

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Vesikemian ohjearvot

**Jani Vuorinen, Maija Vidqvist
Teollisuuden Vesi Oy**

9.12.2011



Vesikemian ohjeavot



Esipuhe

Vedenkäsittely ja vesikemia liittyvät oleellisesti soodakattilan turvalliseen käyttöön, mutta varsinaista vesikemian ohjetta soodakattilaympäristöön ei ole aiemmin julkaistu. Laitoksilla käytössä olevat ohjearvot ovat perustuneet sekä vanhoihin normeihin, kattila- ja kemikaalitoimittajilta saatuihin arvoihin että omiin hyviksi havaittuihin käytäntöihin. Tarve ohjearvojen päivytykselle ja niiden yhtenäistämiseksi on ollut olemassa jo pidemmän aikaa, kun kattilapaine on uusilla kattiloilla noussut, tehoa on laitoissa nostettu, uusia kemikaaleja on otettu käyttöön ja vesikemian seurantaa on vähennetty.

Tämä ohjearvotyö toimii vesikemian oppikirjana laitoissa. Se kattaa perusasiat vesikemiasta, ohjearvoista sekä kemikaalien käytöstä. Ohjearvot on esitetty perustuen parhaaseen käytettävissä olevaan tietoon.

Ohjeistus on tehty yhteistyössä Teollisuuden Vesi Oy:n kanssa. Projektiryhmään ovat kuuluneet Keijo Salmenoja Soodakattilayhdistyksestä sekä Jani Vuorinen ja Maija Vidqvist Teollisuuden Vedestä. Lisäksi projektissa on toiminut tuki- ja keskusteluryhmä työn aikana jäseninään Soodakattilayhdistyksen yritysäsenten edustajista koottu ryhmä. Siihen ovat kuuluneet

Tero Arvilommi,	StoraEnso
Marja Heinola,	Andritz Oy
Arja Lehikoinen,	Metso Power Oy
Toni Orava,	UPM
Toni Wahlman,	Botnia

Kiitokset projektiin osallistuneille ja kaikille tukiryhmän jäsenille saaduista kommentteista sekä tuesta työn aikana.

Helsinki toukokuu 2011

Maija Vidqvist

Teollisuuden Vesi Oy

Foreword

Water treatment and water chemistry are essential to the safe operation of black liquor recovery boilers. The guidelines presently used in the plants are based on old norms, on the values given by boiler or by chemical suppliers, and on best practices based on plants' own experiences. There has been a need for updating and standardizing the guidelines for some time since the boiler pressure has increased in new boilers, the capacities of the old plants have been increased, the usage of the new chemicals has increased, and the monitoring of the water chemistry is largely done by on-line measurements.

These guidelines can be used as a water chemistry textbook at the plants. It covers the basics of water chemistry, the guidelines and the chemicals in use. The guidelines are based on the best information currently available.

Teollisuuden Vesi Oy has completed the guidelines in the collaboration with the Finnish Recovery Boiler Committee. The project group members were Keijo Salmenoja from Finnish Recovery Boiler Committee and Jani Vuorinen and Maija Vidqvist from Teollisuuden Vesi Oy. The project group was supported by a number of specialists collated from company representatives of the Finnish Recovery Boiler Committee:

Tero Arvilommi,	StoraEnso
Marja Heinola,	Andritz Oy
Arja Lehtikainen,	Metso Power Oy
Toni Orava,	UPM
Toni Wahlman,	Botnia

I would like to thank all the people that took part in this project and all the comments and support during the work.

Helsinki May 2011

Maija Vidqvist

Teollisuuden Vesi Oy

Abstract

These guide lines will show the present state of the water chemistry and they are applied to the recovery boilers within the pressure range from 6.0 to 16.0 MPa. VGB, EPRI and Värmeforsk water chemistry guide lines and recommendations are used as a reference point. The quality requirement for steam has been referenced from IEC report. As an addition to these guidelines, standard EN129852-12 reinforced in 2003 for the safe use of the pressure boilers has been used as a supportive material. The biggest difference between EU standards and other guideline compilations is that the focus of the EU standards is on the safe use of the pressure boilers, whereas other guidelines aim to promote the economic use of the pressure boilers. This work follows the work of EPRI and VGB. When writing the guidelines, both the safe and the economical production have been thought.

Compared to the heat and power boilers, recovery boilers have special features not found in the other power plants. They are the high heat flux in the boilers, the steam usage in the air pre-heaters, the probable contamination of the process condensates, the great portion of the make-up water in the feed water and the increasing usage of the organic conditioning chemicals. One of the main objectives of this work is the increase of the control of the steam-water cycle in the situations when there is a high concentration of the organic substances in the feed water, when there are possible leakages to the condensates and when the feed water consists 30...40 % of make-up water.

The second important part of the guidelines is to give instructions how to control and follow water chemistry. It emphasizes the use of most comprehensive and reliable on-line analysers combined with the manual sampling and the laboratory analysis. The alternatives for the extensive and time consuming measuring routines have been found from the other standards, e.g. ASME and EPRI. The objective has been to find the required minimum number of the measurements by putting the emphasis on the quality of the measurements instead of quantity.

In addition to the actual guidelines and to the monitoring instructions estimations on the benefits achieved by the better quality water are explained. They include efficiency improvement, decrease in the corrosion rate and minimization of the deposit formation

both in the boiler and in the turbine. In case of being below or over the limits the included tables describe the possible reasons, explain the seriousness of the abnormalities with action limits and give instructions for checks and procedures.

The condensate polishing and the selected technology e.g. mixed bed and softening ion exchange are fundamentally connected to the recovery boiler processes due to occasionally poor quality condensates and due to the use of the organic conditioning chemicals making them demanding processes to run and follow up. Thus, the quality of condensates, the applicability and the functionality of the condensate polishing have been considered as its own entity.

The guidelines do not comment the measures how make up water is processed to the desired quality. It is assumed that from any kind of raw water source it is possible to produce make-up water with the required quality but both the technique and the cost will vary. This needs to be considered when designing a new plant. When necessary the old plants may improve their water quality with the different measures such as scavenger, UV-technology and membrane processes.

This report has been structured in a way it is both the guide book and the water chemistry work book. The guidelines have been shown in the separate tables and figures. They enable the operator or the plant personnel to compare the plant specific values easily to the guidelines given for their boiler depending on the pressure and on the materials in the condensate cycle.

Water Chemistry Guidelines for Recovery Boilers is an easily accessible report that includes the up-to-date information on the water chemistry, on the conditioning chemicals, on the sampling points, on the limit values, on the condensate polishing and on the make-up water quality. The report supports the personnel to select such water chemistry that the economical operation of the plant is possible during the life-time of the boiler and the turbine.

Sisällys

ESIPUHE

FOREWORD

ABSTRACT

1 JOHDANTO	7
2 OHJEARVOJEN SOVELTUVUUS, RAJAUKSET, TULKINTA JA KÄYTTÖ.....	9
3 KATTILA- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN PERUSTEET JA VESI-HÖYRYKIERTOPROSESSI.....	10
3.1 VESI-HÖYRYKIERTO	11
3.1.1 Syöttövesisäiliö	13
3.1.2 Kattila	13
3.1.3 Höyryturbiini/höyrylinjat	14
3.1.4 Lauhejärjestelmä	16
3.2 VESI-HÖYRYKIERRON EPÄPUHTAUKSIEN LÄHTEET.....	16
3.2.1 Ulkopuoliset tekijät.....	17
3.2.2 Sisäpuoliset tekijät.....	18
3.3 SISÄPUOLINEN KORROOSIO	20
3.3.1 Korroosioväsyminen (Corrosion Fatigue).....	21
3.3.2 Jännityskorroosio (Stress Corrosion Cracking, SCC).....	21
3.3.3 Kerrostuman alaiset korroosimuodot (Under Deposit Corrosion).....	22
3.3.4 Virtauksen vahvistama korroosio (Flow Accelerated Corrosion, FAC).....	23
3.3.5 Happokorroosio (Acid Corrosion).....	24
3.3.6 Happikorroosio (Oxygen Corrosion).....	24
3.3.7 Kuparikorroosio (Copper Corrosion).....	24
3.4 KATTILAVESI- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN TAVOITTEET JA VALINTAPERUSTEET	27
3.4.1 Vesikemian tavoitteet	27
3.4.2 Prosessi ja käytetyt materiaalit.....	27
3.4.3 Syöttövesi ja lauhde	28
3.4.4 Höyry	29
3.4.5 Kattila	29
4 SOODAKATTILAN KATTILAVESIKEMIA.....	31
4.1 FOSFAATTIKEMIA	31
4.2 NAOH-KEMIA	36
5 SOODAKATTILAN SYÖTTÖVESIKEMIA.....	37
5.1 AMMONIAKKI	38
5.2 AMIINIT	40
5.3 HAPENPOISTO	42
5.3.1 Hydratsiini	43
5.3.2 Karbohydratsidi	44
5.3.3 Metyylietyyliketoksiimi, MEKO	44
5.3.4 Dietyylihydroksyyliamiini, DEHA	45
5.4 LAUHTENPUHDISTUS	46
5.4.1 Pehmennyssuodatin	47
5.4.2 Täyssuolanpoisto	47
6 VESIHÖYRYKIERRON VALVONTA.....	50
6.1 EDUSTAVA NÄYTTEENOTTO	50
6.2 NÄYTEPISTEET	52
6.2.1 Lisävesi	54
6.2.2 Palautettava lauhde ennen ja jälkeen lauhteenpuhdistuksen.....	55
6.2.3 Syöttövesi	57
6.2.4 Kattilavesi	58
6.2.5 Höyry	59



6.3 VESIHÖYRYKIERRON MITTAUKSET JA SEURATTAVAT KOMPONENTIT	59
6.3.1 pH, happokapasiteetti ja alkaliniteetti	60
6.3.2 Johtokyky	61
6.3.3 Happi	63
6.3.4 Kovuus	64
6.3.5 Fosfaatti	64
6.3.6 Silikaatti	64
6.3.7 Rauta ja kupari	65
6.3.8 Natrium/Natriumhydroksidi	65
6.3.9 Hiilidioksidi	65
6.3.10 Orgaaniset aineet	66
6.3.11 Muut mittaukset	66
6.4. VÄHIMMÄISVAATIMUKSET VALVONNALLE	67
7 OHJEARVOT JA TOIMINTARAJAT	68
7.1 TOIMINTARAJAT	69
7.2 HÖYRY	72
7.3 KATTILAVESI	75
7.4 SYÖTTÖVESI	79
7.5 LAUHDE	82
7.6 LISÄVESI	83
8 OHJEARVOJEN YLITYS- JA ALITUSTILANTEET	84
8.1 POIKKEAMATILANTEET	84
8.2 TARKISTUS- JA TOIMINTAOHJEET	85
9 KIRJALLISUUS	90

Liite 1. Ohjearviiviselämä

1 JOHDANTO

Tässä ohjearvoesityksessä tuodaan esille nykytilanne ohjearvoista ja sovelletaan niitä soodakattilaympäristöön painealueelle 6,0...16,0 MPa:n. Vertailupohjana on käytetty sekä VGB:n, EPRI:n että Värmeforskin julkaisemia ohjearvosuosituksia. Höyryn laatuvaatimuksissa on viitattu IEC:n raporttiin. Näiden ohjearvoraporttien lisäksi työssä on käytetty tukena v. 2003 vahvistettua paineastioiden turvalliseen käyttöön tähtäävää standardia EN12952-12. EU:n standardien ja muiden ohjearvokokoelmien välillä suurin ero on se, että EU-standardin paneutuessa laitosten turvalliseen käyttöön muut ohjearvot pyrkivät edistämään laitosten taloudellista käyttöä. Sama linja otetaan käyttöön tässä esityksessä. Ohjearvoja kirjattaessa on ajateltu erityisesti taloudellisen käytön varmistamista turvallisen käytön lisäksi.

Verrattuna voimalaitoksiin ja lämpökattiloihin soodakattilalaitoksilla on prosessin tuomia erityispiirteitä, jotka on huomioitu esitystä rakennettaessa. Niitä ovat korkea tulipesärasitus kattilassa, höyryn käyttö polttoilman esilämmittimissä, prosessilauhteiden mahdollinen kontaminoituminen, lisäveden suuri suhteellinen osuus syöttövedessä sekä orgaanisten kemikaalien käyttö. Yhdeksi keskeiseksi tavoitteeksi työssä on asetettu vesihöyrykierron kontrollin ja valvonnan lisääminen tilanteissa, joissa kierrolle tunnusomaista on suuret orgaanisen aineen pitoisuudet, mahdolliset vuodot lauhteisiin ja lisäveden suuri määrä.

Toinen keskeinen osa ohjearvotyössä on vesihöyrykierron laadun valvonnan ohjeistaminen. Se painottuu jatkuvatoimisten mittalaitteiden mahdollisimman kattavaan ja luotettavaan käyttöön yhdistettynä käsin tehtäviin laboratoriomäärityksiin. Varsin mittaviin ja aikaa vieviin mittausrutiineihin on etsitty vaihtoehtoja muista standardeista esim. ASME ja EPRI. Tavoitteena on ollut hakea mittauksille riittävä vähimmäistaso painottaen tehtävien mittausten laatua ja tarkoituksenmukaisuutta määrän sijaan.

Varsinaisten ohjearvojen ja valvontaohjeiden ohella tuodaan esille arvioita, mitä etuja/hyötyjä paremmalla veden laadulla sekä kattilalle että turbiinille on hyötysuhteen, korroosion tai kerrostumien kannalta. Lisäksi on taulukoitu mahdollisia syitä ohjearvojen

alituksiin tai ylityksiin, tuotu esille poikkeamien vakavuutta sekä kerrottu tarkistus- ja toimintaohjeita poikkeamatilanteisiin.

Lauhteenpuhdistus ja sen tekniikka liittyy oleellisesti soodakattilaympäristöön, sillä ajoittainen huono prosessilauhteiden laatu sekä orgaanisten kattilavesikemikaalien käyttö tekevät siitä vaativan ajettavan sekä seurattavan. Tämä koskee sekä sekavaihdinta että pehmennyssuodatinta. Lauhteiden laatua, lauhteenpuhdistuksen tasoa, soveltuvuutta ja tarpeellisuutta on käsitelty omana kokonaisuutenaan.

Ohjearvoesityksessä ei ole otettu kantaa siihen, miten lisävesi käsitellään haluttuun tasoon. On lähdetty siitä, että kaikesta raakavedestä voidaan puhdistaa vaatimusten mukaista vettä, mutta sekä tekniikat että kustannukset veden valmistuksessa voivat muuttua. Tämä tulee ottaa huomioon uutta laitosta suunniteltaessa. Vanhoilla laitoksilla lisäveden laatua voidaan tarvittaessa parantaa eri tekniikoilla (esim. humussuodatin, UV-käsittely ja kalvotekniikat).

Raportti on jäsennelty niin, että se toimii samalla vesikemian oppaana ja työkirjana. Ohjearvot on esitetty sekä kuvina että taulukoina, jolloin oman laitoksen arvoja on hyvä verrata niihin. Tavoitteena on ollut helppolukuinen raportti, josta löytyvät tänä päivänä laitoksilla tarvittavat vesikemian tiedot sekä perusteet kemikaalien, mittauspisteiden, mitattavien suureiden sekä lauhteenpuhdistuksen valinnalle ja lisäveden laadulle.

2 OHJEARVOJEN SOVELTUVUUS, RAJAUKSET, TULKINTA JA KÄYTTÖ

Nämä ohjearvot tukevat soodakattilaympäristössä toimivaa henkilökuntaa valitsemaan sellaisen vesikemian, että laitoksen taloudellinen käyttö on turvattu pitkäksi aikaa (> 25 vuotta). Annetut ohjearvot tukeutuvat alalla julkaistuihin suosituksiin esim. EPRI /1/, /2/, VGB /3/ ja Värmeforsk /4/. Pohjana esityksen rakentamisessa näiden ohjearvojen lisäksi on käytetty EN-standardia EN 12952-12 /5/, joka sisältää minimiarvot sekä syöttövedelle että kattilavedelle turvallisen käytön varmistamiseksi. Nyt rakennetut ohjearvot poikkeavat osittain EN-standardista, koska tavoitteena on turvallisen käytön lisäksi taloudellinen käyttö pitkällä aikavälillä.

Ohjearvot on tehty soodakattilalaitosten erityispiirteet huomioiden, mutta niitä voi soveltaa myös muihin lieriökattiloihin. Ohjearvoja noudattamalla saavutetaan parempi vesikemian hallinta, mutta Soodakattilayhdistys ei voi taata, etteivätkö vauriot tästä huolimatta olisi mahdollisia. Kattilat ja vesihöyrypiirit ovat yksilöllisiä ja arvoista tulee löytää kullekin kattilalle riittävä toimintataso. Vesikemian luonteeseen kuuluu myös, että ohjearvojen ylityksistä ja alituksista harvoin seuraa välittömiä ongelmia, mutta ne vaikuttavat kattilan tai muiden vesi-höyry-piirin komponenttien elinikään tai esim. kattilan peittäusväliin.

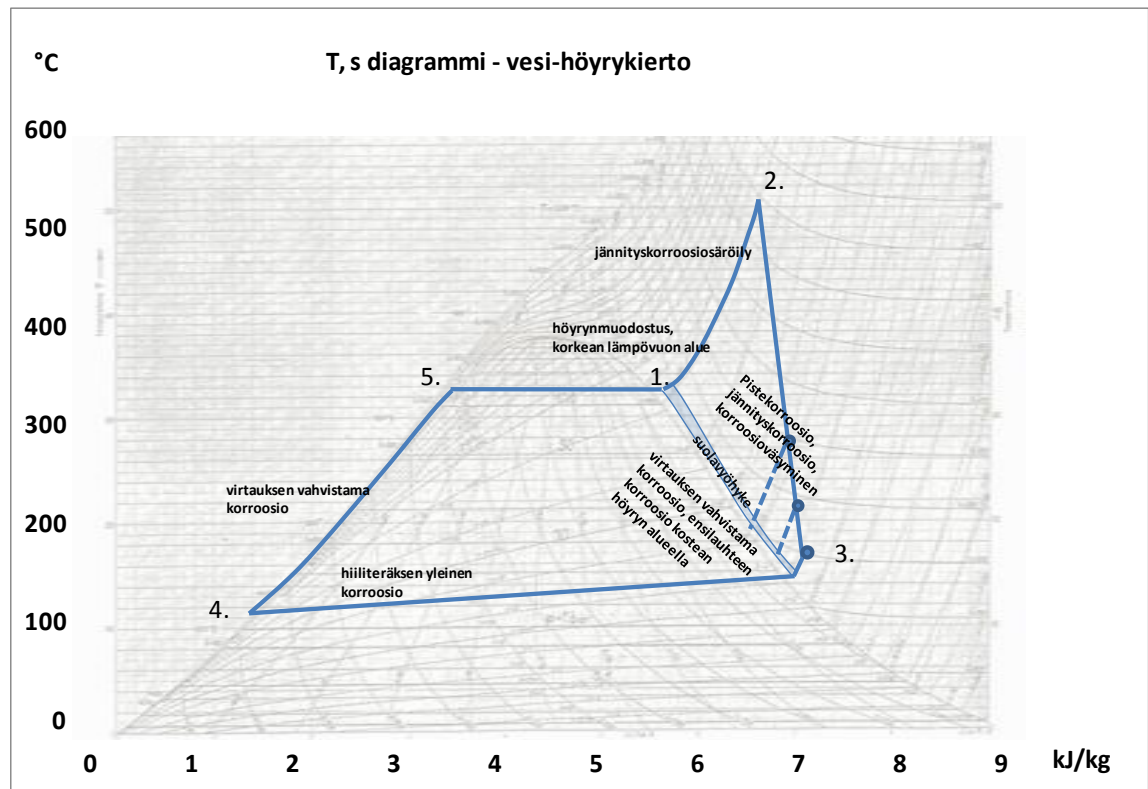
Kattilaveden laadun valvonnan perusteeksi on otettu korroosion ja kerrostumien estäminen höyrystinputkistossa. Samanaikaisesti kattilaveden laadun ohjeistamista on huolehdittu turbiinille menevän höyryn laadusta. Sen laatuvaatimukset noudattavat kansainvälisesti hyväksyttyä IEC:n teknistä määritelmää /6/.

Ohjeistuksessa otetaan kantaa myös syöttöveden ja höyryn kunnostamiseen ja siinä käytettäviin kemikaaleihin. Perusvaihtoehdoksi kattilaveden pH:n säätöön esitetään trinitriumfosfaattia (Na_3PO_4). Soodakattilalaitoksilla orgaanisten kemikaalien käyttö on yleistä. Tässä esityksessä otettiin muista standardeista poiketen mukaan ns. ”hyväksyttävä vesikemian taso” toimintarajaksi, johon orgaanisilla kemikaaleilla vielä pääsee. Varsinainen ohjearvojen optimitaso nojaa pelkästään epäorgaanisten kemikaalien käyttöön.

3 KATTILA- JA SYÖTTÖVESIKEMIAN PERUSTEET JA VESI-HÖYRYKIERTOPROSESSI

Kattilalaitoksen vesi-höyrykierto on keino muuttaa sidottu energia höyryn paisunnan kautta liike-energiaksi ja edelleen sähköenergiaksi tai lämmönsiirron kautta lämpöenergiaksi. Vesi-höyrykiertoa voidaan ajatella myös kattilan jäähdytyskiertona, joka mahdollistaa palamisprosessin ja arvokkaiden kemikaalien erottamisen. Kierrosta voidaan puhua, koska suurin osa vedestä kiertää prosessissa höyrystyen ensin kattilassa ja tulistuen edelleen tulistimissa, paisuen turbiinissa ja lauhtuen takaisin vedeksi lauhduttimissa.

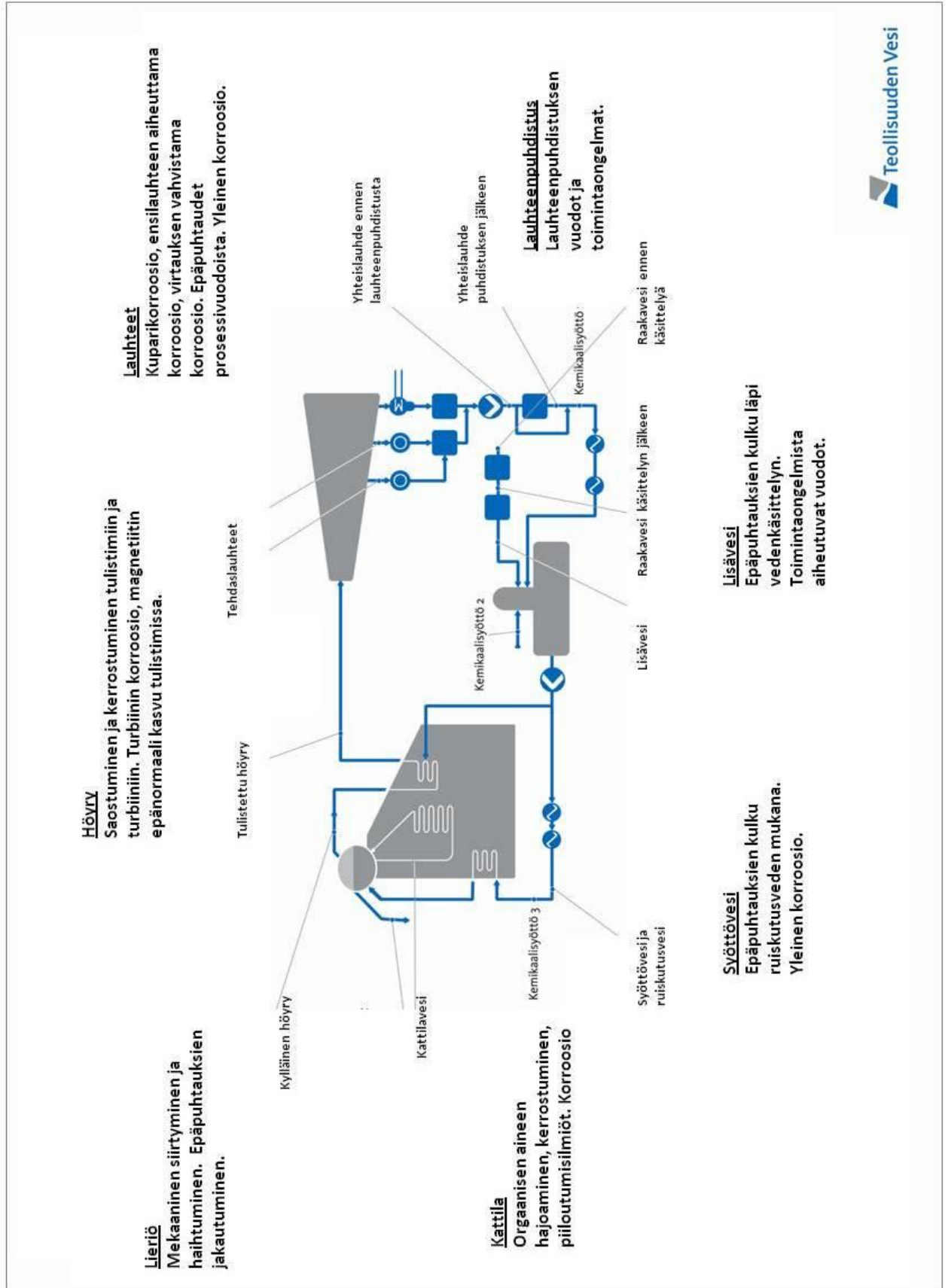
Käytännön prosesseissa vesi sisältää aina epäpuhtauksia, joiden vaikutusta vesi-höyrykierron prosessin osiin yritetään minimoida vesikemian keinoin. Onnistunut vesikemia vaatii prosessin kriittisten komponenttien ja toimintojen tunnistamista. Tarkastelemalla vesi-höyrykiertoa termodynaamisen kuvaajan avulla (kuva 1) voidaan pitkälle päätellä, mitkä korroosio- tai kerrostumamuodot ovat missäkin prosessin osassa mahdollisia. Vesi-höyrykierron ja vesikemian ymmärtäminen sekä hallinta vaativat veden ja siinä olevien epäpuhtauksien käyttäytymisen ymmärtämistä.



Kuva 1. Esimerkki 11,0 MPa:n soodakattilan T, s diagrammista, 1. – 2. höyryn tulistus, 2. – 3. höyryn paisuminen turbiinissa, 3. – 4. lauhtuminen/höyryn käyttö, 4. – 5. syöttöveden esilämmitys, 5. – 1. kattila.

3.1 Vesi-höyrykierto

Kuvassa 2 esitetään periaatekuva vesi-höyrykierrosta sekä sen pääkomponenteista. Kuvassa mainitaan myös epäkäytettävyyttä aiheuttavia tekijöitä. Syöttövesisäiliö, kattila, tulistimet, turbiini ja lauhdejärjestelmä ovat vesi-höyrykierron kannalta kriittisiä komponentteja.



Kuva 2. Vesi-höyrykierron pääkomponentit ja kierron yleisimpiä epäpuhtauksien lähteitä.

3.1.1 Syöttövesisäiliö

Syöttövesisäiliössä suoritetaan kaasunpoisto ja sekoitetaan lisävesi sekä lauhde. Usein myös ns. haihtuva alkali lisätään kiertoon syöttövesisäiliössä. Lisäveden ja lauhteiden mukana tulevat epäpuhtaudet näkyvät lähes välittömästi syöttövedessä. Kaasunpoiston tarkoitus on poistaa syöttöveden sisältämä happi (O_2) ja vapaa hiilidioksidi (CO_2). Hapen poisto on kaasunpoistimessa yleensä hyvin tehokasta. Happitaso < 5 ppb O_2 saavutetaan helposti. Hiilidioksidin poistaminen on vaikeampaa. Hiilidioksidi muodostaa haihtuvana alkalina käytetyn ammoniakkin ja/tai amiinin kanssa vasta korkeammissa lämpötiloissa hajoavia karbonaatteja ja bikarbonaatteja. Ammoniumkarbonaatin hajoaminen alkaa 109 °C yläpuolella. Syöttöveden sisältämät epäpuhtaudet kulkeutuvat mahdollisen tulistetun höyryn lämpötilan säädön ns. ruiskutuksen kautta suoraan tulistimiin.

3.1.2 Kattila

Ekonomaiserin (syöttöveden esilämmitin) on prosessin osa, jossa vesi ensimmäistä kertaa kohtaa erittäin kuumia putkipintoja. Veden lämpötilan nousu laskee mm. kovuussuolojen ja raudan oksidien liukoisuutta. Usein lauhdejärjestelmän korroosiotuotteet päätyvät juuri ekonomaiserin putkipinnoille.

Kattilaan asti päässeet haihtumattomat saostuvat kovuussuolat tai korroosiotuotteet aiheuttavat kattilan korkean lämpövuon alueella suuren vaurioriskin. Silikaatti (SiO_2) saostuu yhdessä muiden epäpuhtauksien kanssa aiheuttaen kovia vaikeasti poistettavia kerrostumia. Kerrostumat huonontavat kattilan hyötysuhdetta, aiheuttavat putkimateriaalien ylikuumenemista sekä tarjoavat ympäristön kerrostumien alaisille korroosioilmiöille. Ylikuumeneminen lyhentää kattilaputkien elinikää ja johtaa pahimmillaan putkivaurioon sekä kattilaräjähdykseen.

Kattilavesi ja kylläinen höyry erotetaan kattilan höyrylieriössä. Epäpuhtaudet liikkuvat höyryyn sekä mekaanisesti että haihtumalla. Mekaanisella siirtymisellä tarkoitetaan pisaroina siirtyviä epäpuhtauksia, kun taas haihtua voivat vain höyryyn liukenevat epäpuhtaudet. Haihtuvien epäpuhtauksien lisäksi höyryyn liikkuvat myös haihtuvat

syöttövesikemikaalit. Sekä mekaaniseen että haihtumiseen perustuva epäpuhtauksien liikkuminen kasvaa lieriöpaineen kasvaessa. Haihtuvien syöttövesikemikaalien liikkuminen höyryyn vähenee paineen kasvaessa. Mekaaninen siirtyminen on pääasiallinen tapa, jolla epäpuhtaudet liikkuvat höyryyn alle 16,0 MPa:n kattiloissa. Tätä alhaisemmissa paineissa haihtuminen on merkittävää vain silikaatin, kloridin (Cl) ja kuparin (Cu) liikkumisessa. Arvioitaessa epäpuhtauksien liikkumista höyryyn on huomioitava epäpuhtauksien muuttuminen kattilassa. Orgaaniset yhdisteet hapettuvat ja hajoavat pienemmiksi helpommin höyryyn liikkuviksi haihtuviksi yhdisteiksi ja suolat jakaantuvat neutraaleiksi emäksisiksi ja happamiksi yhdisteiksi. Esimerkiksi kloridi liikkuu höyryyn happamana suolahappona (HCl) helpommin kuin ammoniumkloridina (NH₄Cl).

Höyryn lämpötilan nosto tapahtuu tulistimissa. Höyryyn mekaanisesti liikkuneet liukenemattomat yhdisteet kerrostuvat helposti tulistinputkien pinnoille. Kerrostumien lisäksi tulistinputket ovat korkeasta lämpötilasta johtuen alttiita magnetiittikalvon epänormaalille kasvulle. Liian paksu oksidikalvo tulistimissa johtaa putkimateriaalien ylikuumenemiseen ja putkirikkoihin. Riippuen tulistuslämpötilasta ja käytetystä materiaalista voi sallitun ja liian paksun magnetiittikerroksen ero olla hyvinkin pieni. Höyryputken sisäpuolinen magnetiittikalvo korottaa materiaalin lämpötilaa 1 °C jokaista µm kohden. Ylikasvaneesta magnetiittikalvosta irtoaa myös helposti kiintoainetta, joka aiheuttaa eroosioaurioita höyryturbiinin alkupäässä.

3.1.3 Höyryturbiini/höyrylinjat

Höyryn paisuessa höyryturbiinissa sen sisältämien epäpuhtauksien liukoisuus höyryyn pienenee. Riippuen epäpuhtauksien pitoisuuksista höyryliukoisuudesta ja koostumuksista kerrostuvat ne eri kohtiin höyryturbiinia. Korkeapaineosaan ja siitä eteenpäin muodostuvat pääsääntöisesti rauta-, fosfaatti- ja mm. kuparikerrostumat. Turbiinin loppupäästä löytyvät silikaatti- ja natriumkerrostumat. Nämä yleensä inertit kerrostumat eivät pääsääntöisesti aiheuta turbiiniin korroosio-ongelmia. Ne huonontavat turbiinin hyötysuhdetta, aiheuttavat värinöitä ja rasittavat aksiaalilaakereita. On huomattava, että tulistimista irtoava kiinteä rauta aiheuttaa turbiinin etupäässä eroosiokorroosioita ja että kerrostumat aiheutuvat höyryssä liukoisena olevista komponenteista.

Korroosiovaurioitakin esiintyy turbiineissa. Tällöin kyseessä on useimmiten suolan (NaCl) ja natriumhydroksidin (NaOH) aiheuttama jännityskorroosio ja säröily matalapaineosan siipien liitoksissa sekä pinnoilla. Höyryturbiinin huonot kuivauskäytännöt johtavat säilöntäkorroosioon. Tällöin kostea happipitoinen ilma muodostaa siivillä olevan suolan kanssa hyvin korrodoivan ympäristön. Käytön aikana suolavyöhyke ns. ”Salt Zone” on se alue höyryturbiinissa, jossa ensimmäisten turbiinissa muodostuneiden vesipisaroiden ja suolojen seos on kiehumispisteessä. Suolavyöhykkeellä epäpuhtaudet konsentroituvat ja pitoisuudet ovat moninkertaisia päähöyrystä mitattuihin pitoisuuksiin verrattuna aiheuttaen korroosioväsymistä. Höyrynkosteuden ollessa tasolla 1 – 4 % esiintyvä ensilauhde voi olla kondensoituvien happojen johdosta hyvin hapanta ja aiheuttaa ns. ensilauhteen korroosioita. Pisaroiden aiheuttamaa eroosiokorroosiota tavataan vasta höyrynkosteuden ylittäessä 10 %, joskin paikallisia eroja höyrynkosteudessa ja pisaran muodostuksessa saattaa olla.

