

Suomen Soodakattilayhdistys ry

**Selvitys: VEDENKÄSITTELY
KONVENTIONAALISISSA
LIERIÖKATTILOISSA**

Boildec Oy/Karjunen Timo

9.12.2004

Raportti 7/2004

TIIVISTELMÄ

Tässä selvityksessä tarkasteltiin korkeapaineissa (noin 160 bar) lieriökattiloissa käytettyjä vedenkäsittelytapoja ja niistä saatuja käyttökokemuksia. Tavoitteena oli selvittää, olisiko jokin jo nykyisin käytössä olevista vedenkäsittelytavoista sopiva myös korkeapaineisiin soodakattiloihin.

Konventionaalisten lieriökattiloiden käyttökokemusten perusteella suositeltavimmat kattilaveden pH:n säätökemikaalit ovat lipeä ja trinatriumfosfaatti. Kun lipeää ja trinatriumfosfaattia käytetään oikein, ei kattilaputkien sisäpuolisten kerrostumien paksuus kasva kattilan ikääntyessä yli 60 – 80 µm. Tämän ansiosta säännöllisiä peittauksia ei tarvita, toisin kuin pelkästään haihtuvia alkaleja käytettäessä.

Korkeapaineissa lieriökattiloissa on sovellettu onnistuneesti haihtuvan alkalin ja hapenpoistokemikaalin annostelua (perinteinen alkalivesikemia), haihtuvan alkalin ja hapen annostelua (kombivesikemia) sekä pelkästään haihtuvan alkalin annostelua. Em. käsittelytavoista korkeimmat vaatimukset veden laadulle ovat kombivesikemiassa, joten sen toteutus käytännössä on kaikkein hankalinta. Toinen alkalivesikemiaa puoltava seikka on, että ainakaan toistaiseksi ei ole tiedossa, että kombivesikemian ansiosta voitaisiin kattiloiden likaantumista vähentää merkittävästi verrattuna siihen, mitä parhaimmillaan on saavutettavissa alkalivesikemiaa käytettäessä. Näiden syiden takia suositeltavin syöttöveden käsittelytapa korkeapaineissa soodakattiloissa on alkalivesikemia, joko jonkin hapenpoistokemikaalin kanssa tai ilman hapenpoistokemikaalia.

Korkeapaineisten lieriökattiloiden käyttökokemusten perusteella on odotettavissa, että alkalivesikemiaa käytettäessä saavutetaan optimaaliset tulokset eri voimallaitoksilla erilaisia kemikaaleja ja annostelutapoja käyttäen, joten päätökset koskien hapenpoistokemikaalin käyttöä (käytetäänkö vai ei) ja käytettäviä kemikaaleja (käytetäänkö hapenpoistokemikaalia käytettäessä hydratsiinia vai jotakin muuta kemikaalia, käytetäänkö haihtuvana alkalina ammoniakkia vai jotakin muuta alkalia) tulee tehdä aina tapauskohtaisesti. Päätökset tulee tehdä sen perusteella, millainen vaikutus vaihtoehtoisilla kemikaaleilla ja annosteluilla on

- syöttöveden ja lauhteiden rautapitoisuuteen
- syöttö- ja kattilaveden happipitoisuuteen ja redox-potentiaaliin
- syöttöveden sekä kylläisen ja tulistetun höyryn vetypitoisuuteen
- syöttöveden ja höyryn happamaan johtokykyyn.

Suosittelavaa on, että nämä selvitykset tehdään aina uuden kattilan käyttöönoton yhteydessä, jotta voidaan varmistua valittavan käsittelytavan sopivuudesta nimenomaan ko. tapauksessa.

VEDENKÄSITTELY KONVENTIONAALISISSA LIERIÖKATTILOISSA

1	JOHDANTO	3
2	SYÖTTÖVEDEN KÄSITTELY	5
3	SYÖTTÖVEDEN LAADUN HALLINTA	10
4	KATTILAVEDEN KÄSITTELY	14
5	KÄYTTÖKOKEMUKSET	16
5.1	Kattilaveden pH:n säätö haihtumattomien alkalien avulla	16
5.2	Kattilaveden pH:n säätö pelkästään haihtuvien alkalien avulla	21
5.3	Syöttöveden käsittely hapenpoistokemikaalilla ja haihtuvalla alkalilla	23
5.4	Syöttöveden käsittely pelkästään haihtuvalla alkalilla	23
5.5	Syöttöveden happikäsittely (kombiajotapa)	24
6	YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET	30

Liite 1. Veden laadun seuranta suoran ja happaman johtokyvyn avulla.

VEDENKÄSITTELY KONVENTIONAALISISSA LIERIÖKATTILOISSA

1 JOHDANTO

Suomen sellutehtailla käytössä olevissa lieriökattiloissa tapahtui vuosien 2001 - 2004 aikana kolme sisäpuolisen korroosion tai likaantumisen aiheuttamaa putki-vauriota. Vaurioiden välittömät syyt olivat:

- vetyhyökkäyksen aiheuttama putken repeäminen
- seinäputken säröytyminen virumisen ja jännityskorroosion takia
- seinäputkien pinnoitteen korrodoituminen tulipesän puolella.

Kahdessa ensin mainitussa tapauksessa vauriot etenivät vuotoon saakka. Kolmannessa tapauksessa korroosio rajoittui pinnoitteeseen, joten vauriot saatiin korjattua ennen vuodon syntymistä.

Yhteistä em. tapauksille on, että kaikissa tapauksissa putkien sisäpinnan kerrostuma oli paksu, vähintään 200 µm, jonka vuoksi putkien lämpötila käytön aikana oli normaalia korkeampi. Putkien lämpötilaa käytön aikana ei yhdessäkään em. tapauksista mitattu, joten tiedossa ei ole, missä lämpötilassa ko. vauriot tapahtuivat. Autoklaavikokeiden tulosten perusteella voidaan olettaa, että putkien lämpötila on ollut vähintäänkin luokkaa 400 °C. Tällöin on sisäpuolisen korroosion todettu kiihtyvän voimakkaasti, jos sisäpuolisen kerrostuman vesi on riittävän hapanta (tarkempi selvitys soodakattilan putkien lämpötiloista ja niiden vaikutuksista sisäpuoliseen korroosioon on esitetty lähteessä [1]). Myös ulkopuolisen pinnoitteen korroosio rikki-pitoisessa ympäristössä on nopeutuu lämpötilan noustessa yli 340 °C [2].

Marginaali putkien lämpötilan ja korroosiolle altistavien lämpötilojen kesken pienenee kattilan paineen – ja painetta vastaavan veden höyrystymislämpötilan – noustessa. Saatavilla olevien tietojen perusteella voidaan arvioida¹, että paineen noston aiheuttaman putkien lämpötilan nousu kompensoituu, kun sisäpuolisten kerrostumien maksimipaksuus laskee 200 mikrometrinä 130 mikrometriin. Tämä saattaa tarkoittaa, että soodakattilat olisi peitattava nykyistä taajempaan ellei korroosiota putkien sisä- ja ulkopinnalla saada hallittua muilla keinoin.

¹ Kun oletetaan, että vaurioituneissa kattiloissa lämpövuoto on ollut noin 250 kW/m², kerrostuman paksuus vaurioiden aikaan on ollut 200 µm, sisäpuolisen kerrostuman ulkopinnan lämpötilan on ollut 315 °C ja putken sisäpinnan lämpötila, jossa vauriot alkoivat on ollut 400 °C, saadaan kerrostuman lämmönjohtavuudeksi 0,59 W/m°C. Tätä lämmönjohtavuutta käyttäen ja olettaen, että kerrostuman ulkopinnan lämpötila nousee 345 °C asteeseen paineen noustessa saadaan kerrostuman paksuudeksi, jolla putken sisäpinnan lämpötila on em. 400 °C, 130 µm. Laskelmassa käytetyt lämpövuon ja kerrostuman paksuusarvot vaurioituneissa kattiloissa ovat hyvin epävarmoja, kuten myös lämpötilarajat, joissa korroosio kiihtyy, joten laskelman tulokset ovat suuntaa-antavia havainnollistaen lähinnä paineen noston mahdollisia vaikutuksia.

Mahdollisuuksia kattiloiden peittäusvälin pidentämiseen on selvitetty runsaasti konventionaalisilla voimalaitoksilla, sillä huomattavaa osaa konventionaalisista lieriökattiloista esim. Yhdysvalloissa ja Kanadassa on jouduttu peittämään pahimmillaan jopa viiden vuoden välein. Mahdollisina keinoina peittäusvälin pidentämiseen on tutkittu mm. veden laadun sekä erilaisten kemikaalien ja niiden annostelun vaikutuksia sekä syöttöveden rautapitoisuuteen että itse kerrostumien muodostumisnopeuteen.

Sen selvittämiseksi, olisiko jokin niistä keinoista, joita on kehitetty konventionaalisten kattiloiden likaantumisen ja korroosion hallintaan, sopiva myös korkeapaineisiin soodakattiloihin, päätti Soodakattilayhdistys teettää selvityksen nykyisin korkeapaineisissa lieriökattiloissa käytössä olevista vedenkäsittelytavoista. Selvitys tehtiin keräämällä kirjallisuudesta tiedot käytössä olevista vedenkäsittelytavoista sekä haastatteleamalla henkilöitä, jotka ovat Kanadassa ja Irlannissa olleet mukana kehittämässä ja ottamassa käyttöön erilaisia vedenkäsittelytapoja.

Tässä raportissa on esitetty käytössä olevat syöttöveden (kappale 2) ja kattilaveden (kappale 4) käsittelytavat ja niistä saadut käyttökokemukset (kappale 5). Lisäksi kappaleessa 3 on tarkasteltu erilaisten tekijöiden, kuten raakaveden ja kemikaalien laadun, vaikutusta syöttöveden laatuun, joka on todennäköisesti rajoitettava tekijä erilaisten käsittelytapojen soveltuvuutta korkeapaineisille soodakattilalaitoksille arvioitaessa. Syöttövesikemikaalien ja lauhteen puhdistuksen vaikutusta syöttöveden laatuun on käsitelty ainoastaan lyhyesti, sillä ko. aiheista tehdään erilliset selvitykset. Lopuksi kappaleessa 5 on esitetty johtopäätökset ja suositukset jatkotoimenpiteiksi.

Tekijät kiittävät Jan Stodolaa, Frack McCarthyä ja Gerald O’Connoria saamastaan avusta, joka merkittävällä tavalla edesauttoi selvityksen tekoa.

Timo Karjunen and Sinikka Kurkela want to express their deepest gratitude to Jan Stodala, Frack McCarthy and Gerald O’Connor, who provided help and information without which the outcome of the study would have been far less complete.

Vantaalla ja Helsingissä 23.9.2004

Timo Karjunen

Sinikka Kurkela

2

SYÖTTÖVEDEN KÄSITTELY

Syöttöveden käsittelytavat voidaan jaotella sen mukaan, millaisia aineita syöttöveeseen lisätään. Syöttöveeseen voidaan annostella

1. pelkästään hapenpoistokemikaalia
2. sekä haihtuvaa alkalia että hapenpoistokemikaalia
3. pelkästään haihtuvaa alkalia
4. sekä haihtuvaa alkalia että happea.

Hapenpoistoon käytettiin pitkän aikaa pelkästään hydratsiinia, mutta 1980- ja 1990-lukujen aikana se korvattiin osalla voimalaitoksista jollakin vähemmän vaarallisena pidetyllä aineella. Hydratsiinia korvaavia aineita ovat mm. karbohydratsidi ja metyylietyyliketoksiimi (MEKO).

Hydratsiini ja karbohydratsidi hajoavat termisesti, jolloin hajoamistuotteena syntyy mm. ammoniakkia. Tämän ansiosta ko. aineiden avulla on mahdollista säätää myös piirissä kiertävän veden pH:ta. Useimmiten kuitenkin näin ei voida syöttöveden ja lauhteiden pH:ta nostaa riittävästi, jonka vuoksi piirissä kiertävään veteen annostellaan myös jotakin muuta alkalia, tavallisimmin ammoniakia.

