SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS
FINNISH RECOVERY BOILER COMMITTEE

Suomen Soodakattilayhdistys ry

Raportti vetyhauraudesta kuudessa kattilassa

Sinikka Kurkela

2.5.2002

Raportti 5/2002

RAPORTTI VETYHAURAUDESTA KUUDESSA KATTILASSA

1 JOHDANTO 2

2 LYHYT YHTEENVETO VETYHAURAUTEEN JOHTAVISTA SEIKOISTA . 2

2.1 Suojaavan magnetiittikalvon muodostuminen 2
2.2 Epäpuhtauksien vaikutus magnetiittikalvoon 3
2.2.1 pH-arvon ja lämpötilan vaikutus magnetiittikalvoon 3
2.2.2 Vedyn muodostumisen vaikutus magnetiittikalvoon 5
2.2.3 Hapen vaikutus magnetiittikalvoon 5
2.2.4 Liukoisten suolojen ja suspendoituneiden aineiden vaikutus magnetiittikalvoon 6
2.2.5 Lämpövuon vaikutus magnetiittikalvoon 7

3 VETYHAURAUDEN AIHEUTTAMA VAURIO 8

4 YHTEENVETO KATTILALAITOKSILLA TAPAHTUNEISTA VETY-HAURAUDEN AIHEUTTAMISTA VAURIOTAPAUKSISTA 10

4.1 Vauriotapaus A 10
4.1.1 Vaurioalue ja tiedot vauriosta 10
4.1.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaalista 11
4.1.3 Arvio vetyhaurauteen johtaneista seikoista 13
4.2 Vauriotapaus B 14
4.2.1 Vaurioalue ja tiedot vauriosta 14
4.2.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaalista 15
4.2.3 Arvio vetyhaurauteen johtaneista seikoista 17
4.3 Vauriotapaus C 18
4.3.1 Vaurioalue ja tiedot vauriosta 18
4.3.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaaleista 21
4.3.3 Arvio vetyhaurauteen johtaneista seikoista 22
4.4 Vauriotapaus D 23
4.4.1 Vaurioalue ja tiedot vauriosta 23
4.4.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaalista 24
4.4.3 Arvio vetyhaurauteen johtaneista seikoista 26
4.5 Vauriotapaus E 26
4.5.1 Vaurioalueet ja tiedot vauriosta 27
4.5.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaalista 28
4.5.3 Arvio kattilavaurioon johtaneista seikoista 29
4.6 Vauriotapaus F 29
4.6.1 Vaurioalue ja tiedot vauriosta 29
4.6.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaalista 31
4.6.3 Arvio vetyhaurauden aiheuttaman johtaneista seikoista 32

5 YHTEENVETO VAURIOTAPAUKSISTA 32

RAPORTTI VETYHAURAUDESTA KUUDESSA KATTILASSA

1 JOHDANTO

Viime vuosina on tapahtunut useampia kattilavaurioita, jotka ovat aiheutuneet vetyhauraudesta. Tässä selvityksessä pyritään tarkastelemaan kyseisten vauriotapauksien syitä ja mahdollisia yhtäläisyyksiä käytettävissä olevien, vaurioista tehtyjen tutkimustodistusten sekä laitoksen vedenkäsittelyn, jälkiannostelun ja analytiikkatietojen perusteella. Selvityksessä on mukana sekä soodakattilalaitoksia että tavanomaisia voimakattiloita.

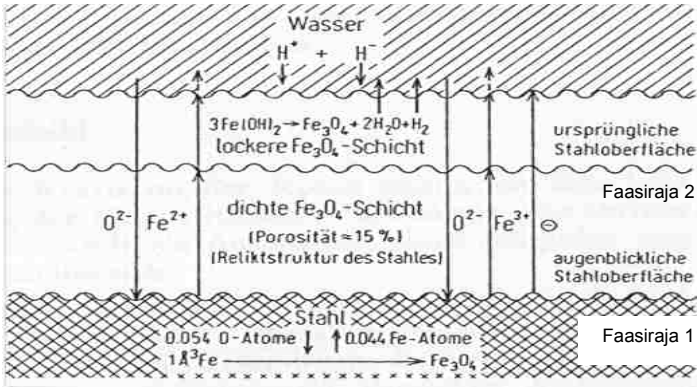
2 LYHYT YHTEENVETO VETYHAURAUTEEN JOHTAVISTA SEIKOISTA

Lyhyesti esitettynä vetyhauraus ja sen mahdollisesti aiheuttama vaurio muodostuvat alueelle, jossa on vesi-höyrykierron puolella epäpuhtauksia sisältävä kerrostuma, häiriintynyt virtaus ja näistä aiheutunut kohonnut putkimateriaalin lämpötila.

2.1 Suojaavan magnetiittikalvon muodostuminen

Rautaa suojaavan oksidikalvon muodostuminen hiiliteräksillä on riippuvainen veden lämpötilasta ja ominaisuuksista kuten pH-arvosta, redoksipotentiaalista ja liuenneen hapen määrästä. Alkalisessa vesikemiassa suojakalvo on magnetiitti, neutraalissa vesikemiassa ja kombivesikemiassa oksidikalvo on hematiitti.

Kuvassa 1 on kaaviollinen esitys magnetiittikalvon muodostumisesta lämpimässä vedessä. Faasirajalla 1 (augenblickliche Stahloberfläche) tapahtuu rautaionien muodostuminen. Osittain rautaionit muodostavat sisäänpäin kasvavan tiiviin magnetiittikalvon ja osittain diffuntoituvat tämän kerroksen läpi. Sisemmän oksidikerroksen läpi diffuntoituneet rautaionit saostuvat faasirajalla 2 (urspruengliche Stahloberfläche) alkalisessa ympäristössä rauta(II)hydroksidin kautta magnetiitiksi ja muodostavat ulomman huokoisen ja karkearakeisen kerroksen.



Kuva 1 [5]. Magnetiittikalvon muodostuminen lämpimässä vedessä.

Magnetiitin muodostumisreaktion bruttoreaktiot hapettomassa lämpimässä vedessä ovat:

lämpötila-alueella 60 - n. 150 ºC

$$3\ Fe(OH)_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 2\ H_2O + H_{2\ (g)} \qquad (1)$$

lämpötila-alueella n. 150 - 570 ºC magnetiitin muodostuminen rauta(II)hydroksidista tapahtuu silmänräpäyksessä, joten voidaan kirjoittaa

$$3\ Fe + 4\ H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 4\ H_{2\ (g)} \qquad (2)$$

On huomattava, ettei alhaisemmissa lämpötiloissa syntyvä magnetiittikalvo ole yhtä korroosiota estävä kuin korkeissa lämpötiloissa suoraan magnetiittireaktiolla muodostunut suojakalvo. Parhaiten suojaava magnetiittikalvo saadaan muodostettua ehdottoman puhtaalle ja ”metallinkiiltoiselle” pinnalle.

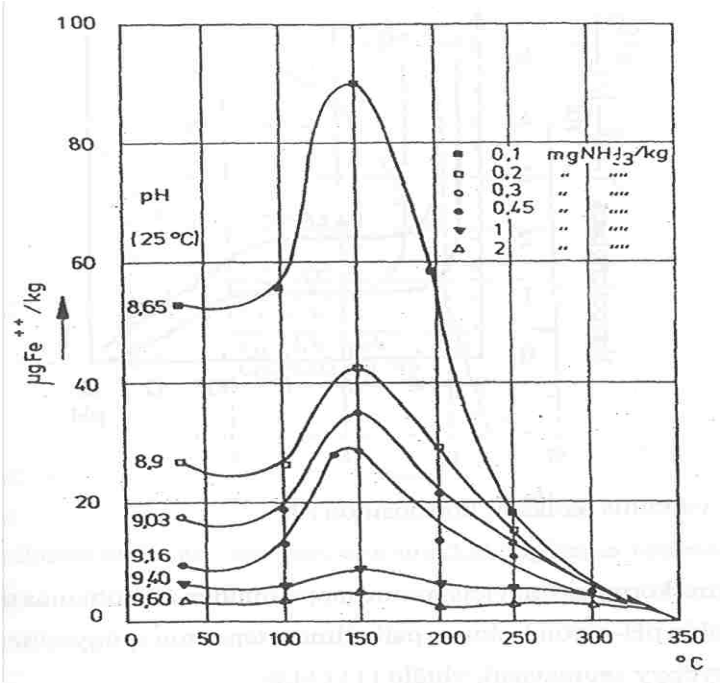
Suojaava magnetiittikalvo on muutaman kymmenen mikrometrin vahvuinen. Magnetiittikalvon muodostuminen on aikareaktio ja vasta noin 2000 käyttötunnin jälkeen saavutetaan kalvonpaksuus, jossa ulomman huokoisen magnetiittikalvon muodostumisnopeus ja liukenemisnopeus ovat tasapainossa. Korroosioreaktion nopeus on tällöin kuitenkin niin pieni, ettei sillä ole käytännön merkitystä, luokkaa 1 µm/a.

Peittauksen jälkeisessä magnetiittikalvon ajossa on kaksi eri koulukuntaa pH-arvon suhteen, toisessa koulukunnassa suositellaan magnetiittikalvon ajoa tulevien käyttöolosuhteiden mukaisessa pH-arvossa ja toisessa neutraaleissa olosuhteissa.

2.2 Epäpuhtauksien vaikutus magnetiittikalvoon

2.2.1 pH-arvon ja lämpötilan vaikutus magnetiittikalvoon

Magnetiittikalvon liukoisuus on riippuvainen pH-arvosta ja lämpötilasta (kuva 2). Sen liukoisuus on minimissään pH-arvon 9,5 yläpuolella. Maksimissaan magnetiittikalvon liukoisuus on n.150 °C:ssa.



Kuva 2 [2]. Magnetiittikalvon liukoisuuden riippuvuus pH-arvosta ja lämpötilasta.

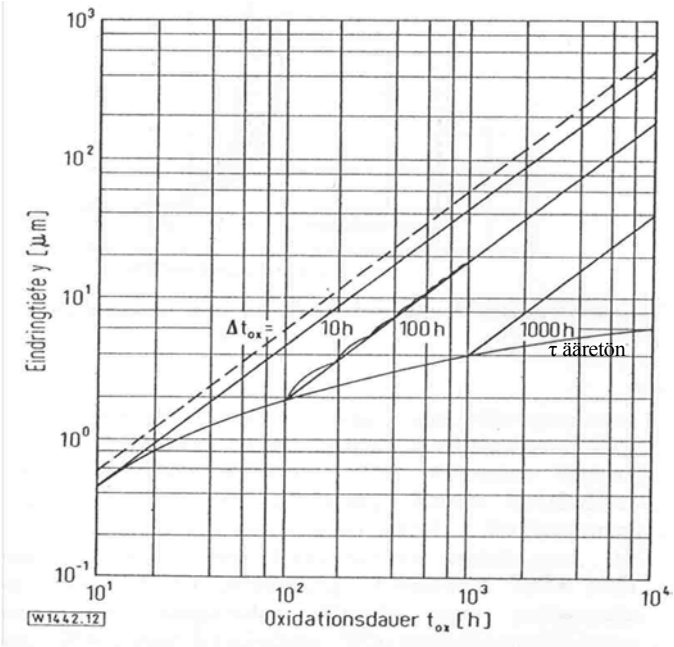
Kattilaan voi muodostua:

- liian suuren alkalisuuden vaikutuksesta magnetiittikalvo, joka on huokonen ja huonosti kiinnittynyt kerros tai
- liiallisen happamuuden vaikutuksesta magnetiittikalvo, joka on laminoitunut huokoinen kattilamateriaaliin kiinnittynyt kerros.

Kummassakaan tapauksessa magnetiittikalvo tai oikeammin magnetiittikerros ei anna riittävää suojaa kattilamateriaalille ja tällöin muodostuu otolliset olosuhteet epäpuhtauksien diffuntoitumiselle (kulkeutumiselle) ja rikastumiselle huokosiin.

Todettakoon, että pH-arvon ollessa alle 4 - 5 pH-yksikköä on korroosionopeus erittäin suuri ja että hiilidioksidin aiheuttama korroosiovaara vedessä on tällöin suurempi kuin samassa pH-arvossa suolahapon aiheuttama korroosio, sillä hiilidioksidi on erittäin agressiivinen erityisesti pH-arvon 4,5 alapuolella.

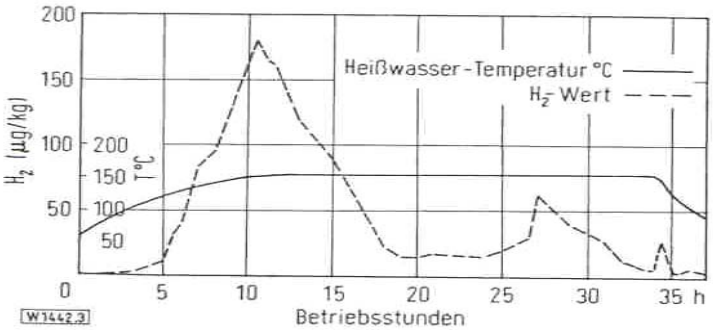
Koska magnetiitin ja hiiliteräksen lämpölaajenemiskertoimet ovat erisuuret, voi magnetiittikalvo vaurioitua liian nopeiden lämpötilavaihtelujen takia, mutta myös putkivärähtelyt, suuret virtausnopeudet samoin kuin pyörteiset virtaukset aiheuttavat kalvon vaurioitumista. Kuvassa 3 on esitettynä magnetiittikalvon vaurioitumisen vaikutus korroosioon. Kuvassa aika $\tau = \infty$ h on häiriytymätön magnetiittikalvo ja $\tau = 0$ h magnetiittikalvo vaurioituu jatkuvasti sekä $\tau = 10$, 100, 1000 h korroosionopeus kun magnetiittikalvo vaurioituu ko. aikavälein.



Kuva 3 [5]. Magnetiittikalvon erilaisen vaurioitumistiheyden vaikutus korroosioon.

2.2.2 Vedyn muodostumisen vaikutus magnetiittikalvoon

Kuten reaktioyhtälöistä 1 ja 2 voidaan havaita, syntyy magnetiitin muodostumisreaktioissa vetyä. Muodostettaessa peittauksen jälkeistä magnetiittikalvoa on vedyn muodostuminen voimakasta, mutta täysin muodostuneen magnetiittikalvon vedyn muodostus on pientä, höyryssä luokkaa 4 - 10 µg/kg, kuva 4. Mikäli korroosiota tapahtuu, on vedyn muodostus runsasta, korroosio voi kuitenkin olla niin paikallista, ettei sitä esim. höyryn vetymittauksilla pystytä toteamaan tai paikallistamaan.

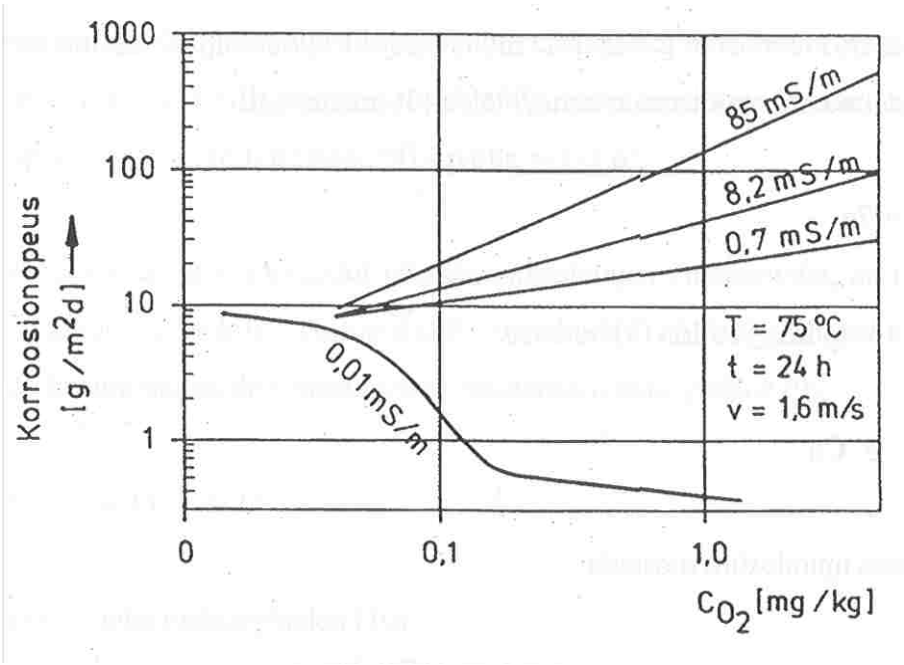


Kuva 4 [5]. Vedyn kehittyminen magnetiittikalvon muodostuksessa.

