin kolme näytettä (nestefaasi, höyryfaasi sekä tulistettu höyry). Näytteistä mitattiin pH, johtokyky ja redox-potentiaali. Lisäksi näytteistä analysoitiin kvantitatiivisesti käyttöturvallisuustiedotteessa luetellut kemialliset komponentit sekä muutamia oletettuja hajoamistuotteita (erityisesti pienimolekyylliset orgaaniset hapot: etikkahappo ja muurahaishappo sekä ammoniakki). Lisäksi käyttöturvallisuustiedotteessa mainitut komponentit analysoitiin myös käyttöseoksista. Kokeen aikana seurattiin jatkuvasti autoklaavin rungon (AISI316 ruostumaton teräs) potentiaalia suhteessa läpiviennin kautta autoklaavin nestefaasiin tuotuun Ni/NiO-referenssielektrodiin. Toistomittauksia ei tehty, vaan kokeita tehtiin vain yksi kullekin kemikaalille.

5 Menetelmät

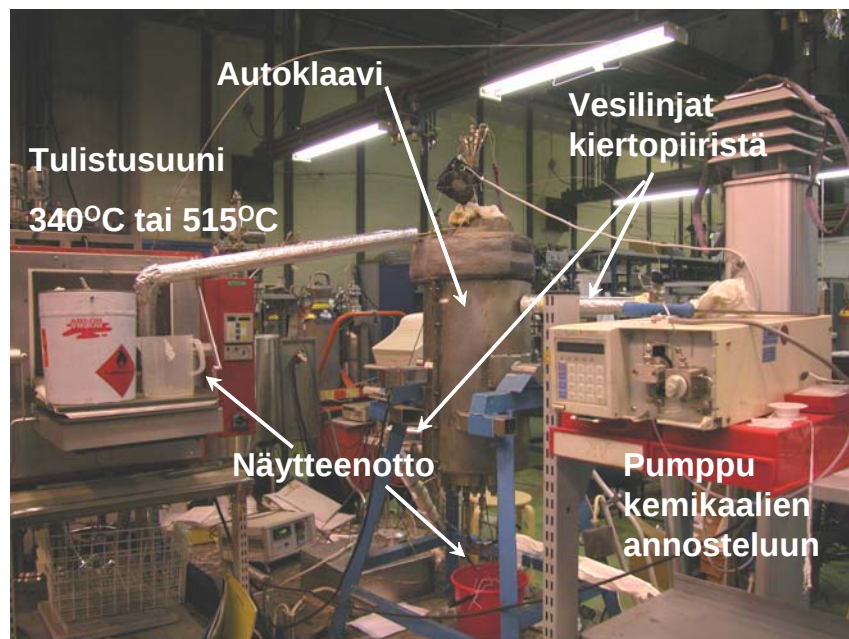
5.1 Koejärjestely

Koetta varten rakennettiin kuvassa 1 esitetty vesikiertopiiriin kytketty autoklaavilaitteisto, jolla simuloitiin soodakattilan vesi-höyrykiertoa. Autoklaavin lämpötila oli 340°C (vastaten höyrynpainetta 145 bar). Vettä kierrätettiin piirissä 160 bar paineessa, kunnes happipitoisuus systeemissä oli vakiintunut halutulle tasolle (300 ppb). Tämän jälkeen autoklaavi suljettiin vesikierrrosta ja pintavahtien avulla vedenpinnan taso säädettiin siten, että autoklaavissa oli sekä nestettä että höyryä. Lopuksi autoklaaviin annosteltiin tutkittava kemikaali nestekromatografi-pumpulla. Kemikaaliannostus valittiin siten, että hapenpoistokemikaalia lisättiin autoklaaviin noin kaksi kertaa se määrä, joka teoreettisesti tarvitaan poistamaan 300 ppb happea. Autoklaavissa olevan nestemäärän tilavuus arvioitiin pintavahtien avulla ja tarkastettiin lopuksi mittaamalla jäähtyneenä autoklaavissa olevan nestemäärän tilavuus. Määrä laskettiin Boilex510A:n mukaan, jota teoreettisesti pitää annostella eniten. Kaikkia kemikaaleja annosteltiin yhtä paljon (mg/l). Ensimmäinen koe (Boilex510A) tehtiin pienemmässä happipitoisuudessa (130 ppb) ja kemikaalia annosteltiin vastaavasti vähemmän. Seuraavaan kokeeseen pitoisuuksia kuitenkin nostettiin analyysitarkkuuden parantamiseksi.

Kemikaalin annettiin reagoida autoklaavissa sadan tunnin ajan, minkä ajan jälkeen autoklaavista otettiin näytteet neste- ja höyryfaaseista sekä tulistetusta höyrystä. Höyryn tulistus tehtiin johtamalla höyryä hitaalla virtauksella uunin (515°C) läpi.



Kuva 1 Kaaviokuva mittauslaitteistosta



Kuva 2. Mittauslaitteisto

Tutkittavat kemikaaliseokset hankittiin Ashland Finland Oy:ltä (Boilex, Mekor, Amercor853s) ja KL-Lämpö Oy:ltä (KK-Amina 8026). Kemikaaliseosten käyttöturvallisuustiedotteiden mukaan hankittiin kemikaali-komponentit puhtasaineina ja näiden avulla kehitettiin kaksi kapillaarielektroforeesi-menettelmää, joilla komponentit saatiin analysoitua myös kemikaaliseoksista sekä autoklaavikokeiden näytteistä. Kustakin näytteestä analysoidut komponentit on koottu taulukkoon 1.

Taulukko 1 Näytteet ja niistä kvantitatiivisesti analysoidut komponentit. Harmaalla pohjalla valmiit kauppaseokset ja niistä käyttöturvallisuustiedotteen perusteella analysoidut komponentit. Valkoisella pohjalla varsinaiset kokeet (kolme näytettä/koe), joissa lähtöaineiden lisäksi analysoitiin muutamia oletettuja hajoamistuotteita

Näyte	Analysoitavat kemikaalit						
	syklo-heksyyli-amiini	dietyyli-amino-etanoli	2-amino-etanoli	metyyli-etyyli-ketoksiimi (MEKOR)	etyyli-metyyli-ketoni	etikka-happo	muurahais-happo
Boilex510A	x		x	x			
Amercor853s	x		x				
KK-Amina		x	x				
Koe 1: MEKOR				x	x	x	x
Koe 2: Boilex	x		x	x	x	x	x
Koe 3: Amercor	x		x			x	x
Koe 4: KK-Amina		x	x			x	x

5.2 Kapillaarielektroforeesi

Kapillaarielektroforeesi (CE) on tekniikka, jolla erotetaan liuosseoksessa olevat yhdisteet toisistaan silikakapillaarin (lasiputken) sisälle modifioidussa sähkökentässä. CE on osoittautunut kaikista erotusmenetelmistä tehokkaimmaksi ja monipuolisimmaksi menetelmäksi erityisesti pienten ja suurten molekyylien erottamiseen. Kapillaarielektroforeettisten menetelmien käyttöön liittyy lukuisia etuja, joita ovat mm. pieni liuottimen ja näytteen kulutus sekä esikäsittelyn ja analyysien nopeus.