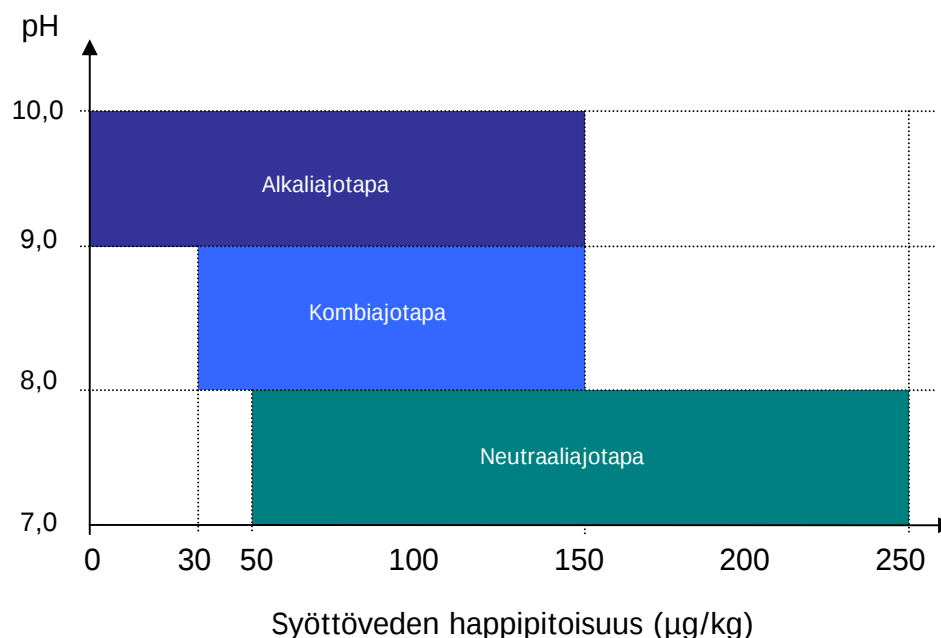
Muista hapenpoistokemikaaleista ei piirissä synny alkalisia aineita, vaan niitä käytettäessä on syöttöveden ja lauhteiden pH:ta säädettävä aina lisäämällä syöttöveeseen hapenpoistokemikaalin ohella jotakin haihtuvaa alkalia.

Aikaisemmin käytettiin syöttöveden pH:n säätöön pelkästään ammoniakkia, mutta nykyisin käytössä on myös erilaisia haihtuvia amiineja, kuten morfoliini, sykloheksyyliamiini ja etanoliamiini. Amiinien avulla pyritään suojaamaan varsinkin turbiinin matalapaineosaa, jossa ammoniakkia heikommin haihtuvat amiinit tarjoavat paremman suojan mm. hiilidioksidin ja orgaanisten happojen aiheuttamaa happamoitumista vastaan. Käytössä on myös amiiniseoksia, joissa on mukana pinta-aktiivisia amiineja, joiden avulla pyritään estämään kattilan likaantumista syöttöveden mukana kattilaan kulkeutuvan raudan vaikutuksesta. Amerikkalaisissa ydinvoimalaitoksissa on käytetty pinta-aktiivisena amiinina dimetyyliamiinia, ja on mahdollista, että samainen aine on mukana myös lie-riökattiloissa käytetyissä amiiniseoksissa. Amiineja sisältävien seoksien käyttö on yleisintä matala- ja keskipaineisissa kattiloissa, korkeapaineisissa kattiloissa niiden käyttö on edelleen suhteellisen harvinaista.

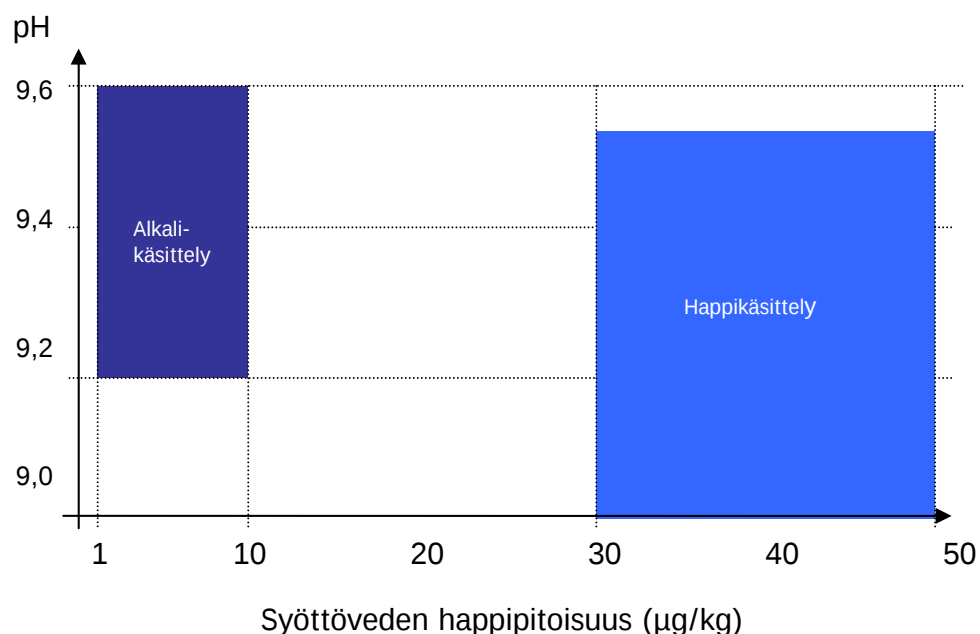
Käytössä on myös ajotapa, jossa syöttöveteen (käytännössä usein lauhdepumpujen imuun) annostellaan happea tai ilmaa. Tätä ajotapaa kutsutaan happikäsittelyksi tai kombiajotavaksi. Hapen annostelu otettiin ensimmäisenä käyttöön läpivirtauskattiloissa 1970-luvun alussa Saksassa ja silloisessa Neuvostoliitossa. Aluksi käsittelyssä ei käytetty lainkaan alkalia, jonka seurauksena piirin veden pH laski helposti, jos piiriin pääsi hiilidioksidia tai raakavettä. Häiriöihin liittyi korroosiovaurioiden vaara, jonka eliminoimiseksi 1970-luvun lopulla yhdistettiin happikäsittelyyn myös ammoniakkin annostelu. Tämä ajotapa on käytössä myös lieriökattiloissa.

Käsittelyjen nimitykset ovat aikaa myötä vaihdelleet ja nimityskäytännöissä on nykyisinkin eroja eri maiden välillä. Kuvissa 1 ja 2 on esitetty Saksassa ja Yhdysvalloissa laadittujen käsittelysuositusten mukaiset pH- ja happipitoisuusajalueet ja niistä tässä selvityksessä käytetyt nimitykset. Nimitykset vastaavat muutoin alkuperäisissä lähteissä käytettyjä paitsi että EPRI kutsuu alkalikäsittelyä ”pelkästään haihtuvilla käsittelyksi” (englanniksi *All Volatile Treatment*).

Merkittävin ero alkalikäsittelyä koskevien suositusten kesken on, että EPRI:n esittämä syöttöveden suurin suositeltu happipitoisuus on huomattavasti alhaisempi kuin VGB:n suosituksessa. Syynä tähän on se, että EPRI suosittelee alkalikäsittelyä ainoastaan voimalaitoksille, joissa on käytetty kuparia sisältäviä materiaaleja. Tällöin syöttöveden happipitoisuutta joudutaan rajoittamaan kuparin korroosion estämiseksi. VGB:n suositus alkalikäsittelyn osalta on sen sijaan laadittu yksinomaan voimalaitoksille, joissa ei ole käytetty kuparia sisältäviä materiaaleja ja joissa syöttöveden happipitoisuus voi siten olla korkea.



Kuva 1. VGB:n antamat lieriökattiloiden syöttöveden pH:ta ja happipitoisuutta koskevat suositukset [3].



Kuva 2. EPRI:n antamat lieriökattiloiden syöttöveden pH:ta ja happipitoisuutta koskevat suositukset [4].

Syöttöveden laatua koskevat vaatimukset ovat VGB:n ja EPRI:n suosituksien mukaan tiukat (taulukko 1 ja 2).

Taulukko 1. VGB:n ohjearvot 160 barin lieriökattilan syöttövedelle (kaikki ajotavat) [3].

		Raja-arvo	Normaali
Hapan johtokyky	µS/cm	< 0,2	0,1
Silikaattipitoisuus	µg/l	< 20	5
Natriumpitoisuus	µg/l	< 10	2
Rautapitoisuus	µg/l	< 20	10
Kuparipitoisuus	µg/l	< 3	1

Taulukko 2. EPRI:n ohjearvot erilaisia ajotapoja noudattaville 160 barin lieriökattiloille (normaalin käytön aikaiset arvot) [4]

		AVT ja hapenpoistokemikaali	AVT ilman hapenpoistokemikaalia	Happikäsittely
pH		8,8 – 9,1	9,2 – 9,6	9,0 – 9,5
Ammoniumpitoisuus	mg/l	0,15 – 0,4	0,5 – 2,0	0,3 – 1,5
Hapan johtokyky	µS/cm	< 0,20	< 0,15	< 0,15
Happipitoisuus	µg/l	< 5	1 – 10	30 – 50
Rautapitoisuus	µg/l	< 10	< 5	< 1
Kuparipitoisuus	µg/l	< 2	-	-
Redox-potentiaali	mV*	-300 – -350	0 – 50	> 100

* Ag/AgCl

Taulukossa 1 ja 2 mainituissa ohjearvoissa puhutaan ”happamasta johtokyvystä”, joka mitata näytteestä, joka on virrannut H^+ -muotoon elvytetyn näytekationivaihtimen läpi. Näin mitattua johtokykyä kutsutaan joskus myös ”kationivaihdetuksi johtokyvyksi”. Suoran ja happaman johtokyvyn eroavaisuuksia on tarkasteltu tarkemmin liitteessä 1.

EPRI:n alkalikäsittelyä koskevan suosituksen mukaan syöttöveden happaman johtokyvyn tulee normaalin käytön aikana olla maksimissaan $0,2 \mu S/cm$. Hapan johtokyky voi suosituksen mukaan ylittää ko. arvon kahden viikon ajan vuodessa, kunhan hapan johtokyky on alle $0,45 \mu S/cm$. Tätä korkeammalla hapan johtokyky voi olla kahden vuorokauden ajan, jos hapan johtokyky on alle $0,85 \mu S/cm$. Tämä rajan ylittyessä suosituksena on pikainen hallittu alasajo. Suositus koskee voimalaitoksia, joissa höyryä ei välitulisteta [3, 4].

Mikäli hapenpoistokemikaalia ei käytetä, on EPRI:n suosituksessa annettu syöttöveden happaman johtokyvyn tavoitearvoksi $0,15 \mu S/cm$. Happikäsittelyä käytettäessä syöttöveden happaman johtokyvyn tulee olla luokkaa $0,10 \mu S/cm$ ja maksimissaan $0,15 \mu S/cm$. Aika, jona hapan johtokyky ylittää $0,20 \mu S/cm$, tulisi rajoittaa kahteen viikkoon vuodessa. Jos hapan johtokyky ylittää $0,30 \mu S/cm$, tulisi aika rajata kahteen vuorokauteen. Happikäsittely tulee keskeyttää, jos syöttöveden hapan johtokyky ylittää $0,6 \mu S/cm$ [3, 4].

EPRI:n tai VGB:n syöttövesisuosituksissa ei ole käsitelty orgaanisia aineita, mutta sen sijaan lisäveden laatua koskevissa suosituksissa EPRI on esittänyt lisäveden orgaanisen hiilen pitoisuuden (nk. TOC-pitoisuuden, TOC = *total organic carbon*) ylärajaksi arvoa $0,2 \text{ mg/kg}$. VGB:n vastaavassa suosituksessa on puolestaan todettu, että orgaanisen aineen pitoisuudelle lisävedessä ei voida antaa yleisesti pätevää tavoitearvoa [5].

Syöttövesisuosituksia on laadittu mm. Euroopan Standardisoimisliiton toimesta (taulukko 3). Myös kaikki suurimmat voimayhtiöt ovat laatineet omia laitoksiin koskevia ohjeita. Esimerkkinä on taulukossa 3 esitetty Ontario Power Generation-yhtiön sekä irlantilaisen ESB-voimayhtiön ohjeet.

Taulukko 3. Euroopan Standardisoimisliiton standardin EN 12952-12 [6], Ontario Power Generation-yhtiön [7] ja ESB-yhtiön ohjearvot [8] 160 barin lieriökattilan syöttövedelle.

		CEN	OPG	ESB
pH		$> 9,2$	$9,0 - 9,6$	$9,0 - 9,6$
Hapan johtokyky	$\mu S/cm$	$< 0,2^*$	$< 0,2$	$< 0,12$
Happipitoisuus	$\mu g/l$	< 100	< 5	< 50
Silikaattipitoisuus	$\mu g/l$	< 20	-	-
Natriumpitoisuus	$\mu g/l$	$< 10^{**}$	< 3	-
Rautapitoisuus	$\mu g/l$	< 20	-	< 5
Kuparipitoisuus	$\mu g/l$	< 3	-	-
TOC	mg/l	$< 0,2$	-	-
Kaliumpermanganaattiluku		5	-	-

* Ilman hapenpoistokemikaalien vaikutusta ** sis. myös kaliumin

CEN:n standardissa todetaan, että kun piirissä on kuparia, tulee syöttöveden pH säätää alueelle 8,7 – 9,2.

OPG:n suosituksessa puolestaan todetaan, että kun piirissä on kuparia, tulee syöttöveden pH säätää alueelle 8,6 – 9,0.

Hapenpoistokemikaalin käyttöä on käsitelty sekä EPRI:n että VGB:n suosituksessa. VGB:n suosituksessa on hydratsiinipitoisuuden ylärajana mainittu 0,1 mg/kg, kun käytössä on alkalikäsittely. EPRI:n suosituksessa puolestaan on hydratsiinin ylärajana annettu 0,02 mg/l. Ohjeessa mainitaan, että useat voimalaitokset, joiden piirissä ei ole käytetty kuparia sisältäviä materiaaleja, ovat voineet luopua kokonaan hapensitojan käytöstä ja tällä tavoin vähentää piirissä kiertävän raudan määrää [3].