2.2.3 Hapen vaikutus magnetiittikalvoon

Teräksen korroosioista on ehkä tunnetuin happikorroosio. Hapen vaikutus korroosioon on kuitenkin kaksitahoinen, se sekä edistää että hidastaa korroosiota. Erittäin alhaisissa veden suolapitoisuuksissa hapella on korroosiota inhiboivavaikutus (neutraali ajotapa ja kombiajotapa). Kuvassa 5 on esitettynä veden suolapitoisuuden, johtokykyarvona, ja liuenneen happipitoisuuden vaikutus teräksen korroosioon. Useimmiten hapen läsnäolo kuitenkin edistää

korroosiota. Raudan kanssa happi muodostaa punakeltaista ruostetta, joka on huokoinen ja löyhä peitekalvo, eikä näin ollen pysty suojaamaan korroosiolta. Alle 200 °C lämpötiloissa happi pystyy muuttamaan myös magnetiittikalvon punaruskeaksi hematiitiksi Fe_2O_3, jolla ei ole tällöin suojavaikutusta.



Kuva 5 [2]. Suolapitoisuuden ja happipitoisuuden vaikutus teräksen korroosioon.

2.2.4 Liukoisten suolojen ja suspendoituneiden aineiden vaikutus magnetiittikalvoon

Vesi-höyrykierrossa on suoloilla korroosiota kiihdyttävä vaikutus. Päätekijät magnetiittikalvon epänormaalissa kasvussa (korroosiossa) ovat happamuutta aiheuttavat yhdisteet (voivat määrätyissä olosuhteissa esiintyä huokosissa tai rakosissa), suspendoituneet aineet, liukoiset suolat (erityisen vaarallisina pidetään klorideja), liuennut happi ja kupari. Myös alkalisuus voi aiheuttaa korroosiota, tällöin tarvitaan kuitenkin erittäin suuri alkalisuus luokkaa 20 %.

Liukoiset suolat aiheuttavat korroosio-ongelmia useampaa eri tietä, ne voivat diffuntoitua magnetiittikalvon lävitse kuten kloridi tai niiden liukoisuusraja voi ylittyä kattilaolosuhteissa höyrystymistapahtumassa, jolloin ne saostuvat magnetiittikalvon pinnalle. Ne voivat joutua itse kalvoon magnetiittireaktion edetessä tai ne muodostavat ko. olosuhteissa niukkaliukoisen yhdisteen. Eräillä suoloilla on myös piiloutumistaipumus raskaasti kuormitetuille tulipinnoille (hide out effect). Myös suspendoituneet yhdisteet - joita voi joutua kattilan vesitilaan lisäveden tai lauhdevuotojen epäpuhtautena tai järjestelmän korroosiotuotteena, pääasiassa rautaoksideina mutta myös kuparin oksidien muodossa - aiheuttavat lämpöpinnoille kulkeutuessaan kerrostuma ongelmia. Metallista kuparia voi muodostuu kerrostumiin myös, kun magnetiittireagtiossa syntyvä vety pelkistää liukoisen tai kompleksiyhdisteeksi sitoutuneen kuparin. Saostuneet suolat, muodostettuaan kerrostuman, heikentävät lämmön siirtymistä lämpöpinnalta vesifaasiin. Tällaisia yhdisteitä ovat esim. kalsiumin fosfaattiyhdisteet.

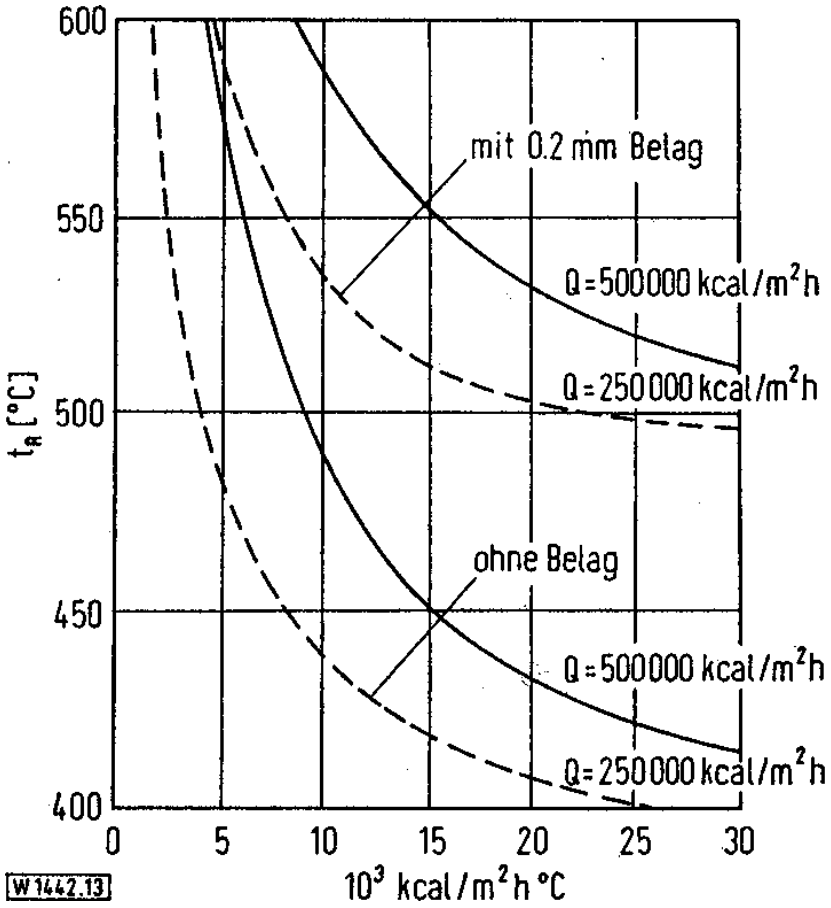
Kattilavedessä voi olla myös yhdisteitä, jotka kulkeuduttuaan magnetiittikalvon huokosiin muodostavat ko. huokosiin joko happamat tai alkaliset olosuhteet. Todettakoon, että vaikka kattilavesi olisi alkalinen, voivat eräät yhdisteet aiheuttaa magnetiittikalvon huokosiin happamat olosuhteet.

Suolojen väkevöityminen oksidikerroksen huokosiin tapahtuu lähinnä seuraavasti:

- suspendoituneet aineet kerrostuvat horisontaalisiin tai taivutettuihin putkenosiin
- saostumat, ”roskat”, epätasaisiin hitsaussaumoihin tai putki/putkiliitoksiin
- liuokset väkevöityvät myös paikkoihin, joissa on epästabiili höyrynmuodostus.

2.2.5 Lämpövuon vaikutus magnetiittikalvoon

Lämpötilan kohoaminen nopeuttaa korroosiotapahtumia; jokainen kymmenen asteen lämpötilan korotus lisää korroosionopeutta kaksin- jopa kolminkertaiseksi. Lämpötilan kohotessa magnetiitin muodostumisnopeus kiihtyy ja magnetiittikalvon paksuuntuu, mikä puolestaan korottaa lämpötilaa. Siitä miten suureksi lämpötilan nousu muodostuu, riippuu huonosti lämpöä johtavan magnetiittikalvon paksuudesta, lämmönläpäisykertoimesta ja lämpövuosta. Kuvassa 6 on esitetty putken sisäseinän lämpötilan riippuvuus lämmönläpäisykertoimesta, lämpövuosta ja magnetiittikalvon paksuudesta.



Kuva 6 [5]. Putken seinämän lämpötilan riippuvuus lämmönläpäisykertoimesta, lämpövuosta ja magnetiittikalvon paksuudesta.

3 VETYHAURAUDEN AIHEUTTAMA VAURIO

Vetyhaurauden aiheuttavia tekijöitä ovat mm. kattilan korkea lämpökuorma (myös paikallinen), kattilaputkien lämpötila, kattilaveden laatu esim. veden sisältämät epäpuhtaudet tai jälkiannostuskemikaalit, epänormaali höyrystyminen sekä kattilaputken sisäpuoliset kerrostumat. Ongelmallisia alueita ovat hitsaussaumojen epätasaisuudet, putki/putkiliitokset, horisontaaliset ja kaltevat putkistot, kuten poltin- ja ilma-aukkojen ympäristöt.

Happamuuden tai alkalisuuden takia muodostuu magnetiittikalvo, jonka suojausominaisuudet ovat heikot. Tästä on seurauksena magnetiittikalvon kasvaminen ja epäpuhtauksien rikastuminen magnetiittikalvoon tai diffuntoituminen magnetiittikalvon huokosiin. Erittäin haitallisia ovat, kuten edellä on todettu, liian suuren happamuuden tai alkalisuuden aiheuttavat yhdisteet, liukoiset suolat (esim. kloridit), suspendoituneet yhdisteet, liuennut happi ja kupari.

Kerrostumien muodostuminen tapahtuu siten, että eräiden yhdisteiden liukoisuus pienenee lämpötilan kasvaessa, jolloin ne saostuvat tai kattilan vesitilan olosuhteissa muodostuu niukkaliukoisia yhdisteitä esim. kalsiumin fosfaatteja. Yhdisteistä joiden liukoisuus pienenee lämpötilan kasvaessa (maksimi lämmönsiirtoalueella) muodostuu ”kiteistä” kovaa, pintaan kiinnittyvää saostumaa. Saostumia ”lietettä” puolestaan muodostuu niukkaliukoisista yhdisteistä. Nämä kerrostuvat alueelle, jossa virtaus on niin pieni, että saostuminen (kerrostuminen) on mahdollista tai lämpötila on korkea. Tällaisia aineita ovat mm. rautaoksidit, silikaatit, alkaliset magnesiumfosfaatit, öljy ja eräät orgaaniset yhdisteet. Kupari puolestaan edistää magnetiittikalvon muodostumista huokoisena.

Alkuperäinen ongelma syntyy alueelle, jossa on hapan tai alkalinen epäpuhtaus kerrostuman alla. Korroosion seurauksena magnetiittikalvon paksuus kasvaa, jonka seurauksena puolestaan kasvaa putken seinämän lämpötila, joka puolestaan kasvattaa magnetiittikerrosta jne.

Korroosiotapahtumassa, joka on epänormaalia magnetiittikerroksen kasvua ns. hot water oxidation , muodostuu myös vetyä:

$$3\ Fe + 4\ H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8\ H \qquad (3)$$

$$Fe + 2\ H^+ \rightarrow Fe_2^+ + 2\ H \qquad (4)$$

$$\begin{array}{lll} H_{2(höyry)} & & \\ \uparrow & & \\ H & & \\ \downarrow & & \rightarrow H_{2\ (tulipesä)} \\ H_{(ad)} \rightarrow [H]_{Fe} & & \rightarrow (H_2)_{Fe} + Fe_3C \leftrightarrow CH_4 + Fe \\ & & \rightarrow + Fe_3C \leftrightarrow CH_4 + Fe \end{array} \qquad (5)$$

tai alkalin vaikutuksesta:

$$Fe + 2\ OH^- \rightarrow FeO_2^- + H_{2\ (g)} \qquad (6)$$

$$Fe_3O_4 + 4\ OH^- \rightarrow FeO_2^{2-} + 2\ FeO_2^- + 2\ H_2O \qquad (7)$$

Korroosiotapahtumassa muodostunut vety voi diffuntoitua materiaalin lävitse tulipesään, absorboitua itse materiaaliin ja reagoida rautakarbidin hiilen kanssa joko in statu nascendi tilassa tai H_2:na ja muodostaa metaania. Erityisen ongelmallinen on pH-alue alle 4 - 5 pH-yksikön. Vetyhaurautta aiheuttavat korroosiotapahtumat voimistuvat lämpötilan 400 °C yläpuolella. Kun epänormaali magnetiittikerroksen kasvu on käynnistynyt, ei kattilaveden laadulla oleteta enää olevan niin suurta merkitystä, kuin reaktion käynnistymistapahtumassa.

Epänormaali magnetiittikerroksen kasvu aiheuttaa kerrospaksuuden kasvun kautta putkimateriaalin lämpötilan nousun. Kuten edellä todetaan, happamissa olosuhteissa muodostuu huokonen, laminoitunut perusmateriaalin kiinnittynyt kerros ja alkalisissa olosuhteissa puolestaan muodostuu huokonen heikosti perusmateriaaliin kiinnittynyt kerrostuma (reaktioyhtälöt 1 - 7). Kyseisien kerrostumien korroosiolta suojaavat ominaisuudet ovat erittäin huonot. Mikäli oksidikerrostuman huokosissa on happamat olosuhteet pH < 5, muodostuu teräksisen perusmateriaalin syöpymisessä myös vetyä. Vety in statu nascendi tilassa (reaktioyhtälö 5) muodostaa hiiliteräksen raerajoilla olevan rautakarbiidin hiilen kanssa metaanikaasua. Metaanikaasun muodostumisreaktion seurauksena syntyy mikrohalkeamia, joiden muodostumista edistävät vety- ja metaanikaasukuplat. Lopulta oksidikerroksen kasvu, lämpötilan nousu ja mikrohalkeamien muodostuminen johtavat kattilavaurioon.

Vetykaasu voi osittain diffuntoitua materiaalin lävitse tulipesään, tämä diffuntoituminen on kuitenkin compoundteräksen ruostumattoman teräsmateriaalin lävitse erittäin pieni. Sitä vastoin ko. kaasut voivat keräytyä compoundmateriaalin hiiliteräs ja ruostumaton teräs materiaalien väliseen tilaan aiheuttaen kaasukuplan, jonka lämmönsiirto on erittäin huono ja jonka seurauksena tulipesän puoleinen ruostumaton materiaali pullistuu ja lämpötilan kohoamisen takia lopulta ”sulaa”.

Vetyhaurauden ja siitä seuranneen vaurion muodostumisesta esitetään kirjallisuudessa mm. seuraava aikaskaala:

– putken sisäpuoleisen kerrostuman kasvu kriittiseen vahvuuteen	kuukausia – vuosia
– kiihtynyt magnetiittikerroksen kasvu (hot water oxidation) vetyhauraus, särö, kohouma (pullistuma)	päiviä – viikkoja
– lohkeama ja kuplien tunkeutuminen austeniittiselle puolelle	tunteja – päiviä
– täydellinen putken materiaalin haurastuminen	heti – tunteja – päiviä

Vetyhaurautta voidaan estää säätämällä kattilaveden pH-arvo optimialueelle, minimoimalla veden epäpuhtauksien määrän (suolapitoisuus, liuennut happi teollisuuskattiloiden alkalisessa ajotavassa, kloridit, kupari ja hiilidioksidin yhdisteet), laadukkailla hitsaussaumoilla sekä estämällä epästabiili kiehuminen ja vesipuoleisten keittopintojen kuivuminen höyrystystapahtumassa.

4 YHTEENVETO KATTILALAITOKSILLA TAPAHTUNEISTA VETY-HAURAUDEN AIHEUTTAMISTA VAURIOTAPAUKSISTA

4.1 Vauriotapaus A

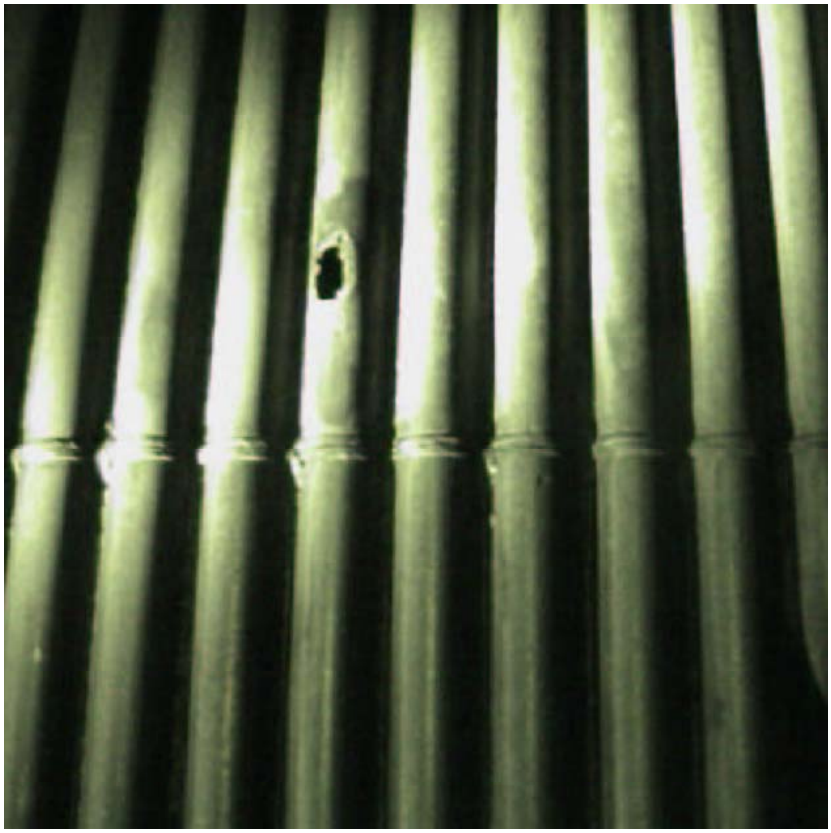
Tämä vetyhaurauden aiheuttama kattilavaurio on tapahtunut soodakattilalaitoksella vuoden 20001 alkupuolella compoundputken osuudella.

