

Alkaloivien amiinien vaikutus hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin

Koetulokset SKYREC CS projektista

Mikko Vepsäläinen
21.4.2010

Sisältö

- Tutkimuksen tavoite
- Tutkimuksen rajaukset
- Käytetyt tutkimusmenetelmät
- Tulokset
 - Alkaloivien amiinien terminen hajoaminen
 - Magnetiittikalvon muodostuminen
- Tulosten tarkastelu
- Johtopäätökset

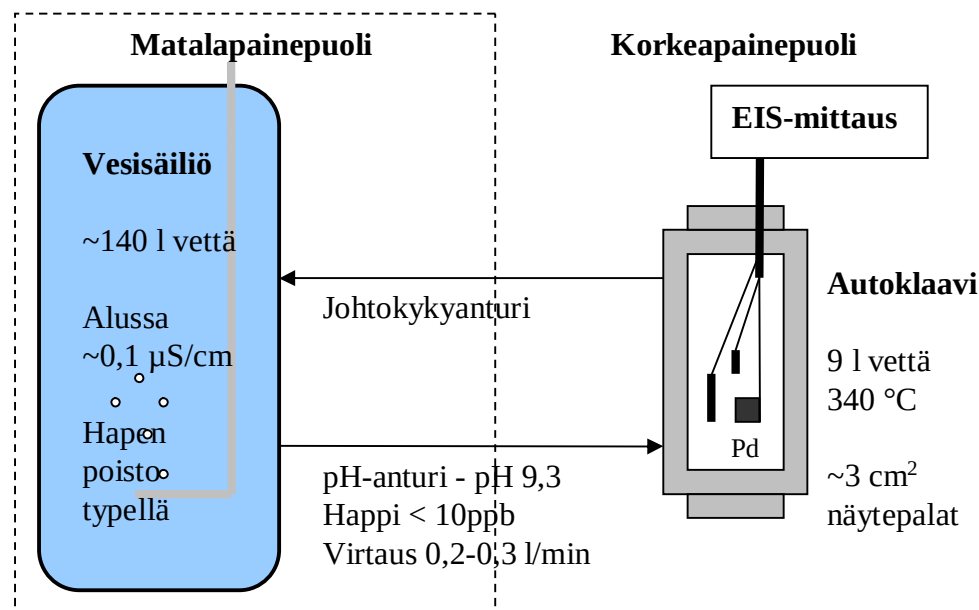
Tutkimuksen tavoite

- Soodakattiloiden lämpötilojen ja paineiden nosto vaikuttaa myös kemikaalien hajoamiseen ja magnetiittikalvon ominaisuuksiin.
- Alkaloivien amiinien hajoamista $>300\text{ }^{\circ}\text{C}$ lämpötilassa ei ole juurikaan tutkittu.
- Amiinien hajotessa voi muodostua:
 - Orgaanisia happoja mm. etikka- ja muurahaishappoa (hapen läsnäollessa)
 - Muita pienemmän molekyylipainon amiineja
 - Muita orgaanisia yhdisteitä mm. alkoholeja
 - Ammoniakkia
- Alkaloivien amiinien vaikutusta hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksiin $340\text{ }^{\circ}\text{C}$:ssa ei tunneta.

Tutkimuksen rajaukset

- Tutkimuksen alussa huomattavia ongelmia johtimien eristysten ja lämpötilan/paineen säädön kanssa.
→ Siirryttiin panos-kokeista vesikiertoon.
- Käytetystä koelaitteistosta oli mahdollista ottaa näytteitä ainoastaan vesitilasta, jolloin amiinien ja hajoamistuotteiden jakautumista höyryyn ei voitu tutkia.
- Amiinien hajoamistuotteista määritettiin vain etikka- ja muurahaishappo ja ammoniakki.
- Veden heikko johtokyky asetti rajoitteita sähkökemiallisille mittausmenetelmille.

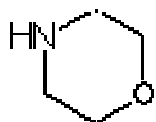
Menetelmät



1. Hiotut ja esihapetetut näytteet autoklaaviin.
2. Veden vaihto, ioninvaihtimen läpi kierrätys ja kuplitus.
→ J.kyky ~0,1 $\mu\text{S}/\text{cm}$, O_2 <10ppb
3. Ammoniakin tai amiinin syöttö
→ pH piirissä $9,3 \pm 0,1$
4. Paineen säätö ja lämmitys
→ 160 bar ja 340 °C
5. EIS-mittaukset ja näytteet 15h, 40h ja 72h jälkeen.
6. Kokeen lopetus ja näytteiden kuvaus SEM:llä

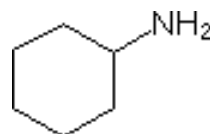
Menetelmät

- Kokeissa käytetyt amiinit:



Morfoliini

MW 87,12 g/mol



Sykloheksyyliamiini

MW 99,12 g/mol



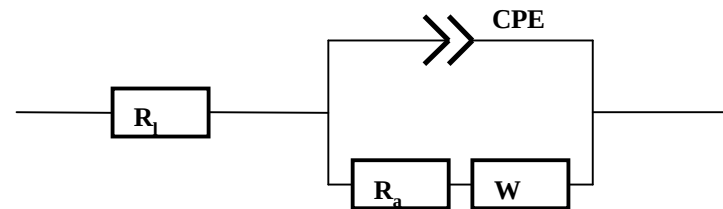
2-amino-2-metyyli-1-propanoli

MW 89,14 g/mol

- Amiinien puhtaus $\geq 99\%$

Menetelmät

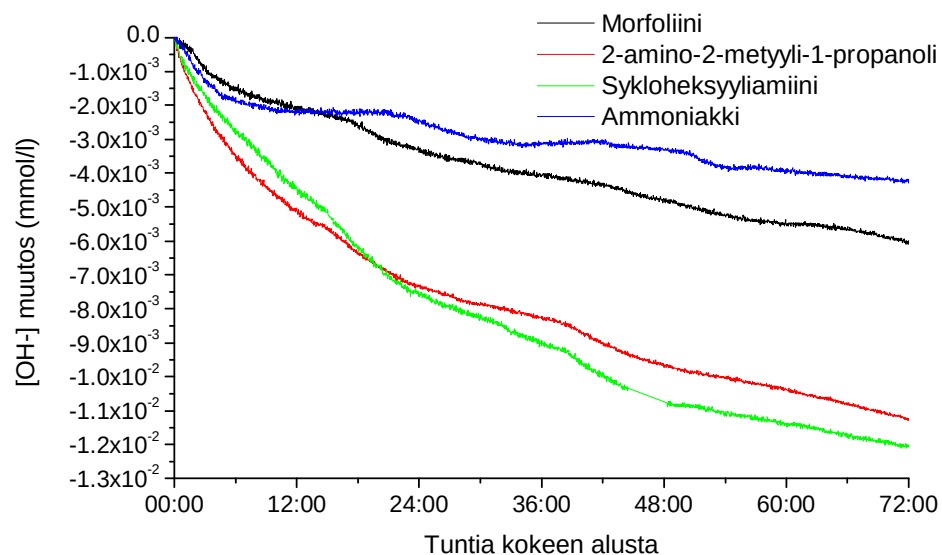
- Kokeiden aikana hiiliteräksen magnetiittikalvon ominaisuuksia seurattiin EIS- ja potentiaalimittausten avulla.
- EIS-tuloksia voidaan tarkastella ns. sijaiskytkentäpiirin avulla, jossa tuloksiin sovitetaan sähkökomponentteja mm. vastuksia ja kondensaattoreita.