Höyrylinjoissa ja prosessihöyrynkäyttökohteissa vallitsevat ankarat olosuhteet. Lämpötilaerot, paineen pudotus, paikalliset lauhtumisilmiöt ja suuret virtausnopeudet saattavat aiheuttaa höyrynkälaadussa sellaisia muutoksia, jotka johtavat vaurioalttiisiin olosuhteisiin. Kun höyrynkälaatu säilyy eikä osittaista lauhtumista tai paineen pudotusta tapahdu on laitteiden käyttö vesikemiamielessä helpompaa. Höyrynkä kyllästyessä ja muuttuessa kaksifaasiseksi tai osittain lauhtuessa on vesifaasin hallinta kemiallisesti haastavaa. Matalapainehöyryä käytettäessä voidaan aina olettaa ns. kaksifaasitilanne. Materiaali- ja kemikaalivalinnat ovat keskeisessä asemassa hallittaessa matalapaineisen höyrynkä korrodoivaa luonnetta. Syöttöveden ja lauhteen alkalointiin käytettävän kemikaalin on lauhduttava ja alkaloitava jo ensimmäiset lauhtepisararat, jotta vesifaasin kanssa tekemisissä oleva oksidikalvo kykenee suojelemaan metallipintoja. Epäorgaanisten ja orgaanisten happojen jakautuminen vesi-höyryfaasin välillä on vettä suosivaa ja happaman ensilauhteen muodostuminen on todennäköistä. Tärkeää on myös hallita esimerkiksi erilaisten haihdutusprosessien aiheuttama alkaloivan kemikaalin jakautuminen.

3.1.4 Lauhdejärjestelmä

Lauhdutin on vesi-höyrykierron yksi korroosiolle alttiimmista prosessin osista. Lauhteen puoleiset ongelmat johtuvat usein joko putkivärähtelyistä tai kuparimateriaaleja käytettäessä, ammoniakkin aiheuttamasta korroosiosta. Väsymismurtumiin johtavia lauhdutinputkivärähtelyjä voivat aiheuttaa suuret höyrynvirtausnopeudet erityisesti kuormitusvaihteluiden ja pikasulkujen aikana. Alipaineessa toimivien lauhduttimien esimerkiksi kaukolämpölämmönvaihtimien ilmavuotojen seurauksena lauhteeseen voi päästä happea ja hiilidioksidia. Suuret ilmavuodot saattavat aiheuttaa pistekorroosiota. Alipaineisten lauhduttimien vakuumikaasunpoisto on tehokas keino poistaa happi, mutta hiilidioksidi liukenee lauhteeseen ja päätyy syöttöveteen. Prosessihöyryä tuottavien kattiloiden lauhdeprosessit toimivat ylipaineessa eikä alipaineen tuomaa ilmavuoto-ongelmaa ilmene. Vesijäähdytteiset lauhduttimet ovat usein ilmajäähdytteisiä ongelmattomampia. Ilmajäähdytteisissä lauhduttimissa ilmenee usein vesijäähdytteisiä suurempaa korroosiota ja siten raudan liikkumista.

3.2 Vesi-höyrykierron epäpuhtauksien lähteet

Tarkasteltaessa vesi-höyrykierron puhtautta vaarantavia tekijöitä ja toimintoja voidaan tehdä jako kierron ulkopuolisiin ja sisäpuolisiin tekijöihin (taulukko 1). Jaolla on merkitystä ongelmien ratkaisutilanteissa ja prosessisuunnittelussa.

Taulukko 1. Vesi-höyrykierron epäpuhtauksien lähteet.

Vesi-höyrykierron epäpuhtauksien lähteet	
ulkopuolinen tekijä	sisäpuolinen tekijä
lisävesilaitos	lauhdutin ja jäähdytyskierrot
kemikaaliohjelma	ruiskutusvesi
säilöntä	lauhteenpuhdistus laitos
prosessilauhteet	prosessilaitteet ja -putkisto
peittäus	kattila
vesipainekoe	ylös- ja alasajot
kunnossapito toiminta	

3.2.1 Ulkopuoliset tekijät

Lisävedellä korvataan vesi-höyrykierron hävikit esimerkiksi kattilan ulospuhallukset ja likaantuneet lauhteet. Lisävesilaitoksen ja lisäveden merkitys vesi-höyrykierron puhtauteen on ratkaiseva. Merkitys korostuu soodakattilaprosessissa, jossa lisäveden määrä on suuri, keskimäärin 30 % syöttöveden määrästä. Esimerkiksi voimakattiloilla lisäveden määrä on noin 0,5 – 2 % syöttövedestä. Tämän takia lisäveden laatu on soodakattilaprosessissa lähtökohtaisesti oltava parempaa kuin voimakattiloilla. Lisäveden mukana syöttöveteen mahdollisesti joutuvia epäpuhtauksia ovat: ioninvaihtohartsit ja niiden hajoamistuotteet, elvytyskemikaalit, natrium, silikaatti sekä orgaaninen aines.

Korroosion hallitsemiseksi ja kerrostumien ehkäisemiseksi kattilalaitoksella on käytössä kemikaaliohjelma. Kemikaaliohjelman valinnassa huomioidaan mm. lieriöpaine, vesi-höyrykierrossa käytetyt materiaalit ja prosessisuunnitteluvaiheessa tunnistetut ongelmakohdat. Epäpuhtauksia vesi-höyrykiertoon päätyy kemikaalien laimennusvesien myötä. Käytettäessä orgaanisia kemikaaleja lisäävät näiden kemikaalien hajoamistuotteet orgaanisten happojen ja hiilidioksidin määrä kierrossa.

Huomattava määrä vakavista korroosiovaurioista tapahtuu laitoksen seisokin aikana. Puutteelliset tai väärät säilöntäkäytännöt johtavat hapen ja hiilidioksidin pääsyyn vesi-höyrykiertoon ja aiheuttavat ns. säilöntäkorroosiota.

Prosessilauhteet saattavat sisältää käyttökohteestaan vuotaneita epäpuhtauksia. Nämä epäpuhtaudet voivat olla orgaanista ainesta, lipeää, suolaa, happea, hiilidioksidia ja silikaattia tai prosessilaitteiden ja putkistojen korroosiotuotteita.

Peittaus on uuden kattilan käyttöönoton yhteydessä tehtävä putkipintojen puhdistus ennen höyryntuotannon aloittamista. Peittauksella voidaan tarkoittaa tapauksesta riippuen täysimittaista happopesua ja neutralointia, rasvanpoistoa tai näiden yhdistelmää. Suojaava magnetiittikalvo voi muodostua vain puhtaalle metallipinnalle. Suoritettaessa peittausta käytössä olleelle kattilalle tulee peittauksen tarve perustua prosessin kriittisimmän kohdan analysointiin. Toimenpide on raskas ja riskialtis eikä siihen tule lähteä harkitsemattomasti.

Hyvällä vesikemialla peittäusväliä voidaan huomattavasti pidentää. Äärimmäiset tilanteet, kuten suuren öljymäärän tai suolamäärän vuotaminen kattilaan saattaa johtaa peittäustarpeeseen nopeastikin. Yleisesti voidaan todeta tulipintojen lämpökuormitusten lisääntymisen, mahdollisesti kerrostumavauriolle alttiimpien kattilakonstruktioiden ja korkeampien kattilapaineiden lisäävän peittäustarvetta. Peittauksen jäljiltä kattilaan voi jäädä rasvanpoistokemikaalien jäämiä, happamia korroosiotuotteita ja peittäushappojen jäämiä.

Uuden prosessinosan vesipainekokeessa tulee aina käyttää täyssuolanpoistettua vettä ts. lisävetä. Lisäksi vesipainekokeessa käytettävään veteen on annosteltava märkäsäilönnässä käytettävä kemikaaliseos. Käytettäessä muuta vettä vesipainekokeessa altistetaan prosessinosa vakavalle korroosioauriolle.

Vesi-höyrypiiriin liittyviä venttiilejä, säiliöitä ja mm. putkia joudutaan ajoittain vaihtamaan tai korjaamaan. Kunnossapitotoimintaan lasketaan myös seisokin aikaiset tarkastukset. Kunnossapitotoiminnan seurauksena vesi-höyrykiertoon voi joutua mm. rasvoja, öljyä ja silikaattia.

3.2.2 Sisäpuoliset tekijät

Lisäveden ja prosessilauhteiden lisäksi lauhdutin ja muut jäähdytysvuodot ovat yleisin syy epäpuhtauksien pääsyyn vesi-höyrykiertoon. Jäähdytysvesivuodon ei tarvitse olla suuri nostaakseen epäpuhtauspitoisuuksia vesi-höyrykierrossa. Riippuen jäähdytysvedestä kiertoon voi vuotaa kovuutta (Ca ja Mg), natriumia, kloridia, sulfaattia (SO₄), silikaattia sekä orgaanisia epäpuhtauksia. Jäähdytysverkon epäpuhtaudet sekä raudan ja kuparin korroosiotuotteet kulkeutuvat vuotojen myötä vesi-höyrykiertoon.

Ruiskutusvesi on epäpuhtauksien ohituskaista suoraan tulistetun höyryn joukkoon. Haihtumattomat epäpuhtaudet ovat suurelta osin poistettavissa kattilassa eivätkä pääse vaarantamaan tulistimia. Ruiskujen kautta tulistimiin päätnyt suola aiheuttaa välittömän kerrostumisriskin ruiskutuslaitteistossa ja tulistinputkissa.

Lauhteenpuhdistuslaitos koostuu yleisimmin patruunasuodattimesta, pre-coat suodattimesta, ioninvaihdosta tai näiden yhdistelmästä. Kaikki lauhteenpuhdistusprosessit voivat vuotaa epäpuhtauksia vesi-höyrykiertoon. Epäpuhtaudet voivat olla orgaanisia aineita, ioninvaihtohartseja ja niiden hajoamistuotteita sekä elvytyskemikaaleja. Lauhteenpuhdistuksen ioninvaihdon käyttöolosuhteet ovat merkittävästi erilaiset kuin lisävesilaitoksen ioninvaihtoprosessin; epäpuhtauksien pienet pitoisuudet, korkea pH ja alkaloivien kemikaalien suuret pitoisuudet, virtausnopeus sekä lämpötila. Nämä seikat tekevät lauhteen ioninvaihdosta prosessin, joka vaatii tarkkaa valvontaa. Muutokset vesi-höyrykierron saattavat johtaa esim. jo sidotun silikaatin nopeaan vuotamiseen käsiteltyyn lauhteeseen. Voidaan todeta, että 100 % lauhteen ioninvaihdolla varustetun laitoksen vesikemian valvonta on suurimmalta osin lauhteenpuhdistuslaitoksen valvontaa.

Prosessilaitteet ja -putkistot ovat alttiita korroosiolle siinä missä muukin prosessi. Korroosiotuotteiden lisäksi prosessilaitteista ja -putkistoista vesi-höyrykiertoon pääsee epäpuhtauspitoisuuksia mm. pumppujen tiivistevesivuotojen ja mahdollisten ilmavuotojen myötä.

Kattilan tarkastelu vesi-höyrykierron sisäisenä epäpuhtauksien lähteenä perustuu jo aiemminkin esillä olleeseen kemiallisten komponenttien muuttumiseen kattilaolosuhteissa. Orgaaniset epäpuhtaudet hajoavat ja liikkuvat kattilasta höyryyn. Lauhduttimen, lisäveden ja mm. prosessivuotojen kautta kiertoon päätnyt hiilidioksidi haihtuu höyryyn. Kattilaveden puhtautta pidetään yllä riittävällä jatkuvalla ulospuhalluksella höyrylieriöstä. Ulospuhalluksen ollessa riittämätön rikastuvat epäpuhtaudet ja höyryn puhtaus vaarantuu. Kattilaveden epäpuhtauksien, kuten suolojen ja orgaanisen aineen liiallinen väkevöityminen johtaa kattilaveden kuohumiseen lieriössä. Tällöin epäpuhtauksien mekaaninen siirtyminen on monin kerroin suurempaa kuin normaaleissa käyttöolosuhteissa. Epäpuhtaudet lisäävät tulistimien magnetiittikalvon epänormaalia kasvua.

Kattilalaitoksen ylös- ja alasajokäytännöllä on suuri merkitys vesi-höyrypiirin kuntoon. Toistuvat käynnistykset sekä suuret kuormanmuutokset aiheuttavat magnetiittikalvon irtoamista, lisäävät riskiä paikallisista keittämisläpilyistä, vaikeuttavat fosfaattikemian

hallintaa, aiheuttavat ilmapuotoja ja kattilan kiertosuhteen muutoksia sekä ruiskutusveden suhteellisen määrän muutoksia. Hyvät ylösajokäytännöt sisältävät lauhteen kanaaliin ajoa, rauhallista tehonnostoa, oikeinajoitettua reduktioajoa sekä höyrynpuhtauden seuranta. Huonoilla ylösajokäytännöillä saatetaan turhaksi pitkäjänteinen vesikemian ylläpito.

3.3 Sisäpuolinen korroosio

Soodakattilalaitosten yleisin putkimateriaali on niukkaseosteinen teräs. Teräksen käyttö vesi-höyrykierron putki- ja muuna rakennemateriaalina perustuu siihen, että teräkselle saadaan muodostumaan syöpymistä kestävä oksidikalvo. Magnetiitti (Fe_3O_4) on se oksidimuoto, joka muodostuu puhtaan teräksen pinnalle. Vesikemian pelkistäviä olosuhteita vähennettäessä lisääntyy hematitiini (Fe_2O_3) muodostuminen. Hallittu sekaoksidikalvo, jossa hematitiini ”tilkitsee” magnetiittikalvoa on kaikkein tehokkain tunnettu suoja teräksen syöpymistä vastaan.

Parhaimmillaan suojaava oksidikalvo on muutaman mikronin, myöhemmin noin parinkymmenen mikronin paksuinen erittäin tiivis suojakalvo. Suojakalvona oksidikalvo toimii jos:

- suojakalvo on huokosvapaa, särötön ja yhtenäinen niukkaliukoinen kerros
- suojaus on niin tehokas, että laitteille suunniteltu tekninen käyttöikä voidaan saavuttaa
- laitoksella toteutettu vesikemia kykenee ylläpitämään suojakalvon ja sen nopean uudistumisen tilanteissa, joissa se on syystä tai toisesta vaurioitunut.

Kattilalaitoksen käytöstä johtuvat nopeat kuorman muutokset, mitoitettua suuremmat lämpövuot ja poikkeustilanteet vaarantavat oksidikalvon. Myös erilaiset korroosioilmiöt vaarantavat oksidikalvon suojaavuuden ja siten myös itse teräksen.

Korroosio itsessään on sähkökemiallinen prosessi, joka on vahvasti riippuvainen lämpötilasta, liuenneiden aineiden laadusta ja pitoisuudesta, pH:sta ja materiaalista. Vesi-höyrykierrossa tavataan useita eri korroosiomuotoja, joista tavallisimmat ovat mm.

korroosioväsyminen, jännityskorroosioilmiöt, kerrostumien alla kehittyvät korroosionmuodot sekä virtauksen vahvistama korrosio.

3.3.1 Korroosioväsyminen (Corrosion Fatigue)

Korroosioväsyminen on erityisesti huippukuormalaitoksia ja muusta syystä vain ajoittain käytössä olevia laitoksia vaivaava korroosionmuoto. Se esiintyy myös kaikissa laitoksissa, joissa esiintyy riittävän suuria vaihtosuuntaisia syklisiä jännityksiä ja termisiä vaihteluita (kuormanmuutokset, ylösajot) sekä värähtelyjä (ulospuhalluslinjat, kaasunpoistimet). Myös pH:n edestakaiset muutokset vähentävät prosessin kykyä vastustaa korroosioväsymistä. Korroosioväsyminen vaivaa sekä hiiliteräksiä että austeniittisia teräksiä.

Korroosioväsyminen voi ilmentyä sekä vesi- että höyryfaasissa, joten sen esiintymiskohtia voivat olla niin kattilaputket kuin tulistimetkin ja turbiini. Jo normaali hapettuminen on riittävä tekijä tarpeeksi voimakkaiden jännityssykliden ollessa kyseessä. Korroosioväsymisen seurauksena putkesta voi löytyä satoja läpi seinämän eteneviä säröjä, jotka lopulta johtavat putkirikkoon.

3.3.2 Jännityskorrosio (Stress Corrosion Cracking, SCC)

Jännityskorrosion aiheuttaa vetojännitys ja korrosio yhdessä. Jännitys voi olla kuormituksen aiheuttamaa tai jäännösjännitystä, joka on seurausta materiaalin muokkaamisesta esim. kylmämuokkauksesta, leikkaamisesta, lävistämisestä, hitsauksesta tai lämpökäsittelystä. Korroosiota jännityskorroosiotapauksissa aiheuttavat tyypillisesti vapaa natriumhydroksidi hiiliteräkselle ja sen lisäksi kloridi ja sulfaatti austeniittisille teräksille. Hiiliteräksen jännityskorrosio on harvinainen ja on seurausta huomattavan suurista NaOH-pitoisuuksista. Jännityskorroosiossa säröt etenevät pitkin raerajoja, kun taas korroosioväsymisessä särö etenee tyypillisesti suoraan läpi seinämän.

Jännityskorrosio voi esiintyä sekä vesifaasissa (kattilassa ja syöttövesijärjestelmässä) että höyryfaasissa (tulistimissa ja turbiinissa). Jännityskorroosioriskiä voidaan pienentää jäännösjännitysten poistamisella.

3.3.3 Kerrostuman alaiset korroosiomuodot (Under Deposit Corrosion)

Löyhästä magnetiittikalvosta irtoaa jatkuvasti hiukkasia kiertoveteen. Neutraalissa vedessä nämä hiukkaset ovat kolloidimuodossa ja alkalisessa vedessä ne muodostavat suurempia kiinteitä hiukkasia. Paitsi raudan oksideja (Fe_3O_4 ja Fe_2O_3) on vedessä teräksen seosmetallien mm. kromin (Cr), nikkelin (Ni) ja mangaanin (Mn) oksideja. Suurina pitoisuuksina hiukkaset voivat aiheuttaa ohuiden mittaputkien tukkeutumista, venttiilien kiinnijuuttumista sekä lämpöpinnoille saostuneena pintalämpötilan nousua. Hiukkasten lisäksi kerrostumia voi syntyä myös veteen liuenneista suoloista. Suolat saavuttavat kyllästymisasteen joko väkevöitymisen tai lämpötilan kohoamisen aiheuttaman liukoisuuden pienenemisen takia. Kerrostumia muodostuu kohtiin, joissa vesi kohtaa kuumia lämpöpintoja, ilmenee virtauksen epäjatkuvuuskohtia tai suuria virtausnopeuksia, tapahtuu paikallista filmikiehumista tai kupla- ja filmikiehumisen vaihteluita.

Huokoinen kerrostuma tarjoaa paikan happo- ja emäspitoisuuksien konsentroitumiselle. Kerrostuman alaisista korroosiomuodoista tunnistetaan yleisimpinä emäskorroosio, vetyhyökkäys ja happokorroosio.

Emäs- ja happokorroosio kehittyy kerrostumien alla, kun voimakkaasti emäksiset tai happamat epäpuhtaudet rikastuvat kattilan kuumimmissa kohdissa rautapitoisten kerrostumien alle. Huokoinen kerrostuma päästää liukoisen epäpuhtauden kerrostuman alle. Kerrostuman alla tapahtuvan kiehumisen seurauksena vesihöyry vapautuu takaisin kerrostuman läpi jättäen haihtumattoman epäpuhtauden rikastumaan kerrostuman alle.

Käytettäessä fosfaattikemikaalia kattilaveden alkalointiin voi kemian huono hallinta erityisesti kattilan ylös- ja alasajotilanteissa sekä jatkuva käytönaikainen kemikaalin yliannostelu johtaa kattilaveden väärään natrium/fosfaattisuhteeseen ($\text{Na}:\text{PO}_4$). Seurauksena voi olla joko emäskorroosio tai useimmin ns. hapan fosfaattikorroosio. Hapan fosfaattikorroosio on mahdollinen vain käytettäessä alhaisen moolisuhteen fosfaattikemikaaleja (di- tai mononatriumfosfaatti). Epäpuhtaudet konsentroituvat kerrostumien alle, joiden muodostumista suuret fosfaattipitoisuudet edistävät. Happaman fosfaattikorroosion tuotteena syntyy marsiittia (NaFePO_4).

Vetyhyökkäys on seurausta edellä esitetystä kerrostuman alaisesta emäs- tai yleisemmin happokorroosioista. Kerrostuman alla alkaa voimakas vetyä muodostava korroosioreaktio, jonka seurauksena osa vetyatomeista diffundoituu teräkseen. Vetyatomit muodostavat raerajoille joko vetyä tai teräksestä sieppaamansa hiilen kanssa metaania. Muodostuneet kaasut eivät pääse diffundoitumaan teräksen läpi takaisin kattilaveteen vaan kerääntyvät raerajalle. Lopulta kaasunpaine erottaa rakeet toisistaan aiheuttaen jatkuvan raerajaa pitkin etenevän mikrosärön. Säröjen yhtyessä teräksen lujuus vähitellen alenee aiheuttaen lopulta paksuseinäisen repeämän.

3.3.4 Virtauksen vahvistama korroosio (Flow Accelerated Corrosion, FAC)

Virtauksen vahvistama korroosio on ilmiö, jossa putken sisäpuolta suojaava oksidikalvo pyyhkiytyy ohi virtaavaan fluidiin (vesi tai vesi/höyryseos) nopeammin kuin uutta magnetiittia ehtii muodostumaan. Tällöin putki jää suojaamattomaksi ja altistuu hyvin nopealle korroosiolle.

Suuret virtausnopeudet, hydrodynamiikka mm. virtauksen epäjatkuvuuskohdat ja lämpötila-alue 130 – 180 °C lisäävät hiiliteräksen altistumista tälle korroosimuodolle.

Virtauksen vahvistamaa korroosiota ovat ns. yksifaasi-korroosio ja kaksifaasi-korroosio. Ensimmäisessä tapauksessa prosessissa on vain vesi/lauhde ja jälkimmäisessä veden ja höyryn seos. Huomattavaa on, että korroosion aiheuttaa aina vesifaasi. Riippuen kumpi ilmenemismuoto on kyseessä, voidaan sitä vähentää joko nostamalla vesifaasin pH:ta (kaksifaasi-korroosio) tai nostamalla sekä pH:ta että redox-potentiaalia (yksifaasi-korroosio). Muina keinoina ovat maltillisten virtausnopeuksien lisäksi kromia tai molybdeenä (Mo) sisältävien materiaaliin käyttäminen. Lämpötilan noustessa yli 250 °C ja pH:n ollessa yli 9,5 virtauksen vahvistaman korroosion ilmeneminen on epätodennäköistä.

3.3.5 Happokorroosio (Acid Corrosion)

Yleisemmin happokorroosio esiintyy yhtenä ns. kerrostumien alaisista korroosiomuodoista, mutta suurien happopitoisuuksien seurauksena veden pH voi pudota niin alas, että havaitaan selkeä metallihävikki. Happokorroosio aiheuttaa tasaisen oksidikalvon tuhoutumisen ja siten puhtaan metallipinnan korrodoitumisen, joka useimmiten havaitaan uramaisena korroosiojälkenä.

Happokorroosiota on silmämääräisesti vaikea erottaa korkean pH:n aiheuttamasta emäskorroosioista/lipeähauraudesta. Kuten happokorroosio niin myös emäskorroosio esiintyy yleisemmin kerrostuman alaisena korroosiona. Kerrostumissa esimerkiksi NaOH-pitoisuudet konsentroituvat helpommin.

3.3.6 Happikorroosio (Oxygen Corrosion)

Käytön aikainen happikorroosio on harvinainen. Yleisempää on, että happikorroosio iskee huonojen säilöntäkäytäntöjen seurauksena. Kuivasäilönnässä prosessin osat tulee tyhjentää vedestä ja kuivata. Säilöntää pidetään yllä tarkistamalla prosessissa kiertävän säilöntäilman suhteellinen kosteus säännöllisesti. Kuivasäilönnän onnistumisen kannalta on keskeistä saada prosessi tyhjennettyä tehokkaasti. Varsinkin riipputulistimiin jää helposti vettä, johon ilman happi liukenee aiheuttaen syviä puolipallon muotoisia korroosiokuoppia. Huomattavaa on, että seinämän kulumisen lisäksi happi aiheuttaa jännityskeskittymiä, jotka voivat johtaa jännitysriippuviin vauriomekanismeihin. Märkäsäilönnässä happikorroosion riskiä torjutaan annostelemalla hapenpoistokemikaalia säilöttävään prosessin osaan.

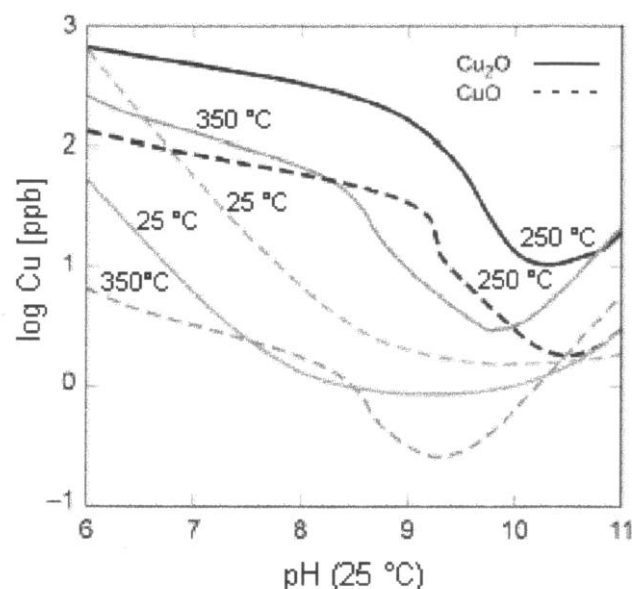
Käynnin aikana happikorroosio voi ilmetä syöttövesijärjestelmässä, korkeapaine-esilämmittimissä ja ekonomaisereissa. Tällöin happipitoisuuksien on oltava merkittävästi koholla.

3.3.7 Kuparikorroosio (Copper Corrosion)

Laitoksien, joiden kierroissa tai prosessilaitteissa on käytetty kuparimateriaaleja, vesikemian hallinta on osittain erilaista kuin ilman kuparia olevien laitosten. Kuparimateriaalien pinnalle muodostuu suojaava oksidikalvo, jossa kupari voi esiintyä

useilla eri hapetusasteilla. Kuparin taipumus muodostaa passiivinen oksidikalvo on pienempi kuin teräsmateriaaleilla. Pääasiallisesti kuparimateriaalien oksidikalvo muodostuu kupari(I)oksidista (Cu_2O). Kalvon kasvaessa kupari(I)oksidi voi hapettua edelleen kupari(II)oksidiksi (CuO). Kupari(I)oksidi on suojaavampi kuin kupari(II)oksidi. Vesikemian tulee pyrkiä tämän muodon ylläpitämiseen. Alle $100\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloissa kuparimateriaalien pinnan oksidimuoto määräytyy pääasiassa redox-potentiaalin, eli hapetus/pelkistys-potentiaalin perusteella. Pelkistävissä olosuhteissa kuparimateriaalien pinnalla oleva kerros muodostuu kupari(I)oksidista. Olosuhteiden muuttuessa pelkistäviksi hapettaviksi oksidikalvo muuttuu helpommin kupari(II)oksidiksi. Hapettavissa olosuhteissa kuparin liukenemisnopeus on keskimäärin kolme kertaa suurempi verrattuna pelkistäviin olosuhteisiin. Kuparin korrosio ja liukeneminen on suurimmillaan redox-potentiaalin ollessa välillä $-50 - +50\text{ mV}_{3\text{M}\text{AgCl}}$.

Kuparioksidien (CuO ja Cu_2O) liukoisuus veteen alle $100\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötilassa on vähäistä. Liukoisuus kasvaa lämpötilan kasvaessa ja saavuttaa maksiminsa $200 - 250\text{ }^\circ\text{C}$ välillä. Korkeammissa lämpötiloissa kuparioksidien liukoisuus on riippuvainen vallitsevasta pH-arvosta. Minimiliukoisuus saavutetaan pH arvojen $9 - 10$ välillä (kuva 3).



Kuva 3. Kuparioksidien liukoisuus veteen pH:n ja lämpötilan funktiona.

Ammoniakkia sisältävässä vedessä kuparin oksidikalvo ei pysty suojaamaan kuparia hapen syövyttävältä vaikutukselta ja kupari liukenee. Kupari-ionit reagoivat edelleen ammoniakin

kanssa muodostaen erilaisia komplekseja riippuen olosuhteista. Kupari(II)-ionin ja ammoniakin muodostama kompleksi voi toimia hapettimena ja reagoida metallisen kuparin kanssa. Reaktiossa kompleksin sisältämä Cu^{2+} -ioni pelkistyy Cu^+ -ioniksi ja metallinen kupari hapettuu muodostaen veteen Cu^+ -ioneja. Ammoniakin läsnä ollessa reaktio etenee

nopeammin kuin kuparin reagoidessa suoraan vedessä olevan hapen kanssa. Käytettäessä ammoniakkia tai suurelta osin ammoniakiksi hajoavaa kemikaalia syöttöveden ja edelleen lauhteen pH:n nostoon on ammoniakkitaso pidettävä alhaisena. Maksimi ammoniakkipitoisuus eri happitasoilla esitetään taulukossa 2.

Taulukko 2. Suositeltu maksimi ammoniakkipitoisuus eri happitasoilla.

Ammoniakkipitoisuus ja kuparimateriaalit		
happi $\mu\text{g/kg}$	NH_3 mg/kg	pH
< 20	0,5	9,1 - 9,2
20 - 50	0,3	8,9 - 9,0
> 50	-	-

Epäpuhtaudet, kuten kloridi, sulfaatti ja asetaatti (CH_3COO^-) muodostavat myös komplekseja kupari-ionien kanssa. Kompleksit ovat kuitenkin vahvoja vain korkeissa lämpötiloissa, joissa Cu^{2+} -ionia ei ole läsnä. Alhaiset ($\mu\text{g/kg}$) pitoisuudet näitä epäpuhtauksia eivät vaikuta merkittävästi kuparioksidien liukoisuuteen. Muidenkaan kompleksien ei ole todettu edistävän kuparikorroosiota vesi-höyrykierron lämpötilaolosuhteissa.

Kuparimateriaalien korroosion lisäksi kupari ja sen eri oksidimuodot aiheuttavat ongelmia kerrostuessaan eri puolille vesi-höyrykiertoa. Kuparipitoisia kertymiä löytyy yleisesti kattilaputkista. Kuparin yksinään aiheuttamat vauriot kattilassa ovat kuitenkin harvinaisia. Kertymät voivat kuitenkin olla osallisina kattilaputkien vaurioihin. Kupari aiheuttaa erityisiä ongelmia kertyessään höyryturbiinin korkeapaineosaan.

3.4 Kattilavesi- ja syöttövesikemian tavoitteet ja valintaperusteet

Vesikemian valinnassa on huomioitava kattilan tyyppi, höyryn käyttö, lieriöpaine, vesi-höyrykierrossa käytetyt materiaalit ja prosessisuunnittelu/tunnistettut ongelmakohdat, palautuvien lauhdeiden laatu/lauhteiden puhdistus, jäähdytysveden laatu, kattilan lämpövuoto. Merkitystä saattaa olla myös kemikaaliturvallisuudella ja ympäristönäkökohdilla.

3.4.1 Vesikemian tavoitteet

Vesikemian hallinnan tavoitteena on:

- luoda oksidikalvon esim. magnetiitin ja kupari(I)oksidin muodostumisen ja säilymisen kannalta mahdollisimman suotuisat olosuhteet
- minimoida korroosio ja kerrostumien muodostuminen
- vähentää korroosiotuotteiden pitoisuuksia ja liikkumista
- minimoida epäpuhtauksien pääsy vesi-höyrykiertoon

Onnistuneella vesikemialla, toimivalla prosessisuunnittelulla, oikeilla materiaalivalinnoilla, osaavalla käytöllä ja kunnossapidolla voidaan ehkäistä vesikemiasta johtuvat putkirikot, eliminoida ylimääräinen peittaustarve, estää höyryn likaisuudesta johtuva turbiinin

hyötysuhteen lasku sekä turbiinin korroosio-ongelmat, lyhentää käynnistysaikaa, yksinkertaistaa valvontaa käyttämällä jatkuvatoimisia analysointilaitteita ja edustavaa näytteenottoa.

3.4.2 Prosessi ja käytetyt materiaalit

Soodakattila on lieriökattila, jonka tulipesässä toteutuvat suuret lämpövuodot. Kerrostumien muodostumisen todennäköisyys kasvaa lämpövuon kasvaessa. Höyryn käyttö ja prosessilauhteiden laatu on moninaista ja lauhteisiin saattaa vuotaa suuriakin epäpuhtauspitoisuuksia. Palautuvien lauhdeiden puhdistus on keskeisessä asemassa soodakattilan vesikemiassa. Myös höyryn käyttö polttoilman esilämmittimissä on soodakattiloiden yleinen erityyspiirre. Esilämmittimissä syntyvä kaksifaasi virtaus ja suuret ensilauhteen virtausnopeudet on huomioitava jo prosessisuunnittelussa. Höyryn käyttö prosessilaitteissa johtaa siihen, että kuparimetalleja saattaa olla vesi-höyrykierrossa ja että

kaksifaasialueita saattaa syntyä. Kuparikorroosion hallinta rajaa vesikemian valintaa ja tiukentaa toiminta-aluetta. Prosessihöyryn lauhtuessa epätasaisesti on kiinnitettävä huomiota valitun haihtuvan kemikaalin jakautumiseen vesi- ja höyryfaasin välillä.

Soodakattiloiden höyryturbiinit ovat lähes aina ns. vastapaineturbiineja. Vastapaine vähentää turbiinin kerrostumariskiä.