Laitoksen lisäveden valmistuksessa on K-A1-A2-suolanpoistosarja ja lauhteen-puhdistuksessa on solkaflokilla päällystetty precoatsuodatin. Lauhteenpalautus on luokkaa 80 %. Lisävesisäiliö on pinnoitettu betonisäiliö. Vesi-höyrykierron alkalointiin ja jäännöshapen sitomiseen käytetään Boilex 510 A nimistä amiineja sisältävää monikomponenttituotetta sekä kattilaveden alkalointiin ja mahdollisen jäännöskovuuden sitomiseen trinatriumfosfaattia. Boilex 510 A oli otettu käyttöön kolme vuotta ennen vauriota, sitä ennen jäännöshapen sitomiseen oli käytetty hydratsiinia. Kattilaa ei peitattu kemikaalia vaihdettaessa.

Kattilan lieriöpaine on 80 bar ja jatkuva korkein höyryvirta on 30 kg/s ja tulistuslämpötila on 450 ºC. Laitoksen käyttöönottovuosi on 1959.

4.1.1 Vaurioalue ja tiedot vauriosta

Kattilavaurio (kuvassa 7 on esitettynä vauriokohta) on tapahtunut n. 2,5 m pohjasta ylöspäin compoundosassa noin yhdeksän vuotta ennen vauriota tehdystä hitsaussaumasta 200 mm ylöspäin. Compoundputken hiiliteräspuoli oli syöpynyt 200 mm matkalta voimakkaasti ja ruostumattomaan pintakerrokseen oli tullut särö. Putken sisäpuoleinen paine oli 82 bar ja lämpötila n. 300 ºC.



Kuva 7. Kattila A:n vauriokohta

Vaurion tutkimustodistuksessa todettaan, että kattilaputkistossa (vaurioalueella) vesipuolella oli paksu oksidikalvo, keskipaksuus tutkitussa putkessa oli 209 µm (putken 68 läheinen putki) ja vaihdellen ohentuneella seinämäalueella 0,5 – 3 mm. Kerrostuman on voitu todeta valomikroskooppitarkastuksessa muodostuvan kahdesta kerroksesta, metallinpintaa vasten olevasta noin 10 µm tiiviistä magnetiitiksi oletetusta kerrostumasta ja tämän päällä olevasta epähomogeenisesta huokoisesta kerroksesta.

Suoritetuissa energiadispersiivisellä röntgenanalysaattorilla ja röntgenmikroanalysaattorilla tehdyissä analyyseissä on voitu todeta, että vaurioalueen kerrostuma sisälsi putkimateriaalin raudan ja mangaanin lisäksi magnesiumia, fosforia (fosfaattiyhdisteissä), kalsiumia ja nikkeliä sekä voimakkaasti syöpyneen alueen kerrostumassa lisäksi kuparia sekä klooria (kloridia).

Tutkimuksissa on todettu, että kattilan vaurioituminen on aiheutunut seinäputken voimakkaasta paikallisesta vetyhauraudesta (vetyhyökkäyksestä). Vetyhaurauden on aiheuttanut kattilateräksen ja –veden korroosioreaktioissa muodostunut vety, joka on reagoidessaan teräksessä olevan rautakarbiidin hiilen kanssa muodostanut metaanikaasua teräkseen. Sekä muodostunut metaani, että vetykaasu ovat aiheuttaneet mikrohalkeamia, jotka ovat johtaneet vaurioon. Vaurion muodostumista ovat edistäneet sekä lämmönsiirtoa estävä paksu oksidikerros että kaasukuplat, joiden seurauksena putkimateriaalin lämpötila on kasvanut, joka puolestaan on nopeuttanut korroosiotapahtumaa.

4.1.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaalista

Suolattoman veden, lisäveden, silikaattipitoisuuden raja-arvo on < 0,02 mgSiO_2/l, natriumille ei ole määritelty raja-arvoa, mutta sähkönjohtavuudelle on määritelty raja-arvo < 1 µS/cm.

Silikaattipitoisuus on suolanpoistetussa vedessä ollut pääasiallisesti raja-arvon alapuolella, mutta natriumpitoisuus on ylittänyt arvon 0,05 mg/l usein ja arvon 0,1 mg/l jokseenkin usein. Lisäksi suolattomasta vedestä on analysoitu kalsiumia, tiedossa ei ole aiheutuvatko ko. pitoisuudet häiriöistä suolanpoistossa vai analyysimenetelmän määritysrajoista. Todettakoon, että hyvässä toimintakunnossa olevan kationinvaihtimen vuoto on jakson aikana natriumvuotoa.

Saadun tiedon mukaan on betonisen lisävesisäiliön pinnoitus ollut vaurioituneena, pinnoitevaurio oli todettu n. kolme vuotta ennen kattilavauriota (pinnoite korjattiin tällöin). Laitoksella ei aikaisemmin analysoitu betonisen lisävesisäiliön vesilaatua, joten mahdollista silikaatti- tai kalsiumpitoisuuden kasvua ei voitu vesianalyysein havaita.

Lauhteelle (palautettavan puhdistetun kokonaislauhteen) laitoksella on käytössä seuraavat veden raja-arvot:

- pH 8,5 - 9,5
- rauta < 0,02 mg/l
- johtokyky < 20 µS/cm.

Lauhteen analyysitulosten perusteella voidaan todeta pH-arvon alaraja-arvon 8,5 alittuneen melko usein. Myös lauhteen rautapitoisuus on usein ylittänyt raja-arvon, lauhteessa on ajoittain ollut myös kalsiumia. Ongelmia on ajoittain esiintynyt ainakin kolme vuotta ennen vauriota. Lauhteen kalsium aiheutuu todennäköisesti raakavesivuodoista lauhdejärjestelmään. Alhainen pH-arvo

puolestaan johtunee prosessin lauhdevuodoista tai/ja riittämättömästä haihtuvan alkalin määrästä. Lauhteen rautapitoisuus johtunee precoatsuodattimen toimintahäiriöistä. Palautettavissa tehdaslauhteissa on ns. suora johtokykymittaus, joka viemäröi vuototapauksissa automaattisesti ko. lauhteen. Suoralla johtokykymittauksella ei kuitenkaan saada esille pieniä neutraalisuolavuotoja, sillä niiden aiheuttama johtokykyarvon nousu on pieni. Tilannetta olisi voitu parantaa mittaamalla johtokyky ns. happoelvytetyn vahvan näytekationinvaihtimen kautta otetusta näytteestä. Todettakoon, että neutraalisuoloja vastaavan hapon johtokyky on 3 - 4 kertaa korkeampi kuin ko. neutraalisuolan. On kuitenkin otettava huomioon, ettei kyseisellä mittauksella saada esille lipeävuotoja, sillä lipeät muuttuvat kationinvaihtimessa vedeksi.

Syöttöveden raja-arvot ovat seuraavat:

- pH-arvo	8,5 - 9,5
- johtokykyarvo	< 10 µS/cm
- silikaatti	< 0,02 mg/l
- rauta	< 0,02 mg/l
- Boilex	0,1 - 0,5 mg/l.

Syöttöveden pH-arvo on ennen vauriota ollut aikajaksolla noin kolme vuotta ennen vauriota aluksi lyhyinä aikajaksoina jonkin verran alle ohjearvon minimipitoisuuden, mutta myöhemmin kahtena noin kolmen kuukauden aikajaksona runsaammin alle ohjearvon. Myös silikaatti ja johtokyky ovat kyseisinä aikoina olleet yli raja-arvojen. Erityisesti silikaattipitoisuudessa on ollut korkeahkoja pitoisuuksia ennen lisävesisäiliön pinnoitteen korjausta. Syöttöveden kovuutta ei ole analysoitu. Syöttöveden raja-arvojen ylitykset sattuvat samoille aikajaksoille kuin lauhteen raja-arvojen ylitykset.

Kattilaveden raja-arvot ovat seuraavat:

- pH-arvo	9,0 - 10,3
- johtokykyarvo	< 150 µS/cm
- fosfaatti (P_2O_5)	1 - 4 mg/l
- silikaatti	< 1,0 mg/l.

Kattilaveden raja-arvojen poikkeamat sattuvat samoille aikajaksoille kuin syöttöveden ja lauhteen. Laboratorion työpäivinä, kerran päivässä otetun kattilavesinäytteen, suorittamien pH-mittauksien perusteella pH-arvo ei ole kuitenkaan ollut erityisen vaarallisella alueella alle 5 pH-yksikön. Johtokyky on ylittänyt muutaman kerran raja-arvon < 150 µS/cm, mutta on ollut noin vuoden ajan ennen vauriota < 40 µS/cm.

Jälkiannostelukemikaalina, jäännöshapen sitomiseen ja haihtuvana alkalina, käytetään Boilex 510 A nimistä amiineista koostuvaa monikomponenttituotetta. Boilex 510 A sisältämät käyttöturvallisuustiedotteessa (vuodelta 1994) ilmoitettavat aineosat ovat sykloheksyyliamiini (> 25 %) ja metyylietyyliketoksiimi (40 - 50 %), muista aineosista ei ole tietoa. Tuotteen myyjän ilmoituksen mukaan Boilex 510 A ei sisällä kalvoa muodostavia amiineja. Boilex 510 A:n sisältämä happea sitova yhdiste on metyylietyyliketoksiimi (MEKOR). Sen bruttoreaktio hapen kanssa on:

$$2\ CH_3C_2H_5CNOH + O_2 \rightarrow 2\ CH_3C_2H_5CO + N_2O + H_2O \qquad (8)$$

Tietoja siitä miten muodostuvat yhdisteet metyylietyyliketooni (MEK) ja dityppioksidi (N_2O) reagoivat edelleen kattilaolosuhteissa/vesi-höyrykierrossa ei

ole käytettävissä. Dityppioksidi on vesiliukoinen yhdiste, joka liuetessaan veteen muodostaa alityppihapoketta ($H_2N_2O_2$). Ko. happo on kuitenkin normaalilla kattilaveden pH-alueella epästabiili ja hajaantuu pH-alueella 4 - 14 nopeasti lähtöaineikseen [Chemistry of the elements N.N. Green Wood and A Earnshaw]. Huomion arvoista on kuitenkin, että mikäli alityppihapoke tai dityppioksidi diffuntoituu oksidikerroksen huokosiin, jossa pH-arvo syystä tai toisesta on alle 4 pH-yksikköä esiintyy huokosessa kyseistä happoa. Dityppioksidi voi mahdollisesti hajota myös muodostaen typpeä ja happea.

Metyylietyyliketoksiimilla on myös pintoja passivoiva vaikutus, myös näissä reaktioissa raudan ja kuparin kanssa muodostuu dityppioksidia:

$$2\ CH_3C_2H_5CNOH + 6\ Fe_2O_3 \rightarrow 2\ CH_3C_2H_5CO + Fe_3O_4 + N_2O + H_2O \quad (9)$$

$$2\ CH_3C_2H_5CNOH + 4\ CuO \rightarrow 2\ CH_3C_2H_5CO + 2\ Cu_2O + N_2O + H_2O \quad (10)$$

Termisessä hajoamisessa - myyjä ilmoittaa oksiimien olevan stabiileja aina 300ºC asti - muodostuu metyylietyyliketonia, typpeä, dityppioksidia, ammoniakkia, hiilidioksidia ja orgaanisia happoja. Metyylietyyliketoni hajoaa mitä todennäköisimmin edelleen pienimolekyylisiksi yhdisteiksi, kirjallisuudessa ei kuitenkaan esiinny tietoja ko. lopputuotteista.

4.1.3 Arvio vetyhaurauteen johtaneista seikoista

Vetyhaurauden aiheuttamaan kattilavaurioon on ollut vaikuttamassa mitä ilmeisemmin useampi eri tekijä. Magnetiittikalvo on kasvanut vuosien myötä erittäin vahvaksi, tätä kasvua on ollut edistämässä kattilaveden epäpuhtaudet - vauriotutkimuksissa magnetiittikerroksesta analysoitiin mm. seuraavat kattilaveden epäpuhtauksia: kalsium, fosfori (yhdisteinä), magnesium, kloridi, pii ja kupari. Tällaisia komponentteja sisältävän oksidikerroksen lämmönjohtokyky on erittäin huono. Seurauksena on ollut putkimateriaalin lämpötilan nousu ja kiihtynyt magnetiittikerroksen kasvu (hot water oxidation), jossa muodostuu happamissa olosuhteissa huokonen, laminoitunut kerrostuma (reaktioyhtälöt 1 - 5) ja jonka korroosiolta suojaavat ominaisuudet ovat erittäin huonot. Kattilalieriön pohjalta ja sihdistä vaurion jälkeen otetuissa näytteissä oli samoja komponentteja kuin magnetiittikerroksessa, myös tämä tukee arviota, että kattilavesilaatu on ollut ainakin ajoittain puutteellinen.

Koska tiedot jälkiannostelukemikaali Boilex 510 A:sta ja sen komponenttien hajoamistuotteiden käyttäytymisestä vesi-höyrykierrossa ovat puutteelliset, on sen osuudesta vaurioon vaikea vetää johtopäätöksiä. Mikäli oksidikerroksen huokosissa on ollut erittäin alhainen pH-arvo alle 4 pH-yksikköä, on mahdollista, että tällöin olisi muodostunut huokosiin alityppihapoketta.

Loppuyhteenvetona vauriosta voidaan todeta, että se on seurausta kattilaveden laadusta, joka on aiheuttanut epänormaalin oksidikerroksen kasvun. Oksidikerroksen huokosissa on ollut ilmeisesti happamat olosuhteet, tätä tukee mm. kerrostumasta analysoitu kloridi. Kyseisenlaatuisen oksidikerroksen huonosta lämmönjohto-ominaisuuksista johtuen on putkimateriaalin lämpötila kohonnut ja kerrostuman kasvu kiihtynyt. Kun oksidikerroksen kasvu on saavuttanut ns. kriittisen vahvuuden on seurauksena ollut erittäin nopea korroosioreaktio ja vetyhaurauden aiheuttama vaurio.

4.2 Vauriotapaus B

Tämä vetyhaurauden aiheuttama vauriotapaus on tapahtunut soodakattilalaitoksella vuoden 1992 syksyllä kattilan compoundosalla.

Laitoksen lisävedenvalmistuksessa on saostussuodatus (flotaattiolaitos, jossa oli vuoteen 1991 asti saostuskemikaalina alumiinisulfaatti ja natriumaluminaatti, vuonna 1991 alumiinisulfaatti korvattiin Finnferrillä), suolanpoistosarjat muodostuvat Sc-K-A1-A2-kytkennästä. Sarjan jälkeen vesi johdetaan välisäiliöön ja edelleen MB-suodattimille ja lisävesisäiliöihin. Lauhteen-puhdistuksessa on magneettisuodatin, patruunasuodatin ja pehmennyssuodatin. Vuoden alkupuoliskon jälkeen on käytetty ainoastaan magneettisuodatinta. Jälkiannostelukemikaalina käytettiin helmikuuhun 1992 Azamina 8002 RD ja trinatriumfosfaattia sekä tarvittaessa lipeää. Helmikuun alusta 1992 marraskuunloppuun 1992 käytettiin MITCO LB 2000S monikomponentti-tuotetta. Azamina RD-tuotteet sisälsivät aikaisemmin mm. syklohek-syyliamiinia, dietanoliamiinia ja hydroksietyyliamiinia. MITCO LB 2000S sisältää saatujen tietojen mukaan alkaloivia amiineja (2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja trietanoliamiin) ja hieman orgaanista fosfaattiyhdistettä (1-hydroksietyleeni-difosfonaatti) ja polymelanaattia. Ko. tuote ei sisällä käytän-nöllisesti katsoen happea sitovaa kemikaalia.

Soodakattilan höyryvirta on 30 - 35 kg/s, lieriöpaine 63 bar ja tulistetun höyryn lämpötila 480 °C. Laitos on otettu käyttöön 1962. Lauhteenpalautus on luokkaa 80 %.

4.2.1 Vaurioalue ja tiedot vauriosta

Vaurioalueita esiintyy eniten kattilan etuseinällä ja jossain määrin takaseinällä compoundosassa. Korroosiovauriot olivat lamellimaisen syöpymätuotekerroksen täyttämiä jyrkkäreunaisia pituussuuntaisia syöpymiä. Syöpymät olivat compoundputken lämpörasitetuilla pinnoilla ja ne päättyivät jyrkkäreunaisesti supistuksien ja compoundhiiliteräksen poikittaishitsien kohdalla.