- Tässä tutkimuksessa EIS-tuloksista laskettiin aineensiirtovastusten arvot.

Tutkimustulokset

amiinien terminen hajoaminen



- Amiinien hajoaminen voitiin todeta online-pH mittarin avulla.
- Amiinien helposti haihtuvat hajoamistuotteet jakaantuvat myös säiliön kaasutilaan.
- [OH⁻] laskettiin 1. kertaluvun reaktionopeusvakiot
 - Morfoliini $5,27 \cdot 10^{-5}$
 - Sykloheksyyliamiini $6,10 \cdot 10^{-5}$
 - AMP $8,71 \cdot 10^{-5}$
- Morfoliini termisesti kestävin.
- 2-amino-2-metyyli-1-propanoli oli selvästi nopeimmin hajoava.
- CE-määritysten tulokset tukevat pH-mittauksia.

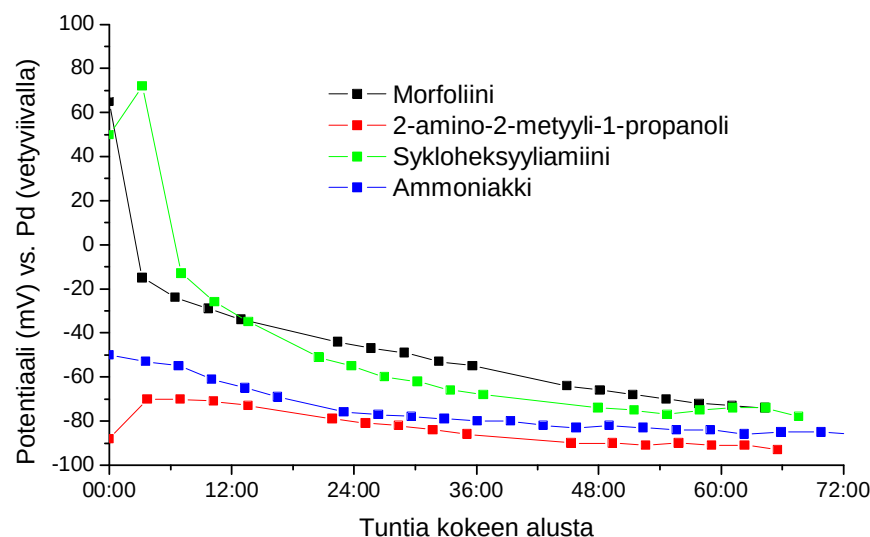
Tutkimustulokset

amiinien terminen hajoaminen

	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	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

Tutkimustulokset

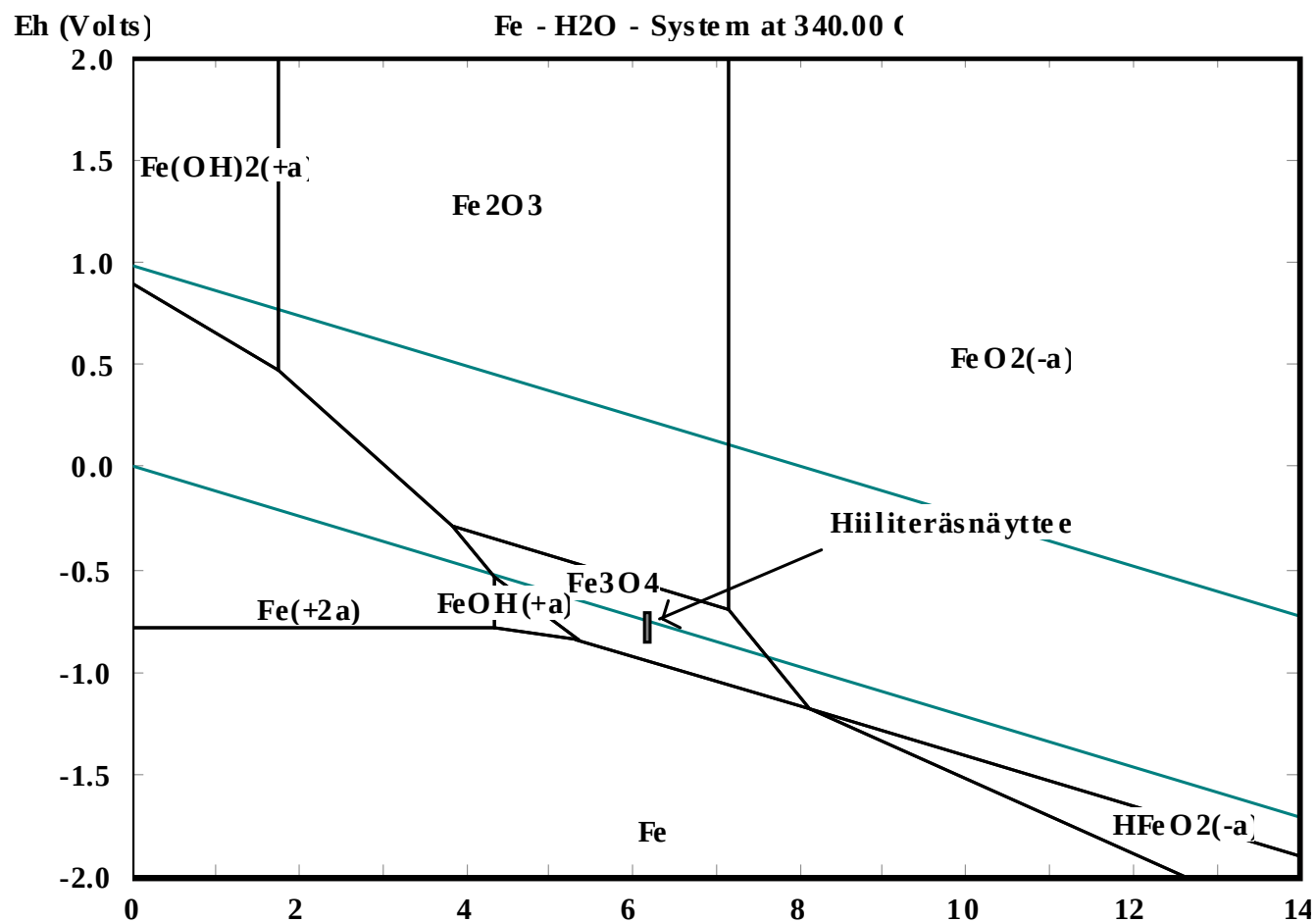
magnetiittikalvon muodostuminen



- Veden alhaisen happipitoisuuden johdosta hiiliteräsnäytteiden potentiaali oli lähellä vetyviivaa.
- Näytteiden potentiaali oli kaikilla kemikaaleilla samalla alueella, kun koeaika oli >12h.
- Näytteiden potentiaali ei muuttunut merkittävästi kokeen aikana.
- Esihapetettujen ja hiottujen näytteiden potentiaaleissa ei ollut merkittävää eroa.

