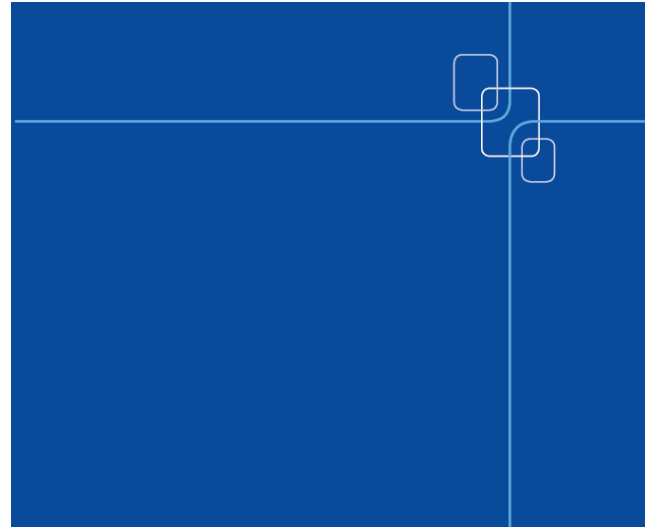
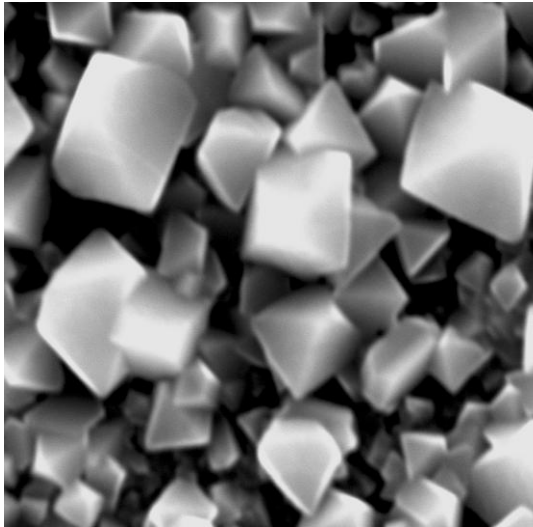




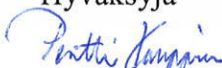
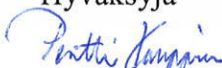
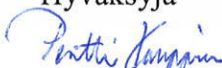
Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin

Kirjoittajat:

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

Luottamuksellisuus:

Luottamuksellinen

Raportin nimi Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin				
Asiakkaan nimi, yhteyshenkilö ja yhteystiedot Suomen Soodakattilayhdistys ry., Markus Nieminen PL 4, 01621 Vantaa	Asiakkaan viite 16A0913 / S87			
Projektin nimi Miten eri kemikaalit ja veden laatu vaikuttavat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin?	Projektin numero/lyhytnimi 35172 / SKYREC CS			
Raportin laatija(t) Mikko Vepsäläinen, Petri Kinnunen, Timo Saario, Pekka Pohjanne, Stella Rovio	Sivujen/liitesivujen lukumäärä 21/3			
Avainsanat Amiinit, Alkalointi, Magnetiitti	Raportin numero VTT-R-03373-10			
Tiivistelmä Tutkimuksessa selvitettiin alkaloivien amiinien termistä hajoamista ja vaikutusta hiiliteräksen pinnalle syntyvän magnetiittikerroksen ominaisuuksiin 340 °C lämpötilassa. Tutkittavia kemikaaleja olivat morfoliini, sykloheksyyliamiini ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja referenssinä käytettiin ammoniakkaa. Kyseiset yhdisteet ovat yleisesti käytössä soodakattiloissa käytettävissä vesikemikaaliseoksissa. Kokeiden aikana kemikaalien hajoamista seurattiin on-line pH-mittauksella ja vesinäytteistä määritettiin amiinien pitoisuudet kapillaarielektroforeesilla. Magnetiitin muodostumista hiiliteräsnäytteiden pinnalle seurattiin potentiaali- ja impedanssimittauksilla hiotuista ja esihapetetuista näytteistä. Tutkituista amiineista morfoliinin terminen kestävyys oli paras ja 2-amino-2-metyyli-1-propanolin heikoin. Määritettyjen hajoamistuotteiden pitoisuudet olivat vähäisiä kokeissa käytetyillä kemikaaliannoksilla. Vähähappisessa vedessä hajoamistuotteina syntyy lähinnä pienemmän molekyylipainon amiineja ja erilaisia alkoholeja, ei orgaanisia happoja. Pienten hajoamistuotemäärien tarkka analysointi vaatii kvalitatiivisia tutkimusmenetelmiä. Potentiaalimittausten mukaan hiiliteräsnäytteiden pinnalle muodostui suojaava magnetiittikerros alle 12 h koeajalla. Potentiaali sijaitsi magnetiitin termodynaamisella stabiilisuusalueella kaikilla näytteillä. EIS-mittausten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttivat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin. Warburg-kertoimien mukaan rauta-ionien diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui alkaloivien amiinien vaikutuksesta. Kokeen viimeisistä mittauksista laskettujen aineensiirtovastusten mukaan korroosionopeuksissa ei kuitenkaan ollut merkittävää eroa eri näytteiden välillä. Kemikaalien toisistaan poikkeava hajoamisnopeus vaikeuttaa kuitenkin eri amiinien vaikutuksen vertailemista.				
Luottamuksellisuus	Luottamuksellinen			
Espoo 29.6.2010 <table border="0"> <tr> <td>Laatija  Mikko Vepsäläinen Tutkija</td> <td>Tarkastaja  Petri Kinnunen Tiimipäällikkö</td> <td>Hyväksyjä  Pentti Kauppinen Teknologiapäällikkö</td> </tr> </table>		Laatija  Mikko Vepsäläinen Tutkija	Tarkastaja  Petri Kinnunen Tiimipäällikkö	Hyväksyjä  Pentti Kauppinen Teknologiapäällikkö
Laatija  Mikko Vepsäläinen Tutkija	Tarkastaja  Petri Kinnunen Tiimipäällikkö	Hyväksyjä  Pentti Kauppinen Teknologiapäällikkö		
VTT:n yhteystiedot VTT, Kemistintie 3, PL 1000, 02044 VTT puh. 020 722 111 fax. 020 722 7002				
Jakelu (asiakkaat ja VTT) Suomen soodakattilayhdistys, 1 kpl VTT:n kirjaamo, 1kpl				
<i>VTT:n nimen käyttäminen mainonnassa tai tämän raportin osittainen julkaiseminen on sallittu vain VTT:ltä saadun kirjallisen luvan perusteella.</i>				