3.4.3 Syöttövesi ja lauhde

Syöttöveden kemiallinen kunnostaminen ts. kemikaalien jälkiannostelu on yksinkertaisimmillaan veden pH:n nostamista ammoniakilla raudan minimiliukoisuuden alueelle. Erittäin puhtaissa vesi-höyrykierroissa kemiallista hapenpoistoa ei tarvita. Mitä suuremmat kontaminaatorit tai mitä monimutkaisempi höyry-/lauhdeprosessi, sitä enemmän tarvitsee kemialliseen kunnostamiseen kiinnittää huomioita.

Syöttövesikemikaalit voidaan annostella jo lauhteeseen tai vasta syöttövedeen, syöttövesisäiliöön tai syöttövesipumppujen imupuolelle. Suurin ero syöttövesikemikaaleissa verrattuna kattilavesikemikaaleihin on se, että ne ovat ns. haihtuvia kemikaaleja. Toisin sanoen ne voidaan annostella ennen ruiskutuslinjoja ja ne siirtyvät kattilasta jakautumiskertoimiensa mukaisesti höyryyn ja edelleen lauhteeseen

toimien siten myös lauhteen jälkiannostelukemikaaleina. Puhuttaessa syöttöveden käsittelystä siihen tulee aina laskea mukaan myös lauhde ja sen kunnostaminen kemikaaleilla. Lauhteenpuhdistuksella tarkoitetaan toimia lauhteen liukoisten ja/tai liukenemattomien epäpuhtauksien poistamiseksi.

Vesi-höyrykierron salliessa ja kattilapaineen ollessa riittävän korkea voidaan ammoniakkia käyttää myös ainoana alkalina. Tällöin puhutaan vain haihtuvia kemikaaleja hyödyntävästä kemiasta. Haihtumattomia kemikaaleja (natriumhydroksidia tai trinatriumfosfaattia) ei tällaisessa kemiassa kattilaveden jälkiannostelukemikaaleina käytetä. Haihtuvien kemikaalien käyttö jaetaan edelleen pelkistävään ja hapettavaan riippuen siitä, onko käytössä hapenpoistokemikaalia.

3.4.4 Höyry

Höyryn puhtaus höyryturbiinikäyttöön on määritetty IEC:n raportissa ”IEC Technical Specification TS 61 370” /6/. Soodakattilakäytössä olevat höyryturbiinit ovat yleensä vastapaineturbiineita. Tällöin höyryn kerrostumia aiheuttavista epäpuhtauspitoisuuksista voidaan tapauskohtaisesti tehdä lievennyksiä.

Prosessikäytössä höyryn laatu määräytyy usein eri perustein kuin turbiinikäytössä. Jos höyry otetaan prosessiin turbiinin välitosta ja se täyttää turbiinikäyttöön vaadittavan puhtaustason täyttää höyry sen myös prosessikäytön osalta.

Höyryn puhtautta tärkeämpää on, että höyry ja muodostuva lauhde eivät korrodoi prosessilaitteita. Tärkeää on huomioida prosessissa mahdollisesti olevat kuparimateriaalit sekä prosessit, joissa höyryvirta jaetaan kahteen osaan esim. haihdutusprosessit. Haihdutusprosessit konsentroivat suolat ja silikaatin lauhteeseen ja haihtuvat yhdisteet, kuten alkaloivan amiinin höyryfaasiin.

Käytäntönä on, että syöttövesi käsitellään haihtuvalla kemikaalilla siten, että höyryn prosessikäyttö on hyvällä käytettävyydellä mahdollista. Jos näin ei ole, voidaan valittua haihtuvaa kemikaalia annostella suoraan höyrylinjaan.

3.4.5 Kattila

Soodakattiloiden käyttöpaineet ovat perinteisesti olleet alhaisempia kuin voimakattiloiden. Paine vaikuttaa haihtuvan kemikaalin, esimerkiksi ammoniakkin jakautumiseen kattilaveden ja kylläisen höyryn välillä. Jotta syöttöveden ja kattilaveden kemikaliointi olisi mahdollista tehdä yhdellä kemikaalilla, jouduttaisiin alhaisemmissa paineissa kemikaalia annostelemaan syöttöveteen nähden ylimäärin. Lieriökattiloissa voidaan käyttää ja yleisesti käytetäänkin kattilavesikemikaalina haihtumatonta alkalia, trinatriumfosfaattia tai natriumhydroksidia. Haihtumattomat alkalit tarjoavat paremman puskurin ts. happojen neutraloimiskyvyn kuin haihtuvat alkalit. Soodakattiloissa, joissa ei ole ioninvaihtoon perustuvaa lauhteenpuhdistusta, epäpuhtauspitoisuuksia sisältäviä lauhteita joudutaan satunnaisesti käyttämään syöttövetenä. Tällöin tarvitaan puskurikapasiteettia klorideja ja



sulfaatteja vastaan. Haihtumattomien alkalien käyttöä on valvottava tarkemmin kuin haihtuvien varsinkin suurten lämpökuormitusten soodakattiloissa. Haihtumattomat alkalit annostellaan syöttövedeen ruiskutuslinjan jälkeen tai lieriöön. Lieriöön annosteltaessa kemikaalin hyvä sekoittuminen on varmistettava.

4 SOODAKATTILAN KATTILAVESIKEMIA

Tässä ohjearvoesityksessä soodakattiloiden kattilavesikemia perustuu fosfaattikemiaan /2/. Käytössä olevien kattiloiden suositellaan arvioivan käytössä olevaa kemialla ja toteutunutta vesi-höyrykierron käytettävyyttä ja siirtyvän tarvittaessa tässä esitettyyn kattilavesikemiaan. Esityksessä ei huomioida orgaanisten amiinikemikaalien käyttöä kattilavesikemikaaleina.

4.1 Fosfaattikemia

Fosfaattikemia tulee perustua trinitriumfosfaatin (Na_3PO_4) käytölle. Muita fosfaattiyhdisteitä käytettäessä on olemassa kohonnut riski happamien fosfaattien aiheuttamasta korroosiosta. Fosfaattikemia on turvallisempi kuin natriumhydroksidikemia prosessin keittämistapauksissa tai kattilaveden epäpuhtauksien ja kemikaalin liikkuen höyryyn.

Fosfaattikemioista helpoin ja prosessin kannalta turvallisim on sovellus, jossa fosfaattikemia jaetaan alhaisen pitoisuuden ja suuremman pitoisuuden fosfaattikemiaan. Epäpuhtauksien pitoisuudet kattilavedessä sekä kattilapaine määräävät kumpaa kemialla tulee noudattaa, mutta tarkkaa rajaa ei voida asettaa. Käytännössä noin 3 mg PO_4/l pitoisuus kattilavedessä erottaa alhaisen pitoisuuden ja suuremman pitoisuuden fosfaattikemian.

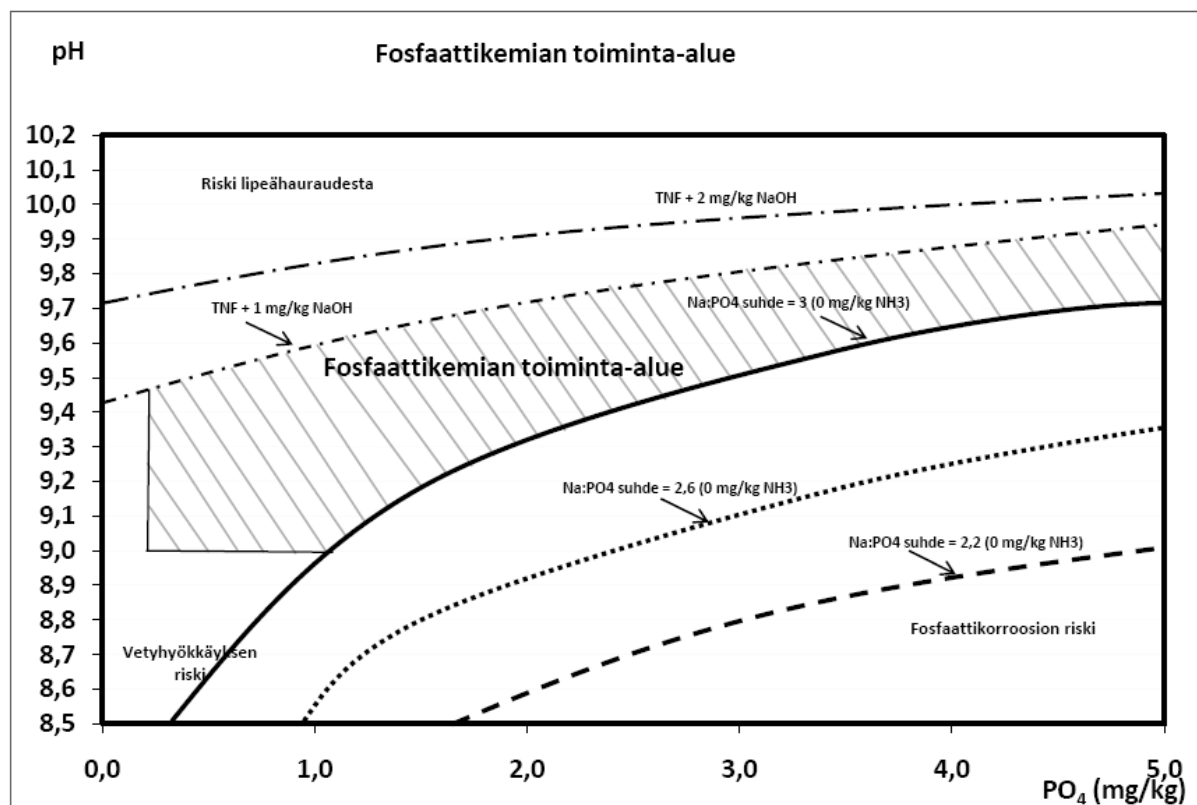
Alhaisemman pitoisuuden alueella saavutetaan puhtaampi höyry, pienempi ulospuhallus ja edelleen pidentynyt peittausväli, mutta puskuri happamia komponentteja vastaan on pienempi. Kattilaveden anionien (Cl ja SO_4) pitoisuudet saavat suuremman fosfaattipitoisuuden alueella olla paineesta riippuen noin kaksinkertaiset.

Tässä ohjearvoesityksessä esitetään, että soodakattilat joiden vesi-höyrykierrossa on täyssuolanpoistoon perustuva lauhteenpuhdistus käyttävät alhaisemman pitoisuuden fosfaattikemialla. Ilman lauhteen täyssuolanpoistoa olevat laitokset ottavat aina käyttöön suuremman pitoisuuden fosfaattikemian, jolloin aloitusannostelu on tasolla 2 – 5 mg PO_4/l .

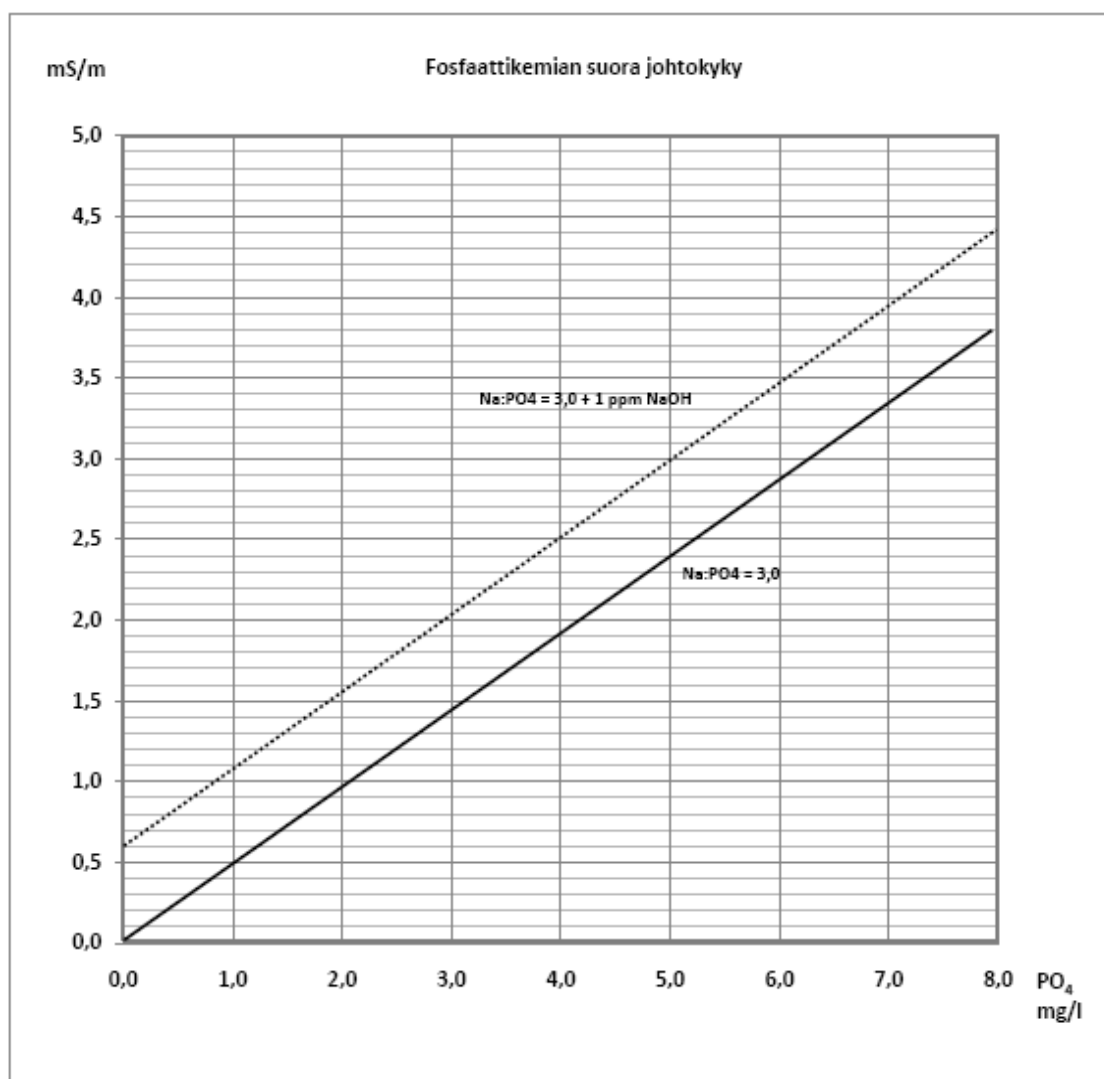
Ne voivat myös siirtyä alhaisempaan annosteluun, jos se on mahdollista vesikemiaa optimoitaessa. Kattilan fosfaattipitoisuuksien piiloutumisilmiön (Hide-Out) ollessa suurta tulee annostelua vähentää. Tällöin kattilaveden pH:n ylläpitämiseen voidaan käyttää lisänä natriumhydroksidia. Annostelu on rajoitettava niin, että vapaan NaOH:n pitoisuus kattilavedessä on suurimmillaan 1 mg/l. Jos käytetään vain trinatriumfosfaattia, ei piiloutumis-palautumisilmiö johda happamien fosfaattien aiheuttamaan korroosioon, mutta saattaa johtaa kerrostumiin suurimmilla lämpövuon alueilla.

Piiloutumis-palautumisilmiössä on kyse fosfaatin liukoisuuden laskemisesta suuren lämpövuon tai kaksifaasialueella niin, että kiinteää fosfaattia pääsee muodostumaan. Kattilan kuormaa nostettaessa fosfaattipitoisuuden huomataan tällöin usein pienenevän ja veden pH:n nousevan. Kuormaa jälleen pudotettaessa fosfaatti liukenee takaisin veteen ja pH saattaa pudota.

Fosfaattikemian aloituspiste on kattilaveden PO_4 -pitoisuus 0,2 mg/l ja pH 9,0 (kuva 4). Fosfaattiannostelu seuraa teoreettisesti suoraa johtokykyä (kuva 5).



Kuva 4. Fosfaattikemian toiminta-alue, kattilaveden pH suhteessa fosfaattipitoisuuteen, TNF = trisodiumfosfaatti. Kuvaajan käyrät on piirretty tilanteelle, jossa ammoniakkin vaikutus pH:n on poistettu.



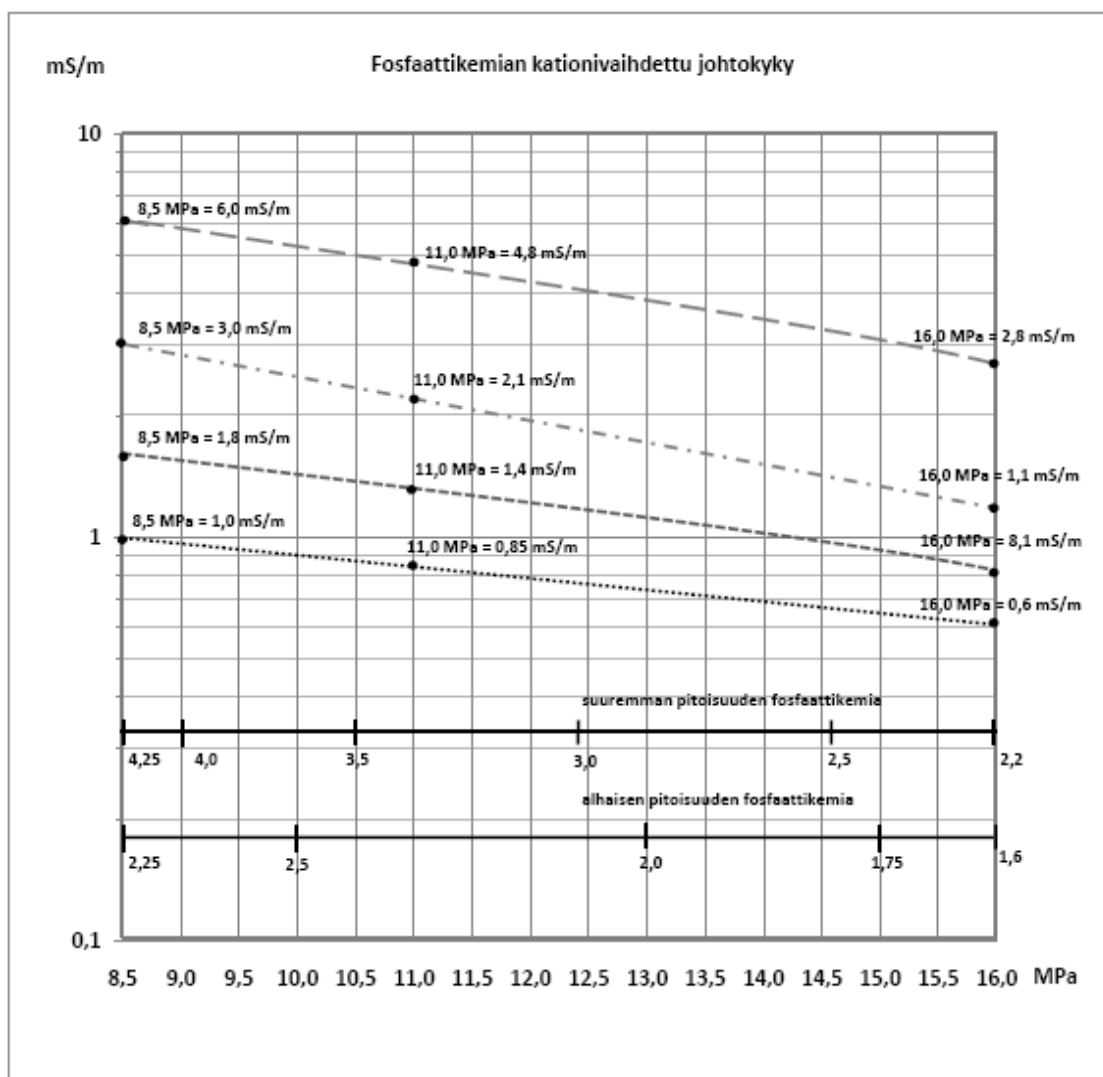
Kuva 5. Fosfaattikemian toiminta-alue, fosfaattipitoisuus ja suora johtokyky.
 ————— suora johtokyky, trinatriumfosfaatti annostelu.
 suora johtokyky, trinatriumfosfaatti ja NaOH annostelu.

Fosfaattikemian valvonnalla hallitaan piiloutumis-palautumisilmiö, estetään liian lipeän kertyminen kattilaan ja taataan puskuri happamia komponentteja vastaan. Valvonnan pääkohdat ovat:

- natriumin ja fosfaatin moolisuhteen seuraaminen, Na:PO₄ suhde 3:1
- kattilaveden pH:n suhde fosfaattiannosteluun
- fosfaatin piiloutumis-/palautumisilmiön seuraaminen kattilan kuorman mukaan

Alhaisen pitoisuuden fosfaattikemiassa on lisäksi välttämätöntä valvoa kattilaveden happamien epäpuhtauksien pitoisuutta kationivaihdetulla johtokyvyllä (kuva 6) ja vähennettävä haihtuvan alkalien vaikutus kattilaveden pH:sta, jotta varmistutaan kattilaveden minimipuskurikyvystä. Kaikkein alhaisimmilla fosfaattipitoisuuksilla on

kattilaveden pH:ta nostettava natriumhydroksidilla, jotta saavutetaan minimi-pH 9,0. Alhaisen pitoisuuden fosfaattikemian valvonta on työläämpää verrattuna suuremman pitoisuuden fosfaattikemiaan.



Kuva 6. Fosfaattikemian toiminta-alue, alhainen ja suuremman pitoisuuden fosfaattiannostelu kattilapaineen funktiona sekä suurimmat sallitut happojen pitoisuudet. Happojen pitoisuudet ilmoitettu kationivaihdettuna johtokykynä.

- kationivaihdettu johtokyky, pelkkä fosfaatti alhaisemman pitoisuuden annostelu.
- kationivaihdettu johtokyky, pelkkä fosfaatti suuremman pitoisuuden annostelu.
- . - . - sallittu suurin kationivaihdettu johtokyky, alhaisemman pitoisuuden kimia.
- — — sallittu suurin kationivaihdettu johtokyky, suuremman pitoisuuden kimia.

4.2 NaOH-kemia

Natriumhydroksidia (NaOH) voidaan käyttää fosfaatin sijaan kattilaveden haihtumattomana alkalina, jos trinatriumfosfaatin käyttö on jostain syystä tuottanut

epätydyttävän tuloksen. Huomioitavaa on, että jos fosfaattikemian toimimattomuus on johtunut kattilan suuresta lämpövuosta, on natriumhydroksidikemian käyttö yhtälailla vaikeaa ja NaOH-annostelun on lähtökohtaisesti noudatettava 16,0 MPa:n kattiloiden arvoja. Ennen natriumhydroksidikemian käyttöönottamista on selvitettävä:

- materiaalien yhteensopivuus NaOH:n aiheuttaman korroosioriskin kasvaessa
- ekonomasierin ja muiden prosessin osien keittämistaipumus
- mekaaninen siirtyminen lieriöstä eri tilanteissa tulistimien ja turbiinin suojelemiseksi.

Verrattuna pelkkien haihtuvien alkalien käyttöön tarjoaa myös natriumhydroksidikemia paremman suojan happamien komponenttien aiheuttamaa korroosiota vastaan. Natriumhydroksidikemiassa annostellaan vain NaOH:ia kattilaveteen riittävän pH:n ja puskurin ylläpitämiseksi. Kovuussuoloja NaOH ei saosta eikä niitä siten saada konsentroituina poistettua lieriön ulospuhalluksesta. Natriumhydroksidiannostelu sidotaan pH:n lisäksi kattilaveden kloridipitoisuuteen ja suurimpaan sallittuun NaOH-pitoisuuteen, mg/l. Natriumhydroksidikemian etuna on yksinkertaisempi valvonta verrattuna fosfaattikemiaan. Kationivaihdettua johtokykyä voidaan käyttää kattilaveden puhtauden määrittämiseen ilman fosfaatin tuomaa pohjatason vaikutusta.

Natriumhydroksidiannostelun lähtötaso määräytyy kattilapaineen perusteella. NaOH-minimiannostelulla saavutetaan tavoiteltu kattilaveden pH. Normaaliolosuhteissa NaOH-annostelu ei saa olla suurempi kuin 2,5 x kattilaveden suurin sallittu kloridipitoisuus. Suurin sallittu kloridipitoisuus määritetään kationivaihdetun johtokyvyn kautta. Annostelun ylärajan määrää korkein kattilavedelle sallittu pH-arvo. Käytännössä NaOH-pitoisuus kattilavedessä on 1,3 – 0,8 mg/l (6,0 – 11,0 MPa) ja 0,55 mg/l (16,0 MPa). Suurin sallittu kationivaihdettu johtokyky on kääntäen verrannollinen kattilapaineeseen 2,5 – 0,9 mS/m (6,0 – 16,0 MPa).

5 SOODAKATTILAN SYÖTTÖVESIKEMIA

Syöttöveden käsittelyllä tarkoitetaan tässä ohjearvoesityksessä toimia, jotka tapahtuvat vesi-höyrykierron sisällä. Lisäveden teknistä valmistusta ei tässä ohjearvoesityksessä käsitellä. Syöttöveden käsittely kattaa:

- lisäveden ja palautuvan lauhteen ts. syöttöveden kunnostamisen kemiallisesti kemikaalien jälkiannostelulla korroosion ja kerrostumien ehkäisemiseksi
- syöttöveden kaasujen poistamisen mekaanisesti ja kemiallisesti
- lauhteiden puhdistuksen

Tämä ohjearvoesitys esittää uusien soodakattiloiden syöttövesikemian lähtökohdaksi epäorgaanisiin kemikaaleihin, ammoniakkiin ja tarvittaessa hydratsiiniin perustuvaa kemialla. Orgaanisia syöttövesikemikaaleja, alkaleja ja hapenpoistokemikaaleja käytettäessä on syöttöveden ja höyryn puhtautta seurattava osittain yksityiskohtaisemmin kuin epäorgaanisia kemikaaleja käytettäessä. Orgaaniset kemikaalit hajoavat aina osittain orgaanisiksi hapoiksi ja hiilidioksidiksi ja häiritsevät syöttöveden sekä höyryn puhtautta kuvaavaa pääparametria, kationivaihdettua johtokykyä. Edellä esitetystä syystä höyryn ja lauhteen analytiikka on orgaanisissa kierroissa yksityiskohtaisempaa. Jos käytössä olevan kattilan syöttövesikemia on erilainen kuin tässä esityksessä, suositellaan erillisen arvion tekemistä saavutettavissa olevista eduista siirryttäessä kohti esitettyä vesikemialla. Toisaalta toimivaa syöttövesikemialla ei tule muuttaa.

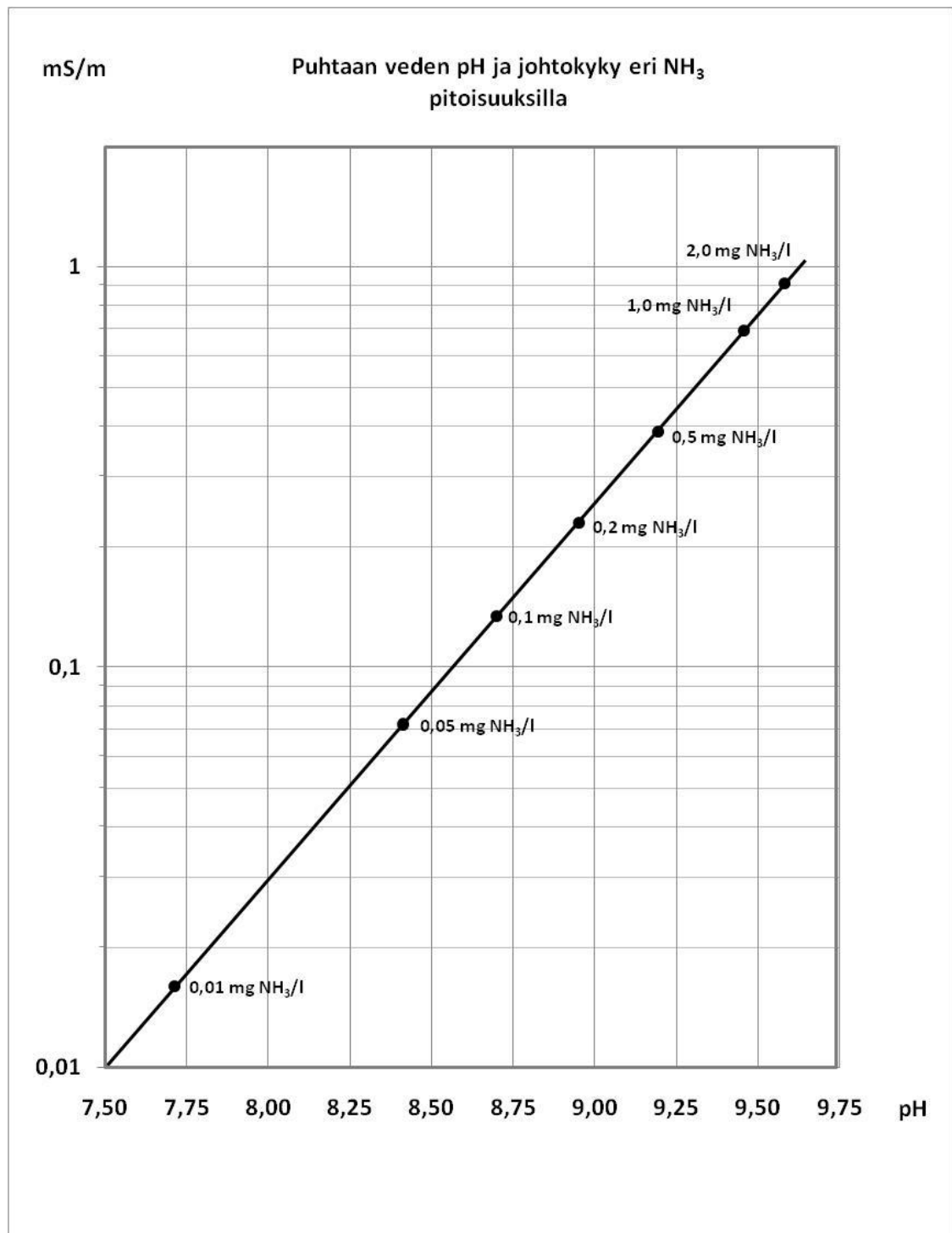
Polyamiinit ovat ns. kalvonmuodostaja-amiineja, joiden vesi-höyrykierron komponenttien suoja perustuu kemikaalin putki- ja muille pinnoille muodostamaan suojakalvoon. Näiden kemikaalien käytöllä on yksittäisissä prosesseissa saavutettu hyviä tuloksia. Käyttäjien tulee huomioida, että polyamiinien käyttöön liittyy kohonnut riski lauhteenpuhdistuksen ioninvaihdon toimimattomuudesta, orgaanisten happojen muodostumisesta sekä mm. jatkuvatoimisten vesianalysaattoreiden likaantumisesta. Polyamiinikemian hallinta ja valvonta perustuu suurelta osin eri periaatteille kuin tässä ohjearvoesityksessä kuvattu vesikemian hallinta. Näistä syistä johtuen polyamiinikemialla ei ole otettu osaksi tätä esitystä.

5.1 Ammoniakki

Yleisin jälkiannostelukemikaali, jolla vesi-höyrykiertojen syöttövettä, höyryä ja edelleen lauhdetta kunnostetaan, on ammoniakki (NH_3). Ammoniakki on epäorgaaninen kemikaali, joka ei tuota vesi-höyrykiertoon happamia hajoamistuotteita. Ammoniakkia käytetään pH:n säätöön ja se on ns. haihtuva alkali.

Ammoniakin hyvinä puolina on sen selkeä annostelu – pH suhde (kuva 7), sen käytöstä ei synny hajoamistuotteita prosessiin ja sen käyttäytyminen vesi-höyrykierrossa ja ioninvaihdossa tunnetaan hyvin.

Ammoniakin huonoina puolina esitetään vaikeahkoa käytettävyyttä, hajuongelmia ja haitallisuutta. Ammoniakin huonona puolena on myös sen erittäin suuri jakautuminen höyryfaasiin sekä sen aiheuttama kuparimetallien korroosio. Suuri jakautumiskerroin tarkoittaa sitä, että ammoniakilla on vaikea alkaloida ns. ensilauhdetta. Lauhtuminen ei kaikissa lauhdeprosesseissa tapahdu tasaisesti vaan siten, että muodostuu tilanne, jossa lauhdetta on pieni määrä koko virtauksesta. Tähän lauhteen osaan rikastuvat helposti lauhtuvat hapot. Riippuen happojen pitoisuuksista voi tämän ns. ensilauhteen pH olla hyvin alhainen. Lisäksi ammoniakki on heikko emäs eikä sen puskurikyky varsinkaan korkeissa lämpötiloissa ole suuri.



Kuva 7. Ammoniakkipitoisuuden, pH:n ja suoran johtokyvyn suhde puhtaassa vedessä.

5.2 Amiinit

Tässä ohjearvoesityksessä orgaanisilla amiineilla tarkoitetaan muita kuin ns. kalvonmuodostajia. Orgaanisilla amiineilla viitataan haihtuviin neutraloiviin ts. alkaloiviin amiineihin, joilla voidaan joko korvata ammoniakki tai lisätä kiertoon amiini, jonka ominaisuudet täydentävät ammoniakkia.

Orgaanisten amiinien emäksisyys ja jakautuminen höyry- ja vesifaasin välillä voidaan valita prosessin kannalta ammoniakkia suotuisammaksi. Orgaanisten amiinien käytöllä pyritään hallitsemaan korroosio ja korroosiotuotteiden kulkeutuminen ongelmatilanteissa ammoniakkikäyttöä paremmin. Orgaanisten amiinien käyttö ammoniakin sijaan saattaa perustua myös käyttömukavuuteen.