Tutkimustulokset

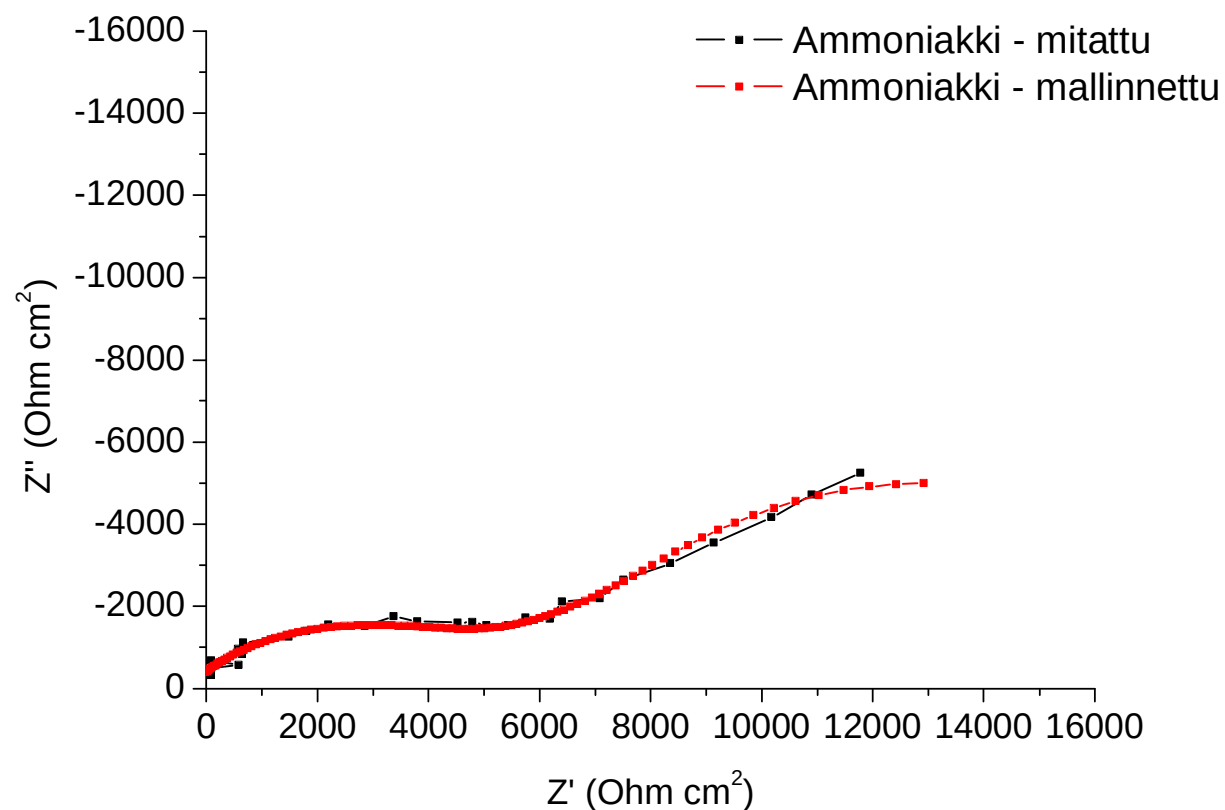
magneetiittikalvon muodostuminen



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

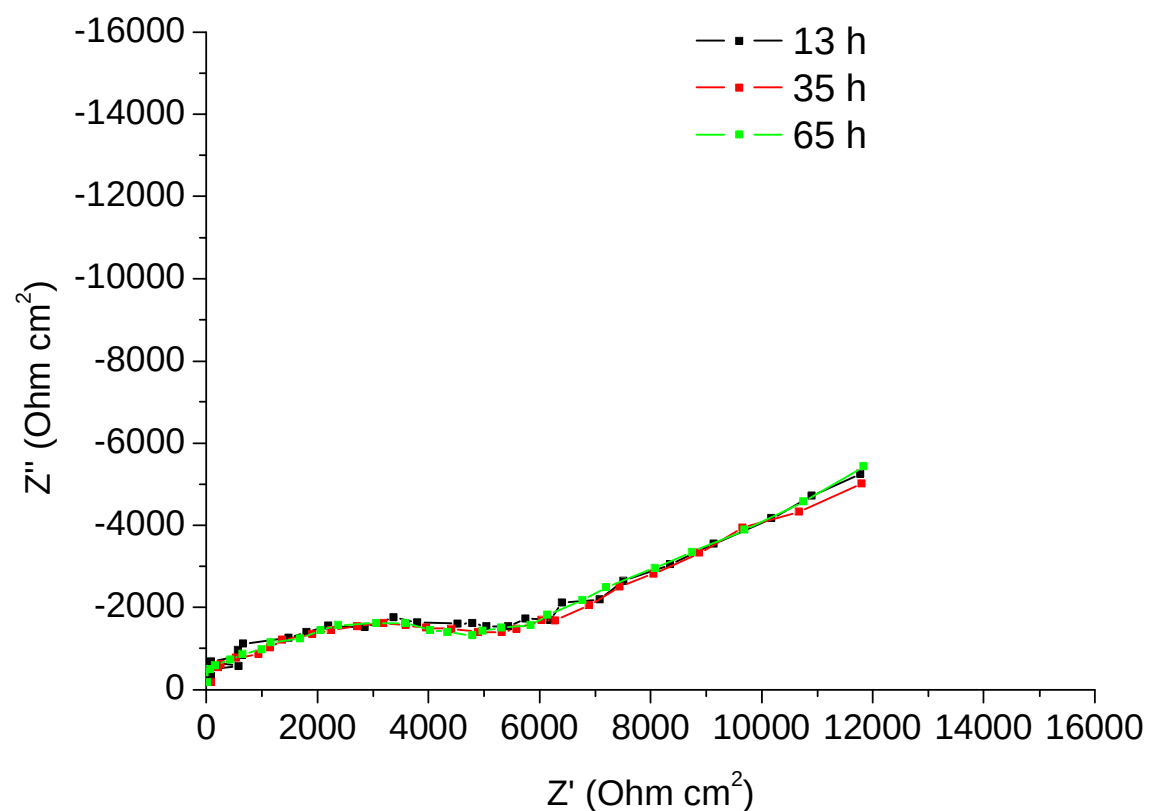
Mallinnettu ja mitattu - ammoniakki



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

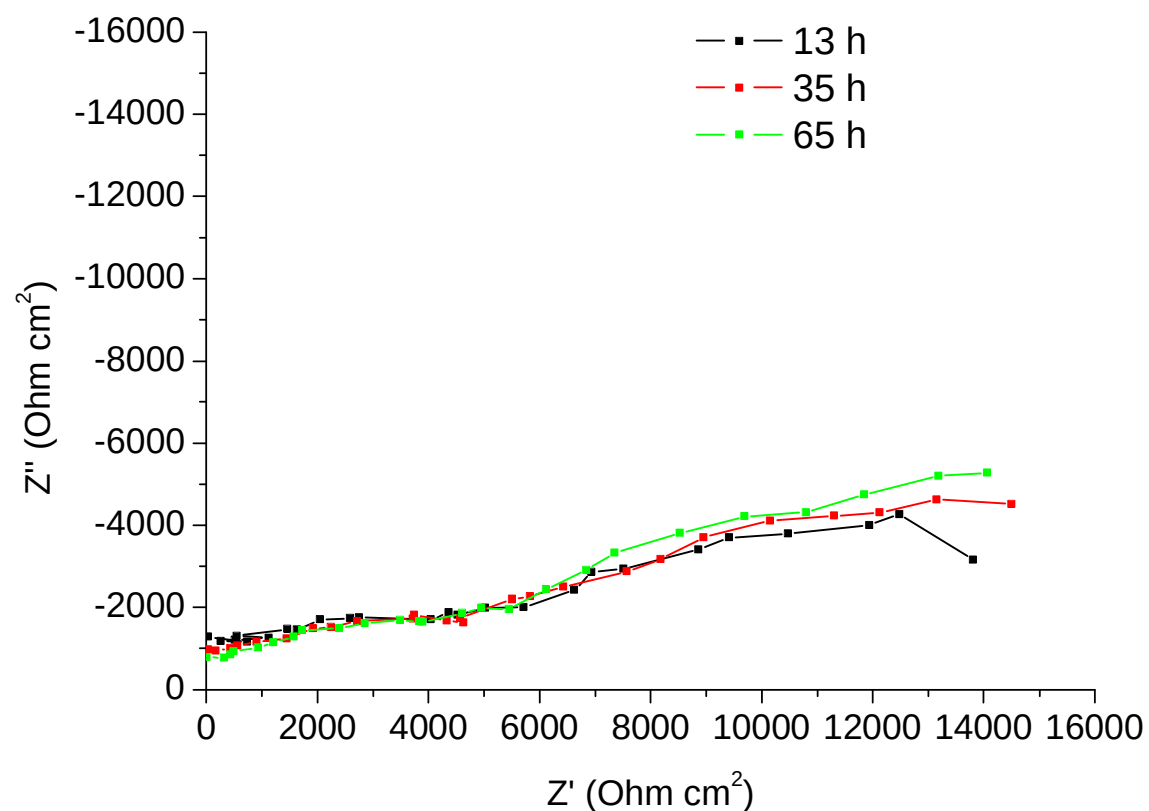
Hiottu näyte - ammoniakki



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

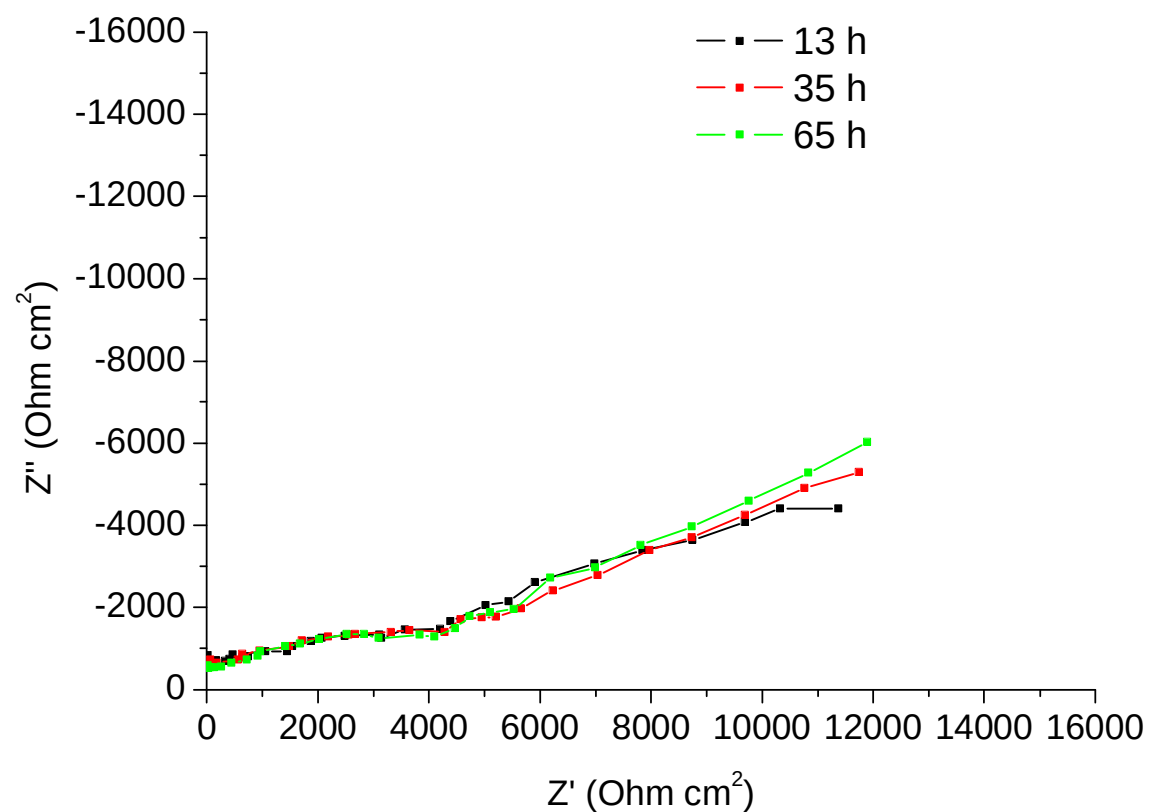
Hiottu näyte - morfoliini