Alkusanat

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

Espoo 29.6.2010

Tekijät

Sisällysluettelo

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

1 Johdanto

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

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

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

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

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

2 Tavoite

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

3 Rajaukset

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

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

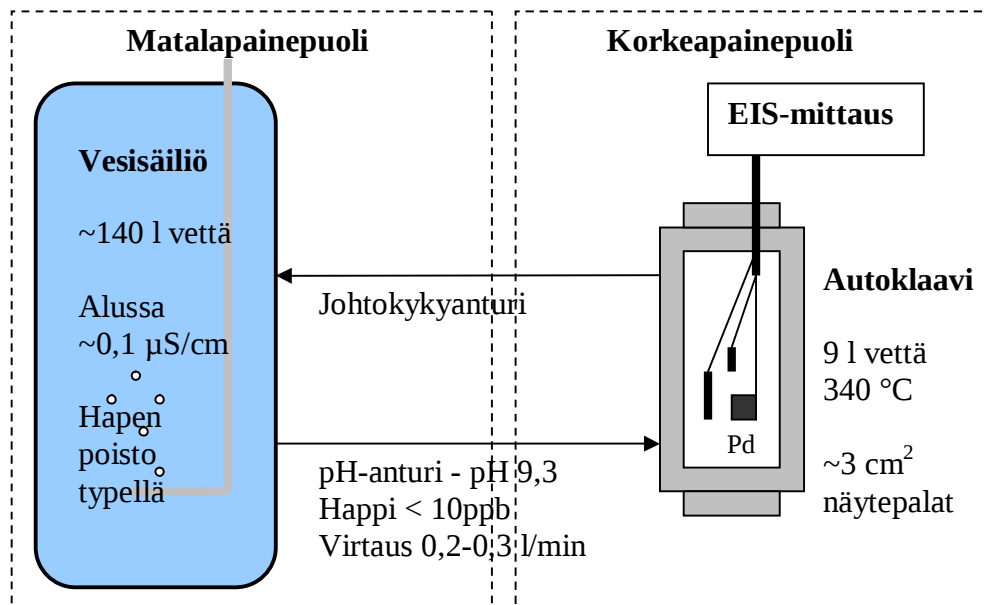
4 Menetelmät

4.1 Koelaitteisto

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

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

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

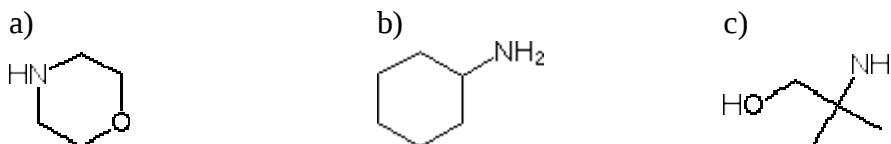


Kuva 1: Kaaviokuva tutkimuksessa käytetystä koelaitteistosta.

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

4.2 Kokeissa käytetyt alkaloivat amiinit

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



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

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

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

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

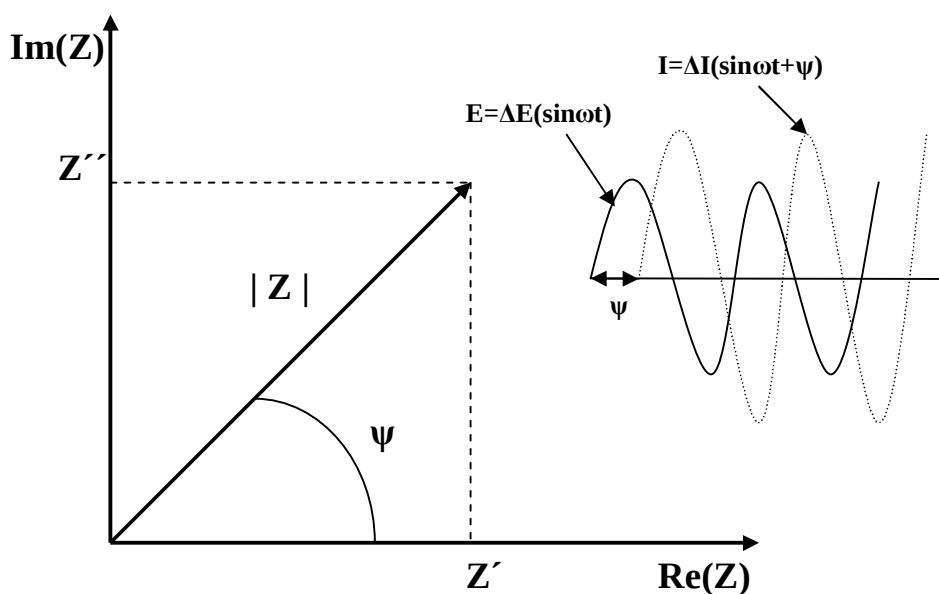
Taulukko 1: Ajo-olosuhteet CE-määrittelyksissä eri yhdisteryhmille

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

4.3 EIS-mittaukset

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

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



Kuva 3: Impedanssi vektorina.