OPG:n ohjearvoja laadittaessa on oletettu, että hapenpoistokemikaalina käytetään ainoastaan hydratsiinia ja haihtuvana alkalina ammoniakkia. Yhdessä OPG:n voimalaitoksessa syöttöveden johtokykyä ei ole saatu laskettua em. ohjearvon alle, vaan se on ollut luokkaa 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Ko. laitoksessa todettiin korroosiota ekonomaisereissa, jonka vuoksi hydratsiinin annostelu on ko. laitoksella lopetettu. Samassa yhteydessä ammoniakin annostelua lisättiin niin, että syöttöveden pH pyritään pitämään vaihtelualueen ylärajan läheisyydessä.

SYÖTTÖVEDEN LAADUN HALLINTA

Syöttöveden pH ja happipitoisuus voidaan ainakin periaatteessa säätää halutuiksi, joten em. ohjeissa mainituista suureista on vaikeimmin hallittavissa hapanta johtokyky.

Syöttöveden hapanta johtokykyä voivat nostaa

- suolat ja epäorgaaniset hapot, joita voi kulkeutua piiriin lisäveden tai lauhdevuotojen mukana
- orgaaniset hapot, joita syntyy esim. lisäveden mukana piiriin kulkeutuvien orgaanisten aineiden tai syöttövedeen lisättävien orgaanisten kemikaalien hajotessa
- hiilidioksidi, jota voi kulkeutua mm. piiriin ilmapuotojen mukana ja syntyä piirissä olevien orgaanisten aineiden hajotessa.

Hapanta johtokykyä nostavat aineet voivat laskea veden pH:ta erityisesti lauhhteessa, jos käytetyt alkalit ovat helposti haihtuvia. Tällöin happamia aineita voi kertyä lauhteeseen huomattavasti alkaleja enemmän, jolloin lauhteen pH voi laskea niin matalaksi, että metallin, olipa kyseessä sitten hiiliteräs tai turbiineissa käytetty seosteräs, korroosio nopeutuu [9].

Käytännössä syöttöveden hapanta johtokykyä nostaa usein eniten hiilidioksidi. Hiilidioksidin vaikutuksesta korroosioon on esitetty erilaisia näkemyksiä. Turbiinien korroosion osalta käyttökokemukset viittaavat siihen, että hiilidioksidi ei aiheuta korroosiota, ellei orgaanisten aineiden hajoamistuotteita ole läsnä paljon ja alkalointi ole puutteellista [5]. Todennäköisestä hiilidioksidin vaikutus myös kattiloiden korroosioon on vähäinen, sillä teoreettisten laskelmien mukaan suhteellisen korkeatkaan hiilidioksidin, karbonaatin ja vetykarbonaatin pitoisuudet eivät riitä laskemaan kattilaveden pH:ta, kun kattilaveden pH säädetään pelkästään ammoniakilla (fosfaattia tai lipeää käytettäessä hiilidioksidin vaikutus on vieläkin vähäisempi) [10].

Vaikka näyttääkin siltä, että hiilidioksidin vaikutus piirin korroosioon on vähäinen, ei sen vaikutusta happamaan johtokykyyn voida kuitenkaan jättää huomiotta. Käytännössä esteenä tälle on, että käytettävissä ei ole voimallaisille sopivaa menetelmää, jolla veden hiilidioksidipitoisuus voitaisiin määrittää riittävällä tarkkuudella. Tästä johtuen suosituksissa on annettu ohjearovot happamelle johtokyvylle ilman, että hiilidioksidin määrään piirissä kiertävässä vedessä olisi siinä otettu kantaa.

Hiilidioksidia on piirissä kiertävässä vedessä aina niiden seisokkien jälkeen, joissa piirin vesi on päässyt kosketuksiin ilman kanssa. Käytön aikana hiilidioksidia poistuu piiristä mm. kattilan ulospuhalluksen sekä syöttöveden kaasunpoiston ansiosta. Jos lauhteet puhdistetaan sekavaihtimessa, pidättyy hiilidioksidia myös anionihartsiin. Toisaalta piirissä voi myös syntyä hiilidioksidia esim. lisäveden mukana piiriin kulkeutuvien orgaanisten aineiden, syöttöveteen lisättävien kemikaalien tai sekavaihtimen hartseista irtoavien orgaanisten aineiden hajoamistuotteena. Hapan johtokyky saavuttaa siten ennen pitkää tasapainotilan, jossa hiilidioksidia ja muita hapanta johtokykyä nostavia aineita poistuu piiristä samaa tahtia kuin niitä tulee piiriin tai syntyy piirissä.

Lisäveden mukana piiriin kulkeutuvien orgaanisten aineiden käyttäytymistä piirissä on tutkittu 1970-luvulta lähtien, kun orgaanisten aineiden hajoamistuotteina syntyviä happoja epäiltiin mm. Saksassa ja Englannissa tapahtuneiden kattilaja turbiinivaurioiden aiheuttajiksi [5, 11]. Valitettavasti ongelmia ei ole saatu kokonaan ratkaistua, vaan vastaavia vaurioita on tapahtunut myöhemminkin [12 - 14].

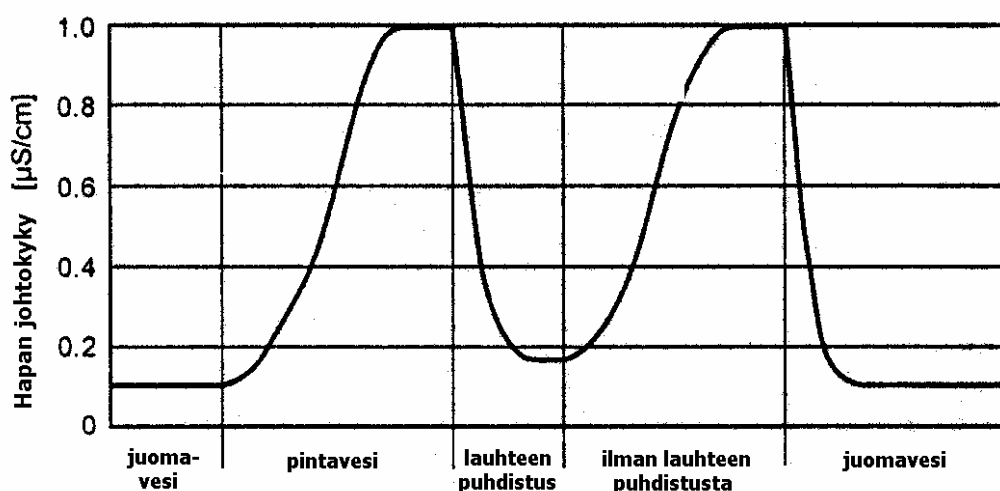
Vaurioiden varsinaisina aiheuttajina pidetään asetaattia ja formiaattia, mahdollisesti yhdessä hiilidioksidin kanssa, joita syntyy orgaanisten aineiden hajotessa kattilassa. Asetaatti ja formiaatti ovat lyhytkestoisia aineina haihtuvia ja kulkeutuvat siten osin höyryyn ja lauhteeseen. Asetaatin ja formiaatin haitallisuus aiheutuu siitä, että ne ovat heikommin haihtuvia kuin esim. ammoniakki, jonka vuoksi ne tiivistyvät suurempina pitoisuuksina turbiinin matalapaineosan lauhteeseen. Tehtyjen mittauksien mukaan höyryn kosteuden ollessa 1 % ja höyryn asetaatti- ja formiaattipitoisuuksien ollessa noin 19 ja 3 µg/kg voi molempien aineiden pitoisuus turbiinin matalapaineosan lauhteessa olla jopa 500 µg/kg [12, 15]. Käytettäessä alkalointiin pelkästään ammoniakkaa voi ensilauhteen pH laskea tällöin huomattavasti. Myös kloridi käyttäytyy epäsuotuisissa olosuhteissa samalla tavoin: voimalaitoksilla tehdyissä mittauksissa on ensilauhteen pH:n havaittu laskevan jopa alle arvon 5, kun höyryn kosteus oli 1,1 % ja höyryn kloridipitoisuus oli ainoastaan 3 µg/kg [16].

Orgaanisiin aineisiin liittyvien ongelmien estämiseksi on sekä happaman johtokyvyn että asetaatti- ja formiaattipitoisuuksien ja lisäveden laadun välistä yhteyttä pyritty selvittämään vertailemalla erilaista raakavettä ja erilaisia lisävedenvalmistusmenetelmiä käyttävien voimalaitosten veden laatua [11 – 13, 17 – 19]. On osoittautunut, että syöttöveden laatuun vaikuttavat useat eri tekijät:

- raakaveden lähde (orgaanisen aineen määrä ja laatu raakavedessä)
- raakaveden käsittely (flokkauskemikaalien käyttö)
- suolanpoistosarjojen toiminta (varsinkin anionihartsien toiminta)
- erityisesti orgaanisen aineen suodattamiseen tarkoitettujen suodattimien (membraani-, hiili- tai anionihartsisuodattimet) käyttö ja toiminta
- käänteisosmoosin käyttö.

Yleensä ongelmia on esiintynyt voimalaitoksilla, joissa raakavesi on osin tai kokonaan pintavettä. Tällaista vettä käyttävillä laitoksilla on parannuskeinoja haettu eri menetelmin. Luonnollisestikin käyttöön on aina pyritty valitsemaan ne keinot, jotka on etukäteen arvioitu tehokkaimmiksi. Aina tässä ei kuitenkaan ole onnistuttu, kuten viitteessä [13] esitetty esimerkkitaapaus osoittaa:

Hollantilaisella voimalaitoksella todettiin vuonna 1998 höyryturbiinin matalapaineosassa jännityskorroosioaurioita, joiden oletettiin ainakin osin aiheutuneen höyryn heikosta laadusta (höyryn hapnan johtokyky oli usein yli $0,5 \mu\text{S}/\text{cm}$). Voimalaitoksen tarvitsema lisävesi oli aiemmin valmistettu juomavedestä, mutta sittemmin vesilaitoksella oli siirrytty käyttämään pintavettä. Vaihdon yhteydessä johtokykytaso voimalaitoksen vedessä nousi, ja kokeiltaessa lisäveden valmistuksessa molempia vesiä voitiin todeta vesilähteen vaikutuksen höyryn laatuun olevan huomattavan (kuva 3).

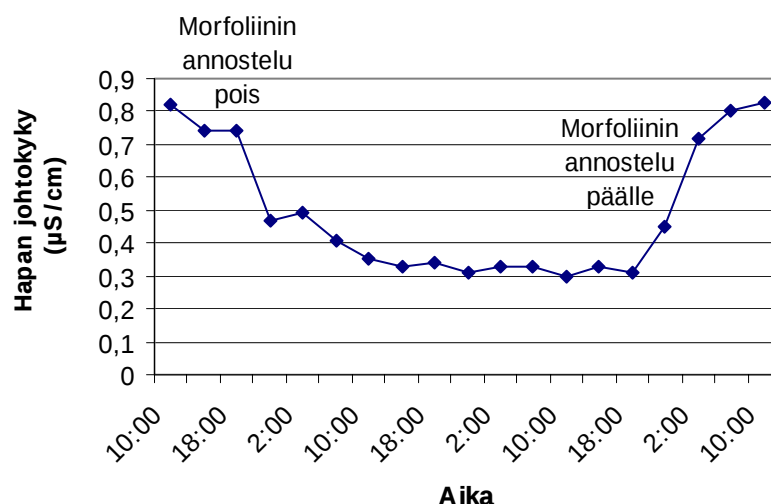


Kuva 3. Höyryn hapnan johtokyky hollantilaisella voimalaitoksella, kun lisäveden valmistuksessa käytettiin juomavettä tai pintavettä [13]

Ongelman poistamiseksi vesilaitokselle asennettiin ennen suolanpoistosarjoja aktiivihiilisuodatin, jonka ansiosta sarjoille menevän veden orgaanisen hiilen kokonaispitoisuus laski 50 – 70 %. Höyryn hapanta johtokykyä ei kuitenkaan tällä tavoin saatu laskettua. Koska juomaveden ja pintaveden välillä ei ollut orgaanisen hiilen kokonaispitoisuuden suhteen eroa, höyryn heikon laadun syyn selvittämistä jatkettiin analysoimalla tarkemmin sekä juomavedessä että pintavedessä olleet orgaaniset epäpuhtaudet. Osoittautui, että merkittävin ero em. vesien välillä oli, että pintavedessä oli polysakkarideja, jotka puuttuivat lähes kokonaan juomavedestä. Varisinaista ratkaisua ongelmaan ei ole raportoitu, mutta kokeet eri vesillä ja ajotavoilla osoittivat, että höyryn laatu voidaan korjata mm. palaamalla juomaveden käyttöön raakavetenä tai puhdistamalla lauhteet sekavaihtimessa.

Syöttövesikemikaalien käytön tarkoituksena on veden laadun parantaminen, mutta vaikutus voi olla myös täysin päinvastainen, jos käytetyt kemikaalit eivät ole termisesti riittävän kestäviä. Kun käytetyt kemikaalit ovat orgaanisia yhdisteitä, voi niiden hajotessa syntyä mm. hiilidioksidia ja orgaanisia happoja, jotka nostavat hapanta johtokykyä ja siten heikentävät veden laatua.