Vaurioalueen tutkimustodistuksessa todetaan, että kattilaputkiston vesipuolella oli paksu oksidikerros, joka muodostui sisemmästä tiiviistä 10 - 20 µm magnetiittikalvosta ja 200 – 400 µm punaruskeasta sakkakerroksesta. Seinäputkien ja verhoputkien pinnalla todettiin energiadispersiivisellä röntgenanalysaattorilla runsaasti rautaa, vaihtelevia määriä mangaania, kuparia, kalsiumia, magnesiumia, rikkiä, kaliumia, fosforia (yhdisteinään), piitä ja kromia. Vauriokohdassa todettiin kerrostuman koostumuksen olevan pääasiassa rautaa ja se sisälsi jonkin verran piitä, molybdeeniä, rikkiä, mangaania, magnesiumia ja kalsiumia sekä jälkiä kuparista ja natriumista. Lieriöstä peräisin olevan sakan todettiin olevan magnesiumia, jonka pinnalla oli jotain hematiittimuotoa, sakka sisälsi myös fosforia, kalsiumia, mangaania ja magnesiumia. Syöpyneillä ja vaurioituneilla alueilla välittömästi metallinpinnalla rakenteeltaan laminaarisen, oksidisen syöpymätuotteen ja metallin välissä sekä oksidilamellien välissä todettiin kerroksia rautaa ja kloridia sisältävää kiteistä ainetta. Kyseinen aine on mitä ilmeisimmin rauta(II)kloridia, $FeCl_2$. Metallin pinnalla $FeCl_2$:n paksuus oli joistakin mikrometreistä noin kymmeneen mikrometriin.

Tutkimuksissa todettiin vetyhaurauden aiheuttaneen kattilavaurion. Edelleen todettiin, että vedyn kehitys on ollut voimakasta ja korroosiotapahtumassa on

ilmeisesti muodostunut myös metaania. Compoundputkien lämmönsiirtopinnoille oli paksun, 200 - 400 µm, pääasiassa rautaa, kalsiumia ja fosforia sekä lisäksi mangaania, magnesiumia ja vähän molybdeeniä sisältävän kerroksen alle muodostunut rako-olosuhteet joihin kloridit ovat päässeet rikastumaan. Olosuhteet ko. tilassa ovat olleet happamat. Korroosiotapahtuma on näin ollen ollut erittäin nopea.

4.2.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaalista

Laitoksella noudatettiin DENÅ-ohjearvosuosituksia, tarkempia tietoja mahdollisista omista laatunormeista ei ole. Jäljempänä on arvioitu vesilaatuja kyseisten (paineluokka 67/62 bar) DENÅ-ohjearvosuosituksien mukaisesti. Analyysituloksia on tarkasteltu neljän vuoden ajalta ennen vauriota.

Puhdasvesi (saostussuodatettu vesi) on tarkkailuajanjaksona ollut huonosta raakavesilaadusta huolimatta kohtalaista laadultaan syksyn ja kevään täyskiertojen aiheuttamia lyhytaikaisia ongelmia lukuun ottamatta. Piikkimäisiä vaihteluja on esiintynyt kaikkien tutkittujen arvojen, $KMnO_4$, Al, Fe ja Mn, osalta.

Lisäveden silikaatti- ja natriumpitoisuudet ovat tarkkailujakson aikana olleet melko alhaiset. Sitä vastoin lisäveden alumiinipitoisuus on ollut Finnferrin käyttöön ottoon asti korkea (> 0,2 mg/l). Lisäveden rautapitoisuutta ei ollut analysoitu. Todettakoon, että sekä rauta- että alumiinipitoisuus saastuttavat ioninvaihtomassaa.

Syöttövesisäiliöön johdettavassa lauhteessa (päälauhde) on esiintynyt laatuvaihtelua tarkkailuajanjaksolla. Kolme ja puoli vuotta ennen vauriota pH-arvo on ollut pitemmän aikajakson alle 8 pH-yksikköä. Kolmisen kuukautta enne vauriota oli aikajakso, jolloin Na-pitoisuus oli tavanomaista tasoa korkeampi. Puolivuotta ennen vauriota oli aikajakso, jolloin oli sekä pH-arvo (n. 7) oli alhainen että johtokyky korkea (yli 0,48 mS/m).

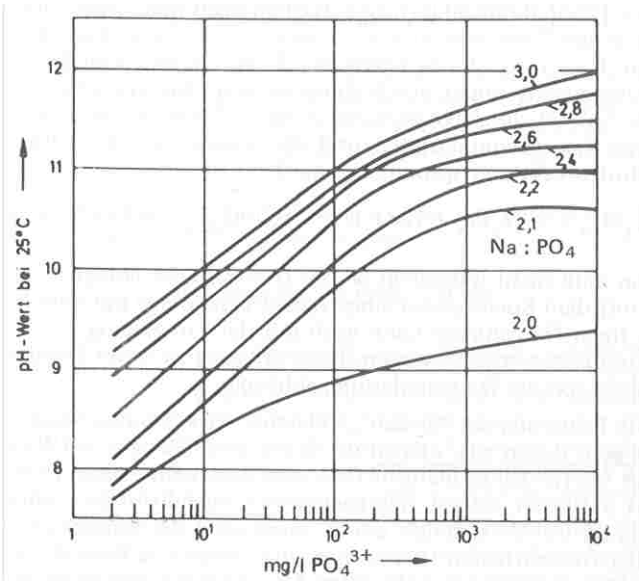
Syöttöveden sekä pH-arvo että johtokyky ovat vaihdelleet ts. poikenneet DENÅ-ohjearvosuosituksista jossain määrin. Myös syöttöveden pH-arvo on ollut < 8 pH-yksikköä samana aikajaksona kuin lauhteen. Niin ikään vuotta ennen vauriota on syöttöveden pH-arvo ollut neljänä, kuitenkin lyhyenä aikajaksona, suhteellisen alhainen. Syöttöveden jäännöshappi on ollut ajoittain korkea 0,1 mg/l, mikä on käytetyn analyysimenetelmän yläraja, näin ollen happipitoisuus on voinut olla myös erittäin korkea. Happipitoisuus on jäänyt noin vuotta ennen vauriota pysyvästi korkealle tasolle, 0,1 mg/l. Tämä voi osaltaan johtua siitä, ettei helmikuussa 1992 käyttöönotettu jälkiannostelukemikaali sisältänyt happea sitovaa komponenttia.

Kattilaveden pH-arvo on tarkkailuajanjaksolla työpäivinä, kerran päivässä otetun näytteen perusteella, laboratorion käsianalyysien perusteella ollut kuudesti välillä 7 - 8 pH-yksikköä. Kyseessä on kuitenkin vain yhden päivän mittaiset häiriöt. Mitään hälyttävän alhaista pH-arvoa ei voitu ko. tarkkailujakson aikana havaita. Mikäli kattilavesi on ollut jossain tilanteessa hapanta, on sen täytynyt tapahtua näytteenoton ja analysointien ulkopuolisina aikoina. Myöskään lauhteen ja syöttöveden pitempiaikaisen alhaisen pH-arvon aikana, neljä vuotta ennen vauriota, ei kattilavedessä havaita alhaisen pH-arvon jaksoa. Sitä vastoin voidaan todeta, että kattilaveden pH/P_2O_5-suhteen perusteella kattilavedessä on esiintynyt vapaata lipeää. Suoritetussa

tutkimuksessa vaurion jälkeen ei voitu kuitenkaan todeta fosfaatin piiloutumista (hide out effect) kattilan raskaasti kuormitetuille vesipinnoille. Vapaan alkalin (OH^-) esiintyminen kattilavedessä aiheuttaa höyryn laadun heikkenemistä sekä alkalisuuden voimakkuudesta ja lämpötilasta riippuen magnetiittikalvon liukenemista. Myös kattilaveden rautapitoisuus on ollut korkea. Toisaalta edustavan rautapitoisuusnäytteen ottaminen kattilavedestä on vaikeaa, mutta jatkuva korkea taso on osoituksena jostakin häiriöstä, kuten magnetiittikalvon liukenemisesta, magnetiitin muodostumisesta helposti irtoaavana yhdisteenä tai rautayhdisteiden kulkeutumisesta kattilaveteen.

Jälkiannostelukemikaalina käytettiin neljän tarkkailuvuoden noin kolmena ensimmäisenä vuonna Azamina 8002 RD sekä fosfaattia (aluksi trinatriumfosfaattia ja myöhemmin mononatriumfosfaattia).

Suolanpoistettua syöttövettä käytettäessä mm. VGB suositellaan kattilaveden alkalointia haihtumattomalla alkalilla. Mikäli voi esiintyä ”kovuusvuotoja” suositellaan käytettäväksi fosfaatteja, sillä fosfaatilla voidaan ”sitoa” kovuuden aiheuttajat ja säätää kattilaveden pH-arvoa. Kuvassa 8 on esitettynä natriumfosfaattiliuoksen pH-arvo erilaisilla Na/PO_4-moolisuhteilla PO_4-pitoisuuksien funktiona (1 mg/l P_2O_5 vastaa noin 1,34 mg/l PO_4). Fosfaatin ansiosta kattilavedessä on puskuroiva ominaisuus pH-arvon suhteen.



Kuva 8 [3]. Fosfaattipitoisen veden pH-arvo erilaisilla Na/PO_4-suhteilla.

Happea sitovan kemikaalin Azamina 8002 RD sisälsi saatujen tietojen perusteella aikaisemmin mm. sykloheksyliamiinia, dietanoliamiinia ja hydroksietyleendiamiinia. Sykloheksyliamiini ja dietanoliamiini ovat neutraloivia haihtuvia amiineja. Mikäli hydroksietyeendiamiinilla tarkoitetaan dietylihydroksylamiinia on kyseessä happea sitova kemikaali, jonka hajoamistuotteet ovat: etikkahappo, dietyliamiini, asetaldehydi, ”asetaldoxime”, metylietyliamiini, nitraatti, nitriitti, ”nitrone” ja natriumasetaatti. Tietoa siitä missä määrin hajoamista kattilaolosuhteissa tapahtuu ei ole, kuten ei myöskään kyseisten hajoamistulosten pitoisuuksista. Niiden pitoisuudet voivat olla suhteellisen pieniä. Valmistajan antamien tietojen perusteella Azamina 8002 RD:n yhdisteet olisivat suhteellisen pysyviä aina 500 ˚C asti. Happea sitovan kemikaalin bruttoreaktioksi myyjä on aikoinaan esittänyt:

$$2\ R^{I} \cdot NH \cdot R^{II}OH + O_2 \rightarrow 2\ R^{I} \cdot NH \cdot O \cdot R^{II}\ OH \qquad (11)$$

Tästä hapensitojasta samoin kuin fosfaatin annostelusta kuitenkin luovuttiin noin kymmenen kuukautta ennen vauriota ja ko. kemikaalit korvattiin MITCO LB 2000S:lla, joka koostuu saatujen tietojen mukaan alkaloivia amiineja (2-amino-2-metyyli-1-propanoli ja trietanoliamiin) ja hieman orgaanista fosfaattiyhdistettä (1-hydroksietyleeni-difosfonaatti) ja polymelanaattia sisältävästä seoksesta. Yhdisteen amiinit ovat haihtuvia alkaleja, eivät kuitenkaan yhtä voimakkaasti haihtuvia kuin ammoniakki. Trietanoliamiini jää pääasiassa kattilaveteen, 1-hydroksietyleeni-difosfonaatti on orgaaninen fosfaatti, joka saostaa kovuuden muodostajia. Fosfonaatti hajoaa kirjallisuustietojen mukaan n. 260 °C:ssa (50 bar paineessa), hajoamistuotteita ei ole ilmoitettu, mutta yhdisteestä muodostunee mm. hiilidioksidia. Muodostuneet kovuuden ja fosfonaatin ”yhdisteet” on helppo poistaa kattilan vesitilasta ulospuhalluksella. Polymelanaatti on pienimolekyylinen dispergointiaine. Kyseisiä tuotteita suositellaan käytettäväksi < 69 bar paineissa. MITCO LB 2000S ei sisältäne happea sitovaa kemikaalia. Aine voi sisältää myös kalvoa muodostavaa amiinia, esim. käyttöturvallisuustiedotteessa ei tarvitse ilmoittaa kuin määrättyjä haittoja aiheuttavat yhdisteet. Kalvoa muodostava amiini voi irrottaa aikaisemmin muodostuneen magnetiittikalvon. Fosfaatin passivoivien ominaisuuksien vaikutuksesta voi muodostua uudelleen suojakalvo, joka irtoaa jälleen kalvoa muodostavan amiinin vaikutuksesta. Kyseinen irronnut saostuma voi kiinnittyä myöhemmin toisaalle esim. korkeamman lämpötilan alueelle tai virtauksen muutoksen vaikutuksesta. Tarkemmat tiedot käytetyn kemikaalin toiminnasta kattilavesisysteemissä puuttuvat. Ilmeistä on kuitenkin, että kyseisen jälkiannostelukemikaalin käyttö on aiheuttanut tilanteen, jossa oletetaan kaiken olevan järjestyksessä kyseisen aineen jälkiannostelun ansiosta.

4.2.3 Arvio vetyhaurauteen johtaneista seikoista

Myös tässä tapauksessa on vetyhaurauden aiheuttamaan vaurioon ollut vaikuttamassa useampi eri tekijä pitemmän aikajakson kuluessa. Oksidikalvo, oikeastaan kerros, on kasvanut epänormaalin vahvaksi luokkaa 200 - 400 µm:ä. Sen kasvun seurauksena on seinämän lämpötilaa kohonnut, joka puolestaan on edistänyt kerroksen kasvua. Tähän tapahtumaan ovat olleet vaikuttamassa kattilaveden epäpuhtaudet (liuenneet suolat ja happi) sekä mahdollisesti epänormaali höyrynmuodostus, joka edistää suolojen kerrostumista. Happi puolestaan muodostaa korroosiotapahtumassa kyseisissä olosuhteissa sekä hematiittia että rautahydroksidia. Kerrostuma sisälsi mm. rautaa, kalsiumia, fosforia, mangaania, magnesiumia ja hieman molybdeeniä. Metallin pinnalta, oksidikerroksen ja metallin välisestä tilasta, analysoitiin rautakloridia. Se että korroosio-ongelmia esiintyi ainoastaan etu- ja takaseinällä, voisi selittyä mahdollisella epätasaisella lämpökuormalla tai kattilavesikierron kiertoluvun eroilla eri seinillä kuormituksella.

Kattilavesilaadussa on tarkasteluajankohtana ollut todettavissa selkeitä häiriöitä, jotka ovat johtaneet mitä ilmeisimmin kyseiseen vaurioon. Lauhteessa ja syöttövedessä on ollut noin neljä vuotta ennen vauriota kahden kuukauden jakso, jolloin niiden pH-arvo on ollut alhainen ja johtokyky normaalia korkeampi. Syöttövedessä on ollut happea, ja happipitoisuus on jäänyt noin vuotta ennen vauriota erittäin korkeaksi, kun otetaan huomioon veden johtokyky, O_2 > 0,1 mg/l. Tämä on edistänyt voimakkaasti korroosiotapahtumaa. Kattilavedessä on ajoittain esiintynyt vapaata lipeää ja

lauhteen pH-arvo on ollut alhainen ja johtokyky korkea vauriovuoden alkupuoliskolla, myös natriumpitoisuus on ollut korkea. Vaurioon on myös ollut mahdollisesti vaikuttamassa jokin osatekijä, kuten pieni neutraalisuolavuoto, joka ei ole näkynyt analyysituloksissa. Nämä neutraalisuolat, esim. NaCl, ovat muodostaneet rako-olosuhteisiin tai magnetiittikerroksen huokosiin happamet olosuhteet, joissa korroosio on kiihtynyt voimakkaasti esim. metallin pinnalta on analysoitu rautakloridia.

Sitä mikä vaikutus noin yhdeksän kuukautta ennen vauriota käyttöön otetulla kemikaalilla on ollut vaurioon, on vaikeasti arvioitavissa kyseisen tuotteen puutteellisista tiedoista johtuen. Koska kyseinen tuote ei sisällä happea sitovaa kemikaalia, on se ainakin tätä kautta edistänyt korroosiota. Mikäli tuote sisältää kalvoa muodostavaa amiinia, kuten on oletettavissa, on tämä osaltaan vaikuttanut tapahtumiin. Kyseeseen tulevat vanhan kerrostuman irtoamisen mahdollisuus ja kulkeutuminen toisaalle, jossa se on voinut lämpötilan vaikutuksesta saostua uudelleen, mikäli dispersio-ominaisuudet eivät ole olleet riittävät eikä ”tuotteita” ole saatu poistettua jatkuvalla ulospuhalluksella. Toisaalta kalvoa muodostava amiini muodostaa myös mitta-anturien pinnalle mittausta häiritsevän kalvon esim. pH-arvon mittauksessa muuttaa pH-arvoa ratkaisevasti, pH-arvo voi olla todellisuudessa mitattua arvoa pienempi ja johtokykymittausta, jossa se pidättyy myös näytekationinvaihtohartsiin irreversiibelisti. Kalvoa muodostava amiini häiritsee niin ikään yleisesti käytössä olevien pienten pitoisuuksien kemiallisia analyysejä, kuten kattilavesijärjestelmässä on kyse. Tuotteen yhdisteet muodostavat hajotessaan, termisesti kattilaolosuhteissa, myös happamasti reagoivia yhdisteitä. Näiden määrä on oletettavasti kuitenkin suhteellisen pieni, mutta diffuntoituessaan magnetiittikerroksen huokosiin, ne voivat aiheuttaa ongelmia. Oksidikerroksen laminaarisuus ja kloridipitoisuus osoittavat, että ko. alueilla on ollut happamat olosuhteet.