Kapillaarielektroforeesilaitetta voidaan käyttää useaan erityyppiseen analyysiin vaihtamalla kapillaarin sisällä oleva liuoskoostumus. Tämän vuoksi CE jakautuu useisiin eri menetelmiin. Näitä ovat kapillaarivyöhyke-elektroforeesi (CZE), misellinen sähkökineettinen kromatografia (MEKC), sähkökineettinen kromatografia (EKC), kapillaarigeelielektroforeesi (CGE), kapillaari-iselektroninen fokusointi (CIEF) ja kapillaari-isotakoforeesi (CIEF). Myös kapillaarisähkökromatografiaa (capillary electrochromatography, CEC) voidaan pitää kapillaarielektroforeettisiin menetelmiin kuuluvaksi, vaikka siinä käytetäänkin erotukseen tavallisen päällystämättömän silikakapillaarin sijasta

kromatografiakapillaaria. Kapillaarielektroforeettiset erotukset voidaan suorittaa joko vesi- tai orgaanisissa liuottimissa tai liuotinseoksissa.

Tässä projektissa on käytetty menetelmäkehitykseen kapillaarivyöhyke-elektroforeesia (CZE), jota usein tarkoitetaan puhuttaessa kapillaarielektroforeesista. Siinä yhdisteiden (anionien tai kationien) erottuminen toisistaan perustuu niiden erilaisiin elektroforeettisiin liikkuvuuksiin kapillaarin päiden välille asetetussa sähkökentässä, jonka voimakkuus tavallisesti vaihtelee vesiliuoksia käytettäessä 2-30 kV ja vedettömissä liuoksissa yleensä 20-30 kV. CZE:llä voidaan siis erottaa toisistaan kationit ja anioniset molekyylit yksittäisiksi yhdistevelyöhykkeikseen. Ulkoisesti neutraalit yhdisteet (dissosioitumattomat) migroituvat yhtenä vyöhykkeenä elektro-osmoosin nopeudella. Yhdisteiden erottuminen perustuu niiden massan ja varauksen suhteeseen. Erottumiseen vaikuttaa kemiallisista parametreista mm. elektrolyyttiliuoksen pH, ionivahvuus, elektrolyytti-ionin varaus, koko ja pKa-arvo sekä orgaaniset tai epäorgaaniset modifioijat. Laiteparametreista vaikuttavat suurimmin lämpötila, jännite, kapillaarin pituus ja injektioaika.

Jos anionit ja kationit eivät erotu tarpeeksi toisistaan tai tutkittavat yhdisteet eivät ole ionisoituvia lainkaan, voidaan käyttää ns. misellisestä sähkökineettisestä kromatografiaa (MEKC), jossa CZE-liuokseen on lisätty pinta-aktiivista ainetta eli tensidiä (myös tavallista saippuaa voi käyttää)—yleisimmin on käytetty natriumdodekyylisulfaattia eli SDS. Se muodostaa tietyllä ainemäärätasolla varautuneita misellejä, jotka avustavat mm. varauksettomien yhdisteiden erottumista toisistaan sähkökentässä. MEKC:lla voidaan tutkia yhdisteitä, jotka liukenevat veteen. Jos yhdisteet ovat poolittomia, on syytä lisätä vesiliuokseen suoloja, joilla saadaan kasvatettua liuoksen viskositeettia tai voidaan erottaa yhdisteet vedettömissä olosuhteissa. Tässä projektissa on käytetty myös MEKC-tekniikkaa oksiimiryhmien sisältämien yhdisteiden liikuttamiseksi kapillaarin läpi detektoriin.

Kapillaarielektroforeesin erotustehokkuus perustuu siihen, että kapillaarin seinämälle muodostuu sähköinen kaksoiskerros, joka on paksuudeltaan hyvin ohut verrattuna kapillaarin sisähalkaisijaan (alle 10 nm vs. 10 – 100 μm). Tällöin yhdisteet liikkuvat kapillaarin läpi tulppamaisina vyöhykkeinä (Kuva 3A). Liikuttavana voimana on vain sähkö, minkä vuoksi piikit ovat teräviä verrattuna kuvaajiin, jotka saadaan kromatografisista erotusmenetelmistä (profiili on parabolinen, Kuva 3B).



Kuva 3 (A) Tylppä virtausprofiili (elektroforeesi). (B) Parabolinen virtausprofiili (kromatografia).

5.3 Kapillaarielektroforeesilaitteisto

Projektissa käytettiin Beckman-Coulter MDQ capillary electrophoresis –laitetta (Beckman-Coulter, Instruments, Fullerton, CA, USA), joka on kokonaan automatisoitu mittausten toistettavuuden varmistamiseksi. Laitteessa on fotodiodirividetektori, mikä mahdollistaa yksittäisten tai samanaikaisten aallonpituuksien käytön aallonpituusalueelta 190-600 nm koko analyysin aikana. Näytteet syötetään automaattisesti kapillaariin robottitekniikalla ylipaineistamalla näyteastiaa tietty aika. Näytteen syöttö on siis myös tarkkaan säädetty toistettavaksi.

Kapillaari, jossa erotukset suoritetaan ja jonka sisälle sähkökenttä tasapainotetaan, on erityispuhdistettua silikaputkea, jonka sisädimensio on 50 μm ja ulkohalkaisija 375 μm . Sen pituus vaihtelee menetelmän ja tarvittavan erotustehokkuuden mukaan siten, että mitä pitempi kapillaari on sen pitempään yhdisteet viipyvät kapillaarissa ja sähkökentän vaikutuksessa.

Kapillaarielektroforeesilaitte ja automaattinen näytteen- ja liuottimien syöttöjärjestelmä on esitetty Kuva 4.



Kuva 4 Tutkimuksessa käytetty Beckman-Coulterin kapillaarielektroforeesilaitte (vasemmalla) ja näytteen syöttörobotti (oikealla).

5.3.1 Ajo-olosuhteet

Kapillaaridimensiot olivat pituus: detektorille/koko kapillaarin pituus 50/60 cm ja kapillaarin sisähalkaisija 50 μm .