Orgaanisten amiinien edut ovat todellisia, mutta niiden käyttöön liittyvien epävarmuuksien vuoksi on orgaanisten amiinien tarve määritettävä tapauskohtaisesti. Hallintajärjestelmän lisäksi on tarkasteltava mm. sitä, miten amiini käyttäytyy syöttövedessä, lieriön olosuhteissa sekä lauhtumisprosessissa. Mikäli orgaanisia amiineja käytetään, tulee pyrkiä puhtaiden alkuperäisten kemikaalien käyttämiseen kaupallisten seosten sijaan.

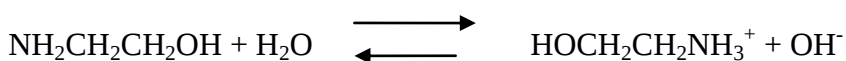
Kaikki orgaaniset aineet hajoavat osittain tai kokonaan soodakattilaympäristössä. Amiinien hajoaminen tuottaa hajoamistuotteita, jotka vaikuttavat kemikaalien toimintaan. Hajoaminen vähentää amiinien pitoisuutta ja siten edelleen niiden puskuroivaa vaikutusta. Huomioitavaa on, että hajoamistuotteina voi syntyä orgaanisten happojen ja hiilidioksidin lisäksi myös edelleen alkalina toimivia yhdisteitä, kuten ammoniakkia. Hajoaminen on prosessi, joka vaikeuttaa vesi-höyrykierron syöttöveden, höyryn ja lauhteen kemiallisen kunnostamista ja valvontaa.

Jakautuminen, emäsvahvuus sekä terminen kestävyys ovat orgaanisten amiinien tärkeimmät eroavuuksia aiheuttavat ominaisuudet. Lämpötila vaikuttaa huomattavasti amiinin jakautumiseen höyry- ja vesifaasinvälillä sekä myös emäsvahvuuteen.

Huomioitaessa soodakattilaympäristön olosuhteet ja amiinien terminen kestävyys voidaan todeta, että:

- tavoiteltaessa erityisesti pH:n nostoa ensilauhteessa tai lauhdeprosessin ollessa monivaiheinen on valittava ammoniakkin lisäksi alhaisen jakautumiskertoimen amiini lämpötila-alueelle 120 – 200 °C. Tällaisena toimii etanoliamiini (ETA) tai metoksiipropyliamiini (MOPA).
- tavoiteltaessa ammoniakkin korvaamista kokonaislauhteen ja syöttöveden pH:n nostossa on valittava mahdollisimman emäksinen, haihtuva amiini. Tällaisena toimii edellä esitettyjen lisäksi esimerkiksi sykloheksyyliamiini (CHA).

Kuvassa 7 esitettiin puhtaan veden pH ja johtokyky ammoniakkipitoisuuden funktiona. Orgaaniset amiinit esim. ETA dissosioituvat veteen kuten ammoniakki:



Amiinin, kuten ammoniakinkin aiheuttama johtokyky vedessä on suurimmaksi osaksi seurausta hydroksidi ionista (OH⁻) kationiosan aiheuttaessa vain vähäisiä eroja amiinien johtokyvyissä. Erot emäsvahvuuksissa johtavat pieniin eroihin kuvan 7 kuvaajaan. Kuvaajaa voidaan kuitenkin käyttää myös orgaanisten amiinien annostelua (mg/l) karkeasti arvioitaessa (johtokyky/pH).

Orgaanisen amiinin hajotessa orgaaniseksi hapoksi on perinteisesti lähdetty siitä, että amiini tuottaa veteen myös happoa tasapainottavan kationin. Tämän takia orgaanisen amiinin hajoamistuotteita ei tulisi pitää niin haitallisina kuin vesi-höyrypiiriin lisäveden mukana pääsevää ns. luonnon orgaanista ainesta tai sen hajoamistuotteita, jossa kationia ei ole. On huomattava, että hajoamistuotteet ja amiinin kationiosa liikkuvat höyryyn eri suhteissa ja käyttäytyvät esim. ensilauhteessa ominaisuuksiensa mukaisesti. Suuren jakautumiskertoimen orgaaninen amiini ei myöskään neutraloi aikaisemmin lauhtunutta hajoamistuotettaan. Orgaanisten amiinien pitoisuuksien tulee lisäksi olla riittävän suuria, jotta niistä olisi hyötyä hajoamistuotteittensa neutraloinnissa. Johtuen aina syntyvistä hajoamistuotteistaan, liian alhaiset amiinipitoisuudet vain lisäävät korroosioriskiä ja riittävän suuret pitoisuudet vaikeuttavat höyryn puhtauden valvontaa. Orgaanisia amiineja käytettäessä on tunnettava höyryn orgaanisten happojen pitoisuudet.

5.3 Hapenpoisto

Käytönaikainen happikorroosio on nykyään harvinainen johtuen tehokkaista/tiiviistä kaasunpoistimista ja vakuumijärjestelmistä sekä jäännöshapen kemiallisesta poistosta. Vaikka happea käytetäänkin lisäaineena edistyksellisissä erittäin puhtaiden vesien kierroissa tuottamaan hyvin suojaava sekaoksidikalvo, on edelleen tavanomaisempaa määritellä happi korroosiota edistäväksi ja poistaa se vesi-höyrykierrosta.

Tässä ohjearvoesityksessä lähtökohtana on, että optimaalisessa vesikemiassa hapenpoistokemikaalia ei annostella. Tällöin prosessissa on oltava 100 % lauhteen ioninvaihto eikä prosessissa saa olla kuparimateriaaleja. Syöttöveden jäännöshappipitoisuutta 5 – 20 µg/kg suositellaan kaikissa tilanteissa, koska suuri pelkistävän kemikaalin annostelu ja alhainen hapetus-pelkistys-potentiaali (redox-potentiaali) vaikuttavat vesi-höyrykierron komponenttien elinikää lyhentävästi. Jos prosessissa ei ole ioninvaihtoon perustuvaa lauhteenpuhdistusta, kierrossa on kuparimateriaaleja tai toistuvia ongelmia ilmavuotojen ja lauhdevuotojen kanssa, on syöttöveteen annosteltava hapenpoistokemikaalia.

Hiilidioksidin rooli vesi-höyrykierrossa on ristiriitainen. Se on erittäin korrodoiva kaasu, joka kuitenkin vesi-höyrykierrossa harvoin konsentroituu sellaisiksi pitoisuuksiksi, että aiheuttaa korroosiota. Lauhduttimien korroosiotapauksissa hiilidioksidin on osoitettu olleen osasyylinen, mutta tällöinkin kyseessä on ollut kaasujen runsas konsentroituminen tehoittaman kaasunpoiston johdosta. Voidaan todeta, että kaksifaasitilanteessa hiilidioksidi on epätodennäköinen korroosion aiheuttaja johtuen sen höyryfaasia suosivasta jakautumisesta. Syöttövedessä lämpötilan ollessa > 100 °C hiilidioksidin korrodoiva luonne menettää merkityksensä, koska sen dissosiaatio on korkeissa lämpötiloissa erittäin vähäistä. Tämä ei poista sitä tosiasiaa, että merkittävien ilmavuotojen seurauksena voi syntyä paikallisesti hiilidioksidin kiihdyttämää korroosiota. Yleisesti voidaan kuitenkin todeta, että soodakattilan vesi-höyrypiirissä hiilidioksidin haitallisuus rajoittuu pääasiallisesti sen kationivaihdettua johtokykyä häiritsevään vaikutukseen.

Mekaaninen kaasunpoisto suoritetaan lauhduttimissa imemällä happirikasta höyryä nesterengaspumpuilla tai ejektoreilla ja termisesti syöttövesisäiliössä. Hiilidioksidin poisto

vaatii ammoniumyhdisteiden hajottamista ennen vapaan kaasun poistamista. Ammoniumkarbonaatin $((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$ hajoaminen alkaa $109\text{ }^\circ\text{C}$ yläpuolella. Happi poistuu tehokkaasti sekä vakuumi- että termisellä menetelmällä. Lauhduttimen hapenpoiston jälkeen saavutetaan happipitoisuus $< 15\text{ }\mu\text{g/kg}$ ja syöttöveden kaasunpoistimessa pitoisuus $< 5\text{ }\mu\text{g/kg}$. Soodakattilan lauhdeprosessin ollessa ylipaineen puolella ei merkittäviä ilmapuotoja pääse tapahtumaan.

Jäännöshapen kemiallinen poistaminen suoritetaan pelkistävällä hapenpoistokemikaalilla. Korkean paineen vesi-höyrykierroissa katalysoitu hydratsiini (N_2H_4) on perinteinen hyvä hapenpoistokemikaali, joka ei tuota kiertoon haitallisia hajoamis- tai reaktiotuotteita. Hydratsiinin syöpävaarallisuus on kuitenkin johtanut korvaavien kemikaalien käyttämiseen. Korvaavista kemikaaleista yleisimmät ovat karbohydratsidi $((\text{N}_2\text{H}_3)_2\text{CO})$, metyylietyyliketoksiimi ($\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{C}=\text{NOH}$) ja dietyylihydroksyyliamiini $((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NOH})$.

5.3.1 Hydratsiini

Hydratsiinin käyttö perustuu seuraaviin ominaisuuksiin:

- hydratsiini nostaa veden pH-arvoa
- hydratsiini reagoi veteen liunneen hapen kanssa typpeä ja vettä muodostaen
- hydratsiini reagoi hematiitin ja kupari(II)oksidin kanssa muodostaen reaktiotuotteina magnetiittia ja kupari(I)oksidia. Kumpikin reaktiotuotteena syntyvä oksidi muodostaa metallin pinnalle tiiviin suojakalvon korroosiota vastaan.

Hydratsiinin ja hapen väliseen reaktioon vaikuttavat monet tekijät, kuten veden pH, lämpötila ja suolapitoisuus. Huoneen lämpötilassa hydratsiinin ja hapen välinen reaktio on hidas, mutta lämpötilan ja pH:n kasvaessa reaktionopeus kasvaa. Käytettäessä kaupallista hydratsiinia, joka on aktivoitu joko hydrokinonilla tai kuparikatalyytillä, reaktio käynnistyy jo huoneen lämpötilassa.

Puhtaan hydratsiinin termien hajoaminen alkaa noin $250\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Katalysoitu hydratsiini alkaa hajota jo noin $100\text{ }^\circ\text{C}$:ssa. Hajoamisreaktioiden lopputuotteena muodostuu lämpötilasta riippuen vetyä, typpeä ja ammoniakkia.

Syöpävaarallisuuden lisäksi voidaan hydratsiinin haittapuoliksi katsoa sen huono terminen kestävyys. Riippuen kattilan olosuhteista suurin osa hapen kanssa reagoimattomasta hydratsiinista on hajonnut ennen lauhdejärjestelmää eikä siten yleensä anna hyvää suojaa tähän prosessin osaan. Matalapaineisessa prosessissa hydratsiinia säilyy osittain lauhdepuolelle ja alhaisen jakautumiskertoimen alkalina se nostaa ensilauhteen pH:ta.

5.3.2 Karbohydratsidi

Karbohydratsidi ts. 1,3-diaminourea on hapensidontaan käytetty kemikaali. Kemikaalin ja hapen väliset reaktiot tapahtuvat lämpötilasta riippuen kahdella eri mekanismilla. Alle 135 °C reaktiotuotteena syntyy typpeä, vettä ja hiilidioksidia. Yli 135 °C lämpötilassa karbohydratsidi hajoaa hydratsiiniksi ja hiilidioksidiksi ja hapenpoisto tapahtuu hydratsiinin reaktioiden kautta. Reaktiot ovat nopeimmillaan pH-alueella 8,5 – 9,0. Karbohydratsidin vesiliuos on lähes neutraali. Tämän takia veden pH-arvoa joudutaan nostamaan joko ammoniakilla tai jollakin muulla alkaloivalla amiinilla.

Karbohydratsidin oksidikalvoja passivoivat reaktiot ovat lähellä hydratsiinin vastaavia sillä erolla, että näissä reaktioissa syntyy lisäksi hiilidioksidia. Karbohydratsidi on termisesti kestävä yhdiste 135 °C:een asti. Tämän jälkeen se hajoaa hydratsiiniksi ja hiilidioksidiksi. Välituotteena muodostuva hydratsiini hajoaa edelleen yli 250 °C:ssa. Soodakattilan vesihöyrykierrossa karbohydratsidi ja happi muodostavat ainakin seuraavia reaktio- ja hajoamistuotteita: ammoniakki, typpi, vesi (H₂O), hiilidioksidi ja vety (H₂).

Karbohydratsidin etu hydratsiinin nähden on sen turvallisuus alle 135 °C lämpötilassa. Haittana on prosessiin muodostuva hiilidioksidi.

5.3.3 Metyylietyyliketoksiimi, MEKO

Metyylietyyliketoksiimi on täysin haihtuva yhdiste. MEKO ei ole termisesti kovinkaan kestävä. Se on ammoniakkia vahvempi emäs toimien siten sekä hapenpoistajana että alkaloivana yhdisteenä.

MEKO:n reaktiot hapen kanssa riippuvat lämpötilasta. Huoneen lämpötilassa MEKO reagoi veteen liunneen hapen kanssa hitaasti. Varsinainen reaktio alkaa noin 70 °C:ssa.

Kattilaolosuhteissa MEKO:n ja hapen väliset reaktiot tuottavat < 130 bar paineessa typpioksiduulia (N_2O), metyylietyyliketonia ($\text{CH}_3\text{C}_2\text{H}_5\text{C}=\text{O}$) ja vettä. Paineen ollessa yli 130 bar reaktiotuotteena muodostuu typpeä, typpioksiduulia, metyylietyyliketonia, ammoniakkia ja vettä. Hapenpoistoreaktioiden lisäksi MEKO toimii myös oksidikalvoa passivoivana kemikaalina.

MEKO ei ole termisesti kovin kestävä yhdiste. Kattilaolosuhteissa MEKO muodostaa seuraavia hajoamistuotteita: metyylietyyliketonia, typpioksiduulia, ammoniakkia, hiilidioksidia, typpeä sekä orgaanisia happoja.

MEKO-hapensidontakemikaalin etuina on sen haihtuvuus ja tehokkuus hapensidonnassa. Haittapuolina orgaanisille amiineille tyypilliset hajoamistuotteet ja niiden tuomat ongelmat.

5.3.4 Dietyylihydroksyyliamiini, DEHA

Dietyylihydroksyyliamiinin happea sitovat reaktiot riippuvat vahvasti lämpötilasta, liuenneen hapen ja kemikaalin pitoisuuksista sekä pH:sta. DEHA:n ja hapen väliset reaktiot ovat monimutkaisia. Näistä reaktioista on tunnistettu useita reaktiotuotteita. Teoreettisesti reaktiotuotteena syntyy etikkahappoa (CH_3COOH), typpeä ja vettä, mutta käytännössä kaikissa tilanteissa esim. etikkahappoa ei synny.

DEHA reagoi rauta- ja kuparioksidien kanssa muodostaen vesi-höyrykierron metallipinnoille korroosiolta suojaavan oksidikerroksen. DEHA pelkistää hematiitin magnetiitiksi ja kupari(II)oksidin kupari(I)oksidiksi.

DEHA ei ole termisesti kestävä yhdiste. Kattilaolosuhteissa paineen ollessa > 2,0 MPa, DEHA hajoaa termisesti ainakin asetaldehydiksi, etikkahapoksi, erilaisiksi dialkyyliaamiineiksi, ammoniakiksi, nitraatiksi, nitriitiksi sekä ammoniakiksi. DEHA:n termisen hajoamisreaktion päätuote on dietyleeniamiini, joka on haihtuva ja neutraloiva amiini.

5.4 Lauhteenpuhdistus

Puhdas syöttövesi vaatii lauhteiden puhtauden ylläpitämistä. Soodakattilaprosessissa höyryä käytetään suurelta osin prosessitarkoitukseen ja palautuvaan lauhteeseen saattaa joutua epäpuhtauksia. Vähimmäisvaatimus lauhteenpuhdistukselle kaikissa vesi-höyrykierroissa on mekaaninen suodatus joko suodatuspatruunoilla tai pre-coat-suodattimilla liukenemattomien epäpuhtauksien poistamiseksi lauhteesta. Soodakattilan lauhteenpuhdistus tulisi suunnitella koko prosessin käytettävyyksivaatimusten, painetason, kattilan korkean lämpökuorman ja lauhteen kontaminoitumisriskin takia aina myös liukoisten epäpuhtauksien poistamiseksi.

Lauhteenpuhdistus vaikuttaa suoraan vesi-höyrykierron puhtauteen. Puhtaampi vesi-höyrykierto tuo yleensä kustannus- ja käytettävyysetua pienempien ulospuhallusmäärien ja pidentyneiden peittausvälien myötä. Lisäksi saavutetaan prosessilaitteiden pidentynyt käyttöikä (putkivauriot, venttiilien tukkeentumiset jne.) ja vältetään esim. höyryturbiinin likaantumisesta johtuva hyötysuhteen pudotus.

Ioninvaihtoa käytetään lauhteenpuhdistukseen, kun pelkkä mekaaninen suodatus ei riitä vaan on tarpeen poistaa myös liukoisia aineita, kuten suoloja, orgaanisia happoja, lipeää ja silikaattia. Käytettävissä olevat tekniikat ovat ioninvaihtohartsilla pinnoitettu pre-coat suodin tai perinteinen ioninvaihdin. Pre-coat suodatin toimii pienten epäpuhtauspitoisuuksien poistajana, kun taas perinteinen ioninvaihto pystyy käsittelemään isompiakin epäpuhtauspitoisuuksia. Ioninvaihto perinteisillä menetelmillä voidaan jakaa kahteen pääluokkaan; pehmenys ja täyssuolanpoisto. Pehmennyksessä liukoisen aineen määrä ei muutu, vaan vaihtaa muotoa. Täyssuolanpoistossa poistetaan joko kaikki (H - OH - sykli) tai osa liukoisista aineista (NH₄ - OH - sykli). Pääero sykleissä on se, missä muodossa kationihartsit toimii. Se voi toimia joko vety (H⁺-) tai ammonium (NH₄⁺-) muodossa.

Anionihartsit kestävät tyypistä riippuen 35 – 50 °C lämpötiloja. Lauhtenkäsittelyn pehmenys (kationinvaihto) mitoitetaan perinteisesti 90 °C lämpötilaan ja sekavaihdin (kationin- ja anioninvaihto) 45 – 50 °C lämpötilaan.

5.4.1 Pehmennyssuodatin

Lauhtepuhdistukseen käytetään vahvaa kationinhartsia poistamaan kovuutta aiheuttavia kalsiumia, magnesiumia, ja rautaa. Hartsipatja toimii myös mekaanisena suodattimena. Jos kiintoainemäärä (korroosiotuotteet jne.) kasvaa suureksi, haittaa se suodattimen päätoimintaa eli ioninvaihtoa, jolloin erillisen mekaanisen suodattimen käyttö on suositeltavaa. Perinteisesti lauhtepuhdistuksen ioninvaihtimia ajetaan suuremmilla virtausnopeuksilla juuri kiintoaineen ”suoduskakku” muodostavan taipumuksen välttämiseksi.

Pehmennyksessä kationihartsia ajetaan yleensä natrium (Na) tai ammonium (NH₄) muodossa. Hartsia elvytetään joko ruokasuolalla (NaCl) tai ammoniumkloridilla. Lauhteesta poistetaan pääasiassa divalentteja kationeja, joiden affiniteetti hartsia kohtaan on selkeästi suurempi kuin natriumilla tai ammoniumilla. Na-muodossa toimiva pehmennin poistaa myös osan ammoniumista, mutta vain vähän esimerkiksi etanoliamiinia. Tilanne ei juuri muutu, vaikka pehmennys tehdään NH₄-muotoisella kationinhartsilla. Tosin Na-muotoinen kationiharts poistaa amiineja enemmän. NH₄-muotoisen pehmentimen etuna on se, että alkaloivasta amiinista riippuen kemikaalia ei jää pehmennyssuodattimeen ja kemikaalikustannukset pienenevät, mutta pehmennin poistaa silti kovuussuoloja. Natrium-elvytteisen pehmentimen käyttöön liittyy riski lipeän kertymisestä kattilaan. Orgaanisten amiinien on osoitettu lyhentävän kationihartsien elinikää ja toisaalta sekavaihtimissa hidastavan anionihartsien kineettisiä ominaisuuksia.

5.4.2 Täyssuolanpoisto

Lauhtepuhdistuksen täyssuolanpoisto tehdään yleisimmin sekavaihtimilla (Mixed Bed, MB). Prosessi voidaan toteuttaa myös erillisillä kationin ja anioninvaihtimilla sekä kytkemällä MB:n edelle kationivaihdin poistamaan alkaloiva amiini. Ero pehmennykseen on se, että ioninvaihdossa käytetään kationihartsin lisäksi vahvaa anionihartsia. Täyssuolanpoistoa ajetaan joko H – OH - syklissä tai NH₄ - OH - syklissä. Edellä mainitussa tapauksessa käyttöjakso lopetetaan ammoniumin läpituloon ja pH:n sekä johtokyvyn nousuun, jälkimmäinen ajetaan natriumin läpituloon.

Sekavaihdin (MB)

Sekavaihtimessa kationi- ja anionihartsit ovat ajojakson aikana sekaisin ja ne erotetaan elvytystä varten toisistaan vastavirtahuuhtelulla. Sekavaihdin tuottaa parhaimmillaan erittäin hyvälaatuista vettä. Ionivuodot ovat pieniä johtuen äärettömästä määrästä kationi-anioni ioninvaihtoaskeleita. Sekavaihtimen ongelmana on huono kemikaalitalous sekä hartsien ristikontaminaatiomahdollisuus. Näitä tekijöitä voi parantaa käyttämällä erillistä ulkoista elvytysprosessia.

Sekavaihdin voidaan elvyttää rikkihapolla (H_2SO_4) tai suolahapolla ja natriumhydroksidilla. Ajettaessa ns. $\text{NH}_4 - \text{OH}$ - sykliä tehdään yleensä ns. on-line ammoniointi. Käytännössä tämä tarkoittaa kationihartsin ehdyttämistä ammoniakilla ja käyttöjakson jatkamista tässä muodossa. Vaihtoehtoisesti voidaan kationihartsia elvyttää jo valmiiksi NH_4 -muotoon. Tällöin kuitenkin menetetään happoelvytyksen tarjoama kapasiteetti.

Ajettaessa sekavaihdinta $\text{H} - \text{OH}$ - syklin sijaan $\text{NH}_4 - \text{OH}$ - syklissä saavutetaan parempi käyttötalous, mutta ioninvaihdon tarkkailu on vaikeampaa, eikä onnistu ilman jatkuvatoimista Na-mittausta:

- lauhteen epäpuhtautta aiheuttavien ionien pitoisuudet (esim. natrium ja kloridi) ovat aina suurempia puhdistetussa vedessä kuin $\text{H} - \text{OH}$ - syklissä.
- elvytyksen onnistuminen ja ristikontaminaation välttäminen on ehdottoman tärkeää. Kationihartsista ei saa olla enempää kuin 0,08 % natriummuodossa ja anionihartsista 1 % kloridimuodossa elvytyksen jälkeen. Muussa tapauksessa tasapainovuodot vaarantavat käsitellyn lauhteen puhtauden.
- mikäli käytetään happoelvytystä ja ns. On-Line ammoniointia, saattaa siirryttäessä $\text{H} - \text{OH}$ - syklistä $\text{NH}_4 - \text{OH}$ - sykliin vuotaa sekavaihtimesta suurikin määrä sinne jo sidottuja ioneja.
- lauhdevuotojen hallinta ei ole yhtä helppoa kuin $\text{H} - \text{OH}$ - syklissä.

Kationi – sekavaihdin, (K - MB)

Lauhteen pH säädetään usein alueelle 9,2 – 9,6. Tällöin alkalointiin käytetyn ammoniakin pitoisuus on jo varsin suuri ja mikäli lauhteenkäsittelyn täyssuolanpoistoa ajetaan $\text{H} - \text{OH}$ – syklissä, ehtyy kationihartsia nopeasti. Sekavaihtimen käyttöjaksoa pidentämään ja

prosessin valvontaa helpottamaan voidaan sekavaihtimen eteen asentaa kationinvaihdin. Tämän kationinvaihtimen tehtävä on toimia esisuodattimena, joka poistaa lauhteesta ammoniakkin tai muun alkaloivan amiinin pienentäen sekavaihtimen kationihartsin kuormaa ja parantaen sekavaihtimen anionihartsin toimintaa.

Kationi – Anioni – Kationi, (K – A – K)

Lauhteen ioninvaihto voidaan sekavaihtimen sijaan suorittaa joko erillisissä vaihtimissa tai yhdessä vaihtimessa, jossa eri ioninvaihtohartsit on sijoitettu omiin välipohjalla erotettuihin osioihinsa. Näillä kytkennöillä saavutetaan erittäin hyvä vedenlaatu joskin Na- ja SiO₂ -vuodot ovat yleensä hieman suurempia kuin sekavaihtimissa. Etuna ovat parempi käyttötalous sekä ristikontaminaation välttäminen. Jos lauhteenkäsittelyn ioninvaihto toteutetaan erillisillä vaihtimilla/paineastioilla, ovat investointikustannukset tavallista sekavaihdinta suuremmat.

6 VESIHÖYRYKIERRON VALVONTA

Vesihöyrykierron kunnostamisen perusteena tai lähtökohtana on olosuhteiden pitäminen vesi-höyrykierrossa sellaisena, että korroosion ja kerrostumien todennäköisyys on pieni. Mittausten avulla huolehditaan kemikaaliannostelujen toiminnasta ja varmistetaan vesikemian toimivuus.

Valvonnan tavoitteena, on että käyttäjällä tai ongelmatilanteissa tehtaan ulkopuolisella henkilöllä on mahdollista nähdä tehtyjen analyysien mittausten perusteella luotettavasti, millaisilla vesiarvoilla kattilaa ajetaan ja miten mahdollisia riskejä (vedenkäsittelylaitteiden ongelmat, annostelulaitteiden toimimattomuus, lisäveden laadun heikkeneminen, lauhdevuodot, kaasunpoiston toiminta sekä kattilavuodot) seurataan.

6.1 Edustava näytteenotto

Vesi-höyrykierron analyttistä valvontaa varten tarvitaan näytteenottojärjestelmä, joka tuottaa edustavia näytteitä kuvaamaan kierron kyseisen kohdan todellista tilannetta. Näytteen koostumus ei saa muuttua näytteenotossa. Yleisimmät virhelähteet johtuvat epäisokineettisestä näytteenotto-olosuhteista sekä kerrostumien muodostumisesta näyteputkiin. Näytteenoton virheet vääristävät ensisijaisesti kiinteiden korroosiotuotteiden, hapen ja hapenpoistokemikaalien pitoisuuksia. Käsinäytteet, toisin kuin jatkuvatoimisten analysaattoreiden/mittareiden näytteet, voivat kontaminoitua ja muuttua näytteenoton yhteydessä tai sen jälkeen. Puhtaiden näytteiden (lauhde, syöttövesi, höyry) pH ja johtokyky ovat erityisen alttiita muuttumiselle päästessään kosketuksiin ilman kanssa. Näissä mittauksissa suositellaan mittausta läpivirtauskennolla tai paikan päällä kannettavalla mittarilla.

Vesi-höyrykierron näytteenottojärjestelmä muodostuu seuraavista osista:

- isokineettisestä näyteyhteestä, joka on mitoitettu päälaitteen mukaan
- haponkestävästä teräksestä (AISI 316) valmistetusta näyteputkesta ja sulkuventtiilistä
- haponkestävästä teräksestä (AISI 316) valmistetusta näytejäähdyttimestä
- paineensäätö- ja virtauksensäätöventtiileistä

- näytteenjakopisteestä jatkuvatoimisille analysaattoreille, mittareille ja käsinäytteenottoyhteeseen.

Tulistetun höyryn näytteelle tulee lisäksi olla esijäähdytin, jossa tulistettu höyry jäähdytetään kylläisen höyryn ja lauhteen seokseksi. Päänäytejäähdyttimessä näyte jäähdytetään 20 – 25 °C:een.

Isokineettinen näytteenotin on näytteenottojärjestelmän kriittisin osa. Isokineettisyys toteutuu, kun näyte virtaa yhteeseen samalla nopeudella kuin päävirta putkessa yhteen ulkopuolella. Isokineettisessä näytteenotossa kaikki faasit (kiinteät oksidit, saostumat, nestepisarat ja höyry) ovat näytteessä edustettuna samassa suhteessa, mitä ne ovat virtauksessa, josta näyte otetaan. Isokineettinen näytteenotto on tarpeen koska vesi-höyrykierrossa on lähes aina tilanne, jossa esiintyy vähintään kaksi faasia. Näiden faasien kemiat eroavat selvästi toisistaan ja puutteet näytteenotossa johtavat väärin päätelmiin vesi-höyrykierron kunnosta.

Näytelinjan on oltava mahdollisimman lyhyt. Tulistetun höyryn esijäähdytin ei saa sijaita kauempana kuin 6 m näytteenottokohdasta, jotta epäpuhtaudet eivät kerrostu näytelinjaan näytteen jäähtyessä epätasaisesti. Kokonaisuudessaan näytelinja ei saisi olla 65 m pidempi. Näytelinjassa ei saa olla nousevia eikä pitkiä vaakasuoria osuuksia. Näytelinjan sisähalkaisija suositellaan olevan 4 – 5 mm, jotta riittävä lineaarinen virtausnopeus saavutetaan pienemmällä tilavuusvirralla. Näytevirtauksen tulee olla alueella 1,8 – 2,0 m/s, jotta kiintoaineet eivät kerrostu näytelinjaan ja tasapaino näytelinjan ja näytteen välillä saavutetaan mahdollisimman nopeasti.

Näytteenottoyhde on pyrittävä sijoittamaan päävirtausputken pystysuoraan osaan kauaksi virtauksen epäjatkuvuuskohdista (virtausvastukset, kemikaaliannostelu, mutkat, venttiilit jne.). Näytteenottoyhteen optimaalinen sijoitus epäjatkuvuuskohdan jälkeen on vähintään 35 kertaa päävirtausputken sisähalkaisijan pituinen matka kyseisestä epäjatkuvuuskohdasta. Näytteenottoyhteen etäisyys edellä olevaan epäjatkuvuuskohtaan on oltava 4 kertaa päävirtausputken sisähalkaisijan verran ennen kyseistä epäjatkuvuuskohtaa.

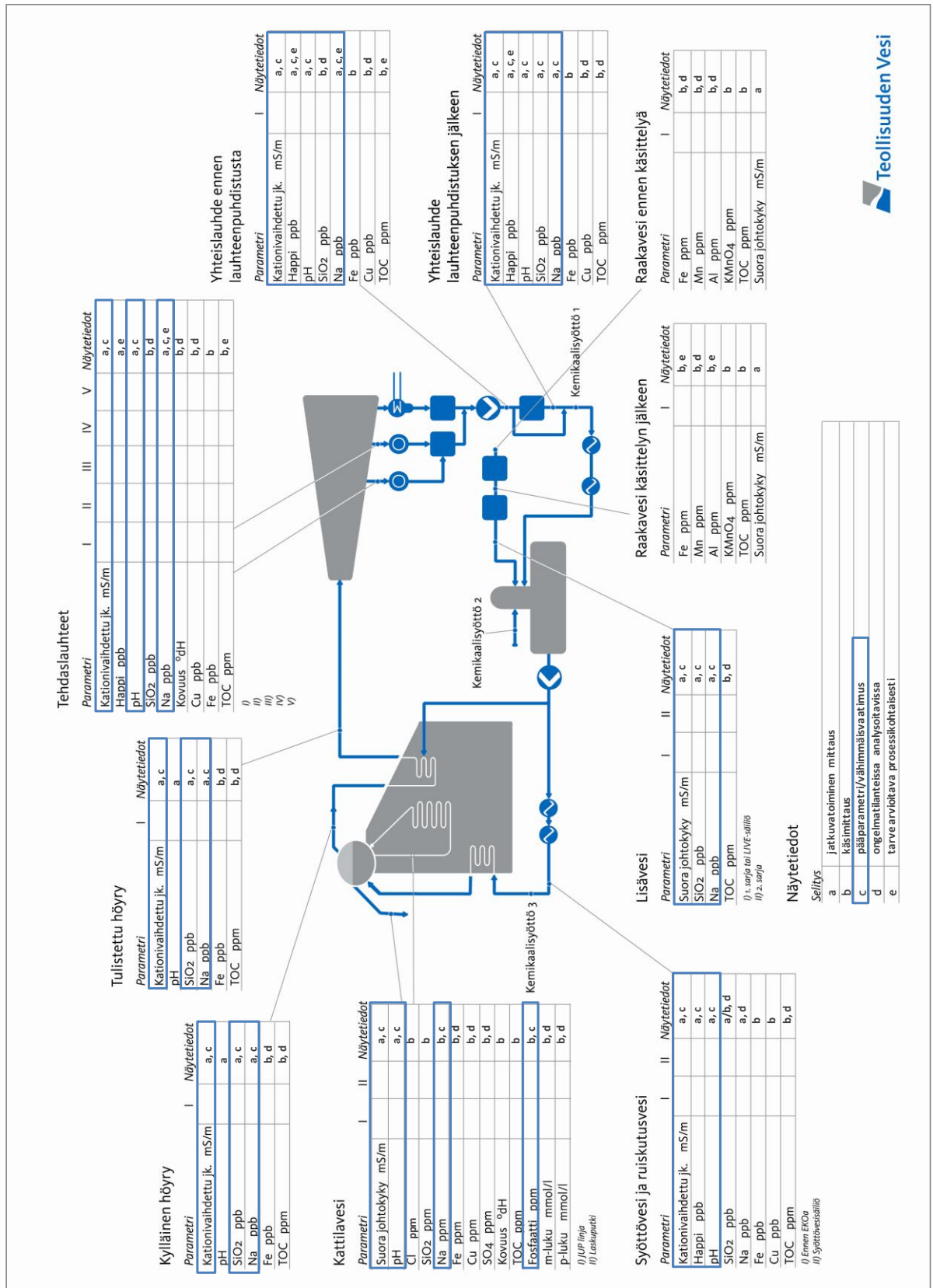
Jos näyteyhdistä ei voida sijoittaa putken pystysuoraan osaan, on se sijoitettava vaakasuoran putken yläpintaan.