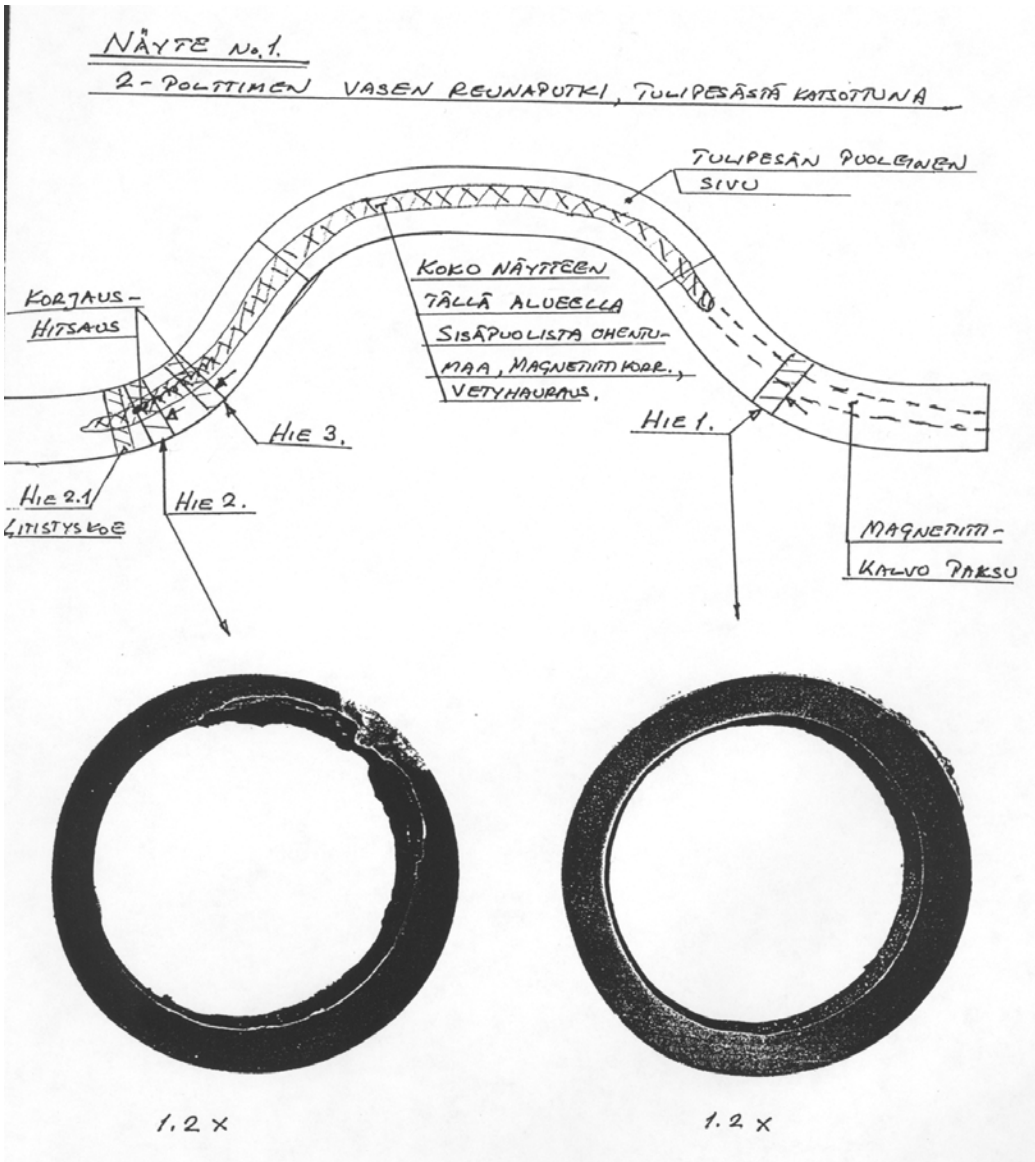
4.3 Vauriotapaus C

Tämä vetyhaurauden aiheuttama vauriotapaus on tapahtunut voimakattilassa vuoden 1999 alkupuoliskolla. Kattilan rakennepaine on 115 bar ja höyryvirta 40 kg/s, tulistetun höyryn lämpötila 530 °C.

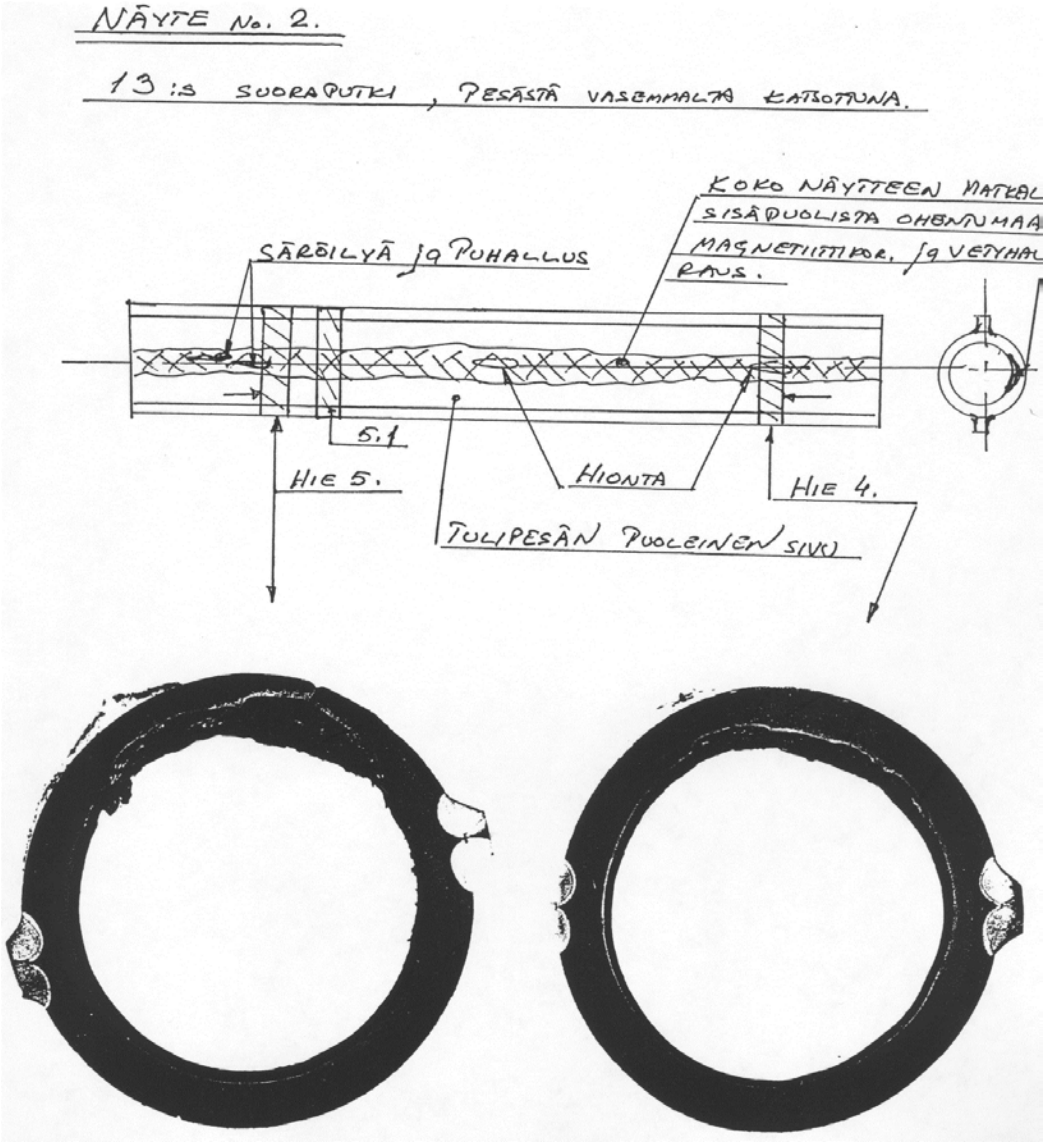
Laitoksen lisävesi valmistetaan saostussuodatuksella ja suolanpoistolla, K-A1-A2-MB. Lauhteen puhdistuksessa on precoatsuodatin, joka on päällystetty solkaflokilla. Lauhteenpalautus on erittäin korkea arviolta n. 90 %. Ennen vauriota jälkiannostelukemikaalina käytettiin kalvoa muodostavaa amiinia, jonka nykyinen kauppanimi on Amercor 853 S. Kyseinen kemikaali koostuu käyttöturvallisuustiedotteen, vuodelta 1997, mukaan: 2-amino-2-metyyli-1-propanolista ja sykloheksyyliamiinista. Kyseiset yhdisteet ovat haihtuvia amiineja, eivät kuitenkaan yhtä haihtuvia kuin ammoniakki. Kalvoa muodostavaa yhdistettä ei ole ilmoitettu, ei kuulu todennäköisesti yhdisteisiin, jotka tulisi ilmoittaa kt-tiedotteessa. Kalvoa muodostavana amiinina käytetään kyseiseen tarkoitukseen yleensä oktadekylamiinia tai joitakin sen suoloja (oktadekylamiini on monoamiini) ja nykyisin myös N-oleyl-1,3-propandiamiinia (jossa on kaksi amiiniryhmää).

4.3.1 Vaurioalue ja tiedot vauriosta

Kattilavaurio alueet olivat 2-polttimen vasemmassa reunaputkessa ja suorassa evä-putkessa, kuvissa 9 ja 10 on esitetty näytepalojen ottokohdat. 2-polttimen vasemmassa reunaputkessa voitiin tutkimuksissa todeta hitsatun käyrän puolella sisäpuolista ohentumaa tulipesän puolella ja paksu magnetiittikerros. Suorassa eväputkessa todettiin ulkopinnalla säröilyä, sen sisäpinnalla oli vastaavanlainen ohentuma kuin käyrässä putkenosassa kapealla alueella tulipesän puolella kuten myös paksu magnetiittikerros. Tutkimustodistuksessa todetaan, että oksidikerros muodostuu useasta, mahdollisesti laminoituneesta, eri kerroksesta.



Kuva 9. Vaurioalue, putkinäyte polttimen ympäriltä.



Kuva 10. Vaurioalue, näytepala suoralta putkiosuudelta.

Vaurion tutkimustodistuksessa todetaan, että 2-polttimen reunaputkessa oli kerrostunut magnetiittikerros tulipesän puolella kapealla vyöhykkeellä. Ohentuneella seinämäalueella, jossa oli ollut hitsaamalla korjattu vuoto, magnetiittikerroksen paksuus vaihteli 0,5 - 2 mm. Kyseisen alueen mikrorakenteessa oli havaittavissa voimakasta sisäpuolista säröilyä. Materiaalin mikrorakenteessa ei kuitenkaan todettu käyttölämpötilan ylitystä. Muualla kuin ohentuneella alueella kalvon paksuus oli 10 – 20 µm ja se oli kiinnittynyt materiaaliin tiiviisti. Käyrässä, jota ei ollut hitsattu, ei todettu seinämän ohentumista eikä mikrorakenteen säröilyä tai muuta mikrorakenteen vauriota. Magnetiittikerros oli kuitenkin samalla vyöhykkeellä kuin vaurioituneella alueella erittäin vahva 0,5 - 1 mm ja se oli huokoisista useasta kerroksesta muodostunut. Magnetiittikerroksissa voitiin todeta kuparia ja lisäksi runsaasti rautaa sekä mangaania, natriumia, kloridia, rikkiä, kaliumia ja piitä. Myös teräksen pinnalla voitiin todeta samoja alkuaineita, tosin kloridi- ja rikkipitoisuudet olivat suuremmat kuin kerrostumassa.

Seinäputkessa oli kaksi läpivuotoa ja puhallusreikä. Siinä oli myös tulipesän puolella kapea vyöhyke, jossa seinämä oli ohentunut. Ohentuneen alueen magnetiittikerros oli paksuudeltaan 0,5 - 2 mm ja oli muodostunut useasta päällekkäisestä kerroksesta. Paksu magnetiittikerros sisälsi yksittäisiä saostumia kuparia lähellä putken sisäpintaa, osa oli tunkeutunut materiaalin sisään. Tällä alueella oli todettu raeraja aukeamia koko jäljellä olevalla seinämä alueella. Mikrorakenteessa ei kuitenkaan todettu käyttölämpötilan ylitystä. Muualla kuin ohentuneella alueella kalvo oli tiivis 10 - 20 µm paksuinen. Magnetiittikerros ja materiaalin pinta sisälsivät samoja komponentteja kuin 2-polttimen reunaputki.

Tutkimustodistuksessa todettiin vaurion aiheutuneen alkalisuuden aiheuttamasta vetyhauraudesta, jota olivat edistäneet magnetiittikerrokseen ”saostuneet” kupari sekä rikin ja kloridin esiintyminen (kommentti; tätä ei tosin tue kerrostuman laminaarisuus eikä rautakloridin esiintyminen kerrostuman alla).

4.3.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaaleista

Vesi-höyrykierron laatuvaatimukset olivat ennen vauriota:

Lisävesi, syöttövesi, ja lauhde:

- pH-arvo	8,5 - 9,5
- johtokyky	3 - 6 µS/cm
- jäännöshappi	< 10 µg/l
- SiO_2	< 20 µg/l
- Na + K	< 10 µg/l
- Cu	< 3 µg/l
- Fe	< 20 µg/l
- kovuus	< 0,01 °dH
- Al	0,01 µg/l;

Kattilavesi:

- pH-arvo	8,5 - 9,5
- johtokykyarvo	< 40 µS/cm
- jäännöshappi	< 10 µg/l
- SiO_2	< 350 µg/l
- Na + K	n. 2200 µg/l.

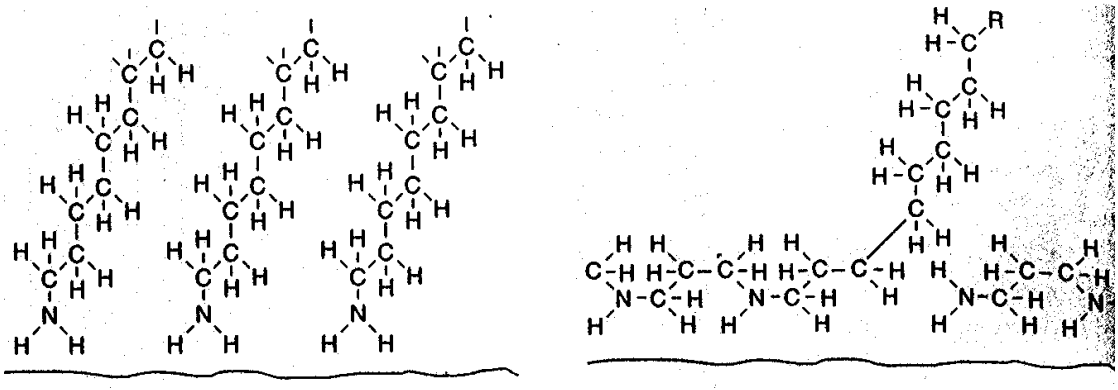
Huom. lauhteen ja syöttöveden johtokyky määräytyivät amiiniannostuksen mukaan.

Vauriota edeltäneeltä aikajaksolta on käytettävissä rajoitetusti analyysitietoja. Laboratorio analyysien perusteella vauriota edeltäneen kuukauden aikana ei voi todeta syöttövedessä, lauhteessa tai kattilavedessä erityisiä häiriöitä. Ainoa merkittävä seikka on, että kattilaveden johtokyky on ollut koko käytettävien analyysitietojen ajan, ilmeisesti jälkiannostelukemikaalista johtuen, noin kaksi kertaa pienempi kuin höyryn. Vaurion jälkeiseltä ajalta käytettävissä jatkuvatoimisissa mittauksissa on todettavissa muutaman päivän pituinen häiriö kattilavesi laadussa. Onko tällaisia häiriöitä ollut aikaisemmin ei ole tiedossani, kattilavesilaatu on analyysien perusteella pääosin ollut hyvälaatuista. Syöttöveden hapen tiedetään olleen ajoittain korkean jopa luokkaa 400 µg/l.