Taulukko 2 Ajo-olosuhteet

Parametri	Hapot	Amiinit	Metyylietyyliketoni -oksiimi	Metyylietyyliketoni
Erotusjännite	20 kV	10 kV	15 kV	30 kV
Polariteetti	negatiivinen -> positiivinen	positiivinen -> negatiivinen	positiivinen -> negatiivinen	positiivinen -> negatiivinen
Injektio	0,5 psi 20 s	0,5 psi 10 s	0,5 psi 15 s	0,5 psi 20s
Detektio (UV)				
-aallonpituus	254 nm	254 nm	215 nm	225nm ja 360 nm
-detektiotapa	epäsuora detektio	epäsuora detektio	suora detektio	suora detektio

5.3.2 Kemikaalit

Elektrolyyttiliuokset

Elektrolyyttiliuos happojen määrittämisessä oli: 10 mM 2,6-pyridiiniidikarboksyylisäapo-0,5 mM myristyltrimetyyliammoniumhydroksidi. Liuoksen pH oli 8,2. Amiinien (2-aminoetanoli, dietyylietanoliamiinin ja sykloheksyyliamiinin) määrittämisessä elektrolyyttiliuos oli: 9 mM pyridiini – 12 mM glykolihappo – 5 mM 18-kruunu-6-eetteri, jonka pH oli 6,3. Etyylimetyyliketoksiimin määrittämisessä elektrolyyttiliuoksena oli 75 mM NaOH ja 2-butanonin (etyylimetyyliketoni) määrittämisessä 50 mM TRIS (pH 8,3) – 50 mM natriumdodekyylisulfaatti-5% metanoli (v/v).

Näytteiden esikäsittely

Ennen kapillaarielektroforeettista määrittästä näytteet suodatettiin tarvittaessa.

2-butanonin määrittästä varten analyytistä valmistettiin 2,4-dinitrofenyylihydratsonin (2,4-DNPH) kanssa johdos, joka näkyy UV-detektorilla. Reaktioseoksessa oli 950 µl näytettä ja 50 µl 10 mM 2,4-DNPH-reagenssia ja kemikaalien annettiin reagoida yksi tunti lämpötilassa 50-60°C.

Standardiliuokset

Näytteiden kvantitoimista varten valmistettiin seuraavat standardiliuokset:

Formiaatti (HCOO⁻) ja asetaatti (CH₃COO⁻): 0,5; 0,75; 1; 2; 5; 8 mg/l

Kationiset amiinit: 0,5; 1; 2; 3; 5; 10 mg/l

2-butanoni: 1; 2; 5; 7; 10; 15; 25 mg/l

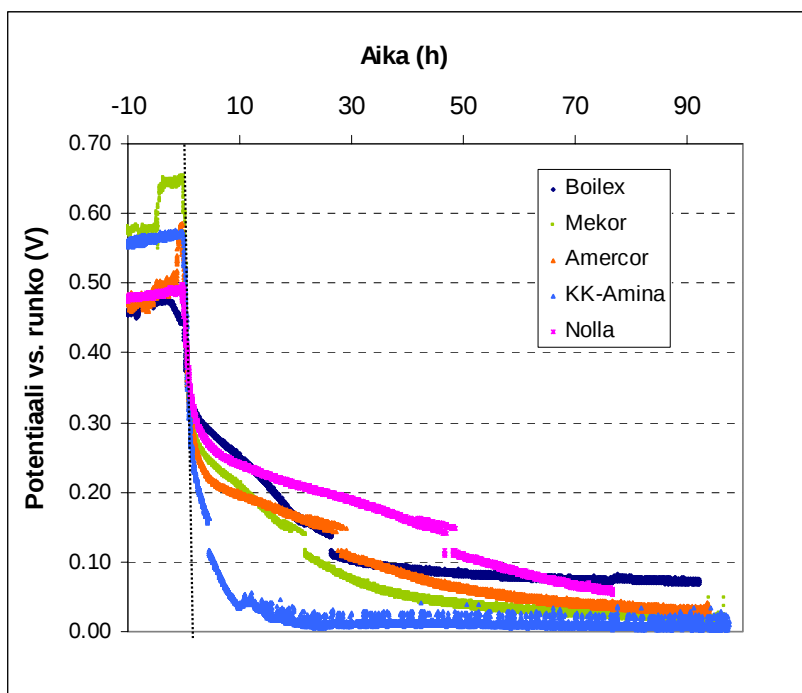
Etyylimetyyliketonioksiimi: 0,5; 1; 3; 5; 10; 20 mg/l.

6 Tulokset

6.1 Potentiaalimittaukset

Kokeen kesto oli kaikissa tapauksissa noin 90 h kemikaaliannostuksesta alkaen. Ensimmäisessä kokeessa (Boilex510A) happipitoisuus oli kokeen alussa noin 130 ppb ja kemikaalipitoisuus 4,7 mg/l. Muihin kokeisiin pitoisuutta kasvatettiin analyysitarkkuuden parantamiseksi kolminkertaisiksi ja happipitoisuutta kasvatettiin samassa suhteessa. Mekoria (metyylietyyliketoksiimi, Boilex510A:n hapensitoja) annosteltiin samassa suhteessa kuin sitä on Boilex510A:ssa (50 %).

Kuvassa 5 on esitetty autoklaavin rungon (AISI316 ruostumaton teräs) potentiaali nestefaasissa olevaan Ni/NiO-referenssielektrodiin nähden kokeen aikana. Aika-akselin nollakohdaksi on valittu ajanhetki, jolloin kemikaali on annosteltu autoklaaviin. Ennen kemikaalin annostelua potentiaali on korkea (+0.5...+0.6 V_{Ni/NiO}) vedessä olevan hapen johdosta.



Kuva 5 Mitatut potentiaalisignaalit kokeen aikana eri kemikaaleille sekä nollakokeessa, jossa autoklaaviin ei lisätty mitään kemikaalia.

Noin 90 tunnin kuluttua kemikaaliannostuksesta koe lopetettiin. Kuva 5 havaitaan, että ainakin potentiaaliperusteella reaktiot ovat autoklaavissa tässä ajassa asettuneet tasapainotilaan – potentiaali ei enää olennaisesti muutu. Autoklaavista otettiin kolme näytettä: höyryfaasi, nestefaasi ja viimeisenä uunin (515°C) läpi kapeaa putkea pitkin johdettu höyry. Viimeisen näytteen oli tarkoitus kuvata tulistuksen vaikutusta kemikaaleihin. Näyte virtautettiin uunin läpi hitaasti (virtausnopeus n. 7 ml/min), jotta höyry ehti kuumentua matkalla kunnolla. Näytteet olivat kirkkaita nesteitä lukuun ottamatta ensimmäisen kokeen (Boilex) höyrynäytettä, joka oli samea ja mistä syystä koe uusittiin. Näytteistä mitattiin pH,

johtokyky ja redox-potentiaali. Tulokset on koottu taulukkoon 3. Taulukosta havaitaan, että kaikissa tapauksissa näytteen pH on samaa suuruusluokkaa välillä 5,4-6,9. Liuosten johtokyky on suhteellisen pieni, mutta niissä on kuitenkin selkeitä eroja. Vertailun vuoksi: ionivaihdetun puhtaan veden johtokyky on luokkaa 0,06 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Redox-potentiaalit vaihtelevat Boilex510A:n noin nolasta KK-Aminan noin 250 mV:in. Tuloksia tarkasteltaessa on kuitenkin muistettava, että Boilex510A:n pitoisuus kokeen alussa oli pienempi. Mekorin pitoisuus on suhteessa oikea, koska se sisältää pelkkää hapenpoistajaa.