Tunnetuin esimerkki kemikaaleista, joiden sopivuus korkeapaineisiin kattiloihin on kyseenalainen, on morfoliini, jota käytettiin varsinkin aikaisemmin yleisesti ammoniakkia korvaavana alkalointikemikaalina. Kun morfoliinia käytetään esim. kattilassa, jonka paine on 125 bar ja tulistustemperatura on 540°C, on morfoliinin annostelulla havaittu olevan selvä vaikutus höyryn happamaan johtokykyyn (kuva 4). Annostelun ollessa päällä höyryn hapanta johtokyky oli ko. kattilassa luokkaa 0,75 µS/cm, kun taas morfoliinin annostelun ollessa katkaistuna höyryn hapanta johtokyky laski arvoon 0,3 µS/cm. Morfoliinin aiheuttaman veden laadun heikentyminen johti ko. tapauksessa myös korroosioaurioihin laitteissa, joissa käytettiin 18 bar höyryä [20].



Kuva 4. Morfoliinin annostelun muutosten vaikutus höyryn johtokykyyn voimalaitoksella, jonka paine on 125 bar ja tulistustemperatura 540°C [20]

Myös muiden amiinien vaikutuksia erityisesti korkeapaineisten lieriökattiloiden veden laatuun ja korroosioon on tutkittu sekä autoklaaveissa että käyvissä laitteissa. Osassa tutkimuksia on amiineilla todettu olevan myönteisiä vaikutuksia höyryn laatuun, varsinkin niiden tarjoaman ensilauhteen pH-puskurin on voitu todeta olevan ainakin joissakin tapauksissa huomattavasti paremman kuin mikä on saavutettavissa esim. hydratsiinin ja/tai ammoniakin avulla [21]. Tällaisia tutkimuksia ei kuitenkaan ole tiettävästi tehty nykyisin Suomessa käytössä oleville amiiniseoksille.

4

KATTILAVEDEN KÄSITTELY

Perinteisesti lieriökattiloiden kattilaveden alkalointi on varmistettu lisäämällä kattilaveteen lipeää ja/tai natriumfosfaattia, mutta läpivirtauskattiloiden esimerkkiä noudattaen on käyttöön otettu myös ajotapoja, joissa kattilaveden pH määräytyy syöttövedeen lisättyjen alkalien määrän ja haihtuvuuden sekä ulospuhalluksen suuruuden perusteella. Käsittelytavat voidaan nimetä siten seuraavasti:

1. Fosfaattikäsittely
2. Lipeäkäsittely
3. Haihtuvilla alkaleilla käsittely

Fosfaattikäsittelystä on esitetty lukuisia erilaisia variaatioita, jotka poikkeavat toisistaan suositeltujen pitoisuuksien sekä käytettäviksi esitettyjen natriumfosfaattiyhdisteiden suhteen. Erilaisten tri-, di- ja mononatriumfosfaattiseosten käytön jälkeen suosituksissa on mm. OPG:n ja EPRI:n ohjeissa palattu takaisin pelkän trinatriumfosfaatin käyttöön (toisinaan yhdessä lipeän kanssa). Myös pelkästään lipeää käytetään edelleen.

Haihtumattomien alkalien käyttöä korkeapaineisissa lieriökattiloissa koskevia suosituksia ovat laatineet mm. EPRI Yhdysvalloissa, Ontario Power Generation (OPG) Kanadassa, VGB Saksassa, ESB Irlannissa ja Euroopan Standardisoimisliitto CEN. Saksassa fosfaatin käyttö keskipaineisissakin kattiloissa on harvinaista ja lipeän käyttö rajoittuu kattiloihin, joiden paine on alle 136 bar, joten seuraavassa on tarkasteltu pelkästään EPRI:n, OPG:n, ESB:n ja CEN:n suosituksia (taulukot 4 ja 5).

Taulukko 4. EPRI:n, Ontario Power Generation-yhtiön ja ESB-yhtiön suositukset koskien normaalin käytön aikaisia kattilaveden arvoja, kun kattilan paine on 160 bar (2300 psig) [7, 8].

	Fosfaattikäsittely (OPG)	Fosfaattikäsittely (EPRI)	Tasapainoinen fosfaattikäsittely (EPRI)	Lipeäkäsittely (EPRI)	Lipeäkäsittely (ESB)
pH	9,2 – 9,8	9,2 – 10,0	9,0 – 9,7	9,4 – 9,6*	9,2 - 10,2
PO ₄ (mg/kg)	-	> 2,5	< 2,5	-	-
Na (mg/l)					0,25 - 1,25
NaOH (mg/kg)	-	-	-	1,0 – 1,5*	-
SO ₄ (mg/kg)	< 0,52	< 1,6*	< 0,035	< 0,5*	< 0,15
Cl (mg/kg)	< 0,52	< 0,9*	< 0,035	< 0,4*	< 0,15
Hapan johtokyky (μS/cm)	< 10	-	-	-	< 1,5
O ₂ (μg/kg)					< 10

* Suositusarvot kattilalle, jonka paine on 170 bar ja jossa on välitulistus.

OPG:n ja EPRI:n ohjearvot taulukossa 4 on laadittu kattiloille, joissa syöttöveden annostellaan alkalia ja mahdollisesti jotakin hapenpoistokemikaalia ja syöttöveden happipitoisuus pidetään alhaisena termisen kaasunpoiston avulla. ESB:n ohjeet on sitä vastoin laadittu voimalaitokselle, jonka syöttövedeen tai lauhteeseen annostellaan happea ja haihtuvaa alkalia (ammoniakkia).

VGB:n kombikäsittelyä tai EPRI:n happikäsittelyä koskevat ohjearvot eivät ole käytettävissä, mutta lehtiartikkeleissa esitettyjen tietojen mukaan lieriökattiloissa, joissa nämä ajotavat ovat käytössä, kattilaveden hapan johtokyky pidetään alle $1,5 \mu\text{S}/\text{cm}$, jonka saavuttamiseksi lauhdeet puhdistetaan kokonaan sekavaihtimissa. Kattilaveden happipitoisuus rajoitetaan alle $10 \mu\text{g}/\text{kg}$. Tämä saavutetaan säätämällä hapan annostelu niin, että syöttöveden happipitoisuus on alle $50 \mu\text{g}/\text{kg}$.

Saksassa korkeapaineisissa lieriökattiloissa käytetään pelkästään haihtuvia alkaleja, jotka annostellaan jo syöttövedeen. Haihtuvia alkaleja käytettäessä tulee VGB:n suosituksen mukaan kattilaveden happaman johtokyvyn olla alle $3 \mu\text{S}/\text{cm}$, kun kattilan paine on yli 136 bar ja lämpökuorma on yli $250 \text{ kW}/\text{m}^2$. Suositusta on käytetty selvästikin pohjana laadittaessa CEN:n standardia, jossa esitetyt kattilaveden laatuvaatimukset on esitetty taulukossa 5.

Taulukko 5. Euroopan Standardisoimisliiton standardin EN 12952-12 ohjearvot 160 barin lieriökattilan kattilavedelle [6].

		Kattilassa käytetään haihtumattomia alkaleja	Kattilassa käytetään pelkästään haihtuvia alkaleja
pH		9,3 – 9,7	$\geq 8,0$
Johtokyky	$\mu\text{S}/\text{cm}$	< 30	-
Hapan johtokyky	$\mu\text{S}/\text{cm}$	$< 30^*$ $< 40^{**}$	$< 5 (q \leq 250 \text{ kW}/\text{m}^2)$ $< 3 (q > 250 \text{ kW}/\text{m}^2)$
Fosfaattipitoisuus	$\text{PO}_4 \text{ mg}/\text{l}$	< 3	-
Silikaattipitoisuus	$\text{SiO}_2 \text{ mg}/\text{l}$	$< 0,3$	$< 0,3$

* ilman fosfaatin käyttö

** fosfaattia käytettäessä

Kemikaalien annostelutapa ja ulospuhalluksen käyttö määräytyvät – ajotavasta riippumatta – syöttöveden laadusta ja käytössä olevista ohjearvoista. Yhteistä kaikille em. ohjearvoille on, että mikäli syöttöveden laatu on jatkuvasti ao. ohjeiden mukainen, voidaan kattilaa käyttää pitkiä aikoja ulospuhallus suljettuna, jolloin myös kattilaveden syötettävien kemikaalien annostelu voi olla katkaistuna. Ulospuhallusta – ja sen seurauksena usein myös kemikaalien annostelua kattilaveden – tarvitaan ainoastaan tilanteissa, joissa kattilaveden johtokyky nousee jostakin syystä poikkeuksellisen korkeaksi. Syynä tällaiseen häiriöön voi olla esim. muutos lisäveden laadussa tai lauhteen puhdistuksessa käytettyjen sekavaihtimien ehtyminen.

5 KÄYTTÖKOKEMUKSET

5.1 Kattilaveden pH:n säätö haihtumattomien alkalien avulla

Korkeapaineisten lieriökattiloiden kattilaveden pH:n säädössä on käytetty ja käytetään edelleen yleisesti haihtumattomia alkaleja, natriumfosfaattia ja lipeää, mutta käyttötavat ovat muuttuneet aikojen saatossa. Natriumfosfaatin käytössä tapahtuneita muutoksia kuvaavat hyvin Ontario Power Generation-voimayhtiön voimalaitosten käyttökokemukset [8, 22].

Ontario Power Generation, entinen Ontario Hydro, on eräs maailman suurimmista voimayhtiöstä. Koko yhtiön sähköntuottokapasiteetti on 22 700 MW, josta fossiilia polttoaineita käyttävissä lieriökattiloissa tuotetaan enimmillään 9 700 MW. Fossiilisia polttoaineita käyttäviä voimalaitoksia on kuusi ja käytössä olevia kattiloita 24 kpl. Voimalaitoksista viidessä on pääasiallinen polttoaine hiili ja yhdessä maakaasu ja öljy.

OPG:n lieriökattiloissa käytettiin kattilaveden pH:n säädössä aina 1970-luvun puoleen väliin saakka joko pelkästään trinatriumfosfaattia tai tri-, di- ja mononatriumfosfaatin seoksia. Voimalaitoksen veden laadun hallinnassa oli kuitenkin ongelmia: ylösajoissa kattilaveden fosfaattipitoisuus laski ja pH nousi, kun taas alasajoissa ja seisokeissa fosfaattipitoisuus kasvoi ja kattilaveden pH laski. Pahimmillaan muutokset kattilaveden pH:ssa olivat niin suuria, että seisokeissa kattilavesi muuttui happamaksi. Kattiloissa, joissa pH:n pudotukset olivat suurimpia ja taajimpaan toistuvia (useita kattiloita ajettiin tehotarpeen mukaan, jolloin ylös- ja alasajoja tapahtui usein), kattilavesi oli ajoittain tummaa putkien pinnoilta irronneen magnetiitin takia. Myös vetyhyökkäyksen ja väsymiskorroosion aiheuttamia vaurioita tapahtui.

Korjaavia toimenpiteitä harkittaessa oli vaihtoehtoina nykykäytännön modifiointi tai siirtyminen pelkästään lipeän tai haihtuvien alkalien käyttöön. Lipeän käyttöön katsottiin liittyvän riskin, että lauhdutinvuodon yhteydessä kattilavedestä voisi tulla liian alkalista. Pelkästään haihtuvien alkalien käyttö puolestaan todettiin liian kalliiksi, sillä se olisi edellyttänyt huomattavia muutoksia lauhteiden puhdistukseen syöttö- ja kattilaveden laadun parantamiseksi. Valituksi tuli siten vaihtoehto, jossa ongelmat yritetään ratkaista fosfaatin käyttöä kehittämällä.

Ensimmäinen korjaava toimenpide oli, että pH:n pudotus pyrittiin estämään lisäämään kattilaveteen lipeää alasajoissa ja seisokeissa. Tämän keinon todettiin auttavan vähitellen pH:n laskuihin, mutta fosfaatin piiloutumiseen tehoajon aikana sillä ei ollut vaikutusta. Fosfaatin piiloutumiseen lääke löydettiin selvittäessä fosfaatin annostelun katkaisun vaikutuksia: fosfaattipitoisuuden havaittiin aluksi laskevan, mutta vakiintuvan sitten – yhdessä pH:n kanssa – samalle tasolle useiksi päviksi. Tulos tulkittiin niin, että fosfaattipitoisuudella oli kussakin kattilassa taso, jonka alapuolella fosfaattia voidaan käyttää ilman piiloutumista. Tämän tason todettiin vaihtelevan OPG:n kattiloissa 0,1 mg/l ja 2,0 mg/l välillä.

Pelkästään fosfaattipitoisuuden alentamisella ei kuitenkaan ongelmia saatu ratkaistua, sillä muutamissa tapauksissa fosfaattipitoisuuden alentamisesta seurasi vetyhyökkäysvaurioita. Kaikissa vetyhyökkäyksistä kärsineissä voimalaitoksissa käytettiin pelkästään trinatriumfosfaattia (ei di- tai mononatriumfosfaattia). Yhteistä vaurioille oli myöskin, että kattilaveden kloridipitoisuudet olivat suhteellisen korkeita.