Kuten edellä on todettu kalvoa muodostavat amiinit häiritsevät pH- ja johtokykymittausta. pH-arvo voi todellisuudessa olla jopa huomattavasti

pienempi kuin mitattu tulos. Myös käsianalyysit, kuten silikaatti, antavat kalvoa muodostavan amiinin vaikutuksesta todellisuutta pienempiä tuloksia.

Kalvoa muodostavan amiinin on todettu tutkimuksissa muodostavan metallin pinnalle, jossa on oksidikerros, korroosiota inhiboivan ns. membraani-inhiboivan kerroksen, joka muodostuu korrodoituvan pinnan ja elektrolyytin (veden, jossa on liuenneita suoloja) välille. Kuvassa 11 on esitetty sekä oktadekylamiinin että N-oleyl-1,3-propandiamiinin järjestäytymisen metallin pinnalle Kalvoa muodostavan amiinin hydrofiili ryhmä kiinnittyy metalliin/oksidikerrokseen ja hydrofobiryhmä kääntyy veteen päin. Kummakin kalvoa muodostavan amiinin ”suojakerros” voivat häiriötilanteissa vaurioitua (hetkellinen korkea lämpötila, happamat olosuhteet, hapen läsnäolo). Tällöin voi seurauksena olla erityisesti N-oleyl-1,3-propandiamiin kyseen ollessa voimakas rautakompleksin muodostuminen. Mikäli kompleksin muodostus on niin voimakasta, että sen liukoisuusraja ylittyy, seurauksena on useampi kerroksinen membraani. Hapella epäillään olevan myös voimakas merkitys diamiinien korroosioinhiboinnissa, kaksiarvoisen raudan kompleksin muodostuksessa epäillään sen voivan lisätä hapettumien muodostumista.



monoamiini diamiini

Kuva 11 [8]. Kalvoa muodostavien amiinien oktadekyyliamiinin ja N-oleyl-1,3-propandiamiinin järjestäytyminen ”suojakerrokseksi” metallin/oksidin pinnalle.

Eräät auktoriteetit eivät suosittele kalvoa muodostavien amiinien käyttöä korkea paineisiin kattiloihin eivätkä tapauksiin, joissa on suuri lauhteen palautus.

4.3.3 Arvio vetyhaurauteen johtaneista seikoista

Vetyhaurauden aiheuttama kattilavaurio on luonnollinen seuraus epänormaalin paksun magnetiittikerroksen muodostumisesta lämpörasitetuimmilla pinnoilla. Magnetiittikerroksen muodostumiseen on ollut vaikuttamassa useampi eri tekijä. Oletettavasti kattilavesilaatu ei ole ollut laadultaan amiinikemiassa vaaditulla tasolla. Tällöin olisi tullut noudattaa ko. tuotteen myyjän antamia ohjearvoja ja ellei tällaisia ole ollut esim. AVT-ajotavan ohjearvosuosituksia. VGB edellyttää, että ko. ajotavassa tulee olla kattilaveden happoelvytetyn näytekationinvaihtimen kautta otetun näytteen johtokyky alle 5 µS/cm kun lämpökuorma on alle 250 kW/m^2 ja alle 3 µS/cm kun lämpökuorma on yli 250 kW/m^2. Vaurion aikoihin ns. suora johtokyky, jonka tulos voi olla pienempi kuin kyseisen suositusmittaustavan, on ollut luokkaa 4 µS/cm. Niin ikään on syöttövedessä ollut happea, joka on voinut kalvoa muodostavan amiinin

vaikutuksesta lisätä oksidin muodostusta. Oksidikerroksen kasvussa on muodostunut vetyä, joka kerroksen kasvettua riittävän vahvaksi ei ole pystynyt poistumaan ei vesitilaan eikä tulipesään. Ilmeisesti olosuhteet oksidikerroksen alla ovat pikemminkin olleet happamat (kloridin esiintyminen metallipinnalla) kuin alkaliset. Tätä tukee myös magnetiittikerroksen kerroksisuus (laminoituminen). Kerroksen kasvaessa lämpötila on kasvanut ja kiihdyttänyt oksidikerroksen kasvua, jolloin on syntynyt vetyhauraus (reaktioyhtälöt 3 - 5), joka on lopulta ko. alueilla johtanut riittävästi esiintyessään vaurioon. Vaikkakaan kalvoa muodostavan amiinin osuus vaurioon ei ole kiistaton pidän sitä todennäköisenä. Ainakaan erityisistä amiinikemian vaatimista ohjearvoista ei ole käytettävissä tietoja, eikä kattilaveden laatu ole ollut esim. VGB:n AVT-ajotavan edellyttämällä tasolla. Todettakoon myös, ettei neutraloiva amiini, joka on haihtuva, anna kattilavedelle pH-arvon suhteen riittävää puskuria häiriötilanteissa.

4.4 Vauriotapaus D

Tämä vetyhaurauden aiheuttama kattilavaurio on tapahtunut vuoden 2000 syksyllä soodakattilan compoundosuudella.

Laitoksen lisäveden valmistuksessa on saostussuodatus (flotaatiolaitos) ja suolanpoistosarja 3xK-A1-A2-2xMB, osa suolattomasta vedestä on ainakin ajoittain johdetaan turbiinin lauhduttimeen. Lauhteenpalautus on noin 80 %, suurin osa lauhteesta on ns. prosessilauhteita, turbiinilauhteen osuus on noin 30 %. Lauhteenpuhdistuksessa on precoatsuodatin ja pehmennyssuodatin. Pehmennyssuodatinta ei ole kuitenkaan ollut käytössä. Jälkiannostelukemikaalina on käytetty kalvoa muodostavaa amiinia ja neutraloivaa amiinia, tarkemmat tiedot kyseisistä yhdisteistä puuttuvat.

Soodakattilan lieriöpaine on 70 bar, rakennepaine 80 bar, höyryvirta 339 t/h.

4.4.1 Vaurioalue ja tiedot vauriosta

Kattilavaurio on tapahtunut primääri ja sekundääri-ilma-aukkojen välillä oikealla seinällä. Kyseinen putki oli vaurioitunut savukanavan puolelta, kuvassa 12 on esitettynä korroosiotapahtumassa muodostunut kupla, savukanavan puolelta katsottuna.

Kuva 12. Korroosiotapahtumassa muodostunut kupla.

Vaurion tutkimustodistuksessa todetaan, että vaurioalueella ja sen läheisyydessä putkien sisäpuoleinen kerrostuma on erittäin vahva, itse vaurioalueella 2 - 3 mm ja muualla sen läheisyydessä olevissa putkissa 0,9 mm. Vaurioituneen putken kerrostumasta analysoitiin SEM:llä alhainen rautataso, runsaasti magnesiumia, alumiinia, piitä (Mg-Al-silikaatti) sekä kalsiumia ja rikkiä (Ca-sulfaattia). Putken pinnalta analysoitiin rautaa ja happea (Fe_3O_4). Myös muista putkinäytteistä analysoitiin vastaava koostumuksellinen kerrostuma kuin vaurioputkesta. Kerrostumissa voitiin todeta SEM-analyysissä myös hiilipiikki, tämä on osoituksena orgaanisista yhdisteistä, mahdollisesti käytetyistä jälkiannostelun kemikaaleista (mahdollisesti kalvoa muodostavan amiinin reaktiotuotteista).

Tutkimustodistuksessa todetaan, että putkiston vesipuoleisen magnetiittikalvon kasvun syynä on ollut kattilavesilaatu. Tämän seurauksena on ollut lisäytynyt kerrostuman kasvu ja lämpötilan nousu, ns. hot water oxiditation. Itse vaurio on aiheutunut tutkimusten perusteella oksidikerrostuman ja magnetiittikalvon väliin ydintyneessä magnetiittireaktiossa syntyvän vedyn diffuntoituessa putkimateriaaliin ja muodostaessa reaktioyhtälöiden 3 - 5 mukaisesti metaani- ja vetykaasua. Metaanin muodostumisessa syntyy mikrosäröjä. Tässä tapauksessa kuitenkin vaurio olisi aiheutunut kaasujen keräytymisestä rajapinnalle hiiliteräs/ruostumaton teräs. Koska kaasut eivät ole pääset diffuntoitumaan ruostumattoman materiaalin lävitse tulipesään, on muodostunut kaasukupla. Kaasukupla, joka on erittäin huono lämmönsiirtoa ajatellen, on aiheuttanut ruostumattoman materiaalin voimakkaan lämpötilan nousun ja lopuksi ”sulamisen”.

Kuten edellä on todettu sisältää kerrostuma kattilaveden epäpuhtauksia, mahdollisesti myös kerrostuman alla happamia epäpuhtauksia vaikka niitä ei varsinaisesti SEM tutkimuksissa havaittu (esim. kloridia). Varsinainen korroosio on ollut vetyhaurautta, joka on muodostunut alueille, jossa korkea lämpökuorma tai pienivirtausnopeus.

4.4.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaalista

Vesi-höyrykierron analyysiraportin mukaan vesien laatuvaatimukset ovat seuraavat:

Suolaton vesi (lisävesi):

- pH-arvo	6,0 - 7,0
- johtokyky	< 1 µS/cm
- SiO_2	< 0,02 mg/l
- Na	< 0,02 mg/l;

Syöttövesi:

- pH-arvo	9,0 - 9,5
- johtokyky	< 10 µS/cm
- kovuus	< 0,003 °dH
- rauta	< 0,05 mg/l
- polyamiini	3 - 7 mg/l

- jäännöshapelle ei ole määritelty raja-arvoa;

Puhdistettu lauhde:

- pH-arvo 9,2 - 9,6
- johtokyky < 5 µS/cm
- SiO_2 < 0,01 mg/l
- rauta < 0,01 mg/l
- polyamiini 3 - 7 mg/l
- kovuudelle ja natriumpitoisuudelle ei ole määriteltyä arvoa;

Kattilavesi (soodakattila):

- pH-arvo 9 - 11
- johtokyky < 500 µS/cm
- $KMnO_4$ < 40 mg/l
- SiO_2 < 7 mg/l
- Na < 200 mg/l
- rautapitoisuudelle ei ole määritelty arvoa.

Tehdaslauhteiden laatuvaatimukset ovat: pH-arvo 9,0 - 9,4 ja johtokyky < 10 µS/cm.

Kattilaveden ohjearvojen suhteen voidaan todeta, etteivät ne tässäkään tapauksessa täytä amiinikemiassa vaadittavia pitoisuuksia. Esim. VGB suosittelee, että AVT-vesikemiassa tulee kattilaveden happoelvytetyn näytekationinvaihtimen kautta otetun näytteen johtokyky olla alle 5 µS/cm kun lämpökuorma on alle 250 kW/m^2 ja alle 3 µS/cm kun lämpökuorma on yli 250 kW/m^2 .

Vesi-höyrykierron käytettävissä olevien analyysitietojen perusteella voidaan todeta, että lisäveden laatu on ollut laatuvaatimuksien rajoissa. Syöttöveden pH-arvoissa on ollut piikkejä, joissa pH-arvo on alle minimirajan, kesällä ennen vauriota pH-arvo on noussut äkillisesti, samalla johtokyky on laskenut, mutta noussut kuukautta myöhemmin tasolle 6 – 8 µS/cm. Samaan aikaan matalapainehöyryn lauhteen johtokyky on noussut tasolle 7 – 8 µS/cm. Kuivauskoneiden lauhteessa on niin ikään ollut kaksi pH-arvon piikkiä alle minimirajan, kesäkuussa johtokyky on noussut tasolle 5 - 8 µS/cm. Turbiinilauhteen pH-arvo on alhaisimmillaan ollut 7,5 pH-yksikköä, mutta tällöin arvo nousi nopeasti ohjearvoalueelle. Toukokuun jälkeen on ollut selvä johtokykyarvon kasvu 2 - 3 päivän ajan (ollen maksimissaan 15 µS/cm), jolloin johtokykyarvo on ollut pitempään 4 - 8 µS/cm. Johtokykyarvon nousun yhteydessä on havaittavissa myös natriumpitoisuuden nousu. Kyseisessä tilanteessa on ollut lauhduttimessa jäähdytysvesivuoto. Puhdistetussa lauhteessa on ollut kesällä ennen vauriota kaksi pH-piikkiä, hieman alle minimiraja-arvon. Myöhemmin kesällä johtokykyarvo on noussut 6 - 8 µS/cm. Samaan aikaan natriumpitoisuus kohosi, mutta ei aivan samalle tasolle kuin turbiinilauhteen natriumpitoisuus. Kattilaveden pH-arvossa voidaan todeta joitakin lyhytaikaisia, jopa alle 7 pH-yksikön arvoja, johtokykyarvossa voidaan todeta kesällä ennen vauriota lähes kahden kuukauden aikajakso, jolloin johtokyky oli > 200 µS/cm ja tämän jälkeen oli lyhyt jakso, jolloin johtokyky oli alle ko. arvon, mutta nousi äkillisesti tämän jälkeen arviolta viikoksi maksimissaan n. 480 µS/cm:iin (vertaa 4.4.3 vaurion nopeuteen).

Jälkiannostelukemikaaleista on tiedossa ainoastaan, että käytettiin neutraloivaa amiinia ja kalvoa muodostavaa amiinia. Kalvoa muodostavan amiinin suhteen voidaan esittää samoja epäilyjä kuin vauriotapauksessa C. Toisin sanoen kalvoa muodostava amiini on voinut edistää oksidikerroksen kasvua, erityisesti jos

happea on ollut läsnä. Toisaalta voidaan todeta kuten vauriotapauksen C yhteydessä on esitetty, että kalvoa muodostava amiini häiritsee analyysejä sekä jatkuvatoimisia mittauksia, muodostamalla mittausta häiritsevän kalvon anturien pinnalle (esim. pH-arvosta saadaan tällöin todellisuutta korkeampia arvoja) että käsianalyysejä pienentämällä analysoitavan aineen mitattua arvoa (esim. silikaattipitoisuuden arvoa).

4.4.3 Arvio vetyhaurauteen johtaneista seikoista

Vetyhaurauden aiheuttamaan kattilavaurioon on ollut vaikuttamassa useampi eri tekijä. Tällaisia tekijöitä ovat kattilaveden epäpuhtaudet, kuten kloridit, happamuutta aiheuttavat yhdisteet (myös oksidikerroksen huokosissa tai kerrostuman ja metallin rajapinnalla muodostuvat happamat yhdisteet), liuennut happi, paikallinen korkea lämpökuorma ja ongelmat höyrynkehityksessä. Laitoksella on ollut alhainen pH-arvo usein yli viikon ja turbiinin lauhduttimessa merivesivuoto, kerrostumasta on analysoitu Mg:a ja Cl:a. Vetyhaurautta aiheuttava korroosio on ilmeisesti kiihtynyt viimeisien kuukausien aikana ennen vauriota. Tätä tukisi sekin, että korroosiota tavattiin myös hieman ennen vauriota vaihdetussa putkessa.

Laitoksella käytetyllä alkalisointi tavalla, haihtuva amiini ja kalvoa muodostava amiini, on vaikea korjata kattilaveden pH-arvoa, koska ko. kemikaalien puskuriominaisuudet ovat heikot. Toisaalta kyseisessä vesikemiassa olisi tullut noudattaa kattilavedessä huomattavasti ankarampia laatukriteerejä kuin kyseessä olevat. Niin ikään on kalvoa muodostava amiini voinut edistää oksidikalvon kasvua, mikäli happea on ollut läsnä. Eräissä tapauksissa, esim. paksu oksidikerros, kalvoa muodostava amiini voi edistää kalvon irtoamista ja kalvon udelleen muodostuttua voi tapahtua uusi irtoamisprosessi sekä kerrostuminen muualle.

Yhteenvetona vauriosta voidaan todeta, että kyseessä on kattilaveden epäpuhtauksien aiheuttaman epänormaalin magnetiittikerroksen kasvusta aiheutunut vetyhauraus, jota on edistänyt paikallinen korkea lämpökuorma tai sen muodostuminen. Kun oksidikerros on saavuttanut ns. kriittisen kerrosvahvuuden, on korroosiotapahtuma nopeutunut ratkaisevasti. Tällöin on lyhytaikainenkin häiriö edistänyt vaurion muodostumista. Mikäli kalvoa muodostava amiini on ns. diamiini, ja mikäli happea on ollut läsnä, on kirjallisuudessa esitetty epäilyjä, että tämä edistää oksidin muodostusta. Toisaalta käytettäessä amiineja jälkiannostelukemikaaleina olisi vaadittu parempilaatuista kattilavettä kuten edellä todetaan. Näin ollen kalvoa muodostava amiini on voinut osaltaan kyseisissä olosuhteissa edistää korroosiota.

4.5 Vauriotapaus E

Tämä vaurio on tapahtunut La-Mont-kattilassa syksyllä 1994. Kattilassa oli vaurioalueita sekä tulistimessa että kattilan seinäputkissa. Laitoksella oli esiintynyt myös turbiinin värinää, joka on mitä ilmeisimmin aiheutunut turbiinin suolautumisesta, joka puolestaan on seurausta huonosta höyrylaadusta. Kattilan käyttöpaine oli ennen vauriota 60 bar ja höyryvirta 10 - 15 t/h. Keittoputkien materiaali on St 35.8/45.8, höyrynkokoajan 17Mn4 ja tulistimien 13CrMo44. Lauhteen palautus on noin 80 %.