Käsinäytteenotossa näytettä juoksutetaan useita minuutteja ennen pullotusta. Paras tilanne saavutetaan, jos käsinäyteyhteessä on jatkuva virtaus. Tällöin ei tarvita erillistä juoksutusta. Mikäli käsinäyteyhde avataan näytteenottoa varten, on virtauksen isokineettisyys varmistettava. Ennen isokineettiseksi tehtävää säätöä annetaan näytteen virrata venttiilin ollessa täysin auki vähintään 10 min. Virtauksen tulee olla isokineettinen 30 minuuttia ennen näytteen ottoa, happinäytteellä jopa kaksi tuntia. Näytepullot täytetään kokonaan. Pullotus tehdään mieluiten omalla inertillä letkulla, joka laitetaan näytepullon pohjalle. Letkun ulkopinnan tulee olla puhdas. Pullo täytetään pohjalta ylöspäin, jolloin näyte muuttuu ilman vaikutuksesta mahdollisimman vähän.

6.2 Näytepisteet

Vesi-höyrykierron päänäytepistemahdollisuudet ja niistä tyypillisesti mitattavia komponentteja sekä vesi-höyrykierron pääparametrit/vähimmäismittausvaatimus on esitetty kuvassa 8. Pääparametreilla tarkoitetaan vesi-höyrykierron valvonnan kannalta tärkeimpiä mittauksia. Nämä mittaukset riittävät yleisimmissä tapauksissa optimaalisen vesikemian ja sen valvonnan saavuttamiseen. Laitoksittain näytepisteiden määrä voi vaihdella, mutta minimissään tulisi seurata:

- lisäveden laatua
- palaavan lauhteen laatua
- syöttöveden laatua kaasunpoiston jälkeen
- kattilaveden laatua
- tulistetun ja kylläisen höyryn laatua



Kuva 8. Vesi-höyrykierron päänäytepisteet, mitattavia komponentteja sekä pääparametrit/valvonnan vähimmäismittausvaatimus.

Monien komponenttien osalta mittaukset voidaan tehdä joko jatkuvatoimisesti tai laboratoriossa käsianalyysin. Jatkuvatoimisia mittauksia käytetään silloin, kun ne:

- ovat yksinkertaisia mittauksia ja niillä tuotetaan luotettavasti tietoa vesikemian valvonnasta (suora johtokyky ja kationivaihdettujohtokyky sekä happi)
- niiden avulla säädetään kemikaaliannosteluja ja/tai seurataan niiden toimintaa (pH ja esim. fosfaatti)
- on todennäköistä, että mitattavan komponentin pitoisuudessa tapahtuu äkillisiä tai lyhyen aikavälin muutoksia (SiO_2 , Na)

Pitkän aikavälin seurantamittaukset ja/tai varmistusmittaukset sopivat laboratoriossa tehtäviksi (rauta, kupari, silikaatti, natrium, anionit, alkaliniteetti, orgaaniset hapot sekä kovuus).

Seuraavassa on esitetty näytepisteittäin, mitä komponentteja vähintään tulee mitata ja mitä voidaan niiden lisäksi mitata ns. epäpuhtauksien tason seuraamiseksi. Käytetyllä vesikemialla on lisäksi vaikutus mittauksiin. Fosfaatin seurantaa tarvitaan laitoksilla, joilla sitä käytetään tai pH:n säätöön valitun amiinin pitoisuus voi vaatia erityismittauksia. Esitettyjen mittausten lisäksi eri prosessilauhdejakeita tulee seurata joko suorilla tai epäsuorilla johtokykymittauksilla, jotta ne voidaan vuototilanteissa ohjata pois vesihöyrypiiristä.

6.2.1 Lisävesi

Lisävesi ja sen laatu on vesihöyrykierron alkukohta. Raakaveden laatu määrittelee lisäveden valmistukseen tarvittavat laitteet ja sen seurantaan tarvittavat näytepisteet sekä analyysit. Jos lisäveden valmistus käsittää useampia ioninvaihtosarjoja, seurataan jokaisen sarjan toimintaa erikseen. Analysoitavat suureet ovat suora johtokyky, natrium ja silikaatti, jotka voidaan tehdä jatkuvatoimisesti. Lisäksi voidaan seurata esim. kovuutta ja orgaanisen aineen pitoisuutta. Usein tehdään samat analyysit näytteestä lisävesisäiliön jälkeen.

Lisäveden johtokyky heti viimeisen vaiheen jälkeen (sekavaihdin) mitattuna tulee lähestyä puhtaan veden johtokykyä 0,0055mS/m lämpötilassa 25 °C. Lisävesisäiliön jälkeen

johtokyky voi olla suurempi, sillä ilmasta liukenee puhtaaseen veteen erittäin nopeasti hiilidioksidia. Sama koskee puhtaan veden käsinäytteitä ja laboratoriomittauksia.

Natrium- ja silikaattipitoisuuksia seurataan suolanpoistolaitoksen vuotojen ja häiriöiden havaitsemiseksi. TOC (Total Organic Carbon) lisävedessä kertoo orgaanisen aineen pohjatason ja voi vaihdella vuodenaikojen sekä raakaveden laadun mukaan enemmän kuin muut epäpuhtaudet.

6.2.2 Palautettava lauhde ennen ja jälkeen lauhteenpuhdistuksen

Lauhduttimessa höyry lauhtuu ja saattaa edelleen jäähtyä. Lisäksi lauhduttimessa lauhteesta on poistettavissa haihtuvia epäpuhtauksia, kuten happea. Prosessilauhteita muodostuu, kun höyryä käytetään tehtaalla eri prosesseissa lämmitykseen. Mahdollisten lauhdevuotojen seurauksena palaavien lauhteiden joukkoon tulee epäpuhtauksia (jäähdytysvesi ja prosessivedet). Lauhdenäyte otetaan lauhdepumpun jälkeen ennen lauhteenkäsittelyä. Hyvä tapa seurata, ettei lauhdepiirissä ole vuotoja, on mitata kationivaihdettua johtokykyä sekä natriumia jatkuvatoimisesti. Muita mahdollisia mittauksia ovat suora johtokyky, pH, silikaatti (jatkuvatoiminen tai laboratoriomittaus) tai metallit (vain laboratoriomittaus).

Lauhteenpuhdistustekniikasta riippuen tulee puhdistetusta lauhteesta mitata eri suureita. Ioninvaihtoon perustuvan lauhteenpuhdistuksen jälkeen lauhteen tulee täyttää lisäveden vaatimukset. Lauhteenpuhdistuksen jälkeinen seuranta on myös lauhteenpuhdistuslaitoksen toiminnan seurantaa. Palaavasta lauhteesta tehtäviä mittauksia esitetään taulukossa 3.

Taulukko 3. Palaavasta lauhdesta tehtäviä mittauksia.

Palaava lauhde	
Suora johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. 100 % lauhteenpuhdistusta käytettäessä tulee lähestyä puhtaan veden johtokykyä 0,0055mS/m lämpötilassa 25 °C. Jos lauhteenpuhdistuksena pehmennin tai patruunasuodatin, suora johtokyky tulee olla samalla tasolla syöttöveden johtokyvyn (suora) kanssa.
Kationivaihdettu johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. Kuvaa vuotojen, hiilidioksidin, orgaanisten ja epäorgaanisten happojen määrää.
pH	Seurataan jatkuvatoimisesti. pH:n säätökemikaalin annostelun varmistus tai sen säätämiseksi.
Na	Seurataan jatkuvatoimisesti lauhteenkäsittelyn toiminnan varmistamiseksi, lipeävuotojen tai muiden vuotojen havaitsemiseksi.
SiO₂	Seurataan jatkuvatoimisesti vuotojen varalta ja syöttöveden laadun varmistamiseksi.
TOC	Voidaan seurata tarvittaessa jatkuvatoimisesti, jos lauhdepiirissä on esim. glykolivaihtimia.
O₂	Jos ilman vuoto prosessiin mahdollista, seurataan jatkuvatoimisesti.
Fe, Cu	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.

6.2.3 Syöttövesi

Syöttövesi ei saa aiheuttaa syöttövesipumpuissa, putkistoissa, esilämmittimissä ja kattilassa kerrostumia eikä korroosiota. Lisäksi on huomioitava syöttöveden käyttö höyryn lämpötilan säädössä höyrynjäähdyttimien kautta. Syöttöveden näytteenottopiste voi olla joko syöttövesisäiliössä tai ennen ekonomaiseria. Syöttövedestä tehtävät mittaukset esitetään taulukossa 4.

Taulukko 4. Syöttövedestä tehtäviä mittauksia.

Syöttövesi	
Suora johtokyky	Voidaan seurata jatkuvatoimisesti. Riippuen käytettävästä haihtuvasta alkalista tai alkalien ja hapenpoistajien seoksesta kuvaa suora johtokyky kemikaalimäärää (pH:ta).
Kationivaihdettu johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. Kuvaa vuotojen, hiilidioksidin, orgaanisten ja epäorgaanisten happojen määrää.
pH	Seurataan jatkuvatoimisesti. pH:n säätökemikaalin annostelun säätö.
Na	Seurataan jatkuvatoimisesti jo sekä lauhteesta että lisävedestä. Varmistusmittauksia tarvittaessa.
SiO ₂	Seurataan jatkuvatoimisesti jo sekä lauhteesta että lisävedestä. Varmistusmittaus tarvittaessa.
O ₂	Seurataan jatkuvatoimisesti.
TOC	Normaali TOC-pitoisuuden taso eri vuodenaikoina on laitoksella tiedossa ja mahdollisten kemikaalien osuus siitä.
Fe, Cu	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.

6.2.4 Kattilavesi

Kattilavedestä ei saa muodostua kerrostumia kattilan eri osiin, se ei saa syövyttää kattilamateriaaleja eikä aiheuttaa kuohumisvaaraa. Kattilaveden seuranta vaihtelee valitun kattilavesikemian mukaan. Tunnettaessa kattilan höyrylieriön toiminta voidaan kattilaveden puhtauden perusteella päätellä höyryn puhtaus. Esim. höyryssä erittäin pieninä pitoisuuksina sallitut anionit (sulfaatti ja kloridi) voidaan laskennallisesti määrittää kattilaveden perusteella. Kattilavedestä tehtävät mittaukset esitetään taulukossa 5.

Taulukko 5. Kattilavedestä tehtäviä mittauksia.

Kattilavesi	
Suora johtokyky	Mitataan jatkuvatoimisesti. Kuvaavaa koko kattilaveden suolapitoisuutta. Säädetään ulospuhalluksilla.
pH	Mitataan jatkuvatoimisesti. Säädetään pH:ta kiinteällä alkalilla.
Fosfaatti	Mitataan jatkuvatoimisesti tai säännöllisin laboratoriomittauksin. Pidetään pitoisuutta yllä fosfaattisyötöllä.
Kovuus	Seurataan säännöllisesti kerrostumariskin arvioimiseksi.
Alkaliniteetti	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.
Natrium	Seurataan säännöllisesti Na:PO ₄ -suhteen määrittämiseksi
TOC	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.
Fe, Cu	Seurataan säännöllisesti laboratoriomittauksin.

6.2.5 Höyry

Höyryn on oltava niin puhdasta ja sen sisältämien suolojen koostumuksen sellainen, ettei putkistoihin, venttiileihin, mittalaippoihin, höyryturbiiniin tai kulutuspisteisiin synny haittaa aiheuttavia kerrostumia. Höyry ei myöskään lauhtuessaan saa syövyttää lämpöpintoja. Suositeltavaa on seurata sekä kylläisen että tulistetun höyryn puhtautta. Kylläinen höyry kuvaa vesi-höyrypiirin ja erityisesti höyrylieriön toimintaa. Tulistetun höyryn seuranta on usein höyryturbiinikäytön edellytys. Höyrystä tehtävät mittaukset esitetään taulukossa 6.

Taulukko 6. Höyrystä tehtäviä mittauksia.

Kylläinen höyry/Tulistettu höyry	
Suora johtokyky	Voidaan mitata jatkuvatoimisesti. Kuvaa suolapitoisuutta. Taso sama kuin syöttövedessä ja lauhteessa.
Kationivaihdettu johtokyky	Seurataan jatkuvatoimisesti. Kuvaa vuotojen, hiilidioksidin, orgaanisten ja epäorgaanisten happojen määrää.
pH	Voidaan seurata jatkuvatoimisesti. pH:n säätökemikaalin annostelun säätö jo syöttöveden ja lauhteen pH:n mukaan. Varmistusmittaus
Na	Seurataan jatkuvatoimisesti lieriön pisaraerotuksen ja höyryn laadun varmistamiseksi.
SiO ₂	Seurataan jatkuvatoimisesti lieriön pisaraerotuksen ja höyryn laadun varmistamiseksi.

6.3 Vesihöyrykierron mittaukset ja seurattavat komponentit

Vesi-höyrykierrosta säännöllisesti seurattavia komponentteja ovat pH, happi, johtokyvyt, natriumpitoisuus, silikaattipitoisuus sekä fosfaattipitoisuus. Usein määritetään myös metallipitoisuudet (Cu, Fe), kloridi- ja sulfaattipitoisuudet, TOC, jälkiannostelukemikaalit (amiinit, hydratsiini jne.) sekä orgaaniset hapot (asettaatti ja formiaatti).

6.3.1 pH, happokapasiteetti ja alkaliniteetti

pH

pH-arvo on mittausta, joka kertoo veden happamuuden ($\text{pH} < 7$) ja emäksisyyden ($\text{pH} > 7$).

pH-arvo on negatiivinen 10-logaritmi vetyionien pitoisuudesta vedessä:

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

Yhden yksikön muutos pH:ssa tarkoittaa siis 10-kertaista muutosta emäksen tai hapon pitoisuudessa.

Tarkkojen tulosten saamiseksi pH pitää mitata sähkökemiallisesti. Lämpötila vaikuttaa pH-mittaukseen merkittävästi ja se on kirjattava ylös samanaikaisesti pH-tuloksen kanssa. Tulos voidaan myös kompensoida referenssilämpötilaan 25 °C ohjelmoimalla kompensointi pH-lähettimelle tai mittarille. Laboratoriotulokset esitetään standardin mukaisesti 25 °C:n lämpötilassa.

Kattilalaitoksilla käytettyjen teräslaatujen ja kuparin korroosioon vaikuttaa voimakkaasti pH. pH:n säätöön käytetään kattilavedessä haihtumattomia/kiinteitä alkaleja (natriumhydroksidi tai trinatriumfosfaatti) ja syöttövedessä sekä lauhhteessa haihtuvia alkaleja (esim. ammoniakki, amiinit ja hydratsiini).

pH on säädettävä koko vesihöyrykierrossa niin, että korroosiota ei kattilassa, putkistoissa tai lämmönvaihtimissa tapahdu ja että kattilan kuohunta on vältettävissä. Johtuen oksidikalvon suuremmasta liukoisuudesta matalassa pH:ssa, tulee kaikkien vesi-höyry-puolen näytteiden ja vesien olla emäksisiä.

Happokapasiteetti

Happokapasiteetin määrittäminen on titrausmenetelmä, jolla pystytään mittaamaan:

- vahvat emäkset liuoksessa (pH 8,2), kuten natriumhydroksidi ja karbonaatti, trinitriumfosfaatti, dinatriumsilikaatti sekä
- vahvat haihtuvat alkalit, kuten ammoniakki sekä amiinit ja
- heikot emäkset tai neutraalit puskuroivat yhdisteet (happokapasiteetti pH 4,3), kuten ammoniumbikarbonaatti tai –difosfaatti.

Happokapasiteetin yksikkö on mmol/l (yksiarvoinen happo, kuten suolahappo) tai mekv/l.

Alkaliniteetti

Alkaliniteetti on samankaltainen happokapasiteetin kanssa ja se jaetaan kahteen osaan:

- kokonaisalkaliniteetti (m-arvo) – sama asia kuin happokapasiteetti pH 4,3
- p-alkaliniteetti (p-arvo) – sama asia kuin happokapasiteetti pH 8,2

$$p = [\text{CO}_3^{2-}]/2 + [\text{OH}^-]$$

Myös alkaliniteetin yksikkö on mmol/l. Alkaliniteettiä/Happokapasiteettiä seurataan pääosin vain kattilavedestä, jossa se kertoo veden kyvystä säilyttää pH muutostilanteissa.

6.3.2 Johtokyky

Veden johtokyky (= suora johtokyky) mittaa kaikkien liuenneiden ionisoituneiden aineiden pitoisuutta (suolat, hapot, emäkset ja osittain myös orgaaniset ionisoituneet aineet) nesteessä. Johtokyvyn yksikkö on S/m. Yleisimmät käytössä olevat yksiköt ovat mS/m (SI) sekä $\mu\text{S}/\text{cm}$ ($10 \mu\text{S}/\text{cm} = 1 \text{ mS}/\text{m}$).

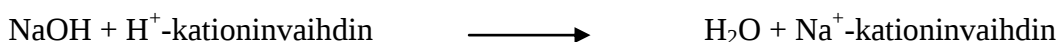
Johtokyky muuttuu voimakkaasti lämpötilan mukaan ja se pitää kirjata johtokykyä mitattaessa. Johtokykymittauksissa käytetään yleisesti lämpötilakompensointia. Referenssilämpötilana käytetään 25 °C. Lämpötilan korjauskerroin ei ole vakio ja se riippuu sekä liuenneista aineista että niiden pitoisuudesta. Pienillä

suolapitoisuuksilla/johtokyvyllä ($< 0,02 \text{ mS/m}$) muutokset ovat suurimmillaan. Puhtaan veden johtokyky on 25°C lämpötilassa $0,0055 \text{ mS/m}$ ($0,055 \text{ }\mu\text{S/cm}$).

Suoran johtokymittauksen ohella mitataan epäsuoraa johtokykyä (happojohdokykyä tai kationivaihdettua johtokykyä). Epäsuora johtokyky on johtokyky, joka on mitattu vedestä kationivaihtimen jälkeen. Kationivaihdin poistaa näytteestä kaikki kationit (ammoniakki, natrium sekä kalium) ja vaihtaa suolat vastaaviksi hapoiksi:



Emäkset, kuten ammoniakki ja natriumhydroksidi reagoivat vedeksi:



Hapot ja hiilidioksidi menevät vaihtimesta läpi sellaisenaan.

Tästä on erityistä etua, koska suoloihin nähden vastaavilla hapoilla on noin 4...7-kertainen ominaisjohtokyky ja epäpuhtaudet esim. lauhdevuototilanteissa ovat helpommin havaittavissa. Toisaalta kationivaihdetussa johtokyvvyssä ei näy esim. lipeävuodot. Suoraa ja kationivaihdettua johtokykyä käytetään jatkuvatoimisissa mittareissa myös pH:n mittaamiseen.

Johtokyvyn nousu vedessä lisää korroosiota erityisesti hapen läsnä ollessa. Kattilaveden korkea johtokyky vaikuttaa höyryn laatuun. Johtokyky on yksinkertainen mittaus sekä suorana että epäsuorana. Johtokykyä mitataan yleisesti kaikista näytteenottokohdista vesi-höyrykierrossa. Orgaanisia amiineja käyttävät kattilalaitokset kärsivät aina korkeammista johtokyvvyistä kuin epäorgaanisia kemikaaleja käyttävät laitokset.

Kaasupoistettu kationivaihdettu johtokyky ts. CO_2 -poistettu kationivaihdettu johtokyky on mittaus, joka pyrkii ilmaisemaan muiden happojen kuin CO_2 aiheuttaman johtokyvyn. Mittaus on kehitetty toistuvasti käynnistyvien voimakattiloiden höyrynpuhtauden mittaamiseen. Nämä laitokset ovat usein ns. lauhdelaitoksia ja niiden lauhdeprosessi on altis alasajojen aikaisille ilmapuodoille (CO_2). Mahdollisimman nopea käynnistyksen jälkeinen höyryn ajo höyryturbiinille on näissä laitoksissa ehdottoman tärkeää. Ilman CO_2 -

poistoa kationivaihdettu johtokyky saattaa viipyä useita tunteja yli turbiinikäytölle sallitun rajan. CO₂-poistettu kationivaihdettu johtokyky tarjoaa mahdollisuuden mitata johtokykyjä, jossa hiilidioksidin vaikutus ei näy. Orgaaniset kemikaalit, kuten myös lisäveden sisältämä orgaaninen aine hajoavat sekä hiilidioksidiksi että osaksi myös orgaanisiksi hapoiksi. Orgaaniset hapot ovat erittäin haitallisia lisäten ns. ensilauhteen korroosioriskiä. Näiden happojen poistuminen erilaisissa CO₂-poistotekniikoissa on epäselvää. Ennen tämän mittauksen hyväksymistä kationinvaihdetun johtokyvyn tilalle höyryn puhtauden pääparametriksi on varmistuttava siitä, että orgaaniset hapot jäävät näytteeseen hiilidioksidia poistettaessa.

6.3.3 Happi

Liuenneen hapen pitoisuutta (mg O₂/l) mitataan vesiliuoksen hapetus-pelkistyspotentiaalın määrittämiseksi. Sitä pidetään parhaimpana mittarina, vaikka vesihöyrykierrossa on normaalia, että liuoksessa on samanaikaisesti pieniä määriä happea, hapettavia sekä pelkistäviä aineita, jotka eivät ole vielä reagoineet.

Happipitoisuutta on seurattava yhdessä sekä pH:n että järjestelmän puhtauden kanssa (kationivaihdettu johtokyky). Korkean puhtauden omaava vesi sallii happipitoisuuden nousun ja pH:n laskun tuottaen paremman teräksen suojauksen. Suojan parantuminen johtuu suojaavan magnetiittikerroksen pinnan hapettumisesta hematiitiksi. Hematiitti on magnetiittia niukkaliukoisempaa ja sillä on hienojakoisempi kiderakenne ja hapen läsnäollessa se tiivistää huokoisempaa magnetiittia.

Jos veden puhtaus ei ole riittävä, suojaus täytyy tehdä nostamalla pH:ta ja pitämällä happipitoisuus pienenä. Kuitenkin käytettäessä hapenpoistokemikaaleja happipitoisuus putoaa erittäin matalaksi ja pelkistävät olosuhteet lisäävät magnetiitin liukoisuutta sekä lisäävät virtauksen vahvistaman korroosion riskiä. On suositeltavaa, että hapenpoistokemikaalien käyttö pidetään mahdollisimman pienenä.

O₂-pitoisuus voidaan mitata vesiliuoksista luotettavilla sähkökemiallisilla mittauksilla jatkuvatoimisesti. Mittauksilla seurataan sekä syöttöveden että palautettavan lauhteen happipitoisuuksia tai esim. kaasunpoiston toimivuutta.

6.3.4 Kovuus

Kovuus on suure, joka kertoo kaikkien maa-alkalimetallien summan, kuten kalsiumin ja magnesiumin (toisinaan myös bariumin ja strontiumin) määrän vesinäytteessä. Se toimii indikaattorina kovuuden aiheuttamien kerrostumien riskien arvioinnissa. Kerrostumat kuumilla pinnoilla huonontavat lämmönsiirtoa ja ne voivat johtaa materiaalin ylikuumenemiseen ja korroosioon kerrostuman alla johtuen liuenneiden suolojen pitoisuuksista. Lisäksi kovuus voi muodostaa silikaatin kanssa kerrostumia, jotka heikentävät lämmönsiirtoa nopeasti ja joilla on erittäin huono lämmönsiirtokerroin. Kovuutta seurataan kattilavedestä ja lauhteista laboratoriomittauksin. Jatkuvatoimiset mittaukset kovuuden määrittämisessä ovat harvinaisia.

Kovuuden SI-yksikkö on mmol/l. 1 mmol/l Ca + Mg vastaa 100 mg/l CaCO₃. 0,18 mmol vastaa 1 °dH-yksikköä saksalaista kovuutta.

6.3.5 Fosfaatti

Trinatriumfosfaattia käytetään sekä kattilaveden pH:n nostossa että veden kovuudesta johtuvien kerrostumien estoaineena (inhibiittinä). Fosfaattipitoisuutta kattilavedessä seurataan sekä laboratoriomittauksin että jatkuvatoimisilla mittalaitteilla.

Johtuen fosfaattien liukoisuuden pienenemisestä korkeassa lämpötilassa fosfaatit ovat taipuvaisia paikallisten kerrostumien muodostamiseen ns. piiloutumis-ilmiöön. Tämän takia täytyy kattilaveden fosfaattien annostelupitoisuutta vähentää kattilan paineen kasvaessa.

6.3.6 Silikaatti

Lieriökattiloilla kattilaveden silikaatti ei saa ylittää turvallisiksi luokiteltuja arvoja. Ohjearvot huolehtivat turbiinin toiminnan kannalta tarvittavasta höyryn puhtaudesta. Silikaatin liukoisuus höyryssä lisääntyy paineen noustessa. Kun käytetään täysin suolapoistettua vettä lisävetenä, pysyy silikaattipitoisuus syöttövedessä ja höyryssä reilusti alle määriteltujen arvojen. Silikaattikerrostumia turbiinin korkean paineen alueella ei voi täysin jättää huomiotta, vaikka määritettyjä ohjearvoja noudatettaisiin. Esimerkiksi alumiini voi silikaatin kanssa yhdessä muodostaa alumiinisilikaatteja.

Jos syöttöveden ja höyryn silikaattipitoisuuksissa on eroa tai kattilaveden silikaattipitoisuus on korkeampi kuin kattilaveden ulospuhallusmäärästä voisi päätellä, niin raakavesi todennäköisesti sisältää kolloidista silikaattia. Kolloidinen silikaatti ei poistu tehokkaasti lisäveden valmistuksessa ja hydrolysoituu muodostaen liukoista silikaattia kattilassa.

6.3.7 Rauta ja kupari

Rauta- ja kuparipitoisuudet syöttövedessä ja höyryssä kertovat, miten hyvin pH:n säätö ja muu kemikaliointi toimivat. Ne antavat tietoa metallien liukenemisesta vesi-höyrypiirissä sekä myös mahdollisista kerrostumista kattilassa ja turbiinissa.

Kuorman vaihteluiden aiheuttamiin muutoksiin rauta- ja kuparipitoisuuksissa ei voida vaikuttaa kemikaaliannosteluilla. Lisäksi vaatimuksena on, että lauhteiden laatu ei saa vaikuttaa syöttöveden tai kattilaveden laatuun.

6.3.8 Natrium/Natriumhydroksidi

Natriumia käytetään lieriökattiloiden kattilavesien pH:n säätöön natriumhydroksidina ja trinatriumfostaattina. Natriumia tulee vesi-höyrypiiriin myös epäpuhtautena. Se voi olla peräisin lämmönvaihtimien vuodoista tai lisäveden valmistuksesta. Vuotojen seuranta voidaan tehdä joko johtokykymittauksella tai jatkuvatoimisella Na-mittauksella (ioniselektiivinen elektrodi).

Lieriökattiloilla höyryn natriumpitoisuus pysyy ohjearvoissa, jos kattilaveden pH ja lipeä- tai trinatriumfosfaattipitoisuudet säädetään normaalille toiminta-alueelle. Jos kattilaveden pitoisuudet ylitetään, lieriössä mekaaninen kulkeutuminen lisääntyy ja se voi johtaa kerrostumiin ja mahdollisesti korroosioon sekä tulistimilla että turbiinilla.

6.3.9 Hiilidioksidi

Hiilidioksidi on tyypillinen epäpuhtaus vesi-höyrykierrossa ja nostaa kationivaihdettua johtokykyä. Riippuen vesi-höyrykiertoon pääsevän ilman määrästä, kaasunpoistojen tehokkuudesta sekä lauhteen puhdistuksesta jää jokaiseen kiertoon sille ominainen hiilidioksiditaso.

Hiilidioksidipitoisuutta lisää myös lisäveden mukana tulevan orgaanisen aineen ja orgaanisten amiinien hajoaminen kattilassa. Hiilidioksidin lisäksi myös muita hajoamistuotteita voi muodostua mm. orgaaniset hapot.

Jos tiedetään, että kohonnut kationivaihdettu johtokyky aiheutuu ilmavuodosta ja happamia orgaanisia hajoamistuotteita ei ole, voidaan höyryn puhtauden toimintarajoja soveltaa kevyemmin käyttäjän ja esim. turbiinivalmistajan kokemusten mukaan.

6.3.10 Orgaaniset aineet

Lisäveden mukana tulevien orgaanisten aineiden pitoisuuden noustessa ne voivat lisätä kattilaveden kuohumista sekä huonontaa pisaroiden erotusta lieriössä ja näin epäsuorasti huonontaa myös höyryn laatua. Orgaanisten aineiden hajoamistuotteet voivat vaikuttaa suoraan kattilaveden pH:seen. Haihtuvat komponentit vaikuttavat suoraan höyryn laatuun.

Orgaanisten aineiden määrää voidaan suoraan mitata liukoisen orgaanisen aineen määränä, DOC (dissolved organic carbon) tai TOC. Tietämys orgaanisten yhdisteiden luonteesta on yhtä tärkeä kuin orgaanisen hiilen määrä yhteensä. Pienikin määrä orgaanista hiiltä voi olla liikaa riippuen orgaanisen aineen luonteesta ja lisäveden määrästä. Suuri lisäveden käyttö edellyttää orgaanisen aineen parempaa poistamista. Jos orgaanisia aineita voi tulla kiertoon esim. lauhdeiden mukana, suositellaan jatkuvatoimista mittausta.

6.3.11 Muut mittaukset

Vesihöyrykierron valvonnassa voidaan perusmittausten lisäksi seurata esim.

- eri anionien kokonaispitoisuutta (kloridi, fluoridi, sulfaatti, nitraatti sekä fosfaatti)
- orgaanisia happamia hajoamistuotteita (asetaatti, formiaatti sekä oksalaatti)
- metalleja (alumiini, sinkki, molybdeeni, mangaani)
- pH:n nostokemikaalien määrää (ammoniakki, amiinit)
- hapenpoistokemikaalien jäännöstä (hydratsiini, DEHA, MEKOR)

Erityisiä korroosion ja kerrostumien mittausten menetelmiä voidaan käyttää veden kemiallisten analyysien lisäksi. Tällaisia ovat mm.:

- höyryturbiinin kerrostumasimulaattorit
- ensilauhteen koostumusmittaukset

- höyrylieriön pisaranerotuksen mittaukset
- kattilan lämpövuon mittaukset

6.4. Vähimmäisvaatimukset valvonnalle

Valvonta on riittävää, kun sillä saavutetaan oikea kuva vesi-höyrypiiriin kunnosta. Ilman ongelmia toimivan sähkön ja kaukolämmön yhteistuotantolaitoksen valvontatarve on vähäisempi kuin prosessihöyryä tuottavan soodakattilan. Prosessikohtaisia eroja löytyy myös soodakattiloissa. Keskeistä on määrittää prosessivuotojen ja ilmavuotojen todennäköisyys ja sovittaa tarvittava valvonnan määrä ja toistotaajuus tähän.

7 OHJEARVOT JA TOIMINTARAJAT

Tämän ohjearvoesityksen soodakattilan syöttövesikemia perustuu ammoniakin (optimoitu, hapettava syöttövesivesikemia) tai ammoniakin/amiinin sekä hapenpoistokemikaalin yhteiskäyttöön (hyväksyttävä, pelkistävä syöttövesivesikemia). Hydratsiinia hyödynnetään sekä pelkistäjänä, happea sitovana kemikaalina, että osittain ammoniakkia alhaisemman jakautumiskertoimen haihtuvana alkalina. Mikäli hydratsiinin käyttö on kielletty, tulee tarvittaessa käyttää jotain orgaanista hapenpoistokemikaalia. Kattilavesikemia perustuu trinatriumfosfaatin käyttöön.

Hydratsiinia tulisi höyryssä olla 10 – 20 µg/kg, jotta se neutraloisi tässä esityksessä sallitut höyryn orgaanisten happojen pitoisuudet. Tällaisia pitoisuuksia on vaikea saavuttaa > 8,5 MPa kattiloissa ilman ylisuurta hydratsiiniannostelua syöttöveteen (> 100 µg/kg) tai ilman erillistä annostelua väliottojen höyrylinjoihin. Jos laitoksella esiintyy virtauksen vahvistamaa korroosiota kaksifaasiprosesseissa ja ensilauhteen pH:n nosto on tarpeen, tulee yli 8,5 MPa:n kattiloissa hydratsiinin lisäksi syöttöveteen annostella etanoliamiinia. Etanoliamiinin annostelua voidaan kokeilla, mikäli korroosiota ei saada hallintaan ammoniakkiannostelua nostamalla tai prosessissa on kuparimateriaaleja. Taulukossa 7 havainnollistetaan jaottelua optimoidun ja hyväksyttävän tason välillä.

Taulukko 7. Käytännön eroja optimaalisen ja hyväksyttävän vesi-kemian rakentamisessa.

Optimoitu vesikemia		Hyväksyttävä vesikemia	
		epäorgaaninen	orgaaninen
Syöttövesikemia	hapettava ammoniakkikemia	pelkistävä kemia, ammoniakki + hydratsiini	pelkistävä kemia, ammoniakki/ETA + hydratsiini/org. hapenpoistaja
Kattilavesikemia	trinatriumfosfaatti, alhainen pitoisuus	trinatriumfosfaatti, korkea pitoisuus	trinatriumfosfaatti, korkea pitoisuus
Lauhteenpuhdistus	100 % ioninvaihto	pehmennys/mekaaninen suodatus	pehmennys/mekaaninen suodatus
Prosessissa kuparimateriaaleja	ei ole	on	on
ilmavuotojen todennäköisyys	olematon	merkittävä	merkittävä

Jäännöshapenpoistoon tarkoitetuilla kemikaaleilla luodaan vesi-höyrykiertoon pelkistävät olosuhteet. Näissä olosuhteissa syntyvä oksidikalvo ei suojaa yksifaasi tilanteessa tapahtuvaa virtauksen vahvistamaa korroosiota vastaan kuten sekaoksidikalvo. Sekaoksidikalvon muodostuminen vaatii hapettavat olosuhteet. Vesi-höyrykierroissa, joissa syöttöveden ja lauhteen rautapitoisuudet ovat koholla ja kyse ei ole kaksifaasialueen korroosiosta, voidaan sekaoksidikalvolla vähentää raudan liikkumista. Jäännöshapen poistoon tarkoitettua kemikaalia tarvitsee annostella vain, jos kierrossa on kuparimateriaaleja, ilmavuotoja tai syöttöveden, höyryn ja lauhteen kationivaihdettu johtokyky on suurempi kuin 0,02 mS/m eikä käytössä ole ioninvaihtoon perustuvaa lauhteenpuhdistuslaitosta.