Taulukko 3 Vesinäytteistä kokeen jälkeen mitatut parametrit.

		Alkukonsentraatio mg/l (happi ppb)	Redox mV	Johtokyky $\mu\text{S}/\text{cm}$	pH	Lämpötila $^{\circ}\text{C}$
Koe1	Boilex510A	4,7 (hapeton)				
	Neste			26.2	6.7	24.5
	Höyry*			14.3	7.3	25
	Tulistettu höyry			8.8	6.3	23.8
Koe 2	Boilex510A	4,7 (130)				
	Neste		n. -40	62.7	6.3	27.4
	Höyry		21-30	6.5	6.9	28.4
	Tulistettu höyry		51-57	26.2	6.4	36.2
Koe 3	MEKOR	7 (300)				
	Neste		160	35	5.8	25.8
	Höyry		100	8.5	6.3	26.7
	Tulistettu höyry		85	7.34	6.1	30.2
Koe 4	Amercor853s	14 (300)				
	Neste		159	39	6,4	27
	Höyry		178	7	6,2	27,9
	Tulistettu höyry		189	7	6,9	33.6
Koe 5	KK-Amina	14 (300)				
	Neste		234	69	6.7	25
	Höyry		248	93	6.2	24.5
	Tulistettu höyry		257	19	5.4	27

*) Höyrynäyte samaa

6.2 Kapillaariektroforeettiset analyysit

Etyylimetyyliketoksiimin ja 2- Butanonin määrittäminen kapillaarielektroforeettisesti vaati menetelmänkehitystyötä. Ketonin tapauksessa optimoitiin sekä johdoksenmuodostumisreaktio että varsinainen kapillaarielektroforeettinen erotusmenetelmä. Oksiimin tapauksessa riitti analyysimenetelmän kehitys. On huomattava, että näitä yhdisteitä ja tätä työtä varten kehitellyt menetelmät ovat optimoituja mutta eivät ole validoituja.

Vesinäytteet ajettiin kapillaarielektroforeesilla kolmella rinnakkaisella injektioilla. Tulosten laskemisessa käytettiin integroituja piikkien pinta-aloja. Piikkien tunnistaminen perustui sekä migraatioaikojen vertailuun standardien kanssa että yhteen näytteeseen kussakin koesarjassa tehtyyn standardilisäykseen. Tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet eri näytteissä sekä toteamis- että määritysrajat on koottu taulukkoon 4.

Taulukko 4 Tutkittujen yhdisteiden pitoisuudet eri näytteissä sekä toteamis- ja määrittäysrajat.

			formiaatti mg/l	asetaaatti mg/l	metyyli etyyliketoni oksiimi	2-etanoliamiini	dietyyliamino etanoli	sykloheksyyli- amiini	metyylietyyli- ketoni mg/l	NH4+ *) mg/l
Koe 1	Boilex	neste	<LOD	1,3	<2 mg/l	ei hav.		ei hav.	ei hav.	<0,5
		höyry**) tulistettu höyry	<LOD	0,8	<2 mg/l	ei hav.		ei hav.	6,2	<0,5
			<LOD	<LOQ	<2 mg/l	ei hav.		ei hav.	<LOD	<0,5
Koe 2	Boilex	neste	<LOD	1,6	<2 mg/l	ei hav.		ei hav.	<LOD	<0,5
		höyry tulistettu höyry	<LOD	3,6	<2 mg/l	ei hav.		ei hav.	<LOD	0,5
			<LOD	1,5	<2 mg/l	ei hav.		ei hav.	<LOQ	<0,5
Koe3	MEKOR	neste	<LOD	3,3	<2 mg/l				ei hav.	<0,5
		höyry tulistettu höyry	<LOD	0,8	<2 mg/l				ei hav.	1,0
			<LOD	1,1	<2 mg/l				ei hav.	0,7
Koe 4	Amercor	neste	<LOD	1,0		ei hav.		ei hav.		0,1
		höyry tulistettu höyry	<LOD	<LOQ		ei hav.		ei hav.		0,9
			<LOD	1,5		ei hav.		ei hav.		0,9
Koe 5	KK-amina	neste	<LOD	1,7		ei hav.	ei hav.			0,2
		höyry tulistettu höyry	<LOD	<LOQ		ei hav.	ei hav.			1,0
			1,5	1,2		ei hav.	ei hav.			1,0

LOD 0,5	0,5	1	2
LOQ 0,75	0,75	2	5
LOD "=Limit of detection (toteamisraja, kun signaali-kohina-suhde on 3)"			
LOQ "=Limit of detection (määrittysraja, kun signaali-kohina-suhde on 10)"			
*) Ammoniakin kvantitointialue 0,5-5 mg/l. Toteamis- ja määrittysrajaa ei määritetty, mutta kumpikin on alle 0,5 mg/l			
**) Höyrynäyte samea			