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

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

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

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

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

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

4.4 Ex-situ mittaukset

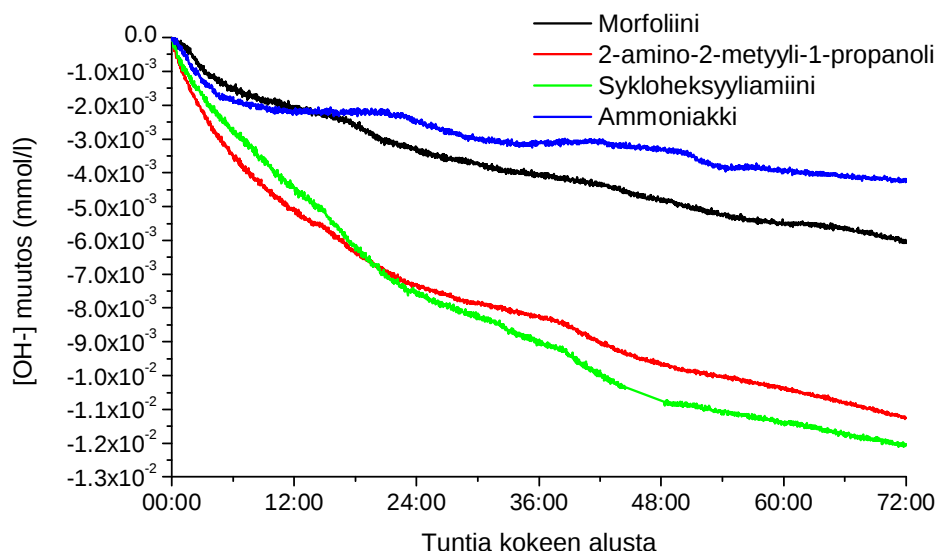
Kokeiden jälkeen näytteiden pinnat kuvattiin pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM) magnetiittikerroksen topografian selvittämiseksi 30-, 5000- ja 15000-kertaisella suurennoksella. Hioutuista näytteistä tehtiin myös poikkileikkaushieet, joista määritettiin sisemmän oksidikerroksen paksuus. Tässä raportissa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

5 Tulokset

5.1 Alkaloivien amiinien hajoaminen

pH:n muutos kokeen aikana

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



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

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

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

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

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

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



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

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

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

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

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

Amiinien hajoamistuotteiden määrittäminen kapillaarielektroforeesilla

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

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

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

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

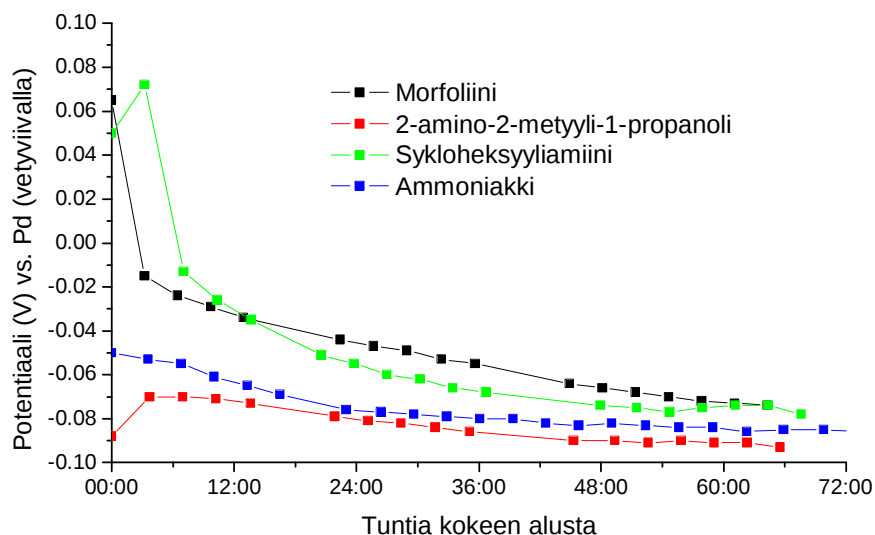
	Näyte	Morfoliini	CHA	AMP	Formiaatti	Asetaatti	Ammonium
Morfoliini	Ref (90 °C)	3,6	ND	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Ref (340 °C)	3,5	0,7	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Koeaika 16h	3,50	0,5	ND	< LOD	0,3	< LOQ
	Koeaika 40h	3,3	0,5	ND	< LOD	0,3	ND
	Koeaika 69h	3,4	0,5	ND	< LOD	0,4	< LOQ
AMP	Ref (90 °C)	<LOQ	ND	1,5	< LOD	< LOQ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

5.2 Magnetiittikalvon muodostuminen

Hiiliteräksen lepopotentiaalin mitta

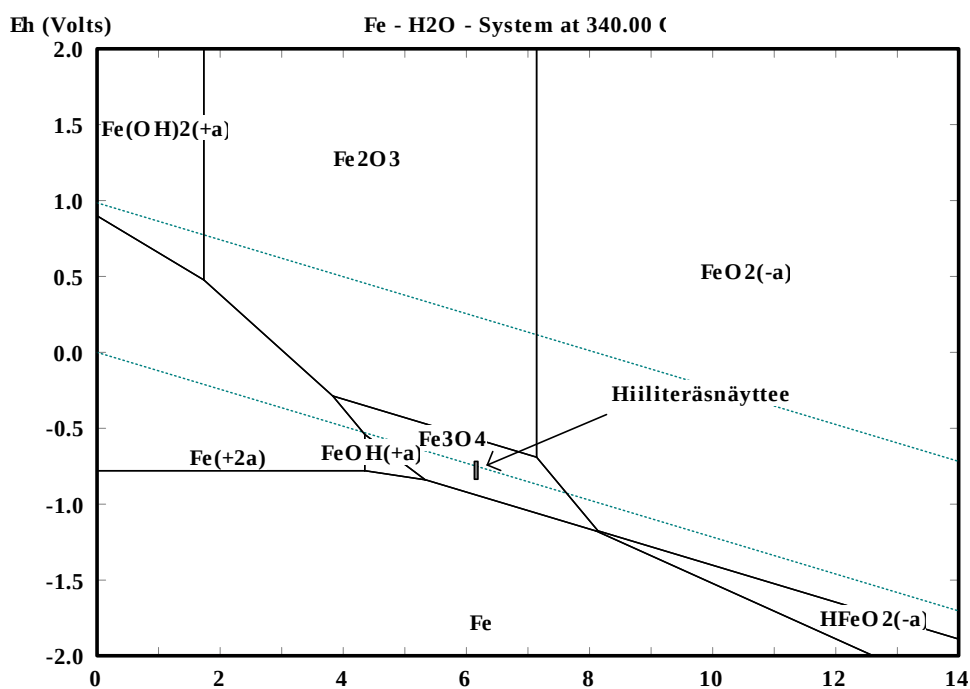
Kokeiden aikana seurattiin hiotun hiiliteräsnäytteen potentiaalin muutosta. Veden alhaisen happipitoisuuden johdosta (<10 ppb) metallin potentiaali oli lähellä vetyviivaa (eli Pd-referenssiä) kaikissa kokeissa (kuva 5). Kokeen alussa hiiliteräsnäytteen potentiaali oli morfoliinia ja sykloheksyyliamiinia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