7.1 Toimintarajat

Toimintarajojen tarkoitus on tuoda vesi-höyrykierron ja vesikemian hallintaan työkalu, jolla kemiassa tapahtuvien muutosten suuruutta ja nopeutta voidaan nykyistä tehokkaammin arvioida. Toimintarajataulukossa (taulukko 8) esitetyt sanalliset kuvaukset pyrkivät tuomaan esille tekijöitä, joiden välillä valintoja vesi-höyrykierron eriasteisissa poikkeamatilanteissa tehdään. Samaa taulukkoa voidaan käyttää kuvaamaan prosessin ylösajotilanteita.

Toimintarajat on rakennettu ohjearvotaulukossa esitetyille parametreille. Esitettyjen parametrien lisäksi saattaa vesikemian poikkeamatilanteissa olla tarpeen tehdä muita analyysejä ongelmanratkointia suoritettaessa.

Toimintarajataulukossa kehoitetaan äärimmäisenä vaihtoehtona suuressa poikkeamatilanteessa prosessin alasajoon. On huomattava, että niin kauan kun on realistisia mahdollisuuksia ratkaista poikkeamatilanne käyvässä prosessissa, kannattaa siihen panostaa. Prosessin alasajo on raskas toimenpide ja sitä seuraava käynnistys voi olla prosessikomponenteille vahingollisempaa kuin hetkellinen toimintarajojen ylitys.

Kattilaveden ohjearvot ja edelleen toimintarajat on kohdennettu soodakattiloille. Arvoja on tapauskohtaisesti kuitenkin korjattava, mikäli huomataan kattilan kärsivän korroosiosta tai kerrostumien muodostumisesta.

Taulukko 8. Toimintarajataulukko, määritelmät ja kuvaukset.

Toimintaraja	Kuvaus	Esimerkki vastuutahosta	Toiminta normaalin käytön aikana	Toiminta ylösajotilanteessa
O	O = optimoitu vesikemia, tila jossa ajon aikaiset vesikemian aiheuttamat ongelmat on eliminoitu.	operaattori	vesi-höyrykierron pääparametrien valvonta, rutiinitoimenpiteitä.	
O - TR 1	Hyväksyttävä taso, vesikemian aiheuttama kustannusten kasvu tai käytettävyyssongelmat epätodennäköisiä.	vesikemiasta vastaava	Vesi-höyrykierron valvontaa tulee lisätä pääparametrien ulkopuolelle. Optimointia O tason saavuttamiseksi suositellaan.	
TR 1				
TR 1 - TR 2	Vesikemian kontrolli vaarantunut, keskipitkän aikavälin vauriot todennäköisiä	operaattori	Syy vesikemian heikentyneeseen laatuun tulee löytää viikon kuluessa. Toimii vastaavanlaisten tilanteiden ehkäisemiseksi on ryhdyttävä.	Taso TR 1 tulee saavuttaa 24 h kuluessa turbiinikäytön aloittamisesta.
TR 2				
TR 2 - TR 3	Vesikemian kontrolli vaarantunut, lyhyen aikavälin vauriot todennäköisiä	operaattori	Syy vesikemian heikentyneeseen laatuun tulee löytää vuorokauden kuluessa. Toimii vastaavanlaisten tilanteiden ehkäisemiseksi on ryhdyttävä.	Höyryn puhtauden täytettävä pääparametrien osalta vähintään taso TR 2 ennen turbiinikäyttöä.
TR 3				
TR 3 ulkopuolella	Vesikemia ei hallinnassa, välittömän vaurion mahdollisuus	käyttöpäällikkö käytönvalvoja	Laitos suositellaan ajettavaksi alas välittömästi normaalien alasarutiinien mukaisesti, mikäli yksikin pääparametri on TR 3 ulkopuolella.	Kattilan veden vaihtoa tai lauhdeiden kanaaliin ajoa kunnes vähintään taso TR 3 pääparametrien osalta saavutetaan.

7.2 Höyry

Höyryn puhtaus ja kationivaihdettu johtokyky ovat optimoidussa vesikemiassa määritetty sellaisiksi, että ne täyttävät kaikkien turbiinotoimittajien vaatimukset. Orgaanisten ja epäorgaanisten happojen osalta höyryn puhtaus on määritetty sellaiseksi, että ensilauhteen pH pysyy hyväksyttävällä tasolla. Tämän lisäksi ohjearvot mahdollistavat päähöyryn ja syöttöveden pH:n säätämisen tasolle 9,6, joka vähentää ensilauhteen korrodoivaa ominaisuutta entisestään. Suurilla tulistustemperatuureilla voi tulistinputkissa esiintyä magnetiittikalvon hallitsematonta kasvua. Tätä ilmiötä voidaan yrittää vähentää laskemalla höyryn pH tasolle 9,3.

Jos vesi-höyrykierrossa on kuparimateriaaleja, tulee pH-tasoa syöttövedessä, höyryssä ja laauhteessa laskea ammoniakkikäytössä tasolle 8,8 – 9,3. Lisäksi tulee seurata syöttöveden, höyryn ja laauhteen Cu-pitoisuutta ($< 3 \mu\text{g/kg}$). Muilla amiineilla voidaan kuparimateriaaleja sisältäviä prosesseja ajaa korkeammalla pH:lla.

Taulukossa 9 esitetään höyryn ohjearvot prosessille, jossa ei ole kuparimateriaaleja. Optimoidun vesikemian ohjearvojen jälkeen esitetään ohjearvot hyväksyttävälle kemialle. Hyväksyttävä vesikemia on jaettu sekä epäorgaaniseen (ammoniakki ja hydratsiini), että orgaaniseen kemiaan (orgaaninen hapenpoistokemikaali/ammoniakin lisäksi esim. etanoliामीinia). Kuparimateriaaleja sisältävien prosessien höyryn ohjearvot esitetään taulukossa 10.

Kationivaihdetun johtokyvyn sallitaan orgaanisia kunnostuskemikaaleja käytettäessä olla korkeammalla tasolla, jos johtokyvyn tiedetään aiheutuvan hiilidioksidista. Orgaanisten happojen sallitut enimmäispitoisuudet ilmoitetaan. Happopitoisuuksissa ei huomioida, ovatko ne peräisin lisävedestä vai kemikaaleista.

Taulukko 9. Höyryn ohjeartaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Höyry, ammoniakkij/organinen amiini - fosfaattikemia ei kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini	ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini	ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini
pH		9,3 - 9,6	9,3 - 9,6		8,8 - 9,2 tai 9,7 - 10,0		8,0 - 8,8 tai 10,0 - 10,5	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,05	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Cl	µg/kg	< 3	3		6		12	
SO ₄	µg/kg	< 3	3		6		12	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100 ⁽³⁾	100 ⁽⁴⁾	500 ⁽⁴⁾	-	-	-	-
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10		20		40	

(1) Käytetäessä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu amiiniannostelun mukaan. Lisäveden ja lauhdevuodon aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden

alkaloinnista pH 9,6 on tehty ETA:lla.

(3) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 15 µg/kg

(4) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 30 µg/kg

"-" Kyseistä arvoa ei voida antaa.

Taulukko 10. Höyryn ohjearvotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

Höyry, ammoniaki/orgaaninen amiini - fosfaattikemia kierrossa kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)		Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
				ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja orgaaninen amiini
pH		8,9 - 9,2		8,8 - 9,3		8,5 -8,7 tai 9,4 - 9,5		8,2 - 8,5 tai 9,5 - 9,6	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02		0,03	0,04	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
Cl	µg/kg	< 3		3		6		12	
SO ₄	µg/kg	< 3		3		6		12	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100 ⁽³⁾		100 ⁽⁴⁾	300 ⁽⁴⁾	-	-	-	-
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 1		3		5		10	

(1) Käytettäessä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu aminiannostelun mukaan. Lämpöveden ja lauhdeveden aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden

alkaloinnista pH 9,3 on tehty ETA:lla.

(3) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 10 µg/kg

(4) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 20 µg/kg

„-“ Kyseistä arvoa ei voida antaa.

7.3 Kattilavesi

Kattilaveden ohjearvot (taulukko 11) esitetään trinatriumfosfaattikemialle. Optimikemia on kaikilla painetasoilla ns. alhaisen fosfaattipitoisuuden kemia ja hyväksyttävä kemia ns. suuremman fosfaattipitoisuuden kemia. Kattilaveden ohjearvot on kullekin paineluokalle tarkasteltu niin, että höyryn puhtaus saavutetaan (SiO_2 ja Na, kuvat 9 ja 10). Lisäksi noudatettaessa suunniteltua fosfaattikemiaa kloridi ja sulfaatti eivät aiheuta kattilassa korroosiota. Toimintarajat sulfaatti- ja kloridipitoisuuksien osalta on annettu kuvissa 11 ja 12.

Natriumin ohjearvot on ilmoitettu höyryn puhtauden saavuttamiseksi. $\text{Na}:\text{PO}_4$ moolisuhteen 3:1 seuraaminen on välttämätöntä optimoitaessa vesikemiaa.

Painetasoilla < 110 bar suurin osa epäpuhtauksista liikkuu höyryyn mekaanisesti. Tapauskohtaisesti voidaan esimerkiksi silikaatin arvoja kattilassa kasvattaa, jos lieriön vedenerotuskyky on tässä arvioitua parempi.

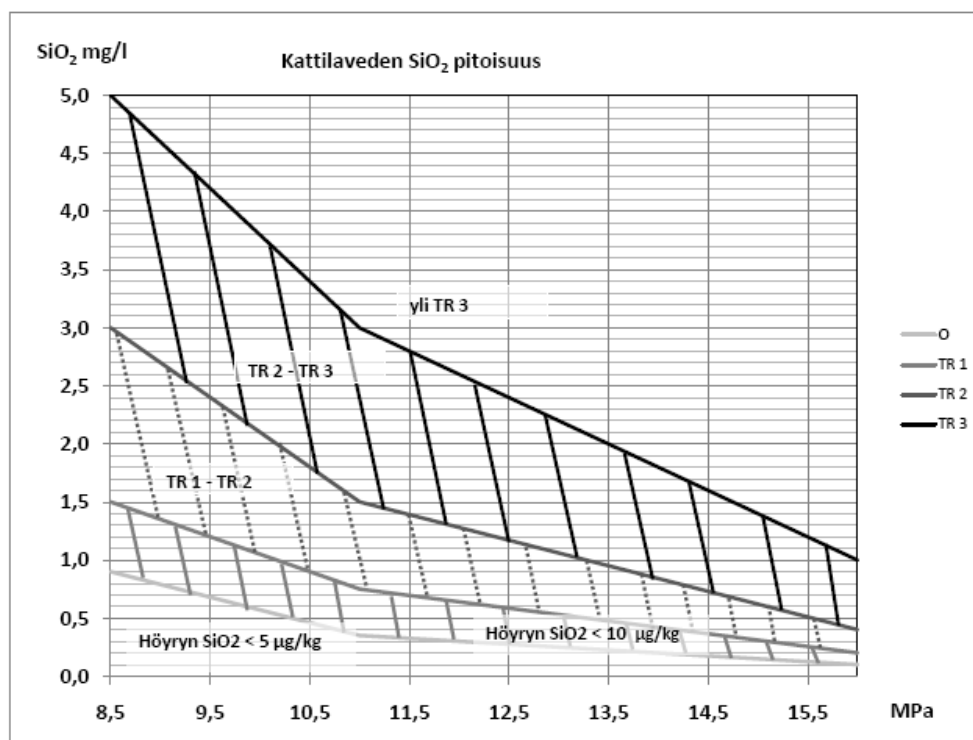
Taulukko 11. Kattilaveden ohjearvotaulukko, fosfaattikemia.

Kattilavesi, lieriökattila - fosfaattikemia					
Kattilapaine (MPa)			8,5	11	16
pH		O	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 1	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,3 tai 9,7 - 9,9
		TR 3	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9 tai 10,0 - 10,2
Johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	O	< 1,8	< 1,5	< 1,0
		TR 1	< 3,25	< 2,5	< 1,5
		TR 2	5,0	3,0	2,0
		TR 3	10,0	5,0	3,0
PO ₄	mg/kg	O	≤ 2,75	≤ 2,50	≤ 1,75
		TR 1	≤ 4,25	≤ 3,50	≤ 2,25
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-
SiO ₂	mg/kg	Toimintarajat - kts. kuvaaja 9			
Na ⁽²⁾	mg/kg	Toimintarajat - kts. kuvaaja 10			
Cl	mg/kg	O	< 0,6	< 0,4	< 0,2
		Toimintarajat - kts. kuvaaja 11			
SO ₄	mg/kg	O	< 1,2	< 0,8	< 0,4
		Toimintarajat - kts. kuvaaja 12			
Fe (kokonais)	µg/kg	O	< 5,0	< 5,0	< 5,0
		TR 1	5,0	5,0	5,0
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-
Cu (kokonais)	µg/kg	O	< 3,0	< 3,0	< 3,0
		TR 1	3,0	3,0	3,0
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-

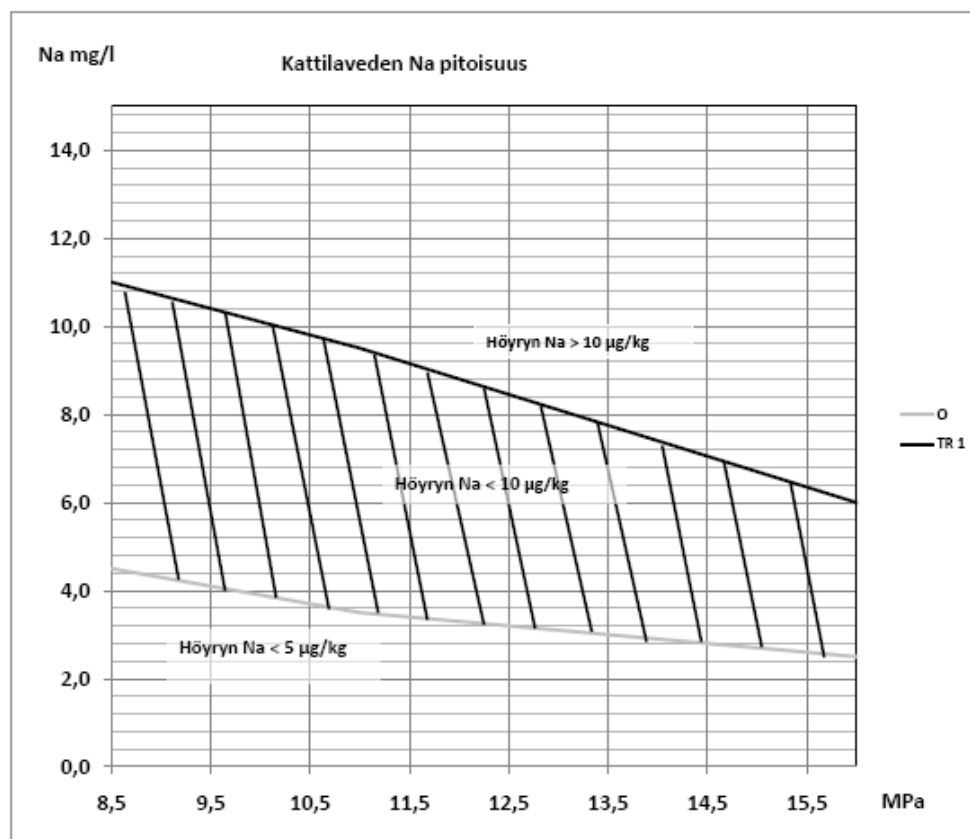
(1) Johtokyky sisältää sallitut epäpuhtaudet ja annetun fosfaattipitoisuuden

(2) Natriumin raja-arvot ilmoitettu höyryyn liikkuvuuden rajoittamiseksi, fosfaattikemiassa tulee seurata myös Na:PO₄ moolisuhdetta.

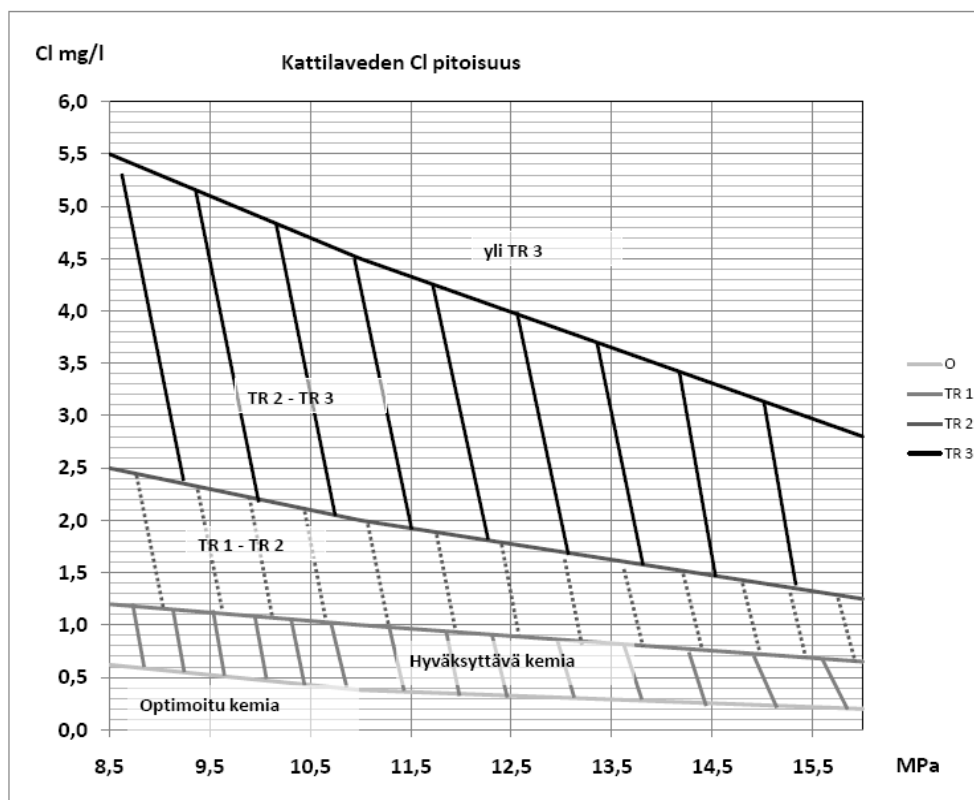
"- " Kyseistä arvoa ei voida antaa.



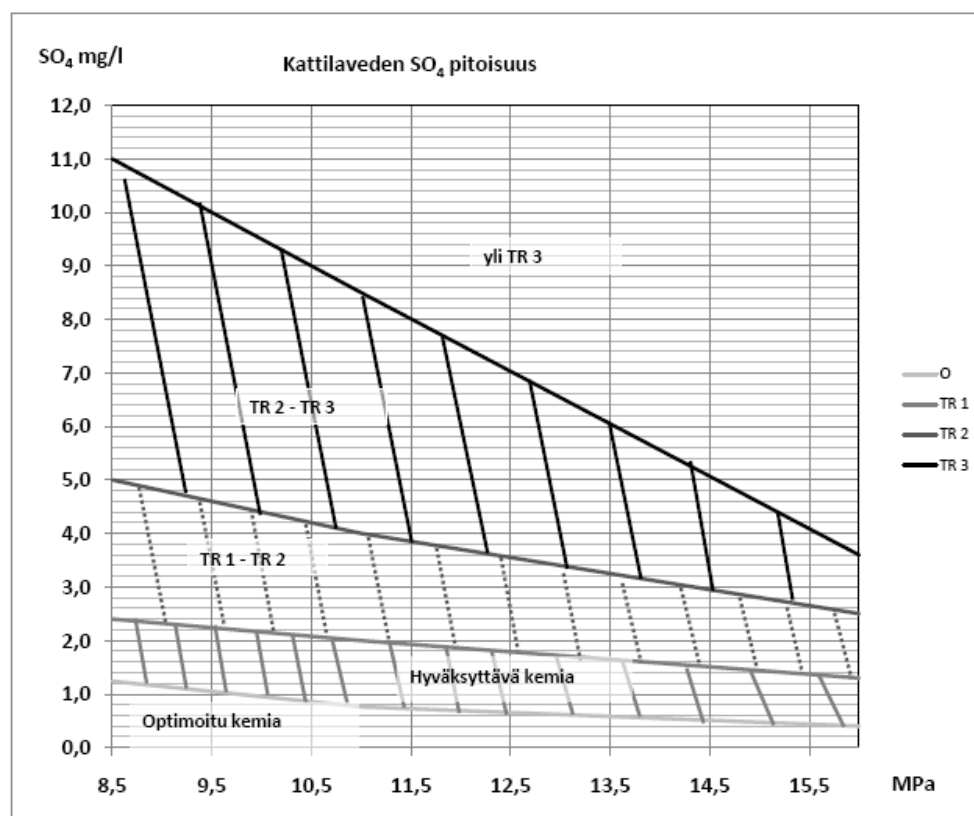
Kuva 9. Kattilaveden SiO₂ pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 10. Kattilaveden Na pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 11. Kattilaveden Cl pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 12. Kattilaveden SO₄ pitoisuus kattilapaineen funktiona.

7.4 Syöttövesi

Syöttöveden ohjearvot ovat yhtenevät höyryn ohjearvojen kanssa. Optimoidussa vesikemiassa ei käytetä hapenpoistokemikaalia eikä orgaanisia amiineja. Orgaanisia amiineja käytettäessä TOC-pitoisuus nousee kemikaaliannostelun mukaisesti. Lisäveden tai lauhteen mukana tulevan, muun kuin kemikaaliannostelusta johtuvan orgaanisen aineen pitoisuus ei saa nousta yli 0,2 mg/l. Pelkistävässäkkin syöttövesikemiassa happea tulisi syöttövedessä olla vähintään 1 µg/kg.

Kationivaihdetun johtokyvyn sallitaan orgaanisia kunnostuskemikaaleja käytettäessä olla korkeammalla tasolla, jos johtokyvyn tiedetään aiheutuvan hiilidioksidista. Syöttöveden ohjearvot esitetään taulukoissa 12 ja 13.

Syöttövesi, ammoniakki/orgaaninen amiini ei kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)		Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
				ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini	ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini	ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini
pH		9,3 - 9,6		9,3 - 9,6		8,8-9,2 tai 9,7 - 10,0		8,0 - 8,8 tai 10,0 - 10,5	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02		0,03	0,05	0,06	0,10	0,10	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5		10		20		40	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100		200	600	-	-	-	-
O ₂	µg/kg	5 - 20 ⁽³⁾		1 - 5		10		20	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5		10		20		40	

(1) Käytettävässä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu amiiniaminostelun mukaan. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloinnista pH 9,6 on tehty ETA:lla.

(3) Optimoitu, puhkaaseen veteen ja lauteenpuhdistukseen perustuvassa syöttövesikemiansa ei annostella hapenpoistokemikaalia.

"-" Kyseistä arvoa ei voida antaa.

Taulukko 12. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Syöttövesi, ammoniakki/orgaaninen amiini kierrossa kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini	ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini	ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini
pH		8,9 - 9,2	8,8 - 9,3		8,5 - 8,7 tai 9,4 - 9,5		8,2 - 8,5 tai 9,5 - 9,6	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,04	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100	200		-		-	
O ₂	µg/kg	< 5	10		20		50	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 1	3		5		10	

(1) Käytettävissä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky, jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu amiiniannostelun mukaan. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloinnista pH 9,3 on tehty ETA:lla.

"-" Kyseistä arvoa ei voida antaa.

Taulukko 13. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

7.5 Lauhde

Lauhteen tulee olla puhtaudeltaan sellaista, että syöttöveden puhtausvaatimus täytetään. Laitoksilla, joilla on käytössä ioninvaihtoon perustuva lauhteenpuhdistus, tulee lauhteen puhtaus olla käsittelyn jälkeen sama kuin lisävedellä (taulukko 15). Palautettavan lauhteen puhtaudelle tulee asettaa laitoskohtaiset hylkäysrajat, jotka huomioivat prosessien erilaisuudet ja lisäveden suhteellisen osuuden sekä puhtauden. Osalauhteiden valvonta mahdollistaa vain likaantuneen lauhdejakeen hylkäämistä ja on siten suositeltavaa. Taulukossa 14 esitetään lauhteiden ehdoton vähimmäispuhtausvaatimus ts. hylkäysrajat/huomiorajat prosessille, jossa ei ole ioninvaihtoon perustuvaa lauhteenpuhdistusta ja lauhteiden palautusaste on soodakattilaprosessille tyypillinen noin 70 %. Lauhteen puhtaudella on merkitystä syöttöveden puhtausvaatimuksen täyttymisen lisäksi myös lauhdeprosessin kunnon indikaattorina. Syyt heikentyneeseen lauhteen puhtauteen tulee selvittää.

Taulukko 14. Lauhteiden ohjearvoinen vähimmäispuhtausvaatimus.

Lauhde			
		ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini
pH		8,5 - 10,0	
Kationivaihdettu johtokyky	mS/m	< 0,05	< 0,08
Suora johtokyky	mS/m	< 1,0	
SiO ₂	µg/kg	< 20	
Na	µg/kg	< 20	
TOC	µg/kg	< 200	< 600
O ₂	µg/kg	≤ 20	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 10	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 5	
Kovuus	°dH	< 0,01	

7.6 Lisävesi

Lisävesi valmistetaan pääasiassa pintavesilähteistä, jotka sisältävät usein vaihtelevassa määrin luonnon orgaanista ainetta, joka hajoaa osittain kattilaolosuhteissa. Vesi-höyrykierron käytettävyyden ja valvonnan kannalta on keskeistä saada muiden asioiden ohella myös lisäveden orgaanisen aineen osuus mahdollisimman pieneksi. Taulukossa 15 esitetään soodakattilan lisäveden tavoiteltava puhtaustaso. Lähtökohta on, että lisävesi ei saisi lisätä vesi-höyry-kieron epäpuhtauksia.

Taulukko 15. Lisävesi.

Lisävesi ennen lisävesisäiliötä		
Johtokyky	mS/m	≤ 0,008
SiO ₂	µg/kg	≤ 5
Na	µg/kg	≤ 3
Cl	µg/kg	≤ 3
SO ₄	µg/kg	≤ 3
TOC	µg/kg	< 200
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5

8 OHJEARVOJEN YLITYS- JA ALITUSTILANTEET

Korrelaatiota vesikemian, höyryn puhtauden, kattilaveden puhtauden sekä vesi-höyrykierron vaurioiden välille voidaan yrittää rakentaa. Prosessien komponenttien erilaiset suunnitteluperusteet ja esimerkiksi erilaiset käyttöolosuhteet johtavat siihen, että samalla vesi-höyrykierron puhtaudella toisissa prosesseissa havaitaan vaurioita ja toisissa ei. Asiantuntijatahot, kuten EPRI on lähtenyt siitä, että ohjearvojen ylitystilanteille annetaan kumulatiiviset tuntimäärät, jonka jälkeen vaurioiden ilmeneminen on todennäköistä. VGB esittää ohjearvoissaan syöttöveden kationivaihdetun johtokyvyn ja vaurioon johtavan käyttöajan suhteen läpivirtauskattilalle. Arvion suuresta epävarmuudesta johtuen toteaa VGB esityksessään, että tällaista esitystä tulee pitää vain havainnollistavan esimerkkinä.

Tässä soodakattiloiden ohjearvoesityksessä lähdetään siitä, että vaurioilta voidaan erittäin todennäköisesti välttyä noudattamalla annettuja ohjearvoja. Vaurioiden todennäköisyys kasvaa ohjearvojen ylitysten lisääntyessä.

8.1 Poikkeamatilanteet

Yleisin poikkeamatilanne vesi-höyrykierrossa on vuoto lauhteeseen tai toimintahäiriö lisävesiprosessissa. Poikkeamatilanteissa kattilan ulospuhallusta on lisättävä ja poikkeaman syy löydettävä. Suuremman fosfaattipitoisuuden kattilavesikemiaa käytettäessä kattilaveden puskurikapasiteetti riittää kohtalaisten happamien vuotojen neutraloimiseen. Kattilaveden kationivaihdettu johtokyky osoittaa kattilaveden happojen kokonaispitoisuuden. Suurten vuotojen aiheuttama pH:n pudotus on torjuttava lisäämällä kattilavesikemikaalin ja syöttövesikemikaalin annostelua sekä kattilan ulospuhallusta epäpuhtauksien poistamiseksi. Alhaisen pitoisuuden fosfaattikemiaa käytettäessä puskurikapasiteetti on pieni ja kemikaaliannostelua tulee lisätä aikaisemmin. Kattilaveden pH:n pudotessa 9,0 on siirryttävä suuremman pitoisuuden fosfaattiannosteluun tai NaOH annosteluun. Kattilan alasajon ja tyhjentämisen ehdoton raja on pH 8,0. Kattilaveden pH:n noustessa on kierto on päässyt todennäköisesti lipeää. Ulospuhallusta lisäämällä ja fosfaattiannostelua pienentämällä tulee pH saada pysymään ohjearvoissa.

Suurien epäpuhtauspitoisuuksien päästessä kattilaan, tulee ulospuhalluksen kasvattamisen lisäksi laskea kattilan tehoa. Höyryn epäpuhtauspitoisuuksien kasvaessa lisäten turbiinin ja tulistimien likaantumista voidaan lieriöpainetta laskemalla vähentää epäpuhtauksien liikkumista höyryyn. Turbiinia voidaan lisäksi suojella käyttämällä reduktioajoa. Joissain kattiloissa ruiskutusmäärä kasvaa reduktioajolla. Tällaisessa tilanteessa on pidettävä huoli, että höyryn kasvava syöttövesimäärä ei entisestään pahenna tilannetta. Kylläistä höyryä käyttämällä voidaan liukoisimpia suolakerrostumia pestä pois höyryturbiinista.

Lauhdevuodot voivat nostaa syöttöveden epäpuhtauspitoisuuksia erittäin nopeasti. Erityisen ongelmallisia ovat vasta kattilavedessä näkyvät epäpuhtaudet, kuten glykoli tai esim. ioninvaihtohartsit. Ruiskujen kautta tulistimiin päätyvät suolat ja lipeä aiheuttavat välittömän kerrostumariskin ja edelleen putkirikon vaaran. Lauhdejakeiden hylkääminen eli ajaminen pois kierrosta on keino syöttöveden puhtauden ylläpitämiseen.

8.2 Tarkistus- ja toimintaohjeet

Seuraavassa esitetään perustoimintaohjeet tilanteisiin, joissa vesi-höyrykierron toimintaa on syytä epäillä (taulukot 16 - 19). Kyseessä ei ole tyhjentävä esitys vaan esimerkki, jossa kuvataan todennäköisimpiä syitä poikkeamatilanteisiin. Jatkuvatoimisia mittareita käytettäessä on aina ensimmäisenä toimenpiteenä tarkistettava mittarin toiminta, näytevirtaus ja näytteen lämpötila sekä näytteen kationivaihtimen kunto.

Taulukko 16. Toimintaohjeet poikkeamatilanteissa, höyryn puhtaus

Vesi-höyrykierto, toimintaohjeet poikkeamatilanteissa		
Höyry		
Tilanne	Mahdollinen syy	Toimenpide
Höyryn kationivaihdettu johtokyky nousee	Happamisen epäpuhtauksien esiintyminen näytteessä. Jos samaa johtokyvyn nousua ei havaita syöttövedessä ja/tai lauhteessa kysessä vasta kattilassa ionisoituva, haihtuva epäpuhtaus (hajoava orgaaninen yhdiste, NaHCO ₃ jne.)	Lisätään kattilan ulospuhallusta, etsitään happamisen epäpuhtauksien lähde, lasketaan lieriön painetta. Johtokyvyn noustessa muusta kuin hiilidioksidista johtuen on turbiinikäyttöön liittyvät riskit arvioitava.
Höyryn SiO ₂ pitoisuus nousee	Kattilaveden SiO ₂ pitoisuus suurempi kuin lieriöpaineelle sallittu tai mekaaninen siirtyminen lisääntynyt (kuohuminen, pisanerottimet jne.). Jos kattilaveden SiO ₂ on ohjearvossa eikä höyryssä havaita muita epäpuhtauksia kyseessä kolloidinen silikaatti.	Lisää ulospuhallusta, etsitään SiO ₂ lähde (kts. edellä).
Höyryn Na pitoisuus nousee	Kattilaveden Na pitoisuus suurempi kuin lieriöpaineelle sallittu tai mekaaninen siirtyminen lisääntynyt (kuohuminen, pisanerottimet jne.). Natrium voi olla peräisin lisävedestä, elvytyskemikaaleista, vuodosta lauhteeseen tai kattilakemikaalista.	Lisätään kattilan ulospuhallusta, etsitään natriumin lähde, lasketaan lieriön painetta.
Ero kylläisen ja tulistetun höyryn puhtaudessa	Ero kylläisen ja tulistetun höyryn näytteiden välillä johtuu useimmiten epäedustavasta näytteenotosta. Kylläisen höyryn näytteen epäpuhtaudet saattavat kertoa myös ongelmasta lieriön pisanerotuksessa.	Tarkista näytteenotto, analysoi haihtumattomia yhdisteitä (PO ₄) lieriön kumon selvittämiseksi.