Koska tuolloin tiedossa olleet fosfaatin reaktiot kattilavedessä eivät selittäneet fosfaatin piiloutumista tehoajon aikana ja vetyhyökkäysten syntyä edellä kuvatuissa tapauksissa, aloitettiin mm. Westinghousen toimesta laboratoriotutkimukset fosfaatin käytön vaikutusten selvittämiseksi. Laboratoriokokeissa, joissa natriumfosfaattiliuos johdettiin magnetiittia sisältäneen läpivirtausastian läpi, havaittiin mm. että fosfaatti ja natrium reagoivat magnetiitin kanssa, kun lämpötila ylittää 177 °C ja natriumfosfaatin pitoisuus on riittävän korkea. Reaktiot tapahtuivat kuitenkin huomattavasti alle pitoisuuden, joissa natriumfosfaatti alkaa kietyä puhtaassa vedessä. Natriumfosfaatin ja magnetiitin reaktioiden seurauksena läpivirtausastian läpi virranneen natriumin ja fosfaatin suhde nousi, joten magnetiitin, natriumin ja fosfaatin reaktiotuloksena syntyneessä yhdisteessä suhde oli matalampi kuin astiaan virranneessa vedessä. Kun läpivirtausastiaan johdettiin tämän jälkeen puhdasta vettä, laski veden pH magnetiitin, natriumin ja fosfaatin muodostaman yhdisteen liukenemisen seurauksena. Näin tapahtui, kun Na/PO₄-suhde astiaan kokeen alussa virranneessa vedessä oli 1,5 – 2,8.

Westinghousen toimesta tehdyissä tutkimuksissa oli veden lämpötila korkeintaan 316 °C. Myöhemmin kanadalaisten tekemissä tutkimuksissa varmennettiin, että tulokset pätevät myös korkeammissa lämpötiloissa aina 360 °C saakka.

Edellä kuvatut tutkimustulokset selittivät fosfaatin piiloutumisen ja siihen liittyneet muutokset kattilaveden pH:ssa. Erillisissä laboratoriokokeissa oli jo aiemmin osoitettu, että hiiliteräksen korroosio nopeutui natriumfosfaattiliuoksissa Na/PO₄-suhteen laskiessa, joten yhdessä em. tulokset selittivät myös huomattavan osan havaituista korroosiovaurioista, joita on tapahtunut erilaisia natriumfosfaattiyhdisteitä käyttäneissä kattiloissa, joissa Na/PO₄-suhde oli alle 2,6. Tämä vauriomekanismi on sittemmin nimetty happaman fosfaatin aiheuttamaksi korroosioksi. Vauriomekanismin olemassaolo on sittemmin voitu varmistaa myös laboratoriokokein [23].

Fosfaatin piiloutumisen ja vetyhyökkäysten välinen yhteys on edelleen todistamatta, mutta on kuitenkin mahdollista, että fosfaatin piiloutumisen seurauksena kerrostumien sisällä olevan veden Na/PO₄-suhde voi laskea aikaa myöten jopa alle 1,5, jolloin veden pH on niin alhainen, että korroosio voi edetä hyvin nopeasti. Osa korroosiossa syntyvästä vedystä saattaa tällöin kulkeutua hiiliteräkseen saaden aikaan vetyhyökkäyksen. Tätä ilmiötä mahdollisesti edesauttaa kattilaveden natriumfosfaattipitoisuuden lasku, jonka seurauksena varsinkin kerrostumisessa olevan veden pH laskee magnetiitin, natriumin ja fosfaatin liuetessa samaan tapaan kuin läpivirtausastiassa tehdyissä kokeissa.

Tehtyjen laboratorio- ja kenttäkokeiden perusteella laadittiin OPG:ssä vuonna 1986 omat ohjeet koskien veden laatua ja kemikaalien annostelua käytössä olleissa lieriökattiloissa. Ohjeiden mukaan ylösajojen yhteydessä pH:n säätö tehdään lipeällä ja käytön aikana trinatriumfosfaatilla. Ulospuhallus pyritään pitämään mahdollisimman pienenä. Parhaimmillaan, kun lauhdepiiri on tiivis, ulospuhallus voidaan pitää pitkiä aikoja kiinni, jolloin myös natriumfosfaatin syöttö voi olla katkaistuna. Kanadalaisten kokemusten mukaan ko. ajotavalla on onnistuttu pidentämään kattiloiden peittausväliä huomattavasti niin, että yhtäkään kattilaa, jossa ko. ajotapa ja siihen liittyvät ohjeet ovat käytössä, ei ole tarvinnut peitata. Verrattuna 1970-luvulla vallinneeseen tilanteeseen, jolloin kattilat peitattiin keskimäärin viiden vuoden välein, on parannus hyvin huomattava.

Siirtyminen ko. ajotapaan on tapahtunut OPG:n laitoksissa asteittain niin, että ensimmäiset kattilat, joissa ko. ajotapa otettiin käyttöön, ovat olleet käytössä nyt noin 15 vuotta ilman peittausta. Kerrostumien paksuus ko. kattiloiden putkissa on tehtyjen mittausten mukaan vakiintunut tasolle 60 – 80 μm . Kerrostumien muodostumista seurataan ottamalla putkinäytteitä viiden vuoden välein, jos kerrostumien paksuus on korkeintaan 60 μm , ja kolmen vuoden välein, jos kerrostumat ovat tätä paksumpia. Kattiloissa, joissa ko. ajotapa on ollut käytössä, ei ole ollut putkivaurioita, joiden syy olisi sisäpuolisten kerrostumien muodostuminen tai sisäpuolinen korroosio.

Syöttövesikemikaaleina käytetään edelleen ammoniakkia ja hydratsiinia lukuun ottamatta yhden laitoksen yksiköitä, joissa hydratsiinin käyttö on lopetettu ekonomaisereiden korroosio-ongelmien takia. Vaurioiden syntyyn osasyynä oli, että ko. yksiköissä syöttöveden hapan johtokyky oli korkeampi kuin muissa yksiköissä, luokkaa 0,3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ [7].

Vaikka Westinghousen ja OPG:n toimesta tehdyt tutkimukset osoittivat jo 1980-luvun lopulla, että di- ja mononatriumfosfaatin käytöstä voi seurata happaman fosfaatin aiheuttamaa syöpymää, ko. yhdisteitä käytetään edelleen. Esimerkki näin aikaansaadusta vauriosta on esitetty lähteessä [24]:

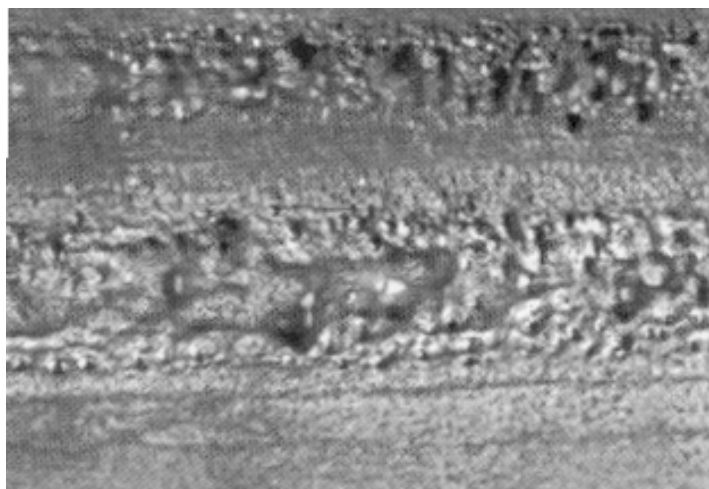
Polttoaineenaan hiiltä käyttävällä 180 barin lieriökattilalaitoksella käytettiin kattilavesikemikaaleina tri- ja dinatriumfosfaattia. Kattilaveden pH säädettiin alueelle 9,1 – 9,6 käyttäen 3 – 6 mg/l fosfaattia niin, että Na/PO₄-suhde oli 2,2 – 2,6.

Kun kattilaa oli käytetty noin kolme vuotta, tehtiin polttoaineen syötössä ja ilmajaossa muutoksia, joiden seurauksena palaminen keskittyi aikaisempaa alemmas. Tämän seurauksena pH:n säätö häiriintyi niin, että säätöyrityksistä huolimatta pH vaihteli alueella 8,2 – 9,9, fosfaattipitoisuus 3,5 – 10,8 mg/l ja Na/PO₄-suhde 2,0 – 3,0. Kattilaveden pH:ta yritettiin ohjata myös mononatriumfosfaattia käyttäen. Ongelmia ei tälläkään tavalla saatu ratkaistua, mutta tästä huolimatta kattilan käyttöä jatkettiin ajotapaa muuttamatta.

Noin kaksi vuotta polton muutosten jälkeen tehdyssä määräaikaistarkastuksessa havaittiin sisäpuolista syöpymää yli 400:ssä kattilan seinäputkessa. Vauriot olivat suurimpia nokan putkissa, jotka eivät olleet pystysuoria, mutta vaurioita oli myös pystysuorissa seinäputkissa. Kuvassa 5 on esitetty tyypillinen vaurio ilman käsittelyä; kuvassa 6 on sama vaurio, kun kerrostuma on poistettu happopesulla.



Kuva 5. Kattilaputken sisäpinta kohdasta, jossa on happaman fosfaatin aiheuttama syöpymää (ilman puhdistusta) [24].



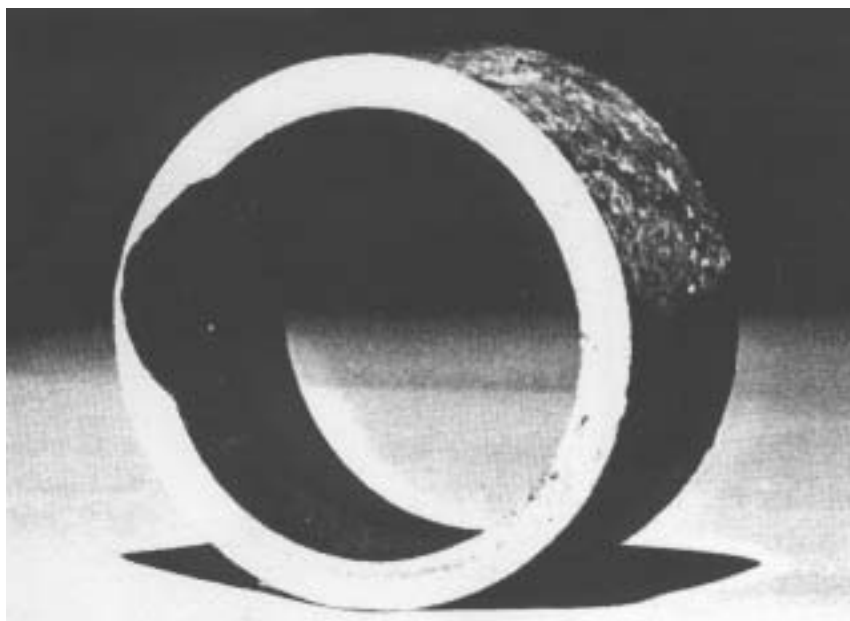
Kuva 6. Kattilaputken sisäpinta kohdasta, jossa on happaman fosfaatin aiheuttama syöpymää (happopesun jälkeen) [24].

Kerrostumista löydettiin raudan ohella pääasiassa fosfaattia sekä pieniä määriä piitä, mangaania, nikkeliä ja kuparia. Natriumia kerrostumissa oli vähän tai ei lainkaan. Fosfaatin havaittiin kerääntyneen syöpymän pohjalle, mikä viittasi vahvasti siihen, että fosfaatti oli edesauttanut syöpymän syntyä. Tällä perusteella vaurion syyksi pääteltiin happaman fosfaatin aiheuttama korroosio.

Korjaavana toimenpiteenä oli fosfaattipitoisuuden lasku ja lipeän käyttöönotto OPG:n ohjeiden mukaisesti. Muutoksen seurauksena kattilaveden pH stabiloitui eikä uusia vaurioita ilmaantunut.

Pelkästään lipeän käyttö kattilaveden pH:n säädössä on yleistä mm. Iso-Britanniassa. Käyttökokemuksia tästä ajotavasta on tiedossa ESB:n Moneypointin laitokselta, jossa on vuodesta 1998 lähtien kokeiltu myös hapen annostelua (ohjearvot ks. taulukot 3 ja 4) [8]. Kattilaveden pH:n säädön on todettu toimivan lipeällä hyvin. Kattilassa ei ollut sisäpuolisesta korroosiosta aiheutuneita vuotoja ja höyryn natriumpitoisuus on hyvin matala, joten lipeän käyttöön ei ole liittynyt mitään negatiivisia vaikutuksia. Hydratsiinin käytön lopettamisella ja siirtymisellä hapen annosteluun ei ollut vaikutusta tapaan, jolla lipeää käytettiin.