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



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

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

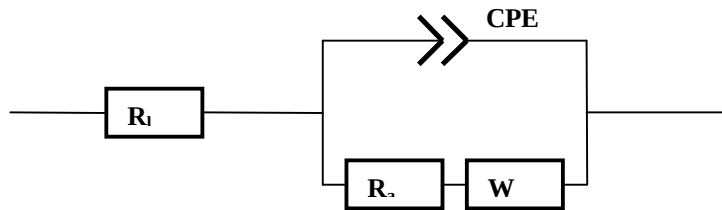


Kuva 6: E-pH-kuvaaja raudalle 340 °C. Kuvaajaan on merkitty alue, jossa hiiliteräsnäytteiden potentiaalit sijaitsivat.

EIS-mittaukset kokeen aikana

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

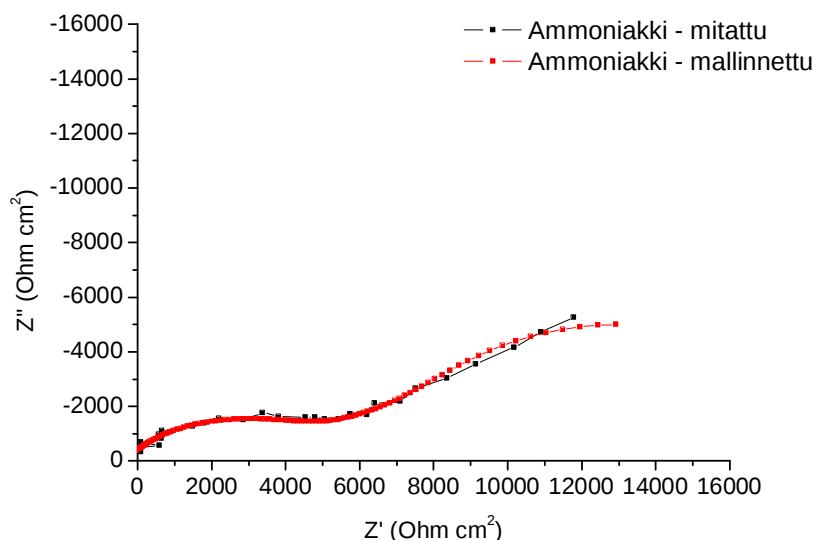
EIS-tulosten mallinnuksessa käytetty sijaiskytkentäpiiri ja esimerkki mallinnuksesta saaduista arvoista on esitetty kuvissa 7 ja 8. R_i on elektrolyyttiliuoksen vastus, joka vaihtelee johtokyvyn ja elektrodien välimatkan mukaan. Tämä komponentti on vähennetty kaikista tuloksista, jolloin sen arvo mallinnuksessa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



Kuva 7: Tulosten mallinnuksessa käytetty sijaiskytkentäpiiri.

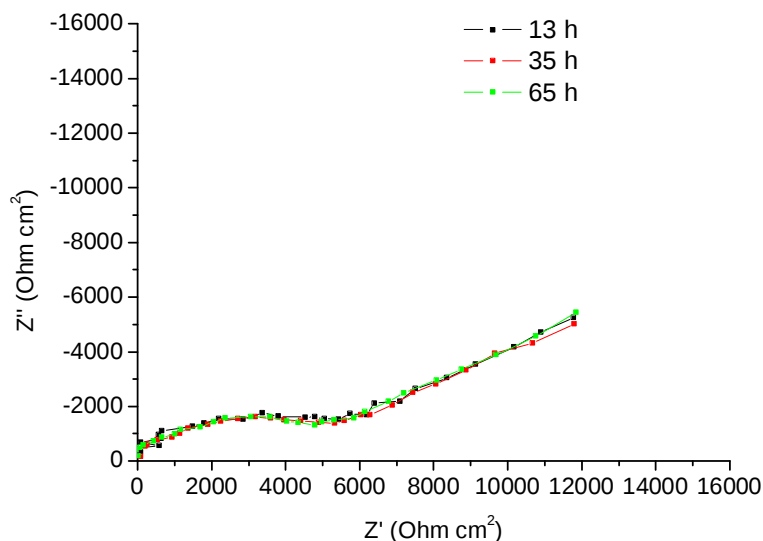
$$Z_w = \sigma \omega^{-1/2} - i \sigma \omega^{-1/2}$$