Taulukko 17. Toimintaohjeet poikkeamatilanteessa, kattilaveden puhtaus

Vesi-höyrykierto, toimintaohjeet poikkeamatilanteissa			
Kattilavesi			
Tilanne	Mahdollinen syy	Toimenpide	
Kattilaveden johtokyky laskee	Fosfaattipumppu pysähtynyt/ei pumpppaa	Käynnistä, ilmaa pumppu ja imulinja	
Kattilaveden johtokyky nousee	Lauhteen johtokyvyn noustessa ensin, sitten syöttöveden ja kattilaveden on kyseessä todennäköisesti lauhdevuoto. Pelkäättään kattilaveden johtokyvyn noustessa syynä todennäköisesti liian suuri kemikaaliannostelu tai vasta kattilassa johtokykyinä näkyvä epäpuhtaus (ioninvaihtohartsit, glykoli jne.)	Jos näytevirtaus edustava ja näytteen lämpötila normaali. Lisää ulospuhallusta. Tarkista kemikaaliannostelu, tarkista ulospuhallus, tarkista lauhde- ja lisävesiprosessi.	
Kattilaveden pH nousee	Fosfaattiannostelua nostettu tai ns. fosfaatin piiloutumislilmiö. Kattilaveteen päässyt natriumbikarbonaatti esim. lauhteen pehmennessuodattimesta hajoaa kattilassa NaOH:ksi ja hiilidioksidiksi nostaen kattilan pH:ta.	Tarkista kattilaveden fosfaattipitoisuus. Tarkista kattilan NaOH pitoisuus. Seuraa fosfaatin piiloutumis-/palautumislilmiötä kattilan tehon vaihtuessa.	
Kattilaveden pH laskee	Liian pieni fosfaattiannostelu. Happamien epäpuhtauksien esiintyminen kattilavedessä. Fosfaatin piiloutumis-/palautumislilmiö aiheuttaa vaihteluita pH:ssa.	Tarkista kattilaveden fosfaattipitoisuus. Seuraa fosfaatin piiloutumis-/palautumislilmiötä kattilan tehon vaihtuessa. Tarkista kattilaveden kationivaihdettu johtokyky ja TOC pitoisuus.	

Taulukko 18. Toimintaohjeet poikkeamatilanteessa, syöttöveden puhtaus

Vesi-höyrykierto, toimintaohjeet poikkeamatilanteissa			
Syöttövesi			
Tilanne	Mahdollinen syy	Toimenpide	
Syöttöveden kationivaihdettu johtokyky nousee	Happamisen epäpuhtauksien esiintyminen näytteessä. Jos samaa johtokyvyn nousua ei havaita syöttövedessä ja/tai lauhteessa kyseessä vasta kattilassa ionisoituva, halituva epäpuhtaus (hajoava orgaaninen yhdiste, NaHCO_3 jne.)	Lisätään kattilan ulospuhallusta, etsitään happamisen epäpuhtauksien lähde, lasketaan lieriön painetta. Johtokyvyn noustessa muusta kuin hiilioksidista johtuen on turbiinikäyttöön liittyvät riskit arvioitava.	
Syöttöveden johtokyky nousee/laskee	Muutos syöttöveden jälkiannostelukemikaalin annostelussa. Puhtaan NaOH :n vuotaminen lauhteeseen nostaa vain suoraan johtokykyä.	Tarkista kemikaaliannostelu ja syöttöveden sekä lauhteen pH. Tarkista lauhteiden suorat johtokyvyt.	
Syöttöveden SiO_2 - pitoisuus nousee	Syöttöveden SiO_2 on todennäköisesti peräsin lauhteesta tai lisävedestä.	Etsitään SiO_2 lähde.	
Syöttöveden Na - pitoisuus nousee	Natrium voi olla peräisin lisävedestä, elvytyskemikaaleista tai prosessivuodosta lauhteeseen.	Etsitään natriumin lähde, vähennetään ruiskutusta.	
Syöttöveden korkea rauta- tai kuparipitoisuus.	Korroosiota lauhdejärjestelmässä.	Etsitään korroidoitunut prosessinosa ja korjataan syöttöveden jälkiannostelukemikaalin annostelua.	
Syöttöveden pH nousee	Jälkiannostelukemikaalin annostelua lisätty tai vuoto lauhteeseen.	Tarkista kemikaaliannostelu ja lauhteen pH. Tarkista lauhteiden suorat johtokyvyt.	
Syöttöveden pH laskee	Liian pieni kemikaaliannostelu. Happamisen epäpuhtauksien vuotaminen lauhteeseen tai toimintahäiriö lisävesiprosessissa.	Tarkista kemikaaliannostelu ja mm. syöttövesisäiliön hönlähtörynn määrä. Tarkista lauhteen pH. Tarkista lauhteiden suorat ja kationivaihdetut johtokyvyt. Tarkista lauhteiden ja lisäveden TOC pitoisuus.	
Syöttöveden korkea happipitoisuus	Lauhteen ilmavuoto tai kaasunpoistimen toimintahäiriö.	Tarkista lauhteiden happipitoisuudet, lisää kaasunpoistimen hönlähtörynnä. Tarkista syöttövesisäiliön paine ja lämpötila.	

Taulukko 19. Toimintaohjeet poikkeamatilanteissa, lauhteen puhtaus

Vesi-höyrykierto, toimintaohjeet poikkeamatilanteissa			
Lauhde			
Tilanne	Mahdollinen syy	Toimenpide	
Lauhteen kationivaihdettu johtokyky nousee	Happamien epäpuhtauksien esiintyminen näytteessä. Vakuuimiprosessissa mahdollisesti ilmavuodon hiidioksiidi.	Etsitään happamien epäpuhtauksien lähde, ajetaan lauhdetta kanaaliin.	
Lauhteen johtokyky nousee/laskee	Muutos syöttöveden jälkiannostelukemikaalin annostelussa. Puhtaan NaOH:n vuotaminen lauhteeseen nostaa vain suoraan johtokykyä.	Tarkista kemikaaliannostelu. Ajetaan lauhdetta tarvittaessa kanaaliin.	
Lauhteen SiO ₂ pitoisuus nousee	Vuoto lauhteeseen.	Etsitään SiO ₂ lähde. Ajetaan lauhdetta tarvittaessa kanaaliin.	
Lauhteen Na pitoisuus nousee	Natrium on peräisin prosessivuodosta lauhteeseen tai ongelmasta lauhteenpuhdistuslaitoksella.	Etsitään natriumin lähde, Ajetaan lauhdetta tarvittaessa kanaaliin tai ohitetaan lauhteenpuhdistuslaitos.	
Lauhteen korkea rauta- tai kuparipitoisuus.	Korroosiota lauhtejärjestelmässä.	Etsitään korroidoitua prosessinosa ja korjataan syöttöveden jälkiannostelukemikaalin annostelua.	
Lauhteen pH nousee	Jälkiannostelukemikaalin annostelua lisätty tai NaOH vuoto lauhteeseen.	Tarkista kemikaaliannostelu ja lauhteiden suorat johtokyvyt.	
Lauhteen pH laskee	Liian pieni kemikaaliannostelu. Happamien epäpuhtauksien vuotaminen lauhteeseen.	Tarkista kemikaaliannostelu. Tarkista lauhteiden suorat ja kationivaihdetut johtokyvyt. Tarkista lauhteiden TOC pitoisuudet.	

9 KIRJALLISUUS

1. Cycle Chemistry Guidelines for Combined Cycle/Heat Recovery Steam Generators (HRSGs), EPRI- Electric Power Research Institute, Palo Alto 2006, 1010438.
2. Cycle Chemistry Guidelines for Fossil Plants: Phosphate Continuum and Caustic Treatment, EPRI- Electric Power Research Institute, Palo Alto 2004, 1004188.
3. Guidelines for Feed Water, Boiler Water and Steam Quality for Power Plants/Industrial Plants, VGB PowerTect e.V. 2004, 2. painos, VGB-R 450 Le.
4. Riktvärden för vatten och ånga anpassade till svenska energianläggningar, Värmeforsk Service Ab, Stockholm 2006, M5-503.
5. Vesiputkikattilat. Osa 12: Laatuvaatimukset syöttövedelle ja kattilavedelle, Suomen Standardisoimisliitto SFS, 2003, SFS-EN 12952-12.
6. Steam turbines – Steam purity, IEC-International Electrotechnical Commission, Geneva 2002, TS 61370.
7. Steam and Water Sampling, Conditioning, and Analysis in the Power Cycle, ASME PTC 19.11-1997.

LIITE I

Ohjearvotiivistelmä

Liite 1. Ohjearviivitelämä

Tässä tiivistelmässä esitetään vain ohjearviotaulukota ja niihin liittyvät kuvaajat. Ohjearviot esitetään myös vesi-höyrykaavioissa (kuvat 13 – 24)

Höyry

Taulukko 9. Höyryn ohjearviotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Höyry, ammoniakkij/organinen amiini - fosfaattikemia ei kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniakkij orgaaninen amiini	ammoniakkij ja orgaaninen amiini	ammoniakkij orgaaninen amiini	ammoniakkij ja orgaaninen amiini	ammoniakkij orgaaninen amiini	ammoniakkij ja orgaaninen amiini
pH		9,3 - 9,6	9,3 - 9,6	8,8 - 9,2 tai 9,7 - 10,0	8,0 - 8,8 tai 10,0 - 10,5			
Kationivahdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,05	0,06	0,1	0,12	
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10	20	20	40		
Na	µg/kg	≤ 5	10	20	20	40		
Cl	µg/kg	< 3	3	6	6	12		
SO ₄	µg/kg	< 3	3	6	6	12		
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100 ⁽³⁾	100 ⁽⁴⁾	500 ⁽⁴⁾	-	-	-	-
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10	20	20	40		

(1) Käytettävässä orgaanisissa amiineissa hyväksyttävä korkeampi kationivahdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu aminiannostelun mukaan. Lisäveden ja lauhdeveden aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esietty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloimista pH 9,6 on tehty ETA:lla.

(3) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 15 µg/kg

(4) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 30 µg/kg

"-" Kysyttäessä arvoa ei voida antaa.



Taulukko 10. Höyryn ohjeartaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

Höyry, ammoniakki/orgaaninen amini - fosfaattikemia kierrossa kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amini	ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amini	ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amini
pH		8,9 - 9,2	8,8 - 9,3		8,5 -8,7 tai 9,4 - 9,5		8,2 - 8,5 tai 9,5 - 9,6	
Kationivaihdettu johtokyky ¹	mS/m	≤0,02	0,03	0,04	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤5	10		20		40	
Cl	µg/kg	< 3	3		6		12	
SO ₄	µg/kg	<3	3		6		12	
TOC ²	µg/kg	< 100 ³	100 ⁴	300 ⁴	-	-	-	-
Fe (kokonais)	µg/kg	≤5	10		20		40	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤1	3		5		10	

(1) Käytettäessä orgaanisia aminiä hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂
(2) Organisten aineiden kokonaispitoisuus muuttuu aminiainostetun mukaan. Lisäveden ja lauhdeveden aiheuttama TOC raja on ≤ 200 µg/kg. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden
alkaloinnista pH 9,3 on tehty ETAlia.
(3) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 15 µg/kg
(4) Saa sisältää asetaattia ja formiaattia yhteensä ≤ 30 µg/kg
"-." Kyseistä arvoa ei voida antaa.

Kattilavesi

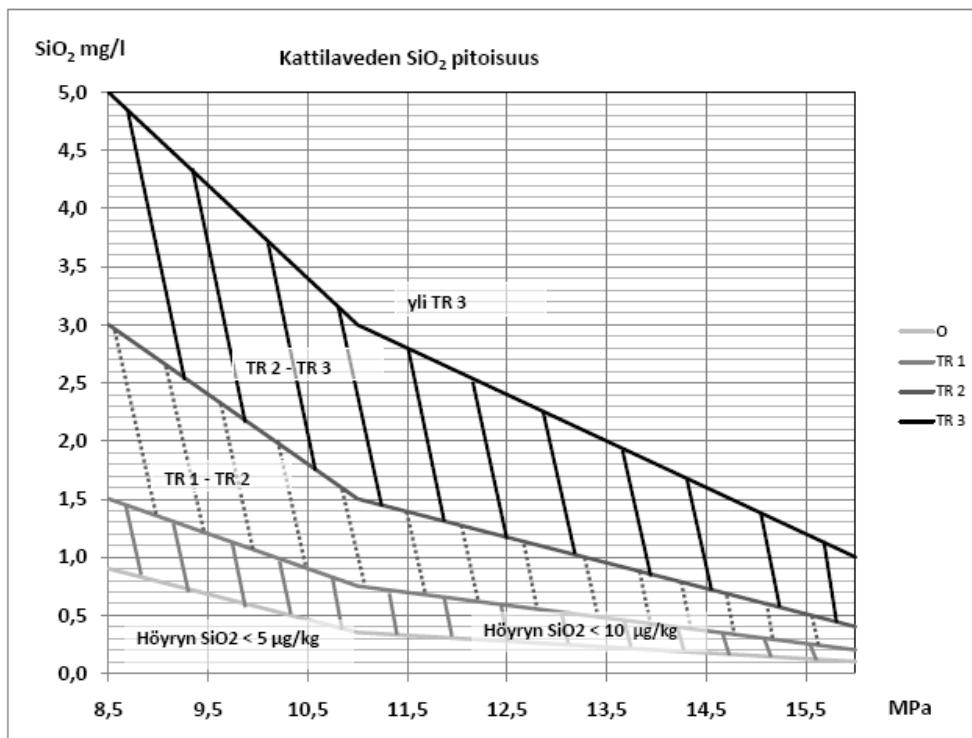
Taulukko 11. Kattilaveden ohjearvotaulukko, fosfaattikemia

Kattilavesi, lieriökattila - fosfaattikemia					
Kattilapaine (MPa)			8,5	11	16
pH		O	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 1	9,5 - 9,8	9,4 - 9,7	9,4 - 9,6
		TR 2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,4 tai 9,9 - 10,2	9,0 - 9,3 tai 9,7 - 9,9
		TR 3	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9 tai 10,2 - 10,5	8,5 - 8,9 tai 10,0 - 10,2
Johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	O	< 1,8	< 1,5	< 1,0
		TR 1	< 3,25	< 2,5	< 1,5
		TR 2	5,0	3,0	2,0
		TR 3	10,0	5,0	3,0
PO ₄	mg/kg	O	≤ 2,75	≤ 2,50	≤ 1,75
		TR 1	≤ 4,25	≤ 3,50	≤ 2,25
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-
SiO ₂	mg/kg	Toimintarajat - kts. kuvaaja 9			
Na ⁽²⁾	mg/kg	Toimintarajat - kts. kuvaaja 10			
Cl	mg/kg	O	< 0,6	< 0,4	< 0,2
		Toimintarajat - kts. kuvaaja 11			
SO ₄	mg/kg	O	< 1,2	< 0,8	< 0,4
		Toimintarajat - kts. kuvaaja 12			
Fe (kokonais)	µg/kg	O	< 5,0	< 5,0	< 5,0
		TR 1	5,0	5,0	5,0
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-
Cu (kokonais)	µg/kg	O	< 3,0	< 3,0	< 3,0
		TR 1	3,0	3,0	3,0
		TR 2	-	-	-
		TR 3	-	-	-

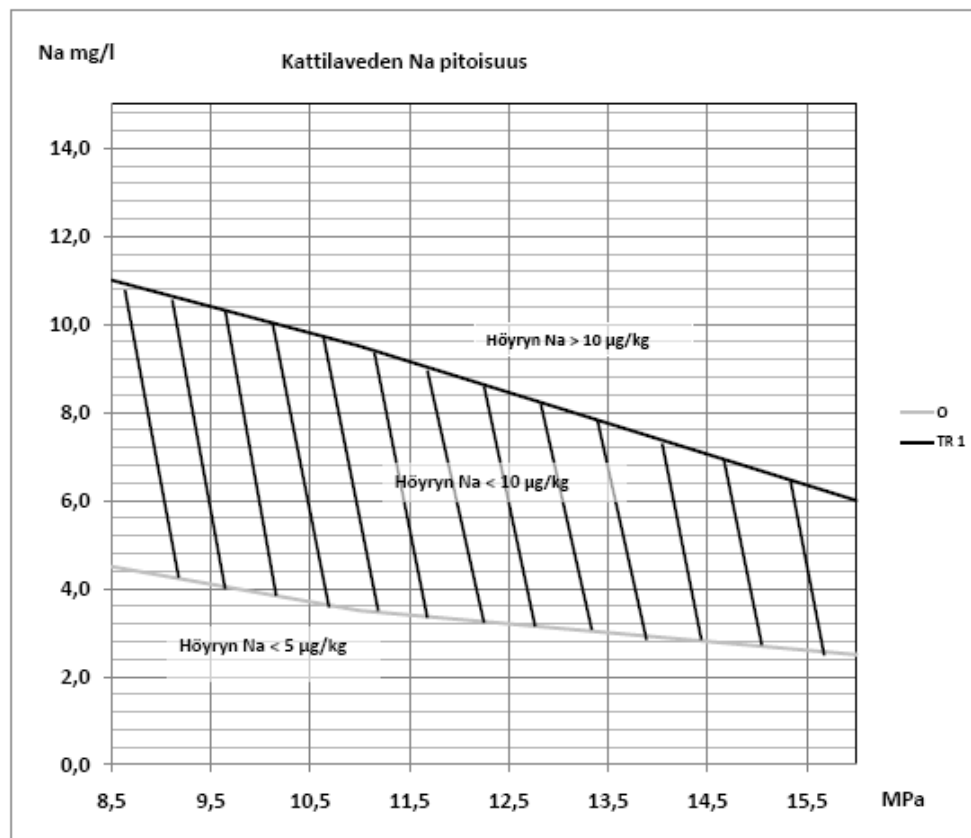
(1) Johtokyky sisältää sallitut epäpuhtaudet ja annetun fosfaattipitoisuuden

(2) Natriumin raja-arvot ilmoitettu höyryyn liikkuvuuden rajoittamiseksi, fosfaattikemiassa tulee seurata myös Na:PO₄ moolisuhdetta.

"-" Kyseistä arvoa ei voida antaa.



Kuva 9. Kattilaveden SiO₂ pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Kuva 10. Kattilaveden Na pitoisuus kattilapaineen funktiona.



Syöttövesi

Taulukko 12. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Syöttövesi, ammoniaki/organinen amiini ei kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini	ammoniaki	ammoniaki ja organinen amiini
pH		9,3 - 9,6	9,3 - 9,6		8,8 - 9,2 tai 9,7 - 10,0		8,0 - 8,8 tai 10,0 - 10,5	
Kationivaihdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,05	0,06	0,10	0,10	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100	200	600	-	-	-	-
O ₂	µg/kg	5 - 20 ⁽³⁾	1 - 5		10		20	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10		20		40	

(1) Käytettäessä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivaihdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiili-dioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muutuu amiiniammoniatun mukaan. Esitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloimista pH 9,6 on tehty ETA:lla.

(3) Optimoitu, puhasteen veten ja lauhteenpuhdistuksen perustavassa syöttövesikemiansa ei annostella hapenpoistokemikaalia.

"-" Kyseistä arvoa ei voida antaa.

Taulukko 13. Syöttöveden ohjearvotaulukko, kierrossa kuparimateriaaleja.

Syöttövesi, ammoniakkij/organinen amiini kierrossa kuparimateriaaleja		Optimoitu vesikemia (O)	Toimintaraja 1 (TR 1)		Toimintaraja 2 (TR 2)		Toimintaraja 3 (TR 3)	
			ammoniakkij ammoniakkij ja organinen amiini	ammoniakkij ja organinen amiini	ammoniakkij ammoniakkij ja organinen amiini	ammoniakkij ammoniakkij ja organinen amiini	ammoniakkij ammoniakkij ja organinen amiini	ammoniakkij ja organinen amiini
pH		8,9 - 9,2	8,8 - 9,3		8,5 -8,7 tai 9,4 - 9,5		8,2 - 8,5 tai 9,5 - 9,6	
Kationivalhdettu johtokyky ⁽¹⁾	mS/m	≤ 0,02	0,03	0,04	0,06	0,1	0,1	0,12
SiO ₂	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Na	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
TOC ⁽²⁾	µg/kg	< 100	200		-		-	
O ₂	µg/kg	< 5	10		20		50	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5	10		20		40	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 1	3		5		10	

(1) Käytettäessä orgaanisia amiineja hyväksytään korkeampi kationivalhdettu johtokyky jos sen aiheuttaa hiilidioksidi, CO₂

(2) Orgaanisen aineen kokonaispitoisuus muuttuu amitiinimnostelun mukaan. Esiitetty TOC pitoisuus on tilanteelle, jossa 50 % syöttöveden alkaloinnista pH 9,3 on tehty ETA:lla.

"-" Kyseistä arvoa ei voida antaa.

Lauhde

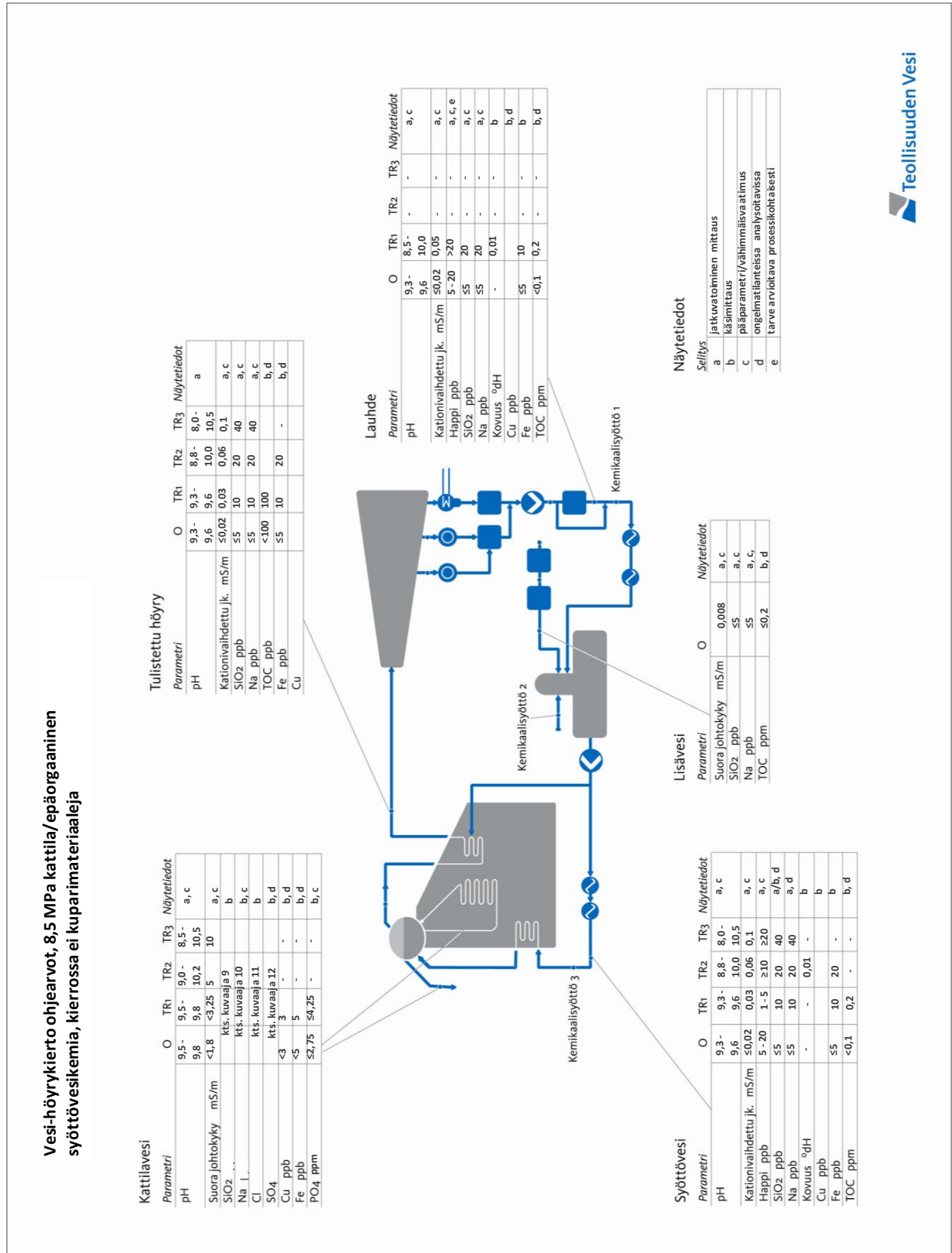
Taulukko 14.Lauhteiden ohjearvollinen vähimmäispuhtausvaatimus.

Lauhde			
		ammoniakki	ammoniakki ja orgaaninen amiini
pH		8,5 - 10,0	
Kationivaihdettu johtokyky	mS/m	< 0,05	< 0,08
Suora johtokyky	mS/m	< 1,0	
SiO ₂	µg/kg	< 20	
Na	µg/kg	< 20	
TOC	µg/kg	< 200	< 600
O ₂	µg/kg	≤ 20	
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 10	
Cu (kokonais)	µg/kg	≤ 5	
Kovuus	°dH	< 0,01	

Lisävesi

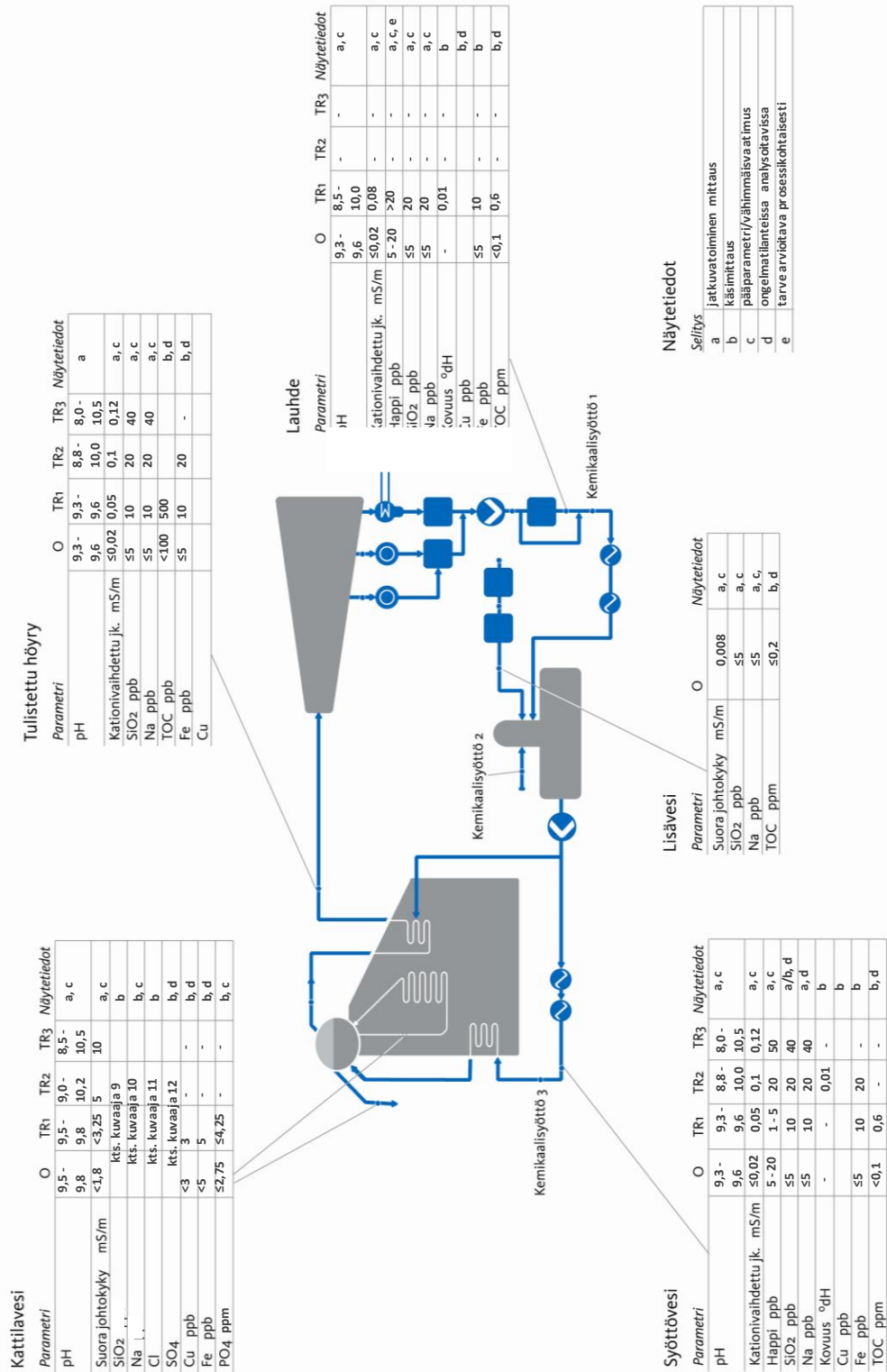
Taulukko 15. Lisävesi.

Lisävesi ennen lisävesisäiliötä		
Johtokyky	mS/m	≤ 0,008
SiO ₂	µg/kg	≤ 5
Na	µg/kg	≤ 3
Cl	µg/kg	≤ 3
SO ₄	µg/kg	≤ 3
TOC	µg/kg	< 200
Fe (kokonais)	µg/kg	≤ 5



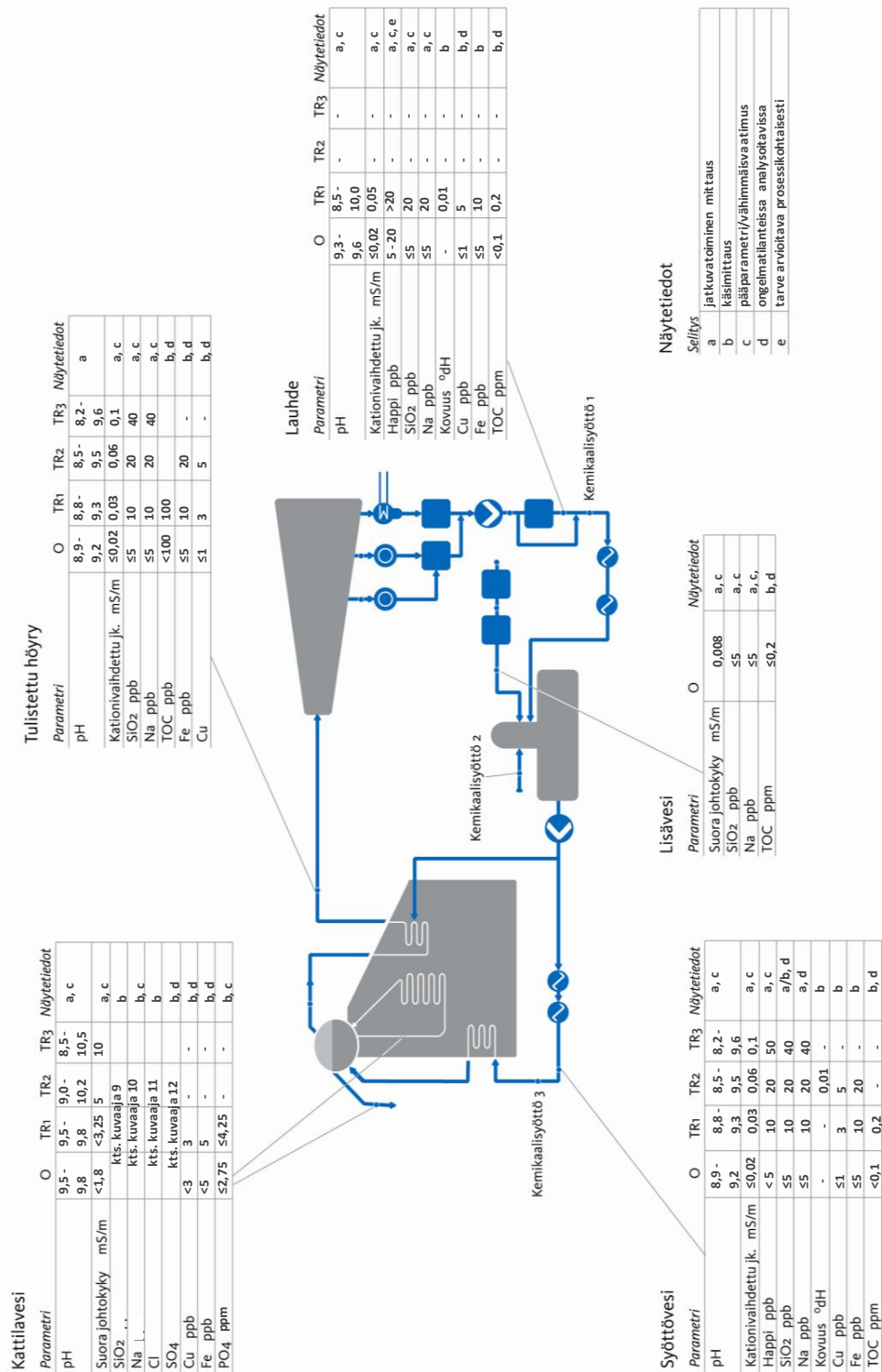
Kuva 13. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila/organainen syöttövesikemia, kierrossa ei kuparimateriaaleja