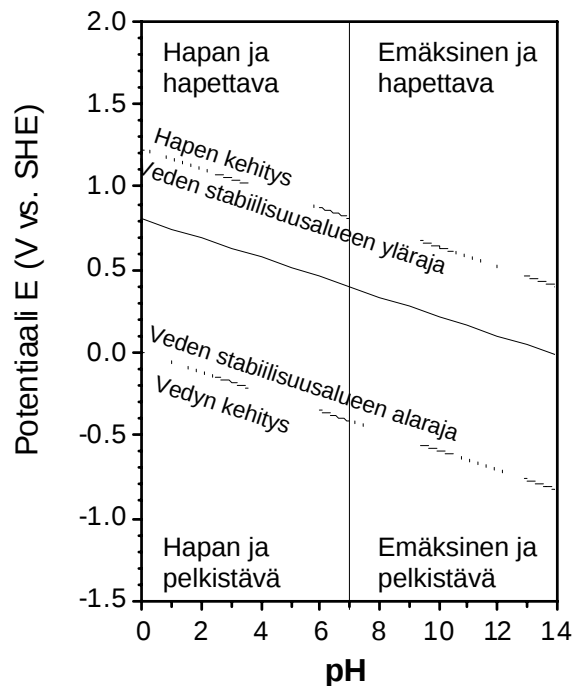
7 Tulosten tarkastelu

7.1 Potentiaali

Liuoksen redox-potentiaali riippuu siihen liuenneiden hapettimien ja pelkistimien konsentraatioista ja ko. hapetus-pelkistys-reaktioiden itseisvirrantiheydestä redox-potentiaalin mittaamiseen käytetyn metallielektrodin pinnalla. Redox-potentiaalia mitataan yleensä käyttäen Pt-elektrodia. Jos liuoksessa on useita hapetus-pelkistys-pareja, redox-potentiaalista ei kykene erottamaan niiden erillistä vaikutusta. Tyypillisiä hapettimia ovat esimerkiksi happi, otsoni ja kloori ja pelkistimiä vetykaasu tai rikkivety. Aineen kyvystä toimia hapettimena eli pelkistää toisia aineita kertoo aineen standardipotentiaali E_0 , mikä taas on seurausta reaktion termodynamiikasta (Gibbsin energiasta). Redox-potentiaali voidaan laskea Nernstin yhtälön avulla:

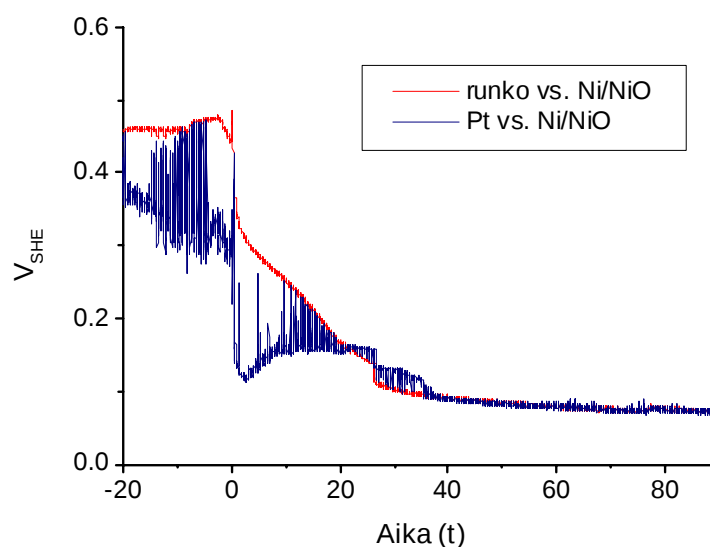
$$E = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

missä R on yleinen kaasuvakio, T lämpötila Kelvineissä, F Faradayn vakio, n hapetus-pelkistysreaktiossa siirtyneiden elektronien lukumäärä, a_{Ox} ja a_{Red} hapettuvan ja pelkistyvän osalajin aktiivisuus (tehollinen konsentraatio). Kuvassa 5 on esitetty nk. Pourbaix diagrammi, jossa näkyy pH:n funktiona potentiaalialue, jossa vesi on stabiili. Mitä vähemmän liuoksessa on happea, sitä lähempänä veden stabiilisuusalueen alarajaa (nk. vetyviivaa) ollaan. Kun kokeen aikana kemikaali kuluttaa veteen liuenneen hapen, potentiaali alenee ja lähestytään täysin hapetonta olosuhdetta ts. vetyviivaa. Hapen määrästä riippuen redox-potentiaali voi vaihdella noin voltin sisällä (Kuva 6). Kun kuumasta autoklaavista otetaan näytteitä avoimeen astiaan, näytteen sekaan joutuu epämääräinen määrä happea, minkä vuoksi kokeen lopussa otettujen näytteiden redox potentiaaleista (Taulukko 3) on hankala sanoa kovin paljoa. Tosin on huomattava, että eri kemikaaleissa on jonkinlaisia tasoeroja, joita ei voi selittää hapen määrällä näytteessä, koska happivaihtelun pitäisi olla luonteeltaan satunnaista.



Kuva 6 Pourbaix diagrammi vedelle, jossa näkyy veden stabiilisuusalue (potentiaalina) eri pH-arvoilla.

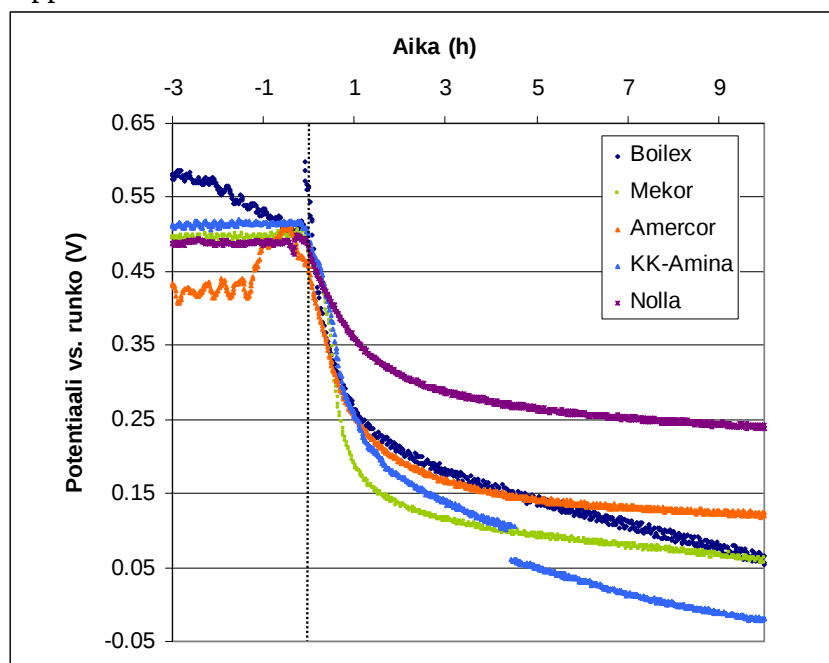
Kokeen aikana seurattiin sekä Pt-elektrodin että autoklaavin rungon (AISI316 ruostumaton teräs) potentiaalin muutosta suhteessa Ni/NiO-referenssielektrodiin. Kuvasta 7 nähdään, että autoklaavin rungon potentiaalisignaali on vähemmän häiriöitä ja että autoklaavin rungon potentiaali reagoi happitason muutokseen samalla tavoin kuin Pt-elektrodin potentiaali, joten on perusteltua tarkastella vain autoklaavin rungosta saatua potentiaalisignaalia. Tätä puoltaa myös se että ainakin kahdessa viimeisessä kokeessa Pt-elektrodin eristysvastus mitä ilmeisimmin petti ja se näin ollen antoi täsmälleen saman signaalin kuin runko.



Kuva 7 Rungon ja Pt-elektrodin potentiaalimuutos kokeen aikana Boilex510A:lla.