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

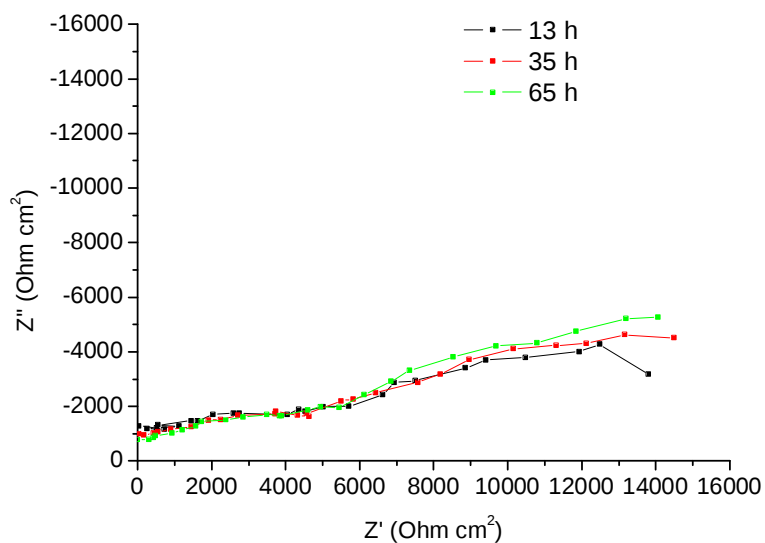


Kuva 8: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaaja ammoniakkia sisältävässä vedessä 65h kokeen aloittamisen jälkeen ja sitä vastaava, sijaiskytkentäpiirin avulla laskettu, malli.

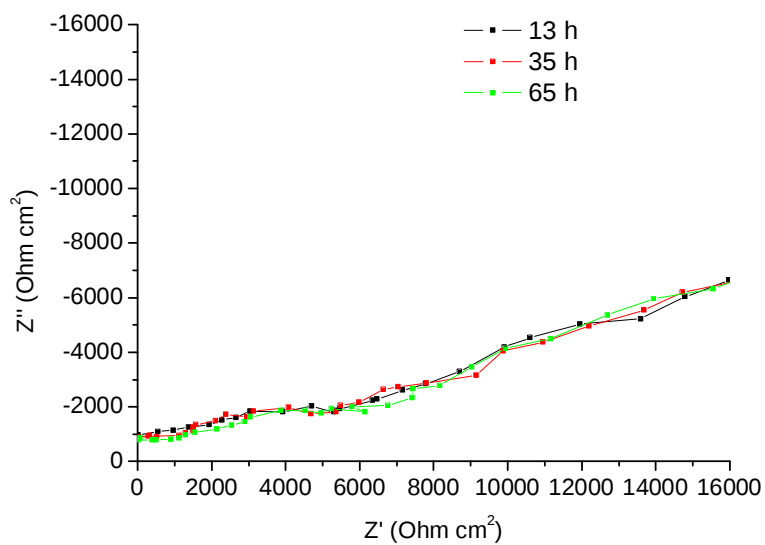
Hiottujen näytteiden EIS-spektrit on esitetty kuvissa 9-12. Neljän ensimmäisen mittauksen aikana, eli alle 13 tunnin koeajalla, spektreissä oli huomattavan paljon kohinaa. Kohina voi olla seurausta olosuhteiden muutoksesta metallin pinnalla eli tässä tapauksessa magnetiittikerroksen muodostumisesta.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



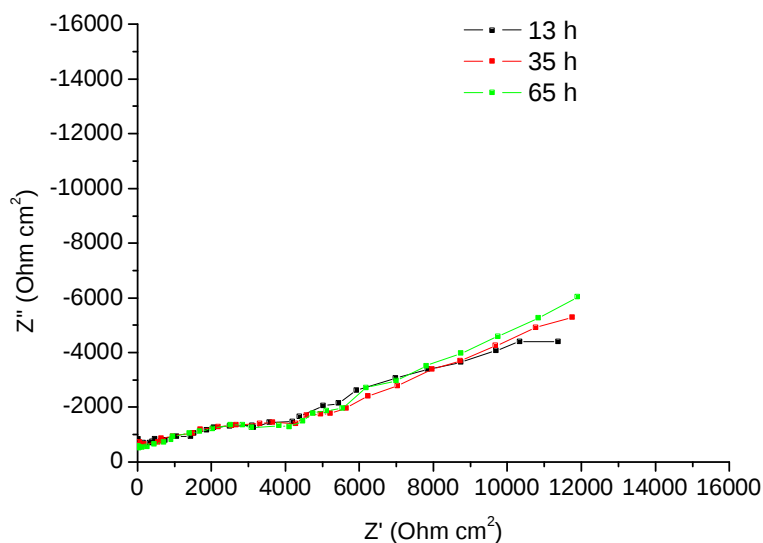
Kuva 9: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen ammoniakkia sisältävässä vedessä.



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

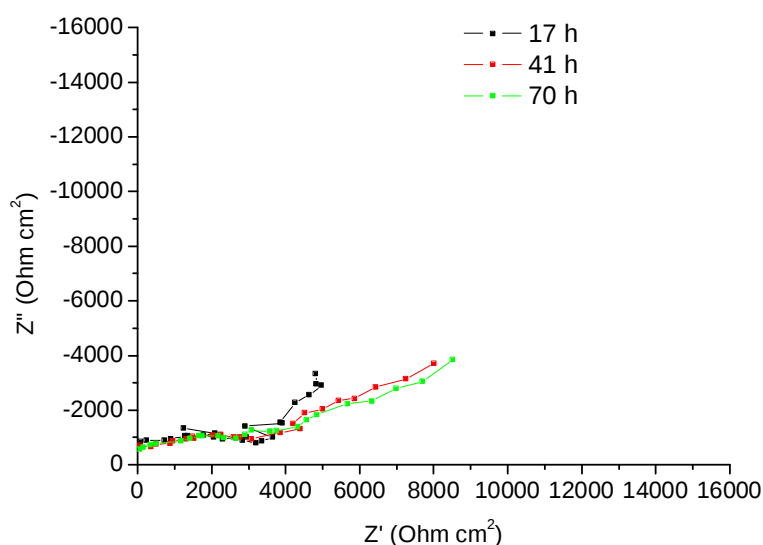


Kuva 11: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen 2-amino-2-metyyli-1-propanolia sisältävässä vedessä.