Laitoksen lisävesi valmistetaan saostussuodatuksella ja pehmennyksellä. Saostuskemikaaleina on alumiinisulfaatti ja lipeä, saostussuodatus on ”vanhemman” tyyppinen: saostus altaassa, selkeytys ja tämän jälkeen hiekkasuodatus. Syöttövedessä on terminen kaasunpoisto ja jälkiannostelukemikaaleina käytettiin ennen vauriota: MICTO 853 S, trinatriumfosfaattia ja lipeää. Kemikaalit syötettiin syöttövesisäiliöön. Kemikaalien annostusmääriä ei kontrolloitu. MITCO 853 S on ilmeisesti sama tuote kuin Amercor 853 S, joka koostuu, kuten kohdassa C esitetään, 2-amino-2-metyyli-1-propanolista ja sykloheksyyliamiinista sekä kalvoa muodostavasta amiinista. Kalvoa muodostavaa amiinia ei ole ilmoitettu, yleisesti käytettyjä kalvoa muodostavia amiineja ovat oktadekylamiini tai sen suolat ja N-oleyl-1,3-propandiamiini.

4.5.1 Vaurioalueet ja tiedot vauriosta

Vaurion tutkimustodistuksessa todetaan, että vaurioalueita esiintyi sekä tulistimessa, jossa oli tukkeumia ja osittain tukkeutuneita putkia, sekä kattilan sivuseinällä. Tukkeutuneiden tulistin putkien sakka ei ole magneettista ja on väriltään punaruskeaa. Peitatussa näytteessä voitiin todeta syviä piste- tai kuoppasyöpymiä. Sakan alkuainekoostumukseksi todettiin: runsaasti natriumia, rikkiä ja rautaa; runsaasti tai paljon kloridia; vaihtelevia määriä kaliumia ja vähän piitä, kromia ja mangaania. Kloridi oli rikastunut pääasiassa höyryn puoleiseen sakan pintaan. Putken seinämän paksuus oli noin 2,5 mm. Putken sisäpinta on kärsinyt hiilikadosta ja materiaalin raerajat ovat syöpyneet. Raekoko on kasvanut huomattavasti. Osittain tukkeutuneessa tulistin putkessa oli havaittavissa vastaavanlainen kerrostuma ja kiderakenteen muutos ja raerajojen avautuminen kuin tukkeutuneissa putkissa. Putkien materiaali oli kummassakin tapauksessa ylikuumentunut. Tulistinlingon ulkolenkin näytteessä ei ollut havaittavissa mainittavaa syöpymää, sitä vastoin sisälenkissä oli silmin havaittavia pistesyöpymiä. Sisälenkin pinnalla oksidi kerros kasvoi kiilamaisina ulokkeina metalliin, normaali magnetiittikalvo puuttui ja sisäpinnan paksuun kerrokseen oli hautautuneena kirkkaita partikkeleita. Ulkolenkin mikrorakenne ei ole muuttunut, siinä ei ollut raerajojen aukeamin ja sen magnetiittikalvo oli luokkaa 10 µm:ä. Halkaistun tulistinputkinäytteen pinnalla sitä vastoin oli lameelimainen (uloinna hauras) 400 µm kerrostuma. Kerrostuma oli yhtenäinen ja sisältäen kuitenkin taskuja, joissa oli verraten paljon rikkiä ja vähän kuparia.

Viisi vuotta ennen vauriota asennetussa kattilan seinäputkessa oli n. 0,2 mm paksu sakkakerros sekä paikallisia kiinteiden kupujen peittämiä syöpymiä. Kumpumaisissa muodostumissa todettiin lähinnä rautaa. Ulkonäöltään ruosteisissa kohdissa todettiin teräksen seosaineita ja kattilaveden epäpuhtauksille tyypillisiä alkuaineita, kuten kalsiumia, fosforia, piitä ja rikkiä. ”Ruosteisen” kerrostuman pinnalla oli hydrolisoitunut raudan korroosiotuote. Tutkimustodistuksessa vauriota pidetään lähinnä alkalisuuden aiheuttamana vetyhaurautena.

Jatkotutkimuksissa todettiin kattilaputkien sisäpinnalla useiden millimetrien oksidikerros, joka oli helposti irtoaava ja jossa oli erotettavissa materiaalin pinnalla ohut mustakerros ja kattilaveden puolella punaruskea kerros. Kumpikin kerros muodostui kiteisestä sakasta, joka sisälsi: rautaa, mangaania ja piitä sekä punaruskeassa kerroksessa rikkiä ja kuparia. Toisen näytteen sisäpinnalla oli havaittavissa putken suuntainen särö. Näissä näytteissä ei voitu havaita

vetyhaurautta, vauriota pidetään pikemminkin jännitys- ja väsymiskorroosion aiheuttamaksi.

4.5.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaalista

Kattilavedellä on noudatettu vuoteen 1987 asti seuraavia ohjearvoja:

- p-arvo 1 mval/l
- pH-arvo johtokykyarvosta riippuen arviolta 10,5 pH-yksikköä
- P_2O_5 5 mg/l
- $KMnO_4$ 80 mg/l
- johtokyky 1500 µS/cm
- silikaatti 4 mg/l
- liejupitoisuus 20 mg/l.

Tämän jälkeen on noudatettu seuraavia ohjearvosuosituksia:

- pH > 9,0 - < 9,1 + lg γ(25) [mS/m]
- p-arvo 0,75 mmol/l
- johtokyky 40 µS/cm
- Na+K 80 mg/l
- PO_4 2 - 6 mg/l
- silikaatti 3,0 mg/l
- $KMnO_4$ 40 mg/l.

Käytettävissä olevien (vain vähäisten) analyysitietojen perusteella voidaan todeta, että ennen vauriota kattilaveden rautapitoisuuden olleen suuri ja fosfaattipitoisuuden suhteellisen alhainen, varsinaisesti kattilaveden laatu on ko. analyysien mukaan tyydyttävä suurehkoa rautapitoisuutta lukuun ottamatta. Sitä vastoin kyseisen analyysitiedon perusteella höyryn laatu on ollut erittäin huonoa ajatellen turbiinikäyttöä. Höyryn sekä rautapitoisuus, johtokyky että silikaatti pitoisuudet ovat olleet korkeita ja höyryssä on melko runsaasti fosfaattia, P_2O_5-pitoisuus on 0,22 mg/l. Kyseisessä tilanteessa kattila on kuohunut tai sen vedenerotuskyky on jostain syystä ollut erittäin huono.

Tiedot jälkiannostelukemikaaleista ovat puutteelliset, mutta kuten kohdassa C todetaan kalvoa muodostava amiini muodostaa inhiboivan kerroksen materiaalin pinnalle. Ko. amiini voi kuitenkin irrottaa vanhoja kerrostumia, erityisesti silloin kun fosfaatteja on läsnä. Hapen läsnä ollessa eräiden kalvoa muodostavien amiinien epäillään edistävän oksidien muodostusta. Kalvoa muodostavien amiinien kanssa saman aikaisesti ei olisi ollut suositeltavaa annostella fosfaattia. Koska tietoja pehmennyssuodattimen toiminnasta ei ole ja koska käytettävissä on vähän analyysitietoja, esim. syöttöveden jäännöshapesta ei ole tietoja, on tilanne vesi-höyrykierron laadussa voinut olla huomattavasti huonompi kuin tiedossa oleva. Mikäli pehmennyssuodatinta ei ole pesty elvytyksen jälkeen riittävän hyvin, on voinut seurauksena olla NaCl:n tunkeutuminen vesi-höyrykiertoon. Toisaalta on todettava, että kalvoa muodostava amiini häiritsee analyysejä. MICTO-tuotteen komponentit ovat voineet myös aiheuttaa kattilassa vaahtoamista ja kuohumista, tätä tukee erittäin huono höyrylaatu. Kattilan ”kuohumisesta” on ollut seurauksena tulistimen kerrostumat ja tukkeutuminen. Turbiinin värinät puolestaan ovat johtuneet huonon höyrylaadun aiheuttamasta siipien suolautumisesta.

4.5.3 Arvio kattilavaurioon johtaneista seikoista

Kattilavaurioon ovat olleet vaikuttamassa tulistimen osalta mitä ilmeisimmin kattilaveden kuohumisen aiheuttama suolojen keräytyminen tulistin putkiin. Syy kattilan kuohumiseen on ilmeisesti kattilaveden komponenteissa, joihin luetaan osa jälkiannostelukemikaaleista ja niiden mahdollisissa hajoamisreaktioissa ja muissa reaktioissa muodostuvista yhdisteistä. On ilmeistä, että myös sekä syöttövesi- että lauhdelaatu ovat ajoittain olleet puutteellisia. Kyseessä on vetyhaurauden aiheuttamien ongelmien lisäksi myös muista korroosio-ongelmista. Onko vetyhaurauden aiheuttama vaurio liian suuren alkalisuuden vai materiaalin pinnalla olleen happamuuden aiheuttamaa, ei tässä tapauksessa voida varmuudella todeta. Osalla aluetta esiintynyt laminoitunut kerros tukisi happamuuden aiheuttamaa ongelma. On kuitenkin ilmeistä, että korroosio-ongelmia on tehostanut jälkiannostelusysteemi.

Yhteenvetona kattilavauriosta voidaan todeta, että se on aiheutunut useammasta eri tekijästä, joista tärkeimmät ovat huono kattilavesilaatu, materiaalin käyttölämpötilan ylitys osassa vaurioaluetta ja jälkiannostelukemikaalien yhdistelmä, jota ei pidetä suotavana. Höyrylaatu on ollut erityisen huono, sillä tulistimessa oli kerrostumia ja tukkeutumia. Turbiinin suolautuminen, joka on aiheuttanut puolestaan turbiinissa värinää, johtuu huonosta höyrylaadusta. Mitä ilmeisimmin kattila on kuohunut tai siinä on poikkeuksellisen huono vedenerotussysteemi.

4.6 Vauriotapaus F

Tämä vetyhauraudesta aiheutunut kattilavaurio on tapahtunut keväällä 1997. Kattilan paine ennen vauriota oli 100 bar. Kattilamateriaali on tyyppiä SA - 210 Al, polttoaineena on hiilen ja ruskohiilen seos, johon oli lisätty mm. turvetta ja kuorta.

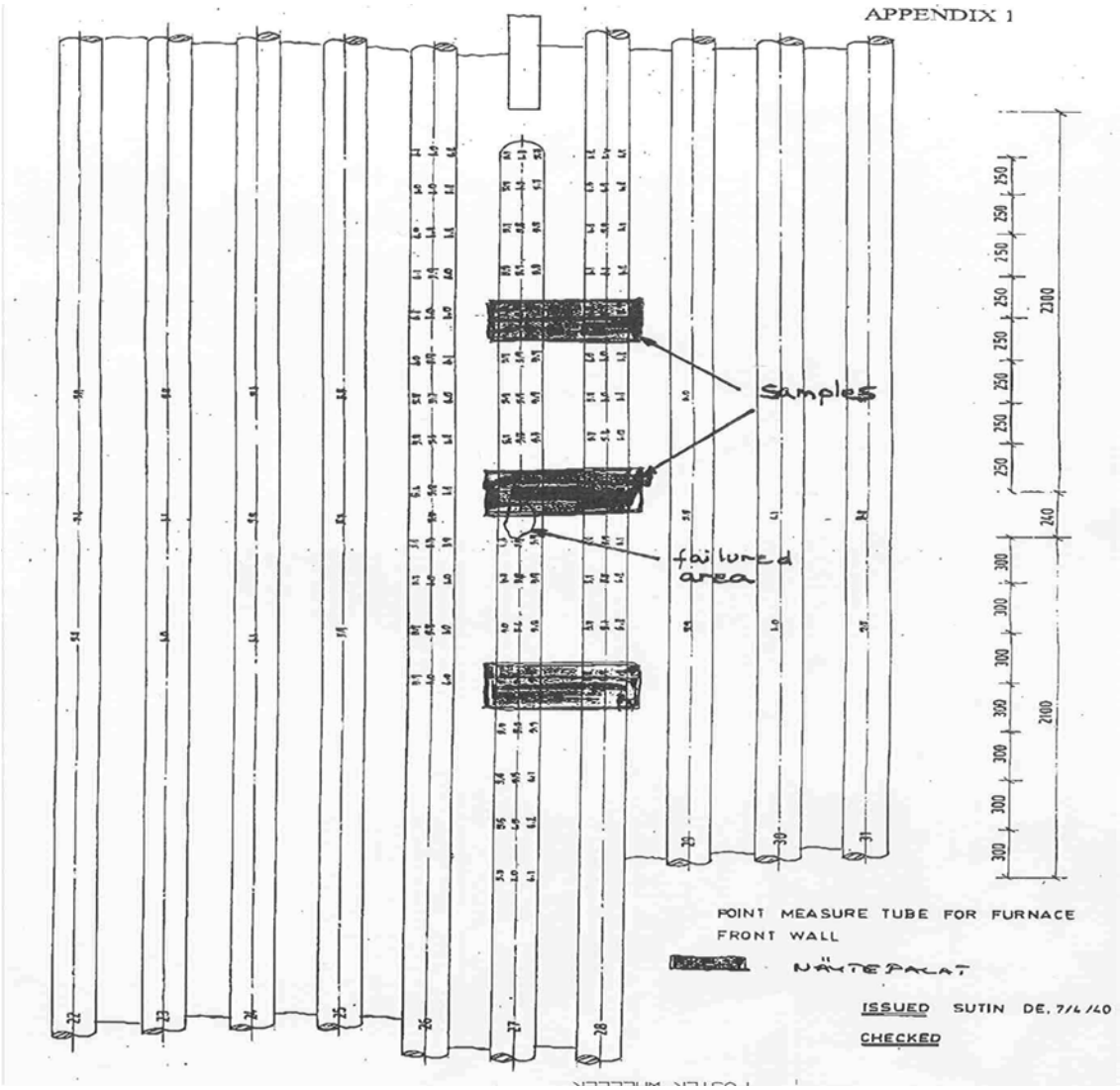
Laitoksen lisäveden valmistuksesta ei ole käytettävissä luotettavia tietoja, se koostuu mitä ilmeisimmin suolanpoistosta, jossa on MB-vaihdin, jota käytetään myös lauhteenpuhdistuksessa. Suunnitelmien mukaan lauhteen mekaanisessa puhdistuksessa oli precoatsuodin, joka oli kuitenkin vaihdettu ennen vauriota patruunasuodattimeen. Jälkiannostelukemikaalina on aluksi käytetty ammoniakkia ja fosfaattia. Myöhemmin haihtuva alkali, ammoniakki korvattiin, polyamiinilla, joka sisältää kalvoa muodostavaa amiinia. Haihtuvan alkalin vaihdon jälkeen jatkettiin fosfaattiannostelua, sen annostelussa on kuitenkin ilmennyt ongelmia.

4.6.1 Vaurioalue ja tiedot vauriosta

Vaurioalue kattilan etuseinällä on esitetty kuvassa 13. Vaurioalue oli murtunut. Vaurion syyksi todetaan alustavissa tutkimuksissa happamuuden aiheuttama vetyhauraus, myös seinämillä todetaan paksu oksidikerros.

Varsinaisessa tutkimustodistuksessa todetaan, että vaurioituneen alueen raerajoilla esiintyy hiilikatoa ja näin ollen myös mikrohalkeamia, tämä näyte myös osoitti mekaanisessa kokeessa haurastumisen. Mikrohalkeamien määrä on suurin vesipuoleisella pinnalla tulipesän puolella. Kerrostuman koostumus vaurioalueen vesipuolella oli: 92,2 % Fe; 2,5 % Si; 2,1 % Ca; 0,8 % P; 0,6 % Mn; 0,4 % Cr ja 1,4 % Al (mahdollisesti seurausta näytteen käsittelystä) ja pienimäärä 0,4 % Cl ja 0,7 % S. Röntgendiffraktio analyysissä todettiin

metallin pinnalla magnetiittia (Fe_3O_4) ja wystiittiä (FeO). Wystiittin esiintyminen on osoituksena siitä, että lämpötila on ylittänyt 570 °C. Vaurion aiheuttajaksi lisätutkimuksissa esitettiin myös vetyhauraus, mutta sen oletettiin aiheutuvan pikemminkin kattilaveden liian suuresta alkalisuudesta kuin happamuudesta.



Kuva 13. Vaurioalue.