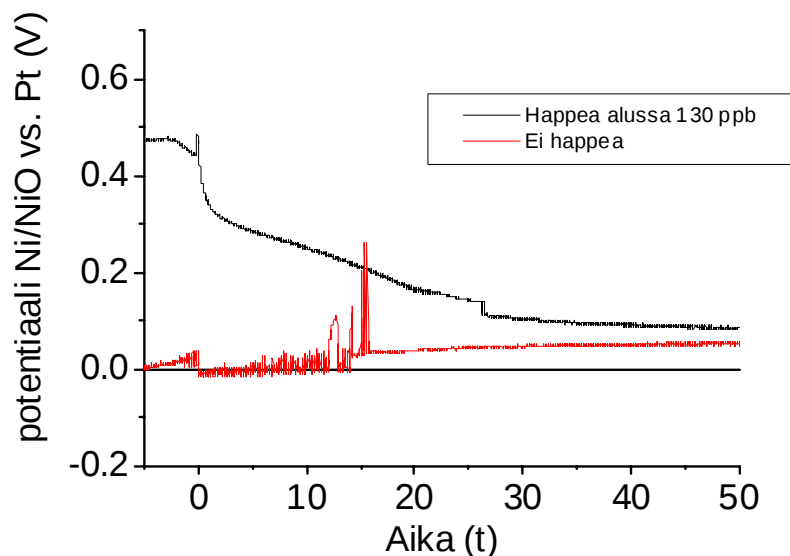
Ennen kemikaalilisäystä potentiaalilukema kuvaa liuoksessa olevan hapen määrää, joka pyrittiin vakioimaan tasolle 300 ppb (paitsi Boilex510A:n tapauksessa tasolle 130 ppb). Hapen lisäksi potentiaalilukemaan vaikuttaa autoklaavin rungon ”hapettumishistoria” eli se, että kokeiden aikana pinnalle kasvaa hapettumakerros, joka voi olla hieman erilainen joka kokeessa. Tällä voidaan selittää ennen kemikaaliannostelua toisistaan jonkin verran poikkeavat potentiaalilukemat. Kuvissa 5, 7 ja 8 potentiaalikäyrät on piirretty siten, että kemikaaliannostelun kohta on ajanhetki nolla. Silloin autoklaavi suljetaan vesikierrosta eli tämän jälkeen kokeen loppuajan vesi ei vaihdu autoklaavissa, joten myös happisyöttö autoklaaviin lakkaa. Annostelun jälkeen happipitoisuus autoklaavissa alkaa laskea toisaalta koska happisyöttö lopetetaan jolloin autoklaavissa oleva happi alkaa palaa pois (autoklaavin pinnoilla tapahtuvissa hapetusreaktioissa) ja toisaalta, koska hapenpoistokemikaali alkaa kuluttaa happea. Jotta saatiin selville hapen palamisnopeus ilman kemikaalilisäystä, tehtiin nollakoe, jossa autoklaaviin ei annosteltu lainkaan hapenpoistokemikaalia. Sen tarkoituksena oli selvittää kuinka nopeasti happi palaa koeolosuhteissa, mikäli hapenpoistajaa ei lisätä.

Jotta voitaisiin paremmin vertailla kemikaalien vaikutusta potentiaaleihin, Kuva 8 on esitetty potentiaalisignaalit ensimmäisen 10 tunnin ajalta kemikaalilisäyksen jälkeen (aikaisemmin kuvassa 5 koko kokeen ajalta). Edelleen vertailun helpottamiseksi potentiaalit on skaalattu siten, että lähtöpotentiaalitaso on kaikille sama ja Boilex510A:n signaali on muunneltu vastaamaan samaa happipitoisuutta kuin muissa kokeissa. Kaikilla kemikaaleilla hapen kulutus (potentiaalin aleneminen) on nopeampaa kuin ilman kemikaalia. Kuva 8 nähdään selvästi, kuinka kemikaalin vaikutus näkyy heti lisäyksen jälkeen potentiaalissa ts. happitasossa.



Kuva 8 Potentiaalin muutos kemikaalilisäyksen jälkeen. Signaalit on skaalattu siten, että potentiaali ajanhetkellä $t=0$ h on kaikilla kemikaaleilla sama. Boilex510A:n signaali on muunneltu vastaamaan samaa annostelua kuin muilla kemikaaleilla.

Boilex510A:lla tehtiin koe myös hapettomissa olosuhteissa (Kuva 9). Hapettomissa olosuhteissa potentiaalin muutos on hyvin pieni hapellisiin olosuhteisiin verrattuna. Ainakin osittain se saattaa liittyä kemikaalin hajoamiseen, sillä reaktioyhtälöiden mukaan Boilex510A:n hajoamistuotteena syntyy mm. typpioksiduulia (N_2O), joka korkeissa lämpötiloissa voi edelleen hajota tuottaen typpeä ja happea ja siten vaikuttaa potentiaalitasoihin. Kuvasta 5 nähdään, että tutkituista kemikaaleista potentiaali laskee nopeimmin, kun kemikaalina on KK-Amina ja vastaavasti hitaimmin Boilex510A:n tapauksessa. Boilex510A:ta annosteltaessa loppupotentiaali jää myös muita ylemmäs. Kokeen jälkeen mitattu redox-potentiaali (Pt vs. Calomel-elektrodi), on Boilex510A:lla lähellä nollaa, kun se muilla on luokkaa 150-200 mV. Koetulos antaisi siis viitteitä siitä, että KK-Amina poistaisi liuenneen hapen jonkin verran muita tutkittuja kemikaaleja nopeammin. Käyttöturvallisuustiedotteessa ei kerrota KK-Aminan hapensitojan rakennekaavaa, mutta tuotteen esitteessä on mainittu sen olevan hydroksyloitu amiiniseos, joka on sopivalla tavalla katalysoitu. Molekyylikaavaksi on annettu $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{O}$.⁴ Rakenteessa on monta typpiatomia, jotka ovat tyypillisesti positiivisesti osittaisvarattuja ja todennäköisesti osallistuvat reaktioihin elektronirikkaan hapen kanssa, mikä osaltaan viittaisi myös tehokkaaseen hapenpoistoreaktioon.