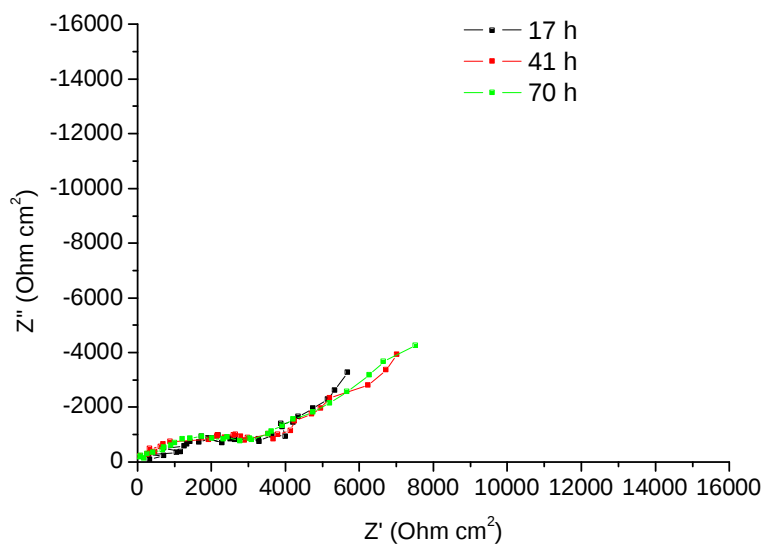


Kuva 12: Hiotun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 13 h, 35 h ja 65 h kokeen aloittamisen jälkeen sykloheksyyliamiinia sisältävässä vedessä.

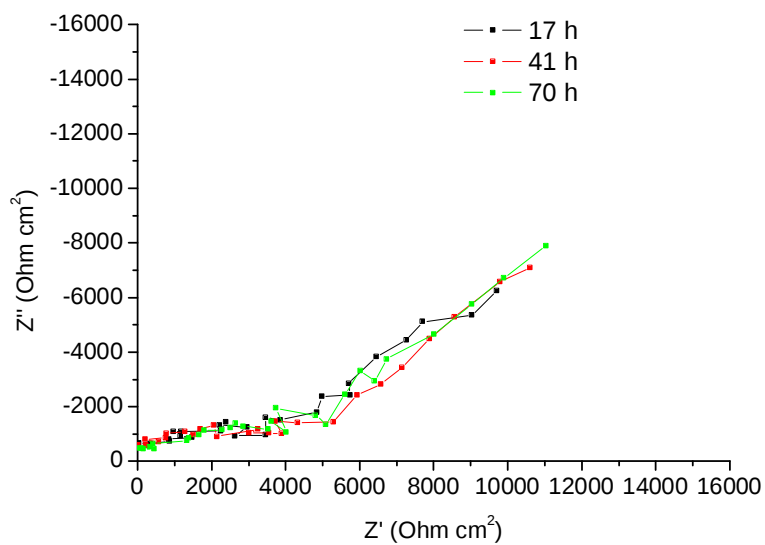
Esihapetetun hiiliteräsnäytteen EIS-spektrissä tapahtui selvä muutos kokeen aikana ainoastaan morfoliinia sisältävässä vedessä (kuvat 13-15). Matalien taajuuksien impedanssin itseisarvo kasvoi ja vaihekulma laski kokeen edetessä. Esihapetetulla näytteellä kemiallisen ympäristön muuttuessa ammoniakkiliuoksesta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



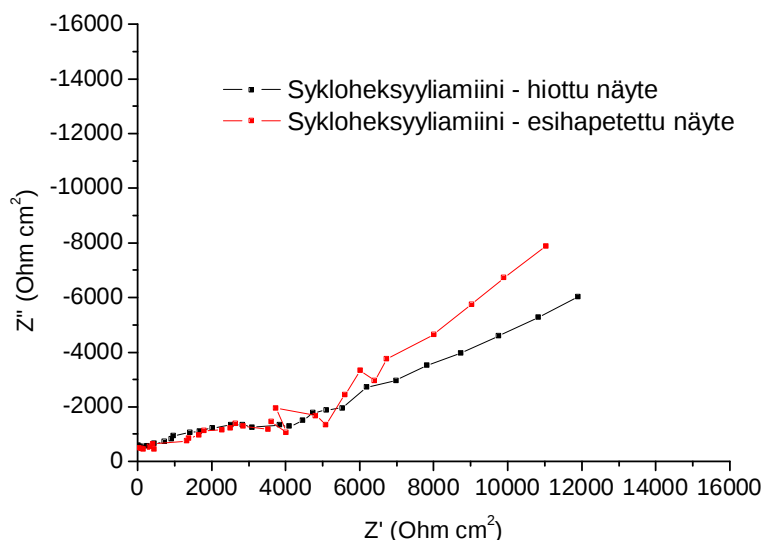
Kuva 13: Esihapetetun hiiliteräsnäytteen Nyquist-kuvaajat 17 h, 41 h ja 70 h kokeen aloittamisen jälkeen morfoliinia sisältävässä vedessä.