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

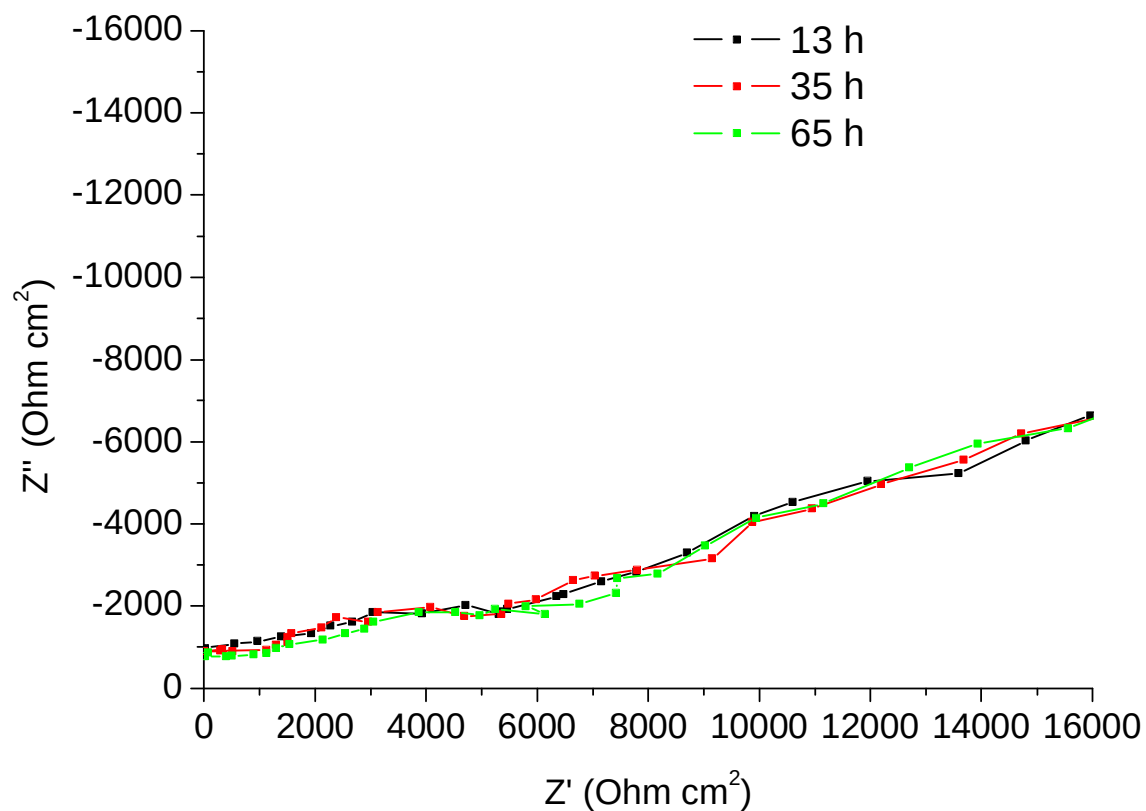
Hiottu näyte - sykloheksyyliamiini



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

Hiottu näyte – 2-amino-2-metyyli-1-propanoli



Tutkimustulokset

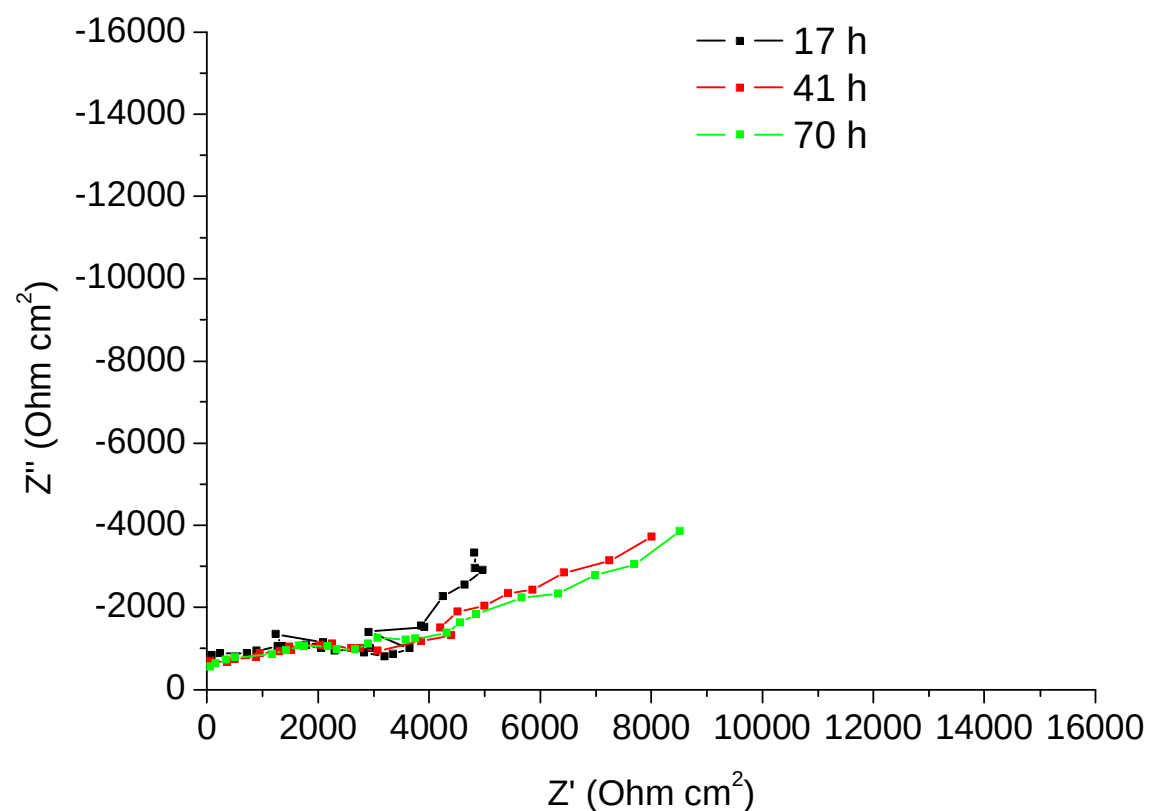
magnetiittikalvon muodostuminen

- Hiottujen näytteiden EIS-tuloksissa oli huomattavaa kohinaa ensimmäisten mittausten aikana (< 13h).
 - Magnetiittikalvon muodostuminen.
 - Amiinien terminen hajoaminen etenkin sykloheksyyliamiinilla ja 2-amino-1-metyyli-1-propanolilla.
- Morfoliinia ja sykloheksyyliamiinia sisältävässä vedessä hiottujen näytteiden EIS-mittausten matalien taajuuksien vaihekulma kasvoi kokeen aikana.
 - Amiinien hajotessa diffuusio oksidikerroksen läpi hidastui.
- Ammoniakilla ja 2-amino-2-metyyli-1-propananolilla ei merkittävää muutosta hiottujen näytteiden EIS-kuvaajissa 13h jälkeen.
 - 2-amino-2-metyyli-1-propanoli <0,5 mg/l 15h jälkeen.

Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

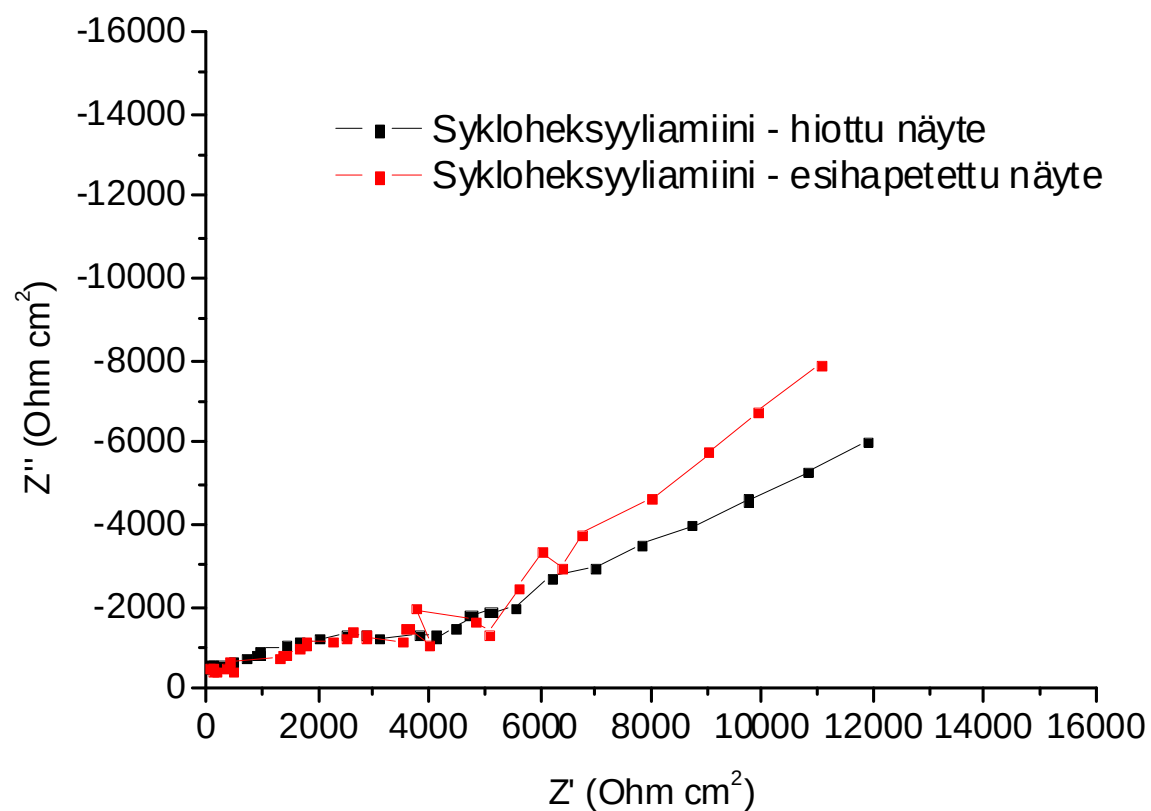
Esihapetettu näyte – morfoliini



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

Esihapetettu ja hiottu näyte - sykloheksyyliamiini



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

- Esihapetettujen näytteiden EIS-tuloksissa näkyi selvä muutos kokeen aikana ainoastaan morfoliinia käytettäessä.
- Morfoliinilla matalien taajuuksien impedanssin itseisarvo kasvoi ja vaihekulma laski kokeen aikana.
 - Diffuusio oksidikerroksen läpi nopeutui amiineja sisältävässä vedessä.
- Warburg-kertoimien mukaan diffuusio oli kuitenkin kokeen lopussa hitaampaa esihapetettujen näytteiden läpi jokaisella amiinilla.
- Tuloksia tarkasteltaessa on otettava huomioon, että sykloheksyyliamiini ja 2-amino-2-metyyli-1-propanoli hajosivat täydellisesti kokeen aikana.

Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

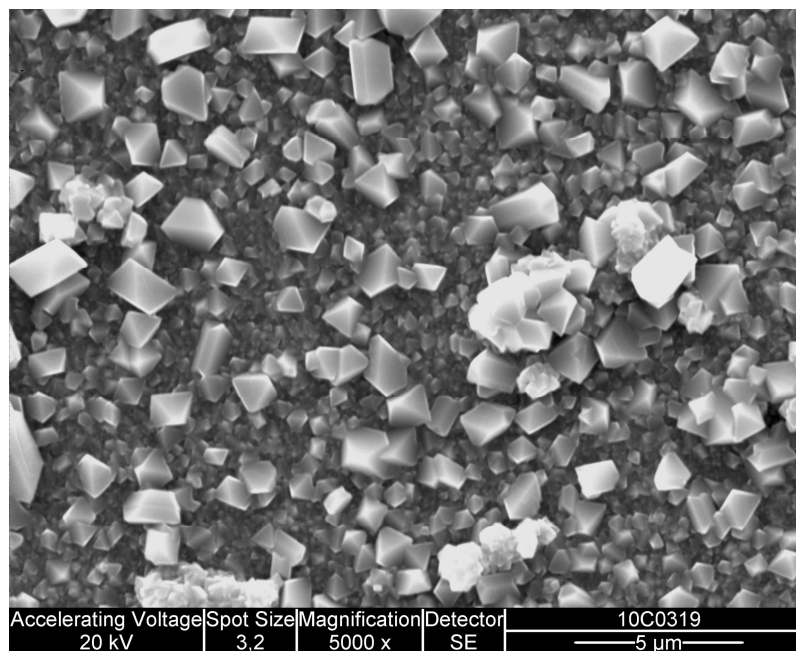
Näyte	Hiottu näyte R_w ($\Omega \text{ cm}^2$)	Esihapetettu näyte R_w ($\Omega \text{ cm}^2$)
Ammoniakki	14185	
Morfoliini	13499	13508
2-amino-2-metyyli-1-propanoli	19913	14849
Sykloheksyyliamiini	15769	16441

- Aineensiirtovastus on kääntäen verrannollinen korroosionopeuteen.
- Näytteiden korroosionopeuksissa ei ollut merkittäviä eroja eri amiineilla tai esihapetetuilla ja hiottuilla näytteillä.
- Diffuusiokerroin suuruusluokkaa $1,1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2 \text{s}^{-1}$.

Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

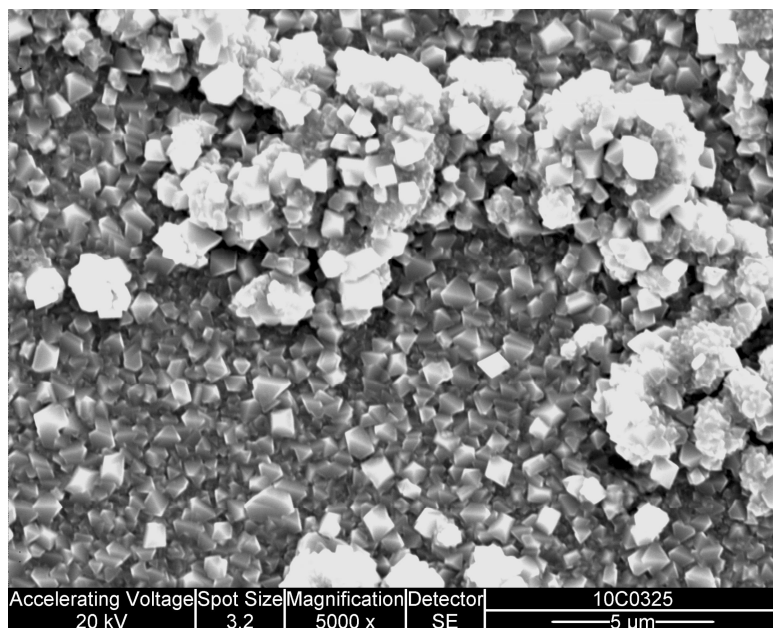
Ammoniakki



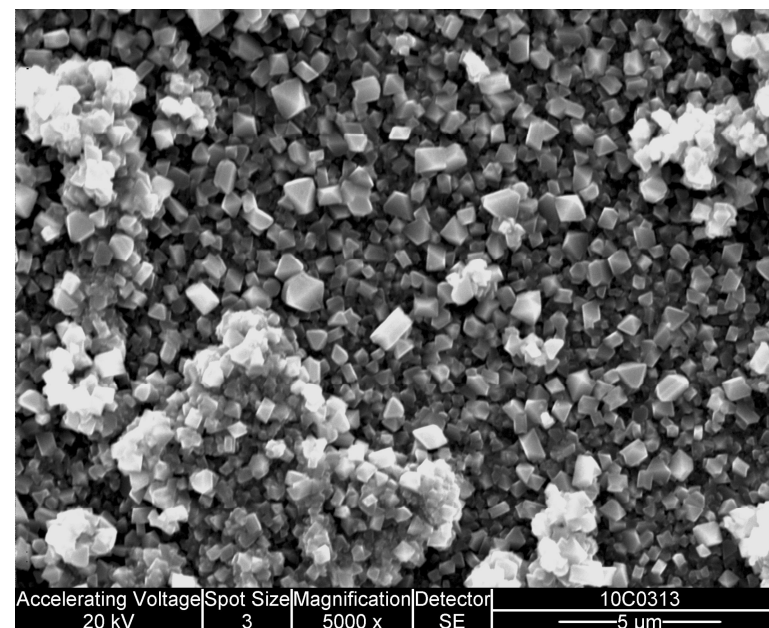
Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

Sykloheksyyliamiini



Hiottu näyte

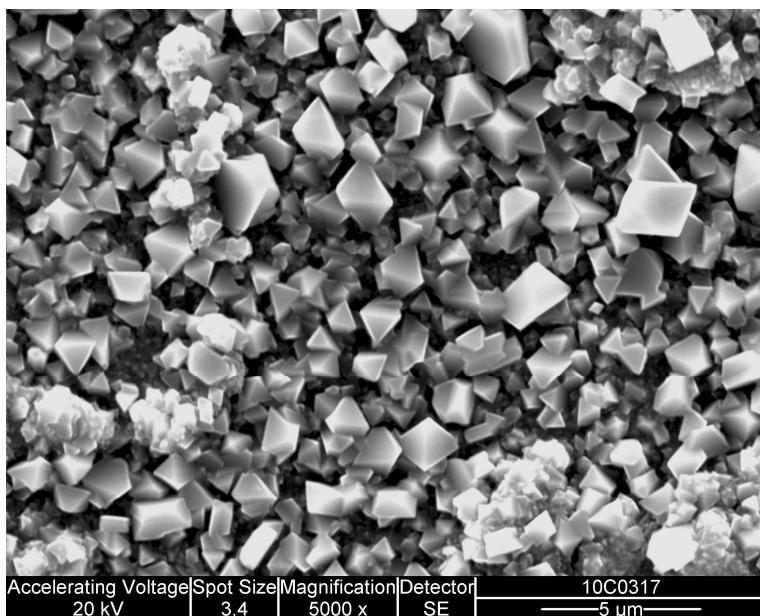


Esihapetettu näyte

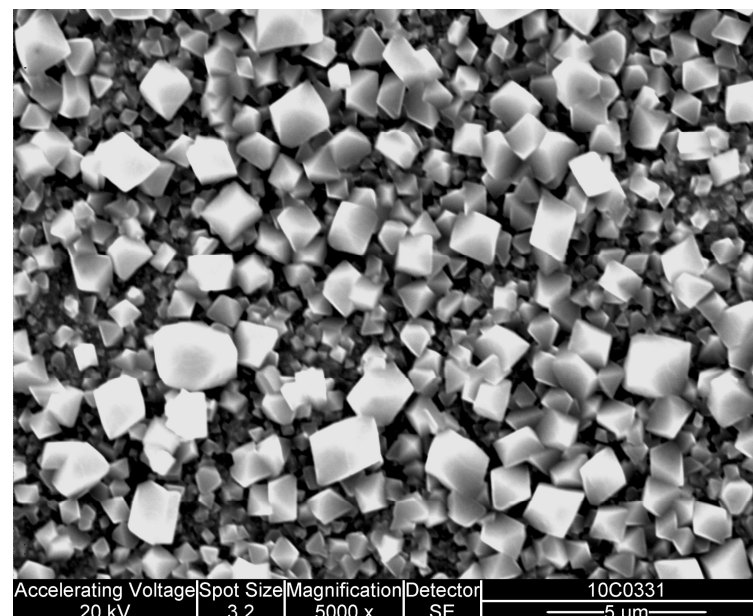
Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

Morfoliini



Hiottu näyte

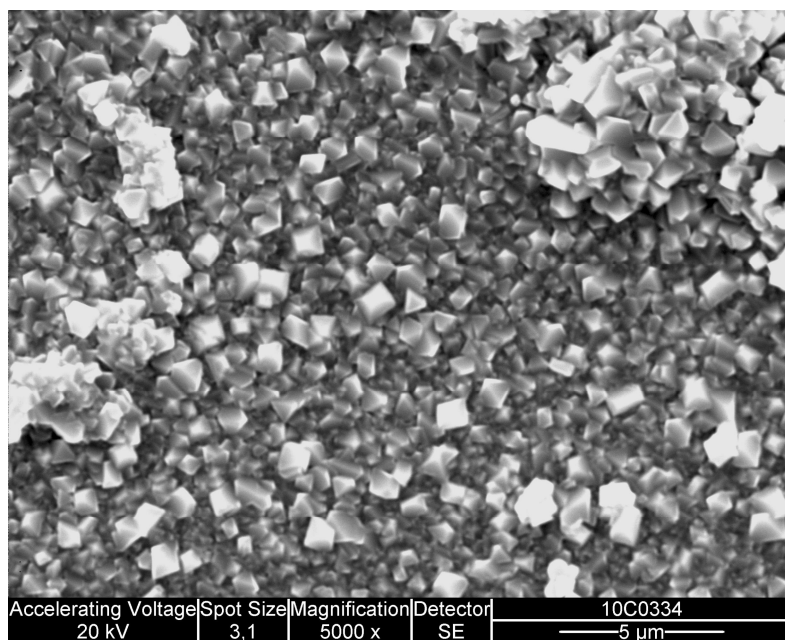


Esihapetettu näyte

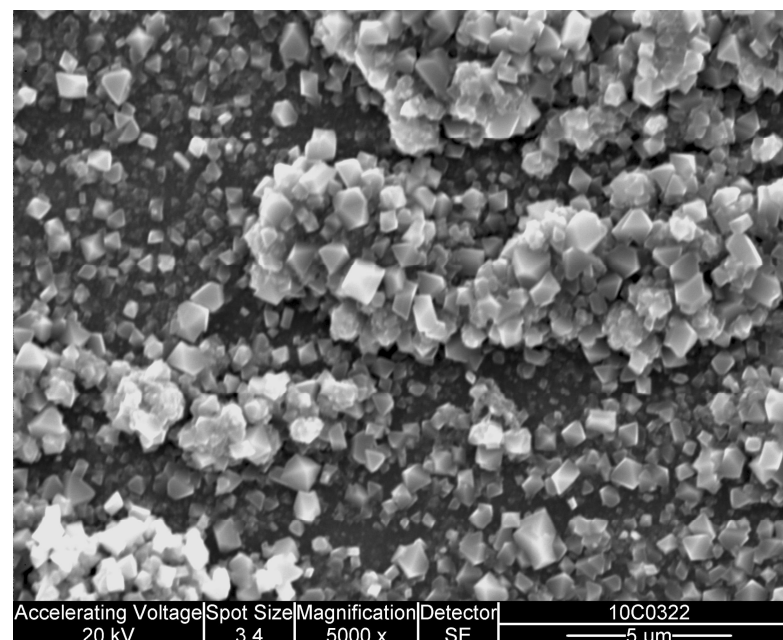
Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