Käytettäessä lipeää kattilaveden pH:n säätöön on mahdollista, että lipeää konsentroituu kattilaputkien sisäpuolisiin kerrostumiin niin, että kerrostumien veden pH nousee huomattavasti kattilaveden pH:ta korkeammaksi. Tällöin vaarana on, että hiiliterästä suojaava magnetiittikalvo liukenee pois, jolloin korrosio pääsee etenemään perusaineessa esteettä (kuva 7).



Kuva 7. Lipeäsyöpymän vaurioittama kattilaputki

Lipeäsyöpymän syynä on tavallisesti kiertohäiriö tai ylisuuri paikallinen lämpökuorma, jonka seurauksena lipeää pääsee konsentroitumaan hallitsemattomasti. Soodakattiloissa, joissa lämpökuormat ovat yleensä huomattavan maltillisia verrattuna fossiilisten kattiloiden lämpökuormiin, ei vaaraa lipeäsyöpymistä pitäisi olla.

5.2 Kattilaveden pH:n säätö pelkästään haihtuvien alkalien avulla

Kattilaveden pH voidaan säätää myös pelkästään haihtuvien alkalien, kuten ammoniakkin, avulla, jos veden laatu on riittävän hyvä. Näin on menetelty esimerkiksi Saksassa, jossa jo 1980-luvulla suositeltiin pelkästään haihtuvien alkalien käyttöä lieriökattiloissa, joiden paine ylittää 160 bar [25]. Suositukseen on suhtauduttu vakavaksi, sillä vuonna 1994 tehdyn, 581 lieriökattilaa kattaneen selvityksen mukaan kaikissa saksalaisissa kattiloissa, joiden paine ylitti 136 bar, käytettiin pelkästään haihtuvia alkaleja [26].

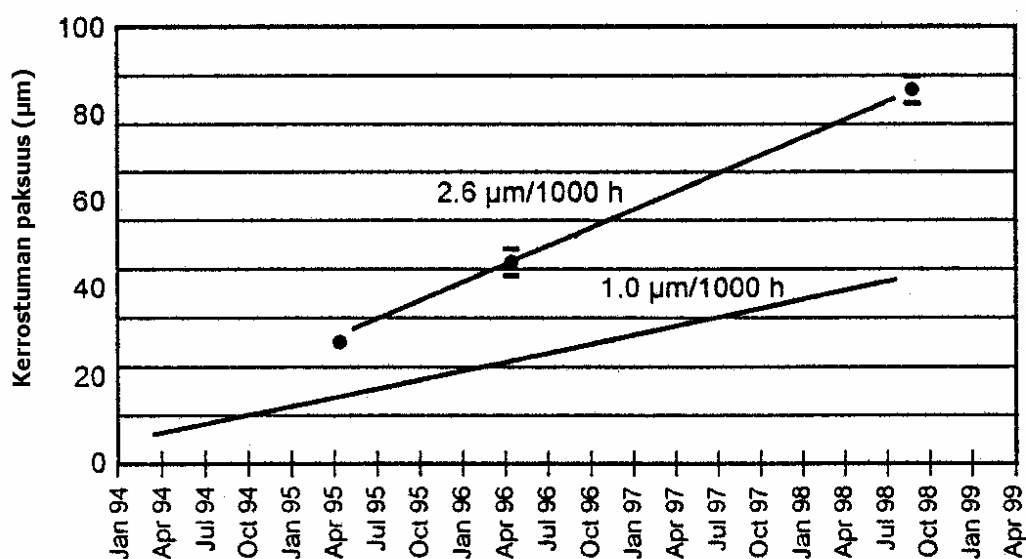
Merkitävin pelkästään haihtuvien alkalien käyttöön liittyvä etu on, että tällöin ainakaan happaman fosfaatin aiheuttama korroosio ei ole mahdollista ja lipeänkin aiheuttama korroosio on epätodennäköinen. Lisäksi tilanteessa, jossa kattilavettä kulkeutuu jostakin syystä höyryyn, riski tulistimien tai turbiinin likaantumisesta on pienempi, jos kattilaveteen ei tarkoituksella lisätä lipeää ja/tai natriumfosfaattia.

Haihtuvien alkalien käyttöön liittyvä heikkous puolestaan on, että haihtuvien alkalien tarjoama puskuri pH:n heilahduksia vastaan on huomattavasti heikompi kuin fosfaatilla tai lipeällä. Ammoniakki, joka on yleisimmin käytetty haihtuva alkali, on noin 160 barin paineessa niin haihtuvaa, että sen pitoisuus kattilavedessä on tasapainotilanteessakin alhaisempi kuin syöttövedessä tai höyryssä. Tämän vuoksi ammoniakkin annostelun lisäys näkyy selvemmin syöttöveden, höyryn ja lauhteen pH:ssa kuin kattilavedessä, kun taas happamien aineiden vaikutus näkyy helpommin kattilavedessä kuin syöttövedessä.

Ammoniakin kykyä neutraloida kattilaveteen joutuneet hapot on tarkasteltu laskennallisesti [10]. Tulosten mukaan ammoniakkin tarjoama puskuri on niin heikko, että kattilaveden kloridi- ja sulfaattipitoisuuksien ollessa niin matalia, että veden johtokyky on alle Saksassa käytetyn kattilaveden happaman johtokyvyn raja-arvon ($3 \mu\text{S}/\text{cm}$), kattilaveden pH laskee happamalle puolelle. Esim. kun kattilaveden kloridipitoisuus on $0,1 \text{ mg/l}$ ja pH 25°C lämpötilassa $9,0$, niin kattilaveden pH 350°C lämpötilassa on vain $5,65$, kun neutraalille vedellä pH 350°C lämpötilassa on $6,1$. Selityksenä sille, että tästä huolimatta mm. saksalaisissa voimalaitoksissa sisäpuolisen korroosion aiheuttamat vauriot ovat harvinaisia, on esitetty, että ko. laitoksilla kattilaveden alkalointiin osallistuu myös lipeä, jota vuotaa sekä lisäveteen että lauhteeseen anionivaihtimista, joissa lipeää käytetään massojen elvytyksissä [10].

Toinen pelkästään haihtuvien alkalien käyttöön liittyvä erityispiirre on, että esim. ammoniakkia käytettäessä muodostavat happamat epäpuhtaudet kattilavedessä ammoniumsuoloja, kuten ammoniumkloridia ja ammoniumsulfaattia. Ko. yhdisteet ovat selvästi helpommin haihtuvia kuin vastaavat natriumsuolat, joita syntyy, kun kattilavedessä on lipeää tai trinatriumfosfaattia. Tämän vuoksi mm. kattilaveden kloridi- ja sulfaattipitoisuuksia koskevat ohjearvot ovat huomattavasti tiukemmat pelkästään haihtuvia alkaleja käytettäessä kuin lipeää tai natriumfosfaattia käytettäessä. Myös orgaanisten happojen, kuten muurahaishapon ja etikkahapon, suolat (formiaatti ja asetaatti) käyttäytyvät samalla tavoin, ts. ne haihtuvat helpommin kattilassa, jonka vedessä on pelkästään haihtuvia alkaleja kuin kattilassa, jonka vedessä on myös lipeää tai natriumfosfaattia [11].

Kirjallisuudessa on esitetty käyttökokemuksia pelkästään haihtuvien alkalien käytöstä mm. Australiasta, jossa ainakin 16 korkeapaineisessa lieriökattilassa käytetään pelkästään haihtuvia alkaleja [27]. Kattiloiden likaantumisenopeudesta tiedot on esitetty viidestä kattilasta, joiden paine on 160 – 180 bar. Ko. kattilat on peitattu kerrostumien paksuuden ylittäessä 75 μm . Peittausväli ko. kattiloissa on vaihdellut 6 - 12 vuoden välillä. Tyypilliset tulokset kahdelta kattilalta on esitetty kuvassa 8.



Kuva 8. Sisäpuolisten kerrostumien paksuuden muutos 1994 – 1999 kahdessa australialaisessa 180 barin lieriökattilassa, joiden kattilaveden pH säädetään pelkästään haihtumattomilla alkaleilla [27].

Kuvan 8 tulokset ovat kahdesta identtisestä kattilasta. Syyksi likaantumisenopeudessa havaittuun eroon on esitetty erot lauhteen ja syöttöveden happipitoisuudessa.

Osalla varsinkin keskipaineisia kattiloita on korvattu aiemmin haihtuvana alkalina käytetty ammoniakki jollakin amiiniseoksella, jossa on mukana myös ammoniakkia vaikeammin haihtuvia alkaleja. Muutoksen avulla on pyritty vahvistamaan pH-puskuria kattilavedessä ja laauhteessa. Osassa seoksista on mukana myös pinta-aktiivisia amiineja, joiden avulla on pyritty hidastamaan magnetiittikerrostumien muodostumista kattilaan. Näitä seoksia on käytetty pääasiassa matala- ja keskipaineisissa kattiloissa [21], joten korkeapaineisista kattiloista ei ole saatavissa pitkän ajan käyttökokemuksia koskien kattilaputkien kerrostumien muodostumista. Kirjallisuudesta ei löytynyt myöskään tietoja koskien ko. seoksien kykyä estää korroosiota kattilaveden laadun ollessa heikko.

5.3 Syöttöveden käsittely hapenpoistokemikaalilla ja haihtuvalla alkalilla

Ilmeisesti kaikki kanadalaiset ja australialaiset voimalaitokset, joiden käyttökokemuksia kattilaveden pH:n säädön osalta käsiteltiin edellä, käyttävät syöttöveden käsittelyssä perinteisiä kemikaaleja, hydratsiinia ja ammoniakkia. Tämä käsittelytapa on edelleen vallitseva muuallakin. Usein käsittelytapaa muutetaan vasta, jos ko. tapaan liittyy joitakin ongelmia. Näin on menetelty osalla myös australialaisista voimalaitoksista, joissa syöttövesijärjestelmien korroosion estämiseksi ja kattilan likaantumisen hidastamiseksi on joko lopetettu hydratsiinin annostelu kokonaan tai aloitettu myös hapen annostelu.

Kirjallisuudessa on kuvattu joitakin tapauksia, joissa hydratsiinin vaihdolla esim. karbohydratsidiin on voitu laskea syöttöveden rautapitoisuutta huomattavasti tasolta 3 – 6 µg/l tasolle 0,2 – 0,3 µg/l. Tästä huolimatta kattilan kerrostumien muodostuminen jatkui kunnes kerrostumien massatiheydeksi vakiintui noin 26 mg/cm². Kerrostuman paksuus on todennäköisesti ollut tällöin noin 80 µm. Ko. tapauksessa kattilaveden pH:n säädössä käytettiin natriumfosfaattia, joten kanadalaisten kokemusten perusteella tuloksia voidaan pitää jotakuinkin odotettuina.

Syitä siihen, miksi hydratsiinista on luovuttu joillakin voimalaitoksilla, on todennäköisesti useita eikä niiden kattava kartoitus ollut mahdollista tämän selvityksen puitteissa. Seuraavassa on kuitenkin esitetty joitakin tapauksia, jotka ilmentävät sekä tyypillisiä ongelmia, joita hydratsiinin käyttöön on liittynyt, että erilaisilla korjauskeinoilla saavutettavissa olevia tuloksia.

5.4 Syöttöveden käsittely pelkästään haihtuvalla alkalilla

Jo 1980-luvulla osassa lieriökattiloista luovuttiin hydratsiinin käytöstä lähinnä syöttöveden rautapitoisuuksien alentamiseksi. Keino lainattiin läpivirtauskattiloista, joissa oli havaittu, että hydratsiinin käytön lopetuksen ja happikäsittelyn avulla voitiin hidastaa kattilan likaantumista ja paine-eron kasvua kattilan yli.

Tietävästi ainoa Suomessa käytössä oleva korkeapaineinen lieriökattila, jossa ei käytetä hydratsiinia tai jotakin sitä korvaavaa kemikaalia, on käytössä Alholmens Kraftin voimalaitoksella. Laitos on otettu käyttöön vuonna 2001 ja sen suunnittelupaine on 165 bar ja tulistetun höyryn lämpötila on 545 °C.

Alholmens Kraftin laitoksella käytettiin aikaisemmin syöttövesikemikaalina karbohydratsidin ja haihtuvien alkalien seosta. Kahden vuoden takuuajan loppupuoliskolla havaittiin, että kattilan ruiskutusvesiventtiilit likaantuivat niin, että ne jouduttiin puhdistamaan pahimmillaan 1 – 3 kk ajon jälkeen. Myös syöttövesisäiliön pohjalla oleva tukki, johon korkeapaine-esilämmittimen nro 1 lauhde johdetaan, tukkeutui käytössä jatkuvasti (ja avautui alasajoissa).

Ongelman korjaamiseksi päätettiin kemikaalien annostelua muuttaa niin, että kemikaaliseoksen sijasta syöttöveteen annostellaan ainoastaan ammoniakkia. Karbohydratsidin annostelun katkaisu katsottiin voitavan toteuttaa turvallisesti, sillä termisen kaasunpoiston takia syöttöveden happipitoisuus oli hyvin alhainen ilman karbohydratsidiakin.