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



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



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

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

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

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

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

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

SEM-kuvat

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

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

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

6 Tulosten tarkastelu ja johtopäätökset

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

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

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

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

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

7

Yhteenveto

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

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

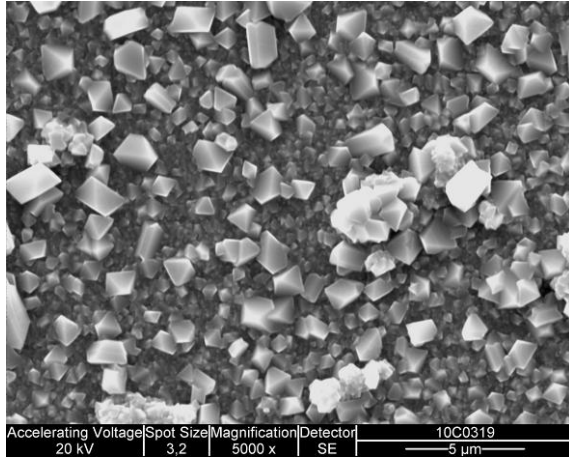
Potentiaalimittausten mukaan hiiliteräsnäytteiden pinnalle muodostui suojaava magnetiittikerros alle 12 h koeajalla. Potentiaali sijaitsi magnetiitin termodynaamisella stabiilisuusalueella kaikilla näytteillä. EIS-mittausten mukaan alkaloivat amiinit vaikuttivat hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin.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

Lähdeviitteet

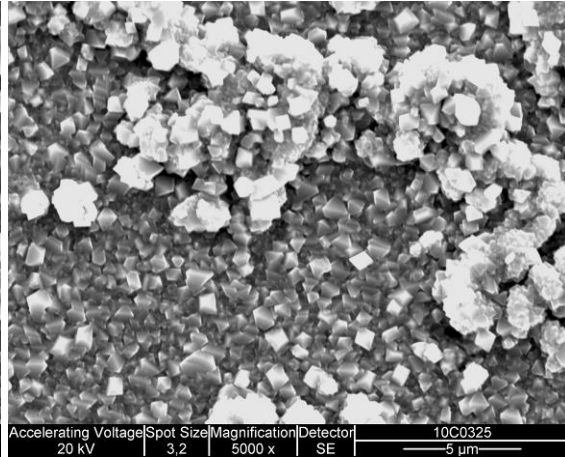
1. Passell, T.O., (Ed), Advanced studies in Chemistry Control with Morpholine, EPRI, Palo Alto, July 1992, TR-100758.
2. Passell, T.O., (Ed), Loop testing of Alternative Amines for All-Volatile Treatment Control in PWRs, EPRI, Palo Alto, July 1992, TR-100756.
3. VGB Instruction Sheet "Organic Matter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

Liite 1. SEM-kuvat

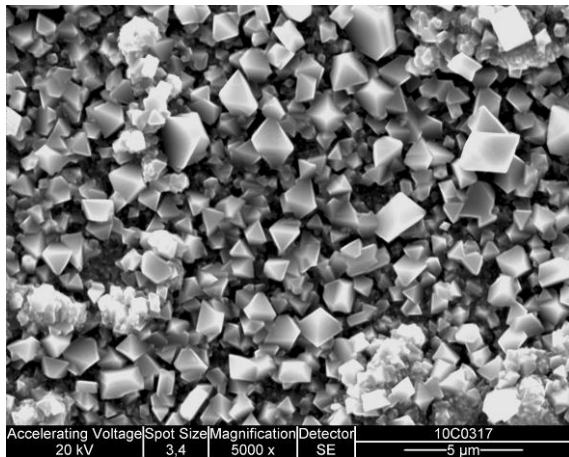
5000-kertainen suurennos hiotuista näytteistä kokeen jälkeen