Kuva 9 Potentiaalisignaali Boilex510A ajossa ilman happea ja hapellisissa (130 ppb) olosuhteissa

7.2 pH ja johtokyky

Liuosten korkealämpötila pH-arvoja ei voida määrittää absoluuttisesti, sillä koeolosuhteisiin soveltuvaa elektrodia ei ole saatavilla. Huoneenlämpötilassa lähtöaineliuosten pH on suuruusluokkaa 9,5, koelämpötilassa pH on alempi, johtuen veden ionitulon pienenemisestä lämpötilan kasvaessa sekä siitä, että amiinien emäsvakio (emäksisyys) muuttuu lämpötilan muuttuessa. EPRI:n MULTEQ-ohjelmalla voi laskea liuosten korkealämpötila pH-arvoja, kun

liuoksen koostumus tunnetaan. Ohjelman tietokannasta ei löytynyt täsmälleen samoja amiineja kuin tutkituissa seoksissa, mutta esimerkiksi diaminometanolin ja sykloheksyyliamiinin liuoksen (290 mg/l) MULTEQ-ohjelmalla laskettu pH lämpötilassa 335°C (ohjelman sallima maksimilämpötila) on 6,3, mikä on oletettavasti samaa suuruusluokkaa kuin tutkittujen kemikaaliseosten pH vastaavassa lämpötilassa. Kokeen lopussa mitattu huoneenlämpötila-pH on selvästi alempi kuin lähtötilanteessa, mikä kertoo happamien hajoamistuotteiden syntymisestä kokeen aikana.

Johtokyky kuvaa liuoksen sähkönjohtokykyä ja riippuu siten liuoksessa olevien johtavien ionien konsentraatiosta. Huoneenlämpötilassa mitattu johtokyky nestefaasista otetuissa näytteissä vaihteli välillä 26...69 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Taulukko 3. Eri ionien vaikutusta johtokykyyn voidaan arvioida molaarisen johtokyvyn Λ avulla,

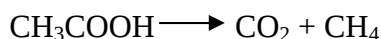
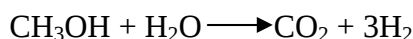
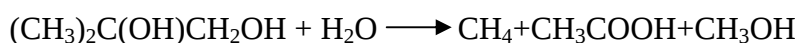
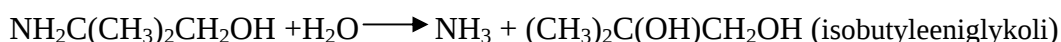
$$\Lambda = \frac{\kappa}{c}$$

missä κ on johtokyky ja c liuoksen konsentraatio (mol/l). Koska käytetyt liuokset ovat laimeita, voidaan molaarista johtokykyä arvioida molaarisena johtokykynä äärettömän laimeassa liuoksessa, Λ_0 (arvoja eri ioneille löytyy taulukoituna). Esimerkiksi asetaatti-ionille $\Lambda_0 = 4,09 \text{ mS m}^2/\text{mol}$. Tästä voidaan laskea esim. 1,6 mg/l asetaatti-ioniliuoksen johtokyky, joka on 1,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, mikä on huomattavasti alhaisempi kuin mitattu johtokyky. Myöskään muilla analysoiduilla ioneilla ei voida selittää mitattua johtokykyä. Tähän voi olla syynä se, että näytteissä oli mukana joitain analysoimattomia orgaanisia ioneja, jotka voisivat selittää eron johtavuudessa. Toinen vaihtoehto on, että näytteissä tapahtuu hajoamista vielä säilytyksen aikana johtokyvyn mittauksen ja analyysien välillä.

7.3 Hajoamistuotteet

Analyysien perusteella kaikki tutkitut hapenpoistokemikaalit ja kauppaseoksissa olevat alkaloivat amiinit hajoavat koeolosuhteissa 90 tunnissa kokonaan, sillä elektroferogrammeissa ei näkynyt lainkaan merkkejä mistään lähtöaineista. Pääasialliset hajoamistuotteet ovat etikkahappo ja ammoniakki, KK-Aminan tapauksessa muodostuu myös muurahaishappoa. Todennäköisesti hajoamistuotteena syntyy myös hiilidioksidia, mutta sitä ei käytössä olleilla menetelmillä voinut havaita. Hiilidioksidin (ts. liuoksessa hiilihapon) syntymisen puolesta puhuu myös se, että pelkästään mitatuilla asetaatti- (etikkahappo) ja ammoniakkipitoisuuksilla ei voi selittää kokeen lopussa otettujen näytteiden pH-arvoja. Lisäksi useiden yhdisteiden elektroferogrammeissa näkyi merkkejä tunnistamattomista yhdisteistä, jotka myös saattavat vaikuttaa liuosten pH-arvoihin. Ammoniakkia on kaikissa näytteissä eniten höyryfaaseissa, mikä on järkevä tulos ottaen huomioon ammoniakin haihtuvuuden. Formiaattia (muurahaishappo) löytyi ainoastaan KK-Aminan hajoamistuotteista. Tämä saattaa johtua siitä, että muurahaishappo hajoaa edelleen vedyksi ja hiilidioksidiksi⁵. Koska kaikkia amiinien hajoamisessa syntyneitä välituotteita ei analysoitu tai niitä ei löytynyt, yksityiskohtaisia hajoamisreaktioita tai -reittejä ei voida päätellä. Vastaavista kokeista ei löydy kirjallisuudesta kovin paljon raportteja. Hapensidontakemikaaleista löytyy jonkin verran tietoa, mutta amiineista

vähemmän. Féron ja Lambert⁵ tutkivat morfoliinin, 2-aminometyylipropanolin (AMP) ja metyyliaminoetikkahapon termistä stabiilisuutta painevesilaitosympäristössä (300°C). Heidän mukaansa morfoliini on kolmesta tutkitusta amiinista termisesti stabiilein lämpötilassa 300°C ja siitä oli kolmen viikon koejakson jälkeen hajonnut ainoastaan puolet. He havaitsivat myös, että happipitoisuuden kasvu vähentää kemikaalien stabiilisuutta. Kaikkien tutkittujen amiinien pääasialliset anioniset hajoamistuotteet olivat asetaatti- ja formiaatti-ionit (etikka- ja muurahaishapon ionimuotoja).⁵ Esimerkiksi aminometyylipropanolille he esittävät seuraavan hajoamisreitin, jossa välituotteina on isobutyleeniglykolia, metanolia, etikkahappoa ja lopputuotteina ammoniakia, hiilidioksidia, vetyä ja metaania:



Balakrishnanin⁶ mukaan yksinkertaisilla amiineilla vesiliuoksessa terminen hajoaminen ei ole kovin nopeaa. Hajoaminen, jonka hän määrittä ammoniakkin muodostumisena, lämpötiloissa 150-325°C oli tutkituille amiineille nopeimmillaan 1,2 % tunnissa, eli 90 tunnin aikana kemikaali hajoaisi käytännössä kokonaan. Ottaen huomioon nyt tehtyjen kokeiden korkeamman lämpötilan (340°C) ja korkean happipitoisuuden, voidaan sanoa, että nyt saadut tulokset ovat samansuuntaisia kuin aiemmin raportoidut.