Kemikaaliseoksen annostelun katkaisulla pyrittiin parantamaan veden laatua, koska epäiltiin, että ko. aineet hajoavat piirissä ja niiden hajoamistuotteet heikentävät veden laatua, ts. nostavat lauhdeiden ja syöttöveden hapanta johtokykyä. Annostelun muutoksen yhteydessä havaittiinkin, että syöttöveden hapantojohtokyky laski huomattavasti tasolta 0,4 – 1,0 $\mu\text{S}/\text{cm}$ tasolle 0,2 – 0,4 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Kemikaalien annostelun muutoksella ei ollut vaikutusta syöttöveden happipitoisuuteen. Myös redox-potentiaali oli alhainen.

Kemikaalien annostelun muutoksen ansiosta on piirissä kiertävän raudan määrä pienentynyt niin, että ruiskutusvesiventtiilit eivät ole tukkeutuneet helmikuun 2004 jälkeen kuin kerran puolessa vuodessa, kun vastaavana jaksona ennen vaihtoa tukkeutumisia oli kahdeksan kertaa. On luultavaa, että muutoksen ansiosta myös kattilaputket likaantuvat hitaammin kuin aiemmin.

5.5 Syöttöveden happikäsittely (kombiajotapa)

Happikäsittelyä (kombiajotapaa) on käytetty laajalti läpivirtauskattiloissa, mutta lieriökattiloissa sen käyttö on yleistynyt hitaasti. Esim. Yhdysvalloissa happikäsittelyä alettiin käyttää lieriökattiloissa vasta 1994. Vuonna 2000 happikäsittelyä käyttäviä lieriökattiloita arvioitiin olevan maailmassa noin 50 [4]. Ainoa Euroopassa toimiva korkeapaineinen lieriökattilalaitos, jossa käytetään happikäsittelyä, on Moneypointin laitos Irlannissa [8, 28].

Moneypointin laitoksella on kolme Foster Wheelerin toimittamaa 165 barin lieriökattilaa, joiden pääasiallinen polttoaine on hiili. Kattilat otettiin käyttöön 1985, 1986 ja 1987. Aluksi vedenkäsittelyn toteutustapa oli tavanomainen: syöttövesikemikaaleina laitoksella käytettiin ammoniakkia (pH 9,0 – 9,2) ja hydratsiinia (pitoisuus syöttövedessä ennen ekonomaiseria noin 0,01 mg/l) ja kattilaveden pH säädettiin lipeällä (normaalisti kattilaveden pH yli 9,3, lipeän pitoisuus 0,65 – 0,7 mg/l, hapantojohtokyky alle 2 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

Laitoksen käyttöönotosta alkaen ongelmana oli syöttöveden säätöventtiilin likaantuminen magnetiitin vaikutuksesta (kuva 9). Ongelmaa yritettiin poistaa nostamalla syöttöveden pH:ta lisäämällä ammoniakin annostelua. Muutoksen ansiosta syöttöveden rautapitoisuus laski arvosta 7,4 µg/l arvoon 4,6 µg/l. Syöttöveden likaantuminen hidastui, mutta ongelma ei poistunut kokonaan.



Kuva 9. Huoltoon otettu Moneypointin laitoksen syöttöveden säätöventtiili ennen vesikemiassa tehtyjä muutoksia (huom. pienten reikien tukkeutuminen)

Moneypointin laitoksella oli 1990-luvun puolivälissä useita vuotoja korkeapaineisissa esilämmittimissä. Vuotojen syyksi todettiin vesipuolen korroosio (kuva 10).



Kuva 10. Moneypointin laitoksen korkeapaine-esilämmittimen päätylevy ennen vesikemiassa tehtyjä muutoksia.

Korjausvaihtoehtoina olivat korkeapaineisten esilämmittimien vaihto korroosiota paremmin kestävään teräkseen (kromipitoisuus väh. 1,25 %) tai vedenkäsittelyn muuttaminen. Esilämmittimien vaihtokustannukset arvioitiin noin 600 000 euroksi, joten laitoksilla päätettiin kokeilla, voitaisiinko korroosio-ongelmat saada hallintaan vesikemiaa muuttamalla.

Muutokset aloitettiin katkaisemalla hydratsiinin syöttö joulukuussa 1997. Tätä ennen hydratsiinia oli annosteltu niin, että ekonomaiseria ennen syöttöveden hydratsiinipitoisuus oli noin 10 µg/l.

Hydratsiinin annostelun keskeytyksellä oli seuraavat vaikutukset:

- syöttöveden hapan johtokyky nousi arvosta 0,08 µS/cm arvoon 0,12 µS/cm kesäkuuhun 1998 mennessä, jolloin aloitettiin hapen annostelu.
- syöttöveden happipitoisuus ennen ekonomaiseria pysytteli alle 5 µg/l.
- syöttöveden rautapitoisuus ennen ekonomaiseria laski arvosta 4,6 µg/l arvoon 1,8 µg/l.

Vaikka syöttöveden rautapitoisuutta saatiin laskettua huomattavasti pelkästään lopettamalla hydratsiinin annostelu, päätettiin voimalaitoksella jatkaa muutoksia aloittamalla hapen annostelu (kuva 11). Annostelu toteutettiin lisäämällä happea syöttövesipumppujen imupuolelle niin, että syöttöveden happipitoisuus ennen ekonomaiseria oli noin 20 - 30 µg/l.



Kuva 11. Hapen annostelulaitteisto (syöttö syvesäiliön jälkeen).

Annostelua aloitettaessa todettiin hapen lisäyksen tulevan näkyviin vasta noin kahden päivän viipeellä. Muutoksella ei ollut vaikutusta kattilaveden happipitoisuuteen, joka pysytteli alle 5 µg/l myös hapen annostelun jälkeen.

Hapen annostelun seurauksena

- syöttöveden hapen johtokyky nousi ollen noin 0,10 - 0,15 µS/cm
- syöttöveden rautapitoisuuden keskiarvo laski arvosta 1,8 µg/l arvoon 0,6 µg/l.

Happaman johtokyvyn nousun syynä uskotaan olevan orgaanisten aineiden hajoamisen lisääntyminen happipitoisuuden noustessa.

Kattilaveden käsittelyyn happiannostelulla ei ollut muita vaikutuksia kuin että kattilaveden hapen johtokyky pyritään pitämään alle 1,5 µS/cm, kun aiemmin maksimiarvo oli 2,0 µS/cm.

Vesikemian muutosten vaikutukset ovat selvimmin havaittavissa syöttövesipiirin pintojen värimuutoksina (kuvat 12 ja 13). Muutosten seurauksena tarve syöttövesiventtiilin vuotuiheen puhdistukseen on poistunut ja 1-yksikön korkeapaineisia esilämmittimiä on voitu käyttää ilman vuotoja esilämmittimiä vaihtamatta. Yksiköillä 2 ja 3, joissa hydratsiinin annostelu katkaistiin ja hapen annostelu otettiin käyttöön myöhemmin (vuosina 1997 ja 2001), jouduttiin osa esilämmittimistä vaihtamaan.



Kuva 12. Moneypointin laitoksen syöttöveden säätöventtiili vesikemian muutosten jälkeen.



Kuva 13. Moneypointin laitoksen korkeapaine-esilämmittimen päätylevy vesikemian muutosten jälkeen.

Vesikemian muutoksia on Moneypointin laitoksella jatkettu niin, että happianostelun paikka on siirretty lauhdepumppujen imuun ja syöttöveden pH:ta on laskettu tasolle 9,0 sekavaihtimien ajojakson pidentämiseksi. Tehdyillä muutoksilla ei ole ollut vaikutusta syöttöveden rautapitoisuuteen.

Syöttövesi- ja lauhdepiirin muutoksilla ei sen sijaan ole ollut mitään ilmeistä vaikutusta kattilaputkien kuntoon tähän asti kerättyjen putkinäytteiden perusteella. Näytteitä on kerätty vuonna 2000 2-yksikön kattilasta, kun hydratsiinin annostelun katkaisusta oli kulunut kolme vuotta. Uusia näytteitä kerätään tämän syksyn aikana.

Koska Moneypointin laitos on oli ensimmäinen lieriökattilalaitos Euroopassa, jossa aloitettiin hapen annostelu syöttöveteen, seurattiin vesikemian muutoksia tehostetusti. Seurantaan kuului mm. uuden näytelinjan rakentaminen syöttövesilinjaan ja jatkuvatoimisten happipitoisuus- ja redox-potentiaalimittausten käyttöönotto. Mittausten avulla voitiin varmentaa, että muutokset tapahtuivat hallitusti. Esimerkiksi hydratsiinin annostelun katkaisu oli selvästi havaittavissa redox-potentiaalissa, vaikka happipitoisuudessa ei tapahtunut merkittävää muutosta. Hapen annostelun aloitus nosti redox-potentiaalia edelleen.

YHTEENVETO JA JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä selvityksessä on tarkasteltu fossiilia polttoaineita käyttävissä korkeapaineissa (noin 160 bar) lieriökattiloissa käytettyjä vedenkäsittelytapoja ja niistä saatuja käyttökokemuksia. Tarkastelun tavoitteena on ollut selvittää, olisiko jokin jo nykyisin käytössä olevista vedenkäsittelytavoista sopiva myös korkeapaineisiin soodakattiloihin. Fossiilisia polttoaineita käyttävissä kattiloissa on putkimateriaalina käytetty hiiliterästä, joten selvityksen johtopäätökset pätevät, jos myös korkeapaineisen soodakattilan putkimateriaalina on hiiliteräs, joka on mahdollisesti pinnoitettu jollakin muulla materiaalilla.

Fossiilisia polttoaineita käyttävistä lieriökattiloista saatujen käyttökokemusten voidaan – edellä mainitulla rajauksella – olettaa pätevän korkeapaineisiin soodakattiloihin edellyttäen, että soodakattiloiden lämpökuormat ovat pienempiä kuin fossiilisia polttoaineita käyttävissä kattilossa. Eroja kattiloiden kesken saat-
taa olla myös mm. syöttöveden esilämmityksen toteutuksessa, mutta koska tiedossa ei ole, miten esilämmitys toteutetaan korkeapaineisissa soodakattiloissa, ei mahdollisten erojen vaikutuksia ole tässä selvityksessä käsitelty.

Konventionaalisten lieriökattiloiden käyttökokemusten perusteella suositeltavimmat kattilaveden pH:n säätökemikaalit ovat lipeä ja trinatriumfosfaatti. Lipeän ja trinatriumfosfaatin käytön etuna pelkästään haihtuvien alkalien käyttöön verrattuna on, että

- kattilaveden pH on vähemmän altis heilahduksille, joita voi tapahtua veden laadun muutosten seurauksena, joten kattilaveden pH:n säätötarve on pienempi
- kattilaveden ohjearovot happamalle johtokyvyille ovat korkeampia kuin pelkästään haihtuvia alkaleja käyttäville kattiloille, jonka ansiosta ulospuhallusta voidaan pitää pienempänä ja sen säätötarve on vähäisempi
- kattilaputkien sisäpuolisten kerrostumien paksuus ei kasva kattilan ikääntyessä yli 60 – 80 µm, jonka ansiosta kattiloita ei todennäköisesti tarvitse peitata säännöllisesti, toisin kuin pelkästään haihtuvia alkaleja käyttäviä kattiloita.

Lipeän ja fosfaatin käytön potentiaaliset haitat, kuten happaman fosfaatin tai lipeän aiheuttamat korroosioauriot, fosfaatin kiteytyminen lämmönsiirtokriisistä kärsivien putkien sisäpinnoille tai natriumin ja fosfaatin kulkeutuminen tulistimiin ja edelleen turbiiniin, ovat estettävissä suunnittelemalla ja rakentamalla kattilat asianmukaisesti ja käyttämällä kemikaaleja hallitusti.

On periaatteessa mahdollista, että sisäpuolisten kerrostumien muodostuminen on hallittavissa vielä lipeää ja fosfaattia tehokkaamminkin pinta-aktiivisilla amiineilla. Korkeapaineisissa kattiloissa on käytössä muutamia amiiniseoksia, mutta käytettävissä ei ole tutkimustuloksia tai käyttökokemuksia, joiden perusteella ko. aineiden vaikutuksia kattilan likaantumiseen tai korroosioon voitaisiin arvioida. Tämän vuoksi pinta-aktiivisten amiinien käyttöä korkeapaineisissa soodakattiloissa ei voida suositella.

Merkittävä syy konventionaalisten kattiloiden likaantumiseen on ollut korroosio esilämmittimissä ja ekonomaisereissa. Ei ole syytä epäillä, etteikö huolellisella suunnittelulla voitaisi ko. ongelmat ehkäistä jo ennalta, jolloin syöttöveden ja lauhteiden käsittelyssä voidaan pitäytyä koetelluissa ratkaisuissa, ts. hydratsiinissa ja ammoniakissa, joita käytetään menestyksellä laitoksissa, joiden veden laatu on riittävän korkea (syöttöveden hapan johtokyky on alle $0,2 \mu\text{S}/\text{cm}$). Jos hydratsiinista halutaan kuitenkin luopua, voidaan käyttää myös korvaavia hapenpoistokemikaaleja tai hapenpoistokemikaalien käyttö voidaan lopettaa kokonaan edellyttäen, että muutosten seurauksena

- syöttöveden ja lauhteen hapan johtokyky pysyy niin alhaisena, että on todennäköistä, että lauhteen pH ei laske liian alhaiseksi varsinkaan turbiinin matalapaineosassa
- kattilaveden happipitoisuudessa ja redox-potentiaalissa ei tapahdu muutoksia, joiden seurauksena kattilan korroosioalttius voisi kasvaa
- kattilan syöttöveden, kylläisen höyryn ja tulistetun höyryn vetypitoisuudet eivät muutu tavalla, joka voisi viitata sisäpuolisen korroosion kiihtymiseen
- piirissä kiertävän veden rautapitoisuudet eivät muutu tavalla, joka voisi viitata korroosion kiihtymiseen jossakin osassa piiriä tai voisi johtaa kattilan likaantumiseen suunniteltua nopeammin.