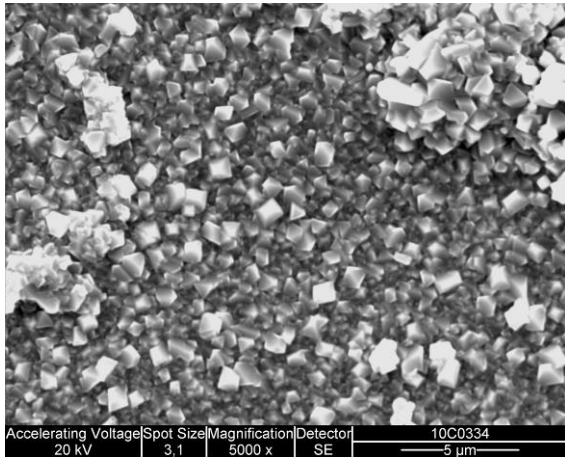
Ammoniikki



Sykloheksyyliamiini

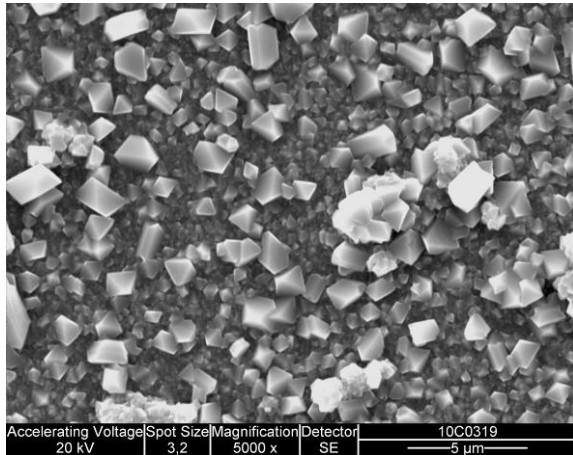


Morfoliini

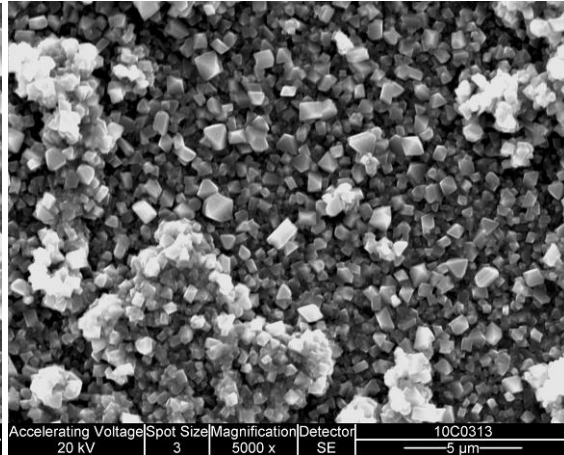


2-amino-2-metyyli-1-propanoli

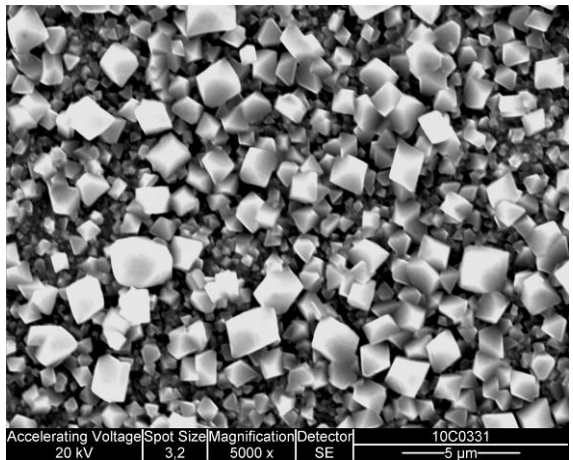
5000-kertainen suurennos esihapetetuista näytteistä kokeen jälkeen



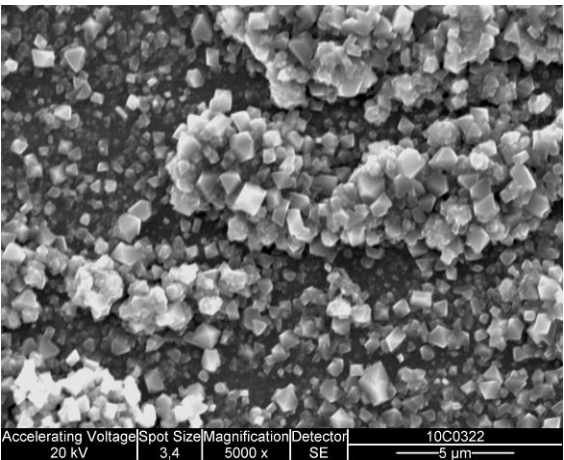
Ammoniakki



Sykloheksyyliamiini

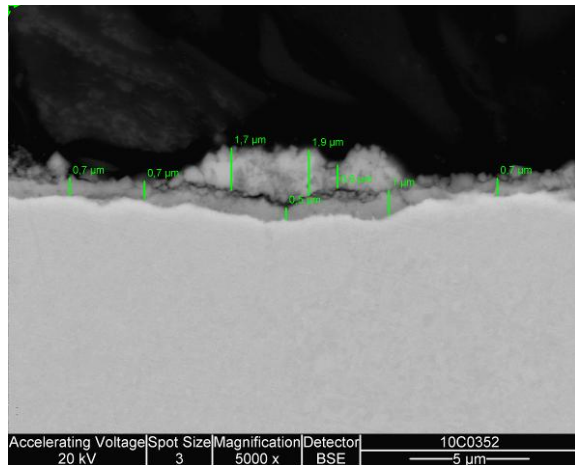


Morfoliini

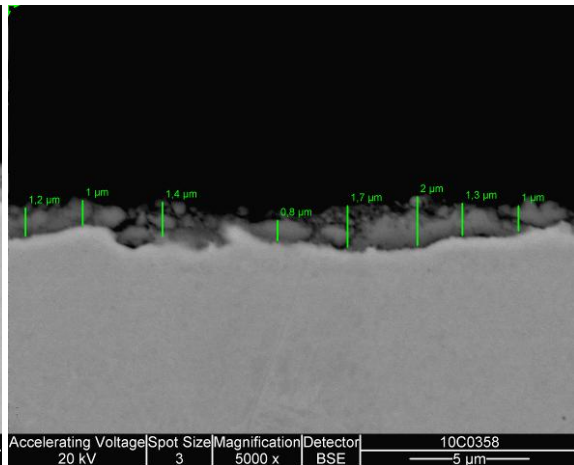


2-amino-2-metyyli-1-propanoli

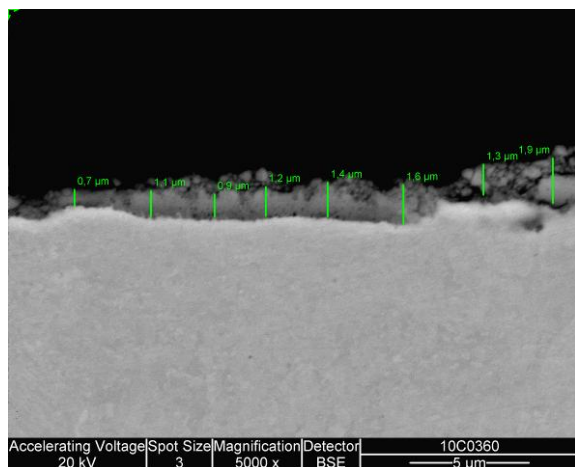
5000-kertainen suurennos hiottujen näytteiden poikkileikkaushieiden magnetiittikerroksista



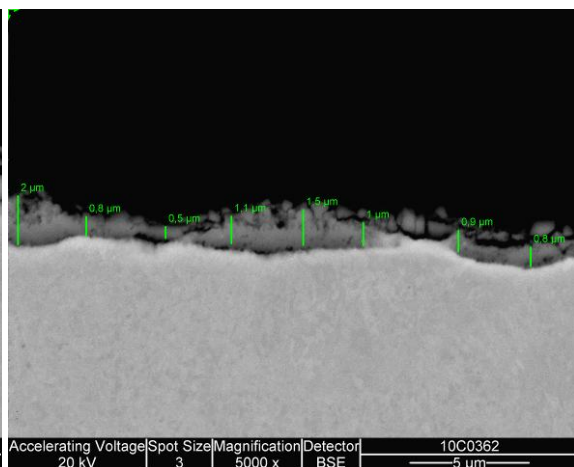
Ammoniakkhiittien poikkileikkaus



Sykloheksyyliamiinin poikkileikkaus



Morfoliinin poikkileikkaus



2-amino-2-metyyli-1-propanolin poikkileikkaus