8 Johtopäätökset

Tutkimuksen yhtenä päätuloksena voidaan pitää sitä, että saatiin rakennettua koelaitteisto, jolla hapenpoisto- ja alkalointikemikaalien reaktioita ja hajoamista voidaan tutkia ja onnistuttiin demonstroimaan, että laitteisto myös soveltuu tällaiseen tutkimukseen ja että sillä saadaan järkeviä tuloksia. Kapillaarielektroforeesi osoittautui sopivaksi menetelmäksi, jolla syntyneitä reaktio- ja hajoamistuotteita voidaan analysoida. Havaittiin, että eri kemikaalit käyttäytyvät jonkin verran eri tavoin koeolosuhteissa, vaikka varsinaisia hajoamisreaktiota tai -reittejä ei saatu ratkaistua johtuen siitä että valitun koeajan kuluessa kemikaalit olivat hajonneet jo hyvin pitkälle (pääasiassa etikkahapoksi ja ammoniakiksi). Mikäli reaktioreittejä haluttaisiin tutkia yksityiskohtaisemmin, pitäisi kokeet toistaa erilaisilla kestoajoilla, mikä ei tämän projektin puitteissa ollut mahdollista. Edelleen, jos reaktioreittejä haluttaisiin selvittää, olisi kokeet syytä tehdä myös komponenttikohtaisesti. Lisäksi kokeet olisi syytä toistaa samoilla kemikaaleilla useamman kerran, jotta saataisiin tietoa kokeiden toistettavuudesta.

Saatujen tulosten valossa tutkituista kemikaaleista KK-Amina reagoi hapen kanssa nopeimmin ja kykeni tehokkaimmin siirtämään ruostumattoman teräksen

potentiaalin lähelle vetyviivaa, missä esim. yleinen korroosionopeus ja jännityskorroosion riski on alhainen.

Koeaika oli valittu sillä perusteella, kuinka kauan vesi todellisuudessa keskimäärin kattilassa viipyy. Näin ollen voidaan ajatella, että nestefaasitulokset kuvaavat parhaiten todellisuutta. Pitkän koeajan kuluessa neste- ja höyryfaasit ehtivät asettua autoklaavissa tasapainoon, jolloin kemikaalit jakautuvat faasien kesken neste-höyry-jakautumiskertoimen osoittamassa suhteessa. Tämä ei välttämättä kuvaa todellista tilannetta, koska voimallaitoksessa höyry ei jää kattilaan ja höyrystymisprosessissa ei termodynaamista tasapainotilaa ehdi välttämättä muodostua. Tällöin höyryn koostumukseen vaikuttaa mm. molekyylien diffuusionopeus nesteessä veden pintaan, jossa höyrystyminen tapahtuu⁷. Lisäksi todellisissa olosuhteissa lauhdeiden mukana kattilaan palaa lähtöainekemikaaleja tai niiden hajoamistuotteita, mikä vaikuttaa monimutkaisiin kemiallisiin tasapainoihin kattilavedessä. Toisaalta on myös huomattava, että todellisuuteen verrattuna sekä happi- että kemikaalipitoisuudet ovat huomattavan suuria. Koska pitoisuudet ovat silti varsin pieniä, tämä analyysitekninen seikka ei kuitenkaan oletettavasti vaikuta kemikaalien reaktiivisuuteen eikä hajoamisreitteihin.

Yhtenä ongelmana tulosten yleistettävyyden kannalta voidaan pitää sitä, että vaikka kaupan nimi pysyy samana kemikaalitoimittajat muuttavat aika-ajoin tuotteen koostumusta. Näin ollen olisi ehkä hyödyllistä selvittää tarkemmin yksittäisten komponenttien reaktiivisuutta ja stabiilisuutta ja kartoittaa ne kemikaalikomponentit tai -tyypit, jotka ovat potentiaalisia ongelmien aiheuttajia.

9 Yhteenveto

Projektin tarkoituksena oli tutkia muutamien soodakattiloissa käytettävien hapenpoisto- ja alkalointikemikaalien reaktiivisuutta ja termistä stabiilisuutta. Tutkimusta varten rakennettiin autoklaavilaitteisto, jolla simuloitiin soodakattilan vesi-höyrykiertoa. Kemikaaliseosten (Boilex510A, Mekor, Amercor853s, KK-Amina) ja niiden hajoamistuotteiden analysointia varten kehitettiin kapillaarielektroforeesianalyysimenetelmä.

Kokeen aikana seurattiin autoklaavin rungon potentiaalimuutosta suhteessa Ni/NiO-referenssielektrodiin. Todettiin potentiaalimuutoksen kertovan pääasiassa happipitoisuuden laskusta kokeen aikana ja että kemikaaliannostelu nopeuttaa happipitoisuuden pienenemistä autoklaavissa. Hapettomissa olosuhteissa potentiaalisignaalin muutos on hyvin pieni ja johtunee kemikaalin hajoamisesta. Kokeen lopussa autoklaavista otettiin näyte nestefaasista sekä kaksi näytettä höyryfaasista (suoraan ja tulistettuna). Valituissa olosuhteissa (340°C, 90 h) kemikaalit hajosivat lähes loppuun, eikä kokeen lopussa otetuista näytteistä löytynyt lähtöaineita vaan ainoastaan hajoamistuotteina syntyneitä etikkahappoa ja ammoniakkia. Mitään selkeitä eroja hajoamistuotteiden suhteen eri näytteissä ei havaittu. Potentiaaliseurannan perusteella näyttäisi siltä, että KK-Amina poistaa hapen hieman muita kemikaaleja nopeammin. On kuitenkin huomattava, että, koska toistomittauksia ei tehty, kokeiden virhemarginaaleja ei tunneta.

Lähdeviitteet

¹ Lehtovuori, V., Kirjallisuusselvitys: Suomen soodakattiloissa käytössä olevat vesi-höyrykierrossa tarvittavat hapenpoisto- ja alkalointikemikaalit ja niiden reaktiot, Suomen soodakattilayhdistyksen raportti x/2006.

² Cohen, P. (Editor in chief) The ASME handbook on water technology for thermal power systems, kappaleet 7-8. ASME, USA, 1989.

³ Zupanovich, J. D. *Analyst*, AWT publications, syksy 2002.

⁴ KL-Lämpö oy KK-Amina 8026, tiettoa KK-Amina 8026 jälkiannostelukemikaalista korkeapainevoimalaitoksille.(2006)

⁵ Féron D. ja Lambert, I. Thermal Stability of Three Amines in Pressurized Water Reactor Secondary Systems. Laboratory and Loop Experiments, *J. Solution Chem.* 1992, **21**, 919.1

⁶ Balakrishnan, P. V., Liquid-vapor distribution of amines and acid ionization constants of their ammonium salts in aqueous systems at high temperatures, *J. Solution Chem.* 1988, **17**, 825.

⁷ Lindsay, W. T. Jr. Partitioning of Volatile Solutes in steam Generating Apparatus, *PPChem.* 2001, **3**, (1), 5.