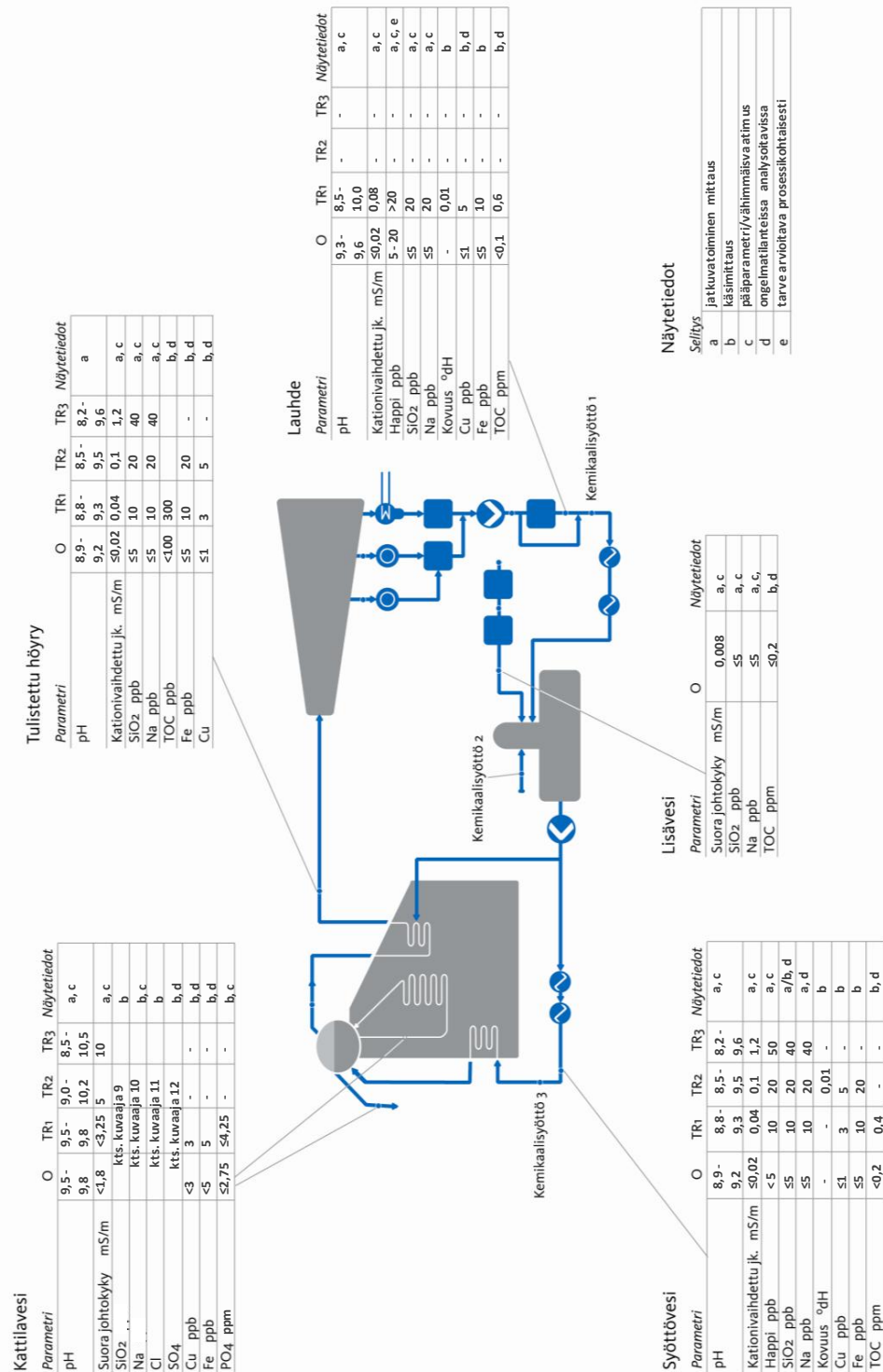
Kuva 14. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila, orgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila/epäorgaaninen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja



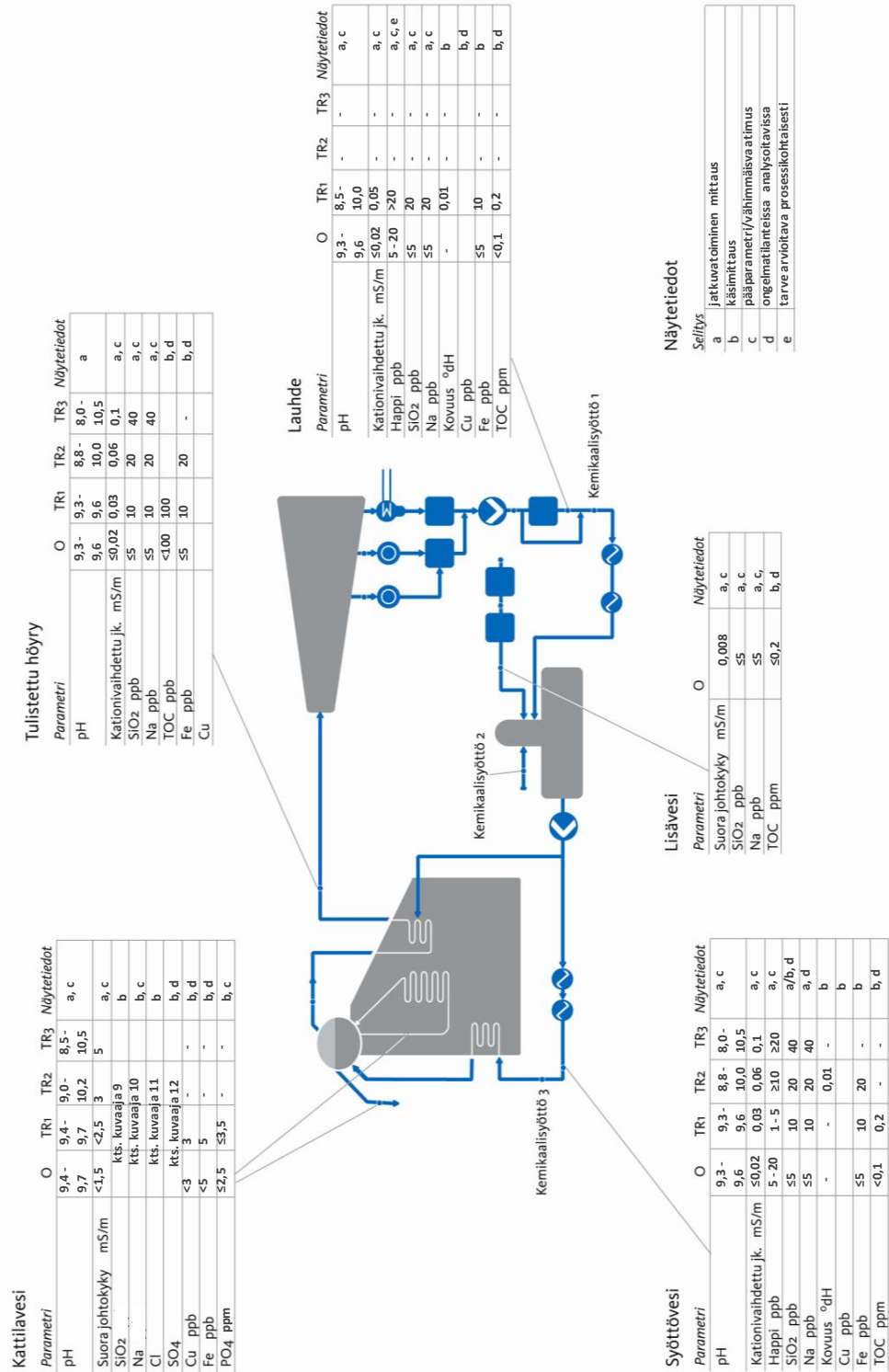
Kuva 15. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila/organainen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja



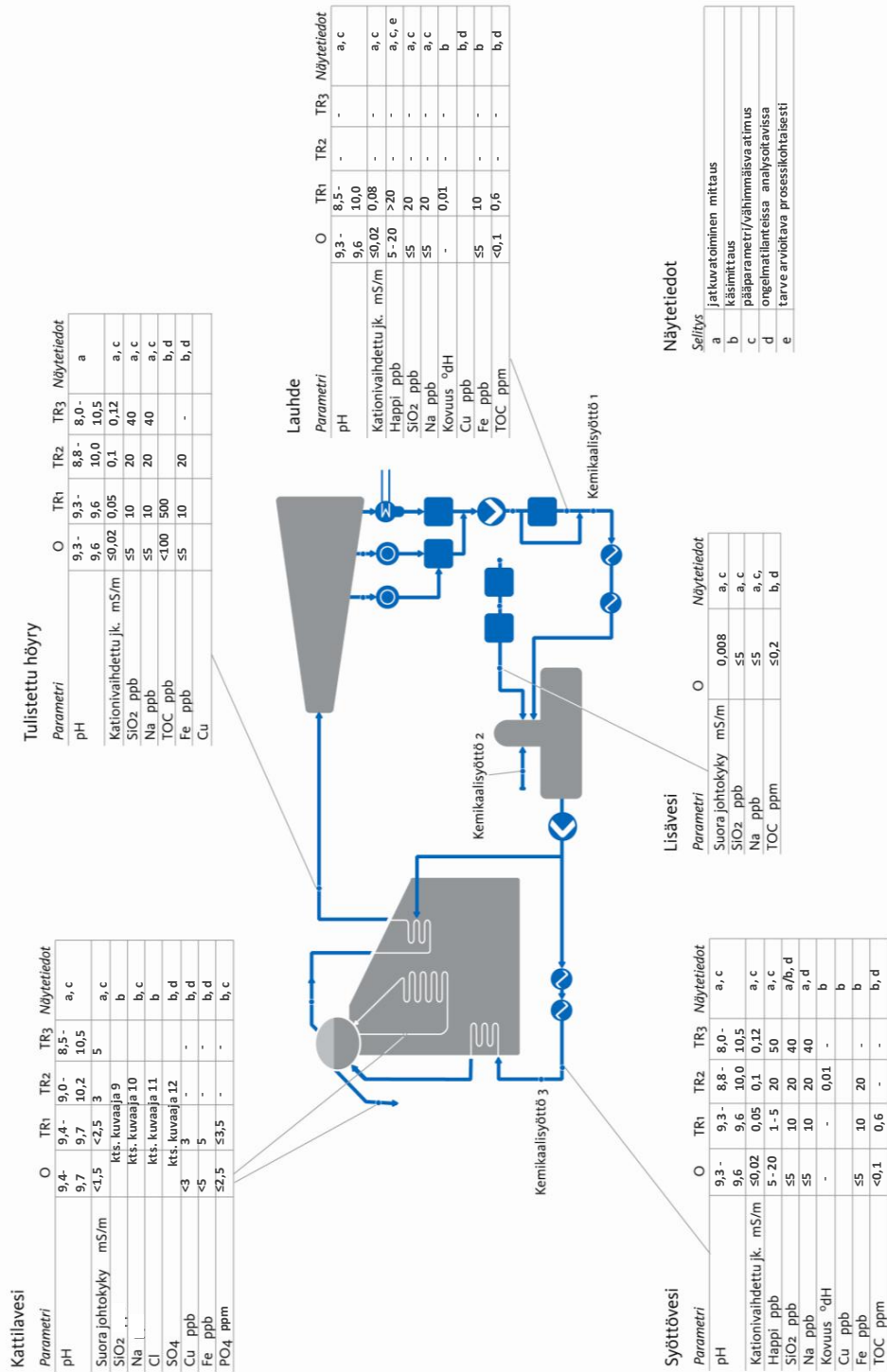
Kuva 16. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 8,5 MPa kattila, organainen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila/epäorgaaninen syöttövesikemia, kierrossa ei kuparimateriaaleja



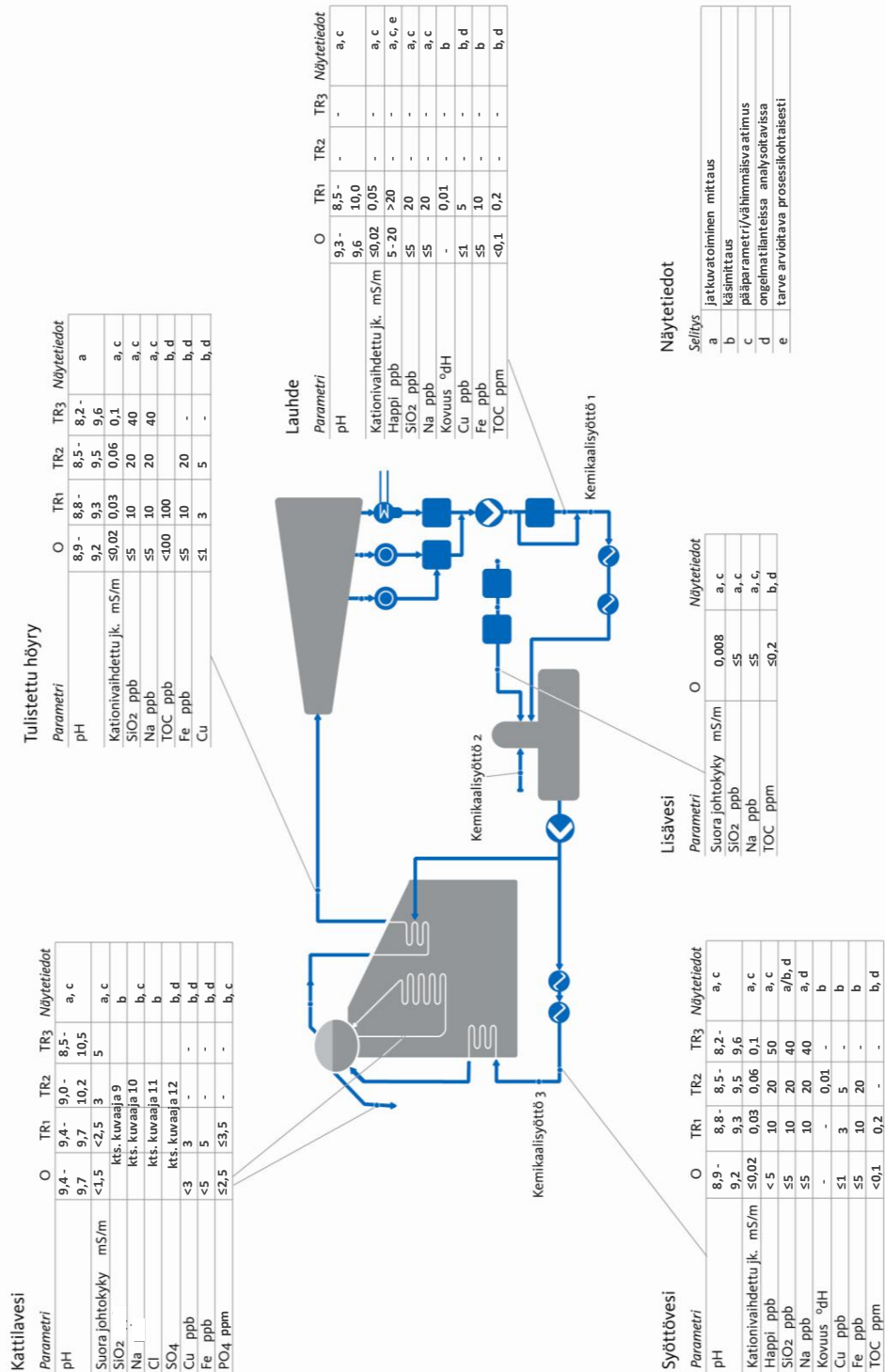
Kuva 17. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila/organainen syöttövesikemia, kierrossa ei kuparimateriaaleja



Kuva 18. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila, organainen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila/epäorgaaninen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja



Kuva 19. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 11 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

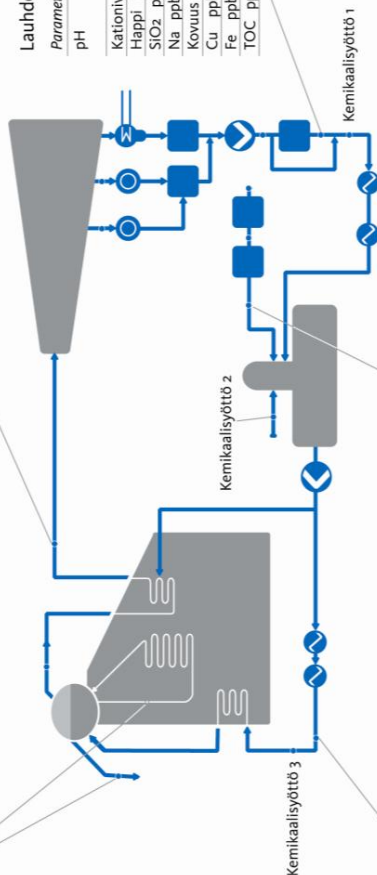
Kattilavesi

Parametri	O	Tr1	Tr2	Tr3	Näytetiedot
pH	9.4 - 9.7	9.4 - 9.7	9.0 - 10.2	8.5 - 10.5	a, c
Suora johtokyky	<1.5	<2.5	3	5	a, c
SiO ₂ %	kti. kuvaaja 9	kti. kuvaaja 9	kti. kuvaaja 10		b
Na %	Na	Na	Na		b, c
Cl	Cl	kti. kuvaaja 11	kti. kuvaaja 11		b
SO ₄	kti. kuvaaja 12	kti. kuvaaja 12			b, d
Cu ppb	<3	3	-	-	b, d
Fe ppb	<5	5	-	-	b, d
PO ₄ ppm	≤2.5	53.5	-	-	b, c

Tulistettu höyry

Parametri	O	TR1	TR2	TR3	Näytteenotto
pH	8.8 - 9.2	8.5 - 9.3	8.2 - 9.5	8.2 - 9.6	a
Kationivahdettu jk. mS/m	≤ 0.02	0.04	0.1	1.2	a, c
SiO ₂ ppb	≤ 5	10	20	40	a, c
Na ppb	≤ 10	20	40	40	a, c
TOC ppb	< 100	300			b, d
Fe ppb	≤ 5	10	20	-	b, d
Cu	≤ 1	3	5	-	b, d

Lauhde



Svöttövesi

Parametri	O	TR1	TR2	TR3	Nytietiedot
pH	8,9-9,2	8,8-9,5	8,5-9,5	8,2-9,6	a, c
Kationivaihdettu jk. mS/m	>0,02	0,04	0,1	1,2	a, c
Happi ppb	< 5	10	20	50	a, c
SiO ₂ ppb	≤ 5	10	20	40	a/b, d
Na ppb	≤ 5	10	20	40	a, d
Kovuus °dH	-	-	0,01	-	b
Cu ppb	≤ 1	3	5	-	b
Fe ppb	≤ 5	10	20	-	b
TOC ppm	<0,1	0,4	-	-	b, d

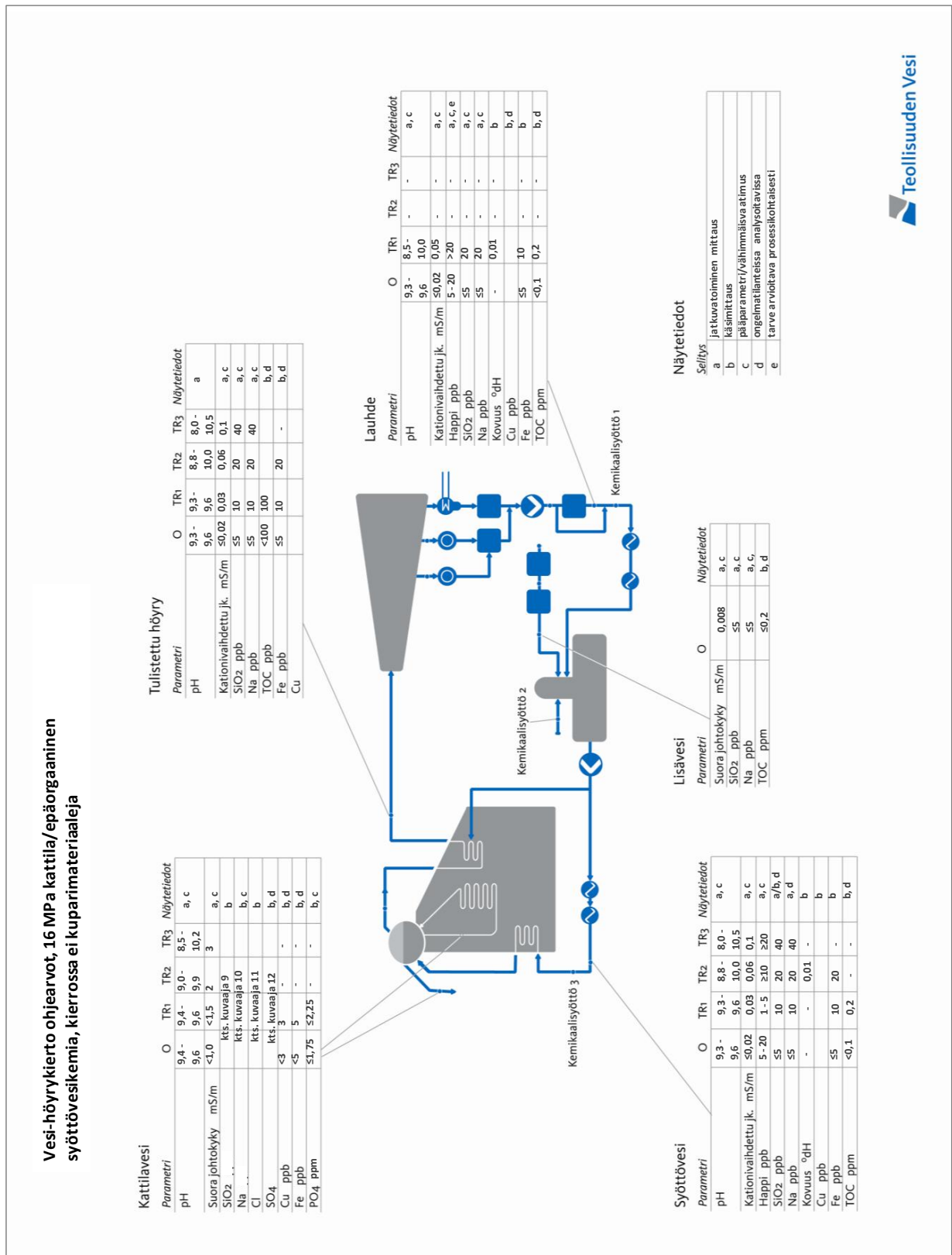
Lisävesi

Parametri	O	Nyhtytiedot
Suora johtokyky	mS/m	0,008
SiO ₂	ppb	≤5
Na	ppb	≤5
TOC	ppm	≤0,2

Näytetiedot

Seiliys	
a	jatkuvatoiminen mittaus
b	käsimittaus
c	pääparametri/vähimmäisarvitus
d	ongelmatilanteissa analysoitavissa
e	tarve arvioidtava prosessikohtaisesti

Kuva 20. Vesi-höyrykierto ohjearovot, 11 MPa kattila, orgaaninen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.



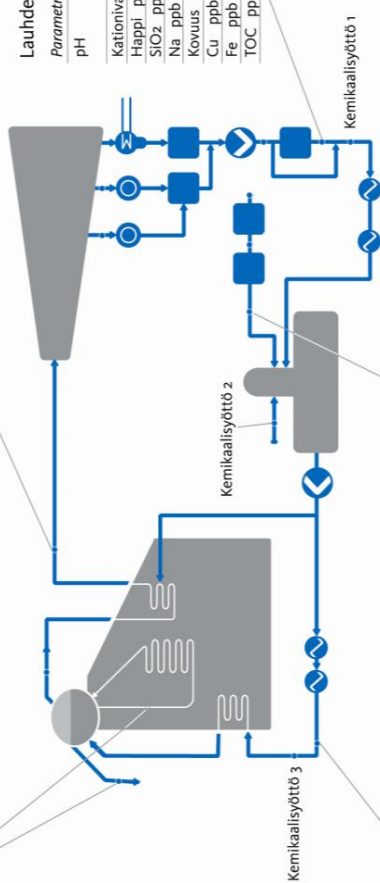
Kuva 21. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Kattilavesi

Parametri	O	TR1	TR2	TR3	Näytetiedot
pH	9,4-9,6	9,4-9,6	9,0-9,9	8,5-10,2	a, c
Suora johtokyky SiO ₂	<1,0	<1,5	2	3	a, c
Na	ktl. kuvaaja 9				b
Cl	ktl. kuvaaja 10				b, c
SO ₄	ktl. kuvaaja 11				b
Cu	<3	ktl. kuvaaja 12			b, d
pb	3				b, d
Fe	<5	5			b, d
ppb					b, d
PO ₄	<1,75	<2,25	-	-	b, c
ppm					

Tulistettu höyry

Parametri	O	TR1	TR2	TR3	Nyrtiedot
pH	9,3-9,6	9,3-9,6	8,8-8,8	8,0-8,0	a
Kationivahdettu jk. mS/m	50,02	0,05	0,1	0,12	a, c
SiO ₂ ppb	≤5	10	20	40	a, c
Na ppb	≤5	10	20	40	a, c
TOC ppb	<100	500			b, d
Fe ppb	≤5	10	20	-	b, d
Cu					



Syöttövesi

Parametri	O	TR1	TR2	TR3	Näyteliedot
pH	9,3-9,6	9,3-9,6	8,8-10,0	8,0-10,5	a, c
Kationivaihdettu jk. mS/m	≤ 0,02	0,05	0,10	0,12	a, c
HapO ₂ ppb	5-20	1-5	20	50	a, c
SiO ₂ ppb	≤ 5	10	20	40	a/b, d
Na ppb	≤ 5	10	20	40	a, d
Kuuvus °dH	-	-	0,01	-	b
Cu ppb	≤ 5	10	20	-	b
Fe ppb	≤ 5	10	20	-	b
TOC ppm	<0,1	0,6	-	-	b, d

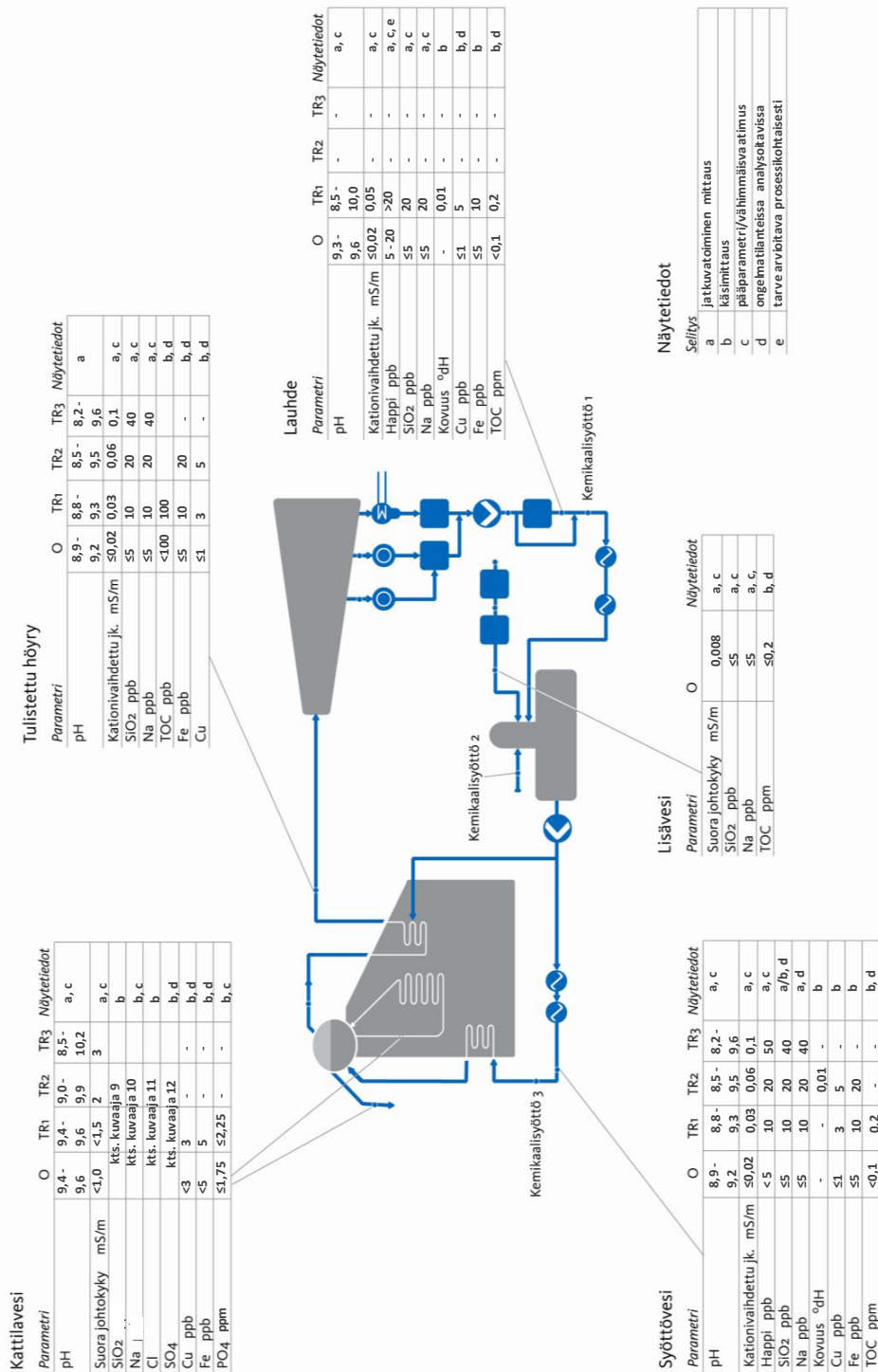
Näytetiedot

Sellitys	
a	jatkuvatoiminen mitaus
b	käsimittaus
c	pääparametri/vähimmäisarva atimus
d	ongelmatilanteissa analysoitavissa
e	tarve arvioitava prosessikohtaisesti

Parametri	O	Näyteliedot
Suora johtokyky mS/m	0,008	a, c
SiO ₂ ppb	≤5	a, c
Na ppb	≤5	a, c,
TOC ppm	≤0,2	b, d

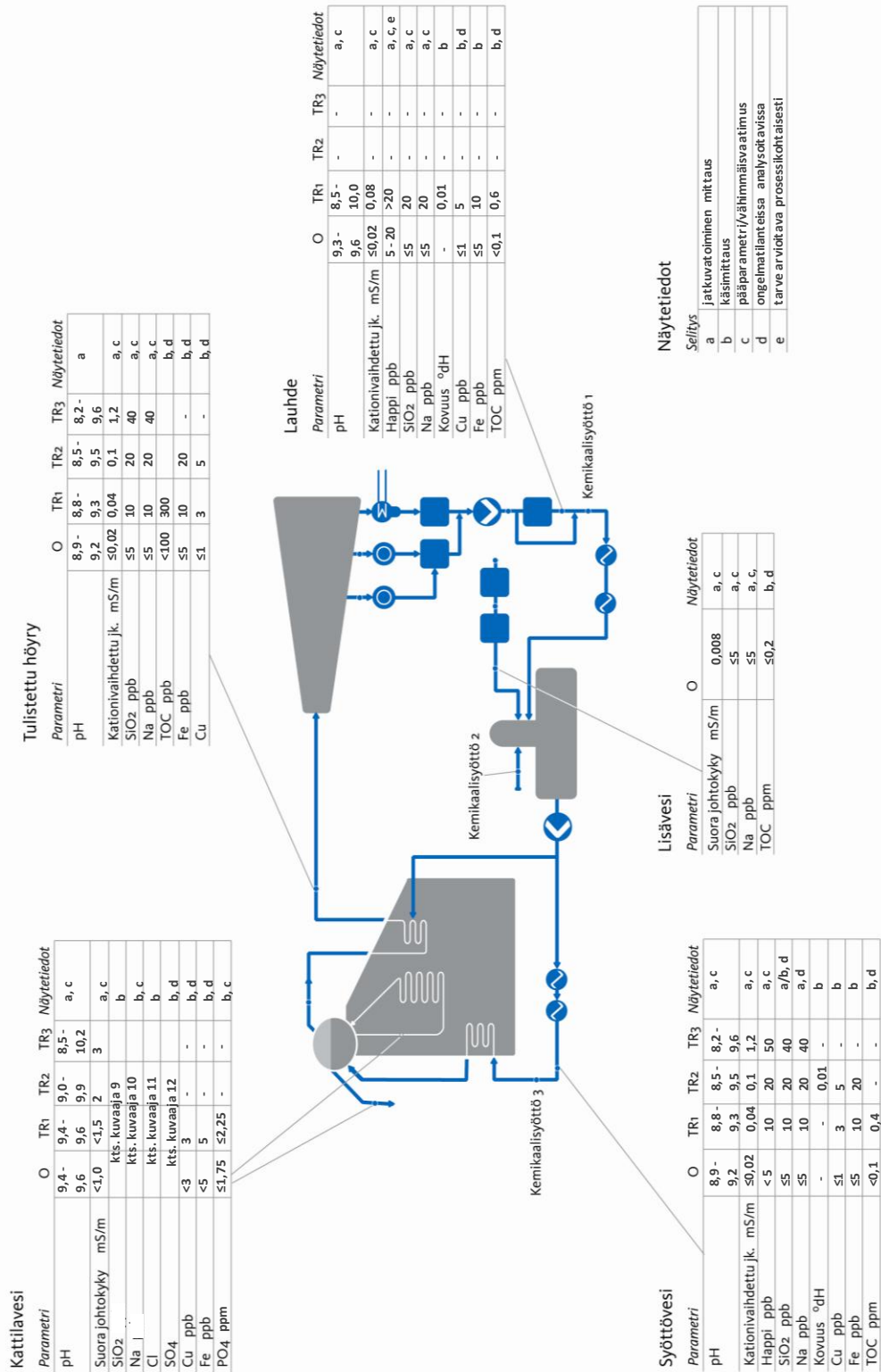
Kuva 22. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila, orgaaninen syöttövesikemia kierrossa ei kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila/epäorgaaninen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja



Kuva 23. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila, epäorgaaninen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila/organainen syöttövesikemia, kierrossa kuparimateriaaleja



Kuva 24. Vesi-höyrykierto ohjearvot, 16 MPa kattila, organainen syöttövesikemia kierrossa kuparimateriaaleja.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
SUOSITUS

- 1 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Hajukaasujen polttosuositus
Jaakko Pöyry Oy/Esa Vakkilainen
(16A0913-E0031)
Revisio A 16.12.2005
- 2 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilan turva-automaation suositus
Suomen Soodakattilayhdistys ry:n Automaatiotyöryhmä/Mauri Heikkinen
(16A0913-E0044)
15.1.2003
- 3 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilan tarkastus- ja peittausuusiutus/Esa Ilves, Pekka Pohjanne, Jorma Kiimalainen
(16A0913-E0061)
15.12.2004
- 4 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Soodakattilan turvallisuussuositus
Suomen Soodakattilayhdistys ry:n Kestoisuustyöryhmä
(16A0913-E0109)
26.11.2009
- 5 Suomen Soodakattilayhdistys ry

Vesikemian ohjeavot
Teollisuuden Vesi Oy / Jani Vuorinen, Maija Vidqvist
9.12.2011