2-amino-2-metyyli-1-propanoli



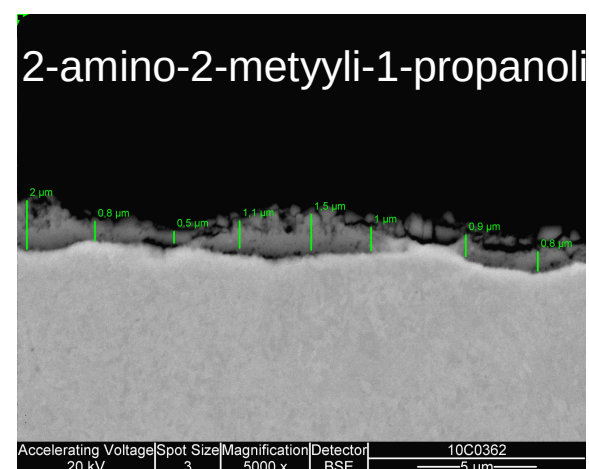
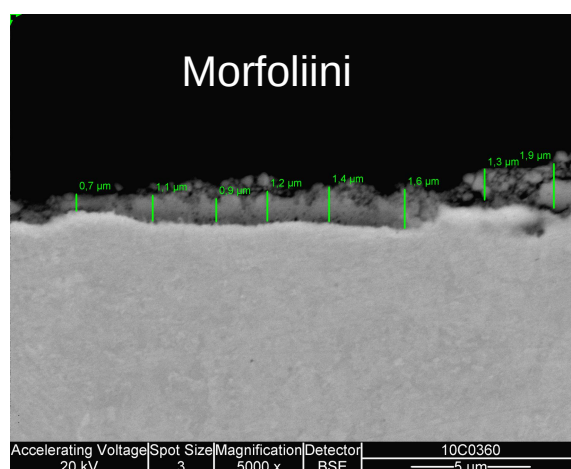
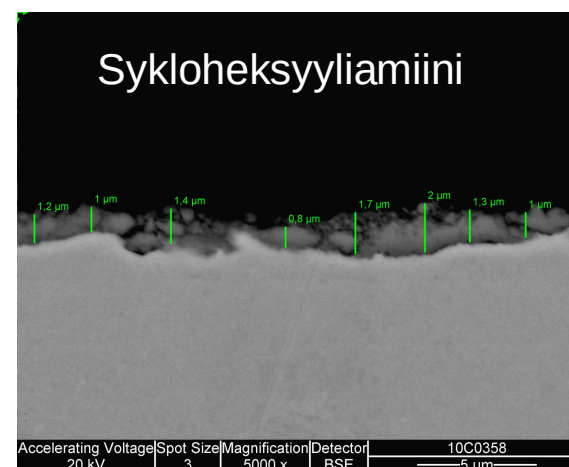
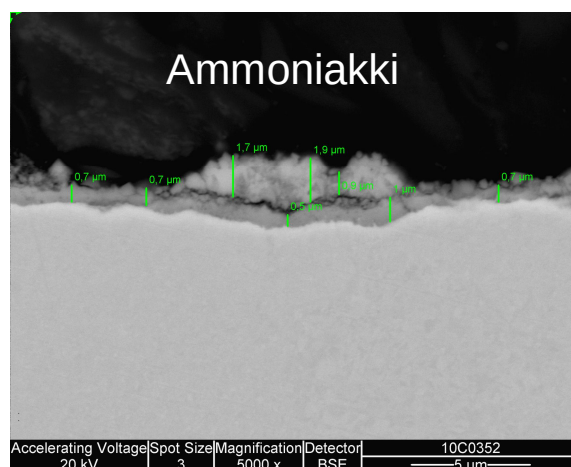
Hiottu näyte



Esihapetettu näyte

Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen



Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

<i>Element</i>	<i>Weight %</i>	<i>Weight % Error</i>	<i>Atom %</i>	<i>Atom % Error</i>
<i>C</i>	0.66	+/- 0.04	1.85	+/- 0.12
<i>O</i>	24.95	+/- 0.17	52.11	+/- 0.35
<i>Al</i>	2.55	+/- 0.05	3.16	+/- 0.06
<i>Mn</i>	0.51	+/- 0.06	0.31	+/- 0.04
<i>Fe</i>	70.97	+/- 0.33	42.46	+/- 0.20
<i>Mo</i>	0.35	+/- 0.05	0.12	+/- 0.02
<i>Total</i>	100.00		100.00	

Tutkimustulokset

magnetiittikalvon muodostuminen

- Ammoniakissa ja morfoliinissa olleiden näytteiden pinnalla enemmän suuria oksidipartikkeleita.
- Esihapetetuissa näytteissä enemmän suuria oksidikerääntymiä kuin hiotuissa näytteissä.
- Magnetiittikerroksen paksuus näytteiden pinnalla oli 0,7-1,3 μm .

Johtopäätökset

- Alkaloivien amiinien terminen hajoamisnopeus 340 °C; morfoliini < sykloheksyyliamiini < 2-amino-2-metyyli-1-propanoli.
- Alkaloivilla amiineilla vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin sekä hiottuilla että esihapetetuilla näytteillä.
- Aineensiirtovastusten mukaan korroosionopeuksissa ei ollut merkittävää eroa eri amiinien ja hiottujen sekä esihapetettujen näytteiden välillä.
- Magnetiittikalvo muodostui hiottujen näytteiden pinnalle <12h kokeen aloittamisen jälkeen.
- Ammoniakissa ja morfoliinissa olleiden näytteiden pinnalla enemmän suuria oksidipartikkeleita.

Mahdolliset jatkotutkimukset

- Osa 1: Kemikaalien hajoamistuotteiden määrittäminen
 - Kokeet staattisella autoklaavilla
 - Kemikaalien pitoisuus suurempi kuin aiemmassa kokeessa
 - Kemikaalien hajoamistuotteiden kvalitatiivinen ja kvantitatiivinen määrittäminen vedestä ja höyrystä
- Osa 2: Kemikaalien ja hajoamistuotteiden vaikutus magnetiittikalvon muodostumiseen ja ominaisuuksiin
 - Kokeet kiertovesipiirissä
 - Autoklaavin tilavuus pienempi suhteessa kiertovesisäiliöön -> kemikaalit eivät hajoa merkittävästi kokeen aikana
 - Kiertovesipiiriin lisätään amiineja ja/tai hajoamistuotteita, joiden vaikutusta magnetiittikerroksen ominaisuuksiin seurataan sähkökemiallisilla mittauksilla