Soodakattiloiden lisäveden tarve on huomattavasti suurempi kuin konventionaalisten voimalaitosten, joten on mahdollista, että lisäveden mukana kiertoon tulevan orgaanisen aineen vuoksi soodakattiloiden syöttövedessä on hiilidioksidia ja orgaanisia happoja, jotka nostavat happamen johtokyvyn alueelle $0,2 - 0,4 \mu\text{S}/\text{cm}$. Lähinnä turbiinin suojaamiseksi voidaan tällöin harkita ammoniakkia vähemmän haihtuvan amiinin käyttöä joko ammoniakkin ohella tai sen sijasta. Ammoniakkia korvaavia tai tukevia alkaleja käyttöön otettaessa on syytä tehdä samat tarkistavat mittaukset kuin mitä edellä esitettiin tehtäviksi hapenpoistokemikaalia vaihdettaessa tai hapenpoistokemikaalista luovuttaessa.

Osassa korkeapaineisia lieriökattiloita käytetään syöttöveden hapenpoiston sijasta hapen annostelua. Hapen annostelua on käytetty voimalaitoksissa, joissa syöttöveden laatu on hyvin korkea² ja joissa on mahdollisuus tehokkaaseen lauhteiden puhdistukseen sekavaihtimissa. Ajotavasta saadut käyttökokemukset ovat olleet myönteisiä: syöttövesipiirin korroosio on saatu tällä tavoin hallintaan, jonka seurauksena syöttöveden rautapitoisuus on laskenut hyvin alhaiseksi. Hapen annostelusta saadut kokemukset ovat kuitenkin vielä sen verran lyhyeltä ajalta, että sen vaikutuksia kattiloiden likaantumiseen tai korroosioon pitkällä aikavälillä ei voida luotettavasti arvioida.

² Moneypointissa syöttöveden hapan johtokyky on normaalisti noin $0,06 \mu\text{S}/\text{cm}$ ja jatkuvasti alle $0,12 \mu\text{S}/\text{cm}$.

Kirjallisuus

- [1] Karjunen, T. Vetyhyökkäys ja kattilavesinormit, Soodakattilayhdistyksen raportti nro 6/2002.
- [2] Soodakattiloiden syöpymistutkimus 1965 – 68, Ekono, 1968,
- [3] Bursik, A., Boiler Tube Failures in Industrial Drum-Type Steam Generators, 459 – 464, 3(8), 2001.
- [4] Dooley, B., Hubbard, D., Latest Development in Fossil Plant Cycle Chemistry, 389 – 395, 2(7), 2000.
- [5] Bursik, A., Staudt, U. Carbon is Not Equal to Carbon, Power Plant Chemistry, 138 – 141, 3 (2), 2001.
- [6] Water-tube boilers and auxiliary installations – Part 12: Requirements for feedwater and boiler water quality, EN 12952-12, 9/2003, Euroopan Standardisoimisliitto CEN.
- [7] Stodola, J. Yksityinen tiedonanto, toukokuu 2004.
- [8] McCarthy, F. ja O'Connor, G. Yksityinen tiedonanto, elokuu 2004.
- [9] Svoboda, R., Bodmer, M., Sandmann, H. Impact of Organic Impurities on Steam Turbine Operation, Power Plant Chemistry, 530 – 534, 2(9), 2000.
- [10] Bursik, A. AVT Guidelines for Drum Boilers and the pH at Temperature, Power Plant Chemistry, 225 – 231, 5(4), 2003.
- [11] Harries, R., McCann, P. The Degradation and Distribution of Organics in Steam/Water Cycles of Drum Boilers, Power Plant Chemistry, 397 – 405, 5(7), 2003.
- [12] Huber, S. Sources and Behavior of Organics, in Particular Polysaccharides, in Boiler Feedwater Preparation and in Water-Steam Cycles, Power Plant Chemistry, 302 – 309, 5(5), 2003.
- [13] Zeijseink, A., Heijboer, R. Experience with Different Water/Steam Treatments in Combined Cycle Units in the Netherlands, Power Plant Chemistry, 345 – 349, 2(6), 2000.
- [14] Lyons, J., Bane, J. Characterization of Organic Matter and a Field Study of Its Role in Turbine Corrosion, Power Plant Chemistry, 535 – 538, 2(9), 2000.
- [15] Petrova, T., Petrov, A., Zhgenti, J., Dooley, B. Behavior of Acetate and Formate in Liquid Film in Steam Turbines, Power Plant Chemistry, 143 – 145, 3(3), 2001.

- [16] Svoboda, R., Pflug, H-D., Warnecke, Investigation into the Condensation of the Early Condensate in Steam Turbines, 273 – 280, Power Plant Chemistry, 5(5), 2003.
- [17] Jiříček, I. Organics in Water/Steam Cycles – Three Case Studies, Power Plant Chemistry, 591 – 594, 2(10), 2000.
- [18] Maughan, E. Demineralisation of Water and the Elimination of TOC, Power Plant Chemistry, 31 – 36, 3(1), 2001.
- [19] Gericke, G., Plant Optimization: A Key Factor in Minimizing Natural Organic Matter in Power Station Make-up Water, VGB PowerTech, 93 – 96, 3, 2002.
- [20] Savelkoul, J., Janssen, P., Verhoef, H., Monitoring of First Condensate Corrosion (FCC) in Industrial Steam Systems, Power Plant Chemistry, 326 – 330, 3(6), 2001.
- [21] Carvalho, L., Crovetto, R., Sauve, G., Sehl, P. Cation Conductivity and Power Plant Reliability: A 20 Plant Survey, Power Plant Chemistry, 281 – 284, 4(5), 2002.
- [22] Stodola, J., Fifteen Years of Equilibrium Phosphate Treatment (Correct Use of Phosphates in Drum Boilers), Power Plant Chemistry, 75 – 84, 5(2), 2003.
- [23] Ziemniak, S., Tunison, H. Hydrothermal Synthesis of Maricite via Iron Oxide Decomposition in Sodium Phosphate Solutions, Power Plant Chemistry, 69 – 74, 5(2), 2003.
- [24] Herro, H., Banweg, A., Phosphate Corrosion in High-Pressure Boilers, 49 – 53, December MP, 1995.
- [25] Schleithoff, K., Steam Purity Approach, 5-1 – 5-18, Corrosion Fatigue of Steam Turbine Blade Materials, Workshop Proceedings, (ed. I. Jaffe, EPRI), Palo Alto, Kalifornia, 21. – 24.9.1981.
- [26] Staudt, U., Boiler Water Treatment in German Utilities and Industrial Power Plants, EPRI-TR-104502, 4. International Conference on Fossil Plant Cycle Chemistry, Atlanta, U.S.A., 7. – 9.9.1994, sivut 10.1 – 10.19.
- [27] Gwynne, C., Shipperley, S. Should I Chemically clean My Boiler ? An Australian Case Study, Power Plant Chemistry, 145 – 425, 2(7), 2000.
- [28] McCarthy, F., Bane, J., O'Connor, G., Oxygenated Treatment in a 300 MW Drum Type Boiler, Power Plant Chemistry, 17 – 20, 1(6), 1999.

LIITE 1

**VEDEN LAADUN SEURANTA SUORAN JA
HAPPAMAN JOHTOKYVYN AVULLA**

Liite 1. Veden laadun seuranta suoran ja happaman johtokyvyn avulla

Periaatteessa yksinkertainen ja helppo tapa seurata vedessä olevien epäpuhtauksien määrä on mitata veden johtokykyä, sillä veden johtokyky on sitä suurempi, mitä enemmän vedessä on sähkövarauksen siirtäjinä toimivia ioneja (ja mitä liikkuvampia nämä ionit ovat). Voimalaitosvesissä sähkövarauksen siirtäjinä toimivat tavallisesti pääasiassa veteen lisätyt alkalikemikaalit, joiden vaikutuksesta vedessä on suhteellisen paljon OH^- - tai NH_3^+ -ioneja. Näiden aineiden vaikutus veden johtokykyyn varsinkin syöttövedessä ja höyryissä on niin suuri, että varsinaisten ei-toivottujen epäpuhtauksien pitoisuuden syöttövedessä tai höyryssä tulee olla huomattavan suuren, jotta se tulee havaituksi johtokyvyn nousun kautta. Sen sijaan johtokyky voi nousta esim. syöttövesikemikaalien annostelun lisäyksen seurauksena ilman, että veden laatu muutoin muuttuu.

Edellä kuvatut puutteet voidaan korjata suodattamalla vedestä pois alkalointikemikaalit kationinvaihtimessa. Jos kationinvaihtimen läpi menevässä vedessä on ainoastaan esim. lipeään, niin kationinvaihtimessa Na^+ -ionit vaihtuvat H^+ -ioneihin, jotka puolestaan yhdistyvät OH^- -ionien kanssa, jolloin tuloksena on täysin puhdasta vettä, jonka pH on seitsemän ja johtokyky on $0,055 \mu\text{S}/\text{cm}$. Jos vedessä on lipeän ohella myös esim. NaCl -suolaa, kationinvaihtimen vaikutuksesta H^+ -ionien pitoisuus kasvaa suuremmaksi kuin OH^- -ionien, eli vedestä tulee hapanta. Samalla myös sen johtokyky kasvaa, koska H^+ -ioni on pienen kokonsa ansiosta huomattavasti liikkuvampi kuin Na^+ -ioni. Johtokykyä nostaa myös vedessä olevat Cl^- -ionit. Jos esim. syöttövedessä on natriumkloridia niin, että höyryn kloridipitoisuus on $0,02 \text{ mg}/\text{l}$, on kationinvaihtimen jälkeisen veden pH 6,2 ja johtokyky $0,25 \mu\text{S}/\text{cm}$. Syöttöveden johtokyky, kun se mitataan vedestä, jota ei ole puhdistettu kationinvaihtimella, on voi olla luokkaa $1 - 5 \mu\text{S}/\text{cm}$, jolloin natriumkloridin aiheuttama johtokyvyn lisäys ei erotu normaalista vaihtelusta millään tavoin. Sen sijaan kationinvaihtimen jälkeisen veden johtokykyyn natriumkloridin vaikutus voi olla huomattava, varsinkin jos syöttöveden johtokyky kationinvaihtimen jälkeen mitattuna on ohjearvojen mukainen eli alle $0,2 \mu\text{S}/\text{cm}$.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 23.1.2003, esitelmät
Stora Enso Oyj, Fine Paper, Oulun tehdas
23.1.2003 (16A0913-E0047)
- 2/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan lentotuhkan hyötykäyttö. Esiselvitys Soodakattilayhdistykselle
KCL/Klaus Niemelä
18.2.2003 (16A0913-E0048)
- 3/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
EPER – päätöksen vaikutukset soodakattiloiden päästöjen raportoinnissa
KCL/ Esko Talka, Simo-Pekka Vanninen
18.2.2003 (16A0913-E0049)
- 4/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2002
18.3.2003 (16A0913-E0046)
- 5/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Suopaselvitys
Urho Räsänen, Elektrowatt- Ekono Oy, Jaakko Pöyry Group
24.3.2003 (16A0913-E0050)
- 6/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 27.3.2003, Jaakko Pöyry Oy, Vantaa
Pöytäkirja (16A0913-E0051)
- 7/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
OKA-hankkeen loppuraportti
Boildec Oy/Karjunen Timo
9.9.2003 (16A0913-E0053)
- 8/2003 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 16.10.2003
Presidentti Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0054)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

- 1/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 22.1.2004, esitelmät
Oy Metsä-Botnia Ab, Rauman tehdas/Hotelli Raumanlinna
22.1.2004 (16A0913-E0055)
- 2/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2003
25.3.2004 (16A0913-E0057)
- 3/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Mustalipeän polttomenetelmät Suomen soodakattiloissa
Tuukka Juvonen
3.5.2004 (16A0913-E0058)
- 4/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 25.3.2004, KCL, Espoo
Pöytäkirja (16A0913-E0059)
- 5/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 14.10.2004
Presidentti Congress Center, Helsinki, esitelmät
(16A0913-E0060)
- 6/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys ”Vaaran arviointi ja riskin vähennyksen riittävyys soodakattilalaitokseen”
Mika Kaijanen, Electrowatt-Ekono Oy
4.11.2004 (16A0913-E0062)
- 7/2004 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Selvitys ”Vedenkäsittely konventionaalisissa lieriökattiloissa”
Boildec Oy/Karjunen Timo
9.12.2004 (16A0913-E0063)