4.6.2 Tiedot kattilavesilaadusta ja jälkiannostelukemikaalista

Vesi-höyrykierron laatuvaatimuksista ei ole käytettävissä tietoja, samoin kuin ei myöskään höyryn laadusta. Voidaan kuitenkin todeta, että puhdistus käyttöönotossa on ollut puutteellinen, sillä tarkastuksessa löydettiin runsaasti suurehkoja teräspaloja. Tarkastuksessa suositeltiin demesterin ja päähöyrylinjan puhdistamista

Käytettävissä tiedoissa todetaan, ettei kyseinen vaurio ole voinut tapahtua lyhytaikaisen vesi-höyrykierron laatuongelmien aiheuttamana, esim. alhainen pH-arvo kolmen päivän ajan noin kuukausi ennen vauriota, vaan vesilaadussa on täytynyt olla pitemmän ajan ongelmallisia jaksoja. Tehdaslauhteen, joka kootaan viideltä eri paperikoneelta, pH-arvo on vaihdellut usein 6,5 - 9,5 pH-yksikköön. Päälauhteen pH-arvo oli kuukautta ennen vauriota muutamia päiviä 4,5 - 6 pH-yksikköä ja johtokyky 24,7 µS/cm (todennäköisesti ko. yksikkö, tiedoissa ei ilmoiteta johtokykyarvon yksikköä). On ilmeistä, että myös orgaanisia epäpuhtauksia on kulkeutunut tehdaslauhteiden mukana vesi-höyrykiertoon.

Orgaaniset yhdisteet voivat kulkeutua mekaanisen lauhteenpuhdistuksen läpi ja ionisoitumattomat yhdisteet myös MB-vaihtimen läpi kattilavesitilaan. Kattilassa ne voivat muodostaa hajaannuttuaan happamia yhdisteitä ja laskevat näin pH-arvoa (myös paikallisesti huokosissa). Kyseinen ilmiö voisi selittää kattilaveden neljän päivän alhaisen pH-arvon kuukautta ennen vauriota. Myös lauhteen mekaanisen puhdistuksen muuttaminen precoatsuodattimesta patruunasuodattimeksi (huokoskoko?) on huonontanut tilannetta. Todettakoon, että huonolaatuinen lauhde olisi aina viemäröitävä. Myös käytetty polyamiini, joka sisältää kalvoa muodostavaa amiinia on häirinnyt MB-suodattimen toimintaa. Kalvoa muodostava amiini pidättyy irrevelsiibelisti ioninvaihtomassaan, erityisesti anionimassaan. Kalvoa muodostava amiini muodostaa mitta-anturien pinnalle kalvon, joka häiritsee mittausta antaen mm. pH-arvolle todellisuutta korkeampia arvoja. Kalvoa muodostava amiini häiritsee myös kemiallisia analyysejä.

Kemikaaliannostelussa on myös ollut ongelmia, fosfaattipitoisuus on ollut pieni. Toisaalta kalvoa muodostavan amiinin kanssa ei suositella käytettäväksi fosfaattiannostusta, koska seurauksena voi olla oksidikerroksien irtoaminen. MB-vaihtimen elvytyksessä oli elvytyshappoa päässyt suolattoman veden joukkoon, tällöin oli kuitenkin onnistuttu tyhjentämään suolattoman veden säiliöstä puolet vedestä heti kun häiriö oli huomattu. Kattilan ulospuhallusta oli niin ikään suurennettu, mutta fosfaattiannostus jäi vanhalle tasolle, eikä kattilavedessä ollut näin ollen riittävää puskuria pH-arvon suhteen. Kattilan vesipintaa ja/tai painetta ei pienennetty. Syöttöveden pH-arvo saavutti normaaliarvon suhteellisen pian, mutta koska kattilaveden haihtumattoman alkalin (fosfaatin) annostus oli riittämätön sen pH-arvo pysyi alhaisena pitempään. Verrattaessa vaurioituneen kattilan vesilaatua toiseen laitoksen kattilaveteen, voidaan todeta, että vaikka vaurioituneen kattilan syöttöveden johtokyky on alhaisempi kuin vertailukattilan, on kattilaveden johtokyky korkeampi kuin vertailukattilan. Tämä voi olla seurausta syöttöveden ionisoitumattomista epäpuhtauksista, jotka ovat hajonneet kattilassa muodostaen happoja aiheuttaen korkean johtokykyarvon.

4.6.3 Arvio vetyhaurauden aiheuttaman johtaneista seikoista

Vetyhaurauden aiheuttamaan kattilavaurioon on ollut vaikuttamassa mm. puutteellinen lauhteiden käsittely lauhdevuodoissa (tehdaslauhteiden viemäröinti), huono kattilavesi laatu, jonka seurauksena pH-arvo on ollut alhainen, MB-vaihtimen elvytyksen elvytyshapon pääsy vesi-höyrykiertoon sekä ilmeisesti ko. tarkoitukseen huonosti sopiva jälkiannostelukemikaalien yhdistelmä, kalvoa muodostava amiini ja fosfaatti. Kalvoa muodostava amiini on niin ikään häirinnyt sekä MB-vaihtimen toimintaa että aiheuttanut häiriöitä analytiikkaan. Olettaisin varsinaisesta tutkimustodistuksesta poiketen, kuten alustavissa tutkimuksissakin, että kyseessä on happamuuden aiheuttama vetyhauraus. Sitä tukee oksidikerroksen kerroksellisuus ja usein esiintyneet alhaiset pH-arvot. Ongelma on mielestäni kuitenkin kehittynyt pitemmän ajan kuluessa ja kiihtynyt viimeisen happaman vuodon yhteydessä. On ilmeistä myös, että vesi-höyrykierrossa olisi tullut noudattaa ankarampia laatuvaatimuksia, kuten VGB:n AVT-vesikemian arvoja, tosin fosfaatin annostelu sallii suuremman kattilaveden suolapitoisuuden kuin puhdas haihtuvia alkaleja käyttävä vesi kemia, fosfaatti ei kuitenkaan suositella käytettäväksi kalvoa muodostavan amiinin kanssa.

5 YHTEENVETO VAURIOTAPAUKSISTA

Tarkasteltujen kuuden vetyhaurauden aiheuttaman vauriotapauksen johdosta voidaan todeta että:

- kaikissa tutkituissa tapauksissa oli vahva, eräissä tapauksissa jopa erittäin vahva, oksidikerros, joka sisälsi kattilaveden epäpuhtauksia.
- lämpötila putkimateriaalissa on paikallisesti vahvan kerrostuman lämmönsiirtoa estävien ominaisuuksien takia kohonnut paikallisesti alueelle, jossa korroosioreaktio kiihtyy (yli 400 °C).
- kerrostuman alta löytyi yleensä happamuutta osoittavia epäpuhtauksia, kuten kloridia ja rikin yhdisteitä.
- kattilaveden laadussa oli useampia vuosien varrella esiintyneitä poikkeamia ohjearvoista, poikkeamat eivät kuitenkaan olleet välttämättä erityisen pahoja lyhyitä jaksoja lukuun ottamatta. Yhdessä tapauksessa kattila oli kuitenkin kuohunut kattilavesilaadun takia.
- koska lauhteiden ja syöttöveden johtokyky on mitattu ns. suorana johtokykynä, ei pieniä neutraalisuolavuotoja ole saatu esille.
- useissa tapauksissa oli syöttövedessä korkea jäännöshappi.
- vaurion käynnistyminen oli ilmeisesti tapahtunut huomattavasti ennen todettua vauriota, mutta oksidikerroksen muodostuminen on ilmeisesti kiihtynyt vähän ennen vauriota kerroksen paksuuden saavutettua kriittisen vahvuuden.
- kaikissa tutkituissa tapauksissa oli käytössä jonkin asteinen amiinikemia: yhdessä laitoksessa amiinien monikomponenttituote ja fosfaatti; kahdessa amiiniseos, joka sisälsi kalvoa muodostavaa amiinia ja fosfaatti; yhdessä amiiniseos, jossa oli kalvoa muodostavaa amiinia ja orgaanista fosfaattiyhdistettä ja kahdessa amiiniseos, jossa oli kalvoa muodostavaa amiinia.
- vain amiineja käyttävässä vesikemiassa noudatettiin tavanomaisen kiinteitä haihtumattomia alkaleja käyttävän ajotavan ohjearvosuosituksia. Kyseisissä tapauksissa olisi selkeästi tullut noudattaa ankarampia laatukriteerejä kuten VGB:n AVT-ajotavan ohjearvosuosituksia.

- jälkiannostelukemikaalien yhdistelmä kalvoa muodostava amiini ja fosfaatti eivät ole suotavia, sillä tällöin voivat vanhat oksidikerrostumat lähteä liikkeelle ja aiheuttaa tukkeumia tai kerrostua uudelleen toiseen paikkaan.
- kalvoa muodostavat amiinit häiritsevät sekä jatkuvatoimisia mittauksia (muodostavat mittausta häiritsevän kalvon mitta-anturien pinnalle) että kemiallisia analyysejä (vääristämällä analyysituloksia). Ne pidättyvät niin ikään ioninvaihtomassoihin irreversiibelisti.
- kalvoa muodostavien amiinien (lähinnä diamiinien) epäillään hapen läsnä ollessa edistävän oksidin muodostusta.
- amiinien hajoamistuotteet, jotka ovat happamia, kuten hiilidioksidi ja pienimolekyyliset orgaaniset hapot, voivat diffuntoituessaan oksidikerroksen huokosiin aiheuttaa happamat olosuhteet ko. paikkoihin. Tällöin ja yleensäkin kun huokosiin muodostuu hapan yhdiste, voi kattilavesi olla alkalinen.
- eräät auktoriteetit eivät suosittele kalvoa muodostavia amiineja korkeapaineisiin laitoksiin eivätkä tapauksiin, joissa on suuri lauhteenpalautus. Kalvoa muodostavilla amiineilla on tosin voimakattiloissa saatu myös hyviä tuloksia, tosin tarkemmat tiedot näiden laitosten vesi-höyrykierron laadusta puuttuvat.

Epänormaalia magnetiittikalvon kasvua (hot water oxidation), joka johtaa vety-haurauden kautta vaurioon voidaan estää mm.:

- vesi-höyrykierron laatu kriteereillä: optimi pH-arvo; rajoittamalla suolapitoisuutta riittävästi (mm. kloridit, sulfaatit ja hiilidioksidi) sekä minimoimalla liuennut happi (alkalisessa ajotavassa, joka on vallitseva ajotapa teollisuuskattiloissa) ja kuparipitoisuus
- estämällä epästabiili höyryn muodostus (höyryvaipan muodostuminen ja pintojen kuivaksi kiehuminen höyrystysalueella)
- hitsaussaumojen hyvällä laadulla
- huolehtimalla, että veden laatu täyttää mahdollisesti korkean lämpövuon asettamat vaatimukset.

Loppuyhteenvetona voidaan todeta, että osassa edellä olevissa vauriotapauksissa on vaurionkehittyminen ilmeisesti tapahtunut usean vuoden aikana ja että ennen vauriota on ollut vesi-höyrykierrossa tilanne, joka on kiihdyttänyt korroosiotapahtumaa. Niin ikään kaikissa laitoksissa oli käytössä jälkiannostelukemikaalina jokin amiiniseos, joissa yhtä lukuun ottamatta amiiniseoksessa oli ollut kalvoa muodostavaa amiini. Eräissä laitoksissa kalvoa muodostavan amiinin ohella annosteltiin fosfaattia. Laitoksen ohjearvosuositukset eivät ole olleet amiinikemian mukaiset. Onkin ilmeistä, että kaikilla soodakattilalaitoksilla tulisi, myös fosfaatteja käytettäessä, rajoittaa suolapitoisuutta kattilavedessä. Valvomisen helpottamiseksi olisi suositeltavaa ottaa käyttöön myös kattilavedessä näytekationinvaihtimen kautta mitattu kattilaveden johtokykymittaus. Todettakoon, että myös syöttöveden ja lauhteiden, ellei valvota lipeä vuotoja, johtokyky tulisi mitata näytekationinvaihtimen kautta otetusta näytteestä.

Kirjallisuus:

[1] Kyseisiä vaurioita koskevia laitostietoja, analyysituloksia ja vaurioiden tutkimus-todistuksia

[2] Sinikka Kurkela, TTK-MK-40, Yhteenveto höyryvoimalaitoksien korroosiomuodoista ja niiden estämisestä, 1998, 50 s.

[3] H.-G. Heitmann, Praxis der Kraftwerk- Chemie, Vulgan-Verlag, Essen, 1986, 749 s.

[4] Sakari Hyyryläinen, Korroosio ja kerrostumat vesi-höyrykierrossa, INSKO 6 -72, 26 s.

[5] Von S. Pollmann, Korrrosionsvorgänge auf der Innenseite thermisch hochbelasteter Siederohre in Dampfkraftwerken, Werkstoffe und Korrosion, Heft 1/1971, s 8-16.

[6] G. M. W. Mann, History and Causes of On-Load Waterside Corrosion in Power Boilers, Br. Corrs. 1977, Vol. 12, No 1.

[7] P.-H. Efrtz, Spröde Rohrreisser in den Verdampferrohren von Naturumlaufkesseln nach ungewöhnlic intensiver Heisswasseroxidation, VGB Kraftwerkstechnik 1/1990, s. 53-59.

[8] G. Bohnsack, Korroosioninhibierung durch das Helamin enthaltene ”filmbindende“ Amin, VGB Kraftwerkstechnik 77, Heft 10/1997, s. 841-847.

[9] Betz Handdook of Industrial Water Conditioning, Betz Laboratories Inc, Trevose, 1980, 437 s.

[10] Principles of Industrial Water Treatment, Drew Chemical Corporation, Boonton (NJ), 1977, 310 s.

[11] Brad Buecker, Chemistry a Practical Guide, Pennwell Publishing Company, Tulsa Oklahoma, 1997 215 s.

[12] Reijo Hukkasen kirjallisuus haku teoksesta, N. N. Green Wood and A. Earnshaw, Chemistry of the Elements.

[13] Paul Cohen, The ASTM Handbook on Water Techonology for Thermal Power Systems, 1828 s.

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

1/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 2001, 25.1.2001
Oy Metsä-Botnia Ab Äänekosken tehtaat/
hotelli Alexandra, Jyväskylä; esitelmät
16A0913-110, 00-A221-16A/E21

2/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kattilavuotojen valvonta ja ohjeistus,Karjunen, Timo
21.2.2001 (16A0913-E0022)

3/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilan uudet materiaalit –projekti; 1. ja 2. väliraportti
TKK/ Saarinen Pekka, VTT/ Hänninen Hannu, TKK/ Pohjanne Pekka
22.2.2001 (16A0913-E0023)

4/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattiloiden päästölaskelmien tehdaskartoitus
Jaakko Pöyry Oy/Lehtinen Markku
26.2.2001 (16A0913-E0024)

5/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2000 16
8.3.2001(16A0913-E0025)

6/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kartoitus hajukaasujen keräily- ja polttosuosituksen laatimista
Jaakko Pöyry Oy/Sebastian Kankkonen
5.3.2001 (16A0913-E0026)

7/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2001, 29.3.2001, UPM-Kymmene Oyj, Tervasaari, Valkeakoski,
Pöytäkirja (16A0913-E0027)

8/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Lehtinen M.; BLRBAC kevätkokous 2.-4.4.2001, Atlanta
Matkaraportti (16A0913-E0028)

9/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Kemikaalikierron likaantumisongelmat. Seminaari 22.5.2001 KCL.
Kesseli H, Metso Paper; Nurminen K, Kvaerner Pulping Oy, Svensson C, Savcor Process Oy, Hupa M, Åbo Akademi, Salmenoja K, Kvaerner Pulping Oy, Engdahl H, Andritz-Ahlstrom Oy, Järvinen R, KCL. Toim. Niemelä K, KCL. (16A0913-E0029)

10/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilapäivä 2001, 11.10.2001
Best Western Hotel Haaga, Helsinki, esitelmät
16A0913-E0030

11/2001 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilalaitoksen vaaranarviointi
Soodakattilayhdistyksen Kestoisuustyöryhmä/Vaaranarviointityöryhmä
18.10.2001 (16A0913-E0032)

SUOMEN SOODAKATTILAYHDISTYS RY
RAPORTTISARJA

1/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattilalaitosten käyttämät kemikaalit, jatkuvatoimiset analysaattorit, veden laatutiedot ja sovelletut laatuarvot
Kurkela Sinikka
15.1.2002 (16A0913-0033)

2/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Konemestaripäivä 2002, 24.1.2002
UPM-Kymmene Oyj, Kaukas/Scandic Hotel Patria, Lappeenranta, esitelmät
(16A0913-0034)

3/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Soodakattila-alan yhteistoiminta
Vuosikertomus 2002
11.3.2002 (16A0913-E0035)

4/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Vuosikokous 2002, 21.3.2002, Vapriikki, Tampere
(16A0913-E0037)

5/2002 Suomen Soodakattilayhdistys ry
Raportti vetyhauraudesta kuudessa kattilassa
Sinikka Kurkela
2.5.2002 (16A0913-E0038)